

【書類名】明細書

【発明の名称】分岐化共役ジエン系重合体の製造方法、ゴム組成物、ゴム組成物の製造方法、及びタイヤの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、分岐化共役ジエン系重合体の製造方法、ゴム組成物、ゴム組成物の製造方法、及びタイヤの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、環境負荷への観点から、自動車に対する低燃費化要求が高まっている。特に、自動車用タイヤに対しては、地面と直接接するトレッド部に使用される材料に対し、低燃費性の改良が求められている。

近年、転がり抵抗が小さい、すなわち低ヒステリシスロス性を有する材料の開発が求められてきている。

同時に、タイヤ軽量化の流れがあり、そのためには、タイヤトレッド部の厚みを減らす必要があり、それと同時に、耐摩耗性の高い材料が、タイヤトレッド部には求められている。

一方において、タイヤトレッド部に用いられる材料は、安全性の観点から、ウェットスキッド抵抗性に優れること、及び実用上十分な破壊特性を有していることが要求されている。

【0003】

上述したような、各種の要求に応える材料として、ゴム状重合体と、カーボンブラック、シリカ等の補強性充填剤とを含むゴム材料が挙げられる。

シリカを含むゴム材料を用いると、低ヒステリシスロス性（低燃費性の指標）とウェットスキッド抵抗性とのバランス向上を図ることができる。また、運動性の高いゴム状重合体の分子末端部に、シリカとの親和性又は反応性を有する官能基を導入することによって、ゴム材料中におけるシリカの分散性を改良し、さらには、シリカ粒子との結合でゴム状重合体の分子末端部の運動性を低減して、ヒステリシスロスを低減化することができる。

一方、耐摩耗性を改良する方法としては、ゴム状重合体の分子量を大きくする、という方法が挙げられる。しかしながら、ゴム状重合体の分子量を大きくすると、ゴム状重合体と、補強性充填剤とを混練する際の加工性が悪化する傾向にある。

かかる事情に鑑み、加工性を損なうことなく、分子量を大きくするために、ゴム状重合体に分岐構造を導入する試みがなされている。

【0004】

例えば、従来においては、アミノ基を含有するアルコキシシラン類を共役ジエン系重合体活性末端に反応させて得られる変性共役ジエン系重合体とシリカとの樹脂組成物が提案されている。

また、重合体活性末端と多官能性シラン化合物をカップリング反応させて得られる分岐構造を導入した変性共役ジエン系重合体が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2007／114203号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2016／133154号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、重合体活性末端と多官能性シラン化合物をカップリング反応させる、という共役ジエン系重合体に分岐構造を導入する方法では、それにより得られる変性共役ジエン系重合体の分岐度は、多官能性シラン化合物の有する重合体活性末端との反応可能基

の数に大きく依存し、かつ、反応可能基以上にはならない。合成可能性の観点から、1 多官能性シランに付与できる反応可能基の数には限界があるため、得られる変性共役ジエン系重合体の分岐度にも限界がある、という問題点を有している。

【0007】

そこで、本発明においては、主鎖に分岐点を導入することにより、変性剤やカップリング剤のみを使用して共役ジエン系重合体に分岐構造を導入した場合よりも分岐度の高い共役ジエン系重合体を製造でき、また、主鎖や側鎖の長さを調整できる、重合体設計自由度の高い、分岐化共役ジエン系重合体の製造方法を提供することとし、これにより、低燃費性、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性、及び破壊強度に優れた分岐化共役ジエン系重合体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】

【0008】

本発明者らは、上述した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、活性末端を有する共役ジエン系重合体に、分岐化剤として特定のスチレン誘導体を反応させることで主鎖に分岐点を導入できる分岐化共役ジエン系重合体の製造方法を見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は以下の通りである。

【0009】

〔1〕

アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を重合開始剤として用い、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、分岐化剤としてスチレン誘導体を反応させ分岐構造を導入する分岐化工程と、を有する、分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔2〕

前記分岐化工程時及び／又はその後で、共役ジエン化合物及び／又は芳香族ビニル化合物を反応系に追加する工程をさらに有する、前記〔1〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔3〕

前記分岐化工程で得られた共役ジエン系重合体の活性末端に、カップリング剤又は重合停止剤を反応させる反応工程を、さらに有する、前記〔1〕又は〔2〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔4〕

前記カップリング剤が、窒素原子含有基を有している、前記〔3〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔5〕

前記重合停止剤が、窒素原子含有基を有している、前記〔3〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔6〕

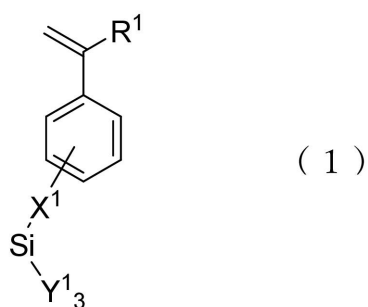
前記重合停止剤が、窒素原子含有基を有するアルコキシ化合物である、前記〔3〕又は〔5〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔7〕

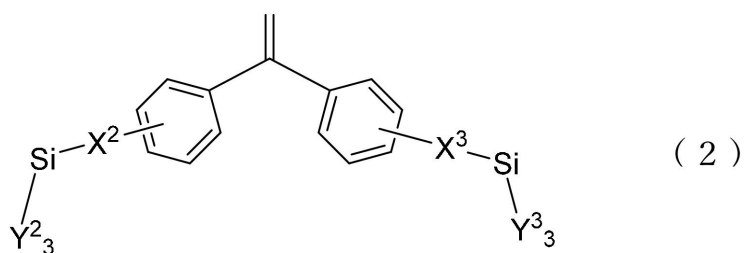
前記スチレン誘導体が、下記式（1）及び／又は下記式（2）で表される化合物である、前記〔1〕乃至〔6〕のいずれかに記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【0010】

【化1】



【 0 0 1 1 】
【 化 2 】



【 0 0 1 2 】

式 (1) 、 (2) 中、 R^1 は、水素原子、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、及び炭素数 6 ～ 2 0 のアリアル基からなる群より選ばれるいずれかを示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

X^1 、 X^2 、 X^3 は、単結合、又は炭素、水素、窒素、硫黄、及び酸素からなる群より選ばれるいずれかを含む有機基である。

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかを示す。それぞれ独立していてもよいし、異なってもよい。

【 0 0 1 3 】

〔 8 〕

前記式 (1) 中、 R^1 が水素原子であり、 Y^1 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかである、前記〔 7 〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔 9 〕

前記式 (2) 中、 X^1 が単結合であり、 Y^2 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかである、前記〔 7 〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔 1 0 〕

前記式 (1) 中、 R^1 が水素原子であり、 Y^1 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、又はハロゲン原子である、前記〔 7 〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔 1 1 〕

前記式 (2) 中、 Y^2 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、又はハロゲン原子であり、 Y^3 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、又はハロゲン原子である、前記〔 7 〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔 1 2 〕

前記式 (1) 中、 R^1 が水素原子であり、 Y^1 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基である、前記〔 7 〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔 1 3 〕

前記式 (1) 中、 R^1 が水素原子であり、 X^1 は、単結合であり、 Y^1 は、炭素数 1 ～ 2

0 のアルコキシ基である、前記〔 7 〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔 1 4 〕

前記式（ 2 ）中、 X^2 は単結合であり、 Y^2 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、又はハロゲン原子であり、 X^3 は単結合であり、 Y^3 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、又はハロゲン原子である、前記〔 7 〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔 1 5 〕

前記重合工程において、窒素原子含有ビニル化合物を、共重合するか、又は、共役ジエン化合物と窒素原子含有ビニル化合物、もしくは共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物と窒素原子含有ビニル化合物を共重合する工程を、さらに有する、

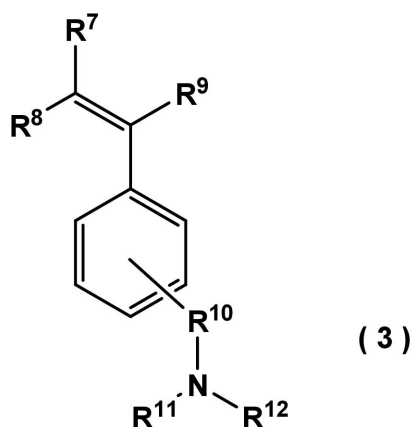
前記〔 1 〕乃至〔 1 4 〕のいずれかに記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

〔 1 6 〕

前記窒素原子含有ビニル化合物が、下記式（ 3 ）又は（ 4 ）で表される化合物である、前記〔 1 5 〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【 0 0 1 4 】

【化 3 】



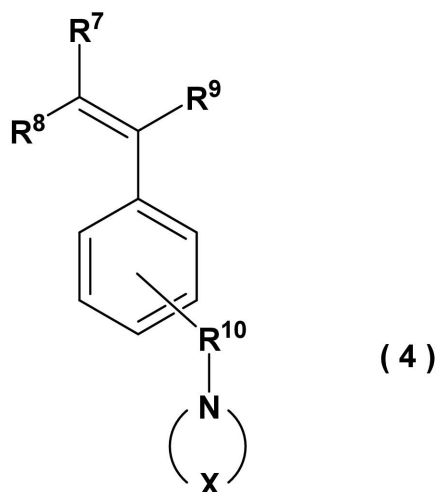
【 0 0 1 5 】

式（ 3 ）中、 $R^7 \sim R^9$ は、各々独立して、水素、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基及び炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを表し、 R^{10} は、単結合、又は鎖の途中を NR^{13} 、O、S のいずれかで中断されてもよい炭素数 1 ～ 6 の 2 価の炭化水素基を表す。

$R^{11} \sim R^{13}$ は、各々独立して、炭素数 1 ～ 3 0 のアルキル基、炭素数 6 ～ 3 0 のアリール基、及びケイ素上に炭素数 1 ～ 3 0 のアルキル基及び／又は炭素数 6 ～ 3 0 のアリール基を有する 3 置換シリル基からなる群より選ばれるいずれかを表す。

【 0 0 1 6 】

【化 4 】



【0017】

式(4)中、 $R^7 \sim R^9$ は、各々独立して、水素、炭素数1～20のアルキル基及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを表し、

R^{10} は、単結合、又は鎖の途中を NR^{13} 、O、Sのいずれかで中断されてもよい炭素数1～6の2価の炭化水素基を表す。

R^{13} は、各々独立して、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、及びケイ素上に炭素数1～30のアルキル基及び／又は炭素数6～30のアリール基を有する3置換シリル基からなる群より選ばれるいずれかを表す。

Xは、鎖の途中を NR^{14} 、O、Sのいずれかで中断されていてもよい炭素数3～10の2価の炭化水素基で、炭素-炭素結合のすべてが単結合である飽和型環形成部、もしくは少なくとも一部が二重結合である不飽和環形成部を表す。

R^{14} は炭素数1～30のアルキル基又は炭素数6～30のアリール基を表す。

【0018】

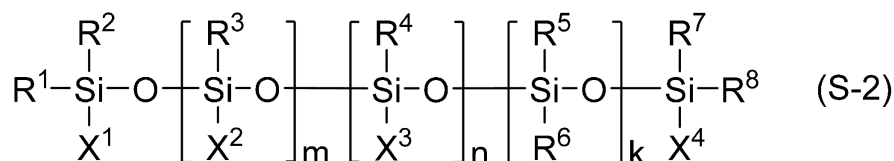
[17]

前記反応工程において、

前記分岐化工程で得られた共役ジエン系重合体の活性末端に、下記式(S-2)で表されるカップリング剤を反応させる、前記[3]乃至[16]のいずれかに記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【0019】

【化5】



【0020】

式(S-2)中、 $R^1 \sim R^8$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを表し、同一であっても異なってもよい。

X^1 及び X^4 は、下記(i)又は(ii)である。

(i) X^1 及び X^4 一部が、炭素数1～5のアルコキシシリル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、及びエポキシ基を含有する炭素数4～12の基からなる群より選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。

(ii) X^1 及び X^4 は、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基であり、 X^1 及び X^4 は、同一であっても異なってもよい。

X²は、その一部が炭素数1～5のアルコキシリル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、及びエポキシ基を含有する炭素数4～12の基からなる群より選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。

X³は、2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。

mは3～200の整数、nは0～200の整数、kは0～200の整数である。

【0021】

〔18〕

共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物と、窒素原子含有ビニル化合物との共重合体であって、

重合体主鎖にスチレン誘導体由来する主鎖分岐構造を有する分岐化共役ジエン系重合体。

〔19〕

前記〔18〕に記載の分岐化共役ジエン系重合体を10質量%以上含むゴム成分と、

前記ゴム成分100質量部に対して、充填剤を、5.0質量部以上150質量部以下、含有する、ゴム組成物。

〔20〕

前記〔1〕乃至〔17〕のいずれかに記載の製造方法により分岐化共役ジエン系重合体を得る工程と、

当該分岐化共役ジエン系重合体を10質量%以上含むゴム成分を得る工程と、

前記ゴム成分100質量部に対して、充填剤を、

5.0質量部以上150質量部以下、含有させ、ゴム組成物を得る工程と、を有する、ゴム組成物の製造方法。

〔21〕

前記〔20〕に記載のゴム組成物の製造方法によりゴム組成物を得る工程と、

当該ゴム組成物を成形し、タイヤを得る工程と、

を有する、タイヤの製造方法。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、主鎖に分岐点を導入することにより、カップリング剤のみを使用したときよりも分岐度の高い分岐化共役ジエン系重合体を製造でき、また、主鎖や側鎖の長さを調整できる重合体設計自由度の高い、分岐化共役ジエン系重合体の製造方法を提供でき、これにより、低燃費性、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性、及び破壊強度に優れた分岐化共役ジエン系重合体の製造方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。

なお、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、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施することができる。

【0024】

〔分岐化共役ジエン系重合体の製造方法〕

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法は、

アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を重合開始剤として用い、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、分岐化剤としてスチレン誘導体を反応させ分岐構造を導入する分岐化工程と、を有する。

分岐化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

の単独重合体、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、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体のいずれであってもよい。

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法によれば、主鎖に分岐点を導入することにより、カップリング剤のみを使用して共役ジエン系重合体に分岐構造を導入した場合よりも分岐度の高い共役ジエン系重合体を製造でき、また、主鎖や側鎖の長さを調整できる。

【0025】

(重合工程)

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法における重合工程は、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を重合開始剤として用い、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。

重合工程においては、リビングアニオン重合反応による成長反応による重合を行うことが好ましく、これにより、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。

【0026】

＜重合開始剤＞

重合開始剤としては、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を用いる。

重合開始剤は、有機リチウム系化合物を用いることが好ましく、有機モノリチウム化合物を用いることがより好ましい。

有機モノリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、低分子化合物の有機モノリチウム化合物、可溶化したオリゴマーの有機モノリチウム化合物が挙げられる。

また、有機モノリチウム化合物は、その有機基とそのリチウムの結合様式において、例えば、炭素－リチウム結合を有する化合物、窒素－リチウム結合を有する化合物、及び錫－リチウム結合を有する化合物のいずれも用いることができる。

【0027】

重合開始剤の使用量は、目標とする共役ジエン系重合体の分子量によって決めることが好ましい。

重合開始剤の使用量に対する、共役ジエン化合物等の単量体の使用量が、目標とする共役ジエン系重合体の重合度に関係する。すなわち、数平均分子量及び／又は重量平均分子量に関係する傾向にある。

したがって、共役ジエン系重合体の分子量を増大させるためには、重合開始剤を減らす方向に調整するとよく、分子量を低下させるためには、重合開始剤量を増やす方向に調整するとよい。

【0028】

有機モノリチウム化合物は、共役ジエン系重合体へ窒素原子を導入する一つの手法として用いられるという観点から、好ましくは、置換アミノ基を有するアルキルリチウム化合物、又はジアルキルアミノリチウムである。

この場合、重合開始末端にアミノ基からなる窒素原子を有する、共役ジエン系重合体を得られる。

【0029】

置換アミノ基とは、活性水素を有しない、又は、活性水素を保護した構造の、アミノ基である。

活性水素を有しないアミノ基を有するアルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、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、4-(メチルプロピルアミノ)ブチルリチウム、及び4-ヘキサメチレンイミノブチルリチウムが挙げられる。

活性水素を保護した構造のアミノ基を有するアルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、3-ビストリメチルシリルアミノプロピルリチウム、及び4-トリメチルシリルメチルアミノブチルリチウムが挙げられる。

【0030】

ジアルキルアミノリチウムとしては、以下のものに限定されないが、例えば、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジ- n -ヘキシルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、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、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、リチウムモルホリド、1-リチオアザシクロオクタン、6-リチオ-1, 3, 3-トリメチル-6-アザビシクロ[3. 2. 1]オクタン、及び1-リチオ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジンが挙げられる。

【0031】

これらの置換アミノ基を有する有機モノリチウム化合物は、重合可能な単量体、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、スチレン等の単量体を少量反応させて、ノルマルヘキサン、シクロヘキサンに可溶化したオリゴマーの有機モノリチウム化合物として用いることもできる。

【0032】

有機モノリチウム化合物は、工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、好ましくは、アルキルリチウム化合物である。この場合、重合開始末端にアルキル基を有する、共役ジエン系重合体を得られる。

前記アルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、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 -ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、及びスチルベンリチウムが挙げられる。

アルキルリチウム化合物としては、工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、 n -ブチルリチウム、及びsec-ブチルリチウムが好ましい。

【0033】

これらの有機モノリチウム化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、他の有機金属化合物と併用してもよい。

前記他の有機金属化合物としては、例えば、アルカリ土類金属化合物、他のアルカリ金属化合物、その他有機金属化合物が挙げられる。

アルカリ土類金属化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、有機マグネシウム化合物、有機カルシウム化合物、及び有機ストロンチウム化合物が挙げられる。また、アルカリ土類金属のアルコキサイド、スルフォネート、カーボネート、及びアミドの化合物も挙げられる。

有機マグネシウム化合物としては、例えば、ジブチルマグネシウム、及びエチルブチルマグネシウムが挙げられる。

その他有機金属化合物としては、例えば、有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【0034】

重合工程において、重合反応様式としては、以下のものに限定されないが、例えば、回分式（「バッチ式」ともいう。）、連続式の重合反応様式が挙げられる。

連続式においては、1個又は2個以上の連結された反応器を用いることができる。連続式の反応器は、例えば、攪拌機付きの槽型、管型のものが用いられる。連続式においては、好ましくは、連続的に単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤が反応器にフィードされ、当該反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、連続的に重合体溶液が排出される。

回分式の反応器は、例えば、攪拌機付の槽型のものが用いられる。回分式においては、好ましくは、単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤がフィードされ、必要により単量体が重合中に連続的又は断続的に追加され、当該反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、重合終了後に重合体溶液が排出される。

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法において、重合工程で、高い割合で活性末端を有する共役ジエン系重合体を得るには、重合体を連続的に排出し、短時間で次

の反応に供することが可能な、連続式が好ましい。連続式においては、反応器の数は特に限定されず、1個又は2個以上の連結された反応器を用いることができる。反応器は、モノマーと重合開始剤を溶液中で十分に接触させられるものが好ましく、攪拌機付きの槽型、管型等のものが用いられる。反応器の数は適宜選択できるが、製造設備の省スペース化の観点から1個が好ましく、生産性向上の観点から2個以上が好ましい。2個以上反応器を用いる場合は、分岐化剤は2基目以降に添加する方がより好ましい。

【0035】

共役ジエン系重合体の重合工程は、不活性溶媒中で重合することが好ましい。

不活性溶媒としては、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。具体的な炭化水素系溶媒としては、以下のものに限定されないが、例えば、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が挙げられる。

重合反応に供する前に、不純物であるアレン類、及びアセチレン類を有機金属化合物で処理することで、高濃度の活性末端を有する共役ジエン系重合体を得られる傾向にあり、高い変性率の変性された共役ジエン系重合体を得られる傾向にあるため好ましい。

【0036】

重合工程においては、極性化合物（極性物質）を添加してもよい。これにより、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る。また、極性化合物は、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傾向にある。さらに、重合反応の促進等にも効果がある傾向にある。

【0037】

極性化合物としては、以下のものに限定されないが、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-オキシソラニル）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-tert-ブチラート、カリウム-tert-ブチラート、ナトリウム-tert-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を用いることができる。

これらの極性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0038】

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が、重合開始剤1モルに対して、0.01モル以上100モル以下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、共役ジエン系重合体の共役ジエン部分のミクロ構造の調整剤として、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剤として、また、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傾向にある。

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に、スチレンの全量と1，3-ブタジエンの一部とで共重合反応を開始させ、共重合反応の途中で残りの1，3-ブタジエンを断続的に添加する方法を用いてもよい。

【0039】

重合工程における重合温度は、リビングアニオン重合が進行する温度であることが好ましく、生産性の観点から、0℃以上120℃以下であることがより好ましい。

このような範囲にあることで、重合終了後の活性末端に対する分岐化剤、及びカップリング剤の反応量を十分に確保することができる傾向にある。さらにより好ましくは50℃以上100℃以下である。

【0040】

<共役ジエン化合物>

共役ジエン化合物としては、特に限定されず、重合可能な単量体であればよく、以下に限定されるものではないが、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、3-メチル-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種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0041】

<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、特に限定されるものではないが、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種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0042】

<窒素原子含有ビニル化合物>

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、上述した重合工程において、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、さらに窒素原子含有ビニル化合物とを、共重合してもよい。

また、本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、上述した重合工程、後述する分岐化工程とは別途、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、さらに窒素原子含有ビニル化合物とを共重合する工程を、実施してもよい。

これにより、活性末端を有し、かつ、窒素原子含有ビニル化合物に由来する部分を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、前記重合工程で得られた共役ジエン系重合体の活性末端に、後述する分岐化剤としてスチレン誘導体を反応させ、分岐構造を導入する分岐化工程を実施する。

当該重合工程で得られる共役ジエン系重合体の、前記窒素原子含有ビニル化合物に由来する部分以外の重合体部分は、単一の共役ジエン化合物の単独重合体、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、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体のいずれであってもよい。

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法によれば、主鎖に分岐点を導入することにより、カップリング剤のみを使用して共役ジエン系重合体に分岐構造を導入した場合よりも分岐度の高い分岐化共役ジエン系重合体を製造でき、また、主鎖や側鎖の長さを容易に調整できる。

さらに窒素原子含有ビニル化合物を共重合させることで重合体主鎖中に窒素原子を含み、活性末端を有する分岐化共役ジエン系重合体を得ることができる。

重合工程で、窒素原子含有ビニル化合物を用いることにより、主鎖中に窒素原子を含有している状態の共役ジエン系重合体を得られる。すなわち、後述する分岐化工程や、後述するカップリング剤による反応工程を実施する前段階に既に重合体に変性されている状態となっている点に大きな特徴を有している。

また、本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、窒素原子含有ビニル化合物の分岐化共役ジエン系重合体に対する導入のタイミングは、分岐点形成の前後、すなわち分岐化工程の前後両方又はどちらか片方だけでもよく、分岐点形成後に多数導入されることが省燃費性能向上の観点からより好ましい。

分岐点形成後、すなわち分岐化工程後に優先的に窒素原子含有ビニル化合物を導入するためには、窒素原子含有ビニル化合物を重合単量体と同時に添加し、初期の重合温度を60℃以下に抑制して重合するか、又は窒素原子含有ビニル化合物を分岐化剤と同時に添加することが好ましい。連続式の重合方法である場合は、2基目以降の反応器に分岐化剤と

共に添加することがさらに好ましい。

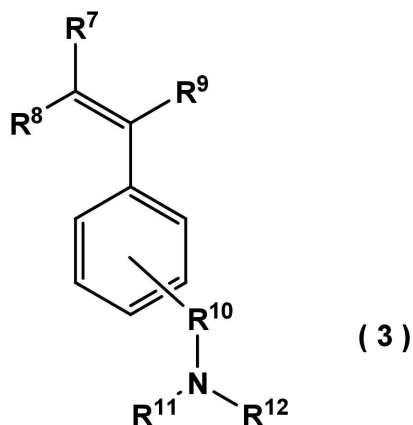
【0043】

窒素原子含有ビニル化合物としては、特に限定されず、窒素原子含有ビニル化合物でアニオン重合可能な単量体であればよいが、目的とする共役ジエン系重合体とシリカとの反応性の観点から、下記式(3)、(4)で表される化合物が好ましい。

窒素原子含有ビニル化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0044】

【化6】



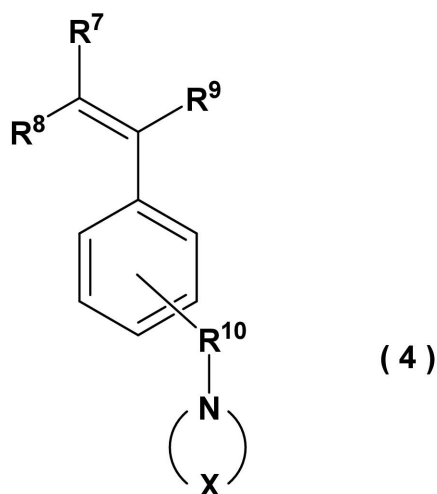
【0045】

式(3)中、 $R^7 \sim R^9$ は、各々独立して、水素、炭素数1～20のアルキル基及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを表し、 R^{10} は、単結合、又は鎖の途中を NR^{13} 、O、Sのいずれかで中断されてもよい炭素数1～6の2価の炭化水素基を表す。

$R^{11} \sim R^{13}$ は、各々独立して、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、及びケイ素上に炭素数1～30のアルキル基及び／又は炭素数6～30のアリール基を有する3置換シリル基からなる群より選ばれるいずれかを表す。

【0046】

【化7】



【0047】

式(4)中、 $R^7 \sim R^{10}$ は前記式(3)と同様に定義され、Xは鎖の途中を NR^{14} 、O、Sのいずれかで中断されていてもよい炭素数3～10の2価の炭化水素基で、炭素-炭素結合のすべてが単結合である飽和型環形成部、もしくは少なくとも一部が二重結合である

不飽和環形成部を表す。

R¹⁴は炭素数1～30のアルキル基又は炭素数6～30のアリール基を表す。

【0048】

前記式(3)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-ジメチルビニルベンジルアミン、N, N-ジエチルビニルベンジルアミン、N, N-ジプロピルビニルベンジルアミン、N, N-ジブチルビニルベンジルアミン、N, N-ジフェニルビニルベンジルアミン、2-ジメチルアミノエチルスチレン、2-ジエチルアミノエチルスチレン、2-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルスチレン、1-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレン、N, N-ジメチル-2-(4-ビニルベンジロキシ)エチルアミン、N¹, N¹, N²-トリメチル-N²-(4-ビニルベンジル)エタン-1, 2-ジアミン、N, N-ジメチル-2-((4-ビニルベンジル)チオ)エチルアミン等が挙げられる。

これらの中でも、得られる分岐化共役ジエン系重合体を、シリカを含む加硫物とした時に、低ヒステリシスロス性、ウェットスキッド抵抗性、動的弾性率のバランスに優れたものとする観点から、1-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレンとN, N-ジメチルビニルベンジルアミンが好ましい。

【0049】

前記式(4)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-(2-ピロリジノエチル)スチレン、4-(2-ピペリジノエチル)スチレン、4-(2-ヘキサメチレンイミノエチル)スチレン、4-(2-モルホリノエチル)スチレン、4-(2-チアジノエチル)スチレン、4-(2-N-メチルピペラジノエチル)スチレン、1-((4-ビニルフェノキシ)メチル)ピロリジン、1-(4-ビニルベンジロキシメチル)ピロリジン、1-((4-ビニルベンジル)チオメチル)ピロリジン、N-メチル-1-(ピロリジン-1-イル)-N-(4-ビニルベンジル)メチルアミン等が挙げられる。

これらの中でも、得られる分岐化共役ジエン系重合体を、シリカを含む加硫物とした時に、低ヒステリシスロス性、ウェットスキッド抵抗性、動的弾性率のバランスに優れたものとする観点から、4-(2-ピロリジノエチル)スチレンが好ましい。

【0050】

上述した重合工程において、前記窒素原子含有ビニル化合物を用いる場合の、当該窒素原子含有ビニル化合物の添加量は、特に限定されず、目的等に応じて調節することができる。例えば、以下に限定されるものではないが、重合開始剤1モルに対して0.5～100モルであることが好ましく、より好ましくは1～20モルであり、さらに好ましくは2～10モルである。

重合工程における窒素原子含有ビニル化合物の添加量を、重合開始剤1モルに対して0.5モル以上とすることにより、操縦安定性に優れた加硫物が得られる。

一方において、得られる分岐化共役ジエン系重合体を、シリカを含むゴム組成物とした際の加工性の観点から、重合開始剤1モルに対して100モル以下とすることが好ましい。

重合工程において窒素原子含有ビニル化合物を添加する時期は、特に限定されない。例えば、共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物と同時、もしくは共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物の(共)重合途中に分割して添加することが挙げられる。

【0051】

(分岐化工程)

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、前記重合工程で得られた共役ジエン系重合体の活性末端に、分岐化剤として、スチレン誘導体を反応させる、分岐化工程を実施する。

分岐化剤が重合活性を維持してモノマーと重合しつつ、分岐化剤の官能基に別の重合体鎖の活性末端が反応することで、重合体に分岐構造が形成される。分岐構造を導入した分岐化共役ジエン系重合体に、さらにモノマー及び分岐化剤と重合、反応させることで更な

る分岐構造を形成させることも可能であるし、官能基を有する変性剤と反応させて変性共役ジエン系重合体にしたり、カップリング反応により重合体鎖をさらに伸長させたりすることも可能である。このように、芳香族ビニル化合物として重合反応を継続しつつ、官能基が重合体の活性末端と反応するスチレン誘導体を分岐化剤として使用することにより、分岐化共役ジエン系重合体を得られる。

【0052】

＜分岐化剤＞

分岐化工程で使用される、分岐化剤であるスチレン誘導体は、重合の継続性とゲル化防止の観点から、分岐化反応後に分岐部位に活性末端が1つだけ残る骨格が主骨格となる必要があり、さらに、分岐化反応後に形成されたスチレン誘導体部分が他の重合体活性末端と十分に反応する反応性を有している必要がある。

すなわち、スチレン誘導体がスチレンとして重合することで重合活性を維持しつつ主鎖にスチレン誘導体を取り込まれ、活性が維持されている末端にさらに別のモノマーが重合することでポリマー鎖がさらに伸びる。また取り込まれたスチレン誘導体の官能基に、他の重合体鎖の活性末端が反応し、結合を形成することで分岐構造ができる。この反応が繰り返し起こることで重合体鎖の分岐が増え、ポリマー構造はより複雑に、分子量はより大きくなる。

より具体的には、分岐化剤であるスチレン誘導体は、ベンゼン環にビニル基と、リビングアニオン重合の重合体活性末端と定量的に反応する官能基を有する化合物であることが好ましい。当該スチレン誘導体の官能基と、重合体活性末端とが一対一で反応し、官能基が脱離して単結合を形成しつつ、ビニル基が反応器中の他のモノマーと重合反応することにより、重合体に分岐構造が形成される。スチレン誘導体が有するビニル基以外の官能基は、リビングアニオン重合の重合体活性末端との求核置換反応により脱離する基であって、このような官能基としては、例えば、アルコキシ基、ハロゲン、エステル基、ホルミル基、ケトン基、アミド基、酸塩化物基、酸無水物基、エポキシ基が挙げられる。

上述したような構造を有することにより、スチレン誘導体スチレンとして重合活性を維持しつつ主鎖にスチレン誘導体を取り込まれ、活性が維持されている末端にさらに別のモノマーが重合し、これによりポリマー鎖がさらに伸びる。また取り込まれたスチレン誘導体の官能基に、他の重合体鎖の活性末端が反応し、結合を形成することで分岐構造ができる。この反応が繰り返し起こることにより重合体鎖の分岐が増え、ポリマー構造はより複雑に、分子量はより大きくなる。

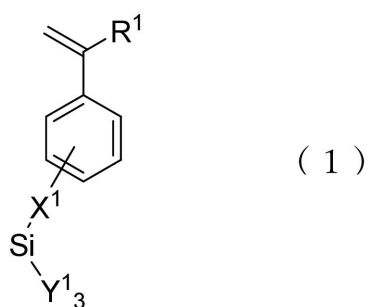
重合の継続性やポリマー構造の制御性の観点から、スチレン誘導体部分が別の重合体鎖の活性末端と反応した後に脱離する官能基が重合の阻害作用が少ないことも必要となる。ここで「重合の阻害作用が少ない」とは、例えば、アニオン重合の副反応である、連鎖移動反応、重合の途中失活、重合体の会合度上昇による活性低下等が少ないことを言う。

分岐化剤であるスチレン誘導体が有する官能基は、重合活性を過度に向上させないものである必要があり、さらに重合活性を失活させないものである必要がある。リビングアニオン重合でポリマーを重合する場合、該官能基は活性末端を失活させない官能基として水素原子を有しておらず、ピアソンのH A S B則に基づく定義で言うところの硬い塩基であることが重要であり、より具体的にはアルコキシ基やハロゲン基が挙げられる。これらの中から、活性末端との反応性の他、脱離した官能基が重合を阻害しないという観点で、本実施形態の製造方法で用いる分岐化剤としてのスチレン誘導体の構造を選択することができる。

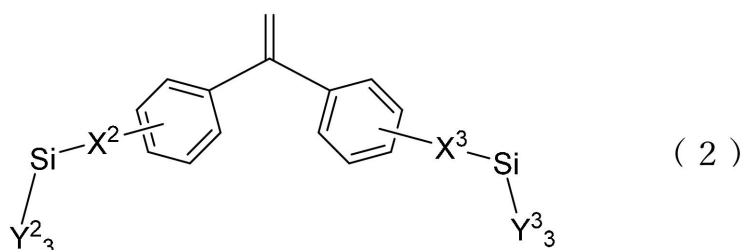
より具体的には、スチレン骨格を主骨格とする下記式（1）、又はジフェニルエチレン骨格を主骨格とする式（2）で表される分岐化剤を用いることが、連鎖移動反応抑制及び活性末端の失活抑制、ゲル化防止の観点から好ましい。

【0053】

【化8】



【 0 0 5 4 】
【 化 9 】



【 0 0 5 5 】

式 (1) 、 (2) 中、 R^1 は、水素原子、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、及び炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

X^1 、 X^2 、 X^3 は、単結合、又は炭素、水素、窒素、硫黄、及び酸素からなる群より選ばれるいずれかを含む有機基である。

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかを示す。それぞれ独立していてもよいし、異なってもよい。

【 0 0 5 6 】

分岐化工程で使用する、分岐化剤であるスチレン誘導体は、重合の分岐度向上の観点から、前記式 (1) 中、 R^1 が水素原子であり、 Y^1 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかであることが好ましい。

【 0 0 5 7 】

また、本実施形態においては、分岐化工程で使用する、分岐化剤であるスチレン誘導体は、分岐度向上の観点から、前記式 (2) 中、 X^1 が単結合であり、 Y^2 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかであることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

また、本実施形態においては、分岐化工程で使用する、分岐化剤であるスチレン誘導体は、重合の継続性と分岐度向上の観点から、前記式 (1) 中、 R^1 が水素原子であり、 Y^1 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、又はハロゲン原子であることがより好ましい。

【 0 0 5 9 】

また、本実施形態においては、分岐化工程で使用する、分岐化剤であるスチレン誘導体は、重合の継続性と分岐度向上の観点から、前記式 (2) 中、 Y^2 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、又はハロゲン原子であり、 Y^3 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、又はハロゲン原子であることがより好ましい。

【 0 0 6 0 】

また、本実施形態においては、分岐化工程で使用される、分岐化剤であるスチレン誘導体は、重合の継続性と分岐度向上、変性率向上の観点から、前記式（１）中、 R^1 が水素原子であり、 Y^1 は、炭素数１～２０のアルコキシ基であることがさらに好ましい。

【００６１】

また、本実施形態においては、分岐化工程で使用される、分岐化剤であるスチレン誘導体は、重合の継続性と分岐度向上、変性率の更なる向上の観点から、前記式（１）中、 R^1 が水素原子であり、 X^1 は単結合であり、 Y^1 は炭素数１～２０のアルコキシ基であることがよりさらに好ましい。

【００６２】

また、本実施形態においては、分岐化工程で使用される、分岐化剤であるスチレン誘導体は、重合の継続性と分岐度向上、変性率の更なる向上の観点から、前記式（２）中、 X^2 は単結合であり、 Y^2 は、炭素数１～２０のアルコキシ基、又はハロゲン原子であり、 X^3 は単結合であり、 Y^3 は、炭素数１～２０のアルコキシ基、又はハロゲン原子であることがよりさらに好ましい。

【００６３】

前記式（１）で表される分岐化剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、トリメトキシ（４－ビニルフェニル）シラン、トリエトキシ（４－ビニルフェニル）シラン、トリプロポキシ（４－ビニルフェニル）シラン、トリブトキシ（４－ビニルフェニル）シラン、トリイソプロポキシ（４－ビニルフェニル）シラン、トリメトキシ（３－ビニルフェニル）シラン、トリエトキシ（３－ビニルフェニル）シラン、トリプロポキシ（３－ビニルフェニル）シラン、トリブトキシ（３－ビニルフェニル）シラン、トリイソプロポキシ（３－ビニルフェニル）シラン、トリメトキシ（２－ビニルフェニル）シラン、トリエトキシ（２－ビニルフェニル）シラン、トリプロポキシ（２－ビニルフェニル）シラン、トリブトキシ（２－ビニルフェニル）シラン、トリイソプロポキシ（２－ビニルフェニル）シラン、ジメトキシメチル（４－ビニルフェニル）シラン、ジエトキシメチル（４－ビニルフェニル）シラン、ジプロポキシメチル（４－ビニルフェニル）シラン、ジブトキシメチル（４－ビニルフェニル）シラン、ジイソプロポキシメチル（４－ビニルフェニル）シラン、ジメトキシメチル（３－ビニルフェニル）シラン、ジエトキシメチル（３－ビニルフェニル）シラン、ジプロポキシメチル（３－ビニルフェニル）シラン、ジブトキシメチル（３－ビニルフェニル）シラン、ジイソプロポキシメチル（３－ビニルフェニル）シラン、ジメトキシメチル（２－ビニルフェニル）シラン、ジエトキシメチル（２－ビニルフェニル）シラン、ジプロポキシメチル（２－ビニルフェニル）シラン、ジブトキシメチル（２－ビニルフェニル）シラン、ジイソプロポキシメチル（２－ビニルフェニル）シラン、ジメチルメトキシ（４－ビニルフェニル）シラン、ジメチルエトキシ（４－ビニルフェニル）シラン、ジメチルプロポキシ（４－ビニルフェニル）シラン、ジメチルブトキシ（４－ビニルフェニル）シラン、ジメチルイソプロポキシ（４－ビニルフェニル）シラン、ジメチルメトキシ（３－ビニルフェニル）シラン、ジメチルエトキシ（３－ビニルフェニル）シラン、ジメチルプロポキシ（３－ビニルフェニル）シラン、ジメチルブトキシ（３－ビニルフェニル）シラン、ジメチルイソプロポキシ（３－ビニルフェニル）シラン、ジメチルメトキシ（２－ビニルフェニル）シラン、ジメチルエトキシ（２－ビニルフェニル）シラン、ジメチルプロポキシ（２－ビニルフェニル）シラン、ジメチルブトキシ（２－ビニルフェニル）シラン、ジメチルイソプロポキシ（２－ビニルフェニル）シラン、トリメトキシ（４－イソプロペニルフェニル）シラン、トリエトキシ（４－イソプロペニルフェニル）シラン、トリプロポキシ（４－イソプロペニルフェニル）シラン、トリブトキシ（４－イソプロペニルフェニル）シラン、トリイソプロポキシ（４－イソプロペニルフェニル）シラン、トリメトキシ（３－イソプロペニルフェニル）シラン、トリエトキシ（３－イソプロペニルフェニル）シラン、トリプロポキシ（３－イソプロペニルフェニル）シラン、トリブトキシ（３－イソプロペニルフェニル）シラン、トリイソプロポキシ（３－イソプロペニルフェニル）シラン、トリメトキシ（２－イソプロペニルフェニル）シラン、トリエトキシ（２－イソプロペニルフェニル）シラン、トリプロポキシ（２－イソプロペニルフェニル）シラン、トリブトキシ（２－イソプロペニルフェニル）シラン、トリイソプロポキシ（２－イソプロペニルフェニル）シラン、

ジメトキシメチル(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジエトキシメチル(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジプロポキシメチル(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジブトキシメチル(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジイソプロポキシメチル(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメトキシメチル(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジエトキシメチル(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジプロポキシメチル(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジブトキシメチル(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジイソプロポキシメチル(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメトキシメチル(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジエトキシメチル(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジプロポキシメチル(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジブトキシメチル(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジイソプロポキシメチル(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルメトキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルエトキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルプロポキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルブトキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルイソプロポキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルメトキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルエトキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルプロポキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルブトキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルイソプロポキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルメトキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルエトキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルプロポキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルブトキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルイソプロポキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、トリクロロ(4-ビニルフェニル)シラン、トリクロロ(3-ビニルフェニル)シラン、トリクロロ(2-ビニルフェニル)シラン、トリプロモ(4-ビニルフェニル)シラン、トリプロモ(3-ビニルフェニル)シラン、トリプロモ(2-ビニルフェニル)シラン、ジクロロメチル(4-ビニルフェニル)シラン、ジクロロメチル(3-ビニルフェニル)シラン、ジクロロメチル(2-ビニルフェニル)シラン、ジプロモメチル(4-ビニルフェニル)シラン、ジプロモメチル(3-ビニルフェニル)シラン、ジプロモメチル(2-ビニルフェニル)シラン、ジメチルクロロ(4-ビニルフェニル)シラン、ジメチルクロロ(3-ビニルフェニル)シラン、ジメチルクロロ(2-ビニルフェニル)シラン、ジメチルプロモ(4-ビニルフェニル)シラン、ジメチルプロモ(3-ビニルフェニル)シラン、ジメチルプロモ(2-ビニルフェニル)シラン、トリメトキシ(4-ビニルベンジル)シラン、トリエトキシ(4-ビニルベンジル)シラン、トリプロポキシ(4-ビニルベンジル)シラン、が挙げられる。

これらの中では、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリブトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリイソプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリメトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリプロポキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリブトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリイソプロポキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリクロロ(4-ビニルフェニル)シランが好ましく、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリブトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリイソプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリメトキシ(4-ビニルベンジル)シラン、トリエトキシ(4-ビニルベンジル)シランがより好ましく、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(4-ビニルフェニル)シランが更に好ましい。

【0064】

前記式(2)で表される分岐化剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、1-ビス(4-トリメトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリエトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリプロポキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリペントキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリイソプロポキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(3-トリメトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(3-トリエトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(3-トリプロポキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(3-トリペ

ントキシシリルフェニル) エチレン、1, 1-ビス (3-トリイソプロポキシシリルフェニル) エチレン、1, 1-ビス (2-トリメトキシシリルフェニル) エチレン、1, 1-ビス (2-トリエトキシシリルフェニル) エチレン、1, 1-ビス (3-トリプロポキシシリルフェニル) エチレン、1, 1-ビス (2-トリペントキシシリルフェニル) エチレン、1, 1-ビス (2-トリイソプロポキシシリルフェニル) エチレン、1, 1-ビス (4- (ジメチルメトキシシリル) フェニル) エチレン、1, 1-ビス (4- (ジエチルメトキシシリル) フェニル) エチレン、1, 1-ビス (4- (ジプロピルメトキシシリル) フェニル) エチレン、1, 1-ビス (4- (ジメチルエトキシシリル) フェニル) エチレン、1, 1-ビス (4- (ジエチルエトキシシリル) フェニル) エチレン、1, 1-ビス (4- (ジプロピルエトキシシリル) フェニル) エチレン、1, 1-ビス (4-トリメトキシシリルベンジル) エチレン、1, 1-ビス (4-トリエトキシシリルベンジル) エチレン、1, 1-ビス (4-トリプロポキシシリルベンジル) エチレン、1, 1-ビス (4-トリペントキシシリルベンジル) エチレン、が挙げられる。

これらの中では、1, 1-ビス (4-トリメトキシシリルフェニル) エチレン、1, 1-ビス (4-トリエトキシシリルフェニル) エチレン、1, 1-ビス (4-トリプロポキシシリルフェニル) エチレン、1, 1-ビス (4-トリペントキシシリルフェニル) エチレン、1, 1-ビス (4-トリイソプロポキシシリルフェニル) エチレンが好ましく、1, 1-ビス (4-トリメトキシシリルフェニル) エチレンがさらに好ましい。

前記式 (1)、(2) に示す分岐化剤を用いることにより、分岐数が向上し、耐摩耗性と加工性の向上の効果が得られる。

【0065】

分岐化剤を添加するタイミングは、特に限定されず、目的等に応じて選択することができ、分岐化共役ジエン系重合体の絶対分子量の向上、カップリング率向上の観点から、重合開始剤添加後、原料転化率が20%以上であるタイミングが好ましく、40%以上であることがより好ましく、50%以上であることがさらに好ましく、65%以上であることがさらに好ましく、75%以上であることがよりさらに好ましい。

また、分岐化工程時及び／又はその後、さらに所望の原料であるモノマーを反応系に追添加して、分岐化工程後に重合工程を継続してもよく、前記記載の内容を繰り返してもよい。

なお、分岐化工程の後とは、分岐化剤を添加した後であるものとする。

追加するモノマーは、特に限定されないが、共役ジエン化合物及び／又は芳香族ビニル化合物であることが好ましい。特に、分岐化工程時においてモノマーを追加する場合には、共役ジエン系重合体の分岐点での立体障害緩和による変性率向上の観点から、重合工程で使用する共役ジエン系単量体総量、例えばブタジエン総量の5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、15%以上であることがさらに好ましく、20%以上であることがさらに好ましく、25%以上であることがよりさらに好ましい。かかる場合、特に、連続重合プロセスを用いて、分岐化工程時に、重合工程で使用する共役ジエン系単量体総量、例えばブタジエン総量の5%以上でモノマーの追加を行うことが変性率向上の観点から好ましい。

分岐化剤を添加するタイミング、追加するモノマーの量によって、主鎖や側鎖の長さを調整することができるため、重合体設計自由度が高い。

【0066】

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法における分岐化工程で得られる、分岐化共役ジエン系重合体の分岐構造は、3分岐以上24分岐以下であることが好ましく、より好ましくは4分岐以上20分岐以下であり、さらに好ましくは5分岐以上18分岐以下である。

24分岐以下にすることにより、官能基を有する変性剤と反応させて変性共役ジエン系重合体にしたり、カップリング反応により重合体鎖をさらに伸長させることが容易となる傾向にあり、3分岐以上にすることにより、得られる分岐化共役ジエン系重合体が加工性及び耐摩耗性に優れる傾向にある。

【0067】

分岐化剤を添加量は、特に限定されず、目的等に応じて添加量を選択することができるが、共役ジエン系重合体の末端停止反応率の向上、カップリング率の向上、分岐化後の重合の継続性の観点から、活性な重合開始剤量に対して、分岐化剤のモル比が2分の1以下であり100分の1以上であることが好ましく、3分の1以下であり50分の1以上であることがより好ましく、4分の1以下であり30分の1以上であることがさらに好ましく、6分の1以下であり25分の1以上であることがさらに好ましく、8分の1以下であり12分の1以上であることがよりさらに好ましい。

【0068】

また、上述したように、分岐化工程時及び／又はその後、さらにモノマーを追添加して、分岐化後に重合工程を継続してもよく、モノマーの追添加の後でさらに分岐化剤を投入し、モノマーを添加と繰り返してもよい。

モノマーを追添加することで、分岐点周辺の立体障害の緩和により、重合の継続性の向上とカップリング率及び変性率向上という効果が得られる。これにより、重合体の分子量を増加しつつ、所望の位置で分岐構造を形成することができる。

追加するモノマーは、スチレン等の芳香族ビニルでもブタジエン等の共役ジエン化合物でもこれらの混合物でもよく、最初に重合させるモノマーの種類や比率と同じでも異なってもよいが、重合の継続性の観点からは共役ジエン化合物が好ましい。重合体の耐熱性の向上の観点からは芳香族ビニル化合物を追加することが好ましい。

【0069】

本実施形態の製造方法における分岐化工程で得られる、分岐化共役ジエン系重合体は、110℃で測定されるムーニー粘度が10以上150以下であることが好ましく、より好ましくは15以上140以下であり、さらに好ましくは20以上130以下である。よりさらに好ましくは30以上100以下である。

ムーニー粘度が前記範囲であると、本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体は加工性及び耐摩耗性に優れる傾向にある。

【0070】

本実施形態の製造方法における分岐化工程で得られる、分岐化共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、10000以上150000以下であることが好ましく、100000以上1000000以下であることがより好ましく、200000以上900000以下であることがさらに好ましい。

重量平均分子量が前記範囲であると、本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体は、加工性、耐摩耗性、及びこれらの特性バランスに優れる傾向にある。

未変性の分岐化共役ジエン系重合体を製造する場合、重量平均分子量の範囲が100000以上1000000以下に到達するためには、分岐化剤の添加量を重合開始剤に対してモル比で3分の1以下であり5分の1以上の範囲で制御することで、分岐を形成させながらも重合開始剤がカップリング工程前にすべて消費されるのを防ぎつつ、カップリング剤の官能基数を2官能以上にすることが必要である。重量平均分子量の範囲が200000以上900000以下に到達するためには、分岐化剤の添加量を重合開始剤に対してモル比で3分の1以下であり50分の1以上の範囲で制御しつつ、カップリング剤の官能基数を3官能以上にすることが必要である。

変性した分岐化共役ジエン系重合体を製造する場合、重量平均分子量の範囲が100000以上1000000以下に到達するためには、分岐化剤の添加量を重合開始剤に対してモル比で3分の1以下であり50分の1以上の範囲で制御することで、分岐構造を形成させながらも重合開始剤がカップリング工程前にすべて消費されるのを防ぎつつ、カップリング剤の官能基数を2官能以上にすることが必要であり、重量平均分子量の範囲が200000以上900000以下に到達するためには、分岐化剤の添加量を重合開始剤に対してモル比で3分の1以下であり50分の1以上の範囲で制御しつつ、カップリング剤の官能基数を3官能以上にすることが必要である。

【0071】

本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体は、共役ジエンモノマーと分岐化剤との重合体であってもよいし、共役ジエンモノマー、分岐化剤、及びこれら以外のモノマーとの共重合体であってもよい。

例えば、共役ジエンモノマーがブタジエン又はイソプレンで、これと芳香族ビニル部分を含む分岐化剤とを重合させた場合、重合鎖はいわゆるポリブタジエン又はポリイソプレンで、分岐部分に芳香族ビニル由来の構造を含むポリマーとなる。このような構造を有することで、ポリマー鎖の1本当たりの直線性が向上、及び加硫後の架橋密度の向上が可能で、ポリマーの耐摩耗性が向上するという効果を奏する。そのため、タイヤ、樹脂改質、自動車の内装・外装品、防振ゴム、履物などの用途に好適である。

共役ジエン系重合体をタイヤのトレッド用途に供する場合、共役ジエンモノマーと芳香族ビニルモノマーと分岐化剤との共重合体が好適であり、この用途の共重合体において結合共役ジエン量は40質量%以上100質量%以下であることが好ましく、55質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。

また、本実施形態の製造方法により得られる分岐化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質量%以上60質量%以下であることが好ましく、20質量%以上45質量%以下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、加硫物としたときにおける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、耐摩耗性、及び破壊特性により優れる傾向にある。

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、後述する実施例に記載の方法に準じて測定することができる。

【0072】

本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体において、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モル%以上75モル%以下であることが好ましく、20モル%以上65モル%以下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、加硫物としたときにおける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、耐摩耗性、及び破壊強度により優れる傾向にある。

ここで、分岐化共役ジエン系重合体がブタジエンとスチレンと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。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

【0073】

分岐化共役ジエン系重合体のミクロ構造については、本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体中の各結合量が上述した数値範囲にあり、さらに、分岐化共役ジエン系重合体のガラス転移温度が -80°C 以上 -15°C 以下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傾向にある。

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(Inflexion point)をガラス転移温度とする。

【0074】

本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体が、共役ジエン-芳香族ビニル共重合体である場合、当該分岐化共役ジエン系重合体は、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、少ないか又はないものであることが好ましい。より具体的には、本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体がブタジエン-スチレン共重合体の場合、Koltzoff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、分岐化共役ジエン系重合体の総量に対して、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下である。

【0075】

本実施形態の製造方法により得られる分岐化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、省燃費性能向上の観点から、芳香族ビニル単位が単独で存在する割合が多い方が好ましい。

具体的には、本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体が、ブタジエンスチレン共重合体の場合、田中らの方法(Polymer, 22, 1721 (1981))として知られているオゾン分解による方法で、前記分岐化共役ジエン系重合体を分解し、GPCによりスチレン連鎖分布を分析した場合、全結合スチレン量に対し、単離スチレン量が40質量%以上であり、スチレンの連鎖が8個以上の連鎖スチレン構造が5.0質量%以下であることが好ましい。

この場合、得られる加硫ゴムが特に低ヒステリシロスである優れた性能となる傾向にある。

【0076】

(反応工程)

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、上述した重合工程、分岐工程を経て得られた共役ジエン系重合体の活性末端に対して、カップリング剤、例えば3官能以上の反応性化合物を用いてカップリング反応を行う工程、例えば、後述するシランスルフィド化合物よりなるカップリング剤を用いてカップリング反応を行なう工程、又は共役ジエン系重合体の活性末端に対して、重合停止剤、例えば2官能以下の反応性化合物を用いて反応させる工程を実施することが好ましい。

以下、カップリング剤を反応させる工程(カップリング工程)又は重合停止を反応させる工程(重合停止工程)を、併せて反応工程という。

反応工程においては、共役ジエン系重合体の活性末端の一端に対してカップリング剤、又は重合停止剤と反応させる。

【0077】

<カップリング工程>

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、反応工程として、上述した重合工程及び分岐化工程を経て得られた共役ジエン系重合体に対し、カップリング剤によりカップリング反応させることが好ましい。

カップリング反応によって、分子鎖を効率的に長くすることができ、また、3官能以上のカップリング剤を採用することで重合体に分岐を導入することもできる。分岐を形成するという機能は、分岐化剤を使用する工程と共通するものの、カップリング工程で行うことで、公知のカップリング剤を使用して窒素、硫黄、ケイ素等、所望の元素を導入しつつ分岐を形成できる観点から好ましい。

当該カップリング工程は、例えば、共役ジエン系重合体の活性末端に対して、3官能以上の反応性化合物、窒素原子含有基を有するカップリング剤、又は後述するシランスルフィド化合物よりなるカップリング剤(以下、併せて「カップリング剤」と記載する場合がある。)を用いることが好ましい。

【0078】

反応工程においては、例えば、共役ジエン系重合体の活性末端の一端に対して3官能以上の反応性化合物、窒素原子含有基を有するカップリング剤、又はケイ素と硫黄原子を含有する変性剤である後述するシランスルフィド化合物で、カップリング反応させることにより、分岐化共役ジエン系重合体を得ることができる。

【0079】

[3官能以上の反応性化合物]

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法において、反応工程で用いられる3官能以上の反応性化合物は、好ましくは、珪素原子を有する3官能以上の反応性化合物であることが好ましい。

【0080】

珪素原子を有する3官能以上の反応性化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ハロゲン化シラン化合物、エポキシ化シラン化合物、ビニル化シラン化合物、アルコキシシラン化合物等が挙げられる。

【0081】

カップリング剤であるハロゲン化シラン化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、メチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、トリス（トリメチルシロキシ）クロロシラン、トリス（ジメチルアミノ）クロロシラン、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, 2-ビス（メチルジクロロシリル）エタン、1, 4-ビス（トリクロロシリル）ブタン、1, 4-ビス（メチルジクロロシリル）ブタン等が挙げられる。

【0082】

カップリング剤であるエポキシ化シラン化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、エポキシ変性シリコーン等が挙げられる。

【0083】

カップリング剤であるアルコキシシラン化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリフェノキシメチルシラン、1, 2-ビス（トリエトキシシリル）エタン、メトキシ置換ポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

【0084】

[窒素原子含有基を有するカップリング剤]

窒素原子含有基を有するカップリング剤としては、以下に限定するものではないが、例えば、イソシアナート化合物、イソチオシアナート化合物、イソシアヌル酸誘導体、窒素原子含有基を有するカルボニル化合物、窒素原子含有基を有するビニル化合物、窒素原子含有基を有するエポキシ化合物、窒素原子含有基を有するアルコキシシラン化合物、窒素原子含有基を有し、かつ1級又は2級のアミンを形成し得る保護化アミン化合物等が挙げられる。

【0085】

窒素原子含有基を有するカップリング剤において、その窒素原子含有基としては、好ましくは活性水素を有さないアミン系化合物に由来する官能基が挙げられ、当該アミン系化合物としては、例えば、3級アミン化合物、上記の活性水素を保護基で置換した保護化アミン化合物が挙げられる。その他の窒素原子含有基を形成し得る化合物としては、一般式 $-N=C$ で表されるイミン化合物、及び、前記窒素原子含有基と結合したアルコキシシラン化合物が挙げられる。

【0086】

窒素原子含有基を有するカップリング剤であるイソシアナート化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、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、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）、フェニルイソシアナート、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、ブチルイソシアナート、1, 3, 5-ベンゼントリイソシアナート等が挙げられる。

【0087】

窒素原子含有基を有するカップリング剤であるイソシアヌル酸誘導体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、1, 3, 5-トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（3-トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1, 3, 5-トリ（オキシラン-2-イル）-1, 3, 5-トリアジナン-2, 4, 6-トリオン、1, 3, 5-トリス（イソシアナトメチル）-1, 3, 5-トリアジナン-2, 4, 6-トリオン、1, 3, 5-トリビニル-1, 3, 5-トリアジナ

ン-2, 4, 6-トリオン等が挙げられる。

【0088】

窒素原子含有基を有するカップリング剤であるカルボニル化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-(2-メトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-2-キノロン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、メチル-2-ピリジルケトン、メチル-4-ピリジルケトン、プロピル-2-ピリジルケトン、ジ-4-ピリジルケトン、2-ベンゾイルピリジン、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N, N-ジメチル-N', N'-ジフェニル尿素、N, N-ジエチルカルバミン酸メチル、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチル-N', N'-ジメチルアミノアセトアミド、N, N-ジメチルピコリン酸アミド、N, N-ジメチルイソニコチン酸アミド等が挙げられる。

【0089】

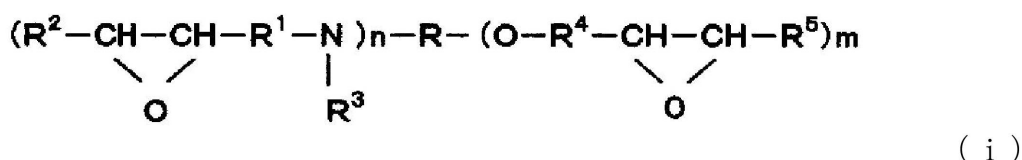
窒素原子含有基を有するカップリング剤であるビニル化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチルマレイミド、N-メチルフタルイミド、N, N-ビストリメチルシリルアクリルアミド、モルホリノアクリルアミド、3-(2-ジメチルアミノエチル)スチレン、(ジメチルアミノ)ジメチル-4-ビニルフェニルシラン、4, 4'-ビニリデンビス(N, N-ジメチルアニリン)、4, 4'-ビニリデンビス(N, N-ジエチルアニリン)、1, 1-ビス(4-モルホリノフェニル)エチレン、1-フェニル-1-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)エチレン等が挙げられる。

【0090】

窒素原子含有基を有するカップリング剤であるエポキシ化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アミノ基に結合したエポキシ基含有炭化水素化合物が挙げられ、さらにエーテル基に結合したエポキシ基含有炭化水素化合物も挙げられる。このようなエポキシ化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、一般式(i)で表わされるエポキシ化合物が挙げられる。

【0091】

【化10】



【0092】

前記式(i)中、Rは、2価以上の炭化水素基、又は、エーテル、エポキシ、ケトン等の酸素を有する極性基、チオエーテル、チオケトン等の硫黄を有する極性基、3級アミノ基、イミノ基等の窒素を有する極性基からなる群より選ばれる少なくとも1種の極性基を有する2価以上の有機基である。

【0093】

2価以上の炭化水素基は、飽和又は不飽和の直鎖状、分岐状、環状であってもよい炭化水素基であり、アルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基等を含む。好ましくは、炭素数が1~20の炭化水素基である。例えば、メチレン、エチレン、ブチレン、シクロヘキシレン、1, 3-ビス(メチレン)-シクロヘキサン、1, 3-ビス(エチレン)-シクロヘキサン、o-, m-, p-フェニレン、m-, p-キシレン、ビス(フェニレン)-メタン等が挙げられる。

【0094】

前記式(i)中、R¹、R⁴は、炭素数1~10の炭化水素基であり、R¹、R⁴は互いに同一でも異なってもよい。

前記式 (i) 中、 R^2 、 R^5 は、水素又は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であり、 R^2 、 R^5 は互いに同一でも異なってもよい。

前記式 (i) 中、 R^3 は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基、又は下記式 (ii) の構造である。

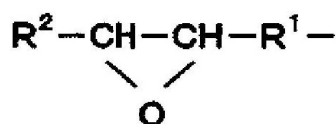
R^1 、 R^2 、 R^3 は、互いに結合した環状構造であってもよい。

また、 R^3 が炭化水素基の場合、 R と互いに結合した環状構造であってもよい。前記の環状構造の場合、 R^3 に結合している N と R とが直接結合している形態であってもよい。

前記式 (i) 上記中、 n は 1 以上の整数であって、 m は 0 又は 1 以上の整数である。

【0095】

【化11】



(ii)

【0096】

前記式 (ii) 中、 R^1 、 R^2 は、前記式 (i) の R^1 、 R^2 と同様に定義され、 R^1 、 R^2 は互いに同一であっても異なってもよい。

【0097】

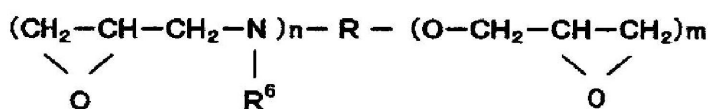
窒素原子含有基を有するカップリング剤であるエポキシ化合物としては、エポキシ基含有炭化水素基を有するものが好ましく、より好ましくはグリシジル基含有炭化水素基を有するものである。

【0098】

アミノ基又はエーテル基に結合したエポキシ基含有炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、グリシジルアミノ基、ジグリシジルアミノ基又はグリシジドキシ基が挙げられる。さらに好ましい分子構造は、グリシジルアミノ基又はジグリシジルアミノ基、及びグリシジドキシ基をそれぞれ有するエポキシ基含有化合物であり、下記一般式 (iii) で表わされる化合物が挙げられる。

【0099】

【化12】



(iii)

【0100】

前記式 (iii) 中、 R は、前記式 (i) の R と同様に定義され、 R^6 は、炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基又は下記式 (iv) の構造である。

R^6 が炭化水素基の場合、 R と互いに結合して環状構造であってもよく、その場合は、 R^6 に結合している N と R とが直接結合している形態であってもよい。

式 (iii) 中、 n は 1 以上の整数であって、 m は 0 又は 1 以上の整数である。

【0101】

【化13】



(i v)

【 0 1 0 2 】

窒素原子含有基を有するカップリング剤であるエポキシ化合物としては、特に好ましくは分子中にジグリシジルアミノ基を 1 個以上及びグリシドキシ基を 1 個以上有する化合物である。

【 0 1 0 3 】

窒素原子含有基を有するカップリング剤として用いるエポキシ化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、N，N－ジグリシジル－4－グリシドキシアニリン、1－N，N－ジグリシジルアミノメチル－4－グリシドキシシクロヘキサン、4－（4－グリシドキシフェニル）－（N，N－ジグリシジル）アニリン、4－（4－グリシドキシフェノキシ）－（N，N－ジグリシジル）アニリン、4－（4－グリシドキシベンジル）－（N，N－ジグリシジル）アニリン、4－（N，N’－ジグリシジル－2－ピペラジニル）－グリシドキシベンゼン、1，3－ビス（N，N－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、N，N，N’，N’－テトラグリシジル－m－キシレンジアミン、4，4－メチレン－ビス（N，N－ジグリシジルアニリン）、1，4－ビス（N，N－ジグリシジルアミノ）シクロヘキサン、N，N，N’，N’－テトラグリシジル－p－フェニレンジアミン、4，4’－ビス（ジグリシジルアミノ）ベンゾフェノン、4－（4－グリシジルピペラジニル）－（N，N－ジグリシジル）アニリン、2－〔2－（N，N－ジグリシジルアミノ）エチル〕－1－グリシジルピロリジン、N，N－ジグリシジルアニリン、4，4’－ジグリシジル－ジベンジルメチルアミン、N，N－ジグリシジルアニリン、N，N－ジグリシジルオルソトルイジン、N，N－ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられる。これらのうち特に好ましいものとしては、N，N－ジグリシジル－4－グリシドキシアニリン、1，3－ビス（N，N－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサンが挙げられる。

【 0 1 0 4 】

窒素原子含有基を有するカップリング剤であるアルコキシシラン化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、3－ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3－ジメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3－モルホリノプロピルトリメトキシシラン、3－ピペリジノプロピルトリエトキシシラン、3－ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジエトキシシラン、3－（4－メチル－1－ピペラジノ）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〕－3－メチルヘキサヒドロピリミジン、3－（4－トリメチルシリル－1－ピペラジノ）プロピルトリエトキシシラン、3－（3－トリエチルシリル－1－イミダゾリジニル）プロピルメチルジエトキシシラン、3－（3－トリメチルシリル－1－ヘキサヒドロピリミジニル）プロピルトリメトキシシラン、3－ジメチルアミノ－2－（ジメチルアミノメチル）プロピルトリメトキシシラン、ビス（3－ジメトキシメチルシリルプロピル）－N－メチルアミン、ビス（3－トリメトキシシリルプロピル）－N－メチルアミン、ビス（3－トリエトキシシリルプロピル）メチルアミン、トリス（トリメトキシシリル）アミン、トリス（3－トリメトキシシリルプロピル）アミン、N，N，N’，N’－テトラ（3－トリメトキシシリルプロピル）エチレンジアミン、3－イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3－シアノプロピルトリメトキシシラン、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-(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-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-ブチル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジメトキシ-1-メチル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジメトキシ-8-(4-メチルピペラジニル)メチル-1, 6-ジオキサ-2-シラシクロオクタン、2, 2-ジメトキシ-8-(N, N-ジエチルアミノ)メチル-1, 6-ジオキサ-2-シラシクロオクタン等が挙げられる。

【0105】

窒素原子含有基を有するカップリング剤で、1級又は2級のアミンを形成しうる保護化アミン化合物として、不飽和結合と保護化アミンを分子中に有する化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、4, 4'-ビニリデンビス[N, N-ビス(トリメチルシリル)アニリン]、4, 4'-ビニリデンビス[N, N-ビス(トリエチルシリル)アニリン]、4, 4'-ビニリデンビス[N, N-ビス(t-ブチルジメチルシリル)アニリン]、4, 4'-ビニリデンビス[N-メチル-N-(トリメチルシリル)アニリン]、4, 4'-ビニリデンビス[N-エチル-N-(トリメチルシリル)アニリン]、4, 4'-ビニリデンビス[N-メチル-N-(トリエチルシリル)アニリン]、4, 4'-ビニリデンビス[N-エチル-N-(トリエチルシリル)アニリン]、4, 4'-ビニリデンビス[N-メチル-N-(t-ブチルジメチルシリル)アニリン]、4, 4'-ビニリデンビス[N-エチル-N-(t-ブチルジメチルシリル)アニリン]、1-[4-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノフェニル]-1-[4-N-メチル-N-(トリメチルシリル)アミノフェニル]エチレン、1-[4-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノフェニル]-1-[4-N, N-ジメチルアミノフェニル]エチレン等が挙げられる。

【0106】

窒素原子含有基を有するカップリング剤で、1級又は2級のアミンを形成しうる保護化アミン化合物であって、アルコキシシランと保護化アミンを分子中に有する化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、N, N-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エトキシシラン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(3-トリエチルシリル-1-イミダゾリジニル)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(3-トリメチルシリル-1-ヘキサヒドロピリミジニル)プロピルトリメトキシシラン、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-(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-ジメトキシ-1-フェニル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-ブチル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジメトキシ-1-メチル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、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-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N, N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン等が挙げられ、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-(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、3-(ベン

ジリデンアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3-(ベンジリデンアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3-(ベンジリデンアミノ) プロピルトリエトキシシラン、3-(ベンジリデンアミノ) プロピルトリプロピルシシラン等が挙げられる。

【0107】

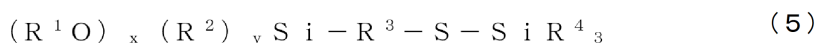
特に好ましい、窒素原子含有基を有するカップリング剤であるアルコキシシラン化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-トリプロポキシシリルプロピル)アミン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]アミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)-[3-(1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン)プロピル]-1,3-プロパンジアミン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)-[3-(1-メトキシ-2-メチル-1-シラ-2-アザシクロペンタン)プロピル]-1,3-プロパンジアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-[3-(2,2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-[3-(1-エトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン)プロピル]-1,3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)-[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,6-ヘキサメチレンジアミン、ペンタキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-ジエチレントリアミン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)-メチル-1,3-プロパンジアミン、テトラキス[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]シラン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-ビス[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]シラン、トリス[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-(3-トリメトキシシリルプロピル)シラン、トリス[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-[3-(1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン)プロピル]シラン、3-トリリス[2-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)エトキシ]シリル-1-トリメトキシシリルプロパン、1-[3-(1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン)プロピル]-3,4,5-トリリス(3-トリメトキシシリルプロピル)-シクロヘキサン、1-[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-3,4,5-トリリス(3-トリメトキシシリルプロピル)-シクロヘキシル-[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]エーテル、(3-トリメトキシシリルプロピル)ホスフェイト、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]ホスフェイト、ビス[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-(3-トリメトキシシリルプロピル)ホスフェイト、及びトリス[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]ホスフェイトが挙げられる。

【0108】

反応工程で用いるカップリング剤としては、下記式(5)で表されるシランスルフィド化合物が好ましいものとして挙げられる。

【0109】

【化14】



【0110】

式(5)中、 S_i はケイ素原子を表し、 O は酸素原子を表し、 S は硫黄原子を表す。 x は1～3の整数であり、 y は0又は1～2の整数であり、 $x+y$ は3である。 R^1 、 R^2 、 R^4 は同じであっても異なってもよく、炭素数1～16のアルキル基を示し、 R^3 は炭素数6～16のアリール基、炭素数1～16のアルキレン基、又は炭素数1～16のアルキル鎖を示す。

【0111】

前記(5)で表されるカップリング剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、 S -トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトプロピルトリエトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトプロピルトリプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトプロピルトリブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトエチルトリメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトエチルトリエトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトエチルトリプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトエチルトリブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトメチルトリメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトメチルトリエトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトメチルトリプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトメチルトリブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルトリメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルトリエトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルトリプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルトリブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルトリエトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルトリプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルトリブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトエチルメチルジメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトエチルメチルジエトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトエチルメチルジプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトエチルメチルジブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトメチルメチルジメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトメチルメチルジエトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトメチルメチルジプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトメチルメチルジブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルメチルジメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルメチルジエトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルメチルジプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルメチルジブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルメチルジメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルメチルジエトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルメチルジプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルメチルジブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトプロピルジメチルプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトプロピルジメチルブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトエチルジメチルメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトエチルジメチルプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトエチルジメチルブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトメチルジメチルメトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトメチルジメチルプロポキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプトメチルジメチルブトキシシラン、 S -トリメチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルジメチルメトキシシラン、 S -トリ

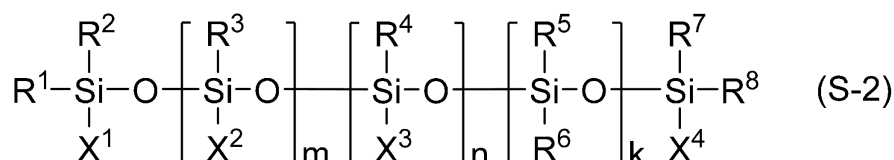
チルシリルメルカプトメチルジメチルエトキシシラン、S-ジメチルtertブチルシリルメルカプトメチルジメチルプロポキシシラン、S-ジメチルtertブチルシリルメルカプトメチルジメチルブトキシシラン、S-ジメチルtertブチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルジメチルメトキシシラン、S-ジメチルtertブチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルジメチルエトキシシラン、S-ジメチルtertブチルシリルメルカプト2, 2ジメチルプロピルジメチルプロポキシシラン、S-ジメチルtertブチルシリルメルカプト-2, 2-ジメチルプロピルジメチルブトキシシラン、S-ジメチルtertブチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルジメチルメトキシシラン、S-ジメチルtertブチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルジメチルエトキシシラン、S-ジメチルtertブチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルジメチルプロポキシシラン、S-ジメチルtertブチルシリルメルカプト-2-メチルプロピルジメチルブトキシシランが挙げられる。

【0112】

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、前記反応工程において、前記分岐化工程で得られた共役ジエン系重合体の活性末端に、下記式（S-2）で表されるカップリング剤を反応させることが好ましい。

【0113】

【化15】



【0114】

式（S-2）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを表し、同一であっても異なってもよい。

X^1 及び X^4 は、下記（i）又は（ii）である。

（i）：複数個ある X^1 及び X^4 のうちの一部分が、炭素数1～5のアルコキシリル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、及びエポキシ基を含有する炭素数4～12の基からなる群より選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。

（ii）： X^1 及び X^4 は、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基であり、 X^1 及び X^4 は、同一であっても異なってもよい。

X^2 は、複数個あるうちの一部分が炭素数1～5のアルコキシリル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、及びエポキシ基を含有する炭素数4～12の基からなる群より選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。

X^3 は、2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。

mは3～200の整数、nは0～200の整数、kは0～200の整数である。

カップリング剤の合成し易さや、カップリング反応への利用し易さの観点から、mは60～100の整数であることが好ましく、nは0～40の整数であることが好ましく、kは100～150の整数であることが好ましい。

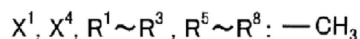
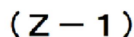
【0115】

前記式（S-2）で表されるカップリング剤としては、下記式（Z-1）で表される化合物が好ましい。

前記式（S-2）で表されるカップリング剤を用いることにより、分岐度が更に向上し、加工性改善の効果が得られる。

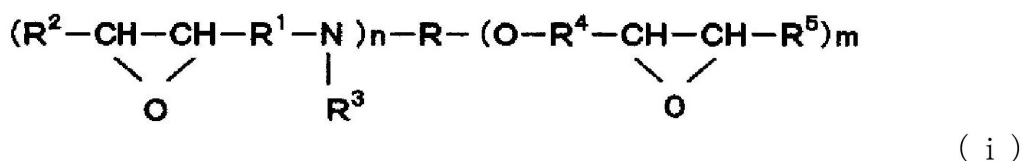
【0116】

【化16】



本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法における、上述した反応工程、特にカップリング剤を反応させる工程を経て得られる分岐化共役ジエン系重合体は、下記一般式（i）、若しくは、一般式（A）～（C）のいずれかで表される、窒素原子含有基を有する化合物に由来する構造を含むことが好ましい。

【化 1 7】



前記式 (i) 中、R は、2 価以上の炭化水素基、又は、エーテル、エポキシ、ケトン等の酸素を有する極性基、チオエーテル、チオケトン等の硫黄を有する極性基、3 級アミノ基、イミノ基等の窒素を有する極性基から選ばれる少なくとも 1 種の極性基を有する 2 価以上の有機基である。

2 個以上の炭化水素基は、飽和又は不飽和の直鎖状、分岐状、環状であってもよい炭化水素基であり、アルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基等を含む。好ましくは、炭素数が 1 ～ 20 の炭化水素基である。例えば、メチレン、エチレン、ブチレン、シクロヘキシレン、1, 3-ビス(メチレン)-シクロヘキサン、1, 3-ビス(エチレン)-シクロヘキサン、o-, m-, p-フェニレン、m-, p-キシレン、ビス(フェニレン)-メタン等が挙げられる。

前記式 (i) 中、 R^1 、 R^4 は、炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であり、 R^1 、 R^4 は互いに同一でも異なってもよい。

前記式 (i) 中、 R^2 、 R^5 は、水素又は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であり、 R^2 、 R^5 は互いに同一でも異なってもよい。

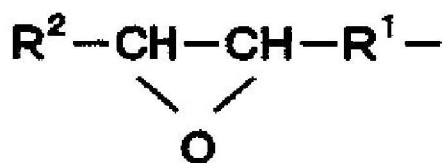
前記式 (i) 中、R³は炭素数 1 ～ 1 0 の炭化水素基、又は下記式 (i i) の構造である。

R^1 、 R^2 、 R^3 は、互いに結合した環状構造であってもよい。

また、 R^3 が炭化水素基の場合、 R と互いに結合した環状構造であってもよい。前記の環状構造の場合、 R^3 に結合している N と R とが直接結合している形態であってもよい。

前記式 (i) 上記中、 n は 1 以上の整数であつて、 m は 0 又は 1 以上の整数である。

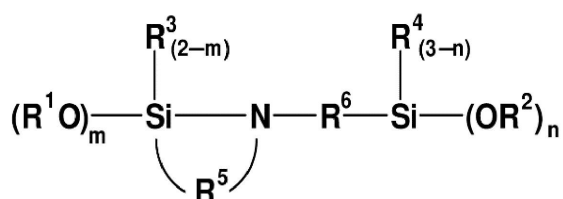
【化 1 8】



(i i)

前記式 (i i) 中、 R^1 、 R^2 は、前記式 (i) の R^1 、 R^2 と同様に定義され、 R^1 、 R^2 は互いに同一であっても異なってもよい。

【化 1 9】

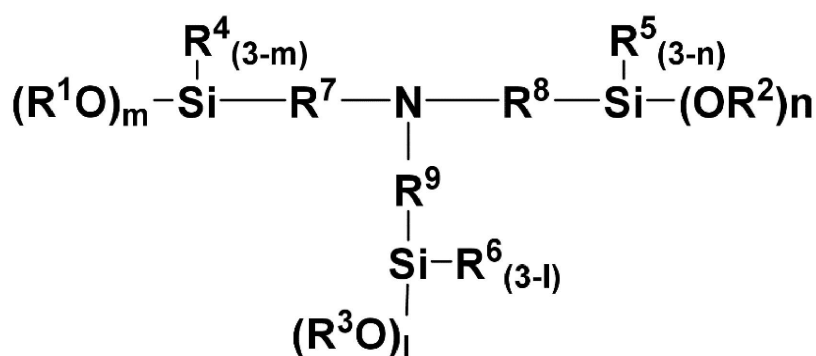


(A)

式(A)中、R¹～R⁴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のアリール基を示し、R⁵は、炭素数1～10のアルキレン基を示し、R⁶は、炭素数1～20のアルキレン基を示す。

mは、1又は2の整数を示し、nは、2又は3の整数を示し、(m+n)は、4以上の整数を示す。複数存在する場合の $R^1 \sim R^4$ は、各々独立している。

【化 2 0】

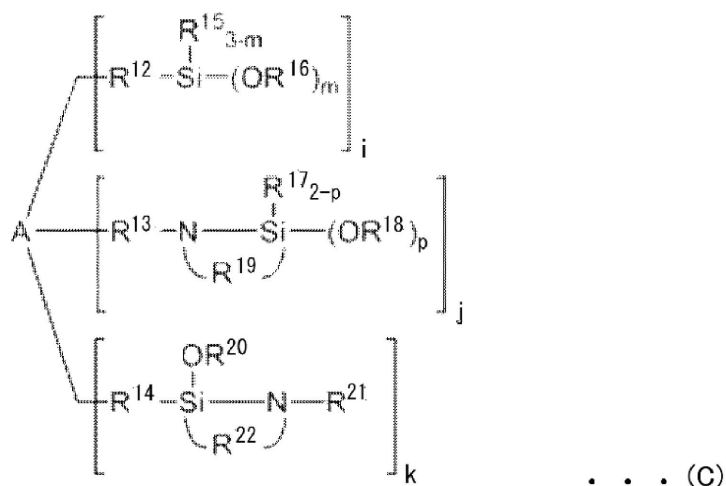


(B)

式(B)中、 $R^1 \sim R^6$ 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のアリール基を示し、 $R^7 \sim R^9$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキレン基を示す。

m 、 n 、及び l は、各々独立して、 $1 \sim 3$ の整数を示し、 $(m+n+l)$ は、 4 以上の整数を示す。複数次存在する場合の $R^1 \sim R^6$ は、各々独立している。

【化 2 1】



【0129】

式(C)中、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、各々独立に、単結合又は炭素数1～20のアルキレン基を示し、 $R^{15} \sim R^{18}$ 、及び R^{20} は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基を示し、 R^{19} 及び R^{22} は、各々独立に、炭素数1～20のアルキレン基を示し、 R^{21} は、炭素数1～20のアルキル基又はトリアルキルシリル基を示す。

m は、1～3の整数を示し、 p は、1又は2を示す。

それぞれ複数存在する場合の $R^{12} \sim R^{22}$ 、 m 、及び p は、各々独立しており、同じであっても異なってもよい。

i は、0～6の整数を示し、 j は、0～6の整数を示し、 k は、0～6の整数を示し、 $(i + j + k)$ は、4～10の整数である。

Aは、炭素数1～20の炭化水素基、又は、酸素原子、窒素原子、珪素原子、硫黄原子、及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子を有し、活性水素を有しない有機基を表す。

【0130】

前記式(A)で表される窒素原子含有基を有するカップリング剤としては、以下のものに限定されないが、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、及び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が挙げられる。

【0131】

これらの中でも、窒素原子含有基を有するカップリング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、並びに加工性の観点から、 m が2、 n が3を示すものが好ましい。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、及び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。

【0132】

前記式（A）で表される窒素原子含有基を有するカップリング剤を、重合体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℃以上120℃以下で、30秒以上反応させることが好ましい。

【0133】

前記式（A）で表される窒素原子含有基を有するカップリング剤の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、重合開始剤のアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物の添加モル数の0.6倍以上3.0倍以下となる範囲であることが好ましく、0.8倍以上2.5倍以下となる範囲であることがより好ましく、0.8以上2.0倍以下となる範囲であることがさらに好ましい。得られる分岐化共役ジエン系重合体が十分な変性率及び分子量と分岐構造を得る観点から、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、分岐化共役ジエン系重合体成分を得ることが好ましいことに加え、カップリング剤コストの観点から、3.0倍以下とすることが好ましい。

【0134】

重合開始剤のモル数は、前記式（A）で表される窒素原子含有基を有するカップリング剤のモル数に対して、好ましくは3.0倍モル以上、より好ましくは4.0倍モル以上である。

【0135】

前記式（B）で表される窒素原子含有基を有するカップリング剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）アミン、トリス（3-メチルジメトキシシリルプロピル）アミン、トリス（3-トリエトキシシリルプロピル）アミン、トリス（3-メチルジエトキシシリルプロピル）アミン、トリス（トリメトキシシリルメチル）アミン、トリス（2-トリメトキシシリルエチル）アミン、及びトリス（4-トリメトキシシリルブチル）アミンが挙げられる。

【0136】

これらの中でも、カップリング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、並びに加工性の観点から、前記式（B）中、n、m、及び1が全て3を示すものであることが好ましい。好ましい具体例としては、トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）アミン、及びトリス（3-トリエトキシシリルプロピル）アミンが挙げられる。

【0137】

前記式（B）で表される窒素原子含有基を有するカップリング剤を、前記分岐化工程で得られた分岐化共役ジエン系重合体の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℃以上120℃以下で、30秒以上反応させることが好ましい。

【0138】

前記式（B）で表されるカップリング剤の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倍以上3.0倍以下となる範囲であることが好ましく、0.8倍以上2.5倍以下となる範囲であることがより好ましく、0.8倍以上2.0倍以下となる範囲であることがさらに好ましい。本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体において十分な変性率及び分子量と分岐構造とを得る観点から、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、分岐化共役ジエン系重合体成分を得ることが好ましいことに加え、カップリング剤コストの観点から、3.0倍以下とすることが好ましい。

【0139】

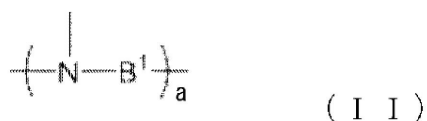
重合開始剤のモル数は、前記式（B）で表される窒素原子含有基を有するカップリング剤のモル数に対して、好ましくは4.0倍モル以上、より好ましくは5.0倍モル以上である。

【0140】

前記式 (C) において、A は、好ましくは下記一般式 (I I) ~ (V) のいずれかで表される。

【0141】

【化22】

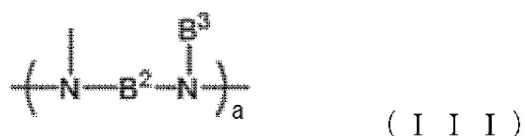


【0142】

式 (I I) 中、B¹ は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、a は、1 ~ 10 の整数を示す。複数存在する場合の B¹ は、各々独立している。

【0143】

【化23】

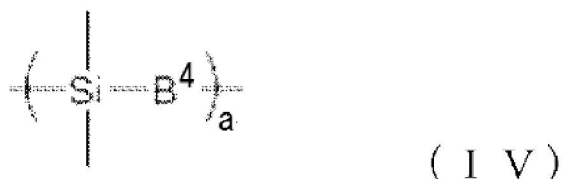


【0144】

式 (I I I) 中、B² は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、B³ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、a は、1 ~ 10 の整数を示す。それぞれ複数存在する場合の B² 及び B³ は、各々独立している。

【0145】

【化24】

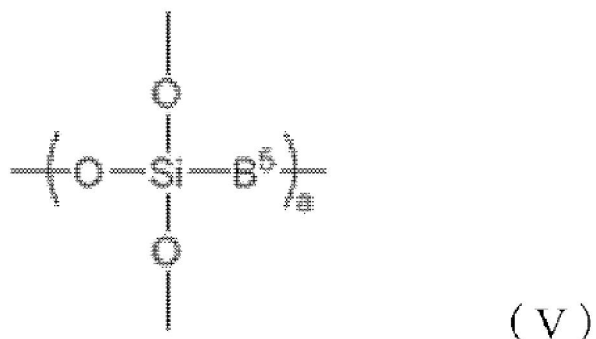


【0146】

式 (I V) 中、B⁴ は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、a は、1 ~ 10 の整数を示す。複数存在する場合の B⁴ は、各々独立している。

【0147】

【化25】



【0148】

式 (V) 中、B⁵ は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、a は、1 ~ 10 の整数を示す。複数存在する場合の B⁵ は、各々独立している。

【0149】

前記式 (C) において、A が式 (I I) で表される場合の窒素原子含有基を有するカッ

ービスアミノメチルシクロヘキサン、トリス〔3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕- (3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス〔3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-プロパンジアミン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル)-〔3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラー-2-アザシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル)-〔3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕-〔3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラー-2-アザシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス〔3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕- (3-トリメトキシシリルプロピル)-〔3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラー-2-アザシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス〔3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕-〔3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラー-2-アザシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス (3-トリエトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、トリス (3-トリエトキシシリルプロピル)-〔3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル)-ビス〔3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス〔3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕- (3-トリエトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、テトラキス〔3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-プロパンジアミン、トリス (3-トリエトキシシリルプロピル)-〔3- (1-エトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラー-2-アザシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル)-〔3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕-〔3- (1-エトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラー-2-アザシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス〔3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕- (3-トリエトキシシリルプロピル)-〔3- (1-エトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラー-2-アザシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス〔3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕-〔3- (1-エトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラー-2-アザシクロペンタン) プロピル〕-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、及びペンタキス (3-トリメトキシシリルプロピル)-ジエチレントリアミンが挙げられる。

【0150】

前記式 (C) において、A が式 (I I I) で表される場合の窒素原子含有基を有するカップリング剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル)-メチル-1, 3-プロパンジアミン、ビス (2-トリメトキシシリルプロピル)-〔3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕-メチル-1, 3-プロパンジアミン、ビス〔3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕- (3-トリメトキシシリルプロピル)-メチル-1, 3-プロパンジアミン、トリス (3-トリエトキシシリルプロピル)-メチル-1, 3-プロパンジアミン、ビス (2-トリエトキシシリルプロピル)-〔3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕-メチル-1, 3-プロパンジアミン、ビス〔3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル〕- (3-トリエトキシシリルプロピル)-メチル-1, 3-プロパンジアミン、N1, N1'- (プロパン-1, 3-ジイル) ビス (N1-メチル-N3, N3-ビス (3- (トリメトキシシリル) プロピル)-1, 3-プロパンジアミン)、及びN1- (3-

(ビス (3- (トリメトキシシリル) プロピル) アミノ) プロピル) -N1-メチル-N3- (3- (メチル (3- (トリメトキシシリル) プロピル) アミノ) プロピル) -N3- (3- (トリメトキシシリル) プロピル) -1, 3-プロパンジアミンが挙げられる。

【0151】

前記式 (C) において、A が式 (IV) で表される場合の窒素原子含有基を有するカップリング剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラキス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、トリス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - (3-トリメトキシシリルプロピル) シラン、トリス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - [3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] シラン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) -ビス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、(3-トリメトキシシリル) - [3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) -ビス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、ビス [3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) -ビス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、ビス [3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] -ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) シラン、及びビス (3-トリメトキシシリルプロピル) -ビス [3- (1-メトキシ-2-メチル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] シランが挙げられる。

【0152】

前記式 (C) において、A が式 (V) で表される場合の窒素原子含有基を有するカップリング剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、3-トリス [2- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) エトキシ] シリル-1- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロパン、及び3-トリス [2- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) エトキシ] シリル-1-トリメトキシシリルプロパンが挙げられる。

【0153】

前記式 (C) において、A は、好ましくは式 (II) 又は式 (III) で表され、k は、0 を示す。

【0154】

このような窒素原子含有基を有するカップリング剤は、入手が容易である傾向にあり、また、本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体を加硫物としたときにおける耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性能がより優れるものとなる傾向にある。このような窒素原子含有基を有するカップリング剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] アミン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) アミン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] -1, 3-プロパンジアミン、テトラキス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] -1, 3-プロパンジアミン、テトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) -1, 3-プロパンジアミン、テトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) -1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) -メチル-1, 3-プロパンジアミン、及びビス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - (3-トリス

メトキシシリルプロピル)－メチル－1, 3－プロパンジアミンが挙げられる。

【0155】

前記式(C)において、Aが、より好ましくは式(II)又は式(III)で表され、kは、0を示し、式(II)又は式(III)において、aは、2～10の整数を示す。

これにより、加硫したときにおける耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性能がより優れるものとなる傾向にある。

このような窒素原子含有基を有するカップリング剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラキス[3－(2, 2－ジメトキシ－1－アザ－2－シラシクロペンタン)プロピル]－1, 3－プロパンジアミン、テトラキス(3－トリメトキシシリルプロピル)－1, 3－プロパンジアミン、テトラキス(3－トリメトキシシリルプロピル)－1, 3－ビスアミノメチルシクロヘキサン、及びN₁－(3－(ビス(3－(トリメトキシシリル)プロピル)アミノ)プロピル)－N₁－メチル－N₃－(3－(メチル(3－(トリメトキシシリル)プロピル)アミノ)プロピル)－N₃－(3－(トリメトキシシリル)プロピル)－1, 3－プロパンジアミンが挙げられる。

【0156】

窒素原子含有基を有するカップリング剤としての前記式(C)で表される化合物の添加量は、分岐化共役ジエン系重合体のモル数対カップリング剤のモル数が、所望の化学量論的比率となるようにして反応させるように調整することができ、それにより所望の星形高分岐構造が達成される傾向にある。

【0157】

重合開始剤のモル数は、前記式(C)で表される窒素原子含有基を有するカップリング剤のモル数に対して、好ましくは5.0倍モル以上、より好ましくは6.0倍モル以上である。

【0158】

この場合、式(C)において、カップリング剤の官能基数((m－1)×i＋p×j＋k)は、5～10の整数であることが好ましく、6～10の整数であることがより好ましい。

【0159】

本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体は、その重合体中の窒素原子含有基を有する重合体の割合は、変性率で表される。

変性率は好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは65質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、さらにより好ましくは75質量%以上、よりさらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは82質量%以上である。

変性率を60質量%以上とすることにより、加硫物とする際の加工性に優れ、加硫物としたときにおける耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性能により優れる傾向にある。

【0160】

<重合停止剤工程>

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、上述した重合工程及び分岐化工程を経て得られた共役ジエン系重合体の活性末端に、上述したカップリング剤又は重合停止剤を反応させる反応工程を実施することができる。

重合停止工程としては、例えば、共役ジエン系重合体の活性末端に対して、2官能の反応性化合物を用いて行う重合停止工程、又は、窒素原子含有基を有する重合停止剤(以下、併せて「重合停止剤」と記載する場合がある。)を用いて行う重合停止工程が好ましい。

【0161】

重合停止工程においては、例えば、上述した分岐化工程で得られた重合体の活性末端に対して、2官能の反応性化合物、又は、窒素原子含有基を有する重合停止剤で、重合停止反応させ、目的とする分岐化共役ジエン系重合体を得ることができる。

【0162】

[2官能の反応性化合物]

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法において、重合停止工程で用いられ

る2官能の反応性化合物は、いかなる構造のものでもよいが、好ましくは、珪素原子を有する2官能の反応性化合物であることが好ましい。

【0163】

[窒素原子含有基を有する重合停止剤]

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法において、重合停止工程で用いられる窒素原子含有基を有する重合停止剤の構造は、特に限定されるものではないが、共役ジエン系重合体と反応する官能基を有しているものであることが好ましい。

【0164】

前記窒素原子含有基を有する重合停止剤としては、省燃費性能向上の観点から、窒素原子含有基を有するアルコキシ化合物が好ましい。

窒素原子含有基を有する重合停止剤としては、例えば、3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)ジメトキシメチルシラン、3-(N,N-ジエチルアミノプロピル)ジメトキシメチルシラン、3-(N,N-ジプロピルアミノプロピル)ジメトキシメチルシラン、3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)ジエトキシメチルシラン、3-(N,N-ジエチルアミノプロピル)ジエトキシメチルシラン、3-(N,N-ジプロピルアミノプロピル)ジエトキシメチルシラン、3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)ジメトキシエチルシラン、3-(N,N-ジエチルアミノプロピル)ジメトキシエチルシラン、3-(N,N-ジプロピルアミノプロピル)ジメトキシエチルシラン、3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)ジエトキシエチルシラン、3-(N,N-ジエチルアミノプロピル)ジエトキシエチルシラン、3-(N,N-ジプロピルアミノプロピル)ジエトキシエチルシラン等が挙げられる。

【0165】

(分岐化共役ジエン系重合体)

本実施形態の製造方法により、上述した重合工程、分岐化工程、及び反応工程を経て得られる、分岐化共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の重合体、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物、さらには、好ましくはこれらに窒素原子含有ビニル化合物が重合した共重合体であって、重合体主鎖に、分岐化剤であるスチレン誘導体由来する主鎖分岐構造を有している。

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の分岐構造は、8分岐以上36分岐以下であることが好ましく、より好ましくは10分岐以上24分岐以下であり、さらに好ましくは12分岐以上20分岐以下である。

本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体中の分岐点の総数は2カ所以上が好ましく、3カ所以上がより好ましく、4カ所以上がよりさらに好ましく、5カ所以上がさらにより好ましい。

分岐構造、及び分岐点の総数が上述した範囲であると、加工性及び省燃費性及び耐摩耗性に優れる傾向にある。

分岐化共役ジエン系重合体の分岐構造が8分岐以上36分岐以下であり、かつ変性重合体の場合、分岐点の総数が2カ所以上15カ所以下であるものを構築するためには、分岐化剤のモル比が重合開始剤の2分の1以下であり100分の1以上であり、カップリング剤の官能基数が3官能以上を使用する必要がある。変性を要しない重合体の場合は、分岐点が1カ所以上でもよい。

分岐構造が8分岐以上36分岐以下であり、分岐点の総数が3カ所以上12カ所以下であるものを構築するためには、分岐化剤のモル比が重合開始剤の3分の1以下であり50分の1以上であり、カップリング剤の官能基数が4官能以上であるものを使用することが好ましい。

分岐構造が10分岐以上24分岐以下であり、分岐点の総数は4カ所以上10カ所以下を構築するためには、分岐化剤のモル比が重合開始剤の6分の1以下であり25分の1以上であり、カップリング剤の官能基数が5官能以上であるものを使用するのが好ましい。

分岐構造が12分岐以上20分岐以下であり、分岐点の総数が5カ所以上9カ所以下であるものを構築するためには、分岐化剤のモル比が重合開始剤の8分の1以下であり12

分の1以上であり、カップリング剤の官能基数が6官能以上であるものを使用することが好ましい。

【0166】

(縮合反応工程)

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、上述したカップリング工程後、又はカップリング工程前に、縮合促進剤の存在下で縮合反応させる縮合反応工程を行ってもよい。

【0167】

(水素化工程)

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、共役ジエン部を水素化する水素化工程を実施してもよい。

共役ジエン系重合体の共役ジエン部を水素化する方法は、特に限定されず、公知の方法が利用できる。

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、特に限定されないが、例えば、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が挙げられる。これら中でも、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。

【0168】

水素化触媒としては、以下のものに限定されないが、例えば、(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。さらに、水素化触媒としては、特に限定されないが、例えば、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公知の水素化触媒も挙げられる。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。

【0169】

(失活剤、中和剤の添加工程)

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、上述したカップリング工程の後、重合体溶液に、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、以下のものに限定されないが、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、以下のものに限定されないが、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パーサチック酸（炭素数9～11個で、10個を中心とする、分岐の多いカルボン酸混合物）等のカルボン酸；無機酸の水溶液、炭酸ガスが挙げられる。

【0170】

(ゴム用安定剤の添加工程)

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、重合後のゲル生成を防止する観点、及び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。

ゴム用安定剤としては、以下のものに限定されず、公知のもの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（以下「BHT」とも記す。）、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。

【0171】

(ゴム用軟化剤の添加工程)

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法においては、当該分岐化共役ジエン系重合体の生産性、充填剤等を配合して樹脂組成物としたときの加工性をより改善する観点から、必要に応じて、ゴム用軟化剤を添加することができる。

ゴム用軟化剤としては、特に限定されないが、例えば、伸展油、液状ゴム、樹脂等が挙げられる。

ゴム用軟化剤を分岐化共役ジエン系重合体に添加する方法としては、以下のものに限定されないが、ゴム用軟化剤を分岐化共役ジエン系重合体溶液に加え、混合して、ゴム用軟化剤含有の重合体溶液としたものを脱溶媒する方法が好ましい。

【0172】

好ましい伸展油としては、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、並びに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 Kunststoff 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)が挙げられる。

好ましい液状ゴムとしては、以下のものに限定されないが、例えば、液状ポリブタジエン、液状スチレン-ブタジエンゴム等が挙げられる。

液状ゴムを添加した際の効果としては、分岐化共役ジエン系重合体と充填剤等とを配合した樹脂組成物としたときの加工性を改善することができることに加え、樹脂組成物のガラス転移温度を低温側にシフトできることで、加硫物としたときにおける耐摩耗性、低ヒステリシスロス性、及び低温特性を改良できる傾向にあることが挙げられる。

ゴム用軟化剤としての樹脂としては、以下のものに限定されないが、例えば、芳香族系石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、テルペン系樹脂、ロジン誘導体(桐油樹脂を含む)、トール油、トール油の誘導体、ロジンエステル樹脂、天然及び合成のテルペン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、混合脂肪族/芳香族炭化水素樹脂、クマリン-インデン樹脂、フェノール樹脂、p-tert-ブチルフェノール-アセチレン樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、モノオレフィンのオリゴマー、ジオレフィンのオリゴマー、水素化芳香族炭化水素樹脂、環式脂肪族炭化水素樹脂、水素化炭化水素樹脂、炭化水素樹脂、水素化桐油樹脂、水素化油樹脂、水素化油樹脂と単官能又は多官能アルコールとのエステル等が挙げられる。これら樹脂は、1種類で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。水素化する場合、不飽和基を全て水添してもよいし、一部残してもよい。

ゴム用軟化剤としての樹脂を添加した際の効果としては、分岐化共役ジエン系重合体と充填剤等とを配合した樹脂組成物としたときの加工性を改善することができることに加え、加硫物としたときにおける破壊強度を改良できる傾向にあること、また樹脂組成物のガラス転移温度を高温側にシフトできることで、ウェットスキッド抵抗性を改良できる傾向にあることが挙げられる。

【0173】

ゴム用軟化剤としての、伸展油、液状ゴム又は樹脂等の添加量は、特に限定されないが、本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体100質量部に対し、好ましくは1質量部以上60質量部以下、より好ましくは5質量部以上50質量部以下、さらに好ましくは10質量部以上37.5質量部以下である。

ゴム用軟化剤を前記範囲内で添加すると、本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体と充填剤等とを配合した樹脂組成物としたときの加工性が良好となり、加硫物としたときにおける破壊強度及び耐摩耗性が良好となる傾向にある。

【0174】

(脱溶媒工程)

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法において、得られた分岐化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。その方法として、特に限定されないが、例えば、スチームストリッピング等で溶媒を分離した後、重合体を濾別し、さらにそれを脱水及び乾燥して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が挙げられる。

【0175】

〔ゴム組成物、及びゴム組成物の製造方法〕

本実施形態のゴム組成物は、上述した本実施形態の製造方法により製造された分岐化共役ジエン系重合体を10質量%以上含むゴム成分と、当該ゴム成分100質量部に対して、5.0質量部以上150質量部以下の充填剤とを含有する。

本実施形態のゴム組成物の製造方法は、上述した製造方法により分岐化共役ジエン系重合体を得る工程と、当該分岐化共役ジエン系重合体を10質量%以上含むゴム成分を得る工程と、当該ゴム成分100質量部に対して、充填剤を5.0質量部以上150質量部以下含有させる工程を含む。

また、前記ゴム成分中に本実施形態の製造方法により得られた分岐化共役ジエン系重合体を10質量%含むことにより、省燃費性能、加工性、耐摩耗性向上を図ることができる。

【0176】

充填剤は、シリカ系無機充填剤を含むことが好ましい。

ゴム組成物は、充填剤としてシリカ系無機充填剤を分散させることで、加硫物とする際の加工性により優れる傾向にあり、加硫物としたときにおける耐摩耗性、破壊強度、及び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優れる傾向にある。

ゴム組成物が、タイヤ、防振ゴム等の自動車部品、靴等の加硫ゴム用途に用いられる場合にも、シリカ系無機充填剤を含むことが好ましい。

【0177】

本実施形態のゴム組成物は、上述した製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体を10質量%以上含むゴム成分を、前記充填剤と混合することにより得られる。

ゴム成分は、上述した分岐化共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体（以下、単に「ゴム状重合体」という。）を、含有してもよい。

このようなゴム状重合体としては、以下のものに限定されないが、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が挙げられ、その他として非ジエン系重合体、天然ゴムが挙げられる。

【0178】

ゴム状重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、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が挙げられる。

【0179】

非ジエン系重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、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、及び多硫化ゴムが挙げられる。

【0180】

天然ゴムとしては、以下のものに限定されないが、例えば、スモークドシートであるR

SS 3～5号、SMR、エポキシ化天然ゴムが挙げられる。

【0181】

上述した各種ゴム状重合体は、水酸基、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。タイヤ用に用いる場合、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、及びブチルゴムが好ましく用いられる。

【0182】

ゴム状重合体の重量平均分子量は、樹脂組成物の各種性能と加工特性とのバランスの観点から、2000以上200000以下であることが好ましく、5000以上15000以下であることがより好ましい。また、低分子量のゴム状重合体、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、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0183】

本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物を上述のゴム状重合体を含むゴム組成物とする場合において、ゴム状重合体に対する上述の分岐化共役ジエン系重合体の含有比率（質量比）は、（上述の分岐化共役ジエン系重合体／ゴム状重合体）として、10／90以上100／0以下が好ましく、20／80以上90／10以下がより好ましく、50／50以上80／20以下がさらに好ましい。

したがって、ゴム成分は、当該ゴム成分の総量（100質量％）に対して、上述の分岐化共役ジエン系重合体を、好ましくは10質量％以上100質量％以下含み、より好ましくは20質量％以上90質量％以下含み、さらに好ましくは50質量％以上80質量％以下含む。

【0184】

（分岐化共役ジエン系重合体／ゴム状重合体）の含有比率が上記範囲であることにより、加硫物としたときにおける耐摩耗性、破壊強度に優れ、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も良好なものになる傾向にある。

【0185】

ゴム組成物に含まれる充填剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、前記シリカ系無機充填剤の他、カーボンプラック、金属酸化物、金属水酸化物が挙げられる。これらの中でも、シリカ系無機充填剤が好ましい。

充填剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

ゴム組成物中の充填剤の含有量は、上述の分岐化共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して、5.0質量部以上150質量部以下であり、20質量部以上100質量部以下が好ましく、30質量部以上90質量部以下がより好ましい。

ゴム組成物において、充填剤の含有量は、充填剤の添加効果が発現する観点から、ゴム成分100質量部に対して5.0質量部以上であり、充填剤を十分に分散させ、ゴム組成物の加工性及び機械強度を実用的に十分なものとする観点から、ゴム成分100質量部に対して150質量部以下である。

【0186】

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して含む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。

【0187】

シリカ系無機充填剤としては、以下のものに限定されないが、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、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挙げられる。

これらの中でも、強度及び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、例えば、乾式シリカ、湿式シリカ、合成ケイ酸塩シリカが挙げられる。これらのシリカの中でも、破壊強度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い。

【0188】

ゴム組成物において実用上良好な耐摩耗性及び破壊強度を得る観点から、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、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $170\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下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、を組み合わせる用いることができる。

特に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を用いる場合に、上述の分岐化共役ジエン系重合体を含むゴム組成物は、シリカの分散性を改善し、特に耐摩耗性の向上に効果があり、良好な破壊強度と低ヒステリシスロス性とを高度にバランスさせることができる傾向にある。

【0189】

ゴム組成物中のシリカ系無機充填剤の含有量は、本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して、5.0質量部以上150質量部が好ましく、20質量部以上100質量部以下がより好ましい。ゴム組成物において、シリカ系無機充填剤の含有量は、当該シリカ系無機充填剤の添加効果が発現する観点から、ゴム成分100質量部に対して5.0質量部以上であることが好ましく、シリカ系無機充填剤を十分に分散させ、ゴム組成物の加工性及び機械強度を実用的に十分なものとする観点から、ゴム成分100質量部に対して150質量部以下であることが好ましい。

【0190】

カーボンブラックとしては、以下のものに限定されないが、例えば、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが挙げられる。これらの中でも、窒素吸着比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が $80\text{ mL}/100\text{ g}$ 以下のカーボンブラックが好ましい。

【0191】

ゴム組成物中のカーボンブラックの含有量は、本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して、0.5質量部以上100質量部以下が好ましく、3.0質量部以上100質量部以下がより好ましく、5.0質量部以上50質量部以下がさらに好ましい。ゴム組成物において、カーボンブラックの含有量は、ドライグリップ性能、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、ゴム成分100質量部に対して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、ゴム成分100質量部に対して100質量部以下とすることが好ましい。

【0192】

金属酸化物とは、化学式 M_xO_y （Mは、金属原子を示し、x及びyは、各々独立して、1～6の整数を示す。）を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいう。

【0193】

金属酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、及び酸化亜鉛が挙げられる。

【0194】

金属水酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化ジルコニウムが挙げられる。

【0195】

本実施形態のゴム組成物の製造方法においては、シランカップリング剤を含有させる工程を実施してもよい。

シランカップリング剤は、ゴム成分と無機充填剤との相互作用を緊密にする機能を有している。具体的には、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、硫黄結合部分とアルコキシシリル基又はシラノール基部分とを一分子中に有する化合物が好ましい。

このような化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビスー〔３－（トリエトキシシリル）－プロピル〕－テトラスルフィド、ビスー〔３－（トリエトキシシリル）－プロピル〕－ジスルフィド、ビスー〔２－（トリエトキシシリル）－エチル〕－テトラスルフィドが挙げられる。

【０１９６】

ゴム組成物において、シランカップリング剤の含有量は、上述した充填剤１００質量部に対して、０．１質量部以上３０質量部以下が好ましく、０．５質量部以上２０質量部以下がより好ましく、１．０質量部以上１５質量部以下がさらに好ましい。シランカップリング剤の含有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傾向にある。

【０１９７】

ゴム組成物は、その加工性の改良を図る観点から、ゴム用軟化剤を含んでもよい。

ゴム用軟化剤の添加量は、上述の本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体を含むゴム成分１００質量部に対して、予め上述の分岐化共役ジエン系重合体や他のゴム状重合体に含有してある、ゴム用軟化剤を含んだ量と、ゴム組成物を製造する際に添加するゴム用軟化剤の総量で表される。

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。

ゴムの軟化、増容、及び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鉱物油系ゴム用軟化剤は、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全炭素中３０％以上４５％以下を占めるものがナフテン系と呼ばれ、芳香族炭素数が全炭素中３０％を超えて占めるものが芳香族系と呼ばれている。本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体が共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体である場合、用いるゴム用軟化剤としては、適度な芳香族含量を有するものが、分岐化共役ジエン系重合体との馴染みがよい傾向にあるため好ましい。

ゴム組成物において、ゴム用軟化剤の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、０質量部以上１００質量部以下が好ましく、１０質量部以上９０質量部以下がより好ましく、３０質量部以上９０質量部以下がさらに好ましい。ゴム用軟化剤の含有量がゴム成分１００質量部に対して１００質量部以下であることにより、ブリードアウトを抑制し、ゴム組成物表面のベタツキを抑制する傾向にある。

【０１９８】

本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体とその他のゴム状重合体、シリカ系無機充填剤、カーボンブラックやその他の充填剤、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤等の添加剤を混合する方法については、以下に限定されないが、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熔融混練方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法が挙げられる。

これらのうち、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機による熔融混練法が生産性、良混練性の観点から好ましい。また、ゴム成分とその他の充填剤、シランカップリング剤、及び添加剤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。

【０１９９】

ゴム組成物は、加硫剤により加硫処理を施した加硫組成物としてもよい。加硫剤としては、以下のものに限定されないが、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、硫黄化合物が挙げられる。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。

ゴム組成物において、加硫剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。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、120℃以上200℃以下が好ましく、より好ましくは140℃以上180℃以下である。

【0200】

加硫に際しては、必要に応じて加硫促進剤を用いてもよい。

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、以下のものに限定されないが、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の加硫促進剤が挙げられる。

また、加硫助剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、亜鉛華、ステアリン酸が挙げられる。

加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。

【0201】

ゴム組成物には、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、その他の充填剤、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、特に限定されないが、例えば、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。

【0202】

〔タイヤ、及びタイヤの製造方法〕

本実施形態のタイヤは、上述した本実施形態のゴム組成物を含有する。

本実施形態のタイヤの製造方法は、本実施形態の製造方法により分岐化共役ジエン系重合体を得る工程と、当該分岐化共役ジエン系重合体を含有するゴム組成物を得る工程と、当該ゴム組成物を成形する工程を有する。

上述した本実施形態の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体を含有するゴム組成物は、タイヤ用ゴム組成物として好適に用いられる。

【0203】

タイヤ用ゴム組成物は、以下に限定されないが、例えば、省燃費タイヤ、オールシーズンタイヤ、高性能タイヤ、スタッドレスタイヤ等の各種タイヤ：トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ各部位への利用が可能である。

本実施形態の分岐化共役ジエン系重合体を含有するタイヤ用ゴム組成物は、加硫物としたときに耐摩耗性能、破壊強度、及び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ているため、省燃費タイヤ、高性能タイヤのトレッド用として、好適に用いられる。

【実施例】

【0204】

以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて、本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態は以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

〔第1の実施例〕

第1の実施例として、具体的な実施例及び比較例を挙げて、本実施形態を詳細に説明する。

以下においては、窒素原子含有変性剤でカップリングされている共役ジエン系重合体を「カップリング共役ジエン系重合体」と記載する。

また、未変性の状態の共役ジエン系重合体を「未変性の共役ジエン系重合体」と記載する。表中は単に「共役ジエン系重合体」と記載する。

さらに、分岐化構造を有する共役ジエン系重合体を「分岐化共役ジエン系重合体」と記載する。

実施例及び比較例における各種の物性は下記に示す方法により測定した。

【0205】

(物性1) 重合体ムーニー粘度

未変性の共役ジエン系重合体又は窒素原子含有変性剤でカップリングされている共役ジエン系重合体（以下「カップリング共役ジエン系重合体」とも記す）を試料として、ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「VR1132」）を用い、ISO 289に準拠し、L形ローターを用いてムーニー粘度を測定した。

測定温度は、未変性の共役ジエン系重合体（表中、単に共役ジエン系重合体と記す。）を試料とする場合には110℃とし、カップリング共役ジエン系重合体を試料とする場合には100℃とした。

まず、試料を1分間試験温度で予熱した後、ローターを2rpmで回転させ、4分後のトルクを測定してムーニー粘度（ML₍₁₊₄₎）とした。

【0206】

(物性2) ムーニー緩和率

カップリング共役ジエン系重合体を試料として、ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「VR1132」）を用い、ISO 289に準拠し、L形ローターを用いてムーニー粘度を測定した後に、即座にローターの回転を停止させ、停止後1.6秒間～5秒間の0.1秒ごとのトルクをムーニー単位で記録し、トルクと時間（秒）を両対数プロットした際の直線の傾きを求め、その絶対値をムーニー緩和率（MSR）とした。

【0207】

(物性3) 分岐度（Bn）

カップリング共役ジエン系重合体の分岐度（Bn）は、粘度検出器付きGPC-光散乱法測定法によって以下とおり測定した。

カップリング共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定装置（Malvern社製の商品名「GPCmax VE-2001」）を使用して、光散乱検出器、RI検出器、粘度検出器（Malvern社製の商品名「TDA305」）の順番に接続されている3つの検出器を用いて測定し、標準ポリスチレンに基づいて、光散乱検出器とRI検出器の測定結果から絶対分子量を、RI検出器と粘度検出器の測定結果から固有粘度を求めた。

直鎖ポリマーは、固有粘度 $[\eta] = -3.883M^{0.771}$ に従うものとして用い、各分子量に対応する固有粘度の比としての収縮因子（g'）を算出した。なお、式中、Mは絶対分子量を表す。

その後、得られた収縮因子（g'）を用いて $g' = 6Bn / \{(Bn + 1)(Bn + 2)\}$ と定義される分岐度（Bn）を算出した。

溶離液は5mmol/Lのトリエチルアミン入りテトラヒドロフラン（以下「THF」とも記す。）を使用した。

カラムは、東ソー社製の商品名「TSKgel G4000HXL」、「TSKgel G5000HXL」、及び「TSKgel G6000HXL」を接続して使用した。

測定用の試料20mgを10mLのTHFに溶解して測定溶液とし、測定溶液100μLをGPC測定装置に注入して、オーブン温度40℃、THF流量1mL/分の条件で測定した。

【0208】

(物性4) 分子量

＜測定条件1＞：

未変性の共役ジエン系重合体又はカップリング共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置（東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」）を使用して、RI検出器（東ソー社製の商品名「HLC8020」）を用いてクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用して得られる検

量線に基づいて、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) と分子量分布 (M_w/M_n) とを求めた。

溶離液は 5 mmol/L のトリエチルアミン入り THF (テトラヒドロフラン) を使用した。カラムは、東ソー社製の商品名「TSK gel Super Multipore HZ-H」を 3 本接続し、その前段にガードカラムとして東ソー社製の商品名「TSK guard column Super MP (HZ)-H」を接続して使用した。

測定用の試料 10 mg を 10 mL の THF に溶解して測定溶液とし、測定溶液 $10\text{ }\mu\text{L}$ を GPC 測定装置に注入して、オープン温度 40°C 、THF 流量 0.35 mL/分 の条件で測定した。

上記の測定条件 1 で測定した各種試料の中で、分子量分布 (M_w/M_n) の値が 1.6 未満であった試料は、改めて下記の測定条件 2 により測定した。測定条件 1 で測定し、その分子量分布の値が 1.6 以上であった試料に対しては、測定条件 1 の測定値を採用した。

＜測定条件 2＞：

未変性の共役ジエン系重合体又はカップリング共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを 3 本連結した GPC 測定装置を使用して、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基づいて重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) とを求めた。

溶離液は 5 mmol/L のトリエチルアミン入り THF を使用した。カラムは、ガードカラム：東ソー社製の商品名「TSK guard column Super H-H」、カラム：東ソー社製の商品名「TSK gel Super H5000」、「TSK gel Super H6000」、「TSK gel Super H7000」を使用した。

オープン温度 40°C 、THF 流量 0.6 mL/分 の条件で、RI 検出器 (東ソー社製の商品名「HLC 8020」) を用いた。測定用の試料 10 mg を 20 mL の THF に溶解して測定溶液とし、測定溶液 $20\text{ }\mu\text{L}$ を GPC 測定装置に注入して測定した。

測定条件 1 で測定し、その分子量分布の値が 1.6 未満であった試料に対しては、測定条件 2 で測定し、その測定値を採用した。

【0209】

(物性 5) 変性率

カップリング共役ジエン系重合体の変性率をカラム吸着 GPC 法で以下のとおり測定した。

カップリング共役ジエン系重合体を試料として、シリカ系ゲルを充填剤とした GPC カラムに、変性した塩基性重合体成分が吸着する特性を応用することにより、測定した。

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、の差分よりシリカ系カラムへの吸着量を測定し、変性率を求めた。

具体的には、以下に示すとおりである。

また、上記の (物性 4) の測定条件 1 で測定し、その分子量分布の値が 1.6 以上であった試料に対しては下記の測定条件 3 で測定し、その測定値を採用した。上記 (物性 4) の測定条件 1 で測定し、その分子量分布の値が 1.6 未満であった試料に対しては下記の測定条件 4 で測定し、その測定値を採用した。

【0210】

＜試料溶液の調製＞：

試料 10 mg 及び標準ポリスチレン 5 mg を 20 mL の THF に溶解させて、試料溶液とした。

＜測定条件 3＞：

ポリスチレン系カラムを用いた GPC 測定条件：

東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」を使用して、 5 mmol/L のトリエチルアミン入り THF を溶離液として用い、試料溶液 $10\text{ }\mu\text{L}$ を装置に注入し、カラムオープン温度 40°C 、THF 流量 0.35 mL/分 の条件で、RI 検出器を用いてクロマトグラムを得た。

カラムは、東ソー社製の商品名「TSK gel Super Multipore HZ-H」を3本接続し、その前段にガードカラムとして東ソー社製の商品名「TSK guard column Super MP (HZ)-H」を接続して使用した。

【0211】

<測定条件4> :

5 mmol/Lのトリエチルアミン入りTHFを溶離液として用い、試料溶液20 μLを装置に注入して測定した。

カラムは、ガードカラム：東ソー社製の商品名「TSK guard column Super H-H」、カラム：東ソー社製の商品名「TSK gel Super H5000」、「TSK gel Super H6000」、「TSK gel Super H7000」を使用した。カラムオープン温度40℃、THF流量0.6 mL/分の条件で、RI検出器（東ソー社製 HLC8020）を用いて測定し、クロマトグラムを得た。

【0212】

シリカ系カラムを用いたGPC測定条件：

東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」を使用して、THFを溶離液として用い、試料溶液50 μLを装置に注入し、カラムオープン温度40℃、THF流量0.5 mL/分の条件で、RI検出器を用いてクロマトグラムを得た。カラムは、商品名「Zorbax PSM-1000S」、「PSM-300S」、「PSM-60S」を接続して使用し、その前段にガードカラムとして商品名「DIOL 4.6×12.5 mm 5 micron」を接続して使用した。

【0213】

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、試料のピーク面積を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。

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

(ただし、 $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$)

【0214】

(物性6) 結合スチレン量

ゴム用軟化剤を含まないカップリング共役ジエン系重合体を試料として、試料100 mgを、クロロホルムで100 mLにメスアップし、溶解して測定サンプルとした。

スチレンのフェニル基による紫外線吸収波長(254 nm付近)の吸収量により、試料であるカップリング共役ジエン系重合体100質量%に対しての結合スチレン量(質量%)を測定した(測定装置：島津製作所社製の分光光度計「UV-2450」)。

【0215】

(物性7) ブタジエン部分のミクロ構造(1, 2-ビニル結合量)

ゴム用軟化剤を含まないカップリング共役ジエン系重合体を試料として、試料50 mgを、10 mL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、赤外線スペクトルを600~1000 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(R. R. Hampton, Analytical Chemistry 21, 923 (1949)に記載の方法)の計算式に従い、ブタジエン部分のミクロ構造、すなわち、1, 2-ビニル結合量(表中、1, 2-結合量とも記す。)(mol%)を求めた(測定装置：日本分光社製のフーリエ変換赤外分光光度計「FT-IR 230」)。

【0216】

(物性8) GPC-光散乱法測定による分子量(絶対分子量)

カップリング共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC-光散乱測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、溶液粘度及び光散乱法に基づいて重量平均分子量(Mw-i)を求めた(「絶対分子量」とも

いう。) 。

溶離液はテトラヒドロフランとトリエチルアミンの混合溶液 (THF in TEA : トリエチルアミン 5 mL をテトラヒドロフラン 1 L に混合させ調整した。) を使用した。

カラムは、ガードカラム : 東ソー社製の商品名「TSK guard column HHR-H」と、カラム : 東ソー社製の商品名「TSK gel G6000HHR」、「TSK gel G5000HHR」、「TSK gel G4000HHR」とを接続して使用した。

オーブン温度 40℃、THF 流量 1.0 mL / 分の条件で、GPC-光散乱測定装置 (マルバーン社製の商品名「Viscotek TDMax」) を用いた。

測定用の試料 10 mg を 20 mL の THF に溶解して測定溶液とし、測定溶液 200 μ L を GPC 測定装置に注入して測定した。

【0217】

[分岐化共役ジエン系重合体]

(実施例 1-1) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-1)

内容積が 10 L で、内部の高さ (L) と直径 (D) との比 (L/D) が 4.0 であり、底部に入口、頂部に出口を有し、攪拌機付槽型反応器である攪拌機及び温度制御用のジャケットを有する槽型圧力容器を重合反応器として 2 基連結した。

予め水分除去した、1,3-ブタジエンを 18.6 g / 分、スチレンを 10.0 g / 分、n-ヘキサンを 175.2 g / 分の条件で混合した。この混合溶液を反応基の入口に供給する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用の n-ブチルリチウムを 0.103 mmol / 分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に供給した。更に、極性物質として 2,2-ビス (2-オキシラニル) プロパンを 0.081 mmol / 分の速度で、重合開始剤として n-ブチルリチウムを 0.143 mmol / 分の速度で、攪拌機で激しく混合する 1 基目反応器の底部へ供給し、反応器内温を 67℃ に保持した。

1 基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2 基目反応器の底部に連続的に供給し 70℃ で反応を継続し、さらに 2 基目の頂部よりスタティックミキサーへ供給した。重合が十分に安定したところで、1,3-ブタジエンとスチレンとを共重合しながら、2 基目の反応基の底部より、分岐化剤としてトリメトキシ (4-ビニルフェニル) シラン (表中、「BS-1」と略す。) を 0.0190 mmol / 分の速度で添加し、主鎖分岐構造を有する共役ジエン系重合体を得る重合反応及び分岐化反応を行った。

さらに重合反応と分岐化反応が安定したところで、カップリング剤添加前の共役ジエン系重合体溶液を少量拔出し、酸化防止剤 (BHT) を重合体 100 g あたり 0.2 g となるように添加した後に溶媒を除去し、110℃ のムーニー粘度及び各種の分子量を測定した。物性を表 1 に示す。

次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、カップリング剤として、テトラエトキシシラン (表中、「A」と略す。) を 0.0480 mmol / 分の速度で連続的に添加し、スタティックミキサーを用いて混合し、カップリング反応した。このとき、反応器の出口より流出した重合体溶液にカップリング剤が添加されるまでの時間は 4.8 分、温度は 68℃ であり、重合工程における温度と、カップリング剤を添加するまでの温度との差は 2℃ であった。カップリング反応後の共役ジエン系重合体溶液を少量拔出し、酸化防止剤 (BHT) を重合体 100 g あたり 0.2 g となるように添加した後に溶媒を除去し、結合スチレン量 (物性 6)、及びブタジエン部分のマイクロ構造 (1,2-ビニル結合量 : 物性 7) を測定した。測定結果を表 1 に示す。

次に、カップリング反応した重合体溶液に、酸化防止剤 (BHT) を重合体 100 g あたり 0.2 g となるように 0.055 g / 分 (n-ヘキサン溶液) で連続的に添加し、カップリング反応を終了した。酸化防止剤と同時に、ゴム用軟化剤として重合体 100 g に対して SRAE オイル (JX 日鉱日石エネルギー社製 JOMO プロセス NC140) が 25.0 g となるように連続的に添加し、スタティックミキサーで混合した。スチームストリッピングにより溶媒を除去して、一部の主鎖に下記式 (1) で表される化合物である

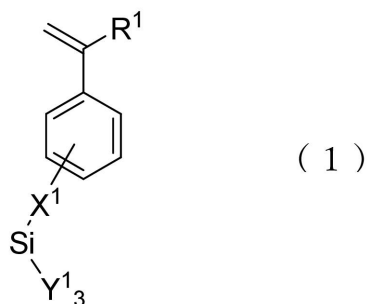
分岐化剤（以下「分岐化剤構造（１）」とも記す。）由来の４分岐構造を有し、カップリング剤由来の３分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料１－１）を得た。

試料１－１の物性を表１に示す。

なお、分岐化剤添加前の重合体、分岐化剤添加後の重合体、及びカップリング剤添加後の各工程における重合体について、GPC測定による分子量と、粘度計付きGPC測定による分岐度との比較により、カップリング共役ジエン系重合体の構造を同定した。以下、同様に各試料の構造を同定した。

【０２１８】

【化２６】



【０２１９】

式（１）中、 R^1 は、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、及び炭素数６～２０のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

X^1 は、単結合、又は炭素、水素、窒素、硫黄、及び酸素からなる群より選ばれるいずれかを含有する有機基である。

Y^1 は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかを示す。それぞれ独立していても同一でもよいし、異なってもよい。

【０２２０】

（実施例１－２）カップリング共役ジエン系重合体（試料１－２）

カップリング剤をテトラエトキシシランから１，２－ビス（トリエトキシシリル）エタン（表中、「Ｂ」と略す。）に変え、その添加量を０．０３６０ｍｍｏｌ／分に変えた以外は、実施例１－１と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（１）由来の４分岐構造を有し、カップリング剤由来の４分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料１－２）を得た。試料１－２の物性を表１に示す。

【０２２１】

（実施例１－３）カップリング共役ジエン系重合体（試料１－３）

カップリング剤をテトラエトキシシランから１，３－ビス（ N,N -ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン（表中、「Ｃ」と略す。）に変え、その添加量を０．０３６０ｍｍｏｌ／分に変えた以外は、実施例１－１と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（１）由来の４分岐構造を有し、カップリング剤由来の４分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料１－３）を得た。試料１－３の物性を表１に示す。

【０２２２】

（実施例１－４）カップリング共役ジエン系重合体（試料１－４）

カップリング剤をテトラエトキシシランから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（表中、「Ｄ」と略す。）に変え、その添加量を０．０３６０ｍｍｏｌ／分に変えた以外は、実施例１－１と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（１）由来の４分岐構造を有し、カップリング剤由来の４分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料１－４）を得た。

試料 1-4 の物性を表 1 に示す。

【0223】

(実施例 1-5) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-5)

カップリング剤をテトラエトキシシランからトリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン(表中、「E」と略す。)に変え、その添加量を 0.0250 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(1)由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 6 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料 1-5)を得た。試料 1-5 の物性を表 1 に示す。

【0224】

(実施例 1-6) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-6)

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン(表中、「F」と略す。)に変え、その添加量を 0.0190 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(1)由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料 1-6)を得た。試料 1-6 の物性を表 1 に示す。

【0225】

(実施例 1-7) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-7)

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン(表中、「F」と略す。)に変え、その添加量を 0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(1)由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料 1-7)を得た。試料 1-7 の物性を表 1 に示す。

【0226】

(実施例 1-8) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-8)

1, 3-ブタジエンの添加速度を 18.6 g/分から 24.3 g/分、スチレンの添加速度を 10.0 g/分から 4.3 g/分に変更し、更に、極性物質として 2, 2-ビス(2-オキシソラニル)プロパンの添加速度を 0.081 mmol/分から 0.044 mmol/分に変更し、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン(表中、「F」と略す。)に変え、その添加量を 0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(1)由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料 1-8)を得た。試料 1-8 の物性を表 1 に示す。

【0227】

(実施例 1-9) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-9)

1, 3-ブタジエンの添加速度を 18.6 g/分から 17.1 g/分、スチレンの添加速度を 10.0 g/分から 11.5 g/分に変更し、更に、極性物質として 2, 2-ビス(2-オキシソラニル)プロパンの添加速度を 0.081 mmol/分から 0.089 mmol/分に変更し、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン(表中、「F」と略す。)に変え、その添加量を 0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(1)由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料 1-9)を得た。試料 1-9 の物性を表 2 に示す。

【0228】

(実施例 1-10) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-10)

極性物質の 2, 2-ビス(2-オキシソラニル)プロパンの添加速度を 0.081 mmol/分から 0.200 mmol/分に変更し、カップリング剤をテトラエトキシシランか

らテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1，3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料1-10）を得た。試料1-10の物性を表2に示す。

【0229】

（実施例1-11）カップリング共役ジエン系重合体（試料1-11）

分岐化剤をトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シランからジメチルメトキシ（4-ビニルフェニル）シラン（表中、「BS-2」と略す）に変え、その添加量を0.0350 mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタン（表中、「B」と略す。）に変え、その添加量を0.0360 mmol/分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の2分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料1-11）を得た。試料1-11の物性を表2に示す。

【0230】

（実施例1-12）カップリング共役ジエン系重合体（試料1-12）

分岐化剤をトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シランからジメチルメトキシ（4-ビニルフェニル）シラン（表中、「BS-2」と略す）に変え、その添加量を0.0350 mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから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（表中、「D」と略す。）に変え、その添加量を0.0360 mmol/分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の2分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有するカップリング共役ジエン系重合体（試料1-12）を得た。試料1-12の物性を表2に示す。

【0231】

（実施例1-13）カップリング共役ジエン系重合体（試料1-13）

分岐化剤をトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シランからジメチルメトキシ（4-ビニルフェニル）シラン（表中、「BS-2」と略す）に変え、その添加量を0.0350 mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1，3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の2分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料1-13）を得た。試料1-13の物性を表2に示す。

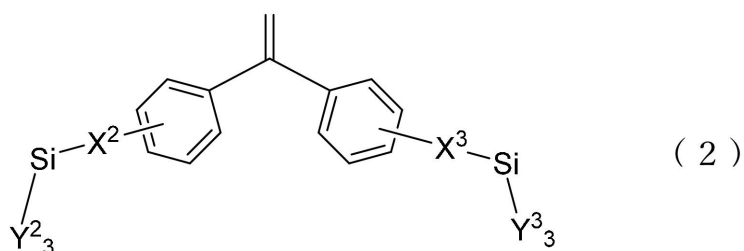
【0232】

（実施例1-14）カップリング共役ジエン系重合体（試料1-14）

分岐化剤をトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シランから1，1-ビス（4-（ジメチルメトキシシリル）フェニル）エチレン（表中、「BS-3」と略す）に変え、その添加量を0.0120 mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタン（表中、「B」と略す。）に変え、その添加量を0.0360 mmol/分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に下記式（2）で表される化合物である分岐化剤（以下「分岐化剤構造（2）」とも記す。）由来の3分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料1-14）を得た。試料1-14の物性を表2に示す。

【0233】

【化27】



【 0 2 3 4 】

式 (2) 中、 X^2 、 X^3 は、単結合、又は炭素、水素、窒素、硫黄、及び酸素からなる群より選ばれるいずれかを含む有機基である。

Y^2 、 Y^3 は、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかを示す。それぞれ独立していてもよいし、異なってもよい。

【 0 2 3 5 】

(実施例 1 - 1 5) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1 - 1 5)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランから 1，1-ビス(4-(ジメチルメトキシシリル)フェニル)エチレン(表中、「BS-3」と略す)に変え、その添加量を 0.0120 mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから 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(表中、「D」と略す。)に変え、その添加量を 0.0360 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造 (2) 由来の 3 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 4 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1 - 1 5) を得た。試料 1 - 1 5 の物性を表 2 に示す。

【 0 2 3 6 】

(実施例 1 - 1 6) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1 - 1 6)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランから 1，1-ビス(4-(ジメチルメトキシシリル)フェニル)エチレン(表中、「BS-3」と略す)に変え、その添加量を 0.0120 mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1，3-プロパンジアミン(表中、「F」と略す。)に変え、その添加量を 0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造 (2) 由来の 3 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1 - 1 6) を得た。試料 1 - 1 6 の物性を表 2 に示す。

【 0 2 3 7 】

(実施例 1 - 1 7) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1 - 1 7)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランから 1，1-ビス(4-トリメトキシシリルフェニル)エチレン(表中、「BS-4」と略す)に変え、その添加量を 0.0210 mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから 1，2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(表中、「B」と略す。)に変え、その添加量を 0.0360 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造 (2) 由来の 7 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 4 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1 - 1 7) を得た。試料 1 - 1 7 の物性を表 3 に示す。

【 0 2 3 8 】

(実施例 1 - 1 8) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1 - 1 8)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランから 1，1-ビス(4-トリメトキシシリルフェニル)エチレン(表中、「BS-4」と略す)に変え、その添加量を 0.

0.210 mmol / 分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから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(表中、「D」と略す。)に変え、その添加量を0.0360 mmol / 分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(2)由来の7分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料1-18)を得た。試料1-18の物性を表3に示す。

【0239】

(実施例1-19) カップリング共役ジエン系重合体(試料1-19)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランから1, 1-ビス(4-トリメトキシシリルフェニル)エチレン(表中、「BS-4」と略す)に変え、その添加量を0.0210 mmol / 分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン(表中、「F」と略す。)に変え、その添加量を0.0160 mmol / 分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(2)由来の7分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料1-19)を得た。試料1-19の物性を表3に示す。

【0240】

(実施例1-20) カップリング共役ジエン系重合体(試料1-20)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからトリクロロ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-5」と略す)に変え、その添加量を0.0190 mmol / 分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(表中、「B」と略す。)に変え、その添加量を0.0360 mmol / 分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(1)由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料1-20)を得た。試料1-20の物性を表3に示す。

【0241】

(実施例1-21) カップリング共役ジエン系重合体(試料1-21)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからトリクロロ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-5」と略す)に変え、その添加量を0.0190 mmol / 分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから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(表中、「D」と略す。)に変え、その添加量を0.0360 mmol / 分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(1)由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料1-21)を得た。試料1-21の物性を表3に示す。

【0242】

(実施例1-22) カップリング共役ジエン系重合体(試料1-22)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからトリクロロ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-5」と略す)に変え、その添加量を0.0190 mmol / 分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン(表中、「F」と略す。)に変え、その添加量を0.0160 mmol / 分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(1)由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料1-22)を得た。試料1-22の物性を表3に示す。

【0243】

(実施例1-23) カップリング共役ジエン系重合体(試料1-23)

分岐化剤のトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-1」と略す)の添加量を0.0190 mmol / 分から0.0100 mmol / 分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-

ープロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を0.0190mmol/分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料1-23）を得た。試料1-23の物性を表3に示す。

【0244】

（実施例1-24）カップリング共役ジエン系重合体（試料1-24）

分岐化剤のトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン（表中、「BS-1」と略す）の添加量を0.0190mmol/分から0.0250mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1, 3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を0.0190mmol/分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料1-24）を得た。試料1-24の物性を表4に示す。

【0245】

（実施例1-25）カップリング共役ジエン系重合体（試料1-25）

分岐化剤のトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン（表中、「BS-1」と略す）の添加量を0.0190mmol/分から0.0350mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1, 3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を0.0190mmol/分に変えた以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料1-25）を得た。試料1-25の物性を表4に示す。

【0246】

（実施例1-26）カップリング共役ジエン系重合体（試料1-26）

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1, 3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を0.0190mmol/分に変え、ゴム用軟化剤として添加したSRAEオイルに変え、液状ゴム（クラレ社製 液状ポリブタジエン LBR-302）を添加した以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料1-26）を得た。試料1-26の物性を表4に示す。

【0247】

（実施例1-27）カップリング共役ジエン系重合体（試料1-27）

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1, 3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を0.0190mmol/分に変え、ゴム用軟化剤として添加したSRAEオイルに変え、レジジン（ヤスハラケミカル社製 テルペン樹脂 YSレジジンPX1250）を添加した以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料1-27）を得た。試料1-27の物性を表4に示す。

【0248】

（実施例1-28）カップリング共役ジエン系重合体（試料1-28）

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1, 3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を0.0190mmol/分に変え、ゴム用軟化剤として添加したSRAEオイルに変え、ナフテンオイル（Nynas社製 ナフテンオイル Nytex 810）を添加した以外は、実施例1-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料1-28）を得た。試料1-28の物性を表4に示す。

【0249】

(実施例 1-29) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-29)

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) -1, 3-プロパンジアミン (表中、「F」と略す。) に変え、その添加量を 0.0190 mmol/分に変え、ゴム用軟化剤を添加しなかった以外は、実施例 1-1 と同様に、一部の主鎖に分岐化剤構造 (1) 由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-29) を得た。試料 1-29 の物性を表 4 に示す。

【0250】

(実施例 1-30) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-30)

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) -1, 3-プロパンジアミン (表中、「F」と略す。) に変え、その添加量を 0.0190 mmol/分に変え、ゴム用軟化剤として添加した SRAE オイルの添加量を重合体 100 g に対して 25.0 g から、37.5 g に変えた以外は、実施例 1-1 と同様に、一部の主鎖に分岐化剤構造 (1) 由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-30) を得た。試料 1-30 の物性を表 4 に示す。

【0251】

(実施例 1-31) 共役ジエン系重合体 (試料 1-31)

重合が十分に安定したところで、2 基目の反応基の底部より、分岐化剤としてトリメトキシ (4-ビニルフェニル) シラン (表中、「BS-1」と略す。) を 0.0190 mmol/分の速度で添加し、カップリング剤を添加しなかった以外は、実施例 1-1 と同様に、一部の主鎖に分岐化剤構造 (1) 由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の星形カップリング構造を示さない、共役ジエン系重合体 (試料 1-31) を得た。試料 1-31 の物性を表 5 に示す。

【0252】

(実施例 1-32) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-32)

重合が十分に安定したところで、2 基目の反応基の底部より、分岐化剤としてトリメトキシ (4-ビニルフェニル) シラン (表中、「BS-1」と略す。) を 0.0190 mmol/分の速度で添加し、カップリング剤として、テトラエトキシシラン (表中、「A」と略す。) の添加量を 0.0480 mmol/分から 0.0120 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様に、一部の主鎖に分岐化剤構造 (1) 由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の一部 3 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-32) を得た。試料 1-32 の物性を表 5 に示す。

【0253】

(実施例 1-33) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-33)

重合が十分に安定したところで、2 基目の反応基の底部より、分岐化剤としてトリメトキシ (4-ビニルフェニル) シラン (表中、「BS-1」と略す。) を 0.0190 mmol/分の速度で添加し、カップリング剤として、テトラエトキシシランからテトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) -1, 3-プロパンジアミン (表中、「F」と略す。) に変え、その添加量を 0.0038 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様に、一部の主鎖に分岐化剤構造 (1) 由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の一部 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-33) を得た。試料 1-33 の物性を表 5 に示す。

【0254】

(実施例 1-34) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-34)

重合が十分に安定したところで、2 基目の反応基の底部より、分岐化剤としてジメチルメトキシ (4-ビニルフェニル) シラン (表中、「BS-2」と略す。) を 0.0350 mmol/分の速度で添加し、カップリング剤のテトラエトキシシランの添加量を 0.0480 mmol/分から 0.0120 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様に、一部の主鎖に分岐化剤構造 (1) 由来の 2 分岐構造を有し、カップリング剤由来

の一部 3 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 1-34）を得た。試料 1-34 の物性を表 5 に示す。

【0255】

（実施例 1-35）カップリング共役ジエン系重合体（試料 1-35）

重合が十分に安定したところで、2 基目の反応基の底部より、分岐化剤として 1, 1-ビス（4-（ジメチルメトキシシリル）フェニル）エチレン（表中、「BS-3」と略す。）を 0.0120 mmol/分の速度で添加し、カップリング剤のテトラエトキシシランの添加量を 0.0480 mmol/分から 0.0120 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2）由来の 3 分岐構造を有し、カップリング剤由来の一部 3 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 1-35）を得た。試料 1-35 の物性を表 5 に示す。

【0256】

（実施例 1-36）カップリング共役ジエン系重合体（試料 1-36）

カップリング剤をテトラエトキシシランから 3-（ベンジリデンアミノ）プロピルトリエトキシシラン（表中、「G」と略す。）に変え、その添加量を 0.0620 mmol/分に変えた以外は、実施例 1-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 2 分岐の星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 1-36）を得た。試料 1-36 の物性を表 5 に示す。

【0257】

（実施例 1-37）カップリング共役ジエン系重合体（試料 1-37）

1 基目の反応器に添加する 1, 3-ブタジエンを 18.6 g/分から 13.95 g/分に変更し、2 基目の反応基の底部より、分岐化剤と同時に 1, 3-ブタジエンを 4.65 g/分添加する以外は、実施例 1-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（1）由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 4 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 1-37）を得た。試料 1-37 の物性を表 5 に示す。

【0258】

（実施例 A-1）カップリング共役ジエン系重合体（試料 A-1）

内容積が 10 L で、内部の高さ（L）と直径（D）との比（L/D）が 4.0 であり、底部に入口、頂部に出口を有し、攪拌機付槽型反応器である攪拌機及び温度制御用のジャケットを有する槽型圧力容器を重合反応器として 2 基連結した。

予め水分除去した、1, 3-ブタジエンを 14.0 g/分と、スチレンを 10.0 g/分、n-ヘキサンを 175.2 g/分の条件で混合した。

この混合溶液を反応基の入口に供給する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用の n-ブチルリチウムを 0.103 mmol/分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に供給した。更に、極性物質として 2, 2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを 0.081 mmol/分の速度で、重合開始剤として n-ブチルリチウムを 0.143 mmol/分の速度で、攪拌機で激しく混合する 1 基目反応器の底部へ供給し、反応器内温を 67℃に保持した。

1 基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2 基目反応器の底部に連続的に供給し 70℃で反応を継続し、さらに 2 基目の頂部よりスタティックミキサーへ供給した。重合が十分に安定したところで、1, 3-ブタジエンとスチレンとを共重合しながら、2 基目の反応基の底部より、窒素原子含有ビニル化合物として 1-（4-N, N-ジメチルアミノフェニル）-1-フェニルエチレン（表中、「N-1」と略す。）を 0.120 mmol/分の速度で添加すると共に、分岐化剤であるトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シラン（表中、「BS-1」と略す。）を 0.0190 mmol/分の速度で、また並行して 1, 3-ブタジエンを 4.6 g/分で添加し、主鎖分岐構造を有する共役ジエン系重合体を得る重合反応及び分岐化反応を行った。

さらに重合反応と分岐化反応が安定したところで、カップリング剤添加前の変性分岐化共役ジエン系重合体溶液を少量拔出し、酸化防止剤（BHT）を重合体 100 g あたり 0.2 g となるように添加した後に溶媒を除去し、110℃のムーニー粘度及び各種の分子量

を測定した。物性を表6に示す。

次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、カップリング剤として、2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン(表中、「D」と略す。)を用い、その添加量を0.0360 mmol/分で連続的に添加し、スタティックミキサーを用いて混合し、カップリング反応した。

このとき、反応器の出口より流出した重合体溶液にカップリング剤が添加されるまでの時間は4.8分、温度は68℃であり、重合工程における温度と、カップリング剤を添加するまでの温度との差は2℃であった。

カップリング反応後のカップリング共役ジエン系重合体溶液を少量拔出し、酸化防止剤(BHT)を重合体100gあたり0.2gとなるように添加した後に溶媒を除去し、結合スチレン量(物性6)及び、ブタジエン部分のミクロ構造(1, 2-ビニル結合量:物性7)を測定した。測定結果を表6に示す。

次に、カップリング反応した重合体溶液に、酸化防止剤(BHT)を重合体100gあたり0.2gとなるように0.055g/分(n-ヘキサン溶液)で連続的に添加し、カップリング反応を終了した。

酸化防止剤と同時に、ゴム用軟化剤として重合体100gに対してSRAEオイル(JX日鉱日石エネルギー社製 JOMOプロセスNC140)が25.0gとなるように連続的に添加し、スタティックミキサーで混合した。

スチームストリッピングにより溶媒を除去して、一部の主鎖に、上記式(1)で表される化合物である分岐化剤(以下「分岐化剤構造(1)」とも記す。)由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(変性共役ジエン系重合体)(試料A-1)を得た。

試料A-1の物性を表6に示す。

なお、分岐化剤添加前の重合体、分岐化剤添加後の重合体、及びカップリング剤添加後の各工程における重合体について、GPC測定による分子量と、粘度計付きGPC測定による分岐度との比較により、カップリング共役ジエン系重合体の構造を同定した。以下、同様に各試料の構造を同定した。

【0259】

(実施例A-2)カップリング共役ジエン系重合体(試料A-2)

内容積が10Lで、内部の高さ(L)と直径(D)との比(L/D)が4.0であり、底部に入口、頂部に出口を有し、攪拌機付槽型反応器である攪拌機及び温度制御用のジャケットを有する槽型圧力容器を重合反応器として2基連結した。

予め水分除去した、1, 3-ブタジエンを14.0g/分と、スチレンを8.0g/分、n-ヘキサンを175.2g/分の条件で混合した。

この混合溶液を反応基の入口に供給する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用のn-ブチルリチウムを0.103 mmol/分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に供給した。更に、極性物質として2, 2-ビス(2-オキシソラニル)プロパンを0.081 mmol/分の速度で、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを0.143 mmol/分の速度で、攪拌機で激しく混合する1基目反応器の底部へ供給し、反応器内温を67℃に保持した。

1基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2基目反応器の底部に連続的に供給し70℃で反応を継続し、さらに2基目の頂部よりスタティックミキサーへ供給した。重合が十分に安定したところで、1, 3-ブタジエンとスチレンとを共重合しながら、2基目の反応基の底部より、窒素原子含有ビニル化合物として1-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレン(表中、「N-1」と略す。)を0.120 mmol/分の速度で添加すると共に、2基目の反応基の底部より、分岐化剤であるトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-1」と略す。)を0.0190 mmol/分の速度で、また並行して1, 3-ブタジエンを4.6g/分、スチレンを2.0g/分で添加し、主鎖分岐構造を有する共役ジエン系重合体を得る重合反応及び分岐化反応を行った。

さらに重合反応と分岐化反応が安定したところで、カップリング剤添加前の共役ジエン系重合体溶液を少量拔出し、酸化防止剤（BHT）を重合体100gあたり0.2gとなるように添加した後に溶媒を除去し、110℃のムーニー粘度及び各種の分子量を測定した。物性を表6に示す。

次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、カップリング剤として、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（表中、「D」と略す。）を用い、その添加量を0.0360mmol/分で連続的に添加し、スタティックミキサーを用いて混合し、カップリング反応した。

このとき、反応器の出口より流出した重合体溶液にカップリング剤が添加されるまでの時間は4.8分、温度は68℃であり、重合工程における温度と、カップリング剤を添加するまでの温度との差は2℃であった。カップリング反応後の共役ジエン系重合体溶液を少量拔出し、酸化防止剤（BHT）を重合体100gあたり0.2gとなるように添加した後に溶媒を除去し、結合スチレン量（物性6）及び、ブタジエン部分のマイクロ構造（1,2-ビニル結合量：物性7）を測定した。測定結果を表6に示す。

次に、カップリング反応した重合体溶液に、酸化防止剤（BHT）を重合体100gあたり0.2gとなるように0.055g/分（n-ヘキサン溶液）で連続的に添加し、カップリング反応を終了した。

酸化防止剤と同時に、ゴム用軟化剤として重合体100gに対してSRAEオイル（JX日鉱日石エネルギー社製 JOMOプロセスNC140）が25.0gとなるように連続的に添加し、スタティックミキサーで混合した。

スチームストリッピングにより溶媒を除去して、一部の主鎖に、上記式（1）で表される化合物である分岐化剤（以下「分岐化剤構造（1）」とも記す。）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料A-2）を得た。

試料A-2の物性を表6に示す。

なお、分岐化剤添加前の重合体、分岐化剤添加後の重合体、及びカップリング剤添加後の各工程における重合体について、GPC測定による分子量と、粘度計付きGPC測定による分岐度との比較により、カップリング共役ジエン系重合体の構造を同定した。

【0260】

（実施例A-3）カップリング共役ジエン系重合体（試料A-3）

内容積が10Lで、内部の高さ（L）と直径（D）との比（L/D）が4.0であり、底部に入口、頂部に出口を有し、攪拌機付槽型反応器である攪拌機及び温度制御用のジャケットを有する槽型圧力容器を重合反応器として2基連結した。

予め水分除去した、1,3-ブタジエンを18.6g/分、スチレンを10.0g/分、n-ヘキサンを175.2g/分の条件で混合した。

この混合溶液を反応基の入口に供給する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用のn-ブチルリチウムを0.103mmol/分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に供給した。更に、極性物質として2,2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを0.081mmol/分の速度で、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを0.143mmol/分の速度で、攪拌機で激しく混合する1基目反応器の底部へ供給し、反応器内温を67℃に保持した。

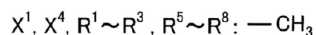
1基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2基目反応器の底部に連続的に供給し70℃で反応を継続し、さらに2基目の頂部よりスタティックミキサーへ供給した。重合が十分に安定したところで、1,3-ブタジエンとスチレンとを共重合しながら、2基目の反応基の底部より、分岐化剤としてトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シラン（表中、「BS-1」と略す。）を0.0190mmol/分の速度で添加し、主鎖分岐構造を有する共役ジエン系重合体を得る重合反応及び分岐化反応を行った。

さらに重合反応と分岐化反応が安定したところで、カップリング剤添加前の分岐化共役ジエン系重合体溶液を少量拔出し、酸化防止剤（BHT）を重合体100gあたり0.2gとなるように添加した後に溶媒を除去し、110℃のムーニー粘度及び各種の分子量を

次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、カップリング剤として、下記（Ｚ－１）で示すカップリング剤（表中、「Ｚ－１」と略す。）を用い、その添加量を 0.0360 mmol/分とした。スタティックミキサーを用いて混合し、カップリング反応した。このとき、反応器の出口より流出した重合体溶液にカップリング剤が添加されるまでの時間は 4.8 分、温度は 68℃であり、重合工程における温度と、カップリング剤を添加するまでの温度との差は 2℃であった。カップリング反応後の共役ジエン系重合体溶液を少量抽出し、酸化防止剤（ＢＨＴ）を重合体 100 g あたり 0.2 g となるように添加した後、に溶媒を除去し、結合スチレン量（物性 6）及び、ブタジエン部分のマイクロ構造（1, 2-ビニル結合量；物性 7）を測定した。測定結果を表 6 に示す。

試料 A-3 の物性を表 6 に示す。

【 0 2 6 1 】

$$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^1 - \text{Si} - \text{O} - \left[\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{X}^2 \end{array} \right]_{80} - \left[\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{R}^6 \end{array} \right]_{120} - \begin{array}{c} \text{R}^7 \\ | \\ \text{Si} - \text{R}^8 \\ | \\ \text{X}^4 \end{array} \end{array} \quad (\text{Z}-1)$$


【 0 2 6 2 】

(比較例 1-1) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-38)

予め水分除去した、1, 3-ブタジエンを18.6 g/分、スチレンを10.0 g/分、
 n-ヘキサンを175.2 g/分の条件で混合した。この混合溶液を反応基の入口に供給
 する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用のn-
 ブチルリチウムを0.103 mmol/分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に
 供給した。更に、極性物質として2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを0.08
 1 mmol/分の速度で、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを0.143 mmol/
 分の速度で、攪拌機で激しく混合する1基目反応器の底部へ供給し、反応器内温を67℃
 に保持した。

62

供給し70℃で反応を継続し、さらに2基目の頂部よりスタティックミキサーへ供給した。重合が十分に安定したところで、カップリング剤添加前の重合体溶液を少量拔出し、酸化防止剤(BHT)を重合体100gあたり0.2gとなるように添加した後に溶媒を除去し、110℃のムーニー粘度及び各種の分子量を測定した。物性を表7に示す。

次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、カップリング剤として、テトラエトキシシラン(表中、「A」と略す。)を0.0480mmol/分の速度で連続的に添加し、スタティックミキサーを用いて混合し、カップリング反応した。このとき、反応器の出口より流出した重合体溶液にカップリング剤が添加されるまでの時間は4.8分、温度は68℃であり、重合工程における温度と、カップリング剤を添加するまでの温度との差は2℃であった。カップリング反応後の共役ジエン系重合体溶液を少量拔出し、酸化防止剤(BHT)を重合体100gあたり0.2gとなるように添加した後に溶媒を除去し、結合スチレン量(物性6)、及びブタジエン部分のマイクロ構造(1,2-ビニル結合量:物性7)を測定した。測定結果を表7に示す。

次に、カップリング反応した重合体溶液に、酸化防止剤(BHT)を重合体100gあたり0.2gとなるように0.055g/分(n-ヘキサン溶液)で連続的に添加し、カップリング反応を終了した。酸化防止剤と同時に、ゴム用軟化剤として、重合体100gに対してSRAEオイル(JX日鉱日石エネルギー社製 JOMOプロセスNC140)が25.0gとなるように連続的に添加し、スタティックミキサーで混合した。スチームストリップングにより溶媒を除去して、分岐化剤由来の主鎖分岐がなく、カップリング剤由来の3分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料1-38)を得た。試料1-38の物性を表7に示す。

【0263】

(比較例1-2) カップリング共役ジエン系重合体(試料1-39)

カップリング剤をテトラエトキシシランから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(表中、「D」と略す。)に変え、その添加量を0.0360mmol/分に変えた以外は、比較例1-1と同様にして、分岐化剤由来の主鎖分岐がなく、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料1-39)を得た。試料1-39の物性を表7に示す。

【0264】

(比較例1-3) カップリング共役ジエン系重合体(試料1-40)

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミン(表中、「F」と略す。)に変え、その添加量を0.0190mmol/分に変えた以外は、比較例1-1と同様にして、分岐化剤由来の主鎖分岐がなく、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料1-40)を得た。試料40の物性を表7に示す。

【0265】

(比較例B-1) カップリング共役ジエン系重合体(試料B-1)

内容積が10Lで、内部の高さ(L)と直径(D)との比(L/D)が4.0であり、底部に入口、頂部に出口を有し、攪拌機付槽型反応器である攪拌機及び温度制御用のジャケットを有する槽型圧力容器を重合反応器として2基連結した。

予め水分除去した、1,3-ブタジエンを18.6g/分、スチレンを10.0g/分、n-ヘキサンを175.2g/分の条件で混合した。

この混合溶液を反応基の入口に供給する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用のn-ブチルリチウムを0.103mmol/分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に供給した。更に、極性物質として2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを0.081mmol/分の速度で、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを0.143mmol/分の速度で、攪拌機で激しく混合する1基目反応器の底部へ供給し、反応器内温を67℃に保持した。

1基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2基目反応器の底部に連続的に

供給し70℃で反応を継続し、さらに2基目の頂部よりスタティックミキサーへ供給した。

さらに重合反応が安定したところで、カップリング剤添加前の重合体溶液を少量抽出し、酸化防止剤(BHT)を重合体100gあたり0.2gとなるように添加した後に溶媒を除去し、110℃のムーニー粘度及び各種の分子量を測定した。物性を表8に示す。

次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-1」と略す。)を0.0190mmol/分の速度で添加し、同時にテトラエトキシシラン(表中、「A」と略す。)を0.0480mmol/分の速度で連続的に添加し、スタティックミキサーを用いて混合し、カップリング反応した。

このとき、反応器の出口より流出した重合体溶液にカップリング剤が添加されるまでの時間は4.8分、温度は68℃であり、重合工程における温度と、カップリング剤を添加するまでの温度との差は2℃であった。カップリング反応後の共役ジエン系重合体溶液を少量抽出し、酸化防止剤(BHT)を重合体100gあたり0.2gとなるように添加した後に溶媒を除去し、結合スチレン量(物性6)、及びブタジエン部分のマイクロ構造(1,2-ビニル結合量:物性7)を測定した。測定結果を表8に示す。

次に、カップリング反応した重合体溶液に、酸化防止剤(BHT)を重合体100gあたり0.2gとなるように0.055g/分(n-ヘキサン溶液)で連続的に添加し、カップリング反応を終了した。

酸化防止剤と同時に、ゴム用軟化剤として重合体100gに対してSRAEオイル(JX日鉱日石エネルギー社製 JOMOプロセスNC140)が25.0gとなるように連続的に添加し、スタティックミキサーで混合した。スチームストリップングにより溶媒を除去して、カップリング共役ジエン系重合体(変性共役ジエン系重合体)(試料B-1)を得た。試料B-1の物性を表8に示す。

なお、下記表8の(比較例B-1)中、「BS-1」が分岐化剤の欄に記載されているが、本例のような、前記「BS-1」と前記「A」とを同時添加した添加方法においては、主鎖分岐点を形成できず、分岐化剤として作用しなかった。

(比較例B-1)においては、モノマーを消費した後で、前記「BS-1」を添加していることから、前記「BS-1」のメトキシ基に活性末端が結合した後、「BS-1」のビニル基と重合するモノマーがほぼ無かったと想定される。すなわち、前記「BS-1」を添加しても、モノマーが不在なので「分岐化工程」が起ころなかった。

なお、(試料B-1)の収縮因子からは、カップリング剤の官能基数の範囲内でしか分岐を形成していないことが確認でき、一つのポリマーの中に、前記「BS-1」による主鎖分岐構造とカップリング構造を兼ね備えることによる分岐数の増加は起こっていないと考えられる。

前記「BS-1」添加前の重合体、前記「BS-1」添加後の重合体、及び前記「A」添加後の各工程における重合体について、GPC測定による分子量と、粘度計付きGPC測定による分岐度との比較により、カップリング共役ジエン系重合体の構造を同定した。

【0266】

(比較例B-2) カップリング共役ジエン系重合体(試料B-2)

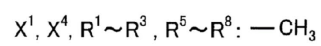
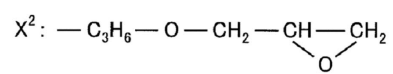
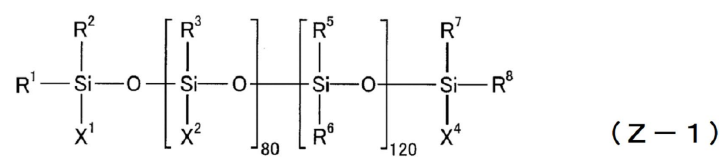
分岐化剤を使用しなかった。

また、カップリング剤として、下記(Z-1)で示すカップリング剤(表中、「Z-1」と略す。)を用い、その添加量を0.0360mmol/分とした。その他の条件は、比較例B-1と同様にして、分岐化剤由来の主鎖分岐がなく、カップリング剤由来の10分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(変性共役ジエン系重合体)(試料B-2)を得た。

試料B-2の物性を表8に示す。

【0267】

【化29】



【 0 2 6 8 】

【表 1】

		実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8
重合条件	分岐化共役ジエン系重合体(試料No.)	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
	ブタジエン	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	24.3
	スチレン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	4.3
	n-ヘキサン	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	重合温度	70	70	70	70	70	70	70	70
	処理用 n-ブチルリチウム	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	重合開始剤 n-ブチルリチウム	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	極性物質添加量	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.044
	種類	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1
	添加量	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190
物性値	カッピング剤	A	B	C	D	E	F	F	F
	種類	0.048	0.0360	0.0360	0.0360	0.0250	0.0190	0.0160	0.0160
	添加量	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	62.3
	(物性4)重量平均分子量	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	32.7
	(物性4)数平均分子量	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
	(物性4)Mw/Mn	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	89.4
	(物性1)ムーニー粘度(110°C)	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
	ゴム用軟化剤種	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	ゴム用軟化剤添加量	91	98	99	98	98	97	95	93
	(物性1)ムーニー粘度(100°C)	0.264	0.253	0.252	0.253	0.253	0.255	0.258	0.261
カッピング共役ジエン系重合体	(物性2)ムーニー緩和率(100°C)	8.2	8.8	8.8	8.7	12.0	15.8	20.0	19.2
	(物性3)分岐度 Bn	89.3	92.1	92.3	92.0	96.0	105.3	106.0	105.8
	(物性4)重量平均分子量	45.6	46.6	46.8	46.7	48.7	53.4	54.6	54.8
	(物性4)数平均分子量	1.96	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.94	1.93
	(物性4)Mw/Mn	-	-	87	88	86	86	82	84
	(物性5)変性率	35	35	35	35	35	35	35	15
	(物性6)結合スチレン量	40	40	40	40	40	40	40	28
	(物性7)ビニル結合力(1, 2-結合力)	132	142	148	144	170	186	281	273
	(物性8)絶対分子量(Mw-i)	(10 ⁴ Daltons)							

【表 2】

分岐化共役ジエン系重合体(試料No.)		実施例 1-9	実施例 1-10	実施例 1-11	実施例 1-12	実施例 1-13	実施例 1-14	実施例 1-15	実施例 1-16
重合条件	ブタジエン	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16
	スチレン	17.1	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
	n-ヘキサン	11.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	重合温度	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	(°C)	70	70	70	70	70	70	70	70
	処理用 n-ブチルリチウム	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	重合開始剤 n-ブチルリチウム	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	極性物質添加量	0.089	0.2	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	種類	BS-1	BS-1	BS-2	BS-2	BS-2	BS-3	BS-3	BS-3
	添加量	0.0190	0.0190	0.0350	0.0350	0.0350	0.0120	0.0120	0.0120
物性値	カップリング剤	F	F	B	D	F	B	D	F
	種類								
	添加量	0.0160	0.0160	0.0360	0.0360	0.0160	0.0360	0.0360	0.0160
	(mmol/分)	64.2	64.7	60.3	60.3	60.3	74.5	74.5	74.5
	(物性4)重量平均分子量	33.5	33.8	32.2	32.2	32.2	37.8	37.8	37.8
	(物性4)数平均分子量	1.93	1.93	1.87	1.87	1.87	1.97	1.97	1.97
	(物性4)Mw/Mn	93.8	95.1	88.2	88.2	88.2	99.1	99.1	99.1
	(物性1)ムーニー粘度(110°C)	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
	ゴム用軟化剤種	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	ゴム用軟化剤添加量	96	99	93	94	97	94	96	82
カッピング共役ジエン系重合体	(物性1)ムーニー粘度(100°C)	0.256	0.252	0.261	0.260	0.255	0.260	0.256	0.280
	(物性2)ムーニー緩和率(100°C)	21.6	22.3	8.2	8.2	13.0	17.4	18.0	30.0
	(物性3)分岐度 Bn	107.0	107.4	91.7	#REF!	#REF!	112.6	115.0	135.0
	(物性4)重量平均分子量	55.4	54.2	46.5	#REF!	#REF!	56.9	57.2	69.6
	(物性4)数平均分子量	1.93	1.98	1.97	1.98	1.93	1.98	2.01	1.94
	(物性4)Mw/Mn	82	81	-	85	81	-	82	85
	(物性5)変性率	40	35	35	35	35	35	35	35
	(物性6)結合スチレン量	40	58	40	40	40	40	40	40
	(物性7)ビニル結合量(1, 2-結合量)	287	291	133	136	176	153	160	335
	(物性8)絶対分子量(Mw-i)								

分岐化共役ジエン系重合体(試料No.)		実施例 1-17	実施例 1-18	実施例 1-19	実施例 1-20	実施例 1-21	実施例 1-22	実施例 1-23
重 合 条 件	ブタジエン	1-17	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23
	(g/分)	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
	スチレン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	(g/分)	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	n-ヘキサン	70	70	70	70	70	70	70
	重合温度	70	70	70	70	70	70	70
	(°C)	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	処理用 n-ブチルリチウム	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	(mmol/分)	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	重合開始剤 n-ブチルリチウム	BS-4	BS-4	BS-4	BS-5	BS-5	BS-5	BS-1
物 性 値	極性物質添加量	0.0210	0.0210	0.0210	0.0190	0.0190	0.0190	0.0100
	(mmol/分)	B	D	F	B	D	F	F
	種類	0.0360	0.0360	0.0160	0.0360	0.0360	0.0160	0.0190
	添加量	61.5	61.5	61.5	63.9	63.9	63.9	55.9
	(物性4)重量平均分子量	31.1	31.1	31.1	33.1	33.1	33.1	28.5
	(物性4)数平均分子量	1.98	1.98	1.98	1.93	1.93	1.93	1.96
	(物性4)Mw/Mn	90.6	90.6	90.6	92.1	92.1	92.1	88.1
	(物性1)ムーニー粘度(110°C)	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
	共役ジエン系重合体	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	(物性1)ムーニー粘度(100°C)	95	97	99	97	99	101	102
カップリング共役ジエン系重合体	添加量	0.258	0.255	0.252	0.255	0.252	0.248	0.247
	(物性2)ムーニー緩和率(100°C)	8.4	8.5	14.2	8.4	8.7	15.8	12.5
	(物性3)分岐度 Bn	90.3	91.0	102.3	90.6	92.0	105.3	98.1
	(物性4)重量平均分子量	45.8	46.0	51.9	45.8	46.7	53.4	50.6
	(物性4)数平均分子量	1.97	1.98	1.97	1.98	1.97	1.97	1.94
	(物性4)Mw/Mn	-	82	62	-	88	86	92
	(物性5)変性率	35	35	35	35	35	35	35
	(物性6)結合スチレン量	40	40	40	40	40	40	40
	(物性7)ビニル結合量(1, 2-結合量)	128	135	184	138	144	186	245
	(物性8)絶対分子量(Mw-i)	(10 ⁴ Daltons)						

【表 4】

分岐化共役ジエン系重合体(試料No.)		実施例 1-24	実施例 1-25	実施例 1-26	実施例 1-27	実施例 1-28	実施例 1-29	実施例 1-30
重 合 条 件	ブタジエン	(g/分)	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-30
	スチレン	(g/分)	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
	n-ヘキサン	(g/分)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	重合温度	(°C)	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	処理用 n-ブチルリチウム	(mmol/分)	70	70	70	70	70	70
	重合開始剤 n-ブチルリチウム	(mmol/分)	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	極性物質添加量	(mmol/分)	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	種類	(mmol/分)	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	分岐化剤		BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1
	添加量	(mmol/分)	0.0250	0.0350	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190
物 性 値	カップリング剤		F	F	F	F	F	F
	種類		0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190
	添加量	(mmol/分)	78.8	89.3	63.9	63.9	63.9	63.9
	共役ジエン系重合体	(物性4)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	45.1	33.1	33.1	33.1	33.1
		(物性4)数平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	1.98	1.93	1.93	1.93	1.93
		(物性4)Mw/Mn		98.1	105.3	92.1	92.1	92.1
		(物性1)ムーニー粘度(110°C)		SRAE	液状ゴム	レジン	ナフテン油	SRAE
		ゴム用軟化剤種		25.0	25.0	25.0	25.0	0.0
		ゴム用軟化剤添加量	(phm)	105	107	92	103	157
		(物性1)ムーニー粘度(100°C)		0.242	0.239	0.263	0.245	0.159
カップリング共役ジエン系重合体		(物性2)ムーニー緩和率(100°C)		25.3	30.1	15.8	15.8	15.8
		(物性3)分岐度 Bn	per molecule	117.0	125.0	105.3	105.3	105.3
		(物性4)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	59.7	62.2	53.4	53.4	53.4
		(物性4)数平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	1.96	2.01	1.97	1.97	1.97
		(物性4)Mw/Mn		75	68	86	86	86
		(物性5)変性率	(%)	35	35	35	35	35
		(物性6)結合スチレン量	(質量%)	40	40	40	40	40
		(物性7)ビニル結合量(1, 2-結合量)	(mol%)	320	360	186	186	186
		(物性8)絶対分子量(Mw-i)	(10 ⁴ Daltons)					

【 0 2 7 2 】
【表 5】

分岐化共役エン系重合体(試料No.)		実施例 1-31	実施例 1-32	実施例 1-33	実施例 1-34	実施例 1-35	実施例 1-36	実施例1-37
重合条件	ブタジエン	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	1-37
	スチレン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	n-ヘキサン	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	重合温度	70	70	70	70	70	70	70
	処理用 n-ブチルリチウム	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	重合開始剤 n-ブチルリチウム	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	極性物質添加量	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	種類	BS-1	BS-1	BS-1	BS-2	BS-3	BS-1	BS-1
	添加量	0.0190	0.0190	0.0190	0.0350	0.0120	0.0190	0.0190
	種類	-	A	F	A	A	G	A
物性値	カップリング剤	-	0.0120	0.0038	0.0120	0.0120	0.0620	0.048
	添加量	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9
	(物性4)重量平均分子量	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1
	(物性4)数平均分子量	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
	(物性4)Mw/Mn	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	95.1
	(物性1)ムーニー粘度(110℃)	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
	ゴム用軟化剤種	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	ゴム用軟化剤添加量	52	65	74	53	60	91	91
	(物性1)ムーニー粘度(100℃)	0.655	0.617	0.591	0.652	0.632	0.264	0.260
	(物性2)ムーニー緩和率(100℃)	1.7	4.6	7.1	2.7	3.7	8.2	8.6
カップリング共役エン系重合体	(物性3)分岐度 Bn	63.9	65.1	71.8	64.7	62.1	89.3	89.3
	(物性4)重量平均分子量	31.8	32.4	38.2	34.6	33.0	45.6	45.2
	(物性4)数平均分子量	2.01	2.01	1.88	1.87	1.88	1.96	1.98
	(物性4)Mw/Mn	-	-	24	-	-	-	-
	(物性5)変性率	35	35	35	35	35	35	35
	(物性6)結合スチレン量	40	40	40	40	40	40	40
	(物性7)ビニル結合力(1, 2-結合力)	38	72	84	71	68	132	140
	(物性8)絶対分子量(Mw-i)							
	(物性9)絶対分子量(Mw-i)							
	(物性10)絶対分子量(Mw-i)							

【 0 2 7 3 】
【表 6】

カップリング共役ジエン系重合体(試料No.)		実施例A-1	実施例A-2	実施例A-3
重 合 条 件	フタジエン	14.0	14.0	18.6
	スチレン	10.0	8.0	10.0
	n-ヘキサン	175.2	175.2	175.2
	窒素原子含有ビニル化合物	N-1	N-1	-
	種類	0.120	0.120	-
	添加量	4.6	4.6	-
	追加ブタジエン	-	2.0	-
	追加スチレン	70	70	70
	重合温度	0.103	0.103	0.103
	処理用 n-ブチルリチウム	0.143	0.143	0.143
	重合開始剤 n-ブチルリチウム	0.081	0.081	0.081
	極性物質添加量	BS-1	BS-1	BS-1
	種類	0.0190	0.0190	0.0190
	添加量	D	D	Z-1
	種類	0.0360	0.0360	0.0360
物 性 値	分岐化剤	(mmol/分)	(mmol/分)	(mmol/分)
	カップリング剤	(mmol/分)	(mmol/分)	(mmol/分)
	共役ジエン系重合体	(mmol/分)	(mmol/分)	(mmol/分)
	(物性4)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	63.9	63.9
	(物性4)数平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	33.1	33.1
	(物性4)Mw/Mn		1.9	1.9
	(物性1)ムーニー粘度(110℃)		92.1	92.1
	(物性5)変性率	(%)	80	0
	ゴム用軟化剤種	SRAE	SRAE	SRAE
	ゴム用軟化剤添加量	(phm)	25.0	25.0
	(物性1)ムーニー粘度(100℃)		98	98
	(物性2)ムーニー緩和率(100℃)		0.253	0.253
	(物性3)分岐度 Bn	per molecule	8.7	8.7
	(物性4)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	92.0	92.0
	(物性4)数平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	46.7	46.7
カップリング共役ジエン系重合体	(物性4)Mw/Mn		1.97	1.97
	(物性5)変性率	(%)	89	-
	(物性6)結合スチレン量	(質量%)	35	35
	(物性7)ビニル結合力(1, 2-結合量)	(mol%)	40	40
	(物性8)絶対分子量(Mw-i)	(10 ⁴ Daltons)	144	144

【 0 2 7 4 】
【表 7】

カッピング共役エン系重合体(試料No.)				比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3
重 合 条 件	ブタジエン			18.6	18.6	18.6
	スチレン			10.0	10.0	10.0
	n-ヘキサン			175.2	175.2	175.2
	重合温度			70	70	70
	処理用 n-ブチルリチウム			0.103	0.103	0.103
	重合開始剤 n-ブチルリチウム			0.143	0.143	0.143
	極性物質添加量			0.081	0.081	0.081
	分岐化剤	種類		-	-	-
		添加量	(mmol/分)	-	-	-
	カッピング剤	種類		A	D	F
		添加量	(mmol/分)	0.0480	0.0360	0.0190
物 性 値	共役エン系 重合体	(物性4)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	48.9	48.9	48.9
		(物性4)数平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	27.9	27.9	27.9
		(物性4)Mw/Mn		1.75	1.75	1.75
		(物性1)ムーニー粘度(110℃)		72.5	72.5	72.5
	カッピング共 役エン系重 合体	ゴム用軟化剤種		SRAE	SRAE	SRAE
		ゴム用軟化剤添加量	(phm)	25.0	25.0	25.0
		(物性1)ムーニー粘度(100℃)		74	84	90
		(物性2)ムーニー緩和率(100℃)		0.761	0.621	0.422
		(物性3)分岐度 Bn	per molecule	1.1	2.9	5.9
		(物性4)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	73.4	82.1	97.3
		(物性4)数平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	39.3	40.8	49.1
		(物性4)Mw/Mn		1.87	2.01	1.98
		(物性5)変性率	(%)	-	83	80
		(物性6)結合スチレン量	(質量%)	35	35	35
		(物性7)ビニル結合力(1, 2-結合力)	(mol%)	40	40	40
		(物性8)絶対分子量(Mw-i)	(10 ⁴ Daltons)	84	96	142

【 0 2 7 5 】
【表 8】

カップリング共役ジエン系重合体(試料No.)			比較例B-1	比較例B-2
重合条件	ブタジエン		18.6	18.6
	スチレン		10.0	10.0
	n-ヘキサン		175.2	175.2
	窒素原子含有ビニル化合物	種類	-	-
	添加量	(mmol/分)	-	-
	追加ブタジエン		-	-
	追加スチレン		-	-
	重合温度		70	70
	処理用 n-ブチルリチウム	(mmol/分)	0.103	0.103
	重合開始剤 n-ブチルリチウム	(mmol/分)	0.143	0.143
	極性物質添加量		0.081	0.081
	分岐化剤	種類	BS-1	
	添加量	(mmol/分)	0.0190	
	カップリング剤	種類	A	Z-1
	添加量	(mmol/分)	0.0480	0.0360
物性値	共役ジエン系重合体	(物性4)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	48.9
		(物性4)数平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	27.9
		(物性4)Mw/Mn	1.8	1.8
		(物性1)ムーニー粘度(110℃)	72.5	72.5
		(物性5)変性率	0	0
	カップリング共役ジエン系重合体	ゴム用軟化剤種類		SRAE
		ゴム用軟化剤添加量		25.0
		(物性1)ムーニー粘度(100℃)	90	46
		(物性2)ムーニー緩和率(100℃)	0.372	0.379
		(物性3)分岐度 Bn	7.1	10.2
		(物性4)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	74.8
		(物性4)数平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	36.8
		(物性4)Mw/Mn	1.98	2.03
		(物性5)変性率	80	-
		(物性6)結合スチレン量	35	35
		(物性7)ビニル結含量(1, 2-結含量)	40	40
		(物性8)絶対分子量(Mw-i)	86	96.2

【 0 2 7 6 】

(実施例 1-38~1-74、実施例 a-1~3、及び比較例 1-4~1-6、比較例 b-1~2)

表 1~表 5、表 7 に示す、試料 1-1~1-40、及び表 6 に示す試料 (A-1~3)、表 8 に示す試料 (B-1~2) 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ゴム組成物を得た。

【 0 2 7 7 】

(ゴム成分)

・分岐化共役ジエン系重合体及びカップリング共役ジエン系重合体 (試料 1-1~1-40)

: 80 質量部 (ゴム用軟化剤抜きの質量部)

・ハイシスポリブタジエン (宇部興産社製の商品名「UBE POL BR150」)

: 20 質量部

【0278】

(配合条件)

各配合剤の添加量は、ゴム用軟化剤を含まないゴム成分100質量部に対する質量部数で示した。

・シリカ1 (エボニック デグサ社製の商品名「Ultrasil 7000GR」
窒素吸着比表面積 $170\text{ m}^2/\text{g}$) : 50.0質量部

・シリカ2 (ローディア社製の商品名「Zeosil Premium 200MP」
窒素吸着比表面積 $220\text{ m}^2/\text{g}$) : 25.0質量部

・カーボンブラック (東海カーボン社製の商品名「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 デグサ社製の商品名「Si75」、ビス (トリ
エトキシシリルプロピル) ジスルフィド) : 6.0質量部

・SRAEオイル (JX日鉱日石エネルギー社製の商品名「プロセスNC140」)
: 42.0質量部

(予め、試料1-1~1-40、A-1~3、B-1~2中に含まれるゴム用軟化剤として
添加した量を含む。)

・亜鉛華 : 2.5質量部

・ステアリン酸 : 1.0質量部

・老化防止剤 (N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジ
アミン) : 2.0質量部

・硫黄 : 2.2質量部

・加硫促進剤1 (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2 (ジフェニルグアニジン) : 2.0質量部

・合計 : 239.4質量部

【0279】

(混練り方法)

上記した材料を次の方法により混練してゴム組成物を得た。温度制御装置を備える密閉
混練機 (内容量0.3L) を使用し、第一段の混練として、充填率65%、ローター回転
数30~50rpmの条件で、原料ゴム (試料1-1~1-40、試料A-1~3、試料
B-1~2)、充填剤 (シリカ1、シリカ2、カーボンブラック)、シランカップリング
剤、SRAEオイル、亜鉛華及びステアリン酸を混練した。このとき、密閉混練機の温度
を制御し、排出温度は155~160℃で各ゴム組成物 (配合物) を得た。

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、混練機の温度制御により、配
合物の排出温度を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1、2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。

加硫前のゴム組成物、及び加硫後のゴム組成物を評価した。具体的には、下記の方法に
より評価した。その結果を表9~表15に示す。

【0280】

[特性の評価]

(評価1) 配合物ムーニー粘度

上記で得た第二段の混練後、かつ、第三段の混練前の配合物を試料として、ムーニー粘
度計を使用し、ISO 289に準拠して、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た。比較例1-4の結果を100
として指数化した。指数が小さいほど加工性が良好であることを示す。

【0281】

(評価2) 引張強度及び引張伸び

J I S K 6 2 5 1 の引張試験法に準拠し、引張強度及び引張伸びを測定し、比較例 1－4 の結果を 1 0 0 として指数化した。指数が大きいほど引張強度及び引張伸び（破壊強度）が良好であることを示す。

【 0 2 8 2 】

（評価 3）耐摩耗性

アクロン摩耗試験機（安田精機製作所社製）を使用し、J I S K 6 2 6 4－2 に準拠して、荷重 4 4 . 4 N、1 0 0 0 回転の摩耗量を測定し、比較例 1－4 の結果を 1 0 0 として指数化した。指数が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。

【 0 2 8 3 】

（評価 4）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「A R E S」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 1－4 のゴム組成物に対する結果を 1 0 0 として指数化した。

0℃において周波数 1 0 H z、ひずみ 1 %で測定した $\tan \delta$ をウェットスキッド性の指標とした。指数が大きいほどウェットスキッド性が良好であることを示す。

また、5 0℃において周波数 1 0 H z、ひずみ 3 %で測定した $\tan \delta$ を省燃費性の指標とした。指数が小さいほど省燃費性が良好であることを示す。

さらに、5 0℃において周波数 1 0 H z、ひずみ 3 %で測定した弾性率（ G' ）を操縦安定性の指標とした。指数が大きいほど操縦安定性が良好であることを示す。

【 0 2 8 4 】

		実施例 1-38	実施例 1-39	実施例 1-40	実施例 1-41	実施例 1-42	実施例 1-43	実施例 1-44	実施例 1-45
分岐化共役ジエン系重合体(試料No.)		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
(物性1)重合体ムーニー粘度(100℃)		91	98	99	98	98	97	95	99
(評価1)配合物ムーニー粘度(130℃)		85	88	86	83	85	80	78	83
物 性 値	(評価2)引張強度	112	117	121	113	128	134	139	142
	(評価2)引張伸び	109	108	114	116	120	118	124	125
	(評価3)耐摩耗性	110	113	128	125	130	142	148	152
	(評価4)50℃ 弾性率 (歪み3%)	111	110	128	125	120	117	126	130
	(評価4)50℃ tan δ (歪み3%)	97	96	86	80	75	71	72	69
	(評価4)0℃ tan δ (歪み1%)	104	104	113	120	125	131	128	122

【表 10】

		実施例 1-46	実施例 1-47	実施例 1-48	実施例 1-49	実施例 1-50	実施例 1-51	実施例 1-52	実施例 1-53
分岐化共役ジエン系重合体(試料No.)		1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16
(物性1)重合体ムーニー粘度(100℃)		93	89	93	94	97	94	96	82
(評価1)配合物ムーニー粘度(130℃)	指数	77	74	88	84	78	86	82	80
物性 値	(評価2)引張強度	137	133	109	112	129	110	138	146
	(評価2)引張伸び	122	120	112	120	132	113	122	124
	(評価3)耐摩耗性	144	137	118	122	143	128	157	162
	(評価4)50℃ 弾性率 (歪み3%)	121	120	129	126	125	123	120	118
	(評価4)50℃ tan δ (歪み3%)	75	78	92	83	75	91	77	74
	(評価4)0℃ tan δ (歪み1%)	133	137	107	117	122	110	120	122

	実施例 1-54	実施例 1-55	実施例 1-56	実施例 1-57	実施例 1-58	実施例 1-59	実施例 1-60
分岐化共役ジエン系重合体(試料No.)	1-17	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23
(物性1)重合体ムーニー粘度(100℃)	95	97	99	97	99	101	102
(評価1)配合物ムーニー粘度(130℃)	93	89	82	91	86	88	87
(評価2)引張強度	109	112	125	107	109	127	109
(評価2)引張伸び	113	116	120	118	117	123	118
(評価3)耐摩耗性	113	123	137	120	126	137	131
(評価4)50℃ 弾性率 (歪み3%)	118	116	113	122	123	129	127
(評価4)50℃ tan δ (歪み3%)	93	88	76	92	82	78	83
(評価4)0℃ tan δ (歪み1%)	107	114	123	110	119	126	127
物性値	指数	指数	指数	指数	指数	指数	指数

【表 1 2】

		実施例 1-61	実施例 1-62	実施例 1-63	実施例 1-64	実施例 1-65	実施例 1-66	実施例 1-67
分岐化共役ジエン系重合体(試料No.)		1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-29	1-30
(物性1)重合体ムーニー粘度(100℃)		105	107	92	101	103	157	83
(評価1)配合物ムーニー粘度(130℃)		90	92	78	84	81	83	78
物 性 値	(評価2)引張強度	145	153	120	143	130	132	135
	(評価2)引張伸び	117	124	110	128	121	115	120
	(評価3)耐摩耗性	152	157	132	141	137	145	140
	(評価4)50℃ 弾性率 (歪み3%)	131	130	124	139	124	118	122
	(評価4)50℃ tan δ (歪み3%)	85	87	78	88	82	73	71
	(評価4)0℃ tan δ (歪み1%)	113	110	118	137	122	128	130

		実施例 1-68	実施例 1-69	実施例 1-70	実施例 1-71	実施例 1-72	実施例 1-73	実施例 1-74
分岐化共役ジエン系重合体(試料No.)		1-31	1-32	1-33	1-34	1-35	1-36	1-37
(物性1)重合体ムーニー粘度(100°C)		52	65	74	53	60	100	91
(評価1)配合物ムーニー粘度(130°C)		74	92	93	90	90	95	87
物 性 値	(評価2)引張強度	82	98	106	102	104	140	112
	(評価2)引張伸び	89	99	103	100	102	130	109
	(評価3)耐摩耗性	71	102	103	106	103	140	114
	(評価4)50°C 弾性率 (歪み3%)	97	101	100	102	102	116	111
	(評価4)50°C $\tan \delta$ (歪み3%)	102	103	104	98	95	90	97
	(評価4)0°C $\tan \delta$ (歪み1%)	100	102	103	92	92	114	104

【表 1 4】

		比較例 1-4	比較例 1-5	比較例 1-6
	カップリング共役ジエン系重合体(試料No.)	1-38	1-39	1-40
	(物性1) 重合体ムーニー粘度(100℃)	74	84	90
	(評価1) 配合物ムーニー粘度(130℃)	100	113	116
物 性 値	(評価2) 引張強度	100	117	112
	(評価2) 引張伸び	100	102	98
	(評価3) 耐摩耗性	100	109	103
	(評価4) 50℃ 弾性率 (歪み3%)	100	98	98
	(評価4) 50℃ tan δ (歪み3%)	100	112	124
	(評価4) 0℃ tan δ (歪み1%)	100	107	112

【表 1 5】

カプリング共役エン系重合体(試料No.)		実施例a-1	実施例a-2	実施例a-3	比較例b-1	比較例b-2
(物性1)重合体ムーニー粘度(100℃)		98	99	98	78	46
(評価1)配合物ムーニー粘度(130℃)		83	84	83	97	73
物 性 値	指数					
	(評価2)引張強度	113	114	110	100	78
	(評価2)引張伸び	116	117	110	98	87
	(評価3)耐摩耗性	125	126	115	105	82
	(評価4)50℃ 弾性率 (歪み3%)	130	129	125	100	107
	(評価4)50℃ tan δ (歪み3%)	75	76	90	98	109
(評価4)0℃ tan δ (歪み1%)		125	126	108	99	102

表 9～表 15 に示す通り、実施例 1-38～1-74 は、比較例 1-4～1-6 と比較して、加硫物とする際の配合物ムーニー粘度が低く良好な加工性を示し、加硫物としたときにおける耐摩耗性、操縦安定性及び破壊強度に優れ、また、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ることが確認された。

表 15 に示す通り、実施例 a-1～3 は、比較例 b-1～2 と比較して、加硫物とする際の配合物ムーニー粘度が低く良好な加工性を示し、加硫物としたときにおける耐摩耗性、操縦安定性及び破壊強度に優れ、また、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ることが確認された。

【0292】

〔第 2 の実施例〕

以下、第 2 の実施例として、具体的な実施例及び比較例を挙げて、本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態は以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

以下においては、カップリング剤でカップリングされている共役ジエン系重合体を「カップリング共役ジエン系重合体」と記載する。

また、窒素原子含有ビニル化合物と共重合し、分岐化剤由来の分岐構造を有する共役ジエン系重合体を「変性分岐化共役ジエン系重合体」と記載する。

さらに、カップリング共役ジエン系重合体、分岐化構造を有する共役ジエン系重合体、分岐化構造を有さない共役ジエン系重合体の総称として「共役ジエン系重合体」と記載する場合がある。

実施例及び比較例における各種の物性は下記に示す方法により測定した。

【0293】

（物性 1）重合体ムーニー粘度

変性分岐化共役ジエン系重合体又は窒素原子含有変性剤でカップリングされている共役ジエン系重合体（以下「カップリング共役ジエン系重合体」とも記す）を試料として、ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「VR1132」）を用い、ISO 289 に準拠し、L 形ローターを用いてムーニー粘度を測定した。

測定温度は、カップリング反応前の共役ジエン系重合体を試料とする場合には 110℃ とし、カップリング共役ジエン系重合体を試料とする場合には 100℃ とした。

まず、試料を 1 分間試験温度で予熱した後、ローターを 2 rpm で回転させ、4 分後のトルクを測定してムーニー粘度（ML₍₁₊₄₎）とした。

【0294】

（物性 2）ムーニー緩和率

カップリング共役ジエン系重合体を試料として、ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「VR1132」）を用い、ISO 289 に準拠し、L 形ローターを用いてムーニー粘度を測定した後、即座にローターの回転を停止させ、停止後 1.6 秒間～5 秒間の 0.1 秒ごとのトルクをムーニー単位で記録し、トルクと時間（秒）を両対数プロットした際の直線の傾きを求め、その絶対値をムーニー緩和率（MSR）とした。

【0295】

（物性 3）分岐度（B_n）

カップリング共役ジエン系重合体の分岐度（B_n）は、粘度検出器付き GPC-光散乱法測定法によって以下とおり測定した。

カップリング共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを 3 本連結したゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定装置（Malvern 社製の商品名「GPCmax VE-2001」）を使用して、光散乱検出器、RI 検出器、粘度検出器（Malvern 社製の商品名「TDA305」）の順番に接続されている 3 つの検出器を用いて測定し、標準ポリスチレンに基づいて、光散乱検出器と RI 検出器結果から絶対分子量を、RI 検出器と粘度検出器の結果から固有粘度を求めた。

直鎖ポリマーは、固有粘度 $[\eta] = 3.883 M^{0.771}$ に従うものとして用い、各分子量に対応する固有粘度の比としての収縮因子（g'）を算出した。なお、式中、M は絶

対分子量を表す。

その後、得られた収縮因子 (g') を用いて $g' = 6 B_n / \{(B_n + 1)(B_n + 2)\}$ と定義される分岐度 (B_n) を算出した。

溶離液は 5 mmol/L のトリエチルアミン入りテトラヒドロフラン（以下「THF」とも記す。）を使用した。

カラムは、東ソー社製の商品名「TSK gel G4000HXL」、「TSK gel G5000HXL」、及び「TSK gel G6000HXL」を接続して使用した。

測定用の試料 20 mg を 10 mL の THF に溶解して測定溶液とし、測定溶液 $100 \mu\text{L}$ を GPC 測定装置に注入して、オーブン温度 40°C 、THF 流量 1 mL/分 の条件で測定した。

【0296】

（物性4）分子量

＜測定条件1＞：

変性分岐化共役ジエン系重合体又はカップリング共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置（東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」）を使用して、RI検出器（東ソー社製の商品名「HLC8020」）を用いてクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用して得られる検量線に基づいて、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) と分子量分布 (M_w/M_n) とを求めた。

溶離液は 5 mmol/L のトリエチルアミン入り THF（テトラヒドロフラン）を使用した。カラムは、東ソー社製の商品名「TSK gel Super Multi pore HZ-H」を3本接続し、その前段にガードカラムとして東ソー社製の商品名「TSK guard column Super MP (HZ)-H」を接続して使用した。

測定用の試料 10 mg を 10 mL の THF に溶解して測定溶液とし、測定溶液 $10 \mu\text{L}$ を GPC 測定装置に注入して、オーブン温度 40°C 、THF 流量 0.35 mL/分 の条件で測定した。

上記の測定条件1で測定した各種試料の中で、分子量分布 (M_w/M_n) の値が 1.6 未満であった試料は、改めて下記の測定条件2により測定した。測定条件1で測定し、その分子量分布の値が 1.6 以上であった試料に対しては、測定条件1の測定値を採用した。

＜測定条件2＞：

変性分岐化共役ジエン系重合体又はカップリング共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置を使用して、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基づいて重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) とを求めた。

溶離液は 5 mmol/L のトリエチルアミン入り THF を使用した。カラムは、ガードカラム：東ソー社製の商品名「TSK guard column Super H-H」、カラム：東ソー社製の商品名「TSK gel Super H5000」、「TSK gel Super H6000」、「TSK gel Super H7000」を使用した。

オーブン温度 40°C 、THF 流量 0.6 mL/分 の条件で、RI検出器（東ソー社製の商品名「HLC8020」）を用いた。測定用の試料 10 mg を 20 mL の THF に溶解して測定溶液とし、測定溶液 $20 \mu\text{L}$ を GPC 測定装置に注入して測定した。

測定条件1で測定し、その分子量分布の値が 1.6 未満であった試料に対しては、測定条件2で測定し、その測定値を採用した。

【0297】

（物性5）変性率

変性分岐化共役ジエン系重合体、及びカップリング共役ジエン系重合体の変性率をカラム吸着GPC法で以下のとおり測定した。

変性分岐化共役ジエン系重合体、及びカップリング共役ジエン系重合体を試料として、シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに、変性した塩基性重合体成分が吸着する特性を応用することにより、測定した。

なお、重合工程で窒素原子含有ビニル化合物を単量体として用いると、当該重合工程で既に変性された共役ジエン系重合体を得られるため、カップリング工程を実施する前段階の「変性分岐化共役ジエン系重合体」においても変性率の測定を行った。

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、の差分よりシリカ系カラムへの吸着量を測定し、変性率を求めた。

具体的には、以下に示すとおりである。

また、上記の（物性４）の測定条件１で測定し、その分子量分布の値が１．６以上であった試料に対しては下記の測定条件３で測定した。上記（物性４）の測定条件１で測定し、その分子量分布の値が１．６未満であった試料に対しては下記の測定条件４で測定した。

【０２９８】

<試料溶液の調製>：

試料１０ｍｇ及び標準ポリスチレン５ｍｇを２０ｍＬのＴＨＦに溶解させて、試料溶液とした。

<測定条件３>：

ポリスチレン系カラムを用いたＧＰＣ測定条件：

東ソー社製の商品名「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」を使用して、５ｍｍｏｌ／Ｌのトリエチルアミン入りＴＨＦを溶離液として用い、試料溶液１０μＬを装置に注入し、カラムオープン温度４０℃、ＴＨＦ流量０．３５ｍＬ／分の条件で、ＲＩ検出器を用いてクロマトグラムを得た。

カラムは、東ソー社製の商品名「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｈ」を３本接続し、その前段にガードカラムとして東ソー社製の商品名「ＴＳＫｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＳｕｐｅｒＭＰ（ＨＺ）－Ｈ」を接続して使用した。

【０２９９】

<測定条件４>：

５ｍｍｏｌ／Ｌのトリエチルアミン入りＴＨＦを溶離液として用い、試料溶液２０μＬを装置に注入して測定した。

カラムは、ガードカラム：東ソー社製の商品名「ＴＳＫｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＳｕｐｅｒＨ－Ｈ」、カラム：東ソー社製の商品名「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ５０００」、「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ６０００」、「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ７０００」を使用した。カラムオープン温度４０℃、ＴＨＦ流量０．６ｍＬ／分の条件で、ＲＩ検出器（東ソー社製　ＨＬＣ８０２０）を用いて測定し、クロマトグラムを得た。

【０３００】

シリカ系カラムを用いたＧＰＣ測定条件：東ソー社製の商品名「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」を使用して、ＴＨＦを溶離液として用い、試料溶液５０μＬを装置に注入し、カラムオープン温度４０℃、ＴＨＦ流量０．５ｍＬ／分の条件で、ＲＩ検出器を用いてクロマトグラムを得た。カラムは、商品名「Ｚｏｒｂａｘ　ＰＳＭ－１０００Ｓ」、「ＰＳＭ－３００Ｓ」、「ＰＳＭ－６０Ｓ」を接続して使用し、その前段にガードカラムとして商品名「ＤＩＯＬ　４．６×１２．５ｍｍ　５μｍ」を接続して使用した。

【０３０１】

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、試料のピーク面積を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。

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

（ただし、 $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$ ）

【０３０２】

（物性６）結合スチレン量

ゴム用軟化剤を含まないカップリング共役ジエン系重合体を試料として、試料１００ｍ

g を、クロロホルムで 100 mL にメスアップし、溶解して測定サンプルとした。

スチレンのフェニル基による紫外線吸収波長 (254 nm 付近) の吸収量により、試料であるカップリング共役ジエン系重合体 100 質量% に対しての結合スチレン量 (質量%) を測定した (測定装置: 島津製作所社製の分光光度計「UV-2450」)。

【0303】

(物性7) ブタジエン部分のマイクロ構造 (1, 2-ビニル結合量)

ゴム用軟化剤を含まないカップリング共役ジエン系重合体を試料として、試料 50 mg を、10 mL 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、赤外線スペクトルを $600 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 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 (R. R. Hampton, Analytical Chemistry 21, 923 (1949) に記載の方法) の計算式に従い、ブタジエン部分のマイクロ構造、すなわち、1, 2-ビニル結合量 (表中、ビニル結合量 (1, 2-結合量) と記載する。) (mol%) を求めた (測定装置: 日本分光社製のフーリエ変換赤外分光光度計「FT-IR230」)。

【0304】

(物性8) GPC-光散乱法測定による分子量 (絶対分子量)

カップリング共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを 3 本連結した GPC-光散乱測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、溶液粘度及び光散乱法に基づいて重量平均分子量 (M_w -i) を求めた (「絶対分子量」ともいう。)

溶離液はテトラヒドロフランとトリエチルアミンの混合溶液 (THF in TEA: トリエチルアミン 5 mL をテトラヒドロフラン 1 L に混合させ調整した。) を使用した。

カラムは、ガードカラム: 東ソー社製の商品名「TSK guard column HH R-H」と、カラム: 東ソー社製の商品名「TSK gel G6000 HHR」、「TSK gel G5000 HHR」、「TSK gel G4000 HHR」とを接続して使用した。

オーブン温度 40 °C、THF 流量 1.0 mL/分の条件で、GPC-光散乱測定装置 (マルバーン社製の商品名「Viscotek TDMax」) を用いた。

測定用の試料 10 mg を 20 mL の THF に溶解して測定溶液とし、測定溶液 200 μ L を GPC 測定装置に注入して測定した。

【0305】

[共役ジエン系重合体]

(実施例 2-1) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 2-1)

内容積が 10 L で、内部の高さ (L) と直径 (D) との比 (L/D) が 4.0 であり、底部に入口、頂部に出口を有し、攪拌機付槽型反応器である攪拌機及び温度制御用のジャケットを有する槽型圧力容器を重合反応器として 2 基連結した。

予め水分除去した、1, 3-ブタジエンを 18.6 g/分、スチレンを 10.0 g/分、n-ヘキサンを 175.2 g/分の条件で混合した。この混合溶液を反応基の入口に供給する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用の n-ブチルリチウムを 0.103 mmol/分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に供給した。更に、極性物質として 2, 2-ビス (2-オキソラニル) プロパンを 0.081 mmol/分の速度で、重合開始剤として n-ブチルリチウムを 0.143 mmol/分の速度で、攪拌機で激しく混合する 1 基目反応器の底部へ供給し、反応器内温を 67 °C に保持した。

1 基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2 基目反応器の底部に連続的に供給し 70 °C で反応を継続し、さらに 2 基目の頂部よりスタティックミキサーへ供給した。重合が十分に安定したところで、1, 3-ブタジエンとスチレンとを共重合しながら、2 基目の反応基の底部より、窒素原子含有ビニル化合物として 1- (4-N, N-ジメチルアミノフェニル) -1-フェニルエチレン (表中、「N-1」と略す。) を 0.120 mmol/分の速度で添加すると共に、分岐化剤としてトリメトキシ (4-ビニルフェニル)

シラン（表中、「BS-1」と略す。）を0.0190 mmol / 分の速度で添加し、主鎖分岐構造を有する共役ジエン系重合体を得る重合反応及び分岐化反応を行った。

さらに重合反応と分岐化反応が安定したところで、カップリング剤添加前の共役ジエン系重合体（変性分岐化共役ジエン系重合体）溶液を少量抽出し、酸化防止剤（BHT）を重合体100 gあたり0.2 gとなるように添加した後に溶媒を除去し、110℃のムーニー粘度及び各種の分子量を測定した。物性を表16に示す。

次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、カップリング剤として、テトラエトキシシラン（表中、「A」と略す。）を0.0480 mmol / 分の速度で連続的に添加し、スタティックミキサーを用いて混合し、カップリング反応した。このとき、反応器の出口より流出した重合体溶液にカップリング剤が添加されるまでの時間は4.8分、温度は68℃であり、重合工程における温度と、カップリング剤を添加するまでの温度との差は2℃であった。カップリング反応後の共役ジエン系重合体溶液を少量抽出し、酸化防止剤（BHT）を重合体100 gあたり0.2 gとなるように添加した後に溶媒を除去し、結合スチレン量（物性6）、及びブタジエン部分のマイクロ構造（1, 2-ビニル結合量：物性7）を測定した。測定結果を表16に示す。

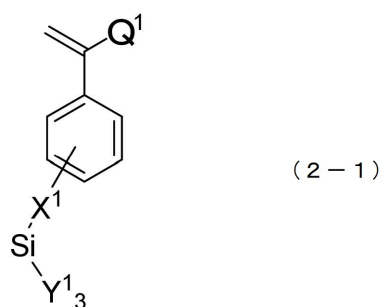
次に、カップリング反応した重合体溶液に、酸化防止剤（BHT）を重合体100 gあたり0.2 gとなるように0.055 g / 分（n-ヘキサン溶液）で連続的に添加し、カップリング反応を終了した。酸化防止剤と同時に、ゴム用軟化剤として重合体100 gに対してSRAEオイル（JX日鉱日石エネルギー社製 JOMOプロセスNC140）が25.0 gとなるように連続的に添加し、スタティックミキサーで混合した。スチームストリップングにより溶媒を除去して、一部の主鎖に下記式（2-1）で表される化合物である分岐化剤（以下「分岐化剤構造（2-1）」とも記す。）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の3分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料2-1）を得た。

試料2-1の物性を表16に示す。

なお、分岐化剤添加前の重合体、分岐化剤添加後の重合体、及びカップリング剤添加後の各工程における重合体について、GPC測定による分子量と、粘度計付きGPC測定による分岐度との比較により、カップリング共役ジエン系重合体の構造を同定した。以下、同様に各試料の構造を同定した。

【0306】

【化30】



【0307】

式（2-1）中、Q¹は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

X¹は、単結合、又は炭素、水素、窒素、硫黄、及び酸素からなる群より選ばれるいずれかを含有する有機基である。

Y¹は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかを示す。

Y¹は、それぞれ独立して同一でもよいし、異なってもよい。

【0308】

(実施例2-2) カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-2)

カップリング剤をテトラエトキシシランから1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エタン (表中、「B」と略す。) に変え、その添加量を0.0360 mmol / 分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造 (2-1) 由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-2) を得た。試料2-2の物性を表16に示す。

【0309】

(実施例2-3) カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-3)

カップリング剤をテトラエトキシシランから1, 3-ビス (N, N-ジグリシジルアミノメチル) シクロヘキサン (表中、「C」と略す。) に変え、その添加量を0.0360 mmol / 分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造 (2-1) 由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-3) を得た。試料2-3の物性を表16に示す。

【0310】

(実施例2-4) カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-4)

カップリング剤をテトラエトキシシランから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 (表中、「D」と略す。) に変え、その添加量を0.0360 mmol / 分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造 (2-1) 由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-4) を得た。試料2-4の物性を表16に示す。

【0311】

(実施例2-5) カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-5)

カップリング剤をテトラエトキシシランからトリス (3-トリメトキシシリルプロピル) アミン (表中、「E」と略す。) に変え、その添加量を0.0250 mmol / 分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造 (2-1) 由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の6分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-5) を得た。試料2-5の物性を表16に示す。

【0312】

(実施例2-6) カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-6)

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) -1, 3-プロパンジアミン (表中、「F」と略す。) に変え、その添加量を0.0190 mmol / 分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造 (2-1) 由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-6) を得た。試料2-6の物性を表16に示す。

【0313】

(実施例2-7) カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-7)

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) -1, 3-プロパンジアミン (表中、「F」と略す。) に変え、その添加量を0.0160 mmol / 分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造 (2-1) 由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-7) を得た。試料2-7の物性を表16に示す。

【0314】

(実施例2-8) カップリング共役ジエン系重合体 (試料2-8)

1, 3-ブタジエンの添加速度を18.6 g / 分から24.3 g / 分、スチレンの添加速度を10.0 g / 分から4.3 g / 分に変更し、更に、極性物質として2, 2-ビス (2

ーオキシソラニル) プロパンの添加速度を0.081 mmol/分から0.044 mmol/分に変更し、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン(表中、「F」と略す。)に変え、その添加量を0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(2-1)由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料2-8)を得た。試料2-8の物性を表16に示す。

【0315】

(実施例2-9) カップリング共役ジエン系重合体(試料2-9)

1, 3-ブタジエンの添加速度を18.6 g/分から17.1 g/分、スチレンの添加速度を10.0 g/分から11.5 g/分に変更し、更に、極性物質として2, 2-ビス(2-オキシソラニル) プロパンの添加速度を0.081 mmol/分から0.089 mmol/分に変更し、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン(表中、「F」と略す。)に変え、その添加量を0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(2-1)由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料2-9)を得た。試料2-9の物性を表17に示す。

【0316】

(実施例2-10) カップリング共役ジエン系重合体(試料2-10)

極性物質の2, 2-ビス(2-オキシソラニル) プロパンの添加速度を0.081 mmol/分から0.200 mmol/分に変更し、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン(表中、「F」と略す。)に変え、その添加量を0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(2-1)由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料2-10)を得た。試料2-10の物性を表17に示す。

【0317】

(実施例2-11) カップリング共役ジエン系重合体(試料2-11)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからジメチルメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-2」と略す)に変え、その添加量を0.0350 mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(表中、「B」と略す。)に変え、その添加量を0.0360 mmol/分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(2-1)由来の2分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体(試料2-11)を得た。試料2-11の物性を表17に示す。

【0318】

(実施例2-12) カップリング共役ジエン系重合体(試料2-12)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからジメチルメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-2」と略す)に変え、その添加量を0.0350 mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから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(表中、「D」と略す。))に変え、その添加量を0.0360 mmol/分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造(2-1)由来の2分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有するカップリング共役ジエン系重合体(試料2-12)を得た。試料2-12の物性を表17に示す。

【0319】

(実施例2-13) カップリング共役ジエン系重合体(試料2-13)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからジメチルメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-2」と略す)に変え、その添加量を0.0350 m

mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を０．０１６０mmol/分に変えた以外は、実施例２－１と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（２－１）由来の２分岐構造を有し、カップリング剤由来の８分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料２－１３）を得た。試料２－１３の物性を表１７に示す。

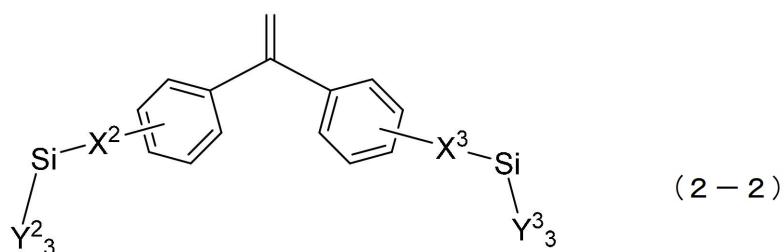
【０３２０】

（実施例２－１４）カップリング共役ジエン系重合体（試料２－１４）

分岐化剤をトリメトキシ（４－ビニルフェニル）シランから１，１－ビス（４－（ジメチルメトキシシリル）フェニル）エチレン（表中、「BS－３」と略す）に変え、その添加量を０．０１２０mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから１，２－ビス（トリエトキシシリル）エタン（表中、「B」と略す。）に変え、その添加量を０．０３６０mmol/分に変えた以外は、実施例２－１と同様にして、一部の主鎖に下記式（２－２）で表される化合物である分岐化剤（以下「分岐化剤構造（２－２）」とも記す。）由来の３分岐構造を有し、カップリング剤由来の４分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料２－１４）を得た。試料２－１４の物性を表１７に示す。

【０３２１】

【化３１】



【０３２２】

式（２－２）中、 X^2 、 X^3 は、単結合、又は炭素、水素、窒素、硫黄、及び酸素からなる群より選ばれるいずれかを含む有機基である。

Y^2 、 Y^3 は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかを示す。

Y^2 、 Y^3 は、それぞれ独立して同一でもよいし、異なってもよい。

【０３２３】

（実施例２－１５）カップリング共役ジエン系重合体（試料２－１５）

分岐化剤をトリメトキシ（４－ビニルフェニル）シランから１，１－ビス（４－（ジメチルメトキシシリル）フェニル）エチレン（表中、「BS－３」と略す）に変え、その添加量を０．０１２０mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから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（表中、「D」と略す。）に変え、その添加量を０．０３６０mmol/分に変えた以外は、実施例２－１と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（２－２）由来の３分岐構造を有し、カップリング剤由来の４分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料２－１５）を得た。試料２－１５の物性を表１７に示す。

【０３２４】

（実施例２－１６）カップリング共役ジエン系重合体（試料２－１６）

分岐化剤をトリメトキシ（４－ビニルフェニル）シランから１，１－ビス（４－（ジメチルメトキシシリル）フェニル）エチレン（表中、「BS－３」と略す）に変え、その添加量を０．０１２０mmol/分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を０．０１６０mmol/分に変えた以外は、実施例２－

1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-2）由来の3分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料2-16）を得た。試料2-16の物性を表17に示す。

【0325】

（実施例2-17）カップリング共役ジエン系重合体（試料2-17）

分岐化剤をトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シランから1，1-ビス（4-トリメトキシシリルフェニル）エチレン（表中、「BS-4」と略す）に変え、その添加量を0.0210mmol／分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタン（表中、「B」と略す。）に変え、その添加量を0.0360mmol／分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-2）由来の7分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料2-17）を得た。試料2-17の物性を表18に示す。

【0326】

（実施例2-18）カップリング共役ジエン系重合体（試料2-18）

分岐化剤をトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シランから1，1-ビス（4-トリメトキシシリルフェニル）エチレン（表中、「BS-4」と略す）に変え、その添加量を0.0210mmol／分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから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（表中、「D」と略す。）に変え、その添加量を0.0360mmol／分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-2）由来の7分岐構造を有し、カップリング剤由来の4分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料2-18）を得た。試料2-18の物性を表18に示す。

【0327】

（実施例2-19）カップリング共役ジエン系重合体（試料2-19）

分岐化剤をトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シランから1，1-ビス（4-トリメトキシシリルフェニル）エチレン（表中、「BS-4」と略す）に変え、その添加量を0.0210mmol／分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1，3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を0.0160mmol／分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-2）由来の7分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料2-19）を得た。試料2-19の物性を表18に示す。

【0328】

（実施例2-20）カップリング共役ジエン系重合体（試料2-20）

分岐化剤をトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シランからトリクロロ（4-ビニルフェニル）シラン（表中、「BS-5」と略す）に変え、その添加量を0.0190mmol／分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタン（表中、「B」と略す。）に変え、その添加量を0.0360mmol／分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料2-20）を得た。試料2-20の物性を表18に示す。

【0329】

（実施例2-21）カップリング共役ジエン系重合体（試料2-21）

分岐化剤をトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シランからトリクロロ（4-ビニルフェニル）シラン（表中、「BS-5」と略す）に変え、その添加量を0.0190mmol／分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランから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（表中、「D」と略す。）に変え、その添加量を0.0360mmol／分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の4分岐構造を有し、カップ

リング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-21）を得た。試料 2-21 の物性を表 18 に示す。

【0330】

（実施例 2-22）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-22）

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからトリクロロ(4-ビニルフェニル)シラン（表中、「BS-5」と略す）に変え、その添加量を 0.0190 mmol / 分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を 0.0160 mmol / 分に変えた以外は、実施例 2-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-22）を得た。試料 2-22 の物性を表 18 に示す。

【0331】

（実施例 2-23）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-23）

分岐化剤のトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン（表中、「BS-1」と略す）の添加量を 0.0190 mmol / 分から 0.0100 mmol / 分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を 0.0190 mmol / 分に変えた以外は、実施例 2-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-23）を得た。試料 2-23 の物性を表 18 に示す。

【0332】

（実施例 2-24）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-24）

分岐化剤のトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン（表中、「BS-1」と略す）の添加量を 0.0190 mmol / 分から 0.0250 mmol / 分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を 0.0190 mmol / 分に変えた以外は、実施例 2-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-24）を得た。試料 2-24 の物性を表 19 に示す。

【0333】

（実施例 2-25）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-25）

分岐化剤のトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン（表中、「BS-1」と略す）の添加量を 0.0190 mmol / 分から 0.0350 mmol / 分に変え、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を 0.0190 mmol / 分に変えた以外は、実施例 2-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-25）を得た。試料 2-25 の物性を表 19 に示す。

【0334】

（実施例 2-26）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-26）

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を 0.0190 mmol / 分に変え、ゴム用軟化剤として添加した SRAE オイルに変え、液状ゴム（クラレ社製 液状ポリブタジエン LBR-302）を添加した以外は、実施例 2-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-26）を得た。試料 2-26 の物性を表 19 に示す。

【0335】

（実施例 2-27）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-27）

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を０．０１９０mmol／分に変え、ゴム用軟化剤として添加したSRAEオイルに変え、レジン（ヤスハラケミカル社製 テルペン樹脂 YSレジンPX1250）を添加した以外は、実施例２－１と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（２－１）由来の４分岐構造を有し、カップリング剤由来の８分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料２－２７）を得た。試料２－２７の物性を表１９に示す。

【０３３６】

（実施例２－２８）カップリング共役ジエン系重合体（試料２－２８）

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を０．０１９０mmol／分に変え、ゴム用軟化剤として添加したSRAEオイルに変え、ナフテンオイル（Nynas社製 ナフテンオイル Nytex 810）を添加した以外は、実施例２－１と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（２－１）由来の４分岐構造を有し、カップリング剤由来の８分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料２－２８）を得た。試料２－２８の物性を表１９に示す。

【０３３７】

（実施例２－２９）カップリング共役ジエン系重合体（試料２－２９）

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を０．０１９０mmol／分に変え、ゴム用軟化剤を添加しなかった以外は、実施例２－１と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（２－１）由来の４分岐構造を有し、カップリング剤由来の８分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料２－２９）を得た。試料２－２９の物性を表１９に示す。

【０３３８】

（実施例２－３０）カップリング共役ジエン系重合体（試料２－３０）

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を０．０１９０mmol／分に変え、ゴム用軟化剤として添加したSRAEオイルの添加量を重合体１００gに対して２５．０gから、３７．５gに変えた以外は、実施例２－１と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（２－１）由来の４分岐構造を有し、カップリング剤由来の８分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料２－３０）を得た。試料２－３０の物性を表１９に示す。

【０３３９】

（実施例２－３１）共役ジエン系重合体（試料２－３１）

重合が十分に安定したところで、２基目の反応基の底部より、分岐化剤としてトリメトキシ（４－ビニルフェニル）シラン（表中、「BS－１」と略す。）を０．０１９０mmol／分の速度で添加し、カップリング剤を添加しなかった以外は、実施例２－１と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（２－１）由来の４分岐構造を有し、カップリング剤由来の星形カップリング構造を示さない、共役ジエン系重合体（試料２－３１）を得た。試料２－３１の物性を表２０に示す。

なお、試料２－３１の共役ジエン系重合体の各種物性は、便宜上、表２０中、「カップリング共役ジエン系重合体」の欄に記載した。

【０３４０】

（実施例２－３２）カップリング共役ジエン系重合体（試料２－３２）

重合が十分に安定したところで、２基目の反応基の底部より、分岐化剤としてトリメトキシ（４－ビニルフェニル）シラン（表中、「BS－１」と略す。）を０．０１９０mmol／分の速度で添加し、カップリング剤として、テトラエトキシシラン（表中、「A」と略す。）の添加量を０．０４８０mmol／分から０．０１２０mmol／分に変えた以外は、実施例２－１と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（２－１）由来の４分岐構造を有し、

カップリング剤由来の一部 3 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-32）を得た。試料 2-32 の物性を表 20 に示す。

【0341】

（実施例 2-33）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-33）

重合が十分に安定したところで、2 基目の反応基の底部より、分岐化剤としてトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シラン（表中、「BS-1」と略す。）を 0.0190 mmol / 分の速度で添加し、カップリング剤として、テトラエトキシシランからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1, 3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を 0.0038 mmol / 分に変えた以外は、実施例 2-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の一部 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-33）を得た。試料 2-33 の物性を表 20 に示す。

【0342】

（実施例 2-34）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-34）

重合が十分に安定したところで、2 基目の反応基の底部より、分岐化剤としてジメチルメトキシ（4-ビニルフェニル）シラン（表中、「BS-2」と略す。）を 0.0350 mmol / 分の速度で添加し、カップリング剤のテトラエトキシシランの添加量を 0.0480 mmol / 分から 0.0120 mmol / 分に変えた以外は、実施例 2-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の 2 分岐構造を有し、カップリング剤由来の一部 3 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-34）を得た。試料 2-34 の物性を表 20 に示す。

【0343】

（実施例 2-35）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-35）

重合が十分に安定したところで、2 基目の反応基の底部より、分岐化剤として 1, 1-ビス（4-（ジメチルメトキシシリル）フェニル）エチレン（表中、「BS-3」と略す）を 0.0120 mmol / 分の速度で添加し、カップリング剤のテトラエトキシシランの添加量を 0.0480 mmol / 分から 0.0120 mmol / 分に変えた以外は、実施例 2-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-2）由来の 3 分岐構造を有し、カップリング剤由来の一部 3 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-35）を得た。試料 2-35 の物性を表 20 に示す。

【0344】

（実施例 2-36）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-36）

カップリング剤をテトラエトキシシランから 3-（ベンジリデンアミノ）プロピルトリエトキシシラン（表中、「G」と略す。）に変え、その添加量を 0.0620 mmol / 分に変えた以外は、実施例 2-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 2 分岐の星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-36）を得た。試料 2-36 の物性を表 20 に示す。

【0345】

（実施例 2-37）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-37）

1 基目の反応器に添加する 1, 3-ブタジエンを 18.6 g / 分から 13.95 g / 分に変更し、2 基目の反応基の底部より、分岐化剤と同時に 1, 3-ブタジエンを 4.65 g / 分添加した以外は、実施例 2-1 と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の 4 分岐構造を有し、カップリング剤由来の 4 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-37）を得た。試料 2-37 の物性を表 20 に示す。

【0346】

（実施例 2-38）カップリング共役ジエン系重合体（試料 2-38）

窒素原子含有ビニル化合物を 1-（4-N, N-ジメチルアミノフェニル）-1-フェニルエチレンから N, N-ジメチルビニルベンジルアミン（表中、「N-2」と略す。）に変え、これを 0.120 mmol / 分の速度で添加すると共に、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1, 3-プロパ

ンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料2-38）を得た。試料2-38の物性を表20に示す。

【0347】

（実施例2-39）カップリング共役ジエン系重合体（試料2-39）

窒素原子含有ビニル化合物を1-（4-N，N-ジメチルアミノフェニル）-1-フェニルエチレンから4-（2-ピロリジノエチル）スチレン（表中、「N-3」と略す。）に変え、これを0.120 mmol/分の速度で添加すると共に、カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1，3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）に変え、その添加量を0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例2-1と同様にして、一部の主鎖に分岐化剤構造（2-1）由来の4分岐構造を有し、カップリング剤由来の8分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体（試料2-39）を得た。試料2-39の物性を表20に示す。

【0348】

（実施例2-40）カップリング共役ジエン系重合体（試料2-40）

内容積5 L（L/D：3.4）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、ノルマルヘキサン1995 gと反応器内に存在する重合反応の妨げになり得る不純物の中和用としてn-ブチルリチウムを反応器に入れ、70℃で5分攪拌した後、室温まで冷却して溶液を抽出し、反応器内を空にした。

次に、予め不純物を除去した、ノルマルヘキサン1670 g、スチレン83 g、1，3-ブタジエン236 g、極性物質として2，2-ビス（2-オキソラニル）プロパン2.73 mmolを反応器に入れ、反応器内が56℃のときに重合開始剤としてn-ブチルリチウム（表中、「NBL」と記載する。）2.92 mmolを添加し重合を開始した。

重合開始直後から、反応器内の温度は上昇していき、ピーク温度を迎え、その温度は79℃であった。温度の低下が確認されたところで、分岐化剤としてトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シラン（表中、「BS-1」と略す。）を0.90 mmolと、窒素原子含有ビニル化合物として1-（4-N，N-ジメチルアミノフェニル）-1-フェニルエチレン（表中、「N-1」と略す。）を0.150 mmolを共に添加し、5分攪拌し、カップリング剤としてテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1，3-プロパンジアミン（表中、「F」と略す。）を0.83 mmol添加し、さらに5分攪拌した。このときの攪拌速度は、200 rpmであった。カップリング剤を添加したのは、ピーク温度に達した7分後であった。

重合停止剤としてエタノールを2.92 mmol加え、反応を停止させ、カップリング共役ジエン系重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液に、酸化防止剤として2，6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを0.64 g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、真空乾燥を経て、カップリング共役ジエン系重合体2-40を得た。

物性を下記表22に示す。

【0349】

（比較例2-1）カップリング共役ジエン系重合体（試料2-41）

内容積が10 Lで、内部の高さ（L）と直径（D）との比（L/D）が4.0であり、底部に入口、頂部に出口を有し、攪拌機付槽型反応器である攪拌機及び温度制御用のジャケットを有する槽型圧力容器を重合反応器として2基連結した。

予め水分除去した、1，3-ブタジエンを18.6 g/分、スチレンを10.0 g/分、n-ヘキサンを175.2 g/分の条件で混合した。この混合溶液を反応基の入口に供給する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用のn-ブチルリチウムを0.103 mmol/分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に供給した。更に、極性物質として2，2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを0.081 mmol/分の速度で、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを0.143 mmol/

分の速度で、攪拌機で激しく混合する 1 基目反応器の底部へ供給し、反応器内温を 67℃ に保持した。

1 基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2 基目反応器の底部に連続的に供給し 70℃ で反応を継続し、さらに 2 基目の頂部よりスタティックミキサーへ供給した。重合が十分に安定したところで、カップリング剤添加前の重合体溶液を少量拔出し、酸化防止剤 (BHT) を重合体 100 g あたり 0.2 g となるように添加した後に溶媒を除去し、110℃ のムーニー粘度及び各種の分子量を測定した。物性を表 21 に示す。

次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、カップリング剤として、テトラエトキシシラン (表中、「A」と略す。) を 0.0480 mmol/分の速度で連続的に添加し、スタティックミキサーを用いて混合し、カップリング反応した。このとき、反応器の出口より流出した重合体溶液にカップリング剤が添加されるまでの時間は 4.8 分、温度は 68℃ であり、重合工程における温度と、カップリング剤を添加するまでの温度との差は 2℃ であった。カップリング反応後の共役ジエン系重合体溶液を少量拔出し、酸化防止剤 (BHT) を重合体 100 g あたり 0.2 g となるように添加した後に溶媒を除去し、結合スチレン量 (物性 6) 及び、ブタジエン部分のマイクロ構造 (1, 2-ビニル結合量: 物性 7) を測定した。測定結果を表 21 に示す。

次に、カップリング反応した重合体溶液に、酸化防止剤 (BHT) を重合体 100 g あたり 0.2 g となるように 0.055 g/分 (n-ヘキサン溶液) で連続的に添加し、カップリング反応を終了した。酸化防止剤と同時に、ゴム用軟化剤として、重合体 100 g に対して SRAE オイル (JX 日鉱日石エネルギー社製 JOMO プロセス NC140) が 25.0 g となるように連続的に添加し、スタティックミキサーで混合した。スチームストリッピングにより溶媒を除去して、分岐化剤由来の主鎖分岐がなく、カップリング剤由来の 3 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料 2-41) を得た。試料 2-41 の物性を表 21 に示す。

【0350】

(比較例 2-2) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 2-42)

カップリング剤をテトラエトキシシランから 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 (表中、「D」と略す。) に変え、その添加量を 0.0360 mmol/分に変えた以外は、比較例 2-1 と同様にして、分岐化剤由来の主鎖分岐がなく、カップリング剤由来の 4 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料 2-42) を得た。

試料 2-42 の物性を表 21 に示す。

【0351】

(比較例 2-3) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 2-43)

カップリング剤をテトラエトキシシランからテトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン (表中、「F」と略す。) に変え、その添加量を 0.0190 mmol/分に変えた以外は、比較例 2-1 と同様にして、分岐化剤由来の主鎖分岐がなく、カップリング剤由来の 8 分岐星形高分子構造を有する、カップリング共役ジエン系重合体 (試料 2-43) を得た。試料 2-43 の物性を表 21 に示す。

【0352】

(比較例 2-4) カップリング共役ジエン系重合体 (試料 2-44)

内容積 5 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、ノルマルヘキサン 1670 g、スチレン 83 g、1, 3-ブタジエン 236 g、極性物質として 2, 2-ビス (2-オキシソラニル) プロパン 1.91 mmol を反応器に入れ、反応器内が 58℃ のときに重合開始剤 n-ブチルリチウム 2.55 mmol を添加し重合を開始した。

重合開始直後から、反応器内の温度は上昇していき、ピーク温度を迎え温度の低下が確認されたところで、カップリング剤としてテトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン (表中、「F」と略す。) を 0.83 mmol 添加して、さらに 10 分攪拌した。重合停止剤としてエタノール 2.55 mmol 加え、反応を停止さ

せ、変性共役ジエン系重合体含有ポリマー溶液を得た。得られた重合溶液に、安定剤として2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンをそれぞれ0.64g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、真空乾燥を経て、変性共役ジエン系重合体（試料2-44）を得た。物性を下記表22に示す。

【0353】

【表16】

重合条件	共役ジエン系重合体(試料No.)								実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	実施例 2-6	実施例 2-7	実施例 2-8
重合条件	ブタジエン								(g/分)	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	24.3
	スチレン								(g/分)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	4.3
	n-ヘキサン								(g/分)	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	窒素原子含有 ビニル化合物	種類								N-1	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1
		添加量								0.120	0.120	0.120	0.120	0.120	0.120	0.120
		重合温度								(°C)	70	70	70	70	70	70
		処理用 n-ブチルリチウム								(mmol/分)	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	重合開始剤 n-ブチルリチウム								(mmol/分)	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	極性物質添加量								(mmol/分)	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.044
	分岐化剤	種類								BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1
	添加量	(mmol/分)								0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190
物性値	変性分岐化共 役ジエン系重 合体	種類								A	B	C	D	E	F	F
		添加量								(mmol/分)	0.048	0.0360	0.0360	0.0250	0.0190	0.0160
		(物性4)重量平均分子量								(10 ⁴ g/mol)	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	62.3
		(物性4)数平均分子量								(10 ⁴ g/mol)	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	32.7
	カップリング共 役ジエン系重 合体	(物性4)Mw/Mn									1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
		(物性1)ムーニー粘度(110°C)									92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	89.4
		(物性5)変性率								(%)	80	80	80	80	81	82
		ゴム用軟化剤種								SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
	カップリング共 役ジエン系重 合体	ゴム用軟化剤添加量								(phm)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
		(物性1)ムーニー粘度(100°C)									91	98	98	97	95	93
		(物性2)ムーニー緩和率(100°C)									0.264	0.253	0.253	0.255	0.258	0.261
		(物性3)分岐度 Bn								per molecule	8.2	8.8	8.8	12.0	20.0	19.2
		(物性4)重量平均分子量								(10 ⁴ g/mol)	89.3	92.1	92.3	96.0	106.0	105.8
		(物性4)数平均分子量								(10 ⁴ g/mol)	45.6	46.6	46.8	48.7	54.6	54.8
		(物性4)Mw/Mn									1.96	1.98	1.97	1.97	1.94	1.93
		(物性5)変性率								(%)	80	80	89	89	89	89
		(物性6)結合スチレン量								(質量%)	35	35	35	35	35	15
		(物性7)ビニル結合力(1,2-結合力)								(mol%)	40	40	40	40	40	28
		(物性8)絶対分子量(Mw-i)								(10 ⁴ Daltons)	132	142	144	170	186	273

【 0 3 5 4 】
【表 1 7】

共役ジェン系重合体 (試料No.)		実施例 2-9	実施例 2-10	実施例 2-11	実施例 2-12	実施例 2-13	実施例 2-14	実施例 2-15	実施例 2-16
重 合 条 件	ブタジェン	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16
	スチレン	17.1	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
	n-ヘキサン	11.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	種 類	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	窒素原子含有 ビニル化合物	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1
	添加量	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200
	重合温度	70	70	70	70	70	70	70	70
	処理用 n-ブチルリチウム	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	重合開始剤 n-ブチルリチウム	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	極性物質添加量	0.089	0.2	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
物 性 値	分岐化剤	BS-1	BS-1	BS-2	BS-2	BS-2	BS-3	BS-3	BS-3
	添加量	0.0190	0.0190	0.0350	0.0350	0.0350	0.0120	0.0120	0.0120
	種 類	F	F	B	D	F	B	D	F
	添加量	0.0160	0.0160	0.0360	0.0360	0.0160	0.0360	0.0360	0.0160
	(物性4) 重量平均分子量	64.2	64.7	60.3	60.3	60.3	74.5	74.5	74.5
	(物性4) 数平均分子量	33.5	33.8	32.2	32.2	32.2	37.8	37.8	37.8
	(物性4) Mw/Mn	1.93	1.93	1.87	1.87	1.87	1.97	1.97	1.97
	(物性1) ムーニー粘度 (110℃)	93.8	95.1	88.2	88.2	88.2	99.1	99.1	99.1
	(物性5) 変性率	81	81	81	81	81	81	81	81
	ゴム用軟化剤種	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
カブリング共役ジェン系重合体	添加量	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	(物性1) ムーニー粘度 (100℃)	93	89	93	94	97	94	96	82
	(物性2) ムーニー緩和率 (100℃)	0.256	0.252	0.261	0.260	0.255	0.260	0.256	0.280
	(物性3) 分岐度 Bn	21.6	22.3	8.2	8.2	13.0	17.4	18.0	30.0
	(物性4) 重量平均分子量	107.0	107.4	91.7	92.0	105.3	112.6	115.0	135.0
	(物性4) 数平均分子量	55.4	54.2	46.5	46.5	54.6	56.9	57.2	69.6
	(物性4) Mw/Mn	1.93	1.98	1.97	1.98	1.93	1.98	2.01	1.94
	(物性5) 変性率	92	91	81	89	89	81	91	92
	(物性6) 結合スチレン量	40	35	35	35	35	35	35	35
	(物性7) ビニル結合力 (1, 2-結合量)	40	58	40	40	40	40	40	40
	(物性8) 絶対分子量 (Mw-i)	287	291	133	136	176	153	160	335

【 0 3 5 5 】
【表 1 8】

共役ジエン系重合体(試料No.)		実施例 2-17	実施例 2-18	実施例 2-19	実施例 2-20	実施例 2-21	実施例 2-22	実施例 2-23
重 合 条 件	ブタジエン	(g/分)	2-17	2-18	2-19	2-20	2-21	2-22
	スチレン	(g/分)	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
	n-ヘキサン	(g/分)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	種類		175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	窒素原子含有 ビニル化合物		N-1	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1
	添加量	(mmol/分)	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200
	重合温度	(°C)	70	70	70	70	70	70
	処理用 n-ブチルリチウム	(mmol/分)	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	重合開始剤n-ブチルリチウム	(mmol/分)	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	極性物質添加量	(mmol/分)	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	種類		BS-4	BS-4	BS-4	BS-5	BS-5	BS-1
	添加量	(mmol/分)	0.0210	0.0210	0.0210	0.0190	0.0190	0.0100
	分岐化剤		B	D	F	B	D	F
	カップリング剤		0.0360	0.0360	0.0160	0.0360	0.0160	0.0190
物 性 値	変性分岐化共 役ジエン系重 合体	(mmol/分)	61.5	61.5	61.5	63.9	63.9	55.9
	(物性4)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	31.1	31.1	31.1	33.1	33.1	28.5
	(物性4)数平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	1.98	1.98	1.98	1.93	1.93	1.96
	(物性4)Mw/Mn		90.6	90.6	90.6	92.1	92.1	88.1
	(物性1)ムーニー粘度(110°C)		80	80	80	80	80	75
	(物性5)変性率	(%)	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
	ゴム用軟化剤種		25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	ゴム用軟化剤添加量	(phm)	95	97	99	97	99	102
	(物性1)ムーニー粘度(100°C)		0.258	0.255	0.252	0.255	0.252	0.247
	(物性2)ムーニー緩和率(100°C)		8.4	8.5	14.2	8.4	8.7	15.8
	(物性3)分岐度 Bn	per molecule	90.3	91.0	102.3	90.6	92.0	105.3
	(物性4)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	45.8	46.0	51.9	45.8	46.7	50.6
	(物性4)数平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	1.97	1.98	1.97	1.98	1.97	1.94
	(物性4)Mw/Mn		80	89	87	80	94	95
	(物性5)変性率	(%)	35	35	35	35	35	35
カッパリング共 役ジエン系重 合体	(物性6)結合スチレン量	(質量%)	40	40	40	40	40	40
	(物性7)ビニル結合量(1, 2-結合量)	(mol%)	128	135	184	138	144	245
(物性8)絶対分子量(Mw-i)		(10 ⁴ Daltons)						

【 0 3 5 6 】
【表 1 9】

共役ジエン系重合体(試料No.)		実施例 2-24	実施例 2-25	実施例 2-26	実施例 2-27	実施例 2-28	実施例 2-29	実施例 2-30
重 合 条 件	ブタジエン	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
	スチレン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	n-ヘキサン	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	窒素原子含有 ビニル化合物	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1
	種類 添加量	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200
	重合温度	70	70	70	70	70	70	70
	処理用 n-ブチルリチウム	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	重合開始剤 n-ブチルリチウム	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	極性物質添加量	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	分岐化剤	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1
	種類 添加量	0.0250	0.0350	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190
	カップリング剤	F	F	F	F	F	F	F
物 性 値	添加量	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190
	(物性4)重量平均分子量	78.8	89.3	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9
	(物性4)数平均分子量	40.1	45.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1
	(物性4)Mw/Mn	1.97	1.98	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
	(物性1)ムーニー粘度(110℃)	98.1	105.3	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1
	(物性5)変性率	81	81	81	81	81	81	81
	ゴム用軟化剤種	SRAE	SRAE	液状ゴム	レジン	ナフテン油	—	SRAE
	ゴム用軟化剤添加量	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	0.0	37.5
	(物性1)ムーニー粘度(100℃)	105	107	92	101	103	157	83
	(物性2)ムーニー緩和率(100℃)	0.242	0.239	0.263	0.248	0.245	0.159	0.296
	(物性3)分岐度 Bn	25.3	30.1	15.8	15.8	15.8	15.8	15.8
	(物性4)重量平均分子量	117.0	125.0	105.3	105.3	105.3	105.3	105.3
	(物性4)数平均分子量	59.7	62.2	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
カップリング共 役ジエン系重 合体	(物性4)Mw/Mn	1.96	2.01	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
	(物性5)変性率	86	84	91	97	92	92	92
	(物性6)結合スチレン量 (質量%)	35	35	35	35	35	35	35
	(物性7)ビニル結合力(1,2-結合力) (mol%)	40	40	40	40	40	40	40
	(物性8)絶対分子量(Mw-i)	320	360	186	186	186	186	186

【 0 3 5 7 】
【 表 2 0 】

		実施例 2-31	実施例 2-32	実施例 2-33	実施例 2-34	実施例 2-35	実施例 2-36	実施例2-37	実施例 2-38	実施例 2-39
共役ジエン系重合体(試料No.)		2-31	2-32	2-33	2-34	2-35	2-36	2-37	2-38	2-39
重 合 条 件	ブタジエン	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	1基:13.95 2基:4.65	18.6	18.6
	スチレン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	n-ヘキサン	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	種類	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1	N-1	N-2	N-2
	窒素原子含有 ビニル化合物	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.1200	0.120	0.120
	添加量	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	重合温度	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	処理用 n-ブチルリチウム	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	重合開始剤 n-ブチルリチウム	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	極性物質添加量	BS-1	BS-1	BS-1	BS-2	BS-3	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1
	種類	0.0190	0.0190	0.0190	0.0350	0.0120	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190
	添加量	-	A	F	A	A	G	A	F	F
	カップリング剤	-	0.0120	0.0038	0.0120	0.0120	0.0620	0.048	0.0160	0.0160
	添加量	(物性4)重量平均分子量 (10 ⁴ g/mol)	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9
物 性 値	変性分岐化共 役ジエン系重 合体	(物性4)数平均分子量 (10 ⁴ g/mol)	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1
		(物性4)Mw/Mn	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
	(物性1)ムーニー粘度(110℃)	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	95.1	92.1	92.1
	(物性5)変性率	81	81	81	81	81	81	81	81	81
	ゴム用軟化剤種	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
	ゴム用軟化剤添加量	(phm)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	(物性1)ムーニー粘度(100℃)	74	84	90	52	65	74	91	95	95
	(物性2)ムーニー緩和率(100℃)	0.761	0.621	0.422	0.655	0.617	0.591	0.260	0.258	0.258
	(物性3)分岐度 Bn	per molecule	1.1	2.9	5.9	1.7	7.1	8.6	20.0	20.0
	(物性4)重量平均分子量 (10 ⁴ g/mol)	63.9	82.1	97.3	63.9	65.1	71.8	89.3	106.0	106.0
	(物性4)数平均分子量 (10 ⁴ g/mol)	33.1	40.8	49.1	31.8	32.4	38.2	45.2	54.6	54.6
	(物性4)Mw/Mn	1.93	2.01	1.98	2.01	2.01	1.88	1.98	1.94	1.94
	(物性5)変性率	(%)	81	89	90	81	85	-	89	89
	(物性6)結合スチレン量 (質量%)	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	(物性7)ビニル結含量(1,2-結含量) (mol%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	(物性8)絶対分子量(Mw-i) (10 ⁴ Daltons)	84	96	142	38	72	84	140	281	281

共役ジエン系重合体 (試料No.)				比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3
重 合 条 件	ブタジエン			2-41	2-42	2-43
	スチレン			18.6	18.6	18.6
	n-ヘキサン			10.0	10.0	10.0
	(g/分)			175.2	175.2	175.2
	重合温度			70	70	70
	(°C)					
	処理用 n-ブチルリチウム			0.103	0.103	0.103
	(mmol/分)					
	重合開始剤 n-ブチルリチウム			0.143	0.143	0.143
	(mmol/分)					
物 性 値	極性物質添加量			0.081	0.081	0.081
	(mmol/分)					
	種類			-	-	-
	添加量			-	-	-
	(mmol/分)					
	種類			A	D	F
	添加量			0.0480	0.0360	0.0190
	(mmol/分)					
	(物性4) 重量平均分子量			48.9	48.9	48.9
	(10 ⁴ g/mol)					
共役ジエン系 重合体	(物性4) 数平均分子量			27.9	27.9	27.9
	(10 ⁴ g/mol)					
	(物性4) Mw/Mn			1.75	1.75	1.75
	(物性1) ムーニー粘度 (110°C)			72.5	72.5	72.5
	ゴム用軟化剤種			SRAE	SRAE	SRAE
	ゴム用軟化剤添加量			25.0	25.0	25.0
	(phm)					
	(物性1) ムーニー粘度 (100°C)			74	84	90
	(物性2) ムーニー緩和率 (100°C)			0.761	0.621	0.422
	(物性3) 分岐度 Bn			1.1	2.9	5.9
カップリング共 役ジエン系重 合体	per molecule					
	(物性4) 重量平均分子量			73.4	82.1	97.3
	(10 ⁴ g/mol)					
	(物性4) 数平均分子量			39.3	40.8	49.1
	(10 ⁴ g/mol)					
	(物性4) Mw/Mn			1.87	2.01	1.98
	(物性5) 変性率			0	83	80
	(物性6) 結合スチレン量			35	35	35
物 性 値	(質量%)					
	(物性7) ビニル結含量 (1, 2-結含量)			40	40	40
	(mol%)					
	(物性8) 絶対分子量 (Mw-i)			84	96	142
	(10 ⁴ Daltons)					

【 0 3 5 9 】
【表 2 2】

共役ジエン系重合体(試料No.)		実施例2-40	比較例2-4
重合条件		2-40	2-44
ブタジエン	(g)	236	236
スチレン	(g)	83	83
ノルマルヘキサン	(g)	1670	1670
重合開始温度	(°C)	56	55
重合ピーク温度	(°C)	79	77
種類		NBL	NBL
重合開始剤			
添加量	(mmol)	2.92	2.92
極性物質			
添加量	(mmol)	2.73	2.73
種類		BS-1	-
分岐化剤			
添加量	(mmol)	0.90	-
窒素原子含有			
ビニル化合物		N-1	-
添加量	(mmol)	1.50	-
種類		F	F
カップリング剤			
添加量	(mmol)	0.83	0.83
分析値			
カップリング共役ジエン系重合体のムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$		95	75
重量平均分子量(Mw)	($\times 10^{-4}$)	110.0	75.0
数平均分子量(Mn)	($\times 10^{-4}$)	55.0	42.6
Mw/Mn		2.00	1.76
変性率	(%)	95.0	82.0
結合スチレン量	(質量%)	27	27
ビニル結合力(1, 2-結合力)	(mol%)	55	55
ガラス転移温度(Tg)	(°C)	-26	-26
δML_{μ} -ムーニー粘度		8	12

【 0 3 6 0 】
(実施例 2-41 ~ 2-80、及び比較例 5 ~ 8)
表 16 ~ 表 22 に示す、試料 2-1 ~ 2-44 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ゴム組成物を得た。

【 0 3 6 1 】
(ゴム成分)
・共役ジエン系重合体及びカップリング共役ジエン系重合体 (試料 2-1 ~ 2-44)
: 80 質量部 (ゴム用軟化剤を含まない重合体の質量部)
・ハイシスポリブタジエン (宇部興産社製の商品名「UBE POL BR 150」)
: 20 質量部

【0362】

(配合条件)

各配合剤の添加量は、ゴム用軟化剤を含まないゴム成分100質量部に対する質量部数で示した。

・シリカ1 (エボニック デグサ社製の商品名「Ultra sil 7000GR」
窒素吸着比表面積 $170\text{ m}^2/\text{g}$) : 50.0質量部

・シリカ2 (ローディア社製の商品名「Zeosil Premium 200MP」
窒素吸着比表面積 $220\text{ m}^2/\text{g}$) : 25.0質量部

・カーボンブラック (東海カーボン社製の商品名「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 デグサ社製の商品名「Si75」、ビス (トリ
エトキシシリルプロピル) ジスルフィド) : 6.0質量部

・SRAEオイル (JX日鉱日石エネルギー社製の商品名「プロセスNC140」)
: 42.0質量部

(予め、試料2-1~2-44中に含まれるゴム用軟化剤として添加した量を含む)

・亜鉛華 : 2.5質量部

・ステアリン酸 : 1.0質量部

・老化防止剤 (N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジ
アミン) : 2.0質量部

・硫黄 : 2.2質量部

・加硫促進剤1 (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2 (ジフェニルグアニジン) : 2.0質量部

・合計 : 239.4質量部

【0363】

(混練り方法)

上記した材料を次の方法により混練してゴム組成物を得た。

温度制御装置を備える密閉混練機 (内容量0.3L) を使用し、第一段の混練として、
充填率65%、ローター回転数30~50rpmの条件で、原料ゴム (試料2-1~2-
44)、充填剤 (シリカ1、シリカ2、カーボンブラック)、シランカップリング剤、S
RAEオイル、亜鉛華及び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、排出温度は155~160℃で各ゴム組成物 (配合物) を得た。

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、配
合物の排出温度を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1、2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。

加硫前のゴム組成物、及び加硫後のゴム組成物を評価した。具体的には、下記の方法に
より評価した。その結果を表23~表29に示す。

【0364】

[特性の評価]

(評価1) 配合物ムーニー粘度

上記で得た第二段の混練後、かつ、第三段の混練前の配合物を試料として、ムーニー粘
度計を使用し、ISO 289に準拠して、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た。比較例2-5の結果を100
として指数化した。指数が小さいほど加工性が良好であることを示す。

【0365】

(評価2) 引張強度及び引張伸び

JIS K6251の引張試験法に準拠し、引張強度及び引張伸びを測定し、比較例2

－５の結果を１００として指数化した。指数が大きいほど引張強度及び引張伸び（破壊強度）が良好であることを示す。

【０３６６】

（評価３）耐摩耗性

アクロン摩耗試験機（安田精機製作所社製）を使用し、JIS K6264-2に準拠して、荷重４４．４N、１０００回転の摩耗量を測定し、比較例２－５の結果を１００として指数化した。指数が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。

【０３６７】

（評価４）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「ARE S」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２－５のゴム組成物に対する結果を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の指標とした。指数が大きいほどウェットスキッド性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 $\tan \delta$ を省燃費性の指標とした。指数が小さいほど省燃費性が良好であることを示す。

さらに、５０℃において周波数１０Hz、ひずみ３％で測定した弾性率（ G' ）を操縦安定性の指標とした。指数が大きいほど操縦安定性が良好であることを示す。

【０３６８】

		実施例 2-41	実施例 2-42	実施例 2-43	実施例 2-44	実施例 2-45	実施例 2-46	実施例 2-47	実施例 2-48
共役エン系重合体(試料No.)		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
(物性1)重合体ムーニー粘度(100℃)		91	98	99	98	98	97	95	99
(評価1)配合物ムーニー粘度(130℃)		85	88	86	83	85	80	78	83
物 性 値	(評価2)引張強度	112	117	121	113	128	134	139	142
	(評価2)引張伸び	109	108	114	116	120	118	124	125
	(評価3)耐摩耗性	110	113	128	125	130	142	148	152
	(評価4)50℃ 弾性率 (歪み3%)	111	110	128	125	120	117	126	130
	(評価4)50℃ tan δ (歪み3%)	97	96	86	80	75	71	72	69
	(評価4)0℃ tan δ (歪み1%)	104	104	113	120	125	131	128	122

【表 2 4】

		実施例 2-49	実施例 2-50	実施例 2-51	実施例 2-52	実施例 2-53	実施例 2-54	実施例 2-55	実施例 2-56
共役エン系重合体(試料No.)		2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16
(物性1)重合体ムーニー粘度(100℃)		93	89	93	94	97	94	96	82
(評価1)配合物ムーニー粘度(130℃)		77	74	88	84	78	86	82	80
物 性 値	(評価2)引張強度	137	133	109	112	129	110	138	146
	(評価2)引張伸び	122	120	112	120	132	113	122	124
	(評価3)耐摩耗性	144	137	118	122	143	128	157	162
	(評価4)50℃ 弾性率 (歪み3%)	121	120	129	126	125	123	120	118
	(評価4)50℃ tan δ (歪み3%)	75	78	92	83	75	91	77	74
	(評価4)0℃ tan δ (歪み1%)	133	137	107	117	122	110	120	122

【表 2 5】

		実施例 2-57	実施例 2-58	実施例 2-59	実施例 2-60	実施例 2-61	実施例 2-62	実施例 2-63
共役ジェン系重合体 (試料No.)		2-17	2-18	2-19	2-20	2-21	2-22	2-23
(物性1) 重合体ムーニー粘度 (100℃)		95	97	99	97	99	101	102
(評価1) 配合物ムーニー粘度 (130℃)		93	89	82	91	86	88	87
物 性 値	(評価2) 引張強度	109	112	125	107	109	127	109
	(評価2) 引張伸び	113	116	120	118	117	123	118
	(評価3) 耐摩耗性	113	123	137	120	126	137	131
	(評価4) 50℃ 弾性率 (歪み3%)	118	116	113	122	123	129	127
	(評価4) 50℃ tan δ (歪み3%)	93	88	76	92	82	78	83
	(評価4) 0℃ tan δ (歪み1%)	107	114	123	110	119	126	127

		実施例 2-64	実施例 2-65	実施例 2-66	実施例 2-67	実施例 2-68	実施例 2-69	実施例 2-70
共役ジェン系重合体(試料No.)		2-24	2-25	2-26	2-27	2-28	2-29	2-30
(物性1)重合体ムーニー粘度(100℃)		105	107	92	101	103	157	83
(評価1)配合物ムーニー粘度(130℃)		90	92	78	84	81	83	78
物 性 値	(評価2)引張強度	145	153	120	143	130	132	135
	(評価2)引張伸び	117	124	110	128	121	115	120
	(評価3)耐摩耗性	152	157	132	141	137	145	140
	(評価4)50℃ 弾性率 (歪み3%)	131	130	124	139	124	118	122
	(評価4)50℃ tan δ (歪み3%)	85	87	78	88	82	73	71
	(評価4)0℃ tan δ (歪み1%)	113	110	118	137	122	128	130

【 0 3 7 2 】
【 表 2 7 】

	実施例 2-71	実施例 2-72	実施例 2-73	実施例 2-74	実施例 2-75	実施例 2-76	実施例 2-77	実施例 2-78	実施例 2-79
共役ジエン系重合体(試料No.)	2-31	2-32	2-33	2-34	2-35	2-36	2-37	2-38	2-39
(物性1)重合体ムーニー粘度(100℃)	52	65	74	53	60	100	91	95	95
(評価1)配合物ムーニー粘度(130℃)	74	92	93	90	90	95	87	78	78
(評価2)引張強度	82	98	106	102	104	140	112	139	139
(評価2)引張伸び	89	99	103	100	102	130	109	124	124
(評価3)耐摩耗性	71	102	103	106	103	140	114	148	148
(評価4)50℃弾性率(歪み3%)	97	101	100	102	102	116	111	126	126
(評価4)50℃tan δ(歪み3%)	102	103	104	98	95	90	97	72	72
(評価4)0℃tan δ(歪み1%)	100	102	103	92	92	114	104	128	128
物性値	指数	指数	指数	指数	指数	指数	指数	指数	指数

【 0 3 7 3 】
【表 2 8】

		比較例 2-5	比較例 2-6	比較例 2-7
共役ジエン系重合体(試料No.)		2-41	2-42	2-43
(物性1) 重合体μ-ニ-粘度(100℃)		74	84	90
(評価1) 配合物μ-ニ-粘度(130℃)	指数	100	113	116
(評価2) 引張強度	指数	100	117	112
(評価2) 引張伸び	指数	100	102	98
(評価3) 耐摩耗性	指数	100	109	103
(評価4) 50℃ 弾性率 (歪み3%)	指数	100	98	98
(評価4) 50℃ tan δ (歪み3%)	指数	100	112	124
(評価4) 0℃ tan δ (歪み1%)	指数	100	107	112

物
性
値

【 0 3 7 4 】

【表 2 9】

	実施例 2-80 2-40	比較例 2-8 2-44
共役ジエン系重合体(試料No.)		
(評価1) 配合物ムーニー粘度(130°C)	指数	90
(評価2) 引張強度	指数	80
(評価2) 引張伸び	指数	75
(評価3) 耐摩耗性	指数	80
(評価4) 50°C G' (歪み3%)	指数	98
(評価4) 50°C tan δ (歪み3%)	指数	85
(評価4) 0°C tan δ (歪み1%)	指数	105
物 性 値		

【 0 3 7 5 】

表 2 3 ～表 2 9 に示す通り、実施例 2 - 4 1 ～ 2 - 8 0 は、比較例 2 - 5 ～ 2 - 8 と比較して、加硫物とする際の配合物ムーニー粘度が低く良好な加工性を示し、加硫物としたときにおける耐摩耗性、操縦安定性及び破壊強度に優れ、また、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ることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【 0 3 7 6 】

本発明の製造方法により得られる分岐化共役ジエン系重合体は、タイヤトレッド、自動車の内装及び外装品、防振ゴム、ベルト、履物、発泡体、各種工業用品用途等の分野において産業上の利用可能性がある。

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を重合開始剤として用い、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、分岐化剤としてスチレン誘導体を反応させ分岐構造を導入する分岐化工程と、

を有する、

分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 2】

前記分岐化工程時及び／又はその後で、共役ジエン化合物及び／又は芳香族ビニル化合物を反応系に追加する工程をさらに有する、

請求項 1 に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記分岐化工程で得られた共役ジエン系重合体の活性末端に、カップリング剤又は重合停止剤を反応させる反応工程を、

さらに有する、

請求項 1 又は 2 に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記カップリング剤が、窒素原子含有基を有している、請求項 3 に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 5】

前記重合停止剤が、窒素原子含有基を有している、請求項 3 に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

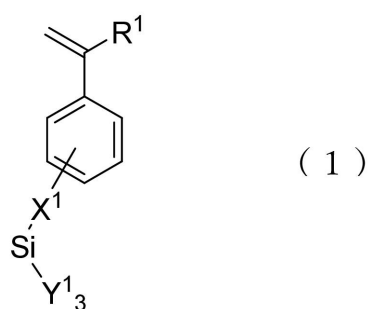
【請求項 6】

前記重合停止剤が、窒素原子含有基を有するアルコキシ化合物である、請求項 3 又は 5 に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

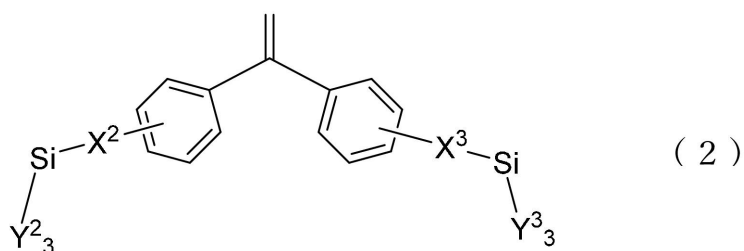
【請求項 7】

前記スチレン誘導体が、下記式（1）及び／又は下記式（2）で表される化合物である、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【化 1】



【化 2】



(式(1)、(2)中、 R^1 は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

X^1 、 X^2 、 X^3 は、単結合、又は炭素、水素、窒素、硫黄、及び酸素からなる群より選ばれるいずれかを含む有機基である。

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかを示す。それぞれ独立していてもよいし、異なってもよい。))

【請求項8】

前記式(1)中、 R^1 が水素原子であり、 Y^1 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかである、請求項7に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項9】

前記式(2)中、 X^1 が単結合であり、 Y^2 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれるいずれかである、請求項7に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項10】

前記式(1)中、 R^1 が水素原子であり、 Y^1 は、炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子である、請求項7に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項11】

前記式(2)中、 Y^2 は、炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子であり、 Y^3 は、炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子である、請求項7に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項12】

前記式(1)中、 R^1 が水素原子であり、 Y^1 は、炭素数1～20のアルコキシ基である、請求項7に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項13】

前記式(1)中、 R^1 が水素原子であり、 X^1 は、単結合であり、 Y^1 は、炭素数1～20のアルコキシ基である、請求項7に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項14】

前記式(2)中、 X^2 は単結合であり、 Y^2 は、炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子であり、 X^3 は単結合であり、 Y^3 は、炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子である、請求項7に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項15】

前記重合工程において、窒素原子含有ビニル化合物を、共重合するか、又は、共役ジエン化合物と窒素原子含有ビニル化合物、もしくは共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物と窒素原子含有ビニル化合物を共重合する工程を、さらに有する、

請求項1乃至14のいずれか一項に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

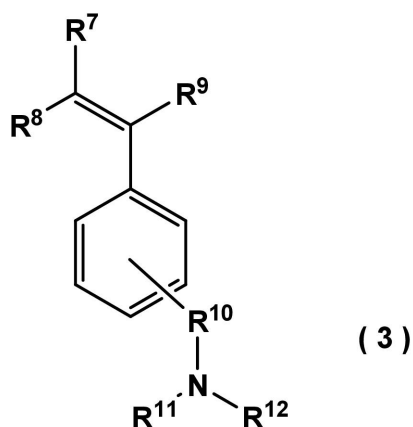
【請求項16】

前記窒素原子含有ビニル化合物が、

下記式(3)又は(4)で表される化合物である、

請求項15に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

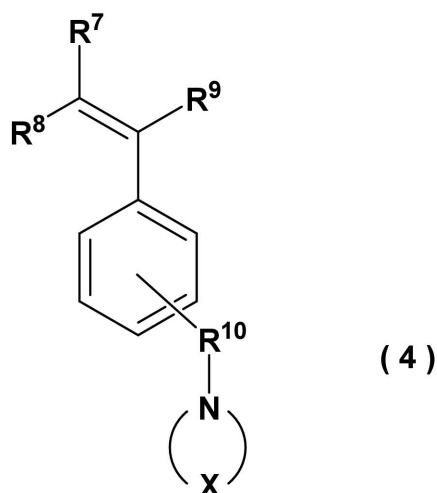
【化3】



(式(3)中、 $R^7 \sim R^9$ は、各々独立して、水素、炭素数1～20のアルキル基及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを表し、 R^{10} は、単結合、又は鎖の途中を NR^{13} 、O、Sのいずれかで中断されてもよい炭素数1～6の2価の炭化水素基を表す。

$R^{11} \sim R^{13}$ は、各々独立して、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、及びケイ素上に炭素数1～30のアルキル基及び／又は炭素数6～30のアリール基を有する3置換シリル基からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

【化4】



(式(4)中、 $R^7 \sim R^9$ は、各々独立して、水素、炭素数1～20のアルキル基及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを表し、

R^{10} は、単結合、又は鎖の途中を NR^{13} 、O、Sのいずれかで中断されてもよい炭素数1～6の2価の炭化水素基を表す。

R^{13} は、各々独立して、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、及びケイ素上に炭素数1～30のアルキル基及び／又は炭素数6～30のアリール基を有する3置換シリル基からなる群より選ばれるいずれかを表す。

Xは、鎖の途中を NR^{14} 、O、Sのいずれかで中断されていてもよい炭素数3～10の2価の炭化水素基で、炭素-炭素結合のすべてが単結合である飽和型環形成部、もしくは少なくとも一部が二重結合である不飽和環形成部を表す。

R^{14} は炭素数1～30のアルキル基又は炭素数6～30のアリール基を表す。)

【請求項17】

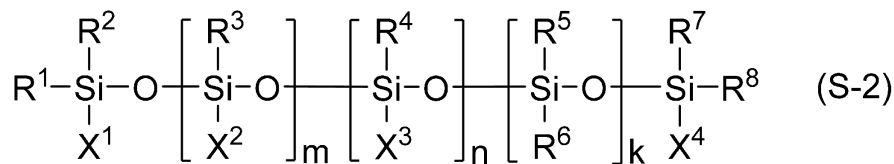
前記反応工程において、

前記分岐化工程で得られた共役ジエン系重合体の活性末端に、下記式(S-2)で表さ

れるカップリング剤を反応させる、

請求項 3 乃至 16 のいずれか一項に記載の分岐化共役ジエン系重合体の製造方法。

【化 5】



(式 (S-2) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、各々独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基及び炭素数 6 ～ 20 のアリール基からなる群より選ばれるいずれかを表し、同一であっても異なってもよい。

X^1 及び X^4 は、下記 (i) 又は (ii) である。

(i) X^1 及び X^4 一部が、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシリル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、及びエポキシ基を含有する炭素数 4 ～ 12 の基からなる群より選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。

(ii) X^1 及び X^4 は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 12 のアリール基であり、 X^1 及び X^4 は、同一であっても異なってもよい。

X^2 は、その一部が炭素数 1 ～ 5 のアルコキシリル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、及びエポキシ基を含有する炭素数 4 ～ 12 の基からなる群より選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。

X^3 は、2 ～ 20 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。

m は 3 ～ 200 の整数、 n は 0 ～ 200 の整数、 k は 0 ～ 200 の整数である。)

【請求項 18】

共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物と、窒素原子含有ビニル化合物との共重合体であって、

重合体主鎖にスチレン誘導体由来する主鎖分岐構造を有する分岐化共役ジエン系重合体。

【請求項 19】

請求項 18 に記載の分岐化共役ジエン系重合体を 10 質量%以上含むゴム成分と、

前記ゴム成分 100 質量部に対して、充填剤を、5.0 質量部以上 150 質量部以下、含有する、ゴム組成物。

【請求項 20】

請求項 1 乃至 17 のいずれか一項に記載の製造方法により分岐化共役ジエン系重合体を得る工程と、

当該分岐化共役ジエン系重合体を 10 質量%以上含むゴム成分を得る工程と、

前記ゴム成分 100 質量部に対して、充填剤を、

5.0 質量部以上 150 質量部以下、含有させ、ゴム組成物を得る工程と、を有する、ゴム組成物の製造方法。

【請求項 21】

請求項 20 に記載のゴム組成物の製造方法によりゴム組成物を得る工程と、

当該ゴム組成物を成形し、タイヤを得る工程と、

を有する、タイヤの製造方法。