明　細　書

発明の名称 ：

変性共役ジエン系重合体、ゴム組成物、ゴム架橋物およびタイヤの製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、変性共役ジエン系重合体、ゴム組成物、ゴム架橋物およびタイヤの製造方法に関する。

背景技術

[0002]　近年、環境問題への関心の高まりから、自動車用タイヤに用いる重合体に対して、低燃費特性に優れることが求められている。共役ジエン系重合体に、充填剤としてシリカを配合したゴム組成物を用いて得られるタイヤは、従来使用されているカーボンブラックを配合したゴム組成物を用いて得られるタイヤに比べて、低発熱性が向上しているため、より低燃費特性に優れるタイヤとすることができる。

[0003]　このようなタイヤを与えるための共役ジエン系重合体として、特許文献１では、共役ジエン系重合体鎖を、ポリオルガノシロキサンにより変性してなる変性共役ジエン系重合体が提案されている。特許文献１の技術によれば、ポリオルガノシロキサンによる変性構造を導入することで、シリカとの親和性を向上させ、これにより、低燃費特性の向上を可能としている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２００３／１０２０５３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　一方で、近年の環境問題への対応等の観点より、ポリオルガノシロキサンにより変性してなる変性共役ジエン系重合体等において、より優れた生産性

にて製造することが求められている。

[0006] 本発明は、このような実状に鑑みてなされ、良好な低燃費性を有する変性共役ジエン系重合体を、高い生産性にて製造可能な変性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

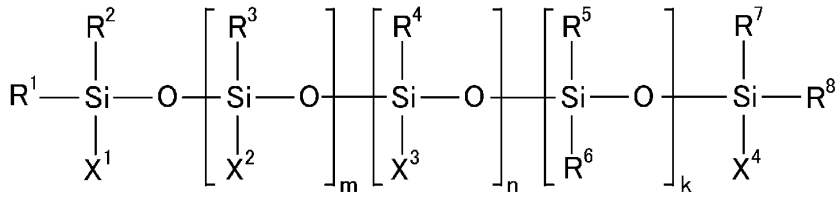
[0007] 本発明者等は、上記目的を達成すべく検討を行ったところ、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、特定のポリオルガノシロキサンを反応させる際に、このようなポリオルガノシロキサンを、２～６０分間かけて連続添加するか、または、複数回に分割して添加することにより、良好な低燃費性を有する変性共役ジエン系重合体を、高い生産性にて製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明は、下記の［１］～［８］を提供するものである。

［１］不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る第１工程と、

前記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、下記一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、２～６０分間かけて連続添加するか、または、複数回に分割して添加することで、前記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と、前記ポリオルガノシロキサンとを反応させる第２工程とを備える変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[化1]



（1）

（上記一般式（１）中、R^1～R^8は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。X^1およびX^4は、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、周期表第１５族もしくは周期表第１６族の原子を有する極性の官能基、ハロゲン原子、または前記極性の官能基

もしくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。X^2は、周期表第１５族もしくは周期表第１６族の原子を有する極性の官能基、ハロゲン原子、または前記極性の官能基もしくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基であり、X^2が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。X^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り、X^3の一部は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から導かれる基であってもよく、X^3が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。ｍは１～２００の整数、ｎは０～２００の整数、ｋは０～２００の整数である。）

［２］前記周期表第１６族の原子を有する極性の官能基が、酸素原子を有する極性の官能基である［１］に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

［３］前記X^1およびX^4が、炭素数１～２０の炭化水素基であり、前記X^2が、アルコキシ基もしくはエポキシ基を有してもよい炭素数１～２０の炭化水素基である、［１］または［２］に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

［４］前記変性共役ジエン系重合体が、イソプレン単位を８０～１００重量％含有するイソプレン含有ブロックを含有する［１］～［３］のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

［５］重合開始剤１モルに対して、合計０．５モル～５．０モルの極性化合物を第２工程の前に添加する、［１］～［４］のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

［６］［１］～［５］のいずれかに記載の製造方法により変性共役ジエン系重合体を得て、前記変性共役ジエン系重合体に、シリカを添加するゴム組成物の製造方法。

［７］架橋剤をさらに添加する［６］に記載のゴム組成物の製造方法。

［８］［６］または［７］に記載の製造方法によりゴム組成物を得て、前記ゴム組成物を架橋するゴム架橋物の製造方法。

［９］［６］または［７］に記載の製造方法によりゴム組成物を得て、前記ゴム組成物を架橋することにより、前記ゴム組成物のゴム架橋物を含んでなるタイヤを製造するタイヤの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、良好な低燃費性を有する変性共役ジエン系重合体を、高い生産性にて製造可能な変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] ＜変性共役ジエン系重合体の製造方法＞

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る第１工程と、

前記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、後述する一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、２～６０分間かけて連続添加するか、または、複数回に分割して添加することで、前記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と、前記ポリオルガノシロキサンとを反応させる第２工程とを備える。

[0011] ＜第１工程＞

本発明の製造方法の第１工程は、不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る工程である。

[0012] 本発明の製造方法の第１工程において、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得るために、単量体として用いる共役ジエン化合物としては、特に限定されないが、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－フェニル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、４，５－ジエチル－１，３－オクタジエン、３－ブチル－１，３－オクタジエンなどを挙げることができる。これらのなかでも、１，３－ブタジエンおよびイ

ソプレンが好ましく、１，３－ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエン化合物は、１種類を単独で使用しても２種類以上を組合せて用いてもよい。

[0013] また、本発明の製造方法の第１工程において、重合に用いる単量体として、共役ジエン化合物とともに芳香族ビニル化合物を用いてもよい。単量体として用いる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ｔ－ブチルスチレン、α－メチルスチレン、α－メチル－ｐ－メチルスチレン、クロルスチレン、ブロモスチレン、メトキシスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、ジメチルアミノエチルスチレン、ジエチルアミノメチルスチレン、ジエチルアミノエチルスチレン、シアノエチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらのなかでも、スチレンが好ましい。本発明の製造方法の第１工程で得られる、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖は、共役ジエン単量体単位５０～１００重量％を含むものが好ましく、５２～９８重量％を含むものがより好ましく、５５～８４重量％を含むものが特に好ましく、また、芳香族ビニル単量体単位０～５０重量％を含むものが好ましく、２～４８重量％を含むものがより好ましく、１６～４５重量％を含むものが特に好ましい。

[0014] さらに、本発明の製造方法の第１工程においては、共役ジエン化合物とともに、芳香族ビニル化合物以外の、共役ジエン化合物と共重合可能な化合物を用いてもよい。このような共役ジエン化合物と共重合可能な化合物としては、エチレン、プロピレン、１－ブテンなどの鎖状オレフィン化合物；シクロペンテン、２－ノルボルネンなどの環状オレフィン化合物；１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、１，７－オクタジエン、ジシクロペンタジエン、５－エチリデン－２－ノルボルネンなどの非共役ジエン化合物；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミドなどのその他の（メタ）アクリル酸誘導体；などが挙げられる。これらの共役ジエン化合物と共重合可能な化合物は、本発明の製

造方法の第１工程で得られる、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖中に、単量体単位として、１０重量％以下とするのが好ましく、５重量％以下とするのがより好ましい。

[0015] 重合に用いる不活性溶媒としては、溶液重合において通常使用されるものであり、重合反応を阻害しないものであれば特に限定されない。不活性溶媒の具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物；などが挙げられる。これらの不活性溶媒は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。不活性溶媒の使用量は、特に限定されないが、単量体濃度が、たとえば１～５０重量％となる量であり、好ましくは１０～４０重量％となる量である。

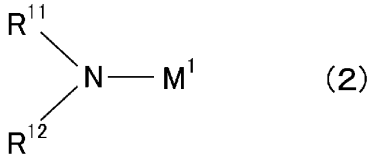
[0016] 重合に用いる重合開始剤としては、共役ジエン化合物を含む単量体を重合させて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を与えることができるものであれば、特に限定されない。その具体例としては、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物、およびランタン系列金属化合物などを主触媒とする重合開始剤を挙げることができる。有機アルカリ金属化合物としては、たとえば、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、１，４－ジリチオブタン、１，４－ジリチオ－２－エチルシクロヘキサン、１，３，５－トリリチオベンゼン、１，３，５－トリス（リチオメチル）ベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレンなどの有機ナトリウム化合物；カリウムナフタレンなどの有機カリウム化合物；などが挙げられる。また、有機アルカリ土類金属化合物としては、例えば、ジ－ｎ－ブチルマグネシウム、ジ－ｎ－ヘキシルマグネシウム、ジエトキシカルシウム、ジステアリン酸カルシウム、ジ－ｔ－ブトキシストロンチウム、ジエトキシバリウム、ジイソプロ

ポキシバリウム、ジエチルメルカプトバリウム、ジ－ｔ－ブトキシバリウム、ジフェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ジステアリン酸バリウム、ジケチルバリウムなどが挙げられる。ランタン系列金属化合物を主触媒とする重合開始剤としては、たとえば、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ガドリニウムなどのランタン系列金属と、カルボン酸、およびリン含有有機酸などとからなるランタン系列金属の塩を主触媒とし、これと、アルキルアルミニウム化合物、有機アルミニウムハイドライド化合物、有機アルミニウムハライド化合物などの助触媒とからなる重合開始剤などが挙げられる。これらの重合開始剤の中でも、有機モノリチウム化合物、および有機多価リチウム化合物が好ましく用いられ、有機モノリチウム化合物がより好ましく用いられ、ｎ－ブチルリチウムが特に好ましく用いられる。

なお、有機アルカリ金属化合物は、予め、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、およびヘプタメチレンイミンなどの２級アミン化合物と反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。有機アルカリ金属アミド化合物を重合開始剤として用いることにより、得られるゴム架橋物を、よりウエットグリップ性および耐摩耗性に優れたものとすることができる。これらの重合開始剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0017] 有機アルカリ金属アミド化合物としては、たとえば、有機アルカリ金属化合物に、２級アミン化合物を反応させたものなどが挙げられ、なかでも、本発明の製造方法においては、下記一般式（２）で表される化合物を好適に用いることができる。

[化2]



(2)

[0018] 一般式（２）中、M^1はアルカリ金属原子を表し、R^{11}、R^{12}は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基の保護基、または加水分解して水酸基を生じうる基を表し、R^{11}およびR^{12}は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成してもよく、該環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。

[0019] アルキル基としては、特に限定されないが、炭素数１～２０のアルキル基が好ましく、炭素数１～１０のアルキル基がより好ましい。このようなアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基などが挙げられる。

[0020] シクロアルキル基としては、特に限定されないが、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましく、炭素数３～１２のシクロアルキル基がより好ましい。このようなシクロアルキル基としては、たとえば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基などが挙げられる。

[0021] アリール基としては、特に限定されないが、炭素数６～１２のアリール基が好ましく、炭素数６～１０のアリール基がより好ましい。このようなアリール基としては、たとえば、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基などが挙げられる。

[0022] アラルキル基としては、特に限定されないが、炭素数７～１３のアラルキル基が好ましく、炭素数７～９のアラルキル基がより好ましい。このようなアラルキル基としては、たとえば、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

[0023] アミノ基の保護基としては、特に限定されず、アミノ基の保護基として作用する基であればよいが、たとえば、アルキルシリル基などが挙げられる。

このようなアルキルシリル基としては、たとえば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、エチルメチルフェニルシリル基、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。

なお、R^{11}および／またはR^{12}がアミノ基の保護基である場合には、アミノ基の保護基が外れることにより、得られる共役ジエン系ゴムを形成する重合体鎖の一方の末端において、後述する一般式（４）におけるR^{13}および／またはR^{14}が水素原子である構造を導入することができる。

[0024] 加水分解して水酸基を生じうる基としては、特に限定されず、たとえば、酸などの存在下で加水分解することで、水酸基を生成する基であればよいが、たとえば、アルコキシアルキル基、エポキシ基を含有する基などが挙げられる。

アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ブトキシエチル基、プロポキシエチル基などが挙げられる。

また、エポキシ基を含有する基としては、たとえば下記一般式（３）で表される基などが挙げられる。

$-Z^{1}-Z^{2}-E^{1}$ （３）

一般式（３）中、Z^{1}は炭素数１～１０のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、Z^{2}はメチレン基、硫黄原子または酸素原子であり、E^{1}はグリシジル基である。

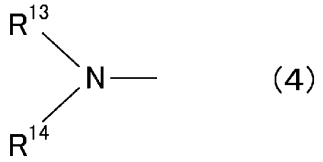
[0025] また、R^{11}およびR^{12}は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成していてもよく、この場合における、R^{11}およびR^{12}と、これと結合する窒素原子とで形成される構造の具体例としては、アゼチジン環（R^{11}およびR^{12}が、プロピレン基）、ピロリジン環（R^{11}およびR^{12}が、ブチレン基）、ピペリジン環（R^{11}およびR^{12}が、ペンチレン基）、ヘキサメチレンイミン環（R^{11}およびR^{12}が、ヘキシレン基）などが挙げられる。

R^{11}およびR^{12}が互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成する場合、環構造は、４～８員環構造であることが好ましい。

[0026] また、一般式（２）中、M^1はアルカリ金属原子であり、このようなアルカリ金属原子としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子などが挙げられるが、これらの中でも、重合活性の観点より、リチウム原子が好ましい。

[0027] 本発明の製造方法の第１工程において、重合開始剤として、一般式（２）で表される化合物を用いた場合、有機アルカリ金属アミド化合物を形成するアミン構造が、重合体鎖の重合開始末端に結合した状態で残存することとなる。そのため、重合開始剤として、一般式（２）で表される化合物を用いると、得られる共役ジエン系ゴムを形成する重合体鎖の一方の末端に、下記一般式（４）で表される構造が導入される。

[化3]



(4)

[0028] 一般式（４）中、R^{13}、R^{14}は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基の保護基、または加水分解して水酸基を生じうる基を表し、R^{13}およびR^{14}は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成してもよく、該環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。

[0029] R^{13}、R^{14}となりうるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基の保護基、または加水分解して水酸基を生じうる基としては、一般式（２）におけるR^{11}、R^{12}と同じものを挙げることができ、また、R^{13}およびR^{14}は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成する場合にも、一般式（２）におけるR^{11}、R^{12}と同じものと

することができる。

なお、R^{13}、R^{14}となりうる水素原子は、アミノ基の保護基が外れることにより、導入される。

[0030] 本発明の製造方法において、重合開始剤として、有機アルカリ金属アミド化合物を用いた場合、得られる共役ジエン系ゴムを、一方の末端にアミン構造を有し、かつ、他方の末端に変性剤に由来する特定の構造を有するものとすることができる。その結果、このようなアミン構造の効果により、得られる変性共役ジエン系ゴムを用いたゴム架橋物は、低燃費性がより向上されたものとなる。

[0031] 重合開始剤としての有機アルカリ金属アミド化合物を重合系に添加する方法としては、特に限定されず、予め、有機アルカリ金属化合物に、２級アミン化合物を反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物を得て、これを共役ジエン化合物を含む単量体と混合して、重合反応を進行させる方法を採用することができる。あるいは、有機アルカリ金属化合物と、２級アミン化合物とを別々に重合系に添加し、これらを共役ジエン化合物を含む単量体と混合することで、重合系において、有機アルカリ金属アミド化合物を生成させることで、重合反応を進行させる方法を採用してもよい。反応温度等の反応条件は、特に限定されるものではなく、たとえば、目的とする重合反応条件に従えばよい。

[0032] ２級アミン化合物の使用量は、目的とする重合開始剤の添加量に応じて決定すればよいが、有機アルカリ金属化合物１ミリモル当り、通常０．０１～１．５ミリモル、好ましくは０．１～１．２ミリモル、より好ましくは０．５～１．０ミリモルの範囲である。

[0033] 重合開始剤の使用量は、目的とする共役ジエン系重合体鎖の分子量に応じて決定すればよいが、単量体１０００ｇ当り、通常１～５０ミリモル、好ましくは１．５～２０ミリモル、より好ましくは２～１５ミリモルの範囲である。

[0034] 重合温度は、通常－８０～＋１５０℃、好ましくは０～１００℃、より好

ましくは３０～９０℃の範囲である。重合様式としては、回分式、連続式などのいずれの様式をも採用できるが、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合させる場合は、共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との結合のランダム性を制御しやすい点で、回分式が好ましい。

[0035] また、本発明の製造方法の第１工程においては、共役ジエン化合物を含む単量体を重合するにあたり、極性化合物の存在下で重合を行うことが好ましい。具体的には、重合開始剤１モルに対して、好ましくは０．０１～５．０モル、より好ましくは０．１～４．０モル、さらに好ましくは０．２～３．０モルの極性化合物を使用し、このような極性化合物の存在下で重合を行うことにより、第１工程において得られる共役ジエン系重合体鎖に含まれる共役ジエン単量体単位部分におけるビニル結合含有量を、好適に調節することができる。具体的には、共役ジエン系重合体鎖に含まれる共役ジエン単量体単位部分におけるビニル結合含有量を好ましくは７０重量％以下、より好ましくは６８重量％以下、さらに好ましくは６５重量％以下とすることができる。また、ビニル結合含有量の下限は特に限定されないが、好ましくは５重量％以上であり、より好ましくは１０重量％以上であり、さらに好ましくは２０重量％以上である。共役ジエン系重合体鎖に含まれる共役ジエン単量体単位部分におけるビニル結合含有量を上記範囲とすることにより、最終的に得られる共役ジエン系ゴムに含まれる共役ジエン単量体単位部分におけるビニル結合含有量を、７０重量％以下とすることができ、これにより、得られるゴム架橋物を、低燃費性がより高められたものとすることができる。

[0036] 極性化合物の存在下で重合を行う方法としては、特に限定されないが、たとえば、重合に用いる不活性溶媒中に、極性化合物を添加して、重合を行う方法などが挙げられる。また、極性化合物の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、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、２，２－ジ（テトラヒドロフリル）プロパンなどのエーテル類；テトラメチ

ルエチレンアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジンなどの第三級アミン化合物；カリウムｎ－アミルオキシド、カリウムｎ－ブチルオキシドなど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などのホスフィン化合物などが挙げられる。これらのなかでも、多座配位可能な極性化合物がより好ましく、テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましい。これらの極性化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0037] 本発明の製造方法の第１工程で得られる、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の分子量の最も低い領域のピークであるピークトップ分子量（Ｍｐ）は、特に限定されないが、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定される値として、１００，０００～１，０００，０００が好ましく、１５０，０００～７００，０００がより好ましく、１５０，０００～５００，０００が特に好ましい。

[0038] また、本発明の製造方法の第１工程で得られる、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）で表わされる分子量分布も、特に限定されないが、好ましくは１．０～３．０であり、より好ましくは１．０～２．５である。活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が上記範囲内にあると、共役ジエン系ゴムの製造が容易となる。

[0039] また、本発明の製造方法においては、得られるゴム架橋物を、低燃費性がより高められたものとするためには、第１工程を、次のような工程とすることが好ましい。

すなわち、不活性溶媒中で、イソプレン、またはイソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を、重合開始剤により重合し、イソプレン単量体単位８０～１００重量％を含む活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を形成させる工程と、

前記活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）と、１，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体と、を混合

して重合反応を継続させ、１，３－ブタジエン単量体単位５０～１００重量％および芳香族ビニル単量体単位０～５０重量％を含む活性末端を有する重合体ブロック（Ｂ）を、重合体ブロック（Ａ）と一続きにして形成させることにより、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る工程と、を備えるものとすることが好ましい。

[0040] このような工程を採用することにより、第１工程により得られる活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖、および、得られる変性共役ジエン系重合体を、イソプレン単位を８０～１００重量％含有するイソプレン含有ブロック（Ａ）を含有するものとすることがき、より好適には、得られる変性共役ジエン系重合体を、イソプレン単量体単位８０～１００重量％を含む重合体ブロック（Ａ）と、１，３－ブタジエン単量体単位５０～１００重量％および芳香族ビニル単量体単位０～５０重量％を含む重合体ブロック（Ｂ）とが一続きにして形成されたものを含むものとすることができる。

以下、このような態様について説明する。

[0041] ［重合体ブロック（Ａ）］

本発明の一態様に係る共役ジエン系重合体鎖中の重合体ブロック（Ａ）は、重合体ブロック（Ａ）中、イソプレン単量体単位８０～１００重量％を含むものであればよいが、イソプレン単量体単位８０～１００重量％および芳香族ビニル単量体単位０～２０重量％を含むものであることが好ましく、イソプレン単量体単位８５～９７重量％および芳香族ビニル単量体単位３～１５重量％を含むものであることがより好ましく、イソプレン単量体単位８９～９５重量％および芳香族ビニル単量体単位５～１１重量％を含むものであることがさらに好ましい。イソプレン単量体単位の含有割合が上記範囲内にあると、変性共役ジエン系ゴムにシリカを配合した場合に、変性共役ジエン系ゴムとシリカとの親和性が良好となり、これを用いて得られるゴム架橋物の低燃費性をより向上させることができる。

[0042] 重合体ブロック（Ａ）に含まれる芳香族ビニル単量体単位を構成するために用いられる芳香族ビニル化合物としては、上述した芳香族ビニル化合物と

同じものを用いることができ、これらの中でもスチレンが好ましい。なお、これらの芳香族ビニル化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0043] 重合体ブロック（Ａ）は、イソプレン単量体単位のみ、またはイソプレン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位からなるものであることが好ましいが、所望により、イソプレン単量体単位、またはイソプレン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位に加えて、その他の単量体単位を含んでいてもよい。その他の単量体単位を構成するために用いられるその他の化合物としては、１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－クロロ－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、および１，３－ヘキサジエンなどのイソプレン以外の共役ジエン化合物；アクリロニトリル、およびメタクリロニトリルなどのα，β－不飽和ニトリル；アクリル酸、メタクリル酸、および無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸または酸無水物；メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、およびアクリル酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステル；１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、１，７－オクタジエン、ジシクロペンタジエン、および５－エチリデン－２－ノルボルネンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。これらの中でも、１，３－ブタジエンが好ましい。これらのその他の単量体は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。重合体ブロック（Ａ）中における、その他の単量体単位の含有割合は、２０重量％以下であることが好ましく、１０重量％以下であることがより好ましく、６重量％以下であることがさらに好ましい。

[0044] 本発明において、共役ジエン系重合体鎖中の重合体ブロック（Ａ）は、不活性溶媒中、イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を、重合開始剤により重合することにより形成される。形成された重合体ブロック（Ａ）は、活性末端を有するものとなる。

[0045] 重合体ブロック（Ａ）を形成するために、イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体の重合に用いられる不活性溶媒と

しては、上述した不活性溶媒と同じものを用いることができる。不活性溶媒の使用量は、単量体濃度が、好ましくは１～８０重量％となる量であり、より好ましくは１０～５０重量％となる量である。

[0046] 重合体ブロック（Ａ）を形成するために用いられる重合開始剤としては、イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合させて、活性末端を有する重合体鎖を与えることができるものであれば、特に限定されない。その具体例としては、上述した重合開始剤と同じものを用いることができる。

[0047] 重合開始剤の使用量は、目的とする分子量に応じて決定すればよいが、イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体１００ｇ当り、好ましくは４～２５０ミリモル、より好ましくは６～２００ミリモル、特に好ましくは１０～７０ミリモルの範囲である。

[0048] イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合する際における重合温度は、好ましくは－８０～＋１５０℃、より好ましくは０～１００℃、さらに好ましくは２０～９０℃の範囲である。重合様式としては、回分式、連続式など、いずれの様式をも採用できる。また、結合様式としては、たとえば、ブロック状、テーパー状、およびランダム状などの種々の結合様式とすることができる。

[0049] また、本発明の一態様に係る製造方法においては、重合体ブロック（Ａ）を形成するに際し、極性化合物の存在下で、イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合することが好ましい。具体的には、重合開始剤１モルに対して、好ましくは０．０１～３０モル、より好ましくは０．０３～１０モル、さらに好ましくは０．０５～５モルの極性化合物を使用し、このような極性化合物の存在下で重合を行うことにより、重合体ブロック（Ａ）中における、イソプレン単量体単位部分のビニル結合含有量を好適に調節することができる。重合体ブロック（Ａ）におけるイソプレン単量体単位部分のビニル結合含有量は、好ましくは２５重量％以下であり、より好ましくは２０重量％以下、さらに好ましくは１５重量％以下で

ある。また、ビニル結合含有量の下限は特に限定されないが、好ましくは１重量％以上であり、より好ましくは５重量％以上である。イソプレン単量体単位部分のビニル結合含有量を上記範囲内とすることにより、得られるゴム架橋物の低燃費性をより向上させることができる。なお、イソプレン単量体単位部分のビニル結合は、１，２－ビニル結合、３，４－ビニル結合のいずれであってもよい。

[0050] 極性化合物の存在下で、イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体の重合を行う方法としては、特に限定されないが、たとえば、重合に用いる不活性溶媒中に、極性化合物を添加して、重合を行う方法などが挙げられる。また、極性化合物としては、上述した極性化合物と同じものを用いることができる。

[0051] 重合体ブロック（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによって測定されるポリスチレン換算の値として、５００～１５，０００であることが好ましく、１，０００～１２，０００であることがより好ましく、１，５００～１０，０００であることが特に好ましい。重合体ブロック（Ａ）の重量平均分子量が上記範囲内にあると、得られるゴム架橋物の低燃費性をより向上させることができる。

[0052] また、重合体ブロック（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）で表わされる分子量分布は、１．０～１．５であることが好ましく、１．０～１．３であることがより好ましい。重合体ブロック（Ａ）の分子量分布の値（Ｍｗ／Ｍｎ）が上記範囲内にあると、変性共役ジエン系ゴムの製造がより容易となる。

[0053] ［重合体ブロック（Ｂ）］

本発明の一態様に係る共役ジエン系重合体鎖中の重合体ブロック（Ｂ）は、重合体ブロック（Ｂ）中、１，３－ブタジエン単量体単位５０～１００重量％および芳香族ビニル単量体単位０～５０重量％を含むものであればよいが、１，３－ブタジエン単量体単位５２～９８重量％および芳香族ビニル単量体単位２～４８重量％を含むものであることが好ましく、１，３－ブタジ

エン単量体単位５５～８４重量％および芳香族ビニル単量体単位１６～４５重量％を含むものであることが特に好ましい。１，３－ブタジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との含有割合が上記範囲内にあると、変性共役ジエン系ゴムの製造がより容易となる。

[0054] 重合体ブロック（Ｂ）に含まれる芳香族ビニル単量体単位を構成するために用いられる芳香族ビニル化合物としては、上述した芳香族ビニル化合物と同じものを用いることができ、これらの中でも、スチレンが好ましい。

[0055] 重合体ブロック（Ｂ）は、１，３－ブタジエン単量体単位のみ、または１，３－ブタジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位からなるものであることが好ましいが、本発明における本質的な特性を損なわない範囲において、所望により、１，３－ブタジエン単量体単位、または１，３－ブタジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位に加えて、その他の単量体単位を含んでいてもよい。その他の単量体単位を構成するために用いられるその他の単量体としては、上述した重合体ブロック（Ａ）において例示された化合物（ただし、１，３－ブタジエンを除く）と同じものを用いることができる。また、重合体ブロック（Ｂ）においては、その他の単量体としてイソプレンを用いることもできる。重合体ブロック（Ｂ）中における、その他の単量体単位の含有割合は、５０重量％以下であることが好ましく、４０重量％以下であることがより好ましく、３５重量％以下であることがさらに好ましい。

[0056] 本発明の一態様において、共役ジエン系重合体鎖中の重合体ブロック（Ｂ）は、上述した活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）と、１，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体と、を混合して重合反応を継続させることにより、重合体ブロック（Ａ）と一続きに形成される。形成された重合体ブロック（Ｂ）は、活性末端を有するものとなる。一方、重合体ブロック（Ａ）からは、活性末端が消失する。

[0057] 重合体ブロック（Ｂ）を形成するために、重合体ブロック（Ａ）と、１，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含

む単量体との重合に用いられる不活性溶媒としては、特に限定されず、上述した不活性溶媒と同じものを用いることができる。

[0058] 重合体ブロック（Ｂ）を形成する際における、活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）の使用量は、目的とする分子量に応じて決定すればよいが、１，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体１００ｇ当り、好ましくは０．１～５ミリモル、より好ましくは０．１５～２ミリモル、さらに好ましくは０．２～１．５ミリモルの範囲である。

[0059] 重合体ブロック（Ａ）と１，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体との混合方法は、特に限定されず、１，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体の溶液中に活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を加えてもよいし、活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）の溶液中に１，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を加えてもよい。重合の制御の観点より、１，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体の溶液中に活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を加える方法が好ましい。

[0060] １，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合する際における重合温度は、好ましくは－８０～＋１５０℃、より好ましくは０～１００℃、さらに好ましくは２０～９０℃の範囲である。重合様式としては、回分式、連続式など、いずれの様式をも採用できる。重合体ブロック（Ｂ）を共重合体鎖とする場合には、結合のランダム性を制御しやすい点で、回分式が好ましい。

[0061] 重合体ブロック（Ｂ）を共重合体鎖とする場合の各単量体の結合様式は、たとえば、ブロック状、テーパー状、およびランダム状などの種々の結合様式とすることができる。これらの中でも、ランダム状が好ましい。ランダム状にすることにより、得られるゴム架橋物のウエットグリップ性および耐摩耗性をより向上させることができる。なお、１，３－ブタジエンおよび芳香

族ビニル化合物の結合様式をランダム状にする場合、重合系内において、１，３－ブタジエンと芳香族ビニル化合物との合計量に対する芳香族ビニル化合物の比率が高くなりすぎないように、１，３－ブタジエンまたは１，３－ブタジエンと芳香族ビニル化合物とを、連続的または断続的に重合系内に供給して重合することが好ましい。

[0062] また、本発明の一態様においては、重合体ブロック（Ａ）の形成時と同様に、重合体ブロック（Ｂ）を形成するに際し、極性化合物の存在下で、１，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合することが好ましい。具体的には、重合開始剤１モルに対して、好ましくは０．０１～５．０モル、より好ましくは０．１～４．０モル、さらに好ましくは０．２～３．０モルの極性化合物を使用し、このような極性化合物の存在下で重合を行うことにより、重合体ブロック（Ｂ）中における、１，３－ブタジエン単量体単位部分のビニル結合含有量を好適に調節することができ、その結果として、最終的に得られる共役ジエン系ゴムに含まれる共役ジエン単量体単位部分におけるビニル結合含有量を好適に調節することができる。重合体ブロック（Ｂ）における１，３－ブタジエン単量体単位部分のビニル結合含有量は、好ましくは７０重量％以下であり、より好ましくは６８重量％以下、さらに好ましくは６５重量％以下である。また、ビニル結合含有量の下限は特に限定されないが、好ましくは５重量％以上であり、より好ましくは１０重量％以上であり、さらに好ましくは２０重量％以上である。

[0063] 極性化合物の存在下で、１，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体の重合を行う方法としては、特に限定されないが、たとえば、重合に用いる不活性溶媒中に、極性化合物を添加して、重合を行う方法などが挙げられる。この場合においては、重合体ブロック（Ａ）の形成時に添加した極性化合物の量と、新たに添加する極性化合物の量との合計が上記した範囲となるように、極性化合物の添加を行えばよい。そのため、重合体ブロック（Ａ）の形成時に、重合体ブロック（Ｂ）に

おける１，３－ブタジエン単量体単位部分のビニル結合含有量を調節するのに十分な量の極性化合物を添加している場合は、新たに極性化合物を添加しなくてもよい。また、極性化合物としては、上述した極性化合物と同じものを用いることができる。

[0064] このようにして、重合体ブロック（Ａ）および重合体ブロック（Ｂ）を有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得ることができる。本発明の一態様においては、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖は、生産性の観点より、重合体ブロック（Ａ）－重合体ブロック（Ｂ）で構成され、かつ、重合体ブロック（Ｂ）の末端が活性末端であることが好ましいが、重合体ブロック（Ａ）を複数有するものであってもよいし、その他の重合体ブロックを有するものであってもよい。たとえば、重合体ブロック（Ａ）－重合体ブロック（Ｂ）－重合体ブロック（Ａ）などの、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖が挙げられる。この場合には、重合体ブロック（Ｂ）に続いて形成された重合体ブロック（Ａ）の末端に、活性末端が形成されることとなる。共役ジエン系重合体鎖の活性末端側に重合体ブロック（Ａ）を形成させる場合、イソプレンの使用量は、初めの重合反応（１つ目の重合体ブロック（Ａ）を形成するための重合反応）に使用した重合開始剤１モルに対して、１０～１００モルであることが好ましく、２０～９０モルであることがより好ましく、３０～７０モルであることが特に好ましい。

[0065] 本発明の一態様において得られる、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖における重合体ブロック（Ａ）と重合体ブロック（Ｂ）との重量比（重合体ブロック（Ａ）、重合体ブロック（Ｂ）が複数存在する場合は、それぞれの合計重量を基準とした重量比）は、（重合体ブロック（Ａ）の重量）／（重合体ブロック（Ｂ）の重量）で、０．００１～０．２であることが好ましく、０．００５～０．１であることがより好ましく、０．００８～０．０５であることが特に好ましい。重合体ブロック（Ａ）と重合体ブロック（Ｂ）との重量比を上記範囲内とすることにより、得られるゴム架橋物を、低燃費性がより高められたものとすることができる。

[0066] 重合体ブロック（Ａ）および重合体ブロック（Ｂ）を有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖における、イソプレン単量体単位および１，３－ブタジエン単量体単位の合計単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位との含有割合は、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖中、イソプレン単量体単位および１，３－ブタジエン単量体単位の合計単量体単位５０～１００重量％、および芳香族ビニル単量体単位０～５０重量％であることが好ましく、イソプレン単量体単位および１，３－ブタジエン単量体単位の合計単量体単位５２～９８重量％、および芳香族ビニル単量体単位２～４８重量％であることがより好ましく、イソプレン単量体単位および１，３－ブタジエン単量体単位の合計単量体単位５５～８４重量％、および芳香族ビニル単量体単位１６～４５重量％であることが特に好ましい。また、重合体ブロック（Ａ）および重合体ブロック（Ｂ）を有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖における、イソプレン単量体単位中および１，３－ブタジエン単量体単位中のビニル結合含有量は、上述した重合体ブロック（Ｂ）における１，３－ブタジエン単量体単位中のビニル結合含有量と同じ範囲にあることが好ましい。

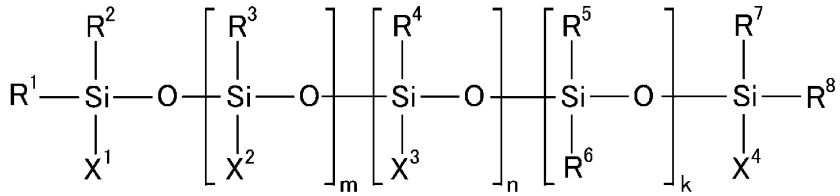
[0067] 本発明の第２工程の前に、上記した極性化合物を更に添加しても良い。具体的には、第２工程の前に添加する極性化合物の量、より具体的には、第１工程で添加した合計の極性化合物の量を、重合開始剤１モルに対して、好ましくは０．５～５．０モル、より好ましくは０．６～４．０モル、特に好ましくは０．９～３．０モルの量にとすることで、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の会合状態を好適に調節することができ、結果として、第２工程における撹拌機の最大動力負荷を好適に調節することができる。

[0068] ＜第２工程＞

本発明の製造方法の第２工程は、第１工程にて得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、下記一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、２～６０分間かけて連続添加するか、または、複数回に分割して添加することで、前記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と、前記ポリオ

ルガノシロキサンとを反応させる工程である。

[化4]



（1）

（上記一般式（１）中、Ｒ[1]～Ｒ[8]は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。Ｘ[1]およびＸ[4]は、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、周期表第１５族もしくは周期表第１６族の原子を有する極性の官能基、ハロゲン原子、または前記極性の官能基もしくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。Ｘ[2]は、周期表第１５族もしくは周期表第１６族の原子を有する極性の官能基、ハロゲン原子、または前記極性の官能基もしくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基であり、Ｘ[2]が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。Ｘ[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り、Ｘ[3]の一部は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から導かれる基であってもよく、Ｘ[3]が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。ｍは１～２００の整数、ｎは０～２００の整数、ｋは０～２００の整数である。）

[0069] 一般式（１）中のＲ[1]～Ｒ[8]は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、好ましくは炭素数１～２０のアルキル基、または炭素数６～２０のアリール基であり、より好ましくは炭素数１～６のアルキル基、または炭素数６～１２のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。炭素数１～６のアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数６～１２のアリール基としては、たとえば、フェニル基およびメチルフェニル基などが挙げられる。これらの中

でも、ポリオルガノシロキサン自体の製造の容易性の観点から、メチル基およびエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0070] 一般式（１）中のX^1およびX^4は、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、周期表第１５族もしくは周期表第１６族の原子を有する極性の官能基、ハロゲン原子、または前記極性の官能基もしくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。X^1およびX^4としては、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、アルコキシ基を有する炭素数１～５の炭化水素基（アルコキシ基を構成する炭素原子を含む合計の炭素数が１～５である炭化水素基）、および、エポキシ基を有する炭素数４～１２の炭化水素基（エポキシ基を構成する炭素原子を含む合計の炭素数が４～１２である炭化水素基）からなる群より選ばれるいずれかの基であることが好ましく、エポキシ基を有する炭素数４～１２の炭化水素基、または、炭素数１～６のアルキル基であることがより好ましく、炭素数１～６のアルキル基であることがさらに好ましい。炭素数１～６のアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられる。これらの中でも、ポリオルガノシロキサン自体の製造の容易性の観点から、メチル基およびエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0071] 一般式（１）中のX^2は、周期表第１５族もしくは周期表第１６族の原子を有する極性の官能基、ハロゲン原子、または前記極性の官能基もしくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基であり、X^2が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。X^2としては、酸素原子を有する極性の官能基を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基であること好ましく、アルコキシ基もしくはエポキシ基を有してもよい炭素数１～２０の炭化水素基であることがより好ましく、アルコキシ基を有する炭素数１～５の炭化水素基、エポキシ基を有する炭素数４～１２の炭化水素基であることがさらに好ましく、エポキシ基を有する炭素数４～１

２の炭化水素基であることがさらにより好ましい。なお、この際において、アルコキシ基を有する炭化水素基、エポキシ基を有する炭化水素基は、アルコキシ基、エポキシ基を構成する炭素原子の数を含めた炭素原子数が上記範囲であることが好ましく、また、アルコキシ基、エポキシ基は、X^2を構成する基の末端に位置していることが好ましい。さらに、アルコキシ基を有する炭化水素基、エポキシ基を有する炭化水素基を構成する炭化水素基は、アルコキシ基、エポキシ基以外に、エーテル結合やチオエーテル結合を含むものであってもよい。

[0072] アルコキシ基を有する炭素数１～５の炭化水素基としては、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基およびブトキシ基などが挙げられる。これらの中でも、ポリオルガノシロキサン自体の製造の容易性の観点から、メトキシ基およびエトキシ基が好ましい。

[0073] エポキシ基を含有する炭素数４～１２の炭化水素基としては、たとえば、下記一般式（５）で表される基が挙げられる。

$$-Z^3-Z^4-E^2 \qquad (5)$$

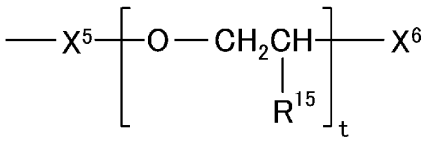
一般式（５）中、Z^3は、炭素数１～１０のアルキレン基、またはアルキルアリーレン基であり、Z^4はメチレン基、硫黄原子、または酸素原子であり、E^2はエポキシ基を有する炭素数２～１０の炭化水素基（エポキシ基を構成する炭素原子を含む合計の炭素数が２～１０である炭化水素基）である。

[0074] 一般式（５）で表される基としては、Z^4が酸素原子であるものが好ましく、Z^4が酸素原子であり、かつ、E^2がグリシジル基であるものがより好ましく、Z^3が炭素数１～１０のアルキレン基（好ましくは、炭素数１～３のアルキレン基）であり、Z^4が酸素原子であり、かつ、E^2がグリシジル基であるものが特に好ましい。

[0075] 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り、X^3の一部は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から導かれる基であってもよく、X^3が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。２～２０のアルキレングリコールの繰返し単

位を含有する基としては、下記一般式（６）で表される基が好ましい。

[化5]



（6）

一般式（６）中、ｔは２～２０の整数であり、Ｘ[5]は炭素数２～１０のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、Ｒ[15]は水素原子またはメチル基であり、Ｘ[6]は炭素数１～１０のアルコキシ基またはアリールオキシ基である。これらの中でも、ｔが２～８の整数であり、Ｘ[5]が炭素数３のアルキレン基であり、Ｒ[15]が水素原子であり、かつ、Ｘ[6]がメトキシ基であるものが好ましい。

[0076] 一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、ｍは１～２００の整数、好ましくは２０～１５０の整数、より好ましくは３０～１２０の整数である。ｍが１以上であると、得られるゴム架橋物の低燃費性をより高めることができる。また、ｍが２００以下であると、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサン自体の製造がより容易になると共に、その粘度が高くなりすぎず、取り扱いもより容易となる。

[0077] また、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、ｎは０～２００の整数、好ましくは０～１５０の整数、より好ましくは０～１２０の整数である。ｋは０～２００の整数、好ましくは０～１５０の整数、より好ましくは０～１３０の整数である。ｍ、ｎおよびｋの合計数は１以上であり、３～４００であることが好ましく、２０～３００であることがより好ましく、３０～２５０であることが特に好ましい。ｍ、ｎおよびｋの合計数が１以上であると、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンと活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖との反応が進行し易く、さらに、ｍ、ｎおよびｋの合計数が４００以下であると、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサン自体の製造が容易になると共に、その粘度が高くなりすぎず、取り扱いも容易となる。

[0078] 本発明の製造方法の第２工程における、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンの使用量は、上述した第１工程において重合に使用した重合開始剤１モルに対して、ポリオルガノシロキサン中の、エポキシ基などの極性官能基またはハロゲン原子に換算して、好ましくは０．１モル以上であり、より好ましくは０．１５モル以上であり、さらに好ましくは０．２モル以上であり、特に好ましくは、０．３モル以上であり、また、好ましくは２モル以下であり、より好ましくは１．５モル以下であり、さらに好ましくは１モル以下であり、特に好ましくは、０．８モル以下である。ポリオルガノシロキサンの使用量が上記範囲内にあると、得られるゴム架橋物の低燃費性をより高めることができる。

[0079] また、本発明の製造方法の第２工程においては、第１工程にて得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを反応させる際には、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、２～６０分間かけて連続添加するか、または、複数回に分割して添加して、これらを反応させることが好ましい。

[0080] なお、この際には、通常、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を、これを溶解可能な不活性溶媒中に溶解してなるポリマー溶液に対し、撹拌機などにより攪拌しながら、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、２～６０分間かけて連続添加するか、または、複数回に分割して添加する方法が採用される。また、この際に用いる不活性溶媒としては、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖、および一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンのいずれをも溶解可能な不活性溶媒を用いることが好ましく、上述した不活性溶媒などを用いることができる。さらに、この際においては、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得るための重合に用いた重合溶液に、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、連続添加、あるいは、分割添加する方法が簡便であり好ましい。

[0081] 本発明によれば、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、一般式

（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、２～６０分間かけて連続添加するか、または、複数回に分割して添加する方法を採用することにより、得られる変性共役ジエン系重合体を、良好な低燃費性を備えるものとしつつ、高い生産性にて製造を可能とするものである。具体的には、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを反応させる際には、上述したように、通常、これらを溶解可能な不活性溶媒中で、撹拌機などを用いて混合する方法により行うが、これらを混合する際における、撹拌機の最大動力負荷を低減することができ、これにより、製造に必要となるエネルギーの低減を可能とすることができる。さらには、撹拌機の最大動力負荷の上昇を抑制しながら、使用する不活性溶媒に対して、比較的高いポリマー濃度条件で反応を行うことが可能となる。そのため、これらにより生産性の向上が可能となるものである。なお、この理由としては、必ずしも明らかではないが、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、２～６０分間かけて連続添加するか、または、複数回に分割して添加する方法を採用することにより、２分岐体以上の多分岐体の生成割合を低減できることによると考えられる。

[0082] 活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、２～６０分間かけて連続添加する方法においては、変性に用いる一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを実質的に連続添加するような態様とすればよく、一定の添加速度（一定の添加量）にて、連続的に添加する態様としてもよいし、あるいは、好ましくは１秒～２分未満という短い間隔で、より好ましくは１秒～６０秒という短い間隔で、一定量を断続的かつ継続的に添加する態様としてもよい。また、連続添加する際には、一定の添加速度（一定の添加量）で連続的に添加するか、あるいは、一定量を断続的に添加する態様とすることが好ましいが、たとえば、±２００％の範囲で、添加量を変量させながら、連続的に添加するか、あるいは、断続的かつ継続的に添加する態様としてもよい。

[0083] 活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、連続添加する際における添加時間は、２～６０分間であり、好ましくは３～５０分間、より好ましくは４～４０分間、さらに好ましくは５～３０分間である。連続添加する際における添加時間が短すぎると、撹拌機の最大動力負荷の低減効果が得られなくなり、生産性が低下してしまい、一方、連続添加する際における添加時間が長すぎると、生産時間が長くなり、生産性が低下してしまう。

[0084] また、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、複数回に分割して添加する方法においては、変性に用いる一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、２以上に分割した上で、分割添加すればよい。たとえば、２回に分割して添加する場合には、１段目に所定量を添加して、変性反応を進行させた後に、所定のインターバルを置いた後に、２段目に残りを添加すればよい。同様に、３回に分割して添加する場合には、１段目に所定量を添加して、変性反応を進行させた後に、所定のインターバルを置いた後に、２段目に、さらに所定量を添加して、変性反応を進行させ、所定のインターバルを置いた後に、３段目に残りを添加すればよい。また、４回以上に分割して添加する場合においても、同様とすればよい。

[0085] 分割添加における、各添加タイミングにおける添加量としては、特に限定されず、各添加タイミングにおける添加量を同量としてもよいし、あるいは、異なる量としてもよいが、生産性の向上効果が高いという観点より、各添加タイミングにおける添加量を同量とするか、あるいは、１段目の添加量を最も多い量とすることが好適である。たとえば、２回に分割して添加する場合には、１段目の添加量：２段目の添加量＝５５：４５～８０：２０（重量比）とすることが好適である。

[0086] また、分割添加における、各添加タイミングにおける添加時間は、生産性の向上効果の観点より、好ましくは２分間未満、より好ましくは１秒間～１分間未満とする。また、各添加タイミングの間のインターバル（Ｎ段目の分

割添加と、Ｎ＋１段目の分割添加との間隔）は、生産性の向上効果の観点より、好ましくは１～３０分間、より好ましくは２～２５分間、さらに好ましくは５～２０分間である。

[0087] なお、本発明の第２工程においては、変性に用いる一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンの全量を連続添加するか、あるいは、変性に用いる一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンの全量を分割添加することが好ましいが、一部については連続添加し、残りについては分割添加する方法を採用してもよい。この場合において、先に連続添加した後に、分割添加する方法を採用してもよいし、あるいは、先に分割添加した後に、連続添加する方法を採用してもよい。

[0088] また、変性に用いる一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを連続添加、あるいは、分割添加する際には、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、不活性溶媒などに溶解せずに直接添加してもよいし、あるいは、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、これを溶解可能な不活性溶媒に溶解させて、溶液の状態で添加してもよい。この場合における、溶液濃度は、１～５０重量％の範囲とすることが好ましい。

[0089] 第２工程において、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、連続添加するか、または、分割添加し、これにより、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを反応させる際における、反応温度は、通常０～１２０℃であり、好ましくは３０～９０℃である。また、第２工程における反応時間は、特に限定されないが、好ましくは２～１２０分、より好ましくは５～６０分である。

[0090] 活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対する、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンの連続添加、または、分割添加を開始するタイミングは特に限定されないが、重合反応が完結しておらず、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液が単量体をも含有している状態、より具体的には、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液が、１

００ｐｐｍ以上、より好ましくは３００～５０，０００ｐｐｍの単量体を含有している状態で開始することが好ましい。

[0091] そして、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを反応させた後は、メタノール、エタノールおよびイソプロパノールなどのアルコールまたは水などの、重合停止剤を添加して未反応の活性末端を失活させることが好ましい。

[0092] 共役ジエン系重合体鎖の活性末端を失活させた後、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤、クラム化剤、およびスケール防止剤などを反応溶液に添加し、その後、直接乾燥またはスチームストリッピングなどにより反応溶液から不活性溶媒を分離して、変性共役ジエン系ゴムを回収する。なお、反応溶液から不活性溶媒を分離する前に、重合溶液に伸展油を混合し、変性共役ジエン系ゴムを油展ゴムとして回収してもよい。

[0093] 変性共役ジエン系ゴムを油展ゴムとして回収する場合に用いる伸展油としては、たとえば、パラフィン系、芳香族系およびナフテン系の石油系軟化剤、植物系軟化剤、植物由来資源を用いた合成軟化剤、ならびに脂肪酸などが挙げられる。石油系軟化剤を用いる場合には、ＩＰ３４６の方法（英国のＴＨＥ　ＩＮＳＴＩＴＵＴＥ　ＰＥＴＲＯＬＥＵＭの検査方法）により抽出される多環芳香族の含有量が３％未満であることが好ましい。伸展油を使用する場合、その使用量は、変性共役ジエン系ゴム１００重量部に対して、好ましくは５～１００重量部、より好ましくは１０～６０重量部、さらに好ましくは１５～５０重量部である。

[0094] 変性共役ジエン系ゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）は、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定される値で、好ましくは５０，０００～５，０００，０００、より好ましくは７５，０００～３，０００，０００、特に好ましくは１００，０００～１，０００，０００である。

[0095] また、変性共役ジエン系ゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）で表わされる分子量分布は、１．１～３．０で

あることが好ましく、１．２～２．５であることがより好ましく、１．２～２．２であることが特に好ましい。変性共役ジエン系ゴムの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を上記範囲内とすることにより、得られるゴム架橋物の低燃費性をより向上させることができる。

[0096] 変性共役ジエン系ゴムのムーニー粘度（ML_{1+4}，１００℃）は、好ましくは２０～１５０、より好ましくは３０～１２０、特に好ましくは３５～９０である。なお、変性共役ジエン系ゴムを油展ゴムとする場合は、その油展ゴムのムーニー粘度を上記の範囲とすることが好ましい。

[0097] 変性共役ジエン系ゴムのガラス転移温度（Ｔｇ）は、特に限定されないが、好ましくは２０℃～－１１０℃であり、より好ましくは１０℃～－７０℃であり、特に好ましくは０℃～－６０℃であり、最も好ましくは－１０℃～－４５℃である。本発明の変性共役ジエン系ゴムのガラス転移温度は、たとえば、変性共役ジエン系ゴム中の芳香族ビニル単量体単位含有量、および変性共役ジエン単量体単位部分におけるビニル結合含有量を調節することによって、適宜調節することができる。

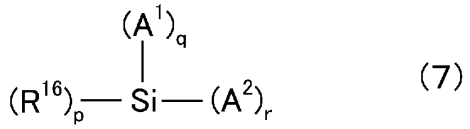
[0098] また、本発明の製造方法においては、上記した第２工程を経た、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖に対し、さらに、ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させてもよい。

[0099] このようなヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、特に限定されないが、ヒドロカルビルオキシ基を少なくとも１つ有するケイ素含有化合物であって、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンに該当しないものであればよいが、ヒドロカルビルオキシ基に加えて、窒素原子を含有する基を少なくとも１つ有する化合物であることが好ましく、このような窒素原子を含有する基として、活性水素原子を有する１級アミノ基および／または活性水素原子を有する２級アミノ基を含有する基を有するものがより好ましい。ヒドロカルビルオキシシラン化合物は、ヒドロカルビルオキシ基が、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖や、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンとの反応により生成

した反応残基と反応することで、変性剤として作用する。

[0100] このようなヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、特に限定されないが、下記一般式（７）で表される化合物を好適に用いることができる。

[化6]



（7）

上記一般式（７）中、Ｒ^{16}は、ヒドロカルビル基であり、Ａ^{1}は、ヒドロカルビルオキシ基であり、Ａ^{2}は、窒素原子を含有する基であり、ｐは０～２の整数、ｑは１～３の整数、ｒは１～３の整数、ｐ＋ｑ＋ｒ＝４である。

[0101] 上記一般式（７）中のＲ^{16}は、ヒドロカルビル基であり、たとえば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられるが、炭素数１～６のアルキル基であることが好ましい。炭素数１～６のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、これらのなかでも、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0102] 上記一般式（７）中のＡ^{1}は、ヒドロカルビルオキシ基であり、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基などのアルコキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基などのアルケニルオキシ基；フェノキシ基、ナフトキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基；などが挙げられる。これらのなかでも、反応性の観点より、アルコキシ基およびアリーロキシ基が好ましく、アルコキシ基がより好ましく、メトキシ基およびエトキシ基が特に好ましい。

[0103] 上記一般式（７）中のＡ^{2}は、窒素原子を含有する基であり、窒素原子を含有する基であれば特に限定されないが、窒素原子を有する有機基であることが好ましく、たとえば、３－アミノプロピル基、４－アミノブチル基、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピル基、２－ジメチルアミノエチル基、３

－ジメチルアミノプロピル基、３－ジエチルアミノプロピル基、３－ジプロピルアミノプロピル基、３－ジブチルアミノプロピル基、３－フェニルメチルアミノプロピル基、３－（４－メチルピペラジニル）プロピル基、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル基、Ｎ，Ｎ－ビス（トリエチルシリル）アミノプロピル基、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－トリス（トリメチルシリル）－Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピル基などが挙げられる。これらの中でも、得られるゴム架橋物の低燃費性をより向上させることができるという点より、３－アミノプロピル基、４－アミノブチル基、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピル基などの、活性水素原子を有する１級アミノ基および／または活性水素原子を有する２級アミノ基を含有する基であることが好ましい。なお、「活性水素原子」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、ポリメチレン鎖の炭素－水素結合よりも結合エネルギーが低いものであることが好ましい。

[0104] 上記一般式（７）で表される化合物において、ｐは０～２の整数、ｑは１～３の整数、ｒは１～３の整数、ｐ＋ｑ＋ｒ＝４である。第２工程を経た、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖との反応性の観点より、好ましくは、ｐは０～１の整数、ｑは２～３の整数であり、ｒは１～２の整数であり、より好ましくは、ｐ＝０、ｑ＝３、ｒ＝１である。なお、ｐが２である場合において、一般式（７）で表される化合物１分子中に２個含まれるR^{16}で表される基は、同一のものであってもよいし、互いに異なるものであってもよい。同様に、ｑが２または３である場合において、一般式（７）で表される化合物１分子中に複数含まれるA^{1}で表される基は、同一のものであってもよいし、互いに異なるものであってもよく、ｒが２または３である場合において、一般式（７）で表される化合物１分子中に複数含まれるA^{2}で表される基は、同一のものであってもよいし、互いに異なるものであってもよい。

[0105] 上記一般式（７）で表される化合物の具体例としては、特に限定されないが、たとえば、一般式（７）中のA^{2}が、活性水素原子を有する１級アミノ基

および／または活性水素原子を有する２級アミノ基を含有する基である化合物として、３－アミノプロピルジメチルメトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルジメチルエトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシランなどのＡ^{2}として、３－アミノプロピル基を有する化合物；４－アミノブチルジメチルメトキシシラン、４－アミノブチルメチルジメトキシシラン、４－アミノブチルトリメトキシシラン、４－アミノブチルジメチルエトキシシラン、４－アミノブチルメチルジエトキシシラン、４－アミノブチルトリエトキシシランなどのＡ^{2}として、４－アミノブチル基を有する化合物；３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルジメチルメトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルメチルジメトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルジメチルエトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルメチルジエトキシシラン、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルトリエトキシシランなどのＡ^{2}として、３－（２－アミノエチルアミノ）プロピル基を有する化合物；などが挙げられる。

[0106] また、一般式（７）中のＡ^{2}が、活性水素原子を有する１級アミノ基および／または活性水素原子を有する２級アミノ基を含有する基以外の基である化合物として、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－ジメチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、３－ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、３－ジメチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、３－ジメチルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどのＡ^{2}として、３－ジメチルアミノプロピル基を有する化合物；３－ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、３－ジエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－ジエチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、３－ジエチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、３－ジエ

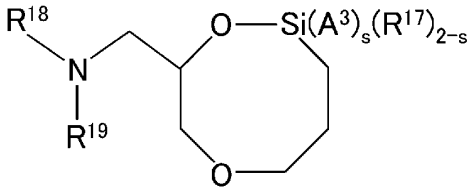
チルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどのA^{2}として、３－ジエチルアミノプロピル基を有する化合物；３－ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、３－ジプロピルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－ジプロピルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、３－ジプロピルアミノプロピルトリエトキシシラン、３－ジプロピルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、３－ジプロピルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどのA^{2}として、３－ジプロピルアミノプロピル基を有する化合物；３－ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、３－ジブチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－ジブチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、３－ジブチルアミノプロピルトリエトキシシラン、３－ジブチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、３－ジブチルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどのA^{2}として、３－ジブチルアミノプロピル基を有する化合物；３－フェニルメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、３－フェニルメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－フェニルメチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、３－フェニルメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、３－フェニルメチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、３－フェニルメチルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどのA^{2}として、３－フェニルメチルアミノプロピル基を有する化合物；３－（４－メチルピペラジニル）プロピルトリメトキシシラン、３－（４－メチルピペラジニル）プロピルメチルジメトキシシラン、３－（４－メチルピペラジニル）プロピルジメチルメトキシシラン、３－（４－メチルピペラジニル）プロピルトリエトキシシラン、３－（４－メチルピペラジニル）プロピルメチルジエトキシシラン、３－（４－メチルピペラジニル）プロピルジメチルエトキシシランなどのA^{2}として、３－（４－メチルピペラジニル）プロピル基を有する化合物；

[0107] Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ

，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシランなどのＡ[2]として、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル基を有する化合物；Ｎ，Ｎ－ビス（トリエチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリエチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリエチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシランなどのＡ[2]として、Ｎ，Ｎ－ビス（トリエチルシリル）アミノプロピル基を有する化合物；Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－トリス（トリメチルシリル）－Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－トリス（トリメチルシリル）－Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－トリス（トリメチルシリル）－Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－トリス（トリメチルシリル）－Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジエトキシシランなどのＡ[2]として、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－トリス（トリメチルシリル）－Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピル基を有する化合物；などが挙げられる。

[0108] また、ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、下記一般式（８）で表される化合物も好適に用いることができる。

[化7]



（８）

上記一般式（８）中、Ａ[3]はヒドロカルビルオキシ基であり、Ｒ[17]は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、Ｒ[18]およびＲ[19]は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、Ｒ[18]およびＲ[19]は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成していてもよく、該環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これ

らが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。ｓは０～２の整数である。

[0109] 上記一般式（８）中のＡ[3]は、ヒドロカルビルオキシ基であり、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基などのアルコキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基などのアルケニルオキシ基；フェノキシ基、ナフトキシ基などのアリーロキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基；などが挙げられる。これらのなかでも、反応性の観点より、アルコキシ基およびアリーロキシ基が好ましく、アルコキシ基がより好ましく、メトキシ基およびエトキシ基が特に好ましい。

[0110] 上記一般式（８）において、ｓ（すなわち、一般式（８）においてＡ[3]で表される基の数）は、０～２の整数であり、ｓが２であることが好ましい。一般式（８）におけるｓが２である場合において、一般式（８）で表される化合物１分子中に２個含まれるＡ[3]で表される基は、同一のものであってもよいし、互いに異なるものであってもよい。

[0111] 上記一般式（８）において、Ｒ[17]は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。Ｒ[17]となりうる炭化水素基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；エチニル基、プロピニル基などのアルキニル基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基；などが挙げられる。これらのなかでも、アルキル基およびアリール基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基およびエチル基が特に好ましい。また、Ｒ[17]で表される炭化水素基は、炭化水素基以外の置換基を有していてもよく、その置換基としては、特に限定されないが、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロカルビルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基などのカルボニル基含有基や、エポキシ基、オキシ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン基などを挙げることができる。なお、一般式（

８）におけるｓが０である場合において、一般式（８）で表される化合物１分子中に２個含まれる、Ｒ[17]で表される基は、同一のものであってもよいし、互いに異なるものであってもよい。

[0112] 上記一般式（８）において、Ｒ[18]およびＲ[19]は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、Ｒ[18]およびＲ[19]は互いに結合して環構造を形成して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成していてもよい。また、これらが環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。Ｒ[18]およびＲ[19]が互いに結合しない場合に、Ｒ[18]およびＲ[19]となりうる炭化水素基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；エチニル基、プロピニル基などのアルキニル基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基；などが挙げられる。これらのなかでも、アルキル基およびアリール基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基およびエチル基が特に好ましい。また、Ｒ[18]およびＲ[19]が互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成する場合に、Ｒ[18]およびＲ[19]が結合してなる２価の炭化水素基としては、特に限定されないが、ｎ－ブチレン基（一般式（８）において、これらが結合する窒素原子とともに１－ピロリジン基を形成する場合）、ｎ－ペンチレン基（１－ピペリジン基を形成する場合）などのアルキレン基や、ブタジエニレン基（１－ピロール基を形成する場合）などが挙げられる。

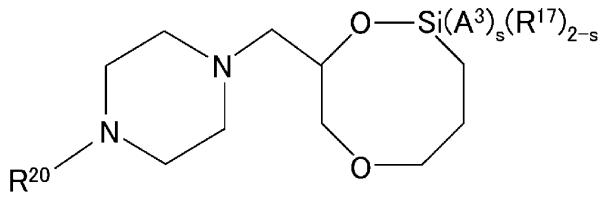
なお、Ｒ[18]およびＲ[19]が互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成する場合、環構造としては、４～８員環構造が好ましい。

[0113] また、Ｒ[18]およびＲ[19]で表される炭化水素基は、環構造形成の有無に関わらず、炭化水素基以外の置換基を有していてもよく、その置換基としては、特に限定されないが、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロカルビルカルボ

ニル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基などのカルボニル基含有基や、エポキシ基、オキシ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン基などを挙げることができる。さらに、R^{18}およびR^{19}は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成する場合には、その環構造を形成する原子として、炭素原子およびこれらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子が含まれていてもよく、そのようなヘテロ原子の例として、窒素原子や酸素原子を挙げることができる。

[0114] 上記一般式（８）で表される化合物として、特に好ましいものとして、R^{18}およびR^{19}で表される炭化水素基が互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに、ピペラジン環構造を形成しているものが挙げられる。より具体的には、下記一般式（９）で表される化合物が特に好ましい。一般式（８）で表される化合物として、このような構造を有するものを用いることにより、得られるゴム架橋物を特に低燃費性がより高められたものとすることができる。

[化8]



(9)

上記一般式（９）中、A^3、R^{17}、およびｓは、いずれも、上記一般式（８）におけるものと同じものを表し、R^{20}は炭化水素基を表す。

[0115] 上記一般式（９）におけるR^{20}は、炭化水素基を表す。R^{20}となりうる炭化水素基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；エチニル基、プロピニル基などのアルキニル基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基；などが挙げられる。これらのなかでも、アルキル基およびアリール基が好ましく、アルキル基

がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0116] 上記一般式（８）で表される化合物の具体例としては、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－ジエトキシ－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、２－メトキシ－２－メチル－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などが挙げられる。これら一般式（８）で表される化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0117] ヒドロカルビルオキシシラン化合物の使用量は、特に限定されないが、第１工程により得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の活性末端１モルに対して、好ましくは０．１～５モルであり、より好ましくは０．２～２モル、さらに好ましくは０．４～１．５モルである。ヒドロカルビルオキシシラン化合物の使用量を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物を、低燃費性がより高められたものとすることができる。

[0118] ヒドロカルビルオキシシラン化合物と、上記した第２工程を経た、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖とを反応させる方法は、特に限定されないが、これらを、それぞれが溶解可能な不活性溶媒中で、混合する方法などが挙げられる。この際に用いる不活性溶媒としては、上述した不活性溶媒を用いることができる。また、この際においては、上述した第２工程において、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを反応させるために用いた反応溶液に、ヒドロカルビルオキシシラン化合物を添加する方法が簡便であり好ましい。また、この際においては、ヒドロカルビルオキシシラン化合物は、不活性溶媒に溶解して重合系内に添加することが好ましく、その溶液濃度は、１～５０重量％の範囲とすることが好ましい。反応温度は、特に限定されないが、通常０～１２０℃であり、反応時間も特に限定さ

れないが、通常１分～１時間である。

[0119] そして、ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させた場合においても、上記と同様に、ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させた後、メタノール、エタノールおよびイソプロパノールなどのアルコールまたは水などの、重合停止剤を添加して未反応の活性末端を失活させることが好ましい。そして、上記と同様にして、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤、クラム化剤、およびスケール防止剤などを反応溶液に添加し、その後、直接乾燥またはスチームストリッピングなどにより反応溶液から不活性溶媒を分離して、変性共役ジエン系ゴムを回収する。なお、反応溶液から不活性溶媒を分離する前に、重合溶液に伸展油を混合し、変性共役ジエン系ゴムを油展ゴムとして回収してもよい。

[0120] ＜ゴム組成物＞

本発明のゴム組成物は、上述した本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムを含むゴム成分に対して、シリカを含有してなる組成物である。

[0121] 本発明のゴム組成物は、上述した本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴム以外のその他のゴムを含有してもよい。その他のゴムとしては、たとえば、天然ゴム（エポキシ化天然ゴム（ＥＮＲ）、水素化天然ゴム（ＨＮＲ）、脱タンパク質天然ゴム（ＤＰＮＲ）、高純度天然ゴム（ＵＰＮＲ）、グラフト化天然ゴムなどの改質天然ゴムであってもよい。）、ポリイソプレンゴム、乳化重合スチレン－ブタジエン共重合ゴム、溶液重合スチレン－ブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム（高シス－ＢＲ、低シスＢＲであってもよい。また、１，２－ポリブタジエン重合体からなる結晶繊維を含むポリブタジエンゴムであってもよい。）、スチレン－イソプレン共重合ゴム、ブタジエン－イソプレン共重合ゴム、スチレン－イソプレン－ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル－ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル－スチレン－ブタジエン共重合ゴム、ブチルゴム（ＩＩＲ）、エチレン－プロピレン共重合体、クロロプレンゴム、ニトリルクロロプレンゴム、

およびニトリルイソプレンゴム、などのうち、上述した本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴム以外のものをいう。これらのなかでも、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、および溶液重合スチレン－ブタジエン共重合ゴムが好ましい。これらのゴムは、それぞれ単独で、あるいは、天然ゴムとポリブタジエンゴム、天然ゴムとスチレン－ブタジエン共重合ゴム等、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0122] 本発明のゴム組成物において、本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムは、ゴム組成物中のゴム成分の１０～１００重量％を占めることが好ましく、５０～１００重量％を占めることが特に好ましい。このような割合で、本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムをゴム成分中に含めることにより、低燃費性がより高められたゴム架橋物を得ることができる。

[0123] 本発明で用いるシリカとしては、たとえば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、沈降シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。また、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボン－シリカデュアル・フェイズ・フィラーを用いてもよい。これらのシリカは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。用いるシリカの窒素吸着比表面積（ＡＳＴＭ Ｄ３０３７－８１に準じＢＥＴ法で測定される）は、好ましくは２０～４００m^2／ｇ、より好ましくは５０～２２０m^2／ｇ、特に好ましくは８０～１７０m^2／ｇである。また、シリカのｐＨは、５～１０であることが好ましい。

[0124] 本発明で用いるシリカとしては、ジブチルフタレート（ＤＢＰ）吸収値が、好ましくは約１００～約４００の範囲、特に約１５０～約３００の範囲にあるものが好ましい。

[0125] 本発明で用いるシリカとしては、電子顕微鏡による測定で０．０１～０．０５μｍの範囲の平均極限粒径を有するものが好ましいが、シリカの平均極限

粒径はこの範囲に限定されず、さらに小さくても、またはさらに大きくてもよい。

[0126] 本発明で用いるシリカとしては、たとえば、様々な市販シリカが使用できる。例えば、ＰＰＧ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ社製のＨｉ－Ｓｉｌ、２１０、Ｈｉ－Ｓｉｌ２３３、Ｈｉ－Ｓｉｌ２４３ＬＤ；ソルベイ社製のＺｅｏｓｉｌ　１１１５MP、Ｚｅｏｓｉｌ　１１６５MP、Ｚｅｏｓｉｌ　１６５ＧＲ、Ｚｅｏｓｉｌ　Ｐｒｅｍｉｕｍ　２００MP；エボニック社製のＵＬＴＲＡＳＩＬ　ＶＮ２、ＵＬＴＲＡＳＩＬ　ＶＮ３；などが挙げられる。

[0127] 本発明のゴム組成物におけるシリカの配合量は、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、好ましくは１０～２５０重量部であり、より好ましくは１５～１５０重量部、さらに好ましくは２０～１３０重量部である。シリカの配合量を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物の低燃費性をより高めることができる。

[0128] 本発明のゴム組成物には、低燃費性をさらに改良するという観点より、さらにシランカップリング剤を配合してもよい。シランカップリング剤としては、特に限定されず、種々のシランカップリング剤を用いることができるが、本発明においては、スルフィド系、メルカプト系、保護化メルカプト系（たとえば、カルボニルチオ基を持つもの）、チオシアネート系、ビニル系、アミノ系、メタクリレート系、グリシドキシ系、ニトロ系、エポキシ系またはクロロ系のシランカップリング剤を好適に用いることができる。シランカップリング剤の具体例としては、ビス（３－（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（３－（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、３－［エトキシビス（３，６，９，１２，１５－ペンタオキサオクタコサン－１－イルオキシ）シリル］－１－プロパンチオール、３－オクタノイルチオ－１－プロピル－トリエトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、γ－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテ

トラスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、３－チオシアネートプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－ニトロプロピルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、および３－クロロプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。また、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のＮＸＴ－Ｚ１００、ＮＸＴ－Ｚ３０、ＮＸＴ－Ｚ４５、ＮＸＴ－Ｚ６０、ＮＸＴ－Ｚ４５、ＮＸＴ、エボニック社製のＳｉ６９、Ｓｉ７５、ＶＰ　Ｓｉ３６３なども用いることができる。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。また、これらの１種または２種以上を予めオリゴマー化させて、オリゴマー化させた状態にて用いてもよい。シランカップリング剤の配合量は、シリカ１００重量部に対して、好ましくは０．１～３０重量部、より好ましくは１～１５重量部である。

[0129] また、本発明のゴム組成物には、さらに、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、およびグラファイトなどのカーボンブラックを配合してもよい。これらのなかでも、ファーネスブラックが好ましい。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。カーボンブラックの配合量は、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、通常、１２０重量部以下である。

[0130] なお、本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムを含むゴム成分に、シリカを添加する方法としては特に限定されず、固形のゴム成分に対して添加して混練する方法（乾式混練法）や共役ジエン系ゴムを含む溶液に対して添加して凝固・乾燥させる方法（湿式混練法）などを適用することができる。

[0131] また、本発明のゴム組成物は、架橋剤をさらに含有していることが好ましい。架橋剤としては、たとえば、硫黄、ハロゲン化硫黄などの含硫黄化合物、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂などが挙げられる。これらの中でも、硫黄が好ましく使用される。架橋剤の配合量は、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、好ましくは０．１～１５重量部、より好ましくは０．５～５重量部、特に好ましくは１～４重量部である。

[0132] さらに、本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、架橋促進剤、架橋活性化剤、老化防止剤、充填剤（上記シリカおよびカーボンブラックを除く）、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、相溶化剤、界面活性剤などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。プロセス油としては、たとえば、パラフィン系、芳香族系およびナフテン系の石油系軟化剤、植物系軟化剤、植物由来資源を用いた合成軟化剤、ならびに脂肪酸などが挙げられる。石油系軟化剤を用いる場合には、ＩＰ３４６の方法（英国のＴＨＥ　ＩＮＳＴＩＴＵＴＥ　ＰＥＴＲＯＬＥＵＭの検査方法）により抽出される多環芳香族の含有量が３％未満であることが好ましい。

[0133] 架橋剤として、硫黄または含硫黄化合物を用いる場合には、架橋促進剤および架橋活性化剤を併用することが好ましい。架橋促進剤としては、たとえば、スルフェンアミド系架橋促進剤；グアニジン系架橋促進剤；チオウレア系架橋促進剤；チアゾール系架橋促進剤；チウラム系架橋促進剤；ジチオカルバミン酸系架橋促進剤；キサントゲン酸系架橋促進剤；などが挙げられる。これらのなかでも、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが好ましい。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。架橋促進剤の配合量は、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、好ましくは０．１～１５重量部、より好ましくは０．５～５重量部、特に好ましくは１～４重量部である。

[0134] 架橋活性化剤としては、たとえば、ステアリン酸などの高級脂肪酸；酸化亜鉛；などを挙げることができる。これらの架橋活性化剤は、それぞれ単独

で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。架橋活性化剤の配合量は、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、好ましくは０．０５～２０重量部、特に好ましくは０．５～１５重量部である。

[0135] また、本発明のゴム組成物には、ゴム成分以外に樹脂を配合してもよい。樹脂を配合することにより、ゴム組成物に粘着性を付与させたり、ゴム組成物中の充填剤の分散性を高めることができる。その結果、得られるゴム架橋物のウエットグリップ性や耐摩耗性の向上が期待できる。また、可塑剤と同様な効果として、ゴム組成物の加工性を向上させることもできる。樹脂としては、例えば、Ｃ５系石油樹脂、Ｃ５／Ｃ９系石油樹脂、Ｃ９系石油樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、アルキルフェノール－アセチレン樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、インデン系樹脂、インデンを含有するＣ９系樹脂、α－メチルスチレン・インデン共重合体樹脂、クマロン－インデン樹脂、ファルネセン系樹脂、ポリリモネン樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、変性されていたり、水素添加されていたりするものであってもよい。これらの樹脂は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。樹脂の配合量は、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、好ましくは５０重量部以下、より好ましくは２５重量部以下である。

[0136] 本発明のゴム組成物を得るためには、常法に従って各成分を混練すればよく、たとえば、架橋剤や架橋促進剤などの熱に不安定な成分を除く成分と共役ジエン系ゴムとを混練後、その混練物に架橋剤や架橋促進剤などの熱に不安定な成分を混合して目的の組成物を得ることができる。熱に不安定な成分を除く成分と共役ジエン系ゴムとの混練温度は、好ましくは８０～２００℃、より好ましくは１２０～１８０℃であり、その混練時間は、好ましくは３０秒～３０分である。また、その混練物と熱に不安定な成分との混合は、通常１００℃以下、好ましくは８０℃以下まで冷却した後に行われる。

[0137] ＜ゴム架橋物＞

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明のゴム組成物を架橋してなるもの

である。

本発明のゴム架橋物は、本発明のゴム組成物を用い、たとえば、所望の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、ロールなどにより成形を行い、加熱することにより架橋反応を行い、ゴム架橋物として形状を固定化することにより製造することができる。この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行ってもよい。成形温度は、通常、１０～２００℃、好ましくは２５～１２０℃である。架橋温度は、通常、１００～２００℃、好ましくは１３０～１９０℃であり、架橋時間は、通常、１分～２４時間、好ましくは２分～１２時間、特に好ましくは３分～６時間である。

[0138] また、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、表面が架橋していても内部まで十分に架橋していない場合があるので、さらに加熱して二次架橋を行ってもよい。

[0139] 加熱方法としては、プレス加熱、スチーム加熱、オーブン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる一般的な方法を適宜選択すればよい。

[0140] このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、上述した本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムを用いて得られるものであるため、良好な低燃費性を有するものであり、その特性を活かし、たとえば、タイヤにおいて、キャップトレッド、ベーストレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ各部位の材料；ホース、ベルト、マット、防振ゴム、その他の各種工業用品の材料；樹脂の耐衝撃性改良剤；樹脂フィルム緩衝剤；靴底；ゴム靴；ゴルフボール；玩具；などの各種用途に用いることができる。とりわけ、本発明のゴム架橋物は、良好な低燃費性を有するものであることから、タイヤの材料、特に低燃費タイヤの材料として好適に用いることができ、トレッド用途に最適である。

実施例

[0141] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、以下において、「部」は、特に断りのな

い限り重量基準である。また、試験および評価は下記に従った。

[0142]〔ピークトップ分子量（Ｍｐ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、および分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）〕

変性共役ジエン系重合体のピークトップ分子量（Ｍｐ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、および分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）によりポリスチレン換算の分子量に基づくチャートを得て、得られたチャートに基づいて求めた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィの具体的な測定条件は、以下のとおりとした。

測定器：高速液体クロマトグラフ（東ソー社製、商品名「ＨＬＣ－８３２０」）

カラム：東ソー社製ポリスチレン系カラム、商品名「ＧＭＨ－ＨＲ－Ｈ」を二本直列に連結した。

検出器：示差屈折計

溶離液：テトラヒドロフラン

カラム温度：４０℃

[0143]〔スチレン単位含有量、ビニル結合含有量〕

スチレン単位含有量、およびビニル結合含有量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定した。

[0144]〔ムーニー粘度〕

ＪＩＳ　Ｋ６３００－１（２０１３）に従い、ムーニー粘度計（島津製作所社製）を用いて測定した。なお、油展ゴムにしなかったゴムは、油展しない状態でムーニー粘度を測定した。

[0145]〔攪拌機の最大動力負荷〕

変性共役ジエン系重合体を製造する際における、重合反応および変性反応において、重合反応および変性反応に用いた攪拌機の動力負荷を連続的に記録し、動力負荷が最大となった値である最大動力負荷を求めることにより、変性反応における生産効率を評価した。最大動力負荷については、実施例１～１０、比較例１については、比較例１の測定値を１００とする指数で示し

、実施例１１～１３、比較例２については、比較例２の測定値を１００とする指数で示し、実施例１４，１５、比較例３については、比較例３の測定値を１００とする指数で示し、参考例１～３については、参考例１の測定値を１００とする指数で示した。この指数が小さいものほど、低い動力負荷にて、変性共役ジエン系重合体の製造が可能であり、エネルギー効率に優れ、さらには、高いエネルギー効率を実現しながら、より高いポリマー濃度での生産が可能となるため、高い生産性を実現できると判断できる。

[0146] 〔多分岐体の比率〕

変性共役ジエン系重合体の、上記の条件にて行ったゲルパーミエーションクロマトグラフィにより得られた溶出曲線において、全溶出面積に対する、分子量の最も小さいピークが示すピークトップ分子量の１．８倍以上のピークトップ分子量を有するピーク部分の面積比を、２分岐以上の多分岐体に由来のピーク部分の面積比とし、該面積比を、多分岐体の比率として求めた。多分岐体の比率については、実施例１～１０、比較例１については、比較例１の測定値を１００とする指数で示し、実施例１１～１３、比較例２については、比較例２の測定値を１００とする指数で示し、実施例１４，１５、比較例３については、比較例３の測定値を１００とする指数で示し、参考例１～３については、参考例１の測定値を１００とする指数で示した。この指数が小さいものほど、ベール成型が容易になり、生産性に優れると判断できる。

[0147] 〔ゴム架橋物の低燃費性〕

ゴム架橋物の低発熱性については、長さ５０ｍｍ、幅１２．７ｍｍ、厚さ２ｍｍのゴム架橋物の試験片を、ＡＲＥＳ－Ｇ２（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用い、動的歪み２．０％、１０Ｈｚの条件で６０℃におけるｔａｎδを測定することにより評価した。このｔａｎδの値については、実施例１～１０、比較例１については、比較例１の測定値を１００とする指数で示し、実施例１１～１３、比較例２については、比較例２の測定値を１００とする指数で示し、実施例１４，１５、比較例３については、比較例３

の測定値を１００とする指数で示し、参考例１～３については、参考例１の測定値を１００とする指数で示した。この指数が小さいものほど、低燃費性に優れる。

[0148]〔実施例１〕

（重合体ブロック（Ａ）の製造）

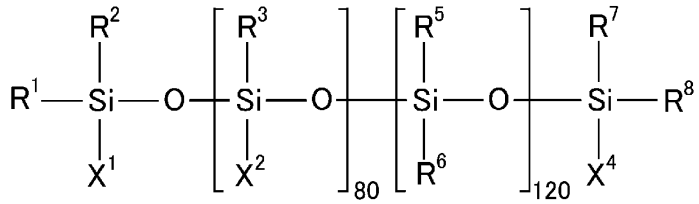
窒素置換された容器に、シクロヘキサン２１８．１部、スチレン７．５部、およびテトラメチルエチレンジアミン０．３部を添加し、容器内温を５０℃とした。次いでｎ－ブチルリチウム１．６４部を添加し、イソプレン９２．５部を８０分間かけて添加した。その後１５分間反応させることにより、活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を含む溶液を得た。この重合体ブロック（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は６，５００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１０、スチレン単位含有量は７．５％、イソプレン単位含有量は９２．５％、およびビニル結合含有量は７．０％であった。

[0149]（変性共役ジエン系重合体の製造）

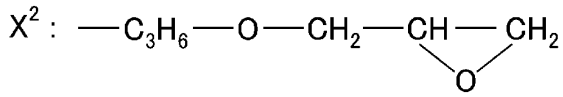
攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン４５５．６部、スチレン３６．０部、１，３－ブタジエン２４．０部、およびテトラメチルエチレンジアミン０．０２６部を仕込んだ。重合の失活に作用する不純物を予め無毒化させるため、スカベンジャーとしてノルマルブチルリチウムをオートクレーブに加えた後、得られた活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を含む溶液５．３部（重合体ブロック（Ａ）の使用量としては、１．６部）を加え、４０℃で重合を開始した。重合を開始してから２０分経過後、スチレン３．８部、および１，３－ブタジエン２１．３部を２０分間かけて連続的に添加した。その後、スチレン２．３部、および１，３－ブタジエン１２．８部を３０分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は７０℃であった。一連の連続添加の後、３０分間撹拌し、重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認した後、下記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサンの添加を開始した。ポリオルガノシロキサンは、４０重量％濃度のキシレン溶液の状態にて使用し、攪拌機による攪拌下で、添加

開始から５分間掛けて、連続かつ等速度で添加した。ポリオルガノシロキサンの合計添加量は０．１２９部（ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．４５０モルに相当する量）とした。そして、攪拌機による攪拌下、ポリオルガノシロキサンの添加開始から３０分間変性反応を行った。その後、重合停止剤として、使用したｎ－ブチルリチウムの２倍モルに相当する量のメタノールを添加して、変性共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。なお、実施例１においては、変性共役ジエン系重合体を含有する溶液中における変性共役ジエン系重合体の濃度（最終ポリマー濃度）は１８重量％であった。そして、この溶液に、老化防止剤として、イルガノックス１５２０Ｌ（チバスペシャリティーケミカルズ社製）を、変性共役ジエン系重合体１００部に対して０．２０部添加し、次いで、変性共役ジエン系重合体に伸展油としてプロセス油（ＥＮＥＯＳ社製、商品名：アロマックスＴ－ＤＡＥ）を、変性共役ジエン系重合体１００部に対して２５部添加して攪拌した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、温風乾燥により固形状の変性共役ジエン系重合体を得た。そして、得られた変性共役ジエン系重合体のスチレン単位量、ビニル結合量、ピークトップ分子量（Ｍｐ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）、ムーニー粘度、および多分岐体の含有比率、ならびに、ポリオルガノシロキサンによる変性反応中における撹拌機の最大動力負荷の測定を行った結果を表１に示す。

[化9]



（10）



[0150]（ゴム組成物およびゴム架橋物の製造）

容量２５０ｍｌのブラベンダータイプミキサー中で、上記にて得られた変性共役ジエン系重合体７０部（伸展油を除いた、重合体としての量）、およびブタジエンゴム（日本ゼオン社製、商品名「Ｎｉｐｏｌ　ＢＲ１２２０」）３０部を３０秒素練りし、次いでシリカ（ソルベイ社製、商品名「Ｚｅｏｓｉｌ　１１６５ＭＰ」）５０部、プロセスオイル（ＥＮＥＯＳ社製、商品名「アロマックス　Ｔ－ＤＡＥ」）１０部、およびシランカップリング剤（エボニック社製、商品名「Ｓｉ６９」）６．０部を添加して、１１０℃を開始温度として１．５分間混練後、シリカ（ソルベイ社製、商品名「Ｚｅｏｓｉｌ　１１６５ＭＰ」）２５部、酸化亜鉛３．０部、ステアリン酸２．０部および老化防止剤：Ｎ－フェニル－Ｎ’－（１，３－ジメチルブチル）－ｐ－フェニレンジアミン（大内新興化学工業社製、商品名「ノクラック６Ｃ」）２．０部を添加し、更に２．５分間混練し、ミキサーから混練物を排出させた。混練終了時の混練物の温度は１５０℃であった。混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、１１０℃を開始温度として３分間混練した後、ミキサーから混練物を排出させた。次いで、５０℃のオープンロールで、得られた混練物に、硫黄１．５０部、Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（大内新興化学工業社製、商

品名「ノクセラーＣＺ－Ｇ」）１．８部、および１，３－ジフェニルグアニジン（大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラーＤ」）１．５部を加えてこれらを混練することで、ゴム組成物を得た。そして、得られたゴム組成物を、５０℃のオープンロールでシート状に成形した後、得られたシート状のゴム組成物を１６０℃で２０分間プレス架橋することで、ゴム架橋物の試験片を、得られたゴム架橋物を用いて、低燃費性の評価を行なった。結果を表１に示す。

[0151]〔実施例２〕

上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加を、攪拌機による攪拌下、連続かつ等速度で、添加開始から１４分間掛けて行った以外は、実施例１と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0152]〔実施例３〕

上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加を、攪拌機による攪拌下、連続かつ等速度で、添加開始から２０分間掛けて行ったこと、プロセス油の添加量を変性共役ジエン系重合体１００部に対して２０部に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、変性共役ジエン系重合体を得て、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造をする際におけるプロセスオイルの添加量を１３．５部に変更したこと以外は実施例１と同様にしてゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0153]〔実施例４〕

上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加を、攪拌機による攪拌下、連続かつ等速度で、添加開始から３３分間掛けて行ったこと、ポリオルガノシロキサンの添加開始から３５分間変性反応を行ったこと以外は、実施例１と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示

す。

[0154]〔実施例５〕

テトラメチルエチレンジアミンの添加量、および活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を含む溶液の添加量を変更し、かつ、上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加を、３回に分けて行った以外は、実施例１と同様にして、変性共役ジエン系重合体得た。

具体的には、テトラメチルエチレンジアミン０．０２７部、活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を含む溶液５．７部（重合体ブロック（Ａ）の使用量としては、１．７２部）を仕込んだこと以外は、実施例１と同様にして、重合反応を行い、重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認した後、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）を、撹拌機による撹拌下で、１分以内に、０．０４７部（ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．１５０モルに相当する量）添加し（第１段目の添加）、撹拌機による撹拌下で、１０分間変性反応を行った。次いで、１０分間の変性反応の後、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）を、撹拌機による撹拌下で、１分以内に、０．０４７部添加し（第２段目の添加）、撹拌機による撹拌下で、１０分間変性反応を行った。さらに、１０分間の変性反応の後、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）を、撹拌機による撹拌下で、１分以内に、０．０４７部添加し（第３段目の添加）、撹拌機による撹拌下で、変性反応を行った。そして、撹拌機による撹拌下、ポリオルガノシロキサンの添加開始から４０分間変性反応を行った。

そして、テトラメチルエチレンジアミンの添加量、および活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を含む溶液の添加量を変更し、かつ、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加方法を、上記の通り変更した以外は、実施例１と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0155]〔実施例６〕

テトラメチルエチレンジアミンの添加量を変更し、かつ、上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加を、２回に分けて行った以外は、実施例１と同様にして、変性共役ジエン系重合体得た。

具体的には、テトラメチルエチレンジアミン０．０２５部を仕込んだこと以外は、実施例１と同様にして、重合反応を行い、重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認した後、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）を、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、０．０６４部（ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．２２５モルに相当する量）添加し（第１段目の添加）、攪拌機による攪拌下で、１０分間変性反応を行った。次いで、１０分間の変性反応の後、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）を、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、０．０６４部添加し（第２段目の添加）、攪拌機による攪拌下で、変性反応を行った。そして、攪拌機による攪拌下、ポリオルガノシロキサンの添加開始から３０分間変性反応を行った。

そして、テトラメチルエチレンジアミンの添加量を変更し、かつ、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加方法を、上記の通り変更した以外は、実施例１と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0156]〔実施例７〕

テトラメチルエチレンジアミンの添加量を０．０２６部に変更し、かつ、上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の第１段目の添加量を、０．０７９部（ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．２７５モルに相当する量）とし、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の第２段目の添加量を、０．０５０部（ポリオルガノ

シロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．１７５モルに相当する量）とした以外は、実施例６と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0157]〔実施例８〕

テトラメチルエチレンジアミンの添加量を０．０２９部に、活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を含む溶液の添加量を６．３部（重合体ブロック（Ａ）の使用量としては、１．９部）に、それぞれ変更し、かつ、上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の第１段目の添加量を、０．１０２部（ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．３００モルに相当する量）とし、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の第２段目の添加量を、０．０５１部（ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．１５０モルに相当する量）とした以外は、実施例６と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0158]〔実施例９〕

溶媒としてのシクロヘキサンの量を４２６．３部に変更した以外は、実施例８と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。なお、実施例９においては、変性共役ジエン系重合体を含有する溶液中における変性共役ジエン系重合体の濃度（最終ポリマー濃度）は１９重量％であった。

[0159]〔実施例１０〕

溶媒としてのシクロヘキサンの量を４００．０部に変更した以外は、実施例８と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。なお、実施例１０においては、変性共役ジエン系重合体を含有する溶液中における変性共役ジエン系重合体の濃度

（最終ポリマー濃度）は２０重量％であった。

[0160]〔比較例１〕

上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加を、一括添加とした以外は、実施例６と同様にして、変性共役ジエン系重合体得た。

具体的には、実施例１と同様にして、重合反応を行い、重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認した後、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）を、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、０．１２９部（ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．４５０モルに相当する量）の全量を添加し、攪拌機による攪拌下で、３０分間変性反応を行った。

そして、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加方法を、上記の通り変更した以外は、実施例６と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0161]〔実施例１１〕

（変性共役ジエン系重合体の製造）

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン４５５．６部、スチレン１６．０部、１，３－ブタジエン４４．０部、およびテトラメチルエチレンジアミン０．１４６部を仕込んだ。重合の失活に作用する不純物を予め無毒化させるため、スカベンジャーとしてノルマルブチルリチウムをオートクレーブに加えた後、上記実施例１において得られた活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を含む溶液９．８部（重合体ブロック（Ａ）の使用量としては、２．９６部）を加え、４０℃で重合を開始した。重合を開始してから１０分経過後、スチレン５．０部、および１，３－ブタジエン３５．０部を４０分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は７０℃であった。一連の連続添加の後、２０分間撹拌し、重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認した後、上記式（１０）で表されるポリ

オルガノシロキサンの添加を開始した。具体的には、重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認した後、ポリオルガノシロキサンを、４０重量％濃度のキシレン溶液にて、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、０．１１９部（ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．２２５モルに相当する量）添加し（第１段目の添加）、攪拌機による攪拌下で、１０分間変性反応を行った。次いで、１０分間の変性反応の後、ポリオルガノシロキサンを、４０重量％濃度のキシレン溶液にて、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、０．１１９部添加し（第２段目の添加）、攪拌機による攪拌下で、変性反応を行った。そして、攪拌機による攪拌下、ポリオルガノシロキサンの添加開始から３０分間変性反応を行った。その後、重合停止剤として、使用したｎ－ブチルリチウムの２倍モルに相当する量のメタノールを添加して、変性共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。なお、実施例１１においては、変性共役ジエン系重合体を含有する溶液中における変性共役ジエン系重合体の濃度（最終ポリマー濃度）は１８重量％であった。そして、この溶液に、老化防止剤として、イルガノックス１５２０Ｌ（チバスペシャリティーケミカルズ社製）を、変性共役ジエン系重合体１００部に対して０．２０部添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、温風乾燥により固形状の変性共役ジエン系重合体を得た。そして、得られた変性共役ジエン系重合体のスチレン単位量、ビニル結合量、ピークトップ分子量（Ｍｐ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）、ムーニー粘度、および多分岐体の含有比率、ならびに、ポリオルガノシロキサンによる変性反応中における撹拌機の最大動力負荷の測定を行った結果を表２に示す。

[0162] （ゴム組成物およびゴム架橋物の製造）

上記にて得られた変性共役ジエン系重合体を使用したこと、およびゴム組成物およびゴム架橋物の製造をする際にプロセスオイルの添加量を２５部に変更したこと以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を作製し、得られたゴム架橋物を用いて、低燃費性の評価を行なった。結果

を表２に示す。

[0163]〔実施例１２〕

上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の第２段目の添加を行い、攪拌機による攪拌下で、３０分間変性反応を行った後、さらに、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、ヒドロカルビルオキシラン化合物Ａとしての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（上記一般式（９）で表される化合物）を、５０重量％濃度のキシレン溶液にて、０．２２６部（使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、１．００モルに相当する量）添加し、１５分間反応させた以外は、実施例１１と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表２に示す。

[0164]〔実施例１３〕

上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の第２段目の添加を行い、攪拌機による攪拌下で、３０分間変性反応を行った後、さらに、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、ヒドロカルビルオキシラン化合物Ｂとしての３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン（上記一般式（７）で表される化合物）を、５０重量％濃度のキシレン溶液にて、０．１６５部（使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、１．００モルに相当する量）添加した以外は、実施例１１と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表２に示す。

[0165]〔比較例２〕

上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加を、一括添加とした以外は、実施例１１と同様にして、変性共役ジエン系重合体得た。

具体的には、実施例１１と同様にして、重合反応を行い、重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認した後、ポリオルガノシロキサ

ン（４０重量％濃度のキシレン溶液）を、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、０．２３８部（ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．４５０モルに相当する量）の全量を添加し、攪拌機による攪拌下で、２０分間変性反応を行った。

そして、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加方法を、上記の通り変更した以外は、実施例１１と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表２に示す。

[0166]〔実施例１４〕

（変性共役ジエン系重合体の製造）

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン５００．４部、スチレン１５．０部、１，３－ブタジエン３７．１部、およびテトラメチルエチレンジアミン０．０１６部を仕込んだ。重合の失活に作用する不純物を予め無毒化させるため、スカベンジャーとしてノルマルブチルリチウムをオートクレーブに加えた後、上記実施例１において得られた活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を含む溶液８．８部（重合体ブロック（Ａ）の使用量としては、２．６６部）を加え、５５℃で重合を開始した。重合を開始してから１２分経過後、１，３－ブタジエン３．３部を４分間かけて連続的に添加した。その１分後、１，３－ブタジエン１７．８部を１７分間かけて連続的に添加した。さらに、１，３－ブタジエン１３．４部を１８分間かけて連続的に添加した。さらにその後、１，３－ブタジエン１３．４部を３５分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は８０℃であった。一連の連続添加の後、３０分間撹拌し、重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認した後、テトラメチルエチレンジアミン０．０５３部を添加し、５分撹拌した。その後、１，６－ビス（トリクロロシリル）ヘキサン０．００２部を添加し、１０分間反応させた。その後、上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサンの添加を開始した。具体的には、ポリオルガノシロキサンを、４０重量％濃度のキシレン溶液にて、攪拌機による攪

拌下で、１分以内に、０．１４３部（ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．３００モルに相当する量）添加し（第１段目の添加）、攪拌機による攪拌下で、１０分間変性反応を行った。次いで、１０分間の変性反応の後、ポリオルガノシロキサンを、４０重量％濃度のキシレン溶液にて、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、０．１４３部添加し（第２段目の添加）、攪拌機による攪拌下で、変性反応を行った。そして、攪拌機による攪拌下、ポリオルガノシロキサンの添加開始から３０分間変性反応を行った。さらに、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、ヒドロカルビルオキシラン化合物Ｂを、５０重量％濃度のキシレン溶液にて、０．１４８部（使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、１．００モルに相当する量）添加し、１５分間反応させた。その後、重合停止剤として、使用したｎ－ブチルリチウムの２倍モルに相当する量のメタノールを添加して、変性共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。なお、実施例１４においては、変性共役ジエン系重合体を含有する溶液中における変性共役ジエン系重合体の濃度（最終ポリマー濃度）は１６．７重量％であった。そして、この溶液に、老化防止剤として、イルガノックス１５２０Ｌ（チバスペシャリティーケミカルズ社製）を、変性共役ジエン系重合体１００部に対して０．２０部添加し、さらにイルガノックス１０７６（チバスペシャリティーケミカルズ社製）を、変性共役ジエン系重合体１００部に対して０．２０部添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、温風乾燥により固形状の変性共役ジエン系重合体を得た。そして、得られた変性共役ジエン系重合体のスチレン単位量、ビニル結合量、ピークトップ分子量（Ｍｐ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）、ムーニー粘度、および多分岐体の含有比率、ならびに、ポリオルガノシロキサンによる変性反応中における撹拌機の最大動力負荷の測定を行った結果を表３に示す。

[0167]（ゴム組成物およびゴム架橋物の製造）

容量２５０ｍｌのバンバリーミキサー中で、天然ゴム５０部、上記にて得

られた変性共役ジエン系重合体３０部、およびブタジエンゴム（日本ゼオン社製、商品名「Ｎｉｐｏｌ　ＢＲ１２２０」）２０部を３０秒素練りした。次いでシリカ（ソルベイ社製、商品名「Ｚｅｏｓｉｌ　１１６５ＭＰ」）２５部、カーボンブラック（東海カーボン社製、商品名「シースト９Ｈ」）２５部、およびシランカップリング剤：ビス（３－（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド（エボニック社製、商品名「Ｓｉ６９」）２．０部を添加して、１１０℃を開始温度として１．５分間混練後、酸化亜鉛３部、ステアリン酸２部および老化防止剤：Ｎ－フェニル－Ｎ’－（１，３－ジメチルブチル）－ｐ－フェニレンジアミン（大内新興化学工業社製、商品名「ノクラック６Ｃ」）２部を添加し、さらに２．５分間混練し、ミキサーから混練物を排出させた。混練終了時の混練物の温度は１５０℃であった。混練物を、室温まで冷却した後、再度バンバリーミキサー中で、１１０℃を開始温度として３分間混練した後、ミキサーから混練物を排出させた。次いで、５０℃のオープンロールで、得られた混練物に、硫黄１．７５部、および架橋促進剤：Ｎ－（ｔｅｒｔ－ブチル）－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド（三新化学工業社製、商品名「サンセラー　ＮＳ－Ｇ」）１．０部、および架橋促進剤：１，３－ジフェニルグアニジン（大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラーＤ」）０．５３部の混合物を加えて混錬した後、シート状のゴム組成物を取り出した。得られたゴム組成物を、１６０℃で７分間プレス架橋し、ゴム架橋物の試験片を作製して、低燃費性の評価を行なった。結果を表３に示す。

[0168] 〔実施例１５〕

重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認した後、テトラメチルエチレンジアミンを添加しなかったこと以外は、実施例１４と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表３に示す。

[0169] 〔比較例３〕

上記式（１０）で表されるポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキ

シレン溶液）の添加を、一括添加とした以外は、実施例１５と同様にして、変性共役ジエン系重合体得た。

具体的には、実施例１５と同様にして、重合反応を行い、１，６－ビス（トリクロロシリル）ヘキサンを添加した後、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）を、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、０．２８６部（ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基に換算して、使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、０．６００モルに相当する量）の全量を添加し、攪拌機による攪拌下で、２０分間変性反応を行った。

そして、ポリオルガノシロキサン（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加方法を、上記の通り変更した以外は、実施例１５と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表３に示す。

[0170] 〔参考例１〕

（変性共役ジエン系重合体の製造）

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン４００．０部、スチレン１６．０部、１，３－ブタジエン４４．０部、およびテトラメチルエチレンジアミン０．０９２部を仕込んだ。重合の失活に作用する不純物を予め無毒化させるため、スカベンジャーとしてノルマルブチルリチウムをオートクレーブに加えた後、上記実施例１において得られた活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を含む溶液６．５部（重合体ブロック（Ａ）の使用量としては、１．９６部）を加え、４０℃で重合を開始した。重合を開始してから１０分経過後、スチレン５．０部、および１，３－ブタジエン３５．０部を４０分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は６０℃であった。一連の連続添加の後、２０分間撹拌し、重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認した後、１，６－ビス（トリクロロシリル）ヘキサン０．００４部を添加し、１０分間反応させた。その後、ヒドロカルビルオキシラン化合物Ａを、５０重量％濃度のキシレン溶液にて、攪拌機による攪拌下で、１分以内に、０．１９２部（使用したｎ－ブチルリチウ

ム１モルに対して、１．２８モルに相当する量）の全量を添加し、攪拌機による攪拌下で、２５分間変性反応を行った。その後、重合停止剤として、使用したｎ－ブチルリチウムの２倍モルに相当する量のメタノールを添加して、変性共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。なお、参考例１においては、変性共役ジエン系重合体を含有する溶液中における変性共役ジエン系重合体の濃度（最終ポリマー濃度）は２０重量％であった。そして、この溶液に、老化防止剤として、イルガノックス１５２０Ｌ（チバスペシャリティーケミカルズ社製）を、変性共役ジエン系重合体１００部に対して０．２０部添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、温風乾燥により固形状の変性共役ジエン系重合体を得た。そして、得られた変性共役ジエン系重合体のスチレン単位量、ビニル結合量、ピークトップ分子量（Ｍｐ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）、ムーニー粘度、および多分岐体の含有比率、ならびに、ポリオルガノシロキサンによる変性反応中における撹拌機の最大動力負荷の測定を行った結果を表４に示す。

[0171]（ゴム組成物およびゴム架橋物の製造）

上記にて得られた変性共役ジエン系重合体を使用した以外は、実施例１１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を作製し、得られたゴム架橋物を用いて、低燃費性の評価を行なった。結果を表４に示す。

[0172]〔参考例２〕

ヒドロカルビルオキシラン化合物Ａの添加を、一括添加から連続添加に変更した以外は、参考例１と同様にして、変性共役ジエン系重合体得た。

具体的には、参考例１と同様にして、重合反応を行い、１，６－ビス（トリクロロシリル）ヘキサンを添加した後、ヒドロカルビルオキシラン化合物Ａを、５０重量％濃度のキシレン溶液にて、攪拌機による攪拌下で、添加開始から２１分間掛けて、連続かつ等速度で添加した。ヒドロカルビルオキシラン化合物Ｂの合計添加量は０．１９２部（使用したｎ－ブチルリチウム１モルに対して、１．２８モルに相当する量）とした。そして、攪拌機による攪拌下、ヒドロカルビルオキシラン化合物Ａの添加開始から２５分間変性反

応を行った。

そして、ヒドロカルビルオキシラン化合物Ａの添加方法を、上記の通り変更した以外は、参考例１と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表４に示す。

[0173] 〔参考例３〕

ヒドロカルビルオキシラン化合物Ａ（４０重量％濃度のキシレン溶液）の添加を、攪拌機による攪拌下、連続かつ等速度で、添加開始から４分間掛けて行った以外は、参考例２と同様にして、変性共役ジエン系重合体およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表４に示す。

[0174]

[表1]

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1
変性共役ジエン系重合体												
スチレン単位量	[重量%]	42.9	42.2	42.6	42.6	41.3	42.0	42.0	41.7	42.5	42.1	41.0
ビニル結合量	[重量%]	26.7	30.7	26.9	26.4	27.1	28.8	28.2	27.2	28.4	28.8	25.4
ピークトップ分子量(Mp)		355,000	498,000	421,000	359,000	362,000	429,000	400,000	391,000	395,000	391,000	417,000
重量平均分子量(Mw)		622,000	747,000	638,000	612,000	529,000	682,000	659,000	533,000	549,000	552,000	659,000
分子量分布(Mw/Mn)		1.51	1.54	1.52	1.50	1.37	1.56	1.48	1.37	1.38	1.37	1.44
ムーニー粘度 ML(1+4)100℃		50	69	66	48	48	60	57	53	53	55	67
重合条件												
最終ポリマー濃度	[重量%]	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	19.0	20.0	18.0
極性化合物の総添加量	[モル]	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63	0.63	0.66	0.63	0.63	0.63	0.63
変性条件												
ポリオルガノシロキサンの1段目添加	添加量 [モル]	0.450	0.450	0.450	0.450	0.150	0.225	0.275	0.300	0.300	0.300	0.450
	添加時間 [分]	5	14	20	33	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
ポリオルガノシロキサンの2段目添加	添加量 [モル]	–	–	–	–	0.150	0.225	0.175	0.150	0.150	0.150	–
	添加時間 [分]	–	–	–	–	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	–
ポリオルガノシロキサンの3段目添加	添加量 [モル]	–	–	–	–	0.150	–	–	–	–	–	–
	添加時間 [分]	–	–	–	–	1未満	–	–	–	–	–	–
評価												
攪拌機の最大動力負荷(指数)		88	68	55	54	44	90	60	67	72	87	100
多分岐体の比率(指数)		96	78	84	97	92	89	94	86	85	95	100
低燃費性(指数)		97	98	100	100	95	100	100	98	99	96	100

＊)極性化合物の添加量は、n-ブチルリチウム1モルに対する量である。

＊)ポリオルガノシロキサンの添加量は、n-ブチルリチウム1モルに対する、エポキシ基換算での量である。

[0175] [表2]

表 2

			実施例11	実施例12	実施例13	比較例2
変性共役ジエン系重合体						
スチレン単位量		[重量%]	21.5	21.0	21.5	21.4
ビニル結合量		[重量%]	63.0	62.1	61.2	61.3
ピークトップ分子量(Mp)			248,000	269,000	275,000	223,000
重量平均分子量(Mw)			495,000	472,000	456,000	498,000
分子量分布(Mw/Mn)			1.59	1.49	1.38	1.62
ムーニー粘度 ML(1+4)100℃			55	61	66	54
重合条件						
最終ポリマー濃度		[重量%]	18.0	18.0	18.0	18.0
極性化合物の総添加量		[モル]	1.80	1.80	1.80	1.80
変性条件						
ポリオルガノシロキサンの1段目添加	添加量	[モル]	0.225	0.225	0.225	0.450
	添加時間	[分]	1未満	1未満	1未満	1未満
ポリオルガノシロキサンの2段目添加	添加量	[モル]	0.225	0.225	0.225	-
	添加時間	[分]	1未満	1未満	1未満	-
ヒドロカルビルオキシシラン化合物Aの添加	添加量	[モル]	-	1.00	-	-
	添加時間	[分]	-	1未満	-	-
ヒドロカルビルオキシシラン化合物Bの添加	添加量	[モル]	-	-	1.00	-
	添加時間	[分]	-	-	1未満	-
評価						
撹拌機の最大動力負荷(指数)			51	93	76	100
多分岐体の比率(指数)			93	91	83	100
低燃費性(指数)			97	95	96	100

＊)極性化合物の添加量は、n-ブチルリチウム1モルに対する量である。
＊)ポリオルガノシロキサンの添加量は、n-ブチルリチウム1モルに対する、エポキシ基換算での量であり、
ヒドロカルビルオキシシラン化合物A,Bの添加量は、n-ブチルリチウム1モルに対する量である。

[0176]

[表3]

表 3

			実施例14	実施例15	比較例3
変性共役ジエン系重合体					
スチレン単位量		[重量%]	14.6	14.3	14.5
ビニル結合量		[重量%]	18.0	18.2	19.5
ピークトップ分子量(Mp)			274,000	276,000	289,000
重量平均分子量(Mw)			404,000	415,000	449,000
分子量分布(Mw/Mn)			1.32	1.34	1.34
ムーニー粘度 ML(1+4)100℃			48	48	52
重合条件					
最終ポリマー濃度		[重量%]	16.7	16.7	16.7
極性化合物の総添加量		[モル]	1.00	0.31	0.31
変性条件					
ポリオルガノシロキサンの1段目添加	添加量	[モル]	0.300	0.300	0.600
	添加時間	[分]	1未満	1未満	1未満
ポリオルガノシロキサンの2段目添加	添加量	[モル]	0.300	0.300	-
	添加時間	[分]	1未満	1未満	-
ヒドロカルビルオキシシラン化合物Bの添加	添加量	[モル]	1.00	1.00	1.00
	添加時間	[分]	1未満	1未満	1未満
評価					
撹拌機の最大動力負荷(指数)			81	93	100
多分岐体の比率(指数)			89	91	100
低燃費性(指数)			97	99	100

＊)極性化合物の添加量は、n-ブチルリチウム1モルに対する量である。

＊)ヒドロカルビルオキシシラン化合物Bの添加量は、n-ブチルリチウム1モルに対する量である。

[0177]

[表4]

表 4

			参考例1	参考例2	参考例3
変性共役ジエン系重合体					
スチレン単位量		[重量%]	20.8	20.5	20.7
ビニル結合量		[重量%]	60.4	62.2	60.7
ピークトップ分子量(Mp)			336,000	367,000	304,000
重量平均分子量(Mw)			525,000	753,000	634,000
分子量分布(Mw/Mn)			1.33	1.39	1.32
ムーニー粘度 ML(1＋4)100℃			73	102	90
重合条件					
最終ポリマー濃度		[重量%]	20.0	20.0	20.0
極性化合物の総添加量		[モル]	1.70	1.70	1.70
変性条件					
ヒドロカルビルオキシシラン化合物Aの添加	添加量	[モル]	1.28	1.28	1.28
	添加時間	[分]	1未満	21	4
評価					
撹拌機の最大動力負荷(指数)			100	128	109
多分岐体の比率(指数)			100	153	160
低燃費性(指数)			100	147	129

＊)極性化合物の添加量は、n-ブチルリチウム1モルに対する量である。
＊)ヒドロカルビルオキシシラン化合物Aの添加量は、n-ブチルリチウム1モルに対する量である。

[0178] 表１，２，３に示すように、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを反応させる際に、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、２～６０分間かけて連続添加するか、または、複数回に分割して添加した実施例１～１５によれば、変性反応における、撹拌機の最大動力負荷を低くすることができ、これにより、低い動力負荷にて、変性共役ジエン系重合体の製造が可能であり、エネルギー効率に優れ、さらには、高いエネルギー効率を維持しながら、より高いポリマー濃度での生産が可能となる結果であった。また、得られる変性共役ジエン系重合体は、良好な低燃費性を有するものであった。特に、実施例９，１０の結果を参酌することからも明らかなように、ポリマー濃度を高くした場合でも、撹拌機の最大動力負荷を低く抑えることができるものであった。

[0179] なお、表４の結果より、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサン

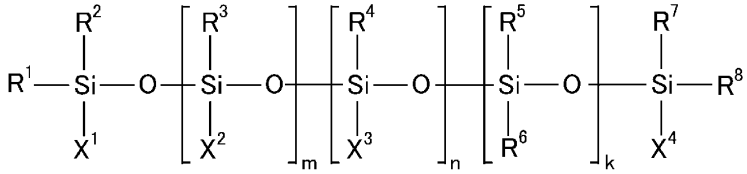
に代えて、別のシラン系変性剤を用いた場合（参考例１～３）には、連続添加や分割添加しても、撹拌機の最大動力負荷は低くならず、逆に高くなる結果となるものであり、このことより、連続添加や分割添加することによる効果は、一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを用いた場合における特有の効果であるといえる。

請求の範囲

[請求項1] 不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る第１工程と、

前記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に対し、下記一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、２～６０分間かけて連続添加するか、または、複数回に分割して添加することで、前記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と、前記ポリオルガノシロキサンとを反応させる第２工程とを備える変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[化10]



（1）

（上記一般式（１）中、R^1～R^8は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。X^1およびX^4は、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、周期表第１５族もしくは周期表第１６族の原子を有する極性の官能基、ハロゲン原子、または前記極性の官能基もしくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。X^2は、周期表第１５族もしくは周期表第１６族の原子を有する極性の官能基、ハロゲン原子、または前記極性の官能基もしくはハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～２０の炭化水素基であり、X^2が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。X^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り、X^3の一部は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から導かれる基であっても

よく、X^3が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。ｍは１～２００の整数、ｎは０～２００の整数、ｋは０～２００の整数である。）

[請求項2] 前記周期表第１６族の原子を有する極性の官能基が、酸素原子を有する極性の官能基である請求項１に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項3] 前記X^1およびX^4が、炭素数１～２０の炭化水素基であり、前記X^2が、アルコキシ基もしくはエポキシ基を有してもよい炭素数１～２０の炭化水素基である、請求項１または２に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項4] 前記変性共役ジエン系重合体が、イソプレン単位を８０～１００重量％含有するイソプレン含有ブロックを含有する請求項１～３のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項5] 重合開始剤１モルに対して、合計０．５モル～５．０モルの極性化合物を第２工程の前に添加する、請求項１～４のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載の製造方法により変性共役ジエン系重合体を得て、前記変性共役ジエン系重合体に、シリカを添加するゴム組成物の製造方法。

[請求項7] 架橋剤をさらに添加する請求項６に記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項8] 請求項６または７に記載の製造方法によりゴム組成物を得て、前記ゴム組成物を架橋するゴム架橋物の製造方法。

[請求項9] 請求項６または７に記載の製造方法によりゴム組成物を得て、前記ゴム組成物を架橋することにより、前記ゴム組成物のゴム架橋物を含んでなるタイヤを製造するタイヤの製造方法。