

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、共役ジエン系重合体、ゴム組成物、ゴム架橋物、およびタイヤに関し、より詳しくは、加工性に優れ、かつ、耐摩耗特性および低燃費特性に優れたゴム架橋物を与えることができる共役ジエン系重合体、およびこのような共役ジエン系重合体を用いて得られるゴム組成物、ゴム架橋物、およびタイヤに関する。

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も、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に用いられる共役ジエン系重合体として、特許文献1には、下記の(1)～(4)を満たす、共役ジエン系重合体が開示されている。

(1) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によって得られる分子量分布曲線においてピークを2つ以上有している。

(2) 前記分子量分布曲線において、ピーク分子量が50万～250万のピーク(A)とピーク分子量が15万～60万のピーク(B)を含有している。

(3) 前記ピーク(A)の面積と、前記ピーク(B)の面積の合計値が、前記分子量分布曲線全体の70%以上である。

(4) 前記ピーク(A)中に含まれる共役ジエン系重合体のガラス転移温度

(T_g (A)) と前記ピーク (B) 中に含まれる共役ジエン系重合体のガラス転移温度 (T_g (B)) の差の絶対値が $2^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2018/147312号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1の技術により得られる共役ジエン系重合体は、加工性が十分ではなく、また、これを用いて得られるゴム架橋物は、耐摩耗特性および低燃費特性に改善の余地があるものであった。

[0006] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、加工性に優れ、かつ、耐摩耗特性および低燃費特性に優れたゴム架橋物を与えることができる共役ジエン系重合体を提供することを目的とする。また、本発明は、このような共役ジエン系重合体を用いて得られるゴム組成物、ゴム架橋物、およびタイヤを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、共役ジエン系重合体のケイ素含有量およびイオン強度指数を特定の範囲とすることにより、上記目的を達成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、本発明によれば、少なくとも共役ジエン単量体単位を含有する共役ジエン系重合体であって、ケイ素含有量が95重量ppm以上であり、イオン強度指数が75%以下である共役ジエン系重合体を提供される。

[0009] 本発明の共役ジエン系重合体において、分子量分布 (M_w/M_n) が1.5以上であることが好ましい。

本発明の共役ジエン系重合体において、重量平均分子量 (M_w) が20万以上であることが好ましい。 本発明の共役ジエン系重合体は、ケイ素含有量が150重量ppm以上であることが好ましい。

本発明の共役ジエン系重合体において、イオン強度指数が0.5～60%であることが好ましい。

本発明の共役ジエン系重合体において、分子量分布曲線におけるピークの数が2以上であることが好ましい。

本発明の共役ジエン系重合体は、末端変性基を含有することが好ましい。

[0010] 本発明によれば、上記共役ジエン系重合体と、充填剤とを含有するゴム組成物が提供される。

また、本発明によれば、上記ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物、およびこのようなゴム架橋物を含むタイヤが提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、加工性に優れ、かつ、耐摩耗特性および低燃費特性に優れたゴム架橋物を与えることができる共役ジエン系重合体を提供することができる。また、本発明によれば、このような共役ジエン系重合体を用いて得られるゴム組成物、ゴム架橋物、およびタイヤを提供することもできる。

発明を実施するための形態

[0012] <共役ジエン系重合体>

本発明の共役ジエン系重合体は、少なくとも共役ジエン単量体単位を含有する共役ジエン系重合体であって、ケイ素含有量が95重量ppm以上であり、イオン強度指数が75%以下であるものである。

[0013] 本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体単位を含有するものであり、共役ジエン単量体単位を形成するための共役ジエン単量体としては、たとえば、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、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、および1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらのなかでも、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。また、1,3-ブタジエンと、イソプレンとを併用してもよい。

[0014] 本発明の共役ジエン系重合体中における、共役ジエン単量体単位の含有割合の下限値は0重量%以上であればよいが、得られるゴム架橋物の耐摩耗特

性および低燃費特性の観点からは、全単量体の総量を100重量%として、好ましくは20重量%以上であり、より好ましくは25重量%以上であり、さらに好ましくは30重量%以上であり、特に好ましくは40重量%以上であり、最も好ましくは50重量%以上である。一方、共役ジエン単量体単位の含有割合の上限値は100重量%以下であればよいが、共役ジエン系重合体の加工性の観点からは、好ましい上限値は、全単量体の総量を100重量%として、好ましい順に、95重量%以下、90重量%以下、85重量%以下、80重量%以下、75重量%以下、70重量%以下、66重量%以下、64重量%以下、62重量%以下、60重量%以下である。

[0015] 本発明の共役ジエン系重合体における、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量は、好ましくは1～90モル%、より好ましくは3～80モル%、さらに好ましくは5～70モル%、さらにより好ましくは7～60モル%、特に好ましくは9～50モル%、最も好ましくは10～40モル%である。共役ジエン単量体単位中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特性を一層高めることができる。

[0016] また、本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体単位に加え、芳香族ビニル単量体単位とを有する共重合体であることが好ましい。芳香族ビニル単量体単位を形成するための芳香族ビニル単量体としては、たとえば、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、クロロスチレン、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。共役ジエン系重合体中における、芳香族ビニル単量体単位の含有割合の上限値は0重量%以上であればよいが、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性の観点からは、全単量体の総量を100重量%として、好ましくは80重量%以下であり、より好ましくは75重量%以下であり、さらに好ましくは70重量%以下であり、

特に好ましくは60重量%以下であり、最も好ましくは50重量%以下である。一方、芳香族ビニル単量体単位の含有割合の下限値は0重量%以上であればよいが、共役ジエン系重合体の加工性の観点からは、好ましい下限値は、全単量体の総量を100重量%として、好ましい順に、5重量%以上、10重量%以上、15重量%以上、20重量%以上、25重量%以上、30重量%以上、34重量%以上、36重量%以上、38重量%以上、40重量%以上である。

[0017] 本発明の共役ジエン系重合体が、芳香族ビニル単量体単位を含有する場合においては、本発明の共役ジエン系重合体中の芳香族ビニル単量体ブロック率が30.0%以下であることが好ましく、より好ましくは20.0%以下、さらに好ましくは10.0%以下、特に好ましくは5.0%以下である。芳香族ビニル単量体ブロック率は、重クロロホルムを溶媒とした $^1\text{H-NMR}$ により測定する。得られた $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの6.1~7.7 ppmを芳香族ビニル単量体由来のピークとし、その内、6.1~6.88 ppmを芳香族ビニル単量体ブロック由来のピークであるとしたとき、芳香族ビニル単量体由来のピーク面積に対する芳香族ビニル単量体ブロック由来のピーク面積の割合を求め、その値を2.5倍して百分率で表したものを芳香族ビニル単量体ブロック率とする。芳香族ビニル単量体がスチレンの場合はスチレンブロック率が上記範囲にあることが好ましい。芳香族ビニル単量体ブロック率を上記範囲内とすることにより、得られるゴム架橋物を、耐摩耗特性および低燃費特性がより高度にバランスされたものとすることができる。

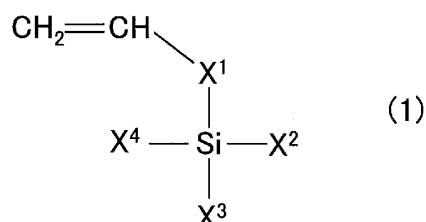
[0018] 芳香族ビニル単量体ブロック率は、共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を重合系に添加するタイミングを調整することで、制御することができる。共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体は、重合開始剤の添加前後にかかわらず、任意のタイミングで重合系内に添加することができる。

[0019] また、本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体単位、および必要に応じて含有される芳香族ビニル単量体単位に加え、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を含有してもよい。

[0020] シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を形成するための、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物としては、シリカに対して相互作用可能な官能基と、ビニル基を含有する化合物であればよく、特に限定されない。ここで、シリカに対して相互作用可能な官能基とは、該官能基とシリカ表面との間で共有結合を形成するか、または、共有結合よりも弱い分子間力（たとえば、イオンー双極子相互作用、双極子ー双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等）を形成することが可能な官能基である。このようなシリカに対して相互作用可能な官能基としては、特に限定されないが、窒素原子含有官能基、ケイ素原子含有官能基、酸素原子含有官能基などが挙げられ、これらの中でも、シリカとの相互作用が高いという観点より、ケイ素原子含有官能基が好ましい。

[0021] シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の好ましい態様としての、ケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物としては、たとえば、下記一般式（１）で表される化合物を好適に用いることができる。

[化1]



上記一般式（１）中、 X^1 は、化学的な単結合またはヒドロカルビレン基を表し、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立して、置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、または置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。

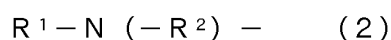
[0022] 上記一般式（１）中、 X^1 は、化学的な単結合またはヒドロカルビレン基であり、好ましくは、化学的な単結合である。ヒドロカルビレン基としては、アルキレン基、アルケンジイル基、アリーレン基、または、アリーレン基とアルキレン基とが結合した基などが挙げられる。

アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基などが挙げられる。アルケンジイル基としては、ビニレン基、エチレンー１，１ー

ジイル基などが挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基などが挙げられる。アリーレン基とアルキレン基とが結合した基としては、フェニレン基とメチレン基とが結合した基、フェニレン基とエチレン基とが結合した基などが挙げられる。 X^1 がヒドロカルビレン基である場合には、 X^1 は、アリーレン基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

[0023] 上記一般式(1)中、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立して、置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、または置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、少なくとも1つが置換アミノ基であることが好ましく、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つが置換アミノ基であることがより好ましい。

[0024] X^2 、 X^3 および X^4 を構成し得る置換アミノ基としては、下記一般式(2)で表される基が好適である。



上記一般式(2)中、 R^1 および R^2 は、互いに結合していても、あるいは、結合していなくてもよく、 R^1 および R^2 が互いに結合していない場合には、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、または、トリヒドロカルビルシリル基を表し、 R^1 と R^2 とが互いに結合している場合には、 R^1 および R^2 は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびケイ素原子から選択される少なくとも1種を含有していてもよいヒドロカルビレン基を表す。

[0025] R^1 および R^2 を構成し得るヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*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*-オクチル基などの鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環状アルキル基；フェニル基、ベンジル基、ナフチル基などのアリーレン基；などが挙げられる。これらの中でも、鎖状アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

R¹およびR²を構成し得るヒドロカルビル基が、置換基を有する場合には、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビル基などが挙げられ、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；フェノキシメチル基などのアリールオキシアルキル基；などが挙げられる。

[0026] R¹およびR²を構成し得るトリヒドロカルビルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基などが挙げられる。

[0027] R¹とR²とが互いに結合している場合において、R¹およびR²を構成し得るヒドロカルビレン基としては、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイル基などのアルキレン基；ペンタン-2-エン-1, 5-ジイル基などのアルケンジイル基；などが挙げられる。また、R¹およびR²を構成し得るヒドロカルビレン基が、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびケイ素原子から選択される少なくとも1種を含有する場合には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびケイ素原子から選択される少なくとも1種を含有するヒドロカルビレン基としては、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiEt}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基などが挙げられる。

R¹およびR²は、アルキル基であるか、あるいは、R¹とR²とは互いに結合してアルキレン基となっていることが好ましく、R¹およびR²は、アルキル基であることがより好ましく、R¹およびR²は、メチル基またはエチル基であることがさらに好ましい。

- [0028] 上記一般式(2)中、 R^1 および R^2 がヒドロカルビル基である場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジ- n -プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ- n -ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基などのジアリールアミノ基；などが挙げられる。これらの中でも、ジアルキルアミノ基が好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ- n -ブチルアミノ基がより好ましい。
- [0029] 上記一般式(2)中、 R^1 および R^2 が、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビル基である場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、ジ(メトキシメチル)アミノ基、ジ(エトキシメチル)アミノ基などのジ(アルコキシアルキル)アミノ基などが挙げられる。
- [0030] 上記一般式(2)中、 R^1 および R^2 が、トリヒドロカルビルシリル基である場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、ビス(トリメチルシリル)アミノ基、ビス(*tert*-ブチルジメチルシリル)アミノ基、 N -トリメチルシリル- N -メチルアミノ基などのトリアルキルシリル基含有アミノ基などが挙げられる。
- [0031] 上記一般式(2)中、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、ヒドロカルビレン基となっている場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、1-トリメチレンイミノ基、1-ピロリジノ基、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基などの1-アルキレンイミノ基などが挙げられる。
- [0032] 上記一般式(2)中、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、窒素原子および／または酸素原子を含有するヒドロカルビレン基となっている場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、モルホリノ基などが挙げられる。

- [0033] 上記一般式(2)で表される基としては、ジアルキルアミノ基、1-アルキレンイミノ基が好ましく、ジアルキルアミノ基がより好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基がさらに好ましい。
- [0034] 上記一般式(1)中、 X^2 、 X^3 および X^4 を構成し得るヒドロカルビルオキシ基としては、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、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；などが挙げられる。
- [0035] 上記一般式(1)中、 X^2 、 X^3 および X^4 を構成し得るヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基；フェニル基、4-メチル-1-フェニル基、ベンジル基などのアリール基；などが挙げられる。
- X^2 、 X^3 および X^4 を構成し得るヒドロカルビル基が、置換基を有する場合には、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビル基などが挙げられ、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基などが挙げられる。
- [0036] 上記一般式(1)中、 X^1 が化学的な単結合であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、1つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、(ジメチルアミノ)ジメチルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジ-n-プロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジメチルアミノ)ジエチルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジエチルビニルシラン、(ジ-n-プロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジエチルビニルシランなどの(ジアルキルアミノ)ジアルキルビニルシラン；[ビス(トリメチルシリル)アミノ]ジメチルビニルシラン、[ビス(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]ジメチルビニルシラン、[ビス(トリメチルシリル)

アミノ] ジエチルビニルシラン、[ビス(ｔ-ブチルジメチルシリル) アミノ] ジエチルビニルシランなどの[ビス(トリアルキルシリル) アミノ] ジアルキルビニルシラン；(ジメチルアミノ) ジ(メトキシメチル) ビニルシラン、(ジメチルアミノ) ジ(メトキシエチル) ビニルシラン、(ジメチルアミノ) ジ(エトキシメチル) ビニルシラン、(ジメチルアミノ) ジ(エトキシエチル) ビニルシラン、(ジエチルアミノ) ジ(メトキシメチル) ビニルシラン、(ジエチルアミノ) ジ(メトキシエチル) ビニルシラン、(ジエチルアミノ) ジ(エトキシメチル) ビニルシラン、(ジエチルアミノ) ジ(エトキシエチル) ビニルシランなどの(ジアルキルアミノ) ジ(アルコキシアルキル) ビニルシラン；ピロリジノジメチルビニルシラン、ピペリジノジメチルビニルシラン、ヘキサメチレンイミノジメチルビニルシラン、4, 5-ジヒドロイミダゾリルジメチルビニルシラン、モルホリノジメチルビニルシランなどの環状アミノジアルキルビニルシラン化合物；などが挙げられる。

[0037] 上記一般式(1)中、 X^1 がヒドロカルビレン基であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、1つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、(ジメチルアミノ) ジメチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジメチルアミノ) ジメチル-3-ビニルフェニルシラン、(ジエチルアミノ) ジメチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジエチルアミノ) ジメチル-3-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-プロピルアミノ) ジメチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-プロピルアミノ) ジメチル-3-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-ブチルアミノ) ジメチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-ブチルアミノ) ジメチル-3-ビニルフェニルシラン、(ジメチルアミノ) ジエチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジメチルアミノ) ジエチル-3-ビニルフェニルシラン、(ジエチルアミノ) ジエチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジエチルアミノ) ジエチル-3-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-プロピルアミノ) ジエチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-プロ

ピルアミノ) ジエチル-3-ビニルフェニルシラン、(ジ-*n*-ブチルアミノ) ジエチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジ-*n*-ブチルアミノ) ジエチル-3-ビニルフェニルシランなどの(ジアルキルアミノ) ジアルキルビニルフェニルシランなどが挙げられる。

[0038] 上記一般式(1)中、 X^1 が化学的な単結合であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-プロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-ブチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-プロピルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-ブチルアミノ)エチルビニルシランなどのビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシラン；ビス[ビス(トリメチルシリル)アミノ]メチルビニルシラン、ビス[ビス(*tert*-ブチルジメチルシリル)アミノ]メチルビニルシラン、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチルビニルシラン、ビス[ビス(*tert*-ブチルジメチルシリル)アミノ]エチルビニルシランなどのビス[ビス(トリアルキルシリル)アミノ]アルキルビニルシラン；ビス(ジメチルアミノ)メトキシメチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メトキシエチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エトキシメチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エトキシエチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メトキシメチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メトキシエチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エトキシメチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エトキシエチルビニルシランなどのビス(ジアルキルアミノ)アルコキシアルキルシラン；ビス(ピロリジノ)メチルビニルシラン、ビス(ピペリジノ)メチルビニルシラン、ビス(ヘキサメチレンイミノ)メチルビニルシラン、ビス(4,5-ジヒドロイミダゾリル)メチルビニルシラン、ビス(モルホリノ)メチルビニルシランなどのビス(環状アミノ)

アルキルビニルシラン化合物；などが挙げられる。

[0039] 上記一般式(1)中、 X^1 がヒドロカルビレン基であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、ビス(ジメチルアミノ)メチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス(ジ-n-プロピルアミノ)メチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス(ジ-n-プロピルアミノ)メチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)メチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)メチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス(ジ-n-プロピルアミノ)エチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス(ジ-n-プロピルアミノ)エチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)エチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)エチル-3-ビニルフェニルシランなどのビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルフェニルシランなどが挙げられる。

[0040] 上記一般式(1)中、 X^1 が化学的な単結合であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、3つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、トリス(ジメチルアミノ)ビニルシラン、トリス(ジエチルアミノ)ビニルシラン、トリス(ジ-n-プロピルアミノ)ビニルシラン、トリス(ジ-n-ブチルアミノ)ビニルシランなどのトリス(ジアルキルアミノ)ビニルシランなどが挙げられる。

[0041] 上記一般式(1)中、 X^1 がヒドロカルビレン基であり、 X^2 、 X^3 および X^4

⁴のうち、3つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、トリス(ジメチルアミノ)-4-ビニルフェニルシラン、トリス(ジメチルアミノ)-3-ビニルフェニルシラン、トリス(ジエチルアミノ)-4-ビニルフェニルシラン、トリス(ジエチルアミノ)-3-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ-n-プロピルアミノ)-4-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ-n-プロピルアミノ)-3-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ-n-ブチルアミノ)-4-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ-n-ブチルアミノ)-3-ビニルフェニルシランなどのトリス(ジアルキルアミノ)ビニルフェニルシランなどが挙げられる。

[0042] 上記一般式(1)中、X¹が化学的な単結合であり、X²、X³およびX⁴のうち、いずれも置換アミノ基でない場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリプロポキシビニルシランなどのトリアルコキシビニルシラン；メチルジメトキシビニルシラン、メチルジエトキシビニルシランなどのジアルコキシアルキルビニルシラン；ジ(t e r t -ペントキシ)フェニルビニルシラン、ジ(t e r t -ブトキシ)フェニルビニルシランなどのジアルコキシアリーールビニルシラン；ジメチルメトキシビニルシランなどのモノアルコキシジアルキルビニルシラン；t e r t -ブトキシジフェニルビニルシラン、t e r t -ペントキシジフェニルビニルシランなどのモノアルコキシジアリーールビニルシラン；t e r t -ブトキシメチルフェニルビニルシラン、t e r t -ブトキシエチルフェニルビニルシランなどのモノアルコキシアルキルアリーールビニルシラン；トリス(β-メトキシエトキシ)ビニルシランなどの置換アルコキシビニルシラン化合物；などが挙げられる。

[0043] 上記一般式(1)で表される化合物のなかでも、X¹が化学的な単結合であるものが好ましく、X¹が化学的な単結合であり、かつ、X²、X³およびX⁴のうち、2つが置換アミノ基である化合物がより好ましく、X¹が化学的な単

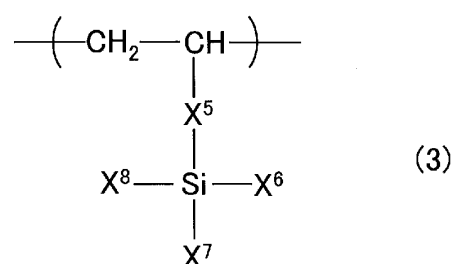
結合であり、かつ、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つがジアルキルアミノ基である化合物が特に好ましい。

[0044] 上記一般式(1)で表される化合物の中でも、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)メチルビニルシランが好ましく、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシランが特に好ましい。

[0045] また、上記一般式(1)で表される化合物以外の、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物としては、4-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノスチレン、3-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノスチレンなどのビス(トリアルキルシリル)アミノスチレン；4-ビス(トリメチルシリル)アミノメチルスチレン、3-ビス(トリメチルシリル)アミノメチルスチレン、4-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルスチレン、3-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルスチレンなどのビス(トリアルキルシリル)アミノアルキルスチレンなどが挙げられる。

[0046] なお、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物として、上記一般式(1)で表される化合物を用いた場合には、本発明の共役ジエン系重合体中には、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位として、下記一般式(3)で表される単位が導入されることとなる。

[化2]



上記一般式(3)中、 X^5 は、化学的な単結合またはヒドロカルビレン基を表し、 X^6 、 X^7 および X^8 は、それぞれ独立して、水酸基、置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、または置換基を有していてもよいヒドロカルビル基

を表す。

- [0047] なお、上記一般式(3)で表される単位において、 X^5 は、上記一般式(1)で表される化合物中の X^1 に対応し、上記一般式(3)で表される単位において、 X^6 、 X^7 および X^8 は、上記一般式(1)で表される化合物中の X^2 、 X^3 および X^4 にそれぞれ対応する。そのため、上記一般式(3)で表される単位において、 X^5 、 X^6 、 X^7 および X^8 は、上記一般式(1)で表される化合物中の X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 とそれぞれ同じものとしてすることができる。また、上記一般式(1)で表される化合物として、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち少なくとも一つが、置換アミノ基、またはヒドロカルビルオキシ基であるものを用いた場合には、置換アミノ基、またはヒドロカルビルオキシ基が、任意の工程およびタイミングにおいて加水分解されることで、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち少なくとも一つを、水酸基とすることができる。
- [0048] 本発明の共役ジエン系重合体中における、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位の含有割合は、全単量体単位の総量を100重量%として、好ましくは0~10.000重量%であり、より好ましくは0.001~3.000重量%であり、さらに好ましくは0.002~1.000重量%である。シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位の含有割合を上記範囲とすることにより、共役ジエン系重合体の加工性、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性を、バランスよく、一層高めることができる。
- [0049] また、本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体単位、および、必要に応じて含有する芳香族ビニル単量体単位、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位のその他の単量体単位を含有していてもよい。このようなその他の単量体単位を構成するその他の化合物としては、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、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

化合物；などが挙げられる。

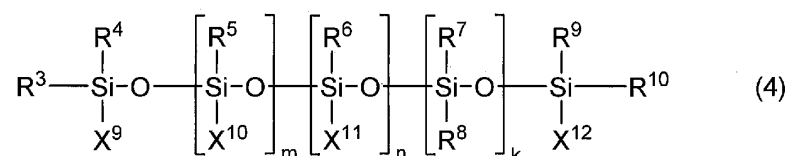
[0050] 本発明の共役ジエン系重合体における、各単量体単位の結合様式は、たとえば、ブロック状、テーパー状、ランダム状など種々の結合様式とすることができ、ランダム状の結合様式であることが好ましい。ランダム状にすることにより、得られるゴム架橋物の低燃費特性をより高めることができる。

[0051] また、本発明の共役ジエン系重合体としては、変性基を含有するものが好ましく、共役ジエン系重合体の重合体鎖の末端が変性剤によって変性される変性基（末端変性基）を含有するものがより好ましい。本明細書において、「変性基を含有する共役ジエン系重合体」とは、共役ジエン系重合体を構成する重合体鎖のうち、少なくとも一部が、変性基を含有するものであればよく、すなわち、共役ジエン系重合体を構成する重合体鎖の一部が、変性基を含有しないものであってもよい。

[0052] 変性基としては、シリカなどの充填剤に対する親和性を適切に高めることができ、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性をより高めることができるという観点より、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するものが好ましい。ここで、シリカに対して相互作用可能な官能基とは、該官能基とシリカ表面との間で共有結合を形成するか、または、共有結合よりも弱い分子間力（たとえば、イオンー双極子相互作用、双極子ー双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等）を形成することが可能な官能基である。シリカと該官能基が形成する相互作用としては、共有結合や共有結合より弱い分子間力（たとえば、イオンー双極子相互作用、双極子ー双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等）が好ましく、イオン強度指数を好適な範囲に制御することが容易である観点から、弱い分子間力（たとえば、イオンー双極子相互作用、双極子ー双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等）がより好ましい。シリカに対して相互作用可能な官能基としては、特に限定されないが、窒素原子含有官能基、ケイ素原子含有官能基、酸素原子含有官能基などが挙げられる。

- [0053] 変性基を形成するための変性剤としては、シリカとの相互作用が高いという観点より、ケイ素原子含有官能基を有するケイ素原子含有変性剤、および、窒素原子含有官能基を有する窒素原子含有変性剤が好ましく、ケイ素原子含有変性剤がより好ましい。ケイ素原子含有変性剤としては、たとえば、シロキサン化合物、ヒドロカルビルオキシシラン化合物などが挙げられる。窒素原子含有変性剤としては、たとえば、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジエチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノブチルアクリルアミド、ジエチルアミノブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノブチルメタクリルアミド、ジエチルアミノブチルメタクリルアミドなどのN，N-ジ置換アミノアルキル（メタ）アクリルアミド類；[3-（ジメチルアミノ）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]トリメトキシシラン、[3-（ジメチルアミノ）プロピル]トリエトキシシラン、[3-（ジエチルアミノ）プロピル]トリエトキシシラン、[3-（エチルメチルアミノ）プロピル]トリメトキシシラン、[3-（エチルメチルアミノ）プロピル]トリエトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物；N-フェニル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドンなどのピロリドン系化合物；があげられる。
- [0054] シロキサン化合物としては、シロキサン構造（-Si-O-）を主鎖構造として有するものであればよく、特に限定されないが、側鎖に有機基を有するオルガノシロキサンが好ましく、下記一般式（4）で表されるポリオルガノシロキサンがより好ましい。

[化3]



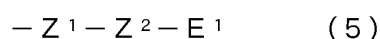
[0055] 上記一般式(4)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{10}$ は、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数6～12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^9 および X^{12} は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～5のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^{10} は、炭素数1～5のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数4～12の基であり、 X^{10} が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^{11} 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^{11} 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0～200の整数、 n は0～200の整数、 k は0～200の整数であり、 $m+n+k$ は1以上である。

[0056] 上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、上記一般式(4)中の $\text{R}^3 \sim \text{R}^{10}$ 、 X^9 および X^{12} を構成し得る炭素数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い。

[0057] また、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^9 、 X^{10} および X^{12} を構成し得る炭素数1～5のアルコキシ基としては、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。

- [0058] さらに、上記一般式（４）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^9 、 X^{10} および X^{12} を構成し得るエポキシ基を含有する炭素数４～１２の基としては、たとえば、下記一般式（５）で表される基が挙げられる。



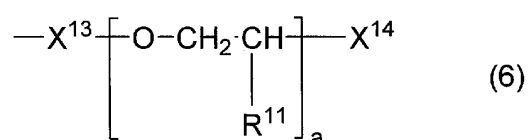
上記一般式（５）中、 Z^1 は、炭素数１～１０のアルキレン基、またはアルキルアリーレン基であり、 Z^2 はメチレン基、硫黄原子、または酸素原子であり、 E^1 はエポキシ基を有する炭素数２～１０の炭化水素基である。

- [0059] 上記一般式（５）で表される基としては、 Z^2 が酸素原子であるものが好ましく、 Z^2 が酸素原子であり、かつ、 E^1 がグリシジル基であるものがより好ましく、 Z^1 が炭素数１～３のアルキレン基であり、 Z^2 が酸素原子であり、かつ、 E^1 がグリシジル基であるものが特に好ましい。

- [0060] また、上記一般式（４）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^9 および X^{12} としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数４～１２の基、または、炭素数１～６のアルキル基が好ましい。また、 X^{10} としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数４～１２の基が好ましい。さらに、 X^9 および X^{12} が炭素数１～６のアルキル基であり、 X^{10} がエポキシ基を含有する炭素数４～１２の基であることがより好ましい。

- [0061] また、上記一般式（４）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 、すなわち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４]



上記一般式（６）中、 a は２～２０の整数であり、 X^{13} 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^{11} は水素原子またはメチル基であり、 X^{14} 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、 a が2～8の整数であり、 X^{13} が炭素数3のアルキレン基であり、 R^{11} が水素原子であり、かつ、 X^{14} がメトキシ基であるものが好ましい。

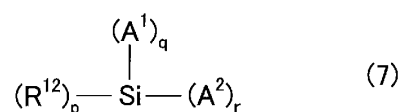
[0062] 上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 m は0～200の整数、好ましくは20～150の整数、より好ましくは30～120の整数である。 m が200以下であると、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサン自体の製造がより容易になると共に、その粘度が高くなりすぎず、取り扱いもより容易となる。

[0063] また、上記一般式(4)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、2～400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、共役ジエン系重合体の製造工程において、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンと、共役ジエン系重合体の活性末端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、上記一般式(4)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。

[0064] 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を少なくとも1つ有するケイ素含有化合物である。ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、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。

[0065] 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5]



上記一般式(7)中、 R^{12} 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。

[0066] 上記一般式(7)中の R^{12} 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。

[0067] 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。

[0068] 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発熱性およびウエットグリップ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。

[0069] 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。活性末端を有する重合体鎖や、活性末端を有する重合体鎖とシロキサン化合物との反応により生成した反応残基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^{12} 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。

[0070] 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。これらの中でも、 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が好ましく、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランがより好ましい。

[0071] 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

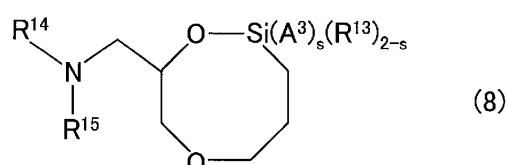
トリメトキシシラン、3-ジプロピルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ジプロピルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-ジプロピルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジプロピルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ジプロピルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどのA²として、3-ジプロピルアミノプロピル基を有する化合物；3-ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジブチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ジブチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-ジブチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジブチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ジブチルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどのA²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A²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A²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；

[0072] 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A²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A²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A²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。これらの中でも、A²として、3－ジメチルアミノプロピル基を有する化合物が好ましく、3－ジメチルアミノプロピルトリメトキシシランがより好ましい。

[0073] 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6]



上記一般式（8）中、A³はヒドロカルビルオキシ基であり、R¹³は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、R¹⁴およびR¹⁵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、R¹⁴およびR¹⁵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。

- [0074] 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。
- [0075] 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。
- [0076] 上記一般式(8)において、 R^{13} は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。 R^{13} 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^{13} 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^{13} 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。

[0077] 上記一般式(8)において、 R^{14} および R^{15} 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^{14} および R^{15} 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^{14} および R^{15} が互いに結合しない場合に、 R^{14} および R^{15} 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^{14} および R^{15} 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^{14} および R^{15} 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。

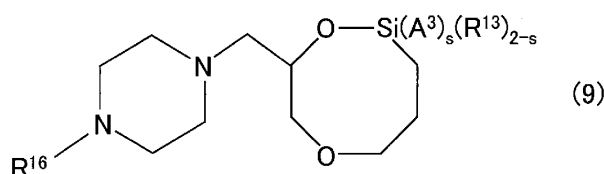
なお、 R^{14} および R^{15} が互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成する場合、環構造としては、4～8員環構造が好ましい。

[0078] また、 R^{14} および R^{15} 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^{14} および R^{15} 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。

[0079] 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^{14} および R^{15} 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の低燃費特性をより高めることができる。

[化7]



上記一般式(9)中、 A^3 、 R^{13} 、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^{16} は炭化水素基を表す。

[0080] 上記一般式(9)における R^{16} は、炭化水素基を表す。 R^{16} 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。

[0081] 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

シー 8 - (4 - メチルピペラジニル) メチル - 1, 6 - ジオキサー 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 - ジオキサー 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 - ジオキサー 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 - ジオキサー 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。

[0082] ヒドロカルビルオキシシラン化合物の中でも、共役ジエン系重合体の加工性、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性を、バランスよく、一層高めることができるという点より、上記一般式 (7) で表される化合物が好ましく、上記一般式 (7) 中の A²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がより好ましく、上記一般式 (7) 中の A²が、活性水素原子を有する 1 級アミノ基と、活性水素原子を有する 2 級アミノ基との両方を含有する基である化合物がさらに好ましい。

[0083] 本発明の共役ジエン系重合体において、ケイ素含有量は 95 重量 ppm 以上である。共役ジエン系重合体のケイ素含有量が 95 重量 ppm 未満であると、共役ジエン系重合体の加工性、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性を、バランスよく高めることが困難となる。

[0084] 本発明の共役ジエン系重合体において、ケイ素含有量は 95 重量 ppm 以上であればよく、特に限定されないが、ケイ素含有量は 120 重量 ppm 以上であることが好ましく、150 重量 ppm 以上であることがより好ましく、200 重量 ppm 以上であることがさらに好ましく、250 重量 ppm 以上であることが特に好ましい。ケイ素含有量が上記範囲内であることにより、共役ジエン系重合体とシリカ等の充填剤との相互作用をより高めて、シリカ等の充填剤の分散性をより高めることができ、結果として、共役ジエン系重合体の加工性、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性を、バ

ランスよく、一層高めることができる。

[0085] 一方、ケイ素含有量が適度に小さいことは、ケイ素含有量に対し、共役ジエン系重合体の分子量が適度に大きいことを意味する。そして、共役ジエン系重合体の分子量が適度に大きい場合には、共役ジエン系重合体の重合体鎖間の絡み合いがより効果的に生じ、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性がより高まる傾向がある。そのため、ケイ素含有量は、3000重量ppm以下であることが好ましく、2000重量ppm以下であることがより好ましく、1000重量ppm以下であることがさらに好ましい。

[0086] ケイ素含有量を制御する方法としては、たとえば、共役ジエン系重合体における、上述したシリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位の含有量を制御する方法や、上述したケイ素原子含有変性剤の種類や使用量を制御する方法などが挙げられる。

[0087] ケイ素含有量は、蛍光X線分析法またはアルカリ融解－誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP AES）法により測定できる。ケイ素含有量は、蛍光X線分析法により測定することが好ましい。なお、共役ジエン系重合体に不純物等が含まれている場合、ケイ素含有量の測定値に誤差を生じる場合がある。そのような場合には、必要に応じて共役ジエン系重合体に対してソックスレー抽出等を行ない、不純物等を除去したのちに、ケイ素含有量を測定してもよい。

[0088] 本発明の共役ジエン系重合体は、イオン強度指数が75%以下である。

[0089] 本明細書において、イオン強度指数とは、共役ジエン系重合体および内部標準ポリスチレン（分子量5000）を含む試料溶液について、スチレン系カラムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）測定（以下、「GPC測定」という場合がある）および、カチオン交換カラムを用いたGPC測定を行い、これらの結果に基づいて、下記式（1）に従って算出される値である。

$$\text{イオン強度指数 (\%)} = \{1 - (A_{CX}/B_{CX}) \times (B_{sty}/A_{sty})\} \times 100 \quad (1)$$

A_{CX} : カチオン交換カラムを用いたGPC測定による共役ジエン系重合体の分子量分布曲線のピーク面積

B_{CX} : カチオン交換カラムを用いたGPC測定による内部標準ポリスチレンのピークのピーク面積

B_{sty} : スチレン系カラムを用いたGPC測定による内部標準ポリスチレンのピークのピーク面積

A_{sty} : スチレン系カラムを用いたGPC測定による共役ジエン系重合体の分子量分布曲線のピーク面積

ここで、 A_{CX} および A_{sty} の定義における、共役ジエン系重合体の分子量分布曲線のピーク面積とは、得られた分子量分布曲線から分子量5000未満の領域を除き、さらに、内部標準ポリスチレンのピークを除いて得られる分子量分布曲線のピーク面積をいう。

なお、スチレンジビニルベンゼン系のゲル充填剤を使用したカラムを、スチレン系カラムと定義する。

[0090] なお、スチレン系カラムを用いたGPC測定、および、カチオン交換カラムを用いたGPC測定は、具体的には、後述する実施例に記載の条件で行うことができる。

[0091] なお、共役ジエン系重合体中にオイル等の不純物が含まれている場合、イオン強度指数の測定値に誤差を生じる可能性がある。そのような場合は、必要に応じて共役ジエン系重合体に対してソックスレー抽出等を行い、不純物等を除去したのちに、イオン強度指数の測定を行ってもよい。

[0092] カチオン交換カラムを用いたGPC測定においては、共役ジエン系重合体中の一部の重合体鎖とカチオン交換カラム表面との間にイオン相互作用が生じる。そのため、共役ジエン系重合体中の、イオン相互作用を生じる重合体鎖の存在割合が多いほど、また、当該重合体鎖のイオン相互作用の強さが強いほど、カチオン交換カラムを用いて得られる分子量分布曲線は、スチレン系カラムを用いて得られる分子量分布曲線と比較して、当該重合体鎖に由来するピーク強度が低下し、上記式(1)により求められるイオン強度指数は

大きくなる。

- [0093] 共役ジエン系重合体のイオン強度指数が75%より大きいと、共役ジエン系重合体の重合体鎖が過度に凝集しやすくなるため、共役ジエン系重合体の重合体鎖の絡み合いが不足しやすくなり、結果として、共役ジエン系重合体の加工性、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性を、バランスよく高めることが困難となる。特に、共役ジエン系重合体のイオン強度指数が75%より大きいと、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性が低下しやすい。
- [0094] イオン強度指数の下限値は、0%以上であればよく、特に限定されないが、0.5%以上が好ましい。イオン強度指数が上記範囲内であると、共役ジエン系重合体の重合体鎖間の相互作用が適度に生じ、重合体鎖の絡み合いがより効果的に生じ、結果として、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性をより高めることができる。
- [0095] 特に、共役ジエン系重合体の加工性が求められる場合には、イオン強度指数の上限値を、好ましくは60%以下、より好ましくは45%以下、さらに好ましくは30%以下、殊更に好ましくは20%以下、特に好ましくは10%以下、最も好ましくは5%以下とすることにより、共役ジエン系重合体の加工性をより一層高めることができる傾向がある。
- [0096] また、特に、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性が求められる場合には、イオン強度指数の下限値を、より好ましくは0.8%以上、さらに好ましくは2%以上、さらに好ましくは3.5%以上、殊更に好ましくは9%以上、特に好ましくは20%以上、最も好ましくは30%以上とすることにより、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性をより一層高めることができる傾向がある。
- [0097] イオン強度指数は、共役ジエン系重合体における、カチオン交換カラムと相互作用を生じる官能基（たとえば、アミノ基等のカチオン性基）を有する重合体鎖の存在割合、当該重合体鎖中における当該官能基の存在位置（たとえば、重合体鎖中とするか、重合体鎖末端とするか等）、当該官能基近傍の分子構造、当該官能基の存在割合等を調整することにより制御することがで

き、これらを適宜組み合わせることが望ましい。

[0098] 本発明の共役ジエン系重合体の重量平均分子量 (M_w) は、20万以上であることが好ましい。重量平均分子量 (M_w) が大きいほど、共役ジエン系重合体の重合体鎖が絡みやすくなるため、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性がより向上する傾向がある。また、本発明の共役ジエン系重合体の重量平均分子量 (M_w) は、1000万以下であることが好ましい。重量平均分子量 (M_w) が適度に小さいことにより、共役ジエン系重合体の加工時の粘度が適度に低くなり、共役ジエン系重合体の加工性がより向上する傾向がある。そのため、重量平均分子量 (M_w) は20万～1000万の範囲にあることが好ましく、35万～500万の範囲にあることがより好ましく、40万～500万の範囲にあることがさらに好ましく、50万～300万の範囲にあることがよりさらに好ましく、50万～200万の範囲にあることが殊更に好ましく、50万～150万の範囲にあることが特に好ましく、55万～120万の範囲にあることが最も特に好ましい。

[0099] 本発明の共役ジエン系重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、1.5以上であることが好ましい。 M_w/M_n が大きいほど、共役ジエン系重合体の加工性や、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性がより向上する傾向がある。分子量分布 (M_w/M_n) は、1.5～5であることがより好ましく、1.5～3であることがさらに好ましく、1.55～3であることが特に好ましい。

[0100] 本発明の共役ジエン系重合体において、分子量分布曲線におけるピークの数2以上であることが好ましい。分子量分布曲線におけるピークの数が多いほど、分子量分布が広がる傾向にあるため、共役ジエン系重合体の重合体鎖が絡みやすくなり、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性がより向上する傾向がある。分子量分布曲線におけるピークの数、2～6の範囲内であることがより好ましく、3～5の範囲内であることがさらに好ましい。分子量分布曲線におけるピークの数2以上とする方法としては、たとえば、単量体を重合することにより、共役ジエン系重合体を合成する際に、重合の途中で、重合開始剤を追添加した後、重合を継続する方法や、重合により得られた重

合体鎖についてカップリング反応を行う方法や、異なる分子量分布曲線を有する2種類以上の共役ジエン系重合体を、好ましくは重合体溶液の状態でブレンドする方法などが挙げられ、これらの方法は併用してもよい。

[0101] 本明細書において、分子量分布曲線におけるピークの数2以上である場合には、分子量の最も低いピークを第1ピークとし、第1ピーク以降、分子量が低い方から順に、第2ピーク、第3ピーク等と定義する。また、各ピークにおける、分子量分布曲線が極大値を示す分子量を、各ピークのピークトップ分子量と定義する。

[0102] 本発明の共役ジエン系重合体において、たとえば、分子量分布曲線におけるピークの数3である場合には、第1ピークのピークトップ分子量は8万～150万の範囲にあることが好ましく、9万～120万の範囲にあることがより好ましく、10万～80万の範囲にあることがさらに好ましい。また、第2ピークのピークトップ分子量は15万～500万の範囲にあることが好ましく、17万～400万の範囲にあることがより好ましく、20万～300万の範囲にあることがさらに好ましい。第3ピークのピークトップ分子量は20万～500万の範囲にあることが好ましく、22万～400万の範囲にあることがより好ましく、25万～300万の範囲にあることがさらに好ましい。

[0103] 本発明の共役ジエン系重合体において、たとえば、分子量分布曲線におけるピークの数4である場合には、第1ピークのピークトップ分子量は8万～150万の範囲にあることが好ましく、9万～120万の範囲にあることがより好ましく、10万～80万の範囲にあることがさらに好ましい。また、第2ピークのピークトップ分子量は15万～500万の範囲にあることが好ましく、17万～400万の範囲にあることがより好ましく、20万～300万の範囲にあることがさらに好ましい。第3ピークのピークトップ分子量は20万～500万の範囲にあることが好ましく、22万～400万の範囲にあることがより好ましく、25万～300万の範囲にあることがさらに好ましい。第4ピークのピークトップ分子量は30万～500万の範囲にあ

ることが好ましく、40万～400万の範囲にあることがより好ましい。

[0104] 本発明の共役ジエン系重合体において、たとえば、分子量分布曲線におけるピークの数がある場合には、第1ピークのピークトップ分子量は8万～150万の範囲にあることが好ましく、9万～120万の範囲にあることがより好ましく、10万～80万の範囲にあることがさらに好ましい。また、第2ピークのピークトップ分子量は15万～500万の範囲にあることが好ましく、17万～400万の範囲にあることがより好ましく、20万～300万の範囲にあることがさらに好ましい。第3ピークのピークトップ分子量は20万～500万の範囲にあることが好ましく、22万～400万の範囲にあることがより好ましく、25万～300万の範囲にあることがさらに好ましい。第4ピークのピークトップ分子量は30万～500万の範囲にあることが好ましく、40万～400万の範囲にあることがより好ましく、50万～300万の範囲にあることがさらに好ましい。第5ピークのピークトップ分子量は40万～500万の範囲にあることが好ましく、50万～400万の範囲にあることがより好ましく、60万～300万の範囲にあることがさらに好ましい。

[0105] 重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、分子量分布曲線におけるピークの数、各ピークのピークトップ分子量は、次の方法により測定することができる。まず、共役ジエン系重合体および内部標準ポリスチレンを含む試料溶液について、上記のイオン強度指数の測定と同様に、スチレン系カラムを用いたGPC測定を行い、共役ジエン系重合体の分子量分布曲線を得る。得られた共役ジエン系重合体の分子量分布曲線に基づき、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n) を求めることができる。また、得られた共役ジエン系重合体の分子量分布曲線を、ベースラインもしくは極小値により挟まれ、極大値を1つ有する領域ごとに分割し、分割された各領域のピーク面積を求め、共役ジエン系重合体の分子量分布曲線全体のピーク面積を100%とした際に1%以上のピーク面積をもつ領域の数を、分子量のピークの数として求めることができる。さらに、分割

された各領域（１％以上のピーク面積をもつ領域に限る）のピークについて、分子量の最も低い領域のピークを第１ピークとし、第１ピーク以降、分子量が低い領域から順に、第２ピーク、第３ピーク等と定義したうえで、各ピークにおけるピークトップ分子量（各領域における極大値を示す分子量）を求めることができる。

[0106] 本発明の共役ジエン系重合体としては、ムーニー粘度（ML 1 + 4）の値が、１０以上２００以下であるものが好ましく、２０以上１５０以下であるものがより好ましく、３０以上１４５以下であるものがさらに好ましく、４０以上１４０以下であるものが特に好ましく、５０以上１３５以下であるものが最も好ましい。ムーニー粘度が上記範囲内であると、加工性がより良好となる。ムーニー粘度（ML 1 + 4）は、JIS K 6300-1:2013に従って、１００℃にて測定される。

[0107] なお、本発明の共役ジエン系重合体は、取扱性の観点から、後述する伸展油と混合された状態で好適に用いることができる。共役ジエン系重合体を、伸展油と混合された状態で用いる場合には、伸展油と混合された共役ジエン系重合体のムーニー粘度（ML 1 + 4）を、共役ジエン系重合体のムーニー粘度（ML 1 + 4）として求めることができる。この場合におけるムーニー粘度（ML 1 + 4）の好適な範囲および測定条件は、上述したものと同様である。

[0108] ＜共役ジエン系重合体の製造方法＞

本発明の共役ジエン系重合体は、たとえば、不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、少なくとも共役ジエン単量体を含んでなる単量体混合物を重合することにより得ることができる。本発明の共役ジエン系重合体は、溶液重合法により重合されることが好ましい。

[0109] 単量体混合物に含まれる共役ジエン単量体としては、前述した、共役ジエン系重合体を構成するために用いる共役ジエン単量体として例示したものと同一ものが挙げられる。さらに、単量体混合物は、必要に応じて、上述した芳香族ビニル単量体、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビ

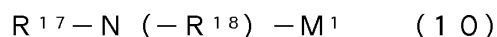
ニル化合物、その他の単量体を含んでもよい。

[0110] 重合に用いられ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、2-ブテン等の鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；等が挙げられる。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用いてもよい。不活性溶媒の使用量は、単量体濃度が、たとえば、1～50重量%であり、好ましくは10～40重量%となる量である。

[0111] また、重合に用いる重合開始剤としては、共役ジエン系単量体を含む単量体混合物を重合させ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、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物などが挙げられ、具体的には、*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、プラセオジウム、ネオジウム、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、より低燃費特性および耐摩耗特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。

[0112] 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、下記一般式(10)で表される化合物を好適に用いることができる。



一般式(10)中、 M^1 はアルカリ金属原子を表し、 R^{17} 、 R^{18} 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^{17} および R^{18} 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。

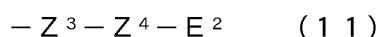
- [0113] アルキル基としては、特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましい。このようなアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基などが挙げられる。
- [0114] シクロアルキル基としては、特に限定されないが、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましく、炭素数3～12のシクロアルキル基がより好ましい。このようなシクロ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。
- [0115] 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。
- [0116] 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。
- [0117] 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。
- [0118] なお、 R^{17} 、および／または R^{18} 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重合体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(12)における R^{19} 、

および／または R^{20} が水素原子である構造を導入することができる。

[0119] 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。

[0120] アルコ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。

[0121] 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(11)で表される基などが挙げられる。



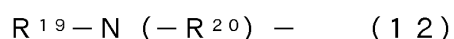
一般式(11)中、 Z^3 は炭素数1～10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、 Z^4 はメチレン基、硫黄原子または酸素原子であり、 E^2 はグリシジル基である。

[0122] また、 R^{17} および R^{18} 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^{17} および R^{18} 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^{17} および R^{18} が、プロピレン基)、ピロリジン環(R^{17} および R^{18} が、ブチレン基)、ピペリジン環(R^{17} および R^{18} が、ペンチレン基)、ヘキサメチレニイミン環(R^{17} および R^{18} が、ヘキシレン基)などが挙げられる。 R^{17} および R^{18} 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。

[0123] また、一般式(10)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。

[0124] 重合開始剤として、上記一般式(10)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、上記一般式(10)で表される化合物を用いると、得られる共役ジエン系重合体を形成する重合体鎖の一方の末端に、下記一般式(12)で表される構造が導入される。



一般式(12)中、 R^{19} 、 R^{20} 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^{19} および R^{20} 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。

[0125] R^{19} 、 R^{20} 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(10)における R^{17} 、 R^{18} と同じものを挙げることができ、また、 R^{19} および R^{20} 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(10)における R^{17} 、 R^{18} と同じものとすることができる。なお、 R^{19} 、 R^{20} 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。

[0126] 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、これを共役ジエン単量体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単量体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。

- [0127] 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。
- [0128] 重合開始剤の使用量は、目的とする共役ジエン系重合体の分子量分布曲線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。
- [0129] 重合開始剤を用いて重合を開始した後に、さらに重合開始剤を重合系に添加し、重合を継続するという重合開始剤の追添加操作を行ってもよい。重合開始剤の追添加操作を行うタイミングや、重合開始剤の追添加操作を行う回数は、特に限定されず、目的とする共役ジエン系重合体の分子量分布曲線に応じて決定すればよい。追添加操作1回あたりの重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、重合開始時に使用した重合開始剤1モルに対して、好ましくは0.1～0.7モル、より好ましくは0.2～0.6モルである。
- [0130] 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。
- [0131] また、共役ジエン単量体を含む単量体混合物を重合するにあたり、得られる共役ジエン系重合体における共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量を調節するために、不活性有機溶媒に極性化合物を添加することが好ましい。極性化合物としては、たとえば、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミンなどの第三級アミン；アルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物；などが挙げられる。これらのなかでも、エーテル化合物、および第三級アミンが好ましく、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、

および第三級アミンがより好ましく、第三級アミンがさらに好ましく、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用いてもよい。極性化合物の使用量は、目的とするビニル結合含有量に応じて決定すればよく、重合開始剤1モルに対して、好ましくは0.001～100モル、より好ましくは0.01～10モルである。極性化合物の使用量がこの範囲にあると、共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量の調節が容易であり、かつ重合開始剤の失活による不具合も発生し難い。

[0132] 本発明の共役ジエン系重合体は、不活性溶媒中で、イソプレンを含む単量体(a)を、重合開始剤により重合し、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-ブタジエンを含む単量体(b)とを、混合して重合反応を継続させ、重合体ブロック(A)および重合体ブロック(B)を備える工程と、を備える製造方法によって得てもよい。

[0133] このような製造方法を採用することにより、共役ジエン系重合体を、イソプレン単量体単位を含む重合体ブロック(A)と、1,3-ブタジエン単量体単位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、結果として、共役ジエン系重合体の加工性、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性を、バランスよく、一層高めることができる。

[0134] 重合体ブロック(A)を形成するための単量体(a)としては、イソプレンを含有するものであればよく、形成する重合体ブロック(A)の単量体組成に応じた単量体を用いればよい。たとえば、重合体ブロック(A)を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とする場合には、単量体(a)としては、イソプレンおよび芳香族ビニル単量体を含有するものとすればよい。また、重合体ブロック(A)を、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、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を有するものとする場合には、単量体

(a) を、イソプレンおよび芳香族ビニル単量体に加えて、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物を含有するものとすればよい。以下、このような態様について説明する。

[0135] 重合体ブロック (A) は、イソプレン単量体単位を含有するものであればよく、特に限定されず、イソプレン単量体単位のみからなるものであってよいし、あるいは、イソプレン単量体単位と、イソプレン単量体単位以外の単量体単位とからなるものであってもよい。この場合における、イソプレン単量体単位以外の単量体単位としては、芳香族ビニル単量体単位が好適に挙げられ、重合体ブロック (A) は、イソプレン単量体単位に加えて、芳香族ビニル単量体単位をも含有するものであることが好ましい。

[0136] 重合体ブロック (A) 中における、イソプレン単量体単位の含有割合は、好ましくは 50 重量%以上であり、より好ましくは 70 重量%以上、さらに好ましくは 90 重量%以上である。また、イソプレン単量体単位の含有割合の上限は、特に限定されないが、好ましくは 99 重量%以下である。重合体ブロック (A) 中のイソプレン単量体単位の含有割合を上記範囲とすることにより、共役ジエン系重合体にシリカなどの充填剤を配合した場合に、共役ジエン系重合体とシリカなどの充填剤との親和性をより高めることができ、これにより、共役ジエン系重合体の加工性、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性を、バランスよく、一層高めることができる。

[0137] 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単量体としては、上述した芳香族ビニル単量体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単量体は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。重合体ブロック (A) 中における、芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、好ましくは 50 重量%以下、より好ましくは 30 重量%以下、さらに好ましくは 10 重量%以下である。また、芳香族ビニル単量体単位の含有割合の下限は、特に限定されないが、好ましくは 1 重量%以上である。

- [0138] また、共役ジエン系重合体を構成する、重合体ブロック（A）および後述する重合体ブロック（B）の少なくとも一方に、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を含有させてもよい。この場合において、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位が、重合体ブロック（A）のみに含有される態様、重合体ブロック（B）のみに含有される態様、重合体ブロック（A）および重合体ブロック（B）の両方に含有される態様のいずれであってもよい。
- [0139] シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位の含有割合は、重合体ブロック（A）に含有させる場合、重合体ブロック（B）に含有させる場合、また、これら両方に含有させる場合のいずれにおいても、共役ジエン系重合体を構成する全単量体単位に対する含有割合が、好ましくは0.01～20重量%の範囲、より好ましくは0.02～2重量%の範囲、特に好ましくは0.03～1重量%の範囲となるように調整することが好ましい。シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位の含有割合を上記範囲とすることにより、共役ジエン系重合体を、加工性、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性のバランスにより優れたものとすることができ、さらに、操縦安定性を向上させることもできる。
- [0140] 重合体ブロック（A）は、所望により、イソプレン単量体単位、ならびに必要に応じて含有される芳香族ビニル単量体単位およびシリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位に加えて、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、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；1,3-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単量体；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単量体；などが挙げられる。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。

[0141] 重合体ブロック（A）は、不活性溶媒中、イソプレンを含む単量体（a）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。

[0142] 重合体ブロック（A）を形成するために、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。

[0143] 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、イソプレンを含む単量体（a）を重合させて、活性末端を有する重合体鎖と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。

[0144] 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、イソプレンを含む単量体（a）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。

[0145] イソプレンを含む単量体（a）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、重合体ブロック（A）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。

[0146] また、重合体ブロック（A）におけるイソプレン単量体単位中のビニル結

合含有量を調節するために、重合に際し、不活性溶媒に極性化合物を添加することが好ましい。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。極性化合物の使用量は、目的とするビニル結合含有量に応じて決定すればよく、重合開始剤1モルに対して、0.01～30モルが好ましく、0.05～10モルがより好ましい。極性化合物の使用量が上記範囲内にあると、イソプレン単量体単位中のビニル結合含有量の調節が容易であり、しかも、重合開始剤の失活による不具合も発生し難い。また、上記範囲内で極性化合物の使用量を増加させることで、イソプレン単量体単位中のビニル結合含有量を増加させることができる。

- [0147] 重合体ブロック（A）におけるイソプレン単量体単位中のビニル結合含有量は、5～90重量%が好ましく、5～80重量%がより好ましい。イソプレン単量体単位中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特性をより向上させることができる。なお、本明細書中において、イソプレン単量体単位中のビニル結合含有量とは、イソプレン単量体単位中の、1，2－構造を有するイソプレン単量体単位および3，4－構造を有するイソプレン単量体単位の合計量の割合を指すものとする。
- [0148] 重合体ブロック（A）の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは1，000～30，000の範囲であり、より好ましくは1，500～20，000の範囲であり、さらに好ましくは2，000～10，000の範囲である。重合体ブロック（A）の重量平均分子量（Mw）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特性をより向上させることができる。
- [0149] 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、共役ジエン系重合体の製造がより容易となる。なお、重合体ブロック（A）の重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定によりポリスチレン換算の値として求めることができる。

。

- [0150] 重合体ブロック（B）は、1，3－ブタジエン単量体単位を含有するものであればよく、特に限定されず、1，3－ブタジエン単量体単位のみからなるものであってよいし、あるいは、1，3－ブタジエン単量体単位と、1，3－ブタジエン単量体単位以外の単量体単位とからなるものであってもよい。この場合における、1，3－ブタジエン単量体単位以外の単量体単位としては、芳香族ビニル単量体単位が好適に挙げられ、重合体ブロック（B）は、1，3－ブタジエン単量体単位に加えて、芳香族ビニル単量体単位をも含有するものであることが好ましい。
- [0151] 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の含有割合は、好ましくは45重量%以上であり、より好ましくは50～94.98重量%、さらに好ましくは55～89.97重量%である。重合体ブロック（B）中の1，3－ブタジエン単量体単位の含有割合を上記範囲とすることにより、共役ジエン系重合体の製造がより容易となる。
- [0152] 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単量体としては、上述した芳香族ビニル単量体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。芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、好ましくは54.99重量%以下、より好ましくは5～49.98重量%、さらに好ましくは10～44.97重量%である。
- [0153] また、重合体ブロック（A）および重合体ブロック（B）の少なくとも一方に、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を含有させることが好ましい。共役ジエン系重合体を、加工性、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性のバランスにより優れたものとすることができる観点から、少なくとも重合体ブロック（B）に、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を含有させることがより好ましい。重合体ブロック（B）に、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を含有させる場合における、その含有割合

合は、特に限定されないが、最終的に得られる本発明の共役ジエン系重合体を構成する全単量体単位に対する含有割合が、上記の好適な範囲となるような含有割合とすることが好ましい。

[0154] さらに、重合体ブロック（B）は、所望により、1，3－ブタジエン単量体単位、ならびに必要なに応じて含有される芳香族ビニル単量体単位およびシリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位に加えて、その他の単量体単位を含有していてもよい。このようなその他の単量体単位を構成するその他の化合物としては、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）と同様のものに加え、イソプレンを用いることができる。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、40重量%以下であることが好ましく、35重量%以下であることがより好ましく、25重量%以下であることがさらに好ましい。

[0155] 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－ブタジエンを含む単量体（b）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。

[0156] 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－ブタジエンを含む単量体（b）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。

[0157] 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－ブタジエンを含む単量体（b）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。

[0158] 重合体ブロック（A）と1，3－ブタジエンを含む単量体（b）との混合

方法は、特に限定されず、1, 3-ブタジエンを含む単量体 (b) 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-ブタジエンを含む単量体 (b) を加えてもよい。重合の制御の観点より、1, 3-ブタジエンを含む単量体 (b) 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。

[0159] 1, 3-ブタジエンを含む単量体 (b) を重合する際における重合温度は、好ましくは $-80 \sim +150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 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。

[0160] 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低燃費特性をより向上させることができる。

[0161] また、本発明の一態様においては、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を調節するために、重合体ブロック (A) におけるイソプレン単量体単位中のビニル結合含有量の調節時と同様に、重合に際し、不活性溶媒に極性化合物を添加することが好ましい。ただし、重合体ブロック (A) の調製時に、不活性溶媒に、重合体ブロック (B) における1, 3-ブタジエン単量体単位中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。ビニル結合含有量を調節するために用いられる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。極性化合物の使用量は、目的とするビニル結合含有量に応じて決定すればよく、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、好ましくは $0.01 \sim 100$ モ

ル、より好ましくは0.1～30molの範囲で調節すればよい。極性化合物の使用量がこの範囲にあると、1,3-ブタジエン単量体単位中のビニル結合含有量の調節が容易であり、かつ、重合開始剤の失活による不具合も発生し難い。

[0162] 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は、好ましくは1～90重量%、より好ましくは3～80重量%、特に好ましくは5～75重量%である。重合体ブロック（B）における1,3-ブタジエン単量体単位中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を低燃費特性により優れたものとすることができる。

[0163] 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、活性末端を有する重合体鎖を得ることができる。活性末端を有する重合体鎖は、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、15～70モルであることがより好ましく、20～35モルであることが特に好ましい。

[0164] 活性末端を有する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、0.01～0.05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、共役ジエン系重合体を、加工性、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性のバランスにより優れたものとすることができる。

[0165] 以上のようにして、不活性溶媒中に、共役ジエン系重合体を得ることができる。また、このようにして得られる共役ジエン系重合体は、通常、活性末端を有するものとなる。

[0166] 活性末端を含む共役ジエン系重合体について、カップリング剤と反応させることにより、カップリング重合体鎖を形成させてもよい。カップリング剤としては、特に限定されないが、四塩化珪素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、四塩化スズ、メチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、トリメチルクロロスズ、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエトキシジエチルシラン、ビス（トリクロロシリル）メタン、1,2-ビス（トリクロロシリル）エタン、1,3-ビス（トリクロロシリル）プロパン、1,4-ビス（トリクロロシリル）ブタン、1,5-ビス（トリクロロシリル）ペンタン、1,6-ビス（トリクロロシリル）ヘキサンなどが挙げられる。これらの中でも、共役ジエン系重合体の加工性を十分に維持したまま、得られるゴム架橋物の機械的特性を高めることができるという観点より、3官能以上のカップリング剤を用いることが好ましく、4官能以上のカップリング剤を用いることがさらに好ましい。

[0167] カップリング剤を用いる場合には、上記の重合方法により得られた活性末端を有する重合体鎖の一部について、カップリング反応を行うことで、カップリング重合体鎖を形成させ、活性末端を有する重合体鎖と、カップリング重合体鎖とを含有する溶液を得ることが好ましい。この場合における、カッ

プリング剤の使用量としては、特に限定されないが、活性末端を有する重合体鎖の一部のみについてのカップリング反応を容易に行うことができるという観点より、重合開始時に使用した重合開始剤1モルに対して、カップリング剤の官能基換算で、1モル未満とすることが好ましく、好ましくは0.01~0.4モル、より好ましくは0.02~0.3モルである。カップリング剤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の低燃費特性をより高めることができる。カップリング剤の添加により、活性末端を有する重合体鎖は、活性末端においてカップリング反応し、これにより、カップリング反応した重合体鎖は、活性末端が消失することとなり、活性末端を有しないものとなる。

[0168] 活性末端を有する重合体鎖の一部について、カップリング反応を行った後には、カップリング反応させた重合体鎖以外の活性末端を有する重合体鎖に、共役ジエン化合物を含む単量体をさらに重合させることが好ましい。これらの反応は連続的に行うことが好ましく、具体的には、重合を開始した後、重合反応を継続しながら、カップリング剤の添加によるカップリング反応を行い、これに続いて、カップリング反応後の重合反応を行うような態様とすることが好ましい。

[0169] カップリング反応後の重合に用いる単量体としては、少なくとも共役ジエン単量体を含有するものを用いればよいが、共役ジエン系重合体を、共役ジエン単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位とを有するものとするという観点より、芳香族ビニル単量体を含有するものとすることが好ましい。さらに、カップリング反応後の重合においては、重合に用いる単量体として、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物を含有するものとすることが好ましい。シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物を使用することにより、カップリング反応させた重合体鎖以外の重合体鎖に、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を優先的に導入することができる。そして、これにより、カップリング反応させた重合体鎖以外の重合体鎖の、シリカに対する吸着率を効果的に高

めることができ、その結果として、加工性を良好なものとしながら、得られるゴム架橋物の低燃費特性をより高めることができる。

[0170] また、カップリング反応後の重合は、不活性溶媒中で行えばよく、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様のものを用いることができる。重合温度や重合様式も特に限定されず、上述した重合温度や重合様式と同様とすればよい。また、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低燃費特性をより向上させることができる。

[0171] さらに、カップリング反応後の重合の開始時または重合の途中のタイミングで、重合開始剤の追添加操作を行うことが好ましい。重合開始剤の追添加を行うタイミングや、重合開始剤の追添加操作を行う回数は、特に限定されず、得ようとする共役ジエン系重合体の分子量の分布に応じて決定すればよい。追添加操作において追添加する重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、重合開始時に使用した重合開始剤 1 モルに対して、好ましくは 0.1 ～ 0.7 モル、より好ましくは 0.2 ～ 0.6 モルである。

[0172] また、本発明の効果をより顕著なものとする観点から、重合により得られた共役ジエン系重合体に含まれる活性末端、または、カップリング反応後の共役ジエン系重合体に含まれ得る活性末端に対し、変性剤を反応させることにより、共役ジエン系重合体を、変性基を有する共役ジエン系重合体（変性共役ジエン系重合体）とすることが好ましい。変性剤としては、本発明の共役ジエン系重合体が含有し得る変性基を形成するための変性剤として上述したものをを用いることができる。なお、変性剤として、カップリング作用を奏することができるもの（たとえば、ポリオルガノシロキサン）を使用することにより、共役ジエン系重合体の分子量分布曲線のピークの数を知制御することができる。

[0173] 変性剤としてシロキサン化合物を用いる場合には、活性末端を有する重合体鎖と、シロキサン化合物と、有機金属化合物とを反応させることが好まし

く、これにより、共役ジエン系重合体を、加工性により優れたものとすることができる。この際に用いる有機金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物などを挙げることができ、有機アルカリ金属化合物としては、たとえば、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物などが挙げられ、具体的には、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-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。これらの有機金属化合物の中でも、*n*-ブチルリチウムが好ましく用いられる。また、この際に用いる有機金属化合物の使用量は、使用したシロキサン化合物1モルに対して、好ましくは0.05～10モル、より好ましくは0.01～5モルである。有機金属化合物の使用量が上記範囲内にあると、共役ジエン系重合体を、加工性により一層優れたものとすることができる。有機金属化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0174] 活性末端を有する重合体鎖と、シロキサン化合物と、有機金属化合物を反応させる方法としては、たとえば、活性末端を有する重合体鎖と、シロキサン化合物とを混合した後、有機金属化合物を混合する方法や、活性末端を有する重合体鎖と、有機金属化合物を混合した後、シロキサン化合物を混合する方法、活性末端を有する重合体鎖に、シロキサン化合物と、有機金属化合物とを同時に添加し（あるいは、シロキサン化合物と、有機金属化合物とを続けて添加し）、混合する方法が挙げられる。共役ジエン系重合体の加工性をより向上させる観点から、活性末端を有する重合体鎖と、有機金属化合物を混合した後、シロキサン化合物を混合する方法が好ましい。

[0175] 活性末端を有する重合体鎖と、有機金属化合物を混合した後、シロキサン

化合物を混合する方法においては、活性末端を有する重合体鎖を得るための重合に用いた重合溶液に、有機金属化合物を添加し、混合した後、当該混合溶液にシロキサ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、有機金属化合物は、不活性溶媒に溶解して重合溶液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。有機金属化合物を添加する際の温度は、特に限定されないが、通常0～120℃である。

[0176] 活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液に、有機金属化合物を添加する時期は特に限定されないが、有機金属化合物の存在下でのシロキサン化合物の反応性を高めるという観点より、重合転化率が好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上となってから、この溶液に有機金属化合物を添加することが望ましく、また、単量体が5000ppm以下となった状態で、この溶液に有機金属化合物を添加することが望ましい。

[0177] 活性末端を有する重合体鎖と有機金属化合物とを含有する溶液にシロキサン化合物を添加する際においては、シロキサン化合物は、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。シロキサン化合物を反応させる際の反応温度は、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1～60分である。

[0178] また、活性末端を有する重合体鎖と有機金属化合物とを含有する溶液に、シロキサン化合物を添加する時期は、活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液に有機金属化合物を添加した後であれば、特に限定されないが、活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液に有機金属化合物を添加して、好ましくは1～180分、より好ましくは5～60分、さらに好ましくは10～30分混合してから、この溶液にシロキサン化合物を添加することが望ましい。シロキサン化合物の添加をこのように行うことにより、共役ジエン系重合体の加工性をより向上させることができる。

[0179] なお、活性末端を有する重合体鎖と、有機金属化合物とを混合した後、シ

ロキサン化合物を混合する方法により得られる、反応後の共役ジエン系重合体は、重合体鎖末端にシロキサン化合物による変性構造が導入され、さらに有機金属化合物が反応したものを含むものであるが、これ以外にも、シロキサン化合物による変性がされていない未変性の共役ジエン系重合体鎖や、有機金属化合物が反応していないシロキサン変性した共役ジエン系重合体鎖を含むものであってもよい。

[0180] 共役ジエン系重合体の活性末端に対し、上記した変性剤を反応させる際における、変性剤の使用量は、特に限定されないが、活性末端を有する重合体鎖の活性末端 1 モルに対する変性剤の量（重合開始剤として、有機アルカリ金属化合物を使用した場合には、有機アルカリ金属化合物中の金属原子 1 モルに対する変性剤の量）として、0.01～10.0 モルであることが好ましく、0.02～5.0 モルであることがより好ましく、0.05～2.0 モルであることが特に好ましい。なお、変性剤は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組合わせて用いてもよい。

[0181] また、共役ジエン系重合体の活性末端に対し、変性剤を反応させる方法としては、特に限定されないが、活性末端を有する重合体鎖と、変性剤とを、これらを溶解可能な溶媒中で、混合する方法などが挙げられる。この際に用いる溶媒としては、上述した共役ジエン系重合体の重合に用いる溶媒として例示したものなどを用いることができる。また、この際においては、上記にて得られた活性末端を有する重合体鎖を、その重合に用いた重合溶液のままの状態とし、ここに変性剤を添加する方法が簡便であり好ましい。なお、この際において、変性剤は、上述した重合に用いる不活性溶媒に溶解して重合系内に添加してもよく、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、反応時間は、特に限定されないが、通常、1 分～1 時間である。

[0182] 活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液に、変性剤を添加する時期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

を有する重合体鎖を含有する溶液が、100ppm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、この溶液に変性剤を添加することが望ましい。変性剤の添加をこのように行なうことにより、活性末端を有する重合体鎖と重合系中に含まれる不純物等との副反応を抑制して、反応を良好に制御することが可能となる。

[0183] 重合により得られた共役ジエン系重合体の活性末端、または、必要に応じてカップリング剤や変性剤と反応させた後に残存し得る活性末端に対して、メ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。

[0184] 以上の方法により得られる共役ジエン系重合体の溶液には、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を添加してもよい。老化防止剤の添加量は、その種類などに応じて適宜決定すればよい。さらに、所望により、伸展油を配合して、油展ゴムとしてもよい。伸展油としては、たとえば、パラフィン系、芳香族系及びナフテン系の石油系軟化剤、植物系軟化剤、ならびに脂肪酸等が挙げられる。石油系軟化剤を用いる場合には、IP346の方法（英国のTHE INSTITUTE OF 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、共役ジエン系重合体100重量部に対して、通常5～100重量部である。

[0185] そして、このようにして得られる共役ジエン系重合体は、例えば、スチームストリッピング、あるいは混合液を減圧下で加熱する手法、など任意の手法により、溶媒を除去することにより、反応混合物から分離することで、固形状の共役ジエン系重合体として得ることができる。

[0186] 所望により、単量体組成、分子構造、分子量分布曲線等が異なる、2以上の共役ジエン系重合体を混合して、本発明の共役ジエン系重合体を得てもよい。2種以上の共役ジエン系重合体を混合する際には、2以上の共役ジエン系重合体を、重合体溶液の状態で混合してもよく、固体の状態で混合してもよいが、2種以上の共役ジエン系重合体を溶液の状態で混合することが好ま

しい。すなわち、混合に供する２以上の共役ジエン系重合体の溶液をそれぞれ準備し、準備した各溶液を混合することがより好ましい。

[0187] <ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、上述した本発明の共役ジエン系重合体と、充填剤とを含有してなる組成物である。

[0188] 本発明のゴム組成物は、上述した本発明の共役ジエン系重合体以外のその他の重合体を含有してもよい。その他の重合体としては、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、乳化重合スチレンーブタジエン共重合ゴム、溶液重合スチレンー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ー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。）、スチレンーイソプレン共重合ゴム、ブタジエンーイソプレン共重合ゴム、スチレンーイソプレンーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルスチレンーブタジエン共重合ゴム、ブチルゴム（IIR）、エチレンー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、上述した共役ジエン系重合体以外のものをいう。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ーブタジエン共重合ゴムが好ましく。天然ゴムがより好ましい。これらの重合体は、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ー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。

[0189] 本発明のゴム組成物において、本発明の共役ジエン系重合体は、ゴム組成物中の重合体成分の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、本発明の共役ジエン系重合体を重合体成分中に含めることにより、ゴム組成物の加工性、

得られるゴム架橋物の耐摩耗特性および低燃費特性のバランスにより優れたものとすることができる。

[0190] 充填剤としては、たとえば、シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、水酸化アルミニウム、アルミナ、クレー、および、マイカなどが挙げられる。これらのなかでも、得られるゴム架橋物の耐摩耗特性をより高めることができるという点より、カーボンブラックおよびシリカが好ましく、シリカがより好ましい。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0191] 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 $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $80 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、シリカのpHは、 $5 \sim 10$ であることが好ましい。

[0192] 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。たとえば、PPG Industries社製の「Hi-Sil 210」、「Hi-Sil 233」、「Hi-Sil 243LD」；Solvay社製の「Zeosil 1115MP」、「Zeosil 1165MP」、「Zeosil 165GR」；EVONIK社製の「ULTRASIL VN2」、「ULTRASIL VN3」、「ULTRASIL 7000GR」、「ULTRASIL 9100GR」；東ソー・シリカ社製の「NIPSIL VN3」、「NIPSIL AQ」、「NIPSIL ER」、「NIPSIL RS-150」；などが挙げられる。

[0193] カーボンブラックとしては、たとえば、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が挙げられる。チャンネルブラックとしては、たとえば、EPC、MPC、およびCCが挙げられる。ファーネスカーボンブラックとしては、たとえば、SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCFおよびECFが挙げられる。サーマルブラックとしては、たとえば、FTおよびMTが挙げられる。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る用いることができる。

[0194] 本発明のゴム組成物中における充填剤の配合量は、ゴム組成物中の重合体成分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。充填剤の配合量を上記範囲とすることにより、ゴム組成物の加工性を十分なものとしながら、得られるゴム架橋物の低燃費特性および低燃費特性をバランスよく一層向上させることができる。

[0195] 本発明のゴム組成物には、得られるゴム架橋物の低燃費特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

ー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トテトラスルフィド、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・デグッサ社製の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、充填剤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。

[0196] 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、ゴム組成物中の重合体成分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。

[0197] 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、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、粘着付与剤、などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。

[0198] 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で用いられる。架橋促進剤の配合量は、ゴム組成物中の重合体成分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。

[0199] 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で用いられる。架橋活性化剤の配合量は、ゴム組成物中の重合体成分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。

[0200] 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重合体とを混練後、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重合体との混練温度は、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。

[0201] <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。

[0202] 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。

[0203] 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。

[0204] 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。

[0205] このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、上述した本発明の共役ジエン系重合体を用いて得られるものであるため、低燃費特性および耐摩耗特性に優れるものである。そのため、本発明のゴム架橋物は、その優れた特性を活かし、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、低燃費特性および耐摩耗特性に優れることから、タイヤの材料に好適である。

実施例

[0206] 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、各例中の「部」および「%」は、特に断りのない限り、重量基準である。各種の測定および評価については、以下の方法に従って行った。

[0207] <スチレン単位の含有量、ビニル結合量>

スチレン単位の含有量（重量%）、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量（モル%）は、JIS K 6239（2007）に従って、¹H-NMR法

によって求めた。

[0208] <スチレンブロック率>

芳香族ビニル単量体ブロック率としてのスチレンブロック率は、以下の文献を参考として重クロロホルムを溶媒とした $^1\text{H-NMR}$ により測定した。得られた $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの6.1~7.7 ppmをスチレン由来のピークとし、その内、6.1~6.88 ppmをスチレンブロック由来のピークであるとしたとき、スチレン由来のピーク面積に対するスチレンブロック由来のピーク面積の割合を求め、その値を2.5倍して百分率で表したものをスチレンブロック率とした。

参考文献：Sardelis, K. Michels, H. J. Allen, G. Polymer, 1984, 25, 1011

[0209] <共役ジエン系重合体のムーニー粘度>

共役ジエン系重合体について、JIS K 6300-1:2013に従い、以下の条件で、ムーニー粘度 (ML 1+4) 測定した。

- ・試験温度：100℃
- ・ロータの種類：L形
- ・使用試験機：島津製作所社製、島津ムーニービスコメーターSMV-300J

[0210] <ケイ素含有量>

ケイ素含有量は、共役ジエン系重合体 (A) ~ (L) をプレス成型することにより得られたプレス成形シートについて、蛍光X線測定をすることにより測定した。プレス成型条件および蛍光X線測定条件は下記のとおりとした。

[0211] (プレス成形条件)

神藤金属工業所製圧縮成形機 (型式AYS R-10) を使用して、共役ジエン系重合体を、温度150℃、加圧なしの条件で、5分間加熱した後、温度150℃、最高圧力5 MPaの条件で、5分間の加熱加圧プレスを20回繰り返す行い、次いで、温度25℃、加圧なしで急冷する条件で、冷却プレス

を行い、プレス成形シート(直径25mm、厚み30mm)を得た。なお、共役ジエン系重合体(A)～(L)が金属と接することを防ぐため、PTFEフィルム(ナフロンテープ TOMB09001、ニチアス製)で覆われた鋳型を使用してプレス成型を行った。

(蛍光X線測定条件)

蛍光X線測定には、蛍光X線装置(ZSX Primus II、リガク製)を用いた。サンプルホルダーにプレス成形シートをセットし、フィルム(Ultra-Polyester、厚み1.5μm、Chemplex Industries製)を測定面に貼り付けた。得られた試料について、下記の条件にて蛍光X線測定を行い、下記の検量線に基づき、ケイ素含有量を特定した。

(i) 測定条件：X線管球 Rh 30kV 100mA 絞りφ20mm

(ii) 測定雰囲気：真空

(iii) 検量線

検量線標準化試料として、Polyethylen Reference Materials(RRM-PE-01、リガク社製)を用いた。ケイ素含有量が、82重量ppm、544重量ppm、808重量ppmである標準化試料について、それぞれ蛍光X線測定を行い、1次式の検量線を作成した。

[0212] <イオン強度指数>

イオン強度指数は、共役ジエン系重合体(A)～(L)および内部標準ポリスチレンを含む試料溶液について、スチレン系カラムを用いたGPC測定、およびカチオン交換カラムを用いたGPC測定を行い、これらの結果に基づいて、下記式(1)に従って算出した。

$$\text{イオン強度指数 (\%)} = \{1 - (A_{CX}/B_{CX}) \times (B_{sty}/A_{sty})\} \times 100 \quad (1)$$

A_{CX} ：カチオン交換カラムを用いたGPC測定による共役ジエン系重合体

の分子量分布曲線のピーク面積

B_{CX} : カチオン交換カラムを用いたGPC測定による内部標準ポリスチレンのピークのピーク面積

B_{sty} : スチレン系カラムを用いたGPC測定による内部標準ポリスチレンのピークのピーク面積

A_{sty} : スチレン系カラムを用いたGPC測定による共役ジエン系重合体の分子量分布曲線のピーク面積

ここで、 A_{CX} および A_{sty} の定義における、共役ジエン系重合体の分子量分布曲線とは、得られた分子量分布曲線から分子量5000未満の領域を除き、さらに、内部標準ポリスチレンのピークを除いて得られる分子量分布曲線をいう。

[0213] スチレン系カラムを用いたGPC測定は、下記の条件で行った。

(GPC装置およびソフトウェア)

(i) 送液ポンプ : LC-20AD (島津製作所社製)

(ii) デガッサー : DGU-20A3 (島津製作所社製)

(iii) オートサンプラー : SIL-20A HT (島津製作所社製)

(iv) カラムオープン : CTO-20A (島津製作所社製)

(v) 示差屈折率検出器 (RID) : RID-10A (島津製作所社製)

(vi) システムコントローラー : CBM-20A (島津製作所社製)

(vii) 測定・解析ソフト : LC solution ver. 1.24 SP1

(viii) 測定条件

GPCカラム : Plus Poreシリーズ Poly Pore 7.5 mm I.D. × 300 mm (アジレント・テクノロジーズ社製) 2本

移動相 : テトラヒドロフラン (関東化学社製、特級、安定剤不含) 3 L に対して 2- (エチルアミノ) エタノール (富士フイルムワコーケミカル社製、特級) 25 mg を加えた

流速 : 1 mL / 分

カラムオープン温度：35℃

検出：示差屈折率検出器（RID）

RIDセル温度：35℃

試料溶液注入量：100μL

GPCカラム校正用標準物質：PSt Quick Kit-H（東ソー社製）

（ix）試料溶液調製条件

溶媒：テトラヒドロフラン（関東化学社製、特級、安定剤不含）20mL
に対して、内部標準として分子量5000の標準ポリスチレンA5000（東ソー社製）を5mg加えた。

試料溶液濃度：0.5mg/mL

溶解用自動振とう器：DF-8020（東ソー社製）

溶解条件：10mgの試料と20mLの溶媒をスクリーブバイアルに入れて密栓し、DF-8020で60往復/分の攪拌速度で室温で120分間攪拌。ろ過用フィルターを取り付けたシリンジによってろ過を行った。

ろ過用フィルター：マイレクス-LG、孔径0.45μm、親水性、PTFE、フィルター径25mm（メルク社製）

[0214] カチオン交換カラムを用いたGPC測定は、下記の条件で行った。なお、カチオン交換カラムを用いたGPC測定で使用する測定溶液は、上記のポリスチレン系カラムを用いたGPC測定で用いた測定溶液と同じものを用いた。

（GPC装置およびソフトウェア）

（i）送液ポンプ：LC-20AD（島津製作所社製）

（ii）デガッサー：DGU-20A3（島津製作所社製）

（iii）オートサンプラー：SIL-20A HT（島津製作所社製）

（iv）カラムオープン：CTO-20A（島津製作所社製）

（v）示差屈折率検出器（RID）：RID-10A（島津製作所社製）

（vi）システムコントローラー：CBM-20A（島津製作所社製）

（vii）測定・解析ソフト：LC solution ver. 1.24

S P 1

(viii) 測定条件

G P Cカラム: I n e r t c i l C X (4. 6×250mm、ジーエルサイエン社製) 2本

移動相: テトラヒドロフラン (関東化学社製、特級、安定剤不含)

流速: 0. 7 mL / 分

カラムオープン温度: 35℃

検出: 示差屈折率検出器 (R I D)

R I Dセル温度: 35℃

試料溶液注入量: 100 μL

G P Cカラム較正用標準物質: P S t Q u i c k K i t - H (東ソー社製)

(ix) 試料溶液調製条件

溶媒: テトラヒドロフラン (関東化学社製、特級、安定剤不含) 20 mL
に対して、内部標準として分子量5000の標準ポリスチレンA5000 (東ソー社製) を5 mg 加えた。

試料溶液濃度: 0. 5 mg / mL

溶解用自動振とう器: D F - 8020 (東ソー社製)

溶解条件: 10 mg の試料と20 mL の溶媒をスクリーバイアルに入れて密栓し、D F - 8020で60往復 / 分の攪拌速度で室温で120分間攪拌。ろ過用フィルターを取り付けたシリンジによってろ過を行った。

ろ過用フィルター: マイレクス-L G、孔径0. 45 μm、親水性、P T F E、フィルター径25 mm (メルク社製)

[0215] <重量平均分子量 (Mw)、分子量分布 (Mw / Mn)、分子量分布曲線におけるピークの数、各ピークのピークトップ分子量>

共役ジエン系重合体 (A) ~ (L) および内部標準ポリスチレンを含む試料溶液について、上記のイオン強度指数の測定と同様に、スチレン系カラムを用いたG P C測定を行い、共役ジエン系重合体の分子量分布曲線を得た。

得られた共役ジエン系重合体の分子量分布曲線に基づき、重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）を求めた。なお、重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）は、ポリスチレン換算として求めた。また、得られた共役ジエン系重合体の分子量分布曲線を、ベースラインもしくは極小値により挟まれ、極大値を1つ有する領域ごとに分割し、分割された各領域のピーク面積を求め、共役ジエン系重合体の分子量分布曲線全体のピーク面積を100%とした際に1%以上のピーク面積をもつ領域の数を、分子量のピークの数として求めた。さらに、分割された各領域（1%以上のピーク面積をもつ領域に限る）のピークについて、分子量の最も低い領域のピークを第1ピークとし、第1ピーク以降、分子量が低い領域から順に、第2ピーク、第3ピーク等と定義したうえで、各ピークのピークトップ分子量（各領域における極大値を示す分子量）を求めた。

[0216] <加工性（シートの光沢）>

一次混練後ゴム組成物シートの表面について、目視で観察し、強い光沢がある場合を◎、弱い光沢がある場合を○、光沢のない場合を×として評価した。一次混練後ゴム組成物シートの光沢が強いほど、共役ジエン系重合体が加工性に優れることを意味する。

[0217] <加工性（シートエッジのひび割れ）>

一次混練後ゴム組成物シートのシートエッジについて、目視で観察し、シートエッジがひび割れておらず平滑な場合を◎、シートエッジはひび割れていないが凹凸がある場合を○、シートエッジがひび割れている場合を×として評価した。一次混練後ゴム組成物シートのシートエッジのひび割れの発生が抑制されているほど、共役ジエン系重合体が加工性に優れることを意味する。

[0218] <加工性（シリカ分散）>

未架橋ゴム組成物を加工し、3cm四方かつ約5gの試験片を作製した。試験片を100℃にて4分間予熱した後、PREMIER RPA（ALPHA TECHNOLOGIES社製）を用いて、温度40℃、周波数10

Hzの条件下で、動的歪0.7%および42%における貯蔵弾性率G'を測定した。動的歪0.7%における貯蔵弾性率G'と、動的歪42%における貯蔵弾性率G'の差($\Delta G'$)を算出した。各実施例・比較例における貯蔵弾性率G'の差($\Delta G'$)について、実施例1における貯蔵弾性率G'の差($\Delta G'$)を100とする指数を算出し、加工性(シリカ分散)の値とした。加工性(シリカ分散)の値が大きいほど、未架橋ゴム組成物に含まれるシリカの分散状態が良好であることを意味し、共役ジエン系重合体が加工性に優れることを意味する。

[0219] <低燃費特性>

ゴム架橋物シートを、厚み2mm、長さ40mmの短冊状に打ち抜き、試験片を得た。得られた試験片について、粘弾性測定装置(上島製作所社製)を用いて、周波数10Hz、初期伸張10%、歪振幅2%および温度60℃の条件で、損失正接($\tan \delta$ (60℃))を測定した。各実施例・比較例における損失正接($\tan \delta$ (60℃))について、実施例1における損失正接($\tan \delta$ (60℃))を100とする指数を算出し、低燃費特性の値とした。低燃費特性の値が大きいほど、得られるゴム架橋物が低燃費特性に優れることを意味する。

[0220] <耐摩耗特性>

ゴム架橋物シートについて、JIS K6264-2(2005)に規定されるDIN摩耗試験を行い、比摩耗体積を測定した。各実施例・比較例における比摩耗体積について、実施例2における比摩耗体積を100とする指数を算出し、耐摩耗特性の値とした。耐摩耗特性の値が大きいほど、得られるゴム架橋物が耐摩耗特性に優れることを意味する。

[0221] <活性末端を有する重合体ブロック(A)の調製>

窒素置換された800ml容器に、シクロヘキサン140.8g、およびテトラメチルエチレンジアミン3.0mmolを添加し、さらに、ノルマルブチルリチウム30.0mmolを添加した。次いで、イソプレン113.6g、およびスチレン9.2gをゆっくりと添加し、50℃の容器内で12

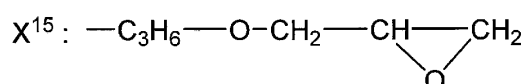
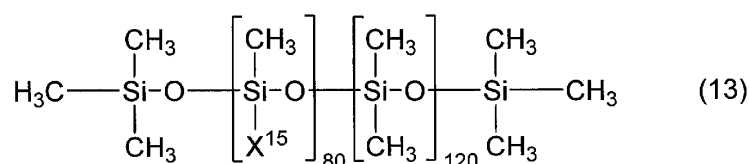
0分反応させることにより、活性末端を有する重合体ブロック（A）を得た。得られた重合体ブロック（A）の重量平均分子量（M_w）は6,500、分子量分布（M_w/M_n）は1.10、スチレン単量体単位含有量は7.5重量%、イソプレン単量体単位含有量は92.5重量%、およびビニル結合含有量は7.0モル%であった。

[0222] <製造例1>

内容積20Lの攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、工業用ヘキサン（住友化学社製、商品名：ヘキサン（一般品）、密度0.68g/mL）7956g、シクロヘキサン1014g、テトラメチルエチレンジアミン3.08mmol、1,3-ブタジエン425g、およびスチレン680g、ピペリジン4.27mmol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少量のノルマルブチルリチウムをオートクレーブに加えた後、ノルマルブチルリチウムを4.27mmol加え、55℃で重合を開始した。15分間重合反応を継続したのちに1,3-ブタジエン595gを85分かけて連続的に添加した。その後重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから、10分経過後に下記式（13）で表されるポリオルガノシロキサンを、エポキシ基の含有量が3.42mmolとなるように添加し、20分間反応させた。その後、重合停止剤として、オートクレーブ内のリチウム総量に対して2当量のメタノールを添加して、共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、2,4-ビス（オクチルチオメチル）-6-メチルフェノール（RIANOX社製、商品名：RIANOX1520）を、共役ジエン系重合体100部に対して0.20部添加して、重合体溶液を得た。

[0223]

[化8]



[0224] <製造例 2>

内容積 20 L の攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、工業用ヘキサン 7956 g、シクロヘキサン 1014 g、テトラメチルエチレンジアミン 2.63 mmol、1,3-ブタジエン 425 g、およびスチレン 680 g 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少量のノルマルブチルリチウムをオートクレーブに加えた後、上記にて得られた活性末端を有する重合体ブロック (A) をリチウム原子含有量に換算して 4.38 mmol 加え、55℃で重合成長反応させた。

15 分間重合反応を継続したのちに、1,3-ブタジエン 595 g を 85 分かけて連続的に添加した。その後重合転化率が 95% から 100% の範囲になったことを確認してから、ノルマルブチルリチウムを 1.2 mmol 加え、さらに 10 分経過後に上記式 (13) で表されるポリオルガノシロキサンを、エポキシ基の含有量が 3.42 mmol となるように添加し、20 分間反応させた。その後、重合停止剤として、オートクレーブ内のリチウム総量に対して 2 当量のメタノールを添加して、共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、2,4-ビス (オクチルチオメチル) -6-メチルフェノールを、共役ジエン系重合体 100 部に対して 0.20 部添加して、重合体溶液を得た。

[0225] <製造例 3>

内容積 20 L の攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、工業用ヘキサン 9180 g、シクロヘキサン 1170 g、テトラメチルエチレンジアミ

ン5.2 mmol、1,3-ブタジエン500 g、およびスチレン800 g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少量のノルマルブチルリチウムをオートクレーブに加えた後、上記にて得られた活性末端を有する重合体ブロック(A)をリチウム原子含有量に換算して20.0 mmol加え、55℃で重合成長反応させた。15分間重合反応を継続したのちに、1,3-ブタジエン700 gを75分かけて連続的に添加した。その後重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから10分経過後に上記式(13)で表されるポリオルガノシロキサンを、エポキシ基の含有量が12 mmolとなるように添加し、20分間反応させ、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランを20 mmol添加し、15分間反応させた。その後、重合停止剤として、オートクレーブ内のリチウム総量に対して2当量のメタノールを添加して、共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、2,4-ビス(オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールを、共役ジエン系重合体100部に対して0.20部添加して、重合体溶液を得た。

[0226] <製造例4>

内容積20 Lの攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、工業用ヘキサン9180 g、シクロヘキサン1170 g、テトラメチルエチレンジアミン5.06 mmol、1,3-ブタジエン400 g、およびスチレン560 g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少量のノルマルブチルリチウムをオートクレーブに加えた後、上記にて得られた活性末端を有する重合体ブロック(A)をリチウム原子含有量に換算して8.03 mmol加え、45℃で重合成長反応させた。20分間重合反応を継続したのちに、1,3-ブタジエン544 gを82分かけて、スチレン96 gを60分かけて、それぞれ連続的に添加した。連鎖重合成長開始から55分間経過した時点で、カップリング剤として、1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサンを0.55 mmol加えた。1,6-

ビス（トリクロロシリル）ヘキサンの添加から5分間経過した後、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン1.02g、および、上記にて得られた活性末端を有する重合体ブロック（A）をリチウム原子含有量に換算して2.90mmol加えた。その後重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから10分経過後に、上記式（13）で表されるポリオルガノシロキサンを、エポキシ基含有量の合計が11.45mmolとなるように添加した。それぞれの添加後の反応時間は10分間とした。その後、ノルマルブチルリチウムを25.7mmol加えて10分間反応させた後に、上記式（13）で表されるポリオルガノシロキサンを、エポキシ基の含有量が8.09mmolとなるように添加し、10分間反応させた。その後、重合停止剤として、オートクレーブ内のリチウム総量に対して2当量のメタノールを添加して、共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、2,4-ビス（オクチルチオメチル）-6-メチルフェノールを、共役ジエン系重合体100部に対して0.20部添加して、重合体溶液を得た。

[0227] <製造例5>

内容積20Lの攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、工業用ヘキサン9180g、シクロヘキサン1170g、テトラメチルエチレンジアミン5.2mmol、1,3-ブタジエン500g、およびスチレン800g、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン0.43g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少量のノルマルブチルリチウムをオートクレーブに加えた後、上記にて得られた活性末端を有する重合体ブロック（A）をリチウム原子含有量に換算して20.0mmol加え、55℃で重合成長反応させた。15分間重合反応を継続したのちにビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン0.86gを添加し、1,3-ブタジエン700gを75分かけて連続的に添加した。その後重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから10分経過後に上記式（13）で表されるポリオルガノシロキサンを、エポキシ

基の含有量が12mmolとなるように添加し、20分間反応させた。その後、重合停止剤として、オートクレーブ内のリチウム総量に対して2当量のメタノールを添加して、共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、2,4-ビス(オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールを、共役ジエン系重合体100部に対して0.20部添加して、重合体溶液を得た。

[0228] <製造例6>

上記式(13)で表されるポリオルガノシロキサンを添加しなかったこと以外は製造例1と同様の操作をして、重合体溶液を得た。

[0229] <製造例7>

内容積20Lの攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、工業用ヘキサン7650g、シクロヘキサン2925g、テトラヒドロフラン8.81mL、エチレングリコールジブチルエーテル0.88mL、1,3-ブタジエン248g、およびスチレン526g、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少量のノルマルブチルリチウムをオートクレーブに加えた後、ノルマルブチルリチウムを3.16mmol加え、43℃で重合を開始させた。20分間重合反応を継続したのちに、1,3-ブタジエン680gを200分かけて、スチレン93gを55分かけて、それぞれ連続的に添加した。その後重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから10分経過後に四塩化ケイ素を0.31mmol添加し、30分間反応させた。その後、重合停止剤として、オートクレーブ内のリチウム総量に対して1.5当量のメタノールを添加して、共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学社製、商品名:スミライザーGM)、および、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学社製、商品名:スミライザーTP-D)を、共役ジエン系重合体100部に対して、0.40部お

よび0.20部をそれぞれ添加して、重合体溶液を得た。

[0230] <製造例8>

ノルマルブチルリチウム1.2mmolと上記式(13)で表されるポリオルガノシロキサンを添加しなかったこと以外は製造例2と同様の操作をして、重合体溶液を得た。

[0231] <製造例9>

テトラメチルエチレンジアミンを5.37mmolに変更したこと、および、上記式(13)で表されるポリオルガノシロキサンを添加しなかったこと以外は製造例5と同様の操作をして、重合体溶液を得た。

[0232] <製造例10>

重合開始から15分経過後にビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシランを1.83g仕込んだこと、および上記式(13)で表されるポリオルガノシロキサンの代わりに[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン6.41mmolを添加して15分反応させたこと以外は製造例1と同様の操作をして、重合体溶液を得た。

[0233] [実施例1～8および比較例1～4]

製造例1～10で得られた各重合体溶液に含まれる各共役ジエン系重合体の質量、およびオイル(新日本石油社製、商品名「アロマックス T-D A E」)の質量の比が表1に示すとおりとなるように、重合体溶液とオイルを混合し、均一になるまで攪拌混合した後に、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、60℃に設定した真空乾燥機にて24時間乾燥処理を施し、共役ジエン系重合体(A)～(L)を得た。得られた共役ジエン系重合体(A)～(L)について、スチレン単位の含有量、ビニル結合量、スチレンブロック率、ムーニー粘度、ケイ素含有量、イオン強度指数、重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、分子量分布曲線におけるピークの数、各ピークのピークトップ分子量の測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0234] 容量250mLのラボプラスミルにて、実施例1～8、比較例1～4に

係る共役ジエン系重合体（A）～（L）を30秒間素練りし、次いで、表2に示す配合割合（質量部）で、硫黄および加硫促進剤以外の材料を添加し、さらに3.5分間混練し、一次混練後のゴム組成物をラボプラストミルから放出した。該組成物放出時のラボプラストミルの指示温度は140℃であった。得られた一次混練後のゴム組成物を、ギャップ幅を1.5mmかつ温度を50℃に設定したオープンロールにて2回素通しすることで、一次混練後ゴム組成物シートを得た。得られた一次混練後ゴム組成物シートについて、加工性（シートの光沢）および加工性（シートエッジのひび割れ）を評価した。結果を表2に示す。

[0235] 次に、50℃に設定したオープンロールに、一次混練後ゴム組成物シートを巻き付け、硫黄および加硫促進剤を添加し、これらを混練することで、シート状の未架橋ゴム組成物を得た。得られた未架橋ゴム組成物について、加工性（シリカ分散）を評価した。結果を表2に示す。

[0236] 上記にて得られた未架橋ゴム組成物を、160℃で30分間～35分間加熱して架橋することにより、ゴム架橋物シートを得た。得られたゴム架橋物シートについて、低燃費特性および耐摩耗特性を評価した。結果を表2に示す。

[0237]

[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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ブレンド 比率 (部)	製造例1	100	80	30	—	—	—	—	—	50	—	—	—
	製造例2	—	20	70	66.7	—	66.7	—	—	—	—	—	—
	製造例3	—	—	—	33.3	—	—	—	—	—	—	—	—
	製造例4	—	—	—	—	100	—	42	54	—	—	—	—
	製造例5	—	—	—	—	—	33.3	—	—	—	—	—	—
	製造例6	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—
	製造例7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
	製造例8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66.7	—
	製造例9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33.3	—
	製造例10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
共役ジエン 系重合体 の物性	オイル	20	20	20	20	20	20	20	20	20	37.5	20	20
	スチレン単位の含有量 (重量%)	40	40	40	40	41	40	41	41	41	40	40	41
	ビニル結含量 (mol%)	25	24	23	23	37	23	30	31	24	24	24	25
	スチレンブロック率 (%)	2.8	2.8	2.8	2.3	2.2	2.2	2.4	2.3	2.6	4.0	2.1	2.5
	ムーニー粘度	85	81	75	95	62	96	82	78	80	65	56	97
	ケイ素含有量 (重量ppm)	97	106	130	257	623	254	398	444	40	0	27	234
	イオン強度指数 (%)	38.1	31.2	9.4	2.4	3.6	0.8	44.9	36	68.0	0	0	83.4
	Mw (× 10 ⁴)	88	81	90	82	63	79	72	71	75	110	43	67
	Mw/Mn	1.64	1.66	1.53	1.74	1.80	1.70	1.64	1.64	1.48	1.62	1.41	1.35
	分子量のピーク数	3	3	3	4	4	5	5	5	3	2	3	2
共役ジエン系重合体	第1ピークのピークトップ分子量 (× 10 ⁴)	63	60	59	16	9	17	10	10	60	60	17	68
	第2ピークのピークトップ分子量 (× 10 ⁴)	128	124	120	60	33	38	38	38	129	106	58	141
	第3ピークのピークトップ分子量 (× 10 ⁴)	175	173	168	120	71	60	79	79	177	—	89	—
	第4ピークのピークトップ分子量 (× 10 ⁴)	—	—	—	166	102	122	119	119	—	—	—	—
	第5ピークのピークトップ分子量 (× 10 ⁴)	—	—	—	—	—	168	148	148	—	—	—	—
共役ジエン系重合体		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L

[表2]

表 2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
共役ジエン系重合体(A) (※)	120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共役ジエン系重合体(B) (※)	—	120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共役ジエン系重合体(C) (※)	—	—	120	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共役ジエン系重合体(D) (※)	—	—	—	120	—	—	—	—	—	—	—	—
共役ジエン系重合体(E) (※)	—	—	—	—	120	—	—	—	—	—	—	—
共役ジエン系重合体(F) (※)	—	—	—	—	—	120	—	—	—	—	—	—
共役ジエン系重合体(G) (※)	—	—	—	—	—	—	120	—	—	—	—	—
共役ジエン系重合体(H) (※)	—	—	—	—	—	—	—	120	—	—	—	—
共役ジエン系重合体(I) (※)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共役ジエン系重合体(J) (※)	—	—	—	—	—	—	—	—	120	—	—	—
共役ジエン系重合体(K) (※)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	137.5	—	—
共役ジエン系重合体(L) (※)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	120	—
シリカ	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
オイル	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	0	17.5	17.5
シランカップリング剤	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤(1)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤(2)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加工性(シートの光沢)	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	×	◎	◎	×
加工性(シートエッジのひび割れ)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	×
加工性(シリカ分散)	100	108	112	126	152	131	144	154	53	92	38	123
低燃費特性	100	110	109	109	118	118	125	126	100	89	82	118
耐摩耗特性	103	100	105	113	112	125	137	137	80	77	89	87
評価												

(※) 上記表において、共役ジエン系重合体(A)～(L)の配合量には、それぞれ、表1に記載した量のオイルが含まれる。

[0239] なお、表2に示す各材料は、以下のとおりである。

- ・シリカ：EVONIK社製、商品名「ULTRASIL（登録商標）7000GR」
- ・オイル：新日本石油社製、商品名「アロマックス T-D A E」

- ・ 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（デグッサ社製、商品名「S i 6 9」）
- ・ カーボンブラック：キャボットジャパン社製、商品名「N 3 3 9」
- ・ 酸化亜鉛：正同化学工業社製、商品名「酸化亜鉛２種」
- ・ 老化防止剤：６ＰＰＤ、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 6 C」）
- ・ ステアリン酸：日油社製、商品名「ビーズステアリン酸つばき」
- ・ 硫黄：鶴見化学社製、商品名「硫黄 3 2 5 メッシュ」
- ・ 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ェンアミ（大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラーＣＺ－Ｇ」）
- ・ 加硫促進剤（２）：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」）

[0240] 表１、表２より、以下の点を確認できる。

すなわち、ケイ素含有量が 95 重量 ppm 以上であり、イオン強度指数が 75 % 以下である共役ジエン系重合体である共役ジエン系重合体は、加工性に優れ、かつ、耐摩耗性および低燃費性に優れたゴム架橋物を与えることができるものであった（実施例 1 ～ 8）。

一方、ケイ素含有量が 95 重量 ppm 未満である場合や、イオン強度指数が 75 % 超である場合には、加工性、得られるゴム架橋物の耐摩耗性および低燃費性のバランスに劣るものであった（比較例 1 ～ 4）。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも共役ジエン単量体単位を含有する共役ジエン系重合体であって、
 ケイ素含有量が95重量ppm以上であり、
 イオン強度指数が75%以下である共役ジエン系重合体。
- [請求項2] 分子量分布 (M_w/M_n) が1.5以上である請求項1に記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項3] 重量平均分子量 (M_w) が20万以上である請求項1または2に記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項4] ケイ素含有量が150重量ppm以上である請求項1～3のいずれかに記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項5] イオン強度指数が0.5～60%である請求項1～4のいずれかに記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項6] 分子量分布曲線におけるピークの数2以上である請求項1～5のいずれかに記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項7] 末端変性基を含有する請求項1～6のいずれかに記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の共役ジエン系重合体と、充填剤とを含有するゴム組成物。
- [請求項9] 請求項8に記載のゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。
- [請求項10] 請求項9に記載のゴム架橋物を含むタイヤ。