

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/077019

発行日 平成27年4月27日 (2015. 4. 27)

(43) 国際公開日 平成25年5月30日 (2013. 5. 30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 15/00 (2006.01)</b>	CO8L 15/00	4J002
<b>CO8L 9/00 (2006.01)</b>	CO8L 9/00	4J100
<b>CO8K 3/36 (2006.01)</b>	CO8K 3/36	
<b>CO8K 5/548 (2006.01)</b>	CO8K 5/548	
<b>CO8C 19/25 (2006.01)</b>	CO8C 19/25	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 86 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2013-545813 (P2013-545813)	(71) 出願人 000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2012/066217	
(22) 国際出願日 平成24年6月26日 (2012. 6. 26)	
(31) 優先権主張番号 特願2011-256622 (P2011-256622)	(74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(32) 優先日 平成23年11月24日 (2011. 11. 24)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 馬淵 貴裕 日本国兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願2011-256623 (P2011-256623)	(72) 発明者 時宗 隆一 日本国兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内
(32) 優先日 平成23年11月24日 (2011. 11. 24)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 鳥田 一哉 日本国兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願2011-256624 (P2011-256624)	
(32) 優先日 平成23年11月24日 (2011. 11. 24)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	

最終頁に続く

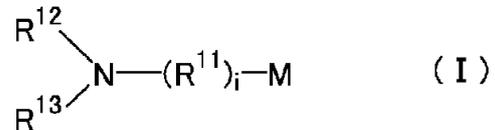
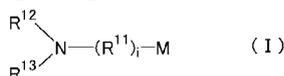
(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及びスタッドレスタイヤ

(57) 【要約】

氷雪上性能、低燃費性、耐摩耗性、ゴム強度、ウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性をバランス良く改善できるゴム組成物、及びこれを用いたスタッドレスタイヤを提供する。

下記式 ( I ) で表される重合開始剤を用いて得られる特定の共役ジエン系重合体と、ミクロ構造におけるシス構造の割合が 9 5 質量%以上であるハイシスポリブタジエンと、ポリイソプレン系ゴムと、N<sub>2</sub>SA が 4 0 ~ 4 0 0 m<sup>2</sup> / g のシリカとを含み、ゴム成分 1 0 0 質量%中、共役ジエン系重合体の含有量が 1 ~ 4 5 質量%、ハイシスポリブタジエンの含有量が 2 0 ~ 6 4 質量%、ポリイソプレン系ゴムの含有量が 3 5 ~ 6 0 質量%であり、ゴム成分 1 0 0 質量部に対するシリカの含有量が 5 ~ 1 5 0 質量部であるゴム組成物に関する。

[化 1 ]



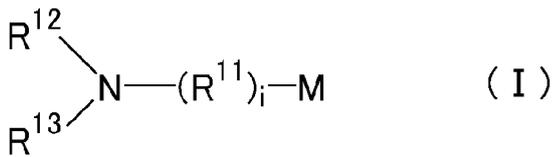
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 (I) で表される重合開始剤を用いて共役ジエン化合物及びケイ素含有ビニル化合物を含む単量体成分を重合させて得られる共重合体の活性末端に、窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物を反応させて得られる共役ジエン系重合体と、ミクロ構造におけるシス構造の割合が 95 質量 % 以上であるハイシスポリブタジエンと、ポリイソブレン系ゴムと、窒素吸着比表面積が  $40 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$  のシリカとを含み、ゴム成分 100 質量 % 中、前記共役ジエン系重合体の含有量が 1 ~ 45 質量 %、前記ハイシスポリブタジエンの含有量が 20 ~ 64 質量 %、前記ポリイソブレン系ゴムの含有量が 35 ~ 60 質量 % であり、前記ゴム成分 100 質量部に対して、前記シリカの含有量が 5 ~ 150 質量部であるゴム組成物。

10

## 【化 1】



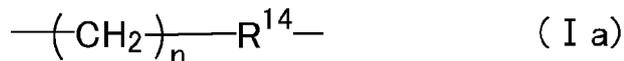
(式 (I) 中、 $i$  は 0 又は 1 であり、 $\text{R}^{11}$  は炭素原子数 1 ~ 100 のヒドロカルビルン基を表し、 $\text{R}^{12}$  及び  $\text{R}^{13}$  は、置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 $\text{R}^{12}$  と  $\text{R}^{13}$  とが結合して、ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選択される少なくとも 1 種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビルン基を表し、 $\text{M}$  はアルカリ金属原子を表す)

20

## 【請求項 2】

前記式 (I) の  $\text{R}^{11}$  が下記式 (Ia) で表される基である請求項 1 記載のゴム組成物。

## 【化 2】



(式 (Ia) 中、 $\text{R}^{14}$  は共役ジエン化合物由来の構造単位及び / 又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビルン基を表し、 $n$  は 1 ~ 10 の整数を表す)

30

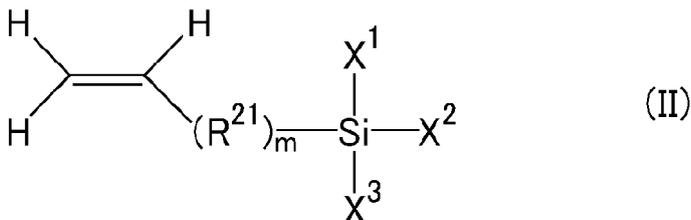
## 【請求項 3】

前記式 (Ia) の  $\text{R}^{14}$  がイソブレン由来の構造単位 1 ~ 10 単位からなるヒドロカルビルン基である請求項 2 記載のゴム組成物。

## 【請求項 4】

前記ケイ素含有ビニル化合物が、下記式 (II) で表される化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【化 3】



40

(式 (II) 中、 $m$  は 0 又は 1 であり、 $\text{R}^{21}$  はヒドロカルビルン基を表し、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  は置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す)

## 【請求項 5】

前記共役ジエン系重合体が芳香族ビニル化合物由来の構造単位を有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム組成物。

50

## 【請求項 6】

前記シリカが、窒素吸着比表面積が  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満のシリカ (1) と、窒素吸着比表面積が  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のシリカ (2) とを含む請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【請求項 7】

前記ゴム成分 100 質量部に対して、ガラス転移温度が  $60 \sim 120$  の固体樹脂を  $1 \sim 30$  質量部含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【請求項 8】

前記シリカが、窒素吸着比表面積が  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満のシリカ (1) と、窒素吸着比表面積が  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のシリカ (2) とを含み、  
前記ゴム成分 100 質量部に対して、ガラス転移温度が  $60 \sim 120$  の固体樹脂を  $1 \sim 30$  質量部含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のゴム組成物。

10

## 【請求項 9】

前記シリカ 100 質量部に対して、メルカプト基を有するシランカップリング剤を  $0.5 \sim 20$  質量部含む請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【請求項 10】

前記シリカ 100 質量部に対して、メルカプト基を有するシランカップリング剤を  $0.5 \sim 20$  質量部含み、  
前記シリカが、窒素吸着比表面積が  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満のシリカ (1) と、窒素吸着比表面積が  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のシリカ (2) とを含む請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のゴム組成物。

20

## 【請求項 11】

前記シリカ 100 質量部に対して、メルカプト基を有するシランカップリング剤を  $0.5 \sim 20$  質量部含み、  
前記ゴム成分 100 質量部に対して、ガラス転移温度が  $60 \sim 120$  の固体樹脂を  $1 \sim 30$  質量部含む請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【請求項 12】

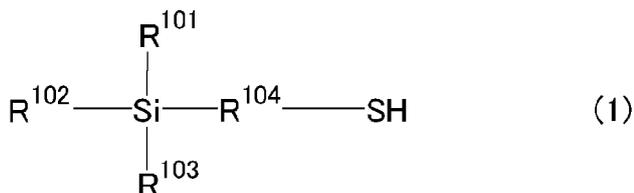
前記シリカ 100 質量部に対して、メルカプト基を有するシランカップリング剤を  $0.5 \sim 20$  質量部含み、  
前記シリカが、窒素吸着比表面積が  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満のシリカ (1) と、窒素吸着比表面積が  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のシリカ (2) とを含み、  
前記ゴム成分 100 質量部に対して、ガラス転移温度が  $60 \sim 120$  の固体樹脂を  $1 \sim 30$  質量部含む請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のゴム組成物。

30

## 【請求項 13】

前記シリカ 100 質量部に対して、メルカプト基を有するシランカップリング剤を  $0.5 \sim 20$  質量部含み、  
前記シランカップリング剤が、下記式 (1) で表される化合物、及び / 又は下記式 (2) で示される結合単位 A と下記式 (3) で示される結合単位 B とを含む化合物である請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のゴム組成物。

## 【化 4】



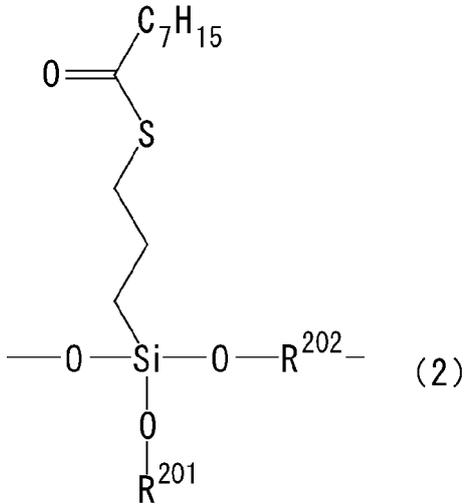
40

(式 (1) 中、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{103}$  は、分岐若しくは非分岐の炭素数  $1 \sim 12$  のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数  $1 \sim 12$  のアルコキシ基、又は  $-\text{O}- (\text{R}^{111} - \text{O})_z - \text{R}^{112}$  ( $z$  個の  $\text{R}^{111}$  は、分岐若しくは非分岐の炭素数  $1 \sim 30$  の 2 価の炭化水素基を表す。  $z$  個の  $\text{R}^{111}$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。  $\text{R}^{112}$  は、分岐

50

若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基を表す。z は 1 ~ 30 の整数を表す) で表される基を表す。R<sup>101</sup> ~ R<sup>103</sup> はそれぞれ同一でも異なってもよい。R<sup>104</sup> は、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表す)

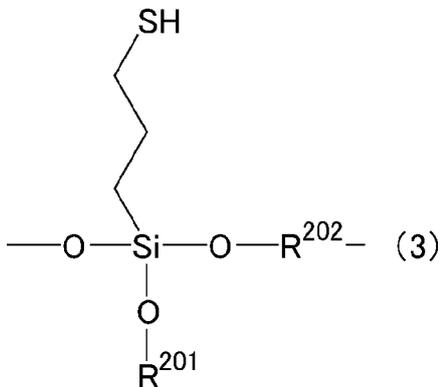
【化 5】



10

20

【化 6】



30

(式(2)及び(3)中、R<sup>201</sup>は水素、ハロゲン、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルキニル基、又は該アルキル基の末端の水素が水酸基若しくはカルボキシル基で置換されたものを表す。R<sup>202</sup>は分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルケニレン基、又は分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルキニレン基を表す。R<sup>201</sup>とR<sup>202</sup>とで環構造を形成してもよい。)

40

【請求項 14】

前記シリカが、窒素吸着比表面積が 40 m<sup>2</sup>/g 以上、120 m<sup>2</sup>/g 未満のシリカ(1)と、窒素吸着比表面積が 120 m<sup>2</sup>/g 以上のシリカ(2)とを含み、前記シリカ(1)及び(2)の窒素吸着比表面積及び含有量が以下の式を満たす請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のゴム組成物。

$$\frac{(\text{シリカ(2)の窒素吸着比表面積})}{(\text{シリカ(1)の窒素吸着比表面積})} \times \frac{(\text{シリカ(1)の含有量})}{(\text{シリカ(2)の含有量})} \times 1.4 \leq 1.5$$

【請求項 15】

スタッドレスタイヤのトレッドに使用される請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のゴム組成物。

50

## 【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製したスタッドレスタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ゴム組成物及びそれを用いて作製したスタッドレスタイヤに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

スパイクタイヤによる粉塵公害を防止するために、スパイクタイヤ禁止が法制化され、寒冷地では、スパイクタイヤに代わってスタッドレスタイヤが使用されるようになった。

10

## 【0003】

かかるスタッドレスタイヤの氷上や雪上でのグリップ性能を向上させるには、ゴムの硬度を低くして、低温における弾性率(モジュラス)を低下させて粘着摩擦を向上させる方法がある。特に、氷上での制動力はゴムの氷との有効接触面積による影響が大きいため、それを大きくするために、柔軟なゴムにすることが求められる。

## 【0004】

しかし、オイル量を増やす等の方法により、単にゴムの硬度だけを下げると、氷上や雪上でのしっかり感(剛性)が低下し、操縦安定性が悪くなるという問題がある。また、近年の道路整備の向上から、氷上、雪上だけでなく、湿潤路面でのグリップ性能(ウェットグリップ性能)、乾燥路面での操縦安定性(ドライ操縦安定性)、低燃費性への要求も高まっている。

20

## 【0005】

一般にスタッドレスタイヤのトレッドゴムは、高い強度と低温での柔軟性とを両立できるという理由から、トラック・バス用やライトトラック用に限らず、乗用車用でも、天然ゴムやブタジエンゴムを主成分として作られていることが多い。しかし、天然ゴム及びブタジエンゴムを組合せただけでは、氷上や雪上でのグリップ性能とともに、低燃費性、耐摩耗性、ゴム強度を改善することは可能であっても、ウェットグリップ性能、ドライ操縦安定性の点で未だ改善の余地がある。

## 【0006】

また、特許文献 1 では、アミノ基及びアルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物で変性されたジエン系ゴム(変性ゴム)を用いて低燃費性などを改善する方法が提案されているが、冰雪上性能(冰雪上でのグリップ性能、操縦安定性など)については改善の余地がある。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献 1】特開 2000 - 344955 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

40

## 【0008】

本発明は、前記課題を解決し、冰雪上性能、低燃費性、耐摩耗性及びゴム強度を改善するとともに、良好なウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性も得られるゴム組成物、及びこれを用いたスタッドレスタイヤ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】

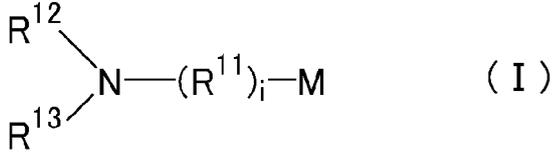
## 【0009】

本発明は、下記式(I)で表される重合開始剤を用いて共役ジエン化合物及びケイ素含有ビニル化合物を含む単量体成分を重合させて得られる共重合体の活性末端に、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物を反応させて得られる共役ジエン系重合体と、ミクロ構造におけるシス構造の割合が 95 質量%以上であるハイシスポリブタジエンと、ポリ

50

イソブレン系ゴムと、窒素吸着比表面積が  $40 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$  のシリカとを含み、ゴム成分  $100$  質量%中、上記共役ジエン系重合体の含有量が  $1 \sim 45$  質量%、上記ハイスポリブタジエンの含有量が  $20 \sim 64$  質量%、上記ポリイソブレン系ゴムの含有量が  $35 \sim 60$  質量%であり、上記ゴム成分  $100$  質量部に対する上記シリカの含有量が  $5 \sim 150$  質量部であるゴム組成物に関する。

【化1】



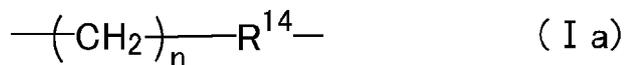
10

(式(I)中、 $i$ は0又は1であり、 $\text{R}^{11}$ は炭素原子数  $1 \sim 100$  のヒドロカルビレン基を表し、 $\text{R}^{12}$  及び  $\text{R}^{13}$  は、置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 $\text{R}^{12}$  と  $\text{R}^{13}$  とが結合して、ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選択される少なくとも1種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 $\text{M}$ はアルカリ金属原子を表す)

【0010】

上記式(I)の  $\text{R}^{11}$  が下記式(Ia)で表される基であることが好ましい。

【化2】



20

(式(Ia)中、 $\text{R}^{14}$ は共役ジエン化合物由来の構造単位及び/又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基を表し、 $n$ は  $1 \sim 10$  の整数を表す)

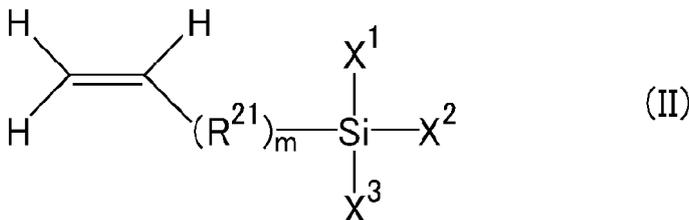
【0011】

上記式(Ia)の  $\text{R}^{14}$  がイソブレン由来の構造単位  $1 \sim 10$  単位からなるヒドロカルビレン基であることが好ましい。

【0012】

上記ケイ素含有ビニル化合物が、下記式(II)で表される化合物であることが好ましい。

【化3】



30

(式(II)中、 $m$ は0又は1であり、 $\text{R}^{21}$ はヒドロカルビレン基を表し、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  は置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す)

【0013】

上記共役ジエン系重合体が芳香族ビニル化合物由来の構造単位を有することが好ましい。

【0014】

上記シリカが、窒素吸着比表面積が  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満のシリカ(1)と、窒素吸着比表面積が  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のシリカ(2)とを含むことが好ましい。

【0015】

上記ゴム組成物は、上記ゴム成分  $100$  質量部に対して、ガラス転移温度が  $60 \sim 120$  の固体樹脂を  $1 \sim 30$  質量部含むことが好ましい。

【0016】

上記シリカが、窒素吸着比表面積が  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満のシリカ(1)と、窒素吸着比表面積が  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のシリカ(2)とを含み、上記ゴム組成物

50

は、上記ゴム成分 100 質量部に対して、ガラス転移温度が 60 ~ 120 の固体樹脂を 1 ~ 30 質量部含むことが好ましい。

【0017】

上記ゴム組成物は、シリカ 100 質量部に対して、メルカプト基を有するシランカップリング剤を 0.5 ~ 20 質量部含むことが好ましい。

【0018】

上記ゴム組成物は、シリカ 100 質量部に対して、メルカプト基を有するシランカップリング剤を 0.5 ~ 20 質量部含み、上記シリカが、窒素吸着比表面積が  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満のシリカ(1)と、窒素吸着比表面積が  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のシリカ(2)とを含むことが好ましい。

10

【0019】

上記ゴム組成物は、シリカ 100 質量部に対して、メルカプト基を有するシランカップリング剤を 0.5 ~ 20 質量部含み、上記ゴム成分 100 質量部に対して、ガラス転移温度が 60 ~ 120 の固体樹脂を 1 ~ 30 質量部含むことが好ましい。

【0020】

上記ゴム組成物は、シリカ 100 質量部に対して、メルカプト基を有するシランカップリング剤を 0.5 ~ 20 質量部含み、上記シリカが、窒素吸着比表面積が  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満のシリカ(1)と、窒素吸着比表面積が  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のシリカ(2)とを含み、上記ゴム組成物は、上記ゴム成分 100 質量部に対して、ガラス転移温度が 60 ~ 120 の固体樹脂を 1 ~ 30 質量部含むことが好ましい。

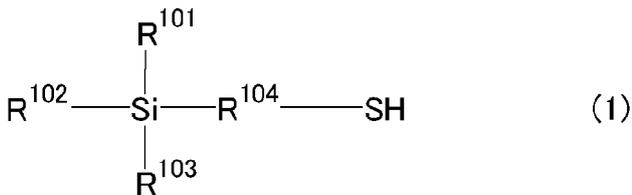
20

【0021】

上記ゴム組成物は、シリカ 100 質量部に対して、メルカプト基を有するシランカップリング剤を 0.5 ~ 20 質量部含み、

上記シランカップリング剤が、下記式(1)で表される化合物、及び/又は下記式(2)で示される結合単位 A と下記式(3)で示される結合単位 B とを含む化合物であることが好ましい。

【化4】

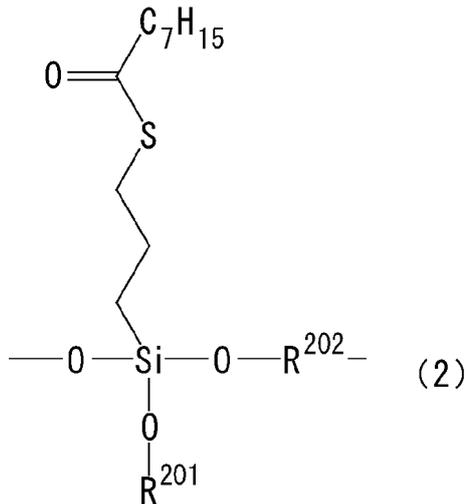


30

(式(1)中、 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{103}$  は、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、又は  $-\text{O}- (\text{R}^{111} - \text{O})_z - \text{R}^{112}$  ( $z$  個の  $\text{R}^{111}$  は、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 の 2 価の炭化水素基を表す。 $z$  個の  $\text{R}^{111}$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $\text{R}^{112}$  は、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基を表す。 $z$  は 1 ~ 30 の整数を表す) で表される基を表す。 $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{103}$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $\text{R}^{104}$  は、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表す)

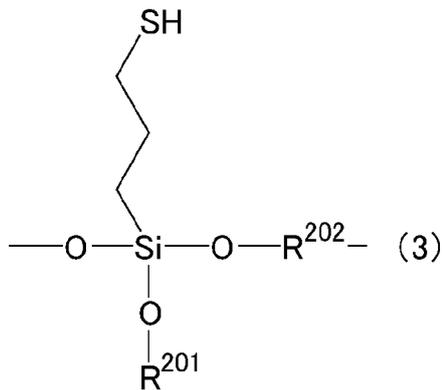
40

【化 5】



10

【化 6】



20

(式(2)及び(3)中、 $R^{201}$ は水素、ハロゲン、分岐若しくは非分岐の炭素数1~30のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルケニル基、分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルキニル基、又は該アルキル基の末端の水素が水酸基若しくはカルボキシル基で置換されたものを表す。 $R^{202}$ は分岐若しくは非分岐の炭素数1~30のアルキレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルケニレン基、又は分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルキニレン基を表す。 $R^{201}$ と $R^{202}$ とで環構造を形成してもよい。)

30

【0022】

上記シリカが、窒素吸着比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のシリカ(1)と、窒素吸着比表面積が $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ(2)とを含み、上記シリカ(1)及び(2)の窒素吸着比表面積及び含有量が以下の式を満たすことが好ましい。

$$\frac{(\text{シリカ(2)の窒素吸着比表面積})}{(\text{シリカ(1)の窒素吸着比表面積})} \geq 1.4$$

$$\frac{(\text{シリカ(1)の含有量}) \times 0.06}{(\text{シリカ(2)の含有量})} \geq (\text{シリカ(1)の含有量}) \times 1.5$$

40

【0023】

上記ゴム組成物は、スタッドレスタイヤのトレッドに使用されることが好ましい。

【0024】

本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製したスタッドレスタイヤに関する。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、特定の共役ジエン系重合体と、ミクロ構造におけるシス構造の割合が95質量%以上であるハイシスポリブタジエンと、ポリイソブレン系ゴムと、シリカとをそれぞれ特定量配合したゴム組成物であるので、氷雪上性能、耐摩耗性、ゴム強度、低燃費

50

性、ウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性がバランス良く改善されたスタッドレスタイヤを提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本明細書では、ヒドロカルビル基は炭化水素から1個の水素原子を除いた1価の基を表す。ヒドロカルビレン基は、炭化水素から2個の水素原子を除いた2価の基を表す。ヒドロカルビルオキシ基は、ヒドロキシ基の水素原子がヒドロカルビル基で置き換えられた構造を有する1価の基を表す。置換アミノ基は、アミノ基の少なくとも1個の水素原子が、水素原子以外の1価の原子又は1価基に置き換えられた構造を有する基、又はアミノ基の2個の水素原子が2価基で置き換えられた構造を有する基を表す。置換基を有するヒドロカルビル基（以下、置換ヒドロカルビル基と記すこともある）は、ヒドロカルビル基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置き換えられた構造を有する1価の基を表す。ヘテロ原子を有するヒドロカルビレン基（以下、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基と記すこともある）とは、ヒドロカルビレン基の水素原子が除かれている炭素原子以外の炭素原子及び/又は水素原子が、ヘテロ原子（炭素原子、水素原子以外の原子）を有する基で置き換えられた構造を有する2価の基を表す。

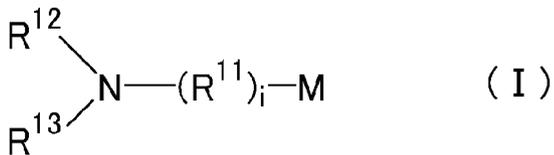
10

【0027】

本発明に係る共役ジエン系重合体は、下記式（I）で表される重合開始剤を用いて共役ジエン化合物及びケイ素含有ビニル化合物を含む単量体成分を重合させて得られる共重合体の活性末端に、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物を反応させて得られるものである。

20

【化7】



（式（I）中、iは0又は1であり、 $R^{11}$ は炭素原子数1～100のヒドロカルビレン基を表し、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 $R^{12}$ と $R^{13}$ とが結合して、ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選択される少なくとも1種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、Mはアルカリ金属原子を表す）

30

【0028】

本明細書において「変性する」とは、ジエン化合物、又はジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を有する共重合体に、これら以外の化合物を結合させることを意味する。上記共役ジエン系重合体の場合、上記式（I）で表される重合開始剤により重合体開始末端が変性され、ケイ素含有ビニル化合物を共重合させる事により主鎖が変性され、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物ケイ素含有ビニル化合物によって停止末端が変性された構造を有する。上記共役ジエン系重合体を、ミクロ構造におけるシス構造の割合が95質量%以上であるハイシスポリブタジエン、及びポリイソプレン系ゴムとともに併用することで、高い強度と低温での柔軟性とを両立させながら、シリカを良好に分散させることができる。これにより、氷雪上性能、耐摩耗性、ゴム強度及び低燃費性ととともに、従来は困難であったウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性を同時に改善することができる。また、上記共役ジエン系重合体は、開始末端、主鎖、停止末端のそれぞれを特定の化合物の組合せで変性しているため、各性能の改善効果を相乗的に高めることができる。これらの作用により、氷雪上性能、耐摩耗性、ゴム強度、低燃費性、ウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性を高次元でバランス良く改善することができる。

40

【0029】

式（I）中のiは0又は1であり、好ましくは1である。

【0030】

50

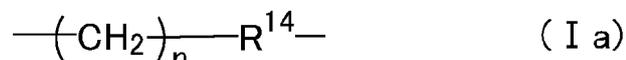
式 ( I ) 中の  $R^{11}$  は、炭素原子数 1 ~ 100 のヒドロカルビレン基であり、好ましくは炭素原子数 6 ~ 100 のヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 7 ~ 80 のヒドロカルビレン基である。 $R^{11}$  の炭素原子数が 100 を超えると、重合開始剤の分子量が大きくなり、経済性及び重合時の操作性が低下することがある。

なお、式 ( I ) で表される重合開始剤としては、 $R^{11}$  の炭素原子数が異なる化合物を複数種併用してもよい。

【 0031 】

式 ( I ) 中の  $R^{11}$  は、好ましくは下記式 ( I a ) で表される基である。

【 化 8 】



( 式 ( I a ) 中、 $R^{14}$  は共役ジエン化合物由来の構造単位及び / 又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基を表し、 $n$  は 1 ~ 10 の整数を表す )

【 0032 】

式 ( I a ) 中、 $R^{14}$  は共役ジエン化合物由来の構造単位及び / 又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基を表し、好ましくはイソプレン由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基であり、より好ましくはイソプレン由来の構造単位 1 ~ 10 単位からなるヒドロカルビレン基である。

【 0033 】

$R^{14}$  における共役ジエン化合物由来の構造単位及び / 又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位の数は、1 ~ 10 単位であることが好ましく、1 ~ 5 単位であることがより好ましい。

【 0034 】

式 ( I a ) 中、 $n$  は 1 ~ 10 の整数であり、好ましくは 2 ~ 4 の整数である。

【 0035 】

$R^{11}$  としては、イソプレン由来の構造単位 1 ~ 10 単位とメチレン基とを結合させた基、イソプレン由来の構造単位 1 ~ 10 単位とエチレン基とを結合させた基、イソプレン由来の構造単位 1 ~ 10 単位とトリメチレン基とを結合させた基をあげることができ、好ましくはイソプレン由来の構造単位 1 ~ 10 単位とトリメチレン基とを結合させた基である。

【 0036 】

式 ( I ) 中の  $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 $R^{12}$  と  $R^{13}$  とが結合して、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子からなる群より選択される原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表す。

【 0037 】

置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。置換ヒドロカルビル基における置換基としては、置換アミノ基又はヒドロカルビルオキシ基をあげることができる。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、 $n$ -ドデシ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、ベンジル基などのアリール基をあげることができ、好ましくは鎖状アルキル基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 4 の鎖状アルキル基である。置換基が置換アミノ基である置換ヒドロカルビル基としては、 $N, N$ -ジメチルアミノメチル基、2- $N, N$ -ジメチルアミノエチル基、3- $N, N$ -ジメチルアミノプロピル基をあげることができる。置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換ヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基をあげることができる。これらの中では、ヒドロカルビル基が好ましく、炭素原子数 1 ~ 4 の鎖状アルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0038】

トリヒドロカルビルシリル基としては、トリメチルシリル基、tert-ブチル-ジメチルシリル基をあげることができ、トリメチルシリル基が好ましい。

## 【0039】

ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基は、ヒドロカルビレン基、又は、ヘテロ原子がケイ素原子、窒素原子、酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。ヘテロ原子がケイ素原子、窒素原子、酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、ヘテロ原子がケイ素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基をあげることができる。ヒドロカルビレン基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタン-2-エン-1,5-ジイル基、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をあげることができ、好ましくはアルキレン基であり、より好ましくは炭素原子数4~7のアルキレン基である。ヘテロ原子がケイ素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-Si(CH_3)_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-CH=N-CH=CH-$ で表される基、 $-CH=N-CH_2-CH_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ で表される基をあげることができる。これらの中では、ヒドロカルビレン基が好ましく、炭素原子数4~7のアルキレン基がより好ましく、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基がさらに好ましい。

10

20

## 【0040】

$R^{12}$ 及び $R^{13}$ はヒドロカルビル基であるか、 $R^{12}$ と $R^{13}$ とが結合してヒドロカルビレン基であることが好ましく、炭素原子数1~4の鎖状アルキル基であるか、結合して炭素原子数4~7のアルキレン基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることがさらに好ましい。

30

## 【0041】

式(I)中、Mはアルカリ金属原子を表す。アルカリ金属原子としては、Li、Na、K、Csをあげることができ、好ましくはLiである。

## 【0042】

式(I)で表される重合開始剤のうち、iが1である化合物としては、アミノアルキルリチウム化合物にイソプレン由来の構造単位1~5単位を重合させた化合物をあげることができる。当該アミノアルキルリチウム化合物としては、3-(N,N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウム、3-(N,N-ジエチルアミノ)-1-プロピルリチウム、3-(N,N-ジ-n-ブチルアミノ)-1-プロピルリチウム、4-(N,N-ジメチルアミノ)-1-ブチルリチウム、4-(N,N-ジエチルアミノ)-1-ブチルリチウム、4-(N,N-ジ-n-プロピルアミノ)-1-ブチルリチウム、3-(N,N-ジ-n-ブチルアミノ)-1-ブチルリチウムなどのN,N-ジアルキルアミノアルキルリチウム；3-(1-ピロリジノ)-1-プロピルリチウム、3-(1-ピペリジノ)-1-プロピルリチウム、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)-1-プロピルリチウム、3-[1-(1,2,3,6-テトラヒドロピリジノ)]-1-プロピルリチウムなどのヘテロ原子非含有環状アミノアルキルリチウム化合物；3-(1-モルホリノ)-1-プロピルリチウム、3-(1-イミダゾリル)-1-プロピルリチウム、3-(4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル)-1-プロピルリチウム、3-(2,2,5,5-テトラメチル-1-アザ-2,5-ジシラ-1-シクロペンチル)-1-プロピルリチウムなどのヘテロ原子含有環状アミノアルキルリチウム化合物をあげることができ、N,N-ジアルキルア

40

50

ミノアルキルリチウムが好ましく、3 - (N, N - ジメチルアミノ) - 1 - プロピルリチウム又は3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 1 - プロピルリチウムがより好ましい。

【0043】

式(I)で表される重合開始剤のうち、iが0である化合物としては、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムメチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミドなどがあげられる。

10

【0044】

式(I)で表される重合開始剤のうち、iが0である化合物は、二級アミンとヒドロカルビルリチウム化合物から予備調製して重合反応に用いてもよいし、重合系中で生成させてもよい。ここで、二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジイソブチルアミンなどの他、アザシクロヘプタン(即ち、ヘキサメチレンイミン)、2-(2-エチルヘキシル)ピロリジン、3-(2-プロピル)ピロリジン、3,5-ビス(2-エチルヘキシル)ピペリジン、4-フェニルピペリジン、7-デシル-1-アザシクロトリデカン、3,3-ジメチル-1-アザシクロテトラデカン、4-ドデシル-1-アザシクロオクタン、4-(2-フェニルブチル)-1-アザシクロオクタン、3-エチル-5-シクロヘキシル-1-アザシクロヘプタン、4-ヘキシル-1-アザシクロヘプタン、9-イソアミル-1-アザシクロヘプタデカン、2-メチル-1-アザシクロヘプタデセ-9-エン、3-イソブチル-1-アザシクロドデカン、2-メチル-7-t-ブチル-1-アザシクロドデカン、5-ノニル-1-アザシクロドデカン、8-(4-メチルフェニル)-5-ペンチル-3-アザビシクロ[5.4.0]ウンデカン、1-ブチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、8-エチル-3-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、1-プロピル-3-アザビシクロ[3.2.2]ノナン、3-(t-ブチル)-7-アザビシクロ[4.3.0]ノナン、1,5,5-トリメチル-3-アザビシクロ[4.4.0]デカンなどの環状アミンがあげられる。

20

30

【0045】

式(I)で表される重合開始剤としては、iが1である化合物が好ましく、N,N-アミノアルキルリチウムにイソプレン由来の構造単位1~5単位を重合させた化合物がより好ましく、3-(N,N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウム又は3-(N,N-ジエチルアミノ)-1-プロピルリチウムにイソプレン由来の構造単位1~5単位を重合させた化合物がさらに好ましい。

【0046】

式(I)で表される重合開始剤の使用量は、重合で使用される単量体成分100gあたり0.01~15mmolであることが好ましく、0.1~10mmolであることがより好ましい。

40

【0047】

本発明においては、必要に応じて、n-ブチルリチウムなどの他の重合開始剤を併用してもよい。

【0048】

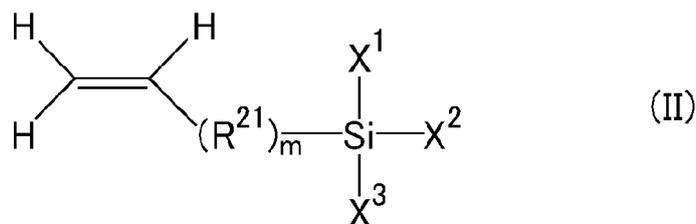
共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン、ミルセンがあげられ、これらは1種でもよく、2種以上でもよい。入手容易性の観点から、1,3-ブタジエン、イソプレンであることが好ましい。

【0049】

ケイ素含有ビニル化合物は、好ましくは下記式(II)で表される化合物である。

50

【化 9】



(式 (II) 中、 $m$  は 0 又は 1 であり、 $\text{R}^{21}$  はヒドロカルビレン基を表し、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  は置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す)

【0050】

式 (II) の  $m$  は 0 又は 1 であり、好ましくは 0 である。

【0051】

式 (II) におけ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、アリーレン基とアルキレン基とが結合した基をあげることができる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基をあげることができる。アルケンジイル基としてはビニレン基、エチレン - 1, 1 - ジイル基をあげることができる。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基をあげることができる。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をあげることができる。

【0052】

$\text{R}^{21}$  は好ましくはアリーレン基であり、より好ましくはフェニレン基である。

【0053】

式 (II) において、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  は置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。好ましくは、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  の少なくとも 1 つが置換アミノ基であり、より好ましくは、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  の 2 つが置換アミノ基である。

【0054】

式 (II) における置換アミノ基は、好ましくは下記式 (IIa) で表される基である。

【化 10】



(式 (IIa) 中、 $\text{R}^{22}$  及び  $\text{R}^{23}$  は、置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 $\text{R}^{22}$  と  $\text{R}^{23}$  とが結合して、窒素原子及び / 又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表す)

【0055】

式 (IIa) における置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。置換ヒドロカルビル基としては、置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換ヒドロカルビル基をあげることができる。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ル基をあげることができ、鎖状アルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換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

10

20

30

40

50

アルキル基をあげることができる。

【0056】

式 ( I I a ) におけるトリヒドロカルビルシリル基としては、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をあげることができる。

【0057】

式 ( I I a ) における窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基は、ヒドロカルビレン基又はヘテロ原子が窒素原子及び/又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。ヘテロ原子が窒素原子及び/又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基をあげることができる。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をあげることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-CH=N-CH=CH-$ で表される基、 $-CH=N-CH_2-CH_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ で表される基をあげることができる。

10

20

【0058】

$R^{22}$  及び  $R^{23}$  はアルキル基であるか、あるいは  $R^{22}$  と  $R^{23}$  とが結合してアルキレン基となっていることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることがさらに好ましい。

【0059】

式 ( I I a ) で表される置換アミノ基のうち、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  がヒドロカルビル基であるものとして、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をあげることができ、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。 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  が置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有する置換ヒドロカルビル基であるものとしては、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)アミノ基をあげることができる。 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  がトリヒドロカルビルシリル基であるものとしては、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をあげることができる。

30

【0060】

式 ( I I a ) で表される置換アミノ基のうち、 $R^{22}$  と  $R^{23}$  とが結合してヒドロカルビレン基となっているものとしては、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をあげることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基となっているものとしては、1-イミダゾリル基、4, 5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基となっているものとしては、モルホリノ基をあげることができる。

40

【0061】

式 ( I I a ) で表される置換アミノ基としては、ジアルキルアミノ基又は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。

50

## 【 0 0 6 2 】

式 ( I I ) におけ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ロキシ基をあげることができる。

## 【 0 0 6 3 】

式 ( I I ) における置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。置換ヒドロカルビル基としては、置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換ヒドロカルビル基をあげることができる。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をあげることができる。置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換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、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

10

## 【 0 0 6 4 】

式 ( I I ) で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  のうちの1つが置換アミノ基であり、*m* が 0 である化合物としては、

(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、ペ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をあげることができる。

20

30

## 【 0 0 6 5 】

式 ( I I ) で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  のうちの1つが置換アミノ基であり、*m* が 1 である化合物としては、

(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

40

50

フェニルシランをあげることができる。

【0066】

式(II)で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のうちの2つが置換アミノ基であり、 $m$ が0である化合物としては、

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(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をあげることができる。

10

20

【0067】

式(II)で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のうちの2つが置換アミノ基であり、 $m$ が1である化合物としては、

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をあげることができる。

30

40

【0068】

式(II)で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のうちの3つが置換アミノ基であり、 $m$ が0である化合物としては、

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)ビニルシランをあげることができる。

【0069】

式(II)で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のうちの3つが置換アミノ基であり、 $m$ が1である化合物としては、

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

50

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-ブチルアミノ)-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をあげることができる。

【0070】

式(II)で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ が置換アミノ基ではなく、 $m$ が0である化合物としては、

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(tert-ペントキシ)フェニルビニルシラン、ジ(tert-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；tert-ブトキシジフェニルビニルシラン、tert-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ルビニルシラン；tert-ブトキシメチルフェニルビニルシラン、tert-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ルビニルシラン；トリス(-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をあげることができる。

10

【0071】

さらに、ケイ素含有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をあげることができる。

20

【0072】

ケイ素含有ビニル化合物は、式(II)で表される化合物が好ましく、式(II)中の $m$ が0である化合物がより好ましく、式(II)中の $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のうち2つがジアルキルアミノ基である化合物がさらに好ましい。

【0073】

ケイ素含有ビニル化合物として特に好ましい化合物は、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-ブチルアミノ)メチルビニルシランである。

30

【0074】

上記共役ジエン系重合体の製造において、ケイ素含有ビニル化合物の使用量は、重合で使用する単量体成分の総使用量を100質量%として、氷雪上性能、耐摩耗性、ゴム強度、低燃費性、ウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性をバランス良く高めるために、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.02質量%以上であり、さらに好ましくは0.05質量%以上である。経済性を高めるために、また、ゴム強度を大きくするために、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは2質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以下である。

40

【0075】

上記共役ジエン系重合体の製造においては、単量体成分として、共役ジエン化合物やケイ素含有ビニル化合物に加え、さらに、重合可能な単量体を用いてもよい。該単量体としては、芳香族ビニル化合物、ビニルニトリル、不飽和カルボン酸エステルなどがあげられる。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレンを例示することができる。また、ビニルニトリルとしては、アクリロニトリルなどを、不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどを例示することができる。これらの中では、芳香族ビニル化合

50

物が好ましく、スチレンがより好ましい。

【0076】

上記共役ジエン系重合体を製造する際に、芳香族ビニル化合物を用いる場合、芳香族ビニル化合物の使用量としては、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との総量を100質量%として、好ましくは10質量%以上（共役ジエン化合物の使用量は90質量%以下）であり、より好ましくは15質量%以上（共役ジエン化合物の使用量は85質量%以下）である。また、氷雪上性能、低燃費性の観点から、芳香族ビニル化合物の使用量は、好ましくは50質量%以下（共役ジエン化合物の使用量は50質量%以上）であり、より好ましくは45質量%以下（共役ジエン化合物の使用量は55質量%以上）である。

【0077】

上記共役ジエン系重合体の製造においては、重合は炭化水素溶媒中で行うことが好ましい。炭化水素溶媒は式(I)の重合開始剤を失活させない溶媒であり、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素などをあげることができる。脂肪族炭化水素としては、プロパン、n-ブタン、iso-ブタン、n-ペンタン、iso-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなどをあげることができる。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンをあげることができる。脂環族炭化水素としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどをあげることができる。炭化水素溶媒は、工業用ヘキサンのような各種成分の混合物であってもよい。好ましくは、炭素原子数が2~12の炭化水素である。

【0078】

重合反応は、共役ジエン単位のビニル結合量を調整する剤、共役ジエン系重合体鎖中での共役ジエン単位と共役ジエン以外の単量体に基づく単量体単位の分布を調整する剤（以下、総称して「調整剤」と記す。）の存在下で行ってもよい。このような剤としては、エーテル化合物、第三級アミン化合物、ホスフィン化合物などをあげることができる。該エーテル化合物としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサランなど環状のエーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族モノエーテル；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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどの脂肪族ジエーテル；ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテルなどがあげられる。該第三級アミン化合物として、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリンなどをあげることができる。また、該ホスフィン化合物として、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどをあげることができる。これらは1種類以上用いられる。

【0079】

上記共役ジエン系重合体の製造においては、重合反応器に単量体成分を供給する前に重合開始剤を重合反応器に供給してもよく、重合に使用する単量体成分全量を重合反応器に供給した後に重合開始剤を重合反応器に供給してもよく、重合に使用する単量体成分の一部を重合反応器に供給した後に重合開始剤を重合反応器に供給してもよい。また、重合開始剤を、重合反応器に一時に供給してもよく、連続的に供給してもよい。

【0080】

上記共役ジエン系重合体の製造においては、単量体成分を、重合反応器に一時に供給してもよく、連続的に供給してもよく、間欠的に供給してもよい。また、各単量体を、重合反応器に別々に供給してもよく、同時に供給してもよい。

【0081】

上記共役ジエン系重合体の製造における重合温度は、通常25~100であり、好ましくは35~90である。さらに好ましくは50~80である。重合時間は、通常10分~5時間である。

【0082】

上記共役ジエン系重合体は、式(I)で表される重合開始剤を用いて共役ジエン化合物及

10

20

30

40

50

びケイ素含有ビニル化合物を含む単量体成分を重合させて得られる共重合体の活性末端（共重合体の活性末端には、当該重合開始剤由来のアルカリ金属を有すると考えられる。）に、窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物を反応させて得られる（末端変性反応）。具体的には、窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物を重合溶液に添加し、混合することにより行われる。重合溶液に添加する窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物の量は、使用する式（I）で表される重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、通常、0.1 ~ 3 mol であり、好ましくは、0.5 ~ 2 mol であり、より好ましくは、0.7 ~ 1.5 mol である。

【0083】

上記末端変性反応の反応温度は、通常、25 ~ 100 であり、好ましくは 35 ~ 90 であり、より好ましくは 50 ~ 80 である。また、末端反応の反応時間は、通常、60 秒 ~ 5 時間であり、好ましくは 5 分 ~ 1 時間、より好ましくは 15 分 ~ 1 時間である。

10

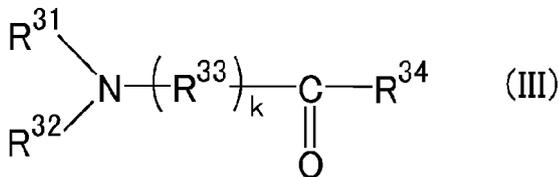
【0084】

窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物のうち好ましいものとして、窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物をあげることができる。

【0085】

窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物としては、下記式（III）で表される化合物が好ましい。

【化11】



20

（式（III）中、 $R^{31}$  は置換基を有してもよいヒドロカルビル基、 $R^{32}$  と結合して窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基、あるいは、 $R^{34}$  と結合して 2 価基を表し、 $R^{32}$  は置換基を有してもよいヒドロカルビル基、あるいは、 $R^{31}$  と結合して窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 $R^{34}$  は置換基を有してもよいヒドロカルビル基、水素原子、あるいは、 $R^{31}$  と結合して 2 価基を表す。また、 $R^{33}$  は 2 価基を表し、 $k$  は 0 又は 1 を表す）

30

【0086】

式（III）において、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{34}$  の置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。置換ヒドロカルビル基としては、置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換ヒドロカルビル基、置換基が置換アミノ基である置換ヒドロカルビル基をあげることができる。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、 $n$ -ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などのアルケニル基；フェニル基などのアリール基をあげることができる。置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換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、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。置換基が置換アミノ基である置換ヒドロカルビル基としては、2-( $N,N$ -ジメチルアミノ)エチル基、2-( $N,N$ -ジエチルアミノ)エチル基、3-( $N,N$ -ジメチルアミノ)プロピル基、3-( $N,N$ -ジエチルアミノ)プロピル基などの( $N,N$ -ジアルキルアミノ)アルキル基；4-( $N,N$ -ジメチルアミノ)フェニル基、3-( $N,N$ -ジメチルアミノ)フェニル基、4-( $N,N$ -ジエチルアミノ)フェニル基、3-( $N,N$ -ジエチルアミノ)フェニル基などの( $N,N$ -ジアルキルアミノ)アリール基；4-( $N,N$ -ジメチルアミノ)メチルフェニル基、4-( $N,N$ -ジメチルアミノ)エチルフェニル基などの( $N,N$ -ジアルキルアミノ)アルキルアリール基；3-ピロリジノプロピル基、3-ピペリジノプロピル基、3-イミダゾリルプロピル基などの環状アミノ基含有アルキル基；4-ピロリジノフェニル基、4-ピペリ

40

50

ジノフェニル基、4-イミダゾリルフェニル基などの環状アミノ基含有アリール基；4-ピロリジノエチルフェニル基、4-ピペリジノエチルフェニル基、4-イミダゾリルエチルフェニル基などの環状アミノ基含有アルキルアリール基をあげることができる。

【0087】

式(III)において、 $R^{31}$ と $R^{32}$ とが結合した窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基は、ヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子が窒素原子及び/又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。ヘテロ原子が窒素原子及び/又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基をあげることができる。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、ペンタン-2-エン-1,5-ジイル基、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；1,4-フェニレン基などのアリーレン基をあげることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-CH=N-CH=CH-$ で表される基、 $-CH=N-CH_2-CH_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_t-$ で表される基( $s$ 、 $t$ は1以上の整数)をあげることができる。

10

【0088】

式(III)において、 $R^{31}$ と $R^{34}$ とが結合した2価基、及び $R^{33}$ の2価基としては、ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヒドロカルビレン基と酸素原子とが結合した基、ヒドロカルビレン基と $-NR^{35}-$ で表される基( $R^{35}$ はヒドロカルビル基又は水素原子を表す)とが結合した基をあげることができる。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、ペンタン-2-エン-1,5-ジイル基、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；1,4-フェニレン基などのアリーレン基をあげることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-CH=N-CH=CH-$ で表される基、 $-CH=N-CH_2-CH_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_t-$ で表される基( $s$ 、 $t$ は1以上の整数)をあげることができる。ヒドロカルビレン基と酸素原子とが結合した基としては、 $-(CH_2)_r-O-$ で表される基( $r$ は1以上の整数を表す)をあげることができる。ヒドロカルビレン基と $-NR^{35}-$ で表される基( $R^{35}$ はヒドロカルビル基又は水素原子を表す)とが結合した基としては、 $-(CH_2)_p-NR^{35}-$ で表される基( $R^{35}$ はヒドロカルビル基(好ましくは炭素原子数1~6のヒドロカルビル基)、又は水素原子を表し、 $p$ は1以上の整数を表す)をあげることができる。

20

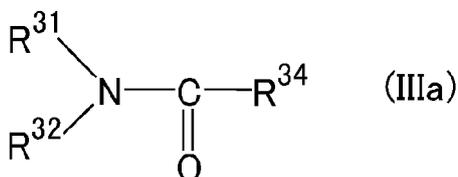
30

【0089】

式(III)で表される好ましい化合物として、 $k$ が0であり、 $R^{34}$ が置換基を有してもよいヒドロカルビル基又は水素原子である下記式(IIIa)で表される化合物をあげることができる。

40

【化12】



(式(IIIa)中、 $R^{31}$ は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表すか、 $R^{32}$ と結合して窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 $R^{32}$ は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表すか、 $R^{31}$ と結

50

合して窒素原子及び / 又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 $R^{34}$  は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基又は水素原子を表す)

## 【0090】

式 (IIIa) において、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{34}$  の置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、 $R^{31}$  と  $R^{32}$  とが結合した窒素原子及び / 又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基の説明及び例示は、式 (III) の説明において述べたものと同じである。

## 【0091】

式 (IIIa) において、 $R^{31}$  は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基であるか、 $R^{32}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のヒドロカルビレン基又はヘテロ原子が窒素原子である炭素原子数 3 ~ 10 のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。より好ましくは、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 10 のアリアル基であるか、 $R^{32}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のアルキレン基、 $-CH=N-CH=CH-$  で表される基又は  $-CH=N-CH_2-CH_2-$  で表される基である。さらに好ましくは、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基である。特に好ましくは、メチル基又はエチル基である。

10

## 【0092】

式 (IIIa) において、 $R^{32}$  は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基であるか、 $R^{31}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のヒドロカルビレン基又はヘテロ原子が窒素原子である炭素原子数 3 ~ 10 のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。より好ましくは、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 10 のアリアル基であるか、 $R^{31}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のアルキレン基、 $-CH=N-CH=CH-$  で表される基又は  $-CH=N-CH_2-CH_2-$  で表される基である。さらに好ましくは、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基である。特に好ましくは、メチル基又はエチル基である。

20

## 【0093】

式 (IIIa) において、 $R^{34}$  は好ましくはヒドロカルビル基又は水素原子であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基又は水素原子であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又は水素原子であり、特に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基である。

## 【0094】

式 (IIIa) により表される化合物のうち、 $R^{34}$  がヒドロカルビル基であるものとしては、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N - メチル - N - エチルアセトアミドなどの N, N - ジヒドロカルビルアセトアミド；N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジエチルアクリルアミド、N - メチル - N - エチルアクリルアミドなどの N, N - ジヒドロカルビルアクリルアミド；N, N - ジメチルメタクリルアミド、N, N - ジエチルメタクリルアミド、N - メチル - N - エチルメタクリルアミドなどの N, N - ジヒドロカルビルメタクリルアミドをあげることができる。

30

## 【0095】

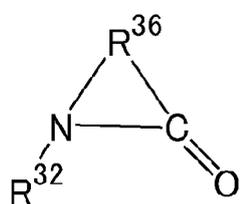
式 (IIIa) により表される化合物のうち、 $R^{34}$  が水素原子であるものとしては、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチル - N - エチルホルムアミドなどの N, N - ジヒドロカルビルホルムアミドをあげることができる。

40

## 【0096】

式 (III) で表される好ましい化合物として、k が 0 であり、 $R^{34}$  が  $R^{31}$  と結合して 2 価基となっている下記式 (IIIb) で表される化合物をあげることができる。

## 【化 13】



(IIIb)

50

(式 ( I I I b ) 中、 $R^{3 2}$  は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表し、 $R^{3 6}$  はヒドロカルビレン基又はヒドロカルビレン基と  $-NR^{3 5}$  - で表される基とが結合した基を表し、 $R^{3 5}$  はヒドロカルビル基又は水素原子を表す)

## 【 0 0 9 7 】

式 ( I I I b ) において、 $R^{3 2}$  の置換基を有してもよいヒドロカルビル基の説明及び例示は、式 ( I I I ) の説明において述べたものと同じである。

## 【 0 0 9 8 】

式 ( I I I b ) において、 $R^{3 6}$  の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、ペンタン - 2 - エン - 1 , 5 - ジイル基、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 ; 1 , 4 - フェニレン基などのアリーレン基をあげることができる。 $R^{3 6}$  の、ヒドロカルビレン基と  $-NR^{3 5}$  - で表される基 ( $R^{3 5}$  はヒドロカルビル基又は水素原子を表す) とが結合した基としては、 $-(CH_2)_p - NR^{3 5}$  - で表される基 ( $R^{3 5}$  はヒドロカルビル基又は水素原子を表し、 $p$  は 1 以上の整数を表す) をあげることができる。

## 【 0 0 9 9 】

式 ( I I I b ) において、 $R^{3 2}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 0 のヒドロカルビル基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 1 0 のアリール基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、又はフェニル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基である。

## 【 0 1 0 0 】

式 ( I I I b ) において、 $R^{3 6}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 0 のヒドロカルビレン基、又は、炭素原子数 1 ~ 1 0 のヒドロカルビレン基と  $-NR^{3 5}$  - で表される基 ( $R^{3 5}$  はヒドロカルビル基 (好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 0 のヒドロカルビル基) 又は水素原子を表す) とが結合した基であり、より好ましくは炭素原子数 3 ~ 6 のアルキレン基又は  $-(CH_2)_p - NR^{3 5}$  - で表される基 ( $R^{3 5}$  はヒドロカルビル基 (好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 0 のヒドロカルビル基) を表し、 $p$  は 1 以上の整数 (好ましくは 2 ~ 5 の整数) を表す) であり、さらに好ましくはトリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、又は  $-(CH_2)_2 - N(CH_3)$  - で表される基である。

## 【 0 1 0 1 】

式 ( I I I b ) で表される化合物のうち、 $R^{3 6}$  がヒドロカルビレン基であるものとしては、 $N$  - メチル -  $\beta$  - プロピオラクタム、 $N$  - フェニル -  $\beta$  - プロピオラクタムなどの  $N$  - ヒドロカルビル -  $\beta$  - プロピオラクタム ;  $N$  - メチル - 2 - ピロリドン、 $N$  - ビニル - 2 - ピロリドン、 $N$  - フェニル - 2 - ピロリドン、 $N$  - tert - ブチル - 2 - ピロリドン、 $N$  - メチル - 5 - メチル - 2 - ピロリドンなどの  $N$  - ヒドロカルビル - 2 - ピロリドン ;  $N$  - メチル - 2 - ピペリドン、 $N$  - ビニル - 2 - ピペリドン、 $N$  - フェニル - 2 - ピペリドンなどの  $N$  - ヒドロカルビル - 2 - ピペリドン ;  $N$  - メチル -  $\gamma$  - カプロラクタム、 $N$  - フェニル -  $\gamma$  - カプロラクタムなどの  $N$  - ヒドロカルビル -  $\gamma$  - カプロラクタム ;  $N$  - メチル -  $\epsilon$  - ラウロラクタム、 $N$  - ビニル -  $\epsilon$  - ラウロラクタムなどの  $N$  - ヒドロカルビル -  $\epsilon$  - ラウロラクタムをあげることができ、中でも  $N$  - フェニル - 2 - ピロリドン、 $N$  - メチル -  $\gamma$  - カプロラクタムが好ましい。

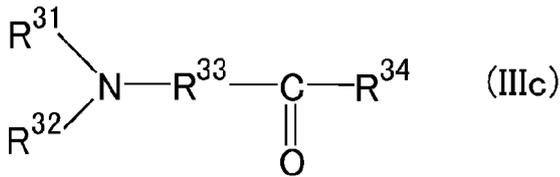
## 【 0 1 0 2 】

式 ( I I I b ) で表される化合物のうち、 $R^{3 6}$  がヒドロカルビレン基と  $-NR^{3 5}$  - で表される基 ( $R^{3 5}$  はヒドロカルビル基又は水素原子を表す) とが結合した基である化合物としては、1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、1 , 3 - ジエチル - 2 - イミダゾリジノン、1 , 3 - ジビニル - 2 - イミダゾリジノン、1 - メチル - 3 - エチル - 2 - イミダゾリジノンなどの 1 , 3 - ジヒドロカルビル - 2 - イミダゾリジノンをあげることができ、中でも 1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノンが好ましい。

## 【 0 1 0 3 】

式 ( I I I ) で表される好ましい化合物として、 $k$  が 1 であり、 $R^{3 3}$  がヒドロカルビレン基である下記式 ( I I I c ) で表される化合物をあげることができる。

【化 1 4】



(式 (IIIc) 中、 $R^{31}$  は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表すか、あるいは  $R^{32}$  と結合して窒素原子及び / 又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 $R^{32}$  は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表すか、あるいは  $R^{31}$  と結合して窒素原子及び / 又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 $R^{33}$  はヒドロカルビレン基を表し、 $R^{34}$  は置換基を有してもよいヒドロカルビル基又は水素原子を表す)

10

【0104】

式 (IIIc) において、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{34}$  の置換基を有してもよいヒドロカルビル基、 $R^{31}$  と  $R^{32}$  とが結合した窒素原子及び / 又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基、 $R^{33}$  のヒドロカルビレン基の説明及び例示は、式 (III) の説明において述べたものと同じである。

【0105】

式 (IIIc) において、 $R^{33}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基又は炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキレン基又はフェニレン基であり、特に好ましくはエチレン基、トリメチレン基、1,4-フェニレン基である。

20

【0106】

式 (IIIc) において、 $R^{34}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基、又は置換基がジアルキルアミノ基である炭素原子数 1 ~ 10 の置換ヒドロカルビル基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基若しくは炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基、又は炭素原子数 1 ~ 6 のジアルキルアミノアルキル基若しくは炭素原子数 6 ~ 10 のジアルキルアミノアリール基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基、3-ジメチルアミノエチル基、4-ジエチルアミノフェニル基である。

【0107】

式 (IIIc) において、 $R^{31}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基であるか、 $R^{32}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子が窒素原子若しくは酸素原子である炭素原子数 3 ~ 10 のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基であるか、 $R^{32}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のアルキレン基、 $-CH=N-CH=CH-$  で表される基、 $-CH=N-CH_2-CH_2-$  で表される基、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  で表される基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であるか、 $R^{32}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 6 のアルキレン基、 $-CH=N-CH=CH-$  で表される基、 $-CH=N-CH_2-CH_2-$  で表される基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基であるか、 $R^{32}$  と結合してテトラメチレン基、ヘキサメチレン基、 $-CH=N-CH=CH-$  で表される基である。

30

40

【0108】

式 (IIIc) において、 $R^{32}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基であるか、 $R^{31}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子が窒素原子若しくは酸素原子である炭素原子数 3 ~ 10 のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基であるか、 $R^{31}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のアルキレン基、 $-CH=N-CH=CH-$  で表される基、 $-CH=N-CH_2-CH_2-$  で表される基、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$  で表される基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であるか、 $R^{31}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 6 のアルキレン基、 $-CH=N-CH=CH-$  で表される基である。

50

=CH- で表される基、-CH=N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- で表される基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基であるか、R<sup>31</sup> と結合してテトラメチレン基、ヘキサメチレン基、-CH=N-CH=CH- で表される基である。

【0109】

式 (IIIc) で表される化合物のうち、R<sup>34</sup> がヒドロカルビル基である化合物としては、

4-(N,N-ジメチルアミノ)アセトフェノン、4-N-メチル-N-エチルアミノアセトフェノン、4-N,N-ジエチルアミノアセトフェノンなどの4-N,N-ジヒドロカルビルアミノアセトフェノン；4'-(イミダゾール-1-イル)アセトフェノン、4-ピラゾリルアセトフェノンなどの4-環状アミノアセトフェノン化合物などをあげることができ、中でも4-環状アミノアセトフェノン化合物が好ましく、4'-(イミダゾール-1-イル)アセトフェノンがより好ましい。

10

【0110】

式 (IIIc) で表される化合物のうち、R<sup>34</sup> が置換ヒドロカルビル基である化合物としては、

1,7-ビス(メチルエチルアミノ)-4-ヘプタノン、1,3-ビス(ジフェニルアミノ)-2-プロパノンなどのビス(ジヒドロカルビルアミノアルキル)ケトン；4-N,N-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-N,N-ジ-t-ブチルアミノベンゾフェノン、4-N,N-ジフェニルアミノベンゾフェノンなどの4-(ジヒドロカルビルアミノ)ベンゾフェノン；4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノンなどの4,4'-ビス(ジヒドロカルビルアミノ)ベンゾフェノンをあげることができ、中でも4,4'-ビス(ジヒドロカルビルアミノ)ベンゾフェノンが好ましく、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンがより好ましい。

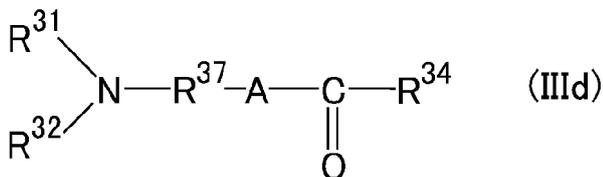
20

【0111】

式 (III) で表される好ましい化合物として、kが1であり、R<sup>33</sup> がヒドロカルビル基と酸素原子とが結合した基、又はヒドロカルビル基と-NR<sup>35</sup>- で表される基 (R<sup>35</sup> はヒドロカルビル基又は水素原子を表す) とが結合した基である下記式 (III d) で表される化合物をあげることができる。

30

【化15】



(式 (III d) 中、R<sup>31</sup> は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表すか、あるいはR<sup>32</sup> と結合して窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビル基を表し、R<sup>32</sup> は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表すか、あるいはR<sup>31</sup> と結合して窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビル基を表し、R<sup>37</sup> はヒドロカルビル基を表し、Aは酸素原子又は-NR<sup>35</sup>-を表し、R<sup>35</sup> はヒドロカルビル基又は水素原子を表し、R<sup>34</sup> は置換基を有してもよいヒドロカルビル基又は水素原子を表す)

40

【0112】

式 (III d) において、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>34</sup> の置換基を有してもよいヒドロカルビル基、R<sup>31</sup> とR<sup>32</sup> とが結合した窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビル基の説明及び例示は、式 (III) の説明において述べたものと同じである。また、R<sup>35</sup> のヒドロカルビル基は、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>34</sup> のヒドロカルビル基で述べたものと同じである。

【0113】

式 (III d) において、Aは好ましくは酸素原子又は-NR<sup>35</sup>- (R<sup>35</sup> はヒドロカ

50

ルビル基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 5 のヒドロカルビル基）又は水素原子である）で表される基であり、より好ましくは酸素原子又は - NH - で表される基であり、さらに好ましくは - NH - で表される基である。

## 【 0 1 1 4 】

式 ( I I I d ) において、 $R^{3 7}$  の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、ペンタン - 2 - エン - 1 , 5 - ジイル基、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 ; 1 , 4 - フェニレン基などのアリーレン基をあげることができる。

## 【 0 1 1 5 】

式 ( I I I d ) において、 $R^{3 4}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 0 のヒドロカルビル基であり、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 5 のアルケニル基であり、さらに好ましくはビニル基である。

10

## 【 0 1 1 6 】

式 ( I I I d ) において、 $R^{3 7}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 0 のヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、さらに好ましくはエチレン基又はトリメチレン基であり、特に好ましくはトリメチレン基である。

## 【 0 1 1 7 】

式 ( I I I d ) において、 $R^{3 1}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 0 のヒドロカルビル基であるか、 $R^{3 2}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 1 0 のヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子が窒素原子若しくは酸素原子である炭素原子数 3 ~ 1 0 のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 1 0 のアリール基であるか、 $R^{3 2}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 1 0 のアルキレン基、 $- CH = N - CH = CH -$  で表される基、 $- CH = N - CH_2 - CH_2 -$  で表される基、 $- ( CH_2 )_2 - O - ( CH_2 )_2 -$  で表される基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であるか、 $R^{3 2}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 6 のアルキレン基、 $- CH = N - CH = CH -$  で表される基、 $- CH = N - CH_2 - CH_2 -$  で表される基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基であるか、 $R^{3 2}$  と結合してテトラメチレン基、ヘキサメチレン基、 $- CH = N - CH = CH -$  で表される基である。

20

## 【 0 1 1 8 】

式 ( I I I d ) において、 $R^{3 2}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 0 のヒドロカルビル基であるか、 $R^{3 1}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 1 0 のヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子が窒素原子若しくは酸素原子である炭素原子数 3 ~ 1 0 のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 1 0 のアリール基であるか、 $R^{3 1}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 1 0 のアルキレン基、 $- CH = N - CH = CH -$  で表される基、 $- CH = N - CH_2 - CH_2 -$  で表される基、 $- ( CH_2 )_2 - O - ( CH_2 )_2 -$  で表される基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であるか、 $R^{3 1}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 6 のアルキレン基、 $- CH = N - CH = CH -$  で表される基、 $- CH = N - CH_2 - CH_2 -$  で表される基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基であるか、 $R^{3 1}$  と結合してテトラメチレン基、ヘキサメチレン基、 $- CH = N - CH = CH -$  で表される基である。

30

40

## 【 0 1 1 9 】

式 ( I I I d ) で表される化合物のうち、A が酸素原子である化合物としては、2 - N , N - ジメチルアミノエチルアクリレート、2 - N , N - ジエチルアミノエチルアクリレートなどの 2 - N , N - ジヒドロカルビルアミノエチルアクリレート ; 3 - N , N - ジメチルアミノプロピルアクリレートなどの 3 - N , N - ジヒドロカルビルアミノプロピルアクリレート ; 2 - N , N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、2 - N , N - ジエチルアミノエチルメタクリレートなどの 2 - N , N - ジヒドロカルビルアミノエチルメタクリレート ; 3 - N , N - ジメチルアミノプロピルメタクリレートなどの 3 - N , N - ジヒドロカルビルアミノプロピルメタクリレートをあげることができ、3 - N , N - ジヒドロカルビルアミノプロピルアクリレートが好ましく、3 - N , N - ジメチルアミノプロ

50

ピルアクリレートがより好ましい。

【0120】

式 ( I I I d ) で表される化合物のうち、A が  $-NR^{35}-$  ( $R^{35}$  はヒドロカルビル基又は水素原子を表す) で表される基である化合物としては、

N, N - ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N, N - ジエチルアミノエチルアクリルアミドなどの N, N - ジヒドロカルビルアミノエチルアクリルアミド；N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピルアクリルアミドなどの N, N - ジヒドロカルビルアミノプロピルアクリルアミド；N, N - ジメチルアミノブチルアクリルアミド、N, N - ジエチルアミノブチルアクリルアミドなどの N, N - ジヒドロカルビルアミノブチルアクリルアミド；N, N - ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N, N - ジエチルアミノエチルメタクリルアミドなどの N, N - ジヒドロカルビルアミノエチルメタクリルアミド；N, N - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピルメタクリルアミドなどの N, N - ジヒドロカルビルアミノプロピルメタクリルアミド；N, N - ジメチルアミノブチルメタクリルアミド、N, N - ジエチルアミノブチルメタクリルアミドなどの N, N - ジヒドロカルビルアミノブチルメタクリルアミドをあげることができ、N, N - ジヒドロカルビルアミノプロピルアクリルアミドが好ましく、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミドがより好ましい。

10

【0121】

式 ( I I I ) で表される化合物として好ましい化合物は式 ( I I I d ) で表される化合物であり、中でも N, N - ジヒドロカルビルアミノプロピルアクリルアミドが特に好ましく、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミドが最も好ましい。

20

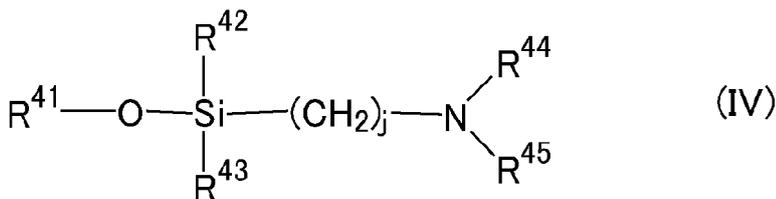
【0122】

上記のほか、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物のうち好ましいものとして、アルコキシシリル基を含有する化合物をあげることができる。

【0123】

アルコキシシリル基を含有する化合物としては、窒素原子及びアルコキシシリル基を含有する化合物が好ましく、下記式 ( I V ) で表される化合物がより好ましい。

【化16】



30

(式 ( I V ) 中、 $R^{41}$  はヒドロカルビル基を表し、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$  はヒドロカルビル基又はヒドロカルビルオキシ基を表し、 $R^{44}$  は置換基を有してもよいヒドロカルビル基又はトリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは  $R^{45}$  と結合して、ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子をヘテロ原子として有してもよいヒドロカルビレン基を表し、 $R^{45}$  は置換基を有してもよいヒドロカルビル基又はトリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは  $R^{44}$  と結合して、ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子をヘテロ原子として有してもよいヒドロカルビレン基を表し、j は 1 ~ 5 の整数を表す)

40

【0124】

上記式 ( I V ) において、置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。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 - ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などのアルケニル基；フェニル基などのアリール基をあげることができ、好ましくはアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。置換ヒドロカルビル基としては、オキシラニル基、テトラヒドロフラニル基などのオキサシクロアルキル基をあげることができ、好ましくはテトラヒドロフラニル基である。

50

## 【 0 1 2 5 】

本明細書において、オキサシクロアルキル基は、シクロアルキル基の脂環上の  $\text{CH}_2$  が酸素原子に置き換わった基を表す。

## 【 0 1 2 6 】

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をあげることができ、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。

## 【 0 1 2 7 】

トリヒドロカルビルシリル基としては、トリメチルシリル基、*tert*-ブチル-ジメチルシリル基をあげることができ、好ましくはトリメチルシリル基である。

10

## 【 0 1 2 8 】

ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基は、ヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子がケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。ヘテロ原子がケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、ヘテロ原子がケイ素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基をあげることができる。

ヒドロカルビレン基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタン-2-エン-1,5-ジイル基、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をあげることができ、中でも炭素原子数4~7のアルキレン基が好ましく、ペンタメチレン基又はヘキサメチレン基が特に好ましい。ヘテロ原子がケイ素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有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、又は $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基をあげることができる。

20

30

## 【 0 1 2 9 】

上記式(IV)において、 $\text{R}^{41}$ は好ましくは炭素原子数1~4のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ は好ましくはヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは炭素原子数1~4のアルコキシ基であり、さらに好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ は好ましくはヒドロカルビル基であり、より好ましくは炭素原子数1~4のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基又はエチル基である。また、*j*は好ましくは2~4の整数である。

## 【 0 1 3 0 】

上記式(IV)で表される化合物としては、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トリメトキシシラン、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エトキシシラン、2-ジメチルアミノエチルトリエトキシシラン、2-ジメチルアミノエチルトリメトキシシランなどの[(ジアルキルアミノ)アルキル]アルコキシシラン化合物；ヘキサメチレンイミノメチルトリメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリエトキシシラン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-イミダゾールなどの環状アミノアルキルアルコキシシラン化合物；3-[ジ(テトラヒドロフラン)アミノ]プロピルトリメトキシシラン、3-[ジ(テトラヒドロフラン)アミノ]プロピルトリエトキシシランなどの[ジ(テトラヒドロフラン)アミノ]アルキルアルコキシシラン化合物；N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジ

40

50

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N, N - ビス(トリアルキルシリル)アミノアルキルアルコキシシラン化合物をあげることができ、中でも[(ジアルキルアミノ)アルキル]アルコキシシラン化合物が好ましく、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トリメトキシシラン、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トリメトキシシランがより好ましい。

【0131】

アルコキシシリル基を含有する化合物として、上記の窒素原子及びアルコキシシリル基を含有する化合物以外には、

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシランなどのテトラアルコキシシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのトリアルコキシヒドロカルビルシラン；トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリ - n - プロポキシクロロシランなどのトリアルコキシハロシラン；ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシランなどのジアルコキシジヒドロカルビルシラン；ジメトキシジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジ - n - プロポキシジクロロシランなどのジアルコキシジハロシラン；メトキシトリメチルシランなどのモノアルコキシトリヒドロカルビルシラン；メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシランなどのモノアルコキシトリハロシラン；2 - グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2 - グリシドキシエチルトリエトキシシラン、(2 - グリシドキシエチル)メチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3 - グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシランなどの(グリシドキシアルキル)アルコキシシラン化合物；2 - (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、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシランなどの(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)アルキルアルコキシシラン化合物；3 - トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3 - トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物などのアルコキシシリルアルキルコハク酸無水物；3 - メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシランなどの(メタクリロイロキシアルキル)アルコキシシラン化合物をあげることができる。

【0132】

また、アルコキシシリル基を含有する化合物は、窒素原子及びカルボニル基を含有していてもよい。アルコキシシリル基を含有し、かつ窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物として、トリス[3 - (トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート、トリス[3 - (トリエトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート、トリス[3 - (トリプロポキシシリル)プロピル]イソシアヌレート、トリス[3 - (トリブトキシシリル)プロピル]イソシアヌレートなどのトリス[(アルコキシシリル)アルキル]イソシアヌレート化合物をあげることができ、中でもトリス[3 - (トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレートが好ましい。

【0133】

また、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物としては、N, N - ジアルキル置換カルボン酸アミドジアルキルアセタール化合物をあげることできる。N, N - ジアルキル置換カルボン酸アミドジアルキルアセタール化合物としては、N, N - ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N, N - ジエチルホルムアミドジメチルアセタールなどのN, N - ジアルキルホルムアミドジアルキルアセタール；N, N - ジメチルアセトアミドジメチルアセタール、N, N - ジエチルアセトアミドジメチルアセタールなどのN, N - ジアルキルアセトアミドジアルキルアセタール；N, N - ジメチルプロピオンアミドジメチルアセタール、N, N - ジエチルプロピオンアミドジメチルアセタールなどのN, N - ジアルキルプロピオンアミドジアルキルアセタールなどをあげることができ、中でも、N, N - ジアルキルホルムアミドジアルキルアセタールが好ましく、N, N - ジメチルホル

10

20

30

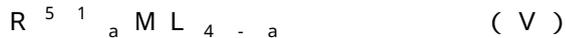
40

50

ムアミドジメチルアセタールがより好ましい。

【0134】

上記共役ジエン系重合体の製造方法においては、単量体の重合開始から、後述する重合体の回収までに、共役ジエン系重合体の炭化水素溶液にカップリング剤を添加してもよい。カップリング剤としては、下記式(V)で表される化合物をあげることができる。



(式(V)中、 $R^{51}$ はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又はアリール基を表し、Mはケイ素原子又はスズ原子を表し、Lはハロゲン原子又はヒドロカルビルオキシ基を表し、aは0~2の整数を表す)

【0135】

上記式(V)で表されるカップリング剤としては、四塩化ケイ素、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などをあげることができる。

【0136】

カップリング剤の添加量は、共役ジエン系重合体の加工性を高めるために、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1mol当たり、好ましくは0.03mol以上であり、より好ましくは0.05mol以上である。また、低燃費性を高めるために、好ましくは0.4mol以下であり、より好ましくは0.3mol以下である。

【0137】

上記共役ジエン系重合体の製造方法においては、後述する重合体の回収を行う前に未反応の活性末端をメタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコールにより処理してもよい。

【0138】

共役ジエン系重合体の炭化水素溶液から共役ジエン系重合体を回収する方法としては公知の方法を用いることができ、例えば(A)共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に凝固剤を添加する方法、(B)共役ジエン系重合体の炭化水素溶液にスチームを添加する方法(スチームストリッピング処理)をあげることができる。回収した共役ジエン系重合体は、バンドドライヤーや押出型ドライヤーなどの公知の乾燥機で乾燥してもよい。

【0139】

上記共役ジエン系重合体において、式(I)で表される重合開始剤由来の構造単位の含有量は、氷雪上性能、耐摩耗性、ゴム強度、低燃費性、ウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性をバランス良く高める観点から、重合体単位質量あたり、好ましくは、0.0001mmol/g重合体以上、より好ましくは0.001mmol/g重合体以上であり、好ましくは0.15mmol/g重合体以下、より好ましくは、0.1mmol/g重合体以下である。

【0140】

上記共役ジエン系重合体において、ケイ素含有ビニル化合物由来の構造単位の含有量は、氷雪上性能、耐摩耗性、ゴム強度、低燃費性、ウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性をバランス良く高める観点から、重合体単位質量あたり、好ましくは、0.01mmol/g重合体以上、より好ましくは0.02mmol/g重合体以上であり、好ましくは0.4mmol/g重合体以下、より好ましくは、0.2mmol/g重合体以下である。

【0141】

氷雪上性能、耐摩耗性、ゴム強度、低燃費性、ウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性をバランス良く高める観点から、上記共役ジエン系重合体は、上記式(II)で表される化合物由来の構造単位を有することが好ましい。なお、上記共役ジエン系重合体中の上

10

20

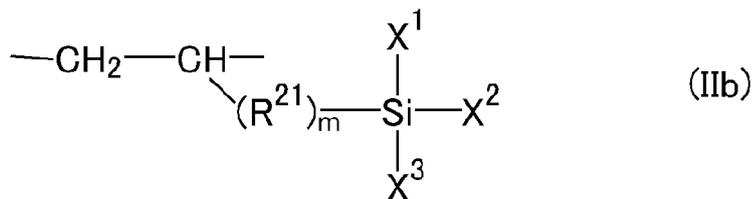
30

40

50

記式 ( I I ) で表される化合物由来の構造単位は、下記式 ( I I b ) で表される構造単位を意味する。

【化 1 7】



(式 ( I I b ) 中、 $m$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  は、式 ( I I ) におけるものと同一である)

10

【0 1 4 2】

本発明に係る共役ジエン系重合体は、該共役ジエン系重合体中の式 ( I I ) で表される化合物由来の構造単位において、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  の少なくとも 1 つが水酸基に置換されたものであることが好ましく、2 つ以上が水酸基に置換されたものであることがより好ましく、2 つが水酸基に置換されたものであることがさらに好ましい。これにより、氷雪上性能、耐摩耗性、ゴム強度、低燃費性、ウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性の改善効果を高めることができる。 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及び  $\text{X}^3$  を水酸基に置換する方法としては特に限定されないが、例えば、スチームストリッピング処理による方法があげられる。

【0 1 4 3】

20

氷雪上性能、耐摩耗性、ゴム強度、低燃費性、ウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性をバランス良く高める観点から、上記共役ジエン系重合体は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位 (芳香族ビニル単位) を有することが好ましい。上記共役ジエン系重合体が芳香族ビニル単位を有する場合、上記共役ジエン系重合体中の芳香族ビニル単位の含有量は、共役ジエン化合物由来の構造単位 (共役ジエン系単位) と芳香族ビニル単位との総量を 100 質量% として、好ましくは 10 質量% 以上 (共役ジエン単位の含有量化合物の含有量は 90 質量% 以下) であり、より好ましくは 15 質量% 以上 (共役ジエン単位の含有量は 85 質量% 以下) である。また、氷雪上性能、低燃費性の観点から、芳香族ビニル単位の含有量は、好ましくは 50 質量% 以下 (共役ジエン単位の含有量は 50 質量% 以上) であり、より好ましくは 45 質量% 以下 (共役ジエン単位の含有量は 55 質量% 以上) である。

30

【0 1 4 4】

上記共役ジエン系重合体が芳香族ビニル化合物に基づく構造単位を有する場合、上記共役ジエン系重合体のビニル結合量 (ビニル含有量) は、共役ジエン単位の含有量を 100 mol% として、低燃費性の観点から、好ましくは 80 mol% 以下であり、より好ましくは 70 mol% 以下である。また、ウェットグリップ性能の観点から、好ましくは 10 mol% 以上であり、より好ましくは 15 mol% 以上であり、さらに好ましくは 20 mol% 以上であり、特に好ましくは 40 mol% 以上である。

【0 1 4 5】

40

特に耐摩耗性能を向上させる観点からは、上記共役ジエン系重合体は、芳香族ビニル化合物の構造単位を有しないことが好ましく、この場合、上記共役ジエン系重合体のビニル結合量 (ビニル含有量) は、共役ジエン単位の含有量を 100 mol% として、好ましくは 20 mol% 以下であり、より好ましくは 15 mol% 以下である。

【0 1 4 6】

なお、上記共役ジエン系重合体のビニル結合量は、後述する実施例に記載の方法で測定できる。

【0 1 4 7】

上記共役ジエン系重合体の分子量分布は、低燃費性を高めるために、好ましくは 1 ~ 5 であり、より好ましくは 1 ~ 2 である。分子量分布は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法により、数平均分子量 ( $M_n$ ) 及び重量平均分子量 ( $M_w$ ) を測定し

50

、MwをMnで除すことにより求められる。

【0148】

上記共役ジエン系重合体は、ゴム成分として本発明のゴム組成物に用いることができる。

【0149】

ゴム成分100質量%中の上記共役ジエン系重合体の含有量は、45質量%以下、好ましくは35質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。45質量%を超えると、耐摩耗性が低下するとともに、高コストになる傾向がある。また、上記共役ジエン系重合体の含有量は、1質量%以上、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上である。1質量%未満であると、低燃費性の改善効果が得られにくい傾向がある。

10

【0150】

本発明のゴム組成物は、ミクロ構造（モノマー単位の結合様式）におけるシス構造（シス-1,4結合）の割合（シス含量）が95質量%以上であるハイスポリブタジエンを含有する。上記ハイスポリブタジエンとしては、シス含量が95質量%以上であるものであれば特に限定されず、例えば、日本ゼオン（株）製のBR1220、宇部興産（株）製のBR130B、BR150Bなど、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。なお、シス含量は、赤外吸収スペクトル分析により算出される値である。

【0151】

ゴム成分100質量%中の上記ハイスブタジエンの含有量は、20質量%以上、好ましくは25質量%以上、より好ましくは30質量%以上である。20質量%未満であると、低温での十分な柔軟性を確保できなくなって冰雪上性能が低下したり、耐摩耗性が低下する傾向がある。また、上記ハイスブタジエンの含有量は、64質量%以下、好ましくは60質量%以下である。64質量%を超えると、ウェットグリップ性能が低下する傾向がある。

20

【0152】

本発明のゴム組成物は、ポリイソブレン系ゴムを含有する。ポリイソブレン系ゴムとしては、天然ゴム（NR）、ポリイソブレンゴム（IR）などがあげられる。NRとしては特に限定されず、例えば、SIR20、RSS#3、TSR20、脱タンパク質天然ゴム（DPNR）、高純度天然ゴム（HPNR）、エポキシ化天然ゴム（ENR）など、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。同様に、IRについても、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

30

【0153】

ゴム成分100質量%中のポリイソブレン系ゴムの含有量は、35質量%以上、好ましくは40質量%以上である。35質量%未満であると、ゴム強度が低下したり、混練り時のゴムの纏まりが悪くなって生産性が悪化するおそれがある。また、ポリイソブレン系ゴムの含有量は、60質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下である。ポリイソブレン系ゴムの含有量が60質量%を超えると、十分なウェットグリップ性能が得られないおそれがある。

【0154】

上記ハイスブタジエン、ポリイソブレン系ゴム以外に使用できるゴム成分としては、従来のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ブタジエン-イソブレン共重合体ゴム、ブチルゴムなどをあげることができる。また、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-オクテン共重合体などもあげることができる。これらのゴム成分は、2種以上組み合わせ用いてもよい。

40

【0155】

本発明のゴム組成物は、窒素吸着比表面積（ $N_2SA$ ）が40～400 $m^2/g$ のシリカを含有する。シリカとしては特に限定されず、例えば、乾式法シリカ（無水シリカ）、湿式法シリカ（含水シリカ）などがあげられるが、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。

【0156】

50

シリカの窒素吸着比表面積 ( $N_2 S A$ ) は、 $40 m^2 / g$  以上、好ましくは  $50 m^2 / g$  以上、より好ましくは  $60 m^2 / g$  以上である。 $40 m^2 / g$  未満では、補強効果が小さく、耐摩耗性やゴム強度が低下する傾向がある。また、シリカの  $N_2 S A$  は、 $400 m^2 / g$  以下、好ましくは  $360 m^2 / g$  以下、より好ましくは  $300 m^2 / g$  以下である。 $400 m^2 / g$  を超えると、シリカが分散しにくくなり、低燃費性が悪化する傾向がある。

なお、シリカの  $N_2 S A$  は、ASTM D 3037 - 93 に準じて BET 法で測定される値である。

【0157】

シリカの含有量 (2 種以上のシリカを使用する場合は、その合計量) は、ゴム成分 100 質量部に対して、5 質量部以上、好ましくは 10 質量部以上、より好ましくは 30 質量部以上、さらに好ましくは 45 質量部以上である。5 質量部未満であると、シリカを配合した効果が十分に得られず、耐摩耗性やゴム強度が低下する傾向がある。また、シリカの含有量は、150 質量部以下、好ましくは 100 質量部以下である。150 質量部を超えると、低燃費性が悪化する傾向がある。

10

【0158】

シリカは 1 種を単独で用いてもよいが、2 種以上を組み合わせる用いることが好ましく、 $N_2 S A$  が  $40 m^2 / g$  以上、 $120 m^2 / g$  未満のシリカ (1) と、 $N_2 S A$  が  $120 m^2 / g$  以上のシリカ (2) とを併用することがより好ましい。上記共役ジエン系重合体とともにシリカ (1) 及び (2) を配合することで、シリカ (1) 及び (2) が良好に分散し、各性能の改善効果を相乗的に高めることができる。また、シリカ (1) 及び (2) と、後述するメルカプト基を有するシランカップリング剤や、特定の固体樹脂とを併用することで、各性能の改善効果をさらに高めることができる。

20

【0159】

シリカ (1) 及び (2) は、 $N_2 S A$  が (シリカ (2) の  $N_2 S A$ ) / (シリカ (1) の  $N_2 S A$ )  $1.4$  の関係を満たすことが好ましく、(シリカ (2) の  $N_2 S A$ ) / (シリカ (1) の  $N_2 S A$ )  $2.0$  の関係を満たすことがより好ましい。 $1.4$  未満であると、シリカ (1) 及び (2) の粒子径の差が小さく、2 種類のシリカをブレンドすることによる分散向上効果が十分に得られない傾向がある。

30

【0160】

シリカ (1) の  $N_2 S A$  は、 $40 m^2 / g$  以上、好ましくは  $50 m^2 / g$  以上である。 $40 m^2 / g$  未満であると、十分な補強性が得られず、ゴム強度、耐摩耗性、ドライ操縦安定性が悪化するおそれがある。また、シリカ (1) の  $N_2 S A$  は、 $120 m^2 / g$  未満、好ましくは  $100 m^2 / g$  以下、より好ましくは  $80 m^2 / g$  以下である。 $120 m^2 / g$  以上であると、シリカ (1) 及び (2) の併用による効果が十分に得られないおそれがある。

【0161】

シリカ (2) の  $N_2 S A$  は、 $120 m^2 / g$  以上、好ましくは  $150 m^2 / g$  以上である。 $120 m^2 / g$  未満であると、シリカ (1) 及び (2) の併用による効果が十分に得られないおそれがある。また、シリカ (2) の  $N_2 S A$  は、好ましくは  $250 m^2 / g$  以下、より好ましくは  $220 m^2 / g$  以下である。 $250 m^2 / g$  を超えると、低燃費性が悪化する傾向がある。

40

【0162】

シリカ (1) 及び (2) は、含有量が下記式を満たすことが好ましい。

(シリカ (1) の含有量)  $\times 0.06$  (シリカ (2) の含有量) (シリカ (1) の含有量)  $\times 1.5$

シリカ (2) の含有量がシリカ (1) の含有量の  $0.06$  倍未満では、十分なゴム強度が得られない傾向がある。また、シリカ (2) の含有量がシリカ (1) の含有量の  $1.5$  倍を超えると、転がり抵抗が増大する傾向がある。なお、シリカ (2) の含有量は、シリカ (1) の含有量の  $0.3$  倍以上がより好ましく、 $0.5$  倍以上がさらに好ましい。また、シ

50

リカ(2)の含有量は、シリカ(1)の含有量の7倍以下がより好ましく、4倍以下がさらに好ましい。

【0163】

シリカ(1)の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上である。5質量部未満では、低燃費性を十分に改善できないおそれがある。また、シリカ(1)の含有量は、好ましくは60質量部以下、より好ましくは40質量部以下である。60質量部を超えると、低燃費性は良好であるが、ゴム強度、耐摩耗性、ドライ操縦安定性が低下する傾向がある。

【0164】

シリカ(2)の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは20質量部以上、さらに好ましくは40質量部以上である。5質量部未満では、十分なゴム強度、耐摩耗性、ドライ操縦安定性が得られないおそれがある。また、シリカ(2)の含有量は、好ましくは90質量部以下、より好ましくは70質量部以下である。90質量部を超えると、ゴム強度、耐摩耗性、ドライ操縦安定性は良好であるが、低燃費性が悪化する傾向がある。

10

【0165】

シリカ(1)及び(2)の合計含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、さらに好ましくは30質量部以上、特に好ましくは45質量部以上である。5質量部未満であると、シリカ(1)及び(2)を配合した効果が十分に得られず、耐摩耗性やゴム強度が低下する傾向がある。また、シリカ(1)及び(2)の合計含有量は、好ましくは150質量部以下、より好ましくは100質量部以下である。150質量部を超えると、加工性が悪化する傾向がある。

20

【0166】

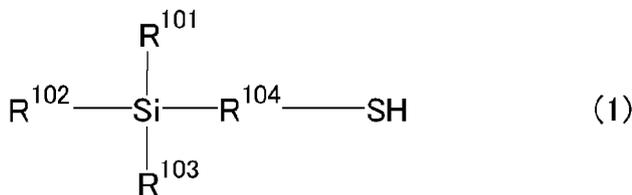
本発明のゴム組成物は、メルカプト基を有するシランカップリング剤を含有することが好ましい。上記共役ジエン系重合体及びシリカとともに、メルカプト基を有するシランカップリング剤を配合することで、各性能を相乗的に改善することができる。また、メルカプト基を有するシランカップリング剤とともに、上述のシリカ(1)及び(2)や、後述する特定の固体樹脂を併用することで、各性能の改善効果をさらに高めることができる。

【0167】

メルカプト基を有するシランカップリング剤としては、下記式(1)で表される化合物、及び/又は下記式(2)で示される結合単位Aと下記式(3)で示される結合単位Bとを含む化合物を好適に使用できる。

30

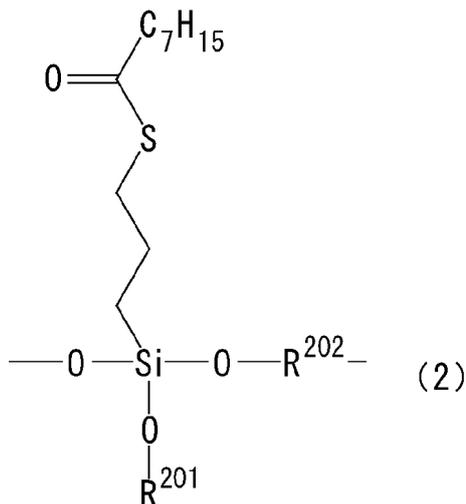
【化18】



(式(1)中、 $R^{101} \sim R^{103}$ は、分岐若しくは非分岐の炭素数1~12のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数1~12のアルコキシ基、又は $-O-(R^{111}-O)_z-R^{112}$ ( $z$ 個の $R^{111}$ は、分岐若しくは非分岐の炭素数1~30の2価の炭化水素基を表す。 $z$ 個の $R^{111}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $R^{112}$ は、分岐若しくは非分岐の炭素数1~30のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルケニル基、炭素数6~30のアリール基、又は炭素数7~30のアラルキル基を表す。 $z$ は1~30の整数を表す)で表される基を表す。 $R^{101} \sim R^{103}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $R^{104}$ は、分岐若しくは非分岐の炭素数1~6のアルキレン基を表す)

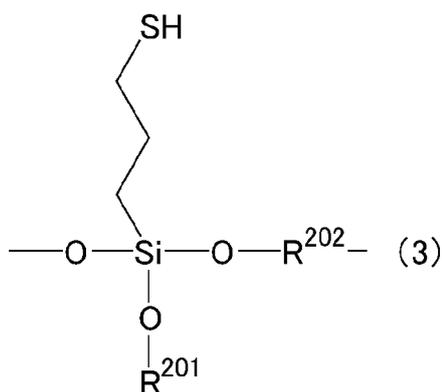
40

【化 1 9】



10

【化 2 0】



20

(式(2)及び(3)中、 $R^{201}$ は水素、ハロゲン、分岐若しくは非分岐の炭素数1~30のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルケニル基、分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルキニル基、又は該アルキル基の末端の水素が水酸基若しくはカルボキシル基で置換されたものを表す。 $R^{202}$ は分岐若しくは非分岐の炭素数1~30のアルキレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルケニレン基、又は分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルキニレン基を表す。 $R^{201}$ と $R^{202}$ とで環構造を形成してもよい。)

30

【0168】

以下、式(1)で表される化合物について説明する。

【0169】

式(1)で表される化合物を使用することで、シリカが良好に分散し、本発明の効果が良好に得られる。特に、ウェットグリップ性能をより大きく改善することができる。

【0170】

$R^{101} \sim R^{103}$ は、分岐若しくは非分岐の炭素数1~12のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数1~12のアルコキシ基、又は $-\text{O}-(R^{111}-\text{O})_z-R^{112}$ で表される基を表す。本発明の効果が良好に得られるという点から、 $R^{101} \sim R^{103}$ は、少なくとも1つが $-\text{O}-(R^{111}-\text{O})_z-R^{112}$ で表される基であることが好ましく、2つが $-\text{O}-(R^{111}-\text{O})_z-R^{112}$ で表される基であり、かつ、1つが分岐若しくは非分岐の炭素数1~12のアルコキシ基であることがより好ましい。

40

【0171】

$R^{101} \sim R^{103}$ の分岐若しくは非分岐の炭素数1~12(好ましくは炭素数1~5)のアルキル基としては、例えば、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、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル

50

基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基などがあげられる。

【0172】

$R^{101} \sim R^{103}$  の分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 12 (好ましくは炭素数 1 ~ 5) のアルコキシ基としては、例えば、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、*iso*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基などがあげられる。

【0173】

$R^{101} \sim R^{103}$  の  $-O-(R^{111}-O)_z-R^{112}$  において、 $R^{111}$  は、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 (好ましくは炭素数 1 ~ 15、より好ましくは炭素数 1 ~ 3) の 2 価の炭化水素基を表す。

該炭化水素基としては、例えば、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルケニレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルキニレン基、炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基などがあげられる。中でも、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基が好ましい。

【0174】

$R^{111}$  の分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 (好ましくは炭素数 1 ~ 15、より好ましくは炭素数 1 ~ 3) のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基などがあげられる。

【0175】

$R^{111}$  の分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 (好ましくは炭素数 2 ~ 15、より好ましくは炭素数 2 ~ 3) のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、1-プロペニレン基、2-プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、1-ペンテニレン基、2-ペンテニレン基、1-ヘキセニレン基、2-ヘキセニレン基、1-オクテニレン基などがあげられる。

【0176】

$R^{111}$  の分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 (好ましくは炭素数 2 ~ 15、より好ましくは炭素数 2 ~ 3) のアルキニレン基としては、例えば、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基、ヘキシニレン基、ヘプチニレン基、オクチニレン基、ノニニレン基、デシニレン基、ウンデシニレン基、ドデシニレン基などがあげられる。

【0177】

$R^{111}$  の炭素数 6 ~ 30 (好ましくは炭素数 6 ~ 15) のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基などがあげられる。

【0178】

$z$  は 1 ~ 30 (好ましくは 2 ~ 20、より好ましくは 3 ~ 7、さらに好ましくは 5 ~ 6) の整数を表す。

【0179】

$R^{112}$  は、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基又は炭素数 7 ~ 30 のアラールキル基を表す。中でも、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が好ましい。

【0180】

$R^{112}$  の分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 (好ましくは炭素数 3 ~ 25、より好ましくは炭素数 10 ~ 15) のアルキル基としては、例えば、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、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチ

10

20

30

40

50

ル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基などがあげられる。

【0181】

R<sup>112</sup>の分岐若しくは非分岐の炭素数2～30（好ましくは炭素数3～25、より好ましくは炭素数10～15）のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-オクテニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、オクタデセニル基などがあげられる。

【0182】

R<sup>112</sup>の炭素数6～30（好ましくは炭素数10～20）のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基などがあげられる。

【0183】

R<sup>112</sup>の炭素数7～30（好ましくは炭素数10～20）のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などがあげられる。

【0184】

-O-(R<sup>111</sup>-O)<sub>z</sub>-R<sup>112</sup>で表される基の具体例としては、例えば、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>5</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>などがあげられる。中でも、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>5</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>、-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>が好ましい。

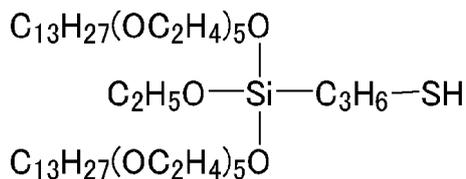
【0185】

R<sup>104</sup>の分岐若しくは非分岐の炭素数1～6（好ましくは炭素数1～5）のアルキレン基としては、例えば、R<sup>111</sup>の分岐若しくは非分岐の炭素数1～30のアルキレン基と同様の基をあげることができる。

【0186】

上記式(1)で表される化合物としては、例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシランや、下記式で表される化合物(EVONIK-DEGUS社製のSi363)などがあげられ、下記式で表される化合物を好適に使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【化21】



【0187】

次に、式(2)で示される結合単位Aと式(3)で示される結合単位Bとを含む化合物について説明する。

【0188】

式(2)で示される結合単位Aと式(3)で示される結合単位Bとを含む化合物は、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドなどのポリスルフィドシランに比べ、加工中の粘度上昇が抑制される。これは結合単位Aのスルフィド部分がC-S-C結合であるため、テトラスルフィドやジスルフィドに比べ熱的に安定であることから、ムーンー粘度の上昇が少ないためと考えられる。

【0189】

10

20

30

40

50

また、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトシランに比べ、スコーチ時間の短縮が抑制される。これは、結合単位Bはメルカプトシランの構造を持っているが、結合単位Aの $-C_7H_{15}$ 部分が結合単位Bの $-SH$ 基を覆うため、ポリマーと反応しにくく、スコーチが発生しにくいためと考えられる。

【0190】

上述した加工中の粘度上昇を抑制する効果や、スコーチ時間の短縮を抑制する効果を高めることができるという点から、上記構造のシランカップリング剤において、結合単位Aの含有量は、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上であり、好ましくは99モル%以下、より好ましくは90モル%以下である。また、結合単位Bの含有量は、好ましくは1モル%以上、より好ましくは5モル%以上、さらに好ましくは10モル%以上であり、好ましくは70モル%以下、より好ましくは65モル%以下、さらに好ましくは55モル%以下である。また、結合単位A及びBの合計含有量は、好ましくは95モル%以上、より好ましくは98モル%以上、特に好ましくは100モル%である。

なお、結合単位A、Bの含有量は、結合単位A、Bがシランカップリング剤の末端に位置する場合も含む量である。結合単位A、Bがシランカップリング剤の末端に位置する場合の形態は特に限定されず、結合単位A、Bを示す式(2)、(3)と対応するユニットを形成していればよい。

【0191】

$R^{201}$ のハロゲンとしては、塩素、臭素、フッ素などがあげられる。

【0192】

$R^{201}$ の分岐若しくは非分岐の炭素数1~30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、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などがあげられる。該アルキル基の炭素数は、好ましくは1~12である。

【0193】

$R^{201}$ の分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-オクテニル基などがあげられる。該アルケニル基の炭素数は、好ましくは2~12である。

【0194】

$R^{201}$ の分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルキニル基としては、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニニル基、デシニル基、ウンデシニル基、ドデシニル基などがあげられる。該アルキニル基の炭素数は、好ましくは2~12である。

【0195】

$R^{202}$ の分岐若しくは非分岐の炭素数1~30のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基などがあげられる。該アルキレン基の炭素数は、好ましくは1~12である。

【0196】

$R^{202}$ の分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルケニレン基としては、ビニレン基、1-プロペニレン基、2-プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、1-ペンテニレン基、2-ペンテニレン基、1-ヘキセニレン基、2-ヘキセニレン基、1-オクテニレン基などがあげられる。該アルケニレン基の炭素数は、好ましくは2~12である。

【0197】

$R^{202}$ の分岐若しくは非分岐の炭素数2~30のアルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基、ヘキシニレン基、ヘプチニレン基

10

20

30

40

50

、オクチニレン基、ノニニレン基、デシニレン基、ウンデシニレン基、ドデシニレン基などがあげられる。該アルキニレン基の炭素数は、好ましくは2～12である。

【0198】

式(2)で示される結合単位Aと式(3)で示される結合単位Bとを含む化合物において、結合単位Aの繰り返し数(x)と結合単位Bの繰り返し数(y)の合計の繰り返し数(x+y)は、3～300の範囲が好ましい。この範囲内であると、結合単位Bのメルカプトシランを、結合単位Aの-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>が覆うため、スコーチタイムが短くなることを抑制できるとともに、シリカやゴム成分との良好な反応性を確保することができる。

【0199】

式(2)で示される結合単位Aと式(3)で示される結合単位Bとを含む化合物としては、例えば、Momentive社製のNXT-Z30、NXT-Z45、NXT-Z60などを使用することができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0200】

メルカプト基を有するシランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは2質量部以上、さらに好ましくは3質量部以上である。0.5質量部未満では、メルカプト基を有するシランカップリング剤を配合した効果が十分に得られない傾向がある。また、メルカプト基を有するシランカップリング剤の含有量は、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。20質量部を超えると、ゴム強度、耐摩耗性が低下する傾向がある。

20

【0201】

本発明のゴム組成物は、メルカプト基を有するシランカップリング剤とともに、他のシランカップリング剤を併用することが好ましい。これにより、各性能の改善効果を高めることができる。他のシランカップリング剤としては、例えば、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、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)ジスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、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、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられ、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドを好適に使用できる。

30

【0202】

他のシランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは3質量部以上である。0.5質量部未満では、他のシランカップリング剤を配合した効果が十分に得られない傾向がある。また、他のシランカップリング剤の含有量は、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。20質量部を超えると、ゴム強度、耐摩耗性が低下する傾向がある。

40

【0203】

シランカップリング剤の合計含有量は、シリカ100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは3質量部以上である。0.5質量部未満では、未加硫ゴム組成物の粘度が高く、良好な加工性を確保できないおそれがある。また、シランカップリング剤の合計含有量は、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である

50

。20質量部を超えると、ゴム強度、耐摩耗性が低下する傾向がある。

【0204】

本発明のゴム組成物は、ガラス転移温度が60～120の固体樹脂を含むことが好ましい。上記共役ジエン系重合体とともに上記固体樹脂を配合することで、各性能の改善効果を相乗的に高めることができる。また、上記固体樹脂と、上述のメルカプト基を有するシランカップリング剤や、シリカ(1)及び(2)とを併用することで、各性能の改善効果をさらに高めることができる。

【0205】

上記固体樹脂のガラス転移温度(Tg)は、60以上、好ましくは75以上である。60未満では、十分なウェットグリップ性能改善効果が得られないおそれがある。また、上記固体樹脂のTgは、120以下、好ましくは100以下である。120を超える場合、高温領域での損失弾性率が大幅に上昇し、低燃費性が悪化する傾向がある。なお、上記固体樹脂のTgは、JIS-K7121に従い、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製の示差走査熱量計(Q200)を用いて、昇温速度10/分の条件で測定した値(中間点ガラス転移温度)である。

10

【0206】

上記固体樹脂としては、上記Tgを満たした樹脂であれば特に限定されないが、 $\alpha$ -メチルスチレン及び/又はスチレンを重合した芳香族ビニル重合体、クマロンインデン樹脂、インデン樹脂などの芳香族系樹脂や、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂などを使用することができる。また、これらの誘導体を使用することができる。中でも、未加硫時の粘着性や、低燃費性が良好なことから、芳香族系樹脂が好ましく、 $\alpha$ -メチルスチレン及び/又はスチレンを重合した芳香族ビニル重合体、クマロンインデン樹脂がより好ましい。

20

【0207】

上記 $\alpha$ -メチルスチレン及び/又はスチレンを重合した芳香族ビニル重合体( $\alpha$ -メチルスチレン及び/又はスチレンを重合して得られる樹脂)では、芳香族ビニル単量体(単位)としてスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが使用され、該重合体は、それぞれの単量体の単独重合体、両単量体の共重合体のいずれでもよい。上記芳香族ビニル重合体としては、経済的で加工しやすく、ウェットグリップ性能に優れていることから、 $\alpha$ -メチルスチレンの単独重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン及びスチレンの共重合体が好ましい。

【0208】

上記芳香族ビニル重合体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは500以上、より好ましくは800以上である。500未満では、ウェットグリップ性能の十分な改善効果が得られにくい傾向がある。また、上記芳香族ビニル重合体の重量平均分子量は、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下である。3000を超えると、フィラーの分散性が低下し、低燃費性が悪化する傾向がある。

30

なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)(東ソー(株)製GPC-8000シリーズ、検出器:示差屈折計)による測定値をもとに標準ポリスチレン換算により求めることができる。

【0209】

クマロンインデン樹脂、インデン樹脂は、それぞれ炭素数8のクマロン及び炭素数9のインデンを主要なモノマー、インデンを主要なモノマーとする石炭系又は石油系樹脂である。具体的には、ビニルトルエン- $\alpha$ -メチルスチレン-インデン樹脂、ビニルトルエン-インデン樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレン-インデン樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレン-ビニルトルエン-インデン共重合体樹脂などがあげられる。

40

【0210】

テルペン系樹脂は、モノテルペン、セスキテルペン、ジテルペンなどのテルペンを基本骨格とするテルペン化合物を主要なモノマーとする樹脂であり、 $\alpha$ -ピネン樹脂、 $\beta$ -ピネン樹脂、リモネン樹脂、ジペンテン樹脂、 $\alpha$ -ピネン/リモネン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水素添加テルペン樹脂などがあげられる。また、ロジン系樹脂としては、松脂を加工することにより得られるアビエチン酸、ピマール酸などの

50

樹脂酸を主成分とするガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどの天然産のロジン樹脂（重合ロジン）、水素添加ロジン樹脂、マレイン酸変性ロジン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ロジングリセリンエステル、不均化ロジン樹脂などがあげられる。

【0211】

上記固体樹脂の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、さらに好ましくは5質量部以上である。1質量部未満では、十分なウェットグリップ性能の改善効果が得られない傾向がある。また、固体樹脂の含有量は、好ましくは30質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。30質量部を超えると、低温領域におけるゴム組成物の弾性率が大幅に上昇してしまい、氷雪上性能が低下する傾向にある。

10

【0212】

添加剤としては、公知のものを用いることができ、硫黄などの加硫剤；チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤などの加硫促進剤；ステアリン酸、酸化亜鉛などの加硫活性化剤；有機過酸化物；カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、アルミナ、クレー、水酸化アルミニウム、マイカなどの充填剤；伸展油、滑剤などの加工助剤；老化防止剤を例示することができる。

【0213】

上記カーボンブラックとしては、SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCF及びECFのようなファーネスブラック（ファーネスカーボンブラック）；アセチレンブラック（アセチレンカーボンブラック）；FT及びMTのようなサーマルブラック（サーマルカーボンブラック）；EPC、MPC及びCCのようなチャンネルブラック（チャンネルカーボンブラック）；グラファイトなどをあげることができる。これらは1種又は2種以上組み合わせ用いることができる。

20

【0214】

カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上である。1質量部未満では、十分な補強性が得られないおそれがある。カーボンブラックの含有量は、好ましくは60質量部以下、より好ましくは30質量部以下、さらに好ましくは15質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。60質量部を超えると、低燃費性が悪化する傾向がある。

【0215】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ $N_2$ SA）は、通常、 $5 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、下限は $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、上限は $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。また、カーボンブラックのジブチルフタレート（DBP）吸収量は、通常、 $5 \sim 300 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ であり、下限は $80 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、上限は $180 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ であることが好ましい。カーボンブラックの $N_2$ SAやDBP吸収量が上記範囲の下限未満では、補強効果が小さく耐摩耗性が低下する傾向があり、上記範囲の上限を超えると、分散性が悪く、ヒステリシスロスが増大し低燃費性が低下する傾向がある。該窒素吸着比表面積は、ASTM D4820-93に従って測定され、該DBP吸収量は、ASTM D2414-93に従って測定される。市販品としては、東海カーボン（株）製商品名シースト6、シースト7HM、シーストKH、EVONIK-DEGUSSA社製商品名CK3、Special Black 4Aなどを用いることができる。

30

40

【0216】

上記伸展油としては、アロマチック系鉱物油（粘度比重恒数（V.G.C.値） $0.900 \sim 1.049$ ）、ナフテン系鉱物油（V.G.C.値 $0.850 \sim 0.899$ ）、パラフィン系鉱物油（V.G.C.値 $0.790 \sim 0.849$ ）などをあげることができる。伸展油の多環芳香族含有量は、好ましくは3質量%未満であり、より好ましくは1質量%未満である。該多環芳香族含有量は、英国石油学会346/92法に従って測定される。また、伸展油の芳香族化合物含有量（CA）は、好ましくは20質量%以上である。これらの伸展油は、2種以上組み合わせられて用いられてもよい。

本発明の効果が良好に得られるという点から、進展油（オイル）の含有量は、ゴム成分1

50

00質量部に対して、好ましくは25質量部以上、より好ましくは35質量部以上であり、好ましくは100質量部以下、より好ましくは80質量部以下である。

【0217】

上記加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどのチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルピグアニジンなどのグアニジン系加硫促進剤をあげることができ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対して0.1~5質量部が好ましく、0.2~3質量部がより好ましい。

10

【0218】

上記共役ジエン系重合体に、他のゴム成分や添加剤などを配合してゴム組成物を製造する方法としては、公知の方法、例えば、各成分をロールやバンパリーの公知の混合機で混練する方法を用いることができる。

【0219】

混練条件としては、加硫剤及び加硫促進剤以外の添加剤を配合する場合、混練温度は、通常50~200であり、好ましくは80~190であり、混練時間は、通常30秒~30分であり、好ましくは1分~30分である。

20

【0220】

加硫剤、加硫促進剤を配合する場合、混練温度は、通常100以下であり、好ましくは室温~80である。また、加硫剤、加硫促進剤を配合した組成物は、通常、プレス加硫などの加硫処理を行って用いられる。加硫温度としては、通常120~200、好ましくは140~180である。

【0221】

本発明のゴム組成物は、氷雪上性能、耐摩耗性、ゴム強度、低燃費性、ウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性のバランスに優れており、これらの性能の顕著な改善効果を得ることができる。

30

【0222】

本発明のゴム組成物は、タイヤの各部材に用いることができ、スタッドレスタイヤのトレッドに好適に用いることができる。

【0223】

本発明のスタッドレスタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて各種添加剤を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのトレッドなどの形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧して、本発明のスタッドレスタイヤを製造できる。

40

【0224】

本発明のスタッドレスタイヤは、乗用車用スタッドレスタイヤとして好適に用いることができる。

【実施例】

【0225】

実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。

【0226】

以下、合成、重合時に用いた各種薬品について、まとめて説明する。なお、薬品は必要に応じて定法に従い精製を行った。

50

THF：関東化学（株）製無水テトラヒドロフラン

水素化ナトリウム：関東化学（株）製

ジエチルアミン：関東化学（株）製

メチルビニルジクロロシラン：信越化学工業（株）製

無水ヘキサン：関東化学（株）製

スチレン：関東化学（株）製

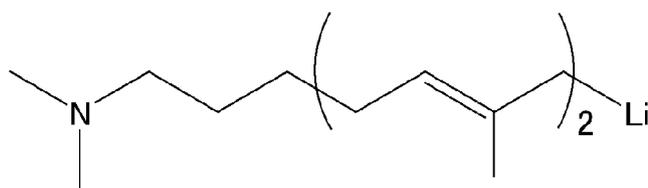
ブタジエン：東京化成工業（株）製 1, 3 - ブタジエン

T M E D A：関東化学（株）製テトラメチルエチレンジアミン

n - ブチルリチウム溶液：関東化学（株）製の 1 . 6 M n - ブチルリチウムヘキサン溶液

開始剤（1）：F M C社製 A I - 2 0 0 C E 2（3 -（N, N - ジメチルアミノ） - 1 - プロピルリチウムにイソプレン由来の構造単位が 2 単位結合した化合物（下記式で表される化合物））（0 . 9 M）

【化 2 2】



ピペリジン：東京化成工業（株）製

ジアミルアミン：東京化成工業（株）製

2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - p - クレゾール：大内新興化学工業（株）製のノクラック 2 0 0

ビス（ジメチルアミノ）メチルビニルシラン：信越化学工業（株）製

N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド：東京化成工業（株）製

3 - ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン：アヅマックス（株）製

1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン：東京化成工業（株）製

N - フェニル - 2 - ピロリドン：東京化成工業（株）製

N - メチル - - カプロラクタム：東京化成工業（株）製

トリス〔3 -（トリメトキシシリル）プロピル〕イソシアヌレート：信越化学工業（株）製

N, N - ジメチルホルムアミドジメチルアセタール：東京化成工業（株）製

1, 3 - ジイソプロペニルベンゼン：東京化成工業（株）製

s e c - ブチルリチウム溶液：関東化学（株）製（1 . 0 m o l / L）

シクロヘキサン：関東化学（株）製

【0 2 2 7】

< 変性剤（1）（主鎖変性剤）の作製 >

窒素雰囲気下、1 0 0 m l メスフラスコにビス（ジメチルアミノ）メチルビニルシランを 1 5 . 8 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 1 0 0 m l にして作成した。

【0 2 2 8】

< 変性剤（2）（末端変性剤）の作製 >

窒素雰囲気下、1 0 0 m l メスフラスコに N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを 1 5 . 6 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 1 0 0 m l にして作成した。

【0 2 2 9】

< 変性剤（3）（主鎖変性剤）の作製 >

十分に窒素置換した 2 L 三口フラスコに T H F 1 0 0 0 m l、水素化ナトリウム 1 3 g を加え、氷水バス上で攪拌しながらジエチルアミン 3 6 . 5 g をゆっくり滴下した。3 0 分攪拌後、メチルビニルジクロロシラン 3 6 g を 3 0 分かけて滴下し、2 時間攪拌させた。得られた溶液を濃縮し、ろ過後、減圧蒸留精製を行い、ビス（ジエチルアミノ）メチル

10

20

30

40

50

ビニルシランを合成した。得られたビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン 21.4 g を窒素雰囲気下で 100 ml メスフラスコに入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 100 ml にした。

【0230】

<開始剤(2)の作製>

十分に窒素置換した 200 ml ナスフラスコに、無水ヘキサン 127.6 ml、ピペリジン 8.5 g を加えた。0 に冷却後、n-ブチルリチウム溶液 62.5 ml を 1 時間かけてゆっくり添加し、作製した。

【0231】

<開始剤(3)の作製>

十分に窒素置換した 200 ml ナスフラスコに、無水ヘキサン 117 ml、ジアミルアミン 15.7 g を加えた。0 に冷却後、n-ブチルリチウム溶液 62.5 ml を 1 時間かけてゆっくり添加し、作製した。

【0232】

<変性剤(4)(末端変性剤)の作製>

窒素雰囲気下、100 ml メスフラスコに 3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランを 27.7 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 100 ml にして作製した。

【0233】

<開始剤(4)(二官能開始剤)の作成>

十分に乾燥及び窒素置換された 1 L ナスフラスコにシクロヘキサン 550 ml と T M E D A 27 ml と sec-ブチルリチウム溶液 200 ml を加え、45 で攪拌しながら 30 分かけて 1,3-ジイソプロピルベンゼン 17 ml をゆっくり加えた。さらに 1 時間攪拌後、常温まで冷却させて作成した。

【0234】

<変性剤(5)(末端変性剤)の作製>

窒素雰囲気下、100 ml メスフラスコに 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジンを 11.4 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 100 ml にして作製した。

【0235】

<変性剤(6)(末端変性剤)の作製>

窒素雰囲気下、100 ml メスフラスコに N-フェニル-2-ピロリドンを 16.1 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 100 ml にして作製した。

【0236】

<変性剤(7)(末端変性剤)の作製>

窒素雰囲気下、100 ml メスフラスコに N-メチル- -カプロラクタムを 12.7 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 100 ml にして作製した。

【0237】

<変性剤(8)(末端変性剤)の作製>

窒素雰囲気下、100 ml メスフラスコに トリス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート を 30.7 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 200 ml にして作製した。

【0238】

<変性剤(9)(末端変性剤)の作製>

窒素雰囲気下、100 ml メスフラスコに N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタールを 11.9 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 200 ml にして作製した。

【0239】

<共重合体の分析>

下記により得られた共重合体(共役ジエン系重合体)の分析は以下の方法で行った。

【0240】

<重量平均分子量 M<sub>w</sub> 及び数平均分子量 M<sub>n</sub> の測定>

共重合体の重量平均分子量 M<sub>w</sub> 及び数平均分子量 M<sub>n</sub> は、ゲルパーミエーションクロマト

10

20

30

40

50

グラフ(GPC)(東ソー(株)製GPC-8000シリーズ、検出器:示差屈折計、カラム:東ソー(株)製のTSKGEL SUPERMULTIPORE HZ-M)による測定値を基に標準ポリスチレン換算値として求めた。測定結果から、分子量分布 $M_w/M_n$ を算出した。

#### 【0241】

<共重合体の構造同定>

共重合体の構造同定(スチレン含有量、ビニル含有量)は、日本電子(株)製JNM-ECAシリーズの装置を用いて行った。測定は、重合体0.1gを15mlのトルエンに溶解させ、30mlのメタノール中にゆっくり注ぎ込んで再沈殿させたものを、減圧乾燥後に測定した。

10

#### 【0242】

<共重合体(1)の合成>

十分に窒素置換した30L耐圧容器にn-ヘキサンを18L、スチレンを600g、ブタジエンを1400g、変性剤(1)を40ml、TMEDAを10mmol加え、40に昇温した。次に、開始剤(2)を34ml加えた後、50に昇温させ3時間攪拌した。次に、変性剤(2)を20ml追加し30分間攪拌を行った。反応溶液にメタノール15ml及び2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.1gを添加後、スチームストリップ処理によって重合体溶液から凝集体を回収し、得られた凝集体を24時間減圧乾燥させ、共重合体(1)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(2))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(2))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

20

#### 【0243】

<共重合体(2)の合成>

開始剤(2)34mlを開始剤(3)34mlに変えた以外は、共重合体(1)の合成と同じ処方により、共重合体(2)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(3))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(2))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

30

#### 【0244】

<共重合体(3)の合成>

スチレンの量を900gに、ブタジエンの量を1100gに変えた以外は、共重合体(1)の合成と同じ処方により、共重合体(3)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(2))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(2))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

40

#### 【0245】

<共重合体(4)の合成>

開始剤(2)34mlを開始剤(1)19mlに変えた以外は、共重合体(1)の合成と同じ処方により、共重合体(4)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。また、投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(2))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

#### 【0246】

<共重合体(5)の合成>

十分に窒素置換した30L耐圧容器にn-ヘキサンを18L、スチレンを600g、ブタ

50

ジエンを1400g、変性剤(1)を75mL、TMEDAを10mmol加え、40に昇温した。次に、開始剤(1)を19mL加えた後、50に昇温させ30分攪拌し、さらに変性剤(1)を75mL追加し2.5時間攪拌した。次に、変性剤(2)を20mL追加し30分間攪拌を行った。反応溶液にメタノール1mL及び2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.1gを添加後、スチームストリッピング処理によって重合体溶液から凝集体を回収し、得られた凝集体を24時間減圧乾燥させ、共重合体(5)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり1.19gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(2))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

10

## 【0247】

## &lt;共重合体(6)の合成&gt;

スチレンの量を0gに、ブタジエンの量を2000gに、TMEDA10mmolをTHF5mmolに、開始剤(1)19mLを開始剤(1)23mLに変えた以外は、共重合体(4)の合成と同じ処方により、共重合体(6)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり1.05mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(2))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、0.95molであった。

20

## 【0248】

## &lt;共重合体(7)の合成&gt;

変性剤(1)40mLを変性剤(3)40mLに変えた以外は、共重合体(4)の合成と同じ処方により、共重合体(7)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100gあたり0.43gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(2))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

## 【0249】

## &lt;共重合体(8)の合成&gt;

開始剤(1)19mLをn-ブチルリチウム溶液10.6mLに変えた以外は、共重合体(7)の合成と同じ処方により、共重合体(8)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100gあたり0.43gであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(2))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

30

## 【0250】

## &lt;共重合体(9)の合成&gt;

開始剤(1)23mLをn-ブチルリチウム溶液13mLに変えた以外は、共重合体(6)の合成と同じ処方により、共重合体(9)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり0.43gであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(2))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、0.95molであった。

40

## 【0251】

## &lt;共重合体(10)の合成&gt;

変性剤(1)40mLを0mLに変えた以外は、共重合体(1)の合成と同じ処方により、共重合体(10)を得た。投入した重合開始剤(開始剤(2))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(2))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

## 【0252】

50

## &lt; 共重合体 ( 1 1 ) の合成 &gt;

変性剤 ( 2 ) 2 0 m L を 0 m L に変えた以外は、共重合体 ( 1 ) の合成と同じ処方により、共重合体 ( 1 1 ) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 ( 変性剤 ( 1 ) ) は、単量体成分 1 0 0 g あたり 0 . 3 2 g であった。投入した重合開始剤 ( 開始剤 ( 2 ) ) は、単量体成分 1 0 0 g あたり 0 . 8 5 m m o l であった。

## 【 0 2 5 3 】

## &lt; 共重合体 ( 1 2 ) の合成 &gt;

十分に窒素置換した 3 0 L 耐圧容器に n - ヘキサンを 1 8 L、スチレンを 6 0 0 g、ブタジエンを 1 4 0 0 g、T M E D A を 1 0 m m o l 加え、4 0 に昇温した。次に、n - ブチルリチウム溶液を 1 1 m L 加えた後、5 0 に昇温させ 3 時間攪拌した。次に、反応溶液にメタノール 1 m L 及び 2 , 6 - t e r t - ブチル - p - クレゾール 0 . 1 g を添加後、スチームストリッピング処理によって重合体溶液から凝集体を回収し、得られた凝集体を 2 4 時間減圧乾燥させ、共重合体 ( 1 2 ) を得た。

10

## 【 0 2 5 4 】

## &lt; 共重合体 ( 1 3 ) の合成 &gt;

重合体溶液から凝集体を回収する際、スチームストリッピング処理の代わりに、重合体溶液を常温で 2 4 時間蒸発させ、その後減圧乾燥をさせることで凝集体を回収した以外は、共重合体 ( 7 ) の合成と同じ処方により、共重合体 ( 1 3 ) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 ( 変性剤 ( 3 ) ) は、単量体成分 1 0 0 g あたり 0 . 4 3 g であった。投入した重合開始剤 ( 開始剤 ( 1 ) ) は、単量体成分 1 0 0 g あたり 0 . 8 5 m m o l であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 ( 変性剤 ( 2 ) ) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 m o l あたり、1 . 1 8 m o l であった。

20

## 【 0 2 5 5 】

## &lt; 共重合体 ( 1 4 ) の合成 &gt;

変性剤 ( 3 ) 4 0 m L を 0 m L に、変性剤 ( 2 ) 2 0 m L を 0 m L に変えた以外は、共重合体 ( 7 ) の合成と同じ処方により、共重合体 ( 1 4 ) を得た。なお、投入した重合開始剤 ( 開始剤 ( 1 ) ) は、単量体成分 1 0 0 g あたり 8 . 5 m m o l であった。

## 【 0 2 5 6 】

## &lt; 共重合体 ( 1 5 ) の合成 &gt;

開始剤 ( 1 ) 1 9 m L を n - ブチルリチウム溶液 6 . 8 m L に、変性剤 ( 2 ) 2 0 m L を 0 m L に変えた以外は、共重合体 ( 7 ) の合成と同じ処方により、共重合体 ( 1 5 ) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 ( 変性剤 ( 3 ) ) は、単量体成分 1 0 0 g あたり 0 . 4 3 g であった。

30

## 【 0 2 5 7 】

## &lt; 共重合体 ( 1 6 ) の合成 &gt;

開始剤 ( 1 ) 1 9 m L を n - ブチルリチウム溶液 6 . 8 m L に、変性剤 ( 3 ) 4 0 m L を 0 m L に変えた以外は、共重合体 ( 7 ) の合成と同じ処方により、共重合体 ( 1 6 ) を得た。なお、投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 ( 変性剤 ( 2 ) ) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 m o l あたり、1 . 1 8 m o l であった。

40

## 【 0 2 5 8 】

## &lt; 共重合体 ( 1 7 ) の合成 &gt;

開始剤 ( 2 ) 3 4 m L を開始剤 ( 4 ) ( 二官能開始剤 ) 6 8 m L に、変性剤 ( 2 ) 2 0 m L を変性剤 ( 2 ) 4 0 m L に変えた以外は、共重合体 ( 1 ) の合成と同じ処方により、共重合体 ( 1 7 ) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 ( 変性剤 ( 1 ) ) は、単量体成分 1 0 0 g あたり 0 . 3 2 g であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 ( 変性剤 ( 2 ) ) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 m o l あたり、2 . 2 8 m o l ( 片方の末端当り 1 . 1 4 m o l ) であった。

## 【 0 2 5 9 】

50

< 共重合体 ( 18 ) の合成 >

スチレンの量を 0 g に、ブタジエンの量を 2000 g に、TMEDA 10 mmol を THF 5 mmol に、開始剤 ( 1 ) 19 mL を開始剤 ( 1 ) 23 mL に変えた以外は、共重合体 ( 7 ) の合成と同じ処方により、共重合体 ( 18 ) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 ( 変性剤 ( 3 ) ) は、単量体成分 100 g あたり 0.43 g であった。投入した重合開始剤 ( 開始剤 ( 1 ) ) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。

投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 ( 変性剤 ( 2 ) ) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

【 0260 】

< 共重合体 ( 19 ) の合成 >

スチレンの量を 0 g に、ブタジエンの量を 2000 g に、TMEDA 10 mmol を THF 5 mmol に変えた以外は、共重合体 ( 8 ) の合成と同じ処方により、共重合体 ( 19 ) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 ( 変性剤 ( 3 ) ) は、単量体成分 100 g あたり 0.43 g であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 ( 変性剤 ( 2 ) ) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

【 0261 】

< 共重合体 ( 20 ) の合成 >

十分に窒素置換した 30 L 耐圧容器に n - ヘキサンを 18 L、ブタジエンを 2000 g、THF を 5 mmol 加え、40 に昇温した。次に、n - ブチルリチウム溶液を 11 mL 加えた後、50 に昇温させ 3 時間攪拌した。次に、反応溶液にメタノール 1 mL 及び 2, 6 - tert - ブチル - p - クレゾール 0.1 g を添加後、スチームストリッピング処理によって重合体溶液から凝集体を回収し、得られた凝集体を 24 時間減圧乾燥させ、共重合体 ( 20 ) を得た。

【 0262 】

< 共重合体 ( 21 ) の合成 >

重合体溶液から凝集体を回収する際、スチームストリッピング処理の代わりに、重合体溶液を常温で 24 時間蒸発させ、その後減圧乾燥をさせることで凝集体を回収した以外は、共重合体 ( 18 ) の合成と同じ処方により、共重合体 ( 21 ) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 ( 変性剤 ( 3 ) ) は、単量体成分 100 g あたり 0.43 g であった。投入した重合開始剤 ( 開始剤 ( 1 ) ) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 ( 変性剤 ( 2 ) ) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

【 0263 】

< 共重合体 ( 22 ) の合成 >

変性剤 ( 2 ) 20 mL を変性剤 ( 4 ) 20 mL に変えた以外は、共重合体 ( 1 ) の合成と同じ処方により、共重合体 ( 22 ) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 ( 変性剤 ( 1 ) ) は、単量体成分 100 g あたり 0.32 g であった。投入した重合開始剤 ( 開始剤 ( 2 ) ) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 ( 変性剤 ( 4 ) ) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

【 0264 】

< 共重合体 ( 23 ) の合成 >

変性剤 ( 2 ) 20 mL を変性剤 ( 4 ) 20 mL に変えた以外は、共重合体 ( 2 ) の合成と同じ処方により、共重合体 ( 23 ) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 ( 変性剤 ( 1 ) ) は、単量体成分 100 g あたり 0.32 g であった。投入した重合開始剤 ( 開始剤 ( 3 ) ) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 ( 変性剤 ( 4 ) ) は、投入した重合開始剤に

10

20

30

40

50

由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

【0265】

< 共重合体 (24) の合成 >

変性剤 (2) 20 mL を変性剤 (4) 20 mL に変えた以外は、共重合体 (3) の合成と同じ処方により、共重合体 (24) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 (変性剤 (1)) は、単量体成分 100 g あたり 0.32 g であった。投入した重合開始剤 (開始剤 (2)) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 (変性剤 (4)) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

【0266】

< 共重合体 (25) の合成 >

変性剤 (2) 20 mL を変性剤 (4) 20 mL に変えた以外は、共重合体 (4) の合成と同じ処方により、共重合体 (25) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 (変性剤 (1)) は、単量体成分 100 g あたり 0.32 g であった。投入した重合開始剤 (開始剤 (1)) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 (変性剤 (4)) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

【0267】

< 共重合体 (26) の合成 >

変性剤 (2) 20 mL を変性剤 (4) 20 mL に変えた以外は、共重合体 (5) の合成と同じ処方により、共重合体 (26) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 (変性剤 (1)) は、単量体成分 100 g あたり 1.19 g であった。投入した重合開始剤 (開始剤 (1)) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 (変性剤 (4)) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

【0268】

< 共重合体 (27) の合成 >

変性剤 (2) 20 mL を変性剤 (4) 20 mL に変えた以外は、共重合体 (6) の合成と同じ処方により、共重合体 (27) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 (変性剤 (1)) は、単量体成分 100 g あたり 0.32 g であった。投入した重合開始剤 (開始剤 (1)) は、単量体成分 100 g あたり 1.05 mmol であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 (変性剤 (4)) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、0.95 mol であった。

【0269】

< 共重合体 (28) の合成 >

変性剤 (2) 20 mL を変性剤 (4) 20 mL に変えた以外は、共重合体 (7) の合成と同じ処方により、共重合体 (28) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 (変性剤 (3)) は、単量体成分 100 g あたり 0.32 g であった。投入した重合開始剤 (開始剤 (1)) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 (変性剤 (4)) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

【0270】

< 共重合体 (29) の合成 >

重合体溶液から凝集体を回収する際、スチームストリッピング処理の代わりに、重合体溶液を常温で 24 時間蒸発させ、その後減圧乾燥をさせることで凝集体を回収した以外は、共重合体 (28) の合成と同じ処方により、共重合体 (29) を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 (変性剤 (3)) は、単量体成分 100 g あたり 0.32 g であった。投入した重合開始剤 (開始剤 (1)) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物 (変性剤 (4)) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であっ

10

20

30

40

50

た。

【0271】

<共重合体(30)の合成>

開始剤(1) 19 mLをn-ブチルリチウム溶液10.6 mLに、変性剤(3) 40 mLを0 mLに変えた以外は、共重合体(28)の合成と同じ処方により、共重合体(30)を得た。なお、投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(4))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

【0272】

<共重合体(31)の合成>

変性剤(2) 20 mLを変性剤(4) 20 mLに変えた以外は、共重合体(18)の合成と同じ処方により、共重合体(31)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100 gあたり0.32 gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100 gあたり0.85 mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(4))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

10

【0273】

<共重合体(32)の合成>

重合体溶液から凝集体を回収する際、スチームストリッピング処理の代わりに、重合体溶液を常温で24時間蒸発させ、その後減圧乾燥をさせることで凝集体を回収した以外は、共重合体(31)の合成と同じ処方により、共重合体(32)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100 gあたり0.32 gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100 gあたり0.85 mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(4))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

20

【0274】

<共重合体(33)の合成>

変性剤(2) 20 mLを変性剤(5) 20 mLに変えた以外は、共重合体(1)の合成と同じ処方により、共重合体(33)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100 gあたり0.32 gであった。投入した重合開始剤(開始剤(2))は、単量体成分100 gあたり0.85 mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(5))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

30

【0275】

<共重合体(34)の合成>

変性剤(2) 20 mLを変性剤(5) 20 mLに変えた以外は、共重合体(2)の合成と同じ処方により、共重合体(34)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100 gあたり0.32 gであった。投入した重合開始剤(開始剤(3))は、単量体成分100 gあたり0.85 mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(5))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

40

【0276】

<共重合体(35)の合成>

変性剤(2) 20 mLを変性剤(5) 20 mLに変えた以外は、共重合体(3)の合成と同じ処方により、共重合体(35)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100 gあたり0.32 gであった。投入した重合開始剤(開始剤(2))は、単量体成分100 gあたり0.85 mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(5))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

50

## 【0277】

## &lt; 共重合体(36)の合成 &gt;

変性剤(2) 20 mLを変性剤(5) 20 mLに変えた以外は、共重合体(4)の合成と同じ処方により、共重合体(36)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(5))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

## 【0278】

## &lt; 共重合体(37)の合成 &gt;

変性剤(2) 20 mLを変性剤(5) 20 mLに変えた以外は、共重合体(5)の合成と同じ処方により、共重合体(37)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり1.19gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(5))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

10

## 【0279】

## &lt; 共重合体(38)の合成 &gt;

変性剤(2) 20 mLを変性剤(5) 20 mLに変えた以外は、共重合体(7)の合成と同じ処方により、共重合体(38)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(5))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

20

## 【0280】

## &lt; 共重合体(39)の合成 &gt;

重合体溶液から凝集体を回収する際、スチームストリッピング処理の代わりに、重合体溶液を常温で24時間蒸発させ、その後減圧乾燥をさせることで凝集体を回収した以外は、共重合体(38)の合成と同じ処方により、共重合体(39)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(5))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

30

## 【0281】

## &lt; 共重合体(40)の合成 &gt;

変性剤(2) 20 mLを変性剤(6) 20 mLに変えた以外は、共重合体(7)の合成と同じ処方により、共重合体(40)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(6))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

40

## 【0282】

## &lt; 共重合体(41)の合成 &gt;

変性剤(2) 20 mLを変性剤(7) 20 mLに変えた以外は、共重合体(7)の合成と同じ処方により、共重合体(41)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(7))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

50

## 【0283】

< 共重合体(42)の合成 >

開始剤(1) 19 mLをブチルリチウム溶液10.6 mLに、変性剤(3) 40 mLを0 mLに変えた以外は、共重合体(38)の合成と同じ処方により、共重合体(42)を得た。なお、投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(5))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

## 【0284】

< 共重合体(43)の合成 >

変性剤(2) 20 mLを変性剤(8) 20 mLに変えた以外は、共重合体(1)の合成と同じ処方により、共重合体(43)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100 gあたり0.32 gであった。投入した重合開始剤(開始剤(2))は、単量体成分100 gあたり0.85 mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(8))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

10

## 【0285】

< 共重合体(44)の合成 >

変性剤(2) 20 mLを変性剤(8) 20 mLに変えた以外は、共重合体(2)の合成と同じ処方により、共重合体(44)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100 gあたり0.32 gであった。投入した重合開始剤(開始剤(3))は、単量体成分100 gあたり0.85 mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(8))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

20

## 【0286】

< 共重合体(45)の合成 >

変性剤(2) 20 mLを変性剤(8) 20 mLに変えた以外は、共重合体(3)の合成と同じ処方により、共重合体(45)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100 gあたり0.32 gであった。投入した重合開始剤(開始剤(2))は、単量体成分100 gあたり0.85 mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(8))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

30

## 【0287】

< 共重合体(46)の合成 >

変性剤(2) 20 mLを変性剤(8) 20 mLに変えた以外は、共重合体(4)の合成と同じ処方により、共重合体(46)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100 gあたり0.32 gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100 gあたり0.85 mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(8))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

40

## 【0288】

< 共重合体(47)の合成 >

変性剤(2) 20 mLを変性剤(8) 20 mLに変えた以外は、共重合体(5)の合成と同じ処方により、共重合体(47)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100 gあたり1.19 gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100 gあたり0.85 mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(8))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

## 【0289】

< 共重合体(48)の合成 >

変性剤(2) 20 mLを変性剤(8) 20 mLに変えた以外は、共重合体(7)の合成と

50

同じ処方により、共重合体(48)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(8))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

#### 【0290】

<共重合体(49)の合成>

重合体溶液から凝集体を回収する際、スチームストリッピング処理の代わりに、重合体溶液を常温で24時間蒸発させ、その後減圧乾燥をさせることで凝集体を回収した以外は、共重合体(48)の合成と同じ処方により、共重合体(49)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(8))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

10

#### 【0291】

<共重合体(50)の合成>

開始剤(1)19mLをブチルリチウム溶液10.6mLに、変性剤(3)40mLを0mLに変えた以外は、共重合体(48)の合成と同じ処方により、共重合体(50)を得た。なお、投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(8))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

20

#### 【0292】

<共重合体(51)の合成>

変性剤(2)20mLを変性剤(9)20mLに変えた以外は、共重合体(1)の合成と同じ処方により、共重合体(51)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(2))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(9))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

30

#### 【0293】

<共重合体(52)の合成>

変性剤(2)20mLを変性剤(9)20mLに変えた以外は、共重合体(2)の合成と同じ処方により、共重合体(52)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(3))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(9))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

#### 【0294】

<共重合体(53)の合成>

変性剤(2)20mLを変性剤(9)20mLに変えた以外は、共重合体(3)の合成と同じ処方により、共重合体(53)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(2))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(9))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

40

#### 【0295】

<共重合体(54)の合成>

変性剤(2)20mLを変性剤(9)20mLに変えた以外は、共重合体(4)の合成と同じ処方により、共重合体(54)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変

50

性剤(1))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(9))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

【0296】

<共重合体(55)の合成>

変性剤(2)20mLを変性剤(9)20mLに変えた以外は、共重合体(5)の合成と同じ処方により、共重合体(55)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(1))は、単量体成分100gあたり1.19gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(9))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

10

【0297】

<共重合体(56)の合成>

変性剤(2)20mLを変性剤(9)20mLに変えた以外は、共重合体(7)の合成と同じ処方により、共重合体(56)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(9))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

20

【0298】

<共重合体(57)の合成>

重合体溶液から凝集体を回収する際、スチームストリッピング処理の代わりに、重合体溶液を常温で24時間蒸発させ、その後減圧乾燥をさせることで凝集体を回収した以外は、共重合体(56)の合成と同じ処方により、共重合体(57)を得た。なお、投入したケイ素含有ビニル化合物(変性剤(3))は、単量体成分100gあたり0.32gであった。投入した重合開始剤(開始剤(1))は、単量体成分100gあたり0.85mmolであった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(9))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

30

【0299】

<共重合体(58)の合成>

開始剤(1)19mLをブチルリチウム溶液10.6mLに、変性剤(3)40mLを0mLに変えた以外は、共重合体(56)の合成と同じ処方により、共重合体(58)を得た。なお、投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(9))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、1.18molであった。

【0300】

共重合体(1)~(58)の単量体成分などについて、表1~5にまとめた。

【0301】

40

【 表 1 】

式(III-d)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

共重合体	開始剤	単量体成分	末端変性剤	スチレン含有量 (質量%)	ビニル含有量 (mol%)	分子量分布 Mw/Mn	分子量 Mw(万)
共重合体(1)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(2)	30	56	1.21	26.5
共重合体(2)	開始剤(3)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(2)	30	57	1.23	26.8
共重合体(3)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(2)	45	56	1.23	26.9
共重合体(4)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(2)	30	56	1.13	24.8
共重合体(5)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(2)	30	56	1.20	27.1
共重合体(6)	開始剤(1)	1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(2)	0	14.2	1.17	28.9
共重合体(7)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(2)	30	56	1.18	26.0
共重合体(8)	n-ブチルリチウム溶液	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(2)	30	55	1.17	24.5
共重合体(9)	n-ブチルリチウム溶液	1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(2)	0	13.5	1.16	29.3
共重合体(10)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(2)	30	56	1.19	25.0
共重合体(11)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	なし	30	56	1.25	25.4
共重合体(12)	n-ブチルリチウム溶液	スチレン、1,3-ブタジエン	なし	30	56	1.09	26.5
共重合体(13)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(2)	30	57	1.19	25.2
共重合体(14)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン	なし	30	57	1.16	26.1
共重合体(15)	n-ブチルリチウム溶液	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	なし	30	56	1.13	27.9
共重合体(16)	n-ブチルリチウム溶液	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(2)	30	55	1.10	27.4
共重合体(17)	開始剤(4)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(2)	30	55	1.29	28.9
共重合体(18)	開始剤(1)	1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(2)	0	14.2	1.19	26.2
共重合体(19)	n-ブチルリチウム溶液	1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(2)	0	13.7	1.16	25.2
共重合体(20)	n-ブチルリチウム溶液	1,3-ブタジエン	なし	0	13.9	1.11	27.1
共重合体(21)	開始剤(1)	1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(2)	0	14	1.21	26.3

【 0 3 0 2 】

10

20

30

40

## 【 表 2 】

式(IV)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

共重合体	開始剤	単量体成分	末端変性剤	スチレン含有量 (質量%)	ビニル含有量 (mol%)	分子量分布 Mw/Mn	分子量 Mw(万)
共重合体(22)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(4)	30	57	1.26	28.3
共重合体(23)	開始剤(3)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(4)	30	57	1.28	28.0
共重合体(24)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(4)	45	56	1.25	29.2
共重合体(25)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(4)	30	56	1.19	27.2
共重合体(26)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(4)	30	57	1.17	26.1
共重合体(27)	開始剤(1)	1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(4)	0	13.9	1.17	25.9
共重合体(28)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(4)	30	56	1.20	25.8
共重合体(29)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(4)	30	58	1.18	26.2
共重合体(30)	n-ブチルリチウム溶液	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(4)	30	56	1.14	27.1
共重合体(31)	開始剤(1)	1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(4)	0	14.1	1.21	26.2
共重合体(32)	開始剤(1)	1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(4)	0	14.2	1.18	26.8

【 0 3 0 3 】

10

20

30

40

【 表 3 】

式(IIIb)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

共重合体	開始剤	単量体成分	末端変性剤	スチレン含有量 (質量%)	ビニル含有量 (mol%)	分子量分布 Mw/Mn	分子量 Mw(万)
共重合体(33)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(5)	30	57	1.18	27.1
共重合体(34)	開始剤(3)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(5)	30	56	1.16	26.3
共重合体(35)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(5)	45	56	1.16	24.6
共重合体(36)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(5)	30	57	1.12	24.9
共重合体(37)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(5)	30	56	1.13	26.7
共重合体(38)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(5)	30	56	1.13	25.6
共重合体(39)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(5)	30	56	1.10	25.5
共重合体(40)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(6)	30	57	1.14	25.2
共重合体(41)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(7)	30	56	1.15	25.9
共重合体(42)	n-ブチルリチウム溶液	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(5)	30	55	1.09	26.3

【 0 3 0 4 】

10

20

30

40

## 【 表 4 】

アルコキシシリル基、窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物を末端変性剤として使用した例

共重合体	開始剤	単量体成分	末端変性剤	スチレン含有量 (質量%)	ビニル含有量 (mol%)	分子量分布 Mw/Mn	分子量 Mw(万)
共重合体(43)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(8)	30	56	1.24	27.5
共重合体(44)	開始剤(3)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(8)	30	56	1.22	28.3
共重合体(45)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(8)	45	57	1.23	27.8
共重合体(46)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(8)	30	56	1.20	28.5
共重合体(47)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(8)	30	55	1.19	28.6
共重合体(48)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(8)	30	56	1.22	28.3
共重合体(49)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(8)	30	57	1.18	28.0
共重合体(50)	n-ブチルリチウム溶液	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(8)	30	56	1.16	27.3

【 0 3 0 5 】

10

20

30

40

## 【 例 5 】

N, N-ジアルキル置換カルボン酸アミドジアルキルセタール化合物を末端変性剤として使用した例

共重合体	開始剤	単量体成分	末端変性剤	スチレン含有量 (質量%)	ビニル含有量 (mol%)	分子量分布 Mw/Mn	分子量 Mw(万)
共重合体(51)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(9)	30	57	1.20	27.2
共重合体(52)	開始剤(3)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(9)	30	56	1.21	27.3
共重合体(53)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(9)	45	55	1.21	27.8
共重合体(54)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(9)	30	56	1.20	27.6
共重合体(55)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(9)	30	56	1.19	26.9
共重合体(56)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(9)	30	57	1.18	26.8
共重合体(57)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(9)	30	56	1.20	28.1
共重合体(58)	n-ブチルリチウム溶液	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(9)	30	57	1.17	27.1

## 【 0 3 0 6 】

以下に、実施例及び比較例で用いた各種薬品について説明する。

10

20

30

40

50

共重合体(1)～(58)：上記方法で合成

天然ゴム：TSR20

ハイスポリブタジエン(ハイスBR)：宇部興産(株)製のウベポールBR150B  
(シス含量：97質量%)

シリカA：EVONIK-DEGUSSA社製のウルトラジルVN3-G(N<sub>2</sub>SA：175m<sup>2</sup>/g)

シリカB：ローディア社製のゼオシル1205MP(N<sub>2</sub>SA：200m<sup>2</sup>/g)

シリカC：EVONIK-DEGUSSA社製のウルトラジル360(N<sub>2</sub>SA：50m<sup>2</sup>/g)

シランカップリング剤A：EVONIK-DEGUSSA社製のSi69(ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド) 10

シランカップリング剤B：EVONIK-DEGUSSA社製のSi363

シランカップリング剤C：Momentive社製のNEXT-Z45(結合単位A及び結合単位Bを含む化合物(結合単位A：55モル%、結合単位B：45モル%))

カーボンブラック：三菱化学(株)製のダイアブラックN339(N<sub>2</sub>SA：96m<sup>2</sup>/g、DBP吸収量：124ml/100g)

クマロンインデン樹脂(固体樹脂)：ルトガーズケミカル社製のNOVARES C90  
(Tg：90)

オイル：JX日鉱日石エネルギー(株)製のX-140

老化防止剤：住友化学(株)製のアンチゲン3C 20

ステアリン酸：日油(株)製のピーズステアリン酸つばき

酸化亜鉛：三井金属鉱業(株)製の亜鉛華1号

ワックス：大内新興化学工業(株)製のサンノックN

硫黄：鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

加硫促進剤1：住友化学(株)製のソクシノールCZ

加硫促進剤2：住友化学(株)製のソクシノールD

#### 【0307】

(実施例及び比較例)

表6～25に示す配合内容に従い、(株)神戸製鋼所製の1.7Lバンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を150の条件下で5分間混練りし、混練り物を得た。次に、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、80の条件下で5分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を170で20分間、0.5mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、タイヤ成型機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、170で12分間加硫し、試験用タイヤ(195/65R15サイズ、DS-2パターンの乗用車用スタッドレスタイヤ)を製造した。

#### 【0308】

<評価項目及び試験方法>

以下の評価において、表6～12の基準比較例を比較例1、表13～19の基準比較例を比較例22、表20～25の基準比較例を比較例45とした。

<ゴム強度指数>

JISK 6251：2010に準じて引張試験を行い、破断伸びを測定した。測定結果を、基準比較例を100とした指数で示した。指数が大きい程、ゴム強度(破壊強度)が大きいことを示している。

(ゴム強度指数) = (各配合の破断伸び) / (基準比較例の破断伸び) × 100

#### 【0309】

<低発熱性指数>

(株)上島製作所製スペクトロメーターを用いて、動的歪振幅1%、周波数10Hz、温 50

度50で加硫ゴム組成物のtanを測定した。tanの逆数の値について基準比較例を100として指数表示した。数値が大きいほど転がり抵抗が小さく（発熱しにくく）、低燃費性に優れることを示している。

【0310】

<ハンドリング性能指数>

上記試験用タイヤを国産2000ccのFF車に装着し、下記の条件下で雪氷上を実車走行し、発進、加速及び停止についてフィーリングによる評価を行った。フィーリング評価は、基準比較例を100として、明らかに性能が向上したとテストドライバーが判断したものを120、これまでで全く見られなかった良いレベルであるものを140とする様な評点付けをした。

10

	(氷上)	(雪上)
試験場所	: 北海道名寄テストコ-ス	
気温	: -1 ~ -6 °C	-2 ~ -10 °C

【0311】

<氷上制動性能指数>

上記車両を用いて氷上を走行し、時速30km/hでロックブレーキを踏み、停止させるまでに要した停止距離（氷上制動停止距離）を測定した。結果は、基準比較例を100として、下記式により指数表示した。指数が大きいほど、氷上制動性能が良好である。

(氷上制動性能指数) = (基準比較例の氷上制動停止距離) / (各配合の氷上制動停止距離) × 100

20

【0312】

<耐摩耗性指数>

上記試験用タイヤを国産FF車に装着し、走行距離8000km後のタイヤトレッド部の溝深さを測定し、タイヤ溝深さが1mm減るときの走行距離を算出した。結果は、基準比較例を100として、下記式により指数表示した。指数が大きいほど、耐摩耗性が良好である。

(耐摩耗性指数) = (各配合の走行距離) / (基準比較例の走行距離) × 100

【0313】

<ウェットグリップ性能指数>

上記試験用タイヤを車両（国産FF2000cc）の全輪に装着して、湿潤アスファルト路面にて初速度100km/hからの制動距離を求めた。結果は指数で表し、数値が大きいほどウェットスキッド性能（ウェットグリップ性能）が良好である。指数は次の式で求めた。

30

(ウェットグリップ性能指数) = (基準比較例の制動距離) / (各配合の制動距離) × 100

【0314】

<ドライ操縦安定性>

上記試験用タイヤを国産FF2000ccの全輪に装着し、テストコース（乾燥路面）でドライバーの官能評価により、ドライ操縦安定性を評価した。評価は10点満点とし、基準比較例を4点として相対評価をした。評点が大きいほど操縦安定性に優れている。

40

【0315】

【表 6】

式(III)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
共重合体(1)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(2)	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(4)	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(5)	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(6)	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(7)	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(8)	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—
共重合体(9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(11)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(13)	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(16)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(17)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(18)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(19)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(20)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(21)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ハイソポリアタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
シランカップリング剤A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シランカップリング剤B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シランカップリング剤C	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ゴム強度指数	103	104	105	102	101	101	104	101	100	102	100	103	101	106	101	100	102	100	97	97	99	93	97
低発熱性指数	125	127	126	137	134	136	110	124	130	111	100	93	96	91	103	97	95	102	103	104	96	103	114
ハンドリング性能	124	126	127	137	134	138	110	125	130	112	100	95	99	94	104	98	98	105	106	107	98	108	110
永上制動性能	107	109	110	113	114	116	113	107	104	105	100	99	97	103	104	98	94	99	96	94	90	103	97
耐摩耗性指数	105	107	105	103	105	106	106	104	104	103	100	102	100	97	95	92	98	90	103	104	98	100	115
ウエットグリップ性能指数	110	111	110	110	110	112	109	108	109	107	100	102	102	98	96	96	96	100	107	106	102	97	80
ドライ操縦安定性	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5	3.5	3.5	4.25	3

【 0 3 1 6 】

10

20

30

40

【表 7】

式(IV)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例										実施例			
	11	12	13	14	15	16	17	14	1	4	5	6	15	18	19	20								
共重合体(8)	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	10	10	10								
共重合体(12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-								
共重合体(14)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-								
共重合体(15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	10	-	-	-								
共重合体(19)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-								
共重合体(22)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								
共重合体(23)	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								
共重合体(24)	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								
共重合体(25)	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								
共重合体(26)	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								
共重合体(27)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-								
共重合体(28)	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								
共重合体(29)	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-								
共重合体(30)	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-								
共重合体(31)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-								
共重合体(32)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10								
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40								
ハイシスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40								
シリカA	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75								
シランカップリング剤A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								
シランカップリング剤B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								
シランカップリング剤C	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75								
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5								
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40								
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5								
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2								
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5								
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1								
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2								
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8								
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2								
ゴム強度指数	107	106	105	107	108	105	109	95	100	106	101	100	97	105	105	104								
低発熱性指数	130	125	126	126	121	123	113	103	100	91	103	97	107	109	110	108								
ハンドリング性能	130	128	127	126	125	125	115	100	100	94	104	98	110	113	112	110								
水上制動性能	105	100	100	105	105	100	100	98	100	103	104	98	95	103	105	105								
耐摩耗性指数	113	110	115	113	110	112	114	95	100	97	95	92	105	106	113	115								
ウェットグリップ性能指数	107	106	104	108	109	108	106	94	100	98	96	95	107	108	108	105								
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5	4	4	4								

配合(質量部)

評価

【 0 3 1 7 】

【表 8】

式(Ⅲd)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	比較例		実施例	実施例				実施例		
	1	4	6	21	22	23	24	25		
配合 (質量部)	共重合体(7)	—	—	20	20	20	20	20	20	
	共重合体(8)	20	—	—	—	—	—	—	—	
	共重合体(12)	—	20	—	—	—	—	—	—	
	天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	55	
	ハイスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	25	
	シリカA	75	75	75	75	75	75	75	75	
	シランカップリング剤A	—	—	—	—	—	3	—	—	
	シランカップリング剤B	—	—	—	6	—	—	3	—	
	シランカップリング剤C	3.75	3.75	3.75	—	10	2	2	3.75	
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	
	オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	
	硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	
	加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
	加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	評価	ゴム強度指数	100	106	101	101	107	105	106	115
		低発熱性指数	100	93	136	133	132	131	135	131
ハンドリング性能		100	93	138	136	132	134	137	132	
氷上制動性能		100	102	116	113	110	115	118	101	
耐摩耗性指数		100	97	106	102	104	103	105	103	
ウェットグリップ性能指数		100	98	112	114	121	113	115	104	
ドライ操縦安定性		4	4	4.25	4.25	4	4.25	4.5	4.25	

【 0 3 1 8 】

【表 9】

式(Ⅲd)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	比較例	実施例				
	1	6	26	27	28	
配合 (質量部)	共重合体(7)	—	20	20	20	20
	共重合体(8)	20	—	—	—	—
	共重合体(12)	—	—	—	—	—
	天然ゴム	40	40	40	40	40
	ハイスポリブタジエン	40	40	40	40	40
	シリカA	75	75	—	75	—
	シリカB	—	—	55	—	55
	シリカC	—	—	20	—	20
	シランカップリング剤A	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤B	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤C	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
	カーボンブラック	5	5	5	5	5
	オイル	40	40	40	40	40
	クマロンインデン樹脂	—	—	—	5	5
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2
	加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
評価	ゴム強度指数	100	101	100	106	106
	低発熱性指数	100	136	158	135	160
	ハンドリング性能	100	138	145	139	147
	氷上制動性能	100	116	129	132	136
	耐摩耗性指数	100	106	105	111	116
	ウェットグリップ性能指数	100	112	123	139	143
	ドライ操縦安定性	4	4.25	4.25	4.25	4.25

10

20

30

40

50

【 0 3 1 9 】

【 表 1 0 】

式(IIIb)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例						
	29	30	31	32	33	34	35	36	37	16	1	4	5	6	17		
共重合体(8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-		
共重合体(12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-		
共重合体(14)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-		
共重合体(15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	10		
共重合体(19)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10		
共重合体(33)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(34)	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(35)	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(36)	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(37)	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(38)	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(39)	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(40)	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(41)	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-		
共重合体(42)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-		
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
ハイシスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
シリカA	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75		
シランカップリング剤A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
シランカップリング剤B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
シランカップリング剤C	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75		
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8		
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2		
ゴム強度指数	102	103	101	101	101	101	101	101	100	103	100	106	101	100	97		
低発熱性指数	120	124	110	108	109	111	110	111	104	120	100	91	103	97	107		
ハンドライグ性能	121	125	110	108	110	112	110	112	105	121	100	94	104	98	110		
氷上制動性能	102	101	106	103	104	102	101	102	106	100	100	103	104	98	95		
耐摩耗性指数	107	107	106	116	106	105	115	109	112	97	100	97	95	92	105		
ウエットグリップ性能指数	103	104	111	106	108	105	104	106	108	99	100	98	96	96	95		
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		

配合 (質量部)

評価

【 0 3 2 0 】

【 表 1 1 】

アルコキシシリル基、窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例								
	38	39	40	41	42	43	44	18	1	4	5	6	19						
共重合体(8)	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—						
共重合体(12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—						
共重合体(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—						
共重合体(15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	10						
共重合体(19)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10						
共重合体(43)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
共重合体(44)	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
共重合体(45)	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
共重合体(46)	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
共重合体(47)	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—						
共重合体(48)	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—						
共重合体(49)	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—						
共重合体(50)	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—						
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40						
ハイシスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40						
シリカA	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75						
シランカップリング剤A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
シランカップリング剤B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
シランカップリング剤C	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75						
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5						
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40						
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5						
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5						
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1						
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8						
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2						
ゴム強度指数	104	103	104	104	105	103	103	100	100	106	101	100	97						
低発熱性指数	106	104	107	107	108	105	105	106	100	91	103	97	107						
ハンドリング性能	107	105	107	108	110	106	105	106	100	94	104	98	110						
氷上制動性能	101	107	106	105	108	107	108	100	100	103	104	98	95						
耐摩耗性指数	110	109	105	106	107	105	106	100	100	97	95	92	105						
ウエットグリップ性能指数	104	110	108	111	112	110	112	101	100	98	96	96	95						
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5						

配合（質量部）

評価

【 0 3 2 1 】

【 表 1 2 】

N, N-ジアルキル置換カルボン酸アミドジアルキルセタール化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例					
	45	46	47	48	49	50	51	20	1	4	5	6	21			
共重合体(8)	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-			
共重合体(12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-			
共重合体(14)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-			
共重合体(15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-			
共重合体(19)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10			
共重合体(51)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
共重合体(52)	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
共重合体(53)	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
共重合体(54)	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
共重合体(55)	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-			
共重合体(56)	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-			
共重合体(57)	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-			
共重合体(58)	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-			
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40			
ハイシスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40			
シリカA	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75			
シランカップリング剤A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
シランカップリング剤B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
シランカップリング剤C	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75			
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40			
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5			
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8			
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2			
ゴム強度指数	104	104	104	104	105	101	103	100	100	106	101	100	97			
低発熱性指数	106	106	105	106	109	103	104	105	100	91	103	97	107			
ハンドリング性能	108	107	106	106	111	105	104	105	100	94	104	98	110			
氷上制動性能	101	105	108	106	110	106	108	99	100	103	104	98	95			
耐摩耗性指数	111	110	106	105	106	105	105	101	100	97	95	92	105			
ウエットグリップ性能指数	103	108	112	109	114	109	111	100	100	98	96	96	95			
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5			

配合 (質量部)

評価

【 0 3 2 2 】

10

20

30

40

【表 1 3】

式(Ⅲd)で表される化合物を末端密着剤として使用した例

	実施例																					比較例						
	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34					
共重合体(1)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(2)	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(3)	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(4)	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(5)	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(6)	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(7)	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(8)	—	—	—	—	—	—	—	20	20	20	20	—	—	—	—	—	—	—	20	20	20	—	—					
共重合体(9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—					
共重合体(10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(11)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(13)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—					
共重合体(16)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—					
共重合体(17)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—					
共重合体(18)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(19)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(20)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
共重合体(21)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40					
ハイスボリアブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40					
シリカA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
シリカB	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55					
シリカC	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20					
シランカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6					
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5					
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40					
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5					
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2					
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5					
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1					
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2					
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8					
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2					
ゴム強度指数	103	104	105	102	101	103	107	105	101	103	100	105	103	106	103	101	105	102	98	99	100	95	99					
低発熱性指数	129	131	130	141	138	139	114	127	133	114	100	97	98	94	105	99	98	102	106	107	99	107	117					
ハンパング性能	124	126	127	137	134	137	108	122	125	110	100	91	95	90	100	94	94	101	102	104	95	105	105					
氷上制動性能	107	109	110	113	114	116	113	107	104	105	100	99	97	103	104	98	94	99	96	94	90	103	97					
耐摩耗性指数	105	107	105	103	105	106	106	103	102	100	100	100	98	95	93	90	95	88	103	104	95	98	110					
フエットリップ性能指数	110	111	110	110	110	113	111	110	110	109	100	103	102	99	97	97	97	100	108	107	103	97	82					
ドライ環境安定性	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5	3.5	3.5	4.25	3					

配合（質量部）

評価

10

20

30

40

50

【表 1 4】

式(IV)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例										実施例								
	62	63	64	65	66	67	68	35	22	25	26	27	36	69	70	71	22	25	26	27	36	22	25	26	27	36	69	70	71
共重合体(8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(19)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(22)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(23)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(24)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(25)	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(26)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(27)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(28)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(29)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(30)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(31)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(32)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ハイスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
シリカA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シリカB	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
シリカC	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
シランカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ゴム強度指数	107	106	105	107	108	107	111	95	100	106	103	101	101	103	106	106	100	106	106	103	101	101	101	101	103	106	106	106	
低発熱性指数	130	125	126	126	121	126	116	99	100	94	105	99	109	110	111	109	100	94	105	99	109	110	111	109	110	111	109	110	
ハンドリング性能	130	128	127	126	125	125	115	101	100	90	100	94	110	106	112	110	100	90	100	94	110	106	112	110	106	112	110	110	
氷上制動性能	105	100	100	105	105	100	100	98	100	103	104	98	96	105	107	107	100	103	104	98	96	105	107	107	105	107	107	107	
耐摩耗性指数	113	110	115	113	110	110	111	95	100	95	93	90	102	108	110	111	100	95	93	90	102	108	110	110	108	110	111	111	
ウエットグリップ性能指数	107	106	104	108	109	107	105	97	100	99	97	97	94	108	107	106	100	99	97	97	94	108	107	107	108	107	106	106	
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	

配合(質量部)

評価

【 0 3 2 4 】

【 1 5 5 】

式(Ⅲd)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	比較例				実施例								比較例		実施例
	22	25	57	72	73	74	75	76	37	38					
共重合体(7)	—	—	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
共重合体(8)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(12)	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
ハイスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
シリカA	—	—	—	—	—	—	10	10	—	—	—	—	—	—	
シリカB	55	55	55	70	60	40	45	55	130	3	3	3	3	55	
シリカC	20	20	20	5	15	35	20	10	30	1	1	1	1	20	
シランカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
ゴム強度指数	100	106	103	110	105	107	104	108	58	86	86	115	115		
低発熱性指数	100	94	139	118	133	142	140	135	95	148	138	138	138		
ハンドリング性能	100	90	137	130	133	135	139	138	98	86	135	135	135		
氷上制動性能	100	103	116	105	113	121	115	116	90	84	103	103	103		
耐摩耗性指数	100	95	106	109	105	105	108	106	85	66	100	100	100		
ウエットグリップ性能指数	100	99	113	102	116	121	118	116	127	118	104	104	104		
ドライ操縦安定性	4	4	4.25	4.25	4.25	4	4.25	4.5	3	3	4.25	4.25	4.25		

【 0 3 2 5 】

10

20

30

40

【表 1 6】

式(Ⅲd)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

		比較例		
		22	57	78
配合 ( 質量部 )	共重合体(7)	—	20	20
	共重合体(8)	20	—	—
	共重合体(12)	—	—	—
	天然ゴム	40	40	40
	ハイスポリブタジエン	40	40	40
	シリカA	20	20	20
	シリカB	55	55	55
	シリカC	—	—	—
	シランカップリング剤A	6	6	6
	カーボンブラック	5	5	5
	オイル	40	40	40
	クマロンインデン樹脂	—	—	5
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1
	硫黄	2	2	2
	加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2
	評価	ゴム強度指数	100	103
低発熱性指数		100	139	139
ハンドリング性能		100	137	138
氷上制動性能		100	116	135
耐摩耗性指数		100	106	112
ウェットグリップ性能指数		100	113	140
ドライ操縦安定性		4	4.25	4.25

10

20

【 0 3 2 6 】

【表 17】

式(IIIb)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例						
	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	22	23	24	25	26	27	28
共重合体(8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—
共重合体(15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—
共重合体(19)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	10
共重合体(33)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
共重合体(34)	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(35)	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(36)	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(37)	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(38)	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(39)	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(40)	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(41)	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(42)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ハイスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
シリカA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シリカB	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
シリカC	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
シランカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ゴム強度指数	104	105	103	103	103	103	103	103	102	102	105	100	106	103	101	99	99
低発熱性指数	118	122	108	106	107	109	108	109	102	102	118	100	94	105	99	105	105
ハンドリング性能	120	124	109	107	109	110	108	111	103	103	120	100	90	100	94	105	105
氷上制動性能	101	103	109	104	106	105	102	105	106	106	99	100	103	104	98	95	95
耐摩耗性指数	109	109	108	118	108	107	117	111	114	114	99	100	95	93	90	107	107
ウエットグリップ性能指数	104	105	112	107	109	106	105	107	109	109	100	100	99	97	97	96	96
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5

配合 (質量部)

評価

【0327】

【 1 8 8 】

アルコキシシリル基、窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例															
	88	89	90	91	92	93	94	41	22	25	26	27	42	88	89	90	91	92	93	94	41	22	25	26	27	42
共重合体(8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
共重合体(12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
共重合体(14)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	
共重合体(15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	10	
共重合体(19)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	
共重合体(43)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
共重合体(44)	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
共重合体(45)	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
共重合体(46)	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
共重合体(47)	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
共重合体(48)	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
共重合体(49)	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
共重合体(50)	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
ハイシスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
シリカA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
シリカB	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	
シリカC	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
シランカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
ゴム強度指数	106	105	106	106	107	105	105	102	100	106	103	101	99	106	105	106	106	107	105	105	102	100	106	103	101	99
低発熱性指数	105	103	106	106	107	104	104	105	100	94	105	99	106	105	103	106	106	107	104	104	105	100	94	105	99	106
ハンドリング性能	106	104	108	106	107	105	105	105	100	90	100	94	107	106	104	108	106	107	105	105	105	100	90	100	94	107
氷上制動性能	103	109	106	108	108	107	109	100	100	103	104	98	95	103	109	106	108	108	107	109	100	100	103	104	98	95
耐摩耗性指数	112	111	107	108	109	107	108	102	100	95	93	90	107	112	111	107	108	109	107	108	102	100	95	93	90	107
ウエットグリップ性能指数	105	111	109	112	113	111	113	102	100	99	97	96	96	105	111	109	112	113	111	113	102	100	99	97	96	96
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
配合(質量部)																										
評価																										

【 0 3 2 8 】

【 表 1 9 】

N, N-ジアルキル置換カルボン酸アミドジアルキルアセタール化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例				
	95	96	97	98	99	100	101	43	22	25	26	27	44		
共重合体(8)	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-		
共重合体(12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-		
共重合体(14)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-		
共重合体(15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	10		
共重合体(19)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10		
共重合体(51)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(52)	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(53)	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(54)	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(55)	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(56)	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-		
共重合体(57)	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-		
共重合体(58)	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-		
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
ハイシスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
シリカA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
シリカB	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55		
シリカC	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
シランカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8		
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2		
ゴム強度指数	106	106	106	106	107	103	105	102	100	106	103	101	99		
低発熱性指数	105	105	104	105	108	102	103	104	100	94	105	99	106		
ハンドリング性能	106	107	106	105	111	103	103	105	100	90	100	94	108		
氷上制動性能	102	106	107	107	110	105	107	99	100	103	104	98	95		
耐摩耗性指数	113	112	108	107	108	107	107	103	100	95	93	90	107		
ウエットグリップ性能指数	104	109	113	110	115	110	112	101	100	99	97	97	96		
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5		
配合 ( 質量部 )															
評価															

【 0 3 2 9 】

【表 20】

式(Ⅲd)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例												
	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57
共重合体(1)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(2)	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(3)	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(4)	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(5)	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(6)	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(7)	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(8)	—	—	—	—	—	—	20	20	20	20	20	—	—	—	—	—	—	—	20	20	20	20	20
共重合体(9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(11)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(13)	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(16)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(17)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(18)	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(19)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(20)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(21)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ハインスルフィタジエン	40	40	40	40	40	40	40	20	20	20	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
シアンカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
クマロンインデン樹脂1(Tg:90℃)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
クマロンインデン樹脂2(Tg:10℃)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
クマロンインデン樹脂3(Tg:30℃)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α-メチルスチレン樹脂(Tg:95℃)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ゴム強度指数	103	104	105	102	101	101	104	101	100	102	100	103	101	106	101	100	102	100	97	97	99	93	97
低架粘性指数	120	122	121	133	132	104	120	125	106	100	91	94	88	100	91	94	93	101	102	103	93	103	110
ハンドリング性能	125	127	126	138	135	107	109	125	130	111	100	96	99	93	105	99	95	106	107	108	98	108	110
氷上制動性能	108	109	110	115	114	116	112	107	105	106	100	99	98	102	104	98	95	100	95	95	90	103	95
耐摩耗性指数	103	104	103	101	102	104	103	102	104	100	100	101	99	97	93	92	96	88	101	102	95	98	115
ウェットグリップ性能指数	111	111	110	109	109	112	107	106	107	105	100	101	101	96	96	97	96	100	105	104	102	97	82
ドライ操縦安定性	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5	3.5	3.5	4.25	3

配合(質量部)

評価

【0330】

10

20

30

40

【表 2 1】

式(IV)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例					比較例					実施例				
	112	113	114	115	116	117	118	45	48	49	50	59	119	120	121
共重合体(8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(12)	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(14)	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
共重合体(15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
共重合体(19)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	10	-	-	-
共重合体(22)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
共重合体(23)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(24)	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(25)	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(26)	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(27)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(28)	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(29)	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(30)	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(31)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
共重合体(32)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ハインスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
シリカA	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
シランカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
クロロインテン樹脂1(Tg:90°C)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
クロロインテン樹脂2(Tg:10°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
クロロインテン樹脂3(Tg:-30°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
α-メチルスチレン樹脂(Tg:95°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ゴム強度指数	107	106	105	107	108	105	109	95	100	106	101	100	97	104	105
低発熱性指数	124	121	122	121	117	118	108	101	100	88	100	94	103	108	105
ハンドリング性能	129	126	127	126	122	123	113	102	100	93	105	99	108	110	108
氷上制動性能	105	100	100	105	105	100	100	98	100	102	104	98	95	103	105
耐摩耗性指数	111	108	112	111	109	110	112	100	100	97	93	92	102	104	110
ウエットグリップ性能指数	107	106	105	108	109	107	106	105	100	96	96	97	95	105	107
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5	4	4	4

配合(質量部)

評価

【0 3 3 1】

10

20

30

40

【 2 2 2 】

式(Ⅲd)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	比較例		実施例								比較例	実施例
	45	48	107	122	123	124	125	60	126			
共重合体(7)	—	—	20	20	20	20	20	20	50	20		
共重合体(8)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
共重合体(12)	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—		
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	55		
ハインスポリブタジエンゴム	40	40	40	40	40	40	40	10	25			
シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75		
シランカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
クマロインデン樹脂1(Tg:90°C)	5	5	5	—	15	5	5	5	5	5		
クマロインデン樹脂2(Tg:10°C)	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—		
クマロインデン樹脂3(Tg:-30°C)	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—		
α-メチルスチレン樹脂(Tg:95°C)	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—		
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8		
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2		
ゴム強度指数	100	106	101	101	107	105	106	106	106	115		
低発熱性指数	100	88	132	131	127	129	132	110	127			
ハンドリング性能	100	93	137	136	132	134	137	118	132			
水上制動性能	100	102	116	113	110	115	118	88	101			
耐摩耗性指数	100	97	104	100	102	102	105	83	103			
ウエットグリップ性能指数	100	96	112	114	121	112	114	130	102			
ドライ操縦安定性	4	4	4.25	4.25	4	4.25	4.5	4.5	4.5	4.25		

配合 ( 質量部 )

評価

【 0 3 3 2 】

【表 2 3】

式(IIIb)で表される化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例					
	127	128	129	130	131	132	133	134	135	61	45	48	49	50	62	
共重合体(8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(19)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(33)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(34)	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(35)	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(36)	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(37)	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(38)	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(39)	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(40)	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	
共重合体(41)	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	
共重合体(42)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
ハインズポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
シリカA	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	
シランカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
クマロインテン樹脂1(Tg:90°C)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
クマロインテン樹脂2(Tg:10°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
クマロインテン樹脂3(Tg:-30°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
α-メチルスチレン樹脂(Tg:95°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
ゴム強度指数	102	103	101	101	101	101	101	101	100	103	100	106	101	100	97	
低発熱性指数	118	122	108	106	107	109	108	109	102	118	100	88	100	94	105	
ハンドリング性能	120	125	109	108	107	112	109	111	104	120	100	93	105	99	107	
永上制動性能	103	104	110	105	106	103	104	105	107	100	100	102	104	98	98	
耐摩耗性指数	110	110	109	119	109	108	118	112	115	100	100	97	93	92	108	
ウエットグリップ性能指数	106	107	114	109	111	108	107	109	111	102	100	96	96	97	98	
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5	

配合 (質量部)

評価

【 0 3 3 3 3】

【 表 2 4 】

アルコキシシリル基、窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物を末端変性剤として使用した例

	実施例										比較例				
	136	137	138	139	140	141	142	63	45	48	49	50	64		
共重合体(8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
共重合体(12)	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—		
共重合体(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—		
共重合体(15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—		
共重合体(19)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	10		
共重合体(43)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10		
共重合体(44)	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
共重合体(45)	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
共重合体(46)	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
共重合体(47)	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—		
共重合体(48)	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—		
共重合体(49)	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—		
共重合体(50)	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—		
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
ハイスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75		
シランカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
クマロンインデン樹脂1(Tg:90°C)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
クマロンインデン樹脂2(Tg:10°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
クマロンインデン樹脂3(Tg:-30°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
α-メチルスチレン樹脂(Tg:95°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8		
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2		
ゴム強度指数	104	103	104	104	105	103	103	100	100	106	101	100	97		
低発熱性指数	105	103	106	106	107	104	104	105	100	88	100	94	106		
ハンドリフト性能	107	105	108	107	108	105	105	106	100	93	105	99	108		
氷上制動性能	104	107	106	108	109	108	110	100	100	102	104	98	98		
耐摩耗性指数	113	112	108	109	110	108	109	103	100	97	93	92	108		
ウエットグリップ性能指数	107	113	111	114	115	113	115	104	100	96	96	97	98		
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.5		

配合 (質量部)

評価

【 0 3 3 4 】

【表 2 5】

N, N-ジアルキル置換カルボン酸アミドジアルキルセタール化合物を末端変性剤として使用した例	実施例										比較例									
	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162
共重合体(8)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(15)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(19)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(51)	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(52)	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(53)	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(54)	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(55)	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(56)	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(57)	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体(58)	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ハイスポリブタジエン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
シランカップリング剤A	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
クロロインデン樹脂1(Tg:90°C)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
クロロインデン樹脂2(Tg:10°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
クロロインデン樹脂3(Tg:-30°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α-メチルスチレン樹脂(Tg:95°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ゴム強度指数	104	104	104	104	105	101	103	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	97
低発熱性指数	105	105	104	105	108	102	103	104	100	100	88	100	94	106	106	106	106	106	106	106
ハンドリング性能	106	107	105	105	110	103	104	105	100	100	93	105	99	106	106	106	106	106	106	106
氷上制動性能	102	108	111	109	113	109	110	101	100	102	104	98	98	106	106	106	106	106	106	106
耐摩耗性指数	114	113	109	108	109	108	108	104	100	97	93	92	108	108	108	108	108	108	108	108
ウェットグリップ性能指数	106	111	115	112	117	112	114	103	100	96	96	97	108	108	108	108	108	108	108	108
ドライ操縦安定性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0335】

表6~25に示すように、実施例は、特定のアミン構造を開始末端に有し、かつ、主鎖部分にケイ素含有化合物由来の構造単位を、停止末端に窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物由来の構造単位を有する共役ジエン系共重合体と、ミクロ構造におけるシス構造の割合が95質量%以上であるハイスポリブタジエンと、ポリイソブレン系ゴムと、シリカと、メルカプト基を有するシランカップリング剤とをそれぞれ特定量含んでいる為、比較例のゴム組成物に比べて氷雪上性能、耐摩耗性、ゴム強度、低燃費性、ウェットグリップ性能及びドライ操縦安定性がバランス良く改善された。また、開始末端、主鎖、停止末端の3箇所が特定の化合物で変性された構造を有する上記共役ジエン系重合体と、開始末端のみ、主鎖のみ、停止末端のみが変性された共重合体との比較から、開始末端、主鎖、停止末端の3箇所を変性することで、各性能の改善効果が相乗的に高まることが分かった。

【0336】

10

20

30

40

50

実施例の中でも、上記共役ジエン系重合体メルカプト基とともに、メルカプト基を有するシランカップリング剤、特定の窒素吸着比表面積を有する２種のシリカ、及び特定のガラス転移温度を有する固体樹脂を併用した実施例 28 が特に良好な性能を示した。

【 0 3 3 7 】

上記共役ジエン系重合体の代わりに、主鎖部分にケイ素含有化合物由来の構造単位を、停止末端に窒素原子及び / 又はケイ素原子を含有する化合物由来の構造単位を有しているが、特定のアミン構造を開始末端に有しない共重合体 ( 1 7 ) を含んだ比較例 8、29、52 は、実施例と比較して性能が低く、耐摩耗性に至っては基準比較例よりも劣っていた。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066217

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08C19/25(2006.01)i, C08F230/08(2006.01)i, C08F236/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L47/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L1/00-101/16, B60C1/00, C08C19/22, C08C19/25, C08F230/08, C08F236/00-236/18, C08K3/36, C08K5/54-5/549		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2012-167257 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 September 2012 (06.09.2012), entire text (Family: none)	1-16
P, A	WO 2012/011571 A1 (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims; paragraphs [0016], [0040] to [0084], [0122] to [0134]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 8-193147 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 30 July 1996 (30.07.1996), claims; paragraph [0004]; examples & US 5679744 A	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 19 September, 2012 (19.09.12)		Date of mailing of the international search report 02 October, 2012 (02.10.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066217

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-239444 A (Bridgestone Corp.), 05 September 2000 (05.09.2000), claims; paragraphs [0001], [0010], [0029] to [0035], [0052], [0055] to [0057], [0064] to [0065]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2011-79913 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims; paragraphs [0006], [0033] to [0036], [0044] to [0063], [0069] to [0082]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 8-253520 A (Bridgestone Corp.), 01 October 1996 (01.10.1996), claims; paragraphs [0007] to [0014], [0016] to [0056], [0060] to [0070], [0074]; examples & US 5574109 A & US 5610237 A & US 5932662 A & US 6080835 A & US 6349753 B1 & US 5785778 A & EP 725085 A1 & DE 69606893 D & DE 69606893 T & CA 2168498 A & ES 2144654 T & CA 2168498 A1	1-16
A	JP 48-17674 B1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 31 May 1973 (31.05.1973), claims; column 2, line 20 to column 3, line 43; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2010-77413 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraphs [0004], [0008], [0028], [0030] to [0074], [0110] to [0117]; examples & US 2010/0056703 A1 & US 2011/0082251 A1 & DE 102009038859 A & CN 101659729 A & SG 159477 A & TW 201022301 A	1-16
A	WO 2011/087004 A1 (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), claims; paragraph [0006]; examples & JP 2011-144239 A	6,8-14
A	JP 2006-233177 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 07 September 2006 (07.09.2006), claims; paragraph [0007]; examples & US 2006/0173118 A1 & EP 1686151 A1 & DE 602006000323 D & CN 1821293 A	6,8-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066217

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/048006 A1 (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims; paragraphs [0005], [0011] to [0012], [0022]; examples & JP 2009-91482 A & US 2010/0184908 A1 & EP 2199334 A1	6, 8-14
A	JP 2004-137463 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 13 May 2004 (13.05.2004), claims; paragraphs [0007], [0020]; examples (Family: none)	7, 8, 11, 12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 6 2 1 7									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))											
Int.Cl. C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08C19/25(2006.01)i, C08F230/08(2006.01)i, C08F236/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L47/00(2006.01)i											
B. 調査を行った分野											
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))											
Int.Cl. C08L1/00-101/16, B60C1/00, C08C19/22, C08C19/25, C08F230/08, C08F236/00-236/18, C08K3/36, C08K5/54-5/549											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの											
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2012年										
日本国実用新案登録公報	1996-2012年										
日本国登録実用新案公報	1994-2012年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
EA	JP 2012-167257 A (住友化学株式会社) 2012.09.06, 全文 (ファミリーなし)	1-16									
PA	WO 2012/011571 A1 (住友ゴム工業株式会社) 2012.01.26, 請求の範囲、[0016]、[0040] - [0084]、[0122] - [0134]、実施例 (ファミリーなし)	1-16									
A	JP 8-193147 A (横浜ゴム株式会社) 1996.07.30, 特許請求の範囲、【0004】、実施例 & US 5679744 A	1-16									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 19.09.2012		国際調査報告の発送日 02.10.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮本 純	4 J   3 0 4 1								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 6 2 1 7
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-239444 A (株式会社ブリヂストン) 2000.09.05, 特許請求の範囲、【0001】、【0010】、【0029】－【0035】、【0052】、【0055】－【0057】、【0064】－【0065】、実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2011-79913 A (住友ゴム工業株式会社) 2011.04.21, 特許請求の範囲、【0006】、【0033】－【0036】、【0044】－【0063】、【0069】－【0082】、実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 8-253520 A (株式会社ブリヂストン) 1996.10.01, 特許請求の範囲、【0007】－【0014】、【0016】－【0056】、【0060】－【0070】、【0074】、実施例 & US 5574109 A & US 5610237 A & US 5932662 A & US 6080835 A & US 6349753 B1 & US 5785778 A & EP 725085 A1 & DE 69606893 D & DE 69606893 T & CA 2168498 A & ES 2144654 T & CA 2168498 A1	1-16
A	JP 48-17674 B1 (日本ゼオン株式会社) 1973.05.31, 特許請求の範囲、第2欄第20行から第3欄第43行、実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2010-77413 A (住友化学株式会社) 2010.04.08, 特許請求の範囲、【0004】、【0008】、【0028】、【0030】－【0074】、【0110】－【0117】、実施例 & US 2010/0056703 A1 & US 2011/0082251 A1 & DE 102009038859 A & CN 101659729 A & SG 159477 A & TW 201022301 A	1-16
A	WO 2011/087004 A1 (住友ゴム工業株式会社) 2011.07.21, 請求の範囲、【0006】、実施例 & JP 2011-144239 A	6, 8-14
A	JP 2006-233177 A (住友ゴム工業株式会社) 2006.09.07, 特許請求の範囲、【0007】、実施例 & US 2006/0173118 A1 & EP 1686151 A1 & DE 602006000323 D & CN 1821293 A	6, 8-14
A	WO 2009/048006 A1 (住友ゴム工業株式会社) 2009.04.16, 請求の範囲、【0005】、【0011】－【0012】、【0022】、実施例 & JP 2009-91482 A & US 2010/0184908 A1 & EP 2199334 A1	6, 8-14
A	JP 2004-137463 A (住友ゴム工業株式会社) 2004.05.13, 特許請求の範囲、【0007】、【0020】、実施例 (ファミリーなし)	7, 8, 11, 12

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**B 6 0 C 1/00 (2006.01)** B 6 0 C 1/00 A

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

Fターム(参考) 4J002 AC01X AC03W AC06X AC113 DJ016 EX087 FD016 FD207 GN01  
 4J100 AB02Q AP16R AS02P BA11H BA31H BA35H BA72H BA85R BC65H BC75H  
 CA05 CA31 DA01 DA04 FA03 HA35 HC50 HC63 HC78 JA29

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。