

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5691623号
(P5691623)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 9/00	(2006.01)	CO8L 9/00	
CO8L 53/00	(2006.01)	CO8L 53/00	
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00	
CO8F 297/00	(2006.01)	CO8F 297/00	
CO8F 8/42	(2006.01)	CO8F 8/42	

請求項の数 8 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2011-36695 (P2011-36695)	(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成23年2月23日(2011.2.23)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(65) 公開番号	特開2011-195825 (P2011-195825A)	(74) 代理人	100151909 弁理士 坂元 徹
(43) 公開日	平成23年10月6日(2011.10.6)	(72) 発明者	藤井 徹 東京都中央区新川二丁目27番1号 住友 化学株式会社内
審査請求日	平成26年1月21日(2014.1.21)	(72) 発明者	須藤 拓也 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株 式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2010-41901 (P2010-41901)		
(32) 優先日	平成22年2月26日(2010.2.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2010-41902 (P2010-41902)		
(32) 優先日	平成22年2月26日(2010.2.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエン系重合体ゴム、及び、共役ジエン系重合体ゴム組成物

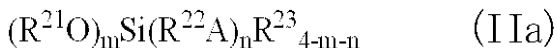
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分(A)及び成分(B)を含有し、成分(A)と成分(B)の総量を100重量%として、成分(A)の含有量が5~90重量%であり、成分(B)の含有量が95~100重量%であり、成分(A)及び/又は成分(B)がケイ素含有単量体に基づく構成単位を有する共役ジエン系重合体ゴム材料。

成分(A)：カルボニル基と置換アミノ基とを有する化合物で変性された共役ジエン系重合体ゴム成分。

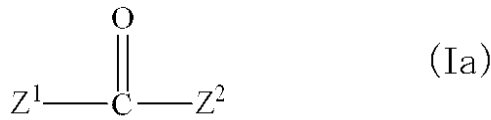
成分(B)：下式(IIa)で表される化合物で変性された共役ジエン系重合体ゴム成分。



(式中、mは1~3の数を表し、nは1~3の数を表し、m+nは2~4であり、R²¹及びR²³はヒドロカルビル基を表し、R²²はヒドロカルビレン基を表し、Aは置換アミノ基又は置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基を表し、R²¹が複数ある場合、複数あるR²¹は同一でも異なってもよく、R²²が複数ある場合、複数あるR²²は同一でも異なってもよく、R²³が複数ある場合、複数あるR²³は同一でも異なってもよく、Aが複数ある場合、複数あるAは同一でも異なってもよい。)

【請求項2】

カルボニル基と置換アミノ基とを有する化合物が、下式(Ia)で表される化合物である請求項1に記載の共役ジエン系重合体ゴム材料。

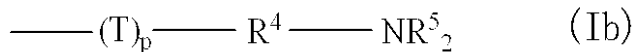


(式中、 Z^1 及び Z^2 は、置換アミノ基を有する基、水素原子、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、又は、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基を表し、 Z^1 及び Z^2 の少なくとも1つが置換アミノ基を有する基であるか、あるいは、 Z^1 と Z^2 とが結合して、置換アミノ基を有する環構造を Z^1 と Z^2 とカルボニル炭素とで形成する基を表す。)

10

【請求項3】

式(Ia)の Z^1 及び Z^2 の少なくとも1つが下式(Ib)で表される基である請求項2に記載の共役ジエン系重合体ゴム材料。

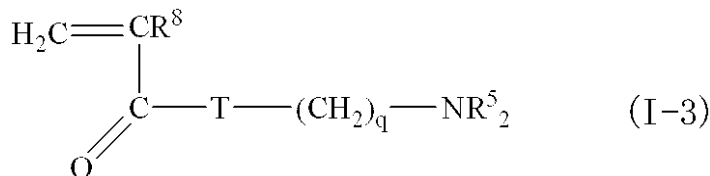


(式中、 p は0又は1を表し、 T は、酸素原子又は $-\text{NR}^6-$ (R^6 は、ヒドロカルビル基又は水素原子を表す。)を表し、 R^4 はヒドロカルビレン基を表し、 R^5 は、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基(2つの R^5 は同一でも異なってもよい。)、2つの R^5 は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する炭素原子数が2~20の基、あるいは、2つの R^5 が結合した炭素原子数が2~20の2価基を表す。)

20

【請求項4】

カルボニル基と置換アミノ基とを有する化合物が、下式(I-3)で表される化合物である請求項1に記載の共役ジエン系重合体ゴム材料。



(式中、 R^5 は、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基(2つの R^5 は同一でも異なってもよい。)、2つの R^5 は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する炭素原子数が2~20の基、あるいは、2つの R^5 が結合した炭素原子数が2~20の2価基を表し、 q は1~10の整数を表し、 T は、酸素原子又は $-\text{NR}^6-$ (R^6 は、ヒドロカルビル基又は水素原子を表す。)を表し、 R^8 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。)

30

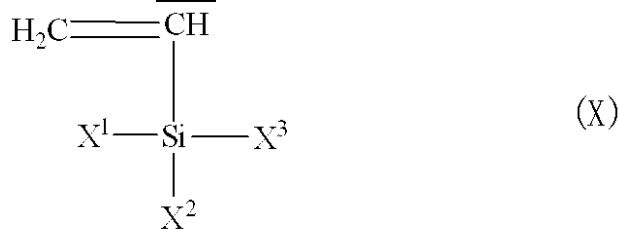
【請求項5】

式(IIa)で表される化合物が[3-(ジアルキルアミノ)プロピル]トリアルコキシシランである請求項1~4のいずれかに記載の共役ジエン系重合体ゴム材料。

【請求項6】

ケイ素含有単量体が下式(X)で表される単量体である請求項1に記載の共役ジエン系重合体ゴム材料。

40



(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、又は、下式(Xa)で表される基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つが、下式(Xa)で表さ

50

れる基である。)



(式中、R'及びR''は、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1~6のヒドロカルビル基、シリル基、置換シリル基、あるいは、R'とR''とが結合した炭素原子数が2~12の2価基を表す。)

10

【請求項7】

共役ジエン系重合体ゴム材料のビニル結合量が、共役ジエンに基づく構成単位の含有量を100モル%として、20モル%以上70モル%以下である請求項1~6のいずれかに記載の共役ジエン系重合体ゴム材料。

【請求項8】

請求項1~7のいずれかに記載の共役ジエン系重合体ゴム材料と充填剤とを含有し、充填剤の含有量が、共役ジエン系重合体ゴム材料100重量部あたり、10~150重量部である共役ジエン系重合体ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、共役ジエン系重合体ゴム、及び、共役ジエン系重合体ゴム組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題への関心の高まりから、自動車に対して省燃費化の要求が強くなっており、自動車用タイヤに用いるゴム組成物に対しても、省燃費性に優れることが求められている。自動車タイヤ用のゴム組成物としては、ポリブタジエンゴムやブタジエン-スチレン共重合体ゴム等の共役ジエン系重合体ゴムと、カーボンブラックやシリカ等の充填剤とを含有するゴム組成物が用いられている。

30

【0003】

例えば、共役ジエン系重合体ゴムとして、アルキルリチウムを重合開始剤としてブタジエンとスチレンとを共重合してなる重合体ゴムの片末端を、ジアルキルアミノ基を有するアクリルアミドで変性した重合体ゴムを用いたゴム組成物(例えば、特許文献1参照。)、共役ジエン系重合体ゴムとして、アルキルリチウムを重合開始剤としてブタジエンを重合しないしブタジエンとスチレンとを共重合してなる重合体ゴムの片末端を、ジアルキルアミノ基を有するアルコキシシランで変性した重合体ゴムを用いたゴム組成物(例えば、特許文献2、3参照。)が提案されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平1-217047号公報

【特許文献2】特開昭63-186748号公報

【特許文献3】特開2005-290355号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記従来の共役ジエン系重合体ゴムを用いたゴム組成物は、耐摩耗性において必ずしも十分満足のいくものではなかった。

50

【 0 0 0 6 】

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、耐摩耗性に優れる共役ジエン系重合体ゴム組成物を得ることができる共役ジエン系重合体ゴム、及び、該共役ジエン系重合体ゴムと充填剤とを含有する共役ジエン系重合体ゴム組成物を提供することにある。

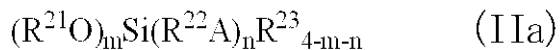
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明の第1は、下記成分(A)及び成分(B)を含有し、成分(A)と成分(B)の総量を100重量%として、成分(A)の含有量が5~90重量%であり、成分(B)の含有量が95~100重量%である共役ジエン系重合体ゴムにかかるものである。

成分(A)：カルボニル基と置換アミノ基とを有する化合物で変性された共役ジエン系重合体ゴム成分。

成分(B)：下式(IIa)で表される化合物で変性された共役ジエン系重合体ゴム成分。



(式中、mは1~3の数を表し、nは1~3の数を表し、m+nは2~4であり、R²¹及びR²³はヒドロカルビル基を表し、R²²はヒドロカルビレン基を表し、Aは置換アミノ基又は置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基を表し、R²¹が複数ある場合、複数あるR²¹は同一でも異なってもよく、R²²が複数ある場合、複数あるR²²は同一でも異なってもよく、R²³が複数ある場合、複数あるR²³は同一でも異なってもよく、Aが複数ある場合、複数あるAは同一でも異なってもよい。)

【 0 0 0 8 】

本発明の第2は、上記の共役ジエン系重合体ゴムと充填剤とを含有する共役ジエン系重合体ゴム組成物にかかるものである。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明により、耐摩耗性に優れる共役ジエン系重合体ゴム組成物を得ることができる共役ジエン系重合体ゴム、及び、該共役ジエン系重合体ゴムと充填剤とを含有する共役ジエン系重合体ゴム組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

〔共役ジエン系重合体ゴム〕

本発明の共役ジエン系重合体ゴムは、下記成分(A)及び成分(B)を含有し、成分(A)と成分(B)の総量を100重量%として、成分(A)の含有量が5~90重量%であり、成分(B)の含有量が95~100重量%であるジエン系重合体ゴムである。

【 0 0 1 1 】

〔成分(A)〕

成分(A)は、カルボニル基と置換アミノ基とを有する化合物で変性された共役ジエン系重合体ゴム成分である。

【 0 0 1 2 】

成分(A)の共役ジエン系重合体ゴム成分は、共役ジエンに基づく構成単位(共役ジエン単位)を有する。該共役ジエンとしては、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-ヘキサジエンがあげられる。これらは、1種以上用いられる。共役ジエンとして、好ましくは、1,3-ブタジエン、イソプレンである。

【 0 0 1 3 】

成分(A)の共役ジエン系重合体ゴム成分は、共役ジエン単位に加え、他の単量体に基づく構成単位を有していてもよい。該他の単量体としては、芳香族ビニル、ビニルニトリル、不飽和カルボン酸エステルがあげられる。芳香族ビニルとしては、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があげられる。また、ビニルニトリルとしては、アクリロニト

10

20

30

40

50

リルがあげられ、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があげられる。好ましくは、芳香族ビニルであり、より好ましくは、スチレンである。

【0014】

成分(A)の共役ジエン系重合体ゴム成分は、強度を高めるために、芳香族ビニルに基づく構成単位(芳香族ビニル単位)を有していることが好ましい。芳香族ビニル単位の含有量としては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位との総量を100重量%として、0重量%以上であり、好ましくは10重量%以上(共役ジエン単位の含有量は90重量%以下)であり、より好ましくは15重量%以上(共役ジエン単位の含有量は85重量%以下)である。また、省燃費性を高めるために、芳香族ビニル単位の含有量は、好ましくは50重量%以下(共役ジエン単位の含有量は50重量%以上)であり、より好ましくは45重量%以下(共役ジエン単位の含有量は55重量%以上)である。

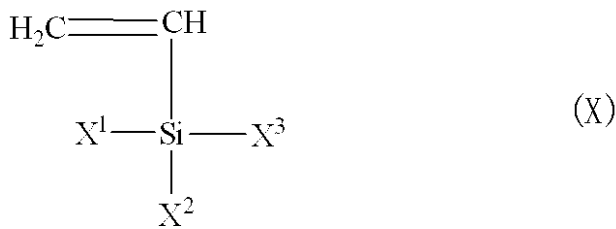
10

【0015】

成分(A)の共役ジエン系重合体ゴム成分は、耐摩耗性および省燃費性を高めるために、ケイ素含有単量体に基づく構成単位を有していることが好ましい。

【0016】

上記ケイ素含有単量体としては、下式(X)で表される単量体が好ましい。



20

(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、又は、下式(Xa)で表される基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つが、下式(Xa)で表される基である。)



30

(式中、 R' 及び R'' は、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1~6のヒドロカルビル基、シリル基、置換シリル基、あるいは、 R' と R'' とが結合した炭素原子数が2~12の2価基を表す。)

【0017】

本明細書では、ヒドロカルビル基は炭化水素残基を表す。置換ヒドロカルビル基(置換基を有するヒドロカルビル基)は、炭化水素残基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されている基を表す。ヒドロカルビルオキシ基は、ヒドロキシル基の水素原子がヒドロカルビル基で置換されている基を表し、置換ヒドロカルビルオキシ基(置換基を有するヒドロカルビルオキシ基)は、ヒドロカルビルオキシ基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されている基を表す。

40

【0018】

式(X)の X^1 、 X^2 及び X^3 は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、又は、下式(Xa)で表される基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つが、式(Xa)で表される基である。

【0019】

X^1 、 X^2 及び X^3 の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

50

、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基があげられる。ヒドロカルビル基として、好ましくは、アルキル基である。

【0020】

X^1 、 X^2 及び X^3 のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1～4であり、より好ましくは、1又は2である。

【0021】

X^1 、 X^2 及び X^3 の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、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基があげられる。置換ヒドロカルビル基として、好ましくは、アルコキシアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が2～4のアルコキシアルキル基である。

10

【0022】

X^1 、 X^2 及び X^3 の置換ヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1～4である。

【0023】

式(Xa)の R' 及び R'' は、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基、シリル基、置換シリル基、あるいは、 R' と R'' とが結合した炭素原子数が2～12の2価基である。

20

【0024】

R' 及び R'' の炭素原子数が1～6の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、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基があげられる。好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基である。

【0025】

R' 及び R'' の窒素原子を有するヒドロカルビル基としては、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジエチルアミノエチル基等のジアルキルアミノアルキル基があげられる。

30

【0026】

R' 及び R'' の酸素原子を有する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、メトキシプロピル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基があげられる。好ましくは、アルコキシアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が2～4のアルコキシアルキル基である。

【0027】

R' 及び R'' のケイ素原子を有するヒドロカルビル基としては、トリメチルシリルメチル基等のトリアルキルシリルアルキル基があげられる。

【0028】

R' 及び R'' の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基等のトリアルキルシリル基があげられる。置換シリル基としては、好ましくは、トリアルキルシリル基であり、より好ましくは、トリメチルシリル基である。

40

【0029】

R' と R'' とが結合した炭素原子数が2～12の2価基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基； $-CH=CH-CH=CH-$ で表される基等のアルケニレン基； $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH=CH-N=CH-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基、 $-CH_2CH_2CH_2-NH-$ で表される基、 $-CH=CH-$

50

CH=N-で表される基、-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-で表される基等の含窒素基；
-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-で表される基、-CH₂CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-
で表される基等の含酸素基があげられる。

【0030】

R'及びR''としては、好ましくは、アルキル基、アルコキシアルキル基、置換シリル基又はR'とR''とが結合した2価基であり、より好ましくは、アルキル基である。

【0031】

式(Xa)で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基があげられる。

【0032】

該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、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(sec-ブチル)アミノ基、ジ(tert-ブチル)アミノ基、ジ(ネオペンチル)アミノ基、エチルメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；

ジ(メトキシメチル)アミノ基、ジ(メトキシエチル)アミノ基、ジ(エトキシメチル)アミノ基、ジ(エトキシエチル)アミノ基等のジ(アルコキシアルキル)アミノ基；

ジ(トリメチルシリル)アミノ基等のジ(トリアルキルシリル)アミノ基があげられる。

【0033】

該環状アミノ基としては、1-アジリジニル基、1-アゼチジニル基、1-ピロリジニル基、1-ペペリジニル基、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等の1-ポリメチレンイミノ基があげられる。また、1-ピロリル基、1-イミダゾリジニル基、1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-ピラゾリジニル基、1-ピラゾリル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基があげられる。

【0034】

式(Xa)で表される基としては、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基である。

【0035】

式(X)のX¹、X²及びX³の少なくとも1つは、式(Xa)で表される基である。好ましくは、X¹、X²及びX³の2つ以上が、式(Xa)で表される基であり、より好ましくは、X¹、X²及びX³の2つが、式(Xa)で表される基である。

【0036】

式(X)で表される化合物としては、X¹~X³の一つが式(Xa)で表される非環状アミノ基であり、二つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である化合物があげられる。該化合物としては、例えば、次の(ジアルキルアミノ)ジアルキルビニルシラン、{ジ(トリアルキルシリル)アミノ}ジアルキルビニルシラン、(ジアルキルアミノ)ジアルコキシアルキルビニルシランがあげられる。

【0037】

(ジアルキルアミノ)ジアルキルビニルシラン：

(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、(ジエチルアミノ)ジメチルビニルシラン、(エチル-n-プロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)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、(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジ(n-ブチル)アミノ)ジメチルビニルシラン、(ジ(t-ブチル)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、(ジエチルアミノ)ジエチルビニルシラン、(エチル-n-プロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)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、(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(ジ(n-ブチル)アミノ)ジエチルビニルシラン、(ジ(t-ブチル)アミノ)ジエチルビニルシラン、

10

20

30

40

50

(ジメチルアミノ)ジブロピルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジブロピルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジブロピルビニルシラン、(エチル-n-プロピルアミノ)ジブロピルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)ジブロピルビニルシラン、(ジ(n-プロピル)アミノ)ジブロピルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジブロピルビニルシラン、(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ジブロピルビニルシラン、(ジ(n-ブチル)アミノ)ジブロピルビニルシラン、(ジ(t-ブチル)アミノ)ジブロピルビニルシラン、

(ジメチルアミノ)ジブチルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジブチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジブチルビニルシラン、(エチル-n-プロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、(ジ(n-プロピル)アミノ)ジブチルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、(ジ(n-ブチル)アミノ)ジブチルビニルシラン、(ジ(t-ブチル)アミノ)ジブチルビニルシラン。

10

【0038】

{ジ(トリアルキルシリル)アミノ}ジアルキルビニルシラン：
 {ジ(トリメチルシリル)アミノ}ジメチルビニルシラン、{ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ}ジメチルビニルシラン、{ジ(トリメチルシリル)アミノ}ジエチルビニルシラン、{ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ}ジエチルビニルシラン。

【0039】

(ジアルキルアミノ)ジアルコキシ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。

20

【0040】

式(X)で表される化合物としては、 $X^1 \sim X^3$ の二つが式(Xa)で表される非環状アミノ基であり、一つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である化合物があげられる。該化合物としては、例えば、次のビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシラン、ビス{ジ(トリアルキルシリル)アミノ}アルキルビニルシラン、ビス(ジアルキルアミノ)アルコキシアルキルビニルシランがあげられる。

30

【0041】

ビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシラン：
 ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(エチルメチルアミノ)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(エチル-n-プロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)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(ジイソプロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(n-ブチル-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(エチルメチルアミノ)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(エチル-n-プロピルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)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(ジイソプロピルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(n-ブチル-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、
 ビス(ジメチルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(エチルメチルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(エチル-n-プロピルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(ジ(n-プロピル)アミノ)プロピルビニルシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(n-ブチル-n-プロピルアミノ)プロピルビニ

40

50

ルシラン、ビス(ジ(n-ブチル)アミノ)プロピルビニルシラン、
 ビス(ジメチルアミノ)ブチルビニルシラン、ビス(エチルメチルアミノ)ブチルビニル
 シラン、ビス(ジエチルアミノ)ブチルビニルシラン、ビス(エチル-n-プロピルアミ
 ノ)ブチルビニルシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)ブチルビニルシラン、ビス
 (ジ(n-プロピル)アミノ)ブチルビニルシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ)ブチ
 ルビニルシラン、ビス(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ブチルビニルシラン、ビス(
 ジ(n-ブチル)アミノ)ブチルビニルシラン。

【0042】

ビス{ジ(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(トリメチルシリル)アミノ}メチルビニルシラン、ビス{ジ(t-ブチルジメ
 チルシリル)アミノ}メチルビニルシラン、ビス{ジ(トリメチルシリル)アミノ}エチ
 ルビニルシラン、ビス{ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ}エチルビニルシラン。

10

【0043】

ビス(ジアルキルアミノ)アルコキシ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(ジエ
 チルアミノ)エトキシエチルビニルシラン。

20

【0044】

式(X)で表される化合物としては、 $X^1 \sim X^3$ の三つが式(Xa)で表される非環状ア
 ミノ基である化合物があげられる。該化合物としては、例えば、次のトリ(ジアルキルア
 ミノ)ビニルシランがあげられる。

トリ(ジアルキルアミノ)ビニルシラン：

トリ(ジメチルアミノ)ビニルシラン、トリ(エチルメチルアミノ)ビニルシラン、トリ
 (ジエチルアミノ)ビニルシラン、トリ(エチルプロピルアミノ)ビニルシラン、トリ(
 ジプロピルアミノ)ビニルシラン、トリ(ブチルプロピルアミノ)ビニルシラン。

【0045】

式(X)で表される化合物としては、 $X^1 \sim X^3$ の二つが式(Xa)で表される環状アミ
 ノ基であり、一つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である次の化合物があ
 げられる。

30

ビス(1-ピペリジニル)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-1-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。

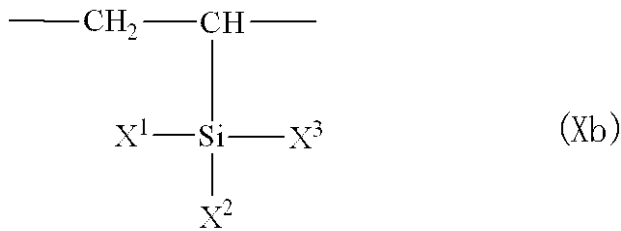
【0046】

成分(A)の共役ジエン系重合体ゴム成分中のケイ素含有単量体に基づく構成単位の含
 有量は、耐摩耗性および省燃費性を高めるために、成分(A)単位重量あたり、好ましく
 は、 0.001 mmol/g 以上 0.1 mmol/g 以下である。より好ましくは、 0.002 mmol/g 以上 0.07 mmol/g 以下である。更に好ましくは、 0.003
 mmol/g 以上 0.05 mmol/g 以下である。

40

【0047】

なお、式(X)で表される単量体に基づく構成単位は、重合体ゴム中で、下式(Xb)
 で表される構造になっていると考えられる。また、式(X)で表される単量体に基づく構
 成単位は、加水分解などにより、式(Xa)で表される基が水酸基となっていてよい。



【 0 0 4 8 】

成分 (A) の共役ジエン系重合体ゴム成分は、カルボニル基と置換アミノ基とを有する化合物 (以下、化合物 (I) と称することがある。) で変性されている。

10

【 0 0 4 9 】

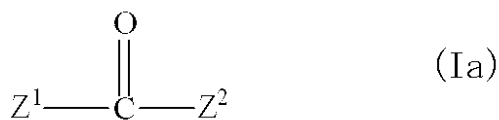
化合物 (I) の上記置換アミノ基とは、アミノ基上の 1 つ以上の水素原子が置換基で置換された基であり、

ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、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 (sec - ブチル) アミノ基、ジ (tert - ブチル) アミノ基、ジ (ネオペンチル) アミノ基、エチルメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ベンジルアミノ基等のアラルキルアミノ基；フェニルアミノ基等のアリールアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；エチリデンアミノ基、1 - メチルエチリデンアミノ基、2 - メチルプロピリデンアミノ基、1, 3 - ジメチルブチリデンアミノ基等のアルキリデンアミノ基；1 - アジリジニル基、1 - アゼチジニル基、1 - ピロリジニル基、1 - ピペリジニル基、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 - ピロリル基、1 - イミダゾリジニル基、1 - イミダゾリル基、4, 5 - ジヒドロ - 1 - イミダゾリル基、1 - ピラゾリジニル基、1 - ピラゾリル基、1 - ピペラジニル基、モルホリノ基等の環状アミノ基があげられる。

20

【 0 0 5 0 】

化合物 (I) としては、下式 (Ia) で表される化合物をあげることができる。



30

(式中、Z¹及びZ²は、置換アミノ基を有する基、水素原子、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、又は、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基を表し、Z¹及びZ²の少なくとも1つが置換アミノ基を有する基であるか、あるいは、Z¹とZ²とが結合して置換アミノ基含有の環構造をZ¹とZ²とカルボニル炭素とで形成するZ¹とZ²とが結合した2価基を表す。)

【 0 0 5 1 】

置換アミノ基を有する基としては、置換アミノ基、置換アミノ基を置換基として有するヒドロカルビル基、置換アミノ基を置換基として有するヒドロカルビルオキシ基があげられる。

40

【 0 0 5 2 】

置換アミノ基としては、上記した置換アミノ基があげられる。また、置換アミノ基を有する基を置換基として有するアミノ基、ヒドロカルビルオキシ基を有する基を置換基として有するアミノ基があげられる。置換アミノ基を有する基を置換基として有するアミノ基としては、(ジメチルアミノメチル)アミノ基、(ジメチルアミノエチル)アミノ基、(ジメチルアミノプロピル)アミノ基、(ジエチルアミノプロピル)アミノ基、(ジプロピルアミノプロピル)アミノ基等の(ジアルキルアミノアルキル)アミノ基；ビス(ジメチルアミノエチル)アミノ基、ビス(ジメチルアミノプロピル)アミノ基等のビス(ジアルキルアミノアルキル)アミノ基があげられる。

ヒドロカルビルオキシ基を有する基を置換基として有するアミノ基としては、(メトキシ

50

メチル)アミノ基、(メトキシエチル)アミノ基、(メトキシプロピル)アミノ基、(エトキシメチル)アミノ基等の(アルコキシアルキル)アミノ基；(フェノキシメチル)アミノ基、(フェノキシエチル)アミノ基などの(アリーロキシアルキル)アミノ基；(ベンジルオキシメチル)アミノ基、(ベンジルオキシエチル)アミノ基等の(アラルキルオキシアルキル)アミノ基があげられる。

【0053】

置換アミノ基を置換基として有するヒドロカルビル基としては、ヒドロカルビル置換アミノ基を置換基として有するヒドロカルビル基があげられる。ヒドロカルビル置換アミノ基を置換基として有するヒドロカルビル基としては、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基等のジアルキルアミノアルキル基；ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基等のジアルキルアミノアリール基があげられる。

10

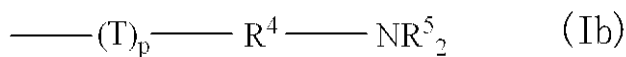
【0054】

置換アミノ基を置換基として有するヒドロカルビルオキシ基としては、ヒドロカルビル置換アミノ基を置換基として有するヒドロカルビルオキシ基があげられる。ヒドロカルビル置換アミノ基を置換基として有するヒドロカルビルオキシ基としては、ジメチルアミノメトキシ基、ジメチルアミノエトキシ基、ジメチルアミノプロポキシ基等のジアルキルアミノアルコキシ基があげられる。

【0055】

置換アミノ基を有する基としては、好ましくは、下式(Ib)で表される基があげられる。

20



(式中、pは0又は1を表し、Tは、酸素原子又は-NR⁶- (R⁶は、ヒドロカルビル基又は水素原子を表す。)を表し、R⁴はヒドロカルビレン基を表し、R⁵は、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基(2つのR⁵は同一でも異なってもよい。)、2つのR⁵は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する炭素原子数が2~20の基、あるいは、2つのR⁵が結合した炭素原子数が2~20の2価基を表す。)

【0056】

本明細書では、ヒドロカルビレン基は2価の炭化水素残基を表す。

30

【0057】

式(Ib)において、pは0又は1を表す。

【0058】

式(Ib)において、Tは、酸素原子又は-NR⁶- (R⁶は、ヒドロカルビル基又は水素原子を表す。)を表す。R⁶の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-ブチル基等のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基をあげることができる。

【0059】

R⁶のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1~10であり、より好ましくは、1~4である。

40

【0060】

R⁶のヒドロカルビル基として、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1~4のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。

【0061】

R⁶として、好ましくは、水素原子、アルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素原子数が1~4のアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基であり、より更に好ましくは、水素原子、メチル基である。

【0062】

50

式 (I b) において R^4 は、ヒドロカルビレン基を表し、該ヒドロカルビレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基；フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等のアリーレン基；アラルキレン基があげられる。

【 0 0 6 3 】

式 (I b) の R^4 の炭素原子数は、好ましくは 1 ~ 1 0 であり、より好ましくは、2 ~ 4 である。

【 0 0 6 4 】

式 (I b) の R^5 は、窒素原子及びノ又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基 (2 つの R^5 は同一でも異なってもよい。)、2 つの R^5 は 1 つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する炭素原子数が 2 ~ 2 0 の基、あるいは、2 つの R^5 が結合した炭素原子数が 2 ~ 2 0 の 2 価基を表す。

10

【 0 0 6 5 】

R^5 の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*-ブチル基等のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基があげられる。 R^5 のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは 1 ~ 1 0 であり、より好ましくは 1 ~ 6 であり、更に好ましくは 1 ~ 4 である。

【 0 0 6 6 】

R^5 の窒素原子を有するヒドロカルビル基としては、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジエチルアミノエチル基等のジアルキルアミノアルキル基があげられる。 R^5 の窒素原子を有するヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは 3 ~ 1 0 であり、より好ましくは 3 ~ 6 であり、更に好ましくは 3 ~ 4 である。

20

【 0 0 6 7 】

R^5 の酸素原子を有する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、メトキシプロピル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基；オキシラニル基、テトラヒドロフランニル基等のオキサシクロアルキル基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基等のオキサシクロアルキルアルキル基があげられる。 R^5 の酸素原子を有するヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは 2 ~ 1 0 であり、より好ましくは 2 ~ 6 であり、更に好ましくは 2 ~ 4 である。

30

【 0 0 6 8 】

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 CH_2 が酸素原子に置き換わった基を表し、オキサシクロアルキルアルキル基は、アルキル基の水素原子がオキサシクロアルキル基に置き換わった基を表す。

【 0 0 6 9 】

2 つの R^5 の窒素原子に二重結合で結合する 1 つの基としては、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい 2 価の基があげられる。例えば、エチリデン基、プロピリデン基、ブチリデン基、1-メチルエチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基、ベンジリデン基、4-N, N-ジメチルアミノベンジリデン基があげられる。2 つの R^5 の窒素原子に二重結合で結合する 1 つの基の炭素原子数は、2 ~ 2 0 であり、好ましくは、2 ~ 1 2 であり、より好ましくは、2 ~ 8 である。

40

【 0 0 7 0 】

2 つの R^5 が結合した炭素原子数が 2 ~ 2 0 の 2 価基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基； $-CH=CH-CH=CH-$ で表される基等のアルケニレン基； $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH=CH-N=CH-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基、 $-CH_2CH_2CH_2-NH-$ で表される基、 $-CH=CHC(H)=N-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ で表される基等の含窒素基；

50

-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-で表される基、-CH₂CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-で表される基等の含酸素基があげられる。該2つのR⁵が結合した2価基の炭素原子数は、好ましくは、2~12であり、より好ましくは、2~8である。

【0071】

式(Ia)のZ¹及びZ²の置換基を有していてもよいヒドロカルビル基としては、ヒドロカルビル基、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビル基があげられる。該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-ブチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、クロチル基、イソクロチル基、メタリル基等のアルケニル基；プロパルギル基等のアルキニル基があげられる。また、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシメチル基等のアルコキシアルキル基；フェノキシメチル基、フェノキシエチル基等のアリールオキシアルキル基；ベンジルオキシメチル基、ベンジルオキシエチル基などのアラルキルオキシアルキル基があげられる。

10

【0072】

置換基を有していてもよいヒドロカルビル基としては、好ましくは、ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1~4のヒドロカルビル基である。また、ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基又はアルケニル基である。

20

【0073】

式(Ia)のZ¹及びZ²の置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基としては、ヒドロカルビルオキシ基、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビルオキシ基があげられる。

該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、ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基等のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基などがあげられる。

また、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基、エトキシメトキシ基等のアルコキシアルコキシ基；フェノキシメトキシ基、フェノキシエトキシ基等のアリールオキシアルコキシ基；ベンジルオキシメトキシ基、ベンジルオキシエトキシ基などのアラルキルオキシアルコキシ基があげられる。

30

【0074】

置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基としては、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、炭素原子数が1~4のヒドロカルビルオキシ基である。また、ヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基である。

【0075】

式(Ia)のZ¹とZ²とが結合して置換アミノ基含有の環構造をZ¹とZ²とカルボニル炭素とで形成するZ¹とZ²とが結合した2価基としては、-CH₂CH₂CH₂-N(C₆H₅)-で表される基、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-N(CH₃)-で表される基、-N(CH₃)-CH₂CH₂-N(CH₃)-で表される基、-CH₂-N(CH₂CH₃)-CH₂CH₂CH₂-で表される基、-CH₂CH₂C(=O)-NH-で表される基があげられる。

40

【0076】

式(Ia)で表される化合物としては、例えば、カルボン酸アミド化合物、カルボン酸エステル化合物があげられる。

【0077】

カルボン酸アミド化合物としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド化合物

50

;

N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、アミノアセトアミド、N, N - ジメチル - N', N' - ジメチルアミノアセトアミド、N, N - ジメチルアミノアセトアミド、N, N - ジメチル - N' - エチルアミノアセトアミド、N, N - ジメチルアミノアセトアミド、N - フェニルジアセトアミド等のアセトアミド化合物；

N, N - ジメチルプロピオンアミド等のプロピオンアミド化合物；

N, N - ジメチルベンズアミド、N', N' - (p - ジメチルアミノ)ベンズアミド、N', N' - (p - ジエチルアミノ)ベンズアミド、N, N - ジメチル - N', N' - (p - ジメチルアミノ)ベンズアミド、N, N - ジメチル - N', N' - (p - ジエチルアミノ)ベンズアミド等のベンズアミド化合物；

N, N - ジメチル - 4 - ピリジルアミド等のピリジルアミド化合物；

N, N, N', N' - テトラメチルフタルアミド、N, N, N', N' - テトラエチルフタルアミド等のフタルアミド化合物があげられる。

【0078】

カルボン酸エステル化合物としては、

N, N - ジメチルアミノメチルアセテート、N, N - ジエチルアミノメチルアセテート等のN, N - ジアルキルアミノメチルアセテート；

N, N - ジメチルアミノエチルアセテート、N, N - ジエチルアミノエチルアセテート等のN, N - ジアルキルアミノエチルアセテート；

N, N - ジメチルアミノプロピルアセテート、N, N - ジエチルアミノプロピルアセテート等のN, N - ジアルキルアミノプロピルアセテート；

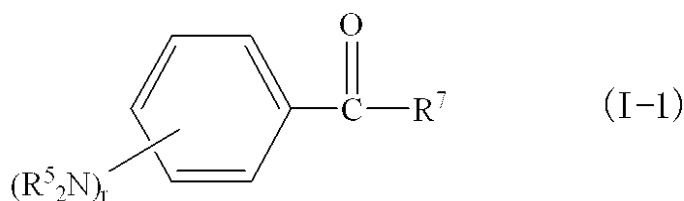
N, N - ジメチルアミノエチルベンゾエート、N, N - ジエチルアミノエチルベンゾエート等のN, N - ジアルキルアミノエチルベンゾエートがあげられる。

【0079】

式(Ia)で表される好適な化合物として、Z¹及びZ²の少なくとも1つが式(Ib)で表される基である化合物があげられる。

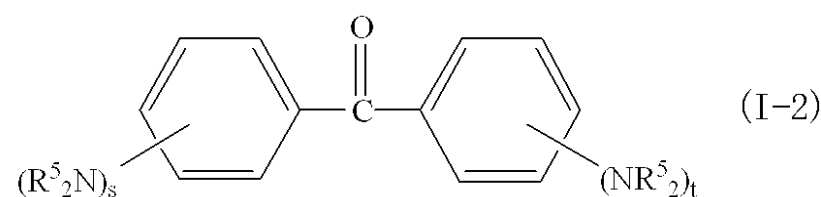
該化合物としては、式(Ib)のpが0である下式(I-1)で表される化合物、及び、下式(I-2)で表される化合物があげられる。

【0080】



(式中、rは1又は2を表し、R⁵₂N - はベンゼン環上の置換基であり、R⁵は、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基(2つのR⁵は同一でも異なってもよい。)、2つのR⁵は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する炭素原子数が2~20の基、あるいは、2つのR⁵が結合した炭素原子数が2~20の2価基を表し、R⁷は、ヒドロカルビル基又は水素原子を表す。)

【0081】



(式中、sは1又は2を表し、tは0~2の数を表し、R⁵₂N - は、ベンゼン環上の置換基であり、R⁵は、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基(2つのR⁵は同一でも異なってもよい。)、2つのR⁵は1つの基であって、窒素原子

10

20

30

40

50

に二重結合で結合する炭素原子数が2～20の基、あるいは、2つのR⁵が結合した炭素原子数が2～20の2価基を表す。)

【0082】

式(I-1)のrは1又は2を表し、式(I-2)のsは1又は2を表し、tは0～2の数を表す。

【0083】

式(I-1)及び式(I-2)のR⁵₂N-は、ベンゼン環上の置換基である。r、s、tが2である場合、ベンゼン環にR⁵₂N-が2つ結合していることを表す。R⁵の定義、例示及び好ましい基は、式(Ib)のR⁵で記述した定義、例示及び好ましい基と同じである。

10

【0084】

式(I-1)及び式(I-2)のR⁵₂N-としては、好ましくは、ジアルキルアミノ基である。該ジアルキルアミノ基のアルキル基としては、好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基である。

【0085】

式(I-1)のR⁷は、水素原子又はヒドロカルビル基を表す。該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-ブチル基等のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基があげられる。

【0086】

式(I-1)で表される化合物としては、
4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、3,5-ビス(ジヘキシルアミノ)-ベンズアルデヒド等のジアルキルアミノ置換ベンズアルデヒド化合物；
4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン等のジアルキルアミノ置換アセトフェノン化合物；
4'-イミダゾール-1-イル-アセトフェノン、4'-(1-ピラゾリル)アセトフェノン、4-モルホリノアセトフェノン等のヘテロ環基置換アセトフェノン化合物があげられる。

20

【0087】

式(I-2)で表される化合物としては、
3-ジメチルアミノベンゾフェノン、3-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン等のジアルキルアミノ置換ベンゾフェノン化合物；
4'-(イミダゾール-1-イル)-ベンゾフェノン、4'-(1-ピラゾリル)ベンゾフェノン、4-モルホリノベンゾフェノン等のヘテロ環基置換ベンゾフェノン化合物があげられる。

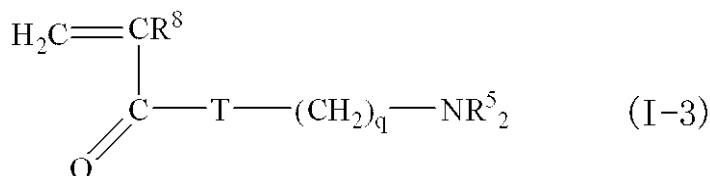
30

【0088】

Z¹及びZ²の少なくとも1つが式(Ib)で表される基である式(Ia)の好適な化合物としては、式(Ib)のpが1である下式(I-3)で表される化合物があげられる。

40

【0089】



(式中、R⁵は、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基(2つのR⁵は同一でも異なっていてもよい。)、2つのR⁵は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する炭素原子数が2～20の基、あるいは、2つのR⁵が結合した炭素原

50

子数が 2 ~ 20 の 2 価基を表し、 q は 1 ~ 10 の整数を表し、 T は、酸素原子又は $-NR^6-$ (R^6 は、ヒドロカルビル基又は水素原子を表す。) を表し、 R^8 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 (I-3) の R^5 の定義、例示及び好ましい基は、式 (Ib) の R^5 で記述した定義、例示及び好ましい基と同じである。式 (I-3) においては、 R^5 は、より好ましくは、 $-NR^5_2$ が、非環状アミノ基となる基であり、更に好ましくは、アルキル基、オキサシクロアルキル基又はオキサシクロアルキルアルキル基であり、より更に好ましくはアルキル基である。

【0091】

式 (I-3) の q は、1 ~ 10 の数を表す。好ましくは、2 ~ 4 の数である。

【0092】

式 (I-3) の T は、酸素原子又は $-NR^6-$ (R^6 は、ヒドロカルビル基又は水素原子を表す。) を表し、 R^6 の定義、例示及び好ましい基は、式 (Ib) の R^6 で記述した定義、例示及び好ましい基と同じである。式 (I-3) において、 R^6 は、より好ましくは、水素原子である。

【0093】

式 (I-3) の R^8 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。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*-ブチル基等のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラールキル基があげられる。ヒドロカルビル基として、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基である。

【0094】

式 (I-3) の R^8 の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、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基があげられる。置換ヒドロカルビル基として、好ましくは、アルコキシアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数 2 ~ 4 のアルコキシアルキル基である。

【0095】

式 (I-3) で表される化合物としては、次のアクリルアミド化合物 ($T: NH$ 、 $R^8: H$) があげられる。

- N - (2 - ジメチルアミノエチル) アクリルアミド、
- N - (2 - ジエチルアミノエチル) アクリルアミド、
- N - (3 - ジメチルアミノプロピル) アクリルアミド、
- N - (3 - ジエチルアミノプロピル) アクリルアミド、
- N - (4 - ジメチルアミノブチル) アクリルアミド、
- N - (4 - ジエチルアミノブチル) アクリルアミド、
- N - (3 - ジ (グリシジル) アミノプロピル) アクリルアミド、
- N - (3 - ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノプロピル) アクリルアミド
- N - (3 - モルホリノプロピル) アクリルアミド。

【0096】

また、式 (I-3) で表される化合物としては、次のメタアクリルアミド化合物 ($T: NH$ 、 $R^8: CH_3$) があげられる。

- N - (2 - ジメチルアミノエチル) メタクリルアミド、
- N - (2 - ジエチルアミノエチル) メタクリルアミド、
- N - (3 - ジメチルアミノプロピル) メタクリルアミド、
- N - (3 - ジエチルアミノプロピル) メタクリルアミド、
- N - (4 - ジメチルアミノブチル) メタクリルアミド、
- N - (4 - ジエチルアミノブチル) メタクリルアミド、
- N - (3 - ジ (グリシジル) アミノプロピル) メタクリルアミド、

10

20

30

40

50

N - (3 - ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノプロピル) メタクリルアミド

N - (3 - モルホリノプロピル) メタクリルアミド。

【 0 0 9 7 】

式 (I - 3) で表される化合物としては、次のアクリレート化合物 (T : O、R⁸ : H) があげられる。

2 - ジメチルアミノエチルアクリレート、

2 - ジエチルアミノエチルアクリレート、

3 - ジメチルアミノプロピルアクリレート、

3 - ジエチルアミノプロピルアクリレート、

4 - ジメチルアミノブチルアクリレート、

4 - ジエチルアミノブチルアクリレート、

3 - ジ (グリシジル) アミノプロピルアクリレート、

3 - ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノプロピルアクリレート。

10

【 0 0 9 8 】

式 (I - 3) で表される化合物としては、次のメタクリレート化合物 (T : O、R⁸ : C H₃) があげられる。

2 - ジメチルアミノエチルメタクリレート、

2 - ジエチルアミノエチルメタクリレート、

3 - ジメチルアミノプロピルメタクリレート、

3 - ジエチルアミノプロピルメタクリレート、

4 - ジメチルアミノブチルメタクリレート、

4 - ジエチルアミノブチルメタクリレート、

3 - ジ (グリシジル) アミノプロピルメタクリレート、

3 - ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノプロピルメタクリレート。

20

【 0 0 9 9 】

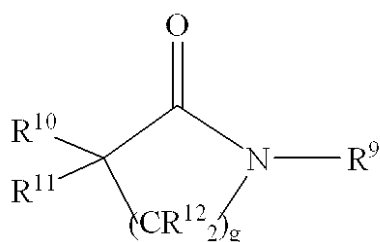
式 (I - 3) で表される化合物としては、好ましくは、アクリルアミド化合物 (T : N H、R⁸ : H)、メタアクリルアミド化合物 (T : N H、R⁸ : C H₃) であり、より好ましくは、N - (3 - ジアルキルアミノプロピル) アクリルアミド、N - (3 - ジアルキルアミノプロピル) メタクリルアミドであり、更に好ましくは、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) アクリルアミド、N - (3 - ジエチルアミノプロピル) アクリルアミド、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) メタクリルアミド、N - (3 - ジエチルアミノプロピル) メタクリルアミドである。

30

【 0 1 0 0 】

式 (I a) で表される化合物において、Z¹とZ²とが、Z¹とZ²とが結合して、置換アミノ基を有する環構造をZ¹とZ²とカルボニル炭素とで形成する基である化合物としては、下式 (I - 4) で表される化合物、及び、後述の式 (I - 5) で表される化合物があげられる。

【 0 1 0 1 】



(I-4)

40

(式中、g は 0 ~ 1 0 の数を表し、R⁹は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表し、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は、水素原子又はヒドロカルビル基を表し、複数あるR¹²は、同一でもよく、異なってもよい。)

【 0 1 0 2 】

50

式(I-4)のR⁹は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。R⁹の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-ブチル基等のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基があげられる。ヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1~20である。

【0103】

式(I-4)のR⁹の置換ヒドロカルビル基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基等のジアルキルアミノアルキル基；メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基があげられる。置換ヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1~20である。

10

【0104】

式(I-4)のR⁹として、好ましくは、ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基である。

【0105】

式(I-4)のR¹⁰及びR¹¹は、水素原子又はヒドロカルビル基を表す。該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-ブチル基等のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基があげられる。ヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1~20である。

【0106】

式(I-4)のR¹⁰及びR¹¹として、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基であり、より好ましくは、水素原子である。

20

【0107】

式(I-4)のgは0~10の数を表す。好ましくは、2~7の数である。

【0108】

式(I-4)のR¹²は、水素原子又はヒドロカルビル基を表す。該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-ブチル基等のアルキル基があげられる。

【0109】

式(I-4)のR¹²として、好ましくは、水素原子、アルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

30

【0110】

式(I-4)で表される化合物としては、
 N-メチル- -プロピオラクタム、N-(tert-ブチル)- -プロピオラクタム、
 N-フェニル- -プロピオラクタム等の -プロピオラクタム化合物；
 1-メチル-2-ピロリドン、1-(tert-ブチル)-2-ピロリドン、1-フェニル-2-ピロリドン、1-(p-メチルフェニル)-2-ピロリドン、1-(p-メトキシフェニル)-2-ピロリドン、1-ベンジル-2-ピロリドン、1-ナフチル-2-ピロリドン、1-フェニル-5-メチル-2-ピロリドン、1-(tert-ブチル)-5-メチル-2-ピロリドン、1-(tert-ブチル)-3,3-ジメチル-2-ピロリドン等の2-ピロリドン化合物；
 1-(tert-ブチル)-2-ピペリドン、1-フェニル-2-ピペリドン、1-(p-メチルフェニル)-2-ピペリドン、1-(p-メトキシフェニル)-2-ピペリドン、1-ナフチル-2-ピペリドン等の2-ピペリドン化合物；
 N-メチル- -カプロラクタム、N-エチル- -カプロラクタム、N-(n-プロピル)- -カプロラクタム、N-フェニル- -カプロラクタム、N-(p-メトキシフェニル)- -カプロラクタム、N-ベンジル- -カプロラクタム等の -カプロラクタム化合物；
 N-フェニル- -ラウリロラクタム等の -ラウリロラクタム化合物があげられる。

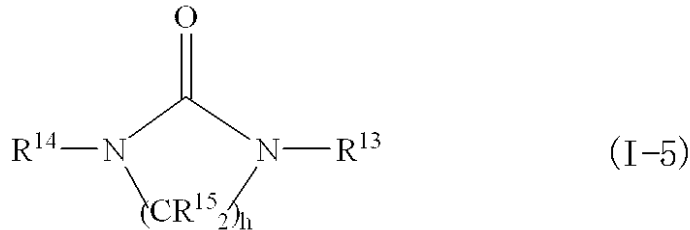
40

【0111】

50

式 (I - 4) で表される化合物として、好ましくは、2 - ピロリドン化合物、 β - カプロラクタム化合物であり、より好ましくは、1 - ヒドロカルビル置換 - 2 - ピロリドン、N - ヒドロカルビル置換 - β - カプロラクタムであり、更に好ましくは、1 - アルキル置換 - 2 - ピロリドン、1 - アリール置換 - 2 - ピロリドン、N - アルキル置換 - β - カプロラクタム、N - アリール置換 - β - カプロラクタムである。

【0112】



10

(式中、hは0 ~ 10の数を表し、R¹³及びR¹⁴は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表し、R¹⁵は、水素原子又はヒドロカルビル基を表し、複数あるR¹⁵は、同一でもよく、異なってもよい。)

【0113】

式 (I - 5) のR¹³及びR¹⁴は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。R¹³及びR¹⁴の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 - ブチル基等のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基があげられる。ヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1 ~ 20である。

20

【0114】

式 (I - 5) のR¹³及びR¹⁴の置換ヒドロカルビル基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基等のジアルキルアミノアルキル基；メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基があげられる。置換ヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1 ~ 20である。

【0115】

式 (I - 5) のR¹³及びR¹⁴として、好ましくは、ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基であり、更に好ましくは、アルキル基である。

30

【0116】

式 (I - 5) のhは0 ~ 10の数を表す。好ましくは、2 ~ 7の数である。

【0117】

式 (I - 5) のR¹⁵は、水素原子又はヒドロカルビル基を表す。該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 - ブチル基等のアルキル基があげられる。

【0118】

式 (I - 5) のR¹⁵として、好ましくは、水素原子、アルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

40

【0119】

式 (I - 6) で表される化合物としては、

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(n - プロピル) - 2 - イミダゾリジノン、1, 3 - ジ(tert - ブチル) - 2 - イミダゾリジノン、1, 3 - ジフェニル - 2 - イミダゾリジノン等の1, 3 - ヒドロカルビル置換 - 2 - イミダゾリジノンがあげられる。

【0120】

式 (I - 6) で表される化合物として、好ましくは、1, 3 - 置換 - 2 - イミダゾリジノンであり、より好ましくは、1, 3 - ヒドロカルビル置換 - 2 - イミダゾリジノンであ

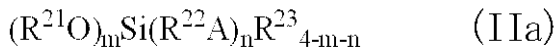
50

り、更に好ましくは、1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノンである。1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノンとしては、好ましくは、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(n-プロピル)-2-イミダゾリジノンであり、より好ましくは、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンである。

【0121】

〔成分(B)〕

成分(B)は、下式(IIa)で表される化合物で変性された共役ジエン系重合体ゴム成分である。



(式中、mは1~3の数を表し、nは1~3の数を表し、m+nは2~4であり、R²¹及びR²³はヒドロカルビル基を表し、R²²はヒドロカルビレン基を表し、Aは置換アミノ基又は置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基を表し、R²¹が複数ある場合、複数あるR²¹は同一でも異なってもよく、R²²が複数ある場合、複数あるR²²は同一でも異なってもよく、R²³が複数ある場合、複数あるR²³は同一でも異なってもよく、Aが複数ある場合、複数あるAは同一でも異なってもよい。)

【0122】

成分(B)の共役ジエン系重合体ゴム成分は、共役ジエン単位を有する。該共役ジエンとしては、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-ヘキサジエンがあげられる。これらは、1種以上用いられる。共役ジエンとして、好ましくは、1,3-ブタジエン、イソプレンである。

【0123】

成分(B)の共役ジエン系重合体ゴム成分は、共役ジエン単位に加え、他の単量体に基づく構成単位を有していてもよい。該他の単量体としては、芳香族ビニル、ビニルニトリル、不飽和カルボン酸エステルがあげられる。芳香族ビニルとしては、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があげられる。また、ビニルニトリルとしては、アクリロニトリルがあげられ、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があげられる。好ましくは、芳香族ビニルであり、より好ましくは、スチレンである。

【0124】

成分(B)の共役ジエン系重合体ゴム成分は、強度を高めるために、芳香族ビニル単位を有していることが好ましい。芳香族ビニル単位の含有量としては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位との総量を100重量%として、0重量%以上であり、好ましくは10重量%以上(共役ジエン単位の含有量は90重量%以下)であり、より好ましくは15重量%以上(共役ジエン単位の含有量は85重量%以下)である。また、省燃費性を高めるために、芳香族ビニル単位の含有量は、好ましくは50重量%以下(共役ジエン単位の含有量は50重量%以上)であり、より好ましくは45重量%以下(共役ジエン単位の含有量は55重量%以上)である。

【0125】

成分(B)の共役ジエン系重合体ゴム成分は、耐摩耗性および省燃費性を高めるために、ケイ素含有単量体に基づく構成単位を有していることが好ましい。該ケイ素含有単量体としては、下式(X)で表される単量体が好ましい。該式(X)で表される単量体については、成分(A)で説明した内容と同じである。

【0126】

成分(B)の共役ジエン系重合体ゴム成分中のケイ素含有単量体に基づく構成単位の含有量は、耐摩耗性および省燃費性を高めるために、成分(B)単位重量あたり、好ましくは、0.001mmol/g以上0.1mmol/g以下である。より好ましくは、0.002mmol/g以上0.07mmol/g以下である。更に好ましくは、0.003

10

20

30

40

50

mmol/g以上0.05mmol/g以下である。

【0127】

成分(B)の共役ジエン系重合体ゴム成分は、上述の式(IIa)で表される化合物(以下、化合物(II)と称することがある。)で変性されている。

【0128】

式(IIa)のmは1~3の数を表す。好ましくは、2~3の数であり、より好ましくは3である。

【0129】

式(IIa)のnは1~3の数を表す。好ましくは、1~2の数であり、より好ましくは1である。m+nは2~4の数であり、好ましくは3~4であり、より好ましくは4である。

10

【0130】

式(IIa)のR²¹及びR²³はヒドロカルビル基を表す。該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-ブチル基等のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基があげられる。ヒドロカルビル基として、好ましくはアルキル基である。

【0131】

R²¹及びR²³のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1~4であり、より好ましくは1~3であり、更に好ましくは1又は2である。

20

【0132】

式(IIa)のR²²は、ヒドロカルビレン基を表す。該ヒドロカルビレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基；フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等のアリーレン基；アラルキレン基があげられる。該ヒドロカルビレン基として、好ましくは、直鎖状のアルキレン基である。

【0133】

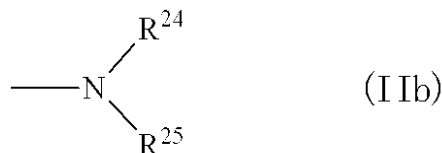
式(IIb)のR²²の炭素原子数は、好ましくは1~10であり、より好ましくは、2~4である。

【0134】

式(IIa)のAは、置換アミノ基又は置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基を表す。置換アミノ基としては、下式(IIb)で表される基をあげることができる。また、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基としては、後述の式(IIc)で表される基をあげることができる。

30

【0135】



40

(式中、R²⁴及びR²⁵は、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよいヒドロカルビル基、置換シリル基、R²⁴及びR²⁵は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する炭素原子数が2~20の基、あるいは、R²⁴とR²⁵とが結合した炭素原子数が2~20の2価基を表す。)

【0136】

R²⁴及びR²⁵の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、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等のアリール

50

基；ベンジル基等のアラルキル基があげられる。好ましくは、アルキル基である。

【0137】

R²⁴及びR²⁵のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1～10であり、より好ましくは1～6であり、更に好ましくは1～4である。

【0138】

R²⁴及びR²⁵の窒素原子を有するヒドロカルビル基としては、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジエチルアミノエチル基等のジアルキルアミノアルキル基があげられる。

【0139】

R²⁴及びR²⁵の窒素原子を有するヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは3～10であり、より好ましくは3～6であり、更に好ましくは3～4である。

10

【0140】

R²⁴及びR²⁵の酸素原子を有する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、メトキシプロピル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基；オキシラニル基、テトラヒドロフラニル基等のオキサシクロアルキル基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基等のオキサシクロアルキルアルキル基があげられる。好ましくは、オキサシクロアルキル基、オキサシクロアルキルアルキル基である。

【0141】

R²⁴及びR²⁵の酸素原子を有するヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは2～10であり、より好ましくは2～6であり、更に好ましくは2～4である。

20

【0142】

R²⁴及びR²⁵のケイ素原子を有するヒドロカルビル基としては、トリメチルシリルメチル基等のトリアルキルシリルアルキル基があげられる。

【0143】

R²⁴及びR²⁵のケイ素原子を有するヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは4～10であり、より好ましくは4～6であり、更に好ましくは4である。

【0144】

R²⁴及びR²⁵の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基；トリメトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基などをあげることができる。好ましくは、トリアルキルシリル基である。

30

【0145】

R²⁴及びR²⁵の置換シリル基の炭素原子数は、好ましくは3～10であり、より好ましくは3～6であり、より好ましくは3である。

【0146】

R²⁴及びR²⁵が窒素原子に二重結合で結合する1つの基としては、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい基があげられる。例えば、エチリデン基、プロピリデン基、ブチリデン基、1-メチルエチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基、ベンジリデン基、4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン基があげられる。R²⁴及びR²⁵が窒素原子に二重結合で結合する1つの基の炭素原子数は、2～20であり、好ましくは、2～12であり、より好ましくは2～8である。

40

【0147】

R²⁴とR²⁵が結合した炭素原子数が2～20の2価基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基；-CH=CH-CH=CH-で表される基等のアルケニレン基；-CH₂CH₂-NH-CH₂-で表される基、-CH=CH-N=CH-で表される基、-CH₂CH₂-N=CH-で表される基、-CH₂CH₂CH₂-NH-で表される基、-CH=CHC(H)=N-で表される基、-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-で表される基等の含窒素基；-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-で表される基、-CH₂CH₂CH₂-O-CH₂CH₂C

50

H₂- で表される基等の含酸素基があげられる。該 R²⁴と R²⁵が結合した2価基の炭素原子数は、好ましくは、2 ~ 12 であり、より好ましくは2 ~ 8 である。

【0148】

式 (I Ib) で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基があげられる。

【0149】

該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、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(sec-ブチル)アミノ基、ジ(tert-ブチル)アミノ基、ジ(ネオペンチル)アミノ基、エチルメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；

ジ(メトキシメチル)アミノ基、ジ(メトキシエチル)アミノ基、ジ(エトキシメチル)アミノ基、ジ(エトキシエチル)アミノ基等のジ(アルコキシアルキル)アミノ基；

ジ(トリメチルシリル)アミノ基、ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ基等のジ(トリアルキルシリル)アミノ基があげられる。

また、ジ(オキシラニル)アミノ基、ジ(テトラヒドロフラニル)アミノ基等のジ(オキサシクロアルキル)アミノ基；

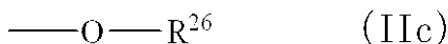
ジ(グリシジル)アミノ基、ジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ基等のジ(オキサシクロアルキルアルキル)アミノ基があげられる。

更には、エチリデンアミノ基、1-メチルプロピリデンアミノ基、1,3-ジメチルプテリデンアミノ基、1-メチルエチリデンアミノ基、4-N,N-ジメチルアミノベンジリデンアミノ基があげられる。

【0150】

該環状アミノ基としては、1-アジリジニル基、1-アゼチジニル基、1-ピロリジニル基、1-ピペリジニル基、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等の1-ポリメチレンイミノ基があげられる。また、1-ピロリル基、1-イミダゾリジニル基、1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-ピラゾリジニル基、1-ピラゾリル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基があげられる。

【0151】



(式中、R²⁶は、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)

【0152】

R²⁶の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、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基があげられる。好ましくは、アルキル基である。

【0153】

R²⁶のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1 ~ 10 であり、より好ましくは1 ~ 6 であり、更に好ましくは1 ~ 4 である。

【0154】

R²⁶の窒素原子を有するヒドロカルビル基としては、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジエチルアミノエチル基等のジアルキルアミノアルキル基があげられる。

【0155】

R²⁶の窒素原子を有するヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは3 ~ 10 であり、より好ましくは3 ~ 6 であり、更に好ましくは3 ~ 4 である。

【0156】

R²⁶の酸素原子を有する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

10

20

30

40

50

ル基、メトキシプロピル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基；オキシラニル基、テトラヒドロフラニル基等のオキサシクロアルキル基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基等のオキサシクロアルキルアルキル基があげられる。好ましくは、アルコキシアルキル基、オキサシクロアルキル基、オキサシクロアルキルアルキル基である。

【0157】

R²⁶の酸素原子を有するヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは2～10であり、より好ましくは2～6であり、更に好ましくは2～4である。

【0158】

R²⁶のケイ素原子を有するヒドロカルビル基としては、トリメチルシリルメチル基等のトリアルキルシリルアルキル基があげられる。

10

【0159】

R²⁶のケイ素原子を有するヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは4～10であり、より好ましくは4～6であり、更に好ましくは4である。

【0160】

R²⁶の置換ヒドロカルビル基として、好ましくは、アルコキシアルキル基、オキサシクロアルキル基、オキサシクロアルキルアルキル基である。

【0161】

式(IIc)で表される基としては、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、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、ジメチルアミノメトキシ基、ジエチルアミノメトキシ基等のジアルキルアミノアルコキシ基；トリメチルシロキシ基、t-ブチルジメチルシロキシ基等のトリアルキルシロキシ基があげられる。また、1,2-オキシラニルプロポキシ基、1,2-オキシラニルブトキシ基、1,2-オキシラニルペンチルオキシ基等の1,2-オキシラニルアルコキシ基をあげることができる。

20

【0162】

式(IIa)のAで表される基としては、好ましくは、置換アミノ基であり、より好ましくは、非環状アミノ基であり、更に好ましくは、ジアルキルアミノ基、ジ(オキサシクロアルキル)アミノ基、ジ(オキサシクロアルキルアルキル)アミノ基、ジ(トリアルキルシリル)アミノ基である。

30

【0163】

式(IIa)のAが式(IIb)で表される基である化合物(II)としては、式(IIb)がジアルキルアミノ基、ジ(アルコキシアルキル)アミノ基、ジ(オキサシクロアルキル)アミノ基、ジ(オキサシクロアルキルアルキル)アミノ基といった非環状アミノ基である次の化合物があげられる。

【0164】

式(IIb)がジアルキルアミノ基である化合物：

- [3-(ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、
- [3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、
- [3-(エチルメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、
- [3-(ジメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、
- [3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、
- [3-(エチルメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン等の
- [3-(ジアルキルアミノ)プロピル]トリアルコキシシラン。

40

【0165】

- [3-(ジメチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、
- [3-(ジエチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、
- [3-(エチルメチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、
- [3-(ジメチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、
- [3-(ジエチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、

50

- [3 - (エチルメチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、
 [3 - (ジメチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシラン、
 [3 - (ジエチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシラン、
 [3 - (エチルメチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシラン、
 [3 - (ジメチルアミノ)プロピル]エチルジエトキシシラン、
 [3 - (ジエチルアミノ)プロピル]エチルジエトキシシラン、
 [3 - (エチルメチルアミノ)プロピル]エチルジエトキシシラン等の
 [3 - (ジアルキルアミノ)プロピル]アルキルジアルコキシシラン。
【 0 1 6 6 】
- [3 - (ジメチルアミノ)プロピル]ジメチルメトキシシラン、
 [3 - (ジエチルアミノ)プロピル]ジメチルメトキシシラン、
 [3 - (ジメチルアミノ)プロピル]ジエチルメトキシシラン、
 [3 - (ジエチルアミノ)プロピル]ジエチルメトキシシラン、
 [3 - (ジメチルアミノ)プロピル]ジメチルエトキシシラン、
 [3 - (ジエチルアミノ)プロピル]ジメチルエトキシシラン、
 [3 - (ジメチルアミノ)プロピル]ジエチルエトキシシラン、
 [3 - (ジエチルアミノ)プロピル]ジエチルエトキシシラン等の
 [3 - (ジアルキルアミノ)プロピル]ジアルキルアルコキシシラン。
【 0 1 6 7 】
- 式 (11b) がジ (アルコキシアルキル) アミノ基である化合物：
 { 3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン等の
 { 3 - [ジ (アルコキシアルキル) アミノ] プロピル} トリアルコキシシラン。
【 0 1 6 8 】
- { 3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} エチルジエトキシシラン等の
 { 3 - [ジ (アルコキシアルキル) アミノ] プロピル} アルキルジアルコキシシラン。
【 0 1 6 9 】
- { 3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシシラン、

{ 3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} ジエチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} ジエチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} ジエチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} ジエチルエトキシシラン等の
 { 3 - [ジ (アルコキシアルキル) アミノ] プロピル} ジアルキルアルコキシシラン。
 【 0 1 7 0 】

10

式 (11b) がジ (オキサシクロアルキル) アミノ基である化合物：

{ 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル} エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル} ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル} ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル} ジエチルエトキシシラン等の
 式 (11b) がジ (オキシラニル) アミノ基である化合物。

20

【 0 1 7 1 】

{ 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} ジエチルエトキシシラン等の
 式 (11b) がジ (テトラヒドロフラニル) アミノ基である化合物。

30

40

【 0 1 7 2 】

式 (11b) がジ (オキサシクロアルキルアルキル) アミノ基である化合物：

{ 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} ジエチルメトキシシラン、

50

{ 3 - [ジ(グリシジル)アミノ]プロピル}ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ(グリシジル)アミノ]プロピル}ジエチルエトキシシラン等の
 式(11b)がジ(グリシジル)アミノ基である化合物。

【0173】

{ 3 - [ジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ]プロピル}メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ]プロピル}エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ]プロピル}メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ]プロピル}エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ]プロピル}ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ]プロピル}ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ]プロピル}ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ]プロピル}ジエチルエトキシシラン等の
 式(11b)がジ(テトラヒドロフルフリル)アミノ基である化合物。

10

【0174】

式(11b)がジ(トリアルキシル)アミノ基である化合物：

{ 3 - [ジ(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン等の {
 3 - [ジ(トリアルキシル)アミノ]プロピル}トリアルコキシシラン。

20

【0175】

{ 3 - [ジ(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(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、
 { 3 - [ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}メチルジエトキシシラン等
 の { 3 - [ジ(トリアルキシル)アミノ]プロピル}アルキルジアルコキシシラン。

【0176】

{ 3 - [ジ(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}ジメチルエトキシシラン等
 の { 3 - [ジ(トリアルキシル)アミノ]プロピル}ジアルキルアルコキシシラン。

30

【0177】

また、式(11a)のAが式(11b)で表される基である化合物(11)としては、式(11b)
)が1-ピペリジニル基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-イミダゾリル基、4,5-
 ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基といった非環状アミ
 ノ基である次の化合物があげられる。

【0178】

式(11b)が1-ピペリジニル基である化合物：

3 - (1-ピペリジニル)プロピルトリメトキシシラン、
 3 - (1-ピペリジニル)プロピルトリエトキシシラン、
 3 - (1-ピペリジニル)プロピルメチルジメトキシシラン、
 3 - (1-ピペリジニル)プロピルエチルジメトキシシラン、
 3 - (1-ピペリジニル)プロピルメチルジエトキシシラン、
 3 - (1-ピペリジニル)プロピルエチルジエトキシシラン。

40

【0179】

式(11b)が1-ヘキサメチレンイミノ基である化合物：

3 - (1-ヘキサメチレンイミノ)プロピルトリメトキシシラン、

50

- 3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピルトリエトキシシラン、
- 3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピルメチルジメトキシシラン、
- 3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピルエチルジメトキシシラン、
- 3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピルメチルジエトキシシラン、
- 3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピルエチルジエトキシシラン。

【0180】

式(IIb)が1-イミダゾリル基である化合物：

- N - (3 - トリメトキシシリルプロピル) イミダゾール、
- N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) イミダゾール。

【0181】

式(IIb)が4, 5 - ジヒドロ - 1 - イミダゾリル基である化合物：

- N - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール、
- N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール。

【0182】

式(IIb)が1-ピペラジニル基である化合物：

- 3 - (1 - ピペラジニル) プロピルトリメトキシシラン、
- 3 - (1 - ピペラジニル) プロピルトリエトキシシラン、
- 3 - (1 - ピペラジニル) プロピルメチルジメトキシシラン、
- 3 - (1 - ピペラジニル) プロピルエチルジメトキシシラン、
- 3 - (1 - ピペラジニル) プロピルメチルジエトキシシラン、
- 3 - (1 - ピペラジニル) プロピルエチルジエトキシシラン。

【0183】

式(IIb)がモルホリノ基である化合物：

- 3 - モルホリノプロピルトリメトキシシラン、
- 3 - モルホリノプロピルトリエトキシシラン、
- 3 - モルホリノプロピルメチルジメトキシシラン、
- 3 - モルホリノプロピルエチルジメトキシシラン、
- 3 - モルホリノプロピルメチルジエトキシシラン、
- 3 - モルホリノプロピルエチルジエトキシシラン。

【0184】

式(IIa)のAが式(IIc)で表される基である化合物(II)としては、式(IIc)がアルキル基あるいはオキサシクロアルキルアルキル基である次の化合物があげられる。

【0185】

式(IIc)がアルキル基ある次の化合物：

- 3 - (メトキシ) プロピルトリメトキシシラン、
- 3 - (エトキシ) プロピルトリメトキシシラン、
- 3 - (n - プロポキシ) プロピルトリメトキシシラン、
- 3 - (イソプロポキシ) プロピルトリメトキシシラン、
- 3 - (n - ブトキシ) プロピルトリメトキシシラン、
- 3 - (sec - ブトキシ) プロピルトリメトキシシラン、
- 3 - (tert - ブトキシ) プロピルトリメトキシシラン等の3 - (アルコキシ) プロピルトリアルコキシシラン。

【0186】

式(IIc)がオキサシクロアルキルアルキル基である化合物：

- 2 - グリシドキシエチルトリメトキシシラン、
- 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- 2 - グリシドキシエチルトリエトキシシラン、
- 3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のグリシドキシアルキルトリアルコキシシラン。

【0187】

10

20

30

40

50

2 - テトラヒドロフルフリロキシエチルトリメトキシシラン、
 3 - テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 2 - テトラヒドロフルフリロキシエチルトリエトキシシラン、
 3 - テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリエトキシシラン等のテトラヒドロフルフリロキシアルキルトリアルコキシシラン。

【0188】

化合物(II)としては、好ましくは、[3 - (ジアルキルアミノ)プロピル]トリアルコキシシランであり、より好ましくは、

[3 - (ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、
 [3 - (ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、
 [3 - (ジメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、
 [3 - (ジエチルアミノ)プロピル]トリエトキシシランである。

10

【0189】

[共役ジエン系重合体ゴム]

共役ジエン系重合体ゴムは、上述の成分(A)及び成分(B)を含有し、成分(A)と成分(B)の総量を100重量%として、成分(A)の含有量が5~90重量%であり、成分(B)の含有量が95~10重量%である。成分(A)の含有量は、耐摩耗性を高めるために、好ましくは10重量%以上(成分(B)の含有量が90重量%以下)であり、より好ましくは15重量%以上(成分(B)の含有量が85重量%以下)であり、更に好ましくは20重量%以上(成分(B)の含有量が80重量%以下)である。また、成分(A)の含有量は、省燃費性を高めるために、好ましくは80重量%以下(成分(B)の含有量が20重量%以上)であり、より好ましくは70重量%以下(成分(B)の含有量が30重量%以上)であり、更に好ましくは50重量%以下(成分(B)の含有量が50重量%以上)である。

20

【0190】

共役ジエン系重合体ゴムは、強度を高めるために、成分(A)及び/又は成分(B)に、芳香族ビニル単位を有していることが好ましい。共役ジエン系重合体ゴム中の芳香族ビニル単位の含有量としては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位との総量を100重量%として、0重量%以上であり、好ましくは10重量%以上(共役ジエン単位の含有量は90重量%以下)であり、より好ましくは15重量%以上(共役ジエン単位の含有量は85重量%以下)である。また、省燃費性を高めるために、芳香族ビニル単位の含有量は、好ましくは50重量%以下(共役ジエン単位の含有量は50重量%以上)であり、より好ましくは45重量%以下(共役ジエン単位の含有量は55重量%以上)である。

30

【0191】

共役ジエン系重合体ゴムは、耐摩耗性および省燃費性を高めるために、成分(A)及び/又は成分(B)に、ケイ素含有単量体に基づく構成単位を有していることが好ましく、成分(A)にケイ素含有単量体に基づく構成単位を有していることがより好ましく、成分(A)及び成分(B)に、ケイ素含有単量体に基づく構成単位を有していることが更に好ましい。該ケイ素含有単量体としては、上述の式(X)で表される単量体が好ましい。

【0192】

共役ジエン系重合体ゴム中のケイ素含有単量体に基づく構成単位の含有量は、耐摩耗性を高めるために、重合体ゴム単位重量あたり、好ましくは、0.001mmol/g以上0.1mmol/g以下である。より好ましくは、0.002mmol/g以上0.07mmol/g以下である。更に好ましくは、0.003mmol/g以上0.05mmol/g以下である。

40

【0193】

共役ジエン系重合体ゴムのビニル結合量は、共役ジエン単位の含有量を100モル%として、省燃費性を高めるために、好ましくは80モル%以下であり、より好ましくは70モル%以下である。また、グリップ性を高めるために、好ましくは10モル%以上であり、より好ましくは15モル%以上であり、更に好ましくは20モル%以上であり、特に好

50

ましくは40モル%以上である。該ビニル結合量は、赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである 910 cm^{-1} 付近の吸収強度より求められる。

【0194】

共役ジエン系重合体ゴムのムーニー粘度(ML_{1+4})は、強度を高めるために、好ましくは10以上であり、より好ましくは20以上である。また、加工性を高めるために、好ましくは200以下であり、より好ましくは150以下である。該ムーニー粘度(ML_{1+4})は、JIS K6300(1994)に従って、100にて測定される。

【0195】

共役ジエン系重合体ゴムの分子量分布は、省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)および重量平均分子量(M_w)を測定し、 M_w を M_n で除すことにより求められる。

【0196】

〔共役ジエン系重合体ゴムの製造方法〕

本発明の共役ジエン系重合体ゴムの好適な製造方法としては、成分(A)及び成分(B)を夫々調製し、成分(A)と成分(B)とを公知の方法(ロール、バンパリー等の公知の混練機で溶融混合する方法、炭化水素溶媒中で溶液混合する方法等。)をあげることができる。また、下記工程(c-1)、工程(c-2)及び工程(c-3)を有する製造方法もあげることができる。

工程(c-1):炭化水素溶媒中で、アルカリ金属触媒により、共役ジエンを含む単量体成分を重合させ、共役ジエンに基づく単量体単位を有する重合体鎖の少なくとも一方の末端に、該触媒由来のアルカリ金属を有する重合体を得る工程。

工程(c-2):工程(c-1)で得られた重合体のアルカリ金属を有する重合体末端に、カルボニル基と置換アミノ基とを有する化合物(化合物(I))を反応させる工程であって、該化合物(I)の使用量が、工程(c-1)で用いたアルカリ金属触媒のアルカリ金属1モル当たり、0.05モル以上0.9モル以下である工程。

工程(c-3):工程(c-2)の終了後、少なくとも一方の重合体末端にアルカリ金属を有する重合体のアルカリ金属を有する重合体末端に、式(IIa)で表される化合物(化合物(II))を反応させる工程であって、該化合物(II)の使用量が次式(i)を充足する工程。

【0197】

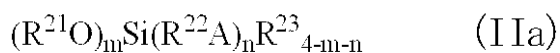
$$X(II) \times y \quad X(I) \times (10/90) \quad (i)$$

X(I):工程(c-2)における化合物(I)の使用量(単位:モル)

X(II):工程(c-3)における化合物(II)の使用量(単位:モル)

y:式(IIa)のmの値

【0198】



(式中、mは1~3の数を表し、nは1~3の数を表し、 $m+n$ は2~4であり、 R^{21} 及び R^{23} はヒドロカルビル基を表し、 R^{22} はヒドロカルビレン基を表し、Aは置換アミノ基又は置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{21} が複数ある場合、複数ある R^{21} は同一でも異なってもよく、 R^{22} が複数ある場合、複数ある R^{22} は同一でも異なってもよく、 R^{23} が複数ある場合、複数ある R^{23} は同一でも異なってもよく、Aが複数ある場合、複数あるAは同一でも異なってもよい。)

【0199】

工程(c-1)で用いられるアルカリ金属触媒としては、アルカリ金属、有機アルカリ金属化合物、アルカリ金属と極性化合物との錯体、アルカリ金属を有するオリゴマーがあげられる。

【0200】

アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムがあ

げられる。

【0201】

有機アルカリ金属化合物としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*iso*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、4-シクロペンチルリチウム、ジメチルアミノプロピルリチウム、ジエチルアミノプロピルリチウム、*t*-ブチルジメチルシリロキシプロピルリチウム、*N*-モルホリノプロピルリチウム、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、1,4-ジリチオ-2-ブテン、ナトリウムナフタレニド、ナトリウムピフェニリド、カリウムナフタレニドがあげられる。

10

【0202】

アルカリ金属と極性化合物との錯体としては、カリウム-テトラヒドロフラン錯体、カリウム-ジエトキシエタン錯体があげられる。

【0203】

アルカリ金属を有するオリゴマーとしては、*n*-メチルスチレンテトラマーのナトリウム塩があげられる。

【0204】

アルカリ金属触媒としては、好ましくは、有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物であり、より好ましくは、炭素原子数が2~20の有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物である。

20

【0205】

工程(c-1)で用いられる炭化水素溶媒は、有機アルカリ金属化合物触媒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、脂環族炭化水素があげられる。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、プロペン、1-ブテン、*iso*-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセンがあげられる。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンがあげられる。また、脂環族炭化水素としては、シクロペンタン、シクロヘキサンがあげられる。これらは1種以上用いられ、また、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もかまわない。炭化水素溶媒として、好ましくは、炭素原子数が2~12の炭化水素である。

30

【0206】

工程(c-1)では、共役ジエンを含む単量体成分を重合させ、上述のアルカリ金属触媒由来のアルカリ金属を重合体鎖末端に有する共役ジエン系重合体を調製する。該共役ジエンとしては、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-ヘキサジエンがあげられる。これらは、1種以上用いられる。共役ジエンとして、好ましくは、1,3-ブタジエン、イソプレンである。

【0207】

工程(c-1)では、共役ジエンと他の単量体とを組み合わせる重合を行ってもよい。該他の単量体としては、芳香族ビニル、ビニルニトリル、不飽和カルボン酸エステルがあげられる。芳香族ビニルとしては、スチレン、*n*-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があげられる。また、ビニルニトリルとしては、アクリロニトリルがあげられ、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があげられる。好ましくは、芳香族ビニルであり、より好ましくは、スチレンである。

40

【0208】

芳香族ビニルの使用量は、共役ジエンと芳香族ビニルとの総使用量を100重量%として、0重量%以上(共役ジエンの使用量は100重量%以下)であり、強度を高めるため

50

に、好ましくは10重量%以上（共役ジエンの使用量は90重量%以下）であり、より好ましくは15重量%以上（共役ジエンの使用量は85重量%以下）である。また、省燃費性を高めるために、芳香族ビニルの使用量は、好ましくは50重量%以下（共役ジエンの使用量は50重量%以上）であり、より好ましくは45重量%以下（共役ジエンの使用量は55重量%以上）である。

【0209】

また、工程（c-1）は、得られる共役ジエン系重合体ゴムの耐摩耗性および省燃費性を高めるために、単量体成分の1つにケイ素含有単量体を用いて、炭化水素溶媒中で、アルカリ金属触媒により、共役ジエンとケイ素含有単量体を含む単量体成分を重合させ、共役ジエンに基づく単量体単位とケイ素含有単量体に基づく構成単位とを有する重合体鎖の少なくとも一方の末端に、該触媒由来のアルカリ金属を有する重合体を得る工程であることが好ましい。該ケイ素含有単量体としては、上述の式（X）で表される単量体が好ましい。

10

【0210】

ケイ素含有単量体の使用量は、重合で使用した単量体成分1gあたり、耐摩耗性および省燃費性を高めるために、好ましくは0.001mmol以上であり、より好ましくは0.002mmol以上であり、更に好ましくは0.003mmol以上である。また、該使用量は、好ましくは0.1mmol以下であり、より好ましくは0.07mmol以下であり、更に好ましくは0.05mmol以下である。

【0211】

工程（c-1）の重合は、共役ジエン単位のビニル結合量を調整する剤、及び/又は、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構成単位の分布を調整する剤（以下、総称して「調整剤」と記す。）の存在下で行われてもよい。このような調整剤としては、エーテル化合物、第三級アミン、ホスフィン化合物があげられる。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-ジオキサン等の環状エーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等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等の脂肪族ジエーテル；ジフェニルエーテル、アニソール等の芳香族エーテルがあげられる。該第三級アミンとしては、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、キノリンがあげられる。また、ホスフィン化合物としては、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があげられる。これらは1種以上用いられる。

20

30

【0212】

工程（c-1）での重合温度は、通常25~100であり、好ましくは35~90である。より好ましくは50~80である。重合時間は、通常10分~5時間である。

【0213】

工程（c-2）において、工程（c-1）で調製された重合体と化合物（I）との反応に使用する化合物（I）の量は、工程（c-1）で用いたアルカリ金属触媒のアルカリ金属1モル当たり、0.05モル以上0.9モル以下である。該化合物（I）の量は、耐摩耗性を高めるために、好ましくは0.1モル以上であり、より好ましくは0.15モル以上であり、更に好ましくは0.2モル以上である。また、該化合物（I）の量は、省燃費性を高めるために、好ましくは0.8モル以下であり、より好ましくは0.7モル以下であり、更に好ましくは0.5モル以下である。

40

【0214】

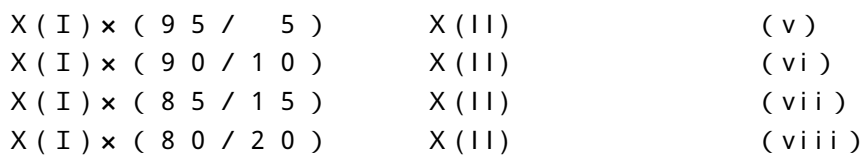
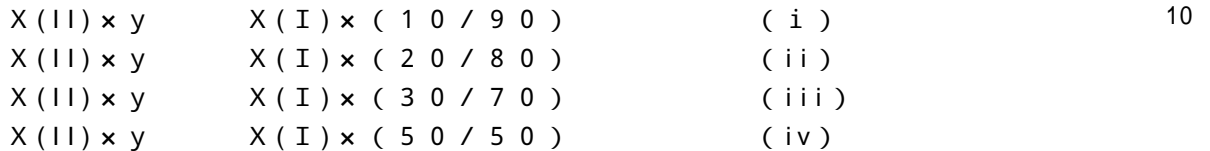
工程（c-2）において、工程（c-1）で調製された重合体と化合物（I）とを反応させる温度は、通常25~100であり、好ましくは35~90である。さらに好ましくは50~80である。反応させる時間は、通常、60秒~5時間であり、好ましくは5分~1時間であり、より好ましくは15分~1時間である。

50

【 0 2 1 5 】

工程(c-3)において、少なくとも一方の重合体末端にアルカリ金属を有する重合体と化合物(II)との反応に使用する化合物(II)の量は、次式(i)を充足する量である。耐摩耗性を高めるために、好ましくは、次式(ii)を充足する量であり、より好ましくは、次式(iii)を充足する量であり、更に好ましくは、次式(iv)を充足する量である。また、省燃費性を高めるために、好ましくは、次式(v)を充足する量であり、より好ましくは、次式(vi)を充足する量であり、更に好ましくは、次式(vii)を充足する量であり、より更に好ましくは、次式(viii)を充足する量である。

【 0 2 1 6 】



X(I) : 工程(c-2)における化合物(I)の使用量(単位:モル)

X(II) : 工程(c-3)における化合物(II)の使用量(単位:モル)

y : 式(IIa)のmの値

20

【 0 2 1 7 】

工程(c-3)において、少なくとも一方の重合体末端にアルカリ金属を有する重合体と化合物(II)とを反応させる温度は、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。反応させる時間は、通常、60秒~5時間であり、好ましくは5分~1時間であり、より好ましくは15分~1時間である。

【 0 2 1 8 】

共役ジエン系重合体ゴムの製造においては、必要に応じて、アルカリ金属触媒による単量体の重合開始から重合停止において、共役ジエン系重合体ゴム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、下式(III)で表される化合物が

30

【 0 2 1 9 】



(式中、 R^{31} はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基または芳香族残基を表し、Mはケイ素原子またはスズ原子を表し、Lはハロゲン原子またはヒドロカルビルオキシ基を表し、aは0~2の数を表す。)

ここで、芳香族残基は、芳香族炭化水素から芳香環に結合している水素を除いた一価の基を表す。

【 0 2 2 0 】

式(III)で表されるカップリング剤としては、四塩化珪素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルククロロシラン、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があげられる。

40

【 0 2 2 1 】

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

50

【 0 2 2 2 】

共役ジエン系重合体ゴムの炭化水素溶液から共役ジエン系重合体ゴムを回収する方法としては、公知の回収方法があげられる。例えば、(1)共役ジエン系重合体ゴムの炭化水素溶液に凝固剤を添加する方法、(2)共役ジエン系重合体ゴムの炭化水素溶液にスチームを添加する方法があげられる。回収した共役ジエン系重合体ゴムは、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処理されてもよい。

【 0 2 2 3 】

[共役ジエン系重合体ゴム組成物]

本発明の共役ジエン系重合体ゴムは、他の重合体成分や添加剤などを配合して、共役ジエン系重合体ゴム組成物にして用いることができる。

10

【 0 2 2 4 】

他の重合体成分としては、従来のスチレン - ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、ブタジエン - イソプレン共重合体ゴム、ブチルゴムがあげられる。また、天然ゴム、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - オクテン共重合体もあげられる。これらの重合体成分は、2種以上用いてもよい。

【 0 2 2 5 】

共役ジエン系重合体ゴムに他の重合体成分を配合する場合、本発明の共役ジエン系重合体ゴムの含有量は、耐摩耗性、省燃費性を高めるために、重合体成分の総含有量(共役ジエン系重合体の含有量を含む)を100重量%として、好ましくは10重量%以上であり、より好ましくは20重量%以上である。

20

【 0 2 2 6 】

添加剤としては、公知のものを用いることができ、硫黄、有機過酸化物などの加硫剤；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；シリカ、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；シランカップリング剤；伸展油；加工助剤；老化防止剤；滑剤があげられる。

【 0 2 2 7 】

上記シリカとしては、乾式シリカ(無水ケイ酸)、湿式シリカ(含水ケイ酸)、コロイダルシリカ、沈降シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムがあげられる。これらは2種以上用いてもよい。シリカのBET比表面積は、通常、50~250m²/gである。該BET比表面積は、ASTM D1993-03に従って測定される。市販品としては、デグッサ社製 商品名 ウルトラシルVN3-G、東ソー・シリカ社製 商品名 VN3、AQ、ER、RS-150、Rhodia社製 商品名 Zeosil 1115MP、1165MP等を用いることができる。

30

【 0 2 2 8 】

上記カーボンブラックとしては、EPC、MPC及びCCなどのチャンネルカーボンブラック；SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCF及びECFなどのファーネスカーボンブラック；FT及びMTなどのサーマルカーボンブラック；アセチレンカーボンブラック；グラファイトがあげられる。これらは2種以上用いてもよい。

40

【 0 2 2 9 】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N₂SA)は、通常、5~200m²/gであり、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、5~300ml/100gである。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、三菱化学社製 商品名 ダイアブラックN339、東海カーボン社製 商品名 シースト6、シースト7HM、シーストKH、デグッサ社製 商品名 CK 3、Special Black 4A等を用いることができる。

【 0 2 3 0 】

50

上記シランカップリング剤としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、 - (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、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス(3 - (トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、ビス(3 - (トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、 - トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 - トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィドがあげられる。これらは2種以上用いてもよい。市販品としては、デグッサ社製 商品名 Si 69、Si 75等を用いることができる。

10

【0231】

共役ジエン系重合体ゴムに充填剤を配合する場合、充填剤の含有量は、共役ジエン系重合体ゴムを100重量部あたり、通常10～150重量部である。該含有量は、耐摩耗性および強度を高めるために、好ましくは20重量部以上であり、より好ましくは30重量部以上である。また、補強性を高めるために、好ましくは120重量部以下であり、より好ましくは100重量部以下である。

【0232】

共役ジエン系重合体ゴムに充填剤を配合する場合、省燃費性を高めるために、充填剤としては、好ましくはシリカである。シリカの含有量は、充填剤の総含有量を100重量%として、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは70重量%以上である。

20

【0233】

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)0.900～1.049)、ナフテン系鉱物油(V.G.C.値0.850～0.899)、パラフィン系鉱物油(V.G.C.値0.790～0.849)があげられる。伸展油の多環芳香族含有量は、好ましくは3重量%未満であり、より好ましくは1重量%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重量%以上である。これらの伸展油は、2種以上用いてもよい。

30

【0234】

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等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等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 - 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等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等のグアニジン系加硫促進剤があげられる。その使用量は、ゴム成分100重量部あたり、好ましくは0.1～5重量部であり、より好ましくは0.2～3重量部である。

40

【0235】

共役ジエン系重合体ゴムに、他の重合体成分や添加剤などを配合して共役ジエン系重合体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ような公知の混合機で混練する方法を用いることができる。

【0236】

混練条件としては、加硫剤およ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度であり、好ましくは80～190度であり、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。加硫剤、加硫促進剤を配合する場合

50

、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。

【0237】

本発明の共役ジエン系重合体ゴム組成物は、耐摩耗性に優れる。また、省燃費性、グリップ性も良好である。

【0238】

本発明の共役ジエン系重合体ゴム及び共役ジエン系重合体ゴム組成物は、タイヤ、靴底、床材、防振材などに用いられる。特に、タイヤに好適に用いられる。

【実施例】

【0239】

以下、実施例によって本発明を説明する。

【0240】

物性評価は次の方法で行った。

【0241】

1. ムーニー粘度 (ML₁₊₄)

JIS K 6300 (1994) に従って、100にて重合体のムーニー粘度を測定した。

【0242】

2. ビニル結合量 (単位: モル%)

赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである910 cm⁻¹付近の吸収強度より重合体のビニル結合量を求めた。

【0243】

3. スチレン単位の含量 (単位: 重量%)

JIS K 6383 (1995) に従って、屈折率から重合体のスチレン単位の含量を求めた。

【0244】

4. 分子量分布 (Mw / Mn)

下記の条件(1)～(8)でゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法により、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) を測定し、重合体の分子量分布 (Mw / Mn) を求めた。

【0245】

- (1) 装置: 東ソー社製 HLC - 8220
- (2) 分離カラム: 東ソー社製 HM - H (2本直列)
- (3) 測定温度: 40
- (4) キャリア: テトラヒドロフラン
- (5) 流量: 0.6 mL / 分
- (6) 注入量: 5 μL
- (7) 検出器: 示差屈折
- (8) 分子量標準: 標準ポリスチレン

【0246】

5. 耐摩耗性 (単位: mg / 1000回転)

リング状の加硫成形体を試験片とし、アクロン摩耗試験機 (上島製作所) によって、荷重10ポンド、試験片の回転数300 rpmの条件下、500回転から1500回転での摩耗量と、1500回転から2500回転での摩耗量と、2500回転から3500回転での摩耗量とを測定し、それらの平均値を算出した。この値が小さいほど、耐摩耗性に優れる。

【0247】

6. 省燃費性

シート状の加硫成形体から幅1mmまたは2mm、長さ40mmの短冊上試験片を打ち

10

20

30

40

50

抜き、試験に供した。測定は、粘弾性測定装置（上島製作所社製）によって、歪み 1 % 及び周波数 10 Hz の条件下で、温度 70 °C での試験片の損失正接 ($\tan \delta(70)$) を測定した。この値が小さいほど、省燃費性に優れる。

【0248】

実施例 1

（成分（A）の調製）

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン（密度 680 Kg/m³）10.2 kg、1,3-ブタジエン 604 g、スチレン 196 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 4.36 ml を重合反応容器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム 14.65 mmol を n-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65 °C とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は 906 g、スチレンの供給量は 294 g であった。

次に、得られた重合反応溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド 11.40 mmol を添加し、15 分間攪拌した。

重合反応溶液にメタノール 0.70 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合反応溶液を 5 分間攪拌した。

次に、得られた重合反応溶液に 2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学社製、商品名：スミライザー GM）8.0 g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学社製、商品名：スミライザー TP-D）4.0 g を加え、成分（A）が溶解した重合体溶液（以下、溶液（A1）と称する。）を得た。

【0249】

（成分（B）の調製）

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン（密度 680 Kg/m³）10.2 kg、1,3-ブタジエン 604 g、スチレン 196 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 4.36 ml を重合反応容器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム 14.99 mmol を n-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65 °C とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は 906 g、スチレンの供給量は 294 g であった。

次に、得られた重合反応溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン 11.40 mmol を添加し、15 分間攪拌した。

重合反応溶液にメタノール 0.70 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合反応溶液を 5 分間攪拌した。

次に、得られた重合反応溶液に 2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学社製、商品名：スミライザー GM）8.0 g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学社製、商品名：スミライザー TP-D）4.0 g を加え、成分（B）が溶解した重合体溶液（以下、溶液（B1）と称する。）を得た。

【0250】

（重合体ゴムの調製）

溶液（A1）50 重量部と溶液（B1）50 重量部とを混合し、得られた混合溶液を、常温、24 時間で蒸発させ、更に 55 °C で 12 時間減圧乾燥し、重合体ゴムを得た。重合体ゴムの評価結果を表 1 に示す。

【0251】

（ゴム組成物、加硫シートの調製）

得られた重合体ゴム 100 重量部、シリカ（デグッサ社製、商品名：ウルトラシル VN

10

20

30

40

50

3 - G) 78 . 4 重量部、シランカップリング剤 (デグッサ社製、商品名 : S i 6 9) 6 . 4 重量部、カーボンブラック (三菱化学社製、商品名 : ダイヤブラック N 3 3 9) 6 . 4 重量部、伸展油 (共同石油社製、商品名 : X - 1 4 0) 4 7 . 6 重量部、老化防止剤 (住友化学社製、商品名 : アンチゲン 3 C) 1 . 5 重量部、ステアリン酸 2 重量部、亜鉛華 2 重量部、加硫促進剤 (住友化学社製、商品名 : ソクシノール C Z) 1 重量部、加硫促進剤 (住友化学社製、商品名 : ソクシノール D) 1 重量部、ワックス (大内新興化学工業社製、商品名 : サンノック N) 1 . 5 重量部、硫黄 1 . 4 重量部を、ラボプラストミルにて混練して、ゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物を 6 インチロールでシートに成形し、該シートを 1 6 0 で 4 5 分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表 1 に示す。

10

【 0 2 5 2 】

実施例 2

溶液 (A 1) の量を 6 0 重量部、溶液 (B 1) の量を 4 0 重量部として混合溶液を調製した以外は、実施例 1 と同様に行った。重合体ゴム及び加硫シートの評価結果を表 1 に示す。

【 0 2 5 3 】

実施例 3

溶液 (A 1) の量を 7 0 重量部、溶液 (B 1) の量を 3 0 重量部として混合溶液を調製した以外は、実施例 1 と同様に行った。重合体ゴム及び加硫シートの評価結果を表 1 に示す。

20

【 0 2 5 4 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
ムーニー粘度	—	54	55	56
ビニル結合量	%	58	58	58
スチレン単位の含量	重量%	25	25	25
分子量分布	—	1.23	1.22	1.18
耐摩耗性 損失量	m g / 1000回転	290	280	290
省燃費性 t a n δ (70°C)	—	0.158	0.165	0.187

30

【 0 2 5 5 】

実施例 4

(重合体ゴムの調製)

内容積 3 0 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン (密度 680Kg/m³) 1 5 . 3 k g、1 , 3 - ブタジエン 9 1 2 g、スチレン 2 8 8 g、テトラヒドロフラン 9 . 1 m l、エチレングリコールジエチルエーテル 6 . 3 6 m l を重合反応容器内に投入した。次に、n - ブチルリチウム 2 1 . 2 5 m m o l を n - ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

40

【 0 2 5 6 】

攪拌速度を 1 3 0 r p m、重合反応器内温度を 6 5 とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1 , 3 - ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。1 , 3 - ブタジエンの供給量は 1 3 6 8 g、スチレンの供給量は 4 3 2 g であった。

【 0 2 5 7 】

次に、得られた重合反応溶液を 1 3 0 r p m の攪拌速度で攪拌し、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) アクリルアミド 4 . 6 3 m m o l (n - ブチルリチウム 1 m o l 当り 0 . 2 2 m o l) を添加し、1 5 分間攪拌した。

50

【 0 2 5 8 】

次に、得られた重合反応溶液を 1 3 0 r p m の攪拌速度で攪拌し、3 - ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン 1 3 . 8 8 m m o l を添加し、1 5 分間攪拌した。

【 0 2 5 9 】

重合反応溶液にメタノール 1 . 1 2 m l を含むヘキサン溶液 2 0 m l を加えて、更に重合反応溶液を 5 分間攪拌した。

【 0 2 6 0 】

重合反応溶液に 2 - t e r t - ブチル - 6 - (3 - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート (住友化学社製、商品名：スミライザー G M) 1 2 . 0 g、ペンタエリスリチルテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) (住友化学社製、商品名：スミライザー T P - D) 6 . 0 g を加え、次に、重合反応溶液を、常温、2 4 時間で蒸発させ、更に 5 5 で 1 2 時間減圧乾燥し、重合体ゴムを得た。重合体ゴムの評価結果を表 2 に示す。

【 0 2 6 1 】

(ゴム組成物、加硫シートの調製)

得られた重合体ゴム 1 0 0 重量部、シリカ (デグッサ社製、商品名：ウルトラシル V N 3 - G) 7 8 . 4 重量部、シランカップリング剤 (デグッサ社製、商品名：S i 6 9) 6 . 4 重量部、カーボンブラック (三菱化学社製、商品名：ダイヤブラック N 3 3 9) 6 . 4 重量部、伸展油 (共同石油社製、商品名：X - 1 4 0) 4 7 . 6 重量部、老化防止剤 (住友化学社製、商品名：アンチゲン 3 C) 1 . 5 重量部、ステアリン酸 2 重量部、亜鉛華 2 重量部、加硫促進剤 (住友化学社製、商品名：ソクシノール C Z) 1 重量部、加硫促進剤 (住友化学社製、商品名：ソクシノール D) 1 重量部、ワックス (大内新興化学工業社製、商品名：サンノック N) 1 . 5 重量部、硫黄 1 . 4 重量部を、ラボプラストミルにて混練して、ゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物を 6 インチロールでシートに成形し、該シートを 1 6 0 で 4 5 分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表 2 に示す。

【 0 2 6 2 】

比較例 1

(重合体ゴムの調製)

内容積 2 0 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン (密度 680Kg/m³) 1 0 . 2 k g、1 , 3 - ブタジエン 5 4 7 g、スチレン 1 7 3 g、テトラヒドロフラン 6 . 0 7 m l、エチレングリコールジエチルエーテル 4 . 1 2 m l を重合反応容器内に投入した。次に、n - ブチルリチウム 1 3 . 3 1 m m o l を n - ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

【 0 2 6 3 】

攪拌速度を 1 3 0 r p m、重合反応器内温度を 6 5 とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1 , 3 - ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。全重合での 1 , 3 - ブタジエンの供給量は 8 2 1 g、スチレンの供給量は 2 5 9 g であった。

【 0 2 6 4 】

次に、得られた重合反応溶液を 1 3 0 r p m の攪拌速度で攪拌し、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) アクリルアミド 1 1 . 2 5 m m o l を添加し、1 5 分間攪拌した。

【 0 2 6 5 】

重合反応溶液にメタノール 1 . 1 2 m l を含むヘキサン溶液 2 0 m l を加えて、更に重合反応溶液を 5 分間攪拌した。

【 0 2 6 6 】

重合反応溶液に 2 - t e r t - ブチル - 6 - (3 - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート (住友化学社製、商品名：スミライザー G M) 8 . 0 g、ペンタエリスリチルテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) (住友化学社製、商品名：スミライザー T P - D) 4 . 0 g を加え、次に、重合反応溶液を、常温、2 4 時間で蒸発させ、更に 5 5 で 1 2 時間減圧乾燥し、重合体ゴム

10

20

30

40

50

を得た。重合体ゴムの評価結果を表 2 に示す。

【 0 2 6 7 】

(ゴム組成物、加硫シートの調製)

得られた重合体ゴム 1 0 0 重量部、シリカ (デグッサ社製、商品名 : ウルトラシル V N 3 - G) 7 8 . 4 重量部、シランカップリング剤 (デグッサ社製、商品名 : S i 6 9) 6 . 4 重量部、カーボンブラック (三菱化学社製、商品名 : ダイヤブラック N 3 3 9) 6 . 4 重量部、伸展油 (共同石油社製、商品名 : X - 1 4 0) 4 7 . 6 重量部、老化防止剤 (住友化学社製、商品名 : アンチゲン 3 C) 1 . 5 重量部、ステアリン酸 2 重量部、亜鉛華 2 重量部、加硫促進剤 (住友化学社製、商品名 : ソクシノール C Z) 1 重量部、加硫促進剤 (住友化学社製、商品名 : ソクシノール D) 1 重量部、ワックス (大内新興化学工業社製、商品名 : サンノック N) 1 . 5 重量部、硫黄 1 . 4 重量部を、ラボプラストミルにて混練して、ゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物を 6 インチロールでシートに成形し、該シートを 1 6 0 で 4 5 分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表 2 に示す。

10

【 0 2 6 8 】

比較例 2

(重合体ゴムの調製)

内容積 5 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン (密度 680Kg/m³) 2 . 5 5 k g、1 , 3 - ブタジエン 1 3 7 g、スチレン 4 3 g、テトラヒドロフラン 1 . 5 2 m l、エチレングリコールジエチルエーテル 1 . 0 6 m l を重合反応器内に投入した。次に、n - ブチルリチウム 3 . 5 6 m m o l を n - ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

20

【 0 2 6 9 】

攪拌速度を 1 3 0 r p m、重合反応器内温度を 6 5 とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1 , 3 - ブタジエンとスチレンの共重合を 2 . 5 時間行った。全重合での 1 , 3 - ブタジエンの供給量は 2 0 5 g、スチレンの供給量は 6 5 g であった。

【 0 2 7 0 】

次に、得られた重合反応溶液を 1 3 0 r p m の攪拌速度で攪拌し、3 - ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン 2 . 8 1 m m o l を添加し、1 5 分間攪拌した。

【 0 2 7 1 】

重合反応溶液にメタノール 0 . 1 7 m l を含むヘキサン溶液 2 0 m l を加えて、更に重合反応溶液を 5 分間攪拌した。

30

【 0 2 7 2 】

重合反応溶液に 2 - t e r t - ブチル - 6 - (3 - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート (住友化学社製、商品名 : スミライザー G M) 1 . 8 g、ペンタエリスリチルテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) (住友化学社製、商品名 : スミライザー T P - D) 0 . 9 g を加え、次に、重合反応溶液を、常温、2 4 時間で蒸発させ、更に 5 5 で 1 2 時間減圧乾燥し、重合体ゴムを得た。重合体ゴムの評価結果を表 2 に示す。

【 0 2 7 3 】

(ゴム組成物、加硫シートの調製)

得られた重合体ゴム 1 0 0 重量部、シリカ (デグッサ社製、商品名 : ウルトラシル V N 3 - G) 7 8 . 4 重量部、シランカップリング剤 (デグッサ社製、商品名 : S i 6 9) 6 . 4 重量部、カーボンブラック (三菱化学社製、商品名 : ダイヤブラック N 3 3 9) 6 . 4 重量部、伸展油 (共同石油社製、商品名 : X - 1 4 0) 4 7 . 6 重量部、老化防止剤 (住友化学社製、商品名 : アンチゲン 3 C) 1 . 5 重量部、ステアリン酸 2 重量部、亜鉛華 2 重量部、加硫促進剤 (住友化学社製、商品名 : ソクシノール C Z) 1 重量部、加硫促進剤 (住友化学社製、商品名 : ソクシノール D) 1 重量部、ワックス (大内新興化学工業社製、商品名 : サンノック N) 1 . 5 重量部、硫黄 1 . 4 重量部を、ラボプラストミルにて混練して、ゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物を 6 インチロールでシートに成形

40

50

し、該シートを160 で45分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表2に示す。

【0274】

【表2】

		実施例 4	比較例 1	比較例 2
ムーニー粘度	—	45	41	66
ビニル結合量	%	57	57	55
スチレン単位の含量	重量%	24	24	24
分子量分布	—	1.15	1.09	1.23
耐摩耗性 損失量	mg/ 1000回転	310	340	360
省燃費性 tan δ (70°C)	—	0.165	0.210	0.141

10

【0275】

実施例5

(成分(A)の調製)

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン(密度680Kg/m³)10.2kg、1,3-ブタジエン604g、スチレン196g、テトラヒドロフラン6.1ml、エチレングリコールジエチルエーテル4.36mlを重合反応容器内に投入した。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン8.54mmolおよびn-ブチルリチウム14.49mmolをn-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

20

攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は906g、スチレンの供給量は294gであった。また、重合反応器に投入・供給した単量体単位重量当り、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシランの投入量は0.0043mmolであった。

30

次に、得られた重合反応溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド12.20mmolを添加し、15分間攪拌した。

重合反応溶液にメタノール0.74mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合反応溶液を5分間攪拌した。

次に、得られた重合反応溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学社製、商品名:スミライザーGM)8.0g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学社製、商品名:スミライザーTP-D)4.0gを加え、成分(A)が溶解した重合体溶液(以下、溶液(A2)と称する。)を得た。

【0276】

40

(成分(B)の調製)

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン(密度680Kg/m³)10.2kg、1,3-ブタジエン604g、スチレン196g、テトラヒドロフラン6.1ml、エチレングリコールジエチルエーテル4.36mlを重合反応容器内に投入した。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン8.54mmolおよびn-ブチルリチウム14.31mmolをn-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は906g、スチレンの供給量は294gであった。また、重合反

50

応器に投入・供給した単量体単位重量当り、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシランの投入量は0.0043mmolであった。

次に、得られた重合反応溶液を130rpmの撹拌速度で撹拌し、3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン12.20mmolを添加し、15分間撹拌した。

重合反応溶液にメタノール0.74mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合反応溶液を5分間撹拌5分間撹拌した。

次に、得られた重合反応溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学社製、商品名:スミライザーGM)8.0g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学社製、商品名:スミライザーTP-D)4.0gを加え、成分(B)が溶解した重合体溶液(以下、溶液(B2)と称する。)を得た。

10

【0277】

(重合体ゴムの調製)

溶液(A2)10重量部と溶液(B2)90重量部とを混合し、得られた混合溶液を、常温、24時間で蒸発させ、更に55℃で12時間減圧乾燥し、重合体ゴムを得た。重合体ゴムの評価結果を表3に示す。

【0278】

(ゴム組成物、加硫シートの調製)

得られた重合体ゴム100重量部、シリカ(デグッサ社製、商品名:ウルトラシルVN3-G)78.4重量部、シランカップリング剤(デグッサ社製、商品名:Si69)6.4重量部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名:ダイヤブラックN339)6.4重量部、伸展油(共同石油社製、商品名:X-140)47.6重量部、老化防止剤(住友化学社製、商品名:アンチゲン3C)1.5重量部、ステアリン酸2重量部、亜鉛華2重量部、加硫促進剤(住友化学社製、商品名:ソクシノールCZ)1重量部、加硫促進剤(住友化学社製、商品名:ソクシノールD)1重量部、ワックス(大内新興化学工業社製、商品名:サンノックN)1.5重量部、硫黄1.4重量部を、ラボプラストミルにて混練して、ゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物を6インチロールでシートに成形し、該シートを160℃で45分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表3に示す。

20

【0279】

実施例6

溶液(A2)の量を25重量部、溶液(B2)の量を75重量部として混合溶液を調製した以外は、実施例5と同様に行った。重合体ゴム及び加硫シートの評価結果を表3に示す。

30

【0280】

実施例7

溶液(A2)の量を50重量部、溶液(B2)の量を50重量部として混合溶液を調製した以外は、実施例5と同様に行った。重合体ゴム及び加硫シートの評価結果を表3に示す。

【0281】

実施例8

溶液(A2)の量を70重量部、溶液(B2)の量を30重量部として混合溶液を調製した以外は、実施例5と同様に行った。重合体ゴム及び加硫シートの評価結果を表3に示す。

40

【0282】

【表 3】

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ムーニー粘度	—	41	37	38	31
ビニル結合量	%	56	56	56	56
スチレン単位の含量	重量%	25	25	25	25
分子量分布	—	1.21	1.19	1.17	1.15
耐摩耗性 損失量	mg/ 1000回転	230	210	210	220
省燃費性 t a n δ (70°C)	—	0.127	0.123	0.126	0.130

10

【0283】

実施例 9

(成分(A)の調製)

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン (密度 680Kg/m^3) 10.2 kg、1,3-ブタジエン 604 g、スチレン 196 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 4.36 ml を重合反応容器内に投入した。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン 12.2 mmol および n-ブチルリチウム 15.72 mmol を n-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

20

攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65 とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は 906 g、スチレンの供給量は 294 g であった。また、重合反応器に投入・供給した単量体単位重量当り、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシランの投入量は 0.0061 mmol であった。

次に、得られた重合反応溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド 12.20 mmol を添加し、15 分間攪拌した。

重合反応溶液にメタノール 0.74 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合反応溶液を 5 分間攪拌した。

30

次に、得られた重合反応溶液に 2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学社製、商品名: スミライザー GM) 8.0 g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学社製、商品名: スミライザー TP-D) 4.0 g を加え、成分(A)が溶解した重合体溶液(以下、溶液(A3)と称する。)を得た。

【0284】

(成分(B)の調製)

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン (密度 680Kg/m^3) 10.2 kg、1,3-ブタジエン 604 g、スチレン 196 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 4.36 ml を重合反応容器内に投入した。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン 12.2 mmol および n-ブチルリチウム 14.84 mmol を n-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

40

攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65 とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は 906 g、スチレンの供給量は 294 g であった。また、重合反応器に投入・供給した単量体単位重量当り、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシランの投入量は 0.0061 mmol であった。

次に、得られた重合反応溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、3-ジエチルアミノ

50

プロピルトリエトキシシラン 12.20 mmol を添加し、15 分間攪拌した。

重合反応溶液にメタノール 0.74 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合反応溶液を 5 分間攪拌 5 分間攪拌した。

次に、得られた重合反応溶液に 2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学社製、商品名:スミライザーGM) 8.0 g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学社製、商品名:スミライザーTP-D) 4.0 g を加え、成分(B)が溶解した重合体溶液(以下、溶液(B3)と称する。)を得た。

【0285】

(重合体ゴムの調製)

溶液(A3) 20 重量部と溶液(B3) 80 重量部とを混合し、得られた混合溶液を、常温、24 時間で蒸発させ、更に 55 で 12 時間減圧乾燥し、重合体ゴムを得た。重合体ゴムの評価結果を表 4 に示す。

【0286】

(ゴム組成物、加硫シートの調製)

得られた重合体ゴム 100 重量部、シリカ(デグッサ社製、商品名:ウルトラシルVN3-G) 78.4 重量部、シランカップリング剤(デグッサ社製、商品名:Si69) 6.4 重量部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名:ダイヤブラックN339) 6.4 重量部、伸展油(共同石油社製、商品名:X-140) 47.6 重量部、老化防止剤(住友化学社製、商品名:アンチゲン3C) 1.5 重量部、ステアリン酸 2 重量部、亜鉛華 2 重量部、加硫促進剤(住友化学社製、商品名:ソクシノールCZ) 1 重量部、加硫促進剤(住友化学社製、商品名:ソクシノールD) 1 重量部、ワックス(大内新興化学工業社製、商品名:サンノックN) 1.5 重量部、硫黄 1.4 重量部を、ラボプラストミルにて混練して、ゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物を 6 インチロールでシートに成形し、該シートを 160 で 45 分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表 4 に示す。

【0287】

実施例 10

溶液(A3)の量を 50 重量部、溶液(B3)の量を 50 重量部として混合溶液を調製した以外は、実施例 9 と同様に行った。重合体ゴム及び加硫シートの評価結果を表 4 に示す。

【0288】

実施例 11

溶液(A3)の量を 75 重量部、溶液(B3)の量を 25 重量部として混合溶液を調製した以外は、実施例 9 と同様に行った。重合体ゴム及び加硫シートの評価結果を表 4 に示す。

【0289】

【表 4】

		実施例 9	実施例 10	実施例 11
ムーニー粘度	—	53	48	44
ビニル結合量	%	57	57	57
スチレン単位の含量	重量%	24	24	25
分子量分布	—	1.21	1.18	1.15
耐摩耗性 損失量	mg/ 1000回転	250	240	240
省燃費性 tan δ (70°C)	—	0.109	0.104	0.103

10

20

30

40

50

【0290】

実施例12

(重合体ゴムの調製)

内容積5リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン(密度680Kg/m³)2.55kg、1,3-ブタジエン137g、スチレン43g、テトラヒドロフラン1.52ml、エチレングリコールジエチルエーテル1.09mlを重合反応器内に投入した。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン1.97mmolおよびn-ブチルリチウム3.56mmolをn-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

【0291】

10 攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を2.5時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は205g、スチレンの供給量は65gであった。また、重合反応器に投入・供給した単量体単位重量当り、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシランの投入量は0.0044mmolであった。

【0292】

次に、得られた重合反応溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド0.42mmol(n-ブチルリチウム1mol当り0.12mol)を添加し、15分間攪拌した。

【0293】

20 次に、得られた重合反応溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン2.39mmolを添加し、15分間攪拌した。

【0294】

重合反応溶液にメタノール0.17mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合反応溶液を5分間攪拌した。

【0295】

30 重合反応溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学社製、商品名:スミライザーGM)1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学社製、商品名:スミライザーTP-D)0.9gを加え、次に、重合反応溶液を、常温、24時間で蒸発させ、更に55で12時間減圧乾燥し、重合体ゴムを得た。重合体ゴムの評価結果を表5に示す。

【0296】

(ゴム組成物、加硫シートの調製)

得られた重合体ゴム100重量部、シリカ(デグッサ社製、商品名:ウルトラシルVN3-G)78.4重量部、シランカップリング剤(デグッサ社製、商品名:Si69)6.4重量部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名:ダイヤブラックN339)6.4重量部、伸展油(共同石油社製、商品名:X-140)47.6重量部、老化防止剤(住友化学社製、商品名:アンチゲン3C)1.5重量部、ステアリン酸2重量部、亜鉛華2重量部、加硫促進剤(住友化学社製、商品名:ソクシノールCZ)1重量部、加硫促進剤(住友化学社製、商品名:ソクシノールD)1重量部、ワックス(大内新興化学工業社製、商品名:サンノックN)1.5重量部、硫黄1.4重量部を、ラボプラスチックにて混練して、ゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物を6インチロールでシートに成形し、該シートを160で45分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表5に示す。

【0297】

実施例13

(重合体ゴムの調製)

50 内容積5リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン(密度680Kg/m³)2.55kg、1,3-ブタジエン137g、スチレン4

3 g、テトラヒドロフラン 1.52 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 1.12 ml を重合反応容器内に投入した。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン 1.97 mmol および n-ブチルリチウム 3.54 mmol を n-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

【0298】

攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65 とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を 2.5 時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は 205 g、スチレンの供給量は 65 g であった。また、重合反応器に投入・供給した単量体単位重量当り、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシランの投入量は 0.0044 mmol であった。

10

【0299】

次に、得られた重合反応溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド 0.70 mmol (n-ブチルリチウム 1 mol 当り 0.20 mol) を添加し、15 分間攪拌した。

【0300】

次に、得られた重合反応溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン 2.11 mmol を添加し、15 分間攪拌した。

【0301】

重合反応溶液にメタノール 0.17 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合反応溶液を 5 分間攪拌した。

20

【0302】

重合反応溶液に 2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学社製、商品名:スミライザーGM) 1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学社製、商品名:スミライザーTP-D) 0.9 g を加え、次に、重合反応溶液を、常温、24 時間で蒸発させ、更に 55 で 12 時間減圧乾燥し、重合体ゴムを得た。重合体ゴムの評価結果を表 5 に示す。

【0303】

(ゴム組成物、加硫シートの調製)

得られた重合体ゴム 100 重量部、シリカ(デグッサ社製、商品名:ウルトラシルVN 3-G) 78.4 重量部、シランカップリング剤(デグッサ社製、商品名:Si69) 6.4 重量部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名:ダイヤブラックN339) 6.4 重量部、伸展油(共同石油社製、商品名:X-140) 47.6 重量部、老化防止剤(住友化学社製、商品名:アンチゲン3C) 1.5 重量部、ステアリン酸 2 重量部、亜鉛華 2 重量部、加硫促進剤(住友化学社製、商品名:ソクシノールCZ) 1 重量部、加硫促進剤(住友化学社製、商品名:ソクシノールD) 1 重量部、ワックス(大内新興化学工業社製、商品名:サンノックN) 1.5 重量部、硫黄 1.4 重量部を、ラボプラストミルにて混練して、ゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物を 6 インチロールでシートに成形し、該シートを 160 で 45 分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表 5 に示す。

30

40

【0304】

実施例 14

(重合体ゴムの調製)

内容積 5 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、工業用ヘキサン(密度 680 Kg/m³) 2.55 kg、1,3-ブタジエン 137 g、スチレン 43 g、テトラヒドロフラン 1.52 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 1.09 ml を重合反応容器内に投入した。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン 1.97 mmol および n-ブチルリチウム 3.68 mmol を n-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

【0305】

50

攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を2.5時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は205g、スチレンの供給量は65gであった。また、重合反応器に投入・供給した単量体単位重量当り、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシランの投入量は0.0044mmolであった。

【0306】

次に、得られた重合反応溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド1.41mmol(n-ブチルリチウム1mol当り0.38mol)を添加し、15分間攪拌した。

【0307】

次に、得られた重合反応溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン1.41mmolを添加し、15分間攪拌した。

【0308】

重合反応溶液にメタノール0.17mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合反応溶液を5分間攪拌した。

【0309】

重合反応溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学社製、商品名:スミライザーGM)1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学社製、商品名:スミライザーTP-D)0.9gを加え、次に、重合反応溶液を、常温、24時間で蒸発させ、更に55で12時間減圧乾燥し、重合体ゴムを得た。重合体ゴムの評価結果を表5に示す。

【0310】

(ゴム組成物、加硫シートの調製)

得られた重合体ゴム100重量部、シリカ(デグッサ社製、商品名:ウルトラシルVN3-G)78.4重量部、シランカップリング剤(デグッサ社製、商品名:Si69)6.4重量部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名:ダイヤブラックN339)6.4重量部、伸展油(共同石油社製、商品名:X-140)47.6重量部、老化防止剤(住友化学社製、商品名:アンチゲン3C)1.5重量部、ステアリン酸2重量部、亜鉛華2重量部、加硫促進剤(住友化学社製、商品名:ソクシノールCZ)1重量部、加硫促進剤(住友化学社製、商品名:ソクシノールD)1重量部、ワックス(大内新興化学工業社製、商品名:サンノックN)1.5重量部、硫黄1.4重量部を、ラボプラストミルにて混練して、ゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物を6インチロールでシートに成形し、該シートを160で45分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表5に示す。

【0311】

【表5】

		実施例 12	実施例 13	実施例 14
ムーニー粘度	—	62	54	55
ビニル結合量	%	57	58	57
スチレン単位の含量	重量%	24	24	24
分子量分布	—	1.26	1.19	1.24
耐摩耗性 損失量	mg/ 1000回転	260	240	230
省燃費性 tanδ(70℃)	—	0.127	0.129	0.126

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 稲垣 勝成
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内
- (72)発明者 大嶋 真弓
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内

審査官 上前 明梨

- (56)参考文献 特開2009-007455(JP,A)
特開2008-239966(JP,A)
特開2006-152211(JP,A)
特開2007-326990(JP,A)
欧州特許出願公開第00334042(EP,A1)
特開2007-246627(JP,A)
特開平01-217047(JP,A)
特開平01-217048(JP,A)
特開2010-248456(JP,A)
国際公開第2006/072650(WO,A1)
特開2001-114970(JP,A)
特開2010-138249(JP,A)
特開2004-359717(JP,A)
特開2008-214608(JP,A)
特開2010-077412(JP,A)
特開2001-077413(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/14
C08C 19/00-19/44
C08F 6/00-246/00
C08F 297/02
C08F 301/00