

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月11日(11.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/084128 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 257/02 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 51/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/039254
- (22) 国際出願日: 2017年10月31日(31.10.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-214717 2016年11月1日(01.11.2016) JP
- (71) 出願人: 新日鉄住金化学株式会社
(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 倉富 格 (KURATOMI Tadashi); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内 Tokyo (JP).
川辺 正直 (KAWABE Masanao); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町6番10号 丸森ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

(54) Title: COPOLYMER RUBBER AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND CROSSLINKED RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 共重合体ゴム及びその製造方法、並びに架橋ゴム組成物

(57) Abstract: Provided are: a copolymer rubber which has all of processability, strength and homogeneity and is suitable as a modifier for resins or the like; and a crosslinked rubber composition having excellent mechanical strength, wear resistance and the like. A copolymer rubber produced by copolymerizing a raw material comprising a polyfunctional vinyl aromatic copolymer (A), a conjugated diene compound (B) and an aromatic vinyl compound (C), wherein the polyfunctional vinyl aromatic copolymer (A) contains structural units (a) each derived from a divinyl aromatic compound, structural units (b) each derived from a monovinyl aromatic compound and structural units (d) each constituting a terminal, the structural units (a) are contained in an amount of 2 mol% or more and less than 95 mol%, at least some of the structural units (a) are vinyl-group-containing structural units (a1) and at least some of the remaining structural units are structural units each constituting the structural unit (d), and the number average molecular weight of the copolymer rubber is 300 to 100000.

(57) 要約: 加工性、強度及び均質性を兼ね備え、樹脂の改質剤等に適する共重合体ゴム、及び機械的強度、耐摩耗性等に優れた架橋ゴム組成物を提供する。多官能ビニル芳香族共重合体(A)、共役ジエン化合物(B)と、芳香族ビニル化合物(C)を含む原料を共重合させて得られる共重合体ゴムであって、多官能ビニル芳香族共重合体(A)が、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位(a)、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位(b)、及び末端を構成する構造単位(d)を含有し、構造単位(a)を2モル%以上95モル%未満含有し、構造単位(a)の少なくとも一部はビニル基含有構造単位(a1)であり、他の少なくとも一部は上記構造単位(d)を構成する構造単位であり、数平均分子量が300~100000である共重合体ゴム。

WO 2018/084128 A1

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

共重合体ゴム及びその製造方法、並びに架橋ゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、加工性に優れ、かつ、引張強度と耐摩耗性に優れる共重合体ゴム及びそれを架橋した架橋ゴム生成物に関する。

背景技術

[0002] SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、BR（ブタジエンゴム）、IR（イソプレンゴム）スチレン-イソプレンゴム、等の共役ジエンゴムは、耐摩耗性、弾性、耐水性に優れ、成型材料、樹脂の改質剤等の様々な用途に用いられている。

[0003] この共役ジエンゴムの主要な用途の一つとして、自動車用のタイヤが挙げられる。タイヤにおいて要求される特性としては、機械的強度、耐摩耗性、ウェットグリップ性等（以下、併せて、強度等ともいう。）が挙げられる。さらに近年では、省エネ性能、つまり低燃費性に優れるタイヤ（いわゆる「エコタイヤ」）の開発が活発に行われてきている。このエコタイヤは、強度に加え、転がり抵抗が小さいことが要求される。

[0004] タイヤの強度等を担保するために、共役ジエンゴムにカーボンブラックやシリカ等のフィラー（補強用充填剤）を添加することが知られているが、タイヤの強度をさらに向上させるとともに、優れた転がり抵抗を付与する材料として、末端変性溶液重合型SBR（末端変性S-SBR）が注目されている。末端変性S-SBRは、SBRの分子末端に官能基を有し、この分子末端の官能基がフィラーと相互作用する。この相互作用により、SBR中のフィラーの分散性が向上するとともに、SBRの分子末端が拘束されて運動性が低下する。その結果、タイヤのヒステリシスロス（内部摩擦）が低減し、転がり抵抗が低下する。この特性を活かし、強度と低転がり抵抗を兼ね備えたエコタイヤの開発が行われている。

[0005] 例えば、特許文献1では、非極性溶媒中で有機リチウム化合物を開始剤として用い、リビングアニオン重合により、 α -メチルスチレンブロックとブタジエンブロックからなるブロック共重合体を合成し、さらに必要により多官能性カップリング剤を反応させることで、高温特性とゴムの性質を兼ね備えたS-SBRを得ている。

また、特許文献2では、共役ジエン及びモノビニル芳香族モノマーのランダムコポリマーブロックと、ポリ共役ジエンブロックと、多官能性リチウム系開始剤由来の官能基とを有する、星形ブロックインターポリマーが開示され、転がり抵抗の低減やトラクション特性の改善といった優れた特性を有するタイヤトレッドの作製におけるゴムとして、広く使用することができることが開示されている。

特許文献1及び2の技術は、ゴム成分に分岐構造を導入することで、ゴムの加工性を担保する効果があると考えられる。しかし、強度を担保するためのフィラーとの相互作用については、特段の工夫はなく、強度に対する寄与は十分ではない。

[0006] また、特許文献3では、複数のジエン系ゴムを含むブレンドゴムに、所定量のカーボンブラックを配合したゴム組成物に、分子鎖末端に前記カーボンブラックと相互作用のある官能基を有し、かつ前記ジエン系ゴムのゴム成分に類似するポリマー構造からなる低分子量の官能基含有ポリマーを配合してなるゴム組成物が開示されている。このゴム組成物は、カーボンブラックと相互作用を有する低分子化合物をゴムへ配合することにより、各ジエン系ゴム成分中へのカーボンブラック分配量を制御できる。そのため、各々のゴム成分の特長を有効に発現させ、例えば転がり特性とウェット特性のような背反関係にあるゴム特性の両立を図ることができる。しかし、この技術は、低分子量化合物をゴムに対して配合するため、強度に対する寄与としては十分ではない。

また、特許文献4では、共役ジエン単量体単位、芳香族ビニル単量体単位及び少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単量体単位を含む架橋ゴム粒

子、並びに、特定の結合構造を有する共役ジエン単量体単位を含む共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムを含有するゴム組成物が開示され、この架橋ゴム粒子はカルボン酸基、ヒドロキシル基及び／又はエポキシ基を有する単量体単位を含んでも良いと開示されている。この技術は、シリカ等の無機充填剤（フィラー）との適度な相互作用を有することから、無機充填剤の分散性や加工性に優れる。しかし、前記少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単量体単位や、カルボン酸基、ヒドロキシル基及び／又はエポキシ基を有する単量体単位として開示されている物質は、いずれも低分子である。そのため、反応性が過剰に高く、架橋ゴム粒子及びゴム組成物においてゲル化が進行する恐れがあった。また、この技術は共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムとは別途架橋ゴムを合成した上で、その架橋ゴムを共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムと配合することが必須であり、工程の簡易性の観点で、改善が必要である。

特許文献5は、可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を開示するが、これを共重合体ゴムの製造に使用することは教えない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2003-73434号公報
- 特許文献2：特表2004-517202号公報
- 特許文献3：特開2005-213381号公報
- 特許文献4：WO2002/000779号
- 特許文献5：特開2004-123873号公報

発明の概要

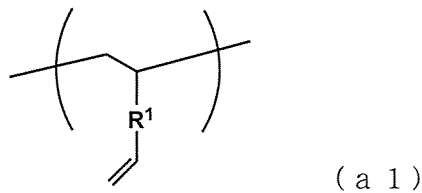
- [0008] 本発明は、かかる課題を解決し、加工性、強度及び均質性を兼ね備えた材料を提供することを目的とする。
- [0009] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、共役ジエンゴムの構成単位として、分岐構造及びフィラーとの相互作用機能を併せ持つ、特定の多官能ビニル芳香族共重合体化合物を用いることで、上記の課題を解決することを見出し

、本発明を完成した。

[0010] 本発明は、多官能ビニル芳香族共重合体（A）、及び共役ジエン化合物（B）を含む原料を共重合させて共重合体ゴムを製造するに当たり、

多官能ビニル芳香族共重合体（A）が、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位（a）、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（b）、及び末端を構成する構造単位（d）を含有し、構造単位（a）を2モル%以上95モル%未満含有し、構造単位（a）の少なくとも一部は下記式で表されるビニル基含有構造単位（a1）であり、

[化1]



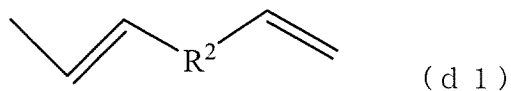
（式中、R¹は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。）

構造単位（a）の他の少なくとも一部は上記構造単位（d）を構成する構造単位であり、構造単位（a）及び（b）の総和に対するビニル基含有構造単位（a1）モル分率は0.02～0.8の範囲であり、数平均分子量が3000～100000であることを特徴とする共重合体ゴムの製造方法である。

[0011] また、本発明は、多官能ビニル芳香族共重合体（A）と、共役ジエン化合物（B）又は共役ジエン化合物（B）と芳香族ビニル化合物（C）を含む原料を共重合させて共重合体ゴムを製造するに当たり、多官能ビニル芳香族共重合体（A）として、上記多官能ビニル芳香族共重合体を使用することを特徴とする共重合体ゴムの製造方法である。

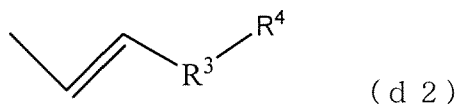
[0012] 多官能ビニル芳香族共重合体（A）の末端を構成する構造単位（d）としては、下記（d1）～（d6）で表される単位のいずれかである。ただし、（d4）又は（d5）で表される単位の場合は、（d4）又は（d5）で表される単位を同時に有する。

[化2]



(式中、 R^2 は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。)

[化3]

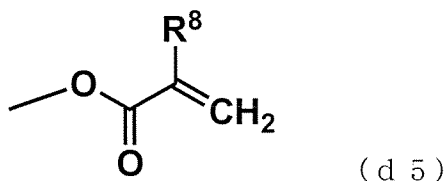
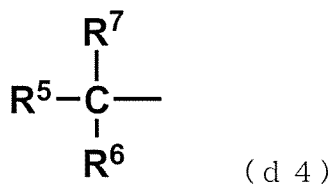


(式中、 R^3 は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数6～30の炭化水素基を示す。)

[0013] $-\text{Y}-\text{O}-\text{Z}$ (d 3)

(式中、 Y は未置換又は炭素数1～12の炭化水素基で置換された炭素数6～52の芳香族炭化水素基を示し、 Z は炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、又は未置換又は炭素数1～12の炭化水素基で置換された炭素数6～52の芳香族炭化水素基を示す。)

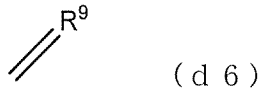
[0014] [化4]



(ここで、 R^5 は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を示し、 R^6 及び

R⁷は炭素数1～18の炭化水素基を示し、R⁸は水素原子又はメチル基を示す。)

[0015] [化5]



(ここで、R⁹は1または2以上の脂環式炭化水素環を有する炭素数4～16の炭化水素基である。)

[0016] 上記共重合法としては、アニオン重合が適する。

[0017] また、本発明の他の態様は上記の共重合体ゴムの製造方法で得られた共重合体ゴムに、フィラーを配合し、加硫により架橋させてゴム組成物を得ることを特徴とする架橋ゴム組成物の製造方法である。

[0018] 更に、本発明の他の態様は、多官能ビニル芳香族共重合体の構造単位(A1)と、共役ジエン化合物の構造単位(B1)、又は共役ジエン化合物の構造単位(B1)と芳香族ビニル化合物の構造単位(C1)を含有する共重合体ゴムであって、

構造単位(A1)を0.001～6重量%、構造単位(B1)を29～99.999重量%及び構造単位(C1)を0～70重量%含み、

構造単位(A1)が、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位(a)、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位(b)、及び末端を構成する構造単位(d)を含有し、構造単位(a)を2モル%以上95モル%未満含有し、構造単位(a)の少なくとも一部は上記式で表されるビニル基含有構造単位(a1)であり、構造単位(a)の他の少なくとも一部は上記構造単位(d)を構成する構造単位であり、構造単位(a)及び(b)の総和に対するビニル基含有構造単位(a1)モル分率は0.02～0.8の範囲であることを特徴とする共重合体ゴムである。

[0019] 上記共重合体ゴムにおける構造単位(A1)の数平均分子量は300～100000であることがよい。そして、上記共重合体ゴムにおける末端を構

成する構造単位（d）が、上記（d1）～（d6）で表される単位のいずれかであることがよい。ただし、（d4）又は（d5）で表される単位の場合は、（d4）又は（d5）で表される単位を同時に有する。

[0020] また、本発明の他の態様は、上記の共重合体ゴムと、フィラーを含有し、この共重合体ゴムが架橋構造を有することを特徴とする架橋ゴム組成物である。さらに、上記共重合体ゴムや架橋ゴム組成物に使用することを特徴とする多官能ビニル芳香族共重合体である。

[0021] 本発明の共重合体ゴムは、分岐構造及びフィラーとの相互作用機能を併せ持つ、特定の多官能ビニル芳香族共重合体の構造単位を有することから、加工性及び強度を兼ね備える。更に、ゲル状物質ができにくく、均質となり、成型材料、樹脂の改質剤等に適用できる。

更に、この共重合体ゴムにフィラーを含有し、架橋させた架橋ゴム組成物は、フィラーの分散性に優れることから、機械的強度、耐摩耗性に優れる。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の共重合体ゴムの製造方法では、原料として多官能ビニル芳香族共重合体（A）、共役ジエン化合物（B）と、必要により芳香族ビニル化合物（C）を含む原料を使用し、共重合させる。

[0023] 多官能ビニル芳香族共重合体（A）は、ジビニル芳香族化合物とモノビニル芳香族化合物を共重合させることにより得られ、溶剤溶解性を有するものが好ましい。例えば、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン又はクロロホルムに可溶であることがよい。

多官能ビニル芳香族共重合体（A）の数平均分子量 M_n は、300～100000であり、好ましくは500～5000である。また、分子量分布 M_w/M_n は3～20の範囲が好ましい。

[0024] ジビニル芳香族化合物は構造単位（a）を与え、モノビニル芳香族化合物は構造単位（b）を与える。ジビニル芳香族化合物はビニル基を複数有するため架橋し、分岐構造を与えるが、架橋の程度は溶解性を示す程度に制御される。未反応のビニル基を有する構造単位は上記構造単位（a）又は末端を

構成する構造単位（d）としての構造単位（d1）等となり、ビニル基を複数有する多官能構造を与える。

[0025] 多官能ビニル芳香族共重合体（A）は、上記構造単位（a）を2モル%以上で、95モル%未満含有する。好ましくは5～90モル%、より好ましくは10～90モル%、特に好ましくは、15～85モル%含む。

そして、構造単位（a）の一部は、上記構造単位（a1）として、これを1モル%以上含むことがよく、好ましくは2～80モル%、より好ましくは5～70モル%、更に好ましくは10～60モル%、特に好ましくは15～50モル%である。

更に、構造単位（a）の一部は、末端を構成する構造単位（d）中に、構造単位（d1）として含まれ、その量は一分子当たり0.7個以上、好ましくは1.0個以上、より好ましくは1.5個以上であることがよい。

なお、上記計算において、構造単位（a）は構造単位（a1）と構造単位（d1）を含む。

また、末端の構造単位（d）は一分子当たり平均2.1個以上、好ましくは2.5個以上、より好ましくは3個以上有することがよい。

[0026] 多官能ビニル芳香族共重合体（A）は、構造単位（b）を5モル%以上で、98モル%未満含有する。好ましくは10～95モル%、より好ましくは10～90モル%、特に好ましくは、15～85モル%含む。構造単位（b）の一部は末端の構造単位（d）としてもよい。この構造単位を構造単位（d2）という。

[0027] ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位（a）は、耐熱性や剛性を発現させるための架橋成分としてのビニル基を含み、一方、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（b）は、硬化反応に関与するビニル基を有しないため、柔軟性や溶解性等を与える。

[0028] 末端の構造単位（d）は、構造単位（a）と構造単位（b）の一部からなっているとしてもよいし、モノマーとしてジビニル芳香族化合物とモノビニル芳香族化合物以外の他のモノマー類（G）を使用し、これから生じる構造単位の一

部又は全部を末端の構造単位（d）としてもよい。この構造単位を構造単位（d3）という。

[0029] 多官能ビニル芳香族共重合体（A）は、特許文献5等に記載の方法により得ることができる。例えば、ジビニル芳香族化合物、モノビニル芳香族化合物と必要により他のモノマー類（G）を含むモノマーを、溶媒に溶解させた均一溶媒中、20～120℃の温度で重合させることにより得られる。

[0030] ジビニル芳香族化合物の例としては、ジビニルベンゼン（各異性体含む）、ジビニルナフタレン（各異性体を含む）、ジビニルビフェニル（各異性体を含む）が好ましく使用されるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。成形加工性の観点から、より好ましくはジビニルベンゼン（m-体、p-体又はこれらの異性体混合物）である。

[0031] モノビニル芳香族化合物の例としては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニルなどのビニル芳香族化合物、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o, p-ジメチルスチレン、o-エチルビニルベンゼン、m-エチルビニルベンゼン、p-エチルビニルベンゼンなどの核アルキル置換ビニル芳香族化合物などが挙げられるが、スチレン、エチルビニルベンゼン（各異性体含む）、エチルビニルビフェニル（各異性体を含む）、及びエチルビニルナフタレン（各異性体を含む）が好ましい。

[0032] また、必要により使用される他のモノマー類（G）としては、ジビニル芳香族化合物、モノビニル芳香族化合物と共重合可能なモノマーや、所望の末端基を与える末端変性剤や連鎖移動剤等が挙げられる。

[0033] 多官能ビニル芳香族共重合体（A）の末端を構成する構造単位（d）としては、上記式（d1）～（d6）で表される単位が好ましい。ただし、式（d4）又は式（d5）で表される単位の場合は、式（d4）及び式（d5）で表される単位を同時に有する。

[0034] 式（d1）において、R²は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。式（d1）は、モノマーとしてのジビニル芳香族化合物から生じることができる

。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルアントラセン、ジビニルフェナンスレン、ジビニルビフェニル、ジビニルトリフェニル等である。好ましくは、多官能ビニル芳香族共重合体（A）のゴム溶液重合における取扱いの容易性、フィラーとの相互作用に優れることから、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルビフェニルである。

式（d2）において、 R^3 は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数6～30の炭化水素基を示す。式（d2）は、モノマーとしてのモノビニル芳香族化合物から生じることができる。具体的には、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、*n*-プロピルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、メチルビニルナフタレン、エチルビニルナフタレン、メチルビニルフェナンスレン、エチルビニルフェナンスレン、メチルビニルアントラセン、エチルビニルアントラセン、メチルビニルビフェニル、エチルビニルビフェニル、メチルビニルトリフェニル、エチルビニルトリフェニル等が挙げられる。好ましくは、多官能ビニル芳香族共重合体（A）のゴム溶液重合における取扱いの容易性、フィラーとの相互作用に優れることから、 R^3 はフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基であり、 R^4 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。具体的には、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、*n*-プロピルスチレン、イソプロピルスチレン、*n*-ブチルスチレン、イソブチルスチレン、*sec*-ブチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、メチルビニルナフタレン、エチルビニルナフタレン、メチルビニルビフェニル、エチルビニルビフェニル、等が挙げられる。より好ましくは、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、イソプロピルスチレン、*t*-ブチルスチレンである。

[0035] 式（d3）において、 Y は未置換又は炭素数1～12の炭化水素基で置換された炭素数6～52の芳香族炭化水素基を示し、 Z は炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、又は未置換又は炭素数1～12の炭化水素基で置換された炭素数6～52の芳香族炭化水素基を示す。式（d3）は、モノマー類（G）として使用されるアニソール、エトキシベンゼン、プロポキシベンゼン、ブ

トキシベンゼン、メトキシナフタレン、メトキシビフェニル、ビフェニルエーテルから生じることができる。好ましくは、多官能ビニル芳香族共重合体 (A) のゴム溶液重合における取扱いの容易性、フィラーとの相互作用に優れることから、アニソール、プトキシベンゼン、メトキシナフタレンである。

[0036] 式 (d4)、(d5) において、 R^5 は水素原子又は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を示し、 R^6 及び R^7 は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を示し、 R^6 、 R^7 は互いに結合して環を形成して良い。 R^6 、 R^7 が互いに環を形成する場合は、 R^6 、 R^7 の合計の炭素数は 2 ~ 36 となる。また、 R^8 は水素原子又はメチル基を示す。式 (d4)、(d5) は、モノマー類 (G) として使用される (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *sec*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *tert*-ブチル等、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシルの脂肪族 (メタ) アクリレートや、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロキシル、等の脂環を有する (メタ) アクリレートや、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ナフチル等の芳香環を有する (メタ) アクリレート等から生じることができる。好ましくは、多官能ビニル芳香族共重合体 (A) のゴム溶液重合における取扱いの容易性、フィラーとの相互作用に優れることから、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *sec*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *tert*-ブチルである。

[0037] 式 (d6) において、 R^9 は 1 または 2 以上の脂環式炭化水素環を有する炭素数 4 ~ 6 の炭化水素基である。 R^9 は隣接する炭素-炭素二重結合を介して分子鎖と結合する。式 (d6) は、モノマー類 (G) として使用されるシクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、ジシクロペンターモノエン等から生じることができる。好ましくは、多官能ビニル芳香族共重合体 (A) のゴム溶液重合における取扱いの容易性、フィラーとの相互作用に優れること

から、ノルボルネンである。

[0038] ジビニル芳香族化合物、モノビニル芳香族化合物と必要により他のモノマー類 (G) を含むモノマーを共重合させるための触媒としては、酸触媒又はルイス酸触媒が適する。

酸触媒としては、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸等のスルホン酸触媒等が使用できる。その使用量は、全モノマー成分の合計100モルに対し、0.1~10モルである。

[0039] ルイス酸触媒としては、金属イオン (酸) と配位子 (塩基) からなる化合物であって、電子対を受け取ることのできるものであれば特に制限なく使用できる。ルイス酸触媒の中でも得られる共重合体の耐熱分解性の観点から、金属フッ化物又はその錯体が好ましく、特にB、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ti、W、Zn、Fe及びV等の2~6価の金属フッ化物又はその錯体が好ましい。これらの触媒は、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。得られる共重合体の分子量及び分子量分布の制御及び重合活性の観点から、三フッ化ホウ素のエーテル錯体が最も好ましく使用される。ここで、エーテル錯体のエーテルとしては、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等がある。

ルイス酸触媒は、全モノマー成分の合計100モルに対し、ルイス酸触媒を0.001~100モルの範囲内で使用することがよく、より好ましくは0.01~50モルである。最も好ましくは0.1~10モルである。

また、所望により助触媒として、1種以上のルイス塩基化合物を使用することができる。ルイス塩基化合物の具体例としては、酢酸エチル等のエステル系化合物、メチルメルカプトプロピオン酸等のチオエステル系化合物、メチルエチルケトン等のケトン系化合物、メチルアミン等のアミン系化合物、ジエチルエーテルのエーテル系化合物、ジエチルスルフィド等のチオエーテル系化合物、及びトリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィンなどのホスフィン系化合物がある。

[0040] 重合反応は、例えば、上記モノマーと酸触媒又はルイス酸触媒を、誘電率

2. 0~15. 0の有機溶媒に溶解させた均一溶媒中、20~120℃、好ましくは、40~100℃でカチオン共重合させる方法が適する。

有機溶媒としては、重合活性、溶解性のバランスの観点からトルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン又はエチルシクロヘキサンが特に好ましい。

[0041] 重合反応停止後、多官能ビニル芳香族共重合体を回収する方法は特に限定されず、例えば、加熱濃縮法、スチームストリッピング法、貧溶媒での析出などの通常用いられる方法を用いればよい。

[0042] 上記多官能ビニル芳香族共重合体(A)、共役ジエン化合物(B)と、必要により芳香族ビニル化合物(C)を含む原料を共重合させて共重合体ゴムを製造する。芳香族ビニル化合物(C)は使用しない場合は、ブタジエンゴムやイソプレングムのようなジエン系ゴムを得ることができ、芳香族ビニル化合物(C)を使用することによりSBRのような共重ゴムを得ることができる。

[0043] 共役ジエン化合物(B)又はこれと芳香族ビニル化合物(C)を含む原料を共重合させて共重合体ゴムを製造する方法は、多官能ビニル芳香族共重合体(A)を原料の1つとして使用する他は、特許文献1~4に記載の方法を採用することができる。

[0044] 共役ジエン化合物(B)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、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどを、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができるが、これらの中では、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンが好ましい。

[0045] また、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、*tert*-ブトキシジメチルシリルスチレンおよびイソプロポキシジメチルシリルスチレンなどを、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いるこ

とができるが、これらの中では、スチレンが好ましい。

[0046] 共役ジエン化合物（B）として、1，3-ブタジエンを使用し、芳香族ビニル化合物としてスチレンを使用する場合は、いわゆるスチレン-ブタジエンゴム（SBR）が得られる。また、芳香族ビニル化合物としてスチレンを使用しない場合で、共役ジエン化合物（B）として、1，3-ブタジエンを使用する場合は、いわゆるブタジエンゴム（BR）が得られる。共役ジエン化合物（B）としてイソプレンを使用し、芳香族ビニル化合物（C）の構造単位がない場合は、イソプレンゴム（IR）となる。中でもスチレン-ブタジエンゴム（SBR）構造を有すると、耐摩耗性、耐熱性、耐老化性に優れ、特に好ましい。

[0047] これらを含む原料を共重合させて共重合体ゴムを製造する方法は、制限はないが、炭化水素溶媒中でのアニオン重合が好ましい。

例えば、炭化水素溶媒中において、有機アルカリ金属の化合物を開始剤として用いて、多官能ビニル芳香族共重合体、共役ジエン化合物又はこれらと芳香族ビニル化合物をリビングアニオン重合させる方法や、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物をリビングアニオン重合させたのち、多官能ビニル芳香族共重合体を加えて反応を行う多段階反応方法がある。また、必要により末端を、官能基を有する重合停止剤で末端変性してもよい。

[0048] 上記の方法に用いられる炭化水素溶媒の具体例としては、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンチン、2-ペンチン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、シクロヘキセンなどが挙げられる。

[0049] また、開始剤として用いられる有機アルカリ金属としては、メチルリチウム、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、tert-オクチルリチウム

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-ブチルーフェニルリチウム、4-フェニルーブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物等を挙げるができる。

[0050] 重合における多官能ビニル芳香族共重合体 (A) の使用方法としては特に制限はなく、例として共役ジエン化合物 (B) 及び必要により芳香族ビニル化合物 (C) と共存させて重合を開始する方法、(A) と重合開始剤とを反応させたのちに (B) 及び必要により芳香族ビニル化合物 (C) を添加する方法、共役ジエン化合物 (B) 及び必要により芳香族ビニル化合物 (C) の重合途中に多官能ビニル芳香族共重合体 (A) を添加し、ゴム分子に分岐構造を持たせる方法、共役ジエン化合物 (B) 及び必要により芳香族ビニル化合物 (C) の重合終期に多官能ビニル芳香族共重合体 (A) を添加し、ゴム分子をカップリングせしめる方法などが挙げられる。

[0051] 共重合体ゴムの重量平均分子量は、100,000~500,000の範囲とすることがよい。反応はアルカノールを添加するなどして終了させ、脱溶媒して共重合体ゴムを得ることができる。

[0052] 上記多官能ビニル芳香族共重合体 (A)、共役ジエン化合物 (B) と、芳香族ビニル化合物 (C) の使用割合は、下記の範囲とすることが好ましい。

多官能ビニル芳香族共重合体 (A) は、0.001~6重量%、好ましくは0.005~3重量%、更に好ましくは0.01~2重量%であり、共役ジエン化合物 (B) は、94~99.999重量%であり、芳香族ビニル化合物 (C) は、0~70重量%である。

芳香族ビニル化合物 (C) を使用する場合は、多官能ビニル芳香族共重合体 (A) は、上記と同様の範囲であり、共役ジエン化合物 (B) は50~97重量%、好ましくは55~90重量%であり、芳香族ビニル化合物 (C) は、2~50重量%、好ましくは5~45重量%である。

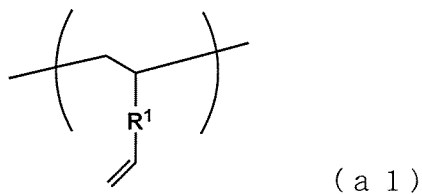
より好ましくは、多官能ビニル芳香族共重合体 (A) は、0.01~23重量%、更に好ましくは0.1~1重量%である。共役ジエン化合物 (B)

は50～97重量%、更に好ましくは55～90重量%である。芳香族ビニル化合物(C)2～49重量%、更に好ましくは5～44重量%の範囲とすることが好ましい。

[0053] 本発明の共重合体ゴムにおける多官能ビニル芳香族共重合体の構造単位(A1)、共役ジエン化合物の構造単位(B1)、及び芳香族ビニル化合物の構造単位(C1)の含有割合は、構造単位(A1)を0.001～6重量%、構造単位(B1)を29～99.999重量%及び構造単位(C1)を0～70重量%含む。

ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位(a)、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位(b)、及び末端を構成する構造単位(d)を含有し、構造単位(a)を2モル%以上95モル%未満含有し、構造単位(a)の少なくとも一部は下記式で表されるビニル基含有構造単位(a1)であり、

[化6]



(式中、R¹は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。)

構造単位(a)の他の少なくとも一部は上記構造単位(d)を構成する構造単位であり、構造単位(a)及び(b)の総和に対するビニル基含有構造単位(a1)モル分率は0.02～0.8の範囲であり、数平均分子量が300～100000である。

好ましい範囲は、上記原料の使用割合と同様な割合となることがよい。

[0054] 本発明の架橋ゴム組成物は、上記共重合体ゴムに、フィラーや架橋剤を配合して、ゴム組成物とし、このゴム組成物を加硫により架橋させることにより得ることができる。フィラーとしては、カーボンブラック、シリカ等が挙げられる。特にカーボンブラックとの相互作用に優れる。

[0055] フィラーとして含有されるカーボンブラックとしては、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFなどの各グレードのカーボンブラックを用いることができる。これらの中では、優れた耐摩耗性を有するゴム弾性体を得られることから、HAF、ISAF、SAFが好ましい。

シリカとしては、一般的に充填剤として用いられる粒子状のものであればよいが、一次粒子径が50nm以下のものであることが好ましい。このようなシリカの具体例としては、含水ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられる。

[0056] フィラーの含有割合は、共重合体ゴムを含む全ゴム成分100重量部に対して10～120質量部であることが好ましく、補強性とそれによる諸物性の改良効果の観点から、55～100重量部であることが更に好ましい。

[0057] 上記ゴム組成物に含有される架橋剤としては、硫黄による架橋、過酸化物による架橋等特に限定されないが、通常、硫黄が用いられる。架橋剤の含有割合は、全ゴム成分100重量部に対して、0.1～5重量部であることが好ましく、更に好ましくは1～3重量部である。

[0058] 上記ゴム組成物においては、上記成分の他に、必要に応じて、シランカップリング剤、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマ系オイル等のゴム配合油、ワックス、老化防止剤、ステアリン酸（加硫助剤および加工助剤）、酸化亜鉛、加硫促進剤などが含有されていてもよい。

[0059] 上記ゴム組成物は、各成分を、例えばプラストミル、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサーなどの混練機を用いて混練することによって調製することができる。具体的には、上記の各成分のうち、架橋剤および加硫促進剤以外の成分を混練し、その後、得られた混練物に架橋剤および加硫促進剤を添加して更に混練することが好ましい。

[0060] 本発明のゴム組成物は、機械的強度および耐摩耗性に優れるので、低燃費タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤなどのタイヤのトレッドや、サイドウォール部材を得るためのゴム組成物として好適である。また、ゴムベルト、ゴムホース、履物用材料等にも好適に使用できる。

[0061] 本発明の架橋ゴム組成物は、上記のゴム組成物を架橋処理することによって得られる。例えば、タイヤは、上記のゴム組成物をタイヤの形状（具体的には、トレッドの形状）に応じて押し出し加工し、成形し、これを加硫機中で加熱加圧することによって、トレッドを製造し、このトレッドと他の部品を組み立てることにより、目的とするタイヤを製造することができる。

実施例

[0062] 以下、本発明について実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各例中の部は特に記載がない場合いずれも重量部であり、各物性の評価は以下に示す方法によって行った。

[0063] 1) 分子量及び分子量分布

分子量及び分子量分布測定は、GPC（東ソー製、HLC-8220GPC）を使用し、溶媒にテトラヒドロフラン（THF）、流量1.0 ml/min、カラム温度38℃、単分散ポリスチレンによる検量線を用いて行った。

[0064] 2) 多官能ビニル芳香族共重合体の構造

日本電子製JNM-LA600型核磁気共鳴分光装置を用い、 ^{13}C -NMR及び ^1H -NMR分析により決定した。溶媒としてクロロホルム- d_1 を使用し、テトラメチルシランの共鳴線を内部標準として使用した。

[0065] 3) 末端基の解析

末端基の算出は、上記のGPC測定より得られる数平均分子量と ^{13}C -NMR及び ^1H -NMR測定とガスクロマトグラフ（GC）分析の結果より得られるモノマー総量に対する末端基を導入するために使用した誘導体量とから、多官能ビニル芳香族共重合体1分子中に含まれる末端基数を算出した。なお、合成例1においては、末端基はジビニル芳香族化合物又はモノビニル芳香族化合物から生じる。末端基の算出は、 ^{13}C -NMR及び ^1H -NMR測定結果に加えて、GC分析より得られる共重合体中に導入された各構造単位の総量に関するデータより、末端に導入された特定の構造単位の導入量を算出し、この末端に導入された特定の構造単位の導入量と上記のGPC測定より

得られる数平均分子量とから、多官能ビニル芳香族共重合体1分子中に含まれる特定の構造単位の末端基数を算出した。

[0066] 4) ムーニー粘度 (ML (1+4) 100℃)

JIS K6300-1に従って、L形ローター、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃で求めた。

[0067] 5) ゲル状物の確認

共重合体ゴムを5倍重量のシクロヘキサンに溶解して溶液をろ過し、フィルター上の残留物の有無を目視確認した。残留物があればゲル状物ありと判定した。

[0068] 6) 引張強度

JIS K6251の引張試験法により300%モジュラスを測定し、比較例1で得られた架橋ゴムの測定値を100として、指数化した。指数値が大きいほど引張り強度に優れることを示す。

[0069] 7) 耐摩耗性

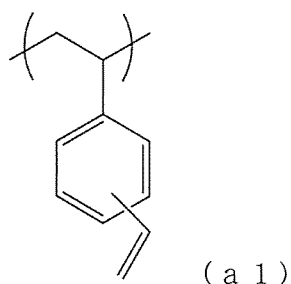
JIS K6264に準拠したランボーン型摩耗試験機を使用した方法を用い、スリップ率が30%の摩耗量を測定し、比較例1で得られた架橋ゴムの測定値を100として、指数化した。指数値が大きいほど耐摩耗性は良好である。

[0070] 合成例1

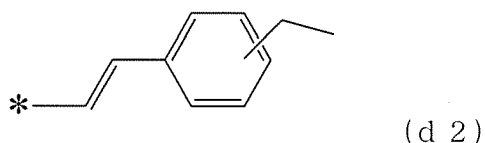
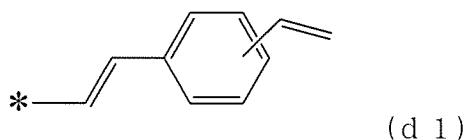
DVB-810 (新日鉄住金化学製、ジビニルベンゼン成分の含有率81.0wt%) 320.5 mL (ジビニルベンゼン成分1.82モル、エチルビニルベンゼン成分0.43モル)、酢酸n-ブチル 0.28モル (36.9 mL)、トルエン 140 mLを1.0 Lの反応器内に投入し、70℃で40ミリモルのメタンスルホン酸を酢酸n-ブチル 0.12モル (15.7 mL) に溶解させた溶液を添加し、6時間反応させた。重合溶液を水酸化カルシウムで停止させた後、活性アルミナをろ過助剤として、ろ過を行った。それから、60℃で減圧脱揮し、可溶性多官能ビニル芳香族共重合体 (共重合体X1) 22.6 gを得た。

得られた共重合体X1のMnは1085、Mwは12400、Mw/Mnは11.4であった。GC分析、GPC測定、FT-IR、¹³C-NMR及び¹H-NMR分析により、共重合体Xは、ジビニル芳香族化合物(a)由来の下記ビニル基含有構造単位(a1)及び末端基(d1)、モノビニル芳香族化合物(b)由来の下記末端基(d2)を有することを確認した。

[0071] [化7]



[0072] [化8]



(*は、共重合体X1の主鎖との結合部分である。)

[0073] また、一分子あたりの末端構造単位(d1)の数は7.7であった。また、共重合体X1は、ジビニルベンゼン成分及びエチルビニルベンゼン由来の構造単位を、両者の合計に対し、それぞれ84.0モル%、及び16.0モル%含有していた。また、全構造に対するビニル基含有構造単位(a1)のモル分率は0.39であった。

また、共重合体X1は、トルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、

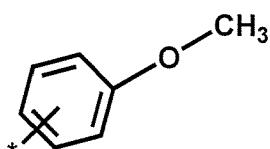
ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認められなかった。

[0074] 合成例 2

DVB-810 276.4 mL、トルエン 86.2 mL、アニソール 93.74 mL を 1.0 L の反応器内に投入し、50℃で10ミリモルのメタンスルホン酸をトルエン 2 mL に溶解させた溶液を添加し、4時間反応させた他は、合成例 1 と同様の手法で共重合体 X 2 を得た。

得られた共重合体 X 2 の M_n は 1000、 M_w は 18800、 M_w/M_n は 18.8 であった。GC 分析、GPC 測定、FT-IR、 ^{13}C -NMR 及び 1H -NMR 分析により、共重合体 X 2 は、ジビニル芳香族化合物 (a) 由来の合成例 1 と同様な上記ビニル基含有構造単位 (a 1)、およびアニソール由来の下記末端基 (d 3) を有することを確認した。

[0075] [化9]



(d 3)

(*は、共重合体主鎖との結合部分である。)

[0076] 共重合体 X 2 は、全構造に対しジビニルベンゼン成分由来の構造単位 (a) を 64.0 モル% 含有し、またアニソール由来の末端構造基 (d 3) を一分子あたり平均 2.0 個含有していた。また、全構造に対するビニル基含有構造単位 (a 1) のモル分率は 0.12 であった。また、トルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認められなかった。

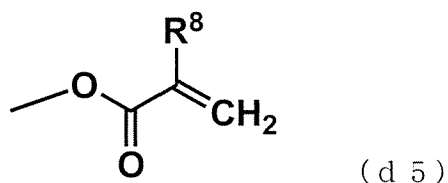
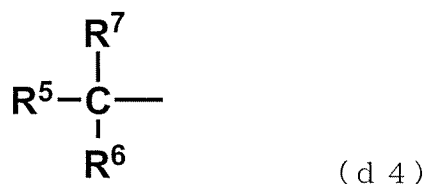
[0077] 合成例 3

DVB-810 300 mL、トルエン 177.6 mL、メタクリル酸 *t*-ブチル 145.6 mL、60℃で10ミリモルのメタンスルホン酸をトルエン 2 mL に溶解させた溶液を添加し、4時間反応させた他は、合成例 1

と同様の手法で共重合体X3を得た。

得られた共重合体X3のMnは2190、Mwは13600、Mw/Mnは7.2であった。GC分析、GPC測定、FT-IR、¹³C-NMR及び¹H-NMR分析により、共重合体X3は、ジビニル芳香族化合物(a)由来の合成例1と同様な上記ビニル基含有構造単位(a1)、並びにメタクリル酸t-ブチル由来の末端基(d4)(R⁵、R⁶、R⁷=CH₃)及び末端基(d5)(R⁸=CH₃)を有することを確認した。

[0078] [化10]



[0079] 共重合体X3は、全構造に対しジビニルベンゼン成分由来の構造単位(a)を71モル%、メタクリル酸t-ブチル由来の末端構造基(d4)(d5)を一分子あたり平均でそれぞれ1.7個含有していた。また、全構造に対するビニル基含有構造単位(a1)のモル分率は0.53であった。

また、共重合体X3は、トルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認められなかった。

[0080] 実施例1

窒素置換された内容積0.5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン245g、THF2.5g、スチレン10g、1,3-ブタジエン40g、合成例1で得られた共重合体X1 0.015gを加えた。25℃

において、*sec*-ブチルリチウム50mgを含むシクロヘキサン溶液5gを添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は85℃に達した。

重合転化率が99%に達したのを確認後、イソプロパノールを50mg添加して重合停止し、反応溶液に、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)を添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、共重合体ゴムAを得た。得られた共重合体ゴムAの物性を表1に示す。

[0081] 実施例2

共重合体ゴムA、プロセスオイル、カーボンブラック、酸化亜鉛、ステアリン酸及び老化防止剤を、ラボプラストミルを用い、155℃、60rpmで4分間混練した。

上記混練で得られた混練物に、硫黄と加硫促進剤を加え、ラボプラストミルを用い、70℃、60rpmで1分間混練し、加硫して架橋ゴムAを得た。

各添加物の配合割合を表2に示す。また、架橋ゴムAの物性を表3に示す。

[0082] 実施例3～4

共重合体X1の代わりに、共重合体X2、共重合体X3をそれぞれ使用した他は、実施例1と同様の手法で、共重合体ゴムC、共重合体ゴムDを得た。得られた物性を表1に示す。

[0083] 実施例5～6

共重合体ゴムAの代わりに、共重合体ゴムC、共重合体ゴムDをそれぞれ使用した他は、実施例2と同様の手法で、架橋ゴムC、架橋ゴムDを得た。得られた物性を表3に示す。

[0084] 比較例1

実施例1において、合成例1にて合成した共重合体X1の代わりにDVB-810を、ジビニルベンゼン換算にて0.005g使用した以外は、実施

例 1 と同様の手法で共重合体ゴム B を得た。得られた共重合体ゴム B の物性を表 1 に示す。

[0085] 比較例 2

さらに、共重合体ゴム B を用いて、実施例 1 と同様の手法及び各添加物の配合割合で架橋ゴム B を得た。また、架橋ゴム B の物性を表 3 に示す。

[0086] [表1]

	共重合体	共重合体ゴム	Mw(万)	ムーニー粘度	ゲル状物
実施例 1	X1	A	30	37	無し
実施例 3	X2	C	30	37	無し
実施例 4	X3	D	30	37	無し
比較例 1	DVB-810	B	30	37	有り

[0087] [表2]

共重合体ゴム	100.0
プロセスオイル	37.5
酸化亜鉛	3.0
硫黄	1.8
ステアリン酸	1.0
カーボンブラック	70.0
加硫促進剤	1.5
老化防止剤	1.0

[0088] なお、表 2 において、使用した添加剤は、以下のとおり。

ゴム配合油：出光興産製 ダイナプロセスオイル AC-12

硫黄：鶴見化学工業製 粉末硫黄

酸化亜鉛：三井金属鉱業製 亜鉛華 1 号

ステアリン酸：日油製

カーボンブラック：新日化カーボン製 ニテロン#300

加硫促進剤：Nert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド

老化防止剤：大内新興化学工業製 ノクセラーNS

配合ゴム

[0089] [表3]

	架橋ゴム	引張強度指数	耐摩耗性指数
実施例2	A	105	105
実施例5	C	104	103
実施例6	D	105	105
比較例2	B	100	100

[0090] 表1、表3より、本発明のゴム組成物は公知の分岐剤であるジビニルベンゼンを用いた場合と同等の加工性を与え、かつカーボンブラックを配合した加硫ゴムにおいて、引張強度、耐摩耗性に優れることが分かる。

産業上の利用可能性

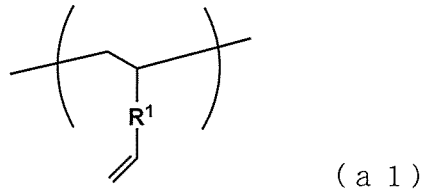
[0091] 本発明の共重合体ゴムは、タイヤ（特にタイヤトレッド）、免震用ゴム、ゴムホース、ゴムローラー、履物材料等のエラストマー材料として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 多官能ビニル芳香族共重合体 (A)、及び共役ジエン化合物 (B) を含む原料を共重合させて共重合体ゴムを製造するに当たり、

多官能ビニル芳香族共重合体 (A) が、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (a)、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b)、及び末端を構成する構造単位 (d) を含有し、構造単位 (a) を 2 モル%以上 95 モル%未満含有し、構造単位 (a) の少なくとも一部は下記式で表されるビニル基含有構造単位 (a1) であり、

[化1]



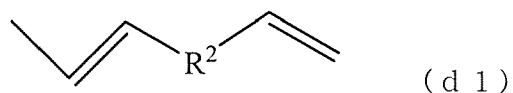
(式中、R¹は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。)

構造単位 (a) の他の少なくとも一部は上記構造単位 (d) を構成する構造単位であり、構造単位 (a) 及び (b) の総和に対するビニル基含有構造単位 (a1) モル分率は0.02～0.8の範囲であり、数平均分子量が300～100000であることを特徴とする共重合体ゴムの製造方法。

[請求項2] 多官能ビニル芳香族共重合体 (A)、共役ジエン化合物 (B) 及び芳香族ビニル化合物 (C) を含む原料を共重合させて共重合体ゴムを製造することを特徴とする請求項1に記載の共重合体ゴムの製造方法。

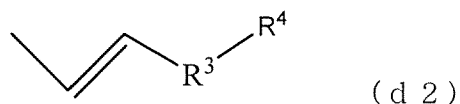
[請求項3] 末端を構成する構造単位 (d) が、下記 (d1)～(d6) で表される単位のいずれかである (ただし、(d4) 又は (d5) で表される単位の場合は、(d4) 又は (d5) で表される単位を同時に有する。) 請求項1又は2に記載の共重合体ゴムの製造方法。

[化2]



(式中、 R^2 は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。)

[化3]

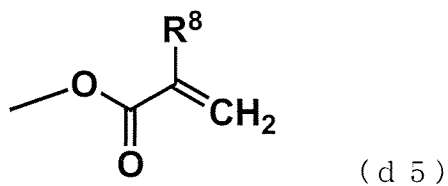
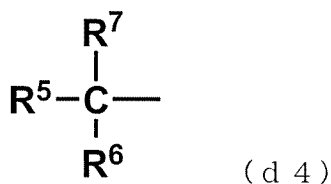


(式中、 R^3 は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数6～30の炭化水素基を示す。)

—Y—O—Z (d 3)

(式中、Yは未置換又は炭素数1～12の炭化水素基で置換された炭素数6～52の芳香族炭化水素基を示し、Zは炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、又は未置換又は炭素数1～12の炭化水素基で置換された炭素数6～52の芳香族炭化水素基を示す。)

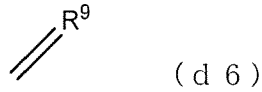
[化4]



(ここで、 R^5 は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を示し、 R^6 及び R^7 は炭素数1～18の炭化水素基を示し、 R^8 は水素原子又

はメチル基を示す。)

[化5]



(ここで、R⁹は1または2以上の脂環式炭化水素環を有する炭素数4～16の炭化水素基である。)

[請求項4] アニオン重合によって共重合することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の共重合体ゴムの製造方法。

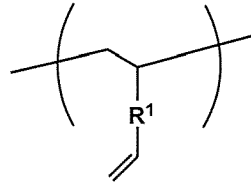
[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の共重合体ゴムの製造方法で得られた共重合体ゴムに、フィラーを配合し、加硫により架橋させてゴム組成物を得ることを特徴とする架橋ゴム組成物の製造方法。

[請求項6] 多官能ビニル芳香族共重合体の構造単位(A1)と、共役ジエン化合物の構造単位(B1)又は共役ジエン化合物の構造単位(B1)と芳香族ビニル化合物の構造単位(C1)を含有する共重合体ゴムであって、

構造単位(A1)を0.001～6重量%、構造単位(B1)を29～99.999重量%及び構造単位(C1)を0～70重量%含み、構造単位(A1)が、

ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位(a)、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位(b)、及び末端を構成する構造単位(d)を含有し、構造単位(a)を2モル%以上95モル%未満含有し、構造単位(a)の少なくとも一部は下記式で表されるビニル基含有構造単位(a1)であり、

[化6]



(a 1)

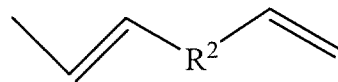
(式中、R¹は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。)

構造単位 (a) の他の少なくとも一部は上記構造単位 (d) を構成する構造単位であり、構造単位 (a) 及び (b) の総和に対するビニル基含有構造単位 (a 1) モル分率は0.02～0.8の範囲であり、数平均分子量が300～100000であることを特徴とする共重合体ゴム。

[請求項7] 構造単位 (A 1) の数平均分子量が300～100000である請求項6に記載の共重合体ゴム。

[請求項8] 末端を構成する構造単位 (d) が、下記 (d 1) ～ (d 6) で表される単位のいずれかである (ただし、(d 4) 又は (d 5) で表される単位の場合は、(d 4) 又は (d 5) で表される単位を同時に有する。) 請求項6又は7に記載の共重合体ゴム。

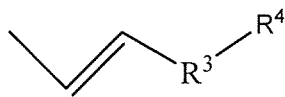
[化7]



(d 1)

(式中、R²は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。)

[化8]



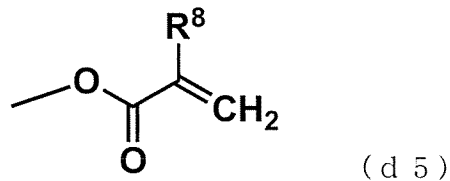
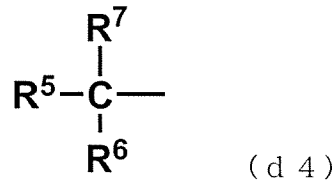
(d 2)

(式中、 R^3 は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数6～30の炭化水素基を示す。)



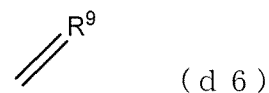
(式中、 Y は未置換又は炭素数1～12の炭化水素基で置換された炭素数6～52の芳香族炭化水素基を示し、 Z は炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、又は未置換又は炭素数1～12の炭化水素基で置換された炭素数6～52の芳香族炭化水素基を示す。)

[化9]



(ここで、 R^5 は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を示し、 R^6 及び R^7 は炭素数1～18の炭化水素基を示し、 R^8 は水素原子又はメチル基を示す。)

[化10]



(ここで、 R^9 は1または2以上の脂環式炭化水素環を有する炭素数4～16の炭化水素基である。)

[請求項9]

請求項6～8のいずれかに記載の共重合体ゴムと、フィラーを含有し、該共重合体ゴムが架橋構造を有することを特徴とする架橋ゴム組

成物。

[請求項10] 請求項6～8のいずれかに記載の共重合体ゴムに使用することを特徴とする多官能ビニル芳香族共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/039254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08F257/02 (2006.01) i, C08K3/04 (2006.01) i, C08L9/00 (2006.01) i, C08L51/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C08F257/02, C08K3/04, C08L9/00, C08L51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-511071 A (LG CHEM, LTD.) 08 April 2010, claims, paragraphs [0020], [0023], [0024], [0044], [0047], embodiments & US 2013/0190455 A1, claims, paragraph [0017], [0020], [0021], [0045], [0048] & WO 2008/062975 A1 & CN 101568562A	1, 4, 10 2, 3, 5-9
X A	JP 2004-123873 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 22 April 2004, claims, embodiments (Family: none)	10 1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/039254

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-100433 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 23 May 2013, claims, embodiments (Family: none)	10 1-9
X A	WO 2016/104748 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 30 June 2016, claims, embodiments & CN 107108782 A & KR 10-2017-0099952 A & TW 201625703 A	10 1-9
A	JP 2009-544824 A (BRIDGESTONE CORP.) 17 December 2009, entire text, all drawings & US 2010/0004398 A1, entire text, all drawings & EP 2046575 A2 & KR 10-2009-0038024 A & CN 101516779 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F257/02(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L51/00(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. C08F257/02, C08K3/04, C08L9/00, C08L51/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X A	JP 2010-511071 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2010.04.08, 特許請求の範囲, [0020], [0023], [0024], [0044], [0047], 実施例 & US 2013/0190455 A1, 特許請求の範囲, [0017], [0020], [0021], [0045], [0048] & WO 2008/062975 A1 & CN 101568562 A	1, 4, 10 2, 3, 5-9
X A	JP 2004-123873 A (新日鐵化学株式会社) 2004.04.22, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	10 1-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

「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
 「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
 「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)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
 「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
 「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
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.12.2017

国際調査報告の発送日

16.01.2018

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)

藤井 勲

4 J

9 1 2 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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
X A	JP 2013-100433 A (新日鐵住金化学株式会社) 2013. 05. 23, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	10 1-9
X A	WO 2016/104748 A1 (新日鐵住金化学株式会社) 2016. 06. 30, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 107108782 A & KR 10-2017-0099952 A & TW 201625703 A	10 1-9
A	JP 2009-544824 A (株式会社ブリヂストン) 2009. 12. 17, 全文全図 & US 2010/0004398 A1, 全文全図 & EP 2046575 A2 & KR 10-2009-0038024 A & CN 101516779 A	1-10