(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
2023年9月14日(14.09.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/171628 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01)　*C08K 5/13* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)　*C08K 5/36* (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)　*C08K 5/49* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2023/008379

(22) 国際出願日：　2023年3月6日(06.03.2023)

(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 2022-035722　2022年3月8日(08.03.2022)　JP

(71) 出願人: 株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル(**ENEOS MATERIALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 菊池　利充 (**KIKUCHI, Toshimitsu**); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目９番２号 株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル内 Tokyo (JP). 千賀 寛文(**SENGA, Hirofumi**); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目９番２号 株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル内 Tokyo (JP). 中濱 龍源(**NAKAHAMA, Tatsumoto**); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目９番２号 株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル内 Tokyo (JP). 福本 天斗(**FUKUMOTO, Takato**); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目９番２号 株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル内 Tokyo (JP). 佐野 拓哉(**SANO, Takuya**); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目９番２号 株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル内 Tokyo (JP). 早川 俊之(**HAYAKAWA, Toshiyuki**); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目９番２号 株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル内 Tokyo (JP).

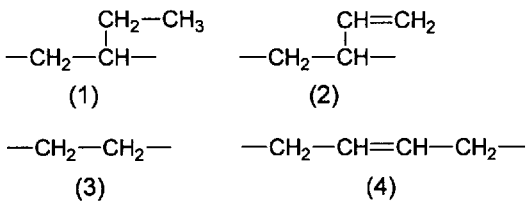
(74) 代理人: 山田　強 (**YAMADA, Tsuyoshi**); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目１３番２４号 第一はせ川ビル６階 あいぎ特許事務所 Aichi (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) **Title:** POLYMER COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME, CROSSLINKED PRODUCT, AND TIRE

(54) 発明の名称： 重合体組成物及びその製造方法、架橋体、並びにタイヤ



(57) **Abstract:** Provided is a polymer composition containing: (A) a conjugated diene polymer having a structural unit derived from a conjugated diene compound and a structural unit derived from an aromatic vinyl compound, the value α of the conjugated diene polymer, as represented by mathematical expression (i), is 0.60-0.98, where the composition ratio (molar ratio) in the polymer of the structural units represented by formulas (1), (2), (3) and (4) are p, q, r, s respectively; and (B) a hindered phenol compound having a molecular weight of 250-2000. A portion or all of the component (A) has a functional group including at least one element selected from the group consisting of nitrogen, oxygen, sulfur, and phosphorous. $\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s)$ ... (i)

WO 2023/171628 A1

［続葉有］

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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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)）

(57) 要約：（Ａ）式（１）で表される構造単位、式（２）で表される構造単位、式（３）で表される構造単位及び式（４）で表される構造単位の重合体中の構成比（モル比）をそれぞれｐ、ｑ、ｒ、ｓとしたとき、数式（ｉ）で表される値αが０．６０～０．９８であり、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する共役ジエン系重合体、及び、（Ｂ）分子量が２５０～２，０００のヒンダードフェノール化合物を含有し、（Ａ）成分の一部又は全部が、窒素、酸素、硫黄及びリンよりなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む官能基を有する重合体組成物とする。α＝（ｐ＋（０．５×ｒ））／（ｐ＋ｑ＋（０．５×ｒ）＋ｓ）…（ｉ）

明　細　書

発明の名称 ：

重合体組成物及びその製造方法、架橋体、並びにタイヤ

技術分野

[0001] ［関連出願の相互参照］

本出願は、２０２２年３月８日に出願された日本特許出願番号２０２２－３５７２２号に基づく優先権を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

本開示は、重合体組成物及びその製造方法、架橋体、並びにタイヤに関する。

背景技術

[0002] 共役ジエン化合物を用いた重合により得られる共役ジエン系重合体は、耐熱性、耐摩耗性、機械的強度、成形加工性等の各種特性が良好であることから、空気入りタイヤや防振ゴム、ホース等の各種工業製品に広く使用されている。

[0003] 空気入りタイヤのトレッド、サイドウォール等の製造に用いられる重合体組成物としては、製品の耐久性や耐摩耗性を向上させるべく、共役ジエン系重合体と共に、補強剤としてカーボンブラックやシリカ等の無機フィラーを配合させることが知られている。また従来、共役ジエン系重合体と補強剤との親和性を高めるために、ケイ素や窒素を有する化合物で変性された共役ジエン系重合体を用いることが行われている（例えば、特許文献１～３参照）。

[0004] また近年では、アミノ基やアルコキシシリル基等の官能基を片末端又は両末端に有する共役ジエン系重合体の水添物である水添共役ジエン系重合体を用いて、高強度であって耐摩耗性に優れるタイヤ部材を得ることが提案されている（特許文献４参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２００８／１２３１６４号

特許文献2：特開平１１－３４９６３２号公報

特許文献3：国際公開第２０１７／２２１９４３号

特許文献4：国際公開第２０１４／１３３０９７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 共役ジエン系重合体の製造工程において、共役ジエン系重合体を含む重合体溶液から溶媒を除去して共役ジエン系重合体を回収する場合、通常、スチームストリッピング等の脱溶媒の操作が行われる。この脱溶媒の操作において、実工程では脱溶媒を行う時間を厳密に管理することは困難である。その一方で、脱溶媒を行う時間のばらつきによって重合体の品質が安定しないことがあり、このような品質不安定性に起因して架橋体の性能低下を招くことが懸念される。この点を考慮すると、脱溶媒を行う時間のばらつきに対して安定した物性を発現し得る重合体が望まれる。

[0007] しかしながら、官能基が導入された共役ジエン系重合体を含む重合体溶液に対し脱溶媒を行う場合、脱溶媒の処理中に官能基同士が反応したり、官能基自身の脱離が生じたりする等のラジカル的な副反応が起きることや、金属残渣（例えば、水添触媒等）との副反応が起きることが想定される。また、このような副反応が脱溶媒中に起きることによって、脱溶媒を行う時間のばらつきに起因して共役ジエン系重合体のムーニー粘度が変化しやすいことが懸念される。

[0008] 共役ジエン系重合体の製造工程では、共役ジエン系重合体を乾燥させる工程において共役ジエン系重合体の設備付着（例えば、乾燥炉への付着）がしばしば問題になる。重合体の設備付着が生じやすい場合、設備に付着して滞留した重合体由来の揮発分によって設備汚染が生じたり、設備滞留した重合体の蓄熱燃焼が生じたりすることが懸念される。そのため、設備を頻繁にクリーンアップする必要が生じ、これに伴い製造工程における工程負荷が増大

して生産性が低下することが懸念される。

[0009] 本開示は上記課題に鑑みなされたものであり、共役ジエン系重合体の製造工程における工程負荷の軽減及び品質安定化を図ることができるとともに、性能低下が抑制された架橋体を得ることができる重合体組成物を提供することを一つの目的とする。

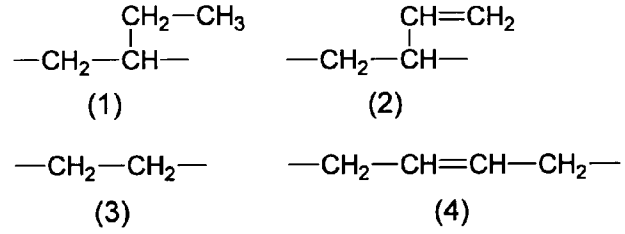
課題を解決するための手段

[0010] 本開示により、以下の重合体組成物及びその製造方法、架橋体、並びにタイヤが提供される。

[0011] ［１］ （Ａ）下記式（１）で表される構造単位、下記式（２）で表される構造単位、下記式（３）で表される構造単位及び下記式（４）で表される構造単位の重合体中の構成比（モル比）をそれぞれｐ、ｑ、ｒ、ｓとしたとき、下記数式（ｉ）で表される値αが０．６０～０．９８であり、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する共役ジエン系重合体、及び、（Ｂ）分子量が２５０～２，０００のヒンダードフェノール化合物を含有し、前記（Ａ）成分の一部又は全部が、窒素、酸素、硫黄及びリンよりなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む官能基を有する、重合体組成物。

$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \quad \cdots (i)$$

[化1]



[0012] ［２］ 上記［１］の重合体組成物が架橋されてなる架橋体。

［３］ 上記［１］の重合体組成物を用いて、トレッド、サイドウォール又はその両方が形成されたタイヤ。

［４］ 上記［１］の重合体組成物を製造する方法であって、アルカリ金

属又はアルカリ土類金属の存在下で共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合し、水素添加することにより、前記（Ａ）成分を含む重合体溶液を得る工程と、前記重合体溶液と前記（Ｂ）成分とを混合して、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分とを含む混合液を得る工程と、前記混合液の脱溶媒を行い、乾燥させる工程と、を含む、重合体組成物の製造方法。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、共役ジエン系重合体の製造工程における工程負荷の軽減及び品質安定化を図ることができる。また、製造工程における共役ジエン系重合体の品質安定化によって、性能低下が抑制された架橋体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示の実施に関連する事項について詳細に説明する。なお、本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を表す。

[0015] 《重合体組成物》

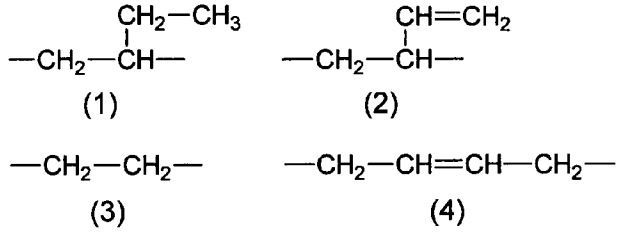
本開示の重合体組成物（以下、「本組成物」ともいう）は、（Ａ）共役ジエン系重合体と、（Ｂ）分子量が２５０～２，０００のヒンダードフェノール化合物とを含有する。以下に、本組成物に含まれる成分、及び任意に配合される成分について詳細に説明する。

[0016] ＜（Ａ）成分：共役ジエン系重合体＞

（Ａ）成分である共役ジエン系重合体（以下、「（Ａ）共役ジエン系重合体」ともいう）は、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する共重合体である。（Ａ）共役ジエン系重合体は、下記式（１）で表される構造単位、下記式（２）で表される構造単位、下記式（３）で表される構造単位、及び下記式（４）で表される構造単位の重合体中の構成比（モル比）をそれぞれｐ、ｑ、ｒ、ｓとしたとき、下記数式（ｉ）で表される値αが０．６０～０．９８の高飽和の重合体である。

$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \quad \cdots (i)$$

[化2]



[0017] （Ａ）共役ジエン系重合体の分子構造は特に限定されない。（Ａ）共役ジエン系重合体は、直鎖状の重合体（以下、「直鎖ポリマー」ともいう）であってもよく、多分岐構造を有する重合体（以下、「分岐ポリマー」ともいう）であってもよく、これらの混合物であってもよい。（Ａ）共役ジエン系重合体を含む重合体溶液から溶媒を除去する際の処理時間（以下、「脱溶時間」ともいう）の相違に起因する共役ジエン系重合体のムーニー粘度の変化が小さく、物性の低下（例えば、強度や粘弾性特性、耐摩耗性の低下）が抑制された架橋体を得ることができる点で、（Ａ）共役ジエン系重合体は、４分岐以上の分岐ポリマーを含むことが好ましい。

[0018] 本組成物に含まれる（Ａ）共役ジエン系重合体の一部又は全部は、窒素、酸素、硫黄及びリンよりなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む官能基（以下、「特定官能基」ともいう）を有する。

[0019] 特定官能基を有する重合体（以下、「官能基含有ポリマー」ともいう）において、重合体中の特定官能基の位置は特に限定されない。官能基含有ポリマーとしては、例えば、分子鎖中（すなわち、分子鎖の末端と末端との間）、分子鎖の末端又はこれらの両方に特定官能基を有する重合体が挙げられる。官能基含有ポリマーが特定官能基を分子鎖の末端に有する場合、官能基含有ポリマーは、特定官能基を重合開始末端に有していてもよく、重合終了末端に有していてもよく、重合開始末端及び重合終了末端の両方に有していてもよい。また、官能基含有ポリマーは、ポリマー１分子中の末端の一部に特定官能基を有していてもよいし、ポリマー１分子中の末端の全部に特定官能

基を有していてもよい。本組成物を用いて得られる架橋体の各種物性（例えば、機械的強度、耐摩耗性、粘弾性特性、低燃費性能等）の改善効果を高くできる点において、官能基含有ポリマーは中でも、２以上の末端に特定官能基を有していることが好ましい。

[0020] ここで、本明細書において「官能基」とは、有機化合物の分子内において特定の構造を持つ基であり、その化合物を特徴付ける原子団又は結合様式をいう。官能基含有ポリマーが有する特定官能基としては、例えば、１級アミノ基、２級アミノ基、３級アミノ基、１級アミノ基の２つの水素原子が保護されてなる窒素含有基、２級アミノ基の１つの水素原子が保護されてなる窒素含有基、３級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、１級ホスフィノ基の２つの水素原子が保護されてなるリン含有基、２級ホスフィノ基の１つの水素原子が保護されてなるリン含有基、３級ホスフィノ基、エポキシ基、チオエポキシ基、水酸基、水酸基の水素原子が保護されてなる酸素含有基、チオール基、チオール基の水素原子が保護されてなる硫黄含有基、窒素含有複素環基（例えば、ピリジン環、イミド環等の複素環を有する基）、ヒドロカルビルオキシシリル基、ヒドロカルビルオキシカルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合等が挙げられる。

[0021] （Ａ）共役ジエン系重合体に含まれる官能基含有ポリマーとしては、活性末端を有する共役ジエン系重合体と、共役ジエン系重合体が有する活性末端との反応点及び特定官能基を有する化合物との反応生成物（以下、「変性ポリマー」ともいう）を好ましく用いることができる。共役ジエン系重合体が有する活性末端との反応点及び特定官能基を有する化合物（以下、「変性剤」ともいう）において、活性末端との反応点の数は１個でもよく、２個以上であってもよい。変性剤が有する特定官能基の具体例としては、官能基含有ポリマーが有する特定官能基の具体例と同様の基及び結合が挙げられる。このような変性ポリマーは、変性ポリマーの製造に際し、変性剤として、後述するカップリング剤又は末端変性剤であって特定官能基を有する化合物を用いることにより得ることができる。ここで、変性ポリマーは、変性ポリマー

を得るための反応において、カップリング剤又は末端変性剤に加え、後述する開始末端変性剤を更に用いて得られる重合体であってもよい。

[0022] なお、（Ａ）共役ジエン系重合体が官能基含有ポリマー（好ましくは変性ポリマー）を含む場合、分岐ポリマーと官能基含有ポリマーは、分子構造や物性が互いに異なる別々の重合体であってもよい。また、（Ａ）共役ジエン系重合体としての分岐ポリマーが特定官能基を有することにより、（Ａ）共役ジエン系重合体が分岐ポリマーを含み、かつ官能基含有ポリマーを含むものであってもよい。脱溶時間の違いに対するムーニー粘度の変化をより小さくし、品質安定化を図る観点からすると、（Ａ）共役ジエン系重合体は、特定官能基を有する分岐ポリマーを含むことが好ましく、品質安定化を図りつつ引張強度など配合物性を向上させる観点から、２以上の末端に特定官能基を有する分岐ポリマーを含むことがより好ましく、４以上の末端に特定官能基を有する分岐ポリマーを含むことが更に好ましい。

[0023] （Ａ）共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する高分子の集合体である。（Ａ）共役ジエン系重合体の具体的態様としては、下記の〔ａ１〕～〔ａ４〕の各態様が挙げられる。

〔ａ１〕４分岐以上の分岐ポリマー（以下、「第１ポリマー」ともいう）と、直鎖ポリマー及び３分岐以下の分岐ポリマーよりなる群から選択される１種以上のポリマー（以下、「第２ポリマー」ともいう）とを含有し、第１ポリマー及び第２ポリマーが官能基含有ポリマーである態様。

〔ａ２〕第１ポリマーと第２ポリマーとを含有し、第１ポリマー及び第２ポリマーのうち第１ポリマーが官能基含有ポリマーである態様。

〔ａ３〕第１ポリマーと第２ポリマーとを含有し、第１ポリマー及び第２ポリマーのうち第２ポリマーが官能基含有ポリマーである態様。

〔ａ４〕第２ポリマーを含有し、第１ポリマーを含有せず、第２ポリマーが官能基含有ポリマーである態様。

これらのうち、製造工程負荷の軽減と配合物性の向上との改善効果を高くできる点で、少なくとも第２ポリマーを含有し、第２ポリマーが官能基含有ポ

リマーである態様がより好ましく、第１ポリマー及び第２ポリマーを含有し、第１ポリマー及び第２ポリマーが官能基含有ポリマーである態様が更に好ましい。

[0024] （Ａ）共役ジエン系重合体は、以下の重合工程及び水添工程を含む方法により製造することができる。また、（Ａ）共役ジエン系重合体は、重合工程及び水添工程に加えて更に、以下の反応工程及び変性工程のうち少なくとも一方を含む方法により製造されてもよい。以下、（Ａ）共役ジエン系重合体の製造方法を説明しながら、（Ａ）共役ジエン系重合体の分子構造等について併せて説明する。

[0025] ＜重合工程＞

重合工程は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む単量体を重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る工程である。

[0026] 重合に使用する共役ジエン化合物としては、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、１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、１，３－ヘプタジエン、２－フェニル－１，３－ブタジエン、３－メチル－１，３－ペンタジエン、２－クロロ－１，３－ブタジエン等が挙げられる。これらの中でも、１，３－ブタジエン、イソプレン及び２，３－ジメチル－１，３－ブタジエンよりなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、１，３－ブタジエン及びイソプレンのうち一方又は両方がより好ましい。共役ジエン化合物は１種を単独でもよく、２種以上でもよい。

[0027] 重合に使用する芳香族ビニル化合物としては、スチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、α－メチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、２，４－ジイソプロピルスチレン、４－ｔ－ブチルスチレン、５－ｔ－ブチル－２－メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、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、ｔ－ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、（４－ビニルベンジル）ジメチルアミノエチルエーテル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルスチレン、Ｎ

，Ｎ－ジメチルアミノメチルスチレン、２－エチルスチレン、３－エチルスチレン、４－エチルスチレン、２－ｔ－ブチルスチレン、３－ｔ－ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、３級アミノ基含有ジフェニルエチレン（例えば、１－（４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノフェニル）－１－フェニルエチレン）等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、これらの中でも、スチレン及びα－メチルスチレンのうち一方又は両方が好ましい。芳香族ビニル化合物は１種を単独でもよく、２種以上でもよい。

[0028] （Ａ）共役ジエン系重合体における、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合は、（Ａ）共役ジエン系重合体を構成する全構造単位に対し、０質量％を超えて４５質量％以下であることが好ましい。上記範囲とすることにより、重合体組成物の加工性を維持しながら、高強度であって、かつ耐摩耗性に優れた架橋体を得ることができる。芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合は、（Ａ）共役ジエン系重合体を構成する全構造単位に対して、２質量％以上であることがより好ましく、５質量％以上であることが更に好ましい。また、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合は、（Ａ）共役ジエン系重合体を構成する全構造単位に対して、４０質量％以下であることがより好ましく、３８質量％以下であることが更に好ましく、３５質量％以下であることがより更に好ましい。重合体中における、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合は^{1}Ｈ－ＮＭＲによって測定した値である。

[0029] （Ａ）共役ジエン系重合体は、アニオン重合におけるリビング性が高い点で、中でも、１，３－ブタジエンとスチレンとを単量体組成に含む共重合体であることが好ましい。

[0030] 本組成物を用いて得られる架橋体の各種物性（例えば、機械的強度や耐摩耗性、粘弾性特性等）を向上させる観点から、（Ａ）共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との分布が不規則なランダム共重合部を有することが好ましい。（Ａ）共役ジエン系重合体が、共役ジエン化

合物と芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体である場合、（Ａ）共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのランダム共重合後に共役ジエン化合物を追添することによって形成される共役ジエン化合物の連鎖部分を更に有していてもよい。

[0031] （Ａ）共役ジエン系重合体は、芳香族ビニル化合物を主成分とする重合ブロック部を有していてもよい。（Ａ）共役ジエン系重合体が、芳香族ビニル化合物を主成分とする重合ブロック部を有する場合、（Ａ）共役ジエン系重合体の乾燥処理の際に重合体の流動による設備との接触面積増大を抑制でき、これにより重合体の設備付着を抑制できる点で好ましい。

[0032] （Ａ）共役ジエン系重合体における芳香族ビニル化合物を主成分とする重合ブロック部の位置は特に限定されない。（Ａ）共役ジエン系重合体は、芳香族ビニル化合物を主成分とする重合ブロック部を分子鎖の末端に有していてもよく、分子鎖中（末端と末端との間）に有していてもよい。（Ａ）共役ジエン系重合体の製造工程の簡略化を図りつつ、重合体の設備付着を抑制する効果を得ることができる点で、（Ａ）共役ジエン系重合体は、芳香族ビニル化合物を主成分とする重合ブロック部を分子鎖の末端に有していることが好ましい。

[0033] 芳香族ビニル化合物を主成分とする重合ブロック部は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を、当該重合ブロック部を構成する全構造単位に対し８０質量％以上有することが好ましく、８５質量％以上有することがより好ましく、９０質量％以上有することが更に好ましい。

[0034] （Ａ）共役ジエン系重合体が、芳香族ビニル化合物を主成分とする重合ブロック部を有する場合、（Ａ）共役ジエン系重合体が有する芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の全量のうち３５質量％以上が重合ブロック部を構成してもよく、４０質量以上が重合ブロック部を構成してもよい。また、（Ａ）共役ジエン系重合体が有する共役ジエン化合物に由来する構造単位の全量のうち８０質量％以上がランダム共重合部を構成していることが好ましく、９０質量％以上がランダム共重合部を構成していることが好ましい。

[0035] （Ａ）共役ジエン系重合体を得るための重合反応に使用する単量体は、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外の化合物（以下、「他のモノマー」ともいう。）を含んでいてもよい。他のモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等が挙げられる。他のモノマーの使用割合は、重合に使用する単量体の全量に対して、１０質量％以下とすることが好ましく、５質量％以下とすることがより好ましい。

[0036] 使用する重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよい。これらのうち、溶液重合法が特に好ましい。また、重合形式としては、回分式及び連続式のいずれを用いてもよい。溶液重合法を用いる場合、具体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を含む単量体を、重合開始剤、及び必要に応じて用いられるビニル含量調整剤（以下、「ランダマイザー」ともいう）の存在下で重合する方法が挙げられる。

[0037] 重合開始剤としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を有する金属化合物を用いることができる。これらのうち、アルカリ金属を有する化合物が好ましい。金属化合物の具体例としては、メチルリチウム、エチルリチウム、ｎ－プロピルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム等のアルキルリチウム；１，４－ジリチオブタン、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウム、１，３－ビス（１－リチオ－１，３－ジメチルペンチル）ベンゼン、１，３－フェニレンビス（３－メチル－１－フェニルペンチリデン）ジリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、エトキシカリウム等が挙げられる。これらのうち、リチウム化合物が好ましい。

[0038] また、重合開始剤として使用する金属化合物は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を有する金属アミド化合物であってもよい。（Ａ）共役ジエン系重合体を得るための重合を金属アミド化合物の存在下で行うことにより、共役ジエン系重合体の重合開始末端（分岐ポリマーの場合、自由末端部分）に

、アミノ基（好ましくは、２級アミノ基又は３級アミノ基）を導入することができる。金属アミド化合物の存在下で単量体を重合することにより得られた（Ａ）共役ジエン系重合体は、架橋体の強度をより高くできる点、及びタイヤ用途とする場合に架橋体の低燃費性能の改善効果を高くできる点で好ましい。

[0039] 金属アミド化合物としては、中でも、リチウム化合物（例えば、アルキルリチウム等）と、窒素原子を有する化合物（以下、「開始末端変性剤」ともいう）とを混合して得られる化合物であることが好ましい。開始末端変性剤は２級アミン化合物が好ましい。その具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ドデカメチレンイミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－Ｎ’－トリメチルシリル－１，６－ジアミノヘキサン、ピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、Ｎ－メチルベンジルアミン、ジ－（２－エチルヘキシル）アミン、ジアリルアミン、モルホリン、Ｎ－（トリメチルシリル）ピペラジン、Ｎ－（ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル）－４－ピペラジン、１，３－ジトリメチルシリル－１，３，５－トリアジナン等が挙げられる。

[0040] なお、金属アミド化合物の存在下で重合を行う場合、リチウム化合物と開始末端変性剤とを予め混合することにより金属アミド化合物を調製し、その調製した金属アミド化合物を重合系中に添加して重合を行ってもよい。あるいは、重合系中に、リチウム化合物と開始末端変性剤とを添加し、重合系中で両者を混合することにより金属アミド化合物を調製して重合を行ってもよい。重合に際し、重合開始剤の使用量は、重合体の合成に使用する単量体１００ｇに対して、０．０１～２０ｍｍｏｌとすることが好ましく、０．０５～１５ｍｍｏｌとすることがより好ましい。

[0041] ランダマイザーは、重合体中におけるビニル結合の含有率を表すビニル結合含量の調整等を目的として用いることができる。ランダマイザーの例としては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエ

チレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、２，２－ジ（テトラヒドロフリル）プロパン、２－（２－エトキシエトキシ）－２－メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、Ｎ－メチルモルホリン、テトラメチルエチレンジアミン、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム等が挙げられる。ランダマイザーは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0042] 重合に使用する有機溶媒としては、重合反応に不活性な機溶媒を好ましく用いることができる。重合に使用する有機溶媒の具体例としては、例えば、鎖状又は環状の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、炭素数３～８の炭化水素が好ましく、その具体例としては、例えばプロパン、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－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、シクロヘキセン等が挙げられる。なお、有機溶媒としては、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0043] 溶液重合とする場合、反応溶媒中のモノマー濃度は、生産性と重合コントロールの容易性とのバランスを維持する観点から、５～５０質量％であることが好ましく、１０～３０質量％であることがより好ましい。重合反応の温度は、－２０℃～１５０℃が好ましく、０～１２０℃がより好ましい。また、重合反応は、単量体を実質的に液相に保つのに十分な圧力の下で行うことが好ましい。このような圧力は、重合反応に不活性なガスによって、反応器内を加圧する等の方法によって得ることができる。こうした重合反応により、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。

[0044] 上記重合により得られる共役ジエン系重合体につき、１，３－ブタジエンに由来する構造単位におけるビニル結合含量は、１５～８５モル％であることが好ましい。ビニル結合含量を１５モル％以上とすることで、得られる架

橋体において柔軟性が維持され、加工性が良好となる。また、低スリップ領域での耐摩耗性に優れる傾向がある。ビニル結合含量は、好ましくは２０モル％以上であり、より好ましくは２５モル％以上である。また、共役ジエン系重合体のビニル結合含量は、耐久性の観点から、好ましくは７５モル％以下であり、より好ましくは６５モル％以下である。なお、本明細書において「ビニル結合含量」は、水素添加前の共役ジエン系重合体が有する、１，３－ブタジエンに由来する全構造単位に対し、１，２－結合を有する構造単位の含有割合を示す値である。ビニル結合含量は^{1}Ｈ－ＮＭＲ装置によって測定される。

[0045] ＜反応工程＞

反応工程は、重合工程により得られた共役ジエン系重合体に対し、当該共役ジエン系重合体が有する活性末端と反応し得る官能基を４個以上有する化合物（以下、「カップリング剤」ともいう）を反応させる工程である。活性末端を有する共役ジエン系重合体とカップリング剤との反応により、カップリング剤１分子に対し共役ジエン系重合体の４個以上の分子鎖が結合し、これにより（Ａ）共役ジエン系重合体として、４分岐以上の分岐ポリマーを含む重合体を得ることができる。

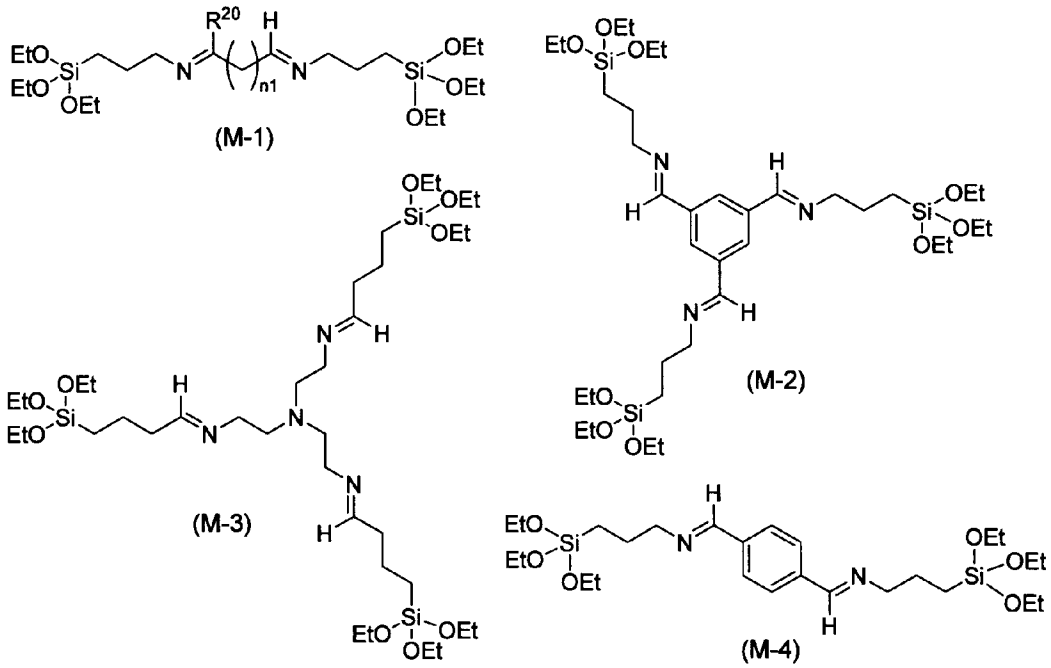
[0046] カップリング剤としては、窒素、酸素、硫黄、リン、スズ及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも１種の元素（以下、「特定元素」ともいう）を有する化合物を好ましく使用することができる。カップリング剤として特定元素を有する化合物を用いた場合、得られる架橋体の強度をより高くできる点で好適である。

[0047] このようなカップリング剤の具体例としては、例えば、テトラクロロシラン、ビス（トリクロロシリル）エタン等が挙げられる。また、カップリング剤としては、特定元素を有する官能基として、１級アミノ基の２つの水素原子が保護されてなる窒素含有基、２級アミノ基の１つの水素原子が保護されてなる窒素含有基、３級アミノ基、イミノ基、窒素含有複素環基（例えば、ピリジン環、イミド環等の複素環を有する基）、水酸基、水酸基の水素原子

が保護されてなる酸素含有基、チオール基の水素原子が保護されてなる硫黄含有基、ヒドロカルビルオキシシリル基等の官能基（以下、「官能基Ｆ１」ともいう）を有する化合物を用いることもできる。

[0048] 官能基Ｆ１を有するカップリング剤の具体例としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラ（３－トリメトキシシリルプロピル）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラ（３－トリエトキシシリルプロピル）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－Ｎ’－メチル－エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラ（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラ（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，４－ブタンジアミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［２－（ジメチルアミノ）エチル］アミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［２－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）エチル］アミン、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）－［２－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）エチル］アミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］アミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［２－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロヘキサン）エチル］アミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［２－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロオクタン）エチル］アミン、Ｎ，Ｎ－ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－３－イミダゾリルプロピルアミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－（３－ジメチルアミノプロピル）アミン、下記式（Ｍ－１）～式（Ｍ－４）のそれぞれで表される化合物等が挙げられる。

[化3]



（式（Ｍ－１）中、Ｒ^{20}は水素原子又はアルキル基を表す。ｎ１は１～８の整数を表す。）

[0049] 活性末端を有する共役ジエン系重合体とカップリング剤との反応の際には、活性末端を有する共役ジエン系重合体として、開始末端変性剤を用いて得られた重合体を使用することにより、分岐数が４以上である分岐ポリマーとして、含窒素官能基を末端に有する重合体を得ることが好ましい。（Ａ）共役ジエン系重合体として、含窒素官能基を末端に有し分岐数が４以上である分岐ポリマーを含む重合体組成物とすることにより、当該重合体組成物により得られる架橋体の強度、及び粘弾性特性をより優れたものとすることができる。

[0050] 活性末端を有する共役ジエン系重合体とカップリング剤との反応は溶液反応として行うことが好ましい。カップリング剤の使用量（２種以上使用する場合にはその合計量）は、（Ａ）共役ジエン系重合体における４分岐以上の分岐ポリマーの含有割合が所望の範囲となるように適宜設定することができる。（Ａ）共役ジエン系重合体の製造工程（特に乾燥処理）において重合体の設備付着を抑制し、これにより重合体の滞留による設備汚染及び滞留した

重合体の蓄熱燃焼を抑制するとともに、脱溶時間の違いによるムーニー粘度の変化を抑制して品質安定化を図る観点、並びに重合体の品質安定化により高強度な架橋体を得る観点から、カップリング剤の使用量は、重合開始剤（すなわち金属化合物）が有する重合に関与する金属原子１モルに対して、０．０１モル以上とすることが好ましく、０．０２モル以上とすることがより好ましい。また、カップリング剤の使用量は、カップリング率を所望の値に調整して、良好な加工性を示す重合体組成物を得る観点及び粘弾特性に優れた架橋体を得る観点から、重合開始剤が有する重合に関与する金属原子１モルに対して、０．２モル以下とすることが好ましく、０．１モル以下とすることがより好ましい。なお、カップリング剤としては、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0051] カップリング反応において、反応温度は、通常、重合反応と同じ範囲の温度である。具体的には、－２０℃～１５０℃とすることが好ましく、０～１２０℃とすることがより好ましい。反応温度が低いと、反応後の重合体の粘度が上昇しやすい傾向があり、反応温度が高いと重合活性末端が失活しやすくなる。反応時間は、好ましくは１分～５時間であり、より好ましくは２分～１時間である。

[0052] 上記のカップリング反応により、４分岐以上の分岐ポリマーを含む水添前の（Ａ）共役ジエン系重合体を得ることができる。カップリング反応後の共役ジエン系重合体は直鎖ポリマーを含んでいてもよい。カップリング反応後の重合体溶液に含まれる直鎖ポリマーは、活性末端を有する共役ジエン系重合体に含まれる直鎖ポリマーのうち、カップリング剤と反応しなかった未反応ポリマーである。

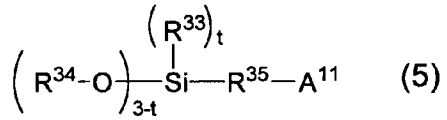
[0053] ＜変性工程＞

重合工程又は反応工程により得られた共役ジエン系重合体が特定官能基を有する場合、当該重合体について、そのまま次の水添工程に供してもよい。また、重合工程又は反応工程により得られた共役ジエン系重合体について、特定官能基の有無にかかわらず、水添工程の前に、共役ジエン系重合体が有

する活性末端と、特定官能基を有し、かつ共役ジエン系重合体が有する活性末端と反応し得る化合物（ただし、カップリング剤を除く。以下、「末端変性剤」ともいう）とを反応させる処理を行ってもよい。このような処理を行うことにより、重合工程又は反応工程により得られた共役ジエン系重合体が活性末端を有する重合体を含む場合に、直鎖状の共役ジエン系重合体の分子鎖が末端変性剤に結合した（すなわち、特定官能基を有する）高分子を（Ａ）共役ジエン系重合体に含ませることができる。なお、末端変性剤は、共役ジエン系重合体が有する活性末端との反応点が１～３個である点においてカップリング剤とは異なる化合物である。

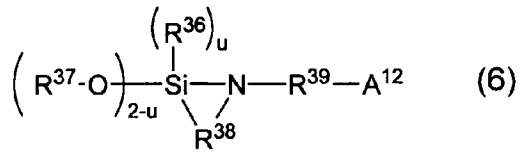
[0054] 末端変性剤の好ましい具体例としては、下記式（５）で表される化合物及び下記式（６）で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも１種が挙げられる。

[化4]



（式（５）中、Ａ^{11}は、窒素、リン、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも１種の元素を有し、活性水素を有さず、かつＲ^{35}に対して窒素、リン、酸素、硫黄、若しくはカルボニル基に含まれる炭素原子で結合する１価の官能基であるか、又は（チオ）エポキシ基である。Ｒ^{33}及びＲ^{34}は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基である。Ｒ^{35}は、ヒドロカルビレン基である。ｔは、０～２の整数である。ただし、ｔが２の場合、式中の複数のＲ^{33}は、互いに同一又は異なる。ｔが０又は１の場合、式中の複数のＲ^{34}は、互いに同一又は異なる。）

[化5]



（式（６）中、Ａ^{12}は、窒素、リン、酸素及び硫黄よりなる群から選択され

る少なくとも１種の元素を有し、活性水素を有さず、かつＲ^{39}に対して窒素、リン、酸素若しくは硫黄で結合する１価の官能基であるか、又は炭素数１～２０のヒドロカルビル基である。Ｒ^{36}及びＲ^{37}は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基である。Ｒ^{38}は、ヒドロカルビレン基である。Ｒ^{39}は、単結合又はヒドロカルビレン基である。ｕは０又は１である。ただし、ｕが０の場合、式中の複数のＲ^{37}は、互いに同一又は異なる。）

[0055] 上記式（５）及び式（６）において、Ｒ^{33}、Ｒ^{34}、Ｒ^{36}、Ｒ^{37}、及びヒドロカルビル基である場合のＡ^{12}について、ヒドロカルビル基は、炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であることが好ましい。

Ｒ^{38}及びＲ^{39}で表されるヒドロカルビレン基は、炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基、炭素数３～２０のシクロアルキレン基又は炭素数６～２０のアリーレン基が好ましい。Ｒ^{38}で表されるヒドロカルビレン基は、炭素数１～２０の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基が好ましい。

ｔは、０又は１が好ましい。

[0056] Ａ^{11}が上記１価の官能基である場合にＡ^{11}が有する、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群より選択される少なくとも１種の元素、並びに、Ａ^{12}が上記１価の官能基である場合にＡ^{12}が有する、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群より選択される少なくとも１種の元素は、例えば３置換のヒドロカルビルシリル基等で保護されていてもよい。なお、本明細書において活性水素とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素－水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。（チオ）エポキシ基とは、エポキシ基及びチオエポキシ基を包含する意味である。

[0057] Ａ^{11}は、オニウム塩生成剤によってオニウムイオンになり得る基であってもよい。末端変性剤がこのような基（Ａ^{11}）を有することにより、重合体に対して優れた形状保持性を付与することができる。Ａ^{11}の具体例としては、１級アミノ基の２つの水素原子が保護されてなる窒素含有基、２級アミノ基

の１つの水素原子が保護されてなる窒素含有基、３級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、１級ホスフィノ基の２つの水素原子が保護されてなるリン含有基、２級ホスフィノ基の１つの水素原子が保護されてなるリン含有基、３級ホスフィノ基、エポキシ基、チオエポキシ基、水酸基の水素原子が保護されてなる酸素含有基、チオール基の水素原子が保護されてなる硫黄含有基、ヒドロカルビルオキシカルボニル基等が挙げられる。これらの中でも、シリカとの親和性が良好である点で、窒素原子を有する基であることが好ましく、３級アミノ基、又は１級アミノ基の２つの水素原子が保護されてなる窒素含有基であることがより好ましい。なお、保護されてなる基とは、A^{11}、A^{12}が重合活性末端に対して不活性な官能基に変換された基である。オニウム塩生成剤は、ブレンステッド酸、又は、水と接触することでブレンステッド酸を生成する化合物である。

[0058] 末端変性剤の具体例としては、式（５）で表される化合物として、例えば、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－トリス（トリメチルシリル）－Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－（４－トリメチルシリル－１－ピペラジノ）プロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0059] 式（６）で表される化合物の具体例としては、例えば、２，２－ジメトキシ－１－（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，２－アザシロリジン、２，２－ジエトキシ－１－（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，２－アザシロリジン、２，２－ジメトキシ－１－フェニル－１，２－アザシロリジン、１－トリメチルシリル－２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２－（２，２－ジメトキシ－１，２－アザシロリジン－１－イル）－Ｎ，Ｎ－ジエチルエタン－１－アミン、２－（２，２－ジメトキシ

－１，２－アザシロリジン－１－イル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルエタン－１－アミン、３－（２，２－ジメトキシ－１，２－アザシロリジン－１－イル）－Ｎ，Ｎ－ジエチルプロパン－１－アミン等が挙げられる。末端変性剤としては、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0060] 活性末端を有する共役ジエン系重合体と末端変性剤との反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、末端変性剤の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法等が挙げられる。

[0061] 使用する末端変性剤の量は、反応に使用する化合物の種類に応じて適宜設定すればよいが、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子１モルに対して、好ましくは０．０５モル以上であり、より好ましくは０．１モル以上である。末端変性剤の使用量を０．１モル当量以上とすることにより、変性反応を十分に進行させることができ、無機フィラーの分散性の改善効果を高くすることができる。また、末端変性剤の量は、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子１モルに対して、好ましくは１．０モル以下であり、より好ましくは０．８モル以下である。

[0062] 末端変性剤による変性反応において、反応温度は、通常、重合反応の温度と同じであり、－２０～１５０℃であることが好ましく、０～１２０℃であることがより好ましく、２０～１００℃であることが更に好ましい。変性反応の温度が低いと、重合体溶液の粘度が上昇する傾向がある。また、変性反応の温度が高いと、重合活性末端が失活しやすくなる。末端変性の際の反応時間は、好ましくは１分～５時間であり、より好ましくは２分～１時間である。

[0063] （Ａ）共役ジエン系重合体のカップリング率は、（Ａ）共役ジエン系重合体中に存在させる分岐ポリマーの割合や、活性末端を有する共役ジエン系重合体の分子量、使用するカップリング剤の官能基数等に応じて設定され得る

。（Ａ）共役ジエン系重合体の脱溶時間の相違によるムーニー粘度の変化を抑制し、品質安定化を図る観点から、（Ａ）共役ジエン系重合体のカップリング率は１０％以上が好ましく、１５％以上がより好ましく、２０％以上が更に好ましい。また、（Ａ）共役ジエン系重合体のカップリング率は、加工性が良好な重合体組成物を得る観点や、粘弾性特性に優れた架橋体を得る観点から、７０％以下が好ましく、６０％以下がより好ましく、５０％以下が更に好ましい。

[0064] なお、本明細書において「カップリング率」とは、活性末端を有する直鎖状の共役ジエン系重合体と変性剤との反応において、当該反応に用いられた活性末端を有する直鎖状の共役ジエン系重合体のうち、反応に費やされた直鎖状の共役ジエン系重合体の割合（質量％）をいう。具体的には、カップリング剤又は末端変性剤との反応に用いられた重合体（より具体的には、活性末端を有する直鎖状の高分子の集合体）の全量に対し、カップリング剤又は末端変性剤を介して２個以上の直鎖状の共役ジエン系重合体の分子鎖が結合した重合体の割合（質量％）を表す。カップリング率は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）を使用して得られたＧＰＣ曲線から、２個以上の直鎖状の共役ジエン系重合体の分子鎖が結合した分子の波形を成分分離し、そのピーク面積比より算出することができる。

[0065] なお、重合工程により得られた、活性末端を有する共役ジエン系重合体に対して、反応工程及び変性工程のいずれも行わない場合、活性末端を有する共役ジエン系重合体と、アルコール等の重合停止剤とを反応させた後、次の水添工程を行うとよい。この場合、重合工程では開始末端変性剤を用いることにより、特定官能基を有する共役ジエン系重合体を得ることが好ましい。

[0066] ＜水添工程＞

水添工程では、上記の重合工程、反応工程又は変性工程により得られた共役ジエン系重合体を水素添加（以下、「水添」ともいう）する。水添反応の方法及び条件は、所望の水添率の共役ジエン系重合体が得られるのであれば、いずれの方法及び条件を用いることも可能である。それらの水添方法の例

としては、チタンの有機金属化合物を主成分とする触媒を水添触媒として使用する方法；鉄、ニッケル、コバルトの有機金属化合物とアルキルアルミニウム等の有機金属化合物からなる触媒を使用する方法；ルテニウム、ロジウム等の有機金属化合物の有機錯体を使用する方法；パラジウム、白金、ルテニウム、コバルト、ニッケル等の金属を、カーボン、シリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒を使用する方法等が挙げられる。各種の方法の中では、チタンの有機金属化合物単独、又はチタンの有機金属化合物とリチウム、マグネシウム、アルミニウムの有機金属化合物とから成る均一触媒（例えば、特公昭６３－４８４１号公報、特公平１－３７９７０号公報に記載の触媒）を用い、低圧、低温の穏和な条件で水添する方法は工業的に好ましく、またブタジエンの二重結合への水添選択性も高く適している。

[0067] 共役ジエン系重合体の水添は、好ましくは、触媒に不活性であって、かつ共役ジエン系重合体が可溶な溶剤を用いて実施される。好ましい溶媒は、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－オクタン等の鎖状の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘプタン等の環状の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。水添に使用する溶媒は、上記化合物のうちの１種でもよく、それらを主成分とする混合物であってもよい。

[0068] 水添反応は、一般には共役ジエン系重合体を水素又は不活性雰囲気下、所定の温度に保持し、撹拌下又は不撹拌下にて水添触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによって実施される。不活性雰囲気とは、水添反応に関与する物質と反応しない雰囲気を意味し、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等が挙げられる。空気や酸素は、触媒を酸化したりして触媒の失活を招くので好ましくない。また、窒素は、水添反応時に触媒毒として作用し、水添活性を低下させるので好ましくない。特に、水添反応器内は水素ガス単独の雰囲気であることが最も好適である。

[0069] 水添反応プロセスは、バッチプロセス、連続プロセス、及びそれらの組合せのいずれでも用いることができる。また、水添触媒としてチタノセンジア

リール系化合物を用いる場合は、単独でそのまま反応溶液に加えてもよいし、不活性有機溶媒の溶液として加えてもよい。触媒を溶液として用いる場合に使用する不活性有機溶媒は、水添反応に関与する物質と反応しない各種溶媒を用いることができる。好ましくは水添反応に用いる溶媒と同一の溶媒である。また、触媒の好ましい添加量は、水添前の共役ジエン系重合体１００ｇ当たり０．０２～２０ミリモルである。

[0070] （Ａ）共役ジエン系重合体は、上記の式（１）で表される構造単位、式（２）で表される構造単位、式（３）で表される構造単位、及び式（４）で表される構造単位の重合体中の構成比（モル比）をそれぞれｐ、ｑ、ｒ、ｓとしたとき、数式（ｉ）で表される値αが０．６０以上０．９８以下である。

$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \quad \cdots (i)$$

[0071] （Ａ）共役ジエン系重合体の値αが０．６０未満であると、（Ａ）共役ジエン系重合体の不飽和結合量が多いため、脱溶時間の相違によるムーニー粘度の変化が大きくなり、（Ａ）共役ジエン系重合体の品質が不安定になったり、設備付着した（Ａ）共役ジエン系重合体の蓄熱燃焼性が亢進したりする傾向がある。また、（Ａ）共役ジエン系重合体の品質の不安定化によって架橋体の強度や粘弾性特性が低下することが懸念される。（Ａ）共役ジエン系重合体の値αが０．９８を超える場合には、架橋を十分に進行させることができず、架橋体の強度の低下や粘弾性特性の低下が生じやすく、また、その他の共役ジエン系材料シート等と積層し加硫した積層架橋体において接着性の確保が困難な傾向にある。このような観点から、（Ａ）共役ジエン系重合体の値αは、０．６５以上がより好ましく、０．７０以上が更に好ましく、０．７５以上がより更に好ましい。また、（Ａ）共役ジエン系重合体の値αは、０．９７以下がより好ましく、０．９５以下が更に好ましく、０．９２以下がより更に好ましい。

[0072] なお、数式（ｉ）で表される値αは、共役ジエン系重合体の水添率に相当する。例えば、αが０．６０の場合、その共役ジエン系重合体の水添率は６

０％である。共役ジエン系重合体の水添率及び値αは、水添反応の時間を調整したり水素の積算供給量を制御したりすることによって調整することができる。本明細書において水添率は^{1}Ｈ－ＮＭＲ装置により測定した値である。数式（ｉ）中のｐ、ｑ、ｒ、ｓについて、例えば、上記式（１）～式（４）の各構造単位の重合体中における構成比をモル％で表した場合、ｐ、ｑ、ｒ、ｓはそれぞれ０～１００％の値（ただし、ｐ、ｑ、ｒ及びｓの合計の値は１００％以下）を取り得る。

[0073] （Ａ）共役ジエン系重合体を得るための好ましい方法は、１，３－ブタジエン及びスチレンを含むモノマーを、重合開始剤（好ましくは金属アミド化合物）の存在下で溶液重合し、得られた重合体溶液にカップリング剤を添加してカップリング反応を行った後、好ましくは末端変性剤を添加し、次いで水添工程に供する方法である。この方法は、各種物性（強度、耐摩耗性、粘弾性特性、加硫接着性等）に優れた架橋体を得ることができる点で好ましく、また工業的に有用である。

[0074] （Ａ）共役ジエン系重合体につき、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）を使用して測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）は、高強度であり、かつ耐摩耗性に優れた架橋体を得る観点から、好ましくは１．５×１０^{5}～２．０×１０^{6}である。共役ジエン系重合体のＭｗは、より好ましくは１．８×１０^{5}以上であり、更に好ましくは２．０×１０^{5}以上である。また、Ｍｗは、より好ましくは１．６×１０^{6}以下、更に好ましくは１．４×１０^{6}以下である。なお、ここでいう共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、水添前にＧＰＣにより測定されるＧＰＣ曲線の全ピークから求めた値である。以下では「トータル平均分子量」ともいう。

[0075] また、（Ａ）共役ジエン系重合体につき、ＧＰＣにより測定される重合体の総量（すなわち、異なる分子量の集合体）の分子量分布（数平均分子量（Ｍｎ）に対する重量平均分子量（Ｍｗ）の比率（重量平均分子量／数平均分子量））は、１．１以上４．０以下であることが好ましい。分子量分布が１．１以上であると、加工性に優れる点で好ましく、４．０以下であると、得

られる架橋体の低ヒステリシスロス性を十分に向上できる点で好ましい。（Ａ）共役ジエン系重合体の分子量分布は、より好ましくは１．２以上である。また、（Ａ）共役ジエン系重合体の分子量分布は、より好ましくは３．５以下、更に好ましくは３．０以下である。

[0076] （Ａ）共役ジエン系重合体につき、ＧＰＣにより測定される、分子量が最も小さいピークのピークトップ分子量（以下、「１ｓｔピーク分子量」ともいう）は、好ましくは０．８×10^5～１．０×10^6の範囲である。１ｓｔピーク分子量が０．８×10^5以上であると、得られる架橋体の強度及び耐摩耗性を十分に高くしながら、粘弾性特性及び加工性を良好にできる。１ｓｔピーク分子量は、より好ましくは０．９×10^5以上であり、更に好ましくは１．０×10^5以上である。また、粘弾性特性及び加工性をより優れたものにする観点から、１ｓｔピーク分子量は、より好ましくは８．０×10^5以下であり、更に好ましくは５．０×10^5以下である。なお、１ｓｔピーク分子量は、水添前にＧＰＣにより測定されたＧＰＣ曲線から求めた値である。

[0077] （Ａ）共役ジエン系重合体は、４分岐以上の分岐ポリマーと共に、直鎖ポリマー及び３分岐以下の分岐ポリマーよりなる群から選択される１種以上のポリマー（第２ポリマー）を含むことが好ましい。第２ポリマーは、より詳細には、上記重合工程により得られた共役ジエン系重合体の水添物であるか、又は反応工程により得られた共役ジエン系重合体であってカップリング剤と反応しなかったポリマーの水添物である。第２ポリマーは、架橋体の強度を高める観点から、一部又は全部の末端部分に特定官能基を有することが好ましく、全部の末端部分に特定官能基を有することがより好ましい。例えば、両末端が変性された直鎖ポリマーは、重合工程において重合開始剤として金属アミド化合物を用いるとともに、上記の変性工程を行うことにより得ることができる。

[0078] （Ａ）共役ジエン系重合体中の４分岐以上の分岐ポリマーの割合は、（Ａ）共役ジエン系重合体の全量（１００質量％）に対して、１０質量％以上であることが好ましい。（Ａ）共役ジエン系重合体中の４分岐以上の分岐ポリ

マーの割合が上記範囲であることにより、（Ａ）共役ジエン系重合体の脱溶時間の相違によるムーニー粘度の変化を抑制し、品質安定化を図ることができる点で好ましい。（Ａ）共役ジエン系重合体中の４分岐以上の分岐ポリマーの割合は、１５質量％以上がより好ましく、２０質量％以上が更に好ましい。また、（Ａ）共役ジエン系重合体中の４分岐以上の分岐ポリマーの割合は、重合体組成物の加工性及び架橋体の粘弾性特性を良好にする観点から、７０質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましく、５０質量％以下が更に好ましい。（Ａ）共役ジエン系重合体中の４分岐以上の分岐ポリマーの割合（質量％）は、ＧＰＣを使用して得られたＧＰＣ曲線から、４個以上の直鎖状の共役ジエン系重合体が結合した分子であるカップリングポリマー）の波形を成分分離することによって算出することができる。

[0079] （Ａ）共役ジエン系重合体中の変性ポリマーの割合は、（Ａ）共役ジエン系重合体の全量に対して、６０質量％以上であることが好ましい。（Ａ）共役ジエン系重合体中の変性ポリマーの割合が上記範囲であることにより、得られる架橋体の強度や耐摩耗性、粘弾性特性、低燃費性能を良好にできる。（Ａ）共役ジエン系重合体中の変性ポリマーの割合は、７０質量％以上がより好ましく、８０質量％以上が更に好ましい。なお、（Ａ）共役ジエン系重合体中の変性ポリマーの割合（質量％）は、末端変性剤に由来する部分構造を有する直鎖ポリマーの割合とカップリング率とを足し合わせることによって算出された値である。活性末端を有する共役ジエン系重合体と末端変性剤との反応における末端変性剤の反応率は、末端変性剤による変性反応後の重合体溶液についてガスクロマトグフラフィー測定を行い、未反応の末端変性剤量を定量することによって算出することができる。

[0080] （Ａ）共役ジエン系重合体は、窒素の割合が、（Ａ）共役ジエン系重合体の全量に対して５０ｐｐｍ以上であることが好ましい。（Ａ）共役ジエン系重合体の窒素の割合が上記範囲であると、製造工程負荷の低減効果を十分に得ながら、強度や粘弾性特性、耐摩耗性等の各種特性に優れた架橋体を得ることができる点で好ましい。このような観点から、（Ａ）共役ジエン系重合

体の窒素の割合は、（Ａ）共役ジエン系重合体の全量に対して、６０ｐｐｍ以上であることがより好ましく、８０ｐｐｍ以上であることが更に好ましい。また、（Ａ）共役ジエン系重合体の窒素の割合は、（Ａ）共役ジエン系重合体の全量に対して、５００ｐｐｍ以下であることが好ましく、４５０ｐｐｍ以下であることがより好ましい。なお、重合体の窒素の含有量は、ＪＩＳＫ２６０９：１９９８（原油及び石油製品－窒素分試験方法）の化学発光法に準拠して測定される値である。測定方法の詳細は、後述する実施例に記載の方法に従う。

[0081] なお、窒素を有する（Ａ）共役ジエン系重合体は、重合体を製造する際に、開始末端変性剤として含窒素化合物（好ましくは２級アミン化合物）を用いる方法、含窒素単量体を用いて重合する方法、末端変性剤として含窒素化合物を用いる方法、又はカップリング剤として含窒素化合物を用いる方法を採用するか、あるいはこれらの方法のうちの２つ以上を組み合わせることによって得ることができる。

[0082] ＜（Ｂ）成分：ヒンダードフェノール化合物＞

本組成物は、分子量が２５０～２，０００のヒンダードフェノール化合物（以下、「（Ｂ）化合物」ともいう）を含有する。ここで、本明細書において「ヒンダードフェノール化合物」とは、水酸基が結合した芳香環（好ましくはベンゼン環）を構成する炭素のうち、水酸基が結合する炭素の両隣の炭素に（すなわち、水酸基に対して２つのオルト位に）炭素数１以上の基がそれぞれ結合した部分構造（以下、「ヒンダードフェノール構造」ともいう）を有する化合物をいう。

[0083] ヒンダードフェノール構造において、水酸基が結合する炭素の両隣の炭素に結合する炭素数１以上の基（以下、「特定基Ｘｂ」ともいう）は、（Ｂ）化合物の分子量が上記範囲内となればよく、特に限定されない。特定基Ｘｂとしては、例えば、炭素数１～４０の飽和又は不飽和の鎖状炭化水素基、炭素数３～４０の飽和又は不飽和の脂環式炭化水素基及び炭素数６～４０の芳香族炭化水素基、並びにこれらの炭化水素基におけるメチレン基及び水素原

子のうち１個以上が官能基（例えば、水酸基、（メタ）アクリロイル基、－Ｏ－、－Ｓ－等）で置き換えられた基が挙げられる。（Ａ）共役ジエン系重合体を製造する工程（特に、重合体の乾燥処理）において設備付着して滞留した重合体の蓄熱燃焼を抑制するとともに、脱溶時間のばらつきによるムーニー粘度の変化を抑制して品質安定化を図り、良好な特性を示す架橋体を得る観点から、ヒンダードフェノール構造における２つの特定基Ｘｂのうち少なくとも一方は、炭素数が２以上であることが好ましく、４以上であることがより好ましい。

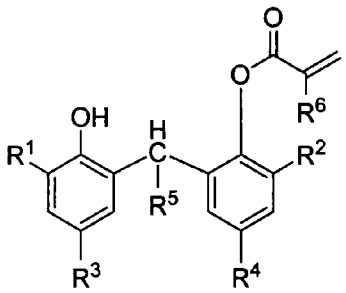
[0084] （Ｂ）化合物が有するヒンダードフェノール構造における２つの特定基Ｘｂのうち少なくとも一方は、芳香環を構成する炭素に対して３級炭素で結合していることが好ましい。すなわち、（Ｂ）化合物は、水酸基が結合する芳香環中の炭素の両隣の炭素のうち少なくとも一方には炭素が結合しており、かつ当該炭素は４級炭素であることが好ましい。

[0085] このようなヒンダードフェノール化合物としては、Ｎ－オクタデシル－３－（４’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－ブチルフェニル）プロピオネート、テトラキス｛メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート｝メタン、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、ジステアリル（４－ヒドロキシ－３－メチル－５－ｔ－ブチルベンジル）マロネート、トリエチレングリコール－ビス｛３－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート｝、１，６－ヘキサンジオール－ビス｛３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート｝、２，４－ビス－（Ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシフェニル「３，５－ジ－ｔ－ブチル－アニリノ－１，３，５－トリアジン、２，２－チオジエチレンビス｛３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート｝、２，２－チオビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス－（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブ

チル－４－ヒドロキシフェニル）プロパンアミド］、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）スルフィド、トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－イソシアヌレート、２，４－ビス｛（オクチルチオ）メチル｝－Ｏ－クレゾール、イソオクチル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、Ｎ，Ｎ’－ビス｛３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルヒドラジン、ヒンダードフェノール構造を有する（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。

[0086] ヒンダードフェノール構造を有する（メタ）アクリレート化合物としては、下記式（７）で表される化合物が挙げられる。

[化6]



(7)

（式（７）中、R^1～R^5は、互いに独立して、水素原子又は炭素数１～１０のアルキル基である。R^6は水素原子又はメチル基である。）

[0087] 式（７）において、R^1～R^5で表される炭素数１～１０のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、１，１－ジメチルプロピル基等が挙げられる。これらのうち、R^1及びR^2は、安定化効果が高い点及び製造の容易性の点において、イソプロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、１，１－ジメチルプロピル基といった立体障害の大きい嵩高いアルキル基が好ましい。R^3及びR^4は、水素引き抜きを伴うキノイド型構造の生成反応を抑制する観点から、ｔｅｒｔ－ブチル基及び１，

１－ジメチルプロピル基が好ましい。R^5は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基及びｎ－ブチル基が好ましい。

[0088] （Ｂ）化合物としては、重合体の乾燥処理の際に揮発分やブリード物による設備汚染の抑制効果を高くでき、脱溶時間のばらつきによるムーニー粘度の変化を抑制して品質安定化を図り、（Ａ）共役ジエン系重合体を製造する工程における工程負荷を低減する効果が高い点、及び架橋体の強度や耐摩耗性、粘弾性特性、あるいはタイヤ用途とした場合の低燃費性能といった各種特性の改善効果を高くできる点において、中でも、不飽和基を有するヒンダードフェノール化合物を好ましく使用できる。（Ｂ）化合物が不飽和基を有する場合、当該不飽和基としては、例えばビニル基、（メタ）アクリロイル基、ビニルフェニル基等が挙げられる。これらのうち、（Ｂ）成分としての不飽和基を有するヒンダードフェノール化合物は（メタ）アクリロイル基を有することが好ましく、式（７）で表される化合物がより好ましい。中でも、式（７）において、R^1及びR^2がｔｅｒｔ－ブチル基、R^3及びR^4がメチル基、R^5及びR^6が水素原子である化合物や、R^1～R^4がｔｅｒｔ－ペンチル基、R^5がメチル基、R^6が水素原子である化合物が好ましい。

[0089] （Ｂ）化合物の分子量は２５０～２，０００である。本組成物に配合するヒンダードフェノール化合物の分子量が２５０未満であると、脱溶工程でヒンダードフェノール化合物が混合溶媒相に移行し易くなることから重合体への残留量が低下する傾向にあり、重合体の乾燥処理の際に設備付着した重合体成分の蓄熱燃焼や成分の揮発を十分に抑制できないことが懸念される。このため、設備付着した成分を除去する処理を頻繁に行う必要があり、工程負荷が増大する。また、ヒンダードフェノール化合物の分子量が２，０００を超えると、（Ａ）共役ジエン系重合体との相溶性が低下し、性能低下を招くことが懸念される。このような観点から、（Ｂ）化合物の分子量は３００以上が好ましく、３５０以上がより好ましい。また、（Ｂ）化合物の分子量は１，８００以下が好ましく、１，５００以下がより好ましく、１，２００以下が更に好ましい。

[0090] （Ｂ）化合物の配合量（２種以上使用する場合にはその合計量）は、（Ａ）共役ジエン系重合体１００質量部に対して、０．１質量部以上２．２質量部以下であることが好ましい。（Ｂ）化合物の配合量を０．１質量部以上とすることにより、脱溶時間の相違に対するムーニー粘度の変化をより小さくでき、また、（Ａ）共役ジエン系重合体の乾燥処理の際に（Ａ）共役ジエン系重合体の蓄熱燃焼性を低減できるとともに、架橋体の強度や粘弾性特性、あるいはタイヤ用途とした場合の低燃費性能といった各種特性の改善効果を高くできる。このような観点から、（Ｂ）化合物の配合量は、（Ａ）共役ジエン系重合体１００質量部に対して、０．２質量部以上であることがより好ましく、０．４質量部以上であることが更に好ましい。また、（Ｂ）化合物の配合量を２．２質量部以下とすることにより、重合体の乾燥処理の際に揮発分やブリード物による設備汚染の抑制効果を高くできるとともに、本組成物を用いて得られる架橋体の強度の低下や、タイヤに使用した場合の低燃費性能の低下を抑制できる傾向がある。（Ｂ）化合物の配合量は、（Ａ）共役ジエン系重合体１００質量部に対して、１．８質量部以下がより好ましく、１．４質量部以下であることが更に好ましく、１．０質量部以下であることがより更に好ましい。なお、（Ｂ）化合物としては、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0091] ＜その他の成分＞

本組成物は（Ａ）共役ジエン系重合体及び（Ｂ）化合物に加え、更に以下の成分を含有していてもよい。

[0092] ・（Ｃ）成分：特定安定剤

本組成物は、（Ｃ）成分として、リン系安定剤及び有機硫黄系安定剤よりなる群から選択される少なくとも１種であって分子量が２５０～２，０００である化合物（以下、「（Ｃ）特定安定剤」ともいう）を更に含有していてもよい。本組成物が（Ｂ）化合物と共に（Ｃ）特定安定剤を含有することにより、より少ない添加剤量によって、脱溶時間に対するムーニー粘度の変化をより小さくして品質安定性を図る効果や、（Ａ）共役ジエン系重合体の乾

燥処理の際に（Ａ）共役ジエン系重合体の設備付着による蓄熱燃焼や成分の揮発を抑制する効果を得ることができる。これにより、設備汚染や架橋体の性能をバランス良く改善することができる。

[0093] （Ｃ）特定安定剤としては、リン系酸化防止剤、有機硫黄系酸化防止剤して公知の化合物であって分子量が２５０～２，０００の範囲内である化合物を使用することができる。これらの具体例としては、分子量が２５０～２，０００のリン系安定剤として、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－４－，４’－ビスフェニレンホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジステアリルペンタエリストールジホスファイト、ビス（２，４，ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリストールホスファイト、ビス（２，６，ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリストールホスファイト、２，２－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）４，４’－ビスフェニレン－ジ－ホスファイト等が挙げられる。リン系安定剤としては、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0094] 分子量２５０～２，０００の有機硫黄系安定剤の具体例としては、ジドデシルチオジプロピオネート、ジテトラデシルチオジプロピオネート、ジオクタデシルチオジプロピオネート、ビス［３－（ドデシルチオ）プロピオン酸］２，２－ビス［［３－（ドデシルチオ）－１－オキソプロピルオキシ］メチル］－１，３－プロパンジイル、ペンタエリスリトールテトラキス（３－ドデシルチオプロピオネート）、チオビス（Ｎ－フェニル－β－ナフチルアミン）等の有機チオ酸系化合物等が挙げられる。有機硫黄系安定剤としては、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0095] （Ｃ）特定安定剤の配合量（２種以上使用する場合にはその合計量）は、（Ａ）共役ジエン系重合体１００質量部に対して、０．０１質量部以上２．０質量部以下とすることが好ましい。（Ｃ）特定安定剤の配合量は、（Ａ）共役ジエン系重合体１００質量部に対して、０．０２質量部以上がより好ま

しく、０．０５質量部以上が更に好ましい。また、（Ｃ）特定安定剤の配合量は、（Ａ）共役ジエン系重合体１００質量部に対して、１．５質量部以下がより好ましく、１．２質量部以下が更に好ましい。（Ｃ）特定安定剤の配合量を上記範囲とすることにより、脱溶時間のばらつきに対するムーニー粘度の変化をより小さくする効果や、乾燥処理の際に（Ａ）共役ジエン系重合体の設備付着による蓄熱燃焼や成分の揮発を抑制する効果を、（Ｂ）化合物の添加剤量をより少なくしつつ得ることができる。なお、（Ｃ）特定安定剤としては、リン系安定剤のみを用いてもよいし、有機硫黄系安定剤のみを用いてもよいし、リン系安定剤と有機硫黄系安定剤とを併用してもよい。

[0096] ・（Ｄ）成分：無機フィラー

本組成物は、無機フィラーを含有していてもよい。無機フィラーとしては、シリカ及びカーボンブラック、並びに、シリカ及びカーボンブラック以外の充填剤（以下、「他の充填剤」ともいう）が挙げられる。本組成物に配合される無機フィラーは、シリカ及びカーボンブラックの一方又は両方を含むことが好ましい。

[0097] ・（Ｄ－１）成分：シリカ

本組成物は、シリカを含有することができる。シリカの配合量は、（Ａ）共役ジエン系重合体を含むゴム成分１００質量部に対して、２０～１２０質量部の範囲が好ましく、３０～１００質量部の範囲が更に好ましい。シリカの配合量がゴム成分１００質量部に対して２０質量部以上であると、重合体組成物の低ヒステリシスロス性、破壊特性、耐摩耗性を十分に向上させることができ、また、１２０質量部以下であると、重合体組成物の加工性を十分に向上させることができる。

[0098] なお、本明細書において、重合体組成物に含まれる「ゴム成分」とは、熱硬化等によりゴム弾性を示す硬化物を得ることが可能な重合体をいう。当該硬化物は、室温において小さな力で大きな変形（例えば、室温で伸ばすと２倍以上に伸びる変形）を起こし、力を取り除くと急速にほぼ元の形状に戻る性質を示す。

[0099] シリカとしては、特に制限はなく、例えば、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられる。これらの中でも、湿式シリカが好ましい。シリカとしては、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。また、シリカのＢＥＴ比表面積（ＩＳＯ　５７９４／１に準拠して測定される値）は、４０～３５０ｍ^2／ｇの範囲が好ましく、８０～３５０ｍ^2／ｇの範囲が更に好ましく、１２０～３５０ｍ^2／ｇの範囲が特に好ましい。ＢＥＴ比表面積がこの範囲であるシリカは、ゴム補強性と（Ａ）変性ジエン系重合体中への分散性とを両立できる利点がある。このようなシリカとしては、東ソー・シリカ社製、商品名「ニプシルＡＱ」（ＢＥＴ比表面積＝２０５ｍ^2／ｇ）、「ニプシルＫＱ」、デグッサ社製、商品名「ウルトラジルＶＮ３」（ＢＥＴ比表面積＝１７５ｍ^2／ｇ）等の市販品を用いることができる。

[0100] 本組成物に配合されるシリカは、比表面積の異なる２種以上の併用であってもよい。具体的には、ＣＴＡＢ（セチルトリメチルアンモニウムブロミド）比表面積が１８０ｍ^2／ｇ以上、ＢＥＴ比表面積が１８５ｍ^2／ｇ以上、アグリゲートサイズが４５ｎｍ以上である第１シリカと、ＣＴＡＢ比表面積が９５ｍ^2／ｇ以下、ＢＥＴ比表面積が１００ｍ^2／ｇ以下である第２シリカとを併用していてもよい。なお、シリカのＣＴＡＢ比表面積は、ＡＳＴＭ　Ｄ３７６５－９２に準拠して測定される。

[0101] 本組成物は、ＣＴＡＢ比表面積が１８０ｍ^2／ｇ以上、ＢＥＴ比表面積が１８５ｍ^2／ｇ以上、アグリゲートサイズが４５ｎｍ以上である第１シリカと、ＣＴＡＢ比表面積が９５ｍ^2／ｇ以下、ＢＥＴ比表面積が１００ｍ^2／ｇ以下の第２シリカとを含有していてもよい。このような第１シリカと第２シリカとを併用することにより、平均一次粒子径は小さいが比較的アグリゲートサイズの大きい第１シリカをゴム成分中に良好に分散させることが可能となる。これにより、シリカの分散性を改善し、優れた破壊強度、耐摩耗性、低燃費性及び加工性を得ることができる。

[0102] 第１シリカのＣＴＡＢ比表面積は、好ましくは１９０ｍ^2／ｇ以上、より好

ましくは１９５ｍ²／ｇ以上、更に好ましくは１９７ｍ²／ｇ以上である。ＣＴＡＢ比表面積が１８０ｍ²／ｇ未満であると、破壊強度、耐摩耗性の充分な向上が得られにくくなる傾向がある。第１シリカのＣＴＡＢ比表面積は、好ましくは３５０ｍ²／ｇ以下、より好ましくは３００ｍ²／ｇ以下、更に好ましくは２５０ｍ²／ｇ以下である。ＣＴＡＢ比表面積が３５０ｍ²／ｇを超えると、分散性に劣り凝集しやすくなるため、物性が低下する傾向がある。

[0103] 第１シリカのＢＥＴ比表面積は、好ましくは１９０ｍ²／ｇ以上、より好ましくは１９５ｍ²／ｇ以上、更に好ましくは２１０ｍ²／ｇ以上である。ＢＥＴ比表面積が１８５ｍ²／ｇ未満であると、破壊強度、耐摩耗性の充分な向上が得られにくくなる傾向がある。ＢＥＴ比表面積は、好ましくは３５０ｍ²／ｇ以下、より好ましくは３００ｍ²／ｇ以下、更に好ましくは２６０ｍ²／ｇ以下である。ＢＥＴ比表面積が３５０ｍ²／ｇを超えると、分散性に劣り凝集しやすくなるため、物性が低下する傾向がある。なお、シリカのＢＥＴ比表面積は、ＡＳＴＭ　Ｄ３０３７－８１に準じて測定される。

[0104] 第１シリカのアグリゲートサイズは、４５ｎｍ以上、好ましくは５０ｎｍ以上、より好ましくは５５ｎｍ以上、更に好ましくは６０ｎｍ以上である。また、アグリゲートサイズは、好ましくは１００ｎｍ以下、より好ましくは８０ｎｍ以下、更に好ましくは７０ｎｍ以下、特に好ましくは６７ｎｍ以下である。このようなアグリゲートサイズを有することにより、良好な分散性（加工性）を有しながら、優れた低燃費性、耐摩耗性を与えることができる。なお、シリカのアグリゲートサイズは、特開２０１１－１４０６１３号公報に記載の方法により測定できる。

[0105] 第１シリカの平均一次粒子径は、好ましくは２５ｎｍ以下、より好ましくは２２ｎｍ以下、更に好ましくは１７ｎｍ以下、特に好ましくは１４ｎｍ以下である。平均一次粒子径の下限は特に限定されないが、好ましくは３ｎｍ以上、より好ましくは５ｎｍ以上、更に好ましくは７ｎｍ以上である。このような小さい平均一次粒子径を有しているものの、上記のアグリゲートサイズを有するカーボンブラックのような構造により、シリカの分散性（加工性

）をより改善でき、低燃費性、耐摩耗性を更に改善できる。なお、シリカの平均一次粒子径は、シリカを透過型又は走査型電子顕微鏡により観察し、視野内に観察されたシリカの一次粒子４００個以上について粒子径を測定し、その平均により求めることができる。

[0106] 第２シリカのＣＴＡＢ比表面積は、好ましくは１０ｍ^2／ｇ以上、より好ましくは２０ｍ^2／ｇ以上、更に好ましくは３０ｍ^2／ｇ以上である。ＣＴＡＢ比表面積が１０ｍ^2／ｇ未満であると、補強性が低くなり、タイヤ製造用の重合体組成物に必要な力学強度や耐摩耗性を十分に確保することが難しくなるおそれがある。ＣＴＡＢ比表面積は、好ましくは８０ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは６０ｍ^2／ｇ以下、更に好ましくは５０ｍ^2／ｇ以下である。ＣＴＡＢ比表面積が９５ｍ^2／ｇを超えると、シリカの分散性が悪くなり、破壊強度及び耐摩耗性を改善することが難しくなるおそれがある。

[0107] 第２シリカのＢＥＴ比表面積は、好ましくは１０ｍ^2／ｇ以上、より好ましくは２０ｍ^2／ｇ以上、更に好ましくは３０ｍ^2／ｇ以上である。ＢＥＴ比表面積が１０ｍ^2／ｇ未満であると、補強性が低くなり、タイヤ製造用の重合体組成物に必要な力学強度や耐摩耗性を確保することが難しくなる場合がある。ＢＥＴ比表面積は、好ましくは８５ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは６０ｍ^2／ｇ以下、更に好ましくは５０ｍ^2／ｇ以下である。ＢＥＴ比表面積が１００ｍ^2／ｇを超えると、シリカの分散性が悪くなり、破壊強度及び耐摩耗性を改善することが難しくなるおそれがある。

[0108] 第２シリカの平均一次粒子径は、好ましくは２０ｎｍ以上、より好ましくは２５ｎｍ以上、更に好ましくは３０ｎｍ以上、特に好ましくは３５ｎｍ以上、最も好ましくは５５ｎｍ以上である。また、該平均一次粒子径の上限は特に限定されないが、好ましくは５００ｎｍ以下、より好ましくは２００ｎｍ以下、更に好ましくは１００ｎｍ以下、特に好ましくは７０ｎｍ以下である。このような平均一次粒子径を有することにより、破壊強度及び耐摩耗性を十分に確保することができる。

[0109] ・（Ｄ－２）成分：カーボンブラック

本組成物は、重合体組成物の破壊特性、耐摩耗性の観点から、カーボンブラックを含むことが好ましい。カーボンブラックとしては、特に限定されるものではなく、例えば、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦグレードのカーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックの窒素吸着比表面積（Ｎ２ＳＡ）は、特に限定されないが、５０～２００m^2／ｇが好ましく、７０～１５０m^2／ｇがより好ましい。窒素吸着比表面積（N_2SA）は、カーボンブラック表面への窒素吸着量をＪＩＳ　Ｋ６２１７－２：２００１「第２部：比表面積の求め方－窒素吸着法－単点法」にしたがって測定した値である。カーボンブラックは、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。本組成物におけるカーボンブラックの配合量は、（Ａ）共役ジエン系重合体１００質量部に対して１～１５０質量部の範囲が好ましく、５～１２０質量部の範囲が更に好ましい。

[0110] ・（Ｄ－３）成分：他の充填剤

本組成物は、無機フィラーとして、シリカ、カーボンブラックの他に、他の充填剤を含んでもよい。他の充填剤としては、γ－アルミナ、α－アルミナ等のアルミナ（Al_2O_3）、ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナ一水和物（$Al_2O_3 \cdot H_2O$）、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム［$Al(OH)_3$］、炭酸アルミニウム［$Al_2(CO_3)_3$］、水酸化マグネシウム［$Mg(OH)_2$］、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）、タルク（$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$）、アタパルジャイト（$5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$）、チタン白（$TiO_2$）、チタン黒（$Ti_{2n-1}O_{2n-1}$）、酸化カルシウム（ＣａＯ）、水酸化カルシウム［$Ca(OH)_2$］、酸化アルミニウムマグネシウム（$MgO \cdot Al_2O_3$）、クレー（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）、カオリン（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$）、パイロフィライト（$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$）、ベントナイト（$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$）、ケイ酸アルミニウム（$Al_2SiO_5$、$Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$等）、ケイ酸マグネシウム（$Mg_2SiO_4$、$MgSiO_3$等）、ケイ酸カルシウム（$Ca_2SiO_4$等）、ケイ酸アルミニウムカルシウム（$Al_2O$

$_3$・ＣａＯ・２ＳｉＯ$_2$等）、ケイ酸マグネシウムカルシウム（ＣａＭｇＳｉＯ$_4$）、炭酸カルシウム（ＣａＣＯ$_3$）、酸化ジルコニウム（ＺｒＯ$_2$）、水酸化ジルコニウム［ＺｒＯ（ＯＨ）$_2$・ｎＨ$_2$Ｏ］、炭酸ジルコニウム［Ｚｒ（ＣＯ$_3$）$_2$］、各種ゼオライトのように、電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等が挙げられる。

[0111] 本組成物において、シリカ及びカーボンブラックを含む無機フィラーの配合量は、（Ａ）共役ジエン系重合体を含むゴム成分１００質量部に対して、好ましくは３０質量部以上、より好ましくは４０質量部以上である。また、無機フィラーの配合量は、（Ａ）共役ジエン系重合体を含むゴム成分１００質量部に対して、好ましくは１５０質量部以下、より好ましくは１３０質量部以下である。本組成物中における無機フィラーの配合量が上記範囲内であれば、本組成物をタイヤのトレッドに適用した場合に、タイヤの低転がり抵抗性と、湿潤路面での制動性能と、乾燥路面でのハンドリング性能と、耐摩耗性とを更に高度にバランス良く良好にすることができる。

[0112] ・（Ｅ）成分：他のゴム成分

本組成物は、ゴム成分として（Ａ）共役ジエン系重合体のみを含有していてもよいが、（Ａ）共役ジエン系重合体に加えて、本開示の効果を損なわない範囲において、（Ａ）共役ジエン系重合体とは異なるゴム成分（以下、「他のゴム成分」ともいう）を含有していてもよい。他のゴム成分としては、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、乳化重合又は溶液重合スチレン－ブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、及びエチレン－プロピレンゴムから選ばれる少なくとも１種類以上のジエン系ゴムを用いることができる。これらの中でも、他のゴム成分は、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴムが好ましい。他のゴム成分と（Ａ）共役ジエン系重合体とを混合する態様は特に限定されない。例えば、通常行われているバンバリーミキサーやロール等による混練時に他のゴム成分と（Ａ）共役ジエン系重合体とを混合してもよいし、あるいは、重合後の（Ａ）共役ジエン系重合体を含む重合体溶液に他のゴム成分を混合し、その後、脱

溶媒・乾燥工程を行ってもよい。

[0113] 他のゴム成分の配合量は、重合体組成物に含まれるゴム成分（（Ａ）共役ジエン系重合体及び他のゴム成分）の合計量に対して、好ましくは８０質量％以下であり、より好ましくは６０質量％以下である。

[0114] 本組成物においては、ドライグリップ性能、ウェットグリップ性能及び耐ブローアウト性をさらに向上させる観点から、他のゴム成分の一部又は全部に液状ゴムを使用することもできる。

[0115] 液状ゴムとしては、液状ポリイソプレン（液状ＩＲ）、液状ポリブタジエン（液状ＢＲ）、液状スチレン－ブタジエン共重合体（液状ＳＢＲ）及び液状エチレン－プロピレン共重合体（液状ＥＰ）等が挙げられる。例えば液状ＳＢＲは、重量平均分子量が１，０００～１００，０００、好ましくは２，０００～８０，０００のものを使用することができる。なお、本明細書において重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）で分析されるポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。なお、本組成物において使用される液状ゴムは、２３℃で流動性を有するものを指す。

[0116] ・（Ｆ）成分：熱可塑性／熱硬化性樹脂

本組成物は、熱可塑性／熱硬化性樹脂（以下、単に「（Ｆ）樹脂」ともいう）を含有してもよい。（Ｆ）樹脂としては、強度、耐摩耗性及び耐亀裂成長性の各種特性により優れた架橋体を得る観点から、スチレン系樹脂、ポリエチレン、Ｃ５系樹脂、Ｃ９系樹脂、Ｃ５／Ｃ９系樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂、アルキルフェノール系樹脂、及びテルペン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。（Ｆ）樹脂としては、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0117] ここで、スチレン系樹脂は、スチレン系単量体を用いて得られる重合体であり、中でも、スチレン系単量体に由来する構造単位を、スチレン系樹脂が有する単量体単位の全量に対して２０質量％以上有する重合体であることが好ましい。スチレン系単量体としては、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メトキ

シスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－フェニルスチレン、ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレン等が挙げられる。スチレン系単量体は、これらのうち、スチレン及びα－メチルスチレンの少なくとも一方であることが好ましい。

[0118] スチレン系樹脂は、１種のスチレン系単量体を重合した単独重合体でもよいし、２種以上のスチレン系単量体を共重合した共重合体でもよい。また、スチレン系樹脂は、スチレン系単量体と、スチレン系単量体と共重合し得る他の単量体とを用いて得られる共重合体でもよい。他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのアクリロニトリル類、アクリル類、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸類；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の不飽和カルボン酸エステル類；クロロプレン、ブタジエンイソプレン等のジエン類；１－ブテン、１－ペンテン等のオレフィン類；無水マレイン酸等のα，β－不飽和カルボン酸又はその酸無水物、等が挙げられる。

[0119] スチレン系樹脂の軟化点は、３０℃以上が好ましく、６０℃以上がより好ましく、８０℃以上が更に好ましい。軟化点が３０℃以上であると、架橋体において耐亀裂成長性の改善効果が得られやすい傾向がある。また、スチレン系樹脂の軟化点は、１６０℃以下が好ましく、１３０℃以下がより好ましく、１００℃以下が更に好ましい。軟化点が１６０℃以下であると、樹脂の分散性が良好となり、耐亀裂成長性、耐摩耗性及び破断強度が改善されやすい傾向がある。なお、本開示においてスチレン系樹脂の軟化点は、ＪＩＳＫ　６２２０－１：２０１５に規定される方法に従い、環球式軟化点測定装置を用いて測定した値であり、試料が軟化して試料に載せた球が底板上に降下したときの温度である。

[0120] スチレン系樹脂としては、ソフトセグメントとしての共役ジエン系重合体ブロックと、ハードセグメントとしてのポリスチレン系ブロックとを有するブロックポリマー（熱可塑性エラストマー）を用いることもできる。こうしたブロックポリマーを用いた場合、耐亀裂成長性の改善効果をより高くでき

好ましい。なお、上記ブロックポリマーが有する共役ジエン系重合体ブロックは、共役ジエン化合物に由来する構造単位中の炭素－炭素二重結合のうちの一部が水素添加されていてもよい。

[0121] 上記共役ジエン系重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物としては、例えば１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン等が挙げられる。当該共役ジエン化合物としては、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、共役ジエン化合物としては、１，３－ブタジエン及びイソプレンの少なくともいずれかであることが好ましい。ブロックポリマー中における共役ジエンユニットの含有割合は、２０質量％以上であることが好ましく、３０質量％以上であることがより好ましい。また、共役ジエンユニットの含有割合は、８０質量％以下であることが好ましく、７０質量％以下であることがより好ましい。

[0122] 上記ブロックポリマーにおけるポリスチレン系ブロックの含有割合は、破断強度をより高くできる点で、２０質量％以上であることが好ましい。また、ポリスチレン系ブロックの含有割合は、８０質量％以下であることが好ましく、７０質量％以下であることがより好ましい。なお、ブロックポリマー中におけるポリスチレン系ブロック、共役ジエン系重合体ブロック及び共役ジエンユニットの各含有割合は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの積分比により算出することができる。

[0123] 上記ブロックポリマーの具体例としては、スチレン－ブタジエンブロック共重合体、スチレン－イソプレンブロック共重合体、スチレン－ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化物、スチレン－ブタジエンブロック共重合体又はスチレン－イソプレンブロック共重合体が有する共役ジエン系重合体ブロックの一部を水素添加したブロック共重合体等が挙げられる。より詳細には、スチレン－ブタジエン－スチレンブロックコポリマー（ＳＢＳ）、スチレン－イソプレン－スチレンブロックコポリマー（ＳＩＳ）、スチレン－ブタジエン－ブチレン－スチレンブロックコポリマー（ＳＢＢＳ）、及びスチ

レン－ブタジエン－スチレンブロックコポリマーのエポキシ化物、並びにこれらコポリマーの水添物等が挙げられる。上記ブロックポリマーとしては、架橋されやすい点で、これらの中でも、ソフトセグメントが水素添加されていない共役ジエン系重合体ブロックを有するＳＢＳ若しくはＳＩＳ、又はスチレン－ブタジエン－スチレンブロックコポリマーのエポキシ化物を好ましく用いることができる。

[0124] ポリエチレンとしては、例えば、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）等が挙げられる。Ｃ５系樹脂は、Ｃ５留分をフリーデルクラフツ型触媒（ＡＩＣｌ$_3$やＢＦ$_3$等）を用いて重合して得られる固体重合体（Ｃ５系合成石油樹脂）である。Ｃ５系樹脂の具体例としては、イソプレン、シクロペンタジエン、１，３－ペンタジエン、１－ペンテン等を主成分とする共重合体、２－ペンテンとジシクロペンタジエンとの共重合体、１，３－ペンタジエンを主成分とする重合体等が挙げられる。

[0125] Ｃ９系樹脂は、Ｃ９留分をフリーデルクラフツ型触媒（ＡＩＣｌ$_3$やＢＦ$_3$等）を用いて重合して得られる固体重合体（Ｃ９系合成石油樹脂）である。Ｃ９系樹脂の具体例としては、インデン、メチルインデン、ビニルトルエン等を主成分とする共重合体等が挙げられる。Ｃ５／Ｃ９系樹脂は、Ｃ５～Ｃ９留分をフリーデルクラフツ型触媒（ＡＩＣｌ$_3$やＢＦ$_3$等）を用いて重合して得られる固体重合体（Ｃ５／Ｃ９系合成石油樹脂）である。Ｃ５／Ｃ９系樹脂の具体例としては、例えばビニルトルエン、インデン等を主成分とする共重合体等が挙げられる。Ｃ５／Ｃ９系樹脂は、Ｃ９以上の成分の少ない樹脂が、ゴム成分との相溶性の観点から好ましい。具体的には、Ｃ５／Ｃ９系樹脂は、樹脂全量中のＣ９以上の成分が５０質量％未満であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましい。

[0126] ジシクロペンタジエン系樹脂とは、Ｃ５留分中のジシクロペンタジエンを主原料として用いた石油樹脂である。ジシクロペンタジエン系樹脂の具体例としては、丸善石油化学（株）の商品名「マルカレッツＭ」シリーズ（Ｍ－

８９０Ａ、Ｍ－８４５Ａ、Ｍ－９９０Ａ等）が挙げられる。アルキルフェノール系樹脂としては、例えば、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール－アセチレン樹脂等のアルキルフェノール－アセチレン樹脂、低重合度のアルキルフェノール－ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

[0127] テルペン系樹脂は、マツ属の木からロジンを得る際に同時に得られるテレピン油、或いは、これから分離した重合成分を配合し、フリーデルクラフツ型触媒を用いて重合して得られる固体状の樹脂であり、β－ピネン樹脂、α－ピネン樹脂等が挙げられる。該テルペン系樹脂としては、市販品を利用することができ、例えば、ヤスハラケミカル株式会社製の商品名「ＹＳレジン」シリーズ（ＰＸ－１２５０、ＴＲ－１０５等）、ハーキュリーズ社製の商品名「ピコライト」シリーズ（Ａ１１５、Ｓ１１５等）等が挙げられる。

[0128] テルペン－芳香族化合物系樹脂としては、代表例としてテルペン－フェノール樹脂を挙げることができる。このテルペン－フェノール樹脂は、テルペン類と種々のフェノール類とを、フリーデルクラフツ型触媒を用いて反応させたり、あるいは更にホルマリンで縮合したりする方法により得ることができる。原料のテルペン類としては特に制限はなく、α－ピネンやリモネンなどのモノテルペン炭化水素が好ましく、α－ピネンを含むものがより好ましく、α－ピネンであることが特に好ましい。また、テルペン－フェノール樹脂としては、フェノール成分の比率の少ないテルペン－フェノール樹脂が好適である。ここで、「フェノール成分の比率が少ない」とは、樹脂全量中のフェノール成分が５０質量％未満、好ましくは４０質量％以下であることを指す。なお、（Ｆ）樹脂としてテルペン－芳香族化合物系樹脂、特にテルペン－フェノール樹脂を用いれば、更にハンドリング性能を向上させることもできる。テルペン－芳香族化合物系樹脂としては、市販品を利用することができる。市販品としては、例えば、商品名「タマノル８０３Ｌ」、「タマノル９０１」（荒川化学工業株式会社製）、商品名「ＹＳポリスター（登録商標）」シリーズ（ヤスハラケミカル株式会社製）等が挙げられる。

[0129] （Ｆ）樹脂の配合割合は、本組成物に含まれるゴム成分１００質量部に対し

て、１質量部以上とすることが好ましい。（Ｆ）樹脂を１質量部以上配合することにより、本組成物を用いて得られる架橋体において、（Ｆ）樹脂の添加による耐摩耗性、破断強度及び耐亀裂成長性の改善効果を十分に高くでき好適である。（Ｆ）樹脂の配合割合は、より好ましくは、ゴム成分１００質量部に対して３質量部以上であり、更に好ましくは７質量部以上である。また、（Ｆ）樹脂の配合割合は、本組成物の各種性能が良好に維持されるようにする観点から、本組成物に含まれるゴム成分１００質量部に対し、好ましくは５０質量部以下であり、より好ましくは３０質量部以下であり、更に好ましくは２５質量部以下である。なお、（Ｆ）樹脂としては、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0130] ・（Ｇ）成分：シランカップリング剤

本組成物においては、シランカップリング剤を配合してシリカの分散性を更に高めるようにしてもよい。使用するシランカップリング剤は特に制限されない。シランカップリング剤としては、含硫黄シランカップリング剤が好ましく、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、３－オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン等を例示することができる。

[0131] シランカップリング剤の配合量は、本組成物に含まれるシリカ１００質量に対して、１～２０質量部であることが好ましい。シランカップリング剤の配合量が１質量部未満であると、配合量が少ないことによってシリカの分散性の改善効果が小さくなることが懸念される。一方、シランカップリング剤の配合量が２０質量部を超えると、重合体組成物の加工性及び架橋体の破断伸びが低下する場合がある。シランカップリング剤の配合量は、本組成物に含まれるシリカ１００質量部に対して、５～１５質量部であることがより好ましい。

[0132] ・（Ｈ）成分：架橋剤

本組成物は架橋剤を含有してもよい。本組成物が架橋剤を含有することで、強度及び耐摩耗性が向上された架橋体を得ることができる。架橋剤としては、硫黄、ハロゲン化硫黄、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂等が挙げられ、通常、硫黄が使用される。架橋剤の配合量は、本組成物に含まれるゴム成分の合計量１００質量部に対して、好ましくは０．１～５質量部、より好ましくは０．５～３質量部である。

[0133] ・（Ｉ）成分：伸展油

本組成物には、油展のためのオイル（伸展油）として、エラストマーを油展するために一般的に用いられるプロセスオイルが配合されてもよい。プロセスオイルの添加方法は特に限定されない。例えば、重合後の共役ジエン系重合体溶液にプロセスオイルを展開してから脱溶することで油展ゴムとして配合してもよいし、ゴムコンパウンド（配合ゴム）を得るための混錬中にプロセスオイルを直接添加することによってプロセスオイルを重合体組成物に配合してもよい。好ましいプロセスオイルとしては、当業界で公知の様々なオイルが挙げられ、例えば、芳香族系オイル、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、植物油、並びに、多環式芳香族化合物の含量の低いオイル（低ＰＣＡオイル）、例えば軽度抽出溶媒和物（ＭＥＳ:mild extraction solvate）、留出油からの芳香族系抽出物を処理した油（ＴＤＡＥ:treated distillate aromatic extract）、残油からの芳香族系特殊抽出物（ＳＲＡＥ:special residual aromatic extract）、及び重ナフテン系オイル等が挙げられる。市販のＭＥＳ、ＴＤＡＥ及びＳＲＡＥの例としては、ＭＥＳとしてShell製のCatenex SNR（留出油を溶媒で脱ワックスした重質パラフィン）、ＴＤＡＥとしてH&R Wasag AG製のVivatec 500、及びＳＲＡＥとしてJapan Energy Corp.製のNC140等が挙げられる。プロセスオイルの配合量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の合計量１００質量部に対して、好ましくは１０～１００質量部である。

[0134] 本組成物には、上記した成分の他に、例えば、亜鉛華、ステアリン酸、軟

化剤、加硫促進剤、相溶化剤、加硫助剤、加工助剤、スコーチ防止剤といった、加硫ゴムを得るための重合体組成物において一般に使用される各種添加剤を配合することができる。これらの配合割合は、本開示の効果を損なわない範囲で、各種成分に応じて適宜選択することができる。

[0135] 《重合体組成物の製造方法》

本組成物は、（Ａ）共役ジエン系重合体と（Ｂ）化合物とを混合することにより得ることができる。（Ａ）共役ジエン系重合体と（Ｂ）化合物とを混合して本組成物を得る態様は特に限定されない。（Ａ）共役ジエン系重合体の脱溶時間の相違に対する、脱溶媒によって得られる（Ａ）共役ジエン系重合体のムーニー粘度の変化を抑制する効果や、乾燥処理時の設備汚染による蓄熱燃焼や成分の揮発を抑制する効果を得る観点から、本組成物は、重合後の（Ａ）共役ジエン系重合体を含む重合体溶液に（Ｂ）化合物を添加することにより（Ａ）共役ジエン系重合体と（Ｂ）化合物とを混合し、その後、脱溶媒・乾燥することによって得られることが好ましい。

[0136] 具体的には、本組成物は、以下の工程Ａ、工程Ｂ及び工程Ｃを含む方法により製造されることが好ましい。

工程Ａ：アルカリ金属又はアルカリ土類金属の存在下で共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合し、水素添加することにより、（Ａ）共役ジエン系重合体を含む重合体溶液を得る工程。

工程Ｂ：工程Ａにより得られた重合体溶液と（Ｂ）化合物とを混合して、（Ａ）共役ジエン系重合体と（Ｂ）化合物とを含む混合液を得る工程。

工程Ｃ：工程Ｂにより得られた混合液の脱溶媒を行い、乾燥させる工程。

[0137] 工程Ａは、上述した重合工程及び水添工程を含み、任意に反応工程及び変性工程の一方又は両方を含む工程である。各工程の詳細は上記の説明が適用される。

[0138] 工程Ｂでは、製造工程の簡略化を図る観点から、工程Ａにより得られた（Ａ）共役ジエン系重合体を含む重合体溶液をそのまま用い、当該重合体溶液と（Ｂ）化合物とを混合することが好ましい。（Ｂ）化合物の配合量は上述

した通りである。本組成物に（Ｃ）特定安定剤を配合する場合、配合組成物（いわゆる配合ゴム）を得るための混錬時に（Ｃ）特定安定剤を配合することにより（Ａ）共役ジエン系重合体と（Ｃ）特定安定剤とを混合してもよい。また、工程Ｂにおいて（Ｃ）特定安定剤を重合体溶液に添加することにより（Ａ）共役ジエン系重合体と（Ｃ）特定安定剤とを混合してもよい。（Ｃ）特定安定剤の配合による効果を十分に高くできる点で、好ましくは後者（工程Ｂで（Ｃ）特定安定剤を重合体溶液に添加する態様）である。工程Ｂで（Ｃ）特定安定剤を重合体溶液に添加する場合、（Ｂ）化合物と同時に（Ｃ）特定安定剤を重合体溶液に添加してもよく、（Ｂ）化合物の添加前又は添加後に（Ｃ）特定安定剤を重合体溶液に添加してもよい。（Ｃ）化合物の配合量は上述した通りである。

[0139] 工程Ｃにおいて、（Ａ）共役ジエン系重合体と（Ｂ）化合物とを含む混合液から溶媒を除去し乾燥する方法は特に限定されない。当該混合液から溶媒を除去し乾燥するには、例えばスチームストリッピング等の公知の脱溶媒の操作及び熱処理等の乾燥の操作によって行うことができる。

[0140] 工程Ａ～Ｃによれば、本組成物の一態様として、溶媒が除去された固形状の重合体組成物（以下、「重合体組成物Ｐ」ともいう）を得ることができる。重合体組成物Ｐは、固形状の粒子（クラム）であってもよく、クラムを所望の形状（例えば直方体形状）に圧縮成形することにより得られるゴムベールであってもよい。重合体組成物Ｐにおいて、（Ａ）共役ジエン系重合体、（Ｂ）化合物、及び任意に配合される（Ｉ）伸展油の合計の含有量は、組成物全体に対して９５質量％以上であることが好ましく、９７質量％以上であることがより好ましい。

[0141] 得られた重合体組成物Ｐに、必要に応じて上記の各種成分（（Ｄ）～（Ｉ）成分等）を配合することにより、本組成物の別の一態様として、配合組成物となり得る重合体組成物又は配合組成物（以下、「重合体組成物Ｑ」ともいう）を得ることができる。配合組成物は、重合体組成物Ｐに、加硫ゴムを得るための重合体組成物において任意に使用される各種添加剤（（Ｄ）～（

Ｉ）成分等）を混合し、好ましくは開放式混練機（例えば、ロール）、密閉式混練機（例えば、バンバリーミキサー）等の混練機を用いて混錬することにより得ることができる。こうして得られた配合ゴムを成形加工後に架橋（加硫）することによって、架橋体（すなわち加硫ゴム）が得られる。

[0142] （Ａ）共役ジエン系重合体及び（Ｂ）化合物を含む本開示の重合体組成物を用いて得られる架橋体は各種ゴム製品に適用可能である。具体的には、本組成物を用いて得られる架橋体は、例えば、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用途；パッキン、ガスケット、ウェザーストリップ、Ｏ－リング等のシール材；自動車、船舶、航空機、鉄道等の各種車両用の内外装表皮材；建築材料；産業機械用や設備用などの防振ゴム類；ダイヤフラム、ロール、ラジエータホース、エアーホース等の各種ホース及びホースカバー類；動力伝達用ベルトなどのベルト類；ライニング；ダストブーツ；医療用機器材料；防舷材；電線用絶縁材料；その他の工業品等の用途に適用できる。

[0143] （Ａ）共役ジエン系重合体と（Ｂ）化合物とを含有する本開示の重合体組成物によれば、乾燥処理時に（Ａ）共役ジエン系重合体の設備付着を抑制できるとともに、設備付着した重合体による蓄熱燃焼や成分の揮発を抑制でき、製造工程における工程負荷を緩和しながら、引張強度、耐摩耗性及び粘弾性特性といった、タイヤ用途において求められる物性が良好な架橋体を得ることができる。したがって、（Ａ）共役ジエン系重合体及び（Ｂ）化合物を含む重合体組成物は、特にタイヤのトレッド、サイドウォール又はその両方の材料として好適に使用できる。

[0144] タイヤの製造は、常法に従い行うことができる。例えば、重合体組成物を混練機で混合し、シート状にしたものを、常法に従い所定位置（例えば、サイドウォールの場合にはカーカスの外側）に配して加硫成形することにより、トレッド又はサイドウォールとして形成され、空気入りタイヤが得られる。

[0145] 以上説明した本開示によれば、次の手段が提供される。

〔手段１〕　（Ａ）上記式（１）で表される構造単位、上記式（２）で表される構造単位、上記式（３）で表される構造単位及び上記式（４）で表される構造単位の重合体中の構成比（モル比）をそれぞれｐ、ｑ、ｒ、ｓとしたとき、上記数式（ｉ）で表される値αが０．６０～０．９８であり、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する共役ジエン系重合体、及び、（Ｂ）分子量が２５０～２，０００のヒンダードフェノール化合物を含有し、前記（Ａ）成分の一部又は全部が、窒素、酸素、硫黄及びリンよりなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む官能基を有する、重合体組成物。

〔手段２〕　前記（Ｂ）成分の含有量が、前記（Ａ）成分１００質量部に対して０．１～２．２質量部である、〔手段１〕に記載の重合体組成物。

〔手段３〕　前記（Ａ）成分に含まれる窒素の割合が、前記（Ａ）成分の全量に対して５０ｐｐｍ以上である、〔手段１〕又は〔手段２〕に記載の重合体組成物。

〔手段４〕　前記（Ａ）成分は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を８０質量％以上含む重合ブロック部を有する、〔手段１〕～〔手段３〕のいずれかに記載の重合体組成物。

〔手段５〕　前記（Ａ）成分として、分岐数が４以上である分岐ポリマーを含む、〔手段１〕～〔手段４〕のいずれかに記載の重合体組成物。

〔手段６〕　分岐数が４以上である分岐ポリマーの割合が、前記（Ａ）成分の全量に対して１５質量％以上である、〔手段５〕に記載の重合体組成物。

〔手段７〕　前記（Ｂ）成分の分子量が３５０～１，２００である、〔手段１〕～〔手段６〕のいずれかに記載の重合体組成物。

〔手段８〕　前記（Ｂ）成分として、炭素－炭素不飽和結合を有する化合物を含む、〔手段１〕～〔手段７〕のいずれかに記載の重合体組成物。

〔手段９〕　リン系安定剤及び有機硫黄系安定剤よりなる群から選択される少なくとも１種であって分子量が２５０～２，０００である成分を更に含有する、〔手段１〕～〔手段８〕のいずれかに記載の重合体組成物。

〔手段１０〕　前記値αが０．７５～０．９２である、〔手段１〕～〔手段９〕のいずれかに記載の重合体組成物。

〔手段１１〕　前記（Ａ）成分、前記（Ｂ）成分、及び任意に配合される伸展油の合計の含有量が、組成物全体に対して９５質量％以上である、〔手段１〕～〔手段１０〕のいずれかに記載の重合体組成物。

〔手段１２〕　更に無機フィラーを含有する、〔手段１〕～〔手段１０〕のいずれかに記載の重合体組成物。

〔手段１３〕　〔手段１〕～〔手段１０〕及び〔手段１２〕のいずれかに記載の重合体組成物が架橋されてなる架橋体。

〔手段１４〕　〔手段１〕～〔手段１０〕及び〔手段１２〕のいずれかに記載の重合体組成物を用いて、トレッド、サイドウォール又はその両方が形成されたタイヤ。

〔手段１５〕　〔手段１〕～〔手段１２〕のいずれかに記載の重合体組成物を製造する方法であって、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の存在下で共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合し、水素添加することにより、前記（Ａ）成分を含む重合体溶液を得る工程と、前記重合体溶液と前記（Ｂ）成分とを混合して、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分とを含む混合液を得る工程と、前記混合液の脱溶媒を行い、乾燥させる工程と、を含む、重合体組成物の製造方法。

実施例

[0146]　以下、実施例に基づいて具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「％」は、特に断らない限り質量基準である。重合体の各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0147]［重合体の特性評価］

・ビニル結合含量（モル％）：水添前の重合体につき、４００ＭＨｚの^{1}Ｈ－ＮＭＲによって測定した。

・結合スチレン含量（％）：水添前の重合体につき、４００ＭＨｚの^{1}Ｈ－Ｎ

ＭＲによって測定した。

・１ｓｔピーク分子量：水添前の重合体につき、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ、製品名：ＨＬＣ－８０２０、東ソー社製）を使用してポリスチレン換算の分子量に基づくチャートを得て、その得られたＧＰＣ曲線において最も保持時間が長いピークの保持時間から求めた。具体的な測定条件は以下のとおりである。

（測定条件）

カラム：ＧＭＨ－ＨＲ－Ｈ（東ソー社製）２本を直列に連結した。

検出器：示差屈折計ＲＩ－８０２０（東ソー社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

カラム温度：４０℃

流速：１．０ｍＬ／分

サンプル濃度：１０ｍｇ／２０ｍＬ

・トータル平均分子量：水添前の重合体につき、ＧＰＣ（製品名：ＨＬＣ－８０２０、東ソー社製）を使用して得られたＧＰＣ曲線の全ピークからポリスチレン換算で求めた。測定条件は上記と同様である。

・カップリング率（質量％）：水添前の重合体につき、ＧＰＣ（製品名：ＨＬＣ－８０２０、東ソー社製）を使用して得られたＧＰＣ曲線から、２個以上の直鎖状の共役ジエン系重合体の分子鎖が結合した分子の波形を成分分離し、そのピーク面積比より算出した。

・水素添加率及びα：四塩化エチレンを溶媒とし、１００ＭＨｚの装置で測定した^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから算出した。

・４分岐以上の分岐ポリマーの含有量（質量％）：水添前の重合体につき、ＧＰＣ（製品名：ＨＬＣ－８０２０、東ソー社製）を使用して得られたＧＰＣ曲線から、４分岐以上の直鎖状の共役ジエン系重合体の分子鎖が結合した分子の波形を成分分離し、そのピーク面積比より算出した。

・変性ポリマーの含有量（質量％）：末端変性剤により変性された直鎖ポリマーの割合（Ｗ１）に、カップリング率（Ｃ／Ｅ）を足し合わせることによ

って算出した（変性ポリマーの含有量＝Ｗ１＋Ｃ／Ｅ）。割合Ｗ１は、重合体の製造に使用した重合開始剤のモル数（Ｍ１）とカップリング剤のモル数（Ｍ２）と末端変性剤による変性時に消費された末端変性剤量のモル数（Ｍ３）とカップリング率（Ｃ／Ｅ）とから以下の数式により算出した。

Ｗ１［％］＝（１００－Ｃ／Ｅ）×Ｍ３／（Ｍ１－４×Ｍ２）

なお、末端変性剤による変性時に消費された末端変性剤のモル数（Ｍ３）は、変性反応後の重合体溶液のガスクロマトグフラフィー測定にて未反応の末端変性剤を定量することにより算出した。

・窒素の含有量（ｐｐｍ）：ＪＩＳ　Ｋ２６０９：１９９８（原油及び石油製品－窒素分試験方法）の化学発光法に準拠して測定した。詳細には、微量全窒素分析装置（三菱化学アナリテック社製　「ＴＮ－２１００Ｈ」）を用い、アルゴンガスの流通下で試料を熱分解した後に酸素雰囲気中で試料を燃焼酸化し、これにより生成する一酸化窒素を脱水分条件下でオゾンガスと反応させ、検出される５９０～２５００ｎｍにおける発光強度を測定し、その発光強度の面積から窒素の含有量を算出した。

[0148] ＜共役ジエン系重合体の製造＞

［製造例１：水添共役ジエン系重合体Ａ－１の製造及びその物性］

窒素置換された内容積５０リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン２５９００ｇ、テトラヒドロフラン６５ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム０．６ｇ、スチレン７４０ｇ、１，３－ブタジエン２８４９ｇ、ピペリジン３０ｍｍｏｌを仕込んだ。反応器内容物の温度を４２℃に調整した後、ｎ－ブチルリチウム（３９ｍｍｏｌ）を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施した。重合転化率が９９％に達した後に、１，３－ブタジエン１１１ｇを追加し（追添ブタジエン）、更に３分重合させ、重合体を含む反応液を得た。得られた反応液にテトラクロロシラン２．０ｍｍｏｌを加えて５分間反応させ、更に、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン２８ｍｍｏｌを加え、１５分間反応させた。

次いで、反応液を８０℃以上にして、系内に水素を導入して１時間反応させた。少量の重合体溶液を反応容器より抜き出し、分析用に、水添前の共役ジエン系重合体を得た。その後、ジエチルアルミニウムクロリド１．６４ｇ、ビス（η５－シクロペンタジエニル）チタニウム（フルフリルオキシ）クロライド３．６７ｇ、ｎ－ブチルリチウム１．６７ｇを加え、水素圧１．０ＭＰａを保つようにして水添反応を行った。反応後、水素圧０．７ＭＰａ以上を保つようにして、所定の水素積算値となるまで水素を供給して反応させた後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水添共役ジエン系重合体Ａ－１を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を少量抜き出してスチームストリッピングにより脱溶媒を行い、１３０℃に調温された熱ロールにより乾燥を行って水添共役ジエン系重合体Ａ－１を得た。水添共役ジエン系重合体Ａ－１の重合処方を表１に示し、水添共役ジエン系重合体Ａ－１の各種物性値等を表３に示す。

[0149] ［製造例２～１１，製造例１３～１５，比較製造例１～５：水添共役ジエン系重合体の製造及びその物性］

重合処方を表１、２に記載のとおり変更した点、及び水素添加率を表３、４に記載のとおり変更した点以外は製造例１と同様の方法により、水添共役ジエン系重合体Ａ－２～Ａ－１１，Ａ－１３～Ａ－１８，Ａ－２１，Ａ－２２を含む重合体溶液を得た。なお、製造例２～１１，１３～１５では水添共役ジエン系重合体Ａ－２～Ａ－１１，Ａ－１３，Ａ－２１，Ａ－２２をそれぞれ製造し、比較製造例２～５では水添共役ジエン系重合体Ａ－１４～Ａ－１８をそれぞれ製造した。水添共役ジエン系重合体Ａ－２～Ａ－１１，Ａ－１３～Ａ－１８，Ａ－２１，Ａ－２２の各種物性値等を表３、４に示す。

[0150] ［製造例１２：水添共役ジエン系重合体Ａ－１２の製造及びその物性］

窒素置換された５０リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン２５９００ｇ、スチレン６００ｇ、テトラヒドロフラン６５ｇ、ピペリジン３０ｍｍｏｌを仕込んだ。ｎ－ブチルリチウム３９ｍｍｏｌを含むシクロヘキサン溶液を仕込み、重合開始温度４０℃にて断熱条件で重合を行った。重

合転化率が９９％以上に達した後、反応液を３０℃に冷却し、スチレン７００ｇ、１，３－ブタジエン２２８９ｇを加えて、更に重合を行った。重合転化率が９９％以上に達した後、１，３－ブタジエン１１１ｇを加えて、更に３分重合させ、重合体を含む反応液を得た。得られた反応液にテトラクロロシラン２．０ｍｍｏｌを加えて５分間反応させ、更に、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン２８ｍｍｏｌを加え、１５分間反応させた。次いで、反応液を８０℃以上にして、系内に水素を導入して１時間反応させた。少量の重合体溶液を反応容器より抜き出し、水添前の共役ジエン系重合体を得た。ジエチルアルミニウムクロリド１．６４ｇ、ビス（η５－シクロペンタジエニル）チタニウム（フルフリルオキシ）クロライド３．６７ｇ、ｎ－ブチルリチウム１．６７ｇを加え、水素圧１．０ＭＰａを保つようにして水添反応を行った。反応後、水素圧０．７ＭＰａ以上を保つようにして、所定の水素積算値となるまで水素を供給して反応させた後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水添共役ジエン系重合体Ａ－１２を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を少量抜き出してスチームストリッピングにより脱溶媒を行い、１３０℃に調温された熱ロールにより乾燥を行って水添共役ジエン系重合体Ａ－１２を得た。水添共役ジエン系重合体Ａ－１２の重合処方を表２に示し、水添共役ジエン系重合体Ａ－１２の各種物性値等を表４に示す。

[0151] ［比較製造例６，７：水添共役ジエン系重合体Ａ－１９，Ａ－２０の製造及びその物性］

重合処方を表２に記載のとおり変更した点、及び水素添加率を表４に記載のとおり変更した点以外は製造例１２と同様の方法により、水添共役ジエン系重合体Ａ－１９，Ａ－２０を含む重合体溶液を得た。水添共役ジエン系重合体Ａ－１９，Ａ－２０の各種物性値等を表４に示す。

[0152]

[表1]

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10
重合体名		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
重合処方											
溶媒											
：ｼｸﾛﾍｷｻﾝ	(g)	25900	25900	25900	25900	25900	25900	25900	25900	25900	25900
ビニル含量調整剤											
：ﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛﾌﾗﾝ	(g)	65	80	180	70	65	65	65	65	65	65
：V-1	(g)	0.6	-	0.6	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
重合ﾓﾉﾏｰ											
：ｽﾁﾚﾝ(ﾌﾞﾛｯｸ)	(g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
：ｽﾁﾚﾝ	(g)	740	370	1280	940	740	740	740	740	740	740
：ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	(g)	2849	3219	2309	2649	2849	2849	2849	2849	2849	2849
：追添ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	(g)	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111
重合開始剤											
：n-ﾌﾞﾁﾙﾘﾁｳﾑ	(mmol)	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39
：化合物IN1-1	(mmol)	30	30	30	30	-	30	30	30	30	30
末端変性剤											
：化合物Md-1	(mmol)	28	20	28	28	28	28	28	34	28	28
ｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤											
：化合物Cp-1	(mmol)	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	2.0

[0153]

[表2]

		製造例11	製造例12	製造例13	比較製造例1	比較製造例2	比較製造例3	比較製造例4	比較製造例5	比較製造例6	比較製造例7	製造例14	製造例15
重合体名		A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22
重合処方													
溶媒													
：ｼｸﾛﾍｷｻﾝ	(g)	25900	25900	25900	25900	25900	25900	25900	25900	25900	25900	25900	25900
ビニル含量調整剤													
：ﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛﾌﾗﾝ	(g)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
：V-1	(g)	0.6	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-	0.6	0.6
重合ﾓﾉﾏｰ													
：ｽﾁﾚﾝ(ﾌﾞﾛｯｸ)	(g)	-	600	-	-	-	-	-	-	600	600	-	-
：ｽﾁﾚﾝ	(g)	740	700	740	740	740	740	740	740	700	700	740	740
：ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	(g)	2849	2289	2849	2849	2849	2849	2849	2849	2289	2289	2849	2849
：追添ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	(g)	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111
重合開始剤													
：n-ﾌﾞﾁﾙﾘﾁｳﾑ	(mmol)	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39
：化合物INI-1	(mmol)	30	30	-	-	30	30	30	30	-	-	30	30
末端変性剤													
：化合物Md-1	(mmol)	28	28	16	-	28	28	28	28	28	-	28	28
ｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤													
：化合物Cp-1	(mmol)	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

[0154] 表１及び表２中、「－」は、該当する欄の化合物を使用しなかったことを

意味する。ビニル含量調整剤、開始末端変性剤、末端変性剤及びカップリング剤の略称は以下のとおりである。

Ｖ－１：ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム

ＩＮＩ－１：ピペリジン

Ｍｄ－１：Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン

Ｃｐ－１：テトラクロロシラン

[0155]

[表3]

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10
重合体名	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
結合スチレン含量(wt%)	20	10	35	25	19	19	21	21	20	20
ビニル結合含量 (mol%)	33	35	48	36	33	35	36	35	35	35
1stピーク分子量($\times 10^4$)	21	20	19	20	19	19	19	20	19	19
トータル平均分子量($\times 10^4$)	30	36	28	30	28	28	28	20	28	28
カップリング率(%)	23	32	21	20	21	21	21	0	21	21
水素添加率(%)	82	89	79	76	82	62	97	87	84	85
α	0.82	0.89	0.79	0.76	0.82	0.62	0.97	0.87	0.84	0.85
末端変性剤の反応率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
変性ポリマーの含有量(wt%)	92	82	92	92	92	92	92	87	90	90
4分岐以上の分岐ポリマーの含有量(wt%)	22	31	20	20	20	20	20	0	20	20
窒素の含有量(ppm)	215	185	215	215	100	215	215	230	215	215

[0156]

[表4]

	製造例11	製造例12	製造例13	比較製造例1	比較製造例2	比較製造例3	比較製造例4	比較製造例5	比較製造例6	比較製造例7	製造例14	製造例15
重合体名	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22
結合スチレン含量 (wt%)	20	35	20	20	20	20	20	20	35	35	20	20
ビニル結合含量 (mol%)	35	36	35	35	36	35	35	35	35	35	35	34
1stピーク分子量 ($\times 10^4$)	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
トータル平均分子量 ($\times 10^4$)	28	28	42	28	28	28	28	28	27	27	28	28
カップリング率 (%)	21	21	43	21	21	21	21	21	20	20	21	21
水素添加率 (%)	85	78	80	85	93	72	5	43	99	85	85	85
α	0.85	0.78	0.80	0.85	0.93	0.72	0.05	0.43	0.99	0.85	0.85	0.85
末端変性剤の反応率 (%)	99	99	99	—	99	99	99	99	99	—	99	99
変性ポリマーの含有量 (wt%)	92	92	82	21	92	92	92	92	92	20	90	92
4分岐以上の分岐ポリマーの含有量 (wt%)	20	20	41	20	20	20	20	20	19	19	20	20
窒素の含有量 (ppm)	215	215	58	0	215	215	215	215	100	0	215	215

[0157] ＜重合体組成物及び架橋体の製造＞

［実施例１］

・重合体組成物Ｐの製造

製造例１により得られた、水添共役ジエン系重合体Ａ－１を含む重合体溶液に、水添共役ジエン系重合体Ａ－１　１００質量部に対して、成分（Ｂ）としてヒンダードフェノール化合物Ｂ－１を０．２質量部、及びヒンダードフェノール化合物Ｂ－２を０．３質量部、成分（Ｃ）としてリン酸エステル化合物Ｃ－１を０．３質量部混合した。得られた混合液に対してスチームストリッピングにより２時間脱溶媒を行い、１３０℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、水添共役ジエン重合体Ａ－１、ヒンダードフェノール化合物Ｂ－１、ヒンダードフェノール化合物Ｂ－２、及びリン酸エステル化合物Ｃ－１を含む重合体組成物Ｐ－１を得た。重合体組成物Ｐ－１の配合処方を表５に示す。

[0158] ・重合体組成物Ｑ及び架橋体の製造

上記で製造した重合体組成物Ｐ－１を用いて、表７に示す配合処方により各成分を配合し、これを混練りすることによって重合体組成物Ｑ－１を製造した。混練りは以下の方法で行った。温度制御装置を付属したプラストミル（内容量：２５０ｍＬ）を使用し、まず１段目の混練りとして、充填率７２％、回転数６０ｒｐｍの条件で、重合体組成物Ｐ－１、シリカ、カーボンブラック、シランカップリング剤、伸展油、ステアリン酸、酸化亜鉛及び老化防止剤を配合して混練りした。次いで、２段目の混練りとして、上記で得た配合物を室温まで冷却後、加硫促進剤及び硫黄を配合し、混練りした。混練後の重合体組成物Ｑ－１を成型し、１６０℃で所定時間、加硫プレスにて加硫して、架橋体（加硫ゴム）を得た。また、製造工程評価として、以下のように脱溶時間延長によるＭＶ変化率、蓄熱燃焼抑制性、揮発性及び設備付着性を評価するとともに、配合物性評価として、得られた架橋体の引張強度、耐摩耗性、転がり抵抗性及び加硫接着性を評価した。結果を表８に示す。

[0159] （１）脱溶時間延長によるＭＶ変化率

重合体組成物Ｐの製造におけるスチームストリッピング時間を２時間から

８時間に変更した以外は同様にして、重合体組成物Ｐ’を得た。重合体組成物Ｐと重合体組成物Ｐ’についてそれぞれムーニー粘度（ＭＶ）を測定し、ＭＶ測定値（ＭＶ－Ｐ、ＭＶ－Ｐ’）をそれぞれ得た。ムーニー粘度は、ＪＩＳ　Ｋ６３００－１に準拠し、Ｌローターを用い、予熱１分間、ローター作動時間４分間、温度１００℃の条件で測定した。

ＭＶ測定値（ＭＶ－Ｐ、ＭＶ－Ｐ’）を用い、以下数式によりＭＶ変化率を算出した。

ＭＶ変化率＝ＭＶ－Ｐ’／ＭＶ－Ｐ

得られたＭＶ変化率の値が小さく１．０に近いほど、脱溶工程における品質安定性が良好であり、また工程管理上の負荷を軽減でき有用であると考え、以下の判断基準によりＡＡ～Ｃにて判定した。

ＡＡ：０．８以上１．２未満

Ａ：１．２以上１．５未満

Ｂ：１．５以上２．０未満

Ｃ：２．０以上又は０．８未満

[0160] （２）蓄熱燃焼抑制性

３５０ｇの重合体組成物Ｐを０．５ｃｍ角に裁断して角状クラムを得た。直径１０ｃｍのＳＵＳ金網内に角状クラムを投入し、温度計測用の熱電対を角状クラムに接触させるようにしてギアオーブン内に設置した。ギアオーブンを１７０℃設定として作動させ、８時間、通風加熱した際の熱電対表示の最高到達温度を計測した。最高到達温度が低いほど蓄熱燃焼抑制効果が大きく、製造工程において乾燥炉や押出機の内外に付着したり滞留したりする重合体組成物クラムの蓄熱発火リスクが小さく、設備クリーンナップ頻度を低減できるなど、工程負荷の軽減が可能で有用と判断できる。最高到達温度から、以下の判断基準により蓄熱燃焼抑制性をＡ～Ｃにて判定した。

Ａ：最高到達温度が１８０℃未満

Ｂ：最高到達温度が１８０℃以上２１０℃未満であり許容範囲

Ｃ：最高到達温度が２１０℃以上であり許容しがたい

[0161] （３）揮発性

１０ｍｇの重合体組成物Ｐを用いて、熱重量測定装置にて２００ｍＬ／分の大気流下にて４０℃から５℃／分の昇温速度にて０．５重量％熱重量減少温度（Ｔｄ０．５）を求めた。ここでは、重合体組成物Ｐの重量減少が０．５重量％に到達した際の測定温度を０．５質量％熱重量減少温度（Ｔｄ０．５）とした。Ｔｄ０．５が高温であるほど、製造工程において乾燥炉や押出機の周辺における揮発成分を抑制でき、製造現場の作業環境低下の抑制や設備クリーンナップ頻度の低減など、工程負荷の軽減が可能であり有用と判断できる。Ｔｄ０．５から、以下の判断基準により揮発性をＡ～Ｃにて判定した。

Ａ：２８０℃以上

Ｂ：１７０℃以上２８０℃未満であり許容範囲

Ｃ：１７０℃未満であり許容しがたい

[0162] （４）設備付着性（エプロン付着）

上記「重合体組成物Ｐの製造」において、スチームストリッピングによる脱溶媒後の重合体組成物に対し、１３０℃に調温された熱ロールによる乾燥処理を施す代わりに、脱溶媒後の重合体組成物をＳＵＳ製金網上に配置し、熱風恒温槽にて１２０℃１時間加温することで熱風乾燥処理を施した。乾燥後の重合体組成物ＰをＳＵＳ製金網から回収する際の状態を観察し、以下の判断基準により設備付着性をＡＡ～Ｃにて判定した。

ＡＡ：９９％以上の重合体組成物を回収でき、金網への重合体組成物の付着は認められなかった。

Ａ：９７％以上９９％未満の重合体組成物を回収でき、金網への重合体組成物の付着は少なかった。

Ｂ：９５％以上９７％未満の重合体組成物を回収でき、金網への重合体組成物の付着が多かった。

Ｃ：重合体組成物の回収率が９５％未満であり、金網への重合体組成物の付着が非常に多かった。

ＡＡ～Ｂの判定であれば、重合体組成物の製造時におけるバンドドライヤーや押出機等による乾燥工程における設備付着性は実用レベルであると判断できる。Ｃ判定では、実用レベルに至らないと判断できる。

[0163] （５）引張強度

架橋体を測定用試料として、ＪＩＳＫ６２５１：２０１０に準拠して引張試験を行った。ここでは、試験サンプルとしてダンベル状３号形を用いて、破断時の応力（ＴＢ）及び破断時の伸び（ＥＢ）を室温で測定した。ＴＢ及びＥＢの数値が大きいほど破断強度が大きく、材料の機械的強度が高く良好であることを示す。評価はＴＢの値により行い、比較例１を基準とした指数により評価した。数値が大きいほど引張強度が大きく、強度が良好であるといえる。得られた引張強度の値から、以下の判断基準にて引張強度をＡＡ～Ｃで判定した。

ＡＡ：１１０以上

Ａ：１００以上１１０未満

Ｂ：８０以上１００未満であり許容範囲

Ｃ：８０未満

[0164] （６）耐摩耗性

架橋体を測定用試料とし、ＤＩＮ摩耗試験機（東洋精機社製）を使用して、ＪＩＳ　Ｋ６２６４－２：２００５に準拠し、荷重１０Ｎで２５℃にて測定した。比較例１を基準とした指数で表し、指数により転がり抵抗性を評価した。数値が大きいほど耐摩耗性が高く良好である。得られた指数から、以下の判断基準にて耐摩耗性をＡ～Ｃにて判定した。

Ａ：１１５以上

Ｂ：１０５以上１１５未満であり許容範囲

Ｃ：１０５未満

[0165] （７）転がり抵抗性

架橋体を測定用試料とし、動的スペクトロメーター（米国レオメトリックス社製）を使用して、引張動歪０．７％、角速度１００ラジアン毎秒、５０

℃の条件で測定した。比較例２を基準とした指数で表し、指数により転がり抵抗性を評価した。数値が大きいほど転がり抵抗性が小さく良好である。得られた指数から、以下の判断基準にて転がり抵抗性をＡＡ～Ｃにて判定した。

ＡＡ：１２５以上

Ａ：１１５以上１２５未満

Ｂ：１０５以上１１５未満であり許容範囲

Ｃ：１０５未満

[0166] （８）加硫接着性

重合体組成物Ｑをシート状にした加硫前のシートと、天然ゴムを主成分とする加硫前シートとを、端部にＰＥＴフィルムを挟んで積層し、温度１７０℃、時間１５分の条件下で加硫することにより、ＰＥＴフィルムを挟んでいない部分が加硫接着された積層加硫物を得た。

積層加硫物から、幅１５ｍｍでの接着強度を測定できるように、ＰＥＴを挟んだ部分から挟んでいない部分までの短冊状の試料片を採取し、ＰＥＴフィルムを取り除いて試験片とした。恒温槽付きオートグラフ試験機の一方に、重合体組成物Ｑにより形成した加硫シートを配置し、もう一方に天然ゴムの加硫シートを配置して上下チャッキングして、７０℃雰囲気下、速度５０ｍｍ／分で剥離試験を実施し、接着力を測定した。得られた接着力の値から、比較例１を基準とした指数として評価した。数値が大きいほど接着力が高く、加硫接着性が良好であるといえる。得られた指数から、以下の判断基準にて加硫接着性をＡＡ～Ｃで判断した。

ＡＡ：１４０以上

Ａ：１１０以上１４０未満

Ｂ：９０以上１１０未満

Ｃ：９０未満

[0167] ［実施例２～１５、比較例１～７］

水添共役ジエン系重合体Ａ－１を含む重合体溶液に代えて、水添共役ジエ

ン系重合体Ａ－２～Ａ－２２を含む各重合体溶液を用いた点、添加剤の種類及び量を表５、６に記載のとおりとした点以外は実施例１と同様にして、重合体組成物Ｐとして重合体組成物Ｐ－２～Ｐ－２２をそれぞれ製造した。なお、重合体組成物Ｐの製造に際し、実施例２～１５では水添共役ジエン系重合体Ａ－２～Ａ－１３，Ａ－２１，Ａ－２２をそれぞれ含む重合体溶液を用い、比較例１～７では水添共役ジエン系重合体Ａ－１４～Ａ－２０をそれぞれ含む重合体溶液を用いた。また、重合体組成物Ｐ－１に代えて重合体組成物Ｐ－２～Ｐ－２２を用いた点以外は実施例１と同様にして、表７に示す配合処方により各成分を配合して混練りすることによって重合体組成物Ｑ－２～Ｑ－２２をそれぞれ製造した。また、製造した重合体Ｑ－２～Ｑ－２２をそれぞれ用いて架橋体を製造し、実施例１と同様にして各種評価を行った。結果を表８、９に示す。

[0168]

[表5]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
水添共役ジエン系重合体	種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
	配合量（質量部）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ヒンダードフェノール化合物（250≦Mw≦2,000）	B-1	0.2	0	0.2	0	0.5	0.2	0.1	0.2	0.2	0
	B-2	0.3	0.4	0.6	0	0	0	0.5	0	0	0
	B-3	0	0.5	0	1	0	0.3	0	0.3	0.3	0.3
	B-1~B-3 合計	0.5	0.9	0.8	1.0	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.3
リン系安定剤	C-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.2	0.2	0.3	0	0.2
有機硫黄系安定剤	C-2	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0
ヒンダードフェノール化合物（Mw＜250）	H-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
重合体組成物P　名称		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10

[0169]

[表6]

		実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	実施例14	実施例15
水添共役ジエン系重合体	種類	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22
	配合量（質量部）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ヒンダード フェノール化合物 (250≦Mw≦2,000)	B-1	0.5	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7
	B-2	0.5	0.4	0.3	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0.7
	B-3	0.5	0.3	0	0.3	0	0	0.5	0.5	0.3	0.5	0.1	0.7
	B-1~B-3 合計	1.5	0.7	0.5	0.6	0.0	0.0	0.5	0.5	0.3	0.5	0.1	2.1
リン系安定剤	C-1	0.5	0.3	0.3	0.3	0	0	0	0	0	0	0.2	0.5
有機硫黄系安定剤	C-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ヒンダード フェノール化合物 (Mw<250)	H-1	0	0	0	0	0.2	2.0	0	0	0	0	0	0
重合体組成物P 名称		P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21	P-22

[0170] 表５、６中、「－」は、該当する欄の化合物を使用しなかったことを意味

する。添加剤の略称は以下のとおりである。

Ｂ－１：ｎ－オクタデシル－３－（４－ヒドロキシル－３，５－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－プロピオネート

Ｂ－２：２－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＝アクリラート

Ｂ－３：ペンタエリトリトール＝テトラキス［３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオナート］

Ｃ－１：トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト

Ｃ－２：２，２－ビス（｛［３－（ドデシルチオ）プロピオニル］オキシ｝メチル）－１，３－プロパンジイル＝ビス［３－（ドデシルチオ）プロピオナート］

Ｈ－１：２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール

[0171] [表7]

配合処方（重合体組成物Q）	（ｐｈｒ）
重合体組成物P	100
シリカ　*1)	38
カーボンブラック　*2)	37
シランカップリング剤　*3)	3.2
伸展油 *4)	34
ステアリン酸	2.0
酸化亜鉛	3.0
老化防止剤　*5)	1.0
加硫促進剤CZ　*6)	1.8
加硫促進剤D　*7)	1.5
イオウ	1.5

*1) ローディア社製　ZEOSIL 1165MP
*2) 東海カーボン社製　シースト３
*3) エボニック社製　Ｓｉ７５
*4) ENEOS社製　プロセスオイル　Ｔ－ＤＡＥ
*5) 精工化学社製　オゾノン６Ｃ
*6) 大内新興化学工業社製　ノクセラーＣＺ
*7) 大内新興化学工業社製　ノクセラーＤ

[0172]

[表8]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
重合体組成物Q中の水添共役ジエン系重合体		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
製造工程評価	脱溶時間延長によるMV変化率	AA	AA	AA	A	A	B	AA	B	A	B
	蓄熱燃焼抑制性	A	A	A	A	A	B	A	A	B	B
	揮発性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	設備付着性	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A
配合物性	引張強度	AA	AA	A	A	B	B	B	AA	A	A
	耐摩耗性	A	A	A	A	B	B	A	A	B	B
	RR指標	AA	A	AA	AA	A	AA	B	A	A	B
	加硫接着性	AA	A	AA	AA	A	AA	B	A	AA	A

[0173]

[表9]

		実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	実施例14	実施例15
重合体組成物Q中の水添共役ジエン系重合体		A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22
製造工程評価	脱溶時間延長によるMV変化率	AA	AA	AA	A	C	C	C	B	A	A	B	AA
	蓄熱燃焼抑制性	A	A	A	A	C	B	C	C	A	B	B	A
	揮発性	B	A	A	A	B	C	A	A	A	A	A	B
	設備付着性	A	AA	A	A	A	B	C	B	AA	AA	A	B
配合物性	引張強度	B	A	B	B	B	B	C	C	C	C	B	B
	耐摩耗性	A	A	B	C	B	C	C	B	B	C	B	A
	RR指標	B	B	B	B	C	C	B	B	C	C	B	B
	加硫接着性	A	AA	A	B	B	A	B	B	C	B	A	A

[0174] 表８、９に示すように、実施例１～１５の重合体組成物は、脱溶時間延長

によるＭＶ変化率、蓄熱燃焼抑制性、揮発性及び設備付着性の評価が「ＡＡ」、「Ａ」又は「Ｂ」であった。これらの結果から、実施例１～１５の重合体組成物は、製造工程における負荷を軽減でき、品質安定性も良好であるといえる。また、実施例１～１５の重合体組成物により得られた架橋体は、製造工程における重合体のムーニー粘度の変化が抑制されたことにより、引張強度、耐摩耗性、転がり抵抗性及び加硫接着性の評価も良好であり、各種配合特性に優れていた。

[0175] これに対し、未変性の水添共役ジエン系重合体Ａ－１４、Ａ－２０をそれぞれ配合した比較例１，７の重合体組成物は、製造工程評価（脱溶時間延長によるＭＶ変化率、蓄熱燃焼抑制性、揮発性及び設備付着性）は良好であったものの、配合物性（引張強度、耐摩耗性、転がり抵抗性及び加硫接着性）の１個以上の項目が「Ｃ」の評価であり、実施例１～１５よりも劣っていた。また、分子量が２５０以上のヒンダードフェノール化合物を含まない比較例２，３の重合体組成物、及び水添率が５％、４３％の水添共役ジエン系重合体をそれぞれ配合した比較例４，５の重合体組成物は、製造工程評価の１個以上の項目において「Ｃ」の評価であり、製造工程負荷や品質安定性の面で劣っていた。また、配合特性についても１個以上の評価項目において「Ｃ」であった。水添率が９９％である水添共役ジエン系重合体Ａ－１９を配合した比較例６の重合体組成物は、製造工程評価は良好であったものの、引張強度、転がり抵抗性及び加硫接着性の評価が「Ｃ」であり、配合特性に劣っていた。

[0176] 以上の結果から、上記式（１）で表されるαの値が０．６０以上０．９８以下であって、共役ジエン化合物単位と芳香族ビニル化合物単位とを有する共役ジエン系重合体と、分子量が２５０～２，０００のヒンダードフェノール化合物とを含有し、共役ジエン系重合体を構成する高分子の一部又は全部が、窒素、酸素、硫黄及びリンよりなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む特定官能基を有する重合体組成物によれば、共役ジエン系重合体の製造工程における工程負荷の軽減及び品質安定化を図ることができ、しか

も性能低下が抑制された架橋体が得られることが明らかとなった。

請求の範囲

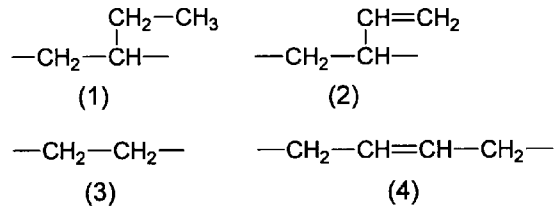
[請求項1] （Ａ）下記式（１）で表される構造単位、下記式（２）で表される構造単位、下記式（３）で表される構造単位及び下記式（４）で表される構造単位の重合体中の構成比（モル比）をそれぞれｐ、ｑ、ｒ、ｓとしたとき、下記数式（ｉ）で表される値αが０．６０～０．９８であり、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する共役ジエン系重合体、及び、

（Ｂ）分子量が２５０～２，０００のヒンダードフェノール化合物を含有し、

前記（Ａ）成分の一部又は全部が、窒素、酸素、硫黄及びリンよりなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む官能基を有する、重合体組成物。

$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \quad \cdots (i)$$

[化1]



[請求項2] 前記（Ｂ）成分の含有量が、前記（Ａ）成分１００質量部に対して０．１～２．２質量部である、請求項１に記載の重合体組成物。

[請求項3] 前記（Ａ）成分に含まれる窒素の割合が、前記（Ａ）成分の全量に対して５０ｐｐｍ以上である、請求項１に記載の重合体組成物。

[請求項4] 前記（Ａ）成分は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を８０質量％以上含む重合ブロック部を有する、請求項１に記載の重合体組成物。

[請求項5] 前記（Ａ）成分として、分岐数が４以上である分岐ポリマーを含む、請求項１に記載の重合体組成物。

[請求項6] 分岐数が４以上である分岐ポリマーの割合が、前記（Ａ）成分の全量に対して１５質量％以上である、請求項５に記載の重合体組成物。

[請求項7] 前記（Ｂ）成分の分子量が３５０～１，２００である、請求項１に記載の重合体組成物。

[請求項8] 前記（Ｂ）成分として、炭素－炭素不飽和結合を有する化合物を含む、請求項１に記載の重合体組成物。

[請求項9] リン系安定剤及び有機硫黄系安定剤よりなる群から選択される少なくとも１種であって分子量が２５０～２，０００である成分を更に含有する、請求項１に記載の重合体組成物。

[請求項10] 前記値αが０．７５～０．９２である、請求項１に記載の重合体組成物。

[請求項11] 前記（Ａ）成分、前記（Ｂ）成分、及び任意に配合される伸展油の合計の含有量が、組成物全体に対して９５質量％以上である、請求項１に記載の重合体組成物。

[請求項12] 更に無機フィラーを含有する、請求項１に記載の重合体組成物。

[請求項13] 請求項１～１０及び１２のいずれか一項に記載の重合体組成物が架橋されてなる架橋体。

[請求項14] 請求項１～１０及び１２のいずれか一項に記載の重合体組成物を用いて、トレッド、サイドウォール又はその両方が形成されたタイヤ。

[請求項15] 請求項１～１２のいずれか一項に記載の重合体組成物を製造する方法であって、

アルカリ金属又はアルカリ土類金属の存在下で共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合し、水素添加することにより、前記（Ａ）成分を含む重合体溶液を得る工程と、

前記重合体溶液と前記（Ｂ）成分とを混合して、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分とを含む混合液を得る工程と、

前記混合液の脱溶媒を行い、乾燥させる工程と、

を含む、重合体組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/008379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 15/00(2006.01)i; ***B60C 1/00***(2006.01)i; ***C08C 19/25***(2006.01)i; ***C08K 3/013***(2018.01)i; ***C08K 5/13***(2006.01)i; ***C08K 5/36***(2006.01)i; ***C08K 5/49***(2006.01)i
FI: C08L15/00; B60C1/00 A; B60C1/00 B; C08C19/25; C08K3/013; C08K5/13; C08K5/36; C08K5/49

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)

C08L15/00; B60C1/00; C08C19/25; C08K3/013; C08K5/13; C08K5/36; C08K5/49

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	JP 2022-28238 A (ASAHI KASEI CORP) 16 February 2022 (2022-02-16) claims, paragraph [0100], production examples 3, 12, example 10, table 2	1-10, 12-15
A		11
X	WO 2014/126184 A1 (JSR CORPORATION) 21 August 2014 (2014-08-21) claims, paragraphs [0171], [0189], examples 3C, 3D	1-10, 12-15
A		11
X	JP 2006-299280 A (JSR CORPORATION) 02 November 2006 (2006-11-02) claims, paragraphs [0050], [0088], examples 7, 73	1-10, 12
A		11, 13-15

☐ 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
08 May 2023	**16 May 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/008379

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-28238 A	16 February 2022	EP 3950723 A1 claims, paragraph [0102], production examples 3, 12, example 10, table 2 CN 114058089 A	
WO 2014/126184 A1	21 August 2014	US 2015/0368387 A1 claims, paragraphs [0183], [0208], examples 3C, 3D EP 2957572 A1 CN 104995214 A KR 10-2015-0119865 A	
JP 2006-299280 A	02 November 2006	US 2003/0100683 A1 claims, paragraphs [0093], [0147], examples 7, 73 EP 1245585 A2 KR 10-2002-0076161 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/008379

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 15/00(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; C08C 19/25(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08K 5/36(2006.01)i; C08K 5/49(2006.01)i
FI: C08L15/00; B60C1/00 A; B60C1/00 B; C08C19/25; C08K3/013; C08K5/13; C08K5/36; C08K5/49

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））

C08L15/00; B60C1/00; C08C19/25; C08K3/013; C08K5/13; C08K5/36; C08K5/49

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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	JP 2022-28238 A (旭化成株式会社) 16.02.2022 (2022-02-16) 特許請求の範囲、［０１００］、製造例３，１２、実施例１０、表２	1-10,12-15
A		11
X	WO 2014/126184 A1 (ＪＳＲ株式会社) 21.08.2014 (2014-08-21) 請求の範囲、［０１７１］、［０１８９］、実施例３Ｃ，３Ｄ	1-10,12-15
A		11
X	JP 2006-299280 A (ＪＳＲ株式会社) 02.11.2006 (2006-11-02) 特許請求の範囲、［００５０］、［００８８］、実施例７，７３	1-10,12
A		11,13-15

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
08.05.2023	16.05.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
宮内　弘剛 4J 1972

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/008379

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-28238 A	16.02.2022	EP 3950723 A1 請求の範囲、［０１０２］、製造例３，１２、実施例１０、表２ CN 114058089 A	
WO 2014/126184 A1	21.08.2014	US 2015/0368387 A1 請求の範囲、［０１８３］、［０２０８］、実施例３Ｃ，３Ｄ EP 2957572 A1 CN 104995214 A KR 10-2015-0119865 A	
JP 2006-299280 A	02.11.2006	US 2003/0100683 A1 請求の範囲、［００９３］、［０１４７］、実施例７，７３ EP 1245585 A2 KR 10-2002-0076161 A	