

(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8月3日(03.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/145652 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) C08L 91/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001758
- (22) 国際出願日: 2023年1月20日(20.01.2023)
- (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 2022-011244 2022年1月27日(27.01.2022) JP
- (71) 出願人: Z S エラストマー株式会社 (ZS ELASTOMERS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP). 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP). 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 飯塚 崇 (IIZUKA, Takashi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Z S エラストマー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目2番27号 西新宿KNビル 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, 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, 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, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: OIL-EXTENDED CONJUGATED DIENE-BASED POLYMER, RUBBER COMPOSITION, CROSSLINKED RUBBER PRODUCT, AND TIRE

(54) 発明の名称: 油展共役ジエン系重合体、ゴム組成物、ゴム架橋物、およびタイヤ

(57) Abstract: Provided is an oil-extended conjugated diene-based polymer obtained by using 5-60 parts by weight of an oil (B), which is described in the specification and in which (1) a UV/RI detection area ratio $[X_{UV}/X_{RI}]$ is not more than 10 and (2) the extrapolated melting initiation temperature $[T_{im-max}]$ of the melting heat peak on the highest temperature side is not higher than 23°C, with respect to 100 parts by weight of a conjugated diene-based polymer (A) to extend the conjugated diene-based polymer (A).

(57) 要約: 共役ジエン系重合体 (A) 100重量部に対して、明細書に記載の (1) UV/R I 検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ が10以下であり、(2) 最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ が23°C以下であるオイル (B) を5~60重量部を用いて伸展してなる油展共役ジエン系重合体を提供する。



WO 2023/145652 A1

明 細 書

発明の名称：

油展共役ジエン系重合体、ゴム組成物、ゴム架橋物、およびタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、油展共役ジエン系重合体、ゴム組成物、ゴム架橋物、およびタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心の高まりから、自動車用タイヤに用いる重合体に対して、低燃費特性に優れることが求められている。共役ジエン系重合体に、充填剤としてシリカを配合したゴム組成物を用いて得られるタイヤは、従来使用されているカーボンブラックを配合したゴム組成物を用いて得られるタイヤに比べて、低発熱性が向上しているため、より低燃費特性に優れるタイヤとすることができる。

[0003] このようなタイヤを与えるための共役ジエン系ゴムに関し、特許文献1には、イソプレン単量体単位を主成分とする重合体ブロック(A)と、1,3-ブタジエン単量体単位を主成分とする重合体ブロック(B)とを備える共役ジエン系ゴムであって、前記重合体ブロック(A)および前記重合体ブロック(B)の少なくとも一方に、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を含有し、前記重合体ブロック(A)の重量平均分子量(Mw)が1,000~30,000の範囲であり、前記共役ジエン系ゴムの全体の重量平均分子量(Mw)が50,000~5,000,000の範囲である共役ジエン系ゴムが開示されている。

[0004] また、油展共役ジエン系重合体から得られるゴム架橋物が、自動車用タイヤ等の製造に用いられている。このようなゴム架橋物には、時間経過に伴い、ブルームの発生(ゴム架橋物内部の成分、主として固体状の成分が、ゴム架橋物の表面に析出すること)という問題が発生することがあり、このようなブルームの発生を抑制することができる油展共役ジエン系重合体が求めら

れている。また、低温環境下でのグリップ性能等の観点から、油展共役ジエン系重合体には、低温特性に優れたゴム架橋物を与えることができることが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2019/073828号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献1の技術により得られる共役ジエン系ゴムは、低発熱性、および操縦安定性に優れたゴム架橋物を与えることができるものの、得られるゴム架橋物の低温特性には改善の余地があるものであった。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、低温特性および耐ブルーム性に優れたゴム架橋物を与えることができる油展共役ジエン系重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、共役ジエン系重合体(A)100重量部に対して、後述する(1)UV/R1検出面積比 $[X_{UV}/X_{R1}]$ が10以下であり、後述する(2)最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ が23℃以下であるオイル(B)5~60重量部を用いて伸展してなる油展共役ジエン系重合体により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明によれば、前記共役ジエン系重合体(A)100重量部に対する前記オイル(B)の含有量が、5~60重量部であり、

前記オイル(B)が、

(1) 示差屈折率検出器および紫外吸光検出器を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析を行う場合の、示差屈折率検出器を用いて検出される溶出曲線における、前記オイル(B)由来の溶出面積をR1検出面積[

X_{RI}]とし、紫外吸光検出器を用いて検出される溶出曲線における、前記オイル（B）由来の溶出面積をUV検出面積 $[X_{UV}]$ とした場合における、RI検出面積 $[X_{RI}]$ に対するUV検出面積 $[X_{UV}]$ の比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ が10以下であり、

（2）示差走査熱量測定により測定される融解熱ピークを1つ以上有し、示差走査熱量測定により測定される総融解熱量に対して10%以上の熱量を示す融解熱ピークのうち、最も高いピーク温度を有する融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ が23℃以下であること、
を特徴とする油展共役ジエン系重合体が提供される。

[0010] 本発明の油展共役ジエン系重合体において、前記オイル（B）のヨウ素価が150以上であることが好ましい。

本発明の油展共役ジエン系重合体のムーニー粘度（ML1+4，100℃）は、10～200であることが好ましい。

[0011] また、本発明によれば、上記油展共役ジエン系重合体と、充填剤とを含有するゴム組成物が提供される。

本発明のゴム組成物は、前記充填剤として、シリカを含有することが好ましい。

本発明のゴム組成物は、さらにシランカップリング剤を含有することが好ましい。

さらに、本発明によれば、上記ゴム組成物と、架橋剤とを含有する架橋性ゴム組成物が提供される。

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

発明の効果

[0012] 本発明によれば、低温特性および耐ブルーム性に優れたゴム架橋物を与えることができる油展共役ジエン系重合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] <油展共役ジエン系重合体>

本発明の油展共役ジエン系重合体は、共役ジエン系重合体（A）をオイル（B）で伸展してなる油展共役ジエン系重合体であって、前記共役ジエン系重合体（A）100重量部に対する前記オイル（B）の含有量が、5～60重量部であり、前記オイル（B）が、後述するとおり、（1）UV/R1検出面積比 $[X_{UV}/X_{R1}]$ が10以下であり、（2）最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ が23℃以下であることを特徴とするものである。

[0014] [共役ジエン系重合体（A）]

本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）は、少なくとも共役ジエン単量体単位を含有する。共役ジエン単量体単位を形成するための共役ジエン化合物としては、たとえば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、および1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらのなかでも、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。

[0015] 共役ジエン系重合体（A）中における、共役ジエン単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、30～100重量%であることが好ましく、35～95重量%であることがより好ましく、40～90重量%であることがさらに好ましく、45～85重量%であることが殊更に好ましく、45～80重量%であることが特に好ましく、50～70重量%であることが最も好ましい。共役ジエン単量体単位の含有割合を上記範囲内とすることにより、油展共役ジエン系重合体を、加工性に優れ、低温特性および耐ブルーム性に一層優れたゴム架橋物を与えることができるものとすることができる。

[0016] 共役ジエン系重合体（A）における、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量は、好ましくは1～90モル%、より好ましくは10～80モル%、さらに好ましくは20～70モル%、さらにより好ましくは25～65モル%、特に好ましくは30～60モル%、最も好ましくは30～44モル%である。共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量を上記範囲内とすることにより、

より、上記範囲内とすることにより、油展共役ジエン系重合体を、加工性に優れ、低温特性および耐ブルーム性に一層優れたゴム架橋物を与えることができるものとすることができる。

[0017] また、本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）は、共役ジエン単量体単位に加え、芳香族ビニル単量体単位を有する共重合体であることが好ましい。芳香族ビニル単量体単位を形成するための芳香族ビニル単量体としては、たとえば、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メトキシスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、ジメチルアミノエチルスチレン、ジエチルアミノメチルスチレン、ジエチルアミノエチルスチレン、シアノエチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらのなかでも、スチレンが好ましい。

[0018] 共役ジエン系重合体（A）中における、芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、0～70重量%であることが好ましく、5～65重量%であることがより好ましく、10～60重量%であることがさらに好ましく、15～55重量%であることが殊更に好ましく、20～55重量%であることが特に好ましく、30～50重量%であることが最も好ましい。芳香族ビニル単量体単位の含有割合を上記範囲内とすることにより、油展共役ジエン系重合体を、加工性に優れ、低温特性および耐ブルーム性に一層優れたゴム架橋物を与えることができるものとすることができる。

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

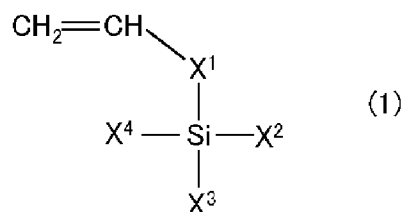
[0020] シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を形成するための、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物としては、シリカに対して相互作用可能な官能基と、ビニル基を含有する化合物であればよく、特に限定されないが、たとえば、国際公開第2019

／073828号に記載の化合物を用いることができる。

[0021] ここで、シリカに対して相互作用可能な官能基とは、該官能基とシリカ表面との間で共有結合を形成するか、または、共有結合よりも弱い分子間力（たとえば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等）を形成することが可能な官能基である。このようなシリカに対して相互作用可能な官能基としては、特に限定されないが、窒素原子含有官能基、ケイ素原子含有官能基、酸素原子含有官能基などが挙げられ、これらの中でも、シリカとの相互作用が高いという観点より、ケイ素原子含有官能基が好ましい。

[0022] シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の好ましい態様としての、ケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物としては、たとえば、下記一般式（1）で表される化合物を好適に用いることができる。

[0023] [化1]



上記一般式（1）中、X¹は、化学的な単結合またはヒドロカルビレン基を表し、X²、X³およびX⁴は、それぞれ独立して、置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、または置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。

[0024] 上記一般式（1）中、X¹は、化学的な単結合またはヒドロカルビレン基であり、好ましくは、化学的な単結合である。ヒドロカルビレン基としては、アルキレン基、アルケンジイル基、アリーレン基、または、アリーレン基とアルキレン基とが結合した基などが挙げられる。

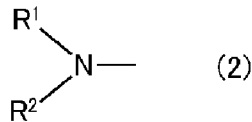
アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基などが挙げられる。アルケンジイル基としては、ビニレン基、エチレン-1, 1-ジイル基などが挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基などが挙げられる。アリーレン基とアルキレン基と

が結合した基としては、フェニレン基とメチレン基とが結合した基、フェニレン基とエチレン基とが結合した基などが挙げられる。X¹がヒドロカルビルレン基である場合には、X¹は、アリーレン基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

[0025] 上記一般式(1)中、X²、X³およびX⁴は、それぞれ独立して、置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、または置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。X²、X³およびX⁴のうち、少なくとも1つが置換アミノ基であることが好ましく、X²、X³およびX⁴のうち、2つが置換アミノ基であることがより好ましい。

[0026] X²、X³およびX⁴を構成し得る置換アミノ基としては、下記一般式(2)で表される基が好適である。

[化2]



上記一般式(2)中、R¹およびR²は、互いに結合していても、あるいは、結合していなくてもよく、R¹およびR²が互いに結合していない場合には、R¹およびR²は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、または、トリヒドロカルビルシリル基を表し、R¹とR²とが互いに結合している場合には、R¹およびR²は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびケイ素原子から選択される少なくとも1種を含有していてもよいヒドロカルビルレン基を表す。

[0027] R¹およびR²を構成し得るヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基などの鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環状アルキル基；フェニル基、ベンジル基、ナフチル基などのアリーレン基；などが挙げられる。これらの中でも、鎖状アルキル基が好ましく、メ

チル基またはエチル基がより好ましい。

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

[0028] R¹およびR²を構成し得るトリヒドロカルビルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基などが挙げられる。

[0029] R¹とR²とが互いに結合している場合において、R¹およびR²を構成し得るヒドロカルビレン基としては、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイル基などのアルキレン基；ペンタン-2-エン-1, 5-ジイル基などのアルケンジイル基；などが挙げられる。また、R¹およびR²を構成し得るヒドロカルビレン基が、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびケイ素原子から選択される少なくとも1種を含有する場合には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびケイ素原子から選択される少なくとも1種を含有するヒドロカルビレン基としては、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiEt}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基などが挙げられる。

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

であることがさらに好ましい。

[0030] 上記一般式(2)中、 R^1 および R^2 がヒドロカルビル基である場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジ- n -プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ- n -ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基などのジアリールアミノ基；などが挙げられる。これらの中でも、ジアルキルアミノ基が好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ- n -ブチルアミノ基がより好ましい。

[0031] 上記一般式(2)中、 R^1 および R^2 が、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビル基である場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、ジ(メトキシメチル)アミノ基、ジ(エトキシメチル)アミノ基などのジ(アルコキシアルキル)アミノ基などが挙げられる。

[0032] 上記一般式(2)中、 R^1 および R^2 が、トリヒドロカルビルシリル基である場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、ビス(トリメチルシリル)アミノ基、ビス(*tert*-ブチルジメチルシリル)アミノ基、 N -トリメチルシリル- N -メチルアミノ基などのトリアルキルシリル基含有アミノ基などが挙げられる。

[0033] 上記一般式(2)中、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、ヒドロカルビレン基となっている場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、1-トリメチレンイミノ基、1-ピロリジノ基、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基などの1-アルキレンイミノ基などが挙げられる。

[0034] 上記一般式(2)中、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、窒素原子および／または酸素原子を含有するヒドロカルビレン基となっている場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、1-イミダゾリル基、4,

5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、モルホリノ基などが挙げられる。

[0035] 上記一般式(2)で表される基としては、ジアルキルアミノ基、1-アルキレンイミノ基が好ましく、ジアルキルアミノ基がより好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基がさらに好ましい。

[0036] 上記一般式(1)中、 X^2 、 X^3 および X^4 を構成し得るヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリーロキシ基；などが挙げられる。

[0037] 上記一般式(1)中、 X^2 、 X^3 および X^4 を構成し得るヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基；フェニル基、4-メチル-1-フェニル基、ベンジル基などのアリール基；などが挙げられる。

X^2 、 X^3 および X^4 を構成し得るヒドロカルビル基が、置換基を有する場合には、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビル基などが挙げられ、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基などが挙げられる。

[0038] 上記一般式(1)中、 X^1 が化学的な単結合であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、1つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、(ジメチルアミノ)ジメチルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジ-n-プロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジメチルアミノ)ジエチルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジエチルビニルシラン、(ジ-n-プロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジエチルビニルシランなどの(ジアルキルアミノ)ジアルキルビニルシラン；[ビス(トリメチルシリル)アミノ]ジメチルビニルシラン、[ビス(t-ブチルジメ

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

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

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

[0040] 上記一般式(1)中、 X^1 が化学的な単結合であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-プロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-ブチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-プロピルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-ブチルアミノ)エチルビニルシランなどのビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシラン；ビス[ビス(トリメチルシリル)アミノ]メチルビニルシラン、ビス[ビス(*t e r t*-ブチルジメチルシリル)アミノ]メチルビニルシラン、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチルビニルシラン、ビス[ビス(*t e r t*-ブチルジメチルシリル)アミノ]エチルビニルシランなどのビス[ビス(トリアルキルシリル)アミノ]アルキルビニルシラン；ビス(ジメチルアミノ)メトキシメチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メトキシエチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エトキシメチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エトキシエチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メトキシメチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メトキシエチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エトキシメチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エトキシエチルビニルシランなどのビス(ジアルキルアミノ)アルコキシアリルシラン；ビス(ピロリジノ)メチルビニルシラン、ビス(ピペリジノ)メチルビニルシラン、ビス(ヘキサメチレンイミノ)メチルビニルシラン、ビス(4,5-ジヒドロイミダゾリル)メチルビニル

シラン、ビス（モルホリノ）メチルビニルシランなどのビス（環状アミノ）アルキルビニルシラン化合物；などが挙げられる。

[0041] 上記一般式（1）中、 X^1 がヒドロカルビレン基であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つが置換アミノ基である場合における、上記一般式（1）で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、ビス（ジメチルアミノ）メチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）メチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス（ジ-n-プロピルアミノ）メチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス（ジ-n-プロピルアミノ）メチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス（ジ-n-ブチルアミノ）メチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス（ジ-n-ブチルアミノ）メチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）エチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）エチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス（ジ-n-プロピルアミノ）エチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス（ジ-n-プロピルアミノ）エチル-3-ビニルフェニルシラン、ビス（ジ-n-ブチルアミノ）エチル-4-ビニルフェニルシラン、ビス（ジ-n-ブチルアミノ）エチル-3-ビニルフェニルシランなどのビス（ジアルキルアミノ）アルキルビニルフェニルシランなどが挙げられる。

[0042] 上記一般式（1）中、 X^1 が化学的な単結合であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、3つが置換アミノ基である場合における、上記一般式（1）で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、トリス（ジメチルアミノ）ビニルシラン、トリス（ジエチルアミノ）ビニルシラン、トリス（ジ-n-プロピルアミノ）ビニルシラン、トリス（ジ-n-ブチルアミノ）ビニルシランなどのトリス（ジアルキルアミノ）ビニルシランなどが挙げられる。

[0043] 上記一般式(1)中、 X^1 がヒドロカルビレン基であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、3つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、トリス(ジメチルアミノ)-4-ビニルフェニルシラン、トリス(ジメチルアミノ)-3-ビニルフェニルシラン、トリス(ジエチルアミノ)-4-ビニルフェニルシラン、トリス(ジエチルアミノ)-3-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ-n-プロピルアミノ)-4-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ-n-プロピルアミノ)-3-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ-n-ブチルアミノ)-4-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ-n-ブチルアミノ)-3-ビニルフェニルシランなどのトリス(ジアルキルアミノ)ビニルフェニルシランなどが挙げられる。

[0044] 上記一般式(1)中、 X^1 が化学的な単結合であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、いずれも置換アミノ基でない場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリプロポキシビニルシランなどのトリアルコキシビニルシラン；メチルジメトキシビニルシラン、メチルジエトキシビニルシランなどのジアルコキシアルキルビニルシラン；ジ(*tert*-ペントキシ)フェニルビニルシラン、ジ(*tert*-ブトキシ)フェニルビニルシランなどのジアルコキシアリーールビニルシラン；ジメチルメトキシビニルシランなどのモノアルコキシジアルキルビニルシラン；*tert*-ブトキシジフェニルビニルシラン、*tert*-ペントキシジフェニルビニルシランなどのモノアルコキシジアアリーールビニルシラン；*tert*-ブトキシメチルフェニルビニルシラン、*tert*-ブトキシエチルフェニルビニルシランなどのモノアルコキシアルキルアリーールビニルシラン；トリス(β -メトキシエトキシ)ビニルシランなどの置換アルコキシビニルシラン化合物；などが挙げられる。

[0045] 上記一般式(1)で表される化合物のなかでも、 X^1 が化学的な単結合であるものが好ましく、 X^1 が化学的な単結合であり、かつ、 X^2 、 X^3 および X^4

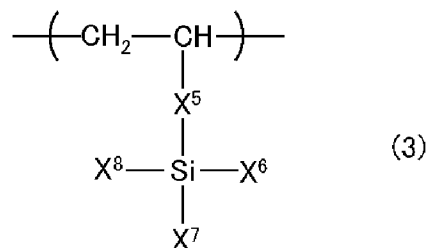
のうち、2つが置換アミノ基である化合物がより好ましく、 X^1 が化学的な単結合であり、かつ、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つがジアルキルアミノ基である化合物が特に好ましい。

[0046] 上記一般式(1)で表される化合物の中でも、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ-n-ブチルアミノ)メチルビニルシランが好ましく、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシランが特に好ましい。

[0047] また、上記一般式(1)で表される化合物以外の、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物としては、4-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノスチレン、3-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノスチレンなどのビス(トリアルキルシリル)アミノスチレン；4-ビス(トリメチルシリル)アミノメチルスチレン、3-ビス(トリメチルシリル)アミノメチルスチレン、4-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルスチレン、3-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルスチレンなどのビス(トリアルキルシリル)アミノアルキルスチレンなどが挙げられる。

[0048] なお、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物として、上記一般式(1)で表される化合物を用いた場合には、共役ジエン系重合体(A)中には、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位として、下記一般式(3)で表される単位が導入されることとなる。

[化3]



上記一般式(3)中、 X^5 は、化学的な単結合またはヒドロカルビレン基を表し、 X^6 、 X^7 および X^8 は、それぞれ独立して、水酸基、置換アミノ基、ヒ

ドロカルビルオキシ基、または置換基を有していてもよいドロカルビル基を表す。

[0049] なお、上記一般式(3)で表される単位において、 X^5 は、上記一般式(1)で表される化合物中の X^1 に対応し、上記一般式(3)で表される単位において、 X^6 、 X^7 および X^8 は、上記一般式(1)で表される化合物中の X^2 、 X^3 および X^4 にそれぞれ対応する。そのため、上記一般式(3)で表される単位において、 X^5 、 X^6 、 X^7 および X^8 は、上記一般式(1)で表される化合物中の X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 とそれぞれ同じものとすることができる。また、上記一般式(1)で表される化合物として、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち少なくとも一つが、置換アミノ基、またはドロカルビルオキシ基であるものを用いた場合には、置換アミノ基、またはドロカルビルオキシ基が、任意の工程およびタイミングにおいて加水分解されることで、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち少なくとも一つを、水酸基とすることができる。

[0050] 共役ジエン系重合体(A)中における、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位の含有割合は、全単量体の総量を100重量%として、好ましくは0.001~10.000重量%であり、より好ましくは0.001~3.000重量%である。

[0051] また、共役ジエン系重合体(A)は、上記の単量体単位以外の、その他の単量体単位を含有していてもよい。このようなその他の単量体単位を構成するその他の化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの鎖状オレフィン化合物；シクロペンテン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン化合物；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、および5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン化合物；などが挙げられる。

[0052] 共役ジエン系重合体(A)における、各単量体単位の結合様式は、たとえば、ブロック状、テーパー状、ランダム状など種々の結合様式とすることができるが、ランダム状の結合様式であることが好ましい。ランダム状にすることにより、得られるゴム架橋物の低燃費特性を高めることができる。

[0053] また、本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）としては、共役ジエン系重合体の重合体鎖の末端が変性剤によって変性されてなる変性基を含有するものが好ましい。

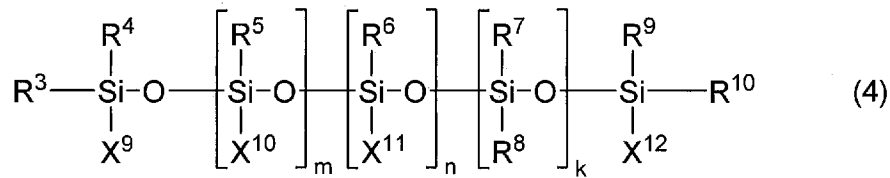
[0054] 変性基としては、シリカなどの充填剤に対する親和性を適切に高めることができ、得られるゴム架橋物の強度特性、耐摩耗特性および低燃費特性を高めることができるという観点より、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するものが好ましい。ここで、シリカに対して相互作用可能な官能基とは、該官能基とシリカ表面との間で共有結合を形成するか、または、共有結合よりも弱い分子間力（たとえば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等）を形成することが可能な官能基である。このようなシリカに対して相互作用可能な官能基としては、特に限定されないが、窒素原子含有官能基、ケイ素原子含有官能基、酸素原子含有官能基などが挙げられる。

[0055] 変性基を形成するための変性剤としては、シリカとの相互作用が高いという観点より、ケイ素原子含有官能基を有するケイ素原子含有変性剤、および、窒素原子含有官能基を有する窒素原子含有変性剤が好ましく、ケイ素原子含有変性剤がより好ましい。ケイ素原子含有変性剤としては、たとえば、シロキサン化合物、ヒドロカルビルオキシシラン化合物などが挙げられる。窒素原子含有変性剤としては、たとえば、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジエチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノブチルアクリルアミド、ジエチルアミノブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノブチルメタクリルアミド、ジエチルアミノブチルメタクリルアミドなどのN, N-ジ置換アミノアルキル（メタ）アクリルアミド類； [3-（ジメチルアミノ）プロピル] トリメトキシシラン、 [3-（ジエチルアミノ）プロピル] トリメトキシシラン、 [3-（ジメチルアミノ）

ロピル] トリエトキシシラン、 [3- (ジエチルアミノ) プロピル] トリエトキシシラン、 [3- (エチルメチルアミノ) プロピル] トリメトキシシラン、 [3- (エチルメチルアミノ) プロピル] トリエトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物； N-フェニル-2-ピロリドン、 N-メチル-2-ピロリドン、 N-エチル-2-ピロリドン、 1-シクロヘキシル-2-ピロリドンなどのピロリドン系化合物； があげられる。

[0056] シロキサン化合物としては、シロキサン構造 (—Si—O—) を主鎖構造として有するものであればよく、特に限定されないが、側鎖に有機基を有するオルガノシロキサンが好ましく、下記一般式 (4) で表されるポリオルガノシロキサンがより好ましい。

[化4]



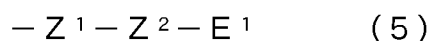
[0057] 上記一般式 (4) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{10}$ は、炭素数 1～6 のアルキル基、または炭素数 6～12 のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^9 および X^{12} は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数 4～12 の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^{10} は、炭素数 1～5 のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数 4～12 の基であり、 X^{10} が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^{11} は、2～20 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 X^{11} が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。 m は 0～200 の整数、 n は 0～200 の整数、 k は 0～200 の整数であり、 $m+n+k$ は 1 以上である。

[0058] 上記一般式 (4) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、上記一般式 (4) 中の $\text{R}^3 \sim \text{R}^{10}$ 、 X^9 および X^{12} を構成し得る炭素数 1～6 のアルキ

ル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数6~12のアリール基としては、たとえば、フェニル基およびメチルフェニル基などが挙げられる。これらの中でも、ポリオルガノシロキサン自体の製造の容易性の観点から、メチル基およびエチル基が好ましい。

[0059] また、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^9 、 X^{10} および X^{12} を構成し得る炭素数1~5のアルコキシ基としては、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基およびブトキシ基などが挙げられる。これらの中でも、ポリオルガノシロキサン自体の製造の容易性の観点から、メトキシ基およびエトキシ基が好ましい。

[0060] さらに、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^9 、 X^{10} および X^{12} を構成し得るエポキシ基を含有する炭素数4~12の基としては、たとえば、下記一般式(5)で表される基が挙げられる。



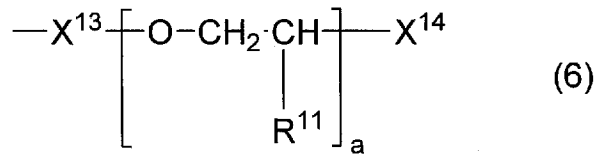
上記一般式(5)中、 Z^1 は、炭素数1~10のアルキレン基、またはアルキルアリーレン基であり、 Z^2 はメチレン基、硫黄原子、または酸素原子であり、 E^1 はエポキシ基を有する炭素数2~10の炭化水素基である。

[0061] 上記一般式(5)で表される基としては、 Z^2 が酸素原子であるものが好ましく、 Z^2 が酸素原子であり、かつ、 E^1 がグリシジル基であるものがより好ましく、 Z^1 が炭素数1~3のアルキレン基であり、 Z^2 が酸素原子であり、かつ、 E^1 がグリシジル基であるものが特に好ましい。

[0062] また、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^9 および X^{12} としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4~12の基、または、炭素数1~6のアルキル基が好ましい。また、 X^{10} としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4~12の基が好ましい。さらに、 X^9 および X^{12} が炭素数1~6のアルキル基であり、 X^{10} がエポキシ基を含有する炭素数4~12の基であることがより好ましい。

[0063] また、上記一般式（４）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^{11} 、すなわち２～２０のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基としては、下記一般式（６）で表される基が好ましい。

[化５]



上記一般式（６）中、 a は２～２０の整数であり、 X^{13} は炭素数２～１０のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、 R^{11} は水素原子またはメチル基であり、 X^{14} は炭素数１～１０のアルコキシ基またはアリーロキシ基である。これらの中でも、 a が２～８の整数であり、 X^{13} が炭素数３のアルキレン基であり、 R^{11} が水素原子であり、かつ、 X^{14} がメトキシ基であるものが好ましい。

[0064] 上記一般式（４）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 m は０～２００の整数、好ましくは２０～１５０の整数、より好ましくは３０～１２０の整数である。 m が２００以下であると、上記一般式（４）で表されるポリオルガノシロキサン自体の製造がより容易になると共に、その粘度が高くなりすぎず、取り扱いもより容易となる。

[0065] また、上記一般式（４）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 n は０～２００の整数、好ましくは０～１５０の整数、より好ましくは０～１２０の整数である。 k は０～２００の整数、好ましくは０～１５０の整数、より好ましくは０～１３０の整数である。 m 、 n および k の合計数は１以上であり、２～４００であることが好ましく、２０～３００であることがより好ましく、３０～２５０であることが特に好ましい。 m 、 n および k の合計数が１以上であると、共役ジエン系重合体の製造工程において、上記一般式（４）で表されるポリオルガノシロキサンと、共役ジエン系重合体の活性末端との反応が進行し易く、さらに、 m 、 n および k の合計数が４００以下であると、上記一般式（４）で表されるポリオルガノシロキサン自体の製造が

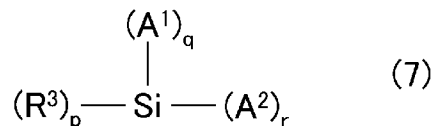
容易になると共に、その粘度が高くなりすぎず、取り扱いも容易となる。

[0066] 変性基を形成するための変性剤としては、窒素原子含有官能基を有する窒素原子含有変性剤を用いてもよく、たとえば、窒素原子を含有するヒドロカルビルオキシシラン化合物を用いてもよい。

[0067] 窒素原子を含有するヒドロカルビルオキシシラン化合物は、窒素原子を含有する基およびヒドロカルビルオキシ基を、それぞれ少なくとも1つ有するケイ素含有化合物であり、このような窒素原子を含有するヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、特に限定されないが、国際公開第2019/189204号に記載の化合物を用いることができる。

[0068] 窒素原子を含有するヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、たとえば、下記一般式(7)で表される化合物を好適に用いることができる。

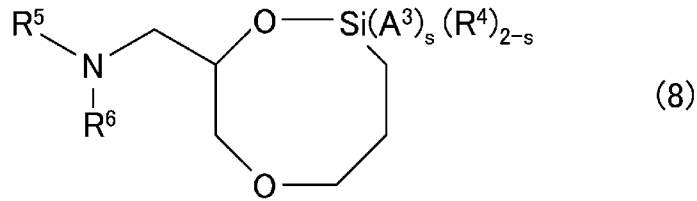
[化6]



上記一般式(7)中、 R^3 は、ヒドロカルビル基であり、 A^1 は、ヒドロカルビルオキシ基であり、 A^2 は、窒素原子を含有する基であり、 p は0~2の整数、 q は1~3の整数、 r は1~3の整数、 $p+q+r=4$ である。なお、 A^2 で表される、窒素原子を含有する基としては、活性水素原子を有する1級アミノ基および/または活性水素原子を有する2級アミノ基を含有する基を有するものであってもよく、これら以外の窒素原子を含有する基であってもよい。

[0069] また、窒素原子を含有するヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、下記一般式(8)で表される化合物も好適に用いることができる。

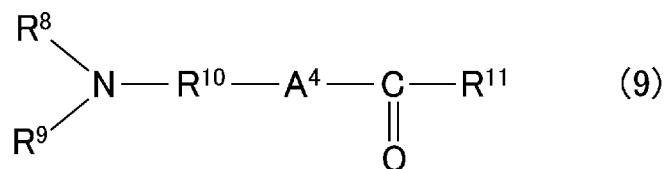
[化7]



上記一般式（８）中、 A^3 はヒドロカルビルオキシ基であり、 R^4 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^5 および R^6 は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成していてもよく、該環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。 s は０～２の整数である。

[0070] また、窒素原子含有変性剤としては、窒素原子を含有するカルボニル基含有化合物を用いることも好ましい。窒素原子を含有するカルボニル基含有化合物は、窒素原子を含有する基およびカルボニル基を、それぞれ少なくとも１つ有する化合物であり、このような窒素原子を含有するカルボニル基含有化合物としては、特に限定されないが、下記一般式（９）で表される化合物を好適に用いることができる。

[化8]



上記一般式（９）中、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表し、 R^{10} は、ヒドロカルビレン基を表し、 R^{11} は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、または水素原子を表す。 A^4 は、化学的な単結合、酸素原子、または $\text{---} \text{N} \text{R}^{12} \text{---}$ （ R^{12} は、ヒドロカル

ビル基または水素原子を表す。)を表す。R⁸、R⁹は、その一部が互いに結合することで、窒素原子および／または酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基を構成するものであってもよい。また、R¹¹は、その一部が、R⁸またはR⁹の一部と結合することで、窒素原子および／または酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基を構成するものであってもよい。

[0071] R⁸、R⁹、R¹¹における置換基を有していてもよいヒドロカルビル基とは、ヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である。置換ヒドロカルビル基としては、たとえば、ヒドロカルビルオキシ基で置換されたヒドロカルビル基、置換アミノ基で置換されたヒドロカルビル基などを挙げることができる。

[0072] ヒドロカルビル基としては、たとえば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基などを挙げることができる。アルキル基としては、炭素原子数1～12のアルキル基が好ましく、たとえば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基などを挙げることができる。アルケニル基としては、炭素原子数2～12のアルケニル基が好ましく、たとえば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基及びイソプロペニル基などを挙げることができる。アルキニル基としては、炭素原子数2～12のアルキニル基が好ましく、たとえば、エチニル基、2-プロピニル基などを挙げることができる。アリール基としては、炭素原子数6～12のアリール基が好ましく、たとえば、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ベンジル基、トリル基及びキシリル基などを挙げることができる。アラルキル基としては、炭素原子数7～13のアラルキル基が好ましく、たとえば、ベンジル基などを挙げることができる。

[0073] ヒドロカルビルオキシ基で置換されたヒドロカルビル基としては、たとえば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基などを挙げることができる。

[0074] 置換アミノ基で置換されたヒドロカルビル基としては、たとえば、N，N－ジメチルアミノメチル基、2－（N，N－ジメチルアミノ）エチル基、2－（N，N－ジエチルアミノ）エチル基、3－（N，N－ジメチルアミノ）プロピル基、3－（N，N－ジエチルアミノ）プロピル基などの（N，N－ジアルキルアミノ）アルキル基；4－（N，N－ジメチルアミノ）フェニル基、3－（N，N－ジメチルアミノ）フェニル基、4－（N，N－ジエチルアミノ）フェニル基、3－（N，N－ジエチルアミノ）フェニル基などの（N，N－ジアルキルアミノ）アリール基；4－（N，N－ジメチルアミノ）メチルフェニル基、4－〔2－（N，N－ジメチルアミノ）エチル〕フェニル基などの（N，N－ジアルキルアミノ）アルキルアリール基；3－（1－ピロリジニル）プロピル基、3－（1－ピペリジニル）プロピル基、3－（1－イミダゾリル）プロピル基などの環状アミノ基で置換されたアルキル基；4－（1－ピロリジニル）フェニル基、4－（1－ピペリジニル）フェニル基、4－（1－イミダゾリル）フェニル基などの環状アミノ基で置換されたアリール基；4－〔2－（1－ピロリジニル）エチル〕フェニル基、4－〔2－（1－ピペリジニル）エチル〕フェニル基、4－〔2－（1－イミダゾリル）エチル〕フェニル基などの環状アミノ基で置換されたアルキルアリール基；を挙げることができる。

[0075] R¹⁰としてのヒドロカルビレン基としては、たとえば、アルキレン基、アルケンジイル基、アリーレン基、またはアリーレン－アルキレン基などが挙げられる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、2，2，4－トリメチルヘキサン－1，6－ジイル基などを挙げることができる。アルケンジイル基としては、ペンタン－2－エン－1，5－ジイル基などを挙げることができる。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基などを挙げることができる。アリーレン－アルキレン基としては、フェニレン－アルキレン基、ナフチレン－アルキレン基、ピフェニレン－アルキレン基などを挙げることがで

きる。

[0076] 上記一般式(9)中、 A^4 は、化学的な単結合、酸素原子、または $-NR^{12}-$ (R^{12} は、ヒドロカルビル基または水素原子を表す。)であり、 A^4 は、酸素原子、または $-NR^{12}-$ (R^{12} は、炭素原子数1以上5以下のヒドロカルビル基または水素原子を表す。)で表される基であることが好ましく、酸素原子、または $-NH-$ で表される基であることがより好ましく、 $-NH-$ で表される基であることがさらに好ましい。

[0077] 上記一般式(9)で表される化合物としては、 A^4 が酸素原子である化合物として、たとえば、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチルアクリレートなどの2-(ジヒドロカルビルアミノ)エチルアクリレート；3-(ジメチルアミノ)プロピルアクリレートなどの3-(ジヒドロカルビルアミノ)プロピルアクリレート；2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレートなどの2-(ジヒドロカルビルアミノ)エチルメタクリレート；3-(ジメチルアミノ)プロピルメタクリレートなどの3-(ジヒドロカルビルアミノ)プロピルメタクリレート；などを挙げるができる。

[0078] また、上記一般式(9)で表される化合物としては、 A^4 が $-NR^{12}-$ (R^{12} は、ヒドロカルビル基または水素原子を表す。)である化合物として、 $N-$ (2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、 $N-$ (2-ジエチルアミノエチル)アクリルアミドなどの $N-$ (2-ジヒドロカルビルアミノエチル)アクリルアミド； $N-$ (3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、 $N-$ (3-ジエチルアミノプロピル)アクリルアミドなどの $N-$ (3-ジヒドロカルビルアミノプロピル)アクリルアミド； $N-$ (4-ジメチルアミノブチル)アクリルアミド、 $N-$ (4-ジエチルアミノブチル)アクリルアミドなどの $N-$ (4-ジヒドロカルビルアミノブチル)アクリルアミド； $N-$ (2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、 $N-$ (2-ジエチルアミノエチル)メタクリルアミドなどの $N-$ (2-ジヒドロカルビルアミノエチル)メタクリルアミド； $N-$ (3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルア

ミド、N-(3-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミドなどのN-(3-ジヒドロカルビルアミノプロピル)メタクリルアミド；N-(4-ジメチルアミノブチル)メタクリルアミド、N-(4-ジエチルアミノブチル)メタクリルアミドなどのN-(4-ジヒドロカルビルアミノブチル)メタクリルアミド；などを挙げることができる。

[0079] 本発明で用いる共役ジエン系重合体(A)の重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定される値で、好ましくは50,000~5,000,000、より好ましくは75,000~3,000,000、特に好ましくは100,000~1,000,000である。共役ジエン系重合体(A)の重量平均分子量(Mw)を上記範囲内とすることにより、油展共役ジエン系重合体を、加工性に優れ、低温特性および耐ブルーム性に一層優れたゴム架橋物を与えることができるものとすることができる。

[0080] 本発明で用いる共役ジエン系重合体(A)の、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表わされる分子量分布は、1.1~3.0であることが好ましく、1.2~2.5であることがより好ましく、1.2~2.2であることが特に好ましい。共役ジエン系重合体(A)の分子量分布(Mw/Mn)を上記範囲内とすることにより、油展共役ジエン系重合体を、加工性に優れ、低温特性および耐ブルーム性に一層優れたゴム架橋物を与えることができるものとすることができる。

[0081] [オイル(B)]

[0082] 本発明で用いるオイル(B)は、共役ジエン系重合体(A)を伸展させるための伸展油であり、下記の(1)、および、後述する(2)をみたすものである。

[0083] (1) 示差屈折率検出器および紫外吸光検出器を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析を行う場合の、示差屈折率検出器を用いて検出される溶出曲線における、前記オイル(B)由来の溶出面積をR₁検出面積[X_{R₁}]とし、紫外吸光検出器を用いて検出される溶出曲線における、前記オ

イル（B）由来の溶出面積をUV検出面積 $[X_{UV}]$ とした場合における、RI検出面積 $[X_{RI}]$ に対するUV検出面積 $[X_{UV}]$ の比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ （以下、「UV/RI検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ 」という場合がある。）が10以下である。

[0084] ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析により、溶出時間（単位：sec）と検出強度（単位：mV）との関係を示す溶出曲線が得られる。UV/RI検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ は、具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。なお、本明細書において、溶出曲線における溶出面積とは、溶出曲線とベースラインとで囲まれる部分の面積（単位：mV×sec）を意味する。

[0085] UV/RI検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ が10超である場合には、低温特性に優れるゴム架橋物を与えることが困難となる。

[0086] 通常、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析において、紫外吸光検出器（UV検出器）を用いて検出する場合と、示差屈折率検出器（RI検出器）を用いて検出する場合とを比較すると、紫外線を吸収しやすい試料を測定する場合には、UV検出器での検出強度が相対的に高くなり、紫外線を吸収しにくい試料を測定する場合には、RI検出器での検出強度が相対的に高くなる傾向がある。そのため、オイル中における、紫外線を吸収しやすい成分の存在比率が高いほど、UV/RI検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ が大きくなる傾向にある。

[0087] オイル中に含まれ得る、紫外線を吸収しやすい成分としては、たとえば、不飽和結合を有する成分があげられる。特に、芳香族環を含む成分は、紫外線を非常に吸収しやすい性質を有するため、芳香族環を含む成分がオイル中に多く存在する場合には、UV/RI検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ が大きくなりすぎる傾向にある。

[0088] 本発明で用いるオイル（B）の、UV/RI検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ は、10以下であればよく、特に限定されないが、0～5の範囲内であることが好ましく、0.01～3の範囲内であることがより好ましく、0.1～2

の範囲内であることがさらに好ましく、0.15～1.5の範囲内であることが特に好ましい。UV/R I検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ が上記範囲内であるオイル(B)を用いることにより、得られるゴム架橋物を、低温特性および耐ブルーム性に一層優れたものとすることができる。

[0089] 本発明で用いるオイル(B)は、上記(1)に加えて、下記(2)をもみたすものである。

[0090] (2) 示差走査熱量測定により測定される融解熱ピークを1つ以上有し、示差走査熱量測定により測定される総融解熱量に対して10%以上の熱量を示す融解熱ピークのうち、最も高いピーク温度を有する融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ (以下、「最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ 」という場合がある。)が23℃以下である。

[0091] 最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ は、オイルを構成する主な成分のうち、最も融点の高い成分の融解開始温度に対応する温度である。最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ は、具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。なお、本明細書において、融解熱ピークが、総融解熱量に対して10%以上の熱量を示すか否かは、融解熱ピークの熱量に対応するチャート面積(融解熱ピークのピークプロファイルと、ベースラインとで囲まれる部分の面積)に基づいて判断する。

[0092] 最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ が23℃超である場合には、耐ブルーム性に優れるゴム架橋物を与えることが困難となる。

[0093] 最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ は、23℃以下であればよく、特に限定されないが、-50℃～10℃の範囲内であることが好ましく、-45℃～5℃の範囲内であることがより好ましく、-40℃～0℃の範囲内であることがさらに好ましく、-35℃～-5℃の範囲内であることが特に好ましい。

[0094] 本発明で用いるオイル(B)としては、上記の(1)および(2)をみた

すものであればよく、特に限定されないが、植物油、動物油、鉱物油、合成油等が挙げられ、なかでも、植物油が好ましい。

[0095] 本発明で用いるオイル（B）としては、トリアシルグリセロール（グリセリン1分子と、脂肪酸3分子とがエステル結合してなる化合物）を主成分として含むものが好ましい。オイル（B）におけるトリアシルグリセロールの含有量としては、特に限定されないが、30～100重量%が好ましく、60～100重量%がより好ましく、90～100重量%がさらに好ましい。なお、トリアシルグリセロール1分子を構成する脂肪酸3分子は、同一であってもよく、異なってもよい。また、オイル（B）は、単一のトリアシルグリセロールを含有してもよく、複数種のトリアシルグリセロールを含有してもよい。

[0096] トリアシルグリセロールを形成する脂肪酸としては、不飽和脂肪酸、飽和脂肪酸、またはこれらの混合物が挙げられる。オイル（B）がトリアシルグリセロールを含有する場合、オイル（B）に含有されるトリアシルグリセロールを形成する、全ての脂肪酸における、不飽和脂肪酸の割合としては、特に限定されないが、60～100重量%が好ましく、85～99.9重量%がより好ましく、90～99.5重量%がさらに好ましい。また、当該トリアシルグリセロールを形成するすべての脂肪酸における、飽和脂肪酸の割合としては、特に限定されないが、0～40重量%が好ましく、0.1～15重量%がより好ましく、0.5～10重量%がさらに好ましい。

[0097] 本発明で用いられるオイル（B）としては、たとえば、亜麻仁油、キリ油、ハイリノール紅花油、ブドウ油、大豆油、ハイオレイック紅花油、ハイリノールひまわり油、グレープシード油、菜種油、コーン油、綿実油、ハイオレイック菜種油、ハイオレイックひまわり油、ヒマシ油、オリーブ油、落花生油、米油、ごま油、パームオレイン等、および前記記載オイルからの分取品、加工品が挙げられ、なかでも、亜麻仁油、キリ油、ハイリノール紅花油、ブドウ油、大豆油、ハイオレイック紅花油、ハイリノールひまわり油、グレープシード油、菜種油、コーン油、綿実油が好ましく、亜麻仁油、キリ油

、ハイリノール紅花油、ブドウ油、大豆油、ハイオレイック紅花油、ハイリノールひまわり油、グレープシード油がより好ましく、亜麻仁油、キリ油、ハイリノール紅花油、ブドウ油がさらに好ましく、亜麻仁油が特に好ましい。

[0098] 本発明で用いられるオイル（B）のヨウ素価は、特に限定されないが、 $55 \sim 300 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}$ であることが好ましく、 $80 \sim 280 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}$ であることがより好ましく、 $110 \sim 260 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}$ であることがさらに好ましく、 $150 \sim 240 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}$ であることが特に好ましく、 $170 \sim 220 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}$ であることが最も好ましい。ヨウ素価が上記範囲内であるオイル（B）を用いることにより、得られるゴム架橋物を、低温特性および耐ブルーム性に一層優れたものとすることができる。

[0099] 本発明の油展共役ジエン系重合体において、共役ジエン系重合体（A）100重量部に対するオイル（B）の含有量は、5～60重量部である。共役ジエン系重合体（A）100重量部に対するオイル（B）の含有量は、特に限定されないが、10～55重量部であることが好ましく、15～50重量部であることがより好ましく、20～45重量部であることがさらに好ましく、25～45重量部であることが特に好ましい。オイル（B）の含有量を上記範囲内とすることにより、油展共役ジエン系重合体を、加工性に優れ、低温特性および耐ブルーム性に一層優れたゴム架橋物を与えることができるものとすることができる。

[0100] 本発明の油展共役ジエン系重合体のムーニー粘度（ML 1+4, 100℃）は、特に限定されないが、10～200であることが好ましく、15～150であることがより好ましく、20～100であることがさらに好ましく、25～80であることが特に好ましい。ムーニー粘度を上記範囲内とすることにより、油展共役ジエン系重合体を、加工性に優れ、低温特性および耐ブルーム性に一層優れたゴム架橋物を与えることができるものとすることができる。ムーニー粘度（ML 1+4, 100℃）は、JIS K6300に従い測定される。

[0101] <油展共役ジエン系重合体の製造方法>

本発明の油展共役ジエン系重合体は、共役ジエン系重合体（A）をオイル（B）で伸展することにより製造することができる。

[0102] 本発明の油展共役ジエン系重合体は、好適には、溶液重合法により、共役ジエン系重合体（A）の溶液を調製し、該溶液とオイル（B）とを混合した後、得られた混合溶液から揮発成分を除去することにより、製造することができる。

[0103] 本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）は、たとえば、不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、少なくとも共役ジエン化合物を含む単量体混合物を重合することにより得ることができる。共役ジエン系重合体（A）は、溶液重合法により重合されることが好ましい。

[0104] 単量体混合物に含まれる共役ジエン化合物としては、前述した、共役ジエン系重合体（A）を構成するために用いる共役ジエン化合物として例示したものと同一ものが挙げられる。さらに、単量体混合物は、必要に応じて、上述した芳香族ビニル単量体、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物、その他の単量体を含んでもよい。

[0105] 重合に用いられる不活性溶媒としては、溶液重合において通常使用されるものであり、重合反応を阻害しないものであれば特に限定されない。不活性溶媒の具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブテン等の鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；等が挙げられる。これらの不活性溶媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。不活性溶媒の使用量は、単量体濃度が、たとえば、1～50重量%であり、好ましくは10～40重量%となる量である。

[0106] また、重合に用いる重合開始剤としては、共役ジエン系化合物を含む単量体混合物を重合させることができるものであれば、特に限定されない。その具体例としては、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物、

およびランタン系列金属化合物などを主触媒とする重合開始剤を挙げることができる。有機アルカリ金属化合物としては、たとえば、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物などが挙げられ、具体的には、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン、1,3,5-トリス（リチオメチル）ベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレンなどの有機ナトリウム化合物；カリウムナフタレンなどの有機カリウム化合物；などが挙げられる。また、有機アルカリ土類金属化合物としては、例えば、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム、ジエトキシカルシウム、ジステアリン酸カルシウム、ジ-*t*-ブトキシストロンチウム、ジエトキシバリウム、ジイソプロポキシバリウム、ジエチルメルカプトバリウム、ジ-*t*-ブトキシバリウム、ジフェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ジステアリン酸バリウム、ジケチルバリウムなどが挙げられる。ランタン系列金属化合物を主触媒とする重合開始剤としては、たとえば、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウムなどのランタン系列金属と、カルボン酸、およびリン含有有機酸などからなるランタン系列金属の塩を主触媒とし、これと、アルキルアルミニウム化合物、有機アルミニウムハイドライド化合物、有機アルミニウムハライド化合物などの助触媒とからなる重合開始剤などが挙げられる。これらの重合開始剤の中でも、有機モノリチウム化合物、および有機多価リチウム化合物が好ましく用いられ、有機モノリチウム化合物がより好ましく用いられ、*n*-ブチルリチウムが特に好ましく用いられる。なお、有機アルカリ金属化合物は、予め、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、およびヘプタメチレンイミンなどの2級アミン化合物と反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。有機アルカリ金属アミド化合物

を重合開始剤として用いることにより、得られるゴム架橋物を、より低燃費特性および耐摩耗特性に優れたものとすることができる。これらの重合開始剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0107] 重合開始剤の使用量は、目的とする共役ジエン系重合体（A）の分子量分布曲線に応じて決定すればよいが、単量体1000g当り、通常1～50ミリモル、好ましくは1.5～20ミリモル、より好ましくは2～15ミリモルの範囲である。

[0108] 重合開始剤を用いて重合を開始した後に、さらに重合開始剤を重合系に添加し、重合を継続するという重合開始剤の追添加操作を行ってもよい。重合開始剤の追添加操作を行うタイミングや、重合開始剤の追添加操作を行う回数は、特に限定されず、目的とする共役ジエン系重合体（A）の分子量分布曲線に応じて決定すればよいが、追添加操作を行うタイミングは、重合転化率が10～90%に達した段階とすることが好ましく、重合転化率が30～70%に達した段階とすることがより好ましい。シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物は、加工性に優れるという観点から、追添加操作完了後に共重合させるのが好ましい。追添加操作1回あたりの重合開始剤の使用量は、特に限定されず、目的とする共役ジエン系重合体（A）の分子量分布曲線に応じて決定すればよいが、重合開始時に使用した重合開始剤1モルに対して、好ましくは1～99モル、より好ましくは1.2～20モルである。

[0109] 重合温度は、通常-80～+150℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは30～90℃の範囲である。重合様式としては、回分式、連続式などのいずれの様式をも採用できるが、共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との結合のランダム性を制御しやすい点で、回分式が好ましい。

[0110] また、共役ジエン化合物を含む単量体混合物を重合するにあたり、得られる共役ジエン系重合体（A）における共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量を調節するために、不活性有機溶媒に極性化合物を添加することが好

ましい。極性化合物としては、たとえば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミンなどの第三級アミン；アルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物；などが挙げられる。これらのなかでも、エーテル化合物、および第三級アミンが好ましく、第三級アミンがより好ましく、テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましい。これらの極性化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。極性化合物の使用量は、目的とするビニル結合含有量に応じて決定すればよく、重合開始剤1モルに対して、好ましくは0.001~100モル、より好ましくは0.01~10モルである。極性化合物の使用量がこの範囲にあると、共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量の調節が容易であり、かつ重合開始剤の失活による不具合も発生し難い。

[0111] 本発明で用いる共役ジエン系重合体(A)は、不活性溶媒中で、イソプレンを含む単量体(a1)を重合開始剤により重合し、活性末端を有する重合体ブロック(A1)を形成させる工程と、前記活性末端を有する重合体ブロック(A1)と1,3-ブタジエンを含む単量体(a2)とを混合して重合反応を継続させ、イソプレン単量体単位を含む重合体ブロック(A1)と1,3-ブタジエン単量体単位を含む重合体ブロック(A2)とを一続きにして形成させる工程と、を備える製造方法によって得てもよい。このような製造方法としては、たとえば、国際公開第2019/073828号に記載の製造方法を採用することができる。

[0112] このような製造方法を採用することにより、共役ジエン系重合体(A)を、イソプレン単量体単位を含む重合体ブロック(A1)と、1,3-ブタジエン単量体単位を含む重合体ブロック(A2)とが一続きにして形成されたものを含むものとすることができる。

[0113] 重合体ブロック(A1)を形成するための単量体(a1)としては、イソプレンを含有するものであればよく、目的とする重合体ブロック(A1)の単量体組成に応じた単量体を用いればよい。

[0114] 重合体ブロック(A1)は、イソプレン単量体単位を含有するものであれ

ばよく、特に限定されず、イソプレン単量体単位のみからなるものであってよいし、あるいは、イソプレン単量体単位と、イソプレン単量体単位以外の単量体単位とからなるものであってもよい。この場合における、イソプレン単量体単位以外の単量体単位としては、芳香族ビニル単量体単位が好適に挙げられ、重合体ブロック（A1）は、イソプレン単量体単位に加えて、芳香族ビニル単量体単位をも含有するものであることが好ましい。

[0115] 重合体ブロック（A2）は、1,3-ブタジエン単量体単位を含有するものであればよく、特に限定されず、1,3-ブタジエン単量体単位のみからなるものであってよいし、あるいは、1,3-ブタジエン単量体単位と、1,3-ブタジエン単量体単位以外の単量体単位とからなるものであってもよい。この場合における、1,3-ブタジエン単量体単位以外の単量体単位としては、芳香族ビニル単量体単位が好適に挙げられ、重合体ブロック（A2）は、1,3-ブタジエン単量体単位に加えて、芳香族ビニル単量体単位をも含有するものであることが好ましい。

[0116] また、重合体ブロック（A1）および重合体ブロック（A2）の少なくとも一方に、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を含有させることが好ましく、少なくとも重合体ブロック（A2）に、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を含有させることがより好ましい。

[0117] 重合体ブロック（A2）は、上述した活性末端を有する重合体ブロック（A1）と、1,3-ブタジエンを含む単量体（a2）と、を混合して重合反応を継続させることにより、重合体ブロック（A1）と一続きに形成される。形成された重合体ブロック（A2）は、活性末端を有するものとなる。一方、重合体ブロック（A1）からは、活性末端が消失する。

[0118] 活性末端を有する重合体鎖における重合体ブロック（A1）と重合体ブロック（A2）との重量比（重合体ブロック（A1）、重合体ブロック（A2）が複数存在する場合は、それぞれの合計重量を基準とした重量比）は、（重合体ブロック（A1）の重量）／（重合体ブロック（A2）の重量）で、

0.001~0.2であることが好ましく、0.005~0.1であることがより好ましく、0.01~0.05であることが特に好ましい。

[0119] 以上のようにして、不活性溶媒中に、共役ジエン系重合体鎖を得ることができる。また、このようにして得られる共役ジエン系重合体鎖は、通常、活性末端を有するものとなる。

[0120] 活性末端を含む共役ジエン系重合体鎖について、カップリング剤と反応させることにより、カップリング重合体鎖を形成させることが好ましい。カップリング剤としては、特に限定されないが、四塩化ケイ素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、四塩化スズ、メチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、トリメチルクロロスズ、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエトキシジエチルシラン、ビス(トリクロロシリル)メタン、1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン、1,3-ビス(トリクロロシリル)プロパン、1,4-ビス(トリクロロシリル)ブタン、1,5-ビス(トリクロロシリル)ペンタン、1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサンなどが挙げられる。カップリング剤としては、目的とする共役ジエン系重合体(A)の分子量分布曲線に応じて選択すればよいが、3官能以上のカップリング剤を用いることが好ましく、4官能以上のカップリング剤を用いることがさらに好ましい。

[0121] カップリング剤を用いる場合には、上記の重合方法により得られた活性末端を有する重合体鎖の一部について、カップリング反応を行うことで、カップリング重合体鎖を形成させ、活性末端を有する重合体鎖と、カップリング重合体鎖とを含有する溶液を得ることが好ましい。この場合における、カップリング剤の使用量としては、特に限定されず、目的とする共役ジエン系重合体(A)の分子量分布曲線に応じて選択すればよいが、重合開始時に使用した重合開始剤1モルに対して、カップリング剤の官能基換算で、好ましく

は0.01~0.4モル、より好ましくは0.02~0.3モルである。カップリング剤の添加により、活性末端を有する重合体鎖は、活性末端においてカップリング反応し、これにより、カップリング反応した重合体鎖は、活性末端が消失することとなり、活性末端を有しないものとなる一方で、カップリング反応しなかった重合体鎖は活性末端を維持したままとなる。

[0122] 重合により得られた共役ジエン系重合体鎖に含まれる活性末端、または、カップリング反応後の共役ジエン系重合体鎖に含まれ得る活性末端に対し、変性剤を反応させることにより、共役ジエン系重合体(A)を、変性基を有する共役ジエン系重合体とすることが好ましい。変性剤としては、本発明で用いる共役ジエン系重合体(A)が含有し得る変性基を形成するための変性剤として上述したものをを用いることができる。

[0123] 共役ジエン系重合体鎖の活性末端に対し、上記した変性剤を反応させる際における、変性剤の使用量は、特に限定されないが、活性末端を有する重合体鎖の活性末端1モルに対する変性剤の量(重合開始剤として、有機アルカリ金属化合物を使用した場合には、有機アルカリ金属化合物中の金属原子1モルに対する変性剤の量)として、0.01~10.0モルであることが好ましく、0.02~5.0モルであることがより好ましく、0.05~2.0モルであることが特に好ましい。なお、変性剤としては、上述したものをを用いることができるが、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組合わせて用いてもよい。

[0124] また、共役ジエン系重合体鎖の活性末端に対し、変性剤を反応させる方法としては、特に限定されないが、活性末端を有する重合体鎖と、変性剤とを、これらを溶解可能な溶媒中で、混合する方法などが挙げられる。この際に用いる溶媒としては、上述した共役ジエン系重合体(A)の重合に用いる溶媒として例示したものなどを用いることができる。また、この際においては、上記にて得られた活性末端を有する重合体鎖を、その重合に用いた重合溶液のままの状態とし、ここに変性剤を添加する方法が簡便であり好ましい。なお、この際において、変性剤は、上述した重合に用いる不活性溶媒に溶解

して重合系内に添加してもよく、その溶液濃度は、1～50重量%の範囲とすることが好ましい。反応温度は、特に限定されないが、通常、0～120℃であり、反応時間は、特に限定されないが、通常、1分～1時間である。

[0125] 活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液に、変性剤を添加する時期は特に限定されないが、重合反応が完結しておらず、活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液が単量体をも含有している状態、より具体的には、活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液が、100ppm以上、より好ましくは300～50,000ppmの単量体を含有している状態で、この溶液に変性剤を添加することが望ましい。変性剤の添加をこのように行なうことにより、活性末端を有する重合体鎖と重合系中に含まれる不純物等との副反応を抑制して、反応を良好に制御することが可能となる。

[0126] 重合により得られた共役ジエン系重合体鎖の活性末端、または、必要に応じてカップリング剤や変性剤と反応させた後に残存し得る活性末端に対して、メタノールおよびイソプロパノールなどのアルコールまたは水などの重合停止剤を添加して、未反応の活性末端を失活させることが好ましい。

[0127] 以上の方法により得られる共役ジエン系重合体（A）の溶液には、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤の添加量は、その種類などに応じて適宜決定すればよい。

[0128] そして、以上の方法により得られる共役ジエン系重合体（A）の溶液と、伸展油としてのオイル（B）とを混合した後、得られた混合溶液から揮発成分を除去することにより、本発明の油展共役ジエン系重合体を製造することができる。

[0129] 混合溶液から揮発成分を除去する方法としては、たとえば、スチームストリッピング、あるいは混合液を減圧下で加熱する手法などが挙げられる。

[0130] 所望により、単量体組成、分子構造、分子量分布曲線等が異なる、2以上の共役ジエン系重合体を混合して、本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）を得てもよい。2種以上の共役ジエン系重合体を混合する際には、2以上

の共役ジエン系重合体を、重合体溶液の状態でもよく、固体の状態でも混合してもよいが、2種以上の共役ジエン系重合体を溶液の状態でも混合することが好ましい。すなわち、混合に供する2以上の共役ジエン系重合体の溶液をそれぞれ準備し、準備した各溶液を混合することがより好ましい。

[0131] <ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、上述した本発明の油展共役ジエン系重合体と、充填剤とを含有する。

[0132] 本発明のゴム組成物は、共役ジエン系重合体（A）以外のその他の重合体を含有してもよい。その他の重合体としては、たとえば、天然ゴム（エポキシ化天然ゴム（ENR）、水素化天然ゴム（HNR）、脱タンパク質天然ゴム（DPNR）、高純度天然ゴム（UPNR）、グラフト化天然ゴムなどの改質天然ゴムであってもよい。）、ポリイソプレンゴム、乳化重合スチレンーブタジエン共重合ゴム、溶液重合スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム（高シスーBR、低シスBRであってもよい。また、1，2ーポリブタジエン重合体からなる結晶繊維を含むポリブタジエンゴムであってもよい。）、スチレンーイソプレン共重合ゴム、ブタジエンーイソプレン共重合ゴム、スチレンーイソプレンーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルースチレンーブタジエン共重合ゴム、ブチルゴム（IIR）、エチレンープロピレン共重合体、クロロプレンゴム、ニトリルクロロプレンゴム、およびニトリルイソプレンゴム、などのうち、上述した共役ジエン系重合体（A）以外のものをいう。これらのなかでも、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、および溶液重合スチレンーブタジエン共重合ゴムが好ましく、ポリブタジエンゴムがより好ましい。これらの重合体は、それぞれ単独で、あるいは、天然ゴムとポリブタジエンゴム、天然ゴムとスチレンーブタジエン共重合ゴム等、2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0133] 本発明のゴム組成物において、本発明の油展共役ジエン系重合体は、ゴム組成物中の重合体成分の10～100重量%を占めることが好ましく、50

～100重量%を占めることが特に好ましい。このような割合で、本発明の油展共役ジエン系重合体を重合体成分中に含めることにより、ゴム組成物を、加工性に優れ、低温特性および耐ブルーム性に一層優れたゴム架橋物を与えることができるものとすることができる。

[0134] 充填剤としては、たとえば、シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、水酸化アルミニウム、アルミナ、クレー、および、マイカなどが挙げられる。これらのなかでも、得られるゴム架橋物の低温特性および耐ブルーム性をより高めることができるという点より、カーボンブラックおよびシリカが好ましく、シリカがより好ましい。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。たとえば、カーボンブラックおよびシリカを併用することができる。

[0135] シリカとしては、たとえば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、沈降シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。また、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーを用いてもよい。これらのシリカは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。用いるシリカの窒素吸着比表面積（ASTM D3037-81に準じBET法で測定される）は、好ましくは20～400m²/g、より好ましくは50～220m²/g、特に好ましくは80～170m²/gである。また、シリカのpHは、5～10であることが好ましい。

[0136] シリカとしては、たとえば、様々な市販シリカが使用できる。たとえば、PPG Industries社製の「Hi-Sil 210」、「Hi-Sil 233」、「Hi-Sil 243LD」；Solvay社製の「Zeosil 1115MP」、「Zeosil 1165MP」、「Zeosil 1165GR」；EVONIK社製の「ULTRASIL VN2」、「ULTRASIL VN3」、「ULTRASIL 7000GR」、「U

LTRASIL 9100GR」；東ソー・シリカ社製の「NIPSIL VN3」、「NIPSIL AQ」、「NIPSIL ER」、「NIPSIL RS-150」；などが挙げられる。

[0137] カーボンブラックとしては、たとえば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラックおよびグラファイトが挙げられる。チャンネルブラックとしては、たとえば、EPC、MPC、およびCCが挙げられる。ファーネスカーボンブラックとしては、たとえば、SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCFおよびECFが挙げられる。サーマルブラックとしては、たとえば、FTおよびMTが挙げられる。カーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0138] 本発明のゴム組成物中における充填剤の配合量は、ゴム組成物中の重合体成分100重量部に対して、好ましくは10～250重量部であり、より好ましくは15～150重量部、さらに好ましくは20～130重量部である。充填剤の配合量を上記範囲とすることにより、ゴム組成物を、加工性に優れ、低温特性および耐ブルーム性に一層優れたゴム架橋物を与えることができるものとすることができる。

[0139] 本発明のゴム組成物には、得られるゴム架橋物の特性をさらに改良するという観点より、さらにシランカップリング剤を配合してもよい。シランカップリング剤としては、特に限定されず、種々のシランカップリング剤を用いることができるが、本発明においては、スルフィド系、メルカプト系、保護化メルカプト系（たとえば、カルボニルチオ基を持つもの）、チオシアネート系、ビニル系、アミノ系、メタクリレート系、グリシドキシ系、ニトロ系、エポキシ系またはクロロ系のシランカップリング剤を好適に用いることができる。シランカップリング剤の具体例としては、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）トリスルフィド、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-〔エト

キシビス (3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ) シリル] -1-プロパンチオール、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィド、3-チオシアネートプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、および3-クロロプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。また、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のNXT-Z100、NXT-Z30、NXT-Z45、NXT-Z60、NXT、エボニック・デグッサ社製のSi69、Si75、VP Si363なども用いることができる。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらの1種または2種以上を予めオリゴマー化させて、オリゴマー化させた状態にて用いてもよい。シランカップリング剤の配合量は、充填剤100重量部に対して、好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは1~15重量部である。

[0140] さらに、本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、老化防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、粘着付与剤、などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。

[0141] 本発明のゴム組成物を得るためには、常法に従って、本発明の油展共役ジエン系重合体と、充填剤と、必要に応じて用いられるその他の成分とを混練すればよい。混練温度は、好ましくは80~200℃、より好ましくは120~180℃であり、混練時間は、好ましくは30秒~30分である。

[0142] <架橋性ゴム組成物>

本発明の架橋性ゴム組成物は、上述した本発明のゴム組成物と、架橋剤と

を含有する。

- [0143] 架橋剤としては、たとえば、硫黄、ハロゲン化硫黄などの含硫黄化合物、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂などが挙げられる。これらの中でも、硫黄が好ましく使用される。架橋剤の配合量は、ゴム組成物中の重合体成分100重量部に対して、好ましくは0.1～15重量部、より好ましくは0.5～5重量部、特に好ましくは1～4重量部である。
- [0144] さらに、本発明の架橋性ゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、架橋促進剤、架橋活性化剤、老化防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、粘着付与剤、などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。
- [0145] 架橋剤として、硫黄または含硫黄化合物を用いる場合には、架橋促進剤および架橋活性化剤を併用することが好ましい。架橋促進剤としては、たとえば、スルフェンアミド系架橋促進剤；グアニジン系架橋促進剤；チオウレア系架橋促進剤；チアゾール系架橋促進剤；チウラム系架橋促進剤；ジチオカルバミン酸系架橋促進剤；キサントゲン酸系架橋促進剤；などが挙げられる。これらのなかでも、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが好ましい。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。架橋促進剤の配合量は、架橋性ゴム組成物中の重合体成分100重量部に対して、好ましくは0.1～15重量部、より好ましくは0.5～5重量部、特に好ましくは1～4重量部である。
- [0146] 架橋活性化剤としては、たとえば、ステアリン酸などの高級脂肪酸；酸化亜鉛；などを挙げることができる。これらの架橋活性化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。架橋活性化剤の配合量は、架橋性ゴム組成物中の重合体成分100重量部に対して、好ましくは0.05～20重量部、特に好ましくは0.5～15重量部である。
- [0147] 本発明の架橋性ゴム組成物を得るためには、常法に従って各成分を混練すればよく、たとえば、架橋剤や架橋促進剤などの熱に不安定な成分を除く成分と油展共役ジエン系重合体と充填剤とを混練後、その混練物に架橋剤や架

橋促進剤などの熱に不安定な成分を混合して目的の組成物を得ることができる。熱に不安定な成分を除く成分と油展共役ジエン系重合体と充填剤との混練温度は、好ましくは80～200℃、より好ましくは120～180℃であり、その混練時間は、好ましくは30秒～30分である。また、その混練物と熱に不安定な成分との混合は、通常100℃以下、好ましくは80℃以下まで冷却した後に行われる。

[0148] <ゴム架橋物>

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明の架橋性ゴム組成物を架橋してなるものである。

[0149] 本発明のゴム架橋物は、本発明の架橋性ゴム組成物を用い、たとえば、所望の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、ロールなどにより成形を行い、加熱することにより架橋反応を行い、ゴム架橋物として形状を固定化することにより製造することができる。この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行ってもよい。成形温度は、通常、10～200℃、好ましくは25～120℃である。架橋温度は、通常、100～200℃、好ましくは130～190℃であり、架橋時間は、通常、1分～24時間、好ましくは2分～12時間、特に好ましくは3分～6時間である。

[0150] また、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、表面が架橋していても内部まで十分に架橋していない場合があるので、さらに加熱して二次架橋を行ってもよい。

[0151] 加熱方法としては、プレス加熱、スチーム加熱、オープン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる一般的な方法を適宜選択すればよい。

[0152] このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、上述した本発明の油展共役ジエン系重合体を用いて得られるものであるため、低温特性および耐ブルーム性に優れるものである。そのため、本発明のゴム架橋物は、その優れた特性を活かし、たとえば、タイヤにおいて、キャップトレッド、ベーストレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ各部位の材料；ホ

ース、ベルト、マット、防振ゴム、その他の各種工業用品の材料；樹脂の耐衝撃性改良剤；樹脂フィルム緩衝剤；靴底；ゴム靴；ゴルフボール；玩具；などの各種用途に用いることができる。とりわけ、本発明のゴム架橋物は、低燃費特性および耐摩耗特性に優れることから、タイヤの材料に好適である。

実施例

[0153] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、以下において、「部」は、特に断りのない限り重量基準である。また、試験および評価は下記に従った。

[0154] [オイル (B) の UV/R I 検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$]

オイル (B) について、示差屈折率検出器を用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 分析を行い、溶出曲線を得た。得られた溶出曲線における、オイル (B) 由来の溶出面積 (単位: $mV \times sec$) を、R I 検出面積 $[X_{RI}]$ として求めた。また、示差屈折率検出器に代えて、紫外吸光検出器を用いた以外は、上記と同様にして溶出曲線を得て、得られた溶出曲線における、オイル (B) 由来の溶出面積 (単位: $mV \times sec$) を、UV 検出面積 $[X_{UV}]$ として求めた。そして、UV 検出面積 $[X_{UV}]$ を、R I 検出面積 $[X_{RI}]$ で除することにより、UV/R I 検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ を算出した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィの具体的な測定条件は、以下のとおりとした。

測定器：高速液体クロマトグラフ (東ソー社製、商品名「HLC-8320」)

カラム：東ソー社製ポリスチレン系カラム、商品名「GMH-HR-H」を二本直列に連結した。

検出器：示差屈折率 (R I)、紫外吸光 (UV)

溶離液：テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

[0155] [オイル (B) の最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$]

]]

オイル（B）について、示差走査熱量測定（DSC）を行い、得られたチャートを観察し、チャート中の融解熱ピークを特定した。チャート中に、融解熱ピークが複数観察される場合には、まず、各融解熱ピークの熱量に対応するチャート面積（各融解熱ピークのピークプロファイルと、ベースラインとで囲まれる部分の面積）を求め、次いで、各融解熱ピークの熱量に対応するチャート面積の総和を算出することで、総融解熱量に対応するチャート面積を求めた。そして、総融解熱量に対応するチャート面積に対して、任意の融解熱ピークの熱量に対応するチャート面積が10面積%以上である場合に、当該融解熱ピークを、総融解熱量に対して10%以上の熱量を示す融解熱ピークと特定した。そして、総融解熱量に対して10%以上の熱量を示す融解熱ピークのうち、最も高いピーク温度を有する融解熱ピークについて、補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ を求めた。ここで、本明細書において、補外融解開始温度は、融解熱ピークのピークプロファイル中の低温側領域において、最大勾配となる部分の接線と、ベースラインとの交点に対応する温度である。なお、チャート中に、融解熱ピークが1つのみ観察される場合には、当該融解熱ピークの補外融解開始温度を求めた。示差走査熱量測定の具体的な測定条件は、以下の通りとした。

測定器：示差走査熱量測定装置（PerkinElmer製、商品名「DSC8500」）

昇温速度：20℃/分

ページガス：ヘリウム

[0156] [共役ジエン系重合体の重量平均分子量、カップリング率]

共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によりポリスチレン換算の分子量に基づくチャートを得て、得られたチャートに基づいて求めた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィの具体的な測定条件は、以下のとおりとした。

測定器：高速液体クロマトグラフ（東ソー社製、商品名「HLC-832

0」)

カラム：東ソー社製ポリスチレン系カラム、商品名「GMH-HR-H」を二本直列に連結した。

検出器：示差屈折率（RI）

溶離液：テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

なお、カップリング率は、上記の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィにより得られた溶出曲線において、最も小さいピークトップ分子量（カップリング反応前の重合体鎖に対応するピークトップ分子量）を有するピークを特定した後、当該ピークのピークトップ分子量の1.5倍以上のピークトップ分子量（カップリング重合体に対応するピークトップ分子量）を有する部分の溶出面積を求め、これを全溶出面積で除し、百分率に変換することにより求めた。

[0157] [共役ジエン系重合体の芳香族ビニル単量体単位含有量、ビニル結合含有量]

共役ジエン系重合体の芳香族ビニル単量体単位含有量、およびビニル結合含有量は、¹H-NMRにより測定した。

[0158] [油展共役ジエン系重合体のムーニー粘度（ML1+4，100℃）]

JIS K6300に従い、ムーニー粘度計（島津製作所社製）を用いて測定した。

[0159] [ゴム架橋物のtanδピーク温度指数（低温特性）]

厚さ2mmのシート状のゴム架橋物から、長さ50mm、幅12.7mm、厚さ2mmの試験片を得た。得られた試験片に対して、ARES-G2（テイエイインスツルメント社製）を用い、動的歪み0.5%、周波数10Hzの条件で-100℃から20℃におけるtanδを測定した。上記の条件で得られたチャートにおいて、最もtanδの値が高くなった時の温度（単位：℃）を求めた。そして、実施例1～3および比較例2～3の結果については、比較例1におけるtanδピーク温度（単位：℃）を100とした

場合の、各実施例・比較例における $\tan \delta$ ピーク温度の指数を求め、 $\tan \delta$ ピーク温度指数とした。また、実施例4～5および比較例5の結果については、比較例4における $\tan \delta$ ピーク温度（単位：℃）を100とした場合の、各実施例・比較例における $\tan \delta$ ピーク温度の指数を求め、 $\tan \delta$ ピーク温度指数とした。なお、比較例1および比較例4における $\tan \delta$ ピーク温度は0℃未満であり、 $\tan \delta$ ピーク温度指数が大きいほど、 $\tan \delta$ ピーク温度が低いことを意味する。 $\tan \delta$ ピーク温度指数が大きいほど、低温特性に優れると判断できる。

[0160] [ゴム架橋物の耐ブルーム性]

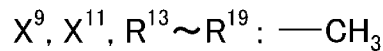
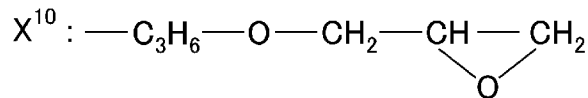
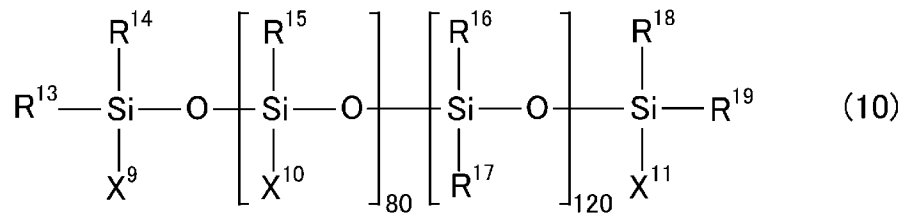
各実施例・比較例で得られたシート状のゴム架橋物を、温度23℃、湿度50%の雰囲気中で4週間保管し、ゴム架橋物表面のブルーム具合を目視にて観察した。ブルームが見られないものを○、ブルームが見られるものを×とした。ブルームが見られないほど、耐ブルーム性に優れる。

[0161] (重合例1 [共役ジエン系重合体A1の重合溶液a1])

内容積30Lの攪拌装置付きステンレス製重合反応器の中を、乾燥窒素で置換した。次に、工業用ヘキサン（住友化学社製、商品名：ヘキサン（一般品）、密度0.68g/mL）13.77kg、シクロヘキサン1.76kg、1,3-ブタジエン555g、スチレン900g、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン6.33mmol、を上記重合反応器内に投入した。次に、系内に含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量のn-ブチルリチウム（n-BuLi）を含有するn-ヘキサン溶液を重合反応器内に添加し、さらに、n-ブチルリチウム（n-BuLi）を9.31mmolを含有するn-ヘキサン溶液を重合反応器内に投入し、攪拌速度160rpm、重合反応器内温度40℃の条件で混合液を攪拌した。重合を開始してから30分経過後、上記混合液に、1,3-ブタジエン864g、およびスチレン129gをそれぞれ85分、70分かけて連続的に供給しながら混合液の攪拌を行った。重合を開始してから135分経過後、上記混合液に、1,3-ブタジエン38gを3分かけて連続的に供給しながら混合液の

攪拌を行い、さらに12分攪拌を行うことで重合溶液を得た。重合反応中の最高温度は70℃であった。次に、得られた重合溶液に、1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン0.22mmolを添加して15分間攪拌した後、下記式(10)で表されるポリオルガノシロキサンを、エポキシ基の含有量が0.34mmolとなるように添加し、20分間反応させた。その後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して、重合溶液を更に5分間攪拌した。次いで、この溶液に、老化防止剤として、2,4-ビス(オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール(RIANOX社製、商品名:RIANOX1520)を、共役ジエン系ゴム100部に対して0.20部添加して攪拌することで、共役ジエン系重合体A1を含む重合溶液a1を得た。

[化9]



[0162] 得られた重合溶液a1を10g採取し、55℃で12時間減圧乾燥することで、共役ジエン系重合体A1を得た。得られた共役ジエン系重合体A1について、上記の方法に従い測定したところ、重量平均分子量(Mw)は717,000、カップリング率は32.9%、スチレン単位含有量は41.2重量%、ブタジエン単位中のビニル結合含有量は32.5モル%であった。

[0163] (重合例2 [共役ジエン系重合体A2の重合溶液a2])

内容積20Lの攪拌装置付きステンレス製重合反応器の中を、乾燥窒素で置換した。次に、工業用ヘキサン(住友化学社製、商品名:ヘキサン(一般

品)、密度 0.68 g/mL) 8.84 kg 、テトラヒドロフラン 6.95 mL 、エチレングリコールジブチルエーテル 0.57 mL 、1,3-ブタジエン 693 g 、スチレン 228 g を上記重合反応器内に投入した。次に、系内に含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量の n -ブチルリチウム($n\text{-BuLi}$)を含有する n -ヘキサン溶液を重合反応器内に添加し、さらに、 n -ブチルリチウム($n\text{-BuLi}$)を 6.99 mmol を含有する n -ヘキサン溶液を重合反応器内に投入し、攪拌速度 160 rpm 、重合反応器内温度 45°C の条件で混合液を攪拌した。重合を開始してから7分経過後、上記混合液に、1,3-ブタジエン 936 g 、およびスチレン 59 g をそれぞれ70分かけて連続的に供給しながら混合液の攪拌を行い、重合を開始してから15分経過後には、上記混合液に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン 3.72 mmol を重合反応器内に投入した。重合を開始してから90分経過後、テトラクロロシラン 0.524 mmol を添加して15分間攪拌した後、変性剤である[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン 8.11 mmol を重合溶液に添加し、15分間攪拌した。次に、 $n\text{-BuLi}$ を 12.17 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合溶液に添加し、15分間攪拌した。次いで、メタノールを 1.2 mL 含有するヘキサン溶液 20 mL を重合反応器内に投入し、重合溶液を5分間攪拌した。重合反応中の最高温度は 70°C であった。次いで、この溶液に、老化防止剤として、2,4-ビス(オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール(RIANOX社製、商品名:RIANOX1520)を、共役ジエン系ゴム100部に対して0.20部添加して攪拌することで、共役ジエン系重合体A2を含む重合溶液a2を得た。

[0164] 得られた重合溶液a2を 10 g 採取し、 55°C で12時間減圧乾燥することで、共役ジエン系重合体A2を得た。得られた共役ジエン系重合体A2について、上記の方法に従い測定したところ、重量平均分子量(Mw)は $981,000$ 、カップリング率は 49.2% 、スチレン単位含有量は 14.5% 、重量%、ブタジエン単位中のビニル結合含有量は 24.7% であった。

[0165] 下記実施例および比較例では、下記のオイルB1～B6を用いた。

オイルB1：植物油『デリカエースHOL』（日清オイリオ社製、商品名：デリカエースHOL、ヨウ素価66）

オイルB2：植物油『大豆油』（日清オイリオ社製、商品名：大豆油、ヨウ素価130）

オイルB3：植物油『亜麻仁油』（日清オイリオ社製、商品名：亜麻仁油、ヨウ素価190）

オイルB4：石油系アロマオイル『T-DAE』（ENEOS社製、商品名：アロマックスT-DAE、融解ピーク無し）

オイルB5：植物由来オイル『Vivamax5000』（H&R社製、商品名：Vivamax5000、融解ピーク無し）

オイルB6：植物油『精製パーム油』（日清オイリオ社製、商品名：精製パーム油、ヨウ素価53）

[0166] オイルB1～B6について、上記の方法に従い、UV/R1検出面積比 $[X_{UV}/X_{R1}]$ および最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{i-m-a-x}]$ を測定した。結果を表1に示す。

[0167]（実施例1〔油展共役ジエン系重合体P1〕）

重合例1で得られた、共役ジエン系重合体A1を200g含む重合溶液a1に対して、オイルB1を、75g添加して攪拌し、次いで、得られた重合溶液の揮発分の大部分を常温、24時間で蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、油展共役ジエン系重合体P1を得た。得られた油展共役ジエン系重合体P1について、ムーニー粘度を測定した。結果を表1に示す。

[0168] 容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、油展共役ジエン系重合体P1を110重量部（ゴム成分としては80重量部）と、ポリブタジエンゴム（日本ゼオン社製、商品名：Nipol BR1220）20重量部とを30秒素練りし、次いでシリカ（Evonik社製、商品名：ULTRASIL 7000GR）80重量部と、シランカップリング剤（Evon

i k社製、商品名：S i 7 5) を6. 4重量部と、カーボンブラック（キャボットジャパン社製、商品名：N 3 3 9) を5. 0重量部と、酸化亜鉛（正同化学工業社製、商品名：酸化亜鉛 2種) を3. 0重量部と、ステアリン酸（新日本理化社製、商品名：ステアリン酸 5 0 S) を2. 0重量部と、N-フェニル-N' - (1, 3-ジメチルブチル) -p-フェニレンジアミン（大内新興化学工業社製、商品名：ノクラック6 C) を2. 0重量部とを添加し、さらに4. 5分間混練し、一次混練後のゴム組成物をラボプラストミルから放出した。該ゴム組成物の放出時のラボプラストミルの指示温度は160℃であった。一次混練後のゴム組成物を室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として3分間混練した後、二次混練後のゴム組成物をラボプラストミルから放出した。次いで、50℃のオープンロールで、二次混練後のゴム組成物に、硫黄（鶴見化学工業社製、商品名：金華印微粉硫黄 200 mesh) 1. 5重量部と、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（大内新興化学工業社製、商品名：ノクセラ-CZ-G) を1. 5重量部と、1, 3-ジフェニルグアニジン（大内新興化学工業社製、商品名：ノクセラ-D) 2. 0重量部とを加えて、これらを50℃に設定されたオープンロールで混練することで、シート状の架橋性ゴム組成物を得た。

[0169] 得られたシート状の架橋性ゴム組成物を160℃で35分間プレス架橋することで、厚さ2mmのシート状のゴム架橋物を得た。得られたシート状のゴム架橋物を用いて、
の試験片を作製し、この試験片を用いて、上記の方法により、低温特性および耐ブルーム性の評価を行なった。結果を表2に示す。

[0170] (実施例2, 3, 比較例1~3 [油展共役ジエン系重合体P2~P6])

オイルB1に代えて、表1に記載した種類のオイル(B2~B6)を75g添加した以外は、実施例1と同様にして油展共役ジエン系重合体(P2~P6)を得た。得られた油展共役ジエン系重合体について、ムーニー粘度を測定した。結果を表1に示す。また、得られた油展共役ジエン系重合体を用

いた以外は、実施例1と同様にして、シート状のゴム架橋物を得て、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表2に示す。

[0171] [表1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
共役ジエン系重合体(A)						
種類	A1					
重量平均分子量	717,000					
カップリング率	[%] 32.9					
スチレン単位含有量	[重量%] 41.2					
ビニル結合含有量	[モル%] 32.5					
オイル(B)						
種類	B1	B2	B3	B4	B5	B6
UV/R検出面積比 [X _{UV} /X _{RI}]	0.17	0.39	1.14	20.5	24.4	0.10
最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 [T _{int-max}] [°C]	-7.6	-30.9	-15.4	-	-	43.6
ヨウ素価	66	130	190	-	-	53
	g ^t /100g					
油展共役ジエン系重合体						
種類	P1	P2	P3	P4	P5	P6
共役ジエン系重合体(A)の含有量	100	100	100	100	100	100
オイル(B)の含有量	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
ムーニー粘度(ML1+4, 100°C)	35	33	33	52	55	33

[0172]

[表2]

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
ゴム組成物中の重合体成分						
油展共役ジエン系重合体(P1) [重量部]	110					
油展共役ジエン系重合体(P2) [重量部]		110				
油展共役ジエン系重合体(P3) [重量部]			110			
油展共役ジエン系重合体(P4) [重量部]				110		
油展共役ジエン系重合体(P5) [重量部]					110	
油展共役ジエン系重合体(P6) [重量部]						110
ポリブタジエンゴム [重量部]	20	20	20	20	20	20
評価						
tan δ ピーク温度指数(低温特性)	127	159	168	100	83	115
耐ブルーム性	○	○	○	○	○	×

[0173] 表2に示すように、共役ジエン系重合体(A) 100重量部に対して、(1) UV/R I検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ が10以下であり、(2) 最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ が23℃以下であるオイル(B) 5~60重量部を用いて伸展してなる油展共役ジエン系重合体は、低温特性および耐ブルーム性に優れるゴム架橋物を与えることができるものであった(実施例1~3)。

[0174] 一方、UV/R I検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$ が10以下ではないオイルを用いて伸展してなる油展共役ジエン系重合体は、低温特性に劣るゴム架橋物を与えるものであった(比較例1, 2)。

[0175] また、最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ が23℃以下ではないオイルを用いて伸展してなる油展共役ジエン系重合体は、耐ブルーム性に劣るゴム架橋物を与えるものであった(比較例3)。

[0176] (実施例4 [油展共役ジエン系重合体P7])

重合例2で得られた、共役ジエン系重合体A2を200g含む重合溶液a2に対して、オイルB2を、50g添加して攪拌し、次いで、得られた重合溶液の揮発分の大部分を常温、24時間で蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、油展共役ジエン系重合体P7を得た。得られた油展共役ジエン系重合体P7について、ムーニー粘度を測定した。結果を表3に示す。また、得られた油展共役ジエン系重合体P7を100重量部(ゴム

成分としては80重量部)用いた以外は、実施例1と同様にして、シート状のゴム架橋物を得て、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表4に示す。

[0177] (実施例5, 比較例4, 5 [油展共役ジエン系重合体P8~P10])

オイルB2に代えて、表3に記載した種類のオイル(B3, B4, B6)を50g添加した以外は、実施例2と同様にして油展共役ジエン系重合体(P8~P10)を得た。得られた油展共役ジエン系重合体について、ムーニー粘度を測定した。結果を表3に示す。また、得られた油展共役ジエン系重合体を100重量部(ゴム成分としては80重量部)用いた以外は、実施例1と同様にして、シート状のゴム架橋物を得て、実施例1と同様にして測定および評価を行った。結果を表4に示す。

[0178]

[表3]

表 3

	実施例4	実施例5	比較例4	比較例5
共役ジエン系重合体(A)				
種類	A2			
重量平均分子量	981,000			
カップリング率	49.2			
スチレン単位含有量	14.5			
ビニル結合含有量	24.7			
オイル(B)				
種類	B2	B3	B4	B6
UV/RI検出面積比 $[X_{UV}/X_{RI}]$	0.39	1.14	20.5	0.10
最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{in-max}]$	-30.9	-15.4	-	43.6
ヨウ素価	130	190	-	53
	gI ² /100g			
油展共役ジエン系重合体				
種類	P7	P8	P9	P10
共役ジエン系重合体(A)の含有量	100	100	100	100
オイル(B)の含有量	25.0	25.0	25.0	25.0
ムーニー粘度(ML1+4, 100°C)	77	78	85	78

[0179]

[表4]

表 4

	実施例4	実施例5	比較例4	比較例5
ゴム組成物中の重合体成分				
油展共役ジエン系重合体(P7) [重量部]	100			
油展共役ジエン系重合体(P8) [重量部]		100		
油展共役ジエン系重合体(P9) [重量部]			100	
油展共役ジエン系重合体(P10) [重量部]				100
ポリブタジエンゴム [重量部]	20	20	20	20
評価				
tan δピーク温度指数(低温特性)	114	116	100	108
耐ブルーム性	○	○	○	×

[0180] 表4に示すように、共役ジエン系重合体(A)100重量部に対して、(1) UV/R1検出面積比 $[X_{UV}/X_{R1}]$ が10以下であり、(2) 最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ が23℃以下であるオイル(B)5~60重量部を用いて伸展してなる油展共役ジエン系重合体は、低温特性および耐ブルーム性に優れるゴム架橋物を与えることができるものであった(実施例4, 5)。

[0181] 一方、UV/R1検出面積比 $[X_{UV}/X_{R1}]$ が10以下ではないオイルを用いて伸展してなる油展共役ジエン系重合体は、低温特性に劣るゴム架橋物を与えるものであった(比較例4)。

[0182] また、最も高温側の融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ が23℃以下ではないオイルを用いて伸展してなる油展共役ジエン系重合体は、耐ブルーム性に劣るゴム架橋物を与えるものであった(比較例5)。

請求の範囲

- [請求項1] 共役ジエン系重合体 (A) をオイル (B) で伸展してなる油展共役ジエン系重合体であって、
- 前記共役ジエン系重合体 (A) 100重量部に対する前記オイル (B) の含有量が、5～60重量部であり、
- 前記オイル (B) が、
- (1) 示差屈折率検出器および紫外吸光検出器を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析を行う場合の、示差屈折率検出器を用いて検出される溶出曲線における、前記オイル (B) 由来の溶出面積をR1検出面積 $[X_{R1}]$ とし、紫外吸光検出器を用いて検出される溶出曲線における、前記オイル (B) 由来の溶出面積をUV検出面積 $[X_{UV}]$ とした場合における、R1検出面積 $[X_{R1}]$ に対するUV検出面積 $[X_{UV}]$ の比 $[X_{UV}/X_{R1}]$ が10以下であり、
- (2) 示差走査熱量測定により測定される融解熱ピークを1つ以上有し、示差走査熱量測定により測定される総融解熱量に対して10%以上の熱量を示す融解熱ピークのうち、最も高いピーク温度を有する融解熱ピークの補外融解開始温度 $[T_{im-max}]$ が23℃以下であること、
- を特徴とする油展共役ジエン系重合体。
- [請求項2] 前記オイル (B) のヨウ素価が150以上である請求項1に記載の油展共役ジエン系重合体。
- [請求項3] ムーニー粘度 (ML1+4, 100℃) が10～200である請求項1または2に記載の油展共役ジエン系重合体。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の油展共役ジエン系重合体と、充填剤とを含有するゴム組成物。
- [請求項5] 前記充填剤として、シリカを含有する請求項4に記載のゴム組成物。
- [請求項6] さらにシランカップリング剤を含有する請求項4または5に記載の

ゴム組成物。

[請求項7] 請求項4～6のいずれかに記載のゴム組成物と、架橋剤とを含有する架橋性ゴム組成物。

[請求項8] 請求項7に記載の架橋性ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

[請求項9] 請求項8に記載のゴム架橋物を含むタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 9/00</i> (2006.01)i; <i>B60C 1/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 91/00</i> (2006.01)i FI: C08L9/00; B60C1/00 A; C08L91/00		
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) C08L9/00; B60C1/00; C08L91/00		
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 1971-2023 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) Japio-GPG/FX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/074617 A1 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 05 July 2007 (2007-07-05) claims, examples	1-9
X	JP 2007-291347 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 08 November 2007 (2007-11-08) claims, examples	1-9
A	JP 2018-138648 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER CO.) 06 September 2018 (2018-09-06)	1-9
A	JP 2004-352729 A (RIKEN TECHNOS CORP.) 16 December 2004 (2004-12-16)	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 15 March 2023		Date of mailing of the international search report 28 March 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/JP2023/001758

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2007/074617	A1	05 July 2007	US	2010/0252162	A1	
					claims, examples		
				EP	1967544	A1	
				CN	101346425	A	
				KR	10-2008-0081015	A	
JP	2007-291347	A	08 November 2007	US	2007/0232745	A1	
					claims, examples		
				EP	1840161	A1	
				CN	101067008	A	
JP	2018-138648	A	06 September 2018	US	2018/0148567	A1	
				EP	3336142	A1	
JP	2004-352729	A	16 December 2004	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 9/00(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; C08L 91/00(2006.01)i FI: C08L9/00; B60C1/00 A; C08L91/00		
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）） C08L9/00; B60C1/00; C08L91/00 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 1971-2023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） Japio-GPG/FX		
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	WO 2007/074617 A1 (住友ゴム工業株式会社) 05.07.2007 (2007-07-05) 請求の範囲、実施例	1-9
X	JP 2007-291347 A (住友ゴム工業株式会社) 08.11.2007 (2007-11-08) 特許請求の範囲、実施例	1-9
A	JP 2018-138648 A (ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー) 06.09.2018 (2018-09-06)	1-9
A	JP 2004-352729 A (リケンテクノス株式会社) 16.12.2004 (2004-12-16)	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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	15.03.2023	国際調査報告の発送日 28.03.2023
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） 松元 洋 4J 4166 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/JP2023/001758

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2007/074617	A1	05.07.2007	US	2010/0252162	A1	
					特許請求の範囲、実施例		
				EP	1967544	A1	
				CN	101346425	A	
				KR	10-2008-0081015	A	
JP	2007-291347	A	08.11.2007	US	2007/0232745	A1	
					特許請求の範囲、実施例		
				EP	1840161	A1	
				CN	101067008	A	
JP	2018-138648	A	06.09.2018	US	2018/0148567	A1	
				EP	3336142	A1	
JP	2004-352729	A	16.12.2004	(ファミリーなし)			