

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-149239

(P2012-149239A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08L 15/00	(2006.01)	C08L	15/00	4J002
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36	4J100
C08C 19/34	(2006.01)	C08C	19/34	
B60C 1/00	(2006.01)	B60C	1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2011-282212 (P2011-282212)	(71) 出願人	000229117
(22) 出願日	平成23年12月22日 (2011.12.22)		日本ゼオン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-291600 (P2010-291600)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(32) 優先日	平成22年12月28日 (2010.12.28)	(74) 代理人	110000338
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		特許業務法人原謙三国際特許事務所
		(72) 発明者	伊東 和哉
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	坂田 雅英
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 AC111 AC112 CC033 DA036 DA047
			DJ016 EK007 EN037 ES017 FD016
			FD147 GN01
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性共役ジエン系ゴム組成物、ゴム組成物、ゴム架橋物、タイヤ及び変性共役ジエン系ゴム組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】低発熱性、耐摩耗性及びウェットグリップ性の性能に優れるゴム架橋物を得るための変性共役ジエン系ゴム組成物を提供する。

【解決手段】本発明の変性共役ジエン系ゴム組成物は、エポキシ基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を1分子中に3以上有している変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものであり、Tgが-60～-10である変性共役ジエン系ゴム(A)と、変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものであり、Tgが-120～-50であり、変性共役ジエン系ゴム(A)よりTgが20～100

低い変性共役ジエン系ゴム(B)と、の混合物を含み、変性共役ジエン系ゴム(A)と変性共役ジエン系ゴム(B)との重量混合比が、ゴム(A):ゴム(B)にて、(50:50)～(95:5)である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 3 以上有している変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものであり、ガラス転移温度が -60 以上、 -10 以下である変性共役ジエン系ゴム (A) と、

上記変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものであり、ガラス転移温度が -120 以上、 -50 以下であり、上記変性共役ジエン系ゴム (A) よりガラス転移温度が 20 以上 100 以下低い変性共役ジエン系ゴム (B) と、

10

の混合物を含み、

変性共役ジエン系ゴム (A) と変性共役ジエン系ゴム (B) との重量混合比が、変性共役ジエン系ゴム (A) : 変性共役ジエン系ゴム (B) にて、 $(50 : 50) \sim (95 : 5)$ である、変性共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項 2】

上記変性共役ジエン系ゴム (A) は、共役ジエン単量体単位 40 重量%以上、 95 重量%以下と、芳香族ビニル単量体単位 5 重量%以上、 60 重量%以下と、を含み、かつ、上記変性共役ジエン系ゴム (A) の共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量が 90 重量%以下であり、

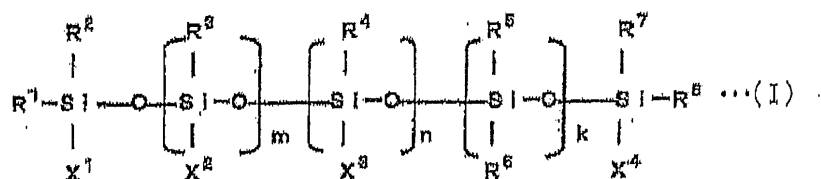
上記変性共役ジエン系ゴム (B) は、共役ジエン単量体単位 70 重量%以上と、芳香族ビニル単量体単位 30 重量%以下と、を含み、かつ、上記変性共役ジエン系ゴム (B) の共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量が 55 重量%以下である、請求項 1 に記載の変性共役ジエン系ゴム組成物。

20

【請求項 3】

上記変性剤が下記一般式 (I) で示されるポリオルガノシロキサンである、請求項 1 又は 2 に記載の変性共役ジエン系ゴム組成物。

【化 1】



30

(上記一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^8$ は、炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基又は炭素数 $6 \sim 12$ 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^1 及び X^4 は、炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 12$ のアリール基、炭素数 $1 \sim 5$ のアルコキシ基、及び、エポキシ基を含有する炭素数 $4 \sim 12$ の基、からなる群より選ばれるいずれかの基であり、 X^1 及び X^4 は同一であっても相違していてもよい。 X^2 は、炭素数 $1 \sim 5$ のアルコキシ基、又は、エポキシ基を含有する炭素数 $4 \sim 12$ の基、であり、複数ある X^2 は同一であっても相違していてもよい。 X^3 は、アルキレングリコールの $2 \sim 20$ の繰返し単位を含有する基であり、 X^3 が複数あるときは、それらは同一であっても相違していてもよい。 m は $3 \sim 200$ の整数、 n は $0 \sim 200$ の整数、 k は $0 \sim 200$ の整数である。)

40

【請求項 4】

上記変性共役ジエン系ゴム (A) 及び上記変性共役ジエン系ゴム (B) は、それぞれ、共役ジエン系重合体鎖の活性末端に、上記変性剤に含まれるエポキシ基及び / 又はアルコキシ基を、当該エポキシ基及びアルコキシ基の総量 / 当該活性末端の比が 0.03 当量以上、 0.6 当量以下にて、反応させたものである、請求項 1 $\sim$ 3 のいずれか 1 項に記載の変性共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項 5】

50

上記変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）における、共役ジエン単量体単位中のシス－１，４結合の含有量が６０重量％以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載の変性共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項６】

請求項１～５のいずれか１項に記載の変性共役ジエン系ゴム組成物と、当該変性共役ジエン系ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、１０重量部以上、２００重量部以下のシリカと、を含む、ゴム組成物。

【請求項７】

架橋剤をさらに含む、請求項６に記載のゴム組成物。

【請求項８】

請求項７に記載の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。

【請求項１０】

エポキシ基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を１分子中に３以上有する変性剤にて、共役ジエン系重合体鎖の活性末端の少なくとも一部に、上記変性剤に含まれるエポキシ基及び／又はアルコキシ基を、当該エポキシ基及びアルコキシ基の総量／当該活性末端の比が０．０３当量以上、０．６当量以下にて反応させることにより、当該共役ジエン系重合体鎖を変性させ、ガラス転移温度が－６０以上、－１０以下である変性共役ジエン系ゴム（Ａ）を得る変性共役ジエン系ゴム（Ａ）の製造工程と、

上記変性剤にて、共役ジエン系重合体鎖の活性末端の少なくとも一部に、上記変性剤に含まれるエポキシ基及び／又はアルコキシ基を、当該エポキシ基及びアルコキシ基の総量／当該活性末端の比が０．０３当量以上、０．６当量以下にて反応させることにより、当該共役ジエン系重合体鎖を変性させ、ガラス転移温度が－１２０以上、－５０以下であり、上記変性共役ジエン系ゴム（Ａ）よりガラス転移温度が２０以上１００以下低い変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）を得る変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）の製造工程と、

上記変性共役ジエン系ゴム（Ａ）及び上記変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）を、重量比（変性共役ジエン系ゴム（Ａ）：変性共役ジエン系ゴム（Ｂ））にて、（５０：５０）～（９５：５）の比で混合する混合工程と、
を含む、変性共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は変性共役ジエン系ゴム組成物、ゴム組成物、ゴム架橋物、タイヤ及び変性共役ジエン系ゴム組成物の製造方法に関する。さらに詳しくは、変性共役ジエン系ゴム組成物、この変性共役ジエン系ゴム組成物を含有するゴム組成物、このゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物、このゴム架橋物を含むタイヤ、及び変性共役ジエン系ゴム組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、自動車用のタイヤには、環境問題及び資源問題から低発熱性が強く求められており、安全性の面から優れたウェットグリップ性が求められており、耐久性の面から優れた耐摩耗性が求められている。

【０００３】

充填剤としてシリカを配合したゴム組成物を用いたタイヤは、カーボンブラックを配合したゴム組成物を用いたタイヤに比べて、低発熱性に優れる。そのため、タイヤに、シリカを配合したゴム組成物を用いることにより、低燃費なタイヤを製造することができる。

【０００４】

しかし、従来のゴムをシリカと配合しても、シリカとの親和性が劣るため、ゴムとシリカとが分離しやすく、未架橋ゴム組成物の加工性が劣り、得られるタイヤの低発熱性及び

10

20

30

40

50

耐摩耗性が不十分となる。

【 0 0 0 5 】

そこで、種々のシランカップリング剤を添加してタイヤを改良することが多い。しかし、シランカップリング剤を扱うには高度な加工技術が必要であり、また、シランカップリング剤が高価なことから配合量が多くなると、タイヤの製造コストが高くなるという問題がある。

【 0 0 0 6 】

このような問題を解決するために、近年、ゴムの活性末端に特定の変性剤を反応させることにより、ゴム自体にシリカとの親和性を持たせる技術が検討されている。

【 0 0 0 7 】

しかし、このような変性されたゴムを用いても、ガラス転移温度が低い変性ゴムを用いたタイヤでは低発熱性は改良されるがウェットグリップ性は悪化したり、ガラス転移温度が高い変性ゴムを用いたタイヤではウェットグリップ性は改良されるものの低発熱性と耐摩耗性は悪化したりするという問題がある。

【 0 0 0 8 】

そこで、異種のゴムを混合して用いることにより、これら性能バランスを得ることが検討されている。

【 0 0 0 9 】

特許文献 1 には、窒素原子を含有する特定の変性剤で変性されたスチレン - ブタジエンゴムと、当該特定の変性剤で変性されたブタジエンゴムとを混合した変性共役ジエン系重合体組成物が開示されている。

【 0 0 1 0 】

特許文献 2 には、ガラス転移温度が異なる変性共役ジエン系ゴムと未変性共役ジエン系ゴムとを含有するゴム組成物が開示されている。

【 0 0 1 1 】

特許文献 3 には、変性スチレン - ブタジエンゴムと、シス - 1, 4 - 結合の含有量が 80 % という高い値の変性共役ジエン系ゴムとを含有するゴム組成物が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 2 - 2 8 4 9 3 0 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 2 2 0 3 2 3 号 公 報

【 特許文献 3 】 国際公開第 2 0 1 0 / 1 0 4 1 4 9 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

近年の自動車用タイヤに対する要求性能の高まりを鑑みると、上述の特許文献に記載されたゴム組成物を用いても、そのゴム組成物から得られるゴム架橋物の耐摩耗性、低発熱性及びウェットグリップ性の性能が不十分な場合がある。

【 0 0 1 4 】

そこで、本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、低発熱性、耐摩耗性及びウェットグリップ性の性能バランスに優れるゴム架橋物を得るための変性共役ジエン系ゴム組成物を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、特定の官能基を有する変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものであり、ガラス転移温度が特定範囲内にある変性共役ジエン系ゴム (A) と、上記変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものであり、ガラス転移温度が特定範囲内にあり、上記変性共役ジエン系ゴム (A)

10

20

30

40

50

よりガラス転移温度が特定温度低い変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）と、の特定重量比の混合物を含む変性共役ジエン系ゴム組成物により達成させることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【００１６】

すなわち、本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物は、エポキシ基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を１分子中に３以上有している変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものであり、ガラス転移温度が－６０以上、－１０以下である変性共役ジエン系ゴム（Ａ）と、上記変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものであり、ガラス転移温度が－１２０以上、－５０以下であり、上記変性共役ジエン系ゴム（Ａ）よりガラス転移温度が２０以上１００以下低い変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）と、の混合物を含み、変性共役ジエン系ゴム（Ａ）と変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）との重量混合比が、変性共役ジエン系ゴム（Ａ）：変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）にて、（５０：５０）～（９５：５）である。

10

20

【００１７】

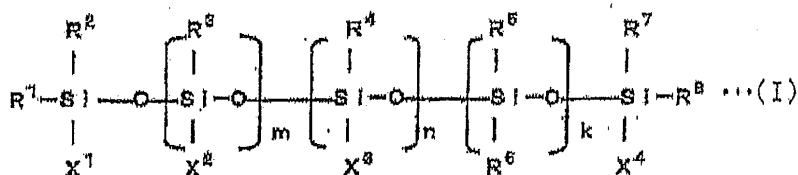
本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物では、上記変性共役ジエン系ゴム（Ａ）は、共役ジエン単量体単位４０重量％以上、９５重量％以下と、芳香族ビニル単量体単位５重量％以上、６０重量％以下と、を含み、かつ、上記変性共役ジエン系ゴム（Ａ）の共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量が９０重量％以下であり、上記変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）は、共役ジエン単量体単位７０重量％以上と、芳香族ビニル単量体単位３０重量％以下と、を含み、かつ、上記変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）の共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量が５５重量％以下であることがより好ましい。

【００１８】

本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物では、上記変性剤が下記一般式（Ｉ）

【００１９】

【化１】



30

【００２０】

（上記一般式（Ｉ）中、 $R^1 \sim R^8$ は、炭素数１～６のアルキル基又は炭素数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^1 及び X^4 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、及び、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、 X^1 及び X^4 は同一であっても相違していてもよい。 X^2 は、炭素数１～５のアルコキシ基、又は、エポキシ基を含有する炭素数４～１２の基、であり、複数ある X^2 は同一であっても相違していてもよい。 X^3 は、アルキレングリコールの２～２０の繰返し単位を含有する基であり、 X^3 が複数あるときは、それらは同一であっても相違していてもよい。 m は３～２００の整数、 n は０～２００の整数、 k は０～２００の整数である。）

40

で示されるポリオルガノシロキサンであることがより好ましい。

【００２１】

本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物では、上記変性共役ジエン系ゴム（Ａ）及び上記変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）は、それぞれ、共役ジエン系重合体鎖の活性末端に、上記変性剤に含まれるエポキシ基及び／又はアルコキシ基を、当該エポキシ基及びアルコキシ基の総量／当該活性末端の比が０．０３当量以上、０．６当量以下にて、反応させたものであることがより好ましい。

50

【 0 0 2 2 】

本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物では、上記変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）における、共役ジエン単量体単位中のシス - 1 , 4 結合の含有量が 6 0 重量 % 以下であることがより好ましい。

【 0 0 2 3 】

また、本発明に係るゴム組成物は、上記の本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物と、当該変性共役ジエン系ゴム組成物中のゴム成分 1 0 0 重量部に対して、1 0 重量部以上、2 0 0 重量部以下のシリカと、を含む。

【 0 0 2 4 】

本発明に係るゴム組成物では、架橋剤をさらに含むことがより好ましい。

10

【 0 0 2 5 】

また、本発明に係るゴム架橋物は、上記の本発明に係るゴム組成物を架橋してなる。

【 0 0 2 6 】

また、本発明に係るタイヤは、上記の本発明に係るゴム架橋物を含む。

【 0 0 2 7 】

また、本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物の製造方法は、エポキシ基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 3 以上有する変性剤にて、共役ジエン系重合体鎖の活性末端の少なくとも一部に、上記変性剤に含まれるエポキシ基及び / 又はアルコキシ基を、当該エポキシ基及びアルコキシ基の総量 / 当該活性末端の比が 0 . 0 3 当量以上、0 . 6 当量以下にて反応させることにより、当該共役ジエン系重合体鎖を変性させ、ガラス転移温度が - 6 0 以上、- 1 0 以下である変性共役ジエン系ゴム（Ａ）を得る変性共役ジエン系ゴム（Ａ）の製造工程と、上記変性剤にて、共役ジエン系重合体鎖の活性末端の少なくとも一部に、上記変性剤に含まれるエポキシ基及び / 又はアルコキシ基を、当該エポキシ基及びアルコキシ基の総量 / 当該活性末端の比が 0 . 0 3 当量以上、0 . 6 当量以下にて反応させることにより、当該共役ジエン系重合体鎖を変性させ、ガラス転移温度が - 1 2 0 以上、- 5 0 以下であり、上記変性共役ジエン系ゴム（Ａ）よりガラス転移温度が 2 0 以上 1 0 0 以下低い変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）を得る変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）の製造工程と、上記変性共役ジエン系ゴム（Ａ）及び上記変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）を、重量比（変性共役ジエン系ゴム（Ａ）：変性共役ジエン系ゴム（Ｂ））にて、（ 5 0 : 5 0 ） ~ （ 9 5 : 5 ）の比で混合する混合工程と、を含む。

20

30

【発明の効果】

【 0 0 2 8 】

本発明により、低発熱性、耐摩耗性及びウェットグリップ性の性能バランスに優れるゴム架橋物と、それを得るための変性共役ジエン系ゴム組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 9 】

< 変性共役ジエン系ゴム組成物 >

本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物は、エポキシ基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 分子中に 3 以上有している変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものであり、ガラス転移温度が - 6 0 以上、- 1 0 以下である変性共役ジエン系ゴム（Ａ）と、上記変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものであり、ガラス転移温度が - 1 2 0 以上、- 5 0 以下であり、上記変性共役ジエン系ゴム（Ａ）よりガラス転移温度が 2 0 以上 1 0 0 以下低い変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）と、の混合物を含み、変性共役ジエン系ゴム（Ａ）と変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）との重量混合比が、変性共役ジエン系ゴム（Ａ）：変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）にて、（ 5 0 : 5 0 ） ~ （ 9 5 : 5 ）である。本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物によれば、低発熱性、耐摩耗性及びウェットグリップ性の性能バランスに優れるゴム架橋物を得ることができる。「性能バランスに優れる」とは、低発熱性、耐摩耗性及びウェットグリッ

40

50

ブ性が全て優れていることはもちろん、いずれかの性能が若干劣っていたとしても他の性能が優れていることからタイヤ等の用途に好適に用いることができることも包含する。

【0030】

〔変性剤〕

本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物に含まれる変性共役ジエン系ゴム(A)及び変性共役ジエン系ゴム(B)は、いずれも、エポキシ基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を1分子中に3以上有している変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られる。

【0031】

本明細書において「変性剤」とは、1分子中に、共役ジエン系重合体鎖の活性末端と反応する官能基を有するものであり、本発明においては、この官能基はエポキシ基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基であり、その数は、1分子中に3以上である(以下、このような変性剤を「変性剤(C)」という。)。そして、異なる共役ジエン系重合体鎖の活性末端とそれぞれ反応して、変性共役ジエン系ゴム(A)及び変性共役ジエン系ゴム(B)をそれぞれ与える。エポキシ基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を1分子中に3以上有する変性剤(C)を用いることにより、変性剤(C)と共役ジエン系重合体鎖とを高効率に結合させることができるため、変性共役ジエン系ゴム(A)及び変性共役ジエン系ゴム(B)とシリカとの親和性が高まる。また、変性剤(C)を介して、高分岐の構造体が形成されるため、分子量が大きい変性共役ジエン系ゴム(A)及び変性共役ジエン系ゴム(B)を得ることができる。

10

20

【0032】

変性剤(C)としては、エポキシ基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を1分子中に3以上有するものであれば特に限定されないが、例えば、上記一般式(I)で示されるポリオルガノシロキサン；N，N-ビス(トリメチルシリル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N，N-ビス(トリメチルシリル)-3-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)アミノエチルトリメトキシシラン、N，N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン；等を挙げることができ、中でも上記一般式(I)で示されるポリオルガノシロキサンがより好ましい。上記一般式(I)で示されるポリオルガノシロキサンを用いることにより、耐摩耗性、低発熱性、及びウェットグリップ性のバランスに優れたゴム架橋物を得ることができる。

30

【0033】

一般式(I)で示されるポリオルガノシロキサンにおいて、一般式(I)の $R^1 \sim R^8$ 、 X^1 及び X^4 を構成し得る炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基及びシクロヘキシル基等が挙げられる。炭素数6～12のアリール基としては、例えば、フェニル基及びメチルフェニル基等が挙げられる。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、メチル基及びエチル基が好ましい。

【0034】

一般式(I)で示されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 、 X^2 及び X^4 を構成し得る炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基及びブトキシ基等が挙げられる。中でも、共役ジエン系重合体鎖の活性末端との反応性の観点から、メトキシ基及びエトキシ基が好ましい。

40

【0035】

また、一般式(I)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 、 X^2 、及び X^4 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、下記一般式(II)で表される基が挙げられる。

【0036】



一般式(II)中、 Z^1 は、炭素数1～10のアルキレン基又はアルキルアリーレン基

50

であり、 Z^2 はメチレン基、硫黄原子、又は酸素原子であり、E はエポキシ基を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である。

【0037】

一般式 (II) で表される基において、 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、且つ、E 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、且つ、E がグリシジル基であるものが特に好ましい。

【0038】

一般式 (I) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 及び X^4 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、又は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましく、また、 X^2 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 の基が好ましく、 X^1 及び X^4 が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 X^2 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。

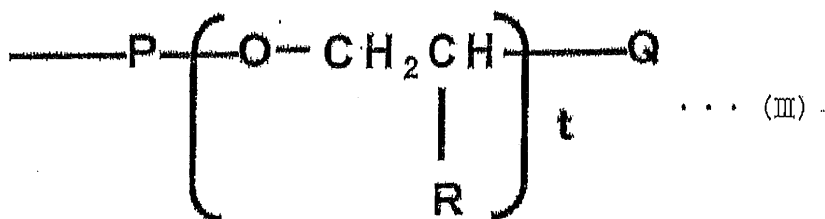
10

【0039】

一般式 (I) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^3 、すなわちアルキレングリコールの 2 ~ 20 の繰返し単位を含有する基としては、下記一般式 (III) で表される基が好ましい。

【0040】

【化2】



20

【0041】

一般式 (III) 中、t は 2 ~ 20 の整数であり、P は炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基又はアルキルアリーレン基であり、R は水素原子又はメチル基であり、Q は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基又はアリーロキシ基である。これらの中でも、t が 2 ~ 8 の整数であり、P が炭素数 3 のアルキレン基であり、R が水素原子であり、かつ、Q がメトキシ基であるものが好ましい。

30

【0042】

一般式 (I) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、m は 3 ~ 200、好ましくは 20 ~ 150、より好ましくは 30 ~ 120 の整数である。m が 3 以上であると、得られる変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) を含有する変性共役ジエン系ゴム組成物の加工性、及び得られるタイヤの低発熱性がより優れたものとなる。また、m が 200 以下であると、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。

【0043】

40

また、一般式 (I) 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 及び k の合計数は、3 以上 400 以下であることが好ましく、20 以上 300 以下であることがより好ましく、30 以上 250 以下であることが特に好ましい。m、n 及び k の合計数が 3 以上 400 以下であると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。

【0044】

変性剤 (C) 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。

50

【 0 0 4 5 】

変性剤 (C) の使用量については、目的とする変性共役ジエン系ゴム組成物、ゴム組成物、ゴム架橋物、タイヤの性能に応じて適宜設定できるが、共役ジエン系重合体鎖の活性末端に、変性剤 (C) に含まれるエポキシ基及び / 又はアルコキシ基を、当該エポキシ基及びアルコキシ基の総量 / 当該活性末端の比が 0 . 0 3 当量以上、 0 . 6 当量以下にて反応させる量であることが好ましく、 0 . 1 当量以上、 0 . 5 等量以下で反応させる量であることがより好ましく、 0 . 2 当量以上、 0 . 5 等量以下で反応させることが特に好ましい。この範囲であれば、低発熱性、耐摩耗性及びウェットグリップ性の性能バランスに優れたゴム架橋物を与える変性共役ジエン系ゴム組成物に含まれる変性共役ジエン系ゴムを得ることができる。また、当該エポキシ基及びアルコキシ基の総量 / 当該活性末端の比をこの範囲にすることにより、変性剤 (C) を介して、高分岐の構造体が形成されるため、分子量が大きい変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) を得ることができ、その結果、得られるゴム架橋物は耐摩耗性に優れる。

10

【 0 0 4 6 】

〔変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) 〕

変性共役ジエン系ゴム (A) は、ガラス転移温度が - 6 0 以上、 - 1 0 以下であり、変性剤 (C) で、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものである。

【 0 0 4 7 】

変性共役ジエン系ゴム (B) は、ガラス転移温度が - 1 2 0 以上、 - 5 0 以下であり、且つ、変性共役ジエン系ゴム (A) よりガラス転移温度が 2 0 以上 1 0 0 以下低く、変性剤 (C) で、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性させて得られるものである。

20

【 0 0 4 8 】

変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) を得るための、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖は、例えば、共役ジエン単量体単独、又は共役ジエン単量体及び芳香族ビニル単量体等の種々の単量体を後述する特定の条件下、特定の開始剤を用いて重合することにより得ることができる。

【 0 0 4 9 】

共役ジエン単量体としては、例えば、 1 , 3 - ブタジエン、イソプレン (2 - メチル - 1 , 3 - ブタジエン)、 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、及び 1 , 3 - ヘキサジエン等が挙げられる。これらの中でも、 1 , 3 - ブタジエン、及びイソプレンを用いることが好ましい。これらの共役ジエン単量体は、それぞれ単独で、又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

30

【 0 0 5 0 】

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α - メチルスチレン、 2 - メチルスチレン、 3 - メチルスチレン、 4 - メチルスチレン、 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 , 4 - ジイソプロピルスチレン、 2 , 4 - ジメチルスチレン、 4 - t - ブチルスチレン、 5 - t - ブチル - 2 - メチルスチレン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノメチルスチレン、及びジメチルアミノエチルスチレン等を挙げることができる。これらの中でも、スチレン、 α - メチルスチレン、及び 4 - メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。これらの芳香族ビニル単量体は、それぞれ単独で、又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【 0 0 5 1 】

また、本発明における本質的な特性を損なわない範囲において、所望により、共役ジエン単量体及び芳香族ビニル単量体以外の他の単量体を用いることができる。他の単量体としては、例えば、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリル等の α , β - 不飽和ニトリル ; アクリル酸、メタクリル酸、及び無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸又は酸無水物 ; メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、及びアクリル酸ブチル等の不飽和カルボン酸エステル ; 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

50

クロペンタジエン、及び 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン等の非共役ジエン；等を挙げることができる。これら他の単量体の使用量は、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖中の全単量体単位中、他の単量体単位が 10 重量%以下となる量を用いることが好ましく、5 重量%以下となる量を用いることがより好ましい。

【0052】

これらの単量体の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って、重合反応を阻害しないものであれば、特に制限なく使用できる。その具体例としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、及び 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、及びシクロヘキセン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素；等が挙げられる。不活性溶媒の使用量は、単量体濃度が、例えば、1 ~ 50 重量%であり、好ましくは 10 ~ 40 重量%となる量である。

10

【0053】

重合開始剤としては、これらの単量体を重合させて、活性末端を有する重合体鎖を与えることができるものであれば、特に限定されないが、例えば、有機アルカリ金属化合物及び有機アルカリ土類金属化合物が好ましく使用される。有機アルカリ金属化合物の具体例としては、例えば、*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、及びスチルベンリチウム等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、及び 1, 3, 5 - トリス（リチオメチル）ベンゼン等の有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレン等の有機ナトリウム化合物；カリウムナフタレン等の有機カリウム化合物；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、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、及びジケチルバリウム等が挙げられる。これらの重合開始剤のなかでも、有機モノリチウム化合物及び有機多価リチウム化合物を用いることが好ましく、有機モノリチウム化合物を用いることがより好ましく、*n* - ブチルリチウムを用いることが特に好ましい。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、ヘキサメチレンイミン、及びヘプタメチレンイミン（好ましくは、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、及びヘプタメチレンイミン）等の第 2 級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

20

30

【0054】

重合開始剤の使用量は、目的とする分子量に応じて決定すればよいが、単量体合計 1, 000 g 当り、例えば、1 ~ 20 mmol、好ましくは 1.5 ~ 15 mmol、より好ましくは 2 ~ 10 mmol の範囲である。

【0055】

これらの単量体を重合するに際し、重合温度は、例えば、- 80 ~ + 150、好ましくは 0 ~ 100、より好ましくは 20 ~ 90 の範囲である。重合様式としては、回分式、連続式等、いずれの様式をも採用できるが、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体とを共重合する場合は、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。

40

【0056】

活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体鎖とする場合、各単量体の結合様式は、例えば、ブロック状、テーパー状、ランダム状等種々の結合様式とすることができ、その中でもランダム状が好ましい。共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との結合様式をランダム状にする場合、重合系内において、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との合計量に対する芳香族ビニル単量体の比率が高くなりすぎないように、共役ジエン単量体又は共役ジエン単量体と芳香族ビニル単

50

量体とを、連続的又は断続的に重合系内に供給して重合することが好ましい。

【0057】

活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖における、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、重合に際し、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、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、及び2,2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン等の第三級アミン；アルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物；等が挙げられる。これらの中でも、エーテル化合物、及び第三級アミンが好ましく、その中でも、重合開始剤の金属とキレート構造を形成し得るものがより好ましく、2,2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン、及びテトラメチルエチレンジアミンが特に好ましい。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1molに対して、好ましくは0.001~100mol、より好ましくは0.01~10molの範囲で調節すればよい。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。

10

【0058】

活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の重量平均分子量は、特に限定されないが、10,000~2,000,000が好ましく、100,000~1,500,000がより好ましく、100,000~1,000,000が特に好ましい。

【0059】

活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の重量平均分子量(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、好ましくは1.0~1.5、より好ましくは1.0~1.4、特に好ましくは1.0~1.3である。

20

【0060】

変性共役ジエン系ゴム(A)及び変性共役ジエン系ゴム(B)は、それぞれ、変性剤(C)にて、活性末端を有する、異なる共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部をそれぞれ変性させて得られるものである。

【0061】

変性共役ジエン系ゴム(A)のガラス転移温度は、-60℃以上、-10℃以下であり、-50℃以上、-20℃以下が好ましい。変性共役ジエン系ゴム(A)のガラス転移温度が上記範囲内にあると、得られるタイヤの耐摩耗性が優れる。

30

【0062】

変性共役ジエン系ゴム(B)のガラス転移温度は、-120℃以上、-50℃以下であり、-100℃以上、-55℃以下が好ましい。また、変性共役ジエン系ゴム(B)のガラス転移温度は、変性共役ジエン系ゴム(A)のガラス転移温度より20℃以上100℃以下低い。変性共役ジエン系ゴム(B)のガラス転移温度が上記範囲内にあると、得られるタイヤの低発熱性に優れる。

【0063】

変性共役ジエン系ゴム(A)及び変性共役ジエン系ゴム(B)のガラス転移温度は、それぞれの共役ジエン系重合体鎖の芳香族ビニル単量体単位量、及び、共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量、で調節することができる。

40

【0064】

変性共役ジエン系ゴム(A)における、共役ジエン単量体単位及び芳香族ビニル単量体単位の含有量は、共役ジエン単量体単位40重量%以上、95重量%以下、及び芳香族ビニル単量体単位5重量%以上、60重量%以下が好ましく、共役ジエン単量体単位50重量%以上、80重量%以下、及び芳香族ビニル単量体単位20重量%以上、50重量%以下がより好ましい。

【0065】

変性共役ジエン系ゴム(B)における、共役ジエン単量体単位及び芳香族ビニル単量体単位の含有量は、共役ジエン単量体単位70重量%以上、及び芳香族ビニル単量体単位30重量%以下が好ましく、共役ジエン単量体単位80重量%以上、及び芳香族ビニル単量

50

体単位 20 重量% 以下がより好ましい。

【0066】

変性共役ジエン系ゴム (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は、共役ジエン単量体単位中、90 重量% 以下が好ましく、68 重量% 以下がより好ましい。また、変性共役ジエン系ゴム (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の下限値は、特に限定されないが、例えば、共役ジエン単量体単位中、5 重量% である。

【0067】

変性共役ジエン系ゴム (B) における、共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量は、共役ジエン単量体単位中、55 重量% 以下が好ましく、50 重量% 以下がより好ましい。また、変性共役ジエン系ゴム (B) における、共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量の下限値は、特に限定されないが、例えば、共役ジエン単量体単位中、5 重量% である。

10

【0068】

変性共役ジエン系ゴム (A) は、共役ジエン単量体単位 40 重量% 以上、95 重量% 以下、及び芳香族ビニル単量体単位 5 重量% 以上、60 重量% 以下を含み、かつ、変性共役ジエン系ゴム (A) の共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量が、共役ジエン単量体単位中、90 重量% 以下の範囲内で、変性共役ジエン系ゴム (A) のガラス転移温度が -60 以上、-10 以下になるように調節することが好ましく、共役ジエン単量体単位 50 重量% 以上、80 重量% 以下、及び芳香族ビニル単量体単位 20 重量% 以上、50 重量% 以下を含み、かつ、変性共役ジエン系ゴム (A) の共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量が、共役ジエン単量体単位中、68 重量% 以下の範囲内で、変性共役ジエン系ゴム (A) のガラス転移温度が -50 以上、-20 以下になるように調節することがより好ましい。このように調節することにより、得られるタイヤの耐摩耗性が優れる。

20

【0069】

変性共役ジエン系ゴム (B) は、共役ジエン単量体単位 70 重量% 以上、及び芳香族ビニル単量体単位 30 重量% 以下を含み、かつ、変性共役ジエン系ゴム (B) の共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量が、共役ジエン単量体単位中、55 重量% 以下の範囲内で、変性共役ジエン系ゴム (B) のガラス転移温度が -120 以上、-50 以下であり、かつ、上記変性共役ジエン系ゴム (A) のガラス転移温度より 20 以上 100 以下低くなるように調節することが好ましく、共役ジエン単量体単位 80 重量% 以上、及び芳香族ビニル単量体単位 20 重量% 以下を含み、かつ、変性共役ジエン系ゴム (B) の共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量が、共役ジエン単量体単位中、50 重量% 以下の範囲内で、変性共役ジエン系ゴム (B) のガラス転移温度が -100 以上、-55 以下であり、かつ、上記変性共役ジエン系ゴム (A) のガラス転移温度より 20 以上 100 以下低くなるように調節することがより好ましい。このように調節することにより、得られるタイヤの低発熱性に優れる。

30

【0070】

変性共役ジエン系ゴム (B) は、変性共役ジエン系ゴム (A) よりガラス転移温度が 20 以上 100 以下低く、30 以上 80 以下低いのが好ましい。変性共役ジエン系ゴム (B) と変性共役ジエン系ゴム (A) とのガラス転移温度の関係がこの範囲内であると、得られるタイヤは、低発熱性、耐摩耗性及びウェットグリップ性の性能バランスに優れる。また、変性共役ジエン系ゴム (B) と変性共役ジエン系ゴム (A) との相溶性がよく、変性共役ジエン系ゴム組成物の加工性が増し、得られるタイヤの耐摩耗性に優れる。

40

【0071】

変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) における、共役ジエン単量体単位中のシス - 1, 4 結合の含有量が 60 重量% 以下であることが好ましく、50 重量% 以下であることがより好ましく、40 重量% 以下であることが特に好ましい。重合開始剤として、上述した有機アルカリ金属化合物又は有機アルカリ土類金属化合物を使用して重合する場合、通常、共役ジエン単量体単位中のシス - 1, 4 結合の含有量は 60 重量

50

%以下になる。一方、コバルトやネオジム等のランタン系金属化合物を主触媒とする重合開始剤を用いた場合は、通常、共役ジエン単量体中、シス - 1, 4 結合が 60 重量%を超えるが、後者の触媒で得られる重合体の分子量分布は広く、変性剤との反応効率も低いため、低発熱性、耐摩耗性及びウェットグリップ性の性能バランスに優れたタイヤを得にくい。また、共役ジエン単量体単位中のシス - 1, 4 結合の含有量の下限值は、特に限定されないが、例えば、5 重量%である。

【0072】

変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) は、変性剤 (C) にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一部を変性される他に、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の一部は、本発明の効果を阻害しない範囲で、重合停止剤、
10 変性剤 (C) 以外の重合末端変性剤、及びカップリング剤等を重合系内に添加して一部の共役ジエン系重合体鎖の活性末端を不活性化してもよい。これらの中でも、一部の共役ジエン系重合体鎖をカップリング剤と反応させることが好ましい。

【0073】

カップリング剤としては、ヘキサクロロジシラン、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)ヘキサン等のハロゲン化ケイ素化合物；テトラメトキシシラン、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、
20 ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)プロパン、ビス(トリエトキシシリル)プロパン、ビス(トリメトキシシリル)ブタン、ビス(トリエトキシシリル)ブタン、ビス(トリメトキシシリル)ペンタン、ビス(トリエトキシシリル)ペンタン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリメトキシシリル)シクロヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)シクロヘキサン、ビス(トリメトキシシリル)ヘブタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘブタン、ビス(トリメトキシシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)オクタン、ビス(トリメトキシシリル)ノナン、ビス(トリエトキシシリル)ノナン、ビス(トリメトキシシリル)エチレン、
30 ビス(トリエトキシシリル)エチレン、ビス(2 - トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、ビス(2 - トリエトキシシリルエチル)ベンゼン、ビス(3 - トリメトキシシリルプロピル)エタン、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)エタン等のアルコキシシラン化合物；等が挙げられる。これらの中でも、変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) は、ハロゲン化ケイ素化合物をカップリング剤として、変性剤 (C) と併用して得られるものであることが好ましく、1 分子中に 5 以上のケイ素 - ハロゲン原子結合を有するハロゲン化ケイ素化合物をカップリング剤として併用して得られるものであることがより好ましく、1, 6 - ビス(トリクロロシリル)ヘキサンをを用いることが特に好ましい。カップリング剤を変性剤 (C) と併用して得られる高分岐変性共役ジエン系ゴムを用いて得られるタイヤは、耐摩耗性がより優れる。

【0074】

カップリング剤の使用量は、特に限定されず、カップリング剤の種類や要求されるカップリング率によって適宜選択されるが、共役ジエン系重合体鎖の活性末端に、カップリング剤の反応点を、カップリング剤の反応点の総量 / 当該活性末端の比が、0.01 当量以上、0.9 当量以下であることが好ましく、0.05 当量以上、0.7 当量以下であることがより好ましく、0.1 当量以上、0.5 当量以下であることがさらに好ましい。カップリング剤の使用量が上記範囲内であると、カップリング剤を介して、高分岐の構造体が形成されるため、分子量が大きい変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) を得ることができ、その結果、得られるゴム架橋物は耐摩耗性に優れる。

【0075】

これらのカップリング剤は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用

10

20

30

40

50

いてもよい。

【0076】

活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液に、変性剤（C）及びカップリング剤等を添加する際には、反応を良好に制御する観点から、それらを不活性溶媒に溶解して重合系内に添加することが好ましい。変性剤（C）及びカップリング剤等の不活性溶媒中溶液濃度は、1重量%以上、50重量%以下の範囲とすることが好ましい。

【0077】

活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と変性剤（C）及びカップリング剤等との反応は、例えば、共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液に、変性剤（C）及びカップリング剤等を添加することにより行なうことができる。変性剤（C）及びカップリング剤等を添加する時期は、特に限定されないが、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖における重合反応が完結しておらず、活性末端を有する共役ジエン系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、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液が、好ましくは100ppm以上、より好ましくは300ppm以上、50,000ppm以下の単量体を含有している状態で、この溶液に変性剤（C）及びカップリング剤等を添加することが望ましい。変性剤（C）及びカップリング剤等の添加をこのように行なうことにより、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と重合系中に含まれる不純物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。

10

【0078】

変性共役ジエン系ゴム（A）及び変性共役ジエン系ゴム（B）を得るにあたり、変性剤（C）及びカップリング剤等を2種以上併用する場合において、それらを重合系に添加する順序は特に限定されないが、カップリング剤の添加を変性剤（C）の添加より先に行なうことが好ましい。このような順序で添加を行なうことにより、カップリング剤を介して高分岐の構造体が形成されるため、分子量が大きい変性共役ジエン系ゴム（A）及び変性共役ジエン系ゴム（B）を得ることができ、その結果、得られるゴム架橋物は耐摩耗性に優れる。

20

【0079】

活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、変性剤（C）及びカップリング剤等を反応させるときの条件としては、温度が、例えば0℃以上、100℃以下、好ましくは30℃以上、90℃以下の範囲であり、それぞれの反応時間が、例えば1分以上、120分以下、好ましくは2分以上、60分以下の範囲である。

30

【0080】

活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、変性剤（C）及び所望により添加するカップリング剤等を反応させた後は、メタノール、イソプロパノール等のアルコール又は水等の、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。

【0081】

共役ジエン系重合体鎖の活性末端を失活させた後、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤等の老化防止剤、クラム化剤及びスケール防止剤等を重合溶液に添加し、その後、直接乾燥及びスチームストリッピング等により重合溶液から重合溶媒を分離して、変性共役ジエン系ゴム（A）及び変性共役ジエン系ゴム（B）を回収する。重合溶液から重合溶媒を分離する前に、重合溶液に伸展油を混合し、変性共役ジエン系ゴム（A）及び変性共役ジエン系ゴム（B）を油展ゴムとして回収してもよく、この場合、変性共役ジエン系ゴム（A）と変性共役ジエン系ゴム（B）の両方を油展ゴムとしても、どちらか一方を油展ゴムとしてもよい。

40

【0082】

変性共役ジエン系ゴム（A）及び変性共役ジエン系ゴム（B）を油展ゴムとして回収する場合に用いる伸展油としては、例えば、パラフィン系、芳香族系及びナフテン系の石油系軟化剤、植物系軟化剤、ならびに脂肪酸等が挙げられる。石油系軟化剤を用いる場合には、IP346の方法（英国のTHE INSTITUTE OF PETROLEUMの検査方法）により抽出される多環芳香族の含有量が3%未満であることが好ましい。伸展油を

50

使用する場合、その使用量は、変性共役ジエン系ゴム 100 重量部に対して、例えば、5 重量部以上、100 重量部以下、好ましくは 10 重量部以上、60 重量部以下、より好ましくは 15 重量部以上、50 重量部以下である。

【0083】

変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) は、2 つ以上の共役ジエン系重合体鎖が、変性剤 (C) 又は上述したカップリング剤を介して結合された構造体を有していてもよく、そのような構造体を 10 重量%以上、80 重量%以下、含有していることが好ましく、20 重量%以上、70 重量%以下、含有していることがより好ましい。2 分岐以上の構造体を形成する場合、2 つ以上の共役ジエン系重合体鎖は、反応後の変性剤 (C) の残部又は反応後のカップリング剤の残部を介して結合されている。このような構造体が上記範囲内であると、分子量が大きい変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) を得ることができ、その結果、得られるゴム架橋物は耐摩耗性に優れる。なお、本願においては、共役ジエン系ゴム全体に対する、2 つ以上の共役ジエン系重合体鎖が、変性剤 (C) 又は上述したカップリング剤を介して結合された構造体の割合 (重量分率) をカップリング率と表す。

10

【0084】

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ィ測定により得られたチャートより、全溶出面積に対する、分子量の最も小さいピークが示すピークトップ分子量の 2 倍以上のピークトップ分子量を有するピーク部分の面積比を、2 以上の共役ジエン系重合体鎖が変性剤 (C) 又はカップリング剤を介して結合された分子の重量分率、すなわち、共役ジエン系重合体鎖の 2 分岐以上のカップリング率とする。このときの分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによりポリスチレン換算分子量として求めるものとする。

20

【0085】

変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) の重量平均分子量は、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として、例えば、10,000 以上、3,000,000 以下、より好ましくは 100,000 以上、2,000,000 以下、さらに好ましくは 300,000 以上、1,500,000 以下の範囲である。重量平均分子量が 3,000,000 以下であると、変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) へのシリカの配合が容易となり、本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物から得られるゴム組成物の加工性が優れたものとなる。また、重量平均分子量が 10,000 以上であると、得られるタイヤの低発熱性が優れたものとなる。

30

【0086】

変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) で表わされる分子量分布は、特に限定されないが、より好ましくは 1.1 以上、3.0 以下、さらに好ましくは 1.2 以上、2.5 以下、特に好ましくは 1.3 以上、2.2 以下である。この分子量分布の値 (M_w / M_n) が 3.0 以下であると、得られるタイヤの低発熱性が優れたものとなる。

40

【0087】

変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) のムーニー粘度 ($ML_1 + 4, 100$) も、特に限定されないが、例えば、20 以上、110 以下、より好ましくは 30 以上、100 以下、さらに好ましくは 40 以上、90 以下の範囲である。なお、変性共役ジエン系ゴム (A) 及び変性共役ジエン系ゴム (B) を油展ゴムとする場合は、その油展ゴムのムーニー粘度を上記の範囲とすることが好ましい。

【0088】

本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物は、変性共役ジエン系ゴム (A) と、変性共役ジエン系ゴム (B) との重量混合比が、変性共役ジエン系ゴム (A) : 変性共役ジエン系ゴム (B) にて、(50 : 50) ~ (95 : 5)、好ましくは (55 : 45) ~ (90 : 10) である混合物を含むものである。変性共役ジエン系ゴム組成物中の変性共役ジエ

50

ン系ゴム（Ａ）及び変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）の重量混合比が上記範囲内であると、低発熱性、耐摩耗性及びウェットグリップ性の性能バランスに優れるゴム架橋物を得ることができる。なお、変性共役ジエン系ゴム（Ａ）及び変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）を油展ゴムとする場合は、伸展油分を除いたゴム成分を上記の範囲内とする。

【００８９】

本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物には、本発明に係る変性共役ジエン系ゴム（Ａ）及び変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）以外のその他のゴムを配合してもよい。その他のゴムとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、乳化重合スチレン－ブタジエン共重合ゴム、溶液重合スチレン－ブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム（１，２－ポリブタジエン重合体からなる結晶成分を含むポリブタジエンゴムであってもよい）、スチレン－イソプレン共重合ゴム、ブタジエン－イソプレン共重合ゴム、スチレン－イソプレン－ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル－ブタジエン共重合ゴム、及びアクリロニトリル－スチレン－ブタジエン共重合ゴム等のうち、本発明に係る変性共役ジエン系ゴム（Ａ）及び変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）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及びスチレン－ブタジエン共重合ゴムが好ましい。これらのゴムは、それぞれ単独で、又は２種以上を組み合わせ使用することができる。

10

【００９０】

本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物中のその他のゴムは、本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物中に含まれる全ゴム成分中の１５重量％以下であることが好ましく、１０重量％以下であることがより好ましく、５重量％以下であることが特に好ましい。

20

【００９１】

本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物は、架橋剤及び充填剤等の配合剤を添加した上で、種々の用途に好適に用いることができる。中でも、充填剤としてシリカを配合した場合に、耐摩耗性、低発熱性、及びウェットグリップ性に優れるタイヤを得るために好適に用いられるゴム組成物を与える。

【００９２】

< 変性共役ジエン系ゴム組成物の製造方法 >

本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物の製造方法は、エポキシ基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を１分子中に３以上有する変性剤にて、共役ジエン系重合体鎖の活性末端の少なくとも一部に、上記変性剤に含まれるエポキシ基及び／又はアルコキシ基を、当該エポキシ基及びアルコキシ基の総量／当該活性末端の比が０．０３当量以上、０．６当量以下にて反応させることにより、当該共役ジエン系重合体鎖を変性させ、ガラス転移温度が－６０以上、－１０以下である変性共役ジエン系ゴム（Ａ）を得る変性共役ジエン系ゴム（Ａ）の製造工程と、上記変性剤にて、共役ジエン系重合体鎖の活性末端の少なくとも一部に、上記変性剤に含まれるエポキシ基及び／又はアルコキシ基を、当該エポキシ基及びアルコキシ基の総量／当該活性末端の比が０．０３当量以上、０．６当量以下にて反応させることにより、当該共役ジエン系重合体鎖を変性させ、ガラス転移温度が－１２０以上、－５０以下であり、上記変性共役ジエン系ゴム（Ａ）よりガラス転移温度が２０以上１００以下低い変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）を得る変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）の製造工程と、上記変性共役ジエン系ゴム（Ａ）及び上記変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）を、重量比（変性共役ジエン系ゴム（Ａ）：変性共役ジエン系ゴム（Ｂ））にて、（５０：５０）～（９５：５）の比で混合する混合工程と、を含む。

30

40

【００９３】

変性共役ジエン系ゴム（Ａ）の製造工程及び変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）の製造工程では、まず、それぞれ、上述した方法により、適宜選択した単量体を重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を製造する。そして、当該共役ジエン系重合体鎖と変性剤（Ｃ）とを反応させて、変性共役ジエン系ゴム（Ａ）及び変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）を製造すればよい。なお、変性共役ジエン系ゴム（Ａ）及び変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）は、

50

それぞれ個別に製造した後、後述する混合工程にて混合する。

【0094】

混合工程では、変性共役ジエン系ゴム（Ａ）と、変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）を、重量比（変性共役ジエン系ゴム（Ａ）：変性共役ジエン系ゴム（Ｂ））にて、（５０：５０）～（９５：５）の比で混合すればよい。混合の方法は、例えば、変性共役ジエン系ゴム（Ａ）の溶液と、変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）の溶液とを混合してもよく、変性共役ジエン系ゴム（Ａ）の溶液及び変性共役ジエン系ゴム（Ｂ）の溶液をそれぞれ脱溶媒し、固形ゴム（油展ゴムを含む）とした後、変性共役ジエン系ゴム同士を、混練機等を使用して混合（「ドライブレンド」という。）してもよいが、ドライブレンドすることが好ましい。

【0095】

10

< ゴム組成物 >

本発明に係るゴム組成物は、上述した本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物と、当該変性共役ジエン系ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、１０重量部以上、２００重量部以下のシリカと、を含むものである。

【0096】

本発明に係るゴム組成物は、本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対し、シリカを１０重量部以上、２００重量部以下、好ましくは２０重量部以上、１５０重量部以下、より好ましくは３０重量部以上、１２０重量部以下の範囲で含有するものである。このような量でシリカを用いることにより、本発明に係るゴム組成物を用いて得られるタイヤの低発熱性が特に良好となる。シリカとしては、特に限定されないが、例えば、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、及び沈降シリカ等が挙げられる。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。

20

【0097】

本発明に係るゴム組成物を得る際に、本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物に混合させ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 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、より好ましくは $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $220 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、特に好ましくは $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $170 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。シリカの窒素吸着比表面積がこの範囲であると、より低発熱性に優れたタイヤを与えるゴム組成物が得られる。また、シリカのｐＨは、７未満であることが好ましく、５以上、６．９以下であることがより好ましい。

30

【0098】

タイヤの低発熱性をさらに改良する観点より、本発明に係るゴム組成物には、さらにシランカップリング剤を配合することが好ましい。シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、 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、 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-オクタチオ-１-プロピル-トリエトキシシラン、ビス（３-（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、ビス（３-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド及び 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等を挙げることができる。中でも、混練時のスコーチを避ける観点より、１分子中に含有される硫黄が４個以下のものが好ましい。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使用することができる。シランカップリング剤の配合量は、シリカ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。

40

【0099】

本発明に係るゴム組成物には、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及びグラファイト等のカーボンブラックをさらに配合してもよい。カーボンブラックの中では、ファーネスブラックがより好ましく、その具体例とし

50

ては、S A F、I S A F、I S A F - H S、I S A F - L S、I I S A F - H S、H A F、H A F - H S、H A F - L S、T - H S、T - N S、M A F、N 2 3 4 及び F E F 等が挙げられる。これらの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用いることができる。カーボンブラックの配合量は、本発明に係るゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して、例えば、120重量部以下である。また、シリカとカーボンブラックとを併用する場合、シリカ及びカーボンブラックの合計量は、本発明に係るゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して、25重量部以上、120重量部以下がより好ましく、30重量部以上、100重量部以下がさらに好ましく、35重量部以上、90重量部以下が特に好ましい。

【0100】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積 ($N_2 S A$) は、より好ましくは $5 m^2 / g$ 以上、 $200 m^2 / g$ 以下、さらに好ましくは $20 m^2 / g$ 以上、 $150 m^2 / g$ 以下、特に好ましくは $40 m^2 / g$ 以上、 $130 m^2 / g$ 以下である。また、カーボンブラックのジブチルフタレート ($D B P$) 吸着量は、より好ましくは $5 ml / 100 g$ 以上、 $200 ml / 100 g$ 以下、さらに好ましくは $50 ml / 100 g$ 以上、 $160 ml / 100 g$ 以下、特に好ましくは $70 ml / 100 g$ 以上、 $130 ml / 100 g$ 以下である。カーボンブラックの窒素吸着比表面積がこの範囲であると、低発熱性に特に優れるタイヤを与える、成形性が良好なゴム組成物を得ることができる。

【0101】

本発明の変性共役ジエン系ゴム組成物にシリカ及びカーボンブラック等の充填剤を添加する方法は特に限定されず、固形ゴムに対して添加して混練する方法 (乾式混練法) 及びゴムの溶液に添加して凝固・乾燥させる方法 (湿式混練法) 等を適用することができる。

【0102】

本発明に係るゴム組成物は、架橋剤をさらに含有することが好ましい。架橋剤としては、例えば、硫黄、ハロゲン化硫黄、有機過氧化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物及び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る。中でも、硫黄が好ましい。架橋剤の配合量は、本発明に係るゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して、より好ましくは0.1重量部以上、15重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以上、5重量部以下、特に好ましくは1重量部以上、4重量部以下である。架橋剤の配合量が上記範囲にあると、架橋が十分に行われ、得られるゴム架橋物の機械的特性が優れる。

【0103】

架橋剤として、硫黄又は含硫黄化合物を用いる場合には、架橋促進剤及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、例えば、スルフェンアミド系；グアニジン系；チオウレア系；チアゾール系；チウラム系；ジチオカルバミン酸塩系；キサントゲン酸系；等の各架橋促進剤を挙げることができ、中でも、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが好ましい。架橋活性化剤としては、例えば、酸化亜鉛；ステアリン酸等の高級脂肪酸；等が挙げられる。架橋促進剤及び架橋活性化剤は、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。

【0104】

架橋促進剤及び架橋活性化剤の配合量は、本発明に係るゴム組成物のゴム成分100重量部に対して、それぞれ、より好ましくは0.05重量部以上、15重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以上、10重量部以下、特に好ましくは1重量部以上、5重量部以下である。架橋促進剤及び架橋活性化剤の配合量がこの範囲にあると、架橋が十分に行われ、得られるゴム架橋物の機械的特性が優れる。

【0105】

本発明に係るゴム組成物には、老化防止剤、スコーチ防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、充填剤 (上述したシリカ及びカーボンブラックを除く)、粘着付与剤等の、ゴム加工分野において通常使用される配合剤を、配合目的に応じて、適宜配合できる。

【0106】

本発明に係る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い。例えば、架橋剤及び架橋促進剤を除く配合剤とゴム成分とを混練後、その混練物に架橋剤及び架橋促進剤を混合して目的のゴム組成物を得ることができる。架橋剤及び架橋促進剤を除く配合剤とゴム成分との混練温度は、より好ましくは80 以上、200 以下、さらに好ましくは100 以上、180 以下であり、その混練時間は、より好ましくは30 秒以上、30 分以下である。混練物と架橋剤及び架橋促進剤との混合は、例えば100 以下、好ましくは80 以下まで冷却した後に行われる。

【0107】

本発明に係るゴム組成物は、例えば、架橋してタイヤとして用いることができる他、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂等の樹脂強化用ゴム等として用いることができる。

10

【0108】

<ゴム架橋物・タイヤ>

本発明に係るゴム架橋物は、本発明に係るゴム組成物を架橋してなるものである。

【0109】

また、本発明に係るタイヤは、本発明に係るゴム架橋物を含めばよい。

【0110】

本発明に係るゴム組成物を用いて、タイヤ等のゴム製品（ゴム架橋物）を製造する場合の架橋及び成形方法は、架橋物の形状、大きさ等に応じて選択すればよい。金型中に、架橋剤を配合した本発明に係るゴム組成物を充填して加熱することにより成形と同時に架橋してもよく、架橋剤を配合した本発明に係るゴム組成物を予め成形した後、それを加熱して架橋してもよい。成形時の温度は、より好ましくは20 以上、140 以下、さらに好ましくは40 以上、130 以下である。架橋温度は、より好ましくは120 以上、200 以下、さらに好ましくは140 以上、180 以下であり、架橋時間は、例えば、1分以上、120分以下である。

20

【0111】

本発明に係るゴム架橋物は、例えば、タイヤ、ホース、窓枠、ベルト、靴底、防振ゴム、自動車部品、免震ゴム等のゴム製品に用いられる。中でも、本発明に係るゴム架橋物は、特に耐摩耗性、低発熱性、及びウェットグリップ性に優れるので、タイヤ用途に好適に用いられる。本発明に係るゴム架橋物は、例えば、オールシーズンタイヤ、高性能タイヤ、スタッドレスタイヤ等の各種タイヤにおいて、トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ各部位への利用が可能であるが、特に低発熱性に優れるので、低燃費タイヤのトレッド用として、特に好適に用いられる。

30

【0112】

以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【0113】

なお、各例中の部及び％は、特に断りのない限り、重量基準である。

40

【実施例】

【0114】

各特性については、以下の方法に従って評価した。

【0115】

〔重量平均分子量及びカップリング率〕

ゲルパーミエーションクロマトグラフィによりポリスチレン換算分子量として求めた。具体的には、以下の条件で測定した。

【0116】

測定器 : HLC-8020（東ソー社製）

カラム : GMH-HR-H（東ソー社製）；二本を直列に連結した

50

検出器 : 示差屈折計 R I - 8 0 2 0 (東ソー社製)

溶離液 : テトラヒドロフラン

カラム温度 : 4 0

カップリング率は、全溶出面積に対する、分子量の最も小さいピークが示すピークトップ分子量の 2 倍以上のピークトップ分子量を有するピーク部分の面積比を、共役ジエン系重合体鎖のカップリング率として示す。

【 0 1 1 7 】

〔重合体のミクロ構造〕

^1H -NMR と ^{13}C -NMR により測定した。

【 0 1 1 8 】

〔重合体のガラス転移温度〕

示差走査熱量測定 (D S C) にて、以下の条件で測定した。

【 0 1 1 9 】

測定器 : P y r i s 1 D S C (パーキンエルマー社製)

昇温速度 : 1 0 / 分。

【 0 1 2 0 】

〔ムーニー粘度〕

J I S K 6 3 0 0 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。なお、油展ゴムにしなかったゴムは、油展しない状態でムーニー粘度を測定した。

【 0 1 2 1 】

〔耐摩耗性〕

上島製作所社製 F P S 摩耗試験機を用い、荷重 1 k g f 、スリップ率 1 5 % で測定した。この特性については、基準サンプル (後述の比較例 1 又は比較例 6) を 1 0 0 とする指数で示した。この指数が大きいものほど、耐摩耗性に優れる。

【 0 1 2 2 】

〔低発熱性〕

レオメトリックス社製 A R E S を用い、動的歪み 0 . 5 % 、 1 0 H z の条件で 6 0 における $\tan \delta$ を測定した。この特性については、基準サンプル (後述の比較例 1 又は比較例 6) を 1 0 0 とする指数で示した。この指数が小さいものほど、低発熱性に優れる。

【 0 1 2 3 】

〔ウェットグリップ性〕

レオメトリックス社製 A R E S を用い、動的歪み 0 . 5 % 、 1 0 H z の条件で 0 における $\tan \delta$ を測定した。この特性については、基準サンプルを 1 0 0 (後述の比較例 1 又は比較例 6) とする指数で示した。この指数が大きいものほど、ウェットグリップ性に優れる。

【 0 1 2 4 】

〔製造例 1 : 油展変性共役ジエン系ゴム A 〕 攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 4 0 0 0 g 、スチレン 3 7 0 g 、 1 , 3 - ブタジエン 2 0 5 g 、イソプレン 2 5 g 及びテトラメチルエチレンジアミン 2 . 7 m m o l を仕込んだ後、n - ブチルリチウムを、シクロヘキサン、スチレン、 1 , 3 - ブタジエン及びイソプレンに含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量を添加した。その後、n - ブチルリチウムを重合反応に用いる分として 3 . 3 m m o l を加え、 4 0 で重合を開始した。

【 0 1 2 5 】

重合を開始してから 3 0 分経過後、スチレン 5 0 g 、 1 , 3 - ブタジエン 3 3 5 g を 9 0 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 7 5 であった。連続添加終了後、さらに 1 0 分間重合反応を継続し、重合転化率が 9 5 % から 1 0 0 % の範囲になったことを確認してから、イソプレン 1 5 g を添加し 1 0 分間反応させた後、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析の試料とした。サンプリングした重合体の重量平均分子量は 5 6 . 7 万であった。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 6 】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、カップリング剤として 1, 6 - ビス(トリクロロシリル)ヘキサン 0.083 mmol を 20 重量%シクロヘキサン溶液の状態で加え、65 で 10 分間反応させた。

【 0 1 2 7 】

次に、変性剤として下記構造式 (IV) で表されるポリオルガノシロキサン A 0.017 mmol を 40 重量%キシレン溶液の状態で添加し、65 で 20 分間反応させた。

【 0 1 2 8 】

その後、重合停止剤として、重合反応に使用した 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、変性共役ジエン系ゴム A を含有する溶液を得た。

10

【 0 1 2 9 】

この変性共役ジエン系ゴム A を含有する溶液の一部を取り出し、ゴム成分 100 部あたり、老化防止剤として、2, 4 - ビス(n - オクチルチオメチル) - 6 - メチルフェノール 0.2 部を添加した。次に、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、固形状ゴムの回収を行ない、ロールにかけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて乾燥し、変性共役ジエン系ゴム A を得た。この変性共役ジエン系ゴム A のスチレン単位含有量、共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量及びシス - 1, 4 結合含有量、重量平均分子量、カップリング率、並びにガラス転移温度を測定した。この結果を表 1 に示す(以下、後述の製造例 2 ~ 8 において、製造例 1 と同様に、変性共役ジエン系ゴムを含有する溶液から固形状ゴムの回収を行なったものであって、製造例 2、5、6、8 については伸展油を加えないものについて、スチレン単位含有量、共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量及びシス - 1, 4 結合含有量、重量平均分子量、カップリング率、並びにガラス転移温度を測定した。この結果を表 1 に示す。)。

20

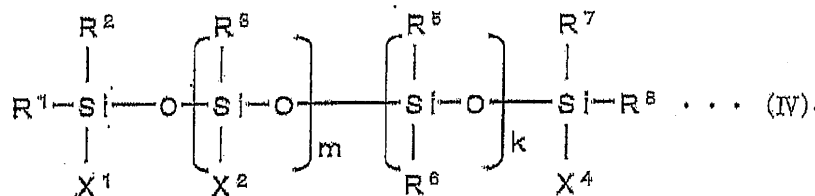
【 0 1 3 0 】

この変性共役ジエン系ゴム A を含有する溶液の残部に、ゴム成分 100 部あたり、老化防止剤として、2, 4 - ビス(n - オクチルチオメチル) - 6 - メチルフェノール 0.2 部、及び伸展油として、T - D A E (J X 日鉱日石エネルギー社製) 25.0 部を添加した。次に、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、固形状ゴムの回収を行ない、ロールにかけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて乾燥し、油展変性共役ジエン系ゴム A を得た。油展変性共役ジエン系ゴム A について、ムーニー粘度を測定した。その値を表 1 に示す。

30

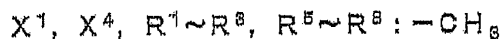
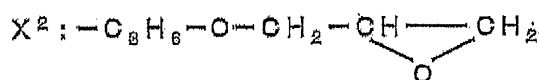
【 0 1 3 1 】

【 化 3 】



40

$$m = 80, \quad k = 120$$



【 0 1 3 2 】

[製造例 2 : 油展変性共役ジエン系ゴム B]

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 4000 g、スチレン 2

50

50 g、1, 3 - ブタジエン 334 g、イソプレン 16 g 及びテトラメチルエチレンジアミン 2.7 mmol を仕込んだ後、n - ブチルリチウムを、シクロヘキサン、スチレン、1, 3 - ブタジエン及びイソプレンに含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量を添加した。その後、n - ブチルリチウムを重合反応に用いる分として 5.7 mmol を加え、40 で重合を開始した。

【0133】

重合を開始してから 30 分経過後、スチレン 10 g、1, 3 - ブタジエン 380 g を 90 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 75 であった。連続添加終了後、さらに 10 分間重合反応を継続し、重合転化率が 95 % から 100 % の範囲になったことを確認してから、イソプレン 10 g を添加し 10 分間反応させた後、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析の試料とした。サンプリングした重合体の重量平均分子量は 30.2 万であった。

10

【0134】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、カップリング剤としてテトラメトキシシラン 0.399 mmol を 20 重量 % シクロヘキサン溶液の状態で加え、65 で 10 分間反応させた。

【0135】

次に、変性剤としてポリオルガノシロキサン A 0.029 mmol を 40 重量 % キシレン溶液の状態で添加し、65 で 20 分間反応させた。

20

【0136】

その後は製造例 1 と同様の操作を行ない、油展変性共役ジエン系ゴム B を得た。また、油展変性共役ジエン系ゴム B のムーニー粘度を測定した。その値を表 1 に示す。

【0137】

〔製造例 3：変性共役ジエン系ゴム C〕

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 4000 g、スチレン 130 g、1, 3 - ブタジエン 470 g 及びテトラメチルエチレンジアミン 2.2 mmol を仕込んだ後、n - ブチルリチウムを、シクロヘキサン、スチレン、及び 1, 3 - ブタジエンに含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量を添加した。その後、n - ブチルリチウムを重合反応に用いる分として 6.7 mmol を加え、40 で重合を開始した。

30

【0138】

重合を開始してから 30 分経過後、スチレン 20 g、1, 3 - ブタジエン 380 g を 90 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 75 であった。連続添加終了後、さらに 10 分間重合反応を継続し、重合転化率が 95 % から 100 % の範囲になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析の試料とした。サンプリングした重合体の重量平均分子量は 27.1 万であった。

【0139】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、カップリング剤として 1, 6 - ビス(トリクロロシリル)ヘキサン 0.201 mmol を 20 重量 % シクロヘキサン溶液の状態で加え、65 で 10 分間反応させた。

40

【0140】

次に、変性剤としてポリオルガノシロキサン A 0.034 mmol を 40 重量 % キシレン溶液の状態で添加し、65 で 20 分間反応させた。

【0141】

その後は、伸展油を添加せずに、油展ゴムとしなかった以外は、製造例 1 と同様の操作を行ない、変性共役ジエン系ゴム C を得た。また、変性共役ジエン系ゴム C のムーニー粘度を測定した。その値を表 1 に示す。

【0142】

50

〔製造例 4：変性共役ジエン系ゴム D〕

攪拌機付きオートクレープに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 4000 g、1,3-ブタジエン 600 g 及びテトラメチルエチレンジアミン 0.1 mmol を仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、シクロヘキサン、及び 1,3-ブタジエンに含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量を添加した。その後、n-ブチルリチウムを重合反応に用いる分として 8.5 mmol を加え、40 で重合を開始した。

【0143】

重合を開始してから 30 分経過後、1,3-ブタジエン 400 g を 90 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 75 であった。連続添加終了後、さらに 10 分間重合反応を継続し、重合転化率が 95% から 100% の範囲になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析の試料とした。サンプリングした重合体の重量平均分子量は 24.3 万であった。

10

【0144】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、カップリング剤として 1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン 0.298 mmol を 20 重量%シクロヘキサン溶液の状態で加え、65 で 10 分間反応させた。

【0145】

次に、変性剤としてポリオルガノシロキサン A 0.043 mmol を 40 重量%キシレン溶液の状態で添加し、65 で 20 分間反応させた。

20

【0146】

その後は、伸展油を添加せずに、油展ゴムとしなかった以外は、製造例 1 と同様の操作を行ない、変性共役ジエン系ゴム D を得た。また、変性共役ジエン系ゴム D のムーニー粘度を測定した。その値を表 1 に示す。

【0147】

〔製造例 5：油展変性共役ジエン系ゴム E〕

攪拌機付きオートクレープに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 4000 g、スチレン 420 g、1,3-ブタジエン 155 g、イソプレン 25 g 及びテトラメチルエチレンジアミン 3.2 mmol を仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、シクロヘキサン、スチレン、1,3-ブタジエン及びイソプレンに含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量を添加した。その後、n-ブチルリチウムを重合反応に用いる分として 2.8 mmol を加え、40 で重合を開始した。

30

【0148】

重合を開始してから 30 分経過後、スチレン 40 g、1,3-ブタジエン 345 g を 90 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 75 であった。連続添加終了後、さらに 10 分間重合反応を継続し、重合転化率が 95% から 100% の範囲になったことを確認してから、イソプレン 15 g を添加し 10 分間反応させた後、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析の試料とした。サンプリングした重合体の重量平均分子量は 58.6 万であった。

40

【0149】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、カップリング剤として 1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン 0.070 mmol を 20 重量%シクロヘキサン溶液の状態で加え、65 で 10 分間反応させた。

【0150】

次に、変性剤としてポリオルガノシロキサン A 0.014 mmol を 40 重量%キシレン溶液の状態で添加し、65 で 20 分間反応させた。

【0151】

その後は製造例 1 と同様の操作を行ない、油展変性共役ジエン系ゴム E を得た。また、

50

油展変性共役ジエン系ゴム E のムーニー粘度を測定した。その値を表 1 に示す。

【 0 1 5 2 】

〔製造例 6 : 油展変性共役ジエン系ゴム F〕

攪拌機付きオートクレープに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 4 0 0 0 g、スチレン 3 7 0 g、1, 3 - ブタジエン 2 0 5 g、イソプレン 2 5 g 及びテトラメチルエチレンジアミン 2 . 7 m m o l を仕込んだ後、n - ブチルリチウムを、シクロヘキサン、スチレン、1, 3 - ブタジエン及びイソプレンに含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量を添加した。その後、n - ブチルリチウムを重合反応に用いる分として 3 . 5 m m o l を加え、4 0 で重合を開始した。

【 0 1 5 3 】

重合を開始してから 3 0 分経過後、スチレン 5 0 g、1, 3 - ブタジエン 3 3 5 g を 9 0 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 7 5 であった。連続添加終了後、さらに 1 0 分間重合反応を継続し、重合転化率が 9 5 % から 1 0 0 % の範囲になったことを確認してから、イソプレン 1 5 g を添加し 1 0 分間反応させた後、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析の試料とした。サンプリングした重合体の重量平均分子量は 5 0 . 5 万であった。

【 0 1 5 4 】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、カップリング剤として 1, 6 - ビス(トリクロロシリル)ヘキサン 0 . 1 6 5 m m o l を 2 0 重量%シクロヘキサン溶液の状態で加え、6 5 で 1 0 分間反応させた。

【 0 1 5 5 】

次に、変性剤としてポリオルガノシロキサン A 0 . 0 0 3 m m o l を 4 0 重量%キシレン溶液の状態で添加し、6 5 で 2 0 分間反応させた。

【 0 1 5 6 】

その後は製造例 1 と同様の操作を行ない、油展変性共役ジエン系ゴム F を得た。また、油展変性共役ジエン系ゴム F のムーニー粘度を測定した。その値を表 1 に示す。

【 0 1 5 7 】

〔製造例 7 : 変性共役ジエン系ゴム G〕

攪拌機付きオートクレープに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 4 0 0 0 g、スチレン 2 0 0 g、1, 3 - ブタジエン 4 0 0 g 及びテトラメチルエチレンジアミン 8 . 4 m m o l を仕込んだ後、n - ブチルリチウムを、シクロヘキサン、スチレン、及び 1, 3 - ブタジエンに含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量を添加した。その後、n - ブチルリチウムを重合反応に用いる分として 6 . 0 m m o l を加え、4 0 で重合を開始した。

【 0 1 5 8 】

重合を開始してから 3 0 分経過後、スチレン 1 0 g、1, 3 - ブタジエン 3 9 0 g を 9 0 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 7 5 であった。連続添加終了後、さらに 1 0 分間重合反応を継続し、重合転化率が 9 5 % から 1 0 0 % の範囲になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析の試料とした。サンプリングした重合体の重量平均分子量は 2 4 . 4 万であった。

【 0 1 5 9 】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、カップリング剤として四塩化スズ 0 . 6 0 0 m m o l を 2 0 重量%シクロヘキサン溶液の状態で加え、6 5 で 1 0 分間反応させた。

【 0 1 6 0 】

次に、変性剤として N - フェニルピロリドン 5 . 4 m m o l を 4 0 重量%キシレン溶液の状態で添加し、6 5 で 2 0 分間反応させた。

【 0 1 6 1 】

10

20

30

40

50

その後は、伸展油を添加せずに、油展ゴムとしなかった以外は、製造例 1 と同様の操作を行ない、変性共役ジエン系ゴム G を得た。また、変性共役ジエン系ゴム G のムーニー粘度を測定した。その値を表 1 に示す。

【 0 1 6 2 】

【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	-
変性又は未変性共役ジエン系ゴム	A	B	C	D	E	F	G	H	I ^{*1}
スチレン単量体単位含有量 (%)	42	26	15	0	46	42	21	39	0
ビニル結合含有量 (%)	30	29	29	11	50	30	63	40	1
シス-1,4結合含有量 (%)	24	25	26	34	17	24	13	21	98
カップリング反応及び変性反応前の重合体の重量平均分子量	567,000	302,000	271,000	243,000	586,000	505,000	244,000	495,000	434,000
カップリング剤	1, 6-ビス(トリクロシリル)ヘキサン	テトラメチキシラン	1, 6-ビス(トリクロシリル)ヘキサン				四塩化スズ	四塩化ケイ素	-
カップリング剤中の反応点/重合体活性末端 (比 当量)	0.15	0.28	0.18	0.21	0.15	0.28	0.4	0.68	-
変性剤	ポリオルガノシロキサンA						N-フェニルピロリドン	-	-
変性剤中の反応基/重合体活性末端 (比 当量)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.05	0.9	-	-
カップリング率 (重量分率 %)	33.8	63.7	56.3	57	34.1	35.6	39.7	62.1	-
カップリング反応及び変性反応後の重合体の重量平均分子量	774,000	617,000	527,000	539,000	800,000	788,000	387,000	880,000	-
ガラス転移温度 (°C)	-23	-47	-60	-93	-6	-23	-24	-22	-110
油展量 (wt%)	20	16.7	0	0	20	20	0	27.3	0
ムーニー粘度 ^{*2}	76	58	66	50	79	66	47	62	43

^{*1} 「Nipol BR1220」 日本ゼオン社製

^{*2} 油展ゴムである製造例1,2,5,6,8は、油展後のムーニー粘度である。

【 0 1 6 3 】

〔製造例 8 : 油展未変性共役ジエン系ゴム H〕

攪拌機付きオートクレープに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 4 0 0 0 g、スチレン 3 4 5 g、1, 3 - ブタジエン 2 3 0 g、イソプレン 2 5 g 及びテトラメチルエチレンジアミン 2 . 8 m m o l を仕込んだ後、n - ブチルリチウムを、シクロヘキサン、スチレン、1, 3 - ブタジエン及びイソプレンに含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量を添加した。さらに、n - ブチルリチウムを重合反応に用いる分として 3 . 0 m m o l を加え、4 0 で重合を開始した。

【 0 1 6 4 】

重合を開始してから 3 0 分経過後、スチレン 4 5 g、1, 3 - ブタジエン 3 4 0 g を 9 0 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 7 5 であった。連続添加終了後、さらに 1 0 分間重合反応を継続し、重合転化率が 9 5 % から 1 0 0 % の範囲になったことを確認してから、イソプレン 1 5 g を添加し 1 0 分間反応させた後、少量の重合溶液

をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析の試料とした。サンプリングした重合体の重量平均分子量は49.5万であった。

【0165】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、カップリング剤として四塩化ケイ素0.510mmolを20重量%シクロヘキサン溶液の状態で加え、65℃で10分間反応させた。

【0166】

その後は、変性剤を加えなかった以外は、製造例1と同様の操作を行ない、油展未変性共役ジエン系ゴムHを得た。また、油展未変性共役ジエン系ゴムHのムーニー粘度を測定した。その値を表1に示す。

10

【0167】

〔未変性共役ジエン系ゴムI〕

未変性ポリブタジエンゴムとして、ハイシスポリブタジエンゴム(「Nipol BR 1220」日本ゼオン社製)を使用した。未変性共役ジエン系ゴムIのビニル結合含有量、シス-1,4結合含有量、重量平均分子量、ガラス転移温度、及びムーニー粘度の値を表1に示す。

【0168】

〔実施例1〕

容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、変性共役ジエン系ゴムD20部及び油展変性共役ジエン系ゴムF80部を30秒素練りした。(各ゴムの部数は、油展ゴムにおいては伸展油分を除いたゴム成分としての値であり、「部」は、各々の実施例及び比較例にて使用した、各ゴムの伸展油分を除いたゴム成分の合計量を100部としたときの値であり、以下の説明においても同様である。)次いで、シリカ(Zeosil 1165MP、ローディア社製)50部及びシランカップリング剤(Si69、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、デグッサ社製)4.8部を添加して、80℃を開始温度として1.5分間混練した。次に、プロセスオイルとしてT-DAE(JX日鉱日石エネルギー社製)5部、シリカ(Zeosil 1165MP)10部、カーボンブラック(シースト7HM、東海カーボン社製)5部、酸化亜鉛3部、ステアリン酸2部、及び老化防止剤(ノクラック6C、大内新興化学社製)2部を添加した。その後、2.5分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

20

30

【0169】

混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。ゴム混練物を、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、3分間混練した。次に、ブラベンダータイプミキサーからゴム混練物を排出させた。

【0170】

次いで、50℃のオープンロールで、ゴム混練物、硫黄1.5部及び架橋促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.8部とジフェニルグアニジン1.5部の混合物)を混練した。そして、シート状のゴム組成物を取り出した。

【0171】

このゴム組成物を、160℃で20分間プレス架橋して試験片を作製した。この試験片について、耐摩耗性、低発熱性及びウェットグリップ性の評価を行なった。表2にその結果を示す。なお、これらの評価の結果は、後述する比較例1の試験片を基準サンプル(指数100)とする指数で示す。

40

【0172】

〔実施例2~4、比較例1~5〕

ゴムの配合量を表2に示した量にした以外は、実施例1と同じ操作を行ない、試験片を作製して、耐摩耗性、低発熱性及びウェットグリップ性の評価を行なった。表2にその結果を示す。なお、実施例2~4及び比較例1~5のそれぞれのゴム組成物は、オイル量が油展ゴムに含まれる伸展油分を含めて25部になるように、プロセスオイルにより調製し

50

た。

【 0 1 7 3 】

【 表 2 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
油展変性共役ジエン系ゴムA		80	80	60		80			
油展変性共役ジエン系ゴムB									20
変性共役ジエン系ゴムC		20							
変性共役ジエン系ゴムD	20		20	40			20	20	80
油展変性共役ジエン系ゴムE								80	
油展変性共役ジエン系ゴムF	80								
油展未変性共役ジエン系ゴムH					80		80		
未変性共役ジエン系ゴムI					20	20			
結果									
耐摩耗性(指数)	98	101	102	110	100	101	97	85	136
低発熱性 (60°Ctan δ, 指数)	88	83	76	65	100	92	94	108	50
ウェットグリップ性 (0°Ctan δ, 指数)	105	112	110	104	100	104	96	125	67

* 各ゴムの部数は、油展ゴムにおいては伸展油分を除いたゴム成分としての値

* 耐摩耗性、低発熱性、及びウェットグリップ性は、比較例1を100(基準)としたときの指数

10

20

30

40

50

【 0 1 7 4 】

〔 実施例 5 〕

容量 2 5 0 m l のブラベンダータイプミキサー中で、油展変性共役ジエン系ゴム A 2 5 部、油展変性共役ジエン系ゴム B 6 0 部、及び変性共役ジエン系ゴム D 1 5 部を 3 0 秒素練りした。次いで、シリカ (Z e o s i l 1 1 6 5 M P、ローディア社製) 5 0 部及びシランカップリング剤 (S i 6 9、ビス (3 - (トリエトキシシリル) プロピル) テトラスルフィド、デグッサ社製) 6 . 0 部を添加して、8 0 を開始温度として 1 . 5 分間混練した。次に、プロセスオイルとして T - D A E (J X 日鉱日石エネルギー社製) 1 3 部、シリカ (Z e o s i l 1 1 6 5 M P) 2 5 部、カーボンブラック (シースト 7 H M、東海カーボン社製) 5 部、酸化亜鉛 3 部、ステアリン酸 2 部、及び老化防止剤 (ノクラック 6 C、大内新興化学社製) 2 部を添加した。その後、2 . 5 分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

【 0 1 7 5 】

混練終了時のゴム混練物の温度は 1 5 0 であつた。ゴム混練物を、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、3 分間混練した。次に、ブラベンダータイプミキサーからゴム混練物を排出させた。

【 0 1 7 6 】

次いで、5 0 のオープンロールで、ゴム混練物、硫黄 1 . 7 部及び架橋促進剤 (N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド 1 . 8 部とジフェニルグアニジン 1 . 7 部の混合物) を混練した。そして、シート状のゴム組成物を取り出した。

【 0 1 7 7 】

このゴム組成物を、1 6 0 で 2 0 分間プレス架橋して試験片を作製した。この試験片について、耐摩耗性、低発熱性及びウェットグリップ性の評価を行なった。表 3 にその結果を示す。なお、これらの評価の結果は、後述する比較例 6 の試験片を基準サンプル (指数 1 0 0) とする指数で示す。

【 0 1 7 8 】

〔 比較例 6、7 〕

ゴムの配合量を表 3 に示した量にした以外は、実施例 5 と同じ操作を行ない、試験片を作製して、耐摩耗性、低発熱性及びウェットグリップ性の評価を行なった。表 3 にその結

果を示す。なお、比較例 6、7 のそれぞれのゴム組成物は、オイル量が油展ゴムに含まれる伸展油分を含めて 25 部になるように、プロセスオイルにより調製した。

【0179】

【表 3】

	実施例5	比較例6	比較例7
油展変性共役ジエン系ゴムA	25		25
油展変性共役ジエン系ゴムB	60	60	60
変性共役ジエン系ゴムD	15		
変性共役ジエン系ゴムG		25	
未変性共役ジエン系ゴムI		15	15
結果			
耐摩耗性(指数)	102	100	100
低発熱性 (60°Ctan δ , 指数)	75	100	92
ウェットグリップ性 (0°Ctan δ , 指数)	112	100	107

10

* 各ゴムの部数は、油展ゴムにおいては伸展油分を除いたゴム成分としての値

* 耐摩耗性、低発熱性、及びウェットグリップ性は、比較例6を100(基準)としたときの指数

【0180】

20

比較例 1～3 と実施例 1～4、及び比較例 6、7 と実施例 5 との比較から分かるように、変性共役ジエン系ゴム(A)、変性共役ジエン系ゴム(B)の、両方が共に変性されている共役ジエン系ゴム同士を用いている、本発明に係る変性共役ジエン系ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物は、耐摩耗性、低発熱性、及びウェットグリップ性のバランスに優れた結果となった。

【0181】

比較例 4 と実施例 1～4 との比較から分かるように、ガラス転移温度が本発明の規定の範囲を外れて高い変性共役ジエン系ゴムを混合すると、それを用いたゴム架橋物は耐摩耗性及び低発熱性が悪化することが分かった。

【0182】

30

比較例 5 と実施例 1～4 との比較から分かるように、本発明に係る変性共役ジエン系ゴム(A)及び変性共役ジエン系ゴム(B)に相当するものを混合しても、それぞれの含有量が本発明の範疇から外れる場合にはそれらを用いたゴム架橋物はウェットグリップ性が極めて悪化することが分かった。

【0183】

以上のように本発明によれば、耐摩耗性、低発熱性及びウェットグリップ性のバランスに優れたタイヤを与えることができる変性共役ジエン系ゴム組成物が得られることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0184】

40

本発明は、ゴム及び樹脂等を利用するあらゆる工業分野において利用可能であり、とりわけ、タイヤ等のゴム製品に好適に利用可能である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AB02P AB02Q AS02P AS02Q AS03R BA81H BC68H CA03 CA27 DA01
DA09 DA25 FA03 GC03 HA53 HA61 HB29 HC63 HC77 HC78
HD07 HD08 HE05 HE32 HG03 JA29