

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/199280 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) *B60C 13/00* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08F 36/06* (2006.01)
B60C 11/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/017153
- (22) 国際出願日: 2018年4月27日(27.04.2018)
- (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 2017-090717 2017年4月28日(28.04.2017) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 足立 拓海 (ADACHI, Takumi);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 佐野 拓哉(SANO, Takuya); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 福本 天斗(FUKUMOTO, Takato); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 小林 薫平(KOBAYASHI, Kunpei); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 上田 二郎(UEDA, Jiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山田 強 (YAMADA, Tsuyoshi);
〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号 第一はせ川ビル6階 Aichi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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: CROSSLINKED RUBBER AND TIRE

(54) 発明の名称: 架橋ゴム及びタイヤ

(57) Abstract: A crosslinked rubber obtained by crosslinking a rubber composition, wherein the rubber composition contains: (A) a conjugated diene polymer having a weight-average molecular weight of 1.0×10^5 to 2.0×10^6 in terms of polystyrene by gel permeation chromatography, the hydrogenation rate of structural units derived from butadiene being 60-90%; (B) a hydrogenated or un-hydrogenated conjugated diene polymer having structural units derived from butadiene and having a different hydrogenation rate than does component (A); (C) silica; and (D) a crosslinking agent, the co-vulcanization parameter represented by numerical formula (1) in the rubber composition being 0.85 or higher. (1): Co-vulcanization parameter = $X/(Y \times \alpha + Z \times \beta)$

(57) 要約: ゴム組成物を架橋させてなる架橋ゴムであって、ゴム組成物が、(A) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量が $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ であり、かつ、ブタジエン由来の構造単位の水添率が 60~90% である共役ジエン系重合体、(B) ブタジエン由来の構造単位を有し、かつ、水添率が前記(A)成分とは異なる水添又は未水添の共役ジエン系重合体、(C) シリカ、及び(D) 架橋剤、を含有し、ゴム組成物における数式(1)で表される共加硫パラメータが 0.85 以上である、架橋ゴム。共加硫パラメータ = $X / (Y \times \alpha + Z \times \beta) \cdots (1)$

WO 2018/199280 A1

明 細 書

発明の名称： 架橋ゴム及びタイヤ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2017年4月28日に提出された日本出願番号2017-90717号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、架橋ゴム及びタイヤに関するものである。

背景技術

[0003] 共役ジエン化合物を用いた重合により得られる共役ジエン系重合体は、耐熱性、耐摩耗性、機械的強度、成形加工性等の各種特性が良好であることから、空気入りタイヤや防振ゴム、ホースなどの各種工業製品に広く使用されている。

[0004] 例えば空気入りタイヤのトレッド、サイドウォールを製造するために用いられるゴム組成物としては、タイヤの耐久性や耐摩耗性を向上させるべく、共役ジエン系重合体と共に、カーボンブラックやシリカ等の補強剤を含有させることが知られている。中でもシリカは、タイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とを両立させつつ耐久性及び耐摩耗性を改良することが可能な点で有効であり、近年、積極的に使用されている。

[0005] タイヤ用のゴム組成物の重合体成分として、共役ジエン系重合体のブタジエン部分が水素添加された水添共役ジエン系重合体を用いることが提案されている（例えば、特許文献1～5参照）。特許文献1には、特定のミクロ構造を有するスチレン-ブタジエン共重合体と、特定のミクロ構造を有する水添スチレン-ブタジエン共重合体とを特定の配合割合で含むゴム組成物について開示されている。また、特許文献2には、水添共役ジエン系重合体、シリカ、有機シランカップリング剤、及び加硫剤を含有するゴム組成物について開示されている。

[0006] 特許文献3には、(A)ハロゲン化ブチルゴム又はイソブチレンとp-メ

チルスチレンとの共重合体のハロゲン化物、(B) 特定のミクロ構造を有するスチレンーブタジエン共重合体、(C) 特定のミクロ構造を有する低分子量スチレンーブタジエン共重合体の水添物、(D) シリカ、(E) 軟化剤、及び(F) シランカップリング剤を含有するゴム組成物について記載されている。特許文献4には、エステル基及び／又はカルボキシル基を有する化合物により変性された水添共役ジエン系重合体と、窒素含有複素環基を有する化合物により変性された水添共役ジエン系重合体とシリカとを含むゴム組成物について記載されている。

[0007] また、特許文献5には、アミノ基やアルコキシシリル基等の官能基を片末端又は両末端に有する変性共役ジエン系重合体の水添物を用いて、高強度かつ低摩耗なタイヤ部材を得ることが開示されている。この特許文献5の実施例には、60%以上の水添率の変性水添共役ジエン系重合体をゴム組成物に配合させた例が開示されており、水添を行っていない比較例1に比べて、加硫ゴムの強度及び耐摩耗性が改良されることが明らかとなっている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2000-129037号公報
特許文献2：国際公開第1996/005250号
特許文献3：特開2005-290139号公報
特許文献4：特開2013-144743号公報
特許文献5：国際公開第2014/133097号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 高水添率の共役ジエン系重合体は高価であるため、強度に優れたゴム製品を製造する上でコスト面で実用化の妨げとなることが考えられる。そこで、原材料費を抑えつつ強度に優れたゴム製品を得ることが可能な材料の開発が必要とされている。

[0010] 本開示は上記課題に鑑みなされたものであり、高強度であって、かつ低価格で製造することができる架橋ゴムを提供することを一つの目的とする。

課題を解決するための手段

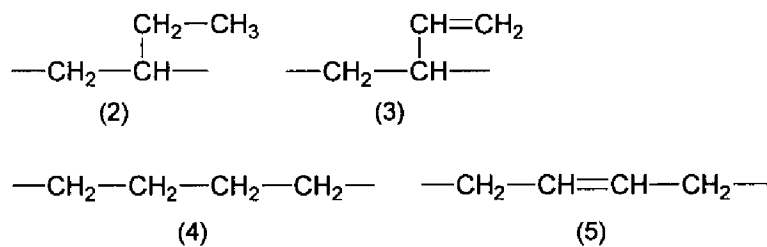
[0011] 本開示によれば、以下の架橋ゴム及びタイヤが提供される。

[0012] [1] ゴム組成物を架橋させてなる架橋ゴムであって、前記ゴム組成物が、下記の(A)～(D)：

(A) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量が $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ であり、ブタジエン由来の構造単位を有し、かつ、下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で表される構造単位、下記式(4)で表される構造単位、及び下記式(5)で表される構造単位の構成比をそれぞれp、q、r、sとしたとき、下記の数式(6)を満たす、水添共役ジエン系重合体、

$$0.60 \leq (p + r) / (p + q + r + s) \leq 0.90 \quad \dots (6)$$

[化1]



(B) ブタジエン由来の構造単位を有し、かつ、水添率が前記(A)成分とは異なる水添又は未水添の共役ジエン系重合体、

(C) シリカ、及び、

(D) 架橋剤、を含有し、前記ゴム組成物における下記数式(1)で表される共加硫パラメータが0.85以上である、架橋ゴム。

$$\text{共加硫パラメータ} = X / (Y \times \alpha + Z \times \beta) \quad \dots (1)$$

(数式(1)中、 α は、前記ゴム組成物中の前記(A)成分と前記(B)成分との合計量に対する前記(A)成分の含有割合であり、 β は、前記ゴム組成物中の前記(A)成分と前記(B)成分との合計量に対する前記(B)成分の含有割合であり、 $\alpha + \beta = 1$ の関係を満たす。Xは、前記ゴム組成物を

試料として用いて、架橋温度で、振幅角 $\pm 1^\circ$ 、ねじり振動数100 c p mの条件で振動式加硫試験機により測定される測定30分での最大トルクから最小トルクを差し引いたトルク差であり、Yは、前記ゴム組成物中の前記(B)成分を前記(A)成分に置き換えたものを試料として用いたときの前記トルク差であり、Zは、前記ゴム組成物中の前記(A)成分を前記(B)成分に置き換えたものを試料として用いたときの前記トルク差である。)

[2] 上記[1]の架橋ゴムによって、少なくともトレッド又はサイドウォールが形成されたタイヤ。

発明の効果

[0013] 上記ゴム組成物によれば、共役ジエン系重合体として水添物を少なくとも含むゴム組成物において、ゴム組成物中の共役ジエン系重合体の一部を水添率が低い重合体とした場合にも引張強さ及び破断伸びに優れた高強度な架橋ゴムを得ることができる。したがって、高強度なゴム製品を低価格で製造することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本開示の架橋ゴムは、以下の(A)～(D)：

(A) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量が $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ であり、かつ、ブタジエン由来の構造単位の水添率が60～90%である共役ジエン系重合体、

(B) 共役ジエン系重合体(ただし、(A)成分に該当するものを除く。)

、

(C) シリカ、及び

(D) 架橋剤、

を含有し、かつ上記数式(1)で表される共加硫パラメータが0.85以上であるゴム組成物を架橋させてなる架橋ゴムである。以下、本開示の架橋ゴムの製造に用いるゴム組成物に含まれる各成分について詳述する。

[0015] <(A)成分>

(A)成分の共役ジエン系重合体(以下、「重合体(A)」ともいう。)

は、共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する重合体が水素添加された水添物である。重合体（A）は、以下の重合工程及び水添工程を含む方法により製造することができる。

[0016] （重合工程）

本工程は、共役ジエン化合物を含むモノマーを重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る工程である。重合に使用する共役ジエン化合物は、1，3－ブタジエン単独でもよいし、1，3－ブタジエン以外の共役ジエン化合物（以下、「その他の共役ジエン化合物」ともいう。）を併用してもよい。その他の共役ジエン化合物としては、例えばイソプレン、2，3－ジメチル－1，3－ブタジエン、1，3－ペンタジエン、1，3－ヘキサジエン、1，3－ヘプタジエン、2－フェニル－1，3－ブタジエン、3－メチル－1，3－ペンタジエン、2－クロロ－1，3－ブタジエン等が挙げられる。これらの中でも、イソプレン及び2，3－ジメチル－1，3－ブタジエンが好ましい。

[0017] 上記重合に際しては共役ジエン化合物のみを用いてもよいが、得られる架橋ゴムの強度を高める観点から、重合体（A）は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であることが好ましい。重合に使用する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、2－メチルスチレン、3－メチルスチレン、4－メチルスチレン、 α －メチルスチレン、2，4－ジメチルスチレン、2，4－ジイソプロピルスチレン、4－*t*－ブチルスチレン、5－*t*－ブチル－2－メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、*t*－ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、（4－ビニルベンジル）ジメチルアミノエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエチルスチレン、N，N－ジメチルアミノメチルスチレン、2－エチルスチレン、3－エチルスチレン、4－エチルスチレン、2－*t*－ブチルスチレン、3－*t*－ブチルスチレン、4－*t*－ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、3級アミノ基含有ジフェニルエチレン（例えば、1－

(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレンなど)等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、これらの中でもスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

[0018] 本開示における共役ジエン系重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である場合、アニオン重合におけるリビング性が高い点において、中でも、1,3-ブタジエンとスチレンとをモノマー組成に含む重合体であることが好ましい。上記共重合体は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との分布が不規則なランダム共重合部分を有することが好ましい。上記共重合体は、共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物からなるブロック部分をさらに有していてもよい。

[0019] 共役ジエン系重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である場合、芳香族ビニル化合物の使用割合は、得られる架橋ゴムの低ヒステリシスロス特性とウェットスキッド抵抗性とのバランスを良好にする観点から、重合に使用する共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物の合計量に対して、3～55質量%とすることが好ましく、5～50質量%とすることがより好ましい。なお、重合体中における、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合は $^1\text{H-NMR}$ によって測定した値である。共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物は、それぞれ1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0020] 上記重合に際しては、モノマーとして、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外の化合物（以下、「他のモノマー」ともいう。）を使用してもよい。他のモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等が挙げられる。他のモノマーの使用割合は、重合に使用するモノマーの全体量に対して、10質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とすることがより好ましい。

[0021] 使用する重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよいが、溶液重合法が特に好ましい。また、重合形式としては、回分式及び連続式のいずれを用いてもよい。溶液重合法を用いる場合、具

体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、共役ジエン化合物を含むモノマーを、重合開始剤及び必要に応じて用いられるランダムイザーの存在下で重合する方法が挙げられる。

[0022] 重合開始剤としては、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかを用いることができる。これらの具体例としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、1,4-ジリチオブタン、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウム、1,3-ビス(1-リチオ-1,3-ジメチルペンチル)ベンゼン、1,3-フェニレンビス(3-メチル-1-フェニルペンチリデン)ジリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカリウム、ステアリン酸カルシウム等が挙げられる。これらの中でもリチウム化合物が好ましい。重合開始剤の合計の使用量は、重合に使用するモノマー100gに対して、0.2~20mmolとすることが好ましい。

[0023] 重合反応は、重合開始剤として、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する化合物との混合物を用いて行ってもよい。当該混合物の存在下で重合を行うことにより、共役ジエン系重合体の重合開始末端を、シリカと相互作用する官能基で変性することができる。なお、本明細書において「シリカと相互作用する官能基」とは、窒素、硫黄、リン、酸素などのシリカと相互作用する元素を有する基を意味する。「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、又は共有結合よりも弱い分子間力（例えば、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といった分子間に働く電磁気学的な力）を形成することを意味する。

[0024] 重合開始末端の変性に用いる、シリカと相互作用する官能基を有する化合物としては、中でも、第2級アミン化合物などの窒素含有化合物が好ましい。当該窒素含有化合物の具体例としては、例えばジメチルアミン、ジエチル

アミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ドデカメチレンイミン、N，N′－ジメチル－N′－トリメチルシリル－1，6－ジアミノヘキサン、ピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、N－メチルベンジルアミン、ジー（2－エチルヘキシル）アミン、ジアリルアミン、モルホリン、N－（トリメチルシリル）ピペラジン、N－（tert－ブチルジメチルシリル）ピペラジン、1，3－ジトリメチルシリル－1，3，5－トリアジナン等が挙げられる。

[0025] なお、上記重合に際しては、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する化合物とを予め混合しておき、その混合物を重合系中に添加して重合を行ってもよい。あるいは、重合系中に、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する化合物とを添加し、重合系中で両者を混合して重合を行ってもよい。

[0026] ランダマイザーは、重合体中におけるビニル結合の含有率を表すビニル結合含量の調整等を目的として用いることができる。ランダマイザーの例としては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2，2－ジ（テトラヒドロフリル）プロパン、2－（2－エトキシエトキシ）－2－メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N－メチルモルホリン、テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0027] 重合に使用する有機溶媒としては、反応に不活性な有機溶剤であればよく、例えば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。中でも、炭素数3～8の炭化水素が好ましく、その具体例としては、例えばプロパン、n－ブタン、イソブタン、n－ペンタン、イソペンタン、n－ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1－ブテン、イソブテン、トランス－2－ブテン、シス－2－ブテン、1－ペンチン、2－ペンチン、1－ヘキセン、2－ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベン

ゼン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、シクロヘキセン等が挙げられる。なお、有機溶媒としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0028] 溶液重合とする場合、反応溶媒中のモノマー濃度は、生産性と重合コントロールの容易性のバランスを維持する観点から、5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。重合反応の温度は、-20℃～150℃であることが好ましく、0～120℃であることがより好ましい。また、重合反応は、単量体を実質的に液相に保つのに十分な圧力の下で行うことが好ましい。このような圧力は、重合反応に対して不活性なガスによって、反応器内を加圧する等の方法によって得ることができる。

[0029] こうした重合反応により、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。得られる共役ジエン系重合体につき、ブタジエン単位におけるビニル結合含量は、20～70質量%であることが好ましく、23～68質量%であることがより好ましく、25～65質量%であることがさらに好ましい。ビニル結合含量が20質量%未満であると、グリップ特性が低くなる傾向があり、70質量%を超えると、得られる加硫ゴムの耐摩耗性が低下する傾向にある。なお、本明細書において「ビニル結合含量」は、共役ジエン系重合体中において、ブタジエンの全構造単位に対する、1,2-結合を有する構造単位の含有割合を示す値であり、¹H-NMRによって測定した値である。

[0030] (水添工程)

本工程では、上記重合工程により得られた共役ジエン系重合体を水素添加(水添)する。水添の方法及び条件は、所望の水添率の重合体を得られるのであれば特に限定されない。水添方法の例としては、チタンの有機金属化合物を主成分とする触媒を水添触媒として使用する方法、鉄、ニッケル、コバルトの有機化合物とアルキルアルミニウム等の有機金属化合物からなる触媒

を使用する方法、ルテニウム、ロジウム等の有機金属化合物の有機錯体を使用する方法、パラジウム、白金、ルテニウム、コバルト、ニッケル等の金属を、カーボン、シリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒を使用する方法等がある。各種の方法の中では、チタンの有機金属化合物単独、又はそれとリチウム、マグネシウム、アルミニウムの有機金属化合物とから成る均一触媒（特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報）を用い、低圧、低温の穏和な条件で水添する方法は工業的に好ましく、またブタジエンに由来する二重結合への水添選択性も高く、本開示の目的に適している。

[0031] 水素添加は、触媒に不活性で、かつ共役ジエン系重合体が可溶性溶剤中で実施される。好ましい溶媒としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタンのような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類の単独又はそれらを主成分とする混合物である。

[0032] 水添反応は、一般には重合体を水素又は不活性雰囲気下、所定の温度に保持し、攪拌下又は不攪拌下にて水添触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによって実施される。不活性雰囲気とは、水添反応のいかなる関与体とも反応しない雰囲気を意味し、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等により形成する。水添共役ジエン系重合体を得る水添反応プロセスは、バッチプロセス、連続プロセス、及びそれらの組合せのいずれを用いてもよい。水添触媒の添加量は、水添前の共役ジエン系重合体100g当たり0.02～20ミリモルとすることが好ましい。

[0033] 重合体（A）は、重合体（A）が有するブタジエン由来の構造単位の水添率が60～90%の範囲である。重合体（A）の水添率が60%以上であることにより、機械的強度（引張強さ）及び破断伸びが十分に高い架橋ゴムを得ることができる。水添率の下限値は、得られる架橋ゴムの引張強さを十分に高くできる点で、好ましくは63%以上であり、より好ましくは65%以上であり、さらに好ましくは68%以上である。また、水添率の上限値は、

製造効率の低下を抑える点、及び架橋ゴムの引張強さを十分に確保しつつ低価格化を実現する点から、90%以下であり、85%以下とすることが好ましく、80%以下とすることがさらに好ましい。なお、水添率は¹H-NMRで測定した値である。水添率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力及び反応時間を変えることにより任意に選定することができる。

[0034] 本開示の水添共役ジエン系重合体は、上記で得られた溶液から溶媒を除去し、重合体を単離して得られる。重合体を単離するには、例えばスチームストリッピング等の公知の脱溶媒方法及び熱処理等の乾燥の操作によって行うことができる。

[0035] 重合体(A)は、未変性の共役ジエン系重合体であってもよいが、シリカの分散性を高め、低ヒステリシスロス特性を向上できる点から、アミノ基、炭素-窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、チオール基及びヒドロカルビルオキシシリル基からなる群より選ばれる一種以上の官能基(以下、「特定官能基」ともいう。)を有する変性重合体であることが好ましい。変性方法は特に限定されないが、例えば、[1]重合開始剤として、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかと、特定官能基を有する化合物との混合物を用いる方法、[2]上記重合工程により得られる、活性末端を有する共役ジエン系重合体と、特定官能基を有する化合物とを反応させる方法、等が挙げられる。中でも、方法[2]を単独で用いるか、又は方法[1]と方法[2]とを併用することが好ましい。この場合、重合体(A)は、好ましくは、共役ジエン系重合体の活性末端と、特定官能基を有しかつ共役ジエン系重合体の活性末端と反応し得る化合物との反応生成物を水添した水添共役ジエン系重合体である。

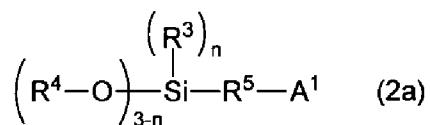
[0036] (末端変性工程)

上記方法[2]において、活性末端を有する重合体と反応させる化合物としては、特定官能基を有し、かつ共役ジエン系重合体の活性末端と反応し得る化合物(以下、「化合物(C)」ともいう。)であれば特に限定されない。化合物(C)の好ましい具体例としては、例えば下記(I)～(III)など

が挙げられる。

[0037] (I) 下記式 (2 a) で表される化合物 (C-1) ;

[化2]



(式 (2 a) 中、A¹は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、活性水素を有さず、かつ R⁵ に対して窒素原子、リン原子又は硫黄原子で結合する 1 価の官能基である。R³ 及び R⁴ はヒドロカルビル基であり、R⁵ はヒドロカルビレン基であり、n は 0 ~ 2 の整数である。但し、R³ 及び R⁴ が複数存在する場合、複数の R³ 及び R⁴ は、それぞれ同じでも異なってもよい。)

[0038] (II) 分子中に、環状エーテル基、(チオ)カルボニル基及びイソ(チオ)シアナート基からなる群より選択される少なくとも 1 種である官能基 G¹ と、窒素原子、リン原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子 (但し、窒素原子、リン原子及び硫黄原子は、少なくともいずれかが 3 置換のヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよい。) を有し、かつ活性水素を有していない、上記官能基 G¹ とは異なる基 G² と、を各々 1 つ以上有する化合物 (C-2) ;

(III) 分子中に、イソ(チオ)シアナート基を 2 つ以上有する化合物 (C-3) ;

[0039] なお、本明細書において、(チオ)カルボニル基は、カルボニル基及びチオカルボニル基を示し、イソ(チオ)シアナート基は、イソシアナート基及びイソチオシアナート基を示す。化合物 (C) としては、上記の 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0040] 上記式 (2 a) において、R³ 及び R⁴ のヒドロカルビル基は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基であることが好ましい。

R⁵ は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基、炭素

数3～20のシクロアルキレン基又は炭素数6～20のアリーレン基であることが好ましい。

nは、共役ジエン系重合体との反応性を高める観点から、0又は1が好ましい。

A¹は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、窒素原子、リン原子又は硫黄原子でR⁵に結合する。A¹中の窒素原子、リン原子及び硫黄原子は活性水素に結合しておらず、また保護基で保護されていてもよい。

[0041] なお、本明細書において「活性水素」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素－水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。「保護基」とは、A¹を重合活性末端に対して不活性な官能基に変換しておく官能基であり、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等が挙げられる。

[0042] A¹は、中でも、オニウム塩生成剤によってオニウムイオンになり得る基であることが好ましい。化合物(C)がこのような基(A¹)を有することにより、得られる水添共役ジエン系重合体が優れた形状保持性を有するものとなる。

A¹の具体例としては、例えば1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、3級アミノ基、炭素－窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、及び、チオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基等が挙げられる。これらの中でも、シリカとの親和性が良好である観点から、窒素原子を有する基であることが好ましい。保護基は特に限定されず、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等が挙げられる。

[0043] 化合物（C-1）の具体例としては、1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基又は3級アミノ基と、アルコキシシリル基とを有する化合物として、例えば、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N，N'，N'-トリス（トリメチルシリル）-N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-（4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ）プロピルメチルジメトキシシラン、及びこれらの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0044] 炭素-窒素二重結合を有する基又は窒素含有複素環基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、例えば、N-（1，3-ジメチルブチリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（1-メチルプロピリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（4-N，N-ジメチルアミノベンジリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（シクロヘキシリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（3-トリメトキシシリルプロピル）-4，5-ジヒドロイミダゾール、N-（3-トリメトキシシリルプロピル）イミダゾール、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-（1-ピペリジノ）プロピルトリメトキシシラン、3-（1-ヘキサメチレンイミノ）プロピルトリメトキシシラン、3-（1-ピペラジニル）プロピルトリメトキシシラン、3-モルホリノプロピルトリメトキシシラン、及びこれらの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0045] 1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてな

るリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、又はチオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、例えば、P，P-ビス（トリメチルシリル）ホスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、P，P-ビス（トリメチルシリル）ホスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、及びこれらの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等を挙げることができる。

イソ（チオ）シアナート基を有する化合物としては、例えば3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

- [0046] 化合物（C-2）は、上記基G²が、活性水素に結合していない窒素原子を含む基であることが好ましい。この場合の化合物（C-2）の具体例としては、環状エーテル基を有する化合物として、例えばテトラグリシジル-1，3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等のエポキシアミン化合物などを；
- （チオ）カルボニル基を有する化合物として、例えば4-N，N-ジメチルアミノベンゾフェノン等の4-アミノアセトフェノン；1，7-ビス（メチルエチルアミノ）-4-ヘプタノン等のビス（ジヒドロカルビルアミノアルキル）ケトン；2-ジメチルアミノエチルアクリレート等のジヒドロカルビルアミノアルキル（メタ）アクリレート；
- 1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のヒドロカルビルイミダゾリジノン；1-フェニル-2-ピロリドン等のN-ヒドロカルビルピロリドン；N-メチル-ε-カプロラクタム等のN-ヒドロカルビルカプロラクタム；

N, N-ジエチルホルムアミド等のN-ジヒドロカルビルホルムアミド; N, N-ジメチルアセトアミド等のN, N-ジヒドロカルビルアセトアミド; N, N-ジメチルアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド;などを;イソ(チオ)シアナート基を有する化合物として、例えば3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン等を;挙げることができる。

[0047] 化合物(C-3)としては、例えば2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、トリス(イソシアナートフェニル)チオホスフェート、キシレンジイソシアナート、ベンゼン-1, 2, 4-トリイソシアナート、ナフタレン-1, 2, 5, 7-テトライソシアナート、1, 4-フェニレンジイソチオシアナートなどを挙げることができる。

[0048] 化合物(C)としては、シリカとの親和性が強い点において、特に化合物(C-1)を用いることが好ましい。なお、化合物(C-1)を用いる場合、変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度を調整する目的で、化合物(C-1)と共に、四塩化ケイ素、エポキシ含有化合物(例えば、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンなど)等のカップリング剤を併用してもよい。化合物(C)としては、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0049] 活性末端を有する重合体と化合物(C)との反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、重合反応の終了後の未反応モノマーを含む溶液を用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる共役ジエン系重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。また、上記反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、化合物(C)の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法等が挙げられる。末端変性反応は水添工程の前に行うことが好ましい。

[0050] 上記反応に際し、化合物(C)の使用割合は、化合物(C)の種類に応じ

て適宜設定すればよいが、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子に対し、好ましくは0.1モル当量以上、より好ましくは0.3モル当量以上である。0.1モル当量以上とすることにより、反応を十分に進行させることができ、シリカの分散性を好適に改良することができる。また、変性反応後における溶液中の未反応物を少なくする点で、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子に対して、化合物（C）の使用割合を、1.2モル当量未満とすることが好ましく、1.0モル当量未満とすることがより好ましい。上記反応の温度は、通常、重合反応の温度と同じであり、 -20°C ～ 150°C とすることが好ましく、 $0\sim120^{\circ}\text{C}$ とすることがより好ましく、 $20\sim100^{\circ}\text{C}$ とすることが特に好ましい。反応温度が低いと、変性後の共役ジエン系重合体の粘度が上昇する傾向がある。一方、反応温度が高いと、重合活性末端が失活しやすくなる。反応時間は、好ましくは1分～5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

[0051] 所望の分子量の重合体（A）を得るために、上記重合工程で得られる、活性末端を有する重合体に対してカップリング剤を反応させてもよい。カップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、コハク酸アミド、フタル酸アミド、ジベンゾイルピリジン、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素（四塩化ケイ素）、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、トリクロロメトキシシラン、トリブロモメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、アジピン酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テトラクロロスズ、テトラブロムスズ、トリクロロブチルスズ、トリクロロメチルスズ、トリクロロエチルスズ、トリクロロフェニルスズ、トリクロロオクチルスズ、ブチルスズトリスオクタノエート、ジブチルスズビスラウレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリクロロフォスフィン、無水ピロメリット酸、ジビニルベンゼン、トリクロロプロパン等が挙げられる。なお、カップリング剤は、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0052] 重合活性末端と、カップリング剤との反応は、例えば溶液反応として行うことができる。反応に際し、使用するカップリング剤の量は、反応を十分に進行させる観点から、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子に対し、好ましくは0.1モル当量以上、より好ましくは0.3モル当量以上である。また、カップリング剤の使用割合は、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子に対し、1.2モル当量未満とすることが好ましく、1.0モル当量未満とすることがより好ましい。

[0053] 重合体（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、得られる架橋ゴムの引張強度、低燃費性能及び耐摩耗性、並びにゴム組成物の加工性の点から、 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ である。Mwが 1.0×10^5 よりも小さいと、得られる架橋ゴムの引張強度、低燃費性能及び耐摩耗性が劣り、 2.0×10^6 よりも大きいと、ゴム組成物の加工性が劣る。より好ましくは、 $1.3 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、さらに好ましくは、 $1.5 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ である。重量平均分子量が上記範囲内の値である重合体（A）を得る方法としては、例えば、モノマーの使用量に対する重合開始剤の量を適宜変更したり、カップリング剤を使用したりする方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0054] 上記のようにして得られる重合体（A）は、共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する水添共役ジエン系重合体であり、上記式（2）で表される構造単位、上記式（3）で表される構造単位、上記式（4）で表される構造単位、及び上記式（5）で表される構造単位の構成比をそれぞれp、q、r、sとしたとき、下記の数式（6）を満たす。

$$0.60 \leq (p + r) / (p + q + r + s) \leq 0.90 \quad \cdots (6)$$

なお、上記数式（6）は、「ブタジエンに由来する構造単位の水添率が60%以上90%以下である」ことを表す。

[0055] <（B）成分>

（B）成分としての共役ジエン系重合体（以下、「重合体（B）」ともい

う。)は、ブタジエン由来の構造単位を有し、かつ、(A)成分と水添率が異なる水添又は未水添の重合体である。具体的には、重合体(B)は、水素添加されていない、つまり水添率0%の共役ジエン系重合体(以下、「重合体(b-1)」ともいう。)、及び、ブタジエン由来の構造単位の水添率が重合体(A)よりも低い水添共役ジエン系重合体(以下、「重合体(b-2)」ともいう。)の少なくともいずれかであることが好ましい。この場合、重合体(B)は、好ましくは、重合体(A)の $(p+r)/(p+q+r+s)$ を θ としたとき、下記の数式(7)を満たす水添又は未水添の共役ジエン系重合体である。

$$0 \leq (p+r)/(p+q+r+s) < \theta \quad \dots (7)$$

高強度な製品をより安価に製造できる点で、重合体(B)としては、中でも重合体(b-1)が好ましい。重合体(B)は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であることが特に好ましい。

[0056] 重合体(b-1)は、重合体(A)と同様の重合工程を含む方法により製造することができる。また、重合体(b-2)は、重合体(A)と同様の重合工程及び水添工程を含む方法により製造することができる。重合体(B)は変性及び非変性のいずれであってもよいが、シリカの分散性をさらに向上できる点で、重合体の片末端又は両末端に、アミノ基、炭素-窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、チオール基及びヒドロカルビルオキシシリル基からなる群より選ばれる一種以上の官能基(特定官能基)を有することが好ましい。重合体(B)を得るための重合工程及び末端変性工程における反応条件や、使用する化合物の種類及び量、好ましい例などの詳細については、重合体(A)の重合工程、末端変性工程の説明が適用される。

[0057] 重合体(b-2)を得るための水添工程について、重合体(b-2)の水添率は、重合体(A)との架橋を十分に進行させて高強度の架橋ゴムを得る点、及び架橋ゴムをより安価に製造する点から、0%よりも大きく55%未満であることが好ましく、1~50%であることがより好ましく、1~20

%であることがさらに好ましい。水添の方法及び条件の詳細については、重合体（A）の水添工程の説明が適用される。重合体（A）と重合体（B）との水添率の差は、20%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

[0058] 重合体（B）につき、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量は、 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ であることが好ましい。 1.0×10^5 以上であると、得られる架橋ゴムの引張強度をより十分に高くできる点で好ましく、 2.0×10^6 以下であると加工性がより良好である点で好ましい。重合体（B）の重量平均分子量の下限値は、好ましくは 1.0×10^5 以上であり、より好ましくは 1.5×10^5 以上である。また、上限は、好ましくは 1.5×10^6 以下であり、より好ましくは 1.0×10^6 以下である。なお、重合体（B）は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0059] 本開示のゴム組成物中における重合体（A）及び重合体（B）の含有割合につき、重合体（B）100質量部に対する重合体（A）の含有割合が、5～500質量部となるような量にすることが好ましい。当該含有割合が5質量部よりも少ないと、得られる架橋ゴムの引張強度が低くなりやすく、500質量部よりも多くすると、製品の低価格化を十分に図ることができないおそれがある。重合体（A）の含有割合は、重合体（B）100質量部に対して、より好ましくは10～450質量部、さらに好ましくは15～400質量部である。

重合体（A）と重合体（B）との配合割合（質量比）は、共加硫パラメータが上記範囲内の値となれば特に限定されないが、高い引張強度と低コスト化とをバランス良く発現できる点から、重合体（A）と重合体（B）との合計量を1としたとき、重合体（A）：重合体（B）（つまり、 $\alpha : \beta$ ）を $0.1 \sim 0.9 : 0.9 \sim 0.1$ とすることが好ましい。 $\alpha : \beta$ は、より好ましくは、 $0.2 \sim 0.8 : 0.8 \sim 0.2$ であり、さらに好ましくは、 $0.4 \sim 0.6 : 0.6 \sim 0.4$ である。ゴム組成物中における重合体（A）と

重合体（Ｂ）との合計量は、ゴム組成物の全体量に対して、２０～７０質量％とすることが好ましく、３０～６５質量％とすることがより好ましい。

[0060] ＜（Ｃ）成分＞

上記ゴム組成物に配合されるシリカとしては、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、コロイダルシリカ、沈降シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられる。これらのうち、耐破壊特性の改良効果や、ウェットグリップ性と低転がり抵抗性との両立効果の観点から、湿式シリカが特に好ましい。また、高分散型（High Dispersible Type）のシリカを使用することも、重合体組成物中における分散性を良好にできるとともに物性及び加工性を向上できる観点から好ましい。シリカは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0061] 上記ゴム組成物中におけるシリカの配合量は、重合体成分の合計量１００質量部に対して、好ましくは１～１００質量部である。１質量部未満とすると、シリカによる耐破壊特性の改良効果が得にくく、１００質量部よりも多くすると、加工性及び破断伸びが低下しやすい傾向にある。シリカの配向割合は、より好ましくは５～９５質量部、さらに好ましくは１０～９０質量部である。

[0062] ＜（Ｄ）成分＞

上記ゴム組成物には架橋剤が配合される。架橋剤としては、硫黄、ハロゲン化硫黄、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂等が挙げられ、通常、硫黄が使用される。硫黄の配合割合は、弾性や引張強度等の各種特性が良好な架橋ゴムを得る点から、ゴム組成物に含まれる重合体成分の合計量１００質量部に対して、好ましくは０．１～５質量部、より好ましくは０．３～３質量部である。

[0063] ＜その他の成分＞

本開示のゴム組成物には、重合体（Ａ）、重合体（Ｂ）、シリカ及び架橋

剤以外のその他の成分が含有されていてもよい。例えば、当該ゴム組成物には、上記で得られた重合体（A）及び重合体（B）に加えて、他のゴム成分が配合されていてもよい。かかるゴム成分の種類は特に限定されないが、例えば天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、スチレンイソプレン共重合体ゴム等が挙げられる。他のゴム成分の配合割合は、ゴム組成物中に含まれる重合体成分の合計100質量部に対して、好ましくは30質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

[0064] 上記ゴム組成物には、シリカ以外の補強性充填剤が配合されていてもよい。こうした補強性充填剤としては、例えば、カーボンブラック、クレー、炭酸カルシウム等が挙げられる。本開示のゴム組成物に配合される補強性充填剤は、好ましくは、シリカ単独か、又はカーボンブラックとシリカとの併用である。カーボンブラックを併用する場合、カーボンブラックの配合割合は、上記ゴム組成物中におけるシリカ及びカーボンブラックの合計量に対して、20質量%以下とすることが好ましく、10質量%以下とすることがより好ましい。

[0065] また、上記ゴム組成物には、油展のためのオイルとして、エラストマーを油展するために一般的に用いられるプロセスオイルが配合されていてもよい。プロセスオイルは、例えば、ゴム配合中にオイルを直接添加することによってゴム組成物に配合される。好ましいプロセスオイルとしては、当業界で公知の様々なオイルが挙げられ、例えば、芳香族系オイル、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、植物油、並びに、多環式芳香族化合物の含量の低いオイル（低PCAオイル）、例えば軽度抽出溶媒和物（MES:mild extraction solvate）、留出油からの芳香族系抽出物を処理した油（TDAE:treated distillate aromatic extract）、残油からの芳香族系特殊抽出物（SRAE:special residual aromatic extract）、及び重ナフテン系オイルなどが挙げられる。市販のMES、TDAE及びSRAEの例としては、MESとしてShell製のCatenex SNR（留出油を溶媒で脱ワックスした重質パラフィン）、TDAEとしてH&R Wasag AG製のVivatec 500、及びSRAEとして

Japan Energy Corp.製のNC140などが挙げられる。プロセスオイルの配合量は、ゴム組成物に含まれる重合体成分の合計量100質量部に対して、好ましくは10～100質量部である。

[0066] ゴム組成物には、上記した成分の他に、例えば老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤、加硫促進剤、シランカップリング剤、相溶化剤、加硫助剤、加工助剤、伸展油、スコッチ防止剤など、ゴム組成物において一般に使用される各種添加剤を配合することができる。これらの配合割合は、本開示の効果を損なわない範囲で、各種成分に応じて適宜選択することができる。

[0067] 本開示の架橋ゴムを得るためのゴム組成物は、上記数式(1)で表される共加硫パラメータが0.85以上である。共加硫パラメータが0.85以上を示すゴム組成物を使用することにより、良好な引張強さ及び良好な破断伸びをバランス良く示す高強度の架橋ゴムを得ることができる。なお、2種類の重合体がブレンドされたゴム組成物において、上記共加硫パラメータの値が大きいほど、2種類の重合体の共加硫性に優れていると言える。共加硫パラメータが0.85未満であると、得られる架橋ゴムの引張強さが低かったり、破断伸びが十分でなかったりする点で劣る。共加硫パラメータは、好ましくは0.86以上である。また、共加硫パラメータの上限値は特に限定されないが、破断伸びの低下を抑制する点や十分な低コスト化を図る点から、好ましくは1.20以下、より好ましくは1.10以下である。なお、本明細書において共加硫パラメータのX及びY(トルク差)は、JIS-K6300-2に準じて、振動式加硫試験機により、ゴム組成物を架橋するときの温度(架橋温度)で、振幅角 $\pm 1^\circ$ 、ねじり振動数100cpmの条件で測定した値である。

[0068] 上述した共加硫特性を有するゴム組成物を得るための方法は特に限定されないが、例えば、ゴム組成物を調製する際に重合体(A)と重合体(B)との配合割合(α 、 β)を適宜変更したり、ゴム組成物の架橋時の温度条件を変更したり、重合体(A)及び重合体(B)の水添率を変更したりする方法や、これらの2種以上を組み合わせる方法等が挙げられる。なお、共加硫パ

ラメータが0.85以上であることによって重合体(A)と重合体(B)との間の架橋が十分に進み、また、重合体(A)の重量平均分子量が $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ と十分に高く、かつ水添率が60%以上と十分に高いことにより、当該ゴム組成物を用いて得られる架橋ゴムにおいて良好な引張強さ及び良好な破断伸びをバランス良く発現できたことが推測される。

[0069] <架橋ゴム及びタイヤ>

本開示の架橋ゴムは、上記ゴム組成物を混練し、架橋することによって製造することができる。すなわち、上記ゴム組成物は、重合体(A)、重合体(B)、シリカ及び架橋剤の他、必要に応じて配合される成分を、開放式混練機(例えば、ロール)、密閉式混練機(例えば、バンバリーミキサー)等の混練機を用いて混練され、成形加工後に例えば120~180℃の温度で架橋(加硫)することによって、架橋ゴムとして各種ゴム製品に適用可能である。具体的には、本開示の架橋ゴムは、例えばタイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用途;パッキン、ガスケット、ウェザーストリップ、Oリング等のシール材;自動車、船舶、航空機、鉄道等の各種車両用の内外装表皮材;建築材料;産業機械用や設備用などの防振ゴム類;ダイヤフラム、ロール、ラジエータホース、エアホース等の各種ホース及びホースカバー類;動力伝達用ベルトなどのベルト類;ライニング;ダストブーツ;医療用機器材料;防舷材;電線用絶縁材料;その他の工業品等の用途に適用できる。特に、上記ゴム組成物を用いて得られる架橋ゴムは、ウェットスキッド抵抗性、低ヒステリシスロス特性、引張強度及び耐摩耗性に優れており、タイヤのトレッド及びサイドウォール用の材料として好適に用いることができる。

[0070] タイヤの製造は、常法に従い行うことができる。例えば、ゴム組成物を混練機で混合し、シート状にしたものを、常法に従いそれぞれ所定位置に配して加硫成形することによりトレッドゴム又はサイドウォールゴムとして形成され、空気入りタイヤが得られる。

実施例

[0071] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0072] [結合スチレン含量 (%)] : 500 MHz の ^1H -NMR 測定によって求めた。

[変性後の重量平均分子量] : ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) (HLC-8120 GPC (商品名 (東ソー社製))) を使用して得られた GPC 曲線の最大ピークの頂点に相当する保持時間からポリスチレン換算で求めた。

(GPC の条件)

カラム ; 商品名「GMHXL」 (東ソー社製) 2 本

カラム温度 ; 40 °C

移動相 ; テトラヒドロフラン

流速 ; 1.0 ml / 分

サンプル濃度 ; 10 mg / 20 ml

[水添率 (%)] : ブタジエン単位の水添率を 500 MHz の ^1H -NMR により求めた。

[0073] <重合体の合成>

[合成例 1]

窒素置換された内容積 50 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 25800 g、テトラヒドロフラン 201 g、スチレン 1462 g、1,3-ブタジエン 2193 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 40 °C に調整した後、n-ブチルリチウム 2.84 g を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施した。

反応器内容物の温度が 65 °C に達した時点で、ブタジエン 645 g を 15 分かけて追加し、さらに 3 分間重合させた後、四塩化ケイ素 0.58 g を加えた。5 分後、[N,N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピル] メチル

ジエトキシシラン 6.8 g を加え 15 分間反応を行った。

反応液を 80℃ 以上にして系内に水素を導入し、その後、[ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド]を 2.76 g、ジエチルアルミニウムクロライド 2.83 g、及び n-ブチルリチウム 1.18 g を加え、水添率 50% になるまで水素圧 0.7 MPa 以上を保つようにして反応させた。所定の水素換算量流量に到達後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。重合体の重量平均分子量を GPC により測定した結果、20 万であった。

次いで、脱溶媒槽の液相の温度 95℃ で、2 時間スチームストリッピング(スチーム温度: 190℃)により脱溶媒を行い、110℃ に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添率 50% の共役ジエン系重合体 P を得た。共役ジエン系重合体 P の重合処方、及び得られた水添共役ジエン系重合体 P の性質を下記表 1 に示す。

[0074] [合成例 2～6]

水素添加率を下記表 1 に記載の通り変更した点以外は、上記合成例 1 と同様の方法で水添された共役ジエン系重合体 Q～U を得た。得られた共役ジエン系重合体 Q～U の性質を下記表 1 に併せて示す。

[0075] [合成例 7]

合成例 1 と同様の操作により、スチレン及び 1,3-ブタジエンの重合、及び[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル]メチルジエトキシシランによる末端変性を行った。

次いで、脱溶媒槽の液相の温度 95℃ で、2 時間スチームストリッピング(スチーム温度: 190℃)により脱溶媒を行い、110℃ に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで共役ジエン系重合体 V を得た。重合体の重量平均分子量を GPC により測定した結果、20 万であった。共役ジエン系重合体 V の重合処方、及び得られた共役ジエン系重合体 V の性質を下記表 1 に示す。

[0076] [合成例 8]

n-ブチルリチウムの使用量を11.35 gに変更し、四塩化ケイ素の使用量を2.32 gに変更し、[N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル]メチルジエトキシシランの使用量を27.4 gに変更した以外は合成例1と同様の操作により重合及び末端変性を行った。

反応液を80℃以上にして系内に水素を導入し、その後、[ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド]を2.76 g、ジエチルアルミニウムクロライド2.83 g、及び四塩化ケイ素0.97 gを加え、水添率70%になるまで水素圧0.7 MPa以上を保つようにして反応させた。所定の水素換算量流量に到達後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。重合体の重量平均分子量をGPCにより測定した結果、5万であった。

次いで、脱溶媒槽の液相の温度95℃で、2時間スチームストリッピング(スチーム温度:190℃)により脱溶媒を行い、110℃で乾燥を行うことで、低分子量(5万)かつ水添率70%の共役ジエン系重合体Wを得た。共役ジエン系重合体Wの重合処方、及び得られた共役ジエン系重合体Wの性質を下記表1に示す。

[0077] [合成例9, 10]

重合処方を下記表1に記載の通り変更した点以外は、上記合成例1と同様の方法で水添された共役ジエン系重合体X, Yをそれぞれ得た。得られた共役ジエン系重合体X, Yの性質を下記表1に併せて示す。

[0078]

[表1]

共役ジエン系重合体の種類		合 成 例 1	合 成 例 2	合 成 例 3	合 成 例 4	合 成 例 5	合 成 例 6	合 成 例 7	合 成 例 8	合 成 例 9	合 成 例 10
重合処方		P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y
シクロヘキサン テトラヒドロフラン スチレン ブタジエン 追添ブタジエン n-ブチルリチウム	(g)	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800
	(g)	201	201	201	201	201	201	201	201	201	201
	(g)	1462	1462	1462	1462	1462	1462	1462	1462	1462	1462
	(g)	2193	2193	2193	2193	2193	2193	2193	2193	2193	2193
	(g)	645	645	645	645	645	645	645	645	645	645
	(g)	2.84	2.84	2.84	2.84	2.84	2.84	2.84	11.35	2.84	2.84
四塩化ケイ素		0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	2.32	0.58	0.58
シラン化合物A シラン化合物B	(g)	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	27.4	—	—
	(g)	—	—	—	—	—	—	—	—	6.2	6.2
水添											
化合物E 化合物F n-ブチルリチウム 四塩化ケイ素	(g)	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	—	2.76	2.76	2.76
	(g)	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	—	2.83	2.83	2.83
	(g)	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	—	—	1.18	1.18
	(g)	—	—	—	—	—	—	—	0.97	—	—
重合体特性											
重量平均分子量		20	20	20	20	20	20	20	5	20	20
水添率		50	60	70	80	90	95	0	70	70	80

[0079] 表1中、末端変性剤及び水添に用いた触媒の略称は以下のとおりである。

「－」は、該当する欄の化合物を使用しなかったことを表す。

シラン化合物A：[N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル]
メチルジエトキシシラン

シラン化合物B：1－[3－（トリエトキシシリル）プロピル]－4－メ
チルピペラジン

化合物E：[ビス（ η 5－シクロペンタジエニル）チタニウム（フルフリ
ルオキシ）クロライド]

化合物F：ジエチルアルミニウムクロライド

[0080] [実施例1]

（1）ゴム組成物及び架橋ゴムの製造

重合体成分のうち、重合体（A）として上記合成例2で得られた水添率60%の共役ジエン系重合体Q、及び重合体（B）として上記合成例7で得られた水添率0%の共役ジエン系重合体Vを用いて、下記表2に示す配合処方により各成分を配合し、これを混練りすることによってゴム組成物を製造した。混練りは以下の方法で行った。温度制御装置を付属したプラストミル（内容量：250ml）を使用し、一段目の混練り（A練）として、充填率72%、回転数60rpmの条件で、重合体（A）、重合体（B）、シリカ、シランカップリング剤、伸展油、ステアリン酸、酸化亜鉛及び老化防止剤を配合して混練りした。次いで、二段目の混練り（B練）として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、加硫促進剤及び硫黄を配合し、混練りした。これを成型し、160℃（架橋温度）で所定時間、加硫プレスにて加硫成型を行い、架橋ゴムを得た。

[0081] （2）共加硫性の評価

測定用試料として上記（1）で製造したゴム組成物を用い、共加硫性試験を行ってゴム組成物中の重合体成分の共加硫性を評価した。共加硫性試験は、JSRトレーディング（株）製のキュラストメーター7（商品名）を用いて行った。まず、ダイスを160℃に加熱した後、測定用試料6gをダイス

にセットし、温度 160℃、圧力 490 kPa、振幅角 $\pm 1^\circ$ 、ねじり振動数 100 cpm、加硫時間 30 分間としたときの加硫硬化曲線から、最小トルク ML [dN-m] 及び最大トルク MH [dN-m] を求めるとともに、最大トルク MH から最小トルク ML を差し引いたトルク差 $MH - ML \Delta$ [dN-m] を求めた。この試料では、 $ML = 3.2$ 、 $MH = 18.3$ 、 $MH - ML \Delta = 15.1$ であった（下記表 2 参照）。

また別途、重合体 V の配合分を重合体 Q に置き換えた（重合体成分を全て重合体 Q とした）以外は上記（1）と同じ処方でゴム組成物を製造し、得られたゴム組成物を用いて上記（2）と同様にして共加硫性試験を行った。その結果、重合体成分を重合体 Q 単独とした試料では、 $ML = 3.2$ 、 $MH = 20.5$ 、 $MH - ML \Delta = 17.3$ であった（下記表 4、参考例 1 参照）。

同様に、重合体 Q の配合分を重合体 V に置き換えた（重合体成分を全て重合体 V とした）以外は上記（1）と同じ処方でゴム組成物を製造し、得られたゴム組成物を用いて上記（2）と同様にして共加硫性試験を行った。その結果、重合体成分を重合体 V 単独とした試料では、 $ML = 3.1$ 、 $MH = 17.4$ 、 $MH - ML \Delta = 14.3$ であった（下記表 4、参考例 5 参照）。

これらのデータを用いて、上記式（1）により共加硫パラメータの値を算出したところ、この実施例では 0.97 であった。

$$\text{共加硫パラメータ} = 15.1 / (17.3 \times 0.4 + 14.3 \times 0.6) = 0.97$$

[0082] （3）引張強度の評価

得られた架橋ゴムを測定用試料とし、JIS K6251:2010 に従って破断時の引張強さ（TB [MPa]）と破断伸び（EB [%]）を測定した。測定結果は、TB の数値が大きいほど破断しにくく機械的強度が高く、また、EB の数値が大きいほど伸び（粘弾性）が大きく良好であることを示す。その結果を下記表 2 に示す。

[0083] [実施例 2～13、比較例 1～3 及び比較例 5]

配合処方を下記表 2 及び表 3 に記載の通り変更した点以外は、上記実施例

1と同様にしてゴム組成物を製造し、架橋処理を行って架橋ゴムを製造した。また、得られたゴム組成物及び架橋ゴムを用いて、上記実施例1と同様にして物性評価を行った。それらの結果を下記表2及び表3に示す。

[比較例4]

配合処方下記表3に記載の通り変更した点以外は、上記実施例1と同様にしてゴム組成物を製造し、200℃で架橋処理を行って架橋ゴムを製造した。また、得られたゴム組成物及び架橋ゴムを用いて、上記実施例1と同様にして物性評価を行った。なお、共加硫性試験の測定温度は200℃とした。それらの結果を下記表3に示す。

[0084]

[表2]

配合処方	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
A練	重合体U	—	—	—	—	—	—	—
	重合体P	—	—	—	—	—	—	—
	重合体Q	40	—	—	—	—	—	—
	重合体R	—	40	—	40	40	20	60
	重合体S	—	—	—	—	—	—	—
	重合体T	—	—	40	—	—	—	—
	重合体V	60	60	60	60	60	80	40
	重合体W	—	—	—	—	—	—	—
	重合体X	—	—	—	—	—	—	—
	重合体Y	—	—	—	—	—	—	—
	シリカ ^{*1}	55	55	55	55	55	55	55
	シランカップリング剤A ^{*2}	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
	シランカップリング剤B ^{*3}	—	—	—	—	—	—	—
B練	カーボン ^{*4}	—	—	—	—	—	—	—
	伸展油 ^{*5}	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	老化防止剤 ^{*6}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤A ^{*7}	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤B ^{*8}	—	—	—	—	—	—	—
	加硫促進剤C ^{*9}	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤D ^{*10}	—	—	—	—	—	—	—
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
作製・測定温度 160℃								
加硫試験	ML (dN-m)	3.2	3.4	3.5	3.7	3.7	3.3	3.8
	MH (dN-m)	18.3	18.4	17.9	16.6	17.3	16.9	20.6
	MH-ML Δ (dN-m)	15.1	15.0	14.4	12.9	13.7	13.4	16.8
	共加硫パラメータ	0.97	0.96	0.93	0.86	1.02	0.99	1.03
引張試験	TB (MPa)	20	23	19	21	24	19	23
	EB (%)	330	360	310	380	422	300	330

[0085]

[表3]

配合処方		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
A線	重合体U	—	—	—	—	—	—	40	—	—	40
	重合体P	—	—	—	60	—	40	—	—	—	—
	重合体Q	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体R	80	—	—	40	40	—	—	—	40	—
	重合体S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体T	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体V	20	60	60	—	60	60	60	60	60	60
	重合体W	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—
	重合体X	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体Y	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—
	シリカ ^{*1}	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	シランカップリング剤A ^{*2}	4.4	4.4	4.4	4.4	—	4.4	4.4	4.4	4.4	—
	シランカップリング剤B ^{*3}	—	—	—	—	5.5	—	—	—	—	5.5
B線	カーボン ^{*4}	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	5.0
	伸展油 ^{*5}	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	老化防止剤 ^{*6}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤A ^{*7}	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤B ^{*8}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	加硫促進剤C ^{*9}	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤D ^{*10}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	作製・測定温度										
	160℃										
加硫試験	ML (dN-m)	3.8	3.3	3.5	3.2	3.4	3.1	3.7	3.3	2.5	3.7
	MH (dN-m)	20.6	18.4	17.9	18.3	18.4	18.5	15.7	18.1	19	15.7
	MH-ML Δ (dN-m)	16.8	15.1	14.4	15.1	15.0	15.4	11.7	14.8	16.5	11.7
	共加硫パラメータ	1.11	0.94	0.93	0.86	0.96	0.99	0.82	0.95	0.82	0.82
引張試験	TB (MPa)	25	21	19	20	24	18	18	17	18	18
	EB (%)	310	360	310	330	380	330	330	330	290	340

[0086] 表2及び表3中、各成分について、使用した商品名は以下の通りである（

以下の表4及び表5についても同じ)。「—」は、該当する欄の化合物を使用しなかったことを意味する。

*1:ローディア社製 ZEOSIL 1165MP、*2:エボニック社製 Si75、*3:モメンティブ社製 NXT Z45、*4:東海カーボン社製シーストKH*5:JX日鉱日石エネルギー社製 T-D A E (Treated Distillate Aromatic Extract)、*6:精工化学社製 オゾノン6C、*7:大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ、*8:大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ-G、*9:大内新興化学工業社製 ノクセラーD、*10:川口化学工業社製 アクセルLUR。

[0087] 表2及び表3の結果から、水添率が異なる2種の共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物において、実施例1～13によれば、比較例1～5に比べて良好な引張強さ(TB)と破断伸び(EB)とをバランス良く示し、高強度な架橋ゴムを得ることができることが分かった。これらの結果から、実施例のゴム組成物によれば、高強度なゴムを低価格で製造できるといえる。

[0088] [参考例1～19]

配合処方を下記表4及び表5に記載の通り変更した点以外は、上記実施例1と同様にしてゴム組成物を製造し、架橋処理を行って架橋ゴムを製造した。また、得られたゴム組成物及び架橋ゴムを用いて、上記実施例1と同様にして物性評価を行った。なお、参考例15, 16では、架橋ゴムの作製温度(架橋温度)及び共加硫性試験の測定温度を200℃とした。それらの結果を下記表4及び表5に示す。

[0089]

[表4]

配合処方		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7	参考例8
A練	重合体U	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体P	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体Q	100	—	—	—	—	—	—	—
	重合体R	—	100	—	—	—	100	—	100
	重合体S	—	—	100	—	—	—	—	—
	重合体T	—	—	—	100	—	—	—	—
	重合体V	—	—	—	—	100	—	100	—
	重合体W	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体X	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体Y	—	—	—	—	—	—	—	—
	シリカ ^{*1}	—	—	—	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤A ^{*2}	55	55	55	55	55	55	55	55
	シランカップリング剤B ^{*3}	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
	シランカップリング剤 ^{*3}	—	—	—	—	—	—	—	—
B練	カーボン ^{*4}	—	—	—	—	—	—	—	—
	伸展油 ^{*5}	—	—	—	—	—	—	—	—
	ステアリン酸	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	酸化亜鉛	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	老化防止剤 ^{*6}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤A ^{*7}	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	—	—	1.8
	加硫促進剤B ^{*8}	—	—	—	—	—	1.8	1.8	—
	加硫促進剤C ^{*9}	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—
	加硫促進剤D ^{*10}	—	—	—	—	—	—	—	1.5
硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
作製・測定温度		160℃							
加硫試験	ML (dN-m)	3.2	3.7	3.7	4.0	3.1	3.9	3.3	3.8
	MH (dN-m)	20.5	21.4	21.0	19.9	17.4	20.1	15.1	20.7
	MH-ML Δ (dN-m)	17.3	17.7	17.4	15.9	14.3	15.9	11.7	16.7
引張試験	TB (MPa)	22	26	28	32	17	27	20	26
	EB (%)	290	350	370	460	320	381	420	344

[0090]

[表5]

配合処方		参考例9	参考例10	参考例11	参考例12	参考例13	参考例14	参考例15	参考例16	参考例17	参考例18	参考例19
A練	重合体U	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	100
	重合体P	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体Q	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体R	—	—	—	—	—	—	100	—	100	—	—
	重合体S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体T	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体V	100	—	—	—	—	—	—	100	—	100	—
	重合体W	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
	重合体X	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
	重合体Y	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—
	シリカ ^{*1}	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	シランカップリング剤A ^{*2}	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
	シランカップリング剤B ^{*3}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B練	カーボン ^{*4}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	伸展油 ^{*5}	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	老化防止剤 ^{*6}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤A ^{*7}	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤B ^{*8}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	加硫促進剤C ^{*9}	—	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤D ^{*10}	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	作製・測定温度											
加硫試験	ML (dN-m)	2.9	3.2	4.0	3.2	3.3	3.7	2.8	2.5	3.7	3.1	4.0
	MH (dN-m)	15.5	20.5	18.0	20.5	22.0	21.0	20.6	24.0	21.4	17.4	18.0
	MH-ML Δ (dN-m)	13.0	17.3	14.0	17.3	18.7	17.4	17.8	21.5	17.7	14.3	14.0
	TB (MPa)	18	19	36	16	26	27	22	14	27	18	37
引張試験	EB (%)	393	290	560	280	340	360	290	300	360	330	560

請求の範囲

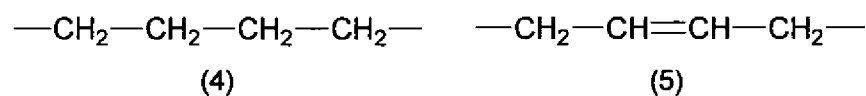
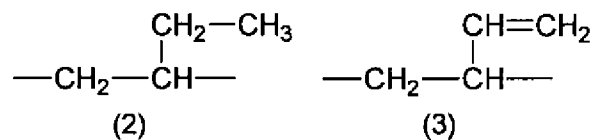
[請求項1]

ゴム組成物を架橋させてなる架橋ゴムであって、
前記ゴム組成物が、

(A) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量が $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ であり、
ブタジエン由来の構造単位を有し、かつ、下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で表される構造単位、下記式(4)で表される構造単位、及び下記式(5)で表される構造単位の構成比をそれぞれ p 、 q 、 r 、 s としたとき、下記の数式(6)を満たす、水添共役ジエン系重合体、

$$0.60 \leq (p + r) / (p + q + r + s) \leq 0.90 \quad \dots (6)$$

[化1]



(B) ブタジエン由来の構造単位を有し、かつ、水添率が前記(A)成分とは異なる水添又は未水添の共役ジエン系重合体、

(C) シリカ、及び

(D) 架橋剤、

を含有し、

前記ゴム組成物における下記数式(1)で表される共加硫パラメータが0.85以上である、架橋ゴム。

$$\text{共加硫パラメータ} = X / (Y \times \alpha + Z \times \beta) \quad \dots (1)$$

(数式(1)中、 α は、前記ゴム組成物中の前記(A)成分と前記(B)成分との合計量に対する前記(A)成分の含有割合であり、 β は

、前記ゴム組成物中の前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分との合計量に対する前記（Ｂ）成分の含有割合であり、 $\alpha + \beta = 1$ の関係を満たす。 X は、前記ゴム組成物を試料として用いて、架橋温度で、振幅角 $\pm 1^\circ$ 、ねじり振動数 100 cpm の条件で振動式加硫試験機により測定される測定 30 分での最大トルクから最小トルクを差し引いたトルク差であり、 Y は、前記ゴム組成物中の前記（Ｂ）成分を前記（Ａ）成分に置き換えたものを試料として用いたときの前記トルク差であり、 Z は、前記ゴム組成物中の前記（Ａ）成分を前記（Ｂ）成分に置き換えたものを試料として用いたときの前記トルク差である。）

[請求項2] 前記（Ｂ）成分は、前記（Ａ）成分の $(p + r) / (p + q + r + s)$ を θ としたとき、下記の数式（７）を満たす水添又は未水添の共役ジエン系重合体である、請求項１に記載の架橋ゴム。

$$0 \leq (p + r) / (p + q + r + s) < \theta \quad \dots (7)$$

[請求項3] 前記（Ａ）成分及び前記（Ｂ）成分の少なくとも一方は、重合体の片末端又は両末端に、アミノ基、炭素－窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、チオール基及びヒドロカルビルオキシシリル基からなる群より選ばれる一種以上の官能基を有する、請求項１又は２に記載の架橋ゴム。

[請求項4] 前記（Ｂ）成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量が $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ である、請求項１～３のいずれか一項に記載の架橋ゴム。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか一項に記載の架橋ゴムによって、少なくともトレッド又はサイドウォールが形成されたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L9/00 (2006.01) i, B60C1/00 (2006.01) i, B60C11/00 (2006.01) i, B60C13/00 (2006.01) i, C08F36/06 (2006.01) i, C08K3/36 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L9/00, B60C1/00, B60C11/00, B60C13/00, C08F36/06, C08K3/36

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2-147646 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 06 June 1990, claim 1, page 1, lower right column, line 20 to page 2, upper left column, line 2, page 2, lower right column, lines 8-12, page 3, upper left column, line 1 to upper right column, line 20, tables 1-3 & US 5034465 A, claim 1, column 1, lines 31-36, column 2, lines 48-53, column 2, line 66 to column 3, line 67, tables 1-3 & EP 372798 A1	1, 4, 5 2, 3
X A	WO 2008/117868 A1 (JSR CORPORATION) 02 October 2008, claim 1, paragraphs [0072]-[0077], tables 1-3 & US 2010/0130669 A1, claim 1, paragraphs [0062]-[0066], tables 1-3 & CN 101668807 A	1-4 5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 July 2018 (27.07.2018)

Date of mailing of the international search report
07 August 2018 (07.08.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017153

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-226681 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 14 August 2002, paragraph [0019] (Family: none)	1-5
X	JP 2016-69628 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 09 May 2016, claim 1, paragraphs [0040], [0041], [0056], [0068], [0074], [0086], [0093], tables 1, 2 (Family: none)	1-5
A	JP 2012-149175 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 09 August 2012, paragraph [0062] (Family: none)	1-5
E, X	JP 2018-83884 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 31 May 2018, paragraphs [0050], [0062], [0089], [0098], [0105], [0106], tables 1, 2 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, B60C11/00(2006.01)i, B60C13/00(2006.01)i, C08F36/06(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L9/00, B60C1/00, B60C11/00, B60C13/00, C08F36/06, C08K3/36

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2-147646 A (株式会社ブリヂストン) 1990.06.06, 請求項1, p1 右下欄 20 行~p2 左上欄 2 行, p2 右下欄 8~12 行, p3 左上欄 1 行~右上欄 20 行, 第1表~第3表 & US 5034465 A, claim1, column1 line31-36, column2 line48-53, column2 line 66-column3 line67, TABLE1-3 & EP 372798 A1	1, 4, 5 2, 3
X A	WO 2008/117868 A1 (JSR株式会社) 2008.10.02, 請求項1, [0072]-[0077], [表1]-[表3] & US 2010/0130669 A1, claim1, [0062]-[0066], TABLE1-3 & CN 101668807 A	1-4 5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.07.2018

国際調査報告の発送日

07.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

楠 祐一郎

4 J

6289

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-226681 A (住友ベークライト株式会社) 2002. 08. 14, [0019] (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2016-69628 A (住友ゴム工業株式会社) 2016. 05. 09, 請求項 1, [0040], [0041], [0056], [0068], [0074], [0086], [0093], [表 1], [表 2] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2012-149175 A (住友ゴム工業株式会社) 2012. 08. 09, [0062] (ファミリーなし)	1-5
E, X	JP 2018-83884 A (住友ゴム工業株式会社) 2018. 05. 31, [0050], [0062], [0089], [0098], [0105], [0106], [表 1], [表 2] (ファミリーなし)	1-5