

(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
2021年2月4日(04.02.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/020189 A1

(51) 国際特許分類:

B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08C 4/00 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/027997

(22) 国際出願日: 2020年7月20日(20.07.2020)

(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 2019-137829 2019年7月26日(26.07.2019) 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: 真下 倫子(MASHIMO, Noriko);
〒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: 大淵 美千栄, 外(OFUCHI, Michie et al.); 〒1010064 東京都千代田区神田猿樂町二丁目8番16号 平田ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, 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, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLYMER COMPOSITION, CROSSLINKED POLYMER AND TIRE

(54) 発明の名称: 重合体組成物、架橋重合体、及びタイヤ

(57) Abstract: The present invention provides a polymer composition which has good processability and is suitable for the production of a tire that has a good balance between break strength and wear resistance. A polymer composition according to the present invention contains: (A) a conjugated diene polymer which is a polymer of a conjugated diene compound or a copolymer of a conjugated diene compound and an aromatic vinyl compound, and which is a reaction product of an active polymerization end and a compound represented by one of general formulae (1) to (4); and (B) a carbon black having a nitrogen adsorption specific surface area (N_2SA) of from $75 \text{ m}^2/\text{g}$ to $130 \text{ m}^2/\text{g}$. This polymer composition contains from 30 parts by mass to 80 parts by mass of the carbon black (B) relative to 100 parts by mass of the polymer component contained in this polymer composition.

(57) 要約: 加工性が良好であり、破断強度及び耐摩耗性において高度にバランスに優れたタイヤの製造に適した重合体組成物を提供すること。本発明に係る重合体組成物は、(A) 共役ジエン化合物の重合体又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体であって、活性重合末端と一般式(1)~(4)のいずれかで表される化合物との反応物である、共役ジエン系重合体と、(B) 窒素吸着比表面積(N_2SA)が $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックと、を含有し、重合体組成物中に含有される重合体成分100質量部に対し、前記(B)カーボンブラックを30質量部以上80質量部以下含有する。

WO 2021/020189 A1

明 細 書

発明の名称：重合体組成物、架橋重合体、及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、重合体組成物、架橋重合体、及び該架橋重合体を用いて作成されたタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出規制の動きに関連して、自動車の低燃費化に対する要求が強まりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗の低減が求められている。従来、タイヤの転がり抵抗を減少させる手法として、タイヤ構造を最適化する手法が検討されてきたが、タイヤに適用される重合体組成物について、 $\tan \delta$ が低く（以下、「低ロス性」ともいう。）、低発熱性の優れたものを用いることも、現在一般的な手法として行われている。

[0003] このような発熱性の低い重合体組成物を得る方法としては、カーボンブラックやシリカ等のフィラーの減量、又は大粒径のカーボンブラックの使用等が考えられるが、いずれの方法でも、重合体組成物の補強性、耐摩耗性及び湿潤路面でのグリップ性（以下、「ウェットグリップ性」ともいう。）の低下が避けられない。

[0004] そこで、例えば、金属末端を有する活性重合体を形成し、該活性重合体に特定の変性剤を導入して変性させた変性共役ジエン系重合体をタイヤのトレッド材料として使用する検討がなされている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1には、この材料をタイヤのトレッド材料として使用すると、発熱性、耐摩耗性、及びウェットグリップ性に優れたものとなることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2016-528369号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 に開示された変性共役ジエン系重合体をタイヤのトレッド材料として使用した場合、重合体組成物に含有されるカーボンブラックやシリカ等のフィラーの分散性があまり良好ではなく、破断強度及び耐摩耗性の点で十分な性能が得られ難いという課題があった。

[0007] そこで、本発明に係る幾つかの態様は、加工性が良好であり、破断強度及び耐摩耗性において高度にバランスに優れたタイヤの製造に適した重合体組成物を提供する。また、本発明に係る幾つかの態様は、破断強度及び耐摩耗性において高度にバランスに優れたタイヤを提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態様として実現することができる。

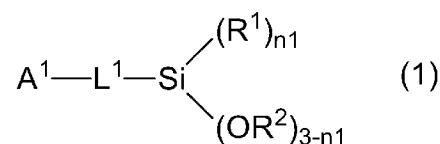
[0009] 本発明に係る重合体組成物の一態様は、

(A) 共役ジエン化合物の重合体又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体であって、活性重合末端と下記一般式 (1) ~ (4) のいずれかで表される化合物との反応物である、共役ジエン系重合体と、

(B) 窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックと、
を含有し、

重合体組成物中に含有される重合体成分 100 質量部に対し、前記 (B) カーボンブラックを 30 質量部以上 80 質量部以下含有する。

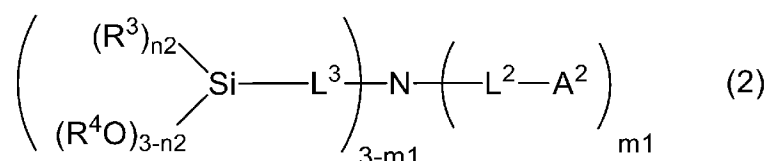
[化1]



(式 (1) 中、 A^1 は、イミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基、(チオ

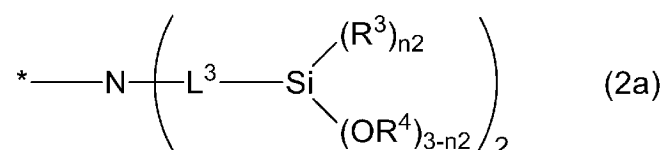
）カルボニルオキシ基、スルフィドもしくはポリスルフィドで L^1 と結合した1価の基であるか、又は、保護された一級アミノ基、保護された二級アミノ基、三級アミノ基、ニトリル基、ピリジル基、（チオ）エポキシ基、（チオ）イソシアネート基、（チオ）ホルミル基、（チオ）カルボン酸エステル、（チオ）カルボン酸エステルの金属塩、カルボン酸ハロゲン化合物もしくはイミダゾリル基を表し、 L^1 は炭素数1～20のヒドロカルビレン基を表し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～4のヒドロカルビル基を表し、 n_1 は0又は1である。）

[化2]



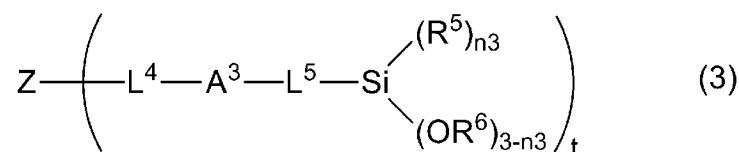
（式（2）中、 A^2 は、イミノ基、アミド基、（チオ）カルボニル基、（チオ）カルボニルオキシ基、スルフィドもしくはポリスルフィドで L^2 と結合した1価の基であるか、又は、保護された一級アミノ基、保護された二級アミノ基、三級アミノ基、ニトリル基、ピリジル基、（チオ）エポキシ基、（チオ）イソシアネート基、（チオ）ホルミル基、（チオ）カルボン酸エステル、（チオ）カルボン酸エステルの金属塩、カルボン酸ハロゲン化合物、イミダゾリル基、もしくは下記式（2a）で示される基を表し、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立に単結合もしくは炭素数1～20のヒドロカルビレン基を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～4のヒドロカルビル基を表し、 n_2 は0～3であり、 m_1 は0又は1である。）

[化3]



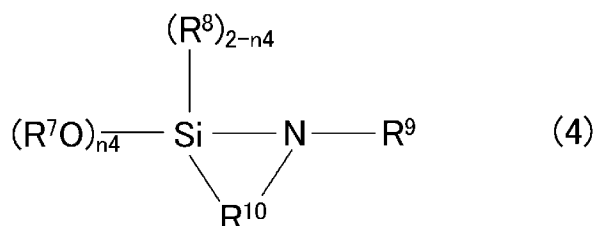
(式(2a)中、 L^3 、 R^3 、 R^4 及び n_2 は式(2)と同様であり、*は L^2 と結合する部位を示す。)

[化4]



(式(3)中、 A^3 はそれぞれ独立に、イミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基、(チオ)カルボニルオキシ基、二級アミノ基、又は三級アミノ基を表し、 Z は窒素原子を含む又は含まない炭素数1~20の t 価の基を表し、 L^4 は単結合又は炭素数1~20のヒドロカルビレン基を表し、 L^5 は炭素数1~20のヒドロカルビレン基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に炭素数1~4のヒドロカルビル基を表し、 n_3 は0又は1であり、 t は2又は3である。)

[化5]



(式(4)中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に炭素数1~20のヒドロカルビル基を表し、 R^9 は、炭素数1~20のヒドロカルビル基、アルキル基が有する水素原子及び $-CH_2-$ の少なくとも1個がケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む基で置換された炭素数1~20の置換アルキル基であるか、又は窒素、リン、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む炭素数6~20の芳香族基を表し、 R^{10} は、炭素数1~20のアルカンジイル基を表す。 n_4 は1又は2である。)

- [0010] 前記重合体組成物のいずれかの態様において、
前記（Ａ）共役ジエン系重合体の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が１００，０００～２，０００，０００であることができる。
- [0011] 前記重合体組成物のいずれかの態様において、
更に、架橋剤を含有することができる。
- [0012] 本発明に係る架橋重合体の一態様は、
前記いずれかの態様の重合体組成物を用いて製造されたものである。
- [0013] 本発明に係るタイヤの一態様は、
前記態様の架橋重合体を使用したものである。

発明の効果

- [0014] 本発明に係る重合体組成物によれば、破断強度及び耐摩耗性において高度にバランスに優れた架橋重合体（タイヤ）を製造することができる。

発明を実施するための形態

- [0015] 以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に記載された実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含むものとして理解されるべきである。
- [0016] 本明細書において、「Ａ～Ｂ」のように記載された数値範囲は、数値Ａを下限值として含み、かつ、数値Ｂを上限值として含むものとして解釈される。
- [0017] 本明細書において、「（メタ）アクリル酸～」とは、アクリル酸～及びメタクリル酸～の双方を含む概念である。
- [0018] １．重合体組成物

本実施形態に係る重合体組成物は、（Ａ）共役ジエン化合物の重合体又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体であって、活性重合末端と下記一般式（１）～（４）のいずれかで表される化合物との反応物である、共役ジエン系重合体と、（Ｂ）窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $75\text{ m}^2/$

g 以上 130 m²/g 以下のカーボンブラックと、を含有する。

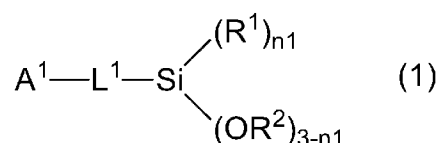
[0019] 本実施形態に係る重合体組成物は、(A) 共役ジエン系重合体及び (B) カーボンブラックと、必要に応じて他の添加剤とを混練することにより得られる未加硫の重合体組成物である。本実施形態に係る重合体組成物は、例えば加硫などの架橋処理をすることにより、架橋重合体を形成するものである。

[0020] 以下、本実施形態に係る重合体組成物に含まれる各成分について説明する。

[0021] 1. 1. (A) 共役ジエン系重合体

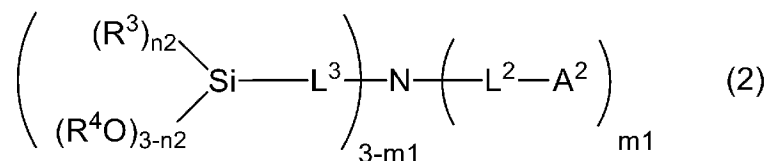
本実施形態に係る重合体組成物は、(A) 共役ジエン化合物の重合体又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体であって、活性重合末端と下記一般式 (1) ~ (4) のいずれかで表される化合物との反応物である、共役ジエン系重合体（本明細書において、単に「(A) 共役ジエン系重合体」ともいう。）を含有する。

[0022] [化6]



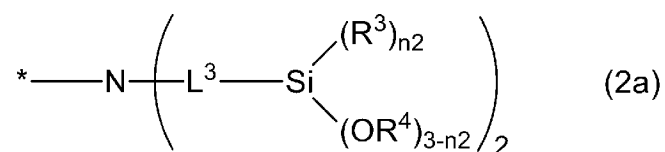
(式 (1) 中、A¹は、イミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基、(チオ)カルボニルオキシ基、スルフィドもしくはポリスルフィドでL¹と結合した1価の基であるか、又は、保護された一級アミノ基、保護された二級アミノ基、三級アミノ基、ニトリル基、ピリジル基、(チオ)エポキシ基、(チオ)イソシアネート基、(チオ)ホルミル基、(チオ)カルボン酸エステル、(チオ)カルボン酸エステルの金属塩、カルボン酸ハロゲン化合物もしくはイミダゾリル基を表し、L¹は炭素数1~20のヒドロカルビレン基を表し、R¹及びR²はそれぞれ独立に炭素数1~4のヒドロカルビル基を表し、n₁は0又は1である。)

[0023] [化7]



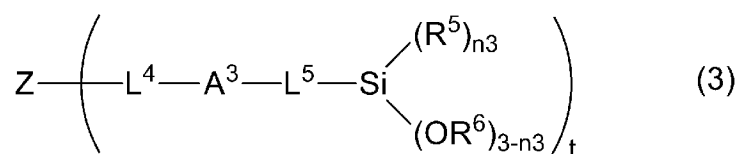
(式(2)中、 A^2 は、イミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基、(チオ)カルボニルオキシ基、スルフィドもしくはポリスルフィドで L^2 と結合した1価の基であるか、又は、保護された一級アミノ基、保護された二級アミノ基、三級アミノ基、ニトリル基、ピリジル基、(チオ)エポキシ基、(チオ)イソシアネート基、(チオ)ホルミル基、(チオ)カルボン酸エステル、(チオ)カルボン酸エステルの金属塩、カルボン酸ハロゲン化合物、イミダゾリル基、もしくは下記式(2a)で示される基を表し、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立に単結合もしくは炭素数1～20のヒドロカルビレン基を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～4のヒドロカルビル基を表し、 $n2$ は0～3であり、 $m1$ は0又は1である。)

[0024] [化8]



(式(2a)中、 L^3 、 R^3 、 R^4 及び $n2$ は式(2)と同様であり、*は L^2 と結合する部位を示す。)

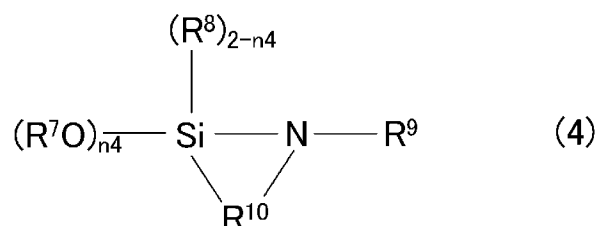
[0025] [化9]



(式(3)中、 A^3 はそれぞれ独立に、イミノ基、アミド基、(チオ)カルボ

ニル基、（チオ）カルボニルオキシ基、二級アミノ基、又は三級アミノ基を表し、Zは窒素原子を含む又は含まない炭素数1～20のt価の基を表し、L⁴は単結合又は炭素数1～20のヒドロカルビレン基を表し、L⁵は炭素数1～20のヒドロカルビレン基を表し、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に炭素数1～4のヒドロカルビル基を表し、n₃は0又は1であり、tは2又は3である。）

[0026] [化10]



（式（4）中、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に炭素数1～20のヒドロカルビル基を表し、R⁹は、炭素数1～20のヒドロカルビル基、アルキル基が有する水素原子及び－CH₂－の少なくとも1個がケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む基で置換された炭素数1～20の置換アルキル基であるか、又は窒素、リン、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む炭素数6～20の芳香族基を表し、R¹⁰は、炭素数1～20のアルカンジイル基を表す。n₄は1又は2である。）

[0027] （A）共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物に由来する構造単位を有し、かつ活性重合末端に、上記一般式（1）～（4）のいずれかの化合物に由来する構造を有する。このような（A）共役ジエン系重合体は、まず、共役ジエン化合物を含む単量体を重合して活性末端を有する重合体を得て（重合工程）、次いで、活性末端を有する重合体と、上記一般式（1）～（4）のいずれかの化合物（以下、「特定変性剤」ともいう。）と、を反応させることにより得ることができる（変性工程）。

[0028] <重合工程>

重合に際して使用し得る共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレン及び2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンが好ましい。共役ジエン化合物は、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。

[0029] (A) 共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体であってもよいが、架橋重合体の強度を高める観点から、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。中でも、アニオン重合におけるリビング性が高い点において、1, 3-ブタジエンとスチレンとをモノマー組成に含む共重合体であることが好ましい。(A) 共役ジエン系重合体が共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である場合、(A) 共役ジエン系重合体は、典型的には、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し、さらに、共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなるブロック部分を有していてもよい。

[0030] 重合に際して使用し得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、5-tert-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、tert-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-tert-ブチルスチレン、3-tert-ブチルスチレン、4-tert-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。これらの中でも、スチレン及び α -メチルスチレンが好ましい。芳香族ビニル化合物は、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。

[0031] (A) 共役ジエン系重合体が共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である場合、芳香族ビニル化合物の含有量（芳香族ビニル含量）は、得られる架橋重合体の低ロス性とウェットグリップ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100質量%中、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、(A) 共役ジエン系重合体の芳香族ビニル含量は、 $^1\text{H-NMR}$ によって測定することができる。

[0032] 重合に際しては、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外の他のモノマーを使用してもよい。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、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等が挙げられる。他のモノマーの使用量は、重合に使用するモノマーの全体量100質量%中、25質量%以下とすることが好ましく、15質量%以下とすることがより好ましく、10質量%以下とすることが特に好ましい。

[0033] 使用する重合方法としては、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単量体を、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。

[0034] 重合開始剤としては、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物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-ブチルリチウム等のアルキルリチウム、1,4-ジリチオブタン、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウム、1,3-ビス(1-リチオ-1,3-ジメチルペンチル)ベンゼン、1,3-フェニレンビス(3-メチル-1-フェニルペンチリデン)ジリチウム、3-(ジメチルアミノ)プロピルリチウム、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。なお、重合開始剤は、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。

[0035] また、重合反応は、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物とを混合して得られる化合物（以下、「変性開始剤」ともいう。）の存在下で行ってもよい。変性開始剤の存在下で重合を行うことにより、(A)共役ジエン系重合体の重合開始末端に、シリカと相互作用する官能基を導入することができる。なお、本明細書において「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。「シリカと相互作用する官能基」は、窒素原子、硫黄原子、リン原子及び酸素原子よりなる群から選択される少なくとも1種を有することが好ましい。

[0036] 変性開始剤としては、アルキルリチウム等のリチウム化合物と、第2級アミン化合物などの窒素含有化合物との反応生成物であることが好ましい。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-（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。なお、変性開始剤の存在下で重合を行う場合、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と、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することにより変性開始剤を調製し、その調製した変性開始剤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又はアルカリ土類金属化合物と、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することにより変性開始剤を調製して重合を行ってもよい。又は、窒素含有のアルキルリチウム化合物を使用することもできる。窒素含有のアルキルリチウム化合物の具体例としては、3-ジメチルアミノプロピルリチウムとイソプレンとの反応物等を使用することができる。

[0037] ランダマイザーは、重合体中におけるビニル結合（1,2-結合及び3,4-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で使用することができる。

[0038] 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媒であればよく、例えば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素など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、有機溶媒は、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。

[0039] 溶液重合を用いる場合、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く、20℃～100℃であることが特に好ましい。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。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。

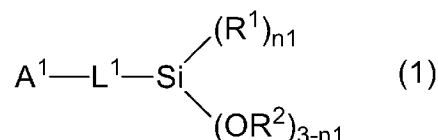
[0040] 活性末端を有する共役ジエン系重合体につき、共役ジエン化合物に由来する構造単位におけるビニル結合含量は、30～65モル%であることが好ましく、33～62モル%であることがより好ましく、35～60モル%であることが特に好ましい。ビニル結合含量が30モル%未満であると、グリップ特性が低くなり過ぎる傾向があり、65モル%を超えると、得られる架橋重合体の耐摩耗性が悪化しやすくなる傾向にある。なお、本明細書において「ビニル結合含量」は、共役ジエン系重合体中において、共役ジエン化合物に由来する全構造単位に対する、ビニル結合を有する構造単位の含有割合を示す値であり、¹H-NMRによって測定した値である。

[0041] <変性工程>

次いで、上記重合反応により得られた共役ジエン系重合体につき、該重合体の活性末端と、下記一般式(1)～(4)で表される化合物(特定変性剤)とを反応させる。こうした工程を経ることにより、特定変性剤で末端変性

された（A）共役ジエン系重合体を得ることができる。このような特定変性剤で末端変性された（A）共役ジエン系重合体は、末端変性部位においてフィラーとの相互作用が強くなるので、破断強度及び耐摩耗性が向上し、また低歪みでの剛性が高くなるので操縦安定性も向上する。

[0042] [化11]



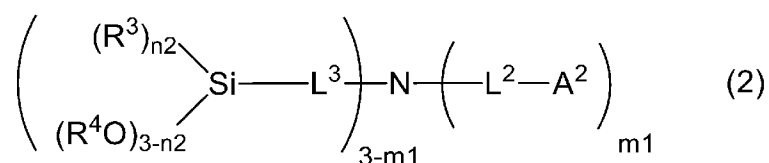
（式（１）中、 A^1 は、イミノ基、アミド基、（チオ）カルボニル基、（チオ）カルボニルオキシ基、スルフィドもしくはポリスルフィドで L^1 と結合した１価の基であるか、又は、保護された一級アミノ基、保護された二級アミノ基、三級アミノ基、ニトリル基、ピリジル基、（チオ）エポキシ基、（チオ）イソシアネート基、（チオ）ホルミル基、（チオ）カルボン酸エステル、（チオ）カルボン酸エステルの金属塩、カルボン酸ハロゲン化合物もしくはイミダゾリル基を表し、 L^1 は炭素数１～２０のヒドロカルビレン基を表し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭素数１～４のヒドロカルビル基を表し、 $n1$ は０又は１である。）

[0043] 上記式（１）において、 L^1 の炭素数１～２０のヒドロカルビレン基としては、炭素数１～２０の直鎖状又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、炭素数６～２０のアリーレン基等が挙げられる。上記式（１）において、 R^1 及び R^2 の炭素数１～４のヒドロカルビル基としては、炭素数１～４の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素数３～４のシクロアルキル基が挙げられる。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表し、（チオ）カルボニルオキシ基はカルボニルオキシ基及びチオカルボニルオキシ基を表し、（チオ）エポキシ基はエポキシ基及びチオエポキシ基を表し、（チオ）イソシアネート基はイソシアネート基及びチオイソシアネート基を表し、（チオ）ホルミル基

はホルミル基及びチオホルミル基を表し、(チオ)カルボン酸エステルはカルボン酸エステル及びチオカルボン酸エステルを表す。

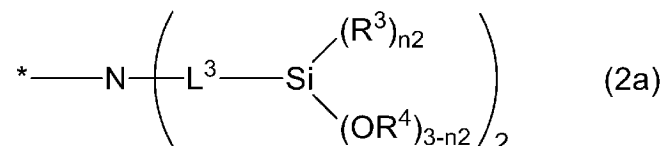
[0044] 上記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、N,N-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-ベンジリデン-3-トリエトキシシリル-1-プロパンアミン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール等が挙げられる。

[0045] [化12]



(式(2)中、 A^2 は、イミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基、(チオ)カルボニルオキシ基、スルフィドもしくはポリスルフィドで L^2 と結合した1価の基であるか、又は、保護された一級アミノ基、保護された二級アミノ基、三級アミノ基、ニトリル基、ピリジル基、(チオ)エポキシ基、(チオ)イソシアネート基、(チオ)ホルミル基、(チオ)カルボン酸エステル、(チオ)カルボン酸エステルの金属塩、カルボン酸ハロゲン化合物、イミダゾリル基、もしくは下記式(2a)で示される基を表し、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立に単結合もしくは炭素数1~20のヒドロカルビレン基を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に炭素数1~4のヒドロカルビル基を表し、 $n2$ は0~3であり、 $m1$ は0又は1である。)

[0046] [化13]

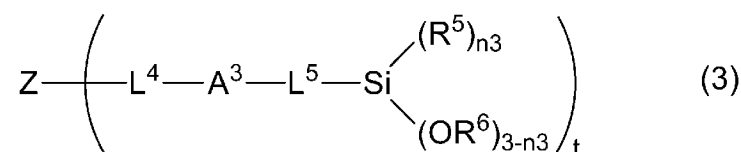


(式(2a)中、 L^3 、 R^3 、 R^4 及び n_2 は式(2)と同様であり、*は L^2 と結合する部位を示す。)

[0047] 上記式(2)において、 L^2 及び L^3 の炭素数1～20のヒドロカルビレン基としては、炭素数1～20の直鎖状又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、炭素数6～20のアリーレン基等が挙げられる。上記式(2)において、 R^3 及び R^4 の炭素数1～4のヒドロカルビル基としては、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素数3～4のシクロアルキル基が挙げられる。

[0048] 上記一般式(2)で表される化合物の具体例としては、N，N－ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミノプロピルー3－イミダゾール、N，N－ビス(トリエトキシシリルプロピル)アミノプロピルー1－イミダゾール、N，N－ビス(トリメトキシシリル)アミノプロピルメチルジエチルシラン、N，N，N－トリス(トリエトキシシリルプロピル)アミン、N，N，N'，N'－テトラキス(3－トリエトキシシリルプロピル)－1，3－ジアミノプロパン等が挙げられる。

[0049] [化14]



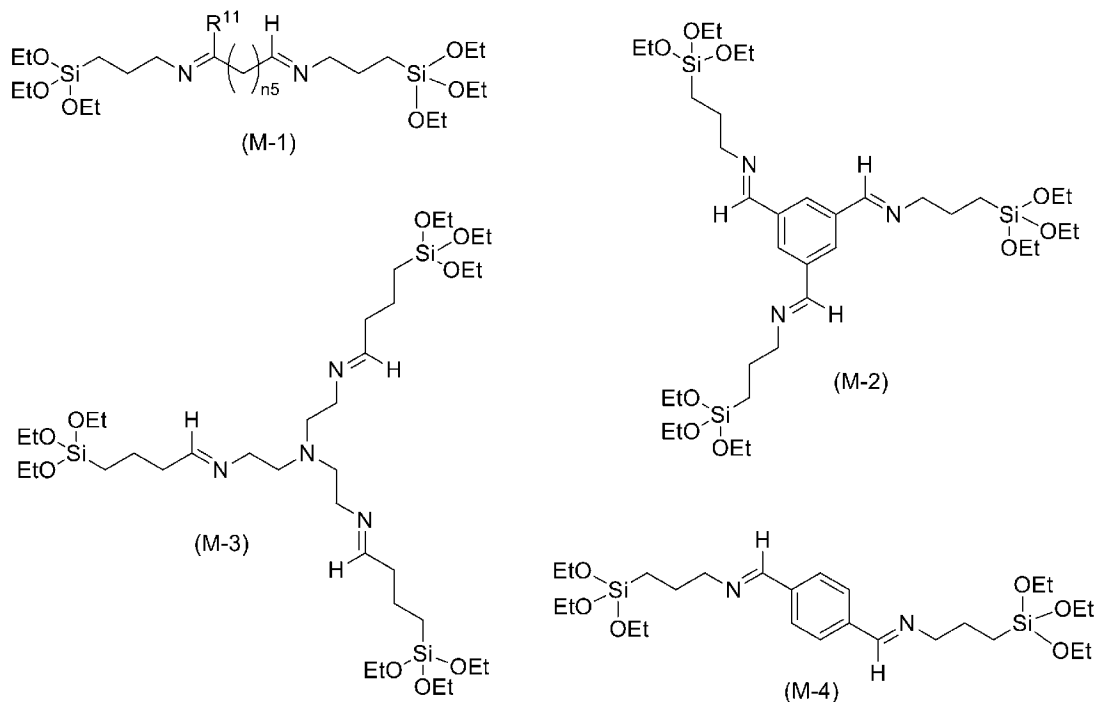
(式(3)中、 A^3 はそれぞれ独立に、イミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基、(チオ)カルボニルオキシ基、二級アミノ基、又は三級アミノ基を表し、Zは窒素原子を含む又は含まない炭素数1～20のt個の基を表し、 L^4 は単結合又は炭素数1～20のヒドロカルビレン基を表し、 L^5 は炭素数1～20のヒドロカルビレン基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に炭素数1～4のヒドロカルビル基を表し、 n_3 は0又は1であり、tは2又は3である。)

[0050] 上記式(3)において、Zは、窒素原子を含んでもよい炭素数1～20の

2価もしくは3価の基であるが、窒素原子を含んでいることが好ましい。上記式(3)において、 L^4 の炭素数1～20のヒドロカルビレン基及び L^5 の炭素数1～20のヒドロカルビレン基としては、炭素数1～20の直鎖状又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、炭素数6～20のアリーレン基等が挙げられる。上記式(3)において、 R^5 及び R^6 の炭素数1～4のヒドロカルビル基としては、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素数3～4のシクロアルキル基が挙げられる。

[0051] 上記一般式(3)で表される化合物の具体例としては、下記式(M-1)～(M-4)で示される化合物等が挙げられる。

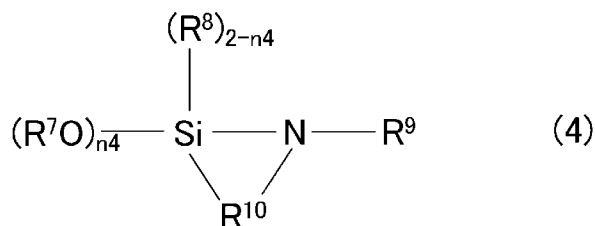
[0052] [化15]



上記式(M-1)中、 R^{11} は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 n_5 は1～10の整数を表す。

[0053]

[化16]



(式(4)中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に炭素数1～20のヒドロカルビル基を表し、 R^9 は、炭素数1～20のヒドロカルビル基、アルキル基が有する水素原子及び $-CH_2-$ の少なくとも1個がケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む基で置換された炭素数1～20の置換アルキル基であるか、又は窒素、リン、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む炭素数6～20の芳香族基を表し、 R^{10} は、炭素数1～20のアルカンジイル基を表す。 $n4$ は1又は2である。)

[0054] 上記式(4)において、 R^7 及び R^8 の炭素数1～20のヒドロカルビル基としては、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基等が挙げられる。

[0055] 上記一般式(4)で表される化合物の具体例としては、N-フェニル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン等が挙げられる。

[0056] なお、活性末端を有する共役ジエン系重合体の変性反応に際しては、特定変性剤を単独で使用してもよいが、特定変性剤とともに特定変性剤以外の変性剤(以下、「その他の変性剤」ともいう。)を使用してもよい。その他の変性剤は、フィラーと相互作用する官能基を有し、かつ重合体の活性末端と反応し得る化合物であれば特に限定されない。

[0057] 上記の変性反応は、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、変性反応は、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、変性剤の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法などが挙げられる。

[0058] 特定変性剤の使用割合（二種以上使用する場合にはその合計量）は、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子 1 モルに対して、0.2 モル以上とすることが好ましく、0.4 モル以上とすることがより好ましい。0.2 モル以上とすることにより、特定変性剤による重合体末端の変性反応を十分に進行させることができ、末端変性部位におけるフィラーとの相互作用を十分に強くすることができる。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、特定変性剤の使用割合の上限値は、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子 1 モルに対して、1.5 モル未満とすることが好ましく、1.2 モル未満とすることがより好ましい。

[0059] なお、変性反応に際し、特定変性剤とその他の変性剤とを併用する場合、その他の変性剤の使用割合は、共役ジエン系重合体と特定変性剤との反応を十分に進行させる観点から、特定変性剤とその他の変性剤との合計の使用割合に対して、30 モル%以下とすることが好ましく、20 モル%以下とすることがより好ましく、10 モル%以下とすることが特に好ましい。

[0060] 変性反応の温度は、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°C ～ 120°C とすることがより好ましく、 20°C ～ 100°C とすることが特に好ましい。変性反応の温度が低いと、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、変性反応の温度が高いと、重合体の活性末端が失活しやすくなる。変性反応の反応時間は、好ましくは1分～5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

[0061] 反応溶液に含まれる（A）共役ジエン系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。得られた（A）共役ジエン系重合体は、必要に応じ

て伸展油等を添加することによりムーニー粘度を調整してもよい。この処理により、加工性を良好にすることができる。伸展油としては、例えばアロマ油、ナフテン油、パラフィン油等が挙げられる。伸展油の配合量は、重合に用いるモノマー等に応じて適宜設定すればよいが、例えば共役ジエン系重合体100質量部に対し、10～50質量部である。

[0062] このようにして、(A) 共役ジエン系重合体を得ることができる。(A) 共役ジエン系重合体によれば、フィラーとの相容性を向上させることができ、加工性が改善された重合体組成物を得ることができる。このような(A) 共役ジエン系重合体を含有する重合体組成物を用いることで、自動車タイヤ等の用途において求められる発熱性、破断強度、耐摩耗性、低燃費性及びウェットグリップ性などに優れていながらも、転がり抵抗が低いタイヤ（架橋重合体）を得ることができる。

[0063] (A) 共役ジエン系重合体は、該重合体の少なくとも片末端に、上記一般式(1)～(4)のいずれかの化合物に由来する構造を有することが好ましい。(A) 共役ジエン系重合体がこのような構造を有することにより、例えばタイヤ用途に適用した場合に、カーボンブラックやシリカ等のフィラーの分散性がより改善され、低ロス性及び耐摩耗性において、より高い改善効果を奏する点で好ましい。

[0064] (A) 共役ジエン系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは100,000～2,000,000である。Mwが100,000よりも小さいと、本実施形態に係る重合体組成物の架橋重合体において、低ロス性及び耐摩耗性が低下しやすい傾向にあり、2,000,000よりも大きいと、重合体組成物の加工性が低下しやすい傾向にある。得られる(A) 共役ジエン系重合体の重量平均分子量（Mw）は、より好ましくは150,000～1,500,000であり、さらに好ましくは200,000～1,000,000である。

[0065] (A) 共役ジエン系重合体の分子量分布、すなわち重量平均分子量（Mw

）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、好ましくは1.5～3.0であり、より好ましくは1.5～2.5であり、特に好ましくは1.5～2.2である。（A）共役ジエン系重合体の分子量分布が前記範囲にあると、より優れた低ロス性、耐摩耗性、ウェットグリップ性能及び機械的特性が得られやすい。

[0066] 1. 2. （B）カーボンブラック

本実施形態に係る重合体組成物は、（B）窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラック（本明細書において、単に「（B）カーボンブラック」ともいう。）を含有する。本実施形態に係る重合体組成物が、特定の窒素吸着比表面積を有する（B）カーボンブラックを含有することで、（A）共役ジエン系共重合体と（B）カーボンブラックとの相容性が向上するため、加工性が改善された重合体組成物を得ることができる。また、本実施形態に係る重合体組成物によれば、（B）カーボンブラックを含有することにより優れた補強効果が得られ、破断強度、耐摩耗性及び低燃費性において高度にバランスに優れた架橋重合体（タイヤ）を製造することができる。

[0067] （B）カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、 $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $78\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $82\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、特に好ましくは $85\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。 N_2SA が $75\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、十分な補強効果が得られず、破断強度、耐摩耗性に優れた架橋重合体を得られないおそれがある。また、該 N_2SA は、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $125\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $123\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、特に好ましくは $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。 N_2SA が $130\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、低燃費性が悪化する傾向がある。なお、（B）カーボンブラックの N_2SA は、JIS K6217-2：2001に記載された方法に準じて測定することができる。

[0068] （B）カーボンブラックの含有割合は、重合体組成物中に含まれる重合体成分100質量部に対して、30質量部以上であり、好ましくは35質量部

以上であり、より好ましくは40質量部以上である。(B)カーボンブラックの含有割合が30質量部未満であると、得られる架橋重合体(タイヤ)の破断強度及び耐摩耗性に劣る傾向がある。また、(B)カーボンブラックの含有割合は、重合体組成物中に含まれる重合体成分100質量部に対して、80質量部以下であり、好ましくは75質量部以下である。(B)カーボンブラックの含有割合が80質量部を超えると、得られる架橋重合体(タイヤ)の低燃費性が悪化する傾向がある。(B)カーボンブラックの含有割合が前記範囲内であると、破断強度、耐摩耗性及び低燃費性において高度にバランスに優れた架橋重合体(タイヤ)を製造することができる。

[0069] 1. 3. その他の成分

本実施形態に係る重合体組成物は、上記の成分の他に、必要に応じて、(A)共役ジエン系重合体以外のその他のジエン系重合体、(B)カーボンブラック以外のフィラー、シランカップリング剤、架橋剤、酸性化合物、伸展油(プロセス油)、老化防止剤、加硫促進剤の他、必要に応じて加硫助剤、加工助剤、スコーチ防止剤及び酸化亜鉛、軟化剤、着色剤、難燃剤、滑剤、発泡剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、着色防止剤などの公知の添加剤を、重合体組成物の使用目的に応じて使用することができる。

[0070] <その他の重合体>

本実施形態に係る重合体組成物は、(A)共役ジエン系重合体以外のその他のジエン系重合体を含有してもよい。このようなジエン系重合体としては、共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位を有すれば特に制限されないが、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレンープロピレンージエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム等が挙げられる。

[0071] 本実施形態に係る重合体組成物がその他の重合体を含有する場合、その他の重合体の含有割合は、重合体組成物に含有される重合体成分の合計量を100質量部としたときに、好ましくは50質量部以下であり、より好ましく

は40質量部以下であり、特に好ましくは35質量部以下である。

[0072] <フィラー>

本実施形態に係る重合体組成物は、得られる架橋重合体の低ロス性、耐摩耗性、ウェットグリップ性をさらに向上させるために、(B)カーボンブラック以外のフィラーを含有してもよい。このようなフィラーとしては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、セリサイトなどの雲母、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク、アルミナ、酸化チタン、マイカ等が挙げられる。これらのフィラーは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらのフィラーの中でも、シリカが特に好ましい。

[0073] (シリカ)

シリカとしては、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられる。これらの中でも、シラノール基が多いという理由から湿式シリカが好ましい。

[0074] シリカの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、好ましくは $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらにより好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、特に好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、シリカの N_2SA は、好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、特に好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。シリカの N_2SA が前記範囲内にあると、重合体組成物中でのシリカの分散性が良好となるため加工性が改善され、破断強度、低燃費性及び操縦安定性において高度にバランスに優れた架橋重合体（タイヤ）を製造できる場合がある。なお、シリカの N_2SA は、ASTM D3037-81に記載された方法に準じてBET法で測定される値である。

[0075] 本実施形態に係る重合体組成物がシリカを含有する場合、シリカの含有割合は、重合体組成物に含まれる重合体成分100質量部に対して、好ましくは10質量部以上であり、より好ましくは20質量部以上であり、特に好ましくは25質量部以上である。また、シリカの含有割合は、重合体組成物

中に含まれる重合体成分 100 質量部に対して、好ましくは 100 質量部以下であり、より好ましくは 80 質量部以下であり、さらにより好ましくは 70 質量部以下であり、特に好ましくは 60 質量部以下である。シリカの含有割合が前記範囲内にあると、重合体組成物中でのシリカの分散性が良好となるため加工性が改善され、破断強度、低燃費性及び操縦安定性において高度にバランスに優れた架橋重合体（タイヤ）を製造できる場合がある。

[0076] <シランカップリング剤>

シランカップリング剤としては、例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチ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、3-トリエ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、2-トリエトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、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、ビス（3-ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらの化合物は、1 種単独で又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。また、これらの中では

、補強性改善効果などの観点から、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）ジスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドが好ましい。

[0077] シランカップリング剤の使用割合は、フィラー成分１００質量部に対して、０．５～２０質量部であることが好ましい。シランカップリング剤の使用割合が前記範囲にあると、重合体組成物から形成される架橋重合体に十分な補強性及び耐破壊特性を付与することができ、架橋重合体の耐摩耗性を向上できる場合がある。

[0078] ＜架橋剤＞

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る。これらの中では、通常、架橋剤として硫黄が用いられる。架橋剤の使用割合は、重合体成分１００質量部に対して、０．１～１０質量部であることが好ましく、０．５～５質量部であることがより好ましい。

[0079] ＜酸性化合物＞

酸性化合物としては、炭素数１２～２４の飽和脂肪酸及びそれらの金属塩が好適に用いられる。酸性化合物の具体例としては、ラウリル酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデシル酸、アラキジン酸、ヘンイコシル酸、ベヘン酸、トリコシル酸、リグノセリン酸、及びこれらの飽和脂肪酸の、カルシウム塩、亜鉛塩などが挙げられる。これらの酸性化合物は、１種単独で又は２種以上組み合わせ用いることができる。これらの中では、ステアリン酸が好ましい。酸性化合物の使用割合は、重合体成分１００質量部に対して、０．３～１５質量部であることが好ましい。

[0080] ＜他の添加剤＞

伸展油としては、例えば、アロマ油、ナフテン油、パラフィン油等が挙げられる。伸展油の使用割合は、重合体成分１００質量部に対して、０～５０

質量部である。

[0081] 老化防止剤としては、例えば、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン等が挙げられる。老化防止剤の使用割合は、重合体成分100質量部に対して、0.5～5質量部である。

[0082] 加硫助剤としては、例えば、酸化亜鉛等が挙げられる。加硫助剤の使用割合は、重合体成分100質量部に対して、1～5質量部である。

[0083] 加硫促進剤としては、グアジニン系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、チウム系、ジチオカルバメート系、ザンテート系等の化合物が挙げられる。加硫促進剤の好ましい具体例としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(CBS)、N-テトラブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(TBBS)等のスルフェンアミド系加硫促進剤が挙げられる。加硫促進剤の使用割合は、塩基性化合物の種類及び使用割合を考慮して適宜に定められるが、重合体成分100質量部に対して、0.5～5質量部であることが好ましい。

[0084] 1. 4. 重合体組成物の製造方法

本実施形態に係る重合体組成物は、上記の各成分を、例えばプラストミル、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練機を用いて混練することによって調製することができる。例えば、下記の方法によって調製することが好ましい。

[0085] <一段目の混練>

一段目の混練においては、(A)共役ジエン系重合体、(B)カーボンブラックと共に、必要に応じて添加されるその他のフィラー及びシランカップリング剤が混練されることが好ましい。また、一段目の混練においては、必要に応じて、その他の重合体、伸展油及び老化防止剤なども共に混練される。また、一段目の混練においては、二段目の混練において混練されることが好ましいとされる、酸性化合物が共に混練されてもよい。

- [0086] フィラーを一段目の混練に供することによって、これらの分散性が良好となりやすく、得られる重合体組成物から形成されるタイヤ（架橋重合体）の低燃費性能が向上する場合がある。
- [0087] また、一段目の混練にシランカップリング剤を供する場合には、先ず、（A）共役ジエン系重合体、（B）カーボンブラック、その他の重合体、及び必要に応じてその他のフィラーを混練し、その後、シランカップリング剤を添加（後添加）して更に混練することが好ましい。
- [0088] 一段目の混練においてシランカップリング剤を後添加することにより、得られる重合体組成物がより加工性に優れたものとなり、該重合体組成物から形成される架橋重合体がより優れた低ヒステリシス特性を有するものとなる。また、重合体組成物がフィラーとしてシリカを含有する場合においては、シリカの分散性をより良好なものとすることができる。
- [0089] シランカップリング剤を後添加する場合において、シランカップリング剤の添加タイミングは、シリカの種類、シリカの使用割合及び混練条件などに応じ、（A）共役ジエン系重合体及びその他の重合体の使用割合などを考慮して適宜に定められる。
- [0090] また、シランカップリング剤を後添加する場合においては、（A）共役ジエン系重合体（B）カーボンブラック、及びその他の重合体を配合して0.5～10分間にわたって混練した後、シランカップリング剤を添加して0.5～10分間にわたって混練することが好ましい。
- [0091] 一段目の混練に用いられる混練機としては、プラストミル、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサーなどの開放式又は密閉式の混練機が挙げられる。また、一段目の混練において、混練温度は、30℃～180℃とされ、好ましくは50℃～160℃である。
- [0092] また、一段目の混練にシランカップリング剤を供する場合においては、シランカップリング剤を後添加して混練する手法に限定されず、シランカップリング剤を、一段目の混練に供される他の全ての成分と共に一斉に混練する手法によって、シランカップリング剤を含有する混練物を得てもよい。また

、（Ａ）共役ジエン系重合体、（Ｂ）カーボンブラック、フィラーとしてのシリカ及びシランカップリング剤が混練されるマスターバッチを作製した後、その他の重合体、添加剤を添加する方法でもよい。

[0093] ＜二段目の混練＞

二段目の混練は、一段目の混練において得られた混練物に、少なくとも架橋剤を添加し、当該混練物と架橋剤とを混練し、重合体組成物を得る工程である。この二段目の混練においては、一段目の混練において得られた混練物と架橋剤と共に、酸性化合物が混練されることが好ましい。また、二段目の混練においては、必要に応じて、酸化亜鉛及び加硫促進剤も共に混練される。そして、二段目の混練においては、通常、当該二段目の混練に供される全ての成分（具体的には、一段目の混練において得られた混練物、架橋剤、並びに、必要に応じて供される、酸性化合物及び酸化亜鉛や加硫促進剤などのその他の成分）を一斉に混練する手法によって重合体組成物が得られる。

[0094] 二段目の混練に酸性化合物を供することにより、得られる重合体組成物がより加工性に優れたものとなり、また、重合体組成物から形成される架橋重合体が、より優れた低ロス性を有するものとなる。

[0095] 二段目の混練においては、一段目の混練において用いた混練機が用いられる。また、二段目の混練において、混練温度は、 30°C ～ 130°C とされ、好ましくは 50°C ～ 110°C である。

[0096] 以上のような製造方法によって得られる重合体組成物は、未加硫ゴム組成物であり、例えば加硫などの架橋処理をすることによって架橋重合体が形成されるものである。

[0097] １．５．用途

本実施形態に係る重合体組成物から形成される架橋重合体は、タイヤ、具体的にはタイヤのトレッドとして好適に用いられる。本実施形態に係る重合体組成物から形成されるタイヤには、トレッドに高い強度が得られ、またトレッドに所望の形状が得られるため、優れた性能が得られる。また、本実施形態に係る重合体組成物から形成される架橋重合体は、トレッド以外のタイ

ヤ部材、防振ゴム、防舷材、ベルト、ホース、及びその他の工業品などとして用いることもできる。

[0098] 2. 実施例

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、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、下記製造例、実施例及び比較例中の「%」は、特に断りのない限り質量基準である。

[0099] 2. 1. (A) 共役ジエン系重合体の製造例

<製造例1>

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2500g、ビニル基含量調整剤（ランダムイザー）としてテトラヒドロフラン50g、並びに、モノマーとしてスチレン125g及び1,3-ブタジエン365gを仕込んだ。反応器の内容物の温度を10℃に調整した後、重合開始剤としてn-ブチルリチウム5.20mmolを添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点（重合開始から25分経過後）で、1,3-ブタジエン10gを1分間かけて追加し、その後、変性剤として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1.53mmolを加えて15分間反応を行った。ここに、変性剤を加える直前において、変性前の重合体の重量平均分子量を測定するためのサンプリングを行った。

得られた変性共役ジエン系共重合体を含む重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを4.40g添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことにより変性共役ジエン系共重合体（以下、「SBR-1」ともいう。）を得た。

[0100] <製造例2>

製造例1において、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に代えて、N,N-ビス（3-トリメトキシシリルプロ

ロピル) - 3 - イミダゾリルプロピルアミンを 1.15 mmol 添加した以外は同様の操作を行い、変性共役ジエン系共重合体 (以下、「SBR-2」ともいう。) を得た。

[0101] <製造例 3>

製造例 1 において、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に代えて、1, 16 - ビス (トリエトキシシリル) - 4, 12 - ジイル - 4, 13 - ジアザヘキサデカンを 0.767 mmol 添加した以外は同様の操作を行い、変性共役ジエン系共重合体 (以下、「SBR-3」ともいう。) を得た。

[0102] <製造例 4>

製造例 1 において、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に代えて、1 - トリエトキシシリル - 4, 9, 11 - トリメチル - 4, 8 - ジアザ - 8 - トリデセンを 2.30 mmol 添加した以外は同様の操作を行い、変性共役ジエン系共重合体 (以下、「SBR-4」ともいう。) を得た。

[0103] <製造例 5>

製造例 1 において、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に代えて、四塩化ケイ素を 1.15 mmol 添加した以外は同様の操作を行い、共役ジエン系共重合体 (以下、「SBR-5」ともいう。) を得た。

[0104] 2. 2. 物性の測定方法

<数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) の測定>

上記で製造された各重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) (東ソー社製の「HLC-8120」) を用い、下記の GPC 条件で得られた GPC 曲線の最大ピークの頂点に相当する保持時間から、ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) を算出した。

(GPC 条件)

カラム：商品名「GMHXL」（東ソー社製）2本

カラム温度：40℃

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

[0105] <ビニル含量、結合スチレン含量の測定>

・ビニル含量（％）：400 MHz の¹H-NMR測定によって測定した。

・結合スチレン含量（％）：400 MHz の¹H-NMR測定によって測定した。結合スチレン含量は、芳香族ビニル含量に相当するパラメータである。

[0106] <カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N₂SA）の測定>

下表2又は下表3に示す各カーボンブラックについて、JIS K6217-2：2001に準拠して窒素吸着比表面積（N₂SA）を求めた。

[0107] 2. 3. 実施例1～13及び比較例1～10

2. 3. 1. 重合体組成物及び架橋重合体の製造

下表2又は下表3に示す配合処方により各成分を配合し、それらを混練することによって重合体組成物を製造した。混練は以下の方法で行った。

[0108] 温度制御装置を付属したプラストミル（内容量250cc）を使用し、一段目の混練として、充填率72％、回転数60rpmの条件で、下表2又は下表3に示す重合体成分、カーボンブラック、シランカップリング剤、ステアリン酸、老化防止剤、酸化亜鉛を混練した。次いで、二段目の混練として、上記で得られた混練物を室温まで冷却後、硫黄、加硫促進剤を混練することにより、実施例1～13及び比較例1～10の各重合体組成物を得た。

[0109] 次に、得られた各重合体組成物を成形し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫し、下記の評価試験に供する所定の形状を有する各架橋重合体を得た。

[0110] 2. 3. 2. 架橋重合体の評価

得られた各架橋重合体について、以下の評価試験を行った。結果を下表2又は下表3に示す。

[0111] ＜破断強度＞

J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 0 に準拠して、上記で得られた架橋重合体からなる 3 号ダンベル型試験片を作製し、評価用の試験片とした。引張り試験機（型名「A G - 2 0 0 0」、島津製作所社製）を用いて、負荷速度 5 0 0 m m / 分にて上記試験片を引っ張り、破断強度（T B）を求めた。下表 2 及び下表 3 においては、比較例 1 の測定値を基準として 1 0 0 とした場合の指数によって示しており、数値が大きいほど高強度である。

[0112] ＜耐摩耗性＞

上記で得られた架橋重合体を測定用試料とし、D I N 摩耗試験機（東洋精機社製）を使用し、J I S K 6 2 6 4 - 2 : 2 0 0 5 に準拠し、荷重 1 0 N で 2 5 ℃にて測定した。下表 2 及び下表 3 においては、比較例 1 の測定値を基準として 1 0 0 とした場合の指数によって示しており、数値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

[0113] 2. 4. 評価結果

下表 1 に、上記で合成した各重合体の物性値を示す。下表 2 及び下表 3 に、各重合体組成物の組成及び評価結果を示す。

[0114] [表1]

重合体の種類	SBR-1	SBR-2	SBR-3	SBR-4	SBR-5
結合スチレン含量(%)	40.2	40.5	40.3	40.1	40.0
ビニル含量(%)	24.8	24.7	24.8	24.8	24.9
重量平均分子量(Mw)(万)	77.8	77.9	77.6	78.2	78.3
数平均分子量(Mn)(万)	46.6	46.9	47.0	46.3	46.7

[0115]

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
(A) 共役ジエン系重合体	80				40				80				
		80				40				80			
			80				40				80		
				80				40				80	
					40	40	40	40					80
その他のジエン系重合体	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(B) カーボンブラック	70	70	70	70	70	70	70	70					
その他のカーボンブラック									70	70	70	70	70
CB-2(質量部)													
CB-3(質量部)													
ステアリン酸(質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤(質量部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛(質量部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤CZ(質量部)	1.8	1.8	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D(質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄(質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
評価試験	115	115	121	113	108	109	110	107	110	113	113	110	108
耐摩耗性	115	116	117	115	108	108	110	109	109	112	112	109	110

[0116]

[表3]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
重合体組成物組成	(A) 共役ジエン系重合体	SBR-1 (質量部)	80				80				
		SBR-2 (質量部)		80				80			
		SBR-3 (質量部)			80				80		
		SBR-4 (質量部)				80				80	
	その他のジエン系重合体	SBR-5 (質量部)	80								80
		NR (質量部)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(B) カーボンブラック	CB-1 (質量部)	70	25	25	25					
		CB-2 (質量部)									
	その他のカーボンブラック	CB-3 (質量部)					70	70	70	70	70
	ステアリン酸 (質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価試験	老化防止剤 (質量部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	酸化亜鉛 (質量部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	加硫促進剤CZ (質量部)	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D (質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄 (質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	破断強度	100	91	90	92	93	90	89	91	92	88
評価試験	耐摩耗性	100	82	83	87	96	89	92	91	90	89

[0117] 上表2及び上表3中、重合体組成物の組成中の各成分の数値は質量部を表す。なお、上表2及び上表3に示す各材料は、それぞれ以下の商品を用いた。

- ・NR：「TSR20」、天然ゴム
- ・CB-1：キャボット社製、商品名「ショウブラックN220」、窒素吸着比表面積：114 m²/g、カーボンブラック
- ・CB-2：三菱ケミカル社製、商品名「ダイアブラックN339」、窒素吸着比表面積：88 m²/g、カーボンブラック
- ・CB-3：東海カーボン社製、商品名「シースト9」、窒素吸着比表面積：142 m²/g、カーボンブラック
- ・ステアリン酸：日油社製、商品名「ビーズステアリン酸つばき」
- ・老化防止剤：大内新興化学工業社製、商品名「ノクラック810NA」、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェレンジアミン
- ・酸化亜鉛：三井金属鉱業社製、商品名「亜鉛華1号」
- ・加硫促進剤CZ：大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラCZ」、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
- ・加硫促進剤D：大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラD」、1,3-ジフェニルグアニジン
- ・硫黄：鶴見化学工業社製、商品名「金華印油入微粉硫黄」

[0118] 上表2及び上表3の結果から、実施例1～13に係る重合体組成物は、比較例1に係る重合体組成物に比べて、フィラーの分散性が向上することにより加工性が良好となり、破断強度及び耐摩耗性において高度にバランスに優れた架橋重合体を得られることが確認できた。

[0119] 本発明は、上記の実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を包含する。また本発明は、上記の実施形態で説明した構成の本質的でない部分を他の構成に置き換えた構成を包含する。さらに本発明は、上記の

実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成をも包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成をも包含する。

請求の範囲

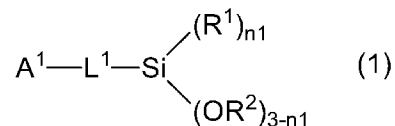
[請求項1]

(A) 共役ジエン化合物の重合体又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体であって、活性重合末端と下記一般式(1)～(4)のいずれかで表される化合物との反応物である、共役ジエン系重合体と、

(B) 窒素吸着比表面積(N_2SA)が $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックと、
を含有し、

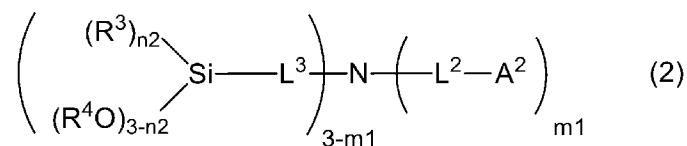
重合体組成物中に含有される重合体成分100質量部に対し、前記(B)カーボンブラックを30質量部以上80質量部以下含有する、重合体組成物。

[化1]



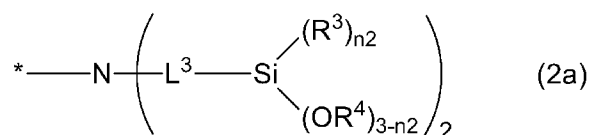
(式(1)中、 A^1 は、イミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基、(チオ)カルボニルオキシ基、スルフィドもしくはポリスルフィドで L^1 と結合した1価の基であるか、又は、保護された一級アミノ基、保護された二級アミノ基、三級アミノ基、ニトリル基、ピリジル基、(チオ)エポキシ基、(チオ)イソシアネート基、(チオ)ホルミル基、(チオ)カルボン酸エステル、(チオ)カルボン酸エステルの金属塩、カルボン酸ハロゲン化合物もしくはイミダゾリル基を表し、 L^1 は炭素数1～20のヒドロカルビレン基を表し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～4のヒドロカルビル基を表し、 $n1$ は0又は1である。)

[化2]



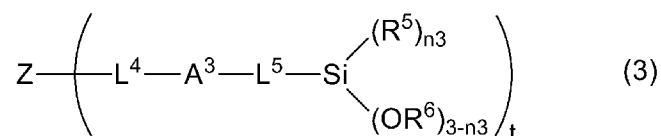
(式(2)中、 A^2 は、イミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基、(チオ)カルボニルオキシ基、スルフィドもしくはポリスルフィドで L^2 と結合した1価の基であるか、又は、保護された一級アミノ基、保護された二級アミノ基、三級アミノ基、ニトリル基、ピリジル基、(チオ)エポキシ基、(チオ)イソシアネート基、(チオ)ホルミル基、(チオ)カルボン酸エステル、(チオ)カルボン酸エステルの金属塩、カルボン酸ハロゲン化合物、イミダゾリル基、もしくは下記式(2a)で示される基を表し、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立に単結合もしくは炭素数1～20のヒドロカルビレン基を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～4のヒドロカルビル基を表し、 $n2$ は0～3であり、 $m1$ は0又は1である。)

[化3]



(式(2a)中、 L^3 、 R^3 、 R^4 及び $n2$ は式(2)と同様であり、*は L^2 と結合する部位を示す。)

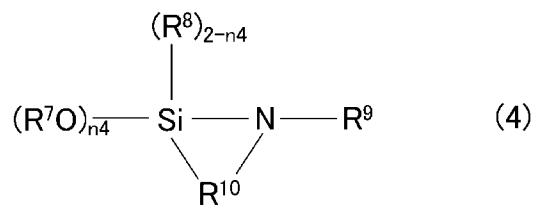
[化4]



(式(3)中、 A^3 はそれぞれ独立に、イミノ基、アミド基、(チオ)

) カルボニル基、(チオ)カルボニルオキシ基、二級アミノ基、又は三級アミノ基を表し、Zは窒素原子を含む又は含まない炭素数1～20のt価の基を表し、L⁴は単結合又は炭素数1～20のヒドロカルビレン基を表し、L⁵は炭素数1～20のヒドロカルビレン基を表し、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に炭素数1～4のヒドロカルビル基を表し、n³は0又は1であり、tは2又は3である。)

[化5]



(式(4)中、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に炭素数1～20のヒドロカルビル基を表し、R⁹は、炭素数1～20のヒドロカルビル基、アルキル基が有する水素原子及び—CH₂—の少なくとも1個がケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む基で置換された炭素数1～20の置換アルキル基であるか、又は窒素、リン、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む炭素数6～20の芳香族基を表し、R¹⁰は、炭素数1～20のアルカンジイル基を表す。n₄は1又は2である。)

[請求項2] 前記(A)共役ジエン系重合体の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が100,000～2,000,000である、請求項1に記載の重合体組成物。

[請求項3] 更に、架橋剤を含有する、請求項1または請求項2に記載の重合体組成物。

[請求項4] 請求項3に記載の重合体組成物を用いて製造された架橋重合体。

[請求項5] 請求項4に記載の架橋重合体を使用したタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C 1/00 (2006.01) i; C08C 4/00 (2006.01) i; C08L 9/00 (2006.01) i; C08K 3/04 (2006.01) i

FI: C08L9/00; C08K3/04; B60C1/00 A; C08C4/00

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)

B60C1/00; C08C4/00; C08L9/00; C08K3/04

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-241358 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 14.09.2006 (2006-09-14) claims, polymers H, I, mixture A	1-5
X	JP 2007-77317 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 29.03.2007 (2007-03-29) claims, polymers H, I, liquid polymers H, I, mixture A	1-5
X	WO 2009/113546 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 17.09.2009 (2009-09-17) claims, paragraphs [0051]-[0057], silane compounds a, b, c, e, f, tables 1, 2, 4, 8, 10-13, examples	1-5
X	JP 2014-84377 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 12.05.2014 (2014-05-12) claims, paragraphs [0223]-[0230], [0237]-[0246]	1-5
A	JP 2010-116554 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 27.05.2010 (2010-05-27)	1-5



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
15 September 2020 (15.09.2020)

Date of mailing of the international search report
29 September 2020 (29.09.2020)

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/JP2020/027997

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/077019 A1 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 30.05.2013 (2013-05-30)	1-5
A	JP 2013-249424 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 12.12.2013 (2013-12-12)	1-5
A	WO 2014/014052 A1 (JSR CORPORATION) 23.01.2014 (2014-01-23)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/027997

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-241358 A	14 Sep. 2006	US 2009/0239974 A1 claims, Polymer H, I, formulation A WO 2006/093051 A1 EP 1854839 A1 KR 10-2007-0117626 A CN 101160353 A	
JP 2007-77317 A	29 Mar. 2007	US 2010/0179274 A1 claims, Polymer H, I, Liquid SER H, I, formulation A WO 2007/032209 A1 EP 1925636 A1 CN 101268136 A ZA 200803279 A BR PI0616073 A KR 10-2008-0044880 A CN 105111553 A	
WO 2009/113546 A1	17 Sep. 2009	JP 2014-98162 A JP 2014-122357 A JP 2009-242788 A US 2011/0146877 A1 claims, paragraphs [0062]-[0081], silane compounds a, b, c, e, f, tables 1, 2, 4, 8, 10-13 EP 2266819 A1 CN 102026826 A	
JP 2014-84377 A	12 May 2014	(Family: none)	
JP 2010-116554 A	27 May 2010	(Family: none)	
WO 2013/077019 A1	30 May 2013	US 2014/0213693 A1 EP 2749594 A1 CN 103917590 A	
JP 2013-249424 A	12 Dec. 2013	(Family: none)	
WO 2014/014052 A1	23 Jan. 2014	US 2015/0183914 A1 EP 2876115 A1 CN 104487460 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B60C 1/00(2006.01)i; C08C 4/00(2006.01)i; C08L 9/00(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i FI: C08L9/00; C08K3/04; B60C1/00 A; C08C4/00														
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）） B60C1/00; C08C4/00; C08L9/00; C08K3/04														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2006-241358 A（株式会社ブリヂストン）14.09.2006（2006-09-14） 特許請求の範囲、重合体H、I、配合A	1-5												
X	JP 2007-77317 A（株式会社ブリヂストン）29.03.2007（2007-03-29） 特許請求の範囲、重合体H、I、液状重合体H、I、配合A	1-5												
X	WO 2009/113546 A1（株式会社ブリヂストン）17.09.2009（2009-09-17） 特許請求の範囲、[0051]-[0057]、シラン化合物a, b, c, e, f、表1, 2, 4, 8, 10-13、 実施例	1-5												
X	JP 2014-84377 A（住友ゴム工業株式会社）12.05.2014（2014-05-12） 特許請求の範囲、[0223]-[0230]、[0237]-[0246]	1-5												
A	JP 2010-116554 A（住友ゴム工業株式会社）27.05.2010（2010-05-27）	1-5												
A	WO 2013/077019 A1（住友ゴム工業株式会社）30.05.2013（2013-05-30）	1-5												
A	JP 2013-249424 A（住友ゴム工業株式会社）12.12.2013（2013-12-12）	1-5												
A	WO 2014/014052 A1（JSR株式会社）23.01.2014（2014-01-23）	1-5												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 15.09.2020	国際調査報告の発送日 29.09.2020													
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） 岡部 佐知子 4J 4149 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/JP2020/027997

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2006-241358	A	14.09.2006	US 2009/0239974 A1 Claims, Polymer H, I, Formulation A WO 2006/093051 A1 EP 1854839 A1 KR 10-2007-0117626 A CN 101160353 A	
JP	2007-77317	A	29.03.2007	US 2010/0179274 A1 Claims, Polymer H, I, Liquid SBR H, I, Formulation A WO 2007/032209 A1 EP 1925636 A1 CN 101268136 A ZA 200803279 A BR PI0616073 A KR 10-2008-0044880 A CN 105111553 A	
WO	2009/113546	A1	17.09.2009	JP 2014-98162 A JP 2014-122357 A JP 2009-242788 A US 2011/0146877 A1 Claims, [0062]- [0081], silane compounds a, b, c, e, f, Tables 1, 2, 4, 8, 10-13 EP 2266819 A1 CN 102026826 A	
JP	2014-84377	A	12.05.2014	(ファミリーなし)	
JP	2010-116554	A	27.05.2010	(ファミリーなし)	
WO	2013/077019	A1	30.05.2013	US 2014/0213693 A1 EP 2749594 A1 CN 103917590 A	
JP	2013-249424	A	12.12.2013	(ファミリーなし)	
WO	2014/014052	A1	23.01.2014	US 2015/0183914 A1 EP 2876115 A1 CN 104487460 A	