(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7546402号
(P7546402)

(45)発行日　令和6年9月6日(2024.9.6)

(24)登録日　令和6年8月29日(2024.8.29)

(51)国際特許分類

		FI	
C08L	*15/00 (2006.01)*	C08L	15/00
C08L	*9/00 (2006.01)*	C08L	9/00
C08L	*53/02 (2006.01)*	C08L	53/02
C08F	*297/02 (2006.01)*	C08F	297/02
C08C	*19/02 (2006.01)*	C08C	19/02

請求項の数　7　（全28頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-131535(P2020-131535)
(22)出願日　令和2年8月3日(2020.8.3)
(65)公開番号　特開2022-28234(P2022-28234A)
(43)公開日　令和4年2月16日(2022.2.16)
審査請求日　令和5年5月23日(2023.5.23)

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉 良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫 敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口 昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤 和彦
(72)発明者　菊地 章友
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
旭化成株式会社内
(72)発明者　安本 敦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリマーブレンド及びその製造方法、並びに、それを用いたゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

第一の重合体と第二の重合体を含むポリマーブレンドであり、

前記第一の重合体が、芳香族ビニル化合物に基づく構成単位と、共役ジエン化合物に基づく構成単位と、エチレンに基づく構成単位と、を有するランダム共重合体であり、

前記第二の重合体が、芳香族ビニル化合物に基づく構成単位と、共役ジエン化合物に基づく構成単位と、を有する非水添ランダム共重合体であり、

前記第一の重合体のＳＰ値から前記第二の重合体のＳＰ値を引いた値が、０以上０．６以下であり、

前記第一の重合体の含有量が、前記ポリマーブレンドの総量に対して、５質量％以上３０質量％以下であり、

前記第二の重合体の含有量が、前記ポリマーブレンドの総量に対して、７０質量％以上９５質量％以下である、

ポリマーブレンド。

【請求項２】

前記第一の重合体のガラス転移温度が、－５０℃以上－１０℃以下であり、

前記第二の重合体のガラス転移温度が、－９０℃以上－５０℃以下である、

請求項１に記載のポリマーブレンド。

【請求項３】

前記第一の重合体のヨウ素価が、１５以上２００以下である、

請求項１又は２に記載のポリマーブレンド。
【請求項４】
前記第一の重合体のガラス転移温度から前記第二の重合体のガラス転移温度を引いた値が、２０℃以上６５℃未満である、
請求項１～３のいずれか一項に記載のポリマーブレンド。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか一項に記載のポリマーブレンドの製造方法であって、
第一の重合体溶液と、第二の重合体溶液とを混合して、混合重合体溶液を得る工程と、
前記混合重合体溶液を脱溶剤する工程と、を有する、
ポリマーブレンドの製造方法。
【請求項６】
ゴム成分として、請求項１～４のいずれか一項に記載のポリマーブレンドを含む、
ゴム組成物。
【請求項７】
請求項６に記載のゴム組成物を含む、
空気入りタイヤ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリマーブレンド及びその製造方法、並びに、それを用いたゴム組成物及び空気入りタイヤに関する。
【背景技術】
【０００２】
自動運転技術の将来の普及に伴い、タイヤの交換頻度の低減、すなわち、タイヤの耐久性の向上が求められる。特にブレーキ性能に関しては、乗員の安全性を担保する為、従来よりも長期の性能維持が求められる。
【０００３】
タイヤの耐久性向上のためには耐摩耗性の向上が不可欠であり、特許文献１では、エチレン構造を含むポリマーのタイヤトレッドへの使用により、耐摩耗性が向上することが開示されている。
【０００４】
また、エコタイヤ用トレッドゴムは、異種のゴムを併用することで相反する性能、例えば、転がり抵抗とブレーキ性能のバランスや、性能と価格のバランスを向上させることがしられている。例えば、特許文献２では水添ポリマーと非水添ポリマーをブレンドすることで高い強度を有する安価なゴム組成物を製造することができる方法が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【文献】特許第６００４０８１号公報
【文献】ＷＯ２０１８／０６２４７３公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかし、特許文献２に記載のように水添ポリマーと非水添ポリマーを別々に架橋剤やフィラーなどと混練りし、それぞれの中間体組成物を製造した後に、水添ポリマーを含む中間体組成物と非水添ポリマーを含む中間体組成物とをさらに混練りする場合、異種のゴム成分と混ざりにくいために、複雑な工程が必要である。
【０００７】
そのため、水添ポリマー使用による耐久性の向上、特に耐摩耗性や、ブレーキ性能とその長期特性を向上しつつ、他材料とより簡便にブレンドすることのできるポリマーブレン

ドが望まれる。
【０００８】
本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、耐摩耗性、及びブレーキ性能とその長期特性に優れたタイヤトレッドを製造可能であるポリマーブレンド及びその製造方法、並びに、それを用いたゴム組成物及び空気入りタイヤを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、所定の重合体を混合して用いることにより、上記課題を解決しうることを見出して、本発明を完成するに至った。
【００１０】
すなわち、本発明は以下のとおりである。
〔１〕
第一の重合体と第二の重合体を含むポリマーブレンドであり、
前記第一の重合体が、芳香族ビニル化合物に基づく構成単位と、共役ジエン化合物に基づく構成単位と、エチレンに基づく構成単位と、を有するランダム共重合体であり、
前記第二の重合体が、芳香族ビニル化合物に基づく構成単位と、共役ジエン化合物に基づく構成単位と、を有する非水添ランダム共重合体であり、
前記第一の重合体のＳＰ値から前記第二の重合体のＳＰ値を引いた値が、０以上０．６以下である、
ポリマーブレンド。
〔２〕
前記第一の重合体のガラス転移温度が、－５０℃以上－１０℃以下であり、
前記第二の重合体のガラス転移温度が、－９０℃以上－５０℃以下である、
〔１〕に記載のポリマーブレンド。
〔３〕
前記第一の重合体のヨウ素価が、１５以上２００以下である、
〔１〕又は〔２〕に記載のポリマーブレンド。
〔４〕
前記第一の重合体の含有量が、前記ポリマーブレンドの総量に対して、５質量％以上３０質量％以下であり、
前記第二の重合体の含有量が、前記ポリマーブレンドの総量に対して、７０質量％以上９５質量％以下である、
〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のポリマーブレンド。
〔５〕
前記第一の重合体のガラス転移温度から前記第二の重合体のガラス転移温度を引いた値が、２０℃以上６５℃未満である、
〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載のポリマーブレンド。
〔６〕
〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のブレンドポリマーの製造方法であって、
第一の重合体溶液と、第二の重合体溶液とを混合して、混合重合体溶液を得る工程と、
前記混合重合体溶液を脱溶剤する工程と、を有する、
ポリマーブレンドの製造方法。
〔７〕
ゴム成分として、〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のポリマーブレンドを含む、
ゴム組成物。
〔８〕
〔７〕に記載のゴム組成物を含む、
空気入りタイヤ。
【発明の効果】

【００１１】
本発明によれば、耐摩耗性、及びブレーキ性能とその長期特性に優れたタイヤトレッドを製造可能なポリマーブレンド及びその製造方法、並びに、それを用いたゴム組成物及び空気入りタイヤを提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。
【００１３】
〔ポリマーブレンド〕
本実施形態のポリマーブレンドは、第一の重合体と第二の重合体を含み、第一の重合体が、芳香族ビニル化合物に基づく構成単位と、共役ジエン化合物に基づく構成単位と、エチレンに基づく構成単位と、を有するランダム共重合体であり、第二の重合体が、芳香族ビニル化合物に基づく構成単位と、共役ジエン化合物に基づく構成単位と、を有する非水添ランダム共重合体であり、第一の重合体のＳＰ値から第二の重合体のＳＰ値を引いた差が、０以上０．６０以下である。
【００１４】
本実施形態においては、第一の重合体と第二の重合体のＳＰ値を適切な範囲に調整することで、ブレンド性を良好化することに加え、空気入りタイヤのトレッドに用いた場合、耐摩耗性がより向上する。このような効果は、第一の重合体中のエチレン鎖によって生成される結晶成分が高い補強効果を発揮するとともに、構造の異なる重合体間のＳＰ値を適当な範囲に制御することで、第一の重合体と第二の重合体間の絡み合いが均一になり、長期間分離しないことにより、その補強効果が長期間維持され、結果として、ブレーキ性能及びその長期特性の維持に寄与すると推測される。
【００１５】
なお、ポリマーブレンドは、主に第一の重合体及び第二の重合体から構成されるものであり、この点において、第一の重合体及び第二の重合体と他の成分とを多分に含む組成物とは相違する。
【００１６】
第一の重合体の含有量は、ポリマーブレンドの総量に対して、好ましくは５質量％以上３０質量％以下であり、より好ましくは１０質量％以上３０質量％以下であり、さらに好ましくは１５質量％以上２５質量％以下である。また、第二の重合体の含有量は、ポリマーブレンドの総量に対して、好ましくは７０質量％以上９５質量％以下であり、好ましくは７０質量％以上９０質量％以下であり、好ましくは７５質量％以上８５質量％以下である。第一の重合体及び第二の重合体の含有量が上記範囲内であることにより、第一の重合体及び第二の重合体の相溶性がより良好となり、耐摩耗性、ブレーキ性能及びその長期特性がより向上する傾向にある。
【００１７】
また、ポリマーブレンドに含まれる第一の重合体及び第二の重合体以外の成分の含有量は、ポリマーブレンドの総量に対して、好ましくは０～１０質量％であり、より好ましくは０～５質量％であり、さらに好ましくは０～３質量％である。
【００１８】
（第一の重合体の構成）
第一の重合体は、芳香族ビニル化合物に基づく構成単位（以下、「芳香族部」ともいう。）と、共役ジエン化合物に基づく構成単位（以下、「共役ジエン部」ともいう。）と、エチレンに基づく構成単位（以下、「エチレン部」ともいう。）と、を有するランダム共重合体である。この第一の重合体は、芳香族部と共役ジエン部とを有するジエン系共重合体に対して水素添加反応を行うことで、共役ジエン部中の二重結合部分の一部をエチレン部とすることにより製造してもよいし、芳香族ビニル化合物と、共役ジエン化合物と、エ

チレンと、をランダム共重合して製造してもよい。

【００１９】

製造コストの点から、第一の重合体は、ジエン系共重合体を水素添加反応に供して得ることが好ましい。以下において、このようにして得られる第一の重合体を、水添ジエン系共重合体ともいう。水添ジエン系共重合体では、水素添加率を高くすることにより、エチレン部の含有量を高めることができる。なお、水添ジエン系共重合体では、共役ジエン化合物単量体単位の主鎖の両端でポリマー鎖を形成するもの（例えば、１，３－ブタジエンをモノマーとした重合体の１，４結合）に対して水素が添加されたものをエチレン部とし、その他の形態（例えば、１，３－ブタジエンをモノマーとした重合体の１，２－ビニル結合）に対して水素が添加されたものはエチレン部に含めない。

【００２０】

芳香族ビニル化合物としては、特に制限されないが、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、１－ビニルナフタレン、３－ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、４－シクロヘキシルスチレン、２，４，６－トリメチルスチレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中で、モノマーの入手容易性等の実用面の観点でスチレンが特に好ましい。

【００２１】

共役ジエン化合物としては、特に制限されないが、例えば、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチルブタジエン、２－フェニル－１，３－ブタジエン、１，３－ヘキサジエン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中で、モノマーの入手容易性等の実用面の観点から１，３－ブタジエン、イソプレンが好ましく、１，３－ブタジエンがより好ましい。

【００２２】

第一の重合体は、ランダム共重合体である。なお、本明細書中、「ランダム共重合体」とは、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の長連鎖割合が１０質量％以下であることをいう。ここで、長連鎖割合とは、ある構造単位の全体に対する、その構造単位が８個以上連続した連鎖（長連鎖）の割合である。長連鎖割合が１０質量％を超える、すなわち、第一の重合体がランダム共重合体ではない場合、燃費性が悪化する傾向にある。なお、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の長連鎖割合が１０質量％以下である場合、相対的に、共役ジエン化合物に基づく構成単位やエチレンに基づく構成単位の長連鎖割合も低くなるため、芳香族ビニル化合物に由来する構成単位の長連鎖割合によってランダム共重合体かどうかを判定することができる。

【００２３】

ここで、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の長連鎖割合は、第一の重合体を、重クロロホルムを溶媒として測定した１Ｈ－ＮＭＲスペクトルで、以下の（ａ）～（ｃ）の各化学シフトＳ範囲の積分値の合計に対する、（ａ）の範囲の積分値の割合で計算することができる。例えば、芳香族ビニルがスチレンの場合、（ａ）～（ｃ）の各範囲の積分値の合計に対する（ａ）の範囲の積分値の割合を求め、その値を２．５倍することでスチレンの割合を計算できる。これにより、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の長連鎖割合を把握できる。

（ａ）芳香族ビニル化合物連鎖８以上：　６．００≦Ｓ＜６．６８

（ｂ）芳香族ビニル化合物連鎖２～７：　６．６８≦Ｓ＜６．８９

（ｃ）芳香族ビニル化合物短連鎖　：　６．８９≦Ｓ≦８．００

【００２４】

以上のとおり、商業生産と低燃費性の観点から、第一の重合体は、水添ジエン系ランダム共重合体が好ましい。また、第一の重合体は、変性されていても非変性でもよいが、ブレーキ性能と耐摩耗性の観点では変性されたランダム共重合体が好ましい。変性方法については後述するが、変性された第一の重合体とは、例えば、重合体の重合終了末端に、変性剤により官能基が導入されたものが挙げられる。

【００２５】

第一の重合体のヨウ素価は、好ましくは１５以上であり、より好ましくは３０以上であり、更に好ましくは４５以上である。また、第一の重合体のヨウ素価は、好ましくは２００以下であり、より好ましくは１７０以下であり、更に好ましくは１３０以下である。第一の重合体のヨウ素価が上記範囲内であることにより、耐摩耗性及び架橋性がより向上する傾向にある。なお、ヨウ素価は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

【００２６】

第一の重合体が水添ジエン系共重合体である場合、その水素添加率（共役ジエン部に対して水素添加された割合）は、架橋性の観点から、好ましくは５０モル％以上であり、より好ましくは６０モル％以上であり、更に好ましくは７０モル％以上である。また、水素添加率は、架橋性の観点から、好ましくは９５モル％以下であり、より好ましくは９０モル％以下であり、更に好ましくは８５モル％以下である。なお、水素添加率は、１Ｈ－ＮＭＲを測定して得られたスペクトルの不飽和結合部のスペクトル減少率から算出することができる。

【００２７】

芳香族部の含有量は、第一の重合体の総量に対して、耐摩耗性及びウェットグリップ性能の観点から、好ましくは１０質量％以上であり、より好ましくは２０質量％以上であり、更に好ましくは３０質量％以上である。また、芳香族部の含有量は、第一の重合体の総量に対して、低燃費性の観点から、好ましくは６０質量％以下であり、より好ましくは５０質量％以下である。なお、芳香族部の含有量は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

【００２８】

第一の重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、第一の重合体と第二の重合体の相溶性の観点から、好ましくは１０×10^4以上であり、より好ましくは２０×10^4以上であり、更に好ましくは３０×10^4以上である。また、第一の重合体の重量平均分子量は、ムーニー粘度の観点から、好ましくは２００×10^4以下であり、より好ましくは１００×10^4以下であり、更に好ましくは７０×10^4以下である。

【００２９】

第一の重合体の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、加工性の観点から、好ましくは１．１以上であり、より好ましくは１．２以上であり、更に好ましくは１．３以上である。また、第一の重合体の分子量分布は、低燃費性の観点から、好ましくは４．０以下であり、より好ましくは３．０以下であり、更に好ましくは２．０以下である。なお、重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

【００３０】

第一の重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）は、ブレーキ性能及びその長期特性の観点から、好ましくは－５０℃以上であり、より好ましくは－４０℃以上であり、さらに好ましくは－３０℃以上である。また、第一の重合体のガラス転移温度は、低温性能の観点から、好ましくは－１０℃以下であり、より好ましくは－１５℃以下であり、さらに好ましくは－２０℃以下である。また、第一の重合体のガラス転移温度が上記範囲内であることにより、耐摩耗性、ブレーキ性能及びその長期特性がより向上する傾向にある。

【００３１】

Ｔｇは、例えば、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の組成比と、ヨウ素価により制御することができる。Ｔｇを制御する方法は特に限定されないが、例えば、芳香族ビニル化合物の組成比を増やすことでＴｇを上げることができ、共役ジエン化合物中の１，２結合の組成比を増やすことでＴｇを上げることができ、ヨウ素価を下げることによりＴｇを上げることができる。また、これと反対の操作をすることにより、Ｔｇを下げることができる。より具体的には、後述する製造例1－４に記載の組成から、水素添加率を上げると、製造例１－１のようにヨウ素価が下がり、Ｔｇが上がる。また、後述する製造例1－５に記載の組成から、芳香族ビニル化合物の組成比を上げると、製造例１－１のようにＴｇが上がる。また、別の例として、重合体中の芳香族ビニル化合物の含有量が２０質量％の場合、ヨウ素価を２６～５６程度にすることで、Ｔｇを－５０℃以上にすることがで

きる。他方、ヨウ素価を１１２に設定する場合は、芳香族ビニル化合物の含有量を２４～３５質量％程度にすることで、Ｔｇを－５０℃以上にすることができる。また、ビニル結合量もＴｇに影響するが、ビニル結合量によるＴｇの影響は、第二の重合体と同様であるので、第二の重合体の欄で説明する。なお、ガラス転移温度（Ｔｇ）は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

【００３２】

第一の重合体としては、耐摩耗性の観点で、芳香族ビニル化合物の組成比が高く、ヨウ素価が低いものが好ましい。

【００３３】

第一の重合体の相溶性パラメーター（ＳＰ値）は、第二の重合体との相溶性の観点から、好ましくは１７．５０以上であり、より好ましくは１７．６０以上であり、さらに好ましくは１７．７０以上である。また、第一の重合体のＳＰ値は、第二の重合体との相溶性の観点から、好ましくは１８．２０以下であり、より好ましくは１８．１０以下であり、さらに好ましくは１８．００以下である。

【００３４】

さらに、第一の重合体が水添共重合体の場合には、商業生産性の観点から、第一の重合体の相溶性パラメーターが１７．５０以上であることがより好ましい。エチレンに基づく構造単位を有する共重合体である第一の重合体は、１７．５０以上のＳＰ値を有する場合に芳香族ビニル化合物の組成比が比較的高く、共役ジエンが少なくなる傾向にある。そのため、第一の重合体が水添共重合体の場合には、ＳＰ値が１７．５０以上であることにより、水添反応時間が短く、生産効率がより高くなる傾向にある。なお、ＳＰ値の好ましい上限は、第二の重合体の好ましいＳＰ値との相対的な関係で設定される。

【００３５】

ＳＰ値は、例えば、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の組成比と、ヨウ素価により制御することができる。ＳＰ値を制御する方法は特に限定されないが、例えば、芳香族ビニル化合物の組成比を増やすことでＳＰ値を上げることができ、共役ジエン化合物の１，２－ビニル結合量を増やすことでＳＰ値を下げることができる。また、ヨウ素価を上げることで、ＳＰ値を上げることができる。例えば、後述する製造例１－１に記載の組成から、水素添加率を下げると、製造例１－４のようにヨウ素価が上がり、ＳＰ値が上がる。また、後述する製造例１－５に記載の組成から、芳香族ビニル化合物の組成比を上げると、製造例１－１のようにＳＰ値が上がる。

【００３６】

第一の重合体としては、芳香族ビニル化合物の組成比が高く、ヨウ素価が低いものが耐摩耗性の観点で好ましい。ＳＰ値を１７．５０以上１８．２０以下にする場合であって、芳香族ビニル化合物の組成比を３２質量％程度に高く設定するためには、１，２結合の比率が２３～４５ｍｏｌ％、ヨウ素価を５３～２４６にすることが好ましい。他方、芳香族ビニル化合物の組成比を低く、例えば、２０質量％程度に設定するためには、１，２結合の比率が１１～２０ｍｏｌ％、ヨウ素価を２１１～３００にすることが好ましい。

【００３７】

なお、相溶性パラメーター（ＳＰ値）は、後述の実施例に記載の方法により計算される。

【００３８】

（第二の重合体の構成）

第二の重合体は、芳香族ビニル化合物に基づく構成単位と、共役ジエン化合物に基づく構成単位と、を有する非水添ランダム共重合体である。

【００３９】

芳香族ビニル化合物としては、特に制限されないが、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、１－ビニルナフタレン、３－ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、４－シクロヘキシルスチレン、２，４，６－トリメチルスチレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、モノマーの入手容易性等の実用面の観点からスチレンが特に好ましい。

【００４０】
共役ジエン化合物としては、特に制限されないが、例えば、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチルブタジエン、２－フェニル－１，３－ブタジエン、１，３－ヘキサジエン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中で、モノマーの入手容易性等の実用面の観点から１，３－ブタジエン、イソプレンが好ましく、１，３－ブタジエンがより好ましい。
【００４１】
第二の重合体は、第一の重合体と同様にランダム共重合体である。また、第二の重合体は、変性されていても非変性でもよいが、低燃費性という観点では変性されたランダム共重合体が好ましい。変性方法については後述するが、変性された第二の重合体とは、例えば、重合体の重合終了末端に、変性剤により官能基が導入されたものが挙げられる。
【００４２】
芳香族部の含有量は、第二の重合体の総量に対して、引張強度の観点から、好ましくは１質量％以上であり、より好ましくは５質量％以上であり、更に好ましくは１０質量％以上である。また、芳香族部の含有量は、第二の重合体の総量に対して、低燃費性の観点から、好ましくは３０質量％以下であり、より好ましくは２５質量％以下である。なお、芳香族部の含有量は、後述する実施例に記載の方法により測定される。
【００４３】
第二の重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、第一の重合体と第二の重合体の相溶性の観点から、好ましくは１０×１０^{4}以上であり、より好ましくは２０×１０^{4}以上であり、更に好ましくは３０×１０^{4}以上である。また、第二の重合体の重量平均分子量は、ムーニー粘度の観点から、好ましくは２００×１０^{4}以下であり、より好ましくは１００×１０^{4}以下であり、更に好ましくは７０×１０^{4}以下である。
【００４４】
第二の重合体の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、加工性の観点から、好ましくは１．１以上であり、より好ましくは１．２以上であり、更に好ましくは１．３以上である。また、第二の重合体の分子量分布は、低燃費性の観点から、好ましくは４．０以下であり、より好ましくは３．０以下であり、更に好ましくは２．０以下である。
【００４５】
第二の重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）は、低燃費性の観点から、好ましくは－１００℃以上であり、より好ましくは－９０℃以上であり、さらに好ましくは－８０℃以上である。また、第二の重合体のガラス転移温度は、低燃費性の観点から、好ましくは－４０℃以下であり、より好ましくは－５０℃以下であり、さらに好ましくは－６０℃以下である。また、第二の重合体のガラス転移温度が上記範囲内であることにより、耐摩耗性、ブレーキ性能及びその長期特性がより向上する傾向にある。
【００４６】
Ｔｇは、例えば、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物の組成比により制御することができる。Ｔｇを制御する方法は特に限定されないが、例えば、芳香族ビニル化合物の組成比を減らすことでＴｇを下げることができ、共役ジエン化合物の１，２－ビニル結合の組成比を減らすことでＴｇを下げることができる。また、これと反対の操作をすることにより、Ｔｇを上げることができる。
【００４７】
第二の重合体としては、芳香族ビニル化合物の組成比が低く、共役ジエン化合物の１，２－ビニル結合の組成比が低いものが好ましい。例えば、芳香族ビニル化合物の含有量を５質量％に設定する場合、１，２－ビニル結合を１～７０ｍｏｌ％にすることで、Ｔｇを－１００℃以上－４０℃以下にすることができる。
【００４８】
第二の重合体の相溶性パラメーター（ＳＰ値）は、ポリマーブレンドをタイヤトレッドに利用した場合に、タイヤの省燃費性を向上させるポリマー構造に設定する観点から、好ましくは１７．３０以上であり、より好ましくは１７．４０以上である。また、第二の重

合体のＳＰ値は、同様の観点から、好ましくは１７．７０以下であり、より好ましくは１７．６０以下である。

【００４９】

ＳＰ値は、例えば、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物の組成比により制御することができる。ＳＰ値を制御する方法は特に限定されないが、例えば、芳香族ビニル化合物の組成比を減らすことでＳＰ値を下げることができ、共役ジエン化合物の１，２－ビニル結合量を減らすことでＳＰ値を上げることができる。例えば、後述する製造例２－１に記載の組成から、芳香族ビニル化合物の組成比を上げると、製造例２－２のようにＳＰ値が上がる。また、芳香族ビニル化合物の含有量が０質量％の場合に、１，２－ビニル結合量を２０～４８ｍｏｌ％の間で変化させることで、ＳＰ値を１７．３～１７．５程度に制御することができる。芳香族ビニル化合物の含有量が好ましい上限値に近い３０質量％の場合には、１，２－ビニル結合の比率を８２～９８ｍｏｌ％の間で変化させることで、ＳＰ値を１７．５～１７．７程度に制御することができる。

【００５０】

第二の重合体としては、芳香族ビニル化合物の組成比が低いものが相溶性の観点で好ましい。

【００５１】

（ポリマーブレンドの構成）

第一の重合体と第二の重合体からなるポリマーブレンドは、第一の重合体のＳＰ値から第二の重合体のＳＰ値を引いた差が０以上０．６０以下である。ＳＰ値の差は異なるポリマー間の相溶性を表す一つの尺度であり、ＳＰ値の差が小さいほど相溶性は良好と言われている。一方で、ポリエチレンに代表されるエチレンに由来する構造を含むポリマーは、結晶構造の存在により、結晶構造を持たない他のポリマーとは相溶し難く、また、長期間の保管、使用の際にポリマー同士が分離する。

【００５２】

この点、第一の重合体はエチレンに由来する構造を含むポリマーであるため、同様の傾向が確認されたが、発明者らが鋭意検討した結果、上記記載の第一の重合体と第二の重合体という特定の組み合わせのポリマーブレンドにおいて、第一の重合体と第二の重合体のＳＰ値の差が０以上０．６０以下という特定の数値範囲である際に、相溶性が良好、かつ、長期間の保管、使用の際にポリマー同士が分離せずに安定に存在し、耐摩耗性、ブレーキ性能及びその長期特性が向上することを見出した。

【００５３】

第一の重合体のＳＰ値から第二の重合体のＳＰ値を引いた差は、相溶性の観点で、０．６０以下であり、好ましくは０．５５以下であり、より好ましくは０．５０以下であり、さらに好ましく０．４５以下である。ＳＰ値の差の上限が０．６０に設定される理由としては、特に制限されないが、第一の重合体と第二の重合体のポリマー鎖間の構造類似度が近いことが、耐摩耗性、ブレーキ性能及びその長期特性に寄与するものと想定される。

【００５４】

また、第一の重合体のＳＰ値から第二の重合体のＳＰ値を引いた差は、耐摩耗性、ブレーキ性能及びその長期特性の観点から、０以上であり、０．０５以上、０．１０以上、０．１５以上、０．２０以上、０．２５以上としてもよい。ＳＰ値の差の下限が０に設定される理由としては、特に制限されないが、第一の重合体中の芳香族ビニル化合物由来の構造が、第二の重合体よりも相対的に多い、すなわちＳＰ値が高いことで、エチレン由来の構造と芳香族ビニル化合物由来の構造が協奏的に作用し、エチレン由来の構造が存在しない第二の重合体のポリマー鎖間に入り込んで結晶化し、これにより、長期間の保管、使用の際にポリマー同士が分離せずに安定に存在し、耐摩耗性、ブレーキ性能及びその長期特性に寄与すると想定される。

【００５５】

ポリマーブレンドの第一の重合体のガラス転移温度から第二の重合体のガラス転移温度を引いた差は、ブレーキ性能の向上の観点から、好ましくは２０℃以上であり、より好ま

しくは２５℃以上であり、さらに好ましくは３０℃以上である。また、第一の重合体のガラス転移温度から第二の重合体のガラス転移温度を引いた差は、耐摩耗性及びブレーキ性能の長期特性の観点から、６５℃未満が好ましく、６０℃未満がより好ましく、５５℃未満が更に好ましい。

【００５６】

（第一の重合体及び第二の重合体の製造方法）

第一の重合体の製造方法は、特に制限されないが、例えば、芳香族ビニル化合物と、共役ジエン化合物とをランダム共重合させる重合工程と、重合工程により得られた重合体を水素添加反応に供する水素添加工程と、を有する方法；または、芳香族ビニル化合物と、共役ジエン化合物と、エチレンをランダム共重合させる重合工程を有する方法が挙げられる。ここで、水素添加工程を行う場合であっても、重合工程においてエチレンを共重合させてもよい。また、重合工程においてエチレンを共重合させる場合であっても、水素添加工程を行ってもよい。

【００５７】

また、第二の重合体の製造方法は、特に制限されないが、例えば、芳香族ビニル化合物と、共役ジエン化合物とをランダム共重合させる重合工程が挙げられる。

【００５８】

さらに、第一の重合体及び第二の重合体の製造方法は、各重合工程後に、得られた重合体を変性する変性工程を有していてもよい。変性工程を行う場合においては、各重合工程の最後に、共役ジエン化合物を追加することで重合末端を共役ジエン化合物に基づく構成単位とすることが好ましい。これにより、変性剤による反応がより好適に進行する。

【００５９】

（重合工程）

重合工程は、上記モノマーをランダム共重合させる工程である。第一または第二の重合体の重合方法については特に制限はなく、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができる。このなかでも、商業生産上の観点で、特に溶液重合法が好ましい。また、重合形式は、回分式及び連続式のいずれであってもよい。

【００６０】

溶液重合法を用いた場合には、溶液中のモノマー濃度は、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましい。溶液中のモノマー濃度が５質量％以上であることにより、得られる共重合体の量が多くなり、コストが低下する傾向にある。また、溶液中のモノマー濃度は、５０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。溶液中のモノマー濃度が５０質量％以下であることにより、溶液粘度がより低下し、撹拌効率が向上し、重合しやすくなる傾向にある。

【００６１】

（重合開始剤）

アニオン重合を行う場合、重合開始剤としては特に制限はないが、有機リチウム化合物が好ましく用いられる。有機リチウム化合物としては、特に制限されないが、例えば、エチルリチウム、ｎ－プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－オクチルリチウム、ｎ－デシルリチウム、フェニルリチウム、２－ナフチルリチウム、２－ブチル－フェニルリチウム、４－フェニル－ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物等が挙げられる。このなかでも、炭素数２～２０のアルキル基を有するものが好ましく、入手容易性、安全性等の観点からｎ－ブチルリチウムまたはｓｅｃ－ブチルリチウムが好ましい。

【００６２】

また、配位重合を行う場合、重合開始剤としては特開２０２０－４５５００公報に記載の重合触媒組成物を使用することが好ましい。

【００６３】

重合開始剤を用いてアニオン重合、または、配位重合し、共重合体を製造する方法とし

ては、特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物等の炭化水素系溶剤中において、例えばブチルリチウムを重合開始剤とし、必要に応じてランダマイザーの存在下でスチレン、１，３－ブタジエン、エチレン等を重合させることにより、目的の共重合体を得ることができる。

【００６４】

（炭化水素系溶剤）

炭化水素系溶剤としては、炭素数３～８のものが好ましく、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－ペンテン、２－ペンテン、１－ヘキセン、２－ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

【００６５】

（アニオン重合におけるランダマイザー）

ランダマイザーとは、共重合体中の共役ジエン部分のミクロ構造制御、例えばブタジエンにおける１，２－ビニル結合、イソプレンにおける３，４－結合の増加等、あるいは共重合体におけるモノマー単位の組成分布の制御、例えばスチレンブタジエン共重合体におけるスチレン単位、ブタジエン単位のランダム化等の作用を有する化合物のことである。

【００６６】

このランダマイザーとしては、特に制限はなく、従来ランダマイザーとして一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを用いることができる。例えば、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（２－テトラヒドロフリル）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、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、１，２－ジピペリジノエタン等のエーテル類及び第三級アミン類等を挙げることができる。また、カリウム－ｔ－アミレート、カリウム－ｔ－ブトキシド等のカリウム塩類、ナトリウム－ｔ－アミレート等のナトリウム塩類も用いることができる。これらのランダマイザーは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００６７】

また、ランダマイザーの使用量は、重合開始剤１モル当たり、０．０１モル当量以上が好ましく、０．０５モル当量以上がより好ましい。ランダマイザーの使用量が０．０１モル当量以上であることにより、よりランダム化しやすい傾向にある。また、ランダマイザーの使用量は、重合開始剤１モル当たり有機リチウム化合物１モル当たり１０００モル当量以下が好ましく、５００モル当量以下がより好ましい。ランダマイザーの使用量が１０００モル当量以下であることにより、モノマーの反応速度の変化が小さく、ランダム化しにくくなることが抑制される傾向にある。

【００６８】

（反応温度）

重合の際の反応温度は、好適に反応が進行する限り特に限定はないが、通常－１０℃～１００℃であることが好ましく、２５℃～７０℃であることがより好ましい。

【００６９】

（変性工程）

変性工程は、例えば、重合工程により得られた共重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物とを反応させる工程である。変性工程により、共重合体の重合終了末端に、シリカと相互作用する官能基を導入することができ、重合終了末端が変性された共重合体が得られる。なお、本実施形態において末端とは、分子鎖の端に存在する、炭素－炭素二重結合を有するモノマーに由来する構造以外の部分を意味する。

【００７０】

またシリカと相互作用する官能基を分子中に有する重合開始剤を用いて重合を行うことにより、共重合体の開始末端に官能基を導入することができる。さらに必要に応じ開始末端および終了末端の両末端に官能基を導入することもできる。

【００７１】

変性反応（以下、末端変性反応ともいう。）に用いる共重合体は、活性末端を有している限り、重合開始末端が未変性のものでもよいし、変性されたものでもよい。また、化合物としては、シリカと相互作用する官能基を有し、かつ重合活性末端と反応し得る化合物であれば特に限定しないが、スズ原子または窒素原子を含有する末端変性剤を用いて導入する方法が好ましく、窒素原子を含有する末端変性剤を用いて導入する方法がより好ましい。

【００７２】

窒素原子を含有する末端変性剤として、重合生産性や高い変性率の点で、イソシアナート化合物、イソチオシアナート化合物、イソシアヌル酸誘導体、窒素基含有カルボニル化合物、窒素基含有ビニル化合物、窒素基含有エポキシ化合物、窒素基含有アルコキシシラン化合物等が好ましい。このなかでも、重合生産性や高い変性率やタイヤにした時の引張強度の点で、窒素基含有アルコキシシラン化合物がより好ましい。

【００７３】

窒素基含有アルコキシシラン化合物としては、特に制限されないが、例えば、２，２－ジメトキシ－１－（３－トリメトキシシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジエトキシ－１－（３－トリエトキシシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジメトキシ－１－（４－トリメトキシシリルブチル）－１－アザ－２－シラシクロヘキサン、２，２－ジメトキシ－１－（５－トリメトキシシリルペンチル）－１－アザ－２－シラシクロヘプタン、２，２－ジメトキシ－１－（３－ジメトキシメチルシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジエトキシ－１－（３－ジエトキシエチルシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２－メトキシ，２－メチル－１－（３－トリメトキシシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２－エトキシ，２－エチル－１－（３－トリエトキシシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２－メトキシ，２－メチル－１－（３－ジメトキシメチルシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２－エトキシ，２－エチル－１－（３－ジエトキシエチルシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）アミン、トリス（３－メチルジメトキシシリルプロピル）アミン、トリス（３－トリエトキシシリルプロピル）アミン、トリス（３－メチルジエトキシシリルプロピル）アミン、トリス（トリメトキシシリルメチル）アミン、トリス（２－トリメトキシシリルエチル）アミン、トリス（４－トリメトキシシリルブチル）アミン、テトラキス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、テトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン、テトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、及びＮ１－（３－（ビス（３－（トリメトキシシリル）プロピル）アミノ）プロピル）－Ｎ１－メチル－Ｎ３－（３－（メチル（３－（トリメトキシシリル）プロピル）アミノ）プロピル）－Ｎ３－（３－（トリメトキシシリル）プロピル）－１，３－プロパンジアミンが挙げられる。

【００７４】

末端変性反応は、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、重合工程における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、末端変性反応は、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、末端変性剤の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法等が挙げられる。

【００７５】

末端変性反応に使用する末端変性剤の量は、反応に使用する末端変性剤の種類に応じて

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、変性反応を充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。

【００７６】

末端変性反応の温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、－２０～１５０℃であることが好ましく、０～１２０℃であることがより好ましく、２０～１００℃であることが特に好ましい。変性反応の温度が高いほど、変性共重合体の粘度が低下する傾向にある。一方、変性反応の温度が低いほど、重合活性末端が失活し難い傾向にある。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。

【００７７】

（反応停止）

アニオン重合は、この分野で通常使用する反応停止剤の添加により、停止させることができる。そのような反応停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコールまたは酢酸等の活性プロトンを有する極性溶媒およびこれらの混液、またはそれらの極性溶媒とヘキサン、シクロヘキサン等の無極性溶媒との混液が挙げられる。反応停止剤の添加量は、通常、アニオン重合開始剤に対し、同モル量もしくは２倍モル量程度で充分である。

【００７８】

（水素添加工程）

第一の重合体を水素添加により製造する場合、水素添加の方法、反応条件については特に限定はなく、公知の方法、公知の条件で水素添加すればよい。通常は、２０～１５０℃、０．１～１０ＭＰａの水素加圧下、水添触媒の存在下で水素添加反応を実施することができる。なお、水素添加率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力、反応時間等を変えることにより、任意に選定することができる。

【００７９】

水添触媒として、通常は、元素周期表４～１１族金属のいずれかを含む化合物を用いることができる。例えば、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｚｒ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｈｆ、Ｒｅ、Ｐｔ原子を含む化合物を水添触媒として用いることができる。より具体的な水添触媒としては、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｒｅ等のメタロセン化合物；Ｐｄ、Ｎｉ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｒｕ等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒；Ｎｉ、Ｃｏ等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラー型触媒；Ｒｕ、Ｒｈ等の有機金属化合物又は錯体；水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等を挙げることができる。

【００８０】

これらのうち、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｃｏ、Ｎｉのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。水添触媒は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【００８１】

第一の重合体を得る好ましい方法は、溶液重合し、得られた重合体溶液をそのまま用いて変性処理を行い、次いで必要に応じて水添工程に供することである。

【００８２】

第一または第二の重合体は、上記で得られた重合体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脱水押出機、乾燥押出機、コンベアを使用した熱処理等の乾燥操作によって行うことができる。

【００８３】

（ポリマーブレンドの製造方法）

ポリマーブレンドの製造方法は、特に限定されず、第一の重合体と第二の重合体のみを混練してもよいし、第一の重合体と第二の重合体のほかに必要に応じて配合される成分と併せて、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することによって得てもよい。

【００８４】

また、ポリマーブレンドは、第一の重合体溶液と第二の重合体溶液とを混合して混合重合体溶液を得る工程と、得られた混合重合体溶液を脱溶剤する工程と、を含む方法によって得ることもできる。この方法では、第一の重合体溶液及び第二の重合体溶液からそれぞれ第一の重合体と第二の重合体を単離する代わりに、第一の重合体溶液及び第二の重合体溶液を混合してから、第一の重合体及び第二の重合体を一緒に、ポリマーブレンドの形で単離する。

【００８５】

ここで、第一の重合体溶液と第二の重合体溶液は、重合工程後の溶液であって、重合体を単離する前の溶液である。変性工程又は水素添加工程を行う場合には、その工程後の溶液であって重合体を単離する前の溶液である。

【００８６】

第一の重合体溶液及び第二の重合体溶液の混合方法としては、特に制限されず、公知の方法により混合することができる。

【００８７】

この方法で、ポリマーブレンドを得る場合には、混合重合体溶液中で、第一の重合体が第二の重合体に適度に相容される。そして、この混合重合体溶液から、脱溶媒することにより、乾燥押出機を出る際に重合体が適度に発泡することで比表面積が増加する為、第二の重合体を単独で脱溶媒するよりも乾燥速度が向上する傾向にあり、生産性の面で好ましい。なお、脱溶媒方法は、特に制限されず、公知の脱溶媒方法及び乾燥操作を用いることができる。

【００８８】

（ゴム組成物）

本実施形態のゴム組成物は、ゴム成分として上記ポリマーブレンドを含み、さらに必要に応じて充填剤成分、可塑剤成分、架橋剤成分等を含む。

【００８９】

ゴム組成物は、上記第一の重合体と第二の重合体のほか必要に応じて、一般的なタイヤ用ゴム組成物に汎用されている重合体を含んでいてもよい。このような重合体としては、特に制限されないが、例えば、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）等が挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００９０】

充填剤成分の含有量は、ゴム組成物全体を１００質量％として、２０～５０質量％が好ましい。また、可塑剤成分の含有量は、ゴム組成物全体を１００質量％として、１０～４０質量％が好ましい。

【００９１】

充填剤成分は、ゴムの補強を目的にゴム組成物に配合されるものであり、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、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、マイカ等の白色充填剤（無機充填剤）や、カーボンブラック等が挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。なかでも、シリカ、カーボンブラックが好ましく、これらの併用がより好ましい。

【００９２】

シリカとしては特に限定されず、例えば、乾式法シリカ（無水シリカ）、湿式法シリカ（含水シリカ）等が挙げられるが、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。

【００９３】
シリカの窒素吸着比表面積（Ｎ２ＳＡ）は、耐摩耗性の観点から、好ましくは６０ｍ^2／ｇ以上、より好ましくは１２０ｍ^2／ｇ以上であり、低燃費性の観点から、好ましくは３００ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは２００ｍ^2／ｇ以下である。なお、シリカの窒素吸着比表面積は、ＡＳＴＭ　Ｄ３０３７－８１に準じてＢＥＴ法で測定される値である。
【００９４】
シリカの含有量は、低燃費性の観点から、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは３０質量部以上、より好ましくは５０質量部以上である。また、シリカの含有量は、ムーニー粘度の観点から、好ましくは１２０質量部以下、より好ましくは１００質量部以下である。
【００９５】
カーボンブラックとしては、特に制限されないが、例えば、ＳＡＦ、ＩＳＡＦ、ＨＡＦ、ＭＡＦ、ＦＥＦ、ＳＲＦ、ＧＰＦ、ＡＰＦ、ＦＦ、ＣＦ、ＳＣＦ及びＥＣＦのようなファーネスブラック（ファーネスカーボンブラック）；アセチレンブラック（アセチレンカーボンブラック）；ＦＴ及びＭＴのようなサーマルブラック（サーマルカーボンブラック）；ＥＰＣ、ＭＰＣ及びＣＣのようなチャンネルブラック（チャンネルカーボンブラック）；グラファイト等をあげることができる。これらは１種または２種以上組み合わせて用いることができる。
【００９６】
カーボンブラックの窒素吸着比表面積（Ｎ２ＳＡ）は、通常５～２００ｍ^2／ｇであり、耐摩耗性の観点から、好ましくは５０ｍ^2／ｇ以上、より好ましくは８０ｍ^2／ｇ以上であり、また、低燃費性の観点から、好ましくは１５０ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは１２０ｍ^2／ｇ以下である。該窒素吸着比表面積は、ＡＳＴＭ　Ｄ４８２０－９３に従って測定される。
【００９７】
また、カーボンブラックのジブチルフタレート（ＤＢＰ）吸収量は、通常５～３００ｍｌ／１００ｇであり、下限は８０ｍｌ／１００ｇ、上限は１８０ｍｌ／１００ｇであることが好ましい。該ＤＢＰ吸収量は、ＡＳＴＭ　Ｄ２４１４－９３に従って測定される。
【００９８】
カーボンブラックの含有量は、耐摩耗性の観点から、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上であり、より好ましくは３質量部以上である。また、カーボンブラックの含有量は、低燃費性の観点から、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは３０質量部以下であり、より好ましくは１５質量部以下である。
【００９９】
シリカは、シランカップリング剤と併用することが好ましい。シランカップリング剤としては、従来から公知のものを用いることができ、たとえば、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（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、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－トリメ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（３－トリメ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－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チアゾー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等のスルフィド系シランカップリング剤；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等のメルカプト系化合物；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニル系シランカップリング剤；３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、

３－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ系シランカップリング剤；γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等のグリシドキシ系シランカップリング剤；３－ニトロプロピルトリメトキシシラン、３－ニトロプロピルトリエトキシシラン等のニトロ系シランカップリング剤；３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシラン、２－クロロエチルトリメトキシシラン、２－クロロエチルトリエトキシシラン等のクロロ系シランカップリング剤が挙げられる。なお、シランカップリング剤は、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、シランカップリング剤によるカップリング効果、加工性、コストの観点から、スルフィド系シランカップリング剤が好ましく、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィドがより好ましい。

【０１００】

シランカップリング剤の含有量は、低燃費性、耐摩耗性の観点から、シリカ１００質量部に対して、好ましくは３質量部以上であり、より好ましくは５質量部以上である。また、シランカップリング剤の含有量は、ムーニー粘度の観点から、シリカ１００質量部に対して、好ましくは１５質量部以下であり、より好ましくは１０質量部以下である。

【０１０１】

可塑剤成分としては、特に制限されないが、例えば、伸展油、上記重合体以外の樹脂、老化防止剤、ワックス、ステアリン酸、加硫促進剤等が挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【０１０２】

伸展油としては、特に制限されないが、例えば、アロマチック系鉱物油（粘度比重恒数（Ｖ．Ｇ．Ｃ．値）０．９００～１．０４９）、ナフテン系鉱物油（Ｖ．Ｇ．Ｃ．値０．８５０～０．８９９）、パラフィン系鉱物油（Ｖ．Ｇ．Ｃ．値０．７９０～０．８４９）等を挙げることができる。

【０１０３】

伸展油の多環芳香族含有量は、好ましくは３質量％未満であり、より好ましくは１質量％未満である。該多環芳香族含有量は、英国石油学会３４６／９２法に従って測定される。また、伸展油の芳香族化合物含有量（ＣＡ）は、好ましくは２０質量％以上である。これらの伸展油は、２種以上組み合わされて用いられてもよい。

【０１０４】

伸展油の含有量は、ムーニー粘度の観点から、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは５質量部以上であり、より好ましくは１０質量部以上である。また、伸展油の含有量は、低燃費性の観点から、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは５０質量部以下、より好ましくは４０質量部以下である。

【０１０５】

樹脂としては、特に制限されないが、例えば、Ｃ５系石油樹脂、Ｃ９系石油樹脂、クマロンインデン樹脂、インデン樹脂、フェノール系樹脂、α－メチルスチレン及び／又はスチレンの共重合体等が挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。なかでも、クマロンインデン樹脂、フェノール系樹脂（特に、テルペンフェノール樹脂）、α－メチルスチレン及び／又はスチレンの共重合体が好ましく、α－メチルスチレン及びスチレンの共重合体がより好ましい。

【０１０６】

樹脂の含有量は、ウェットグリップ性能の観点から、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上であり、より好ましくは３質量部以上である。また、樹脂の含有量は、低燃費性の観点から、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは２０質量部以下、より好ましくは１０質量部以下である。

【０１０７】

老化防止剤としては、特に制限されないが、例えば、フェニル－α－ナフチルアミン等のナフチルアミン系老化防止剤；オクチル化ジフェニルアミン、４，４’－ビス（α，α’－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン等のジフェニルアミン系老化防止剤；Ｎ－フェニル－Ｎ’－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン、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，Ｎ’－ジ－２－ナフチル－ｐ－フェニレンジアミン等のｐ－フェニレンジアミン系老化防止剤；２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリンの重合物等のキノリン系老化防止剤；２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール、スチレン化フェノール等のモノフェノール系老化防止剤；テトラキス－［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン等のビス、トリス、ポリフェノール系老化防止剤等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、ｐ－フェニレンジアミン系老化防止剤が好ましく、Ｎ－フェニル－Ｎ’－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミンがより好ましい。

【０１０８】

老化防止剤の含有量は、ゴム成分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０．２～４質量部である。

【０１０９】

ワックスとしては、特に制限されないが、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス；植物系ワックス、動物系ワックス等の天然系ワックス；エチレン、プロピレン等の重合物等の合成ワックス等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なかでも、石油系ワックスが好ましく、パラフィンワックスがより好ましい。

【０１１０】

ワックスの含有量は、ゴム成分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０．２～４質量部である。

【０１１１】

ステアリン酸としては、従来公知のものを使用でき、例えば、日油（株）、ＮＯＦ社、花王（株）、和光純薬工業（株）、千葉脂肪酸（株）等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【０１１２】

ステアリン酸の含有量は、ゴム成分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０．２～４質量部である。

【０１１３】

加硫促進剤としては、特に制限されないが、例えば、２－メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド、Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアジルスルフェンアミド等のチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド、Ｎ－ｔ－ブチル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド、Ｎ－オキシエチレン－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド、Ｎ－オキシエチレン－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド、Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なかでも、本実施形態の効果がより好適に得られるという理由から、スルフェンアミド系加硫促進剤が好ましく、Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミドがより好ましい。また、更にグアニジン系加硫促進剤を併用することも好ましい。

【０１１４】

加硫促進剤の含有量は、ゴム成分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０．２～４質量部である。

【０１１５】

ゴム組成物には、成分以外にも、硫黄等の加硫剤；酸化亜鉛等の加硫活性化剤；有機過酸化物；滑剤等の加工助剤；老化防止剤等の従来ゴム工業で使用される配合剤を用いることができる。

【０１１６】

加硫剤としては、特に限定されないが、硫黄を好適に使用できる。硫黄の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは０．５～５質量部、より好ましくは１～３質量部である。これにより、本実施形態の効果がより好適に得られる。

【０１１７】

ゴム組成物は、一般的な方法で製造される。すなわち、バンバリーミキサーやニーダー、オープンロール等で各成分を混練りし、その後加硫する方法等により製造できる。

【０１１８】

（空気入りタイヤ）

本実施形態の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を含む。上記ゴム組成物は、タイヤの各部材（トレッド、サイドウォール、カーカス、ベルト、ビード、クリンチ、チェーファー等）に使用でき、なかでも、トレッドとして好適に用いられる。２層構造のトレッドの場合には、表面層（キャップトレッド）及び内面層（ベーストレッド）から構成される。

【０１１９】

多層構造のトレッドは、シート状にしたものを、所定の形状に貼り合わせる方法や、２本以上の押出し機に装入して押出し機のヘッド出口で２層以上に形成する方法により作製することができる。

【０１２０】

本実施形態の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法により製造される。すなわち、ゴム成分及び必要に応じて各種配合剤を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でトレッド等の各タイヤ部材の形状に合わせて押し出し加工し、他のタイヤ部材とともに、タイヤ成型機上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することで、本実施形態の空気入りタイヤが得られる。

【０１２１】

本実施形態の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ、二輪車用タイヤ、競技用タイヤ等として好適に用いられ、特に乗用車用タイヤとして好適に用いられる。

【実施例】

【０１２２】

以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて、本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態は以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

【０１２３】

実施例及び比較例における各種の物性は下記に示す方法により測定した。

【０１２４】

（重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）および分子量分布）

ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを３本連結したＧＰＣ測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用した検量線に基づいて重量平均分子量（Ｍｗ）および分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を求めた。具体的な測定条件を以下に示す。下記測定用液２０μＬをＧＰＣ測定装置に注入して測定を行った。

（測定条件）

溶離液　　：５ｍｍｏｌ／Ｌのトリエチルアミン入りテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

ガードカラム：東ソー社製の商品名「TSKguardcolumn SuperH-H」

分離カラム　：東ソー社製の商品名「TSKgel SuperH5000」、「TSKgel SuperH6000」、「TSKgel SuperH7000」をこの順に連結したもの。

オーブン温度：４０℃

流量　　：０．６ｍＬ／分

検出器　　：ＲＩ検出器（東ソー社製の商品名「HLC8020」）
測定溶液　：測定用の試料１０ｍｇを２０ｍＬのＴＨＦに溶解した測定溶液

【０１２５】

（重合体の結合スチレン量）

試料１００ｍｇを、クロロホルムで１００ｍＬに溶解して測定サンプルとした。スチレンのフェニル基による紫外線吸収波長（２５４ｎｍ付近）の吸収量により、試料である重合体１００質量％に対しての結合スチレン量（質量％）を測定した。測定装置としては島津製作所社製の分光光度計「ＵＶ－２４５０」を用いた。

【０１２６】

（重合体のブタジエン部分の１，２－ビニル結合量）

試料５０ｍｇを、二硫化炭素１０ｍＬに溶解して測定サンプルとした。溶液セルを用いて、赤外線スペクトルを６００～１０００ｃｍ$^{-1}$の範囲で測定して、所定の波数における吸光度によりハンプトンの方法（R.R.Hampton,Analytical Chemistry 21,923(1949）に記載の方法）の計算式に従い、ブタジエン部分のミクロ構造、すなわち、１，２－ビニル結合量（ｍｏｌ％）を求めた。測定装置としては、日本分光社製のフーリエ変換赤外分光光度計「ＦＴ－ＩＲ２３０」を用いた。

【０１２７】

（重合体の水素添加率）

１Ｈ－ＮＭＲ測定により水素添加前の重合体の不飽和結合部の積算値を得た。次いで、水添反応後の反応液に、大量のメタノールを添加することで、水添共役ジエン系重合体を沈殿させて回収した。次いで、水添共役ジエン系重合体をアセトンで抽出し、水添共役ジエン系重合体を真空乾燥した。これを、１Ｈ－ＮＭＲ測定のサンプルとして用いて、水素添加率を測定した。条件を以下に記す。

（測定条件）

測定機器　　：ＪＮＭ－ＬＡ４００（ＪＥＯＬ製）
溶媒　　：重水素化クロロホルム
測定サンプル　：ポリマーを水素添加する前後の抜き取り品
サンプル濃度　：５０ｍｇ／ｍＬ
観測周波数　：４００ＭＨｚ
化学シフト基準：ＴＭＳ（テトラメチルシラン）
パルスディレイ：２．９０４秒
スキャン回数　：６４回
パルス幅　　：４５°
測定温度　　：２６℃

【０１２８】

（重合体のヨウ素価）

「ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２」に記載の方法に準じて、重合体のヨウ素価を算出した。

【０１２９】

（重合体のＳＰ値）

ＳＰ値（ＭＰａ$^{1/2}$）は（（モル凝集エネルギー）／（モル容積））$^{1/2}$の式から算出した。ここで、重合体が異なる２種類以上の単量体から構成される場合、モル凝集エネルギーは加成性が成立し、各単量体の含有率（モル％）及びその単量体の単独重合体のモル凝集エネルギーから、重合体のモル凝集エネルギーは各単量体のモル凝集エネルギーの平均値（含有率に応じて按分した平均値）として算出される。モル容積もモル凝集エネルギーと同様に、加成性が成立し、各単量体の含有率（モル％）及びその単量体の単独重合体のモル容積から、重合体のモル容積は各単量体のモル容積の平均値（含有率に応じて按分した平均値）として算出される。なお、各単量体により構成される単独重合体のモル凝集エネルギーとモル容積は表１に記載する。

【０１３０】

【表１】

ポリマー	モル凝集エネルギー (J/mol)	モル体積 ($\times10^{-6}m^3$/mol)
ポリスチレン単独重合体	36,932	97.0
1,2-ポリブタジエン単独重合体	16,450	58.3
1,4-ポリブタジエン単独重合体	18,579	59.1
1,2-ポリブチレン単独重合体	17,527	65.6
ポリエチレン(1,4-水添ポリブタジエン)単独重合体	18,146	64.4

【０１３１】
（重合体のガラス転移温度：Ｔｇ）
重合体を試料として、ＩＳＯ ２２７６８：２００６に準拠して、マックサイエンス社製の示差走査熱量計「ＤＳＣ３２００Ｓ」を用い、ヘリウム５０ｍＬ／分の流通下、－１００℃から２０℃／分で昇温しながらＤＳＣ曲線を記録し、ＤＳＣ微分曲線のピークトップ（Ｉｎｆｌｅｃｔｉｏｎ ｐｏｉｎｔ）をガラス転移温度とした。
【０１３２】
（乾燥性の評価）
後述する製造例２－１に記載の方法で得られた脱水重合体Ｂ１をアルミ製のバットに敷き均し、重量を測定した。その後、温度２３℃湿度５０％の恒温恒湿槽内に３０分静置して乾燥し、含水率を以下の様に求めた。また、同様に、後述する製造例３－１等に記載の方法で得られた各ポリマーブレンドＣ－１～Ｃ－６の含水率も算出した。
第二の重合体Ｂ１の含水率（％）＝（１－（乾燥前の重量）／（乾燥後の重量））×１００
【０１３３】
更に、ポリマーブレンドの乾燥性を相対値で算出し、以下の基準で評価した。なお、下記乾燥性（Ｉｎｄｅｘ）の値が高いほど、第二の重合体単体よりも、ポリマーブレンドの方が乾燥しやすいことが高いことを示し、第一の重合体溶液と第二の重合体溶液とを混合して混合重合体溶液を得る工程を経る方法が、生産面で有利となることを意味する。
乾燥性（Ｉｎｄｅｘ）＝（第二の重合体Ｂ１の含水率）／（ポリマーブレンドの含水率）×１００
◎：乾燥性（Ｉｎｄｅｘ）が１１０以上
○：乾燥性（Ｉｎｄｅｘ）が１０５以上１１０未満
△：乾燥性（Ｉｎｄｅｘ）が１０５未満
【０１３４】
（水添触媒の調製）
後述する実施例及び比較例において、重合体を調製する際に用いる水添触媒を、下記の方法により調製した。
窒素置換した反応容器に乾燥及び精製したシクロヘキサン１Ｌを仕込み、ビス（η５－シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド１００ｍｍｏｌを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム２００ｍｍｏｌを含むｎ－ヘキサン溶液を添加して、室温にて約３日間反応させ水添触媒を得た。
【０１３５】
〔製造例１－１：第一の重合体Ａ１の製造〕
窒素置換された内容積４０Ｌのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン２５８００ｇ、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパン５．５０ｇ、スチレン１８０６ｇ、１，３－ブタジエン１９２０ｇを仕込んだ。反応器内容物の温度を１０℃に調整した後、ｎ－ブチルリチウム３．２ｇを含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始し、断熱条件で重合を実施した。
【０１３６】
重合転化率が９９％に達した時点で、追添ブタジエン５７４ｇを反応系中に追加し、さ

らに５分重合させ、重合体を含む反応液を得た。そして、変性剤として２，２－ジメトキシー１－（３－（トリメトキシシリル）プロピル）－１，２－アザシロリジン３．２３ｇを加え、重合体の活性点に３０分間反応させた。

【０１３７】

次いで、反応液を８０℃にして系内に水素を導入した。そして、上記のようにして調製した水添触媒を、仕込みモノマー量に対してチタン基準で６０ｐｐｍ添加し、水素圧０．８ＭＰａ、平均温度８５℃で水添反応させた。所定の水素積算流量に到達後、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。

【０１３８】

次いで、ｐＨ調整剤であるアンモニアによりｐＨ８．５（ガラス電極法による、８０℃におけるｐＨ、以下同じ。）に調整した水溶液（温度：８０℃）を脱溶媒槽に入れ、さらに上記重合体溶液を加え（重合体溶液１００質量部に対して、水溶液２００質量部の割合）、脱溶媒槽の液相（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、含水重合体を得た。

【０１３９】

東洋精機製作所製の「ラボプラストミル」の本体（型式：４Ｍ１５０）に、単軸押出機（型式：Ｄ２０２０（口径：２０ｍｍ、Ｌ／Ｄ：２０　備え付けの標準スクリュー（１条フルフライト））を取り付け、単軸押出機の温度を１２０℃に設定するとともに吐出量が１．５ｋｇ／ｈとなるようにスクリューの回転数を固定した。押出機に含水重合体をフィードし先端から脱水重合体を得た。脱水重合体をアルミ製のバットに受け、２時間静置することで乾燥された第一の重合体Ａ１を得た。第一の重合体Ａ１の重合処方と性質を表２に示す。

【０１４０】

〔製造例１－２から１－１０：第一の重合体Ａ２からＡ１０の製造〕

表２に記載の重合処方に変えた以外は製造例１－１と同様の方法で各重合体Ａ２からＡ１０を得た。得られた重合体の性質を表２に示す。

【０１４１】

〔製造例２－１：第二の重合体Ｂ１の製造〕

窒素置換された内容積４０Ｌのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン２５８００ｇ、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパン５．０９ｇ、１，３－ブタジエン４３００ｇを仕込んだ。反応器内容物の温度を１０℃に調整した後、ｎ－ブチルリチウム３．０ｇを含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始し、断熱条件で重合を実施した。

【０１４２】

重合転化率が９９％に達した時点からさらに５分重合させ、重合体を含む反応液を得た。そして、変性剤として２，２－ジメトキシー１－（３－（トリメトキシシリル）プロピル）－１，２－アザシロリジン３．００ｇを加え、重合体の活性点に３０分間反応させた。

【０１４３】

次いで、水添反応を行わないこと以外は、製造例１－１と同様に脱溶媒、脱水押出、乾燥を行い、第二の重合体Ｂ１を得た。第二の重合体Ｂ１の重合処方と性質を表２に示す。

【０１４４】

〔製造例２－２から２－４：第二の重合体Ｂ２からＢ４の製造〕

表２に記載の重合処方に変えた以外は製造例２－１と同様の方法で各重合体Ｂ２からＢ４を得た。得られた重合体の性質を表２に示す。

【０１４５】

【表２】

	製造例												
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	2-1	2-2	2-3	2-4
ランダム共重合体の種類	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	B1	B2	B3	B4
シクロヘキサン(g)	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800
2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン(g)	5.50	5.38	3.30	4.71	3.61	2.63	5.40	2.22	1.87	3.06	5.09	4.94	3.65	5.16
スチレン(g)	1806	1892	1118	1806	1548	1634	2021	1376	1720	1892	0	430	215	860
ブタジエン(g)	1920	1854	2450	1920	2119	2053	1755	2251	1987	1854	4300	2980	3145	2649
追添ブタジエン(g)	574	554	732	574	633	613	524	673	593	554	0	890	940	791
n-ブチルリチウム(g)	3.2	3.4	4.3	2.7	2.1	2.5	2.5	2.3	3.3	3.2	3.0	2.9	3.4	3.0
変性剤(g)	3.23	3.65	4.49	2.90	2.18	2.50	2.68	2.32	3.39	3.21	3.00	3.04	3.55	3.11
水添触媒(ppm Ti vs. ポリマー)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	0	0	0	0
結合スチレン量(wt%)	42	44	26	42	36	38	47	32	40	44	0	10	5	20
1,2-ビニル結合量(mol% in Bd)	40	38	23	40	40	30	45	28	17	28	40	40	30	40
Mw(×10^4)	34.3	33.9	33.0	40.0	54.3	42.2	46.2	47.5	39.6	37.0	51.5	52.4	49.5	49.5
Mw / Mn(-)	1.3	1.4	1.5	1.3	1.3	1.2	1.4	1.2	1.5	1.4	1.3	1.4	1.5	1.5
全水添率(mol%)	94	49	85	73	95	58	73	86	50	28	0	0	0	0
ヨウ素価(g-I / 100 g-Polymer)	16	135	54	74	16	122	69	46	140	190	470	423	447	376
SP値(MPa^(1/2))	17.74	18.07	17.44	17.87	17.58	17.89	17.99	17.57	18.03	18.22	17.37	17.57	17.56	17.77
ポリマーTg(℃)	-20	-26	-49	-24	-28	-36	-15	-39	-38	-32	-71	-61	-75	-51

【０１４６】

〔製造例３－１：第一の重合体Ａ４と第二の重合体Ｂ１の重合体溶液ブレンドによるポリマーブレンドＣ１の製造〕

第一の重合体Ａ４と第二の重合体Ｂ１の重量比が９：９１になるように、各重合体溶液をブレンドした。ここで、各重合体溶液は脱溶媒等を行う前のものであり、第一の重合体Ａ４の重合体溶液は、水添反応後に反応容器から得られた重合体溶液であり、第二の重合体Ｂ１の重合体溶液は、変性剤による反応後に得られた重合体溶液である。次いで、製造例１－１と同様に脱溶媒、脱水押出、乾燥を行い、ポリマーブレンドＣ１を得た。ポリマーブレンドＣ１の乾燥性の評価を表３に示す。

【０１４７】
〔製造例３－２から３－６：ポリマーブレンドＣ２からＣ６の製造〕
第一の重合体Ａ４と第二の重合体Ｂ１の比率が表３に記載の比率になるように、重合体溶液をブレンドし、製造例１－１と同様に脱溶媒、脱水押出、乾燥を行い、各ポリマーブレンドを得た。各ポリマーブレンドの乾燥性の評価を表３に示す。
【０１４８】
【表３】

項目	製造例3-1	製造例3-2	製造例3-3	製造例3-4	製造例3-5	製造例3-6
ポリマーブレンドの種類	C1	C2	C3	C4	C5	C6
A4の比率(wt%)	9	20	29	36	50	60
B1の比率(wt%)	91	80	71	64	50	40
乾燥性(Index)	△	○	◎	○	△	△

【０１４９】
〔実施例１～６：ポリマーブレンドＣ１～Ｃ６の評価〕
表４に示す配合内容に従い、（株）神戸製鋼所製の１．７Ｌバンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を１５０℃の条件下で５分間混練りし、混練物を得た。次に、得られた混練物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、８０℃の条件下で５分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。
【０１５０】
そして、得られた未加硫ゴム組成物を１７０℃で２０分間、０．５mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。
【０１５１】
また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、他のタイヤ部材と貼り合わせ、１７０℃で２０分間加硫することにより、試験用タイヤを得た。
【０１５２】
＜評価項目及び試験方法＞
得られた未加硫ゴム組成物、加硫ゴム組成物及び試験用タイヤについて、下記の評価を行った。その結果を下記表５に示す。
【０１５３】
（１）耐摩耗性
ＬＡＴ試験機（Laboratory Abration and Skid Tester）を用い、荷重５０Ｎ、速度２０ｋｍ／ｈ、スリップアングル５°の条件にて、各加硫ゴム組成物（架橋ゴム）の容積損失量を測定した。測定結果は、後述する参考例１の加硫ゴム組成物の容積損失量を１００として指数化し、以下の指標で判断した。
◎：加硫ゴム組成物の容積損失量の指数が１１０以上
○：加硫ゴム組成物の容積損失量の指数が１０５以上１１０未満
△：加硫ゴム組成物の容積損失量の指数が９５以上１０５未満
×：加硫ゴム組成物の容積損失量の指数が９５未満
【０１５４】
（２）ブレーキ性能
各試験用タイヤを車両（国産ＦＦ２０００ｃｃ）の全輪に装着して、湿潤アスファルト路面にて初速度１００ｋｍ／ｈからの制動距離を求め、制動距離の逆数について後述する参考例１の制動距離の逆数を１００として指数化し、以下の指標で判断した。
◎：試験用タイヤの制動距離の指数が１１０以上
○：試験用タイヤの制動距離の指数が１０５以上１１０未満
△：試験用タイヤの制動距離の指数が９５以上１０５未満
×：試験用タイヤの制動距離の指数が９５未満
【０１５５】

（３）ブレーキ性能の長期特性
各試験用タイヤを温度８０℃湿度５０％の恒温恒湿室に２０００時間静置した後に、（２）と同様に制動距離を指数で評価した。
◎：試験用タイヤの制動距離の指数が１１０以上
○：試験用タイヤの制動距離の指数が１０５以上１１０未満
△：試験用タイヤの制動距離の指数が９５以上１０５未満
×：試験用タイヤの制動距離の指数が９５未満

【０１５６】
【表４】

原材料(phr)	実施例1~6	実施例7~22, 比較例1~5	参考例1~4
ポリマーブレンドC1~C6	100		
第一の重合体		20	
第二の重合体		80	100
シリカ＊１	75	75	75
カーボンブラック＊２	5	5	5
シランカップリング剤＊３	6	6	6
伸展油＊４	30	30	30
ステアリン酸	2	2	2
老化防止剤＊５	2	2	2
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5
加硫促進剤CZ＊６	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤DPG＊７	2	2	2
硫黄	1.7	1.7	1.7

表４中、各成分について、使用した商品名は以下の通りである。
＊１：ローディア社製　ＺＥＯＳＩＬ　１１６５ＭＰ
＊２：三菱化学社製　ダイアブラックＮ３３９
＊３：エボニック社製　Ｓｉ７５
＊４：ジャパンエナジー社製　ＪＯＭＯプロセスＮＣ－１４０
＊５：精工化学社製　オゾノン６Ｃ
＊６：大内新興化学工業社製　ノクセラーＣＺ
＊７：大内新興化学工業社製　ノクセラーＤ

【０１５７】
【表５】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリマーブレンド	C1	C2	C3	C4	C5	C6
第一の重合体のSP値から第二の重合体のSP値を引いたSP値の差(MPa^(1/2))	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
第一の重合体のTgから第二の重合体のTgを引いたTgの差(℃)	51	51	51	51	51	51
耐摩耗性	△	○	◎	○	○	△
ブレーキ性能	○	◎	◎	◎	○	○
ブレーキ性能の長期特性	△	○	◎	△	×	×

【０１５８】
〔実施例７～２０、比較例１～５：第一の重合体Ａ１～Ａ１０と第二の重合体Ｂ１～Ｂ４のポリマーブレンドの評価〕

表６から９に記載の第一の重合体と第二の重合体の組み合わせについて、表４の配合内容に従い、（株）神戸製鋼所製の１．７Ｌバンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を１５０℃の条件下で５分間混練りし、ポリマーブレンドを形成しながら混練物を得た。

【０１５９】

次に、得られた混練物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、８０℃の条件下で５分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。

【０１６０】

そして、得られた未加硫ゴム組成物を１７０℃で２０分間、０．５mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

【０１６１】

また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、他のタイヤ部材と貼り合わせ、１７０℃で２０分間加硫することにより、試験用タイヤを得た。

【０１６２】

〔参考例１～４：第二の重合体〕

表４の配合内容に従い、（株）神戸製鋼所製の１．７Ｌバンバリーミキサーを用いて、第二の重合体Ｂ１～Ｂ４それぞれと、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を１５０℃の条件下で５分間混練りし、ポリマーブレンドを含まない混練物を得た。

【０１６３】

次に、得られた混練物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、８０℃の条件下で５分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。

【０１６４】

得られた未加硫ゴム組成物を１７０℃で２０分間、０．５mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

【０１６５】

また、未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、他のタイヤ部材と貼り合わせ、１７０℃で２０分間加硫することにより、試験用タイヤを得た。

【０１６６】

上記の（１）耐摩耗性、（２）ブレーキ性能、及び（３）ブレーキ性能の長期特性の各評価について、それぞれの測定結果を１００として指数化した。そして、実施例７～１０、比較例１～３は参考例１を１００として、実施例１１～１６、比較例４は参考例２を１００として、実施例１７～２１、比較例５は参考例３を１００として、実施例２２は参考例４を１００として、それぞれ指数化し、実施例１と同様に上記の（１）～（３）について評価した。

【０１６７】

【表６】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	参考例1
第1の重合体	A1	A4	A6	A8	A2	A7	A9	-
第2の重合体	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
第一の重合体のSP値から第二の重合体のSP値を引いたSP値の差(MPa^(1/2))	0.37	0.50	0.52	0.20	0.70	0.62	0.66	-
第一の重合体のTgから第二の重合体のTgを引いたTgの差(℃)	51	51	35	32	45	56	33	-
耐摩耗性	○	○	○	○	×	×	×	△
ブレーキ性能	◎	◎	○	○	○	○	×	△
ブレーキ性能の長期特性	○	○	○	○	×	×	×	△

【０１６８】

【表７】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例4	参考例2
第1の重合体	A1	A4	A7	A6	A8	A9	A3	-
第2の重合体	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2
第一の重合体のSP値から第二の重合体のSP値を引いたSP値の差(MPa^(1/2))	0.18	0.30	0.42	0.32	0.00	0.46	-0.13	-
第一の重合体のTgから第二の重合体のTgを引いたTgの差(℃)	41	41	46	26	22	24	13	-
耐摩耗性	○	○	○	○	○	○	×	△
ブレーキ性能	◎	◎	◎	○	○	○	×	△
ブレーキ性能の長期特性	○	○	○	△	△	△	×	△

【０１６９】

【表８】

項目	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例5	参考例3
第1の重合体	A1	A4	A7	A5	A8	A3	-
第2の重合体	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3
第一の重合体のSP値から第二の重合体のSP値を引いたSP値の差(MPa^(1/2))	0.19	0.31	0.43	0.02	0.01	-0.11	-
第一の重合体のTgから第二の重合体のTgを引いたTgの差(℃)	55	55	60	47	36	26	-
耐摩耗性	○	○	○	○	○	×	△
ブレーキ性能	◎	◎	◎	◎	○	×	△
ブレーキ性能の長期特性	△	△	△	○	○	×	△

【０１７０】

【表９】

項目	実施例22	参考例4
第1の重合体	A10	-
第2の重合体	B4	B4
第一の重合体のSP値から第二の重合体のSP値を引いたSP値の差(MPa^(1/2))	0.45	-
第一の重合体のTgから第二の重合体のTgを引いたTgの差(℃)	18	-
耐摩耗性	○	△
ブレーキ性能	○	△
ブレーキ性能の長期特性	△	△

【０１７１】

表６より、実施例７～１０は、比較例１～３、参考例１と比較して、耐摩耗性、ブレーキ性能、ブレーキ性能の長期特性が改善された。また、表７より実施例１１～１６は、比較例４、参考例２と比較して、耐摩耗性、ブレーキ性能、ブレーキ性能の長期特性が改善された。さらに、表８より実施例１７～２１は、比較例５、参考例３と比較して、耐摩耗性、ブレーキ性能の長期特性が改善された。また、表９より実施例２２は、参考例４と比較して、耐摩耗性、ブレーキ性能の長期特性が改善された。

【０１７２】

以上のとおり、第一の重合体と第二の重合体のＳＰ値の差が特定の範囲内であるポリマーブレンドを用いることで、加硫ゴム組成物の耐摩耗性、ブレーキ性能、ブレーキ性能の長期特性をバランス良く改善できること、すなわち、耐久性の向上されたタイヤトレッドを製造可能であることが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】
【０１７３】
本発明は、タイヤトレッドなどの原料として用い得るポリマーブレンドとして、産業上の利用可能性を有する。

フロントページの続き

(51)国際特許分類			FI		
C08C	*19/42*	*(2006.01)*	C08C	19/42	
C08J	*3/21*	*(2006.01)*	C08J	3/21	CEQ
B60C	*1/00*	*(2006.01)*	B60C	1/00	A
B60C	*11/00*	*(2006.01)*	B60C	11/00	B

東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 日本エラストマー株式会社内

審査官 ▲高▼橋 理絵

(56)参考文献
- 特開２０１８－１７８１０３（ＪＰ，Ａ）
- 特開２０１９－０１４７９６（ＪＰ，Ａ）
- 特開２００６－０１６５２６（ＪＰ，Ａ）
- 特開２０１３－１４４７４３（ＪＰ，Ａ）
- 特開２０２０－０４５３８８（ＪＰ，Ａ）
- 特開２００４－０１８７６０（ＪＰ，Ａ）
- 欧州特許出願公開第０３６５０４７２（ＥＰ，Ａ１）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
- Ｃ０８Ｋ ３／００－ １３／０８
- Ｃ０８Ｌ １／００－１０１／１４