(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8月23日(23.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/150882 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 36/04 (2006.01)　*C08K 5/54* (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01)　*C08L 9/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)　*C08L 53/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/003335

(22) 国際出願日：　2018年2月1日(01.02.2018)

(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 2017-028230　2017年2月17日(17.02.2017)　JP

(71) 出願人:株式会社ブリヂストン(**BRIDGESTONE CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者:小谷 享平(**KOTANI, Kyohei**); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 木村 円(**KIMURA, Madoka**); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:大谷 保(**OHTANI, Tamotsu**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 特許業務法人大谷特許事務所 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, 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:** CONJUGATED DIENE POLYMER, RUBBER COMPOSITION, CROSSLINKED RUBBER, RUBBER PRODUCT, AND TIRE

(54) 発明の名称： 共役ジエン系重合体、ゴム組成物、架橋ゴム、ゴム製品、及びタイヤ

(57) **Abstract:** The present invention provides: a conjugated diene polymer having a low vinyl portion having a vinyl content of 2-20 mol% and a high vinyl portion having a vinyl content of 50 mol% or more, and a production method for the conjugated diene polymer; a rubber composition containing a rubber component including the conjugated diene polymer, at least one filler selected from the group consisting of carbon black and silica, a silane coupling agent, and a crosslinking agent; a crosslinked rubber obtained by crosslinking the rubber composition; and a rubber product and tire using the crosslinked rubber. The tire can achieve both wear resistance and low fuel consumption. The conjugated diene polymer, the rubber composition, and the crosslinked rubber are suitable for production of the tire. The rubber product has excellent wear resistance and low exothermicity.

(57) 要約：本発明は、ビニル含有量が２～２０モル％である低ビニル部分と、ビニル含有量が５０モル％以上である高ビニル部分とを有する共役ジエン系重合体及びその製造方法；該共役ジエン系重合体を含むゴム成分と、カーボンブラック及びシリカからなる群より選択される少なくとも１種の充填剤と、シランカップリング剤と、架橋剤とを含むゴム組成物；該ゴム組成物を架橋した架橋ゴム；該架橋ゴムを用いたゴム製品及びタイヤを提供する。タイヤは耐摩耗性と低燃費性を両立することができ、共役ジエン系重合体、ゴム組成物、及び架橋ゴムは該タイヤを製造するのに好適であり、ゴム製品は耐摩耗性と低発熱性に優れる。

WO 2018/150882 A1

明　細　書

発明の名称 ：

共役ジエン系重合体、ゴム組成物、架橋ゴム、ゴム製品、及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、共役ジエン系重合体、ゴム組成物、架橋ゴム、ゴム製品、及びタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来から、タイヤ等のゴム製品の耐摩耗性と低発熱性を向上するための種々の試みがなされている。

特許文献１には、より一層低発熱性及び耐摩耗性の向上したタイヤを与えるゴム組成物を得るために、ゴム組成物を、（Ａ）（ａ－１）共役ジエン系重合体の重合活性末端に、加水分解処理後の官能基が塩基性官能基であるもの、及び加水分解により脱保護可能な基でプロトンが保護されてなる塩基性官能基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基と、充填剤表面へのポリマー濃縮能のある基とを有する変性剤Ｋの少なくとも１種を反応させてなる変性共役ジエン系重合体１０～１００質量％と、（ａ－２）天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴム９０～０質量％とからなるゴム成分と、その１００質量部に対して、（Ｂ）無機充填剤５～２００質量部を含み、かつ（Ｃ）前記無機充填剤と結合可能な原子又は官能基と、チオエステル基及び／又はジチオエステル基と、を少なくとも有するシランカップリング剤を、前記（Ｂ）成分中の無機充填剤に対して１～２５質量％の割合で含むゴム組成物とすることが開示されている。

[0003] また、特許文献２には、自動車タイヤ等の用途において低燃費性能、加工性及び耐磨耗性を同時に改善することができるゴム組成物を得るために、ゴム組成物に、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の存在下で、共役ジエン化合物を含むモノマーを重合して得られる共役ジエン系重合体であって、重合体の末端及び側鎖の少なくともいずれかにアリルシリル基を有

する共役ジエン系重合体を用いることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１２－１８０４０８号公報

特許文献2：特開２０１６－４４２５５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 以上のように、シリカ配合系のゴム組成物において、未変性のスチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）、ポリブタジエン（ＢＲ）等ではビニル含有量が増加すると、ゴムの低発熱性が向上するのに対し、ゴムの耐摩耗性は低下する傾向にあり、両物性の改善には高価な変性剤を用いる必要があった。

本発明は、耐摩耗性と低燃費性を両立するタイヤを製造するのに好適な共役ジエン系重合体、ゴム組成物、及び架橋ゴム、該共役ジエン系重合体の製造方法、耐摩耗性と低発熱性に優れたゴム製品、並びに耐摩耗性と低燃費性を両立するタイヤを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、変性剤を用いず、重合体のミクロ構造を変えることで、当該重合体を構成成分に取り入れたゴム組成物から得られるゴム製品の耐摩耗性と低発熱性を両立することができることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0007] すなわち、本発明は、

＜１＞ ビニル含有量が２～２０モル％である低ビニル部分と、ビニル含有量が５０モル％以上である高ビニル部分とを有する共役ジエン系重合体である。

[0008] ＜２＞ 平均ビニル含有量が２～４０モル％である＜１＞に記載の共役ジエン系重合体である。

＜３＞　前記低ビニル部分を８０モル％以上１００モル％未満含む＜１＞又は＜２＞に記載の共役ジエン系重合体である。

＜４＞　前記高ビニル部分を０モル％超１０モル％以下含む＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の共役ジエン系重合体である。

＜５＞　前記高ビニル部分を分子末端に有する＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の共役ジエン系重合体である。

＜６＞　前記低ビニル部分がブタジエン由来の構造を含む＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の共役ジエン系重合体である。

[0009] ＜７＞　＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の共役ジエン系重合体の製造方法であって、低ビニル部分を製造した後、高ビニル部分を製造する共役ジエン系重合体の製造方法である。

＜８＞　前記低ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量と、前記高ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量とを変えて、低ビニル部分のビニル量と、高ビニル部分のビニル量とを異なる量とする＜７＞に記載の共役ジエン系重合体の製造方法である。

＜９＞　前記低ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量が、重合開始剤の添加量に対し０．１モル当量以下であり、前記高ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量が、重合開始剤の添加量に対し０．１モル当量より多く、２モル当量以下である＜８＞に記載の共役ジエン系重合体の製造方法である。

[0010] ＜１０＞　＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の共役ジエン系重合体を含むゴム成分と、カーボンブラック及びシリカからなる群より選択される少なくとも１種の充填剤と、シランカップリング剤と、架橋剤とを含むゴム組成物である。

[0011] ＜１１＞　＜１０＞に記載のゴム組成物を架橋した架橋ゴムである。

＜１２＞　＜１１＞に記載の架橋ゴムを用いたゴム製品である。

＜１３＞　＜１１＞に記載の架橋ゴムを用いたタイヤである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、耐摩耗性と低燃費性を両立するタイヤを製造するのに好適な共役ジエン系重合体、ゴム組成物、及び架橋ゴム、該共役ジエン系重合体の製造方法、耐摩耗性と低発熱性に優れたゴム製品、並びに耐摩耗性と低燃費性を両立する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

[0013] ＜共役ジエン系重合体＞

本発明の共役ジエン系重合体は、ビニル含有量が２～２０モル％である低ビニル部分と、ビニル含有量が５０モル％以上である高ビニル部分とを有する。なお、ビニル含有量を、単に「ビニル量」と称する場合がある。

共役ジエン系重合体の低ビニル部分とは、共役ジエン系重合体分子のうち、重合開始後にランダマイザーを任意のタイミングで追加する場合に定義され、追加する前に構築されたユニットであり、かつジエンモノマーのビニル基の割合が２～２０モル％である部分をいう。

一方、高ビニル部分とは、

共役ジエン系重合体分子のうち、重合開始後にランダマイザーを任意のタイミングで追加する場合に定義され、追加した後に構築されたユニットであり、かつジエンモノマーのビニル基の割合が５０モル％以上である部分をいう。

[0014] 共役ジエン系重合体が高ビニル部分を有することで、充填剤とシランカップリング剤を含むゴム組成物のゴム成分に本発明の共役ジエン系重合体を用いたとき、シランカップリング剤との反応性が高くなり、充填剤（特に、シリカ）の分散性を高め、架橋ゴムの低発熱性を向上することができる。更に、共役ジエン系重合体が低ビニル部分を有することで、架橋ゴムの耐摩耗性の低下を抑制することができる。

[0015] シランカップリング剤との反応性を高める観点から、高ビニル部分のビニル含有量は、５０～１００モル％であることが好ましく、６０～７５モル％であることがより好ましい。架橋ゴムの耐摩耗性の低下をより抑制する観点から、低ビニル部分のビニル含有量は、３～１８モル％であることが好まし

く、４～１５モル％であることがより好ましく、４～１３モル％であることが更に好ましい。

なお、高ビニル部分のビニル含有量及び低ビニル部分のビニル含有量は、高ビニル部分を構築開始する前に一部セメントを採取し、その際のモノマー添加率、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルより求めたビニル量を用い、重合終了時のそれぞれの値と比較することにより算出する。

[0016] また、共役ジエン系重合体は、１分子中に、低ビニル部分を８０モル％以上１００モル％未満含むことが好ましく、高ビニル部分を０モル％超１０モル％以下含むことが好ましい。すなわち、低ビニル部分が分子中に占める割合が高ビニル部分の割合よりも多いことが好ましい。低ビニル部分が分子中に占める割合が８０モル％以上であることで、架橋ゴムの耐摩耗性の低下をより抑制することができる。

共役ジエン系重合は、低ビニル部分を９０～９９モル％含むことがより好ましく、９２～９８モル％含むことが更に好ましい。また、共役ジエン系重合は、高ビニル部分を１～１０モル％含むことがより好ましく、２～８モル％含むことが更に好ましい。

共役ジエン系重合は、低ビニル部分及び高ビニル部分のみからなることが好ましい。

なお、共役ジエン系重合体中の高ビニル部分の含有量及び低ビニル部分の含有量は、高ビニル部分を構築開始する前に一部セメントを採取し、その際のモノマー添加率と重合終了時の転化率を比較することにより算出する。

[0017] 共役ジエン系重合体中の低ビニル部分の位置、及び高ビニル部分の位置は、特に限定されない。低ビニル部分と高ビニル部分とが交互に結合することにより、共役ジエン系重合体の分子鎖が構成されていてもよいし、低ビニル部分が分子鎖の中央に位置し、高ビニル部分が分子鎖の両末端又は片末端に位置していてもよいし、反対に、高ビニル部分が分子鎖の中央に位置し、低ビニル部分が分子鎖の両末端又は片末端に位置していてもよい。

既述のように、共役ジエン系重合体は、低ビニル部分が分子中に占める割

合が８０モル％以上であることが好ましい。かかる観点から、低ビニル部分の分子鎖が共役ジエン系重合体の分子鎖の中心となる主骨格となり、共役ジエン系重合体の分子末端（片末端又は両末端）に高ビニル部分の分子鎖が位置することが好ましい。また、このように、共役ジエン系重合体が、高ビニル部分を分子末端に有することで、本発明の共役ジエン系重合体をゴム成分とし、充填剤及びシランカップリング剤を含むゴム組成物において、ゴム組成物中の充填剤（特に、シリカ）の分散性を高めることができる。

[0018] 共役ジエン系重合体の平均ビニル含有量は、２～４０モル％であることが好ましい。共役ジエン系重合体の平均ビニル含有量が２モル％以上であることで低発熱性の低下を抑えることができ、４０モル％以下であることで耐摩耗性の低下を抑えることができる。同様の観点から、共役ジエン系重合体の平均ビニル含有量は、５～３０モル％であることが好ましく、７～２０モル％であることが更に好ましい。

なお、共役ジエン系重合体の平均ビニル含有量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにより測定することができる。

[0019] 共役ジエン系重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は、加工性、耐摩耗性、低発熱性のバランス　の観点から、１００，０００～１，０００，０００であることが好ましく、２５０，０００～５００，０００であることがより好ましい。

なお、以下、１８０，０００を「１８０ｋ」、４５０，０００を「４５０ｋ」のように下３桁を省略して記載することがある。

共役ジエン系重合体の数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定を行い、標準ポリスチレン換算の値として求めることができる。

[0020] 本発明において、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し、共重合成分として、非共役オレフィン化合物または芳香族ビニル化合物を用いた共重合体、すなわち、共役ジエン化合物と非共役オレフィン化合物との共重合体、または、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ってもよい。

重合体はアニオン重合で重合されたものであっても、配位重合で重合されたものであっても、いずれでもよい。

[0021] 共役ジエン化合物の単量体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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－１，３－ブタジエン、１，３－ヘキサジエン等の非環状モノマー；スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニルモノマー；などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0022] 非共役オレフィン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン等が挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0023] 芳香族ビニル化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0024] 低ビニル部分及び高ビニル部分は、共役ジエン化合物の単量体由来の分子鎖であればよく、単量体の種類は限定されないが、低ビニル部分は、架橋ゴムの耐摩耗性の観点から、ブタジエン由来の構造を含むことが好ましい。また、高ビニル部分は、シランカップリング剤との反応性を向上する観点から、イソプレン由来の構造及びブタジエン由来の構造のいずれか一方または両方を含むことが好ましく、ブタジエン由来の構造を含むことがより好ましい。

[0025] ＜共役ジエン系重合体の製造方法＞

本発明の共役ジエン系重合体の製造方法は、共役ジエン化合物の単独重合体、又は上記共重合体成分との共重合体を製造し得る方法であって、分子鎖

に、既述の低ビニル部分及び高ビニル部分を含み得る製造方法であれば、特に限定されない。

特定のビニル含有量を有する低ビニル部分及び高ビニル部分を、分子鎖に効率よく導入する製造方法として、リチウム系化合物を重合開始剤とし、有機溶媒中で共役ジエン化合物単独、又は共役ジエン化合物と上記共重合成分とをアニオン重合させる反応を挙げることができる。

[0026] アニオン重合の開始剤として用いられるリチウム化合物としては、特に制限はないが、ヒドロカルビルリチウムが好ましく用いられる。重合開始剤としてヒドロカルビルリチウムを用いると、重合開始末端にヒドロカルビル基を有し、かつ他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体が得られ易い。

[0027] ヒドロカルビルリチウムとしては、炭素数２～２０のヒドロカルビル基を有するものが好ましく、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－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性生物等が挙げられるが、これらの中で、特にｎ－ブチルリチウムが好適である。

[0028] リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によって共役ジエン系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、共役ジエン化合物又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を、リチウム化合物を重合開始剤として、所望により、用いられるランダマイザーの存在下にアニオン重合させることにより、目的の活性末端を有する共役ジエン系重合体が得られる。

[0029] 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良く、二種以上を混合して用いても良い。

また、溶媒中の単量体濃度は、好ましくは５～５０質量％、より好ましくは１０～３０質量％である。

[0030] また、ランダマイザーとは、共役ジエン系重合体のミクロ構造の制御、例えばブタジエン－スチレン共重合体におけるブタジエン部分の１，２結合、イソプレン重合体における３，４結合の増加等、あるいは共役ジエン化合物－芳香族ビニル化合物共重合体における単量体単位の組成分布の制御、例えばブタジエン－スチレン共重合体におけるブタジエン単位、スチレ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。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適宜選択して用いることができる。

具体的には、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－ビス（２－テトラヒドロフリル）プロパンに代表されるオキソラニルプロパンオリゴマー類、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三級アミン類等を挙げることができる。また、カリウムｔｅｒｔ－アミレート、カリウムｔｅｒｔ－ブトキシド等のカリウム塩類、ナトリウムｔｅｒｔ－アミレート等のナトリウム塩類も用いることができる。

中でも、２，２－ビス（２－テトラヒドロフリル）プロパン（ＯＯＰＳ）が好ましい。

[0031] これらのランダマイザーは、一種を単独で用いても良く、二種以上を組み

合わせて用いてもよい。また、ランダマイザーの使用量は、リチウム化合物１モル当たり、好ましくは２モル当量以下（０モル当量を含む）の範囲で選択される。

共役ジエン系重合体の重合反応における温度は、好ましくは０～１５０℃、より好ましくは２０～１３０℃の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つに十分な圧力で操作することが望ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質、用いる重合媒体、重合温度等にもよるが、所望ならばより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。

[0032] 本発明の共役ジエン系重合体は、低ビニル部分のビニル含有量が２～２０モル％であり、高ビニル部分のビニル含有量が５０モル％以上であり、低ビニル部分と高ビニル部分とで、ビニル含有量が異なる。このように、ビニル含有量が異なるビニル部分を併せ持つ重合体を容易に得るために、低ビニル部分を製造した後、高ビニル部分を製造することが好ましい。また、同様の観点から、低ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量と、高ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量とを変えて、低ビニル部分のビニル量と、高ビニル部分のビニル量とを異なる量とすることが好ましい。

[0033] 共役ジエン系重合体中の低ビニル部分のビニル含有量を大きくする場合は、反応容器にリチウム化合物を添加する前にランダマイザーを加えればよい。ランダマイザーの添加量が少ない程、共役ジエン系重合体の低ビニル部分のビニル含有量は低下し易い。加えるランダマイザーはＯＯＰＳが好ましい。低ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量は、重合開始剤の添加量に対し０．１モル当量以下（０モル当量含む）であることが好ましい。例えば、重合開始剤としてリチウム化合物を用いる場合、ランダマイザーの添加量はリチウム化合物１モルに対し、０．１モル当量以下が好ましい（０モル当量含む）。低ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量は、重合開始剤の添加量に対し、０～０．０８モル当量がより好ましく、０～０

．０５モル当量が更に好ましい。

共役ジエン系重合体中の高ビニル部分のビニル含有量を大きくする場合、重合途中でランダマイザーを加えればよく、ランダマイザーの添加量が多い程、高ビニル部分のビニル含有量が大きくなる。この場合も、ランダマイザーはＯＯＰＳが好ましい。高ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量は、重合開始剤の添加量に対し０．１モル当量より多いことが好ましく、また、２モル当量以下が好ましい。高ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量は、重合開始剤の添加量に対し、０．３～１．８モル当量がより好ましく、０．５～１．５モル当量が更に好ましい。

共役ジエン系重合体中の低ビニル部分の比率を大きくするには、ランダマイザーを途中で加える時間を遅らせればよい。具体的には、重合開始時に加えるランダマイザーをＯＯＰＳとし、リチウム化合物に対し０．１モル当量以下加え、重合開始後６０～８０分の間にさらにランダマイザーとしてＯＯＰＳを１モル当量以上加えることが好ましい。

[0034] ＜ゴム組成物＞

本発明のゴム組成物は、本発明の共役ジエン系重合体を含むゴム成分と、カーボンブラック及びシリカからなる群より選択される少なくとも１種の充填剤と、シランカップリング剤と、架橋剤とを含む。

ゴム組成物が、耐摩耗性に優れる低ビニル部分とシランカップリング剤との反応性に優れる本発明の共役ジエン系重合体を含むことで、充填剤のゴム組成物中の分散性を高め、低発熱性に優れた架橋ゴムを得ることができる。

ゴム組成物は、更に、架橋促進剤、老化防止剤等の各種成分を含んでいてもよい。

[0035] 〔ゴム成分〕

ゴム成分は、既述の本発明の共役ジエン系重合体を少なくとも含み、更に、本発明の共役ジエン系重合体以外の他のゴム成分を含んでいてもよい。

他のゴム成分としては、天然ゴム、ポリイソプレン、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）、アクリロニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）、ク

ロロプレンゴム、エチレン－プロピレンゴム（ＥＰＭ）、エチレン－プロピレン－非共役ジエンゴム（ＥＰＤＭ）、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

他のゴム成分としては、共架橋性の観点から、天然ゴム、ポリイソプレン及びスチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）が好ましい。

ゴム成分中の本発明の共役ジエン系重合体の割合は、３０～１００質量％であることが好ましく、５０～１００質量％であることがより好ましい。

[0036] 〔充填剤〕

充填剤は、カーボンブラック及びシリカからなる群より選択される少なくとも１種を含む。

カーボンブラックとしては特に制限はなく、従来ゴムの充填剤として使用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。例えば、ＳＲＦ、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦなどが用いられ、特に耐摩耗性に優れるＦＥＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦ等が好適に挙げられ、窒素吸着比表面積N_2SA（ＪＩＳ　Ｋ　６２１７－２：２００１に準拠する。）が３０～１５０m^2／ｇであることが好ましく、３５～１５０m^2／ｇであることがより好ましく、３５～１３０m^2／ｇであることがさらに好ましい。

カーボンブラックは、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。

[0037] 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）、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が、中でも湿式シリカが好ましい。

この湿式シリカのＢＥＴ比表面積（ＩＳＯ　５７９４／１に基づき測定する。）は４０～３５０m^2／ｇであるのが好ましい。ＢＥＴ比表面積がこの範囲であるシリカは、ゴム補強性とゴム成分中への分散性とを両立できるという利点がある。この観点から、ＢＥＴ比表面積が８０～３００m^2／ｇの範囲

にあるシリカが更に好ましい。このようなシリカとしては東ソー・シリカ（株）社製「ニプシルＡＱ」、「ニプシルＫＱ」、デグッサ社製「ウルトラジルＶＮ３」等の市販品を用いることができる。

シリカは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。

[0038] 本発明のゴム組成物においては、架橋ゴムの耐摩耗性を向上する観点から、カーボンブラック及びシリカから１種以上選ばれる充填剤の配合量は、ゴム成分１００質量部に対して、１～１２０質量部であることが好ましく、５～１００質量部であることがより好ましい。

また、カーボンブラックとシリカとを混合して用いる場合、カーボンブラックは、ゴム成分１００質量部に対して、１～６０質量部であることが好ましく、５～３０質量部であることがより好ましく、シリカは、ゴム成分１００質量部に対して、３０～１００質量部であることが好ましく、５０～９０質量部であることがより好ましい。

[0039] 〔シランカップリング剤〕

本発明のゴム組成物は、充填剤（特に、シリカ）による架橋ゴムの補強性をさらに向上させる観点で、シランカップリッグ剤を含む。

この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などが挙げられるが、これらの中で補強性改善効果などの点から、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィドおよび３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドが好適である。

これらのシランカップリング剤は、１種を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。

[0040] 本発明のゴム組成物においては、好ましいシランカップリング剤の配合量は、シランカップリング剤の種類などにより異なるが、充填剤１００質量部に対して（好ましくはシリカ１００質量部に対して）、好ましくは２～２０質量部の範囲で選定される。この量が２質量部以上であることで、カップリング剤としての効果が充分に発揮され易く、また、２０質量部以下であることで、ゴム成分のゲル化を抑制することができる。カップリング剤としての効果およびゲル化防止などの点から、このシランカップリング剤の好ましい配合量は、充填剤１００質量部に対して（好ましくはシリカ１００質量部に対して）、５～１５質量部の範囲である。

[0041] 〔架橋剤〕

架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硫黄系架橋剤、有機過酸化物系架橋剤、無機架橋剤、ポリアミン架橋剤、樹脂架橋剤、硫黄化合物系架橋剤、オキシム－ニトロソアミン系架橋剤等が挙げられる。なお、本発明のゴム組成物をタイヤに用いる場合は、上記の中でも硫黄系架橋剤（加硫剤）が好ましい。

架橋剤のゴム組成物中の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ゴム成分１００質量部に対し、０．１～２０質量部が好ましい。架橋剤の含有量が０．１質量部以上であると、好適に架橋が進行し、一方、２０質量部以下であると、混練り中の架橋の進行が抑制され、良好な架橋物の物性が得られるので好ましい。

[0042] 〔その他の配合剤〕

本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば、架橋促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。

[0043] （架橋促進剤）

本発明で使用できる架橋促進剤（架橋剤が加硫剤である場合は、加硫促進剤ともいう）は、特に限定されるものではないが、例えば、Ｍ（２－メルカプトベンゾチアゾール）、ＤＭ（ジベンゾチアジルジスルフィド）等のチアゾール系、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）、ＴＢＢＳ（Ｎ－（ｔｅｒｔ－ブチル）－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）、ＤＺ（Ｎ，Ｎ－ジシクロヘキシル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）、ＮＯＢＳ（Ｎ－オキシジエチレン-２-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）等のスルフェンアミド系、あるいはＤＰＧ（１，３－ジフェニルグアニジン）等のグアニジン系の架橋促進剤等を挙げることができる。

ゴム組成物中の架橋促進剤の配合量は、ゴム成分１００質量部に対し、０．１～５．０質量部が好ましく、さらに好ましくは０．２～３．０質量部である。

[0044] （老化防止剤）

本発明のゴム組成物で使用できる老化防止剤としては、例えば３Ｃ（Ｎ－イソプロピル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン、６Ｃ［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］、２

，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合体、ＡＷ（６－エトキシ－２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン）、ジフェニルアミンとアセトンの高温縮合物等を挙げることができる。

老化防止剤の使用量は、ゴム成分１００質量部に対して、０．１～６．０質量部が好ましく、更に好ましくは０．３～５．０質量部である。

[0045] ＜ゴム組成物の製造方法＞

本発明のゴム組成物は、ゴム組成物に含まれる各配合成分を、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り機を用いて混練りすることにより調製することができる。

ゴム組成物の各成分の混練りは、全一段階で行ってもよいし、二段階以上に分けて行ってもよいが、亜鉛化合物、架橋促進剤、及び架橋剤を除く、ゴム組成物の成分を混練りする混練りの第１段階及び、得られた混練り物に、更に、亜鉛化合物、架橋促進剤、及び架橋剤を加えて混練りする混練りの第２段階を含んでいることが好ましい。更に、混練りの第１段階と混練りの第２段階との間に、混練り物の粘度調整のために、配合成分の追加添加を行わずに混練りする粘度調整段階を有していてもよい。

[0046] ＜架橋ゴム＞

本発明の架橋ゴムは、本発明のゴム組成物を架橋してなる。

架橋条件は特に制限されず、目的に応じて適宜選択することができるが、温度１２０～２００℃、加温時間１分間～９００分間とすることが好ましい。

[0047] ＜ゴム製品、タイヤ＞

本発明の架橋ゴムは、タイヤ、防振ゴム、免震ゴム、コンベアベルト等のベルト、ゴムクローラ、各種ホースなどの種々のゴム製品に用いることができる。

例えば、本発明の架橋ゴムをタイヤに用いる場合、タイヤの構成は、本発明のゴム組成物を用いたものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。かかるタイヤは、本発明の共役ジエン系重合体を

含むゴム組成物を用いているため、耐摩耗性と低発熱性に優れる。

タイヤにおける本発明のゴム組成物の適用部位としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トレッド、ベーストレッド、サイドウォール、サイド補強ゴム及びビードフィラーなどが挙げられる。

タイヤを製造する方法としては、慣用の方法を用いることができる。例えば、タイヤ成形用ドラム上に本発明のゴム組成物及びコードからなるカーカス層、ベルト層、トレッド層等の通常タイヤ製造に用いられる部材を順次貼り重ね、ドラムを抜き去ってグリーンタイヤとする。次いで、このグリーンタイヤを常法に従って加熱し、架橋（加硫）することにより、所望のタイヤ（例えば、空気入りタイヤ）を製造することができる。

実施例

[0048] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0049] ＜重合体Ａ～Ｋの合成＞

（重合体Ａ）

窒素雰囲気下、重合瓶にシクロヘキサン１８７．４ｇ、１，３－ブタジエンのシクロヘキサン溶液（２５．０７質量％）２７９．３ｇを順次加えた後、重合開始剤としてｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（１．５５ｍｏｌ／Ｌ）０．１９４ｍｌ（０．３０ミリモル）を室温にて添加し、重合を開始した（重合開始剤の添加量に対するランダマイザーの添加量０モル当量）。その後、回転式重合槽を用い、水浴５０℃にて８０分間反応を行った。そこで、一度、重合瓶を取り出し、室温にてランダマイザーとして２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパンのシクロヘキサン溶液（０．５ｍｏｌ／Ｌ）０．４２１ｍｌ（０．２１ミリモル；重合開始剤の添加量に対し０．７モル当量）を添加し、再度回転式重合槽に設置し、水浴５０℃にてさらに４０分間反応を実施した。反応終了後、重合瓶に窒素で脱気した２－プロパノールを３ｍｌ添加し、続いて２－プロパノール５００ｍｌに対し得られたセメ

ントを注いだ。その際生じる白色の沈殿物と溶媒を濾別し、得られた沈殿に対しさらに５００ｍｌの２－プロパノールを加えることで洗浄を行い、さらに２，２’－メチレン－ビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）（ＮＳ－５）の２－プロパノール溶液（５質量％）を酸化防止剤として０．２ｍｌ添加した。再度沈殿を濾別し、真空乾燥機に６５℃、６時間設置することで残留溶媒を留去し、重合体Ａを６９．０３ｇ得た。

[0050]（重合体Ｂ）

重合体Ａの調製において、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパンのシクロヘキサン溶液（０．５ｍｏｌ／Ｌ）添加を重合開始後７５分後に行い、その後さらに４０分間反応を行った他は同様にして、重合体Ｂを得た。

[0051]（重合体Ｃ）

重合体Ａの調製において、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパンのシクロヘキサン溶液（０．５ｍｏｌ／Ｌ）添加を重合開始後７０分後に行い、その後さらに４０分間反応を行った他は同様にして、重合体Ｃを得た。

[0052]（重合体Ｄ）

重合体Ａの調製において、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパンのシクロヘキサン溶液（０．５ｍｏｌ／Ｌ）添加を重合開始後６０分後に行い、その後さらに３０分間反応を行った他は同様にして、重合体Ｄを得た。

[0053]（重合体Ｅ）

重合体Ａの調製において、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパンのシクロヘキサン溶液（０．５ｍｏｌ／Ｌ）添加を重合開始後３０分後に行い、その後さらに６０分間反応を行った他は同様にして、重合体Ｅを得た。

[0054]（重合体Ｆ）

重合体Ａの調製において、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパ

ンのシクロヘキサン溶液（０．５ｍｏｌ／Ｌ）を添加せず、反応を１２０分間行った他は同様にして、重合体Ｆを得た。

[0055]（重合体Ｇ）

重合体Ａの調製において、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパンのシクロヘキサン溶液（０．５ｍｏｌ／Ｌ）添加量を０．０６０ｍｌとし（０．０３ミリモル；重合開始剤の添加量に対し０．１モル当量）、ｎ－ブチルリチウム添加直前に室温にて加え、反応を９０分間行った他は同様にして、重合体Ｇを得た。

[0056]（重合体Ｈ）

重合体Ａの調製において、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパンのシクロヘキサン溶液（０．５ｍｏｌ／Ｌ）添加量を０．３０５ｍｌとし（０．１５ミリモル；重合開始剤の添加量に対し０．５１モル当量）、ｎ－ブチルリチウム添加直前に室温にて加え、反応を９０分間行った他は同様にして、重合体Ｈを得た。

[0057]（重合体Ｉ）

重合体Ａの調製において、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパンのシクロヘキサン溶液（０．５ｍｏｌ／Ｌ）を二回に分けて添加し、一回目は０．０８６ｍｌ（０．０４３ミリモル；重合開始剤の添加量に対し０．１４モル当量）をｎ－ブチルリチウム添加直前に室温にて加え、二回目は５０℃で３０分反応させた後に０．３３５ｍｌ添加し（０．１７ミリモル；重合開始剤の添加量に対し０．５６モル当量）、２回目の添加後、反応を４０分間行った他は同様にして、重合体Ｉを得た。

[0058]（重合体Ｊ）

重合体Ａの調製において、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパンのシクロヘキサン溶液（０．５ｍｏｌ／Ｌ）の添加を重合開始後４５分後に行い、添加量を０．２４１ｍｌ（０．１２ミリモル；重合開始剤の添加量に対し０．４モル当量）とし、その後、さらに４０分間反応を行った他は同様にして、重合体Ｊを得た。

[0059] （重合体Ｋ）

重合体Ａの調製において、１，３－ブタジエンのシクロヘキサン溶液（２５．０７質量%）と２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパンのシクロヘキサン溶液（０．５ｍｏｌ／Ｌ）をそれぞれ２回に分けて添加し、一回目は１，３－ブタジエン溶液１７８．０ｇと２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパン溶液０．０３０ｍｌ（０．０１５ミリモル；重合開始剤の添加量に対し０．０５モル当量）を重合開始前に、２回目は５０℃で１００分間反応させたあとに１，３－ブタジエン溶液を９．４ｇと２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパン溶液０．８１ｍｌを添加し（０．４０５ミリモル；重合開始剤の添加量に対し１．３５モル当量）、２回目の添加後、反応を１５分間行った他は同様にして、重合体Ｋを得た。

[0060] ＜重合体の構造＞

合成した各重合体の数平均分子量（Ｍｎ）、平均ビニル含有量、低ビニル部分におけるビニル含有量、高ビニル部分におけるビニル含有量、及び高ビニル部分の比率は、次のようにして求めた。結果を表１に示す。

[0061] １．数平均分子量（Ｍｎ）

数平均分子量は、以下の条件でゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定を行い、標準ポリスチレン換算の値として求めた。（ＧＰＣ測定条件）

カラム：「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００ＨＸＬ」（商品名）×２、東ソー社製（カラム温度４０℃）

移動相：テトラヒドロフラン（流速：１ｍｌ／ｍｉｎ）

検出器：示差屈折計（なお、多波長検出器（検出波長：２５４ｎｍ）をさらに連結させた。）

標準物質：ＴＳＫ標準ポリスチレン、東ソー社製

試料濃度：０．０６質量%

[0062] ２．平均ビニル含有量

各重合体の平均ビニル含量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲでスペクトルの積分比を算出することにより求めた。

[0063] ３．低ビニル部分におけるビニル含有量、高ビニル部分におけるビニル含有量、及び高ビニル部分の比率

各重合体の合成において、重合開始以降、ランダマイザー追加前に構築される部分を低ビニル部分、添加後に構築される部分を高ビニル部分とし、各値は次のようにして算出した。

重合反応の途中でランダマイザーを追加する前に、ボトル内から少量のセメントを採取し、その時点での１，３－ブタジエンモノマーの転化率（Ｓ％）を重量法で計算し、かつビニル含有量（低ビニル部分のビニル含量）（ｓ％）を^{1}Ｈ　ＮＭＲより求めた。その後、ランダマイザーを追加し、１，３－ブタジエンの最終的な転化率（Ｆ％）、および^{1}Ｈ　ＮＭＲより求められる平均ビニル含有量（ｆ％）も決定した。そして、上記で求めたＳ、Ｆ、ｓ、ｆの値を以下の式に当てはめることにより、低ビニル部分の割合（Ｌ％）（ビニル含有量はｓ％）、高ビニル部分の割合（Ｈ％）とそのビニル含有量（ｈ％）を算出した。

・低ビニル部分の割合Ｌ＝１００×Ｓ／Ｆ

・高ビニル部分の割合Ｈ＝１００－Ｌ

・高ビニル部分のビニル含有量ｈ＝｛（１００×ｆ）－（Ｌ×ｓ）｝／Ｈ

[0064] ＜ゴム組成物の調製と架橋ゴムの製造＞

（ゴム組成物の調製）

表１の「混練りの第１段階」欄に示す各配合処方に基づき、重合体、オイル、カーボンブラック、シリカ、シランカップリング剤、ステアリン酸、及び老化防止剤を、バンバリーミキサーを用いて、開始温度１１０℃、及び回転速度７０ｒｐｍの条件にて混練りした。その後、表１の「混練りの第２段階」欄に示す各配合処方に基づき、酸化亜鉛、加硫促進剤、及び硫黄を混練りし、各実施例及び比較例のゴム組成物を調製した。

[0065] （架橋ゴムの製造）

得られた各ゴム組成物を、１６０℃、２０分の加硫条件で加硫して、各実施例及び比較例の架橋ゴム（加硫ゴム）を得た。

[0066] ＜評価方法＞

１．低発熱性

実施例及び比較例の架橋ゴムについて、動的スペクトロメーターを使用し、引張動歪１０％、周波数１５Ｈｚ、５０℃の条件で、ｔａｎδを測定した。また、比較例１～３の結果から、最小二乗法を用いて、ｔａｎδと平均ビニル含有量の関係を示す下記のような一次関数式を算出した。

比較例１～３におけるｔａｎδと平均ビニル含有量の一次関数式：

（ｔａｎδ）＝Ａ×（平均ビニル含有量）＋Ｂ　　※Ａ、Ｂは定数

各実施例・比較例における平均ビニル含有量を上記一次関数式にあてはめ、（想定ｔａｎδ）を算出し、下記式を用いて低発熱性指数として規格化した。

（低発熱性指数）＝〔（想定値ｔａｎδ）／（実測ｔａｎδ）〕×１００

低発熱性指数が大きいほど、架橋ゴムが低発熱性に優れることを意味する。

[0067] ２．耐摩耗性

実施例及び比較例の架橋ゴムについて、ＪＩＳ　Ｋ６２６４－２：２００５に従って、ランボーン型摩耗試験機を用い、４０℃におけるスリップ率６０％で摩耗量を測定した。また、比較性１～３の結果から、最小二乗法を用いて、摩耗量とビニル含有量の関係を示す下記のような一次関数式を算出した。

比較例１～３における摩耗量と平均ビニル含有量の一次関数式：

（摩耗量）＝Ａ×（平均ビニル含有量）＋Ｂ　　※Ａ、Ｂは定数

各実施例・比較例における平均ビニル含有量を上記一次関数式にあてはめ、（想定摩耗量）を算出し、下記式を用いて耐摩耗性指数として規格化した。

（耐摩耗性指数）＝〔（想定摩耗量）／（実測摩耗量）〕×１００

耐摩耗性指数が大きいほど、架橋ゴムが耐摩耗性に優れることを意味する。

[0068] [表1]

表1

		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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
混練りの第1段階	ゴム成分	重合体A	50											
		重合体B		50				70						
		重合体C			50									
		重合体D				50								
		重合体E					50							
		重合体F							50					
		重合体G								50				
		重合体H									50			
		重合体I										50		
		重合体J											50	
		重合体K						50						
		SBR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	オイル		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	カーボンブラック		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	シリカ		70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	シランカップリング剤		5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
	ステアリン酸		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
混練りの第2段階	酸化亜鉛		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	加硫促進剤DPG		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤DM		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤NS		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硫黄		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
重合体構造	Mn [k]		391	395	378	411	377	395	403	392	394	394	402	394
	平均ビニル含有量[mol%]		9	10	15	21	39	10	19	7	19	45	42	22
	低ビニル部分におけるビニル含有量[mol%]		7	7	7	7	7	7	16	—	—	—	25	8
	高ビニル部分におけるビニル含有量[mol%]		63	63	63	63	63	63	74	—	—	—	63	45
	高ビニル部分の比率[mol%]		2	5	10	23	57	5	5	—	—	—	45	38
評価	低発熱性		112	108	105	103	101	115	106	100	100	100	95	98
	耐摩耗性		104	110	106	103	102	118	107	100	100	100	98	97

[0069] ＜表中の各成分の詳細＞

（１）重合体Ａ～Ｋ：既述の合成方法で製造した重合体

（２）ＳＢＲ：スチレン－ブタジエン共重合体、ＪＳＲ社製、「＃１５０２」

（３）オイル：ＪＸ日鉱日石エネルギー社製、「ＪＯＭＯ　ＰＲＯＣＥＳＳ　ＮＣ３００ＢＮ」

（４）カーボンブラック：東洋カーボン社製、「シースト７ＨＭ」

（５）シリカ：東ソー・シリカ社製、「ＮＩＰＳＩＬ　ＡＱ」

（６）シランカップリング剤：信越化学工業社製、「ＡＢＣ－８５６」

（７）老化防止剤：大内新興化学社製、「ノクラック６Ｃ」

（８）加硫促進剤ＤＰＧ：大内新興化学社製、「ノクセラーＤ」

（９）加硫促進剤ＤＭ：大内新興化学社製、「ノクセラーＤＭ－Ｐ」

（１０）加硫促進剤ＮＳ：大内新興化学社製、「ノクセラーＮＳ－Ｐ」

[0070] 表１から明らかなように、ビニル含有量が２～２０モル％である低ビニル部分と、ビニル含有量が５０モル％以上である高ビニル部分とを有する重合体Ａ～Ｅ及びＫを用いている実施例の架橋ゴムは、低発熱性と耐摩耗性の両方に優れる。

従って、ビニル含有量が２～２０モル％である低ビニル部分と、ビニル含有量が５０モル％以上である高ビニル部分とを有する本発明の共役ジエン系重合体を、タイヤに用いれば、低燃費性に優れ、かつ耐摩耗性にも優れるタイヤが得られる。

請求の範囲

[請求項1] ビニル含有量が２～２０モル％である低ビニル部分と、ビニル含有量が５０モル％以上である高ビニル部分とを有する共役ジエン系重合体。

[請求項2] 平均ビニル含有量が２～４０モル％である請求項１に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項3] 前記低ビニル部分を８０モル％以上１００モル％未満含む請求項１又は２に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項4] 前記高ビニル部分を０モル％超１０モル％以下含む請求項１～３のいずれか１項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項5] 前記高ビニル部分を分子末端に有する請求項１～４のいずれか１項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項6] 前記低ビニル部分がブタジエン由来の構造を含む請求項１～５のいずれか１項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法であって、

低ビニル部分を製造した後、高ビニル部分を製造する共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項8] 前記低ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量と、前記高ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量とを変えて、低ビニル部分のビニル量と、高ビニル部分のビニル量とを異なる量とする請求項７に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項9] 前記低ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量が、重合開始剤の添加量に対し０．１モル当量以下であり、前記高ビニル部分の製造に用いるランダマイザーの添加量が、重合開始剤の添加量に対し０．１モル当量より多く２モル当量以下である請求項８に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項10] 請求項１～６のいずれか１項に記載の共役ジエン系重合体を含むゴ

ム成分と、

カーボンブラック及びシリカからなる群より選択される少なくとも１種の充填剤と、

シランカップリング剤と、

架橋剤と

を含むゴム組成物。

[請求項11] 請求項１０に記載のゴム組成物を架橋した架橋ゴム。

[請求項12] 請求項１１に記載の架橋ゴムを用いたゴム製品。

[請求項13] 請求項１１に記載の架橋ゴムを用いたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/003335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08F36/04(2006.01)i, C08F293/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L53/00(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. C08F36/04, C08F293/00, C08K3/04, C08K3/36, C08K5/54, C08L9/00, C08L53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
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)

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 47-1228 B1 (THE INTERNATIONAL SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 13 January 1972, claims, examples (Family: none)	1-9 10-13
X Y A	JP 61-238845 A (GENCORP INC.) 24 October 1986, claims, page 5, upper right column, lines 11-16, page 8, lower left column, line 8 to lower right column, line 11, page 10, upper left column, line 11 to upper right column, line 2, upper right column, lines 13-17, examples & US 4616065 A, claims, column 1, lines 41-46, column 5, lines 24-44, page 7, lines 11-23, column 7, lines 33-37, examples & GB 2173807 A & DE 3611405 A & FR 2580287 A	1-3, 5, 6 10-13 4, 7-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
12.04.2018	24.04.2018
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/JP2018/003335

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 64-43515 A (HUELS AG) 15 February 1989, claims, page 5, lower left column, lines 6, 7, page 6, lower left column, lines 6-13, lower left column, line 20 to lower right column, line 3 & US 4981911 A, claims, column 6, lines 9, 10, column 7, lines 17-25, column 7, lines 32-35 & DE 3724871 A	1, 3, 5-13 2, 4
X Y A	JP 11-29660 A (YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 02 February 1999, examples & US 6180717 B1, examples & EP 919580 A1 & KR 10-2000-0022537 A	1, 5, 6 10-13 2-4, 7-9
X A	JP 2001-240636 A (JSR CORPORATION) 04 September 2001, claims, examples (Family: none)	1, 5-7 2-4, 8-13
Y A	JP 2012-126795 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 05 July 2012, examples (Family: none)	10-13 1-9
A	JP 57-109817 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 08 July 1982, entire text & US 4433109 A, entire text & EP 54440 A1	1-13
A	JP 2-247209 A (HUELS AG) 03 October 1990, entire text & US 5100967 A, entire text & EP 384033 A2	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００３３３５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F36/04(2006.01)i, C08F293/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L53/00(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.　C08F36/04, C08F293/00, C08K3/04, C08K3/36, C08K5/54, C08L9/00, C08L53/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８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）

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 47-1228 B1（ザ・インターナショナル・シンセテイツク・ラバー・コンパニー・リミテツド）1972.01.13, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-9 10-13
X Y A	JP 61-238845 A（ゲンコープ　インコーポレーテツド）1986.10.24, 特許請求の範囲, 第５頁右上欄第１１行～第１６行, 第８頁左下欄第８行～右下欄第１１行, 第１０頁左上欄第１１行～右上欄第２行, 同右上欄第１３行～第１７行, 実施例 & US 4616065 A, 特許請求の範囲, 第１欄第４１行～第４６行, 第５欄第２４行～第４４行, 第	1-3, 5, 6 10-13 4, 7-9

☑　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	国際調査報告の発送日
１２．０４．２０１８	２４．０４．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　９１２１
藤井　勲
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
	７頁第１１行～第２３行，第７欄第３３行～第３７行，実施例 & GB 2173807 A & DE 3611405 A & FR 2580287 A	
X A	JP 64-43515 A（ヒユールス・アクチエンゲゼルシヤフト） 1989.02.15，特許請求の範囲，第５頁左下欄第６行～第７行，第６頁左下欄第６行～第１３行，同左下欄第２０行～右下欄第３行 & US 4981911 A，特許請求の範囲，第６欄第９行～第１０行，第７欄第１７行～第２５行，第７欄第３２行～第３５行 & DE 3724871 A	1,3,5-13 2,4
X Y A	JP 11-29660 A（横浜ゴム株式会社）1999.02.02，実施例 & US 6180717 B1，実施例 & EP 919580 A1 & KR 10-2000-0022537 A	1,5,6 10-13 2-4,7-9
X A	JP 2001-240636 A（ジェイエスアール株式会社）2001.09.04，特許請求の範囲，実施例（ファミリーなし）	1,5-7 2-4,8-13
Y A	JP 2012-126795 A（株式会社ブリヂストン）2012.07.05，実施例（ファミリーなし）	10-13 1-9
A	JP 57-109817 A（日本合成ゴム株式会社）1982.07.08，全文 & US 4433109 A，全文 & EP 54440 A1	1-13
A	JP 2-247209 A（ヒユールス・アクチエンゲゼルシヤフト）1990.10.03，全文 & US 5100967 A，全文 & EP 384033 A2	1-13