

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 2 月 9 日 (09.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/013732 A1

(51) 国際特許分類:
C08C 19/00 (2006.01) C08F 236/10 (2006.01)

(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/013414

(22) 国際出願日: 2005 年 7 月 21 日 (21.07.2005)

(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 2004-230413 2004 年 8 月 6 日 (06.08.2004) JP
特願 2004-363990
2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柴田 昌宏 (SHI-BATA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 小林 直一 (KOBAYASHI, Naokazu) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 但木 稔弘 (TADAKI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CONJUGATED DIENE COPOLYMER RUBBER

(54) 発明の名称: 共役ジエン系共重合ゴムの製造方法

(57) Abstract: A process for producing a conjugated diene copolymer rubber which comprises: initiating a copolymerization reaction in a reaction system containing a first conjugated diene compound and a first aromatic vinyl compound and completing the reaction; adding a first polyfunctional monomer to the reaction system, optionally further adding a second conjugated diene compound and a second aromatic vinyl compound, and further conducting copolymerization; and subsequently adding a modifier to the reaction system to react them. Thus, a rubber composition can be obtained which has satisfactory processability and comes through vulcanization to have sufficient hardness and reduced rolling resistance.

(57) 要約: 第一の共役ジエン化合物、及び第一の芳香族ビニル化合物を含有する反応系で共重合反応を開始及び終了させた後、この反応系に、第一の多官能単量体、必要な場合に第二の共役ジエン化合物、及び必要な場合に第二の芳香族ビニル化合物を添加して更に共重合反応させ、次いで、この反応系に、変性剤を添加して反応させることを含む共役ジエン系共重合ゴムの製造方法である。加工性が良好であるとともに加硫後においても十分な硬度を示し、転がり抵抗の小さいゴム組成物を得ることができる。

WO 2006/013732 A1

明 細 書

共役ジエン系共重合ゴムの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、共役ジエン系共重合ゴムの製造方法、及びその製造方法により製造される共役ジエン系共重合ゴムに関し、更に詳しくは、加工性が良好であるとともに転がり抵抗の小さいゴム組成物を得ることができる共役ジエン系共重合ゴムの製造方法、及びその製造方法により製造される共役ジエン系共重合ゴムに関する。

背景技術

- [0002] 近年の自動車に対する低燃費化要求に伴い、転がり抵抗が小さく、耐摩耗性、破壊特性に優れ、更にウェットスキッド抵抗に代表される操縦安定性をも兼ね備えたタイヤ用ゴム材料(ゴム組成物)を構成するのに好適な共役ジエン系ゴムの開発が望まれている。
- [0003] タイヤ用ゴム材料として、補強剤としてのシリカ又はシリカとカーボンブラックとの混合物を配合したゴム組成物を使用する方法が提案されている。シリカ又はシリカとカーボンブラックとの混合物を配合したタイヤトレッドは転がり抵抗が小さく、ウェットスキッド抵抗に代表される操縦安定性能が良好である。但し、一般的に、シリカを配合したゴム組成物は、カーボンブラックを配合したゴム組成物と比べて加工性に劣るという問題がある。
- [0004] また、関連する従来技術として、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを使用し、これらを共重合させた後、反応系に共役ジエン化合物を更に添加して共重合させ、次いで重合活性末端に適当なカップリング剤を反応させて共役ジエン系共重合ゴムを得る、共役ジエン系共重合ゴムの製造方法が開示されている(例えば、特許文献1, 2参照)。この製造方法によれば、転がり抵抗の小さいゴム組成物を得るのに好適な共役ジエン系共重合ゴムを容易に製造することができる。
- [0005] しかしながら、特許文献1において開示されている共役ジエン系共重合ゴムの製造方法によって得られるゴは、その加工性が必ずしも良好であるとはいえない場合がある。このため、得られるゴムの加工性の改良を図る必要性があった。また、得られるゴ

ムを加硫した場合、加硫後におけるゴム(加硫ゴム)の硬度が低下し易くなる傾向があるため、これを改良する製造方法の開発が求められている。更に、製造工程が複雑化すること回避し、生産コストを低減すること等を考慮すれば、重合にかかる時間を延長させることなく、従来と同等の所要時間で重合を完了させることができる製造方法の開発が求められている。

特許文献1:特開2003-171418号公報

特許文献2:特開2004-51869号公報

発明の開示

- [0006] 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、加工性が良好であるとともに加硫後においても十分な硬度を示し、転がり抵抗の小さいゴム組成物を得ることができる共役ジエン系共重合ゴムの製造方法を提供することにある。
- [0007] また、本発明の課題とするところは、加工性が良好であるとともに加硫後においても十分な硬度を示し、転がり抵抗の小さいゴム組成物を得ることができる共役ジエン系共重合ゴムの、従前の方法と同等の短い重合所要時間で製造可能な共役ジエン系共重合ゴムの製造方法を提供することにある。
- [0008] 更に、本発明の課題とするところは、加工性が良好であるとともに、転がり抵抗の小さいゴム組成物を得ることができる共役ジエン系共重合ゴムの提供することにある。
- [0009] 本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、先ず、共役ジエン化合物、及び芳香族ビニル化合物等を共重合反応させた後、この反応系に所定の多官能単量体等を添加して更に共重合反応させ、次いで変性剤を添加して反応させることによって、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] また、本発明者らは、共役ジエン化合物、及び芳香族ビニル化合物等を共重合反応させつつ、重合転化率が所定の範囲内にある反応途中段階で、反応系に所定の多官能単量体等を添加して共重合反応を終了させ、次いで、変性剤を添加して反応させることによって、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0011] 即ち、本発明によれば、以下に示す共役ジエン系共重合ゴムの製造方法、及びその製造方法により製造される共役ジエン系共重合ゴムが提供される。
- [0012] [1]第一の共役ジエン化合物、及び第一の芳香族ビニル化合物を含有する反応系で共重合反応を開始及び終了させた後、前記反応系に、第一の多官能単量体、必要な場合に第二の共役ジエン化合物、及び必要な場合に第二の芳香族ビニル化合物を添加して更に共重合反応させ、次いで、前記反応系に、変性剤を添加して反応させることを含む共役ジエン系共重合ゴムの製造方法(以下、「第一の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法」ともいう)。
- [0013] [2]第一の共役ジエン化合物、及び第一の芳香族ビニル化合物を含有する反応系で共重合反応を開始させ、その後必要な場合に第二の共役ジエン化合物、及び必要な場合に第二の芳香族ビニル化合物を添加し、前記共重合反応を終了させた後、変性剤を添加して共役ジエン系共重合ゴムを得る共役ジエン系共重合ゴムの製造方法であって、重合転化率が30%以上、90%未満の範囲内にある反応途中段階で、前記反応系に第一の多官能単量体を添加する共役ジエン系共重合ゴムの製造方法(以下、「第二の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法」ともいう)。
- [0014] [3]前記反応系に、前記第一の多官能単量体を連続的に添加する前記[2]に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [0015] [4]第二の多官能単量体を更に含有する前記反応系で前記共重合反応を開始させる前記[1]～[3]のいずれかに記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [0016] [5]前記第一の多官能単量体及び／又は前記第二の多官能単量体が、ジビニルベンゼンである前記[4]に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [0017] [6]前記第一の多官能単量体がジビニルベンゼンである場合に、前記反応系に添加する前記ジビニルベンゼンの添加量が、前記第一の共役ジエン化合物、前記第二の共役ジエン化合物、前記第一の芳香族ビニル化合物、及び前記第二の芳香族ビニル化合物の合計の100質量部に対して、0.001～1質量部である前記[5]に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [0018] [7]前記第二の多官能単量体がジビニルベンゼンである場合に、前記反応系に含有される前記ジビニルベンゼンの含有量が、前記第一の共役ジエン化合物と前記第

一の芳香族ビニル化合物の合計の100質量部に対して、0～1質量部である前記[5]又は[6]に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。

[0019] [8]前記変性剤が、シリカと反応し得る化合物、又はスズ化合物と前記シリカと反応し得る化合物との混合物である前記[1]～[7]のいずれかに記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。

[0020] [9]前記シリカと反応し得る化合物が、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素、トリエトキシメチルシラン、トリフェノキシメチルシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、4, 5-エポキシヘプチルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、及びN, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシランからなる群より選択される少なくとも一種である前記[8]に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。

[0021] [10]前記第一の共役ジエン化合物及び／又は前記第二の共役ジエン化合物が、1, 3-ブタジエンである前記[1]～[9]のいずれかに記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。

[0022] [11]前記第一の芳香族ビニル化合物及び／又は前記第二の芳香族ビニル化合物が、スチレンである前記[1]～[10]のいずれかに記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。

[0023] [12]前記[1]～[11]のいずれかに記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系共重合ゴム。

[0024] 本発明の第一の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法によれば、加工性が良好であるとともに加硫後においても十分な硬度を示し、転がり抵抗の小さいゴム組成物を得ることができる共役ジエン系共重合ゴムの製造することができる。

[0025] また、本発明の第二の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法によれば、加工性が良好であるとともに加硫後においても十分な硬度を示し、転がり抵抗の小さいゴム組成物を得ることができる共役ジエン系共重合ゴムの、従前の方法と同等の短い重合所要時間で製造可能である。

[0026] 本発明の共役ジエン系共重合ゴムは、加工性が良好であるとともに加硫後におい

でも十分な硬度を示し、転がり抵抗の小さいゴム組成物を得ることができるといった効果を奏するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0027] 以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。なお、本明細書において、単に「共役ジエン化合物」というときは、第一の共役ジエン化合物と第二の共役ジエン化合物のいずれをも意味する。また、単に「芳香族ビニル化合物」というときは、第一の芳香族ビニル化合物及び第二の芳香族ビニル化合物のいずれをも意味する。更に、単に「多官能単量体」というときは、第一の多官能単量体及び第二の多官能単量体のいずれをも意味する。また、単に「本発明(本実施形態)の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法」というときは、第一の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法及び第二の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法のいずれをも意味する。

[0028] 先ず、本発明の第一の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法の一実施形態について説明する。本実施形態の第一の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法は、第一の(A)共役ジエン化合物、及び第一の(B)芳香族ビニル化合物を含有する反応系で共重合反応を開始及び終了させた後、この反応系に、第一の(C)多官能単量体、必要な場合に第二の(A)共役ジエン化合物、及び必要な場合に第二の(B)芳香族ビニル化合物を添加して更に共重合反応させ、次いで、この反応系に、(D)変性剤を添加して反応させることを含む。以下、その詳細について説明する。

[0029] 本実施形態の第一の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法では、先ず、第一の(A)共役ジエン化合物、及び第一の(B)芳香族ビニル化合物を含有する反応系で共重合反応を開始する。なお、この反応系に第二の(C)多官能単量体を更に含有させた状態で共重合反応を行うことも好ましい。共重合反応は、所定の重合開始剤の存在下、適当な溶媒中で行われる。共重合反応の温度は、0～120℃の範囲で行い、一定温度条件下でも上昇温度条件下でもよい。なお、重合方式は、バッチ重合方式、連続重合方式のいずれの方式でもよい。

- [0030] 定法に従って重合転化率をモニタリングし、重合転化率が90%以上にまで達した段階(終了段階)で、反応系に第一の(C)多官能単量体を添加し、上述の条件と同様の条件で更に共重合反応を行う。なお、必要な場合には、この反応系に第二の(A)共役ジエン化合物や第二の(B)芳香族ビニル化合物を更に添加してもよい。次いで、反応系に(D)変性剤を添加して反応させる。この反応は、重合活性末端に所定の官能基を反応(カップリング)させるものである。
- [0031] 次に、本発明の第二の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法の一実施形態について説明する。本実施形態の第二の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法は、第一の(A)共役ジエン化合物、及び第一の(B)芳香族ビニル化合物を含有する反応系で共重合反応を開始させ、その後必要な場合に第二の(A)共役ジエン化合物、及び必要な場合に第二の(B)芳香族ビニル化合物を添加し、この共重合反応を終了させた後、(D)変性剤を添加して共役ジエン系共重合ゴムを得る共役ジエン系共重合ゴムの製造方法であり、重合転化率が30%以上、90%未満の範囲内にある反応途中段階で、この反応系に第一の(C)多官能単量体を添加する。以下、その詳細について説明する。
- [0032] 本実施形態の第二の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法では、先ず、第一の(A)共役ジエン化合物、及び第一の(B)芳香族ビニル化合物を含有する反応系で共重合反応を開始させる。なお、この反応系に第二の(C)多官能単量体を更に含有させた状態で共重合反応を開始させることも好ましい。共重合反応は、所定の重合開始剤の存在下、適当な溶媒中で行われる。共重合反応の温度は、0~120℃の範囲で行い、一定温度条件下でも上昇温度条件下でもよい。なお、重合方式は、バッチ重合方式、連続重合方式のいずれの方式でもよい。
- [0033] 定法に従って重合転化率をモニタリングし、重合転化率が30%以上、90%未満の範囲内、好ましくは30~70%の範囲内、更に好ましくは35~60%の範囲内にある反応途中段階で、反応系に第一の(C)多官能単量体を添加し、更に上述の条件と同様の条件で共重合反応を続行して終了させる。なお、必要な場合には、この反応系に第二の(A)共役ジエン化合物や第二の(B)芳香族ビニル化合物を更に添加してもよい。

[0034] 重合転化率が30%以上、90%未満の範囲内にある反応途中段階で、反応系に第一の(C)多官能単量体を添加すると、得られるゴムの加工性が向上するとともに、従来と同等の所要時間で重合を終了させることができる。従って、製造工程が複雑化せず、生産コストの低減を図ることができる。なお、重合転化率が30%未満の段階で反応系に第一の(C)多官能単量体を添加すると、得られるゴムの加工性が低下する。一方、重合転化率が90%以上の段階で反応系に第一の(C)多官能単量体を添加すると、得られるゴムの加工性は良好であるが、重合反応が終了するまでに要する時間が増加する傾向にある。

[0035] 反応系に第一の(C)多官能単量体を添加する方法としては、所定量の第一の(C)多官能単量体を一括して添加する方法や、連続的に添加する方法を挙げることができる。但し、本実施形態においては、連続的に添加することが、更に加工性の向上したゴムを得ることができるために好ましい。

[0036] 次に、本実施形態の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法で用られる各種の成分等について説明する。

[0037] (A) 共役ジエン化合物

本実施形態の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法で用いられる第一の共役ジエン化合物及び第二の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、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、及びこれらの混合物等を挙げることができる。これらのうち、1, 3-ブタジエンを用いることが好ましい。なお、第一の共役ジエン化合物と第二の共役ジエン化合物は、相互に同一であっても異なるものであってもよい。なお、本明細書において「第一の共役ジエン化合物」とは、重合開始時に存在させる共役ジエン化合物のことをいい、「第二の共役ジエン化合物」とは、重合開始後に添加する共役ジエン化合物のことをいう。第二の共役ジエン化合物は一種のみ添加してもよいし、二種以上添加してもよい。更に、第二の共役ジエン化合物は一回のみ添加してもよいし、二回以上添加してもよい。第二の共役ジエン化合物の添加方法は特に限定されないが、一括添加、分割添加、連続添加等の公知の方法を任意に適用することができる。但し、第二の共役ジエン化合物を、後述する第一の多官能性単量体の添加後、変性剤添加前(

例えば直前)に添加することは、変性の効果を高めることができる点において好ましい。

[0038] (B) 芳香族ビニル化合物

本実施形態の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法で用いられる第一の芳香族ビニル化合物及び第二の芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、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、ビニルピリジン、及びこれらの混合物等を挙げることができる。これらのうち、スチレンを用いることが好ましい。なお、第一の芳香族ビニル化合物と第二の芳香族ビニル化合物は、相互に同一であっても異なるものであってもよい。なお、本明細書において「第一の芳香族ビニル化合物」とは、重合開始時に存在させる芳香族ビニル化合物のことをいい、「第二の芳香族ビニル化合物」とは、重合開始後に添加する芳香族ビニル化合物のことをいう。第二の芳香族ビニル化合物は一種のみ添加してもよいし、二種以上添加してもよい。更に、第二の芳香族ビニル化合物は一回のみ添加してもよいし、二回以上添加してもよい。第二の芳香族ビニル化合物の添加方法は特に限定されないが、一括添加、分割添加、連続添加等の公知の方法を任意に適用することができる。但し、第二の芳香族ビニル化合物を、後述する第一の多官能性単量体の添加後、変性剤添加前(例えば直前)に添加することは、変性の効果を高めることができる点において好ましい。

[0039] (C) 多官能単量体

本実施形態の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法で用いられる第一の多官能単量体及び第二の多官能単量体としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、及びこれらの混合物等を挙げることができる。これらのうち、ジビニルベンゼンを用いることが好ましい。なお、第一の多官能単量体と第二の多官能単量体は、相互に同一であっても異なるものであってもよい。第一の多官能単量体としてジビニルベンゼンを用いる場合に、共重合反応の終了後(第一の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法)、又は反応途中段階(第二の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法)、又は反応途中段階(第二の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法)、又は反応途中段階(第二の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法)に添加することは、変性の効果を高めることができる点において好ましい。

の製造方法)で反応系に添加するジビニルベンゼンの添加量は、第一の共役ジエン化合物、第二の共役ジエン化合物、第一の芳香族ビニル化合物、及び第二の芳香族ビニル化合物の合計100質量部に対して、0.001~1質量部であることが好ましく、0.005~0.1質量部であることが更に好ましく、0.005~0.05質量部であることが特に好ましい。共重合反応の終了後、又は反応途中段階で反応系に添加するジビニルベンゼンの添加量が0.001質量部未満であると、共重合体のベール形状の経時変化(コールドフロー)が起こり易くなる傾向にある。一方、1質量部超であると、共重合体のムーニー粘度の経時的上昇が顕著となる傾向にある。

[0040] また、第二の多官能単量体としてジビニルベンゼンを用いる場合に、反応系に最初から含有させるジビニルベンゼンの含有量は、第一の共役ジエン化合物と第一の芳香族ビニル化合物の合計の100質量部に対して、0~1質量部であることが好ましく、0~0.5質量部であることが更に好ましく、0~0.1質量部であることが特に好ましい。反応系に最初から含有させるジビニルベンゼンの含有量が1質量部超であると、共重合体の加工性が低下する傾向にある。

[0041] (D)変性剤

本実施形態の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法で用いられる変性剤としては、シリカと反応し得る化合物、又はスズ化合物と前記シリカと反応し得る化合物との混合物を用いることが好ましい。シリカと反応し得る化合物は、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素、トリエトキシメチルシラン、トリフェノキシメチルシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、4,5-エポキシヘプチルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、及びN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシランからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。これらのうち、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(以下、「Si-N変性剤」とも記す)を用いることが特に好ましい。

[0042] シリカと反応し得る化合物としてSi-N変性剤、重合開始剤として後述するアルキルリチウムをそれぞれ使用する場合、Si-N変性剤と、アルキルリチウムを構成するリ

チウム原子 (Li) のモル比は、(Si-N変性剤) / (Li) = 0.2 ~ 1.0 であることが好ましく、(Si-N変性剤) / (Li) = 0.3 ~ 0.8 であることが更に好ましい。(Si-N変性剤) / (Li) の値が 0.2 未満であると、転がり抵抗が悪化する傾向にある。一方、(Si-N変性剤) / (Li) の値が 1.0 超であると、未反応の変性剤が残留しコスト的に不利となる傾向にある。

[0043] また、スズ化合物としては、例えばテトラクロロスズ、テトラブロムスズ、トリクロロブチルスズ、トリクロロメチルスズ、トリクロロオクチルスズ、ジブロムジメチルスズ、ジクロロジメチルスズ、ジクロロジブチルスズ、ジクロロジオクチルスズ、1,2-ビス(トリクロロスタニル)エタン、1,2-ビス(メチルジクロロスタニルエタン)、1,4-ビス(トリクロロスタニル)ブタン、1,4-ビス(メチルジクロロスタニル)ブタン、エチルスズトリステアレート、ブチルスズトリスオクタノエート、ブチルスズトリステアレート、ブチルスズトリスラウレート、ジブチルスズビスオクタノエート、ジブチルスズビスステアレート、ジブチルスズビスラウレート等を好適例として挙げることができる。これらのうち、テトラクロロスズ (SnCl_4) を用いることが特に好ましい。

[0044] スズ化合物としてテトラクロロスズ (SnCl_4)、重合開始剤として後述するアルキルリチウムをそれぞれ使用する場合、テトラクロロスズ (SnCl_4) と、アルキルリチウムを構成するリチウム原子 (Li) のモル比は、(SnCl_4) / (Li) = 0 ~ 0.2 であることが好ましく、(SnCl_4) / (Li) = 0 ~ 0.175 であることが更に好ましい。一方、(SnCl_4) / (Li) の値が 0.2 超であると、Si-N変性剤の結合量が低下して転がり抵抗が悪化する傾向にある。

[0045] (E) その他の成分等

共重合反応の重合開始剤としては、例えば有機アルカリ金属や有機アルカリ土類金属等を使用することができる。有機アルカリ金属、有機アルカリ土類金属等としては、例えば n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム等のアルキルリチウム、1,4-ジリチオブタン等のアルキレンジリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、リチウムナフタレン等の有機リチウム化合物、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、n-ブチルマグネシウム、n-ヘキシルマグネシウム、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、t-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソブ

ロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、*t*-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウム等を挙げることができる。これらの中で、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが更に好ましい。

[0046] また、上述した有機アルカリ金属を所定の第2級アミン化合物又は第3級アミン化合物と反応させ、得られた反応生成物を重合開始剤として共重合反応に使用することもできる。第2級アミン化合物又は第3級アミン化合物と反応させる有機アルカリ金属としては、有機リチウム化合物が好ましく、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが更に好ましい。

[0047] 有機アルカリ金属と反応させる第2級アミン化合物としては、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-*n*-ブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、*N*-メチルベンジルアミン、ジアリルアミン、モルホリン、ピペラジン、2,6-ジメチルモルホリン、2,6-ジメチルピペラジン、1-エチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1-ベンジルピペラジン、ピペリジン、3,3-ジメチルピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、1-メチル-4-(メチルアミノ)ピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ピロリジン、2,5-ジメチルピロリジン、アゼチジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、5-ベンジルオキシインドール、3-アザスピロ[5.5]ウンデカン、3-アザビスシクロ[3.2.2]ノナン、カルバゾール等を挙げることができる。

[0048] また、有機アルカリ金属と反応させる第3級アミン化合物としては、例えば*N,N*-ジメチル-*o*-トルイジン、*N,N*-ジメチル-*p*-トルイジン、*N,N*-ジメチル-*m*-トルイジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、ベンジルジプロピルアミン、ベンジルジブチルアミン、(*o*-メチルベンジル)ジメチルアミン、(*m*-メチルベンジル)ジメチルアミン、(*p*-メチルベンジル)ジメチルアミン、*N,N*-テトラメチレン-*o*-トルイジン、*N,N*-ヘプタメチレン-*o*-トルイジン、*N,N*-ヘキサメチレン-*o*-トルイジン、*N,N*-トリメチレンベンジルアミン、*N,N*-テトラメチレンベンジルアミン、*N,N*-ヘキサメチレンベンジルアミン、*N,N*-テトラメチレン(*o*-メチルベンジル)アミン、*N,N*-テトラメチレン(*p*-メチ

ルベンジル)アミン、N, N-ヘキサメチレン(o-メチルベンジル)アミン、N, N-ヘキサメチレン(p-メチルベンジル)アミン等を挙げることができる。

[0049] 本実施形態の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法においては、エーテル化合物及び／又は第3級アミン化合物を反応系中に含有させることが、得られる共役ジエン系共重合ゴムの共役ジエン部分のマイクロ構造(ビニル結合含量)を調整することができるために好ましい。エーテル化合物としては、例えばジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、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、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2, 2-(ビステトラヒドロフルフリル)プロパン、ビステトラヒドロフルフリルホルマール、テトラヒドロフルフリルアルコールのメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのエチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのブチルエーテル、 α -メトキシテトラヒドロフラン、ジメトキシベンゼン、ジメトキシエタン等を挙げることができる。また、第3級アミン化合物としては、例えばトリエチルアミン、ピリジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、N, N-ジエチルエタノールアミンのメチルエーテル、N, N-ジエチルエタノールアミンのエチルエーテル、N, N-ジエチルエタノールアミンのブチルエーテル等を挙げることができる。

[0050] 本実施形態の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法において使用することができる溶媒としては、炭化水素溶媒を挙げることができる。この炭化水素溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。これらのうち、シクロヘキサン、又はヘプタンが好ましい。

[0051] 本実施形態の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法においては、重合開始剤とともにカリウム化合物を反応系に添加することもできる。重合開始剤とともにカリウム化合物を反応系に添加すると、使用される重合開始剤の反応性を向上させることができ、得られる共役ジエン系共重合ゴム中に導入される芳香族ビニル化合物をランダムに配列させることができ、又は芳香族ビニル化合物の単連鎖を形成させることができる。

。カリウム化合物としては、例えばカリウムイソプロポキシド、カリウム-*t*-ブトキシド、カリウム-*t*-アミロキシド、カリウム-*n*-ヘプタオキシド、カリウムベンジルオキシド等のカリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド、イソバレリアン酸、カプリル酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレイン酸、安息香酸、フタル酸、2-エチルヘキサン酸等のカリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸のカリウム塩、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジラウリル等の有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩等を挙げることができる。

[0052] 上記のカリウム化合物は、重合開始剤として用いるアルカリ金属又はアルカリ土類金属1グラム原子当量につき、必要に応じて0.5モルまで添加することが好ましい。0.5モル超であると、重合活性が低下して生産性が低下したり、また、変性剤によって重合活性末端を変性させる反応を行う際の変性効率が低下することがある。

[0053] 上述してきたようにして得られる共役ジエン系共重合ゴムを含有する反応系(重合反応溶液)中から、通常の溶液重合法において用いられる方法によって目的とする共役ジエン系共重合ゴムを単離することができる。具体的には、先ず、溶液状態の反応系に安定剤等を添加した後、必要に応じて芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等の伸展油や、重量平均分子量が15万以下の液状ポリマー(又はこの液状ポリマーの溶液)を添加する。次いで、直接乾燥法やスチームストリッピング法によって溶剤と分離して洗浄し、真空乾燥機、熱風乾燥機やロール等で乾燥することにより、共役ジエン系共重合ゴムを単離することができる。

[0054] 次に、本発明の共役ジエン系共重合ゴムの一実施形態について説明する。本実施形態の共役ジエン系共重合ゴムは、上述してきた本発明の実施形態である共役ジエン系共重合ゴムの製造方法により製造されたものである。従って、加工性が良好であり、また、加硫後においても十分な硬度を示し、転がり抵抗の小さいゴム組成物を得ることができるといった効果を奏するものである。

[0055] 本実施形態の共役ジエン系共重合ゴムのムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)は、20~200の範囲であることが好ましく、35~100の範囲であることが更に好ましい。ムーニ

一粘度(ML_{1+4} , 100°C)が20未満であると、破壊強度、耐摩耗性、及び低ヒステリシスロス性が低下する傾向にある。一方、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)が200超であると、加工性が低下する傾向にある。

- [0056] なお、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)が100超である共役ジエン系共重合ゴムもそれ単独では加工性が十分ではない場合もあるが、芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等の伸展油や、重量平均分子量が15万以下の液状ポリマーを添加することで、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)を100以下とし、十分な加工性を確保することができる。用いられる伸展油としては、ジエン系ゴムに通常用いられる伸展油や軟化剤であれば特に制限されないが、鉱物油系の伸展油が好ましい。一般的に、鉱物油の伸展油は、芳香族系オイル、脂環族系オイル、及び脂肪族系オイルの混合物であり、これらの混合割合によって芳香族系、脂環族系、脂肪族系と分類されているが、本実施形態においてはいずれのものも使用することができる。なかでも、粘度比重恒数(V. G. C. 値)が0.900～1.049の芳香族系鉱物油(アロマティックオイル)、又は0.800～0.899の脂肪族系鉱物油(ナフテニックオイル)が、低ヒステリシス性／ウェットスキッド抵抗の点から好ましい。

実施例

- [0057] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法、及び評価方法を以下に示す。
- [0058] [結合スチレン含量(%)] : 270MHz¹H-NMRによって求めた。
- [0059] [(ブタジエン部分の)ビニル含量(%)] : 270MHz¹H-NMRによって求めた。
- [0060] [変性反応前ピーク分子量] : ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(HLC-8120GPC(商品名(東ソー社製)))を使用して得られたGPC曲線の、多官能単量体、シリカと反応し得る化合物、及びスズ化合物との反応により分子量が増加したポリマーを除いたポリマー部分に相当する山の部分の頂点に相当する保持時間から、ポリスチレン換算で求めた。
- [0061] [ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)] : JIS K6300に準拠し、Lローターを使用して、

予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃の条件で求めた。

[0062] [加硫ゴムの物性評価・測定]:

(i) [ロール加工性(シート肌)]: 硫黄と加硫促進剤を除いて行う練り(「A練り」ともいう)後の配合ゴムをロールに通してシートとし、光沢を目視で観察した。以下に示す基準に従って評価した。

◎: 極めて良好

○: 良好

△: 普通

×: 悪い

××: 極めて悪い

[0063] (ii) [配合ムーニー粘度]: 加硫前の配合ゴムを測定用試料とし、JIS K6300に準拠し、Lローターを使用して、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃の条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほど加工性が良好である。

[0064] (iii) [70℃tan δ]: 加硫ゴムを測定用試料とし、動的スペクトロメーター(米国レオメトリックス社製)を使用し、引張動歪0.7%、角速度100ラジアン毎秒、70℃の条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほど転がり抵抗性が小さく良好である。

[0065] (iv) [0℃tan δ]: 加硫ゴムを測定用試料とし、動的スペクトロメーター(米国レオメトリックス社製)を使用し、引張動歪0.14%、角速度100ラジアン毎秒、0℃の条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほどウェットスキッド抵抗性が大きく良好である。

[0066] (v) [DIN摩耗試験]: 加硫ゴムを測定用試料とし、DIN摩耗試験機(東洋精機社製)を使用し、JIS K6264に準拠し、荷重10Nで25℃にて測定した。指数で表示し、数値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

[0067] (実施例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2750g、テトラヒドロフラン32g、スチレン149g、1,3-ブタジエン391gを仕込んだ。反応器内容物の温度を20℃に調整した後、n-ブチルリチウム330mg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%

に達した時点で、ジビニルベンゼン(純度55質量%)0.055g(m-, p-ジビニルベンゼンとして)、及び1, 3-ブタジエン11gを追加し、更に15分重合させた後、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン1122mgを加えて15分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110°Cに調温された熱ロールで乾燥することにより共重合ゴム(実施例1)を得た。得られた共重合ゴムのビニル含量は57%、結合スチレン含量は27%、変性反応前ピーク分子量は 22×10^4 、及びムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)は41であった。

[0068] (比較例1)

溶液重合スチレン-ブタジエンゴム(JSR社製、商品名「SL563」)を比較例1とした。この溶液重合スチレン-ブタジエンゴムの各種物性値等を表1に示す。

[0069] (比較例2)

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2750g、テトラヒドロフラン32g、スチレン149g、1, 3-ブタジエン391g、ジビニルベンゼン(純度55質量%)0.055g(m-, p-ジビニルベンゼンとして)を仕込んだ。反応器内容物の温度を20°Cに調整した後、n-ブチルリチウム330mg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°Cに達した。重合転化率が99%に達した時点で1, 3-ブタジエン11gを、次いでテトラクロロスズ54mgを追加した。その3分後に、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1122mgを加えて、さらに15分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110°Cに調温された熱ロールで乾燥することにより共重合ゴム(比較例2)を得た。得られた共重合ゴムの各種物性値等を表1に示す。

[0070] [表1]

	実施例1	比較例1	比較例2
DVB ^{*1} 前添加(部)	—	—	0.01
DVB ^{*1} 後添加(部)	0.01	—	—
末端1, 3-ブタジエン(部)	2	2	2
(Si-N変性剤)/(Li)比 (モル比)	0.65	—	0.65
(SnCl ₄)/(Li)比 (モル比)	—	0.19	0.04
ビニル含量(%)	57	62	57
結合スチレン含量(%)	27	20	27
変性反応前ピーク分子量(E+04)	22	23	22
ムーニー粘度(M _{L-1+4} , 100°C)	41	74	47

*1:ジビニルベンゼン

[0071] (実施例2)

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、テトラヒドロフラン25g、スチレン135g、1, 3-ブタジエン355gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10°Cに調整した後、n-ブチルリチウム315mg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°Cに達した。重合転化率が35%に達した時点で、ジビニルベンゼン(純度55%)0.070g(m-, p-ジビニルベンゼンとして、反応初期段階に仕込んだスチレン及び1, 3-ブタジエンの合計100部に対して0.014部に相当)を、重合転化率が55%に達するまで連続的に添加しつつ、重合を継続させた。重合転化率が99%に達した時点(重合開始から26分経過)で、1, 3-ブタジエン10gを2分間で追加し、次いで、テトラクロロスズ49mgを追加し、その1分後に、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1025mgを加えて15分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110°Cに調温された熱ロールで乾燥することにより共重合ゴム(実施例2)を得た。得られた共重合ゴムのビニル含量は57%、結合スチレン含量は27%、変性反応前ピーク分子量は 23×10^4 、及びムーニー粘度(M_{L-1+4}, 100°C)は45であった。

[0072] (実施例3)

重合転化率が35%に達した時点で、ジビニルベンゼン(純度55%)0.070g(m-, p-ジビニルベンゼンとして、反応初期段階に仕込んだスチレン及び1, 3-ブタジ

エンの合計100部に対して0.014部に相当)を一括して添加すること以外は、前述の実施例2と同様にして共重合ゴム(実施例3)を得た。得られた共重合ゴムの各種物性値等を表2に示す。

[0073] (実施例4)

重合転化率が35%に達した時点で、ジビニルベンゼン(純度55%)0.070g(m-、p-ジビニルベンゼンとして、反応初期段階に仕込んだスチレン及び1,3-ブタジエンの合計100部に対して0.014部に相当)を、重合転化率が88%に達するまで連続的に添加すること以外は、前述の実施例2と同様にして共重合ゴム(実施例4)を得た。得られた共重合ゴムの各種物性値等を表2に示す。

[0074] (比較例3)

溶液重合スチレン-ブタジエンゴム(JSR社製、商品名「SL563」)を比較例3とした。この溶液重合スチレン-ブタジエンゴムの各種物性値等を表2に示す。

[0075] (比較例4)

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、テトラヒドロフラン25g、スチレン135g、1,3-ブタジエン355g、ジビニルベンゼン(純度55質量%)0.028g(m-、p-ジビニルベンゼンとして、反応初期段階に仕込んだスチレン及び1,3-ブタジエンの合計100部に対して0.006部に相当)を仕込んだ。反応器内容物の温度を20℃に調整した後、n-ブチルリチウム315mg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26分経過)で1,3-ブタジエン10gを2分間で追加し、次いでテトラクロロスズ49mgを追加した。その1分後に、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1025mgを加えて、更に15分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した。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で乾燥することにより共重合ゴム(比較例4)を得た。得られた共重合ゴムの各種物性値等を表2に示す。

[0076] (比較例5)

重合転化率が15%に達した時点で、ジビニルベンゼン(純度55%)0.070g(m-

、p-ジビニルベンゼンとして、反応初期段階に仕込んだスチレン及び1, 3-ブタジエンの合計100部に対して0. 014部に相当)を、重合転化率が35%に達するまで連続的に添加すること以外は、前述の実施例2と同様にして共重合ゴム(比較例5)を得た。得られた共重合ゴムの各種物性値等を表2に示す。

[0077] [表2]

	実施例2	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4	比較例5
初期含有量(部)	—	—	—	—	0.006	—
後添加量(部)	0.014	0.014	0.014	—	—	0.014
DVB ^{*1} 添加方法	連続	一括	連続	—	—	連続
重合転化率(%)	35	35	55	—	—	15
添加開始時	55	—	88	—	—	35
添加終了時	26	26	26	27	26	26
第一段重合所要時間(分)	2	2	2	2	2	2
末端1, 3-ブタジエン(部)	0.65	0.65	0.65	—	0.65	0.65
(Si-N変性剤)/(Li)比(モル比)	0.04	0.04	0.04	0.19	0.04	0.04
(SnCl ₄)/(Li)比(モル比)	57	57	57	62	57	57
ビニル含量(%)	27	27	27	20	27	27
結合スチレン含量(%)	23	23	23	23	22	22
変性反応前ピーク分子量(E+04)	45	44	41	74	47	43
ムーニー粘度(ML ₁₊₄ , 100°C)	*1:ジビニルベンゼン					

[0078] (ゴム組成物(加硫物)の調製)

表3に示す「ゴム組成物の配合処方」に従って、250mlラボプラストミルを使用して調製したゴム組成物を加硫した。なお、A練りは100℃×50rpmで約3分間行い、その際のダンプの計器温度は約140℃、実温度は約150℃であった。また、A練り後の配合ゴムに硫黄と加硫促進剤を追加してから行う練り（「B練り」ともいう）は、70℃×60rpmで1分間行った。得られた加硫ゴムの加工性、転がり抵抗性、ウェットスキッド抵抗性、及び耐摩耗性を評価した。結果を表4に示す。

[0079] [表3]

ゴム組成物の配合処方	部
共重合ゴム(実施例1～4、比較例1～5)	70
高シスブタジエンゴム ^{*1}	30
シリカ ^{*2}	70
シランカップリング剤 ^{*3}	5.6
カーボンブラック ^{*4}	5.6
伸展油 ^{*5}	37.5
ステアリン酸	2
老化防止剤 ^{*6}	1
亜鉛華	3
加硫促進剤(1) ^{*7}	1.5
加硫促進剤(2) ^{*8}	1.8
硫黄	1.5

*1: 商品名「BR01」(JSR社製)

*2: 商品名「1165MP」(ローディア社製)

*3: 商品名「Si69」(デグサ社製)

*4: 商品名「ダイヤブラックN339」(三菱化学社製)

*5: 商品名「フッコール・アロマックス#3」(富士興産社製)

*6: 商品名「ノクラック 6C」(大内新興化学工業社製)

*7: 商品名「ノクセラー D」(大内新興化学工業社製)

*8: 商品名「ノクセラー CZ」(大内新興化学工業社製)

[0080] [表4]

共重合ゴムの種類		実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4	比較例 5
加工性	ロール加工性 (シート肌)	◎	◎	× ×	◎	○	◎	◎	× ×	×
	配合ムニ一粘度 (指数)	109	100	91	99	96	100	100	91	93
転がり抵抗性	70°C tan δ (指数)	118	100	120	120	118	121	100	120	121
ウェットスキッド抵抗性	0°C tan δ (指数)	173	100	186	170	164	162	100	163	166
耐摩耗性	DIN 摩耗試験 (指数)	105	100	106	105	106	105	100	106	105

[0081] 表4に示すように、比較例1に対し、比較例2では転がり抵抗性、ウェットスキッド抵抗性、耐摩耗性が良好である反面、加工性が悪化している。しかし、実施例では、転がり抵抗性、ウェットスキッド抵抗性、及び耐摩耗性が比較例2と同様に良好であるとともに、加工性がより改善され、良好なものとなっていることが明らかとなった。

[0082] また、表2に示すように、実施例2～4の第一段重合所要時間は、比較例3、4の第一段重合所要時間と同等の長さであり、短時間で重合反応を終了できることが判明した。また、表4に示すように、比較例4では転がり抵抗性、ウェットスキッド抵抗性、及び耐摩耗性が良好である反面、加工性が低下している。しかし、実施例2～4では、転がり抵抗性、ウェットスキッド抵抗性、及び耐摩耗性が比較例4と同様に良好であるとともに、加工性がより改善され、良好なものとなっていることが明らかとなった。なお、ジビニルベンゼンの添加方法が連続である場合(実施例2、4)と一括である場合(実施例3)とを比較すると、連続で添加した場合の方が、より加工性の良好なゴム組成物を得ることができることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の共役ジエン系共重合ゴムは、自動車用タイヤトレッド、サイドウォール、カーカス等のタイヤ用のゴム組成物を構成するゴムとして、或いはベルト、ホース、防振ゴム、履き物等の、その他の工業用品用のゴム組成物を構成するゴムとして好適に用いることができる。

請求の範囲

- [1] 第一の共役ジエン化合物、及び第一の芳香族ビニル化合物を含有する反応系で共重合反応を開始及び終了させた後、
前記反応系に、第一の多官能単量体、必要な場合に第二の共役ジエン化合物、及び必要な場合に第二の芳香族ビニル化合物を添加して更に共重合反応させ、
次いで、前記反応系に、変性剤を添加して反応させることを含む共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [2] 第一の共役ジエン化合物、及び第一の芳香族ビニル化合物を含有する反応系で共重合反応を開始させ、その後必要な場合に第二の共役ジエン化合物、及び必要な場合に第二の芳香族ビニル化合物を添加し、前記共重合反応を終了させた後、変性剤を添加して共役ジエン系共重合ゴムを得る共役ジエン系共重合ゴムの製造方法であって、
重合転化率が30%以上、90%未満の範囲内にある反応途中段階で、前記反応系に第一の多官能単量体を添加する共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [3] 前記反応系に、前記第一の多官能単量体を連続的に添加する請求項2に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [4] 第二の多官能単量体を更に含有する前記反応系で前記共重合反応を開始させる請求項1～3のいずれか一項に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [5] 前記第一の多官能単量体及び／又は前記第二の多官能単量体が、ジビニルベンゼンである請求項4に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [6] 前記第一の多官能単量体がジビニルベンゼンである場合に、
前記反応系に添加する前記ジビニルベンゼンの添加量が、前記第一の共役ジエン化合物、前記第二の共役ジエン化合物、前記第一の芳香族ビニル化合物、及び前記第二の芳香族ビニル化合物の合計の100質量部に対して、0.001～1質量部である請求項5に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [7] 前記第二の多官能単量体がジビニルベンゼンである場合に、
前記反応系に含有される前記ジビニルベンゼンの含有量が、前記第一の共役ジエン化合物と前記第一の芳香族ビニル化合物の合計の100質量部に対して、0～1質

量部である請求項5又は6に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。

- [8] 前記変性剤が、シリカと反応し得る化合物、又はスズ化合物と前記シリカと反応し得る化合物との混合物である請求項1～7のいずれか一項に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [9] 前記シリカと反応し得る化合物が、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素、トリエトキシメチルシラン、トリフェノキシメチルシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、4, 5-エポキシヘプチルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、及びN, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシランからなる群より選択される少なくとも一種である請求項8に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [10] 前記第一の共役ジエン化合物及び／又は前記第二の共役ジエン化合物が、1, 3-ブタジエンである請求項1～9のいずれか一項に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [11] 前記第一の芳香族ビニル化合物及び／又は前記第二の芳香族ビニル化合物が、スチレンである請求項1～10のいずれか一項に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [12] 請求項1～11のいずれか一項に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系共重合ゴム。

補正書の請求の範囲

[2005年12月16日 (16. 12. 05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
1は取り下げられた；出願当初の請求の範囲4,8,10,11,12は補正された；
他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

- [1] (削除)
- [2] 第一の共役ジエン化合物、及び第一の芳香族ビニル化合物を含有する反応系で共重合反応を開始させ、その後必要な場合に第二の共役ジエン化合物、及び必要な場合に第二の芳香族ビニル化合物を添加し、前記共重合反応を終了させた後、変性剤を添加して共役ジエン系共重合ゴムを得る共役ジエン系共重合ゴムの製造方法であって、
重合転化率が30%以上、90%未満の範囲内にある反応途中段階で、前記反応系に第一の多官能単量体を添加する共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [3] 前記反応系に、前記第一の多官能単量体を連続的に添加する請求項2に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [4] (補正後) 第二の多官能単量体を更に含有する前記反応系で前記共重合反応を開始させる請求項2又は3に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [5] 前記第一の多官能単量体及び／又は前記第二の多官能単量体が、ジビニルベンゼンである請求項4に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [6] 前記第一の多官能単量体がジビニルベンゼンである場合に、
前記反応系に添加する前記ジビニルベンゼンの添加量が、前記第一の共役ジエン化合物、前記第二の共役ジエン化合物、前記第一の芳香族ビニル化合物、及び前記第二の芳香族ビニル化合物の合計の100質量部に対して、0.001～1質量部である請求項5に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [7] 前記第二の多官能単量体がジビニルベンゼンである場合に、
前記反応系に含有される前記ジビニルベンゼンの含有量が、前記第一の共役ジエン化合物と前記第一の芳香族ビニル化合物の合計の100質量部に対して、0～1質

量部である請求項 5 又は 6 に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。

- [8] (補正後) 前記変性剤が、シリカと反応し得る化合物、又はスズ化合物と前記シリカと反応し得る化合物との混合物である請求項 2～7 のいずれか一項に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [9] 前記シリカと反応し得る化合物が、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素、トリエトキシメチルシラン、トリフェノキシメチルシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、4, 5-エポキシヘプチルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、及びN, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシランからなる群より選択される少なくとも一種である請求項 8 に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [10] (補正後) 前記第一の共役ジエン化合物及び／又は前記第二の共役ジエン化合物が、1, 3-ブタジエンである請求項 2～9 のいずれか一項に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [11] (補正後) 前記第一の芳香族ビニル化合物及び／又は前記第二の芳香族ビニル化合物が、スチレンである請求項 2～10 のいずれか一項に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法。
- [12] (補正後) 請求項 2～11 のいずれか一項に記載の共役ジエン系共重合ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系共重合ゴム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08C19/00 (2006.01), C08F236/10 (2006.01)		
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) C08C19/00 (2006.01), C08F236/10 (2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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.
Y A	JP 45-25310 B1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 August, 1970 (21.08.70), Claims; column 15, line 32 to column 16, line 41; page 9, table 3; column 18, line 42 to column 19, line 8 (Family: none)	1,4-12 2,3
Y A	JP 2003-171418 A (JSR Corp.), 20 June, 2003 (20.06.03), Claims 1 to 18; Par. No. [0190] & US 20040254301 A & EP 1457501 A1 & WO 03/029299 A1 & CA 2461259 A & CN 1578790 A	1,4-12 2,3
☒ 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 06 October, 2005 (06.10.05)		Date of mailing of the international search report 25 October, 2005 (25.10.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013414

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 33-2793 B1 (Tsunetaka SASAKI), 17 April, 1958 (17.04.58), Claims; page 2, left column, lines 15 to 18; page 4, left column, lines 19 to 40 (Family: none)	1-12
A	JP 33-2794 B1 (Tsunetaka SASAKI), 17 April, 1958 (17.04.58), Claims; page 2, left column, lines 13 to 16; page 4, left column, lines 3 to 24 (Family: none)	1-12
A	JP 63-118343 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Bridgestone Corp.), 23 May, 1988 (23.05.88), Claims; page 3, upper right column, lines 10 to 12; Page 5, lower right column, line 16 to page 6, upper left column, line 19 & US 4835216 A1	1-12
A	JP 53-1278 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 January, 1978 (09.01.78), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.Cl.⁷ C08C19/00 (2006.01), C08F236/10 (2006.01)

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.⁷ C08C19/00 (2006.01), C08F236/10 (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
Y A	JP 45-25310 B1 (旭化成工業株式会社) 1970.08.21, 特許請求の範囲, 第15欄第32行-第16欄第41行, 第9頁表3, 第 18欄第42行-第19欄第8行 (ファミリーなし)	1,4-12 2,3
Y A	JP 2003-171418 A (ジェイエスアール株式会社) 2003.06.20, 請求項1-18, [0190] & US 20040254301 A & EP 1457501 A1 & WO 03/029299 A1 & CA 2461259 A & CN 1578790 A	1,4-12 2,3

☒ 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

06.10.2005

国際調査報告の発送日

25.10.2005

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）

吉宗 亜弓

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4J

3130

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 請求の範囲の番号
A	JP 33-2793 B1 (佐々木 恒孝) 1958.04.17, 特許請求の範囲, 第2頁左欄第15-18行, 第4頁左欄第19-40行 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 33-2794 B1 (佐々木 恒孝) 1958.04.17, 特許請求の範囲, 第2頁左欄第13-16行, 第4頁左欄第3-24行 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 63-118343 A (日本合成ゴム株式会社, 株式会社ブリヂストン) 1988.05.23, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第10-12行, 第5頁右下欄第16行-第6頁左上欄第19行 & US 4835216 A1	1-12
A	JP 53-1278 A (電気化学工業株式会社) 1978.01.09, 全文 (ファミリーなし)	1-12