

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203764 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/06 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01) *C08L 45/00* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) *C08L 57/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011131
- (22) 国際出願日: 2024年3月21日(21.03.2024)
- (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 2023-052386 2023年3月28日(28.03.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社 E N E O S マテリアル(ENEOS MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1057109 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古川 聖(FURUKAWA Sei); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 芦浦 誠(ASHIURA Makoto); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 堤 俊幸(TSUTSUMI Toshiyuki); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 亀山 敦史(KAMEYAMA Atsushi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 松本 貴臣(MATSUMOTO Takaomi); 〒1057109 東京都港区東新橋一丁目5番2号 株式会社 E N E O S マテリアル

(54) Title: POLYMER COMPOSITION AND RUBBER PRODUCT

(54) 発明の名称: 重合体組成物およびゴム製品

(57) Abstract: [Problem] To provide a polymer composition with which it is possible to produce a tire product having high grip performance and low rolling resistance. [Solution] A polymer composition according to the present invention includes: a rubber component including a conjugated diene polymer (A-1); and at least one selected from the group consisting of hydrogenated products of a starting component polymer containing an olefin having a five-membered alicyclic structure, and hydrogenated products of a starting component polymer containing an olefin having a five-membered alicyclic structure and an aromatic olefin-containing C9 fraction. The polymer composition is characterized in that: the conjugated diene polymer (A-1) includes a structural unit derived from a conjugated diene compound and a structural unit derived from an aromatic vinyl compound; the amount of the structural unit derived from the aromatic vinyl compound is 5-60 mass% relative to the total amount of the structural unit derived from the conjugated diene compound and the structural unit derived from the aromatic vinyl compound; and, relative to the amount of the structural unit derived from the aromatic vinyl compound, an aromatic vinyl compound simple chain in which the aromatic vinyl compound is not continuous is less than 40 mass%, and an aromatic vinyl compound long chain in which 8 or more aromatic vinyl compound units are continuous is 10 mass% or less.

(57) 要約: [課題] 高グリップ性および低転がり抵抗を有するタイヤ製品を製造可能な重合体組成物の提供。[解決手段] 本発明の重合体組成物は、共役ジエン系重合体(A-1)を含むゴム成分と、五員環を有する脂環式構造を有するオレフィン含有する原料成分重合体の水素添加物、および、芳香族オレフィン含有するC9留分および五員環を有する脂環式構造を有するオレフィン含有する原料成分重合体の水素添加物からなる群から選択される少なくとも1種と、を含む重合体組成物であって、前記共役ジエン系重合体(A-1)が、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含み、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位との合計量に対して、5質量%以上60質量%以下であり、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量に対して、芳香族ビニル化合物が連続していない芳香族ビニル化合物単連鎖が40質量%未満であり、かつ芳香族ビニル化合物単位が8個以上連続した芳香族ビニル化合物長連鎖が10質量%以下であることを特徴とする。

ル内 Tokyo (JP). 笛木 隆史(FUEKI Takafumi);
〒1057109 東京都港区東新橋一丁目5番2号
株式会社 E N E O S マテリアル内 Tokyo (JP).
藤原 圭佑(FUJIWARA Keisuke); 〒1057109 東
京都港区東新橋一丁目5番2号 株式会社 E
N E O S マテリアル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 反町 洋, 外 (SORIMACHI Hiroshi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：重合体組成物およびゴム製品

技術分野

[0001] 本発明は、重合体組成物に関する。また、本発明は、該重合体組成物を用いて形成されたゴム製品に関する。

背景技術

[0002] 従来、タイヤは、加硫を担う加硫剤、カーボンブラックやシリカなどの充填剤、品質劣化を抑制する老化防止剤やワックスなどを含むゴム組成物から製造されており、それぞれの成分について改良がなされてきた。

[0003] 近年、タイヤには、グリップ性および転がり抵抗等の様々な性能が求められている。例えば、特許文献1には、水添ジシクロペンタジエン（DCPD）系石油樹脂を含むゴム組成物が記載されている。特許文献1では、特定の水添DCPD系樹脂を含む組成物は高いグリップ性および低い転がり抵抗を有することが見出されている。また、特許文献2には、C5、C9または水添DCPD炭化水素樹脂を含むタイヤインナーライナー用ゴム組成物が記載されている。DCPDをベースとするポリマー、シクロペンタジエン（CPD）をベースとするポリマー、DCPD-スチレンコポリマー、C5ホモポリマー及びコポリマー樹脂、C5-スチレンコポリマー樹脂、テルペンホモポリマー又はコポリマー樹脂、ピネンホモポリマー又はコポリマー樹脂、C9ホモポリマー及びコポリマー樹脂、C5/C9コポリマー樹脂、アルファ-メチルスチレンホモポリマー又はコポリマー樹脂、及びこれらの組み合わせの少なくとも一種からなる組成物は低い空気透過性係数を有することが見出されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2018-536044号公報

特許文献2：特開2018-193567号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1および2に記載のゴム組成物は、グリップ性と転がり抵抗のバランスに改善の余地があった。

[0006] そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、驚くべきことに、特定のゴム成分と特定の原料成分重合体の水素添加物を含む重合体組成物を用いて製造したタイヤは、高グリップ性および低転がり抵抗を有することを知見した。本発明者らは、かかる知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

[1] 共役ジエン系重合体(A-1)を含むゴム成分と、

五員環を有する脂環式構造を有するオレフィンを含有する原料成分重合体の水素添加物、および、芳香族オレフィンを含有するC9留分および五員環を有する脂環式構造を有するオレフィンを含有する原料成分重合体の水素添加物からなる群から選択される少なくとも1種と、

を含む重合体組成物であって、

前記共役ジエン系重合体(A-1)が、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含み、

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位との合計量に対して、5質量%以上60質量%以下であり、

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量に対して、芳香族ビニル化合物が連続していない芳香族ビニル化合物単連鎖が40質量%未満であり、かつ芳香族ビニル化合物単位が8個以上連なった芳香族ビニル化合物長連鎖が10質量%以下である、重合体組成物。

[2] 前記五員環を有する脂環式構造を有するオレフィンが、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、およびメチルシクロペンタジエンからな

る群から選択される少なくとも1種を含む、[1]に記載の重合体組成物。

[3] 前記芳香族オレフィンを含有するC9留分が、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、スチレン、インデン、およびメチルインデンからなる群から選択される少なくとも1種を含む、[1]または[2]に記載の重合体組成物。

[4] 前記原料成分重合体の水素添加物の1分子あたりのプロトン量が以下の条件：

$$0 \leq \text{芳香族プロトン量} \leq 30$$

$$0 \leq \text{オレフィンプロトン量} \leq 30$$

を満たす、[1]～[3]のいずれかに記載の重合体組成物。

[5] 前記原料成分重合体の水素添加物の数平均分子量(Mn)が2000g/mol未満である、[1]～[4]のいずれかに記載の重合体組成物。

[6] 前記共役ジエン系重合体(A-1)の含有量が、前記ゴム成分全量の5質量%以上である、[1]～[5]のいずれかに記載の重合体組成物。

[7] 前記共役ジエン系重合体(A-1)が、窒素含有基とヒドロカルビルオキシシリル基とを有する、[1]～[6]のいずれかに記載の重合体組成物。

[8] 充填剤をさらに含む、[1]～[7]のいずれかに記載の重合体組成物。

[9] [1]～[8]のいずれかに記載の重合体組成物を用いて形成されたゴム製品。

[10] 前記ゴム製品が、タイヤ、タイヤトレッド、およびサイドウォールからなる群から選択される、[9]に記載のゴム製品。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、高グリップ性および低転がり抵抗を有するタイヤ製品を製造可能な重合体組成物を提供することができる。さらに、本発明によれば、高グリップ性および低転がり抵抗を有するタイヤを製造することができる。

。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書において「A～B」のように記載された数値範囲は、数値Aを下
限値として含み、かつ、数値Bを上限値として含むものとして解釈される。

[0010] [重合体組成物]

本発明の重合体組成物は、ゴム成分と、原料成分重合体の水素添加物とを
含み、充填剤、シランカップリング剤をさらに含んでもよい。本発明の重合
体組成物を用いて製造したタイヤは、高グリップ性および低転がり抵抗を有
するものである。以下、重合体組成物に含まれる各成分について詳述する。
なお、本明細書において、重合体組成物に含まれる「ゴム成分」とは、熱硬
化によりゴム弾性を示す硬化物を得ることが可能な重合体をいう。当該硬化
物は、室温において小さな力で大きな変形（例えば、室温で伸ばすと2倍以
上に伸びる変形）を起こし、力を取り除くと急速にほぼ元の形状に戻る性質
を示す。

[0011] (ゴム成分)

重合体組成物に用いるゴム成分は、少なくとも、共役ジエン系重合体（A
－1）を含み、A－1以外の他のゴム成分（以下、単に「他のゴム成分」と
もいう）をさらに含んでもよい。

[0012] (共役ジエン系重合体（A－1）)

共役ジエン系重合体（A－1）は、共役ジエン化合物に由来する構造単位
と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含むものであり、かつ、下記
の条件（1）、（2）を満たすものである。共役ジエン系重合体（A－1）
が下記の条件（1）、（2）を満たすことで、高グリップ性および低転がり
抵抗を有するタイヤを製造することができる。

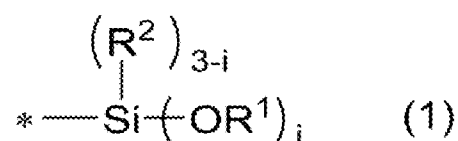
[0013] （1）芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量は、共役ジエン化
合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位との合計
量に対して、5質量%以上60質量%以下である。芳香族ビニル化合物に由
来する構造単位の含有量は、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族

ビニル化合物に由来する構造単位との合計量に対して、好ましくは55質量%以下であり、より好ましくは50質量%以下であり、また、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは15質量%以上である。なお、重合体中における、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合は¹H-NMRによって測定した値である。

[0014] (2) 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量に対して、芳香族ビニル化合物が連続していない芳香族ビニル化合物単連鎖が40質量%未満であり、好ましくは38質量%以下であり、また、1質量%以上であってもよく、5質量%以上であってもよく、10質量%以上であってもよく、15質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよく、かつ、芳香族ビニル化合物単位が8個以上連なった芳香族ビニル化合物長連鎖が10質量%以下であり、好ましくは5質量%以下であり、また、0.1質量%以上であってもよく、0.2質量%以上であってもよく、0.5質量%以上であってもよい。芳香族ビニル化合物の連鎖は、共役ジエン系重合体をオゾンによって分解したのち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって分析して算出したものである〔田中ら、*Polymer*, 22, 1721 (1981)〕。

[0015] 共役ジエン系重合体(A-1)は、窒素含有基とヒドロカルビルオキシシリル基とを有することが好ましい。なお、「ヒドロカルビルオキシシリル基」とは、少なくとも1個のヒドロカルビルオキシ基がケイ素原子に結合した基であり、下記式(1)で表される基をいう。

[化1]



(式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立してヒドロカルビル基である。iは1~3の整数である。iが1の場合、式中の複数のR²は同一又は異なる。iが2又は3の場合、式中の複数のR¹は同一又は異なる。「*」は結合手

であることを表す。)

- [0016] 窒素含有基としては、例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、保護された第1級アミノ基、保護された第2級アミノ基、イミノ基、イミダゾリル基、アザシロリジル基、シラザン構造等が挙げられ、第1級アミノ基、保護された第1級アミノ基、イミノ基が好ましく、第1級アミノ基がより好ましい。また、ヒドロカルビルオキシシリル基としては、上記式(1)で表される基のうち、 i が3であり、 R^1 が炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキル基で表される基、上記式(1)で表される基のうち、 i が2であり、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立して炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキル基で表される基等が挙げられ、トリエトキシシリル基又はジエトキシメチルシリル基が好ましく、トリエトキシシリル基がより好ましい。共役ジエン系重合体(A-1)が窒素含有基とヒドロカルビルオキシシリル基とを有することで、高グリップ性および低転がり抵抗が良好となる。
- [0017] 共役ジエン系重合体(A-1)に窒素含有基とヒドロカルビルオキシシリル基とを導入する場合、窒素含有基とヒドロカルビルシリル基を各々別個に導入してもよいし、同時に導入してもよい。窒素含有基とヒドロカルビルオキシシリル基の具体的な導入方法は、〈重合工程〉ないし〈変性工程〉の項で詳述する。
- [0018] 窒素含有基とヒドロカルビルオキシシリル基は、重合体の主鎖末端に導入されていてもよく、重合体の側鎖及び主鎖末端の両方に導入されていてもよい。これらのうち、高グリップ性および低転がり抵抗を有するタイヤを製造できる点で、特定構造は少なくとも主鎖末端に導入されていることが好ましい。ここで、本明細書において、重合体の「主鎖」とは、重合体の原子鎖のうち最も長い「幹」の部分を用いる。重合体の「側鎖」とは、重合体の「幹」から分岐した部分を用いる。
- [0019] 共役ジエン系重合体(A-1)の含有量は、ゴム成分全量に対して、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上であり、さらに好ましくは20質量%以上であり、また、100質量%以下であってもよく

、90質量%以下であってもよく、80質量%以下であってもよい。共役ジエン系重合体(A-1)の含有量が上記数値範囲内であれば、高グリップ性および低転がり抵抗を有するタイヤを製造することができる。

[0020] (共役ジエン系重合体(A-1)の製造方法)

共役ジエン系重合体(A-1)は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合して得ることができる。さらに、共役ジエン系重合体(A-1)に、窒素含有基を有する化合物及びヒドロカルビルオキシシリル基を有する化合物を反応させるか、もしくは窒素含有基及びヒドロカルビルオキシシリル基を有する化合物を反応させることで、共役ジエン系重合体(A-1)に窒素含有基とヒドロカルビルオキシシリル基を導入することができる。これらの反応は特に限定されるものではないが、例えば、共役ジエン系重合体(A-1)は、以下の重合工程を含む方法により製造されることが好ましい。以下、本開示の態様に関連する事項について詳細に説明する。

[0021] <重合工程>

本工程は、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を含むモノマーを重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る工程である。重合に使用する共役ジエン化合物としては、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、および1,3-ペンタジエン等が挙げられる。これらの共役ジエン化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0022] 共役ジエン化合物に由来する構造単位の含有量は、上記(1)の条件(芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量)に応じて適宜調節することができる。共役ジエン化合物の使用量は、重合に使用する共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との合計量に対して、好ましくは40質量%以上95質量%以下であり、より好ましくは45質量%以上95質量%以下であり、より好ましくは50質量%以上95質量%以下である。

[0023] 重合に使用する芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレ

ン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、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、およびビニルピリジン等が挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0024] 上記重合に際しては、モノマーとして、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外の化合物（以下、「第3モノマー」ともいう。）を使用してもよい。共役ジエン化合物および芳香族ビニル化合物以外の第3モノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルおよびアクリル酸ヒドロキシエチル等が挙げられる。これらの第3モノマーは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0025] 第3モノマー使用量は、重合に使用するモノマーの全体に対して、好ましくは25質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下であり、また、0質量%以上であってもよい。

[0026] 使用する重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよいが、溶液重合法が特に好ましい。また、重合形式としては、回分式及び連続式のいずれを用いてもよいが、回分式であることが好ましい。溶液重合法を用いる場合、具体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を含むモノマーを、重合開始剤、及び必要に応じて用いられるランダマイザーの存在下で重合する方法が挙げられる。

[0027] 重合開始剤としては、アルカリ金属化合物が用いられる。アルカリ金属化合物の具体例としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、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、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウム、1,3-ビス(1-リチオ-

1, 3-ジメチルペンチル) ベンゼン、1, 3-フェニレンビス (3-メチル-1-フェニルペンチリデン) ジリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、エトキシカリウム等が挙げられる。これらの中でもリチウム化合物が好ましい。

[0028] 上記重合では、アルカリ金属化合物として、シリカと相互作用する官能基を有する化合物 (以下、「開始変性剤」ともいう。) を用いてもよい。開始変性剤の存在下で重合を行うことにより、共役ジエン系重合体 (A-1) の重合開始末端に、シリカと相互作用を有する官能基を導入することができる。なお、本明細書において「シリカと相互作用する官能基」とは、窒素、硫黄、リン、酸素などのシリカと相互作用する元素を有する基を意味する。「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、又は共有結合よりも弱い分子間力 (例えば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等といった分子間に働く電磁気学的な力) を形成することを意味する。

[0029] 開始変性剤は、窒素含有のアルカリ金属化合物であることが好ましい。なかでも、窒素非含有のアルカリ金属化合物と、第2級アミン化合物との混合物が挙げられる。当該混合物において、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、ジブチルアミン、ドデカメチレンイミン、N, N'-ジメチル-N'-トリメチルシリル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルベンジルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル) アミン、ジアリルアミン、モルホリン、N-(トリメチルシリル) ピペラジン、N-(tert-ブチルジメチルシリル) ピペラジン、1, 3-ジトリメチルシリル-1, 3, 5-トリアジナン、N-トリメチルシリルピペラジン、1, 3, 3-トリメチル-6-アザビシクロ [3. 2. 1] オクタン、1-プロピル-3-アザビシクロ [3. 2. 2] ノナン等の鎖状又は環状の第2級アミン化合物が挙げられる。窒素非含有のアルカリ金属化合物としては、アルキルリチウムを用いることが好

ましい。

[0030] なお、上記混合物の存在下で重合を行う場合、窒素非含有のアルカリ金属化合物と第2級アミン化合物とを予め混合しておき、その混合物を重合系中に添加して重合を行ってもよい。あるいは、重合系中に、窒素非含有のアルカリ金属化合物と第2級アミン化合物とを添加し、重合系中で両者を混合して重合を行ってもよい。窒素非含有のアルカリ金属化合物と第2級アミン化合物の混合物の存在下で重合を行うことで、共役ジエン系重合体(A-1)の主鎖末端に窒素含有基を導入することができる。

[0031] 重合開始剤の使用量(2種以上使用する場合にはその合計量)は、共役ジエン系重合体(A-1)の合成に使用するモノマー100gに対して、0.01~20mmolとすることが好ましく、0.05~15mmolとすることがより好ましい。また、開始変性剤の使用割合は、上記モノマーの重合に使用する重合開始剤(好ましくはアルカリ金属化合物)の全量に対し、10モル%~100モル%であってよい。

[0032] ランダマイザーは、重合体中におけるビニル結合の含有率を表すビニル結合含量の調整や、芳香族ビニル化合物単連鎖及び芳香族ビニル化合物長連鎖の含有割合の調整等を目的として用いることができる。ランダマイザーの例としては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2,2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン、2-(2-エトキシエトキシ)-2-メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、テトラメチルエチレンジアミン等の；カリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド、有機カルボン酸のカリウム塩、有機スルホン酸のカリウム塩、および有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩の群から選ばれる少なくとも1種のカリウム塩等が挙げられる。上記で例示したランダマイザーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。なかでもカリウム塩を用いることが好ましく、カリウム塩及びカリウム塩以外の前記ランダマイザーを組み合わせ使用することがより好ましい。

- [0033] 重合に使用する有機溶媒としては、反応に不活性な有機溶剤であればよく、例えば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。これらの中でも、炭素数3～8の炭化水素が好ましく、その具体例としては、例えばプロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンチン、2-ペンチン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、シクロヘキセン等が挙げられる。なお、有機溶媒としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。
- [0034] 溶液重合とする場合、反応溶媒中のモノマー濃度は、生産性と重合コントロールの容易性のバランスを維持する観点から、5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。重合反応の温度は、-20℃～150℃であることが好ましく、0～120℃であることがより好ましい。また、重合反応は、モノマーを実質的に液相に保つのに十分な圧力の下で行うことが好ましい。このような圧力は、重合反応に対して不活性なガスによって、反応器内を加圧する等の方法によって得ることができる。
- [0035] こうした重合反応により、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。得られる共役ジエン系重合体のゲルパーミアエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは $5.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ である。 M_w が 5.0×10^4 よりも小さいと、架橋重合体の引張強度、低発熱性及び耐摩耗性が低下しやすい傾向にあり、 1.0×10^6 よりも大きいと、共役ジエン系重合体を用いて得られる重合体組成物の加工性が低下しやすい傾向にある。より好ましくは、 $8.0 \times 10^4 \sim 9.0 \times 10^6$ であり、更に好ましくは、 $1.0 \times 10^5 \sim 8.0 \times 10^5$ である。

[0036] 活性末端を有する共役ジエン系重合体につき、ブタジエン単位におけるビニル結合含量（以下、「ビニル含量」ともいう。）は、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることが更に好ましい。また、ビニル含量は、70質量%以下であることが好ましく、68質量%以下であることがより好ましく、65質量%以下であることが更に好ましい。ビニル含量が10質量%以上であると、グリップ特性が高くなる傾向があり、70質量%以下であると、得られる加硫ゴムの耐摩耗性が高くなる傾向にある。なお、本明細書において「ビニル含量」は、共役ジエン系重合体中において、ブタジエンの全構造単位に対する、1,2-結合を有する構造単位の含有割合を示す値であり、¹H-NMRによって測定した値である。

[0037] <変性工程>

共役ジエン系重合体（A-1）の製造方法は、前記重合工程に加えて、変性工程を含んでもよい。本工程では、上記重合工程で得られた共役ジエン系重合体が有する活性末端と、ヒドロカルビルオキシシリル基を有する化合物とを反応させる。こうした反応により、ヒドロカルビルオキシシリル基を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。なお、本明細書において「活性末端」とは、分子鎖の端に存在する、炭素-金属結合を構成する部分（より具体的には炭素アニオン）を意味する。

[0038] ヒドロカルビルオキシシリル基を有する化合物としては、窒素含有基とヒドロカルビルオキシシリル基の両方を一分子内に有する化合物（以下「停止末端変性剤」ともいう）であることが好ましい。停止末端変性剤としては、アミノ基含有アルコキシシラン化合物、イミノ基含有アルコキシシラン化合物、イミダゾリル基含有アルコキシシラン化合物、アザシロリジン構造を有するアルコキシシラン化合物等を用いることができる。アミノ基含有アルコキシシラン化合物としては、例えば、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、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロ

ロピルトリエトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルトリメトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルトリエトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジメトキシシランおよびN,N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0039] また、アミノ基含有アルコキシシラン化合物の他の例としては、トリス（2-トリエトキシシリルエチル）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（5-トリエトキシシリルペンチル）アミン、N,N,N',N'-テトラ（2-トリエトキシシリルエチル）-1,2-ジアミノエタン、N,N,N',N'-テトラ（3-トリエトキシシリルプロピル）-1,3-ジアミノプロパン、及びN,N,N-トリス（トリエトキシシリル）プロピルアミン、ならびにこれらの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を各々炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルカンジイル基に置き換えた化合物を挙げることができる。

[0040] イミノ基含有アルコキシシランの他の例としては、例えば、N-（1,3-ジメチルブチリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（1-メチルプロピリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（シクロヘキシリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリメトキシシラン、及び3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジメトキシシラン、ならびに、上記化合物中のアルキル基、アルキレン基を炭素数1~6のアルキル基、アルキレン基に置き換えた化合物等を挙げることができる。

[0041] イミダゾリル基含有アルコキシシランの他の例としては、例えば、N-（3

ートリメトキシシリルプロピル) - 4, 5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル) - 4, 5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリメトキシシリルプロピル) - 4, 5-イミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル) - 4, 5-イミダゾール、及びN, N-ビス(トリエトキシシリルプロピル)アミノプロピル-1-イミダゾール、ならびに、上記化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を炭素数1~6のアルキル基、アルカンジイル基に置き換えた化合物等を挙げることができる。

[0042] アザシロリジン構造を有するアルコキシシラン化合物としては、例えば、1-トリメチルシリル-2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、1-トリエチルシリル-2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 2-アザシロリジン、2, 2-ジメトキシ-1-フェニル-1, 2-アザシロリジン、2-(2, 2-ジメトキシ-1, 2-アザシロリジン-1-イル)-N, N-ジエチルエタン-1-アミン等を挙げることができる。

[0043] 停止末端変性剤としては、これらのうちの1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0044] 重合活性末端と停止末端変性剤との反応は、溶液反応として行うことが好ましい。この溶液反応は、重合反応の終了後の未反応モノマーを含む溶液を用いて行ってもよく、溶液に含まれる共役ジエン系重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。また、上記反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、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。

[0045] 上記反応に際し、使用する停止末端変性剤の量は、反応に使用する化合物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。上記反応の際に使用する停止末端変性剤の量を0.

1モル当量以上とすることにより、変性反応を十分に進行させることができ、フィラーの分散性を好適に改良することができる。また、停止末端変性剤の使用量は、停止末端変性剤の過剰量の添加を避けるため、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1.5モル当量以下、より好ましくは1.2モル以下である。

[0046] 上記反応の温度は、通常、重合反応の温度と同じであり、 -20°C ～ 150°C とすることが好ましく、 0 ～ 120°C とすることがより好ましい。反応温度が低すぎると、変性後の共役ジエン系重合体の粘度が上昇する傾向がある。一方、反応温度が高すぎると、重合活性末端が失活しやすくなる。反応時間は、好ましくは1分～5時間、より好ましくは2分～1時間である。

[0047] なお、共役ジエン系重合体を製造する際に、重合体のムーニー粘度やコールドフロー特性を高めること等を目的として、重合活性末端とカップリング剤とを反応させる処理を行ってもよい。重合活性末端とカップリング剤との反応を以下、「カップリング反応」ともいう。カップリング剤を用いた反応は、重合活性末端と停止末端変性剤との反応前又は反応後に行ってもよく、あるいは重合活性末端と停止末端変性剤との反応と同時に行ってもよい。また、停止末端変性剤を用いず、カップリング剤のみを用いてもよい。カップリング剤の具体例としては、2,4-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、N, N, N', N'-テトラメチルフタル酸アミド、テトラクロロケイ素、N, N, N', N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、テトラクロロスズ等が挙げられる。

[0048] また、停止末端変性剤として保護基（トリメチルシリル基等）を有する化合物を用いた場合、停止末端変性剤由来の保護基を有する共役ジエン系重合体につき、保護基の一部又は全部を水素置換することによって得られる重合体を共役ジエン系重合体として、以降の工程において用いてもよい。また、停止末端変性剤として保護基含有化合物を用いた場合、停止末端変性剤により変性された共役ジエン系重合体と、オニウム塩生成剤とをさらに反応させてもよい。この場合、共役ジエン系重合体として、重合体末端にオニウム塩

構造を有する重合体を得ることができる。共役ジエン系重合体がオニウム塩構造を有することにより、重合体組成物を用いて得られる架橋体の形状保持性を改善できる点で好ましい。

[0049] 反応溶液に含まれる共役ジエン系重合体を単離するには、例えばスチームストリッピング等の公知の脱溶媒方法及び熱処理等の乾燥の操作によって行うことができる。共役ジエン系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは 1.0×10^5 以上である。Mwが 1.0×10^5 よりも小さいと、架橋体の形状安定性、引張強度及び耐摩耗性が低下しやすい傾向にある。共役ジエン系重合体のMwは、より好ましくは 1.2×10^5 以上、さらに好ましくは 1.5×10^5 以上である。また、共役ジエン系重合体のMwは、好ましくは 1.5×10^6 以下である。Mwが 1.5×10^6 よりも大きいと、重合体組成物の加工性が低下しやすい傾向にある。共役ジエン系重合体のMwは、より好ましくは 1.3×10^6 以下、さらに好ましくは 1.0×10^6 以下である。

[0050] 上述の通り、＜重合工程＞を含む方法により、共役ジエン系重合体A-1を得ることができる。また、＜重合工程＞において開始変性剤を用いることで、窒素含有基を有する共役ジエン系重合体A-1を得ることができる。さらに＜変性工程＞を経ることで、窒素含有基とヒドロカルビルオキシシシリル基を有する共役ジエン系重合体A-1を得ることができる。

[0051] (他のゴム成分)

他のゴム成分としては、上記の共役ジエン系重合体（A-1）の条件を満たさないものであれば、特に限定されない。他のゴム成分としては、例えば、ブタジエンゴム（BR、例えばシス-1,4結合が90%以上のハイスBRなど）、乳化重合もしくは溶液重合スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム、部分水添スチレン-ブタジエンゴム、スチレン- α -メチルスチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、天然ゴム（NR）、イソ

プレングム（IR）、イソプレネーブタジエンゴム、およびハロゲン化イソプレングム、液状ゴム、エチレンープロピレンゴム（EPM）、エチレンープロピレンージエンゴム（EPDM）、シリコンゴム等が挙げられる。

[0052] 液状ゴムとしては、液状ポリイソプレン（液状IR）、液状ポリブタジエン（液状BR）、液状スチレンーブタジエン共重合体（液状SBR）及び液状エチレンープロピレン共重合体（液状EP）等が挙げられる。例えば液状SBRは、重量平均分子量が1,000~100,000、好ましくは2,000~80,000のものを使用することができる。なお、ここでいう重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で分析されるポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。本開示で使用される液状ゴムは、23℃で流動性を有するものを指す。

[0053] 他のゴム成分の含有量は、共役ジエン系重合体（A-1）の含有量に応じて適宜調節することができる。例えば、他のゴム成分の含有量は、ゴム成分全量に対して、好ましくは95質量%以下であり、より好ましくは90質量%以下であり、さらに好ましくは85質量%以下であり、また、0質量%であってもよく、5質量%以上であってもよく、10質量%以上であってもよい。

[0054] ゴム成分の含有量は、重合体組成物の全量に対して、好ましくは20質量%以上70質量%以下であり、より好ましくは25質量%以上65質量%以下であり、さらに好ましくは30質量%以上60質量%以下である。ゴム成分の含有量が上記数値範囲内であれば、高グリップ性および低転がり抵抗を有するタイヤを製造することができる。

[0055] （原料成分重合体の水素添加物）

重合体組成物に用いる原料成分重合体の水素添加物は、五員環を有する脂環式構造を有するオレフィンを含む原料成分重合体の水素添加物、および、芳香族オレフィンを含むC9留分および五員環を有する脂環式構造を有するオレフィンを含む原料成分重合体の水素添加物からなる群から選択される少なくとも1種である。なお、本発明において、「原料成分重合

体」とは、原料成分（五員環を有する脂環式構造を有するオレフィン等）を重合して得られる重合体である。このような原料成分重合体の水素添加物を用いることで、高グリップ性および低転がり抵抗を有するタイヤを製造することができる。

[0056] 五員環を有する脂環式構造を有するオレフィンとしては、例えば、ジシクロペンタジエン骨格を有するDCPD系化合物およびシクロペンタジエン骨格を有するCPD系化合物等が挙げられる。DCPD系化合物としては、例えば、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン等が挙げられる。CPD系化合物としては、例えば、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン等が挙げられる。本発明において、ジシクロペンタジエン骨格とは、ジシクロペンタジエンの有する炭素骨格を示す。シクロペンタジエン骨格とは、シクロペンタジエンの有する炭素骨格を示す。

五員環を有する脂環式構造を有するオレフィンとしては、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、およびメチルシクロペンタジエンの少なくとも1種を用いることが好ましく、2種以上含まれていてよい。

[0057] 芳香族オレフィンを含有するC9留分としては、一般的には、石油類（ナフサ等）の熱分解により得られる留分のうち、沸点範囲が100～280℃程度の留分であり、主に炭素数8～10の化合物を含む。C9留分中の芳香族オレフィンとしては、例えば、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、スチレン、インデン、メチルインデン等が挙げられ、2種以上含まれていてよい。

[0058] 原料成分には、五員環を有する脂環式構造を有するオレフィンおよび芳香族オレフィンを含有するC9留分以外の他の成分がさらに含まれていてもよい。他の成分としては、重合性基を有さず、重合に関与しない非重合性炭化水素が挙げられる。非重合性炭化水素としては、例えば、飽和炭化水素（アルカン、シクロアルカン等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、メチルエチルベンゼン、トルエン等）等が挙げられる。

[0059] 原料成分の重合方法は特に限定されず、従来公知の方法により行うことが

できる。重合方法としては、例えば、熱重合、カチオン重合等が挙げられ、熱重合が好ましい。

熱重合の反応温度は特に限定されず、例えば、好ましくは250℃以上300℃以下であり、より好ましくは260℃以上290℃以下である。

熱重合の反応時間は特に限定されず、例えば、好ましくは1時間以上10時間以下であり、より好ましくは2時間以上7時間以下であり、さらに好ましくは3時間以上5時間以下である。

[0060] 原料成分重合体の水素添加の方法は特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。水素添加の方法は、例えば、原料成分重合体と水素化触媒とを分子状水素の存在下で接触させて実施することができる。

水素化触媒は特に限定されず、例えば、ニッケル系触媒、モリブデン系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、白金系触媒等が挙げられる。

水素添加の反応温度は特に限定されず、例えば、好ましくは150℃以上320℃であり、より好ましくは160℃以上300℃以下である。

水素添加の反応圧力は特に限定されず、例えば、好ましくは2MPa以上30MPa以下であり、より好ましくは3MPa以上25MPa以下である。

水素添加の反応時間は特に限定されず、例えば、好ましくは1時間以上10時間以下であり、より好ましくは2時間以上7時間以下であり、さらに好ましくは3時間以上5時間以下である。

[0061] 原料成分重合体の水素添加物の数平均分子量 (M_n) は特に限定されないが、例えば、好ましくは2000g/mol未満であり、より好ましくは1500g/mol以下であり、さらに好ましくは1000g/mol以下であり、さらにより好ましくは700g/mol以下であり、特に好ましくは600g/mol以下であり、最も好ましくは500g/mol以下であり、また、好ましくは200g/mol以上であり、より好ましくは250g/mol以上であり、さらに好ましくは300g/mol以上であり、さらにより好ましくは350g/mol以上である。

原料成分重合体の水素添加物の数平均分子量（ M_n ）が上記数値範囲内であれば、ゴム成分との相溶性が良くなり、高グリップ性および低転がり抵抗の指標となる粘弾性特性が良好となる。

なお、原料成分重合体の水素添加物の数平均分子量（ M_n ）は、従来公知のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）解析の方法によって測定することができる。本発明においては、後述の実施例に記載の方法により測定した値である。

[0062] 原料成分重合体の水素添加物の1分子あたりのプロトン量が以下の条件：

$$0 \leq \text{芳香族プロトン量} \leq 30$$

$$0 \leq \text{オレフィンプロトン量} \leq 30$$

を満たすことが好ましく、

$$0 \leq \text{芳香族プロトン量} \leq 20$$

$$0 \leq \text{オレフィンプロトン量} \leq 20$$

を満たすことがより好ましく、

$$0 \leq \text{芳香族プロトン量} \leq 15$$

$$0 \leq \text{オレフィンプロトン量} \leq 10$$

を満たすことがさらに好ましく、

$$0 \leq \text{芳香族プロトン量} \leq 10$$

$$0 \leq \text{オレフィンプロトン量} \leq 5$$

を満たすことが特に好ましい。

原料成分重合体の水素添加物の1分子あたりのプロトン量が上記条件を満たせば、ゴム成分との相溶性が良くなり、高グリップ性および低転がり抵抗の指標となる粘弾性特性が良好となる。

なお、原料成分重合体の水素添加物の1分子あたりのプロトン量は、従来公知の ^1H NMRによって測定することができる。本発明においては、後述の実施例に記載の方法により測定した値である。

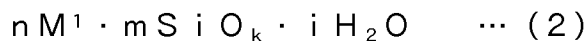
[0063] (他の樹脂)

重合体組成物には、原料成分重合体の水素添加物以外の他の樹脂がさらに

含まれてもよい。他の樹脂としては、例えば、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、クマロン系樹脂、およびフェノール系樹脂等が挙げられる。

[0064] (充填剤)

充填剤としては、シリカ、カーボンブラック、および下記式(2)で表される無機化合物(以下、「無機化合物(M)ともいう。」、強化用繊維(例えば、ガラス繊維や炭素繊維等の無機系繊維、ナイロンやポリエステル等の有機系繊維)、及び硫酸バリウム等を挙げることができる。これらの中でもシリカ、カーボンブラック及び無機化合物(M)よりなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。



(式(2)中、M¹は、アルミニウム、マグネシウム、チタン及びカルシウムのいずれかである特定金属、特定金属の酸化物、特定金属の水酸化物、特定金属の酸化物の水和物、及び特定金属の水酸化物の水和物よりなる群から選ばれる少なくとも1種である。nは1~5の整数であり、mは0~10の整数であり、kは2~5の整数であり、iは0~10の整数である。)

[0065] (シリカ)

シリカとしては、特に限定されないが、例えば、乾式法シリカ、湿式法シリカ、コロイダルシリカ、および沈降シリカ等が挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法シリカが好ましい。これらのシリカは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、シリカのBET比表面積(ISO 5794/1に準拠して測定する)は、40~350 m²/gの範囲が好ましく、80~300 m²/gの範囲が更に好ましく、120~250 m²/gの範囲が特に好ましい。BET比表面積がこの範囲であるシリカは、ゴム補強性と共役ジエン系重合体(A-1)中への分散性とを両立できる利点がある。このようなシリカとしては、東ソー・シリカ社製、商品名「ニプシルAQ」(BET比表面積=205 m²/g)、「ニプシルKQ」、デグッサ社製、商品名「ウルトラジルVN3」(BET比表面積=175 m²/g)等の市販品を用いることができる。

- [0066] 重合体組成物が含有するシリカは、比表面積の異なる2種以上の併用であってもよい。具体的には、CTAB（セチルトリメチルアンモニウムブロミド）比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、BET比表面積が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、アグリゲートサイズが 45 nm 以上である第1シリカと、CTAB比表面積が $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、BET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である第2シリカとを併用していてもよい。なお、シリカのCTAB比表面積は、ASTM D 3765-92に準拠して測定される。
- [0067] 重合体組成物は、CTAB比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、BET比表面積が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、アグリゲートサイズが 45 nm 以上である第1シリカと、CTAB比表面積が $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、BET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の第2シリカとを含有してもよい。このような第1シリカと第2シリカとを併用することにより、平均一次粒子径は小さいが比較的アグリゲートサイズの大きい第1シリカをゴム成分中に良好に分散させることが可能となる。これにより、シリカの分散性を改善し、優れたゴム破壊強度、耐摩耗性、低燃費性及び加工性を得ることができる。
- [0068] 第1シリカのCTAB比表面積は、好ましくは $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $195\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $197\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。CTAB比表面積が $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、ゴム破壊強度、耐摩耗性の充分な向上が得られ易くなる傾向がある。第1シリカのCTAB比表面積は、好ましくは $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。CTAB比表面積が $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、分散性に優れ、凝集しづらいため、物性を維持し易い傾向がある。
- [0069] 第1シリカのBET比表面積は、好ましくは $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $195\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $210\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。BET比表面積が $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、ゴム破壊強度、耐摩耗性の充分な向上が得られ易くなる傾向がある。第1シリカのBET比表面積は、好ましくは $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましく

は $260 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積が $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、分散性に優れ、凝集しづらいため、物性を維持し易い傾向がある。なお、シリカのBET比表面積は、ASTM D3037-81に準じて測定される。

[0070] 第1シリカのアグリゲートサイズは、 45 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上、より好ましくは 55 nm 以上、更に好ましくは 60 nm 以上である。また、第1シリカのアグリゲートサイズは、好ましくは 100 nm 以下、より好ましくは 80 nm 以下、更に好ましくは 70 nm 以下、特に好ましくは 67 nm 以下である。このようなアグリゲートサイズを有することにより、良好な分散性（加工性）を有しながら、優れた低燃費性、耐摩耗性を与えることができる。なお、シリカのアグリゲートサイズは、特開2011-140613号公報に記載の方法により測定できる。

[0071] 第1シリカの平均一次粒子径は、好ましくは 25 nm 以下、より好ましくは 22 nm 以下、更に好ましくは 17 nm 以下、特に好ましくは 14 nm 以下である。第1シリカの平均一次粒子径の下限は特に限定されないが、好ましくは 3 nm 以上、より好ましくは 5 nm 以上、更に好ましくは 7 nm 以上である。このような小さい平均一次粒子径を有しているものの、上記のアグリゲートサイズを有するカーボンブラックのような構造により、シリカの分散性（加工性）をより改善でき、低燃費性、耐摩耗性を更に改善できる。なお、シリカの平均一次粒子径は、シリカを透過型又は走査型電子顕微鏡により観察し、視野内に観察されたシリカの一次粒子400個以上について粒子径を測定し、その平均により求めることができる。

[0072] 第2シリカのCTAB比表面積は、好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。CTAB比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、補強性が高くなり、タイヤの製造に用いられる重合体組成物に必要な力学強度や耐摩耗性を確保し易くなる。第2シリカのCTAB比表面積は、好ましくは $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。CTAB比表面

積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、シリカの分散性が良くなり、ゴム破壊強度及び耐摩耗性を改善し易くなる。

[0073] 第2シリカのBET比表面積は、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、補強性が高くなり、タイヤの製造に用いられる重合体組成物に必要な力学強度や耐摩耗性を確保し易くなる。第2シリカのBET比表面積は、好ましくは $85\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積が $85\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、シリカの分散性が良くなり、ゴム破壊強度及び耐摩耗性を改善し易くなる。

[0074] 第2シリカの平均一次粒子径は、好ましくは 20 nm 以上、より好ましくは 25 nm 以上、更に好ましくは 30 nm 以上、特に好ましくは 35 nm 以上、最も好ましくは 55 nm 以上である。また、第2シリカの平均一次粒子径の上限は特に限定されないが、好ましくは 500 nm 以下、より好ましくは 200 nm 以下、更に好ましくは 100 nm 以下、特に好ましくは 70 nm 以下である。このような平均一次粒子径を有することにより、ゴム破壊強度及び耐摩耗性を改善することができる。

[0075] (カーボンブラック)

カーボンブラックとしては、特に限定されるものではなく、例えば、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFグレードのカーボンブラックが挙げられる。上記カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2SA)は、特に限定されないが、本開示の効果等がより優れることから、 $50\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $70\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。窒素吸着比表面積(N_2SA)は、カーボンブラック表面への窒素吸着量をJIS K6217-2:2001「第2部:比表面積の求め方—窒素吸着法—単点法」にしたがって測定した値である。カーボンブラックは、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。カーボンブラックの配合量は、ゴム成分100質量部に対して $1\sim 150$ 質量部の範囲が好ましく、 $5\sim 120$ 質量部の範囲

が更に好ましい。

[0076] (無機充填剤)

無機化合物 (M) の具体例としては、特定金属がアルミニウムである化合物として、例えば酸化アルミニウム、アルミナー水和物、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、酸化アルミニウムカルシウム ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_4$ 等) 等を；特定金属がマグネシウムである化合物として、例えば酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウムカルシウム ($CaMgSiO_4$)、タルク等を；特定金属がチタンである化合物として、例えば酸化チタン等を；特定金属がカルシウムである化合物として、例えば酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム等を、それぞれ挙げることができる。

[0077] 充填剤の含有量の合計は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 10 質量部以上 200 質量部以下であり、より好ましくは 30 質量部以上 150 質量部であり、さらに好ましくは 50 質量部以上 120 質量部以下である。

[0078] (シランカップリング剤)

シリカを配合する場合には、シランカップリング剤を配合することが好ましい。シランカップリング剤としては、公知のシランカップリング剤を用いることができる。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] ジスルフィド、3- [エトキシビス (3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ) シリル] -1-プロパンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン) およびその単独縮合物もしくは 3-メルカプトプロピルトリエトキシシランとの共縮合物が挙げられる。ビス [3- (トリエトキシシリル) プロピル] テトラスルフィドは、市販されているものを使用してもよく、例えば、エポニック社製の Si-69 が挙げられる。また、ビス [3- (

トリエトキシシリル) プロピル] ジスルフィドについても、市販されているものを使用してもよく、例えば、エボニック社製の S i - 7 5 が挙げられる。また、3 - [エトキシビス (3, 6, 9, 12, 15 - ペンタオキサオクタコサン - 1 - イルオキシ) シリル] - 1 - プロパンチオールについても、市販されているものを使用してもよく、例えば、エボニック社製の S i - 3 6 3 が挙げられる。また、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシランについても、市販されているものを使用してもよく、例えば、信越化学工業社製の K B M 8 0 3 が挙げられる。また、3 - オクタノイルチオ - 1 - プロピルトリエトキシシランについても、市販されているものを使用してもよく、例えば、モメンティブ社製の N X T - シランが挙げられる。また、3 - オクタノイルチオ - 1 - プロピルトリエトキシシランの縮合物は、市販されているものを使用してもよく、例えば、モメンティブ社製の N X T - Z 4 5 シランが挙げられる。これらのシランカップリング剤は、1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。シランカップリング剤の含有量は、シリカ 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 3 0 質量部以下が好ましく、2 質量部以上 2 0 質量部以下がより好ましい。

[0079] (その他の添加剤)

本発明の重合体組成物は、その機能を損なわない範囲で、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤、軟化剤、酸化防止剤、及び着色剤等のその他の添加剤を含んでいてもよい。

[0080] 加硫剤としては、粉末硫黄、沈降性硫黄、高分散性硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄、ジモルフォリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等の硫黄系加硫剤や、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、リサージ、p - キノンジオキシム、p - ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ - p - ベンゾキノン、ポリ - p - ジニトロベンゼン、メチレンジアニリン、フェノール樹脂、臭素化アルキルフェノール樹脂、塩素化アルキルフェノール樹脂等が挙げられる。加硫剤の含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0.1 質量部以上 1 0 質量部以下であり、より好ましくは 1 質量部以

上5質量部以下である。

[0081] 加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド (TETD)、テトラメチルチウラムモノスルフィド (TMTM) 等のチウラム系、ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド・アンモニア系、ジフェニルグアニジン (DPG) 等のグアニジン系、2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT)、ジベンゾチアジルジサルファイド (DM) 等のチアゾール系、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアמיד (CBS)、N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアמיד (BBS) 等のスルフェンアמיד系、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛 (ZnPDC) 等のジチオカルバミン酸塩系挙げられる。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質量部以上10質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上5質量部以下である。

[0082] 加硫促進助剤としては、脂肪酸、脂肪酸亜鉛、脂肪酸亜鉛塩及び酸化亜鉛等が挙げられる。脂肪酸としては、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸等を用いることができる。脂肪酸亜鉛としては、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、酪酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛等を用いることができる。脂肪酸亜鉛塩としては前記脂肪酸亜鉛の塩を用いることができる。加硫促進助剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上10質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上5質量部以下である。

[0083] 老化防止剤としては、例えば、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系、ヒンダードフェノール系等の化合物が挙げられる。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質量部以上10質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上5質量部以下である。

[0084] 酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキソトルエン (BHT)、ブチルヒドロキシアニソール (BHA) 等が挙げられる。酸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質量部以上10質量部

以下であり、より好ましくは1質量部以上5質量部以下である。

[0085] 軟化剤としては、従来公知のものを用いることができ、特に制限されるものではないが、アロマオイル、パラフィンオイル、ナフテンオイル等の石油系軟化剤や、パーム油、ひまし油、綿実油、大豆油等の植物系軟化剤等が挙げられる。使用の際にはこれらの中から1種単独で又は2種以上を適宜選択使用すればよい。軟化剤を含有する場合には、取り扱い容易性の観点から、上述した軟化剤の中でも、25℃等の常温で液体であるもの、例えば、アロマオイル、パラフィンオイル、ナフテンオイル等の石油系軟化剤を含有することが好ましく、特にアロマオイルが好ましい。軟化剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して好ましくは10質量部以上200質量部以下であり、より好ましくは20質量部以上100質量部以下である。

[0086] 着色剤としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。着色剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上10質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上5質量部以下である。

[0087] その他の添加剤は、公知のゴム用混練機、例えば、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー等でゴム成分と混練し、任意の条件で加硫して重合体組成物として使用することができる。その他の添加剤の添加量は、本発明の目的に反しない限り、従来一般的な含有量とすることができる。

[0088] [重合体組成物の製造方法]

本発明の重合体組成物の製造方法は、少なくとも上記のゴム成分と上記の原料成分重合体の水素添加物とを混練する工程を含んでなる。重合体組成物の製造方法は、好ましくは、さらに上記の加硫剤を混練する工程を含んでなるものであってもよい。より好ましくは、さらに該加硫剤と上記の加硫促進剤を混練する工程を含んでなるものであってもよい。

[0089] また、重合体組成物の製造方法は、重合体組成物の機能を損なわない範囲で、上記のその他の添加剤を適宜配合して、混練することができる。

[0090] 重合体組成物の製造には、従来公知の混練装置を用いることができ、混練温度や時間、配合順序等を適宜選択することができる。

[0091] [ゴム製品]

本発明の重合体組成物を用いて、従来公知の方法および当業者に広く知られた技術常識によりゴム製品を製造することができる。ゴム製品としては、タイヤ、タイヤ以外の自動車用ゴム部品（外装、内装、ウェザーストリップ類、ブーツ類、マウント類、シール類、シーラー類、ガスケット類）、ホース、ベルト、シート、防振ゴム、ローラー、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防舷材、医療用ゴム（シリンジガスケット、チューブ、カテーテル）、ガスケット（家電用、建築用）、アスファルト改質剤、グリップ類、玩具、靴、サンダル、キーパッド、ギア、ペットボトルキャプライナー等が挙げられる。これらの中でも、タイヤが好ましい。

[0092] [タイヤ]

例えば、重合体組成物を押し出し、次いで、タイヤ成型機を用いて成形した後、加硫機を用いて加熱、加圧することにより架橋が形成され、タイヤを製造することができる。タイヤの形状、構造、大きさ及び材質としては、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。また、タイヤの用途としては、特に制限はなく、例えば、乗用車用タイヤ、重荷重用タイヤ、モーターサイクル（自動二輪車）用タイヤ、およびスタッドレスタイヤ等が挙げられる。本発明の重合体組成物を用いて製造したタイヤは高グリップ性および低転がり抵抗を有する。

[0093] 本発明の重合体組成物はタイヤの各部に適用することができる。タイヤの適用部としては、特に制限はなく、タイヤトレッド、サイドウォール、カーカス、インナーライナー、アンダートレッド、ベルト部など、目的に応じて適宜選択することができる。これらの中でも、タイヤトレッドおよびサイドウォールが特に好適である。

実施例

[0094] 以下に実施例および比較例を挙げて本発明を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。重合体及びゴムの各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0095] (1) 結合スチレン含量 (%、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量に相当する。) : 重クロロホルムを溶媒として用い、500MHzの¹H-NMR測定によって算出した。

(2) 芳香族ビニル化合物短連鎖の含有割合 : 及び (3) 芳香族ビニル化合物長連鎖の含有割合 : 田中らの方法 [Polymer, 22, 1721 (1981)] にしたがって、スチレンブタジエン共重合ゴムをオゾンによって分解した後、下記の条件にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 装置「Alliance HPLC」(ウォーターズ社製) によって測定を行い、得られたGPC曲線のピーク頂点 (ピークが複数存在する場合は、各々のピークに対して) に相当する保持時間からポリスチレン換算の分子量を求め、ピークに対応するスチレン連鎖数を求めた。また各ピークの面積比から、芳香族ビニル化合物短連鎖の含有割合及び芳香族ビニル化合物長連鎖の含有割合を算出した。

(GPC条件)

- ・カラム : 商品名「GPC KF-801」(レゾナック社製) 2本
- ・カラム温度 : 40℃
- ・移動相 : テトラヒドロフラン
- ・流速 : 0.6 ml / 分
- ・サンプル濃度 : 0.2 wt %

(4) ビニル基含量 (%) : 500MHzの¹H-NMR測定によって算出した。

(5) 重合体の重量平均分子量 : 下記の条件にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 装置「HLC-8120GPC」(東ソー株式会社製) によって測定を行い、得られたGPC曲線の最大ピーク頂点に相当する保持時間から、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) を求めた。

(GPC条件)

- ・カラム：商品名「GMHXL」（東ソー社製）2本
- ・カラム温度：40℃
- ・移動相：テトラヒドロフラン
- ・流速：1.0 ml / 分
- ・サンプル濃度：10 mg / 20 ml

[0096] <共役ジエン系重合体（A-1）の製造例>

（スチレンブタジエンゴム（SSBR）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、シクロヘキササン2000g、ビニル含量調整剤としてテトラヒドロフラン2.5mL、カリウム化合物として4-ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム0.08mmol、並びに、重合モノマーとしてスチレン175g及び1,3-ブタジエン150gを仕込んだ。反応器の内容物の温度を35℃に調整した後、重合開始剤としてn-ブチルリチウム3.7mmolを添加して重合を開始した。重合転化率が20%に達した時点で（内容物の温度が45℃に達した時点に相当）、1,3-ブタジエン（追加分）175gを25分間かけて一定の供給速度で反応器内に添加した。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（重合開始から35分経過後に）、末端変性剤として3-(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3.7mmolを添加し、10分間攪拌した。攪拌後の重合体溶液に、老化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを4.40g添加した後、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、130℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことにより変性共役ジエン系重合体（以下、単に「スチレンブタジエンゴム(SSBR)1」ともいう）を得た。

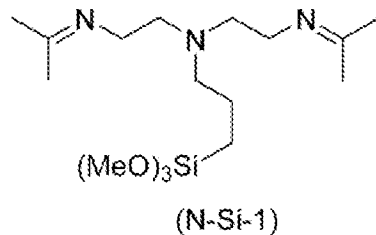
[0097] （スチレンブタジエンゴム（SSBR）2）

窒素置換された内容積50リットルのオートクレーブ反応器（1基目の反

応器)に、モノマーとして1, 3-ブタジエンを83 g/分、スチレンを28 g/分、溶媒としてシクロヘキサンを745 g/分、ビニル基含量調整剤(ランダマイザー)としてテトラヒドロフランを1.2 g/分、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを55 mg/分の速度で連続的にチャージし、反応器内の温度を75℃でコントロールした。

1基目の反応器から重合体溶液を860 g/分の速度で連続的にデスチャージし、デスチャージした重合体溶液に、下記式(N-Si-1)で示す化合物を115 mg/分の速度で添加し、2基目の反応器に連続的に導入し反応を行った。2基目の反応器の出口にて、ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを、ポリマー100質量部に対して0.88質量部になるよう添加した。このようにして製造した重合体溶液をスチームストリッピングにより脱溶媒を行い、130℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことにより変性共役ジエン系重合体(以下、単に「スチレンブタジエンゴム(SSBR)2」ともいう)を得た。

[化2]



[0098] (スチレンブタジエンゴム(SSBR)3)

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2000 g、ビニル含量調整剤としてテトラヒドロフラン5.6 mL、並びに、重合モノマーとしてスチレン175 g及び1, 3-ブタジエン150 gを仕込んだ。反応器の内容物の温度を45℃に調整した後、重合開始剤としてn-ブチルリチウム3.7 mmolを添加して重合を開始した。重合転化率が20%に達した時点で(内容物の温度が60℃に達した時点に相当)、1, 3-ブタジエン(追加分)175 gを25分間かけて一定の供給速

度で反応器内に添加した。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（重合開始から35分経過後に）、末端変性剤として3-（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3.7mmolを添加し、10分間攪拌した。攪拌後の重合体溶液に、老化防止剤として2，6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを4.40g添加した後、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、130℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことにより変性共役ジエン系重合体（以下、単に「スチレンブタジエンゴム(SSBR)3」ともいう）を得た。

[0099]（スチレンブタジエンゴム(SSBR)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、シクロヘキササン2000g、ビニル含量調整剤として2，2-ジ（2-テトラヒドロフリル）プロパン0.23mmol、カリウム化合物として4-ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム0.15mmol、並びに、重合モノマーとしてスチレン125g及び1，3-ブタジエン200gを仕込んだ。反応器の内容物の温度を40℃に調整した後、重合開始剤としてn-ブチルリチウム3.7mmolを添加して重合を開始した。重合転化率が20%に達した時点で（内容物の温度が50℃に達した時点に相当）、1，3-ブタジエン（追加分）175gを25分間かけて一定の供給速度で反応器内に添加した。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（重合開始から35分経過後に）、末端変性剤として3-（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3.7mmolを添加し、10分間攪拌した。攪拌後の重合体溶液に、老化防止剤として2，6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを4.40g添加した後、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、130℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことにより変性共役ジエン系重合体（以下、単に「スチレンブタジエンゴム(SSBR)4」ともいう）を得た。

[0100] (スチレンブタジエンゴム (SSBR) 5)

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2000g、ビニル含量調整剤としてテトラヒドロフラン1.5mL、並びに、重合モノマーとしてスチレン100g及び1,3-ブタジエン180gを仕込んだ。反応器の内容物の温度を75℃に調整した後、重合開始剤としてn-ブチルリチウム3.0mmolを添加して重合を開始した。重合転化率が20%に達した時点で（反応開始後5分に達した時点に相当）、1,3-ブタジエン（追加分）120gを30分間かけて一定の供給速度で反応器内に添加した。重合は等温条件で実施し、最高温度は85℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で（重合開始から35分経過後に）、末端変性剤として3-(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3.0mmolを添加し、10分間攪拌した。攪拌後の重合体溶液に、老化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを3.52g添加した後、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、130℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことにより変性共役ジエン系重合体（以下、単に「スチレンブタジエンゴム(SSBR)5」ともいう）を得た。

[0101] 上記で得たSSBR1～5の詳細を下記表1に示した。

[表1]

| | SSBR1 | SSBR2 | SSBR3 | SSBR4 | SSBR5 |
|-------------------|--------|---------|--------|--------|--------|
| 結合スチレン含量(%) | 35 | 25 | 35 | 25 | 25 |
| 芳香族ビニル化合物単連鎖の含有割合 | 32 | 83 | 78 | 37 | 82 |
| 芳香族ビニル化合物長連鎖の含有割合 | 3 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| ビニル基含量(%) | 25 | 25 | 25 | 20 | 20 |
| 変性後の重量平均分子量 | 359000 | 1080000 | 348000 | 360000 | 357000 |
| 変性後の分子量分布 | 1.3 | 2.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 窒素含有基の有無 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 |
| ヒドロカルビルオキシシリル基の有無 | 有 | 有 | 有 | 有 | 有 |

[0102] <原料成分重合体の水素添加物の準備>

以下の樹脂1～7を準備した。

- ・樹脂1（ENEOS社製、商品名：HB125、水添炭化水素樹脂、原料

- : DCPD・芳香族オレフィン含有C9留分含有)
- ・樹脂2 (ENEOS社製、商品名: PR803、水添炭化水素樹脂、原料
: DCPD・芳香族オレフィン含有C9留分含有)
- ・樹脂3 (ENEOS社製、商品名: PR801、水添炭化水素樹脂、原料
: DCPD・芳香族オレフィン含有C9留分含有)
- ・樹脂4 (ENEOS社製、商品名: OP501、水添炭化水素樹脂、原料
: DCPD含有)
- ・樹脂5 (ENEOS社製、商品名: HA103、水添炭化水素樹脂、原料
: DCPD含有)
- ・樹脂6 (ENEOS社製、商品名: HA085、水添炭化水素樹脂、原料
: DCPD含有)
- ・樹脂7 (ENEOS社製、商品名: HA125、水添炭化水素樹脂、原料
: DCPD含有)

[0103] <樹脂の評価>

(数平均分子量 (M_n) の測定)

上記の各樹脂を10g/Lの濃度となるようテトロヒドロフランに溶解させてサンプルとし、測定には東ソー社製HLC-8320GPC (使用カラム: TSK gel SuperHZカラムシリーズ) を用いた。得られたRI曲線からAgilent社製ポリスチレンキット (EasiVial PS-MおよびPS-L) によって予め作成した検量線にて数平均分子量M_nを算出した。算出結果を表2に示した。

[0104] (プロトン量の測定)

上記の各樹脂について、以下の測定手順1~3によりプロトン量を測定した。測定結果を表2に示した。

1. 樹脂10mg、標準物質 (テレフタル酸ジメチル) 5.5mgを1gの重クロロホルムに溶かしたサンプルの¹H NMRを測定した。なお、標準物質は樹脂の芳香族領域とピークが被らないものを選定した。

2. 内部標準法によりサンプル中の芳香族プロトン個数を定量した。仕込み

量よりサンプル中には $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 程度のテレフタル酸ジメチルが含まれており、内部標準の芳香環プロトン（4H）の積分値を1.00とした時の、樹脂のオレフィン領域4.5–6.0 ppm、芳香族領域6.0–7.5 ppmの積分値から対応するプロトン量を算出した。また、芳香族領域と重なる重クロロホルム残留分由来のプロトンについては、あらかじめ樹脂無しサンプルでブランク測定した値を差し引くことで影響を無視することができる。

3. 上記で算出された各樹脂のMnから、1分子に含まれる芳香族プロトン数を算出した。

[0105] [表2]

| | 樹脂 1 | 樹脂 2 | 樹脂 3 | 樹脂 4 | 樹脂 5 | 樹脂 6 | 樹脂 7 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 数平均分子量(Mn) | 408 | 446 | 433 | 423 | 403 | 359 | 410 |
| 芳香族プロトン(個/1分子) | 1.4 | 4.8 | 3.9 | 0.8 | 1.3 | 0.3 | 0.4 |
| オレフィンプロトン(個/1分子) | 0.3 | 0.1 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.0 |

[0106] <試験例 1>

[実施例 1]

以下の各成分を、250 mL ニーダー（東洋精機社製ラボプラスチックミル B 250）を用いて混練し、重合体組成物を得た。混練条件は、温調70℃、回転数50 rpm、混練時間：ゴム成分の素練り0.5分→シリカおよび添加剤の添加後の混練1.5分→混練2分（混練時のゴム温度は150℃で保持）であった。

- ・SSBR 1 60質量部
- ・SSBR 2 40質量部
- ・シリカ（Solvay製、商品名：1165MP） 70質量部
- ・カーボンブラック（東海カーボン社製、商品名：シーストKH） 5.60質量部
- ・酸化亜鉛3号（東邦亜鉛社製、商品名：銀嶺R） 3質量部
- ・ステアリン酸（新日本理化製、商品名：ステアリン酸300） 2質量部
- ・老化防止剤（大内新興化学社製、商品名：ノクラック6C） 1質量部

- ・ シランカップリング剤 (E v o n i k社製、商品名 : S i 7 5)
5. 6 0 質量部
- ・ 樹脂 1
1 5. 0 質量部
- ・ 硫黄 (細井化学社製、商品名 : オイル硫黄 3 2 5 メッシュ (5 %))
1. 2 0 質量部
- ・ 加硫促進剤 1 (大内新興化学社製、商品名 : ノクセラー C Z)
1. 4 4 質量部
- ・ 加硫促進剤 2 (大内新興化学社製、商品名 : ノクセラー D)
1. 2 0 質量部

[0107] [実施例 2]

樹脂 1 の代わりに樹脂 2 を 1 5. 0 質量部添加した以外は実施例 1 と同様に
にして、重合体組成物を得た。

[0108] [実施例 3]

樹脂 1 の代わりに樹脂 3 を 1 5. 0 質量部添加した以外は実施例 1 と同様に
にして、重合体組成物を得た。

[0109] [実施例 4]

樹脂 1 の代わりに樹脂 4 を 1 5. 0 質量部添加した以外は実施例 1 と同様に
にして、重合体組成物を得た。

[0110] [実施例 5]

樹脂 1 の代わりに樹脂 5 を 1 5. 0 質量部添加した以外は実施例 1 と同様に
にして、重合体組成物を得た。

[0111] [実施例 6]

樹脂 1 の代わりに樹脂 6 を 1 5. 0 質量部添加した以外は実施例 1 と同様に
にして、重合体組成物を得た。

[0112] [比較例 1]

樹脂 1 の代わりに樹脂 8 (α -メチルスチレンのホモオリゴマー、C r a
y V a l l e y 社製、商品名 : W-140、数平均分子量 (Mn) 170
1) を 1 5. 0 質量部添加した以外は実施例 1 と同様に、重合体組成物

を得た。

[0113] [比較例 2]

樹脂 1 の代わりに樹脂 9（未水添石油樹脂、原料：C 5 留分・C 9 留分含有、東ソー社製、商品名：ペトロタック 1 0 0 V、数平均分子量（Mn）9 5 5）を 1 5. 0 質量部添加した以外は、実施例 1 と同様にして、重合体組成物を得た。

[0114] [物性評価]

（粘弾性）

上記で得られた各重合体組成物を用いて、金型（ダンベル社製、型番：M P - 1 2 4 N J）を用いて、1 6 0 °C および 2 0 M P a の条件で 3 0 分間加熱加圧して、ゴムシート（厚さ 2 m m、縦 1 5 0 m m、横 1 5 0 m m）を得た。

続いて、得られたゴムシートについて、粘弾性測定装置（U B M 社製 R h e o g e l E - 4 0 0 0）を用いて、J I S K 6 3 9 4 に準拠して、歪み 2 0 μ m（約 0. 1 %）、周波数 1 0 H z の条件下で、測定温度 0 °C および 6 0 °C における $\tan \delta$ を求めた。測定結果を表 3 に示した。 $\tan \delta$ （0 °C）の値は数値が大きい程、グリップ性に優れることを示し、 $\tan \delta$ （6 0 °C）の値は数値が大きい程、転がり抵抗が低くなることを示す。なお、 $\tan \delta$ の各結果について、実施例 1 ~ 6 および比較例 1 は、比較例 2 の値を 1 0 0 とした場合の相対値として記載した。

[0115]

[表3]

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SSBR1 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| SSBR2 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| シリカ | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| カーボンブラック | 5.60 | 5.60 | 5.60 | 5.60 | 5.60 | 5.60 | 5.60 | 5.60 |
| 酸化亜鉛 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ステアリン酸 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 老化防止剤(ノクラック 6C) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| シランカップリング剤(Si75) | 5.60 | 5.60 | 5.60 | 5.60 | 5.60 | 5.60 | 5.60 | 5.60 |
| 樹脂1 | 15.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 樹脂2 | 0 | 15.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 樹脂3 | 0 | 0 | 15.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 樹脂4 | 0 | 0 | 0 | 15.0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 樹脂5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 15.0 | 0 | 0 | 0 |
| 樹脂6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 15.0 | 0 | 0 |
| 樹脂8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 15.0 | 0 |
| 樹脂9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 15.0 |
| 硫黄(5%油処理) | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 |
| 加硫促進剤(ノクセラ-CZ) | 1.44 | 1.44 | 1.44 | 1.44 | 1.44 | 1.44 | 1.44 | 1.44 |
| 加硫促進剤(ノクセラ-D) | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 |
| tan δ (0°C) | 103 | 116 | 119 | 128 | 115 | 110 | 95 | 100 |
| tan δ (60°C) | 126 | 120 | 120 | 115 | 118 | 120 | 79 | 100 |

重合体組成物
組成
(質量部)

粘弾性

[0116] <試験例 2>

[実施例 7]

樹脂 1 の代わりに樹脂 7 を 15.0 質量部添加した以外は実施例 1 と同様にして、重合体組成物を得た。

[0117] [実施例 8]

スチレンブタジエンゴムとして S S B R 1 を 7 質量部、S S B R 2 を 40 質量部、S S B R 3 を 53 質量部添加した以外は実施例 7 と同様にして、重合体組成物を得た。

[0118] [比較例 3]

スチレンブタジエンゴムとして S S B R 2 を 40 質量部、S S B R 3 を 60 質量部添加した以外は実施例 7 と同様にして、重合体組成物を得た。

[0119] [物性評価]

(粘弾性)

試験例 1 と同様にして、各重合体組成物を用いてゴムシートを得た。続いて、得られたゴムシートについて、測定温度 0℃および 60℃における $\tan \delta$ を求めた。測定結果を表 4 に示した。なお、 $\tan \delta$ の各結果について、実施例 7 および 8 は、比較例 3 の値を 100 とした場合の相対値として記載した。

[0120]

[表4]

| | | 実施例 7 | 実施例 8 | 比較例 3 |
|-----------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|
| 重合体組成物 組成 (質量部) | SSBR1 | 60 | 7 | 0 |
| | SSBR2 | 40 | 40 | 40 |
| | SSBR3 | 0 | 53 | 60 |
| | シリカ | 70 | 70 | 70 |
| | カーボンブラック | 5.60 | 5.60 | 5.60 |
| | 酸化亜鉛 | 3 | 3 | 3 |
| | ステアリン酸 | 2 | 2 | 2 |
| | 老化防止剤(ノクラック 6C) | 1 | 1 | 1 |
| | シランカップリング剤(Si75) | 5.60 | 5.60 | 5.60 |
| | 樹脂7 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | 硫黄(5%油処理) | 1.20 | 1.20 | 1.20 |
| | 加硫促進剤(ノセラー CZ) | 1.44 | 1.44 | 1.44 |
| | 加硫促進剤(ノセラー D) | 1.20 | 1.20 | 1.20 |
| 粘弾性 | $\tan \delta (0^\circ\text{C})$ | 122 | 105 | 100 |
| | $\tan \delta (60^\circ\text{C})$ | 107 | 107 | 100 |

[0121] <試験例 3>

[実施例 9]

スチレンブタジエンゴムとしてSSBR2を40質量部、SSBR4を60質量部添加した以外は実施例7と同様にして、重合体組成物を得た。

[0122] [比較例 4]

スチレンブタジエンゴムとしてSSBR2を40質量部、SSBR5を60質量部添加した以外は実施例9と同様にして、重合体組成物を得た。

[0123] [物性評価]

(粘弾性)

試験例1と同様にして、各重合体組成物を用いてゴムシートを得た。続いて、得られたゴムシートについて、測定温度0℃および60℃における $\tan \delta$ を求めた。測定結果を表5に示した。なお、 $\tan \delta$ の各結果について、実施例9は、比較例4の値を100とした場合の相対値として記載した。

[0124]

[表5]

| | | 実施例 9 | 比較例 4 |
|-----------------------|----------------------------------|-------|-------|
| 重合体組成物 組成 (質量部) | SSBR2 | 40 | 40 |
| | SSBR4 | 60 | 0 |
| | SSBR5 | 0 | 60 |
| | シリカ | 70 | 70 |
| | カーボンブラック | 5.60 | 5.60 |
| | 酸化亜鉛 | 3 | 3 |
| | ステアリン酸 | 2 | 2 |
| | 老化防止剤(ノクラック 6C) | 1 | 1 |
| | シランカップリング剤(Si75) | 5.60 | 5.60 |
| | 樹脂7 | 15.0 | 15.0 |
| | 硫黄(5%油処理) | 1.20 | 1.20 |
| | 加硫促進剤(ノセラー CZ) | 1.44 | 1.44 |
| | 加硫促進剤(ノセラー D) | 1.20 | 1.20 |
| 粘弾性 | $\tan \delta (0^\circ\text{C})$ | 127 | 100 |
| | $\tan \delta (60^\circ\text{C})$ | 102 | 100 |

[0125] <試験例 4 >

[実施例 10]

シリカの添加量を100質量部に変更し、シランカップリング剤の添加量を8.0質量部に変更し、樹脂7の添加量を40.0質量部に変更した以外は実施例7と同様にして、重合体組成物を得た。

[0126] [比較例 5]

樹脂7の代わりに樹脂10 (α -メチルスチレンのホモオリゴマー、Cray Valley社製、商品名:W-100、数平均分子量(Mn)739)を40.0質量部添加した以外は実施例10と同様にして、重合体組成物を得た。

[0127] [物性評価]

(粘弾性)

試験例1と同様にして、各重合体組成物を用いてゴムシートを得た。続いて、得られたゴムシートについて、測定温度0℃および60℃における $\tan \delta$ を求めた。測定結果を表6に示した。なお、 $\tan \delta$ の各結果について、実施例10は、比較例5の値を100とした場合の相対値として記載した

。

[0128] [表6]

| | | 実施例 10 | 比較例 5 |
|----------------------------------|------------------|---------------------------------|-------|
| 重合体組成物 組成 (質量部) | SSBR1 | 60 | 60 |
| | SSBR2 | 40 | 40 |
| | シリカ | 100 | 100 |
| | カーボンブラック | 5.60 | 5.60 |
| | 酸化亜鉛 | 3 | 3 |
| | ステアリン酸 | 2 | 2 |
| | 老化防止剤(ノクラック 6C) | 1 | 1 |
| | シランカップリング剤(Si75) | 8.0 | 8.0 |
| | 樹脂7 | 40.0 | 0 |
| | 樹脂10 | 0 | 40.0 |
| | 硫黄(5%油処理) | 1.20 | 1.20 |
| | 加硫促進剤(ノセラー CZ) | 1.44 | 1.44 |
| | 加硫促進剤(ノセラー D) | 1.20 | 1.20 |
| | 粘弾性 | $\tan \delta (0^\circ\text{C})$ | 122 |
| $\tan \delta (60^\circ\text{C})$ | | 107 | 100 |

請求の範囲

- [請求項1] 共役ジエン系重合体（A-1）を含むゴム成分と、
五員環を有する脂環式構造を有するオレフィンを含む原料成分重合体の水素添加物、および、芳香族オレフィンを含むC9留分および五員環を有する脂環式構造を有するオレフィンを含む原料成分重合体の水素添加物からなる群から選択される少なくとも1種と、
を含む重合体組成物であって、
前記共役ジエン系重合体（A-1）が、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含み、
芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量が、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位との合計量に対して、5質量%以上60質量%以下であり、
芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量に対して、芳香族ビニル化合物が連続していない芳香族ビニル化合物単連鎖が40質量%未満であり、かつ芳香族ビニル化合物単位が8個以上連なった芳香族ビニル化合物長連鎖が10質量%以下である、重合体組成物。
- [請求項2] 前記五員環を有する脂環式構造を有するオレフィンが、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、およびメチルシクロペンタジエンからなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の重合体組成物。
- [請求項3] 前記芳香族オレフィンを含むC9留分が、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、スチレン、インデン、およびメチルインデンからなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の重合体組成物。
- [請求項4] 前記原料成分重合体の水素添加物の1分子あたりのプロトン量が以下の条件：
 $0 \leq \text{芳香族プロトン量} \leq 30$

$0 \leq \text{オレフィンプロトン量} \leq 30$

を満たす、請求項1に記載の重合体組成物。

- [請求項5] 前記原料成分重合体の水素添加物の数平均分子量 (M_n) が 2000 g/mol 未満である、請求項1に記載の重合体組成物。
- [請求項6] 前記共役ジエン系重合体 (A-1) の含有量が、前記ゴム成分全量の5質量%以上である、請求項1に記載の重合体組成物。
- [請求項7] 前記共役ジエン系重合体 (A-1) が、窒素含有基とヒドロカルビルオキシシリル基とを有する、請求項1に記載の重合体組成物。
- [請求項8] 充填剤をさらに含む、請求項1に記載の重合体組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の重合体組成物を用いて形成されたゴム製品。
- [請求項10] 前記ゴム製品が、タイヤ、タイヤトレッド、およびサイドウォールからなる群から選択される、請求項9に記載のゴム製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011131

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|--|
| <i>C08L 9/06</i> (2006.01)i; <i>C08C 19/44</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i; <i>C08L 15/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 45/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 57/00</i> (2006.01)i FI: C08L9/06; C08L45/00; C08L15/00; C08K3/013; C08C19/44; C08L57/00 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08C19/00-19/44; C08F6/00-246/00;301/00 | | |
| 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 | | |
| 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 | JP 2020-33549 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 05 March 2020 (2020-03-05) claims, paragraphs [0037]-[0085], [0151]-[0153], example 9 | 1-10 |
| A | JP 2022-66144 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 28 April 2022 (2022-04-28) entire text | 1-10 |
| A | WO 2022/255314 A1 (ENEOS CORP.) 08 December 2022 (2022-12-08) entire text | 1-10 |
| A | WO 2019/207925 A1 (JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 31 October 2019 (2019-10-31) entire text | 1-10 |
| A | JP 2009-108193 A (TOSOH CORP.) 21 May 2009 (2009-05-21) entire text | 1-10 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 09 May 2024 | | Date of mailing of the international search report 21 May 2024 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

| |
|---|
| International application No. PCT/JP2024/011131 |
|---|

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| JP | 2020-33549 | A | 05 March 2020 | CN 110862590 A claims , paragraphs [0176]- [0281], [0409]-[0454], example 9 KR 10-2020-0024722 A | |
| JP | 2022-66144 | A | 28 April 2022 | EP 3988327 A1 entire text | |
| WO | 2022/255314 | A1 | 08 December 2022 | CN 117396528 A entire text KR 10-2024-0008376 A | |
| WO | 2019/207925 | A1 | 31 October 2019 | (Family: none) | |
| JP | 2009-108193 | A | 21 May 2009 | (Family: none) | |

| | | |
|--|--|--------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 9/06(2006.01)i; C08C 19/44(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08L 15/00(2006.01)i; C08L 45/00(2006.01)i; C08L 57/00(2006.01)i FI: C08L9/06; C08L45/00; C08L15/00; C08K3/013; C08C19/44; C08L57/00 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08C19/00-19/44; C08F6/00-246/00;301/00 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 | JP 2020-33549 A (旭化成株式会社) 05.03.2020 (2020-03-05) 特許請求の範囲, 0037-0085, 0151-0153, 実施例9 | 1-10 |
| A | JP 2022-66144 A (旭化成株式会社) 28.04.2022 (2022-04-28) 全文 | 1-10 |
| A | WO 2022/255314 A1 (ENEOS株式会社) 08.12.2022 (2022-12-08) 全文 | 1-10 |
| A | WO 2019/207925 A1 (JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 31.10.2019 (2019-10-31) 全文 | 1-10 |
| A | JP 2009-108193 A (東ソー株式会社) 21.05.2009 (2009-05-21) 全文 | 1-10 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 | 09.05.2024 | 国際調査報告の発送日 21.05.2024 |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） ▲高▼橋 理絵 4W 5797 電話番号 03-3581-1101 内線 3495 | |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/011131

| 引用文献 | | | 公表日 | パテントファミリー文献 | | | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|--|-----------------|----|-----|
| JP | 2020-33549 | A | 05.03.2020 | CN | 110862590 | A | |
| | | | | 特許請求の範囲, 0 1 7 6 - 0 2 8 1, 0 4 0 9 - 0 4 5 4, 実施例 9 | | | |
| | | | | KR | 10-2020-0024722 | A | |
| JP | 2022-66144 | A | 28.04.2022 | EP | 3988327 | A1 | |
| | | | | 全文 | | | |
| WO | 2022/255314 | A1 | 08.12.2022 | CN | 117396528 | A | |
| | | | | 全文 | | | |
| | | | | KR | 10-2024-0008376 | A | |
| WO | 2019/207925 | A1 | 31.10.2019 | (ファミリーなし) | | | |
| JP | 2009-108193 | A | 21.05.2009 | (ファミリーなし) | | | |