

(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  
2015年9月17日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/137295 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 21/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)  
B60C 1/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)  
C08C 19/28 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056903
- (22) 国際出願日: 2015年3月10日(10.03.2015)
- (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 2014-051806 2014年3月14日(14.03.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 香田 大輔(KODA, Daisuke); 〒3140197 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 平田 恵(HIRATA, Kei); 〒3140197 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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: RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a rubber composition having excellent filler dispersability, a crosslinked product having excellent wear resistance and other properties, and a tire using said composition or said crosslinked product in a portion thereof and enabling improved rolling resistance performance, as well as improved steering stability and improved ice grip performance. [Solution] A rubber composition containing, with respect to 100 parts by mass of a solid rubber (A): 0.1-10 parts by mass of a modified liquid diene rubber (B) obtained by adding a modified compound to a native liquid diene rubber (B') and having a functional group derived from said modified compound; and 20-150 parts by mass of a filler (C). The modified liquid diene rubber (B) satisfies the following (i)-(iv): (i) butadiene units are included in the amount of 50 mass% or more with respect to the total monomer units; (ii) the weight-average molecular weight (Mw) is 25,000-120,000; (iii) the modified compound is added in the amount of 3-40 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the native liquid diene rubber (B'); and (iv) the average number of functional groups per molecule of the modified liquid diene rubber (B) is 5-80 groups.

(57) 要約: [課題] フィラーの分散性に優れるゴム組成物、更に耐摩耗性等に優れる架橋物、転がり抵抗性能が向上し、操縦安定性の向上及びアイスグリップ性能の向上が両立できる該組成物又は該架橋物を一部に用いたタイヤを提供する。[解決手段] 固形ゴム(A) 100質量部に対して、未変性の液状ジエン系ゴム(B')に変性化合物を付加することにより得られる、該変性化合物に由来する官能基を有する変性液状ジエン系ゴム(B)を0.1~10質量部及びフィラー(C)を20~150質量部含有するゴム組成物であり、前記変性液状ジエン系ゴム(B)が、下記(i)~(iv)、(i)ブタジエン単位を全単量体単位に対し50質量%以上含有する、(ii)重量平均分子量(Mw)が25,000~120,000、(iii)変性化合物の付加量が、未変性の液状ジエン系ゴム(B') 100質量部に対し3~40質量部、(iv)変性液状ジエン系ゴム(B)一分子当たりの平均官能基数が5~80個、を満たすゴム組成物。

WO 2015/137295 A1

## 明 細 書

発明の名称： ゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明はゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来から、天然ゴムやスチレンブタジエンゴム等のゴム成分に対してシリカやカーボンブラック等のフィラーを配合することにより機械強度を向上させたゴム組成物が、耐摩耗性や機械強度を必要とするタイヤ用途に広く使用されている。またフィラーを配合したゴム組成物は、ゴムの混練時や圧延、押出時の粘度が高いため、加工性や流動性の改良を目的としプロセスオイル等が可塑剤として使用される。

[0003] しかし、前述のタイヤ用途等においては、製造時に適度な機械強度及び硬度などの物性を有していたとしても、長期間の使用によりゴムの性能が変化してしまう問題がある。これはゴムの内部から外部に可塑剤等が移行することにより生じるものである。

[0004] このような、可塑剤等の移行を抑制する一つの方法として、ゴム組成物にプロセスオイル等の従来の可塑剤にかえて液状ジエン系ゴムを用いる方法がある。このようにして作製されるゴム組成物及び架橋物は、ゴム組成物の加工性に優れるだけでなく、架橋後に該成分が移行してしまうことが抑制される点で優れたものである（例えば特許文献1及び2参照）。

[0005] しかしながら、液状ジエン系ゴムをゴム組成物に含有させた場合であっても、フィラーの分散性が十分ではない場合もあり、また、該ゴム組成物から得られる架橋物は、機械強度、耐摩耗性の物性が必ずしも十分ではない場合があった。更に、ゴム組成物から得られる架橋物、特にタイヤ等においては、引張強度等の機械強度だけでなく、転がり抵抗性能の更なる改善が望まれている。加えて、一般的には両立が難しいとされる操縦安定性の向上、アイスグリップ性能の向上をすることも望まれている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-120895号公報

特許文献2：特開2010-77233号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、フィラーの分散性に優れるゴム組成物、更に引張強度等の機械強度、耐摩耗性等に優れる架橋物、転がり抵抗性能が向上し、操縦安定性の向上及びアイスグリップ性能の向上が両立できる該組成物又は該架橋物を一部に用いたタイヤを提供する。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らが、鋭意検討を行った結果、特定の変性液状ジエン系ゴム等をゴム組成物に含有させることにより、フィラーの分散性に優れ、そのゴム組成物から得られる架橋物は、引張強度等の機械強度、耐摩耗性等に優れ、操縦安定性、アイスグリップ性能、転がり抵抗性能が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は以下〔1〕～〔7〕に関する。

〔1〕固形ゴム（A）100質量部に対して、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に変性化合物を付加することにより得られる、該変性化合物に由来する官能基を有する変性液状ジエン系ゴム（B）を0.1～10質量部及びフィラー（C）を20～150質量部含有するゴム組成物であり、

前記変性液状ジエン系ゴム（B）が、下記(i)～(iv)

(i) ブタジエン単位を全単量体単位に対し50質量%以上含有する、

(ii) 重量平均分子量（Mw）が25,000～120,000、

(iii) 変性化合物の付加量が、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）100質量部に対し3～40質量部、

(iv) 変性液状ジエン系ゴム（B）一分子当たりの平均官能基数が5～80個

、  
を満たす、ゴム組成物。

[0010] 〔2〕前記変性液状ジエン系ゴム（B）が有する官能基が、無水カルボン酸基、ジカルボン酸モノエステル基及びジカルボン酸モノアミド基から選ばれる少なくとも1つの基である、〔1〕に記載のゴム組成物。

[0011] 〔3〕前記変性液状ジエン系ゴム（B）が有する官能基が、無水マレイン酸基、無水コハク酸基、マレイン酸モノエステル基、コハク酸モノエステル基、マレイン酸モノアミド基及びコハク酸モノアミド基から選ばれる少なくとも1つの基である、〔2〕に記載のゴム組成物。

[0012] 〔4〕前記変性液状ジエン系ゴム（B）の官能基の当量が150～6,500 g/eqである、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のゴム組成物。

〔5〕前記フィラー（C）が、カーボンブラック及びシリカから選ばれる少なくとも1種である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のゴム組成物。

〔6〕〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のゴム組成物を架橋させた架橋物。

〔7〕〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のゴム組成物又は〔6〕に記載の架橋物を少なくとも一部に用いたタイヤ。

## 発明の効果

[0013] 本発明によれば、フィラーの分散性に優れ、架橋した際に、引張強度等の機械強度、耐摩耗性等に優れ、操縦安定性、アイスグリップ性能、転がり抵抗性能が向上し、更にその架橋物の硬度が高くなり得るゴム組成物が得られる。また、当該ゴム組成物又は該組成物の架橋物は、例えばタイヤの少なくとも一部として有用であり、該組成物等を用いたタイヤは前記の各種性能に優れる。

## 発明を実施するための形態

[0014] 〔固形ゴム（A）〕

本発明のゴム組成物で用いる固形ゴム（A）とは、20℃において固形状で取り扱うことができるゴムをいい、固形ゴム（A）の100℃におけるム

ーニー粘度  $ML_{1+4}$ は通常20～200の範囲にある。上記固形ゴム（A）としては、例えば、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム（以下、「SBR」ともいう。）、ブタジエンゴム、イソプレングム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリル共重合体ゴム、クロロプレングム、アクリルゴム、フッ素ゴム、及びウレタンゴム等が挙げられる。これら固形ゴム（A）の中でも、天然ゴム、SBR、ブタジエンゴム、及びイソプレングムが好ましく、天然ゴム、及びSBRが更に好ましい。これら固形ゴム（A）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0015] 上記固形ゴム（A）の数平均分子量（ $M_n$ ）は、得られるゴム組成物及び架橋物における特性を十分に発揮させる観点から、80,000以上であることが好ましく、100,000～3,000,000の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書における数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量である。

[0016] 上記天然ゴムとしては、例えばSMR、SIR、STR等のTSRやRSS等のタイヤ工業において一般的に用いられる天然ゴム、高純度天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、水酸化天然ゴム、水素添加天然ゴム、グラフト化天然ゴム等の改質天然ゴムが挙げられる。中でも、品質のばらつきが少ない点、及び入手容易性の点から、SMR20、STR20やRSS#3が好ましい。これら天然ゴムは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0017] SBRとしては、タイヤ用途に用いられる一般的なものを使用できるが、具体的には、スチレン含量が0.1～70質量%のものが好ましく、5～50質量%のものがより好ましく、15～35質量%のものが更に好ましい。また、ビニル含量が0.1～60質量%のものが好ましく、0.1～55質量%のものがより好ましい。

[0018] SBRの重量平均分子量（ $M_w$ ）は100,000～2,500,000

であることが好ましく、150,000～2,000,000であることがより好ましく、200,000～1,500,000であることが更に好ましい。上記の範囲である場合、加工性と機械強度を両立することができる。

[0019] なお、本明細書における重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定から求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

本発明において使用するSBRの示差熱分析法により求めたガラス転移温度は、 $-95\sim 0^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $-95\sim -5^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。ガラス転移温度を上記範囲にすることによって、SBRの粘度を取り扱いが容易な範囲とできる。

[0020] 本発明において用いることができるSBRは、スチレンとブタジエンとを共重合して得られる。SBRの製造方法について特に制限はなく、乳化重合法、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができるが、これら製造方法の中でも、乳化重合法、溶液重合法が好ましい。

[0021] 乳化重合スチレンブタジエンゴム（以下、E-SBRともいう。）は、公知又は公知に準ずる通常の乳化重合法により製造できる。例えば、所定量のスチレン及びブタジエン単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合することにより得られる。

[0022] 溶液重合スチレンブタジエンゴム（以下、S-SBRともいう。）は、通常の溶液重合法により製造でき、例えば、溶媒中でアニオン重合可能な活性金属を使用して、所望により極性化合物の存在下、スチレン及びブタジエンを重合する。

[0023] 溶媒としては、例えば、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は通常、単量体濃度が1～50質量%となる範囲で用いることが好ましい。

[0024] アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、

カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。これら活性金属の中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。更にアルカリ金属の中でも、有機アルカリ金属化合物がより好ましく用いられる。

[0025] 有機アルカリ金属化合物としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン等の多官能性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等が挙げられる。中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。有機アルカリ金属化合物の使用量は、要求されるS-SBRの分子量によって適宜決められる。

[0026] 有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン等の第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

極性化合物としては、アニオン重合において、反応を失活させず、ブタジエン部位のミクロ構造やスチレンの共重合体鎖中の分布を調整するために通常用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物等が挙げられる。

[0027] 重合反応の温度は、通常-80～150℃、好ましくは0～100℃、更に好ましくは30～90℃の範囲である。重合様式は、回分式あるいは連続式のいずれでもよい。また、スチレン及びブタジエンのランダム共重合性を向上させるため、重合系中のスチレン及びブタジエンの組成比が特定範囲になるように、反応液中にスチレン及びブタジエンを連続的あるいは断続的に

供給することが好ましい。

[0028] 重合反応は、重合停止剤としてメタノール、イソプロパノール等のアルコールを添加して停止できる。重合反応停止後の重合溶液は、直接乾燥やスチームストリッピング等により溶媒を分離して、目的のS-SBRを回収できる。なお、溶媒を除去する前に、予め重合溶液と伸展油とを混合し、油展ゴムとして回収してもよい。

[0029] 上記SBRとしては、本発明の効果を損ねない範囲であれば、SBRに官能基が導入された変性SBRを用いてもよい。官能基としては、例えばアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基等が挙げられる。

[0030] 変性SBRの製造方法としては、例えば、重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る四塩化錫、テトラクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、2, 4-トリレンジイソシアネート等のカップリング剤や、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、N-ビニルピロリドン等の重合末端変性剤、又は特開2011-132298号公報に記載のその他の変性剤を添加する方法が挙げられる。

[0031] この変性SBRにおいて、官能基が導入される重合体の位置については重合末端であってもよく、重合体鎖の側鎖であってもよい。

上記ブタジエンゴムとしては、例えば、四ハロゲン化チタノートリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライドーコバルト系、トリアルキルアルミニウム-三弗化ホウ素-ニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライドーニッケル系等のチーグラ系触媒；トリエチルアルミニウム-有機酸ネオジズル酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又はS-SBRと同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のブタジエンゴムを用いることができる。チーグラ系触媒により重合されたブタジエンゴムが、シス体含量が高く好ましい。また、ランタノイド系希土類金属触



媒を用いて得られる超高シス体含量のブタジエンゴムを用いてもよい。

[0032] ブタジエンゴムのビニル含量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。ビニル含量が50質量%を超えると転がり抵抗性能が悪化する傾向にある。ビニル含量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含量によって変化するが、 $-40^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましい。

[0033] ブタジエンゴムの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は90,000~2,000,000であることが好ましく、150,000~1,500,000であることがより好ましい。 $M_w$ が上記範囲にある場合、加工性と機械強度が良好となる。

[0034] 上記ブタジエンゴムは、本発明の効果を損ねない範囲であれば、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。

[0035] 上記イソプレングムとしては、例えば、四ハロゲン化チタノートリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライドーコバルト系、トリアルキルアルミニウム-三弗化ホウ素-ニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライドーニッケル系等のチーグラール系触媒；トリエチルアルミニウム-有機酸ネオジモールイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又はS-SBRと同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のイソプレングムを用いることができる。チーグラール系触媒により重合されたイソプレングムが、シス体含量が高く好ましい。また、ランタノイド系希土類金属触媒を用いて得られる超高シス体含量のイソプレングムを用いてもよい。

[0036] イソプレングムのビニル含量は好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。ビニル含量が50質量%を超えると転がり抵抗性能が悪化する傾向にある。ビニル含量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含量によって変化する

が、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましい。

[0037] イソプレンゴムの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $90,000 \sim 2,000,000$  であることが好ましく、 $150,000 \sim 1,500,000$  であることがより好ましい。 $M_w$  が上記範囲にある場合、加工性と機械強度が良好となる。

[0038] 上記イソプレンゴムは、本発明の効果を損ねない範囲であれば、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。

[0039] [変性液状ジエン系ゴム (B)]

本発明のゴム組成物で用いる変性液状ジエン系ゴム (B) とは、液状の重合体であり、その重合体を構成する全単量体単位に対しブタジエン単位が  $50$  質量%以上であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $25,000 \sim 120,000$  の範囲であり、未変性の液状ジエン系ゴム ( $B'$ ) に変性化合物を付加することにより得られる物であり、変性化合物の付加量が、未変性の液状ジエン系ゴム ( $B'$ )  $100$  質量部に対し  $3 \sim 40$  質量部の範囲にあり、変性液状ジエン系ゴム (B) 中に含まれる変性化合物に由来する官能基の重合体一分子当たりの平均官能基数が  $5 \sim 80$  個の範囲にあるものをいう。本発明のゴム組成物において変性液状ジエン系ゴム (B) は後述するフィラー (C) との親和性が高くゴム組成物中のフィラー (C) の分散性に優れ、しかも変性ジエン系ゴム (B) を含むゴム組成物は架橋性に優れる。また、このゴム組成物の架橋物は、引張破断強度及び耐摩耗性等の機械物性に優れるだけでなく、例えば該架橋物をタイヤ等として用いた場合には、操縦安定性及びアイスグリップ性能が共に向上し、さらに転がり抵抗性能も向上する。

[0040] 変性液状ジエン系ゴム (B) の原料となる上記未変性の液状ジエン系ゴム ( $B'$ ) は、その重合体を構成する全単量体単位のうち、 $50$  質量%以上がブタジエン単位である。ブタジエン単位の含有量は、液状ジエン系ゴム (B

’ ) の全単量体単位に対して 60 ~ 100 質量%であることが好ましく、70 ~ 100 質量%であることがより好ましい。

[0041] 上記液状ジエン系ゴム (B’ ) に含まれ得るブタジエン単位以外の他の単量体単位としては、例えば、ブタジエン以外の共役ジエン (b 1) 単位、芳香族ビニル化合物 (b 2) 単位などが挙げられる。

[0042] 共役ジエン (b 1) としては、例えば、イソプレン、2, 3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1, 3-オクタジエン、1, 3, 7-オクタトリエン、ミルセン、及びクロロプレンなどが挙げられる。これら共役ジエン (b 1) の中でも、イソプレンが好ましい。これら共役ジエンは、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0043] 芳香族ビニル化合物 (b 2) としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N, N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、4-メトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、及びジビニルベンゼンなどが挙げられる。これら芳香族ビニル化合物の中では、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、及び4-メチルスチレンが好ましい。

[0044] 上記未変性の液状ジエン系ゴム (B’ ) における、ブタジエン単位以外の他の単量体単位の含有量は、50 質量%以下が好ましく、40 質量%以下がより好ましく、30 質量%以下が更に好ましい。例えば、ビニル芳香族化合物 (b 2) 単位が上記範囲以下であると、ゴム組成物の加工性が向上する傾向にある。

- [0045] 上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）としては、ブタジエン及び必要に応じて含まれるブタジエン以外の他の単量体を、例えば、乳化重合法、又は溶液重合法等により重合して得られる重合体が好ましい。
- [0046] 上記乳化重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、所定量の共役ジエンを含む単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合する。
- [0047] 乳化剤としては、例えば炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩及びロジン酸塩などが挙げられる。長鎖脂肪酸塩としては、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩などが挙げられる。
- [0048] 分散剤としては通常、水が使用され、重合時の安定性が阻害されない範囲で、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。
- ラジカル重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウムのような過硫酸塩、有機過酸化物、過酸化水素等が挙げられる。
- [0049] 得られる未変性の液状ジエン系ゴム（B'）の分子量を調整するため、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、t-ブチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、 $\gamma$ -テルピネン、 $\alpha$ -メチルスチレンジイマーなどが挙げられる。
- [0050] 乳化重合の温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類などにより適宜設定できるが、通常0～100℃の範囲、好ましくは0～60℃の範囲である。重合様式は、連続重合、回分重合のいずれでもよい。
- [0051] 重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、イソプロピルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノンやベンゾキノン等のキノン系化合物、亜硝酸ナトリウム等が挙げられる。
- [0052] 重合反応停止後、必要に応じて老化防止剤を添加してもよい。重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応単量体を除去し、次いで

、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム等の塩を凝固剤とし、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加して凝固系のpHを所定の値に調整しながら、上記液状ジエン系ゴム（B'）を凝固させた後、分散溶媒を分離することによって重合体を回収する。次いで水洗、及び脱水後、乾燥することで、上記液状ジエン系ゴム（B'）が得られる。なお、凝固の際に、必要に応じて予めラテックスと乳化分散液にした伸展油とを混合し、油展した未変性の液状ジエン系ゴム（B'）として回収してもよい。

[0053] 上記溶液重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、溶媒中で、チーグラ系触媒、メタロセン系触媒、アニオン重合可能な活性金属又は活性金属化合物を使用して、必要に応じて極性化合物の存在下で、共役ジエンを含む単量体を重合する。

[0054] 溶媒としては、例えば、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。

[0055] アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。

[0056] アニオン重合可能な活性金属の中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。

アニオン重合可能な活性金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、ジリチオナフタレン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン等の多官能性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等が挙げられる。これら有機アルカリ金属化合物の中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。

[0057] 有機アルカリ金属化合物の使用量は、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）及び変性液状ジエン系ゴム（B）の熔融粘度、分子量などに応じて適宜設定できるが、共役ジエンを含む全単量体100質量部に対して、通常0.01～3質量部の量で使用される。

[0058] 上記有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミンなどの第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

[0059] 極性化合物は、アニオン重合において、通常、反応を失活させず、共役ジエン部位のミクロ構造を調整するため用いられる。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物などが挙げられる。極性化合物は、有機アルカリ金属化合物に対して、通常0.01～1000モルの量で使用される。

[0060] 溶液重合の温度は、通常-80～150℃の範囲、好ましくは0～100℃の範囲、より好ましくは10～90℃の範囲である。重合様式は回分式あるいは連続式のいずれでもよい。

[0061] 重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、メタノール、イソプロパノール等のアルコールが挙げられる。得られた重合反応液をメタノール等の貧溶媒に注いで、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）を析出させるか、重合反応液を水で洗浄し、分離後、乾燥することにより上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）を単離できる。

[0062] 上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）の製造方法としては、上記方法の中でも、溶液重合法が好ましい。

このようにして得られた未変性の液状ジエン系ゴム（B'）は、そのまま

後述する官能基による変性が行われてもよいが、その液状ジエン系ゴム中に含まれる不飽和結合の少なくとも一部を水素添加した後に変性が行われてもよい。

[0063] 上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）は種々の官能基により変性され、変性液状ジエン系ゴム（B）として用いられる。官能基としては、例えばアミノ基、アミド基、イミノ基、イミダゾール基、ウレア基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、エーテル基、カルボキシル基、カルボニル基、メルカプト基、イソシアネート基、ニトリル基、無水カルボン酸基などの酸無水物基、ジカルボン酸モノエステル基、及びジカルボン酸モノアミド基等が挙げられる。

[0064] 変性液状ジエン系ゴム（B）の製造方法としては、例えば、重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る四塩化錫、ジブチル錫クロリド、テトラクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、2, 4-トリレンジイソシアネート等のカップリング剤である変性化合物や、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、N-ビニルピロリドン、N-メチルピロリドン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、ジメチルイミダゾリジノン等の重合末端変性化合物、又は特開2011-132298号公報に記載のその他の変性化合物を添加し、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に付加する方法が挙げられる。

[0065] 中でもフィラーとの親和性を向上できるという観点から、単離後の未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸誘導体を変性化合物として付加するグラフト反応により製造された変性液状ジエン系ゴム（B）が、本発明では好ましく用いられる。

[0066] 上記不飽和カルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、（メタ）アクリル酸が挙げられる。

また、上記不飽和カルボン酸誘導体としては、例えば、無水マレイン酸、

無水イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物；マレイン酸モノエステル、イタコン酸モノエステル、フマル酸モノエステルなどの不飽和ジカルボン酸モノエステル；グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；マレイン酸モノアミド、イタコン酸モノアミド、フマル酸モノアミドなどの不飽和ジカルボン酸モノアミド；マレイン酸イミド、イタコン酸イミドなどの不飽和カルボン酸イミドなどが挙げられる。

[0067] これらの中でも、経済性、並びに本発明のゴム組成物及び架橋物としての特性を十分に発揮させる観点から、不飽和ジカルボン酸無水物、不飽和ジカルボン酸モノエステル、不飽和ジカルボン酸モノアミドを変性化合物として、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に付加した、無水カルボン酸基、ジカルボン酸モノエステル基及びジカルボン酸モノアミド基から選ばれる少なくとも1つの基を変性化合物に由来する官能基として有する変性液状ジエン系ゴム（B）が好ましく、無水マレイン酸、マレイン酸モノエステル、マレイン酸モノアミドを変性化合物として、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に付加した、無水マレイン酸基、無水コハク酸基、マレイン酸モノエステル基、コハク酸モノエステル基、マレイン酸モノアミド基及びコハク酸モノアミド基から選ばれる少なくとも1つの基を変性化合物に由来する官能基として有する変性液状ジエン系ゴム（B）がより好ましい。

[0068] 変性化合物を、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に付加させる方法は特に限定されず、例えば、液状ジエン系ゴム中に不飽和カルボン酸又はその誘導体、更に必要に応じてラジカル触媒を加えて、有機溶媒の存在下又は非存在下に加熱する方法を採用することができる。

[0069] 上記方法で使用される有機溶媒としては、一般的には炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒が挙げられる。これら有機溶媒の中でも、n-ブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒が好ましい。

[0070] また、上記方法で使用されるラジカル触媒としては、ジ-*s*-ブチルペル



オキシジカーボネート、*t*-アミルペルオキシピバレート、*t*-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、アゾビスイソブチロニトリルなどが挙げられる。これらラジカル触媒の中でも、アゾイソブチロニトリルが好ましい。

[0071] さらに、上記方法により変性化合物を付加する反応を行う時には、副反応を抑制する観点等から老化防止剤を添加してもよい。

また、上記のように、無水不飽和カルボン酸を未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に付加して無水カルボン酸基を有する変性液状ジエン系ゴムを得た後に、更にその変性液状ジエン系ゴムと、アルコール、アンモニア、あるいはアミンなどを反応させて、ジカルボン酸モノエステル基を有する変性液状ジエン系ゴム、またはジカルボン酸モノアミド基を有する変性液状ジエン系ゴムを製造して、これを変性液状ジエン系ゴム（B）として用いてもよい。

[0072] 変性液状ジエン系ゴム（B）における変性化合物の付加量は、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）100質量部に対し3～40質量部であり、3～35質量部の範囲が好ましく、3～30質量部の範囲がより好ましく、3～20質量部の範囲が更に好ましい。付加された変性化合物量が40質量部より多い場合には得られる架橋物の伸び、引張り強度が低下する傾向があり、3質量部より低い場合には、得られる架橋物の引張破断強度及び耐摩耗性を向上させる効果が十分ではなく、該架橋物をタイヤ等として用いた場合には、操縦安定性、アイスグリップ性能、転がり抵抗性能を向上させる効果も不十分である。なお、変性液状ジエン系ゴム（B）中に付加された変性化合物量は、変性化合物の後述する酸価を基に算出することもできるし、赤外分光法、核磁気共鳴分光法等の各種分析機器を用いて求めることもできる。

[0073] 変性液状ジエン系ゴム（B）における変性化合物に由来する官能基の一分子当たりの平均官能基数は、5～80個であり、10～80個であることが好ましく、10～70個であることがより好ましい。平均官能基数が前記範囲内にあると、得られるゴム組成物中の後述するフィラー（C）の分散性が向上するため、例えば、その架橋物からなるタイヤ等の操縦安定性、アイス

グリップ性能、転がり抵抗性能などが良好となる。また、ゴム組成物から得られる架橋物では引張破断強度及び耐摩耗性などが向上する。特にアイスグリップ性能が要求される用途においては、平均官能基数は5～40個であることが好ましい。また、耐摩耗性及び操縦安定性の観点からは、平均官能基数は10～40個がより更に好ましい。

[0074] 変性液状ジエン系ゴム（B）一分子当たりの平均官能基数は、後述する変性液状ジエン系ゴム（B）の官能基の当量（ $g/eq$ ）とスチレン換算の数平均分子量 $M_n$ より求めることができる。

（一分子当たりの平均官能基数）＝[（数平均分子量 $M_n$ ）／（スチレン単位の分子量）×（ブタジエン及び必要に応じて含まれるブタジエン以外の他の単量体単位の平均分子量）]／（官能基の当量）

[0075] また、変性液状ジエン系ゴム（B）の官能基の当量は150～6,500  $g/eq$ の範囲であることが好ましく、200～5,000  $g/eq$ であることがより好ましく、300～3000  $g/eq$ であることが更に好ましい。変性液状ジエン系ゴム（B）の官能基の当量が上記範囲にあることにより、得られるゴム組成物中のフィラー（C）の分散性が向上するため、例えば、その架橋物からなるタイヤ等の操縦安定性、アイスグリップ性能、転がり抵抗性能などが良好となる。また、ゴム組成物から得られる架橋物では引張破断強度及び耐摩耗性などが向上する。なお、本明細書における官能基の当量とは、官能基1個当たりに結合しているブタジエン及び必要に応じて含まれるブタジエン以外の他の単量体の質量を意味する。官能基の当量は、 $^1H$ -NMRまたは $^{13}C$ -NMRを用いて官能基由来のピークと重合体主鎖に由来するピークの面積比から算出するか、後述する酸価測定等により算出することができる。

[0076] 変性液状ジエン系ゴム（B）の変性化合物の付加反応率は40～100 mol %であり、60～100 mol %であることが好ましく、80～100 mol %であることがより好ましく、90～100 mol %であることが更に好ましい。付加反応率が上記範囲にあると、得られる変性液状ジエン系ゴ

ム（Ｂ）に、変性化合物又は変性化合物に由来する低分子化合物が残存することが少なくなるため、これら化合物に由来する悪影響、例えば無水マレイン酸などの酸性成分に由来する金型汚染などの悪影響をより抑制することができる。変性化合物の付加反応率は、例えば、不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸誘導体を変性化合物として用いた場合、変性反応後の試料において洗浄前後の酸価を比較すること等により、未反応の変性化合物の量を算出し、求めることができる。

[0077] この変性液状ジエン系ゴム（Ｂ）において、官能基が導入される位置については重合末端であってもよく、重合体鎖の側鎖であってもよいが、複数の官能基を容易に導入できるという観点で、重合鎖の側鎖であることが好ましい。また上記官能基は１種単独で含まれていてもよく２種以上含まれていてもよい。したがって、変性液状ジエン系ゴム（Ｂ）は、変性化合物１種により変性されたものであってもよく、また２種以上の変性化合物で変性されていてもよい。

[0078] 上記変性液状ジエン系ゴム（Ｂ）に付加される変性化合物が、不飽和ジカルボン酸無水物、不飽和ジカルボン酸モノエステル、不飽和ジカルボン酸モノアミド等の不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸誘導体である場合には、遊離するカルボン酸に換算した変性液状ジエン系ゴム（Ｂ）の酸価は、通常１５～１５０ｍｇＫＯＨであり、１７～１２０が好ましく、２０～１００がより好ましい。酸価がこの範囲にあると、転がり抵抗性能とアイスグリップ性能のバランスが良好となる。

[0079] 変性液状ジエン系ゴム（Ｂ）の酸価は、試料をメタノールで４回洗浄（試料１ｇに対して５ｍＬ）して酸化防止剤等の不純物を除去した後、試料を８０℃で１２時間、減圧乾燥し、試料３ｇにトルエン１８０ｍＬ、エタノール２０ｍＬを加え溶解した後、０．１Ｎ水酸化カリウムのエタノール溶液中で中和滴定することで求められる。

[0080] このような変性化合物の付加量が特定の範囲であり、かつ平均官能基数および付加反応率が特定の範囲である変性液状ジエン系ゴム（Ｂ）を製造する

手法としては、変性化合物を付加する反応を適切な反応温度において、十分な反応時間で反応させることが有効である。例えば、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に変性化合物を付加させる反応における温度は100～200℃が好ましく、120℃～180℃がより好ましい。また反応時間は3～200時間が好ましく、4～100時間がより好ましく、5～50時間が更に好ましい。

[0081] 上記変性液状ジエン系ゴム（B）の38℃で測定した溶融粘度は、好ましくは50～3,000 Pa・sの範囲、より好ましくは50～2,000 Pa・sの範囲、更に好ましくは50～1,000 Pa・sの範囲にある。変性液状ジエン系ゴム（B）の溶融粘度が前記範囲内であると、製造時の工程通過性に優れ、経済性が良好となる。また、得られるゴム組成物の混練が容易になると共に加工性が向上する。なお、本発明において液状ジエン系ゴム（B）の溶融粘度は、38℃においてブルックフィールド型粘度計により測定した値である。

[0082] 変性液状ジエン系ゴム（B）の重量平均分子量（Mw）は25,000～120,000であり、25,000～100,000が好ましく、25,000～90,000がより好ましく、25,000～80,000が更に好ましく、30,000～70,000がより更に好ましい。本発明において液状ジエン系ゴム（B）のMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定から求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。上記変性液状ジエン系ゴム（B）のMwが前記範囲内であると、製造時の工程通過性に優れ、経済性が良好となる。また、本発明のゴム組成物の加工性が良好となり、また得られるゴム組成物中の後述するフィラー（C）の分散性が向上するため、例えば、その架橋物からなるタイヤ等の操縦安定性、アイスグリップ性能、転がり抵抗性能などが良好となる。また、ゴム組成物から得られる架橋物では引張破断強度及び耐摩耗性などが向上する。本発明においては、Mwが異なる2種以上の変性液状ジエン系ゴム（B）を組み合わせ用いてもよい。

- [0083] 変性液状ジエン系ゴム（B）の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は1.0～8.0が好ましく、1.0～5.0がより好ましく、1.0～3.0が更に好ましい。 $M_w/M_n$ が前記範囲内であると、得られる変性液状ジエン系ゴム（B）の粘度のばらつきが小さく、より好ましい。
- [0084] 変性液状ジエン系ゴム（B）の最大ピーク分子量（ $M_t$ ）は25,000～120,000であり、25,000～90,000が好ましく、25,000～80,000がより好ましく、30,000～70,000が更に好ましい。上記変性液状ジエン系ゴム（B）の $M_t$ が前記範囲内であると、本発明のゴム組成物の加工性が良好となり、また得られるゴム組成物中のフィラー（C）の分散性が向上するため、例えば、その架橋物からなるタイヤの転がり抵抗性能が良好となる。また、ゴム組成物から得られる架橋物では低移行性能が向上する。なお、本発明において液状ジエン系ゴム（B）の $M_t$ は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定から求めたポリスチレン換算の最大ピーク分子量である。
- [0085] 変性液状ジエン系ゴム（B）は、そのGPC測定により得られるGPCクロマトグラムの重合体由来の全面積を100%として、分子量が $M_t \times 1.45$ 以上の領域にある重合体の割合が0～20%の範囲にあることが好ましい。このような変性液状ジエン系ゴム（B）をゴム組成物に配合することにより、機械強度、耐摩耗性等に優れ、転がり抵抗性能が向上した架橋物を製造でき、またその架橋物を高硬度にすることも可能となる。その理由の詳細は明らかではないが、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）を変性する際に、上記分子量が $M_t \times 1.45$ 以上の領域にある重合体、典型的にはカップリング体等の副生成物に由来する高分子体が上記の割合を超えて存在すると、立体障害が大きくなるため、重合体中に付加された官能基の効果が小さくなるためではないかと推定される。
- [0086] 機械強度、転がり抵抗性能及び硬度の観点からは、分子量が $M_t \times 1.45$ 以上の領域にある重合体の割合は0～15%の範囲であることが好ましく、0～10%の範囲であることがより好ましい。なお、本発明において、分

分子量が  $M_t \times 1.45$  以上の領域にある重合体の割合は、後述する実施例に記載した条件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定した際に得られるGPCクロマトグラムの重合体由来の全面積（GPCクロマトグラムとベースラインで囲まれる面積）を100%とした際の、当該領域にある重合体の面積比として求めた値である。

[0087] このような特定の分子量分布を有する変性液状ジエン系ゴム（B）を製造する手法としては、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）を精製し、変性化合物を付加する反応を阻害する成分を十分に除去することが挙げられる。精製する方法としては、水若しくは温水、又はメタノール、アセトンなどに代表される有機溶媒若しくは超臨界流体二酸化炭素による洗浄が好ましい。

[0088] また、特定の分子量分布にある変性液状ジエン系ゴム（B）を製造する手法としては、変性化合物を付加する反応時における老化防止剤の添加も有効である。この時に用いる好ましい老化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）（AO-40）、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン（AO-80）、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-6-メチルフェノール（Irganox 1520L）、2, 4-ビス[(ドデシルチオ)メチル]-6-メチルフェノール（Irganox 1726）、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート（Sumilizer GS）、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（Sumilizer GM）、6-*t*-ブチル-4-[3-(2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-6-イルオキシ)プロピル]-2-メチルフェノール（

Sumilizer GP)、亜りん酸トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)(Irgafos 168)、ジオクタデシル3, 3'-ジチオビスプロピオネート、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、N-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン(ノクラック6C)、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(LA-77Y)、N, N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン(Irgastab FS 042)、ビス(4-tert-オクチルフェニル)アミン(Irganox 5057)などが挙げられる。上記老化防止剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0089] 老化防止剤の添加量は、未変性の液状ジエン系ゴム(B')又は変性液状ジエン系ゴム(B)100質量部に対して0.01~10質量部が好ましく、0.1~3質量部がより好ましい。

[0090] 変性液状ジエン系ゴム(B)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、ブタジエン単位および共役ジエン(b1)単位のビニル含量、共役ジエン(b1)の種類、共役ジエン以外の単量体に由来する単位の含量などによって変化し得るが、-100~10℃が好ましく、-100~0℃がより好ましく、-100~-5℃が更に好ましい。T<sub>g</sub>が上記範囲であると、例えば、ゴム組成物から得られる架橋物からなるタイヤの転がり抵抗性能が良好となる。また粘度が高くなるのを抑えることができ取り扱いが容易になる。変性液状ジエン系ゴム(B)のビニル含量は99質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましい。また、上記変性液状ジエン系ゴム(B)は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0091] 上記液状ジエン系ゴム(B)は、その製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量が、金属換算で0~200ppmの範囲にあることが好ましい。例えば、液状ジエン系ゴム(B)を製造するための重合触媒として有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属を用いた場合には、触媒残渣量の基準となる金属は、リチウム等のアルカリ金属になる。触媒残渣量が上記範囲にあることにより、加工等する際にタックが低下せず、また本発明のゴム組成物から

得られる架橋物の耐熱性、タイヤの転がり抵抗性能が向上する。液状ジエン系ゴム（Ｂ）の製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量としては、金属換算で、より好ましくは０～１５０ｐｐｍ、更に好ましくは０～１００ｐｐｍである。なお、触媒残渣量は、例えば偏光ゼーマン原子吸光分光光度計を用いることにより測定できる。

[0092] 液状ジエン系ゴムの触媒残渣量をこのような特定の量とする方法としては、重合後の液状ジエン系ゴム（Ｂ）を精製し、触媒残渣を十分に除去する方法などが挙げられる。精製する方法としては、水若しくは温水、又はメタノール、アセトンなどに代表される有機溶媒若しくは超臨界流体二酸化炭素による洗浄が好ましい。洗浄回数としては、経済的な観点から１～２０回が好ましく、１～１０回がより好ましい。また、洗浄温度としては、２０～１００℃が好ましく、４０～９０℃がより好ましい。また重合反応前に、重合の阻害を行うような不純物を蒸留や吸着剤により除去し、単量体の純度を高めた後に重合を行うことによって、必要な重合触媒量が少なくてすむため、触媒残渣量を低減することが出来る。

[0093] 本発明のゴム組成物において、固形ゴム（Ａ）１００質量部に対する変性液状ジエン系ゴム（Ｂ）の含有量は、０．１～１０質量部であり、０．５～１０質量部が好ましく、１～１０質量部がより好ましく、２～１０質量部が更に好ましい。変性液状ジエン系ゴム（Ｂ）の含有量が上記範囲内であると、ゴム組成物の加工性、ゴム組成物の架橋物の引張破断強度などの機械強度、耐摩耗性、及び該組成物を用いたタイヤ等の操縦安定性、アイスグリップ性能、転がり抵抗性能などが良好となる。

[0094] [フィラー（Ｃ）]

本発明のゴム組成物で用いるフィラー（Ｃ）としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、クレー、マイカ、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、ガラス繊維、繊維状フィラー、ガラスバルーン等の無機フィラー；樹脂粒子、木粉、及びコルク粉等の有機フィラーなどが挙げられる。このようなフィラーがゴム組成物に含



まれることにより、機械強度、耐熱性、又は耐候性等の物性の改善、硬度の調整、ゴムの増量をすることができる。

[0095] 機械強度の向上等の物性の改善などの観点からは、上記フィラー（C）の中でも、カーボンブラック及びシリカが好ましい。

上記カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックなどが挙げられる。架橋速度や機械強度向上の観点からは、これらカーボンブラックの中でも、ファーネスブラックが好ましい。これらカーボンブラックは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0096] 前記カーボンブラックの平均粒径としては、分散性、機械強度、硬度などを向上させる観点から5～100nmが好ましく、5～80nmがより好ましく、5～70nmが更に好ましい。

[0097] 上記ファーネスブラックの市販品としては、例えば、三菱化学株式会社「ダイヤブラック」、東海カーボン株式会社製「シースト」などが挙げられる。アセチレンブラックの市販品としては、例えば、電気化学工業株式会社製「デンカブラック」などが挙げられる。ケッチェンブラックの市販品としては、例えば、ライオン株式会社製「ECP600JD」などが挙げられる。

[0098] 上記カーボンブラックは、固形ゴム（A）への濡れ性、分散性などを向上させる観点から、硝酸、硫酸、塩酸又はこれらの混合酸等による酸処理や、空気存在下での熱処理による表面酸化処理を行ってもよい。また、本発明のゴム組成物及びこの組成物から得られる架橋物の機械強度向上の観点から、黒鉛化触媒の存在下に2,000～3,000℃で熱処理を行ってもよい。なお、黒鉛化触媒としては、ホウ素、ホウ素酸化物（例えば、 $B_2O_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $B_4O_3$ 、 $B_4O_5$ 等）、ホウ素オキソ酸（例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等）及びその塩、ホウ素炭化物（例えば、 $B_4C$ 、 $B_6C$ 等）、窒化ホウ素（BN）、その他のホウ素化合物が好適に用いられる。

[0099] 上記カーボンブラックは、粉碎等により粒度を調整した後、用いることもできる。カーボンブラックの粉碎には、高速回転粉碎機（ハンマーミル、ピ

ンミル、ケージミル)や各種ボールミル(転動ミル、振動ミル、遊星ミル)、攪拌ミル(ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニュラーミル)等が使用できる。

[0100] なお、カーボンブラックの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定してその平均値を算出することにより求めることができる。

上記シリカとしては、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等を挙げることができる。これらシリカの中でも、加工性、機械強度及び耐摩耗性を一層向上させる観点から、湿式シリカが好ましい。これらシリカは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0101] シリカの平均粒径は、加工性、転がり抵抗性能、機械強度、及び耐摩耗性を向上する観点から、0.5~200nmが好ましく、5~150nmがより好ましく、10~100nmが更に好ましい。

[0102] なお、シリカの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定して、その平均値を算出することにより求めることができる。

これらカーボンブラック及びシリカの中でも、得られるゴム組成物及びその架橋物の転がり抵抗性能向上等の観点からは、シリカがより好ましい。

[0103] 本発明のゴム組成物において、固形ゴム(A)100質量部に対するフィラー(C)の含有量は20~150質量部であり、25~130質量部が好ましく、25~110質量部がより好ましい。フィラー(C)の含有量が前記範囲内であると、加工性、転がり抵抗性能、機械強度及び耐摩耗性が向上する。

[0104] またフィラー(C)として、シリカ及びカーボンブラック以外のフィラーを用いる場合には、その含有量は、固形ゴム(A)100質量部に対して、20~120質量部が好ましく、20~90質量部がより好ましく、20~80質量部が更に好ましい。

これらフィラー(C)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## [0105] [その他の成分]

本発明のゴム組成物は、そのゴムを架橋するために、更に架橋剤（D）を含有していてもよい。架橋剤（D）としては、例えば、硫黄、硫黄化合物、酸素、有機過酸化物、フェノール樹脂、アミノ樹脂、キノン及びキノンジオキシム誘導体、ハロゲン化合物、アルデヒド化合物、アルコール化合物、エポキシ化合物、金属ハロゲン化合物及び有機金属ハロゲン化合物、及びシラン化合物などが挙げられる。硫黄化合物としては、例えば、モルホリンジスルフィド、及びアルキルフェノールジスルフィドなどが挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシイソブチレート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ*tert*-ブチルパーオキシド、及び1,3-ビス(*tert*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。これら架橋剤（D）は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記架橋剤（D）は、架橋物の力学物性の観点から、固形ゴム（A）100質量部に対し、通常0.1～10質量部、好ましくは0.5～10質量部、より好ましくは0.8～5質量部含有される。

[0106] 本発明のゴム組成物は、例えばゴムを架橋（加硫）するための架橋剤（D）として硫黄、硫黄化合物等が含まれている場合には、更に加硫促進剤（E）を含有していてもよい。加硫促進剤（E）としては、例えば、グアニジン系化合物、スルフェンアミド系化合物、チアゾール系化合物、チウラム系化合物、チオウレア系化合物、ジチオカルバミン酸系化合物、アルデヒドーアミン系化合物、アルデヒドーアンモニア系化合物、イミダゾリン系化合物、及びキサンテート系化合物などが挙げられる。これら加硫促進剤（E）は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記加硫促進剤（E）は、固形ゴム（A）100質量部に対し、通常0.1～15質量部、好ましくは0.1～10質量部含有される。

[0107] 本発明のゴム組成物は、例えばゴムを架橋（加硫）するための架橋剤（D）として硫黄、硫黄化合物等が含まれている場合には、更に加硫助剤（F）を含有していてもよい。加硫助剤（F）としては、例えば、ステアリン酸等の脂肪酸、亜鉛華等の金属酸化物、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩が挙げられる。これら加硫助剤（F）は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記加硫助剤（F）は、固形ゴム（A）100質量部に対し、通常0.1～15質量部、好ましくは1～10質量部含有される。

[0108] 本発明のゴム組成物では、フィラー（C）としてシリカを含有する場合は、シランカップリング剤を含有することが好ましい一態様である。シランカップリング剤としては、例えば、スルフィド系化合物、メルカプト系化合物、ビニル系化合物、アミノ系化合物、グリシドキシ系化合物、ニトロ系化合物、クロロ系化合物等が挙げられる。

[0109] スルフィド系化合物としては、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（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリ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-トリメ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ールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィドなどが挙げられる。

[0110] メルカプト系化合物としては、例えば、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、及び２－メルカプトエチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0111] ビニル系化合物としては、例えばビニルトリエトキシシラン、及びビニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

アミノ系化合物としては、例えば、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、及び３－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0112] グリシドキシ系化合物としては、例えば、 $\gamma$ －グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ －グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ －グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、及び $\gamma$ －グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

[0113] ニトロ系化合物としては、例えば、３－ニトロプロピルトリメトキシシラン、及び３－ニトロプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

クロロ系化合物としては、例えば、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシラン、２－クロロエチルトリメトキシシラン、及び２－クロロエチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0114] これらシランカップリング剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらシランカップリング剤の中でも、添加効果が大きい観点及びコストの観点から、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、及び３－メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい。

[0115] 上記シランカップリング剤は、シリカ１００質量部に対して好ましくは０．１～３０質量部、より好ましくは０．５～２０質量部、更に好ましくは１～１５質量部含有される。シランカップリング剤の含有量が前記範囲内であると、分散性、カップリング効果、補強性、耐摩耗性が向上する。

[0116] 本発明のゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、加工性、流動

性等の改良を目的とし、必要に応じてシリコンオイル、アロマオイル、TDAE (Treated Distilled Aromatic Extracts)、MES (Mild Extracted Solvates)、RAE (Residual Aromatic Extracts)、パラフィンオイル、ナフテンオイル等のプロセスオイル、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、C9系樹脂、ロジン系樹脂、クマロン・インデン系樹脂、フェノール系樹脂等の樹脂成分を軟化剤として含有していてもよい。本発明のゴム組成物が上記プロセスオイルを軟化剤として含有する場合には、その含有量は、固形ゴム(A) 100質量部に対して50質量部より少ないことが好ましい。

[0117] 本発明のゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、耐候性、耐熱性、耐酸化性等の向上を目的として、必要に応じて老化防止剤、ワックス、酸化防止剤、滑剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料等の添加剤を含有してもよい。酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物、ヒドロキシル系化合物等が挙げられる。老化防止剤としては、例えば、アミン-ケトン系化合物、イミダゾール系化合物、アミン系化合物、フェノール系化合物、硫黄系化合物及びリン系化合物等が挙げられる。これら添加剤は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0118] [ゴム組成物の製造方法]

本発明のゴム組成物の製造方法は、上記各成分を均一に混合できれば特に限定されない。ゴム組成物の製造に用いる装置としては、例えば、ニーダー、ラダー、ブラベンダー、バンバリーミキサー、インターナルミキサー等の接線式又は噛合式の密閉式混練機、単軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、及びローラーなどが挙げられる。上記ゴム組成物を製造は、通常70〜270℃の温度範囲で行うことができる。

[0119] [架橋物]

本発明のゴム組成物を架橋することにより、架橋物を得ることができる。

ゴム組成物の架橋条件は、その用途等に応じて適宜設定できる。例えば、硫黄又は硫黄化合物を架橋剤とし、ゴム組成物を金型により架橋（加硫）する場合には、架橋温度は通常120～200℃、加圧条件は通常0.5～2.0MPaとし、架橋（加硫）することができる。

[0120] 架橋物中からの、変性液状ジエン系ゴム（B）の抽出率は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。

なお、上記抽出率は、架橋物2gをトルエン400ml中に浸漬し、23℃で48時間後にトルエン中に抽出された変性液状ジエン系ゴム（B）の量から算出することができる。

[0121] 本発明のゴム組成物及び該ゴム組成物の架橋物は、タイヤの少なくとも一部として用いることもできる。このようにして得られるタイヤは、引張破断強度等の機械強度及び耐摩耗性が良好であり、また優れた操縦安定性、アイスグリップ性能、及び転がり抵抗性能を備える。更に、本発明のゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤは、前記変性液状ジエン系ゴム（B）等の移行性が低いため、長期間使用した場合でも前記機械強度等の特性を維持することができる。

## 実施例

[0122] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本実施例及び比較例において使用した各成分は以下のとおりである。

### <固形ゴム（A）>

油展スチレンブタジエンゴム：JSR1723（JSR株式会社製）

（ゴム成分：100質量部、オイル成分：37.5質量部）

### <変性液状ジエン系ゴム（B）>

後述の製造例1～20で得られた変性液状ポリブタジエン及び変性液状ポリイソプレン

### <フィラー（C）>

シリカ : ULTRASIL 7000 GR (エボニック デグサ ジャパン製)

<架橋剤 (D)>

硫黄 (微粉硫黄 200 メッシュ、鶴見化学工業株式会社製)

<加硫促進剤 (E)>

加硫促進剤 (1) : ノクセラー CZ-G (大内新興化学工業株式会社製)

加硫促進剤 (2) : ノクセラー D (大内新興化学工業株式会社製)

加硫促進剤 (3) : ノクセラー TBT-N (大内新興化学工業株式会社製)

<加硫助剤 (F)>

ステアリン酸 : ルナック S-20 (花王株式会社製)

亜鉛華 : 酸化亜鉛 (堺化学工業株式会社製)

<任意成分>

TDAE : Viva Tec 500 (H&R社製)

シランカップリング剤 : Si-69 (エボニック デグサ ジャパン製)

老化防止剤 (1) : ノクラック 6C (大内新興化学工業株式会社製)

ワックス : サンタイト S (精工化学株式会社製)

[0123] 製造例 1 : 変性液状ポリブタジエン (B-1) の製造

十分に乾燥した 5 L オートクレーブを窒素置換し、ヘキサン 1140 g 及び n-ブチルリチウム (17 質量%ヘキサン溶液) 20.9 g を仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を 50℃となるように制御しながら、ブタジエン 1390 g を逐次添加して、1 時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を 70℃で 24 時間真空乾燥することにより、未変性液状ポリブタジエン (B'-1) を得た。

[0124] 続いて、窒素置換を行った容量 1 リットルのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ポリブタジエン (B'-1) 300 g を仕込み、無水マレイン



酸 15 g とノクラック 6 C O. 3 g を添加し、170℃で24時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン（B-1）を得た。

[0125] 製造例2：変性液状ポリブタジエン（B-2）の製造

窒素置換を行った容量1リットルのオートクレーブ中に、製造例1と同様の手順で得られた未変性液状ポリブタジエン（B'-1）300gを仕込み、無水マレイン酸30gとノクラック6C O. 3gを添加し、170℃で24時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン（B-2）を得た。

[0126] 製造例3：変性液状ポリブタジエン（B-3）の製造

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、ヘキサン1920g及びn-ブチルリチウム（17質量%ヘキサン溶液）5.6gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、ブタジエン670gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性液状ポリブタジエン（B'-2）を得た。

[0127] 続いて、窒素置換を行った容量1リットルのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ポリブタジエン（B'-2）300gを仕込み、無水マレイン酸30gとノクラック6C O. 3gを添加し、170℃で24時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン（B-3）を得た。

[0128] 製造例4：変性液状ポリブタジエン（B-4）の製造

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、ヘキサン1260g及びn-ブチルリチウム（17質量%ヘキサン溶液）36.3gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、ブタジエン1260gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶

液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性液状ポリブタジエン（B' - 3）を得た。

[0129] 続いて、窒素置換を行った容量1リットルのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ポリブタジエン（B' - 3）300gを仕込み、無水マレイン酸30gとノクラック6C 0.3gを添加し、170℃で24時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン（B - 4）を得た。

[0130] 製造例5：変性液状ブタジエン-イソプレン共重合体（B - 5）の製造  
十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、ヘキサン1265g及びn-ブチルリチウム（17質量%ヘキサン溶液）20.1gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、ブタジエン1158gを逐次添加して、1時間重合した。そこへ更にイソプレン127gを逐次添加して1時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性液状ブタジエン-イソプレン共重合体（B' - 4）を得た。

[0131] 続いて、窒素置換を行った容量1リットルのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ブタジエン-イソプレン共重合体（B' - 4）300gを仕込み、無水マレイン酸15gとノクラック6C 0.3gを添加し、170℃で24時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ブタジエン-イソプレン共重合体（B - 5）を得た。

[0132] 製造例6：変性液状ポリブタジエン（B - 6）の製造

窒素置換を行った容量1リットルのオートクレーブ中に、製造例4と同様の手順で得られた未変性液状ポリブタジエン（B' - 3）300gを仕込み、無水マレイン酸15gとノクラック6C 0.3gを添加し、170℃で2

4時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン（B-6）を得た。

[0133] 製造例7：変性液状ポリブタジエン（B-7）の製造

窒素置換を行った容量1リットルのオートクレーブ中に、製造例4と同様の手順で得られた未変性液状ポリブタジエン（B'-3）300gを仕込み、無水マレイン酸60gとノクラック6C 0.3gを添加し、170℃で24時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン（B-7）を得た。

[0134] 製造例8：変性液状ポリブタジエン（B-8）の製造

窒素置換を行った容量1リットルのオートクレーブ中に、製造例1と同様の手順で得られた未変性液状ポリブタジエン（B'-1）300gを仕込み、無水マレイン酸90gとノクラック6C 0.3gを添加し、170℃で24時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン（B-8）を得た。

[0135] 製造例9：変性液状ポリブタジエン（B-9）の製造

窒素置換を行った容量1リットルのオートクレーブ中に、製造例1と同様の手順で得られた未変性液状ポリブタジエン（B'-1）300gを仕込み、無水マレイン酸4.5gとノクラック6C 0.3gを添加し、170℃で24時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリブタジエン（B-9）を得た。

[0136] 製造例10：変性液状ポリイソプレン（B-10）の製造

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、ヘキサン1200g及びn-ブチルリチウム（17質量%ヘキサン溶液）26.2gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、イソプレン1200gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終

了後の重合体溶液を 70℃で 24 時間真空乾燥することにより、未変性液状ポリイソプレン (B' - 5) を得た。

[0137] 続いて、窒素置換を行った容量 1 リットルのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ポリイソプレン (B' - 5) 300 g を仕込み、無水マレイン酸 15 g とノクラック 6 C 0.3 g を添加し、170℃で 24 時間反応させて、無水マレイン酸変性液状ポリイソプレン (B - 10) を得た。

[0138] 製造例 11：変性液状ポリブタジエン (B - 11) の製造

製造例 1 と同様の手順で得られた変性液状ポリブタジエン 315 g にメタノールを 5.4 g 添加し、80℃で 6 時間反応させて、マレイン酸モノメチルエステル変性液状ポリブタジエン (B - 11) を得た。

[0139] 製造例 12：変性液状ポリブタジエン (B - 12) の製造

製造例 2 と同様の手順で得られた変性液状ポリブタジエン 330 g にメタノールを 10.8 g 添加し、80℃で 6 時間反応させて、マレイン酸モノメチルエステル変性液状ポリブタジエン (B - 12) を得た。

[0140] 製造例 13：変性液状ポリブタジエン (B - 13) の製造

製造例 3 と同様の手順で得られた変性液状ポリブタジエン 330 g にメタノールを 10.8 g 添加し、80℃で 6 時間反応させて、マレイン酸モノメチルエステル変性液状ポリブタジエン (B - 13) を得た。

[0141] 製造例 14：変性液状ポリブタジエン (B - 14) の製造

製造例 4 と同様の手順で得られた変性液状ポリブタジエン 330 g にメタノールを 10.8 g 添加し、80℃で 6 時間反応させて、マレイン酸モノメチルエステル変性液状ポリブタジエン (B - 14) を得た。

[0142] 製造例 15：変性液状ブタジエンーイソプレン共重合体 (B - 15) の製造

製造例 5 と同様の手順で得られた変性液状ブタジエンーイソプレン共重合体 315 g にメタノールを 5.4 g 添加し、80℃で 6 時間反応させて、マレイン酸モノメチルエステル変性液状ブタジエンーイソプレン共重合体 (B - 15) を得た。

[0143] 製造例 16：変性液状ポリブタジエン（B-16）の製造

製造例 9 と同様の手順で得られた変性液状ポリブタジエン 315 g にメタノールを 5.4 g 添加し、80℃で6時間反応させて、マレイン酸モノメチルエステル変性液状ポリブタジエン（B-16）を得た。

[0144] 製造例 17：変性液状ポリブタジエン（B-17）の製造

製造例 4 と同様の手順で得られた変性液状ポリブタジエン 330 g にメタノールを 21.6 g 添加し、80℃で6時間反応させて、マレイン酸モノメチルエステル変性液状ポリブタジエン（B-17）を得た。

[0145] 製造例 18：変性液状ポリブタジエン（B-18）の製造

製造例 2 と同様の手順で得られた変性液状ポリブタジエン 330 g にメタノールを 32.4 g 添加し、80℃で6時間反応させて、マレイン酸モノメチルエステル変性液状ポリブタジエン（B-18）を得た。

[0146] 製造例 19：変性液状ポリブタジエン（B-19）の製造

製造例 6 と同様の手順で得られた変性液状ポリブタジエン 305 g にメタノールを 1.8 g 添加し、80℃で6時間反応させて、マレイン酸モノメチルエステル変性液状ポリブタジエン（B-19）を得た。

[0147] 製造例 20：変性液状ポリイソプレン（B-20）の製造

製造例 10 と同様の手順で得られた変性液状ポリイソプレン 315 g にメタノールを 5.4 g 添加し、80℃で6時間反応させて、マレイン酸モノメチルエステル変性液状ポリイソプレン（B-20）を得た。

なお、変性液状ジエン系ゴム（B）等の各物性の測定方法及び算出方法は以下の通りである。

[0148] （重量平均分子量、数平均分子量及び分子量分布の測定方法）

液状ジエン系ゴム（B）のMw、Mn及びMw/MnはGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により標準ポリスチレン換算分子量で求めた。測定装置及び条件は、以下の通りである。

- ・装置 : 東ソー株式会社製GPC装置「GPC8020」
- ・分離カラム : 東ソー株式会社製「TSK gel G4000HXL」

- ・検出器 : 東ソー株式会社製「RI-8020」
- ・溶離液 : テトラヒドロフラン
- ・溶離液流量 : 1.0 mL / 分
- ・サンプル濃度 : 5 mg / 10 mL
- ・カラム温度 : 40℃

[0149] (溶融粘度の測定方法)

変性液状ジエン系ゴム (B) の 38℃ における溶融粘度をブルックフィールド型粘度計 (BROOKFIELD ENGINEERING LABS, INC. 製) により測定した。なお、粘度が高すぎて測定できなかった場合を「測定不可」とした。

[0150] (酸価)

変性反応後の試料をメタノールで 4 回洗浄 (試料 1 g に対して 5 mL) して酸化防止剤等の不純物を除去した後、試料を 80℃ で 12 時間、減圧乾燥した。変性反応後の試料 3 g にトルエン 180 mL、エタノール 20 mL を加え溶解した後、0.1 N 水酸化カリウムのエタノール溶液で中和滴定し酸価を求めた。

$$\text{酸価 (mg KOH / g)} = (A - B) \times F \times 5.611 / S$$

A : 中和に要した 0.1 N 水酸化カリウムのエタノール溶液滴下量 (mL)

B : 試料を含まないブランクでの 0.1 N 水酸化カリウムのエタノール溶液滴下量 (mL)

F : 0.1 N 水酸化カリウムのエタノール溶液の力価

S : 秤量した試料の質量 (g)

[0151] (官能基の当量)

酸価から変性液状ジエン系ゴム (B) 1 g 当たりに含まれる官能基の質量、1 g 当たりに含まれる官能基以外の質量 (重合体主鎖質量) を算出した。以下の式より官能基の当量 (g / eq) を算出した。

$$[1 \text{ g 当たり官能基質量}] = [\text{酸価}] / [56.11] \times [\text{官能基分子量}] / 1000$$

$$[1 \text{ g 当たり重合体主鎖質量}] = 1 - [1 \text{ g 当たり官能基質量}]$$

〔官能基の当量〕＝〔1 g 当たり重合体主鎖質量〕／（〔1 g 当たり官能基質量〕／〔官能基分子量〕）

[0152] （付加された変性化合物量）

下記式に基づき、未変性の液状ジエン系ゴム 100 質量部に対して付加された変性化合物量〔質量部〕を算出した。

〔付加された変性化合物量〕＝〔1 g 当たり官能基質量〕／〔1 g 当たりの重合体主鎖質量〕× 100

[0153] （一分子当たりの平均官能基数）

変性液状ジエン系ゴム（B）の官能基の当量（g／eq）とスチレン換算の数平均分子量  $M_n$  を用いて、以下の式より一分子当たりの平均官能基数（個）を算出した。

〔一分子当たりの平均官能基数〕（個）＝{〔数平均分子量〕／〔スチレン単位の分子量〕×〔ブタジエン及び必要に応じて含まれるブタジエン以外の他の単量体単位の平均分子量〕}／〔官能基の当量〕

[0154]

[表1]

表 1

| 変性液状ジエン系ゴム       | 重量平均分子量<br>( $\times 10^3$ ) | 数平均分子量<br>( $\times 10^3$ ) | 熔融粘度 (38°C)<br>(Pa·s) | 酸価<br>(mgKOH) | 官能基当量<br>(g/eq) | 付加量された<br>変性化合物量<br>(質量部) | 一分子あたりの<br>平均官能基数<br>(個) |
|------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|---------------|-----------------|---------------------------|--------------------------|
| 変性ポリブタジエン (B-1)  | 45                           | 44                          | 832                   | 27.4          | 1950            | 5.0                       | 11.7                     |
| 変性ポリブタジエン (B-2)  | 48                           | 46                          | 測定不可                  | 53.1          | 959             | 10.2                      | 24.9                     |
| 変性ポリブタジエン (B-3)  | 94                           | 91                          | 測定不可                  | 51.4          | 994             | 9.9                       | 47.6                     |
| 変性ポリブタジエン (B-4)  | 29                           | 27                          | 294                   | 52.5          | 971             | 10.1                      | 14.4                     |
| 変性ブタジエン          |                              |                             |                       |               |                 |                           |                          |
| -イソプレン共重合体 (B-5) | 50                           | 47                          | 1546                  | 27.1          | 1972            | 5.0                       | 12.7                     |
| 変性ポリブタジエン (B-6)  | 29                           | 27                          | 95                    | 27.3          | 1957            | 5.0                       | 7.2                      |
| 変性ポリブタジエン (B-7)  | 30                           | 28                          | 2500                  | 93.0          | 505             | 19.4                      | 28.8                     |
| 変性ポリブタジエン (B-8)  | 49                           | 48                          | 測定不可                  | 129.9         | 334             | 29.4                      | 74.7                     |
| 変性ポリブタジエン (B-9)  | 49                           | 46                          | 382                   | 8.4           | 6590            | 1.5                       | 3.6                      |
| 変性ポリイソブレン (B-10) | 34                           | 30                          | 198                   | 27.3          | 1957            | 5.0                       | 10.0                     |
| 変性ポリブタジエン (B-11) | 45                           | 43                          | 2016                  | 27.0          | 1948            | 6.7                       | 11.5                     |
| 変性ポリブタジエン (B-12) | 47                           | 46                          | 測定不可                  | 51.5          | 959             | 13.6                      | 24.9                     |
| 変性ポリブタジエン (B-13) | 94                           | 90                          | 測定不可                  | 49.9          | 994             | 13.1                      | 47.0                     |
| 変性ポリブタジエン (B-14) | 30                           | 29                          | 594                   | 51.0          | 970             | 13.4                      | 15.5                     |
| 変性ブタジエン          |                              |                             |                       |               |                 |                           |                          |
| -イソプレン共重合体 (B-1) | 51                           | 49                          | 測定不可                  | 26.7          | 1971            | 6.6                       | 13.2                     |
| 変性ポリブタジエン (B-16) | 29                           | 27                          | 197                   | 26.9          | 1956            | 6.7                       | 7.2                      |
| 変性ポリブタジエン (B-17) | 30                           | 28                          | 測定不可                  | 87.7          | 510             | 25.5                      | 28.5                     |
| 変性ポリブタジエン (B-18) | 48                           | 46                          | 測定不可                  | 122.9         | 327             | 39.8                      | 73.2                     |
| 変性ポリブタジエン (B-19) | 49                           | 46                          | 610                   | 8.4           | 6590            | 2.0                       | 3.6                      |
| 変性ポリイソブレン (B-20) | 34                           | 30                          | 312                   | 26.9          | 1956            | 6.7                       | 10.0                     |

[0155] (実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 3)



表2に記載した配合割合（質量部）にしたがって、固形ゴム（A）、変性液状ジエン系ゴム（B）、フィラー（C）、TDAE、シランカップリング剤、加硫助剤（F）、ワックス及び老化防止剤を、それぞれ密閉式バンバリーミキサーに投入して開始温度60℃、樹脂温度が160℃となるように6分間混練した後、ミキサー外に取り出して室温まで冷却した。次いで、この混合物を再度バンバリーミキサーに入れ、架橋剤（D）及び加硫促進剤（E）を加えて100℃で75秒混練することでゴム組成物を得た。

[0156] また、得られたゴム組成物をプレス成形（160℃、30～45分）して架橋物（加硫ゴム）シート（厚み2mm）を作製し、下記の方法に基づき、引張破断強度、耐摩耗性、操縦安定性、転がり抵抗性能、アイスグリップ性能を評価した。結果を表2に示す。

なお、各評価の測定方法は以下のとおりである。

[0157] （1）引張破断強度

実施例及び比較例で作製した架橋物シートからJIS3に準じてダンベル状試験片を打ち抜き、インストロン社製引張試験機を用いて、JISK6251に準じて引張破断強度を測定した。各実施例及び比較例の数値は、比較例3の値を100とした際の相対値である。なお、数値が大きいほど、破断特性が良好である。

[0158] （2）耐摩耗性

JISK6264に準拠して、10N荷重下、摩耗距離40mでのDIN摩耗量を測定した。表2における各実施例及び比較例の数値は、DIN摩耗量の逆数において比較例3の値を100とした際の相対値である。なお、数値が大きいほど摩耗量が少なく耐摩耗性が良好である。

[0159] （3）操縦安定性

実施例及び比較例で作製した架橋物シートから縦40mm×横7mmの試験片を切り出し、GABO社製の動的粘弾性測定装置を用いて、測定温度60℃、周波数10Hz、静的歪み10%、動的歪み2%の条件で $|E^*|$ を測定し、操縦安定性の指標とした。各実施例及び比較例の数値は、比較例3の値を

100とした際の相対値である。なお、数値が大きいほどゴム組成物の操縦安定性が良好である。

[0160] (4) 転がり抵抗性能

実施例及び比較例で作製した架橋物シートから縦40mm×横7mmの試験片を切り出し、GABO社製動的粘弾性測定装置を用いて、測定温度60℃、周波数10Hz、静的歪み10%、動的歪み2%の条件で $\tan \delta$ を測定し、転がり抵抗の指標とした。各実施例及び比較例の数値は、比較例3の値を100とした際の相対値である。なお、数値が小さいほどゴム組成物の転がり抵抗性能が良好である。

[0161] (5) アイスグリップ性能

実施例及び比較例で作製した架橋物シートから縦40mm×横7mmの試験片を切り出し、GABO社製動的粘弾性測定装置を用いて、測定温度-20℃、周波数10Hz、静的歪み10%、動的歪み2%の条件で $|E^*|$ を測定し、アイスグリップ性能の指標とした。各実施例及び比較例の数値は、比較例3の値を100とした際の相対値である。なお、数値が小さいほどゴム組成物のアイスグリップ性能が良好である。

[0162]



[0163] 表2より、本発明の構成要件を満たす実施例1～8のゴム組成物は、特定の変性液状ジエン系ゴム（B）を含有しない比較例3のゴム組成物に比べ、引張破断強度、耐摩耗性、操縦安定性、転がり抵抗性能及びアイスグリップ性能のいずれにも優れる架橋物が得られることが分かる。また、本発明の構成要件を満たす実施例1～8のゴム組成物は、一分子当たりの平均官能基数の少ない変性液状ジエン系ゴム（B）を用いた比較例1、ブタジエン単位を有しない変性液状ジエン系ゴム（B）を用いた比較例2に比べて引張破断強度、耐摩耗性、操縦安定性、転がり抵抗性能及びアイスグリップ性能のいずれにも優れる架橋物が得られることが分かる。

[0164] （実施例9～16及び比較例4～6）

表3に記載した配合割合（質量部）にしたがって、固形ゴム（A）、変性液状ジエン系ゴム（B）、フィラー（C）、TDAE、シランカップリング剤、加硫助剤（F）、ワックス及び老化防止剤を、それぞれ密閉式バンバリーミキサーに投入して開始温度60℃、樹脂温度が160℃となるように6分間混練した後、ミキサー外に取り出して室温まで冷却した。次いで、この混合物を再度バンバリーミキサーに入れ、架橋剤（D）及び加硫促進剤（E）を加えて100℃で75秒混練することでゴム組成物を得た。

[0165] また、得られたゴム組成物をプレス成形（160℃、30～45分）して架橋物（加硫ゴム）シート（厚み2mm）を作製した。なお、各評価の測定方法は実施例1～8及び比較例1～3と同様である。尚、引張破断強度、耐摩耗性、操縦安定性、転がり抵抗性能及びアイスグリップ性能の値は、比較例6をそれぞれ100とした際の相対値である。結果を表3に示す。

[0166]

[表3]

表 3

|       |                          | 実施例   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 比較例 |  |  |
|-------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|--|--|
| (A)成分 |                          | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16    | 4     | 5     | 6     |     |  |  |
|       | 油展スチレンブタジエンゴム            | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 | 137.5 |     |  |  |
|       | 変性ポリブタジエン(B-11)          | 4     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |  |  |
|       | 変性ポリブタジエン(B-12)          |       | 4     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |  |  |
|       | 変性ポリブタジエン(B-13)          |       |       | 4     |       |       |       |       |       |       |       |       |     |  |  |
| (B)成分 | 変性ポリブタジエン(B-14)          |       |       |       | 4     |       |       |       |       |       |       |       |     |  |  |
|       | 変性ブタジエン-イソプレン共重合体(B-15)  |       |       |       |       | 4     |       |       |       |       |       |       |     |  |  |
|       | 変性ポリブタジエン(B-16)          |       |       |       |       |       | 4     |       |       |       |       |       |     |  |  |
|       | 変性ポリブタジエン(B-17)          |       |       |       |       |       |       | 4     |       |       |       |       |     |  |  |
| (C)成分 | 変性ポリブタジエン(B-18)          |       |       |       |       |       |       |       | 4     |       |       |       |     |  |  |
|       | 変性ポリブタジエン(B-19)          |       |       |       |       |       |       |       |       | 4     |       |       |     |  |  |
|       | 変性ポリイソプレン(B-20)          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |     |  |  |
|       | シリカ                      | 72    | 72    | 72    | 72    | 72    | 72    | 72    | 72    | 72    | 72    | 72    |     |  |  |
| 任意成分  | TDAAE                    | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   |     |  |  |
|       | シランカップリング剤               | 5.76  | 5.76  | 5.76  | 5.76  | 5.76  | 5.76  | 5.76  | 5.76  | 5.76  | 5.76  | 5.76  |     |  |  |
|       | 亜鉛華                      | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   | 3.5   |     |  |  |
|       | ステアリン酸                   | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |     |  |  |
|       | ワックス                     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |     |  |  |
|       | 老化防止剤(1)                 | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |     |  |  |
|       | 硫黄                       | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   |     |  |  |
|       | 加硫促進剤(1)                 | 0.35  | 0.35  | 0.35  | 0.35  | 0.35  | 0.35  | 0.35  | 0.35  | 0.35  | 0.35  | 0.35  |     |  |  |
|       | 加硫促進剤(2)                 | 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(3)                 | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   |     |  |  |
|       | 引張破壊強度(相対値)              | 102   | 102   | 100   | 101   | 101   | 100   | 100   | 100   | 99    | 99    | 100   |     |  |  |
|       | 耐摩耗性(相対値)                | 108   | 106   | 111   | 102   | 106   | 102   | 102   | 105   | 99    | 96    | 100   |     |  |  |
|       | 操縦安定性(60℃ E*) (相対値)      | 108   | 111   | 112   | 112   | 110   | 106   | 111   | 106   | 102   | 107   | 100   |     |  |  |
|       | 転がり抵抗性能(60℃tan δ) (相対値)  | 90    | 90    | 89    | 89    | 91    | 92    | 92    | 92    | 93    | 95    | 100   |     |  |  |
|       | アイスグリップ性能(-20℃ E*) (相対値) | 93    | 95    | 96    | 95    | 95    | 93    | 95    | 97    | 93    | 100   | 100   |     |  |  |

[0167] 表3より、本発明の構成要件を満たす実施例9～16のゴム組成物は、特定の変性液状ジエン系ゴム（B）を含有しない比較例6のゴム組成物に比べ、引張破断強度、耐摩耗性、操縦安定性、転がり抵抗性能及びアイスグリップ性能のいずれにも優れる架橋物が得られることが分かる。また、本発明の構成要件を満たす実施例9～16のゴム組成物は、一分子当たりの平均官能基数の少ない変性液状ジエン系ゴム（B）を用いた比較例4、ブタジエン単位を有しない変性液状ジエン系ゴム（B）を用いた比較例5に比べて引張破断強度、耐摩耗性、操縦安定性、転がり抵抗性能及びアイスグリップ性能のいずれにも優れる架橋物が得られることが分かる。

### 産業上の利用可能性

[0168] 本発明のゴム組成物は加工性、フィラー分散性に優れるだけでなく、架橋剤を加えるなどして架橋性のゴム組成物とした場合、機械強度、耐摩耗性等に優れる架橋物を与えることから、タイヤ用途、工業用ベルト、工業用ゴムホース等の工業用部材用途などに好適に用いることができる。特に、タイヤ用途等に架橋物を用いた場合には、転がり抵抗性能が向上するだけでなく、操縦安定性の向上及びアイスグリップ性能の向上が両立できるため有用である。

## 請求の範囲

- [請求項1] 固形ゴム（A）100質量部に対して、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に変性化合物を付加することにより得られる、該変性化合物に由来する官能基を有する変性液状ジエン系ゴム（B）を0.1～10質量部及びフィラー（C）を20～150質量部含有するゴム組成物であり、  
前記変性液状ジエン系ゴム（B）が、下記(i)～(iv)  
(i) ブタジエン単位を全単量体単位に対し50質量%以上含有する、  
(ii) 重量平均分子量（Mw）が25,000～120,000、  
(iii) 変性化合物の付加量が、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）100質量部に対し3～40質量部、  
(iv) 変性液状ジエン系ゴム（B）一分子当たりの平均官能基数が5～80個、  
を満たす、ゴム組成物。
- [請求項2] 前記変性液状ジエン系ゴム（B）が有する官能基が、無水カルボン酸基、ジカルボン酸モノエステル基及びジカルボン酸モノアミド基から選ばれる少なくとも1つの基である、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記変性液状ジエン系ゴム（B）が有する官能基が、無水マレイン酸基、無水コハク酸基、マレイン酸モノエステル基、コハク酸モノエステル基、マレイン酸モノアミド基又はコハク酸モノアミド基から選ばれる少なくとも1つの基である、請求項2に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 前記変性液状ジエン系ゴム（B）の官能基の当量が150～6,500 g/eqである、請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項5] 前記フィラー（C）が、カーボンブラック及びシリカから選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム組成物。

[請求項6]           請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物を架橋させた架橋物。

[請求項7]           請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物又は請求項 6 に記載の架橋物を少なくとも一部に用いたタイヤ。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056903

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L21/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/28(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L15/00(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)

C08L21/00, B60C1/00, C08C19/28, C08K3/04, C08K3/36, C08L15/00

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 | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

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<br>A       | WO 2012/165543 A1 (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.),<br>06 December 2012 (06.12.2012),<br>claims 1, 7, 11, 15, 16, 19; paragraph [0039];<br>example 21; test example 19<br>& US 2014/0080978 A1 & EP 2716703 A1<br>& CN 103562297 A | 1, 4-7<br>2, 3        |
| E, X<br>E, A | JP 2015-044904 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.),<br>12 March 2015 (12.03.2015),<br>claim 1; paragraphs [0034], [0040]<br>(Family: none)                                                                                         | 1, 4-7<br>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  
21 May 2015 (21.05.15)

Date of mailing of the international search report  
16 June 2015 (16.06.15)

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/JP2015/056903

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 2008-038059 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.),<br>21 February 2008 (21.02.2008),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-7                   |
| A         | JP 2009-138094 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.),<br>25 June 2009 (25.06.2009),<br>entire text<br>(Family: none)     | 1-7                   |
| A         | JP 2006-213777 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.),<br>17 August 2006 (17.08.2006),<br>entire text<br>(Family: none)  | 1-7                   |
| A         | JP 60-124639 A (Kuraray Plastics Co., Ltd.),<br>03 July 1985 (03.07.1985),<br>entire text<br>(Family: none)          | 1-7                   |
| A         | JP 4-225046 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.),<br>14 August 1992 (14.08.1992),<br>entire text<br>(Family: none)    | 1-7                   |
| E, A      | JP 2015-086280 A (Kuraray Co., Ltd.),<br>07 May 2015 (07.05.2015),<br>entire text<br>(Family: none)                  | 1-7                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L21/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/28(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L15/00(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（I P C））

Int.Cl. C08L21/00, B60C1/00, C08C19/28, C08K3/04, C08K3/36, C08L15/00

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>A          | WO 2012/165543 A1（竹本油脂株式会社）2012.12.06, [請求項1]、<br>[請求項7]、[請求項11]、[請求項15]、[請求項16]、[請求<br>項19]、[0039]、実施例21、試験例19 & US 2014/0080978<br>A1 & EP 2716703 A1 & CN 103562297 A | 1, 4-7<br>2, 3 |
| E, X<br>E, A    | JP 2015-044904 A（横浜ゴム株式会社）2015.03.12, [請求項1]、<br>[0034]、[0040]（ファミリーなし）                                                                                                  | 1, 4-7<br>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

2 1 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
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）

山村 周平

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5 2 8 2

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                         |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2008-038059 A (横浜ゴム株式会社) 2008.02.21, 全文 (ファミリーなし)    | 1-7            |
| A                     | JP 2009-138094 A (横浜ゴム株式会社) 2009.06.25, 全文 (ファミリーなし)    | 1-7            |
| A                     | JP 2006-213777 A (東洋ゴム工業株式会社) 2006.08.17, 全文 (ファミリーなし)  | 1-7            |
| A                     | JP 60-124639 A (クラレプラスチック株式会社) 1985.07.03, 全文 (ファミリーなし) | 1-7            |
| A                     | JP 4-225046 A (日本石油化学株式会社) 1992.08.14, 全文 (ファミリーなし)     | 1-7            |
| E, A                  | JP 2015-086280 A (株式会社クラレ) 2015.05.07, 全文 (ファミリーなし)     | 1-7            |