

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7119341号  
(P7119341)

(45)発行日 令和4年8月17日(2022.8.17)

(24)登録日 令和4年8月8日(2022.8.8)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 9/00 (2006.01)	C 0 8 L 9/00
C 0 8 K 3/04 (2006.01)	C 0 8 K 3/04
C 0 8 F 236/04 (2006.01)	C 0 8 F 236/04
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C 1/00 Z
C 0 8 L 7/00 (2006.01)	C 0 8 L 7/00

請求項の数 7 (全27頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2017-212763(P2017-212763)	(73)特許権者	000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(22)出願日	平成29年11月2日(2017.11.2)	(74)代理人	110000914弁理士法人W i s e P l u s
(65)公開番号	特開2019-85453(P2019-85453A)	(72)発明者	鷲頭 健介 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
(43)公開日	令和1年6月6日(2019.6.6)	審査官	中落 臣諭
審査請求日	令和2年9月18日(2020.9.18)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジエン系共重合体及びゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

直鎖状共役ジエン系モノマー単位及び分枝状共役ジエン系モノマー単位を有する重量平均分子量1000～3000000のジエン系共重合体(B)を含み、  
カーボンブラックの含有量が、ゴム成分100質量部に対して、65質量部以下であり、  
歪1%及び周波数10Hzの条件下で測定したtanのピーク温度が10以下であり、  
前記ジエン系共重合体(B)は、反応媒体に重合触媒を添加した後に前記直鎖状共役ジエン系モノマー及び前記分枝状共役ジエン系モノマーを添加し重合して得られるゴム組成物。

【請求項2】

ジエン系共重合体(B)100質量%中の分枝状共役ジエン系モノマー単位量が1質量%以上である請求項1記載のゴム組成物。 10

【請求項3】

重量平均分子量10万～300万のジエン系重合体(A)を含むゴム成分100質量部に対して、前記ジエン系共重合体(B)を5～200質量部含有し、  
前記ジエン系重合体(A)は、天然ゴム、ブタジエンゴム、及びスチレンブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1又は2記載のゴム組成物。

【請求項4】

ジエン系共重合体(B)及びジエン系重合体(A)のそれぞれの芳香族ビニル系モノマー単位量の差が下記式を満たす請求項3記載のゴム組成物。

ジエン系共重合体(B)100質量%中の芳香族ビニル系モノマー単位量(質量%) - ジ 20

エン系重合体 ( A ) 1 0 0 質量 % 中の芳香族ビニル系モノマー単位量 ( 質量 % ) < 5 0 質量 %

【請求項 5】

ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、1 3 0 で液体状態の有機化合物 ( C ) を 1 0 ~ 2 0 0 質量部含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 6】

ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、充填剤を 1 0 ~ 2 0 0 質量部含有する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジエン系共重合体、及びこれを用いたゴム組成物、空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

高性能タイヤ等のトレッドゴムには、一般的に高いグリップ性能及び耐摩耗性能の両立が要求されており、従来から、高グリップ性能を示すゴム組成物として、ガラス転移温度 ( T g ) の高いスチレン - ブタジエン共重合体ゴム ( S B R ) を用いたゴム組成物、プロセスオイルを高軟化点樹脂に置換したゴム組成物、軟化剤又はカーボンブラックを高充填したゴム組成物、小粒径カーボンブラックを用いたゴム組成物、これらの成分を併用したゴム組成物、等が知られている。

20

【0003】

しかしながら、高 T g の S B R を用いたゴム組成物は、温度依存性が大きく、温度変化に対する性能変化が大ききという問題がある。プロセスオイルを高軟化点樹脂に置換した場合、置換量が多量であると、該高軟化点樹脂の影響により温度依存性が大きくなる。また、小粒径カーボンブラックや多量の軟化剤を使用した場合、カーボンブラックの分散性が悪く、耐摩耗性能が低下するという問題がある。

【0004】

これらの問題点を改良する技術として、低分子量スチレン - ブタジエン共重合体や、部分的に水素添加された低分子スチレン - ブタジエン共重合体を用いたゴム組成物が提案されているが ( 特許文献 1 参照 ) 、該文献の記載によれば、低分子成分のブリードのため、水素添加率には制限がある。

30

【0005】

一方、ゴムのウェットグリップ性能及びドライグリップ性能の指標として、スキッドテスターにおいて濡れた路面及び乾いた路面を再現して評価される摩擦係数が用いられており、それぞれの路面で摩擦係数が高い方が性能が良好である。更に、グリップ性能の持続性、すなわち初期グリップ、中期グリップ、後期グリップの変化量を少なくするためには、ゴムの硬さの温度依存性を小さくすることが必要であるが、耐摩耗性能の観点から言えば、ゴムの t a n を上げると、室温の硬度も上昇するため、耐摩耗性能が悪化する傾向がある。

40

【0006】

このように、一般に耐摩耗性能とグリップ性能は背反する性能であることから、これらの性能バランスを改善することが望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開昭 6 3 - 1 0 1 4 4 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、前記課題を解決し、耐摩耗性能及びグリップ性能をバランス良く改善できるジエン系共重合体、及びこれを用いたゴム組成物、空気入りタイヤを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、直鎖状共役ジエン系モノマー単位及び分枝状共役ジエン系モノマー単位を有する重量平均分子量 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 0 のジエン系共重合体 ( B ) であって、反応媒体に重合触媒を添加した後に前記直鎖状共役ジエン系モノマー及び前記分枝状共役ジエン系モノマーを添加し重合して得られるジエン系共重合体 ( B ) に関する。

10

## 【 0 0 1 0 】

前記ジエン系共重合体 ( B ) 1 0 0 質量 % 中の分枝状共役ジエン系モノマー単位量は、1 質量 % 以上であることが好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

本発明は、重量平均分子量 1 0 万 ~ 3 0 0 万のジエン系重合体 ( A ) を含むゴム成分 1 0 0 質量部に対して、前記ジエン系共重合体 ( B ) を 5 ~ 2 0 0 質量部含有するゴム組成物に関する。

## 【 0 0 1 2 】

前記ゴム組成物において、ジエン系共重合体 ( B ) 及びジエン系重合体 ( A ) のそれぞれの芳香族ビニル系モノマー単位量の差が下記式を満たすことが好ましい。

20

ジエン系共重合体 ( B ) 1 0 0 質量 % 中の芳香族ビニル系モノマー単位量 ( 質量 % ) - ジエン系重合体 ( A ) 1 0 0 質量 % 中の芳香族ビニル系モノマー単位量 ( 質量 % ) < 5 0 質量 %

## 【 0 0 1 3 】

前記ゴム組成物は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、1 3 0 で液体状態の有機化合物 ( C ) を 1 0 ~ 2 0 0 質量部含有することが好ましい。

前記ゴム組成物は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、充填剤を 1 0 ~ 2 0 0 質量部含有することが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

前記ゴム組成物は、歪 1 % 及び周波数 1 0 H z の条件下で測定した  $\tan \delta$  のピーク温度が 1 0 以下であることが好ましい。

30

本発明はまた、前記ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 5 】

本発明によれば、直鎖状共役ジエン系モノマー単位及び分枝状共役ジエン系モノマー単位を有する重量平均分子量 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 0 のジエン系共重合体 ( B ) であって、反応媒体に重合触媒を添加した後に前記直鎖状共役ジエン系モノマー及び前記分枝状共役ジエン系モノマーを添加し重合して得られるジエン系共重合体 ( B ) であるので、耐摩耗性能及びグリップ性能をバランス良く改善できる。

## 【発明を実施するための形態】

40

## 【 0 0 1 6 】

〔ジエン系共重合体 ( B ) 〕

本発明のジエン系共重合体 ( B ) は、所定の重量平均分子量を持ち、共重合体の構成単位として直鎖状共役ジエン系モノマー単位及び分枝状共役ジエン系モノマー単位を有しているポリマー組成物である。そして、該ジエン系共重合体 ( B ) は、反応媒体に重合触媒を添加した後に直鎖状共役ジエン系モノマー及び分枝状共役ジエン系モノマーを添加し重合して得られるものである。これにより、耐摩耗性能、グリップ性能をバランス良く改善できる。

## 【 0 0 1 7 】

このような作用効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、以下のように推察され

50

る。

直鎖状共役ジエン系モノマーだけでなく、分枝状共役ジエン系モノマーも添加し、これらを共重合することで、分枝状共役ジエン系モノマー中の側鎖（置換基）の結晶化が抑制され、ポリマーとの相溶性が上がる。更に、反応媒体に重合触媒を添加する前にモノマーを添加すると、モノマーがブロック重合を起こして側鎖の結晶化が起こり、ポリマーとの相溶性が低下するのに対し、重合触媒の添加後にモノマーを添加すると、このような問題が抑制され、ポリマーとの相溶性が上がる。その結果、ゴム組成物の  $\tan \delta$  が上昇し、一般に背反性能である耐摩耗性能、グリップ性能の性能バランスが顕著に改善されると推察される。

#### 【0018】

また、ジエン系共重合体（B）を用いることで、バンバリー工程、オープンロール工程等の混練工程でのゴムの密着抑制性、未加硫ゴムの加工性、ゴム組成物の耐破壊特性等の機械的強度、等についても良好な性能を得ることが可能である。

#### 【0019】

ジエン系共重合体（B）の重量平均分子量（ $M_w$ ）は、1000～3000000である。下限以上にするすることで、ジエン系共重合体（B）のブリードを抑制できる傾向があり、上限以下にするすることで、良好な加工性が得られる傾向がある。上記 $M_w$ の下限は、好ましくは1500以上、より好ましくは2000以上、更に好ましくは3000以上である。上限は、好ましくは2000000以下、より好ましくは1000000以下、更に好ましくは90000以下、特に好ましくは30000以下、最も好ましくは10000以下である。

#### 【0020】

ジエン系共重合体（B）の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、耐摩耗性能、グリップ性能の性能バランスが改善されるという点から、好ましくは0.20～2.00、より好ましくは0.70～1.50、更に好ましくは0.85～1.35である。

なお、本明細書において、ポリマーの $M_w$ 及び $M_n$ は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（東ソー（株）製GPC-8000シリーズ、検出器：示差屈折計、カラム：東ソー（株）製のTSKGEL SUPERMALTPORE HZ-M）による測定値を基に標準ポリスチレン換算により求めることができる。

#### 【0021】

なお、ジエン系共重合体（B）の $M_w$ は、重合時に仕込むモノマー量や重合触媒（重合開始剤）量を調節することにより制御できる。例えば、全モノマー/アニオン重合開始剤比や全モノマー/配位重合開始剤比を大きくすれば $M_w$ を大きくすることができ、逆に小さくすれば $M_w$ を小さくすることができる。 $M_n$ についても同様である。

#### 【0022】

ジエン系共重合体（B）は、直鎖状共役ジエン系モノマー単位及び分枝状共役ジエン系モノマー単位を有する。直鎖状共役ジエン系モノマー単位を構成する直鎖状共役ジエン系モノマーは、炭素骨格が直鎖構造の単量体（側鎖（1個以上の炭素原子を含む置換基）を有さない単量体）である。分枝状共役ジエン系モノマー単位を構成する分枝状共役ジエン系モノマーは、炭素骨格が分枝構造の単量体（側鎖（1個以上の炭素原子を含む置換基）を有する単量体）である。

#### 【0023】

直鎖状共役ジエン系モノマーとしては特に限定されず、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、耐摩耗性能、グリップ性能の性能バランスの点から、1,3-ブタジエンが好ましい。

#### 【0024】

分枝状共役ジエン系モノマーとしては特に限定されず、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどが挙げられ、なかでも、イソプレンが好ましい。分枝状共役ジエン系モノマーとしては、下記式（1）で示される化合物も好適に使用できる。これらは、

10

20

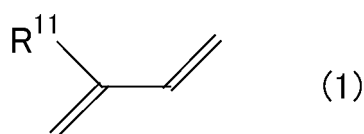
30

40

50

単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【化1】



(式中、R<sup>11</sup>は、炭素数6～11の脂肪族炭化水素基を表す。)

【0025】

R<sup>11</sup>の炭素数6～11の脂肪族炭化水素基としては、例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基等のノルマル構造のもの、それらの異性体、不飽和体、並びに、それらの誘導体（ハロゲン化物、水酸基化物等）が挙げられる。なかでも、4-メチル-3-ペンテニル基、4,8-ジメチル-ノナ-3,7-ジエニル基、それらの誘導体が好ましい。

10

【0026】

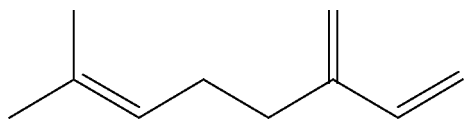
前記式(1)の具体例としては、例えば、ミルセン、ファルネセンなどを好適に使用できる。

「ミルセン」とは、 $\alpha$ -ミルセン(2-メチル-6-メチレンオクタ-1,7-ジエン)と $\beta$ -ミルセンのいずれも含むものであるが、このうち、以下の構造を有する $\beta$ -ミルセン(7-メチル-3-メチレンオクタ-1,6-ジエン)が好ましい。

20

【0027】

【化2】



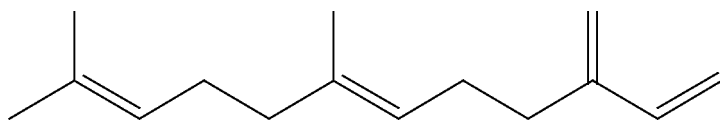
【0028】

一方、「ファルネセン」とは、 $\alpha$ -ファルネセン((3E,7E)-3,7,11-トリメチル-1,3,6,10-ドデカテトラエン)や $\beta$ -ファルネセンなどいずれの異性体も含むものであるが、このうち、以下の構造を有する(E)- $\beta$ -ファルネセン(7,11-ジメチル-3-メチレン-1,6,10-ドデカトリエン)が好ましい。

30

【0029】

【化3】



【0030】

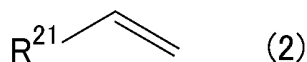
ジエン系共重合体(B)は、直鎖状共役ジエン系モノマー単位及び分枝状共役ジエン系モノマー単位以外に、グリップ性能や前記性能バランスの点から、他のモノマー(ビニル基を1個有するビニル系モノマー等)を構成単位として有するものが好ましい。

40

【0031】

ビニル基を1個有するビニル系モノマーとしては、例えば、下記式(2)で示される化合物を好適に使用できる。

【化4】



(式中、R<sup>21</sup>は、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数3～8の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。)

50

## 【 0 0 3 2 】

R<sup>2</sup>1の炭素数1～3の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。炭素数3～8の脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基等が挙げられる。炭素数6～10の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。トリル基におけるベンゼン環上のメチル基の置換位置はオルト-、メタ-又はパラ-のいずれの位置も含み、キシリル基におけるメチル基の置換位置も任意の置換位置のいずれをも含む。なかでも、フェニル基、トリル基、ナフチル基が好ましい。

10

## 【 0 0 3 3 】

ビニル基を1個有するビニル系モノマーの好適な具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -ビニルナフタレン、 $\alpha$ -ビニルナフタレン等の芳香族ビニル系モノマーが挙げられ、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが特に好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

ジエン系共重合体(B)は、反応媒体に重合触媒を添加した後に直鎖状共役ジエン系モノマー及び分枝状共役ジエン系モノマーを添加し重合して得られるものである。ここで、モノマーの重合方法は公知の方法であれば特に制限されず、アニオン重合、配位重合、カチオン重合、乳化重合などが挙げられる。

20

## 【 0 0 3 5 】

具体的には、例えば、以下のアニオン重合、配位重合において、反応媒体(溶媒)に予め重合触媒(重合開始剤)を添加した後、直鎖状共役ジエン系モノマー及び分枝状共役ジエン系モノマーを添加、共重合することで、ジエン系共重合体(B)を調製できる。

## 【 0 0 3 6 】

## &lt;アニオン重合&gt;

アニオン重合は、適当な反応媒体(溶媒)に予め重合触媒としてのアニオン重合開始剤を添加した後、媒体中に更に直鎖状共役ジエン系モノマー及び分枝状共役ジエン系モノマーを添加し、次いで、アニオン重合開始剤の存在下、溶媒中で共重合することで実施できる。

## 【 0 0 3 7 】

アニオン重合開始剤としては、慣用のものをいずれも好適に使用でき、例えば、一般式R<sub>L</sub>i<sub>x</sub>(但し、Rは1個又はそれ以上の炭素原子を含む脂肪族、芳香族又は脂環式基であり、xは1～20の整数である。)を有する有機リチウム化合物が挙げられる。適当な有機リチウム化合物としては、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、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウム及びナフチルリチウムが挙げられる。好ましい有機リチウム化合物はn-ブチルリチウム及びsec-ブチルリチウムである。アニオン重合開始剤は、単独で又は2種以上を混合して使用できる。アニオン重合を行う際の重合触媒(アニオン重合開始剤)の使用量は特に限定はないが、例えば、重合に供する全モノマー100g当り、0.05～35mmol用いることが好ましい。

30

40

## 【 0 0 3 8 】

アニオン重合に用いる溶媒(反応媒体)としては、アニオン重合開始剤を失活させたり、重合反応を停止させたりしないものであれば、いずれも好適に用いることができ、極性溶媒又は非極性溶媒のいずれも使用できる。極性溶媒としては、例えば、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒が挙げられ、非極性溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ペンタンなどの鎖式炭化水素、シクロヘキサンなどの環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これら溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用できる。

## 【 0 0 3 9 】

アニオン重合は、極性化合物の存在下で実施することが好ましい。極性化合物としては、

50

例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、エチルプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジフェニルエーテル、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) などが挙げられる。極性化合物は、単独で又は2種以上を混合して使用できる。この極性化合物は、重合体のミクロ構造を制御するのに有用である。極性化合物の使用量は、極性化合物の種類及び重合条件により異なるが、アニオン重合開始剤とのモル比 (極性化合物 / アニオン重合開始剤) として 0.001 以上であることが好ましい。0.001 以上にすることで、ミクロ構造を制御することに対する極性物質の効果が十分に得られる傾向がある。

#### 【0040】

アニオン重合の際の反応温度は、好適に反応が進行する限り特に限定はないが、通常 -10 ~ 100 が好ましく、25 ~ 70 がより好ましい。反応時間は、仕込み量、反応温度、その他条件により異なるが、通常、例えば、3時間程度行えば充分である。

#### 【0041】

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

#### 【0042】

重合反応停止後、未水添ジエン系共重合体は、重合溶液から常法により溶媒を除去することにより、又は、重合溶液をその1倍量以上のアルコールに注ぎ、未水添ジエン系共重合体を沈殿させることにより、容易に単離できる。

#### 【0043】

##### < 配位重合 >

配位重合は、上記アニオン重合におけるアニオン重合開始剤に代えて、重合触媒としての配位重合開始剤を用いることにより実施できる。

#### 【0044】

配位重合開始剤としては、慣用のものをいずれも好適に使用でき、例えば、ランタノイド化合物、チタン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物などの遷移金属含有化合物である触媒が挙げられる。また、所望により、更にアルミニウム化合物、ホウ素化合物を助触媒として使用できる。

#### 【0045】

ランタノイド化合物は、原子番号 57 ~ 71 の元素 (ランタノイド) のいずれかを含むものであれば特に限定されないが、特にネオジムが好ましい。ランタノイド化合物としては、例えば、これら元素のカルボン酸塩、 $\beta$ -ジケトン錯体、アルコキサイド、リン酸塩又は亜リン酸塩、ハロゲン化物などが挙げられる。なかでも、取り扱いの容易性から、カルボン酸塩、アルコキサイド、 $\beta$ -ジケトン錯体が好ましい。チタン化合物としては、例えば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換シクロペンタジエニル基又は置換インデニル基を1つ含み、かつハロゲン、アルコキシシリル基、アルキル基の中から選ばれる置換基を3つ有するチタン含有化合物などが挙げられるが、触媒性能の点から、アルコキシシリル基を1つ有するチタン含有化合物が好ましい。コバルト化合物としては、例えば、コバルトのハロゲン化物、カルボン酸塩、 $\beta$ -ジケトン錯体、有機塩基錯体、有機ホスフィン錯体などが挙げられる。ニッケル化合物としては、例えば、ニッケルのハロゲン化物、カルボン酸塩、 $\beta$ -ジケトン錯体、有機塩基錯体などが挙げられる。配位重合開始剤は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。配位重合を行う際の重合触媒 (配位重合開始剤) の使用量は特に限定はないが、好ましい使用量としては、アニオン重合の場合の重合触媒の使用量と同様である。

#### 【0046】

10

20

30

40

50

助触媒として用いるアルミニウム化合物としては、例えば、有機アルミノキサン類、ハロゲン化有機アルミニウム化合物、有機アルミニウム化合物、水素化有機アルミニウム化合物などが挙げられる。有機アルミノキサン類としては、例えば、アルキルアルミノキサン類（メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、オクチルアルミノキサン、ヘキシルアルミノキサンなど）が、ハロゲン化有機アルミニウム化合物としては、例えば、ハロゲン化アルキルアルミニウム化合物（ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなど）が、有機アルミニウム化合物としては、例えば、アルキルアルミニウム化合物（トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなど）が、水素化有機アルミニウム化合物としては、例えば、水素化アルキルアルミニウム化合物（ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなど）が挙げられる。また、ホウ素化合物としては、例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、（3,5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレートなどのアニオン種を含む化合物が挙げられる。これら助触媒も、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

10

## 【0047】

配位重合に関し、反応媒体（溶媒）及び極性化合物としては、アニオン重合で説明したものを同様に使用できる。また、反応時間及び反応温度もアニオン重合で説明したものと同様である。重合反応の停止及び未水添ジエン系共重合体の単離も、アニオン重合の場合と同様にして行うことができる。

20

## 【0048】

なお、ジエン系共重合体（B）は、上述の製法等で得られる非変性ポリマーの他、変性ポリマーでもよい。変性されたジエン系共重合体（B）は、公知の方法で変性反応を施すことにより調製できる。例えば、上記アニオン重合、配位重合の反応停止時にヘテロ原子を含む末端変性剤を添加することで末端に極性基を導入する方法等があり、該ヘテロ原子としては、Si、N、O原子等が挙げられる。具体的な変性剤としては、後述のジエン系重合体（A）の変性剤が挙げられる。

## 【0049】

ジエン系共重合体（B）100質量%中の分枝状共役ジエン系モノマー単位量（分枝状共役ジエン系モノマーの含有量）の下限は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは7質量%以上である。上限は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。上記範囲内にするこ

30

## 【0050】

ことで、耐摩耗性能、グリップ性能の性能バランスが顕著に改善される傾向がある。

ジエン系共重合体（B）100質量%中の直鎖状共役ジエン系モノマー単位量及び分枝状共役ジエン系モノマー単位量の質量比（直鎖状共役ジエン系モノマー単位量/分枝状共役ジエン系モノマー単位量）は、前記性能バランスの点から、好ましくは95/5～50/50、より好ましくは90/10～65/35、更に好ましくは88/12～75/25である。

40

## 【0051】

ジエン系共重合体（B）が直鎖状共役ジエン系モノマー単位、分枝状共役ジエン系モノマー単位及びビニル基を1個有するビニル系モノマー単位を有する共重合体である場合、ジエン系共重合体（B）100質量%中の該ビニル系モノマー単位量（該ビニル系モノマー含有量）は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上である。上限は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。上記範囲内にするこ

ことで、耐摩耗性能、グリップ性能の性能バランスが顕著に改善される傾向がある。なお、該ビニル系モノマーとして芳香族ビニル系モノマーを用いる場合も同様の範囲が好ましい。また、分枝状共役ジエン系モノマー単位量、直鎖状共役ジエン系モノマー単位量/分枝状共役ジエン系モノ

50

マー単位量（質量比）は、前記と同様の範囲が好適である。

【0052】

〔ゴム組成物〕

本発明のゴム組成物は、重量平均分子量（ $M_w$ ）10万～300万のジエン系重合体（A）を含むゴム成分と、前記ジエン系共重合体（B）とを含有する。該ゴム組成物を用いることで、耐摩耗性能、グリップ性能の性能バランスを顕著に改善できる。

【0053】

ジエン系重合体（A）の $M_w$ は、10万以上、好ましくは15万以上、より好ましくは30万以上である。下限以上にするすることで、良好な耐摩耗性能、グリップ性能が得られる傾向がある。該 $M_w$ は、300万以下、好ましくは150万以下、より好ましくは100万以下、更に好ましくは80万以下である。上限以下にするすることで、良好な加工性が得られる傾向がある。

10

【0054】

ジエン系重合体（A）の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、耐摩耗性能、グリップ性能の性能バランスが改善されるという点から、好ましくは0.20～2.00、より好ましくは0.70～1.50、更に好ましくは0.85～1.35である。

【0055】

ジエン系重合体（A）は、前記性能バランスの点から、共役ジエン系モノマー単位その他、芳香族ビニル系モノマー単位を有することが好ましい。共役ジエン系モノマー単位を構成する共役ジエン系モノマーとしては、前述の直鎖状共役ジエン系モノマー、分枝状共役ジエン系モノマー等、芳香族ビニル系モノマー単位を構成する芳香族ビニル系モノマーとしては、前述と同様のモノマー等、が挙げられる。

20

【0056】

ジエン系重合体（A）100質量%中の芳香族ビニル系モノマー単位量（芳香族ビニル系モノマー含有量）は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。下限以上にするすることで、良好なグリップ性能が得られる傾向がある。該芳香族ビニル系モノマー単位量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下である。上限以下にするすることで、発熱が小さくなり、良好な低燃費性が得られる傾向がある。なお、本明細書において、ポリマー中の芳香族ビニル系モノマー単位量（芳香族ビニル系モノマー含有量）は、 $^1H-NMR$ 測定により算出される。

30

【0057】

前記ゴム組成物では、ジエン系共重合体（B）、ジエン系重合体（A）のそれぞれの芳香族ビニル系モノマー単位量（芳香族ビニル系モノマー含有量）の差が下記式を満たすことが好ましい。

ジエン系共重合体（B）100質量%中の芳香族ビニル系モノマー単位量（質量%） - ジエン系重合体（A）100質量%中の芳香族ビニル系モノマー単位量（質量%） < 50質量%

差を50質量%未満にするすることで、（B）と（A）の良好な相溶性が得られ、ゴム組成物において良好な物理特性が得られる傾向がある。前記差は、40質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。下限は特に限定されず、差が0でも構わない。また、ジエン系共重合体（B）及びジエン系重合体（A）の芳香族ビニル系モノマー単位量が0質量%でも良い。

40

【0058】

前記ゴム組成物において、ジエン系重合体（A）、ジエン系共重合体（B）のそれぞれの $M_w$ の差が下記式を満たすことが好ましい。

ジエン系重合体（A）の $M_w$  - ジエン系共重合体（B）の $M_w$  10万

差を10万以上にするすることで、耐摩耗性能、グリップ性能の良好な性能バランスが得られる傾向がある。前記差は、15万以上がより好ましく、20万以上が更に好ましい。上限は特に限定されないが、300万以下が好ましく、200万以下がより好ましく、100万以下が更に好ましい。

50

## 【 0 0 5 9 】

前記ゴム組成物において、ゴム成分 1 0 0 質量%中のジエン系重合体 ( A ) の含有量は、好ましくは 5 0 質量%以上、より好ましくは 7 0 質量%以上、更に好ましくは 9 0 質量%以上で、1 0 0 質量%でもよい。下限以上であると、耐摩耗性能、グリップ性能の性能バランスが顕著に改善される。

## 【 0 0 6 0 】

ジエン系重合体 ( A ) の具体例としては、イソプレン系ゴム、ブタジエンゴム ( B R )、スチレンブタジエンゴム ( S B R )、アクリロニトリルブタジエンゴム ( N B R )、クロロプレンゴム ( C R )、ブチルゴム ( I I R )、スチレン - イソプレン - ブタジエン共重合ゴム ( S I B R ) 等のジエン系ゴムが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。なかでも、イソプレン系ゴム、B R、S B R が好ましく、特に耐摩耗性能、グリップ性能の性能バランスの観点からは、S B R が好ましい。

10

## 【 0 0 6 1 】

S B R としては特に限定されず、例えば、乳化重合スチレンブタジエンゴム ( E - S B R )、溶液重合スチレンブタジエンゴム ( S - S B R ) 等を使用できる。S B R は、非変性 S B R、変性 S B R のいずれでも使用可能である。市販品としては、住友化学 ( 株 )、J S R ( 株 )、旭化成 ( 株 )、日本ゼオン ( 株 ) 等により製造・販売されている製品等を使用できる。

## 【 0 0 6 2 】

ジエン系重合体 ( A ) として S B R を用いる場合、その含有量、M w、M w / M n は、前述のジエン系重合体 ( A ) と同様の数値範囲を採用することが好ましく、スチレン量は、前記芳香族ビニル系モノマー単位量と同様の範囲が好ましい。また、ジエン系重合体 ( A ) として S B R、ジエン系共重合体 ( B ) としてスチレンブタジエン共重合体を用いる場合、これらのスチレン量の差や M w の差は、前述のジエン系共重合体 ( B )、ジエン系重合体 ( A ) のそれぞれの芳香族ビニル系モノマー単位量の差、M w の差と同様の数値範囲が好ましい。

20

## 【 0 0 6 3 】

変性 S B R としては、シリカ等の充填剤と相互作用する官能基を有する S B R であればよく、例えば、S B R の少なくとも一方の末端を、上記官能基を有する化合物 ( 変性剤 ) で変性された末端変性 S B R ( 末端に上記官能基を有する末端変性 S B R ) や、主鎖に上記官能基を有する主鎖変性 S B R や、主鎖及び末端に上記官能基を有する主鎖末端変性 S B R ( 例えば、主鎖に上記官能基を有し、少なくとも一方の末端を上記変性剤で変性された主鎖末端変性 S B R ) や、分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する多官能化合物により変性 ( カップリング ) され、水酸基やエポキシ基が導入された末端変性 S B R 等が挙げられる。

30

## 【 0 0 6 4 】

上記官能基としては、例えば、アミノ基、アミド基、シリル基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、イミノ基、イミダゾール基、ウレア基、エーテル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、アンモニウム基、イミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、カルボキシ基、ニトリル基、ピリジル基、アルコキシ基、水酸基、オキシ基、エポキシ基等が挙げられる。なお、これらの官能基は、置換基を有していてもよい。なかでも、アミノ基 ( 好ましくはアミノ基が有する水素原子が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基に置換されたアミノ基 )、アルコキシ基 ( 好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基 )、アルコキシシリル基 ( 好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルコキシシリル基 ) が好ましい。

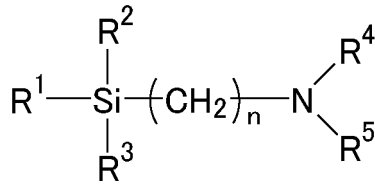
40

## 【 0 0 6 5 】

変性 S B R として、特に下記式で表される化合物 ( 変性剤 ) により変性された S B R が好適である。

50

## 【化5】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一又は異なって、アルキル基、アルコキシ基、シリルオキシ基、アセタール基、カルボキシル基(-COOH)、メルカプト基(-SH)又はこれらの誘導体を表す。R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を表す。R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は結合して窒素原子と共に環構造を形成してもよい。nは整数を表す。)

10

## 【0066】

上記式で表される化合物(変性剤)により変性された変性SBRとしては、なかでも、溶液重合のスチレンブタジエンゴム(S-SBR)の重合末端(活性末端)を上記式で表される化合物により変性されたSBR(特開2010-111753号公報に記載の変性SBR等)が好適に用いられる。

## 【0067】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>としてはアルコキシ基が好適である(好ましくは炭素数1~8、より好ましくは炭素数1~4のアルコキシ基)。R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>としてはアルキル基(好ましくは炭素数1~3のアルキル基)が好適である。nは、好ましくは1~5、より好ましくは2~4、更に好ましくは3である。また、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>が結合して窒素原子と共に環構造を形成する場合、4~8員環であることが好ましい。なお、アルコキシ基には、シクロアルコキシ基(シクロヘキシルオキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基、ベンジルオキシ基等)も含まれる。

20

## 【0068】

上記変性剤の具体例としては、2-ジメチルアミノエチルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、2-ジメチルアミノエチルトリエトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、2-ジエチルアミノエチルトリメトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、2-ジエチルアミノエチルトリエトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。なかでも、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリメトキシシランが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

## 【0069】

変性SBRとしては、以下の化合物(変性剤)により変性された変性SBRも好適に使用できる。変性剤としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル;ジグリシジル化ビスフェノールA等の2個以上のフェノール基を有する芳香族化合物のポリグリシジルエーテル;1,4-ジグリシジルベンゼン、1,3,5-トリグリシジルベンゼン、ポリエポキシ化液状ポリブタジエン等のポリエポキシ化合物;4,4'-ジグリシジル-ジフェニルメチルアミン、4,4'-ジグリシジル-ジベンジルメチルアミン等のエポキシ基含有3級アミン;ジグリシジルアニリン、N,N'-ジグリシジル-4-グリシジルオシアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサン、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等のジグリシジルアミノ化合物;

40

## 【0070】

ビス-(1-メチルプロピル)カルバミン酸クロリド、4-モルホリンカルボニルクロリ

50

ド、1 - ピロリジンカルボニルクロリド、N, N - ジメチルカルバミド酸クロリド、N, N - ジエチルカルバミド酸クロリド等のアミノ基含有酸クロリド；1, 3 - ビス - (グリシジルオキシプロピル) - テトラメチルジシロキサン、(3 - グリシジルオキシプロピル) - ペンタメチルジシロキサン等のエポキシ基含有シラン化合物；

【0071】

(トリメチルシリル) [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] スルフィド、(トリメチルシリル) [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] スルフィド、(トリメチルシリル) [3 - (トリプロポキシシリル) プロピル] スルフィド、(トリメチルシリル) [3 - (トリプトキシシリル) プロピル] スルフィド、(トリメチルシリル) [3 - (メチルジメトキシシリル) プロピル] スルフィド、(トリメチルシリル) [3 - (メチルジエトキシシリル) プロピル] スルフィド、(トリメチルシリル) [3 - (メチルジプロポキシシリル) プロピル] スルフィド、(トリメチルシリル) [3 - (メチルジプトキシシリル) プロピル] スルフィド等のスルフィド基含有シラン化合物；

10

【0072】

エチレンイミン、プロピレンイミン等のN - 置換アジリジン化合物；メチルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン；4 - N, N - ジメチルアミノベンゾフェノン、4 - N, N - ジ - t - ブチルアミノベンゾフェノン、4 - N, N - ジフェニルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノン、N, N, N', N' - ビス - (テトラエチルアミノ)ベンゾフェノン等のアミノ基及び/又は置換アミノ基を有する(チオ)ベンゾフェノン化合物；4 - N, N - ジメチルアミノベンズアルデヒド、4 - N, N - ジフェニルアミノベンズアルデヒド、4 - N, N - ジビニルアミノベンズアルデヒド等のアミノ基及び/又は置換アミノ基を有するベンズアルデヒド化合物；N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドン、N - フェニル - 2 - ピロリドン、N - t - ブチル - 2 - ピロリドン、N - メチル - 5 - メチル - 2 - ピロリドン等のN - 置換ピロリドンN - メチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 2 - ピペリドン、N - フェニル - 2 - ピペリドン等のN - 置換ピペリドン；N - メチル - - カプロラクタム、N - フェニル - - カプロラクタム、N - メチル - - ラウリロラクタム、N - ビニル - - ラウリロラクタム、N - メチル - - プロピオラクタム、N - フェニル - - プロピオラクタム等のN - 置換ラクタム類；その他、

20

30

【0073】

N, N - ビス - (2, 3 - エポキシプロポキシ) - アニリン、4, 4 - メチレン - ビス - (N, N - グリシジルアニリン)、トリス - (2, 3 - エポキシプロピル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - トリオン類、N, N - ジエチルアセトアミド、N - メチルマレイミド、N, N - ジエチル尿素、1, 3 - ジメチルエチレン尿素、1, 3 - ジビニルエチレン尿素、1, 3 - ジエチル - 2 - イミダゾリジノン、1 - メチル - 3 - エチル - 2 - イミダゾリジノン、4 - N, N - ジメチルアミノアセトフェン、4 - N, N - ジエチルアミノアセトフェノン、1, 3 - ビス(ジフェニルアミノ) - 2 - プロパノン、1, 7 - ビス(メチルエチルアミノ) - 4 - ヘプタノン等を挙げることができる。なかでも、アルコキシシランにより変性された変性SBRが好ましい。

40

なお、上記化合物(変性剤)による変性は公知の方法で実施可能である。

【0074】

イソプレン系ゴムとしては、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、改質NR、変性NR、変性IR等が挙げられる。NRは、SIR20、RSS 3、TSR20等、IRは、IR2200等、タイヤ工業で一般的なものを使用できる。改質NRは、脱タンパク質天然ゴム(DPNR)、高純度天然ゴム(UPNR)等、変性NRは、エポキシ化天然ゴム(ENR)、水素添加天然ゴム(HNR)、グラフト化天然ゴム等、変性IRは、エポキシ化イソプレンゴム、水素添加イソプレンゴム、グラフト化イソプレンゴム等、が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0075】

50

前記ゴム組成物は特にイソプレン系ゴムを含まなくてもよいが、ゴム成分がイソプレン系ゴムを含む場合、ゴム成分100質量%中のイソプレン系ゴムの含有量は、好ましくは1～30質量%、より好ましくは1～15質量%である。

【0076】

BRとしては特に限定されず、非変性BR、変性BRのいずれも使用可能である。例えば、高シス含量のBR、1,2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶を含有するBR（SPB含有BR）、希土類元素系触媒を用いて合成されたブタジエンゴム（希土類系BR）、スズ化合物により変性されたスズ変性ブタジエンゴム（スズ変性BR）等、タイヤ工業において一般的なものが挙げられる。BRは、市販品としては、宇部興産（株）、JSR（株）、旭化成（株）、日本ゼオン（株）等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0077】

前記ゴム組成物は特にBRを含まなくてもよいが、ゴム成分がBRを含む場合、ゴム成分100質量%中のイソプレン系ゴムの含有量は、好ましくは1～30質量%、より好ましくは1～15質量%である。

【0078】

前記ゴム組成物は前記ジエン系共重合体（B）を含み、その含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、更に好ましくは15質量部以上である。また、上記含有量は、好ましくは200質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは80質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な耐摩耗性能、グリップ性能の性能バランスが得られる傾向がある。

20

【0079】

前記ゴム組成物は、可塑性の付与という点から、130 で液体状態の有機化合物（C）を含むことが好ましい。

【0080】

有機化合物（C）の融点又はガラス転移温度（Tg）は、可塑性の付与、良好な前記性能バランスの観点から、130 以下が好ましい。下限は特に限定されない。

なお、本明細書において、融点は、例えば、DSC測定装置を用いて測定した融解ピーク温度を融点とできる。Tgは、JIS K 7121に従い、昇温速度10 /分の条件下で示差走査熱量測定（DSC）を行って測定できる。

30

【0081】

有機化合物（C）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、より好ましくは20質量部以上、更に好ましくは30質量部以上である。下限以上にすることで、ゴム組成物の歪1%及び周波数10Hzの条件下で測定したtan のピーク温度が10 以上になることを抑制し、脆化を防止できる傾向がある。また、上記含有量は、好ましくは200質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは80質量部以下である。上限以下にすることで、ゴム組成物において良好な加工性が得られる傾向がある。

なお、有機化合物（C）の含有量には、ゴム（油展ゴム）に含まれるオイルの量も含まれる。

40

【0082】

有機化合物（C）としては、鉱物油、植物油、ヘテロ原子を含む低温可塑剤、樹脂などが挙げられる。鉱物油の例としては、アロマチック系鉱物油、ナフテン系鉱物油、パラフィン系鉱物油などが挙げられる。植物油の例としては、アマニ油、ベニバナ油、ダイズ油、トウモロコシ油、綿実油、アブラナ油、ヒマシ油、キリ油、パイン油、ヒマワリ油、パーム油、オリーブ油、ココナツ油、ピーナツ油などが挙げられる。ヘテロ原子を含む低温可塑剤の例としては、エーテル系可塑剤、エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、スルホン酸系可塑剤などが挙げられる。これらの鉱物油、植物油、可塑剤は、一般的に融点が130 以下であり、130 では液体である。

【0083】

50

樹脂の例としては、軟化点が160以下の炭化水素樹脂、クマロンインデン樹脂、テルペン系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂などが挙げられる。一般的に樹脂の軟化点160であればガラス転移点は130以下であり、130において液体である。

【0084】

炭化水素樹脂としては、スチレン系樹脂等が挙げられる。

スチレン系樹脂は、スチレン系単量体を構成モノマーとして用いたポリマーであり、スチレン系単量体を主成分(50質量%以上)として重合させたポリマー等が挙げられる。具体的には、スチレン系単量体(スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン等)をそれぞれ単独で重合した単独重合体、2種以上のスチレン系単量体を共重合した共重合体の他、スチレン系単量体及びこれと共重合し得る他の単量体のコポリマーも挙げられる。

10

【0085】

前記他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのアクリロニトリル類、アクリル類、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸類、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和カルボン酸エステル類、クロロプレン、ブタジエンイソプレンなどのジエン類、1-ブテン、1-ペンテンのようなオレフィン類；無水マレイン酸等の、*o*-不飽和カルボン酸又はその酸無水物；等が例示できる。

【0086】

なかでも、*o*-メチルスチレン系樹脂(*o*-メチルスチレン単独重合体、*o*-メチルスチレンとスチレンとの共重合体等)が好ましい。

20

【0087】

クマロンインデン樹脂は、樹脂の骨格(主鎖)を構成するモノマー成分として、クマロン及びインデンを含む樹脂であり、クマロン、インデン以外に骨格に含まれるモノマー成分としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、メチルインデン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

【0088】

テルペン系樹脂としては、ポリテルペン、テルペンフェノール、芳香族変性テルペン樹脂などが挙げられる。

30

ポリテルペンは、テルペン化合物を重合して得られる樹脂及びそれらの水素添加物である。テルペン化合物は、 $(C_5H_8)_n$ の組成で表される炭化水素及びその含酸素誘導体で、モノテルペン( $C_{10}H_{16}$ )、セスキテルペン( $C_{15}H_{24}$ )、ジテルペン( $C_{20}H_{32}$ )などに分類されるテルペンを基本骨格とする化合物であり、例えば、*o*-ピネン、*o*-ピネン、ジペンテン、リモネン、ミルセン、アロオシメン、オシメン、*o*-フェランドレン、*o*-テルピネン、*o*-テルピネン、テルピノレン、1,8-シネオール、1,4-シネオール、*o*-テルピネオール、*o*-テルピネオール、*o*-テルピネオールなどが挙げられる。

【0089】

ポリテルペンとしては、上述したテルペン化合物を原料とする*o*-ピネン樹脂、*o*-ピネン樹脂、リモネン樹脂、ジペンテン樹脂、*o*-ピネン/リモネン樹脂などのテルペン樹脂の他、該テルペン樹脂に水素添加処理した水素添加テルペン樹脂も挙げられる。

40

テルペンフェノールとしては、上記テルペン化合物とフェノール系化合物とを共重合した樹脂、及び該樹脂に水素添加処理した樹脂が挙げられ、具体的には、上記テルペン化合物、フェノール系化合物及びホルマリンを縮合させた樹脂が挙げられる。なお、フェノール系化合物としては、例えば、フェノール、ビスフェノールA、クレゾール、キシレノールなどが挙げられる。

芳香族変性テルペン樹脂としては、テルペン樹脂を芳香族化合物で変性して得られる樹脂、及び該樹脂に水素添加処理した樹脂が挙げられる。なお、芳香族化合物としては、芳香環を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、フェノール、アルキルフェノー

50

ル、アルコキシフェノール、不飽和炭化水素基含有フェノールなどのフェノール化合物；ナフトール、アルキルナフトール、アルコキシナフトール、不飽和炭化水素基含有ナフトールなどのナフトール化合物；スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、不飽和炭化水素基含有スチレンなどのスチレン誘導体；クマロン、インデンなどが挙げられる。

【0090】

フェノール系樹脂としては、p - t - ブチルフェノールアセチレン樹脂等が挙げられ、具体的には、p - t - ブチルフェノールとアセチレンとを縮合反応させて得られる樹脂が挙げられる。

【0091】

アクリル系樹脂としては特に限定されないが、不純物が少なく、分子量分布がシャープな樹脂が得られるという点から、無溶剤型アクリル系樹脂を好適に使用できる。

10

【0092】

無溶剤型アクリル系樹脂は、副原料となる重合開始剤、連鎖移動剤、有機溶媒などを極力使用せずに、高温連続重合法（高温連続塊重合法）（米国特許第4,414,370号明細書、特開昭59-6207号公報、特公平5-58005号公報、特開平1-313522号公報、米国特許第5,010,166号明細書、東亜合成研究年報TREN D 2000第3号p42-45等に記載の方法）により合成された（メタ）アクリル系樹脂（重合体）が挙げられる。なお、本発明において、（メタ）アクリルは、メタクリル及びアクリルを意味する。

【0093】

上記アクリル系樹脂は、実質的に副原料となる重合開始剤、連鎖移動剤、有機溶媒などを含まないことが好ましい。また、上記アクリル系樹脂は、連続重合により得られる組成分布や分子量分布が比較的狭いものが好ましい。

20

【0094】

上述のように、上記アクリル系樹脂としては、実質的に副原料となる重合開始剤、連鎖移動剤、有機溶媒などを含まないもの、すなわち、純度が高いものが好ましい。上記アクリル系樹脂の純度（該樹脂中に含まれる樹脂の割合）は、好ましくは95質量%以上、より好ましくは97質量%以上である。

【0095】

上記アクリル系樹脂を構成するモノマー成分としては、例えば、（メタ）アクリル酸や、（メタ）アクリル酸エステル（アルキルエステル、アリールエステル、アラルキルエステルなど）、（メタ）アクリルアミド、及び（メタ）アクリルアミド誘導体などの（メタ）アクリル酸誘導体が挙げられる。

30

【0096】

また、上記アクリル系樹脂を構成するモノマー成分として、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸誘導体と共に、スチレン、*o*-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの芳香族ビニルを使用してもよい。

【0097】

上記アクリル系樹脂は、（メタ）アクリル成分のみで構成される樹脂であっても、（メタ）アクリル成分以外の成分をも構成要素とする樹脂であっても良い。

40

また、上記アクリル系樹脂は、水酸基、カルボキシル基、シラノール基等を有してよい。

【0098】

有機化合物（C）（鉱物油、植物油、ヘテロ原子を含む低温可塑剤、樹脂等）の市販品としては、出光興産（株）、三共油化工業（株）、（株）ジャパンエナジー、オリソイ社、H & R社、豊国製油（株）、昭和シェル石油（株）、富士興産（株）、丸善石油化学（株）、住友ベークライト（株）、ヤスハラケミカル（株）、東ソー（株）、R u t g e r s C h e m i c a l s社、B A S F社、アリゾナケミカル社、日塗化学（株）、（株）日本触媒、J Xエネルギー（株）、荒川化学工業（株）、田岡化学工業（株）等の製品を使用

50

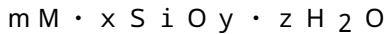
できる。

【0099】

前記ゴム組成物は、十分なゴム強度が得られ、良好な耐摩耗性能、グリップ性能等を付与できる点から、充填剤を含むことが好ましい。

【0100】

充填剤としては、炭素原子からなる充填剤、無機物からなる充填剤等が挙げられる。炭素原子からなる充填剤の例としては、カーボンブラックなどが挙げられる。無機物からなる充填剤の例としては、シリカ、硫酸の金属塩、炭化ケイ素及び下記式で表される化合物が挙げられる。



(式中、MはAl、Mg、Ti、Ca及びZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属、該金属の酸化物又は水酸化物であり、mは1～5の整数、xは0～10の整数、yは2～5の整数、zは0～10の整数である。)

上記式で表される化合物としてはアルミナ、アルミナ水和物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、タルク、チタン白、チタン黒、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化アルミニウムカルシウム、クレー、パイロフィライト、ペントナイト、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムカルシウム、ケイ酸マグネシウム、ジルコニウム、酸化ジルコニウムなどが挙げられる。

これらの充填剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0101】

充填剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは30質量部以上、更に好ましくは45質量部以上である。下限以上にするこゝで、十分なゴム強度が得られる傾向がある。また、上記含有量は、好ましくは200質量部以下、より好ましくは150質量部以下、更に好ましくは100質量部以下である。上限以下にするこゝで、ゴム組成物の良好な加工性が得られる傾向がある。

【0102】

前記ゴム組成物は、前記性能バランスの観点から、充填剤としてカーボンブラックを含むことが好ましい。カーボンブラックとしては、特に限定されないが、N134、N110、N220、N234、N219、N339、N330、N326、N351、N550、N762等が挙げられる。市販品としては、旭カーボン(株)、キャボットジャパン(株)、東海カーボン(株)、三菱化学(株)、ライオン(株)、新日化カーボン(株)、コロンビアカーボン社等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0103】

カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは30質量部以上、更に好ましくは45質量部以上である。下限以上にするこゝで、十分なゴム強度が得られる傾向がある。また、上記含有量は、好ましくは200質量部以下、より好ましくは150質量部以下、更に好ましくは100質量部以下である。上限以下にするこゝで、ゴム組成物の良好な加工性が得られる傾向がある。

【0104】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N<sub>2</sub>SA)は、50m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、80m<sup>2</sup>/g以上がより好ましく、100m<sup>2</sup>/g以上が更に好ましい。下限以上にするこゝで、補強性が向上し、十分な耐摩耗性能、グリップ性能が得られる傾向がある。また、上記N<sub>2</sub>SAは、200m<sup>2</sup>/g以下が好ましく、150m<sup>2</sup>/g以下がより好ましく、130m<sup>2</sup>/g以下が更に好ましい。上限以下にするこゝで、カーボンブラックの良好な分散が得られやすく、良好な耐摩耗性能が得られる傾向がある。

なお、カーボンブラックの窒素吸着比表面積は、JIS K6217-2:2001によって求められる。

【0105】

前記ゴム組成物では、充填剤としてシリカも好適に使用できる。シリカとしては、例えば

10

20

30

40

50

、乾式法シリカ（無水シリカ）、湿式法シリカ（含水シリカ）などが挙げられる。なかでも、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。市販品としては、デグッサ社、ローディア社、東ソー・シリカ（株）、ソルベイジャパン（株）、（株）トクヤマ等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。充填剤としてシリカを用いる場合、その含有量は、上記充填剤の含有量の範囲にすることが好ましい。

#### 【0106】

シリカの窒素吸着比表面積（ $N_2 S A$ ）は、好ましくは $40 m^2 / g$ 以上、より好ましくは $70 m^2 / g$ 以上、更に好ましくは $110 m^2 / g$ 以上である。下限以上にするこ

10

ことで、十分なウェットグリップ性能が得られる傾向がある。また、シリカの $N_2 S A$ は、好ましくは $220 m^2 / g$ 以下、より好ましくは $200 m^2 / g$ 以下である。上限以下にすることで、良好な分散性が得られる傾向がある。

#### 【0107】

前記ゴム組成物がシリカを含む場合、更にシランカップリング剤を含むことが好ましい。シランカップリング剤としては、特に限定されず、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（4-トリエトキシシリルブチル）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（2-トリエトキシシリルエチル）トリスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）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、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）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、2-トリエトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリ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、などのスルフィド系、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、Momentive社製のNXT、NXT-Zなどのメルカプト系、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのビニル系、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などのアミノ系、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、などのグリシドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシランなどのニトロ系、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などのクロロ系などがあげられる。市販品としては、デグッサ社、Momentive社、信越シリコン（株）、東京化成工業（株）、アヅマックス（株）、東レ・ダウコーニング（株）等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

30

#### 【0108】

シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、3質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。3質量部以上であると、添加による効果が得られる傾向がある。また、上記含有量は、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましい。20質量部以下であると、配合量に見合った効果が得られ、良好な混練時の加工性が得られる傾向がある。

40

#### 【0109】

前記ゴム組成物は、耐クラック性、耐オゾン性等の観点から、老化防止剤を含有することが好ましい。

#### 【0110】

老化防止剤としては特に限定されないが、フェニル - - ナフチルアミン等のナフチルア

50

ミン系老化防止剤；オクチル化ジフェニルアミン、4,4'-ビス( , -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン等のジフェニルアミン系老化防止剤；N-イソプロピル-N-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン等のp-フェニレンジアミン系老化防止剤；2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体等のキノリン系老化防止剤；2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール等のモノフェノール系老化防止剤；テトラキス-[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等のビス、トリス、ポリフェノール系老化防止剤などが挙げられる。なかでも、p-フェニレンジアミン系老化防止剤、キノリン系老化防止剤が好ましく、N-(1,3-ジメチルブチル)-N-フェニル-p-フェニレンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体の方がより好ましい。市販品としては、例えば、精工化学(株)、住友化学(株)、大内新興化学工業(株)、フレクシス社等の製品を使用できる。

10

#### 【0111】

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0.2質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上である。下限以上にする事で、十分な耐オゾン性が得られる傾向がある。該含有量は、好ましくは7.0質量部以下、より好ましくは4.0質量部以下である。上限以下にする事で、良好なタイヤの外観が得られる傾向がある。

#### 【0112】

前記ゴム組成物は、ステアリン酸を含むことが好ましい。ステアリン酸の含有量は、前記性能バランスの観点から、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5~10質量部以上、より好ましくは0.5~5質量部である。

20

#### 【0113】

なお、ステアリン酸としては、従来公知のものを使用でき、例えば、日油(株)、NOF社、花王(株)、和光純薬工業(株)、千葉脂肪酸(株)等の製品を使用できる。

#### 【0114】

前記ゴム組成物は、酸化亜鉛を含むことが好ましい。酸化亜鉛の含有量は、前記性能バランスの観点から、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5~10質量部、より好ましくは1~5質量部である。

30

#### 【0115】

なお、酸化亜鉛としては、従来公知のものを使用でき、例えば、三井金属鉱業(株)、東邦亜鉛(株)、ハクスイテック(株)、正同化学工業(株)、堺化学工業(株)等の製品を使用できる。

#### 【0116】

前記ゴム組成物には、ワックスを配合してもよい。ワックスとしては特に限定されず、石油系ワックス、天然系ワックスなどが挙げられ、また、複数のワックスを精製又は化学処理した合成ワックスも使用可能である。これらのワックスは、単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0117】

石油系ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。天然系ワックスとしては、石油外資源由来のワックスであれば特に限定されず、例えば、キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ライスワックス、ホホバろうなどの植物系ワックス；ミツロウ、ラノリン、鯨ろうなどの動物系ワックス；オゾケライト、セレシン、ペトロラクタムなどの鉱物系ワックス；及びこれらの精製物などが挙げられる。市販品としては、例えば、大内新興化学工業(株)、日本精蠟(株)、精工化学(株)等の製品を使用できる。なお、ワックスの含有量は、耐オゾン性、コストの点から、適宜設定すれば良い。

40

#### 【0118】

前記ゴム組成物には、ポリマー鎖に適度な架橋鎖を形成し、良好な前記性能バランスを付

50

与するという点で、硫黄を配合することが好ましい。

【0119】

硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1.0質量部以上である。該含有量は、好ましくは6.0質量部以下、より好ましくは4.0質量部以下、更に好ましくは3.0質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な前記性能バランスが得られる傾向がある。

【0120】

硫黄としては、ゴム工業において一般的に用いられる粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄、可溶性硫黄などが挙げられる。市販品としては、鶴見化学工業(株)、軽井沢硫黄(株)、四国化成工業(株)、フレクシス社、日本乾溜工業(株)、細井化学工業(株)等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0121】

前記ゴム組成物は、加硫促進剤を含むことが好ましい。

加硫促進剤の含有量は特に制限はなく、要望する加硫速度や架橋密度に合わせて自由に決定すれば良いが、ゴム成分100質量部に対して、通常、0.3~10質量部、好ましくは0.5~7質量部である。

【0122】

加硫促進剤の種類は特に制限はなく、通常用いられているものを使用可能である。加硫促進剤としては、加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラベンジルチウラムジスルフィド(TBzTD)、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド(TOT-N)等のチウラム系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、前記性能バランスの観点から、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤が好ましい。

20

30

【0123】

前記ゴム組成物には、前記成分以外にも、タイヤ工業において一般的に用いられている配合剤、例えば、離型剤等の材料を適宜配合してもよい。

【0124】

前記ゴム組成物の製造方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、前記各成分をオープンロール、バンパリーミキサーなどのゴム混練装置を用いて混練し、その後加硫する方法などにより製造できる。

【0125】

混練条件としては、加硫剤及び加硫促進剤以外の添加剤を混練するベース練り工程では、混練温度は、通常50~200、好ましくは80~190であり、混練時間は、通常30秒~30分、好ましくは1分~30分である。加硫剤、加硫促進剤を混練する仕上げ練り工程では、混練温度は、通常100以下、好ましくは室温~80である。また、加硫剤、加硫促進剤を混練した組成物は、通常、プレス加硫などの加硫処理が施される。加硫温度としては、通常120~200、好ましくは140~180である。

40

【0126】

前記ゴム組成物は、歪0.1%及び周波数10Hzの条件下で測定したtanのピーク温度が10以下であることが好ましい。10以下にすることで、ゴムの使用温度での脆化を抑制できる傾向がある。該ピーク温度は、7以下がより好ましく、4以下が更

50

に好ましい。下限は特に限定されないが、好ましくは - 10 以上、より好ましくは - 5 以上である。

なお、 $\tan$  の温度分散カーブのピーク温度は、後述の実施例の方法で測定できる。

【0127】

前記ピーク温度は、ジエン系重合体(A)の芳香族ビニル系モノマー単位量の調整、ジエン系共重合体(B)の芳香族ビニル系モノマー単位量の調整、等の手法により調整できる。具体的には、ジエン系重合体(A)の芳香族ビニル系モノマー単位量の減量、ジエン系共重合体(B)の芳香族ビニル系モノマー単位量の増量、等により、前記ピーク温度が低下し、そのような傾向に沿って調整可能である。

【0128】

前記ゴム組成物は、トレッド(キャップトレッド)に好適に用いられるが、トレッド以外の部材、例えば、サイドウォール、ベーストレッド、アンダートレッド、クリンチエイペックス、ビードエイペックス、ブレーカークッションゴム、カーカスコード被覆用ゴム、インスレーション、チェーファー、インナーライナー等や、ランフラットタイヤのサイド補強層に用いてもよい。

【0129】

[空気入りタイヤ]

本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法で製造できる。

すなわち、前記成分を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でトレッドの形状にあわせて押出し加工し、他のタイヤ部材とともに、タイヤ成型機上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを形成できる。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することによりタイヤが得られる。

【0130】

本発明の空気入りタイヤは、例えば、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ、二輪車用タイヤ、高性能タイヤ(競技用タイヤ等)として使用できる。

【実施例】

【0131】

実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

【0132】

以下に、製造例で用いた各種薬品について説明する。なお、薬品は必要に応じて定法に従い精製を行った。

ヘキサン：関東化学(株)製の無水ヘキサン

イソプロパノール：関東化学(株)製のイソプロパノール

TMEDA：和光純薬(株)製のテトラメチルエチレンジアミン

n-ブチルリチウム：東ソー(株)製のn-ブチルリチウムヘキサン溶液

ブタジエン：高千穂化学工業(株)製の1,3-ブタジエン

スチレン：和光純薬(株)製のスチレン

イソプレン：和光純薬(株)製のイソプレン

ミルセン：和光純薬(株)製のミルセン

ファルネセン：日本テルベン化学社製のファルネセン

【0133】

なお、合成した重合体の評価方法は以下のとおりである。

【0134】

(重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)の測定)

重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)は、東ソー(株)製GPC-8000シリーズの装置を用い、検知器として示差屈折計を用い、分子量は標準ポリスチレンより構成した。

【0135】

(芳香族ビニル系モノマー単位量(スチレン量)の測定)

芳香族ビニル系モノマー単位量（スチレン量）は、JIS - K - 6239に従い算出した。

【0136】

（共重合体の共役ジエン部の水素添加率の測定）

水素添加率は四塩化炭素を溶媒として用い、15質量%の濃度で測定した100MHzのプロトンNMRの不飽和結合部のスペクトルの減少から算出した。

【0137】

（製造例1-1）ジエン系重合体A-1の製造

乾燥し窒素置換した3Lの耐圧ステンレス重合容器にヘキサン900g、ブタジエン70g、スチレン30gとともにTMEDA0.02mmolを投入した。次に、重合開始剤の失活に作用する不純物をあらかじめ無毒化させるためにスカベンジャーとして少量のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液を重合容器に投入した。更にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液（n-ブチルリチウムの含有量として0.3mmol）を加えた後、50で3時間重合反応を行った。3時間後、1Mイソプロパノール/ヘキサン溶液を1.15ml滴下し、反応を終了させた。次に重合液を24時間室温で蒸発させ、さらに80で24時間減圧乾燥し、ジエン系重合体A-1を得た。

重合転化率はほぼ100%であった。得られたジエン系重合体A-1（SBR）の重量平均分子量及び分子量分布は、Mw35万（Mw/Mn1.12）であった。芳香族ビニル系モノマー単位量（スチレン量）は30質量%であった。

【0138】

（製造例1-2）ジエン系重合体A-2の製造

不純物の無毒化後に添加するn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液の量を、n-ブチルリチウムの含有量として0.1mmolにした以外は、製造例1-1と同じように処理をして、ジエン系重合体A-2を得た。

得られたジエン系重合体A-2（SBR）の重量平均分子量及び分子量分布は、Mw105万（Mw/Mn1.15）であった。芳香族ビニル系モノマー単位量（スチレン量）は30質量%であった。

【0139】

（製造例2-1）ジエン系共重合体B-1の製造

乾燥し窒素置換した3Lの耐圧ステンレス重合容器にヘキサン900g、ブタジエン60g、スチレン40gとともにTMEDA0.02mmolを投入した。次に、重合開始剤の失活に作用する不純物をあらかじめ無毒化させるためにスカベンジャーとして少量のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液を重合容器に投入した。更にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液（n-ブチルリチウムの含有量として3.0mmol）を加えた後、50で3時間重合反応を行った。3時間後、1Mイソプロパノール/ヘキサン溶液を50ml滴下し、反応を終了させた。次に重合液を24時間室温で蒸発させ、さらに80で24時間減圧乾燥し、ジエン系共重合体B-1を得た。

重合転化率はほぼ100%であった。得られたジエン系共重合体B-1（スチレンブタジエン共重合体）の重量平均分子量及び分子量分布は、Mw0.3万（Mw/Mn1.10）であった。芳香族ビニル系モノマー単位量（スチレン量）は40質量%であった。

【0140】

（製造例2-2）ジエン系共重合体B-2の製造

ブタジエン60gを、ブタジエン50g及びイソプレンを10gに変更した以外は、製造例2-1と同じ処理をしてジエン系共重合体B-2を得た。

重合転化率はほぼ100%であった。得られたジエン系共重合体B-2の重量平均分子量及び分子量分布は、Mw0.3万（Mw/Mn1.10）であった。芳香族ビニル系モノマー単位量（スチレン量）は40質量%であった。

【0141】

（製造例2-3）ジエン系共重合体B-3の製造

ブタジエン60gを、ブタジエンを50g及びミルセンを10gに変更した以外は、製造例2-1と同じ処理をしてジエン系共重合体B-3を得た。

10

20

30

40

50

重合転化率はほぼ100%であった。得られたジエン系共重合体B-3の重量平均分子量及び分子量分布は、 $M_w 0.3$ 万 ( $M_w / M_n 1.10$ )であった。芳香族ビニル系モノマー単位量(スチレン量)は40質量%であった。

【0142】

(製造例2-4)ジエン系共重合体B-4の製造

ブタジエン60gを、ブタジエンを50g及びファルネセンを10gに変更した以外は、製造例2-1と同じ処理をしてジエン系共重合体B-4を得た。

重合転化率はほぼ100%であった。得られたジエン系共重合体B-4の重量平均分子量及び分子量分布は、 $M_w 0.3$ 万 ( $M_w / M_n 1.10$ )であった。芳香族ビニル系モノマー単位量(スチレン量)は40質量%であった。

10

【0143】

(製造例2-5)ジエン系共重合体B-5の製造

乾燥し窒素置換した3Lの耐圧ステンレス重合容器に、ヘキサン900g、TMEDA0.02mmolを投入した。次に、重合開始剤の失活に作用する不純物をあらかじめ無毒化させるためにスカベンジャーとして少量のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液を重合容器に投入した。更にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(n-ブチルリチウムの含有量として3.0mmol)を加えた。次にブタジエン50g、イソプレン10g、スチレン40gを濃度50質量%になるように調製したヘキサン溶液を20で1時間かけて滴下し、その後50で3時間重合反応を行った。3時間後、1Mイソプロパノール/ヘキサン溶液を50ml滴下し、反応を終了させた。次に重合液を24時間室温で蒸発させ、さらに80で24時間減圧乾燥し、ジエン系重合体B-5を得た。

20

重合転化率はほぼ100%であった。得られたジエン系共重合体B-5の重量平均分子量及び分子量分布は、 $M_w 0.3$ 万 ( $M_w / M_n 1.10$ )であった。芳香族ビニル系モノマー単位量(スチレン量)は40質量%であった。

【0144】

(製造例2-6)ジエン系共重合体B-6の製造

イソプレンをミルセンに変更した以外は、製造例2-5と同様の処理をして、ジエン系共重合体B-6を得た。

得られたジエン系共重合体B-6の重量平均分子量及び分子量分布は $M_w 0.3$ 万 ( $M_w / M_n 1.10$ )、芳香族ビニル系モノマー単位量(スチレン量)は40質量%であった。

30

【0145】

(製造例2-7)ジエン系共重合体B-7の製造

イソプレンをファルネセンに変更した以外は、製造例2-5と同様の処理をして、ジエン系共重合体B-7を得た。

得られたジエン系共重合体B-7の重量平均分子量及び分子量分布は $M_w 0.3$ 万 ( $M_w / M_n 1.10$ )、芳香族ビニル系モノマー単位量(スチレン量)は40質量%であった。

【0146】

(製造例2-8)ジエン系共重合体B-8の製造

不純物の無毒化後に添加するn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液の量を、n-ブチルリチウムの含有量として1.0mmolにした以外は、製造例2-5と同じように処理をして、ジエン系共重合体B-8を得た。

40

得られたジエン系共重合体B-8の重量平均分子量及び分子量分布は $M_w 1.0$ 万 ( $M_w / M_n 1.10$ )、芳香族ビニル系モノマー単位量(スチレン量)は40質量%であった。

【0147】

(製造例2-9)ジエン系共重合体B-9の製造

ブタジエンを35g、イソプレンを5g、スチレンを60gに変更した以外は、製造例2-5と同じように処理をして、ジエン系共重合体B-9を得た。

得られたジエン系共重合体B-9の重量平均分子量及び分子量分布は $M_w 0.3$ 万 ( $M_w / M_n 1.10$ )、芳香族ビニル系モノマー単位量(スチレン量)は60質量%であった。

【0148】

50

以下、実施例及び比較例で使用した各種薬品について、まとめて説明する。

ジエン系重合体 A - 1 ~ A - 2 : 製造例 1 - 1 ~ 1 - 2

NR : TSR

BR : 宇部興産(株)製のBR150B(シス含有量: 97質量%)

ジエン系共重合体 B - 1 ~ B - 9 : 製造例 2 - 1 ~ 2 - 9

カーボンブラック: キャボットジャパン社製のショウブラックN220(N<sub>2</sub>SA: 111 m<sup>2</sup>/g)

シリカ: エポニックデグッサ社製のウルトラジルVN3(N<sub>2</sub>SA: 175 m<sup>2</sup>/g)

シランカップリング剤: エポニックデグッサ社製のSi75(ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド)

オイル: ミネラルオイルPW-380(130 で液体状態)

ステアリン酸: 日油(株)製のステアリン酸

酸化亜鉛: 三井金属鉱業(株)製の亜鉛華1号

老化防止剤: 大内新興化学工業(株)製のノクラック6C(N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)

加硫促進剤D: 大内新興化学工業(株)製のノクセラ-D(1,3-ジフェニルグアニジン)

加硫促進剤NS: 大内新興化学社製のノクセラ-NS(N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

硫黄: 鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

【0149】

<実施例及び比較例>

(ゴム組成物の製法)

表1の配合に従い、神戸製鋼製1.7Lバンバリーを用いて配合材料を混練りした後、オープンロール上で、得られた混練りゴムに硫黄及び加硫促進剤を加えて練り込んだ混合物を、150 で30分加硫することによりゴム組成物を得た。

【0150】

得られたゴム組成物について、下記試験方法により評価し、結果を表1~2に示した。なお、表1の基準比較例は比較例1-1、表2の基準比較例は比較例2-1である。

【0151】

(ゴムの密着性)

バンバリー工程及びオープンロール工程における混練りゴムの密着程度を以下の基準で3段階評価した。

; 密着はほとんどなく、問題ない。

; 密着し「」に比べてゴム排出に時間がかかる。

x; 密着がひどく、「」に比べてゴムの排出に時間がかかる。

【0152】

(加工性指数)

上記ゴム組成物の未加硫ゴムについて、JIS K6300(1994)に従って、100にてムーニー粘度を測定し、基準比較例を100として指数表示した。指数が小さいほど良好で、140以下であれば実用上問題ない。

【0153】

(耐破壊特性指数)

JIS K6301-1995に従って、得られたゴム組成物(加硫ゴム)の引張試験を行い、引張強さ(Tb)を測定し、基準比較例を100として指数化した。指数が大きいほど破壊特性に優れている。

【0154】

(WETグリップ指数及びDRYグリップ指数)

得られたゴム組成物(加硫ゴム)について、スキッドテスターにおいて濡れた路面及び乾いた路面を再現して評価した。基準比較例を100として指数化し、値が高いほどウェッ

10

20

30

40

50

トグリップ性能、ドライグリップ性能が優れていることを示す。

【0155】

(tan のピーク温度及びtan のピーク高さ)

得られたゴム組成物(加硫ゴム)から幅2mm、長さ40mmの短冊上試験片を打ち抜き、粘弾性測定装置(上島製作所)を用いて、歪1%、周波数10Hzの条件下で-50から150の温度範囲でtan測定し、tanの温度分散曲線を得た。該曲線からtanのピーク温度、基準比較例を100とするピーク高さ(指数)を得た。

【0156】

(グリップ性能)

前記ゴム組成物からなるトレッドを有するタイヤを作製し、該タイヤを用いて、ドライアスファルト路面のテストコースにて実車走行を行った。その際における操舵時のコントロールの安定性をテストドライバーが評価し、基準比較例を100として指数表示した。数値が大きいほどグリップ性能が大きく、優れていることを示している。

10

【0157】

(耐摩耗性能)

前記ゴム組成物からなるトレッドを有するタイヤを作製し、該タイヤを用いて、ドライアスファルト路面のテストコースにて実車走行を行った。その際におけるタイヤトレッドゴムの残溝量を耐摩耗性能として評価した。残溝量が多いほど、耐摩耗性能に優れる。基準比較例の残溝量を100として指数表示した。数値が大きいほど、耐摩耗性能が高いことを示す。

20

【0158】

30

40

50

【表 1】

		比較例					実施例					
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
配合 (質量部)	ジエン系重合体A-1	100	100	100	100	100	100	100	100		100	100
	ジエン系重合体A-2									100		
	ジエン系共重合体B-1	30				30						
	ジエン系共重合体B-2		30									
	ジエン系共重合体B-3			30								
	ジエン系共重合体B-4				30							
	ジエン系共重合体B-5						30			30		
	ジエン系共重合体B-6							30				
	ジエン系共重合体B-7								30			
	ジエン系共重合体B-8										30	
	ジエン系共重合体B-9											30
	カーボンブラック	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	オイル	50	50	50	50	5	50	50	50	50	50	50
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	加硫促進剤D	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	加硫促進剤NS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ジエン系共重合体(B)のスチレン量 -ジエン系重合体(A)のスチレン量	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	30
評価	ゴムの密着性	△	△	△	△	×	○	○	○	○	○	○
	加工性指数	100	93	101	103	140	101	102	103	116	123	119
	耐破壊特性指数	100	101	95	82	脆化	101	101	100	119	123	121
	WETグリップ指数	100	101	101	101	脆化	105	111	108	118	121	121
	DRYグリップ指数	100	99	100	101	脆化	101	105	102	118	117	122
	tan δ のピーク温度(°C)	5	5	5	5	12	2	2	2	2	2	1
	tan δ のピーク高さ指数	100	92	92	92	102	105	105	105	105	108	107
	グリップ性能	100	102	103	105	脆化	103	105	103	107	107	114
	耐摩耗性能	100	100	93	90	脆化	103	103	102	108	109	107

【 0 1 5 9 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		比較例	実施例
		2-1	2-1
配合 質量部	ジエン系重合体A-1	80	80
	NR	10	10
	BR	10	10
	ジエン系共重合体B-1	40	
	ジエン系共重合体B-5		40
	カーボンブラック	10	10
	シリカ	40	40
	シランカップリング剤	3.2	3.2
	オイル	30	30
	ステアリン酸	2	2
	酸化亜鉛	3	3
	老化防止剤	1	1
	加硫促進剤D	0.4	0.4
	加硫促進剤NS	1	1
	硫黄	1.5	1.5
	ジエン系共重合体(B)のステレン量 ージエン系重合体(A)のステレン量		10
評価	ゴムの密着性	△	○
	加工性指数	100	113
	耐破壊特性指数	100	114
	WETグリップ指数	100	121
	DRYグリップ指数	100	118
	tan δ のピーク温度(°C)	5	2
	tan δ のピーク高さ指数	100	106
	グリップ性能	100	107
	耐摩耗性能	100	107

## 【0160】

表1～2から、所定MwのSBR（ジエン系重合体A-1～A-2）と、重合触媒の添加後にモノマーを添加・重合して作製した直鎖状共役ジエン系モノマー単位（ブタジエン単位）及び分枝状共役ジエン系モノマー単位（イソプレン単位、ミルセン単位、ファルネセン単位）を有する所定Mwのステレンブタジエン共重合体（ジエン系共重合体B-5～B-9）とを含む実施例のゴム組成物及びこれを用いたタイヤは、モノマーの添加後に重合触媒を添加・重合したポリマーを用いた比較例に比べ、耐摩耗性能、グリップ性能（ドライグリップ性能、ウェットグリップ性能）に優れていた。また、実施例は、ゴムの密着性も低く、未加硫ゴムの加工性、加硫ゴムの耐破壊特性にも優れていた。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (51)国際特許分類
- |                |                       |         |      |
|----------------|-----------------------|---------|------|
| <b>C 0 8 L</b> | <b>9/06 (2006.01)</b> | F I     |      |
|                |                       | C 0 8 L | 9/06 |
- (56)参考文献
- 国際公開第 2 0 1 3 / 1 3 2 9 0 5 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 3 / 1 8 3 5 7 0 ( W O , A 1 )  
特開平 0 6 - 0 9 3 0 5 9 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8