

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6974764号
(P6974764)

(45) 発行日 令和3年12月1日 (2021. 12. 1)

(24) 登録日 令和3年11月9日 (2021. 11. 9)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 8 L 9/00 (2006. 01)	C O 8 L	9/00
C O 8 L 15/00 (2006. 01)	C O 8 L	15/00
C O 8 K 3/04 (2006. 01)	C O 8 K	3/04
C O 8 K 3/36 (2006. 01)	C O 8 K	3/36
B 6 O C 1/00 (2006. 01)	B 6 O C	1/00
	A	
請求項の数 7 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2019-551026 (P2019-551026)	(73) 特許権者	000004178
(86) (22) 出願日	平成30年10月16日 (2018. 10. 16)		J S R株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/038427		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02019/082728	(74) 代理人	100153497
(87) 国際公開日	令和1年5月2日 (2019. 5. 2)		弁理士 藤本 信男
審査請求日	令和1年12月18日 (2019. 12. 18)	(74) 代理人	100189083
(31) 優先権主張番号	特願2017-206045 (P2017-206045)		弁理士 重信 圭介
(32) 優先日	平成29年10月25日 (2017. 10. 25)	(72) 発明者	佐野 拓哉
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内
		(72) 発明者	福本 天斗
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 重合体組成物およびタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

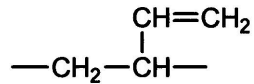
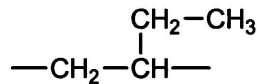
(A) 1, 2 - ポリブタジエン鎖を有する重合体 (但し、下記 (B) 重合体に該当するものを除く。)、および、

(B) 共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有し、かつ、前記共役ジエン化合物に由来する構造単位と前記芳香族ビニル化合物に由来する構造単位との分布が不規則なランダム共重合部分を有しており、前記共役ジエン化合物に由来する構造単位における当該共役ジエン化合物がブタジエンを含み、下記化学式 (1) で表される構造単位、下記化学式 (2) で表される構造単位、下記化学式 (3) で表される構造単位および下記化学式 (4) で表される構造単位の構成比率を、p モル %、q モル %、r モル % および s モル % としたとき、下記数式 (i) を満たし、重量平均分子量が 10 万 ~ 200 万 (但し、10 万を除く。) であり、末端が窒素、硫黄および酸素から選択される 1 以上の元素を有する基で変性された重合体を含有することを特徴とする重合体組成物。

【化 1】

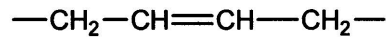
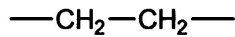
化学式 (1)

化学式 (2)



化学式 (3)

化学式 (4)



10

【数 1】

数式 (i)

$$0.70 \leq [(p + 0.5r) / (p + q + 0.5r + s)] \leq 0.99$$

【請求項 2】

前記 (A) 重合体における 1, 2 - ポリブタジエン鎖がシンジオタクティック - 1, 2 - ポリブタジエン鎖であることを特徴とする請求項 1 に記載の重合体組成物。

【請求項 3】

前記 (A) 重合体における 1, 2 - ポリブタジエン鎖は、1, 2 - ビニル結合含量が 70 % 以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の重合体組成物。

20

【請求項 4】

前記 (B) 重合体における芳香族ビニル化合物に由来する構造単位における当該芳香族ビニル化合物がスチレンを含み、当該 (B) 重合体 100 質量 % における当該芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合が 5 ~ 50 質量 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の重合体組成物。

【請求項 5】

前記 (A) 重合体と前記 (B) 重合体との質量比 ((A) 重合体 / (B) 重合体) が、5 / 95 ~ 50 / 50 であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載の重合体組成物。

30

【請求項 6】

シリカおよびカーボンブラックよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の充填剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載の重合体組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれかに記載の重合体組成物から得られる、サイドウォール、ビードフィラー、ベーストレッドおよびトレッドより群から選ばれた少なくとも 1 種の構成部品を有することを特徴とするタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、重合体組成物およびタイヤに関し、更に詳しくは、サイドウォール、ビードフィラー、ベーストレッドおよびトレッドなどのタイヤの構成部品を構成する材料として好適な重合体組成物、および当該重合体組成物から得られる構成部品を有するタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

例えばサイドウォール、ビードフィラー、ベーストレッドおよびドレッドなどのタイヤの構成部品に用いられるゴム弾性体においては、優れた強度を有するものであることが要求されている。このようなゴム弾性体が見られる重合体組成物としては、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体の水素添加物である高飽和共役ジエン系重合体をゴ

50

ム成分として含有してなるものが知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。

しかしながら、高飽和共役ジエン系重合体を含有してなる重合体組成物は、得られるゴム弾性体が高強度のものとなるが、加工性が低い、という問題がある。

【 0 0 0 3 】

また、タイヤのチェーファアを構成する材料としては、ゴム成分として、ジエン系ゴムと水素添加液状ポリブタジエンとを含有してなるチェーファア用ゴム組成物が知られている（例えば、特許文献 2 参照。）。

特許文献 2 においては、チェーファア用ゴム組成物がジエン系ゴムと水素添加液状ポリブタジエンとを含有するものであることにより、良好な加工性を有すると共に、得られるゴム弾性体が高い強度を有するものとなる、とされている。

10

【 0 0 0 4 】

而して、本発明の発明者らが、高飽和共役ジエン系重合体を含有してなる重合体組成物に、当該高飽和共役ジエン系重合体と共に他の重合体を配合することを試みたところ、十分な検討が必要であることが明らかとなった。具体的に説明すると、高飽和共役ジエン系重合体を含有してなる重合体組成物において、加工性向上のために、ゴム成分として、高飽和共役ジエン系重合体と共に他の重合体を配合した場合には、得られるゴム弾性体の強度が低下してしまう、という問題が生じることが明らかとなった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

20

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 1 4 / 1 3 3 0 9 7 号

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 0 - 7 0 6 4 1 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、高い強度を有するゴム弾性体が得られると共に、優れた加工性が得られる重合体組成物、および優れた強度を有するタイヤを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

30

本発明の重合体組成物は、

(A) 1 , 2 - ポリブタジエン鎖を有する重合体（但し、下記 (B) 重合体に該当するものを除く。）、および、

(B) 共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有し、かつ、前記共役ジエン化合物に由来する構造単位と前記芳香族ビニル化合物に由来する構造単位との分布が不規則なランダム共重合部分を有しており、前記共役ジエン化合物に由来する構造単位における当該共役ジエン化合物がブタジエンを含み、下記化学式 (1) で表される構造単位、下記化学式 (2) で表される構造単位、下記化学式 (3) で表される構造単位および下記化学式 (4) で表される構造単位の構成比率を、 p モル %、q モル %、r モル % および s モル % としたとき、下記数式 (i) を満たし、重量平均分子量が 1 0 万 ~ 2 0 0 万（但し、1 0 万を除く。）であり、末端が窒素、硫黄および酸素から選択される 1 以上の元素を有する基で変性された重合体を含有することを特徴とする。

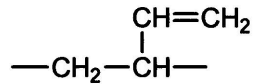
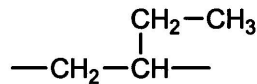
40

【 0 0 0 8 】

【化 1】

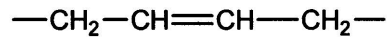
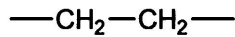
化学式 (1)

化学式 (2)



化学式 (3)

化学式 (4)



10

【0009】

【数 1】

数式 (i)

$$0.70 \leq [(p + 0.5r) / (p + q + 0.5r + s)] \leq 0.99$$

【0010】

本発明の重合体組成物においては、前記 (A) 重合体における 1, 2 - ポリブタジエン鎖がシンジオタクティック - 1, 2 - ポリブタジエン鎖であることが好ましい。

【0011】

20

本発明の重合体組成物においては、前記 (A) 重合体における 1, 2 - ポリブタジエン鎖は、1, 2 - ビニル結合含量が 70 % 以上であることが好ましい。

【0013】

本発明の重合体組成物においては、前記 (B) 重合体における芳香族ビニル化合物に由来する構造単位における当該芳香族ビニル化合物がスチレンを含み、当該 (B) 重合体 100 質量 % における当該芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合が 5 ~ 45 質量 % であることが好ましい。

【0014】

本発明の重合体組成物においては、前記 (A) 重合体と前記 (B) 重合体との質量比 ((A) 重合体 / (B) 重合体) が、5 / 95 ~ 50 / 50 であることが好ましい。

30

【0015】

本発明の重合体組成物においては、シリカおよびカーボンブラックよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の充填剤を含有することが好ましい。

【0016】

本発明のタイヤは、前記の重合体組成物から得られる、サイドウォール、ビードフィラー、ベーストレッドおよびトレッドより群から選ばれた少なくとも 1 種の構成部品を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明の重合体組成物によれば、(A) 1, 2 - ポリブタジエン鎖を有する重合体 (但し、下記 (B) 重合体に該当するものを除く。)、および、(B) ブタジエンを含む共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有し、当該共役ジエン化合物に由来する構造単位における炭素 - 炭素単結合の割合が特定の範囲内にある重合体を含有してなるため、高い強度を有するゴム弾性体得られると共に、優れた加工性が得られる。

40

【0018】

本発明のタイヤは、サイドウォール、ビードフィラー、ベーストレッドおよびトレッドの少なくともいずれかの構成部品が本発明の重合体組成物よりなるものであることから、当該構成部品に高い強度が得られ、また構成部品に所望の形状が得られるため、優れた性能が得られる。

50

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0020】

<重合体組成物>

本発明の重合体組成物は、(A)1,2-ポリブタジエン鎖を有する重合体(但し、下記(B)重合体に該当するものを除く。)(以下、「重合体(A)」ともいう。)、および、(B)共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有しており、前記共役ジエン化合物に由来する構造単位における当該共役ジエン化合物がブタジエンを含み、下記化学式(1)で表される構造単位、下記化学式(2)で表される構造単位、下記化学式(3)で表される構造単位および下記化学式(4)で表される構造単位の構成比率を、pモル%、qモル%、rモル%およびsモル%としたとき、下記数式(i)を満たす重合体(以下、「重合体(B)」ともいう。)を、少なくとも含有するものである。

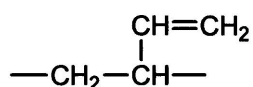
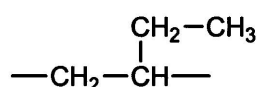
10

【0021】

【化2】

化学式(1)

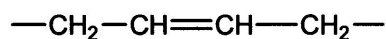
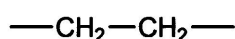
化学式(2)



20

化学式(3)

化学式(4)



【0022】

【数2】

数式(i)

$$0.70 \leq [(p + 0.5r) / (p + q + 0.5r + s)] \leq 0.99$$

30

【0023】

本発明の重合体組成物は、重合体(A)と重合体(B)とを混練する、具体的には当該重合体組成物を構成する各要素を混練することによって得られる組成物(未加硫ゴム組成物)であり、例えば加硫などの架橋処理をすることにより、ゴム弾性体(架橋ゴム弾性体)を形成するものである。

【0024】

本発明の重合体組成物において、重合体(A)と重合体(B)とはゴム成分を構成するものであり、このゴム成分においては、必須成分としての重合体(A)および重合体(B)の他、任意成分が含有されていてもよい。

40

【0025】

本発明の重合体組成物においては、重合体(A)と重合体(B)の質量比(重合体(A)/重合体(B))は、5/95~50/50であることが好ましく、より好ましくは8/92~30/70である。

【0026】

質量比(重合体(A)/重合体(B))において、重合体(A)が過大、すなわち重合体(B)が過小である場合には、重合体組成物から得られるゴム弾性体に十分な強度が得られなくなるおそれがある。一方、重合体(A)が過小、すなわち重合体(B)が過大である場合には、十分な加工性が得られなくなるおそれがある。

【0027】

50

(重合体(A))

重合体(A)としては、1, 2 - ポリブタジエン、および1, 2 - ポリブタジエンセグメントを有するブロック共重合体を用いることができる。

【0028】

そして、重合体(A)においては、加工性の観点から、1, 2 - ポリブタジエン鎖が、シンジオタクティック - 1, 2 - ポリブタジエン鎖であることが好ましい。すなわち、重合体(A)としては、シンジオタクティック - 1, 2 - ポリブタジエン、シンジオタクティック - 1, 2 - ポリブタジエンセグメントを有するブロック共重合体を用いることが好ましい。シンジオタクティック - 1, 2 - ポリブタジエンセグメントを有するブロック共重合体の具体例としては、シンジオタクティック - 1, 2 - ポリブタジエンで変性された *cis* - 1, 4 - ポリブタジエン(一般的に、「ビニル・シス - ブタジエンゴム(VCR) 」と称されるものである。)が挙げられる。

10

【0029】

重合体(A)においては、1, 2 - ポリブタジエン鎖における1, 2 - ビニル結合含量が70%以上であることが好ましく、より好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上である。

重合体(A)において1, 2 - ビニル結合含量が過小である場合には、重合体(A)の結晶性が低下し、得られる重合体組成物の加工性が低下することがある。

本発明において、「1, 2 - ビニル結合含量」は、赤外吸収スペクトル法(モレ口法)によって求めた値である。

20

【0030】

また、重合体(A)は、結晶化度が15~50%であるものが好ましく、より好ましくは18~40%である。

重合体(A)の結晶化度が過小である場合には、重合体組成物から得られるゴム弾性体に十分な強度が得られないことがある。

一方、重合体(A)の結晶化度が過大である場合には、重合体組成物の調製を高い温度で行うことが必要となるため、熱劣化やスコーチが生じることにより、加工性が低下することがある。

本発明において、「結晶化度」は、結晶化度が0%の1, 2 - ポリブタジエンの密度を0.892 g/cm³、結晶化度100%の1, 2 - ポリブタジエンの密度を0.963 g/cm³として、密度勾配管法により求めた値である。

30

【0031】

また、重合体(A)は、融点(T_m)が50~150 であるものが好ましく、より好ましくは60~140 である。

重合体(A)の融点(T_m)が50~150 であれば、耐熱性、力学強度および柔軟性のバランスに更に優れたゴム弾性体を形成することができる。

【0032】

また、重合体(A)は、重量平均分子量(M_w)が1万~500万であるものが好ましく、より好ましくは1万~150万、更に好ましくは5万~100万である。

重合体(A)の重量平均分子量(M_w)が1万未満である場合には、加熱溶融したときに流動性が高くなりすぎて、加工性が低下する傾向にある。

40

一方、重合体(A)の重量平均分子量(M_w)が500万を超える場合には、加熱溶融したときに流動性が低くなり、加工性が低下する傾向にある。

【0033】

また、重合体(A)は、1, 2 - ポリブタジエン鎖中にブタジエン以外の共役ジエンに由来する構造単位が少量含有されたものであってもよい。ブタジエン以外の共役ジエンとしては、1, 3 - ペンタジエン、高級アルキル基で置換された1, 3 - ブタジエン誘導体、2 - アルキル置換 - 1, 3 - ブタジエンなどを用いることができる。

高級アルキル基で置換された1, 3 - ブタジエン誘導体の具体例としては、1 - ペンチル - 1, 3 - ブタジエン、1 - ヘキシル - 1, 3 - ブタジエン、1 - ヘプチル - 1, 3 -

50

ブタジエン、1 - オクチル - 1, 3 - ブタジエンなどを挙げることができる。

また、2 - アルキル置換 - 1, 3 - ブタジエンの具体例としては、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン (イソプレン)、2 - エチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - プロピル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソプロピル - 1, 3 - ブタジエン、2 - ブチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソブチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - アミル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソアミル - 1, 3 - ブタジエン、2 - ヘキシル - 1, 3 - ブタジエン、2 - シクロヘキシル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソヘキシル - 1, 3 - ブタジエン、2 - ヘプチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソヘプチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - オクチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - イソオクチル - 1, 3 - ブタジエンなどを挙げることができる。

これらのブタジエン以外の共役ジエンの中では、イソプレン、1, 3 - ペンタジエンが好ましい。

【0034】

本発明の重合体組成物のゴム成分中における重合体 (A) の割合は、前述のように、5 ~ 50 質量%であることが好ましい。

【0035】

重合体 (A) のうち、シンジオタクティック - 1, 2 - ポリブタジエンは、例えば、コバルト化合物およびアルミノオキサンを含有する重合触媒の存在下に、ブタジエンを重合することによって得られる。

【0036】

上記重合触媒を構成するコバルト化合物としては、好ましくは炭素数が4以上の有機酸とコバルトとの有機酸塩を用いることができる。

このような有機酸塩の具体例として、酪酸塩、ヘキサン酸塩、ヘプチル酸塩、2 - エチルヘキシル酸等のオクチル酸塩、デカン酸塩、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、エルカ酸塩等の高級脂肪酸塩、安息香酸塩や、トリル酸塩、キシリル酸塩、エチル安息香酸等のアルキル基、アラルキル基若しくはアリル基で置換された安息香酸塩、アルキル基、アラルキル基若しくはアリル基で置換されたナフトエ酸塩を挙げることができる。これらの中では、2 - エチルヘキシル酸等のオクチル酸塩や、ステアリン酸塩、安息香酸塩が、炭化水素溶媒に対して優れた溶解性を有するため、好ましい。

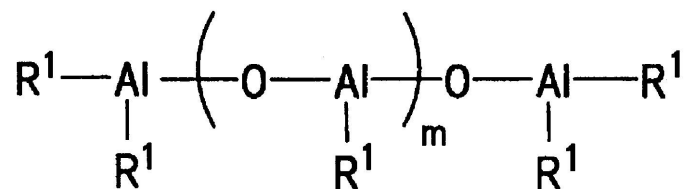
【0037】

上記重合触媒を構成するアルミノオキサンとしては、例えば、下記一般式 (1) または下記一般式 (2) で表されるものを用いることができる。

【0038】

【化3】

一般式 (1)



【0039】

10

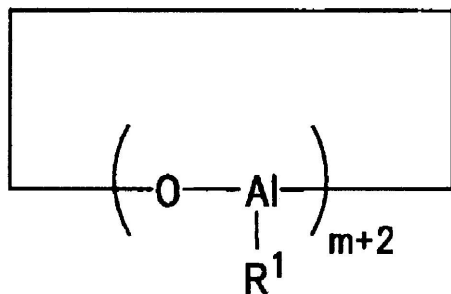
20

30

40

【化 4】

一般式 (2)



10

【0040】

上記一般式(1)および上記一般式(2)において、 R^1 は、互いに独立してメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基、好ましくはメチル基またはエチル基であり、特に好ましくはメチル基である。また、 m は、2以上、好ましくは5以上、更に好ましくは10～100の整数である。

【0041】

このようなアルミノオキシランの具体例としては、メチルアルミノオキシラン、エチルアルミノオキシラン、プロピルアルミノオキシラン、ブチルアルミノオキシランなどを挙げることができる。これらの中では、メチルアルミノオキシランが好ましい。

20

【0042】

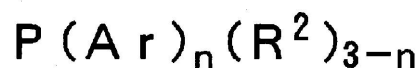
重合触媒には、上記のコバルト化合物およびアルミノオキシラン以外に、ホスフィン化合物を含有させることが好ましい。このホスフィン化合物は、重合触媒の活性化、ビニル結合構造および結晶性の制御に有効な成分である。このようなホスフィン化合物としては、下記一般式(3)で表される有機リン化合物を用いることができる。

【0043】

【化 5】

30

一般式 (3)



【0044】

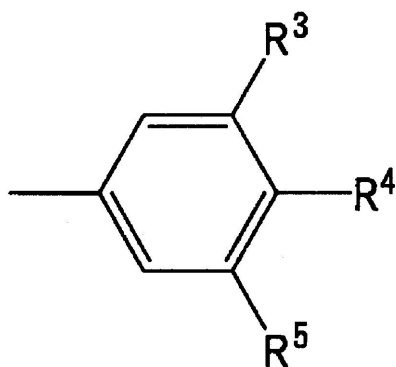
上記一般式(3)において、 R^2 はシクロアルキル基またはアルキル置換シクロアルキル基を示し、 n は0～3の整数であり、 Ar は下記一般式(4)で表される基を示す。

40

【0045】

【化 6】

一般式 (4)



10

【0046】

上記一般式(4)において、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに独立して水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリール基を示す。

上記一般式(4)の R^3 、 R^4 および R^5 で示される基のうち、アルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。また、 R^3 、 R^4 および R^5 で示される基のうち、アルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。更に、 R^3 、 R^4 および R^5 で示される基のうち、アリール基としては、炭素数6～12のアリール基が好ましい。

20

【0047】

上記一般式(3)で表される有機リン化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-エチルフェニル)ホスフィン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(3,4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-イソプロピルフェニル)ホスフィン、トリス(3-*t*-ブチルフェニル)ホスフィン、トリス(3,5-ジエチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチル-5-エチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-フェニルフェニル)ホスフィン、トリス(3,4,5-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-エトキシ-3,5-ジエチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-ブトキシ-3,5-ジブチルフェニル)ホスフィン、トリ(*p*-メトキシフェニル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリ(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-エチルフェニル)ホスフィンなどを挙げることができる。これらのうち、特に好ましいものとしては、トリフェニルホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)ホスフィンが挙げられる。

30

【0048】

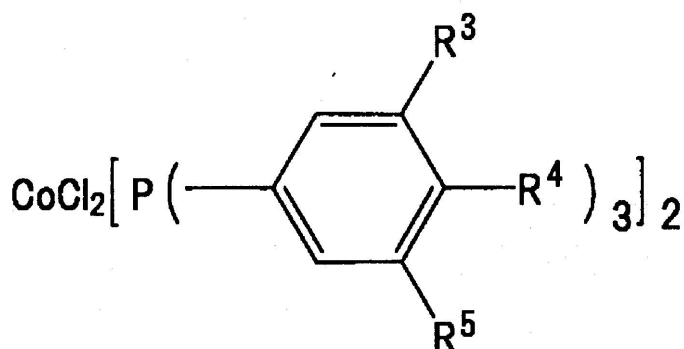
また、重合触媒としては、下記一般式(5)で表されるコバルト化合物を用いることもできる。

40

【0049】

【化 7】

一般式 (5)



10

【0050】

上記一般式(5)において、 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに独立して水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリアル基を示す。

【0051】

上記一般式(5)で表されるコバルト化合物は、塩化コバルトに対して、上記一般式(3)において n が3であるホスフィン化合物を配位子として有する錯体である。このコバルト化合物の使用に際しては、予め合成したものを使用してもよく、あるいは重合系中において塩化コバルトとホスフィン化合物とを接触させる方法で使用してもよい。錯体中のホスフィン化合物を種々選択することにより、得られるシンジオタクティック-1,2-ポリブタジエンの1,2-ビニル結合含量および結晶化度の制御を行うことができる。

20

【0052】

上記一般式(5)で表されるコバルト化合物の具体例としては、コバルトビス(トリフェニルホスフィン)ジクロライド、コバルトビス[トリス(3-メチルフェニルホスフィン)]ジクロライド、コバルトビス[トリス(3,5-ジメチルフェニルホスフィン)]ジクロライド、コバルトビス[トリス(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニルホスフィン)]ジクロライドなどを挙げることができる。

30

【0053】

コバルト化合物の使用量は、ブタジエンを単独重合する場合にはブタジエン1モル当たり、ブタジエンと他の共役ジエンとを共重合する場合にはブタジエンと他の共役ジエンとの合計量1モル当たり、コバルト原子換算で0.001~1ミリモルとなる量であることが好ましく、0.01~0.5ミリモルとなる量であることが更に好ましい。

また、ホスフィン化合物の使用量は、コバルト化合物におけるコバルト原子に対するリン原子の比(P/Co)が、通常0.1~50、好ましくは0.5~20、更に好ましくは1~20となる量である。

更に、アルミノオキシランの使用量は、コバルト化合物におけるコバルト原子に対するアルミニウム原子の比(Al/Co)が、通常4~107、好ましくは10~106である。

40

また、重合触媒として、上記一般式(5)で表されるコバルト化合物を用いる場合には、コバルト原子に対するリン原子の比(P/Co)が2であり、アルミノオキシランの使用量は、上記の範囲である。

【0054】

重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素溶媒、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ブタン等の脂肪族炭化水素溶媒、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素溶媒、およびこれらの混合物を用いることができる。

【0055】

50

重合温度は、 $-50 \sim 120$ であることが好ましく、 $-20 \sim 100$ であることが更に好ましい。重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。また、溶媒中の単量体濃度は、 $5 \sim 50$ 質量%であることが好ましく、 $10 \sim 35$ 質量%であることが更に好ましい。

【0056】

また、重合体の製造過程においては、触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水、または炭酸ガス等の失活作用のある化合物の混入を極力なくするような配慮がなされることが好ましい。重合反応が所望の段階まで進行したら、反応混合物にアルコール、その他の重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで、通常の方法に従って生成重合体を分離、洗浄、乾燥することにより、所望のシンジオタクティック-1,2-ポリブタジエンを得ることができる。

10

【0057】

重合体(A)としてブロック共重合体を用いる場合において、1,2-ポリブタジエンセグメント以外の重合体セグメントとしては、ブタジエン、エチレン、プロピレン、イソプレン、および、スチレンよりなる群から選ばれる1種以上の単量体由来する構成単位からなるものが好ましい。

また、重合体(A)における1,2-ポリブタジエンセグメントの割合は、 50 質量%以上であることが好ましく、より好ましくは 60 質量%以上である。

【0058】

重合体(A)の具体例としては、JSR社製の「RB810」、「RB820」、「RB830」および「RB840」、宇部興産社製の「UBE POL VCR412」および「UBE POL VCR617」などの市販品が挙げられる。

20

【0059】

(重合体(B))

重合体(B)は、共役ジエン化合物由来する構造単位における当該共役ジエン化合物がブタジエンを含み、かつ、下記化学式(1)で表される構造単位、下記化学式(2)で表される構造単位、下記化学式(3)で表される構造単位および下記化学式(4)で表される構造単位の構成比率を、それぞれpモル%、qモル%、rモル%およびsモル%としたとき、下記数式(i)を満たすものである。

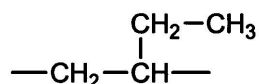
ここに、下記化学式(1)で表される構造単位、下記化学式(2)で表される構造単位、下記化学式(3)で表される構造単位および下記化学式(4)で表される構造単位は、いずれも、共役ジエン化合物由来する構造単位を構成するものである。

30

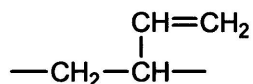
【0060】

【化8】

化学式(1)

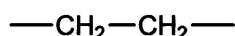


化学式(2)



40

化学式(3)



化学式(4)



【0061】

【数3】

数式(i)

$$0.70 \leq [(p + 0.5r) / (p + q + 0.5r + s)] \leq 0.99$$

【0062】

50

上記数式 (i) に係る $\{(p + 0.5r) / (p + q + 0.5r + s)\}$ の値が 0.70 未満である場合には、重合体組成物から得られるゴム弾性体に十分な強度が得られなくなるおそれがある。

一方、上記数式 (i) に係る $\{(p + 0.5r) / (p + q + 0.5r + s)\}$ の値が 0.99 を超える場合には、十分な加工性が得られなくなるおそれがある。

【0063】

ここに、上記数式 (i) に係る $\{(p + 0.5r) / (p + q + 0.5r + s)\}$ の値は、共役ジエン化合物に由来する構造単位における、炭素 - 炭素単結合の割合、すなわち水素添加率を示すものであり、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから算出することができる。

【0064】

具体的に、重合体 (B) としては、ブタジエンを含む共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体の水素添加物である高飽和共役ジエン系重合体を用いることができる。

この重合体 (B) を構成する高飽和共役ジエン系重合体は、ブタジエンを含む共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とにより非水添共重合体を製造し、得られた非水添共重合体に水素添加することによって製造することができる。高飽和共役ジエン系重合体の製造過程において得られる非水添共重合体は、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位との分布が不規則なランダム共重合部分を有することが好ましい。この非水添共重合体は、共役ジエン化合物に由来する構造単位または芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなるブロック部分を更に有していてもよい。

【0065】

重合体 (B) は、前述のように、水素添加率が 70 % 以上であって 99 % 以下であるものとされる。

【0066】

また、重合体 (B) は、重量平均分子量 (Mw) が 10 万 ~ 200 万であるものが好ましく、より好ましくは 15 万 ~ 150 万、更に好ましくは 17 万 ~ 100 万である。

重合体 (B) の重量平均分子量 (Mw) が過小である場合には、得られたゴム弾性体をタイヤに適用した場合の低燃費性能、および、トレッドに使用した場合の耐摩耗性が低下しやすい傾向にある。

一方、重合体 (B) の重量平均分子量 (Mw) が過大である場合には、加工性が低下するおそれがある。

【0067】

本発明の重合体組成物のゴム成分中における重合体 (B) の割合は、前述のように、50 ~ 95 質量 % であることが好ましい。

【0068】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、tert-ブトキシジメチルシリルスチレンおよびイソプロポキシジメチルシリルスチレンなどを、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中では、スチレンが好ましい。

【0069】

そして、芳香族ビニル化合物がスチレンである場合、すなわち芳香族ビニル化合物に由来する構造単位における当該芳香族ビニル化合物がスチレンである場合には、重合体 (B) 100 質量 % における、スチレンに由来する構造単位の含有割合が、5 ~ 50 質量 % であることが好ましく、より好ましくは 10 ~ 50 質量 % であり、更に好ましくは 15 ~ 45 質量 % である。

スチレンに由来する構造単位の含有割合を上記範囲内とすることで、生産性と強度の両立が可能となり、更には、低ヒステリシスロス特性とウエットスキッド抵抗性の両立も可能となる。

【0070】

共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とにより非水添共重合体を得るために使用する重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよいが、溶液重合法が特に好ましい。また、重合形式としては、回分式および連続式のいずれを用いてもよい。溶液重合法を用いる場合において、具体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、共役ジエン化合物および芳香族ビニル化合物を含む単量体を、重合開始剤および必要に応じて用いられるランダムマイザーの存在下で重合する方法が挙げられる。

重合反応は、重合開始剤として、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する化合物との混合物を用いて行ってもよい。当該混合物の存在下で重合を行うことにより、得られる非水添共重合体（共役ジエン系重合体）の重合開始末端を、シリカと相互作用する官能基で変性することができる。なお、本明細書において「シリカと相互作用する官能基」とは、窒素、硫黄、リン、酸素などのシリカと相互作用する元素を有する基を意味する。「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、または共有結合よりも弱い分子間力（例えば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等といった分子間に働く電磁気学的な力）を形成することを意味する。

【0071】

有機溶媒としては炭化水素溶媒を用いることができ、その具体例としては、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、シクロヘキセンなどが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0072】

また、重合開始剤を構成するアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物および有機アルカリ土類金属化合物が用いられる。有機アルカリ金属化合物および有機アルカリ土類金属化合物としては、特に制限はないが、有機リチウム化合物、およびリチウムアミド化合物を好適例として挙げるができる。前者の有機リチウム化合物を用いる場合には、重合開始末端に炭化水素基を有し、かつ他方の末端が重合活性部位である非水添共重合体（共役ジエン系重合体）が得られる。また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、重合開始末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性部位である非水添共重合体（共役ジエン系重合体）が得られる。

上記有機リチウム化合物としては、炭素数1~20の炭化水素基を有するものが好ましく、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*i*s*o*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*e*c*-ブチルリチウム、*t*e*r*t-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチル-フェニルリチウム、4-フェニル-ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、ジイソプロピルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物などを挙げるができる。これらの中では、*n*-ブチルリチウムおよび*s*e*c*-ブチルリチウムが好ましい。

一方、リチウムアミド化合物としては、例えば、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムモルホリド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミドなどを挙げるができる。これらの中では、後述する充填剤（具体的には、カーボンブラックやシリカ）に対する相互作用効果および重合開始能の点から、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイ

ミドなどの環状リチウムアミドが好ましく、特にリチウムヘキサメチレンイミドおよびリチウムピロリジド、リチウムピペリジドが好適である。

【0073】

非水添共重合体（共役ジエン系重合体）に水素添加する方法および条件は、所望の水素添加率の高飽和共役ジエン系重合体を得られるのであれば特に限定されない。水素添加の方法の例としては、チタンの有機金属化合物を主成分とする触媒を水素添加触媒として使用する方法、鉄、ニッケル、コバルトの有機化合物とアルキルアルミニウム等の有機金属化合物からなる触媒を使用する方法、ルテニウム、ロジウム等の有機金属化合物の有機錯体を使用する方法、パラジウム、白金、ルテニウム、コバルト、ニッケル等の金属を、カーボン、シリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒を使用する方法などが挙げられる。各種の方法の中では、チタンの有機金属化合物単独、またはそれとリチウム、マグネシウム、アルミニウムの有機金属化合物とからなる均一触媒（特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報等参照）を用い、低圧、低温の穏和な条件で水素添加する方法が工業的に好ましく、またブタジエンに由来する二重結合への水素添加選択性も高いため、好適である。

10

水素添加は、触媒に不活性で、かつ非水添共重合体（共役ジエン系重合体）が可溶性溶剤中において行われる。好ましい溶媒としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類の単独またはそれらを主成分とする混合物が挙げられる。

20

水素添加反応は、一般には重合体を水素または不活性雰囲気下、所定の温度に保持し、攪拌下または不攪拌下にて水素添加触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによって行われる。不活性雰囲気とは、水素添加反応のいかなる関与体とも反応しない雰囲気を意味し、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等により形成される。高飽和共役ジエン系重合体を得る水素添加反応プロセスは、バッチプロセス、連続プロセス、およびそれらの組合せのいずれを用いてもよい。水素添加触媒の添加量は、非水添共重合体（共役ジエン系重合体）100g当たり0.02～20ミリモルとすることが好ましい。

【0074】

（充填剤）

30

本発明の重合体組成物には、充填剤を含有させることができる。このような充填剤としては、シリカおよびカーボンブラックを用いることができる。

充填剤に用いられるシリカの具体例としては、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などを挙げることができる。これらの中では、湿式シリカが好ましい。

充填剤に用いられるカーボンブラックの具体例としては、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFなどの各グレードのカーボンブラックを挙げることができる。これらの中では、優れた耐摩耗性が得られる点で、HAF、ISAF、SAFが好ましい。

また、カーボンブラックとしては、ヨウ素吸着量（IA）が60mg/g以上であり、ジブチルフタレート吸油量（DBP）が80ml/100g以上のカーボンブラックが好ましい。このようなカーボンブラックを用いることにより、重合体組成物から得られるゴム弾性体のグリップ性能および耐破壊特性が向上する。

40

充填剤の使用割合は、ゴム成分100質量部に対して10～200質量部、好ましくは25～100質量部である。

【0075】

また、充填剤としてシリカを用いる場合には、シランカップリング剤が含有されていてもよい。

シランカップリング剤の具体例としては、例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエ

50

チル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン;

3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドなどを挙げることができる。これらのシランカップリング剤は、単独でまたは二種以上組み合わせて用いることができる。また、これらの中では、補強性改善効果等の点から、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドが好ましい。

シランカップリング剤の使用割合は、シリカ100質量部に対して0.5~20質量部であることが好ましい。

【0076】

(その他の成分)

本発明の重合体組成物においては、ゴム成分および充填剤以外に、種々の添加剤を含有させることができる。

このような添加剤としては、例えば、加硫剤、加硫助剤、加工助剤、加硫促進剤、伸展油(プロセス油)、老化防止剤、スコッチ防止剤および酸化亜鉛などを用いることができる。

【0077】

加硫剤としては、通常、硫黄が用いられる。

加硫剤の使用割合は、ゴム成分100質量部に対して、0.1~3質量部であることが好ましく、0.5~2質量部であることが更に好ましい。

【0078】

加硫助剤および加工助剤としては、一般的にステアリン酸が用いられ、その使用割合は、ゴム成分100質量部に対して0.5~5質量部であることが好ましい。

【0079】

また、加硫促進剤は、特に限定されないが、ジベンゾチアジルジスルフィド(MBTS)等のチアゾール系加硫促進剤、ジフェノルグアニジン(DPG)等のグアニジン系加硫促進剤、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(CBS)およびN-テトラ-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(TBBS)等のスルフェンアミド系加硫促進剤、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛(ZnEDC)およびジエチルジチオカルバミン酸テルル(TeEDC)等のジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤、テトラエチルチウラムジスルフィド(TETD)、テトラベンジルチウラムジスルフィド(TBZTD)およびテトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド等のチウラム系加硫促進剤、N,N'-ジエチルチオ尿素(DEU)等のチオウレア系加硫促進剤を好ましい例として挙げることができる。

加硫促進剤の使用割合は、ゴム成分100質量部に対して、0.1~5質量部であることが好ましく、0.2~3質量部であることが更に好ましい。

【0080】

(重合体組成物の調製)

本発明の重合体組成物は、ゴム成分、並びに必要に応じて用いられる充填剤および添加剤を、重合体(B)の融点以上の温度で混練することによって調製される。

本発明の重合体組成物の調製に用いられる混練機としては、プラストミル、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサーなどの開放式または密閉式の混練機が挙げられる。

【0081】

以上のような本発明の重合体組成物は、未加硫ゴム組成物であり、例えば加硫などの架橋処理をすることによってゴム弾性体（架橋ゴム弾性体）が形成されるものである。そして、本発明の重合体組成物においては、1, 2 - ポリブタジエン鎖を有する重合体（A）、および、ブタジエンを含む共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する重合体（B）を含有しており、当該重合体（B）においては、当該共役ジエン化合物に由来する構造単位における炭素 - 炭素単結合の割合が特定の範囲内にある。そのため、重合体（B）、すなわち高飽和共役ジエン系重合体の有する強度特性を維持しつつ、加工性を向上させることができ、よって、優れた引っ張り強さ（破断強度）が得られると共に、タイヤに必要とされる十分な硬度が得られ、また、優れた加工性が得られる。

10

従って、本発明の重合体組成物によれば、高い強度を有するゴム弾性体を得られると共に、優れた加工性が得られる。

【0082】

ここに、ゴム弾性体を得るための重合体組成物において、1, 2 - ポリブタジエン鎖を有する重合体（A）、および、ブタジエンを含む共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含有し、前記の数式（i）を満たす重合体（B）を用いることによって上記の効果が得られることは、発明者らが実験を重ねた結果によって明らかとなった事項である。そして、本発明の効果が得られる理由は、下記のように推定される。

20

共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体の水素添加物である高飽和共役ジエン系重合体は、非水添共役ジエン系重合体（非水添SBR）に比して加工性が劣るものであり、また加工性を改良するために他の重合体を配合することによつては強度が低下してしまう。しかしながら、ゴム成分において、特定の水素添加率を有する高飽和共役ジエン系重合体、すなわち重合体（B）と、1, 2 - ポリブタジエン鎖を有する重合体重合体（A）とを選択的に用いることによれば、重合体（A）に係る1, 2 - ビニル結合の加硫速度が遅いことから、重合体（B）に係る加硫速度と近くなり、共架橋が生じる。そのため、本発明の重合体組成物においては、高飽和共役ジエン系重合体（重合体（B））に他の重合体（重合体（A））が配合されてなる組成のものでありながら、得られるゴム弾性体が高い強度を有するものになる、と推定される。

30

【0083】

また、本発明の重合体組成物から得られるゴム弾性体は、タイヤ、具体的にはタイヤのサイドウォール、ビードフィラー、ベーストレッドおよびトレッドとして好適に用いられる。

このような本発明の重合体組成物から得られる構成部品、具体的にはサイドウォール、ビードフィラー、ベーストレッドおよびトレッドの少なくともいずれかの構成部品を有するタイヤ、すなわち本発明のタイヤには、当該構成部品に高い強度が得られ、また構成部品に所望の形状が得られるため、優れた性能が得られる。

40

【0084】

ここに、本発明のタイヤは、本発明の重合体組成物を用いて通常の方法によって製造される。

すなわち、例えば本発明のゴム組成物（未加硫ゴム組成物）を、形成すべきタイヤの形状（具体的には、サイドウォール、ビードフィラー、ベーストレッドおよびトレッドの形状）に応じて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、未架橋（未加硫）タイヤを形成する。この未架橋（未加硫）タイヤを加硫機中で加熱加圧することによって本発明に係る重合体組成物よりなるタイヤが製造される。

【実施例】

50

【 0 0 8 5 】

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

また、下記実施例および下記比較例において、各種物性値の測定法は以下の通りである。

【 0 0 8 6 】

[1 , 2 - ビニル結合含量]

赤外分光光度計（日本分光社製の「FT / IR - 7 3 0 0 型赤外分光光度計」）を用い、赤外吸収スペクトル法（モレロ法）によって測定した。

【 0 0 8 7 】

[水素添加率（ $\{ (p + 0.5r) / (p + q + 0.5r + s) \}$ の値）]

5 0 0 M H z の ^1H - N M R スペクトルから算出した。

【 0 0 8 8 】

[スチレンに由来する構造単位の含有割合]

重クロロホルムを溶媒として用い、5 0 0 M H z の ^1H - N M R スペクトルから算出した。

【 0 0 8 9 】

[重量平均分子量]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（東ソー社製の「HLC - 8 1 2 0」）を用い、下記のGPC条件で得られたGPC曲線の最大ピークの頂点に相当する保持時間から、ポリスチレン換算の重量平均分子量を算出した。

【 0 0 9 0 】

（GPC条件）

カラム：商品名「GMHXL」（東ソー社製） 2 本

カラム温度：4 0

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1 . 0 m l / 分

サンプル濃度：1 0 m g / 2 0 m l

【 0 0 9 1 】

（高飽和共役ジエン系重合体（共役ジエン系重合体B 1）の製造例 1）

窒素置換された内容積 5 0 リットルのオートクレーブ反応器に、溶媒としてシクロヘキサン 2 5 8 0 0 g、ビニル含量調整剤としてテトラヒドロフラン 2 5 . 8 g、並びに、単量体としてスチレン 1 4 6 2 g および 1 , 3 - ブタジエン 2 7 5 2 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 4 2 に調整した後、重合開始剤として n - ブチルリチウム 3 . 0 7 g を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施した。

反応器内容物の温度が 6 5 に達した時点で、単量体としてブタジエン 8 6 g を 1 分かけて追加し、更に 3 分間重合させた後、カップリング剤として四塩化ケイ素 0 . 3 1 g を加えた。5 分経過後に、反応系に末端変性剤として [N , N - ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル] メチルジエトキシシラン 9 . 1 g を加え 1 5 分間反応を行った。

次いで、反応液を 8 0 以上にして系内に水素を導入し、その後、水素添加触媒として [ビス（ η^5 - シクロペンタジエニル）チタニウム（フルフリルオキシ）クロライド]（「[クロロビス（2 , 4 - シクロペンタジエニル）チタン（IV）フルフリルアルコキシド]」ともいう。） 2 . 7 6 g、ジエチルアルミニウムクロライド 3 . 7 7 g、および n - ブチルリチウム 1 . 1 7 g を加え、水素添加率が 9 5 % になるまで水素圧 0 . 7 M P a 以下を保つようにして反応させた。所定の水素換算量流量に到達後、反応液を常温、常圧に戻して反応器より抜き出し、重合体溶液を得た。この重合体溶液に係る重合体の重量平均分子量を GPC により測定した結果、2 0 万であった。

次いで、脱溶媒槽の液相の温度 9 5 で、2 時間スチームストリッピング（スチーム温度：1 9 0 ）により脱溶媒を行い、1 1 0 に調温された熱ロールにより乾燥を行うことにより、 $\{ (p + 0.5r) / (p + q + 0.5r + s) \}$ の値が 0 . 9 5 であって重

10

20

30

40

50

量平均分子量が20万である高飽和共役ジエン系重合体（以下、「共役ジエン系重合体B1」ともいう。）を得た。

この共役ジエン系重合体B1において、重合体100質量%におけるスチレンに由来する構造単位の含有割合は34質量%である。

【0092】

（1, 2 - ポリブタジエン鎖を有する重合体（共役ジエン系重合体A1）の製造例1）

窒素置換された内容積50リットルのオートクレーブ反応器に、溶媒としてシクロヘキサン25800g、ビニル含量調整剤としてテトラヒドロフラン725g、並びに、単量体としてスチレン1462gおよび1, 3 - ブタジエン2752gを仕込んだ。反応器内容物の温度を30℃に調整した後、重合開始剤としてn - ブチルリチウム3.07gを含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は等温条件で実施した。

60分後、単量体としてブタジエン86gを1分かけて追加し、更に3分間重合させた後、カップリング剤として四塩化ケイ素0.31gを加えた。5分経過後に、反応系に末端変性剤として[N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル]メチルジエトキシシラン9.1gを加え15分間反応を行った。

次いで、反応液を80℃以上にして系内に水素を導入し、残存する活性末端の失活を行った。

次いで、脱溶媒槽の液相の温度95℃で、2時間スチームストリッピング（スチーム温度：190℃）により脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことにより、1, 2 - ポリブタジエン鎖を有する重合体（以下、「共役ジエン系重合体A1」ともいう。）を得た。この共役ジエン系重合体A1において、重合体100質量%におけるスチレンに由来する構造単位の含有割合は34質量%であり、1, 2 - ビニル結合含量は70%であった。

【0093】

〔実施例1〕

（重合体組成物およびゴム弾性体の製造例1）

先ず、下記の表1に示す配合処方により各成分を配合し、それらを混練することによって重合体組成物を製造した。混練は以下の方法で行った。

温度制御装置を付属したブラストミル（内容量：250cc）を使用し、一段目の混練（下記の表1においては、「A練」と示す。）として、充填率72%、回転数60rpm、温度100℃、混練時間3.5分の条件で、シンジオタクティック - 1, 2 - ポリブタジエン（JSR社製の「RB810」、1, 2 - ビニル結合含量90%、結晶化度20%、融点71℃、重量平均分子量22万、下記の表1において単に「RB810」と示す。）、共役ジエン系重合体B1、シリカ（ローディア社製の「ZEOSIL 1165MP」）、カーボンブラック（三菱ケミカル社製の「ダイアブラック N399（HAF）」）、シランカップリング剤（エボニック社製の「Si75」）、伸展油（JX日鉱日石エネルギー社製の「プロセスオイル T - DAE」）、ステアリン酸、酸化亜鉛および老化防止剤（精工化学社製の「オゾノン6C」）を配合して混練した。

次いで、二段目の混練（下記の表1においては、「B練」と示す。）として、上記で得た配合混練物を室温まで冷却後、2種の加硫促進剤（大内新興化学工業社製の「ノクセラード」（ジフェニルグアニジン、下記の表1においては、「加硫促進剤（1）」と示す。）および大内新興化学工業社製の「ノクセラートZ」（N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド、下記の表1においては、「加硫促進剤（2）」と示す。）および加硫剤（硫黄）を配合し、温度80℃、回転数60rpm、混練時間1.5分の条件で混練することにより、質量比（重合体（A）/重合体（B））が10/90である重合組成物（以下、「重合体組成物（1）」ともいう。）を得た。

次に、得られた重合体組成物（1）を成型し、160℃で30分間、加硫プレスにて加硫成型を行うことにより、下記の評価試験に係る所定の形状を有するゴム弾性体（以下、「ゴム弾性体（1）」ともいう。）を得た。

【0094】

(重合体組成物の評価)

得られた重合体組成物(1)およびゴム弾性体(1)について、以下の評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

【0095】

[加工性評価試験]

得られた重合体組成物(1)について、JIS K6300-1:2013に準拠し、ローターを用い、予熱時間が1分間、ローター作動時間が4分間、温度が100の条件で、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100)を測定した。

【0096】

[引っ張り強さ評価試験]

得られたゴム弾性体(1)について、JIS K6251:2010に準拠し、温度23の条件下において、破断時の引っ張り強さ(TB)を測定した。

この破断時の引っ張り強さ(TB)は、数値が大きいくほど、破断時の引っ張り強さが高く、良好であることを示す。

【0097】

[硬度評価試験]

得られたゴム弾性体(1)について、JIS K6253-3:2012に準拠し、硬度(デュロA硬度)を測定した。

【0098】

[実施例2]

実施例1において、共役ジエン系重合体B1の使用量を90質量部から80質量部に変更すると共に、JSR社製の「RB810」の使用量を10質量部から20質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして質量比(重合体(A)/重合体(B))が20/80である重合体組成物(以下、「重合体組成物(2)」ともいう。)およびゴム弾性体(以下、「ゴム弾性体(2)」ともいう。)を製造した。そして、得られた重合体組成物(2)およびゴム弾性体(2)について、実施例1と同様の手法によって評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

【0099】

[実施例3]

実施例1において、JSR社製の「RB810」に代えてJSR社製の「RB820」(1,2-ビニル結合含量92%、結晶化度25%、融点95、下記の表1において単に「RB820」と示す。)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして質量比(重合体(A)/重合体(B))が10/90である重合体組成物(以下、「重合体組成物(3)」ともいう。)およびゴム弾性体(以下、「ゴム弾性体(3)」ともいう。)を製造した。そして、得られた重合体組成物(3)およびゴム弾性体(3)について、実施例1と同様の手法によって評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

【0100】

[実施例4]

実施例2において、JSR社製の「RB810」に代えてJSR社製の「RB820」を用いたこと以外は、実施例2と同様にして質量比(重合体(A)/重合体(B))が20/80である重合体組成物(以下、「重合体組成物(4)」ともいう。)およびゴム弾性体(以下、「ゴム弾性体(4)」ともいう。)を製造した。そして、得られた重合体組成物(4)およびゴム弾性体(4)について、実施例1と同様の手法によって評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

【0101】

[実施例5]

実施例1において、JSR社製の「RB810」に代えてJSR社製の「RB830」(1,2-ビニル結合含量93%、結晶化度29%、融点105、下記の表1において単に「RB830」と示す。)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして質量比(重合体(A)/重合体(B))が10/90である重合体組成物(以下、「重合体組成物(5)」

10

20

30

40

50

）」ともいう。)およびゴム弾性体(以下、「ゴム弾性体(5)」ともいう。)を製造した。そして、得られた重合体組成物(5)およびゴム弾性体(5)について、実施例1と同様の手法によって評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

【0102】

〔実施例6〕

実施例2において、JSR社製の「RB810」に代えてJSR社製の「RB830」を用いたこと以外は、実施例2と同様にして質量比(重合体(A)/重合体(B))が20/80である重合体組成物(以下、「重合体組成物(6)」ともいう。)およびゴム弾性体(以下、「ゴム弾性体(6)」ともいう。)を製造した。そして、得られた重合体組成物(6)およびゴム弾性体(6)について、上記の評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

10

【0103】

〔実施例7〕

実施例1において、JSR社製の「RB810」に代えてJSR社製の「RB840」(1,2-ビニル結合含量94%、結晶化度36%、融点126、重量平均分子量15万、下記の表1において単に「RB840」と示す。)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして質量比(重合体(A)/重合体(B))が10/90である重合体組成物(以下、「重合体組成物(7)」ともいう。)およびゴム弾性体(以下、「ゴム弾性体(7)」ともいう。)を製造した。そして、得られた重合体組成物(7)およびゴム弾性体(7)について、実施例1と同様の手法によって評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

20

【0104】

〔実施例8〕

実施例2において、JSR社製の「RB810」に代えてJSR社製の「RB840」を用いたこと以外は、実施例2と同様にして質量比(重合体(A)/重合体(B))が20/80である重合体組成物(以下、「重合体組成物(8)」ともいう。)およびゴム弾性体(以下、「ゴム弾性体(8)」ともいう。)を製造した。そして、得られた重合体組成物(8)およびゴム弾性体(8)について、実施例1と同様の手法によって評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

【0105】

30

〔実施例9〕

実施例2において、JSR社製の「RB810」に代えて上記の手法によって製造した共役ジエン系重合体A1を用いたこと以外は、実施例2と同様にして質量比(重合体(A)/重合体(B))が20/80である重合体組成物(以下、「重合体組成物(9)」ともいう。)およびゴム弾性体(以下、「ゴム弾性体(9)」ともいう。)を製造した。そして、得られた重合体組成物(9)およびゴム弾性体(9)について、実施例1と同様の手法によって評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

【0106】

〔比較例1〕

実施例1において、JSR社製の「RB810」を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして比較用重合体組成物(以下、「比較用重合体組成物(1)」ともいう。)および比較用ゴム弾性体(以下、「比較用ゴム弾性体(1)」ともいう。)を製造した。そして、得られた比較用重合体組成物(1)および比較用ゴム弾性体(1)について、上記の評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

40

【0107】

〔比較例2〕

実施例2において、JSR社製の「RB810」に代えてポリブタジエンゴム(JSR社製の「BR01」、下記の表1において単に「BR01」と示す。)を用いたこと以外は、実施例2と同様にして比較用重合体組成物(以下、「比較用重合体組成物(2)」ともいう。)および比較用ゴム弾性体(以下、「比較用ゴム弾性体(2)」ともいう。)を

50

製造した。そして、得られた比較用重合体組成物(2)および比較用ゴム弾性体(2)について、上記の評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

【0108】

〔比較例3〕

実施例1において、JSR社製の「RB810」を用いず、またシリカ(ローディア社製の「ZEOSIL 1165MP」)の使用量を75質量部から85質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして比較用重合体組成物(以下、「比較用重合体組成物(3)」ともいう。)および比較用ゴム弾性体(以下、「比較用ゴム弾性体(3)」ともいう。)を製造した。そして、得られた比較用重合体組成物(3)および比較用ゴム弾性体(3)について、上記の評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

10

【0109】

〔比較例4〕

比較例1において、さらに加工助剤(エスアンドエスジャパン社製の「ストラクトールA50P」)を5質量部使用したこと以外は、比較例1と同様にして比較用重合体組成物(以下、「比較用重合体組成物(4)」ともいう。)および比較用ゴム弾性体(以下、「比較用ゴム弾性体(4)」ともいう。)を製造した。そして、得られた比較用重合体組成物(4)および比較用ゴム弾性体(4)について、上記の評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

【0110】

〔比較例5〕

実施例2において、シンジオタクティック-1,2-ポリブタジエン(JSR社製の「RB810」)に代えてビニル基含量41%の溶液重合スチレンブタジエンゴム(JSR社製の「HPR340」、下記の表1において「SSBR1」と示す。)を用いたこと以外は、実施例2と同様にして比較用重合体組成物(以下、「比較用重合体組成物(5)」ともいう。)および比較用ゴム弾性体(以下、「比較用ゴム弾性体(5)」ともいう。)を製造した。そして、得られた比較用重合体組成物(5)および比較用ゴム弾性体(5)について、上記の評価試験を行った。結果を下記の表1に示す。

20

【 表 1 】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
配合	共役ジエン系重合体B1	(質量部)	100	80	100	100	80	90	80	90	80	90	80	90	80	
	BR01	(質量部)		20												
	SSBR1 (Vinyl41%)	(質量部)				20	10	20								
	RB810	(質量部)														
	RB820	(質量部)														
	RB830	(質量部)														
	RB840	(質量部)														
	共役ジエン系重合体A1 (Vinyl 70%)	(質量部)	75	75	85	75	75	75	75	75	75	75	75	75	20	
	シリカ	(質量部)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	カーボンブラック	(質量部)	6.0	6.0	6.8	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
	シランカップリング剤	(質量部)	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	
	オイル	(質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	ステアリン酸	(質量部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	酸化亜鉛	(質量部)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
老化防止剤	(質量部)															
加工助剤	(質量部)															
B線	小計	(質量部)	226	226	236.8	231	226	226	226	226	226	226	226	226	226	
	加硫促進剤(1)	(質量部)	1.5	1.5	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(2)	(質量部)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
	硫黄	(質量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	合計	(質量部)	230.8	230.8	241.6	235.8	230.8	230.8	230.8	230.8	230.8	230.8	230.8	230.8	203.8	
重合体組成物 (B線の混練物) のムーニー粘度 (M ₁₊₄ , 100℃)		132.7	112.6	147.4	130.0	131.0	118.5	104.3	119.8	101.7	120.4	110.3	127.5	129.1	120.0	
加工性評価		30														
加硫時間 (at 160℃)		(min)														
加工性評価	引張り強さ評価	TB (MPa)	31.2	16.5	33.6	30.0	15.0	27.6	25.0	28.2	25.3	26.1	25.1	28.1	24.3	22.0
	硬度評価	Hs(3sec) (Duro A)	64	67	67	62	67	66	69	67	72	67	74	69	75	67

表 1 の結果から、実施例 1 ～ 実施例 9 に係る重合体組成物によれば、高い強度を有するゴム弾性体が得られると共に、優れた加工性が得られることが確認された。具体的に説明すると、実施例 1 ～ 実施例 9 に係る重合体組成物においては、引っ張り強さおよび硬度の評価結果から、ゴム弾性体に、高飽和共役ジエン系重合体以外の重合体が配合されていない比較例 1、比較例 3 および比較例 4 に係る重合体組成物によるゴム弾性体とほぼ同等の引っ張り強さおよび硬度が得られ、また、ムーニー粘度の値から、高飽和共役ジエン系重合体にポリブタジエンゴムが配合された比較例 2 とほぼ同等の加工性が得られることが確認された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	B 6 0 C	1/00	B
	B 6 0 C	1/00	Z

(72)発明者 足立 拓海
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 本田 尚哉
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 小林 薫平
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 上田 二郎
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開平02-070735(JP,A)
特開昭62-192439(JP,A)
特開2006-016526(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L , C 0 8 K , B 6 0 C