

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-8084
(P2022-8084A)

(43)公開日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 55/02 (2006.01)	C 0 8 L 55/02	3 D 1 3 1
C 0 8 L 9/06 (2006.01)	C 0 8 L 9/06	4 J 0 0 2
C 0 8 L 15/00 (2006.01)	C 0 8 L 15/00	4 J 1 0 0
C 0 8 K 3/011(2018.01)	C 0 8 K 3/011	
C 0 8 C 19/02 (2006.01)	C 0 8 C 19/02	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全40頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-81156(P2021-81156)	(71)出願人	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	令和3年5月12日(2021.5.12)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(31)優先権主張番号	特願2020-110775(P2020-110775)	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(32)優先日	令和2年6月26日(2020.6.26)	(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
		(72)発明者	荒木 祥文 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
		(72)発明者	安本 敦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム組成物のベール成形体、ゴム組成物のベール成形体の製造方法、架橋用ゴム組成物、及びタイヤ用トレッド

(57)【要約】

【課題】成形金型が汚染し難く、ゴム組成物が経時で粘度が上昇し難く、ベール成形体からゴム組成物が剥離し難く、ベール成形体に包装シートが密着し易いゴム組成物のベール成形体を得る。

【解決手段】ヨウ素価が10～250であり、エチレン構造 3質量%であり、かつ、ビニル芳香族単量体ブロック<10質量%であるゴム状重合体(A)と、チタン(C)とを含有し、3ppmチタン(C)の含有量 120ppmであり、アルミニウム(B)の含有量が、2ppm未満であるゴム組成物のベール成形体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヨウ素価が 10 ~ 250 であり、エチレン構造 3 質量% であり、かつ、ビニル芳香族単量体ブロック < 10 質量% であるゴム状重合体 (A) と、
チタン (C) と、
を、含有し、

3 ppm チタン (C) の含有量 120 ppm であり、
アルミニウム (B) の含有量が、2 ppm 未満であるゴム組成物のペール成形体。

【請求項 2】

前記ゴム状重合体 (A) が、共役ジエン系重合体の水素添加物である、
請求項 1 に記載のペール成形体。

10

【請求項 3】

ゴム状重合体 (A) は、ビニル芳香族単量体単位を、5 質量% 以上含有する、
請求項 1 又は 2 に記載のペール成形体。

【請求項 4】

ゴム状重合体 (A) が、窒素原子を含有する、
請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のペール成形体。

【請求項 5】

ゴム状重合体 (A) のカラム吸着 GPC 法で測定される変性率が、40 質量% 以上である、
請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のペール成形体。

20

【請求項 6】

ゴム用軟化剤 (D) を 30 質量% 以下、さらに含有する、
請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のペール成形体。

【請求項 7】

水分を 0.05 質量% 以上 1.5 質量% 以下含有する、
請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のペール成形体。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のゴム組成物のペール成形体の製造方法であって、
少なくとも共役ジエン単量体を溶液中で重合し、ゴム状重合体 (A) を得る工程と、
得られたゴム状重合体 (A) を含む溶液に、チタン (C) を添加してゴム組成物を得る工程と、
得られたゴム組成物を成形する工程と、
を、有する、ゴム組成物のペール成形体の製造方法。

30

【請求項 9】

チタン含有量 1 モルに対するアルミニウム含有量が 0.05 モル以下である水素添加触媒を用いて水素添加工程を行う、請求項 8 に記載のペール成形体の製造方法。

【請求項 10】

前記溶液から、スチームストリッピングによって溶媒を除去する工程を有する、
請求項 8 又は 9 に記載のペール成形体の製造方法。

40

【請求項 11】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のペール成形体のゴム組成物と、
架橋剤と、
を、含有し、
前記架橋剤を、ゴム成分 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 20 質量部以下含有する、
架橋用ゴム組成物。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のペール成形体のゴム組成物を含有する、タイヤ用トレッド。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物のペール成形体、ゴム組成物のペール成形体の製造方法、架橋用ゴム組成物、及びタイヤ用トレッドに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、タイヤトレッド、シート、フィルム、及びアスファルト改質用のゴム材料分野において、機械強度や圧縮永久歪みを高める目的で、エチレン構造を有し架橋可能な不飽和基を導入したゴム状重合体を含有させたゴム組成物が提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2019/151126号

【特許文献2】国際公開第2019/151127号

【特許文献3】国際公開第2019/078083号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来提案されているエチレン構造を有し架橋可能な不飽和基を導入したゴム状重合体を含有するゴム組成物は、成形金型が汚染し易かったり、ゴム組成物が経時で粘度が上昇し易かったり、ペール成形体からゴム組成物が剥離し易かったりする傾向にあるという問題点を有している。また、本発明者は、エチレン構造を有するゴム状重合体を含むゴム組成物のペール成形体は、当該ペール成形体を包んでいる包装シートが運搬時に破れやすかったり、前記シートに包まれたペール成形体が運び難かったりする傾向にある、という問題点を有していることを見出した。これは、ゴム状重合体がエチレン構造を有する場合には、前記ゴム組成物のペール成形体に包装シートが密着し難いためであると考えられる。

20

【0005】

そこで、本発明においては、成形金型が汚染し難く、ゴム組成物が経時で粘度が上昇し難く、ペール成形体からゴム組成物が剥離し難く、ペール成形体に包装シートが密着し易い、ゴム組成物のペール成形体を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上述した従来技術の課題を解決するために、鋭意研究検討した結果、特定構造のゴム状重合体を含有するゴム組成物において、チタン含有量、及びアルミニウム含有量を所定の範囲に特定することにより、成形金型が汚染し難く、ゴム組成物が経時で粘度が上昇し難く、ペール成形体からゴム組成物が剥離し難く、ペール成形体に包装シートが密着し易くなることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

すなわち本発明は以下の通りである。

【0007】

〔1〕

ヨウ素価が10～250であり、エチレン構造 3質量%であり、かつ、ビニル芳香族単量体ブロック<10質量%であるゴム状重合体(A)と、

チタン(C)と、

を、含有し、

3ppm チタン(C)の含有量 120ppmであり、

アルミニウム(B)の含有量が、2ppm未満であるゴム組成物のペール成形体。

〔2〕

50

前記ゴム状重合体 (A) が、共役ジエン系重合体の水素添加物である、前記〔 1 〕に記載のペール成形体。

〔 3 〕

ゴム状重合体 (A) は、ビニル芳香族単量体単位を、5 質量% 以上含有する、前記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載のペール成形体。

〔 4 〕

ゴム状重合体 (A) が、窒素原子を含有する、前記〔 1 〕乃至〔 3 〕のいずれか一に記載のペール成形体。

〔 5 〕

ゴム状重合体 (A) のカラム吸着 G P C 法で測定される変性率が、40 質量% 以上である、前記〔 1 〕乃至〔 4 〕のいずれか一に記載のペール成形体。 10

〔 6 〕

ゴム用軟化剤 (D) を 30 質量% 以下、さらに含有する、前記〔 1 〕乃至〔 5 〕のいずれか一に記載のペール成形体。

〔 7 〕

水分を 0 . 05 質量% 以上 1 . 5 質量% 以下含有する、前記〔 1 〕乃至〔 6 〕のいずれか一に記載のペール成形体。

〔 8 〕

前記〔 1 〕乃至〔 7 〕のいずれか一に記載のゴム組成物のペール成形体の製造方法であつて、 20

少なくとも共役ジエン単量体を溶液中で重合し、ゴム状重合体 (A) を得る工程と、得られたゴム状重合体 (A) を含む溶液に、チタン (C) を添加してゴム組成物を得る工程と、

得られたゴム組成物を成形する工程と、

を、有する、ゴム組成物のペール成形体の製造方法。

〔 9 〕

チタン含有量 1 モルに対するアルミニウム含有量が 0 . 05 モル以下である水素添加触媒を用いて水素添加工程を行う、前記〔 8 〕に記載のペール成形体の製造方法。

〔 10 〕

前記溶液から、スチームストリッピングによって溶媒を除去する工程を有する、前記〔 8 〕又は〔 9 〕に記載のペール成形体の製造方法。 30

〔 11 〕

前記〔 1 〕乃至〔 7 〕のいずれか一に記載のペール成形体のゴム組成物と、

架橋剤と、

を、含有し、

前記架橋剤を、ゴム成分 100 質量部に対して、0 . 1 質量部以上 20 質量部以下含有する、架橋用ゴム組成物。

〔 12 〕

前記〔 1 〕乃至〔 7 〕のいずれか一に記載のペール成形体のゴム組成物を含有する、タイヤ用トレッド。 40

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、成形金型が汚染し難く、ゴム組成物が経時で粘度が上昇し難く、ペール成形体からゴム組成物が剥離し難く、ペール成形体に包装シートが密着し易いゴム組成物が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を実施するための形態 (以下、「本実施形態」という。) について詳細に説明する。

なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は以下の実施形 50

態に限定されるものではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施することができる。

【0010】

〔ゴム組成物のペール成形体〕

本実施形態のゴム組成物のペール成形体は、ヨウ素価が10～250であり、エチレン構造3質量%であり、かつ、ビニル芳香族単量体ブロック<10質量%であるゴム状重合体(A)と、チタン(C)とを含有し、3ppmチタン(C)の含有量120ppmであり、アルミニウム(B)の含有量が2ppm未満であるゴム組成物のペール成形体である。

【0011】

(ゴム状重合体(A))

本実施形態のペール成形体を構成するゴム組成物(以下、本実施形態のゴム組成物と記載する。)に含まれるゴム状重合体(A)は、ヨウ素価が10～250であり、エチレン構造3質量%であり、かつ、ビニル芳香族単量体ブロック<10質量%であるゴム状重合体である。

【0012】

<ヨウ素価>

本実施形態のゴム組成物を構成するゴム状重合体(A)のヨウ素価は10～250である。

ヨウ素価は、架橋のしやすさの観点、及び本実施形態のゴム組成物のペール成形体の包装シートの密着性の観点で、10以上である。15以上が好ましく、30以上がより好ましく、50以上がさらに好ましく、70以上がさらにより好ましい。

一方、ゴム状重合体(A)の耐候性や耐経年劣化性や、タイヤにした時の機械強度や耐摩耗性の観点で、250以下である。170以下が好ましく、140以下がより好ましく、110以下がさらに好ましく、80以下がさらにより好ましい。

ヨウ素価は、「JIS K 0070:1992」に記載の方法に準じて測定することができる。

ヨウ素価は、対象となる物質100gと反応するハロゲンの量をヨウ素のグラム数に換算して表す値であるため、ヨウ素価の単位は「g/100g」である。

共役ジエン単量体単位は二重結合を有しているため、後述するゴム状重合体(A)の製造方法において、例えば、共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とを共重合した場合は、共役ジエン単量体単位の含有量が低い方がゴム状重合体(A)のヨウ素価は低くなり、また、共役ジエン単量体単位を水素添加する場合は、水素添加率が高い方が、ヨウ素価は低くなる。

ゴム状重合体(A)のヨウ素価は、不飽和結合を有する共役ジエン単量体等の添加量、重合時間、重合温度等の重合条件、水素添加工程における水素添加量、水素添加時間等の条件を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

【0013】

<エチレン構造の含有量>

本実施形態のゴム組成物を構成するゴム状重合体(A)はエチレン構造が3質量%以上である。

エチレン構造が3質量%以上であるとタイヤ用のゴムとして必要な程度の破壊特性を示しやすい。エチレン構造は好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。

また、エチレン構造は好ましくは90質量%以下である。80質量%以下がより好ましく、70質量%以下がさらに好ましい。

エチレン構造が90質量%以下であることにより本実施形態のゴム組成物がゴム弾性に優れたものとなる。

ゴム状重合体(A)中のエチレン構造は、エチレン単量体を共重合体して得られるエチレン構造や、共役ジエン単量体を重合後に水素添加して得られるエチレン構造等の全てを

10

20

30

40

50

む。例えば、1,4-ブタジエン単位が水素添加した場合は、二つのエチレン構造が得られ、1,4-イソプレン単位が水素添加された場合は、一つのプロピレン構造と一つのエチレン構造が得られる。

ゴム状重合体(A)のエチレン構造の含有量は、後述する実施例に記載する方法により測定することができ、エチレンの添加量、共役ジエン単量体の添加量と水素添加率等を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

【0014】

<ビニル芳香族単量体ブロック含有量>

ゴム状重合体(A)は、ビニル芳香族単量体ブロック含有量が10質量%未満(ビニル芳香族単量体ブロック<10質量%)である。

ビニル芳香族単量体ブロックとは、ビニル芳香族単量体単位が8個以上連鎖しているブロックをいう。

ビニル芳香族単量体ブロック含有量が10質量%未満であると、本実施形態のゴム組成物が良好な耐剥離を示しやすく、ゴム組成物のペール成形体への成形性や、ペール成形体の計量時の切断性に優れる。ビニル芳香族単量体ブロックの含有量は、7質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。

ビニル芳香族単量体ブロックは、ゴム状重合体やゴム組成物の柔軟性の観点から、ビニル芳香族単量体単位が30以上連鎖しているブロックの数が、少ないか又はないものであることが好ましい。

ビニル芳香族単量体ブロックの含有量は、具体的には、ゴム状重合体(A)を構成する重合体がブタジエン-スチレン共重合体の場合、K o l t h o f fの方法(I . M . K O L T H O F F , e t a l . , J . P o l y m . S c i . 1 , 4 2 9 (1 9 4 6)に記載の方法)により重合体を分解し、メタノールに不溶なポリスチレン量を分析することにより測定することができる。その他の方法として、国際公開第2014-133097号公報に記載されているように、NMRを用いてスチレン単位の連鎖を測定すること等の公知の方法で測定できる。

ゴム状重合体(A)のビニル芳香族単量体ブロック含有量は、ビニル芳香族単量体の添加方法や重合助剤の添加や重合温度等を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

【0015】

<ゴム状重合体(A)に不飽和基を含有させる単量体単位>

ゴム状重合体(A)は、共役ジエン単量体単位やミルセン等の不飽和基を有する単量体単位を2質量%以上含有することが好ましい。経済性や製造性の観点で、共役ジエン単量体単位を含有することがより好ましい。

ゴム状重合体(A)の成分として含有する共役ジエン単量体単位やミルセンは二重結合を有しているため、架橋可能な不飽和基となる。

ゴム状重合体(A)中の共役ジエン単量体単位やミルセン等の不飽和基を有する単量体単位の含有量は、上述したヨウ素価と密接に関係している。

共役ジエン単量体単位やミルセン等の不飽和基を有する単量体単位の含有量が2質量%以上であると、架橋のしやすさ、及びゴム組成物のペール成形体の包装シートの密着性の観点で優れたものとなる。共役ジエン単量体単位の含有量は、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは6質量%以上である。

また、共役ジエン単量体単位やミルセン等の不飽和基を有する単量体単位の含有量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である。この場合、タイヤにした時の機械強度や耐摩耗性が優れる。

ゴム状重合体(A)の共役ジエン単量体単位やミルセン等の不飽和基を有する単量体単位の含有量は、後述する実施例に記載する方法により測定することができ、後述する水素添加率を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

【0016】

(アルミニウム(B))

本実施形態のゴム組成物は、アルミニウム（B）の含有量が2 ppm未満である。当該範囲であると、本実施形態のゴム組成物が経時で粘度が上昇することを抑制する効果を発揮する。

アルミニウム（B）の濃度を低く抑えることによって、本実施形態のゴム組成物が経時で粘度が上昇することを抑制できる理由は、ゴム組成物中にアルミニウム含有量が2 ppm以上の含有量で含まれると、アルミニウムを含有する化合物が微粒子状に分散したものと、ゴム状重合体のヘテロ原子やカップリング剤の残基とが相互作用し、粘度が上昇すると考えられる。よって、アルミニウムの含有量が2 ppm未満であることによりかかる粘度の上昇が抑制できる。

特に後述するゴム状重合体（A）の重量平均分子量が31万以上であったり、窒素原子を含有したり、さらに、その窒素原子が一級アミンになり易かったり、さらに、アルコキシシランを有するカップリング剤を含有する場合は、アルミニウム含有量が2 ppm未満であることにより、経時で粘度が上昇することを抑制する効果が顕著である。

アルミニウム（B）の含有量は、アルミニウムを含む化合物として含有していても、それぞれの元素の量であるものとする。

ゴム状重合体（A）のアルミニウムの含有量は、後述する実施例に記載する方法により測定することができ、重合触媒や水素添加触媒の種類や添加量、脱灰、あるいは後述する溶剤の除去工程の条件を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

【0017】

（チタン（C））

本実施形態のゴム組成物中のチタン（C）の含有量は、3 ppm以上120 ppm以下（3 ppm チタン（C）の含有量 120 ppm）である。

ゴム組成物の成形時の成形金型の耐汚染性の観点で、3 ppm以上であり、10 ppm以上がより好ましく、15 ppm以上がさらに好ましい。

一方、ベール成形体からのゴム組成物の剥離し難さや、ゴム組成物が経時で粘度が上昇した時のゲル成分によるメッシュの詰まり難さや、ベール成形体への包装シートの密着性の観点で、120 ppm以下である。100 ppm以下がより好ましく、50 ppm以下がさらに好ましく、30 ppm以下がさらに好ましい。

チタン（C）の存在によって、成形金型の汚染が抑制できる理由は、ペーパーパウダーの効果のように、金型との接触面に金属粒子が存在することで、重合体の金型への密着が緩和されると考えられる。

チタン（C）の含有量は、後述するチタンを含有する水素添加触媒添加量や、重合溶媒から溶媒除去する工程等を調整することにより、上記数値範囲に制御できる。

【0018】

（ゴム状重合体（A）の好適な構造）

<水素添加重合体>

ゴム状重合体（A）は、少なくとも共役ジエン単量体単位やミルセン等の不飽和基を有する単量体単位を重合又は共重合したゴム状重合体中の二重結合の一部又は大部分を水素化（水素添加）した水素添加重合体であることが好ましい。

ゴム状重合体（A）中の不飽和基は、共役ジエン単量体単位やミルセン等の単量体に由来する不飽和基を含む。すなわち、ゴム状重合体（A）の製造工程において、少なくとも共役ジエン単量体単位やミルセン等の不飽和基を有する単量体単位を重合又は共重合した後に重合体中の二重結合の一部又は大部分を水素化（水素添加）する際、共役ジエン単量体単位のうち、所定のヨウ素価となるように水素添加せずに残した共役ジエン単量体単位が含まれるようにすることが好ましい。

【0019】

<ゴム状重合体（A）を構成する単量体>

ゴム状重合体（A）は、共役ジエン単量体、及び必要に応じてその他の単量体により形成できる。

共役ジエン単量体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、1,3-ブタジ

10

20

30

40

50

エン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、及び1,3-ヘプタジエンが挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、1,3-ブタジエンやイソブレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

必要に応じて用いる単量体は特に限定されないが、タイヤにした時の機械強度の観点で、ビニル芳香族単量体を共重合することが好ましい。ビニル芳香族単量体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、N,N-ジメチルアミノメチルスチレン、3級アミノ基含有ジフェニルエチレン(例えば、1-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレン)等が挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、スチレンが好ましい。

これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

必要に応じて用いるその他の単量体としては、下記の単量体も用いることができる。

例えば、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸、不飽和ニトリル化合物、α-オレフィン(ブチレン、プロピレン、エチレン、ペンテン、ヘキセン等)、エチレン、ミルセン、エチリデンノルボルネン、イソプロピリデンノルボルネン、シクロペンタジエン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0020】

<ゴム状重合体(A)のビニル結合量>

ゴム状重合体(A)は、水素添加前の共役ジエン系重合体の共役ジエン単量体単位のビニル結合量が重要であり、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量は、ゴム状重合体(A)の生産性やタイヤにした時の高いウェットスキッド抵抗性の観点で、10mol%以上が好ましく、20mol%以上がより好ましい。また、タイヤに用いた時の機械強度の観点で、75mol%以下が好ましく、60mol%以下がより好ましく、45mol%以下がさらに好ましく、30mol%以下がさらに好ましい。

ビニル結合量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

ビニル結合量は、重合温度や重合に添加する極性化合物の添加量を調整することにより上記数値範囲に制御できる。

【0021】

<ゴム状重合体(A)の重合及び水素添加工程>

ゴム状重合体(A)を製造する重合工程や水素添加工程は、各々、バッチ式あるいは連続式のどちらでもよい。

ゴム状重合体(A)中の、水素添加率、エチレン、共役ジエン単量体およびビニル芳香族単量体等の単量体の分子間や分子内の分布は、特に限定されず、均一でも、不均一でも、分布があってもよい。

【0022】

<ビニル芳香族単量体単位の含有量>

ゴム状重合体(A)中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、成形体の運搬時の耐変形性や、タイヤトレッドに用いた時の破壊強度やウェットスキッド抵抗性の観点で、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましく、20質量%以上がさらに好ましい。

一方、ベール成形体の計量時の切断性や、タイヤトレッドに用いた時の省燃費性や耐摩耗性の観点で、45質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、25質量%以下がさらに好ましい。

また、ランフラットタイヤ部材等の高モジュラスが要求される場合は30質量%以上が好ましい。

ゴム状重合体(A)のビニル芳香族単量体単位の含有量は、後述する実施例に記載する方

10

20

30

40

50

法により測定でき、重合工程におけるビニル芳香族単量体の添加量を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

【0023】

<窒素原子>

ゴム状重合体(A)は、ゴム組成物の成形体からのゴム組成物の耐剥離性や、タイヤにした時の省燃費性の観点で、窒素原子を含有することが好ましい。

窒素原子は、ゴム状重合体(A)の製造工程において、例えば、窒素原子を含有するカップリング剤を用いることにより、ゴム状重合体(A)に含有させることができる。

【0024】

<変性率>

ゴム状重合体(A)は、シリカを用いたタイヤに製造する時のシリカの分散性の観点で、ゴム状重合体(A)のカラム吸着GPC法で測定される変性率が、40質量%以上であることが好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。

本明細書中、「変性率」は、ゴム状重合体(A)の総量に対する窒素原子含有官能基を有する重合体の質量比率を表す。

ゴム状重合体(A)中への窒素原子の導入位置は、ゴム状重合体(A)の重合開始末端、分子鎖中(グラフト生成物を含む)、及び重合末端のいずれであってもよい。

【0025】

ゴム状重合体(A)は、重合生産性や高い変性率やタイヤにした時の耐摩耗性及び省燃費性の観点で、スズ原子又は窒素原子を含有するカップリング剤を用いて窒素又はスズ原子をゴム状重合体(A)に導入することが好ましい。窒素原子を含有するカップリング剤を用いて窒素原子をゴム状重合体(A)に導入することがより好ましい。

【0026】

窒素原子を含有するカップリング剤としては、重合生産性や高い変性率の観点で、イソシアナート化合物、イソチオシアナート化合物、イソシアヌル酸誘導体、窒素基含有カルボニル化合物、窒素基含有ビニル化合物、窒素基含有エポキシ化合物、窒素基含有アルコキシシラン化合物等が好ましい。

これらの窒素原子を含有するカップリング剤としては、ゴム状重合体(A)の重合生産性や高い変性率やタイヤにした時の引張強度の観点で、窒素基含有アルコキシシラン化合物がより好ましい。

【0027】

窒素基含有アルコキシシラン化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、2,2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2,2-ジエトキシ-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2,2-ジメトキシ-1-(4-トリメトキシシリルブチル)-1-アザ-2-シラシクロヘキサン、2,2-ジメトキシ-1-(5-トリメトキシシリルペンチル)-1-アザ-2-シラシクロヘプタン、2,2-ジメトキシ-1-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2,2-ジエトキシ-1-(3-ジエトキシエチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ,2-メチル-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-エトキシ,2-エチル-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ,2-メチル-1-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、及び2-エトキシ,2-エチル-1-(3-ジエトキシエチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-メチルジエトキシシリルプロピル)アミン、トリス(トリメトキシシリルメチル)アミン、トリス(2-トリメトキシシリルエチル)アミン、及びトリス(4-トリメトキシシリルブチル)アミン、テトラキス[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-1,3-プロパンジアミン、テトラキ

10

20

30

40

50

ス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、及びN¹-(3-(3-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミノ)プロピル)-N¹-メチル-N³-(3-(メチル(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミノ)プロピル)-N³-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)-1,3-プロパンジアミンが挙げられる。

【0028】

(ゴム状重合体(A)、ゴム組成物の物性)

<ガラス転移温度>

ゴム状重合体(A)のガラス転移温度は、タイヤにした時の引張強度の観点から、-90 10
以上が好ましく、-80 以上がより好ましく、-75 以上がさらに好ましい。

一方、タイヤ製造時のシートの耐切れ性やタイヤにした時の柔軟性の観点から、-15
以下が好ましく、-30 以下がより好ましく、-40 以下がさらに好ましい。

ガラス転移温度については、ISO 22768:2006に従い、所定の温度範囲で昇
温しながらDSC曲線を記録し、DSC微分曲線のピークトップ(Inflexion
point)をガラス転移温度とする。

【0029】

<重量平均分子量>

ゴム状重合体(A)の重量平均分子量は、本実施形態のゴム組成物を用いた成形体の形状
安定性や、ゴム組成物を用いた架橋体の引張強度や耐摩耗性や耐亀裂性の観点で、15万 20
以上が好ましく、20万以上がより好ましく、31万以上がさらに好ましく、35万以上
がさらにより好ましい。

一方、本実施形態のゴム組成物を架橋用ゴム組成物にした時の加工性の観点で、100万
以下が好ましく、50万以下がより好ましく、40万以下がさらに好ましい。

ゴム状重合体(A)の分子量分布(=重量平均分子量/数平均分子量)は、ゴム組成物を
タイヤに使用した時の省燃費性の観点で、2.0以下が好ましく、1.8以下がより好ま
しく、1.6以下がさらに好ましい。

一方、ゴム組成物を架橋用ゴム組成物にした時の加工性の観点で、1.05以上が好まし
く、1.2以上がより好ましく、1.4以上がさらに好ましい。

重量平均分子量や分子量分布は、GC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によ
って測定されたポリスチレン換算の分子量から計算でき、後述する実施例に記載する方法
により測定することができる。 30

【0030】

<ムーニー粘度>

ゴム状重合体(A)、本実施形態のゴム組成物のムーニー粘度は、ゴム状重合体(A)の
分子量、分子量分布、分岐度、軟化剤の含有量等の情報を含んだ指標となる。

本実施形態のゴム組成物の100 で測定されるムーニー粘度は、架橋用ゴム組成物をタ
イヤに用いた時の耐摩耗性、操縦安定性、破壊強度の観点で、40以上が好ましく、50
以上がより好ましく、55以上がさらに好ましい。

一方、ゴム状重合体(A)や本実施形態のゴム組成物の生産性、充填剤等を配合した組成
物としたときの加工性の観点で、170以下が好ましく、150以下がより好ましく、1
30以下がさらに好ましく。110以下がさらにより好ましい。 40

ムーニー粘度の測定方法は、ISO 289に規定されている方法を適用できる。

【0031】

(ゴム用軟化剤(D))

本実施形態のゴム組成物は、必要に応じてゴム用軟化剤(D)を含有してもよい。ゴム用
軟化剤(D)は30質量%以下であることが好ましい。

本実施形態のゴム組成物において、ゴム状重合体(A)の生産性、タイヤ製造時の無機充
填剤等を配合したときの加工性を改善するために、ゴム用軟化剤(D)の添加量は、1~
30質量%であることが好ましい。 50

ゴム状重合体 (A) の分子量が高い場合、例えば重量平均分子量が 100 万を超える場合は、ゴム用軟化剤 (D) の添加量を 15 ~ 30 質量% とすることが好ましく、一方充填剤を配合したゴム組成物とする場合は、配合の自由度を広げる観点から、ゴム用軟化剤 (D) の添加量は、1 ~ 15 質量% であることが好ましい。

本実施形態のゴム組成物中のゴム用軟化剤 (D) の含有量は、タイヤにした時の経年劣化を抑制する観点、成形金型の耐汚染性の観点から、20 質量% 以下がより好ましく、10 質量% 以下がさらに好ましく、5 質量% 以下がさらにより好ましい。

【0032】

ゴム用軟化剤 (D) としては、特に限定されないが、例えば、伸展油、液状ゴム、樹脂等が挙げられる。

ゴム用軟化剤 (D) としては、加工性や生産性や経済性の観点から、伸展油が好ましい。ゴム用軟化剤 (D) を本実施形態のゴム組成物に添加する方法としては、以下のものに限定されないが、ゴム用軟化剤を重合体溶液に加え、混合して、ゴム用軟化剤含有の重合体溶液としたものを脱溶媒する方法が好ましい。

【0033】

好ましい伸展油としては、以下に限定されないが、例えば、アロマ油、ナフテン油、パラフィン油等が挙げられる。

これらの中でも、環境安全上の観点、並びにオイルブリード防止及びウェットグリップ特性の観点から、IP346 法による多環芳香族 (PCA) 成分が 3 質量% 以下であるアロマ代替油が好ましい。アロマ代替油としては、Kautschuk Gummi Kunststoff 52 (12) 799 (1999) に示される TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES (Mild Extraction Solvate) 等の他、RAE (Residual Aromatic Extracts) が挙げられる。

【0034】

〔ゴム組成物のベール成形体の製造方法〕

本実施形態のゴム組成物のベール成形体の製造方法は、少なくとも共役ジエン単量体を溶液中で重合し、ゴム状重合体 (A) を得る工程と、得られたゴム状重合体 (A) を含む溶液に、チタン (C) を添加してゴム組成物を得る工程と、前記ゴム組成物を成形する工程を有する。

重合工程が、共役ジエンの重合工程及び / 又は共役ジエンと芳香族ビニルの共重合工程であって、(共)重合体を含む溶液中で、チタン (C) を含む化合物が水素添加触媒として機能することで、ゴム状重合体 (A) が生成することが好ましい態様の一つである。

【0035】

(ゴム状重合体 (A) の重合方法、及び水素添加方法)

ゴム状重合体 (A) は、ゴム状重合体 (A) の製造コストや、タイヤに用いた時の省燃費性や柔軟性の観点で、少なくとも共役ジエン単量体を重合、又は当該共役ジエン単量体とその他の単量体を共重合することにより得る。

ゴム状重合体 (A) 中の二重結合の一部又は大部分を水素化 (水素添加) することが好ましい。

ゴム状重合体 (A) 中の不飽和基としては、共役ジエン単量体単位のうち、所定のヨウ素価となるように水素添加せずに残した共役ジエン単量体単位が含まれることが好ましい。

【0036】

少なくとも共役ジエン単量体を重合又は共重合した後に水素添加する方法としては、例えば、国際公開第 96 / 05250 号公報、特開 2000 - 053706 号公報、国際公開第 2003 / 085010 号公報、国際公開第 2019 / 151126 号公報、国際公開第 2019 / 151127 号公報、国際公開第 2002 / 002663 号公報、国際公開第 2015 / 006179 号公報に記載されているように、種々の添加剤や条件のもとに、アニオン重合で共役ジエン単量体を重合、必要に応じてその他の単量体と共重合した後に水素添加する方法を適用することが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

(ゴム組成物中のチタン (C))

本実施形態のゴム組成物中のチタン (C) は、ゴム状重合体 (A) を製造時の触媒残渣であることが好ましい。

かかる場合、触媒としてのチタン (C) は、好ましくは水素添加触媒成分である。

ゴム状重合体 (A) の製造時に用いる水素添加触媒成分としては、本実施形態のゴム組成物中の金属量を、所定の量に調整し易い観点で、例えば、特開平 1 - 2 7 5 6 0 5 号公報、特開平 2 - 1 7 2 5 3 7 号公報、特開平 4 - 9 6 9 0 4 号公報、特開平 0 8 - 3 3 8 4 6 号公報、特開平 0 8 - 4 1 0 8 1 号公報、国際公開第 2 0 1 4 - 0 4 6 0 1 6 号公報、国際公開第 2 0 1 4 - 0 4 6 0 1 7 号公報、国際公開第 2 0 1 4 - 0 6 5 2 8 3 号公報、国際公開第 2 0 1 7 - 0 9 0 7 1 4 号公報、国際公開第 2 0 1 7 - 0 9 0 7 1 4 号公報に記載されている T i 化合物が好ましい。

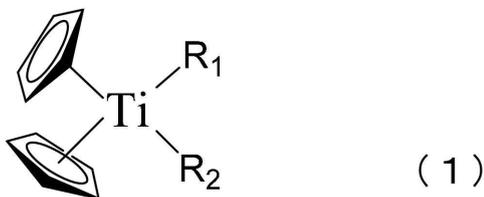
水素添加触媒成分としては、T i 化合物と、L i 化合物及び / 又は M g 化合物の混合物、あるいは反応物がより好ましい。水素添加速度の観点で、T i 化合物と L i 化合物の混合物、あるいは反応物がさらに好ましい。

【 0 0 3 8 】

前記 T i 化合物としては、下記式 (1) のチタノセンが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

【 化 1 】



【 0 0 4 0 】

(前記式 (1) 中、R₁、R₂は、C₁ ~ C₁₂の炭化水素基、アリーロキシ基、アルコキシル基、ハロゲン基、及び、カルボニル基からなる群より選択された基を表し、R₁、R₂は同一でも異なってもよい。)

【 0 0 4 1 】

前記 T i 化合物としては、高い水素添加速度の観点から、以下に限定されるものではないが、例えば、ビス (5 - シクロペンタジエニル) チタニウムジ (p - トリル)、ビス (5 - シクロペンタジエニル) チタニウムジ (フェニル)、ビス (5 - シクロペンタジエニル) チタニウムジ (3 , 4 - キシリル)、ビス (5 - シクロペンタジエニル) チタニウム (フルフルルオキシ) クロライド、ビス (5 - シクロペンタジエニル) チタニウムジクロライドが好ましいものとして挙げられる。

経済性の観点から、ビス (5 - シクロペンタジエニル) チタニウムジクロライドがより好ましい。

【 0 0 4 2 】

前記 L i 化合物としては、以下に限定されるものではないが、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、イソプロピルリチウム、n - ブチルリチウム、sec - ブチルリチウム、イソブチルリチウム、t - ブチルリチウム、n - ペンチルリチウム、n - ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、シクロペンタジエニルリチウム、m - トリルリチウム、p - トリルリチウム、キシリルリチウム、ジメチルアミノリチウム、ジエチルアミノリチウム、メトキシリチウム、エトキシリチウム、n - プロポキシリチウム、イソプロポキシリチウム、n - ブトキシリチウム、sec - ブトキシリチウム、t - ブトキシリチウム、ペンチルオキシリチウム、ヘキシルオキシリチウム、ヘプチルオキシリチウム、オクチルオキシリチウム、フェノキシリチウム、4 - メチルフェノキシリチウム、ベンジルオキシリチウム、及び 4 - メチルベンジルオキシリチウムが挙げられる。

【0043】

Mg化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、メチルマグネシウムプロマイド、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムプロマイド、フェニルマグネシウムクロライド、*t*-ブチルマグネシウムクロライド、及び*t*-ブチルマグネシウムプロマイドが挙げられる。

【0044】

(重合体製造工程時におけるチタン、アルミニウム量)

ゴム状重合体(A)の製造時に水素添加触媒成分として添加するチタン(C)の量は、水素添加前の重合体に対して、150ppm以下であることが好ましい。当該範囲であると、本実施形態のゴム組成物が含有するチタン(C)の含有量である3ppm以上200ppm以下の範囲に制御しやすくなる。

10

また、ゴム状重合体(A)の製造時に添加するアルミニウム(B)の量は、6ppm以下とすることが好ましい。当該範囲であると、本実施形態のゴム組成物が含有するアルミニウム(B)の含有量である2ppm未満に制御しやすくなる。実質、アルミニウムは添加しないことが、本実施形態のゴム組成物におけるアルミニウム(B)残渣を低減する観点でより好ましい。また、アルミニウムではなく、リチウムやマグネシウムを利用することで、アルミニウムの助触媒としての機能を補完することができる。

また、ムーニー粘度(ML粘度)上昇抑制、及び水素添加触媒の取扱い性・安全性の観点から、ゴム状重合体(A)の製造時に添加する水素添加触媒は、チタン(C)1モルに対し、アルミニウム(B)が0.05モル以下の含有量であることが好ましく、アルミニウム(B)が0.04モル以下の含有量であることがより好ましく、アルミニウム(B)が0.03モル以下の含有量であることがさらに好ましく、アルミニウム(B)を含まないことがさらにより好ましい。

20

【0045】

(ゴム組成物中のAl、Ti以外の金属量)

アルミニウム(B)やチタン(C)以外の金属として、本実施形態のゴム組成物中のリチウムの含有量は、本実施形態のゴム組成物の耐色変化性の観点から、60ppm以下が好ましく、50ppm以下がより好ましく、40ppm以下がさらに好ましく、30ppm以下がさらにより好ましい。一方、架橋した時の引張伸びの観点から、2ppm以上が好ましく、5ppm以上がより好ましく、10ppm以上がさらに好ましい。

30

【0046】

なお、上述したチタン(C)やリチウムの含有量は、化合物として含有していても、それぞれの元素の量である。

【0047】

また、本実施形態のゴム組成物中のチタン(C)が、水素添加触媒成分や重合触媒成分の残渣であるとき、当該ゴム組成物中においてチタン(C)は微分散し、また、特定が難しい化合物や複合体になり、ゴム組成物の物性に与える影響が大きい可能性がある。よって、ゴム組成物の物性に影響を与えないようにし、かつ、特性が難しくならないようにし、さらには、ゴム組成物の金型への密着を緩和する観点から、本実施形態のゴム組成物においては、チタン(C)は、粒子状に分散していることが好ましい。

40

【0048】

(添加剤の添加)

本実施形態のゴム組成物の製造の際には、ゴム状重合体(A)の重合工程の後に、本実施形態のゴム組成物中の金属量を所定の範囲に調整し易い観点から、失活剤、中和剤等を添加することが好ましい。

失活剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコールが挙げられる。

中和剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パ

50

ーサチック酸（炭素数 9 ~ 11 個で、10 個を中心とする、分岐の多いカルボン酸混合物）等のカルボン酸；無機酸の水溶液、炭酸ガスが挙げられる。

ゴム状重合体（A）の重合工程の後に、ゲル生成の防止や加工安定性の観点から、ゴム用安定剤を添加することが好ましい。

ゴム用安定剤としては、以下のものに限定されず、公知のものを用いることができるが、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン（以下「BHT」とも記す。）、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピネート、2-メチル-4,6-ビス[(オクチルチオ)メチル]フェノール等の酸化防止剤が好ましいものとして挙げられる。

【0049】

本実施形態のゴム組成物中には、必要に応じて、さらに各種添加剤を加えることができる。かかる添加剤としては、下記に示す充填剤、又はタッキファイヤーとしての樹脂成分等をマスターバッチとして成形前の工程で加えることができる。その場合、添加剤は15質量%以下であることが好ましい。

本実施形態のゴム組成物は、ゴム組成物の取扱い性や機械強度や、タイヤに用いた時の省燃費性や耐摩耗性のバランスの向上を図る観点から、ゴム状重合体（A）+アルミニウム（B）+チタン（C）+ゴム用軟化剤（D）の含有量が、85質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、97質量%以上であることがさらに好ましい。

【0050】

本実施形態のゴム組成物を製造する際には、ゴム状重合体（A）を溶液中で重合する工程を行った後、重合体溶液から溶媒を除去する。

重合体溶液から溶媒を除去する方法としては、例えば、フラッシング、スチームストリッピング、脱水後の乾燥コンベア、脱揮押出機、ドラムドライヤー、及び脱揮ニードラー等を利用する方法が挙げられる。

熱履歴が小さく、ゴム組成物中の金属量を、所望の量に調整し易い観点から、少なくとも、スチームストリッピングを用いる方法が好ましい。特に、窒素原子を含有するカップリング剤を用いたゴム状重合体（A）は、金属量の調整が難しいため、スチームストリッピングを用いる方法は、金属量の調整の観点から有用である。

スチームストリッピングやその前後の処理方法としては、以下に限定されるものではないが、例えば、特開平10-168101号公報、特開平10-204136号公報、国際公開第2013-146530号公報、特開2019-131810号公報等に記載されている方法が挙げられる。

【0051】

本実施形態のゴム組成物の製造方法においては、押出乾燥工程を実施する前段階として、重合体溶液から溶剤をスチームストリッピングにより除去する脱溶媒工程、重合体のスラリーからストリッピング水と分離して、含水クラムを取り出すスクリーニング工程を実施することが好ましい。

また、スチームストリッピングの前段階として、溶液濃度を上げるために、フラッシング工程を設けてもよい。

押出乾燥工程を実施する前段階として、重合体溶液から溶剤をスチームストリッピングにより除去する脱溶媒工程を実施することにより、溶剤を含まず、水分を含んだ多孔質の粒状のクラムが熱水中に分散したスラリーが得られる。

重合体のスラリーからストリッピング水と分離して含水クラムを取り出すスクリーニング工程を実施することにより、水分を含んだ多孔質の粒状のクラムを得ることができる。

また、必要により、ロール、スクリュウ圧縮絞り機等で脱水する絞り脱水工程を実施することが好ましい。これらの脱水工程により、押出乾燥工程の前段階で、含水率をより少なくした含水クラムを得ることができる。

【0052】

スチームストリッピングによって、本実施形態のゴム組成物中のチタン（C）の含有量を

10

20

30

40

50

3 ppm以上120 ppm以下に制御する方法としては、重合後のゴム状重合体(A)の溶液と、熱水又はスチームとを接触させる条件として、溶液投入圧力を調整する方法、スチームの圧力や温度や量を調整する方法、スチームにポリオキシアルキレンアルキルエーテルフォスフェート等のリン酸エステル又はその塩等の分散剤や、ノニルフェノキシポリエチレングリコールリン酸エステル又はその塩等の界面活性剤を加える方法、混合する際に用いる回転翼の形状や回転速度を調整する方法等が有用な方法として挙げられる。

【0053】

本実施形態のゴム組成物の製造の際には、経済性や金属の除去性のため、重合体溶液に、失活剤としてアルコール化合物を含有させることが好ましく、さらに、スチームストリッピングに際して加えられる分散剤や界面活性剤を予め添加しておくことがより好ましい。

10

【0054】

本実施形態のゴム組成物中のチタン(C)含有量を低減する場合の方法としては、例えば、ゴム状重合体(A)の重合後の重合体溶液に失活剤としてアルコール化合物をゴム状重合体(A)のモル数の0.5倍モル以上、好ましくは1.0倍モル以上を添加する方法、スチームストリッピング工程でスチーム/ポリマー溶液の体積比を0.1以上、好ましくは0.2以上とする方法、処理レートを下げる方法、重合体溶液中に重合体に対して界面活性剤を100 ppm以上、好ましくは200 ppmを添加する方法等が挙げられる。

【0055】

スチームストリッピング工程における回転翼は、線速5 m/s以上20 m/s以下が好ましく、線速10 m/s以上20 m/s以下がより好ましい。

20

【0056】

スチームストリッピング後は、国際公開第2013-146530号公報に記載のように、ゴム組成物を押出乾燥し、熱風乾燥する方法を実施することが好ましい。

これらにより、多孔質の粒状のクラムを得ることができる。

ゴム組成物中の金属や金属化合物の粒子径は、成形金型に対する汚染し難さ、ベール成形体からのゴム組成物の剥離耐性、及び架橋用ゴム組成物をシートにした時の平滑性のバランスの観点から、金属や金属化合物の粒子の体積総量100 vol%のうち、60 vol%以上が0.1~90 μmであることが好ましく、80 vol%以上が前記粒子径範囲であることがより好ましい。

ゴム組成物中の金属や金属化合物の粒子の粒子径は、金属又は金属化合物を含有するゴム組成物を不活性溶媒に溶解して得られる重合体溶液をレーザー回折式の粒度分布計で分析することにより測定できる。

30

クラムの粒径は、成形体からのゴム組成物の耐脱離性を得る観点や、乾燥時の耐飛散性の観点から、0.1 mm以上が好ましく、0.5 mm以上がより好ましい。

一方、クラム中の残存溶媒や水分の乾燥性や、ゴム組成物の成形後の成形体の耐膨張性の観点から、前記クラムの粒径は、30 mm以下が好ましく、20 mm以下がより好ましい。

クラムの粒径を調整する方法としては、溶剤を除去し乾燥する過程で調整する場合と、製造されたクラムを加工して調整する場合とがある。

溶剤を除去してクラムを乾燥する過程で調整する場合には、特に限定されないが、例えば、ゴム状重合体(A)の分子量や組成や構造を調整する方法、ゴム状重合体(A)の溶液に添加するゴム用軟化剤(D)の量を調整する方法、押出乾燥機のダイスの穴径を調整する方法、ゴム状重合体(A)の溶液を熱水に投入して脱溶剤する際の条件を調整する方法等が挙げられる。

40

製造されたクラムを加工して調整する場合は、特に限定されないが、例えば、クラムをふるい分けする方法、クラムをミキサーやグラニューレータで解砕、粉碎する方法を挙げられる。

【0057】

本実施形態のゴム組成物のクラムの比表面積は、取り扱い性の観点から、好ましくは0.7~3.2 m²/gであり、より好ましくは1.0~3.0 m²/gである。

50

クラムの比表面積が $0.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であると、成形される際に1個のクラムが成形体周囲のクラムと密着する面積も増えるため、クラムは成形体から剥がれにくくなる。クラムの比表面積が $3.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であると、成形された際に、クラム粒子はより高密度に圧縮されクラム間の空隙も抑えられるため成形体の膨張を抑えることができる。クラムの比表面積を前記範囲に調整する方法としては、特に限定されないが、例えば、クラムをふるい分けして、各ふるい分けしたクラムの組成を調整する方法が挙げられる。

【0058】

本実施形態のゴム組成物中の残存溶媒は、臭気やVOC削減の観点から、低い方が好ましい。5000ppm以下が好ましく、3000ppm以下がより好ましく、1500ppm以下がさらに好ましい。また、経済性のバランスの観点から、50ppmm以上が好ましく、150ppm以上がより好ましく、300ppm以上がさらに好ましい。

10

【0059】

(ベール成形体のゴム組成物中の水分)

本実施形態のベール成形体のゴム組成物中の水分は、0.05質量%以上1.5質量%以下が好ましい。

ゴム組成物中の水分は、溶媒除去後の乾燥時のゲル抑制や、粉体の生成による収率低下抑制の観点から、0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.2質量%以上がさらに好ましい。一方、ゴム組成物の結露抑制の観点から、1.5質量%以下が好ましく、1.0質量%以下がより好ましく、0.8質量%以下がさらに好ましい。

20

本実施形態のベール成形体のゴム組成物中の水分の含有量は、上述したクラム形状や乾燥工程の条件を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

【0060】

(成形体)

本実施形態のベール成形体は、上述した本実施形態のゴム組成物の成形体であり、取扱い性の観点から、ブロック状の成形体であることが好ましい。

本実施形態のベール成形体は、 $1,000 \text{ cm}^3$ 以上のブロック状(ベール)成形体がさらに好ましい。また、17.5kgから35kgの直方体型のベール成形体であることがさらに好ましい。

【0061】

本実施形態のベール成形体の成形方法としては、クラムを圧縮する方法や、シートを作製してシートを重ねて圧縮する方法があるが、成形方法としては、比表面積が $0.7 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 3.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるクラムを作製し、クラムを圧縮成形する方法が好ましい。成形性の観点から、成形前に、クラムをふるい分ける工程をさらに実施することが好ましい。クラムを圧縮成形する際にクラム同士が密着するため、成形体の比表面積は、クラムの比表面積に比べて低くなる。圧縮成形時のクラムの密着性は、ゴム状重合体(A)の分子量や組成や構造、ゴム用軟化剤組成、圧縮時の温度、圧力によって調整することができる。例えば、クラムの密着性を上げてベールの比表面積を下げたい場合には、ゴム状重合体(A)の分子量を下げる、ゴム用軟化剤量を増やす、圧縮時の温度及び圧力を上げる条件が好ましい。

30

40

【0062】

本実施形態のベール成形体の比表面積は、好ましくは $0.005 \sim 0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、より好ましくは、フィルム包装性の観点から $0.01 \sim 0.04 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。ベール成形体の比表面積が $0.005 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることによりベールの膨張が抑えられ、ベール成形体の比表面積が $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることによりベール成形体からのクラムの剥離が低減するため好ましい。

ベール成形体の比表面積はBET法により求めることができる。

通常、大きなサイズのベール成形体の比表面積は、位置によって異なる傾向にあるため、ベール成形体の中央部付近から採取することが好ましい。

【0063】

50

本実施形態のゴム組成物クラムは、ベール成形体に成形する前に、粒径別にふるい分けした後に、適切な量比で混合することが好ましい。

脱溶剤後のクラムをそのまま用いて成形されたベール成形体の比表面積が上記範囲の上限を超える場合は、ふるい分けされたクラムのうち、大粒径のクラム組成を増やして小粒径のクラム組成を減らすことが好ましく、下限に満たない場合は大粒径のクラム組成を減らして、小粒径のクラムを増やすことが好ましい。

【0064】

本実施形態のベール成形体の成形圧縮圧力は、好ましくは3～30MPaであり、より好ましくは10～20MPaである。成形時の圧縮圧力が30MPa以下であると装置をコンパクトに設計することができ、設置効率がよい。成形時の圧縮圧力が3MPa以上であると成形性が良好である。成形性がよい場合は、ベール成形体の表面が滑らかで、成形工程以降での重合体の剥離が無く、成形後の膨張が抑えられる傾向にある。

10

【0065】

成形時のゴム組成物の温度は30～120℃が好ましく、より好ましくは残溶剤低減と熱劣化抑制の観点から50～100℃である。

成形時のゴム組成物の温度が30℃以上では、成形性が良好であり、一方で、温度が120℃以下では、ゴム組成物の熱劣化によるゲル生成が抑えられるため好ましい。

成形時の温度及び圧力は高い程、ベール成形体の比表面積は小さくなる。

成形時の保圧時間は、好ましくは3～30秒で、より好ましくは5～20秒である。圧縮時の保圧時間が30秒以下では生産効率がよく、5秒以上では成形性が良好である。

20

【0066】

ベール成形体同士の密着を避けるために、本実施形態のベール成形体は、樹脂フィルム（包装シート）で包装することが好ましい。

フィルムの樹脂の種類は、例えば、ポリエチレン、エチレン共重合体樹脂、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、PETを用いることができる。

成形体の運搬時の取扱い性や、包装シートとベール成形体の間に結露が発生し難い観点から、ベール成形体に対する包装シートの密着性が良いことが好ましい。

本実施形態のベール成形体は、例えば、運送用の容器に収納される用途に用いる。成形後1日経過後のベール成形体の膨張率が5%未満であると、容器への収納性が良好であり、好ましい。

30

【0067】

〔架橋用ゴム組成物〕

本実施形態のベール成形体のゴム組成物は、高い機械強度等の観点から、架橋剤を添加し、架橋用ゴム組成物とし、架橋後に架橋体とし、種々の用途に用いられることが好ましい。

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、上述した本実施形態のゴム組成物と、架橋剤を少なくとも含み、更に必要に応じて、その他のゴム成分、充填剤等を含むことができる。

その他のゴム成分としては、特に限定されるものではなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、スチレン-ブタジエンゴム（乳化重合タイヤや溶液重合タイプ）、天然ゴム、ポリイソブレン、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム（EPDM）、ブチルゴム、多硫化ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。

40

これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0068】

本実施形態の架橋用ゴム組成物中の、前記ゴム状重合体（A）とその他のゴム成分の合計量であるゴム総量に対するゴム状重合体（A）の含有量は、本発明の効果を発揮させる観点から、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましく、80質量%以上であることがさらにより好ましい。

50

【 0 0 6 9 】

また、本実施形態の架橋用ゴム組成物においては、補強性を向上させること等を目的として、必要に応じて、充填剤を添加することができる。

充填剤の配合量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ゴム状重合体(A)とその他のゴムの合計であるゴム成分100質量部に対し、10~100質量部が好ましく、20~80質量部がより好ましい。

充填剤の配合量が10質量部以上であることにより、充填剤を配合したことによる補強性向上の効果が得られ、また、100質量部以下であることにより、タイヤにした時の省燃費性の大幅な低下を回避しつつ、良好な作業性を保持することができる。

【 0 0 7 0 】

充填剤としては、特に制限はなく、カーボンブラック、シリカ、水酸化アルミニウム、クレー、アルミナ、タルク、マイカ、カオリン、ガラスパルーン、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム等が挙げられるが、これらの中でも、カーボンブラックを用いることが好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

カーボンブラックとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、FEF、GPF、SRF、HAF、N339、IISAF、ISAF、SAF等が挙げられる。これらは、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N2SA、JIS K6217-2:2001に準拠して測定する)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

本実施形態の架橋用ゴム組成物を省燃費タイヤトレッド用組成物として用いる場合には、充填剤として、沈降性シリカが好適に用いられる。

【 0 0 7 1 】

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、充填剤の分散性の改善や架橋体の引張物性強度の観点から、シランカップリング剤を含んでもよい。

シランカップリング剤は、ゴム成分と無機充填剤との相互作用を緊密にする機能を有しており、ゴム成分及びシリカ系無機充填剤のそれぞれに対する親和性又は結合性の基を有しており、硫黄結合部分とアルコキシシリル基又はシラノール基部分とを一分子中に有する化合物が好ましい。

このような化合物としては、以下に限定されないが、例えば、ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-テトラスルフィド、ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-ジスルフィド、ビス-[2-(トリエトキシシリル)-エチル]-テトラスルフィド、S-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]オクタンチオエート及びS-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]オクタンチオエートと[(トリエトキシシリル)-プロピル]チオールの縮合物、少なくとも1個のチオール(-SH)官能基(メルカプトシランと称する)及び/又は、少なくとも1個のマスクトチオール基を担持するシラン類が挙げられる。

本実施形態の架橋用ゴム組成物中のシランカップリング剤の含有量は、上述した充填剤100質量部に対して、0.1質量部以上30質量部以下が好ましく、0.5質量部以上20質量部以下がより好ましく、1.0質量部以上15質量部以下がさらに好ましい。シランカップリング剤の含有量が上記範囲であると、シランカップリング剤による上記添加効果を一層顕著なものにできる傾向にある。

【 0 0 7 2 】

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、架橋剤を含有する。

前記架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硫黄系架橋剤、有機過酸化物系架橋剤、無機架橋剤、ポリアミン架橋剤、樹脂架橋剤、硫黄化合物系架橋剤、オキシム-ニトロソアミン系架橋剤等が挙げられ、これらを併用してもよい。

10

20

30

40

50

なお、タイヤ用ゴム組成物としては、これらの中でも硫黄系架橋剤（加硫剤）がより好ましい。特に硫黄がさらに好ましい。

【0073】

本実施形態の架橋用ゴム組成物中の架橋剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下である。架橋剤の含有量は、高い引張強度や高い架橋速度の観点で、ゴム成分100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、1.5質量部以上がさらに好ましい。一方、架橋ムラの抑制や高い引張強度の観点で、20質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましく、3質量部以下がさらに好ましい。

なお、ゴム成分とは、上述したゴム状重合体（A）、及びその他のゴム成分も含む。

10

【0074】

本実施形態の架橋用ゴム組成物には、加硫剤に更に、加硫促進剤を併用することもできる。

前記加硫促進剤としては、例えば、グアニジン系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、チウラム系、ジチオカルバメート系、ザンテート系等の化合物が挙げられる。

【0075】

また、本実施形態の架橋用ゴム組成物には、上述した成分以外の、その他の軟化剤、充填剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、滑剤等の各種添加剤を用いてもよい。

20

その他の軟化剤としては、公知の軟化剤を用いることができる。

その他の充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウムが挙げられる。

耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、潤滑剤としては、それぞれ公知の材料を用いることができる。

【0076】

（架橋用ゴム組成物の混練り方法）

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、上述した本実施形態のゴム組成物、架橋剤、さらに必要に応じてシリカ系無機充填剤、カーボンブラックやその他の充填剤、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤等の各種添加剤を混合することにより製造することができる。

30

混合する方法は、以下の方法に限定されないが、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸スクリュ-押し出機、2軸スクリュ-押し出機、多軸スクリュ-押し出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法が挙げられる。

これらのうち、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出機を用いた溶融混練法が、生産性、良混練性の観点から好ましい。

また、ゴム成分とその他の充填剤、シランカップリング剤、及び添加剤とを一度に混練する方法、複数の回数に分けて混合する方法のいずれも適用可能である。

【0077】

〔ゴム組成物、及び成形体の用途〕

40

本実施形態のゴム組成物及び架橋用ゴム組成物は、例えば、タイヤ部材、自動車の内装及び外装品、防振ゴム、ベルト、履物、発泡体、各種工業用品用途等に利用できる。

これらの中でも、タイヤ部品に好適に用いられる。

タイヤ部材としては、例えば、省燃費タイヤ、オールシーズンタイヤ、高性能タイヤ、スノー用タイヤ、スタッドレスタイヤ等の各種タイヤ：トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ各部位への利用が可能である。特に、タイヤ部材としては、加硫物としたときに耐摩耗性能、省燃費性、ウェットスキッド抵抗性及びスノー性能とのバランスに優れているため、省燃費タイヤや高性能タイヤ用、スノー用タイヤのタイヤトレッド用として好適に用いられる。

タイヤを製造する方法としては、慣用の方法を用いることができる。例えば、タイヤ成形

50

用ドラム上に未加硫の架橋用ゴム組成物及びタイヤコードよりなる群から選択される少なくとも1つからなるカーカス層、ベルト層、トレッド層等の通常タイヤ製造に用いられる部材を順次貼り重ね、ドラムを抜き去ってグリーンタイヤとする。次いで、このグリーンタイヤを常法に従って加熱加硫することにより、所望のタイヤ（例えば、空気入りタイヤ）を製造することができる。

【実施例】

【0078】

以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて、本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態は以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

実施例及び比較例における各種の物性は下記に示す方法により測定した。

10

【0079】

〔ゴム状重合体（A）の物性〕

（水素添加前のゴム状重合体（A）の重量平均分子量（Mw））

ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用した検量線に基づいて、水素添加前のゴム状重合体の重量平均分子量（Mw）を求めた。

溶離液は5mmol/Lのトリエチルアミン入りTHF（テトラヒドロフラン）を使用した。

カラムは、ガードカラム：東ソー社製の商品名「TSK guard column Super H-H」、カラム：東ソー社製の商品名「TSK gel Super H5000」、「TSK gel Super H6000」、「TSK gel Super H7000」を使用した。

20

オープン温度40、THF流量0.6mL/分の条件で、RI検出器（東ソー社製の商品名「HLC8020」）を用いた。測定用の試料10mgを20mLのTHFに溶解して測定溶液とし、測定溶液20μLをGPC測定装置に注入して測定した。

【0080】

（水素添加前のゴム状重合体（A）の重合体ムーニー粘度）

水素添加前のゴム状重合体を試料として、ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「VR1132」）を用い、ISO 289に準拠し、L形ローターを用いてムーニー粘度を測定した。

30

測定温度は100とした。

まず、試料を1分間試験温度で予熱した後、ローターを2rpmで回転させ、4分後のトルクを測定してムーニー粘度（ML(1+4)）とした。

【0081】

（ゴム状重合体（A）の変性率）

ゴム状重合体（A）の変性率をカラム吸着GPC法で以下のとおり測定した。窒素原子含有官能基で変性したゴム状重合体がカラムに吸着する特性を利用し、測定した。

ゴム状重合体及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液を、ポリスチレン系カラムで測定したクロマトグラムと、シリカ系カラムで測定したクロマトグラムと、の差分よりシリカ系カラムへの吸着量を測定し、変性率を求めた。

40

具体的には、以下に示すとおりである。

試料溶液の調製：

ゴム状重合体10mg及び標準ポリスチレン5mgを20mLのTHFに溶解させて、試料溶液とした。

ポリスチレン系カラムを用いたGPC測定条件：

5mmol/Lのトリエチルアミン入りTHFを溶離液として用い、試料溶液20μLを装置に注入して測定した。カラムは、ガードカラム：東ソー社製の商品名「TSK guard column Super H-H」、カラム：東ソー社製の商品名「TSK gel Super H5000」、「TSK gel Super H6000」、「TSK gel Super H7000」を使用した。カラムオープン温度40、THF流量0.6mL

50

ノ分の条件で、RI検出器（東ソー社製 HLC8020）を用いて測定しクロマトグラムを得た。

シリカ系カラムを用いたGPC測定条件：

東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」を使用して、THFを溶離液として用い、試料溶液50 μ Lを装置に注入し、カラムオープン温度40、THF流量0.5mL/分の条件で、RI検出器を用いてクロマトグラムを得た。カラムは、商品名「Zorbax PSM-1000S」、「PSM-300S」、「PSM-60S」を接続して使用し、その前段にガードカラムとして商品名「DIOL 4.6 \times 12.5mm 5micron」を接続して使用した。

変性率の計算方法：

ポリスチレン系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を100として、試料のピーク面積をP1、標準ポリスチレンのピーク面積をP2、シリカ系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を100として、試料のピーク面積をP3、標準ポリスチレンのピーク面積をP4として、下記式より変性率（%）を求めた。

$$\text{変性率（\%）} = [1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$$

（ただし、P1 + P2 = P3 + P4 = 100）

【0082】

（水素添加前のゴム状重合体（A）の結合スチレン量）

試料として、水素添加前のゴム状重合体100mgを、クロロホルムで100mLにメスアップし、溶解して測定サンプルとした。スチレンのフェニル基による紫外線吸収波長（254nm付近）の吸収量により、試料である水素添加前のゴム状重合体100質量%に対しての結合スチレン量（質量%）を測定した

測定装置：島津製作所社製の分光光度計「UV-2450」を使用した。

【0083】

（水素添加前のゴム状重合体（A）のブタジエン部分のマイクロ構造（1,2-ビニル結合量））

試料として、水素添加前のゴム状重合体50mgを、10mLの二硫化炭素に溶解して測定サンプルとした。

溶液セルを用いて、赤外線スペクトルを600~1000 cm^{-1} の範囲で測定して、所定の波数における吸光度によりハンプトンの方法（R. R. Hampton, Analytical Chemistry 21, 923 (1949)に記載の方法）の計算式に従い、ブタジエン部分のマイクロ構造、すなわち、1,2-ビニル結合量（mol%）を求めた。

測定装置：日本分光社製のフーリエ変換赤外分光光度計「FT-IR230」を使用した。

【0084】

（ゴム状重合体（A）のスチレンブロック量）

スチレン構造単位が8個以上連なった連鎖をスチレンブロックとし、次のように求めた。重クロロホルムを溶媒として測定した400MHzの ^1H -NMRスペクトルから、以下の（a）の各化学シフト範囲の積分値割合を求め、ゴム状重合体中に含まれるスチレンブロックの含量を求めた。

（a）芳香族ビニル化合物連鎖8以上：6.00 S < 6.68

【0085】

（ゴム状重合体（A）のヨウ素価）

「JISK 0070:1992」に記載の方法に準じてゴム状重合体（A）のヨウ素価を算出した。

【0086】

（ゴム状重合体（A）の結合スチレン量（水添後）、エチレン構造、共役ジエン単量単位）

試料として、ゴム状重合体（A）を用いて、 ^1H -NMR測定によって、結合スチレン量

10

20

30

40

50

(水添後)、エチレン構造、共役ジエン単量単位量を測定した。 ^1H -NMR測定の条件を以下に記す。

<測定条件>

測定機器 : JNM-LA400 (JEOL製)

溶媒 : 重水素化クロロホルム

測定サンプル : ゴム状重合体

サンプル濃度 : 50 mg/mL

観測周波数 : 400 MHz

化学シフト基準 : TMS (テトラメチルシラン)

パルスディレイ : 2.904 秒

スキャン回数 : 64 回

パルス幅 : 45°

測定温度 : 26

10

【0087】

〔ゴム組成物の物性〕

(ゴム組成物の金属含有量 (Al量、Ti量))

後述する実施例及び比較例で得られたゴム組成物を、誘導結合プラズマ (ICP, Inductivity Coupled Plasma, 株式会社島津製作所製、装置名: ICP S-7510) を用いた元素分析を通じて、ゴム組成物中のアルミニウム含有量 (Al量、単位 ppm)、チタン含有量 (Ti量、単位 ppm)、を測定した。

20

【0088】

(ゴム組成物の水分量)

ゴム組成物 50 g を、150 に加熱した熱風乾燥機に入れ、3時間乾燥し、乾燥前後のゴム組成物の質量の差を測定することで、ゴム組成物の水分量を求めた。

【0089】

〔ゴム組成物の成形体の評価〕

(ゴム組成物溶液の脱溶剤方法)

<脱溶剤条件1>

スチームストリッピングを想定し、50 L の容器に90 の温水20 L を入れ、ホモジナイザー (ホモミクサー MARK II (PRIMIX 株式会社、商品名、0.2 kW) を用いて回転数 1000 rpm で攪拌しながら重合体溶液を毎分 200 g の速さで30分間滴下し、滴下終了後も30分間、攪拌を継続することで脱溶剤を行った。温水中に生成したゴム組成物のクラムを乾燥させ、ゴム組成物のクラムを得た。

30

【0090】

<脱溶剤条件2>

スチームストリッピングを想定し、50 L の容器に90 の温水20 L を入れ、ホモジナイザー (ホモミクサー MARK II (PRIMIX 株式会社、商品名、0.2 kW) を用いて回転数 1200 rpm で攪拌しながら重合体溶液を毎分 200 g の速さで30分間滴下し、滴下終了後も30分間、攪拌を継続することで脱溶剤を行った。温水中に生成したゴム組成物のクラムを乾燥させ、ゴム組成物のクラムを得た。

40

【0091】

(ゴム組成物のベールの成形方法)

寸法が長辺 210 mm、短辺 105 mm、深さ 200 mm の直方型容器に、上記方法で調製されたクラムを60 に加温した後に充填し、シリンダーで 3.5 MPa の圧力を10秒間かけて圧縮し、ゴム組成物のベールを得た。

【0092】

(評価: ゴム組成物の耐ムニー粘度上昇)

下記条件でゴム組成物のムニー粘度を測定した。

ムニー粘度計 (上島製作所社製の商品名「VR1132」) を用い、ISO 289 に準拠し、L形ローターを用いてムニー粘度を測定した。

50

測定温度は100とした。

まず、試料を1分間試験温度で予熱した後、ローターを2rpmで回転させ、4分後のトルクを測定してムーニー粘度(ML(1+4))とした。

ゴム組成物を得た後、4時間以内に測定したムーニー粘度と、1ヶ月間25、湿度30%で保管した後のムーニー粘度の差をMLとして評価した。

MLが0以上4未満であれば、4以上8未満であれば○、8以上15未満であれば、15以上であれば×とした。

実用上15未満であることが必要であり、8未満であることが好ましい。

【0093】

(評価：成形金型の耐汚染性)

前記条件によってベール成形体を10回成形した際に、前記直方型容器に、金属もしくはクラムが合計5g以上付着している回数を評価した。金属もしくはクラムが合計5g以上付着している回数が0回であれば、1~2回であれば、3回~4回であれば、5回以上であれば×とした。実用上4回以下である必要があり、2回以下であることが好ましい。

10

【0094】

(評価：ベール成形体からのゴム組成物の耐剥離性)

前記条件によって成形したベール成形体を用いて、ベール落下試験によりベール成形体から剥がれ落ちたクラムの量を求めた。

具体的には、ベール成形体を高さ100cmから垂直にコンクリート床面に落下させた時にベール成形体から剥がれ落ちたクラムの量を測定した。

この剥がれ落ちたクラムの量が少ないほど、実際の製造工程の成形工程以降で、ベール成形体から剥がれ落ちるクラムの量も少ないので好ましい。

この量がベール成形体全量の0.05質量%未満であると、0.05質量%以上0.1質量%未満であると○、0.01質量%以上0.2質量%未満であると、0.2質量%以上であれば×とした。

実用上0.2質量%未満である必要があり、0.1質量%未満であることが好ましい。

20

【0095】

(評価：ベール成形体の包装シートへの密着性)

鉄板上にポリエチレンフィルムを接着し、ポリエチレンフィルム上に前記ベール成形体を載せ、外気温25、湿度50%で5kgの荷重を掛けて72時間放置後、ポリエチレンフィルムとベール成形体の密着性を評価した。

具体的には、前記鉄板上のベール成形体を静置している状態から徐々に鉄板を傾けていき、最終的に鉄板と地面の角度が90度になるまで傾け、その状態で静置した。

地面と鉄板の角度が90度の状態で10秒以上ベール成形体が落下しない場合、地面と鉄板の角度が90度の状態で1秒以上10秒未満の間にベール成形体が落下した場合○、地面と鉄板の角度が75度以上90度未満で落下した場合や、90度になってから1秒未満で落下した場合、地面と鉄板の角度が0度以上75度未満で落下した場合×とした。

実用上地面と鉄板の角度が75度以上まではベール成形体が落下しないこと必要である。

30

【0096】

(水素添加触媒、ゴム状重合体(A)、ゴム組成物の調製)

(水素添加触媒の調製)

後述する実施例及び比較例において、ゴム状重合体を調製する際に用いる水素添加触媒を、下記の方法により調製した。

<製造例1>

窒素置換した反応容器に乾燥及び精製したシクロヘキサン2リットルを仕込み、そこにビス(5-シクロペンタジエニル)チタニウムジ-(p-トリル)40ミリモルと分子量が約1,000の1,2-ポリブタジエン(1,2-ビニル結合量約85%)150グラムを溶解した。その後、n-ブチルリチウム60ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を反応容器に添加して、室温で5分反応させ、直ちにn-ブタノール40ミリモルを添加して

40

50

攪拌することで水素添加触媒 (TC - 1) を得た。得られた触媒は室温で保存した。

【0097】

< 製造例 2 >

窒素置換した反応容器に乾燥及び精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ビス (5 - シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド 100 ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 200 ミリモルを含む n - ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させ水素添加触媒 (TC - 2) を得た。

【0098】

(ゴム状重合体 (A) の重合)

< (重合例 1) 水素添加前のゴム状重合体 (S) >

内容積 40 L で、攪持機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1, 3 - ブタジエンを 2, 160 g、スチレンを 300 g、シクロヘキサンを 21, 000 g、極性物質として、テトラヒドロフラン (THF) を 30 mmol と 2, 2 - ビス (2 - オキソラニル) プロパンを 3.6 mmol、反応器へ入れ、反応器内温を 46 に保持した。

重合開始剤として、n - ブチルリチウムを 23.9 mmol を前記反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、反応器中のモノマーコンバージョンが 98% に達した後に、1, 3 - ブタジエンを 540 g 添加し、反応させた。

最終的な反応器内の温度は、76 に達した。この反応温度ピーク到達後から 2 分後に、反応器に N - ベンジリデン - 3 - (トリメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン (化合物 1) を 9.0 mmol 添加し、20 分間、カップリング反応を実施した。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを 5.5 mmol を添加しゴム状重合体溶液 (SS) を得た。

水素添加前のゴム状重合体溶液を一部抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、水素添加前のゴム状重合体 (S) を得た。

分析した結果を表 1 に示す。

【0099】

< (重合例 2) 水素添加前のゴム状重合体 (T) >

内容積 40 L で、攪持機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1, 3 - ブタジエンを 2, 100 g、スチレンを 780 g、シクロヘキサンを 21, 000 g、極性物質として、テトラヒドロフラン (THF) を 30 mmol と 2, 2 - ビス (2 - オキソラニル) プロパンを 15.4 mmol、反応器へ入れ、反応器内温を 42 に保持した。

重合開始剤として、n - ブチルリチウムを 21.1 mmol を前記反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、反応器中のモノマーコンバージョンが 98% に達した後に、1, 3 - ブタジエンを 120 g 添加し、反応させた。

最終的な反応器内の温度は、78 に達した。この反応温度ピーク到達後から 2 分後に、反応器に N - ベンジリデン - 3 - (トリメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン (化合物 1) を 7.9 mmol 添加し、20 分間、カップリング反応を実施した。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを 4.8 mmol を添加しゴム状重合体溶液 (TS) を得た。

水素添加前のゴム状重合体溶液を一部抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、水素添加前のゴム状重合体 (T) を得た。

分析した結果を表 1 に示す。

【0100】

< (重合例 3) 水素添加前のゴム状重合体 (U) >

内容積 40 L で、攪持機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、スチレンを 450 g、シクロヘキサンを 21

10

20

30

40

50

、000 g、極性物質として、テトラヒドロフラン（THF）を30 mmolと2,2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを6.2 mmol、反応器へ入れ、反応器内温を44に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウムを24.4 mmolを前記反応器に供給した。重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、反応器中のモノマーコンバージョンが98%に達した後に、1,3-ブタジエンを2,220 g添加し、添加完了から1分後にスチレンを120 g添加し、反応させた。

最終的な反応器内の温度は、78に達した。この反応温度ピーク到達後から2分後に、反応器にN-ベンジリデン-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン（化合物1）を9.1 mmol添加し、20分間、カップリング反応を実施した。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを5.6 mmolを添加しゴム状重合体溶液（US）を得た。

水素添加前のゴム状重合体溶液（US）を一部抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、水素添加前のゴム状重合体（U）を得た。

分析した結果を表1に示す。

【0101】

<（重合例4）水素添加前のゴム状重合体（V）>

内容積40Lで、攪持機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1,3-ブタジエンを3,000 g、シクロヘキサンを21,000 g、極性物質として、テトラヒドロフラン（THF）を30 mmolと2,2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを4.5 mmol、反応器へ入れ、反応器内温を41に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウムを30.0 mmolを前記反応器に供給した。重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は、80に達した。この反応温度ピーク到達後から2分後に、反応器にN-ベンジリデン-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン（化合物1）を11.2 mmol添加し、20分間、カップリング反応を実施した。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを6.9 mmolを添加しゴム状重合体溶液（VS）を得た。

水素添加前のゴム状重合体溶液を一部抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、水素添加前のゴム状重合体（V）を得た。

分析した結果を表1に示す。

【0102】

<（重合例5）水素添加前のゴム状重合体（W）>

内容積40Lで、攪持機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1,3-ブタジエンを2,160 g、スチレンを300 g、シクロヘキサンを21,000 g、極性物質として、テトラヒドロフラン（THF）を30 mmolと2,2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを1.4 mmol、反応器へ入れ、反応器内温を48に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウムを12.2 mmolを前記反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、反応器中のモノマーコンバージョンが98%に達した後に、1,3-ブタジエンを540 g添加し、反応させた。

最終的な反応器内の温度は、73に達した。この反応温度ピーク到達後から2分後に、反応器にN-ベンジリデン-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン（化合物1）を4.5 mmol添加し、20分間、カップリング反応を実施した。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを3.0 mmolを添加しゴム状重合体溶液（WS）を得た。

水素添加前のゴム状重合体溶液を一部抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、水素添加前のゴム状重合体（W）を得た。

分析した結果を表1に示す。

【0103】

< (重合例6) 水素添加前のゴム状重合体 (X) >

内容積40Lで、攪持機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1,3-ブタジエンを2,160g、スチレンを300g、シクロヘキサンを21,000g、極性物質として、テトラヒドロフラン (THF) を30mmolと2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを3.6mmol、反応器へ入れ、反応器内温を46℃に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウムを23.9mmolを前記反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、反応器中のモノマーコンバージョンが98%に達した後に、1,3-ブタジエンを540g添加し、反応させた

10

。最終的な反応器内の温度は、76℃に達した。この反応温度ピーク到達後から2分後に、反応器にトリメトキシメチルシラン(化合物2)を9.0mmol添加し、20分間、カップリング反応を実施した。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを5.5mmolを添加しゴム状重合体溶液(XS)を得た。

水素添加前のゴム状重合体溶液を一部抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、水素添加前のゴム状重合体(X)を得た。

分析した結果を表1に示す。

【0104】

(ゴム組成物の調製)

20

< (実施例1) ゴム組成物 (SH-1) >

前記(重合例1)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(SS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で70ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85℃で水素添加反応を50分間行い、ゴム状重合体(S-1)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は85であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを3.0g添加した後、ゴム組成物溶液6000g分を、前記<脱溶剤条件1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し

30

、ゴム組成物(SH-1)を得た。

分析した結果を表2に示す。

【0105】

< (実施例2) ゴム組成物 (SH-2) >

前記(重合例1)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(SS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で70ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85℃で水素添加反応を100分間行い、ゴム状重合体(S-2)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は38であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを3.0g添加した後、ゴム組成物溶液6000g分を前記<脱溶剤条件1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、

40

ゴム組成物(SH-2)を得た。

分析した結果を表2に示す。

【0106】

< (実施例3) ゴム組成物 (SH-3) >

前記(重合例1)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(SS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で110ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度90℃で水素添加反応

50

を50分間行い、ゴム状重合体(S-3)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は85であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを3.0g添加した後、ゴム組成物溶液6000g分を、前記<脱溶剤条件1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物(SH-3)を得た。

分析した結果を表2に示す。

【0107】

<(実施例4)ゴム組成物(SH-4)>

前記(重合例1)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(SS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で60ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85で水素添加反応を60分間行い、ゴム状重合体(S-4)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は85であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを3.0g添加した後、ゴム組成物溶液6000g分を、前記<脱溶剤条件2>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物(SH-4)を得た。

分析した結果を表2に示す。

【0108】

<(実施例5)ゴム組成物(TH-1)>

前記(重合例2)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(TS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で70ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85で水素添加反応を60分間行い、ゴム状重合体(T-1)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は70であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを3.0g添加した後、ゴム組成物溶液6000g分を、前記<脱溶剤条件1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物(TH-1)を得た。

分析した結果を表2に示す。

【0109】

<(実施例6)ゴム組成物(SH-5)>

前記(重合例1)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(SS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で70ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85で水素添加反応を100分間行い、ゴム状重合体(S-5)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は38であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを3.0g添加し、同時にSRAEオイル(JX日鉱日石エネルギー社製JOMOプロセスNC140)を150g添加し混合した後、ゴム組成物溶液6000g分を、前記<脱溶剤条件1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物(SH-5)を得た。

分析した結果を表2に示す。

【0110】

<(実施例7)ゴム組成物(SH-6)>

10

20

30

40

50

前記（重合例 1）で得た水素添加前のゴム状重合体溶液（SS）に、前記（製造例 1）で調製した水素添加触媒（TC-1）を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 70 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 50 分間行い、ゴム状重合体（S-6）を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 85 であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを 12.6 g と、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを 3.0 g 添加し、同時にステアリン酸を 6 g 添加した後、ゴム組成物溶液 6000 g 分を、前記<脱溶剤条件 1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物（SH-6）を得た。分析した結果を表 3 に示す。

10

【0111】

<（実施例 8）ゴム組成物（SH-7）>

前記（重合例 1）で得た水素添加前のゴム状重合体溶液（SS）に、前記（製造例 1）で調製した水素添加触媒（TC-1）を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 70 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 50 分間行い、ゴム状重合体（S-7）を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 85 であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを 12.6 g と、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを 3.0 g 添加した後、ゴム組成物溶液 6000 g 分を、前記<脱溶剤条件 1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施したが、前記（実施例 1）に比べ半分の時間で取り出し、ゴム組成物（SH-7）を得た。分析した結果を表 3 に示す。

20

【0112】

<（実施例 9）ゴム組成物（TH-2）>

前記（重合例 2）で得た水素添加前のゴム状重合体溶液（TS）に、前記（製造例 1）で調製した水素添加触媒（TC-1）を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 70 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 40 分間行い、ゴム状重合体（T-2）を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 129 であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを 12.6 g と、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを 3.0 g 添加した後、ゴム組成物溶液 6000 g 分を、前記<脱溶剤条件 1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物（TH-2）を得た。分析した結果を表 3 に示す。

30

【0113】

<（実施例 10）ゴム組成物（SH-8）>

前記（重合例 1）で得た水素添加前のゴム状重合体溶液（SS）に、前記（製造例 1）で調製した水素添加触媒（TC-1）を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 69 ppm 添加し、さらに前記（製造例 2）で調製した水素添加触媒（TC-2）を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 1 ppm（アルミニウム基準で 2 ppm）添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 50 分間行い、ゴム状重合体（S-8）を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 85 であった。

40

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを 12.6 g と、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを 3.0 g 添加した後、ゴム組成物溶液 6000 g 分を、前記<脱溶剤条件 2>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し

50

、ゴム組成物 (S H - 8) を得た。
分析した結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 4 】

< (実施例 1 1) ゴム組成物 (W H - 1) >

前記 (重合例 5) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (W S) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (T C - 1) を、水素添加前のゴム状重合体 1 0 0 質量部当たり、チタン基準で 7 0 p p m 添加し、水素圧 0 . 8 M P a 、平均温度 8 0 で水素添加反応を 7 0 分間行い、ゴム状重合体 (W - 1) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 8 5 であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n - オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネートを 1 2 . 6 g と、4 , 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾールを 3 . 0 g 添加した後、同時に S R A E オイル (J X 日鉱日石エネルギー社製 J O M O プロセス N C 1 4 0) を 1 0 5 0 g 添加し混合した後、ゴム組成物溶液 6 0 0 0 g 分を、前記 < 脱溶剤条件 1 > の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物 (W H - 1) を得た。

分析した結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 5 】

< (実施例 1 2) ゴム組成物 (X H - 1) >

前記 (重合例 6) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (X S) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (T C - 1) を、水素添加前のゴム状重合体 1 0 0 質量部当たり、チタン基準で 7 0 p p m 添加し、水素圧 0 . 8 M P a 、平均温度 8 0 で水素添加反応を 7 0 分間行い、ゴム状重合体 (X - 1) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 8 5 であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n - オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネートを 1 2 . 6 g と、4 , 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾールを 3 . 0 g 添加した後、ゴム組成物溶液 6 0 0 0 g 分を、前記 < 脱溶剤条件 1 > の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物 (X H - 1) を得た。

分析した結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 6 】

< (比較例 1) ゴム組成物 (S H - 9) >

前記 (重合例 1) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (S S) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (T C - 1) を、水素添加前のゴム状重合体 1 0 0 質量部当たり、チタン基準で 6 6 p p m 添加し、さらに前記 (製造例 2) で調製した水素添加触媒 (T C - 2) を、水素添加前のゴム状重合体 1 0 0 質量部当たり、チタン基準で 4 p p m (アルミニウム基準で 8 p p m) 添加し、水素圧 0 . 8 M P a 、平均温度 8 5 で水素添加反応を 5 0 分間行い、ゴム状重合体 (S - 9) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 8 5 であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n - オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネートを 1 2 . 6 g と、4 , 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾールを 3 . 0 g 添加した後、ゴム組成物溶液 6 0 0 0 g 分を、前記 < 脱溶剤条件 1 > の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物 (S H - 9) を得た。

分析した結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 7 】

< (比較例 2) ゴム組成物 (S H - 1 0) >

前記 (重合例 1) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (S S) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (T C - 1) を、水素添加前のゴム状重合体 1 0 0 質量部当たり、チタン基準で 1 5 0 p p m 添加し、水素圧 0 . 8 M P a 、平均温度 9 0 で水素添加反応を 4 0 分間行い、ゴム状重合体 (S - 1 0) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は

85であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-
t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを3.0g添加した後、ゴム組成物溶液6000g分を、前記<脱溶剤条件1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物(SH-10)を得た。

分析した結果を表4に示す。

【0118】

<(比較例3)ゴム組成物(TH-3)>

前記(重合例2)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(TS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で70ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85で水素添加反応を40分間行い、ゴム状重合体(T-3)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は156であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-
t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを3.0g添加した後、ゴム組成物溶液6000g分を、前記<脱溶剤条件1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物(TH-3)を得た。

分析した結果を表4に示す。

【0119】

<(比較例4)ゴム組成物(UH-1)>

前記(重合例3)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(US)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で70ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85で水素添加反応を60分間行い、ゴム状重合体(U-1)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は70であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-
t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを3.0g添加した後、ゴム組成物溶液6000g分を、前記<脱溶剤条件1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物(UH-1)を得た。

分析した結果を表4に示す。

【0120】

<(比較例5)ゴム組成物(VH-1)>

前記(重合例4)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(VS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で70ppm添加し、水素圧0.9MPa、平均温度85で水素添加反応を120分間行い、ゴム状重合体(V-1)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は90であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-
t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを3.0g添加した後、ゴム組成物溶液6000g分を、前記<脱溶剤条件1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物(VH-1)を得た。

分析した結果を表4に示す。

【0121】

<(比較例6)ゴム組成物(SH-11)>

前記(重合例1)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(SS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、

チタン基準で 8 p p m 添加し、水素圧 1 . 8 M P a、平均温度 7 5 で水素添加反応を 2 0 0 分間行い、ゴム状重合体 (S - 1 1) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 8 5 であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n - オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネートを 1 2 . 6 g と、4 , 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾールを 3 . 0 g 添加した後、ゴム組成物溶液 6 0 0 0 g 分を、前記 < 脱溶剤条件 2 > の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物 (S H - 1 1) を得た。

分析した結果を表 4 に示す。

【 0 1 2 2 】

10

< (比較例 7) ゴム組成物 (S H - 1 2) >

前記 (重合例 1) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (S S) に、前記 (製造例 2) で調製した水素添加触媒 (T C - 2) を、水素添加前のゴム状重合体 1 0 0 質量部当たり、チタン基準で 1 0 0 p p m 添加し、水素圧 0 . 8 M P a、平均温度 9 0 で水素添加反応を 3 0 分間行い、ゴム状重合体 (S - 1 2) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 8 5 であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n - オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネートを 1 2 . 6 g と、4 , 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾールを 3 . 0 g 添加した。さらに、2 倍モルのエタノールに溶解させた、N - ピリジンオキシドを添加し、金属残渣に対して、2 倍モルのクエン酸を該重合溶液に対して 2 倍容積の水に溶解させた水溶液を添加し、噛み合わせ構造を有する回転分散機 (日鋼工業製 キャピترون 1 0 1 0) により 6 0 、 7 6 0 0 r p m の条件で 1 秒 (s e c) 混合して混合液を得た。この時の P / V 値は $2 5 \times 1 0 4$ ($k w / m^3$)、周速は 2 8 (m / s) であった。その後、得られた混合液を 6 0 に加温されたタンクに送り、5 分滞留させて重合体溶液相と水相とを分離させた。水相を除去した後、重合体溶液を真空乾燥させ、ゴム組成物 (S H - 1 1) を得た。前記の脱溶剤方法を < 脱溶剤条件 3 > として表 4 に記載する。

20

分析した結果を表 4 に示す。

【 0 1 2 3 】

30

40

50

【 表 2 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
水素添加前のゴム状重合体	S	S	S	S	T	S
ゴム状重合体	S-1	S-2	S-3	S-4	T-1	S-5
水素添加触媒	TC-1	TC-1	TC-1	TC-1	TC-1	TC-1
脱溶剤条件	1	1	1	2	1	1
ゴム組成物	SH-1	SH-2	SH-3	SH-4	TH-1	SH-5
オイル	0	0	0	0	0	5
ステアリン酸	0	0	0	0	0	0
結合スチレン量	10	10	10	10	26	10
スチレンブロック量	1.6	2.1	1.6	1.6	1.6	1.6
ヨウ素価	85	30	85	85	70	38
エチレン構造	40.6	49.8	40.4	40.4	20.5	49.8
共役ジエン単量体単位	17.7	7.2	18.0	18.0	14.8	7.2
変性率	75	75	75	75	75	75
Al量	0	0	0	0	0	0
Ti量	50	50	90	20	50	48
水分量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
成形形態	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール
耐ムニ-粘度上昇	○	○	○	○	○	○
成形金型の耐汚染性	○	◎	◎	△	○	○
成形体からのゴム組成物の耐剥離性	○	◎	△	◎	◎	◎
成形体の包装シートの密着性	○	△	△	◎	○	○

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
水素添加前のゴム状重合体	S	S	T	S	W	X
ゴム状重合体	S-6	S-7	T-2	S-8	W-1	X-1
水素添加触媒	TC-1	TC-1	TC-1	TC-1+TC-2	TC-1	TC-1
脱溶剤条件	1	1	1	2	1	1
ゴム組成物	SH-6	SH-7	TH-2	SH-8	WH-1	XH-1
オイル	0	0	0	0	35	0
ステアリン酸	0.2	0	0	0	0	0
結合スチレン量	10	10	26	10	10	10
スチレンブロック量	1.6	1.6	2.1	1.6	1.4	1.6
ヨウ素価	85	85	129	85	85	85
エチレン構造	20.5	20.5	8.0	40.4	40.4	40.4
共役ジエン単量体単位	14.8	14.8	27.4	18.0	18.0	18.0
変性率	75	75	75	75	75	0
Al量	0	0	0	1	0	0
Ti量	50	50	50	50	55	50
水分量	0.4	1.8	0.5	0.5	0.5	0.5
成形形態	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール
耐ムニ-粘度上昇	○	○	○	△	△	○
成形金型の耐汚染性	○	○	△	○	△	○
成形体からのゴム組成物の耐剥離性	◎	○	△	○	○	△
成形体の包装シートの密着性	○	○	◎	○	○	○

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

50

【表 4】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
水素添加前のゴム状重合体	A	A	T	U	V	A	A
ゴム状重合体	S-9	S-10	T-3	U-1	V-1	S-11	S-12
水素添加触媒	TC-1+TC-2	TC-1	TC-1	TC-1	TC-1	TC-1	TC-2
脱溶剤条件	1	1	1	1	1	2	3
ゴム組成物	SH-9	SH-10	TH-3	UH-1	VH-1	SH-11	SH-12
オイル	0	0	0	0	0	0	0
ステアリン酸	0	0	0	0	0	0	0
結合スチレン量	10	10	26	26	0	10	10
スチレンブロック量	1.6	1.6	2.1	15	0	1.6	1.6
ヨウ素価	85	85	156	70	9	85	85
エチレン構造	40.4	40.4	2.0	31.1	60.0	40.4	40.4
共役ジエン単量体単位	18.0	18.0	33.3	14.8	2.0	18.0	18
変性率	75	75	75	75	75	75	75
Al量	7	0	0	0	0	0	2
Ti量	50	135	50	50	50	2	2
水分量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
成形形態	ペール	ペール	ペール	ペール	ペール	ペール	ペール
耐ム-二-粘度上昇	x	○	○	○	△	○	x
成形金型の耐汚染性	○	◎	x	○	△	x	x
成形体からのゴム組成物の耐剥離性	○	x	△	x	x	◎	○
成形体の包装シートの密着性	○	x	◎	○	x	◎	○

10

20

30

40

【 0 1 2 8 】

〔 実施例 1 3 ~ 1 5 〕〔 比較例 8 ~ 1 1 〕

〔 架橋用ゴム組成物の調製、物性評価 〕

表 2 ~ 表 4 に示す、（実施例 1 ~ 3）、（比較例 1）、（比較例 3 ~ 5）の（ゴム組成物：SH-1 ~ SH-3、SH-9、TH-3、UH-1、VH-1）を、それぞれ原料ゴム成分として、以下に示す配合に従い、それぞれの原料ゴムを含有する架橋用ゴム組成物を得た。

【 0 1 2 9 】

（ゴム成分）

50

・ゴム組成物（試料：SH-1～SH-3、SH-9、TH-3、UH-1、VH-1）
：80質量部（ゴム用軟化剤抜き質量部）

・ハイシスポリブタジエン（宇部興産社製の商品名「UBE POL BR150」）
：20質量部

【0130】

（配合条件）

各配合剤の添加量は、ゴム用軟化剤を含まないゴム成分100質量部に対する質量部数で示した。

・シリカ1（エポニック デグサ社製の商品名「Ultrasil 7000GR」窒素
吸着比表面積170m²/g）：50.0質量部

10

・シリカ2（ローディア社製の商品名「Zeosil Premium 200MP」窒素
吸着比表面積220m²/g）：25.0質量部

・カーボンブラック（東海カーボン社製の商品名「シーストKH(N339)」）：5.0
質量部

・シランカップリング剤（エポニック デグサ社製の商品名「Si75」、ビス（トリエ
トキシシリルプロピル）ジスルフィド）：6.0質量部

・SRAEオイル（JX日鉱日石エネルギー社製の商品名「プロセスNC140」）：2
5.0質量部

・亜鉛華：2.5質量部

・ステアリン酸：1.0質量部

20

・老化防止剤（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）：2.0質量部

・硫黄：2.2質量部

・加硫促進剤1（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフィンアミド）：1.7
質量部

・加硫促進剤2（ジフェニルグアニジン）：2.0質量部

・合計：222.4質量部

【0131】

（混練り方法）

上記した材料を次の方法により混練してゴム組成物を得た。

30

温度制御装置を備える密閉混練機（内容量0.3L）を使用し、第一段の混練として、充
填率65%、ローター回転数30～50rpmの条件で、原料ゴム（試料SH-1～SH
-3、SH-9、TH-3、UH-1、VH-1）、充填剤（シリカ1、シリカ2、カー
ボンブラック）、シランカップリング剤、SRAEオイル、亜鉛華及びステアリン酸を混
練した。

このとき、密閉混合機の温度を制御し、排出温度は155～160 で各ゴム組成物（配
合物）を得た。

次に、第二段の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、老化防止剤を加え、シ
リカの分散を向上させるため再度混練した。この場合も、混合機の温度制御により、配合
物の排出温度を155～160 に調整した。

40

冷却後、第三段の混練として、70 に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤
1、2を加えて混練した。その後、成形し、160 で20分間、加硫プレスにて加硫し
た。

加硫前のゴム組成物、及び加硫後のゴム組成物を評価した。具体的には、下記の方法によ
り評価した。

その結果を表5に示す。

【0132】

（評価1、2）耐ウェットスキッド性、省燃費性（粘弾性パラメータ）

レオメトリックス・サイエンティフィック社製の粘弾性試験機「ARE S」を使用し、ね
じりモードで粘弾性パラメータを測定した。

50

0 において周波数 10 Hz、ひずみ 1% で測定した $\tan \delta$ を耐ウェットスキッド性の指標とした。指数が大きいほど耐ウェットスキッド性が良好であることを示す。

50 において周波数 10 Hz、ひずみ 3% で測定した $\tan \delta$ を省燃費性の指標とした。指数が小さいほど省燃費性が良好であることを示す。

下記表 5 には、(比較例 1) のゴム組成物 (SH-9) を使用した配合物の物性を基準として、耐ウェットスキッド性及び省燃費性が下記の範囲で変化する場合は記号を記載した。

△ : 5% 未満悪化から 5% 未満良化、○ : 5% 以上良化から 15% 未満良化、◇ : 15% 以上良化から 20% 未満良化、× : 5% 以上悪化

【0133】

10

(評価 3) 破壊特性

JIS K 6251 の引張試験法に準拠し、破断強度及び破断伸びを測定した。また、破断強度と破断伸びとの測定値の積を破壊特性とした。

下記表 5 には、(比較例 1) のゴム組成物 (SH-9) を使用した配合物の物性を基準として、破壊特性が下記の範囲で変化する場合は記号を記載した。

△ : 5% 未満悪化 ~ 5% 未満良化、○ : 5% 以上良化 ~ 15% 未満良化、◇ : 15% 以上良化 ~ 20% 未満良化、× : 5% 以上悪化

【0134】

20

30

40

50

【表 5】

	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	比較例 8	比較例 9	比較例 1 0	比較例 1 1
	配合例 1	配合例 2	配合例 3	配合例 4	配合例 5	配合例 6	配合例 7
	SH-1	SH-2	SH-3	SH-9	TH-3	UH-1	VH-1
ゴム組成物	△	△	○	△	△	△	×
耐ウエットスキッド性	△	△	△	△	×	×	○
省燃費性	△	△	◎	△	×	○	×
破壊特性	△	△	◎	△	×	○	×

10

20

30

40

【0135】

表 2 ~ 表 4 に示す通り、実施例 1 ~ 1 2 は、比較例に比べ、ゴム組成物のペール成形体が経時的なムーニー変動が小さく、成形金型の耐汚染性、ペール成形体からのゴム組成物の耐剥離性、ペール成形体への包装シートの密着性に優れることを確認した。また、ムーニー粘度の上昇幅が小さいことで、経時で物性が変化しにくく、品質が安定することを確認した。また、成形金型が汚染し難いことでペール成形時に金型への付着物に起因する汚染が少なく、生産安定性に優れることを確認した。また、ペール成形体からゴム組成物の剥離し難いことで、ペール成形後に剥離するゴム組成物が少なく、ペール成形性に優れ、生産安定性に優れることを確認した。また、ペール成形体に包装シートが密着し易いことで

50

、包装シートとベールの間隙が小さく結露が発生し難く、運搬時の取扱い性にも優れることを確認した。

さらには、表 5 に示す通り、実施例 1 ~ 3 のゴム組成物を用いた架橋用ゴム組成物は、比較例 1 のゴム組成物を用いた架橋用ゴム組成物に比べ、物性バランスが同等以上であり、比較例 3 ~ 5 のゴム組成物を用いた架橋用ゴム組成物は物性バランスに劣ることを確認した。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 3 6 】

本発明のゴム組成物のベール成形体は、架橋用ゴム組成物の構成材料として好適であり、具体的には、タイヤ部材、自動車の内装及び外装品、防振ゴム、ベルト、履物、発泡体、各種工業用品用途等の分野において産業上の利用可能性がある。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
<i>C 0 8 C</i> 19/22 (2006.01)	C 0 8 C 19/22	
<i>C 0 8 C</i> 2/06 (2006.01)	C 0 8 C 2/06	
<i>B 6 0 C</i> 1/00 (2006.01)	B 6 0 C 1/00	A

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 日本エラストマー株式会社内

(72)発明者 近藤 知宏

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 菊地 章友

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

Fターム (参考) 3D131 AA02 AA06 AA10 AA14 BA05 BA07 BA08 BA18 BB11 BC01
BC12 BC18 BC19 BC33 BC51
4J002 AC111 AE052 BP011 DA030 DA046 DE100 DJ010 EF050 EX080 FD010
FD022 FD070 FD146 FD157 FD200 GN01
4J100 AB02Q AS02P CA04 CA27 CA31 DA31 FA03 FA19 GB03 GC07
HA03 HA61 HB02 HC78 HC84 HC89 HD22 HE14 HG03 JA29