

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7507255号
(P7507255)

(45)発行日 令和6年6月27日(2024.6.27)

(24)登録日 令和6年6月19日(2024.6.19)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	7/00 (2006.01)	C 0 8 L	7/00
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 K	3/06 (2006.01)	C 0 8 K	3/06
C 0 8 K	3/36 (2006.01)	C 0 8 K	3/36
請求項の数 8 (全54頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-573994(P2022-573994)	(73)特許権者	000000033
(86)(22)出願日	令和3年12月22日(2021.12.22)		旭化成株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/047600		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(87)国際公開番号	WO2022/149471	(74)代理人	100079108
(87)国際公開日	令和4年7月14日(2022.7.14)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	令和5年6月2日(2023.6.2)	(74)代理人	100109346
(31)優先権主張番号	特願2021-1427(P2021-1427)		弁理士 大貫 敏史
(32)優先日	令和3年1月7日(2021.1.7)	(74)代理人	100117189
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 江口 昭彦
	日本国(JP)	(74)代理人	100134120
(31)優先権主張番号	特願2021-65420(P2021-65420)		弁理士 内藤 和彦
(32)優先日	令和3年4月7日(2021.4.7)	(72)発明者	早田 大祐
(33)優先権主張国・地域又は機関			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
	日本国(JP)		旭化成株式会社内
		(72)発明者	荒木 祥文
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 架橋用ゴム組成物、タイヤ用ゴム組成物、タイヤのサイドウォール用成形体、シート、タイヤのサイドウォールの製造方法、タイヤのサイドウォール

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
ヨウ素価が10～250（g／100g）であり、エチレン構造≧3質量％であり、ビニル芳香族単量体ブロック<10質量％であり、窒素原子を含有し、カラム吸着GPC法で測定される変性率が40質量％以上であり、ガラス転移温度が－60℃以下であり、重量平均分子量が20万以上であるゴム状重合体（A）と、架橋剤（B）と、を含有する、架橋用ゴム組成物を含有するシートであって、
前記シートは、天然ゴム30質量部以上、ブタジエンゴム10質量部以上と、前記ゴム状重合体（A）10質量部以上とを含むゴム成分100質量部を含有し、
前記ゴム状重合体（A）のSP値と、前記ガラス転移温度Tgとが、
$$(-0.03 \times T_g + 14.4) < SP \text{ 値} < (-0.03 \times T_g + 15.4)$$
を満たす、
架橋用ゴム組成物を含有するシート。
【請求項2】
前記ゴム状重合体（A）が、ビニル芳香族単量体単位を、35質量％以下含有する、請求項1に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシート。
【請求項3】
前記ゴム状重合体（A）中のビニル単位及びブチレン単位の含有量が、20mol％以上である、
請求項1又は2に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシート。

【請求項 4】

前記ゴム成分 100 質量部中、前記ゴム状重合体（A）の含有量が 30 質量部以上である、
請求項 1 又は 2 に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシート。

【請求項 5】

前記ゴム成分 100 質量部に対し、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック及び／又は窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $110 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ系無機充填剤 50～90 質量部を、さらに含有する、
請求項 1 又は 2 に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシート。

【請求項 6】

タイヤのサイドウォール用のシートである、
請求項 1 又は 2 に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシート。

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシートの架橋体であるタイヤのサイドウォールであって、

ヨウ素価が $10 \sim 250 \text{ (g/100g)}$ であり、エチレン構造 ≥ 3 質量%であり、ビニル芳香族単量体ブロック < 10 質量%であり、窒素原子を含有し、カラム吸着 GPC 法で測定される変性率が 40 質量%以上であり、ガラス転移温度が -60°C 以下であり、重量平均分子量が 20 万以上であるゴム状重合体（A）10 質量部以上と、

天然ゴム 30 質量部以上と、

ブタジエンゴム 10 質量部以上と、を含むゴム成分 100 質量部を含有し、
前記ゴム状重合体（A）の SP 値と、前記ガラス転移温度 T_g とが、
 $(-0.03 \times T_g + 14.4) < \text{SP 値} < (-0.03 \times T_g + 15.4)$
を満たし、

前記ゴム状重合体（A）、前記天然ゴム、及び前記ブタジエンゴムが架橋された構造を有する、

タイヤのサイドウォール。

【請求項 8】

前記ゴム状重合体（A）10 質量部と、天然ゴム 30 質量部と、ブタジエンゴム 10 質量部を含むゴム成分 100 質量部と、

窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック及び／又は窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $110 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ系無機充填剤 50～90 質量部と、

前記架橋剤（B）と、
を、含有する、

請求項 7 に記載のタイヤのサイドウォール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋用ゴム組成物、タイヤ用ゴム組成物、タイヤのサイドウォール用成形体、シート、タイヤのサイドウォールの製造方法、タイヤのサイドウォールに関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、タイヤ部材の材料として、機械強度や圧縮永久歪みを高めることを目的として、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架橋用ゴム組成物が提案されている（例えば、特許文献 1～5 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第 2003/085010 号公報

10

20

30

40

50

【文献】特開 2010-270314 号公報
【文献】国際公開第 2019/151126 号公報
【文献】国際公開第 2019/151127 号公報
【文献】国際公開第 2019/078083 号公報
【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有するゴム状重合体を含有する架橋用ゴム組成物は、機械強度、タイヤ部材に用いた時の省燃費性、オゾン耐性において、未だ十分な特性が得られておらず、改善の余地がある、という問題点を有している。

10

【0005】

そこで、本発明においては、機械強度が高く、タイヤ部材に用いた時の省燃費性が高く、オゾン耐性が高い、架橋用ゴム組成物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】

【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、ヨウ素価、エチレン構造、及びビニル芳香族単量体ブロック量がそれぞれ所定の数値範囲であり、かつ、変性率が所定の数値範囲であるゴム状重合体（A）と、架橋剤（B）を含有する架橋用ゴム組成物が、上述した従来技術の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

20

すなわち本発明は以下の通りである。

【0007】

〔1〕

ヨウ素価が $10 \sim 250$ ($g/100g$) であり、エチレン構造 ≥ 3 質量% であり、ビニル芳香族単量体ブロック < 10 質量% であり、窒素原子を含有し、カラム吸着 GPC 法で測定される変性率が 40 質量% 以上であり、ガラス転移温度が $-60^{\circ}C$ 以下であり、重量平均分子量が 20 万以上であるゴム状重合体（A）と、架橋剤（B）と、を含有する、架橋用ゴム組成物を含有するシートであって、

前記シートは、天然ゴム 30 質量部以上、ブタジエンゴム 10 質量部以上と、前記ゴム状重合体（A） 10 質量部以上とを含むゴム成分 100 質量部を含有し、

30

前記ゴム状重合体（A）の SP 値と、前記ガラス転移温度 T_g とが、

$(-0.03 \times T_g + 14.4) < SP \text{ 値} < (-0.03 \times T_g + 15.4)$

を満たす、

架橋用ゴム組成物を含有するシート。

〔2〕

前記ゴム状重合体（A）が、ビニル芳香族単量体単位を、 35 質量% 以下含有する、前記〔1〕に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシート。

〔3〕

前記ゴム状重合体（A）中のビニル単位及びブチレン単位の含有量が、 $20 \text{ mol\%}$ 以上である、前記〔1〕又は〔2〕に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシート。

40

〔4〕

前記ゴム成分 100 質量部中、前記ゴム状重合体（A）の含有量が 30 質量部以上である、前記〔1〕又は〔2〕に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシート。

〔5〕

前記ゴム成分 100 質量部に対し、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $20 \sim 150 \text{ m}^2/g$ のカーボンブラック及び／又は窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $110 \sim 220 \text{ m}^2/g$ のシリカ系無機充填剤 $50 \sim 90$ 質量部を、さらに含有する、前記〔1〕又は〔2〕に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシート。

〔6〕

50

タイヤのサイドウォール用のシートである、前記〔１〕又は〔２〕に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシート。

〔７〕

前記〔１〕又は〔２〕に記載の架橋用ゴム組成物を含有するシートの架橋体であるタイヤのサイドウォールであって、

ヨウ素価が $10 \sim 250$ ($\text{g} / 100 \text{g}$) であり、エチレン構造 ≥ 3 質量% であり、ビニル芳香族単量体ブロック < 10 質量% であり、窒素原子を含有し、カラム吸着 GPC 法で測定される変性率が 40 質量% 以上であり、ガラス転移温度が -60°C 以下であり、重量平均分子量が 20 万以上であるゴム状重合体 (A) 10 質量部以上と、

天然ゴム 30 質量部以上と、

ブタジエンゴム 10 質量部以上と、を含むゴム成分 100 質量部を含有し、

前記ゴム状重合体 (A) の SP 値と、前記ガラス転移温度 T_g とが、

$(-0.03 \times T_g + 14.4) < \text{SP 値} < (-0.03 \times T_g + 15.4)$ を満たし、

前記ゴム状重合体 (A)、前記天然ゴム、及び前記ブタジエンゴムが架橋された構造を有する、

タイヤのサイドウォール。

〔８〕

前記ゴム状重合体 (A) 10 質量部と、天然ゴム 30 質量部と、ブタジエンゴム 10 質量部を含むゴム成分 100 質量部と、

窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $20 \sim 150 \text{m}^2 / \text{g}$ のカーボンブラック及び／又は窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $110 \sim 220 \text{m}^2 / \text{g}$ のシリカ系無機充填剤 $50 \sim 90$ 質量部と、

前記架橋剤 (B) と、

を、含有する、

前記〔７〕に記載のタイヤのサイドウォール。

【発明の効果】

【０００８】

本発明によれば、機械強度が高く、タイヤ部材に用いた時の省燃費性が高く、オゾン耐性が高い架橋用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】

〔架橋用ゴム組成物〕

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、ヨウ素価が $10 \sim 250$ ($\text{g} / 100 \text{g}$) であり、エチレン構造 ≥ 3 質量% であり、ビニル芳香族単量体ブロック < 10 質量% であり、窒素原子を含有し、カラム吸着 GPC 法で測定される変性率が 40 質量% 以上であるゴム状重合体 (A) と、架橋剤 (B) を含有する。

上記構成により、機械強度が高く、タイヤ部材に用いた時の省燃費性が高く、オゾン耐性が高い架橋用ゴム組成物が得られる。

【００１１】

（ゴム状重合体 (A)）

本実施形態の架橋用ゴム組成物に含まれるゴム状重合体 (A) は、ヨウ素価が $10 \sim 250$ ($\text{g} / 100 \text{g}$) であり、エチレン構造 ≥ 3 質量% であり、ビニル芳香族単量体ブロック < 10 質量% であり、窒素原子を含有し、カラム吸着 GPC 法で測定される変性率が

10

20

30

40

50

40質量%以上である。

【0012】

＜ヨウ素価＞

ゴム状重合体（A）は、ヨウ素価は10～250（g／100g）である。

ヨウ素価は、ゴム状重合体（A）を架橋用ゴム組成物に使用する場合の共架橋性や、タイヤの材料に使用する場合の、前記タイヤの材料の柔軟性の観点から、10（g／100g）以上であり、15（g／100g）以上が好ましく、30（g／100g）以上がより好ましく、50（g／100g）以上がさらに好ましい。

一方、タイヤの材料に使用する場合の、前記タイヤの材料の高い引張強度や耐摩耗性の観点から、250（g／100g）以下とし、200（g／100g）以下が好ましく、150（g／100g）以下がより好ましく、100（g／100g）以下がさらに好ましく、70（g／100g）以下がさらに好ましい。

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。

例えば、後述するゴム状重合体の製造方法において、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とを共重合した場合は、共役ジエン化合物は二重結合を有しているため、ゴム状重合体のヨウ素価は、共役ジエン単量体単位の含有量が低い方が低くなり、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。

ゴム状重合体のヨウ素価は、不飽和結合を有する共役ジエン化合物等の添加量、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＞

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（A）は、エチレン構造が3質量%以上である。すなわちエチレン構造 $\geq$ 3質量%である。

ゴム状重合体（A）が、エチレン構造が3質量%以上であることにより、ゴム状重合体（A）を用いた架橋用ゴム組成物の引張強度が低くなりにくくなる、という効果が得られる。好ましくはエチレン構造が5質量%以上であり、より好ましくは20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%以下であり、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下がさらに好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。ゴム状重合体（A）中のエチレン構造が90質量%以下であることにより、優れたゴム弾性が得られる。

ゴム状重合体（A）中のエチレン構造は、エチレン単量体を重合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含む。例えば、1，4－ブタジエン単位が水素添加された場合は、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、共役ジエン化合物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＞

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（A）は、ビニル芳香族単量体ブロック含有量が10質量%未満、すなわち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。

ゴム状重合体（Ａ）の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、本実施形態の架橋用ゴム組成物をタイヤの原料とした時の省燃費性が向上しやすい傾向にある。

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、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、本実施形態の架橋用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個以上連鎖しているブロックの数が、少ないか又は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形態は、具体的には、共重合体がブタジエーン・スチレン共重合体の場合、Kolthoffの方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法）により共重合体を分解し、メタノールに不溶なポリスチレン量を測定することにより分析することができる。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分析することができる。

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、ビニル芳香族化合物の添加方法や重合助剤の添加量や重合温度等の調整により、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>

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（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から、ゴム状重合体（Ａ）は、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）の成分として共役ジエン単量体単位やミルセンを含有する場合、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、得られるゴム状重合体（Ａ）においても二重結合を有していることになり、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％以上であることにより、架橋のしやすさ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。前記不飽和基を有する単量体単位の含有量が５０質量％以下であることにより、本実施形態の架橋用ゴム組成物は、耐候性や耐経年劣化性が優れたものとなる。

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「水添率」の測定方法により併せて測定することができ、ゴム状重合体（Ａ）の製造工程において、後述す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の添加量や、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】

<ゴム状重合体（Ａ）中の α -オレフィンの含有量>

ゴム状重合体（Ａ）中のビニル芳香族単量体単位を除いた全ての単量体単位中の α -オレフィンの含有量は、ゴム状重合体（Ａ）の生産性の観点から、１３質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましく、３０質量％以上がさらに好ましい。

一方で、架橋用ゴム組成物をタイヤの材料に使用した時の、前記タイヤの材料の機械強度の観点から、前記 α -オレフィンの含有量は、７０質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましく、５５質量％以下がさらに好ましく、５０質量％以下がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

前記 α -オレフィンの含有量は、ゴム状重合体（A）を、共役ジエン化合物の重合体又は共重合体を水素添加して製造する場合、水素添加反応前の共役ジエン単量体単位の含有量やビニル結合量や水素添加率を調整することによって制御できる。

なお、1,2-ブタジエンが水素添加されるとブチレンとなり、 α -オレフィン構造となる。

ゴム状重合体（A）の α -オレフィン含有量は、後述する実施例に記載する $^1\text{H-NMR}$ 測定により測定することができる。

【0017】

＜ゴム状重合体（A）中のビニル芳香族単量体単位の含有量＞

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（A）中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、本実施形態の架橋用ゴム組成物の成形体の運搬時の耐変形性や、本実施形態の架橋用ゴム組成物をタイヤトレッド等のタイヤ部材の材料に用いた時の、前記タイヤ部材の破壊強度やウェットスキッド抵抗性の観点から、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。

10

一方、シート状あるいはブロック状の成形体の計量時の切断性や包装フィルムの密着性や包装フィルムの破れ難さの観点から、さらには、本実施形態の架橋用ゴム組成物をタイヤトレッド等のタイヤ部材の材料に用いた時の、前記タイヤの省燃費性や耐摩耗性の観点から、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、45質量%以下が好ましく、35質量%以下がより好ましく、25質量%以下がさらに好ましい。

20

さらに、本実施形態の架橋用ゴム組成物が後述する水素添加された樹脂（C）を含有する場合、ゴム状重合体（A）と、水素添加された樹脂（C）との相容性の観点から、前記芳香族単量体単位の含有量は、30質量%未満がより好ましく、25質量%以下がさらに好ましい。

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、後述する実施例に記載する方法により測定でき、重合工程におけるビニル芳香族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することができる。

【0018】

＜ゴム状重合体（A）のビニル単位及びブチレン単位の含有量＞

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（A）は、ビニル単位及びブチレン単位の含有量が20mol%以上であることが好ましい。

30

ビニル単位及びブチレン単位の含有量は、ゴム状重合体（A）の製造性や、本実施形態の架橋用ゴム組成物の加工性や、タイヤトレッドの材料に使用した時の、前記タイヤトレッドのウェットスキッド抵抗性の観点から、20mol%以上が好ましく、25mol%以上がより好ましく、30mol%以上がさらに好ましい。また、ゴム状重合体（A）の耐熱老化性や、タイヤトレッドの材料に使用した時の、前記タイヤトレッドの省燃費性の観点から、60mol%以下が好ましく、50mol%以下がより好ましく、45mol%以下がさらに好ましい。

ゴム状重合体（A）中のビニル単位及びブチレン単位の含有量は、後述する実施例に記載する、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により測定することができる。

40

ゴム状重合体（A）のビニル単位及びブチレン単位の含有量は、ゴム状重合体（A）の重合工程における、極性化合物の添加量や重合温度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。

【0019】

＜ゴム状重合体（A）の変性＞

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、当該架橋用ゴム組成物の成形体からの架橋用ゴム組成物の耐剥離性や、タイヤの材料に用いた時の前記タイヤの省燃費性の観点から、ゴム状重合体（A）が、窒素原子を含有する。

【0020】

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（A）は、架橋用ゴム組成物の機

50

械強度や、シリカやカーボンブラック等の充填剤を含有させてタイヤの材料とする時の前記充填剤の分散性の観点から、ゴム状重合体（Ａ）のカラム吸着GPC法で測定される変性率は40質量%以上である。ゴム状重合体（Ａ）の変性率は、60質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。

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。

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（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。

ゴム状重合体（Ａ）の変性率は、ゴム状重合体（Ａ）に対する変性剤の添加量、変性工程時間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。

10

【0021】

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（Ａ）を、共役ジエン化合物を重合した後に水素添加して製造する場合は、重合生産性や高い変性率や、タイヤの材料に使用した時の前記タイヤの耐摩耗性及び省燃費性の観点から、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、重合体中にスズ原子又は窒素原子を導入する方法を採用することが好ましい。特に、窒素原子を含有するカップリング剤を用いて重合体中に窒素原子を導入する方法を採用することがより好ましい。

【0022】

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から、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、及び窒素基含有アルコキシシラン化合物等が好ましい。

20

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、タイヤの材料に使用した時の前記タイヤの材料の引張強度の観点から、窒素基含有アルコキシシラン化合物がより好ましい。

【0023】

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、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-(ビス(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-

30

40

50

ー（トリメトキシシリル）プロピル）－１，３－プロパンジアミン等が挙げられる。

【００２４】

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（Ａ）が、エチレンと共役ジエン化合物を共重合して製造されたものである場合は、本実施形態の架橋用ゴム組成物の破壊強度や、タイヤの材料に使用した時の当該タイヤの省燃費性や耐摩耗性や柔軟性の観点から、ゴム状重合体（Ａ）は窒素原子を含有するものとし、また、スズ原子、珪素原子をさらに含有することが好ましい。

ゴム状重合体（Ａ）の製造性の観点から、重合反応の転化率が１００％に達した際に、窒素原子を含有するカップリング剤、さらには、スズ原子や珪素原子を含有するカップリング剤を用いて、窒素原子、スズ原子、珪素原子を導入する方法を採用することが好ましい。

10

窒素原子、スズ原子、又は珪素原子を含有するカップリング剤としては、以下に限定されないが、例えば、ビス（マレイン酸－１－オクタデシル）ジオクチルスズ等のスズ含有化合物、４，４－ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート化合物、グリシジルプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物等が挙げられる。

【００２５】

<ゴム状重合体（Ａ）のガラス転移温度>

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（Ａ）のガラス転移温度は、架橋用組成物の引張強度の観点から、－９０℃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。

20

一方、架橋用ゴム組成物の柔軟性や、タイヤを製造する工程における本実施形態の架橋用ゴム組成物のシートの耐切れ性の観点から、－１５℃以下が好ましく、－３０℃以下が好ましく、－４０℃以下がさらに好ましい。

ゴム状重合体（Ａ）の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曲線を記録したときの、ＤＳＣ微分曲線のピークトップ（Inflection point）をガラス転移温度とする。

【００２６】

<ゴム状重合体（Ａ）の重量平均分子量>

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（Ａ）の重量平均分子量は、架橋剤（Ｂ）及び架橋用ゴム組成物に含有させるゴム成分等の材料との相溶性や、架橋用ゴム組成物の引張伸びの観点から、１０万以上が好ましく、１５万以上がより好ましく、２０万以上がさらに好ましく、２５万以上がさらに好ましい。

30

一方、架橋用ゴム組成物の加工性の観点から、１００万以下が好ましく、７０万以下がより好ましく、６０万以下がさらに好ましく、５０万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、架橋剤（Ｂ）及び架橋用ゴム組成物に含有させるゴム成分等の材料との相溶性や、タイヤに使用した時の省燃費性の観点から、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、架橋用ゴム組成物の加工性の観点から、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、ＧＰＣ（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る。

40

ゴム状重合体（Ａ）の重量平均分子量、分子量分布は、重合工程における単量体の添加量、重合時間、重合温度、重合圧力等の各種重合条件を調整することにより、上記数値範囲に制御できる。

【００２７】

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（Ａ）は、架橋剤（Ｂ）及び架橋用ゴム組成物に含有させるゴム成分等の材料との相溶性や、架橋用ゴム組成物における低温から高温まで幅広い範囲で適切な柔軟性を得る観点から、ビニル芳香族単量体やエチレンやα－オレフィンや共役ジエン単量体の比が異なる重合体ブロックを二つ以上有してもよい。柔軟性の観点から、重合体ブロック中のビニル芳香族単量体量は、６０質量％以下

50

が好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。

【0028】

<ゴム状重合体(A)の水添率>

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体(A)の水添率は、本実施形態の架橋用ゴム組成物の省燃費性と機械強度の物性バランスの観点から、60~95mol%であることが好ましく、70~90mol%であることがより好ましく、75~85mol%であることがさらに好ましい。

ゴム状重合体(A)の水添率は、後述する実施例に記載する方法により測定できる。

水添率は、水添工程における条件を適宜調整することより、上記数値範囲に制御できる。

【0029】

<ゴム状重合体(A)の製造方法>

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体(A)は、少なくとも共役ジエン化合物を重合又は共重合し、その後、二重結合の一部又は大部分を水素化(水素添加)して製造するか、少なくともエチレンと共役ジエン化合物を共重合して製造することが好ましい。

【0030】

少なくとも共役ジエン化合物を重合又は共重合した後に、二重結合を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、種々の添加剤を添加し、各種条件を選択してアニオン重合で共役ジエン化合物を重合し、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が挙げられる。

【0031】

少なくともエチレンと共役ジエン化合物を共重合する方法としては、例えば、国際公開第2019/078083号公報、国際公開第2019/171679号公報、国際公開第2019/142501号公報に記載されているように、種々の添加剤を添加し、各種の条件を選択して、配位重合で、エチレン、共役ジエン化合物、必要に応じて他の単量体を添加して共重合する方法が挙げられる。

【0032】

製造可能なゴム状重合体の構造の自由度を広くする観点から、ゴム状重合体(A)は、共役ジエン化合物を重合した後に水素添加して製造することが好ましい。

【0033】

共役ジエン化合物としては、以下に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、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、1,3-ブタジエンやイソプレンが好ましく、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。

【0034】

ゴム状重合体(A)を製造するための、共役ジエン化合物以外の化合物としては、ビニル芳香族化合物が挙げられる。

ビニル芳香族化合物としては、以下に限定されないが、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、α-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。

【0035】

ゴム状重合体(A)を製造するための化合物としては、共役ジエン化合物、ビニル芳香族化合物の他、必要に応じてその他の単量体を用いてもよい。

その他の単量体としては、以下に限定されないが、例えば、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸、 α 、 β -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、ブチレン、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。

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。

10

【0036】

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体(A)を、共役ジエン化合物を重合又は共重合した後に水素添加して製造する場合は、ゴム状重合体(A)の特性や、本実施形態の架橋用ゴム組成物の特性の観点から、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を調整することが重要である。共役ジエン単量体単位のビニル結合量は、ゴム状重合体(A)の生産性や、タイヤの材料に使用した時の、前記タイヤの高いウェットスキッド抵抗性の観点から、前記ビニル結合量は、10mol%以上が好ましく、20mol%以上がより好ましい。また、タイヤの材料に使用した時の、前記タイヤの機械強度の観点から、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。

20

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。

【0037】

上記の重合工程や水添工程は、各々、バッチ式、連続式のいずれで行ってもよい。

【0038】

ゴム状重合体(A)の、水素添加率、エチレン、共役ジエン単量体、ミルセン、 α -オレフィン及びビニル芳香族単量体等に由来する単量体単位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。

【0039】

(ゴム状重合体(A)に対する添加剤の添加)

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体(A)は、その製造時に、種々の添加剤を添加して、本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いることが好ましい。

30

【0040】

<ゴム用軟化剤>

ゴム状重合体(A)には、前記ゴム状重合体(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観点から、添加剤としてゴム用軟化剤を1~30質量%添加することが好ましい。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、ゴム用軟化剤を好ましくは15~30質量%用い、一方、充填剤を配合してゴム組成物とする場合の、充填剤の配合量の自由度を広げるためには、ゴム用軟化剤を好ましくは1~15質量%用いる。

ゴム状重合体(A)を含む本実施形態の架橋用ゴム組成物中のゴム用軟化剤の含有量は、タイヤの材料に用いた時の、前記タイヤの耐経年劣化の特性の観点から、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。

40

ゴム用軟化剤としては、特に限定されないが、例えば、伸展油、液状ゴム、及び樹脂等が挙げられ、加工性や生産性や経済性の観点から、伸展油が好ましい。

ゴム用軟化剤をゴム状重合体(A)に添加する方法としては、以下に限定されないが、ゴム用軟化剤をゴム状重合体(A)溶液に加え、混合して、ゴム用軟化剤含有のゴム状重合体(A)の溶液としたものを脱溶媒する方法が好ましい。

【0041】

[伸展油]

前記ゴム用軟化剤としての伸展油は、例えば、アロマ油、ナフテン油、及びパラフィン

50

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、例えば、Kautschuk Gummi Kunststoffe 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。

【0042】

<ゴム用安定剤>

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（A）は、その重合工程の後に、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、以下に限定されないが、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挙げられる。

【0043】

（ゴム状重合体（A）の物性）

<残存溶媒量>

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（A）や、後述する架橋剤（B）及び種々の添加剤を添加した架橋用ゴム組成物中の、ゴム状重合体（A）の重合工程で用いた重合溶媒の残存量は、臭気やVOC削減の観点から低い方が好ましい。具体的には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、上記特性と経済性とのバランスの観点から、50ppm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。

【0044】

<水分含有量>

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（A）や、後述する架橋剤（B）及び種々の添加剤を添加した架橋用ゴム組成物中の水分の含有量は、0.05質量%以上1.5質量%以下が好ましい。架橋用ゴム組成物中の水分の含有量は、重合溶媒を除去した後の乾燥時のゲル発生を抑制する観点から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、架橋用ゴム組成物の結露抑制や耐変色性の観点から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。

【0045】

<ムーニー粘度>

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（A）や、後述する架橋剤（B）及び種々の添加剤を添加した架橋用ゴム組成物のムーニー粘度は、ゴム状重合体（A）の分子量、分子量分布及び分岐度、並びに軟化剤、残存溶剤及び水の含有量等の情報を含んだ指標となる。

ゴム状重合体（A）及び架橋用ゴム組成物の100℃で測定されるムーニー粘度は、本実施形態の架橋用ゴム組成物の耐摩耗性や、タイヤの材料に使用した時の前記タイヤの操縦安定性や破壊強度の観点から、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）や架橋用ゴム組成物の生産性、充填剤等を配合したゴム組成物としたときの加工性の観点から、170以下が好ましく、150以下がより好ましく、130以下がさらに好ましく、110以下がさらに好ましい。

ムーニー粘度は、ISO289に規定されている方法で測定でき、具体的には、後述する実施例に記載する方法により測定できる。

【0046】

<ムーニー緩和率>

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（Ａ）や、後述する架橋剤（Ｂ）及び種々の添加剤を添加した架橋用ゴム状組成物の１００℃で測定されるムーニー緩和率は、成形性の観点から、０．８０以下が好ましく、０．７以下がより好ましく、０．６以下がさらに好ましい。

ムーニー緩和率は、共役ジエン系重合体の分子の絡み合いの指標となり、低いほど分子の絡み合いが多いことを意味し、ゴム状重合体（Ａ）の分子量を大きくしたり、上述するカップリング剤や分岐化剤等で分岐度を高くしたり、ゴム用軟化剤の添加量を低くしてムーニー粘度を高くさせることにより、低くすることができる。

ムーニー緩和率は、ゴム状重合体（Ａ）又はゴム状重合体（Ａ）を用いた架橋用ゴム組成物から採取したサンプルを、１００℃で１分間予熱した後、２ｒｐｍでローターを回転させ、その４分後のトルクからムーニー粘度（ $ML(1+4)$ ）を測定した後に、即座にローターの回転を停止させ、停止後１．６秒間～５秒間の０．１秒ごとのトルクをムーニー単位で記録し、トルクと時間（秒）とを両対数プロットした際の直線の傾きを求め、その絶対値をムーニー緩和率とすることで求めることができる。

【００４７】

（ゴム状重合体（Ａ）、架橋用ゴム組成物の成形方法）

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるゴム状重合体（Ａ）、当該ゴム状重合体を用いた架橋用ゴム組成物は、取扱い性の観点で、シート状又はブロック状に成形することが好ましい。ブロック状の方がより好ましく、１，０００ cm^3 以上のブロック状（ボール）がさらに好ましく、１７．５ｋｇ～３５ｋｇの直方体型ボールがさらに好ましい。

【００４８】

（架橋用ゴム組成物の構成成分）

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、架橋剤（Ｂ）を含有する。

その他、必要に応じて、水素添加された樹脂（Ｃ）、その他のゴム成分、伸展油、充填剤、シランカップリング剤を含むことができる。

【００４９】

（架橋剤（Ｂ））

架橋剤（Ｂ）としては、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、及びオキシムーニトロソアミン系架橋剤等が挙げられる、これらは、１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

耐圧縮永久歪や経時の物性低下の少なさの観点から、硫黄系架橋剤（加硫剤）がより好ましく、硫黄がより好ましい。

なお、ここでいう硫黄とは粉末硫黄（可溶性硫黄）と不溶性硫黄の両方を指す。

【００５０】

本実施形態の架橋用ゴム組成物における架橋剤（Ｂ）の含有量は、引張モジュラスの観点から、ゴム成分１００質量部に対して、０．１質量部以上２０質量部以下が好ましい。

なお、前記「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を含むものとする。

架橋剤（Ｂ）の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、高い引張強度や高い架橋速度の観点から、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から、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。

【００５１】

架橋剤（Ｂ）として硫黄系架橋剤（加硫剤）を用いる場合は、加硫促進剤を併用することが好ましい。

特に、ゴム状重合体（Ａ）のヨウ素価が２００（ $g/100g$ ）以下の場合は、加硫促進剤を併用することが好ましい。

加硫促進剤は、架橋用ゴム組成物の短い架橋時間や、耐摩耗性の観点から、以下に限定されないが、例えば、グアニジン系、アルデヒドーアミン系、アルデヒドーアンモニア系

10

20

30

40

50

、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好ましく、1, 3-ジフェニルグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤や、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアゾールジスルフィド、N-シクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド、N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド等のチアゾール系加硫促進剤がより好ましい。

加硫促進剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0052】

(水素添加された樹脂(C))

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、水素添加された樹脂(C)を含有してもよい。

前記水素添加された樹脂(C)を含有することにより、本実施形態の架橋用ゴム組成物において、加工性の低下の抑制、引張エネルギーの低下の抑制、及び耐摩耗性の低下の抑制を図ることができる。

水素添加された樹脂(C)としては、環含有樹脂(C)が好ましく、軟化点が140℃未満の水素添加された環含有樹脂がより好ましい。

本明細書中、「環含有樹脂(C)」は、芳香族環及び／又は脂肪族環を有する樹脂を示す。

一般的に、タイヤ用のゴム組成物においては、芳香族環及び／又は脂肪族環を有し、低分子量であって室温でガラス状態のポリマーを、ゴム組成物中の含有させる「樹脂」と称することが多い。本実施形態においても、前記樹脂は、水素添加された樹脂(C)の好ましい態様である。

【0053】

水素添加された樹脂(C)の分子量は、本実施形態の架橋用ゴム組成物の高い引張エネルギーの観点から300以上であることが好ましく、架橋用ゴム組成物の加工性の観点から2500以下が好ましい。

【0054】

水素添加された樹脂(C)のガラス転移温度は、本実施形態の架橋用ゴム組成物をシートにした時の耐切れ性の観点から、85℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましく、75℃以下がさらに好ましい。一方で、本実施形態の架橋用ゴム組成物の剛性や、架橋用ゴム組成物の混合時の取扱い性の観点から、25℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃がさらに好ましく、110℃以上がさらに好ましい。

【0055】

ヨウ素価が10～250(g/100g)、エチレン構造≧3質量%のゴム状重合体(A)と、軟化点が140℃未満の水素添加された樹脂(C)は、混練りし易く、相容性が高いため、前記樹脂(C)を用いることにより本実施形態の架橋用ゴム組成物において良好な特性が得られる傾向にある。

水素添加された樹脂(C)の軟化点は、本実施形態の架橋用ゴム組成物を用いたシートの耐切れ性の観点から、135℃以下がより好ましく、130℃以下さらに好ましく、125℃以下がさらに好ましい。一方で、本実施形態の架橋用ゴム組成物の剛性や、架橋用ゴム組成物の混合時の取扱い性の観点から、75℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましく、100℃がさらに好ましく、110℃以上がさらに好ましい。

【0056】

水素添加された樹脂(C)は、分子内の不飽和結合が、部分的に又は完全に水素添加された樹脂である。

具体的には、ベンゼン環等の芳香族環、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、及びテルペン構造からなる群より選ばれる少なくともいずれかの不飽和基が部分的に又は完全に水素添加された樹脂である。

水素添加方法としては、例えば、分子内に不飽和結合を有する樹脂を、有機カルボン酸ニッケル、有機カルボン酸コバルト、又は1～3族の有機金属化合物からなる水素化触媒；カーボン、シリカ、又は珪藻土等に、ニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム、又はロジウムを担持した金属触媒；コバルト、ニッケル、ロジウム、又はルテニウムの錯体等

10

20

30

40

50

から選択される一種を水添触媒として、1～100気圧の加圧水素下で水素化する方法が挙げられる。

水添前の樹脂は、天然樹脂、合成樹脂のいずれであってもよい。

【0057】

前記水素添加された樹脂(C)としては、市販品を使用することができる。前記市販品としては、以下に限定されないが、例えば、C5留分を主原料とする、DCPD(ジシクロペンタジエン)／芳香族(C9)共重合系の水添石油樹脂である出光興産株式会社製の商品名「アイマープP100」、「アイマープP125」、「アイマープS100」、「アイマープS110」；C9留分を主原料とする水添族樹脂である荒川化学工業株式会社製の商品名「アルコンP-90」、「アルコンP-100」、「アルコンP-115」、「アルコンP-125」、「アルコンM-90」、「アルコンM-100」、「アルコンM-115」、「アルコンM-135」(Pは完全水添、Mは部分水添)；DCPD(ジシクロペンタジエン)／芳香族(C9)共重合系の水添石油樹脂である東燃ゼネラル石油株式会社製の商品名「T-REZ OP501」、「T-REZ PR801」、「T-REZ HA125」、「T-REZ HB125」；テルペン系の水素添加樹脂として、ヤスハラケミカル製クリアロンP105、ヤスハラケミカル製クリアロンP115、ヤスハラケミカル製クリアロンP125、ヤスハラケミカル製クリアロンP135、ヤスハラケミカル製クリアロンP150(商品名、軟化点152℃)、ヤスハラケミカル製クリアロンM105、ヤスハラケミカル製クリアロンM115、ヤスハラケミカル製クリアロンK100、ヤスハラケミカル製クリアロンK110、ヤスハラケミカル製クリアロンK4100、ヤスハラケミカル製クリアロンK4090等が挙げられる。

これら水素添加された樹脂(C)は、1種のみを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。

【0058】

(その他のゴム成分)

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、上述したゴム状重合体(A)の他に、その他のゴム成分を含有することができる。

その他のゴム成分は、目的に応じて適宜選択することができ、以下に限定されないが、例えば、スチレン-ブタジエンゴム(乳化重合タイプ又は溶液重合タイプ)、天然ゴム、ポリイソプレン、ブタジエンゴム(ハイシスポリブタジエン、ローシスポリブタジエン、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、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-プロピレンゴムやエチレン-ブテンゴムやエチレン-オクテン等のエチレン- α -オレフィン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPM)、ブチルゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、及びウレタンゴム等が挙げられる。

これらは、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。

その他のゴム成分は、ゴム状重合体(A)の重合後にドライ状態で混合しても、ゴム状重合体(A)重合中に溶液状態で混合してもよい。

【0059】

(ゴム成分総量中のゴム状重合体(A)の含有量)

本実施形態の架橋用ゴム組成物中のゴム成分総量に対するゴム状重合体(A)の含有量は、機械強度、タイヤ部材に用いた時の省燃費性、オゾン耐性、及び貯蔵安定性の観点から、10質量%以上であることが好ましく、30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い。すなわち、本実施形態の架橋用ゴム組成物は、ゴム状重合体(A)を好ましくは10質量部以上、より好ましくは30質量部以上、さらに好ましくは60質量部以上含む、ゴム成分100質量部を含む。

特に、後述するタイヤ用ゴム組成物、タイヤのサイドウォール、タイヤのガムチェーファ、タイヤのチールベルトコーティングゴムの用途においては、ゴム成分総量に対するゴム状重合体(A)の含有量は30質量%以上であることが好ましい。

【0060】

(ゴム成分総量の平均のヨウ素価)

本実施形態の架橋用ゴム組成物中のゴム成分総量の平均のヨウ素価は、架橋ムラを抑制する観点や、高い機械強度を得る観点から、250 (g/100g) 以下が好ましく、200 (g/100g) 以下がより好ましく、130 (g/100g) 以下がさらに好ましく、70 (g/100g) 以下がさらにより好ましい。

【0061】

(架橋用ゴム組成物のその他の構成成分)

<伸展油>

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、混練後の良好な成形性を確保する観点から、伸展油を含有することが好ましい。

本実施形態の架橋用ゴム組成物の伸展油の含有量は、ゴム成分の総量100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、3質量部以上がより好ましい。伸展油の含有量が1質量部以上であることにより、配合物の加工性が向上する。

一方、伸展油の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましく、5質量部以下がさらにより好ましい。伸展油の含有量が50質量部以下であることにより、架橋用ゴム組成物の耐摩耗性がより向上する傾向にある。

【0062】

伸展油としては、例えば、アロマ油、ナフテン油、パラフィン油等が好ましいものとして挙げられる。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、以下に限定されないが、例えば、Kautschuk Gummi Kunststoffe 52(12)799(1999)に示されるTDAE(Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES(Mild Extraction Solvate)、及びRAE(Residual Aromatic Extracts)が挙げられる。

【0063】

伸展油としては、植物油を用いてもよい。植物油を伸展油として使用することにより、合成油や鉱物油を伸展油として用いる場合と比較して、環境への配慮を達成しつつ、混練後の成形性の改善を図ることができる。

植物油としては、以下に限定されないが、例えば、アマニ油、ベニバナ油、ダイズ油、コーン油、綿実、ターニップシード油、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、ココナッツ油、落花生油、グレープシード油等が挙げられ、特にヒマワリ油が好ましい。これらの植物油は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0064】

<充填剤>

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、補強性の向上の観点から、充填剤を用いることができる。

本実施形態の架橋用ゴム組成物における充填剤の含有量は、目的に応じて適宜選択することができるが、補強性の観点から、ゴム成分100質量部に対し、30質量部を超えることが好ましく、50質量部を超えることがより好ましく、60質量部を超えることがさらに好ましく、70質量部を超えることがさらにより好ましい。一方、架橋性ゴム組成物の加工性の観点から、130質量部以下が好ましく、120質量部以下がより好ましい。

【0065】

充填剤としては、以下に限定されないが、例えば、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、ガラスバルーン、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、及び硫酸バリウム等が挙げられるが、これらの中でも、

10

20

30

40

50

カーボンブラックが好ましい。

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、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF等が挙げられる。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。

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）は、目的に応じて適宜選択することができる。

【0066】

上述した充填剤の中では、本実施形態の架橋用ゴム組成物の補強性向上の観点から、カーボンブラックが好ましいが、架橋用ゴム組成物をタイヤ部材に用いた時の省燃費性向上の観点から、カーボンブラックとシリカを併用することが好ましい。

また、充填剤としてシリカを用いる場合、本実施形態の架橋用ゴム組成物中のシリカの含有量は、省燃費性向上と引張強度の両立の観点から、ゴム成分100質量部に対し、10～50質量部が好ましく、20～40質量部がより好ましく、25～35質量部がさらに好ましい。

【0067】

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるカーボンブラックは、窒素吸着比表面積（BET比表面積）が、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。

カーボンブラックの窒素吸着比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、良好な補強効果が得られ、優れたゴム破壊強度、操縦安定性が得られる。また、窒素吸着比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、十分な補強効果が得られ、十分なゴム破壊強度、操縦安定性が得られる。

カーボンブラックの窒素吸着比表面積（BET比表面積）は、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がさらに好ましい。窒素吸着比表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、良好な低燃費性が得られる。

【0068】

本実施形態の架橋用ゴム組成物に用いるシリカ系無機充填剤は、窒素吸着比表面積（BET比表面積）が、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。

シリカ系無機充填剤の窒素吸着比表面積が $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、十分な補強効果が得られ、十分なゴム破壊強度、操縦安定性が得られる。窒素吸着比表面積（BET比表面積）は、 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がさらに好ましい。 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、良好な低燃費性が得られる。

【0069】

シリカ系無機充填剤としては、特に限定されないが、例えば、SiO₂又はSi₃Alを構成単位として含む固体粒子が好ましく、SiO₂又はSi₃Alを構成単位の主成分とする固体粒子がより好ましい。

ここで、主成分とは、シリカ系無機充填剤中に50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上含有される成分をいう。

【0070】

シリカ系無機充填剤としては、以下に限定されないが、例えば、シリカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、及びガラス繊維等の無機繊維状物質が挙げられる。

シリカ系無機充填剤の市販品として、例えば、エボニック デグサ社製の商品名「Ultrasil 7000GR」が挙げられる。

また、シリカ系無機充填剤としては、表面を疎水化したシリカ系無機充填剤、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤との混合物も使用できる。

これらの中でも、強度及び耐摩耗性の観点から、シリカ及びガラス繊維が好ましく、シリカがより好ましい。シリカとしては、例えば、乾式シリカ、湿式シリカ、合成ケイ酸塩シリカが挙げられる。これらの中でも、破壊特性の改良効果及びウェットスキッド抵抗性のバランスに優れる観点から、湿式シリカがさらに好ましい。

また、前記の窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、JIS K 6217-2:2001に準拠して測定できる。

【0071】

<シランカップリング剤>

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むことが好ましい。

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、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-テトラスルフィド、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-ジスルフィド、ビスー〔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、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。

【0072】

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10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。

【0073】

<その他の添加剤>

本実施形態の架橋用ゴム組成物には、上述した各種の構成成分の他にも、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。

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。

上記の耐熱安定剤、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。

【0074】

〔架橋用ゴム組成物の製造方法〕

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、ゴム状重合体（A）、架橋剤（B）、及び必要に応じて水素添加された樹脂（C）、その他のゴム成分、伸展油、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得られる。

混合方法については、以下に限定されないが、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練法、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。

これらの方法うち、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機による溶融混練法が生産性、良混練性の観点から好ましい。

10

20

30

40

50

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。

【0075】

〔タイヤ用ゴム組成物〕

本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、天然ゴムを30質量部以上、前記ゴム状重合体（A）を10質量部以上含むゴム成分100質量部と、前記架橋剤（B）を含有する。

ゴム状重合体（A）の含有量は、ゴム成分100質量部中、好ましくは30質量部以上であり、より好ましくは60質量部以上である。

これにより、混練り時の加工性が良好であり、物性のバランスに優れたタイヤ用ゴム組成物が得られる。

10

本実施形態のタイヤ用ゴム組成物の用途は、タイヤを構成する部材であり、例えば、タイヤのサイドウォール、ガムチェーファ、スチールベルトコーティング、ビードフィラー等のタイヤ部材が挙げられる。本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は用途に応じて適宜成形される。例えば、シート状に成形したり、コードやベルトを被覆するように一体成形される。

【0076】

本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック及び／又は窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $110 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ系無機充填剤を、さらに含有することが好ましい。

これにより、省燃費性と引張強度と耐オゾン劣化性（オゾン耐性）に優れたタイヤ用ゴム組成物が得られる。

20

【0077】

窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック及び／又は窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $110 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ系無機充填剤の含有量は、上述した天然ゴム30質量部以上及びゴム状重合体（A）10質量部以上を含有するゴム成分100質量部に対し、加工性と物性のバランスの観点から、30質量部以上であることが好ましく、40質量部以上であることがさらに好ましく、50質量部以上であることがさらに好ましい。カーボンブラック及び／又はシリカ系無機充填剤の含有量の上限については、90質量部以下が好ましく、80質量部以下がより好ましく、70質量部以下がさらに好ましい。

30

なお、上述のようにゴム成分100質量部中のゴム状重合体（A）の含有量が10質量部以上の場合にも、30質量部以上のカーボンブラック及び／又はシリカ系無機充填剤を含有し得るが、ゴム状重合体（A）は変性基を有し、親水性のカーボンブラック及び／又はシリカ系無機充填剤とも親和性が高いため、前記カーボンブラック及び／又はシリカ系無機充填剤の分散性の観点では、ゴム状重合体（A）の含有量が多いか、ゴム状重合体（A）の変性率が高い方が好ましい。カーボンブラック及び／又はシリカ系無機充填剤を含有するゴム組成物において、ゴム状重合体（A）の含有量を多くして充填剤の分散性向上を図る場合、ゴム成分100質量部中のゴム状重合体（A）の含有量は30質量部以上であることが好ましい。この組成において、カーボンブラック及び／又はシリカ系無機充填剤の含有量の上限は、ゴム状重合体（A）に含まれる官能基や変性率にもよるが、100質量部以下が好ましく、90質量部以下がより好ましい。

40

【0078】

〔タイヤのサイドウォール用成形体〕

本実施形態のタイヤ用サイドウォール用成形体は、上述した本実施形態の架橋用ゴム組成物を含有し、天然ゴムを30質量部以上、上述したゴム状重合体（A）を10質量部以上含むゴム成分100質量部と、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック及び／又は窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $110 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ系無機充填剤を30～70質量部を含有し、さらに、上述した架橋剤（B）を含有する組成物の成形体である。

本実施形態のタイヤのサイドウォール用成形体は、一般的にはシート状の成形体である

50

。タイヤのサイドウォール以外の他の部分を形成するためのシート状の成形体と共に重ね合わせて、タイヤの形状に成形された後に架橋される。サイドウォール用成形体のゴム成分の組成比は、所望のサイドウォールの性能に応じて適宜設定することができる。例えばシリカ系無機充填剤の分散性や耐オゾン性を高める目的で、ゴム成分100質量部中の組成を、天然ゴムを30質量部以上、上述したゴム状重合体(A)を10質量部以上含むように設定することが好ましい態様の一つである。

【0079】

タイヤのサイドウォール用成形体に求められる性能としては、特に省燃費性と引張強度と耐オゾン劣化性(オゾン耐性)が重要である。

ゴム状重合体(A)は、上述したように、一定のヨウ素価(10~250(g/100g))を有する重合体であるため、ゴム状重合体(A)を配合することにより、架橋体が均一な構造を形成して引張強度が向上する。また、二重結合の少なさに起因してオゾンの攻撃を受けにくく、耐オゾン劣化性が良好し得る。なお、省燃費性に関しては、ゴムの発熱性指標 $\tan \delta = G' / G'' = \text{損失弾性率} / \text{貯蔵弾性率}$ において、前記ゴム状重合体(A)を配合することにより、 G' は高い数字にもかかわらず、 G'' がそれほど高くないため、その結果、 $\tan \delta$ の値が低い、すなわち、低発熱性で省燃費性に優れたものとなると推測される。

なお、貯蔵弾性率 G' が高い数字であるのは、ゴム状重合体(A)の水添により絡み合い点間分子量が低下し、ポリマー間の絡み合いが増加することに起因すると推測される。

また、本実施形態の架橋用ゴム組成物が天然ゴムを含有することは、引張強度と低発熱性のバランス及び加工性の面では好ましいが、一方において、耐候性には劣る傾向にある。

さらに、ブタジエンゴム等の共役ジエン系重合体は、耐屈曲性に優れ、低発熱性となるため、かかる共役ジエン系重合体はサイドウォールに用いることが好適であるが、破壊強度は天然ゴムに劣る。そこで、耐屈曲性、低発熱性、及び破壊強度の全ての特性を両立させるため、ブタジエンゴムと天然ゴムを併用することが好ましい。

天然ゴム/ゴム状重合体(A)=30/70~70/30とすることにより耐候性を含む各種物性は、タイヤのサイドウォール用成形体において実用上十分な値となり、また、用途に応じて含有量及び物性を制御できる。天然ゴムとゴム状重合体(A)の比率はそれぞれのコスト等に応じて適宜配合組成を変えることも可能である。

本実施形態のタイヤのサイドウォール用成形体を構成するゴム組成物において、ゴム成分の総量100質量部に対し、天然ゴムの含有量を30質量部以上に設定することで、混練り時の加工性を良好にし、物性のバランスを改善することができる傾向にある。

【0080】

〔シート〕

本実施形態のシートは、上述した本実施形態の架橋用ゴム組成物を含有する。

本実施形態のシートは、天然ゴムを30質量部以上と、ブタジエンゴム10質量部以上と、前記ゴム状重合体(A)を10質量部以上とを含むゴム成分100質量部を含有することが好ましい。

ゴム成分100質量部中のゴム状重合体(A)の含有量は、省燃費性の観点から、20質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることがさらに好ましい。

また、本実施形態のシートに含有される前記ゴム状重合体(A)はガラス転移温度が-60℃以下であり、重量平均分子量が20万以上であることが好ましい。

上述した構成を有することにより、本実施形態のシートは、機械強度が高く、省燃費性が高く、オゾン耐性が高いものとなる。

本実施形態のシートの用途としては、例えば、タイヤを構成する部材が挙げられ、タイヤのサイドウォール等のタイヤ部材を製造するために使用できる。本実施形態のシートを使用する部材に求められる機能に応じて、ゴム成分の配合割合や充填剤、添加剤の種類や量を適宜調整することができる。

本実施形態のシートの幅や厚さについては、適用する部材や最終的に得られるタイヤのサイズに応じて適宜調整できるが、一般的には、厚みは0.5~3cm程度である。幅は

タイヤサイズに対し 0.5～1.0 倍程度であり、例えば乗用車用であればタイヤの形状にもよるが 15～300 mm 程度のシートであることが好ましい。

【0081】

本実施形態のシートは、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンプラック及び／又は窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $110 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ系無機充填剤を、さらに含有することが好ましい。

窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンプラック及び／又は窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $110 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ系無機充填剤の含有量は、上述した天然ゴム 30 質量部以上と、ブタジエンゴム 10 質量部以上と、ゴム状重合体 (A) 10 質量部以上を含有するゴム成分 100 質量部に対し、50 質量部以上 90 質量部以下であることが好ましく、50 質量部以上 85 質量部以下であることがより好ましく、50 質量部以上 80 質量部以下であることがさらに好ましい。

これにより、省燃費性と引張強度に優れたシートが得られる。

【0082】

本実施形態のシートの製造工程において、ゴム状重合体 (A) を天然ゴムとブタジエンゴムと混合する場合においては、これらのゴム同士の相容性が良好であることが極めて重要である。

一般的なタイヤの製造工程においては、ゴム組成物を構成する原材料を混練し、シート状に成形した後に加硫成形されるまで一定時間保管される傾向にある。ゴム同士の相容性が悪い場合、この保管中に、加硫後の成形体の引張特性等の物性が変化してしまう傾向にある。これは、保管中にゴム組成物中で相分離が起こったり、相構造や充填剤の分散性に変化が発生したりすることで、加硫後の成形体内に応力集中点が発生することに起因すると考えられる。すなわち、成形したシートを一定期間保管した後に加硫して架橋するという製造工程を前提とすると、タイヤの各部材が所期の性能を発現するためには、ゴム組成物を構成するゴムの相容性を十分に確保することが必要である。

かかる観点から、ゴム状重合体 (A) は、天然ゴムとブタジエンゴムの両方との相容性が良好であることが好ましい。具体的には、ゴム状重合体 (A) は、ガラス転移温度が -60°C 以下であることが好ましい。これにより、一般的にガラス転移温度が $-50^\circ\text{C} \sim -70^\circ\text{C}$ である天然ゴムと、 $-110^\circ\text{C} \sim -90^\circ\text{C}$ であるブタジエンゴムとの両方との相容性が優れたものとなり、ゴム組成物は保管中の経時安定性が優れたものとなる傾向にある。

【0083】

また、ゴム状重合体 (A) と、天然ゴム及びブタジエンゴムとの相容性は、ゴム状重合体 (A) の SP 値及びガラス転移温度 T_g と相関性がある。

ゴム状重合体 (A) の SP 値及びガラス転移温度 T_g は、ゴム状重合体 (A) の 1, 2-ビニル結合量やビニル芳香族単量体単位の量、水素添加率を調整することにより制御できる。

特定の天然ゴム及びブタジエンゴムとゴム状重合体 (A) との三成分系において、相容性を良好なものとする観点から、ゴム状重合体 (A) が満たすべき SP 値と T_g の関係式を実験的に求めたところ、SP 値と、前記ガラス転移温度 T_g とが、下記式 (1) を満たすことにより、天然ゴムとブタジエンゴムとの双方に相容する傾向にあることを見出した。

式 (1) :

$$(-0.03 T_g + 14.4) < \text{SP 値} < (-0.03 T_g + 15.4)$$

前記式 (1) において、ゴム状重合体 (A) の SP 値は、 $(\text{SP 値}) = ((\text{モル凝集エネルギー}) / (\text{モル容積}))^{1/2}$ の式から算出される。

ゴム状重合体 (A) が異なる 2 種類以上の成分から構成される場合、モル凝集エネルギーは加成性が成立する。そのため、ゴム状重合体 (A) のモル凝集エネルギーは、各成分の含有率 (モル%) によるモル凝集エネルギーの平均値 (含有率に応じて按分した平均値) として算出される。モル容積もモル凝集エネルギーと同様に、加成性が成立し、ゴム状重合体 (A) のモル容積は、各成分の含有率 (モル%) によるモル容積の平均値 (含有率に応じて按分した平均値) として算出される。

【0084】

前記異なる2種類以上の成分とは、特に限定されないが、水素未添加の1,2-結合、水素添加後の1,2-結合、水素未添加の3,4-結合、水素添加後の3,4-結合、水素未添加の1,4-結合、及び水素添加後の1,4-結合の、各様式で組み込まれている共役ジエン単量体単位、ビニル芳香族単量体単位が挙げられる。

なお、各結合様式で組み込まれている共役ジエン単量体単位、ビニル芳香族単量体単位の各々の量は、NMR等によって測定することができる。

【0085】

なお、水素未添加の1,2-結合、水素添加後の1,2-結合、水素未添加の3,4-結合、水素添加後の3,4-結合、水素未添加の1,4-結合、及び水素添加後の1,4-結合の、各結合様式で組み込まれている共役ジエン単量体単位や、ビニル芳香族単量体単位、及びこれら以外の単量体単位のモル体積、モル凝集エネルギーは、J. Bicerano, Prediction of Polymer Properties, 3rd Ed. Marcel Dekker, 2002記載の方法(Bicerano法)に従って求めることができる。

【0086】

前記ゴム状重合体(A)のSP値は、共役ジエン単量体単位の1,2-ビニル結合量や、ビニル芳香族単量体単位の含有量、及び水素添加率を制御することにより、上記式(1)を満たす数値範囲に制御することができる。例えば、ゴム状重合体(A)がスチレンとブタジエンの共重合体の水素添加物である場合、スチレンの含有量を下げる、及び／又はブタジエン単量体単位の1,2-ビニル結合量を上げる、及び／又は水素添加率を上げるることにより、ゴム状重合体(A)のSP値を下げるることができる。それぞれの構造因子を変えた場合のSP値の変動幅としては、その構造にも依るが、例えば、他の2つを固定してスチレン量のみを10質量%下げた場合は0.20~0.25程度低下し、ブタジエン単量体単位の1,2-ビニル結合量のみを10モル%上げた場合は0.025~0.050程度低下し、水素添加率を10モル%上げた場合は0.05~0.10程度低下する。逆にスチレンの量を上げる、及び／又はブタジエン単量体単位の1,2-ビニル結合量を下げる、及び／又は水素添加率を下げるることにより、同様の变化幅でSP値を上げることが可能である。

【0087】

ゴム状重合体(A)において、共役ジエン単量体単位の1,2-ビニル結合量や、ビニル芳香族単量体単位の含有量、及び水素添加率を制御すると、SP値以外にも、ガラス転移温度Tgも同時に変化するが、これらが前記式(1)を満たすためには、例えば、ゴム状重合体(A)がスチレンとブタジエンの共重合体の水素添加物である場合、スチレン量を20質量%以下とすることが好ましい。スチレン量が高くなると、前記式(1)を満たすためには、ゴム状重合体(A)の構造としては、1,2-ビニル量が低くなることが必要であり、スチレンの含有量が20質量%を超えると、前記式(1)を満たすように、ゴム状重合体(A)の構造を制御することが困難となる傾向にある。

【0088】

本実施形態のシートにおいて、具体的なゴム成分として、天然ゴムをRSS#3、ブタジエンゴムとしてハイシスポリブタジエンを、それぞれ用いたとき、前記式(1)により、それぞれのゴム成分のTg及びSP値に近い範囲の物性を有するゴム状重合体(A)の構造を規定することができる。

具体的には、式(1)中の係数:-0.03は、天然ゴムとブタジエンゴムのTg及びSP値を、それぞれ、天然ゴム(RSS):Tg=-62℃、SP値:16.7、ブタジエンゴム(ハイシスポリブタジエン):Tg=-95℃、SP値:17.7としたときに、両者を結ぶ直線を引いた時の傾きに相当する。また、式(1)中の切片に関しては、当該式(1)中の範囲にあることで、天然ゴム(RSS#3)とブタジエンゴム(ハイシスポリブタジエン)の両方の特性を包含することができる。

ゴム状重合体(A)のTg及びSP値が、前記式(1)を満たすことにより、天然ゴム

とブタジエンゴムと性質が近付き、より相容性に優れるたのとなる。

天然ゴムは、その大部分が1, 4-シスポリイソプレンからなることから、一般に流通する天然ゴムのTg及びSP値には大きな差は無いため、いずれの天然ゴムを選択しても、前記式(1)を満たすゴム状重合体(A)とは良好な相容性を示す傾向にある。

一方、ポリブタジエンは、ブタジエンの結合様式(シス型、トランス型)により、TgとSP値が異なり、1, 4-シス含有量が少ない低シスポリブタジエンも市販されている。ポリブタジエンのTgとSP値は構造にもよるが、例えば1, 2-ビニル結合量が15モル%程度のシス含有量が低いものの場合であれば、Tg=-90℃、SP値:17.6程度であり、前記式(1)を満たすゴム状重合体(A)と良好な相容性を示す。

【0089】

本実施形態のシートにおける、ゴム状重合体(A)の含有量は、ゴム状重合体(A)を含むゴム成分100質量部に対し、好ましくは10質量部以上であり、より好ましくは20質量部以上であり、さらに好ましくは30質量部以上である。ゴム状重合体(A)の含有量を10質量部以上とすることにより、省燃費性に優れるシートを得られる傾向にある。

ゴム状重合体(A)の含有量は、ゴム成分100質量部に対し、60質量部以下が好ましく、より好ましくは55質量部以下、さらに好ましくは50質量部以下である。ゴム状重合体(A)の含有量を、ゴム成分100質量部に対して60質量部以下とし、配合する天然ゴムの比率を上げることにより、機械強度に優れるシートを得られる傾向にある。

【0090】

本実施形態のシートは、本実施形態の架橋用ゴム組成物以外の、その他の構成成分を含んでいてもよい。構成成分、添加剤の比率は、用途に応じて適宜設定すればよく、より具体的には、後述の各用途における好ましい範囲に設定すればよい。

【0091】

〔タイヤのサイドウォール〕

上述した本実施形態のシートは、タイヤのサイドウォールに用いることができる。

本実施形態のタイヤのサイドウォールは、ヨウ素価が10~250(g/100g)であり、エチレン構造≧3質量%であり、ビニル芳香族単量体ブロック<10質量%であり、窒素原子を含有し、カラム吸着GPC法で測定される変性率が40質量%以上であり、ガラス転移温度が-60℃以下であり、重量平均分子量が20万以上であるゴム状重合体(A)10質量部以上と、天然ゴム30質量部以上と、ブタジエンゴム10質量部以上と、を含有し、前記ゴム状重合体(A)、前記天然ゴム、及び前記ブタジエンゴムが架橋された構造を有する。

上記構成により、機械強度が高く、省燃費性が高く、オゾン耐性が高いタイヤのサイドウォールが得られる。

【0092】

本実施形態のタイヤのサイドウォールは、前記ゴム状重合体(A)のSP値と、前記ガラス転移温度Tgとが、下記式(1)を満たすことが好ましい。

式(1)：

$$(-0.03 \times Tg + 14.4) < SP \text{ 値 } < (-0.03 \times Tg + 15.4)$$

上記式(1)を満たすことにより、本実施形態のタイヤのサイドウォールが、ゴム状重合体と、天然ゴムと、ブタジエンゴムを含むゴム成分を含有するものであるとき、ゴム状重合体(A)は、天然ゴム及びブタジエンゴムと優れた相容性を有し、貯蔵安定性に優れたタイヤのサイドウォールが得られる。

【0093】

本実施形態のタイヤのサイドウォールは、窒素吸着比表面積(N₂SA)が20~150m²/gのカーボンブラック及び/又は窒素吸着比表面積(N₂SA)が110~220m²/gのシリカ系無機充填剤を含有することが好ましい。

また、本実施形態のタイヤのサイドウォールは、ゴム状重合体(A)10質量部以上と天然ゴム30質量部以上と、ブタジエンゴム10質量部以上を含むゴム成分100質量部に対し、前記カーボンブラック及び/又はシリカ系無機充填剤を50~90質量部と、前

10

20

30

40

50

記架橋剤（Ｂ）とを含有することが好ましい。

これにより、省燃費性と引張強度に優れたシートが得られる。

【００９４】

（タイヤのサイドウォールの製造方法）

本実施形態のタイヤのサイドウォールは、本実施形態の架橋用ゴム組成物と、天然ゴムと、ブタジエンゴムとを混練し、シート状の成形体を得、前記シート状の成形体を架橋する工程を有する。なお、前記シート状の成形体においては、ゴム成分１００質量部中に、前記天然ゴムが３０質量部以上、前記ブタジエンゴムが１０質量部以上、前記ゴム状重合体（Ａ）が１０質量部以上、含まれているようにする。

【００９５】

〔タイヤのガムチェーファ―〕

本実施形態のシートを、タイヤのガムチェーファ―に使用する場合、本実施形態のシートは、天然ゴムを４０質量部以上と、前記ゴム状重合体（Ａ）を３０質量部以上含むゴム成分１００質量部と、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $20\sim150\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック及び／又は窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $110\sim220\text{m}^2/\text{g}$ のシリカ系無機充填剤を５０～９０質量部を含み、さらに上述した架橋剤（Ｂ）を含有することが好ましい。

【００９６】

タイヤのガムチェーファ―に求められる性能や、配合の条件は、上述したタイヤのサイドウォールと共通するが、特に省燃費性と引張強度が重視される。特に、部材の特性から、上述したタイヤのサイドウォール以上に高い引張強度が求められる。

上述のように、ゴム状重合体（Ａ）は、一定のヨウ素価（ $10\sim250\text{（g}/100\text{g）}$ ）を有する重合体であるために、架橋体は、均一な構造を形成して引張強度が向上する。タイヤのガムチェーファ―は、タイヤのサイドウォールより、部材の特徴上、充填剤の配合量が多めであり、良好な混練り加工性を担保するためには、タイヤのサイドウォールよりも天然ゴムを多く配合することが必要となる傾向にある。かかる観点から、ゴム成分の総量１００質量部に対し天然ゴムの含有量を４０質量部以上とすることにより、良好な混練り時の加工性を担保し、物性のバランスを良好なものとすることができる傾向にある。

【００９７】

〔タイヤのスチールベルトコーティングゴム〕

本実施形態のシートを、タイヤのスチールベルトコーティングゴムに使用する場合、本実施形態のシートは、天然ゴムを３０質量部以上、前記ゴム状重合体（Ａ）を３０質量部以上含むゴム成分１００質量部と、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $20\sim150\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック及び／又は窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $110\sim220\text{m}^2/\text{g}$ のシリカ系無機充填剤を４０～８０質量部とを含有し、さらに架橋剤（Ｂ）を含有することが好ましい。

【００９８】

タイヤのスチールベルトコーティングゴムに求められる性能や、配合の条件は、上述したタイヤのサイドウォールと共通するが、省燃費性と引張強度がより重視される。タイヤのスチールベルトコーティングゴムは、部材の特性から、タイヤのサイドウォール以上に高い引張強度が求められ、またさらに低発熱性（省燃費性）であることが要求される。

上述のように、ゴム状重合体（Ａ）は、一定のヨウ素価（ $10\sim250\text{（g}/100\text{g）}$ ）を有する重合体であるために、架橋体が均一な構造を形成して引張強度が向上することが期待できる。

また、他の特徴としては、タイヤのスチールベルトコーティングゴムは接着性に優れることが要求される。そのため、金属との接着性に優れる天然ゴムを含有することが必要である。ゴム成分の総量１００質量部に対し天然ゴムを３０質量部以上配合することにより、金属との接着性が優れたものとなり、物性のバランスも良好になる傾向にある。

【００９９】

〔タイヤのビードフィラー〕

本実施形態のシートを、タイヤのビードフィラーに使用する場合、本実施形態のシートは、天然ゴムを40質量部以上と、前記ゴム状重合体(A)を30質量部以上含むゴム成分100質量部と、窒素吸着比表面積(N_2SA)が $20\sim150\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック及び／又は窒素吸着比表面積(N_2SA)が $110\sim220\text{m}^2/\text{g}$ のシリカ系無機充填剤を50～90質量部を含み、さらに上述した架橋剤(B)を含有することが好ましい。

【0100】

タイヤのビードフィラーに求められる性能や、配合の条件は、上述したタイヤのサイドウォールと共通するが、特に省燃費性と引張強度が重視される。タイヤのビードフィラーは、部材の特性から、上述したタイヤのサイドウォール以上に高い引張強度が求められる。

10

上述のように、ゴム状重合体(A)は、一定のヨウ素価($10\sim250(\text{g}/100\text{g})$)を有する重合体であるために、架橋体が均一な構造を形成して引張強度が向上する。

また、タイヤのビードフィラーは、タイヤのサイドウォールより、部材の特徴上、充填剤の配合量が多めであることが必要であり、さらに、高硬度化を図るために、特に熱硬化性樹脂や硬化剤を配合することが多い。このため、良好な混練り加工性を担保するためには、タイヤのサイドウォールよりも天然ゴムを多く含有することが必要となる傾向にある。具体的には、ゴム成分の総量100質量部に対し天然ゴムの含有量を40質量部以上とすることで、良好な混練り時の加工性を担保し、物性のバランスを良好にできる傾向にある。

【0101】

20

〔用途〕

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、上述したような各種のタイヤ部材の材料として好適であり、その他自動車の内装及び外装品、防振ゴム、ベルト、履物(特にアウトソールやミッドソール)、発泡体、各種工業用品の材料等にも利用できる。

これらの中でも、タイヤ部材の材料として好適に用いられる。

タイヤ部材としては、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、本実施形態の架橋用ゴム組成物は、加硫物にした時に低燃費性と引張強度に優れているため、サイドウォール、ガムチェーファ、スチールベルトコーティングゴム、ビードフィラー用として、好適に用いられる。

30

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、タイヤ成形用ドラム上に、未加硫の架橋用ゴム組成物及びコードよりなる群から選択し、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】

【0102】

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制限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。

40

【0103】

(物性1) 分子量と分子量分布)

<測定条件1> :

ゴム状重合体を試料として、下記[測定条件]に従い、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(東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」)を使用して、RI検出器(東ソー社製の商品名「HLC8020」)を用いてクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用して得られる検量線に基づいて、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)と分子量分布(M_w/M_n)とを求めた。

【0104】

[測定条件]

50

G P C 測定装置：東ソー社製の商品名「H L C - 8 3 2 0 G P C」
溶離液：5 m m o l / L のトリエチルアミン入り T H F（テトラヒドロフラン）
ガードカラム：東ソー社製の「T S K g u a r d c o l u m n S u p e r M P（H Z）- H」
カラム：東ソー社製の「T S K g e l S u p e r M u l t i p o r e H Z - H」を3本接続した。
オープン温度：4 0 ° C
流量：0 . 3 5 m L / 分
サンプル：測定用の試料 1 0 m g を 1 0 m L の T H F に溶解して測定溶液とし、測定溶液 1 0 μ L を G P C 測定装置に注入して測定した。

10

【0105】

上記の<測定条件1>で測定した各種試料の中で、分子量分布（Mw / Mn）の値が1.6未満であった試料は、改めて下記の<測定条件2>により測定し、その測定結果を用いた。<測定条件1>で測定し、その分子量分布の値が1.6以上であった試料に対しては、<測定条件1>での測定結果を用いた。

【0106】

<測定条件2>：

ゴム状重合体を試料として、下記[測定条件]に従い、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G P C 測定装置（東ソー社製の商品名「H L C - 8 3 2 0 G P C」）を使用して、R I 検出器（東ソー社製の商品名「H L C 8 0 2 0」）を用い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、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）と分子量分布（Mw / Mn）とを求めた。

20

【0107】

[測定条件]

G P C 測定装置：東ソー社製の商品名「H L C - 8 3 2 0 G P C」
溶離液：5 m m o l / L のトリエチルアミン入り T H F
ガードカラム：東ソー社製の「T S K g u a r d c o l u m n S u p e r H - H」
カラム：東ソー社製の「T S K g e l S u p e r H 5 0 0 0」、「T S K g e l S u p e r H 6 0 0 0」、及び「T S K g e l S u p e r H 7 0 0 0」を上流からこの順で連結したもの
オープン温度：4 0 ° C
流量：0 . 6 m L / 分
サンプル：測定用の試料 1 0 m g を 2 0 m L の T H F に溶解して測定溶液とし、測定溶液 2 0 μ L を G P C 測定装置に注入して測定した。

30

【0108】

（（物性2）ゴム状重合体のムーニー粘度）

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「V R 1 1 3 2」）を用い、I S O 2 8 9 に準拠し、ムーニー粘度を測定した。

試料を1分間、1 0 0 ° C で予熱した後、L 型ローターを 2 r p m で回転させ、4 分後のトルクを測定してムーニー粘度（M L（1 + 4））を得た。

40

【0109】

（（物性3）変性率）

ゴム状重合体の変性率をカラム吸着 G P C 法で以下のとおり測定した。ゴム状重合体を試料として、シリカ系ゲルを充填剤とした G P C カラムに、変性した塩基性重合体成分が吸着する特性を応用することにより、測定した。

試料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。

上記の（物性1）の測定条件1で測定した結果、分子量分布の値が1.6以上であった試料に対しては下記の測定条件3で測定し、その測定結果を用いた。前記分子量分布の値

50

が1.6未満であった試料に対しては下記の測定条件4で測定し、その測定結果を用いた。

【0110】

<測定条件3 : ポリスチレン系カラムを用いたGPC測定条件> :

GPC測定装置 : 東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」

溶離液 : 5mmol/Lのトリエチルアミン入りTHF

ガードカラム : 東ソー社製の「TSKguardcolumn SuperMP (HZ)-H」

カラム : 東ソー社製の「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」を3本接続した。

オープン温度 : 40℃

流量 : 0.35mL/分

RI検出器 (東ソー社製 HLC8020)

サンプル : 測定用の試料10mg及び標準ポリスチレン5mgを20mLのTHFに溶解して測定溶液とし、測定溶液10μLをGPC測定装置に注入した。

【0111】

<測定条件4 : ポリスチレン系カラムを用いたGPC測定条件> :

GPC測定装置 : 東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」

溶離液 : 5mmol/Lのトリエチルアミン入りTHF

ガードカラム : 東ソー社製の「TSKguardcolumn SuperH-H」

カラム : 東ソー社製の「TSKgel SuperH5000」、「TSKgel SuperH6000」、及び「TSKgel SuperH7000」を上流からこの順で連結したもの

オープン温度 : 40℃

流量 : 0.6mL/分

RI検出器 (東ソー社製 HLC8020)

サンプル : 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。

【0112】

<シリカ系カラムを用いたGPC測定条件> :

GPC測定装置 : 東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」

溶離液 : THF

ガードカラム : 「DIOL 4.6×12.5mm 5micron」

カラム : 「Zorbax PSM-1000S」、「PSM-300S」、「PSM-60S」を上流からこの順で連結したもの

オープン温度 : 40℃

流量 : 0.5mL/分

RI検出器 (東ソー社製 HLC8020)

サンプル : 測定用の試料10mg及び標準ポリスチレン5mgを20mLのTHFに溶解して測定溶液とし、測定溶液50μLをGPC測定装置に注入した。

【0113】

<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P1、標準ポリスチレンのピーク面積P2を求めた。同様に、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P3、標準ポリスチレンのピーク面積P4を求めた。そして、得られた面積値に基づいて、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、 $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$)

【0114】

((物性4) 結合スチレン量)

10

20

30

40

50

ゴム状重合体を試料として、試料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」)。

【0115】

((物性5) ブタジエン部分のミクロ構造 (1, 2-ビニル結合量))

ゴム状重合体を試料として、試料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600~1000cm⁻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(R. R. Hampton, Analytical Chemistry 21, 923 (1949)に記載の方法)の計算式に従い、ブタジエン部分のミクロ構造、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」)。

なお、「ビニル単位及びブチレン単位の含有量」の水添する前の状態が、「1, 2-ビニル結合量」に相当し、数値は同じになる。よって、表1~3中の「ビニル単位及びブチレン単位の含有量」は、水添前の1, 2-ビニル結合量に相当する。

【0116】

((物性6) ゴム状重合体の水添率、ゴム状重合体のエチレン構造とビニル単位及びブチレン単位の含有量)

ゴム状重合体を試料として、¹H-NMR測定によって、ゴム状重合体の水添率、エチレン構造とビニル単位及びブチレン単位の含有量を測定した。

¹H-NMR測定条件を以下に記す。

<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 : 50mg/mL

観測周波数 : 400MHz

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℃

【0117】

((物性7) ゴム状重合体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、スチレンブロック量を次のように求めた。

重クロロホルムを溶媒としてゴム状重合体の400MHzの¹H-NMRスペクトルを測定した。前記スペクトルから、以下の(X)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量を求めた。

芳香族ビニル化合物連鎖8以上: $6.00 \leq X < 6.68$

【0118】

((物性8) ゴム状重合体のヨウ素価)

ゴム状重合体を試料として、前記試料をシクロヘキサンに溶かした後、一塩化ヨウ素溶液を加え、暗所に放置後、ヨウ化カリウム及び水を加え、チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の色が薄い黄色になったとき、でんぷん溶液を加え、青が消えるまで滴定することにより、ヨウ素価を求めた。

【0119】

((物性9) ゴム状重合体のガラス転移温度 (Tg))

ゴム状重合体を試料として、ISO 22768:2006に準拠して、マックサイエンス社製の示差走査熱量計「DSC3200S」を用い、ヘリウム50mL/分の流通下、 -100°C から 20°C /分で昇温しながらDSC曲線を記録し、DSC微分曲線のピークトップ (Inflection point) をガラス転移温度 (T_g) とした。

【0120】

((物性10) ゴム状重合体の計算SP値)

ゴム状重合体のSP値 ($\text{MPa}^{1/2}$) を、((モル凝集エネルギー) / (モル容積))^{1/2} の式から算出した。表1～3中、計算SP値と示した。

ここで、ゴム状重合体が異なる2種類以上の単量体から構成される場合、モル凝集エネルギーは加成性が成立する。各単量体の含有率 (モル%) 及びその単量体の単独重合体のモル凝集エネルギーから、重合体のモル凝集エネルギーを、各単量体のモル凝集エネルギーの平均値 (含有率に応じて按分した平均値) として算出した。

モル容積もモル凝集エネルギーと同様に、加成性が成立する。各単量体の含有率 (モル%) 及びその単量体の単独重合体のモル容積から算出し、重合体のモル容積を、各単量体のモル容積の平均値 (含有率に応じて按分した平均値) として算出した。

なお、各単量体により構成される単独重合体のモル凝集エネルギーとモル容積を、下記に示す。

【0121】

<ポリエチレン単独重合体>

モル凝集エネルギー: 36,932 (J/mol)

モル体積: 97.0 ($\times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$)

<1, 2-ポリブタジエン単独重合体>

モル凝集エネルギー: 16,450 (J/mol)

モル体積: 58.3 ($\times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$)

<1, 4-ポリブタジエン単独重合体>

モル凝集エネルギー: 18,579 (J/mol)

モル体積: 59.1 ($\times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$)

<1, 2-ポリブチレン単独重合体>

モル凝集エネルギー: 17,527 (J/mol)

モル体積: 65.6 ($\times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$)

<ポリエチレン (1, 4-水添ポリブタジエン) 単独重合体>

モル凝集エネルギー: 18,146 (J/mol)

モル体積: 64.4 ($\times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$)

【0122】

〔ゴム状重合体の製造〕

(水素添加触媒の調製)

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 (η 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-1) を得た。

【0123】

((重合例1) ゴム状重合体1)

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2,700g、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11.6mmol、反応器へ入れ、反応器内温を 43°C に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウム68.0mmol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、 76°C 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(化合物1)を13.6mmol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13.3mmolを添加し、水素添加前のゴム状重合体溶液を一部分析用に抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、水素添加前のゴム状重合体を得た。

その後、水素添加前のゴム状重合体溶液に、前記水素添加触媒(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1を得た。得られたゴム状重合体1のヨウ素価は108であった。

得られたゴム状重合体1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、乾燥処理を施した。

分析した結果を表1に示す。

【0124】

((重合例2、3)ゴム状重合体2、3)

水素添加反応を60分間とした以外は、前記(重合例1)と同様の方法で、ゴム状重合体2を得た。

水素添加反応を80分間とした以外は、前記(重合例1)と同様の方法で、ゴム状重合体3を得た。

得られたゴム状重合体2のヨウ素価は65、ゴム状重合体3のヨウ素価は22であった。

分析した結果を表1に示す。

【0125】

((重合例4)ゴム状重合体4)

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3,000g、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8.9mmol、反応器へ入れ、反応器内温を43℃に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウム49.2mmol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、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(化合物1)を9.8mmol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9.3mmolを添加し、水素添加前のゴム状重合体溶液を一部分析用に抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、水素添加前のゴム状重合体を得た。

その後、水素添加前のゴム状重合体溶液に、前記水素添加触媒(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4を得た。得られたゴム状重合体4のヨウ素価は137であった。

得られたゴム状重合体4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、乾燥処理を施した。

分析した結果を表1に示す。

【0126】

((重合例5)ゴム状重合体5)

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3,000g、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2.7mmol、反応器へ入れ、

10

20

30

40

50

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 54.8 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、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(化合物1)を11.0 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10.4 mmol を添加し、水素添加前のゴム状重合体溶液を一部分析用に抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、水素添加前のゴム状重合体を得た。

その後、水素添加前のゴム状重合体溶液に、前記水素添加触媒(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80分間行い、ゴム状重合体5を得た。得られたゴム状重合体5のヨウ素価は33であった。

得られたゴム状重合体5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、乾燥処理を施した。

分析した結果を表1に示す。

【0127】

(重合例6) ゴム状重合体6)

2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンの添加量を1.5 mmol とし、水素添加反応を20分間とした以外は、前記(重合例1)と同様の方法で、ゴム状重合体6を得た。得られたゴム状重合体6のヨウ素価は238であった。

分析した結果を表1に示す。

【0128】

(重合例7) ゴム状重合体7)

水素添加反応を60分間とした以外は、前記(重合例6)と同様の方法で、ゴム状重合体7を得た。

得られたゴム状重合体7のヨウ素価は65であった。

分析した結果を表1に示す。

【0129】

(重合例8) ゴム状重合体8)

2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンの添加量を25.0 mmol とし、水素添加反応を30分間とした以外は、前記(重合例1)と同様の方法で、ゴム状重合体8を得た。

得られたゴム状重合体8のヨウ素価は173であった。

分析した結果を表1に示す。

【0130】

(重合例9) ゴム状重合体9)

添加量をそれぞれ、1,3-ブタジエンを2,640 g、スチレンを360 g、*n*-ブチルリチウムを54.8 mmol、2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを5.0 mmol、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(化合物1)を11.0 mmol、メタノールを10.7 mmol とした以外は、前記(重合例1)と同様の方法で、ゴム状重合体9を得た。

得られたゴム状重合体9のヨウ素価は124であった。

分析した結果を表1に示す。

【0131】

(重合例10) ゴム状重合体10)

添加量をそれぞれ、*n*-ブチルリチウムを75.0 mmol、2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを6.5 mmol、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(化合物1)を15.0 mmol、

10

20

30

40

50

メタノールを14.6 mmolとし、水素添加反応を20分間とした以外は、前記（重合例4）と同様の方法で、ゴム状重合体10を得た。

得られたゴム状重合体10のヨウ素価は235であった。

分析した結果を表1に示す。

【0132】

（（重合例11）ゴム状重合体11）

水素添加反応を60分間とした以外は、前記（重合例10）と同様の方法で、ゴム状重合体11を得た。

得られたゴム状重合体11のヨウ素価は71であった。

分析した結果を表2に示す。

10

【0133】

（（重合例12）ゴム状重合体12）

添加量をそれぞれ、1, 3-ブタジエンを2, 550 g、スチレンを450 g、n-ブチルリチウムを70.0 mmol、2, 2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを20.0 mmol、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（化合物1）を14.0 mmol、メタノールを13.6 mmolとし、水素添加反応を20分間とした以外は、前記（重合例1）と同様の方法で、ゴム状重合体12を得た。

得られたゴム状重合体12のヨウ素価は200であった。

分析した結果を表2に示す。

20

【0134】

（（重合例13）ゴム状重合体13）

添加量をそれぞれ、1, 3-ブタジエンを2, 640 g、スチレンを360 g、2, 2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを25.0 mmolとした以外は、前記（重合例12）と同様の方法で、ゴム状重合体13を得た。

得られたゴム状重合体13のヨウ素価は248であった。

分析した結果を表2に示す。

【0135】

（（重合例14）ゴム状重合体14）

添加量をそれぞれ、1, 3-ブタジエンを2, 850 g、スチレンを150 g、n-ブチルリチウムを60.0 mmol、2, 2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを35.0 mmol、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（化合物1）を12.0 mmol、メタノールを11.6 mmolとした以外は、前記（重合例1）と同様の方法で、ゴム状重合体14を得た。

得られたゴム状重合体14のヨウ素価は112であった。

分析した結果を表2に示す。

30

【0136】

（（重合例15）ゴム状重合体15）

添加量をそれぞれ、1, 3-ブタジエンを2, 940 g、スチレンを60 g、n-ブチルリチウムを70.0 mmol、2, 2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを40.0 mmol、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（化合物1）を14.0 mmol、メタノールを13.6 mmolとした以外は、前記（重合例1）と同様の方法で、ゴム状重合体15を得た。

得られたゴム状重合体15のヨウ素価は138であった。

分析した結果を表2に示す。

40

【0137】

（（重合例16）ゴム状重合体16）

添加量をそれぞれ、1, 3-ブタジエンを2, 700 g、スチレンを300 g、n-ブチルリチウムを70.0 mmol、2, 2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを50.0 mmol、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

50

ー２－シラシクロペンタン（化合物１）を１４．０mmol、メタノールを１３．６mmolとし、水素添加反応を３０分間とした以外は、前記（重合例１）と同様の方法で、ゴム状重合体１６を得た。

得られたゴム状重合体１６のヨウ素価は１６９であった。

分析した結果を表２に示す。

【０１３８】

（（重合例１７）ゴム状重合体１７）

水素添加反応を８０分間とした以外は、前記（重合例１６）と同様の方法で、ゴム状重合体１７を得た。

得られたゴム状重合体１７のヨウ素価は２１であった。

分析した結果を表２に示す。

【０１３９】

（（重合例１８）ゴム状重合体１８）

添加量をそれぞれ、１，３－ブタジエンを１，９５０g、スチレンを１０５０g、ｎ－ブチルリチウムを７０．０mmol、２，２－ビス（２－オキシラニル）プロパンを３０．０mmol、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（化合物１）を１４．０mmol、メタノールを１３．６mmolとし、水素添加反応を３０分間とした以外は、前記（重合例１）と同様の方法で、ゴム状重合体１８を得た。

得られたゴム状重合体１８のヨウ素価は１２２であった。

分析した結果を表２に示す。

【０１４０】

（（重合例１９）ゴム状重合体１９）

水素添加反応を８０分間とした以外は、前記（重合例１８）と同様の方法で、ゴム状重合体１９を得た。

得られたゴム状重合体１９のヨウ素価は１５であった。

分析した結果を表２に示す。

【０１４１】

（（重合例２０）ゴム状重合体２０）

添加量をそれぞれ、ｎ－ブチルリチウムを９５．０mmol、２，２－ビス（２－オキシラニル）プロパンを３０．０mmol、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（化合物１）を１９．０mmol、メタノールを１８．５mmolとした以外は、前記（重合例１）と同様の方法で、ゴム状重合体２０を得た。

得られたゴム状重合体２０のヨウ素価は１０８であった。

分析した結果を表２に示す。

【０１４２】

（（重合例２１）ゴム状重合体２１）

添加量をそれぞれ、ｎ－ブチルリチウムを１５．０mmol、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を１０．０mmol、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（化合物１）を３．０mmol、メタノールを２．９mmolとし、２，２－ビス（２－オキシラニル）プロパンを添加しなかった以外は、前記（重合例１）と同様の方法で、ゴム状重合体２１を得た。

得られたゴム状重合体２１のヨウ素価は１０８であった。

分析した結果を表３に示す。

【０１４３】

（（重合例２２）ゴム状重合体２２）

添加量をそれぞれ、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（化合物１）を７．６mmol、メタノールを７．４mmolとした以外は、前記（重合例１）と同様の方法で、ゴム状重合体２２を得た。

得られたゴム状重合体 22 のヨウ素価は 108 であった。

分析した結果を表 3 に示す。

【0144】

(重合例 23) ゴム状重合体 23)

添加量をそれぞれ、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 (化合物 1) を 10.2 mmol、メタノールを 9.9 mmol とした以外は、前記 (重合例 1) と同様の方法で、ゴム状重合体 23 を得た。

得られたゴム状重合体 23 のヨウ素価は 108 であった。

分析した結果を表 3 に示す。

【0145】

(重合例 24) ゴム状重合体 24)

添加量をそれぞれ、n-ブチルリチウムを 75.0 mmol、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを 16.0 mmol、メタノールを 9.7 mmol とし、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 (化合物 1) の代わりにトリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン (化合物 2) を 10.0 mmol を使用した以外は、前記 (重合例 1) と同様の方法で、ゴム状重合体 24 を得た。

得られたゴム状重合体 24 のヨウ素価は 108 であった。

分析した結果を表 3 に示す。

【0146】

(重合例 25) ゴム状重合体 25)

添加量をそれぞれ、n-ブチルリチウムを 82.0 mmol、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを 20.0 mmol、メタノールを 7.9 mmol とし、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 (化合物 1) の代わりにテトラキス(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 (化合物 3) を 8.2 mmol を使用した以外は、前記 (重合例 1) と同様の方法で、ゴム状重合体 25 を得た。

得られたゴム状重合体 25 のヨウ素価は 108 であった。

分析した結果を表 3 に示す。

【0147】

(重合例 26) ゴム状重合体 26)

添加量をそれぞれ、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 (化合物 1) を 6.5 mmol、メタノールを 6.3 mmol とした以外は、前記 (重合例 1) と同様の方法で、ゴム状重合体 26 を得た。

得られたゴム状重合体 26 のヨウ素価は 108 であった。

分析した結果を表 3 に示す。

【0148】

(重合例 27) ゴム状重合体 27)

添加量をそれぞれ、1, 3-ブタジエンを 1,800 g、スチレンを 1200 g、n-ブチルリチウムを 60.0 mmol、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを 7.0 mmol、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 (化合物 1) を 12.0 mmol、メタノールを 11.6 mmol とした以外は、前記 (重合例 1) と同様の方法で、ゴム状重合体 27 を得た。

得られたゴム状重合体 18 のヨウ素価は 71 であった。

分析した結果を表 3 に示す。

【0149】

(重合例 28) ゴム状重合体 28)

添加量をそれぞれ、n-ブチルリチウムを 60.0 mmol、テトラヒドロフラン (THF) を 20.0 mmol、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 (化合物 1) を 12.0 mmol、メタノール

10

20

30

40

50

を 11.6 mmol とし、2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを添加しなかった以外は、前記(重合例1)と同様の方法で、ゴム状重合体28を得た。

得られたゴム状重合体28のヨウ素価は108であった。

分析した結果を表3に示す。

【0150】

下記表1～3中の化合物1～3について示す。

化合物1：2,2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シクロペンタン

化合物2：トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン

化合物3：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

【0151】

10

20

30

40

50

【表 1】

	重合例1	重合例2	重合例3	重合例4	重合例5	重合例6	重合例7	重合例8	重合例9	重合例10
ゴム状重合体	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
結合スチレン量	8	8	8	0	0	8	8	8	12	0
ビニル単位及びブチレン単位の含有量	39	39	39	45	32	20	20	50	30	20
スチレンブロック量	1.5	1.5	1.5	0	0	1.5	1.5	1.5	0	0
変性剤種	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1
変性率	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
重量平均分子量	35	35	35	30	25	35	35	35	30	21
ムーニー粘度	66	72	83	73	91	64	78	70	67	60
ヨウ素価	108	65	22	137	33	238	65	173	124	235
Iチレン構造	33.1	42.3	51.5	26.1	63.2	23.5	60.3	9.3	35.7	30.5
水添率	75	85	95	71	93	45	85	60	70	50
Tg	-68.9	-67.5	-66.0	-75.0	-76.4	-80.9	-73.2	-66.4	-68.6	-88.4
計算SP値	17.1	17.1	17.0	17.0	16.9	17.4	17.1	17.1	17.3	17.2

【 0 1 5 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	重合例11	重合例12	重合例13	重合例14	重合例15	重合例16	重合例17	重合例18	重合例19	重合例20
ゴム状重合体	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
結合スチレン量	0	15	12	5	2	10	10	35	35	8
ビニル単位及びブチレン単位の含有量	20	40	40	70	70	79	79	50	50	39
スチレンブロック量	0	1.5	1.5	1.2	0.8	1.5	1.5	2.5	2.5	1.5
変性剤種	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1
変性率	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
重量平均分子量	21	25	25	30	25	25	25	25	25	10
ムーニー粘度	85	65	62	70	61	66	76	69	79	28
ヨウ素価	71	200	248	112	138	169	21	122	15	108
Iチレン構造	65.4	8.7	0.0	4.8	0.0	0.0	14.5	6.6	29.7	33.5
水添率	85	50	40	75	70	60	95	60	95	75
Tg	-81.3	-64.5	-63.2	-58.0	-55.5	-40.2	-47.4	-34.5	-31.1	-68.9
計算SP値	16.9	17.4	17.5	16.8	16.9	17.0	16.8	17.8	17.7	17.1

【 0 1 5 3 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	重合例21	重合例22	重合例23	重合例24	重合例25	重合例26	重合例27	重合例28
ゴム状重合体	21	22	23	24	25	26	27	28
結合スチレン量	8	8	8	8	8	8	40	8
ビニル単位及びブチレン単位の含有量	39	39	39	39	39	39	50	15
スチレンブロック量	1.8	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.8	1.5
変性剤種	なし	化合物 1	化合物 1	化合物2	化合物3	化合物1	化合物1	化合物1
変性率	-	45	60	80	80	80	80	80
重量平均分子量	25	29	31	35	35	28	33	29
ムーニー粘度	ML(1+4)@100℃	66	64	68	67	61	69	72
ヨウ素価	I g/100g	108	108	108	108	108	71	108
エチレン構造	質量%	33.5	33.5	33.5	33.5	33.5	15.3	55.8
水添率	mol%	75	75	75	75	75	75	75
Tg	℃	-68.9	-68.9	-68.9	-68.9	-68.9	-26.1	-76.4
計算SP値	MPa ^{1/2}	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.9	17.2

【0154】

〔サイドウォール用のゴム組成物〕

(実施例 1～10)、(実施例 41～57、参考例 58～62、実施例 63～67、参考例 68、実施例 69) 及び (比較例 1)、(比較例 5～10)

下記に記載の各成分を混合し、ゴム組成物を得た。

より具体的には、温度制御装置を備える密閉混練機（内容量 0.5 L）を使用し、第一段の混練として、充填率 65%、ローター回転数 50～90 rpm の条件で、ゴム成分、補強充填剤、シランカップリング剤、伸展油、ステアリン酸、老化防止剤及びワックスを混練した。

このとき、密閉混合機の温度を制御し、排出温度は150～160℃で配合物を得た。

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、補強充填剤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150～160℃に調整した。

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、亜鉛華、加硫促進剤、及び硫黄を加えて混練した。

その後、成形し、160℃で15～30分間の条件で、加硫プレスにて加硫した。

加硫後のゴム組成物を下記方法により評価した。

評価1～4の結果を表4及び表8～表13に示す。

【0155】

(サイドウォール用のゴム組成物の配合材料)

<ゴム成分>

ゴム状重合体1～28：重合例で得られたゴム状重合体

NR：天然ゴム RSS No.3（生産者：UNIMAC RUBBER CO., LTD.（タイ）、供給者：丸紅テクノラバー）

BR：ポリブタジエンゴム（宇部興産製の商品名「UBE POL 150」）

<補強充填剤>

カーボンブラック（東海カーボン社製の商品名「シーストSO（FEF）」、窒素吸着比表面積42m²/g）

シリカ（エボニック・ジャパン デグサ社製の商品名「ULTRASIL 7000GR」、窒素吸着比表面積175m²/g）

<シランカップリング剤>

シランカップリング剤（エボニック・ジャパン 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）

<伸展油>

鉱物油：JXTGエネルギー社製「プロセスオイル PF30」（SRAEオイル）

<薬品>

ステアリン酸（花王社製の商品名「ルナック S-90V」）

老化防止剤 6C（大内新興化学社製の商品名「ノクラック6C」）

ワックス（大内新興化学社製の商品名「サンノック」）

<亜鉛華>

亜鉛華（堺化学工業社製の商品名「酸化亜鉛」）

<加硫促進剤>

DPG（1,3-ジフェニルグアニジン）（大内新興化学社製の商品名「ノクセラード-P」）

TBBS（N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド）（三新化学社製の商品名「サンセラードNS-G」）

<硫黄>

粉末硫黄（鶴見化学工業社製「サルファックス 200S」）

【0156】

(ガムチェーファー用のゴム組成物)

(実施例11～20)及び(比較例2)

下記に記載の各成分を混合し、ゴム組成物を得た。

温度制御装置を備える密閉混練機（内容量0.5L）を使用し、第一段の混練として、充填率65%、ローター回転数50～90rpmの条件で、ゴム成分、補強充填剤、シランカップリング剤、伸展油、樹脂、ステアリン酸、及び老化防止剤を混練した。このとき、密閉混合機の温度を制御し、排出温度は150～160℃で配合物を得た。

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、補強充填剤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150～160℃に調整した。

10

20

30

40

50

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、亜鉛華、加硫促進剤及び硫黄を加えて混練した。

その後、成形し、150℃で20～35分間の条件で、加硫プレスにて加硫した。加硫後のゴム組成物を下記方法により評価した。

評価1及び評価2の結果を表5に示す。

【0157】

(ゴムチェーファー用のゴム組成物の配合材料)

<ゴム成分>

ゴム状重合体1～5：重合例で得られたゴム状重合体

NR：天然ゴム RSS No.3 (生産者：UNIMAC RUBBER CO., LTD. (タイ)、供給者：丸紅テクノラバー)

BR：ポリブタジエンゴム (宇部興産社製の商品名「UBE POL 150」)

<補強充填剤>

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)」、窒素吸着比表面積93m²/g)

シリカ (エボニック・ジャパン デグサ社製の商品名「ULTRASIL 7000GR」、窒素吸着比表面積175m²/g)

<シランカップリング剤>

シランカップリング剤 (エボニック・ジャパン 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)

<樹脂>

アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂 (田岡化学工業社製「TACKIROL 130」)

<伸展油>

鉱物油：JXTGエネルギー社製「プロセスオイル PF30」(SRAEオイル)

<薬品>

ステアリン酸 (花王社製の商品名「ルナック S-90V」)

老化防止剤 6C (大内新興化学社製の商品名「ノクラック6C」)

<亜鉛華>

亜鉛華 (堺化学工業社製の商品名「酸化亜鉛」)

<加硫促進剤>

DPG (1,3-ジフェニルグアニジン) (大内新興化学社製の商品名「ノクセラード-P」)

TBBS (N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド) (三新化学社製の商品名「サンセラーNS-G」)

<硫黄>

粉末硫黄 (鶴見化学工業社製「サルファックス 200S」)

【0158】

(スチールベルトコーティングゴム用のゴム組成物)

(実施例21～30)及び(比較例3)

下記に記載の各成分を混合し、ゴム組成物を得た。

温度制御装置を備える密閉混練機 (内容量0.5L) を使用し、第一段の混練として、充填率65%、ローター回転数50～90rpmの条件で、ゴム成分、補強充填剤、シランカップリング剤、伸展油、亜鉛華、老化防止剤、及びコバルト塩を混練した。このとき、密閉混合機の温度を制御し、排出温度は150～160℃で各配合物を得た。

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、補強充填剤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150～160℃に調整した。

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、亜鉛華、加硫促進剤及び不溶性硫黄を加えて混練した。

10

20

30

40

50

その後、成形し、150℃で20～40分間の条件で、加硫プレスにて加硫した。加硫後のゴム組成物を下記方法により評価した。

評価1及び評価2の結果を表6に示す。

【0159】

(スチールベルトコーティング用のゴム組成物の配合材料)

<ゴム成分>

ゴム状重合体1～5：重合例で得られたゴム状重合体

NR：天然ゴム RSS No.3 (生産者：UNIMAC RUBBER CO., LTD. (タイ)、供給者：丸紅テクノラバー)

<補強充填剤>

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)」、窒素吸着比表面積93m²/g)

シリカ (エボニック・ジャパン デグサ社製の商品名「ULTRASIL 7000GR」、窒素吸着比表面積175m²/g)

<シランカップリング剤>

シランカップリング剤 (エボニック・ジャパン 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)

<伸展油>

鉱物油：JXTGエネルギー社製「スーパーオイル Y-22」 (スピンドルオイル)

<薬品>

亜鉛華 (堺化学工業社製の商品名「酸化亜鉛」)

老化防止剤 6C (大内新興化学社製の商品名「ノクラック6C」)

老化防止剤 TMQ (大内新興化学社製の商品名「ノクラック224」)

コバルト塩 (OMG社製の商品名「モノボンドC22.5」)

<亜鉛華>

亜鉛華 (堺化学工業社製の商品名「酸化亜鉛」)

<加硫促進剤>

DPG (1, 3-ジフェニルグアニジン) (大内新興化学社製の商品名「ノクセラード-P」)

CBS (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド) (大内新興化学社製の商品名「ノクセラード-CZ-G」)

<不溶性硫黄>

不溶性硫黄 (四国化成社製「ミュークロン OT-20」)

【0160】

(ビードフィラー用のゴム組成物)

(実施例31～40) 及び (比較例4)

下記に記載の各成分を混合し、ゴム組成物を得た。

温度制御装置を備える密閉混練機 (内容量0.5L) を使用し、第一段の混練として、充填率65%、ローター回転数50～90rpmの条件で、ゴム成分、補強充填剤、シランカップリング剤、伸展油、樹脂、ステアリン酸、亜鉛華及び老化防止剤を混練した。このとき、密閉混合機の温度を制御し、排出温度は150～160℃で配合物を得た。

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、補強充填剤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150～160℃に調整した。

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、加硫促進剤、硬化剤、及び不溶性硫黄を加えて混練した。

その後、成形し、160℃で20～35分間の条件で、加硫プレスにて加硫した。加硫後のゴム組成物を下記方法により評価した。

評価1及び評価2の結果を表7に示す。

【0161】

10

20

30

40

50

(ビードフィラー用のゴム組成物の配合材料)

<ゴム成分>

ゴム状重合体 1 ~ 5 : 重合例で得られたゴム状重合体

NR : 天然ゴム RSS No.3 (生産者: UNIMAC RUBBER CO., LTD. (タイ)、供給者: 丸紅テクノラバー)

SBR : スチレンブタジエンゴム (日本ゼオン社製の商品名「Nipol 1502」)

<補強充填剤>

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)」、窒素吸着比表面積 $93 \text{ m}^2/\text{g}$)

シリカ (エボニック・ジャパン デグサ社製の商品名「ULTRASIL 7000GR」、窒素吸着比表面積 $175 \text{ m}^2/\text{g}$)

<シランカップリング剤>

シランカップリング剤 (エボニック・ジャパン 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)

<樹脂>

カシュー変性フェノール樹脂 (住友ベークライト社製「スミライトレジン PR-NR-1」)

<伸展油>

鉱物油: JXTG エネルギー社製 「プロセスオイル PF30」 (SRAEオイル)

<薬品>

ステアリン酸 (花王社製の商品名「ルナック S-90V」)

亜鉛華 (堺化学工業社製の商品名「酸化亜鉛」)

老化防止剤 6C (大内新興化学社製の商品名「ノクラック6C」)

<加硫促進剤>

DPG (1, 3-ジフェニルグアニジン) (大内新興化学社製の商品名「ノクセラード-P」)

TBBS (N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド) (三新化学社製の商品名「サンセラード-N-S-G」)

<硬化剤>

ヘキサメチレンテトラミン (大内新興化学社製の商品名「ノクセラード-H」)

<不溶性硫黄>

不溶性硫黄 (四国化成社製「ミュークロン OT-20」)

【0162】

〔ゴム組成物の評価〕

((評価1) 省燃費性)

得られた加硫ゴム組成物を用いて、必要な試験片を打ち抜き、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「ARES」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℃において周波数 10 Hz、歪 3% で測定した $\tan \delta$ を低燃費性の指標とした。

各々の測定値を用い、測定結果をまとめた。

表 4 では比較例 1 のゴム組成物に対する結果を、表 5 では比較例 2 のゴム組成物に対する結果を、表 6 では比較例 3 のゴム組成物に対する結果を、表 7 では比較例 4 のゴム組成物に対する結果を、それぞれ△とし、効果が 5% 以上 10% 未満の範囲で良化した場合を○、10% 以上 20% 未満の範囲で良化した場合を◎、20% 以上良化した場合を◎◎とした。

また、効果が 0% 以上 5% 未満の範囲で良化又は悪化した場合は△とし、効果が 5% 以上 10% 未満の範囲で悪化した場合を×、10% 以上悪化した場合を××とした。

【0163】

((評価2) 機械強度 (引張エネルギー))

得られた加硫ゴム組成物を用いて、以下に示す試験法で引張エネルギーを評価した。

＜引張エネルギーの測定＞

得られた加硫ゴム組成物から J I S 3 号ダンベル状の試験片を打ち抜き、J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 0 に準拠して、引張速度 5 0 0 mm / 分で引張試験を行い、得られた応力－歪み曲線の、歪みゼロから破断した歪みまでの応力を積分することで、引張エネルギーを測定した。

各々の測定値を用い、測定結果をまとめた。

表 4 では比較例 1 のゴム組成物に対する結果を、表 5 では比較例 2 のゴム組成物に対する結果を、表 6 では比較例 3 のゴム組成物に対する結果を、表 7 では比較例 4 のゴム組成物に対する結果を、それぞれ△とし、効果が 5 % 以上 1 0 % 未満の範囲で良化した場合を○、1 0 % 以上 2 0 % 未満の範囲で良化した場合を◎、2 0 % 以上良化した場合を◎◎とした。また、効果が 0 % 以上 5 % 未満の範囲で良化又は悪化した場合は△とし、効果が 5 % 以上 1 0 % 未満の範囲で悪化した場合を×、1 0 % 以上悪化した場合を××とした。

【0164】

（（評価 3）オゾン耐性）

得られた加硫ゴム組成物を用いて、以下に示す試験法でオゾン耐性を評価した。

＜オゾン耐性の評価＞

加硫ゴム組成物を用いて、1 6 0 °C で 1 5 ～ 3 0 分間の条件で、所定の金型（縦 1 5 c m × 横 1 5 c m × 厚み 2 . 0 mm）により加硫プレスし、加硫ゴムシートを得た。この加硫ゴムシートから、短冊状サンプル（長さ 6 c m × 幅 1 c m × 厚み 2 . 0 mm）を打ち抜き、オゾン槽（5 0 °C、1 0 0 p p h m）に入れ、4 0 % 伸張の状態で 4 8 時間静置した。その後、短冊状サンプル（加硫ゴムシート）を観察し、表面に存在する長さ 1 mm 以上の亀裂の個数を数え、以下の基準により評価した。

判定基準及び評価結果を表 4 に示す（オゾン耐性）。

[判定基準]

- ×：加硫ゴムシートが破断
- △：1 mm 以上の亀裂が 2 1 個以上
- ：1 mm 以上の亀裂が 1 0 個以上 2 0 個以下
- ◎：1 mm 以上の亀裂が 1 個以上 1 0 個未満
- ◎◎：1 mm 以上の亀裂が無い

【0165】

（（評価 4）貯蔵安定性）

表 8 ～ 表 1 3 中の所定の原料を混練し配合物を得たのち、1 日後に加硫し、前記（（評価 2）機械強度（引張エネルギー））の測定を行った。この測定結果を（a）とした。

また、表 8 ～ 表 1 3 中の所定の原料を混練し配合物を得たのち、7 日後に加硫し、前記（（評価 2）機械強度（引張エネルギー））の測定を行った。この測定結果を（b）とした。

これら（a）及び（b）の結果により以下の基準により評価した。

[判定基準]

- ×：（a）と（b）の差が 2 0 % 以上
- △：（a）と（b）の差が 1 0 % 以上 2 0 % 未満
- ：（a）と（b）の差が 5 % 以上 1 0 % 未満
- ◎：（a）と（b）の差が 5 % 未満

【0166】

10

20

30

40

50

【表 4】

原材料（質量部）	注記	比較例1	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	実施例10
NR		30	30	30	30	30	30	30	30	30	50	50
BR		70	40	40	40		40	40	40			
ゴム状重合体1			30				30					
ゴム状重合体2				30				30				
ゴム状重合体3					30	70			30	70		
ゴム状重合体4											50	
ゴム状重合体5												50
カーボンブラック	FEF	50	50	50	50	50	25	25	25	25	50	50
シリカ							25	25	25	25		
シランカップリング剤							2	2	2	2		
SRAEオイル		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤①	6C	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ワックス		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
亜鉛華		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DPG							0.4	0.4	0.4	0.4		
TBBS(NS)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫黄①	粉末・硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
効果	省燃費性	△	◎	○	○	○	◎◎	◎	◎	◎	◎	○
	機械強度	△	△	○	◎	◎◎	△	○	◎	◎◎	○	◎
	オゾン耐性	△	△	○	◎	◎◎	△	○	◎	◎◎	○	◎

【 0 1 6 7 】

10

20

30

40

50

【表 5】

原材料（質量部）	注記	比較例2	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
NR		40	40	40	40	40	40	40	40	40	60	60
BR		60	30	30	30		30	30	30			
ゴム状重合体1			30				30					
ゴム状重合体2				30				30				
ゴム状重合体3					30	60			30	60		
ゴム状重合体4											40	
ゴム状重合体5												40
カーボンブラック	HAF	70	70	70	70	70	35	35	35	35	70	70
シリカ							35	35	35			
シランカップリング剤							2.8	2.8	2.8			
SRAEオイル		3	3	3	3	3	3	3	3		3	3
樹脂		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤①	6C	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
亜鉛華		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DPG							0.6	0.6	0.6			
TBBS(NS)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫黄①	粉末硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
効果	省燃費性	△	◎	○	○	◎◎	◎◎	◎	◎	◎◎	◎	◎
	機械強度	△	△	○	◎	◎◎	△	○	◎	◎◎	○	◎

【 0 1 6 8 】

10

20

30

40

50

【表 6】

原材料（質量部）	注記	比較例3	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
NR		100	70	70	70	30	70	70	70	30	50	50
ゴム状重合体1			30				30					
ゴム状重合体2				30		70		30		70		
ゴム状重合体3					30				30			
ゴム状重合体4											50	
ゴム状重合体5												50
カーボンブラック	HAF	60	60	60	60	60	30	30	30	30	60	60
シリカ							30	30	30	30		
シランカップリング剤							2.4	2.4	2.4	2.4		
スピンドルオイル		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
亜鉛華		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
老化防止剤①	6C	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤②	TMQ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
コハルト塩		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
亜鉛華		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
DPG							0.5	0.5	0.5	0.5		
CBS(CZ)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄②	不溶性硫黄	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
効果	省燃費性	△	◎	○	○	◎	◎◎	◎	◎	◎◎	◎	○
	機械強度	△	△	△	○	○	△	△	○	○	△	○

【 0 1 6 9 】

10

20

30

40

50

【表 7】

原材料 (質量部)	注記	比較例4	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
NR		70	40	40	40	40	40	40	40	40	50	50
SBR		30	30	30	30	30	30	30	30		20	20
ゴム状重合体1			30				30					
ゴム状重合体2				30		60		30		60		
ゴム状重合体3					30				30			
ゴム状重合体4											30	
ゴム状重合体5												30
カーボンブラック	HAF	70	70	70	70	70	35	35	35	35	70	70
シリカ							35	35	35	35		
シランカップリング剤							2.8	2.8	2.8	2.8		
SRAEオイル		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
樹脂	フェノール樹脂	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ステアリン酸		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
亜鉛華		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
老化防止剤①	6C	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DPG							1	1	1	1		
TBBS(NS)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硬化剤		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄②	不溶性硫黄	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
効果	省燃費性	△	◎	○	○	◎	◎◎	◎	◎	◎◎	◎	○
	機械強度	△	△	△	○	○	△	△	○	○	○	◎

【 0 1 7 0 】

10

20

30

40

50

【表 8】

原材料（質量部）	注記	比較例5	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
NR		50	30	30	30	30	30
BR		50	40	40	40	40	40
ゴム状重合体1			30				
ゴム状重合体2				30			
ゴム状重合体3					30		
ゴム状重合体4						30	
ゴム状重合体5							30
ゴム状重合体6							
ゴム状重合体7							
ゴム状重合体8							
ゴム状重合体9							
ゴム状重合体10							
ゴム状重合体11							
ゴム状重合体12							
ゴム状重合体13							
ゴム状重合体14							
ゴム状重合体15							
ゴム状重合体16							
ゴム状重合体17							
ゴム状重合体18							
ゴム状重合体19							
ゴム状重合体20							
ゴム状重合体21							
ゴム状重合体22							
ゴム状重合体23							
ゴム状重合体24							
ゴム状重合体25							
ゴム状重合体26							
ゴム状重合体27							
ゴム状重合体28							
カーボンブラック	FEF	50	50	50	50	50	50
SRAEオイル		10	10	10	10	10	10
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2
老化防止剤①	6C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ワックス		1	1	1	1	1	1
亜鉛華		3	3	3	3	3	3
TBBS(NS)		1	1	1	1	1	1
硫黄①	粉末硫黄	2	2	2	2	2	2
効果	省燃費性	△	◎	○	△	◎	△
	機械強度	△	△	○	◎	△	◎
	オゾン耐性	△	○	○	○	△	○
	貯蔵安定性	△	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 1 7 1 】

【表 9】

原材料（質量部）	注記	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51
NR		20	20	50	50	60	60
BR		40	40	20	20	30	30
ゴム状重合体1		40		30		10	
ゴム状重合体2			40		30		10
ゴム状重合体3							
ゴム状重合体4							
ゴム状重合体5							
ゴム状重合体6							
ゴム状重合体7							
ゴム状重合体8							
ゴム状重合体9							
ゴム状重合体10							
ゴム状重合体11							
ゴム状重合体12							
ゴム状重合体13							
ゴム状重合体14							
ゴム状重合体15							
ゴム状重合体16							
ゴム状重合体17							
ゴム状重合体18							
ゴム状重合体19							
ゴム状重合体20							
ゴム状重合体21							
ゴム状重合体22							
ゴム状重合体23							
ゴム状重合体24							
ゴム状重合体25							
ゴム状重合体26							
ゴム状重合体27							
ゴム状重合体28							
カーボンブラック	FEF	50	50	50	50	50	50
SRAEオイル		10	10	10	10	10	10
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2
老化防止剤①	6C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ワックス		1	1	1	1	1	1
亜鉛華		3	3	3	3	3	3
TBBS(NS)		1	1	1	1	1	1
硫黄①	粉末硫黄	2	2	2	2	2	2
効果	省燃費性	◎	◎	○	△	△	△
	機械強度	△	△	○	◎	◎	◎
	オゾン耐性	○	○	△	△	△	△
	貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 1 7 2 】

10

20

30

40

50

【表 1 0】

原材料（質量部）	注記	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57
NR		30	30	30	30	30	30
BR		40	40	40	40	40	40
ゴム状重合体1							
ゴム状重合体2							
ゴム状重合体3							
ゴム状重合体4							
ゴム状重合体5							
ゴム状重合体6		30					
ゴム状重合体7			30				
ゴム状重合体8				30			
ゴム状重合体9					30		
ゴム状重合体10						30	
ゴム状重合体11							30
ゴム状重合体12							
ゴム状重合体13							
ゴム状重合体14							
ゴム状重合体15							
ゴム状重合体16							
ゴム状重合体17							
ゴム状重合体18							
ゴム状重合体19							
ゴム状重合体20							
ゴム状重合体21							
ゴム状重合体22							
ゴム状重合体23							
ゴム状重合体24							
ゴム状重合体25							
ゴム状重合体26							
ゴム状重合体27							
ゴム状重合体28							
カーボンブラック	FEF	50	50	50	50	50	50
SRAEオイル		10	10	10	10	10	10
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2
老化防止剤①	6C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ワックス		1	1	1	1	1	1
亜鉛華		3	3	3	3	3	3
TBBS(NS)		1	1	1	1	1	1
硫黄①	粉末硫黄	2	2	2	2	2	2
効果	省燃費性	◎	◎	◎	○	○	○
	機械強度	△	○	△	◎	△	○
	オゾン耐性	△	○	△	○	△	○
	貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 1 7 3 】

10

20

30

40

50

【表 1 1】

原材料（質量部）	注記	参考例 58	比較例6	参考例 59	比較例7	比較例8	参考例 60
NR		30	30	30	30	30	30
BR		40	40	40	40	40	40
ゴム状重合体1							
ゴム状重合体2							
ゴム状重合体3							
ゴム状重合体4							
ゴム状重合体5							
ゴム状重合体6							
ゴム状重合体7							
ゴム状重合体8							
ゴム状重合体9							
ゴム状重合体10							
ゴム状重合体11							
ゴム状重合体12		30					
ゴム状重合体13			30				
ゴム状重合体14				30			
ゴム状重合体15					30		
ゴム状重合体16						30	
ゴム状重合体17							30
ゴム状重合体18							
ゴム状重合体19							
ゴム状重合体20							
ゴム状重合体21							
ゴム状重合体22							
ゴム状重合体23							
ゴム状重合体24							
ゴム状重合体25							
ゴム状重合体26							
ゴム状重合体27							
ゴム状重合体28							
カーボンブラック	FEF	50	50	50	50	50	50
SRAEオイル		10	10	10	10	10	10
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2
老化防止剤①	6C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ワックス		1	1	1	1	1	1
亜鉛華		3	3	3	3	3	3
TBBS(NS)		1	1	1	1	1	1
硫黄①	粉末硫黄	2	2	2	2	2	2
効果	省燃費性	○	○	○	○	○	○
	機械強度	△	×	△	×	×	△
	オゾン耐性	△	△	○	○	△	○
	貯蔵安定性	×	×	×	×	×	×

【 0 1 7 4 】

【表 1 2】

原材料（質量部）	注記	参考例 61	参考例 62	実施例63	比較例9	実施例64	実施例65
NR		30	30	30	30	30	30
BR		40	40	40	40	40	40
ゴム状重合体1							
ゴム状重合体2							
ゴム状重合体3							
ゴム状重合体4							
ゴム状重合体5							
ゴム状重合体6							
ゴム状重合体7							
ゴム状重合体8							
ゴム状重合体9							
ゴム状重合体10							
ゴム状重合体11							
ゴム状重合体12							
ゴム状重合体13							
ゴム状重合体14							
ゴム状重合体15							
ゴム状重合体16							
ゴム状重合体17							
ゴム状重合体18		30					
ゴム状重合体19			30				
ゴム状重合体20				30			
ゴム状重合体21					30		
ゴム状重合体22						30	
ゴム状重合体23							30
ゴム状重合体24							
ゴム状重合体25							
ゴム状重合体26							
ゴム状重合体27							
ゴム状重合体28							
カーボンブラック	FEF	50	50	50	50	50	50
SRAEオイル		10	10	10	10	10	10
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2
老化防止剤①	6C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ワックス		1	1	1	1	1	1
亜鉛華		3	3	3	3	3	3
TBBS(NS)		1	1	1	1	1	1
硫黄①	粉末硫黄	2	2	2	2	2	2
効果	省燃費性	△	△	○	×	△	○
	機械強度	△	△	△	×	△	△
	オゾン耐性	△	○	○	△	△	△
	貯蔵安定性	×	×	◎	◎	◎	◎

【 0 1 7 5】

10

20

30

40

50

【表 1 3】

原材料（質量部）	注記	実施例66	実施例67	比較例10	参考例 68	実施例69
NR		30	30	30	30	30
BR		40	40	40	40	40
ゴム状重合体1						
ゴム状重合体2						
ゴム状重合体3						
ゴム状重合体4						
ゴム状重合体5						
ゴム状重合体6						
ゴム状重合体7						
ゴム状重合体8						
ゴム状重合体9						
ゴム状重合体10						
ゴム状重合体11						
ゴム状重合体12						
ゴム状重合体13						
ゴム状重合体14						
ゴム状重合体15						
ゴム状重合体16						
ゴム状重合体17						
ゴム状重合体18						
ゴム状重合体19						
ゴム状重合体20						
ゴム状重合体21						
ゴム状重合体22						
ゴム状重合体23						
ゴム状重合体24		30				
ゴム状重合体25			30			
ゴム状重合体26				30		
ゴム状重合体27					30	
ゴム状重合体28						30
カーボンブラック	FEF	50	50	50	50	50
SRAEオイル		10	10	10	10	10
ステアリン酸		2	2	2	2	2
老化防止剤①	6C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ワックス		1	1	1	1	1
亜鉛華		3	3	3	3	3
TBBS(NS)		1	1	1	1	1
硫黄①	粉末硫黄	2	2	2	2	2
効果	省燃費性	◎	◎	×	△	◎
	機械強度	△	△	×	○	△
	オゾン耐性	○	○	△	△	△
	貯蔵安定性	◎	◎	◎	×	◎

【0176】

本出願は、2021年1月7日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2021-001427）、2021年4月7日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2021-065420）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【0177】

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、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

B 6 0 C

1/00 (2006.01)

C 0 8 J

5/18 (2006.01)

F I

B 6 0 C

1/00

C 0 8 J

5/18

B

C E Q

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

元房 真一

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

審査官 小森 勇

(56)参考文献

特開平 0 7 - 2 3 8 1 8 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 3 / 0 8 5 0 1 0 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 9 / 1 5 1 1 2 6 (W O , A 1)

特開平 0 8 - 2 4 5 8 3 9 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 1 / 1 2 9 4 2 5 (W O , A 1)

特開 2 0 1 7 - 1 3 3 0 2 6 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 0

C 0 8 K 3 / 0 6

C 0 8 K 3 / 3 6

C 0 8 K 3 / 0 4

B 6 0 C 1 / 0 0

C 0 8 J 5 / 1 8