(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年9月12日(12.09.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/172185 A1

(51) 国際特許分類:
C08C 19/25 (2006.01)　*C08K 5/5419* (2006.01)
C08F 297/02 (2006.01)　*C08L 9/06* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)　*C08L 15/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)　*C08L 21/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/008405

(22) 国際出願日：　2019年3月4日(04.03.2019)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-040832　2018年3月7日(07.03.2018)　JP
特願 2018-073362　2018年4月5日(05.04.2018)　JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者:太田 さとみ(**OHTA Satomi**); 〒3140197 茨城県神栖市東和田３６番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 神原 浩(**KANBARA Hiroshi**); 〒3140197 茨城県神栖市東和田３６番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 香田 大輔(**KODA Daisuke**); 〒3140197 茨城県神栖市東和田３６番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ＳＳＩＮＰＡＴ (**SSINPAT PATENT FIRM**); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目１３番６号 五反田山崎ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** MODIFIED LIQUID DIENE POLYMER AND RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称： 変性液状ジエン系重合体およびゴム組成物

(57) **Abstract:** Provided are: a modified liquid diene polymer which enables the achievement of a crosslinked product of a rubber composition, said crosslinked product having excellent wet grip performance, wear resistance and the like, and in said crosslinked product a filler being dispersed in an ideal state for the improvement of the physical properties; a rubber composition which contains this modified liquid diene polymer; the above-described crosslinked product; and a tire which partially uses this composition or this crosslinked product. A modified liquid diene polymer which is obtained by modifying a liquid diene block copolymer by a specific silane compound, said liquid diene block copolymer containing a polymer block (b'1) or (b"2) that contains a butadiene unit, and a polymer block (b'2) or (b"2). This modified liquid diene polymer has a functional group that is derived from the silane compound; and this modified liquid diene polymer satisfies specific conditions.

(57) 要約：ゴム組成物から得られる架橋物中のフィラーの分散状態が物性向上のためには理想的であり、さらにウェットグリップ及び耐摩耗性等に優れる架橋物が得られる変性液状ジエン系重合体、該変性液状ジエン系重合体を含むゴム組成物及び該架橋物、ならびに、該組成物又は該架橋物を一部に用いたタイヤを提供する。ブタジエン単位を含む重合体ブロック（b'１）または（b"１）および重合体ブロック（b'２）または（b"２）を含有する液状ジエン系ブロック共重合体が特定のシラン化合物により変性された、該シラン化合物に由来する官能基を有する変性液状ジエン系重合体であり、さらに特定の条件を満たす、変性液状ジエン系重合体。

WO 2019/172185 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 変性液状ジエン系重合体およびゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は変性液状ジエン系重合体およびゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来から、天然ゴムやスチレンブタジエンゴム等のゴム成分に対してシリカやカーボンブラック等のフィラーを配合することにより機械強度を向上させたゴム組成物が、耐摩耗性や機械強度を必要とするタイヤ用途などに広く使用されている。このフィラーが配合されたゴム組成物の架橋物中のフィラーの分散状態が、その架橋物の物性（例えば、ウェットグリップ、及び耐摩耗性など）に影響している可能性が指摘されている。しかし、このフィラーを配合したゴム組成物は、ゴムとフィラーとの親和性は必ずしも高くないため、またフィラー同士で相互作用が生じるため、フィラーの分散性が十分でない場合、架橋物の物性の向上のための理想的な分散状態でない場合がある。

[0003] ゴム組成物中のフィラー分散性を向上する手段として、官能基を有する液状ゴムを使用する方法が種々検討されている（例えば特許文献１及び２参照。）。

しかし、ゴム組成物から得られる架橋物の物性（例えば、ウェットグリップ及び耐摩耗性）については、従来技術ではいまだ改善の余地があった。

また、この物性の向上にはその架橋物中のフィラーの分散状態が関与する可能性があるが、例えば、ゴム組成物中のフィラーの分散性向上の指標となるペイン効果の低減を十分に達成するという視点では、従来の技術ではいまだ改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０００－３４４９４９号公報

特許文献2：特開２０１３－２４９３５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、ゴム組成物から得られる架橋物中のフィラーの分散状態が物性向上のためには理想的であり、さらにウェットグリップ及び耐摩耗性等に優れる架橋物が得られる、変性液状ジエン系重合体、該変性液状ジエン系重合体を含むゴム組成物及び該架橋物、ならびに、該組成物又は該架橋物を一部に用いたタイヤを提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らが、鋭意検討を行った結果、特定のシラン化合物への反応性が異なる２種の重合体ブロックを含む特定の変性液状ジエン系重合体をゴム組成物に含有させることにより、そのゴム組成物から得られた架橋物ではフィラーの分散状態が物性向上のためには理想的であり、さらに、ウェットグリップ及び耐摩耗性等に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下〔１〕～〔１５〕に関する。

[0007] 〔１〕ブタジエン単位を含む重合体ブロック（ｂ’１）および重合体ブロック（ｂ’２）を含有する液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）が下記式（１）で表されるシラン化合物により変性された、該式（１）で表されるシラン化合物に由来する官能基を有する変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）であり、下記（ｉ）～（ｉｖ）を満たす、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）。

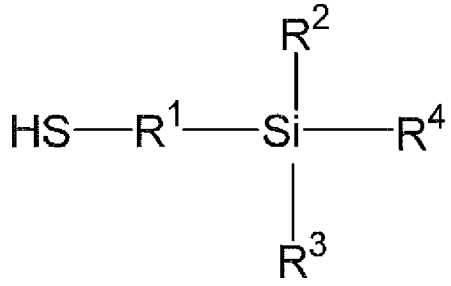
（ｉ）変性液状ジエン系ゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～１２０，０００。

（ｉｉ）重合体ブロック（ｂ’１）のブタジエン単位のビニル含量が４０～１００モル％。

（ｉｉｉ）重合体ブロック（ｂ’２）が、ビニル含量が０～２５モル％のブタジエン単位を含む。

（ｉｖ）変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）一分子当たりの平均官能基数が１～２０個。

[0008] [化1]



（1）

（式（１）中、R^1は炭素数１から６の２価のアルキレン基であり、R^2、R^3及びR^4はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチル基、エチル基又はフェニル基を示す。ただし、R^2、R^3及びR^4の少なくとも１つはメトキシ基、エトキシ基又はフェノキシ基である。）

[0009] 〔２〕変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）が直鎖状の重合体であり、重合体ブロック（ｂ’１）が液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）の片末端または両末端に存在し、重合体ブロック（ｂ’１）の占める長さが液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）全鎖長の合計４５％以下である、〔１〕に記載の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）。

〔３〕ブタジエン単位を含む重合体ブロック（ｂ”１）および重合体ブロック（ｂ”２）を含有する液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）が前記式（１）で表されるシラン化合物により変性された、該式（１）で表されるシラン化合物に由来する官能基を有する変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）であり、下記（ｖ）～（ｖｉｉ）を満たす、変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）。

（ｖ）変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）の重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～１２０，０００。

（ｖｉ）重合体ブロック（ｂ”２）がブタジエン以外の共役ジエン単位および芳香族ビニル化合物単位からなる群より選ばれる少なくとも１つの単量体単位を含む。

（ｖｉｉ）変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）一分子当たりの平均官能基数が１～２０個。

〔４〕変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）が直鎖状の重合体であり、液状ジ

エン系ブロック共重合体（Ｂ’２）の重合体ブロック（ｂ”１）が片末端または両末端に存在し、重合体ブロック（ｂ”１）の占める長さが液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）全鎖長の合計４５％以下である、〔３〕に記載の変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）。

〔５〕変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）が直鎖状の重合体であり、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）中のシラン化合物に由来する官能基のうち、その６５％以上が、片末端または両末端から全鎖長の合計４５％の範囲に存在する、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）。

〔６〕３８℃における溶融粘度が０．１～４，０００Ｐａ・ｓである、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）。

[0010] 〔７〕固形ゴム（Ａ）１００質量部、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）０．１～５０質量部、及びフィラー（Ｃ）２０～２００質量部を含有する、ゴム組成物。

〔８〕前記フィラー（Ｃ）が、カーボンブラック及びシリカから選ばれる少なくとも１種である、〔７〕に記載のゴム組成物。

〔９〕前記フィラー（Ｃ）が、平均粒径５～１００ｎｍのカーボンブラック及び平均粒径が０．５～２００ｎｍのシリカから選ばれる少なくとも１種である、〔８〕に記載のゴム組成物。

〔１０〕前記フィラー（Ｃ）がシリカを含み、シリカ１００質量部に対し、シランカップリング剤を０．１～３０質量部含有する、〔８〕又は〔９〕に記載のゴム組成物。

〔１１〕前記固形ゴム（Ａ）が、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム及びイソプレンゴムから選ばれる少なくとも１種である、〔７〕～〔１０〕のいずれかに記載のゴム組成物。

〔１２〕前記固形ゴム（Ａ）が、重量平均分子量が１００，０００～２，５００，０００のスチレンブタジエンゴムである、〔１１〕に記載のゴム組

成物。

〔１３〕前記固形ゴム（Ａ）が、スチレン含量が０．１～７０質量％であるスチレンブタジエンゴムである、〔１１〕又は〔１２〕に記載のゴム組成物。

〔１４〕〔７〕～〔１３〕のいずれかに記載のゴム組成物を架橋させた架橋物。

〔１５〕〔７〕～〔１３〕のいずれかに記載のゴム組成物又は〔１４〕に記載の架橋物を少なくとも一部に用いたタイヤ。

発明の効果

[0011] 本発明により得られる特定の変性液状ジエン系重合体を含有するゴム組成物から得られる架橋物では、フィラーの分散状態が物性向上には理想的であり、さらにウェットグリップ、耐摩耗性等に優れる。また、該組成物又は架橋物は、例えば、タイヤに有用である。

発明を実施するための形態

[0012] ［変性液状ジエン系重合体］

本発明の変性液状ジエン系重合体は、ブタジエン単位を含む重合体ブロックおよびこれとは異なる重合体ブロックを含有する未変性の液状ジエン系ブロック共重合体が前記式（１）で表されるシラン化合物により変性された重合体であり、その重合体は前記式（１）で表されるシラン化合物に由来する官能基を有し、さらに特定の条件を満たすことが必要である。

[0013] 以下、本発明の変性液状ジエン系重合体を総称して変性液状ジエン系重合体（Ｂ）と称し、また、その原料となる未変性の液状ジエン系ブロック共重合体を総称して、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’）とも称し、式（１）で表されるシラン化合物をシラン化合物（１）と称する。特定の未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’）から得られる本発明の変性液状ジエン系重合体（Ｂ）は所望の物性を有するが、その理由は、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’）に含まれる２種の重合体ブロック間のシラン化合物（１）の反応性差にあると考えられる。

[0014] ［未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’）］

以下、変性液状ジエン系重合体（Ｂ）の原料となる未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’）について説明をする。未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’）としては、例えば、下記の未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）および未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）が挙げられる。

[0015] ［未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）］

本発明の変性液状ジエン系重合体（Ｂ）の第１態様である変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）は、ブタジエン単位を含む重合体ブロック（ｂ’１）および重合体ブロック（ｂ’２）を含有する未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）がシラン化合物（１）により変性され、シラン化合物（１）に由来する官能基を有しており、さらに下記（ｉ）～（ｉｖ）を満たしている。

（ｉ）変性液状ジエン系ゴム（Ｂ１）の重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～１２０，０００。

（ｉｉ）重合体ブロック（ｂ’１）のブタジエン単位のビニル含量が４０～１００モル％。

（ｉｉｉ）重合体ブロック（ｂ’２）が、ビニル含量が０～２５モル％のブタジエン単位を含む。

（ｉｖ）変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）一分子当たりの平均官能基数が１～２０個。

[0016] この変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）の原料が未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）であり、重合体ブロック（ｂ’１）および重合体ブロック（ｂ’２）を含有する。

[0017] 重合体ブロック（ｂ’１）は、ビニル含量が４０～１００モル％のブタジエン単位を含む。ビニル含量が特定の範囲にあるブタジエン単位は、シラン化合物（１）に対する反応性に優れる。

[0018] 本発明において、「ビニル含量」とは、対象となる部分（例えば、重合体ブロック、液状ジエン系ゴム全体）に含まれる、ブタジエン単位、ブタジエ

ン単位以外の共役ジエン単位の合計１００モル％中、１，２－結合、３，４－結合をしている共役ジエン単位（１，４－結合以外で結合をしている共役ジエン単位）の合計モル％を意味する。ビニル含量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲを用いて１，２－結合、３，４－結合で結合をしている共役ジエン単位由来のピークと１，４－結合で結合をしている共役ジエン単位に由来するピークの面積比から算出することができる。

[0019] 重合体ブロック（ｂ’１）に含まれるブタジエン単位のビニル含量は、４０～１００モル％である。ビニル含量がこの範囲にあることにより、式（１）で表されるシラン化合物との反応性が高く、重合体ブロック（ｂ’１）に複数の官能基を導入しやすくなる。式（１）で表されるシラン化合物との反応性をより高くし、複数の官能基をより容易に導入できる点からは、５０～１００モル％であることが好ましく、５５～１００モル％であることがより好ましく、６０～１００モル％であることがさらに好ましい。

[0020] 重合体ブロック（ｂ’１）のブタジエン単位等の共役ジエン単位のビニル含量は、例えば、重合体ブロック（ｂ’１）を作製する際に使用する溶媒の種類、必要に応じて使用される極性化合物、重合温度などを制御することにより所望の値とすることができる。

[0021] 重合体ブロック（ｂ’１）のブタジエン単位の含有量は、式（１）で表されるシラン化合物との反応性の高さ、重合体ブロック（ｂ’１）に複数の官能基を容易に導入できる点から、重合体ブロック（ｂ’１）の全単量体単位に対して、５０～１００質量％であることが好ましく、６０～１００質量％であることがより好ましく、７０～１００質量％であることがさらに好ましく、実質的に１００質量％であってもよい。

[0022] 重合体ブロック（ｂ’１）は、他の単量体単位を含んでいてもよい。他の単量体としては、例えば、ブタジエン以外の共役ジエン、芳香族ビニル化合物などが挙げられる。

[0023] ブタジエン以外の共役ジエンとしては、例えば、イソプレン、２，３－ジメチルブタジエン、２－フェニルブタジエン、１，３－ペンタジエン、２－

メチル－１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、１，３－オクタジエン、１，３－シクロヘキサジエン、２－メチル－１，３－オクタジエン、１，３，７－オクタトリエン、ミルセン、及びクロロプレンなどが挙げられる。ブタジエン以外の共役ジエンの中でも、イソプレンが好ましい。なお、重合体ブロック（ｂ’１）に他の単量体単位として、ブタジエン以外の共役ジエン単位が含まれる場合には、ブタジエン以外の共役ジエン単位のビニル含量は、４０～１００モル％であることが好ましく、５０～１００モル％であることがより好ましく、５５～１００モル％であることがさらに好ましく、６０～１００モル％であることが特に好ましい。

[0024] 芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、４－プロピルスチレン、４－ｔ－ブチルスチレン、４－シクロヘキシルスチレン、４－ドデシルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、２，４－ジイソプロピルスチレン、２，４，６－トリメチルスチレン、２－エチル－４－ベンジルスチレン、４－（フェニルブチル）スチレン、１－ビニルナフタレン、２－ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－４－アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、４－メトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、及びジビニルベンゼンなどが挙げられる。これら芳香族ビニル化合物の中でも、スチレン、α－メチルスチレン、及び４－メチルスチレンが好ましい。

[0025] 上記重合体ブロック（ｂ’１）におけるブタジエン単位以外の他の単量体単位の含有量は、５０質量％以下であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましく、３０質量％以下であることがさらに好ましく、０質量％であってもよい。

[0026] なお、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）は、重合体ブロック（ｂ’１）が１つ含まれていてもよく、２以上含まれていてもよい。また、重合体ブロック（ｂ’１）が複数含まれている場合は、その重合体ブロック（ｂ’１）の性状（例えば、単量体単位の種類、単量体単位組成、重合体ブロック

の長さなど）は、同一でも異なっていてもよい。

[0027] 重合体ブロック（ｂ’２）は、ビニル含量が０～２５モル％のブタジエン単位を含む。ビニル含量が特定の範囲にあるブタジエン単位（ｂ’２）は、重合体ブロック（ｂ’１）と比較して、シラン化合物（１）との反応性が抑制される。

[0028] 重合体ブロック（ｂ’２）に含まれるブタジエン単位のビニル含量は、式（１）で表されるシラン化合物との反応性抑制などの点から、０～２０モル％であることが好ましく、０～１５モル％であることがより好ましく、０～１０モル％であることがさらに好ましい。

[0029] 重合体ブロック（ｂ’２）のブタジエン単位等の共役ジエン単位のビニル含量は、例えば、重合体ブロック（ｂ’２）を作製する際に使用する溶媒の種類、必要に応じて使用される極性化合物、重合温度などを制御することにより所望の値とすることができる。

[0030] 重合体ブロック（ｂ’２）のブタジエン単位の含有量は、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）を含むゴム組成物の架橋物のＤＩＮ摩耗試験における耐摩耗性を改善する点からは、重合体ブロック（ｂ’２）の全単量体単位に対して、５０～１００質量％であることが好ましく、６０～１００質量％であることがより好ましく、７０～１００質量％であることがさらに好ましく、実質的に１００質量％であってもよい。

[0031] 重合体ブロック（ｂ’２）は、他の単量体単位を含んでいてもよい。他の単量体としては、例えば、ブタジエン以外の共役ジエン、芳香族ビニル化合物などが挙げられる。

[0032] ブタジエン以外の共役ジエンの具体例は、重合体ブロック（ｂ’１）の他の単量体単位となり得るブタジエン以外の共役ジエンと同様である。ブタジエン以外の共役ジエンの中でも、イソプレンが好ましい。なお、重合体ブロック（ｂ’２）に他の単量体単位として、ブタジエン以外の共役ジエン単位が含まれる場合には、ブタジエン以外の共役ジエン単位のビニル含量は、０～２５モル％であることが好ましく、０～２０モル％であることがより好ましく

、０～１５モル％であることがさらに好ましく、０～１０モル％であることが特に好ましい。

[0033] 芳香族ビニル化合物の具体例は、重合体ブロック（ｂ’１）の他の単量体単位となり得る芳香族ビニル化合物と同様である。これら芳香族ビニル化合物の中でも、スチレン、α－メチルスチレン、及び４－メチルスチレンが好ましい。

[0034] 上記重合体ブロック（ｂ’２）におけるブタジエン単位以外の他の単量体単位の含有量は、５０質量％以下であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましく、３０質量％以下であることがさらに好ましく、０質量％であってもよい。

[0035] なお、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）は、重合体ブロック（ｂ’２）が１つ含まれていてもよく、２以上含まれていてもよい。また、重合体ブロック（ｂ’２）が複数含まれている場合は、その重合体ブロック（ｂ’２）の性状（例えば、単量体単位の種類、単量体単位組成、重合体ブロックの長さなど）は、同一でも異なっていてもよい。

[0036] 未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）は、重合体ブロック（ｂ’１）および（ｂ’２）以外の重合体ブロック（ｂ’３）を有していてもよい。重合体ブロック（ｂ’３）に含まれる単量体単位となり得る単量体としては、例えば、ブタジエン以外の共役ジエン、芳香族ビニル化合物が挙げられる。これら化合物の具体例は、重合体ブロック（ｂ’１）の他の単量体単位となり得るブタジエン以外の共役ジエンおよび芳香族ビニル化合物と同様である。なお、重合体ブロック（ｂ’３）が複数含まれる場合は、重合体ブロック（ｂ’３）の性状（例えば、単量体単位の種類、単量体単位組成、重合体ブロックの長さなど）は同一でもよく異なるものでもよい。

[0037] シリカとの相互作用等の点から、得られる変性液状ジエン系重合体を直鎖状の重合体とすることが望ましい。直鎖状の変性液状ジエン系重合体を作製する点からは、未変性ブロック共重合体（Ｂ’１）は直鎖状のブロック共重合体であることが好ましい。

[0038] 未変性ブロック共重合体（Ｂ’１）では、重合体ブロック（ｂ’１）が液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）の片末端または両末端に存在することが好ましい。重合体ブロック（ｂ’１）が未変性ブロック共重合体（Ｂ’１）の末端に存在することにより、得られる変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）に含まれるシラン化合物（１）に由来する官能基が、この末端部分の重合体ブロックに偏在することになり、例えば後述するゴム組成物の一成分として、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）を用いた場合には、フィラーとの親和性がより高まり、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）を含むゴム組成物の架橋物の耐摩耗性を向上させる傾向にある。

[0039] 重合体ブロック（ｂ’１）の占める長さは、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）全鎖長の合計４５％以下であることが好ましく、合計４０％以下であることがより好ましく、合計３０％以下であることがさらに好ましく、合計２５％以下であることが特に好ましい。このような未変性液状ブロック共重合体（Ｂ’１）を原料として得られた、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）は、例えば後述するゴム組成物の一成分として変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）を用いた場合には、固形ゴムとの親和性が高い部分と、フィラーとの親和性が高い部分の場所を区別することができるため、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）と固形ゴムの親和性、および変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）とフィラーの親和性がより高まり、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）を含むゴム組成物の架橋物の耐摩耗性を向上させる傾向にある。ここで、「全鎖長の合計Ｘ％の範囲」とは、重合体全体の中で複数の重合体ブロック（ｂ’１）が含まれる場合には、その合計された重合体ブロックの鎖長がＸ％であることを意味する。ブロック共重合体中の重合体ブロックの占める長さは、それぞれのブロック共重合体に含まれる各単量体単位の数を^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定より算出し、ブロック共重合体の主鎖における炭素－炭素単結合の結合長を１５０ｐｍ、炭素－炭素二重結合の結合長を１３５ｐｍ、結合角を１２０°と仮定し計算することで、求めることができる。

[0040] 未変性ブロック共重合体（Ｂ’１）の結合形態としては、重合体ブロック（

ｂ’１）を「ｂ’１」、重合体ブロック（ｂ’２）を「ｂ’２」としたときに、下記一般式で表される、直鎖状ジブロック共重合体、および直鎖状トリブロック共重合体が好ましい。

直鎖状ジブロック共重合体：ｂ’１－ｂ’２

直鎖状トリブロック共重合体：ｂ’１－ｂ’２－ｂ’１

[0041] このうち、直鎖状ジブロック共重合体を用いる場合は、得られる架橋物の耐摩耗性がより良好となる。その理由の詳細は不明であるが、シリカ表面上のシラノール基と変性液状ジエン系ゴム（Ｂ１）との結合点から伸びるポリマー鎖長が、ジブロック共重合体を用いると長くなり、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）を含むゴム組成物の架橋物であるゴム全体にひずみがかかった際の結合点への応力集中を防ぐことができるためと考えられる。また、直鎖状トリブロック共重合体を用いる場合は、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）を含むゴム組成物の架橋物の転がり抵抗性能がより良好となる。その理由の詳細は不明であるが、シリカ表面上のシラノール基と変性液状ジエン系ゴム（Ｂ１）との結合点から伸びるポリマー鎖長が、トリブロック共重合体を用いると短くなり、得られる架橋物のエネルギーロスが減りｔａｎδが小さくなるためと考えられる。

[0042] 得られる変性液状ジエン系ゴムの特性がより優れたものとなる点などから、未変性直鎖状ブロック共重合体（Ｂ’１）中の重合体ブロック（ｂ’１）の含有量は０．０５質量％～４５質量％であり重合体ブロック（ｂ’２）の含有量は５５質量％～９９．９５質量％であることが好ましく、重合体ブロック（ｂ’１）の含有量は０．０５質量％～４０質量％であり重合体ブロック（ｂ’２）の含有量は６０質量％～９９．９５質量％であることがより好ましい。未変性直鎖状ブロック共重合体（Ｂ’１）中の重合体ブロック（ｂ’１）および（ｂ’２）の含有量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定等により求めることができる。なお、未変性直鎖状ブロック共重合体（Ｂ’１）中に、複数の重合体ブロック（ｂ’１）が含まれる場合には、上記重合体ブロック（ｂ’１）の含有量は、未変性直鎖状ブロック共重合体（Ｂ’１）に含まれるすべての重合体ブロック（ｂ

’１）の合計量を意味する（重合体ブロック（ｂ’２）の含有量についても同様である。）。

[0043] ［未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）］

本発明の変性液状ジエン系重合体（Ｂ）の第２態様である変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）は、ブタジエン単位を含む重合体ブロック（ｂ”１）および重合体ブロック（ｂ”２）を含有する未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）がシラン化合物（１）により変性され、シラン化合物（１）に由来する官能基を有しており、さらに下記（ｖ）～（ｖｉｉ）を満たしている。

（ｖ）変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）の重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～１２０，０００。

（ｖｉ）重合体ブロック（ｂ”２）がブタジエン以外の共役ジエン単位および芳香族ビニル化合物単位からなる群より選ばれる少なくとも１つの単量体単位を含む。

（ｖｉｉ）変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）一分子当たりの平均官能基数が１～２０個。

[0044] この変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）の原料が未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）であり、重合体ブロック（ｂ”１）および重合体ブロック（ｂ”２）を含有する。

[0045] 重合体ブロック（ｂ”１）は、ブタジエン単位を含む。重合体ブロック（ｂ”１）は、重合体ブロック（ｂ”２）と比較して、シラン化合物（１）に対する反応性に優れる。

[0046] 重合体ブロック（ｂ”１）のブタジエン単位の含有量は、式（１）で表されるシラン化合物との反応性の高さ、重合体ブロック（ｂ”１）に複数の官能基を容易に導入できる点から、重合体ブロック（ｂ”１）の全単量体単位に対して、５０～１００質量％であることが好ましく、６０～１００質量％であることがより好ましく、７０～１００質量％であることがさらに好ましく、実質的に１００質量％であってもよい。

[0047] 重合体ブロック（ｂ”１）に含まれるブタジエン単位のビニル含量は、式（

１）で表されるシラン化合物との反応性の高さ、重合体ブロック（ｂ”１）に複数の官能基を容易に導入できる点から、１～８０モル％であることが好ましく、１０～８０モル％であることがより好ましく、２５～８０モル％であることがさらに好ましく、３０～８０モル％であることが特に好ましい。

[0048] 重合体ブロック（ｂ”１）のブタジエン単位等の共役ジエン単位のビニル含量は、例えば、重合体ブロック（ｂ”１）を作製する際に使用する溶媒の種類、必要に応じて使用される極性化合物、重合温度などを制御することにより所望の値とすることができる。

[0049] 重合体ブロック（ｂ”１）は、他の単量体単位を含んでいてもよい。他の単量体としては、例えば、ブタジエン以外の共役ジエン、芳香族ビニル化合物などが挙げられる。

[0050] ブタジエン以外の共役ジエンの具体例は、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）の重合体ブロック（ｂ’１）の他の単量体単位となり得るブタジエン以外の共役ジエンと同様である。ブタジエン以外の共役ジエンの中でも、イソプレンが好ましい。なお、重合体ブロック（ｂ”１）に他の単量体単位として、ブタジエン以外の共役ジエン単位が含まれる場合には、ブタジエン以外の共役ジエン単位のビニル含量は、１～８０モル％であることが好ましく、１０～８０モル％であることがより好ましく、２５～８０モル％であることがさらに好ましく、３０～８０モル％が特に好ましい。

[0051] 芳香族ビニル化合物の具体例は、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）の重合体ブロック（ｂ’１）の他の単量体単位となり得る芳香族ビニル化合物と同様である。これら芳香族ビニル化合物の中でも、スチレン、α－メチルスチレン、及び４－メチルスチレンが好ましい。

[0052] 上記重合体ブロック（ｂ”１）におけるブタジエン単位以外の他の単量体単位の含有量は、５０質量％以下であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましく、３０質量％以下であることがさらに好ましく、０質量％であってもよい。

[0053] なお、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）は、重合体ブロック

（ｂ”１）が１つ含まれていてもよく、２以上含まれていてもよい。また、重合体ブロック（ｂ”１）が複数含まれている場合は、その重合体ブロック（ｂ”１）の性状（例えば、単量体単位の種類、単量体単位組成、重合体ブロックの長さなど）は、同一でも異なっていてもよい。

[0054] 重合体ブロック（ｂ”２）は、ブタジエン以外の共役ジエン単位および芳香族ビニル化合物単位からなる群より選ばれる少なくとも１つの単量体単位を含む。重合体ブロック（ｂ”２）は、重合体ブロック（ｂ”１）と比較して、シラン化合物（１）に対する反応性が抑制される。

[0055] ブタジエン以外の共役ジエンの具体例は、重合体ブロック（ｂ”１）の他の単量体単位となり得るブタジエン以外の共役ジエンと同様である。ブタジエン以外の共役ジエンの中でも、イソプレンが好ましい。なお、重合体ブロック（ｂ”２）に他の単量体単位として共役ジエン単位が含まれる場合には、そのビニル含量は、０～６０モル％であることが好ましく、０～５０モル％であることがより好ましく、０～４５モル％であることがさらに好ましく、０～４０モル％が特に好ましい。

[0056] 芳香族ビニル化合物の具体例は、重合体ブロック（ｂ”１）の他の単量体単位となり得る芳香族ビニル化合物と同様である。これら芳香族ビニル化合物の中でも、スチレン、α－メチルスチレン、及び４－メチルスチレンが好ましい。

[0057] 重合体ブロック（ｂ”２）のブタジエン以外の共役ジエン単位および芳香族ビニル化合物単位からなる群より選ばれる少なくとも１つの単量体単位の含有量は、式（１）で表されるシラン化合物との反応性抑制などの点から、重合体ブロック（ｂ”２）の全単量体単位に対して、５０～１００質量％であることが好ましく、６０～１００質量％であることがより好ましく、７０～１００質量％であることがさらに好ましく、実質的に１００質量％であってもよい。

[0058] なお、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）は、重合体ブロック（ｂ”２）が１つ含まれていてもよく、２以上含まれていてもよい。また、重

合体ブロック（ｂ”２）が複数含まれている場合は、その重合体ブロック（ｂ”２）の性状（例えば、単量体単位の種類、単量体単位組成、重合体ブロックの長さなど）は、同一でも異なっていてもよい。

[0059] シリカとの相互作用等の点から、得られる変性液状ジエン系重合体を直鎖状の重合体とすることが望ましい。直鎖状の変性液状ジエン系重合体を作製する点からは、未変性ブロック共重合体（Ｂ’２）は直鎖状のブロック共重合体であることが好ましい。

[0060] 未変性ブロック共重合体（Ｂ’２）では、重合体ブロック（ｂ”１）が液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）の片末端または両末端に存在することが好ましい。重合体ブロック（ｂ”１）が未変性ブロック共重合体（Ｂ’２）の末端に存在することにより、得られる変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）に含まれるシラン化合物（１）に由来する官能基が、この末端部分の重合体ブロックに偏在することになり、例えば後述するゴム組成物の一成分として、変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）を用いた場合には、フィラーとの親和性がより高まり、そのゴム組成物の架橋物の耐摩耗性を向上させる傾向にある。

[0061] 重合体ブロック（ｂ”１）の占める長さは、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）全鎖長の合計４５％以下であることが好ましく、合計３０％以下であることがより好ましく、合計２０％以下であることがさらに好ましく、合計１５％以下であることが特に好ましい。このような未変性液状ブロック共重合体（Ｂ’２）を原料として得られた、変性液状ジエンゴム（Ｂ２）は、例えば後述するゴム組成物の一成分として変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）を用いた場合には、固形ゴムとの親和性が高い部分と、フィラーとの親和性が高い部分の場所を区別することができるため、変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）と固形ゴムの親和性、および変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）とフィラーの親和性がより高まり、変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）を含むゴム組成物の架橋物の耐摩耗性を向上させる傾向にある。

[0062] 未変性ブロック共重合体（Ｂ’２）の結合形態としては、重合体ブロック（ｂ”１）を「ｂ”１」、重合体ブロック（ｂ”２）を「ｂ”２」としたときに、

下記一般式で表される、直鎖状ジブロック共重合体、および直鎖状トリブロック共重合体が好ましい。

直鎖状ジブロック共重合体：ｂ”１－ｂ”２

直鎖状トリブロック共重合体：ｂ”１－ｂ”２－ｂ”１

[0063] このうち、直鎖状ジブロック共重合体を用いる場合は、得られる架橋物の耐摩耗性がより良好となる。その理由の詳細は不明であるが、シリカ表面上のシラノール基と変性液状ジエン系ゴム（Ｂ２）との結合点から伸びるポリマー鎖長が、ジブロック共重合体を用いると長くなり、変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）を含むゴム組成物の架橋物であるゴム全体にひずみがかかった際の結合点への応力集中を防ぐことができるためと考えられる。また、直鎖状トリブロック共重合体を用いる場合は、変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）を含むゴム組成物の架橋物の転がり抵抗性能がより良好となる。その理由の詳細は不明であるが、シリカ表面上のシラノール基と変性液状ジエン系ゴム（Ｂ２）との結合点から伸びるポリマー鎖長が、トリブロック共重合体を用いると短くなり、得られる架橋物のエネルギーロスが減りｔａｎδが小さくなるためと考えられる。

[0064] 得られる変性液状ジエン系ゴムの特性がより優れたものとなる点などから、未変性直鎖状ブロック共重合体（Ｂ’２）中の重合体ブロック（ｂ”１）の含有量は０．０５質量％～４５質量％であり重合体ブロック（ｂ”２）の含有量は５５質量％～９９．９５質量％であることが好ましく、重合体ブロック（ｂ”１）の含有量は０．０５質量％～３０質量％であり重合体ブロック（ｂ”２）の含有量は７０質量％～９９．９５質量％であることがより好ましく、重合体ブロック（ｂ”１）の含有量は０．０５質量％～２０質量％であり重合体ブロック（ｂ”２）の含有量は８０質量％～９９．９５質量％であることがさらに好ましい。未変性直鎖状ブロック共重合体（Ｂ’２）中の重合体ブロック（ｂ”１）および（ｂ”２）の含有量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定等により求めることができる。なお、未変性直鎖状ブロック共重合体（Ｂ’２）中に、複数の重合体ブロック（ｂ”１）が含まれる場合には、上記重合体ブロック（ｂ”１）

の含有量は、未変性直鎖状ブロック共重合体（Ｂ’２）に含まれるすべての重合体ブロック（ｂ”１）の合計量を意味する（重合体ブロック（ｂ”２）の含有量についても同様である。）。

[0065] 上記未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）の製造方法は特に制限はないが、共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体を、溶液重合法により製造することが好ましい。溶液重合法によれば、未変性ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）は、各重合体ブロックを逐次重合することにより、容易に製造できる。

[0066] 上記溶液重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、溶媒中で、チーグラー系触媒、メタロセン系触媒、アニオン重合可能な活性金属又は活性金属化合物を使用して、必要に応じて極性化合物の存在下で、共役ジエンを含む単量体を重合する。

[0067] 溶媒としては、例えば、ｎ－ブタン、ｎ－ペンタン、イソペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。

[0068] アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。アニオン重合可能な活性金属の中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。

[0069] アニオン重合可能な活性金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、ジリチオナフタレン、１，４－ジリチオブタン、１，４－ジリチオ－２－エチルシクロヘキサン、１，３，

５－トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。これら有機アルカリ金属化合物の中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。

[0070] 有機アルカリ金属化合物の使用量は、未変性ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）及び変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）の溶融粘度、分子量などに応じて適宜設定できるが、共役ジエンを含む全単量体１００質量部に対して、通常０．０１～３質量部の量で使用される。

[0071] 上記有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミンなどの第２級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

[0072] 極性化合物は、アニオン重合において、通常、反応を失活させず、共役ジエン部位のミクロ構造（例えば、ビニル含量）を調整するため用いられる。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の３級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物などが挙げられる。極性化合物は、有機アルカリ金属化合物１モルに対して、通常０．０１～１０００モルの量で使用される。

[0073] 溶液重合の温度は、通常－８０～１５０℃の範囲、好ましくは０～１００℃の範囲、より好ましくは１０～９０℃の範囲である。重合様式は回分式あるいは連続式のいずれでもよい。

[0074] 重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、メタノール、イソプロパノール等のアルコールが挙げられる。得られた重合反応液をメタノール等の貧溶媒に注いで、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）を析出させるか、重合反応液を水で洗浄し、分離後、乾燥することにより上記未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）を単離できる。

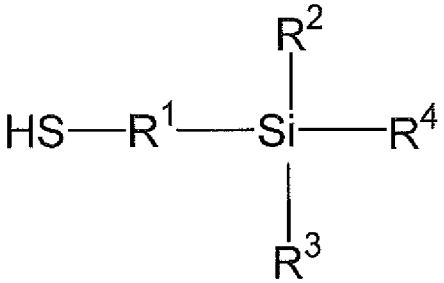
このようにして得られた未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）ま

たは（Ｂ’２）は、そのまま（水素添加されない状態で）後述する式（１）で表されるシラン化合物に由来する官能基による変性が行われてもよいが、その液状ジエン系ゴム中に含まれる不飽和結合の少なくとも一部を水素添加した後に変性が行われてもよい。

[0075] また、上記未変性の未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）は、後述する式（１）で表されるシラン化合物に由来する官能基の特性をより好ましい状態で発揮させる点から、官能基（例えば、水酸基など）で変性されていないことが好ましい一態様である。未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）が他の官能基で変性されていないことにより、得られる変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）の安定性がより優れる傾向にある。また、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）に含まれる式（１）で表されるシラン化合物に由来する官能基のフィラー（例えばシリカ）への相互作用（例えば反応性）がより優れる傾向にある。

[0076] 上記未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）は下記式（１）で表されるシラン化合物（以下、シラン化合物（１）とも称する。）に由来する官能基により変性され、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）として用いられる。

[0077] [化2]



（１）

上記式（１）中、R^1は炭素数１から６の２価のアルキレン基である。二価の炭素数１～６のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が挙げられる。R^2、R^3及びR^4はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メ

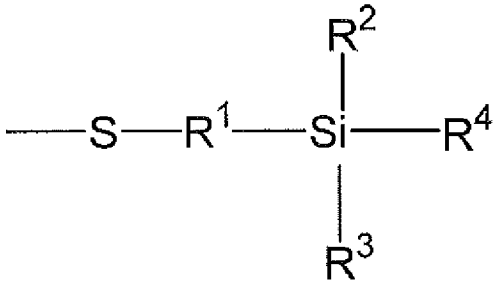
チル基、エチル基又はフェニル基を示す。ただし、R^2、R^3及びR^4の少なくとも１つはメトキシ基、エトキシ基又はフェノキシ基である。

[0078] 上記シラン化合物（１）としては、例えば、メルカプトメチレンメチルジエトキシシラン、メルカプトメチレントリエトキシシラン、２－メルカプトエチルトリメトキシシラン、２－メルカプトエチルトリエトキシシラン、２-メルカプトエチルメトキシジメチルシラン、２－メルカプトエチルエトキシジメチルシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、３－メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン、３－メルカプトプロピルジメトキシエチルシラン、３－メルカプトプロピルジエトキシエチルシラン、３－メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、３－メルカプトプロピルエトキシジメチルシランなどが挙げられる。これらシラン化合物は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0079] シラン化合物（１）のメルカプト基（－ＳＨ）が、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）に含まれる炭素－炭素不飽和結合にラジカル付加反応することにより、シラン化合物（１）に由来する官能基、具体的には下記式（２）で示される部分構造を官能基として有する、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）が得られる。このラジカル付加反応の際に、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）の場合には、重合体ブロック（ｂ’１）に含有される１，２－結合をしているブタジエン単位に含まれる炭素－炭素不飽和結合に優先的にラジカル付加反応が起こるものと推定され、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）の場合には、重合体ブロック（ｂ”１）に含有されるブタジエン単位、特に１，２－結合をしているブタジエン単位に含まれる炭素－炭素不飽和結合に優先的にラジカル付加反応が起こるものと推定される。その結果、重合体鎖中の特定の場所にシラン化合物（１）に由来する官能基が偏在化した変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）が得られる。

[0080]

[化3]



（2）

上記式（２）中のＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]の定義及び具体例等は、式（１）中のＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]の定義及び具体例等と同一である。

[0081] シラン化合物（１）に由来する官能基の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）一分子当たりの平均官能基数は１～２０個であり、１～１５個が好ましく、１～１０個がより好ましく、１～９個がさらに好ましく、１～４個が特に好ましい。平均官能基数が１未満である場合には、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）を後述するゴム組成物の一成分として用いた場合、フィラー（Ｃ）との親和性が低く、ゴム組成物中のフィラー分散性を改善することができず、そのゴム組成物から得られる架橋物では、所望の物性向上がない場合、例えば、ペイン効果の低減が十分に得られない場合がある。一方平均官能基数が２０を超える場合には、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）に含まれる官能基の偏在の度合いが低くなり、そのゴム組成物から得られる架橋物でも所望の物性向上がなく悪化する傾向、例えばペイン効果の低減は見られず、また耐摩耗性も悪化する傾向にある。その詳細なメカニズムは不明であるが、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）に適切な量の官能基が導入されていることにより、変性液状ジエン系重合体がフィラー（Ｃ）近傍に集中しやすくなり、フィラー（Ｃ）の補強効果が大きくなり、得られる架橋物の耐摩耗性の向上につながると推定される。また、変性液状重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）を介することで、固形ゴム（Ａ）とフィラー（Ｃ）との親和性が向上し、ゴム組成物中のフィラー（Ｃ）の分散状態が得られる架橋物の物性発現のためには理想的になる、例えば、分散性が改善されると推定される。一方、変性液状ジエン系重合

体としてその官能基数が大きくなり過ぎると、フィラー（Ｃ）に吸着した変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）同士の相互作用により、ゴム組成物中のフィラー（Ｃ）の分散状態が得られる架橋物の物性発現のためには理想的な状態とならず、例えばフィラー（Ｃ）を凝集させてしまう場合があり、変性液状ジエン系重合体が、固形ゴムとフィラー（Ｃ）との親和性向上に寄与しないものと推定される。耐摩耗性の向上した架橋物、転がり抵抗性能が向上したタイヤが得られる点からは、シラン化合物（１）に由来する官能基の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）一分子当たりの平均官能基数は１～９個が好ましい。

[0082] 変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）一分子当たりの平均官能基数は、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）の官能基の当量（ｇ／ｅｑ）とスチレン換算の数平均分子量Ｍｎより求めることができる。

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

[0083] なお、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）の官能基の当量は、官能基１個当たりに結合している共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体の質量を意味する。官能基の当量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ又は^{13}Ｃ－ＮＭＲを用いて官能基由来のピークと重合体主鎖に由来するピークの面積比から算出することができる。なお、官能基由来のピークとは、アルコキシ基由来のピークを指す。

[0084] 変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）におけるシラン化合物（１）の付加量は、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）１００質量部に対し１～６０質量部が好ましく、１～５０質量部がより好ましく、１～４０質量部がさらに好ましい。付加された変性化合物量が６０質量部より多い場合には、フィラー（Ｃ）の分散性効果に乏しく、得られる架橋物の所望の物性向上がない傾向、例えば、ペイン効果が十分に小さくならない傾向、また耐摩耗性も低下する傾向にある。１質量部より低い場合

には、フィラー（Ｃ）の分散性効果に乏しく、フィラー（Ｃ）の分散状態が得られる架橋物の物性発現のためには理想的にならない傾向、例えばペイン効果の低減効果が十分に得られない傾向にある。なお、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）中に付加されたシラン化合物（１）の付加量は、例えば、核磁気共鳴分光法等の各種分析機器を用いて求めることができる。

[0085] シラン化合物（１）を、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）に付加させる方法は特に限定されず、例えば、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）中にシラン化合物（１）、さらに必要に応じてラジカル触媒を加えて、有機溶媒の存在下又は非存在下に加熱する方法を採用することができる。使用するラジカル発生剤には特に制限はなく、通常市販されている有機過酸化物、アゾ系化合物、過酸化水素等が使用できる。

[0086] 上記有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、３，３，５－トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチルヘキサン２，５－ジハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、２．５－ヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル及びその置換体、

２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタトルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ｔ－ブチル－２－エチルヘキサノエート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ（３－メチル－３－メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシオクタノエート、ｔ－ブチルパーオキシ３，３，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、ｔ－ブチルパーオキシカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｎ－ブチル－４，４－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）バレレート、ｔ－ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート等が挙げられる。

[0087] 上記アゾ系化合物としては、例えば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチル－４－メトキシバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン）、２，２’－アゾビス（２，４，４－トリメチルペンタン）、２，２’－アゾビス（２－メチルプロパン）、２，２’－アゾビス（２－ヒドロキシメチルプロピオンニトリル）、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリックアシッド）、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、２－シアノ－２－プロピルアゾホルムアミド、２－フェニルアゾ－４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。

[0088] 上記方法で使用される有機溶媒としては、一般的には炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒が挙げられる。これら有機溶媒の中でも、ｎ－ブタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒が好ましい。

[0089] さらに、上記方法により変性化合物を付加する反応を行う時には、副反応

を抑制する観点等から老化防止剤を添加してもよい。

この時に用いる好ましい老化防止剤としては、例えば、２，６－ジｔ－ブチル－４－メチルフェノール（ＢＨＴ）、２，２’－メチレンビス(４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール)、４，４’－チオビス(３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール)、４，４’－ブチリデンビス(３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール)（ＡＯ－４０）、３，９－ビス[１，１－ジメチル－２－[３－(３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ[５．５]ウンデカン（ＡＯ－８０）、２，４－ビス[(オクチルチオ)メチル]－６－メチルフェノール（Ｉｒｇａｎｏｘ１５２０Ｌ）、２，４－ビス[(ドデシルチオ)メチル]－６－メチルフェノール（Ｉｒｇａｎｏｘ１７２６）、２－[１－(２－ヒドロキシ－３，５－ジｔ－ペンチルフェニル)エチル]－４，６－ジｔ－ペンチルフェニルアクリレート（ＳｕｍｉｌｉｚｅｒＧＳ）、２－ｔブチル－６－(３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル)－４－メチルフェニルアクリレート（ＳｕｍｉｌｉｚｅｒＧＭ）、６－ｔ－ブチル－４－[３－(２，４，８，１０－テトラ－ｔ－ブチルジベンゾ[ｄ，ｆ][１，３，２]ジオキサホスフェピン－６－イルオキシ)プロピル]－２－メチルフェノール（ＳｕｍｉｌｉｚｅｒＧＰ）、亜りん酸トリス(２，４－ジｔ－ブチルフェニル)（Ｉｒｇａｆｏｓ１６８）、ジオクタデシル３，３’－ジチオビスプロピオネート、ヒドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、Ｎ－フェニル－Ｎ’－(１，３－ジメチルブチル)－ｐ－フェニレンジアミン（ノクラック６Ｃ)、ビス(２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル)セバケート（ＬＡ－７７Ｙ）、Ｎ，Ｎ－ジオクタデシルヒドロキシルアミン（ＩｒｇａｓｔａｂＦＳ０４２）、ビス(４－ｔ－オクチルフェニル)アミン（Ｉｒｇａｎｏｘ５０５７）などが挙げられる。上記老化防止剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

老化防止剤の添加量は、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）１００質量部に対して０～１０質量部が好ましく、０～５質量

部がより好ましい。

[0090] この変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）において、官能基が導入される位置については重合末端であってもよく、重合体鎖の側鎖であってもよいが、複数の官能基を容易に導入できるという観点で、重合鎖の側鎖であることが好ましい。また上記官能基は１種単独で含まれていてもよく２種以上含まれていてもよい。したがって、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）は、変性化合物１種により変性されたものであってもよく、また２種以上の変性化合物で変性されていてもよい。

[0091] 未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）とシラン化合物（１）との混合割合は、例えば、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）一分子当たりの平均官能基数が所望の値になるように適宜設定すればよいが、例えば未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）とシラン化合物（１）との質量比（Ｂ’１）／（１）（または（Ｂ’２）／（１））が０．３～５０となるように混合すればよい。

[0092] 特定の性状を有する変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）を製造する手法としては、シラン化合物（１）をラジカル付加する反応を適切な反応温度において、充分な反応時間で反応させることが有効である。例えば、未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）にシラン化合物（１）を付加させる反応における温度は１０～２００℃が好ましく、５０℃～１８０℃がより好ましい。また反応時間は１～２００時間が好ましく、１～１００時間がより好ましく、１～５０時間がさらに好ましい。

[0093] 上記変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）の３８℃で測定した溶融粘度は、０．１～４，０００Ｐａ・ｓが好ましく、０．１～３，５００Ｐａ・ｓがより好ましく、０．１～３，０００Ｐａ・ｓがさらに好ましい。変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）の溶融粘度が前記範囲内であると、室温下で液状の形態となるため扱いやすく、また得られるゴム組成物の柔軟性が向上するため、加工性が向上する。このような特定の溶融粘度にある液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）を合成する手法としては

、変性反応時にラジカル触媒を添加し、反応温度を低温で、また短時間で行うことが有効である。なお、本発明において液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）の溶融粘度は、３８℃においてブルックフィールド型粘度計により測定した値である。

[0094] 変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）の重量平均分子量（Ｍｗ）は１，０００以上１２０，０００以下であり、２，０００以上１００，０００以下が好ましく、３，０００以上８０，０００以下がより好ましい。本発明において液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）のＭｗは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）の測定から求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。上記変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）のＭｗが前記範囲内であると、室温下で液状の形態となるため扱いやすく、製造時の工程通過性に優れ、経済性が良好となる。また、本発明のゴム組成物の加工性が良好となり、また得られるゴム組成物中の後述するフィラー（Ｃ）の親和性が向上するため、ゴム組成物を作製する際にフィラー（Ｃ）の近傍に存在しやすくなり、その結果ゴム組成物中のフィラー（Ｃ）の分散状態が得られる架橋物の物性発現のためには理想的になる（例えば、フィラー（Ｃ）の分散性の向上に寄与する）と推定される。そのため、場合によっては、その架橋物のペイン効果が十分小さくなり、架橋物でのフィラー（Ｃ）の分散性に優れる。また、その変性液状重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）がフィラー（Ｃ）の近傍に存在しやすくなる結果、耐摩耗性に優れる架橋物が得られる。これらのことから、例えば、その架橋物からなるタイヤ等は、ウェットグリップなどが良好となる。本発明においては、Ｍｗが異なる２種以上の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）を組み合わせて用いてもよい。また、２種以上の液状ジエン系重合体（Ｂ１）および（Ｂ２）を組み合わせて用いてもよい。

[0095] 変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０～２０．０が好ましく、１．０～１５．０がより好ましく、１．０～１０．０がより好ましく、１．０～５．０がさらに好ましく、１．０

～２．０が特に好ましい。Ｍｗ／Ｍｎが前記範囲内であると、得られる変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）の粘度のばらつきが小さく、より好ましい。このような特定のＭｗ／Ｍｎにある液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）を合成する手法としては、変性反応時にラジカル触媒を添加し、反応温度を低温で、また短時間で行うことが有効である。なお、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ＧＰＣの測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ）の比を意味する。

[0096] 本発明の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）では、式（１）で表されるシラン化合物に由来する官能基を有し、その官能基の変性液状ジエン系重合体（Ｂ）一分子当たりの平均官能基数が１～２０個の範囲にあるが、変性液状ジエン系重合体（Ｂ）が直鎖状の重合体であり、変性液状ジエン系重合体（Ｂ）中のシラン化合物に由来する官能基のうち、その６５％以上が、片末端または両末端から全鎖長の合計４５％の範囲に存在することが好ましい。ここで、「全鎖長の合計Ｘ％の範囲」とは、直鎖状の重合体の一方の末端からＸ１％の範囲と、他方の末端からＸ２％の範囲との合計、Ｘ＝Ｘ１＋Ｘ２を意味し、Ｘ１またはＸ２のいずれかは０％であってもよい。ブロック共重合体中の重合体ブロックの占める長さは、それぞれのブロック共重合体に含まれる各単量体単位の数を^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定より算出し、ブロック共重合体の主鎖における炭素－炭素単結合の結合長を１５０ｐｍ、炭素－炭素二重結合の結合長を１３５ｐｍ、結合角を１２０°と仮定し計算することで、求めることができる。変性液状ジエン系重合体（Ｂ）中のシラン化合物に由来する官能基のうち、片末端または両末端から全鎖長の合計４５％の範囲に存在する割合は、シラン化合物との反応性が高い１，２－結合をしているブタジエン単位数の、上記範囲内に存在する割合を^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定より算出することで求めることができる。

[0097] 本発明のゴム組成物において変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）は後述するフィラー（Ｃ）との親和性が高くフィラー（Ｃ）近傍に集中しフィラー（Ｃ）の補強性に優れ、またフィラー（Ｃ）と固形ゴム（Ａ）と

の相溶性向上にも寄与すると推定される。そのため、ゴム組成物中のフィラー（Ｃ）の分散状態が、ゴム組成物から得られる架橋物の物性発現のために理想的であり、例えば、ゴム組成物中のフィラー（Ｃ）の分散性に優れ、そのゴム組成物から得られる架橋物のペイン効果が十分に低減する場合がある。また、その架橋物の、耐摩耗性等の機械強度及びウェットグリップに優れる。そのため、例えば該架橋物をタイヤ等として用いた場合には、これら物性に優れる。

[0098] 上記変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）は、１種単独で用いられてもよく、２種以上を併用してもよい。また、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）および（Ｂ２）はこれらを組み合わせて用いてもよい。

[0099] 上記変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）は、その製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量が、金属換算で０～２００ｐｐｍの範囲にあることが好ましい。例えば、変性液状ジエン系重合体（Ｂ）の原料となる未変性の液状ジエン系重合体（Ｂ’）を製造するための重合触媒として有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属を用いた場合には、触媒残渣量の基準となる金属は、リチウム等のアルカリ金属になる。触媒残渣量が上記範囲にあることにより、加工等する際にタックが低下せず、また本発明のゴム組成物から得られる架橋物の耐熱性、タイヤの転がり抵抗性能が向上する。変性液状ジエン系重合体（Ｂ）の製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量としては、金属換算で、より好ましくは０～１５０ｐｐｍ、さらに好ましくは０～１００ｐｐｍである。なお、触媒残渣量は、例えば偏光ゼーマン原子吸光分光光度計を用いることにより測定できる。

[0100] 液状ジエン系重合体の触媒残渣量をこのような特定の量とする方法としては、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）又は原料となる未変性の液状ジエン系重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）を精製し、触媒残渣を十分に除去する方法などが挙げられる。精製する方法としては、水若しくは温水、又はメタノール、アセトンなどに代表される有機溶媒若しくは超臨界流体二酸化炭素による洗浄が好ましい。洗浄回数としては、経済的な観点から１

～２０回が好ましく、１～１０回がより好ましい。また、洗浄温度としては、２０～１００℃が好ましく、４０～９０℃がより好ましい。また重合反応前に、重合の阻害を行うような不純物を蒸留や吸着剤により除去し、単量体の純度を高めた後に重合を行うことによっても、必要な重合触媒量が少なくてすむため、触媒残渣量を低減することができる。また、上記と同様の観点から、本発明の固形ゴム（Ａ）、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）及びフィラー（Ｃ）を含有するゴム組成物中の触媒残渣量が、金属換算で０～２００ｐｐｍであることが好ましく、０～１５０ｐｐｍがより好ましく、０～１００ｐｐｍがさらに好ましい。この場合の触媒残渣量は固形ゴム（Ａ）、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）及び／又は該ゴム組成物中に含まれるその他任意成分の製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量であってもよい。

[0101] ［ゴム組成物］

本発明のゴム組成物は、固形ゴム（Ａ）１００質量部、上記変性液状ジエン系重合体（Ｂ）０．１～５０質量部、及びフィラー（Ｃ）２０～２００質量部を含有する。

[0102] ［固形ゴム（Ａ）］

本発明のゴム組成物で用いる固形ゴム（Ａ）とは、２０℃において固形状で取り扱うことができるゴムをいい、固形ゴム（Ａ）の１００℃におけるムーニー粘度ML_{1+4}は通常２０～２００の範囲にある。上記固形ゴム（Ａ）としては、例えば、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム（以下、「ＳＢＲ」ともいう。）、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリル共重合体ゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、及びウレタンゴム等が挙げられる。これら固形ゴム（Ａ）の中でも、天然ゴム、ＳＢＲ、ブタジエンゴム、及びイソプレンゴムが好ましく、天然ゴム、及びＳＢＲがさらに好ましい。これら固形ゴム（Ａ）は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0103] 上記固形ゴム（Ａ）の数平均分子量（Ｍｎ）は、得られるゴム組成物及び架橋物における特性を十分に発揮させる観点から、８０，０００以上であることが好ましく、１００，０００～３，０００，０００の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書における数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量である。

[0104] 上記天然ゴムとしては、例えばＳＭＲ（マレーシア産ＴＳＲ）、ＳＩＲ（インドネシア産ＴＳＲ）、ＳＴＲ（タイ産ＴＳＲ）等のＴＳＲ（Ｔｅｃｈｎｉｃａｌｌｙ Ｓｐｅｃｉｆｉｅｄ Ｒｕｂｂｅｒ）やＲＳＳ（Ｒｉｂｂｅｄ Ｓｍｏｋｅｄ Ｓｈｅｅｔ）等のタイヤ工業において一般的に用いられる天然ゴム、高純度天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、水酸基化天然ゴム、水素添加天然ゴム、グラフト化天然ゴム等の改質天然ゴムが挙げられる。中でも、品質のばらつきが少ない点、及び入手容易性の点から、ＳＭＲ２０、ＳＴＲ２０やＲＳＳ＃３が好ましい。これら天然ゴムは１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0105] ＳＢＲとしては、タイヤ用途に用いられる一般的なものを使用できるが、具体的には、スチレン含量が０．１～７０質量％のものが好ましく、５～５０質量％のものがより好ましく、１５～３５質量％のものがさらに好ましい。また、ビニル含量が０．１～６０質量％のものが好ましく、０．１～５５質量％のものがより好ましい。

[0106] ＳＢＲの重量平均分子量（Ｍｗ）は１００，０００～２，５００，０００であることが好ましく、１５０，０００～２，０００，０００であることがより好ましく、２００，０００～１，５００，０００であることがさらに好ましい。上記の範囲である場合、加工性と機械強度を両立することができる。なお、本明細書における重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）の測定から求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

[0107] 本発明において使用するＳＢＲの示差熱分析法により求めたガラス転移温

度は、－９５～０℃であることが好ましく、－９５～－５℃であることがより好ましい。ガラス転移温度を上記範囲にすることによって、ＳＢＲの粘度を取り扱いが容易な範囲とできる。

[0108] 本発明において用いることができるＳＢＲは、スチレンとブタジエンとを共重合して得られる。ＳＢＲの製造方法について特に制限はなく、乳化重合法、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができるが、これら製造方法の中でも、乳化重合法、溶液重合法が好ましい。

[0109] 乳化重合スチレンブタジエンゴム（以下、Ｅ－ＳＢＲともいう。）は、公知又は公知に準ずる通常の乳化重合法により製造できる。例えば、所定量のスチレン及びブタジエン単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合することにより得られる。

[0110] 溶液重合スチレンブタジエンゴム（以下、Ｓ－ＳＢＲともいう。）は、通常の溶液重合法により製造でき、例えば、溶媒中でアニオン重合可能な活性金属を使用して、所望により極性化合物の存在下、スチレン及びブタジエンを重合する。

[0111] 溶媒としては、例えば、ｎ－ブタン、ｎ－ペンタン、イソペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は通常、単量体濃度が１～５０質量％となる範囲で用いることが好ましい。

[0112] アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。これら活性金属の中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。さらにアルカリ金属の中でも、有機アルカリ金属化合物がより好ましく用いられる。

[0113] 有機アルカリ金属化合物としては、例えば、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ

－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、１，４－ジリチオブタン、１，４－ジリチオ－２－エチルシクロヘキサン、１，３，５－トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。有機アルカリ金属化合物の使用量は、要求されるＳ－ＳＢＲの分子量によって適宜決められる。有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン等の第２級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

[0114] 極性化合物としては、アニオン重合において、反応を失活させず、ブタジエン部位のミクロ構造やスチレンの共重合体鎖中の分布を調整するために通常用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の３級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物等が挙げられる。

[0115] 重合反応の温度は、通常－８０～１５０℃、好ましくは０～１００℃、さらに好ましくは３０～９０℃の範囲である。重合様式は、回分式あるいは連続式のいずれでもよい。また、スチレン及びブタジエンのランダム共重合性を向上させるため、重合系中のスチレン及びブタジエンの組成比が特定範囲になるように、反応液中にスチレン及びブタジエンを連続的あるいは断続的に供給することが好ましい。

[0116] 重合反応は、重合停止剤としてメタノール、イソプロパノール等のアルコールを添加して停止できる。重合反応停止後の重合溶液は、直接乾燥やスチームストリッピング等により溶媒を分離して、目的のＳ－ＳＢＲを回収できる。なお、溶媒を除去する前に、予め重合溶液と伸展油とを混合し、油展ゴムとして回収してもよい。

[0117] 上記ＳＢＲとしては、本発明の効果を損ねない範囲であれば、ＳＢＲに官

能基が導入された変性ＳＢＲを用いてもよい。官能基としては、例えばアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基等が挙げられる。

[0118] 変性ＳＢＲの製造方法としては、例えば、重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る四塩化錫、テトラクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、２，４－トリレンジイソシアネート等のカップリング剤や、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、Ｎ－ビニルピロリドン等の重合末端変性剤、又は特開２０１１－１３２２９８号公報に記載のその他の変性剤を添加する方法が挙げられる。この変性ＳＢＲにおいて、官能基が導入される重合体の位置については重合末端であってもよく、重合体鎖の側鎖であってもよい。

[0119] 上記ブタジエンゴムとしては、例えば、四ハロゲン化チタン－トリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライド－コバルト系、トリアルキルアルミニウム－三弗化ホウ素－ニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライド－ニッケル系等のチーグラー系触媒；トリエチルアルミニウム－有機酸ネオジム－ルイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又はＳ－ＳＢＲと同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のブタジエンゴムを用いることができる。チーグラー系触媒により重合されたブタジエンゴムが、シス体含量が高く好ましい。また、ランタノイド系希土類金属触媒を用いて得られる超高シス体含量のブタジエンゴムを用いてもよい。

[0120] ブタジエンゴムのビニル含量は、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、さらに好ましくは３０質量％以下である。ビニル含量が５０質量％を超えると転がり抵抗性能が悪化する傾向にある。ビニル含量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含量によって変化するが、－４０℃以下であることが好ましく、－５０℃以下であることがより好ましい。

[0121] ブタジエンゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）は９０，０００～２，０００，０００であることが好ましく、１５０，０００～１，５００，０００であることがより好ましい。Ｍｗが上記範囲にある場合、加工性と機械強度が良好となる。

[0122] 上記ブタジエンゴムは、本発明の効果を損ねない範囲であれば、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。

[0123] 上記イソプレンゴムとしては、例えば、四ハロゲン化チタン－トリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライド－コバルト系、トリアルキルアルミニウム－三弗化ホウ素－ニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライド－ニッケル系等のチーグラー系触媒；トリエチルアルミニウム－有機酸ネオジム－ルイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又はＳ－ＳＢＲと同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のイソプレンゴムを用いることができる。チーグラー系触媒により重合されたイソプレンゴムが、シス体含量が高く好ましい。また、ランタノイド系希土類金属触媒を用いて得られる超高シス体含量のイソプレンゴムを用いてもよい。

[0124] イソプレンゴムのビニル含量は好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、さらに好ましくは３０質量％以下である。ビニル含量が５０質量％を超えると転がり抵抗性能が悪化する傾向にある。ビニル含量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含量によって変化するが、－２０℃以下であることが好ましく、－３０℃以下であることがより好ましい。

[0125] イソプレンゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）は９０，０００～２，０００，０００であることが好ましく、１５０，０００～１，５００，０００であることがより好ましい。Ｍｗが上記範囲にある場合、加工性と機械強度が良好となる。

[0126] 上記イソプレンゴムは、本発明の効果を損ねない範囲であれば、その一部

が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。

[0127] 本発明のゴム組成物において、固形ゴム（Ａ）１００質量部に対する上記変性液状ジエン系重合体（Ｂ）の含有量は、０．１～５０質量部であり、０．１～４５質量部が好ましく、０．５～４０質量部がより好ましく、１～４０質量部がさらに好ましく、２～４０質量部がよりさらに好ましい。変性液状ジエン系重合体（Ｂ）の含有量が上記範囲内であると、ゴム組成物中でのフィラー（Ｃ）の分散状態が理想的となり（例えば、得られる架橋物でのペイン効果の低減効果）、耐摩耗性の向上が見られ、例えばタイヤ等の操縦安定性、転がり抵抗性能などが良好となる。

[0128] ［フィラー（Ｃ）］

本発明のゴム組成物で用いるフィラー（Ｃ）としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、クレー、マイカ、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、ガラス繊維、繊維状フィラー、ガラスバルーン等の無機フィラー；樹脂粒子、木粉、及びコルク粉等の有機フィラーなどが挙げられる。このようなフィラーがゴム組成物に含まれることにより、機械強度、耐熱性、又は耐候性等の物性の改善、硬度の調整、ゴムの増量をすることができる。機械強度の向上等の物性の改善などの観点からは、上記フィラー（Ｃ）の中でも、カーボンブラック及びシリカが好ましい。

[0129] 上記カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックなどが挙げられる。架橋速度や機械強度向上の観点からは、これらカーボンブラックの中でも、ファーネスブラックが好ましい。これらカーボンブラックは、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0130] 前記カーボンブラックの平均粒径としては、分散性、機械強度、硬度などを向上させる観点から５～１００ｎｍが好ましく、５～８０ｎｍがより好ま

しく、５～７０ｎｍがさらに好ましい。なお、カーボンブラックの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定してその平均値を算出することにより求めることができる。

[0131] 上記ファーネスブラックの市販品としては、例えば、三菱化学株式会社「ダイヤブラック」、東海カーボン株式会社製「シースト」などが挙げられる。アセチレンブラックの市販品としては、例えば、電気化学工業株式会社製「デンカブラック」などが挙げられる。ケッチェンブラックの市販品としては、例えば、ライオン株式会社製「ＥＣＰ６００ＪＤ」などが挙げられる。

[0132] 上記カーボンブラックは、固形ゴム（Ａ）への濡れ性、分散性などを向上させる観点から、硝酸、硫酸、塩酸又はこれらの混合酸等による酸処理や、空気存在下での熱処理による表面酸化処理を行ってもよい。また、本発明のゴム組成物及びこの組成物から得られる架橋物の機械強度向上の観点から、黒鉛化触媒の存在下に２，０００～３，０００℃で熱処理を行ってもよい。なお、黒鉛化触媒としては、ホウ素、ホウ素酸化物（例えば、B_2O_2、B_2O_3、B_4O_3、B_4O_5等）、ホウ素オキソ酸（例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等）及びその塩、ホウ素炭化物（例えば、B_4C、B_6C等）、窒化ホウ素（ＢＮ）、その他のホウ素化合物が好適に用いられる。

[0133] 上記カーボンブラックは、粉砕等により粒度を調整した後、用いることもできる。カーボンブラックの粉砕には、高速回転粉砕機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、撹拌ミル（ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニュラーミル）等が使用できる。

[0134] 上記シリカとしては、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等を挙げることができる。これらシリカの中でも、加工性、機械強度及び耐摩耗性を一層向上させる観点から、湿式シリカが好ましい。これらシリカは、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0135] シリカの平均粒径は、加工性、転がり抵抗性能、機械強度、及び耐摩耗性

を向上する観点から、０．５～２００ｎｍが好ましく、５～１５０ｎｍがより好ましく、１０～１００ｎｍがさらに好ましい。なお、シリカの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定して、その平均値を算出することにより求めることができる。

[0136] 得られるゴム組成物及びその架橋物の転がり抵抗性能向上等の観点からは、フィラー（Ｃ）としてはシリカを含むことがより好ましい。

本発明のゴム組成物において、固形ゴム（Ａ）１００質量部に対するフィラー（Ｃ）の含有量は２０～２００質量部であり、２０～１８０質量部が好ましく、２５～１５０質量部がより好ましい。フィラー（Ｃ）の含有量が前記範囲内であると、加工性、転がり抵抗性能、機械強度及び耐摩耗性が向上する。

[0137] またフィラー（Ｃ）として、シリカ及びカーボンブラック以外のフィラーを用いる場合には、その含有量は、固形ゴム（Ａ）１００質量部に対して、２０～１２０質量部が好ましく、２０～９０質量部がより好ましく、２０～８０質量部がさらに好ましい。

これらフィラー（Ｃ）は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0138] ［その他の成分］

本発明のゴム組成物は、そのゴムを架橋するために、さらに架橋剤（Ｄ）を含有していてもよい。架橋剤（Ｄ）としては、例えば、硫黄、硫黄化合物、酸素、有機過酸化物、フェノール樹脂、アミノ樹脂、キノン及びキノンジオキシム誘導体、ハロゲン化合物、アルデヒド化合物、アルコール化合物、エポキシ化合物、金属ハロゲン化物及び有機金属ハロゲン化物、及びシラン化合物などが挙げられる。硫黄化合物としては、例えば、モルホリンジスルフィド、及びアルキルフェノールジスルフィドなどが挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオ

キサイド、ジクミルパーオキサイド、ジｔ－ブチルパーオキサイド、及び１，３－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼンなどが挙げられる。これら架橋剤（Ｄ）は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。上記架橋剤（Ｄ）は、架橋物の力学物性の観点から、固形ゴム（Ａ）１００質量部に対し、通常０．１～１０質量部、好ましくは０．５～１０質量部、より好ましくは０．８～５質量部含有される。

[0139] 本発明のゴム組成物は、例えばゴムを架橋（加硫）するための架橋剤（Ｄ）として硫黄、硫黄化合物等が含まれている場合には、さらに加硫促進剤（Ｅ）を含有していてもよい。加硫促進剤（Ｅ）としては、例えば、グアニジン系化合物、スルフェンアミド系化合物、チアゾール系化合物、チウラム系化合物、チオウレア系化合物、ジチオカルバミン酸系化合物、アルデヒド－アミン系化合物、アルデヒド－アンモニア系化合物、イミダゾリン系化合物、及びキサンテート系化合物などが挙げられる。これら加硫促進剤（Ｅ）は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。上記加硫促進剤（Ｅ）は、固形ゴム（Ａ）１００質量部に対し、通常０．１～１５質量部、好ましくは０．１～１０質量部含有される。

[0140] 本発明のゴム組成物は、例えばゴムを架橋（加硫）するための架橋剤（Ｄ）として硫黄、硫黄化合物等が含まれている場合には、さらに加硫助剤（Ｆ）を含有していてもよい。加硫助剤（Ｆ）としては、例えば、ステアリン酸等の脂肪酸、亜鉛華等の金属酸化物、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩が挙げられる。これら加硫助剤（Ｆ）は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。上記加硫助剤（Ｆ）は、固形ゴム（Ａ）１００質量部に対し、通常０．１～１５質量部、好ましくは１～１０質量部含有される。

[0141] 本発明のゴム組成物では、フィラー（Ｃ）としてシリカを含有する場合は、シランカップリング剤を含有することが好ましい一態様である。シランカップリング剤としては、例えば、スルフィド系化合物、メルカプト系化合物、ビニル系化合物、アミノ系化合物、グリシドキシ系化合物、ニトロ系化合物、クロロ系化合物等が挙げられる。

[0142] スルフィド系化合物としては、例えば、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２－トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２－トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、２－トリメトキシシリルエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、３－オクタノイルチオ－１－プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0143] メルカプト系化合物としては、例えば、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、２－メルカプトエチルトリメトキシシラン、及び２－メルカプトエチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0144] ビニル系化合物としては、例えばビニルトリエトキシシラン、及びビニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

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

[0145] グリシドキシ系化合物としては、例えば、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリ

シドキシプロピルメチルジエトキシシラン、及びγ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

[0146] ニトロ系化合物としては、例えば、３－ニトロプロピルトリメトキシシラン、及び３－ニトロプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

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

その他の化合物としては、例えば、オクチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0147] これらシランカップリング剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらシランカップリング剤の中でも、添加効果が大きい観点及びコストの観点から、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、及び３－メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい。

[0148] 上記シランカップリング剤は、シリカ１００質量部に対して好ましくは０．１～３０質量部、より好ましくは０．５～２０質量部、さらに好ましくは１～１５質量部含有される。シランカップリング剤の含有量が前記範囲内であると、分散性、カップリング効果、補強性、耐摩耗性が向上する。

[0149] 本発明のゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、加工性、流動性等の改良を目的とし、必要に応じてシリコンオイル、アロマオイル、ＴＤＡＥ（Ｔｒｅａｔｅｄ Ｄｉｓｔｉｌｌｅｄ Ａｒｏｍａｔｉｃ Ｅｘｔｒａｃｔｓ）、ＭＥＳ（Ｍｉｌｄ Ｅｘｔｒａｃｔｅｄ Ｓｏｌｖａｔｅｓ）、ＲＡＥ（Ｒｅｓｉｄｕａｌ Ａｒｏｍａｔｉｃ Ｅｘｔｒａｃｔｓ）、パラフィンオイル、ナフテンオイル等のプロセスオイル、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、Ｃ９系樹脂、ロジン系樹脂、クマロン・インデン系樹脂、フェノール系樹脂等の樹脂成分を軟化剤として含有していてもよい。本発明のゴム組成物が上記プロセスオイルを軟化剤として含有する場合には

、その含有量は、固形ゴム（Ａ）１００質量部に対して５０質量部より少ないことが好ましい。

[0150] 本発明のゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、耐候性、耐熱性、耐酸化性等の向上を目的として、必要に応じて老化防止剤、ワックス、酸化防止剤、滑剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料等の添加剤を含有してもよい。酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物、ヒドロキシル系化合物等が挙げられる。老化防止剤としては、例えば、アミン－ケトン系化合物、イミダゾール系化合物、アミン系化合物、フェノール系化合物、硫黄系化合物及びリン系化合物等が挙げられる。これら添加剤は、１種単独で用いられてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0151] ［ゴム組成物の製造方法］

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

[0152] ［架橋物］

本発明のゴム組成物を架橋することにより、架橋物を得ることができる。ゴム組成物の架橋条件は、その用途等に応じて適宜設定できる。例えば、硫黄又は硫黄化合物を架橋剤とし、ゴム組成物を金型により架橋（加硫）する場合には、架橋温度は通常１２０～２００℃、加圧条件は通常０．５～２．０ＭＰａとし、架橋（加硫）することができる。

[0153] 架橋物中からの、変性液状ジエン系重合体（Ｂ）の抽出率は、２０質量％以下が好ましく、１５質量％以下がより好ましく、１０質量％以下がさらに

好ましい。

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

[0154] 本発明のゴム組成物及び該ゴム組成物の架橋物は、タイヤの少なくとも一部として用いることもできる。このようにして得られるタイヤは、フィラー（Ｃ）の分散状態が理想的な状態となっている（例えば、ペイン効果が十分に低減している）ため、転がり抵抗性能に優れ、また耐摩耗性が良好である。

[0155] 上記ゴム組成物及び該ゴム組成物の架橋物を使用できるタイヤの部位としては、例えばトレッド（キャップトレッド、アンダートレッド）、サイドウォール、ランフラットタイヤ用ゴム補強層（ライナーなど）、リムクッション、ビードフィラー、ビードインシュレーション、ビードエイペックス、クリンチエイペックス、ベルト、ベルトクッション、ブレーカー、ブレーカークッション、チェーファー、チェーファーパッド、ストリップエイペックスなどが挙げられる。

実施例

[0156] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本実施例及び比較例において使用した各成分は以下のとおりである。

[0157] ＜固形ゴム（Ａ）＞

溶液重合スチレンブタジエンゴム：ＨＰＲ３５５（ＪＳＲ株式会社製、アルコキシシリル基を末端に導入、スチレン含量：２８質量％、ビニル含量５６質量％）

ブタジエンゴム：ＢＲ０１（ＪＳＲ株式会社製、Ｍｗ：５５万、シス体含有量９５質量％）

＜変性液状ジエン系重合体（Ｂ）＞

後述の製造例１～１１で得られた変性液状ジエン系重合体

＜フィラー（Ｃ）＞

シリカ：ＵＬＴＲＡＳＩＬ７０００ＧＲ（エボニック　デグサ　ジャパン製、湿式シリカ、平均粒径１４ｎｍ）

＜架橋剤（Ｄ）＞

硫黄（微粉硫黄２００メッシュ、鶴見化学工業株式会社製）

＜加硫促進剤（Ｅ）＞

加硫促進剤（１）：ノクセラーＣＺ－Ｇ　（大内新興化学工業株式会社製）

加硫促進剤（２）：ノクセラーＤ　　（大内新興化学工業株式会社製）

加硫促進剤（３）：ノクセラーＴＢＴ－Ｎ（大内新興化学工業株式会社製）

＜加硫助剤（Ｆ）＞

ステアリン酸：ルナックＳ－２０（花王株式会社製）

亜鉛華：酸化亜鉛（堺化学工業株式会社製）

＜任意成分＞

ＴＤＡＥ：ＶｉｖａＴｅｃ５００（Ｈ＆Ｒ社製）

シランカップリング剤（１）：Ｓｉ－７５（エボニック　デグサ　ジャパン製）

老化防止剤（１）：ノクラック６Ｃ（大内新興化学工業株式会社製）

ワックス：サンタイトＳ（精工化学株式会社製）

[0158] 製造例１：変性液状ジエン系重合体（Ｂ－１、Ｂ－２）の製造

十分に乾燥した５Ｌオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン１８６０ｇ及びｓ－ブチルリチウム（１．０ｍｏｌ／Ｌ、シクロヘキサン溶液）６１ｇを仕込み、５０℃に昇温した後、撹拌条件下、テトラヒドロフラン５．８ｇを添加した後、重合温度を５０℃となるように制御しながら、イソプレン１１７５ｇとブタジエン２１９ｇを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して撹拌し、水で重合体溶液を洗浄した。撹拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を１４０℃で３時間乾燥することにより、直鎖状のイソプ

レン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるジブロック共重合体である未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－１）を得た。

[0159] 続いて、容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－１）４９０ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン１．８ｇと（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン２８ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、シラン化合物（１）に由来する官能基で変性された直鎖状のイソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるジブロック共重合体である変性液状ジエン系重合体（Ｂ－１）を得た。なお、かかるブロック共重合体では、シラン化合物（１）に対する反応性差から、ブタジエン単独重合体ブロックが、シラン化合物（１）に由来する官能基で優先的に変性されている。

[0160] 上述の（Ｂ－１）の製造に用いたオートクレーブとは別の容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－１）４４０ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン１．６ｇと（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン２１ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、シラン化合物（１）に由来する官能基で変性された、直鎖状のイソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるジブロック共重合体である変性液状ジエン系重合体（Ｂ－２）を得た。なお、かかるブロック共重合体では、シラン化合物（１）に対する反応性差から、ブタジエン単独重合体ブロックが、シラン化合物（１）に由来する官能基で優先的に変性されている。

[0161] 製造例２：変性液状ジエン系重合体（Ｂ－３、Ｂ－１３）の製造

十分に乾燥した５Ｌオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン１８６０ｇ及びｓ－ブチルリチウム（１．１ｍｏｌ／Ｌ、シクロヘキサン溶液）５７ｇを仕込み、５０℃に昇温した後、撹拌条件下、テトラヒドロフラン５．８ｇを添加した後、重合温度を５０℃となるように制御しながらブタジエン

１１６ｇ、イソプレン１０８７ｇ、ブタジエン８３ｇを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して撹拌し、水で重合体溶液を洗浄した。撹拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を１４０℃で３時間乾燥することにより、直鎖状のブタジエン単独重合体ブロック－イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－２）を得た。

[0162] 続いて、容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－２）４９０ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン２．５ｇと(３－メルカプトプロピル)トリエトキシシラン２９ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、シラン化合物（１）に由来する官能基で変性された直鎖状のブタジエン単独重合体ブロック－イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である変性液状ジエン系重合体（Ｂ－３）を得た。なお、かかるブロック共重合体では、シラン化合物（１）に対する反応性差から、ブタジエン単独重合体ブロックが、シラン化合物（１）に由来する官能基で優先的に変性されている。

[0163] 上述の（Ｂ－３）の製造に用いたオートクレーブとは別の容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－２）１７７ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。ｔ－ブチルパーオキシピバレート３．４ｇと（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン５６ｇを添加し、７２℃で８時間反応させて、シラン化合物（１）に由来する官能基で変性された、直鎖状のブタジエン単独重合体ブロック－イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である変性液状ジエン系重合体（Ｂ－１３）を得た。（Ｂ－１３）にラジカル付加していない（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシランをメタノールで洗浄除去した後、^{1}Ｈ－ＮＭＲより一分子当たりの平均官能

基数を算出したところ、１５個であることが分かった。なお、かかるブロック共重合体では、シラン化合物（１）に対する反応性差から、ブタジエン単独重合体ブロックが、シラン化合物（１）に由来する官能基で優先的に変性されている。

[0164] 製造例３：変性液状ジエン系重合体（Ｂ－４）の製造

十分に乾燥した５Ｌオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン１８５０ｇ及びｓ－ブチルリチウム（１．１ｍｏｌ／Ｌ、シクロヘキサン溶液）６９ｇを仕込み、５０℃に昇温した後、撹拌条件下、重合温度を５０℃となるように制御しながら、ブタジエン８２３ｇを逐次添加した後、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン３．４ｇを添加し、ブタジエン５５０ｇを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して撹拌し、水で重合体溶液を洗浄した。撹拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を１４０℃で３時間乾燥することにより、直鎖状の低ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロックからなるジブロック共重合体である未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－３）を得た。

[0165] 続いて、容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－３）３７８ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン０．２ｇと(３－メルカプトプロピル)トリエトキシシラン２７ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、シラン化合物（１）に由来する官能基で変性された直鎖状の高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－低ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロックからなるジブロック共重合体である変性液状ジエン系重合体（Ｂ－４）を得た。なお、かかるブロック共重合体では、シラン化合物（１）に対する反応性差から、高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロックが、シラン化合物（１）に由来する官能基で優先的に変性されている。

[0166] 製造例４：変性液状ジエン系重合体（Ｂ－５）の製造

十分に乾燥した１Ｌオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン６５ｇ、ｓ－ブチルリチウム（１．１ｍｏｌ／Ｌ、シクロヘキサン溶液）７６ｇ、トリエチルアミン１３ｇを仕込み、５０℃に昇温した。撹拌条件下、１，３－ビス（１－メチルエテニル）ベンゼン８．３ｇを添加し、７０℃で撹拌した。得られた反応液を２５℃まで冷却し、撹拌条件下、ブタジエン２３ｇを一括添加し、５０℃に昇温して３０分撹拌した後、２５℃まで冷却した。

[0167] 十分に乾燥した５Ｌオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン２０６０ｇと上記の反応溶液全量を仕込み、５０℃に昇温した後、撹拌条件下、重合温度を５０℃となるように制御しながら、ブタジエン３５２ｇを逐次添加した後、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン３．４ｇを添加し、ブタジエン１９８ｇを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して撹拌し、水で重合体溶液を洗浄した。撹拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を１４０℃で３時間乾燥することにより、直鎖状の高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－低ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－４）を得た。

[0168] 続いて、容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－４）２９７ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン０．１ｇと(３－メルカプトプロピル)トリエトキシシラン２１ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、シラン化合物（１）に由来する官能基で変性された直鎖状の高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－低ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である変性液状ジエン系重合体（Ｂ－５）を得た。なお、かかるブロック共重合体では、シラン化合物（１）に対する反応性差から、高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロックが、シラン化合物（１）

に由来する官能基で優先的に変性されている。

[0169] 製造例５：変性液状ジエン系重合体（Ｂ－６）の製造

十分に乾燥した５Ｌオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン１８６０ｇ及びｓ－ブチルリチウム（１．０ｍｏｌ／Ｌ、シクロヘキサン溶液）６１ｇを仕込み、５０℃に昇温した後、撹拌条件下、テトラヒドロフラン５．８ｇを添加した後、重合温度を５０℃となるように制御しながら予め調製したブタジエン、イソプレンの混合物（ブタジエン１６６ｇとイソプレン１１２０ｇとをボンベ内で混合）１２８６ｇを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して撹拌し、水で重合体溶液を洗浄した。撹拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を１４０℃で３時間乾燥することにより、イソプレン／ブタジエンランダム共重合体である未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－５）を得た。

[0170] 続いて、容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－５）５０５ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン３．７ｇと（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン３０ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、イソプレン／ブタジエンランダム共重合体である変性液状ジエン系重合体（Ｂ－６）を得た。

[0171] 製造例６：変性液状ジエン系重合体（Ｂ－７）の製造

十分に乾燥した５Ｌオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン１８５０ｇ及びｓ－ブチルリチウム（１．１ｍｏｌ／Ｌ、シクロヘキサン溶液）６９ｇを仕込み、５０℃に昇温した後、撹拌条件下、テトラヒドロフラン３．８ｇを添加した後、重合温度を５０℃となるように制御しながらブタジエン１３６３ｇを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して撹拌し、水で重合体溶液を洗浄した。撹拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離

していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を１４０℃で３時間乾燥することにより、ブタジエン単独重合体からなる未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－６）を得た。

[0172] 続いて、容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－６）４０９ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン０．２ｇと（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン２７ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、変性液状ジエン系重合体（Ｂ－７）を得た。

[0173] 製造例７：変性液状ジエン系重合体（Ｂ－８）の製造

十分に乾燥した５Ｌオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン１５７０ｇ及びｓ－ブチルリチウム（０．９９ｍｏｌ／Ｌ、シクロヘキサン溶液）３４７ｇを仕込み、５０℃に昇温した後、撹拌条件下、重合温度を５０℃となるように制御しながら、ブタジエン７９７ｇを逐次添加した後、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン１０．８ｇを添加し、ブタジエン５２２ｇを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して撹拌し、水で重合体溶液を洗浄した。撹拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を１４０℃で３時間乾燥することにより、直鎖状の低ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロックからなるジブロック共重合体である未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－７）を得た。

[0174] 続いて、容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－７）４４４ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン０．４ｇと（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン５１ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、シラン化合物（１）に由来する官能基で変性された直鎖状の低ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロックからなるジブロック共重合体である変性液状ジエン

系重合体（Ｂ－８）を得た。なお、かかるブロック共重合体では、シラン化合物（１）に対する反応性差から、高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロックが、シラン化合物（１）に由来する官能基で優先的に変性されている。

[0175] 製造例８：変性液状ジエン系重合体（Ｂ－９）の製造

十分に乾燥した５Ｌオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン１６６０ｇ及びｓ－ブチルリチウム（１．２ｍｏｌ／Ｌ、シクロヘキサン溶液）２６２ｇを仕込み、５０℃に昇温した後、撹拌条件下、重合温度を５０℃となるように制御しながら、イソプレン９６４ｇを逐次添加した後、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン１４．７ｇを添加し、ブタジエン２７５ｇを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して撹拌し、水で重合体溶液を洗浄した。撹拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を１４０℃で３時間乾燥することにより、直鎖状のイソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるジブロック共重合体である未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－８）を得た。

[0176] 続いて、容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－８）３７５ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン４．６ｇと（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン４３ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、シラン化合物（１）に由来する官能基で変性された直鎖状のイソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるジブロック共重合体である変性液状ジエン系重合体（Ｂ－９）を得た。なお、かかるブロック共重合体では、シラン化合物（１）に対する反応性差から、ブタジエン単独重合体ブロックが、シラン化合物（１）に由来する官能基で優先的に変性されている。

[0177] 製造例９：変性液状ジエン系重合体（Ｂ－１０）の製造

十分に乾燥した５Ｌオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン１５８

０ｇ及びｓ－ブチルリチウム（０．９９ｍｏｌ／Ｌ、シクロヘキサン溶液）３３６ｇを仕込み、５０℃に昇温した後、撹拌条件下、テトラヒドロフラン２３．４ｇを添加した後、重合温度を５０℃となるように制御しながらブタジエン２１８ｇ、イソプレン７７６ｇ、ブタジエン２３４ｇを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して撹拌し、水で重合体溶液を洗浄した。撹拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を１４０℃で３時間乾燥することにより、直鎖状のブタジエン単独重合体ブロック－イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－９）を得た。

[0178] 続いて、容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－９）４８１ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン４．９ｇと（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン７９ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、シラン化合物（１）に由来する官能基で変性された直鎖状のブタジエン単独重合体ブロック－イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である変性液状ジエン系重合体（Ｂ－１０）を得た。なお、かかるブロック共重合体では、シラン化合物（１）に対する反応性差から、ブタジエン単独重合体ブロックが、シラン化合物（１）に由来する官能基で優先的に変性されている。

[0179] 製造例１０：変性液状ジエン系重合体（Ｂ－１１）の製造

十分に乾燥した５Ｌオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン１５７０ｇ及びｓ－ブチルリチウム（０．９９ｍｏｌ／Ｌ、シクロヘキサン溶液）３３６ｇを仕込み、５０℃に昇温した後、撹拌条件下、テトラヒドロフラン１１．３ｇを添加した後、重合温度を５０℃となるように制御しながらブタジエン２０５ｇ、イソプレン７３２ｇ、ブタジエン２７５ｇを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を

得た。得られた重合体溶液に水を添加して撹拌し、水で重合体溶液を洗浄した。撹拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を１４０℃で３時間乾燥することにより、直鎖状のブタジエン単独重合体ブロック－イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－１０）を得た。

[0180] 続いて、容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－１０）３３９ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン４．３ｇと（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン５６ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、シラン化合物（１）に由来する官能基で変性された直鎖状のブタジエン単独重合体ブロック－イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である未変性液状ジエン系重合体（Ｂ－１１）を得た。なお、かかるブロック共重合体では、シラン化合物（１）に対する反応性差から、ブタジエン単独重合体ブロックが、シラン化合物（１）に由来する官能基で優先的に変性されている。

[0181] 製造例１１：変性液状ジエン系ゴム（Ｂ－１２）の製造

十分に乾燥した５Ｌオートクレーブを窒素置換し、ヘキサン１１５０ｇ及びｎ－ブチルリチウム（１７質量％ヘキサン溶液）１５４ｇを仕込み、５０℃に昇温した後、撹拌条件下、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン１０ｇを添加した後、重合温度を５０℃となるように制御しながらブタジエン１２５０ｇを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して撹拌し、水で重合体溶液を洗浄した。撹拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を７０℃で２４時間真空乾燥することにより、ブタジエン単独重合体からなる未変性液状ジエン系重合体（Ｂ’－１１）を得た。

[0182] 続いて、容量１Ｌのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系ゴム（Ｂ’－１１）７００ｇを仕込み、６０℃で３時間撹拌をしながら窒素脱気をした。１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン０．２ｇと（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン１３０ｇを添加し、１０５℃で８時間反応させて、変性液状ジエン系重合体（Ｂ－１２）を得た。

なお、製造例で得られた変性液状ジエン系重合体等の各物性の測定方法及び算出方法は以下の通りである。

[0183] （重量平均分子量の測定方法）

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

・装置　　：東ソー株式会社製ＧＰＣ装置「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」

・分離カラム　：東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌＳｕｐｅｒＨＺ４０００×２」

・溶離液　　：テトラヒドロフラン

・溶離液流量　：０．３５ｍＬ／分

・サンプル濃度：５ｍｇ／１０ｍＬ

・カラム温度　：４０℃

[0184] （ビニル含量）

変性液状ジエン系重合体（Ｂ）、重合体ブロック（ｂ’１）または（ｂ”１）、重合体ブロック（ｂ’２）または（ｂ”２）のビニル含量を、日本電子株式会社製^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ）を使用し、サンプル／重クロロホルム＝５０ｍｇ／１ｍＬの濃度、積算回数３２回で測定した。得られたスペクトルの１，２－結合、３，４－結合で結合をしている共役ジエン単位由来のピークと、１，４－結合で結合をしている共役ジエン単位に由来するピークとの面積比から、ビニル含量を算出した。

[0185] （ガラス転移温度）

変性液状ジエン系重合体（Ｂ）１０ｍｇをアルミパンに採取し、示差走査

熱量測定（ＤＳＣ）により１０℃／分の昇温速度条件においてサーモグラムを測定し、ＤＤＳＣのピークトップの値をガラス転移温度とした。

[0186] （３８℃における溶融粘度の測定方法）

変性液状ジエン系重合体（Ｂ）の３８℃における溶融粘度をブルックフィールド型粘度計（ＢＲＯＯＫＦＩＥＬＤ　ＥＮＧＩＮＥＥＲＩＮＧ　ＬＡＢＳ．ＩＮＣ．製）により測定した。

[0187] （一分子当たりの平均官能基数）

変性液状ジエン系重合体（Ｂ）一分子当たりの平均官能基数は、変性液状ジエン系重合体（Ｂ）の官能基の当量（ｇ／ｅｑ）とスチレン換算の数平均分子量Ｍｎより求めることができる。

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

[0188] なお、変性液状ジエン系重合体（Ｂ）の官能基の当量は、官能基１個当たりに結合している共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体の質量を意味する。官能基の当量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ又は^{13}Ｃ－ＮＭＲを用いて官能基由来のピークと重合体主鎖に由来するピークの面積比から算出することができる。なお、官能基由来のピークとは、アルコキシ基由来のピークを指す。

[0189] （（ｂ’１）または（ｂ”１）が占める長さの割合）

未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）または（Ｂ’２）中の重合体ブロック（ｂ’１）または（ｂ”１）が占める長さの割合は、ブロック共重合体の全鎖長と、ブロック共重合体中の重合体ブロックの占める長さから求めることができる。ブロック共重合体中の重合体ブロックの占める長さは、それぞれのブロック共重合体に含まれる各単量体単位の数を^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定より算出し、ブロック共重合体の主鎖における炭素－炭素単結合の結合長を１５０ｐｍ、炭素－炭素二重結合の結合長を１３５ｐｍ、結合角を１２０°と仮定し計算することで、求めることができる。また、ブロック共重合体の

全鎖長は上記で得られるそれぞれのブロック共重合体に含まれる各単量体単位の数の合計から求めることができる。

[0190] 以下、製造例１～１１で得られた変性液状ジエン系重合体（Ｂ－１）～（Ｂ－１３）の物性を表１にまとめる。また、変性液状ジエン系重合体（Ｂ－１）～（Ｂ－１３）の原料となる未変性液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’－１）～（Ｂ’－１１）の結合様式を表２にまとめる。

[0191]

[表1]

表1

変性液状ジエン系重合体	重量平均分子量 ($\times 10^3$)	Mw/Mn	ブタジエン含有量 (wt%)	ビニル含量 (モル%)	(b'1)またはb"1)のビニル含量 (モル%)	(b'2)またはb"2)のビニル含量 (モル%)	Tg (℃)	溶融粘度(38℃) (Pa・s)	一分子あたりの平均官能基数 (個)	(b'1)またはb"1)が占める鎖の割合 (%)
変性液状ジエン系重合体(B-1)	39	1.23	16	35.0	37	34.6	-45.7	151	4	17.8
変性液状ジエン系重合体(B-2)	35	1.17	16	35.0	37	34.6	-46.5	166	3	17.8
変性液状ジエン系重合体(B-3)	43	1.25	15	35.6	39.5/37.5	34.6	-45.0	161	4	18.4
変性液状ジエン系重合体(B-4)	38	1.22	100	28.2	63.7	8.4	-74.3	166	4	28.9
変性液状ジエン系重合体(B-5)	43	1.45	100	31.2	56.5/56.5	18.3	-73.0	630	4	29.5
変性液状ジエン系重合体(B-6)	32	1.13	11	36.0	-	-	-43.2	187	3	-
変性液状ジエン系重合体(B-7)	48	1.47	100	30.7	-	-	-74.3	243	4	-
変性液状ジエン系重合体(B-8)	6.5	1.07	100	28.3	59.9	11.8	-78.4	1.49	2	24.4
変性液状ジエン系重合体(B-9)	6.4	1.16	22	14.7	38.7	7.8	-62.5	2.06	2	14.9
変性液状ジエン系重合体(B-10)	6.1	1.17	37	44.2	42.6/30.7	49.2	-47.5	5.18	2	41.1
変性液状ジエン系重合体(B-11)	6	1.14	41	29.1	29.4/29.8	28.7	-62.9	1.66	2	41.0
変性液状ジエン系重合体(B-12)	6.1	1.06	100	53.6	-	-	-46.1	5.55	2	-
変性液状ジエン系重合体(B-13)	54	1.47	15	35.6	39.5/37.5	34.6	-45.0	161	15	18.4

[0192] [表2]

表 2

未変性液状ジエン系ブロック共重合体	結合形態
未変性液状ジエン系ブロック共重合体(B'-1)	イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロック
未変性液状ジエン系ブロック共重合体(B'-2)	ブタジエン単独重合体ブロック－イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロック
未変性液状ジエン系ブロック共重合体(B'-3)	低ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック
未変性液状ジエン系ブロック共重合体(B'-4)	高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－低ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック
未変性液状ジエン系ブロック共重合体(B'-5)	イソプレン／ブタジエンランダム共重合体
未変性液状ジエン系ブロック共重合体(B'-6)	ブタジエン単独重合体
未変性液状ジエン系ブロック共重合体(B'-7)	低ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック－高ビニル含量ブタジエン単独重合体ブロック
未変性液状ジエン系ブロック共重合体(B'-8)	イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロック
未変性液状ジエン系ブロック共重合体(B'-9)	ブタジエン単独重合体ブロック－イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロック
未変性液状ジエン系ブロック共重合体(B'-10)	ブタジエン単独重合体ブロック－イソプレン単独重合体ブロック－ブタジエン単独重合体ブロック
未変性液状ジエン系ブロック共重合体(B'-11)	ブタジエン単独重合体

[0193] 実施例１～１８及び比較例１～５

表３～６に記載した配合割合（質量部）にしたがって、固形ゴム（Ａ）、変性液状ジエン系重合体（Ｂ）、フィラー（Ｃ）、ＴＤＡＥ、シランカップリング剤、亜鉛華、ステアリン酸、ワックス、及び老化防止剤を、それぞれ密閉式バンバリーミキサーに投入して開始温度６０℃、樹脂温度が１５０℃となるように６分間混練した後、ミキサー外に取り出して室温まで冷却した。次いで、この混合物を再度バンバリーミキサーに入れ、加硫剤及び加硫促進剤を加えて開始温度５０℃、到達温度１００℃となるように７５秒混練することでゴム組成物を得た。

[0194] また、得られたゴム組成物をプレス成形（１６０℃、３０～５０分）して加硫ゴムシート（厚み２ｍｍ）を作製し、下記の方法に基づき、ペイン効果、ムーニー粘度、転がり抵抗性能、耐摩耗性、ウェットグリップ、引張破断伸度、引張破断強度を評価した。その結果を表３～６に示す。

なお、各評価の測定方法は以下のとおりである。

[0195] （ペイン効果）

実施例及び比較例で作製したゴム組成物のシートから縦４０ｍｍ×横５ｍｍの試験片を切り出し、ＧＡＢＯ社製動的粘弾性測定装置を用いて、測定温度２５℃、歪０．５％の貯蔵弾性率Ｅ’（０．５％）と、歪５．０％の貯蔵弾性率Ｅ’（５．０％）を測定し、Ｅ’（０．５％）とＥ’（５．０％）の差（絶対値）を算出した。表３における各実施例及び比較例の数値は、比較例２の値を１００とした際の、表５における各実施例及び比較例の数値は、比較例５の値を１００とした際の相対値である。数値が小さいほどペイン効果が低減され、ゴム組成物のシリカの分散性が良好であることを示す。

[0196] （ムーニー粘度）

ＪＩＳ Ｋ ６３００に準拠して、加硫前のゴム組成物のムーニー粘度（ML_{1+4}）を１３０℃で測定した。表３における各実施例及び比較例の数値は、比較例２の値を１００とした際の、表６における各実施例及び比較例の数値は、比較例４の値を１００とした際の相対値である。数値が小さいほどゴム

組成物の加工性が良好であることを示す。

[0197] （転がり抵抗性能）

実施例及び比較例で作製したゴム組成物のシートから縦４０ｍｍ×横５ｍｍの試験片を切り出し、ＧＡＢＯ社製動的粘弾性測定装置を用いて、測定温度６０℃、周波数１０Ｈｚ、静的歪み１０％、動的歪み２％の条件で、ｔａｎδを測定し、転がり抵抗性能の指標とした。表３における各実施例及び比較例の数値は、比較例２の値を１００とした際の、表５における各実施例及び比較例の数値は、比較例５の値を１００とした際の相対値である。数値が小さいほどゴム組成物の転がり抵抗性能が良好であることを示す。

[0198] （耐摩耗性、ＤＩＮ摩耗試験機）

ＪＩＳ　Ｋ　６２６４に準拠して、１０Ｎ荷重下、摩耗距離４０ｍでのＤＩＮ摩耗量を測定した。表３における各実施例及び比較例の数値は、ＤＩＮ摩耗量の逆数において比較例２の値を１００とした際の、表５における各実施例及び比較例の数値は、ＤＩＮ摩耗量の逆数において比較例５の値を１００とした際の相対値である。数値が大きいほど摩耗量が少なく耐摩耗性が良好であることを示す。

[0199] （耐摩耗性、ＦＰＳ摩耗試験機）

実施例及び比較例で作製したゴム組成物から直径５０ｍｍ、厚み１０ｍｍの専用芯金大の穴が開いた試験片を作製し、上島製作所製ＦＰＳ摩耗試験機を用いて、摩耗路面として株式会社ノリタケコーテッドアブレーシブ社製のＭＥＴＡＢＲＩＴ（粒度２４０、砥粒Ａ）、試料速度８０ｍ／分、荷重４０Ｎ、タルクフィーダ０．４ｒｐｍ、設定温度３５℃、スリップ率３％の条件で、ＦＰＳ摩耗量を測定した。表４における各実施例及び比較例の数値は、ＦＰＳ摩耗量の逆数において比較例４の値を１００とした際の相対値である。数値が大きいほど摩耗量が少なく耐摩耗性が良好であることを示す。

[0200] （ウェットグリップ）

実施例及び比較例で作製したゴム組成物のシートから縦４０ｍｍ×横５ｍｍの試験片を切り出し、ＧＡＢＯ社製動的粘弾性測定装置を用いて、測定温

度０℃、周波数１０Ｈｚ、静的歪み１０％、動的歪み２％の条件で、ｔａｎδを測定し、ウェットグリップの指標とした。表４及び６における各実施例及び比較例の数値は、比較例４の値を１００とした際の相対値である。数値が大きいほどゴム組成物のウェットグリップが良好であることを示す。

[0201] （引張破断伸度）

実施例及び比較例で作製したゴム組成物をプレス成形した加硫ゴムシートからＪＩＳダンベル状３号形試験片を打ち抜き、インストロン社製引張試験機を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　６２５１に準じて引張破断伸度を測定した。表５における各実施例及び比較例の数値は、比較例５の値を１００とした際の相対値である。数値が大きいほど、破断特性が良好であることを示す。

[0202] （引張破断強度）

実施例及び比較例で作製したゴム組成物をプレス成形した加硫ゴムシートからＪＩＳダンベル状３号形試験片を打ち抜き、インストロン社製引張試験機を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　６２５１に準じて引張破断強度を測定した。表５における各実施例及び比較例の数値は、比較例５の値を１００とした際の相対値である。数値が大きいほど、破断特性が良好であることを示す。

[0203]

[表3]

表3

			実施例											比較例	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2
配合割合（質量部）	(A)成分	溶液重合スチレンブタジエンゴム	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
		ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(B)成分	変性液状ジエン系重合体(B-1)	6	12											
		変性液状ジエン系重合体(B-2)			6	12									
		変性液状ジエン系重合体(B-3)					6	12							
		変性液状ジエン系重合体(B-4)							6	12					
		変性液状ジエン系重合体(B-5)									6	12			
		変性液状ジエン系重合体(B-13)											12		
	(C)成分	シリカ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	任意成分	TDAE	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	34	28
		シランカップリング剤(1)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
		亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		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	2.5	2.5
		ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		老化防止剤(1)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		加硫促進剤(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
		加硫促進剤(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		加硫促進剤(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
物性	ペイン効果(0.5%E'-5%E'、相対値)		86	63	83	61	82	56	85	59	78	53	63	83	100
	ムーニー粘度(相対値)		91	85	91	82	94	88	89	82	94	87	90	88	100
	転がり抵抗性能(60℃tanδ、相対値)		98	94	99	97	95	89	99	94	96	90	84	96	100
	耐摩耗性(DIN摩耗試験、相対値)		108	114	106	111	106	113	92	119	116	124	113	91	100

[0204] [表4]

			実施例										比較例	
			1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4
配合割合（質量部）	(A)成分	溶液重合スチレンブタジエンゴム	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
		ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(B)成分	変性液状ジエン系重合体(B-1)	6	12										
		変性液状ジエン系重合体(B-2)			12									
		変性液状ジエン系重合体(B-3)				6	12							
		変性液状ジエン系重合体(B-4)						6	12					
		変性液状ジエン系重合体(B-5)								6	12			
		変性液状ジエン系重合体(B-6)											12	
		変性液状ジエン系重合体(B-7)												12
		変性液状ジエン系重合体(B-13)										12		
	(C)成分	シリカ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	任意成分	TDAE	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
		シランカップリング剤(1)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
		亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		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	2.5
		ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		老化防止剤(1)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		加硫促進剤(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
		加硫促進剤(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		加硫促進剤(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
物性	耐摩耗性(FPS摩耗試験、相対値)		152	124	115	133	110	139	116	131	108	92	112	100
	ウェットグリップ性能(0℃tanδ、相対値)		130	122	120	131	124	124	110	122	107	128	119	100

[0205] 表３、４の結果から、本発明の変性液状ジエン系重合体を用いた実施例１～１１においてはシリカの分散性、加工性、転がり抵抗性能、耐摩耗性、ウェットグリップ性能が改善されることがわかる。表４において、本発明の変性液状ジエン系重合体のうち、異なるビニル含量のブロックを持つブタジエン重合体を変性させた変性液状ジエン系重合体（Ｂ－４）および（Ｂ－５）を用いた実施例７～１０は、ビニル含量が一様なブタジエン単独重合体を変性させた変性液状ジエン系重合体（Ｂ－７）を用いた比較例４よりも、耐摩耗性、ウェットグリップ性能が改善されることがわかる。

[0206]

[表5]

表5

		実施例								比較例
		12	13	14	15	16	17	18		5
配合割合（質量部）	(A)成分	溶液重合スチレンブタジエンゴム	80	80	80	80	80	80	80	80
		ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20	20	20
	(B)成分	変性液状ジエン系重合体(B-8)	6	12						
		変性液状ジエン系重合体(B-9)			6	12				
		変性液状ジエン系重合体(B-10)					6	12		
		変性液状ジエン系重合体(B-11)							12	
		変性液状ジエン系重合体(B-12)								12
	(C)成分	シリカ	100	100	100	100	100	100	100	100
	任意成分	TDAE	28	28	28	28	28	28	28	28
		シランカップリング剤(1)	8	8	8	8	8	8	8	8
		亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3
		ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2
		老化防止剤(1)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		加硫促進剤(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
		加硫促進剤(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		加硫促進剤(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
物性	ペイン効果(0.5%E'-5%E'、相対値)		81	64	79	56	75	87	69	100
	転がり抵抗性能(60℃tan δ、相対値)		97	96	100	98	97	96	97	100
	耐摩耗性(DIN摩耗試験、相対値)		112	109	110	114	114	109	105	100
	引張破断伸度(相対値)		98	109	104	114	94	107	98	100
	引張破断強度(相対値)		103	101	105	106	103	110	99	100

[0207] 表５の結果から、本発明の変性液状ジエン系重合体を用いた実施例１２～１８は、シリカの分散性、転がり抵抗性能、耐摩耗性、破断特性が良好であることがわかる。

[0208] [表6]

表6

		実施例								比較例	
		12	13	14	15	16	17	18	3	4
配合割合（質量部）	(A)成分	溶液重合スチレンブタジエンゴム	80	80	80	80	80	80	80	80
		ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20	20	20
	(B)成分	変性液状ジエン系重合体(B-6)							12	
		変性液状ジエン系重合体(B-7)								12
		変性液状ジエン系重合体(B-8)	6	12						
		変性液状ジエン系重合体(B-9)			6	12				
		変性液状ジエン系重合体(B-10)					6	12		
		変性液状ジエン系重合体(B-11)						12		
	(C)成分	シリカ	100	100	100	100	100	100	100	100
	任意成分	TDAE	28	28	28	28	28	28	28	28
		シランカップリング剤(1)	8	8	8	8	8	8	8	8
		亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3
		ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2
		老化防止剤(1)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		加硫促進剤(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
		加硫促進剤(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		加硫促進剤(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
物性		ムーニー粘度(相対値)	99	86	102	90	102	91	93	100	100
		ウェットグリップ性能(0℃tanδ、相対値)	129	120	133	125	139	138	129	119	100

[0209] 表６の結果から、比較例３及び４に対し、本発明の変性液状ジエン系重合体を用いた実施例１２～１８は、ウェットグリップ性能に優れていることが

わかる。また、変性液状ジエン系重合体を同量添加した例を比較すると、比較例３及び４に対し、実施例１３、１５、１７、１８は、ムーニー粘度が低下して加工性に優れている。

産業上の利用可能性

[0210] 本発明のゴム組成物は加工性、フィラー分散性に優れるだけでなく、架橋剤を加えるなどして架橋性のゴム組成物とした場合、その組成物から得られる架橋物中のフィラーの分散状態が物性向上のためには理想的であり（例えば、ペイン効果の低減が見られ）、耐摩耗性の向上等が見られる優れる架橋物を与えることから、タイヤ用途、工業用ベルト、工業用ゴムホース等の工業用部材用途などに好適に用いることができる。特に、タイヤ用途等に架橋物を用いた場合には、ウェットグリップ性能、耐摩耗性等が向上するため有用である。

請求の範囲

[請求項1] ブタジエン単位を含む重合体ブロック（ｂ’１）および重合体ブロック（ｂ’２）を含有する液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）が下記式（１）で表されるシラン化合物により変性された、該式（１）で表されるシラン化合物に由来する官能基を有する変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）であり、下記（ｉ）～（ｉｖ）を満たす、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）。

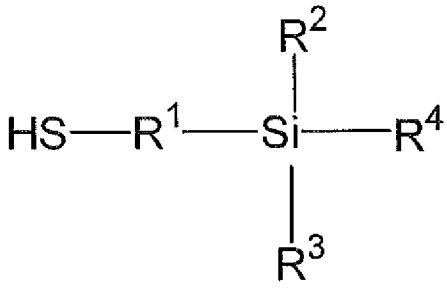
（ｉ）変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）の重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～１２０，０００。

（ｉｉ）重合体ブロック（ｂ’１）のブタジエン単位のビニル含量が４０～１００モル％。

（ｉｉｉ）重合体ブロック（ｂ’２）が、ビニル含量が０～２５モル％のブタジエン単位を含む。

（ｉｖ）変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）一分子当たりの平均官能基数が１～２０個。

[化1]



（１）

（式（１）中、R^1は炭素数１から６の２価のアルキレン基であり、R^2、R^3及びR^4はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチル基、エチル基又はフェニル基を示す。ただし、R^2、R^3及びR^4の少なくとも１つはメトキシ基、エトキシ基又はフェノキシ基である。）

[請求項2] 変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）が直鎖状の重合体であり、重合体ブロック（ｂ’１）が液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）の片末

端または両末端に存在し、重合体ブロック（ｂ’１）の占める長さが液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’１）全鎖長の合計４５％以下である、請求項１に記載の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）。

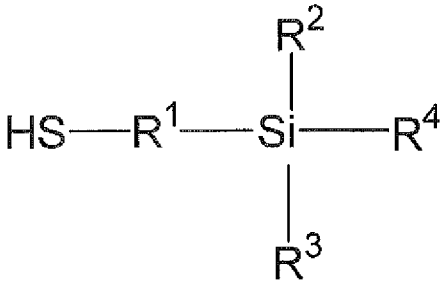
[請求項3] ブタジエン単位を含む重合体ブロック（ｂ”１）および重合体ブロック（ｂ”２）を含有する液状ジエン系ブロック共重合体（Ｂ’２）が下記式（１）で表されるシラン化合物により変性された、該式（１）で表されるシラン化合物に由来する官能基を有する変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）であり、下記（ｖ）～（ｖｉｉ）を満たす、変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）。

（ｖ）変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）の重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００～１２０，０００。

（ｖｉ）重合体ブロック（ｂ”２）がブタジエン以外の共役ジエン単位および芳香族ビニル化合物単位からなる群より選ばれる少なくとも１つの単量体単位を含む。

（ｖｉｉ）変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）一分子当たりの平均官能基数が１～２０個。

[化2]



（１）

（式（１）中、R^1は炭素数１から６の２価のアルキレン基であり、R^2、R^3及びR^4はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチル基、エチル基又はフェニル基を示す。ただし、R^2、R^3及びR^4の少なくとも１つはメトキシ基、エトキシ基又はフェノキシ基である。）

[請求項4] 変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）が直鎖状の重合体であり、液状ジ

エン系ブロック共重合体（B’２）の重合体ブロック（ｂ”１）が片末端または両末端に存在し、重合体ブロック（ｂ”１）の占める長さが液状ジエン系ブロック共重合体（B’２）全鎖長の合計４５％以下である、請求項３に記載の変性液状ジエン系重合体（Ｂ２）。

[請求項5] 変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）が直鎖状の重合体であり、変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）中のシラン化合物に由来する官能基のうち、その６５％以上が、片末端または両末端から全鎖長の合計４５％の範囲に存在する、請求項１～４のいずれか１項に記載の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）。

[請求項6] ３８℃における溶融粘度が０．１～４，０００Ｐａ・ｓである、請求項１～５のいずれか１項に記載の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）。

[請求項7] 固形ゴム（Ａ）１００質量部、請求項１～６のいずれか１項に記載の変性液状ジエン系重合体（Ｂ１）または（Ｂ２）０．１～５０質量部、及びフィラー（Ｃ）２０～２００質量部を含有する、ゴム組成物。

[請求項8] 前記フィラー（Ｃ）が、カーボンブラック及びシリカから選ばれる少なくとも１種である、請求項７に記載のゴム組成物。

[請求項9] 前記フィラー（Ｃ）が、平均粒径５～１００ｎｍのカーボンブラック及び平均粒径が０．５～２００ｎｍのシリカから選ばれる少なくとも１種である、請求項８に記載のゴム組成物。

[請求項10] 前記フィラー（Ｃ）がシリカを含み、シリカ１００質量部に対し、シランカップリング剤を０．１～３０質量部含有する、請求項８又は９に記載のゴム組成物。

[請求項11] 前記固形ゴム（Ａ）が、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム及びイソプレンゴムから選ばれる少なくとも１種である、請求項７～１０のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項12] 前記固形ゴム（Ａ）が、重量平均分子量が１００，０００～２，５

００，０００のスチレンブタジエンゴムである、請求項１１に記載のゴム組成物。

[請求項13] 前記固形ゴム（Ａ）が、スチレン含量が０．１～７０質量％であるスチレンブタジエンゴムである、請求項１１又は１２に記載のゴム組成物。

[請求項14] 請求項７～１３のいずれか１項に記載のゴム組成物を架橋させた架橋物。

[請求項15] 請求項７～１３のいずれか１項に記載のゴム組成物又は請求項１４に記載の架橋物を少なくとも一部に用いたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/008405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08C19/25(2006.01)i, C08F297/02(2006.01)i, C08K3/013(2018.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/5419(2006.01)i, C08L9/06(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08C19/25, C08F297/02, C08K3/013, C08K3/04, C08K3/36, C08K5/5419, C08L9/06, C08L15/00, C08L21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-105294 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 09 June 2014, claims, paragraphs [0018]-[0023], [0027] (Family: none)	3-15 1, 2
A	JP 2014-162809 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 08 September 2014, entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2015-113425 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 22 June 2015, entire text (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 21 May 2019 (21.05.2019)	Date of mailing of the international search report 28 May 2019 (28.05.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/008405

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/081053 A1 (JSR CORPORATION) 06 June 2013, entire text & US 2014/0357759 A1, full text & EP 2787037 A1 & CN 103958600 A & KR 10-2014-0098080 A & SG 11201402767Y A	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／００８４０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08C19/25(2006.01)i, C08F297/02(2006.01)i, C08K3/013(2018.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/5419(2006.01)i, C08L9/06(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08C19/25, C08F297/02, C08K3/013, C08K3/04, C08K3/36, C08K5/5419, C08L9/06, C08L15/00, C08L21/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2014-105294 A (住友ゴム工業株式会社) 2014.06.09, 特許請求の範囲、［００１８］～［００２３］、［００２７］ (ファミリーなし)	3-15 1,2
A	JP 2014-162809 A (横浜ゴム株式会社) 2014.09.08, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2015-113425 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2015.06.22, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２１．０５．２０１９	２８．０５．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　５０８５
水野　明梨
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2013/081053 A1 (ＪＳＲ株式会社) 2013.06.06, 全文 & US 2014/0357759 A1, Full text & EP 2787037 A1 & CN 103958600 A & KR 10-2014-0098080 A & SG 11201402767Y A	1-15