

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7638301号  
(P7638301)

(45)発行日 令和7年3月3日(2025.3.3)

(24)登録日 令和7年2月20日(2025.2.20)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 C	19/02	(2006.01)	C 0 8 C	19/02	
B 6 0 C	1/00	(2006.01)	B 6 0 C	1/00	Z
C 0 8 C	19/22	(2006.01)	C 0 8 C	19/22	
C 0 8 L	9/00	(2006.01)	C 0 8 L	9/00	
C 0 8 K	3/36	(2006.01)	C 0 8 K	3/36	

請求項の数 11 (全38頁)

(21)出願番号	特願2022-568097(P2022-568097)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(86)(22)出願日	令和3年10月26日(2021.10.26)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/039499	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(87)国際公開番号	WO2022/123939	(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
(87)国際公開日	令和4年6月16日(2022.6.16)	(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
審査請求日	令和5年5月9日(2023.5.9)	(72)発明者	角谷 省吾 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
(31)優先権主張番号	特願2020-203168(P2020-203168)	(72)発明者	松岡 大悟
(32)優先日	令和2年12月8日(2020.12.8)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水添ジエン重合体、パール、ゴム組成物、及びタイヤ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

粘度検出器付きGPC - 光散乱測定法による分岐度(Bn)が1.5以上であり、  
下記式(1)で表される構造単位、下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で  
表される構造単位、及び下記式(4)で表される構造単位の構成比(mol%)を、それ  
ぞれ順にa、b、c、及びdとしたとき、

下記数式(S)を満たし、

水添率が40~85%であり、

窒素原子を含有し、

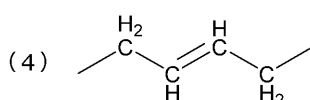
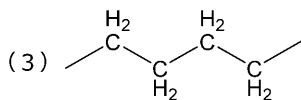
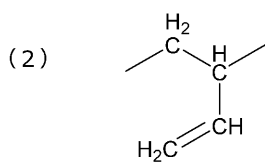
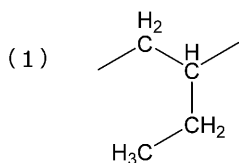
変性率が70質量%以上であり、

芳香族ビニル単量体単位の含有量が、0.1質量%以下である、

水添ジエン重合体。

数式(S) :  $100 \left[ \frac{(a+b)}{(a+b+c+d)} \right] \times 100 \geq 70$

## 【化 1】



10

## 【請求項 2】

粘度検出器付き GPC - 光散乱測定法による分岐度 (Bn) が 1.5 以上であり、  
 下記数式 (S) を満たし、  
 水添率が 40 ~ 80 % である、  
 請求項 1 に記載の水添ジエン重合体。

$$\text{数式 (S)} : 10 \left[ (a + b) / (a + b + c + d) \right] \times 100 \geq 60$$

## 【請求項 3】

下記数式 (X) が、2.0 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の水添ジエン重合体。

$$\text{数式 (X)} : (a + c) / (a + b)$$

20

## 【請求項 4】

前記数式 (X) が、0.8 以上 2.0 以下である、請求項 3 に記載の水添ジエン重合体。

## 【請求項 5】

水添率が 51 % 以上である、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の水添ジエン重合体。

## 【請求項 6】

水添率が 71 % 以下である、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の水添ジエン重合体。

## 【請求項 7】

アルミニウムの含有量が 2 ppm 未満である、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の水添ジエン重合体。

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の水添ジエン重合体の成形体であるボール。

30

## 【請求項 9】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の水添ジエン重合体を 10 質量部以上 50 質量部以下と、ジエン系ゴム 50 質量部以上 90 質量部以下とを含む、ゴム成分 100 質量部と、シリカ系無機充填剤を 20 質量部以上 100 質量部以下と、

を、含有する、

ゴム組成物。

## 【請求項 10】

液状ゴムを 2 質量部以上 25 質量部以下含む、請求項 9 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 11】

請求項 10 に記載のゴム組成物の成形体であるタイヤ。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、水添ジエン重合体、ボール、ゴム組成物、及びタイヤに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、オールシーズンタイヤの普及が急速に進んでおり、タイヤの低温性能の向上が強く求められるようになってきている。

従来から、タイヤの低温性能を向上させる方法として、低温での弾性率を低減化して低

50

温でのトレッドゴムの路面への高い追従性を確保することを目的として、タイヤ用のゴム組成物に、ハイスポリブタジエンゴムや天然ゴムといった、ガラス転移温度の低いゴム材料を添加する方法や、可塑剤であるオイルを添加する方法が提案されている。

しかしながら、このような方法は、ゴム組成物の破断強度を低下させるという問題点を有している。

【0003】

かかる問題点に鑑み、ゴム組成物の破断強度を維持しながら低温性能を向上させる方法として、可塑剤として液状ゴムをゴム組成物に添加する方法が提案されている（特許文献1参照）。液状ゴムは不飽和結合を有しているため加硫時に結合し、これによりゴム組成物の破断強度が向上する。

10

しかしながら、液状ゴムを添加することによって、ゴム組成物は、粘度が低下し、耐摩耗性が悪化するという問題点を有している。

【0004】

近年、タイヤトレッド、シート、フィルム、及びアスファルト改質用のゴム組成物の分野において、機械強度や圧縮永久歪みを高める目的で、エチレン構造を有し架橋可能な不飽和基が導入されたゴム状重合体を含むゴム組成物が提案されている。このようなゴム状重合体を含有することにより、ゴム組成物の破断強度が向上し、タイヤの耐摩耗性の向上も図られている（例えば、特許文献1～5参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【文献】特開2008-50432号公報

【文献】国際公開第2003/085010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】

【0006】

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が導入されたゴム状重合体は、加工性が悪い傾向にあり、ゴム組成物中のシリカ系充填剤の分散性を低下させ、これにより、ゴム組成物の低燃費性が損なわれる傾向にある、という問題点を有している。

30

【0007】

そこで本発明においては、上述した従来技術の問題点に鑑み、低温性能と耐摩耗性に優れ、さらに破断強度に優れた加硫物が得られるゴム組成物に用いる水添ジエン重合体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】

【0008】

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検討した結果、ゴム組成物に用いる水添ジエン重合体の分岐度、重合体の構造単位の構成比、及び水添率を特定の範囲に設定することにより、加硫物としたときの低温性能と耐摩耗性に優れ、かつ破断強度に優れたゴム組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

すなわち本発明は以下の通りである。

【0009】

〔1〕

粘度検出器付きGPC-光散乱測定法による分岐度(Bn)が1.5以上であり、

下記式(1)で表される構造単位、下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で表される構造単位、及び下記式(4)で表される構造単位の構成比(mol%)を、それぞれ順にa、b、c、及びdとしたとき、

50

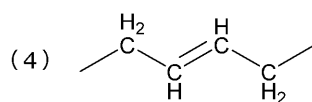
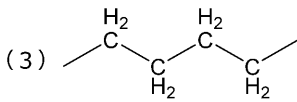
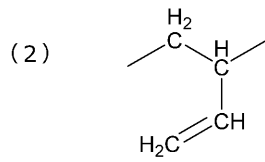
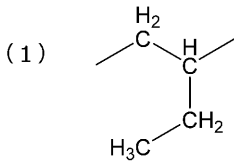
下記数式 ( S ) を満たし、  
水添率が 40 ~ 85 % であり、  
窒素原子を含有し、

変性率が 70 質量 % 以上であり、  
芳香族ビニル単量体単位の含有量が、0.1 質量 % 以下である、  
水添ジエン重合体。

数式 ( S ) :  $10 \left[ (a + b) / (a + b + c + d) \right] \times 100 \geq 70$

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 1 】

【 2 】

粘度検出器付き GPC - 光散乱測定法による分岐度 ( B n ) が 1.5 以上であり、  
下記数式 ( S ) を満たし、  
水添率が 40 ~ 80 % である、  
前記 [ 1 ] に記載の水添ジエン重合体。

数式 ( S ) :  $10 \left[ (a + b) / (a + b + c + d) \right] \times 100 \geq 60$

【 3 】

下記数式 ( X ) が、2.0 以下である、前記 [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の水添ジエン重合体。

数式 ( X ) :  $(a + c) / (a + b)$

30

【 4 】

前記数式 ( X ) が、0.8 以上 2.0 以下である、前記 [ 3 ] に記載の水添ジエン重合体。

【 5 】

水添率が 51 % 以上である、前記 [ 1 ] 乃至 [ 4 ] のいずれかーに記載の水添ジエン重合体。

【 6 】

水添率が 71 % 以下である、前記 [ 1 ] 乃至 [ 5 ] のいずれかーに記載の水添ジエン重合体。

【 7 】

アルミニウムの含有量が 2 ppm 未満である、前記 [ 1 ] 乃至 [ 6 ] のいずれかーに記載の水添ジエン重合体。

40

【 8 】

前記 [ 1 ] 乃至 [ 7 ] のいずれかーに記載の水添ジエン重合体の成形体であるペール。

【 9 】

前記 [ 1 ] 乃至 [ 7 ] のいずれかーに記載の水添ジエン重合体を 10 質量部以上 50 質量部以下と、ジエン系ゴム 50 質量部以上 90 質量部以下とを含む、ゴム成分 100 質量部と、

シリカ系無機充填剤を 20 質量部以上 100 質量部以下と、  
を、含有する、

50

ゴム組成物。

〔 1 0 〕

液状ゴムを 2 質量部以上 2 5 質量部以下含む、前記〔 9 〕に記載のゴム組成物。

〔 1 1 〕

前記〔 1 0 〕に記載のゴム組成物の成形体であるタイヤ。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、低温性能と耐摩耗性に優れ、かつ破断強度に優れた加硫物が得られるゴム組成物に用いる水添ジエン重合体を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

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。

【 0 0 1 4 】

〔水添ジエン重合体〕

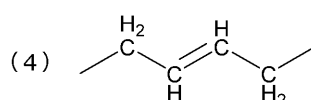
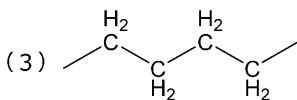
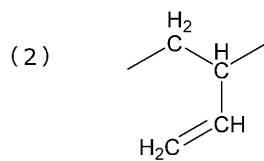
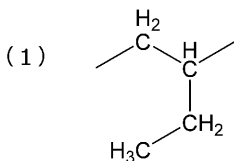
本実施形態の水添ジエン重合体は、

粘度検出器付きGPC - 光散乱測定法による分岐度（ $B_n$ ）が 1 . 5 以上であり、下記式（ 1 ）で表される構造単位、下記式（ 2 ）で表される構造単位、下記式（ 3 ）で表される構造単位、及び下記式（ 4 ）で表される構造単位の構成比（ $m o l \%$ ）を、それぞれ順に a、b、c、及び d としたとき、下記数式（ S ）を満たし、水添率が 4 0 ~ 8 5 % である。

$$\text{数式 ( S ) : } 1 0 \leq \left[ ( a + b ) / ( a + b + c + d ) \right] \times 1 0 0 \leq 7 0$$

【 0 0 1 5 】

【化 2 】



【 0 0 1 6 】

本実施形態の水添ジエン重合体は、共役ジエン単量体単位、及び必要に応じてその他の単量体単位を、構成単量体単位とする。

本実施形態の水添ジエン重合体は、当該重合体を構成する単量体単位として、芳香族ビニル単量体単位を実質的に含まない点に特徴を有している。

なお、「実質的に含まない」とは、重合単量体として「芳香族ビニル化合物」を用いないことを意味する。厳密に、不純物として含有されてしまう場合等を考慮し、含有量が完全にゼロになることを意味するものではないが、例えば、重合体の構造をNMR分析した場合においては、重合単量体として用いた場合に通常検出され得る値の下限値未満であるものとする。

【 0 0 1 7 】

本実施形態の水添ジエン重合体は、共役ジエン単量体を（共）重合した後に共役ジエン単量体単位の一部を水素添加することによって、エチレン構造と共役ジエン単量体単位とを含む構造としたものであることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 8 】

また、本実施形態の水添ジエン重合体は、上記のように、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（以下「芳香族ビニル単量体単位」とも記す）を実質的に含まないものとする。これにより、本実施形態の水添ジエン重合体を用いたゴム組成物を加硫物としたときの低温性能の向上を図ることができる。

かかる観点から、本明細書中、「実質的に含まない」とは、共役ジエン重合体の低温性能に影響を及ぼすレベルで含まれていないことを意味する。具体的には、芳香族ビニル単量体単位の含有量は、加硫物の低温性能に影響する傾向があるため、これへの影響が5%以下になる程度に、芳香族ビニル単量体単位の含有量を抑えることが好ましい。具体的な濃度としては、本実施形態の水添ジエン重合体全体の質量に対して、0.1質量%以下が好ましい。

10

例えば、スチレン等は、本実施形態の水添ジエン重合体を用いたゴム組成物を加硫物としたときの低燃費性能にも影響し易いため、本実施形態の水添ジエン重合体中のスチレンの含有量は0.1質量%以下が好ましい。

芳香族ビニル単量体単位以外のその他のモノマーに起因する単量体単位も、本実施形態の水添ジエン重合体を用いた加硫物の低温性能に影響するレベルでは含まれていないことが好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

低温性能は、低温環境下におけるゴム組成物の弾性率の低さに相関する。本実施形態の水添ジエン重合体は、芳香族ビニル単量体単位を実質的に含まないことから、SBRに比べてガラス転移温度が低く低温性能に優れる。また、水添によりジエン重合体中に形成される、前記式(1)で表される構造単位の構成比aは、低温時の弾性率低下に寄与する。かかる観点から、本実施形態の水添ジエン重合体の水添率は40~85%であり、数式(S):  $10 \left[ \frac{(a+b)}{(a+b+c+d)} \right] \times 100 \geq 70$  を満たすものとする。

20

好ましくは、水添率40~75%であり、数式(S):  $40 \left[ \frac{(a+b)}{(a+b+c+d)} \right] \times 100 \geq 70$  を満たすものとする。

より好ましくは、水添率40~60%であり、数式(S):  $50 \left[ \frac{(a+b)}{(a+b+c+d)} \right] \times 100 \geq 70$  を満たすものとする。

本実施形態の水添ジエン重合体が、水添率及び数式(S)を上記範囲とすることにより、水添ジエン系重合体中に、前記式(1)で表される構造単位が十分に存在することとなり、構成比aが十分な数値となり、水添ジエン系重合体を含むゴム組成物は、低温性能が優れたものとなる。

30

## 【 0 0 2 0 】

なお、本明細書において、「単量体」とは、重合前の化合物をいい、「単量体単位」とは重合体を構成する構成単位をいう。

また、「エチレン構造」には、共役ジエン単量体単位の二重結合部分の一部を水素添加することにより生じるものと、単量体としてエチレンを用いた場合のエチレン単量体単位の両方を含む。

## 【 0 0 2 1 】

本実施形態の水添ジエン重合体は、共役ジエン単量体、及び必要に応じてその他の単量体を重合した後に水素添加することにより製造できる。

40

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

## 【 0 0 2 2 】

共役ジエン単量体としては、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

50

- 1, 3 - ペンタジエン、1, 3 - ヘキサジエン、及び1, 3 - ヘプタジエンが挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、1, 3 - ブタジエンやイソプレンが好ましく、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。

【0023】

また、その他の単量体としては、以下に限定されないが、例えば、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ビニルノルボルネン等の非共役ポリエン化合物単量体；ジシクロペンタジエン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン等の環状非共役ポリエン化合物単量体が挙げられる。このようなその他の単量体を用いることにより、加硫物、特にタイヤに用いた時の破壊強度や低燃費性やウェットスキッド抵抗性や耐摩耗性のバ

10

【0024】

(水添率)

本実施形態の水添ジエン重合体は、水添率が、40%以上であり、45%以上が好ましく、51%以上がより好ましく、55%以上がさらに好ましい。

水添率が40%以上であることにより、エチレン構造が増加し、分子鎖の絡み合い点間分子量、すなわち、一の分子鎖が他の分子鎖に一か所絡み合うために必要な、前記一の分子鎖の最小の分子量が低減し、これにより分子鎖の絡み合い数が増加し、加硫物としたときの破断強度がより向上する傾向にある。

20

一方、本実施形態の水添ジエン重合体の水添率は、85%以下であり、80%以下が好ましく、75%以下がより好ましく、71%以下がより好ましく、65%以下がさらに好ましい。

水添率が85%以下であることにより、架橋のしやすさが向上し、エチレン構造由来の微小結晶が無くなることによりヒステリシスロスが低減し、加硫物としたときの低燃費性がより向上する傾向にある。

水添率は、実施例に示す<sup>1</sup>H-NMRを用いた手法によって算出できる。

本実施形態の水添ジエン重合体の水添率は、共役ジエン単量体単位に含まれる二重結合の量を調整することによって上記数値範囲に制御できる。

【0025】

(分岐度)

本実施形態の水添ジエン重合体は、ゴムパールとしたときのコールドフローを抑制しつつ、充填剤や架橋剤との混練し易さに代表される加工性を向上させる観点から、粘度検出器付きGPC-光散乱測定法による分岐度(Bn)(以下単に「分岐度(Bn)」とも記す。)が1.5以上であり、3.0以上が好ましく、4.0以上がより好ましい。

分岐度(Bn)は、最長の高分子主鎖に結合した高分子鎖の数を表す。

例えば、当該分岐度(Bn)が2以上であるとは、本実施形態の水添ジエン重合体が、実質的に最長の高分子主鎖に対して側鎖の高分子鎖が2本以上であることを意味する。

【0026】

本実施形態の水添ジエン重合体の分岐度(Bn)は、粘度検出器付きGPC-光散乱法測定法により測定される収縮因子(g')を用いて、 $g' = 6Bn / \{(Bn + 1)(Bn + 2)\}$ と定義される。

40

一般的に、分岐を有する重合体は、同一の絶対分子量である直鎖状の重合体と比較した場合に、分子の大きさが小さくなる傾向にある。

収縮因子(g')は、想定上同一の絶対分子量である直鎖状重合体に対する、分子の占める大きさの比率の指標である。すなわち、重合体の分岐度が大きくなれば、収縮因子(g')は小さくなる傾向にある。

この収縮因子に対して本実施形態の水添ジエン重合体においては、分子の大きさの指標として固有粘度を用い、直鎖状の重合体は、固有粘度 $[\eta] = -3.883M^{0.771}$ の関係式に従うものとする。前記式中、Mは絶対分子量である。

50

しかしながら、収縮因子は分子の大きさの減少率を表現しているもので、重合体の分岐構造を正確に表現しているものではない。

そこで、水添ジエン重合体の各絶対分子量のときの収縮因子 ( $g'$ ) の値を用いて水添ジエン重合体の分岐度 ( $B_n$ ) を算出する。算出された「分岐度 ( $B_n$ )」は、最長の主鎖構造に対して、直接的又は間接的に互いに結合している重合体の数を正確に表現するものである。

算出された分岐度 ( $B_n$ ) は、水添ジエン重合体の分岐構造を表現する指標となる。

例えば、一般的な4分岐星形高分子(中央部に、4本の重合体鎖が接続)の場合、最長の高分岐主鎖構造に対して高分子鎖の腕が2本結合しており、分岐度 ( $B_n$ ) は2と評価される。

一般的な8分岐星形高分子の場合、最長の高分岐主鎖構造に対して高分子鎖の腕が6本結合しており、分岐度 ( $B_n$ ) は6と評価される。

ここで、「分岐」とは、1つの重合体に対して、他の重合体とが直接的又は間接的に結合することにより形成されるものである。また、「分岐度 ( $B_n$ )」は、最長の主鎖構造に対して、直接的又は間接的に互いに結合している重合体の数である。

本実施形態の水添ジエン重合体は、分岐度 ( $B_n$ ) が1.5以上であることにより、ゴムベールとしたときのコールドフローを抑制でき、加硫物とする際の加工性(作業性)に極めて優れ、加硫物としたときに破断強度及び破断伸びに優れたものとなる。

本実施形態の水添ジエン重合体は、同様の観点から、分岐度 ( $B_n$ ) が、3.0以上であることが好ましく、4.0以上であることがより好ましい。

また、分岐度 ( $B_n$ ) の上限値は特に限定されず、検出限界値以上であってもよいが、好ましくは8.4以下であり、より好ましくは8.0以下であり、さらに好ましくは6.4以下であり、さらにより好ましくは5.7以下である。

本実施形態の水添ジエン重合体は、分岐度 ( $B_n$ ) が8.4以下であることで加硫物とした際に、破断強度や破断伸びに優れる傾向にある。

【0027】

(数式(S))

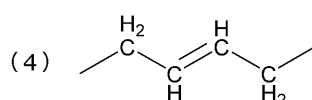
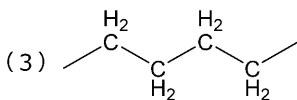
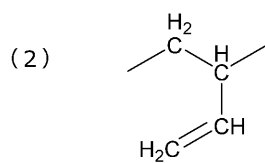
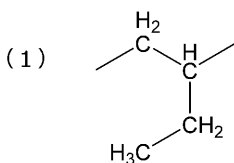
本実施形態の水添ジエン重合体は、下記式(1)で表される構造単位、下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で表される構造単位、及び下記式(4)で表される構造単位の構成比(mol%)を、それぞれ順にa、b、c、及びdとしたとき、下記数式(S)を満たす。

$$\text{数式(S)} : 10 \left[ \frac{(a+b)}{(a+b+c+d)} \right] \times 100 \geq 70$$

前記a、b、c、dの比率は、水素添加前の重合体を重合する際の、極性化合物の種類や添加量、重合温度、反応させる水素量を調整することによって制御することができる。

【0028】

【化3】



【0029】

上記数式(S)は、水添ジエン重合体中の1,2-ビニル結合及び水添された1,2-ビニル結合のモル比率(mol%)を表す。

本実施形態の水添ジエン重合体は、ウェットスキッド抵抗性が向上する観点から上記数式(S)は、10mol%以上であり、15mol%以上がより好ましく、さらに好まし

10

20

30

40

50

くは 20 m 1% 以上である。

また、耐摩耗性が向上する観点から、上記数式 (S) は 70 m 1% 以下であり、60 m 1% 以下が好ましく、40 m 1% 以下がより好ましく、30 m 1% 以下がさらに好ましい。

数式 (S) を前記範囲に制御する方法としては、重合温度の調整や、極性化合物を添加する方法が挙げられる。例えば有機リチウム化合物 1 モル辺り 0.1 モル等量の極性化合物を添加すると、1, 2 - 結合を約 2% 程度向上させることができる。

#### 【0030】

なお、前記 a、b、c、d から算出される  $(a + c) / (a + b + c + d)$  は、前述の水添率を表す。

前記式 (2) で表される構造単位と前記式 (4) で表される構造単位からなる共役ジエン系重合体に水素添加すると、前記式 (2) で表される構造単位が優先されて反応し、前記式 (1) で表される構造単位になる。本実施形態で示す水素添加反応の場合、前記式 (2) で表される構造単位の全量を 100 m 1% としたとき、80 ~ 90 m 1% が水素添加されて前記式 (1) で表される構造単位になった後、前記式 (4) で示される構造単位の反応が開始する傾向にある。

#### 【0031】

本実施形態の水添ジエン重合体に含まれるブタジエン結合単位に起因する上記数式 (S) を測定する方法は、特に限定されないが、例えば後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

#### 【0032】

(数式 (X))

本実施形態の水添ジエン重合体において、前記式 (1) ~ (4) で表される構造単位の構成比 (m 1%) を、それぞれ順に a、b、c、d としたとき、これらの a、b、c、d を用いた下記の数式 (X) を、以下のように定義する。

$$\text{数式 (X)} = (a + c) / (a + b)$$

数式 (X) は、水添ジエン重合体中のリニアリティー、すなわち線形性の低い繰り返し単位と、水添された繰り返し単位の比率を示している。

#### 【0033】

1, 2 - ビニル結合及び水添された 1, 2 - ビニル結合である b 及び a の比率が低いと、分子の線形性は高まり、分母が小さくなって数式 (X) が大きくなる。a は分子、分母とも影響するので、c の大きさが分子の大きさに寄与し易く、式 (3) の構造単位の構成比である c が大きいほどエチレン構造連鎖由来の結晶性を発現する傾向が高くなる。結晶構造はジエン重合体の弾性率を急激に上昇させるため、ゴムが硬くなる。

本発明者は、数式 (X) が、水添ジエン重合体の構造を反映して上記のような性質を表すと考え、具体的な数値と水添ジエン重合体の性質の関係について具体的な水添ジエン重合体を使って調べた結果、次のような傾向を見出した。

すなわち、数式 (X) は 2.0 以下が好ましく、より好ましくは 1.8 以下、さらに好ましくは 1.6 以下である。数式 (X) が 2.0 以下であることにより、水添ジエン重合体がエチレン構造連鎖由来の結晶を発現することを抑制することができ、弾性率の急激な上昇を避けることができる。その結果、本実施形態の水添ジエン重合体は硬くなりすぎず、水添ジエン重合体からなるペールの成形性が優れたものとなる。

ペールの成形性は後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

#### 【0034】

本実施形態の水添ジエン重合体の数式 (X) は、0.8 以上が好ましく、より好ましくは 1.0 以上であり、さらに好ましくは 1.2 以上である。数式 (X) が 0.8 以上の場合、水添ジエン重合体の構造は、一例ではあるが、 $a = 32$ ,  $b = 8$ ,  $c = 0$ ,  $d = 60$  を満たす。本実施形態の水添ジエン重合体は、b、d が共存する状態では優先的に b が水添される。従って、数式 (X) が 0.8 以上とすることで、水添ジエン重合体中の反応性基不飽和基である b の割合を 8% 以下にすることができ、水添ジエン重合体の熱安定性を

10

20

30

40

50

向上することができる。その結果、本実施形態の水添ジエン重合体を用いたゴム組成物の混練り中に、ゲル化が起りにくくなる。

前記数式 ( X ) は、水素添加前の重合体を重合する際の、極性化合物の種類や添加量、重合温度、反応させる水素量を調整することによって、上述した数値範囲に制御することができる。

【 0 0 3 5 】

( 変性率 )

本実施形態の水添ジエン重合体は、加硫物にしたときの低燃費性を向上させる観点から、窒素原子を含有することが好ましい。

窒素原子は、変性剤により導入することができる。これによりタイヤの補強材であるシリカ系無機充填剤の分散性がより向上する傾向にある。

10

【 0 0 3 6 】

本実施形態の水添ジエン重合体は、タイヤの補強材であるシリカ系無機充填剤の分散性の観点で、変性率が 6 5 質量 % 以上であることが好ましく、7 0 質量 % 以上がより好ましく、7 5 質量 % 以上がさらに好ましい。

本実施形態の水添ジエン重合体は、変性率の上限は特に限定されないが、混練りした後の配合物粘度が下がり加工性が良好になる観点から、9 8 質量 % 以下が好ましく、9 5 質量 % 以下がより好ましく、9 0 質量 % 以下がさらに好ましい。

本明細書中、「変性率」は、水添ジエン重合体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。

20

本実施形態の水添ジエン重合体への窒素原子の導入位置は、水添ジエン重合体の重合開始末端、分子鎖中 ( グラフト含む ) 、及び重合末端のいずれであってもよい。

【 0 0 3 7 】

本実施形態の水添ジエン系重合体を、共役ジエン単量体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、高い変性率、及び加硫物にしたときの低燃費性の観点から、窒素原子は、窒素原子を含有するカップリング剤を用いて導入することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

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、窒素基含有アルコキシシラン化合物等が好ましい。

30

また、加硫物にする際の加工性が向上する観点から、カップリング剤の分岐数は多い方が好ましい。分岐数は特に限定されないが、コールドフローを抑制する観点から 3 分岐以上が好ましく、4 分岐以上がより好ましい。分岐数の上限は特に限定されないが、生産性の観点から 3 0 分岐以下が好ましい。

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

【 0 0 3 9 】

窒素基含有アルコキシシラン化合物としては、以下に制限されないが、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 -

40

50

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

10

#### 【0040】

本実施形態の水添ジエン重合体が、エチレンと共役ジエン単量体の共重合体である場合は、加硫物にした時の低燃費性や耐摩耗性や柔軟性の観点から、スズ原子や窒素原子や珪素原子を含有することが好ましい。

また、水添ジエン重合体の製造性の観点から、重合反応が100%に達した際に、スズ原子や窒素原子や珪素原子を含有するカップリング剤を用いて導入する方法を適用することが好ましい。

20

スズ原子や窒素原子や珪素原子を含有するカップリング剤としては、以下に限定されるものではないが、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。

#### 【0041】

(重量平均分子量)

本実施形態の水添ジエン重合体の重量平均分子量は、水添ジエン重合体を含有するゴム組成物の成形体の形状安定性や、ゴム組成物を用いた架橋体の引張強度や耐摩耗性の観点から、15万以上が好ましく、20万以上がより好ましい。

一方、本実施形態の水添ジエン重合体を架橋用ゴム組成物にした時の加工性の観点から、100万以下が好ましく、50万以下がより好ましく、40万以下がさらに好ましい。

30

本実施形態の水添ジエン重合体の分子量分布(=重量平均分子量/数平均分子量)は、本実施形態の水添ジエン重合体を加硫物に使用した時の低燃費性の観点から、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、本実施形態の水添ジエン重合体を架橋用ゴム組成物にした時の加工性の観点から、水添ジエン重合体の分子量分布は、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。

#### 【0042】

(添加剤)

本実施形態の水添ジエン重合体は、重合工程の終盤に、必要に応じて、失活剤、中和剤等の添加剤を添加したものであってもよい。

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

なお、重合工程の終盤とは、添加したモノマーが95%以上重合に消費された状態を言う。

中和剤としては、以下に限定されないが、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パーサチック酸(炭素数9~11個で、10個を中心とする、分岐の多いカルボン酸混合物)等のカルボン酸；無機酸の水溶液、炭酸ガスが挙げられる。

40

50

また、水添ジエン重合体の重合工程の終盤に、ゲル生成を防止や加工安定性の観点で、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好ましいものとして挙げられる。

#### 【0043】

さらに、水添ジエン重合体の重合工程の終盤等に、重合体の生産性や、タイヤ製造時に無機充填剤等を配合したときの加工性を改善するために、必要に応じて、ゴム用軟化剤を添加してもよい。

10

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、樹脂等が挙げられる。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、本実施形態の水添ジエン重合体に添加する方法としては、以下に限定されないが、ゴム用軟化剤を重合体溶液に加え、混合して、ゴム用軟化剤含有の重合体溶液としたものを脱溶媒する方法が好ましい。

好ましい伸展油としては、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スキッド抵抗性の観点から、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。

20

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。

本実施形態の水添ジエン重合体を用いたゴム組成物中の伸展油の含有量は、タイヤにした時の経年劣化を抑制する観点から、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、5質量%以下がさらにより好ましい。

好ましい樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、芳香族系石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、テルペン系樹脂、ロジン誘導体(桐油樹脂を含む)、トール油、トール油の誘導体、ロジンエステル樹脂、天然及び合成のテルペン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、混合脂肪族/芳香族炭化水素樹脂、クマリン-インデン樹脂、フェノール樹脂、p-tert-ブチルフェノール-アセチレン樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、モノオレフィンのオリゴマー、ジオレフィンのオリゴマー、水素化芳香族炭化水素樹脂、環式脂肪族炭化水素樹脂、水素化炭化水素樹脂、炭化水素樹脂、水素化桐油樹脂、水素化油樹脂、水素化油樹脂と単官能又は多官能アルコールとのエステル等が挙げられる。

30

これら樹脂は、1種類で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。水素化する場合、不飽和基を全て水添してもよいし、一部残してもよい。

樹脂を添加した際の効果としては、水添ジエン重合体と充填剤等とを配合したゴム組成物としたときの加工性を改善することに加え、加硫物としたときにおける破壊強度を改良することが挙げられる。

40

ゴム用軟化剤としての、伸展油、液状ゴム又は樹脂等の添加量は、水添ジエン重合体100質量部に対して5質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、20質量部以上がさらに好ましい。添加量をこの範囲とすることで、耐摩耗性及び耐亀裂性に優れたゴム組成物が得られる傾向にある。また低燃費性を向上させる観点から35質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましく、25質量部以下がさらにより好ましい。

#### 【0044】

本実施形態の水添ジエン重合体を、重合体溶液から溶媒を除去して取得する方法としては、公知の方法を用いることができる。その方法として、例えばスチームストリッピング

50

等で溶媒を分離した後、水添ジエン重合体を濾別し、さらにそれを脱水及び乾燥して水添ジエン重合体を取得する方法、フラッシングタンクで濃縮し、さらにベント押し出し機等で脱揮する方法、ドラムドライヤー等で直接脱揮する方法が挙げられる。

#### 【0045】

(アルミニウムの含有量)

本実施形態の水添ジエン重合体は、アルミニウムの含有量が2 ppm未満であることが好ましい。当該範囲であると、本実施形態の水添ジエン重合体の粘度が経時で上昇することを抑制できる傾向にある。

アルミニウムの濃度を低く抑えることによって、本実施形態の水添ジエン重合体が経時で粘度が上昇することを抑制できる理由を以下に述べる。すなわち、水添ジエン重合体中にアルミニウム含有量が2 ppm以上であると、アルミニウムを含有する化合物が微粒子状に分散したものと、水添ジエン重合体のヘテロ原子やカップリング剤の残基とが相互作用し、粘度が上昇するためであると考えられる。よって、アルミニウムの含有量が2 ppm未満であることにより、かかる粘度の上昇が抑制できる。

特に、水添ジエン重合体が窒素原子を含有したり、さらに、その窒素原子が一級アミンになり易かったり、さらに、アルコキシシランを有するカップリング剤を含有する場合は、アルミニウム含有量が2 ppm未満であることにより、経時で粘度が上昇することを抑制する効果が顕著である。

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

#### 【0046】

(水添ジエン系重合体の製造方法)

本実施形態の水添ジエン重合体は、重合工程、変性工程、水素添加工程を経て製造することができる。

#### 【0047】

(重合工程)

重合工程における重合方法は、特に限定されず、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、商業生産上の観点で、特に溶液重合法が好ましい。

また、重合形式は、本実施形態では副反応が抑えられて分子構造を制御しやすい観点から、バッチ式が好ましい。

溶液重合法を用いた場合には、溶液中のモノマー濃度は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。溶液中のモノマー濃度が5質量%以上であることにより、得られる重合体の量が十分なものとなり、コストの観点から好ましい。また、溶液中のモノマー濃度は50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。溶液中のモノマー濃度が50質量%以下であると、溶液粘度が高くなりすぎることを防止でき、攪拌が容易に行われ、重合工程が実施しやすくなる傾向にある。

#### 【0048】

<重合開始剤>

重合工程でアニオン重合を行う場合、重合開始剤としては特に制限はないが、有機リチウム化合物が好ましく用いられる。

有機リチウム化合物としては、炭素数2~20のアルキル基を有するものが好ましく、以下に限定されるものではないが、例えば、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、tert-オクチルリチウム、n-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物等が挙げられる。これらの中で、入手容易性、安全性等の観点からn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムが好ましい。

重合工程で配位重合を行う場合、重合開始剤としては、例えば、特開2020-455

10

20

30

40

50

00号公報に記載されている重合触媒組成物を使用することが好ましい。

【0049】

<重合の方法>

重合開始剤を用いて所定の単量体をアニオン重合、または、配位重合し、ジエン重合体を製造する方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。

具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物等の炭化水素系溶剤中において、例えばブチルリチウムを重合開始剤とし、必要に応じて極性化合物の存在下で、1,3-ブタジエン、エチレン等を重合させることにより目的のジエン重合体を得ることができる。

【0050】

<炭化水素系溶剤>

炭化水素系溶剤としては、炭素数3～8の炭化水素が好ましく、以下に限定されないが、例えば、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキササン、シクロヘキササン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられる。

これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0051】

<アニオン重合における極性化合物>

重合工程においては、極性化合物を添加してもよい。

極性化合物とは、重合体中の共役ジエン部分のミクロ構造を制御するために用いる化合物である。例えばブタジエンにおける1,2-結合、イソブレンにおける3,4-結合を増加させる化合物のことである。

この極性化合物としては、特に制限はなく、従来極性化合物として一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを用いることができる。以下に限定されないが、例えば、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、1,2-ジピペリジノエタン等のエーテル類及び第三級アミン類等が挙げられる。また、カリウム-t-アミレート、カリウム-t-プトキシド等のカリウム塩類、ナトリウム-t-アミレート等のナトリウム塩類も用いることができる。

これらの極性化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0052】

また、極性化合物の使用量は、重合開始剤である有機リチウム化合物1モル当たり、0.01モル当量以上が好ましく、0.05モル当量以上がより好ましい。極性化合物は、ビニル化剤とも呼ばれ、極性化合物の使用量を0.01モル当量以上とすることにより、添加効果が得られ、1,2-結合を増加しやすくなる傾向にある。例えば、有機リチウム化合物1モル辺り0.1モル当量添加すると、1,2-結合を約2%程度向上させることができる。また、ビニル化剤としての極性化合物の使用量は、有機リチウム化合物1モル当たり1000モル当量以下が好ましく、500モル当量以下がより好ましい。極性化合物の使用量が1000モル当量以下であることにより、モノマーの反応速度が大きく変化することを防止でき、重合反応を制御できる傾向にある。

【0053】

<反応温度>

重合の際の反応温度は、好適に反応が進行する限り特に限定されるものではないが、-10～100が好ましく、25～70がより好ましい。

【0054】

(変性工程)

10

20

30

40

50

上述した重合工程により得られたジエン重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物とを反応させる工程により、ジエン重合体の重合終了末端に、シリカと相互作用する官能基を導入することができる。これにより、重合終了末端が変性されたジエン重合体を得られる。

変性反応（以下、末端変性反応ともいう。）に用いるジエン重合体は、活性末端を有している限り、重合開始末端が未変性のものでもよいし、変性されたものでもよい。

また、変性工程に用いる化合物としては、シリカと相互作用する官能基を有し、かつ重合体の活性末端と反応し得る化合物であれば特に限定されないが、例えば、スズ原子又は窒素原子を含有する末端変性剤を用いることが好ましく、窒素原子を含有する末端変性剤を用いることがより好ましい。

#### 【 0 0 5 5 】

変性工程は、分子量の増加を伴うカップリング工程も含まれる。

具体的には複数個の反応点を有するカップリング剤と、重合体の活性末端を反応させることにより枝分かれ構造を有するランダムジエン重合体を得ることができる。

窒素を有するカップリング剤は変性剤と称されるように、変性剤としてカップリング機能を有する化合物を選択することにより、変性工程によってカップリング効果が得られる。

#### 【 0 0 5 6 】

分子量の増加を伴う変性反応では、変性率（カップリング率）が、変性後の重合体の分子量分布に影響を及ぼす。したがって、分子量分布を 1.75 以下に制御する観点から、変性率は 65 質量% 以上が好ましく、70 質量% 以上がより好ましく、75 質量% 以上がさらに好ましい。

#### 【 0 0 5 7 】

複数の官能基を有する変性剤を用いて変性工程を実施すると、カップリング反応によって多分岐の重合体が生成するが、官能基の数によらず、変性率が高ければ分子量分布はシャープさを保ったままシフトする傾向にある。

変性剤の構造は分子量分布に与える影響が少ないことから、製造する変性ジエン重合体に期待する機能などに応じて、変性剤を選択することが可能である。

なお、変性率は、後述の実施例に記載の方法により測定できる。

#### 【 0 0 5 8 】

窒素原子を含有する末端変性剤としては、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、窒素基含有アルコキシシラン化合物等が好ましいものとして挙げられる。

これらの窒素原子を含有する末端変性剤としては、重合生産性、高い変性率、及びタイヤにした時の引張強度の観点で、窒素基含有アルコキシシラン化合物がより好ましい。

窒素原子含有基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

10

20

30

40

50

)アミン、トリス(3-メチルジエトキシシリルプロピル)アミン、トリス(トリメトキシシリルメチル)アミン、トリス(2-トリメトキシシリルエチル)アミン、及びトリス(4-トリメトキシシリルブチル)アミン、テトラキス[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-1,3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、及びN1-(3-(3-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミノ)プロピル)-N1-メチル-N3-(3-(メチル(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミノ)プロピル)-N3-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)-1,3-プロパンジアミンが挙げられる。

10

#### 【0059】

重合体への末端変性反応は、例えば、溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、重合工程における重合反応の終了後の未反応モノマーを含む溶液を用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。また、重合形式が連続式である場合には、末端変性反応も連続式が好ましい。

末端変性剤の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法等が挙げられる。

#### 【0060】

末端変性反応に使用する化合物の量は、反応に使用する化合物の種類に応じて適宜設定すればよいが、重合開始剤に含まれる重合反応に關与する金属原子1モルに対し、好ましくは0.1モル当量以上、より好ましくは0.3モル当量以上である。0.1モル当量以上とすることにより、変性反応を十分に進行させることができ、変性後の重合体とシリカを含むゴム組成物においてシリカの分散性を好適に改良することができる。

20

#### 【0061】

末端変性反応の温度は、通常、前記重合反応の温度と同じであり、-20~150であることが好ましく、0~120であることがより好ましく、20~100であることがさらに好ましい。変性反応の温度が低いと、変性重合体の粘度が上昇する傾向にある。

一方、変性反応の温度が高いと、重合活性末端が失活しやすくなる。変性反応の反応時間は、好ましくは1分~5時間であり、より好ましくは2分~1時間である。

30

#### 【0062】

##### (反応停止工程)

重合工程においてアニオン重合を行う場合は、公知の反応停止剤の添加により、重合反応を停止させることができる。反応停止剤としては、以下に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール；酢酸等の活性プロトンをも有する極性溶媒；及びこれらの混合液、又は前記極性溶媒とヘキサン、シクロヘキサン等の無極性溶媒との混合液が挙げられる。

反応停止剤の添加量は、通常、アニオン重合開始剤に対し、同モル量もしくは2倍モル量程度が好ましい。

#### 【0063】

##### (水素添加工程)

本実施形態の水添ジエン重合体の製造方法において、水素添加の方法、反応条件については特に限定はなく、公知の方法、公知の条件で水素添加すればよい。

通常は、20~150、0.1~10MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下で実施される。

なお、水素添加率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力、反応時間等を調整することにより、制御できる。

#### 【0064】

水添触媒としては、通常は、元素周期表4~11族金属のいずれかを含む化合物を用いることができる。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、Ti、V

40

50

、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を水添触媒として用いることができる。より具体的は、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等のメタロセン化合物；Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒；Ni、Co等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラー型触媒；Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体；水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等が挙げられる。

これらのうち、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる観点から好ましい。さらに、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。

水添触媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0065】

本実施形態の水添ジエン重合体の好ましい製造方法は、溶液重合し、得られた重合体溶液をそのまま用いて必要に応じて変性工程を実施し、次いで必要に応じて水添工程に供することである。

本実施形態の水添ジエン重合体は、上記で得られた重合体溶液から、脱溶剤し、重合体を単離することにより得られる。重合体を単離する方法として、例えば、スチームストリップング等の公知の脱溶媒方法、及び脱水押出機、乾燥押出機、コンベアを使用した熱処理等の乾燥操作によって単離する方法等が挙げられる。

#### 【0066】

##### 〔ベール〕

本実施形態のベールは、上述した本実施形態の水添ジエン重合体を成形したものである。

ベールとはブロック状の成形体であり、 $1000\text{ cm}^3$ 以上の成形体であることが好ましい。また $17.5\text{ kg} \sim 35\text{ kg}$ の直方体型のベールであることがさらに好ましい。

成形体の成形圧縮圧力は、好ましくは $3 \sim 30\text{ MPa}$ 、より好ましくは $10 \sim 20\text{ MPa}$ である。成形時の圧縮圧力が $30\text{ MPa}$ 以下であると、装置をコンパクトに設計することができ、設置効率がよく、成形時の圧縮圧力が $3\text{ MPa}$ 以上であると、成形性が良好である。

成形時の水添ジエン重合体の温度は $30 \sim 120$  が好ましく、より好ましくは残溶剤低減と熱劣化抑制の観点から $50 \sim 100$  である。

成形時の水添ジエン重合体の温度が $30$  以上であると、成形性が良好であり、一方で、温度が $120$  以下であると、ゴム組成物の熱劣化によるゲル生成が抑えられるため好ましい。

成形時の温度及び圧力は高い程、ベールの比表面積は小さくなる。

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

成形体同士の密着を避けるために樹脂フィルム（包装シート）で包装することが好ましい。

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

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

#### 【0067】

##### 〔ゴム組成物〕

本実施形態のゴム組成物は、上述した本実施形態の水添ジエン重合体と、その他のジエン系ゴムを含むゴム成分 $100$ 質量部と、シリカ系無機充填剤を $20$ 質量部以上 $100$ 質量部以下と、を含有する。

ゴム成分 $100$ 質量部中の本実施形態の水添ジエン重合体は $10$ 質量部以上が好ましく、 $20$ 質量部以上がより好ましく、 $30$ 質量部以上がさらに好ましい。

ゴム成分中の水添ジエン重合体の量を、前記範囲とすることで、加硫物としたときの破

10

20

30

40

50

壊強度に優れる傾向にある。また加硫物にする際の加工性に優れる観点から、50質量部以下が好ましく、45質量部以下がより好ましく、40質量部以下がさらに好ましい。

本実施形態のゴム組成物は、本実施形態の水添ジエン重合体以外のジエン系ゴムを含むことが好ましい。このようなジエン系重合体としては、以下に限定されないが、例えば、共役ジエン系重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合体又はその水素添加物、非ジエン系重合体、天然ゴムが挙げられる。

具体的には、以下に限定されないが、例えば、ブタジエンゴム又はその水素添加物、イソpreneゴム又はその水素添加物、スチレン-ブタジエンゴム又はその水素添加物、スチレン-ブタジエンブロック共重合体又はその水素添加物、スチレン-イソpreneブロック共重合体又はその水素添加物等のスチレン系エラストマー、アクリロニトリル-ブタジエンゴム又はその水素添加物が挙げられる。

#### 【0068】

本実施形態の水添ジエン重合体は、天然ゴムと相容性パラメータが近いことから、通常、天然ゴムと他のゴムとの相容化剤としての効果も奏することができる。具体的には、天然ゴムと非相容性のゴム、天然ゴム、及び本実施形態の水添ジエン重合体の3元成分からなるゴム組成物は、本実施形態の水添ジエン重合体を抜きにしては、成しえない優れた耐摩耗性や破断伸びを示すことができる。

上記ゴム組成物としては、特に限定されないが、本実施形態の水添ジエン重合体と天然ゴム、ハイシスブタジエンの3元成分からなるゴム組成物が挙げられる。

#### 【0069】

天然ゴムとしては、以下に限定されないが、例えば、スモークドシートであるRSS3~5号、SMR、エポキシ化天然ゴムが挙げられる。

#### 【0070】

上述した各種の本実施形態の水添ジエン重合体以外のジエン系ゴムは、水酸基、アミノ基等の極性を有する官能基を付与した変性ゴムであってもよい。タイヤ用に用いる場合、ブタジエンゴム、イソpreneゴム、スチレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、及びブチルゴムが好ましく用いられる。

#### 【0071】

また本実施形態のゴム組成物は、非ジエン系重合体を組み合わせて使用することができる。

非ジエン系重合体としては、以下に限定されないが、例えば、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、  
、  
-不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、及び多硫化ゴムが挙げられる。

#### 【0072】

本実施形態のゴム組成物に用いる、本実施形態の水添ジエン重合体以外のジエン系ゴム、及び非ジエン系ゴムの重量平均分子量は、性能と加工特性とのバランスの観点から、2000以上20000以下であることが好ましく、5000以上15000以下であることがより好ましい。また、低分子量のジエン系ゴムや非ジエン系ゴム、いわゆる液状ゴムを用いることもできる。これらのジエン系ゴム及び非ジエン系ゴムは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0073】

また、本実施形態のゴム組成物は、シリカ系無機充填剤を含む。

本実施形態のゴム組成物は、シリカ系無機充填剤を分散させることで、加硫物とする際の加工性により優れる傾向にあり、加硫物としたときにおける耐摩耗性、破壊強度、及び低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスにより優れる傾向にある。

本実施形態のゴム組成物が、シリカ系無機充填剤を含有することにより、タイヤ、防振

10

20

30

40

50

ゴム等の自動車部品、靴等の加硫ゴム用途に好適に用いられる。

【0074】

本実施形態のゴム組成物におけるシリカ系無機充填剤の含有量は、本実施形態の水添ジエン重合体、及びその他のジエン系ゴムを含むゴム成分100質量部に対し、加硫物としたときの耐摩耗性、破壊強度に優れる観点から、20質量部以上であるものとし、50質量部以上が好ましく、60質量部以上がより好ましく、70質量部以上がさらに好ましい。

また加硫物とする際の加工性及び加硫物としたときの低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスに優れる観点から、100質量部以下であるものとし、90質量部以下が好ましく、85質量部以下がより好ましく、80質量部以下がさらに好ましい。

10

【0075】

シリカ系無機充填剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることができるが、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{Si}_3\text{Al}$ を構成単位として含む固体粒子が好ましく、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{Si}_3\text{Al}$ を構成単位の主成分として含む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。

【0076】

具体的な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、ガラス繊維等の無機繊維状物質が挙げられる。また、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挙げられる。これらの中でも、強度及び耐摩耗性等の観点から、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。これらのシリカの中でも、破壊強度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、湿式シリカが好ましい。

20

【0077】

本実施形態のゴム組成物において実用上良好な耐摩耗性及び破壊強度を得る観点から、シリカ系無機充填剤のBET吸着法で求められる窒素吸着比表面積は、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $170\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。また必要に応じて、比較的比表面積が小さい(例えば、比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 未満の)シリカ系無機充填剤と、比較的比表面積の大きい(例えば、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上の)シリカ系無機充填剤と、を組み合わせ用いることができる。本実施形態のゴム組成物において、特に比較的比表面積の大きい(例えば、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上の)シリカ系無機充填剤を用いる場合に、本実施形態の水添ジエン重合体を含むゴム組成物は、シリカの分散性を改善し、特に耐摩耗性の向上に効果があり、良好な破壊強度と低ヒステリシスロス性とを高度にバランスさせることができる傾向にある。

30

【0078】

本実施形態のゴム組成物は、シリカ系無機充填剤以外の充填剤を含んでもよく、当該充填剤としては、例えばカーボンブラック、金属酸化物、金属水酸化物が挙げられる。

【0079】

カーボンブラックとしては、以下のものに限定されないが、例えば、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが挙げられる。これらの中でも、窒素吸着比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上、かつ、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が $80\text{mL}/100\text{g}$ 以下のカーボンブラックが好ましい。

40

本実施形態のゴム組成物において、カーボンブラックの含有量は、本実施形態の水添ジエン重合体を含むゴム成分100質量部に対して、0.5質量部以上100質量部以下が好ましく、3.0質量部以上100質量部以下がより好ましく、5.0質量部以上50質量部以下がさらに好ましい。本実施形態のゴム組成物において、カーボンブラックの含有量は、ドライグリップ性能、導電性等のタイヤ等の用途に求められる性能を発現する観点から、ゴム成分100質量部に対して、0.5質量部以上とすることが好ましく、分散性

50

の観点から、ゴム成分 100 質量部に対して、100 質量部以下とすることが好ましい。

#### 【0080】

金属酸化物とは、化学式  $M \times O_y$  (Mは、金属原子を示し、x及びyは、各々独立して、1～6の整数を示す。)を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいう。

金属酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、及び酸化亜鉛が挙げられる。

金属水酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化ジルコニウムが挙げられる。

#### 【0081】

本実施形態のゴム組成物は、シランカップリング剤を含んでもよい。シランカップリング剤は、ゴム成分と無機充填剤との相互作用を緊密にする機能を有しており、ゴム成分及びシリカ系無機充填剤のそれぞれに対する親和性又は結合性の基を有しており、硫黄結合部分とアルコキシシリル基又はシラノール基部分とを一分子中に有する化合物が好ましい。このような化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-テトラスルフィド、ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-ジスルフィド、ビス-[2-(トリエトキシシリル)-エチル]-テトラスルフィドが挙げられる。

10

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

20

#### 【0082】

本実施形態のゴム組成物は、その加工性の改良を図る観点から、ゴム用軟化剤を含んでもよい。

ゴム用軟化剤の添加量は、上述した本実施形態の水添ジエン重合体を含むゴム成分 100 質量部に対して、予め上述の水添ジエン重合体や他のジエン系ゴムに含有してあるゴム用軟化剤を含んだ量と、ゴム組成物とする際に添加するゴム用軟化剤の総量で表される。

#### 【0083】

ゴム用軟化剤としては、伸展油、液状ゴム、樹脂が好適である。

30

ゴムの軟化、増容、及び加工性の向上を図るために使用されているプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中 50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が全炭素中 30%以上 45%以下を占めるものがナフテン系、芳香族炭素数が全炭素中 30%を超えて占めるものが芳香族系と呼ばれている。

本実施形態のゴム組成物において、ゴム用軟化剤の含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、0 質量部以上 100 質量部以下が好ましく、10 質量部以上 90 質量部以下がより好ましく、30 質量部以上 90 質量部以下がさらに好ましい。ゴム用軟化剤の含有量がゴム成分 100 質量部に対して 100 質量部以下であることで、ブリードアウトを抑制し、ゴム組成物表面のベタツキを抑制する傾向にある。

40

#### 【0084】

本実施形態のゴム組成物は、低温性能を向上させる観点から、液状ゴムを含むことが好ましい。

液状ゴムとしては、例えば、液状ブタジエンゴム、液状スチレンブタジエンゴム、液状イソプレンゴム等が挙げられる。これらの液状ゴムは、1種単独で用いても2種以上を組み合わせてもよい。

液状ゴムの添加によって、本実施形態のゴム組成物は、低温での弾性率が低下し、低温性能に優れる傾向にある。また上記から選ばれる液状ゴムは、分子内に不飽和結合を有することから、ゴム組成物を加硫した際にゴム成分と結合することで破断強度が上昇する傾

50

向にある。

【 0 0 8 5 】

液状ゴムの分子量は1000以上が好ましく、1500以上がより好ましい。分子量を前記範囲とすることで、液状ゴムを構成する分子鎖の絡み合い数が増加し、破断強度に優れる傾向にある。また液状ゴムの分子量は10000以下が好ましく、9000以下がより好ましい。分子量をこの範囲とすることで、粘度が低下して加硫物とする際の加工性に優れる。

【 0 0 8 6 】

本実施形態のゴム組成物における液状ゴムの添加量は、本実施形態の水添ジエン重合体を含むゴム成分100質量部に対し、2質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましく、10質量部以上がさらに好ましい。添加量をこの範囲とすることで、ゴム組成物は、低温での弾性率が低下し、低温性能に優れる傾向にある。また、ゴム組成物の耐摩耗性を向上させる観点から、25質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、15質量部以下がさらに好ましい。液状ゴムの含有量が多すぎると、ゴム組成物が柔らかくなって耐摩耗性が低くなるが、この範囲とすることで、ゴム組成物を加硫物とした際の硬度が向上し、耐摩耗性が向上する傾向にある。

【 0 0 8 7 】

ゴム組成物は、本実施形態の水添ジエン重合体、その他のジエン系ゴム、シリカ系無機充填剤、その他必要に応じて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、ゴム用軟化剤等の添加剤を混合することにより作製できる。

ゴム組成物を作製する方法については、以下に限定されないが、例えば、オープンロール、バンパリーミキサー、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方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法が挙げられる。

これらのうち、ロール、バンパリーミキサー、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。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。

【 0 0 8 8 】

本実施形態のゴム組成物は、加硫剤により加硫処理を施した加硫組成物としてもよい。加硫剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、有機過酸化物及びアゾ化合物等のラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が挙げられる。硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物等が含まれる。

本実施形態のゴム組成物において、加硫剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。加硫方法としては、従来公知の方法を適用でき、加硫温度は、120以上200以下が好ましく、より好ましくは140以上180以下である。

【 0 0 8 9 】

加硫に際しては、必要に応じて加硫促進剤を用いてもよい。

加硫促進剤としては、従来公知の材料を用いることができ、以下のものに限定されないが、例えば、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニウム系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系の加硫促進剤が挙げられる。

また、加硫助剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、亜鉛華、ステアリン酸が挙げられる。

加硫促進剤の含有量は、本実施形態の水添ジエン重合体を含むゴム成分100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。

【 0 0 9 0 】

本実施形態のゴム組成物には、本実施形態の目的を損なわない範囲内で、上述した以外のその他の軟化剤及び充填剤、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、特に限定されないが、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。

#### 【0091】

〔タイヤ〕

本実施形態のゴム組成物は、タイヤ用ゴム組成物として好適に用いられる。すなわち、本実施形態のタイヤは、ゴム組成物の成形体である。

10

タイヤ用ゴム組成物としては、以下のものに限定されないが、例えば、省燃費タイヤ、オールシーズンタイヤ、高性能タイヤ、スタッドレスタイヤ等の各種タイヤ：トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ各部位への利用が可能である。特に、タイヤ用ゴム組成物は、加硫物としたときに耐摩耗性能、破壊強度、及び低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスに優れているため、省燃費タイヤ、高性能タイヤのトレッド用として、好適に用いられる。

#### 【実施例】

#### 【0092】

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

20

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。

#### 【0093】

〔物性の測定方法〕

（水添ジエン重合体の重量平均分子量（Mw））

後述する実施例及び比較例で作製した水添ジエン重合体を測定用サンプルとし、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用した検量線に基づいて、重量平均分子量（Mw）を求めた。

具体的な測定条件を以下に示す。

30

下記測定用液20μLをGPC測定装置に注入して測定を行った。

<測定条件>

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テトラヒドロフラン（THF）

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

分離カラム：東ソー社製の商品名「TSKgel SuperH5000」、「TSKgel SuperH6000」、「TSKgel SuperH7000」をこの順に連結したものを。

オープン温度：40

流量：0.6mL/分

検出器：RI検出器（東ソー社製の商品名「HLC8020」）

40

測定用液：測定用の試料10mgを20mLのTHFに溶解した測定用の溶液

#### 【0094】

（水添ジエン重合体、及びゴム組成物のムーニー粘度）

後述する実施例及び比較例で作製した水添ジエン重合体、及びゴム組成物を測定用サンプルとし、ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「VR1132」）を用い、ISO289に準拠し、L形ローターを用いてムーニー粘度を測定した。

具体的には、まず、試料を1分間100度で予熱した後、ローターを2rpmで回転させ、4分後のトルクを測定して100におけるムーニー粘度（ML<sub>(1+4)</sub>）とした。

#### 【0095】

（水添ジエン重合体の変性率）

50

水添ジエン重合体の変性率は、変性した水添ジエン重合体がカラムに吸着する特性を利用し、カラム吸着 GPC 法で、以下のとおり測定した。

測定用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、ポリスチレン系ゲルを充填したカラムで測定したクロマトグラムと、シリカ系ゲルを充填した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。

ポリスチレン系カラムを用いた GPC 測定条件を以下に示す。

下記測定用液 20  $\mu$ L を GPC 測定装置に注入して測定を行った。

< ポリスチレン系カラムを用いた GPC 測定条件 >

装置 : 東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」

溶離液 : 5 mmol/L のトリエチルアミン入り THF

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

カラム : 東ソー社製の商品名「TSKgel SuperH5000」、「TSKgel SuperH6000」、「TSKgel SuperH7000」をこの順で連結したものの

オープン温度 : 40

流量 : 0.6 mL/分

検出器 : RI 検出器 (東ソー社製 HLC8020)

測定用液 : 試料 10 mg 及び標準ポリスチレン 5 mg を 20 mL の THF に溶解させて、試料溶液とした。

シリカ系カラムを用いた GPC 測定条件を以下に示す。

下記測定用液 50  $\mu$ L を GPC 測定装置に注入して測定を行った。

< シリカ系カラムを用いた GPC 測定条件 >

装置 : 東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」

溶離液 : THF

ガードカラム : ジーエルサイエンス社製の商品名「DIOL 4.6  $\times$  12.5mm 5micron」

分離カラム : アジレントテクノロジー社製の商品名「Zorbax PSM-1000S」、「PSM-300S」、「PSM-60S」をこの順で連結したものの

オープン温度 : 40

流量 : 0.5 mL/分

検出器 : RI 検出器 (東ソー社製 HLC8020)

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

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

(ただし、 $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$ )

【0096】

(水添ジエン重合体の水素添加率、前記式(1)~(4)で表される構造単位の構成比(mol%)である a~d により得られる数式(S)、数式(X)、結合スチレン量)

<sup>1</sup>H-NMR 測定により、水素添加前のジエン重合体の不飽和結合部の積算値を得た。

次いで、水添反応後の反応液に、大量のメタノールを添加することで、水添ジエン重合体を沈殿させて回収した。

次いで、水添ジエン重合体をアセトンで抽出し、水添ジエン系重合体を真空乾燥した。

これを、<sup>1</sup>H-NMR 測定のサンプルとして用いて、前記式(1)で表される構造単位、前記式(2)で表される構造単位、前記式(3)で表される構造単位、前記式(4)で表される構造単位の構成比 a~d (mol%) を測定し、1,3-ブタジエンに由来する構造単位の二重結合の水素転化率(以下単に「水素転化率」とも記す)、前記数式(S)及び結合スチレン量を測定した。<sup>1</sup>H-NMR 測定の条件を以下に記す。

< 測定条件 >

測定機器 : JNM-LA400 (JEOL 製)

10

20

30

40

50

溶媒 : 重水素化クロロホルム  
 測定サンプル : ポリマーを水素添加する前後の抜き取り品  
 サンプル濃度 : 50 mg/mL  
 観測周波数 : 400 MHz  
 化学シフト基準 : TMS (テトラメチルシラン)  
 パルスディレイ : 2.904 秒  
 スキャン回数 : 64 回  
 パルス幅 : 45°  
 測定温度 : 26

## 【0097】

10

(水添ジエン重合体の分岐度 (Bn))

後述する実施例及び比較例で作製した水添ジエン重合体を試料として、粘度検出器付きGPC-光散乱法測定法によって分岐度 (Bn) を以下の通り測定した。

ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結させたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 装置 (Malvern社製の商品名「GPCmax VE-2001」) を使用して、光散乱検出器、示差屈折率 (RI) 検出器、粘度検出器 (Malvern社製の商品名「TDA305」) の順番に接続されている3つの検出器から試料の絶対分子量を、RI検出器と粘度検出器との結果から試料の固有粘度を求めた。

直鎖ポリマーは、固有粘度  $[\eta] = -3.883 M^{0.771}$  に従うものとして用い、各分子量に対応する固有粘度の比としての収縮因子 ( $g'$ ) を算出した。なお、当該式中、Mは絶対分子量を表す。

20

その後、得られた収縮因子 ( $g'$ ) を用いて  $g' = 6 Bn / \{(Bn + 1)(Bn + 2)\}$  と定義される分岐度 (Bn) を算出した。

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

カラムは、東ソー社製の商品名「TSK gel G4000HXL」、 「TSK gel G5000HXL」、及び「TSK gel G6000HXL」を接続して使用した。

測定用の試料20 mgを10 mLのTHFに溶解して測定溶液とし、測定溶液100  $\mu$ LをGPC測定装置に注入して、オープン温度40、THF流量1 mL/分の条件で測定した。

30

## 【0098】

(水添ジエン重合体のAl含有量)

後述する実施例及び比較例で作製した水添ジエン重合体のアルミニウム含有量 (Al量、単位ppm) を、誘導結合プラズマ (ICP、Inductivity Coupled Plasma, 株式会社島津製作所製、装置名: ICPS-7500) を用いた元素分析を通じて測定した。

## 【0099】

[特性の評価方法]

(評価1: 水添ジエン重合体のムーニー粘度の経時変化)

下記条件で、後述する実施例及び比較例で作製した水添ジエン重合体のムーニー粘度を測定した。

40

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

測定温度は100とした。

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

水添ジエン重合体を製造後、4時間以内に測定したムーニー粘度と、1ヶ月間25、湿度30%で保管した後のムーニー粘度の差を MLとして評価した。

MLが0以上8未満であれば○、8以上であれば×とした。

実用上、MLは8未満であれば良好であると評価した。

## 【0100】

50

## (評価2：コールドフロー)

後述する実施例及び比較例で作製した水添ジエン重合体を用いて40mm×40mm×厚み(H0)50mmの成形体を作製し、これを測定試料とした。この測定試料に、25で1kgの荷重を掛けて、60分間放置し、その後の厚み(H60)を測定した。前記厚みの変化率(%)を下式で算出した。

$$\text{厚みの変化率}(\%) = (H0 - H60) \times 100 / H0$$

この厚みの変化率がコールドフローを表すものとし、実施例1の結果を100として指数化した。

指数が小さいほど保管中のコールドフローが小さく、作業性に優れることを示すものとして評価した。

指数が80以上89以下であれば良好(表中 )であり、90以上99以下であれば実用上問題なく(表中○)、100以上105以下であればやや悪く(表中 )、105を超えると実用上問題がある(表中×)ものとした。

## 【0101】

## (評価3：ボール成形性)

後述する実施例及び比較例で作製した水添ジエン重合体35kgを用いて成形圧力10MPa、成形温度80 でボールを成形した。

ボール成形性は、圧縮を開放した後のボールサイズに基づき、以下のフローに従い判断した。

○：ボール体積が40,000cm<sup>3</sup>以上50,000cm<sup>3</sup>未満。

：ボール体積が50,000cm<sup>3</sup>以上55,000cm<sup>3</sup>未満。

×：ボール体積が55,000cm<sup>3</sup>以上。

所定の成形温度、成形圧力において成形したボールが、圧力開放前後でサイズが変わりにくい方がボール成形性に優れるものと判断した。

ボールは運搬用容器に所定の数が収まるサイズに圧縮しているので、所定のボールサイズに成形されずに膨らんでしまうと規定の数が収容できずに運搬時の問題となり易い。ボールが圧縮したとおりの所期のサイズに成型されることで、所定の大きさの容器に収容して運搬することが可能となり、輸送コストの点で有利である。

## 【0102】

## 〔水添ジエン重合体の製造方法〕

## (水素添加触媒の調製)

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

## &lt;製造例1&gt;

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

## &lt;製造例2&gt;

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

## 【0103】

## (水添ジエン重合体の重合)

## &lt;(実施例1)水添ジエン重合体(試料A)&gt;

10

20

30

40

50

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、シクロヘキサンを21,000g反応器へ入れ、反応器内温を46に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウム6.0mmol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1.5mmol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、1.2mmol添加し、ジエン重合体溶液を得た。

10

さらに得られたジエン重合体の溶液に、上記で調製した水素添加触媒(TC-1)を、ジエン重合体100質量部に対し、Ti基準で50ppm添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85で水素添加反応を1時間行って水添ジエン重合体の溶液を得た。

得られた水添ジエン重合体の溶液に、酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを3.0g添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、水添ジエン重合体(試料A)を得た。試料Aを分析した結果を表1に示す。

#### 【0104】

<(実施例2)水添ジエン重合体(試料B)>

20

水素添加触媒(TC-1)の添加量を75ppmに変えた以外は、実施例1と同様にして水添ジエン重合体(試料B)を得た。

試料Bを分析した結果を表1に示す。

#### 【0105】

<(実施例3)水添ジエン重合体(試料C)>

水素添加触媒(TC-1)の添加量を90ppmに変えた以外は、実施例1と同様にして水添ジエン重合体(試料C)を得た。

試料Cを分析した結果を表1に示す。

#### 【0106】

<(実施例4)水添ジエン重合体(試料D)>

30

1,3-ブタジエン及びシクロヘキサンを反応器内に入れた後、極性化合物としてテトラヒドロフラン(THF)を2.0mmolと、2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパン(BOP)を4.0mmolとを、反応器へ入れた以外は、実施例2と同様にして水添ジエン系重合体(試料D)を得た。試料Dを分析した結果を表1に示す。

#### 【0107】

<(実施例5)水添ジエン重合体(試料E)>

1,3-ブタジエン及びシクロヘキサンを反応器内に入れた後、極性化合物としてテトラヒドロフラン(THF)を3.0mmolと、2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパン(BOP)を5.0mmolとを、反応器へ入れた以外は、実施例2と同様にして水添ジエン系重合体(試料E)を得た。試料Eを分析した結果を表1に示す。

40

#### 【0108】

<(実施例6)水添ジエン重合体(試料F)>

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(化合物2)に変え、添加量を1.0mmolに変えた以外は、実施例2と同様にして水添ジエン重合体(試料F)を得た。試料Fを分析した結果を表1に示す。

#### 【0109】

<(実施例7)水添ジエン重合体(試料G)>

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

50

シクロペンタン（化合物 1）を、ビス(ジエトキシメチルシリルプロピル) - N - メチルアミン（化合物 4）に変え、添加量を 3.0 mmol に変えた以外は、実施例 2 と同様にして水添ジエン重合体（試料 G）を得た。試料 G を分析した結果を表 1 に示す。

【0110】

<（参考例 8）水添ジエン重合体（試料 H）>

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、テトラエトキシシラン（化合物 5）に変えた以外は、実施例 2 と同様にして水添ジエン重合体（試料 H）を得た。試料 H を分析した結果を表 1 に示す。

【0111】

<（参考例 9）水添ジエン重合体（試料 I）>

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）の添加量を 1.2 mmol に変えた以外は、実施例 2 と同様にして水添ジエン重合体（試料 I）を得た。試料 I を分析した結果を表 1 に示す。

【0112】

<（参考例 10）水添ジエン重合体（試料 J）>

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）の添加量を 0.8 mmol に変えた以外は、実施例 2 と同様にして水添ジエン重合体（試料 J）を得た。試料 J を分析した結果を表 1 に示す。

【0113】

<（実施例 11）水添ジエン重合体（試料 K）>

水素添加触媒を上記で調製した（TC - 2）に変えた以外は、実施例 2 と同様にして水添ジエン重合体（試料 K）を得た。試料 K を分析した結果を表 1 に示す。

【0114】

<（実施例 12）水添ジエン重合体（試料 L）>

n - ブチルリチウムの添加量を 12.0 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）の添加量を 3.0 mmol に変え、反応停止剤として加えるエタノールの添加量を 2.2 mmol に変えた以外は、実施例 2 と同様にして水添ジエン重合体（試料 L）を得た。試料 L を分析した結果を表 1 に示す。

【0115】

<（実施例 13）水添ジエン重合体（試料 M）>

n - ブチルリチウムの添加量を 3.0 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）の添加量を 0.7 mmol に変え、反応停止剤として加えるエタノールの添加量を 0.5 mmol に変えた以外は、実施例 2 と同様にして水添ジエン重合体（試料 M）を得た。試料 M を分析した結果を表 1 に示す。

【0116】

<（実施例 40）水添ジエン重合体（試料 T）>

2, 2 - ビス(2 - オキソラニル)プロパン（BOP）の添加量を 5.0 mmol に変え、水素添加触媒（TC - 1）の添加量を 90 ppm に変えたこと以外は、実施例 4 と同様にして水添ジエン重合体（試料 T）を得た。試料 T を分析した結果を表 2 に示す。

【0117】

<（実施例 41）水添ジエン重合体（試料 U）>

テトラヒドロフラン（THF）を 3.0 mmol、2, 2 - ビス(2 - オキソラニル)プロパン（BOP）の添加量を 5.0 mmol に変えたこと以外は、実施例 4 と同様にして水添ジエン重合体（試料 U）を得た。試料 U を分析した結果を表 2 に示す。

【0118】

<（実施例 42）水添ジエン重合体（試料 V）>

水添工程において、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 °C で、水素添加反応を 1 時間行

10

20

30

40

50

って、添加する水素量を変えたこと以外は、実施例 40 と同様にして水添ジエン重合体（試料 V）を得た。試料 V を分析した結果を表 2 に示す。

【0119】

<（実施例 43）水添ジエン重合体（試料 W）>

水添工程において、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で、水素添加反応を 1 時間行って、添加する水素量を変えたこと以外は、実施例 40 と同様にして水添ジエン重合体（試料 W）を得た。試料 W を分析した結果を表 2 に示す。

【0120】

<（実施例 44）水添ジエン重合体（試料 X）>

テトラヒドロフラン（THF）を 3.5 mmol、2,2-ビス（2-オキソラニル）プロパン（BOP）の添加量を 6.0 mmol に変えたこと以外は、実施例 40 と同様にして水添ジエン重合体（試料 X）を得た。試料 X を分析した結果を表 2 に示す。

10

【0121】

<（実施例 45）水添ジエン重合体（試料 Y）>

水素添加触媒（TC-1）の添加量を 75 ppm に変えた以外は、実施例 44 と同様にして水添ジエン重合体（試料 Y）を得た。試料 Y を分析した結果を表 2 に示す。

【0122】

<（比較例 1）水添ジエン重合体（試料 N）>

水素添加触媒（TC-1）の添加量を 120 ppm に変えた以外は、実施例 1 と同様にして水添ジエン重合体（試料 N）を得た。試料 N を分析した結果を表 2 に示す。

20

【0123】

<（比較例 2）水添ジエン重合体（試料 ）>

水素添加触媒（TC-1）の添加量を 40 ppm に変えた以外は、実施例 1 と同様にして水添ジエン重合体（試料 ）を得た。試料 を分析した結果を表 2 に示す。

【0124】

<（比較例 3）水添ジエン重合体（試料 P）>

1,3-ブタジエン及びシクロヘキサンを反応器内に入れた後、極性化合物としてテトラヒドロフラン（THF）を 5.0 mmol と 2,2-ビス（2-オキソラニル）プロパン（BOP）を 7.0 mmol とを、反応器へ入れた以外は、実施例 2 と同様にして水添ジエン重合体（試料 P）を得た。試料 P を分析した結果を表 2 に示す。

30

【0125】

<（比較例 4）水添ジエン重合体（試料 Q）>

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、[N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル]メチルジエトキシシラン（化合物 3）に変え、添加量を 3.0 mmol に変えた以外は、実施例 2 と同様にして水添ジエン系重合体（試料 Q）を得た。試料 Q を分析した結果を表 2 に示す。

【0126】

<（比較例 5）水添ジエン重合体（試料 R）>

水素添加触媒を上記で調製した（TC-2）に変え、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、[N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル]メチルジエトキシシラン（化合物 3）に変え、添加量を 3.0 mmol に変えた以外は、実施例 2 と同様にして水添ジエン重合体（試料 R）を得た。試料 R を分析した結果を表 2 に示す。

40

【0127】

<（比較例 6）水添ジエン系重合体（試料 S）>

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

50

ンを 4.9 mmol、反応器へ入れ、反応器内温を 42 に保持した。重合開始剤として、n-ブチルリチウム 33.2 mmol を上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 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 6.6 mmol 添加し、20 分間、カップリング反応を実施した。

この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを、6.0 mmol 添加しジエン系重合体溶液を得た。

さらに得られたジエン系重合体の溶液に、上記で調製した水素添加触媒(TC-1)を、ジエン系重合体 100 質量部に対し、Ti 基準で 50 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 1 時間行って水添ジエン系重合体の溶液を得た。

10

得られた水添ジエン系重合体の溶液に酸化防止剤として n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを 12.6 g と、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを 3.0 g 添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、水添共役ジエン系重合体(試料 S)を得た。試料 S を分析した結果を表 2 に示す。

【0128】

20

30

40

50

【 表 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	実施例11	実施例12	実施例13
試料	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
水添触媒	TC1	TC1	TC1	TC1	TC1	TC1	TC1	TC1	TC1	TC1	TC2	TC1	TC2
重量平均分子量 (×10 <sup>4</sup> )	45	45	45	45	45	67	45	45	42	38	45	13	110
Δ-二-粘度	[ML1+4]@100°C												
	[mol% in Bd]												
水添率	40	60	75	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
入シ-結合量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
数式 (S)	15	15	15	30	50	15	15	15	15	15	15	15	15
変性剤	化合物1	化合物1	化合物1	化合物1	化合物1	化合物2	化合物4	化合物5	化合物1	化合物1	化合物1	化合物1	化合物1
	80	80	80	80	80	80	80	0	68	60	80	80	80
分岐度 (Bn)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	4.8	1.7	1.7	1.9	1.8	1.8	1.7	1.9
AI含有量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	0
数式(X)	2.67	4.00	5.00	2.00	1.20	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
評価1 : Δ-二-粘度経時変化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
評価2 : コールドフロー	○	○	○	○	○	◎	△	△	○	○	○	○	○
評価3 : ベ-ル成型性	×	×	×	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×

【 0 1 2 9 】

10

20

30

40

50

【表 2】

試料	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
水添触媒	TC2	TC1	TC2	TC1	TC2	TC1	TC1	TC1	TC1	TC1	TC2	TC1
重量平均分子量 (×10 <sup>4</sup> )	45	45	46	44	30	30	45	45	45	40	45	40
ムーニー粘度	75	48	70	61	57	50	92	50	50	55	98	62
水添率	76	46	70	52	70	52	86	30	60	60	92	75
引裂値							71	329	188	188	38	106
スチレン結合量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
数式 (S)	40	50	40	40	60	60	15	15	72	15	15	40
変性剤	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3	化合物3	化合物1
変性率	81	81	79	78	75	74	80	80	80	80	80	80
分岐度 (Bn)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0.2	0.2	1.8
Al含有量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0
数式(X)	1.90	0.92	1.75	1.30	1.17	0.87	5.73	2.00	0.83	4.00	6.13	1.88
評価1:ムーニー粘度経時変化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
評価2:コールドフロー	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
評価3:パール成型性	△	○	○	○	○	○	×	×	○	×	×	○

10

20

30

40

【 0 1 3 0 】

〔 ゴム組成物の製造 〕

( 実施例 1 4 ~ 2 8、参考例 2 9 ~ 3 1、実施例 3 2 ~ 3 9、4 6 ~ 5 1、比較例 7 ~ 1 6 )

前記水添ジエン重合体又は水添ジエン系重合体(試料A~P)、ハイシスポリブタジエン(BR、宇部興産社製の「UBEPOL U150」、天然ゴム(NR)、及びスチレンブタジエンゴム(SBR、旭化成社製のY031)をゴム成分として、表3~表6に示す配合、及び以下に示す条件に従い、ゴム組成物を作製した。

【 0 1 3 1 】

50

表3～表6中の各成分について、使用した製品名は以下の通りである。

- ・シリカ（エポニック デグサ社製の商品名「Ultrasil 7000GR」窒素吸着比表面積 $170\text{m}^2/\text{g}$ ）
- ・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)」）
- ・S-RAEオイル（JX日鉱日石エネルギー社製の商品名「プロセスNC140」）
- ・液状ゴム（クラレ社製の商品名「クラプレンLBR-302」、分子量5500）
- ・シランカップリング剤（エポニック デグサ社製の商品名「Si75」、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド）
- ・老化防止剤（N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン）
- ・加硫促進剤1（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフィンアミド）
- ・加硫促進剤2（ジフェニルグアニジン）

#### 【0132】

上述した材料を次の方法により混練してゴム組成物を得た。

温度制御装置を備える密閉混練機（内容量0.3L）を使用し、第一弾の混練として、充填率60%、ローター回転数30～50rpmの条件でゴム成分（水添ジエン重合体、水添ジエン系重合体、ハイスポリブタジエン、天然ゴム、及びスチレンブタジエンゴム）、充填剤（シリカ、カーボンブラック）、シランカップリング剤、S-RAEオイル、液状ゴム、亜鉛華、ステアリン酸を混練した。

この時、密閉混合器の温度を制御し、排出温度は155～160で各ゴム組成物（配合物）を得た。

次に第二段の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、老化防止剤を加え、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、混合器の温度制御により、配合物の排出温度を155～160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、硫黄、加硫促進剤1、2を加えて混練した。その後、成形し、160で25分間、加硫プレスにて加硫した。

加硫前のゴム組成物、及び加硫後のゴム組成物の特性を評価した。

具体的には、下記の方法により評価した。その結果を表3～表6に示す。

#### 【0133】

（物性の評価）

<（評価4）加工性：配合物ムーニー粘度>

上記で得た第二段の混練後、かつ、第三段の混練前の配合物を試料として、ムーニー粘度計を使用し、JIS K6300-1に準拠して、130、1分間の予熱を行った後に、ローターを毎分2回転で4分間回転させた後の粘度を測定した。

比較例8の結果を100として指数化した。

指数が小さいほど加工性が良好であることを示す。

#### 【0134】

<（評価5）破断強度>

JIS K6251の引張試験法に準拠し、破断強度を測定した。

比較例8の結果を100として指数化した。指数が大きいほど破断強度に優れる。

#### 【0135】

<（評価6）耐摩耗性>

アクロン摩耗試験機（安田精機製作所社製）を使用し、JIS K6264-2に準拠して、荷重44.4N、1000回転の摩耗量を測定した。

比較例8の結果を100として指数化した。指数が小さいほど耐摩耗性が良好であることを示す。

#### 【0136】

<（評価7及び8）低温性能、及び低燃費性：粘弾性パラメータ>

レオメトリックス・サイエンティフィック社製の粘弾性試験機「ARE S」を使用し、ねじりモードで粘弾性パラメータを測定した。各々の測定値は、比較例 8 のゴム組成物に対する結果を 100 として指数化した。

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

- 20 において周波数 10 Hz、ひずみ 1 %で測定した貯蔵弾性率 ( $G'$ ) を低温性能の指標とした。指数が小さいほど低温性能が良好であることを示す。

【 0 1 3 7 】

【表 3】

	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		実施例 21		実施例 22		実施例 23		
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
水添ジエン系重合体																					
重合体																					
[phr]	70	40	40	70	70	70	70	70	40	40	40	40	70	40	40	40	40	40	40	10	10
SBR	30	60	60	30	30	30	30	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	60	60	60
BR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	60	30	30	30	30	30	30	30
NR	0	0	0	0	0	0	30	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
シリカ	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
S-RAEオイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
液状ゴム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
シランカップリング剤	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価 4 : 加工性	103	102	102	105	105	101	101	103	103	98	98	98	104	107	103	103	101	101	101	101	101
評価 5 : 破断強度	110	105	105	115	115	117	117	108	108	110	110	112	108	108	110	110	105	105	105	105	105
評価 6 : 耐摩耗性	90	95	95	88	88	93	93	90	90	97	97	86	95	95	92	92	95	95	95	95	95
評価 7 : 低温性能	95	98	98	94	94	97	97	98	98	98	98	95	95	95	98	98	97	97	97	97	97
評価 8 : 低燃費性	93	97	97	90	90	95	95	94	94	94	98	94	94	97	99	99	92	92	92	92	92

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

50

【 表 4 】

水添ジエン系重合体	実施例24		実施例25		実施例26		実施例27		実施例28		実施例29		参考例30		参考例31		実施例32		実施例33		実施例34	
	重合体	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M										
[phr]	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
[phr]	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
[phr]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[phr]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
シリカ	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
S-RAEオイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
液状ゴム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
シランカップリング剤	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価4：加工性	110	100	100	97	91	105	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	105	85	125	85	125
評価5：破断強度	117	102	102	100	107	105	105	105	107	105	105	105	107	106	106	106	107	107	98	110	98	110
評価6：耐摩耗性	88	94	94	97	89	94	95	94	89	94	94	95	93	95	95	92	92	92	102	90	102	90
評価7：低温性能	98	98	98	98	97	97	97	97	97	97	97	97	96	98	98	97	97	97	98	97	98	97
評価8：低燃費性	100	97	97	98	92	95	103	95	92	95	95	103	98	99	99	95	95	95	90	98	90	98

【 0 1 3 9 】

10

20

30

40

50

【 冊 5 】

水添ジエン系重合体	実施例35		実施例36		実施例37		実施例38		実施例39		実施例46		実施例47		実施例48		実施例49		実施例50		実施例51	
	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	T	U	V	W	X	Y						
[phr]	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
[phr]	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
[phr]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[phr]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[phr]	75	75	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
[phr]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
[phr]	40	40	32	25	25	25	25	25	25	25	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
[phr]	0	0	8	15	15	15	15	15	15	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[phr]	6	6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
[phr]	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
[phr]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
[phr]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
[phr]	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
[phr]	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
[phr]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価4：加工性	92	95	100	97	97	95	97	95	95	100	100	92	100	97	100	97	100	97	100	90	100	90
評価5：破断強度	103	105	110	114	114	116	114	116	116	102	102	100	102	101	101	101	101	101	101	100	100	100
評価6：耐摩耗性	97	94	91	97	97	105	97	105	105	97	100	98	98	99	99	99	99	99	99	100	100	100
評価7：低温性能	94	93	94	90	90	88	90	88	88	98	94	98	98	98	98	98	98	98	98	93	93	93
評価8：低燃費性	90	87	95	94	94	94	94	94	94	98	101	98	98	99	99	99	99	99	99	102	102	102

【 0 1 4 0 】

10

20

30

40

50

【表 6】

	比較例7		比較例8		比較例9		比較例10		比較例11		比較例12		比較例13		比較例14		比較例15		比較例16		
	N	O	P	Q	R	N	O	Q	R	N	O	S	O	S	O	S	O	S	O	S	O
重合体																					
水添ジエン系重合体	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
[phr]																					
SBR	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
[phr]																					
BR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[phr]																					
NR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[phr]																					
シリカ	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
[phr]																					
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
[phr]																					
S-RAEオイル	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
[phr]																					
液状ゴム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[phr]																					
シランカップリング剤	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
[phr]																					
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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
[phr]																					
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
[phr]																					
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
[phr]																					
硫黄	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
[phr]																					
加硫促進剤1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
[phr]																					
加硫促進剤2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
[phr]																					
評価4：加工性	120	100	97	121	130	105	103	103	97	130	105	95	105	105	105	100	100	100	100	100	100
評価5：破断強度	110	100	95	103	97	90	103	103	97	97	90	90	110	110	110	85	85	85	85	85	85
評価6：耐摩耗性	100	100	105	100	103	108	100	100	103	103	108	107	102	102	102	105	105	105	105	105	105
評価7：低温性能	105	100	102	100	102	103	100	100	102	102	103	101	115	115	115	100	100	100	100	100	100
評価8：低燃費性	110	100	104	95	110	103	95	95	110	110	103	102	105	105	105	108	108	108	108	108	107

10

20

30

40

【0141】

表4～表6に示す通り、実施例14～39、46～51は、比較例7～16と比較して、ゴム組成物の低温性能と耐摩耗性に優れ、さらに破断強度に優れていることを確認した。

【0142】

本出願は、2020年12月8日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2020-203168）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】

【0143】

本発明に係るゴム組成物は、タイヤトレッド、自動車の内装及び外装品、防振ゴム、ベ

50

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

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 安本 敦

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 尾立 信広

(56)参考文献 国際公開第2009/060931(WO, A1)

特開平08-245839(JP, A)

国際公開第2020/175258(WO, A1)

米国特許第08158700(US, B2)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14

C08K 3/00 - 13/08

C08C 19/00 - 19/44

C08F 6/00 - 246/00

CAplus/REGISTRY(STN)