

(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
2022年6月16日(16.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/124151 A1

(51) 国際特許分類:

B60C 1/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/044032

(22) 国際出願日: 2021年12月1日(01.12.2021)

(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 2020-202658 2020年12月7日(07.12.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社 ENEOS マテリアル(ENEOS MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 汐留住友ビル Tokyo (JP).

(72) 発明者: 菊池 利充 (KIKUCHI, Toshimitsu); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 千賀 寛文 (SENGA, Hirofumi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 坂上 裕人 (SAKAGAMI, Yuto); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 佐野 拓哉 (SANO, Takuya); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目

9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 福本 天斗(FUKUMOTO, Takato); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 早川 俊之(HAYAKAWA, Toshiyuki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

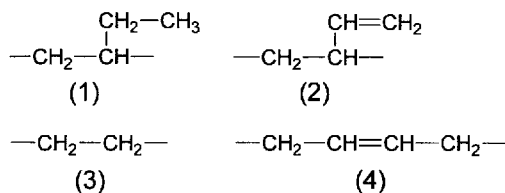
(74) 代理人: 山田 強 (YAMADA, Tsuyoshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号 第一はせ川ビル6階 あいぎ特許事務所 Aichi (JP).

(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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: POLYMER COMPOSITION, CROSS-LINKED BODY, AND TIRE

(54) 発明の名称: 重合体組成物、架橋体及びタイヤ



(57) Abstract: This polymer composition contains (A) a conjugated diene-based polymer, and (B) a filler having a Morse hardness of at least 5, wherein (A) the conjugated diene-based polymer includes (A1) a polymer which is a polymer satisfying expression (i) when composition ratios (molar ratios) in the polymer of a structural unit represented by formula (1), a structural unit represented by formula (2), a structural unit represented by formula (3), and a structural unit represented by formula (4) are p, q, r, and s, respectively. Expression (i): $0.75 \leq (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \leq 0.95$

(57) 要約: (A) 共役ジエン系重合体、及び (B) モース硬度が5以上であるフィラーを含有し、(A) 共役ジエン系重合体は、式(1)で表される構造単位、式(2)で表される構造単位、式(3)で表される構造単位、及び式(4)で表される構造単位の重合体中の構成比(モル比)をそれぞれ p、q、r、s としたとき、数式(i)の条件を満たす重合体である(A1)重合体を含む重合体組成物とする。数式(i): $0.75 \leq (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \leq 0.95$

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).

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： 重合体組成物、架橋体及びタイヤ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2020年12月7日に出願された日本特許出願番号2020-202658号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、重合体組成物、架橋体及びタイヤに関する。

背景技術

[0003] スチレンーブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体は、耐熱性、耐摩耗性、機械的強度、成形加工性等の各種特性が良好であることから、空気入りタイヤや防振ゴム、ホース等の各種工業製品に広く使用されている。また従来、共役ジエン系重合体が有する不飽和結合の一部を水素化した水添共役ジエン系重合体を用いることにより、高強度かつ低摩耗な加硫ゴムを得ることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2015/064646号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 冬用タイヤやオールシーズンタイヤの製造においては、良好な氷上グリップ性能及びウェットグリップ性能を得るために、ゴム成分としてガラス転移温度（ T_g ）が比較的低い重合体が一般に用いられる。しかしながら、 T_g が低い重合体を用いて得られる加硫ゴムに氷上グリップ性能を付与しようとすると、加硫ゴムの強度が低下する傾向がある。高強度と良好な氷上グリップ性能とをバランス良く兼ね備える冬用タイヤ及びオールシーズンタイヤのゴム材料を開発するべく、本発明者らは、高強度であって高い耐摩耗性を示す水添共役ジエン系重合体を使用することを検討した。

[0006] しかしながら、水添共役ジエン系重合体を配合した加硫ゴムは、 T_g が同程度である未水添の共役ジエン系重合体に比べて氷上グリップ性能が十分でない傾向があり、冬用タイヤやオールシーズンタイヤに適用する場合に要求される性能を十分に満足できないことが考えられる。また、経年劣化により加硫ゴムの硬化が進行した場合、ゴム硬度の変化に起因して加硫ゴムの氷上グリップ性能が低下することが懸念される。

[0007] 本開示は、上記課題に鑑みてなされたものであり、高強度であり、氷上グリップ性能に優れ、かつ経時に伴う性能低下が抑制された加硫ゴムを得ることができる重合体組成物を提供することを主たる目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するべく検討した。そして、特定の共役ジエン系重合体と、特定の添加剤とを組み合わせることにより上記課題を解決できることを見出した。本開示によれば、以下の手段が提供される。

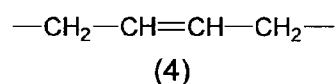
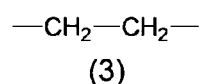
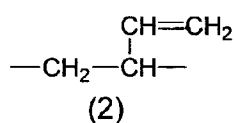
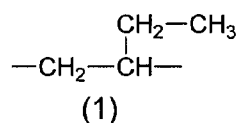
[0009] [1] (A) 共役ジエン系重合体、及び、(B) モース硬度が5以上であるフィラー、

を含有し、前記(A) 共役ジエン系重合体は、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重合体中の構成比(モル比)をそれぞれ p 、 q 、 r 、 s としたとき、下記数式(i)の条件を満たす重合体である(A1)重合体を含む、重合体組成物。

数式(i)：

$$0.75 \leq (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \leq 0.95$$

[化1]



[2] 上記[1]の重合体組成物を用いて得られる架橋体。

[3] 上記[1]の重合体組成物によりトレッド及びサイドウォールの一方又は両方が形成されたタイヤ。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、高強度であって、しかも氷上グリップ性能に優れ、更には、経時に伴う性能低下が抑制された加硫ゴムを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 《重合体組成物》

本開示の重合体組成物（以下、単に「本組成物」ともいう）は、（A）共役ジエン系重合体と、（B）モース硬度が5以上であるフィラー（以下、「（B）高硬度フィラー」ともいう）と、を含有する。以下に、本組成物に含まれる各成分、及び必要に応じて配合される成分について説明する。なお、本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味である。

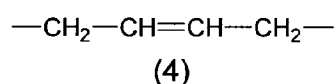
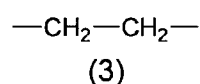
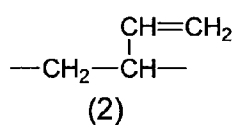
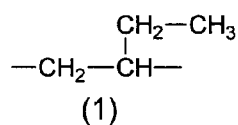
[0012] <（A）共役ジエン系重合体>

本組成物は、共役ジエン系重合体として、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重合体中の構成比（モル比）をそれぞれp、q、r、sとしたとき、下記数式（i）の条件を満たす重合体（以下、「（A1）重合体」ともいう）を含有する。

数式（i）：

$$0.75 \leq (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \leq 0.95$$

[化2]



- [0013] (A 1) 重合体としては、共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する重合体の水添物を用いることができる。水添物としての(A 1)重合体は、まず、共役ジエン化合物を含む単量体を重合することにより未水添の共役ジエン系重合体を得て、次いで、得られた重合体に対して水素添加反応を行うことにより製造することができる。
- [0014] (A 1) 重合体を構成する共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエンを好ましく用いることができる。また、(A 1) 重合体を得るための重合では、1, 3-ブタジエンの他、1, 3-ブタジエン以外の共役ジエン化合物を用いてもよい。1, 3-ブタジエン以外の共役ジエン化合物の具体例としては、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン等が挙げられる。1, 3-ブタジエン以外の共役ジエン化合物としては、これらの中でもイソプレンが好ましい。なお、共役ジエン化合物としては、1種の化合物が単独で使用されてもよく、2種以上の化合物が組み合わせられて使用されてもよい。
- [0015] (A 1) 重合体は、本組成物を用いて得られる架橋体の強度を高める観点から、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であることが好ましい。重合に使用する芳香族ビニル化合物としては、例えば、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、 α -メチルスチレン、N, N-ジメチルアミノエチルスチレン、ジフェニルエチレン等が挙げられる。芳香族ビニル化合物は、これらの中でも、スチレン及び α -メチルスチレンのうち少なくともいずれかであることが特に好ましい。なお、芳香族ビニル化合物としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。
- [0016] (A 1) 重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である場合、アニオン重合におけるリビング性が高い点で、中でも、1, 3-ブタジエンとスチレンとの共重合体であることが好ましい。(A 1) 重合体は、重合体組成物に配合されるフィラーの分散性をより良好にすることができる点で、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との分布が不規則なラ

ンダム共重合体であることが好ましい。なお、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体は、本開示の効果が得られる限り、共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物からなるブロック部分を更に有していてもよい。

[0017] 共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体において、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量は、強度、耐摩耗性及び低ヒステリシスロス特性を良好にするとともに、氷上グリップ性能を高くする観点から、共重合体を構成する単量体単位の全量に対して、3～45質量%であることが好ましい。強度、耐摩耗性及び低ヒステリシスロス特性がより良好な架橋体を得ることができる点で、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量は、共重合体を構成する単量体単位の全量に対して、4質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましい。

[0018] また、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量は、氷上グリップ性能を十分に高くできる点で、共重合体を構成する単量体単位の全量に対して、40質量%以下であることがより好ましく、35質量%以下であることが更に好ましく、30質量%以下であることがより更に好ましく、25質量%以下であることが特に好ましい。芳香族ビニル化合物単位の含有量を上記範囲内にすることで、生産性と強度との両立が可能となる。(A1)重合体は、(A1)重合体を構成する単量体単位の全量(100質量%)に対し、1,3-ブタジエン単位を50～97質量%、芳香族ビニル化合物単位を3～45質量%、及び、1,3-ブタジエン以外の共役ジエン化合物単位を0～30質量%含むことが好ましい。このような配合比とすることにより、架橋体の強度を高く維持しつつ、氷上グリップ性能をバランス良く改善できる点で好適である。

[0019] なお、上記で例示した共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物は、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることが可能である点において、いずれも同様の作用を有するものである。したがって、後述の実施例に記載されていないものであっても、本開示において使用することが可能である。

[0020] 重合に際しては、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外のモノマー（以下、「他のモノマー」ともいう）を使用することができる。他のモノマーとしては、例えば、アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等を挙げることができる。（A1）重合体が他のモノマーに由来する構造単位を含む場合、他のモノマーに由来する構造単位の含有量は、（A1）重合体を構成するモノマーの全量に対して、30質量%以下とすることが好ましく、20質量%以下とすることがより好ましく、10質量%以下とすることが更に好ましい。

[0021] （A1）重合体を得るための重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよいが、溶液重合法が特に好ましい。また、重合形式としては、回分式及び連続式のいずれを用いてもよい。溶液重合法を用いる場合、具体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、共役ジエン化合物を含むモノマーを、重合開始剤及び必要に応じて用いられるラングマイザーの存在下、重合を行う方法が挙げられる。

[0022] 重合開始剤としては、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物のうち少なくともいずれかを用いることができる。アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物としては、アニオン重合の開始剤として通常用いるものを使用することができる。重合開始剤の具体例としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-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、1,4-ジリチオブタン、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカリウム、ステアリン酸カルシウム等を挙げることができる。これらの中でも、重合開始剤としてはリチウム化合物を好ましく使用することができる。

[0023] 重合反応は、上記のアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物のうち少なくともいずれかと、無機フィラーと相互作用する官能基を有する化合物とを混合して得られる化合物（以下、「開始変性剤」ともいう）」の存在下

で行ってもよい。開始変性剤の存在下で重合を行うことにより、(A1)重合体の重合開始末端に、無機フィラーと相互作用する官能基を導入することができる。また、無機フィラーと相互作用する官能基を(A1)重合体の開始末端に導入することにより、架橋体(具体的には加硫ゴム)の低ヒステリシスロス性能(低燃費性能)を向上できる点で好適である。

[0024] なお、本明細書において「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、又は共有結合よりも弱い分子間力(例えば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等といった分子間に働く電磁気学的な力)を形成することを意味する。「無機フィラーと相互作用する官能基」は、無機フィラーと相互作用する原子を少なくとも1つ有する基を意味する。重合体組成物が無機フィラーとしてシリカを含有する場合、(A1)重合体は、シリカと相互作用する官能基を有していることが好ましい。「シリカと相互作用する官能基」とは、シリカと相互作用する原子(窒素原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子、ケイ素原子等)を少なくとも1個有する基である。なお、「シリカと相互作用する官能基」が有するケイ素原子は、ヒドロカルビルオキシシリル基中のケイ素原子である。

[0025] 開始変性剤としては、アルキルリチウム等のリチウム化合物と、第2級アミン化合物などの窒素含有化合物との反応生成物を使用することができる。窒素含有化合物としては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジブチルアミン、ドデカメチレンイミン、N, N'-ジメチル-N'-トリメチルシリル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルベンジルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジアリルアミン、モルホリン、N-(トリメチルシリル)ピペラジン、N-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン、1, 3-ジトリメチルシリル-1, 3, 5-トリアジナン等が挙げられる。

[0026] なお、開始変性剤の存在下で重合を行う場合、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と、窒素含有化合物とを予め混合することにより開始

変性剤を調製し、その調製物を重合系中に添加して重合を行ってもよい。あるいは、重合系中に、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と、窒素含有化合物とを添加し、重合系中で両者を混合することにより開始変性剤を調製して重合を行ってもよい。

[0027] ランダマイザー（「ビニル含量調整剤」ともいう）は、上記重合により得られる重合体における1, 2-ビニル結合の含有率（ビニル含量）の調整等を目的として用いることができる。ランダマイザーの例としては、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（テトラヒドロフリル）プロパン、2-（2-エトキシエトキシ）-2-メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。ランダマイザーとしては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0028] 重合に使用する有機溶媒としては、反応に不活性な有機溶剤であればよく、例えば、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。中でも、炭素数3～8の炭化水素が好ましく、その具体例としては、例えばn-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、シクロヘキセン等を挙げることができる。なお、有機溶媒としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0029] 溶液重合を用いる場合、反応溶媒中のモノマー濃度は、生産性と重合コントロールの容易性とのバランスを維持する観点から、5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。重合反応の温度は、-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℃であることが特に好ましい。また、重合反

応は、モノマーを実質的に液相に保つのに十分な圧力の下で行うことが好ましい。このような圧力は、重合反応に対して不活性なガスによって反応器内を加圧する等の方法により得ることができる。

[0030] 上記重合により得られる共役ジエン系重合体の 1, 2-ビニル含量（ビニル含量）は、5～70モル%であることが好ましい。ビニル含量が5モル%以上であると、グリップ特性が良好になる傾向があり、70モル%以下であると、良好な耐摩耗性を示す傾向にある。こうした観点から、ビニル含量は、10モル%以上であることがより好ましく、15モル%以上であることが更に好ましい。また、ビニル含量は、60モル%以下であることがより好ましく、50モル%以下であることが更に好ましい。なお、ビニル含量は¹H-NMR装置によって測定した値である。

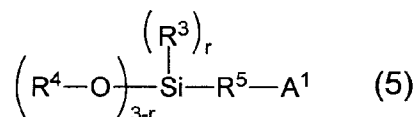
[0031] 上記重合により、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。重合を停止させる際には、活性末端を有する重合体とアルコールや水素とを反応させてもよいが、無機フィラーと相互作用する官能基を有する化合物（以下、「末端変性剤」ともいう）やカップリング剤と反応させてもよい。活性末端を有する共役ジエン系重合体と末端変性剤とを反応させることにより、（A1）重合体として、無機フィラーと相互作用する官能基により重合終了末端が変性された変性共役ジエン系重合体を得ることができる。また、（A1）重合体として、無機フィラー（特にシリカ）と相互作用する官能基が重合末端に導入された重合体を用いることにより、低ヒステリシスロス性能を改善できる点で好適である。中でも特に、（A1）重合体は、アミノ基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、水酸基、チオール基及びヒドロカルビルオキシシリル基よりなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有することが好ましい。なお、本明細書において「活性末端」とは、分子鎖の端に存在する、炭素-炭素二重結合を有するモノマーに由来する構造以外の部分（より具体的には、金属末端）を意味する。

[0032] 末端変性剤としては、無機フィラーと相互作用する官能基を有し、かつ共役ジエン系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

。末端変性剤は、中でも、窒素原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子及びケイ素原子よりなる群から選択される１種の原子を有し、かつ当該原子に活性水素が結合していない化合物を好ましく使用することができる。末端変性剤は特に、アミノ基、炭素－窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、環状エーテル基、環状チオエーテル基、保護された水酸基、保護されたチオール基及びヒドロカルビルオキシシリル基よりなる群から選択される１種以上の官能基を有し、かつ重合活性末端と反応し得る化合物であることが好ましい。アミノ基は、保護された１級アミノ基、保護された２級アミノ基、又は３級アミノ基であることが好ましい。

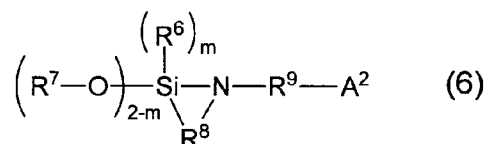
[0033] 末端変性剤としては、下記式（５）で表される化合物及び下記式（６）で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも１種を好ましく使用することができる。

[化3]



（式（５）中、 A^1 は、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも１種の原子を有し、当該原子に活性水素が結合しておらず、かつ R^5 に対して窒素原子、リン原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子、若しくはカルボニル基に含まれる炭素原子で結合する１価の官能基であるか、又は（チオ）エポキシ基である。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基である。 R^5 は、ヒドロカルビレン基である。 r は、０～２の整数である。ただし、 r が２の場合、式中の複数の R^3 は、互いに同一又は異なる。 r が０又は１の場合、式中の複数の R^4 は、互いに同一又は異なる。）

[化4]



（式（６）中、 A^2 は、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選

択される少なくとも1種の原子を有し、当該原子に活性水素が結合しておらず、かつ R^9 に対して窒素原子、リン原子、酸素原子、硫黄原子若しくはケイ素原子で結合する1価の官能基であるか、又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基である。 R^8 は、ヒドロカルビレン基である。 R^9 は、単結合又はヒドロカルビレン基である。 m は0又は1である。ただし、 m が0の場合、式中の複数の R^7 は、互いに同一又は異なる。）

[0034] 上記式(5)及び式(6)において、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 及び A^2 で表されるヒドロカルビル基は、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。

R^5 及び R^9 で表されるヒドロカルビレン基は、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基、炭素数3～20のシクロアルキレン基又は炭素数6～20のアリーレン基が好ましい。

r は、共役ジエン系重合体との反応性を高める観点から、0又は1が好ましい。

A^1 が上記1価の官能基である場合に A^1 が有する、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素からなる群より選択される少なくとも1種の原子、並びに、 A^2 が上記1価の官能基である場合に A^2 が有する、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素からなる群より選択される少なくとも1種の原子は、保護基（例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等）で保護されていてもよい。なお、本明細書において活性水素とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素－水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。保護基とは、 A^1 、 A^2 を重合活性末端に対して不活性な官能基に変換しておく官能基である。（チオ）エポキシ基とは、エポキシ基及びチオエポキシ基を包含する意味である。

[0035] A^1 は、オニウム塩生成剤によってオニウムイオンになり得る基であってもよい。末端変性剤がこのような基（ A^1 ）を有することにより、（A）重合体

に対して優れた形状保持性を付与することができる。A¹の具体例としては、例えば1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、エポキシ基、チオエポキシ基、水酸基の水素原子が保護基によって置換されてなる基、チオール基の水素原子が保護基によって置換されてなる硫黄含有基、ヒドロカルビルオキシカルボニル基等が挙げられる。これらの中でも、シリカとの親和性が良好である点で、窒素原子を有する基であることが好ましく、3級アミノ基、又は1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基であることがより好ましい。

[0036] 末端変性剤の具体例としては、上記式(5)で表される化合物として、例えば、N，N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシラン、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、N，N'，N'-トリス(トリメチルシリル)-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N，N-ジメチル-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0037] 上記式(6)で表される化合物の具体例としては、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)-1，2-アザシロリジン、2，2-ジエトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1，2-アザシロリジン、2，2-ジメトキシ-1-フェニル-1，2-アザシロリジン、1-トリメチルシリル-2，2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-(2，2-ジメトキシ-1，2-アザシロリジン-

1-イル)-N, N-ジエチルエタン-1-アミン、2-(2, 2-ジメトキシ-1, 2-アザシロリジン-1-イル)-N, N-ジメチルエタン-1-アミン、3-(2, 2-ジメトキシ-1, 2-アザシロリジン-1-イル)-N, N-ジエチルプロパン-1-アミン等が挙げられる。末端変性剤としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0038] 上記の末端変性反応は、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共役ジエン系重合体を単離し、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、末端変性反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、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。

[0039] 使用する末端変性剤の量は、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、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子に対して、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。末端変性剤の使用量を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、無機フィラーの分散性を好適に改良することができる。末端変性の際の反応温度は、通常、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℃であることが特に好ましい。変性反応の温度が低いと、重合体溶液の粘度が上昇する傾向がある。また、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。末端変性の際の反応時間は、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。

[0040] なお、(A1)重合体のムーニー粘度の調整等を目的として、末端変性剤を用いた変性反応の前若しくは後、又は末端変性剤による変性反応と同時に、四塩化ケイ素や多官能エポキシ化合物（例えば、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など）等のカップリング剤と、活性末

端を有する共役ジエン系重合体とを反応させてもよい。カップリング剤の使用量は、所望とする（A1）重合体のムーニー粘度や、反応に使用する化合物等に応じて適宜設定できるが、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子に対し、0.01～0.8モル当量とすることが好ましい。カップリング剤としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0041] 続いて、上記で得られた変性又は未変性の共役ジエン系重合体を水添することにより、（A1）重合体を得ることができる。水添反応の方法及び条件は、所望の水素添加率（水添率）の共役ジエン系重合体を得られればよく、いずれの方法及び条件を用いてもよい。水添方法の例としては、チタンの有機金属化合物を主成分とする触媒を水添触媒として使用する方法、鉄、ニッケル、コバルトの有機化合物とアルキルアルミニウム等の有機金属化合物からなる触媒を使用する方法、ルテニウム、ロジウム等の有機金属化合物の有機錯体を使用する方法、パラジウム、白金、ルテニウム、コバルト、ニッケル等の金属を、カーボン、シリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒を使用する方法等がある。各種の方法の中では、チタンの有機金属化合物単独、又はチタンの有機金属化合物とリチウム、マグネシウム、アルミニウムの有機金属化合物とから成る均一触媒（特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報）を用い、低圧、低温の穏和な条件で水添する方法が工業的に好ましい。また、ブタジエンの二重結合への水添選択性も高く、本開示の目的に適している。

[0042] 共役ジエン系重合体の水添は、触媒に不活性であって、かつ共役ジエン系重合体が可溶な溶剤中で実施される。好ましい溶媒としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタンのような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類の単独又はそれらを主成分とする混合物である。

[0043] 水添反応は、一般には共役ジエン系重合体を水素又は不活性雰囲気下、所

定の温度に保持し、攪拌下又は不攪拌下にて水添触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによって実施される。不活性雰囲気とは、水添反応の関与体と反応しない雰囲気を意味し、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等が挙げられる。空気や酸素は、触媒を酸化等して触媒の失活を招くため好ましくない。また、窒素は、水添反応時に触媒毒として作用し、水添活性を低下させるため好ましくない。特に、水添反応器内が水素ガス単独の雰囲気であることが最も好適である。

[0044] 水添された共役ジエン系重合体を得る水添反応プロセスは、バッチプロセス、連続プロセス、それらの組合せのいずれでも用いることができる。また、水添触媒としてチタノセンジアリール系化合物を用いる場合は、単独でそのまま反応溶液に加えてもよいし、不活性有機溶媒の溶液として加えてもよい。触媒を溶液として用いる場合に使用する不活性有機溶媒は、水添反応の関与体と反応しない各種溶媒を用いることができる。好ましくは、水添反応に用いる溶媒と同一の溶媒である。また、触媒の添加量は、水添前の共役ジエン系重合体 100 g 当り 0.02～20 ミリモルである。

[0045] (A1) 重合体は、上記数式 (i) を満たす共役ジエン系重合体である。すなわち、(A1) 重合体は、下記数式 (ii) により規定される値 (以下、「値 α 」ともいう) が 0.75 以上 0.95 以下である。 α を 0.75 以上とすることにより、強度や耐摩耗性が十分に高い架橋体を得ることができる。こうした理由から、 α は 0.78 以上であることが好ましく、0.80 以上であることがより好ましく、0.85 以上であることが更に好ましい。また、 α は、架橋反応を十分に行わせる観点から、0.95 以下である。

数式 (ii) :

$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s)$$

[0046] なお、上記数式 (ii) により規定される値 α は、(A1) 重合体の水添率に相当する。例えば、 α が 0.75 の場合、(A1) 重合体の水添率は 75 % である。 α が 0.95 の場合、(A1) 重合体の水添率は 95 % である。重合体中の水添率は、例えば、水添反応の時間を調整したり、供給する水

素の積算量を制御したりすることにより調整することができる。本明細書において水添率は、 ^1H -NMR装置により測定された値である。

- [0047] (A1) 重合体を得る好ましい方法は、1, 3-ブタジエンを含むモノマーをアルカリ金属化合物の存在下で溶液重合し、得られた重合体溶液をそのまま用いて末端変性反応を行い、次いで水添反応に供する方法であり、工業的にも有用である。この場合、(A1) 重合体は、上記で得られた溶液から溶媒を除去し、重合体を単離することにより得ることができる。重合体の単離は、例えばスチームストリッピング等の公知の脱溶媒方法及び熱処理等の乾燥の操作によって行うことができる。
- [0048] (A1) 重合体の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ である。 M_w が 1.0×10^5 以上であると、得られる架橋体の耐摩耗性及び低燃費性能を十分に高くすることができる。また、重量平均分子量が 2.0×10^6 以下であると、本組成物の加工性を良好にできる点で好適である。(A1) 重合体の重量平均分子量は、より好ましくは 1.1×10^5 以上であり、更に好ましくは 1.2×10^5 以上である。また、(A1) 重合体の重量平均分子量は、より好ましくは 1.5×10^6 以下であり、更に好ましくは 1.2×10^6 以下である。なお、本明細書において、重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（以下、「GPC」ともいう）により測定したポリスチレン換算値であり、全ピークによる重量平均分子量（トータル重量平均分子量）を表す。
- [0049] 氷上グリップ性能に優れた架橋体を得る観点から、(A1) 重合体のガラス転移温度 (T_g) は、 -20°C 以下であることが好ましく、 -30°C 以下であることがより好ましく、 -35°C 以下であることが更に好ましく、 -40°C 以下であることがより更に好ましく、 -45°C 以下であることが特に好ましい。また、(A1) 重合体の T_g は、高強度かつ耐摩耗性が高い架橋ゴムを得る観点から、 -70°C 以上であることが好ましい。本明細書において、重合体の T_g は、ASTM D3418に準拠して示差走査熱量測定 (DSC) 装置により測定した値である。

[0050] 本組成物は、(A) 共役ジエン系重合体として (A 1) 重合体のみを含有していてもよいが、(A 1) 重合体とは異なる重合体、好ましくは未水添の共役ジエン系重合体（以下、「(A 2) 重合体」ともいう）を更に含有していてもよい。(A 2) 重合体としては、天然ゴム (NR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR。例えば、シス-1, 4 結合 90% 以上のハイシス BR、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン (SPB) 含有 BR 等)、イソプレングム (IR)、スチレンイソプレン共重合体ゴム、ブタジエンイソプレン共重合体ゴム等が挙げられる。これらのうち、(A 2) 重合体は、好ましくは NR、BR 及び SBR よりなる群から選択される少なくとも 1 種である。

[0051] (A 2) 重合体は、(A 1) 重合体の製造方法において水添反応を行わない点以外は (A 1) 重合体について説明した方法と同様の方法により製造することができる。(A 2) 重合体を構成するモノマー単位、及び (A 2) 重合体の重量平均分子量や芳香族ビニル化合物単位の含有量、ビニル含量、ガラス転移温度等の各物性値の好ましい範囲については (A 1) 重合体の説明を援用することができる。

[0052] 本組成物中の (A 1) 重合体の含有量は、強度及び耐摩耗性に優れた架橋体を得る観点から、本組成物に含まれる (A) 共役ジエン系重合体の全量に対して、50 質量% 以上であることが好ましい。上記観点から、(A 1) 重合体の含有量は、(A) 共役ジエン系重合体の全量に対して、60 質量% 以上であることがより好ましく、70 質量% 以上であることが更に好ましく、80 質量% 以上であることがより更に好ましい。

[0053] また、(A 1) 重合体の含有量は、重合体組成物に含まれるゴム成分の全量に対して、30 質量% 以上であることが好ましく、40 質量% 以上であることがより好ましく、60 質量% 以上であることが更に好ましく、80 質量% 以上であることがより更に好ましい。(A) 共役ジエン系重合体としては、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0054] なお、本明細書において、重合体組成物に含まれる「ゴム成分」とは、熱

硬化によりゴム弾性を示す硬化物を得ることが可能な重合体をいう。当該硬化物は、室温において小さな力で大きな変形（例えば、室温で伸ばすと2倍以上に伸びる変形）を起こし、力を取り除くと急速にほぼ元の形状に戻る性質を示す。

[0055] <（B）高硬度フィラー>

本組成物に配合される（B）高硬度フィラーは、モース硬度が5以上のフィラーである。このようなフィラーを（A1）重合体と共に重合体組成物に配合することにより、（A1）重合体を含む場合にも氷上グリップ性能の高い加硫ゴムを製造でき、本組成物を、例えば冬用タイヤやオールシーズンタイヤのゴム材料として好ましく適用できる。なお、（B）高硬度フィラーには、後述するシリカは含まれない。

[0056] ここで、モース硬度は、物質の硬さを表す指標の一つであり、標準鉱物により試料を引っ掻いたときの傷の有無により測定される硬度である。標準鉱物としては10種類の鉱物が用いられ、10種類の鉱物のそれぞれに対し硬さに応じて硬度1～硬度10までの整数値が与えられている。なお、モース硬度は、数値が大きいほど、その試料が硬いことを意味する。

[0057] モース硬度が5以上のフィラーを構成する材料の具体例としては、例えば、アスベスト、マンガン、ニッケル、ガラス、角閃石、長石、軽石、酸化鉄、イリジウム、ルテニウム、メノウ、二酸化クロム、ガーネット、石英、ケイ素、クロム、トパーズ、コランダム、酸化ベリリウム、酸化ジルコニウム、タングステン、窒化チタン、炭化タンタル、炭化ジルコニウム、クロム、アルミナ、炭化ケイ素、炭化ホウ素、ホウ化アルミニウム、ダイヤモンド等を挙げることができる。（B）高硬度フィラーの形状は特に限定されず、例えば粒子状、繊維状等が挙げられる。これらのうち、好ましくは粒子状である。

[0058] （B）高硬度フィラーのモース硬度は、氷上グリップ性能の改善効果をより高くできる点で、6以上が好ましく、7以上がより好ましく、8以上が更に好ましく、9～10であることが特に好ましい。本組成物に配合する（B

）高硬度フィラーは、中でも、アルミナ、炭化ケイ素、炭化ホウ素、ホウ化アルミニウム、及びダイヤモンドよりなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましく、アルミナ、炭化ケイ素、炭化ホウ素及びダイヤモンドよりなる群から選択される少なくとも１種であることが特に好ましい。

[0059] （Ｂ）高硬度フィラーが粒子である場合、その平均粒子径は、本開示の効果が得られる限り特に限定されない。（Ｂ）高硬度フィラーの平均粒子径は、本組成物を用いて得られる加硫ゴムの強度低下を抑制する観点から、 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。こうした観点から、（Ｂ）高硬度フィラーの平均粒子径は、 $300\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下がより更に好ましい。また、（Ｂ）高硬度フィラーの平均粒子径は、氷上グリップ性能の改善効果を十分に高くする観点から、 $2\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。なお、（Ｂ）高硬度フィラーの平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定される値である。

[0060] （Ｂ）高硬度フィラーは、熱伝導率が $10\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上である物質により構成されていることが好ましい。こうした高硬度かつ高熱伝導性の物質からなるフィラーを本組成物に配合することにより、氷上ウェット性能の改善効果をより高めることができる。この観点から、（Ｂ）高硬度フィラーの熱伝導率は、 $20\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上がより好ましく、 $30\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上が更に好ましく、 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上がより更に好ましい。高硬度かつ高熱伝導性を有する点で、（Ｂ）高硬度フィラーとして炭化ケイ素及びダイヤモンドのうち少なくとも一方を特に好ましく用いることができる。

[0061] 本組成物における（Ｂ）高硬度フィラーの含有量は、本開示の効果が得られる限り特に限定されない。（Ｂ）高硬度フィラーの含有量は、本組成物に含まれるゴム成分の量（すなわち、（Ａ）共役ジエン系重合体と他のゴム成分との合計量） 100 質量部に対して、 1 質量部以上であることが好ましい。（Ｂ）高硬度フィラーの含有量が上記範囲にあると、良好な氷上グリップ

性能を発現する架橋体を得ることができる点で好適である。こうした観点から、(B) 高硬度フィラーの含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、2 質量部以上がより好ましく、5 質量部以上が更に好ましい。また、架橋体の強度及び耐摩耗性の低下を抑制する観点から、(B) 高硬度フィラーの含有量は、ゴム成分の全量 100 質量部に対して、50 質量部以下が好ましく、40 質量部以下がより好ましく、30 質量部以下が更に好ましく、25 質量部以下がより更に好ましい。(B) 高硬度フィラーとしては、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0062] <その他の成分>

本組成物は (A) 共役ジエン系重合体及び (B) 高硬度フィラーに加え、更に以下の成分を含有してもよい。

[0063] ・熱膨張性成分

本組成物は、得られる架橋体の氷上グリップ性能を更に高めること等を目的として、発泡剤、熱膨張性マイクロカプセル及び熱膨張性黒鉛よりなる群から選択される少なくとも 1 種の熱膨張性成分（以下、「(C) 熱膨張性成分」ともいう）を更に含有してもよい。本組成物が (C) 熱膨張性成分を含有する場合、加硫後のゴム表面に形成される表面凹凸によって氷上摩擦力の向上を図ることが可能となる。このため、(C) 熱膨張性成分が配合された本組成物は、冬用タイヤ及びオールシーズンタイヤの製造用として特に好適である。

[0064] 発泡剤としては特に限定されず、有機系発泡剤、無機系発泡剤等の種々の化学発泡剤を用いることができる。これらの具体例としては、無機系発泡剤として、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム等を；有機系発泡剤として、例えば、ジアゾアミンベンゼン、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル又はバリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ系発泡剤、N, N' - ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ系発泡剤、p, p' - オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド又はヒドラゾジカルボンアミ

ド等のヒドラジド系発泡剤等が挙げられる。また、有機系発泡剤として、アゾ化合物やニトロソ化合物、ヒドラジド化合物、炭酸水素塩等の化学発泡成分と樹脂との複合体材料である化学発泡剤含有樹脂を使用してもよい。

[0065] 本組成物の調製に使用する発泡剤は市販品により入手することができる。具体的には、製品名で、セルパウダーF-10、同F-35、同F-35L、同F-50、セルラーD、ビニホールAC、同AZ、ネオセルボン（以上、永和化成工業社製）；セルマイクA、セルマイクA-1、セルマイクAN、セルマイクC、セルマイクS、セルマイクSX、セルマイクSX-H（以上、三協化成社製）；スポンジペーストNo4（大内新興化学工業社製）；ユニフォームAZ（大塚化学社製）等が挙げられる。また、本組成物に発泡剤を配合する場合、発泡助剤を併用してもよい。発泡助剤としては、例えば、永和化成工業社製のセルペーストシリーズ、三協化成社製のセルトンシリーズ等が挙げられる。

[0066] 熱膨張性マイクロカプセルは、熱可塑性樹脂により形成された外殻の内部に熱膨張性物質（例えば、脂肪族炭化水素）を含有する成分である。このような熱膨張性マイクロカプセルとしては、製品名で、例えば、マイクロスフェアF-50D、F-85D、同F100D（以上、松本油脂製薬社製）；EXPANCEL 091DU-80、同092DU-120（以上、エクспанセル社製）等が挙げられる。

[0067] 熱膨張性黒鉛は、熱により気化する物質を層間に内包する粒子である。このような熱膨張黒鉛としては従来公知のものを使用できる。熱膨張性黒鉛の市販品としては、例えば、グラフカード160-50N、同160-80N（以上、巴工業社製）等の市販品が挙げられる。

[0068] 本組成物中の（C）熱膨張性成分の量は、本開示の効果が得られる限り特に限定されるものではない。氷上グリップ性能の改善効果を十分に得る観点から、（C）熱膨張性成分の含有量は、本組成物の全量に対して、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。また、架橋体の製造に際し欠陥の発生を抑制する観点か

ら、(C)熱膨張性成分の含有量は、本組成物の全量に対して、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。なお、(C)熱膨張性成分としては、これらのうちの1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0069] ・他のゴム成分

本組成物は、ゴム成分として(A)共役ジエン系重合体のみを含有していてもよい。また、本組成物は、(A)共役ジエン系重合体に加えて、本開示の効果を損なわない範囲において、(A)共役ジエン系重合体とは異なるゴム成分(以下、「他のゴム成分」ともいう)を含有していてもよい。かかる他のゴム成分の種類は特に限定されないが、例えば、ハロゲン化ブチルゴム等が挙げられる。他のゴム成分の配合量は、重合体組成物に含まれるゴム成分(すなわち、(A)共役ジエン系重合体及び他のゴム成分)の合計量に対して、好ましくは60質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下である。

[0070] ・シリカ等

本組成物は、シリカ及びカーボンブラックよりなる群から選択される少なくとも1種(以下、「シリカ等」ともいう)を含むことが好ましい。シリカは、静動比及び良好な低ヒステリシスロス特性が得られる点で好ましく、カーボンブラックは、重合体組成物及び加硫ゴムの強度の改善効果が高い点で好ましい。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)、コロイダルシリカ等が挙げられ、中でも湿式シリカが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト等が挙げられ、中でもファーネスブラックが好ましい。

[0071] 本組成物において、シリカ及びカーボンブラックの合計量は、重合体組成物に含まれるゴム成分100質量部に対して、40~150質量部であることが好ましい。シリカ等の配合量が40質量部以上であると、加硫ゴムの強度を良好にする効果を十分に得ることができる点で好ましい。また、シリカ

等の配合量が150質量部以下であると、加硫ゴムの耐摩耗性を十分に確保できる点で好ましい。シリカ等の配合量は、ゴム成分の全量100質量部に対して、好ましくは50質量部以上であり、より好ましくは55質量部以上である。また、シリカ等の配合量は、ゴム成分の全量100質量部に対し、好ましくは150質量部以下であり、より好ましくは140質量部以下である。

[0072] ・架橋剤

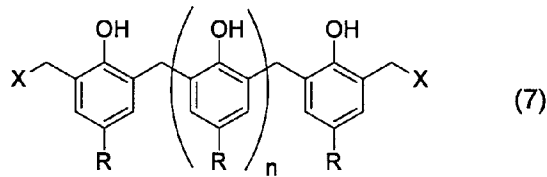
本組成物は、架橋剤を含有することが好ましい。使用する架橋剤の種類は特に限定されない。架橋剤の具体例としては、有機過酸化物、フェノール樹脂、硫黄、硫黄化合物、p-キノン、p-キノンジオキシムの誘導体、ビスマレイミド化合物、エポキシ化合物、シラン化合物、アミノ樹脂、ポリオール、ポリアミン、トリアジン化合物、金属石鹸等を挙げることができる。これらのうち、使用する架橋剤は、有機過酸化物、フェノール樹脂及び硫黄よりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。なお、架橋剤としては、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0073] 有機過酸化物としては、例えば、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキセン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-イソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド等を挙げることができる。

[0074] フェノール樹脂としては、例えば、下記式(7)で表されるp-置換フェノール系化合物、o-置換フェノール・アルデヒド縮合物、m-置換フェノール・アルデヒド縮合物、臭素化アルキルフェノール・アルデヒド縮合物等を挙げることができる。これらの中でも、p-置換フェノール系化合物が好ましい。なお、p-置換フェノール系化合物は、アルカリ触媒の存在下における、p-置換フェノールとアルデヒド（好ましくは、ホルムアルデヒド）

との縮合反応により得ることができる。

[化5]



(式(7)中、Xは、ヒドロキシル基、ハロゲン化アルキル基又はハロゲン原子である。Rは、炭素数1～15の1価の飽和炭化水素基である。nは、0～10の整数である。)

[0075] フェノール樹脂の市販品としては、製品名「タッキロール201」(アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製)、製品名「タッキロール250-1」(臭素化率4%の臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製)、製品名「タッキロール250-111」(臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製)、製品名「PR-4507」(群栄化学工業社製)、製品名「ST137X」(ローム&ハース社製)、製品名「スミライトレジンPR-22193」(住友デュレズ社製)、製品名「タマノル531」(荒川化学工業社製)、製品名「SP1059」、製品名「SP1045」、製品名「SP1055」、製品名「SP1056」(以上、スケネクタディ社製)、製品名「CRM-0803」(昭和ユニオン合成社製)を挙げることができる。これらの中でも、「タッキロール201」を好ましく使用することができる。

[0076] 架橋剤の配合量は、重合体組成物に含まれるゴム成分の合計100質量部に対して、0.01～20質量部とすることが好ましく、0.1～15質量部とすることがより好ましく、0.5～10質量部とすることが更に好ましい。

[0077] ・樹脂成分

本組成物には、ゴム成分と共に樹脂成分が更に配合されてもよい。樹脂成分の種類は特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。樹脂成分を配合する場合、その配

合量は、重合体組成物に含まれるゴム成分の全量100質量部に対して、好ましくは1～50質量部、より好ましくは5～40質量部である。

[0078] 本組成物には、上記した成分の他に、タイヤ用、ホース用、防振用、ベルト用等の各種用途の加硫ゴムを得るための重合体組成物において一般に使用される各種添加剤を配合することができる。当該添加剤としては、例えば、老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤、硫黄、加硫促進剤等が挙げられる。これら各添加剤の配合量は、本開示の効果を損なわない範囲において、添加剤の種類に応じて適宜選択することができる。

[0079] 《架橋体及びタイヤ》

本開示の架橋体は、上記重合体組成物を架橋処理することにより得ることができる。架橋体としてゴム成形品を得る場合、通常、重合体組成物を所定形状に成形した後、架橋処理を行う。ゴム成形品の製造は、常法に従い行うことができる。例えば、タイヤの製造は、上述した重合体組成物を、ロールやミキサー等の混合機で混合し、所定の形状に成形したものを常法に従い所定の位置に配して加硫成形する。これにより、トレッド及びサイドウォール的一方又は両方が形成され、空気入りタイヤを得ることができる。

[0080] 本開示の架橋体（具体的には加硫ゴム）は、機械的強度に優れていることから、各種ゴム成型品に適用することができる。具体的には、タイヤのトレッド、サイドウォール用の材料；産業機械用や設備用などのロール、防振ゴム類；ダイヤフラム、ラジエータホース、エアーホース等の各種ホース及びホースカバー類；パッキン、ガスケット、ウェザーストリップ、オーリング、オイルシール等のシール類；動力伝達用ベルトなどのベルト類；ライニング、ダストブーツ、ワイヤーハーネス、靴底等の材料として用いることができる。これらの中でも、タイヤ用部材、防振用部材、ベルト用部材、ロール用部材、ホース用部材、ワイヤーハーネス用部材及び靴底用部材として好適であり、タイヤ用部材、防振用部材、ロール用部材及びベルト用部材として更に好適である。

[0081] また、本開示の架橋体は、高強度及び高い耐摩耗性を発現することに加え

、氷上グリップ性能に優れていることから、タイヤ用部材に特に適している。また、本開示の架橋体は、タイヤ用部材の中でも特に、冬用タイヤ及びオールシーズンタイヤに適している。中でも特に、タイヤのトレッド及びサイドウォールのうち一方又は両方の材料として好適である。

実施例

[0082] 以下、本開示を実施例に基づいて具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0083] [結合スチレン含量 (質量%)] : 400MHzの¹H-NMR装置により求めた。

[ビニル含量 (モル%)] : 400MHzの¹H-NMR装置により求めた。

[水添率 (%)] 及び [α] : 500MHzの¹H-NMR装置により求めた。

。

[1stピーク分子量] : ゲルパーミエーションクロマトグラフ (HLC-8120GPC (製品名 (東ソー社製))) を使用して下記の測定条件により得られたGPC曲線の最大ピークの頂点に相当する保持時間から、ポリスチレン換算で求めた。

[トータル重量平均分子量] : ゲルパーミエーションクロマトグラフ (HLC-8120GPC (製品名 (東ソー社製))) を使用して下記の測定条件により得られたGPC曲線から、ポリスチレン換算で求めた。

(GPCの測定条件)

カラム ; 製品名「GMHXL」 (東ソー社製) 2本

カラム温度 ; 40℃

移動相 ; テトラヒドロフラン

流速 ; 1.0ml / 分

サンプル濃度 ; 10mg / 20ml

[ガラス転移温度 T_g (℃)] : ASTM D3418に準拠して示差走査

熱量測定（DSC）装置により測定した。

[0084] <水添触媒の製造>

〔触媒Eの合成〕

攪拌機、滴下漏斗を備えた1 L容量の三つ口フラスコを乾燥窒素で置換し、無水テトラヒドロフラン200 ml及びテトラヒドロフルフリルアルコール0.2モルを加えた。その後、*n*-ブチルリチウム/シクロヘキサン溶液（0.2モル）を三つ口フラスコ中に15℃にて滴下して反応を行い、テトラヒドロフルフリルオキシリチウムのテトラヒドロフラン溶液を得た。

次に、攪拌機、滴下漏斗を備えた1 L容量の三つ口フラスコを乾燥窒素で置換し、ビス（ η 5-シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド49.8 g（0.2モル）及び無水テトラヒドロフラン250 mlを加えた。そして、上記記載の方法により得られたテトラフルフリルオキシリチウムのテトラヒドロフラン溶液を室温攪拌下にて約1時間で滴下した。約2時間後、赤褐色液を濾過し、不溶部をジクロロメタンで洗浄した。

その後、ろ液及び洗浄液を合わせて減圧下にて溶媒を除去することにより、触媒E〔ビス（ η 5-シクロペンタジエニル）チタニウム（テトラヒドロフルフリルオキシ）クロライド〕（「〔クロロビス（2,4-シクロペンタジエニル）チタン（IV）テトラヒドロフルフリルアルコキシド〕」ともいう。）を得た。なお、収率は95%であった。

[0085] <共役ジエン系重合体の製造>

〔製造例1：共役ジエン系重合体A-1の合成〕

窒素置換された内容積50リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン25900 g、テトラヒドロフラン26 g、スチレン1273 g、1,3-ブタジエン2361 gを仕込んだ。反応器内容物の温度を45℃に調整した後、*n*-ブチルリチウム（39 mmol）を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は80℃に達した。

重合転化率が99%に達したことを確認した後、ブタジエン111 gを追

加し（追添ブタジエン）、更に5分重合させ、重合体を含む反応液を得た。得られた反応液に四塩化ケイ素2 mmolを加えて10分間反応させ、さらにN,N-ジメチル-3-（トリエトキシシリル）プロピルアミン28 mmolを加え、20分間反応させた。

次いで、反応液を80℃以上にして系内に水素を導入した後、ジエチルアルミニウムクロライドを3.2 g、触媒E 2.4 g、n-ブチルリチウム（15 mmol）を加え、水素圧0.7 MPa以上を保つようにして、所定の水素積算値となるまで水素を供給して水添反応させた後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水添共役ジエン系重合体を含む重合体溶液を得た。

得られた重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを1.4 g添加した。次いで、pH調整剤であるアンモニアによりpH 8.5（ガラス電極法による、80℃におけるpH）に調整した水溶液（温度：80℃）を脱溶媒槽に入れ、更に上記重合体溶液を加え（重合体溶液100質量部に対して、上記水溶液1000質量部の割合）、脱溶媒槽の液相の温度95℃で2時間スチームストリッピング（スチーム温度：190℃）を行うことにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、共役ジエン系重合体A-1を得た。得られた共役ジエン系重合体A-1の分析値を表2に示す。共役ジエン系重合体A-1の1stピーク分子量は 2.0×10^4 、重量平均分子量（トータル重量平均分子量）は 3.4×10^4 、水添率は93%（ $\alpha = 0.93$ ）、ガラス転移温度は-34℃であった。

[0086] [製造例2～7、9：共役ジエン系重合体A-2～A-7、A-9の合成]

使用する原料を表1に記載のとおり変更し、水素供給量を変更した以外は製造例1と同様にして重合を行い、共役ジエン系重合体A-2～A-7、A-9をそれぞれ得た。共役ジエン系重合体A-2～A-7、A-9の分析値を表2に示す。

[0087] [製造例8：共役ジエン系重合体A-8の合成]

窒素置換された内容積50リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン25900g、テトラヒドロフラン26g、スチレン1273g、1,3-ブタジエン2361gを仕込んだ。反応器内容物の温度を45℃に調整した後、n-ブチルリチウム(39mmol)を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は80℃に達した。

重合転化率が99%に達したことを確認した後、ブタジエン111gを追加し(追添ブタジエン)、更に5分重合させ、重合体を含む反応液を得た。得られた反応液に四塩化ケイ素2mmolを加えて10分間反応させ、さらにN,N-ジメチル-3-(トリエトキシシリル)プロピルアミン28mmolを加え、20分間反応させた。次いで、反応液を80℃以上にして系内に水素を導入した後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、共役ジエン系共重合体を含む重合体溶液を得た。

得られた重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを1.4g添加した。次いで、pH調整剤であるアンモニアによりpH8.5(ガラス電極法による、80℃におけるpH)に調整した水溶液(温度:80℃)を脱溶媒槽に入れ、更に上記重合体溶液を加え(重合体溶液100質量部に対して、上記水溶液1000質量部の割合)、脱溶媒槽の液相の温度95℃で2時間スチームストリッピング(スチーム温度:190℃)を行うことにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、共役ジエン系重合体A-8を得た。得られた共役ジエン系重合体A-8の1stピーク分子量は 2.0×10^4 、重量平均分子量(トータル重量平均分子量)は 3.4×10^4 であり、ガラス転移温度は-40℃であった。なお、共役ジエン系重合体A-8は、水添率=0%、 $\alpha=0$ である。

[0088]

[表1]

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9
重合体名	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
重合処方 溶媒									
：シロハサリ	(g)								
ビニル含量調整剤									
：テトラヒドロフラン	(g)								
重合剤A-									
：A-1	(g)								
：A-2	(g)								
：追添加剤	(g)								
重合開始剤									
：n-ブチルリチウム	(mmol)								
：化合物A	(mmol)								
アミン系変性剤									
：化合物B	(mmol)								
加水分解剤									
：化合物C	(mmol)								

[0089] 表1中、化合物の略称は以下の化合物を表す。

化合物A：ピペリジン

化合物B：N，N-ジメチル-3-（トリエトキシシリル）プロピルアミン

化合物C：四塩化ケイ素

表1中、「-」は、該当する欄の化合物を使用しなかったことを表す。

[0090]

[表2]

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9
重合体名	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
結合スチレン含量 (wt%)	34	20	10	10	20	10	40	34	34
ビニル含量 (モル%)	27	35	35	30	33	24	48	27	27
水添率 (%)	93	95	92	88	89	87	87	0	60
α	0.93	0.95	0.92	0.88	0.89	0.87	0.87	0	0.60
1stピーク分子量 (万)	20	21	22	20	21	20	19	20	20
重量平均分子量 (万)	34	32	38	30	32	30	28	34	37
ガラス転移温度 (°C)	-34	-46	-52	-52	-45	-48	-28	-40	-33

[0091] <重合体組成物の製造及び特性評価>

[実施例 1 ～ 18 及び比較例 1 ～ 7]

温度制御装置を付属したプラストミル（内容量 250cc）を使用し、1

段目の混練として、充填率72%、回転数60rpmの条件で、表3及び表4の配合処方により、共役ジエン系重合体、(B)高硬度フィラー、シリカ、シランカップリング剤、伸展油、ステアリン酸、酸化亜鉛、老化防止剤を混練した。次いで、2段目の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、表3及び表4の配合処方により、(C)熱膨張性成分、硫黄、加硫促進剤を混練した。これを成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫し、加硫ゴムを得た。加硫ゴムを用いて、以下の(1)～(4)の特性評価を実施した。なお、各実施例及び比較例において使用した共役ジエン系重合体、(B)高硬度フィラー及び(C)熱膨張性成分の種類及び割合は表3及び表4に記載のとおりである。なお、比較例6、7では、(B)高硬度フィラーに代えて、モース硬度が5未満のフィラー(B-7、B-8)を配合した。表3及び表4の数値は、各成分の配合割合(質量部)を表す。

[0092] <<特性評価>>

(1) 引張強度

加硫ゴムを測定用試料として、JIS K 6251:2010に準拠して引張試験を行った。ここでは、試験サンプルとしてダンベル状3号形を用いて、破断時の応力(TB)及び破断時の伸び(EB)を室温で測定した。TB及びEBの数値が大きいほど破断強度が大きく、材料の機械的強度が高く良好であることを示す。評価は、TBの値により行い、比較例2のTBの値が100となるように規格化した値により結果を示した。

[0093] (2) 硬度変化

熱老化前、熱老化後の各加硫ゴムシートからなる各試験片について、JIS K 6253に準拠して測定した。熱老化前後の硬度の差が3未満のものをA、3以上6未満のものをB、6以上のものをCとする三段階で評価した。なお「熱老化」とは、新品の加硫ゴムについてJIS K 6257:2010に準じて熱老化(100℃、70時間)を実施し、熱老化された加硫ゴムを得る工程のことをいう。

[0094] (3) 氷上グリップ性能(初期)

直径50mm、厚さ10mmの加硫ゴム（熱老化前の加硫ゴム）を測定用試料とし、固定した氷上に押し付けて、 -2°C の環境で、面圧を $12\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、サンプル回転主速度を $20\text{cm}/\text{秒}$ で回転させるときに生じる摩擦力をロードセルで検出し、動摩擦係数 μ を算出した。評価は動摩擦係数 μ により行い、比較例2の動摩擦係数 μ が100となるように規格化した値により結果を示した。

[0095] (4) 氷上グリップ性能（経時に伴う性能低下抑制についての評価）

熱老化後（ 100°C 、70時間）の加硫ゴムシートからなる試験片について、上記の（3）氷上グリップ性能と同様の方法で熱老化後の動摩擦係数 μ^* を算出した。熱老化前後の氷上グリップ性能の差が3未満のものをA、3以上6未満のものをB、6以上のものをCとする三段階で評価した。

実施例1～18及び比較例1～7の特性評価の結果を表3及び表4に示す。

[0096]

[表3]

配合処方	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
A成分 (共役ジエン系重合体)	A-1 (100)	A-2 (100)	A-3 (100)	A-4 (100)	A-5 (100)	A-6 (100)	A-7 (100)	A-4 (100)	A-4 (100)	A-4 (100)	A-4 (100)	A-4 (100)	A-4 (100)
B成分 (フラー)	B-4 (15)	B-4 (15)	B-4 (15)	B-4 (15)	B-4 (15)	B-4 (15)	B-4 (15)	B-1 (15)	B-2 (15)	B-3 (15)	B-5 (15)	B-4 (30)	B-4 (5)
C成分 (熱膨張性成分)													
シリカ *1)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
シランカップリング剤 *2)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
伸張油 *3)	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
老化防止剤 *4)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤CZ *5)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤D *6)	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
発泡助剤 *7)													
イオウ	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
評価													
引張強度	156	164	168	162	147	156	137	162	156	154	142	130	157
硬度変化	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
氷上グリップ性能 (初期)	108	111	113	115	113	110	106	111	115	111	112	106	107
氷上グリップ性能 (経時)	A	A	A	B	B	B	A	B	B	B	B	B	A

[0097] [表4]

配合処方	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
A成分 (共役ジエン系重合体)	A-4 (100)	A-4 (100)	A-4 (100)	A-4 (100)	A-4 (100)	A-7 (100)	A-8 (100)	A-9 (100)	A-9 (100)	A-9 (100)	A-9 (100)	A-9 (100)
B成分 (フィラー)	B-4 (15)	B-4 (15)	B-4 (15)	B-4 (15)	B-4 (15)				B-4 (15)	B-6 (15)	B-7 (15)	B-8 (15)
C成分 (熱膨張性成分)	C-1 (3)	C-2 (3)	C-3 (3)	C-4 (3)	C-5 (3)							
シリカ *1)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
シランカップリング剤 *2)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
伸展油 *3)	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
老化防止剤 *4)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤CZ *5)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤D *6)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
発泡助剤 *7)			3.0									
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
評価												
引張強度	143	140	147	141	144	155	100	103	94	88	90	91
硬度変化	A	A	A	A	A	B	C	C	C	C	C	C
氷上グリップ性能 (初期)	125	123	122	121	124	92	100	98	109	96	92	93
氷上グリップ性能 (経時)	A	A	A	A	A	B	C	C	C	C	C	C

[0098] 表3及び表4中、B成分及びC成分の詳細は以下のとおりである。

B-1：アルミナ、製品名「60P1」、住友化学社製、モース硬度9

B-2：ナノダイヤモンド混合物、Carbodeon社製のBlendグレード（ナノダイヤモンド含有率30質量%、モース硬度10）

B-3：炭化ケイ素、製品名「デンシックウルトラファイDU A-4」、昭和電工社製、モース硬度9

B-4：炭化ケイ素、製品名「SICF 900」、Akzo Nobel社製、モース硬度9

B-5：炭化ホウ素、製品名「炭化ホウ素粉末、 $-50\mu\text{m}$ 」、富士フィルム和光純薬社製、モース硬度9

B-6：グラスファイバー、日本板硝子社製、モース硬度5

B-7：水酸化アルミニウム、製品名「C-301N」、住友化学社製、モース硬度3

B-8：窒化ホウ素、製品名「ショウビーエヌUHP-1」、昭和電工社製、モース硬度2

C-1：化学発泡剤、製品名「セルマイクAN」、三協化成社製

C-2：化学発泡剤含有樹脂（発泡粒子）、製品名「セルパウダーF50」、永和化成工業社製

C-3：化学発泡剤、製品名「セルラーD」、永和化成工業社製

C-4：熱膨張性マイクロカプセル、製品名「マイクロスフェアF100D」、永和化成工業社製

C-5：膨張黒鉛、製品名「グラフカード160-50N」、巴工業社製

なお、B-1～B-6は（B）高硬度フィラーに相当し、C-1～C-5は（C）熱膨張性成分に相当する。

[0099] 表3及び表4中、使用した各成分*1)～*7)の詳細は以下のとおりである。

*1) ローディア社製 ZEOSIL 1165MP

*2) エボニック社製 Si75

* 3) J X日鉱日石エネルギー社製 プロセスオイル T-D A E

* 4) 精工化学社製 オゾノン 6 C

* 5) 大内新興化学工業社製 ノクセラー C Z

* 6) 大内新興化学工業社製 ノクセラー D

* 7) 永和化成工業社製 セルペースト 1 0 1

表 3 及び表 4 中、括弧内の数値は、重合体組成物を調製した際の配合量（質量部）を表す。

[0100] 表 3 及び表 4 に示すように、（A）共役ジエン系重合体として水添率が 75%以上である（A 1）重合体と、モース硬度が 5 以上である（B）高硬度フィラーとを含有する重合体組成物（実施例 1～18）は、引張強度が 130 以上と高く、氷上グリップ性能（初期）も 105 以上であり良好であった。また、実施例 1～18 の重合体組成物は、硬度及び氷上グリップ性能の両方において経時に伴う性能低下が抑制されており、評価は「A」又は「B」と優れていた。さらに、（C）熱膨張性成分を含む重合体組成物（実施例 14～18）については、引張強度が 140 以上と高く、かつ、氷上グリップ性能（初期）が 120 以上と極めて良好であり、また経時に伴う性能低下も抑制されており、（C）熱膨張性成分を含まない実施例 4 と対比してより優れた特性を有するといえる。

[0101] これに対し、（A）重合体を含有し、（B）高硬度フィラーを含有しない比較例 1～3 は、引張強度か又は氷上グリップ性能（初期）が 100 以下であり不良であった。また、水添率が 60%の水添共役ジエン系重合体を用いた比較例 4、5 は、（B）高硬度フィラーを配合したものの、得られた加硫ゴムの強度が低く、また経時に伴う性能低下の評価についても実施例 1～18 より劣っていた。さらに、水添率が 60%の水添共役ジエン系重合体を用い、かつ（B）高硬度フィラーに代えてモース硬度が 3 又は 2 のフィラーを配合した比較例 6、7 についても強度が低く、その他の評価については「C」であり、実施例 1～18 よりも性能が劣っていた。

[0102] 以上の結果から、（A 1）重合体と（B）高硬度フィラーとを含有する重

合体組成物によれば、強度が高く、氷上グリップ性能に優れ、かつ経時に伴う性能低下（特に、経時に伴う氷上グリップ性能の低下）が抑制された加硫ゴムを得ることができることが明らかとなった。

請求の範囲

[請求項1]

(A) 共役ジエン系重合体、及び、
(B) モース硬度が5以上であるフィラー、

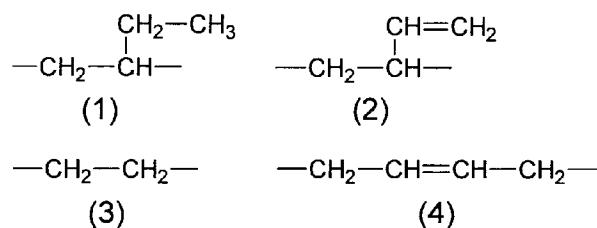
を含有し、

前記(A) 共役ジエン系重合体は、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重合体中の構成比(モル比)をそれぞれp、q、r、sとしたとき、下記数式(i)の条件を満たす重合体である(A1)重合体を含む、重合体組成物。

数式(i)：

$$0.75 \leq (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \leq 0.95$$

[化1]



[請求項2]

前記(A) 共役ジエン系重合体中の前記(A1)重合体の割合が50質量%以上である、請求項1に記載の重合体組成物。

[請求項3]

前記(A1)重合体のガラス転移温度が、−40℃以下である、請求項1又は2に記載の重合体組成物。

[請求項4]

前記(A1)重合体におけるゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載の重合体組成物。

[請求項5]

前記(B)フィラーは、アルミナ、炭化ケイ素、炭化ホウ素及びダイヤモンドよりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか一項に記載の重合体組成物。

- [請求項6] (C) 発泡剤、熱膨張性マイクロカプセル及び熱膨張性黒鉛よりなる群から選択される少なくとも1種を更に含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の重合体組成物。
- [請求項7] シリカ及びカーボンブラックよりなる群から選択される少なくとも1種を更に含有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の重合体組成物。
- [請求項8] 更に架橋剤を含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の重合体組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の重合体組成物を用いて得られる架橋体。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか一項に記載の重合体組成物によりトレッド及びサイドウォール的一方又は両方が形成されたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B60C 1/00**(2006.01)i; **C08L 9/00**(2006.01)i; **C08K 3/013**(2018.01)i; **C08K 3/04**(2006.01)i; **C08K 3/36**(2006.01)i

FI: C08L9/00; C08K3/013; C08K3/36; C08K3/04; B60C1/00 A; B60C1/00 B

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)

C08L9/00-9/10; C08K3/00-3/40; C08K5/00-5/59; B60C1/00

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 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
Y	WO 2020/203984 A1 (JSR CORP.) 08 October 2020 (2020-10-08) claims, paragraphs [0006], [0051], [0052], [0056]-[0058], [0067], tables 2, 3	1-10
Y	JP 60-137946 A (TOYO GOMU KOGYO KK) 22 July 1985 (1985-07-22) page 1, right column, lines 7-14	1-10
Y	JP 2019-19202 A (BRIDGESTONE CORP.) 07 February 2019 (2019-02-07) paragraphs [0032], [0054]	1-10
Y	JP 2015-221854 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 10 December 2015 (2015-12-10) paragraph [0052]	6-10

☐ 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 December 2021

Date of mailing of the international search report

11 January 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/044032

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/203984	A1	08 October 2020	(Family: none)	
JP	60-137946	A	22 July 1985	(Family: none)	
JP	2019-19202	A	07 February 2019	(Family: none)	
JP	2015-221854	A	10 December 2015	US 2017/0183483	A1
				paragraph [0116]	
				CN 106459507	A
				WO 2015/178485	A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B60C 1/00(2006.01)i; C08L 9/00(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i FI: C08L9/00; C08K3/013; C08K3/36; C08K3/04; B60C1/00 A; B60C1/00 B														
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）） C08L9/00-9/10; C08K3/00-3/40; C08K5/00-5/59; B60C1/00 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
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												
Y	WO 2020/203984 A1 (JSR株式会社) 08.10.2020 (2020-10-08) 請求の範囲, [0006], [0051]-[0052], [0056]-[0058], [0067], 表2-3	1-10												
Y	JP 60-137946 A (東洋ゴム工業株式会社) 22.07.1985 (1985-07-22) 第1頁右欄第7-14行目	1-10												
Y	JP 2019-19202 A (株式会社ブリヂストン) 07.02.2019 (2019-02-07) [0032], [0054]	1-10												
Y	JP 2015-221854 A (横浜ゴム株式会社) 10.12.2015 (2015-12-10) [0052]	6-10												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 21.12.2021	国際調査報告の発送日 11.01.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 長岡 真 4J 5277 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/044032

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/203984	A1	08.10.2020	(ファミリーなし)	
JP	60-137946	A	22.07.1985	(ファミリーなし)	
JP	2019-19202	A	07.02.2019	(ファミリーなし)	
JP	2015-221854	A	10.12.2015	US 2017/0183483	A1
				[0116]	
				CN 106459507	A
				WO 2015/178485	A1