

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-8081
(P2022-8081A)

(43)公開日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(51)国際特許分類			F I		テーマコード (参考)			
C 0 8 L	53/02	(2006.01)	C 0 8 L	53/02	3 D 1 3 1			
C 0 8 L	9/06	(2006.01)	C 0 8 L	9/06	4 J 0 0 2			
C 0 8 K	3/22	(2006.01)	C 0 8 K	3/22	4 J 1 0 0			
C 0 8 L	15/00	(2006.01)	C 0 8 L	15/00				
C 0 8 C	19/02	(2006.01)	C 0 8 C	19/02				
			審査請求	未請求	請求項の数	15	O L (全44頁)	最終頁に続く
(21)出願番号			特願2021-80754(P2021-80754)		(71)出願人			000000033
(22)出願日			令和3年5月12日(2021.5.12)					旭化成株式会社
(31)優先権主張番号			特願2020-110779(P2020-110779)					東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号
(32)優先日			令和2年6月26日(2020.6.26)		(74)代理人			100079108
(33)優先権主張国・地域又は機関			日本国(JP)					弁理士 稲葉 良幸
					(74)代理人			100109346
								弁理士 大貫 敏史
					(74)代理人			100117189
								弁理士 江口 昭彦
					(74)代理人			100134120
								弁理士 内藤 和彦
					(72)発明者			荒木 祥文
								東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号
								旭化成株式会社内
					(72)発明者			安本 敦
								最終頁に続く

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

(57)【要約】

【課題】コールドフローし難く、耐熱劣化が起こりにくいゴム組成物のベール成形体を得る。

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

アルミニウム(B)と、

を、含有し、

2ppm アルミニウム(B)の含有量 200ppm、

であるゴム組成物のベール成形体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

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

を、含有し、

2 ppm アルミニウム (B) の含有量 200 ppm である、
ゴム組成物のベール成形体。

【請求項 2】

前記ゴム状重合体 (A) が、
共役ジエン系重合体の水素添加物、及びエチレンと共役ジエン単量体との共重合体の水素添加物からなる群より選ばれる少なくともいずれかである、
請求項 1 に記載のベール成形体。

10

【請求項 3】

前記ゴム組成物が、周期表の 3 族及び / 又は 4 族の金属 (C) を 120 ppm 以下、
さらに含有する、
請求項 1 又は 2 に記載のベール成形体。

【請求項 4】

ゴム状重合体 (A) が、ビニル芳香族単量体単位を、5 質量% 以上含有する、
請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のベール成形体。

20

【請求項 5】

ゴム状重合体 (A) が、窒素原子を含有する、
請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のベール成形体。

【請求項 6】

ゴム状重合体 (A) のカラム吸着 GPC 法で測定される変性率が、40 質量% 以上である、
請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のベール成形体。

【請求項 7】

前記ゴム組成物が、ゴム用軟化剤 (D) を 30 質量% 以下、さらに含有する、
請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のベール成形体。

30

【請求項 8】

前記ゴム組成物が、水分を、0.05 質量% 以上 1.5 質量% 以下含有する、
請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のベール成形体。

【請求項 9】

前記ゴム組成物が、リチウムを 2 ppm 以上 60 ppm 以下含有する、
請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のベール成形体。

【請求項 10】

前記アルミニウム (B) の含有量の 90 質量% 以上が酸化アルミニウム及び / 又は水酸化アルミニウムである、
請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載のベール成形体。

40

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載のベール成形体の製造方法であって、
ゴム状重合体 (A) を溶液中で重合する工程と、
前記ゴム状重合体 (A) を含む溶液に、アルミニウム (B) を添加してゴム組成物を得る工程と、
前記ゴム組成物を成形する工程と、
を、有する、ベール成形体の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載のベール成形体の製造方法であって、
トリメチルアルミニウム及び / 又はトリエチルアルミニウムを用いて調製した水素添加触

50

媒を用いた水素添加反応によりゴム状重合体（Ａ）を得る工程と、
前記ゴム状重合体（Ａ）を成形する工程と、
を、有する、ベール成形体の製造方法。

【請求項１３】

前記ゴム状重合体（Ａ）を含む溶液から、スチームストリッピングによって溶媒を除去する工程を有する、

請求項１１又は１２に記載のベール成形体の製造方法。

【請求項１４】

請求項１乃至１０のいずれか一項に記載のベール成形体のゴム組成物と、
架橋剤と、

10

を、含有し、

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

架橋用ゴム組成物。

【請求項１５】

請求項１乃至１０のいずれか一項に記載のベール成形体のゴム組成物を含有する、タイヤ用トレッド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

20

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

【背景技術】

【０００２】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【０００３】

【特許文献１】国際公開第２０１９／１５１１２６号

【特許文献２】国際公開第２０１９／１５１１２７号

【特許文献３】国際公開第２０１９／０７８０８３号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかしながら、上述したような従来提案されている、エチレン構造を有し架橋可能な不飽和基を導入したゴム状重合体を含有するゴム組成物は、当該ゴム組成物の成形体がコールドフローし形状が変化し易かったり、ゴム組成物が製造中に熱劣化したり、さらに成形金型が汚染し易かったり、ベール成形体からゴム組成物が剥離し易かったり、ベール成形体に包装シートが密着し難かったりするという問題点を有している。

40

【０００５】

そこで、本発明においては、コールドフローし難く、熱劣化が起こりにくい、ゴム組成物のベール成形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】

【０００６】

本発明者らは、上述した従来技術の課題を解決するために、鋭意研究検討した結果、特定構造のゴム状重合体を含有するゴム組成物のベール成形体において、アルミニウム含有量を所定の範囲に特定することにより、ベール成形体がコールドフローし難く、製造中に熱

50

劣化し難くなることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は以下の通りである。

【 0 0 0 7 】

〔 1 〕

ヨウ素価が 1 0 ~ 2 5 0 であり、エチレン構造 3 質量 % であり、かつ、ビニル芳香族単量体ブロック < 1 0 質量 % であるゴム状重合体 (A) と、

アルミニウム (B) と、

を、含有し、

2 p p m アルミニウム (B) の含有量 2 0 0 p p m である、

ゴム組成物のベール成形体。

10

〔 2 〕

前記ゴム状重合体 (A) が、

共役ジエン系重合体の水素添加物、及びエチレンと共役ジエン単量体との共重合体の水素添加物からなる群より選ばれる少なくともいずれかである、前記〔 1 〕に記載のベール成形体。

〔 3 〕

前記ゴム組成物が、周期表の 3 族及び / 又は 4 族の金属 (C) を 1 2 0 p p m 以下、

さらに含有する、前記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載のベール成形体。

〔 4 〕

ゴム状重合体 (A) が、ビニル芳香族単量体単位を、 5 質量 % 以上含有する、前記〔 1 〕

20

乃至〔 3 〕のいずれかーに記載のベール成形体。

〔 5 〕

ゴム状重合体 (A) が、窒素原子を含有する、前記〔 1 〕乃至〔 4 〕のいずれかーに記載のベール成形体。

〔 6 〕

ゴム状重合体 (A) のカラム吸着 G P C 法で測定される変性率が、 4 0 質量 % 以上である、前記〔 1 〕乃至〔 5 〕のいずれかーに記載のベール成形体。

〔 7 〕

前記ゴム組成物が、ゴム用軟化剤 (D) を 3 0 質量 % 以下、さらに含有する、前記〔 1 〕

乃至〔 6 〕のいずれかーに記載のベール成形体。

30

〔 8 〕

前記ゴム組成物が、水分を、 0 . 0 5 質量 % 以上 1 . 5 質量 % 以下含有する、前記〔 1 〕乃至〔 7 〕のいずれかーに記載のベール成形体。

〔 9 〕

前記ゴム組成物が、リチウムを 2 p p m 以上 6 0 p p m 以下含有する、前記〔 1 〕乃至〔 8 〕のいずれかーに記載のベール成形体。

〔 1 0 〕

前記アルミニウム (B) の含有量の 9 0 質量 % 以上が酸化アルミニウム及び / 又は水酸化アルミニウムである、前記〔 1 〕乃至〔 9 〕のいずれかーに記載のベール成形体。

〔 1 1 〕

40

前記〔 1 〕乃至〔 1 0 〕のいずれかーに記載のベール成形体の製造方法であって、

ゴム状重合体 (A) を溶液中で重合する工程と、

前記ゴム状重合体 (A) を含む溶液に、アルミニウム (B) を添加してゴム組成物を得る工程と、

前記ゴム組成物を成形する工程と、

を、有する、ベール成形体の製造方法。

〔 1 2 〕

前記〔 1 〕乃至〔 1 0 〕のいずれかーに記載のベール成形体の製造方法であって、

トリメチルアルミニウム及び / 又はトリエチルアルミニウムを用いて調製した水素添加触媒を用いた水素添加反応によりゴム状重合体 (A) を得る工程と、

50

前記ゴム状重合体（Ａ）を成形する工程と、
を、有する、ベール成形体の製造方法。

〔１３〕

前記ゴム状重合体（Ａ）を含む溶液から、スチームストリッピングによって溶媒を除去する工程を有する、前記〔１１〕又は〔１２〕に記載のベール成形体の製造方法。

〔１４〕

前記〔１〕乃至〔１０〕のいずれかーに記載のベール成形体のゴム組成物と、
架橋剤と、
を、含有し、

前記架橋剤を、ゴム成分１００質量部に対して、０．１質量部以上２０質量部以下含有する、架橋用ゴム組成物。 10

〔１５〕

前記〔１〕乃至〔１０〕のいずれかーに記載のベール成形体のゴム組成物を含有する、タイヤ用トレッド。

【発明の効果】

【０００８】

本発明によれば、コールドフローし難く、熱劣化が起こりにくいゴム組成物のベール成形体 が得られる。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

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

なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施することができる。

【００１０】

〔ゴム組成物のベール成形体〕

本実施形態のゴム組成物のベール成形体は、
ヨウ素価が１０～２５０であり、エチレン構造 ３質量％であり、かつ、ビニル芳香族単量体ブロック＜１０質量％であるゴム状重合体（Ａ）と、
アルミニウム（Ｂ）と、
を、含有し、

２ｐｐｍ アルミニウム（Ｂ）の含有量 ２００ｐｐｍである、ゴム組成物のベール成形体である。

上記構成を有することにより、コールドフローし難く、製造中や保管時及び加工時に熱劣化し難いゴム組成物のベール成形体 が得られる。

【００１１】

（ゴム状重合体（Ａ））

本実施形態のベール成形体を構成するゴム組成物（以下、本実施形態のゴム組成物と記載する。）に含まれるゴム状重合体（Ａ）は、ヨウ素価が１０～２５０であり、エチレン構造 ３質量％であり、かつ、ビニル芳香族単量体ブロック＜１０質量％であるゴム状重合体である。 40

【００１２】

<ヨウ素価>

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

ヨウ素価は、架橋のしやすさの観点で、１０以上である。１５以上が好ましく、３０以上がより好ましく、５０以上がさらに好ましく、７０以上がさらに好ましい。

一方、ゴム状重合体（Ａ）の耐候性の観点で、２５０以下である。２００以下が好ましく、１５０以下がより好ましく、１１０以下がさらに好ましく、８０以下がさらに好ま 50

しい。

ヨウ素価は、「J I S K 0 0 7 0 : 1 9 9 2」に記載の方法に準じて測定することができる。

ヨウ素価は、対象となる物質 1 0 0 g と反応するハロゲンの量をヨウ素のグラム数に換算して表す値であるため、ヨウ素価の単位は「g / 1 0 0 g」である。

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

10

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

【0 0 1 3】

<エチレン構造の含有量>

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

エチレン構造が3質量%以上であると機械的強度が優れる。エチレン構造は好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。

20

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

エチレン構造が90質量%以下であることにより本実施形態のゴム組成物のシート状又はブロック状成形体への成形性や、ゴム弾性に優れたものとなる。

ゴム状重合体（A）中のエチレン構造は、エチレン単量体を共重合体して得られるエチレン構造や、共役ジエン単量体を重合後に水素添加して得られるエチレン構造等、様々な態様を含む。例えば、1,4-ブタジエン単位が水素添加した場合は、二つのエチレン構造が得られ、1,4-イソプレン単位が水素添加された場合は、一つのプロピレン構造と一つのエチレン構造が得られる。

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

30

【0 0 1 4】

<ビニル芳香族単量体ブロック含有量>

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

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

ビニル芳香族単量体ブロック含有量が10質量%未満であると、本実施形態のゴム組成物のベール成形体への成形性や、ベール成形体の計量時の切断性が優れたものとなる傾向にある。ビニル芳香族単量体ブロック含有量は、7質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。

40

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

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

50

に記載されているように、NMRを用いてスチレン単位の連鎖を測定すること等の公知の方法で測定することができる。

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

【0015】

<ゴム状重合体(A)に不飽和基を含有させる単量体単位>

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

10

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

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

ゴム状重合体(A)中の共役ジエン単量体単位やミルセン等の不飽和基を有する単量体単位の含有量が2質量%以上であると、架橋のしやすさの観点で優れる。

ゴム状重合体(A)中の共役ジエン単量体単位の含有量はより好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは6質量%以上である。

また、共役ジエン単量体単位やミルセン等の不飽和基を有する単量体単位の含有量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である。この場合、耐候性や耐経年劣化性が優れる。

20

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

【0016】

(アルミニウム(B))

本実施形態のゴム組成物は、アルミニウム(B)を含有し、そのゴム組成物中の含有量は2ppmアルミニウム(B)200ppmである。

本実施形態のゴム組成物中のアルミニウムの含有量(B)は、ゴム組成物のバール成形体のコールドフロー性の観点で、2ppm以上である。4ppm以上が好ましく、6ppm以上がより好ましく、10ppmがさらに好ましい。

30

一方、本実施形態のゴム組成物の耐熱劣化性の観点で、200ppm以下である。80ppm以下が好ましく、40ppm以下がより好ましく、25ppm以下がさらに好ましい。

アルミニウム(B)が含有することによって、コールドフローが抑制できる理由は、アルミニウムを含有する化合物が微粒子状に分散し、かつ微粒子化する過程で、ゴム状重合体(A)の分子と絡み合うことにより、ゴム組成物中で物理架橋点として働き、コールドフローが抑制されるためであると考えられる。

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

40

【0017】

(ゴム状重合体(A)の好適な構造)

<水素添加重合体>

ゴム状重合体(A)は、少なくとも共役ジエン単量体を重合又は共重合した共役ジエン系重合体中の二重結合の一部又は大部分を水素化(水素添加)した水素添加重合体であることが好ましく、少なくともエチレンと共役ジエン単量体とを共重合した共重合体の水素添加物であることがより好ましい。

ゴム状重合体(A)中の不飽和基は、共役ジエン単量体単位を含むことが好ましい。すな

50

わち、ゴム状重合体（Ａ）の製造工程において、少なくとも共役ジエン単量体を重合又は共重合した後に重合体中の二重結合の一部又は大部分を水素化（水素添加）する際、共役ジエン単量体単位のうち、所定のヨウ素価となるように水素添加せずに残した共役ジエン単量体単位が含まれるようにすることが好ましく、また、少なくともエチレンと共役ジエン単量体を共重合する場合は、所定のヨウ素価となるように共役ジエン単量体単位を重合体に含有するように共重合することが好ましい。

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

本実施形態のゴム組成物のベール成形体に含まれるゴム状重合体（Ａ）は、ベール成形体の取り扱い性や架橋物とした際の引張特性や耐熱性、耐候性の観点から、ランダム共重合体の水添物であることが好ましい形態である。具体的に、ランダム共重合体の水添物をベール成形体とした場合には、ブロック共重合体の場合よりも、ベールの解砕性の観点から優れている。

【００１８】

< ビニル芳香族単量体単位の含有量 >

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

一方、ベール成形体の計量時の切断性、溶媒除去工程におけるゴム状重合体の凝集し難さ、ゴム組成物中の金属量の調整のし易さ、及びタイヤトレッドに用いた際の省燃費性や耐摩耗性の観点から、ゴム状重合体（Ａ）中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、４５質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましく、２５質量％以下がさらに好ましい。

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

ゴム状重合体（Ａ）のビニル芳香族単量体単位の含有量は、後述する実施例に記載する方法により測定でき、重合工程におけるビニル芳香族単量体の添加量を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

【００１９】

（ゴム組成物中のアルミニウム（Ｂ））

本実施形態のゴム組成物中のアルミニウム（Ｂ）は、ゴム状重合体（Ａ）の製造時における触媒残渣であることが好ましい。

ゴム状重合体（Ａ）が、共役ジエン単量体を重合した後に水素添加して得られるゴム状重合体の場合は、アルミニウム（Ｂ）は、製造で用いる水素添加触媒成分の残渣であることが好ましく、ゴム状重合体（Ａ）が、エチレンと共役ジエン単量体を共重合して得られるゴム状重合体の場合は、アルミニウム（Ｂ）は、製造で用いる重合触媒成分の残渣であることが好ましい。

また、本実施形態のゴム組成物中のアルミニウム（Ｂ）は、着色のしにくさや製造工程における乾燥しやすさの観点から、８０質量％以上が酸化アルミニウム及び／又は水酸化アルミニウムであることが好ましく、８５質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましい。

【００２０】

ゴム状重合体（Ａ）の製造時に用いる水素添加触媒成分としては、ゴム組成物中の金属量を所望の値に制御し易い観点から、例えば、特開平１－２７５６０５号公報、特開平２－１７２５３７号公報、特開平４－９６９０４号公報、特開平０８－３３８４６号公報、特開平０８－４１０８１号公報、国際公開第２０１４－０４６０１６号公報、国際公開第２０１４－０４６０１７号公報、国際公開第２０１４－０６５２８３号公報、国際公開第２０１７－０９０７１４号公報、国際公開第２０１７－０９０７１４号公報に記載されてい

10

20

30

40

50

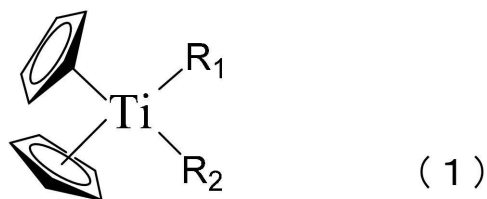
る Ti 化合物とアルミニウム化合物を混合又は反応したものが好ましい。

【 0 0 2 1 】

前記 Ti 化合物としては、下記式 (1) のチタノセンが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

【 化 1 】



10

【 0 0 2 3 】

(前記式 (1) 中、 R_1 、 R_2 は、 $C_1 \sim C_{12}$ の炭化水素基、アリーロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン基、及びカルボニル基からなる群より選択された基を表し、 R_1 、 R_2 は同一でも異なってもよい。)

【 0 0 2 4 】

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

20

経済性の観点から、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がより好ましい。

【 0 0 2 5 】

前記アルミニウム化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、トリフェニルアルミニウム、トリ (2 - エチルヘキシル) アルミニウム、(2 - エチルヘキシル) アルミニウムジクロリド、メチルアルミノキサン、水素化ジイソブチルアルミニウム、及びエチルアルミノキサンが好ましいものとして挙げられる。

30

また、アルミニウム化合物としては、水素添加触媒の活性を高める観点及びアルミニウム含有量を制御する観点から、トリメチルアルミニウム及び / 又はトリエチルアルミニウムを用いることが好ましい。アルミニウム化合物としてトリメチルアルミニウム及び / 又はトリエチルアルミニウムを選択することにより、水素添加反応の助触媒としての効率が高く、さらには、重合溶液中のチタン / アルミニウムの含有比率を制御し易いという利点も得られる。

40

【 0 0 2 6 】

ゴム状重合体 (A) の製造時に用いる重合触媒成分としては、本実施形態のゴム組成物中の金属量を所望の値に制御し易い観点から、例えば、国際公開第 2 0 1 9 / 0 7 8 0 8 3 号公報、国際公開第 2 0 1 9 / 1 1 1 4 9 6 号公報、国際公開第 2 0 1 9 / 1 4 2 5 0 1 号公報、国際公開第 2 0 1 9 / 1 7 1 6 7 9 号公報、国際公開第 2 0 1 9 / 2 1 6 1 0 0 号公報に記載されているランタノイド元素を有する化合物とアルミニウム化合物を混合したものが好ましい。

ランタノイド元素の中では、希土類元素化合物、例えばガドリニウム化合物が好ましい。

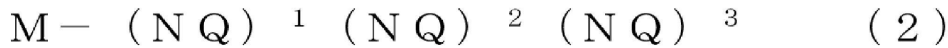
当該ガドリニウム化合物としては、下記式 (2) で表される希土類元素化合物において、

50

式(2)中のMがガドリニウムの化合物が好ましい。

【0027】

【化2】



【0028】

前記式(2)で表される希土類元素化合物中、Mは、ランタノイド元素、スカンジウム、イットリウムから選択される少なくとも一種であり、NQ¹、NQ²及びNQ³は、アミノ基であり、同一であっても異なってもよい、
但し、式(2)は、M-N結合を有する化合物ある。

10

【0029】

前記式(2)で表される希土類元素化合物は、M-N結合を3つ有する化合物により構成される。

M-N結合を3つ有することにより、各結合が化学的に等価となるため構造が安定的なものとなる。

前記式(2)において、NQが表すアミド基としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2,6-ジ-tert-ブチルフェニルアミド基、2,6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2,6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基等のアリールアミド基；ピストリメチルシリルアミド基等のピストリアルキルシリルアミド基が挙げられる。

20

前記式(2)で表される希土類元素化合物としては、高い重合速度の観点から、トリス[ビス(トリメチルシリル)アミド]ガドリニウム(Gd[N(Si(CH₃)₃)₂]₃)が好ましい。

【0030】

重合触媒成分を構成するアルミニウム化合物は、上述した水素添加触媒のアルミニウム化合物と同じものが挙げられる。

30

【0031】

ゴム状重合体(A)の製造時に添加する、上述した触媒成分等のアルミニウム化合物は、アルミニウム金属換算量で、本実施形態のゴム組成物の耐熱劣化性や、ベール成形体の耐酸化劣化性や、経済性の観点で、300ppm以下が好ましい。200ppm以下がより好ましく、100ppmさらに好ましく、80ppm以下がさらに好ましい。

ゴム状重合体(A)の製造時の触媒成分の添加量に関しては、反応温度が高い方が反応速度が速くなるが、反応温度を高くすると触媒成分の失活を考慮して添加量を増加させる必要があり、ゴム組成物中の金属量が増加する。よって、本実施形態のゴム組成物中の金属量を低減化するために、触媒成分の添加量を削減する観点から、反応温度は100以下とすることが好ましく、90以下がより好ましい。

40

【0032】

(ゴム組成物中の金属、窒素原子等)

本実施形態のゴム組成物は、アルミニウム以外の金属として、周期表の3族及び/又は4族の金属(C)を、120ppm以下の量で含有することが好ましい。

本実施形態のゴム組成物の成形時の成形金型の耐汚染性の観点から、3ppm以上が好ましく、10ppm以上がより好ましく、15ppm以上がさらに好ましい。

周期表の3族及び/又は4族の金属(C)の存在によって、成形金型の汚染が抑制できる理由は、ベビーパウダーの効果のように、金型との接触面に金属粒子が存在することで、重合体の金型への密着が緩和されると想定される。

50

一方、ゴム組成物のベール成形体からのゴム組成物の剥離し難さや、ベール成形体への包装シートの密着性の観点から、120ppm以下が好ましい。100ppm以下がより好ましく、50ppm以下がさらに好ましく、30ppm以下がさらにより好ましい。周期表の3族及び/又は4族の金属(C)の含有量に好ましい上限を設定することで、金属粒子が介在しすぎてゴム組成物が脆くなることを抑制し、ゴム組成物の剥離抑制の効果が得られる。

【0033】

ゴム組成物中に含まれる周期表の3族及び/又は4族の金属(C)は、ゴム状重合体(A)の製造時に用いる水素添加触媒や重合触媒の残渣であることが好ましい。周期表の3族及び/又は4族の金属(C)は、周期表の3族の金属及び4族の金属の合計量、周期表の3族の金属又は4族の金属の合計量である。

10

周期表の3族の金属としては、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタノイド(La-Lu)、アクチノイド(Ac-Lr)が挙げられる。

また、周期表の4族の金属としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ラザホージウムが挙げられる。好ましくは、水素添加触媒や重合触媒の成分として用いられるこれらの金属である。さらに、周期表の3族からはランタノイドがより好ましく、このうちガドリニウムがさらに好ましい。周期表の4族としてはチタンがより好ましい。

【0034】

ゴム状重合体(A)は、ゴム状重合体(A)の製造コストや、タイヤに用いた時の省燃費性や柔軟性の観点から、また製造可能な構造の自由度の観点から、共役ジエン単量体を重合した後に水素添加して得ることが好ましい。

20

すなわち、重合工程で前記重合触媒に基づく金属、水素添加工程で前記水素添加触媒に基づく金属が含有される。

【0035】

本実施形態のゴム組成物は、アルミニウム以外の金属として、リチウムを含有することができる。

本実施形態のゴム組成物中のリチウムの含有量は、ゴム組成物の耐色変化性の観点から、60ppm以下が好ましく、50ppm以上がより好ましく、40ppm以下がさらに好ましく、30ppm以下がさらにより好ましい。

一方、架橋した時の引張伸びの観点から、2ppm以上が好ましく、5ppm以上がより好ましく、10ppm以上がさらに好ましい。

30

水素添加工程後に、溶液から脱溶剤、乾燥する工程の条件の調整は、アルミニウム(B)の含有量や、リチウムの含有量に影響する。よって、リチウムの含有量が好ましい範囲になるように、脱溶剤及び/又は乾燥工程の条件を設定することは、好ましい態様であり、脱溶剤及び/又は乾燥工程の条件を調整することにより、リチウムの含有量を上記数値範囲に制御できる。

【0036】

周期表の3族及び/又は4族の金属(C)や、リチウムの含有量は、リチウムを含有する重合開始剤、水素添加触媒あるいは重合触媒の添加量や、後述する重合溶媒から溶媒を除去する工程における条件等を調整することにより制御することができる。

40

【0037】

反応温度を高く設定すると反応速度が速くなるため、生産効率が上がり易い観点から好ましいが、重合開始剤、重合触媒、水素添加触媒のいずれも高温では失活し易いため、反応温度を高く設定すると、前記失活する量を考慮して、添加すべき重合開始剤、重合触媒及び/又は水素添加触媒の量を増加させる必要が生じる傾向にある。かかる点に鑑み、本実施形態のゴム組成物中に含まれるリチウムを少なくするためには、反応温度は低めに設定し、失活量を低減化させ、添加すべき量を調整することが好ましい。具体的には、反応温度は100以下が好ましく、90以下がより好ましい。

【0038】

本実施形態のゴム組成物中のアルミニウム(B)や周期表の3族及び/又は4族の金属(C)

50

C)の含有量は、それぞれの元素の量であるものとする。

水素添加触媒や重合触媒の残渣であるアルミニウム(B)や周期表の3族及び/又は4族の金属(C)は、ゴム組成物中で微分散し、また、特定が難しい金属化合物や複合体になり、ゴム組成物の物性に影響を与える可能性がある。

本実施形態のゴム組成物中の金属、金属化合物、及び複合体の粒子径に関しては、成形金型を汚染し難くし、ベール成形体からゴム組成物が剥離し難くし、架橋用ゴム組成物をシートにした時の平滑性を良好にする特性バランスの観点から、前記粒子の体積総量100vol%のうち、60vol%以上が、0.1~100μmであることが好ましい。さらに、80vol%以上が上記数値範囲であることがより好ましい。

ゴム組成物中の金属、金属化合物、及び複合体の粒子径は、金属、金属化合物、又は複合体を含有するゴム組成物を、不活性溶媒に溶解して得られる重合体溶液をレーザー回折式の粒度分布計で分析することで測定できる。

【0039】

ゴム状重合体(A)は、ゴム組成物のベール成形体からのゴム組成物の耐剥離性や、タイヤにした時の省燃費性の観点から、スズ原子又は窒素原子を含有することが好ましい。窒素原子を含有することがより好ましい。

【0040】

ゴム状重合体(A)は、シリカを用いたタイヤに製造する際のシリカの分散性の観点から、ゴム状重合体(A)のカラム吸着GPC法で測定される変性率が、40質量%以上であることが好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。本明細書中、「変性率」は、ゴム状重合体(A)の総量に対する窒素原子含有官能基を有する重合体の質量比率を表す。

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

【0041】

ゴム状重合体(A)が、共役ジエン系重合体の水素添加物の場合は、重合生産性や高い変性率やタイヤにした時の耐摩耗性及び省燃費性の観点から、スズ原子又は窒素原子を含有するカップリング剤を用いて、スズ原子又は窒素原子をゴム状重合体(A)に導入する方法を実施することが好ましく、窒素原子を含有するカップリング剤を用いて窒素を導入する方法を実施することがより好ましい。

【0042】

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。

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

【0043】

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

10

20

30

40

50

(3 - ジメトキシメチルシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、及び 2 - エトキシ、2 - エチル - 1 - (3 - ジエトキシエチルシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、トリス (3 - トリメトキシシリルプロピル) アミン、トリス (3 - メチルジメトキシシリルプロピル) アミン、トリス (3 - トリエトキシシリルプロピル) アミン、トリス (3 - メチルジエトキシシリルプロピル) アミン、トリス (トリメトキシシリルメチル) アミン、トリス (2 - トリメトキシシリルエチル) アミン、及びトリス (4 - トリメトキシシリルブチル) アミン、テトラキス [3 - (2 , 2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - 1 , 3 - プロパンジアミン、テトラキス (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。

【 0 0 4 4 】

ゴム状重合体 (A) が、エチレンと共役ジエン単量体を共重合して製造されるものである場合は、本実施形態のゴム組成物において、含有金属量を所望の値に制御しやすい利点がある。

また、本実施形態のゴム組成物をタイヤに用いた時の省燃費性や耐摩耗性や柔軟性の観点から、ゴム状重合体 (A) は、スズ原子、窒素原子、及びや珪素原子の少なくともいずれかを含有することが好ましい。

ゴム状重合体 (A) の製造性の観点から、重合反応の転化率が 1 0 0 % 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、スズ原子、窒素原子、及びや珪素原子の少なくともいずれかを導入する方法を実施することが好ましい。

スズ原子、窒素原子又はスズ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。

【 0 0 4 5 】

(ゴム状重合体 (A) 、ゴム組成物の物性)

< ガラス転移温度 >

ゴム状重合体 (A) のガラス転移温度は、タイヤにした時の引張強度の観点から、- 9 0 以上が好ましく、- 8 0 以上がより好ましく、- 7 5 以上がさらに好ましい。

一方、タイヤ製造時のシートの耐切れ性やタイヤにした時の柔軟性の観点から、- 1 5 以下が好ましく、- 3 0 以下がより好ましく、- 4 0 以下がさらに好ましい。

ガラス転移温度については、I S O 2 2 7 6 8 : 2 0 0 6 に従い、所定の温度範囲で昇温しながら D S C 曲線を記録し、D S C 微分曲線のピークトップ (I n f l e c t i o n p o i n t) をガラス転移温度とする。

【 0 0 4 6 】

< 重量平均分子量 >

ゴム状重合体 (A) の重量平均分子量は、本実施形態のゴム組成物のベール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、1 5 万以上が好ましく、2 0 万以上がより好ましい。

一方、ゴム組成物を架橋用ゴム組成物にした時の加工性の観点から、1 0 0 万以下が好ましく、6 0 万以下がより好ましく、5 0 万以下がさらに好ましい。

ゴム状重合体 (A) の分子量分布 (= 重量平均分子量 / 数平均分子量) は、本実施形態のゴム組成物をタイヤに使用した時の省燃費性の観点から、2 . 0 以下が好ましく、1 . 8 以下がより好ましく、1 . 6 以下がさらに好ましい。

一方、本実施形態のゴム組成物を架橋用ゴム組成物にした時の加工性の観点から、1 . 0 5 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、後述する実施例に記載する方法により測定することができる。

【0047】

<ムーニー粘度>

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

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

10

一方、ゴム状重合体(A)や本実施形態のゴム組成物の生産性、充填剤等を配合した樹脂組成物としたときの加工性の観点から、170以下が好ましく、150以下がより好ましく、130以下がさらに好ましく、110以下がさらにより好ましい。

ムーニー粘度は、ISO289に規定されている方法により測定することができる。

【0048】

(ゴム用軟化剤(D))

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

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

20

ゴム状重合体(A)の分子量が高い場合、例えば重量平均分子量が100万を超える場合は、ゴム用軟化剤(D)の含有量を15~30質量%とすることが好ましい。一方、充填剤を配合してゴム組成物とする場合は、充填剤の配合量の自由度を広げる観点から、ゴム用軟化剤(D)の含有量は、1~15質量%であることが好ましい。これにより配合物調製時の加工性改良の効果が得られる。

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

30

【0049】

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

ゴム用軟化剤としては、加工性や生産性や経済性の観点から、伸展油が好ましい。

ゴム用軟化剤を本実施形態のゴム組成物に添加する方法としては、以下の方法に限定されないが、ゴム用軟化剤(D)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。

【0050】

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

40

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

【0051】

[ベール成形体の製造方法]

本実施形態のベール成形体の製造方法は、ゴム状重合体(A)を溶液中で重合する工程と

50

、前記ゴム状重合体（Ａ）を含む溶液に、アルミニウム（Ｂ）を添加してゴム組成物を得る工程と、前記ゴム組成物を成形する工程とを有する。

アルミニウム（Ｂ）は、上述したように、重合工程における触媒や、水素添加工程における触媒を用いることにより、ゴム組成物中に含有させることができる。

【００５２】

共役ジエン単量体を重合又は共重合した後に水素添加する方法としては、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、や国際公開第 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が好ましい。

10

【００５３】

重合工程で用いる共役ジエン単量体としては、１，３ - ブタジエン、イソプレン、２，３ - ジメチル - １，３ - ブタジエン、１，３ - ペンタジエン、３ - メチル - １，３ - ペンタジエン、１，３ - ヘキサジエン、及び １，３ - ヘプタジエンが挙げられる。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。

【００５４】

20

重合単量体としては、必要に応じて共役ジエン単量体や、エチレン以外の他の単量体を用いることができる。

他の単量体としては、特に限定されないが、タイヤにした時の機械強度の観点から、ビニル芳香族単量体が好ましい。

ビニル芳香族単量体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、スチレン、p - メチルスチレン、 α - メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、（４ - ビニルベンジル）ジメチルアミノエチルエーテル、N，N - ジメチルアミノエチルスチレン、N，N - ジメチルアミノメチルスチレン、３級アミノ基含有ジフェニルエチレン（例えば、１ - （４ - N，N - ジメチルアミノフェニル） - １ - フェニルエチレン）等が挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、スチレンが好ましい。

30

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。

重合単量体としては、前記共役ジエン単量体、ビニル芳香族単量体以外にも、必要に応じてその他の単量体を用いることができる。

その他の単量体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸、 α ， β - 不飽和ニトリル化合物、 α - オレフィン（ブチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキセン等）、エチレン、ミルセン、エチリデンノルボルネン、イソプロピリデンノルボルネン、シクロペンタジエン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【００５５】

40

ゴム状重合体（Ａ）が、エチレンと共役ジエン単量体との共重合体である場合、エチレンと共役ジエン単量体を共重合体する方法としては、例えば、国際公開第 2019 / 078083 号公報、国際公開第 2019 / 171679 号公報、国際公開第 2019 / 142501 号公報に記載されている方法が好ましい。種々の添加剤や条件のもとに、配位重合で、エチレン、共役ジエン単量体、必要に応じて、他の単量体を添加して共重合する方法が好ましい。

共役ジエン単量体としては、上述した共役ジエン単量体を用いることができる。

他の単量体としては、特に限定されないが、タイヤに用いた時の破壊強度や省燃費性やウェットスキッド抵抗性や耐摩耗性のバランスの観点から、ビニル芳香族単量体又は非共役ポリエン化合物単量体を含有することが好ましい。

50

ビニル芳香族単量体としては、上述したビニル芳香族単量体を用いることができる。

重合単量体としては、共役ジエン単量体、エチレン、ビニル芳香族単量体以外にも、必要に応じてその他の単量体を用いることができる。

その他の単量体としては、上述したその他の単量体を用いることができる。

【0056】

ゴム状重合体(A)の製造時に、重合触媒や水素添加触媒として、アルミニウム化合物を添加する場合、当該アルミニウム化合物の金属換算量は、最終的に得られるゴム状重合体(A)中のアルミニウム含有量として、2ppm以上200ppmになるようにする。

ゴム状重合体(A)の重合性を良好なものとし、かつ、重合後の工程で含有量を調整し易い観点から、ゴム状重合体(A)の製造時に添加するアルミニウム化合物(金属換算量)は、5ppm以上300ppm未満が好ましく、20ppm以上250ppm以下がより好ましく、35ppm以上220ppm以下がさらに好ましく、45ppm以上200ppm未満がさらにより好ましい。

10

また、ゴム状重合体(A)の製造時に、重合触媒や水素添加触媒として、周期表の3族及び/又は4族の金属化合物を添加する場合、これらの添加量(金属換算量)は、最終的に得られるゴム状重合体(A)中の、周期表の3族及び/又は4族の金属(C)の含有量として好ましい範囲である120ppm以下になるようにすることが好ましく、3ppm以上120ppm以下になるようにすることがより好ましい。

ゴム状重合体(A)の重合性を良好なものとし、かつ、重合後の工程で含有量を調整し易い観点から、ゴム状重合体(A)の製造時に添加する3族及び/又は4族の金属化合物の添加量(金属換算量)は、6ppm以上200ppm以下が好ましく、15ppm以上140ppm以下がより好ましく、20ppm以上120ppm以下がさらに好ましい。

20

【0057】

ゴム状重合体(A)の製造工程において、共役ジエン単量体を重合又は共重合した後に水素添加する場合は、水素添加前の共役ジエン系重合体の共役ジエン単量体単位のビニル結合量は、ゴム状重合体(A)の生産性やタイヤにした時の高いウェットスキッド抵抗性の観点から、10mol%以上が好ましく、20mol%以上がより好ましい。

また、タイヤに用いた時の機械強度の観点から、75mol%以下が好ましく、60mol%以下がより好ましく、45mol%以下がさらに好ましく、30mol%以下がさらにより好ましい。

30

ビニル結合量は、後述する実施例に記載の方法により測定できる。

重合工程や水素添加工程は、各々、バッチ式又は連続式のいずれでもよい。

【0058】

ゴム状重合体(A)の重合工程後、又は水素添加工程後に、本実施形態のゴム組成物中の金属量を所望の範囲に調整する観点から、失活剤、中和剤等を重合溶液に添加することが好ましい。

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

中和剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パーサチック酸(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

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

ゴム用安定剤としては、以下のものに限定されないが、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。

【0059】

本実施形態のゴム組成物中には、必要に応じてさらに各種の添加剤を加えることができる

50

。

添加剤としては、後述する充填剤、又はタッキファイヤーとしての樹脂成分等をマスターバッチとして、ゴム組成物のベール成形体を成形する前の工程で加えることができる。その場合、添加剤の添加量は、ゴム組成物中 15 質量% 以下であることが好ましい。

本実施形態のゴム組成物は、成形金型が汚染し難くし、ベール成形体からゴム組成物が剥離し難くし、ベール成形体への包装シートの密着し易さを得る観点から、ゴム状重合体 (A) + アルミニウム (B) + 3 族及び / 又は 4 族の金属 (C) + ゴム用軟化剤 (D) の含有量が 85 質量% 以上であることが好ましく、95 質量% 以上がより好ましく、97 質量% 以上がさらに好ましい。

【0060】

10

ゴム組成物の製造工程においては、ゴム状重合体 (A) を溶液中で重合する工程を行った後、重合体溶液から溶媒を除去する。

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

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

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

20

【0061】

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

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

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

30

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

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

【0062】

スチームストリッピングにより、本実施形態のベール成形体を構成するゴム組成物のアルミニウム (B) の含有量の要件である 2 ppm 以上 200 ppm 以下を実現し、かつ、ランタノイド元素量、チタン量を高度に調整し、所望の量の金属残渣を含むゴム組成物を得る方法としては、重合後のゴム状重合体 (A) の溶液と熱水又はスチームとを接触させる条件を下記のように調整することが好ましい。具体的には、ゴム状重合体 (A) の溶液を投入する圧力を調整する方法、スチームの圧力や温度や量を調整する方法、スチームにポリオキシアルキレンアルキルエーテルフォスフェート等のリン酸エステル又はその塩等の分散剤や、ノニルフェノキシポリエチレングリコールリン酸エステル又はその塩等の界面活性剤を加える方法、重合後のゴム状重合体 (A) の溶液と熱水又はスチームとを混合する際に用いる回転翼の形状や回転速度を調整する方法等が挙げられる。

40

【0063】

本実施形態のゴム組成物の製造方法においては、経済性や金属の除去性の観点から、ゴム

50

状重合体（Ａ）の溶液に、失活剤としてアルコール化合物を含有させることが好ましく、さらに、スチームストリッピングに際して加えることができる上記のような分散剤や界面活性剤を、ゴム状重合体（Ａ）中に予め添加しておくことがより好ましい。

【００６４】

本実施形態のゴム組成物中のアルミニウム（Ｂ）含有量を低減する場合の方法としては、重合後の重合体溶液に、失活剤としてアルコール化合物をゴム状重合体（Ａ）のモル数の０．５倍モル以上、好ましくは１．０倍モル以上を添加する方法、スチームストリッピング工程でスチーム／ゴム状重合体（Ａ）溶液の体積比で０．１以上、好ましくは０．２以上とする方法、処理レートを下げる方法、重合体溶液中に重合体に対して界面活性剤を１００ppm以上、好ましくは２００ppmを添加する方法が挙げられる。

10

【００６５】

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

本実施形態のゴム組成物の製造工程において、ゴム状重合体（Ａ）に、アルミニウムを金属換算量で、３００ppm以上を添加した場合、ゴム状重合体（Ａ）溶液中に、ゴム状重合体（Ａ）に対して界面活性剤を２００ppm以上添加することが好ましく、スチームストリッピング工程における回転翼は、線速１５m/s以上２０m/s以下の回転速度とすることが好ましい。

本実施形態のゴム組成物の製造工程において、ゴム状重合体（Ａ）に、アルミニウムを金属換算量で、２００ppm以上３００ppm未満添加した場合、スチームストリッピング工程における回転翼は、線速１０m/s以上２０m/s以下の回転速度であることが好ましい。

20

本実施形態のゴム組成物の製造工程において、ゴム状重合体（Ａ）に、アルミニウムを金属換算量で、２００ppm未満添加した場合、スチームストリッピング工程における回転翼に関しては、線速５m/s以上２０m/s以下の回転速度であることが好ましく、ゴム状重合体（Ａ）溶液中に、ゴム状重合体（Ａ）に対して界面活性剤を１００ppm未満添加することが好ましい。

【００６６】

スチームストリッピング工程後は、例えば、国際公開第２０１３－１４６５３０号公報に記載されているように、押出乾燥し、熱風乾燥する工程を実施することが好ましい。

30

これらにより、多孔質の粒状のクラムを得ることができる。

クラムの粒子径は、ボール成形体からのゴム組成物の耐脱離性を得る観点や、乾燥時の耐飛散性の観点から、０．１mm以上が好ましく０．５mm以上がより好ましい。

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

クラムの粒子径の調整は、溶剤を除去し乾燥する過程で調整する場合と、製造されたクラムを加工して調整する場合とがある。

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

40

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

【００６７】

重合工程で得られるゴム状重合体（Ａ）、又は本実施形態のゴム組成物のクラムの比表面積は、取り扱い性の観点から、好ましくは０．７～３．２m²/gであり、より好ましくは１．０～３．０m²/gである。

クラムの比表面積が０．７m²/g以上であると、成形される際に１個のクラムが成形体周囲のクラムと密着する面積も増えるため、クラムは成形体から剥がれにくくなる。クラ

50

ムの比表面積が $3.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、成形された際に、クラム粒子はより高密度に圧縮されクラム間の空隙も抑えられるためベール成形体の膨張を抑えることができる。クラムの比表面積を前記範囲に調整する方法としては、特に限定されないが、例えば、クラムをふるい分けして、各ふるい分けしたクラムの組成を調整する方法が挙げられる。

【0068】

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

【0069】

10

(ゴム組成物中の水分)

本実施形態のゴム組成物中の水分は、0.05質量%以上1.5質量%以下が好ましい。ゴム組成物中の水分は、溶媒除去後の乾燥時のゲル抑制の観点から、0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.2質量%以上がさらに好ましい。一方、ゴム組成物の結露抑制や耐変色性の観点から、1.5質量%以下が好ましく、1.0質量%以下がより好ましく、0.8質量%以下がさらに好ましい。ゴム組成物中の水分の含有量は、上述したクラムの粒子径、クラムの形状、及び乾燥工程の条件を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

【0070】

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

20

本実施形態のベール成形体は、1,000 cm^3 以上のブロック状成形体であることがさらに好ましい。また、17.5kg~35kgの直方体型ベールであることがさらに好ましい。

【0071】

本実施形態のベール成形体の製造方法は、上述のようにして得られたゴム組成物を成形する工程を有する。

ゴム組成物を成形する方法としては、例えば、ゴム組成物のクラムを圧縮する方法や、ゴム組成物のシートを作製してシートを重ねて圧縮する方法があるが、特に、比表面積が $0.7 \text{ m}^2/\text{g} \sim 3.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であるクラムを作製し、クラムを圧縮成形する方法が好ましい。成形性の観点から、成形前に、クラムをふるい分ける工程をさらに実施することが好ましい。

30

クラムを圧縮成形する際にクラム同士が密着するため、ベール成形体の比表面積は、クラムの比表面積に比べて低くなる。圧縮成形時のクラムの密着性は、ゴム状重合体(A)の分子量や組成や構造、ゴム用軟化剤組成、圧縮時の温度、圧力を調整することによって制御することができる。例えば、クラムの密着性を上げてベール成形体の比表面積を下げたい場合には、ゴム状重合体(A)の分子量を下げる方法、ゴム用軟化剤量を増やす方法、圧縮時の温度及び圧力を上げる方法を選択することが好ましい。

【0072】

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

40

ベール成形体の比表面積はBET法により求めることができる。

通常、大きなサイズのベール成形体の比表面積は、位置によって異なることがあるため、ベール成形体の中央部付近からゴム組成物を採取して測定することが好ましい。

【0073】

ゴム組成物のクラムは、ベール成形体に成形する前に、粒径別にふるい分けし、その後、適切な量比で混合することが好ましい。

50

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

【0074】

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

10

【0075】

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

ベール成形時のゴム組成物の温度が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。

ベール成形時の温度及び圧力は高い程、ベール成形体の比表面積は小さくなる。

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

20

【0076】

本実施形態のベール成形体は、ベール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が挙げられる。

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

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

30

【0077】

〔架橋用ゴム組成物〕

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

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

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

40

これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0078】

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

50

ましく、60質量%以上であることがさらに好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。

【0079】

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

本実施形態の架橋用ゴム組成物の充填剤の含有量としては、目的に応じて適宜選択することができるが、ゴム状重合体(A)とその他のゴム成分の合計であるゴム成分総量を100質量部としたとき、10~100質量部が好ましく、20~80質量部がより好ましい。

充填剤の含有量が10質量部以上であることにより、充填剤を配合したことによる補強性向上の効果が得られ、また、100質量部以下であることにより、タイヤにした時の省燃費性の大幅な低下を回避しつつ、加工時の成形シートの破断抑制や配合物のまとまりの良さを確保することができる。

【0080】

本実施形態の架橋用ゴム組成物に配合する充填剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、カーボンブラック、シリカ、水酸化アルミニウム、クレー、アルミナ、タルク、マイカ、カオリン、ガラスパルーン、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム等が挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックを用いることが好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

カーボンブラックは、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、FEF、GPF、SRF、HAF、N339、IISAF、ISAF、SAF等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

また、前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N₂SA、JIS K6217-2:2001に準拠して測定する)は、目的に応じて適宜選択することができる。

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

【0081】

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

シランカップリング剤は、ゴム成分と無機充填剤との相互作用を緊密にする機能を有しており、かかる観点から、ゴム成分及び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、かつ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している化合物が好ましい。

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

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

【0082】

本実施形態の架橋用ゴム組成物は、架橋剤を含有する。前記架橋剤としては、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硫黄系架橋剤、有機過酸化物系架橋剤、無機架橋剤

、ポリアミン架橋剤、樹脂架橋剤、硫黄化合物系架橋剤、オキシム - ニトロソアミン系架橋剤等が挙げられる。

これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

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

【 0 0 8 3 】

本実施形態の架橋用ゴム組成物中の架橋剤の含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 質量部以上 2 0 質量部以下である。架橋剤の含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、高い引張強度や、高い架橋速度の観点から、0 . 1 質量部以上が好ましく、0 . 5 質量部以上がより好ましく、1 . 5 質量部以上がさらに好ましい。一方、架橋ムラの抑制

10

や高い引張強度を得る観点から、2 0 質量部以下が好ましく、5 質量部以下がより好ましく、3 質量部以下がさらに好ましい。

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

【 0 0 8 4 】

本実施形態の架橋用ゴム組成物には、加硫剤に加えて加硫促進剤を配合してもよい。

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

【 0 0 8 5 】

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

20

その他の軟化剤としては、公知の軟化剤を用いることができる。

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

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

【 0 0 8 6 】

（架橋用ゴム組成物の混練り方法）

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

30

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

これらのうち、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押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、混合方法としては、ゴム成分、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。

40

【 0 0 8 7 】

〔ベール成形体、ゴム組成物の用途〕

本実施形態のベール成形体を構成するゴム組成物は、例えば、タイヤ部材、自動車の内装及び外装品、防振ゴム、ベルト、履物、発泡体、各種工業用品の材料の用途等に利用できる。

これらの中でも、タイヤ部品に好適に用いられる。

タイヤ部材としては、例えば、省燃費タイヤ、オールシーズンタイヤ、高性能タイヤ、スノー用タイヤ、スタッドレスタイヤ等の各種タイヤ：トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ各部位への利用が可能である。特に、本実施形態のゴム組成物は、加硫物としたときの耐摩耗性能、省燃費性、ウェットスキッド抵抗性、及びスノー性能

50

、及びこれらのバランスに優れているため、タイヤ部材としては、省燃費タイヤや高性能タイヤ用、スノー用タイヤのタイヤトレッド用として好適に用いられる。

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

【実施例】

【0088】

10

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

実施例及び比較例における各種の物性は下記に示す方法により測定した。

【0089】

〔ゴム状重合体（A）及び水素添加前のゴム状重合体（A）の物性〕

（水素添加前のゴム状重合体（A）の重量平均分子量（M_w））

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

溶離液は5 mmol/Lのトリエチルアミン入りTHFを使用した。

20

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

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

【0090】

（水素添加前のゴム状重合体（A）の重合体ムーニー粘度）

水素添加前のゴム状重合体を試料として、ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「VRR1132」）を用い、ISO 289に準拠し、L形ローターを用いてムーニー粘度を測定した。

30

測定温度は100℃とした。

まず、試料を1分間試験温度で予熱した後、ローターを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。

【0091】

（ゴム状重合体（A）の変性率）

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

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

40

具体的には、以下に示すとおりである。

試料溶液の調製：

ゴム状重合体10 mg及び標準ポリスチレン5 mgを20 mLのTHF（テトラヒドロフラン）に溶解させて、試料溶液とした。

ポリスチレン系カラムを用いたGPC測定条件：

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

50

Super H5000」、「TSK gel Super H6000」、「TSK gel Super H7000」を使用した。カラムオープン温度40、THF流量0.6 mL / 分の条件で、RI検出器（東ソー社製 HLC 8020）を用いて測定しクロマトグラムを得た。

シリカ系カラムを用いたGPC測定条件：

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

10

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、 $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$ ）

【0092】

（水素添加前のゴム状重合体（A）の結合スチレン量）

20

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

測定装置：島津製作所社製の分光光度計「UV-2450」を使用した。

【0093】

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

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

30

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

測定装置：日本分光社製のフーリエ変換赤外分光光度計「FT-IR 230」を使用した。

【0094】

（ゴム状重合体（A）のスチレンブロック量）

スチレン構造単位が8個以上連なった連鎖をスチレンブロックとし、スチレンブロック量を次のように求めた。

40

重クロロホルムを溶媒として測定した400 MHzの ^1H -NMRスペクトルから、以下の（a）の各化学シフト範囲の積分値割合を求め、ゴム状重合体中に含まれるスチレンブロック量を求めた。

（a）芳香族ビニル化合物連鎖8以上：6.00 ~ 6.68

【0095】

（ゴム状重合体（A）のヨウ素価）

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

【0096】

50

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

試料としてゴム状重合体を用いて、 ^1H -NMR測定によって、結合スチレン量(水添後)、エチレン構造の量、共役ジエン単量体単位量を測定した。 ^1H -NMR測定の条件を以下に記す。

<測定条件>

測定機器 : JNM-LA400 (JEOL製)

溶媒 : 重水素化クロロホルム

測定サンプル : ゴム状重合体

サンプル濃度 : 50 mg/mL

観測周波数 : 400 MHz

化学シフト基準 : TMS (テトラメチルシラン)

パルスディレイ : 2.904 秒

スキャン回数 : 64 回

パルス幅 : 45°

測定温度 : 26

【0097】

〔ゴム組成物の物性〕

(ゴム組成物の金属含有量(Al量、Ti量))

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

【0098】

(ゴム組成物の水分量)

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

【0099】

〔ゴム組成物のベール成形体の評価〕

(ゴム組成物溶液の脱溶剤方法)

<脱溶剤条件1>

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

【0100】

<脱溶剤条件2>

スチームストリッピングを想定し、50Lの容器に90℃の温水20Lを入れ、ホモジナイザー(ホモミクサーMARKII (PRIMIX株式会社、商品名、0.2kW))を用いて回転数6000rpmで攪拌しながらゴム状重合体溶液を毎分200gの速さで30分間滴下し、滴下終了後も30分間、攪拌を継続することで脱溶剤を行った。温水中に生成したゴム組成物のクラムを、乾燥することでゴム組成物のクラムを得た。

【0101】

<脱溶剤条件3>

スチームストリッピングを想定し、50Lの容器に90℃の温水20Lを入れ、ホモジナイザー(ホモミクサーMARKII (PRIMIX株式会社、商品名、0.2kW))を用いて回転数12000rpmで攪拌しながらゴム状重合体溶液を毎分200gの速さで30分間滴下し、滴下終了後も30分間、攪拌を継続することで脱溶剤を行った。温水中に生成したゴム組成物のクラムを、乾燥することでゴム組成物のクラムを得た。

【 0 1 0 2 】

(ゴム組成物のベール成形体の成形方法)

寸法が長辺 2 1 0 m m、短辺 1 0 5 m m、深さ 2 0 0 m m の直方型容器に、上記方法で調製されたクラムを 6 0 に加温した後に充填し、シリンダーで 3 . 5 M P a の圧力を 1 0 秒間かけて圧縮し、ゴム組成物のベール成形体を得た。

【 0 1 0 3 】

(評価：ゴム組成物の成形体のコールドフロー性)

前記条件によって成形したベール成形体を用いて、外気温 2 5 、湿度 5 0 % で 5 k g の荷重を掛けて 7 2 時間放置後の厚み (H 6 0) から、前記厚みの変化率 (%) を下式で計算した。

厚みの変化率 (%) = (H 0 - H 6 0) × 1 0 0 / H 0

H 0 は、成形直後のベールの厚みを示す。

厚みの変化率 (指数) が小さいほど保管中のゴムベールのコールドフローが小さくハンドリング性に優れることを示す。

指数が 1 0 未満であれば であり、1 0 以上 2 0 未満であれば ○ であり、2 0 以上 4 0 未満であれば 、4 0 以上であれば × とした。

実用上 4 0 未満である必要があり、2 0 未満であることが好ましい。

【 0 1 0 4 】

(評価：成形金型の耐汚染性)

前記条件によってベール成形体を 1 0 回成形した際に、前記直方型容器に、金属もしくはクラムが合計 5 g 以上付着している回数を評価した。

金属もしくはクラムが合計 5 g 以上付着している回数が 0 回であれば 、1 ~ 2 回であれば ○、3 回 ~ 4 回であれば 、5 回以上であれば × とした。

実用上 4 回以下である必要があり、2 回以下であることが好ましい。

【 0 1 0 5 】

(評価：耐熱劣化性)

耐熱劣化性を、熱負荷を与えた前後の酸化開始温度の変化を測定することで評価した。

ラボプラストミル 3 0 C 1 5 0 (東洋精機製作所) の本体温度を 5 0 とし、ゴム組成物を 5 0 g 投入し、1 2 0 r p m で 5 分間混練し、5 分停止を 1 サイクルとして、合計 3 サイクル混練を行った。

混練前後のゴム組成物の酸化開始温度を、熱重量示差熱分析装置 (S T A 7 2 0 0 R V、H I T A C H I) で測定した。

大気雰囲気下にて、1 0 / m i n の条件で 3 0 から 5 0 0 まで昇温した際、吸熱ピークが確認された温度を酸化開始温度と定義し、熱負荷を与えた前後でのゴム組成物の酸化開始温度の差を、Δ T として耐熱劣化性の指標とした。

Δ T が小さいほど、耐熱劣化性に優れ、熱による物性の低下を抑制するため好ましい。

Δ T が 0 以上 5 未満であれば 、5 以上 8 未満であれば ○、8 以上 1 2 未満であれば 、1 2 以上であれば × とした。実用上 1 2 未満である必要があり、8 未満であることが好ましい。

【 0 1 0 6 】

(評価：成形体からのゴム組成物の耐剥離性)

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

具体的には、ベール成形体を高さ 1 0 0 c m から垂直にコンクリート床面に落下させた時にベール成形体から剥がれ落ちたクラムの量を測定した。

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

この量がベール成形体全量の 0 . 0 5 質量 % 未満であると 、0 . 0 5 質量 % 以上 0 . 1 質量 % 未満であると ○、0 . 0 1 質量 % 以上 0 . 2 質量 % 未満であると 、0 . 2 質量 % 以上であれば × とした。

10

20

30

40

50

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

【0107】

(評価：成形体への包装シートの密着性)

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

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

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

10

【0108】

(水素添加触媒、ゴム状重合体(A)、ゴム組成物の調製)

(水素添加触媒の調製)

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

<製造例 1>

窒素置換した反応容器に乾燥及び精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド 100 ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 200 ミリモルを含む n-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させ水素添加触媒(TC-1)を得た。

20

【0109】

<製造例 2>

窒素置換した反応容器に乾燥及び精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ビス(η⁵-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 300 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。

【0110】

<製造例 3>

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(η⁵-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-3)を得た。

30

得られた触媒(TC-1)~(TC-3)は室温で保存した。

【0111】

(ゴム状重合体(A)の重合)

<(重合例 1)水素添加前のゴム状重合体(S)>

内容積 40 L で、攪持機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1,3-ブタジエンを 2,160 g、スチレンを 300 g、シクロヘキサンを 21,000 g、極性物質として、テトラヒドロフラン(THF)を 30 mmol と 2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを 4.9 mmol、反応器へ入れ、反応器内温を 42℃ に保持した。

40

重合開始剤として、n-ブチルリチウムを 33.2 mmol を前記反応器に供給した。

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

50

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4.1 mmol添加し、20分間、カップリング反応を実施した。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを15.0 mmolを添加し、水素添加前のゴム状重合体溶液(SS)を得た。

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

分析した結果を表1に示す。

【0112】

<(重合例2)水素添加前のゴム状重合体(T)>

10

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, 100 g、スチレンを780 g、シクロヘキサンを21, 000 g、極性物質として、テトラヒドロフラン(THF)を30 mmolと2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを18.3 mmol、反応器へ入れ、反応器内温を42 に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウムを26.2 mmolを前記反応器に供給した。

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

最終的な反応器内の温度は、78 に達した。この反応温度ピーク到達後から2分後に、反応器にN, N'-(1, 4-フェニレン)ビス(4-(トリエトキシシリル)ブタン-1-イミン)(化合物2)を3.3 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12.6 mmolを添加し、水素添加前のゴム状重合体溶液(TS)を得た。

20

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

分析した結果を表1に示す。

【0113】

<(重合例3)水素添加前のゴム状重合体(U)>

30

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、スチレンを450 g、シクロヘキサンを21, 000 g、極性物質として、テトラヒドロフラン(THF)を30 mmolと2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを13.1 mmol、反応器へ入れ、反応器内温を45 に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウムを26.2 mmolを前記反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、反応器中のモノマーコンバージョンが98%に達した後に、1, 3-ブタジエンを2, 220 g添加し、添加完了から1分後にスチレンを120 g添加し、反応させた。

最終的な反応器内の温度は、78 に達した。この反応温度ピーク到達後から2分後に、反応器に2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン(化合物1)を3.3 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12.6 mmolを添加し、水素添加前のゴム状重合体溶液(US)を得た。

40

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

分析した結果を表1に示す。

【0114】

<(重合例4)水素添加前のゴム状重合体(V)>

内容積40Lで、攪持機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1, 3-ブタジエンを3, 000 g、シクロ

50

ヘキサンを 21,000 g、極性物質として、テトラヒドロフラン (THF) を 30 mmol と 2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを 4.7 mmol、反応器へ入れ、反応器内温を 41 に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウムを 36.1 mmol を前記反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は、80 に達した。この反応温度ピーク到達後から 2 分後に、反応器に 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 4.5 mmol 添加し、20 分間、カップリング反応を実施した。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを 17.3 mmol を添加し、水素添加前のゴム状重合体溶液 (VS) を得た。

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

分析した結果を表 1 に示す。

【0115】

<(重合例 5) 水素添加前のゴム状重合体 (W) >

内容積 40 L で、攪持機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1,3-ブタジエンを 2,100 g、スチレンを 780 g、シクロヘキサンを 21,000 g、極性物質として、テトラヒドロフラン (THF) を 30 mmol と 2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを 15.1 mmol、反応器へ入れ、反応器内温を 44 に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウムを 20.1 mmol を前記反応器に供給した。

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

最終的な反応器内の温度は、79 に達した。この反応温度ピーク到達後から 2 分後に、反応器に N,N,N',N'-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 3) を 1.26 mmol 添加し、20 分間、カップリング反応を実施した。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを 10.1 mmol を添加し、水素添加前のゴム状重合体溶液 (WS) を得た。

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

分析した結果を表 1 に示す。

【0116】

<(重合例 6) 水素添加前のゴム状重合体 (X) >

内容積 40 L で、攪持機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1,3-ブタジエンを 2,160 g、スチレンを 300 g、シクロヘキサンを 21,000 g、極性物質として、テトラヒドロフラン (THF) を 30 mmol と 2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを 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-ブチルリチウムを 33.2 mmol を前記反応器に供給した。

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

最終的な反応器内の温度は、76 に達した。この反応温度ピーク到達後から 2 分後に、反応器に四塩化ケイ素 (化合物 4) を 4.1 mmol 添加し、20 分間、カップリング反応を実施した。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを 15.0 mmol を添加し、水素添加前のゴム状重合体溶液 (XS) を得た。

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

分析した結果を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 7 】

(ゴム組成物の調製)

< (実施例 1) ゴム組成物 (S H - 1) >

前記 (重合例 1) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (S S) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (T C - 1) を、水素添加前のゴム状重合体 1 0 0 質量部当たり、チタン基準で 7 0 p p m (アルミニウム基準で 1 4 0 p p m) 添加し、水素圧 0 . 8 M P a 、平均温度 8 5 で水素添加反応を 5 0 分間行い、ゴム状重合体 (S - 1) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 8 5 であった。

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

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 2 に示す。

【 0 1 1 8 】

< (実施例 2) ゴム組成物 (S H - 2) >

前記 (重合例 1) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (S S) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (T C - 1) を、水素添加前のゴム状重合体 1 0 0 質量部当たり、チタン基準で 7 0 p p m (アルミニウム基準で 1 4 0 p p m) 添加し、水素圧 0 . 8 M P a 、平均温度 8 5 で水素添加反応を 8 0 分間行い、ゴム状重合体 (S - 2) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 3 8 であった。

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

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 2 に示す。

【 0 1 1 9 】

< (実施例 3) ゴム組成物 (S H - 3) >

前記 (重合例 1) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (S S) に、前記 (製造例 2) で調製した水素添加触媒 (T C - 2) を、水素添加前のゴム状重合体 1 0 0 質量部当たり、チタン基準で 8 0 p p m (アルミニウム基準で 2 4 0 p p m) 添加し、水素圧 0 . 8 M P a 、平均温度 8 5 で水素添加反応を 5 0 分間行い、ゴム状重合体 (S - 3) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 8 5 であった。

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

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 2 に示す。

【 0 1 2 0 】

< (実施例 4) ゴム組成物 (S H - 4) >

前記 (重合例 1) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (S S) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (T C - 1) を、水素添加前のゴム状重合体 1 0 0 質量部当たり、チタン基準で 7 0 p p m (アルミニウム基準で 1 4 0 p p m) 添加し、水素圧 0 . 8 M P a 、平均温度 8 5 で水素添加反応を 5 0 分間行い、ゴム状重合体 (S - 4) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 8 5 であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n - オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネートを 1 2 . 6 g と、4 , 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾールを 3 . 0 g 添加した後、ゴム組成物溶液 6 0

10

20

30

40

50

00 g 分を、前記<脱溶剤条件 2>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物 (SH-4) を得た。

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 2 に示す。

【0121】

<(実施例 5) ゴム組成物 (SH-5)>

前記(重合例 1) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (SS) に、前記(製造例 1) で調製した水素添加触媒 (TC-1) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 55 ppm (アルミニウム基準で 110 ppm) 添加し、さらに前記(製造例 3) で調製した水素添加触媒 (TC-3) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 55 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 95 で水素添加反応を 40 分間行い、ゴム状重合体 (S-5) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 85 であった。

10

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

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 2 に示す。

【0122】

<(実施例 6) ゴム組成物 (SH-6)>

前記(重合例 1) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (SS) に、前記(製造例 2) で調製した水素添加触媒 (TC-2) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 70 ppm (アルミニウム基準で 210 ppm) 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 50 分間行い、ゴム状重合体 (S-6) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 85 であった。

20

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

30

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 2 に示す。

【0123】

<(実施例 7) ゴム組成物 (SH-7)>

前記(重合例 1) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (SS) に、前記(製造例 1) で調製した水素添加触媒 (TC-1) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 20 ppm (アルミニウム基準で 40 ppm) 添加し、さらに前記(製造例 3) で調製した水素添加触媒 (TC-3) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 20 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 75 で水素添加反応を 120 分間行い、ゴム状重合体 (S-7) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 85 であった。

40

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを 12.6 g と、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを 3.0 g 添加した後、ゴム組成物溶液 6000 g 分を、前記<脱溶剤条件 2>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物 (SH-7) を得た。

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 2 に示す。

【0124】

<(実施例 8) ゴム組成物 (TH-1)>

前記(重合例 2) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (TS) に、前記(製造例 1) で調製した水素添加触媒 (TC-1) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、

50

チタン基準で70ppm(アルミニウム基準で140ppm)添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85℃で水素添加反応を60分間行い、ゴム状重合体(T-1)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は70であった。

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

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表3に示す。

【0125】

<(実施例9)ゴム組成物(SH-8)>

前記(重合例1)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(SS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で70ppm(アルミニウム基準で140ppm)添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85℃で水素添加反応を80分間行い、ゴム状重合体(S-8)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は38であった。

得られたゴム状重合体の溶液に、酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを3.0g添加し、同時にSRAEオイル(JX日鉱日石エネルギー社製JOMOプロセスNC140)を150g添加し混合した後、ゴム組成物溶液6000g分を、前記<脱溶剤条件1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物(SH-8)を得た。

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表3に示す。

【0126】

<(実施例10)ゴム組成物(SH-9)>

前記(重合例1)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(SS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で40ppm(アルミニウム基準で80ppm)添加し、水素圧0.95MPa、平均温度78℃で水素添加反応を100分間行い、ゴム状重合体(S-9)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は85であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを12.6gと、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを3.0g添加した後、ゴム組成物溶液6000g分を、前記<脱溶剤条件1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物(SH-9)を得た。

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表3に示す。

【0127】

<(実施例11)ゴム組成物(SH-10)>

前記(重合例1)で得た水素添加前のゴム状重合体溶液(SS)に、前記(製造例1)で調製した水素添加触媒(TC-1)を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で70ppm(アルミニウム基準で140ppm)添加し、水素圧0.8MPa、平均温度85℃で水素添加反応を50分間行い、ゴム状重合体(S-10)を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は85であった。

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

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表3に示す。

【0128】

10

20

30

40

50

< (実施例 12) ゴム組成物 (SH-11) >

前記 (重合例 1) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (SS) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (TC-1) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 70 ppm (アルミニウム基準で 140 ppm) 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 50 分間行い、ゴム状重合体 (S-11) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 85 であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートを 12.6 g と、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを 3.0 g 添加した後、ゴム組成物溶液 6000 g 分を、前記<脱溶剤条件 1>の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施したが、前記 (実施例 1) に比べ半分の時間で取り出し、ゴム組成物 (SH-11) を得た。

10

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 3 に示す。

【0129】

< (実施例 13) ゴム組成物 (TH-2) >

前記 (重合例 2) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (TS) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (TC-1) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 70 ppm (アルミニウム基準で 140 ppm) 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 40 分間行い、ゴム状重合体 (T-2) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 129 であった。

20

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

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 3 に示す。

【0130】

< (実施例 14) ゴム組成物 (WH-1) >

前記 (重合例 5) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (WS) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (TC-1) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 70 ppm (アルミニウム基準で 140 ppm) 添加し、さらに前記 (製造例 3) で調製した水素添加触媒 (TC-3) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 90 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 30 分間行い、ゴム状重合体 (W-1) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 70 であった。

30

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

40

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 3 に示す。

【0131】

< (実施例 15) ゴム組成物 (XH-1) >

前記 (重合例 6) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (XS) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (TC-1) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 70 ppm (アルミニウム基準で 140 ppm) 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 50 分間行い、ゴム状重合体 (X-1) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 85 であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤として n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*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

50

ス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールを3.0 g 添加した後、ゴム組成物溶液600 g 分を、前記＜脱溶剤条件1＞の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物（XH-1）を得た。

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表3に示す。

【0132】

＜（比較例1）ゴム組成物（SH-12）＞

前記（重合例1）で得た水素添加前のゴム状重合体溶液（SS）に、前記（製造例1）で調製した水素添加触媒（TC-1）を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で150 ppm（アルミニウム基準で300 ppm）添加し、水素圧0.8 MPa、平均温度90 で水素添加反応を40分間行い、ゴム状重合体（S-12）を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は85であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）-プロピオネートを12.6 gと、4,6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールを3.0 g 添加した後、ゴム組成物溶液600 g 分を、前記＜脱溶剤条件1＞の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物（SH-12）を得た。

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表4に示す。

【0133】

＜（比較例2）ゴム組成物（SH-13）＞

前記（重合例1）で得た水素添加前のゴム状重合体溶液（SS）に、前記（製造例3）で調製した水素添加触媒（TC-3）を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で70 ppm 添加し、水素圧0.8 MPa、平均温度85 で水素添加反応を50分間行い、ゴム状重合体（S-13）を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は85であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）-プロピオネートを12.6 gと、4,6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールを3.0 g 添加した後、ゴム組成物溶液600 g 分を、前記＜脱溶剤条件1＞の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物（SH-13）を得た。

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表4に示す。

【0134】

＜（比較例3）ゴム組成物（SH-14）＞

前記（重合例1）で得た水素添加前のゴム状重合体溶液（SS）に、前記（製造例1）で調製した水素添加触媒（TC-1）を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で5 ppm（アルミニウム基準で10 ppm）添加し、さらに前記（製造例3）で調製した水素添加触媒（TC-3）を、ゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で90 ppm 添加し、水素圧0.8 MPa、平均温度80 で水素添加反応を40分間行い、ゴム状重合体（S-14）を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は85であった。

得られたゴム状重合体の溶液に酸化防止剤としてn-オクタデシル-3-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）-プロピオネートを12.6 gと、4,6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールを3.0 g 添加した後、ゴム組成物溶液600 g 分を、前記＜脱溶剤条件2＞の方法で溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、ゴム組成物（SH-14）を得た。

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表4に示す。

【0135】

＜（比較例4）ゴム組成物（TH-3）＞

前記（重合例2）で得た水素添加前のゴム状重合体溶液（TS）に、前記（製造例1）で調製した水素添加触媒（TC-1）を、水素添加前のゴム状重合体100質量部当たり、チタン基準で70 ppm（アルミニウム基準で140 ppm）添加し、水素圧0.8 MP

a、平均温度 85 で水素添加反応を 90 分間行い、ゴム状重合体 (T - 3) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 14 であった。

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

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 4 に示す。

【0136】

< (比較例 5) ゴム組成物 (UH - 1) >

前記 (重合例 3) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (US) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (TC - 1) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 70 ppm (アルミニウム基準で 140 ppm) 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 60 分間行い、ゴム状重合体 (U - 1) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 70 であった。

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

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 4 に示す。

【0137】

< (比較例 6) ゴム組成物 (VH - 1) >

前記 (重合例 4) で得た水素添加前のゴム状重合体溶液 (VS) に、前記 (製造例 1) で調製した水素添加触媒 (TC - 1) を、水素添加前のゴム状重合体 100 質量部当たり、チタン基準で 70 ppm (アルミニウム基準で 140 ppm) 添加し、水素圧 0.9 MPa、平均温度 85 で水素添加反応を 120 分間行い、ゴム状重合体 (V - 1) を得た。得られたゴム状重合体のヨウ素価は 9 であった。

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

ゴム組成物の分析結果、評価、及びベール成形体の評価を表 4 に示す。

【0138】

10

20

30

40

50

【 表 1 】

	重合例 1	重合例 2	重合例 3	重合例 4	重合例 5	重合例 6
水素添加前のゴム状重合体 (A)	S	T	U	V	W	X
重量平均分子量	30	31	28	31	82	30
重合体ムーニー粘度	47	37	58	32	86	48
変性剤	化合物 1	化合物 2	化合物 1	化合物 1	化合物 3	化合物 4
結合スチレン量	10	26	26	0	26	10
1,2-ビニル結合量	37	55	40	40	55	40
	質量%					
	mol%					

10

20

30

40

【 0 1 3 9 】

表 1 中、変性剤の化合物 1 ~ 4 を下記に示す。

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

化合物 2 : N , N ' - (1 , 4 - フェニレン) ビス (4 - (トリエトキシシリル) ブタン - 1 - イミン)

化合物 3 : N , N , N ' , N ' - 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 4 : 四塩化ケイ素

50

【 0 1 4 0 】
【 表 2 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
水素添加前のゴム状重合体 (A)	S	S	S	S	S	S	S
ゴム状重合体 (A)	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7
水添触媒	TC-1	TC-1	TC-2	TC-1	TC-1+TC-3	TC-2	TC-1+TC-3
ゴム組成物溶液の脱溶剤条件	1	1	1	2	1	3	2
ゴム組成物	SH-1	SH-2	SH-3	SH-4	SH-5	SH-6	SH-7
オイル	0	0	0	0	0	0	0
ステアリン酸	0	0	0	0	0	0	0
ゴム状重合体 (A) の結合スチレン量	10	10	10	10	10	10	10
ゴム状重合体 (A) のスチレンブロック量	1.6	2.1	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
ゴム状重合体 (A) のヨウ素価	85	38	85	85	85	85	85
質量% I g/100g	40.6	49.8	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4
質量% のIチレン構造	17.7	7.2	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
質量% の共役ジエン単量体単位	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
質量% の変性率	80	80	120	27	85	85	5
質量% ゴム組成物のAl量	50	50	61	42	90	20	30
質量% ゴム組成物のTi量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
質量% ゴム組成物の水分量	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール
成形形態	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール
コールドフロー性	○	◎	◎	△	○	○	△
成形金型の耐汚染性	○	○	○	○	◎	△	△
耐熱劣化性(ΔT)	○	◎	△	◎	○	○	◎
成形体からのゴム組成物の耐剥離性	○	◎	○	○	△	◎	◎
成形体への包装シートの密着性	○	△	○	○	△	◎	◎

【 0 1 4 1 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
水素添加前のゴム状重合体 (A)	T	S	S	S	S	T	W	X
ゴム状重合体 (A)	T-1	S-8	S-9	S-10	S-11	T-2	W-1	X-1
水添触媒	TC-1	TC-1	TC-1	TC-1	TC-1	TC-1	TC-1+TC-3	TC-1
ゴム組成物溶液の脱溶剤条件	1	1	1	1	1	1	1	1
ゴム組成物	TH-1	SH-8	SH-9	SH-10	SH-11	TH-2	WH-1	XH-1
オイル	0	5	0	0	0	0	0	0
ステアリン酸	0	0	0	0.2	0	0	0	0
ゴム状重合体 (A) の結合スチレン量	26	10	10	10	10	26	26	10
ゴム状重合体 (A) のスチレンブロック量	質量%	2.1	1.6	1.6	1.6	2.1	2.3	1.5
ゴム状重合体 (A) のヨウ素価	I g/100g	70	38	85	85	129	70	85
ゴム状重合体 (A) のエチレン構造	質量%	20.5	49.8	40.4	40.4	8.0	20.5	40.6
ゴム状重合体 (A) の共役ジエン単量体単位	質量%	14.8	7.2	18.0	18.0	27.4	14.8	17.7
ゴム状重合体 (A) の変性率	%	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	0.0
ゴム組成物のA量	ppm	80	76	40	80	80	80	80
ゴム組成物のT量	ppm	50	48	25	50	50	140	50
ゴム組成物の水分量	質量%	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5
成形形態	ペール	ペール	ペール	ペール	ペール	ペール	ペール	ペール
ロールフロー性	○	○	○	○	○	○	◎	○
成形金型の耐汚染性	○	△	△	○	○	○	○	○
耐熱劣化性(ΔT)	○	◎	◎	△	△	○	△	○
成形体からのゴム組成物の耐剥離性	○	◎	○	◎	○	○	○	△
成形体への包装シートの密着性	○	○	○	○	○	○	△	○

【 0 1 4 2 】

10

20

30

40

50

【表 4】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
水素添加前のゴム状重合体 (A)	S	S	S	T	U	V
ゴム状重合体 (A)	S-12	S-13	S-14	T-3	U-1	V-1
水添触媒	TC-1	TC-3	TC-1+TC-3	TC-1	TC-1	TC-1
ゴム組成物溶液の脱溶剤条件	1	1	2	1	1	1
ゴム組成物	SH-12	SH-13	SH-14	TH-3	UH-1	VH-1
オイル	0	0	0	0	0	0
ステアリン酸	0	0	0	0	0	0
ゴム状重合体 (A) の結合スチレン量	10	10	10	26	26	0
ゴム状重合体 (A) のスチレンブロック量	1.6	1.6	1.6	2.1	15	0
ゴム状重合体 (A) のエポ素価	85	85	85	156	70	9
ゴム状重合体 (A) のエチレン構造	40.4	40.4	40.4	2.0	31.1	60.0
ゴム状重合体 (A) の共役ジエン単量体単位	18.0	18.0	18.0	33.3	14.8	2.0
ゴム状重合体 (A) の変性率	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
ゴム組成物のAl量	230	0	1	80	80	80
ゴム組成物のTi量	140	60	60	50	50	50
ゴム組成物の水分量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
成形形態	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール	ベール
コールドフロー性	○	×	×	△	◎	○
成形金型の耐汚染性	○	○	○	△	△	△
耐熱劣化性(ΔT)	×	○	○	×	△	○
成形体からのゴム組成物の耐剥離性	×	○	○	△	×	×
成形体への包装シートの密着性	×	○	○	○	○	×

10

20

30

40

【0143】

〔実施例16～18〕〔比較例7～10〕

〔架橋用ゴム組成物の調製、物性評価〕

表2～表4に示す、(実施例1～3)、(比較例1)、(比較例4～6)の(ゴム組成物：SH-1～SH-3、SH-12、TH-3、UH-1、VH-1)を、それぞれ原料ゴム成分として、以下に示す配合に従い、それぞれの原料ゴムを含有する架橋用ゴム組成物を得た。

【0144】

(ゴム成分)

50

・ゴム組成物（試料：SH-1～SH-3、SH-12、TH-3、UH-1、VH-1）

：80質量部（ゴム用軟化剤抜き質量部）

・ハイスポリブタジエン（宇部興産社製の商品名「UBE POL BR150」）

：20質量部

【0145】

（配合条件）

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

・シリカ1（エボニック デグサ社製の商品名「Ultrasil 7000GR」窒素 10
吸着比表面積170m²/g）：50.0質量部

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

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

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

・SRAEオイル（JX日鉱日石エネルギー社製の商品名「プロセスNC140」）：25.0質量部

・亜鉛華：2.5質量部 20

・ステアリン酸：1.0質量部

・老化防止剤（N-（1,3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン）：2.0質量部

・硫黄：2.2質量部

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

・加硫促進剤2（ジフェニルグアニジン）：2.0質量部

・合計：222.4質量部

【0146】

（混練り方法） 30

上記した材料を次の方法により混練してゴム組成物を得た。

温度制御装置を備える密閉混練機（内容量0.3L）を使用し、第一段の混練として、充填率65%、ローター回転数30～50rpmの条件で、原料ゴム（試料SH-1～SH-3、SH-12、TH-3、UH-1、VH-1）、充填剤（シリカ1、シリカ2、カーボンブラック）、シランカップリング剤、SRAEオイル、亜鉛華及びステアリン酸を混練した。

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

次に、第二段の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、老化防止剤を加え、シリカの分散を向上させるため再度混練した。この場合も、混合機の温度制御により、配合物の排出温度を155～160℃に調整した。 40

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

加硫後のゴム組成物を評価した。具体的には、下記の方法により評価した。

その結果を表5に示す。

【0147】

（評価1、2）耐ウェットスキッド性、省燃費性（粘弾性パラメータ）

レオメトリックス・サイエンティフィック社製の粘弾性試験機「ARES」を使用し、ねじりモードで粘弾性パラメータを測定した。 50

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

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

下記表 5 には、比較例 7 の配合物の物性を基準として、各性能が下記の範囲で変化する場合は記号を記載した。

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

【 0 1 4 8 】

(評価 3) 破壊特性

10

J I S K 6 2 5 1 の引張試験法に準拠し、破断強度及び破断伸びを測定した。また、破断強度と破断伸びとの測定値の積を破壊特性とした。

下記表 5 には、比較例 7 の配合物の物性を基準として各性能が下記の範囲で変化する場合は記号を記載した。

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

【 0 1 4 9 】

20

30

40

50

【表 5】

	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 1 0
	配合例 1	配合例 2	配合例 3	配合例 4	配合例 5	配合例 6	配合例 7
	SH-1	SH-2	SH-3	SH-12	TH-3	UH-1	VH-1
ゴム組成物	100	△	○	△	△	△	×
耐ウェアスキッド性	INDEX						
省燃費性	100	△	△	△	×	×	○
破壊特性	INDEX		◎	△	×	○	×

10

20

30

40

【 0 1 5 0 】

表 2 ～ 表 4 に示す通り、実施例 1 ～ 1 5 は、比較例に比べ、ゴム組成物のベール成形体が、コールドフロー性、成形金型の耐汚染性、耐熱劣化性、成形体からのゴム組成物の耐剥離性、成形体への包装シートの密着性のバランスに優れることを確認した。

ベール成形体がコールドフローし難いことで、経時で変形し難く、ベール成形体の取り扱い性が向上する。また、熱劣化し難いことで、生産時や生産から使用時までの熱による劣化がなく、さらには架橋用ゴム組成物等の調製（混練り）時の劣化も少なく、加工後の物性が良好となる。また、成形金型が汚染し難いことでベール成形時に金型への付着物に起因する汚染が少なく、生産安定性に優れたものとなる。また、ベール成形体からゴム組成

50

物が剥離し難いことで、ベール成形後に剥離するゴム組成物が少なく、ベール成形性に優れ、生産安定性に優れたものとなる。また、ベール成形体に包装シートが密着し易いことで、包装シートとベールの間隙が小さく結露が発生し難く、運搬時の取扱い性にも優れたものとなる。

さらには、表 5 に示す通り、実施例 16 ~ 18 の架橋用ゴム組成物は、比較例 7 の架橋用ゴム組成物に比べ、物性バランスが同等以上であり、比較例 8 ~ 10 の架橋用ゴム組成物は物性バランスに劣ることを確認した。

【産業上の利用可能性】

【0151】

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

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 C 19/22 (2006.01)	C 0 8 C 19/22	
C 0 8 C 2/06 (2006.01)	C 0 8 C 2/06	
C 0 8 K 3/011(2018.01)	C 0 8 K 3/011	
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C 1/00	A

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 日本エラストマー株式会社内

(72)発明者 菊地 章友

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 旭化成株式会社内

(72)発明者 近藤 知宏

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 旭化成株式会社内

F ターム (参考) 3D131 AA02 AA06 AA10 AA14 BA05 BA07 BA08 BA18 BB11 BC01
BC12 BC18 BC19 BC33 BC51
4J002 AC11W AE05X BP01W DA030 DA046 DE100 DE147 DJ010 EF050 EX080
FD010 FD070 FD146 FD156 GN01
4J100 AB02Q AS02P CA04 CA27 CA31 DA31 FA03 FA19 GB03 GC07
HA03 HA61 HB02 HC78 HC84 HC88 HD22 HE14 HG03 JA29