

明 細 書

発明の名称：

共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体組成物、及び共役ジエン系重合体架橋物

技術分野

[0001] 本発明は、共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体組成物、及び共役ジエン系重合体架橋物等に関する。

背景技術

[0002] 電子部品では、電池保管部分の冷却及び温度監視を目的として、パーフルオロケトンを含む封入する仕様のものがあり、ガスケット材においてはシール性が求められる。また、シール性以外にも、硫黄レスであることや、長期的に安定な物性を担保するために耐熱性が求められる。こういった場合にEPDM（エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム）を用いたゴム組成物が提案されている。

[0003] また、ゴム自体の課題としては、ゴム硬度、耐寒性の両立が挙げられる。例えば、燃料電池自動車では、低温下での始動、走行時、倉庫後の氷点下での放置等、いずれの場合でも、凍結による運転不能の状態が生じないように設計することが必要とされることから、耐寒性が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-094056号公報

特許文献2：特開2011-249283号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来提案されているEPDMを用いたゴム組成物は、架橋密度を上げることが難しく、十分に良好な圧縮永久歪を得ることが難しい。

また、さらなる耐寒性を向上させることが、ポリマー設計上、困難であるという課題を有している。

[0006] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものである。その目的は、加工性や耐熱性に実用上の問題がなく、圧縮永久歪や耐寒性に優れる、共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体組成物、及び共役ジエン系重合体架橋物等を提供することにある。

課題を解決するための手段

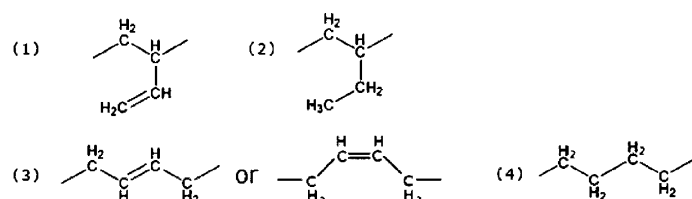
[0007] 本発明者らは、上述した従来技術の課題を解決するため鋭意検討した結果、特定構造を有する共役ジエン系重合体を設計することで、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[0009] < 1 >

下記構造式 (1) ~ (4) ;

[化1]



で表される各構造単位の構成モル比をそれぞれ、a、b、c、dとしたとき、

下記数式 (A) ;

$$\text{数式 (A)} : 35 (\%) \leq 100 * (b + d) / (a + b + c + d) \leq 99 (\%)$$

を満たし、

100℃におけるムーニー粘度が25以上125以下であり、

示差熱量測定 (DSC) で測定されるガラス転移温度が-50℃以下であり、且つ結晶化ピーク由来の結晶化熱量が2.5 J/g以上50 J/g以下である、

共役ジエン系重合体。

[0010] <2>

芳香族ビニル単量体単位を1.0質量%以上8.0質量%以下含む、
<1>に記載の共役ジエン系重合体。

[0011] <3>

下記数式(B)；

$$\text{数式(B)} : 90 (\%) \leq 100 * b / (a + b)$$

を満たす、

<1>又は<2>に記載の共役ジエン系重合体。

[0012] <4>

下記数式(C)；

$$\text{数式(C)} : 100 * (a + b) / (a + b + c + d) < 40 (\%)$$

を満たす、

<1>～<3>のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[0013] <5>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)における分子量分布
曲線において、ピークを少なくとも2つ有し、

前記分子量分布曲線の全面積を100%としたときに、前記ピークのうち
最も高分子量のピーク(B)の面積割合が10%以上70%以下である、
<1>～<4>のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[0014] <6>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)における分子量分布
曲線において、ピークを少なくとも2つ有し、

前記ピークのうち最も低分子量のピーク(A)に含まれる重合体中の、変
性されている重合体の質量比率が50%以上である、
<1>～<5>のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[0015] <7>

変性率が5%以上99%以下である、

<1>~<6>のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[0016] <8>

粘弾性の $\tan \delta$ ピークトップが -85°C 以上 -40°C 以下である、

<1>~<7>のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[0017] <9>

上記数式 (A) が 90 (%) 以下である、

<1>~<8>のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[0018] <10>

上記数式 (A) が 50 (%) 以上である、

<1>~<9>のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[0019] <11>

ケイ素含有量 100 ppm 以下である、

<1>~<10>のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[0020] <12>

<1>~<11>のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体 100 質量部と充填剤 10 質量部以上とを含有し、

前記充填剤が、シリカ系無機充填剤、カーボンブラック、及び炭酸カルシウムよりなる群から選択される 1 種以上を含む、

共役ジエン系重合体組成物。

[0021] <13>

前記充填剤が、前記カーボンブラックを少なくとも含み、

前記充填剤中に含まれる前記カーボンブラックの質量割合が 30 質量%以上である、

<12>に記載の共役ジエン系重合体組成物。

[0022] <14>

<12>又は<13>に記載の共役ジエン系重合体組成物と有機過酸化物との加硫組成物を含む、

共役ジエン系重合体架橋物。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、加工性や耐熱性に実用上の問題がなく、圧縮永久歪や耐寒性に優れる、共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体組成物、及び共役ジエン系重合体架橋物等を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施の形態（以降において、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、以下の実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明はこれらに限定されるものではない。すなわち、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。なお、本明細書において、「～」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いる。

[0025] また、本明細書において「単量体」とは、重合前の化合物を意味し、「単量体単位」とは重合体を構成する構成単位を意味する。

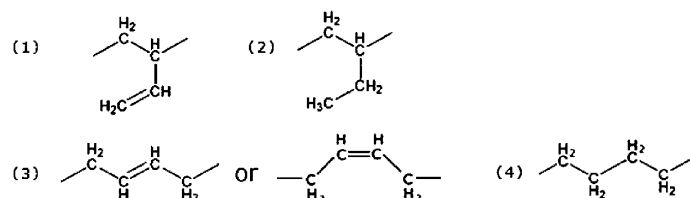
[0026] [共役ジエン系重合体]

本実施形態の共役ジエン系重合体は、下記構造式（１）～（４）で表される各構造単位のアモル比をそれぞれ a 、 b 、 c 、 d としたとき、下記数式（Ａ）を満たす。

$$\text{数式（Ａ）： } 35 (\%) \leq 100 * (b + d) / (a + b + c + d) \leq 99 (\%)$$

[0027] 構造式

[化2]



[0028] 本実施形態の共役ジエン系重合体において、前記構造式（１）で表される構造単位は、例えば、共役ジエン化合物の１，２－ビニル結合単位に相当するが、前記構造式（１）で表される構造単位と同じであれば、その原料は特

に限定されない。

[0029] 前記構造式(1)で表される構造単位のアモル比はaとする。

[0030] そして、前記構造式(1)～(4)で表される各構造単位のアモル比を100モル%としたとき、aのアモル比は、0.0モル%以上3.0モル%以下であることが好ましく、0.2モル%以上2.6モル%以下であることがより好ましく、0.4モル%以上2.4モル%以下であることがさらに好ましい。aのアモル比が前述の好ましい範囲内にあると、加硫物の破断強度、破断伸び、耐オゾン性に優れる傾向にある。

[0031] 本実施形態の共役ジエン系重合体において、前記構造式(2)で表される構造単位は、例えば、共役ジエン化合物の1,2-ビニル結合単位が水素添加されたものに相当するが、前記構造式(2)で表される構造単位と同じであれば、その原料は特に限定されない。

[0032] 前記構造式(2)で表される構造単位のアモル比はbとする。

[0033] そして、前記構造式(1)～(4)で表される各構造単位のアモル比を100モル%としたとき、bのアモル比は、2.0モル%以上45.0モル%以下であることが好ましく、3.0モル%以上40.0モル%以下であることがより好ましく、5.0モル%以上37.0モル%以下であることがさらに好ましく、10.0モル%以上37.0モル%以下であることが特に好ましい。bのアモル比が前述の好ましい範囲内にあると、加硫物の破断強度、破断伸びに優れる傾向にある。

[0034] 本実施形態の共役ジエン系重合体において、前記構造式(3)で表される構造単位は、例えば、共役ジエン化合物の1,4-シス結合単位及び1,4-トランス結合単位に相当するが、前記式(3)で表される構造単位と同じであれば、その原料は特に限定されない。

[0035] 前記構造式(3)で表される構造単位のアモル比はcとする。

[0036] そして、前記構造式(1)～(4)で表される各構造単位のアモル比を100モル%としたとき、cのアモル比は、2.0モル%以上60.0モル%以下であることが好ましく、3.0モル%以上50.0モル%以下で

あることがより好ましく、5.0mol%以上40.0mol%以下であることがさらに好ましく、7.0mol%以上30.0mol%以下であることが特に好ましい。cのモル比が前述の好ましい範囲内にあると、後述する共重合体組成物とする際の架橋性が良好となる傾向にある。

[0037] ここで、1,4-シス結合及び1,4-トランス結合の含有量は、 ^{13}C -NMRを用いて測定することができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定できる。

[0038] また、前記式(3)で表される構造単位において、1,4-シス結合及び1,4-トランス結合の含有量は、後述する重合開始剤の種類や、極性化合物の種類、添加量の調整により、上記のような数値範囲に制御することができる。

[0039] 本実施形態の共役ジエン系重合体において、前記構造式(4)で表される構造単位は、例えば、エチレン構造や、共役ジエン化合物の1,4-シス結合単位及び1,4-トランス結合単位が水素添加されたものに相当するが、前記式(4)で表される構造単位と同じであれば、その原料は特に限定されない。

[0040] 前記構造式(4)で表される構造単位のモル比はdとする。

[0041] そして、前記構造式(1)～(4)で表される各構造単位の合計値を100mol%としたとき、dのモル比は、5.0mol%以上60.0mol%以下であることが好ましく、10.0mol%以上55.0mol%以下であることがより好ましく、15.0mol%以上50.0mol%以下であることがさらに好ましく、20.0mol%以上65.0mol%以下であることが特に好ましい。dのモル比が前述の好ましい範囲内にあると、加硫物の破断強度、破断伸び、耐オゾン性に優れる傾向にある。

[0042] 前記構造式(1)～(4)で表される各構造単位のモル比a～dは、後述する実施例に記載の ^1H -NMRで測定することができる。

[0043] 本実施形態の共役ジエン系重合体において、前記構造式(1)～(4)で表される各構造単位のモル比a～dを前記好ましい範囲に制御する方法とし

ては、特に限定されないが、重合時の極性物質の添加量や重合温度により水素添加前の共重合体中の 1, 2-ビニル結合量を制御したり、水素添加率を制御したりする方法が挙げられる。

[0044] また前記構造式 (1) ~ (4) で表される各構造単位のア ~ d は、前記数式 (A) を満たす。数式 (A) は、例えば、共役ジエン単量体成分の水素添加率に相当する。

[0045] 数式 (A) の下限値は、耐熱性の観点から、35%以上が好ましく、45%以上がより好ましく、50%以上がさらに好ましく、55%以上であることが特に好ましい。一方で、架橋性を確保して圧縮永久歪を低減する観点から、数式 (A) の上限値は、99%以下が好ましく、96%以下がより好ましく、90%以下がさらに好ましく、90%未満が特に好ましい。

[0046] (水添 (水素添加) 反応)

本実施形態の共役ジエン系重合体は、水添共重合体であってもよい。この場合、例えば後述の共役ジエン部分を水添 (水素添加) することにより、本実施形態の共役ジエン系重合体を得ることができる。

[0047] 共重合体の共役ジエン部分を水素化する方法は、特に限定されず、公知の方法が利用できるが、例えば、国際公開第96/05250号公報、特開2000-053706号公報、国際公開第2003/085010号公報、国際公開第2019/151126号公報、国際公開第2019/151127号公報、国際公開第2002/002663号公報、国際公開第2015/006179号公報に記載されているように、種々の添加剤や条件のもとに、アニオン重合で共役ジエン単量体を重合、必要に応じてその他の単量体と共重合した後に水素添加する方法が好ましい方法として挙げられる。

[0048] なお、水添共役ジエン系重合体の水添率とは、共役ジエン単量体単位に由来する構造の二重結合が水素添加反応により、飽和結合になった割合 (モル比率) である。

[0049] 水添率は、水素添加量や反応温度、反応時間、触媒の種類や触媒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。

- [0050] 水添反応はバッチプロセス、連続プロセスのどちらでもよく、それらの組み合わせでもよい。
- [0051] 本実施形態の共役ジエン系重合体が水添共重合体である場合、その水素添加率は、共役ジエン化合物（例えば、ブタジエン）に由来する構造単位の水素添加率が35%以上98%以下であることが好ましく、40%以上98%以下であることがより好ましい。
- [0052] 水素添加率は共役ジエン化合物由来の構造単位に対する水素の添加量によって制御できる。
- [0053] 水添反応の温度は、特に限定されないが、好ましくは60～105℃であり、より好ましくは70～100℃である。
- [0054] なお、水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ で測定することができる。
- [0055] ここで、前記構造式（1）～（4）で表される各構造単位のア～dは、下記数式（B）を満たすことが好ましい。
- 数式（B）： $90(\%) \leq 100 * b / (a + b)$
- [0056] 前記数式（B）は、例えば、共役ジエン単量体の、1，2－ビニル結合の水素添加率に相当する。
- [0057] 前記数式（B）は、ゲル化抑制の観点から、90%以上であることが好ましく、92%以上であることがより好ましく、94%以上であることがさらに好ましい。なお、数式（B）の上限値側は、特に限定されないが、100%以下が好ましく、より好ましくは100%未満、さらに好ましくは99%以下である。
- [0058] また、前記構造式（1）～（4）で表される各構造単位のア～dは、下記数式（C）を満たすことが好ましい。
- 数式（C）： $100 * (a + b) / (a + b + c + d) < 40(\%)$
- [0059] 前記数式（C）は、例えば、共役ジエン単量体の1，2－ビニル結合及び1，2－ビニル結合が水素添加されたブチレン構造の含有割合であり、水素添加前の共重合体の1，2－ビニル結合量に相当する。
- [0060] 1，2－ビニル結合の含有量は、重合時の重合温度や後述する極性化合物

の添加量により制御できる。また、水添前の共重合体の1, 2-ビニル結合量は $^1\text{H-NMR}$ により測定することができる。水添後の共重合体をサンプルとする場合も、いわゆるビニル結合量とブチレン結合量を対象として $^1\text{H-NMR}$ により1, 2-ビニル結合の含有量を測定することができる。

[0061] 前記数式(C)は、低温特性の観点から、40%未満であることが好ましく、38%以下であることがより好ましく、36%以下であることがさらに好ましい。一方で、重合反応の短縮による生産性改良の観点から、15%以上であることが好ましく、17%以上であることがより好ましく、20%以上であることがさらに好ましい。

[0062] 本実施形態の共役ジエン系重合体の前記構造式(1)～(4)で表される各構造単位は、共役ジエン化合物に由来する構造単位(以下、「共役ジエン単量体」とも記す。)やそれらを水素添加した構造単位であることが好ましい。

[0063] 共役ジエン単量体としては、特に限定されないが、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、及び1, 3-ヘプタジエンが挙げられる。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種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0064] また、本実施形態の共役ジエン系重合体は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(以下、「芳香族ビニル単量体」とも記す。)を含んでいてもよい。

[0065] 芳香族ビニル化合物としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*, *p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、 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、及びジフェニルエチレンが挙げられる。これらの中でも

、工業的入手の容易さの観点から、スチレンが好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0066] また、本実施形態の共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体（以下、「共役ジエンー芳香族ビニル共重合体」とも記す。）の水素添加物であることが好ましい。

[0067] 本実施形態の共役ジエン系重合体において、芳香族ビニル単量体単位の含有量は、加硫物の破断強度、引裂き強度の観点から、好ましくは1.0質量%以上であることが好ましく、1.5質量%以上であることがより好ましく、2.0質量%以上であることがさらに好ましい。一方で、加硫物とする際の架橋性や圧縮永久歪、低温特性の観点から、芳香族ビニル単量体単位の含有量は、14.0質量%以下であることが好ましく、10.0質量%以下であることがより好ましく、8.0質量%以下であることがさらに好ましく、7.0質量%以下であることが特に好ましい。

[0068] 本実施形態の共重合体における芳香族ビニル単量体単位の含有量は、例えば、重合工程において、芳香族ビニルモノマーの添加量を調整することによって、上記数値範囲に制御することができる。

[0069] ここで、芳香族ビニル単量体単位の含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて測定することができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法に準じて測定する。

[0070] 本実施形態の共役ジエン系重合体が、共役ジエンー芳香族ビニル共重合体の水素添加物である場合、耐摩耗性向上の観点から、芳香族ビニル単量体単位が単独で存在する割合が多い方が好ましい。

また、共役ジエン系重合体中の芳香族ビニル単量体ブロックの含有量は、耐摩耗性の観点から、5.0質量%未満であり、4.0質量%以下が好ましく、3.5質量%以下がより好ましく、3.0質量%以下がさらに好ましく、2.0質量%以下が特に好ましい。

なお、本明細書において、「芳香族ビニル単量体ブロック」とは、芳香族ビニル単量体単位が8以上連鎖している構造であるものとする。

- [0071] 芳香族ビニル単量体ブロックの測定方法は、特に制限されないが、例えば、国際公開第2014/133097号公報に記載されているように、NMRを用いてスチレン単位の連鎖を測定すること等の公知の方法が挙げられる。その他の方法として、試料として水添前の共役ジエン系重合体を用いて、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, 429（1946）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方法が挙げられる。
- [0072] この場合、得られる加硫ゴムが特に耐摩耗性や耐寒性の観点で好ましい。
- [0073] [ガラス転移温度]
- 本実施形態の共役ジエン系重合体のガラス転移温度は、耐寒性の観点から、 -50°C 以下であり、 -60°C 以下が好ましい。ガラス転移温度が -60°C 程度の場合、耐寒グレードのEPDM等が利用されている用途に適用可能である。水素タンクや燃料電池自動車用パッキン等の用途に利用するためにより低温における特性を向上する観点では、 -63°C 以下がより好ましく、 -65°C 以下がさらに好ましく、 -68°C 以下が特に好ましい。
- [0074] ガラス転移温度が -60°C 以下であれば、一般的にEPDMに比べ、耐寒性に優れたゴムといえ、当該共役ジエン系重合体を用いることで、耐寒性に優れた共役ジエン系重合体組成物を得ることができる。
- [0075] 一方、耐オゾン性を維持する観点から、ガラス転移温度は -90°C 以上であることが好ましく、 -90°C 以上であることがより好ましく、 -87°C 以上であることがさらに好ましく、 -85°C 以上であることが特に好ましい。
- [0076] なお、共役ジエン系重合体のガラス転移温度は、例えば、芳香族ビニル単量体単位の含有量や前記数式（A）の値やビニル結合量や水添率等を調整することにより、上記範囲に制御することができる。
- [0077] 一般的に共役ジエン系重合体のガラス転移温度は、芳香族ビニル単量体単位の含有量が高いほど上昇する傾向にあり、また前記構造式（4）で表される構造単位の含有量が高いほどガラス転移温度が高くなる傾向にある。一方

で、水素添加共役ジエン系重合体の場合には、1，2－ビニル結合が水素添加される割合が多いほどガラス転移温度は低下する傾向にある。

[0078] 共役ジエン系重合体のガラス転移温度を例えば－50℃以下に制御する場合、芳香族ビニル単量体単位の含有量は15質量%以下が好ましく、1，2－ビニル結合量は20モル%以上45モル%以下が好ましく、水素添加率は35%以上98%以下が好ましい。また、水素添加率が90%以上でガラス転移温度が－60℃以下の共役ジエン系重合体とする場合には、芳香族ビニル単量体単位の含有量は10質量%以下が好ましい。

共役ジエン系重合体のガラス転移温度を例えば－60℃以下に制御する場合、芳香族ビニル単量体単位の含有量は8質量%以下が好ましく、1，2－ビニル結合量は20モル%以上40モル%以下が好ましく、水素添加率は35%以上98%以下が好ましい。また、水素添加率が90%以上でガラス転移温度が－60℃以下の共役ジエン系重合体とする場合には、芳香族ビニル単量体単位の含有量は6質量%以下が好ましい。

[0079] 共役ジエン系重合体のガラス転移温度を例えば－70℃以下に制御する場合、芳香族ビニル単量体単位の含有量は6質量%以下が好ましく、1，2－ビニル結合量は20モル%以上40モル%以下が好ましく、水素添加率は35%以上85%以下が好ましい。

[0080] 共役ジエン系重合体のガラス転移温度を例えば－80℃以下に制御する場合、芳香族ビニル単量体単位の含有量は6質量%以下が好ましく、1，2－ビニル結合量は20モル%以上40モル%以下が好ましく、水素添加率は35%以上70%以下が好ましい。

[0081] 共役ジエン系重合体のガラス転移温度が上記好ましい範囲内にあるとき、共役ジエン系重合体を用いて得られる共役ジエン系重合体組成物や共役ジエン系重合体架橋物は、低温での破壊特性に優れ、且つ室温領域での剛性の温度依存性が小さく安定性が高くなる傾向にある。

[0082] なお、ガラス転移温度については、ISO 22768：2006に従い、所定の温度範囲で昇温しながらDSC曲線を記録し、得られるDSC微分

曲線のガラス転移に由来するピークトップ（Inflection point）をガラス転移温度とする。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0083] [結晶化熱量]

本実施形態の共役ジエン系重合体は、微結晶性を有する。微結晶性の指標としてはDSC（示差熱量測定）を用いて結晶化部分の結晶化熱量により測定できる。本実施形態の共役ジエン系重合体の結晶化熱量は、 2.5 J/g 以上 50 J/g 以下である。重合時の溶剤からの析出を抑制し、また加工性及び耐寒性改善の観点から、 48 J/g 以下であることが好ましく、 45 J/g 以下であることがさらに好ましく、 40 J/g 以下であることが特に好ましい。一方で、圧縮永久歪及の観点から、結晶化熱量は 2.5 J/g 以上であり、 3.0 J/g 以上であることが好ましく、 4.0 J/g 以上であることがより好ましく、 5.0 J/g 以上であることがさらに好ましい。なお、共役ジエン系重合体の結晶化熱量は、ISO 22768:2006に従い、所定の温度範囲で降温しながらDSC曲線を記録し、得られるDSC微分曲線の結晶化由来のピーク面積から求める。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0084] 共役ジエン系重合体の結晶化熱量は、芳香族ビニル単量体単位含有量や前記数式（A）の値やビニル結合量や水添率等を調整することにより、上記範囲に制御することができ、特に、前記構造式（1）で表される構造単位や構造式（2）で表される構造単位の含有量が少なく構造式（4）で表される構造単位の含有量が多いほど、結晶化熱量が高くなる傾向にある。具体的には、芳香族ビニル単量体単位の含有量が5質量%、前記構造式（1）で表される構造単位と構造式（2）で表される構造単位の含有量の合計値が35モル%の場合、構造式（4）で表される構造単位の含有量が30モル%以上63モル%以下であることが好ましく、芳香族ビニル単量体単位の含有量が7質量%、前記構造式（1）で表される構造単位と構造式（2）で表される構造単位の含有量の合計値が25モル%の場合、構造式（4）の含有量が25モ

ル%以上70モル%以下であることが好ましい。

[0085] 本実施形態の共役ジエン系重合体の重量平均分子量(Mw)は、圧縮永久歪を良好とする観点から、好ましくは5万以上100万以下であり、より好ましくは8万以上90万以下であり、さらに好ましくは12万以上80万以下であり、さらにより好ましくは20万以上70万以下である。

[0086] また、生産時の付着性やゴムベールの成形性の観点からも、本実施形態の共役ジエン系共重合体の重量平均分子量(Mw)は、前述の範囲であることが好ましい。

[0087] 重量平均分子量(Mw)は、例えば、重合開始剤の使用量を調整する方法により、上記数値範囲に制御することができる。

[0088] なお、本実施形態の共役ジエン系重合体の重量平均分子量(Mw)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定できる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0089] [GPCのピーク数、ピーク面積、分子量分布]

本実施例の共役ジエン系重合体は、GPC測定によって得られる分子量分布曲線においてピークを少なくとも2つ有するのが好ましい。

[0090] 本実施形態におけるGPCのピークは、GPC測定によって得られる分子量分布曲線の全面積を100%とした際に、3.0%以上の面積を有し、ピークトップを有する。ピークトップとは、ベースラインもしくは極小値に挟まれた極大値をとる点である。GPCのピークが2つ以上であると、本実施形態の共役ジエン系重合体の加工性と耐摩耗性、強度のバランスの観点で好ましい。

[0091] 2つ以上のピークを有する場合、最も低分子量のピークをピーク(A)、最も高分子量のピークをピーク(B)とする。

[0092] 加工性の向上と、さらに生産時の付着性の防止の観点から、ピーク(A)のピーク分子量は、4~50万であることが好ましい。ピーク(A)のピーク分子量の下限は、5万以上がより好ましく、6万以上がさらに好ましく、8万以上が特に好ましい。ピーク(A)のピーク分子量の上限は、45万以

下であることがより好ましく、40万以下であることがさらに好ましく、36万以下であることが特に好ましい。

[0093] ピーク（B）の面積は、コールドフロー抑制の観点から、GPC測定によって得られる分子量分布曲線の全面積を100%とした際に、10%以上70%以下であることが好ましく、20%以上68%以下であることがより好ましく、24%以上65%以下であることがさらに好ましい。

[0094] ピーク（A）中に含まれる重合体中の変性された重合体の比率は、50%～99%であることが好ましく、55%～98%であることがより好ましい。ピーク（A）中の変性された重合体の比率とは、すなわちピーク（A）中の共役ジエン系重合体の変性率であると言える。ピーク（A）中の変性された重合体の比率が50%以上であると、低ヒステリシスロス性とウェットスキット性のバランスや圧縮永久歪が良好であり、99%以下であると、加工性が良好であるため好ましい。

[0095] ピーク（A）中に含まれる重合体中の変性された重合体の比率は、カップリング剤や変性剤の種類や添加量等を制御することで調整することができる。例えば、重合体を重合し、一部の重合体の活性末端に単官能の変性剤を反応させてピーク（A）を形成しつつ、残部の重合体は2官能以上のカップリング剤を反応させてピーク（B）に相当する重合体を得る方法や、2官能以上の変性剤を添加後に単官能の変性剤を添加する方法等が挙げられる。

[0096] また、重合開始末端にアミンを修飾することにより、ピーク（A）中に含まれる重合体中の変性された重合体の比率を調整することもできる。共重合体の共役ジエン部分を重合開始末端にアミンを修飾する方法は、特に限定されず、公知の方法が利用できるが、例えば、特開2018-16678号公報に記載されているように、活性水素を有するアミン化合物の存在下で、重合開始剤として有機リチウム化合物を添加して、分子末端に窒素原子を有する重合体鎖を得る方法が好ましい方法として挙げられる。活性水素を有するアミン化合物としては、ピペリジンやヘキサメチレン、アザシクロオクタン、1, 3, 3-トリメチルー6-アザビシクロ[3. 2. 1]オクタン、1

， 2， 3， 6-テトラヒドロピリジン、 3， 5-ジメチルピペリジン等が挙げられる。

[0097] また、本実施形態の共役ジエン系重合体の分子量分布（重量平均分子量 M_w ／数平均分子量 M_n ）は、加工性やベール硬さの観点から、1.2～3.0が好ましく、より好ましくは1.2～2.5である。

[0098] 本実施形態の共役ジエン系重合体の100℃におけるL型ローターを用いた場合のムーニー粘度（ ML_{1+4} ）は、加工性及び圧縮永久歪の観点から、25以上125以下であり、28以上120以下であることが好ましく、30以上118以下であることがより好ましい。

[0099] 本実施形態の共役ジエン系重合体のムーニー粘度は、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る。

[0100] 共役ジエン系重合体の100℃におけるL型ローターを用いた場合のムーニー粘度（ ML_{1+4} ）は、例えば、共役ジエン系重合体の分子量や水素添加率等によって制御することができる。具体的には、重量平均分子量 M_w が20万以上100万以下であれば、上記範囲内に制御できる場合が多い。

[0101] また、水素添加率が高いほどムーニー粘度は上昇する傾向にあるため、水添率を70%以上とする場合には、重量平均分子量 M_w を10万以上50万以下とすることが好ましく、水添率を50%以下とする場合には、重量平均分子量 M_w を20万以上80万以下とすることが好ましい。

[0102] [動的粘弾性]

本実施形態の共役ジエン系重合体は、動的粘弾性測定し、 $\tan \delta$ の温度依存性を測定した際の、 $\tan \delta$ ピークトップの温度が-85℃以上-40℃以下であることが好ましい。

[0103] 材料設計する際に物性の温度依存性を低減し、使用環境での物性安定性を確保するために、 $\tan \delta$ は-40℃以下であることが好ましく、-43℃以下であることがより好ましく、-45℃以下であることがさらに好ましい。一方で共役ジエン系重合体を架橋するためには、二重結合量を制御する必要があるため、材料設計上、-85℃以上となる傾向にある。

[0104] $\tan \delta$ ピークトップの温度は、例えば、共役ジエン系重合体の芳香族ビニル単量体単位の含有量、前記構造式(1)～(4)で表される構造単位の含有量、水素添加率等で制御することができる。

[0105] [ケイ素含有量]

本実施形態の共役ジエン系重合体のケイ素含有量は、コールドフロー抑制の観点から、好ましくは30ppm以上であり、より好ましくは33ppm以上であり、さらに好ましくは35ppm以上である。一方で加工性の観点から、ケイ素含有量は、好ましくは200ppm以下であり、より好ましくは100ppm以下であり、さらに好ましくは80ppm以下である。

[0106] ケイ素含有量は、例えば、後述するカップリング剤や窒素原子含有基を有する変性剤の添加量や種類を調整することによって、上記数値範囲に制御することができる。

[0107] [チタン量、アルミニウム量]

本実施形態の共役ジエン系重合体の製造時に水素添加触媒成分としてチタンを使用する場合には、添加するチタンの量は、水素添加前の共役ジエン系重合体に対して、150ppm以下であることが好ましい。

[0108] 共役ジエン系重合体のチタンの含有量は、1ppm以上100ppm以下であることが好ましく、5ppm以上90ppm以下がより好ましく、10ppm以上80ppm以下がさらに好ましい。100ppm以下であることにより、共役ジエン系重合体の黄色の着色を防止でき、1ppm以上であることにより、除去設備が不要となり、コスト低減化できる。

[0109] 本実施形態の共役ジエン系重合体の製造時に水素添加触媒成分としてアルミニウムを使用する場合には、添加するアルミニウムの量は、水素添加前の共役ジエン系重合体に対して、6ppm以下とすることが好ましく、3ppm以下であることがより好ましく、添加しないことがさらに好ましい。

[0110] 本実施形態の共役ジエン系重合体のアルミニウム含有量は、水素添加反応時の触媒の安全性低減の観点から、2ppm以下であることが好ましく、1ppm以下がより好ましく、アルミニウムは含有しないことがさらに好まし

い。また、アルミニウムではなく、リチウムやマグネシウムを利用することで、アルミニウムの助触媒としての機能を補完することができる。

[0111] また、ムーニー粘度（ML粘度）上昇抑制、及び水素添加触媒の取扱い性や安全性の観点から、水添共役ジエン系重合体の製造時に添加する水素添加触媒は、チタン1モルに対し、アルミニウムが0.05モル以下の含有量であることが好ましく、アルミニウムが0.04モル以下の含有量であることがより好ましく、アルミニウムが0.03モル以下の含有量であることがさらに好ましく、アルミニウムを含まないことがさらに特に好ましい。

[0112] 水素添加触媒におけるチタン含有量及びアルミニウム含有量を調整することにより、水添共役ジエン系重合体のチタン含有量及びアルミニウム含有量を上記数値範囲に制御することができる。

[0113] [窒素含有量]

本実施形態の共役ジエン系重合体は、組成物とした際のフィラーの分散性改良の観点から、共役ジエン系重合体中の窒素含有量が、60～600ppmであることが好ましく、80～500ppmであることがより好ましい。

[0114] [カップリング共重合体]

本実施形態の共役ジエン系重合体は、重合工程、及び必要に応じて分岐化剤を用いた分岐工程を経て得られた共重合体の活性末端に対して、2官能以上の反応性化合物（以下、「カップリング剤」ともいう。）を用いてカップリング反応を行って得た、カップリング共重合体であることが好ましい。

[0115] カップリング剤を用いてカップリング反応させるカップリング工程においては、共重合体の活性末端の一端に対して、所定のカップリング剤、又は、窒素原子含有基を有する変性剤で、カップリング反応させ、共重合体を得る。

[0116] (カップリング剤)

本実施形態において、カップリング工程で用いることのできるカップリング剤は、2官能以上の反応性化合物であればいかなる構造のものでもよい。

[0117] 本実施形態の共役ジエン系共重合体は、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共役ジエン系共重合体は、例えば、以下に記載する窒素原子含有基を有する変性剤を用いてカップリング反応を行うことにより得ることができる。

[0118] （窒素原子含有基を有する変性剤）

本実施形態の共役ジエン系重合体は、重合工程、及び必要に応じて分岐工程を経て得られた重合体の活性末端に対して、2官能以上の窒素原子含有基を有する反応性化合物（以下、「窒素原子含有基を有する変性剤」ともいう。）を用いてカップリング反応を行った後に、水添工程を経て得られる共役ジエン系重合体であってもよい。

[0119] カップリング工程においては、共役ジエン系重合体の重合時に活性末端の一端に対して、窒素原子含有基を有するカップリング剤で、カップリング反応させることが好ましい。

[0120] 窒素原子含有基を有する変性剤を用いてカップリングした重合体は、充填剤等を配合した共役ジエン系重合体組成物（ゴム組成物）としたときに、シリカやカーボンブラック等のフィラーの分散性が良好となり、充填剤等を配合したゴム組成物の加工性が良好で、またゴム組成物を加硫物としたときに耐摩耗性、及び破壊強度が良好である。

[0121] 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。

[0122] また、本実施形態の共役ジエン系重合体を用いて得た架橋物（例えば架橋ゴム組成物）の粘度低下や配合物シートの亀裂発生低減が向上する観点から、カップリング剤の分岐数は高い方が好ましい。カップリング剤の分岐数は特に限定されないが、加工性が向上する観点から、3分岐以上が好ましく、4分岐以上がより好ましい。分岐数の上限は特に限定されないが、生産性の観点から30分岐以下が好ましい。

[0123] これらの窒素原子を含有するカップリング剤としては、反応性の観点から

、窒素基含有アルコキシシラン化合物、窒素基含有多官能変性剤が好ましいものとして挙げられる。

[0124] 窒素基含有アルコキシシラン化合物としては、以下に限定されないが、例えば、2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジメトキシ-1-(4-トリメトキシシリルブチル)-1-アザ-2-シラシクロヘキサン、2, 2-ジメトキシ-1-(5-トリメトキシシリルペンチル)-1-アザ-2-シラシクロヘプタン、2, 2-ジメトキシ-1-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-(3-ジエトキシエチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ, 2-メチル-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-エトキシ, 2-エチル-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ, 2-メチル-1-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-エトキシ, 2-エチル-1-(3-ジエトキシエチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-メチルジエトキシシリルプロピル)アミン、トリス(トリメトキシシリルメチル)アミン、トリス(2-トリメトキシシリルエチル)アミン、トリス(4-トリメトキシシリルブチル)アミン、テトラキス[3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-1, 3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、及びN-(3-(ビス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミノ)プロピル)-N-メチル-N'-(3-(メチル(3

ー（トリメトキシシリル）プロピル）アミノ）プロピル）－N'－（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。

- [0125] 窒素基含有多官能変性剤としては、以下に限定されないが、例えば、エポキシ基、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、酸無水物基、リン酸エステル基、亜リン酸エステル基、エピチオ基、チオカルボニル基、チオカルボン酸エステル基、ジチオカルボン酸エステル基、チオカルボン酸アミド基、イミノ基、エチレンイミノ基、ハロゲン基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、共役ジエン基、アリールビニル基から選択される1種以上の官能基を有する化合物であり、化合物中に少なくとも1つの窒素原子を有する化合物が挙げられる。
- [0126] なお、官能基のモル数の計算において、エポキシ基、カルボニル基、エピチオ基、チオカルボニル基、イミノ基、エチレンイミノ基、ハロゲン基、共役ジエン基、アリールビニル基、アルコキシシリル基の1個当たりのアルコキシ基は1官能として、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、酸無水物基、チオカルボン酸エステル基、ジチオカルボン酸エステル基、チオカルボン酸アミド基、イソシアネート基、チオイソシアネート基は2官能として、リン酸エステル基、亜リン酸エステル基は3官能として計算されるべきである。
- [0127] 本実施形態の共役ジエン系重合体の変性に好ましく用いることができる多官能性変性剤は、1分子中の上記の官能基の官能数の和が2以上のものであり、より好ましくは官能数の和が3以上の多官能性変性剤である。
- [0128] 本実施形態の水添共役ジエン系重合体の変性重合体である場合、上述したカップリング剤及び変性剤の他、後述する多官能性変性剤や、窒素原子を含まないカップリング剤も用いることができる。
- [0129] 多官能性変性剤としては、以下に限定されないが、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル；ジグリシジル化ビスフェノールA等

の2個以上のフェニル基を有する芳香族化合物のポリグリシジルエーテル；
1, 4-ジグリシジルベンゼン、1, 3, 5-トリグリシジルベンゼン、ポ
リエポキシ化液状ポリブタジエン等のポリエポキシ化合物；4, 4'-ジグ
リシジルージフェニルメチルアミン、4, 4'-ジグリシジルージベンジル
メチルアミン等のエポキシ基含有3級アミン、ジグリシジルアニリン、ジグ
リシジルオルソトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テト
ラグリシジリアルミノジフェニルメタン、テトラグリシジルー-p-フェニレン
ジアミン、ジグリシジリアルミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジルー
1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジリアルミノ化合物；3
-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルト
リエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、エポキ
シ変性シリコーン、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油等のエポキシ基
と他の官能基を有する化合物が挙げられる。

[0130] また、窒素原子を含まないカップリング剤としては、以下に限定されない
が、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキ
シシラン、アルキルトリフェノキシシラン等のアルコキシシラン化合物；、
四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、モノメチルトリクロロケイ
素、モノエチルトリクロロケイ素、モノブチルトリクロロケイ素、モノヘキ
シルトリクロロケイ素、モノメチルトリブromoケイ素、ビストリクロロシリ
ルエタン等のハロゲン化シラン化合物；モノクロロトリメトキシシラン、モ
ノブromoトリメトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジブromoジメト
キシシラン、トリクロロメトキシシラン、トリブromoメトキシシラン等のア
ルコキシハロゲン化シラン化合物が挙げられる。

[0131] さらに、窒素原子を含まないカップリング剤としては、例えば、四塩化錫
、四臭化錫、モノメチルトリクロロ錫、モノエチルトリクロロ錫、モノブチ
ルトリクロロ錫、モノフェニルトリクロロ錫、ビストリクロロスタニルエタ
ン等のハロゲン化錫化合物；トリクロロフォスフィン、トリブromoフォスフ
イン等のポリハロゲン化リン化合物；トリスノニルフェニルホスファイト、

トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト等の亜リン酸エステル化合物；トリメチルフォスフェイト、トリエチルフォスフェイト等のリン酸エステル化合物が挙げられる。

[0132] また、本実施形態の共役ジエン系重合体を変性させる変性剤としては、末端変性剤を用いてもよい。末端変性剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリノン、1, 3-ジプロピル-2-イミダゾリノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリノン、1-メチル-3-プロピル-2-イミダゾリノン、1-メチル-3-ブチル-2-イミダゾリノン、1, 3-ジヒドロ-1, 3-ジメチル-2H-イミダゾール-2-オン等が挙げられる。

[0133] (変性率)

本明細書中、「変性率」は、特に断りのない限り、共役ジエン系重合体の総量に対する窒素原子含有官能基を有する共重合体の質量比率を表す。

[0134] 例えば、窒素原子含有変性剤を重合体の終末端に反応させた場合、当該窒素原子含有変性剤による窒素原子含有官能基を有する重合体の、重合体の総量に対する質量比率が、変性率として表される。

[0135] 他方、窒素原子を含有する分岐化剤によって、重合体を分岐させた場合も、生成する共重合体に窒素原子含有官能基を有することになるので、この分岐した重合体も変性率の算出の際、カウントされることになる。

[0136] すなわち、本明細書中、窒素原子含有官能基を有する変性剤によるカップリング重合体及び／又は窒素原子含有官能基を有する分岐化剤による分岐化重合体であって、これらの合計の質量比率が、「変性率」である。

[0137] 本実施形態の共役ジエン系重合体は、加工性、耐摩耗性、破壊強度、圧縮永久歪とのバランスの観点から、共役ジエン共重合体の総量に対して、カラム吸着GPC法で測定される変性率（以下、単に「変性率」とも記す。）が5%以上99%以下であることが好ましい。

[0138] 前記変性率は、より好ましくは10%以上、さらに好ましくは20%以上

、特に好ましくは30%以上、殊に好ましくは40%以上である。なお、前記変性率の上限は、特に限定されないが、例えば、99%以下である。

[0139] 変性率は、例えば、官能基含有の変性成分と非変性成分とを分離できるクロマトグラフィーによって測定することができる。

[0140] このクロマトグラフィーを用いた方法としては、特定官能基を吸着するシリカ等の極性物質を充填剤としたゲル浸透クロマトグラフィー用のカラムを使用し、非吸着成分の内部標準を比較に用いて定量する方法（カラム吸着GPC法）が挙げられる。

[0141] より具体的には、変性率は、試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液を、ポリスチレン系ゲル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から、シリカカラムへの吸着量を測定することにより変性率を求めることができる。

[0142] さらに具体的には、変性率は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0143] 本実施形態の共重合体において、変性率は、例えば、変性剤の添加量及び反応方法を調整することによって制御することができ、これにより5%以上99%以下に制御することができる。

[0144] 一例を挙げると、例えば、重合開始剤として、後述する分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を用いて重合する方法、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する単量体を共重合する方法、後述する構造式の変性剤を用いる方法を組み合わせ、重合条件を制御することによって、上記変性率とすることができる。

[0145] 〔共役ジエン系重合体の製造方法〕

本実施形態の共役ジエン系重合体は、所定の重合開始剤を用いて重合工程を実施し、好ましくは上述したカップリング剤を用いてカップリング反応工程を実施してもよく、その後に水添工程を実施することで得ることが好ましい。さらに好ましくは、カップリング反応工程の前に分岐化剤を用いて分岐化工程を実施してもよい。

[0146] (重合工程)

重合工程で用いる重合開始剤としては、少なくとも有機モノリチウム化合物を用いることができる。

[0147] 有機モノリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、低分子化合物、可溶化したオリゴマーの有機モノリチウム化合物が挙げられる。

[0148] また、有機モノリチウム化合物としては、その有機基とそのリチウムの結合様式において、例えば、炭素ーリチウム結合を有する化合物、窒素ーリチウム結合を有する化合物、及び錫ーリチウム結合を有する化合物が挙げられる。

[0149] 重合開始剤としての有機モノリチウム化合物の使用量は、目標とする共重合体の構造、及び共重合体の分子量によって決めることが好ましい。

[0150] 重合開始剤の使用量に対する、共役ジエン化合物等の単量体の使用量が重合度に関係する。すなわち、数平均分子量及び／又は重量平均分子量に関係する傾向にある。

[0151] したがって、分子量を増大させるためには、重合開始剤の使用量を減らす方向に調整するとよく、分子量を低下させるためには、重合開始剤の使用量を増やす方向に調整するとよい。

[0152] 有機モノリチウム化合物としては、共役ジエン系重合体へ窒素原子を導入する一つの手法として用いられるという観点から、置換アミノ基を有するアルキルリチウム化合物、又はジアルキルアミノリチウムが好ましい。

[0153] この場合、重合開始末端にアミノ基からなる窒素原子を有する、共重合体を得ることができる。

[0154] 置換アミノ基とは、活性水素を有しない、又は、活性水素を保護した構造の、アミノ基である。

[0155] 活性水素を有しないアミノ基を有するアルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、3-ジメチルアミノプロピルリチウム、3-ジエチルアミノプロピルリチウム、4-(メチルプロピルアミノ)

ブチルリチウム、及び4-ヘキサメチレンイミノブチルリチウムが挙げられる。

[0156] 活性水素を保護した構造のアミノ基を有するアルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、3-ビストリメチルシリルアミノプロピルリチウム、及び4-トリメチルシリルメチルアミノブチルリチウムが挙げられる。

[0157] ジアルキルアミノリチウムとしては、以下のものに限定されないが、例えば、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジ-n-ヘキシルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムモルホリド、1-リチオアザシクロオクタン、6-リチオ-1, 3, 3-トリメチル-6-アザビシクロ[3. 2. 1]オクタン、及び1-リチオ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジンが挙げられる。

[0158] これらの置換アミノ基を有する有機モノリチウム化合物は、重合可能な単量体、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、スチレン等の単量体を少量反応させて、可溶化したオリゴマーの有機モノリチウム化合物として用いることもできる。

[0159] 有機モノリチウム化合物としては、工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、好ましくは、アルキルリチウム化合物である。この場合、重合開始末端にアルキル基を有する、共重合体を得ることができる。

[0160] 前記アルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリ

チウム、*n*-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、及びスチルベンリチウムが挙げられる。

[0161] アルキルリチウム化合物としては、工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、*n*-ブチルリチウム、及び*sec*-ブチルリチウムが好ましい。

[0162] これらの有機モノリチウム化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、他の有機金属化合物と併用してもよい。

[0163] 前記他の有機金属化合物としては、例えば、アルカリ土類金属化合物、他のアルカリ金属化合物、その他有機金属化合物が挙げられる。

[0164] アルカリ土類金属化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、有機マグネシウム化合物、有機カルシウム化合物、及び有機ストロンチウム化合物が挙げられる。また、アルカリ土類金属のアルコキサイド、スルフォネート、カーボネート、及びアミドの化合物も挙げられる。

[0165] 有機マグネシウム化合物としては、例えば、ジブチルマグネシウム、及びエチルブチルマグネシウムが挙げられる。その他有機金属化合物としては、例えば、有機アルミニウム化合物が挙げられる。

[0166] 重合工程において、重合反応様式としては、以下のものに限定されないが、例えば、回分式（「バッチ式」ともいう。）、連続式の重合反応様式が挙げられる。

[0167] 連続式においては、1個又は2個以上の連結された反応器を用いることができる。連続式の反応器は、例えば、攪拌機付きの槽型、管型のものが用いられる。連続式においては、好ましくは、連続的に単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤が反応器にフィードされ、該反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、連続的に重合体溶液が排出される。

[0168] 回分式の反応器は、例えば、攪拌機付の槽型の反応器が用いられる。回分式においては、好ましくは、単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤がフィードされ、必要により単量体が重合中に連続的又は断続的に追加され、当該反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、重合終了後に重合体溶液が排出

される。

- [0169] 本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法において、高い割合で活性末端を有する共重合体を得るには、重合体を連続的に排出し、短時間で次の反応に供することが可能な、連続式が好ましい。
- [0170] 共役ジエン系重合体の重合工程は、不活性溶媒中で重合することが好ましい。溶媒としては、特に限定されないが、例えば、飽和炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素系溶媒が挙げられる。具体的な炭化水素系溶媒としては、以下のものに限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びそれらの混合物からなる炭化水素が挙げられる。
- [0171] 重合反応に供する前に、不純物であるアレン類、及びアセチレン類を有機金属化合物で処理することで、高濃度の活性末端を有する共重合体を得られる傾向にあり、高い変性率の変性共重合体を得られる傾向にあるため好ましい。
- [0172] 重合工程においては、極性化合物（極性物質）を添加してもよい。芳香族ビニル化合物を共役ジエン化合物とランダムに共重合させることができ、共役ジエン部のマイクロ構造を制御するためのビニル化剤としても用いることができる傾向にある。また、重合反応の促進等にも効果がある傾向にある。
- [0173] 極性化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、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、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、2, 2-ビス（2-オキソラニル）プロパン等のエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジン等の第3級アミン化合物；カリウム-tert-アミラート、カリウム-tert-ブチラート、ナトリウム-tert-

ｒ ｔ ーブチラート、ナトリウムアミラート等のアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物等を用いることができる。

[0174] これらの極性化合物は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0175] 極性化合物の使用量は、特に限定されず、目的等に応じて選択することができるが、重合開始剤１モルに対して、０．０１モル以上１０モル以下であることが好ましい。

[0176] このような極性化合物（ビニル化剤）は重合体中の共役ジエン部分のミクロ構造の調節剤として、所望の１，２－ビニル結合量に応じて、適量用いることができる。多くの極性化合物は、同時に共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合において有効なランダム化効果を有し、芳香族ビニル化合物の分布の調整やスチレンブロック量の調整剤として用いることができる傾向にある。

[0177] 共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とをランダム化する方法としては、例えば、特開昭５９－１４０２１１号公報に記載されているように、スチレンの全量と１，３－ブタジエンの一部とで共重合反応を開始させ、共重合反応の途中で残りの１，３－ブタジエンを断続的に添加する方法を用いてもよい。

[0178] 重合工程における重合温度は、リビングアニオン重合が進行する温度であることが好ましく、生産性の観点から、０℃以上であることがより好ましく、１２０℃以下であることがさらに好ましい。このような範囲にあることで、重合終了後の活性末端に対する変性剤の反応量を十分に確保することができる傾向にある。よりさらに好ましくは５０℃以上１００℃以下である。

[0179] （カップリング工程）

上述した重合工程、及び必要に応じて所定の分岐化剤を用いた分岐化工程を経て得られた共重合体の活性末端に対し、前述したカップリング剤や、窒素原子含有基を有する変性剤によりカップリング反応をさせる。

[0180] (失活剤添加工程、中和剤添加工程)

本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法においては、カップリング工程の後、重合体溶液に、必要に応じて、失活剤、中和剤等を添加してもよい。

[0181] 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等が挙げられる。

[0182] 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。

[0183] (水添工程)

本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法においては、上述した重合工程、及び必要に応じて、分岐化工程、カップリング工程、さらには必要に応じて失活剤添加工程を行い、前述の水添反応を実施してもよい。

[0184] (ゴム用安定剤)

本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法においては、重合後のゲル生成を防止する観点、及び加工時の安定性を向上させる観点から、ゴム用安定剤を添加することが好ましい。

[0185] ゴム用安定剤としては、以下のものに限定されず、公知のものを用いることができるが、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。

[0186] (脱溶媒工程)

本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法において、得られた共役ジエン系重合体を、重合体溶液から取得する方法としては、公知の方法を用いることができる。その方法として、特に限定されないが、例えば、スチームス

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

[0187] [共役ジエン系重合体組成物]

本実施形態の共役ジエン系重合体組成物（ゴム組成物）は、上述した本実施形態の共役ジエン系重合体 100 質量部に対し、充填剤を 10 質量部以上含有し、前記充填剤が、シリカ系無機充填剤、カーボンブラック、及び炭酸カルシウムのうち少なくとも 1 種を含有する。充填剤は、上述した本実施形態の共役ジエン系重合体 100 質量部に対し、150 質量部以下が好ましい。

[0188] [充填剤]

充填剤は、シリカ系無機充填剤、カーボンブラック、及び炭酸カルシウムのうち少なくとも 1 種を含んでいればよく、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。また、前記以外の充填剤を含有していてもよい。

[0189] また、充填剤中の、強度及びコストの観点からカーボンブラックの質量比率が 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、50 質量%以上であることがさらに好ましい。

[0190] 本実施形態の共役ジエン系重合体組成物中の充填剤の含有量は、上述した本実施形態の共重合体 100 質量部に対して、補強効果が発現する観点から、10 質量部以上であることが好ましく、15 質量部以上であることがより好ましい。一方で充填剤を十分に分散させ、組成物の加工性及び機械強度を実用的に十分なものとする観点から、上述した本実施形態の共重合体 100 質量部に対して、150 質量部以下であることが好ましい。

[0191] シリカ系無機充填剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることができるが、 SiO_2 又は Si_3Al を構成単位として含む固体粒子が好ましく、 SiO_2 又は Si_3Al を構成単位の主成分として含む固体粒子がより好

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

[0192] 具体的なシリカ系無機充填剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、シリカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質が挙げられる。また、表面を疎水化したシリカ系無機充填剤、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤との混合物も挙げられる。これらの中でも、強度及び耐摩耗性等の観点から、シリカ及びガラス繊維が好ましく、シリカがより好ましい。シリカとしては、例えば、乾式シリカ、湿式シリカ、合成ケイ酸塩シリカが挙げられる。

[0193] カーボンブラックとしては、以下のものに限定されないが、例えば、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが挙げられる。これらの中でも、窒素吸着比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が $80\text{ mL}/100\text{ g}$ 以下のカーボンブラックが好ましい。

[0194] 本実施形態の共役ジエン系重合体組成物において、カーボンブラックの含有量は、上述した本実施形態の共重合体100質量部に対して、5質量部以上150質量部以下が好ましく、10質量部以上120質量部以下がより好ましく、15質量部以上100質量部以下がさらに好ましい。上記範囲内であることで、カーボンブラックの含有量は、破断強度、圧縮永久歪、硬度の観点で好ましい。

[0195] 炭酸カルシウムとしては、特に限定されないが、平均粒子径 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ ～ $8.0\text{ }\mu\text{m}$ 、吸油量が炭酸カルシウム100gあたり10～35gの炭酸カルシウムが挙げられる。

[0196] また、充填剤としては、上記の充填剤以外にも充填剤を含んでいてよく、例えば、金属酸化物や金属水添化物が挙げられる。

[0197] 金属酸化物とは、化学式 M_xO_y （Mは、金属原子を示し、 x 及び y は、各

々独立して、1～6の整数を示す。)を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいう。

- [0198] 金属酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、及び酸化亜鉛が挙げられる。
- [0199] 金属水酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化ジルコニウムが挙げられる。
- [0200] 本実施形態の共役ジエン系重合体組成物（ゴム組成物）は、シランカップリング剤を含んでもよい。シランカップリング剤は、ゴム成分と無機充填剤との相互作用を緊密にする機能を有しており、ゴム成分及びシリカ系無機充填剤のそれぞれに対する親和性又は結合性の基を有しており、硫黄結合部分とアルコキシシリル基又はシラノール基部分とを一分子中に有する化合物が好ましい。このような化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビスー〔3ー（トリエトキシシリル）ープロピル〕ーテトラスルフィド、ビスー〔3ー（トリエトキシシリル）ープロピル〕ージスルフィド、ビスー〔2ー（トリエトキシシリル）ーエチル〕ーテトラスルフィドが挙げられる。
- [0201] 本実施形態の共役ジエン系重合体組成物において、シランカップリング剤の含有量は、上述した無機充填剤100質量部に対して、0.1質量部以上30質量部以下が好ましく、0.5質量部以上20質量部以下がより好ましく、1.0質量部以上15質量部以下がさらに好ましい。シランカップリング剤の含有量が上記範囲であると、シランカップリング剤による上記添加効果を一層顕著なものにできる傾向にある。
- [0202] [ゴム用軟化剤]
- [0203] 本実施形態の共役ジエン系重合体組成物は、必要に応じて、ゴム用軟化剤を含んでも良い。ゴム用軟化剤は共役ジエン系重合体の生産性、充填剤等を配合した組成物としたときの加工性をより改善するために、必要に応じて、ゴム用軟化剤を添加することができる。
- [0204] ゴム用軟化剤としては、特に限定されないが、例えば、伸展油、液状ゴム、樹脂等が挙げられる。

- [0205] ゴム用軟化剤を共役ジエン系重合体もしくは共役ジエン系重合体組成物に添加する方法としては、以下のものに限定されないが、ゴム用軟化剤を共重合体溶液に加え、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。
- [0206] 好ましい伸展油としては、例えば、アロマ油、ナフテン油、パラフィン油等が挙げられる。これらの中でも、環境安全上の観点、並びにオイルブリード防止及びウェット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 Kunststoffe 52 (12) 799 (1999) に示されるTDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES (Mild Extraction Solvate) 等の他、RAE (Residual Aromatic Extracts) が挙げられる。
- [0207] 好ましい液状ゴムとしては、以下のものに限定されないが、例えば、液状ポリブタジエン、液状スチレン-ブタジンゴム等が挙げられる。
- [0208] 液状ゴムを添加した際の効果として、共役ジエン系重合体と充填剤等とを配合した共役ジエン系重合体組成物としたときの加工性を改善することに加え、共役ジエン系重合体組成物（ゴム組成物）のガラス転移温度を低温側にシフトできることで、加硫物としたときにおける耐摩耗性、低ヒステリシスロス性、及び低温特性を改良できる傾向にある。
- [0209] 好ましい樹脂としては、以下のものに限定されないが、例えば、芳香族系石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、テルペン系樹脂、ロジン誘導体（桐油樹脂を含む）、トール油、トール油の誘導体、ロジンエステル樹脂、天然及び合成のテルペン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、混合脂肪族-芳香族炭化水素樹脂、クマリン-インデン樹脂、フェノール樹脂、p-tert-ブチルフェノール-アセチレン樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、モノオレフィンのオリゴマー、ジオレフィンのオリゴマー、芳香族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、

水素化芳香族炭化水素樹脂、環式脂肪族炭化水素樹脂、水素化炭化水素樹脂、炭化水素樹脂、水素化桐油樹脂、水素化油樹脂、水素化油樹脂と単官能又は多官能アルコールとのエステル等が挙げられる。これら樹脂は、1種類で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。水素化する場合、不飽和基を全て水添してもよいし、一部残してもよい。

[0210] 樹脂を添加した際の効果として、共重合体と充填剤等とを配合した共役ジエン系重合体組成物（ゴム組成物）としたときの加工性を改善できることに加え、加硫物としたときにおける破壊強度を改良できる傾向にあり、また共役ジエン系重合体組成物（ゴム組成物）のガラス転移温度を高温側にシフトできることで、ウェットスキッド抵抗性を改良できる傾向にある。

[0211] ゴム用軟化剤としての、伸展油、液状ゴム又は樹脂等の添加量は、本実施形態の共役ジエン系重合体100質量部に対し、1質量部以上60質量部以下であるものとし、好ましくは5質量部以上50質量部以下、より好ましくは10質量部以上37.5質量部以下である。

[0212] ゴム用軟化剤を前記範囲内で添加すると、共重合体と充填剤等とを配合した共役ジエン系重合体組成物（ゴム組成物）としたときの加工性が良好となり、加硫物としたときにおける破壊強度及び耐摩耗性が良好となる傾向にある。

[0213] （共役ジエン系重合体組成物（ゴム組成物）の製造方法）

[0214] 本実施形態の共役ジエン系重合体組成物（ゴム組成物）を得るための具体的な混合方法としては、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熔融混練方法、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。

[0215] これらのうち、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機による熔融混練法が生産性、良混練性の観点から好ましい。また、ゴム成分とその他の充填剤、シランカップリング剤、及び添加剤とを一度に混練する方法、複数の回数に分けて混合する方法のいずれも適用可能である。

[0216] (加硫組成物)

[0217] 本実施形態の共役ジエン系重合体組成物（ゴム組成物）は、加硫剤により加硫処理を施した加硫組成物としてもよい。

[0218] 加硫剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、有機過酸化物及びアゾ化合物等のラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が挙げられる。

[0219] 硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物等が含まれる。本実施形態の共役ジエン系重合体組成物（ゴム組成物）において、加硫剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。加硫方法としては、従来公知の方法を適用でき、加硫温度は、120℃以上200℃以下が好ましく、より好ましくは140℃以上180℃以下である。

[0220] 加硫に際しては、必要に応じて加硫促進剤を用いてもよい。

[0221] 加硫促進剤としては、従来公知の材料を用いることができ、以下のものに限定されないが、例えば、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒドーアミン系、アルデヒドーアンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系の加硫促進剤が挙げられる。また、加硫助剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、亜鉛華、ステアリン酸、トリアリルイソシアヌレートが挙げられる。加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。

[0222] 有機過酸化物としては、例えば1, 3-ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキセン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2, 2'-ビス（tert-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

—tert—ブチルパーオキシド、tert—ブチルパーオキシド、p—メ
ンタンパーオキシド、1, 1—ビス (tert—ブチルパーオキシ) —3,
3, 5—トリメチルシクロヘキサン、ジラウロイルパーオキシド、ジアセチ
ルパーオキシド、tert—ブチルパーオキシベンゾエート、2, 4—ジク
ロロベンゾイルパーオキシド、p—クロロベンゾイルパーオキシド、ベンゾ
イルパーオキシド、ジ (tert—ブチルパーオキシ) パーベンゾエート、
n—ブチル—4, 4—ビス (tert—ブチルパーオキシ) バレレート、t
ert—ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等を挙げることができ
る。

[0223] (その他の添加剤)

本実施形態の共役ジエン系重合体組成物 (ゴム組成物) は、本実施形態の
目的を損なわない範囲内で、上述した以外のその他の軟化剤及び充填剤、耐
熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、滑剤等の各種添
加剤を含有していてもよい。

[0224] 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。

[0225] その他の充填剤としては、具体的には、特に限定されないが、例えば、炭
酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウムが挙げられる。上記の耐
熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、潤滑剤としては
、それぞれ公知の材料を用いることができる。

[0226] [共役ジエン系重合体架橋物 (架橋ゴム組成物) の用途]

[0227] 本実施形態の共役ジエン系重合体架橋物 (架橋ゴム組成物) は、パッキン
やガスケット、シール材、防振ゴム、免振ゴム、コンベアベルト、靴用アウ
トソールや靴用ミッドソール、自動車のウェザーストリップ、ガラスラン、
トランクリッド、鉄道車両用部材、航空機用部材、防水シート、エンジンマ
ウント、空気ばね、ゴム手袋、医療衛生用品、工業用及び各種用途のホース
、バッテリーケース、接着剤、電線被覆、窓枠ゴム、ゴムロール、OA機器
や紡績等のゴムローラー、キーパッド、キーボードカバー、水中メガネ、ス
イミングキャップ、コンテナバック、海洋関連部品、室内床材、人工筋肉素

材、各種工業用品の材料等として使用することができる。これらの用途においては、本実施形態の共役ジエン系重合体架橋物（架橋ゴム組成物）を成形することにより、各種成形品を得ることができる。

実施例

[0228] 以下、具体的な重合例、実施例及び比較例を挙げて、本実施形態をさらに詳しく説明するが、本実施形態は以下の重合例、実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

[0229] なお、重合例、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。

[0230] [物性測定方法]

[ピーク数]

ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用した検量線に基づいて重量平均分子量（ M_w ）を求めた。具体的な測定条件を以下に示す。下記測定用液20 μ LをGPC測定装置に注入して測定を行った。

[0231] （測定条件）

装置 : 東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」

溶離液 : 5 mmol/Lのトリエチルアミン入りテトラヒドロフラン（THF）

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

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

オープン温度 : 40℃

流量 : 0.6 mL/分

検出器 : RI検出器（東ソー社製の商品名「HLC8020」）

測定用液 : 測定用の試料10 mgを20 mLのTHFに溶解した測定溶液

[0232] [変性率]

変性率は、変性した重合体がカラムに吸着する特性を利用し、カラム吸着 GPC法で以下のとおり測定した。

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

[0233] (ポリスチレン系カラムを用いたGPC測定条件)

ポリスチレン系カラムを用いたGPC測定条件を以下に示す。下記測定用液 20 μ L を GPC測定装置に注入して測定を行った。

装置 : 東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」

溶離液 : 5 mmol/L のトリエチルアミン入り THF

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

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

オーブン温度 : 40 $^{\circ}$ C

流量 : 0.6 mL/分

検出器 : RI 検出器 (東ソー社製 HLC8020)

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

[0234] (シリカ系カラムを用いたGPC測定条件)

シリカ系カラムを用いたGPC測定条件を以下に示す。下記測定用液 50 μ L を GPC測定装置に注入して測定を行った。

装置 : 東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」

溶離液 : THF

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

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

オープン温度：40℃、

流量：0.5 mL/分

検出器：RI検出器（東ソー社製 HLC8020）

[0235]（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、 $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$ ）

[0236]（ピーク（A）の変性率）

前述の変性率の測定方法と同様の方法で、測定を行った。その後、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（A）に相当するピーク面積の全体を100として、試料のピーク面積をP5、標準ポリスチレンのピーク面積をP6、シリカ系カラムを用いたクロマトグラムのピーク（A）に相当するピーク面積の全体を100として、試料のピーク面積をP7、標準ポリスチレンのピーク面積をP8として、下記式より変性率（%）を求めた。

$$\text{変性率（\%）} = [1 - (P6 \times P7) / (P5 \times P8)] \times 100$$

（ただし、 $P5 + P6 = P7 + P8 = 100$ ）

[0237]〔カップリング率〕

前述の重量平均分子量の測定方法と同様にクロマトグラムを測定し、カップリングしていない（低分子量側のピーク）ピーク面積とカップリングされた（高分子量側のピーク）ピーク面積の比率から、カップリング率を算出した。

[0238]〔ムーニー粘度〕

ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「VR1132」）を用い、J

ISO 6300 (ISO 289-1) 及び ISO 289-4 に準拠し、各重合体のムーニー粘度及びムーニー応力緩和（緩和率）を測定した。測定温度は 100℃とした。

ここでは、試料を 1 分間予熱した後、2 rpm でローターを回転させ、4 分後のトルクを測定してムーニー粘度 ($ML_{(1+4)}$) とした。

[0239] 〔水素添加前の共役ジエン系重合体のスチレン含有量、及び共役ジエン系重合体の前記構造式 (1) ~ (4) で表される各構造単位の構成モル比、水添率〕

1H -NMR 測定により水素添加前の重合体の不飽和結合部の積算値から、芳香族ビニル単量体単位の含有量を算出した。

次いで、水添反応後の反応液に、大量のメタノールを添加することで、重合体を沈殿させて回収した。次いで、重合体をアセトンで抽出し、真空乾燥した。これを、 1H -NMR 測定のサンプルとして用いて、水添率を測定した。 1H -NMR 測定の条件を以下に記す。

[0240] (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 : 重合体を水素添加する前後の抜き取り品
サンプル濃度 : 50 mg/mL
観測周波数 : 400 MHz
化学シフト基準 : TMS (テトラメチルシラン)
パルスディレイ : 2.904 秒
スキャン回数 : 64 回
パルス幅 : 45°
測定温度 : 26℃

[0241] 〔スチレンブロック含有量〕

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、スチレンブロック含有量を次のように求めた。

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

(X) 芳香族ビニル化合物連鎖8以上： $6.00 \leq S < 6.68$

[0242] [ガラス転移温度]

共役ジエン系重合体を試料として、ISO 22768:2006に従い測定を行った。サンプル10mgを専用アルミパンに詰め、測定装置としては、日立ハイテクサイエンス製の示差走査熱量計DSC 7020を用いた。20℃/分で30℃から160℃まで加熱し2分間保持した後に、10℃/分で160℃から-120℃まで降温し、その後10℃/分で-120℃から160℃に昇温しながらDSC曲線を記録した。-120℃から160℃に昇温する際の共役ジエン系重合体のガラス転移由来のDSC微分曲線のピークトップ (Inflection point) をガラス転移温度とした。

[0243] [結晶化熱量]

共役ジエン系重合体を試料として、ISO 22768:2006に従い測定を行った。サンプル10mgを専用アルミパンに詰め、測定装置としては、日立ハイテクサイエンス製の示差走査熱量計DSC 7020を用いた。20℃/分で30℃から160℃まで加熱し2分間保持した後に、10℃/分で160℃から-120℃まで降温し、その後10℃/分で-120℃から160℃に昇温しながらDSC曲線を記録した。160℃から-120℃に降温する際の共役ジエン系重合体の結晶化由来のピーク面積から、結晶化熱量を求めた。

[0244] [粘弾性のtanδピークトップ]

動的粘弾性スペクトルを下記の方法により測定し、損失正接(tanδ)のピークトップ温度を求めた。装置はティーエイインスツルメント株式会社製のARESを用いて、サンプル厚み2mm、幅10mm、長さ20mmで、ひずみ(初期歪み)0.15%、周波数1Hz、測定範囲-100℃から120℃まで、昇温速度3℃/分の条件によりtanδピークトップ温度を

測定した。

[0245] [金属含有量（ケイ素含有量）]

後述する重合例で得られた共役ジエン系重合体を、誘導結合プラズマ（ICP, Inductivity Coupled Plasma, 株式会社島津製作所製、装置名：ICPS-8100）を用いた元素分析を通じて、重合体中のケイ素含有量（単位ppm）、を測定した。

[0246] （重合時のポリマー溶液からの析出）

後述の実施例及び比較例の共役ジエン系重合体溶液を40℃とした時に、ポリマーが析出するかを確認する。ポリマーの析出がある場合には、白色のオリマーの析出が見られる。析出がある場合を析出有、析出がない場合を析出無とした。生産時の範囲詰まり等の生産性の観点から、析出がないことが必要である。

[0247] （コールドフロー）

共役ジエン系重合体を測定用試料とし、コールドフロー測定は25℃で40mm×40mm×厚み（H0）50mmの試料に、25℃で1kgの荷重を掛けて60分間放置後の厚み（H60）から、前記厚みの変化率（%）を下式で計算した。

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

[0248] さらに実施例1～18及び比較例2～9については、比較例1の結果を100として指数化した。

指数が小さいほど保管中の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79以下であれば非常に良好（表中◎）であり、80～99であれば実用上問題なく（表中○）、100以上であれば悪く実用上問題がある（表中×）。◎及び○であることで、コールドフローの改善効果が見込まれる。

[0249] [共重合体の製造]

（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、共重合体を製造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。

[0250] 攪拌装置を具備する反応容器を窒素置換しておき、これに、乾燥及び精製したシクロヘキサンを1 L仕込んだ。

次に、ビス (η 5 -シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド 100 mmol を添加した。これを十分に攪拌しながら、トリメチルアルミニウム 200 mmol を含む n -ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させた。これにより水素添加触媒 (T) が得られた。

[0251] (比較例1) 共役ジエン系重合体1

表1に示すとおり、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, 880 g、スチレンを120 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0.291 mol と2, 2 -ビス (2 -オキソラニル) プロパンを2.2 mmol と、を反応器へ入れ、反応器内温を42°Cに保持した。

重合開始剤として、n -ブチルリチウムを14.9 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、最終的な反応器内の温度は83°Cであった。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを14.9 mol を添加した。

得られた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、共役ジエン系重合体溶液を温水に滴下して溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、共役ジエン系重合体1に酸化防止剤を加えた組成物を得た。

得られた共役ジエン系重合体1を前記方法により分析した分析結果を表3に示す。

[0252] (実施例 1) 共役ジエン系重合体 2

表 1 に示すとおり、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 2,880 g、スチレンを 120 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 0.291 mol と 2,2-ビス (2-オキソラニル) プロパン (BOP) を 3.1 mmol と、を反応器へ入れ、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 23.8 mmol を前記反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇、最終的な反応器内の温度は 80℃ であった。この重合体溶液に、反応停止剤としてメタノールを 23.8 mmol を添加した。

水素添加前の共役ジエン系重合体溶液を一部抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、水添前共役ジエン系重合体 2 を得た。

さらに、前記水素添加前の重合体溶液に、前記水素添加触媒 (TC) を、水素添加前の重合体 100 質量部あたり、Ti 基準で 50 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85℃ で所定の数式 (A) の値になるまで反応させた。共役ジエン系重合体溶液を一部抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、共役ジエン系重合体 2 を得た。

得られた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)- α -クレゾールを 3.0 g 添加した後、共役ジエン系重合体溶液を温水に滴下して溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、共役ジエン系重合体 2 に酸化防止剤を加えた組成物を得た。

得られた共役ジエン系重合体 2 を前記方法により分析した分析結果を表 3 に示す。

[0253] (比較例 2) 共役ジエン系重合体 3

表 1 に示すとおり、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, 880 g、スチレンを 120 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 0.291 mol と 2, 2-ビス (2-オキソラニル) プロパン (BOP) を 2.2 mmol と、を反応器へ入れ、反応器内温を 43°C に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウムを 14.9 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、最終的な反応器内の温度は 78°C であった。この重合体溶液に、変性剤として 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (化合物 1) を 12.7 mmol 添加し、15 分間反応させた。その後、反応停止剤としてメタノールを 14.9 mmol を添加した。

水素添加前の共役ジエン系重合体溶液を一部抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、水添前共役ジエン系重合体 3 を得た。

得られた共役ジエン系重合体 3 を前記方法により分析した。分析結果を表 3 に示す。

[0254] さらに、前記水素添加前の重合体溶液に、前記水素添加触媒 (TC) を、水素添加前の重合体 100 質量部あたり、Ti 基準で 50 ppm 添加し、水素圧 0.8 MPa、平均温度 85°C で所定の数式 (A) の値になるまで反応させた。共役ジエン系重合体溶液を一部抜き出し、乾燥機で脱溶剤し、共役ジエン系重合体 3 を得た。

得られた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-tert-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、共役ジエン系重合体溶液を温水に滴下して溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、共役ジエン系重合体 3 に酸化防止剤を加えた組成物を得た。

得られた共役ジエン系重合体 3 を前記方法により分析した分析結果を表 3 に示す。

[0255] (比較例 3) 共役ジエン系重合体 7

表 1 に示すとおり、比較例 1 の重合条件を参考に、スチレン添加量、ブタジエン添加量、重合開始剤添加量、極性物質の添加量、変性剤の種類、変性剤の添加量、反応停止剤の添加量、重合温度をそれぞれ変更し、かつ水素添加反応を行わないことで、共役ジエン系重合体 7 及び酸化防止剤を含む組成物を得た。

得られた共役ジエン系重合体 7 を前記方法により分析した分析結果を表 3 に示す。

[0256] (実施例 2 ～ 15、実施例 18、37、38、比較例 4 ～ 9、19) 共役ジエン系重合体 4 ～ 6, 8 ～ 18、21 ～ 30

表 1 及び表 2 に示すとおり、重合処方に変え、水素添加反応の条件を調整した以外は、比較例 2 と同様の方法で各共役ジエン系重合体 (共役ジエン系重合体 4 ～ 6, 8 ～ 18、21 ～ 30) をそれぞれ得た。

なお、実施例 2 ～ 4、11 については、変性剤として、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (化合物 1) を用いた。

また、実施例 5 ～ 7、9、10、12 ～ 14、18、37、38、比較例 4 ～ 9、19 については、変性剤として、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 (化合物 2) を用いた。

一方、実施例 8、15 については、変性剤の代わりに、テトラメトキシシラン (化合物 3) を用いた。

[0257] 得られた各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-tert-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 それぞれ添加した後、それぞれの共役ジエン系重合体溶液を温水に滴下して溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、共役ジエン系重合体 (共役ジエン系重合体 4 ～ 6, 8 ～ 18、21 ～ 30) に酸化防止剤を加えた組

成物をそれぞれ得た。

得られた共役ジエン系重合体 4 ～ 6, 8 ～ 18、21 ～ 30 を前記方法により分析した分析結果を表 3 もしくは表 4 に示す。

[0258] (実施例 16、実施例 17) 共役ジエン系重合体 19, 20

表 2 に示すとおり、重合処方に変え、水素添加反応の条件を調整した以外は、比較例 2 と同様の方法で各共役ジエン系重合体 (共役ジエン系重合体 19、20) をそれぞれ得た。

なお、実施例 16、17 については、重合時の変性剤を 2 種類使用している。変性剤の添加する順序としては、実施例 16 であれば、化合物 2 を添加し 5 分間反応後、化合物 1 を添加し、15 分間反応させた。また実施例 17 であれば、化合物 4 を添加し、5 分間反応後、化合物 1 を添加し、さらに 15 分間反応させた。

得られた各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 それぞれ添加した後、共役ジエン系重合体溶液を温水に滴下して溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、共役ジエン系重合体 (共役ジエン系重合体 19、20) に酸化防止剤を加えた組成物をそれぞれ得た。

得られた共役ジエン系重合体 19、20 を前記方法により分析した分析結果を表 4 に示す。

[0259]

[表1]

表 1

		比較例 1	実施例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
スチレン		120	120	120	120	120	120	150	150	150	150	120	210	120
ブタジエン		2880	2880	2880	2880	2880	2880	2850	2850	2850	2850	2880	2790	2880
n-ブチルリチウム	mmol	14.9	23.8	14.9	23.8	26.2	29.2	40.6	44.1	48.1	58.9	48.0	40.3	30.9
THF	mol	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291
BOP	mmol	2.2	3.1	2.2	3.1	3.1	3.5	1.6	1.3	1.4	1.2	4.8	4.4	3.7
変性剤		—	—	化合物1	化合物1	化合物1	化合物1	化合物2	化合物2	化合物2	化合物2	化合物3	化合物2	化合物2
変性剤添加量	mmol	0	0	12.7	20.3	22.3	24.8	8.1	8.8	9.6	11.8	14.4	8.1	6.2
メタノール	mmol	14.9	23.8	14.9	23.8	26.2	29.2	8.1	8.8	9.6	11.8	9.6	8.1	6.2
水添加量		—	TC	TC	TC	TC	TC	—	TC	TC	TC	TC	TC	TC
水添加剤添加量 (チタン基準)	ppm	0	50	50	50	50	50	0	50	50	50	50	50	50

[0260]

[表2]

表 2

	実施例 1.1	実施例 1.2	実施例 1.3	実施例 1.4	実施例 1.5	実施例 1.6	実施例 1.7	実施例 1.8	実施例 3.7	実施例 3.8	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 1.9
スチレン	120	120	0	90	150	120	120	350	120	150	750	180	120	120	120	500	0
ブタジエン	2880	2880	3000	2910	2850	2880	2880	2610	2880	2850	2250	2820	2880	2880	2880	2100	3000
ノルマルブチルリチウム	mmol	18.0	96.5	54.8	52.8	30.9	30.9	55.3	59.5	66.5	28.0	133.9	177.8	21.8	53.4	44.5	79.2
THF	mol	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291	0.291
BOP	mmol	2.5	6.8	4.7	9.5	3.4	3.4	1.7	1.8	3.3	7.0	0.0	10.7	2.6	5.3	0.2	4.0
変性剤	化合物 1	化合物 2	化合物 2	化合物 2	化合物 3	化合物 1.2	化合物 1.2	化合物 2	化合物 2	化合物 2	化合物 2	化合物 2	化合物 2	化合物 2	化合物 2	化合物 2	化合物 2
変性剤濃度	mmol	14.4	19.3	12.1	10.6	11.5	17.0/3.1	11.0	10.4	11.6	5.6	26.8	35.6	4.4	10.7	8.9	13.8
メタノール	mmol	13.0	19.3	8.2	10.6	7.9	21.6	8.3	17.8	20.0	5.6	26.8	35.6	4.4	10.7	8.9	23.7
水添触媒		TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC	TC
水添触媒濃度 (チタン化合物)	ppm	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

[0261] なお、表 1 及び表 2 中の活性剤種は、以下のとおりである。

化合物 1 : 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン

化合物 2 : 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

化合物 3 : テトラメトキシシラン

化合物 4 : 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

[0262]

[表3]

表 3

	比較例 1	実施例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
共役ジエン系重合体	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
スチレン含有量	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	4	7	4
スチレンブロック含有量	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	1.3	0.6
軟式(A)	0	76	38	72	90	93	0	49	68	82	72	66	77
軟式(B)	0	94	80	94	97	99	0	88	92	96	94	94	97
軟式(C)	35	35	35	35	35	35	25	25	25	25	35	18	35
ムーニー粘度	50	50	50	50	50	58	50	50	50	50	50	73	101
結晶化熱量	0	4.9	0	4.9	18.2	22.8	0	5.4	18.6	42.1	4.9	28.3	4.9
ガラス転移温度	-74	-74	-81	-74	-68	-64	-84	-84	-68	-61	-74	-79	-74
ピーク (B) の面積	0	0	7	7	7	7	78	78	78	78	80	80	80
ピーク (A) の変性率	0	0	75	75	75	75	0	0	0	0	0	0	0
共役ジエン系重合体の変性率	0	0	75	75	73	70	78	78	78	78	0	80	80
GPCのピーク数	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2
tan δピークトップ温度	-59	-58	-67	-57	-50	-50	-70	-68	-51	-42	-58	-63	-58
ケイ素含有量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	97	0	0
重合時のポリマー析出	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
コールドフロー	×	○	×	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎

[0263]

[表4]

表 4		実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8	実施例 3 7	実施例 3 8	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 1 9
		14	15	16	17	18	19	20	21	28	29	22	23	24	25	26	27	30
	共役シエン系重合体	4	4	0	3	5	4	4	13	4	5	25	6	4	4	4	30	0
	スチレン量	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
	スチレンプロポック含有率	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
	数式(A)	79	77	75	90	72	72	72	68	78	88	91	98	72	72	32	78	91
	数式(B)	97	97	93	95	94	94	94	92	98	99	96	99	94	94	85	99	99
	数式(C)	35	35	30	43	35	35	35	25	21	24	25	14	35	35	26	18	40
	ムーニー粘度	70	28	70	80	50	50	50	60	60	75	50	90	10	140	40	98	97
	溶出物質量	J/g	4.2	25.7	2.9	4.9	4.9	4.9	15.3	35	44	0	55	4.9	4.9	0	22.7	17.2
	ガラス転移温度	°C	-74	-74	-61	-74	-74	-74	-61	-63	-61	-46	-46	-74	-74	-86	-43	-56
	ピーク (B) の面積	%	4	80	85	80	86	40	78	70	70	80	80	80	80	80	70	80
	ピーク (A) の熱性温	%	0	0	0	0	75	75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	共役シエン系重合体の分子量	%	75	80	85	80	86	86	78	70	70	80	80	80	80	80	70	0
	GPCのピーク数	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	tanδピークトップ温度	°C	-58	-44	-43	-58	-57	-59	-51	-50	-48	-28	-31	-58	-58	-71	-25	-37
	ケイ素含有率	ppm	0	0	0	145	0	79	0	0	0	0	0	0	0	0	0	97
	重合時のポリマー析出	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	無し	無し	無し
	コロイドフロー	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	◎	◎	◎	◎

[0264] (実施例 1 9 ~ 3 6、3 9 ~ 4 0、比較例 1 0 ~ 1 8、2 0 及び参考例 1)

〔共役ジエン系重合体架橋物（ゴム組成物）の製造〕

実施例、比較例で得られた共役ジエン系重合体 1～30 もしくは EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン共重合体：JSR 社製の商品名「EP33」）をゴム成分（A）として、以下に示す配合条件及び混練方法に従い、それぞれのゴム成分（A）、カーボンブラック（B）、架橋剤（C）を含有するゴム組成物を得た。

[0265]（配合条件）

・ゴム成分（A）：100質量部

下記各配合剤の添加量は、ゴム用軟化剤を含まないゴム成分（A）100質量部に対する質量部数である。

・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（N550）」）：70質量部

・老化防止剤1（大内新興化学社製の商品名「ノクラックMB」）：1.0質量部

・老化防止剤2（大内新興化学社製の商品名「ノクラックCD」）：1.0質量部

・ナフテンオイル：10質量部

・ステアリン酸：1.0質量部

・有機過酸化物（ジクミルパーオキシド）：3.0質量部

[0266]＜混練り方法＞

上記の材料を、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、ゴム成分、充填剤（カーボンブラック）、ナフテンオイル、老化防止剤1及び2、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125～130℃で一段目の配合物を得た。

冷却後、第二段の混練として、70℃に設定したオープンロールにて、有

機過酸化物を加えて混練した。その後、成形し、160℃で20分間、加硫プレスにて加硫した。

加硫前のゴム組成物、及び加硫後の架橋ゴム組成物を評価した。

[0267] 具体的には、下記の方法により評価した。その結果を表5, 6に示す。

[0268] (配合物の物性評価)

以下の、加硫前のゴム組成物のムーニー粘度、架橋ゴム組成物の引張強度、引張伸び、圧縮永久歪、耐オゾン性、耐寒性を測定した。

[0269] <ゴム組成物ムーニー粘度>

JIS K6300 (ISO289-1) 及びISO289-4に準拠し、加工性の指標として、加硫前のゴム組成物のムーニー粘度を測定し、加工性の指標とした。

測定温度は100℃とした。まず、試料を1分間予熱した後、2rpmでローターを回転させ、4分後のトルクを測定してムーニー粘度 ($ML_{(1+4)}$) とした。測定機器はムーニー粘度計 (上島製作所社製の商品名「VR1132」) を用いた。

組成物ML粘度は、配合物生地のみとまりや生地の破れを抑制し、生産性改善の観点から160以下であれば実用上問題なく、150以下であることが好ましく、145以下であることがより好ましい。一方で付着抑制の観点から、40以上であれば実用上問題なく、50以上が好ましく、60以上がより好ましい。

[0270] <引張強度、引張伸び>

JIS K6251の引張試験法に準拠し、加硫後の架橋ゴム組成物の引張強度及び引張伸びを測定した。

測定機器は島津製作所製のAUTOGRAPH AGS-Xを用いた。

引張強度は、12MPa以上が好ましく、13MPa以上がより好ましく、15MPa以上がさらに好ましい。

引張伸びは、架橋ゴムの欠け防止などの観点から410%以上が好ましく、420%以上がより好ましく、430%以上がさらに好ましい。

[0271] <低温弾性回復試験>

ISO 2921に対応するJIS K 6261:2006に準拠し、架橋ゴムの低温弾性回復試験でTR10の値を測定し、耐寒性の指標とした。

TR10の値が-50℃未満であれば、寒冷地での使用場も問題なく、-55℃以下であることが好ましく、-57℃以下であることがより好ましく、-60℃以下であることが特に好ましい。

また、試験条件から、試験開始の-70℃の時点で、復元率が10%以上の場合は、TR10の値を-70℃と記載した。

[0272] <圧縮永久歪>

JIS K 6262に準拠し、架橋ゴム組成物の100℃、72時間加熱後の圧縮永久歪を測定した。

圧縮永久歪は、架橋ゴムの長期使用時の物性安定性や歪み防止の観点から、45以下であれば実用上問題なく、30以下が好ましく、25以下がより好ましい。

[0273] <耐熱性>

引張強度等の測定に用いた、打ち抜いた架橋ゴム組成物を、100℃、72時間、常圧、空気下で加熱し、加熱後の架橋ゴム組成物を、JIS K 6251の引張試験法に準拠し、引張強度、及び引張伸びを測定した。

未加熱の架橋ゴム組成物の引張強度と引張伸びの積を100としたときの、加熱後架橋ゴム組成物の引張強度と引張伸びの積を算出した。

耐熱性に関しては、数値が大きいほど加熱による劣化が小さく、耐熱性に優れ、数値が小さいほど、加熱による劣化が大きく、耐熱性に劣る傾向にある。

数値が95以上105未満であることで耐熱性に優れており、数値が90以上95未満もしくは110以上115未満であることで実用上十分な耐熱性を有しており、数値が90未満もしくは115以上であると耐熱性に劣ると評価した。

[0274] <耐オゾン性>

J I S K 6 2 5 9 - 1 (2 0 1 5) に記載の静的オゾン劣化試験に準拠し、測定を行った。測定サンプルとしては、架橋ゴム組成物を厚み 2 mm、幅×長さが 2 5 mm×1 1 5 mm、5 号ダンベル刑に打ち抜いたサンプルを用いた。試験条件は 4 0 °C、オゾン濃度 5 0 p p h m、照射時間を 2 4 時間、4 8 時間、9 6 時間として、それぞれの時間でサンプルを取り出し、0 . 5 mm 以上の亀裂が存在しない場合は○として、評価を継続した。一方で 0 . 5 mm 以上の亀裂が 1 つ以上存在した場合には×として、評価を中断した。

2 4 時間時点で亀裂が無ければ実用上問題なく、4 8 時間でも亀裂が無いことが好ましく、9 6 時間でも亀裂が無ければ耐オゾン性に非常に優れる。

[0275]

[表5]

表5

物性	比較例10	実施例19	比較例11	実施例20	実施例21	実施例22	比較例12	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
共役ジエン系重合体	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ゴム組成物ムーニー粘度	82	92	124	127	141	146	74	92	94	94	95	102	152
引張強度 MPa	15	19	16	18	21	27	17	18	20	23	18	28	21
引張伸び %	425	452	420	413	428	445	414	420	427	442	428	435	435
圧縮永久歪 %	36	27	32	25	29	38	33	25	23	27	27	25	18
耐熱性	83	105	88	112	107	104	85	106	106	104	105	108	105
耐オゾン性	×	○	×	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
	24h	×	—	×	○	○	—	×	×	×	×	×	×
	48h	—	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—
96h	—	—	—	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—
TR10 °C	-70	-70	-70	-70	-63	-60	-70	-70	-64	-57	-70	-70	-70

[0276]

[表6]

表 6

特性	実施例 2 9	実施例 3 0	実施例 3 1	実施例 3 2	実施例 3 3	実施例 3 4	実施例 3 5	実施例 3 6	実施例 3 9	実施例 4 0	比較例 1 3	比較例 1 4	比較例 1 5	比較例 1 6	比較例 1 7	比較例 1 8	比較例 2 0	参考例 1
共役ジエン系重合体	14	15	16	17	18	19	20	21	28	29	22	23	24	25	26	27	30	—
ガラス転移温度(°C)	145	71	94	91	90	130	132	121	126	146	96	160	62	180	79	135	149	85
引張強度(MPa)	22	13	13	15	13	22	22	22	26	29	19	30	12	26	13	31	30	13
引張伸び(%)	440	412	408	420	430	446	450	441	435	524	431	450	402	449	427	390	360	420
圧縮永久歪(%)	15	40	23	41	34	20	19	36	20	33	53	26	46	14	29	41	40	50
耐熱性	111	106	105	102	104	103	108	106	105	104	103	101	106	105	89	102	104	103
24h	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
48h	×	×	×	○	×	×	×	×	×	○	○	○	×	×	×	×	○	○
96h	—	—	—	×	—	—	—	—	×	×	○	○	—	—	—	×	×	○
TRT(°C)	-70	-70	-60	-56	-70	-70	-70	-55	-56	-55	-39	-41	-70	-70	-70	-56	-46	-50

[0277] 実施例 1 ～ 1 8、3 7、3 8 で得られた共役ジエン系重合体、及び、実施

例 19～36、39～40 の共役ジエン系重合体組成物や共役ジエン系重合体架橋物は、比較例 1～9、19 で得られた共役ジエン系重合体、及び、比較例 10～18、20 の共役ジエン系重合体組成物や共役ジエン系重合体架橋物と比較して、加工性を維持しつつ、実用上十分な耐熱性を有し、圧縮永久歪、低温特性に優れることが確認された。

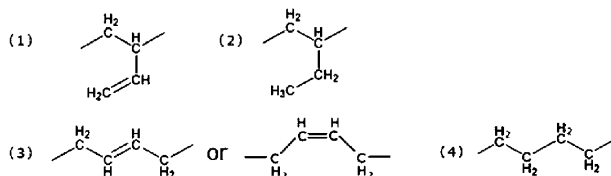
産業上の利用可能性

[0278] 本発明の共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体組成物及び共役ジエン系重合体架橋物は、パッキンやガスケット、シール材、防振ゴム、免振ゴム、制振材、コンベアベルト、靴用アウトソールや靴用ミッドソール、自動車のウェザーストリップ、ガラスラン、トランクリッド、鉄道車両用部材、航空機用部材、防水シート、エンジンマウント、空気ばね、ゴム手袋、医療衛生用品、工業用及び各種用途のホース、バッテリーケース、接着剤、電線被覆、窓枠ゴム、OA 機器や紡績等のゴムローラー、キーパッド、キーボードカバー、水中メガネ、スイミングキャップ、コンテナバック、海洋関連部品、室内床材、人工筋肉素材、各種工業用品の材料等として、産業上の利用可能性がある。

請求の範囲

[請求項1] 下記構造式(1)～(4)；

[化1]



で表される各構造単位の構成モル比をそれぞれ a、b、c、d としたとき、

下記数式 (A) ；

$$\text{数式 (A)} : 35 (\%) \leq 100 * (b + d) / (a + b + c + d) \leq 99 (\%)$$

を満たし、

100℃におけるムーニー粘度が25以上125以下であり、

示差熱量測定 (DSC) で測定されるガラス転移温度が-50℃以下であり、且つ結晶化ピーク由来の結晶化熱量が2.5 J/g 以上50 J/g 以下である、

共役ジエン系重合体。

[請求項2] 芳香族ビニル単量体単位を1.0質量%以上8.0質量%以下含む

、

請求項1に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項3] 下記数式 (B) ；

$$\text{数式 (B)} : 90 (\%) \leq 100 * b / (a + b)$$

を満たす、

請求項1又は2に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項4] 下記数式 (C) ；

$$\text{数式 (C)} : 100 * (a + b) / (a + b + c + d) < 40 (\%)$$

を満たす、

請求項 1～3 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項5] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における分子量分布曲線において、ピークを少なくとも2つ有し、

前記分子量分布曲線の全面積を100%としたときに、前記ピークのうち最も高分子量のピーク（B）の面積割合が10%以上70%以下である、

請求項 1～4 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項6] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）における分子量分布曲線において、ピークを少なくとも2つ有し、

前記ピークのうち最も低分子量のピーク（A）に含まれる重合体中の、変性されている重合体の質量比率が50%以上である、

請求項 1～5 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項7] 変性率が5%以上99%以下である、

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項8] 粘弾性の $\tan \delta$ ピークトップが -85°C 以上 -40°C 以下である、

請求項 1～7 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項9] 上記数式（A）が90（%）以下である、

請求項 1～8 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項10] 上記数式（A）が50（%）以上である、

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項11] ケイ素含有量が100ppm以下である、

請求項 1～10 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項12] 請求項 1～11 のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体100質量部と充填剤10質量部以上とを含有し、

前記充填剤が、シリカ系無機充填剤、カーボンブラック、及び炭酸カルシウムよりなる群から選択される1種以上を含む、

共役ジエン系重合体組成物。

[請求項13] 前記充填剤が、前記カーボンブラックを少なくとも含み、
前記充填剤中に含まれる前記カーボンブラックの質量割合が30質量%以上である、

請求項12に記載の共役ジエン系重合体組成物。

[請求項14] 請求項12又は請求項13に記載の共役ジエン系重合体組成物と有機過酸化物との加硫組成物を含む、
共役ジエン系重合体架橋物。