

明 細 書

発明の名称：

共役ジエン系重合体及びその製造方法、重合体組成物、架橋体並びにタイヤ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2021年3月15日に出願された日本特許出願番号2021-41264号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、共役ジエン系重合体及びその製造方法、重合体組成物、架橋体並びにタイヤに関する。

背景技術

[0003] 共役ジエン化合物を用いた重合により得られる共役ジエン系重合体は、耐熱性、耐摩耗性、機械的強度、成形加工性等の各種特性が良好であることから、空気入りタイヤや防振ゴム、ホース等の各種工業製品に広く使用されている。

[0004] 空気入りタイヤのトレッド、サイドウォール等の製造に用いられる重合体組成物としては、製品の耐久性や耐摩耗性を向上させるべく、共役ジエン系重合体と共に、補強剤としてカーボンブラックやシリカ等の無機フィラーを配合させることが知られている。また従来、共役ジエン系重合体と補強剤との親和性を高めるために、ケイ素や窒素有する化合物で変性された共役ジエン系重合体を用いることが行われている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0005] また近年では、アミノ基やアルコキシシリル基等の官能基を片末端又は両末端に有する共役ジエン系重合体の水添物を用いて、高強度かつ耐摩耗性に優れるタイヤ部材を得ることが提案されている（特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2008/123164号

特許文献2：特開平11-349632号公報

特許文献3：国際公開第2017/221943号

特許文献4：国際公開第2014/133097号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 昨今における環境事情や、省資源・省エネルギーに対する意識の向上等により、ゴム製品の寿命を延ばし使用年数を増加させることや、性能を維持しつつ製品の軽量化や小型化を図ることが望まれている。そこで、従来にも増して高強度であって、かつ耐摩耗性に優れた架橋体（加硫ゴム）を得ることが可能な材料が求められている。

[0008] しかしながら、一般に、耐摩耗性及び強度と加工性とは二律背反の関係にあり、一方を改善しようとするとは他方の性能が低下する傾向がある。より高品質のタイヤ等のゴム製品を製造するためには、これらいずれの性能も優れていることが求められる。

[0009] また、重合体の溶液粘度が高い場合、重合体溶液の流動性が低くなる。そのため、重合体溶液の配管での移送や容器への移液をスムーズに実施できなかったり、水素添加反応を行う場合に重合体溶液内での水素拡散性が低く水素添加時間が長くなったりすることが懸念される。このような場合、十分な生産性を確保できないことが考えられる。

[0010] 本開示は上記課題に鑑みなされたものであり、架橋体の強度及び耐摩耗性、並びに重合体組成物の加工性をバランス良く改善することができ、かつ溶液粘度が十分に低い共役ジエン系重合体を提供することを一つの目的とする。

課題を解決するための手段

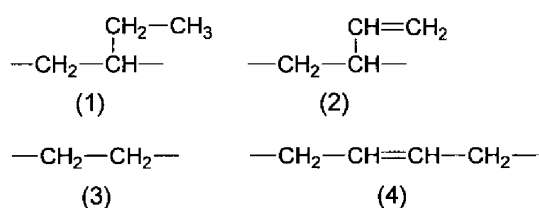
[0011] 本開示により、以下の共役ジエン系重合体及びその製造方法、重合体組成物、架橋体並びにタイヤが提供される。

[1] 下記式（1）で表される構造単位、下記式（2）で表される構造

単位、下記式（３）で表される構造単位、及び下記式（４）で表される構造単位の重合体中の構成比（モル比）をそれぞれ p 、 q 、 r 、 s としたとき、下記数式（ｉ）で表される値 α が $0.65 \sim 0.97$ である共役ジエン系重合体であり、前記共役ジエン系重合体は、分子鎖を４個以上持つ多分岐構造を有する重合体（Ａ１）を $25 \sim 75$ 質量％含み、前記重合体（Ａ１）は、窒素、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む官能基を、前記重合体（Ａ１）の末端部分及び分岐点部分の一方又は両方に有する、共役ジエン系重合体。

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

[化1]



[0012] [2] アルカリ金属又はアルカリ土類金属を有する金属化合物の存在下、共役ジエン化合物を含む単量体を重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体（Ⅰ）を得る重合工程と、前記共役ジエン系重合体（Ⅰ）と、前記活性末端と反応し得る官能基を４個以上有する化合物〔Ｂ〕とを反応させて、共役ジエン系重合体（ⅠⅠ）を得る反応工程と、前記共役ジエン系重合体（ⅠⅠ）が有する共役ジエン化合物に由来する構造単位の水素添加率が $65 \sim 97\%$ となるように水素添加する水添工程と、を含み、前記反応工程は、分子鎖を４個以上持つ多分岐構造を有する重合体を前記共役ジエン系重合体（ⅠⅠ）中に $25 \sim 75$ 質量％含むように前記共役ジエン系重合体（Ⅰ）と前記化合物〔Ｂ〕とを反応させる工程であり、前記金属化合物及び前記化合物〔Ｂ〕よりなる群から選択される少なくとも１種が、窒素、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む、共役ジエン系重合体の製造方法。

[0013] [3] 上記[1]の共役ジエン系重合体又は上記[2]の製造方法により得られた共役ジエン系重合体と、無機フィラーとを含有する、重合体組成物。

[4] 上記[3]の重合体組成物が架橋されてなる架橋体。

[5] 上記[3]の重合体組成物を用いて、トレッド及びサイドウォールのうち一方又は両方が形成されたタイヤ。

発明の効果

[0014] 本開示の共役ジエン系重合体によれば、高強度であって耐摩耗性に優れた架橋体を得ることができる。また、本開示の共役ジエン系重合体は溶液粘度が十分に低く、生産性に優れている。さらに、本開示によれば、高強度であって耐摩耗性に優れた架橋体を得つつ、加工性（特に、ムーニー粘度及びコールドフロー特性）に優れた重合体組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

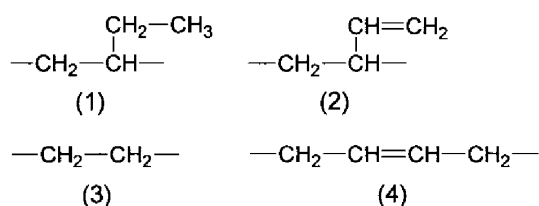
[0015] 以下、本開示の実施に関連する事項について詳細に説明する。なお、本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を表す。

[0016] ≪[A] 共役ジエン系重合体≫

本開示の共役ジエン系重合体（以下、「[A] 共役ジエン系重合体」ともいう）は、下記式（1）で表される構造単位、下記式（2）で表される構造単位、下記式（3）で表される構造単位、及び下記式（4）で表される構造単位の重合体中の構成比（モル比）をそれぞれ p 、 q 、 r 、 s としたとき、下記数式（i）で表される値 α が0.65～0.97である。

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

[化2]



[0017] [A] 共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する高分子の集合体であり、多分岐構造を有する重合体（すなわち、分岐ポリマー）を含む。具体的には、[A] 共役ジエン系重合体は、分子鎖を４個以上持つ多分岐構造を有する分岐ポリマーである重合体（A 1）を、[A] 共役ジエン系重合体の全体量（１００質量％）に対し２５～７５質量％含む。また、重合体（A 1）は、窒素、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも１種の元素（以下、「特定元素」ともいう）を、重合体（A 1）の末端部分及び分岐点部分の一方又は両方に有している。こうした[A] 共役ジエン系重合体は、以下の重合工程、反応工程及び水添工程を含む方法により製造することができる。なお、重合体（A 1）が特定元素を末端部分に有する場合、重合体（A 1）は、全ての末端（すなわち自由端）に特定元素を有していてもよいし、一部の末端に特定元素を有していてもよい。分岐ポリマーの分岐点部分とは、分子鎖の枝分かれ部分をいい、換言すれば、各分子鎖における自由端とは反対側の端部（すなわち固定端）である。以下、[A] 共役ジエン系重合体の製造方法を説明しながら、[A] 共役ジエン系重合体の構成について併せて説明する。

[0018] <重合工程>

本工程は、共役ジエン化合物を含む単量体を重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体（以下、「共役ジエン系重合体（I）」ともいう）を得る工程である。共役ジエン系重合体（I）は、共役ジエン化合物に由来する構造単位を有し、かつ活性末端を有する高分子の集合体である。重合に使用する共役ジエン化合物としては、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、１，３－

ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレン及び2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンよりなる群から選択される少なくとも一種が好ましく、1, 3-ブタジエン及びイソプレンの少なくともいずれかであることがより好ましい。

[0019] [A] 共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体であってもよいが、より高強度な架橋体を観点から、共役ジエン化合物に由来する構造単位と共に、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を有する共重合体であることが好ましい。重合に使用する芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、*t*-ブトキシスチレン、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、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-*t*-ブチルスチレン、3-*t*-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、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。芳香族ビニル化合物としては、これらの中でもスチレン及び α -メチルスチレンが好ましい。

[0020] [A] 共役ジエン系重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である場合、アニオン重合におけるリビング性が高い点で、中でも、1, 3-ブタジエンとスチレンとを単量体組成に含む共重合体であることが好ましい。この共重合体は、無機フィラーの分散性をより良好にできる点で、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との分布が不規則なランダム

共重合部分を有することが好ましい。〔A〕共役ジエン系重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体である場合、ランダム共重合部分と共に、共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物からなるブロック部分を更に有していてもよい。

[0021] 〔A〕共役ジエン系重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である場合、〔A〕共役ジエン系重合体における、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合は、〔A〕共役ジエン系重合体を構成する全構造単位に対し、0質量%を超えて45質量%以下であることが好ましい。上記範囲とすることにより、重合体組成物の加工性を良好にしつつ、より高強度かつ耐摩耗性に優れた架橋体を得ることができる点、及び重合体の溶液粘度を十分に低くできる点で好適である。重合体の溶液粘度を十分に低くしつつ、架橋体の強度を高くできる点、及びコールドフロー特性を良好にできる点で、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合は、〔A〕共役ジエン系重合体を構成する全構造単位に対し、2質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましい。また、重合体のムーニー粘度を低くできる点、及び架橋体の耐摩耗性の低下を抑制する観点から、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合は、〔A〕共役ジエン系重合体を構成する全構造単位に対し、40質量%以下であることがより好ましく、38質量%以下であることが更に好ましく、35質量%以下であることがより更に好ましい。

[0022] なお、重合体中における、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合は¹H-NMRによって測定した値である。共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物は、それぞれ1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0023] 〔A〕共役ジエン系重合体を得るための重合反応に使用する単量体は、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外の化合物（以下、「他のモノマー」ともいう。）を含んでいてもよい。他のモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等が

挙げられる。他のモノマーの使用割合は、重合に使用する単量体の全量に対して、10質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とすることがより好ましい。

[0024] 使用する重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよい。これらのうち、溶液重合法が特に好ましい。また、重合形式としては、回分式及び連続式のいずれを用いてもよい。溶液重合法を用いる場合、具体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、共役ジエン化合物を含む単量体を、重合開始剤、及び必要に応じて用いられるラングマイザー（ビニル含量調整剤）の存在下で重合する方法が挙げられる。

[0025] 重合開始剤としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を有する金属化合物を用いることができる。これらのうち、アルカリ金属を有する化合物が好ましい。金属化合物の具体例としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のアルキルリチウム；1,4-ジリチオブタン、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウム、1,3-ビス（1-リチオ-1,3-ジメチルペンチル）ベンゼン、1,3-フェニレンビス（3-メチル-1-フェニルペンチリデン）ジリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、エトキシカリウム等が挙げられる。これらのうち、重合開始剤はリチウム化合物が好ましい。

[0026] また、重合開始剤として使用する金属化合物は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を有する金属アミド化合物であってもよい。〔A〕共役ジエン系重合体を得るための重合を、金属アミド化合物の存在下で行うことにより、共役ジエン系重合体の重合開始末端（より具体的には、分岐ポリマーの自由末端部分）に、アミノ基（好ましくは、2級アミノ基又は3級アミノ基）を導入することができる。金属アミド化合物の存在下で重合して得られた〔A〕共役ジエン系重合体は、架橋体の強度及び耐摩耗性と、重合体組成物の加工性とをバランス良く発現する点で好ましい。

[0027] 金属アミド化合物としては、中でも、リチウム化合物（例えば、アルキル

リチウム等)と、窒素原子を有する化合物(以下、「開始端変性剤」ともいう)とを混合して得られる化合物であることが好ましい。開始端変性剤は2級アミン化合物が好ましい。2級アミン化合物の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ドデカメチレンイミン、N, N'-ジメチル-N'-トリメチルシリル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルベンジルアミン、ジー(2-エチルヘキシル)アミン、ジアリルアミン、モルホリン、N-(トリメチルシリル)ピペラジン、N-(tert-ブチルジメチルシリル)-4-ピペラジン、1, 3-ジトリメチルシリル-1, 3, 5-トリアジナン等が挙げられる。

[0028] なお、金属アミド化合物の存在下で重合を行う場合、リチウム化合物と開始端変性剤とを予め混合することにより金属アミド化合物を調製し、その調製した金属アミド化合物を重合系中に添加して重合を行ってもよい。あるいは、重合系中に、リチウム化合物と開始端変性剤とを添加し、重合系中で両者を混合することにより金属アミド化合物を調製して重合を行ってもよい。上記重合に際し、重合開始剤の使用量(2種以上使用する場合にはその合計量)は、重合体の合成に使用する単量体100gに対して、0.01~20mmolとすることが好ましく、0.05~15mmolとすることがより好ましい。

[0029] ランダマイザーは、重合体中におけるビニル結合の含有率を表すビニル結合含量の調整等を目的として用いることができる。ランダマイザーの例としては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2, 2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン、2-(2-エトキシエトキシ)-2-メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、テトラメチルエチレンジアミン、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ

て使用できる。

- [0030] 重合に使用する有機溶媒としては、反応に不活性な有機溶剤であればよく、例えば鎖状又は環状の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。これらの中でも、炭素数3～8の炭化水素が好ましく、その具体例としては、例えばプロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、シクロヘキセン等が挙げられる。なお、有機溶媒としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。
- [0031] 溶液重合とする場合、反応溶媒中のモノマー濃度は、生産性と重合コントロールの容易性とのバランスを維持する観点から、5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。重合反応の温度は、-20℃～150℃が好ましく、0～120℃がより好ましい。また、重合反応は、単量体を実質的に液相に保つのに十分な圧力の下で行うことが好ましい。このような圧力は、重合反応に対して不活性なガスによって、反応器内を加圧する等の方法によって得ることができる。こうした重合反応により、活性末端を有する共役ジエン系重合体(Ⅰ)を得ることができる。
- [0032] 上記重合により得られる共役ジエン系重合体(Ⅰ)につき、1,3-ブタジエンに由来する構造単位におけるビニル結合含量は、15～85モル%であることが好ましい。ビニル結合含量を15モル%以上とすることで、得られる架橋体において柔軟性が維持され加工性が良好となり、また低スリップ領域での耐摩耗性に優れる傾向がある。さらに、重合体の溶液粘度及びムーニー粘度を十分に低くできる。共役ジエン系重合体(Ⅰ)のビニル結合含量は、好ましくは18モル%以上であり、より好ましくは20モル%以上である。また、共役ジエン系重合体(Ⅰ)のビニル結合含量は、[A]共役ジエン系重合体を用いて得られる架橋体の耐久性及びコールドフロー特性の観点

から、好ましくは78モル%以下であり、より好ましくは65モル%以下である。なお、本明細書において「ビニル結合含量」は、水素添加前の共役ジエン系重合体が有する、1,3-ブタジエンに由来する全構造単位に対し、1,2-結合を有する構造単位の含有割合を示す値であり、¹H-NMR装置によって測定される値である。

[0033] <反応工程>

本工程では、上記重合工程により得られた共役ジエン系重合体(Ⅰ)と、共役ジエン系重合体(Ⅰ)が有する活性末端と反応し得る官能基を4個以上有する化合物(以下、「[B]カップリング剤」又は「化合物[B]」ともいう)とを反応させて、共役ジエン系重合体(Ⅱ)を得る工程である。共役ジエン系重合体(Ⅱ)は、共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する高分子の集合体である。

[0034] [A] 共役ジエン系重合体の製造に使用する[B]カップリング剤は、共役ジエン系重合体の活性末端との反応点を4個以上有する化合物であればよく、特に限定されない。これらのうち、[B]カップリング剤としては、窒素、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を有する化合物を好ましく使用することができる。[B]カップリング剤として、上記特定の元素を有する化合物を用いた場合、架橋体の強度及び耐摩耗性と、重合体組成物の加工性(より具体的には、ムーニー粘度及びコールドフロー)とが更にバランス良く改善された架橋体を得ることができる点で好適である。

[0035] [B]カップリング剤の具体例としては、ケイ素含有化合物として、例えばテトラクロロシラン(四塩化ケイ素)、テトラメトキシシラン、ビス(トリクロロシリル)エタン等が挙げられる。

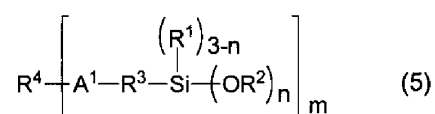
[0036] また、[B]カップリング剤として、窒素、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素(特定元素)を含む官能基Fを有し、かつ上記重合工程により得られた重合体鎖との反応部位を4個以上有する化合物(以下、「末端変性剤(b1)」ともいう)を使用することもできる。末端

変性剤（b 1）を使用することにより、分岐ポリマーにおける分岐点部分に官能基Fを有する重合体を得ることができる。

[0037] 官能基Fの具体例としては、例えば、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、保護された1級アミノ基、保護された2級アミノ基、イミノ基、窒素含有複素環基（例えば、ピリジン環、イミド環等の複素環を有する基）、水酸基、保護された水酸基、チオール基、保護されたチオール基、ヒドロカルビルオキシシリル基等が挙げられる。官能基Fは、耐摩耗性の改善効果が高い点で、中でも、窒素を含む官能基（窒素含有基）であることが好ましく、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基及びイミノ基よりなる群から選択される少なくとも1種を有することが特に好ましい。

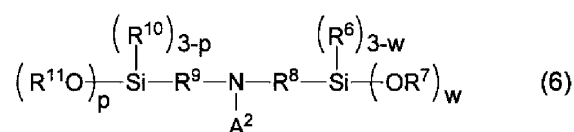
[0038] 末端変性剤（b 1）としては、下記式（5）で表される化合物及び下記式（6）で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物を好ましく用いることができる。

[化3]



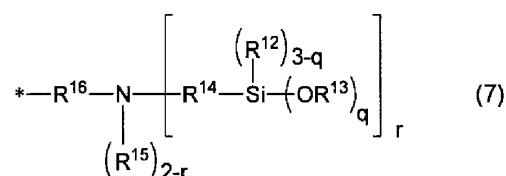
（式（5）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 R^3 は、炭素数1～20のアルカンジイル基であり、 A^1 は、基「 $*-C(R^5)=N-$ 」又は基「 $*-N=C(R^5)-$ 」（ただし、 R^5 は水素原子又はヒドロカルビル基であり、「 $*$ 」は R^4 に結合する結合手であることを示す。）である。 R^4 は、炭素数1～20のm価の炭化水素基、又は窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択される少なくとも一種の元素を有し、かつ当該元素に活性水素が結合していない炭素数1～20のm価の基である。 n は1～3の整数であり、 m は2～10の整数である。式中、複数の R^1 、 R^2 、 R^3 、 A^1 、 n は、同一又は異なる。ただし、 m が2又は3の場合、複数存在する n の合計は $m+4$ 以上である。）

[化4]



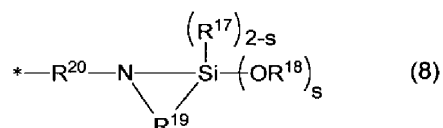
(式(6)中、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して炭素数1～20のアルカンジイル基であり、 A^2 は、下記式(7)で表される基、下記式(8)で表される基、下記式(9)で表される基、又は下記式(10)で表される基である。 w 及び p は、それぞれ独立して1～3の整数である。ただし、 A^2 が下記式(9)又は下記式(10)の場合、 w 及び p は3である。式中、複数の R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ同一又は異なる。)

[化5]



(式(7)中、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{15} は、それぞれ独立して炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 R^{14} 及び R^{16} は、それぞれ独立して炭素数1～20のアルカンジイル基であり、 q は1～3の整数であり、 r は0～2の整数である。式中、複数の $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ は、それぞれ同一の基又は異なる基であり、複数の q はそれぞれ同一又は異なる数である。ただし、 p 、 w 及び q の合計から r を引いた数は6以上である。「*」は、式(6)中の窒素原子との結合手であることを示す。)

[化6]

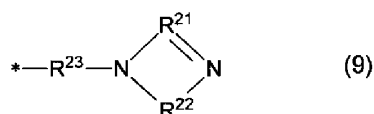


(式(8)中、 R^{19} は炭素数3～20のアルカンジイル基であり、式中の窒素原子とケイ素原子とで5員環以上の環構造を形成する。 R^{17} 及び R^{18} は、

それぞれ独立して炭素数 1 ～ 20 のヒドロカルビル基であり、 R^{20} は、炭素数 1 ～ 20 のアルカンジイル基であり、 s は 1 又は 2 である。式中、複数の R^{17} 、 R^{18} はそれぞれ同一又は異なる。ただし、 p 、 w 及び s の合計は 7 以上である。「*」は、式 (6) 中の窒素原子との結合手であることを示す。

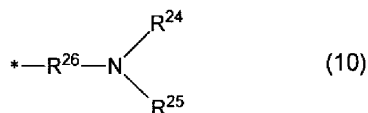
)

[化7]



(式 (9) 中、 R^{23} は炭素数 1 ～ 20 のアルカンジイル基である。 R^{21} は炭素数 1 ～ 20 のヒドロカルビリデン基であり、 R^{22} は炭素数 1 ～ 20 のアルカンジイル基又はアルケンジイル基であり、隣接する 2 つの窒素原子とともに 5 員環以上の環構造を形成する。「*」は、式 (6) 中の窒素原子との結合手であることを示す。)

[化8]



(式 (10) 中、 R^{26} は炭素数 1 ～ 20 のヒドロカルビレン基であり、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ独立して炭素数 1 ～ 20 のヒドロカルビル基であるか、 R^{24} 及び R^{25} が互いに合わせられ R^{24} 及び R^{25} が結合する窒素原子と共に構成される炭素数 4 ～ 20 の環構造を表すか、又は、 R^{24} 及び R^{25} が互いに合わせられ R^{24} 及び R^{25} が結合する窒素原子と、 R^{24} 及び R^{25} が結合する窒素原子とは異なる窒素原子若しくは酸素原子と共に構成される 5 員環以上の環構造を表す。「*」は、式 (6) 中の窒素原子との結合手であることを示す。)

[0039] (上記式 (5) で表される化合物)

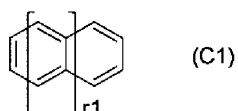
上記式 (5) において、 R^1 、 R^2 のヒドロカルビル基は、例えば炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、アリル基、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、炭素

数6～20のアリール基等が挙げられる。 R^3 のアルカンジイル基は、炭素数1～10が好ましく、炭素数2～10がより好ましい。 R^3 は、好ましくは直鎖状である。

A^1 が有する R^5 のヒドロカルビル基については、 R^1 及び R^2 の説明が適用される。 n は、シリカ分散性の改善効果が高い点で、2又は3が好ましく、3がより好ましい。

[0040] R^4 の m 価の炭化水素基としては、炭素数1～20の鎖状炭化水素、炭素数3～20の脂環式炭化水素又は炭素数6～20の芳香族炭化水素から m 個の水素原子を取り除いた基等が挙げられる。芳香族炭化水素の具体例としては、例えば下記式(C1)で表される環構造、当該環構造が2個以上連結してなる多環構造(例えばビフェニル基等)が挙げられる。

[化9]



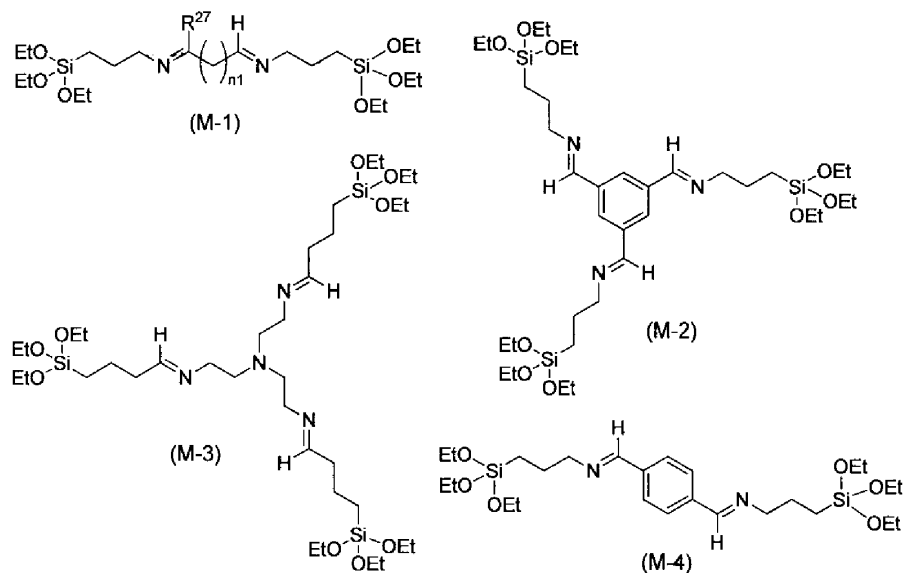
(式(C1)中、 r_1 は0～5の整数である。)

[0041] R^4 が、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選択される少なくとも一種の元素を有し、かつ当該元素に活性水素が結合していない炭素数1～20の m 価の基である場合の好ましい具体例としては、 m 価の複素環基、3級アミン構造を有する m 価の基等が挙げられる。複素環基は共役系であることが好ましく、例えばピリジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、ナフタリジン、フラン、チオフェン等の単環若しくは縮合環、又は当該単環若しくは縮合環が複数個連結してなる構造の環部分から m 個の水素原子を取り除いた基等が挙げられる。 m は2～10の整数である。 m は、重合体組成物の加工性の観点から、2～6が好ましい。

[0042] 上記式(5)で表される化合物の具体例としては、例えば下記式(M-1)～式(M-4)のそれぞれで表される化合物等が挙げられる。下記式(M-1)中の $R^{2'}$ は、水素原子又はアルキル基を表し、 n_1 は1～8の整数を

表す。

[化10]



[0043] (上記式(6)で表される化合物)

上記式(6)及び式(7)～式(10)において、R⁶、R⁷、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁵、R¹⁷、R¹⁸、R²⁴及びR²⁵の炭素数1～20のヒドロカルビル基としては、例えば炭素数1～20のアルキル基、アリル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基等が挙げられる。R⁸、R⁹、R¹⁴、R¹⁶、R²⁰、R²¹、R²²、R²³及びR²⁴の炭素数1～20のアルカンジイル基、アルケンジイル基、ヒドロカルビリデン基は、炭素数1～10が好ましく、炭素数2～10がより好ましい。R¹⁹は、好ましくは炭素数3～10であり、より好ましくは炭素数3～5である。

上記式(8)において、R¹⁹、窒素原子及びケイ素原子により形成される環構造は、好ましくは5～7員環、より好ましくは5又は6員環である。上記式(9)において、R²¹、R²²及び隣接する2つの窒素原子により形成される環構造は、好ましくは5～12員環、より好ましくは5～7員環である。

上記式(10)において、R²⁴及びR²⁵が、R²⁴及びR²⁵が互いに合わせられR²⁴及びR²⁵が結合する窒素原子と共に構成される炭素数4～20の環

構造を表す場合、当該環構造は、好ましくは炭素数4～9であり、より好ましくは炭素数4～6である。 R^{24} 及び R^{25} が、 R^{24} 及び R^{25} が互いに合わせられ R^{24} 及び R^{25} が結合する窒素原子と、 R^{24} 及び R^{25} が結合する窒素原子とは異なる窒素原子若しくは酸素原子と共に構成される5員環以上の環構造を表す場合、当該環構造は、好ましくは5～10員環、より好ましくは5～7員環である。上記5員環以上の環構造の具体例としては、例えばピペラジン環構造、モルホリン環構造等が挙げられる。

w、p、qは、シリカ分散性の改善効果が高い点で、2又は3が好ましく、3がより好ましい。同様の理由から、sは2が好ましい。

[0044] 上記式(6)で表される化合物の具体例としては、上記式(6)中の A^2 が上記式(7)で表される基である化合物として、例えばN, N, N', N'－テトラ(3－トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N, N, N', N'－テトラ(3－トリエトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N, N, N'－トリス(3－トリメトキシシリルプロピル)－N'－メチルーエチレンジアミン、N, N, N', N'－テトラ(3－トリメトキシシリルプロピル)－1, 3－プロパンジアミン、N, N, N', N'－テトラ(3－トリメトキシシリルプロピル)－1, 4－ブタンジアミン、ビス(3－トリメトキシシリルプロピル)－[2－(ジメチルアミノ)エチル]アミン等を；

上記式(6)中の A^2 が上記式(8)で表される基である化合物として、例えばビス(3－トリメトキシシリルプロピル)－[2－(2, 2－ジメトキシ－1－アザ－2－シラシクロペンタン)エチル]アミン、ビス(3－トリエトキシシリルプロピル)－[2－(2, 2－ジエトキシ－1－アザ－2－シラシクロペンタン)エチル]アミン、ビス(3－トリメトキシシリルプロピル)－[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]アミン、ビス(3－トリメトキシシリルプロピル)－[2－(2, 2－ジメトキシ－1－アザ－2－シラシクロヘキサン)エチル]アミン、ビス(3－トリメトキシシリルプロピル)－[2－(2, 2－ジメトキシ－

1-アザ-2-シラシクロオクタン)エチル]アミン等を;

上記式(6)中の A^2 が上記式(9)で表される基である化合物として、例えばN,N-ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-3-イミダゾリルプロピルアミン等を;

上記式(6)中の A^2 が上記式(10)で表される基である化合物として、例えばビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-(3-ジメチルアミノプロピル)アミン等を、それぞれ挙げることができる。

- [0045] 上記重合工程において重合開始剤として金属アミド化合物を用いた場合、[B]カップリング剤としては、窒素、酸素及び硫黄のいずれも有さない化合物(例えば、上記のケイ素含有化合物)を使用してもよく、末端変性剤(b1)を使用してもよい。一方、上記重合工程において重合開始剤として金属アミド化合物を用いない場合には、[B]カップリング剤として末端変性剤(b1)を使用する。これらのうち、得られる架橋体の強度及び耐摩耗性と、重合体組成物の加工性との改善効果をより高くできる点で、上記重合工程において重合開始剤として金属アミド化合物を用い、本工程において[B]カップリング剤としてケイ素含有化合物(例えば四塩化ケイ素等)を使用するか、又は上記重合工程において重合開始剤として金属アミド化合物を用い、本工程において[B]カップリング剤として末端変性剤(b1)を使用することが好ましい。
- [0046] 活性末端を有する共役ジエン系重合体(1)と[B]カップリング剤との反応は、溶液反応として行うことが好ましい。[B]カップリング剤の使用割合(2種以上使用する場合にはその合計量)は、重合体(A1)の含有割合が所望の範囲となるように適宜設定することができる。具体的には、高強度かつ優れた耐摩耗性を示す架橋体を得るとともに、加工性に優れた重合体組成物に得る観点から、[B]カップリング剤の使用割合は、重合開始剤(すなわち金属化合物)が有する重合に関与する金属原子1モルに対して、0.01モル以上とすることが好ましく、0.05モル以上とすることがより好ましい。また、[B]カップリング剤の使用割合は、カップリング率を所

望の値に調整し、加工性の低下を抑制する観点及び重合体の溶液粘度を十分に低くして生産性を確保する観点から、重合開始剤が有する重合に関与する金属原子1モルに対して、0.7モル以下とすることが好ましく、0.5モル以下とすることがより好ましい。なお、[B]カップリング剤としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0047] カップリング反応における反応温度は、通常、重合反応と同じであり、 -20°C ～ 150°C とすることが好ましく、 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ とすることがより好ましい。反応温度が低いと、反応後の重合体の粘度が上昇しやすい傾向があり、反応温度が高いと重合活性末端が失活しやすくなる。反応時間は、好ましくは1分～5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

[0048] 上記カップリング反応において、カップリング率は、共役ジエン系重合体(11)中に存在させる水添前の重合体(A1)の割合や、共役ジエン系重合体(1)の分子量、[B]カップリング剤の官能基数等に応じて設定することができる。高強度かつ耐摩耗性に優れる架橋体を得る観点から、カップリング率は、25%以上が好ましく、30%以上がより好ましい。また、カップリング率は、加工性が良好な重合体組成物を得る観点及び重合体の溶液粘度を十分に低くして生産性を確保する観点から、75%以下が好ましく、70%以下がより好ましい。

[0049] なお、本明細書において「カップリング率」とは、活性末端を有する直鎖状の共役ジエン系重合体と、活性末端と反応し得る化合物とを反応させた後に反応系に含まれる重合体のうち、分子鎖を2個以上有するカップリングポリマーの割合(質量%)をいう。具体的には、[B]カップリング剤又は末端変性剤(c)との反応に使用した重合体(すなわち、共役ジエン系重合体(1)に含まれる直鎖状の重合体)の全量のうち、[B]カップリング剤又は末端変性剤(c)を介して2個以上の直鎖状の分子鎖が結合した重合体の割合(質量%)を意味する。カップリング率は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)を使用して得られたGPC曲線のピーク面積比より算出することができる。また同様に、分子鎖を4以上有するカップリングポリ

マーの割合についても、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を使用して得られたGPC曲線のピーク面積比より算出することができる。

[0050] 上記カップリング反応により共役ジエン系重合体（I I）を得ることができる。共役ジエン系重合体（I I）は、水添前の重合体（A 1）と共に、直鎖状又は3分岐以下の分岐状の重合体（すなわち、水添前の重合体（A 2））を含むことが好ましい。この直鎖状又は3分岐以下の分岐状の重合体は、共役ジエン系重合体（I）に含まれる重合体のうち、[B]カップリング剤若しくは末端変性剤（c）を介して3個以下の直鎖状の分子鎖が結合した重合体であるか、[B]カップリング剤及び末端変性剤（c）と反応しなかった未反応ポリマーであるか、又はそれらの両方である。共役ジエン系重合体（I I）において、分子鎖を4個以上持つ多分岐構造を有する重合体（すなわち、水添前の重合体（A 1））と、直鎖状又は3分岐以下の分岐状の重合体との割合は、[A]共役ジエン系重合体中の重合体（A 1）及び重合体（A 2）の割合がそれぞれ所望の割合になるように、[B]カップリング剤の使用量や、使用する[B]カップリング剤の官能基数等を調整することにより適宜設定することができる。

[0051] なお、反応溶液に含まれる共役ジエン系重合体を単離する場合には、例えばスチームストリッピング等の公知の脱溶媒方法及び熱処理等の乾燥の操作により行うことができる。

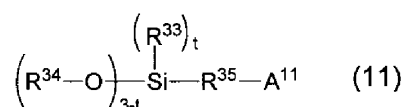
[0052] <変性工程>

上記で得られた共役ジエン系重合体（I I）は、そのまま次の水添工程に供してもよい。また、水添工程の前に、共役ジエン系重合体（I I）に含まれる直鎖状の重合体の重合終了末端と、末端変性剤（c）とを反応させる処理を行ってもよい。末端変性剤（c）としては、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を有し、かつ直鎖状の重合体が有する活性末端と反応し得る化合物を好ましく用いることができる。この場合、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む官能基を有する直鎖状又は3分岐以下の分

岐状の重合体を得ることができる。なお、末端変性剤（c）は、共役ジエン系重合体（1）が有する活性末端との反応点が3個以下である点で〔B〕カップリング剤とは異なる。

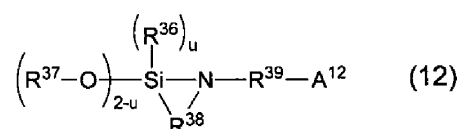
[0053] 末端変性剤（c）の好ましい具体例としては、下記式（11）で表される化合物及び下記式（12）で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。

[化11]



（式（11）中、 A^{11} は、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を有し、活性水素を有さず、かつ R^{35} に対して窒素、リン、酸素、硫黄、ケイ素、若しくはカルボニル基に含まれる炭素原子で結合する1価の官能基であるか、又は（チオ）エポキシ基である。 R^{33} 及び R^{34} は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基である。 R^{35} は、ヒドロカルビレン基である。 t は、0～2の整数である。ただし、 t が2の場合、式中の複数の R^{33} は、互いに同一又は異なる。 t が0又は1の場合、式中の複数の R^{34} は、互いに同一又は異なる。）

[化12]



（式（12）中、 A^{12} は、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を有し、活性水素を有さず、かつ R^{39} に対して窒素、リン、酸素、硫黄若しくはケイ素で結合する1価の官能基であるか、又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。 R^{36} 及び R^{37} は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基である。 R^{38} は、ヒドロカルビレン基である。 R^{39} は、単結合又はヒドロカルビレン基である。 u は0又は1である。ただし、 u が0の場合、式中の複数の R^{37} は、互いに同一又は異なる。）

[0054] 上記式(11)及び式(12)において、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及びヒドロカルビル基である場合の A^{12} について、ヒドロカルビル基は、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。

R^{35} 及び R^{39} のヒドロカルビレン基は、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基、炭素数3～20のシクロアルキレン基又は炭素数6～20のアリーレン基が好ましい。 R^{38} で表されるヒドロカルビレン基は、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基が好ましい。

t は、0又は1が好ましい。

[0055] A^{11} が上記1価の官能基である場合に A^{11} が有する、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素からなる群より選択される少なくとも1種の元素、並びに、 A^{12} が上記1価の官能基である場合に A^{12} が有する、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素からなる群より選択される少なくとも1種の元素は、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等で保護されていてもよい。なお、本明細書において活性水素とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素-水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。(チオ)エポキシ基とは、エポキシ基及びチオエポキシ基を包含する意味である。

[0056] A^{11} は、オニウム塩生成剤によってオニウムイオンになり得る基であってもよい。末端変性剤(c)がこのような基(A^{11})を有することにより、重合体に対して優れた形状保持性を付与することができる。 A^{11} の具体例としては、例えば1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、エポキシ基、チオエポキシ基、水

酸基の水素原子が保護基によって置換されてなる基、チオール基の水素原子が保護基によって置換されてなる硫黄含有基、ヒドロカルビルオキシカルボニル基等が挙げられる。これらの中でも、シリカとの親和性が良好である点で、窒素原子を有する基であることが好ましく、3級アミノ基、又は1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基であることがより好ましい。なお、保護基とは、A¹¹、A¹²を重合活性末端に対して不活性な官能基に変換しておく官能基である。なお、オニウム塩生成剤は、ブレンステッド酸、又は、水と接触することでブレンステッド酸を生成する化合物である。

[0057] 末端変性剤(c)の具体例としては、上記式(11)で表される化合物として、例えば、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N',N'-トリス(トリメチルシリル)-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0058] 上記式(12)で表される化合物の具体例としては、例えば、2,2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,2-アザシロリジン、2,2-ジエトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,2-アザシロリジン、2,2-ジメトキシ-1-フェニル-1,2-アザシロリジン、1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-(2,2-ジメトキシ-1,2-アザシロリジン-1-イル)-N,N-ジエチルエタン-1-アミン、2-(2,2-ジメトキシ-1,2-アザシロリジン-1-イル)-N,N-ジメチルエタン-1-アミン、3-(2,2-ジメトキシ-1,2-アザシロリジン-1-イル)-N,N-ジエチルプロパン-1-アミン等が挙げられる。末端変性剤

(c)としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0059] 共役ジエン系重合体(11)と末端変性剤(c)との反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、末端変性剤(c)の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法等が挙げられる。

[0060] 使用する末端変性剤(c)の量は、反応に使用する化合物の種類に応じて適宜設定すればよい。末端変性剤(c)の使用量は、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子1モルに対して、好ましくは0.05モル以上であり、より好ましくは0.1モル以上である。末端変性剤(c)の使用量を0.1モル当量以上とすることにより、変性反応を十分に進行させることができ、無機フィラーの分散性を好適に改良することができる。また、末端変性剤(c)の量は、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子1モルに対して、好ましくは1.0モル以下であり、より好ましくは0.8以下である。

[0061] 末端変性反応の反応温度は、通常、重合反応の温度と同じであり、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。変性反応の温度が低いと、重合体溶液の粘度が上昇する傾向がある。また、変性反応の温度が高いと、重合活性末端が失活しやすくなる。末端変性の際の反応時間は、好ましくは1分～5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

[0062] <水添工程>

本工程では、上記の反応工程又は変性工程により得られた共役ジエン系重合体を水素添加(以下、「水添」ともいう)する。水添反応の方法及び条件は、所望の水添率の共役ジエン系重合体を得られるのであれば、いずれの方法及び条件を用いることも可能である。それらの水添方法の例としては、チタンの有機金属化合物を主成分とする触媒を水添触媒として使用する方法；

鉄、ニッケル、コバルトの有機金属化合物とアルキルアルミニウム等の有機金属化合物からなる触媒を使用する方法；ルテニウム、ロジウム等の有機金属化合物の有機錯体を使用する方法；パラジウム、白金、ルテニウム、コバルト、ニッケル等の金属を、カーボン、シリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒を使用する方法等が挙げられる。各種の方法の中では、チタンの有機金属化合物単独、又はチタンの有機金属化合物とリチウム、マグネシウム、アルミニウムの有機金属化合物とから成る均一触媒（例えば、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報に記載の触媒）を用い、低圧、低温の穏和な条件で水添する方法は工業的に好ましく、またブタジエンの二重結合への水添選択性も高く適している。

[0063] 共役ジエン系重合体の水添は、好ましくは、触媒に不活性であって、かつ共役ジエン系重合体が可溶な溶剤を用いて実施される。好ましい溶媒は、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン等の鎖状の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘプタン等の環状の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。水添に使用する溶媒は、上記化合物のうちの1種でもよく、それらを主成分とする混合物であってもよい。

[0064] 水添反応は、一般には共役ジエン系重合体を水素又は不活性雰囲気下、所定の温度に保持し、攪拌下又は不攪拌下にて水添触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによって実施される。不活性雰囲気とは、水添反応に関与する物質と反応しない雰囲気を意味し、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等の雰囲気が挙げられる。空気や酸素は、触媒を酸化したりして触媒の失活を招くので好ましくない。また、窒素は、水添反応時に触媒毒として作用し、水添活性を低下させるので好ましくない。特に、水添反応器内は水素ガス単独の雰囲気であることが最も好適である。

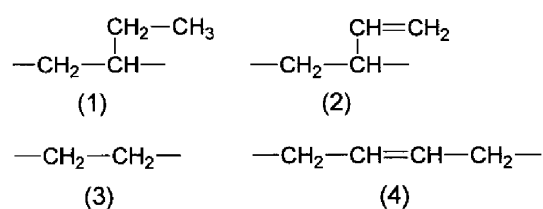
[0065] 水添反応プロセスは、バッチプロセス、連続プロセス、及びそれらの組合せのいずれでも用いることができる。また、水添触媒としてチタノセンジアリール系化合物を用いる場合は、単独でそのまま反応溶液に加えてもよいし

、不活性有機溶媒の溶液として加えてもよい。触媒を溶液として用いる場合に使用する不活性有機溶媒は、水添反応に関与する物質と反応しない各種溶媒を用いることができる。好ましくは水添反応に用いる溶媒と同一の溶媒である。また、触媒の好ましい添加量は、水添前の共役ジエン系重合体 100 g 当たり 0.02～20 ミリモルである。

[0066] [A] 共役ジエン系重合体は、下記式 (1) で表される構造単位、下記式 (2) で表される構造単位、下記式 (3) で表される構造単位、及び下記式 (4) で表される構造単位の重合体中の構成比 (モル比) をそれぞれ p、q、r、s としたとき、下記数式 (i) で表される値 α が 0.65 以上 0.97 以下である。

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

[化13]



[0067] [A] 共役ジエン系重合体において、耐摩耗性により優れた架橋体を得ることができる点で、上記数式 (i) で表される値 α は 0.70 以上であることがより好ましく、0.75 以上であることが更に好ましく、0.80 以上であることがより更に好ましく、0.85 以上であることが特に好ましい。なお、上記数式 (i) で表される値 α は、共役ジエン系重合体の水添率に相当する。例えば、 α が 0.65 の場合、その共役ジエン系重合体の水添率は 65 % である。また、 α は、架橋構造を形成させる観点や、加工性を良好にできる点において、0.96 以下であることがより好ましく、0.93 以下であることが更に好ましい。なお、重合体の水添率及び α は、例えば水添反応の時間を調整したり、水素の積算供給量を制御したりすること等により調整することができる。本明細書において水添率は $^1\text{H-NMR}$ 装置により測定

した値である。

[0068] [A] 共役ジエン系重合体を得るための好ましい方法は、1, 3-ブタジエンを含むモノマーを、重合開始剤（好ましくは金属アミド化合物）の存在下で溶液重合し、得られた重合体溶液に[B] カップリング剤を添加してカップリング反応を行った後、必要に応じて末端変性剤(c)を添加し、次いで水添工程に供することであり、工業的に有用である。この場合、上記で得られた溶液から溶媒を除去することにより[A] 共役ジエン系重合体が得られる。重合体を単離するには、例えばスチームストリッピング等の公知の脱溶媒方法及び熱処理等の乾燥の操作によって行うことができる。

[0069] [A] 共役ジエン系重合体につき、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)を使用して測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、高強度であり、かつ耐摩耗性に優れた架橋体を得る観点から、好ましくは $1.5 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ である。共役ジエン系重合体のMwは、より好ましくは 1.8×10^5 以上であり、更に好ましくは 2.0×10^5 以上である。また、Mwは、より好ましくは 1.6×10^6 以下、更に好ましくは 1.4×10^6 以下である。なお、ここでいう共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、水添前にGPCにより測定されるGPC曲線の全ピークから求めた値である。以下では「トータル重量平均分子量」ともいう。

[0070] また、[A] 共役ジエン系重合体につき、GPCにより測定される重合体の総量（すなわち、異なる分子量の集合体）の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.1以上4.0以下であることが好ましい。分子量分布が1.1以上であると、加工性に優れる点で好ましく、4.0以下であると、得られる架橋体の低ヒステリシスロス性を十分に向上できる点で好ましい。[A] 共役ジエン系重合体の分子量分布は、より好ましくは1.20以上、更に好ましくは1.23以上である。また、当該分子量分布は、より好ましくは3.5以下、更に好ましくは3.0以下である。

[0071] [A] 共役ジエン系重合体につき、GPCにより測定される、分子量が最も小さいピークのピークトップ分子量（以下、「1stピーク分子量」とも

いう)は、好ましくは $0.8 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ の範囲である。1 s t ピーク分子量が 0.8×10^5 以上であると、得られる架橋体の強度及び耐摩耗性の改善効果を十分高くしながら、加工性をより優れたものとすることができ好ましい。1 s t ピーク分子量は、より好ましくは 0.9×10^5 以上であり、更に好ましくは 1.0×10^5 以上である。また、加工性及び粘弾性特性をより優れたものにする点で、1 s t ピーク分子量は、より好ましくは 8.0×10^5 以下であり、更に好ましくは 5.0×10^5 以下である。なお、1 s t ピーク分子量は、水添前にGPCにより測定されるGPC曲線から求めた値である。

[0072] 以上の工程により得られる[A]共役ジエン系重合体は、分子鎖を4個以上持つ多分岐構造を有し、かつ窒素、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種である特定元素を含む官能基を、重合体(A1)の末端部分及び分岐点部分の一方又は両方に有する重合体(A1)を25~75質量%含む。重合体(A1)は、窒素、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を有する[B]カップリング剤に由来する構造に分子鎖が4個以上結合した構造を有することが好ましい。

[0073] [A]共役ジエン系重合体は、重合体(A1)と共に、直鎖状又は3分岐以下の分岐状の重合体(A2)を含むことが好ましい。重合体(A2)は、より詳細には、上記重合工程により得られた共役ジエン系重合体(I)のうち[B]カップリング剤若しくは末端変性剤(c)を介して3個以下の直鎖状の分子鎖が結合した重合体の水添物であるか、[B]カップリング剤及び末端変性剤(c)と反応しなかった未反応ポリマーの水添物であるか、又はそれらの両方である。重合体(A2)は、より高強度かつ耐摩耗性に優れた架橋体を得る観点から、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む官能基を有することが好ましい。また、重合体(A2)は、より高強度かつ耐摩耗性に優れた架橋体を得る観点から、一方の末端部分に2級アミノ基又は3級アミノ基を有し、他方の末端部分に、窒素、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種であ

る特定元素を含む官能基を有する直鎖状の重合体を含むことが好ましい。このように両末端が変性された直鎖状ポリマーは、上記重合工程において重合開始剤として金属アミド化合物を用いるとともに、上記変性工程を行うことにより得ることができる。

[0074] [A] 共役ジエン系重合体における重合体 (A 1) の割合は、[A] 共役ジエン系重合体の量を 100 質量%としたとき、25～75 質量%である。

[A] 共役ジエン系重合体に対する重合体 (A 1) の割合が上記範囲であることにより、架橋体の強度及び耐摩耗性と、重合体組成物の加工性とのバランスを優れたものとすることができる。また、重合体の溶液粘度の低下により、重合体の製造工程において重合体溶液の配管での移送や容器への移液をスムーズに実施できたり、水添工程において水素添加時間を短縮できたりすることによって十分な生産性を確保できる。[A] 共役ジエン系重合体に対する重合体 (A 1) の割合は、28 質量%以上が好ましく、30 質量%以上がより好ましく、40 質量%以上が更に好ましく、50 質量%以上がより更に好ましい。また、[A] 共役ジエン系重合体に対する重合体 (A 1) の割合は、73 質量%以下が好ましく、70 質量%以下がより好ましい。

[0075] [A] 共役ジエン系重合体における重合体 (A 2) の割合は、[A] 共役ジエン系重合体の量を 100 質量%としたとき、25～75 質量%であることが好ましい。[A] 共役ジエン系重合体に対する重合体 (A 2) の割合は、27 質量%以上が好ましく、30 質量%以上がより好ましい。また、[A] 共役ジエン系重合体に対する重合体 (A 2) の割合は、72 質量%以下が好ましく、70 質量%以下がより好ましく、60 質量%以下が更に好ましく、50 質量%以下がより更に好ましい。なお、[A] 共役ジエン系重合体における重合体 (A 1) 及び重合体 (A 2) の割合 (質量%) は、GPC を使用して得られた GPC 曲線におけるカップリングポリマーの波形を成分分離することで算出することができる。

[0076] <重合体組成物>

本開示の重合体組成物は、[A] 共役ジエン系重合体と共に、[A] 共役

ジエン系重合体以外の各種成分を含有するものとすることができる。

[0077] [D] シリカ

本開示における重合体組成物は、無機フィラーとして [D] シリカを含有することができる。[D] シリカの配合量は、重合体組成物に含まれるゴム成分（[A] 共役ジエン系重合体を含む）100質量部に対して、20～120質量部の範囲が好ましく、30～100質量部の範囲が更に好ましい。

[D] シリカの配合量がゴム成分100質量部に対して20質量部以上であれば、重合体組成物の低ヒステリシスロス性、破壊特性、耐摩耗性を十分に向上させることができ、また、120質量部以下であれば、重合体組成物の加工性を十分に向上させることができる。

[0078] 本開示の重合体組成物に用いる [D] シリカとしては、特に制限はなく、例えば、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられ、これらの中でも、湿式シリカが好ましい。これらシリカは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、シリカのBET比表面積（ISO 5794/1に準拠して測定する）は40～350m²/gの範囲が好ましく、80～350m²/gの範囲が更に好ましく、120～350m²/gの範囲が特に好ましい。BET比表面積がこの範囲であるシリカは、ゴム補強性と[A] 共役ジエン系重合体中への分散性とを両立できる利点がある。このようなシリカとしては、東ソー・シリカ社製、商品名「ニプシルAQ」（BET比表面積＝205m²/g）、「ニプシルKQ」、デグッサ社製、商品名「ウルトラジルVN3」（BET比表面積＝175m²/g）等の市販品を用いることができる。

[0079] 本開示における重合体組成物が含有するシリカは、比表面積の異なる2種以上の併用であってもよい。具体的には、CTAB比表面積が180m²/g以上、BET比表面積が185m²/g以上、アグリゲートサイズが45nm以上である第1シリカと、CTAB比表面積が95m²/g以下、BET比表面積が100m²/g以下である第2シリカとを併用していてもよい。

- [0080] 本開示における重合体組成物は、C T A B比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、B E T比表面積が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、アグリゲートサイズが 45 nm 以上である第1シリカと、C T A B比表面積が $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、B E T比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の第2シリカとを含有する。このような第1シリカと第2シリカとを併用することにより、平均一次粒子径は小さいが比較的アグリゲートサイズの大きい第1シリカをゴム成分中に良好に分散させることが可能となり、シリカの分散性を改善し、優れた破壊強度、耐摩耗性、低燃費性及び加工性を得ることができる。
- [0081] 第1シリカのC T A B（セチルトリメチルアンモニウムブロミド）比表面積は、好ましくは $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $195\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $197\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。C T A B比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、破壊強度、耐摩耗性の十分な向上が得られにくくなる傾向がある。第1シリカのC T A B比表面積は、好ましくは $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。C T A B比表面積が $350\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、分散性に劣り、凝集してしまうため、物性が低下する傾向がある。なお、シリカのC T A B比表面積は、A S T M D 3 7 6 5 - 9 2 に準拠して測定される。
- [0082] 第1シリカのB E T比表面積は、好ましくは $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $195\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $210\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。B E T比表面積が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、破壊強度、耐摩耗性の十分な向上が得られにくくなる傾向がある。第1シリカのB E T比表面積は、好ましくは $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $260\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。B E T比表面積が $350\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、分散性に劣り、凝集してしまうため、物性が低下する傾向がある。なお、シリカのB E T比表面積は、A S T M D 3 0 3 7 - 8 1 に準じて測定される。
- [0083] 第1シリカのアグリゲートサイズは、 45 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上、より好ましくは 55 nm 以上、更に好ましくは 60 nm 以上である。また、第1シリカのアグリゲートサイズは、好ましくは 100 nm 以下、よ

り好ましくは80 nm以下、更に好ましくは70 nm以下、特に好ましくは67 nm以下である。このようなアグリゲートサイズを有することにより、良好な分散性（加工性）を有しながら、優れた低燃費性、耐摩耗性を与えることができる。なお、シリカのアグリゲートサイズは、特開2011-140613号公報に記載の方法により測定できる。

- [0084] 第1シリカの平均一次粒子径は、好ましくは25 nm以下、より好ましくは22 nm以下、更に好ましくは17 nm以下、特に好ましくは14 nm以下である。また、第1シリカの平均一次粒子径は、好ましくは3 nm以上、より好ましくは5 nm以上、更に好ましくは7 nm以上である。このような小さい平均一次粒子径を有しているものの、上記のアグリゲートサイズを有するカーボンブラックのような構造により、シリカの分散性（加工性）をより改善でき、低燃費性、耐摩耗性を更に改善できる。なお、シリカの平均一次粒子径は、シリカを透過型又は走査型電子顕微鏡により観察し、視野内に観察されたシリカの一次粒子400個以上について粒子径を測定し、その平均により求めることができる。
- [0085] 第2シリカのCTAB比表面積は、好ましくは10 m²/g以上、より好ましくは20 m²/g以上、更に好ましくは30 m²/g以上である。CTAB比表面積が10 m²/g未満であると、補強性が低くなり、タイヤ製造用の重合体組成物に必要な力学強度や耐摩耗性を確保することが難しくなるおそれがある。第2シリカのCTAB比表面積は、好ましくは80 m²/g以下、より好ましくは60 m²/g以下、更に好ましくは50 m²/g以下である。CTAB比表面積が95 m²/gを超えると、シリカの分散性が悪くなり、破壊強度及び耐摩耗性を改善することが難しくなるおそれがある。
- [0086] 第2シリカのBET比表面積は、好ましくは10 m²/g以上、より好ましくは20 m²/g以上、更に好ましくは30 m²/g以上である。第2シリカのBET比表面積が10 m²/g未満であると、補強性が低くなり、タイヤ製造用の重合体組成物に必要な力学強度や耐摩耗性を確保することが難しくなる場合がある。第2シリカのBET比表面積は、好ましくは85 m²/g以下

、より好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、シリカの分散性が悪くなり、破壊強度及び耐摩耗性を改善することが難しくなるおそれがある。

[0087] 第2シリカの平均一次粒子径は、好ましくは 20 nm 以上、より好ましくは 25 nm 以上、更に好ましくは 30 nm 以上、特に好ましくは 35 nm 以上、最も好ましくは 55 nm 以上である。また、第2シリカの平均一次粒子径は、好ましくは 500 nm 以下、より好ましくは 200 nm 以下、更に好ましくは 100 nm 以下、特に好ましくは 70 nm 以下である。このような平均一次粒子径を有することにより、破壊強度及び耐摩耗性を改善することが出来る。

[0088] [E] カーボンブラック

本開示の重合体組成物は、重合体組成物の破壊特性、耐摩耗性の観点から、無機フィラーとして[E]カーボンブラックを含むことが好ましい。カーボンブラックとしては、特に限定されるものではなく、例えば、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFグレードのカーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2SA)は、特に限定されない。本開示の効果をより十分に得られる点で、 $50\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $70\sim150\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。窒素吸着比表面積(N_2SA)は、カーボンブラック表面への窒素吸着量をJIS K6217-2:2001「第2部：比表面積の求め方—窒素吸着法—単点法」にしたがって測定した値である。カーボンブラックは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、カーボンブラックの配合量は、[A]共役ジエン系重合体 100 質量部に対して、 $1\sim150$ 質量部の範囲が好ましく、 $5\sim120$ 質量部の範囲がより好ましい。

[0089] [他の充填剤]

本開示の組成物は、上述の[D]シリカ、[E]カーボンブラックの他に、無機フィラーとして他の充填剤を含んでもよい。かかる他の充填剤としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ(Al_2O_3)、ベーマイト、

ダイアスポア等のアルミナー水和物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム [$\text{Al}(\text{OH})_3$]、炭酸アルミニウム [$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$]、水酸化マグネシウム [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、タルク ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、アタパルジャイト ($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、チタン白 (TiO_2)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、クレー ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、カオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ベントナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 等)、ケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム (CaMgSiO_4)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、水酸化ジルコニウム [$\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]、炭酸ジルコニウム [$\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$]、各種ゼオライトのように、電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等が挙げられる。

[0090] 本開示の重合体組成物において、無機フィラー（[D] シリカ、[E] カーボンブラック及び他の充填剤）の配合量は、ゴム成分（[A] 共役ジエン系重合体を含む）100質量部に対して、好ましくは30質量部以上、より好ましくは40質量部以上であり、また、充填剤の配合量は、好ましくは150質量部以下、より好ましくは130質量部以下である。重合体組成物中の充填剤の配合量が上記範囲内であれば、本開示の重合体組成物をタイヤのトレッド製造用に適用した場合に、タイヤの低転がり抵抗性と、湿潤路面での制動性能と、乾燥路面でのハンドリング性能と、耐摩耗性とを更に高度に両立させながら改善することができる。

[0091] [F] その他のゴム成分

本開示の組成物は、ゴム成分として[A]共役ジエン系重合体のみを含有していてもよい。また、[A]共役ジエン系重合体に加えて、本開示の効果を損なわない範囲において、[A]共役ジエン系重合体とは異なるゴム成分（以下、[F]成分ともいう）を含有していてもよい。[F]成分としては、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、乳化重合スチレンーブタジエンゴム、溶液重合スチレンーブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム及びエチレンープロピレンゴムから選ばれる1種以上のジエン系ゴムを用いることができる。これらの中でも、天然ゴム、ブタジエンゴム及びスチレンーブタジエンゴムから選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。[F]成分と[A]共役ジエン系重合体とを混合する態様は特に限定されない。例えば、通常行われている、バンバリーミキサーやロール等による混練時に[F]成分と[A]共役ジエン系重合体とを混合してもよい。あるいは、重合後の溶液状態の[A]共役ジエン系重合体に対し[F]成分を加えてもよい。

[0092] [F]成分の配合量は、重合体組成物に含まれるゴム成分（[A]共役ジエン系重合体及び[F]成分）の合計量に対して、好ましくは80質量%以下であり、より好ましくは60質量%以下である。なお、本明細書において、重合体組成物に含まれる「ゴム成分」とは、熱硬化によりゴム弾性を示す硬化物を得ることが可能な重合体をいう。当該硬化物は、室温において小さな力で大きな変形（例えば、室温で伸ばすと2倍以上に伸びる変形）を起こし、力を取り除くと急速にほぼ元の形状に戻る性質を示す。

[0093] 本開示では、ドライグリップ性能、ウェットグリップ性能及び耐ブローアウト性を更に向上させる観点から、その他のゴム成分の一部又は全部として液状ゴムを使用することもできる。

[0094] 液状ゴムとしては、液状ポリイソプレン（液状IR）、液状ポリブタジエン（液状BR）、液状スチレンーブタジエン共重合体（液状SBR）及び液状エチレンープロピレン共重合体（液状EP）等が挙げられる。例えば液状SBRは、重量平均分子量が1,000~100,000、好ましくは2,

000～80, 000のものを使用することができる。なお、本明細書で言う重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で分析されるポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。本開示で使用される液状ゴムは、23℃で流動性を有するものを指す。

[0095] [G] 熱可塑性樹脂

本開示の重合体組成物は[G]熱可塑性樹脂を含有してもよい。熱可塑性樹脂としては、強度、耐摩耗性及び耐亀裂成長性の各種特性により優れた架橋体を得る観点から、スチレン系樹脂、ポリエチレン、C5系樹脂、C9系樹脂、C5/C9系樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂、アルキルフェノール系樹脂及びテルペン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。熱可塑性樹脂としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0096] ここで、スチレン系樹脂は、スチレン系単量体を用いて得られる重合体であり、中でも、スチレン系単量体に由来する構造単位を、スチレン系樹脂が有する単量体単位の全量に対して20質量%以上有する重合体であることが好ましい。スチレン系単量体としては、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、 α -メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン等が挙げられる。スチレン系単量体は、これらのうち、スチレン及び α -メチルスチレンの少なくとも一方であることが好ましい。

[0097] スチレン系樹脂は、1種のスチレン系単量体を重合した単独重合体でもよいし、2種以上のスチレン系単量体を共重合した共重合体でもよい。また、スチレン系樹脂は、スチレン系単量体と、スチレン系単量体と共重合し得る他の単量体とを用いて得られる共重合体でもよい。他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのアクリロニトリル類、アクリル類、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸類；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の不飽和カルボン酸エステル類；クロロプレン、ブタジエンイソ

プレン等のジエン類；１－ブテン、１－ペンテン等のオレフィン類；無水マレイン酸等の α ， β －不飽和カルボン酸又はその酸無水物、等が挙げられる。

[0098] スチレン系樹脂の軟化点は、３０℃以上が好ましく、６０℃以上がより好ましく、８０℃以上が更に好ましい。軟化点が３０℃以上であると、架橋体において耐亀裂成長性の改善効果が得られやすい傾向がある。また、スチレン系樹脂の軟化点は、１６０℃以下が好ましく、１３０℃以下がより好ましく、１００℃以下が更に好ましい。軟化点が１６０℃以下であると、樹脂の分散性が良好となり、耐亀裂成長性、耐摩耗性及び破断強度が改善されやすい傾向がある。なお、本開示においてスチレン系樹脂の軟化点は、ＪＩＳ Ｋ ６２２０－１：２０１５に規定される方法に従い、環球式軟化点測定装置を用いて測定した値であり、試料が軟化して試料に載せた球が底板上に降下したときの温度である。

[0099] スチレン系樹脂としては、ソフトセグメントとしての共役ジエン系重合体ブロックと、ハードセグメントとしてのポリスチレン系ブロックとを有するブロックポリマー（熱可塑性エラストマー）を用いることもできる。こうしたブロックポリマーを用いた場合、耐亀裂成長性の改善効果をより高くでき好ましい。なお、上記ブロックポリマーが有する共役ジエン系重合体ブロックは、共役ジエン化合物に由来する構造単位中の炭素－炭素二重結合のうちの一部が水素添加されていてもよい。

[0100] 上記共役ジエン系重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物としては、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、１，３－ヘキサジエン等が挙げられる。当該共役ジエン化合物としては、１種を単独で又は２種以上を組み合わせを用いることができる。これらの中でも、共役ジエン化合物としては、１，３－ブタジエン及びイソプレンの少なくともいずれかであることが好ましい。ブロックポリマー中における共役ジエンユニットの含有割合は、２０質量％以上であることが好ましく、３０質量％以上であることがより好ましい。また

、共役ジエンユニットの含有割合は、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。

[0101] 上記ブロックポリマーにおけるポリスチレン系ブロックの含有割合は、破断強度をより高くできる点で、20質量%以上であることが好ましい。また、ポリスチレン系ブロックの含有割合は、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。なお、ブロックポリマー中におけるポリスチレン系ブロック、共役ジエン系重合体ブロック及び共役ジエンユニットの各含有割合は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分比により算出することができる。

[0102] 上記ブロックポリマーの具体例としては、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体のエポキシ化物、スチレンーブタジエンブロック共重合体又はスチレンーイソプレンブロック共重合体が有する共役ジエン系重合体ブロックの一部を水素添加したブロック共重合体等が挙げられる。より詳細には、スチレンーブタジエンースチレンブロックコポリマー（SBS）、スチレンーイソプレンースチレンブロックコポリマー（SIS）、スチレンーブタジエンーブチレンースチレンブロックコポリマー（SBS）、及びスチレンーブタジエンースチレンブロックコポリマーのエポキシ化物、並びにこれらコポリマーの水添物等が挙げられる。上記ブロックポリマーとしては、架橋されやすい点で、これらの中でも、ソフトセグメントが水素添加されていない共役ジエン系重合体ブロックを有するSBS若しくはSIS、又はスチレンーブタジエンースチレンブロックコポリマーのエポキシ化物を好ましく用いることができる。

[0103] ポリエチレンとしては、例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）等が挙げられる。C5系樹脂は、C5留分をフリーデルクラフツ型触媒（ AlCl_3 や BF_3 等）を用いて重合して得られる固体重合体（C5系合成石油樹脂）である。C5系樹脂の具体例としては、イソプレン、シクロペンタジエ

ン、1, 3-ペンタジエン、1-ペンテン等を主成分とする共重合体、2-ペンテンとジシクロペンタジエンとの共重合体、1, 3-ペンタジエンを主成分とする重合体等が挙げられる。

[0104] C9系樹脂は、C9留分をフリーデルクラフツ型触媒（ AlCl_3 や BF_3 等）を用いて重合して得られる固体重合体（C9系合成石油樹脂）である。C9系樹脂の具体例としては、インデン、メチルインデン、ビニルトルエン等を主成分とする共重合体等が挙げられる。C5/C9系樹脂は、C5～C9留分をフリーデルクラフツ型触媒（ AlCl_3 や BF_3 等）を用いて重合して得られる固体重合体（C5/C9系合成石油樹脂）である。C5/C9系樹脂の具体例としては、例えばビニルトルエン、インデン等を主成分とする共重合体等が挙げられる。C5/C9系樹脂は、C9以上の成分の少ない樹脂が、ゴム成分との相溶性の観点から好ましい。具体的には、C5/C9系樹脂は、樹脂全量中のC9以上の成分が50質量%未満であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましい。

[0105] ジシクロペンタジエン系樹脂とは、C5留分中のジシクロペンタジエンを主原料として用いた石油樹脂である。ジシクロペンタジエン系樹脂の具体例としては、丸善石油化学（株）の商品名「マルカレッツM」シリーズ（M-890A、M-845A、M-990A等）が挙げられる。アルキルフェノール系樹脂としては、例えば、p-tert-ブチルフェノール-アセチレン樹脂等のアルキルフェノール-アセチレン樹脂、低重合度のアルキルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

[0106] テルペン系樹脂は、マツ属の木からロジンを得る際に同時に得られるテルピン油、或いは、これから分離した重合成分を配合し、フリーデルクラフツ型触媒を用いて重合して得られる固体状の樹脂であり、 β -ピネン樹脂、 α -ピネン樹脂等が挙げられる。該テルペン系樹脂としては、市販品を利用することができ、例えば、ヤスハラケミカル株式会社製の商品名「YSレジン」シリーズ（PX-1250、TR-105等）、ハーキュリーズ社製の商品名「ピコライト」シリーズ（A115、S115等）等が挙げられる。

- [0107] テルペンー芳香族化合物系樹脂としては、代表例としてテルペンーフェノール樹脂を挙げることができる。このテルペンーフェノール樹脂は、テルペン類と種々のフェノール類とをフリーデルクラフツ型触媒を用いて反応させる方法や、あるいは更にホルマリンで縮合する方法により得ることができる。原料のテルペン類としては特に制限はなく、 α -ピネンやリモネン等のモノテルペン炭化水素が好ましく、 α -ピネンを含むものがより好ましく、特に α -ピネンであることが好ましい。本開示においては、フェノール成分の比率の少ないテルペンーフェノール樹脂が好適である。ここで、「フェノール成分の比率が少ない」とは、樹脂全量中のフェノール成分が50質量%未満、好ましくは40質量%以下であることを指すものとする。なお、[G]熱可塑性樹脂としてテルペンー芳香族化合物系樹脂、特にテルペンーフェノール樹脂を用いれば、更にハンドリング性能を向上させることもできる。テルペンー芳香族化合物系樹脂としては市販品を利用することができる。市販品としては、例えば、商品名「タマノル803L」、「タマノル901」（荒川化学工業株式会社製）、商品名「YSポリスター（登録商標）」シリーズ（ヤスハラケミカル株式会社製）等が挙げられる。
- [0108] 熱可塑性樹脂の配合量は、重合体組成物に含まれるゴム成分100質量部に対して、1質量部以上とすることが好ましい。熱可塑性樹脂を1質量部以上配合することにより、当該重合体組成物を用いて得られる架橋体において、熱可塑性樹脂の添加による耐摩耗性、破断強度及び耐亀裂成長性の改善効果を十分に高くでき好適である。熱可塑性樹脂の配合量は、より好ましくは、ゴム成分100質量部に対して3質量部以上であり、更に好ましくは7質量部以上である。また、熱可塑性樹脂の配合量は、重合体組成物の各種性能が良好に維持されるようにする観点から、重合体組成物に含まれるゴム成分100質量部に対し、好ましくは50質量部以下であり、より好ましくは30質量部以下であり、更に好ましくは25質量部以下である。なお、熱可塑性樹脂としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0109] [H] シランカップリング剤

本開示では、シリカと共にシランカップリング剤を配合してシリカの分散性を更に高めることができる。使用されるシランカップリング剤は特に制限されない。中でも、含硫黄シランカップリング剤が好ましく、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、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、３－オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0110] シランカップリング剤の配合量は、シリカ１００質量部に対し１～２０質量部が好ましい。シランカップリング剤の配合量が１質量部未満であると、配合量が少な過ぎてシリカの分散性を十分に向上させることができない場合がある。逆に２０質量部を超えると加工性及び破断伸びが悪化する場合がある。シランカップリング剤の配合量は、シリカ１００質量部に対し５～１５質量部であることがより好ましい。

[0111] [I] 架橋剤

本開示の重合体組成物は架橋剤を含有していてもよい。本開示の重合体組成物が架橋剤を含有することで、強度及び耐摩耗性が十分に向上された架橋体を得ることができる。架橋剤としては、硫黄、ハロゲン化硫黄、有機過酸化化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂等が挙げられ、通常、硫黄が使用される。架橋剤の配合量は、重合体組成物に含まれるゴム成分の合計量１００質量部に対して、好ましくは０．１～５質量部、より好ましくは０．５～３質量部である。

[0112] [J] 伸展油

本開示の重合体組成物には、油展のためのオイル（伸展油）として、エラストマーを油展するために一般的に用いられるプロセスオイルが配合されていてもよい。プロセスオイルの添加方法は特に限定されない。例えば、重合後の共役ジエン系重合体溶液にプロセスオイルを展開してから脱溶することで油展ゴムとして配合してもよいし、バンバリーミキサーやロール等による

混練時にプロセスオイルを直接添加することによってプロセスオイルを重合体組成物に配合してもよい。好ましいプロセスオイルとしては、当業界で公知の様々なオイルが挙げられ、例えば、芳香族系オイル、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、植物油、並びに、多環式芳香族化合物の含量の低いオイル（低PCAオイル）、例えば軽度抽出溶媒和物（MES:mild extraction solvate）、留出油からの芳香族系抽出物を処理した油（TDAE:treated distillate aromatic extract）、残油からの芳香族系特殊抽出物（SRAE:special residual aromatic extract）、及び重ナフテン系オイル等が挙げられる。市販のMES、TDAE及びSRAEの例としては、MESとしてShell製のCatenex SNR（留出油を溶媒で脱ワックスした重質パラフィン）、TDAEとしてH&R Wasag AG製のVivatec 500、及びSRAEとしてJapan Energy Corp.製のNC140等が挙げられる。プロセスオイルの配合量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の合計量100質量部に対して、好ましくは10～100質量部である。

[0113] 重合体組成物には、上記した成分の他に、例えば老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤、加硫促進剤、シランカップリング剤、相溶化剤、加硫助剤、加工助剤、スコッチ防止剤など、加硫ゴムを得るための重合体組成物において一般に使用される各種添加剤を配合することができる。これらの配合量は、本開示の効果を損なわない範囲で、各種成分に応じて適宜選択することができる。

[0114] 本開示の重合体組成物は、重合体成分及び無機フィラーの他、必要に応じて配合される成分を、開放式混練機（例えば、ロール）、密閉式混練機（例えば、バンバリーミキサー）等の混練機を用いて混練し、成形加工後に架橋（加硫）することによって、架橋体として各種ゴム製品に適用可能である。具体的には、上記架橋体は、例えばタイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用途；パッキン、ガスケット、ウェザーストリップ、Oリング等のシール材；自動車、船舶、航空機、鉄道等の各種車両用の内外装表皮材；建築材料；産業機械用や設備用などの

防振ゴム類；ダイヤフラム、ロール、ラジエータホース、エアーホース等の各種ホース及びホースカバー類；動力伝達用ベルトなどのベルト類；ライニング；ダストブーツ；医療用機器材料；防舷材；電線用絶縁材料；その他の工業品等の用途に適用できる。

[0115] [A] 共役ジエン系重合体によれば、引張強度及び耐摩耗性といった、タイヤ用途において求められる物性が良好な架橋体を得ることができる。したがって、[A] 共役ジエン系重合体を含む重合体組成物は、特にタイヤのトレッド、サイドウォール又はその両方の材料として好適に使用できる。

[0116] タイヤの製造は、常法に従い行うことができる。例えば、重合体組成物を混練機で混合し、シート状にしたものを、常法に従い所定位置（例えば、サイドウォールの場合にはカーカスの外側）に配して加硫成形することにより、トレッド又はサイドウォールとして形成され、空気入りタイヤが得られる。

実施例

[0117] 以下、実施例に基づいて具体的に説明する。ただし、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「％」は、特に断らない限り質量基準である。重合体の各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0118] [重合体の特性評価]

- ・ビニル結合含量（モル％）：水添前の重合体につき、400MHzの¹H-NMRによって測定した。

- ・結合スチレン含量（％）：水添前の重合体につき、400MHzの¹H-NMRによって測定した。

- ・1stピーク平均分子量：水添前の重合体につき、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC、製品名：HLC-8020（製品名（東ソー社製）））を使用してポリスチレン換算の分子量に基づくチャートを得て、その得られたGPC曲線において最も保持時間が長いピークの保持時間から求めた。具体的な測定条件は以下のとおりである。

(測定条件)

カラム：GMH-HR-H（東ソー社製）2本を直列に連結した。

検出器：示差屈折計RI-8020（東ソー社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

流速：1.0 ml/分

サンプル濃度：10 mg/20 ml

・トータル重量平均分子量：水添前の重合体につき、GPC（HLC-8020（製品名（東ソー社製）））を使用して得られたGPC曲線の全ピークからポリスチレン換算で求めた。測定条件は上記と同様である。

・カップリング率（質量％）：水添前の重合体につき、GPC（HLC-8020（製品名（東ソー社製）））を使用して得られたGPC曲線のピーク面積比より、2個以上の分子鎖を有するカップリングポリマーの割合を算出した。

・水素添加率及び α ：四塩化エチレンを溶媒とし、100 MHzの装置で測定した ^1H -NMRスペクトルから算出した。

・重合体（A1）の含有量（質量％）：水添前の重合体につき、GPC（HLC-8020（製品名（東ソー社製）））を使用して得られたGPC曲線における4分岐以上のカップリングポリマーの波形を成分分離することで算出した。

[0119] <水添共役ジエン系重合体の合成>

[実施例1：水添共役ジエン系重合体Aの合成及び物性]

窒素置換された内容積50リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン25900 g、テトラヒドロフラン65 g、スチレン370 g、1,3-ブタジエン3219 g、ピペリジン63 mmolを仕込んだ。反応器内容物の温度を42℃に調整した後、n-ブチルリチウム（86 mmol）を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施した。重合転化率が99%に達したことを確認した後、1,3-ブタジエン

111 gを追加し、更に3分重合させ、重合体を含む反応液を得た。得られた反応液に四塩化ケイ素10 mmolを加えて5分間反応させた。

次いで、反応液を80℃以上にして、系内に水素を導入した後、ジエチルアルミニウムクロリド1.64 g、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド3.67 g、n-ブチルリチウム1.67 gを加え、水素圧1.0 MPaを保つようにして水添反応を行った。反応後、水素圧0.7 MPa以上を保つようにして、所定の水素積算値となるまで水素を供給して反応させた後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に対してスチームストリッピングにより脱溶媒を行い、130℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、水添共役ジエン重合体Aを得た。水添共役ジエン系重合体Aの重合処方を表1に示し、得られた水添共役ジエン系重合体Aの各種物性値等を表3に示す。

[0120] [実施例2、4～11、14～17及び比較例1～3：水添共役ジエン系重合体B、D～K、N～Q、R～Tの合成及びその物性]

重合処方を表1、2に記載のとおり変更した点、及び水素添加率を表3、4に記載のとおり変更した点以外は実施例1と同様の方法により、水添共役ジエン系重合体B、D～K、N～Q、R～Tを得た。なお、実施例4及び比較例1では開始端変性剤を使用しなかった。得られた水添共役ジエン系重合体B、D～K、N～Q、R～Tの各種物性値等を表3、4に示す。

[0121] [実施例3：水添共役ジエン系重合体Cの合成及び物性]

窒素置換された内容積50リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン25900 g、テトラヒドロフラン65 g、スチレン370 g、1,3-ブタジエン3219 g、ピペリジン63 mmolを仕込んだ。反応器内容物の温度を42℃に調整した後、n-ブチルリチウム(86 mmol)を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施した。重合転化率が99%に達したことを確認した後、1,3-ブタジエン111 gを追加し、更に3分重合させ、重合体を含む反応液を得た。得られ

た反応液に四塩化ケイ素 10 mmol を加えて 5 分間反応させ、さらに N, N-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン 28 mmol を加え、15 分間反応させた。

次いで、反応液を 80℃以上にして、系内に水素を導入した後、ジエチルアルミニウムクロリド 1.64 g、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド 3.67 g、n-ブチルリチウム 1.67 g を加え、水素圧 1.0 MPa を保つようにして水添反応を行った。反応後、水素圧 0.7 MPa 以上を保つようにして、所定の水素積算値となるまで水素を供給して反応させた後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に対してスチームストリッピングにより脱溶媒を行い、130℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添共役ジエン重合体 C を得た。水添共役ジエン系重合体 C の重合処方を表 1 に示し、得られた水添共役ジエン系重合体 C の各種物性値等を表 3 に示す。

[0122] [実施例 12 及び比較例 4：水添共役ジエン系重合体 L、U の合成及びその物性]

重合処方を表 2 に記載のとおり変更した点以外は実施例 1 と同様の方法により、水添共役ジエン系重合体 L、U を得た。なお、比較例 4 では開始端変性剤を使用しなかった。得られた水添共役ジエン系重合体 L、U の各種物性値等を表 4 に示す。

[0123] [実施例 13：水添共役ジエン系重合体 M の合成及び物性]

窒素置換された内容積 50 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 25900 g、テトラヒドロフラン 65 g、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム 0.74 g、スチレン 740 g、1,3-ブタジエン 2849 g、ピペリジン 63 mmol を仕込んだ。反応器内容物の温度を 42℃に調整した後、n-ブチルリチウム(43 mmol)を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施した。重合転化率が 99%に達したことを確認した後、1,3-ブタジエン 111 g を追加し、更に

3分重合させ、重合体を含む反応液を得た。得られた反応液に四塩化ケイ素 2.6 mmol を加えて5分間反応させ、さらにN,N-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン 24 mmol を加え、15分間反応させた。

次いで、反応液を80℃以上にして、系内に水素を導入した後ジエチルアルミニウムクロリド 1.64 g、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド 3.67 g、n-ブチルリチウム 1.67 g を加え、水素圧 1.0 MPa を保つようにして水添反応を行った。反応後、水素圧 0.7 MPa 以上を保つようにして、所定の水素積算値となるまで水素を供給して反応させた後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に対してスチームストIPPINGにより脱溶媒を行い、130℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添共役ジエン重合体Mを得た。水添共役ジエン系重合体Mの重合処方を表2に示し、得られた水添共役ジエン系重合体Mの各種物性値等を表4に示す。

[0124]

[表1]

	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
水添共役ジエン系重合体の種類	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
重合処方											
溶媒											
:シクロヘキサン											
ビニル含量調整剤											
:テトラヒドロフラン											
:V-1											
重合モ/マー											
:スチレン											
:ブタジエン											
:追添ブタジエン											
重合開始剤											
:n-ブチリチウム											
(開始端変性剤)											
:ヒェリジン											
:INI-1											
末端変性剤											
:Mod-1											
カップリング剤											
:四塩化ケイ素											
:Mod-2											

[0125]

[表2]

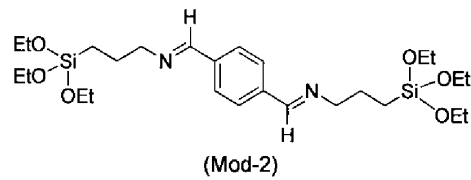
	実施例							比較例			
	12	13	14	15	16	17		1	2	3	4
水添共役ジエン系重合体の種類	L	M	N	O	P	Q		R	S	T	U
重合処方											
溶媒	25900	25900	25900	25900	25900	25900		25900	25900	25900	25900
:シクロヘキサン											
:ビニル含量調整剤	65	65	65	389	1684	13		65	65	65	65
:テトラヒドロフラン		0.74									
:V-1											
重合モномер											
:スチレン	370	740	1480	370	370	370		370	370	370	370
:ブタジエン	3219	2849	2109	3219	3219	3219		3219	3219	3219	3219
:追添ブタジエン	111	111	111	111	111	111		111	111	111	111
重合開始剤											
:n-ブチルチウム	43	43	86	86	86	86		86	86	86	43
(開始端変性剤)											
:ヒペリジン	32	32	63	63	63	63			63	63	
:INI-1											
末端変性剤											
:Mod-1	24	24									22
カップリング剤											
:四塩化ケイ素	2.6	2.6	10	10	10	10		10	16	0.86	2.6
:Mod-2											

[0126] 表1、2中、「－」は、該当する欄の化合物を使用しなかったことを意味する。ビニル含量調整剤、開始端変性剤、末端変性剤及びカップリング剤の略称は以下のとおりである。

- V-1 : ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム
- INI-1 : N-t-ブチルジメチルシリル-4-ピペラジン
- Mod-1 : N, N-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン

Mod-2 : 下記式 (Mod-2) で表される化合物

[化14]



[0127] [表3]

ポリマー物性	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
重合体の種類	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
結合スチレン含量 (wt%)	10	10	10	10	10	10	10	25	10	10	10
ビニル結合含量 (mol%)	34	34	34	34	34	34	34	34	27	34	34
1stピーク分子量 ($\times 10^4$)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	13	20
トータル重量平均分子量 ($\times 10^4$)	35	35	35	35	35	20	35	35	35	40	35
カップリング率 (wt%)	60	60	60	60	60	50	60	60	60	60	30
水素添加率 (%)	88	88	88	88	88	88	80	88	88	88	88
α	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.80	0.88	0.88	0.88	0.88
重合体(A1)の含有量 (wt%)	57	57	57	57	57	48	57	57	57	57	29

[0128] [表4]

ポリマー物性	実施例						比較例			
	12	13	14	15	16	17	1	2	3	4
重合体の種類	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
結合スチレン含量 (wt%)	10	20	40	10	10	10	10	10	10	10
ビニル結合含量 (mol%)	34	34	34	55	78	20	34	34	34	34
1stピーク分子量 ($\times 10^4$)	20	20	10	10	10	10	10	10	10	20
トータル重量平均分子量 ($\times 10^4$)	35	35	35	35	35	35	35	40	12	35
カップリング率 (wt%)	30	30	60	60	60	60	60	90	5	30
水素添加率 (%)	88	85	88	88	88	88	88	88	88	91
α	0.88	0.85	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.91
重合体(A1)の含有量 (wt%)	29	28	57	57	57	57	57	87	4	29

[0129] <重合体組成物及び架橋体の製造>

上記で製造した水添共役ジエン系重合体A～Q、R～Uをそれぞれ用いて、表5に示す配合処方により各成分を配合し、これを混練りすることによって重合体組成物を製造した。混練りは以下の方法で行った。温度制御装置を付属したプラストミル（内容量：250ml）を使用し、まず1段目の混練りとして、充填率72%、回転数60rpmの条件で、水添変性共役ジエン

系重合体（A～Q、R～U）、シリカ、カーボンブラック、シランカップリング剤、伸展油、ステアリン酸、酸化亜鉛及び老化防止剤を配合して混練りし、重合体組成物Aとして配合物を得た。次いで、2段目の混練りとして、得られた配合物を室温まで冷却後、加硫促進剤及び硫黄を配合し、混練りして重合体組成物Bを得た。得られた重合体組成物Bを成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫して、架橋体（加硫ゴム）を得た。また、以下のようにして溶液粘度、加工性、コールドフロー、引張強度及び耐摩耗性を評価した。結果を表6、7に示す。

[0130] （1）溶液粘度：重合体29gをシクロヘキサン171gに溶解させたものを測定試料とし、東機産業粘度計TVB-10を使用して、温度60℃の条件で溶液粘度を測定した。なお、溶液粘度の値が小さいほど、重合体溶液の流動性が良好であり、配管での移送や容器への移液が容易であることや、水素添加反応におけるポリマー溶液内での水素拡散性が高くなることにより水素添加時間を短縮でき十分な生産性を確保できる観点から優れているといえる。得られた溶液粘度の値から、以下の判断基準にて溶液粘度をA～Dで判定した。

A（極めて良好）：1000mP・s未満

B（良好）：1000mP・s以上2000mP・s未満

C（許容レベル）：2000mP・s以上3000mP・s未満

D（不良）：3000mP・s以上

[0131] （2）ムーニー粘度：重合体を測定用試料とし、JIS K6300に準拠し、Lローターを使用して、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃の条件で測定した。比較例1を基準とした指数として評価し、数値が小さいほど、ムーニー粘度が小さく、加工性が良好であるといえる。得られたムーニー粘度の値から、以下の判断基準にてムーニー粘度をA～Dで判定した。

A：70未満

B：70以上85未満

C : 85 以上 100 未満

D : 100 以上

- [0132] (3) コールドフロー (C/F) : 圧力 3.5 ポンド/平方インチ、温度 70℃で重合体を 1/4 インチオリフィスに通して押し出すことによりコールドフローを測定した。定常状態にするために、10 分間放置後、押し出し速度を測定し、値を毎分のグラム数 (g/min) で示した。なお、コールドフローの値が小さいほど、形状安定性 (貯蔵安定性) が良好であり、加工性に優れているといえる。得られたコールドフローの値から、以下の判断基準にてコールドフローを A~D で判定した。

A : 0.1 g/min 未満

B : 0.2 g/min 未満 0.1 g/min 以上

C : 0.3 g/min 未満 0.2 g/min 以上

D : 0.3 g/min 以上

- [0133] (4) 引張強度 : 架橋体を測定用試料として、JIS K 6251 : 2010 に準拠して引張試験を行った。ここでは、試験サンプルとしてダンベル状 3 号形を用いて、破断時の応力 (TB) 及び破断時の伸び (EB) を室温で測定した。TB 及び EB の数値が大きいほど破断強度が大きく、材料の機械的強度が高く良好であることを示す。評価は TB の値により行い、比較例 1 を基準とした指数として評価した。数値が大きいほど、引張強度が大きく、強度が良好であるといえる。得られた引張強度の値から、以下の判断基準にて引張強度を A~D で判定した。

A : 110 以上

B : 100 以上 110 未満

C : 80 以上 100 未満

D : 80 未満

- [0134] (5) 耐摩耗性 : 架橋体を測定用試料とし、ランボーン型摩耗試験機 (島田技研社製) を用い、JIS K 6264-2 : 2005 に準拠し、温度 50℃においてスリップ率 15%での摩耗量を測定した。比較例 1 を基準とした

指数として評価し、数値が小さいほど、摩耗量が少なく、耐摩耗性が良好である。得られた摩耗量の値から、以下の判断基準にて耐摩耗性をA～Dで判定した。

A : 90未満

B : 95未満90以上

C : 100未満95以上

D : 100以上

[0135] [表5]

配合処方	(phr)
水添共役ジエン系重合体	100
シリカ *1)	38
カーボンブラック *2)	37
シランカップリング剤 *3)	3.2
伸展油 *4)	34
ステアリン酸	2.0
酸化亜鉛	3.0
老化防止剤 *5)	1.0
加硫促進剤CZ *6)	1.8
加硫促進剤D *7)	1.5
イオウ	1.5

*1) ローディア社製 ZEOSIL 1165MP

*2) 東海カーボン製 シースト3

*3) エボニック社製 Si75

*4) ENEOS社製 プロセスオイル T-DAE

*5) 精工化学社製 オゾノン6C

*6) 大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ

*7) 大内新興化学工業社製 ノクセラーD

[0136] [表6]

特性評価	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
重合体の種類	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
溶液粘度	B	B	B	B	B	A	A	B	C	C	C
ムーニー粘度	B	C	C	B	B	A	B	C	B	B	B
コールドフロー	B	A	B	B	B	C	C	B	B	A	C
引張強度	B	B	A	B	A	C	C	A	B	A	B
耐摩耗性	B	A	A	A	A	C	C	B	A	B	A

[0137]

[表7]

特性評価	実施例						比較例			
	12	13	14	15	16	17	1	2	3	4
重合体の種類	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
溶液粘度	C	C	B	A	A	C	B	D	A	C
ムーニー粘度	B	B	C	B	B	C	B	C	B	C
コールドフロー	C	B	A	C	C	B	C	A	D	D
引張強度	A	A	A	B	C	A	C	B	D	B
耐摩耗性	A	A	C	B	B	A	D	B	D	B

[0138] 表6、7に示すように、実施例1～17の重合体組成物によれば、重合体の溶液粘度、ムーニー粘度及びコールドフロー特性、並びに架橋体の引張強度及び耐摩耗性をバランス良く改善できることが分かった。これらのうち、実施例3、5、12、13、17の重合体組成物は、架橋体の引張強度及び耐摩耗性が共に「A」の評価であり、実施例5、12、13の重合体組成物は更に、ムーニー粘度に基づく加工性評価が「B」の評価であり、各種特性のバランスが取れていた。

[0139] これに対し、分岐ポリマーが有する重合体鎖の末端が開始端変性剤及び末端変性剤（b1）のいずれによっても変性されていない比較例1の重合体組成物は、架橋体の耐摩耗性の評価が「D」であった。水添共役ジエン重合体中における重合体（A1）の含有割合が87質量%と多い比較例2は、溶液粘度の評価が「D」であった。また、[A]共役ジエン系重合体における重合体（A1）の含有量が少ない比較例3は、コールドフロー特性、並びに架橋体の引張強度及び耐摩耗性の評価が「D」であった。分岐ポリマーが有する重合体鎖の末端が開始端変性剤及び末端変性剤（b）のいずれによっても変性されていない比較例4は、架橋体の引張強度及び耐摩耗性は改善されたものの、コールドフロー特性が「D」の評価であった。このように、比較例1～4の重合体組成物はいずれも、実施例よりも劣る結果であった。

請求の範囲

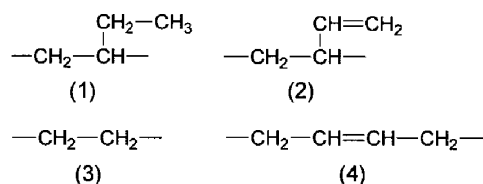
[請求項1] 下記式（１）で表される構造単位、下記式（２）で表される構造単位、下記式（３）で表される構造単位、及び下記式（４）で表される構造単位の重合体中の構成比（モル比）をそれぞれ p 、 q 、 r 、 s としたとき、下記数式（ i ）で表される値 α が $0.65 \sim 0.97$ である共役ジエン系重合体であり、

前記共役ジエン系重合体は、分子鎖を４個以上持つ多分岐構造を有する重合体（Ａ１）を $25 \sim 75$ 質量％含み、

前記重合体（Ａ１）は、窒素、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも１種の元素を含む官能基を、前記重合体（Ａ１）の末端部分及び分岐点部分の一方又は両方に有する、共役ジエン系重合体。

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

[化1]



[請求項2] 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を有する、請求項１に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項3] 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合が、 0 質量％を超えて 45 質量％以下である、請求項２に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項4] 前記重合体（Ａ１）は、カップリング剤に由来する構造に分子鎖が４個以上結合した構造を有し、

前記カップリング剤は、窒素、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも１種の元素を有する、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] 前記重合体（A 1）は、末端部分に2級アミノ基又は3級アミノ基を有する、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] 直鎖状又は3分岐以下の分岐状の重合体（A 2）を更に含む、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] 前記重合体（A 2）が、一方の末端部分に2級アミノ基又は3級アミノ基を有し、他方の末端部分に、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む官能基を有する直鎖状の重合体を含む、請求項6に記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項8] アルカリ金属又はアルカリ土類金属を有する金属化合物の存在下、共役ジエン化合物を含む単量体を重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体（I）を得る重合工程と、
前記共役ジエン系重合体（I）と、前記活性末端と反応し得る官能基を4個以上有する化合物[B]とを反応させて、共役ジエン系重合体（I I）を得る反応工程と、
前記共役ジエン系重合体（I I）が有する共役ジエン化合物に由来する構造単位の水素添加率が65～97%となるように水素添加する水添工程と、
を含み、
前記反応工程は、分子鎖を4個以上持つ多分岐構造を有する重合体を前記共役ジエン系重合体（I I）中に25～75質量%含むように前記共役ジエン系重合体（I）と前記化合物[B]とを反応させる工程であり、
前記金属化合物及び前記化合物[B]よりなる群から選択される少なくとも1種が、窒素、酸素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む、共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項9] 前記金属化合物は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を有する金属アミド化合物である、請求項8に記載の共役ジエン系重合体の製造

方法。

[請求項10] 前記共役ジエン系重合体（ⅠⅠ）は、直鎖状又は3分岐以下の分岐状の重合体を更に含み、

前記反応工程の後であって前記水添工程の前に、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を有し、かつ前記活性末端と反応し得る化合物と、前記共役ジエン系重合体（ⅠⅠ）中の直鎖状の重合体とを反応させることにより、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む官能基を有する直鎖状又は3分岐以下の分岐状の重合体を得る工程を更に含む、請求項8又は9に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項11] 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、又は請求項8～10のいずれか一項に記載の製造方法により得られた共役ジエン系重合体と、無機フィラーとを含有する、重合体組成物。

[請求項12] 請求項11に記載の重合体組成物が架橋されてなる架橋体。

[請求項13] 請求項11に記載の重合体組成物を用いて、トレッド及びサイドウォールのうち一方又は両方が形成されたタイヤ。