

明 細 書

発明の名称：

共役ジエン系重合体、重合体組成物、架橋体及びタイヤ

技術分野

[0001] [関連出願の相互参照]

本出願は、2023年12月27日に提出された日本特許出願番号2023-221073号に基づく優先権を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

本開示は、共役ジエン系重合体、重合体組成物、架橋体及びタイヤに関する。

背景技術

[0002] 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。また従来、共役ジエン系重合体が有する不飽和結合の一部を水素化した水添共役ジエン系重合体を用いることにより、高強度かつ低摩耗な加硫ゴムを得ることが提案されている（例えば、特許文献1や特許文献2参照）。

[0003] また、特許文献1及び特許文献2には、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たタイヤ部材を得ることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014/133097号

特許文献2：国際公開第2015/064646号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 自動車タイヤ用ゴムに求められる特性として転がり抵抗性、強度、ウェッ

トグリップ性能がある。昨今における環境事情や、省資源・省エネルギーに対する消費者の意識向上に伴い、自動車タイヤ用ゴムの転がり抵抗性及び強度を更に改善して自動車の低燃費化を図ることが従来にも増して求められている。また、ゴム材料には、生産性を高めるために加工性が良好であることも求められる。

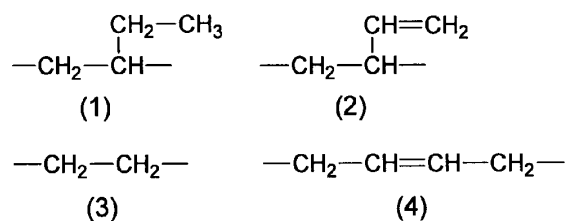
[0006] 本開示は上記課題に鑑みなされたものであり、重合体組成物の加工性を良好にでき、転がり抵抗性、強度及びウェットグリップ性能がバランス良く改善された架橋体を得ることができる共役ジエン系重合体を提供することを主たる目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した。その結果、特定構造を有する共役ジエン系重合体によれば上記課題を解決できることを見出した。具体的には、本開示により以下の共役ジエン系重合体、重合体組成物、架橋体及びタイヤが提供される。

[0008] [1] ブタジエンに由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含む共役ジエン系重合体であって、下記式(1)で表される構造単位、下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で表される構造単位、及び下記式(4)で表される構造単位の重合体中の構成比(モル比)をそれぞれ p 、 q 、 r 、 s としたとき、下記数式(i)で表される値 α が 0.60 以上 0.97 以下であり、前記芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合が 5 質量%以上 50 質量%以下であり、重クロロホルムを溶媒として測定した $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから下記数式(ii)により算出される値 θ_{st} が 4 質量%超 27 質量%未満である、共役ジエン系重合体。

[化1]



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

$$\theta_{st} = [(\Sigma(a) / \Sigma(a, b)) \times 2.5] \times 100 \quad \dots (ii)$$

(式(ii)中、 $\Sigma(a)$ は $6.00 \leq \sigma < 6.89$ の化学シフト範囲の積分値を表し、 $\Sigma(a, b)$ は $6.00 \leq \sigma \leq 8.00$ の化学シフト範囲の積分値を表す。)

[0009] [2] 上記[1]の共役ジエン系重合体と、老化防止剤とを含有する、重合体組成物。

[3] 上記[2]の重合体組成物が架橋されてなる架橋体。

[4] 上記[2]の重合体組成物の硬化物により、キャップトレッド及びサイドウォール的一方又は両方が構成されてなるタイヤ。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、重合体組成物の加工性を良好にでき、しかも転がり抵抗性、強度及びウェットグリップ性能がバランス良く改善された架橋体を得ることができる共役ジエン系重合体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 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。なお、各成分については特に言及しない限り、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

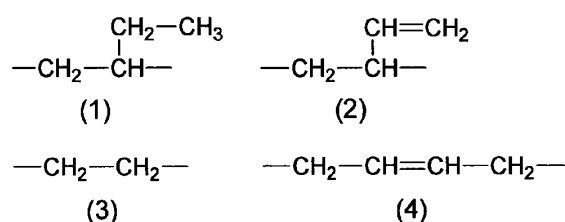
[0012] 《共役ジエン系重合体》

本開示の共役ジエン系重合体（以下、「共役ジエン系重合体(A)」ともいう）は、ブタジエン（より詳細には1,3-ブタジエン）に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含む。また、共役ジエン系重合体(A)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 0.60 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2]



[0013] 上記数式（ i ）で表される値 α が 0.60 未満であると、共役ジエン系重合体を用いて得られる架橋体の耐摩耗性が不十分になる傾向がある。また、 α が 0.97 を超えると、架橋体の加硫密着性が悪化する傾向がある。耐摩耗性と加硫密着性とがバランス良く改善された架橋体を得る観点から、 α は、 0.65 以上が好ましく、 0.70 以上がより好ましく、 0.75 以上が更に好ましい。また、 α は、 0.96 以下が好ましく、 0.95 以下がより好ましい。

[0014] 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 0.60 の場合、その共役ジエン系重合体の水添率は 60% である。共役ジエン系重合体の水添率及び α は、例えば、共役ジエン系重合体（A）を得るための水素添加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 $^1\text{H-NMR}$ 装置により測定される値である。

[0015] 共役ジエン系重合体（A）は、ブタジエンに由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する高分子の集合体である。なお、以下では、ブタジエンに由来する構造単位を単に「ブタジエン単位」ともいい、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を単に「芳香族ビニル単位」ともいう。

[0016] 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、スチレン及び α -メチルスチレンが好ましい。また、1,3-ブタジエンとの共重合を行う場合にアニオン重合におけるリビング性が高い点で、スチレンが好ましい。

[0017] 共役ジエン系重合体（A）において、芳香族ビニル単位の割合は5質量%以上50質量%以下である。芳香族ビニル単位の割合が5質量%未満であると、共役ジエン系重合体を配合した重合体組成物の加工性や架橋体の強度、ウェットグリップ性能が低下する傾向がある。また、芳香族ビニル単位の割合が50質量%を超えると、架橋体の転がり抵抗性が十分でない傾向がある。重合体組成物の加工性と架橋体の強度及び転がり抵抗性とウェットグリップ性能とをバランス良く向上させる観点から、芳香族ビニル単位の割合は、共役ジエン系重合体（A）に含まれる構造単位の全量に対して、10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、20質量%以上が更に好ましく、25質量%以上が特に好ましい。また、芳香族ビニル単位の割合は、共役ジエン系重合体（A）に含まれる構造単位の全量に対して、48質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。なお、共役ジエン系重合体中における芳香族ビニル単位の割合は¹

$^1\text{H-NMR}$ によって測定される値である。

[0018] 共役ジエン系重合体（A）における芳香族ビニル単位の割合の好ましい範囲は、上述の上限と下限とを適宜組み合わせることによって定めることができる。具体的には、共役ジエン系重合体（A）における芳香族ビニル単位の割合は、10質量%以上48質量%以下が好ましく、15質量%以上45質量%以下がより好ましく、20質量%以上45質量%以下が更に好ましい。

[0019] 共役ジエン系重合体（A）は、重クロロホルムを溶媒として測定した $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから下記数式（i i）により算出される値 θ_{st} が4質量%超27質量%未満である。

$$\theta_{st} = [(\Sigma(a) / \Sigma(a, b)) \times 2.5] \times 100 \quad \dots (i i)$$

（式（i i）中、 $\Sigma(a)$ は $6.00 \leq \sigma < 6.89$ の化学シフト範囲の積分値を表し、 $\Sigma(a, b)$ は $6.00 \leq \sigma \leq 8.00$ の化学シフト範囲の積分値を表す。）

[0020] ここで、重クロロホルムを溶媒として測定した共役ジエン系重合体（A）の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、芳香族ビニル単位が連続する個数（以下、「芳香族ビニル連鎖長」ともいう）に応じた化学シフトを示す。具体的には、以下の（a）～（c）の各化学シフト範囲の積分値の合計に対する、（a）の範囲の積分値の割合により、共役ジエン系重合体（A）中の芳香族ビニル単位の連鎖の状態を把握できる。なお、（a）～（c）の説明中、符号Sは化学シフト（単位：ppm）を表す。「芳香族ビニル化合物の短連鎖」とは、ブタジエン単位とブタジエン単位との間に芳香族ビニル単位が1個介在しているものを表す。

（a）芳香族ビニル化合物の連鎖が8以上： $6.00 \leq S < 6.68$

（b）芳香族ビニル化合物の連鎖が2～7： $6.68 \leq S < 6.89$

（c）芳香族ビニル化合物の短連鎖： $6.89 \leq S \leq 8.00$

[0021] 例えば、芳香族ビニル化合物がスチレンの場合、（a）～（c）の各範囲の積分値の合計に対する、（a）の範囲の積分値の割合を求め、その値を2

、5倍することにより、共役ジエン系重合体（A）中のスチレン単位のうち、スチレン単位が8個以上連続する連鎖の割合を計算することができる。

[0022] 共役ジエン系重合体（A）の θ_{st} が4質量%以下であるか又は27質量%を超えると、重合体組成物の加工性や、共役ジエン系重合体（A）を用いて得られる架橋体の強度及びウェットグリップ性能が低下しやすい傾向がある。良好な低転がり抵抗性、強度及びウェットグリップ性能を示す架橋体を得つつ、重合体組成物としたときの加工性に優れた共役ジエン系重合体（A）を得ることができる点で、 θ_{st} は、5質量%以上が好ましく、7質量%以上がより好ましく、10質量%以上が更に好ましい。また、 θ_{st} は、架橋体の強度の低下を抑制する観点から、24質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

[0023] 共役ジエン系重合体（A）の θ_{st} の好ましい範囲は、上述の上限と下限とを適宜組み合わせることによって定めることができる。具体的には、共役ジエン系重合体（A）の θ_{st} は、5質量%以上24質量%以下が好ましく、7質量%以上24質量%以下がより好ましく、10質量%以上20質量%以下が更に好ましい。

[0024] 共役ジエン系重合体（A）は、直鎖状の高分子（以下、「直鎖状ポリマー」ともいう）からなる分子集合体であってもよく、分岐構造を有する高分子（以下、「分岐ポリマー」ともいう）からなる分子集合体であってもよく、直鎖状ポリマーと共に分岐ポリマーを含んでいてもよい。良好なウェットグリップ性能を示しつつ、耐摩耗性により優れた架橋体を得ることができる点で、共役ジエン系重合体（A）は分岐ポリマーを含むことが好ましく、分子鎖を4個以上持つ多分岐構造を有する高分子（以下、「重合体（A1）」ともいう）を含むことがより好ましい。

[0025] 共役ジエン系重合体（A）中における重合体（A1）の割合は、共役ジエン系重合体（A）の全量に対して、15質量%以上75質量%以下であることが好ましい。重合体（A1）の含有割合が上記範囲であることにより、共役ジエン系重合体（A）を配合した重合体組成物の加工性を良好に維持する

ことができる。重合体組成物の加工性を良好に保ちつつ、架橋体の転がり抵抗性及び強度を改善する観点から、重合体（A1）の割合は、共役ジエン系重合体（A）の全量に対して、18質量%以上がより好ましく、20質量%以上が更に好ましい。また、重合体（A1）の割合は、共役ジエン系重合体（A）の全量に対して、70質量%以下がより好ましく、65質量%以下が更に好ましく、60質量%以下がより更に好ましい。なお、共役ジエン系重合体（A）における重合体（A1）の割合（質量%）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曲線における分岐ポリマーの波形を成分分離することにより算出することができる。

[0026] 共役ジエン系重合体（A）中の重合体（A1）の割合の好ましい範囲は、上述の上限と下限とを適宜組み合わせることによって定めることができる。具体的には、共役ジエン系重合体（A）中の重合体（A1）の割合は、18質量%以上70質量%以下がより好ましく、20質量%以上65質量%以下が更に好ましい。

[0027] 次に、共役ジエン系重合体（A）の製造方法について説明しながら、共役ジエン系重合体（A）の構成について更に詳細に説明する。共役ジエン系重合体（A）は、例えば、以下に示す重合工程と水添工程とを含み、かつ当該重合工程の後であって水添工程の前に、下記に示す反応工程を任意に含む方法により製造することができる。

重合工程：1, 3-ブタジエン及び芳香族ビニル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を得る工程

反応工程：活性末端を有する共役ジエン系重合体と、当該共役ジエン系重合体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、「カップリング剤（B）」ともいう）とを反応させる工程

水添工程：共役ジエン系重合体の水素添加（以下、「水添」ともいう）を行う工程

[0028] なお、以下では、重合工程により得られる共役ジエン系重合体を「共役ジエン系重合体（I）」とも称し、反応工程により得られる共役ジエン系重合

体を「共役ジエン系重合体（I I）」とも称する。以下、各工程について説明する。

[0029] <重合工程>

[0030] 共役ジエン系重合体（A）を得るための重合反応では、単量体として1，3－ブタジエンと芳香族ビニル化合物のみを使用してもよい。また、1，3－ブタジエン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）を併用してもよい。他のモノマーとしては、例えば、1，3－ブタジエン以外の共役ジエン化合物、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。1，3－ブタジエン以外の共役ジエン化合物としては、イソプレン、2，3－ジメチル－1，3－ブタジエン、1，3－ペンタジエン、1，3－ヘキサジエン等が挙げられる。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。

[0031] 使用する重合法としては、溶液重合法、気相重合法、乳化重合法及び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。溶液重合法による場合、具体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、1，3－ブタジエン及び芳香族ビニル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ダムマイザー（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。

[0032] 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、t－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。

[0033] 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。共役ジエン系重合体(A)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(例えば、分岐ポリマーの自由末端部分)に、アミノ基を導入することができる。共役ジエン系重合体の重合開始末端に導入されるアミノ基は、好ましくは、2級アミノ基又は3級アミノ基である。金属アミド化合物の存在下で重合して得られた共役ジエン系重合体(A)は、架橋体の強度及び耐摩耗性に優れながら、重合体組成物の加工性が良好な点で好ましい。

[0034] 金属アミド化合物は、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。

[0035] 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。

[0036] 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－メチルプロパン等のエーテル化合物；トリエチルアミン、ピリジン、Ｎ－メチルモルホリン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン化合物；カリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド、有機カルボン酸のカリウム塩、有機スルホン酸のカリウム塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム等）、有機亜リン酸のカリウム塩等のカリウム化合物；等が挙げられる。

[0037] 重合に際し、カリウム化合物を重合開始剤とともに添加することにより、芳香族ビニル連鎖長（すなわち θ_{st} ）を制御することができる。例えば、重合開始剤とともにカリウム化合物を重合系に添加することにより、共役ジエン系重合体（Ａ）中に導入される芳香族ビニル化合物をランダムに配列したり、芳香族ビニル化合物の短連鎖を付与したりすることを制御する。これにより、共役ジエン系重合体（Ａ）中の芳香族ビニル連鎖長（スチレンを使用した場合はスチレン連鎖長）の割合が所望の範囲内になるように調整することができる。

[0038] 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が好ましく用いられる。有機溶媒としては、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。

[0039] 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（すなわち共役ジエン系重合体（I））を得ることができる。

[0040] 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、5～70モル%であることが好ましい。ビニル結合含量を5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る傾向がある。共役ジエン系重合体（I）のビニル結合含量は、10モル%以上がより好ましく、15モル%以上が更に好ましく、20モル%以上がより更に好ましい。また、共役ジエン系重合体（I）のビニル結合含量は、共役ジエン系重合体（A）を含む重合体組成物の加工性を維持しながら、架橋体の転がり抵抗性を確保できる点で、60モル%以下がより好ましく、50モル%以下が更に好ましい。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る。ビニル結合含量は、¹H-NMR装置によって測定される値である。

[0041] 水添前の共役ジエン系重合体（A）のビニル結合含量は、共役ジエン系重合体（A）に含まれる、上記式（1）で表される構造単位、上記式（2）で表される構造単位、上記式（3）で表される構造単位、及び上記式（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 とすると、下記数式（i i i）で表される値 β に 100 を乗じた値となる。

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

なお、水添前の共役ジエン系重合体（A）は、典型的には $p = 0$ 、 $r = 0$ である。

[0042] すなわち、上記数式（i i i）で表される値 β は、共役ジエン系重合体の水添前のビニル結合含量に対応している。例えば、共役ジエン系重合体（A）の β が 0.05 の場合、その共役ジエン系重合体の水添前のビニル結合含量は 5 モル% である。共役ジエン系重合体（A）を含む重合体組成物の加工性と架橋体の転がり抵抗性とを両立させる点で、共役ジエン系重合体（A）は β が 0.05 以上 0.70 以下であることが好ましい。 β は、0.10 以上がより好ましく、0.15 以上が更に好ましく、0.20 以上がより更に好ましい。また、 β は、0.60 以下がより好ましく、0.50 以下が更に好ましい。

[0043] 共役ジエン系重合体（A）の β の好ましい範囲は、上述の上限と下限とを適宜組み合わせることによって定めることができる。具体的には、共役ジエン系重合体（A）の β は、0.10 以上 0.60 以下が好ましく、0.15 以上 0.60 以下がより好ましく、0.20 以上 0.50 以下が更に好ましい。

[0044] <反応工程>

反応工程で使用するカップリング剤（B）としては、共役ジエン系重合体の活性末端との反応点を 4 個以上有し、かつ窒素、酸素、硫黄、ケイ素、チタン及び錫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が挙げられる。

[0045] カップリング剤（B）の具体例としては、ケイ素、チタン又はスズを有す

る化合物として、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、テトラクロロチタン、テトラクロロスズ等が挙げられる。

[0046] また、カップリング剤（B）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種の元素を含む官能基を有し、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（b1）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、窒素、酸素及び硫黄の1種以上を有する官能基が導入された重合体を得ることができる。末端変性剤（b1）の具体例としては、例えば、国際公開第2020/196899号の段落0029～0035に記載された化合物や、国際公開第2020/179705号の段落0030～0033に記載された化合物等が挙げられる。

[0047] 共役ジエン系重合体（I）とカップリング剤（B）との反応（すなわちカップリング反応）は、溶液反応として行うことが好ましい。カップリング剤（B）の使用割合（2種以上使用する場合にはその合計量）は、共役ジエン系重合体（A）中の重合体（A1）の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、重合体組成物の加工性を良好に保ちつつ、優れた耐摩耗性を示す架橋体を得る観点から、カップリング剤（B）の使用割合は、重合開始剤（すなわち金属化合物）が有する重合に参与する金属原子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、カップリング剤（B）の使用割合は、重合体組成物の加工性の低下を抑制する観点から、重合開始剤が有する重合に参与する金属原子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。

[0048] 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℃～150℃とすることが好ましく、0～120℃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。

[0049] 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、4分岐以上の分子鎖を持つ重合体（すなわち、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、主にカップリング剤（B）とは反応しなかった未反応ポリマーである。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、共役ジエン系重合体（A）中の重合体（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がそれぞれ所望の割合になるように、カップリング剤（B）の使用量や、使用するカップリング剤（B）の官能基数等を調整することにより適宜設定できる。

[0050] 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。

[0051] <変性工程>

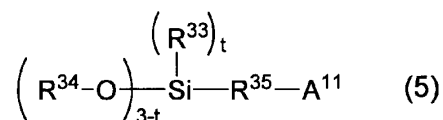
上記で得られた共役ジエン系重合体（I I）は、そのまま次の水添工程に供してもよい。また、水添工程の前に、共役ジエン系重合体（I I）に含まれる直鎖状の重合体の重合終了末端と、末端変性剤（これを「末端変性剤（c）」とする）とを反応させる処理を行ってもよい。末端変性剤（c）としては、窒素、酸素、リン、ケイ素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を有し、かつ直鎖状の重合体が有する活性末端と反応し得る化合物を好ましく用いることができる。この場合、窒素、酸素、リン、ケイ素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む官能基を有する直鎖状又は3分岐以下の分岐状の重合体を共役ジエン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

素、酸素、リン、ケイ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有する共役ジエン系重合体（A）を得ることができる。また、共役ジエン系重合体（A）に、窒素、酸素、リン、ケイ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導入することにより、共役ジエン系重合体（A）を用いて得られる架橋体の転がり抵抗性を向上させることができる。なお、末端変性剤（c）は、共役ジエン系重合体（I）が有する活性末端との反応点が3個以下である点でカップリング剤（B）とは異なる。

[0052] 窒素、酸素、リン、ケイ素及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を有する官能基の具体例としては、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、ホスフィノ基等が挙げられる。耐摩耗性の改善効果が高い点で、共役ジエン系重合体（A）は、窒素を含む官能基（窒素含有基）を有することが好ましく、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。

[0053] 末端変性剤（c）の好ましい具体例としては、下記式（5）で表される化合物及び下記式（6）で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。

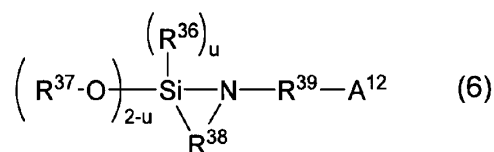
[化3]



（式（5）中、 A^{11} は、窒素、酸素、リン及び硫黄よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を有し、活性水素を有さず、かつ R^{35} に対して窒素、酸素、リン及び硫黄、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4]



（式（6）中、 A^{12} は、窒素、酸素、リン、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、酸素、リン、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^{39} は、単結合又はヒドロカルビレン基である。 R^{36} 及び R^{37} は、互いに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。 u は0又は1である。 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（5）及び式（6）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、

A¹²が上記1価の官能基である場合にA¹²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] A¹¹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(A¹¹)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。A¹¹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(5)で表される化合物として、例えば、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-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（6）で表される化合物の具体例としては、例えば、2，2-ジメトキシ-1-（3-トリメトキシシリルプロピル）-1，2-アザシロリジン、2，2-ジエトキシ-1-（3-トリメトキシシリルプロピル）-1，2-アザシロリジン、2，2-ジメトキシ-1-フェニル-1，2-アザシロリジン、1-トリメチルシリル-2，2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-（2，2-ジメトキシ-1，2-アザシロリジン-1-イル）-N，N-ジエチルエタン-1-アミン、2-（2，2-ジメトキシ-1，2-アザシロリジン-1-イル）-N，N-ジメチルエタン-1-アミン、3-（2，2-ジメトキシ-1，2-アザシロリジン-1-イル）-N，N-ジエチルプロパン-1-アミン等が挙げられる。末端変性剤（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] 反応工程及び変更工程により得られる共役ジエン系重合体のカップリング率は、最終生成物である共役ジエン系重合体（A）中の重合体（A1）の割合や、共役ジエン系重合体（I）の分子量、カップリング剤（B）の官能基数等に応じて適宜設定することができる。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、15%以上が好ましく、20%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。

[0063] 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個以上有する重合体の割合（質量%）をいう。具体的には、カップリング剤（B）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（I）に含まれる直鎖状の重合体）の全量のうち、カップリング剤（B）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。

[0064] <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に水素添加を行う。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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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 100g 当たり 0.02～20ミリモルである。

[0068] 共役ジエン系重合体 (A) を得るための好ましい方法は、1, 3-ブタジエンと芳香族ビニル化合物とを含むモノマーを、重合開始剤の存在下で溶液重合し、得られた重合体溶液にカップリング剤 (B) 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共役ジエン系重合体 (A) 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] 共役ジエン系重合体 (A) につき、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 (A) 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、共役ジエン系重合体（A）につき、GPCにより測定される重合体の総量の分子量分布（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、重合体組成物の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。共役ジエン系重合体（A）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、共役ジエン系重合体（A）の分子量分布は、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] 共役ジエン系重合体（A）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ピーク重量平均分子量」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。1stピーク重量平均分子量が 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。1stピーク重量平均分子量は、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、1stピーク重量平均分子量は、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、1st重量平均ピーク分子量は、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] <重合体組成物>

本開示の重合体組成物は、共役ジエン系重合体（A）と共に、共役ジエン系重合体（A）以外の各種成分を含有するものとすることができる。本開示の重合体組成物に配合されてもよい成分としては、例えば、老化防止剤、無機フィラー（シリカ、カーボンブラック、他の充填剤）、他のゴム成分、樹脂、シランカップリング剤、架橋剤及び伸展油のうち1種又は2種以上が挙げられる。

[0073] [C] 老化防止剤

老化防止剤としては、酸素やオゾン、熱等による加硫ゴムの劣化を抑制す

る成分としてゴムに配合される公知の添加剤を使用することができる。老化防止剤としては、例えば、キノリン系老化防止剤、アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤が挙げられる。

[0074] これらの具体例としては、キノリン系老化防止剤として、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンのオリゴマー（例えば、二量体、三量体、四量体等）、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-アニリノ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン等が挙げられる。アミン系老化防止剤としては、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1, 4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジシクロヘキシル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-p-フェニレンジアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、4, 4'-ジオクチルジフェニルアミン、スチレン化ジフェニルアミン、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン)、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、4, 4'-ビス(α , α' -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン等が挙げられる。フェノール系老化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、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、ペンタエリスリトールテトラキス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が挙げられる。

[0075] 本組成物において、老化防止剤の含有量は、重合体組成物に含まれるゴム成分（共役ジエン系重合体（A）を含む。以下同じ）100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.2～8質量部がより好ましく、0.2～7質量部が更に好ましい。

[0076] 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、硬化等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。

[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シリカを含有していてもよい。シリカの配合量は、重合体組成物に含まれるゴム成分100質量部に対して、20～150質量部の範囲が好ましく、30～130質量部の範囲が更に好ましい。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、150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] 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。また、シリカのBET比表面積（ISO 5794/1に準拠して測定する）は40～350 m²/gの範囲が好ましく、80～350 m²/gの範囲が更に好ましく、120～350 m²/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、ゴム補強性と共役ジエン系重合体（A）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＝205 m²/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＝175 m²/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。例えば、CTAB比表面積が180 m²/g以上、BET比表面積が185 m²/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、CTAB比表面積が95 m²/g以下、BET比表面積

が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 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、CTAB比表面積が $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、BET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、CTAB比表面積が $95 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、BET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] [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、 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $70 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 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、 $1 \sim 150$ 質量部の範囲が好ましく、 $5 \sim 120$ 質量部の範囲がより好ましい。

[0082] [他の充填剤]

本開示の組成物は、上述のシリカ及び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 [$\text{Al}_2(\text{CO}_3$

$\text{)}_3]$ 、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 $(\text{Al}_2\text{SiO}_5)$ 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、ケイ酸マグネシウム $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ 、 MgSiO_3 等)、ケイ酸カルシウム $(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$ 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。

[0083] 本開示の重合体組成物において、無機フィラー（シリカ、カーボンブラック及び他の充填剤）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、好ましくは30質量部以上、より好ましくは40質量部以上である。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。

[0084] [F] 他のゴム成分

本開示の重合体組成物は、ゴム成分として共役ジエン系重合体（A）のみを含有していてもよい。また、共役ジエン系重合体（A）に加えて、本開示

の効果を損なわない範囲において、共役ジエン系重合体（A）とは異なるゴム成分（以下、他のゴム成分ともいう）を含有していてもよい。他のゴム成分としては、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。他のゴム成分は、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種が好ましい。他のゴム成分と共役ジエン系重合体（A）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他のゴム成分と共役ジエン系重合体（A）とを混合してもよい。あるいは、重合後の溶液状態の共役ジエン系重合体（A）に対し他のゴム成分を加えてもよい。

[0085] 他のゴム成分の配合量は、重合体組成物に含まれるゴム成分（共役ジエン系重合体（A）及び他のゴム成分）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%以下であり、更に好ましくは40質量%以下である。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] [G] 樹脂

本開示の重合体組成物は、熱可塑性又は熱硬化性の樹脂（以下、単に「樹脂（G）」ともいう）を含有してもよい。樹脂（G）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加硫ゴムを得る観点から、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（DCPD）系樹脂、ジシクロペンタジエン/C9系樹脂、アルキルフェノール系樹脂、テルペン系樹脂、水添C5樹脂、水添C9樹脂、水添ジシクロペンタジエン系樹脂、水添ジシクロペンタジエン/C9系樹脂及び水添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。強度、耐摩耗性及び耐亀裂成長性等の各種性能の改善効果が高い点で、樹脂（G）としては熱可塑性樹脂を特に好ましく使用できる。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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prene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prene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preneースチレンブロックコポリマー（SIS）、スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロックコポリマー（SEBS）、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を好ましく用いることができる。

[0093] 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prene、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。

[0094] 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、クマロン、ビニルトルエン等の1種又は2種以上を主成分とする共重合体等が挙げられる。

[0095] C5/C9系樹脂は、C5～C9留分をフリーデルクラフツ型触媒（ Al

C₁₃やBF₃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。

- [0096] ジシクロペンタジエン(DCPD)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。
- [0097] ジシクロペンタジエン/C₉系樹脂とは、C₅留分中のジシクロペンタジエン(DCPD)及びC₉留分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/C₉系樹脂の具体例としては、ENEOS(株)の商品名「EP-140」等が挙げられる。
- [0098] 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。
- [0099] 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レピン油、あるいは、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、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。
- [0100] テルペン-芳香族化合物系樹脂としては、代表例としてテルペン-フェノール樹脂を挙げることができる。このテルペン-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たり、あるいは更にホルマリンで縮合したりする方法で得ることができる。

。原料のテルペン類としては特に制限はなく、 α -ピネンやリモネンなど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-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、樹脂（G）としてテルペン-芳香族化合物系樹脂、特にテルペン-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。上記テルペン-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、例えば、商品名「タマノル803L」、「タマノル901」（荒川化学工業社製）、商品名「SYLVATRAXX4202」（アリゾナケミカル社製）等が挙げられる。

[0101] 水添C5樹脂、水添C9樹脂、水添ジシクロペンタジエン系樹脂、水添ジシクロペンタジエン/C9系樹脂及び水添テルペン系樹脂（以下、これらを総称して「水添樹脂」ともいう）はそれぞれ、原料となる樹脂が水素添加されてなる樹脂である。水添樹脂としては市販品を利用することができる。例えば、水添C5樹脂として、商品名「Impera（登録商標）E1780」（イーストマン社製）等を；水添C9樹脂として、商品名「アルコンM135」（荒川化学工業社製）等を；水添ジシクロペンタジエン系樹脂として、商品名「Opera PR-120」（エクソンモービル社製）、商品名「T-REZ HA125」（ENEOS社製）等を；水添ジシクロペンタジエン/C9系樹脂として、商品名「T-REZ PR803」（ENEOS社製）等を；それぞれ挙げることができる。

[0102] 樹脂（G）の配合割合は、本配合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。樹脂（G）を1質量部以上配合することにより、当該配合物を用いて得られる架橋体において、樹脂（G）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。樹脂（G）の配合割合は、より好ましくは、ゴム成分10

0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、樹脂（G）の配合割合は、配合物の各種性能が良好に維持されるようにする観点から、本配合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。

[0103] [H] シランカップリング剤

本開示の重合体組成物では、シリカと共にシランカップリング剤を配合することにより、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。

[0104] 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質量部以上であると、配合量が十分でありシリカの分散性を十分に向上させることができる。また、シランカップリング剤の配合量が20質量部以下であると、重合体組成物の加工性及び破断伸びを良好に保つことができる。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。

[0105] [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。

[0106] [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。

[0107] 重合体組成物には、上記した成分の他に、例えば、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤、加硫促進剤、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。

[0108] 本開示の重合体組成物は、ゴム成分の他、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。

[0109] 共役ジエン系重合体(A)によれば、強度や転がり抵抗性、ウェットグリップ性能といった、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、共役ジエン系重合体を含む重合体組成物は、特にタイヤのキャップトレッド、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。

[0110] 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。

[0111] 以上詳述した本開示によれば、以下の手段が提供される。

[手段1] ブタジエンに由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含む共役ジエン系重合体であって、上記式(1)で表される構造単位、上記式(2)で表される構造単位、上記式(3)で表される構造単位、及び上記式(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、上記数式(i)で表される値 α が0.60以上0.97以下であり、前記芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合が5質量%以上50質量%以下であり、重クロロホルムを溶媒と

して測定した¹H-NMRスペクトルから上記数式(i i)により算出される値 θ_{st} が4質量%超27質量%未満である、共役ジエン系重合体。

〔手段2〕 窒素、酸素、リン、ケイ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有する、〔手段1〕の共役ジエン系重合体。

〔手段3〕 分子鎖を4個以上持つ多分岐構造を有する重合体を15質量%以上75質量%以下含む、〔手段1〕又は〔手段2〕の共役ジエン系重合体。

〔手段4〕 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合が25質量%以上50質量%以下である、〔手段1〕～〔手段3〕のいずれかの共役ジエン系重合体。

〔手段5〕 上記数式(i i i)で表される値 β が0.05以上0.70以下である、〔手段1〕～〔手段3〕のいずれかの共役ジエン系重合体。

〔手段6〕 〔手段1〕～〔手段5〕のいずれかの共役ジエン系重合体と、老化防止剤とを含有する、重合体組成物。

〔手段7〕 樹脂を更に含有する、〔手段6〕の重合体組成物。

〔手段8〕 伸展油を更に含有する、〔手段6〕又は〔手段7〕の重合体組成物。

〔手段9〕 無機フィラーを更に含有する、〔手段6〕～〔手段8〕のいずれかの重合体組成物。

〔手段10〕 前記無機フィラーがシリカを含み、シランカップリング剤を更に含有する、〔手段9〕の重合体組成物。

〔手段11〕 〔手段6〕～〔手段10〕のいずれかの重合体組成物が架橋されてなる架橋体。

〔手段12〕 〔手段6〕～〔手段10〕のいずれかの重合体組成物の硬化物により、キャップトレッド及びサイドウォール的一方又は両方が構成されてなるタイヤ。

実施例

[0112] 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。

[0113] [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：1.0ml／分

サンプル濃度：10mg／20mL

- ・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 ：重クロロホルムを溶媒とし、400MHz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：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。

・スチレン連鎖長割合（質量%）：重合体中の全スチレン構造単位に対する、スチレン構造単位が8個以上連なった連鎖の割合であるスチレン連鎖長割合 θ_{st} 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500MHzの ^1H -NMRスペクトルから、以下の（a）～（c）の各化学シフト範囲の積分値の合計 Σ （a, b, c）に対する、（a）の範囲の積分値 Σ （a）の割合を求め、その値を2.5倍し、これをスチレン連鎖長の含有割合 θ_{st} [wt%]とした（下記数式（ii））。

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

（b）芳香族ビニル化合物連鎖2～7： $6.68 \leq S < 6.89$

（c）芳香族ビニル化合物短連鎖： $6.89 \leq S \leq 8.00$

$$\theta_{st} = [(\Sigma(a) / \Sigma(a, b, c)) \times 2.5] \times 100$$

…（ii）

[0114] <水添共役ジエン系重合体の製造>

[実施例1：水添共役ジエン系重合体A-1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25800g、テトラヒドロフラン26g、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム0.32g、スチレン1505g、1,3-ブタジエン2709gを仕込んだ。反応器内容物の温度を45℃に調整した後、n-ブチルリチウム（34mmol）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86gを追加し（追添ブタジエン）、更に3分重合させ、重合体を含む反応液を得た。得られた反応液にテトラクロロシラン2.0mmolを加えて5分間反応させ、更に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 26 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て 1 時間反応させた。少量の重合体溶液を反応容器より抜き出し、分析用に、水添前の共役ジエン系重合体を得た。その後、ジエチルアルミニウムクロリド 3.56 g、ビス (η 5-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 2.72 g、*n*-ブチルリチウム 1.23 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、水添共役ジエン系重合体 A-1 を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を少量抜き出し、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って水添共役ジエン系重合体 A-1 を得た。水添共役ジエン系重合体 A-1 の重合処方を表 1 に示し、水添共役ジエン系重合体 A-1 の各種物性値等を表 3 に示す。

[0115] [実施例 2, 3, 5~12、比較例 3~5 : 水添共役ジエン系重合体 A-2、A-3, A-5~A-12, A-15~A-17 の製造及びその物性]

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 A-2、A-3, A-5~A-12, A-15~A-17 をそれぞれ含む重合体溶液を得た。水添共役ジエン系重合体 A-2、A-3, A-5~A-12, A-15~A-17 の各種物性値等を表 3, 4 に示す。

[0116] [実施例 4 : 水添共役ジエン系重合体 A-4 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 25800 g、テトラヒドロフラン 26 g、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム 0.86 g、スチレン 645 g、1,3-ブタジエン 645 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 45℃ に調整した後、*n*-ブチルリチウム (39 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。

重合は断熱条件で実施した。内容物の温度が55℃に達した時点で（重合転化率が30%に達した時点に相当）、1, 3-ブタジエン（追加分）3010gを10分間かけて一定の供給速度で反応器内に添加した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達した。重合転化率が99%に達したことを確認し、重合体を含む反応液を得た。得られた反応液にテトラクロロシラン2.3mmolを加えて5分間反応させ、更に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29mmol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て1時間反応させた。少量の重合体溶液を反応容器より抜き出し、分析用に、水添前の共役ジエン系重合体を得た。その後、ジエチルアルミニウムクロリド4.08g、ビス（ η -5-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3.56g、n-ブチルリチウム1.61gを加え、水素圧1.0MPaを保つようにして水添反応を行った。反応後、水素圧0.7MPa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、水添共役ジエン系重合体A-4を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を少量抜き出し、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って水添共役ジエン系重合体A-4を得た。水添共役ジエン系重合体A-4の重合処方を表1に示し、水添共役ジエン系重合体A-4の各種物性値等を表3に示す。

[0117] [比較例1：水添共役ジエン系重合体A-13の製造及びその物性]

重合処方を表2に記載のとおり変更した点、及び水素添加率を表4に記載のとおり変更した点以外は実施例4と同様の方法により、水添共役ジエン系重合体A-13を含む重合体溶液を得た。水添共役ジエン系重合体A-13の各種物性値等を表4に示す。

[0118] [比較例2：水添共役ジエン系重合体A-14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 25800 g、テトラヒドロフラン 26 g、スチレン 1505 g、1,3-ブタジエン 2709 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 45℃ に調整した後、*n*-ブチルリチウム (34 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 86 g を追加し (追添ブタジエン)、更に 3 分重合させ、重合体を含む反応液を得た。得られた反応液にテトラクロロシラン 2.0 mmol を加えて 5 分間反応させ、更に *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 26 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て 1 時間反応させた。少量の重合体溶液を反応容器より抜き出し、分析用に、水添前の共役ジエン系重合体を得た。その後、ジエチルアルミニウムクロリド 3.56 g、ビス (η 5-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 2.72 g、*n*-ブチルリチウム 1.23 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、水添共役ジエン系重合体 A-14 を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を少量抜き出し、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って水添共役ジエン系重合体 A-14 を得た。水添共役ジエン系重合体 A-14 の重合処方を表 2 に示し、水添共役ジエン系重合体 A-14 の各種物性値等を表 4 に示す。

[0119] [比較例 6 : 水添共役ジエン系重合体 A-18 の製造及びその物性]

重合処方を表 2 に記載のとおり変更した点、及び水素添加率を表 4 に記載のとおり変更した点以外は比較例 2 と同様の方法により、水添共役ジエン系重合体 A-18 を含む重合体溶液を得た。水添共役ジエン系重合体 A-18 の各種物性値等を表 4 に示す。

[0120]

[表1]

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
重合体名	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
重合処方												
溶媒												
: シロヘキサン (g)	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800
ビニル含量調整剤												
: テトラヒドフロラン (g)	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	73	13
: V-1 (g)	0.32	0.32	0.32	0.86	0.64	0.64	0.64	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
重合モノマー												
: スチレン (g)	1505	1118	1935	645	1505	1118	1935	1505	1505	1505	1505	1505
: γ-ブチレン (g)	2709	3096	2279	645	2709	3096	2279	2709	2709	2709	2709	2709
: 追添ブチレン (g)	86	86	86	3010	86	86	86	86	86	86	86	86
重合開始剤												
: n-ブチルチウム (mmol)	34	36	32	39	34	36	32	34	34	34	34	34
末端変性剤												
: 化合物 1 (mmol)	26	27	24	29	26	27	24	26	26	26	26	26
カップリング剤												
: 化合物 2 (mmol)	2.0	2.1	1.9	2.3	2.0	2.1	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

[0121]

[表2]

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
重合体名	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18
重合処方						
溶媒						
：シロヘキサン (g)	25800	25800	25800	25800	25800	25800
ビニル含量調整剤						
：テトラヒドロフラン (g)	26	26	26	26	26	26
：V-1 (g)	1.9	-	0.32	0.32	0.86	-
重合モномер						
：スチレン (g)	1505	1505	1505	1505	2365	172
：ブタジエン (g)	1505	2709	2709	2709	1849	4128
：追添ブタジエン (g)	1290	86	86	86	86	-
重合開始剤						
：n-ブチリチウム (mmol)	34	34	34	34	30	42
末端変性剤						
：化合物 1 (mmol)	26	26	26	26	23	32
カップリング剤						
：化合物 2 (mmol)	2.0	2.0	2.0	2.0	1.8	2.5

[0122] 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、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

化合物 1：N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン

化合物 2：テトラクロロシラン

[0123]

[表3]

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
重合体名	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
1stピーク重量平均分子量($\times 10^4$)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
トータル重量平均分子量($\times 10^4$)	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
カップリング率 (%)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
重合体 (A1) の含有量 (%)	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
結合スチレン含量 (wt%)	35	26	45	15	35	26	45	35	35	35	35	35
ビニル結合含量 (mol%)	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	37	23
θ st (wt% in ST)	10	7	13	15	20	14	24	10	10	10	10	10
水素添加率 (%)	85	85	85	85	85	85	85	95	75	65	85	85
α	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.95	0.75	0.65	0.85	0.85
β	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.37	0.23

[0124]

[表4]

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
重合体名	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18
1stピーク重量平均分子量($\times 10^4$)	20	20	20	20	20	20
トータル重量平均分子量($\times 10^4$)	32	32	32	32	32	32
カップリング率 (%)	24	24	24	24	24	24
重合体 (A1) の含有量 (%)	22	22	22	22	22	22
結合スチレン含量 (wt%)	35	35	35	35	55	4
ビニル結合含量 (mol%)	27	27	27	27	27	27
θ st (wt% in ST)	40	4	10	10	45	0.1
水素添加率 (%)	85	85	98	50	85	85
α	0.85	0.85	0.98	0.5	0.85	0.85
β	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27

[0125] <重合体組成物及び架橋体の製造及び評価 (1)>

上記で製造した水添共役ジエン系重合体 A-1 ~ A-18 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 : 250 mL) を使用し、まず 1 段目の混練りとして、充填率 72 %、回転数 60 rpm の条件で、水添変性共役ジエン系重合体 (A-1 ~ A-18)、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 を得た。次いで、2 段目の混練りとして、得られた重合体組成物 A 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、以下のようにして加工性、転がり抵抗性、強度及びウェットグリップ性能を評価した。結果を表 6, 7 に示す。

[0126] (1) 加工性 : 加硫前のゴム (重合体組成物 B) 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℃の条件でムーニー粘度を測定した。比較例 1 を 100

とした指数で表した場合に、110以上の場合に「A」、90以上110未満の場合に「B」、80以上90未満の場合に「C」、80未満の場合に「D」と評価した。指数の値が大きいほどムーニー粘度が小さく、加工性が良好であることを表す。

[0127] (2) 転がり抵抗性 ($50^{\circ}\text{C tan } \delta$) : 加硫ゴムを測定用試料とし、せん断型動的スペクトロメーター (TAインスツルメント社製) を用い、角速度100ラジアン毎秒、温度 50°C 、せん断歪3%の条件にて貯蔵弾性率 G' に対する損失弾性率 G'' の比 ($50^{\circ}\text{C tan } \delta$) を測定した。比較例1を100とした指数で表した場合に、110以上の場合に「A」、90以上110未満の場合に「B」、80以上90未満の場合に「C」、80未満の場合に「D」と評価した。指数の値が大きいほど転がり抵抗性が良好であることを表す。

[0128] (3) 強度 ($TB * EB$) : 加硫ゴムを測定用試料とし、JIS K6251:2010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 、単位: MPa) 及び破断時の伸び (EB 、単位: %) 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。強度は式 ($TB * EB$) / 2 に従って算出した。比較例1を100とした指数で表した場合に、110以上の場合に「A」、90以上110未満の場合に「B」、80以上90未満の場合に「C」、80未満の場合に「D」と評価した。指数の値が大きいほど高強度であり、良好であることを表す。

[0129] (4) ウェットグリップ性能 ($0^{\circ}\text{C tan } \delta$) : 加硫ゴムを測定用試料とし、ARES-RDA (TA Instruments社製) を使用し、剪断歪0.14%、角速度100ラジアン毎秒、 0°C の条件で損失係数 ($\text{tan } \delta (0^{\circ}\text{C})$) を測定した。測定結果については比較例2を100とした指数で表した場合に、110以上の場合に「A」、90以上110未満の場合に「B」、80以上90未満の場合に「C」、80未満の場合に「D」と評価した。指数の値が大きいほどウェットグリップ性能が良好であることを表す。

。

[0130] [表5]

配合処方	(phr)
ゴム成分(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

[0131] 表5中の詳細は以下のとおりである。

- *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-D A E
- *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

[0132]

[表6]

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
重合体		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
配合物性	加工性 (Compund MV)	A	B	A	B	B	B	B	B	A	A	A	B
	強度 (TB*EB)	B	A	B	A	A	A	A	A	B	C	B	A
	転がり抵抗性	A	A	B	A	B	A	B	B	A	A	B	A
	ウェットグリップ性能	B	B	A	C	A	B	A	B	A	A	A	B

[0133] [表7]

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
重合体		A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18
配合物性	加工性 (Compund MV)	B	C	B	C	B	D
	強度 (TB*EB)	D	B	C	D	A	C
	転がり抵抗性	B	C	B	C	D	A
	ウェットグリップ性能	A	B	B	A	A	D

[0134] 表6に示すように、実施例1～12の水添共役ジエン系重合体によれば、重合体組成物の加工性、並びに架橋体の強度、転がり抵抗性及びウェットグリップ性能をバランス良く改善することができた。これらのうち、実施例1～3, 5～9, 11, 12では、4つのすべての評価項目において「A」又は「B」であり、各種特性のバランスが取れていた。

[0135] これに対し、表7に示すように、水添共役ジエン系重合体の θ_{st} が50質量%超である比較例1、及び α が0.6未満である比較例4では、強度が「D」の評価であった。また、 θ_{st} が4質量%以下である比較例2、 α が0.97超である比較例3では、評価結果に「D」はなかったものの、総合的に見て実施例1～12よりも劣っていた。結合スチレン含量が50質量%超である比較例5では、転がり抵抗性が「D」の評価であり、結合スチレン含量が5質量%未満である比較例6では、加工性及びウェットグリップ性能が「D」の評価であった。

[0136] <重合体組成物及び架橋体の製造及び評価(2)>

上記で製造した水添共役ジエン系重合体A-1～A-18をそれぞれ用いて、表8～11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。混練りは実施例1～12及び比較例1～6と同様の方法で行った。

また、実施例1～12及び比較例1～6と同様にして、加工性、転がり抵抗性、強度及びウェットグリップ性能を評価した。結果を表8～11に示す。表8～11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。

[0137]

[表8]

		実施例															比較例						
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	7	8	9	10	11	12	13
ゴム成分 (質量部)	A-1	70	-	-	-	-	-	-	-	70	70	70	70	70	50	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-2	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-3	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-4	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-8	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-9	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-11	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	50	
	A-14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	
	A-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	
	A-16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	
	A-17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	
	A-18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	
	SBR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	50	30	30	30	30	30	30	50
	シリカ *1)	75	75	75	75	75	75	75	75	55	110	110	110	38	0	75	75	75	75	75	75	75	
	カーボンブラック *2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	37	60	5	5	5	5	5	5	5	
	シランカップリング剤 *3)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	4.4	8.4	8.4	8.4	3.2	0	6	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
伸張油 *4)	34	34	34	34	34	34	34	34	10	60	45	45	34	10	24	34	34	34	34	34	24		
樹脂1 *8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
樹脂2 *9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
樹脂3 *10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	10		
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
老化防止剤 *5)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
加硫促進剤CZ *6)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8		
加硫促進剤D *7)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
配合 物性	加工性 (Compound MV)	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	B	C	B	B	D	
	強度 (1B*CB)	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	B	B	B	D	A	
	転がり抵抗性	B	B	B	A	A	A	B	B	A	C	C	B	B	C	C	D	B	D	D	A	D	
	ウェットグリップ性能	B	C	A	C	B	A	A	A	B	A	C	A	A	B	A	A	B	C	A	A	D	

[0138]

[表9]

		実施例																		比較例					
		28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	14	15	16	17	18	19				
ゴム成分 (質量部)	A-1	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-				
	A-2	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-3	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-4	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-8	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-9	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-11	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-				
	A-14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-				
	A-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-				
	A-16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-				
	A-17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-				
	A-18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30				
	SBR	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70			
	シリカ *1)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	55	110	110	110	38	0	75	75	75			
	カーボンブラック *2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
	シランカップリング剤 *3)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	4.4	8.4	8.4	8.4	3.2	0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0			
伸張油 *4)	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	10	60	45	45	34	10	34	34	34				
樹脂1 *8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-				
樹脂2 *9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-				
樹脂3 *10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
老化防止剤 *5)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1				
加硫促進剤CZ *6)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8				
加硫促進剤D *7)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5				
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5				
配合 物性	加工性 (Compound MV)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C				
	強度 (T19*E9)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	B	B	A	B	D				
	転がり抵抗性	B	B	C	A	B	C	C	B	A	C	C	B	B	C	D	C	D	C	D	B				
	ウェットグリップ性能	B	C	B	C	C	B	B	C	A	C	A	A	B	B	A	C	D	A	A	D				

[0139]

[表10]

		実施例																		比較例					
		42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	20	21	22	23	24	25	26		
ゴム成分 (質量部)	A-1	70	-	-	-	-	-	-	-	70	70	70	70	70	50	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-2	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-3	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-4	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-8	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-9	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-11	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	50		
	A-14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-		
	A-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-		
	A-16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-		
	A-17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70		
	NR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	50	30	30	30	30	30	30	50		
	シリカ *1)	75	75	75	75	75	75	75	75	55	110	110	110	38	0	75	75	75	75	75	75	75	75		
	カーボンブラック *2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	37	60	5	5	5	5	5	5	5	5		
	シランカップリング剤 *3)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	4.4	8.4	8.4	8.4	3.2	0	6	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0		
伸張油 *4)	34	34	34	34	34	34	34	34	10	60	45	45	34	10	24	34	34	34	34	34	34	24			
樹脂1 *8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
樹脂2 *9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
樹脂3 *10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
老化防止剤 *5)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
加硫促進剤CZ *6)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8			
加硫促進剤D *7)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
配合 物性	加工性 (Compound MV)	A	A	A	B	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	B	C	B	B	B	D	A		
	強度 (TB*CB)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	B	B	B	B	D	A	B		
	転がり抵抗性	B	B	C	A	B	C	C	B	A	C	C	B	B	C	C	D	C	D	B	D	D	D		
	ウェットグリップ性能	B	C	A	C	C	B	B	A	C	A	C	A	A	B	A	A	C	D	A	A	D	A		

[0140]

[表11]

	実施例																		比較例					
	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	27	28	29	30	31	32				
ゴム成分 (質量部)	A-1	30	-	-	-	-	-	-	30	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-	-				
	A-2	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-3	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-4	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-8	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-9	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-11	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-				
	A-14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-				
	A-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-				
	A-16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-				
	A-17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-				
	A-18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30				
シリカ *1)	NR	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70				
	カーボンブラック *2)	75	75	75	75	75	75	75	55	110	110	110	38	0	75	75	75	75	75	75				
	シランカップリング剤 *3)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	37	60	5	5	5	5	5	5				
	伸展油 *4)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	4.4	8.4	8.4	8.4	3.2	0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0				
	樹脂1 *8)	34	34	34	34	34	34	34	10	60	45	45	34	10	34	34	34	34	34	34				
	樹脂2 *9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	樹脂3 *10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-				
	ステアリン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
	老化防止剤 *5)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3				
	加硫促進剤CZ *6)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1				
	加硫促進剤D *7)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8				
配合 物性	イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5				
	加工性 (Compound MV)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5				
	強度 (TB*EB)	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	C				
	転がり抵抗性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	A	A	B	B	B	A	D				
	ウェットグリップ性能	B	B	C	A	B	C	B	A	C	C	C	B	B	C	D	D	D	B	D				

[0141] 表8～11中の詳細は以下のとおりである。

- *1) ～*7) 表5の説明と同じ
- *8) 樹脂1：ENEOS社製、T-REZ PR802 (C5/C9系樹脂)
- *9) 樹脂2：ENEOS社製、T-REZ PR803 (水添DCPD／

C9系樹脂)

*10) 樹脂3: クレイトン社製、SYLVARES SA85 (α -メチルスチレン系樹脂)

SBR: ENOESマテリアル社製 HPR355R

NR: RSS#3

[0142] 表8, 9に示すように、実施例1~12で製造した水添共役ジエン系重合体A-1~A-12を使用した実施例13~41によれば、水添されていないSBRを併用した系でも、重合体組成物の加工性、並びに架橋体の転がり抵抗性、強度及びウェットグリップ性能をバランス良く改善することができた。これに対し、比較例1~6で製造した水添共役ジエン系重合体A-13~A-18を使用した比較例7~19は、いずれの評価項目にも「A」の評価がないか、又はいずれかの評価項目が「D」の評価であり、総合的に見て実施例13~41よりも劣っていた。

[0143] また、表10, 11に示すように、実施例1~12で製造した水添共役ジエン系重合体A-1~A-12を使用した実施例42~70によれば、天然ゴムを併用した系でも、重合体組成物の加工性、並びに架橋体の転がり抵抗性、強度及びウェットグリップ性能をバランス良く改善することができた。これに対し、比較例1~6で製造した水添共役ジエン系重合体A-13~A-18を使用した比較例20~32は、いずれの評価項目にも「A」の評価がないか、又はいずれかの評価項目が「D」の評価であり、総合的に見て実施例42~70よりも劣っていた。

請求の範囲

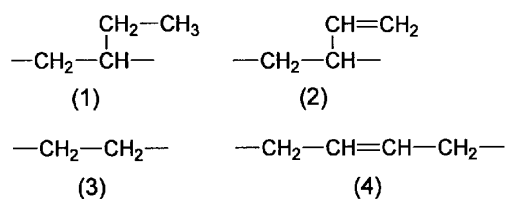
[請求項1] ブタジエンに由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含む共役ジエン系重合体であって、

下記式（１）で表される構造単位、下記式（２）で表される構造単位、下記式（３）で表される構造単位、及び下記式（４）で表される構造単位の重合体中の構成比（モル比）をそれぞれ p 、 q 、 r 、 s としたとき、下記数式（ i ）で表される値 α が 0.60 以上 0.97 以下であり、

前記芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合が 5 質量％以上 50 質量％以下であり、

重クロロホルムを溶媒として測定した $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから下記数式（ ii ）により算出される値 θ_{st} が 4 質量％超 27 質量％未満である、共役ジエン系重合体。

[化1]



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

$$\theta_{st} = [(\Sigma(a) / \Sigma(a, b)) \times 2.5] \times 100 \quad \dots (ii)$$

（式（ ii ）中、 $\Sigma(a)$ は $6.00 \leq \sigma < 6.89$ の化学シフト範囲の積分値を表し、 $\Sigma(a, b)$ は $6.00 \leq \sigma \leq 8.00$ の化学シフト範囲の積分値を表す。）

[請求項2] 窒素、酸素、リン、ケイ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有する、請求項１に記載の共役ジエン系重合体。

- [請求項3] 分子鎖を4個以上持つ多分岐構造を有する重合体を15質量%以上75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4] 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の割合が25質量%以上50質量%以下である、請求項1に記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項5] 下記数式(iii)で表される値 β が0.05以上0.70以下である、請求項1に記載の共役ジエン系重合体。
- $$\beta = (p + q) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \quad \dots (iii)$$
- [請求項6] 請求項1に記載の共役ジエン系重合体と、老化防止剤とを含有する、重合体組成物。
- [請求項7] 樹脂を更に含有する、請求項6に記載の重合体組成物。
- [請求項8] 伸展油を更に含有する、請求項6に記載の重合体組成物。
- [請求項9] 無機フィラーを更に含有する、請求項6に記載の重合体組成物。
- [請求項10] 前記無機フィラーがシリカを含み、シランカップリング剤を更に含有する、請求項9に記載の重合体組成物。
- [請求項11] 請求項6～10のいずれか一項に記載の重合体組成物が架橋される架橋体。
- [請求項12] 請求項6～10のいずれか一項に記載の重合体組成物の硬化物により、キャップトレッド及びサイドウォール的一方又は両方が構成されるタイヤ。