

(19) 日本国特許庁(JP)

**再公表特許(A1)**

(11) 国際公開番号

**W02017/038724**

発行日 平成30年6月14日 (2018.6.14)

(43) 国際公開日 **平成29年3月9日 (2017.3.9)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 279/02 (2006.01)</b>	CO8F 279/02	3D131
<b>CO8L 21/00 (2006.01)</b>	CO8L 21/00	4J002
<b>CO8K 3/00 (2018.01)</b>	CO8K 3/00	4J011
<b>CO8L 51/04 (2006.01)</b>	CO8L 51/04	4J026
<b>CO8F 2/44 (2006.01)</b>	CO8F 2/44 C	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求		(全 34 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2017-537868 (P2017-537868)	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ
(21) 国際出願番号	PCT/JP2016/075087		岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 国際出願日	平成28年8月26日 (2016.8.26)	(71) 出願人	510079008 アミリス, インコーポレイティド
(31) 優先権主張番号	特願2015-171039 (P2015-171039)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94 608, エメリービル, スイート 100 、ホリス ストリート 5885
(32) 優先日	平成27年8月31日 (2015.8.31)	(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	稲富 敦 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会 社クラレ内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 被覆重合体粒子、樹脂改質剤、ゴム組成物及びタイヤ

## (57) 【要約】

粒子(x)及び該粒子(x)の少なくとも一部を被覆する最外被膜を有する被覆重合体粒子であって、該粒子(x)がファルネセン由来の単量体単位を含む重合体(A)を含有し、該最外被膜が重合体(B)を含有する、被覆重合体粒子、及びこれを用いた樹脂改質剤、ゴム組成物及びタイヤである。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

粒子 ( x ) 及び該粒子 ( x ) の少なくとも一部を被覆する最外被膜を有する被覆重合体粒子であって、

該粒子 ( x ) がファルネセン由来の単量体単位を含む重合体 ( A ) を含有し、  
該最外被膜が重合体 ( B ) を含有する、被覆重合体粒子。

**【請求項 2】**

重合体 ( A ) が、ファルネセン由来の単量体単位と、他のラジカル重合性単量体 ( a ) 由来の単量体単位とを含む共重合体である、請求項 1 に記載の被覆重合体粒子。

**【請求項 3】**

重合体 ( A ) におけるラジカル重合性単量体 ( a ) 由来の単量体単位の含有量が、重合体 ( A ) の総質量に対して 5 ~ 95 質量%である、請求項 2 に記載の被覆重合体粒子。

**【請求項 4】**

ラジカル重合性単量体 ( a ) が、ファルネセン以外の共役ジエン、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸エステル、並びに(N-アルキル)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項 2 又は 3 に記載の被覆重合体粒子。

**【請求項 5】**

重合体 ( B ) が、共役ジエン由来の単量体単位を含む重合体である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の被覆重合体粒子。

**【請求項 6】**

重合体 ( B ) が、共役ジエン由来の単量体単位と、他のラジカル重合性単量体 ( b ) 由来の単量体単位とを含む共重合体であり、該ラジカル重合性単量体 ( b ) が芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸エステル、並びに(N-アルキル)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の被覆重合体粒子。

**【請求項 7】**

重合体 ( B ) におけるラジカル重合性単量体 ( b ) 由来の単量体単位の含有量が、重合体 ( B ) の総質量に対して 1 ~ 80 質量%である、請求項 6 に記載の被覆重合体粒子。

**【請求項 8】**

ラジカル重合性単量体 ( b ) が、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸 N, N' - ジアルキルアミノアルキルエステル、(メタ)アクリル酸トリアルコキシシリルアルキルエステル、並びに(N-アルキル)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項 6 又は 7 に記載の被覆重合体粒子。

**【請求項 9】**

粒子 ( x ) と最外被膜との質量比〔粒子 ( x ) / 最外被膜〕が、95 / 5 ~ 50 / 50 の範囲である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の被覆重合体粒子。

**【請求項 10】**

粒子 ( x ) が、粒子 ( x' ) 及び該粒子 ( x' ) の少なくとも一部を被覆する少なくとも一層からなる被膜を有する粒子である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の被覆重合体粒子。

**【請求項 11】**

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の被覆重合体粒子を含む、樹脂改質剤。

**【請求項 12】**

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の被覆重合体粒子を含むゴム成分 ( X )、及びフィラー ( Y ) を含有するゴム組成物であって、ゴム成分 ( X ) 総量中における該被覆重合体粒子の含有量が 1 ~ 50 質量%であり、ゴム成分 ( X ) 100 質量部に対し、フィラー ( Y ) を 20 ~ 150 質量部含有する、ゴム組成物。

**【請求項 13】**

10

20

30

40

50

請求項 1 2 に記載のゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被覆重合体粒子、及びこれを用いた樹脂改質剤、ゴム組成物、タイヤに関する。さらに詳しくは、例えばタイヤ用途の樹脂改質剤として有用な被覆重合体粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

共役ジエン重合体を含む重合体粒子は、樹脂改質剤として知られている。例えば、タイヤ用途では、トルエン中の膨潤指数が特定の範囲にあり、かつ粒径が特定の範囲にあるスチレン/ブタジエンゴムゲルからなる重合体粒子をゴムと混合することで、耐摩耗性及び転がり抵抗性能を改善できることが知られている（特許文献 1 参照）。しかしながら、ブタジエンを使用した重合体粒子は高粘度であるため、該重合体粒子の添加によってゴムの加工性が低下してしまうという問題を有していた。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2010 - 095724 号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記の現状を鑑みてなされたものであり、タイヤ用途において、優れた転がり抵抗性能を保持しつつ、ゴムの加工性低下を抑制し、耐摩耗性に優れる被覆重合体粒子、並びにこれを用いた樹脂改質剤、ゴム組成物及びタイヤを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、粒子及び該粒子の少なくとも一部を被覆する最外被膜を有する被覆重合体粒子であって、該粒子がファルネセン由来の単量体単位を含む重合体である被覆重合体粒子によって、上記課題を解決し得る

30

【0006】

すなわち、本発明は下記 [ 1 ] ~ [ 1 3 ] に関する。

[ 1 ] 粒子 ( x ) 及び該粒子 ( x ) の少なくとも一部を被覆する最外被膜を有する被覆重合体粒子であって、

該粒子 ( x ) がファルネセン由来の単量体単位を含む重合体 ( A ) を含有し、

該最外被膜が重合体 ( B ) を含有する、被覆重合体粒子。

[ 2 ] 重合体 ( A ) が、ファルネセン由来の単量体単位と、他のラジカル重合性単量体 ( a ) 由来の単量体単位とを含む共重合体である、上記 [ 1 ] に記載の被覆重合体粒子。

[ 3 ] 重合体 ( A ) におけるラジカル重合性単量体 ( a ) 由来の単量体単位の含有量が、重合体 ( A ) の総質量に対して 5 ~ 9 5 質量 % である、上記 [ 2 ] に記載の被覆重合体粒子。

40

[ 4 ] ラジカル重合性単量体 ( a ) が、ファルネセン以外の共役ジエン、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸エステル、並びに ( N - アルキル ) (メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、上記 [ 2 ] 又は [ 3 ] に記載の被覆重合体粒子。

[ 5 ] 重合体 ( B ) が、共役ジエン由来の単量体単位を含む重合体である、上記 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の被覆重合体粒子。

[ 6 ] 重合体 ( B ) が、共役ジエン由来の単量体単位と、他のラジカル重合性単量体 ( b ) 由来の単量体単位とを含む共重合体であり、該ラジカル重合性単量体 ( b ) が芳香族

50

ビニル化合物、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸エステル、並びに(N-アルキル)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[1]~[5]のいずれかに記載の被覆重合体粒子。

[7] 重合体(B)におけるラジカル重合性単量体(b)由来の単量体単位の含有量が、重合体(B)の総質量に対して1~80質量%である、上記[6]に記載の被覆重合体粒子。

[8] ラジカル重合性単量体(b)が、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸N,N'-ジアルキルアミノアルキルエステル、(メタ)アクリル酸トリアルコキシシリルアルキルエステル、並びに(N-アルキル)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[6]又は[7]に記載の被覆重合体粒子。

[9] 粒子(x)と最外被膜との質量比〔粒子(x)/最外被膜〕が、95/5~50/50の範囲である、上記[1]~[8]のいずれかに記載の被覆重合体粒子。

[10] 粒子(x)が、粒子(x')及び該粒子(x')の少なくとも一部を被覆する少なくとも一層からなる被膜を有する粒子である、上記[1]~[9]のいずれかに記載の被覆重合体粒子。

[11] 上記[1]~[10]のいずれかに記載の被覆重合体粒子を含む、樹脂改質剤。

[12] 上記[1]~[10]のいずれかに記載の被覆重合体粒子を含むゴム成分(X)、及びフィラー(Y)を含有するゴム組成物であって、ゴム成分(X)総量中における該被覆重合体粒子の含有量が1~50質量%であり、ゴム成分(X)100質量部に対し、フィラー(Y)を20~150質量部含有する、ゴム組成物。

[13] 上記[12]に記載のゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤ。

なお、以下「ファルネセン由来の単量体単位を含む重合体(A)」を単に「重合体(A)」とも称し、「ラジカル重合性単量体(a)」を単に「単量体(a)」とも称し、「ラジカル重合性単量体(b)」を単に「単量体(b)」とも称する。また、以下「ファルネセン由来の単量体単位」を単に「ファルネセン単位」とも称し、「共役ジエン由来の単量体単位」を単に「共役ジエン単位」とも称する。

なお、本明細書中において、「(メタ)アクリル」とは、「メタクリル」及び「アクリル」から選ばれる1種又は2種を意味し、「(N-アルキル)(メタ)アクリルアミド」とは、「(メタ)アクリルアミド」及び「N-アルキル(メタ)アクリルアミド」から選ばれる1種又は2種以上を意味する。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、タイヤ用途において、優れた転がり抵抗性能を保持しつつ、ゴムの加工性低下を抑制し、耐摩耗性に優れる被覆重合体粒子、並びにこれを用いた樹脂改質剤、ゴム組成物及びタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

[被覆重合体粒子]

本発明の被覆重合体粒子は、粒子(x)及び該粒子(x)の少なくとも一部を被覆する最外被膜を有する被覆重合体粒子であって、該粒子(x)がファルネセン単位を含む重合体(A)を含有し、該最外被膜が重合体(B)を含有する。

本発明の被覆重合体粒子において、粒子(x)は被覆重合体粒子における内層の部分であり、最外被膜は最外層の部分である。また、本発明において、「被覆」とは最外被膜が粒子(x)の表面を少なくとも一部被覆している状態をいい、該表面の全部を被覆していることが好ましい。

【0009】

<粒子(x)>

10

20

30

40

50



、20～60質量%がよりさらに好ましい。

【0012】

重合体(A)が、ファルネセン単位と、単量体(a)由来の単量体単位とを含む共重合体である場合、ファルネセン単位と単量体(a)由来の単量体単位との質量比〔ファルネセン単位/単量体(a)由来の単量体単位〕は、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能の観点から、95/5～30/70が好ましく、90/10～40/60がより好ましく、80/20～50/50がさらに好ましく、70/30～60/40がよりさらに好ましい。

【0013】

粒子(x)は、単量体組成の異なる複数の種類の重合体(A)を含んでいてもよく、粒子(x')及び該粒子(x')の少なくとも一部を被覆する少なくとも一層からなる被膜を有する、複数の層からなる粒子であってもよい。

粒子(x)中の粒子(x')の含有量は、製造容易性の観点から、1～50質量%の範囲が好ましく、7～30質量%の範囲がより好ましく、10～20質量%の範囲がさらに好ましい。

【0014】

粒子(x)は、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能の観点から、重合体(A)と異なる組成の単量体単位を含む他の重合体(A') (以下、単に「重合体(A')」と称する)を含有する粒子(x')と該粒子(x')の少なくとも一部を被覆する重合体(A)を含有する被膜を有する、二層の粒子であることが好ましい。

かかる他の重合体(A')を形成できる単量体としては、ブタジエン、イソブレン、ファルネセン等の共役ジエン；スチレン、*tert*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリル酸及びその塩；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド、*N*-メチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エチル(メタ)アクリルアミド等の(*N*-アルキル)(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；酢酸ビニル、*n*-プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物；エテン、プロペン、*n*-ブテン、イソブテン等のモノオレフィン；臭化ビニル、臭化ビニリデン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化エチレン；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸及びその塩；マレイン酸エステル、イタコン酸エステル等の不飽和ジカルボン酸エステル；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシリル化合物；などが挙げられる。

【0015】

これらのうち、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能の観点から、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、共役ジエンがより好ましく、ファルネセンがさらに好ましい。

また、重合体(A')は、ファルネセン由来の単量体単位と他のラジカル重合性単量体(a')由来の単量体単位を含む共重合体であってもよく、他のラジカル重合性単量体(a')は、ファルネセンとの共重合性の観点から、ファルネセン以外の共役ジエン、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸エステル、並びに(*N*-アルキル)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能の観点からは、ファルネセン以外の共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、ブタジエン及びスチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種がさらに好ましい。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0016】

10

20

30

40

50

本発明の被覆重合体粒子における粒子(x)の含有量は、被覆重合体粒子の総質量に対して、10~99.9質量%の範囲であることが好ましく、30~99.9質量%の範囲であることがより好ましく、40~95質量%の範囲であることがさらに好ましく、60~95質量%の範囲であることがよりさらに好ましい。

【0017】

粒子(x)中の重合体(A)の含有量は、加工性及び耐摩耗性の観点から、60~100質量%の範囲が好ましく、80~100質量%の範囲がより好ましく、90~100質量%の範囲がさらに好ましい。粒子(x)が、単量体組成の異なる複数の種類の重合体(A)を含む場合には、重合体(A)の含有量は、複数の種類の重合体(A)の総量である。

10

粒子(x')中の重合体(A')の含有量は、加工性及び耐摩耗性の観点から、60~100質量%の範囲が好ましく、80~100質量%の範囲がより好ましく、90~100質量%の範囲がさらに好ましい。

【0018】

<最外被膜>

本発明における最外被膜は、重合体(B)を含有する。

本発明の重合体(B)を形成できる単量体としては、ブタジエン、イソプレン、ファルネセン等の共役ジエン；スチレン、*tert*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリル酸及びその塩；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸*N,N'*-ジアルキルアミノアルキルエステル、(メタ)アクリル酸トリアルコキシシリルアルキルエステル等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド、*N*-メチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エチル(メタ)アクリルアミド等の(*N*-アルキル)(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；酢酸ビニル、*n*-プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物；エテン、プロペン、*n*-ブテン、イソブテン等のモノオレフィン；臭化ビニル、臭化ビニリデン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化エチレン；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸及びその塩；マレイン酸エステル、イタコン酸エステル等の不飽和ジカルボン酸エステル；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；などが挙げられる。

20

30

【0019】

これらのうち、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能の観点から、共役ジエン、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸エステル、並びに(*N*-アルキル)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、共役ジエン、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸及びその塩、並びに(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

40

前記共役ジエンとしては、ファルネセン、ブタジエン及びイソプレンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ファルネセン及びブタジエンからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

前記芳香族ビニル化合物としては、スチレン及び*tert*-メチルスチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、スチレンがより好ましい。

前記(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸*N,N'*-ジアルキルアミノアルキルエステル、及び(メタ)アクリル酸トリアルコキシシリルアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、(メタ)アクリル酸ヒドロキ

50

シアルキルエステル及び(メタ)アクリル酸グリシジルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、2-ヒドロキシブチルメタクリレート及びグリシジルメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種がさらに好ましい。

これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

重合体(B)に用いるファルネセンは、重合体(A)と同様に、 $\alpha$ -ファルネセンであってもよく、また、前記式(I)で表される $\beta$ -ファルネセンであってもよく、 $\alpha$ -ファルネセンと $\beta$ -ファルネセンとを含むものでもよいが、製造容易性の観点から、 $\alpha$ -ファルネセンを含むことが好ましい。

なお、重合体(B)がファルネセン単位を含む場合には、重合体(A)と重合体(B)は単量体組成が同一でないことが好ましい。

10

#### 【0020】

本発明の重合体(B)は、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能の観点から、共役ジエン単位を含むことが好ましい。かかる共役ジエン単位は、上記した共役ジエンの重合によって形成される。共役ジエンとしては、耐摩耗性及び転がり抵抗性能の観点から、ファルネセン、ブタジエン及びイソプレンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ファルネセンと他の共役ジエンとの併用がより好ましく、ファルネセンとブタジエン又はイソプレンとの併用がさらに好ましく、ファルネセンとブタジエンとの併用がよりさらに好ましい。

重合体(B)は、共役ジエン単位と他のラジカル重合性単量体(b)由来の単量体単位とを含む共重合体であってもよい。単量体(b)は、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能の観点から、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸エステル、並びに(N-アルキル)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸及びその塩、並びに(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

20

#### 【0021】

重合体(B)における共役ジエン単位の含有量は、重合体(B)の総質量に対して、20~100質量%の範囲であることが好ましく、20~99質量%の範囲であることがより好ましく、40~99質量%の範囲であることがさらに好ましく、60~98質量%の範囲であることがよりさらに好ましい。

重合体(B)における単量体(b)由来の単量体単位の含有量は、重合体(B)の総質量に対して、0~80質量%の範囲であることが好ましく、1~80質量%の範囲であることがより好ましく、1~60質量%の範囲であることがさらに好ましく、2~40質量%の範囲であることがよりさらに好ましい。

30

共役ジエン単位を形成する単量体としてファルネセンと他の共役ジエンとを併用する場合には、ファルネセンと他の共役ジエンとの質量比〔ファルネセン/他の共役ジエン〕は、加工性及び耐摩耗性の観点から、5/95~95/5が好ましく、30/70~70/30がより好ましく、40/60~60/40がさらに好ましい。

#### 【0022】

重合体(B)が、共役ジエン単位と、単量体(b)由来の単量体単位とを含む共重合体である場合、共役ジエン単位と単量体(b)由来の単量体単位との質量比〔共役ジエン単位/単量体(b)由来の単量体単位〕は、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能の観点から、98/2~50/50が好ましく、95/5~60/40がより好ましく、95/5~70/30がさらに好ましい。

40

#### 【0023】

最外被膜を形成する重合体(B)は、耐摩耗性及び転がり抵抗性能を向上させる観点から、反応性官能基を有することが好ましい。本発明の被覆重合体粒子を樹脂改質剤として用いる場合やゴム組成物に配合する際、重合体(B)の反応性官能基が、樹脂やゴム組成物に含まれるフィラー成分と反応して、フィラーの分散性を向上させることにより耐摩耗性及び転がり抵抗性能の向上効果が得られる。

かかる反応性官能基としては水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、N-アル

50

キルアミノ基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。

重合体(B)に該官能基を導入する方法として、共役ジエンと該官能基を有する単量体(b)とを併用して共重合体とすることが好ましい。

かかる単量体(b)としては、転がり抵抗性能を向上させる観点から、(メタ)アクリル酸及びその塩；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシルアルキルエステル；グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸グリシジルエステル；N,N'-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N'-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸N,N'-ジアルキルアミノアルキルエステル；(メタ)アクリル酸トリエトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル等の(メタ)アクリル酸トリアルコキシシリルアルキルエステル、並びに(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド等の(N-アルキル)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、共重合体の製造容易性の観点からは、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸ヒドロキシルアルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、(メタ)アクリル酸N,N'-ジアルキルアミノアルキルエステル、並びに(N-アルキル)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリル酸ヒドロキシルアルキルエステル及び(メタ)アクリル酸グリシジルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種がさらに好ましく、メタクリル酸、グリシジルメタクリレート及び2-ヒドロキシブチルメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種がよりさらに好ましい。

これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0024】

本発明の被覆重合体粒子における最外被膜の含有量は、被覆重合体粒子の総質量に対して、0.1~90質量%の範囲であることが好ましく、0.1~70質量%の範囲であることがより好ましく、5~60質量%の範囲であることがさらに好ましく、5~40質量%の範囲であることがよりさらに好ましい。

最外被膜における重合体(B)の含有量は、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能の観点から、60~100質量%の範囲が好ましく、80~100質量%の範囲がより好ましく、90~100質量%の範囲がさらに好ましい。

#### 【0025】

粒子(x)と最外被膜との質量比〔粒子(x)/最外被膜〕は、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能のバランスの観点から、95/5~50/50の範囲であることが好ましく、90/10~60/40の範囲であることがより好ましく、80/20~65/35の範囲であることがさらに好ましい。

#### 【0026】

本発明の被覆重合体粒子は、タイヤ用途の樹脂改質剤として用いる場合、耐摩耗性向上の観点から、架橋されていることが好ましい。本発明の被覆重合体粒子の架橋度については、該被覆重合体粒子のトルエン膨潤指数を指標として用いることができる。上記の観点から、トルエン膨潤指数が1~80であることが好ましく、1~60であることがより好ましく、6~40であることがさらに好ましく、6~25であることがよりさらに好ましい。

かかるトルエン膨潤指数は、実施例に記載の方法により、被覆重合体粒子をトルエンで膨潤させたトルエン膨潤体の質量( )と、トルエン膨潤体の乾燥後の質量( )の質量比( / )を測定することで求めることができる。トルエン膨潤指数の数値が低いほど架橋度は高い。

#### 【0027】

本発明の被覆重合体粒子の平均粒子径は、タイヤ用途の樹脂改質剤として用いる場合、易分散性と改質効果のバランスの観点から、10~200nmが好ましく、20~100nmがより好ましく、30~80nmがさらに好ましい。かかる平均粒子径は、実施例に

記載の方法により、被覆重合体粒子をメタクリル樹脂に包埋した後に四酸化オスミウムで染色し、透過電子顕微鏡で粒子像を観察することで測定される。

【0028】

本発明における粒子(x)の平均粒子径と最外被膜の平均厚みの比〔粒子(x)の平均粒子径/最外被膜の平均厚み〕は、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能の観点から、1~1,000の範囲が好ましく、2~500の範囲がより好ましく、3~100の範囲がさらに好ましく、4~50の範囲がよりさらに好ましく、5~30の範囲がよりさらに好ましく、7~20の範囲がよりさらに好ましい。なお、粒子(x)の平均粒子径及び最外被膜の平均厚みは、実施例に記載の方法により測定される。

【0029】

本発明の被覆重合体粒子は、本発明の効果を阻害しない範囲で、耐候性、耐熱性、耐酸化性等の向上を目的として、必要に応じて老化防止剤、酸化防止剤、ワックス、滑剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料などの添加剤を1種又は2種以上含有していてもよい。

上記酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物、ヒドロキノン系化合物等が挙げられる。老化防止剤としては、例えば、アミン-ケトン系化合物、イミダゾール系化合物、アミン系化合物、フェノール系化合物、硫黄系化合物及びリン系化合物等が挙げられる。

【0030】

(被覆重合体粒子の製造方法)

本発明の被覆重合体粒子は、例えば乳化重合によって製造でき、下記工程1及び2を有する製造方法により得ることが好ましい。

工程1：重合体(A)を形成するファルネセンを含む単量体を水中で乳化重合して、重合体(A)を含有する粒子(x)の乳化液を得る工程

工程2：工程1で得られた乳化液中に、さらに重合体(B)を形成する単量体を添加して水中で乳化重合して、重合体(B)を含有する最外被膜を有する被覆重合体粒子の乳化液を得る工程

【0031】

重合体(A)からなる粒子(x)が、重合体(A')を含有する粒子(x')及び該粒子(x')の少なくとも一部を被覆する重合体(A)を含有する被膜を有する粒子である被覆重合体粒子を製造する場合は、工程2の前に、工程1として下記工程1-1及び1-2を有することが好ましい。

工程1-1：重合体(A')を形成する単量体を水中で乳化重合して、重合体(A')を含有する粒子(x')の乳化液を得る工程

工程1-2：工程1-1で得られた乳化液に、さらに重合体(A)を形成するファルネセンを含む単量体を添加して水中で乳化重合して、重合体(A)を含有する被膜を有する粒子(x)の乳化液を得る工程

粒子(x')を被覆する被膜が、複数の層からなる場合には、上記工程1-2を繰り返すことにより製造することができる。

【0032】

前記乳化重合で用いる水の量は、乳化液の粘度や安定性の観点から、重合体(A)を形成する単量体と、重合体(B)を形成する単量体との和100質量部に対して、50~1,500質量部の範囲であることが好ましく、80~1,000質量部の範囲であることがより好ましく、100~800質量部の範囲であることがさらに好ましい。

【0033】

前記乳化重合においては、通常乳化剤及び重合開始剤を用いる。

前記乳化重合において使用される乳化剤は、脂肪酸塩、ロジン酸塩、アルキル硫酸塩等のアニオン系乳化剤が好ましい。具体的には、ラウリン酸塩、ミリスチン酸塩、パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、リノール酸塩、リノレン酸塩などの脂肪族カルボン酸のナトリ

10

20

30

40

50

ウム塩、カリウム塩又はアンモニウム塩；天然ロジンの不均化又は水添物のナトリウム塩、カリウム塩又はアンモニウム塩；ラウリル硫酸塩などの脂肪族硫酸化合物のナトリウム塩、カリウム塩又はアンモニウム塩；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル硫酸エステル塩等のノニオンアニオン系乳化剤のナトリウム塩、カリウム塩又はアンモニウム塩が挙げられる。前記乳化重合において、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルやポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のノニオン性乳化剤やポリビニルアルコールなどの保護コロイド剤を併用してもよい。

#### 【0034】

前記乳化剤の使用量は、乳化液の安定性を損なわない範囲であれば特に限定はされないが、乳化重合後の除去及び排水による環境汚染の観点から、重合体(A)を形成する単量体と、重合体(B)を形成する単量体の和100質量部に対して、0.01~15質量部の範囲であることが好ましく、0.1~10質量部の範囲であることがより好ましく、1~7質量部の範囲であることがさらに好ましい。かかる乳化剤は、単量体を添加する前に通常乳化重合当初から水中に分散しておいてもよく、また、重合反応途中で追加してもよい。

10

#### 【0035】

前記乳化重合において使用される重合開始剤は、ラジカル重合開始能があるものであれば特に限定されない。具体的には、アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]水和物等のアゾ化合物；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシドなどの有機過酸化物が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。かかる重合開始剤は、乳化重合当初から水中に添加しておいてもよく、また、重合反応途中で添加してもよい。

20

#### 【0036】

前記重合開始剤の使用量は、重合体(A)を形成する単量体と、重合体(B)を形成する単量体の和100質量部に対して、0.01~15質量部の範囲であることが好ましく、0.05~10質量部の範囲であることがより好ましく、0.1~5質量部の範囲であることがさらに好ましい。

30

#### 【0037】

また、生産性の観点から、レドックス系開始剤を用いてもよく、該レドックス系開始剤としては、上記有機過酸化物と遷移金属塩との併用が好ましい。

有機過酸化物と併用する遷移金属塩としては、例えば、硫酸鉄(II)、チオ硫酸鉄(II)、炭酸鉄(II)、塩化鉄(II)、臭化鉄(II)、ヨウ化鉄(II)、水酸化鉄(II)、酸化鉄(II)等の鉄化合物；硫酸銅(I)、チオ硫酸銅(I)、炭酸銅(I)、塩化銅(I)、臭化銅(I)、ヨウ化銅(I)、水酸化銅(I)、酸化銅(I)等の銅化合物、又はそれらの水和物などが使用できる。

40

これらのうち、生産性の観点から、上記有機過酸化物と鉄化合物との併用が好ましく、クメンヒドロパーオキシドと鉄化合物との併用がより好ましく、クメンヒドロパーオキシドと硫酸鉄(II)の水和物との併用がさらに好ましい。

かかる有機過酸化物の使用量は、重合体(A)を形成する単量体と、重合体(B)を形成する単量体の和100質量部に対して、0.01~15質量部の範囲が好ましく、0.1~5質量部の範囲がより好ましい。

かかる遷移金属塩の使用量は、重合体(A)を形成する単量体と、重合体(B)を形成する単量体の和100質量部に対して、0.001~0.2質量部の範囲が好ましく、0.005~0.1質量部の範囲がより好ましい。

50

#### 【0038】

前記有機過酸化物は、乳化重合開始時に使用するだけでなく、重合反応途中に追加して使用してもよい。重合反応途中の添加量は、製造される被覆重合体粒子の改質効果を損なわない範囲であれば特に限定はされないが、得られる被覆重合体粒子のトルエン膨潤指数の観点から、1時間あたりで、重合開始時における水に対して、0.0001~0.1質量%となる範囲が好ましい。有機過酸化物の重合反応系への追加添加の方法としては、連続的添加又は断続的添加のどちらでもよい。

#### 【0039】

前記乳化重合では、必要に応じて所望の量の還元剤、金属イオンキレート剤、電解質などを添加してもよい。具体的には、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム等の還元剤、エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム等の金属イオンキレート剤、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、リン酸三ナトリウム等の電解質が挙げられる。これら還元剤、金属イオンキレート剤、電解質は、重合反応途中に添加してもよいが、乳化重合当初から水中に添加しておくことが好ましい。

10

#### 【0040】

前記乳化重合を行う場合、トルエン膨潤指数を調整するために、従来乳化重合に使用されている連鎖移動剤が使用できる。

前記連鎖移動剤としては、ファルネセンのラジカル重合において連鎖移動能があるものであれば特に限定はされないが、具体的には、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン化合物；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド化合物；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド化合物；四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素化合物などが挙げられる。これらのうち、ファルネセンに対する連鎖移動能の観点から、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン化合物が好ましい。これら連鎖移動剤は、乳化重合当初から水中に添加しておいても、重合反応中に添加してもよい。

20

かかる連鎖移動剤の使用量は、重合体(A)を形成する単量体と、重合体(B)を形成する単量体の和100質量部に対して、5質量部以下が好ましく、3質量部以下がより好ましい。

#### 【0041】

本発明の被覆重合体粒子を所望のトルエン膨潤指数にするためには、前記重合開始剤や連鎖移動剤の添加量によっても調整できるが、重合停止剤添加前に架橋剤を添加することでも調整できる。架橋させる際に使用する化合物として、オレフィンの架橋反応開始能があるものであれば特に限定はされないが、具体的には、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；硫黄；などが挙げられる。

30

#### 【0042】

前記乳化重合は、系内の環境が均一になるような攪拌条件下におくことが好ましく、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

40

前記乳化重合の重合温度は、特に制限はないが、重合速度と乳化液の安定性の観点から、5~80であることが好ましく、20~70であることがより好ましい。

前記乳化重合時の圧力条件は、使用する化合物の蒸気圧や添加量に依存するが、常圧~高圧(約1MPa程度)が適宜選択される。

#### 【0043】

工程1において、重合体(A)を形成する単量体の添加方法は、単量体添加時の乳化安定性の観点から、断続的添加が好ましく、連続的添加がより好ましい。

重合体(A)を形成する単量体の乳化重合において、単量体転化率は60質量%以上とすることが好ましく、80質量%以上とすることがより好ましく、90質量%以上とすることがさらに好ましい。かかる転化率は、実施例に記載の方法により、乳化液から析出さ

50

せた固形分の質量を測定することで確認できる。

【0044】

工程1として、乳化重合によって重合体(A)を含有する粒子(x)の乳化液を製造した後に、工程2として、工程1で得られた乳化液に、さらに重合体(B)を形成する単量体を添加して乳化重合して、該粒子(x)の少なくとも一部を被覆する最外皮膜を形成する。

工程2において、重合体(B)を形成する単量体の添加方法は、単量体添加時の乳化液の安定性の観点から、断続的添加が好ましく、連続的添加がより好ましい。

単量体を添加する際に、必要に応じて前記の乳化剤、重合開始剤、還元剤、金属イオンキレート剤、電解質、連鎖移動剤等を添加してもよい。

重合体(B)を形成する単量体の乳化重合において、単量体転化率は60質量%以上とすることが好ましく、80質量%以上とすることがより好ましく、90質量%以上とすることがさらに好ましい。かかる転化率は、実施例に記載の方法により、乳化液から析出させた固形分の質量を測定することで確認できる。

【0045】

乳化重合によって重合体(B)を含有する最外被膜を形成したのち、重合停止剤を添加することによって重合を停止することができる。かかる重合停止剤としては、ヒドロキシルアミン、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム等のアミン化合物、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール等のフェノール化合物などが挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。重合停止剤の添加量は、通常用いた単量体の総量100質量部に対して0.05~10質量部の範囲である。重合停止剤は水と混合して、水溶液、懸濁液、乳化液などを調製した後に添加してもよい。

【0046】

こうして得られた被覆重合体粒子を含む乳化液から、塩析、酸析、スプレードライ法、凍結法などの一般的な乳化重合体の取り出し手法によって被覆重合体粒子を回収することができる。回収前に加熱などによって残存単量体を除去してもよい。

前記塩析では、乳化重合で一般的に使用される凝固剤を使用することで被覆重合体粒子を回収することができる。具体的には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の1価の金属塩；塩化カルシウム、塩化マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の2価の金属塩；塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム等の3価の金属塩；高分子凝集剤などが挙げられる。これら凝固剤は、1種を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

前記酸析では、乳化重合で一般的に使用される酸化合物を使用することで被覆重合体粒子を回収することができる。具体的には塩酸、酢酸、硫酸等が挙げられる。これら酸化合物は、1種を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

【0047】

乳化重合中の乳化液における重合体(A)を含有する粒子(x)及び乳化重合終了後の乳化液における被覆重合体粒子の平均分散粒子径は、乳化重合を行う際の単量体と水の添加比率、乳化剤の種類又は量、重合温度、電解質の種類又は量等で調整できる。該粒子径によって、重合速度や被覆重合体粒子の物性及び分散性を調整することができる。

製造時の乳化液中の被覆重合体粒子の平均分散粒子径は、重合安定性の観点から、10~200nmであることが好ましく、20~100nmであることがより好ましく、30~80nmがさらに好ましい。かかる平均分散粒子径は、実施例に記載の方法により測定される。

【0048】

重合体(A)を含有する粒子(x)及び被覆重合体粒子のトルエン膨潤指数は、乳化重合を行う際の重合温度、重合時間、重合開始剤の種類又は量、連鎖移動剤の種類又は量、単量体の種類又は量、架橋剤の種類又は量等で調整できる。

【0049】

10

20

30

40

50

## 〔樹脂改質剤〕

本発明の樹脂改質剤は、前記被覆重合体粒子を含み、マトリックスとなる樹脂に分散して用いることができる。

本発明の樹脂改質剤とマトリックスとなる樹脂とを混合することにより、タイヤ用途においては、樹脂組成物に対して優れた加工性を付与できると共に耐摩耗性を向上させることができ、転がり抵抗性能に優れた樹脂組成物を得ることができる。

上記したマトリックスとなる樹脂に特に制限はないが、各種ゴム、例えば天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、イソブチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合体、ハロゲン化イソブチレン-イソプレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の部分水素添加物、及びポリクロロプレン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

10

## 【0050】

上記ゴムとして、官能基が導入された変性ゴムを使用してもよい。かかる官能基としては、エポキシ基、水酸基、アミノ基、アルコキシシリル基などが挙げられ、変性ゴムの具体例としては、エポキシ変性天然ゴム、水酸基変性スチレン-ブタジエン共重合体、アミノ基変性スチレン-ブタジエン共重合体、アルコキシシリル基変性スチレン-ブタジエン共重合体などが挙げられる。

上記ゴムは、 $\alpha$ -フェルネセンの単独重合体を例えばゴム100質量部に対して0.1~50質量部の範囲で含有していてもよい。

20

## 【0051】

本発明の被覆重合体粒子を樹脂改質剤として用いる場合、マトリックスとなる樹脂100質量部に対して、本発明の被覆重合体粒子を0.1~100質量部用いることが好ましく、0.5~50質量部用いることがより好ましく、1~30質量部用いることがさらに好ましい。

また、本発明の樹脂改質剤は、本発明の効果などを阻害しない範囲で、必要に応じて老化防止剤、酸化防止剤、ワックス、滑剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、及び香料などの添加剤を1種又は2種以上含有していてもよい。

30

## 【0052】

## 〔ゴム組成物〕

本発明のゴム組成物は、前記被覆重合体粒子を含むゴム成分(X)、及びフィラー(Y)を含有するゴム組成物であって、ゴム成分(X)総量中における該被覆重合体粒子の含有量が1~50質量%であり、ゴム成分(X)100質量部に対し、フィラー(Y)を20~150質量部含有する。

## 【0053】

## ＜ゴム成分(X)＞

本発明において、ゴム成分(X)としては、例えば天然ゴム；スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、イソブチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合体、ハロゲン化イソブチレン-イソプレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の部分水素添加物、及びポリクロロプレン等の合成ゴムが挙げられる。これらの中でも、成形加工性及び制動性能を向上させる観点から、天然ゴム；スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、及びポリイソプレン等の合成ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。これらのゴムは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

## 【0054】

## 〔天然ゴム〕

50

ゴム成分(X)として用いる天然ゴムは、例えばSMR、SIR、STR等のTSRやRSS等のタイヤ工業において一般的に用いられる天然ゴム、高純度天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、水酸化天然ゴム、水素添加天然ゴム、グラフト化天然ゴム等の改質天然ゴムなどが挙げられる。これらの中でも、品質のばらつきが少ない点及び入手容易性の点から、SMR20、STR20やRSS#3が好ましい。これら天然ゴムは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上の天然ゴムを混合して用いる場合、その組み合わせは本発明の効果を損なわない範囲で任意に選択でき、またその組み合わせによって、物性値を調整できる。

#### 【0055】

〔合成ゴム〕

ゴム成分(X)として用いる合成ゴムは、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、イソブチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合体、ハロゲン化イソブチレン-イソプレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の部分水素添加物、及びポリクロロプレンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソプレン、及びポリブタジエンからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。2種以上の合成ゴムを混合して用いる場合、その組み合わせは本発明の効果を損なわない範囲で任意に選択でき、その組み合わせによって、物性値を調整できる。また、これらの製造方法は特に限定されず、市販されているものを使用できる。

#### 【0056】

(スチレン-ブタジエン共重合体)

スチレン-ブタジエン共重合体としては、タイヤ用途に用いられる一般的なものを使用できるが、具体的には、スチレン含量が0.1~70質量%のものが好ましく、5~50質量%のものがより好ましい。また、該共重合体におけるブタジエン単量体単位のうち1,4結合を除く結合様式の含有量(ビニル含量)が0.1~60質量%のものが好ましく、0.1~55質量%のものがより好ましい。

スチレン-ブタジエン共重合体の重量平均分子量(Mw)は、10万~250万であることが好ましく、15万~200万であることがより好ましく、20万~150万であることがさらに好ましい。上記の範囲内である場合、成形加工性と得られるタイヤの機械強度とを両立することができる。

#### 【0057】

本発明において使用するスチレン-ブタジエン共重合体の示差熱分析法により求めたガラス転移温度(Tg)は、好ましくは-95~0であり、より好ましくは-95~-5である。Tgが上記の範囲内であると、ゴム組成物の高粘度化を抑制することができ、取り扱いが容易になる。

#### 【0058】

本発明において用いることができるスチレン-ブタジエン共重合体は、スチレンとブタジエンとを共重合して得られる。スチレン-ブタジエン共重合体の製造方法について特に制限はなく、乳化重合法、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができ、乳化重合法、溶液重合法が好ましい。

スチレン-ブタジエン共重合体は、通常の方法により製造でき、例えば、所定量のスチレン及びブタジエン単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合することにより得られる。また、乳化重合により得られるスチレン-ブタジエン共重合体の分子量を調整するため、連鎖移動剤を使用することもできる。重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応単量体を除去し、次いで、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム等の塩を凝固剤とし、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加して凝固系のpHを所定の値に調整しながら共重合体を凝固させた後、分散溶媒を分離することによって共重合体をクラムとして回収できる。該クラムを水洗、次いで脱水後、バンドライヤー等で乾燥することで、目的の乳化重合スチレン-ブタジエン共重

10

20

30

40

50

合体が得られる。

【0059】

スチレン-ブタジエン共重合体は、通常の溶液重合法により製造でき、例えば、溶媒中でアニオン重合可能な活性金属を使用して、所望により極性化合物の存在下、スチレン及びブタジエンを共重合することにより製造できる。アニオン重合可能な活性金属としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましく、有機アルカリ金属化合物がさらに好ましい。

有機アルカリ金属化合物としては、例えば *n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。これらの中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。有機アルカリ金属化合物の使用量は、溶液重合により得られるスチレン-ブタジエン共重合体の要求される分子量によって適宜決められる。

溶媒としては、例えば *n*-ブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は通常、単量体濃度が1~50質量%となる範囲で用いることが好ましい。

【0060】

極性化合物としては、アニオン重合において反応を失活させず、ブタジエン部位のミクロ構造やスチレンの共重合体鎖中の分布を調整するために通常用いられるものであれば特に制限はなく、例えばジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の第3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物などが挙げられる。

重合反応の温度は、通常-80~150、好ましくは0~100、より好ましくは30~90の範囲である。重合様式は、回分式あるいは連続式のいずれでもよい。重合反応は、重合停止剤としてメタノール、イソプロパノール等のアルコールを添加して反応を停止できる。重合停止剤を添加する前に重合末端変性剤を添加してもよい。重合反応停止後の重合溶液は、直接乾燥やスチームストリッピング等により溶媒を分離して、目的の溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体を回収できる。なお、溶媒を除去する前に、予め重合溶液と伸展油とを混合し、油展ゴムとして回収してもよい。

【0061】

本発明においては、本発明の効果を損ねない範囲であれば、スチレン-ブタジエン共重合体に官能基が導入された変性スチレン-ブタジエン共重合体を用いてもよい。官能基としては、例えばアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、及びカルボキシ基等が挙げられる。この変性スチレン-ブタジエン共重合体において、重合体中の官能基が導入される位置については重合体末端であってもよく、重合体の側鎖であってもよい。

【0062】

(ポリイソブレン)

ポリイソブレンとしては、例えばチーグラ-系触媒、ランタノイド系希土類金属触媒、有機アルカリ金属化合物等を用いて重合して得られる市販のポリイソブレンを用いることができる。これらの中でも、シス体含量が高い観点から、チーグラ-系触媒を用いて重合して得られるポリイソブレンが好ましい。また、ランタノイド系希土類金属触媒を用いて得られる超高シス体含量のポリイソブレンを用いてもよい。

ポリイソブレンのビニル含量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。ビニル含量が50質量%以下であると転がり抵抗性能が良好になる。ビニル含量の下限は特に限定されない。

【0063】

ポリイソプレンのガラス転移温度（ $T_g$ ）はビニル含量によって変化するが、 $-20$ 以下であることが好ましく、 $-30$ 以下であることがより好ましい。

ポリイソプレンの重量平均分子量（ $M_w$ ）は、 $9$ 万～ $200$ 万であることが好ましく、 $15$ 万～ $150$ 万であることがより好ましい。重量平均分子量が上記の範囲内にある場合、成形加工性と得られるタイヤの機械強度が良好となる。

上記ポリイソプレンは、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。

#### 【0064】

（ポリブタジエン）

ポリブタジエンとしては、例えばチーグラ系触媒、ランタノイド系希土類金属触媒、有機アルカリ金属化合物等を用いて重合して得られる市販のポリブタジエンを用いることができる。これらの中でも、シス体含量が高い観点から、チーグラ系触媒を用いて重合して得られるポリブタジエンが好ましい。また、ランタノイド系希土類金属触媒を用いて得られる超高シス体含量のポリブタジエンを用いてもよい。

ポリブタジエンのビニル含量は、好ましくは $50$ 質量%以下、より好ましくは $40$ 質量%以下、さらに好ましくは $30$ 質量%以下である。ビニル含量が $50$ 質量%以下であると転がり抵抗性能が良好になる。ビニル含量の下限は特に限定されない。

#### 【0065】

ポリブタジエンのガラス転移温度（ $T_g$ ）は、ビニル含量によって変化するが、 $-40$ 以下であることが好ましく、 $-50$ 以下であることがより好ましい。

ポリブタジエンの重量平均分子量（ $M_w$ ）は $9$ 万～ $200$ 万であることが好ましく、 $15$ 万～ $150$ 万であることがより好ましく、 $25$ 万～ $80$ 万であることがさらに好ましい。重量平均分子量が上記範囲にある場合、成形加工性と得られるタイヤの機械強度が良好となる。

上記ポリブタジエンは、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。

#### 【0066】

<フィラー（ $Y$ ）>

本発明のゴム組成物は、ゴム成分（ $X$ ） $100$ 質量部に対し、フィラー（ $Y$ ）を $20$ ～ $150$ 質量部含有する。フィラー（ $Y$ ）を用いることにより、機械強度、耐熱性、耐候性等の物性が改善され、硬度の調整、ゴム組成物の増量をすることができる。

本発明で用いるフィラー（ $Y$ ）としては、シリカ、酸化チタン等の酸化物；クレー、タルク、マイカ、ガラス繊維、ガラスパルーン等のケイ酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩；カーボンブラック、炭素繊維等の炭素類等の無機フィラー、樹脂粒子、木粉、コルク粉等の有機フィラーなどが挙げられる。これらは $1$ 種を単独で用いてもよく、 $2$ 種以上併用してもよい。

#### 【0067】

（各成分の含有量）

ゴム組成物中の被覆重合体粒子の含有量は、ゴム成分（ $X$ ）総量中、 $1$ ～ $50$ 質量%であり、 $2$ ～ $30$ 質量%が好ましく、 $3$ ～ $10$ 質量%用いることがより好ましい。前記被覆重合体粒子の含有量が上記の範囲であると、加工性、耐摩耗性及び転がり抵抗性能が向上する。

ゴム組成物中のフィラー（ $Y$ ）の含有量は、ゴム成分（ $X$ ） $100$ 質量部に対して、 $20$ ～ $150$ 質量部であり、 $25$ ～ $130$ 質量部が好ましく、 $30$ ～ $110$ 質量部がより好ましい。フィラー（ $Y$ ）の含有量が上記の範囲であると、成形加工性、制動性能、機械強度、及び耐摩耗性が向上する。

#### 【0068】

10

20

30

40

50

<任意成分>

(シランカップリング剤)

本発明のゴム組成物は、シランカップリング剤を含有することが好ましい。シランカップリング剤としては、スルフィド系化合物、メルカプト系化合物、ビニル系化合物、アミノ系化合物、グリシドキシ系化合物、ニトロ系化合物及びクロロ系化合物等が挙げられる。

スルフィド系化合物としては、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(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリメ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-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリメトキシシリルエチル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、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、3-トリエ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、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド及び3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド等が挙げられる。

10

メルカプト系化合物としては、例えば3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン及び2-メルカプトエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

20

【0069】

ビニル系化合物としては、例えばビニルトリエトキシシラン、及びビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

アミノ系化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、及び3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

グリシドキシ系化合物としては、例えば -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、及び -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

30

ニトロ系化合物としては、例えば3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、及び3-ニトロプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

クロロ系化合物としては、例えば3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、及び2-クロロエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、添加効果の大きさ及びコストの観点から、スルフィド化合物及びメルカプト化合物が好ましく、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、及び3-メルカプトプロピルトリメトキシシランがより好ましい。

40

【0070】

前記シランカップリング剤を含有する場合、シランカップリング剤の含有量は、フィラー(Y)100質量部に対して、0.1~30質量部が好ましく、0.5~20質量部がより好ましく、1~15質量部がさらに好ましい。シランカップリング剤の含有量が上記の範囲内であると、分散性、カップリング効果、補強性、及びタイヤの耐摩耗性が向上する。

【0071】

(架橋剤)

50

本発明のゴム組成物は、架橋剤を添加して架橋（加硫）させて用いることが好ましい。架橋剤としては、例えば硫黄及び硫黄化合物、酸素、有機過酸化物、フェノール樹脂及びアミノ樹脂、キノン及びキノンジオキシム誘導体、ハロゲン化合物、アルデヒド化合物、アルコール化合物、エポキシ化合物、金属ハロゲン化合物及び有機金属ハロゲン化合物、シランカップリング剤以外のシラン化合物等が挙げられる。これらの中でも硫黄及び硫黄化合物が好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。架橋剤の含有量は、ゴム成分（X）100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.5～8質量部がより好ましく、0.8～5質量部がさらに好ましい。

#### 【0072】

前記架橋剤の中でも、硫黄及び硫黄化合物を用いると、本発明のゴム組成物を加硫させ、加硫ゴムとして利用することもできる。加硫の条件、方法に特に制限はないが、加硫金型を用いて加硫温度120～200及び加硫圧力0.5～2.0MPaの加圧加熱条件で行うことが好ましい。

10

#### 【0073】

本発明のゴム組成物は、加硫促進剤を含有してもよい。加硫促進剤としては、例えば、グアニジン系化合物、スルフェンアミド系化合物、チアゾール系化合物、チウラム系化合物、チオウレア系化合物、ジチオカルバミン酸系化合物、アルデヒド-アミン系化合物又はアルデヒド-アンモニア系化合物、イミダゾリン系化合物、キサンテート系化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記加硫促進剤を含有する場合、その含有量は、ゴム成分（X）100質量部に対して、0.1～15質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましい。

20

#### 【0074】

本発明のゴム組成物は、さらに加硫助剤を含有してもよい。加硫助剤としては、例えば、ステアリン酸等の脂肪酸；亜鉛華等の金属酸化物；ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記加硫助剤を含有する場合、その含有量は、ゴム成分（X）100質量部に対して、0.1～15質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。

#### 【0075】

（その他の成分）

本発明のゴム組成物は、発明の効果を阻害しない範囲で、成形加工性、流動性等の改良を目的とし、必要に応じてシリコンオイル、アロマオイル、TDAE（Treated Distilled Aromatic Extracts）、MES（Mild Extracted Solvates）、RAE（Residual Aromatic Extracts）、パラフィンオイル、及びナフテンオイル等のプロセスオイル、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族炭化水素樹脂、C9系樹脂、ロジン系樹脂、クマロン-インデン系樹脂、フェノール系樹脂等の樹脂成分、低分子量ポリブタジエン、低分子量ポリイソブレン、低分子量スチレン-ブタジエン共重合体、及び低分子量スチレン-イソブレン共重合体等の液状重合体を軟化剤として適宜使用することができる。なお、上記共重合体はブロック又はランダム等のいずれの重合形態であってもよい。液状重合体の重量平均分子量は500～10万であることが成形加工性の観点から好ましい。

30

#### 【0076】

本発明のゴム組成物は、発明の効果を阻害しない範囲で、耐候性、耐熱性、耐酸化性等の向上を目的として、必要に応じて老化防止剤、酸化防止剤、ワックス、滑剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、及び香料などの添加剤を1種又は2種以上含有していてもよい。

40

酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物、及びヒドロキノン系化合物等が挙げられる。

老化防止剤としては、例えばアミン-ケトン系化合物、イミダゾール系化合物、アミン系化合物、フェノール系化合物、硫黄系化合物及びリン系化合物等が挙げられる。

#### 【0077】

50

## ( ゴム組成物の製造方法 )

本発明のゴム組成物の製造方法は特に限定されず、前記各成分を均一に混合すればよい。均一に混合する方法としては、例えばニーダールダー、ブラベンダー、バンバリーミキサー、インターナルミキサー等の接線式もしくは嚙合式の密閉式混練機、単軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、ローラーなどが挙げられ、通常70～270の温度範囲で行うことができる。

## 【0078】

## [ タイヤ ]

本発明のタイヤは、前記ゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤである。そのため、加工性、耐摩耗性、転がり抵抗性能が良好である。本発明のゴム組成物は、タイヤの各種部材に使用することができるが、特に乗用車用、トラックバス用、自動二輪車、産業車両用のタイヤトレッドとして好適に使用することができる。

なお、本発明のタイヤには、本発明のゴム組成物を架橋した架橋物を用いてもよい。本発明のゴム組成物あるいは本発明のゴム組成物からなる架橋物を用いたタイヤは、長期間使用した場合でも耐摩耗性、転がり抵抗性能等の特性を維持することができる。

本発明の被覆重合体粒子を含有するゴム組成物からなるタイヤは、耐摩耗性及び転がり抵抗性能に優れる。

## 【実施例】

## 【0079】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本実施例及び比較例において使用した各成分は以下の通りである。

## 【0080】

## ( 単量体 )

- ・ - フアルネセン：アミリス，インコーポレイティド社製
- ・ ブタジエン：J S R (株) 製
- ・ スチレン：キシダ化学(株) 製
- ・ メタクリル酸：和光純薬工業(株) 製
- ・ グリシジルメタクリレート：東京化成工業(株) 製
- ・ 2 - ヒドロキシブチルメタクリレート：商品名「ライトエステルH O B ( N )」、共栄社化学(株) 製

## ( 乳化剤 )

- ・ ラウリル硫酸ナトリウム：商品名「シノリン100」、新日本理化(株) 製

## ( 重合開始剤 )

- ・ クメンヒドロパーオキシド：商品名「パークミルH - 80」、日油(株) 製

## ( 重合停止剤 )

- ・ ヒドロキノン：東京化成工業(株) 製

## ( 還元剤 )

- ・ 硫酸鉄(II)(7水和物)：和光純薬工業(株) 製

- ・ ロンガリット：和光純薬工業(株) 製

## ( 添加剤 )

- ・ エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム：関東化学(株) 製

## ( 増粘抑制剤 )

- ・ 塩化ナトリウム：和光純薬工業(株) 製

## ( 溶媒 )

- ・ イオン交換水：電気伝導率  $0.08 \times 10^{-4} \text{ S / m}$  以下のイオン交換水

- ・ トルエン：和光純薬工業(株) 製

## ( 老化防止剤 )

- ・ K - 840：中京油脂(株) 製

## ( 塩析用添加剤 )

- ・ 塩析用添加剤

10

20

30

40

50

- ・塩化カリウム：和光純薬工業（株）製  
（染色剤）
- ・四酸化オスミウム：日新EM（株）製

## 【0081】

実施例及び比較例において、各種分析条件は以下に示す方法に従って行った。

## [単量体転化率]

重合開始から1時間毎にサンプリングした乳化液（1ml）をアセトン（20ml）に滴下することで、被覆重合体粒子又は重合体粒子を沈降させた。該粒子の沈降後、上澄み液を除去した後、得られた固形分を質量変化がなくなるまで、真空乾燥機（角型真空定温乾燥器 型式：DP23、ヤマト科学（株）製）を用いて0.1kPa、60 の条件にて真空乾燥を行った。

サンプリングした乳化液の質量、乳化重合開始時点の単量体の濃度、乾燥後の固形分の質量から単量体転化率（%）を算出した。

## 【0082】

## [乳化液中の平均分散粒子径]

工程2において後述する単量体混合物（iii）を添加後、重合停止剤添加前にサンプリングした乳化液（0.1ml）とイオン交換水（10ml）の混合液を動的光散乱測定装置（装置名：FPAR-1000、大塚電子（株）製）を用いて粒子の粒度分布を体積基準で測定し、メディアン径を平均分散粒子径として測定した。

なお、比較例3及び4においては、単量体混合物（ii）添加後、重合停止剤添加前に乳化液のサンプリングを行った。

## 【0083】

## [平均粒子径]

ポリメタクリル酸メチルの乳化液（固形分濃度40%）100質量部に対して、重合停止剤添加後の被覆重合体粒子又は重合体粒子の乳化液6.8質量部を混合し、-15 で凍結させることで共析を行った。得られた固形物を200 、1分の条件にてプレス成形することで、樹脂シートを得た。該シートを四酸化オスミウムで染色後、透過電子顕微鏡（装置名：透過電子顕微鏡HT7700、（株）日立ハイテクノロジーズ製）で観察することで得られる粒子像のうち、100個の粒子径から数平均値として被覆重合体粒子又は重合体粒子の平均粒子径を得た。

## [平均厚み]

粒子（x）の平均粒子径を、上記被覆重合体粒子又は重合体粒子の乳化液に代えて粒子（x）の乳化液を用いた以外は上記と同様の方法にて測定し、上記で測定した被覆重合体粒子の平均粒子径との差から平均厚みを得た。

## 【0084】

## [トルエン膨潤指数]

固形分濃度1質量%程度になるように、トルエンに浸漬させた被覆重合体粒子又は重合体粒子を24時間振とうさせてトルエン膨潤体を含むトルエン溶液を得た。上記膨潤体を含むトルエン溶液を遠心分離機（装置名：hymac CR 22GII、日立工機（株）製）を用いて20,000rpmで1時間処理し、固液分離した。次いで、膨潤体を含む固層を取り出し質量（ ）を測定した後、膨潤体の質量変化がなくなるまで上記真空乾燥機を用いて0.1kPa、60 の条件にて真空乾燥を行い、トルエン膨潤体の乾燥前の質量（ ）と乾燥後の質量（ ）との比からトルエン膨潤指数（ / ）を算出した。

## 【0085】

実施例及び比較例で得られたゴム組成物について、以下の方法により評価した。

## [加工性]

JIS K6300に準拠し、加硫前のゴム組成物のムーニー粘度（ML1+4）を100 で測定し、その逆数をゴム組成物の加工性の指標とした。表4における各数値は、比較例1の値を100とした際の相対値である。数値が大きいほど加工性が良好である。

## 【0086】

10

20

30

40

50

## [ 耐摩耗性 ]

後述する手法にて作製した加硫シートを用いて、J I S K 6 2 6 4 に準拠して、1 0 N 荷重下、摩耗距離 4 0 m での D I N 摩耗量を測定し、D I N 摩耗量の逆数 ( 1 / D I N 摩耗量 ) を耐摩耗性の指標とした。表 4 における各数値は、比較例 1 の値を 1 0 0 とした際の相対値である。数値が大きいほど摩耗量が少なく耐摩耗性が良好であることを示す。

## 【 0 0 8 7 】

## [ 転がり抵抗性能 ]

後述する手法にて作製した加硫シートから縦 4 0 m m × 横 7 m m の試験片を切り出し、G A B O 社製動的粘弾性測定装置を用いて、測定温度 6 0 、周波数 1 0 H z 、静的歪み 1 0 % 、動的歪み 2 % の条件で、 $\tan \delta$  を測定し、その逆数 ( 1 /  $\tan \delta$  ) を転がり抵抗性能の指標とした。表 4 における各数値は、比較例 1 の値を 1 0 0 とした際の相対値である。数値が大きいほど転がり抵抗性能が良好であることを示す。

10

## 【 0 0 8 8 】

## 実施例 1

## ( 開始剤乳化液の調製 )

重合開始剤であるクメンヒドロパーオキシド 3 . 4 5 g 、乳化剤であるラウリル硫酸ナトリウム 3 . 7 5 g 、イオン交換水 1 5 0 g からなる乳化液に脱酸素処理を行い、開始剤乳化液を得た。

## ( 被覆重合体粒子 ( 1 - 1 ) の製造 )

## ( 工程 1 )

乾燥させた 0 . 5 L の耐重合槽にイオン交換水 2 0 0 g 、ラウリル硫酸ナトリウム 5 g 、硫酸鉄 ( II ) ( 7 水和物 ) 0 . 0 3 2 g 、エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム 0 . 0 2 g 、塩化ナトリウム 0 . 2 g を添加した後、3 0 分間窒素ガスにてバブリングすることで脱酸素処理を行い、水溶液を得た。

20

該水溶液を 6 0 に昇温した後、表 1 に示す単量体混合物 ( ii ) を脱酸素処理した後、添加した。次いで、上記開始剤乳化液を 0 . 0 2 m l / 分の速度で連続的に添加することで重合を開始し、粒子 ( x ) の乳化液を得た。

## ( 工程 2 )

上記方法にて算出した総単量体転化率が 9 5 質量 % を超えたことを確認した時点で、上記工程 1 で得られた乳化液に上記開始剤乳化液を 0 . 0 2 m l / 分の速度でフィードしながら表 1 に示す単量体混合物 ( iii ) を脱酸素処理した後、1 . 7 m l / 分の速度で連続的に添加した。

30

単量体混合物 ( iii ) の添加後、上記方法にて算出した総単量体転化率が 9 5 質量 % を超えたことを確認した時点で、開始剤乳化液の添加を停止させ、重合停止剤であるヒドロキノンの脱酸素水溶液を添加した。重合槽を 2 5 まで冷却して、本発明の被覆重合体粒子の乳化液を取り出した。

なお、重合開始から重合停止剤添加までの重合時間は 1 0 時間であった。

該乳化液に老化防止剤として K - 8 4 0 を 0 . 5 g 添加した後、5 質量 % 塩化カリウム水溶液 2 0 0 m l を混合することで、塩析による被覆重合体粒子の回収を行った後、真空乾燥機で 0 . 1 k P a 、6 0 にて重量変化がなくなるまで乾燥を行い、被覆重合体粒子 ( 1 - 1 ) を得た。得られた被覆重合体粒子について、上記方法により分析した。結果を表 4 に示す。

40

## 【 0 0 8 9 】

## ( ゴム組成物の製造 )

表 3 に示す配合割合 ( 質量部 ) にしたがって、ゴム成分 ( X ) 、フィラー ( Y ) 、シランカップリング剤、加硫助剤、老化防止剤、並びにその他の成分として T D A E 及びワックスを、それぞれ密閉式パンバリーミキサーに投入して開始温度 5 0 、樹脂温度が 1 5 0 となるように 6 分間混練した後、ミキサー外に取り出して室温まで冷却した。次いで、この混合物を再度パンバリーミキサーに入れ、架橋剤 ( 硫黄 ) 及び加硫促進剤を加えて 1 0 0 で 7 5 秒間混練することでゴム組成物 9 5 0 g を得た。

50

得られたゴム組成物をプレス成形（160、25分）して加硫シート（厚み2mm）を作製し、上記方法に基づき評価した。結果を表4に示す。

【0090】

実施例2～6

（被覆重合体粒子（1-2）～（1-6）及びゴム組成物の製造）

表1に示す単量体混合物を使用して、実施例1と同様にして被覆重合体粒子（1-2）～（1-6）を得た後、表3に示す配合割合（質量部）にしたがって、実施例1と同様にしてゴム組成物を得た。得られた各被覆重合体粒子及びゴム組成物について、上記方法により評価した。結果を表4に示す。

【0091】

実施例7

（開始剤乳化液の調製）

実施例1の開始剤乳化液の調製と同様にして開始剤乳化液を得た。

（被覆重合体粒子（1-7）の製造）

（工程1-1）

乾燥させた0.5Lの耐圧重合槽にイオン交換水200g、ラウリル硫酸ナトリウム5g、硫酸鉄(II)（7水和物）0.032g、エチレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム0.02g、塩化ナトリウム0.2gを添加した後、30分間窒素ガスにてバブリングすることで脱酸素処理を行い、水溶液を得た。

該水溶液を60に昇温した後、表1に示す単量体混合物（i）を脱酸素処理した後、添加した。次いで、上記開始剤乳化液を0.02ml/分の速度で連続的に添加することで重合を開始し、粒子（x'）の乳化液を得た。

（工程1-2）

上記方法にて算出した総単量体転化率が95質量%を超えたことを確認した後、上記工程1-1で得られた乳化液に上記開始剤乳化液を0.02ml/分の速度でフィードしながら表1に示す単量体混合物（ii）を脱酸素処理した後、1.7ml/分の速度で連続的に添加し、粒子（x）の乳化液を得た。

（工程2）

単量体混合物（ii）の添加後、上記方法にて算出した総単量体転化率が95質量%を超えたことを確認した時点で、表1に示す単量体混合物（iii）を脱酸素処理した後、1.7ml/分の速度で連続的に添加した。

単量体混合物（iii）の添加後、上記方法にて算出した総単量体転化率が95質量%を超えたことを確認した時点で、開始剤乳化液の添加を停止させ、重合停止剤であるヒドロキノンの脱酸素水溶液を添加した。その後、重合槽を25まで冷却して、本発明の被覆重合体粒子の乳化液を取り出した。

なお、重合開始から重合停止剤添加までの重合時間は10時間であった。

該乳化液に老化防止剤としてK-840を0.5g添加した後、5質量%塩化カリウム水溶液200mlを混合することで、塩析による被覆重合体粒子の回収を行った後、真空乾燥機で0.1kPa、60にて重量変化がなくなるまで乾燥を行い、被覆重合体粒子（1-7）を得た。得られた被覆重合体粒子について、上記方法により分析した。結果を表4に示す。

（ゴム組成物の製造）

表3に示す配合割合（質量部）にしたがって、実施例1と同様にしてゴム組成物を得た。得られたゴム組成物について、上記方法により評価した。結果を表4に示す。

【0092】

実施例8～10

（被覆重合体粒子（1-8）～（1-10）及びゴム組成物の製造）

表1に示す単量体混合物を使用して、実施例7と同様にして被覆重合体粒子（1-8）～（1-10）を得た後、表3に示す配合割合（質量部）にしたがって、実施例1と同様にしてゴム組成物を得た。得られた各被覆重合体粒子及びゴム組成物について、上記方法

10

20

30

40

50

により評価した。結果を表4に示す。

【0093】

【表1】

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
被覆重合体粒子		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
単量体混合物(i) (g)	ファルネセン	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10
	β-ファルネセン	70	70	70	35	22.75	22.75	31.5	20.475	20.475	20.475
単量体混合物(ii) (g)	単量体(a)	0	0	0	0	24.5	24.5	0	22.05	22.05	22.05
	共役ジエン	28.44	29.25	28.42	28.44	14.22	11.376	12.72	12.72	13.125	25.44
単量体混合物(iii) (g)	β-ファルネセン	0	0	0	0	14.22	11.376	12.72	12.72	13.125	0
	ブタジエン	0	0	0	0	0	5.688	0	0	0	0
	スチレン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	メタクリル酸	0	0.75	0	0	0	0	0	0	0.75	0
単量体混合物(b)	グリンジル	1.56	0	0	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	0	1.56
	メタクリレート	0	0	1.58	0	0	0	0	0	0	0
2-ヒドロキシブチル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
メタクリレート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
重合温度(°C)		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
単量体転化率(%)		95	95	95	97	95	95	96	96	95	97
製造時の乳化液中の平均分散粒子径(nm)		58.9	62.5	77.6	57.3	60.5	61.2	56.6	55.4	56.8	59.6

10

20

30

40

【0094】

比較例1及び2

(被覆重合体粒子(2-1)及び(2-2)の製造)

表2に示す単量体混合物を使用して、実施例1と同様にして被覆重合体粒子(2-1)及び(2-2)を得た。得られた各被覆重合体粒子について、上記方法により分析した。結果を表4に示す。

(ゴム組成物の製造)

50

表3に示す配合割合(質量部)にしたがって、実施例1と同様にしてゴム組成物を得た。得られた各ゴム組成物について、上記方法により評価した。結果を表4に示す。

【0095】

比較例3及び4

(開始剤乳化液の調製)

実施例1の開始剤乳化液の調製と同様にして開始剤乳化液を得た。

(重合体粒子(2-3)及び(2-4)の製造)

乾燥させた0.5Lの耐圧重合槽にイオン交換水200g、ラウリル硫酸ナトリウム5g、硫酸鉄(II)(7水和物)0.032g、エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム0.02g、塩化ナトリウム0.2gを添加した後、30分間窒素ガスにてバブリングすることで脱酸素処理を行い、水溶液を得た。

10

該水溶液を60に昇温した後、表2に示す単量体混合物(ii)を脱酸素処理した後、添加した。次いで、上記開始剤乳化液を0.02ml/分の速度で連続的に添加することで重合を開始させた。上記方法にて算出した総単量体転化率が95質量%を超えたことを確認した時点で、開始剤乳化液の添加を停止させ、重合停止剤であるヒドロキノンの脱酸素水溶液を添加した。その後、重合槽を25まで冷却して、重合体粒子の乳化液を取り出した。

なお、重合開始から重合停止剤添加までの重合時間は10時間であった。

乳化液に老化防止剤としてK-840を0.5g添加した後、2質量%塩化カリウム水溶液200mlを混合することで、塩析による重合体粒子の取り出しを行った。得られた重合体粒子は、真空乾燥機で0.1kPa、60にて重量変化がなくなるまで乾燥を行い、重合体粒子(2-3)及び(2-4)を得た。得られた各重合体粒子について、上記方法により分析した。結果を表4に示す。

20

(ゴム組成物の製造)

表3に示す配合割合(質量部)にしたがって、実施例1と同様にしてゴム組成物を得た。得られた各ゴム組成物について、上記方法により評価した。結果を表4に示す。

【0096】

【表2】

表2

比較例		1	2	3	4	
被覆重合体粒子又は重合体粒子		2-1	2-2	2-3	2-4	
単量体混合物(ii) (g)	ファルネセン	$\beta$ -ファルネセン	0	0	94.8	86.2
	単量体(a)	ブタジエン	70	70	0	0
		グリシジルメタクリレート	0	0	5.2	13.8
単量体混合物(iii) (g)	共役ジエン	$\beta$ -ファルネセン	0	28.44	0	0
		ブタジエン	28.44	0	0	0
	単量体(b)	グリシジルメタクリレート	1.56	1.56	0	0
重合温度(°C)		60	60	60	60	
単量体転化率(%)		95	96	96	97	
製造時の乳化液中の平均分散粒子径(nm)		64.1	65.8	56.6	59.5	

30

40

【0097】

【表 3】

表3

		実施例										比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	
配合割合（質量部）	ゴム成分（X）	スチレン-ブタジエン共重合体	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
		ポリブタジエン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	被覆重合体粒子 又は 重合体粒子	1-1	5													
		1-2		5												
		1-3			5											
		1-4				5										
		1-5					5									
		1-6						5								
		1-7							5							
		1-8								5						
		1-9									5					
		1-10										5				
		2-1											5			
		2-2												5		
		2-3													5	
2-4														5		
フィラー（Y）	シリカ	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
シランカップリング剤		4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8		
架橋剤																
加硫促進剤	硫黄	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	(1)	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		
	(2)	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		
加硫助剤	(3)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
	ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
その他の成分	老化防止剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
	TDAE	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 8 】

表 3 中の各成分は以下の通りである。

## 〔 ゴム成分（X） 〕

スチレン - ブタジエン共重合体：末端水酸基変性物、Mw：50万、スチレン含量23質量%、ビニル含量54質量%

ポリブタジエン：「BR01」（JSR（株）製、Mw：55万、シス体含量95質量%）

## 〔 フィラー（Y） 〕

シリカ：「ULTRASIL7000GR」（エポニックジャパン（株）製）

カーボンブラック：ダイヤブラックN234（三菱化学（株）製）

## 〔 シランカップリング剤 〕

シランカップリング剤：Si75（エポニックジャパン（株）製）

## 〔 架橋剤 〕

硫黄：金華印微粉硫黄200mesh（鶴見化学工業（株）製）

## 〔 加硫促進剤 〕

加硫促進剤（1）：サンセラ-NSG（三新化学工業（株）製）

加硫促進剤（2）：ノクセラ-D（大内新興化学工業（株）製）

加硫促進剤（3）：ノクセラ-M-P（大内新興化学工業（株）製）

〔加硫助剤〕

ステアリン酸：ルナック S - 20（花王（株）製）

亜鉛華：酸化亜鉛（堺化学工業（株）製）

〔その他の成分〕

老化防止剤：ノクラック 6 C（大内新興化学工業（株）製）

TDAE：Viva Tec 500（H & R社製）

ワックス：サンタイト S（精工化学（株）製）

【0099】

【表 4】

表4	実施例										比較例										実施例									
	被覆重合体粒子又は重合体粒子										重合体(A)										重合体(B)									
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
重合体(A)	β-フェアルネセン										β-フェアルネセン										β-フェアルネセン									
	70 (100)	70 (100)	70 (100)	35 (50)	22.75 (32.5)	22.75 (32.5)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
重合体(A) *1	ブタジエン										ブタジエン										ブタジエン									
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
重合体(B) *1	スチレン										スチレン										スチレン									
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
最外被膜 (質量%)	グリンジル メタクリレート										グリンジル メタクリレート										グリンジル メタクリレート									
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
最外被膜 (質量%)	β-フェアルネセン										β-フェアルネセン										β-フェアルネセン									
	28.44 (94.80)	29.25 (97.50)	28.42 (94.73)	28.44 (94.80)	14.22 (44.07)	11.376 (37.92)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
最外被膜 (質量%)	ブタジエン										ブタジエン										ブタジエン									
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
最外被膜 (質量%)	スチレン										スチレン										スチレン									
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
最外被膜 (質量%)	メタクリル酸										メタクリル酸										メタクリル酸									
	0	0.75 (2.50)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
最外被膜 (質量%)	グリンジル メタクリレート										グリンジル メタクリレート										グリンジル メタクリレート									
	1.56 (5.20)	0	0	1.56 (5.20)	1.56 (5.20)	1.56 (5.20)	1.56 (5.20)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
最外被膜 (質量%)	2-ヒドロキシプロピル メタクリレート										2-ヒドロキシプロピル メタクリレート										2-ヒドロキシプロピル メタクリレート									
	0	0	1.58 (5.27)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
評価	平均粒子径 (nm) *2										平均粒子径 (nm) *2										平均粒子径 (nm) *2									
	61.1	63.8	74.9	60.4	64.4	63.5	63.8	66.4	60.8	57.8	63.5	63.8	66.4	60.8	57.7	58.3	57.1	63.5	63.8	66.4	60.8	57.7	58.3	57.1	60.1	60.1	60.0			
評価	粒子(x)の平均粒子径 (nm)										粒子(x)の平均粒子径 (nm)										粒子(x)の平均粒子径 (nm)									
	55.0	57.1	65.9	52.8	57.1	55.8	57.8	60.8	57.7	58.3	57.1	55.8	57.8	60.8	57.7	58.3	57.1	55.8	57.8	60.8	57.7	58.3	57.1	55.0	55.0	55.0	54.5			
評価	最外被膜の平均厚み (nm)										最外被膜の平均厚み (nm)										最外被膜の平均厚み (nm)									
	6.1	6.7	9.0	7.6	7.3	7.7	6.0	5.6	-	-	6.0	5.6	5.6	-	-	6.2	7.0	5.1	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5			
評価	比[粒子(x)/平均厚み] *3										比[粒子(x)/平均厚み] *3										比[粒子(x)/平均厚み] *3									
	9.0	8.5	7.3	6.9	7.8	7.2	9.6	10.9	-	-	9.6	10.9	10.9	10.9	-	-	8.2	7.1	10.8	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9			
評価	トルエン膨潤指数										トルエン膨潤指数										トルエン膨潤指数									
	13	20	19	10	10	10	6.9	9.5	23	19	10	6.9	9.5	23	19	10	6.9	9.5	23	19	10	6.9	9.5	23	19	10	13			
評価	加工性										加工性										加工性									
	114	114	112	104	104	102	100	101	112	111	102	100	101	112	111	102	100	101	112	111	102	100	101	112	111	107	109			
評価	耐摩耗性										耐摩耗性										耐摩耗性									
	114	112	113	109	115	110	100	99	109	105	115	100	99	109	105	115	100	99	109	105	115	100	99	109	117	117	114			
評価	転がり抵抗性能										転がり抵抗性能										転がり抵抗性能									
	103	102	100	106	102	103	100	108	103	98	102	100	108	103	98	102	100	108	103	98	102	100	108	103	106	103	110			

【0100】

表4中の各表記は以下の通りである。

\* 1 : 表4中の括弧内の数値は各重合体中における各単量体の含有量(質量%)を示す。

\* 2 : 被覆重合体粒子又は重合体粒子の平均粒子径を示す。

\* 3 : 粒子 ( x ) の平均粒子径と最外被膜の平均厚みとの比を示す。

【 0 1 0 1 】

表 4 より、実施例 1 ~ 1 0 の被覆重合体粒子を用いたゴム組成物は、比較例 1 ~ 4 に比べて優れた転がり抵抗性能を保持しつつ、加工性及び耐摩耗性に優れていることから、転がり抵抗性能と、加工性及び耐摩耗性とを両立していることが分かる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 0 2 】

本発明の被覆重合体粒子は、タイヤ用途において、優れた転がり抵抗性能を保持しつつ、ゴムの加工性低下を抑制し、耐摩耗性を改善できる樹脂改質剤として有用であり、該被覆重合体粒子を含むゴム組成物は、優れた加工性を有し、かつ、優れた耐摩耗性及び転がり抵抗性能を有するタイヤ等のゴム組成物として好適に用いることができる。

## 【国際調査報告】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2016/075087
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08F279/02(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F279/00-279/06, C08F2/44, C08L7/00-21/02  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-511266 A (Amyris Inc.), 16 April 2015 (16.04.2015), & US 2015/0025193 A1 & WO 2013/126129 A1 & AU 2012370447 A & CA 2864663 A1 & CN 104203989 A & MX 2014010058 A & KR 10-2014-0130183 A & HK 1202884 A	1-13
A	JP 9-71620 A (Kuraray Co., Ltd.), 18 March 1997 (18.03.1997), & US 5744547 A & US 6288165 B1 & EP 751153 A1 & DE 69623869 D & DE 69623869 T & CA 2179555 A1	1-13
A	JP 2015-67805 A (Kuraray Co., Ltd., Amyris, Inc.), 13 April 2015 (13.04.2015), (Family: none)	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 November 2016 (08.11.16)		Date of mailing of the international search report 22 November 2016 (22.11.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/075087

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/151067 A1 (Kuraray Co., Ltd., Amyris, Inc.), 10 October 2013 (10.10.2013), & JP 2013-231196 A & JP 5400989 B & US 2015/0057392 A1 & EP 2835383 A1 & CA 2869386 A1 & KR 10-2015-0001745 A & CN 104411734 A & RU 2014140207 A & TW 201345936 A	1-13
A	WO 2013/151068 A1 (Kuraray Co., Ltd., Amyris, Inc.), 10 October 2013 (10.10.2013), & JP 2014-58666 A & JP 5555814 B & US 2015/0057403 A1 & EP 2835386 A1 & CA 2869390 A1 & CN 104350075 A & KR 10-2014-0146091 A & RU 2014140206 A & TW 201402628 A	1-13
A	WO 2013/125496 A1 (Kuraray Co., Ltd., Amyris, Inc.), 29 August 2013 (29.08.2013), & JP 2013-241609 A & JP 5617040 B & US 2015/0051332 A1 & EP 2818507 A1 & CA 2865378 A1 & CN 104245818 A & KR 10-2014-0129044 A & RU 2014138498 A & TW 201343795 A	1-13
A	WO 2013/151069 A1 (Kuraray Co., Ltd., Amyris, Inc.), 10 October 2013 (10.10.2013), & JP 2013-237864 A & JP 5555813 B & US 2015/0087763 A1 & EP 2835387 A1 & CA 2869393 A1 & CN 104364280 A & KR 10-2015-0001746 A & RU 2014140208 A & TW 201402629 A	1-13
A	JP 2012-514079 A (Fina Technology, Inc.), 21 June 2012 (21.06.2012), & US 2010/0168334 A1 & US 2012/0157647 A1 & WO 2010/078099 A1 & TW 201035228 A & CN 102264837 A & KR 10-2011-0110135 A & EA 201170853 A	1-13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 7 5 0 8 7													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F279/02(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F279/00-279/06, C08F2/44, C08L7/00-21/02															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2016年														
日本国実用新案登録公報	1996-2016年														
日本国登録実用新案公報	1994-2016年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A	JP 2015-511266 A (アムイリス, インコーポレイテッド) 2015.04.16 & US 2015/0025193 A1 & WO 2013/126129 A1 & AU 2012370447 A & CA 2864663 A1 & CN 104203989 A & MX 2014010058 A & KR 10-2014-0130183 A & HK 1202884 A	1-13													
A	JP 9-71620 A (株式会社クラレ) 1997.03.18 & US 5744547 A & US 6288165 B1 & EP 751153 A1 & DE 69623869 D & DE 69623869 T & CA 2179555 A1	1-13													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献														
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 08.11.2016		国際調査報告の発送日 22.11.2016													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 内田 靖恵	4 J 9 5 5 3												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2016/075087
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-67805 A (株式会社クラレ, アミリス, インコーポレイテ ィド) 2015.04.13 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2013/151067 A1 (株式会社クラレ, アミリス, インコーポレイ ティド) 2013.10.10 & JP 2013-231196 A & JP 5400989 B & US 2015/0057392 A1 & EP 2835383 A1 & CA 2869386 A1 & KR 10-2015-0001745 A & CN 104411734 A & RU 2014140207 A & TW 201345936 A	1-13
A	WO 2013/151068 A1 (株式会社クラレ, アミリス, インコーポレイ ティド) 2013.10.10 & JP 2014-58666 A & JP 5555814 B & US 2015/0057403 A1 & EP 2835386 A1 & CA 2869390 A1 & CN 104350075 A & KR 10-2014-0146091 A & RU 2014140206 A & TW 201402628 A	1-13
A	WO 2013/125496 A1 (株式会社クラレ, アミリス, インコーポレイ ティド) 2013.08.29 & JP 2013-241609 A & JP 5617040 B & US 2015/0051332 A1 & EP 2818507 A1 & CA 2865378 A1 & CN 104245818 A & KR 10-2014-0129044 A & RU 2014138498 A & TW 201343795 A	1-13
A	WO 2013/151069 A1 (株式会社クラレ, アミリス, インコーポレイ ティド) 2013.10.10 & JP 2013-237864 A & JP 5555813 B & US 2015/0087763 A1 & EP 2835387 A1 & CA 2869393 A1 & CN 104364280 A & KR 10-2015-0001746 A & RU 2014140208 A & TW 201402629 A	1-13
A	JP 2012-514079 A (ファイナ・テクノロジー・インコーポレーテツド) 2012.06.21 & US 2010/0168334 A1 & US 2012/0157647 A1 & WO 2010/078099 A1 & TW 201035228 A & CN 102264837 A & KR 10-2011-0110135 A & EA 201170853 A	1-13

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A**

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 梅田 康成  
 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 香田 大輔  
 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 神原 浩  
 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 久保 敬次  
 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 社地 賢治  
 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内

F ターム (参考) 3D131 AA01 AA02 BA05 BA12 BA18 BB01 BB03 BB04 BB06 BC02  
 BC33 BC51  
 4J002 AC011 AC031 AC032 AC061 AC081 BN143 DA037 DJ016 FD016 FD017  
 GN01  
 4J011 AA05 BB07 BB08 BB09 PA76 PC06 PC09  
 4J026 AA16 AA17 AA43 AA45 AA50 AA67 AA68 BA05 BA25 BA27  
 BA30 BA32 BA43 BA45 BA46 BB02 DA04 DA07 DA15 DA16  
 DB04 DB08 DB15 DB16 DB24 FA04 FA07 GA01

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。