

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年1月10日 (10.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/004675 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01) C08J 9/06 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063607
- (22) 国際出願日: 2007年7月6日 (06.07.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-186776 2006年7月6日 (06.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大田 俊行 (OTA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE USING THE SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

(57) Abstract: Disclosed is a rubber composition which is improved in low fuel consumption property and reinforcing property with fillers, while maintaining wear resistance and DRY performance. The rubber composition also exhibits excellent on-ice performance and WET performance. Also disclosed is a pneumatic tire which uses such a rubber composition for a tread. Specifically disclosed is a rubber composition characterized by containing a rubber component (A) containing a terminally modified conjugated diene polymer, an inorganic compound powder (B) represented by the general formula (I) below, and a filler (C). $M_xSiO_2 \cdot yH_2O$ (I) [In the formula, M represents an oxide or hydroxide of at least one metal selected from Al, Mg, Ti and Ca, and x and y respectively represent an integer of 0-10.]

(57) 要約: 低燃費性及び充填剤との補強性を高めると共に、耐摩耗性及びDRY性能を維持し、優れた氷上性能及びWET性能を有するゴム組成物及び該ゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤを提供する。(A)末端変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分、下記一般式(I)で表される(B)無機化合物粉体及び(C)充填剤を含むことを特徴とするゴム組成物である。 $M \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O \cdots (I)$ [式中、Mは、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物であり、x、yは共に0~10の整数である。]

WO 2008/004675 A1

明 細 書

ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

技術分野

- [0001] 本発明は、ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに関し、より詳しくは、低ヒステリシス性(低燃費性)及び充填剤との補強性を高めると共に、乾燥路面上でのタイヤの制動・駆動性能(DRY性能)及び耐摩耗性を維持し、優れた冰雪路面でのタイヤの制動・駆動性能(氷上性能)及び雨天路面上におけるタイヤの制動・駆動性能(WET性能)を有するゴム組成物及び該ゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤに関するものである。

背景技術

- [0002] スパイクタイヤが規制されて以来、冰雪路面上でのタイヤの制動・駆動性能(以下、氷上性能という。)を向上させるため、特にタイヤのトレッドについての研究が盛んに行われている。冰雪路面においては冰雪路面とタイヤとの摩擦熱等により水膜が発生し易く、その水膜はタイヤと冰雪路面との間の摩擦係数を低下させる。このため、タイヤにおける氷上性能を向上させるためには、タイヤのトレッドの水膜除去能やエッジ効果及びスパイク効果を改良することが必要である。

タイヤのトレッドに水膜除去能を持たせるには、タイヤの路面にマイクロな排水溝(深さ、幅共に100 μ m程度)を多数設け、このマイクロな排水溝により水膜を排除し、タイヤの冰雪路面上での摩擦係数を大きくする。しかし、この場合、タイヤの使用初期における氷上性能を向上させることはできるものの、タイヤの摩耗に伴い、徐々に氷上性能が低下してしまうという問題がある。そこで、タイヤが摩耗しても氷上性能が低下しないようにするため、マイクロな水膜除去効果を狙ってトレッド内に気泡を形成しておくことが考えられ、この気泡には球状のものに加えて有機繊維樹脂による筒状のものが考えられている。

また、上記の有機繊維についても微粒子を含有させ、より引っ掻き効果を加味させることにより冰雪路面上での摩擦係数を更に大きくすることが提案されている(例えば、特許文献1、及び特許文献2を参照)。

これらの方法によって氷上性能は大幅に改善されてきているが、耐摩耗性の観点からみると未発泡のゴムに対しては劣るということはどうしても免れることができない大きな問題点でもある。

[0003] また、トレッドに用いられるゴム成分としては、ガラス転移温度が -60°C 以下の天然ゴムや高シスポリブタジエン等が用いられる。特に、高シスポリブタジエンはガラス転移温度が低く、ゴム成分中の高シスポリブタジエンの比率を増やすことによって氷上性能は向上するが、それに伴ってDRY性能が低下する。氷上性能の向上を図ると、トレッドのブロック剛性が低下しDRY性能・WET性能(乾路面上・雨天路面上におけるタイヤの制動・駆動性能)が低下してしまう傾向にあるという問題がある。

また、トレッドに用いられる充填剤成分としては、カーボン及びシリカが主に用いられ、上記WET性能の改良が可能な充填剤としてシリカが用いられている。しかしながら、シリカと高シスポリブタジエンを混合した場合、作業性が悪く、カーボンブラックのように組成物の力学的性能を高めことは難しいという問題がある。

[0004] 最近、低ヒステリシス性(低燃費性)及び充填剤との補強性を改良するために、シリカやカーボンブラックを充填剤とするゴム組成物に使用する変性ゴムの技術開発が数多くなされてきた。その中でも特に、有機リチウム化合物を用いたアニオン重合で得られるジエン系重合体の重合活性末端を充填剤と相互作用をするアルコキシシラン誘導体で変性する方法が有効なものとして提案されている。(例えば、特許文献3参照)

しかし、これらの多くは重合体末端のリビング性が容易に確保できるポリマーへの適用であり、スタッドレスタイヤ用トレッドゴムに特に重要なシス-1,4-ポリブタジエンについての変性改良は少なく、また、シリカやカーボンブラックを配合したゴム組成物における変性効果は必ずしも十分なものは得られていない。特にシス-1,4-ポリブタジエンについては、カーボンブラック配合ゴムにおける変性効果は殆ど得られていないのが実状である。

一方、希土類触媒を用いて得られたシス含量の高い共役ジエン重合体の活性末端とアルコキシシラン化合物とを反応させることにより、シラン変性された共役ジエン重合体を得る試みもあるが、この方法によれば、コールドフローの改良効果は大きい

ものの、シラン変性によるムーニーの上昇は多くの場合で著しく、また単離された共重合体中には可視的サイズのゲルが生成する 경우가多く、加工性・物性の観点からは未だ改良の余地が残されていた。

本出願人は、上記活性末端を有する重合体にヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応後、続いて特定の化合物で第2次反応させることで上記問題点を改善できることを提案した(例えば、特許文献4参照)。

- [0005] 特許文献1:特開2003-201371号公報
 特許文献2:特開2001-233993号公報
 特許文献3:WO02/02356パンフレット
 特許文献4:WO03/046020パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

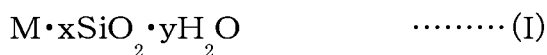
- [0006] 本発明は、このような状況下で、低燃費性及び充填剤との補強性を高めると共に、耐摩耗性及びDRY性能を維持し、優れた氷上性能及びWET性能を有するゴム組成物及び該ゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ゴム成分として特定の末端変性共役ジエン系重合体、と特定の無機化合物粉体及び充填剤を含む組成物により、ゴムの硬さの温度依存性を少なくすることによりその目的を達成し得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち本発明は、

- (1) (A) 末端変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分、下記一般式(I)で表される(B)無機化合物粉体及び(C)充填剤を含むことを特徴とするゴム組成物、

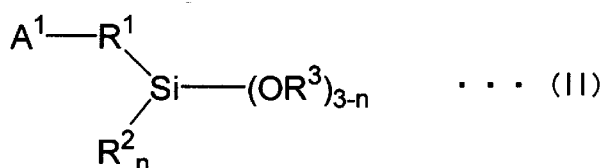


[式中、Mは、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物であり、x、yは共に0~10の整数である。]

- (2) 前記末端変性共役ジエン系重合体が、1, 3-ブタジエンを主体とする共役ジ

エン系モノマーを重合して得られ、主鎖の共役ジエン部分におけるシス-1, 4-結合の含量が75モル%以上であり、活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端と、下記一般式(II)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物II及び/またはその部分縮合物とを反応させる工程を含む方法で製造されたものである上記(1)のゴム組成物、

[化1]



[式中、A¹はエポキシ、チオエポキシ、イソシアネート、チオイソシアネート、ケトン、チオケトン、アルデヒド、チオアルデヒド、イミン、アミド、イソシアヌル酸トリヒドロカルビルエステル、カルボン酸エステル、チオカルボン酸エステル、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物及び炭酸ジヒドロカルビルエステルから選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、R¹は単結合又は二価の不活性炭化水素基であり、R²及びR³は、それぞれ独立に炭素数1~20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~18の一価の芳香族炭化水素基を示し、nは0から2の整数であり、OR³が複数ある場合、複数のOR³は同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。]

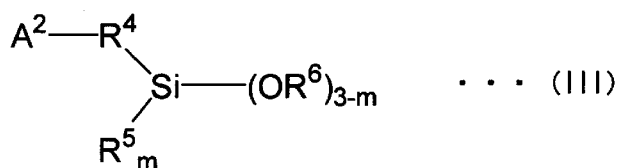
(3) 前記末端変性共役ジエン系重合体が、ヒドロカルビルオキシシラン化合物IIを反応させる第一次変性の後に、縮合促進剤を加えて、導入されたヒドロカルビルオキシシラン化合物残基と未反応のヒドロカルビルオキシシラン化合物との縮合反応を行なう第二次変性工程(a)を含む方法で製造されたものである上記(2)のゴム組成物、

(4) 前記末端変性共役ジエン系重合体が、ヒドロカルビルオキシシラン化合物II及び/又はその部分縮合物を反応させる第一次変性後に、さらにヒドロカルビルオキシシラン化合物を加え、縮合促進剤の存在下で反応させる第二次変性を行う工程(b)を含む方法で製造されたものである上記(2)のゴム組成物。

(5) 前記末端変性共役ジエン系重合体が、前記第二次変性工程(b)に用いるヒドロカルビルオキシシラン化合物として、前記一般式(II)で表されるヒドロカルビルオキシ

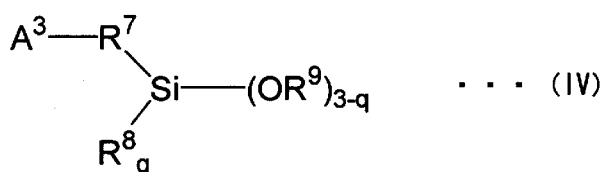
シシラン化合物II及び／又はその部分縮合化合物、下記一般式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物III及び／又はその部分縮合物、並びに下記一般式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物IV及び／またはその部分縮合物の中から選ばれる少なくとも一種を用いて製造されたものである上記(4)のゴム組成物、

[化2]



[式中、A²は、環状三級アミン、非環状三級アミン、ピリジン、スルフィド、マルチスルフィド及びニトリル、環状三級アミンのオニウム塩、非環状三級アミンのオニウム塩、アリル又はベンジルSn結合を有する基、スルフォニル、スルフィニル及びニトリルから選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、R⁴は単結合又は二価の不活性炭化水素基、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に炭素数1~20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~18の一価の芳香族炭化水素基を示し、mは0から2の整数であり、OR⁶が複数ある場合、複数のOR⁶は同一でも異なってもよい。]

[化3]



[式中、A³は、アルコール、チオール、一級アミン及びそのオニウム塩、環状二級アミン及びそのオニウム塩、非環状二級アミン及びそのオニウム塩、R⁷は単結合又は二価の不活性炭化水素基、R⁸及びR⁹は、それぞれ独立に炭素数1~20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~18の一価の芳香族炭化水素基を示し、qは0から2の整数であり、OR⁹が複数ある場合、複数のOR⁹は同一でも異なってもよい。]

(6) 前記末端変性共役ジエン系重合体が、前記縮合促進剤として下記(1)から(3)で表わされる金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種、および水の双方を

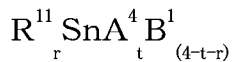
用いて製造されたものである上記(1)～(5)いずれかのゴム組成物、

(1)酸化数2のスズの炭素数3から30のカルボン酸塩



[式中、R¹⁰は、炭素数2から19の有機基であり、複数ある場合は同一でも異なってもよい。]

(2)酸化数4のスズの化合物で次の一般式を満足するもの



[式中、rは1から3の整数、tは1又は2の整数であり、かつt+rは3又は4の整数である。R¹¹は炭素数1から30の脂肪族炭化水素基、B¹はヒドロキシル基またはハロゲンである。A⁴は、(a)炭素数2から30のカルボキシル基、(b)炭素数5から30のα, γ-ジオニル基、(c)炭素数3から30のヒドロカルビルオキシ基、及び(d)炭素数1から20のヒドロカルビル基および/または炭素数1から20のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換(同一でも異なってもよい)されたシロキシ基から選ばれる基であり、A⁴が複数ある場合は同一でも異なってもよい。]

(3)酸化数4のチタン化合物で、次の一般式を満足するもの



[式中、xは2または4の整数である。A⁵は(e)炭素数3から30のヒドロカルビルオキシ基、(f)炭素数1から30のアルキル基及び/又は炭素数1から20のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換されたシロキシ基であり、A⁵が複数ある場合は同一でも異なってもよい。B²は、炭素数5から30のα, γ-ジオニル基である。]

(7) 前記活性末端を有する共役ジエン系重合体が、下記(i)、(ii)、(iii)の各要素それぞれから選ばれる少なくとも一種の化合物を組み合わせる重合触媒を用いて、1, 3-ブタジエンを主体とする共役ジエン系モノマーを重合させることにより製造されたものである上記(1)～(6)いずれかのゴム組成物、

(i) 成分; 周期律表の原子番号57～71にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応物

(ii) 成分; アルモキササンおよび/またはAIR¹²R¹³R¹⁴(式中、R¹²およびR¹³は同一または異なり、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子、R¹⁴は炭素数1～10の炭化

水素基であり、ただし、 R^{14} は上記 R^{12} または R^{13} と同一または異なってもよい)に対応する有機アルミニウム化合物

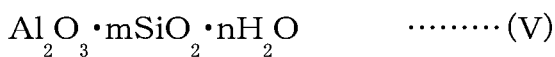
(iii)成分;ルイス酸、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物、及び活性ハロゲンを含む有機化合物ハロゲン含有化合物

(8) 前記末端変性共役ジエン系重合体の変性前に単離した重合体の分子量分布(M_w/M_n)が1.5~3.5、100°Cにおけるムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)が5~50、主鎖の共役ジエン部分におけるシス-1,4-結合含有量が75モル%以上であり、かつ該共役ジエン系重合体を構成する単量体が、実質的に1,3-ブタジエンのみからなる上記(1)~(7)いずれかのゴム組成物、

(9) 前記(A)ゴム成分が、天然ゴムを10~90質量%、及び末端変性共役ジエン系重合体を90~10質量%含む上記(1)~(8)いずれかのゴム組成物、

(10) 前記(A)ゴム成分100質量部に対して、平均粒径が $50\mu m$ 以下の前記(B)無機化合物粉体を5~50質量部含む上記(1)~(9)いずれかのゴム組成物、

(11) (B)前記一般式(I)で表される無機化合物粉体が下記一般式(V)で表される無機化合物粉体である上記(1)~(10)いずれかのゴム組成物、



[式中のmは1~4の整数であり、nは0~4の整数である。]

(12) (B)前記一般式(I)で表される無機化合物粉体が水酸化アルミニウムからなる粉体である上記(1)のゴム組成物、

(13) 前記(C)充填剤がカーボンブラック及び/又はシリカからなる上記(1)~(12)いずれかゴム組成物、

(14) 前記(A)ゴム成分100質量部に対して、カーボンブラックを5~95質量部及びシリカを5~95質量部含む上記(13)のゴム組成物、

(15) さらに、発泡剤を含み、発泡率が3~50%である上記(1)~(14)いずれかのゴム組成物、

(16) (A)ゴム成分100質量部に対して、さらに(D)有機繊維を0.02~20質量部含む上記(1)~(15)いずれかのゴム組成物、

(17) 前記(D)有機繊維に使用される繊維径が0.01~0.1mm、その長さが0.5

～20mmである請求項16に記載のゴム組成物、

(18) 前記(D)有機繊維を構成する素材がポリエチレン及び／又はポリプロピレンからなる結晶性高分子であり、かつ融点が190℃以下である上記(16)又は(17)のゴム組成物、

(19) (1)～(18)いずれかのゴム組成物をトレッドに用いたことを特徴とする空気入りタイヤ、及び

(20) 乗用車用ラジアルタイヤである上記(19)の空気入りタイヤ、を提供するものである。

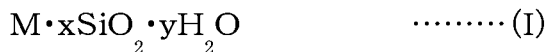
図面の簡単な説明

[0008] [図1]有機繊維を含有するゴム組成物の加硫後の断面概略説明図である。

[図2]有機繊維を含有するゴム組成物の摩耗進行後の断面概略説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 先ず、本発明のゴム組成物は(A)末端変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分、下記一般式(I)で表される(B)無機化合物粉体及び(C)充填剤を含むことを特徴とする。



[式中、Mは、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物であり、x、yは共に0～10の整数である。]

前記末端変性共役ジエン系重合体は、シス-1,4結合含量が75モル%以上の活性末端を有する共役ジエン系重合体の該末端にヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させた後、さらに末端に導入されたヒドロカルビルオキシシラン化合物残基を特定化合物と反応させる。

[0010] シス-1,4結合含量が75モル%以上の活性末端を有する重合体の製造方法については特に制限はなく、溶液重合方法、気相重合方法、バルク重合方法のいずれも用いることができるが、特に溶液重合方法が好ましい。また、重合形式は、回分式及び連続式のいずれでもよい。

重合モノマーとしての共役ジエン化合物としては、例えば1,3-ブタジエン;イソプレン;1,3-ペンタジエン;2,3-ジメチルブタジエン;2-フェニル-1,3-ブタジエ

ン;1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、これらの中で、1, 3-ブタジエンが特に好ましい。

また、これらの共役ジエンモノマーに少量の他の炭化水素モノマーを少量共存させてもよいが、共役ジエンモノマーは、全モノマー中80モル%以上であることが好ましい。

[0011] 前記シス結合が75%の共役ジエン系重合体の中間体の製造方法については特に限定されず公知のものを用いることができるが、重合触媒としては下記(i)、(ii)、(iii)の各成分それぞれから選ばれる少なくとも一種の化合物を組み合わせるものが好ましい。すなわち、

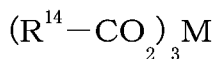
(i) 成分

本発明において、末端活性重合体の重合に用いる触媒系の(i)成分は、周期律表の原子番号57~71の希土類元素を含有する化合物、又はこれらの化合物とルイス塩基との反応物である。ここで、原子番号57~71の希土類元素の中でも、ネオジウム、プラセオジウム、セリウム、ランタン、ガドリニウム等、又はこれらの混合物が好ましく、ネオジウムが特に好ましい。

[0012] 上記希土類元素含有化合物としては、炭化水素溶媒に可溶性塩が好ましく、具体的には、上記希土類元素のカルボン酸塩、アルコキサイド、 β -ジケトン錯体、リン酸塩及び亜リン酸塩が挙げられ、これらの中でも、カルボン酸塩及びリン酸塩が好ましく、カルボン酸塩が特に好ましい。

ここで、炭化水素溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭素数4~10の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の炭素数5~20の飽和脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

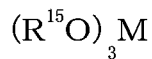
上記希土類元素のカルボン酸塩としては、次の一般式を満足するもの



(式中、 R^{14} は炭素数1~20の炭化水素基で、Mは周期律表の原子番号57~71の

希土類元素である)で表される化合物が挙げられる。ここで、 R^{14} は、飽和又は不飽和でもよく、アルキル基及びアルケニル基が好ましく、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでもよい。また、カルボキシル基は、1級、2級又は3級の炭素原子に結合している。該カルボン酸塩として、具体的には、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ネオデカン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、バーサチック酸[シエル化学(株)製の商品名であって、カルボキシル基が3級炭素原子に結合しているカルボン酸]等の塩が挙げられ、これらの中でも、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、ナフテン酸、バーサチック酸の塩が好ましい。

[0013] 上記希土類元素のアルコキサイドとしては、次の一般式を満足するもの



(式中、 R^{15} は炭素数1~20の炭化水素基で、Mは周期律表の原子番号57~71の希土類元素である)で表される化合物が挙げられる。 $R^{15}O$ で表されるアルコキシ基としては、2-エチルヘキシルアルコキシ基、オレイルアルコキシ基、ステアリルアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルアルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、2-エチルヘキシルアルコキシ基、ベンジルアルコキシ基が好ましい。

[0014] 上記希土類元素の β -ジケトン錯体としては、上記希土類元素のアセチルアセトン錯体、ベンゾイルアセトン錯体、プロピオニトリルアセトン錯体、バレリルアセトン錯体、エチルアセチルアセトン錯体等が挙げられる。これらの中でも、アセチルアセトン錯体、エチルアセチルアセトン錯体が好ましい。

[0015] 上記希土類元素のリン酸塩及び亜リン酸塩としては、上記希土類元素と、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸等との塩が挙げられ、これらの中でも、上記希土類元素と、リン酸

ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸との塩が好ましい。

[0016] 上記希土類元素含有化合物の中でも、ネオジムのリン酸塩、及びネオジムのカルボン酸塩が更に好ましく、特にネオジムの2-エチルヘキサノ酸塩、ネオジムのネオデカン酸塩、ネオジムのパーサチック酸塩等のネオジムの分岐カルボン酸塩が最も好ましい。

[0017] また、(i)成分は、上記希土類元素含有化合物とルイス塩基との反応物でもよい。該反応物は、ルイス塩基によって、希土類元素含有化合物の溶剤への溶解性が向上しており、また、長期間安定に貯蔵することができる。上記希土類元素含有化合物を溶剤に容易に可溶化させるため、また、長期間安定に貯蔵するために用いられるルイス塩基は、希土類元素1モル当り0~30モル、好ましくは1~10モルの割合で、両者の混合物として、又は予め両者を反応させた生成物として用いられる。ここで、ルイス塩基としては、アセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N, N-ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機リン化合物、1価又は2価のアルコールが挙げられる。

以上に述べた(i)成分としての希土類元素含有化合物又はこれらの化合物とルイス塩基との反応物は、1種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0018] (ii)成分

本発明において、末端活性重合体の重合に用いる触媒系の(ii)成分は、有機アルミニウムオキシ化合物及び/又は次の一般式を満足するもの



(式中、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なり、炭素数1~10の炭化水素基又は水素原子で、 R^{18} は炭素数1~10の炭化水素基であり、但し、 R^{18} は上記 R^{16} 又は R^{17} と同一又は異なってもよい)で表される有機アルミニウム化合物である。

[0019] 有機アルミニウムオキシ化合物、所謂アルモキサンとしては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、クロロアルミノ

ミニウム、二塩化エチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム、セスキ臭化エチルアルミニウム、及び二臭化エチルアルミニウムが好ましい。

また、トリエチルアルミニウムと臭素の反応生成物のようなアルキルアルミニウムとハロゲンの反応生成物を用いることもできる。

[0022] 上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成する金属ハロゲン化物としては、塩化ベリリウム、臭化ベリリウム、ヨウ化ベリリウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化カドミウム、臭化カドミウム、ヨウ化カドミウム、塩化水銀、臭化水銀、ヨウ化水銀、塩化マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガン、塩化レニウム、臭化レニウム、ヨウ化レニウム、塩化銅、ヨウ化銅、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩化金、ヨウ化金、臭化金等が挙げられ、これらの中でも、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が好ましく、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が特に好ましい。

[0023] また、上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成するルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコール等が好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、バーサチック酸、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2-エチルヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコール等が挙げられ、これらの中でも、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2-エチルヘキサン酸、バーサチック酸、2-エチルヘキシルアルコール、1-デカノール

ル、ラウリルアルコールが好ましい。

[0024] 上記ルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物1モル当り、0.01～30モル、好ましくは0.5～10モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリマー中に残存する金属を低減することができる。

上記活性ハロゲンを含む有機化合物としては、ベンジルクロライド等が挙げられる。

[0025] 本発明において、共役ジエン系重合体の重合に使用する触媒系の各成分の量又は組成比は、その目的又は必要性に応じて適宜選択される。このうち、(i)成分は、共役ジエン系化合物100gに対し、0.00001～1.0ミリモル用いるのが好ましく、0.0001～0.5ミリモル用いるのが更に好ましい。(i)成分の使用量を上記範囲内によって優れた重合活性が得られ、脱灰工程の必要性がなくなる。

また、(i)成分と(ii)成分の有機アルミニウム化合物の割合は、モル比で、(i)成分:(ii)成分有機のアルミニウム化合物が1:1～1:700、好ましくは1:3～1:500である。

更に、(i)成分と(iii)成分中のハロゲンの割合は、モル比で、1:0.1～1:30、好ましくは1:0.2～1:15、更に好ましくは1:2.0～1:5.0である。

[0026] また、(ii)成分であるアルモキサンのアルミニウムと(i)成分との割合は、モル比で、1:1～700:1、好ましくは3:1～500:1である。これらの触媒量または構成成分比の範囲内にする事で、高活性な触媒として作用し、また、触媒残渣を除去する工程の必要性がなくなるため好ましい。

また、上記の(i)～(iii)成分以外に、重合体の分子量を調節する目的で、水素ガスを共存させて重合反応を行ってもよい。

触媒成分として、上記の(i)成分、(ii)成分、(iii)成分以外に、必要に応じて、1,3-ブタジエン等の共役ジエン化合物を少量、具体的には、(i)成分の化合物1モル当り0～1000モルの割合で用いてもよい。触媒成分としての1,3-ブタジエン等の共役ジエン化合物は必須ではないが、これを併用すると、触媒活性が一段と向上する利点がある。

[0027] 上記触媒の製造は、例えば、溶媒に(i)成分～(iii)成分を溶解させ、さらに必要に応じて、1,3-ブタジエン等の共役ジエン系化合物を反応させる。

その際、各成分の添加順序は、特に限定されず、重合活性の向上、重合開始誘導期間の短縮の観点からは、これら各成分を、予め混合して、反応させ、熟成させることが好ましい。ここで、熟成温度は、0～100℃程度であり、20～80℃が好ましい。0℃未満では、十分に熟成が行われにくく、100℃を超えると、触媒活性の低下や、分子量分布の広がりが起こる場合がある。

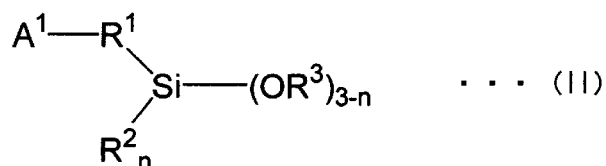
また、熟成時間は、特に制限なく、重合反応槽に添加する前にライン中で接触させることでも熟成でき、通常は、0.5分以上あれば充分であり、数日間は安定である。

この重合においては、触媒、溶媒、モノマーなど、重合に関与する全ての原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物などの反応阻害物質を実質的に除去したものをを用いることが望ましい。

本発明に係わる、第1次変性の反応において、使用する重合体は、少なくとも10%のポリマー鎖がリビング性を有するものが好ましい。

[0028] この第1次変性反応方法において、重合体の活性末端との反応に用いられるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、好ましくは一般式(II)

[化4]



(式中、A¹は(チオ)エポキシ、(チオ)インシアネート、(チオ)ケトン、(チオ)アルデヒド、イミン、アミド、イソシアヌル酸トリエステル、(チオ)カルボン酸ヒドロカルビルエステル、(チオ)カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物及び炭酸ジヒドロカルビルエステルの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、R¹は単結合又は二価の不活性炭化水素基、R²及びR³は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基または炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、nは0～2の整数であり、OR³が複数ある場合、複数のOR³はたがいに同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及び/又はその部分縮合物を用いることができる。

ここで、部分縮合物とは、ヒドロカルビルオキシシラン化合物のSiORの一部(全部ではない)が縮合によりSiOSi結合したものをいう。

[0029] 前記一般式(II)において、 A^1 における官能基の中で、イミンはケチミン、アルジミン、アミジンを包含し、(チオ)カルボン酸エステルは、アクリレートやメタクリレートなどの不飽和カルボン酸エステルを包含する。また、(チオ)カルボン酸の金属塩の金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Sn、Znなどを挙げることができる。

R^1 のうちの二価の不活性化炭化水素基としては、炭素数1~20のアルキレン基を好ましく挙げることができる。このアルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。この直鎖状のアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基などが挙げられる。

[0030] R^2 及び R^3 としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数7~18のアラルキル基などを挙げることができる。ここで、上記アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。

また、該アリール基は、芳香環上に低級アルキル基などの置換基を有していてもよく、その例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。さらに該アラルキル基は、芳香環上に低級アルキル基などの置換基を有していてもよく、その例としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

n は0~2の整数であるが、0が好ましく、また、この分子中には活性プロトン及びオニウム塩を有しないことが必要である。

[0031] この一般式(II)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば(チ

オ)エポキシ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)メチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシラン及びこれらの化合物におけるエポキシ基をチオエポキシ基に置き換えたものを好ましく挙げることができるが、これらの中で、特に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシルトリメトキシシランが好適である。

[0032] また、イミン基含有ヒドロカルビルオキシシアン化合物として、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物などを好ましく挙げることができるが、これらの中で特に、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンが好適である。

[0033] さらに、その他のヒドロカルビルオキシ化合物として、以下のものを挙げることができる。すなわち、イミン(アミジン)基含有化合物としては、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリンなどが挙げることができるが、これらの中で、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、1-[3-(トリ

エトキシシリル)プロピル]-4, 5-ジヒドロイミダゾール及び1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4, 5-ジヒドロイミダゾールを好ましく挙げるができる。また、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4, 5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-イソプロポキシシリルプロピル)-4, 5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-メチルジエトキシシリルプロピル)-4, 5-ジヒドロイミダゾールなどが挙げられ、内、好ましいのはN-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4, 5-ジヒドロイミダゾールである。

[0034] また、カルボン酸エステル基含有化合物としては、3-メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、この内、好ましいのは3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシランである。さらに、イソシアネート基含有化合物としては、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、内、好ましいのは3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランである。また、カルボン酸無水物含有化合物としては、3-トリエトキシシリルプロピルサクシニック無水物、3-トリメトキシシリルプロピルサクシニック無水物、3-メチルジエトキシシリルプロピルサクシニック無水物などが挙げられ、この内、好ましいのは3-トリエトキシシリルプロピルサクシニック無水物である。

これらのヒドロカルビルオキシシラン化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、前記ヒドロカルビルオキシシラン化合物の部分縮合物も用いることができる。

[0035] 上記第1次変性において、活性末端を有する重合体該末端とヒドロカルビルオキシシラン化合物とがまず反応するが、導入された残基は、続いて、(1)多価アルコールのカルボン酸部分エステルと反応させて安定化を行うか、或いは、(2)縮合促進剤の存在下において、残存又は新たに加えられたヒドロカルビルオキシシラン化合物と反応させるかのいずれかの方法が必要とされる。後者の方法(2)としては、さらに下記(2-1)~(2-3)の態様がある。すなわち、(2-1);第1次変性の後、さらにヒドロカルビルオキシシラン化合物及び縮合促進剤

を加えて第2次変性を行なう方法、

(2-2);第1次変性の後、縮合促進剤を加えて、末端に導入されたヒドロカルビルオキシシラン化合物残基と未反応ヒドロカルビルオキシシラン化合物との縮合反応を行なう方法、及び

(2-3);前記の(2-1)及び(2-2)の各反応に続いて、さらに多価アルコールのカルボン酸部分エステルと反応させ安定化を行う方法である。

ここで、多価アルコールのカルボン酸部分エステルとは、多価アルコールとカルボン酸とのエステルであり、かつ水酸基を一つ以上有する部分エステルを意味する。

[0036] 具体的には、炭素数4以上の糖類又は変性糖類と脂肪酸とのエステルが好ましく用いられる。このエステルは、さらに好ましくは、(a)多価アルコールの脂肪酸部分エステル、特に炭素数10~20の飽和高級脂肪酸又は不飽和高級脂肪酸と多価アルコールとの部分エステル(モノエステル、ジエステル、トリエステルのいずれでもよい)、(b)多価カルボン酸と高級アルコールの部分エステルを、多価アルコールに1ないし3個結合させたエステル化合物などが挙げられる。

[0037] 上記の部分エステルの原料に用いられる多価アルコールとしては、好ましくは少なくとも三つの水酸基を有する炭素数5又は6の糖類(水素添加されていても、水素添加されていなくてもよい)、グリコールやポリヒドロキシ化合物などが用いられる。また、原料脂肪酸としては、好ましくは炭素数10~20の飽和又は不飽和脂肪酸であり、例えばステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸が用いられる。

多価アルコールの脂肪酸部分エステルの中ではソルビタン脂肪酸エステルが好ましく、具体的には、ソルビタンモノラウリン酸エステル、ソルビタンモノパルミチン酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ソルビタントリステアリン酸エステル、ソルビタンモノオレイン酸エステル及びソルビタントリオレイン酸エステルなどが挙げられる。

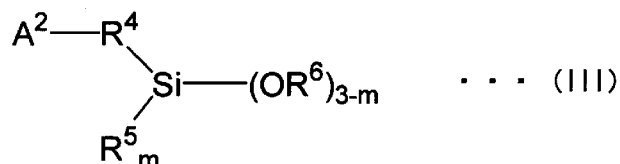
また、市販品としては、ICI社の商標としてのSPAN60(ソルビタンステアリン酸エステル)、SPAN80(ソルビタンモノオレイン酸エステル)、SPAN85(ソルビタントリオレイン酸エステル)などがある。

該部分エステルの添加量は、重合体に付与されたヒドロカルビルオキシシラン基の

1モルに対して0.2～10モル、特に1～10モルが好ましい。

[0038] また、前記ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、一般式(II)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物II及び／又はその部分縮合物とともに、さらに、下記一般式(III)

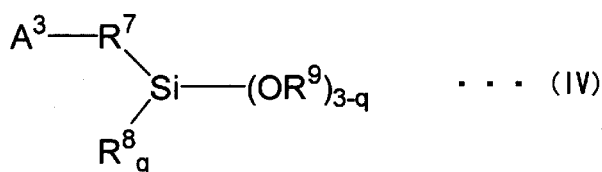
[化5]



(式中、A²は、環状三級アミン、非環状三級アミン、ピリジン、スルフィド、マルチスルフィド及びニトリル、環状三級アミンのオニウム塩、非環状三級アミンのオニウム塩、アリル又はベンジルSn結合を有する基、スルフォニル、スルフィニル及びニトリルから選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、R⁴は単結合又は二価の不活性化炭化水素基、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、mは0から2の整数であり、OR⁶が複数ある場合、複数のOR⁶は同一でも異なってもよい。)

で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物III及び／又はその部分縮合物、並びに下記一般式(IV)

[化6]



(式中、A³はアルコール、チオール、第一級アミンまたはそのオニウム塩、環状二級アミン又はそのオニウム塩、非環状二級アミン又はそのオニウム塩、R⁷は単結合又は二価の不活性化炭化水素基、R⁸及びR⁹は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基または炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、qは0～2の整数であり、OR⁹が複数ある場合、複数のOR⁹はたがいに同一でも異なってもよい。)

で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物IV及び／又はその部分縮合物と併用することができる。

[0039] この一般式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及び／又は、その部分縮合物は、活性末端との直接反応は実質的に起こらず、反応系に未反応として残存するため、活性末端に導入されたヒドロカルビルオキシシラン化合物残基との縮合に消費される。

前記一般式(III)において、 A^2 のうちの非環状三級アミンは、N, N-(二置換)アニリンなどのN, N-(二置換)芳香族アミンを含有し、また環状三級アミンは、環の一部として(チオ)エーテルを含むことができる。 R^4 のうちの二価の不活性化炭化水素基、 R^5 及び R^6 については、それぞれ前記一般式(II)における R^1 、 R^2 及び R^3 について説明したとおりである。この分子中には活性プロトン及びオニウム塩は有しないことが必要である。

[0040] この一般式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば非環状三級アミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリエトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリメトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-ジブチルアミノプロピル(トリエトキシ)シランなどが挙げることができるが、これらの中で、3-ジエチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン及び3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シランが好適である。

また、環状三級アミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ヘプタメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-

ードデカメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)エチルシランを好ましく挙げることができる。特に3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シランが好適である。

さらに、その他のヒドロカルビルオキシシラン化合物として、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジン、2-(トリエトキシシリルエチル)ピリジン、4-エチルピリジンなどを挙げることができる。

これらのヒドロカルビルオキシシラン化合物は、一種の単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらのヒドロカルビルオキシシラン化合物の部分縮合物も用いることができる。

[0041] 次に、前記方法(2-1)の態様において、重合体の活性末端に導入された前記ヒドロカルビルオキシシラン化合物Iの残基と縮合させるヒドロカルビルオキシシラン化合物IIとしては、前記一般式(II)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物I及びその部分縮合物、前記一般式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物II及びその部分縮合物、並びに一般式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及びその部分縮合物IIIの中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

[0042] 前記一般式(IV)において、 A^3 のうちの一級アミンはアニリンなどの芳香族アミンを包含し、また非環状二級アミンはN-(一置換)アニリンなどのN-(一置換)芳香族アミンを包含する。さらに、非環状三級アミンのオニウム塩は、N, N-(二置換)アニリンなどのN, N-(二置換)芳香族アミンのオニウム塩を包含する。また、環状二級アミンや環状三級アミンの場合は、環の一部として(チオ)エーテルを含むことができる。 R^7 のうちの一価の不活性化炭化水素基、 R^8 及び R^9 については、それぞれ前記一般式(II)における R^1 、 R^2 及び R^3 について説明したとおりである。

この一般式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ヒドロキシメチルトリメトキシシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、3-(N-メチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-メチル

アミノ)プロピルトリエトキシシラン、オクタデシルジメチル(3-トリメチルシリルプロピル)アンモニウムクロリド、オクタデシルジメチル(3-トリエチルシリルプロピル)アンモニウムクロリド、シアノメチルトリメトキシシラン、シアノメチルトリエトキシシラン、スルホニルメチルトリメトキシシラン、スルホニルメチルトリエトキシシラン、スルフィニルメチルトリメトキシシラン、スルフィニルメチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

このヒドロカルビルオキシシラン化合物IIIは、一種を単独で用いてよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明において、縮合促進剤の存在下において、残存又は新たに加えられたヒドロカルビルオキシシラン化合物と反応させる前記方法(2)の場合には、まず活性末端を有する重合体と、反応系に加えられた実質上化学量論的量のヒドロカルビルオキシシランIとが反応して、実質的に該末端の全てにヒドロカルビルオキシシリル基が導入され(第1次変性)、さらに上記で導入されたヒドロカルビルオキシシリル基にヒドロカルビルオキシシリル基含有化合物を反応させることにより、該活性末端に当量より多くのヒドロカルビルオキシシラン化合物残基が導入される。このため、低発熱性や加工性に一層の効果が得られるので、前記方法(2)は前記方法(1)より好ましい。

本発明において、ヒドロカルビルオキシシラン化合物がアルコキシシリル化合物である場合、前記方法(2)におけるアルコキシシリル基同士の縮合反応は、(残存または新たに加えられた)遊離アルコキシシランと重合体末端のアルコキシシリル基の間で起こることが、また場合によっては重合体末端のアルコキシシリル基同士で起こることが好ましく、遊離アルコキシシラン同士の反応は不必要である。したがって、アルコキシシラン化合物を新たに加える場合は、そのアルコキシシリル基の加水分解性が、重合体末端のアルコキシシリル基の加水分解性を凌駕しないようにすることが効率の点から好ましい。たとえば、アルコキシシランIには加水分解性の大きなトリメトキシシリル基含有化合物を用い、新たに添加するアルコキシシランIIにはこれより加水分解性の劣るアルコキシシリル基(たとえばトリエトキシシリル基)を含有する化合物を用いる組み合わせは、好適である。逆に例えば、アルコキシシランIをトリメトキシシリル基含有、かつ同IIをトリメトキシシリル基含有とすることは、本発明の範囲に含まれるものの、反応効率の観点からは好ましくない。

[0043] 本発明における変性反応は、溶液反応及び固相反応のいずれも用いることができるが、溶液反応（重合時に使用した未反応モノマーを含んだ溶液でもよい）が好適である。また、この変性反応の形式については特に制限はなく、バッチ式反応器を用いて行ってもよく、多段連続式反応器やインラインミキサなどの装置を用いて連続式で行ってもよい。また、該変性反応は、重合反応終了後、脱溶媒処理、水処理、熱処理、重合体単離に必要な諸操作などを行う前に実施することが肝要である。

前記変性反応の温度は、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができる。具体的には20から100℃が好ましい範囲として挙げられる。温度が低くなると重合体の粘度が上昇する傾向があり、温度が高くなると重合活性末端が失活し易くなるので好ましくない。

[0044] 次に、前記第2次変性を促進するためには、縮合促進剤の存在下で行なうことが好ましい。この縮合促進剤としては、一般にアルコキシ縮合硬化型室温架橋 (RTV) シリコーンのための硬化触媒として知られている金属化合物と、水との組み合わせが使用できる。たとえば、スズのカルボン酸塩およびまたはチタンアルコキシドと水との組み合わせを好ましく挙げることが出来る。縮合促進剤の水の反応系中への投入方法には特に制限が無い。アルコール等の水と相溶可能な有機溶媒の溶液としてもよいし、種々の化学工学的手法を用いて水を直接炭化水素溶液中に注入・分散・溶解させてもよい。

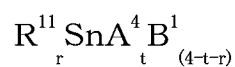
[0045] このような前記縮合促進剤としては、下記(1)から(3)で表わされる金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種と水とからなるものであることが好ましい。

(1) 酸化数2のスズの炭素数3から30のカルボン酸塩



[式中、R¹⁰は、炭素数2から19の有機基であり、複数ある場合は同一でも異なってもよい。]

(2) 酸化数4のスズの化合物で次の一般式を満足するもの



[式中、rは1から3の整数、tは1又は2の整数であり、かつt+rは3又は4の整数である。R¹¹は炭素数1から30の脂肪族炭化水素基、B¹はヒドロキシル基またはハロゲン

である。A⁴は、(A)炭素数2から30のカルボキシ基、(B)炭素数5から30の α, γ ージオニル基、(C)炭素数3から30のヒドロカルビルオキシ基、及び(D)炭素数1から20のヒドロカルビル基および／または炭素数1から20のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換(同一でも異なってもよい)されたシロキシ基から選ばれる基であり、A⁴が複数ある場合は同一でも異なってもよい。]

(3)酸化数4のチタン化合物で、次の一般式を満足するもの



[式中、xは2または4の整数である。A⁵は、(A)炭素数3から30のアルコキシ基、(B)炭素数1から30のアルキル基及び／又は炭素数1から20のアルコキシ基で合計三置換されたシロキシ基であり、A⁵が複数ある場合は同一でも異なってもよい。B²は、炭素数5から30の α, γ ージオニル基である。]

[0046] 前記スズのカルボン酸塩としては、具体的には、(1)二価のスズのジカルボン酸塩(特に好ましくは炭素数8から20のカルボン酸塩)や、(2)四価のジヒドロカルビルスズのジカルボン酸塩[ビス(ヒドロカルビルジカルボン酸)塩を含む]、ビス(α, γ ージケトネート)、アルコキシハライド、モノカルボン酸塩ヒドロキッド、アルコキシ(トリヒドロカルビルシロキッド)、アルコキシ(ジヒドロカルビルアルコキシシロキッド)、ビス(トリヒドロカルビルシロキッド)、ビス(ジヒドロカルビルアルコキシシロキッド)などが好適に用いることが出来る。スズに直接結合したヒドロカルビル基としては炭素数4以上が望ましく、炭素数4から8が特に好ましい。

[0047] また、前記チタン化合物としては、酸化数4のチタンのテトラアルコキッド、ジアルコキシビス(α, γ ージケトネート)、テトラキス(トリヒドロカルビルオキシシロキッド)などが挙げられ、特にテトラアルコキッドが好適に用いられる。

水としては、単体やアルコール等の溶液、炭化水素溶媒中の分散ミセル等の形態が好適に用いられるほか、必要ならば固体表面の吸着水や水和物の水和水等の、反応系中で水を放出し得る化合物が潜在的に含んだ水分も有効に用いることが出来る。

[0048] 縮合促進剤を形成するこれら二者は、反応系に別々に投入しても、使用直前に混合して混合物として投入してもよいが、混合物を長期保存は金属化合物の分解を招

くので好ましくない。

この縮合促進剤の使用量として、前記金属化合物の金属および反応に有効な水のモル数が、反応系内に存在するヒドロカルビルオキシシリル基総量に対するモル比が、共に0.1以上が好ましい。上限は目的や反応条件によっても異なるが、縮合処理以前の段階で重合体末端に結合されたヒドロカルビルオキシシリル基総量に対するモル比が0.5～3程度の有効な水が存在することが好ましい。前記金属化合物の金属および反応に有効な水のモル比は求められる反応条件によっても異なるが、 $1/0.5 - 1/20$ 程度が好適である。

[0049] さらに、本発明においては、重合体の活性末端にヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させた後、縮合促進剤を加えて反応させ、その後さらに、前記多価アルコールのカルボン酸エステル化合物と反応させることもできる。

本発明においては、この変性反応時に、所望により、公知の老化防止剤やショートストップ剤を、重合体の活性末端にヒドロカルビルオキシシラン化合物残基を導入した後の工程において、添加することができる。

上記の如く変性処理したのち、脱溶媒などの従来公知の後処理を行い、目的の変性重合体を得ることができる。この変性重合体の重合鎖末端変性基の分析は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)、薄層クロマトグラフィーなどの液体をキャリアとしたクロマトグラフィーや、核磁気共鳴分光 (NMR) を用いて行うことができる。

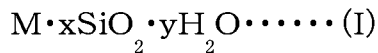
[0050] 前記末端変性共役ジエン系重合体の変性前に単離した重合体の分子量分布 (M_w/M_n) が1.5～3.5、1.5～2.6がより好ましい。また、100℃におけるムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100℃) が10～150、より好ましくは15～70である。

主鎖の共役ジエン部分におけるシス-1,4-結合の含有量が75モル%以上、より好ましくは90モル%以上でありことが望ましく、また、ビニル結合の含有量は低いことが望ましく1.5モル%以下が好ましく、より好ましくは1.0モル%以下であり、かつ該共役ジエン系重合体を構成する単量体が、実質的に1,3-ブタジエンのみからなる物が好ましい。

上記未変性前の共役ジエン系重合体の諸特性を上記範囲にすることによって上記変性剤、縮合促進剤を用いて変性された変性後の重合体は、優れた作業性を有し、

低燃費性及び充填剤との補強性を高めると共に、DRY性能を維持し、極低温から0℃近傍までの優れた氷上性能及び優れたWET性能を有するゴム組成物を得ることができる。

[0051] 本発明のゴム組成物は、(A)ゴム成分として、前記変性共役ジエン系重合体、(B)成分として、下記一般式(I)



[式(I)のMは、Al、Mg、Ti、及びCaから選択される金属酸化物又は金属水酸化物であり、x、及びyはそれぞれ異なっていてよい0~10の整数である。]

で表される無機化合物粉体及び(C)充填剤を含むことが必要である。

上記一般式(I)で表される無機化合物粉体は、x、yが共に0である場合には、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物となる。

(A)ゴム成分を構成する重合体としては、特に制限は無く、必須成分である前記変性ジエン系重合体の他に、ジエン系合成ゴムが挙げられ、ジエン系合成ゴムとしては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレン共重合体及びこれらの混合物等が挙げられる。また、その一部が多官能型、例えば四塩化スズ、四塩化珪素のような変性剤を用いることにより分岐構造を有しているものでもよい。

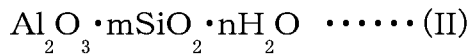
また、氷上性能を考慮した場合にはガラス転移温度が-60℃以下のものを用いることが好ましい。

(A)ゴム成分としては、天然ゴム10~90質量%、実質上ポリブタジエン単独重合体からなる変性共役ジエン系重合体(今後、変性ポリブタジエン重合体と称することがある。)90~10質量%であることが好ましく、天然ゴム30~60質量%、変性ポリブタジエン重合体40~70質量%であることがより好ましい。両者の配合量を上記範囲にすることによって、作業性に優れ、破壊特性、耐摩耗性及びDRY性能を維持し、優れた氷上性能を確保することができる。

[0052] さらに、(B)成分として無機化合物粉体を含むことが必要である。前記一般式(I)で表される(B)無機化合物粉体は平均粒径が50 μm以下である少なくとも一つの無機化合物である。

上記一般式(I)で表される無機化合物の具体例としては、アルミナ(Al_2O_3)、水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、酸化マグネシウム(MgO)、チタン白(TiO_2)、チタン黒(TiO_{2n-1})、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($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)等が挙げられる。なお、ケイ酸マグネシウムカルシウム(CaMgSiO_4)、ケイ酸マグネシウム(MgSiO_3)も本発明の無機化合物と同等の効果を発揮するものとなる。

[0053] また、上記一般式(I)は、下記一般式(II)で表される無機化合物又は水酸化アルミニウムであることが好ましい。



式(II)中のmは1~4の整数であり、nは0~4の整数である。

上記一般式(II)で表される無機化合物の具体例としては、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($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等が挙げられる。また、本発明で用いる水酸化アルミニウムは、アルミナ水和物も含むものである。

[0054] 上記無機化合物は、その平均粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。該無機化合物の平均粒径を上記範囲にすることによって、タイヤトレッド用ゴムの耐破壊特性、特に耐摩耗性を維持し優れたWET性能を得ることが出来る。

本発明で用いる特に好ましい無機化合物粉体としては、クレー($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、アルミナ(Al_2O_3)である。また、本発明で用いる上記特性を有する無機化合物粉体は、単独で又は2以上を混合して用いることができる。なお、上記の条件を満足しない無機化合物粉体、例えば、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる硫化物、硫酸塩及び炭酸塩等の他の構造のものはウェットスキッド性能向上に効果がない。

[0055] 本発明で用いる上記特性を有する(B)無機化合物粉体の配合量は、上記(A)ゴム成分100質量部に対して、5~50質量部が好ましく、5~20質量部がより好ましい。(B)無機化合物粉体の配合量を上記範囲にすることによって耐摩耗性を維持し優れてWET性能を得ることができる。

[0056] 本発明のゴム組成物においては、さらに(C)補強性充填剤含有することが必要で

ある。補強性の充填剤としては、通常カーボンブラックやシリカ等が挙げられる。前記カーボンブラックは、そのゴム層の力学的性能を高め、加工性等を改善させるものである限り、 I_2 吸着量、CTAB比表面積、 N_2 吸着量、DBP吸着量等の範囲を適宜選択した公知のカーボンブラックを使用することができる。カーボンブラックの種類としては、例えば、SAF、ISAF-LS、HAF、HAF-HS等の公知のものを適宜選択して使用することができる。耐摩耗性を考慮すると、微粒子径のISAFやSAFが好ましい。

上記ゴム層においてカーボンブラックの含有量は(A)ゴム成分100質量部に対して5~95質量部が好ましく、10~60質量部がより好ましい。

カーボンブラックの含まれる量を上記範囲にすることにより耐摩耗性を維持し、優れたWET性能を得ることができる。

[0057] また、上記発泡ゴム層において、シリカは、狭義の二酸化珪素のみを示すものではなく、ケイ酸系充填剤を意味し、具体的には、無水ケイ酸の他に、含水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等のケイ酸塩を含む。

上記ゴム層においてシリカの含有量は(A)ゴム成分の100質量部に対して5~95質量部、好ましくは15~80質量部である。シリカの含有量を上記範囲とし、前記変性ジエン系(ポリブタジエン)重合体と組み合わせることにより、温度変化によるゴム組成物の硬度の低下を減少させDRY性能を維持するばかりではなく、優れた氷上性能およびWET性能を得ることができる。

尚、カーボンブラック及びシリカを合わせた合計の配合量は(A)成分100質量部に対して、40~80質量部、また、カーボンブラックとシリカの混合比[カーボンブラック]/[シリカ]は質量比で0.04~6.0であることが好ましい。

特に、WET性能を重視した場合にはシリカの配合比率を増すことが好ましい。

[0058] 本発明のゴム組成物の氷上性能をさらに向上するために、発泡剤を配合し独立気泡を有する発泡ゴム層にすることが好ましい。また、融点が190℃以下の(D)有機繊維を合わせて配合することがさらに排水効果を高める上でより好ましい。

[0059] 前記発泡剤としては、例えば、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)、アゾジカルボンアミド(ADCA)、ジニトロソペンタスチレンテトラミンやベンゼンスルホニルヒドラジド誘導体、オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド(OBSH)、二酸化炭素を発

生する重炭酸アンモニウム、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、窒素を発生するニトロソスルホニルアゾ化合物、N, N' -ジメチル-N, N' -ジニトロソフタルアミド、トルエンスルホニルヒドラジド、P-トルエンスルホニルセミカルバジド、P, P' -オキシ-ビス(ベンゼンスルホニルセミカルバジド)等が挙げられる。

これらの発泡剤の中でも、製造加工性を考慮すると、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)、アゾジカルボンアミド(ADCA)が好ましく、特にアゾジカルボンアミド(ADCA)が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。上記発泡剤の作用により、得られた上記加硫ゴムは発泡率に富む発泡ゴムとなる。

[0060] 本発明においては、効率的な発泡を行う観点から、その他の成分として発泡助剤を用い、上記発泡剤と併用するのが好ましい。上記発泡助剤としては、例えば、尿素、ステアリン酸亜鉛、ベンゼンスルフィン酸亜鉛や亜鉛華等、通常、発泡製品の製造に使用する助剤等が挙げられる。これらの中でも、尿素、ステアリン酸亜鉛、ベンゼンスルフィン酸亜鉛等が好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記発泡剤の含有量としては、目的に応じて適宜決定すればよいが、一般にはゴム成分100質量部に対して1~10質量部程度が好ましい。

[0061] 上記(D)成分に使用される有機繊維としては、必ずしもその材質、形状、径、長さ等が一致した同じものを同時に使用することはなく、互いに異なった有機繊維を使用しても良いが、共に以下の性質を有する範囲の有機繊維を使用することが望ましい。

(D)成分に使用される有機繊維の材質は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。しかしながら、上述したように、(A)ゴム成分との関係から加硫時に加硫最高温度に達するまでの間に、(A)ゴム成分のゴムマトリックスの粘度よりも低くなる粘度特性を有する繊維を構成する樹脂を用いることが本発明においては好ましい。即ち、上記有機繊維を構成する樹脂としては、ゴム組成物が加硫最高温度に達するまでの間に熔融(軟化を含む)する熱特性を有していることが好ましい。

[0062] このような熱特性を、上記有機繊維を構成する樹脂が有していると、ゴム組成物を加硫して得た加硫ゴム中に、マイクロな排水溝として機能し得る上述の長尺状気泡を容

易に形成することができる。

尚、加硫最高温度とは、ゴム組成物の加硫時におけるゴム組成物が達する最高温度を意味する。例えば、モールド加硫の場合には、ゴム組成物がモールド内に入ってからモールドを出て冷却されるまでに該ゴム組成物が達する最高温度を意味する。加硫最高温度は、例えば、ゴム組成物中に熱電対を埋め込むこと等により測定することができる。また、ゴムマトリックスの粘度は、流動粘度を意味し、例えば、コーンレオメーター、キャピラリーレオメーター等を用いて測定する。また、上記有機繊維を構成する樹脂の粘度は、熔融粘度を意味し、例えば、コーンレオメーター、キャピラリーレオメーター等を用いて測定する。

従って、本発明で選択される好ましい樹脂は、例えば、その融点が上記加硫最高温度よりも低い結晶性高分子樹脂などが特に好適に挙げられる。

[0063] 上記結晶性高分子では、その融点と、ゴム組成物の加硫最高温度との差が大きくなる程、ゴム組成物の加硫中に速やかに熔融するため、高分子の粘度がゴムマトリックスの粘度よりも低くなる時期が早くなる。このため、高分子が熔融すると、そのゴム組成物に配合した発泡剤から発生したガスなどのゴム組成物に存在するガスは、ゴムマトリックスよりも低粘度である高分子の内部に集まる。その結果、加硫ゴム中には、ゴムマトリックスとの間に微粒子を含有する樹脂層を有する独立気泡、即ち、上記樹脂により被覆されたカプセル状の長尺状気泡が潰れのない状態で効率良く形成される。

[0064] 路面と実質接する発泡層を有するタイヤトレッドゴムにおいては、このカプセル状の長尺状気泡はトレッドの表面に現れ、表面の摩耗により生じた溝が上記マイクロな排水溝として機能し、水膜排除効果として作用する。

これに対して、有機繊維を構成する樹脂の融点が、ゴム組成物の加硫最高温度に近い場合、加硫初期に速やかに熔融せず、加硫末期に熔融する。加硫末期では、ゴム組成物中に存在するガスの一部は加硫したゴムマトリックス中に取り込まれてしまい、熔融した樹脂の内部には集まらない。その結果、上記マイクロな排水溝として効果的機能する長尺状気泡が、効率良く形成されず、また、有機繊維の樹脂融点が低過ぎる場合、有機繊維をゴム組成物中に配合し混練りする際に有機繊維同士の融着が

発生し、有機繊維の分散不良が生じる。これもまた、マイクロな排水溝して機能し得る長尺状気泡が効率良く形成されない。したがって、有機繊維の樹脂の融点は、加硫前の各工程における温度では溶融軟化せず、加硫工程中にゴムマトリックスと樹脂との粘度とが逆転するような範囲で選択するのが好ましい。

- [0065] 有機繊維を構成する樹脂の融点の上限としては、特に制限はないものの上記の点を考慮して選択するのが好ましく、上記ゴムマトリックスの加硫最高温度よりも低く、10°C以上低いのがより好ましく、20°C以上低いのが特に好ましい。ゴム組成物の工業的な加硫温度は、一般的には最高で約190°C程度であるが、例えば、加硫最高温度がこの190°Cを超えて設定されている場合には、上記樹脂の融点としては、190°C以下の範囲で選択され、180°C以下が好ましく、170°C以下がより好ましい。

なお、上記樹脂の融点は、それ自体公知の融点測定装置等を用いて測定することができ、例えば、DSC測定装置を用いて測定した融解ピーク温度を上記融点とすることができる。

- [0066] 以上のことから有機繊維を構成する樹脂は、結晶性高分子及び／又は非結晶性高分子から形成されていても良い。但し、上述したように本発明においては、相転移があるために粘度変化がある温度で急激に起こり、粘度制御が容易な点で結晶性高分子を多く含む有機素材から形成されていることが好ましく、結晶性高分子のみから形成されるのがより好ましい。

このような結晶性高分子の具体例としては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリブチレン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、シンジオタクティック-1, 2-ポリブタジエン(SPB)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ塩化ビニル(PVC)等の単一組成重合体や、共重合、ブレンド等により融点を適当な範囲に制御したものも使用でき、更にこれらの樹脂に添加剤を加えたものも使用できる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの結晶性高分子の中でも、ポリオレフィン、ポリオレフィン共重合体が好ましく、汎用で入手しやすい点でポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)がより好ましく、融点が比較的低く、取扱いが容易な点でポリエチレン(PE)が特に好ましい。

尚、非結晶性高分子の樹脂としては、例えば、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、

アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体 (ABS)、ポリスチレン (PS)、ポリアクリロニトリル、これらの共重合体、これらのブレンド物等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0067] また、本発明において使用される (D) 成分の有機繊維としては、その繊維長が、0.5~20mmの範囲、特に、1~10mmの範囲にある短繊維であることが好ましい。

上記発泡ゴム層を形成する際の加硫ゴム中に、このような長さで有機繊維が存在すれば、除水効果が有効に作用すると共に、前述の発泡剤等を含めるとマイクロな排水溝として効率良く機能し得る長尺状気泡を十分に形成することも可能となる。上記有機繊維長を上記範囲にすることにより作業性を確保し上記効果を十分に得ることが出来る。

また、上記有機繊維において、その繊維の径が0.01~0.1mmの範囲、特に、0.015~0.09mmの範囲が好ましい。繊維径を上記範囲にすることによって繊維などの切断による加工性の問題もなく、優れた徐水効果を得ることができる。

[0068] 本発明においては、加硫後に気泡を形成させるために、上記発泡ゴム層の成形前の加硫ゴム中及び/又は有機繊維中に発泡剤を配合する。発泡剤及び有機繊維を用いることにより、加硫ゴム或いはトレッドとなる上記発泡ゴム層は、長尺状気泡を有してマイクロな排水溝を形成して水膜除去能が付与される。

[0069] 本発明の発泡層を有するゴム組成物においては、(D)成分である有機繊維とさらに(E)微粒子含有有機繊維と一緒に配合することがさらに氷上性能を高める上で好ましい。(D)成分の有機繊維と(E)微粒子含有有機繊維の有機繊維を構成する素材、平均繊維長、平均径、融点などは、前述の(D)成分の有機繊維をもちいることができる。上記微粒子としては、モース硬度が2以上の無機微粒子が好ましく用いられる。このような微粒子としては、例えば、石膏、方解石、蛍石、正長石、石英、金剛石等が挙げられるが、好ましくは、モース硬度5以上のシリカガラス(硬度6.5)、石英(硬度7.0)、熔融アルミナ(硬度9.0)等を挙げることができる。中でもシリカガラス、アルミナ(酸化アルミニウム)等が安価で容易に使用することができる。

また、上記微粒子はその粒径分布の頻度数の80質量%以上、好ましく90質量%以上が10~50 μ mの範囲にあることが好ましく、また、その平均粒径が10~30 μ m

の範囲であることが好ましい。

(E)微粒子含有有機繊維長尺発泡体は、予め所定量の微粒子を有機繊維を構成する素材に混練し有機繊維にしたのち、前述の(D)有機繊維をもちいて長尺発泡体を製造した同じ方法でえることができる。

この、微粒子含有の長尺発泡体は、前述の徐水効果はもとより、エッジ効果や引っ掻き効果などを発現しさらなる氷上性能の向上をはかることができる。

[0070] 本発明に使用するその他の成分としては、本発明の効果を害しない範囲で用いることができ、例えば、硫黄等の加硫剤、ジベンゾチアジルスルフィド等の加硫促進剤、加硫促進助剤、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジール-スルフェンアミド、N-オキシジエチレン-ベンゾチアジール-スルフェンアミド等の硫化防止剤、オゾン劣化防止剤、着色剤、帯電防止剤、分散剤、滑剤、酸化防止剤、軟化剤、カーボンブラックやシリカ等の無機充填剤等の他に、通常ゴム業界で用いる各種配合剤などを目的に応じて適宜選択して使用することができる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0071] 以下に、図面を参照しながら、本発明の1つの実施の形態を説明する。

本発明のゴム組成物が発泡剤を含み(D)成分の有機繊維を含有する場合、加硫後、ゴムマトリックス中に長尺状気泡が存在している。有機繊維のゴム組成物中での配向を一定の方向に揃えた場合には、図1に示すように、長尺状発泡体1が一定の方向に配向した状態で存在している。なお、繊維の配向方向は、ゴム組成物の押出し工程で一定の方向に揃えることができる。加硫後のゴム組成物の配向状態は、該ゴム組成物を押出し方向と平行にスライスし、その断面を顕微鏡で観察することで確認できる。ここで、長尺状発泡体1は、熔融した有機繊維を構成する樹脂が、加硫したゴムマトリックス2に接着してなる保護層3により囲まれている。また、該保護層3内には、前記発泡剤から発生したガスが取り込まれている。

かかるゴム組成物をタイヤのトレッドに使用した場合、該トレッドが摩耗すると、図2に示すように、長尺状発泡体1が表面に露出して形成される凹部4が、効率的な排水を行う排水路として機能する。なお、図2中、図1と同一符号のものについては、同一の機能を有するため、特にその説明は省略する。

[0072] 本発明に係るタイヤの発泡ゴム層を形成するには、上記で詳述したゴム組成物を、以下の条件、手法にて混練り、熱入れ、押出等を行なう。

混練は、混練装置への投入体積、ローター回転速度、混練温度、混練時間等の混練装置等の諸条件について特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。混練装置としては、市販品を好適に使用することができる。

熱入れ又は押出は、熱入れ又は押出時間、熱入れ又は押出装置等の諸条件について特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。熱入れ又は押出装置としては、市販品を好適に使用することができる。尚、熱入れ又は押出温度は、発泡剤が存在する場合はその発泡を起こさないような範囲で適宜選択される。押出温度は、90～110℃程度が望ましい。

[0073] 本発明において、押出等により上述の有機繊維は押出方向に配向させることが好ましく、このような配向を効果的に行うには、限られた温度範囲の中でゴム組成物の流動性を制御し、具体的にはゴム組成物中に、アロマ系オイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、エステル系オイル等の可塑剤、液状ポリイソプレンゴム、液状ポリブタジエンゴム等の液状ポリマーなどの加工性改良剤を適宜添加してゴム組成物の粘度を変化させ、その流動性を高める。

[0074] 本発明において、加硫の条件乃至方法等については特に制限はなく、ゴム成分の種類等に応じて適宜選択することができるが、本発明のようにトレッドとしての発泡ゴム層を製造する場合にはモールド加硫が良い。加硫の温度としては、上述したように加硫中の上記ゴム組成物の加硫最高温度が上記有機繊維を構成する樹脂の融点以上になるように選択されることが好ましい。加硫最高温度が樹脂の融点未満であると、上述したように繊維が熔融せず、発泡により生じたガスを樹脂中に取り込むことができない。発泡ゴム層に長尺状気泡を効率良く形成できない。加硫装置は、特に制限はなく、市販品を好適に使用することができる。

[0075] 本発明のタイヤのトレッド(発泡ゴム層)においては、トレッド表面に生じた長尺状気泡の凹部は方向性を持たせてある。このため、効率的な排水を行う排水路として機能する。なお、該凹部は上記保護層、特に微粒子を存在させた保護層を有するため、該凹部は、耐剥離性、水路形状保持性、水路エッジ部摩耗性、荷重入力時の水路

保持性等に優れる。更に本発明のタイヤにおいては、長尺状気泡が発泡層全体に存在するため、使用初期から末期まで上記凹部による諸機能が発揮され、上記氷上性能に優れる。

[0076] 本発明において、発泡ゴム層に形成される長尺状気泡の平均径 D' (μm)は、10～500 μm 程度であるのが好ましい。平均径が10 μm 以上であることで、ゴム表面に形成されるミクロの排水溝の水排除性能が低下を防ぐことができる。平均径が500 μm 以下であることで、ゴムの耐カット性、ブロック欠けが悪化することを防ぎ、また、乾燥路面での耐摩耗性の悪化を防ぐことができる。また、長尺状気泡の平均長さ L' は、500～2000 μm であることが好ましい。

[0077] 本発明に係るタイヤは、いわゆる乗用車用のみならず、トラック・バス用等の各種の乗物に好適に適用できる。冰雪路面上でのスリップを抑えることが必要な構造物に好適に使用でき、タイヤのトレッドは、上記氷上でのスリップを抑えることが必要な限り、例えば、更生タイヤの貼り替え用のトレッド、中実タイヤ、等に使用できる。また、タイヤが空気入りタイヤである場合、内部に充填する気体としては空気のほかに窒素等の不活性ガスを用いることができる。

尚、上記実施形態においては二層構造を持つトレッドを例にして説明したが、トレッドの構造は特に制限はなく一層構造でも良い。更にタイヤ半径方向に分割された多層構造、タイヤ周方向或いはトレッド幅方向に分割された構造でも良く、トレッドの表面層の少なくとも一部が本発明のゴム組成物により構成されていることが好ましい。

[0078] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各種の測定法は下記の方法に基づいておこなった。

[末端変性ブタジエンの製造例1]

<触媒の調製>

乾燥・窒素置換された、ゴム詮付容積100ミリリットルのガラスびんに、以下の順番に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(15.2重量%)7.11g、ネオジムネオデカノエートのシクロヘキサン溶液(0.56M)0.59ミリリットル、メチルアルミノキサンMAO(東ソーアクゾ製PMAO)のトルエン溶液(アルミニウム濃度として3.23M)10.32ミリ

リットル、水素化ジイソブチルアルミ(関東化学製)のヘキサン溶液(0.90M)7.77ミリリットルを投入し、室温で2分間熟成した後、塩素化ジエチルアルミ(関東化学製)のヘキサン溶液(0.95M)1.45ミリリットルを加え室温で、時折攪拌しながら15分間熟成した。こうして得られた触媒溶液中のネオジムの濃度は、0.011M(モル/リットル)であった。

[0079] <重合体中間体の製造>

約900ミリリットル容積のゴム栓付きガラスびんを乾燥・窒素置換し、乾燥精製されたブタジエンのシクロヘキサン溶液および乾燥シクロヘキサンを各々投入し、ブタジエン12.5wt%のシクロヘキサン溶液が400g投入された状態とした。次に、前記調製した触媒溶液2.28ミリリットル(ネオジム換算0.025mmol)を投入し、50℃温水浴中で1.0時間重合を行った。

[0080] <第1次変性処理>

第1次変性剤として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPMOS)をヘキサン溶液(1.0M)として、23.5ミリモルを投入し、50℃で60分間処理した。

<第2次変性処理>

続いて、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5ジヒドロイミダゾール(TEOSIPDI)(第2次変性剤)をヘキサン溶液(1.0M)として、23.5ミリモルを投入し、50℃で30分間攪拌した後、縮合促進剤として、ビス(2-エチルヘキサノエート)スズのシクロヘキサン溶液(1.01M)を1.76ミリリットル(70.5eq/Nd相当)と、イオン交換水32 μ L(70.55eq/Nd相当)を投入し、50℃温水浴中で1.0時間処理した。その後、重合系に老化防止剤2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)(NS-5)のイソプロパノール5%溶液2ミリリットルを加えて反応の停止を行い、さらに微量のNS-5を含むイソプロパノール中で再沈殿を行ない、ドラム乾燥することにより末端変性ポリブタジエンゴムを得た。

なお、重合体のシス-1,4-結合の含量が94モル%、ビニル含量が1.0モル%、分子量分布 M_w/M_n が1.85及びムーニー粘度(ML_{1+4} , 100℃)が48であった。

[0081] 実施例1~7

第1表-1に示す各配合内容に基づいて常法により、各実施例のゴム組成物を製

造した。

得られた各ゴム組成物をトレッド(発泡ゴム層)に用い常法によって試験用の乗用車用ラジアルタイヤ、タイヤサイズ185/70R15を製造した。

[0082] 比較例1～8

第1表-2に示す各配合内容に基づいて常法により、各比較例のゴム組成物を製造した。

得られた各ゴム組成物をトレッド(発泡ゴム層)に用い常法によって試験用の乗用車用ラジアルタイヤ、タイヤサイズ185/70R15を製造した。

[0083] 実施例8～14及び比較例9～13

第2表に示す各配合内容に基づいて常法により、各実施例及び比較例の独立気泡を含むゴム組成物を製造した。

各ゴム組成物の加硫時における加硫温度は、ゴム組成物中に熱電対を埋め込んで測定しながら行った。加硫最高温度に達するまでに、各有機繊維樹脂の融点を超え、上記ゴム組成物の加硫時において、上記樹脂粘度はゴムマトリックス粘度より低くなった。なお、各有機繊維樹脂の上記加硫最高温度における粘度(溶融粘度)は、コーンレオメーターを用いて測定(ゴムのトルクがMaxをむかえたら終了とし、トルクをゴム粘度として、トルクの変化と発泡圧力の変化を測定)したところ、6であった。一方、上記ゴム組成物の上記加硫最高温度における粘度(流動粘度)は、モンサント社製コーンレオメーター型式1-C型を使用し、温度を変化させながら100サイクル/分の一定振幅入力を与えて経時的にトルクを測定し、その際の最小トルク値を粘度としたところ(ドーム圧力0.59MPa、ホールディング圧力0.78MPa、クロージング圧力0.78MPa、振り角 $\pm 5^\circ$)、11であった。

得られた各ゴム組成物をトレッド(発泡ゴム層)に用い常法によって試験用の乗用車用ラジアルタイヤ、タイヤサイズ185/70R15を製造した。

[0084] <発泡率の測定>

発泡率のVsは、トレッドにおける全発泡率を意味し、各トレッドからサンプリングした試料(n=10)を用いて次式により算出した。

$$V_s = (\rho_0 / \rho_1 - 1) \times 100(\%)$$

ここで、 ρ_1 は、加硫ゴム(発泡ゴム)の密度(g/cm^3)を表す。 ρ_0 は、加硫ゴム(発泡ゴム)における固相部の密度(g/cm^3)を表す。なお、加硫後のゴム(発泡ゴム)の密度及び加硫後のゴム(発泡ゴム)における固相部の密度は、例えば、エタノール中の質量と空気中の質量を測定し、これから算出した。評価結果を第2表に示す。

[0085] [タイヤ性能評価]

<氷上性能>

前記試験用のタイヤ(タイヤサイズ185/70R15)を国産1600CCクラスの乗用車に4本を装着し、氷温 -1°C の氷上制動性能を確認した。比較例9のタイヤをコントロールして、氷上性能=(コントロールタイヤの制動距離/その他の例の制動距離) \times 100とした。数値の大きい方が氷上性能が優れていることを示す。評価結果を第2表に示す。

[0086] <DRY性能>

プロのテストドライバーによるフィーリングに基づいて、試験コースのアスファルト路面におけるコーナリング性能及び制駆動性能を総合性能指数として評価した。第2表に示される値については比較例9のタイヤを100とし、数値が高いほどDRY性能が良いことを示す。評価結果を第2表に示す。

[0087] <耐摩耗性>

実車にて舗装路面を1万km走行後、残溝を測定し、トレッドが1mm摩耗するのに要する走行距離を相対比較し、第1表-1及び第1表-2に示される値については、比較例1のタイヤ、第2表に示される値については比較例9のタイヤを100(8000km/mmに相当)として指数表示した。指数が大きい程、耐摩耗性が良好なことを示す。評価結果を第1-1、第1表-2及び第2表に示す。

[0088] <WET性能>

湿潤アスファルト路面にて、初速度40、60、80km/hrからの制動距離を測定し、第1表-1及び第1表-2に示される値については、比較例1のタイヤ、第2表に示される値については比較例9のタイヤをコントロールタイヤとし、各速度でコントロールタイヤを100とし、他の値については、比較例1の制動距離 \div 供試タイヤの制動距離 \times 100にて指数を求め、その三水準の平均値にて指数表示した。従って、数値が大な

る程良好である。評価結果を第1-1、第1表-2及び第2表に示す。

<転がり抵抗試験>

転がり抵抗は、スチール平滑面を有する外径が1707.6mm、幅が350mmの回転ドラムを用い、4500N(460kg)の荷重の作用下で、80km/hの速度で回転させたときの惰行法を持って測定し、評価した。測定値は比較例1の値を100として指数化した。この数値が大きい程、転がり抵抗は良好(低燃費性)であることを示す。評価結果を第1-1、第1表-2に示す。

[0089] [表1]

第1表-1

配合 (質量部)	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
(A)天然ゴム	20	20	20	20	20	20	20
(A)スチレンブタジエンゴム*1	60	60	40	40	40	20	20
(A)シス-1,4-ポリブタジエンゴム*2	-	-	-	-	-	-	-
(A)変性ポリブタジエンゴム*3	20	20	40	40	40	60	60
(C)カーボンブラック*4	45	30	30	30	15	15	15
(C)シリカ*5	15	30	30	30	45	45	45
シランカップリング剤*6	1.5	3.0	3.0	3.0	4.5	4.5	4.5
プロセスオイル	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤*7	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤*8	0.3	0.6	0.6	0.6	0.9	0.9	0.9
加硫促進剤*9	1.0	1.2	1.2	1.2	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.1	1.3	1.3	1.3	1.5	1.5	1.5
(B)無機化合物粉体*10	10	10	10	20	10	10	20
タイヤ性能							
WE T性能	98	101	98	105	101	97	104
耐摩耗性	104	99	105	98	101	108	101
転がり抵抗 (低発熱性)	101	105	108	108	111	115	115

注]

- *1. スチレンブタジエンゴム:(商品名;JSR1712 JSR社製)
- *2. シス-1, 4-ポリブタジエンゴム:(UBEPOL 150L:宇部興産社製)
- *3. 末端変性ポリブタジエン重合体:製造例1で得られたものを使用した。
- *4. カーボンブラック:[N134(N_2 SA:146m²/g)]:旭カーボン社製)
- *5. シリカ:(Nipsil AQ:東・ソーシリカ株式会社製)
- *6. シランカップリング剤:(Si69:デグサ社製)
- *7. 老化防止剤:(N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)
- *8. 加硫促進剤:(MBTS:ジベンゾチアジルスルフィド)
- *9. 加硫促進剤:(CBS:N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド)
- *10. 無機化合物粉体:水酸化アルミニウム(ハイジライトH-43:昭和電工製)

[0090] [表2]

第1表-2

配合 (質量部)	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A)天然ゴム	20	20	20	20	20	20	20	20
(A)スチレンブタジエンゴム*1	60	60	60	60	40	40	20	40
(A)シス-1,4-ポリブタジエンゴム*2	20	20	20	20	40	40	60	-
(A)変性ポリブタジエンゴム*3	-	-	-	-	-	-	-	40
(C)カーボンブラック*4	45	45	30	15	30	15	15	15
(C)シリカ*5	15	15	30	45	30	45	45	45
シランカップリング剤*6	1.5	1.5	3.0	4.5	3.0	4.5	4.5	4.5
プロセスオイル	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤*7	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤*8	0.3	0.3	0.6	0.9	0.6	0.9	0.9	0.9
加硫促進剤*9	1.0	1.0	1.2	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.1	1.1	1.3	1.5	1.3	1.5	1.5	1.5
(B)無機化合物粉体*10	10	20	10	10	10	10	10	-
タイヤ性能								
WE T性能	100	107	102	104	96	100	95	85
耐摩耗性	100	93	95	91	100	96	100	108
転がり抵抗 (低発熱性)	100	100	103	105	105	107	108	110

[0091] [表3]

第2表

配合 (質量部)	実施例										比較例				
	8	9	10	11	12	13	14	9	10	11	12	13			
(A) 天然ゴム	70	50	50	20	50	50	50	100	95	50	50	50			
(A) シス-1,4-ポリブタジエンゴム*1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	-			
(A) 変性ポリブタジエンゴム*3	30	50	50	80	50	50	50	-	5	-	-	50			
(C) カーボンブラック*4	50	50	50	50	30	10	15	30	30	60	-	50			
(C) シリカ*5	10	10	10	10	30	50	55	30	30	-	60	10			
シランカップリング剤*6	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	5.0	5.5	3.0	3.0	-	6.0	1.0			
プロセソイル	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12			
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
老化防止剤*7	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5			
酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
加硫促進剤*8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.9	0.9	0.6	0.6	0.2	0.9	0.3			
加硫促進剤*9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.5	1.5	1.2	1.2	0.9	1.5	1.0			
硫黄	1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	1.5	1.5	1.3	1.3	1.0	1.5	1.1			
発泡剤*11	2.5	2.5	2.4	2.3	2.2	2.1	2.4	2.5	2.5	2.4	2.2	2.4			
尿素	2.5	2.5	2.4	2.3	2.2	2.1	2.4	2.5	2.5	2.4	2.2	2.4			
(B) 無機化合物粉体*10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	-			
(D) 有機繊維*12	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0			
タイヤ性能															
発泡率 (%)	24.8	24.7	24.8	25.0	24.5	24.7	24.9	25.1	24.8	24.4	24.9	24.7			
氷上性能	109	107	115	118	122	128	122	100	98	105	115	110			
DRY性能	100	96	97	96	96	95	98	100	95	89	86	95			
WET性能	106	104	105	101	105	111	114	100	97	87	108	94			
耐摩耗性	108	110	109	112	104	97	101	100	102	104	86	115			

注]

*11. 発泡剤: (DPT:ジニトロソペンタメチレンテトラミン)

*12. 有機繊維: 繊維を構成する樹脂 (ポリエチレン融点132°C、微粒子含有量15質量部、微粒子平均粒径20 μ m、繊維平均直径32 μ m、繊維平均長さ2mm)

[0092] 第1表-1及び第1表-2から次のようなことがわかる。

実施例1~7について変性ポリブタジエンゴムの使用量が増えるに従って転がり抵抗性(低燃費性)が改善されていることがわかる。またシリカの配合量を増やしても変性ポリブタジエンゴムはシリカとの補強効果が強いために、カーボンブラック対比(比較例1)耐摩耗性が充分確保ないしは改善されていることがわかる。また(B)成分の無機化合物粉体を配合することによりWET性能が改善されていることがわかる。(B)成分が配合されていない比較例8のWET性能は指数で85と大幅に低下している。

したがって、変性ポリブタジエン、シリカ及び(B)成分の配合量を調整することにより、耐摩耗性を維持しWET性能と低燃費性の両立したゴム組成物を得ることができる。(実施例5、6及び7)

[0093] また、第2表からは次のようなことが分かる。

第2表は、上記第1表にさらに発泡剤を加えてDRY性能を維持し、氷上性能、WET性能及び耐摩耗性の改善を試みたものであり、変性ポリブタジエンゴムの量とシリカの量の多い実施例13~14では、比較例9対比ウェット性能と特に氷上性能が大幅に改善されている。比較的カーボンブラックの配合量多い実施例8~11については比較例9対比DRY性能を維持し、氷上性能、WET性能及び耐摩耗性が改良されている。変性ポリブタジエンゴム、シリカ、カーボンブラック及び(B)成分の配合量を調整することによりDRY性能を維持し氷上性能、WET性能及び高度に耐摩耗性を維持したスタッドレスタイヤ用のゴム組成物を得ることができる。

また、(B)成分を配合していない比較例13はWET性能が大幅に低下している。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明は、低燃費性及び充填剤との補強性を高めると共に、耐摩耗性やDRY性能を維持し、優れた氷上性能及びWET性能を有するゴム組成物及び該ゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤを提供することができる。特に乗用車用タイヤに好

適に用いることができる。

請求の範囲

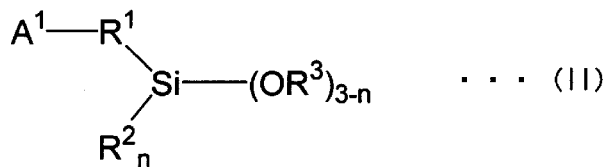
- [1] (A) 末端変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分、下記一般式(I)で表される(B) 無機化合物粉体及び(C) 充填剤を含むことを特徴とするゴム組成物。



[式中、Mは、Al、Mg、Ti、Caから選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物であり、x、yは共に0～10の整数である。]

- [2] 前記末端変性共役ジエン系重合体が、1, 3-ブタジエンを主体とする共役ジエン系モノマーを重合して得られ、主鎖の共役ジエン部分におけるシス-1, 4-結合の含量が75モル%以上であり、活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端と、下記一般式(II)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物II及び/またはその部分縮合物とを反応させる工程を含む方法で製造されたものである請求項1に記載のゴム組成物。

[化1]



[式中、A¹はエポキシ、チオエポキシ、イソシアネート、チオイソシアネート、ケトン、チオケトン、アルデヒド、チオアルデヒド、イミン、アミド、イソシアヌル酸トリヒドロカルビルエステル、カルボン酸エステル、チオカルボン酸エステル、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物及び炭酸ジヒドロカルビルエステルから選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、R¹は単結合又は二価の不活性炭化水素基であり、R²及びR³は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、nは0から2の整数であり、OR³が複数ある場合、複数のOR³は同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。]

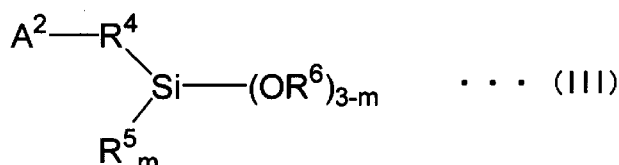
- [3] 前記末端変性共役ジエン系重合体が、ヒドロカルビルオキシシラン化合物IIを反応させる第一次変性の後に、縮合促進剤を加えて、導入されたヒドロカルビルオキシシ

ラン化合物残基と未反応のヒドロカルビルオキシシラン化合物との縮合反応を行なう第二次変性工程(a)を含む方法で製造されたものである請求項2に記載のゴム組成物。

[4] 前記末端変性共役ジエン系重合体が、ヒドロカルビルオキシシラン化合物II及び／又はその部分縮合物を反応させる第一次変性後に、さらにヒドロカルビルオキシシラン化合物を加え、縮合促進剤の存在下で反応させる第二次変性を行う工程(b)を含む方法で製造されたものである請求項2に記載のゴム組成物。

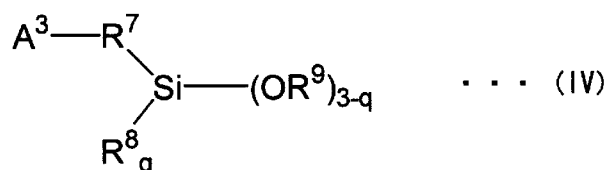
[5] 前記末端変性共役ジエン系重合体が、前記第二次変性工程(b)に用いるヒドロカルビルオキシシラン化合物として、前記一般式(II)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物II及び／又はその部分縮合化合物、下記一般式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物III及び／又はその部分縮合化合物、並びに下記一般式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物IV及び／またはその部分縮合物の中から選ばれる少なくとも一種を用いて製造されたものである請求項4に記載のゴム組成物。

[化2]



[式中、A²は、環状三級アミン、非環状三級アミン、ピリジン、スルフィド、マルチスルフィド及びニトリル、環状三級アミンのオニウム塩、非環状三級アミンのオニウム塩、アリル又はベンジルSn結合を有する基、スルフォニル、スルフィニル及びニトリルから選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、R⁴は単結合又は二価の不活性化炭化水素基、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、mは0から2の整数であり、OR⁶が複数ある場合、複数のOR⁶は同一でも異なってもよい。]

[化3]



[式中、 A^3 は、アルコール、チオール、一級アミン及びそのオニウム塩、環状二級アミン及びそのオニウム塩、非環状二級アミン及びそのオニウム塩、 R^7 は単結合又は二価の不活性炭化水素基、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に炭素数1~20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~18の一価の芳香族炭化水素基を示し、 q は0から2の整数であり、 OR^9 が複数ある場合、複数の OR^9 は同一でも異なってもよい。]

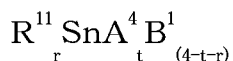
[6] 前記末端変性共役ジエン系重合体が、前記縮合促進剤として下記(1)から(3)で表わされる金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種、および水の双方を用いて製造されたものである請求項1~5のいずれかに記載のゴム組成物。

(1)酸化数2のスズの炭素数3から30のカルボン酸塩



[式中、 R^{10} は、炭素数2から19の有機基であり、複数ある場合は同一でも異なってもよい。]

(2)酸化数4のスズの化合物で次の一般式を満足するもの



[式中、 r は1から3の整数、 t は1又は2の整数であり、かつ $t+r$ は3又は4の整数である。 R^{11} は炭素数1から30の脂肪族炭化水素基、 B^1 はヒドロキシル基またはハロゲンである。 A^4 は、(a)炭素数2から30のカルボキシル基、(b)炭素数5から30の α , γ ージオニル基、(c)炭素数3から30のヒドロカルビルオキシ基、及び(d)炭素数1から20のヒドロカルビル基および/または炭素数1から20のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換(同一でも異なってもよい)されたシロキシ基から選ばれる基であり、 A^4 が複数ある場合は同一でも異なってもよい。]

(3)酸化数4のチタン化合物で、次の一般式を満足するもの



[式中、 x は2または4の整数である。 A^5 は(e)炭素数3から30のヒドロカルビルオキシ基、(f)炭素数1から30のアルキル基及び/又は炭素数1から20のヒドロカルビルオ

キシ基で合計三置換されたシロキシ基であり、A⁵が複数ある場合は同一でも異なってもよい。B²は、炭素数5から30の α , γ -ジオニル基である。]

[7] 前記活性末端を有する共役ジエン系重合体が、下記(i)、(ii)、(iii)の各要素それぞれから選ばれる少なくとも一種の化合物を組み合わせる重合触媒を用いて、1, 3-ブタジエンを主体とする共役ジエン系モノマーを重合させることにより製造されたものである請求項1~6のいずれかに記載のゴム組成物。

(i) 成分; 周期律表の原子番号57~71にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応物

(ii) 成分; アルモキサンおよび/または $\text{AlR}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ (式中、 R^{12} および R^{13} は同一または異なり、炭素数1~10の炭化水素基または水素原子、 R^{14} は炭素数1~10の炭化水素基であり、ただし、 R^{14} は上記 R^{12} または R^{13} と同一または異なってもよい) に対応する有機アルミニウム化合物

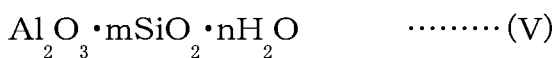
(iii) 成分; ルイス酸、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物、及び活性ハロゲンを含む有機化合物ハロゲン含有化合物

[8] 前記末端変性共役ジエン系重合体の変性前に単離した重合体の分子量分布(M_w/M_n)が1.5~3.5、100°Cにおけるムーニー粘度(ML_{1+4}^{100} , 100°C)が5~50、主鎖の共役ジエン部分におけるシス-1, 4-結合含有量が75モル%以上であり、かつ該共役ジエン系重合体を構成する単量体が、実質的に1, 3-ブタジエンのみからなる請求項1~7のいずれかに記載のゴム組成物。

[9] 前記(A)ゴム成分が、天然ゴムを10~90質量%、及び末端変性共役ジエン系重合体を90~10質量%含む請求項1~8のいずれかに記載のゴム組成物。

[10] 前記(A)ゴム成分100質量部に対して、平均粒径が50 μm 以下の前記(B)無機化合物粉体を5~50質量部含む請求項1~9のいずれかに記載のゴム組成物。

[11] (B)前記一般式(I)で表される無機化合物粉体が下記一般式(V)で表される無機化合物粉体である請求項1~10のいずれかに記載のゴム組成物。



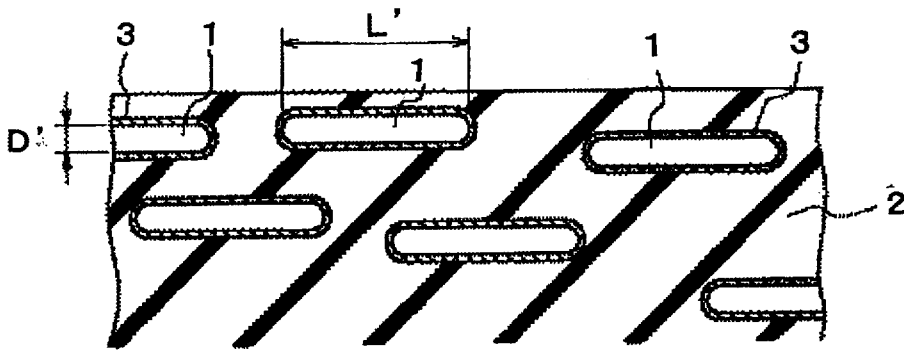
[式中のmは1~4の整数であり、nは0~4の整数である。]

[12] (B)前記一般式(I)で表される無機化合物粉体が水酸化アルミニウムからなる粉体

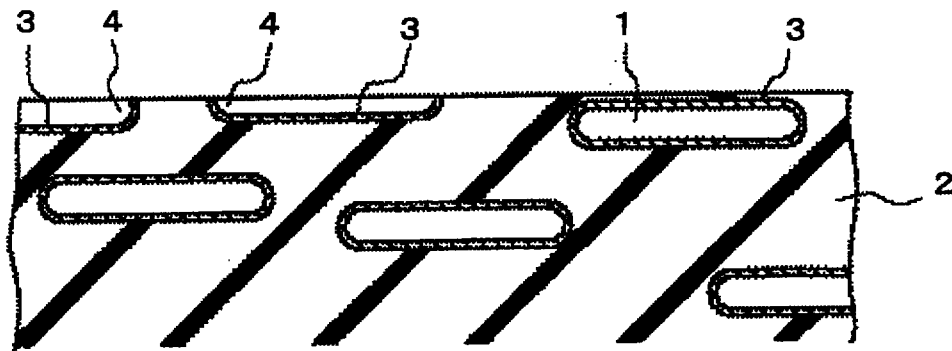
である請求項1に記載のゴム組成物。

- [13] 前記(C)充填剤がカーボンブラック及び／又はシリカからなる請求項1～12のいずれかに記載のゴム組成物。
- [14] 前記(A)ゴム成分100質量部に対して、カーボンブラックを5～95質量部及びシリカを5～95質量部含む請求項13に記載のゴム組成物。
- [15] さらに、発泡剤を含み、発泡率が3～50%である請求項1～14のいずれかに記載のゴム組成物。
- [16] (A)ゴム成分100質量部に対して、さらに(D)有機繊維を0.02～20質量部含む請求項1～15のいずれかに記載のゴム組成物。
- [17] 前記(D)有機繊維に使用される繊維径が0.01～0.1mm、その長さが0.5～20mmである請求項16に記載のゴム組成物。
- [18] 前記(D)有機繊維を構成する素材がポリエチレン及び／又はポリプロピレンからなる結晶性高分子であり、かつ融点が190℃以下である請求項16又は17に記載のゴム組成物。
- [19] 請求項1～18のいずれかに記載のゴム組成物をトレッドに用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。
- [20] 乗用車用ラジアルタイヤである請求項19に記載の空気入りタイヤ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L15/00(2006.01) i, B60C1/00(2006.01) i, C08F8/00(2006.01) i, C08J9/06(2006.01) i, C08K3/34(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L7/00-25/00, B60C1/00, C08F8/00, C08J9/06, C08K3/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 03/046020 A1 (Bridgestone Corp.), 05 June, 2003 (05.06.03), Claims; page 19, line 16 to page 21, line 6; page 22, lines 20 to 29	1-14, 19, 20 15-18
X Y	WO 03/087171 A1 (Bridgestone Corp.), 23 October, 2003 (23.10.03), Claims; page 23, line 23 to page 25, line 12; page 27, lines 22 to 25; page 28, lines 18 to 24	1-14, 19, 20 15-18
Y	JP 2003-201371 A (Bridgestone Corp.), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims	15-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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
 27 August, 2007 (27.08.07)

Date of mailing of the international search report
 04 September, 2007 (04.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063607

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-233993 A (Bridgestone Corp.), 28 August, 2001 (28.08.01), Claims (Family: none)	15-18
A	JP 2005-232364 A (Bridgestone Corp.), 02 September, 2005 (02.09.05), Claims (Family: none)	1-20
A	WO 03/048216 A1 (Bridgestone Corp.), 12 June, 2003 (12.06.03), Claims	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2007/063607

WO 03/046020 A1	2003.06.05	US 2005-70672 A1	2005.03.31
		EP 1449857 A1	2004.08.25
WO 03/087171 A1	2003.10.23	US 2005-159554 A1	2005.07.21
		EP 1505087 A1	2005.02.09
JP 2003-201371 A	2003.07.18	WO 03/037979 A1	2003.05.08
WO 03/048216 A1	2003.06.12	US 2005-20757 A1	2005.01.27
		EP 1462459 A1	2004.09.29

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08J9/06(2006.01)i, C08K3/34(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. C08L7/00-25/00, B60C1/00, C08F8/00, C08J9/06, C08K3/34

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
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号
X Y	WO 03/046020 A1 (株式会社ブリヂストン) 2003.06.05、請求の範囲、 第19頁16行~第21頁第6行、第22頁第20行~第29行	1-14, 19, 20 15-18
X Y	WO 03/087171 A1 (株式会社ブリヂストン) 2003.10.23、請求の範囲、 第23頁23行~第25頁第12行、第27頁第22行~第25行、 第28頁第18行~第24行	1-14, 19, 20 15-18
Y	JP 2003-201371 A (株式会社ブリヂストン) 2003.07.18、【特許請求 の範囲】	15-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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 27.08.2007	国際調査報告の発送日 04.09.2007
--------------------------	--------------------------

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) 川上 智昭 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	3766
---	--	-----	------

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-233993 A (株式会社ブリヂストン) 2001.08.28、【特許請求の範囲】、(ファミリーなし)	15-18
A	JP 2005-232364 A (株式会社ブリヂストン) 2005.09.02、【特許請求の範囲】、(ファミリーなし)	1-20
A	WO 03/048216 A1 (株式会社ブリヂストン) 2003.06.12、請求の範囲	1-20

WO 03/046020 A1	2003. 06. 05	US 2005-70672 A1	2005. 03. 31
		EP 1449857 A1	2004. 08. 25
WO 03/087171 A1	2003. 10. 23	US 2005-159554 A1	2005. 07. 21
		EP 1505087 A1	2005. 02. 09
JP 2003-201371 A	2003. 07. 18	WO 03/037979 A1	2003. 05. 08
WO 03/048216 A1	2003. 06. 12	US 2005-20757 A1	2005. 01. 27
		EP 1462459 A1	2004. 09. 29