

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/111096

発行日 平成20年3月21日 (2008. 3. 21)

(43) 国際公開日 **平成17年11月24日 (2005. 11. 24)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 112/08 (2006.01)	CO8F 112/08	4J002
CO8F 212/08 (2006.01)	CO8F 212/08	4J100
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	
CO8L 25/04 (2006.01)	CO8L 25/04	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

出願番号	特願2006-513524 (P2006-513524)	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/008214	(74) 代理人	100072051 弁理士 杉村 興作
(22) 国際出願日	平成17年4月28日 (2005. 4. 28)	(74) 代理人	100107227 弁理士 藤谷 史朗
(31) 優先権主張番号	特願2004-146468 (P2004-146468)	(74) 代理人	100114292 弁理士 来間 清志
(32) 優先日	平成16年5月17日 (2004. 5. 17)	(74) 代理人	100119530 弁理士 富田 和幸
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	真崎 孝二 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチレン系重合体、スチレン系共重合体、ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) 【要約】

本発明は、ゴム組成物に添加することで、ゴム組成物の耐破壊性を確保しつつ、ゴム組成物の tan を上昇させることが可能なスチレン系（共）重合体に関し、より詳しくは、スチレン誘導体を単独重合してなるスチレン系重合体であって、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ であることを特徴とするスチレン系重合体、及びスチレンと1種以上のスチレン誘導体とを共重合してなるスチレン系共重合体であって、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ であることを特徴とするスチレン系共重合体に関するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレン誘導体を単独重合してなるスチレン系重合体であって、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ であることを特徴とするスチレン系重合体。

【請求項 2】

スチレンと 1 種以上のスチレン誘導体とを共重合してなるスチレン系共重合体であって、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ であることを特徴とするスチレン系共重合体。

【請求項 3】

前記スチレン誘導体の少なくとも一種がベンゼン環の置換基として炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のスチレン系（共）重合体。

10

【請求項 4】

前記スチレン誘導体の少なくとも一種がベンゼン環の置換基として炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有することを特徴とする請求項 3 に記載のスチレン系（共）重合体。

【請求項 5】

前記スチレン誘導体の少なくとも一種がベンゼン環の置換基として tert-ブチル基を有することを特徴とする請求項 4 に記載のスチレン系（共）重合体。

【請求項 6】

スチレンと 2 種以上のスチレン誘導体とを共重合してなることを特徴とする請求項 2 に記載のスチレン系共重合体。

20

【請求項 7】

ジエン系ゴムからなるゴム成分 100 質量部に対して、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のスチレン系（共）重合体 5 ~ 150 質量部を配合してなるゴム組成物。

【請求項 8】

前記ゴム成分は、ポリスチレン換算重量平均分子量が $300 \times 10^3 \sim 3,000 \times 10^3$ の共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体を含むことを特徴とする請求項 7 に記載のゴム組成物。

【請求項 9】

前記共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体がスチレン - ブタジエン共重合体ゴムであることを特徴とする請求項 8 に記載のゴム組成物。

30

【請求項 10】

前記ゴム成分 100 質量部に対して、ポリスチレン換算重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ で且つ結合スチレン量が 10 ~ 70 質量 % であるスチレン - ブタジエン共重合体が 10 ~ 200 質量部の割合で配合されていることを特徴とする請求項 7 に記載のゴム組成物。

【請求項 11】

請求項 7 ~ 10 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、スチレン系重合体、スチレン系共重合体、該スチレン系（共）重合体を配合してなるゴム組成物及び該ゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関し、特にトレッドに用いることで耐摩耗性等の耐破壊性を確保しつつタイヤの操縦安定性を改善できるゴム組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、乗用車の動力性能の高度な進化に対して、タイヤの特性として、より優れた操縦安定性が求められるようになってきた。特に、高性能タイヤの要求特性としては、乾燥路面における操縦安定性の確保が重要な課題となっている。これまで、これらのタイヤに対する操縦安定性の改善要求に対して、種々の技術が開発されてきた。ここで、タイヤの操

50

縦安定性の改善に直接寄与するタイヤのトレッド用ゴム組成物の開発にあたっては、室温以上での損失正接 ($\tan \delta$) を指標とすることが一般に有効であり、具体的には、室温以上での $\tan \delta$ が高いゴム組成物をトレッドに用いることで、タイヤの操縦安定性を向上させることができる。

【0003】

これに対して、従来、ゴム組成物の $\tan \delta$ を上昇させる手法として、ガラス転移点 (T_g) の高い C_9 芳香族系樹脂をゴム組成物に配合する技術 (特開平 5 - 9338 号公報参照) や、分子量が数万の液状スチレン - ブタジエン共重合体をゴム組成物に配合する技術 (特開昭 61 - 203145 号公報参照) が知られている。しかしながら、ガラス転移点の高い樹脂をゴム組成物に配合した場合、該樹脂の分子量が低いため、ゴム組成物の破壊特性が悪化するという問題があった。また、液状のスチレン - ブタジエン共重合体をゴム組成物に配合した場合、該液状共重合体のガラス転移点が低いため、ゴム組成物の $\tan \delta$ を十分に向上させることができないという問題があった。

10

【0004】

他方、経済性の観点から、タイヤの摩耗特性の確保も重要な課題である。また、ゴム組成物の $\tan \delta$ を上昇させるために樹脂や液状ポリマー等の添加剤を配合する場合、タイヤの破壊特性を十分に確保する観点から、配合される添加剤は、ゴム成分との相溶性が充分良好である必要がある。

【発明の開示】

【0005】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、タイヤの耐破壊性を確保しつつ、操縦安定性を大幅に改善できるゴム組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、ゴム組成物に添加することで、ゴム組成物の耐破壊性を確保しつつ、ゴム組成物の $\tan \delta$ を上昇させることが可能なスチレン系 (共) 重合体を提供することにある。更に、本発明のその他の目的は、上記ゴム組成物をトレッドに適用してなる、操縦安定性と耐摩耗性等の耐破壊性とが高度に両立された空気入りタイヤを提供することにある。

20

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ゴム成分との相溶性が良好で、ガラス転移点が高く且つ比較的分子量の高いスチレン系 (共) 重合体をゴム組成物に配合することにより、ゴム組成物の $\tan \delta$ を大幅に上昇させることができる共に、ゴム組成物の耐破壊性も確保でき、更には、該ゴム組成物をトレッドに用いることにより、タイヤの耐破壊性を十分に確保しつつ、操縦安定性を大幅に改善できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

30

【0007】

即ち、本発明のスチレン系重合体は、スチレン誘導体を単独重合してなるスチレン系重合体であって、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ であることを特徴とする。また、本発明のスチレン系共重合体は、スチレンと 1 種以上のスチレン誘導体とを共重合してなるスチレン系共重合体であって、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ であることを特徴とする。ここで、スチレン誘導体とは、スチレン分子中の水素が一価の置換基で置換されたものをさし、スチレン分子のベンゼン環の水素を置換したもの及びスチレン分子のビニル基の水素を置換したものの双方を包含するが、スチレン分子のベンゼン環の水素を置換したものが好ましく、ビニル基に対してパラ位に置換基を有するものが更に好ましい。なお、一価の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基等が挙げられる。

40

【0008】

本発明のスチレン系 (共) 重合体の好適例においては、前記スチレン誘導体の少なくとも一種がベンゼン環の置換基として炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を有する。ここで、前記スチレン誘導体の少なくとも一種が、ベンゼン環の置換基として炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有するのが更に好ましく、tert-ブチル基を有するのが特に好ましい。

【0009】

50

なお、本発明のスチレン系共重合体は、スチレンと2種以上のスチレン誘導体とを共重合したものであってもよい。

【0010】

また、本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴムからなるゴム成分100質量部に対して、上記スチレン系重合体又はスチレン系共重合体5~150質量部を配合してなることを特徴とする。

【0011】

本発明のゴム組成物の好適例においては、前記ゴム成分は、ポリスチレン換算重量平均分子量が $300 \times 10^3 \sim 3,000 \times 10^3$ の共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体を含む。ここで、該共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体としては、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)が好ましい。

10

【0012】

本発明のゴム組成物は、前記ゴム成分100質量部に対して、ポリスチレン換算重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ で且つ結合スチレン量が10~70質量%であるスチレン-ブタジエン共重合体が10~200質量部の割合で配合されていることが好ましい。

【0013】

更に、本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物をトレッドに用いたことを特徴とする。

【0014】

本発明によれば、モノマーとしてスチレン誘導体を用いた、比較的分子量が高く、ゴム成分との相溶性が良好で且つガラス転移点が十分に高いスチレン系重合体及びスチレン系共重合体を提供することができる。また、かかるスチレン系(共)重合体が配合された、 $\tan \delta$ が高く、十分な破壊特性を有するゴム組成物を提供することができる。更に、該ゴム組成物をトレッドに用いた、十分な破壊特性と優れた操縦安定性とを有する空気入りタイヤを提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴムからなるゴム成分100質量部に対して、スチレン誘導体を単独重合してなるスチレン系重合体であって、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ であるスチレン系重合体、又はスチレンと1種以上のスチレン誘導体とを共重合してなるスチレン系共重合体であって、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ のスチレン系共重合体5~150質量部を配合してなる。該スチレン系(共)重合体は、ガラス転移点が高いため、ゴム組成物の $\tan \delta$ を上昇させることができる。また、該スチレン系(共)重合体は、比較的分子量が高いと共に、ゴム成分との相溶性も比較的良好的なため、ゴム組成物の耐破壊性を十分に確保することができる。そのため、上記スチレン系(共)重合体が配合された本発明のゴム組成物は、 $\tan \delta$ が高いと共に、十分な耐破壊性を有しており、該ゴム組成物をタイヤのトレッドに適用することで、タイヤの操縦安定性及び破壊特性を高度に両立することができる。

30

【0016】

本発明のゴム組成物にゴム成分として用いられるジエン系ゴムとしては、天然ゴム(NR)の他、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、スチレン-イソプレン共重合体ゴム(SIR)等の共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体、ポリイソブレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)等の共役ジエン化合物の単独重合体、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の合成ゴムが挙げられる。また、これらジエン系ゴムの一部が、多官能型変性剤、例えば、四塩化スズ等によって変性され、分岐構造を有しているものを用いることもできる。これらジエン系ゴムは、1種単独で用いてもよいし、2種以上をブレンドして用いてもよい。

40

【0017】

上記ジエン系ゴムの中でも、一般的に入手可能なものの相溶性の観点から、共役ジエン

50

化合物 - 芳香族ビニル化合物共重合体が好ましく、SBRが特に好ましい。また、該共役ジエン化合物 - 芳香族ビニル化合物共重合体は、ポリスチレン換算重量平均分子量が $300 \times 10^3 \sim 3,000 \times 10^3$ であるのが好ましい。重量平均分子量が 300×10^3 未満の共役ジエン化合物 - 芳香族ビニル化合物共重合体を用いると、ゴム組成物の破壊特性が低下する傾向があり、一方、重量平均分子量が $3,000 \times 10^3$ を超える共役ジエン化合物 - 芳香族ビニル化合物共重合体は、重合溶液の粘度が高くなるため生産性が悪い。なお、ゴム成分として、SBRを用いる場合、NRやBR等をブレンドすることができるが、ゴム成分中のSBRの割合を40質量%以上にするのが好ましい。

【0018】

本発明のゴム組成物に用いるスチレン系重合体は、スチレン誘導体を単独重合してなり、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ である。また、本発明のゴム組成物に用いるスチレン系共重合体は、スチレンと1種以上のスチレン誘導体とを共重合してなり、ポリスチレン換算重量平均分子量が $2 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ である。スチレン系(共)重合体の重量平均分子量が 2×10^3 未満では、ゴム組成物の破壊特性が低下する傾向があり、 50×10^3 を超えると、ゴム組成物の加工性が低下する傾向がある。また、目的にもよるが、ポリスチレン換算重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 50 \times 10^3$ のスチレン系(共)重合体をゴム組成物に配合し、該ゴム組成物をトレッドに用いることで、トレッドの性能が最も良好になる。

10

【0019】

上記スチレン系(共)重合体は、ガラス転移点が70以上であるのが好ましい。ガラス転移点が70以上のスチレン系(共)重合体をゴム組成物に配合することで、ゴム組成物のtanを充分に上昇させることができる。

20

【0020】

上記スチレン系共重合体としては、ランダム共重合されたものが好ましい。また、該スチレン系共重合体における、スチレン含量は90質量%以下が好ましく、50質量%以下が更に好ましい。

【0021】

上記スチレン系(共)重合体の原料モノマーであるスチレン誘導体は、スチレン分子中の水素が一価の置換基で置換されたものであり、スチレン分子のベンゼン環の水素を置換したものと及びスチレン分子のビニル基の水素を置換したものの双方を包含する。該スチレン誘導体の中でも、スチレン分子のベンゼン環の水素を置換したものが好ましく、ビニル基に対してパラ位に置換基を有するものが更に好ましい。ここで、一価の置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基等のアルケニル基等が挙げられる。また、該スチレン誘導体の中でも、ベンゼン環の置換基として炭素数1~12のアルキル基を有するスチレン誘導体が好ましく、ベンゼン環の置換基として炭素数1~8のアルキル基を有するスチレン誘導体が更に好ましく、ベンゼン環の置換基としてtert-ブチル基を有するスチレン誘導体が特に好ましい。上記スチレン誘導体として、具体的には、メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン等のアルキルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン等のシクロアルキルスチレン、ジビニルベンゼン等のアルケニルスチレン等が挙げられ、これらの中でも、p-tert-ブチルスチレンが特に好ましい。なお、本発明のスチレン系共重合体においては、モノマーとしてスチレン誘導体を一種以上用いることを要し、二種以上用いてもよい。

30

40

【0022】

本発明のスチレン系共重合体は、モノマーとしてスチレン及びスチレン誘導体を用い、一般的なオレフィンの重合法で製造することができ、例えば、アニオン重合で製造することができる。また、本発明のスチレン系重合体は、モノマーとしてスチレン誘導体を用い、一般的なオレフィンの重合法で製造することができ、例えば、アニオン重合で製造することができる。スチレン系(共)重合体をアニオン重合で製造する場合、通常は、重合開

50

始剤として有機リチウム化合物を用いて、不活性有機溶媒中にて各モノマーを（共）重合させる。また、上述のように、スチレン系共重合体としては、ランダム共重合されたものが好ましいため、必要に応じて、ランダムマイザーを使用するのが好ましい。

【0023】

上記重合開始剤として用いる有機リチウム化合物としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*i*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-デシルリチウム等のアルキルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチル-フェニルリチウム等のアリールリチウム、4-フェニル-ブチルリチウム等のアラキルリチウム、シクロヘキシルリチウム、4-シクロペンチルリチウム等のシクロアルキルリチウム、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-*N*-メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムメチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド等のリチウムアミド化合物等が挙げられ、これらの中でも、*n*-ブチルリチウムが好ましい。これら有機リチウム化合物の使用量は、モノマー100g当り0.2~20mmolの範囲が好ましい。

10

【0024】

上記不活性有機溶媒としては、プロパン、*n*-ブタン、*i*-ブタン、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、プロペン、1-ブテン、*i*-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素が挙げられ、これらの中でも、シクロヘキサンが好ましい。また、上記不活性有機溶媒は、一種単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。

20

【0025】

上記ランダムマイザーとしては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ビステトラヒドロフリルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、*N*-メチルモルホリン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、1,2-ジピペリジノエタン、カリウム-*t*-アミレート、カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-アミレート等が挙げられる。これらランダムマイザーの使用量は、重合開始剤の有機リチウム化合物1モルに対して0.01~20モルの範囲が好ましい。

30

【0026】

上記スチレン系（共）重合体の製造における、重合温度は、約-80~150の範囲が好ましく、-20~100の範囲が更に好ましい。また、該重合は、発生圧力下で実施できるが、通常は、使用するモノマーを実質的に液相に保つのに十分な圧力下で行うのが好ましい。なお、重合反応の圧力は、使用するモノマー、開始剤等の原料や重合温度によっても左右されるが、所望により発生圧力より高い圧力下で実施することができ、重合反応を発生圧力より高い圧力下で実施する場合、反応系を不活性ガスで加圧するのが好ましい。また、重合に使用するモノマー、重合開始剤、溶媒等の原材料の総てから、水、酸素、二酸化炭素及び他の触媒毒を予め除去するのが好ましい。

40

【0027】

本発明のゴム組成物における上記スチレン系（共）重合体の配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して5~150質量部である。スチレン系（共）重合体の配合量がゴム成分100質量部に対して5質量部未満では、スチレン系（共）重合体を配合する効果が小さく、ゴム組成物のtan δ を充分に向上させることができず、また、150質量部を超えると、ゴム組成物の破壊強度が低下してしまう。

【0028】

50

本発明のゴム組成物は、更に、上記ゴム成分100質量部に対して、ポリスチレン換算重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ で且つ結合スチレン量が10~70質量%であるスチレン-ブタジエン共重合体を10~200質量部含有することが好ましい。ポリスチレン換算重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ で且つ結合スチレン量が10~70質量%のスチレン-ブタジエン共重合体をゴム組成物に配合することで、該ゴム組成物をトレッドに用いたタイヤの破壊特性、耐摩耗性及び操縦安定性を改善することができる。なお、上記スチレン-ブタジエン共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量が 5.0×10^3 未満若しくは 2.0×10^5 を超えたり、結合スチレン量が10質量%未満若しくは70質量%を超えると、操縦安定性を十分に改善できないことがある。また、上記スチレン-ブタジエン共重合体の配合量が10質量部未満では、タイヤの操縦安定性及び耐摩耗性を向上させる効果が小さく、一方、200質量部を超えると、ゴム組成物のムーニー粘度が低くなり過ぎて生産性が悪くなることがある。上記スチレン-ブタジエン共重合体は、原料としてスチレン及び1,3-ブタジエンを用いて、常法に従って製造することができる。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明のゴム組成物には、充填剤を配合するのが好ましく、特に限定されるものではないが、カーボンブラック及び/又はシリカを配合するのが好ましい。

【0030】

上記シリカとしては、特に限定されず、例えば、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられ、これらの中でも、破壊特性の改良効果並びにウェットグリップ性及び低転がり抵抗性の両立効果に優れる点で、湿式シリカが好ましい。なお、本発明のゴム組成物には、充填剤としてシリカのみを配合してもよく、この場合、シリカの配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して10~250質量部の範囲であり、補強性とそれによる諸物性の改良効率の観点から、20~150質量部の範囲が好ましい。シリカの配合量がゴム成分100質量部に対して10質量部未満では、破壊特性等が十分でなく、250質量部を超えると、ゴム組成物の加工性が低下する。

【0031】

本発明のゴム組成物において、充填剤としてシリカを用いる場合、その補強性を更に向上させる観点から、シランカップリング剤を配合時に添加するのが好ましい。該シランカップリング剤としては、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)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(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、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、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、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-トリエ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、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、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等が挙げられ、これらの中でも、補強性改善効果の観点から、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-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が好ましい。これらシランカップリング剤は、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。

【0032】

一方、上記カーボンブラックとしては、特に限定されるものではないが、FEF,SRF,HAF,ISAF,SAFグレードのもの等が挙げられる。また、該カーボンブラッ

クとしては、ヨウ素吸着量（I A）が60mg/g以上で、且つジブチルフタレート（DBP）吸油量が80mL/100g以上のカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックを配合することで、ゴム組成物の諸物性を改善することができるが、耐摩耗性を向上させる観点からは、HAF、ISAF、SAFグレードのものが更に好ましい。なお、本発明のゴム組成物には、充填剤としてカーボンブラックのみを配合してもよく、この場合、カーボンブラックの配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して10～250質量部の範囲であり、補強性とそれによる諸物性の改良効率の観点から、20～150質量部の範囲が好ましい。カーボンブラックの配合量がゴム成分100質量部に対して10質量部未満では、破壊特性等が十分でなく、250質量部を超えると、ゴム組成物の加工性が低下する。

【0033】

本発明のゴム組成物には、一般的なゴム用架橋系を用いることができ、架橋剤と加硫促進剤とを組み合わせる用いるのが好ましい。ここで、架橋剤としては、硫黄等が挙げられ、架橋剤の使用量は、上記ゴム成分100質量部に対して硫黄分として0.1～10質量部の範囲が好ましく、1～5質量部の範囲が更に好ましい。架橋剤の配合量がゴム成分100質量部に対して硫黄分として0.1質量部未満では、加硫ゴムの破壊強度、耐摩耗性及び低発熱性が低下し、10質量部を超えると、ゴム弾性が失われる。

【0034】

一方、上記加硫促進剤としては、特に限定されるものではないが、2-メルカプトベンゾチアゾール（M）、ジベンゾチアジルスルフィド（DM）、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド（CZ）、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（NS）等のチアゾール系加硫促進剤、ジフェニルグアニジン（DPG）等のグアニジン系加硫促進剤等が挙げられる。該加硫促進剤の使用量は、上記ゴム成分100質量部に対して0.1～5質量部の範囲が好ましく、0.2～3質量部の範囲が更に好ましい。これら加硫促進剤は、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。

【0035】

本発明のゴム組成物には、軟化剤としてプロセスオイル等を用いることができ、該プロセスオイルとしては、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマチック系オイル等が挙げられる。これらの中でも、引張強度及び耐摩耗性の観点からは、アロマチック系オイルが好ましく、ヒステリシロス及び低温特性の観点からは、ナフテン系オイル及びパラフィン系オイルが好ましい。これらプロセスオイルの使用量は、上記ゴム成分100質量部に対して0～100質量部の範囲が好ましい。プロセスオイルの使用量がゴム成分100質量部に対して100質量部を超えると、加硫ゴムの引張強度及び低発熱性が悪化する傾向がある。

【0036】

本発明のゴム組成物には、上記ゴム成分、スチレン系（共）重合体、カーボンブラック及びシリカ等の充填剤、シランカップリング剤、架橋剤、加硫促進剤、軟化剤の他に、例えば、老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤等のゴム業界で通常用いられる添加剤を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。

【0037】

本発明のゴム組成物は、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、タイヤのトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード等のタイヤ用途を始め、防振ゴム、ベルト、ホース、その他の工業製品等にも用いることができるが、タイヤのトレッドとして特に好適である。

【0038】

本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物をトレッドに用いたことを特徴とする。該タイヤは、上述のtan δ が高く、破壊特性が良好なゴム組成物をトレッドに適用してなるため、優れた操縦安定性及び良好な耐破壊性を有する。なお、本発明のタイヤは、上述のゴム組成物をトレッドに用いる以外特に制限は無く、常法に従って製造することができる

10

20

30

40

50

。また、該タイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

【0039】

<実施例>

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0040】

(合成例1)

乾燥し、窒素置換された温度調整ジャケット付き容積2Lのステンレス製耐圧反応容器に、予め乾燥したシクロヘキサン 500g、p-tert-ブチルスチレン 70g及びスチレン 30gをそれぞれ加えた。ジャケット温度を調整して内温を40 に調整した後、ビステトラヒドロフリルプロパン5mmolを加え、更にn-ブチルリチウム(n-BuLi)のヘキサン溶液(n-BuLi:10mmol)を加え、重合反応を行った。25分後に重合系の温度が75 になるように温度調整を行いながら、重合反応を行った。更に、重合系の温度を15分間維持した後、2,6-ジ-ターシャリーブチルパラクレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度=5%)0.5mLを重合系に加えて、重合反応を停止させ、常法に従って乾燥することによりスチレン系共重合体Aを得た。得られた重合体は、p-tert-ブチルスチレン単位が70%、スチレン単位が30%で、スチレンがランダムに繋がっていた。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー[GPC:東ソー製HLC-8020、カラム:東ソー製GMH-XL(2本直列)、検出器:示差屈折率計(RI)]で単分散ポリスチレンを基準として分子量を測定したところ、得られたスチレン系共重合体Aは、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が 10×10^3 であることが分った。更に、スチレン系共重合体Aのガラス転移点は、120 であった。

10

20

【0041】

(合成例2)

p-tert-ブチルスチレンの代わりにp-メチルスチレンを用い、p-メチルスチレン/スチレンの質量比、モノマー総量/n-BuLiの質量比を変化させる以外(ビステトラヒドロフリルプロパン/n-BuLiのモル比は0.5に固定)は、上記合成例1と同様にして、スチレン系共重合体Bを得た。得られた重合体は、p-メチルスチレン単位が50質量%、スチレン単位が50質量%で、スチレンがランダムに繋がっていた。また、スチレン系共重合体Bは、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が 10×10^3 で、ガラス転移点が105 であった。

30

【0042】

次に、上記スチレン系共重合体を用いて、表1及び表2に示す配合処方ゴムの組成物を常法に従って調製し、得られたゴムの組成物の耐破壊性及び操縦安定性を下記の方法で評価した。結果を表1及び表2に示す。

【0043】

(1)耐破壊性

JIS K6301-1995に準拠して引張試験を行い、加硫したゴムの組成物の引張り強さ(Tb)を測定し、表1においては比較例1の引張り強さを100として指数表示し、表2においては比較例4の引張り強さを100として指数表示した。指数値が大きい程、耐破壊性が良好であることを示す。

40

【0044】

(2)操縦安定性

レオメトリックス社製メカニカルスペクトロメーターを用い、せん断歪5%、温度60、周波数15Hzでtan を測定し、表1においては比較例1のtan を100として指数表示し、表2においては比較例4のtan を100として指数表示した。指数値が大きい程、ヒステリシスが大きく、操縦安定性が良好であることを示す。

【0045】

表1

	比較例				実施例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
配合	SBR(A) *1	100	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック *2	65	65	65	65	65	65	65
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
	亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3
	老化防止剤6C *3	1	1	1	1	1	1	1
	加硫促進剤D *4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	加硫促進剤NS *5	1	1	1	1	1	1	1
	硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
	アロマトイル	20	20	20	20	20	20	20
	液状SBR *6	—	15	—	—	—	15	15
	C ₉ 芳香族系石油樹脂 *7	—	—	15	—	—	—	—
	スチレン系共重合体A *8	—	—	—	—	15	—	15
	スチレン系共重合体B *9	—	—	—	—	15	—	—
物性	耐破壊性 (Tb)	100	102	92	97	102	100	102
	操縦安定性 (60°Cでの tan δ)	100	105	113	119	123	123	126
								指数

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

*1 JSR(株)製, SBR1500, スチレン含量 = 23.5質量%, ビニル結合量 = 18%, ポリスチレン換算重量平均分子量 = 444×10^3 .

*2 ISAF, 東海カーボン(株)製, シースト3H.

*3 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン, 大内新興化学工業製「ノクラック6C」.

*4 1,3-ジフェニルグアニジン, 大内新興化学工業製「ノクセラード」.

*5 N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド, 大内新興化学工業製「ノクセラードNS」.

*6 液状スチレン-ブタジエン共重合体, スチレン含量 = 20質量%, ビニル結合量 = 65%

，ポリスチレン換算重量平均分子量 = 10×10^3 。

*7 日本石油化学社製ネオポリマー140（商品名），ポリスチレン換算重量平均分子量 = 2×10^3 。

*8 合成例1で得られたスチレン系共重合体A。

*9 合成例2で得られたスチレン系共重合体B。

【0047】

表2

	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	4	5	6	5	6	7	8	
SBR(B) *10	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック *2	65	65	65	65	65	65	65	65
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3
老化防止剤6C *3	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤D *4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
加硫促進剤NS *5	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
アロマオイル	20	20	20	20	20	20	20	20
液状SBR *6	—	15	—	—	—	15	—	15
C ₉ 芳香族系石油樹脂 *7	—	—	15	—	—	—	—	—
スチレン系共重合体A *8	—	—	—	—	15	—	—	15
スチレン系共重合体B *9	—	—	—	15	—	—	—	—
耐破壊性 (Tb)	100	101	93	98	103	100	97	
操縦安定性 (60°Cでの tan δ)	100	104	115	121	129	123	131	

10

20

30

40

50

【0048】

*2~*9は、表1に同じ。

*10 SBRを溶液重合で合成したもの，スチレン含量 = 38質量%，ビニル結合量 = 35%，ポリスチレン換算重量平均分子量 = 400×10^3 。

【 0 0 4 9 】

表 1 及び表 2 の比較例 2 及び 5 の結果から、液状 S B R を配合することで、ゴム組成物の耐破壊性を向上させつつ、操縦安定性を改善できるものの、操縦安定性の改善幅が小さいことが分る。また、比較例 3 及び 6 の結果から、C₉芳香族系石油樹脂を配合することで、操縦安定性を改善できるものの、耐破壊性が大幅に低下することが分る。

【 0 0 5 0 】

一方、実施例 1 ~ 8 の結果から、スチレンとスチレン誘導体との共重合体を配合することで、ゴム組成物の耐破壊性を確保しつつ、操縦安定性を大幅に改善できることが分る。なお、実施例 2 及び 6 の結果から、スチレンと p-tert-ブチルスチレンとの共重合体を配合した場合、ゴム組成物の操縦安定性を大幅に改善できることに加え、ゴム組成物の耐破壊性を改善できるため、スチレン系共重合体の中でも、ベンゼン環の置換基として tert-ブチル基を有するスチレン誘導体をモノマーとして用いたものが、特に優れることが分る。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/008214
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08F12/06, B60C1/00, C08L9/00, 25/02 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) Int.Cl ⁷ C08F12/06, B60C1/00, C08L9/00, 25/02 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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-195238 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-4, 6-11 5
X A	JP 10-195242 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims; Par. No. [0007] (Family: none)	1-4, 6-11 5
X A	JP 58-013641 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Bridgestone Tire Co., Ltd.), 26 January, 1983 (26.01.83), Claims; examples (Family: none)	1-4, 6-11 5
<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 12 July, 2005 (12.07.05)		Date of mailing of the international search report 02 August, 2005 (02.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008214

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 58-167632 A (Bridgestone Tire Co., Ltd., Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 03 October, 1983 (03.10.83), Claims; examples & US 4487892 A & DE 3311449 A1 & FR 2524472 A1 & GE 2119388 A	1-4, 6-11 5
X	JP 57-104405 A (Bridgestone Tire Co., Ltd.), 29 June, 1982 (29.06.82), Claims; examples (Family: none)	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2005/008214									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08F12/06, B60C1/00, C08L9/00, 25/02											
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. ⁷ C08F12/06, B60C1/00, C08L9/00, 25/02											
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>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005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	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005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) WPI/L											
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 A	JP 10-195238 A (横浜ゴム株式会社) 1998.07.28, 特許請求の範囲、 【0008】 (ファミリーなし)	1-4, 6-11 5									
X A	JP 10-195242 A (横浜ゴム株式会社) 1998.07.28, 特許請求の範囲、 【0007】 (ファミリーなし)	1-4, 6-11 5									
X A	JP 58-013641 A (日本合成ゴム株式会社、ブリヂストンタイヤ株式 会社) 1983.01.26, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-11 5									
<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。									
* 引用文献のカテゴリー 「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 「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 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 12.07.2005		国際調査報告の発送日 02.8.2005									
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) 富士 良宏	4 J 3 2 3 6								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 5 7								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/008214

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
X A	JP 58-167632 A (ブリヂストンタイヤ株式会社、日本合成ゴム株式会社) 1983. 10. 03, 特許請求の範囲、実施例 & US 4487892 A & DE3311449 A1 & FR2524472 A1 & GB2119388 A	1-4, 6-11 5
X	JP 57-104405 A (ブリヂストンタイヤ株式会社) 1982. 06. 29, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-11

フロントページの続き

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

(72)発明者 森 賀子

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

Fターム(参考) 4J002 AC01W AC03W AC06W AC08W BB15W BB18W BC03X BC04X GN01

4J100 AB02P AB04Q CA01 CA04 DA01 FA19 JA29

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)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184条の10第1項(実用新案法第48条の13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。