

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6627293号
(P6627293)

(45) 発行日 令和2年1月8日(2020.1.8)

(24) 登録日 令和1年12月13日(2019.12.13)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L	15/00	(2006.01)	CO8L 15/00
CO8K	3/36	(2006.01)	CO8K 3/36
B60C	1/00	(2006.01)	B60C 1/00 A

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2015-138960 (P2015-138960)	(73) 特許権者	000183233
(22) 出願日	平成27年7月10日 (2015.7.10)		住友ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2016-56350 (P2016-56350A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(43) 公開日	平成28年4月21日 (2016.4.21)	(74) 代理人	110000914
審査請求日	平成30年5月10日 (2018.5.10)		特許業務法人 安富国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2014-182391 (P2014-182391)	(72) 発明者	中園 健夫
(32) 優先日	平成26年9月8日 (2014.9.8)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		住友ゴム工業株式会社内
		(72) 発明者	山城 裕平
			兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
			住友ゴム工業株式会社内
		(72) 発明者	石野 崇
			兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
			住友ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤであって、
前記ゴム組成物は、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を共重合して得られた、共役ジエン部の水素添加率が75モル%以上である水添共重合体と、第一シリカと第二シリカとを含み、

ゴム成分100質量%中の前記水添共重合体の含有量が75質量%以上であり、
前記第一シリカは、CTAB比表面積が180m²/g以上、BET比表面積が185m²/g以上、アグリゲートサイズが45nm以上であり、
前記第二シリカは、CTAB比表面積が95m²/g以下、BET比表面積が100m²/g以下であり、

ゴム成分100質量部に対して、前記第一シリカの含有量が15質量部以上、前記第二シリカの含有量が20質量部以上、前記第一シリカ及び前記第二シリカの合計含有量が150質量部以下である空気入りタイヤ。

【請求項2】

前記水添共重合体の重量平均分子量が200,000~2,000,000である請求項1に記載の空気入りタイヤ。

【請求項3】

前記水添共重合体の水素添加率が90モル%以上である請求項1又は2に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】

前記水添共重合体が水添スチレンブタジエン共重合体である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 5】

前記水添スチレンブタジエン共重合体が水添変性スチレンブタジエン共重合体である請求項 4 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 6】

前記水添スチレンブタジエン共重合体のスチレン含有量が 5 ~ 40 質量%である請求項 4 又は 5 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 7】

ゴム成分 100 質量%中の前記水添スチレンブタジエン共重合体の含有量が 90 ~ 100 質量%である請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 8】

ゴム成分 100 質量部に対して、前記第一シリカ及び前記第二シリカの合計含有量が 40 ~ 150 質量部である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 9】

前記ゴム組成物は、カーボンブラックを更に含み、
ゴム成分 100 質量部に対して、カーボンブラックの含有量が 1 質量部以上である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、所定のゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、環境問題への関心の高まりから、自動車に対して低燃費化の要求が強くなっており、自動車用タイヤに用いるゴム組成物に対しても、低燃費性に優れることが求められている。自動車タイヤ用のゴム組成物としては、ポリブタジエンやブタジエン - スチレン共重合体などの共役ジエン系重合体と、カーボンブラックやシリカなどの充填剤とを含有するゴム組成物などが用いられている。

【0003】

低燃費性を改善する方法として、例えば、特許文献 1 では、アミノ基及びアルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物で変性されたジエン系ゴム（変性ゴム）を用いる方法が提案されている。このような従来技術により低燃費性は改善されるものの、経済性及び安全性の観点からは、耐摩耗性、破壊特性（ゴム破壊強度）や加工性を十分に確保することも重要な課題である。上記課題に対し、従来技術では、低燃費性に対して背反性能となる耐摩耗性や加工性が充分でなく、また、ゴム欠けを引き起こしてしまう問題があり、ゴム破壊強度、耐摩耗性及び加工性については改善の余地がある。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2000 - 344955 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、上記課題を解決し、低燃費性が改善されるとともに、ゴム破壊強度及び耐摩耗性が改善された空気入りタイヤを生産性良く提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明者らは、水素添加率の高い特定の共重合体をゴム成分として使用することにより、良好な低燃費性を維持又は改善しつつ、ゴム破壊強度、耐摩耗性を改善できることを見出した。しかしながら、上記共重合体を配合すると、ゴム組成物の加工性が著しく低下するという新たな課題が生じた。この新たに生じた課題に対して鋭意検討した結果、上記共重合体とともに特定のシリカを少なくとも２種類配合することにより、上記共重合体を配合したことにより得られる良好なゴム破壊強度や耐摩耗性を維持又は改善しつつ、加工性を大幅に改善でき、更には低燃費性をも大幅に改善でき、結果として、特定の３成分を共に配合することにより、低燃費性を改善しつつ、ゴム破壊強度、耐摩耗性及び加工性を改善できることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 7 】

本発明は、ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤであって、前記ゴム組成物は、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を共重合して得られた、共役ジエン部の水素添加率が 75 モル% 以上である水添共重合体と、第一シリカと、第二シリカとを含み、ゴム成分 100 質量% 中の前記水添共重合体の含有量が 75 質量% 以上であり、前記第一シリカは、C T A B 比表面積が $180 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、B E T 比表面積が $185 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、アグリゲートサイズが 45 nm 以上であり、前記第二シリカは、C T A B 比表面積が $95 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、B E T 比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である空気入りタイヤに関する。

【 0 0 0 8 】

前記水添共重合体の重量平均分子量が 200, 000 ~ 2, 000, 000 であることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

前記水添共重合体の水素添加率が 90 モル% 以上であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

前記水添共重合体が水添スチレンブタジエン共重合体であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

前記水添スチレンブタジエン共重合体が水添変性スチレンブタジエン共重合体であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

前記水添スチレンブタジエン共重合体のスチレン含有量が 5 ~ 40 質量% であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

ゴム成分 100 質量% 中の前記水添スチレンブタジエン共重合体の含有量が 90 ~ 100 質量% であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

ゴム成分 100 質量部に対して、前記第一シリカ及び前記第二シリカの合計含有量が 20 ~ 150 質量部であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

前記ゴム組成物は、カーボンブラックを更に含み、ゴム成分 100 質量部に対して、カーボンブラックの含有量が 1 質量部以上であることが好ましい。

【 発明の効果 】**【 0 0 1 6 】**

本発明によれば、水素添加率が 75 モル% 以上である特定の水添共重合体をゴム成分 100 質量% 中に 75 質量% 以上含み、更に、特定値以上の C T A B 比表面積、B E T 比表面積、及びアグリゲートサイズを有する第一シリカと、特定値以下の C T A B 比表面積及び B E T 比表面積を有する第二シリカとを含むゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤであるので、低燃費性が改善されるとともに、良好なゴム破壊強度及び耐摩耗性を有する。また、上記ゴム組成物の加工性が良好なため、上記空気入りタイヤを生産性良く製造できる。

【 発明を実施するための形態 】**【 0 0 1 7 】**

本発明の空気入りタイヤは、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を共重合して得られた共重合体（以下においては、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体ともいう）の共役ジエン部が水素添加され、水素添加率が75モル%以上である水添共重合体を、ゴム成分100質量%中に75質量%以上含み、CTAB比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、BET比表面積が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、アグリゲートサイズが45nm以上である第一シリカと、CTAB比表面積が $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、BET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である第二シリカとを更に含むゴム組成物を用いて作製したものである。

【0018】

本発明におけるゴム組成物は、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体の共役ジエン部が水素添加され、水素添加率が75モル%以上である水添共重合体を、ゴム成分100質量%中に75質量%以上含んでいる。また、本発明におけるゴム組成物は、CTAB比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、BET比表面積が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、アグリゲートサイズが45nm以上である第一シリカと、CTAB比表面積が $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、BET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である第二シリカとを更に含んでいる。特に、第一シリカは、CTAB比表面積、BET比表面積は従来の微粒子シリカと同程度であるが、同程度の平均一次粒子径を有する従来の微粒子シリカと比較してアグリゲートサイズが大きいことから、第一シリカと第二シリカとを併用することによって、シリカの分散性を特に良好にすることができる。

このように、上述のようなゴム組成物とすることにより、低燃費性を改善するとともに、ゴム破壊強度、耐摩耗性及び加工性（特に、ゴム破壊強度）を改善できる。この効果は、水素添加率が75モル%以上である特定の水添共重合体、第一シリカ、第二シリカを組み合わせることで初めて得られる相乗的な効果である。

【0019】

本発明におけるゴム組成物は、ゴム成分として、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体の共役ジエン部が水素添加された水添共重合体を含んでいることを特徴としている。通常のゴムは、架橋の反応点となる二重結合部が多数存在するため、架橋の疎密が発生してしまい、この架橋疎密が応力集中による破壊の起点になると考えられる。本発明では、水添処理により二重結合部を減らすことで、架橋の反応点を減らしている。これにより、架橋疎密が低減され、応力集中が緩和されることで、耐摩耗性等が向上すると予想される。

【0020】

芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせる用いてもよいが、これらの中で、モノマーの入手容易性などの実用面の観点及び本発明の効果がより好適に得られるという理由からスチレンが特に好ましい。

【0021】

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、2種以上を組み合わせる用いてもよいが、これらの中で、モノマーの入手容易性などの実用面の観点及び本発明の効果がより好適に得られるという理由から1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。

【0022】

芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体としては、スチレン及び1,3-ブタジエンの共重合体（スチレンブタジエン共重合体）が好ましい。従って、水添共重合体としては、水添スチレンブタジエン共重合体が好ましい。更に、水添スチレンブタジエン共重合体は、後述の方法で変性された水添変性スチレンブタジエン共重合体であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0023】

上記スチレンブタジエン共重合体は、スチレン及び1,3-ブタジエンを共重合させるものである限り、共重合させる順序に特に限定はなく、ランダム共重合でもブロック共重合でもよいが、ランダム共重合が好ましい。スチレンブタジエン共重合体以外の芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体の場合も同様である。

【0024】

水添共重合体の水素添加率（芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体の共役ジエン部に対して水素添加された割合）は75モル%以上であり、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは93モル%以上である。水素添加率が75モル%未満では、ゴム破壊強度及び耐摩耗性の改善が困難である。また、水添共重合体の水素添加率は、好ましくは99モル%以下、より好ましくは98モル%以下である。水素添加率が99モル%を超えると、ゴム組成物が硬くなるおそれがある。

なお、水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ を測定して得られたスペクトルの不飽和結合部のスペクトル減少率から計算することができる。

【0025】

水添共重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは200,000以上、より好ましくは400,000以上である。 M_w が200,000未満では、良好なゴム破壊強度及び耐摩耗性が得られないおそれがある。また、水添共重合体の M_w は、好ましくは2,000,000以下、より好ましくは1,000,000以下であり、更に好ましくは700,000以下である。 M_w が2,000,000を超えると、加工性が低下する傾向がある。

【0026】

なお、本明細書において、重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）（東ソー（株）製GPC-8000シリーズ、検出器：示差屈折計、カラム：東ソー（株）製のTSKGEL SUPERMULTIPORE HZ-M）による測定値を基に標準ポリスチレン換算により求めることができる。

【0027】

水添共重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、-45以上が好ましく、-35以上がより好ましく、-30以上が更に好ましく、-25以上が更により好ましく、-24.5以上が特に好ましく、-24以上が最も好ましい。 T_g が-45未満であると、十分なウェットグリップ性能が得られない場合がある。また、水添共重合体の T_g は、-10未満が好ましく、-12.5未満がより好ましく、-15未満が更に好ましく、-20未満が特に好ましい。 T_g が-10以上であると、十分な低温特性が得られない場合がある。

なお、水添共重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、後述の実施例の記載の方法により測定される。

【0028】

水添共重合体が水添スチレンブタジエン共重合体である場合、水添スチレンブタジエン共重合体のスチレン含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、特に好ましくは20質量%以上であり、最も好ましくは25質量%以上である。スチレン含有量が5質量%未満であると、十分なグリップ性能が得られないおそれがある。また、水添スチレンブタジエン共重合体のスチレン含有量は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下である。スチレン含有量が40質量%を超えると、十分なゴム破壊強度及び耐摩耗性が得られず、低燃費性も悪化するおそれがある。スチレン含有量が上記範囲内であると、本発明の効果がより好適に得られる。

なお、スチレン含有量は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

【0029】

上記水添共重合体は、例えば、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を重合して得られた重合体に水素添加処理を施すことで合成でき、具体的には以下の方法で合成できる。

【0030】

< 共重合体の製造方法 >

(重合方法)

芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体の重合方法については特に制限はなく、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るが、特に溶液重合法が好ましい。また、重合形式は、回分式及び連続式のいずれであってもよい。

【0031】

溶液重合法を用いた場合には、溶媒中のモノマー濃度（スチレンブタジエン共重合体の場合はスチレン、1,3-ブタジエンの合計）は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。溶液中のモノマー濃度が5質量%未満では、得られる共重合体の量が少なく、コストが高くなる傾向がある。また、溶媒中のモノマー濃度は50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。溶媒中のモノマー濃度が50質量%をこえると、溶液粘度が高くなりすぎて攪拌が困難となり、重合しにくくなる傾向がある。

10

【0032】

(アニオン重合における重合開始剤)

アニオン重合を行う場合、重合開始剤としては特に制限はないが、有機リチウム化合物が好ましく用いられる。前記有機リチウム化合物としては、炭素数2~20のアルキル基を有するものが好ましく、例えばエチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*tert*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、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、4-フェニル-ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物などが挙げられるが、これらの中で、入手容易性、安全性等の観点から*n*-ブチルリチウムまたは*sec*-ブチルリチウムが好ましい。

20

【0033】

また、重合反応は、上記の有機リチウム化合物のうち少なくともいづれかと、シリカと相互作用する官能基を有する化合物(B1)とを混合して得られる化合物(R)の存在下で行ってもよい。当該化合物(R)の存在下で重合を行うことにより、共重合体の重合開始末端に、シリカと相互作用を有する官能基を導入することができる。これにより、開始末端が変性された共重合体得られる。なお、本明細書において「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、又は共有結合よりも弱い分子間力(例えば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等といった分子間に働く電磁気学的な力)を形成することを意味する。また、「シリカと相互作用する官能基」は、窒素原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子などのシリカと相互作用する原子を少なくとも1つ有する基を示す。

30

【0034】

上記化合物(R)としては、中でも有機リチウム化合物と、第2級アミン化合物などの窒素含有化合物との反応生成物であることが好ましい。当該窒素含有化合物の具体例としては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ドデカメチレンイミン、*N,N'*-ジメチル-*N'*-トリメチルシリル-1,6-ジアミノヘキサン、ピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、*N*-メチルベンジルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジアリルアミン、モルホリン、*N*-(トリメチルシリル)ピペラジン、*N*-(*tert*-ブチルジメチルシリル)ピペラジン、1,3-ジトリメチルシリル-1,3,5-トリアジナン等が挙げられる。なお、化合物(R)の存在下で重合を行う場合、有機リチウム化合物と、化合物(B1)とを予め混合することにより化合物(R)を調製し、その調製した化合物(R)を重合系中に添加して重合を行ってもよい。あるいは、重合系中に、有機リチウム化合物と、化合物(B1)とを添加し、重合系中で両者を混合することにより化合物(R)を調製して重合を行ってもよい。

40

【0035】

50

(アニオン重合の方法)

前記重合開始剤を用いてアニオン重合し、共重合体を製造する方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。

具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物などの炭化水素系溶剤中において、例えばブチルリチウムを重合開始剤とし、必要に応じてランダマイザーの存在下でスチレン及び1,3-ブタジエン等をアニオン重合させることにより、スチレンブタジエン共重合体等の目的の共重合体を得ることができる。

【0036】

(アニオン重合における炭化水素系溶剤)

前記炭化水素系溶剤としては、炭素数3~8のものが好ましく、例えばプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0037】

(アニオン重合におけるランダマイザー)

また、前記ランダマイザーとは、共重合体中の共役ジエン部分のミクロ構造制御、例えばブタジエンにおける1,2-結合、イソブレンにおける3,4-結合の増加など、あるいは共重合体におけるモノマー単位の組成分布の制御、例えばスチレンブタジエン共重合体におけるスチレン単位、ブタジエン単位のランダム化などの作用を有する化合物のことである。このランダマイザーとしては、特に制限はなく、従来ランダマイザーとして一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを用いることができる。例えば、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(TMEDA)、1,2-ジピペリジノエタンなどのエーテル類及び第三級アミン類などを挙げることができる。また、カリウム-t-アミレート、カリウム-t-ブトキシドなどのカリウム塩類、ナトリウム-t-アミレートなどのナトリウム塩類も用いることができる。これらのランダマイザーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、ランダマイザーの使用量は、有機リチウム化合物1モル当たり、0.01モル当量以上が好ましく、0.05モル当量以上がより好ましい。ランダマイザーの使用量が0.01モル当量未満では、添加効果が小さく、ランダム化しにくい傾向がある。また、ランダマイザーの使用量は、有機リチウム化合物1モル当たり1000モル当量以下が好ましく、500モル当量以下がより好ましい。ランダマイザーの使用量が1000モル当量をこえると、モノマーの反応速度が大きく変化してしまい、逆にランダム化しにくくなる傾向がある。

【0038】

ランダマイザーの種類や使用量を調整することにより、共重合体のT_gを調整することができる。例えば、テトラヒドロフランの量を減量することにより、共重合体のT_gを低くできる。

【0039】

(反応温度)

アニオン重合の際の反応温度は、好適に反応が進行する限り特に限定はないが、通常-10~100であることが好ましく、25~70であることがより好ましい。

【0040】

(変性工程)

上記重合の工程により得られた共重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物(B2)とを反応させる工程により、共重合体の重合終了末端に、シリカと相互作用する官能基を導入することができる。これにより、重合終了末端が変性された共重

10

20

30

40

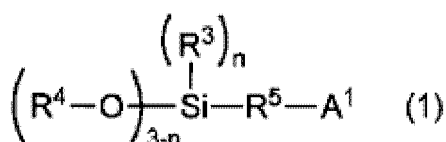
50

合体が得られる。なお、本発明において末端とは、分子鎖の端に存在する、炭素 - 炭素二重結合を有するモノマーに由来する構造以外の部分を意味する。

【0041】

上記変性反応（以下、末端変性反応ともいう。）に用いる共重合体は、活性末端を有している限り、重合開始末端が未変性のものでよいし、変性されたものでよい。また、化合物（B2）としては、シリカと相互作用する官能基を有し、かつ重合活性末端と反応し得る化合物であれば特に限定しない。化合物（B2）の好ましい具体例としては、例えば（I）下記式（1）で表される化合物（B2-1）；

【化1】



（式（1）中、A¹は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、活性水素を有さず、かつR⁵に対して窒素原子、リン原子又は硫黄原子で結合する1価の官能基である。R³及びR⁴はヒドロカルビル基であり、R⁵はヒドロカルビレン基であり、nは0～2の整数である。但し、R³及びR⁴が複数存在する場合、複数のR³及びR⁴は、それぞれ同じでも異なってもよい。）

（II）分子中に、環状エーテル基、（チオ）カルボニル基及びイソ（チオ）シアナート基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基（×1）と、窒素原子、リン原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子（但し、窒素原子、リン原子及び硫黄原子は、少なくともいずれかが3置換のヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよい。）を有し、かつ活性水素を有していない、前記官能基（×1）とは異なる基（×2）と、を各々1つ以上有する化合物（B2-2）；

（III）分子中に、イソ（チオ）シアナート基を2つ以上有する化合物（B2-3）；等が挙げられる。化合物（B2）としては、これらを一種単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。なお、本明細書において、（チオ）カルボニル基は、カルボニル基及びチオカルボニル基を示し、イソ（チオ）シアナート基は、イソシアナート基及びイソチオシアナート基を示す。

【0042】

上記式（1）において、R³及びR⁴のヒドロカルビル基としては、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。

R⁵は、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基、炭素数3～20のシクロアルキレン基又は炭素数6～20のアリーレン基であることが好ましい。

nは、共重合体との反応性を高める観点から、0又は1が好ましい。

A¹は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子（以下、特定原子ともいう。）を有し、これら特定原子でR⁵に結合する。特定原子は活性水素に結合しておらず、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等で保護されていてもよい。なお、ここでいう「活性水素」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素 - 水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。

【0043】

A¹は、中でも、オニウム塩生成剤によってオニウムイオンになり得る基であることが好ましい。化合物（B2）がこのような基（A¹）を有することにより、変性共重合体に対して優れた形状保持性を付与することができる。

A¹の具体例としては、例えば1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの

10

20

30

40

50

水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、及び、チオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基等が挙げられる。これらの中でも、シリカとの親和性が良好である観点から、窒素原子を有する基であることが好ましい。なお、「保護基」とは、A¹を重合活性末端に対して不活性な官能基に変換しておく官能基であり、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等が挙げられる。

【0044】

上記化合物(B2-1)の具体例としては、1級アミンの2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミンの1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、又は3級アミノ基と、アルコキシシリル基とを有する化合物として、例えば、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N',N'-トリス(トリメチルシリル)-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルメチルジメトキシシラン、等を挙げることができる。

10

【0045】

イミノ基又はピリジル基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、N-(1,3-ジメチルプテリデン)-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、エチルジメトキシシリル化合物、N-(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、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-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-イミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-イミダゾール、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジメトキシシラン、並びに上記化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等が挙げられる。

20

30

【0046】

1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、又はチオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルトリエトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリエトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、及び上記化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等を挙げることができる。その他、イソ(チオ)シアナート基を有する化合物として、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

40

【0047】

上記化合物(B2-2)は、上記基(x2)が、活性水素に結合していない窒素原子を含む基であることが好ましく、その具体例としては、環状エーテル基を有する化合物として

50

、例えばテトラグリシジル - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン等のエポキシアミン化合物などを;

(チオ)カルボニル基を有する化合物として、例えば4 - N, N - ジメチルアミノベンゾフェノン等の4 - アミノアセトフェノン; 1, 7 - ビス(メチルエチルアミノ) - 4 - ヘプタノン等のビス(ジヒドロカルビルアミノアルキル)ケトン; 2 - ジメチルアミノエチルアクリレート等のジヒドロカルビルアミノアルキル(メタ)アクリレート; 1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等のヒドロカルビルイミダゾリジノン; 1 - フェニル - 2 - ピロリドン等のN - ヒドロカルビルピロリドン; N - メチル - - カプロラクタム等のN - ヒドロカルビルカプトラクタム; N, N - ジエチルホルムアミド等のN - ジヒドロカルビルホルムアミド; N, N - ジメチルアセトアミド等のN, N - ジヒドロカルビルアセトアミド; N, N - ジメチルアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド;などを;

イソ(チオ)シアナート基を有する化合物として、例えば3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシランなどを; 挙げることができる。

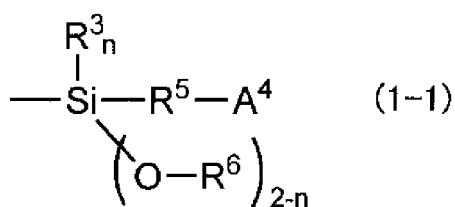
【0048】

上記化合物(B2-3)としては、例えば2, 4 - トリレンジイソシアナート、2, 6 - トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、p - フェニレンジイソシアナート、トリス(イソシアナートフェニル)チオホスフェート、キシレンジイソシアナート、ベンゼン - 1, 2, 4 - トリイソシアナート、ナフタレン - 1, 2, 5, 7 - テトライソシアナート、1, 4 - フェニレンジイソチオシアナートなどを挙げることができる。

【0049】

化合物(B2)としては、シリカとの親和性が強い点において、特に化合物(B2-1)を用いることが好ましい。なお、シラン化合物(B2-1)を用いる場合、変性共重合体のムーニー粘度を調整する目的で、シラン化合物(B2-1)と共に、四塩化ケイ素、エポキシ含有化合物(例えば、テトラグリシジル - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサンなど)などを用いてもよい。上記で例示した化合物(B2)は、重合終了末端が変性された変性共重合体を得ることが可能である点において、いずれも同様の作用を有するものである。したがって、後述の実施例に記載されていないものであっても、本発明において使用することが可能である。なお、上記式(1)で表される化合物と変性共重合体との反応によって下記式(1-1)で表される構造が重合体末端に導入される。

【化2】



(一般式(1-1)中、R⁶は水素原子またはヒドロカルビル基であり、複数存在するR⁶は同じであっても異なってもよい。A⁴、R³、R⁵及びnは上記式(1)のA¹、R³、R⁵及びnと同義である。)

【0050】

上記の末端変性反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、上記重合工程における重合反応の終了後の未反応モノマーを含む溶液を用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる共重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。また、末端変性反応は、回分式及び連続式のいずれを用いてもよい。このとき、化合物(B2)の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法などが挙げられる。

【0051】

末端変性反応に使用する化合物（B2）の量は、反応に使用する化合物の種類に応じて適宜設定すればよいが、重合開始剤が有する重合反応に關与する金属原子に対し、好ましくは0.1モル当量以上、より好ましくは0.3モル当量以上である。0.1モル当量以上とすることにより、変性反応を十分に進行させることができ、シリカの分散性を好適に改良することができる。

末端変性反応の温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、-20～150であることが好ましく、0～120であることがより好ましく、20～100であることが特に好ましい。変性反応の温度が低いと、変性共重合体の粘度が上昇する傾向がある。一方、変性反応の温度が高いと、重合活性末端が失活しやすくなる。変性反応の反応時間は、好ましくは1分～5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

10

【0052】

（反応停止）

上記アニオン重合は、この分野で通常使用する反応停止剤の添加により、停止させることができる。そのような反応停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールまたは酢酸などの活性プロトンをも有する極性溶媒およびこれらの混液、またはそれらの極性溶媒とヘキサン、シクロヘキサンなどの無極性溶媒との混液が挙げられる。反応停止剤の添加量は、通常、アニオン重合開始剤に対し、同モル量もしくは2倍モル量程度で充分である。

【0053】

<カップリング>

上記共重合体の製造方法においては、単量体の重合開始から、後述する重合体の回収までに、共重合体の炭化水素溶液にカップリング剤を添加してもよい。カップリング剤としては、下記式（2-1）で表される化合物を挙げることができる。



（式（2-1）中、 R^1 はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基またはアリール基を表し、Mはケイ素原子またはスズ原子を表し、Lはハロゲン原子またはヒドロカルビルオキシ基を表し、aは0～2の整数を表す。）

【0054】

上記式（2-1）で表されるカップリング剤としては、四塩化ケイ素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、四塩化スズ、メチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、トリメチルクロロスズ、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエトキシジエチルシランなどを挙げることができる。

30

【0055】

カップリング剤の添加量は重合体の加工性を高めるために、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1mol当たり、好ましくは0.03mol以上、より好ましくは0.05mol以上である。また低燃費性を高めるために、好ましくは0.4mol以下、より好ましくは0.3mol以下である。

40

【0056】

<水素添加方法>

水添共重合体の製造方法においては、これまでに説明した共重合体を水素添加して、水素添加率が75モル%以上の水添共重合体を得る。共重合体を水素添加することによって、耐熱性が向上するという利点がある。また、水素添加率が低いと、ゴム破壊強度及び耐摩耗性の改善効果が充分に得られない。

【0057】

水素添加の方法、反応条件については特に限定はなく、公知の方法、公知の条件で水素添加すればよい。通常は、20～150、0.1～10MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下で実施される。なお、水素添加率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力、反応

50

時間等を変えることにより、任意に選定することができる。水添触媒として、通常は、元素周期表4～11族金属のいずれかを含む化合物を用いることができる。例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を水添触媒として用いることができる。より具体的な水添触媒としては、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等のメタロセン系化合物；Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒；Ni、Co等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラ－型触媒；Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体；水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等を挙げることができる。

10

【0058】

これらのうち、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特に、チタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は、安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。具体的な例として、例えば、特開平1-275605号公報、特開平5-271326号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-222115号公報、特開平11-292924号公報、特開2000-37632号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭63-5401号公報、特開昭62-218403号公報、特開平7-90017号公報、特公昭43-19960号公報、特公昭47-40473号公報に記載の水添触媒を挙げることができる。なお、これらの水添触媒は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ

20

【0059】

ゴム成分100質量%中の水添共重合体の含有量は、75質量%以上であり、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、更に好ましくは100質量%である。水添共重合体の含有量が75質量%未満であると、ゴム破壊強度及び耐摩耗性（特にゴム破壊強度）の改善効果が得られにくい傾向がある。

【0060】

特に、上記水添共重合体が水添スチレンブタジエン共重合体である場合、ゴム成分100質量%中の水添スチレンブタジエン共重合体の含有量は、好ましくは90質量%以上であり、より好ましくは95質量%以上であり、更に好ましくは100質量%である。

30

【0061】

上記水添共重合体以外に使用できるその他のゴム成分としては、従来のスチレンブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、ブタジエンイソプレン共重合体ゴム、ブチルゴムなどを挙げることができる。また、天然ゴム（NR）、エチレンプロピレン共重合体、エチレンオクテン共重合体なども挙げることができる。これらのゴム成分は、2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0062】

ゴム成分としてNRを含む場合、NRとしては特に限定されず、例えば、SIR20、RSS3、TSR20等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

40

【0063】

本発明におけるゴム組成物は、充填剤を更に含むものである。本明細書において、充填剤は、ゴムの補強を目的にゴム組成物に配合されるものであり、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、セリサイトなどの雲母、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク、アルミナ、酸化チタン、マイカ等の白色充填剤；カーボンブラック等が挙げられる。これらの充填剤は、2種以上組み合わせ用いてもよい。本発明におけるゴム組成物は、充填剤として、シリカを含んでおり、具体的には、CTAB比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、BET比表面積が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、アグリゲートサイズが45nm以上である第一シリカと、CTAB比表面積が $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、BET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である第二シリカとを含んでいるが、更には、カーボンブラック

50

を含むことが好ましい。これにより、本発明の効果がより好適に得られる。

【0064】

シリカとしては特に限定されず、例えば、乾式法シリカ（無水シリカ）、湿式法シリカ（含水シリカ）などが挙げられるが、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。

【0065】

本発明におけるゴム組成物は、C T A B比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、B E T比表面積が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、アグリゲートサイズが 45 nm 以上である第一シリカと、C T A B比表面積が $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、B E T比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の第二シリカとを含有する。このような第一シリカと第二シリカとを併用することにより、平均一次粒子径は小さいが比較的アグリゲートサイズの大きい第一シリカをゴム成分中に良好に分散させることが可能となり、シリカの分散性を改善し、優れたゴム破壊強度、耐摩耗性、低燃費性及び加工性を得ることができる。

10

【0066】

第一シリカのC T A B（セチルトリメチルアンモニウムブロミド）比表面積は、好ましくは $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $195\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $197\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。C T A B比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、ゴム破壊強度、耐摩耗性の十分な向上が得られにくくなる傾向がある。該C T A B比表面積は、好ましくは $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。C T A B比表面積が $600\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、分散性に劣り、凝集してしまうため、物性が低下する傾向がある。

20

なお、シリカのC T A B比表面積は、A S T M D 3 7 6 5 - 9 2 に準拠して測定される。

【0067】

第一シリカのB E T比表面積は、好ましくは $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $195\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $210\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。B E T比表面積が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、ゴム破壊強度、耐摩耗性の十分な向上が得られにくくなる傾向がある。該B E T比表面積は、好ましくは $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $260\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。B E T比表面積が $600\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、分散性に劣り、凝集してしまうため、物性が低下する傾向がある。

30

なお、シリカのB E T比表面積は、A S T M D 3 0 3 7 - 8 1 に準じて測定される。

【0068】

第一シリカのアグリゲートサイズは、 45 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上、より好ましくは 55 nm 以上、更に好ましくは 60 nm 以上である。また、該アグリゲートサイズは、好ましくは 100 nm 以下、より好ましくは 80 nm 以下、更に好ましくは 70 nm 以下、特に好ましくは 67 nm 以下である。このようなアグリゲートサイズを有することにより、良好な分散性（加工性）を有しながら、優れた低燃費性、耐摩耗性を与えることができる。

なお、シリカのアグリゲートサイズは、特開2011-140613号公報に記載の方法により測定できる。

40

【0069】

第一シリカの平均一次粒子径は、好ましくは 25 nm 以下、より好ましくは 22 nm 以下、更に好ましくは 17 nm 以下、特に好ましくは 14 nm 以下である。該平均一次粒子径の下限は特に限定されないが、好ましくは 3 nm 以上、より好ましくは 5 nm 以上、更に好ましくは 7 nm 以上である。このような小さい平均一次粒子径を有しているものの、上記のアグリゲートサイズを有するカーボンブラックのような構造により、シリカの分散性（加工性）をより改善でき、低燃費性、耐摩耗性を更に改善できる。

なお、シリカの平均一次粒子径は、シリカを透過型又は走査型電子顕微鏡により観察し、視野内に観察されたシリカの一次粒子400個以上について粒子径を測定し、その平均により求めることができる。

50

【0070】

第一シリカのD50は、好ましくは7.0 μm以下、より好ましくは5.5 μm以下、更に好ましくは4.5 μm以下である。7.0 μmを超えると、シリカの分散性がかえって悪くなっていることを示す。該第一シリカのD50は、好ましくは2.0 μm以上、より好ましくは2.5 μm以上、更に好ましくは3.0 μm以上である。2.0 μm未満であると、アグリゲートサイズも小さくなり、微粒子シリカとしては十分な分散性を得にくくなる傾向がある。

ここで、D50は、シリカの中央直径を表し、粒子の50質量%がその中央直径よりも小さいことを意味する。

【0071】

また、第一シリカは、粒子径が18 μmより大きいものの割合が6質量%以下であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましく、1.5質量%以下であることが更に好ましい。これにより、シリカの良い分散性が得られ、所望の性能が得られる。

なお、シリカのD50、所定の粒子径を有するシリカの割合は、特開2011-140613号公報に記載の方法により測定できる。

【0072】

第一シリカの細孔容積の細孔分布幅Wは、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.7以上、更に好ましくは1.0以上、特に好ましくは1.3以上、最も好ましくは1.5以上である。また、該細孔分布幅Wは、好ましくは5.0以下、より好ましくは4.0以下、更に好ましくは3.0以下、特に好ましくは2.0以下である。このようなブロードな

ポラスの分布により、シリカの分散性を改善でき、所望の性能が得られる。

【0073】

第一シリカの細孔分布曲線中の細孔容量のピーク値 Y_s を与える直径 X_s (nm)は、好ましくは10 nm以上、より好ましくは15 nm以上、更に好ましくは18 nm以上、特に好ましくは20 nm以上であり、また、好ましくは60 nm以下、より好ましくは35 nm以下、更に好ましくは28 nm以下、特に好ましくは25 nm以下である。上記範囲内であれば、分散性と補強性(ゴム破壊強度)に優れた微粒子シリカを得ることができる。

【0074】

第二シリカのCTAB比表面積は、好ましくは10 m²/g以上、より好ましくは20 m²/g以上、更に好ましくは30 m²/g以上である。CTAB比表面積が10 m²/g未満であると、補強性が低くなり、タイヤ用ゴム組成物に必要な力学強度や耐摩耗性を確保することが難しくなるおそれがある。該CTAB比表面積は、好ましくは80 m²/g以下、より好ましくは60 m²/g以下、更に好ましくは50 m²/g以下である。CTAB比表面積が95 m²/gを超えると、シリカの分散性が悪くなり、ゴム破壊強度及び耐摩耗性を改善することが難しくなるおそれがある。

【0075】

第二シリカのBET比表面積は、好ましくは10 m²/g以上、より好ましくは20 m²/g以上、更に好ましくは30 m²/g以上である。BET比表面積が10 m²/g未満であると、補強性が低くなり、タイヤ用ゴム組成物に必要な力学強度や耐摩耗性を確保することが難しくなる場合がある。該BET比表面積は、好ましくは85 m²/g以下、より好ましくは60 m²/g以下、更に好ましくは50 m²/g以下である。BET比表面積が100 m²/gを超えると、シリカの分散性が悪くなり、ゴム破壊強度及び耐摩耗性を改善することが難しくなるおそれがある。

【0076】

第二シリカの平均一次粒子径は、好ましくは20 nm以上、より好ましくは25 nm以上、更に好ましくは30 nm以上、特に好ましくは35 nm以上、最も好ましくは55 nm以上である。また、該平均一次粒子径の上限は特に限定されないが、好ましくは500 n

10

20

30

40

50

m以下、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは100nm以下、特に好ましくは70nm以下である。このような平均一次粒子径を有することにより、ゴム破壊強度及び耐摩耗性を改善することが出来る。

【0077】

第一シリカの配合量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、更に好ましくは15質量部以上、特に好ましくは20質量部以上、最も好ましくは30質量部以上である。5質量部未満であると、十分なゴム破壊強度、耐摩耗性が得られないおそれがある。該第一シリカの配合量は、好ましくは150質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは80質量部以下、特に好ましくは60質量部以下、最も好ましくは40質量部以下である。150質量部を超えると、低燃費性が悪化する傾向にあり、加工性が低下するとともに、良好な分散性を確保することが困難になるおそれがある。

10

【0078】

第二シリカの配合量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、更に好ましくは20質量部以上、特に好ましくは30質量部以上である。5質量部未満であると、分散性改善効果が得られにくく、低燃費性が悪化する傾向がある。該第二シリカの配合量は、好ましくは150質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは80質量部以下である。特に好ましくは60質量部以下、最も好ましくは45質量部以下である。150質量部を超えると、シリカが多すぎて加工することが難しくなると共に、相対的に第一シリカの配合可能量が減り、ゴム破壊強度、耐摩耗性を確保することが難しくなるおそれがある。

20

【0079】

本発明におけるゴム組成物では、第一シリカ及び第二シリカの合計含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは20質量部以上、より好ましくは30質量部以上、更に好ましくは40質量部以上、特に好ましくは45質量部以上である。20質量部未満の場合、カーボンブラックの配合量を増やす必要があり、低燃費性の点で好ましくない。また、該合計含有量は、好ましくは150質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは80質量部以下である。150質量部を超えると、耐候性（耐紫外線クラック性）の改善や、着色に必要な最小限の量（10質量部程度）のカーボンブラックを配合した場合、第一シリカ及び第二シリカと、カーボンブラックとの合計含有量が150質量部を超えてしまい、低燃費性が悪化する傾向があると共に、フィラーが多すぎて加工が難しくなるおそれがある。

30

【0080】

本発明におけるゴム組成物では、上記第一シリカ及び第二シリカ以外のシリカを含んでもよい。

なお、本発明におけるゴム組成物が充填剤を含む場合、充填剤100質量%中の第一シリカ及び第二シリカの合計含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。80質量%未満であると、本発明の効果が十分に得られないおそれがある。なお、充填剤100質量%中の第一シリカ及び第二シリカの合計含有量が80質量%未満である場合に、残りの充填剤として、カーボンブラックを使用すると、ウェットグリップ性能が悪化する傾向があり、また、カーボンブラック以外の充填剤を使用すると、耐摩耗性が悪化するおそれがある。

40

【0081】

本発明におけるゴム組成物は、シリカとともにシランカップリング剤を併用することが好ましい。本発明では、水素添加率の高い上記水添共重合体を使用するため、十分な架橋密度が得られないおそれがあるが、上記水添共重合体と共に、第一シリカ、第二シリカ、シランカップリング剤を配合することにより、良好な架橋ネットワークを形成でき、本発明の効果がより好適に得られる。

【0082】

シランカップリング剤としては、従来から公知のものをを用いることができ、たとえば、ビ

50

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-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリ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等のスルフィド系、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等のメルカプト系、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系、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、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のアミノ系、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等のグリシドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン等のニトロ系、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、2-クロロエチルトリエトキシシラン等のクロロ系が挙げられる。なお、上記のシランカップリング剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、シランカップリング剤によるカップリング効果、加工性、コストの観点から、スルフィド系シランカップリング剤が好ましく、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドがより好ましい。

【0083】

シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、3質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。3質量部未満では、カップリング効果が不十分であり、高いシリカ分散も得られず、また、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。そのため低燃費性やゴム破壊強度が低下してしまうおそれがある。また、シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、15質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。15質量部を超えると、余分なシランカップリング剤が残存し、得られるゴム組成物の加工性及び破壊特性の低下を招くおそれがある。

【0084】

本発明におけるゴム組成物がカーボンブラックを含む場合、カーボンブラックとしては、SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCF及びECFのようなファーネスブラック(ファーネスカーボンブラック);アセチレンブラック(アセチレンカーボンブラック);FT及びMTのようなサーマルブラック(サーマルカーボンブラック);EPC、MPC及びCCのようなチャンネルブラック(チャンネルカーボンブラック);グラファイトなどをあげることができる。これらは1種または2種以上組み合わせ用いることができる。

【0085】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2SA)は、通常5~200 m^2/g である。下限は50 m^2/g であることが好ましく、80 m^2/g であることがより好ましい。また、上限は150 m^2/g であることが好ましく、120 m^2/g であることがより好ましい。また、カーボンブラックのジブチルфтаレート(DBP)吸収量は、通常5~300 $ml/100g$ であり、下限は80 $ml/100g$ 、上限は180 $ml/100g$ であることが好ましい。カーボンブラックの N_2SA やDBP吸収量が上記範囲の下限未満では、補強効果が小さく耐摩耗性が低下する傾向があり、上記範囲の上限を超えると、分散

10

20

30

40

50

性が悪く、ヒステリシスロスが増大し低燃費性が低下する傾向がある。

該窒素吸着比表面積は、ASTM D 4820 - 93に従って測定され、該DBP吸収量は、ASTM D 2414 - 93に従って測定される。

【0086】

本発明におけるゴム組成物がカーボンブラックを含む場合、カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上である。1質量部未満では、十分な補強性が得られないおそれがある。カーボンブラックの含有量は、好ましくは60質量部以下、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは15質量部以下である。60質量部を超えると、低燃費性が悪化する傾向がある。

【0087】

本発明におけるゴム組成物には、前記成分以外にも、硫黄などの加硫剤；チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤などの加硫促進剤；ステアリン酸、酸化亜鉛などの加硫活性化剤；有機過酸化物；伸展油（オイル）、滑剤などの加工助剤；老化防止剤などの従来ゴム工業で使用される配合剤を用いることができる。

【0088】

伸展油（オイル）としては、アロマチック系鉱物油（粘度比重恒数（V.G.C.値）0.900～1.049）、ナフテン系鉱物油（V.G.C.値0.850～0.899）、パラフィン系鉱物油（V.G.C.値0.790～0.849）などを挙げることができる。伸展油の多環芳香族含有量は、好ましくは3質量%未満であり、より好ましくは1質量%未満である。該多環芳香族含有量は、英国石油学会346/92法に従って測定される。また、伸展油の芳香族化合物含有量（CA）は、好ましくは20質量%以上である。これらの伸展油は、2種以上組み合わせられて用いられてもよい。

【0089】

加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；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、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルピグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤を挙げることができる。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、スルフェンアミド系加硫促進剤が好ましく、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がより好ましい。また、更にグアニジン系加硫促進剤を併用することも好ましい。加硫促進剤の使用量は、ゴム成分100質量部に対して0.1～5質量部が好ましく、さらに好ましくは0.2～4質量部である。

【0090】

加硫剤としては、特に限定されないが、硫黄を好適に使用できる。硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5～5質量部、より好ましくは1～3質量部である。これにより、本発明の効果がより好適に得られる。

【0091】

本発明におけるゴム組成物は、一般的な方法で製造される。すなわち、バンバリーミキサーやニーダー、オープンロールなどで上記各成分を混練りし、その後加硫する方法等により製造できる。

【0092】

本発明におけるゴム組成物は、タイヤの各部材（トレッド、サイドウォール、カーカス、ベルト、ビード等）に使用でき、なかでも、タイヤのトレッドとして好適に用いられる。2層構造のトレッドの場合には、表面層（キャップトレッド）及び内面層（ベーストレッ

10

20

30

40

50

ド) から構成される。

【0093】

多層構造のトレッドは、シート状にしたものを、所定の形状に貼り合わせる方法や、2本以上の押し出し機に装入して押し出し機のヘッド出口で2層以上に形成する方法により作製することができる。

【0094】

本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法により製造される。すなわち、水添共重合体を含むゴム成分、第一シリカ、第二シリカ及び必要に応じて上記各種配合剤を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でトレッドなどの各タイヤ部材の形状に合わせて押し出し加工し、他のタイヤ部材とともに、タイヤ成型機上にて通常の方法で成形

10

【0095】

本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ、二輪車用タイヤ、競技用タイヤ等として好適に用いられ、特に乗用車用タイヤとして好適に用いられる。

【実施例】

【0096】

実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

【0097】

以下、合成、重合時に用いた各種薬品について、まとめて説明する。なお、薬品は必要に応じて定法に従い精製を行った。

n - ヘキサン：関東化学(株)製

スチレン：関東化学(株)製

ブタジエン：東京化成工業(株)製の1, 3 - ブタジエン

T M E D A：関東化学(株)製のN, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン

n - ブチルリチウム溶液：関東化学(株)製の1. 6 M n - ブチルリチウムヘキサソル溶液

エタノール：関東化学(株)製

2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - p - クレゾール：大内新興化学工業(株)製のノクラック200

30

アミン系変性剤：N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン

【0098】

また、得られた共重合体の評価方法について、以下にまとめて説明する。

【0099】

(共重合体の共役ジエン部の水素添加率の測定)

四塩化炭素を溶媒として用いて15質量%濃度の溶液を調製して、100MHzの H^1 - NMRの不飽和結合部のスペクトル減少率から算出した。

【0100】

(スチレン含有量の測定)

25にてJ E O L J N M - A 400NMR装置を用いて H^1 - NMRを測定し、そのスペクトルより求めた6. 5 ~ 7. 2 ppmのスチレン単位に基づくフェニルプロトンと4. 9 ~ 5. 4 ppmのブタジエン単位に基づくビニルプロトンの比からスチレン含有量を決定した。

40

【0101】

(重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)の測定)

共重合体の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)(東ソー(株)製GPC - 8000シリーズ、検出器：示差屈折計、カラム：東ソー(株)製のT S K G E L S U P E R M U L T I P O R E H Z -

50

M)による測定値を基に標準ポリスチレン換算により求めた。また、共重合体が変性基を有する場合、変性処理を実施する前にMw、Mnを測定した。これは、変性基を有する共重合体を測定した場合、変性基とカラムのシリカゲルとが相互作用を起こし、正確なMw、Mnが得られないためである。

【0102】

(ガラス転移温度(Tg)の測定)

ガラス転移温度(Tg)は、JIS K 7121に従い、ティー・エイ・インストルメント・ジャパン社製の示差走査熱量計(Q200)を用いて昇温速度10 /分で昇温しながら測定することにより、ガラス転移開始温度として求めた。

【0103】

<共重合体の製造例>

合成例1(共重合体(1)の合成:水素添加率0モル%、SBR)

十分に窒素置換した耐熱反応容器にn-ヘキサン2000ml、スチレン60g、1,3-ブタジエン140g、TMEDA0.93g、n-ブチルリチウム0.45mmolを加えて、50 で5時間攪拌し、重合反応を行った。その後、エタノールを加えて反応を止め、反応溶液に2,6-tert-ブチル-p-クレゾール1gを添加後、再沈殿精製により共重合体(1)を得た。得られた共重合体(1)は重量平均分子量(Mw)490,000、スチレン含有量30質量%であった。

【0104】

合成例2(共重合体(2)の合成:水素添加率60モル%、水添SBR)

得られた重合体を水素添加する以外は、共重合体(1)と同様の処方にて共重合体(2)を得た。すなわち、共重合体(1)において重合転化反応後、エタノールを加えて重合反応を停止させず、次いで、水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給しながら20分間攪拌し、未反応のポリマー末端リチウムと反応させ、水素化リチウムとした。水素ガス供給圧力を0.7MPa-Gauge、反応温度を90 とし、チタノセンジクロリドを主体とする触媒を用いて水素添加を行った。水素の吸収が目的の水素添加率となる積算量に達した時点で、反応温度を常温とし、水素圧を常圧に戻して反応容器より抜き出し、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒をスチームストリッピングにより除去することによって、共重合体(2)を得た。得られた共重合体(2)の水素添加率は60モル%であり、重量平均分子量(Mw)は450,000であった。

【0105】

合成例3(共重合体(3)の合成:水素添加率80モル%、水添SBR)

目的の水素添加率となるように、水素の吸引の積算量を調整した以外は、共重合体(2)と同様の処方により、共重合体(3)を得た。得られた共重合体(3)の水素添加率は80モル%であり、重量平均分子量(Mw)は480,000であった。

【0106】

合成例4(共重合体(4)の合成:水素添加率95モル%、水添SBR)

目的の水素添加率となるように、水素の吸引の積算量を調整した以外は、共重合体(2)と同様の処方により、共重合体(4)を得た。得られた共重合体(4)の水素添加率は95モル%であり、重量平均分子量(Mw)は450,000であった。

【0107】

合成例5(共重合体(5)の合成:水素添加率95モル%、水添変性SBR)

十分に窒素置換した耐熱反応容器にn-ヘキサン2000ml、スチレン60g、1,3-ブタジエン140g、TMEDA0.93g、n-ブチルリチウム0.45mmolを加えて、50 で5時間攪拌し、重合反応を行った。その後アミン系変性剤を0.15mol加えて、0 で1時間攪拌した。その後の工程については、水素の吸引の積算量を調整した以外は、共重合体(2)と同様の処方により、共重合体(5)を得た。得られた共重合体(5)の水素添加率は95モル%であり、変性前の重量平均分子量(Mw)は440,000であった。

【0108】

【 表 1 】

	共重合体(1)	共重合体(2)	共重合体(3)	共重合体(4)	共重合体(5)
水素添加率(モル%)	0	60	80	95	95
スチレン含有量(質量%)	30	30	30	30	30
ブタジエン含有量(質量%)	70	70	70	70	70
重量平均分子量(Mw)	490,000	450,000	480,000	450,000	440,000
Mw/Mn	1.18	1.19	1.22	1.18	1.18
ガラス転移温度(Tg)(°C)	-30	-31	-30	-30	-30

10

20

30

【 0 1 0 9 】

以下に、実施例及び比較例で用いた各種薬品について説明する。

40

共重合体(1)～(5)：上記方法で合成

天然ゴム：TSR20

カーボンブラック：三菱化学(株)製のダイアブラックN339(N₂SA：96m²/g、DBP吸収量：124ml/100g)

オイル：(株)ジャパンエナジー製のX-140

シリカ(1)：EVONIK社製のULTRASIL VN3(N₂SA：180m²/g、CTAB比表面積：165m²/g、BET比表面積：172m²/g、平均一次粒子径：15nm)

シリカ(2)：Degussa社製のUltrasil 360(CTAB比表面積：50m²/g、BET比表面積：50m²/g、平均一次粒子径：38nm、pH：9.0

50

)

シリカ(3)：Rhodia社製のZeosil 1115MP (CTAB比表面積：110 m²/g、BET比表面積：115 m²/g、平均一次粒子径：25 nm、pH：6.5、アグリゲートサイズ：92 nm、細孔分布幅W：0.63、細孔分布曲線中の細孔容量ピーク値を与える直径X_s：60.3 nm)

シリカ(4)：Rhodia社製のZeosil HRS 1200MP (CTAB比表面積：195 m²/g、BET比表面積：200 m²/g、平均一次粒子径：15 nm、pH：6.5、アグリゲートサイズ：40 nm、D₅₀：6.5 μm、18 μmを超える粒子の割合：5.0質量%、細孔分布幅W：0.40、細孔分布曲線中の細孔容量ピーク値を与える直径X_s：18.8 nm)

10

シリカ(5)：Rhodia社製のZeosil Premium 200MP (CTAB比表面積：200 m²/g、BET比表面積：220 m²/g、平均一次粒子径：10 nm、pH：6.5、アグリゲートサイズ：65 nm、D₅₀：4.2 μm、18 μmを超える粒子の割合：1.0質量%、細孔分布幅W：1.57、細孔分布曲線中の細孔容量ピーク値を与える直径X_s：21.9 nm)

シリカ(6)：東ソー・シリカ(株)社製のNipsil E-743 (CTAB比表面積：40 m²/g、BET比表面積：40 m²/g、平均一次粒子径：67 nm、pH：7.8)

シランカップリング剤：デグッサ社製のSi69 (ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド)

20

老化防止剤：住友化学(株)製のアンチゲン3C

ステアリン酸：日油(株)製のビーズステアリン酸つばき

酸化亜鉛：三井金属鉱業(株)製の亜鉛華1号

ワックス：大内新興化学工業(株)製のサンノックN

硫黄：鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

加硫促進剤(1)：住友化学(株)製のソクシノールCZ (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

加硫促進剤(2)：住友化学(株)製のソクシノールD (1,3-ジフェニルグアニジン)

【0110】

30

(実施例及び比較例)

表2~4に示す配合内容に従い、(株)神戸製鋼所製の1.7Lパンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を150 の条件下で5分間混練りし、混練り物を得た。次に、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、80 の条件下で5分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を170 で20分間、0.5mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、タイヤ成型機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、170 で12分間加硫し、試験用タイヤ(サイズ：195/65R15)を製造した。

【0111】

40

<評価項目及び試験方法>

得られた未加硫ゴム組成物、加硫ゴム組成物、試験用タイヤについて、下記の評価を行った。結果を表2~4に示す。

【0112】

(ゴム破壊強度)

上記加硫ゴム組成物について、JIS K 6251に準じて引張試験を行い、破断伸びを測定した。測定結果を、比較例1を100とした指数で示した。指数が大きいほどゴム破壊強度が大きいことを示している。

(ゴム破壊強度指数) = (各配合のゴム破壊強度) / (比較例1のゴム破壊強度) × 100

0

50

【0113】

(耐摩耗性)

LAT試験機(Laboratory Abrasion and Skid Tester)を用い、荷重50N、速度20km/h、スリップアングル5°の条件にて、各加硫ゴム組成物の容積損失量を測定した。比較例1の容積損失量を100として指数表示した。数値が大きいほど耐摩耗性に優れることを示している。

【0114】

(低燃費性)

(株)上島製作所製スペクトロメーターを用いて、動的歪振幅1%、周波数10Hz、温度50で加硫ゴム組成物のtanを測定した。tanの逆数の値について比較例1を100として指数表示した。数値が大きいほど転がり抵抗が小さく、低燃費性に優れることを示している。

10

【0115】

(加工性)

得られた未加硫ゴム組成物について、JIS K 6300の未加硫ゴム物理試験方法のムーニスコーチ試験の記述に従って試験を行い、 130.0 ± 0.5 でのムーニー粘度(ML_{1+4})を測定した。そして、比較例1の ML_{1+4} を100とし、下記計算式により、各配合の ML_{1+4} を指数表示した。指数が大きいほど、ムーニー粘度が低く、加工性に優れ、生産性良くタイヤを製造できることを示している。ただし、今回の評価では、加工性指数が130を超えると、ムーニー粘度が低くなりすぎ、混練りや押し出し工程での加工性が悪化する。

20

(加工性指数) = (比較例1の ML_{1+4}) / (各配合の ML_{1+4}) × 100

【0116】

(シリカ分散性)

2mm×130mm×130mmの加硫ゴムシートを作製し、そこから測定用試験片を切り出し、JIS K 6812「ポリオレフィン管、継手及びコンパウンドの顔料分散又はカーボン分散の評価方法」に準じて、各試験片中のシリカの凝集塊をカウントして、分散率(%)を算出した。そして、比較例10のシリカ分散性指数を100として、下記計算式により、各配合のシリカ分散率を指数表示した。指数が大きいほど、シリカが分散しており、シリカの分散性に優れることを示す。

30

(シリカ分散性指数) = (各配合のシリカ分散率) / (比較例10のシリカ分散率) × 100

【0117】

【表 2】

	水素添加率 (モル%)	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9			
配合 (質量部)	共重合体(1)	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	共重合体(2)	60	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	共重合体(3)	80	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	
	共重合体(4)	95	—	—	100	90	70	—	—	—	—	—	
	共重合体(5)	95	—	—	—	—	—	—	—	—	100	90	
	天然ゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	カーボンブラック	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	オイル	—	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	シリカ(1)	—	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	シランカップリング剤	—	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	老化防止剤	—	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	—	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫黄	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤(1)	—	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤(2)	—	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
評価	ゴム破壊強度指数	—	100	100	195	210	147	84	215	151	134	90	
	耐摩耗性指数	—	100	100	120	135	130	115	138	105	109	110	
	低燃費性指数	—	100	100	99	99	104	105	105	105	109	110	
	加工性指数	—	100	95	85	75	80	90	73	78	88	88	

【表 3】

	水素添加率 (モル%)	CTAB 比表面積 (m ² /g)	BET 比表面積 (m ² /g)	アグリゲート サイズ (nm)	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
					10	11	12	13	14	1	2	3	4		
共重合体(4)	95	—	—	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
カーボンブラック	—	—	—	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
オイル	—	—	—	—	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
シリカ(2)	—	50	50	—	—	75	37.5	—	—	50	37.5	25	25	—	—
シリカ(3)	—	110	115	92	75	—	—	37.5	—	—	—	—	—	—	—
シリカ(4)	—	195	200	40	—	—	37.5	37.5	65	—	—	—	—	—	—
シリカ(5)	—	200	220	65	—	—	—	—	—	25	37.5	50	37.5	37.5	37.5
シリカ(6)	—	40	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37.5
シランカップリング剤	—	—	—	—	6	6	6	6	5.2	6	6	6	6	6	6
老化防止剤	—	—	—	—	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	—	—	—	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	—	—	—	—	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス	—	—	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	—	—	—	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤(1)	—	—	—	—	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤(2)	—	—	—	—	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ゴム破壊強度指数	—	—	—	—	170	151	187	204	195	204	235	260	214	214	214
耐摩耗性指数	—	—	—	—	106	101	113	130	123	123	128	134	122	122	122
低燃費性指数	—	—	—	—	154	160	148	95	92	174	157	132	174	174	174
加工性指数	—	—	—	—	100	85	135	140	155	119	124	129	119	119	119
シリカ分散性指数	—	—	—	—	100	105	96	92	84	105	104	104	106	106	106

配合 (質量部)

評価

10

20

30

40

【表 4】

	水素添加率 (モル%)	CTAB 比表面積 (m ² /g)	BET 比表面積 (m ² /g)	アグリゲート サイズ (nm)	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
					15	16	17	18	19	5	6	7	8		
共重合体(5)	95	—	—	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
カーボンブラック	—	—	—	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
オイル	—	—	—	—	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
シリカ(2)	—	50	50	—	—	75	37.5	—	—	—	50	37.5	25	—	—
シリカ(3)	—	110	115	92	75	—	—	37.5	—	—	—	—	—	—	—
シリカ(4)	—	195	200	40	—	—	37.5	37.5	65	—	—	—	—	—	—
シリカ(5)	—	200	220	65	—	—	—	—	—	—	25	37.5	50	37.5	37.5
シリカ(6)	—	40	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37.5
シランカップリング剤	—	—	—	—	6	6	6	6	5.2	6	6	6	6	6	6
老化防止剤	—	—	—	—	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	—	—	—	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	—	—	—	—	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス	—	—	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	—	—	—	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤(1)	—	—	—	—	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤(2)	—	—	—	—	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ゴム破壊強度指数	—	—	—	—	174	151	187	204	195	204	204	235	260	214	214
耐摩耗性指数	—	—	—	—	111	101	113	130	123	123	123	128	134	122	122
低燃費性指数	—	—	—	—	159	160	148	95	92	174	157	132	174	174	174
加工性指数	—	—	—	—	97	85	135	140	155	119	124	129	119	119	119
シリカ分散性指数	—	—	—	—	105	105	96	92	84	105	104	104	104	106	106

配合 (質量部)

評価

【0118】

表2～4より、水素添加率が75モル%以上である水添スチレンブタジエン共重合体をゴム成分100質量%中に75質量%以上含み、CTAB比表面積が180m²/g以上、

10

20

30

40

50

B E T比表面積が $185 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、アグリゲートサイズが 45 nm 以上である第一シリカ（シリカ（5））、及び、C T A B比表面積が $95 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、B E T比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である第二シリカ（シリカ（2）又は（6））を更に含むゴム組成物を用いた実施例1～8では、低燃費性を改善するとともに、ゴム破壊強度、耐摩耗性及び加工性を改善できることが明らかとなった。

【0119】

また、第一シリカ（シリカ（5））の量が多くなる程、低燃費性の悪化を抑えながらゴム破壊強度、耐摩耗性を改善することができた。また、第一シリカ（シリカ（5））の量を少なくし、第二シリカ（シリカ（2）又は（6））の量を多くすると、ゴム破壊強度、耐摩耗性をある程度保持しながら、低燃費性を改善することができた。なお、未加硫時の加工性に関して、それほど問題になるレベルではなかった（実施例1～3、5～7）。

10

【0120】

比較例10、15では、第一シリカ（シリカ（5））及び第二シリカ（シリカ（2）又は（6））の両方を使用せず、C T A B比表面積、B E T比表面積、平均一次粒子径が一般的な水準であるシリカ（シリカ（3））、以下、「従来のシリカ」ともいう。）を使用した。したがって、ゴム破壊強度、耐摩耗性、加工性が実施例1～8に比べて劣っており、シリカの分散性もやや悪かった。

【0121】

比較例11、16では、第二シリカ（シリカ（2））を使用し、その他のシリカを使用しなかったため、低燃費性やシリカの分散性は良好であったが、ゴム破壊強度、耐摩耗性、加工性が実施例1～8に比べて劣っていた。

20

【0122】

比較例12、17では、第二シリカ（シリカ（2））と、シリカ（4）とを用いた。シリカ（4）は、C T A B比表面積、B E T比表面積、平均一次粒子径は第一シリカの基準を満たしているが、アグリゲートサイズが第一シリカよりも小さいもの（以下、「従来の微粒子シリカ」ともいう。）である。したがって、比較例12、17では、シリカの分散性が悪く、また、加工性も実施例1～8に比べてやや悪かった。

【0123】

比較例13、18では、従来のシリカ（シリカ（3））と、従来の微粒子シリカ（シリカ（4））とを用いた。この場合、低燃費性が実施例1～8に比べて悪かった。また、シリカの分散性も悪かった。更に、加工性も実施例1～8に比べて悪かった。

30

【0124】

比較例14、19では、従来の微粒子シリカ（シリカ（4））のみを用いた。（尚、シリカ（4）の配合量は、ゴム組成物の硬度が比較例10、15や実施例1～8とほぼ同じになる様に調整した。）このため、低燃費性が悪かった。また、シリカの分散性が非常に悪かった。

フロントページの続き

審査官 前田 孝泰

- (56)参考文献 特開2011-144239(JP,A)
特開2011-219541(JP,A)
特開平04-139219(JP,A)
特開平02-147646(JP,A)
特開2000-053706(JP,A)
国際公開第2014/126184(WO,A1)
国際公開第2014/133097(WO,A1)
特開2016-056351(JP,A)
特開2016-056349(JP,A)
特開2016-069628(JP,A)
特開2016-056252(JP,A)
国際公開第2016/039009(WO,A1)
国際公開第2016/039008(WO,A1)
国際公開第2016/039007(WO,A1)
国際公開第2016/039006(WO,A1)
国際公開第2016/039005(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16
B60C 1/00
CAplus/REGISTRY(STN)