

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月8日(08.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/100447 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 7/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 5/548* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 9/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/034842

(22) 国際出願日: 2022年9月16日(16.09.2022)

(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 2021-194969 2021年11月30日(30.11.2021) JP

(71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者:▲柳▼澤 泰斗(YANAGISAWA Yasuto); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3 6階 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TIRES, TREAD RUBBER, AND TIRE

(54) 発明の名称: タイヤ用ゴム組成物、トレッドゴム及びタイヤ

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a rubber composition that is for tires and that can prevent discoloration of the exterior of a tire while improving the wet-grip performance and low-rolling resistance of the tire. A solution to the problem is a rubber composition that is for tires and that is characterized by comprising rubber components, a filler, a silane coupling agent, and a fatty acid metal salt, and is characterized in that the rubber components include an isoprene backbone rubber and a styrene-butadiene rubber, the filler at least includes silica, the silane coupling agent has a thiol group. The contained amount of the silane coupling agent is 1-10.5 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the silica, and the contained amount of the fatty acid metal salt is 0.1-3.5 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the rubber components.

(57) 要約: 本発明の課題は、タイヤのウェットグリップ性能と、低転がり抵抗性とを向上させつつ、タイヤの外観の変色を防止することが可能なタイヤ用ゴム組成物を提供することであり、その解決手段は、ゴム成分と、充填剤と、シランカップリング剤と、脂肪酸金属塩と、を含み、前記ゴム成分がイソプレン骨格ゴムとスチレン-ブタジエンゴムとを含み、前記充填剤が少なくともシリカを含み、前記シランカップリング剤がチオール基を有し、前記シランカップリング剤の含有量が前記シリカ100質量部に対して1質量部以上10.5質量部以下であり、前記脂肪酸金属塩の含有量が前記ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上3.5質量部以下であることを特徴とする、タイヤ用ゴム組成物である。

WO 2023/100447 A1

明 細 書

発明の名称： タイヤ用ゴム組成物、トレッドゴム及びタイヤ 技術分野

[0001] 本発明は、タイヤ用ゴム組成物、トレッドゴム及びタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、車両の安全性を向上させる見地から、湿潤路面での制動性能（以下、「ウェットグリップ性能」と略称する。）を向上させるために、種々の検討がなされている。

一方、昨今の環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出規制の動きに関連して、自動車の低燃費化に対する要求が強まりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても、低燃費性能の向上（転がり抵抗の低減）が求められている。

これまでもタイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性との両立については様々な技術検討が行われてきた。例えば、下記特許文献1には、乳化重合スチレンーブタジエンゴム（E-SBR）と、溶液重合スチレンーブタジエンゴム（S-SBR）と、これらE-SBR及びS-SBRよりもガラス転移温度（ T_g ）が低いポリマー（P）と、を含み、これらの含有量の比が特定の関係を満たすゴム組成物が開示されており、該ゴム組成物によれば、タイヤのウェットグリップ性能を向上させつつ、タイヤの転がり抵抗を低減できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2017/188139号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記特許文献1に開示のような従来のゴム組成物では、タ

イヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性との両立には限界があり、依然として改良の余地がある。

これに対して、本発明者等は、チオール基を有するシランカップリング剤を配合したゴム組成物をタイヤに適用することで、タイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とを更に向上させられることを見出した。しかしながら、本発明者が更に検討したところ、チオール基を有するシランカップリング剤を配合したゴム組成物を適用したタイヤは、経年によりシランカップリング剤由来の副生成物がタイヤ表面に移行して、タイヤの外観が変色することが分かった。

[0005] そこで、本発明は、上記従来技術の問題を解決し、タイヤのウェットグリップ性能と、低転がり抵抗性とを向上させつつ、タイヤの外観の変色を防止することが可能なタイヤ用ゴム組成物、及びかかるゴム組成物からなるトレッドゴムを提供することを課題とする。

また、本発明は、ウェットグリップ性能と低転がり抵抗性に優れ、外観が変色し難いタイヤを提供することを更なる課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決する本発明のタイヤ用ゴム組成物、トレッドゴム及びタイヤの要旨構成は、以下の通りである。

[0007] [1] ゴム成分と、充填剤と、シランカップリング剤と、脂肪酸金属塩と、を含み、

前記ゴム成分が、イソプレン骨格ゴムと、スチレンーブタジエンゴムと、を含み、

前記充填剤が、少なくともシリカを含み、

前記シランカップリング剤が、チオール基を有し、

前記シランカップリング剤の含有量が、前記シリカ100質量部に対して1質量部以上10.5質量部以下であり、

前記脂肪酸金属塩の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上3.5質量部以下であることを特徴とする、タイヤ用ゴム組成物

。

[0008] [2] 前記充填剤が、更にカーボンブラックを含み、前記シリカと前記カーボンブラックの総量中のシリカの比率が80質量%以上100質量%未満である、[1]に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0009] [3] 前記シリカの含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して20質量部以上120質量部未満である、[1]又は[2]に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0010] [4] 前記シランカップリング剤は、炭素数が20以上75以下である、[1]～[3]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0011] [5] 前記スチレンーブタジエンゴムの含有量が、前記ゴム成分100質量部中、10～90質量部である、[1]～[4]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0012] [6] 前記スチレンーブタジエンゴムは、少なくとも、結合スチレン量が35質量%以上のスチレンーブタジエンゴムを含む、[1]～[5]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0013] [7] 前記スチレンーブタジエンゴムが、変性スチレンーブタジエンゴムである、[1]～[6]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0014] [8] [1]～[7]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物からなることを特徴とする、トレッドゴム。

[0015] [9] [8]に記載のトレッドゴムを具えることを特徴とする、タイヤ。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、タイヤのウェットグリップ性能と、低転がり抵抗性とを向上させつつ、タイヤの外観の変色を防止することが可能なタイヤ用ゴム組成物、及びかかるゴム組成物からなるトレッドゴムを提供することができる。

。

また、本発明によれば、ウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とに優れ、外観が変色し難いタイヤを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に、本発明のタイヤ用ゴム組成物、トレッドゴム及びタイヤを、その実施形態に基づき、詳細に例示説明する。

[0018] <タイヤ用ゴム組成物>

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分と、充填剤と、シランカップリング剤と、脂肪酸金属塩と、を含む。そして、本発明のタイヤ用ゴム組成物においては、前記ゴム成分がイソプレン骨格ゴムとスチレンーブタジエンゴムとを含み、前記充填剤が少なくともシリカを含み、前記シランカップリング剤がチオール基を有し、前記シランカップリング剤の含有量が前記シリカ 100 質量部に対して 1 質量部以上 10.5 質量部以下であり、前記脂肪酸金属塩の含有量が前記ゴム成分 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 3.5 質量部以下であることを特徴とする。

[0019] 本発明のタイヤ用ゴム組成物においては、ゴム成分としてのイソプレン骨格ゴム及びスチレンーブタジエンゴムが、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性との向上に寄与する。また、本発明のタイヤ用ゴム組成物においては、充填剤としてのシリカも、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性との向上に寄与する。また、本発明のタイヤ用ゴム組成物においては、脂肪酸金属塩が加工助剤として作用し、該脂肪酸金属塩を、ゴム成分 100 質量部に対して 0.1 質量部以上配合することで、ゴム組成物の密着性が抑制され、ゴム組成物が製造設備に密着し難くなり、ゴム組成物の生産性が向上する。

更に、前記ゴム成分、充填剤及び脂肪酸金属塩を含むタイヤ用ゴム組成物に対して、チオール基を有するシランカップリング剤を、シリカ 100 質量部に対して 1 質量部以上配合することで、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とを更に向上させることが可能となる。

しかしながら、上述の通り、本発明者が検討したところ、チオール基を有するシランカップリング剤を配合したゴム組成物を適用したタイヤは、経年によりシランカップリング剤由来の副生成物がタイヤ表面に移行し、タイヤ

の外観が変色することが分かった。ここで、シランカップリング剤由来の副生成物は、ゴム組成物の製造過程において、加硫時の熱等により生成するものと考えられる。これに対して、本発明のタイヤ用ゴム組成物においては、チオール基を有するシランカップリング剤の配合量を、シリカ100質量部に対して10.5質量部以下としつつ、脂肪酸金属塩の含有量を、ゴム成分100質量部に対して3.5質量部以下とすることで、ゴム組成物を適用したタイヤの表面への前記反応副生成物の移行を遅延若しくは停止させることができ、タイヤの外観の変色を防止することが可能となる。

従って、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、タイヤに適用することで、タイヤのウェットグリップ性能と、低転がり抵抗性とを向上させつつ、タイヤの外観の変色を防止することが可能である。

[0020] (ゴム成分)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分を含み、該ゴム成分は、イソプレン骨格ゴムと、スチレンーブタジエンゴムと、を含み、更に他のゴム成分を含んでもよい。

[0021] ーイソプレン骨格ゴムー

前記イソプレン骨格ゴムは、イソプレン単位を主たる骨格とするゴムであり、具体的には、天然ゴム(NR)、合成イソプレンゴム(IR)等が挙げられる。

ゴム成分がイソプレン骨格ゴムを含有することで、ゴム組成物の破壊強度を高めることができる。その結果、該ゴム組成物を適用したタイヤの転がり抵抗を小さくして、低燃費性能を向上させることができ、また、タイヤのウェットグリップ性能を向上させることもできる。

[0022] 前記イソプレン骨格ゴムの含有量は、前記ゴム成分100質量部中、10～90質量部であることが好ましく、20～80質量部であることが更に好ましい。イソプレン骨格ゴムの含有量が、ゴム成分100質量部中、10～90質量部の場合、該ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とを更に向上させることができる。

[0023] スチレンーブタジエンゴムー

前記スチレンーブタジエンゴム（SBR）としては、任意のスチレンーブタジエンゴムを使用することができ、溶液重合により得られたものであっても、乳化重合により得られたものであってもよく、また、他の重合方法で得られたものであってもよい。

[0024] 前記スチレンーブタジエンゴムの含有量は、前記ゴム成分100質量部中、10～90質量部であることが好ましく、20～80質量部であることが更に好ましい。スチレンーブタジエンゴムの含有量が、ゴム成分100質量部中10質量部以上であると、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能が更に向上し、また、ゴム成分100質量部中90質量部以下であると、ゴム組成物を適用したタイヤの低転がり抵抗性を更に向上させることができる。

[0025] 前記スチレンーブタジエンゴムは、単量体単位として、スチレン単位と、ブタジエン単位を含むが、スチレン単位の含有量、即ち、結合スチレン量は、特に限定されない。なお、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能を更に向上させる観点から、前記スチレンーブタジエンゴムは、少なくとも、結合スチレン量が35質量%以上のスチレンーブタジエンゴムを含むことが好ましい。ここで、スチレンーブタジエンゴムの総量中の、結合スチレン量が35質量%以上のスチレンーブタジエンゴムの割合は、10質量%以上が好ましく、20質量%以上が更に好ましく、100質量%であってもよい。

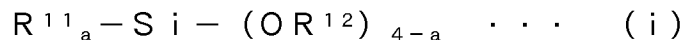
前記スチレンーブタジエンゴムの結合スチレン量は、スチレンーブタジエンゴムの重合に用いる単量体の量、重合度等により調整することができる。なお、結合スチレン量は、フェニル基の紫外吸光によって測定できる。

[0026] 前記スチレンーブタジエンゴムは、変性されていても、変性されていなくてもよいが、変性されていること、即ち、変性スチレンーブタジエンゴムであることが好ましい。変性スチレンーブタジエンゴムを使用した場合、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とを更に

向上させることができる。

[0027] 前記スチレンーブタジエンゴムが変性されている場合、該スチレンーブタジエンゴムは、アミノアルコキシシラン化合物で変性されていることが好ましく、充填剤に対して高い親和性を有する観点から、末端がアミノアルコキシシラン化合物で変性されていることが更に好ましい。スチレンーブタジエンゴムの末端がアミノアルコキシシラン化合物で変性されている場合、変性スチレンーブタジエンゴムと充填剤（特に、シリカ）との相互作用が特に大きくなる。

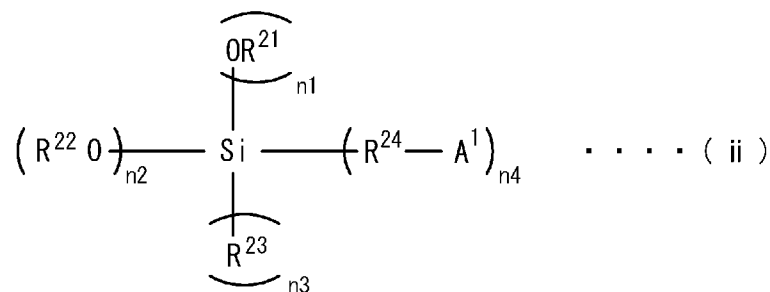
[0028] 上記アミノアルコキシシラン化合物としては、特に限定されないが、下記一般式（i）で表されるアミノアルコキシシラン化合物が好ましい。



[0029] 一般式（i）中、 R^{11} 及び R^{12} 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、 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも1つはアミノ基で置換されており、 a は0～2の整数であり、 OR^{12} が複数ある場合、各 OR^{12} は互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は含まれない。

[0030] 上記アミノアルコキシシラン化合物としては、下記一般式（ii）で表されるアミノアルコキシシラン化合物も好ましい。

[化1]



[0031] 一般式（ii）中、 $n1 + n2 + n3 + n4 = 4$ （但し、 $n2$ は1～4の整数であり、 $n1$ 、 $n3$ および $n4$ は0～3の整数である）である。

A^1 は、飽和環状3級アミン化合物残基、不飽和環状3級アミン化合物残基

、ケチミン残基、ニトリル基、（チオ）イソシアナート基、イソシアヌル酸トリヒドロカルビルエステル基、ニトリル基、ピリジン基、（チオ）ケトン基、アミド基、並びに加水分解性基を有する第一若しくは第二アミノ基の中から選択される少なくとも1種の官能基である。n₄が2以上の場合には、A¹は、同一でも異なってもよく、A¹は、S_iと結合して環状構造を形成する二価の基であってもよい。

R²¹は、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、n₁が2以上の場合には同一でも異なってもよい。

R²²は、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、いずれも窒素原子及び／又はケイ素原子を含有していてもよい。n₂が2以上の場合には、R²²は、互いに同一若しくは異なってもよいし、或いは、一緒になって環を形成してもよい。

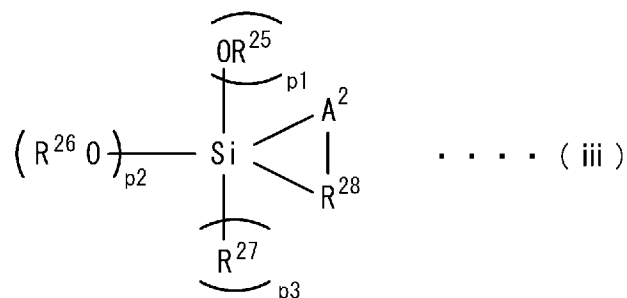
R²³は、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基、炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基又はハロゲン原子であり、n₃が2以上の場合には同一でも異なってもよい。

R²⁴は、炭素数1～20の二価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の二価の芳香族炭化水素基であり、n₄が2以上の場合には同一でも異なってもよい。

加水分解性基を有する第一若しくは第二アミノ基における加水分解性基としては、トリメチルシリル基又はtert-ブチルジメチルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基が特に好ましい。

[0032] 上記一般式(i i)で表されるアミノアルコキシシラン化合物は、下記一般式(i i i)で表されるアミノアルコキシシラン化合物であることが好ましい。

[化2]



[0033] 一般式 (iii) 中、 $p1 + p2 + p3 = 2$ (但し、 $p2$ は 1 ~ 2 の整数であり、 $p1$ および $p3$ は 0 ~ 1 の整数である) である。

A^2 は、 NR^a (R^a は、一価の炭化水素基、加水分解性基又は含窒素有機基である) である。

R^{25} は、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基である。

R^{26} は、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基又は含窒素有機基であり、いずれも窒素原子及び／又はケイ素原子を含有していてもよい。 $p2$ が 2 の場合には、 R^{26} は、互いに同一でも異なってもよいし、或いは、一緒になって環を形成していてもよい。

R^{27} は、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基又はハロゲン原子である。

R^{28} は、炭素数 1 ~ 20 の二価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の二価の芳香族炭化水素基である。

加水分解性基としては、トリメチルシリル基又は *tert*-ブチルジメチルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基が特に好ましい。

[0034] 上記一般式 (iii) で表されるアミノアルコキシシラン化合物は、下記一般式 (iv) 又は下記一般式 (v) で表されるアミノアルコキシシラン化合物であることも好ましい。

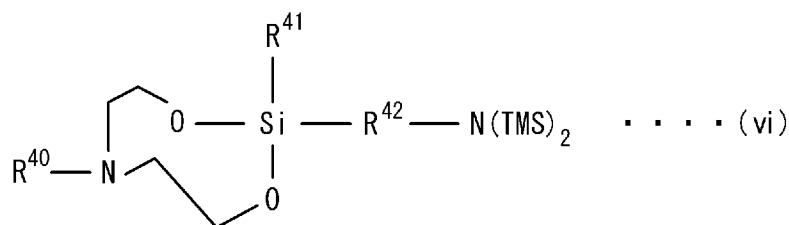
R^{37} は、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノメチル基、ジエチルアミノエチル基、メチルシリル（メチル）アミノメチル基、メチルシリル（メチル）アミノエチル基、メチルシリル（エチル）アミノメチル基、メチルシリル（エチル）アミノエチル基、ジメチルシリルアミノメチル基、ジメチルシリルアミノエチル基、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、 r_1 が2以上の場合には同一でも異なってもよい。

R^{38} は、炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、 r_2 が2の場合には同一でも異なってもよい。

一般式（v）で表されるアミノアルコキシシラン化合物の具体例としては、N-（1，3-ジメチルブチリデン）-3-トリエトキシシリル-1-プロパンアミンが挙げられる。

[0038] 上記一般式（i i）で表されるアミノアルコキシシラン化合物は、下記一般式（v i）又は下記一般式（v i i）で表されるアミノアルコキシシラン化合物であることも好ましい。

[化5]



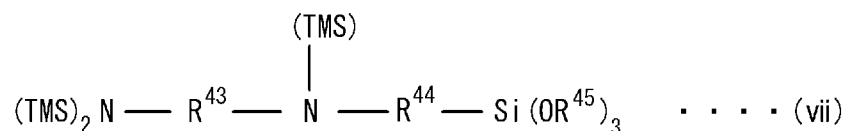
[0039] 一般式（v i）中、 R^{40} は、トリメチルシリル基、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基である。

R^{41} は、炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基である。

R^{42} は、炭素数1～20の二価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の二価の芳香族炭化水素基である。

ここで、TMSは、トリメチルシリル基を示す（以下、同じ。）。

[0040] [化6]

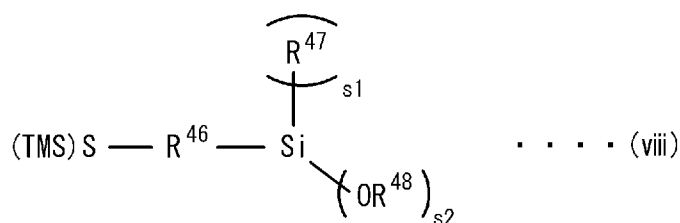


[0041] 一般式(vii)中、 R^{43} 及び R^{44} は、それぞれ独立して炭素数1～20の二価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の二価の芳香族炭化水素基である。

R^{45} は、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、各 R^{45} は、同一でも異なってもよい。

[0042] 上記一般式(vii)で表されるアミノアルコキシシラン化合物は、下記一般式(viii)又は下記一般式(ix)で表されるアミノアルコキシシラン化合物であることも好ましい。

[化7]



[0043] 一般式(viii)中、 $s1 + s2$ は3である（但し、 $s1$ は0～2の整数であり、 $s2$ は1～3の整数である）。

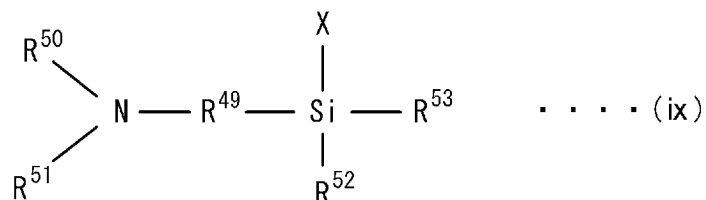
R^{46} は、炭素数1～20の二価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の二価の芳香族炭化水素基である。

R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ独立して炭素数1～20の一価の脂肪族若しく

は脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ～ 18 の一価の芳香族炭化水素基である。

複数の R^{47} 又は R^{48} は、同一でも異なってもよい。

[0044] [化8]



[0045] 一般式 (ix) 中、X は、ハロゲン原子である。

R^{49} は、炭素数 1 ～ 20 の二価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ～ 18 の二価の芳香族炭化水素基である。

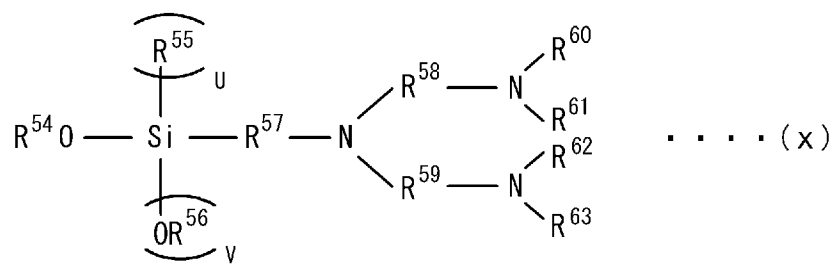
R^{50} 及び R^{51} は、それぞれ独立して加水分解性基、炭素数 1 ～ 20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ～ 18 の一価の芳香族炭化水素基であるか、或いは、 R^{50} 及び R^{51} は結合して二価の有機基を形成している。

R^{52} 及び R^{53} は、それぞれ独立してハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 1 ～ 20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ～ 18 の一価の芳香族炭化水素基である。

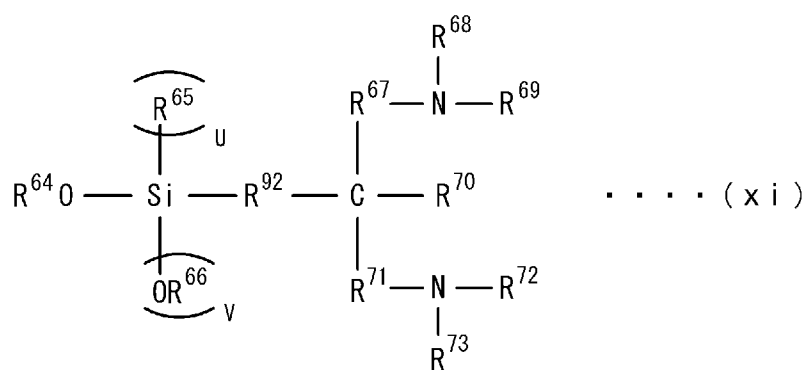
R^{50} 及び R^{51} としては、加水分解性基が好ましく、加水分解性基として、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基が特に好ましい。

[0046] 上記一般式 (ii) で表されるアミノアルコキシシラン化合物は、下記一般式 (x)、下記一般式 (xi)、下記一般式 (xii) 又は下記一般式 (xiii) で表されるアミノアルコキシシラン化合物であることも好ましい。

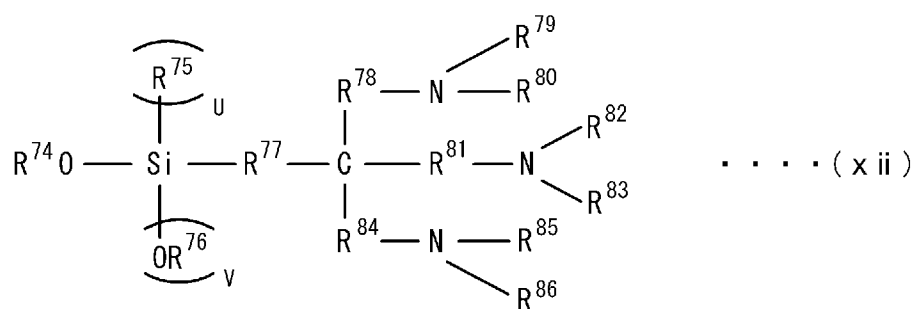
[化9]



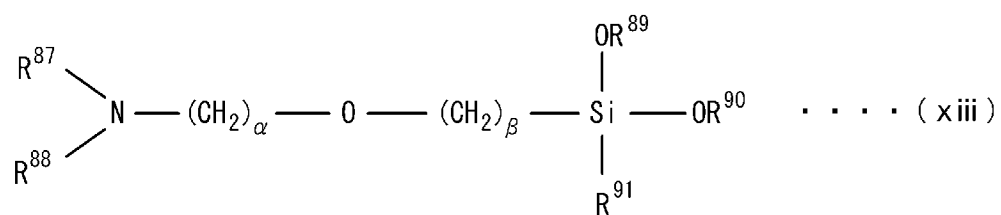
[化10]



[化11]



[化12]



[0047] 一般式 (x) ~ (x iii) 中、記号U、Vは、それぞれ0~2且つU+

$V = 2$ を満たす整数である。

一般式 (x) ~ (x i i i) 中の $R^{54 \sim 92}$ は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 の一価若しくは二価の脂肪族又は脂環式炭化水素基、或いは炭素数 6 ~ 18 の一価若しくは二価の芳香族炭化水素基である。

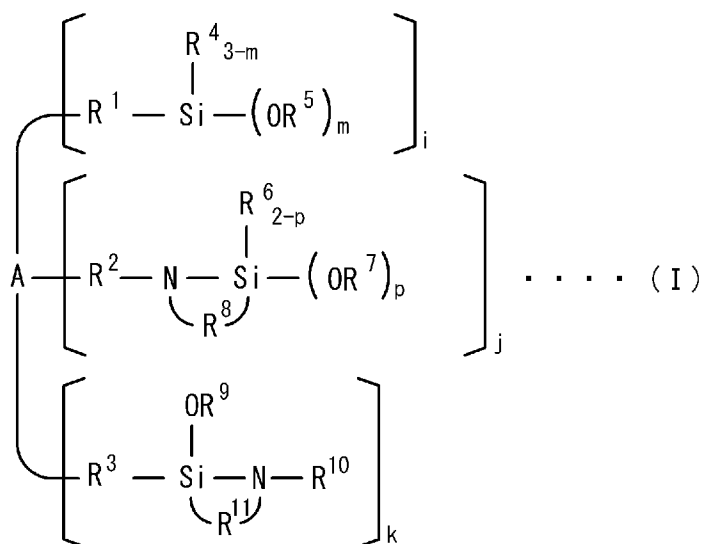
一般式 (x i i i) 中の α 及び β は、0 ~ 5 の整数である。

[0048] 一般式 (x)、一般式 (x i)、一般式 (x i i) を満たす化合物の中でも、特に、N1, N1, N7, N7-テトラメチル-4-((トリメトキシシリル)メチル)ヘプタン-1, 7-ジアミン、2-((ヘキシル-ジメトキシシリル)メチル)-N1, N1, N3, N3-2-ペンタメチルプロパン-1, 3-ジアミン、N1-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-N3, N3-ジメチル-N1-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)プロパン-1, 3-ジアミン、4-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-N1, N1, N7, N7-テトラメチル-4-((トリメトキシシリル)メチル)ヘプタン-1, 7-ジアミンが好ましい。

また、一般式 (x i i i) を満たす化合物の中でも、特に、N, N-ジメチル-2-(3-(ジメトキシメチルシリル)プロポキシ)エタンアミン、N, N-ビス(トリメチルシリル)-2-(3-(トリメトキシシリル)プロポキシ)エタンアミン、N, N-ジメチル-2-(3-(トリメトキシシリル)プロポキシ)エタンアミン、N, N-ジメチル-3-(3-(トリメトキシシリル)プロポキシ)プロパン-1-アミンが好ましい。

[0049] 前記スチレン-ブタジエンゴムが変性されている場合、該スチレン-ブタジエンゴムは、下記一般式 (I) で表されるカップリング剤によって変性されていることも好ましい。この場合、ゴム組成物を適用したタイヤの低転がり抵抗性を更に向上させることができる。

[化13]



[0050] 上記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して単結合又は炭素数 1～20 のアルキレン基を示す。

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^9 は、それぞれ独立して炭素数 1～20 のアルキル基を示す。

R^8 及び R^{11} は、それぞれ独立して炭素数 1～20 のアルキレン基を示す。

R^{10} は、炭素数 1～20 の、アルキル基又はトリアルキルシリル基を示す。

m は、1～3 の整数を示し、 p は、1 又は 2 を示す。

$R^1 \sim R^{11}$ 、 m 及び p は、複数存在する場合、それぞれ独立している。

i 、 j 及び k は、それぞれ独立して 0～6 の整数を示す。但し、 $(i + j + k)$ は、3～10 の整数である。

A は、炭素数 1～20 の、炭化水素基、又は、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子及びリン原子からなる群から選択される少なくとも一種の原子を有し、活性水素を有しない有機基を示す。

ここで、一般式 (I) 中、 A が示す炭化水素基は、飽和、不飽和、脂肪族、及び芳香族の炭化水素基を包含する。活性水素を有しない有機基としては、例えば、水酸基 ($-OH$)、第 2 級アミノ基 ($>NH$)、第 1 級アミノ基

($-\text{NH}_2$)、スルフヒドリル基 ($-\text{SH}$) 等の活性水素を有する官能基、を有しない有機基が挙げられる。

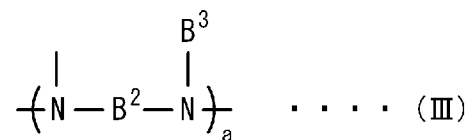
[0051] 前記一般式 (I) において、Aは、好ましくは下記一般式 (II) ~ (V) のいずれかで表される。Aが一般式 (II) ~ (V) のいずれかで表されるものであることにより、より優れた性能を有する変性スチレンーブタジエンゴムを得ることができる。

[0052] [化14]



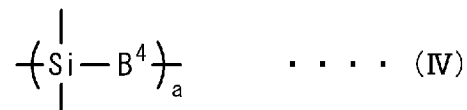
前記一般式 (II) 中、 B^1 は、単結合又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、 a は、1~10の整数を示す。複数存在する場合の B^1 は、各々独立している。

[0053] [化15]



前記一般式 (III) 中、 B^2 は、単結合又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、 B^3 は、炭素数1~20のアルキル基を示し、 a は、1~10の整数を示す。それぞれ複数存在する場合の B^2 及び B^3 は、各々独立している。

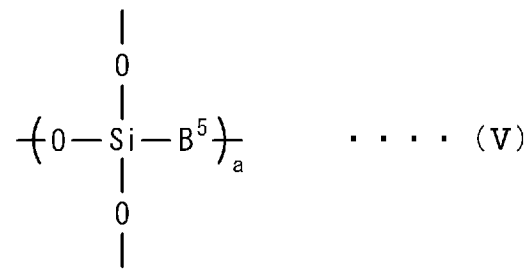
[0054] [化16]



前記一般式 (IV) 中、 B^4 は、単結合又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、 a は、1~10の整数を示す。複数存在する場合の B^4 は、各々独立している。

[0055]

[化17]



前記一般式 (V) 中、 B^5 は、単結合又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示し、 a は、1 ～ 10 の整数を示す。複数存在する場合の B^5 は、各々独立している。

[0056] 前記一般式 (I) ～ (V) 中の B^1 、 B^2 、 B^4 、 B^5 に関して、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基等が挙げられる。

[0057] 好ましくは、前記一般式 (I) において、 A は、前記一般式 (I) 又は (I) で表され、 k は、0 を示す。

より好ましくは、前記一般式 (I) において、 A は、前記一般式 (I) 又は (I) で表され、 k は、0 を示し、前記一般式 (I) 又は (I) において、 a は、2 ～ 10 の整数を示す。

より一層好ましくは、前記一般式 (I) において、 A は、前記一般式 (I) で表され、 k は、0 を示し、前記一般式 (I) において、 a は、2 ～ 10 の整数を示す。

[0058] 前記一般式 (I) で表されるカップリング剤としては、例えば、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] アミン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) アミン、トリス (3-トリエトキシシリルプロピル) アミン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス (3-

トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - メチル - 1, 3-プロパンジアミン、ビス [3 - (2, 2-ジメトキシ - 1-アザ - 2-シラシクロペンタン) プロピル] - (3-トリスメトキシシリルプロピル) - メチル - 1, 3-プロパンジアミン等が挙げられる。これらの中でも、テトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンが特に好ましい。

[0059] -他のゴム-

前記ゴム成分は、更に他のゴムを含んでもよく、ゴム成分100質量部中、他のゴム含有量は、20質量部以下が好ましく、10質量部以下が更に好ましい。かかる他のゴムとしては、ブタジエンゴム (BR)、クロロプレンゴム (CR)、ブチルゴム (IIR)、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム (EPR, EPDM)、フッ素ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。

[0060] (充填剤)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、充填剤を含み、該充填剤は、少なくともシリカを含み、即ち、シリカのみであってもよいし、更に他の充填剤を含んでもよい。充填剤を含むことで、ゴム組成物の補強性が向上する。

前記ゴム組成物中の充填剤の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して20質量部以上120質量部未満が好ましい。ゴム組成物中の充填剤の含有量が、ゴム成分100質量部に対し、20質量部以上であると、ゴム組成物を適用したタイヤの補強が十分であり、また、120質量部未満であると、ゴム組成物を適用したタイヤの低転がり抵抗性が良好となる。

[0061] -シリカー

前記シリカとしては、例えば、湿式シリカ (含水ケイ酸)、乾式シリカ (無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられ、これ

らの中でも、湿式シリカが好ましい。これらシリカは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0062] 前記ゴム組成物中のシリカの含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して20質量部以上120質量部未満であることが好ましい。シリカの含有量が、ゴム成分100質量部に対して20質量部以上であると、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能が更に向上し、また、シリカの含有量が、ゴム成分100質量部に対して120質量部未満であると、ゴム組成物を適用したタイヤの低転がり抵抗性が更に向上し、また、ゴム組成物の加工性も良好となる。シリカの含有量は、タイヤのウェットグリップ性能を更に向上させる観点から、ゴム成分100質量部に対して、30質量部以上であることが更に好ましく、40質量部以上であることがより一層好ましく、55質量部以上であることが特に好ましい。また、タイヤの低転がり抵抗性を更に向上させる観点から、シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、110質量部以下であることが更に好ましく、100質量部以下であることがより一層好ましく、90質量部以下であることが特に好ましい。

[0063] カーボンブラック

前記充填剤は、更にカーボンブラックを含むことが好ましい。該カーボンブラックは、ゴム組成物を補強して、ゴム組成物の耐摩耗性能等を向上させることができる。

カーボンブラックとしては、特に限定されるものではなく、例えば、GPF、FEF、HAF、ISAF、及びSAFグレードのカーボンブラックが挙げられる。これらカーボンブラックは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

前記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、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、また、20質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましい。

[0064] 前記充填剤がシリカとカーボンブラックを含む場合、シリカとカーボンブ

ラックの総量中のシリカの比率は、８０質量％以上１００質量％未満であることが好ましく、９０質量％以上１００質量％未満であることが更に好ましい。シリカの比率が８０質量％以上であることで、該ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能及び低転がり抵抗性が更に向上し、特に、ウェットグリップ性能が大幅に向上する。

[0065] ーその他の充填剤ー

前記充填剤は、シリカ、カーボンブラック以外に、例えば、クレー、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機充填剤を含んでいてもよい。

上述のその他の充填剤は、充填剤中のシリカの比率が８０質量％以上である範囲で、含まれることが好ましい。

[0066] (シランカップリング剤)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、チオール基を有するシランカップリング剤を含み、更に他のシランカップリング剤を含んでもよい。チオール基を有するシランカップリング剤を含むことで、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とを更に向上させることが可能となる。

[0067] 前記チオール基を有するシランカップリング剤の含有量は、前記シリカ１００質量部に対して１質量部以上１０．５質量部以下である。シランカップリング剤の含有量が、シリカ１００質量部に対して１質量部以上であることで、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とを更に向上させることが可能となる。一方、シランカップリング剤の含有量が、シリカ１００質量部に対して１０．５質量部を超えると、ゴム組成物を適用したタイヤの表面に、経年により前記反応副生成物が移行してしまい、タイヤの外観が変色してしまう。タイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性の観点から、前記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、２質量部以上が好ましく、３質量部以上が更に好ましく、また、タイヤの外観の変色防止の観点から、前記シランカップリング剤の含

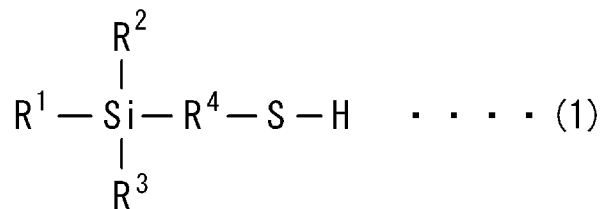
有量は、シリカ 100 質量部に対して、10.3 質量部以下が好ましく、10.1 質量部以下が更に好ましい。

[0068] 前記シランカップリング剤は、炭素数が 20 以上 75 以下であることが好ましい。シランカップリング剤の炭素数が 20 以上 75 以下であると、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とを更に向上させることが可能となる。

[0069] 前記シランカップリング剤は、アルキル基を含むことが好ましく、ここで、最も炭素数の多いアルキル基の炭素数は 7～20 の範囲が好ましい。この場合も、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とを更に向上させることが可能となる。

[0070] 前記チオール基を有するシランカップリング剤は、下記一般式 (1) で表されることが好ましい。

[化18]



[0071] 上記一般式 (1) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して $-\text{O}-\text{C}_j\text{H}_{2j+1}$ 、 $-(\text{O}-\text{C}_k\text{H}_{2k}-)_a-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 又は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で表され、 j は 0～12 であり、 k は 1～12 であり、 a は 1～12 であり、 m は 0～20 (好ましくは、7～20) であり、 n は 0～12 である。

また、上記一般式 (1) 中、 R^4 は、炭素数 1～12 であって、直鎖、分岐、もしくは環状の、飽和もしくは不飽和の、アルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、シクロアルケニルアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、シクロアルキルアルケニレン基、シクロアルケニルアルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基である。

また、上記一般式 (1) 中の、前記 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの少なくとも 1 つは、 $-\text{O}-\text{C}_j\text{H}_{2j+1}$ であることが好ましく、また、前記 R^1 、 R^2 及び R^3

のうちの少なくとも1つは、 $-(O-C_kH_{2k})_a-O-C_mH_{2m+1}$ であることが好ましい。

[0072] また、上記一般式(1)で表わされるシランカップリング剤としては、例えば、3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンチオール、3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンチオール、3-(メチルジメトキシシリル)-1-プロパンチオール、2-(トリメトキシシリル)-1-エタンチオール、2-(トリエトキシシリル)-1-エタンチオール、2-(メチルジメトキシシリル)-1-エタンチオール、(トリメトキシシリル)メタンチオール、(トリエトキシシリル)メタンチオール、(メチルジメトキシシリル)メタンチオール、3-[エトキシビス(3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ)シリル]-1-プロパンチオール {エボニックデグッサ社製、商品名「Si363」、 $[C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_5]_2(CH_3CH_2O)Si(CH_2)_3SH$ } 等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ゴム組成物を適用したタイヤのウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とを更に向上させる観点から、3-[エトキシビス(3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ)シリル]-1-プロパンチオールが特に好ましい。

[0073] (脂肪酸金属塩)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、脂肪酸金属塩を含む。該脂肪酸金属塩は、加工助剤として作用し、ゴム組成物の密着性を抑制し、ゴム組成物が製造設備に密着するのを抑制して、ゴム組成物の生産性の向上に寄与する。

[0074] 前記脂肪酸金属塩の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上3.5質量部以下である。脂肪酸金属塩の含有量が、ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上であると、ゴム組成物の密着性を抑制し、ゴム組成物が製造設備に密着するのを抑制して、ゴム組成物の生産性を向上させることができる。一方、脂肪酸金属塩の含有量が、ゴム成分100

質量部に対して3.5質量部を超えると、ゴム組成物を適用したタイヤの表面に、経年により前記反応副生成物が移行してしまい、タイヤの外観が変色してしまう。ゴム組成物の密着性を抑制する観点から、前記脂肪酸金属塩の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.2質量部以上が好ましく、0.3質量部以上が更に好ましく、また、タイヤの外観の変色防止の観点から、前記脂肪酸金属塩の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、3.4質量部以下が好ましく、3.3質量部以下が更に好ましい。

[0075] 前記脂肪酸金属塩に用いられる金属としては、Zn、K、Ca、Na、Mg、Co、Ni、Ba、Fe、Al、Cu、Mn等が挙げられ、Zn、Kが好ましい。

一方、前記脂肪酸金属塩に用いられる脂肪酸としては、炭素数4～30の飽和又は不飽和の直鎖、分岐もしくは環状構造を有する脂肪酸、あるいはそれらの混合物が挙げられ、これらの中でも、炭素数10～22の飽和又は不飽和の直鎖脂肪酸が好ましい。炭素数10～22の飽和直鎖脂肪酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸等が挙げられ、また、炭素数10～22の不飽和直鎖脂肪酸としては、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等が挙げられる。

前記脂肪酸金属塩は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0076] (その他)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、既述のゴム成分、充填剤、シランカップリング剤、脂肪酸金属塩、並びに、必要に応じて、ゴム工業界で通常使用される各種成分、例えば、ステアリン酸、酸化亜鉛（亜鉛華）、ワックス類、老化防止剤、樹脂、軟化剤、加硫促進剤、加硫剤等を、本発明の目的を書しない範囲内で適宜選択して含有していてもよい。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。

- [0077] 前記ステアリン酸の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1～5質量部の範囲が好ましく、0.5～4質量部がより好ましい。
- [0078] 前記酸化亜鉛（亜鉛華）の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1～10質量部の範囲が好ましく、1～8質量部がより好ましい。
- [0079] 前記ワックス類としては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。該ワックス類の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1～5質量部の範囲が好ましく、1～4質量部がより好ましい。
- [0080] 前記老化防止剤としては、N-（1，3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（6C）、2，2，4-トリメチル-1，2-ジヒドロキノリン重合体（TMDQ）、6-エトキシ-2，2，4-トリメチル-1，2-ジヒドロキノリン（AW）、N，N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン（DPPD）等が挙げられる。該老化防止剤の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1～5質量部の範囲が好ましく、1～4質量部がより好ましい。
- [0081] 前記樹脂としては、C₅系樹脂、C₉系樹脂、C₅-C₉系樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、ロジン樹脂、アルキルフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂等が挙げられる。樹脂の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、1～40質量部の範囲が好ましく、3～20質量部がより好ましい。
- [0082] 前記加硫促進剤としては、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、チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤等が挙げられる。また、前記加硫剤としては、硫黄等が挙げられる。前記加硫促進剤と加硫剤を含む加硫系の総含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、1～10質量部の範囲が好ましく、2～8質量部の範囲が更に好ましい。

[0083] (ゴム組成物の製造方法)

前記ゴム組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、既述のゴム成分、充填剤、シランカップリング剤及び脂肪酸金属塩に、必要に応じて適宜選択した各種成分を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。また、得られたゴム組成物を加硫することで、加硫ゴムとすることができる。

[0084] 前記混練りの条件としては、特に制限はなく、混練り装置の投入体積やローターの回転速度、ラム圧等、及び混練り温度や混練り時間、混練り装置の種類等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。混練り装置としては、通常、ゴム組成物の混練りに用いるバンバリーミキサーやインターミックス、ニーダー、ロール等が挙げられる。

[0085] 前記熱入りの条件についても、特に制限はなく、熱入れ温度や熱入れ時間、熱入れ装置等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。該熱入れ装置としては、通常、ゴム組成物の熱入れに用いる熱入れロール機等が挙げられる。

[0086] 前記押出の条件についても、特に制限はなく、押出時間や押出速度、押出装置、押出温度等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。押出装置としては、通常、ゴム組成物の押出に用いる押出機等が挙げられる。押出温度は、適宜に決定することができる。

[0087] 前記加硫を行う装置や方式、条件等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜に選択することができる。加硫を行う装置としては、通常、ゴム組成物の加硫に用いる金型による成形加硫機等が挙げられる。加硫の条件として、その温度は、例えば100～190℃程度である。

[0088] <トレッドゴム>

本発明のトレッドゴムは、上記のタイヤ用ゴム組成物からなることを特徴とする。かかる本発明のトレッドゴムは、上記のタイヤ用ゴム組成物からなるため、タイヤに適用することで、タイヤのウェットグリップ性能と、低転がり抵抗性とを向上させつつ、タイヤの外観の変色を防止することが可能で

ある。

なお、本発明のトレッドゴムは、新品タイヤに適用してもよいし、更生タイヤに適用してもよい。

[0089] <タイヤ>

本発明のタイヤは、上記のトレッドゴムを具えることを特徴とする。かかる本発明のタイヤは、上記のトレッドゴムを具えるため、ウェットグリップ性能と低転がり抵抗性とに優れ、外観が変色し難い。

[0090] 本発明のタイヤは、適用するタイヤの種類に応じ、未加硫のゴム組成物を用いて成形後に加硫して得てもよく、又は予備加硫工程等を経た半加硫ゴムを用いて成形後、さらに本加硫して得てもよい。なお、本発明のタイヤは、好ましくは空気入りタイヤであり、空気入り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。

実施例

[0091] 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。

[0092] <S B Rの分析方法>

スチレンーブタジエンゴム（S B R）の結合スチレン量は、以下の方法で測定した。

[0093] （１）結合スチレン量

合成したスチレンーブタジエンゴムを試料として、試料１００ｍｇを、クロロホルムで１００ｍＬにメスアップし、溶解して測定サンプルとした。スチレンのフェニル基による紫外線吸収波長（２５４ｎｍ付近）の吸収量により、試料１００質量％に対しての結合スチレン量（質量％）を測定した。なお、測定装置として、島津製作所社製の分光光度計「UV－２４５０」を用いた。

[0094] <ゴム組成物の調製>

表１に示す配合処方に従って、各成分を配合して混練し、実施例及び比較

例のゴム組成物を調製した。なお、表 1 において、ゴム成分、シリカ及びカーボンブラックは整数で表記し、その他成分は小数点以下 1 桁で表記した。表の値は、必要に応じて四捨五入をした値を含む。

[0095] <加硫ゴムの作成及び評価>

得られた実施例及び比較例のゴム組成物を、145℃で33分間加硫し、加硫ゴム試験片を得た。得られた加硫ゴム試験片に対して、以下の方法で、低転がり抵抗性、ウェットグリップ性能を評価した。外観の変色の有無については、160℃、10分間の加硫条件のサンプルを作製し、判定した。

[0096] (2) 低転がり抵抗性

試験片の損失正接 ($\tan \delta$) を、粘弾性測定装置 (GABO 社製) を用いて、温度 50℃、歪 1%、周波数 15 Hz の条件で測定した。評価結果は、比較例 5 の $\tan \delta$ の逆数を 100 として、指数表示した。指数値が大きい程、50℃での $\tan \delta$ が小さく、低転がり抵抗性に優れることを示す。

[0097] (3) ウェットグリップ性能

試験片の損失正接 ($\tan \delta$) を、粘弾性測定装置 (GABO 社製) を用いて、温度 -5℃、歪 1%、周波数 15 Hz の条件で測定した。評価結果は、比較例 5 の $\tan \delta$ を 100 として、指数表示した。指数値が大きい程、-5℃での $\tan \delta$ が大きく、ウェットグリップ性能に優れることを示す。

[0098] (4) 外観の変色

試験片を 40℃、オゾン雰囲気下 50 ppm で 7 日間保管した後、表面の変色の有無を目視で判定した。

○ : 変色無し

× : 変色有り

[0099]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	実施例 3	比較例 3	比較例 4	比較例 5
配合	NR *1	41	41	41	41	41	41	41	41
	変性SBR 1 *2	31	31	31	31	31	31	31	31
	変性SBR 2 *3	28	28	28	28	28	28	28	28
	カーボンブラック *4	5	5	5	5	5	5	5	5
	シリカ *5	65	65	65	65	65	65	65	65
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	脂肪酸金属塩 *6	3.3	0.5	5.0	7.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	ワックス類 *7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	老化防止剤 *8	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
	樹脂 *9	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	シランカップリング剤 1 *10	6.2	6.2	6.2	6.2	5.2	7.2	8.1	—
	シランカップリング剤 2 *11	—	—	—	—	—	—	—	6.2
加硫系 *12		5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
シリカ100質量部に対する シランカップリング剤の含有量		9.5	9.5	9.5	9.5	8.0	11.0	12.5	9.5
評価	低転がり抵抗性	143	124	137	144	140	148	145	100
	ウェットグリップ性能	108	108	103	102	108	108	103	100
	外観の変色	○	○	×	×	○	×	×	○

[0100] *1 NR: 天然ゴム

*2 変性SBR1: 下記の方法で合成した変性スチレンーブタジエンゴム

*3 変性SBR2: 下記の方法で合成した変性スチレンーブタジエンゴム、10質量部油展(表1は油展量を除いた量)

*4 カーボンブラック: 旭カーボン株式会社製、商品名「旭#78」

*5 シリカ: 東ソーシリカ株式会社製、商品名「ニップシールAQ」

*6 脂肪酸金属塩: 脂肪酸亜鉛塩、ランクセス社製、商品名「アクチブラストPP」

*7 ワックス類: 日本精蠟株式会社製、商品名「オゾエース-0111」

*8 老化防止剤: 大内新興化学工業社製の商品名「ノクラック6C」を含む老化防止剤の総量

*9 樹脂: C₅-C₉系樹脂、東ソー株式会社製、商品名「ペトロタック90」

*10 シランカップリング剤1: 3-[エトキシビス(3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ)シリル]-1-プロパンチオール、エボニックデグussa社製、商品名「Si363」

*11 シランカップリング剤2: ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、信越化学工業株式会社製、商品名「ABC-856」

*12 加硫系: 加硫剤と加硫促進剤の合計配合量

[0101] (変性SBR1の合成方法)

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、1, 3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液およびスチレンのシクロヘキサン溶液を、1, 3-ブタジエン67.5gおよびスチレン7.5gになるように加え、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.09mmolを加え、0.7mmolのn-ブチルリチウムを加えた後、50℃で1.5時間重合を行った。この際

の重合転化率がほぼ100%となった重合反応系に対し、変性剤としてN，N－ビス（トリメチルシリル）－3－[ジエトキシ（メチル）シリル]プロピルアミンを0.63 mmol添加し、50℃で30分間変性反応を行った。その後、2，6－ジ－t－ブチル－p－クレゾール（BHT）のイソプロパノール5質量%溶液2 mLを加えて反応を停止させ、常法に従い乾燥して変性SBR1を得た。

得られた変性SBR1のミクロ構造を測定した結果、結合スチレン量が10質量%であった。

[0102]（変性SBR2の合成方法）

内容積が10 Lで、内部の高さ（L）と直径（D）との比（L/D）が4.0であり、底部に入口、頂部に出口を有し、攪拌機付槽型反応器である攪拌機及び温度制御用のジャケットを有する槽型圧力容器を重合反応器とした。予め水分除去した、1，3－ブタジエンを17.2 g/分、スチレンを10.5 g/分、n－ヘキサンを145.3 g/分の条件で混合した。この混合溶液を反応基の入口に供給する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用のn－ブチルリチウムを0.117 mmol/分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に供給した。更に、極性物質として2，2－ビス（2－オキソラニル）プロパンを0.019 g/分の速度で、重合開始剤としてn－ブチルリチウムを0.242 mmol/分の速度で、攪拌機で激しく混合する重合反応器の底部へ供給し、連続的に重合反応を継続させた。反応器頂部出口における重合溶液の温度が75℃となるように温度を制御した。

次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、カップリング剤として2.74 mmol/Lに希釈したテトラキス（3－トリメトキシシリルプロピル）－1，3－プロパンジアミンを0.0302 mmol/分（水分5.2 ppm含有n－ヘキサン溶液）の速度で連続的に添加し、カップリング剤を添加された重合体溶液はスタティックミキサーを通ることで混合されカップリング反応した。このとき、反応器の出口より流出した重合溶液にカップリ

ング剤が添加されるまでの時間は4.8分、温度は68℃であり、重合工程における温度と、変性剤を添加するまでの温度との差は7℃であった。カップリング反応した重合体溶液に、酸化防止剤（BHT）を重合体100gあたり0.2gとなるように0.055g/分（n-ヘキサン溶液）で連続的に添加し、カップリング反応を終了した。酸化防止剤と同時に、重合体100gに対してオイル（JX日鉱日石エネルギー社製 JOMOプロセスNC140）が10.0gとなるように連続的に添加し、スタティックミキサーで混合した。スチームストリッピングにより溶媒を除去して、変性SBR2を得た。

得られた変性SBR2のミクロ構造を測定した結果、結合スチレン量が40質量%であった。

[0103] 表1から、本発明に従う実施例のゴム組成物は、低転がり抵抗性及びウェットグリップ性能に優れ、外観の変色が無いことが分かる。

一方、実施例1～2と、比較例1～2との比較から、脂肪酸金属塩の含有量が、ゴム成分100質量部に対して3.5質量部を超えると、外観が変色してしまうことが分かる。

また、実施例1及び3と、比較例3～4との比較から、チオール基を有するシランカップリング剤の含有量が、シリカ100質量部に対して10.5質量部を超えると、外観が変色してしまうことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] ゴム成分と、充填剤と、シランカップリング剤と、脂肪酸金属塩と、を含み、
前記ゴム成分が、イソプレン骨格ゴムと、スチレンーブタジエンゴムと、を含み、
前記充填剤が、少なくともシリカを含み、
前記シランカップリング剤が、チオール基を有し、
前記シランカップリング剤の含有量が、前記シリカ100質量部に対して1質量部以上10.5質量部以下であり、
前記脂肪酸金属塩の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上3.5質量部以下であることを特徴とする、タイヤ用ゴム組成物。
- [請求項2] 前記充填剤が、更にカーボンブラックを含み、前記シリカと前記カーボンブラックの総量中のシリカの比率が80質量%以上100質量%未満である、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項3] 前記シリカの含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して20質量部以上120質量部未満である、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項4] 前記シランカップリング剤は、炭素数が20以上75以下である、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項5] 前記スチレンーブタジエンゴムの含有量が、前記ゴム成分100質量部中、10～90質量部である、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項6] 前記スチレンーブタジエンゴムは、少なくとも、結合スチレン量が35質量%以上のスチレンーブタジエンゴムを含む、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項7] 前記スチレンーブタジエンゴムが、変性スチレンーブタジエンゴムである、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物からなることを特徴とする、トレッドゴム。

[請求項9] 請求項8に記載のトレッドゴムを具えることを特徴とする、タイヤ
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/034842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 7/00</i> (2006.01)i; <i>B60C 1/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/04</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/36</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/548</i> (2006.01)i; <i>C08L 9/06</i> (2006.01)i FI: C08L7/00; C08L9/06; C08K3/36; C08K3/04; C08K5/548; B60C1/00 A 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; B60C1/00; C08K3/04; C08K3/36; C08K5/548; C08L9/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-234252 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 21 November 2013 (2013-11-21) claims, examples</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-143200 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 10 September 2020 (2020-09-10) claims, examples, paragraphs [0013]-[0126]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-009054 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 18 January 2018 (2018-01-18) claims, examples, paragraphs [0015], [0016], [0101]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-090665 A (TOYO TIRE & RUBBER CO) 11 June 2020 (2020-06-11) paragraph [0029]</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2013-234252 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 21 November 2013 (2013-11-21) claims, examples	1-9	X	JP 2020-143200 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 10 September 2020 (2020-09-10) claims, examples, paragraphs [0013]-[0126]	1-9	X	JP 2018-009054 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 18 January 2018 (2018-01-18) claims, examples, paragraphs [0015], [0016], [0101]	1-9	A	JP 2020-090665 A (TOYO TIRE & RUBBER CO) 11 June 2020 (2020-06-11) paragraph [0029]	1-9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	JP 2013-234252 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 21 November 2013 (2013-11-21) claims, examples	1-9															
X	JP 2020-143200 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 10 September 2020 (2020-09-10) claims, examples, paragraphs [0013]-[0126]	1-9															
X	JP 2018-009054 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 18 January 2018 (2018-01-18) claims, examples, paragraphs [0015], [0016], [0101]	1-9															
A	JP 2020-090665 A (TOYO TIRE & RUBBER CO) 11 June 2020 (2020-06-11) paragraph [0029]	1-9															
☐ 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 25 October 2022		Date of mailing of the international search report 08 November 2022															
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/034842

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-234252	A	21 November 2013	(Family: none)	
JP	2020-143200	A	10 September 2020	EP 3705310 A1 claims, examples, paragraphs [0013], [0138]	
JP	2018-009054	A	18 January 2018	(Family: none)	
JP	2020-090665	A	11 June 2020	US 2020/0165420 A1 paragraph [0054]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 7/00(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08K 5/548(2006.01)i; C08L 9/06(2006.01)i FI: C08L7/00; C08L9/06; C08K3/36; C08K3/04; C08K5/548; B60C1/00 A																	
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）） C08L7/00; B60C1/00; C08K3/04; C08K3/36; C08K5/548; C08L9/06 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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-234252 A（住友ゴム工業株式会社）21.11.2013（2013 - 11 - 21） 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-143200 A（住友ゴム工業株式会社）10.09.2020（2020 - 09 - 10） 特許請求の範囲、実施例、[0013]、[0126]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-009054 A（横浜ゴム株式会社）18.01.2018（2018 - 01 - 18） 特許請求の範囲、実施例、[0015]、[0016]、[0101]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-090665 A（TOYO TIRE株式会社）11.06.2020（2020 - 06 - 11） [0029]</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2013-234252 A（住友ゴム工業株式会社）21.11.2013（2013 - 11 - 21） 特許請求の範囲、実施例	1-9	X	JP 2020-143200 A（住友ゴム工業株式会社）10.09.2020（2020 - 09 - 10） 特許請求の範囲、実施例、[0013]、[0126]	1-9	X	JP 2018-009054 A（横浜ゴム株式会社）18.01.2018（2018 - 01 - 18） 特許請求の範囲、実施例、[0015]、[0016]、[0101]	1-9	A	JP 2020-090665 A（TOYO TIRE株式会社）11.06.2020（2020 - 06 - 11） [0029]	1-9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	JP 2013-234252 A（住友ゴム工業株式会社）21.11.2013（2013 - 11 - 21） 特許請求の範囲、実施例	1-9															
X	JP 2020-143200 A（住友ゴム工業株式会社）10.09.2020（2020 - 09 - 10） 特許請求の範囲、実施例、[0013]、[0126]	1-9															
X	JP 2018-009054 A（横浜ゴム株式会社）18.01.2018（2018 - 01 - 18） 特許請求の範囲、実施例、[0015]、[0016]、[0101]	1-9															
A	JP 2020-090665 A（TOYO TIRE株式会社）11.06.2020（2020 - 06 - 11） [0029]	1-9															
☐ 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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 25.10.2022		国際調査報告の発送日 08.11.2022															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 北田 祐介 4J 4868 電話番号 03-3581-1101 内線 3457															

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/034842

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-234252	A	21.11.2013	(ファミリーなし)	
JP	2020-143200	A	10.09.2020	EP 3705310 A1	
				請求の範囲、実施例、[0013]、[0138]	
JP	2018-009054	A	18.01.2018	(ファミリーなし)	
JP	2020-090665	A	11.06.2020	US 2020/0165420 A1	
				[0054]	