

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-67929

(P2009-67929A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8L 21/00 (2006.01)	CO8L 21/00	4J002
CO8L 9/06 (2006.01)	CO8L 9/06	
CO8L 61/06 (2006.01)	CO8L 61/06	
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-239278 (P2007-239278)
 (22) 出願日 平成19年9月14日 (2007.9.14)

(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
 (74) 代理人 100112335
 弁理士 藤本 英介
 (74) 代理人 100101144
 弁理士 神田 正義
 (74) 代理人 100101694
 弁理士 宮尾 明茂
 (72) 発明者 中村 英二
 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
 Fターム(参考) 4J002 AC01W AC03W AC06W AC08W AC08X
 BB24W CC04Y DJ016 GN01

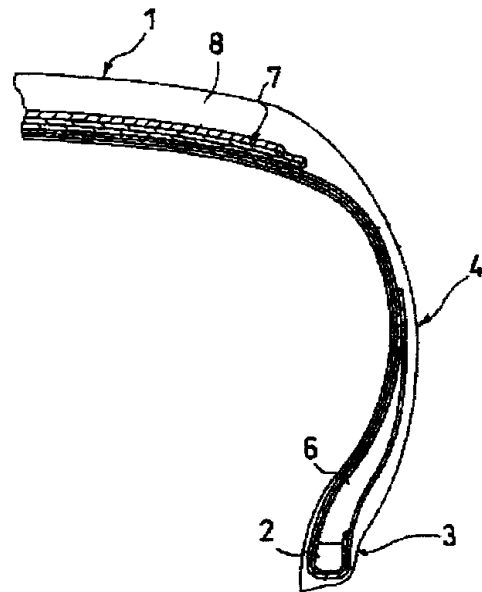
(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】低転がり抵抗性があると共に乾燥路面操縦安定性に優れたタイヤ材となるゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤを提供すること。

【解決手段】本発明のゴム組成物は、ゴム成分(A)100質量部に対して、質量平均分子量(ゲル浸透クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算)が5,000~500,000の範囲にある芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(B)を2~70質量部の範囲で含むと共に、フェノール系樹脂(C)を0.5~20質量部の範囲で含むゴム組成物であって、該樹脂(C)に100質量部に対してメチレン供与体からなる硬化剤(D)が3~20質量部の範囲で添加され、また該ゴム組成物を使用して、本願発明の空気入りタイヤとする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム成分(A)100質量部に対して、質量平均分子量(ゲル浸透クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算)が5,000~500,000の範囲にある芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(B)を2~70質量部の範囲で含むと共に、フェノール系樹脂(C)を0.5~20質量部の範囲で含むゴム組成物であって、該樹脂(C)100質量部に対してメチレン供与体からなる硬化剤(D)が3~20質量部の範囲で添加されるゴム組成物。

【請求項 2】

前記共重合体(B)は、5~80質量%の芳香族ビニル化合物からなり、且つジエン化合物の部分のビニル結合量が10~80質量%である請求項1記載のゴム組成物。

10

【請求項 3】

前記共重合体(B)は、スズ含有官能基、ケイ素含有官能基、及び窒素含有官能基から選択される少なくとも1種以上の官能基含有共重合体である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項 4】

前記フェノール系樹脂(C)がノボラック型のアルキル置換フェノール樹脂である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項 5】

前記フェノール系樹脂(C)がノボラック型のオイル変性フェノール樹脂である請求項1記載のゴム組成物。

20

【請求項 6】

シリカを20~90質量%の範囲で含む充填剤を添加してなる請求項1項に記載のゴム組成物。

【請求項 7】

前記請求項1~3のいずれかの項に記載のゴム組成物をタイヤ部材に使用する空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物及び空気入りタイヤに関する。詳しくは、トレッドゴム部、ベースゴム部等のタイヤ部材に用いるゴム組成物の物性を向上させ、タイヤ性能を高めた空気入りタイヤに関する。

30

【背景技術】

【0002】

一般に空気入りタイヤは図1に示すように、一对のビード部3と、一对のサイドウォール部4と、トレッド部1とを具え、トロイド状に延びビードコア2に係止されるカーカス層6と、そのクラウン部外周に位置するベルト層7と、そのタイヤ径方向外側に位置するトレッドゴム層(ベルト層側のベースゴム層を含む。)8と、を有する。空気入りタイヤにあつては、トレッド部1のゴム組成物の特性はタイヤの転がり抵抗を低減させるため、耐摩耗性を持たせるため、及び乾燥路面での操縦性を向上させるために極めて重要となっている。

40

【0003】

近年、自動車タイヤは、二酸化炭素削減要求、運転安全性の向上の要求などにより、タイヤ性能、例えば、高度な低転がり抵抗特性、及び乾燥路面での操縦性の向上が求められる状況にある。

ところで、従来からゴム成分のガラス転移温度を下げることにより転がり抵抗性が下がることが知られている。しかし、これと同時に湿潤路面での制動性も低下する不具合がみられた。

従来、路面での制動性に対し、芳香族系プロセス油(以下、アロマ油という)などの軟化剤を使用することにより改良することが知られている(例えば、特許文献1~3を参照

50

）。しかしながら、アロマ油を大量に入れると低転がり抵抗性の悪化、及び高温域での弾性率の低下による操縦安定性の悪化を引き起こす。

このため、特定の質量平均分子量を有する芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物共重合体を軟化剤として配合することで、高温域でのヒステリシスを低減しつつ低温～中温でのヒステリシスを増大させて、転がり抵抗を低下しつつ、湿潤路面での温度依存性を改良することを可能としている。

一方、オールシーズン/スノー系の配合ゴム組成物にあっては、弾性率の温度依存性は小さいほど操縦安定/低温性のバランスがよいとされる。しかしながら、上記共重合体を軟化剤とするだけでは、低転がり抵抗性及び乾燥路面操縦安定性の両者を十分に満たすには更に改善の余地がある。

【特許文献 1】特開平 11 - 209515 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 20542 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 155165 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記課題に鑑み、低転がり抵抗性があると共に乾燥路面操縦安定性に優れたタイヤ材となるゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ゴム成分(A)に低分子の芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物共重合体(B)を配合して、更にフェノール系樹脂(C)と、該樹脂と反応するメチレン供与体からなる硬化剤(D)を含めることにより、ゴム組成物が低転がり抵抗性があると共に乾燥路面操縦安定性のあるタイヤ材となることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

また、上記芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物共重合体(B)をスズ含有化合物、又はケイ素含有化合物で変性してスズ及びケイ素官能基を導入することにより、また、(B)芳香族ビニル化合物 - ジエン化合物共重合体に窒素含有官能基を導入することにより、より一層の性能を向上させることを見出し、本発明に至ったものである。

即ち、本発明は、以下の構成或いは構造を特徴とするものである。

【0006】

(1) ゴム成分(A) 100質量部に対して、質量平均分子量(ゲル浸透クロマトグラフィで測定したポリスチレン換算)が5,000～500,000の範囲にある芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物共重合体(B)を2～70質量部の範囲で含むと共に、フェノール系樹脂(C)を0.5～20質量部の範囲で含むゴム組成物であって、該樹脂(C)に100質量部に対してメチレン供与体からなる硬化剤(D)が3～20質量部の範囲で添加されるゴム組成物。

(2) 前記共重合体(B)は、5～80質量%の芳香族ビニル化合物からなり、且つジエン化合物の部分のビニル結合量が10～80質量%である上記(1)記載のゴム組成物。

(3) 前記共重合体(B)は、スズ含有官能基、ケイ素含有官能基、及び窒素含有官能基から選択される少なくとも1種以上の官能基含有共重合体である上記(1)記載のゴム組成物。

(4) 前記フェノール樹脂(C)がノボラック型のアルキル置換フェノール樹脂である上記(1)記載のゴム組成物。

(5) 前記フェノール樹脂(C)がノボラック型のオイル天性フェノール樹脂である上記(1)記載のゴム組成物。

(6) シリカを20～90質量%の範囲で含む充填剤を添加してなる上記(1)項に記載のゴム組成物。

(7) 前記(1)～(3)のいずれかの項に記載のゴム組成物をタイヤ部材に使用する

10

20

30

40

50

空気入りタイヤ。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、軟化剤に代えて所定の分子構造の芳香族ビニル - 共役ジエン化合物共重合体 (B) を配合すること、フェノール系樹脂 (C) 及び特定のメチレン供与体からなる硬化剤 (D) を含むことにより、高温域でのヒステリシスを低減し、低温乃至中温域でのヒステリシスの増大を抑えることができ、乾燥路面操縦安定性のあるタイヤ材用のゴム組成物となる。そして、このようなゴム組成物をトレッド或いはベース、その他のタイヤ材に使用すると、低転がり抵抗性、及び乾燥路面操縦安定性に優れたものとなる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明に係るゴム組成物は、ゴム成分 (A) 100質量部に対して、質量平均分子量 (ゲル浸透クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算) が5,000~500,000の範囲にある芳香族ビニル - 共役ジエン化合物共重合体 (B) を2~70質量部の範囲で含むと共に、フェノール系樹脂 (C) を0.5~20質量部の範囲で含むゴム組成物であって、該樹脂 (C) に100質量部に対してメチレン供与体からなる硬化剤 (D) が3~20質量部の範囲で添加される。

【0009】

20

<ゴム成分 (A) >

ゴム成分 (A) は、天然ゴム (NR) 及び合成ジエン系ゴムの内の少なくとも一種からなり、ゴム成分としては、未変性のゴム及び変性ゴムのいずれを用いてもよい。ここで、合成ジエン系ゴムとしては、乳化重合又は溶液重合で合成されたものが好ましい。

また、上記合成ジエン系ゴムとして、具体的には、ポリイソブレンゴム (IR)、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)、エチレン - プロピレン - ジエンゴム (EPDM)、クロロブレンゴム (CR)、ハロゲン化ブチルゴム、アタリロニトリル - ブタジエンゴム (NBR) 等が挙げられる。特に好ましくは、天然ゴム、ポリイソブレンゴム (IR)、ポリブタジエンゴム (BR)、ハロゲン (Br) 化ブチルゴム、ポリイソブレンゴム、スチレン - ブタジエン共重合体ゴム等である。

30

尚、上記ゴム成分は、一種単独で用いてもよいし、二種以上をブレンドして用いてもよい。また、ゴム組成物の耐摩耗性及び耐熱性の観点から、上記ゴム成分は、ガラス転移温度 (Tg) が -60 以上のものが好ましい。

【0010】

<芳香族ビニル - 共役ジエン化合物共重合体 (B) >

芳香族ビニル - 共役ジエン化合物共重合体 (B) は、質量平均分子量 (ゲル浸透クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算) が5,000~500,000の範囲にある。

共重合体 (B) は、ゴム成分 (A) 100質量部に対して2~70質量部の範囲で含む。好ましくは、5~50質量部の範囲、更に好ましくは、10~40質量部の範囲で含む。芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物共重合体の配合量が2質量部未満では、トレッド用のゴム組成物として制動性改良効果が不十分である。また70質量部を超えると、耐摩耗性が悪化し、また加硫ゴムの破壊特性が低下する。

40

【0011】

上記芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物共重合体は、単量体である芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とを共重合させた、質量平均分子量 (ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算) が5,000~500,000にある共重合体である。より好ましくは、50,000~400,000である。より高分子量のものが貯蔵弾性率及び損失係数に優れるが、500,000以上では作業性が低下する。また、分子量分布は狭いのが好ましい。広いと損失係数に劣る傾向が出る。

50

【0012】

また、共重合体は、5～80質量%の芳香族ビニル化合物からなることが好ましい。また、共役ジエン化合物の部分のビニル結合量が10～80質量%であることが好ましい。

5質量%未満か、又は80質量%を超える芳香族ビニル化合物の割合、及び10%未満か、又は80%を超えるビニル量率の共役ジエン化合物からなる共重合体は、作業性を悪くし、またタイヤにおける耐久性及び耐転がり抵抗性が十分に向上しない。なお、ここに規定するビニル量は、ジエン化合物由来の構成単位中のビニル量を示し、シス結合及びトランス結合で表される全てのビニル量の割合を示す。

【0013】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、*o*-メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。好ましくは、スチレン、p-メチルスチレン、*o*-メチルスチレンが挙げられる。特に、スチレンが好ましい。

ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等が用いられ、特に、1,3-ブタジエンが好ましい。

上記共重合体は、所定の分子構造が与えられる限り、種々の製造方法によって得ることができる。共重合体は、各種液状、又は低分子量のポリマー又はゴムが適用可能であり、好ましくは、スチレンとブタジエンとを溶液重合することにより好適に製造される。特に好ましくは、共重合体は溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴムである。

工業的な方法を例示すると、有機リチウム化合物を開始剤として、炭化水素溶媒中で、所定の単量体を共重合させる方法である。例えば、共重合体は、槽型又は塔型の反応器中において、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物開始剤をエーテル又は第3級アミンの存在下で用いて、少量の1,2-ブタジエンを含む1,3-ブタジエンのようなジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合させることにより得ることができる。

【0014】

本発明にあつては、前記芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体を変性し、該共重合体が、少なくとも1以上の官能基を有し、該共重合体の含有官能基が、スズ含有官能基、ケイ素含有官能基、窒素含有官能基のいずれかのもので、又はこれらの2種以上を使用することができる、発熱耐久性を向上させる上で好ましい。

このような官能基を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体は、スズ含有化合物、ケイ素含有化合物又は窒素含有化合物で変性されたものである。

官能基を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体は、官能基を導入する前のゲル浸透クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算質量平均分子量が5,000～200,000であることが好ましく、20,000～150,000であることが更に好ましく、50,000～150,000であることがより一層好ましい。この場合、官能基導入後の質量平均分子量を5,000～500,000の範囲、特に好ましくは50,000～400,000の範囲にして、ゴム組成物の貯蔵弾性率(G')の向上、損失正接($\tan \delta$)の低減、及び作業性の確保が容易となる。

【0015】

上記官能基を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体は、(1)単量体である芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とを重合開始剤を用いて共重合させ、重合活性部位を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体を生成させた後、該重合活性部位を各種変性剤で変性する方法や、(2)単量体である芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とを官能基を有する重合開始剤を用いて共重合させる方法で得ることができる。

【0016】

ここで、重合活性部位を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体は、アニオン重合により製造されたものであつても、配位重合により製造されたものであつてもよい。

アニオン重合で重合活性部位を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共

10

20

30

40

50

重合体を製造する場合、重合開始剤としては、有機アルカリ金属化合物を用いることが好ましく、リチウム化合物を用いることが更に好ましい。

【0017】

ゴム組成物において、前記窒素官能基を有する低分子量芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物化合物共重合体としては、置換若しくは非置換のアミノ基、アミド基、イミノ基、イミダゾール基、ニトリル基及びピリジル基が好ましく、式(I)： $(R^1)_2N$ -[式I中、 R^1 は、それぞれ独立して炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基である]で表される置換アミノ基、及び式(II)： $R^2 = N$ -[式2中、 = はイレン(ylene)であり、 R^2 は、3~16のメチレン基を有するアルキレン基、置換アルキレン基、オキシアルキレン基又はN-アルキルアミノ-アルキレン基を示す]で表される環状アミノ基が更に好ましい。これらの窒素含有官能基は、カーボンブラック、シリカ、水酸化アルミニウム等の種々の充填剤を配合したゴム組成物において充填剤分散効果が高く、あらゆる配合のゴム組成物の貯蔵弾性率を大幅に向上させつつ、損失正接(tan)を大幅に低減させる。

10

【0018】

リチウム化合物としては、ヒドロカルビルリチウム及びリチウムアミド化合物等が挙げられる。

重合開始剤としてヒドロカルビルリチウムを用いる場合、重合開始末端にヒドロカルビル基を有し、他方の末端が重合活性部位である共重合体を得られる。

一方、重合開始剤としてリチウムアミド化合物を用いる場合、重合開始末端に窒素含有官能基を有し、他方の末端が重合活性部位である共重合体を得られ、該共重合体は、変性剤で変性しなくても、本発明における共重合体として用いることができる。なお、重合開始剤としての有機アルカリ金属化合物の使用量は、単量体100g当り2~20mmolの範囲が好ましい。

20

【0019】

上記ヒドロカルビルリチウムとしては、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-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等が挙げられ、これらの中でも、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-オクチルリチウム、n-デシルリチウム等のアルキルリチウムが好ましく、n-ブチルリチウムが特に好ましい。

30

【0020】

一方、上記リチウムアミド化合物としては、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が挙げられ、これらの中でも、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等の環状のリチウムアミド化合物が好ましく、リチウムヘキサメチレンイミド及びリチウムピロリジドが特に好ましい。

40

【0021】

上記リチウムアミド化合物として、式：Li-AM[式中、AMは、上記式(I)で表される置換アミノ基又は式(II)で表される環状アミノ基である]で表されるリチウムアミド化合物を用いることで、式(I)で表される置換アミノ基及び式(II)で表される環状アミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の窒素含有官能基が導入された

50

低分子量芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物化合物共重合体 (B) が得られる。

式 (I) において、 R^1 は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、3 - フェニル - 1 - プロピル基及びイソブチル基等が好適に挙げられる。なお、 R^1 は、それぞれ同じでも異なってもよい。

【0022】

式 (II) において、 R^2 は、3 ~ 16 個のメチレン基を有するアルキレン基、置換アルキレン基、オキシアルキレン基又は N - アルキルアミノ - アルキレン基である。ここで、置換アルキレン基には、1 置換から 8 置換のアルキレン基が含まれ、置換基としては、炭素数 1 ~ 12 の鎖状若しくは分枝状アルキル基、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基が挙げられる。また、 R^2 として、具体的には、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オキシジエチレン基、N - アルキルアザジエチレン基、ドデカメチレン基及びヘキサデカメチレン基等が好ましい。

10

【0023】

上記リチウムアミド化合物は、二級アミンとリチウム化合物から予備調製して重合反応に用いてもよいが、重合系中で生成させてもよい。ここで、二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジイソブチルアミン等の他、アザシクロヘプタン (即ち、ヘキサメチレンイミン)、2 - (2 - エチルヘキシル) ピロリジン、3 - (2 - プロピル) ピロリジン、3, 5 - ビス (2 - エチルヘキシル) ピペリジン、4 - フェニルピペリジン、7 - デシル - 1 - アザシクロトリデカン、3, 3 - ジメチル - 1 - アザシクロテトラデカン、4 - ドデシル - 1 - アザシクロオクタン、4 - (2 - フェニルブチル) - 1 - アザシクロオクタン、3 - エチル - 5 - シクロヘキシル - 1 - アザシクロヘプタン、4 - ヘキシル - 1 - アザシクロヘプタン、9 - イソアミル - 1 - アザシクロヘプタデカン、2 - メチル - 1 - アザシクロヘプタデセ - 9 - エン、3 - イソブチル - トアザシクロドデカン、2 - メチル - 7 - t - ブチル - 1 - アザシクロドデカン、5 - ノニル - トアザシクロドデカン、8 - (4' - メチルフェニル) - 5 - ペンチル - 3 - アザビスシクロ [5, 4, 0] ウンデカン、1 - ブチル - 6 - アザビスシクロ [3, 2, 1] オクタン、8 - エチル - 3 - アザビスシクロ [3, 2, 1] オクタン、1 - プロピル - 3 - アザビスシクロ [3, 2, 2] ノナン、3 - (t - ブチル) - 7 - アザビスシクロ [4, 3, 0] ノナン、1, 5, 5 - トリメチル - 3 - アザビスシクロ [4, 4, 0] デカン等の環状アミンが挙げられる。一方、リチウム化合物としては、上記ヒドロカルビルリチウムを用いることができる。

20

30

【0024】

上記有機アルカリ金属化合物等を重合開始剤として、アニオン重合により芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物共重合体を製造する方法としては、特に制限はなく、例えば、重合反応に不活性な炭化水素溶媒中で、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との混合物を重合させることで共重合体を製造することができる。ここで、重合反応に不活性な炭化水素溶媒としては、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、トブテン、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、エチルベンゼン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

40

【0025】

上記アニオン重合は、ランダムマイザーの存在下で実施してもよい。該ランダムマイザーは、共重合体の共役ジエン化合物部分のミクロ構造を制御することができ、より具体的には、共重合体の共役ジエン化合物部分のビニル結合量を制御したり、共重合体中の共役ジエン化合物単位と芳香族ビニル化合物単位とをランダム化する等の作用を有する。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,

50

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 1 モル当り 0.01 ~ 100 モル当量の範囲が好ましい。

【0026】

上記アニオン重合は、溶液重合で実施することが好ましく、重合反応溶液中の上記単量体の濃度は、5 ~ 50 質量%の範囲が好ましく、10 ~ 30 質量%の範囲が更に好ましい。なお、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との混合物中の芳香族ビニル化合物の含有率は、上述したように 5 ~ 80 質量%の範囲である。従って、目的とする共重合体の芳香族ビニル化合物量に応じて適宜選択することができる。また、重合形式は特に限定されず、回分式でも連続式でもよい。

10

上記アニオン重合の重合温度は、0 ~ 150 の範囲が好ましく、20 ~ 130 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、使用する単量体を実質的に液相に保つのに十分な圧力下で行うことが好ましい。ここで、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ことが好ましい。また、重合に使用する単量体、重合開始剤、溶媒等の原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を予め除去したものをを用いることが好ましい。

【0027】

一方、配位重合で重合活性部位を有する芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物化合物共重合体を製造する場合、重合開始剤としては、希土類金属化合物を用いることが好ましく、下記 (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分を組み合わせる用いることが更に好ましい。

20

上記配位重合に用いる (a) 成分は、希土類金属化合物、及び希土類金属化合物とルイス塩基との錯化合物等から選択される。ここで、希土類金属化合物としては、希土類元素のカルボン酸塩、アルコキサイド、 β - ジケトン錯体、リン酸塩及び亜リン酸塩等が挙げられ、ルイス塩基としては、アセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N, N - ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機リン化合物、1 価又は 2 価のアルコール等が挙げられる。上記希土類金属化合物の希土類元素としては、ランタン、ネオジウム、プラセオジウム、サマリウム、ガドリニウムが好ましく、これらの中でも、ネオジウムが特に好ましい。また、(a) 成分として、具体的には、ネオジウムトリ - 2 - エチルヘキサノエート、それとアセチルアセトンとの錯化合物、ネオジウムトリネオデカノエート、それとアセチルアセトンとの錯化合物、ネオジウムトリ n - ブトキシド等が挙げられる。これら (a) 成分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。

30

【0028】

上記配位重合に用いる (b) 成分は、有機アルミニウム化合物から選択される。該有機アルミニウム化合物として、具体的には、式： R_3Al で表されるトリヒドロカルビルアルミニウム化合物、式： R_2AlH 又は $RAIH_2$ で表されるヒドロカルビルアルミニウム水素化物（式中、R は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基である）、炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基をもつヒドロカルビルアルミノキサン化合物等が挙げられる。該有機アルミニウム化合物として、具体的には、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムヒドريد、アルキルアルミニウムジヒドريد、アルキルアルミノキサン等が挙げられる。これらの化合物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。なお、(b) 成分としては、アルミノキサンと他の有機アルミニウム化合物とを併用することが好ましい。

40

【0029】

上記配位重合に用いる (c) 成分は、加水分解可能なハロゲンを有する化合物又はこれらとルイス塩基の錯化合物；三級アルキルハライド、ベンジルハライド又はアリルハライドを有する有機ハロゲン化合物；非配位性アニオン及び対カチオンからなるイオン性化合物等から選択される。かかる (c) 成分として、具体的には、アルキルアルミニウム二塩化

50

物、ジアルキルアルミニウム塩化物、四塩化ケイ素、四塩化スズ、塩化亜鉛とアルコール等のルイス塩基との錯体、塩化マグネシウムとアルコール等のルイス塩基との錯体、塩化ベンジル、塩化 t - ブチル、臭化ベンジル、臭化 t - ブチル、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。これら（c）成分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。

【0030】

上記重合開始剤は、上記の（a）、（b）、（c）成分以外に、必要に応じて、重合用単量体と同じ共役ジエン化合物及び／又は芳香族ビニル化合物を用いて予備的に調製してもよい。また、（a）成分又は（c）成分の一部又は全部を不活性な固体上に担持して用いてもよい。上記各成分の使用量は、適宜設定することができるが、通常、（a）成分は単量体100g当たり0.001～0.5molである。また、モル比で（b）成分／（a）成分は5～1000、（c）成分／（a）成分は0.5～10の範囲が好ましい。

上記配位重合における重合温度は、-80～150の範囲が好ましく、-20～120の範囲が更に好ましい。また、配位重合に用いる溶媒としては、上述のアニオン重合で例示した反応に不活性な炭化水素溶媒を用いることができ、反応溶液中の単量体の濃度もアニオン重合の場合と同様である。更に、配位重合における反応圧力もアニオン重合の場合と同様であり、反応に使用する原材料も、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を実質的に除去したものが望ましい。

【0031】

上記重合活性部位を有する共重合体の重合活性部位を変性剤で変性するにあたって、使用する変性剤としては、窒素含有化合物、ケイ素含有化合物及びスズ含有化合物が好ましい。この場合、変性反応により、窒素含有官能基、ケイ素含有官能基又はスズ含有官能基を導入することができる。

【0032】

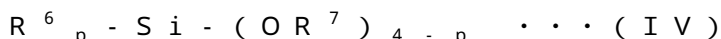
上記変性剤として用いることができる窒素含有化合物は、置換若しくは非置換のアミノ基、アミド基、イミノ基、イミダゾール基、ニトリル基又はピリジル基を有することが好ましい。該変性剤として好適な窒素含有化合物としては、ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードMDI、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物、4 -（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4 -（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノベンジリデンアニリン、4 - ジメチルアミノベンジリデンブチルアミン、ジメチルイミダゾリジノン、N - メチルピロリドン等が挙げられる。

【0033】

また、上記変性剤として用いることができるケイ素含有化合物としては、下記式（III）：



[式中、Aは（チオ）エポキシ、（チオ）インシアネート、（チオ）ケトン、（チオ）アルデヒド、イミン、アミド、イソシアヌル酸トリエステル、（チオ）カルボン酸ヒドロカルビルエステル、（チオ）カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物、炭酸ジヒドロカルビルエステル、環状三級アミン、非環状三級アミン、ニトリル、ピリジン、スルフィド及びマルチスルフィドの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基で；R³は単結合又は二価の不活性炭化水素基で；R⁴及びR⁵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で；nは0～2の整数であり；OR⁵が複数ある場合、複数のOR⁵はたがいに同一でも異なってもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない]で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及びその部分縮合物、並びに、下記式（IV）：



（式中、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して炭素数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であり；pは0～2の整数であり；OR⁷が

複数ある場合、複数のOR⁷はたがいに同一でも異なってもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及びその部分縮物も好ましい。

【0034】

式(III)において、Aにおける官能基の中で、イミンはケチミン、アルジミン、アミジンを包含し、(チオ)カルボン酸エステルは、アクリレートやメタクリレート等の不飽和カルボン酸エステルを包含し、非環状三級アミンは、N,N-二置換アニリン等のN,N-二置換芳香族アミンを包含し、また環状三級アミンは、環の一部として(チオ)エーテルを含むことができる。また、(チオ)カルボン酸の金属塩の金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Sn、Zn等を挙げることができる。

R³のうちの一価の不活性化炭化水素基としては、炭素数1~20のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。該直鎖状アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

【0035】

また、R⁴及びR⁵としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数7~18のアラルキル基等が挙げられる。ここで、上記アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンチニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。また、上記アリール基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。更に、上記アラルキル基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

【0036】

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

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

【0037】

また、イミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、N-(1,3-ジメチルブチリデン)3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(トメチルエチリデン)3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(トメチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエ

10

20

30

40

50

トキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等を挙をすることができるが、これらの中でも、N - (1 - メチルプロピリデン 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン及び N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミンが特に好ましい。

【 0 0 3 8 】

更に、イミン (アミジン) 基含有化合物としては、1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾール , 1 - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾール、N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾール、N - (3 - イソプロポキシシリルプロピル) - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾール、N - (3 - メチルジエトキシシリルプロピル) - 4 , 5 - ジヒドロイミダゾール等が挙げられ、これらの中でも、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が好ましい。

10

【 0 0 3 9 】

また更に、カルボン酸エステル基含有化合物としては、3 - メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロイロキシプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、これらの中でも、3 - メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

【 0 0 4 0 】

また、イソシアネート基含有化合物としては、3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3 - イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、3 - イソシアナトプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、これらの中でも、3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシランが好ましい。

20

【 0 0 4 1 】

更に、カルボン酸無水物含有化合物としては、3 - トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3 - トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3 - メチルジエトキシシリルプロピルコハク酸無水物等が挙げられ、これらの中でも、3 - トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物が好ましい。

また、環状三級アミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピル (トリエトキシ) シラン、3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピル (トリメトキシ) シラン、(1 - ヘキサメチレンイミノ) メチル (トリメトキシ) シラン、(1 - ヘキサメチレンイミノ) メチル (トリエトキシ) シラン、2 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) エチル (トリエトキシ) シラン、2 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) エチル (トリメトキシ) シラン、3 - (1 - ピロリジニル) プロピル (トリエトキシ) シラン、3 - (1 - ピロリジニル) プロピル (トリメトキシ) シラン、3 - (1 - ヘプタメチレンイミノ) プロピル (トリエトキシ) シラン、3 - (1 - ドデカメチレンイミノ) プロピル (トリエトキシ) シラン、3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピル (ジエトキシ) メチルシラン、3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピル (ジエトキシ) エチルシラン、3 - [1 0 - (トリエトキシシリル) デシル] - 4 - オキサゾリン等が挙げられ、これらの中でも、3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピル (トリエトキシ) シラン及び (1 - ヘキサメチレンイミノ) メチル (トリメトキシ) シランが好ましい。

30

40

【 0 0 4 2 】

更に、非環状三級アミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、3 - ジメチルアミノプロピル (トリエトキシ) シラン、3 - ジメチルアミノプロピル (トリメトキシ) シラン、3 - ジエチルアミノプロピル (トリエトキシ) シラン、3 - ジエチルアミノプロピル (トリメトキシ) シラン、2 - ジメチルアミノエチル (トリエトキシ) シラン、2 - ジメチルアミノエチル (トリメトキシ) シラン、3 - ジメチルアミノプロピル (ジエトキシ) メチルシラン、3 - ジブチルアミノプロピル (トリエトキシ) シラン等が挙げられ、これらの中でも、3 - ジエチルアミノプロピル (トリエトキシ) シラン及び 3 - ジメチルアミノプロピル (トリエトキシ) シランが好ましい。

50

【 0 0 4 3 】

また更に、その他のヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、2 - (トリメトキシシリルエチル)ピリジン、2 - (トリエトキシシリルエチル)ピリジン、2 - シアノエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

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

【 0 0 4 5 】

式 (I V) において、 R^6 及び R^7 については、それぞれ上記式 (I I I) における R^4 及び R^5 について説明したとおりである。

10

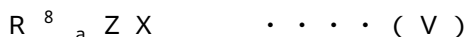
【 0 0 4 6 】

式 (I V) で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ - sec - ブトキシシラン、テトラ - $tert$ - ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトライソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらの中でも、テトラエトキシシランが特に好ましい。

20

式 (I V) のヒドロカルビルオキシシラン化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらヒドロカルビルオキシシラン化合物の部分縮合物を用いることもできる。

上記変性剤としては、下記式 (V) :



[式中、 R^8 は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基からなる群から選択され；Z は、スズ又はケイ素であり；X は、それぞれ独立して塩素又は臭素であり；a は 0 ~ 3 で、b は 1 ~ 4 で、但し、 $a + b = 4$ である] で表されるカップリング剤も好ましい。

30

式 (V) のカップリング剤で変性することで、当該共重合体の耐コールドフロー性を改良することができる。なお、式 (V) のカップリング剤で変性して得られる当該共重合体は、少なくとも一種のスズ - 炭素結合又はケイ素 - 炭素結合を有する。

【 0 0 4 7 】

式 (V) の R^8 として、具体的には、メチル基、エチル基、 n - ブチル基、ネオフィル基、シクロヘキシル基、 n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基等が挙げられる。また、式 M のカップリング剤として、具体的には、 $SnCl_4$ 、 $R^8 SnCl_3$ 、 $R^8_2 SnCl_2$ 、 $R^8_3 SnCl$ 、 $SiCl_4$ 、 $R^8 SiCl_3$ 、 $R^8_2 SiCl_2$ 、 $R^8_3 SiCl$ 、 $SiCl_4$ 、等が好ましく、 $SnCl_4$ 及び $SiCl_4$ が特に好ましい。

40

【 0 0 4 8 】

上記変性剤による重合活性部位の変性反応は、溶液反応で行うことが好ましく、該溶液中には、重合時に使用した単量体が含まれていてもよい。また、変性反応の反応形式は特に制限されず、バッチ式でも連続式でもよい。更に、変性反応の反応温度は、反応が進行する限り特に限定されず、重合反応の反応温度をそのまま採用してもよい。なお、変性剤の使用量は、共重合体の製造に使用した重合開始剤 1 mol に対し、0.25 ~ 3.0 mol の範囲が好ましく、0.5 ~ 1.5 mol の範囲が更に好ましい。

本発明においては、上記共重合体を含む反応溶液を乾燥して共重合体を分離した後、得られた共重合体を上記のゴム成分に配合してもよいし、共重合体を含む反応溶液を上記の

50

ゴム成分のゴムセメントに溶液状態で混合した後、乾燥して、ゴム成分及び共重合体の混合物を得てもよい。

【0049】

<フェノール樹脂(C)>

本発明のゴム組成物に用いるフェニール系樹脂は、目的の物性を備えたゴム組成物を得るために配合、具体的には、tan δ を下方に維持しながら、動的弾性率E'を向上させ、M300を必要以上に高くさせないために配合するものである。熱可塑性(ノボラック型)のフェノール系樹脂が例として挙げられる。

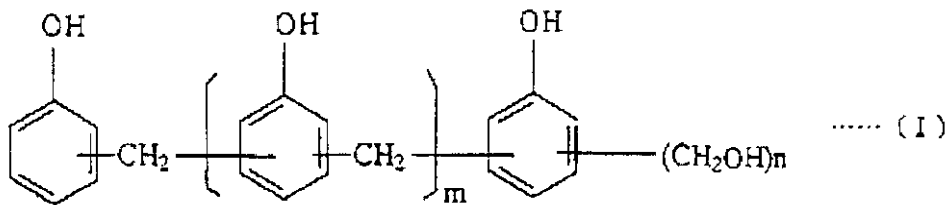
本発明に用いる熱可塑性(ノボラック型)のフェノール系樹脂は、フェノールもしくは変性フェノールとホルムアルデヒドを、後者(F)の前者(P)に対するモル比(F/P)が通常0.6~1.0の範囲で縮合重合させて得られる、融点が50~120範囲の固形の樹脂である。具体的な熱可塑性(ノボラック型)のフェノール系樹脂としては、例えば、ストレートフェノール樹脂、アルキル置換フェノール樹脂、オイル変性フェノール樹脂などが挙げられる。

アルキル置換フェノール樹脂の場合は、下記一般式(I)の少なくとも一部の芳香環にアルキル基が置換されたフェノール樹脂である。オイル変性フェノール樹脂は、ゴム組成物、特に非極性のジエン系ゴム組成物に対して、フェノール樹脂の相溶性をよくするため、オイル成分を変性種として導入したフェノール系樹脂である。

【0050】

【化1】

ストレートフェノール樹脂



[$m < 10$, $n = 0.1 \sim 0.3$]

【0051】

変性種としては、例えば、レゾルシン、クレゾール、アルキルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、ブチルフェノール、カシュー油、芳香族炭化水素樹脂、アルキルベンゼン、メラミン類、テルペン類、フラン類等が挙げられる。

また、変性の方法も、フェノール系樹脂の芳香環への置換、ホルマリンとフェノールおよびオイル変性フェノールを共縮合重合又はオイル変性種とフェノールの共縮合重合若しくは縮合反応が挙げられる。

従って、好ましい熱可塑性(ノボラック型)のフェノール系樹脂としては、アルキル置換フェノール樹脂、オイル変性フェノール樹脂がジエン系ゴムとの相溶性の面で望ましい

中에서도特に好適なオイル変性フェノール樹脂としては、下記一般式(II)で表されるカシュー変性フェノール樹脂、下記一般式(III)で表される芳香族炭化水素で変性したフェノール樹脂、下記一般式(IV)で表されるテルペン変性フェノール樹脂などが例示される。

【0052】

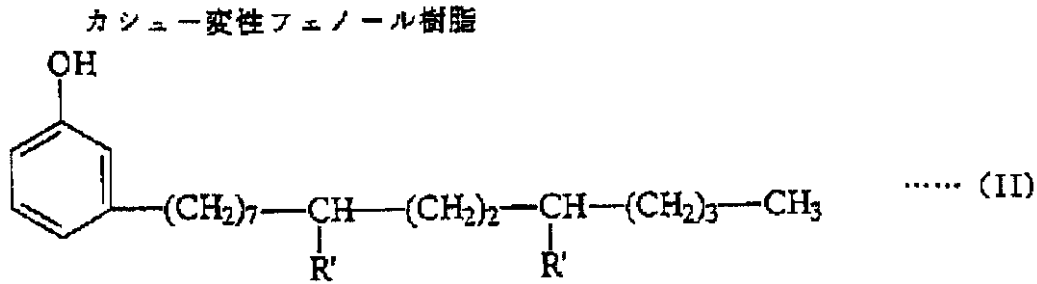
10

20

30

40

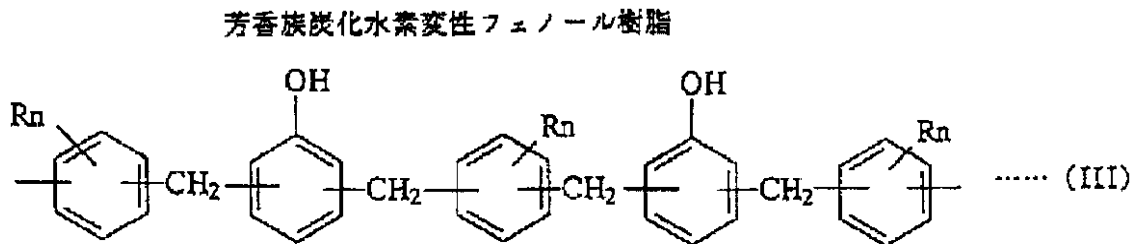
【化 2】



〔R' : ノボラック〕

10

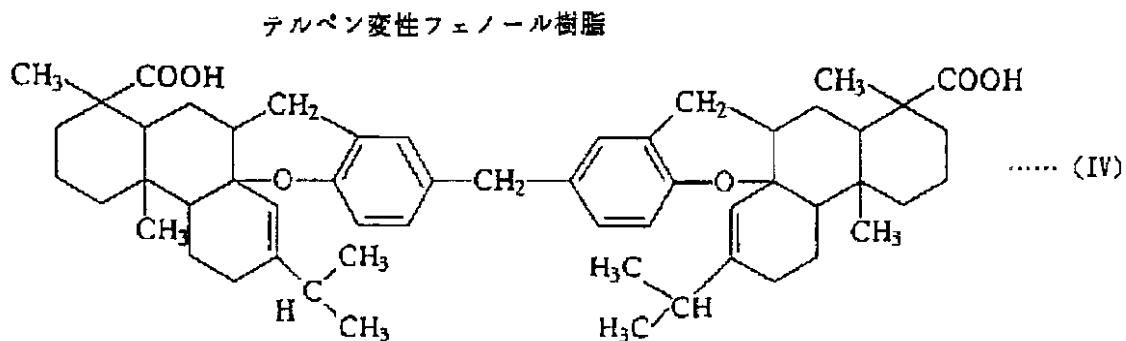
【化 3】



〔R : CH₃又はC₂H₅、n = 1~3〕

20

【化 4】



30

【0053】

具体的なストレートフェノール樹脂としては、例えば、スミライトレジン品番PR-50731（融点95）（住友ベークライト社製、以下同様）、アルキル置換フェノール樹脂としては、スミライトレジン品番PR-19900（融点80）、カシュー変性フェノール樹脂としては、スミライトレジン品番PR-12686（融点70）、オイル変性フェノール樹脂としては、スミライトレジン品番PR-133491（融点73）

40

等が挙げられる。
上記熱可塑性フェノール樹脂の配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して、0.5~20質量部、好ましくは、2~5質量部である。上記樹脂の配合量が0.5質量部未満であると、弾性率の向上幅が小さく、目的の物性を備えたゴム組成物を得ることが困難となり、また、20質量部を越えると、発熱性が悪化して転がり抵抗に影響する。

【0054】

上記のノボラック樹脂（“二段法樹脂”とも呼ばれる）は熱可塑性であり、例えば、熱硬化性であるレゾールと異なり、架橋するための硬化剤（メチレン供与体）の使用が必要であり、それらは十分な可塑性を有し、ゴム組成物の加工を妨害しない。メチレン供与体による架橋後（“熱硬化性”ノボラック樹脂と呼ばれる）、それらは特にレゾールの三次

50

元格子よりも堅い三次元格子を特徴とする。

即ち、組成物の硬化時に、メチレンブリッジ(- C H ₂ -)の形成によってメチレン供与体化合物と反応する反応物質を表し、その結果三次元樹脂格子のインサイト形成となる。このため、ゴム組成物の硬化時にあっては、このようなメチレン受容体は、好ましくはゴムマトリックス内で、補強無機フィラー及びそのカップリング剤と同時に分散できることが好ましい。

また、メチレンブリッジに対する硬化剤(D)として、以下に挙げることができる。

【 0 0 5 5 】

< 硬化剤(D) >

上述したメチレン受容体を架橋又は硬化可能な硬化剤は、一般に“メチレン供与体”とも呼ばれ、この受容体と併用しなければならない。(- C H ₂ -)ブリッジの形成によるゴムマトリックスの硬化の際に樹脂の架橋が起こる。

好ましくは、メチレン供与体は、ヘキサメチレントラミン(H M T と略記)、ヘキサメトキシメチルメラミン(H M M M 又は H 3 M と略記)、ヘキサエトキシメチルメラミン、p - ホルムアルデヒド、N - メチロールメラミン誘導体のようなホルムアルデヒドポリマー、又はこれら化合物の混合物からなる群より選択される。さらに好ましくは、H M T、H 3 M 又はこれら化合物の混合物から選択されるメチレン供与体が使用される。

即ち、本発明においては、樹脂を硬化させ、目的の物性を達成することができるヘキサメチレントラミンを使用する場合、該ヘキサメチレントラミンの配合量は、樹脂 1 0 0 質量部に対して、3 ~ 2 0 質量部、好ましくは、7 . 5 ~ 1 2 . 3 質量部であることが望ましい。ヘキサメチレントラミンの配合量が3 質量部未満であると、硬化度合が不十分となり、2 0 質量部を越えても、硬化の効果が得られず、原材料のコストアップによるマイナス面のみとなり、好ましくない。

【 0 0 5 6 】

< その他の添加物 >

本発明のゴム組成物には、上記共重合体(B)に加えて、その他のナフテン系、アロマ系等のプロセスオイル(アロマオイル)、スピンドルオイル等の軟化剤を添加することができる。

軟化剤は上記共重合体(B)に対して補助的に添加され、上記共重合体(B)及び軟化剤の総量がゴム成分(A) 1 0 0 質量部に対して5 ~ 8 0 質量部の範囲、特に好ましくは1 0 ~ 6 0 質量部の範囲で添加するとよい。5 未満では上記共重合体(B)の効果も低減し、8 0 質量部を超えると耐摩耗性が悪化する。

【 0 0 5 7 】

本発明のゴム組成物には、シリカ及び/又はカーボンブラック(C / B)等の充填剤が添加される。

充填剤中でのシリカ質量率が2 0 ~ 9 0 質量%の範囲であることが好ましく、特に5 0 ~ 9 0 質量%の範囲であることが好ましい。充填剤におけるシリカ質量率が3 0 質量%未満では、制動性、特にウエット時の制動性と低転がり抵抗性とを両立させることが困難となる。

上記充填剤のカーボンブラック(C / B)は、H A F、I S A F、S A Fなどのカーボンブラックが好ましい。

ゴム組成物中の充填剤の総含有量はゴム成分 1 0 0 質量部に対して、4 0 ~ 1 0 0 質量部が好ましく、4 0 質量部未満では弾性率が低下してタイヤの操縦安定性が低下する。1 0 0 質量部をこえると、発熱性が悪化し、タイヤの耐久性が低下する。

さらに、本発明のゴム組成物には、上記の共重合体に加えて、従来から使用されているステアリン酸などの脂肪酸類を使用してもよい。本発明の組成物は前記の含有組成の他にシランカップリング剤、老化防止剤、加硫促進剤、亜鉛華、硫黄などを含有させることができる。

【 0 0 5 8 】

本発明の空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物を用いて通常の方法によって製造され

10

20

30

40

50

る。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物が未加硫の段階でトレッド用部材に押し出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。このようにして得られた本発明の空気入りタイヤは、低転がり抵抗性（低発熱性）及び乾燥路面操縦安定性が優れている。尚、空気入りタイヤには窒素などの不活性ガスを導入してもよい。

【実施例】

【0059】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、供試タイヤの性能は下記の方法に従って測定した。

10

(1) 転がり抵抗性

転がり抵抗は、スチール平滑面を有する外径1707.6mm、幅が350mmの回転ドラムを用い、4500N(460kg)の荷重の作用下で、80km/hの速度で回転させたときの惰行法を持って測定し、評価した。測定値は比較例1の値を100として指数化した。数値が大きいほど低転がり抵抗性に優れている（低燃費である）ことを示す。

(2) 乾燥路面操縦安定性(DRY性能テスト)

プロのテストドライバーによるフィーリングに基づいて、試験コースのアスファルト路面におけるコーナリング性能及び制駆動性能を総合指数として評価した。なお、値については、比較例1のタイヤを100として、数値が大きいほどDRY性能が優れていることを示す。

20

【0060】

共重合体(B)の製造例

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1,3-ブタジエン40g、スチレン13g、ジテトラヒドロフリルプロパン 0.90mmolを加え、更にn-ブチルリチウム(n-BuLi)0.90mmolを加えた後、50で2時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。次に、重合反応系に、変性剤として表1に示す変性剤を表1に示す量速やかに加え、更に50で30分間変性反応を行った。その後、重合反応系に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%)0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して共重合体2~5を得た。

30

【0061】

共重合体1の製造例は、上記共重合体2~5の製造例と同様にして重合反応を行ない、重合反応終了後、変性反応を行わずに、重合反応系に2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%)0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して共重合体1を得た。

上記のようにして製造した共重合体1~5の質量平均分子量(Mw)、ミクロ構造、結合スチレン量を下記の方法で測定した。結果を表1に示す。

【0062】

(1) 質量平均分子量(Mw)

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、各重合体のポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)を求めた。

40

(2) ビニル量

重合体のビニル含量を赤外法(モレロ法)で求めた。

(3) 結合スチレン含有量

重合体の結合スチレン含量を270MHz¹H-NMRによって求めた。

【0063】

【表 1】

		重合体 1	重合体 2	重合体 3	重合体 4	重合体 5
変性剤	種類	変性せず	TEOS *1	S 3 4 0 *2	SiCl ₄	SnCl ₄
	使用量(mmol)		0.9	0.9	0.2	0.2
結合スチレン含有量 (質量%)		25	25	25	25	25
ビニル結合含有量 (%)		65	65	65	65	65
質量平均分子量 (Mw)		80,000	142,000	134,000	260,000	243,000

*1 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

*2 テトラエトキシシラン.

10

【 0 0 6 4 】

共重合体ゴム (A) には以下のものを使用する。

S B R J S R # 1 5 0 0 は、J S R (株) 製の # 1 5 0 0 [(乳化重合 S B R 質量平均分子量 4 5 0 , 0 0 0) (スチレン量 (S t) / ビニル結合量 (V i) = 2 3 . 5 質量% / 1 8 %)] である。

S B R J S R S L 5 6 3 は、J S R (株) 製の # S L 5 8 3 (溶液重合 S スチレン量 (S t) / ビニル結合量 (V i) = 2 0 質量% / 6 2 %) であるである。

B R は、ブタジエンゴムである。

【 0 0 6 5 】

次に、上記共重合体 (B) 1 ~ 5 及び / 又はアロマオイルを、上記ゴム成分 (A) を用いて、表 2 及び 3 に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、これをタイヤのトレッドに使用して、加硫して試験タイヤを製造し、上記転がり抵抗試験、及び D R Y 操縦安定性能試験を行った。結果を表 2 及び 3 に示す。

20

【 0 0 6 6 】

【表 2】

実施例及び比較例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
(A) ゴム成分	天然ゴム	20	20	20	20		20	20	20
	SBR JSR #1500	80	80	80	80	80	80	80	40
	SBR JSR SL583								40
	ブタジエンゴム					20			
カーボンブラック N330	50	20	20	50	5	50	50	50	
シリカ		30	30		45				
シランカップリング剤		3.0	3.0		4.5				
アロマオイル									
(B)共重合体	重合体 1	20							20
	重合体 2				20				
	重合体 3		30	20		20			
	重合体 4						20		
	重合体 5							20	
フェノール系樹脂*1	5	10	5	5	15	5	5	5	
ヘキサメチレンテトラミン	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	
老化防止剤*2	1	1	1	1	1	1	1	1	
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	
加硫促進剤 CZ *3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
加硫促進剤 DM *4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	
総軟化剤量	20	30	20	20	20	20	20	20	
評 価									
転がり抵抗性	101	104	105	102	108	103	103	105	
操縦路面操作安定性	105	105	108	105	110	105	105	102	

配合単位は (A) ゴム成分 100 質量部に対する当該質量部である。

但し、ヘキサメチレンテトラミンは樹脂 100 質量部に対する当該質量部である。

*1 スミライトレジジン品番 PR-13349 (住友ベークライト社製)

*2 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。

*3 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

*4 メルカプトベンゾチアジルスルフィド

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

【表 3】

実施例及び比較例		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
(A) ゴム成分	天然ゴム	20	20	20	100	20	20	20
	SBR JSR #1500	80	80	40		40	80	80
	SBR JSR SL583					40		
	ブタジエンゴム			40				
カーボンブラック N330	50	30	50	50	50	50	50	
シリカ		30						
シランカップリング剤		3.0						
アロマオイル	20	40	20	20	20		20	
(B)共重合体	重合体 1						60	
	重合体 2							
	重合体 3							
	重合体 4							
	重合体 5							
フェノール系樹脂*1								
ヘキサメチレンテトラミン								
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	
老化防止剤*2	1	1	1	1	1	1	1	
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	
加硫促進剤 CZ *3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
加硫促進剤 DM *4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	
総軟化剤量	20	40	20	20	20	60	20	
評 価								
転がり抵抗性	100	103	105	108	107	95	83	
操縦路面操作安定性	100	91	92	90	96	97	105	

配合単位は (A) ゴム成分 100 質量部に対する当該質量部である。

但し、ヘキサメチレンテトラミンは樹脂 100 質量部に対する当該質量部である。

*1 スミライトレジン品番 PR-13349 (住友ベークライト社製)

*2 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。

*3 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

*4 メルカプトベンゾチアジルスルフィド

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明は、トレッド部等ゴム部材に使用するゴム組成物の特性を高め、操縦安定性といった背反する性能を損なうことなく、低転がり抵抗性（低発熱性）、及び乾燥路面操縦安定性能に優れている、産業上の利用可能性の高い空気入りタイヤである。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図 1】図 1 は、一般的な空気入りタイヤの断面概略説明図である。

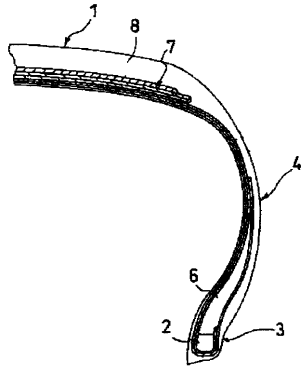
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 6 0 C 1/00

A

テーマコード(参考)