

(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
2011年5月5日(05.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/052027 A1

- (51) 国際特許分類:
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
B60C 11/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068346
- (22) 国際出願日: 2009年10月26日(26.10.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 城殿 啓介(KIDONO, Keisuke) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 真崎 孝二(MASAKI, Koji) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: 空気入りタイヤ

(57) Abstract: A pneumatic tire which is characterized by using a rubber composition that is obtained by blending 5-50 parts by mass of a low-molecular-weight modified conjugated diene polymer having a weight average molecular weight before modification of from 2.0×10^3 to 15×10^4 and 20-200 parts by mass of a reinforcing filler per 100 parts by mass of a rubber matrix containing a high-molecular-weight modified conjugated diene polymer having a weight average molecular weight before modification of more than 15×10^4 but not more than 200×10^4 , said rubber composition having the rubber matrix after vulcanization to contain bubbles at a bubble fraction of 5-50% by volume. In particular, a pneumatic winter tire using the rubber composition in a tread. The pneumatic winter tire has achieved an improved on-ice performance without deteriorating wet steering stability and dry steering stability.

(57) 要約: 本発明は、変性前の重量平均分子量が 15×10^4 を超え 200×10^4 以下である高分子量変性共役ジエン系重合体を含むゴムマトリックス100質量部に対して、変性前の重量平均分子量が $2.0 \times 10^3 \sim 15 \times 10^4$ である低分子量変性共役ジエン系重合体5~50質量部及び補強性充填材20~200質量部を配合してなるゴム組成物であって、加硫後のゴムマトリックス中に気泡を気泡率として5~50体積%有するゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ、特に、そのゴム組成物をトレッドに用いてなる冬用空気入りタイヤであり、冬用空気入りタイヤのウエット操縦安定性能及びドライ操縦安定性能を低下させることなく、氷上性能を向上し得る冬用空気入りタイヤを提供するものである。

WO 2011/052027 A1

明 細 書

発明の名称：空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、空気入りタイヤの湿潤路面での操縦安定性能及び乾燥路面での操縦安定性能を低下することなく、氷上性能を向上し得るゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤ、特に冬用空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来の冬用空気入りタイヤは、氷上性能を向上させるためにガラス転移点(T_g)を下げ、低温（ここで、低温とは、氷上走行時の温度であり、 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 程度である）での弾性率を低く設定したものが多い。しかしながら、一般に低温での弾性率を下げると高温での弾性率も低下する傾向があるため、従来の冬用空気入りタイヤは、乾燥路面での操縦安定性能（以下、「ドライ操縦安定性能」という）が低く、湿潤路面での操縦安定性能（以下、「ウエット操縦安定性能」という）も十分とは言えなかった。

[0003] これに対し、特許文献1では、ゴムマトリックスに発泡剤を配合してなり、加硫後の気泡率と、 0°C 及び 60°C での動的弾性率とが特定に範囲にあるゴム組成物をタイヤのトレッドゴムに用い、且つそのゴム組成物のゴムマトリックスとして変性共役ジエン系重合体を用いた冬用空気入りタイヤ（スタッドレスタイヤ）が提案されている。この提案では、特定の変性共役ジエン系重合体を用いて、一定程度の氷上性能を達成し得た。

しかしながら、冬用空気入りタイヤにおいて、更に氷上性能を向上することが要請されている。

[0004] 特許文献1：特開2004-238619

発明の開示

[0005] 本発明は、このような状況下で、冬用空気入りタイヤのウエット操縦安定性能及びドライ操縦安定性能を低下させることなく、氷上性能を向上し得るゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤ、特に、冬用空気入りタイヤ

を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、冬用空気入りタイヤのトレッドに用いるゴム組成物に高分子量変性共役ジエン系重合体及び低分子量変性共役ジエン系重合体を配合することにより上記課題を達成し得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

[0006] すなわち、本発明は、

[1] 変性前の重量平均分子量が 15×10^4 を超え 200×10^4 以下である高分子量変性共役ジエン系重合体を含むゴムマトリックス100質量部に対して、変性前の重量平均分子量が $2.0 \times 10^3 \sim 15 \times 10^4$ である低分子量変性共役ジエン系重合体5～50質量部及び補強性充填材20～200質量部を配合してなるゴム組成物であって、加硫後のゴムマトリックス中に気泡を気泡率として5～50体積%有するゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ、

[2] 更に、ゴムマトリックス100質量部に対して、平均長径5～1000 μm の微粒子3～30質量部を含む上記[1]に記載の空気入りタイヤ、及び

[3] 前記ゴム組成物をトレッドに用いた冬用空気入りタイヤであって、前記トレッドがゴムマトリックス中に気泡を気泡率として5～50体積%有し、且つ前記トレッドの表層部に、前記微粒子が脱離して形成された穴部を有する上記[2]に記載の空気入りタイヤである。

[0007] 本発明によれば、空気入りタイヤのウエット操縦安定性能及びドライ操縦安定性能を低下させることなく、氷上性能を向上し得るゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤ、特に、冬用空気入りタイヤを提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物は、変性前の重量平均分子量が 15×10^4 を超え 200×10^4 以下である高分子量変性共役ジエン系

重合体を含むゴムマトリックス100質量部に対して、変性前の重量平均分子量が $2.0 \times 10^3 \sim 15 \times 10^4$ である低分子量変性共役ジエン系重合体5～50質量部及び補強性充填材20～200質量部を配合してなるゴム組成物であって、加硫後のゴムマトリックス中に気泡を気泡率として5～50体積%有することを特徴とする。

ここで、高分子量変性共役ジエン系重合体の変性前の重量平均分子量を 15×10^4 を超え 200×10^4 以下と限定するのは、 15×10^4 以下であると耐摩耗性及び耐破壊特性が低下するからであり、 200×10^4 を超えるとゴム組成物の作業性が低下するからである。これらの観点から高分子量変性共役ジエン系重合体の変性前の重量平均分子量は $20 \times 10^4 \sim 200 \times 10^4$ であることが好ましく、 $20 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ であることがより好ましく、 $20 \times 10^4 \sim 120 \times 10^4$ であることが更に好ましい。

また、低分子量変性共役ジエン系重合体の変性前の重量平均分子量を $2.0 \times 10^3 \sim 15 \times 10^4$ と限定するのは、 2.0×10^3 未満であると高温での動的せん断貯蔵弾性率 G' が低下すると共に動的損失正接 $\tan \delta$ が上昇するからであり、 15×10^4 を超えると作業性が低下するからである。これらの観点から低分子量変性共役ジエン系重合体の変性前の重量平均分子量は $5.0 \times 10^3 \sim 12 \times 10^4$ であることが好ましく、 $5.0 \times 10^3 \sim 10 \times 10^4$ であることが特に好ましい。

[0009] そして、ゴムマトリックス100質量部に対して、低分子量変性共役ジエン系重合体の配合量を5～50質量部と限定するのは、5質量部未満であると空気入りタイヤの氷上性能及びウェット性能を改良できないからであり、50質量部を超えると耐摩耗性及び耐破壊特性が低下するからである。これらの観点から低分子量変性共役ジエン系重合体の配合量は、ゴムマトリックス100質量部に対して5～45質量部であることが好ましく、10～40質量部であることが更に好ましく、10～30質量部であることが特に好ましい。

更に、本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物は、加硫後のゴム

マトリックス中に気泡を気泡率として5～50体積%有することを特徴とするが、この気泡率については、後述する。

[0010] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物は、前記低分子量変性共役ジエン系重合体の結合芳香族ビニル含有量(X) (%)及び共役ジエンのビニル結合含有量(Y) (%)が、 $X + (Y/2) < 25$ を満たすことが好ましい。{ $X + (Y/2)$ }が25未満であれば、氷上性能が改良されるからである。

同様の理由で、前記高分子量変性共役ジエン系重合体の結合芳香族ビニル含有量(X') (%)及び共役ジエンのビニル結合含有量(Y') (%)が、 $X' + (Y'/2) < 25$ を満たすことが好ましい。

[0011] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物においては、前記低分子量変性共役ジエン系重合体が、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なる群から選択される少なくとも一種の官能基を含有することが好ましい。また、前記高分子量変性共役ジエン系重合体が、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なる群から選択される少なくとも一種の官能基を含有することが好ましい。

これらの官能基は、補強性充填材との反応性に富み、ゴム組成物の補強性を向上するからである。

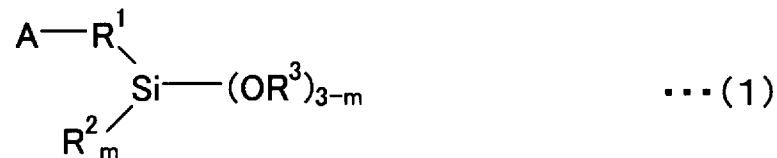
特に、スズ含有官能基はカーボンブラックとの反応性に富むので好ましく、ケイ素含有官能基はシリカとの反応性に富むので好ましく、窒素含有官能基はカーボンブラック及びシリカの双方との反応性に富むので好ましい。

[0012] スズ含有官能基としては、ハロゲン化スズ化合物残基が挙げられ、例えば、トリフェニルスズクロリド、トリブチルスズクロリド、トリイソプロピルスズクロリド、トリヘキシルスズクロリド、トリオクチルスズクロリド、ジフェニルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、ジヘキシルスズジクロリド、ジオクチルスズジクロリド、フェニルスズトリクロリド、ブチルスズトリクロリド、オクチルスズトリクロリド及び四塩化スズからなる群から選択される塩化スズ化合物から塩素原子が1つ以上離脱して生成する残基が好

ましい。

[0013] また、ケイ素含有官能基としては、下記一般式（１）で表わ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の—OR³が１つ以上離脱して形成される残基が挙げられる。

[0014] [化1]



式中、Aは、イソシアネート基、チオイソシアネート基、イミン残基、アミド基、第一アミノ基、第一アミンのオニウム塩残基、環状第二アミノ基、環状第二アミンのオニウム塩残基、非環状第二アミノ基及び非環状第二アミンのオニウム塩残基、イソシアヌル酸トリエステル残基、環状第三アミノ基、非環状第三アミノ基、ニトリル基、ピリジン残基、環状第三アミンのオニウム塩残基、非環状第三アミンのオニウム塩残基、エポキシ基、チオエポキシ基、ケト基、チオケト基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル残基、チオカルボン酸エステル残基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸ハロゲン化物残基、炭酸ジヒドロカルビルエステル残基、スルフィド基、マルチスルフィド基、ヒドロキシ基、チオール基、アリル又はベンジルS_n結合を有する基、スルフォニル基及びスルフィニル基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基、R¹は単結合又は二価の不活性炭化水素基、R²及びR³は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、mは0～2の整数であり、OR³が複数ある場合、複数のOR³は同一でも異なっても良い。上記の内、第一アミノ基は変性反応終了後までアルキルシリル基（例えば、メチルシリル基やエチルシリル基）等により保護されていることが好ましい。

[0015] R¹のうちの二価の不活性炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキレ

ン基を好ましく挙げることができる。このアルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであっても良いが、特に直鎖状のものが好適である。この直鎖状のアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基などが挙げられる。

[0016] R^2 及び R^3 としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数7~18のアラルキル基などを挙げることができる。ここで、上記アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであっても良く、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。

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

[0017] また、窒素含有官能基としては、上記一般式(1)で表わ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の-O R^3 が1つ以上離脱して形成される残基の内、Aがイソシアネート基、チオイソシアネート基、イミン残基、アミド基、第一アミノ基、第一アミンのオニウム塩残基、環状第二アミノ基、環状第二アミンのオニウム塩残基、非環状第二アミノ基及び非環状第二アミンのオニウム塩残基、イソシアヌル酸トリエステル残基、環状第三アミノ基、非環状第三アミノ基、ニトリル基、ピリジン残基、環状第三アミンのオニウム塩残基、非環状第三アミンのオニウム塩残基である窒素含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物残基が挙げられる。

[0018] 上記一般式(1)で表わされる窒素含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物の内、イミン残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-(1-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物などを好ましく挙げることができるが、これらの中で特に、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンが好適である。

[0019] また、他のイミン残基(アミジン基)含有化合物としては、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリンなどが挙げることができるが、これらの中で、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール及び1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾールを好ましく挙げるができる。また、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-イソプロポキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-メチルジエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール

ルなどが挙げられ、内、好ましいのはN-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4, 5-ジヒドロイミダゾールである。

[0020] また、上記一般式(1)で表わされる窒素含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物の内、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、これらに中でも、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。

[0021] 上記一般式(1)で表わされる窒素含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物の内、環状第三アミノ基含有化合物としては、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)エチルシランを好ましく挙げる事ができる。特に3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン及び(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シランが好適である。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、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジン、2-(トリエトキシシリルエチル)ピリジン、4-エチルピリジンなどを挙げる事ができる。

[0022] 上記一般式(1)で表わされる窒素含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物の内、非環状第三アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として

、3-ジメチルアミノプロピル（トリエトキシ）シラン、3-ジメチルアミノプロピル（トリメトキシ）シラン、3-ジエチルアミノプロピル（トリエトキシ）シラン、3-ジエチルアミノプロピル（トリメトキシ）シラン、2-ジメチルアミノエチル（トリエトキシ）シラン、2-ジメチルアミノエチル（トリメトキシ）シラン、3-ジメチルアミノプロピル（ジエトキシ）メチルシラン、3-ジブチルアミノプロピル（トリエトキシ）シランなどが挙げることができるが、これらの中で、3-ジエチルアミノプロピル（トリエトキシ）シラン及び3-ジメチルアミノプロピル（トリエトキシ）シランが好適である。

更に、上記一般式（1）で表わされる窒素含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物の例として、2-（トリメトキシシリルエチル）ピリジン、2-（トリエトキシシリルエチル）ピリジン、2-シアノエチルトリエトキシシラン等も挙げられる。

[0023] また、窒素含有官能基としては、上記一般式（1）で表わ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の $-OR^3$ が1つ以上離脱して形成される残基の内、下記一般式（2）で表わされる一価の官能基又は下記一般式（3）で表わされる二価の官能基が特に好ましい。一般式（2）又は一般式（3）の第一アミノ基がカーボンブラック及びシリカの双方の補強性を特に向上するからである。

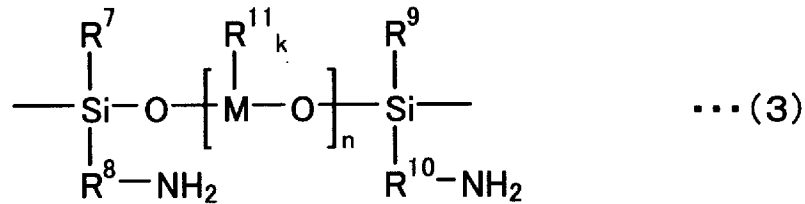
[0024] [化2]



式中、 R^4 及び R^6 は夫々独立に $-OR$ 、 $-OH$ 又は炭素数1~20のアルキル基であり、 R^5 は炭素数1~20のアルキル基であり、 R は硫黄原子、酸素原子、窒素原子及び/又はハロゲン原子を有していても良い炭素数1~20

のヒドロカルビル基である。

[0025] [化3]



ここで、 R^7 及び R^9 は夫々独立に $-\text{OR}$ 、 $-\text{OH}$ 又は炭素数1~20のアルキル基であり、 R^8 及び R^{10} は夫々独立に炭素数1~20のアルキル基であり、 R は硫黄原子、酸素原子、窒素原子及び/又はハロゲン原子を有していても良い炭素数1~20のヒドロカルビル基であり、 M は Si 、 Ti 、 Sn 、 Bi 又は Zr であり、 R^{11} は $-\text{OH}$ 、炭素数1~30のヒドロカルビル基、炭素数2~30のヒドロカルビルカルボキシル基、炭素数5~20の1, 3-ジカルボニル含有基、炭素数1~20のヒドロカルビルオキシ基、並びに炭素数1~20のヒドロカルビル基及び/又は炭素数1~20のヒドロカルビルオキシ基で三置換されたシロキシ基からなる群から選ばれる基であり、複数の R^{11} は同一でも異なっても良く、 k は $\{(\text{Mの価数}) - 2\}$ であり、 n は0又は1の整数である]

[0026] 上記一般式(2)及び(3)の R^4 、 R^6 、 R^7 及び R^9 の $-\text{OR}$ としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、アリルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられ、これらの官能基は、硫黄原子、酸素原子、窒素原子及び/又はハロゲン原子を有していても良い。硫黄原子は、例えば、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{S}_x-$ (X は1~5の整数である)、エピチオ基として R 中に含まれていても良い。酸素原子は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 、エポキシ基、アシル基、カルボキシル基として R 中に含まれていても良い。窒素原子は、アミノ基(第一アミノ基、第二アミノ基、又は非環状もしくは環状第三アミノ基)、イミノ基、アミジン基、イソシア

ネート基、N-ヒドロキシ基、N-オキシド基、ニトリル基、イミン残基としてR中に含まれていても良い。

[0027] また、R⁴、R⁶、R⁷及びR⁹の炭素数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、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、オクチル基等が挙げられる。

なお、R中に含まれていても良いハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、沃素のいずれであっても良いが、塩素又は臭素が好ましい。

[0028] 前記のR⁵、R⁸及びR¹⁰の炭素数1~20のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基等が挙げられる。

なお、通常、R⁷とR⁹は同一であり、R⁸とR¹⁰は同一である。上記一般式(3)で表わされる二価の官能基は、通常同一である上記一般式(2)で表わされる一価の官能基を有する二つのポリマー鎖が縮合されて生成するからである。

上記の一般式(2)又は(3)の第一アミノ基は、上記一般式(1)の場合と同様に、変性反応終了後までアルキルシリル基(例えば、メチルシリル基やエチルシリル基)等により保護されていることが好ましい。

[0029] アニオン重合の開始剤として後述するリチウムアミド化合物からリチウムが離脱した残基も、高分子量変性共役ジエン系重合体又は低分子量変性共役ジエン系重合体が含有する窒素含有官能基として好ましい。

[0030] また、前記高分子量変性共役ジエン系重合体が含有するスズ含有官能基、ケイ素含有官能基及び窒素含有官能基からなる群から選択される少なくとも一種の官能基の内、上記一般式(2)で表わされる一価の官能基又は上記一般式(3)で表わされる二価の官能基が好ましい。

一方、前記低分子量変性共役ジエン系重合体が含有するスズ含有官能基、ケイ素含有官能基及び窒素含有官能基からなる群から選択される少なくとも一種の官能基の内、上記一般式(2)で表わされる一価の官能基又は上記一般式(3)で表わされる二価の官能基以外の官能基であっても良い。

上記一般式(2)で表わされる一価の官能基又は上記一般式(3)で表わされる二価の官能基は補強性充填材との反応性が高いため、高分子量変性共役ジエン系重合体と補強性充填材との反応により、ゴム組成物の補強性が更に向上し、ドライ操縦安定性能、耐摩耗性や耐破壊性が更に向上するからである。

[0031] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物において、前記低分子量変性共役ジエン系重合体は、低分子量変性ポリブタジエン及び／又は低分子量変性ポリイソプレンであることが好ましく、低分子量変性ポリブタジエンが特に好ましい。そして、前記高分子量変性共役ジエン系重合体は、変性ポリブタジエンゴム及び／又は変性ポリイソプレンゴムであることが好ましく、変性ポリブタジエンゴムが特に好ましい。低分子量変性共役ジエン系重合体及び高分子量変性共役ジエン系重合体のガラス転移点(T_g)を低くして、氷上性能を向上するためである。

[0032] 低分子量変性共役ジエン系重合体及び高分子量変性共役ジエン系重合体に用いられる共役ジエン単量体としては、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-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、二種以上組み合わせて用いても良いが、これらの中で、1,3-ブタジエンが特に好ましい。

また、低分子量変性共役ジエン系重合体及び高分子量変性共役ジエン系重合体に用いられる芳香族ビニル単量体としては、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等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、二種以上

を組み合わせても良いが、これらの中で、スチレンが特に好ましい。

[0033] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物に用いられる低分子量変性共役ジエン系重合体及び高分子量変性共役ジエン系重合体を得るための重合反応系について説明をする。共役ジエン系重合体の活性末端と変性剤とを反応させ、共役ジエン系重合体の活性末端にスズ含有官能基、ケイ素含有官能基又は窒素含有官能基を導入するためには、共役ジエン系重合体は、少なくとも10%のポリマー鎖がリビング性又は擬似リビング性を有するものが好ましい。このようなリビング性を有する重合反応としては、例えば、アニオン重合と配位アニオン重合とがあるが、広範囲の変性が可能である点でアニオン重合が好ましい。

[0034] 上述のアニオン重合の開始剤として用いられるアルカリ金属化合物としては、リチウム化合物が好ましい。リチウム化合物としては、特に制限はないが、ヒドロカルビルリチウム及びリチウムアミド化合物が好ましく用いられ、前者のヒドロカルビルリチウムを用いる場合には、重合開始末端にヒドロカルビル基を有し、かつ他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、重合開始末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。

[0035] 前記ヒドロカルビルリチウムとしては、炭素数2~20のヒドロカルビ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*-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性生物等が挙げられるが、これらの中で、特に*n*-ブチルリチウムが好適である。

[0036] 一方、リチウムアミド化合物としては、例えば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、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、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る。これらの中で、カーボンブラックに対する相互作用効果及び重合開始能の点から、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リチウムアミドが好ましく、特に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好適である。

[0037] これらのリチウムアミド化合物は、一般に、二級アミンとリチウム化合物とから、予め調製したものを重合に使用することができるが、重合系中 (in-situ) で調製することもできる。また、この重合開始剤の使用量は、好ましくは単量体 100g 当たり、0.2~20 ミリモルの範囲で選定される。

[0038] 前記リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によって共役ジエン系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等の炭化水素系溶剤中において、共役ジエン単量体又は共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体を、前記リチウム化合物を重合開始剤として、所望により、用いられるランダムマイザーの存在下にアニオン重合させることにより、目的の活性末端を有する共役ジエン系重合体を得られる。

また、リチウム化合物を重合開始剤として用いた場合には、前述のランタン系列希土類元素化合物を含む触媒を用いた場合に比べ、活性末端を有する共役ジエン系重合体のみならず、活性末端を有する共役ジエン-芳香族ビニル共重合体も効率良く得ることができる。

[0039] 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、例えばブ

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、エチルベンゼン等を挙げることができる。これらは単独で用いても良く、二種以上を混合して用いても良い。

また、溶媒中の単量体濃度は、好ましくは5~50質量%、より好ましくは10~30質量%である。尚、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体を用いて共重合を行う場合、仕込み単量体混合物中の芳香族ビニル単量体の含有量は55質量%以下の範囲が好ましい。

[0040] また、所望により用いられるランダマイザーとは共役ジエン系重合体のミクロ構造の制御、例えばブタジエン重合体におけるビニル結合、ブタジエン-スチレン共重合体におけるブタジエン部分のビニル結合、イソプレン重合体におけるビニル結合の増加等、あるいは共役ジエン-芳香族ビニル共重合体における単量体単位の組成分布の制御、例えばブタジエン-スチレン共重合体におけるブタジエン単位、スチレン単位のランダム化等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適宜選択して用いることができる。

[0041] ランダマイザーとして具体的には、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、オキソラニルプロパンオリゴマー類 [特に2, 2-ビス(2-テトラヒドロフリル)-プロパンを含む物等]、トリエチルアミン、ピリジン、*N*-メチルモルホリン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン等のエーテル類及び三級アミン類等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 -ブトキシド等のカリウム塩類、ナトリウム t -アミレート等のナトリウム塩類も用いることができる。

- [0042] これらのランダムマイザーは、一種を単独で用いても良く、二種以上を組み合わせて用いても良い。また、その使用量は、リチウム化合物 1 モル当たり、好ましくは 0.01 ~ 1000 モル当量の範囲で選択される。
- [0043] この重合反応における温度は、好ましくは 0 ~ 150 °C、より好ましくは 20 ~ 130 °C の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つに十分な圧力で操作することが望ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならばより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。
- [0044] 上述のアニオン重合においては、重合開始剤、溶媒、単量体等、重合に関与する全ての原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を除去したものをを用いることが望ましい。
- 上記重合反応は、回分式及び連続式のいずれで行っても良い。
- このようにして活性末端を有する共役ジエン系重合体を得られる。
- [0045] 本発明においては、以上のようにして得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体に、上述のスズ含有官能基、ケイ素含有官能基及び窒素含有官能基を導入し得る変性剤を、該共役ジエン系重合体の活性末端に対して、好ましくは化学量論的量又はそれより過剰に加え、該重合体に結合している活性末端と反応させる。変性反応は重合反応と同様の温度条件、圧力条件により行えば良い。
- [0046] 上述の変性剤の使用量は、リチウム原子 1 g 原子当量あたり、変性反応し得る官能基を基準として、通常、0.2 ~ 10 当量、好ましくは 0.5 ~ 5.0 当量であり、0.2 当量未満では、加硫ゴムの反撥弾性、低発熱性の効果が劣り、一方 10 当量を超えると、未反応物が多くなり臭気が発生したり、加硫速度を早めたり、加硫ゴムの反撥弾性、低発熱性の効果が減少したりして好ましくない。
- [0047] 次に、上記一般式 (3) で表わされる二価の官能基を導入し得る変性剤と

しては、上述の保護された第一アミノ基を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物が好適に用いられるが、この変性剤により第一段変性反応を行った後、Si、Ti、Sn、Bi、Zr又はAlの金属化合物からなる縮合促進剤の存在下で第二段変性反応を行う必要がある。但し、第二段変性反応時又はその後工程で水が存在する必要がある。

[0048] 前記の縮合促進剤として、より具体的には、二価のスズのジカルボン酸〔特に、ビス(ヒドロカルビルカルボン酸)塩〕や、四価のジヒドロカルビルスズのジカルボン酸塩〔ビス(ヒドロカルビルカルボン酸)〕塩を含む)、ビス(1, 3-ジケトネート)、アルコキシハライド、モノカルボン酸塩ヒドロキシド、アルコキシ(トリヒドロカルビルシロキシド)、アルコキシ(ジヒドロカルビルアルコキシシロキシド)、ビス(トリヒドロカルビルシロキシド)、ビス(ジヒドロカルビルアルコキシシロキシド)等を好適に用いることができる。スズに結合したヒドロカルビル基としては炭素数が4以上のものが望ましく、炭素数4から炭素数8のものが特に好ましい。

前記チタン化合物としては、四価のチタンのテトラアルコキシド、ジアルコキシビス(1, 3-ジケトネート)、テトラキス(トリヒドロカルビオキシド)などが挙げられ、特にテトラキス(トリヒドロカルビオキシド)が好適に用いられる。

[0049] 前記ビスマス化合物としては、ビスマスのカルボン酸塩〔特に、ヒドロカルビルカルボン酸塩〕を挙げることができ、前記ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムのアルコキシドやジルコニウムのカルボン酸塩〔特に、ヒドロカルビルカルボン酸塩〕を挙げることができる。

また、前記アルミニウム化合物としては、アルミニウムのアルコキシドやアルミニウムのカルボン酸塩〔特に、ヒドロカルビルカルボン酸塩〕を挙げることができ、前記ケイ素化合物としては、ケイ素のアルコキシドやケイ素のカルボン酸塩〔特に、ヒドロカルビルカルボン酸塩〕を挙げることができる。

[0050] 前記チタン化合物として、具体的には、テトラキス(2-エチルー1, 3

ーヘキサンジオラト) チタン、テトラキス (2-メチル-1, 3-ヘキサ
ンジオラト) チタン、テトラキス (2-プロピル-1, 3-ヘキサ
ンジオラト) チタン、テトラキス (2-ブチル-1, 3-ヘキサ
ンジオラト) チタン、テトラキス (1, 3-ヘキサンジオラト) チタン、テトラキス (1, 3-ペン
タンジオラト) チタン、テトラキス (2-メチル-1, 3-ペンタンジオ
ラト) チタン、テトラキス (2-エチル-1, 3-ペンタンジオラト) チタ
ン、テトラキス (2-プロピル-1, 3-ペンタンジオラト) チタン、テト
ラキス (2-ブチル-1, 3-ペンタンジオラト) チタン、テトラキス (1
, 3-ヘプタンジオラト) チタン、テトラキス (2-メチル-1, 3-ヘプ
タンジオラト) チタン、テトラキス (2-エチル-1, 3-ヘプタンジオラ
ト) チタン、テトラキス (2-プロピル-1, 3-ヘプタンジオラト) チタ
ン、テトラキス (2-ブチル-1, 3-ヘプタンジオラト) チタン、テトラ
キス (2-エチルヘキソキシ) チタン、テトラメトキシチタン、テトラエト
キシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン
、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタンオリゴマー、
テトライソブトキシチタン、テトラ-*sec*-ブトキシチタン、テトラ-*tert*-
tert-ブトキシチタン、ビス (オレート) ビス (2-エチルヘキサノエー
ト) チタン、チタンジプロポキシビス (トリエタノールアミネート)、チタ
ンジブトキシビス (トリエタノールアミネート)、チタントリブトキシステ
アレート、チタントリプロポキシステアレート、チタントリプロポキシアセ
チルアセットネート、チタンジプロポキシビス (アセチルアセットネート)、チ
タントリプロポキシ (エチルアセットアセテート)、チタンプロポキシアセチ
ルアセットネートビス (エチルアセットアセテート)、チタントリブトキシアセ
チルアセットネート、チタンジブトキシビス (アセチルアセットネート)、チタ
ントリブトキシエチルアセットアセテート、チタンブトキシアセチルアセットネ
ートビス (エチルアセットアセテート)、チタンテトラキス (アセチルアセット
ネート)、チタンジアセチルアセットネートビス (エチルアセットアセテート)
、ビス (2-エチルヘキサノエート) チタンオキサイド、ビス (ラウレート

）チタンオキサイド、ビス（ナフテネート）チタンオキサイド、ビス（ステアレート）チタンオキサイド、ビス（オレエート）チタンオキサイド、ビス（リノレート）チタンオキサイド、テトラキス（2-エチルヘキサノエート）チタン、テトラキス（ラウレート）チタン、テトラキス（ナフテネート）チタン、テトラキス（ステアレート）チタン、テトラキス（オレエート）チタン、テトラキス（リノレート）チタン、チタンジ-*n*-ブトキサイド（ビス-2, 4-ペンタンジオネート）、チタンオキサイドビス（ステアレート）、チタンオキサイドビス（テトラメチルヘプタンジオネート）、チタンオキサイドビス（ペンタンジオネート）、チタンテトラ（ラクテート）などが挙げられる。中でも、テトラキス（2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト）チタン、テトラキス（2-エチルヘキソキシ）チタン、チタンジ-*n*-ブトキサイド（ビス-2, 4-ペンタンジオネート）が好ましい。

[0051] また、スズ化合物としては、具体的には、2-エチルヘキサン酸第一スズ $[[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2]_2\text{S}_n$ （二価）}、オクタン酸第一スズ、ネオデカン酸第一スズ、イソオクタン酸第一スズ、イソデカン酸第一スズ、2, 2-ジメチルデカン酸、二酢酸ジブチルスズ、ニラウリン酸ジブチルスズ、二オクタン酸ジブチルスズ及びニラウリン酸ジメチルスズ等が挙げられる。

ビスマス化合物としては、トリス（2-エチルヘキサノエート）ビスマス、トリス（ラウレート）ビスマス、トリス（ナフテネート）ビスマス、トリス（ステアレート）ビスマス、トリス（オレエート）ビスマス、トリス（リノレート）ビスマス等を挙げることができる。

[0052] 前記ジルコニウム化合物としては、具体的には、テトラエトキシジルコニウム、テトラ*n*-プロポキシジルコニウム、テトラ*i*-プロポキシジルコニウム、テトラ*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ*sec*-ブトキシジルコニウム、テトラ*tert*-ブトキシジルコニウム、テトラ（2-エチルヘキシル）ジルコニウム、ジルコニウムトリブトキシステアレート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス（アセテ

ルアセトネート)、ジルコニウムトリブトキシエチルアセトアセテート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムジアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、ビス(2-エチルヘキサノート)ジルコニウムオキサイド、ビス(ラウレート)ジルコニウムオキサイド、ビス(ナフテネート)ジルコニウムオキサイド、ビス(ステアレート)ジルコニウムオキサイド、ビス(オレエート)ジルコニウムオキサイド、ビス(リノレート)ジルコニウムオキサイド、テトラキス(2-エチルヘキサノエート)ジルコニウム、テトラキス(ラウレート)ジルコニウム、テトラキス(ナフテネート)ジルコニウム、テトラキス(ステアレート)ジルコニウム、テトラキス(オレエート)ジルコニウム、テトラキス(リノレート)ジルコニウム等を挙げることができる。

[0053] 前記アルミニウム化合物としては、具体的には、トリエトキシアルミニウム、トリ*n*-プロポキシアルミニウム、トリ*i*-プロポキシアルミニウム、トリ*n*-ブトキシアルミニウム、トリ*sec*-ブトキシアルミニウム、トリ*tert*-ブトキシアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、アルミニウムジブトキシステアレート、アルミニウムジブトキシアセチルアセトネート、アルミニウムブトキシビス(アセチルアセトネート)、アルミニウムジブトキシエチルアセトアセテート、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、トリス(2-エチルヘキサノエート)アルミニウム、トリス(ラウレート)アルミニウム、トリス(ナフテネート)アルミニウム、トリス(ステアレート)アルミニウム、トリス(オレエート)アルミニウム、トリス(リノレート)アルミニウム等を挙げることができる。

[0054] 水としては、単体やアルコール等の溶液、炭化水素溶媒中の分散ミセル等の形態が好適に用いられるほか、必要ならば固体表面の吸着水や水和物の水和水等の、反応系中で水を放出し得る化合物が潜在的に含んだ水分も有効に用いることができる。従って吸着水を持つ固体や、水和物など、容易に水を

放出することができる化合物を前記縮合促進剤と併用することも好ましい態様として挙げられる。

[0055] 縮合促進剤と水とは、反応系に別々に投入しても、使用直前に混合して混合物として投入しても良いが、混合物の長期保存は金属化合物の分解を招くので好ましくない。

尚、水の反応系中への投入は、アルコール等の水と相溶性のある有機溶媒の溶液としても良いし、種々の化学工学的手法を用いて水を直接炭化水素溶液中に注入・分散させても良い。また、水は第二段変性反応終了後に、スチームストリッピング等により加えても良い。

この縮合促進剤の使用量は、前記金属化合物の金属及びプロトン源の、系内に存在するヒドロカルビルオキシシリル結合総量に対するモル比が、共に0.1以上になるように選定するのが好ましい。

前記縮合促進剤の金属及び反応に有効な水のモル数は、反応系内に存在するヒドロカルビオキシシリル基の総量に対するモル比として、共に0.1以上が好ましい。上限は目的や反応条件によっても異なるが、縮合処理以前の段階で重合体活性部位に結合されたヒドロカルビオキシシリル基の量に対して0.5から3モル当量の有効な水が存在することが好ましい。

また、該縮合促進剤を用いた第二段変性反応は20℃以上の温度で行うことが好ましく、更には30～120℃の範囲が好ましい。反応時間としては、0.5分～10時間、好ましくは0.5分～5時間、より好ましくは0.5～120分程度、3～60分の範囲が更に好ましい。

なお、第二段変性反応時の反応系の圧力は、通常、0.01～20MPa、好ましくは0.05～10MPaである。

[0056] 本発明においては、この変性反応時に、所望により、公知の老化防止剤や重合反応を停止する目的でショートストップ剤を、重合体の活性部位にヒドロカルビルオキシシラン化合物残基を導入した後の工程において、添加することができる。また、変性反応終了後、多価アルコールの高級カルボン酸エステルなどの縮合抑制剤を反応系に添加しても良い。

このようにして変性処理したのち、スチームストリッピング等の脱溶媒などの従来公知の後処理を行い、目的の変性重合体を得ることができる。

[0057] 前記二段変性反応終了後に保護された窒素原子の保護基を脱離させ、第一アミノ基を生成する脱保護処理は、上述したスチームストリッピング等の水蒸気を用いる脱溶媒処理以外に、二段変性反応の段階から、脱溶媒して乾燥ポリマーまでのいずれかの段階において必要に応じて種々の方法で第一アミノ基上の保護基を加水分解することによって遊離した第一アミノ基に変換し、ヒドロカルビルオキシシラン化合物由来の保護された第一アミノ基の脱保護処理を行うことができる。

[0058] 次に、配位アニオン重合の重合触媒系について説明をする。配位アニオン重合の重合触媒系としては、有機溶媒中でランタン系列希土類元素化合物を含む触媒が用いられる。

ランタン系列希土類元素化合物を含む触媒としては、

(A) 成分：周期律表の原子番号 57～71 の希土類元素含有化合物、又はこれらの化合物とルイス塩基との反応物、

(B) 成分：下記一般式 (4)：



(ここで、 R^{12} 及び R^{13} は同一又は異なり、炭素数 1～10 のヒドロカルビル基又は水素原子で、 R^{14} は炭素数 1～10 のヒドロカルビル基であり、但し、 R^{14} は上記 R^{12} 又は R^{13} と同一又は異なっても良い) で表される有機アルミニウム化合物、並びに

(C) 成分：ルイス酸、金属ハロゲン化物と、ルイス塩基との錯化合物、及び活性ハロゲンを含む有機化合物の少なくとも一種からなる触媒系により共役ジエン単量体を重合するのが好ましい。

[0059] また、本発明において、ランタン系列希土類元素化合物を含む触媒系には、上記 (A)～(C) 成分の他に、更に (D) 成分として、有機アルミニウムオキシ化合物、所謂アルミノキサンを添加するのが好ましい。ここで、前記触媒系は、前記 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分及び共

役ジエン単量体の存在下で予備調製されてなるのが、更に好ましい。

[0060] 本発明において、ランタン系列希土類元素化合物を含む触媒系の(A)成分は、周期律表の原子番号57~71の希土類元素を含有する化合物、又はこれらの化合物とルイス塩基との反応物である。ここで、原子番号57~71の希土類元素の中でも、ネオジウム、プラセオジウム、セリウム、ランタン、ガドリニウム、サマリウム等、又はこれらの混合物が好ましく、ネオジウムが特に好ましい。

[0061] 前記希土類元素含有化合物としては、炭化水素溶媒に可溶性塩が好ましく、具体的には、前記希土類元素のカルボン酸塩、アルコキサイド、1,3-ジケトン錯体、リン酸塩及び亜リン酸塩が挙げられ、これらの中でも、カルボン酸塩及びリン酸塩が好ましく、カルボン酸塩が特に好ましい。

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

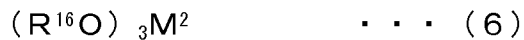
[0062] 上記希土類元素のカルボン酸塩としては、下記一般式(5)：



(式中、 R^{15} は炭素数1~20のヒドロカルビル基で、 M^I は周期律表の原子番号57~71の希土類元素である)で表される化合物が挙げられる。ここで、 R^{15} は、飽和又は不飽和でも良く、アルキル基及びアルケニル基が好ましく、直鎖状、分岐状及び環状のいずれでも良い。また、カルボキシル基は、1級、2級又は3級の炭素原子に結合している。該カルボン酸塩として、具体的には、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ネオデカン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸〔シェル化学(株)製の商品名であって、カルボキシル基が3級炭素原子に結合しているカルボ

ン酸]等の塩が挙げられ、これらの中でも、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、ナフテン酸、バーサチック酸の塩が好ましい。

[0063] 上記希土類元素のアルコキサイドとしては、下記一般式(6)：



(式中、 R^{16} は炭素数1~20のヒドロカルビル基で、 M^2 は周期律表の原子番号57~71の希土類元素である)で表される化合物が挙げられる。 $R^{16}O$ で表されるアルコキシ基としては、2-エチルヘキシルオキシ基、オレイルオキシ基、ステアリルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、2-エチルヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基が好ましい。

[0064] 上記希土類元素の1,3-ジケトン錯体としては、上記希土類元素のアセチルアセトン錯体、ベンゾイルアセトン錯体、プロピオニトリルアセトン錯体、バレリルアセトン錯体、エチルアセチルアセトン錯体等が挙げられる。これらの中でも、アセチルアセトン錯体、エチルアセチルアセトン錯体が好ましい。

[0065] 上記希土類元素のリン酸塩及び亜リン酸塩としては、上記希土類元素と、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸等との塩が挙げられ、これらの中でも、上記希土類元素と、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィ

アルミニウム；エチルアルミニウムジハイドライド、*n*-プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましい。以上に述べた（B）成分としての有機アルミニウム化合物は、一種単独で使用することも、二種以上を混合して用いることもできる。

[0070] 本発明において、末端活性重合体の重合に用いる触媒系の（C）成分は、ルイス酸、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物、及び活性ハロゲンを含む有機化合物からなる群から選択される少なくとも一種のハロゲン化合物である。

[0071] 上記ルイス酸は、ルイス酸性を有し、炭化水素に可溶である。具体的には、二臭化メチルアルミニウム、二塩化メチルアルミニウム、二臭化エチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、二臭化ブチルアルミニウム、二塩化ブチルアルミニウム、臭化ジメチルアルミニウム、塩化ジメチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、臭化ジブチルアルミニウム、塩化ジブチルアルミニウム、セスキ臭化メチルアルミニウム、セスキ塩化メチルアルミニウム、セスキ臭化エチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、二塩化ジブチルスズ、三臭化アルミニウム、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三塩化リン、五塩化リン、四塩化スズ、四塩化ケイ素等が例示できる。これらの中でも、塩化ジエチルアルミニウム、セスキ塩化エチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、臭化ジエチルアルミニウム、セスキ臭化エチルアルミニウム、及び二臭化エチルアルミニウムが好ましい。

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

[0072] 上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成する金属ハロゲン化物としては、塩化ベリリウム、臭化ベリリウム、ヨウ化ベリリウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、

臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化カドミウム、臭化カドミウム、ヨウ化カドミウム、塩化水銀、臭化水銀、ヨウ化水銀、塩化マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガン、塩化レニウム、臭化レニウム、ヨウ化レニウム、塩化銅、ヨウ化銅、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩化金、ヨウ化金、臭化金等が挙げられ、これらの中でも、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が好ましく、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が特に好ましい。

[0073] また、上記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成するルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコール等が好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2-エチルヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコール等が挙げられ、これらの中でも、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2-エチルヘキサン酸、パーサチック酸、2-エチルヘキシルアルコール、1-デカノール、ラウリルアルコールが好ましい。

[0074] 上記ルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物1モル当り、通常0.01~30モル、好ましくは0.5~10モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリマー中に残存する金属を低減することができ

る。

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

[0075] また、(D)成分であるアルミノキサンとしては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、クロロアルミノキサン等が挙げられる。(D)成分としてアルミノキサンを加えることで、分子量分布がシャープになり、触媒としての活性も向上する。

[0076] 本発明で使用する触媒系の各成分の量又は組成比は、その目的又は必要性に応じて適宜選択される。このうち、(A)成分は、1, 3-ブタジエン 100 g に対し、0.00001~1.0ミリモル用いるのが好ましく、0.0001~0.5ミリモル用いるのが更に好ましい。(A)成分の使用量を上記範囲内にすることによって優れた重合活性が得られ、脱灰工程の必要性がなくなる。

また、(A)成分と(B)成分の割合は、モル比で、(A)成分:(B)成分が通常1:1~1:700、好ましくは1:3~1:500である。

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

また、(D)成分中のアルミニウムと(A)成分との割合は、モル比で、通常1:1~700:1、好ましくは3:1~500:1である。これらの触媒量又は構成成分比の範囲内にすることで、高活性な触媒として作用し、また、触媒残渣を除去する工程の必要性がなくなるため好ましい。

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

[0077] 触媒成分として、上記の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び必要により用いられる(D)成分以外に、必要に応じて、1, 3-ブタジエン等の共役ジエン単量体を少量、具体的には、(A)成分の化合物1モル当り0~

1000モルの割合で用いても良い。触媒成分としての1, 3-ブタジエン等の共役ジエン単量体は必須ではないが、これを併用すると、触媒活性が一段と向上する利点がある。

[0078] 上記触媒の製造は、例えば、溶媒に(A)成分～(C)成分を溶解させ、更に必要に応じて、1, 3-ブタジエン等の共役ジエン単量体を反応させる。

その際、各成分の添加順序は、特に限定されず、更に(D)成分としてアルミノキサンを添加しても良い。重合活性の向上、重合開始誘導期間の短縮の観点からは、これら各成分を、予め混合して、反応させ、熟成させることが好ましい。

ここで、熟成温度は、0～100℃程度であり、20～80℃が好ましい。0℃未満では、十分に熟成が行われにくく、100℃を超えると、触媒活性の低下や、分子量分布の広がりが起こる場合がある。

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

[0079] 上記末端活性を有する共役ジエン重合体の製造においては、前記ランタン系希土類元素含有化合物を含む触媒系を用いて有機溶媒中で、共役ジエン単量体単独又は、共役ジエン単量体と他の共役ジエン単量体の溶液重合を行なうことによって得られる。ここで、重合溶媒としては、不活性の有機溶媒を用いる。不活性の有機溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭素数4～10の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の炭素数5～20の飽和脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

これらの中でも、炭素数5～6の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素が特に

好ましい。これらの溶媒は、一種単独で使用しても良く、二種以上を混合して使用しても良い。

この配位アニオン重合に用いられる溶媒中の単量体濃度は、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～30質量%である。

[0080] 本発明において、配位アニオン重合反応における温度は、好ましくは-80～150℃、より好ましくは-20～120℃の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つに十分な圧力で操作することが望ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならばより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。

[0081] 配位アニオン重合反応により得られた活性末端を有する共役ジエン重合体の該活性末端を変性する場合は、上述の予備変性反応工程において予めヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させた後、加水分解によりシラノール基を生成する特性基と、該特性基の近傍に（i）該活性部位に付加もしくは置換反応を行う事によって有機シラン化合物と該共役ジエン重合体とを結合し且つ該反応後に該シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基又は（ii）該シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基とを有する有機シラン化合物を反応させることが変性反応を円滑に進める見地から好ましい。

[0082] 上述のアニオン重合及び配位アニオン重合においては、重合開始剤、溶媒、単量体等、重合に関与する全ての原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を除去したものをを用いることが望ましい。

上記重合反応は、回分式及び連続式のいずれで行っても良い。

このようにして活性末端を有する共役ジエン重合体を得られる

[0083] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン部分のシス-1, 4結合量が30%以上であることが好ましい。30%未満であると、ゴム組成物の低温特性が悪化し、冬用空気入りタイヤの氷上性能が悪化するからであ

る。

[0084] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物のゴムマトリックスは、高分子量変性共役ジエン系重合体10～100質量%とジエン系ゴム90～0質量%とからなることが好ましく、高分子量変性共役ジエン系重合体10～90質量%とジエン系ゴム90～10質量%とからなることが更に好ましい。ここで、ジエン系ゴムとしては、本発明にかかる変性共役ジエン系重合体以外の、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン-ブタジエン三元共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム等が挙げられる。これらのジエン系ゴムの内、天然ゴムが好ましい。ゴムマトリックス中、変性共役ジエン系重合体を10質量%以上とするのは、氷上性能と低転がり抵抗の効果を奏するためである。

[0085] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物は、ゴムマトリックス100質量部に対して、補強性充填材5～200質量部、好ましくは20～120質量部、更に好ましくは30～100質量部を含むものである。補強性充填材が5質量部未満であると、高分子量変性共役ジエン系重合体と補強性充填材との相互作用を享受することができず、補強性充填材が200質量部を超えると冬用空気入りタイヤの転がり抵抗が著しく大きくなるからである。

本発明においては、補強性充填材はカーボンブラック及び／又はシリカであることが好ましい。

前記一般式(2)又は前記一般式(3)で表わされる高分子量変性共役ジエン系重合体は、カーボンブラックとシリカの双方と好適に反応するので、ゴムマトリックスを前記高分子量変性共役ジエン系重合体と天然ゴムとの併用としたとき、天然ゴム中に多く存在し勝ちなシリカと前記高分子量変性共役ジエン系重合体との反応により、前記高分子量変性共役ジエン系重合体中にシリカがより多く分配され、トレッドゴム組成物の-20℃における動的

貯蔵弾性率 E' が著しく小さくなるため、 -20°C におけるトレッドの柔軟性が高くなり、氷上性能が更に向上する。

また、前記一般式(2)又は前記一般式(3)で表わされる官能基を分子鎖末端に有する高分子量変性共役ジエン系重合体は、カーボンブラックとシリカの双方と好適に反応するので、カーボンブラックとシリカの双方の分散性が向上し、トレッドゴム組成物の 30°C における動的貯蔵弾性率 E' が大きくなるため、本発明の冬用空気入りタイヤのドライ操縦安定性能が向上する。

上述の観点から、ゴムマトリックスとしては、前記変性共役ジエン系重合体と天然ゴムとの併用(変性共役ジエン系重合体 $10\sim 100$ 質量%と天然ゴム $90\sim 0$ 質量%)がより好ましく、補強性充填材としてカーボンブラックとシリカの併用(カーボンブラック $10\sim 90$ 質量%とシリカ $90\sim 10$ 質量%、より好ましくは、カーボンブラック $20\sim 80$ 質量%とシリカ $80\sim 20$ 質量%)が更に好ましい。

[0086] 補強性充填材として用いられるカーボンブラックは、窒素吸着比表面積(N_2SA 、JIS K 6217-2:2001に準拠して測定する)が $70\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この範囲のカーボンブラックとしては、例えば、SAF-HS、SAF、ISAF-HS、ISAF、ISAF-LS、N285、N339、HAF-HS、HAF、HAF-LS等が挙げられる。カーボンブラック窒素吸着比表面積は、特に好ましくは $85\sim 180\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0087] 補強性充填材として用いられるシリカとしては、市販のあらゆるものが使用でき、なかでも湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカを用いるのが好ましく、湿式シリカが特に好ましい。シリカのBET比表面積(ISO 5794/1に準拠して測定する)としては $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが好ましく、より好ましくは $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $170\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。このようなシリカとしては東ソーシリカ社製、商品名「ニプシルAQ」(BET比表面積 $=190\text{m}^2/\text{g}$)、「ニプシルKQ」、デグッサ社

製、商品名「ウルトラジルVN3」（BET比表面積 = 175 m²/g）等の市販品を用いることができる。

[0088] なお、補強性充填材以外に、所望により、以下の無機充填材を配合しても良い。例えば、アルミナ (Al₂O₃)、アルミナー水和物 (Al₂O₃ · H₂O)、水酸化アルミニウム [Al(OH)₃]、炭酸アルミニウム [Al₂(CO₃)₂]、水酸化マグネシウム [Mg(OH)₂]、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム (MgCO₃)、タルク (3MgO · 4SiO₂ · H₂O)、アタパルジャイト (5MgO · 8SiO₂ · 9H₂O)、チタン白 (TiO₂)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [Ca(OH)₂]、酸化アルミニウムマグネシウム (MgO · Al₂O₃)、クレー (Al₂O₃ · 2SiO₂)、カオリン (Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O)、パイロフィライト (Al₂O₃ · 4SiO₂ · H₂O)、ベントナイト (Al₂O₃ · 4SiO₂ · 2H₂O)、ケイ酸アルミニウム (Al₂SiO₅、Al₄ · 3SiO₄ · 5H₂O等)、ケイ酸マグネシウム (Mg₂SiO₄、MgSiO₃等)、ケイ酸カルシウム (Ca₂ · SiO₄等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム (Al₂O₃ · CaO · 2SiO₂等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム (CaMgSiO₄)、炭酸カルシウム (CaCO₃)、酸化ジルコニウム (ZrO₂)、水酸化ジルコニウム [ZrO(OH)₂ · nH₂O]、炭酸ジルコニウム [Zr(CO₃)₂]、結晶性アルミノケイ酸塩等が挙げられる。

[0089] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物にシリカが配合されるときは、シリカに対して1～20質量%のシランカップリング剤が配合されることが好ましい。このシランカップリング剤としては、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-メチルジメ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)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、ビス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルエチル)ジス

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-メチルジ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エチル）トリスルフィド等の硫黄含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。

[0090] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物においては、ゴムマトリックス100質量部に対して、発泡剤1~15質量部が配合されることが好ましい。

この発泡剤としては、アゾジカルボンアミド(ADCA)、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)、ジニトロソペンタステレンテトラミンやベンゼンスルホニルヒドラジド誘導体、p, p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド(OBSH)、二酸化炭素を発生する重炭酸アンモニウム、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、窒素を発生するニトロソスルホニルアゾ化合物、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソフタルアミド、トルエンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、p, p'-オキシビスベンゼンスルホニルセミカルバジド等が挙げられる。これら発泡剤の中でも、製造加工性の観点から、アゾジカルボンアミド(ADCA)、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)が好ましい。また、これら発泡剤は、一種単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても良い。

[0091] 上記発泡剤の形態としては、特に制限はなく、目的に応じて粒子状、液状等の中から適宜選択することができる。なお、発泡剤の形態は、例えば顕微鏡等を用いて観察することができる。また、粒子状の発泡剤の平均粒径は、例えば、コールターカウンター等を用いて測定することができる。

[0092] また、上記発泡剤には、発泡助剤として尿素、ステアリン酸亜鉛、ベンゼンスルフィン酸亜鉛や亜鉛華等を併用するのが好ましい。これらは、一種単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても良い。発泡助剤を併用することにより、発泡反応を促進して反応の完結度を高め、経時的に不要な劣化を抑制することができる。

[0093] 本発明の冬用空気入りタイヤのトレッドは、ゴムマトリックス中に気泡を気泡率として5～50体積%有することが好ましい。気泡率（ V_s ）は、次式により算出できる。

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

（式中、 ρ_1 は加硫後のゴム組成物の密度（ g / cm^3 ）を表し、 ρ_0 は加硫後のゴム組成物における固相部の密度（ g / cm^3 ）を表す。）

なお、加硫後のゴム組成物の密度及び加硫後のゴム組成物における固相部の密度は、エタノール中の質量と空気中の質量を測定し、これから算出される。また、気泡率（ V_s ）は、前述した発泡剤及び発泡助剤の種類、量等により適宜変化させることができる。

気泡率が5体積%以上であることが好ましいのは、氷上性能をより向上し得るからであり、気泡率が50体積%以下であることが好ましいのは、耐摩耗性や耐破壊性がより向上するからである。

上述の観点から、気泡率として5～40体積%有することが更に好ましく、5～35体積%有することが特に好ましい。

[0094] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物は、熱可塑性樹脂からなる短繊維であって、該短繊維が加硫時にゴム組成物の温度が加硫最高温度に達するまでの間に該ゴム組成物のマトリックス中で熔融又は軟化することを特徴とする短繊維を含有しても良い。ここで、該短繊維の配合量は、前記ゴムマトリックス100質量部に対し0.2～10質量部であり、好ましくは0.5～5質量部である。また、加硫最高温度とは、加硫時におけるゴム組成物が達する最高温度を意味する。例えば、モールド加硫の場合には、ゴム組成物がモールド内に入ってからモールドを出て冷却されるまでの間にゴム組成物が達する最高温度を意味する。該加硫最高温度は、例えば、ゴム組成物中に熱電対を埋め込むこと等により測定することができる。

本発明の冬用空気入りタイヤに用いられるゴム組成物が前記短繊維を含有すると、加硫後、トレッド中に長尺状気泡が存在し、該トレッドの摩耗によって長尺状気泡が表面に露出して穴部が形成され、効率的な排水を行う排水

路として機能する。ここで、穴部とは、穴状、窪み状及び溝状のいずれの形状であっても良い。また、トレッドの穴部の表面が溶融又は軟化した短繊維が固化した保護層で被覆されているため、水路形状保持性、水路エッジ部摩耗性、荷重入力時の水路保持性等にも優れる。保護層の厚みとしては、0.5～50 μm が好ましい。

[0095] 前記短繊維の素材としては、前記熱特性を有する熱可塑性樹脂である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。上記熱特性を有する短繊維としては、例えば、その融点が前記加硫最高温度よりも低い結晶性高分子からなる短繊維等が好適に挙げられる。該結晶性高分子からなる短繊維を例に説明すると、該短繊維の融点と、前記ゴム組成物の加硫最高温度との差が大きくなる程、前記ゴム組成物の加硫中に速やかに該短繊維が溶融する。一方、短繊維の融点が、ゴム組成物の加硫最高温度に近くなり過ぎると、加硫初期に速やかに該短繊維が溶融せず、加硫終期に短繊維が溶融する。加硫終期では、該短繊維内に存在していた空気が拡散し、加硫したゴム組成物中に分散乃至取り込まれてしまっており、溶融した短繊維内には十分な量の空気が保持されない。他方、短繊維の融点が低くなり過ぎると、ゴム組成物の混練り時の熱で短繊維が溶融し、混練りの段階で短繊維同士の融着による分散不良、混練りの段階で短繊維が複数に分断されてしまう、短繊維がゴム組成物中に溶け込んでミクロに分散してしまう等の不都合が生じ好ましくない。

[0096] 前記短繊維の融点（又は軟化点）の上限としては、特に制限はないものの、以上の点を考慮して選択するのが好ましく、一般的には、前記ゴム組成物の加硫最高温度よりも、10℃以上低いのが好ましく、20℃以上低いのがより好ましい。ゴム組成物の工業的な加硫温度は、一般的には最高で約190℃程度であるが、例えば、加硫最高温度がこの190℃に設定されている場合には、前記短繊維の融点としては、通常190℃以下の範囲で選択され、180℃以下が好ましく、170℃以下がより好ましい。一方、ゴム組成物の混練りを考慮すると、前記短繊維の融点（又は軟化点）としては、混練

り時の最高温度に対して、5°C以上が好ましく、10°C以上がより好ましく、20°C以上が特に好ましい。前記ゴム組成物の混練りでの最高温度を例えば95°Cと想定した場合には、前記短繊維の融点としては、100°C以上が好ましく、105°C以上がより好ましく、115°C以上が特に好ましい。なお、前記短繊維の融点は、それ自体公知の融点測定装置等を用いて測定することができ、例えば、DSC測定装置を用いて測定した融解ピーク温度を前記融点とすることができる。

- [0097] 前記短繊維は、前述の結晶性高分子から形成されていても良いし、非結晶性高分子から形成されていても良いし、結晶性高分子と非結晶性高分子とから形成されていても良いが、本発明においては、相転移があるために粘度変化がある温度で急激に起こり、粘度制御が容易な点で結晶性高分子を含む有機素材から形成されているのが好ましく、結晶性高分子のみから形成されるのがより好ましい。
- [0098] 前記結晶性高分子としては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリブチレン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、シンジオタクティック-1,2-ポリブタジエン(SPБ)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ塩化ビニル(PVC)等の単一組成重合体や、共重合、ブレンド等により融点を適当な範囲に制御したものも使用でき、更にこれらに添加剤を加えたものも使用できる。これらは、一種単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても良い。これら結晶性高分子の中でも、ポリオレフィン、ポリオレフィン共重合体が好ましく、汎用で入手し易い点でポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)がより好ましく、融点が低く、取扱いが容易な点でポリエチレン(PE)が特に好ましい。
- [0099] また、前記非結晶性高分子としては、例えば、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)、ポリスチレン(PS)、ポリアクリロニトリル、これらの共重合体、これらのブレンド物等が挙げられる。これらは、一種単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても良い。また、前記結晶性高分子と前記非結晶性高分子とを併

用しても良い。

[0100] 前記短繊維の繊度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記氷雪上性能を向上させる観点からは、 $1 \sim 1100 \text{ dTex}$ が好ましく、 $2 \sim 900 \text{ dTex}$ がより好ましい。また、前記短繊維の平均径(D)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、該短繊維を含むゴム組成物を加硫して得られる加硫ゴム中に、後述のミクロな排水溝として機能し得る長尺状気泡を効率良く形成するためには、 $0.03 \sim 0.3 \text{ mm}$ が好ましく、 $0.06 \sim 0.25 \text{ mm}$ がより好ましい。平均径(D)が、 0.03 mm 未満であると、長尺状の円柱発泡溝が形成されにくくなり、また前記短繊維の製造時に糸切れが多く発生する点で好ましくなく、 0.3 mm を超えると、前記短繊維の平均径(直径)が大きくなり、同一配合量では円柱発泡溝の数が減少して、排水効率が悪くなる傾向がある。

[0101] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物は、所望により、ゴムマトリックス100質量部に対して、平均長径 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の微粒子を好ましくは $3 \sim 30$ 質量部、より好ましくは $3 \sim 15$ 質量部を含んでも良い。

この微粒子は、(1)トレッド表面で氷上路面を引っ掻き、氷上グリップ性を向上する効果や、(2)微粒子がトレッドから脱離して、トレッドの表層部(トレッド表面及びその近傍)に穴部を形成し、氷上の氷から融解した水を排水する効果を奏する。微粒子の平均長径とは、平均最大径をいう。

ここで、微粒子の平均長径として $5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましいのは、引っ掻き効果により氷上性能がより向上するからであり、微粒子の平均長径として $1000 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましいのは、耐磨耗性や耐破壊性がより向上するからである。

また、微粒子を3質量部以上含むことが好ましいのは、氷上性能がより向上するからであり、微粒子を15質量部以下含むことが好ましいのは、耐磨耗性や耐破壊性がより向上するからである。

平均長径は、電子顕微鏡で100個の微粒子を無作為に選び、夫々の長径を測定し、測定した100個の長径を相加平均したものである。

[0102] また、微粒子は、そのアスペクト比が1.1以上であることが好ましく、且つ角部が存在していることが好ましい。より好ましくはアスペクト比が1.2以上、更に好ましくは1.3以上である。ここで、角部が存在するとは、表面の全てが球面或いは滑らかなカーブ面でないことを意味する。本発明の微粒子には最初から角部を有する微粒子も使用できるが、微粒子が球形状であっても粉碎することにより、微粒子表面に角部を存在させて使用することができると共に、より多くの角部を存在させることができる。

[0103] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物に配合される前記微粒子は、上述のものに限られず、空気入りタイヤの加硫によっても軟化することなく微粒子として加硫後に存在するものであれば良い。前記微粒子としては、モース硬度が2以上である微粒子が好ましく、例えば、石膏微粒子、方解石微粒子、蛍石微粒子、正長石微粒子、石英微粒子、金剛石微粒子、鉄微粒子、卵殻粉、酸化ジルコニウム微粒子、炭酸カルシウム系微粒子、シリカ微粒子、珪灰石微粒子、アルカリ長石微粒子、天然酸化珪素微粒子、多孔質天然ガラス（例えばモース硬度5）微粒子等の無機微粒子、胡桃殻その他の種子の殻や果実の核等の植物性微粒子、（メタ）アクリル系硬化樹脂微粒子、エポキシ硬化樹脂微粒子等の有機硬化微粒子、酸化亜鉛ウイスキー（たとえば、松下アムテック（株）製のパナテトラ（テトラポット形状酸化亜鉛））、沖縄県産の星の砂、グラスファイバー、アルミニウムウイスキー、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、ポリビニルホルマール繊維、芳香族ポリアミド繊維等の空気入りタイヤの加硫温度では軟化又は溶融しない短繊維、膨張黒鉛、熱膨張マイクロカプセル、シラスバルーン等が挙げられるが、更に好ましくは、モース硬度5以上のシリカガラス（モース硬度6.5）、石英（モース硬度7.0）、溶融アルミナ（モース硬度9.0）等を挙げるができる。中でも単結晶アルミナ、多結晶アルミナ等のアルミナ（酸化アルミニウム）、シリカガラス等が安価で容易に使用することができるので特に好ま

しい。

[0104] 上述の膨張黒鉛は、黒鉛粒子の層間に熱により気化する物質を内包する粒子サイズとして平均長径が30～600 μm 、好ましくは100～350 μm の粉体物質であり、加硫時の熱によって膨張して黒鉛膨張体 (Expanded Graphite) となることが好ましい。

膨張黒鉛は炭素原子から形成されたシートが層状に重なり、その層間に気化性層間物質を含む構造をしており、例えば加熱によりその層間物質が気化膨張し、黒鉛膨張体となる。膨張処理前は材質が硬いために混合による品質低下が起りにくく、また一定温度にて不可逆的に膨張するため、空気入りタイヤの加硫によってゴムマトリックス内部に空間を伴う異物を容易に形成させることができる。このようなゴムを用いた空気入りタイヤのトレッド部は他の微粒子と同様に摩耗時に表面凹凸が適度に形成され、氷と空気入りタイヤの接触面上の水膜を効率良く除去することによって氷上摩擦力の向上に動く。

[0105] 膨張開始温度が190 $^{\circ}\text{C}$ 以下の膨張黒鉛としては、例えば巴工業より米国のUCAR Graph Tech社製の「グラフガード160-50」又は「グラフガード160-80」等が市販されており、入手可能である。膨張黒鉛は用語的には酸処理を行った直後の未膨張品を示すが、熱処理後の既膨張品のことを呼ぶ場合もある。本発明にてゴム組成物として配合される膨張黒鉛は熱処理前の未膨張品である。

[0106] また、上述の熱膨張マイクロカプセルは、熱により気化、分解又は化学反応して気体を発生する液体又は固体を熱可塑性樹脂に内包した粉体粒子であり、その膨張開始温度以上の温度、通常140～190 $^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱すると膨張し、その熱可塑性樹脂からなる外殻中に気体が封じ込められるものであり、この熱可塑性樹脂粒子の平均長径は膨張前で5～300 μm であるものが好ましく、更に好ましくは平均長径10～200 μm のものである。

[0107] このような熱膨張性熱可塑性樹脂粒子としては、例えば、現在、スウェーデンのEXPANCEL社より商品名「エクспанセル091DU-80」

又は「エクспанセル092DU-120」等として、あるいは松本油脂社より商品名「マツモトマイクロスフェアF-85」又は「マツモトマイクロスフェアF-100」等として入手可能である。

[0108] 上述のように、前記微粒子がトレッドから脱離して、トレッドの表層部（トレッド表面及びその近傍）に穴部を形成することが好ましく、このためには、微粒子がトレッドゴム組成物と加硫接着しないか加硫接着強度が低いことが望ましい。

[0109] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物に前記微粒子を配合する場合、微粒子を含む非線状の微粒子含有樹脂体として配合しても良い。ここで、微粒子含有樹脂体は、ゴムマトリックス100質量部に対して3～30質量部配合することが好ましく、微粒子含有樹脂体の平均粒径が10～1000 μm であることが好ましい。この樹脂体は、空気入りタイヤの加硫時にゴム組成物の温度が加硫最高温度に達するまでの間に該ゴム組成物のマトリックス中で溶融又は軟化するものであり、上述の空気入りタイヤの加硫時に溶融又は軟化する短繊維と同様の材料からなる。なお、微粒子含有樹脂体の平均粒径の測定方法は、微粒子の平均長径の測定方法と同様である。

[0110] また、空気入りタイヤの加硫時にゴム組成物の温度が加硫最高温度に達するまでの間に該ゴム組成物のマトリックス中で溶融又は軟化する上述の短繊維中に微粒子を含有させ、この微粒子含有短繊維として配合しても良い。空気入りタイヤの加硫時に溶融又は軟化する短繊維の構成及び材料は、上述の通りである。微粒子含有短繊維の配合量は、本発明のゴム組成物のゴムマトリックス100質量部に対し3～20質量部であることが好ましく、3～15質量部であることが更に好ましい。

[0111] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物は、所望により前記ゴムマトリックス100質量部に対して、更に軟化剤1～50質量部を配合しても良い。軟化剤を配合することにより加工性が改良されるからである。

なお、低分子量変性共役ジエン系重合体と軟化剤との双方を配合する場合は、前記低分子量変性共役ジエン系重合体と前記軟化剤との合計配合量が、

ゴムマトリックス100質量部に対して、6～60質量部であることが好ましい。6質量部以上であると加工性が改良されるからであり、60質量部以下であると耐摩耗性及び耐破壊特性が向上するからである。これらの観点から前記低分子量変性共役ジエン系重合体と前記軟化剤との合計配合量は6～55質量部であることが好ましく、6～50質量部であることが更に好ましい。

[0112] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物において、所望により配合される軟化剤としては、流動点の低い（例えば、流動点 $-10\sim-60^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは流動点 $-20\sim-60^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは流動点 $-30\sim-60^{\circ}\text{C}$ ）ナフテン系プロセスオイルやパラフィン系プロセスオイル等のプロセスオイル、あるいはジブチル・フタレート、ジー（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチル・ベンジル・フタレート、ジー n -オクチル・フタレート等の可塑剤が挙げられる。

[0113] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物は、硫黄架橋性であることが好ましく、加硫剤として硫黄が好適に用いられる。その使用量としては、ゴムマトリックス100質量部に対し、硫黄分（硫黄及び硫黄供与剤の硫黄分の合計量）を0.1～10質量部配合することが好ましい。この範囲であれば、加硫ゴム組成物の必要な弾性率及び強度を確保すると共に低燃費性を得ることができるからである。この観点から、硫黄分を0.5～7質量部配合することが更に好ましい。

[0114] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば硫黄以外の加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等を含有させることができる。

[0115] 本発明で使用できる加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、例えば、M（2-メルカプトベンゾチアゾール）、DM（ジベンゾチアジルスルフィド）、CZ（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェニア

ミド)等のチアゾール系、あるいはDPG(ジフェニルグアニジン)等のグアニジン系の加硫促進剤等を挙げることができ、その使用量は、ゴムマトリックス100質量部に対し、0.1~5.0質量部が好ましく、更に好ましくは0.2~3.0質量部である。

[0116] 更に、本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物で利用できる老化防止剤としては、例えば3C(N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)、6C[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]、AW(6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)、ジフェニルアミンとアセトンの高温縮合物等を挙げることができる。その使用量は、ゴムマトリックス100質量部に対して、0.1~6.0質量部が好ましく、更に好ましくは0.3~5.0質量部である。

[0117] 本発明の空気入りタイヤに用いられるゴム組成物は、前記配合処方により、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、押出成形後、タイヤ成形機上で通常の方法により成型され、生タイヤが形成された後、加硫が行われ、冬用空気入りタイヤのトレッド(キャップ/ベース2層構造のトレッドにおいては、好ましくはキャップ・トレッド)となる。

実施例

[0118] 次に、本発明を実施例により更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、本発明に係る高分子量変性共役ジエン系重合体及び低分子量変性共役ジエン系重合体の変性前の重量平均分子量(Mw)、結合スチレン含有量及びビニル結合含有量並びに冬用空気入りタイヤの氷上性能、ウエット操縦安定性能及びドライ操縦安定性能は、下記の方法に従って測定した。

[0119] <変性前の重量平均分子量(Mw)>

GPC[東ソー製、HLC-8220]により検出器として屈折計を用いて測定し、単分散ポリスチレンを標準としたポリスチレン換算で示した。な

お、カラムはGMHXL [東ソー製] で、溶離液はテトラヒドロフランである。

<結合スチレン含有量>

¹H-NMRでスペクトルの積分比を算出することにより求めた。

<ビニル結合含有量>

赤外法（モレロ法）により求めた。

<氷上性能>

冬用空気入りタイヤのトレッドから、溝底からの深さ1mmの接地面と平行な平面でタイヤ長手方向に長さ40mm、幅5mm、厚さ2mmのスラブシートを切り出し、試料とした。この試料について、上島製作所（株）製スペクトロメーターを用い、チャック間距離10mm、初期歪み200マイクロメートル（ミクロン）、動的歪1%、周波数52Hz、測定温度-20℃の条件で、貯蔵弾性率（E'）を測定した。比較例1又は5の冬用空気入りタイヤの氷上性能を100として、以下の式により指数表示した。指数値が大きい程、氷上性能が良好であることを示す。

氷上性能（指数） = {比較例1又は5のタイヤのE'（-20℃） / 供試タイヤのE'（-20℃）} × 100

<ウエット操縦安定性能>

氷上性能と同様の試料を用い、測定温度を0℃とした以外は氷上性能と同じスペクトロメーター及び測定条件により損失正接（tan δ）を測定した。比較例1又は5の冬用空気入りタイヤのウエット操縦安定性能を100として、以下の式により指数表示した。指数値が大きい程、ウエット操縦安定性能が良好であることを示す。

ウエット操縦安定性能（指数） = {供試タイヤのtan δ（0℃） / 比較例1又は5のタイヤのtan δ（0℃）} × 100

<ドライ操縦安定性能>

氷上性能と同様の試料を用い、測定温度を30℃とした以外は氷上性能と同じスペクトロメーター及び測定条件により貯蔵弾性率（E'）を測定した。

比較例 1 又は 5 の冬用空気入りタイヤのウェット操縦安定性能を 100 とし、以下の式により指数表示した。指数値が大きい程、ウェット操縦安定性能が良好であることを示す。

$$\text{ドライ操縦安定性能 (指数)} = \{ \text{供試タイヤの } E' (30^\circ\text{C}) / \text{比較例 1 又は 5 のタイヤの } E' (30^\circ\text{C}) \} \times 100$$

[0120] 製造例 1 : 高分子量未変性共役ジエン系重合体 A の製造

乾燥し、窒素置換された内容積約 900 ml の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 283 g、1, 3-ブタジエンモノマー 100 g、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン 0. 015 mmol をシクロヘキサン溶液として注入し、これに 0. 50 mmol の n-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた 50°C 温水浴中で 4. 5 時間重合を行った。重合転化率はほぼ 100% であった。その後更に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール 5% 溶液 0. 5 ml を加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより高分子量未変性共役ジエン系重合体 A を得た。得られた高分子量未変性共役ジエン系重合体 A のビニル結合含有量は 20%、重量平均分子量 (Mw) は 300, 000 であった。

[0121] 製造例 2 : 高分子量変性共役ジエン系重合体 B の製造

乾燥し、窒素置換された内容積約 900 ml の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 283 g、1, 3-ブタジエンモノマー 100 g、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン 0. 015 mmol をシクロヘキサン溶液として注入し、これに 0. 50 mmol の n-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた 50°C 温水浴中で 4. 5 時間重合を行った。重合転化率はほぼ 100% であった。この重合系に四塩化スズ 0. 125 mmol をシクロヘキサン溶液として加え 50°C において 30 分攪拌した。その後更に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール 5% 溶液 0. 5 ml を加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより高分子量変性共役ジエン系重合体 B を得た。得られた高分子量

変性共役ジエン系重合体Bのビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量(Mw)は表2及び4に示す。

[0122] 製造例3：高分子量変性共役ジエン系重合体Cの製造

乾燥し、窒素置換された内容積約900mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエンモノマー100g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.015mmolをシクロヘキサン溶液として注入し、これに0.50mmolのn-ブチルリチウム(BuLi)を加えた後、攪拌装置を備えた50℃温水浴中で4.5時間重合を行った。1,3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。更に末端変性剤として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0.55ミリモルを加えた後に更に30分間変性反応を行った。その後更に、2,4-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止させた後、更に、常法に従い乾燥することにより、高分子量変性共役ジエン系重合体Cを得た。得られた高分子量変性共役ジエン系重合体Cのビニル結合含有量%及び変性前の重量平均分子量(Mw)は表4に示す。

[0123] 製造例4：高分子量変性共役ジエン系重合体Dの製造

製造例2の四塩化スズを等モルのテトラエトキシシランに変更した以外は、製造例2と同様にして、高分子量変性共役ジエン系重合体Dを得た。得られた高分子量変性共役ジエン系重合体Dのビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量(Mw)は表2に示す。

[0124] 製造例5：高分子量変性共役ジエン系重合体Eの製造

乾燥し、窒素置換された内容積約900ミリリットルの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエンモノマー100g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.015mmolをシクロヘキサン溶液として注入し、これに0.50mmolのリチウムヘキサメチレンイミドを加えた後、攪拌装置を備えた50℃温水浴中で4.5時間重合を行なった。重合転化率は、ほぼ100%であった。その後更に、2,6-ジ-tert

ーブチルー p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール 5 質量% 溶液 0.5 ミリリットルを加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより、高分子量変性共役ジエン系重合体 E を得た。得られた高分子量変性共役ジエン系重合体 E のビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量 (Mw) は表 4 に示す。

[0125] 製造例 6 : 高分子量変性共役ジエン系重合体 F の製造

製造例 2 の四塩化スズを等モルの 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に変更した以外は、製造例 2 と同様にして、高分子量変性共役ジエン系重合体 F を得た。得られた高分子量変性共役ジエン系重合体 F のビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量 (Mw) は表 2 に示す。

[0126] 製造例 7 : 高分子量変性共役ジエン系重合体 G の製造

乾燥し、窒素置換された内容積約 2000 ml の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 700 g、1, 3-ブタジエンモノマー 250 g、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン 0.015 mmol をシクロヘキサン溶液として注入し、これに 0.50 mmol の n-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた 50°C 温水浴中で 4.5 時間重合を行った。重合転化率はほぼ 100% であった。この重合系に四塩化スズ 0.125 mmol をシクロヘキサン溶液として加え 50°C において 30 分攪拌した。その後更に、2, 6-ジ-tert-ブチルー p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール 5% 溶液 0.5 ml を加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより、高分子量変性共役ジエン系重合体 G を得た。得られた高分子量変性共役ジエン系重合体 G のビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量 (Mw) は表 4 に示す。

[0127] 製造例 8 : 低分子量未変性共役ジエン系重合体 H の製造

乾燥し、窒素置換された内容積約 900 ml の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 283 g、1, 3-ブタジエンモノマー 25 g、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン 0.015 mmol をシクロヘキサン溶液として注入

し、これに0.50mmolの*n*-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた50°C温水浴中で4.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。その後更に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT) のイソプロパノール5%溶液0.5mlを加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより、低分子量未変性共役ジエン系重合体Hを得た。得られた低分子量未変性共役ジエン系重合体Hのビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量 (Mw) は表2及び4に示す。

[0128] 製造例9：低分子量変性共役ジエン系重合体Iの製造

乾燥し、窒素置換された内容積約900mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエンモノマー25g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.015mmolをシクロヘキサン溶液として注入し、これに0.50mmolの*n*-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた50°C温水浴中で4.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。この重合系に四塩化スズ0.125mmolをシクロヘキサン溶液として加え50°Cにおいて30分攪拌した。その後更に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT) のイソプロパノール5%溶液0.5mlを加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより低分子量変性共役ジエン系重合体Iを得た。得られた低分子量変性共役ジエン系重合体Iのビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量 (Mw) は表2及び4に示す。

[0129] 製造例10：低分子量変性共役ジエン系重合体Jの製造

乾燥し、窒素置換された内容積約900mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエンモノマー25g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.63mmolをシクロヘキサン溶液として注入し、これに21mmolの*n*-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた50°C温水浴中で4.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。この重合系に四塩化スズ5.25mmolをシクロヘキサン溶液として加え50°Cにおいて30分攪拌した。その後更に、2,6-

ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT）のイソプロパノール5%溶液0.5mlを加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより低分子量変性共役ジエン系重合体Jを得た。得られた低分子量変性共役ジエン系重合体Jのビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量（Mw）は表4に示す。

[0130] 製造例11：低分子量変性共役ジエン系重合体Kの製造

乾燥し、窒素置換された内容積約900mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエンモノマー25g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.0055mmolをシクロヘキサン溶液として注入し、これに0.22mmolのn-ブチルリチウム（BuLi）を加えた後、攪拌装置を備えた50℃温水浴中で4.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。この重合系に四塩化スズ0.055mmolをシクロヘキサン溶液として加え50℃において30分攪拌した。その後更に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT）のイソプロパノール5%溶液0.5mlを加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより低分子量変性共役ジエン系重合体Kを得た。得られた低分子量変性共役ジエン系重合体Kのビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量（Mw）は表4に示す。

[0131] 製造例12：低分子量変性共役ジエン系重合体Lの製造

乾燥し、窒素置換された内容積約900mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエンモノマー25g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.015mmolをシクロヘキサン溶液として注入し、これに0.50mmolのn-ブチルリチウム（BuLi）を加えた後、攪拌装置を備えた50℃温水浴中で4.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。この重合系にテトラエトキシシラン0.125mmolをシクロヘキサン溶液として加え50℃において30分攪拌した。その後更に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT）のイソプロパノール5%溶液0.5mlを加えて反応停止をおこない、更に、常法に従

い乾燥することにより低分子量変性共役ジエン系重合体Lを得た。得られた低分子量変性共役ジエン系重合体Lのビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量（M_w）は表2及び4に示す。

[0132] 製造例13：低分子量変性共役ジエン系重合体Mの製造

乾燥し、窒素置換された内容積約900mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエンモノマー25g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.015mmolをシクロヘキサン溶液として注入し、これに0.50mmolのリチウムヘキサメチレンイミドを加えた後、攪拌装置を備えた50℃温水浴中で4.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。その後更に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT）のイソプロパノール5%溶液0.5mlを加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより低分子量変性共役ジエン系重合体Mを得た。得られた低分子量変性共役ジエン系重合体Mのビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量（M_w）は表4に示す。

[0133] 製造例14：低分子量変性共役ジエン系重合体Nの製造

乾燥し、窒素置換された内容積約900mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエンモノマー25g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.015mmolをシクロヘキサン溶液として注入し、これに0.50mmolの*n*-ブチルリチウム（BuLi）を加えた後、攪拌装置を備えた50℃温水浴中で4.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。この重合系に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0.50mmolをシクロヘキサン溶液として加え50℃において30分攪拌した。その後更に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT）のイソプロパノール5%溶液0.5mlを加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより低分子量変性共役ジエン系重合体Nを得た。得られた低分子量変性共役ジエン系重合体Nのビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量（M_w）は表4に示す。

[0134] 製造例 15 : 低分子量変性共役ジエン系重合体 O の製造

乾燥し、窒素置換された内容積約 900 ml の耐压ガラス容器に、シクロヘキサン 283 g、1, 3-ブタジエンモノマー 25 g、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン 0. 048 mmol をシクロヘキサン溶液として注入し、これに 1. 6 mmol の *n*-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた 50°C 温水浴中で 4. 5 時間重合を行った。重合転化率はほぼ 100% であった。この重合系に四塩化スズ 0. 40 mmol をシクロヘキサン溶液として加え 50°C において 30 分攪拌した。その後更に、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT) のイソプロパノール 5% 溶液 0. 5 ml を加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより低分子量変性共役ジエン系重合体 O を得た。得られた低分子量変性共役ジエン系重合体 O のビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量 (Mw) は表 4 に示す。

[0135] 製造例 16 : 低分子量変性共役ジエン系重合体 P の製造

乾燥し、窒素置換された内容積約 900 ml の耐压ガラス容器に、シクロヘキサン 283 g、1, 3-ブタジエンモノマー 25 g、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン 0. 0080 mmol をシクロヘキサン溶液として注入し、これに 0. 27 mmol の *n*-ブチルリチウム (BuLi) を加えた後、攪拌装置を備えた 50°C 温水浴中で 4. 5 時間重合を行った。重合転化率はほぼ 100% であった。この重合系に四塩化スズ 0. 067 mmol をシクロヘキサン溶液として加え 50°C において 30 分攪拌した。その後更に、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT) のイソプロパノール 5% 溶液 0. 5 ml を加えて反応停止をおこない、更に、常法に従い乾燥することにより低分子量変性共役ジエン系重合体 P を得た。得られた低分子量変性共役ジエン系重合体 P のビニル結合含有量及び変性前の重量平均分子量 (Mw) は表 4 に示す。

[0136] 製造例 17 : 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の合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えたガラスフラスコ中のジクロロメタン溶媒 400 ml 中にアミノシラン部位として 36 g の 3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン (Gelest社製) を加えた後、更に保護部位として塩化トリメチルシラン (Aldrich社製) 48 ml、トリエチルアミン 53 ml を溶液中に加え、17時間室温下で攪拌し、その後反応溶液をエバポレーターにかけることにより溶媒を取り除き、反応混合物を得、更に得られた反応混合物を 5 mm/Hg 条件下で減圧蒸留することにより、130~135°C 留分として 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を 40 g 得た。この 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を製造例 6 (高分子量変性共役ジエン系重合体 F の製造) 及び製造例 14 (低分子量変性共役ジエン系重合体 N の製造) に用いた。

[0137] 実施例 1~3 及び比較例 1~4

製造例 1~16 で得られた高分子量もしくは低分子量の未変性又は変性共役ジエン系重合体 A~P の内、表 2 に示す共役ジエン系重合体を用い、表 1 に示す配合処方に従い、実施例 1~3 及び比較例 1~4 の 7 種類のゴム組成物を調製した。なお、比較例 3 のゴム組成物は、加硫圧を高くすることにより気泡率を低くした。

次に、これら 7 種類のゴム組成物を夫々冬用空気入りタイヤであるスタッドレスタイヤ (タイヤサイズ 195/60R15) のトレッドに配設して、7 種類のスタッドレスタイヤを常法に従って製造し、それら 7 種類の冬用空気入りタイヤについて夫々上記の方法に従い氷上性能、ウェット操縦安定性能及びドライ操縦安定性能を評価した。結果を表 2 に示す。

[0138]

[表1]

表1

配合内容	質量部
天然ゴム	40
高分子量(未)変性共役ジエン系重合体 ¹⁾	60
カーボンブラック ²⁾	25
シリカ ³⁾	40
シランカップリング剤 ⁴⁾	4
ステアリン酸	2
低分子量(未)変性共役ジエン系重合体 ⁵⁾	表2参照
亜鉛華 (ZnO)	2
老化防止剤 IPPD ⁶⁾	2.5
加硫促進剤 MBTS ⁷⁾	0.6
加硫促進剤 CBS ⁸⁾	1.5
硫黄	1.5
発泡剤 ⁹⁾	5
微粒子 ¹⁰⁾	5

[注]

- 1) 高分子量 (未) 変性共役ジエン系重合体 : 製造例 1、2、4 及び 6 で得られた各種重合体
- 2) カーボンブラック : I S A F { $N_2 S A (m^2/g) = 115 (m^2/g)$ }、旭カーボン (株) 製、商品名「旭#80」
- 3) シリカ : 東ソー・シリカ 社製、商品名「N i p s i l A Q」 (BET 比表面積 = $190 m^2/g$)
- 4) シランカップリング剤 : ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、デグサ社製、商品名「S i 6 9」
- 5) 低分子量 (未) 変性共役ジエン系重合体 : 製造例 8 及び 9 で得られた重

合体

- 6) 老化防止剤 I P P D : N-フェニル-N'-イソプロピルフェニル-p-フェニレンジアミン、精工化学(株)製、「オゾン3C」
- 7) 加硫促進剤 M B T S : ジベンゾチアジルスルフィド、大内新興化学工業(株)製、商品名「ノクセラ-DM」
- 8) 加硫促進剤 C B S : N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、大内新興化学工業(株)製、商品名「ノクセラ-CZ」
- 9) 発泡剤 : {ジニトロソペンタメチレンテトラミン(D P T)} / 尿素} = 1 / 1 混合品
- 10) 微粒子 : アルミナ粉末、平均長径 60 μ m、昭和電工(株)製、商品名「標準粒アルミナA-12」

[0139]

[表2]

表2

	比較例				実施例		
	1	2	3	4	1	2	3
使用製造例	製造例1	製造例1	製造例2	製造例2	製造例2	製造例4	製造例6
変性前の重量平均分子量	300 × 10 ³	300 × 10 ³	300 × 10 ³	300 × 10 ³	300 × 10 ³	300 × 10 ³	300 × 10 ³
結合スチレン含有量 (質量%)	0	0	0	0	0	0	0
ビニル結合含有量 (%)	20	20	20	20	20	20	20
官能基	—	—	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	ケイ素含有官能基	窒素含有官能基
末端変性剤	—	—	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	変性剤A ¹¹⁾	変性剤B ¹²⁾
使用製造例	製造例8	製造例9	製造例9	製造例9	製造例9	製造例9	製造例9
変性前の重量平均分子量	80 × 10 ³	80 × 10 ³	80 × 10 ³	80 × 10 ³	80 × 10 ³	80 × 10 ³	80 × 10 ³
結合スチレン含有量 (質量%)	0	0	0	0	0	0	0
ビニル結合含有量 (%)	20	20	20	20	20	20	20
官能基	—	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基
末端変性剤	—	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ
添加した質量部数	15	15	15	4	15	15	15
気泡率 %	15	15	3	15	15	15	15
水上性能	100	102	89	103	110	108	115
ウエット操縦安定性能	100	101	99	99	100	101	101
ドライ操縦安定性能	100	100	100	97	102	103	102

[注]

1 1) 変性剤A : テトラエトキシシラン

1 2) 変性剤B : 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

[0140] 表2から明らかなように、本発明である実施例1~3のゴム組成物及びそ

れをトレッドに用いた冬用空気入りタイヤは、比較例 1～4 のゴム組成物及びそれをトレッドに用いた冬用空気入りタイヤと比較して、ウエット操縦安定性能及びドライ操縦安定性能を同等以上に維持すると共に、氷上性能を飛躍的に向上させた。

[0141] 実施例 4～17 及び比較例 5～9

製造例 1～11 で得られた高分子量もしくは低分子量の未変性又は変性共役ジエン系重合体 A～K の内、表 4 に示す共役ジエン系重合体を用い、表 3 に示す配合処方に従い、実施例 4～17 及び比較例 5～9 の 19 種類のゴム組成物を調製した。

次に、これら 19 種類のゴム組成物を夫々冬用空気入りタイヤであるスタッドレスタイヤ（タイヤサイズ 195/60R15）のトレッドに配設して、19 種類のスタッドレスタイヤを常法に従って製造し、それら 19 種類のタイヤについて夫々上記の方法に従い氷上性能、ウエット操縦安定性能及びドライ操縦安定性能を評価した。結果を表 4 に示す。

[0142] [表3]

表3

配合内容	質量部
天然ゴム	50
高分子量(未)変性共役ジエン系重合体 ¹⁾	50
カーボンブラック ²⁾	40
シリカ ³⁾	25
シランカップリング剤 ⁴⁾	1
ステアリン酸	2
低分子量(未)変性共役ジエン系重合体 ⁵⁾	表4参照
亜鉛華(ZnO)	2
老化防止剤 IPPD ⁶⁾	1
加硫促進剤 MBTS ⁷⁾	1
加硫促進剤 CBS ⁸⁾	1
加硫促進剤 DPG ⁹⁾	1
硫黄	1.5
発泡剤 ¹⁰⁾	5
微粒子 ¹¹⁾	5

[注]

- 1) 高分子量（未）変性共役ジエン系重合体：製造例 1～3、5、6 及び 7 で得られた各種重合体
- 2) カーボンブラック：I S A F { $N_2SA (m^2/g) = 115 (m^2/g)$ }、旭カーボン（株）製、商品名「旭#80」
- 3) シリカ：東ソー・シリカ 社製、商品名「N i p s i l A Q」（BET 比表面積 = $190 m^2/g$ ）
- 4) シランカップリング剤：ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、デグサ社製、商品名「S i 6 9」
- 5) 低分子量（未）変性共役ジエン系重合体：製造例 9～16 で得られた重合体
- 6) 老化防止剤 I P P D：N-フェニル-N'-イソプロピルフェニル-p-フェニレンジアミン、精工化学（株）製、商品名「オゾノン3C」
- 7) 加硫促進剤 M B T S：ジベンゾチアジルスルフィド、大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクセラ-DM」
- 8) 加硫促進剤 C B S：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクセラ-CZ」
- 9) 加硫促進剤 D P G：ジフェニルグアジニン、大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクセラ-D」
- 10) 発泡剤：{ジニトロソペンタメチレンテトラミン(D P T)} / 尿素} = 1 / 1 混合品
- 11) 微粒子：アルミナ粉末、平均長径 $60 \mu m$ 、昭和電工（株）製、商品名「標準粒アルミナA-12」

[0143]

[表4]

表4-1

使用製造例	比較例					実施例				
	5	6	7	8	9	4	5	6	7	
製造例1	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例5	製造例3	製造例7	
300 ×10 ³	300 ×10 ³	300 ×10 ³	300 ×10 ³	300 ×10 ³	300 ×10 ³	300 ×10 ³	300 ×10 ³	300 ×10 ³	1000 ×10 ³	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
—	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	窒素含有官能基	窒素含有官能基	スズ含有官能基	
—	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	変性剤H ⁽¹²⁾	変性剤C ⁽¹³⁾	四塩化スズ	
使用製造例	製造例9	製造例9	製造例9	製造例10	製造例11	製造例9	製造例9	製造例9	製造例9	
80 ×10 ³	80 ×10 ³	80 ×10 ³	80 ×10 ³	1.9 ×10 ³	180 ×10 ³	80 ×10 ³	80 ×10 ³	80 ×10 ³	80 ×10 ³	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	スズ含有官能基	
四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	
15	15	70	15	15	15	15	15	15	15	
15	70	15	15	15	15	15	15	15	15	
100	110	108	102	102	102	110	108	108	115	
100	93	93	88	89	89	100	101	101	101	
100	77	84	89	89	96	102	103	103	102	
気泡率										
%										
氷上性能										
ウエット操縦安定性能										
ドライ操縦安定性能										

[注]

高分子量
(未)変性
共役
ジエン系
重合体

高分子量
(未)変性
共役
ジエン系
重合体

12) 変性剤H：ヘキサメチレンイミン（リチウムヘキサメチレンイミドを開始剤として使用した。）

13) 変性剤C：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、チッソ（株）製、商品名「サイラエースS340」

[0144]

[表5]

表4-2

		実施例									
		8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
高分子量 (未)変性 共役 ジエン系 重合体	使用製造例	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例6	製造例6	製造例6
	変性前の 重量平均分子量	300×10^3	300×10^3	300×10^3	300×10^3	300×10^3	300×10^3	300×10^3	300×10^3	300×10^3	300×10^3
	結合スチレン含有量 (質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ビニル結合含有量 (%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	官能基	スズ 含有 官能基	スズ 含有 官能基	スズ 含有 官能基	スズ 含有 官能基	スズ 含有 官能基	スズ 含有 官能基	スズ 含有 官能基	スズ 含有 官能基	窒素 含有 官能基	窒素 含有 官能基
低分子量 (未)変性 共役 ジエン系 重合体	末端変性剤	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	変性剤B ¹⁵⁾	変性剤B ¹⁵⁾	変性剤B ¹⁵⁾
	使用製造例	製造例12	製造例13	製造例14	製造例9	製造例9	製造例15	製造例16	製造例12	製造例13	製造例14
	変性前の 重量平均分子量	80×10^3	80×10^3	80×10^3	80×10^3	80×10^3	25×10^3	150×10^3	80×10^3	80×10^3	80×10^3
	結合スチレン含有量 (質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ビニル結合含有量 (%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
気泡率	官能基	ケイ素 含有 官能基	窒素 含有 官能基	窒素 含有 官能基	スズ 含有 官能基	スズ 含有 官能基	スズ 含有 官能基	スズ 含有 官能基	ケイ素 含有 官能基	窒素 含有 官能基	窒素 含有 官能基
	末端変性剤	変性剤A ¹⁴⁾	変性剤H ¹²⁾	変性剤B ¹⁵⁾	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	四塩化スズ	変性剤A ¹⁴⁾	変性剤H ¹²⁾	変性剤B ¹⁵⁾
	添加した質量部数	15	15	15	15	50	15	15	15	15	15
	%	15	15	15	50	15	15	15	15	15	15
	氷上性能	112	111	116	112	115	108	110	116	114	121
タイヤ性能	ウエット操縦安定性能	100	102	101	95	98	101	101	102	101	102
	ドライ操縦安定性能	99	101	103	91	92	98	106	102	102	101

[注]

14) 変性剤A : テトラエトキシシラン

15) 変性剤B : 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

[0145] 表4から明らかなように、本発明である実施例4～17のゴム組成物及びそれをトレッドに用いた冬用空気入りタイヤは、比較例5～9のゴム組成物及びそれをトレッドに用いた冬用空気入りタイヤと比較して、ウエット操縦安定性能及びドライ操縦安定性能を同等以上に維持すると共に、氷上性能を飛躍的に向上させた。

産業上の利用可能性

[0146] 本発明のゴム組成物は乗用車用、軽自動車用、軽トラック用及びトラック・バス用の冬用空気入りタイヤ、特にスタッドレスタイヤとして好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 変性前の重量平均分子量が 1.5×10^4 を超え 2.00×10^4 以下である高分子量変性共役ジエン系重合体を含むゴムマトリックス100質量部に対して、変性前の重量平均分子量が $2.0 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ である低分子量変性共役ジエン系重合体5～50質量部及び補強性充填材20～200質量部を配合してなるゴム組成物であって、加硫後のゴムマトリックス中に気泡を気泡率として5～50体積%有するゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。
- [請求項2] 前記低分子量変性共役ジエン系重合体の結合芳香族ビニル含有量(X) (%)及び共役ジエン部分のビニル結合含有量(Y) (%)が、 $X + (Y/2) < 25$ を満たす請求項1に記載の空気入りタイヤ。
- [請求項3] 前記低分子量変性共役ジエン系重合体が、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なる群から選択される少なくとも一種の官能基を含有する請求項1又は2に記載の空気入りタイヤ。
- [請求項4] 前記低分子量変性共役ジエン系重合体が、低分子量変性ポリブタジエン及び/又は低分子量変性ポリイソプレンである請求項1～3のいずれかに記載の空気入りタイヤ。
- [請求項5] 前記高分子量変性共役ジエン系重合体が、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なる群から選択される少なくとも一種の官能基を含有する請求項1～4のいずれかに記載の空気入りタイヤ。
- [請求項6] 前記高分子量変性共役ジエン系重合体が、変性ポリブタジエンゴム及び/又は変性ポリイソプレンゴムである請求項1～5のいずれかに記載の空気入りタイヤ。
- [請求項7] 前記補強性充填材が、カーボンブラック及び/又はシリカである請求項1～6のいずれかに記載の空気入りタイヤ。
- [請求項8] 前記ゴムマトリックスが高分子量変性共役ジエン系重合体10～100質量%とジエン系ゴム90～0質量%とからなる請求項1～7の

いずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項9] 前記低分子量変性共役ジエン系重合体の変性前の重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 10 \times 10^4$ である請求項 1～8 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項10] 前記高分子量変性共役ジエン系重合体の変性前の重量平均分子量が $20 \times 10^4 \sim 200 \times 10^4$ である請求項 1～9 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項11] 更に、ゴムマトリックス 100 質量部に対して、平均長径 5～1000 μm の微粒子 3～30 質量部を含む請求項 1～10 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項12] 前記ゴム組成物をトレッドに用いた冬用空気入りタイヤであって、該トレッドがゴムマトリックス中に気泡を気泡率として 5～50 体積 % 有し、且つ該トレッドの表層部に、前記微粒子が脱離して形成された穴部を有する請求項 1～11 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C1/00(2006.01) *i*, *B60C11/00*(2006.01) *i*, *C08K3/00*(2006.01) *i*, *C08L9/00*(2006.01) *i*

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C1/00, *B60C11/00*, *C08K3/00*, *C08L9/00*

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/029814 A1 (Bridgestone Corp.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims 2, 10 to 11, 19, 23, 26 to 27, 32, 36 to 40; paragraphs [0001], [0046], [0048], [0062] & JP 2008-63364 A & JP 2008-88423 A & JP 2008-88424 A & JP 2008-88425 A & EP 2060604 A1 & WO 2008/029814 A1	1-12
E, X	JP 2009-256532 A (Bridgestone Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims 1 to 8; paragraphs [0001], [00017], [0023] (Family: none)	1, 2, 4, 6-12

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
09 November, 2009 (09.11.09)

Date of mailing of the international search report
24 November, 2009 (24.11.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068346

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claims 1-12 cannot be considered novel since it is disclosed in document 1 (WO 2008/029814 A1), and thus it does not have a special technical feature.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B60C1/00(2006.01)i, B60C11/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B60C1/00, B60C11/00, C08K3/00, C08L9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2008/029814 A1 (株式会社ブリヂストン) 2008.03.13, 請求項2、請求項10~11、請求項19、請求項23、 請求項26~27、請求項32、請求項36~40、段落0001、 段落0046、段落0048、段落0062 & JP 2008-63364 A & JP 2008-88423 A & JP 2008-88424 A & JP 2008-88425 A & EP 2060604 A1 & WO 2008/029814 A1	1-12

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、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.11.2009

国際調査報告の発送日

24.11.2009

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4S	9167
原田 隆興		
電話番号 03-3581-1101 内線	3474	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
E, X	JP 2009-256532 A (株式会社ブリヂストン) 2009. 11. 05, 請求項 1 ~ 8、段落 0 0 0 1、段落 0 0 0 1 7、段落 0 0 2 3 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-12

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1～12に係る発明は、文献1（WO 2008/029814 A1）に記載されており、新規性が認められないから、特別な技術的特徴を有しない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。