

(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
2024年10月31日(31.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/224673 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/06 (2006.01) C08K 5/544 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 7/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/043332
- (22) 国際出願日: 2023年12月4日(04.12.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-075279 2023年4月28日(28.04.2023) JP
- (71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者:川島 正寛(KAWASHIMA Masahiro); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人:杉村 憲司(SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3 6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(54) 発明の名称: タイヤ用ゴム組成物、トレッドゴム及びタイヤ

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a tire rubber composition that can be configured to have an excellent balance of low-fuel-consumption performance, wet braking performance, and wear resistance performance. This problem is solved by a tire rubber composition including a rubber constituent and a filler, wherein: the rubber constituent includes at least an isoprene-skeleton rubber and a styrene-butadiene rubber; the filler includes at least silica; and the formula (X) $10 \leq A^{0.5} + B^{1.5} \leq 100$ (where A is the isoprene-skeleton rubber content (parts by mass) per 100 parts by mass of the rubber constituent, and B is the amount of bound styrene (mass%) in the styrene-butadiene rubber) and the formula (Y) $0.55 \leq C/D \leq 0.75$ (where C is the silica content (parts by mass) per 100 parts by mass of the rubber constituent, and D is the filler content (parts by mass) per 100 parts by mass of the rubber constituent) are fulfilled.

(57) 要約: 本発明の課題は、低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスを優れたものとする事ができるタイヤ用ゴム組成物を提供することであり、その解決手段は、ゴム成分と、充填剤を含むタイヤ用ゴム組成物であって、前記ゴム成分が、少なくともイソプレン骨格ゴムと、スチレン-ブタジエンゴムとを含み、前記充填剤が、少なくともシリカを含み、式 (X) : $10 \leq A^{0.5} + B^{1.5} \leq 100$ (A: 前記ゴム成分100質量部中の前記イソプレン骨格ゴムの含有量(質量部)、B: 前記スチレン-ブタジエンゴムの結合スチレン量(質量%))と、式 (Y) : $0.55 \leq C/D \leq 0.75$ (C: 前記ゴム成分100質量部に対する前記シリカの含有量(質量部)、D: 前記ゴム成分100質量部に対する前記充填剤の含有量(質量部))を満たす、タイヤ用ゴム組成物である。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：タイヤ用ゴム組成物、トレッドゴム及びタイヤ

技術分野

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

背景技術

[0002] 従来、低燃費性能と、ウェット制動性能とを両立させるために、シリカを配合したタイヤ向けゴム組成物が提案されている。

例えば、特許文献1には、天然ゴムを70質量%以上含むゴム成分に対して、熱可塑性樹脂と、シリカを含む充填剤とを配合してなるゴム組成物を、タイヤのトレッドゴムに適用することで、乾燥路面及び湿潤路面の双方に対するタイヤの制動性能が向上することが開示されている。

さらに、タイヤの経済性の観点から、タイヤ用ゴム組成物の開発にあたっては、低燃費性能及びウェット制動性能に加えて、耐摩耗性能を向上させることも求められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015/079703号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記特許文献1のようなゴム組成物は、シランカップリング剤を併用することで、シリカの補強性を付与しているものの、従来のカーボンブラックを配合したタイヤ向けゴム組成物と比較して、例えば耐摩耗性能が十分でない場合があった。

[0005] そこで、本発明は、上記従来技術の問題を解決し、適用した製品の低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスを優れたものとすることができるタイヤ用ゴム組成物、及びかかるタイヤ用ゴム組成物を用いたトレッドゴムを提供することを課題とする。

また、本発明は、低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスが優れた、かかるトレッドゴムを具えるタイヤを提供することをさらなる課題とする。

課題を解決するための手段

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

[0007] [1] ゴム成分と、充填剤と、を含むタイヤ用ゴム組成物であって、前記ゴム成分が、少なくともイソプレン骨格ゴムと、スチレンーブタジエンゴムと、を含み、

前記充填剤が、少なくともシリカを含み、

下記の式 (X) :

$$10 \leq A^{0.5} + B^{1.5} \leq 100 \quad \dots \quad (X)$$

(式中、Aは、前記ゴム成分100質量部中の前記イソプレン骨格ゴムの含有量(質量部)であり、Bは、前記スチレンーブタジエンゴムの結合スチレン量(質量%)である。)

と、

下記の式 (Y) :

$$0.55 \leq C/D \leq 0.75 \quad \dots \quad (Y)$$

(式中、Cは、前記ゴム成分100質量部に対する前記シリカの含有量(質量部)であり、Dは、前記ゴム成分100質量部に対する前記充填剤の含有量(質量部)である。)

を満たす、タイヤ用ゴム組成物。

[0008] [2] さらに樹脂成分を含む、[1]に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0009] [3] 前記スチレンーブタジエンゴムが、窒素とケイ素とを含む変性剤で変性されている、[1]又は[2]に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0010] [4] 前記スチレンーブタジエンゴムが、窒素を含む官能基とアルコキシ基とを有する変性剤で変性されている、[1]～[3]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0011] [5] 前記イソプレン骨格ゴムの含有量が、前記ゴム成分100質量部中、0質量部を超え、70質量部未満である、[1]～[4]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0012] [6] 下記の式(Z)：

$$10 \leq A^{0.5} + B^{1.5} \leq 85 \quad \dots \quad (Z)$$

(式中、Aは、前記ゴム成分100質量部中の前記イソプレン骨格ゴムの含有量(質量部)であり、Bは、前記スチレン-ブタジエンゴムの結合スチレン量(質量%)である。)

を満たす、[1]～[5]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0013] [7] 前記ゴム成分が、ブタジエンゴムを含まない、[1]～[6]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0014] [8] 前記ゴム組成物中の硫黄量が、前記ゴム成分100質量部に対して、2.5質量部以下である、[1]～[7]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0015] [9] 前記スチレン-ブタジエンゴムは、結合スチレン量が15質量%未満である、[1]～[8]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0016] [10] [1]～[9]のいずれか一つに記載のゴム組成物を用いたトレッドゴム。

[0017] [11] [10]に記載のトレッドゴムを具える、タイヤ。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、適用した製品の低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスを優れたものとする事ができるタイヤ用ゴム組成物、及びかかるタイヤ用ゴム組成物を用いたトレッドゴムを提供することができる。

また、本発明によれば、低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスが優れた、かかるトレッドゴムを具えるタイヤを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明のタイヤ用ゴム組成物、トレッドゴム及びタイヤを、その実施形態に基づき、詳細に説明する。

[0020] 本明細書に記載されている化合物は、部分的に、又は全てが化石資源由来であってもよく、植物資源等の生物資源由来であってもよく、使用済タイヤ等の再生資源由来であってもよい。また、化石資源、生物資源、再生資源のいずれか2つ以上の混合物由来であってもよい。

[0021] <タイヤ用ゴム組成物>

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分と、充填剤と、を含むゴム組成物である。前記ゴム成分は、少なくともイソプレン骨格ゴムと、スチレンーブタジエンゴムとを含み、前記充填剤は、少なくともシリカを含む。

さらに、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、

下記の式 (X) :

$$10 \leq A^{0.5} + B^{1.5} \leq 100 \quad \dots \quad (X)$$

(式中、Aは、前記ゴム成分100質量部中の前記イソプレン骨格ゴムの含有量(質量部)であり、Bは、前記スチレンーブタジエンゴムの結合スチレン量(質量%)である。)

と、

下記の式 (Y) :

$$0.55 \leq C/D \leq 0.75 \quad \dots \quad (Y)$$

(式中、Cは、前記ゴム成分100質量部に対する前記シリカの含有量(質量部)であり、Dは、前記ゴム成分100質量部に対する前記充填剤の含有量(質量部)である。)

を満たす。

本発明のタイヤ用ゴム組成物においては、ゴム成分がイソプレン骨格ゴムを含有することで、ゴム組成物の破壊強度を高めることができ、その結果、該ゴム組成物を適用した製品の低燃費性能を向上させることができる。また、本発明のタイヤ用ゴム組成物においては、ゴム成分がスチレンーブタジエンゴムを含むことで、該タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の耐摩耗性能を

向上させることができる。

更に、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、上記式（X）を満たすことで、該タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低燃費性能と、ウェット制動性能とを両立させることができる。また更に、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、上記の式（Y）を満たすことにより、耐摩耗性能を確保することができる。

従って、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、上記の式（X）及び式（Y）の両方を満たすことで、該タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスを優れたものとすることができる。

[0022] （ゴム成分）

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分を含む。該ゴム成分は、少なくともイソプレン骨格ゴムと、スチレンーブタジエンゴムとを含む。また、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、さらに他のゴム成分を含んでもよい。

[0023] ーイソプレン骨格ゴムー

前記イソプレン骨格ゴムとは、イソプレン単位を主たる骨格とするゴムである。イソプレン骨格ゴムとしては、例えば天然ゴム（NR）及び合成イソプレンゴム（IR）等が挙げられる。

ゴム成分が、イソプレン骨格ゴムを含有することで、タイヤ用ゴム組成物の破壊強度を高めることができる。その結果、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の転がり抵抗を小さくして、低燃費性能を向上させることができ、また、製品の耐摩耗性能を向上させることもできる。

[0024] 前記イソプレン骨格ゴムの含有量は、前記ゴム成分100質量部中、0質量部を超え、70質量部未満であることが好ましく、1～40質量部であることが更に好ましい。イソプレン骨格ゴムの含有量が、上記範囲であると、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品のウェット制動性能と、低燃費性能とを向上させることができる。

[0025] ースチレンーブタジエンゴム（SBR）ー

前記ゴム成分は、スチレンーブタジエンゴム（SBR）を含む。

[0026] 前記スチレンーブタジエンゴム（SBR）の含有量は、前記ゴム成分100質量部中、20～99質量部であることが好ましく、30～99質量部であることがより好ましく、40～99質量部であることがより好ましく、50～99質量部であることがより好ましく、60～99質量部であることが更に好ましい。スチレンーブタジエンゴムの含有量が上記範囲であると、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低燃費性能と、ウェット制動性能とを向上させることができる。

[0027] 本発明のタイヤ用ゴム組成物に含まれるスチレンーブタジエンゴムは、一種単独であってもよいし、或いは異なる2種以上のスチレンーブタジエンゴムであってもよい。異なる2種以上のスチレンーブタジエンゴムとしては、例えば、結合スチレン量が異なる2種以上のスチレンーブタジエンゴムを使用することができる。

[0028] 前記スチレンーブタジエンゴムは、結合スチレン量が15質量%未満であることが好ましく、14質量%以下であることがより好ましく、13質量%以下であることがより好ましく、12質量%以下であることが更に好ましい。スチレンーブタジエンゴムの結合スチレン量が15質量%未満である場合、ガラス転移温度が低くなり易い。また、スチレンーブタジエンゴムの結合スチレン量は、5質量%以上であることが好ましく、7質量%以上であることがより好ましく、8質量%以上であることが更に好ましい。スチレンーブタジエンゴムの結合スチレン量が5質量%以上であると、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の耐摩耗性能を向上させることができる。なお、スチレンーブタジエンゴムの結合スチレン量とは、スチレンーブタジエンゴムに含まれるスチレン単位の割合を意味する。

前記スチレンーブタジエンゴムの結合スチレン量は、スチレンーブタジエンゴムの重合に用いる単量体の量及び重合度等により調整することができる。なお、結合スチレン量は、島津製作所社製の分光光度計「UV-2450」を用いて、スチレンのフェニル基による紫外線吸収波長（254nm付近）の吸収量により、試料100質量%に対しての結合スチレン量（質量%）

を測定する。

[0029] また、前記スチレンーブタジエンゴムは、変性剤で変性されていてもよい。スチレンーブタジエンゴムを2種以上使用する場合においては、いずれかのスチレンーブタジエンゴムのみが変性されていてもよいし、全てのスチレンーブタジエンゴムが変性されていてもよい。また、2種以上のスチレンーブタジエンゴムが変性される場合、それぞれのスチレンーブタジエンゴムは、それぞれ異なる変性剤で変性されていてもよい。

[0030] ー変性スチレンーブタジエンゴムー

前記スチレンーブタジエンゴムは、窒素とケイ素とを含む変性剤で変性されていることが好ましい。スチレンーブタジエンゴムが窒素とケイ素とを含む変性剤で変性されている場合、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスを更に向上させ、特には、低燃費性能と耐摩耗性能を更に向上させることができる。

ここで、窒素とケイ素とを含む変性剤とは、少なくとも1つの窒素、及び少なくとも1つのケイ素とを含む変性剤の総称である。

[0031] 前記スチレンーブタジエンゴムは、窒素及びケイ素を含むヒドロカルビルオキシシラン化合物で変性されていることがより好ましい。窒素及びケイ素を含むヒドロカルビルオキシシラン化合物で変性されていると、所謂、両末端変性スチレンーブタジエンゴムが得られ、カーボンブラック、シリカ等の充填剤の分散性及び補強性を更に高めることができる。

[0032] 前記変性剤として使用される窒素及びケイ素を含むヒドロカルビルオキシシラン化合物の具体例としては、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジメトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジエトキシシラン、及び1-トリメチルシリル-2，2-ジエトキシメチル-1-アザ-2-シラシクロペンタン、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-

{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, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリエトキシシランなどが好ましく、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシランが特に好ましい。

これらの変性剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] また、前記スチレン-ブタジエンゴムは、窒素を含む官能基とアルコキシ基とを有する変性剤で変性されていることが好ましい。スチレン-ブタジエンゴムが窒素原子を含む官能基とアルコキシ基とを有する変性剤で変性されている場合、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスを更に向上させ、特に、低燃費性能と耐摩耗性能を更に向上させることができる。

ここで、前記窒素を含む官能基とアルコキシ基とを有する変性剤とは、少なくとも1つの窒素原子を含む官能基と、少なくとも1つのアルコキシ基とを有する変性剤の総称である。

[0034] 窒素原子を含む官能基は、下記から選択されることが好ましい。

第一アミノ基、加水分解可能な保護基で保護された第一アミノ基、第一アミンのオニウム塩残基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、イミン基、イミン残基、アミド基、加水分解可能な保護基で保護された第二アミノ基、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、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及び非環状第三アミンのオニウム塩残基からなる群から選択される官能基を有し、直鎖、分枝、脂環若しくは芳香族環を含む炭素数1~30の1価の炭化水素基、又は酸素原子、硫黄原子及びリン原子から選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を含んでも良い、直鎖、分枝、脂環又は芳香族環を含む炭素数1~30の1価の炭化水素基である

。

[0035] ー第1の好適態様の変性スチレンーブタジエンゴムー

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

[0036] 前記スチレンーブタジエンゴムの変性箇所は、上述のように分子末端であってもよいが、主鎖であってもよい。

分子末端が変性されたスチレンーブタジエンゴムは、例えば、国際公開第2003/046020号、特開2007-217562号公報に記載の方法に従って、活性末端を有するスチレンーブタジエン共重合体の末端に、種々の変性剤を反応させることで製造できる。

[0037] 一好適態様においては、該分子末端が変性されたスチレンーブタジエンゴムは、国際公開第2003/046020号、特開2007-217562号公報に記載の方法に従って、シスー1,4結合量が75%以上の活性末端を有するスチレンーブタジエン共重合体の末端に、アミノアルコキシシラン化合物を反応させた後、多価アルコールのカルボン酸部分エステルと反応させて安定化を行うことで製造することができる。

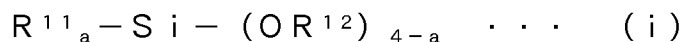
[0038] 前記多価アルコールのカルボン酸部分エステルとは、多価アルコールとカルボン酸とのエステルであり、かつ水酸基を一つ以上有する部分エステルを意味する。具体的には、炭素数4以上の糖類又は変性糖類と脂肪酸とのエステルが好ましく用いられる。このエステルは、更に好ましくは、（1）多価アルコールの脂肪酸部分エステル、特に炭素数10~20の飽和高級脂肪酸又は不飽和高級脂肪酸と多価アルコールとの部分エステル（モノエステル、ジエステル、トリエステルのいずれでもよい）、（2）多価カルボン酸と高級アルコールの部分エステルを、多価アルコールに1~3個結合させたエス

テル化合物等が挙げられる。

部分エステルの原料に用いられる多価アルコールとしては、好ましくは少なくとも3つの水酸基を有する炭素数5又は6の糖類（水素添加されていても、水素添加されていなくてもよい）、グリコールやポリヒドロキシ化合物等が用いられる。また、原料脂肪酸としては、好ましくは炭素数10～20の飽和又は不飽和脂肪酸であり、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸が用いられる。

多価アルコールの脂肪酸部分エステルの中では、ソルビタン脂肪酸エステルが好ましく、具体的には、ソルビタンモノラウリン酸エステル、ソルビタンモノパルミチン酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ソルビタントリステアリン酸エステル、ソルビタンモノオレイン酸エステル、ソルビタントリオレイン酸エステル等が挙げられる。

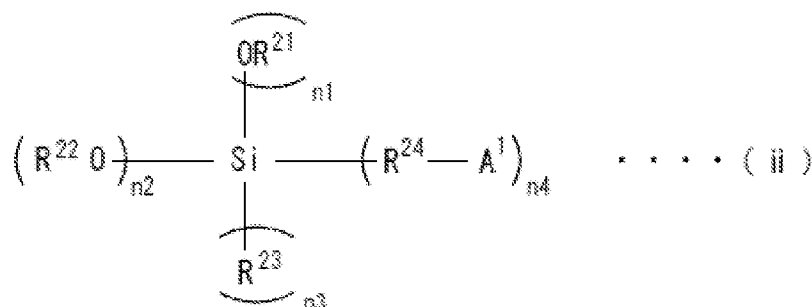
[0039] 上記アミノアルコキシシラン化合物としては、特に限定されないが、下記一般式(i)で表されるアミノアルコキシシラン化合物が好ましい。



一般式(i)中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも1つはアミノ基で置換されており、 a は0～2の整数であり、 OR^{12} が複数ある場合、各 OR^{12} は互いに同一でも異なってもよく、また、分子中には活性プロトンは含まれない。

[0040] 上記アミノアルコキシシラン化合物としては、下記一般式(ii)で表されるアミノアルコキシシラン化合物も好ましい。

[化1]



一般式 (i i) 中、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$ (但し、 n_2 は 1 ~ 4 の整数であり、 n_1 、 n_3 及び n_4 は 0 ~ 3 の整数である) である。

A^1 は、飽和環状 3 級アミン化合物残基、不飽和環状 3 級アミン化合物残基、ケチミン残基、ニトリル基、(チオ)イソシアナート基、イソシアヌル酸トリヒドロカルビルエステル基、ニトリル基、ピリジン基、(チオ)ケトン基、アミド基、並びに加水分解性基を有する第一若しくは第二アミノ基の中から選択される少なくとも 1 種の官能基である。 n_4 が 2 以上の場合には、 A^1 は、同一でも異なってもよく、 A^1 は、 S_i と結合して環状構造を形成する二価の基であってもよい。

R^{21} は、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基であり、 n_1 が 2 以上の場合には同一でも異なってもよい。

R^{22} は、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基であり、いずれも窒素原子及び/又はケイ素原子を含有していてもよい。 n_2 が 2 以上の場合には、 R^{22} は、互いに同一若しくは異なってもよいし、或いは、一緒になって環を形成してもよい。

R^{23} は、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基又はハロゲン原子であり、 n_3 が 2 以上の場合には同一でも異なってもよい。

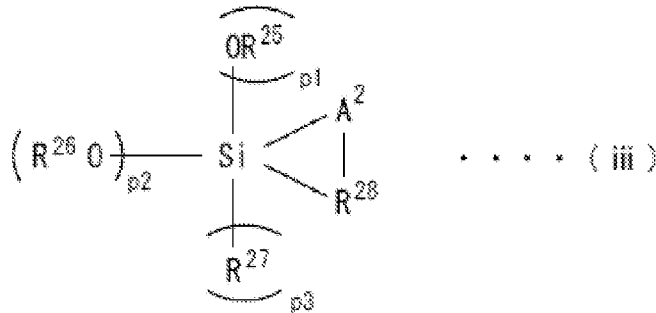
R^{24} は、炭素数 1 ~ 20 の二価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の二価の芳香族炭化水素基であり、 n_4 が 2 以上の場合には同一でも異なってもよい。

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

[0041] 上記一般式 (i i) で表されるアミノアルコキシシラン化合物は、下記一般式 (i i i) で表されるアミノアルコキシシラン化合物であることが好ま

しい。

[化2]



一般式 (iii) 中、 $p_1 + p_2 + p_3 = 2$ (但し、 p_2 は 1 ~ 2 の整数であり、 p_1 および p_3 は 0 ~ 1 の整数である) である。

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

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

R^{26} は、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基又は含窒素有機基であり、いずれも窒素原子及び/又はケイ素原子を含有していてもよい。 p_2 が 2 の場合には、 R^{26} は、互いに同一でも異なってもよいし、或いは、一緒になって環を形成していてもよい。

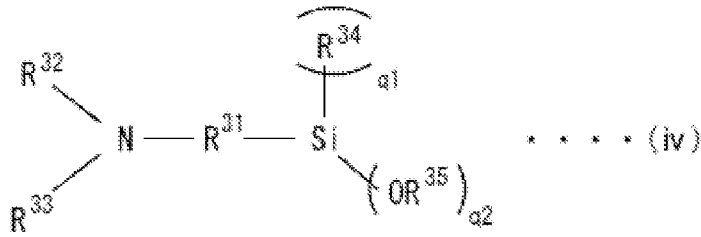
R^{27} は、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基又はハロゲン原子である。

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

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

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

[化3]



一般式 (iv) 中、 $q_1 + q_2 = 3$ (但し、 q_1 は 0~2 の整数であり、 q_2 は 1~3 の整数である) である。

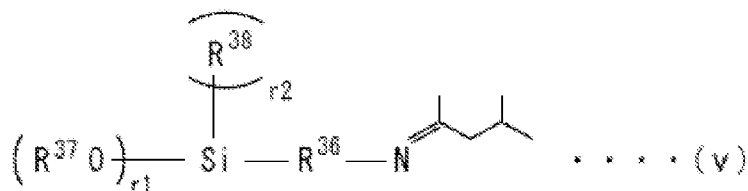
R^{31} は、炭素数 1~20 の二価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6~18 の二価の芳香族炭化水素基である。

R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立して、加水分解性基、炭素数 1~20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6~18 の一価の芳香族炭化水素基である。

R^{34} は、炭素数 1~20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6~18 の一価の芳香族炭化水素基であり、 q_1 が 2 の場合には同一でも異なってもよい。

R^{35} は、炭素数 1~20 の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6~18 の一価の芳香族炭化水素基であり、 q_2 が 2 以上の場合には同一でも異なってもよい。

[0043] [化4]



一般式 (v) 中、 $r_1 + r_2 = 3$ (但し、 r_1 は 1~3 の整数であり、 r_2 は 0~2 の整数である) である。

R^{36} は、炭素数 1~20 の二価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数 6~18 の二価の芳香族炭化水素基である。

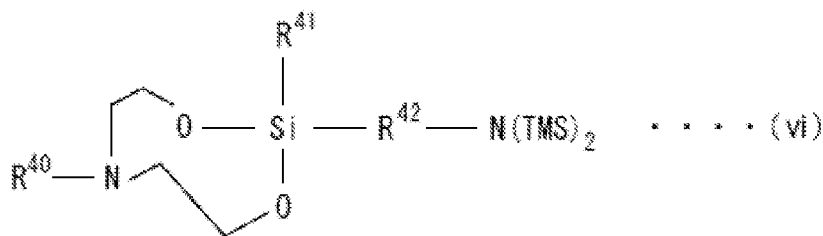
R³⁷は、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノメチル基、ジエチルアミノエチル基、メチルシリル（メチル）アミノメチル基、メチルシリル（メチル）アミノエチル基、メチルシリル（エチル）アミノメチル基、メチルシリル（エチル）アミノエチル基、ジメチルシリルアミノメチル基、ジメチルシリルアミノエチル基、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、r1が2以上の場合には同一でも異なってもよい。

R³⁸は、炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、r2が2の場合には同一でも異なってもよい。

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

[0044] 上記一般式(i i)で表されるアミノアルコキシシラン化合物は、下記一般式(v i)又は下記一般式(v i i)で表されるアミノアルコキシシラン化合物であることも好ましい。

[化5]

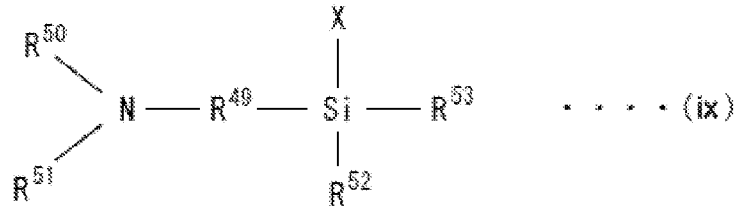


一般式(v i)中、R⁴⁰は、トリメチルシリル基、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基である。

R⁴¹は、炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1～20の一価の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基である。

複数の R^{47} 又は R^{48} は、同一でも異なってもよい。

[0047] [化8]



一般式 (ix) 中、Xは、ハロゲン原子である。

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

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

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

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

[0048] 上記一般式 (ii) で表されるアミノアルコキシシラン化合物は、下記一般式 (x)、下記一般式 (xi)、下記一般式 (xii) 又は下記一般式 (xiii) で表されるアミノアルコキシシラン化合物であることも好ましい。

一般式 (x) ~ (x i i) 中、記号 U、V は、それぞれ 0 ~ 2 且つ $U + V = 2$ を満たす整数である。

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

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

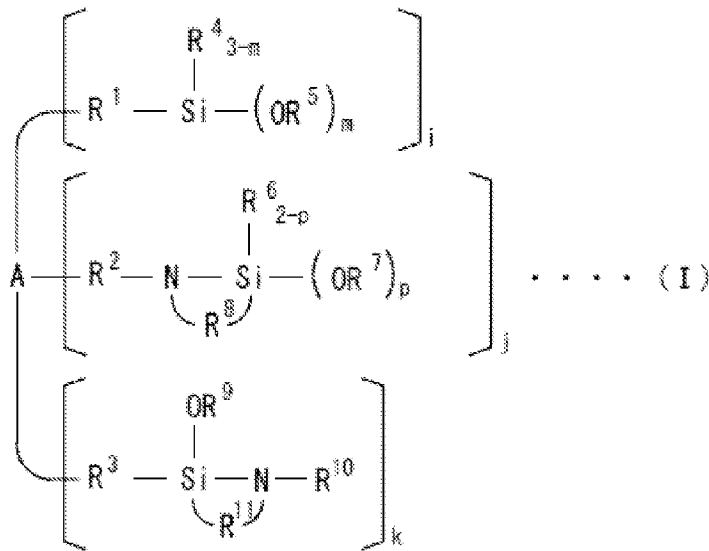
[0049] 一般式 (x)、一般式 (x i)、一般式 (x i i) を満たす化合物の中でも、特に、N1, N1, N7, N7-テトラメチル-4-((トリメトキシシリル)メチル)ヘプタン-1, 7-ジアミン、2-((ヘキシルジメトキシシリル)メチル)-N1, N1, N3, N3-2-ペンタメチルプロパン-1, 3-ジアミン、N1-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-N3, N3-ジメチル-N1-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)プロパン-1, 3-ジアミン、4-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-N1, N1, N7, N7-テトラメチル-4-((トリメトキシシリル)メチル)ヘプタン-1, 7-ジアミンが好ましい。

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

[0050] ---第2の好適態様の変性スチレン-ブタジエンゴム---

前記スチレン-ブタジエンゴム (SBR) は、下記一般式 (I) で表されるカップリング剤によって変性されていることも好ましい。この場合、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低燃費性能と耐摩耗性能を更に向上させることができる。

[化13]



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

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

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

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

。

m は、1～3 の整数を示し、 p は、1 又は 2 を示す。

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

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

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

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

($-NH_2$)、スルフヒドリル基 ($-SH$) 等の活性水素を有する官能基、を有しない有機基が挙げられる。

[0051] 上記一般式 (1) で表されるカップリング剤によって変性されたスチレンーブタジエンゴムは、重量平均分子量 (M_w) が $20 \times 10^4 \sim 300 \times 10^4$ であって、該変性スチレンーブタジエンゴムの総量に対して、分子量が $200 \times 10^4 \sim 500 \times 10^4$ である変性スチレンーブタジエンゴムを、0.25~30質量%含み、収縮因子 (g') が0.64未満であることが好ましい。

[0052] 一般に、分岐を有する重合体は、同一の絶対分子量である直鎖状の重合体と比較した場合に、分子の大きさが小さくなる傾向にあり、前記収縮因子 (g') は、想定上同一の絶対分子量である直鎖状重合体に対する、分子の占める大きさの比率の指標である。即ち、重合体の分岐度が大きくなれば、収縮因子 (g') は小さくなる傾向にある。本実施形態では、分子の大きさの指標として固有粘度を用い、直鎖状の重合体は、固有粘度 $[\eta] = -3.883 M^{0.771}$ の関係式に従うものとして用いる。変性スチレンーブタジエンゴムの各絶対分子量のときの収縮因子 (g') を算出し、絶対分子量が $100 \times 10^4 \sim 200 \times 10^4$ のときの収縮因子 (g') の平均値を、その変性スチレンーブタジエンゴムの収縮因子 (g') とする。ここで、「分岐」とは、1つの重合体に対して、他の重合体が直接又は間接的に結合することにより形成されるものである。また、「分岐度」は、1の分岐に対して、直接又は間接的に互いに結合している重合体の数である。例えば、後述するカップリング残基を介して間接的に、後述の5つのスチレンーブタジエン共重合体鎖が互いに結合している場合には、分岐度は5である。なお、カップリング残基とは、スチレンーブタジエン共重合体鎖に結合される、変性スチレンーブタジエンゴムの構成単位であり、例えば、後述するスチレンーブタジエン共重合体とカップリング剤とを反応させることによって生じる、カップリング剤由来の構造単位である。また、スチレンーブタジエン共重合体鎖は、変性スチレンーブタジエンゴムの構成単位であり、例えば、後述するスチレン

ーブタジエン共重合体とカップリング剤とを反応させることによって生じる、スチレンーブタジエン共重合体由来の構造単位である。

前記収縮因子 (g') は、好ましくは0.64未満であり、より好ましくは0.63以下であり、より好ましくは0.60以下であり、より一層好ましくは0.59以下であり、特に好ましくは0.57以下である。また、収縮因子 (g') の下限は、特に限定されず、検出限界値以下であってもよいが、好ましくは0.30以上であり、より好ましくは0.33以上であり、より一層好ましくは0.35以上であり、特に好ましくは0.45以上である。収縮因子 (g') がこの範囲である変性スチレンーブタジエンゴムを使用することで、ゴム組成物の加工性が向上する。

収縮因子 (g') は分岐度に依存する傾向にあるため、例えば、分岐度を指標として収縮因子 (g') を制御することができる。具体的には、分岐度が6である変性スチレンーブタジエンゴムとした場合には、その収縮因子 (g') は0.59以上0.63以下となる傾向にあり、分岐度が8である変性スチレンーブタジエンゴムとした場合には、その収縮因子 (g') は0.45以上0.59以下となる傾向にある。

[0053] 上記一般式(1)で表されるカップリング剤によって変性されたスチレンーブタジエンゴムは、分岐を有し、分岐度が5以上であることが好ましい。また、変性スチレンーブタジエンゴムは、1以上のカップリング残基と、該カップリング残基に対して結合するスチレンーブタジエン共重合体鎖とを有し、更に、上記分岐が、1の当該カップリング残基に対して5以上の当該スチレンーブタジエン共重合体鎖が結合している分岐を含むことがより好ましい。分岐度が5以上であること、及び、分岐が、1のカップリング残基に対して5以上のスチレンーブタジエン共重合体鎖が結合している分岐を含むよう、変性スチレンーブタジエンゴムの構造を特定することにより、より確実に収縮因子 (g') を0.64未満にすることができる。なお、1のカップリング残基に対して結合しているスチレンーブタジエン共重合体鎖の数は、収縮因子 (g') の値から確認することができる。

また、前記変性スチレンーブタジエンゴムは、分岐を有し、分岐度が6以上であることがより好ましい。また、変性スチレンーブタジエンゴムは、1以上のカップリング残基と、該カップリング残基に対して結合するスチレンーブタジエン共重合体鎖とを有し、更に、上記分岐が、1の当該カップリング残基に対して6以上の当該スチレンーブタジエン共重合体鎖が結合している分岐を含むことが、更に好ましい。分岐度が6以上であること、及び、分岐が、1のカップリング残基に対して6以上のスチレンーブタジエン共重合体鎖が結合している分岐を含むよう、変性スチレンーブタジエンゴムの構造を特定することにより、収縮因子 (g') を0.63以下にすることができる。

更に、前記変性スチレンーブタジエンゴムは、分岐を有し、分岐度が7以上であることが更に好ましく、分岐度が8以上であることがより一層好ましい。分岐度の上限は、特に限定されないが、18以下であることが好ましい。また、変性スチレンーブタジエンゴムは、1以上のカップリング残基と、該カップリング残基に対して結合するスチレンーブタジエン共重合体鎖とを有し、更に、上記分岐が、1の当該カップリング残基に対して7以上の当該スチレンーブタジエン共重合体鎖が結合している分岐を含むことが、より一層好ましく、1の当該カップリング残基に対して8以上の当該スチレンーブタジエン共重合体鎖が結合している分岐を含むことが特に好ましい。分岐度が8以上であること、及び、分岐が、1のカップリング残基に対して8以上のスチレンーブタジエン共重合体鎖が結合している分岐を含むよう、変性スチレンーブタジエンゴムの構造を特定することにより、収縮因子 (g') を0.59以下にすることができる。

[0054] 前記スチレンーブタジエン共重合体鎖は、少なくともその1つの末端が、それぞれカップリング残基が有するケイ素原子と結合していることが好ましい。この場合、複数のスチレンーブタジエン共重合体鎖の末端が、1のケイ素原子と結合していてもよい。また、スチレンーブタジエン共重合体鎖の末端と炭素数1~20のアルコキシ基又は水酸基とが、一つのケイ素原子に結

合し、その結果として、その1つのケイ素原子が炭素数1~20のアルコキシシリル基又はシラノール基を構成していてもよい。

[0055] 前記変性スチレンーブタジエンゴムは、伸展油を加えた油展ゴムとすることができる。該変性スチレンーブタジエンゴムは、非油展であっても、油展であってもよいが、耐摩耗性能の観点から、100℃で測定されるムーニー粘度が、20以上100以下であることが好ましく、30以上80以下であることがより好ましい。

[0056] 前記変性スチレンーブタジエンゴムの重量平均分子量(Mw)は、好ましくは 20×10^4 以上 300×10^4 以下であり、より好ましくは 50×10^4 以上であり、より一層好ましくは 64×10^4 以上であり、特に好ましくは 80×10^4 以上である。また、上記重量平均分子量は、好ましくは 250×10^4 以下であり、より好ましくは 180×10^4 以下であり、より一層好ましくは 150×10^4 以下である。重量平均分子量が 20×10^4 以上であると、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低ロス性と耐摩耗性能とを十分に向上させることができる。また、重量平均分子量が 300×10^4 以下であると、ゴム組成物の加工性が向上する。

[0057] 前記変性スチレンーブタジエンゴムは、該変性スチレンーブタジエンゴムの総量(100質量%)に対して、分子量が 200×10^4 以上 500×10^4 以下である変性スチレンーブタジエンゴム(以下、「特定の高分子量成分」ともいう。)を、0.25質量%以上30質量%以下含むことが好ましい。該特定の高分子量成分の含有量が0.25質量%以上30質量%以下の場合、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低ロス性と耐摩耗性能とを十分に向上させることができる。前記変性スチレンーブタジエンゴムは、前記特定の高分子量成分を、好ましくは1.0質量%以上含み、より好ましくは1.4質量%以上含み、より好ましくは1.75質量%以上含み、より一層好ましくは2.0質量%以上含み、特に好ましくは2.15質量%以上含み、極めて好ましくは2.5質量%以上含む。また、変性スチレンーブタジエンゴムは、前記特定の高分子量成分を、好ましくは28質量%以下含み、より

好ましくは25質量%以下含み、より一層好ましくは20質量%以下含み、特に好ましくは18質量%以下含む。

なお、本明細書において、ゴム成分の「分子量」とは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によって得られる、標準ポリスチレン換算分子量である。特定の高分子量成分の含有量がこのような範囲にある変性スチレンーブタジエンゴムを得るためには、後述する重合工程と反応工程における反応条件を制御することが好ましい。例えば、重合工程においては、後述する有機モノリチウム化合物の重合開始剤としての使用量を調整すればよい。また、重合工程において、連続式、及び回分式のいずれの重合様式においても、滞留時間分布を有する方法を用いる、即ち、成長反応の時間分布を広げるとよい。

[0058] 前記変性スチレンーブタジエンゴムにおいては、数平均分子量（ M_n ）に対する重量平均分子量（ M_w ）の比で表される分子量分布（ M_w/M_n ）は、1.6以上3.0以下が好ましい。変性スチレンーブタジエンゴムの分子量分布がこの範囲であると、ゴム組成物の加工性が良好となる。

[0059] 前記変性スチレンーブタジエンゴムの製造方法は、特に限定されるものではないが、有機モノリチウム化合物を重合開始剤として用い、ブタジエンとスチレンを共重合して、スチレンーブタジエン共重合体を得る重合工程と、該スチレンーブタジエン共重合体の活性末端に対して、5官能以上の反応性化合物（以下、「カップリング剤」ともいう。）を反応させる反応工程と、を有することが好ましい。

[0060] 前記重合工程は、リビングアニオン重合反応による成長反応による重合が好ましく、これにより、活性末端を有するスチレンーブタジエン共重合体を得ることができ、高変性率の変性スチレンーブタジエンゴムを得ることができる。

前記スチレンーブタジエン共重合体は、1,3-ブタジエンとスチレンを共重合して得られる。

[0061] 前記有機モノリチウム化合物の重合開始剤としての使用量は、目標とする

スチレンーブタジエン共重合体又は変性スチレンーブタジエンゴムの分子量によって決めることが好ましい。重合開始剤の使用量に対する、1, 3-ブタジエン、スチレン等の単量体の使用量が重合度に関係し、即ち、数平均分子量及び／又は重量平均分子量に関係する。従って、分子量を増大させるためには、重合開始剤を減らす方向に調整するとよく、分子量を低下させるためには、重合開始剤を増やす方向に調整するとよい。

前記有機モノリチウム化合物は、工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、好ましくは、アルキルリチウム化合物である。この場合、重合開始末端にアルキル基を有する、スチレンーブタジエン共重合体を得られる。アルキルリチウム化合物としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、及びスチルベンリチウムが挙げられる。アルキルリチウム化合物としては、工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、*n*-ブチルリチウム、及び*sec*-ブチルリチウムが好ましい。これらの有機モノリチウム化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0062] 前記重合工程において、重合反応様式としては、例えば、回分式、連続式の重合反応様式が挙げられる。連続式においては、1個又は2個以上の連結された反応器を用いることができる。連続式の反応器は、例えば、攪拌機付きの槽型、管型のものが用いられる。連続式においては、好ましくは、連続的に単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤が反応器にフィードされ、該反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、連続的に重合体溶液が排出される。回分式の反応器は、例えば、攪拌機付の槽型のものが用いられる。回分式においては、好ましくは、単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤がフィードされ、必要により単量体が重合中に連続的又は断続的に追加され、該反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、重合終了後に重合体溶液が排出される。本実施形態において、高い割合で活性末端を有するスチレンーブタジエン共重合体を得るには、重合体を連続的に排出し、短時間で次の反応に供す

ることが可能な、連続式が好ましい。

[0063] 前記重合工程は、不活性溶媒中で重合することが好ましい。溶媒としては、例えば、飽和炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素系溶媒が挙げられる。具体的な炭化水素系溶媒としては、以下のものに限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びそれらの混合物からなる炭化水素が挙げられる。重合反応に供する前に、不純物であるアレン類、及びアセチレン類を有機金属化合物で処理することで、高濃度の活性末端を有するスチレン-ブタジエン共重合体を得られる傾向にあり、高い変性率の変性スチレン-ブタジエンゴムを得られる傾向にあるため好ましい。

[0064] 前記重合工程においては、極性化合物を添加してもよい。極性化合物を添加することで、スチレンを1，3-ブタジエンとランダムに共重合させることができ、また、極性化合物は、1，3-ブタジエン部のマイクロ構造を制御するためのビニル化剤としても用いることができる傾向にある。

前記極性化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、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、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、2，2-ビス（2-オキソラニル）プロパン等のエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジン等の第3級アミン化合物；カリウム-tert-アミラート、カリウム-tert-ブチラート、ナトリウム-tert-ブチラート、ナトリウムアミラート等のアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物等を用いることができる。これらの極性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0065] 前記重合工程において、重合温度は、生産性の観点から、0℃以上である

ことが好ましく、120℃以下であることが更に好ましく、50℃以上100℃以下であることが特に好ましい。このような範囲にあることで、重合終了後の活性末端に対するカップリング剤の反応量を十分に確保することができる傾向にある。

[0066] 前記スチレンーブタジエン共重合体又は変性スチレンーブタジエンゴム中の結合ブタジエン量は、特に限定されないが、40質量%以上100質量%以下であることが好ましく、55質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。

なお、結合ブタジエン量は、結合スチレン量をフェニル基の紫外吸光によって測定でき、ここから結合ブタジエン量を求めることができる。

[0067] 前記スチレンーブタジエン共重合体又は変性スチレンーブタジエンゴムにおいて、ブタジエン結合単位中のビニル結合量は、特に限定されないが、10モル%以上75モル%以下であることが好ましく、20モル%以上65モル%以下であることがより好ましい。ビニル結合量が上記範囲であると、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低ロス性と耐摩耗性能とを更に向上させることができる。

なお、変性スチレンーブタジエンゴムについては、ハンプトンの方法 [R. Hampton, Analytical Chemistry, 21, 923 (1949)] により、ブタジエン結合単位中のビニル結合量(1,2-結合量)を求めることができる。

[0068] 上記一般式(1)で表されるカップリング剤が有するアルコキシシリル基は、例えば、スチレンーブタジエン共重合体が有する活性末端と反応して、アルコキシリチウムが解離し、スチレンーブタジエン共重合体鎖の末端とカップリング残基のケイ素との結合を形成する傾向にある。カップリング剤1分子が有するSiORの総数から、反応により減じたSiOR数を差し引いた値が、カップリング残基が有するアルコキシシリル基の数となる。また、カップリング剤が有するアザシラサイクル基は、>N-Li結合及びスチレンーブタジエン共重合体末端とカップリング残基のケイ素との結合を形成す

る。なお、 $>N-Li$ 結合は、仕上げ時の水等により容易に $>NH$ 及び $Li-OH$ となる傾向にある。また、カップリング剤において、未反応で残存したアルコキシシリル基は、仕上げ時の水等により容易にシラノール ($Si-OH$ 基) となり得る傾向にある。

[0069] 前記反応工程における反応温度は、好ましくはスチレンーブタジエン共重合体の重合温度と同様の温度であり、好ましくは $0^{\circ}C$ 以上 $120^{\circ}C$ 以下であり、より好ましくは $50^{\circ}C$ 以上 $100^{\circ}C$ 以下である。また、重合工程後からカップリング剤が添加されるまでの温度変化は、好ましくは $10^{\circ}C$ 以下であり、より好ましくは $5^{\circ}C$ 以下である。

前記反応工程における反応時間は、好ましくは 10 秒以上であり、より好ましくは 30 秒以上である。重合工程の終了時から反応工程の開始時までの時間は、カップリング率の観点から、より短い方が好ましいが、より好ましくは 5 分以内である。

反応工程における混合は、機械的な攪拌、スタティックミキサーによる攪拌等のいずれでもよい。重合工程が連続式である場合は、反応工程も連続式であることが好ましい。反応工程における反応器は、例えば、攪拌機付きの槽型、管型のものが用いられる。カップリング剤は、不活性溶媒により希釈して反応器に連続的に供給してもよい。重合工程が回分式の場合は、重合反応器にカップリング剤を投入する方法でも、別の反応器に移送して反応工程を行ってもよい。

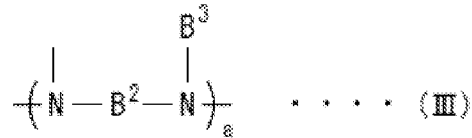
[0070] 前記一般式 (I) において、Aは、好ましくは下記一般式 (II) ~ (V) のいずれかで表される。Aが一般式 (II) ~ (V) のいずれかで表されるものであることにより、より優れた性能を有する変性スチレンーブタジエンゴムを得ることができる。

[0071] [化14]



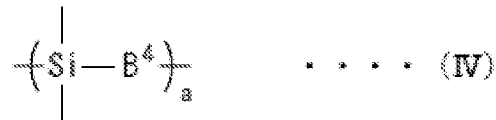
前記一般式 (I I) 中、 B^1 は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を示し、 a は、1 ~ 1 0 の整数を示す。複数存在する場合の B^1 は、各々独立している。

[0072] [化15]



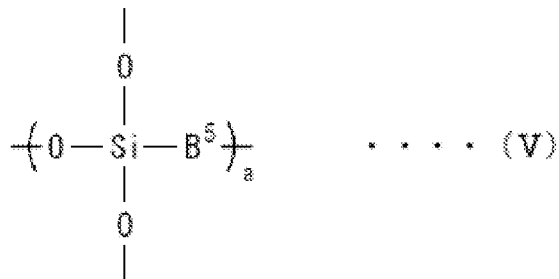
前記一般式 (I I I) 中、 B^2 は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を示し、 B^3 は、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基を示し、 a は、1 ~ 1 0 の整数を示す。それぞれ複数存在する場合の B^2 及び B^3 は、各々独立している。

[0073] [化16]



前記一般式 (I V) 中、 B^4 は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を示し、 a は、1 ~ 1 0 の整数を示す。複数存在する場合の B^4 は、各々独立している。

[0074] [化17]



前記一般式 (V) 中、 B^5 は、単結合又は炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基を示し、 a は、1 ~ 1 0 の整数を示す。複数存在する場合の B^5 は、各々独立している。

[0075] 前記一般式 (I I) ~ (V) 中の B^1 、 B^2 、 B^4 、 B^5 に関して、炭素数 1

～20の炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキレン基等が挙げられる。

[0076] 好ましくは、前記一般式(1)において、Aは、前記一般式(11)又は(111)で表され、kは、0を示す。

より好ましくは、前記一般式(1)において、Aは、前記一般式(11)又は(111)で表され、kは、0を示し、前記一般式(11)又は(111)において、aは、2～10の整数を示す。

より一層好ましくは、前記一般式(1)において、Aは、前記一般式(11)で表され、kは、0を示し、前記一般式(11)において、aは、2～10の整数を示す。

かかるカップリング剤としては、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]アミン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)-[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-1,3-プロパンジアミン、テトラキス[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-1,3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)-メチル-1,3-プロパンジアミン、ビス[3-(2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル]-[3-トリメトキシシリルプロピル]-メチル-1,3-プロパンジアミン等が挙げられ、これらの中でも、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンが特に好ましい。

[0077] 前記カップリング剤としての一般式(1)で表される化合物の添加量は、

スチレンーブタジエン共重合体のモル数対カップリング剤のモル数が、所望の化学量論的比率で反応させるよう調整することができ、そのことにより所望の分岐度が達成される傾向にある。具体的な重合開始剤のモル数は、カップリング剤のモル数に対して、好ましくは5.0倍モル以上、より好ましくは6.0倍モル以上であることが好ましい。この場合、一般式(1)において、カップリング剤の官能基数 $((m-1) \times i + p \times j + k)$ は、5~10の整数であることが好ましく、6~10の整数であることがより好ましい。

[0078] 前記特定の高分子成分を有する変性スチレンーブタジエンゴムを得るためには、スチレンーブタジエン共重合体の分子量分布(M_w/M_n)を、好ましくは1.5以上2.5以下、より好ましくは1.8以上2.2以下とする。また、得られる変性スチレンーブタジエンゴムは、GPCによる分子量曲線が一山のピークが検出されるものであることが好ましい。

前記変性スチレンーブタジエンゴムのGPCによるピーク分子量を M_{p1} 、スチレンーブタジエン共重合体のピーク分子量を M_{p2} とした場合、以下の式が成り立つことが好ましい。

$$(M_{p1}/M_{p2}) < 1.8 \times 10^{-12} \times (M_{p2} - 120 \times 10^4)^2 + 2$$

M_{p2} は、 20×10^4 以上 80×10^4 以下、 M_{p1} は 30×10^4 以上 150×10^4 以下がより好ましい。

なお、 M_{p1} 及び M_{p2} は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により算出する。

[0079] 前記変性スチレンーブタジエンゴムの変性率は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、より一層好ましくは70質量%以上である。変性率が30質量%以上であることで、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低ロス性と耐摩耗性能とを更に向上させることができる。

[0080] 前記反応工程の後、共重合体溶液に、必要に応じて、失活剤、中和剤等を添加してもよい。失活剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、

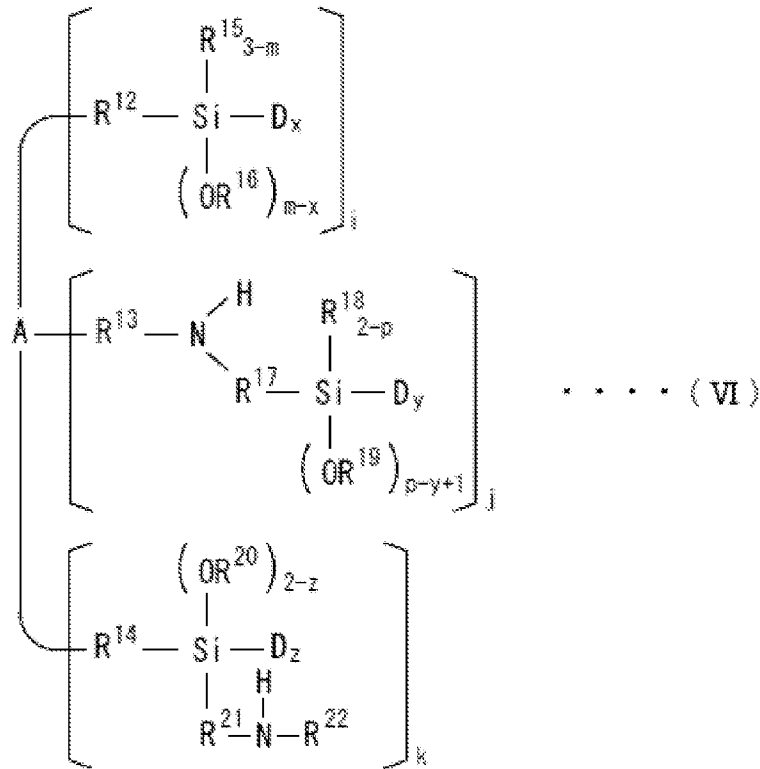
水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール等が挙げられる。中和剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、バーサチック酸（炭素数9～11個で、10個を中心とする、分岐の多いカルボン酸混合物）等のカルボン酸；無機酸の水溶液、炭酸ガス等が挙げられる。

また、前記変性スチレンーブタジエンゴムは、重合後のゲル生成を防止する観点、及び加工時の安定性を向上させる観点から、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン（BHT）、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピネート、2-メチル-4,6-ビス[(オクチルチオ)メチル]フェノール等の酸化防止剤を添加することが好ましい。

[0081] 前記変性スチレンーブタジエンゴムを、重合体溶液から取得する方法としては、公知の方法を用いることができる。その方法として、例えば、スチームストリッピング等で溶媒を分離した後、重合体を濾別し、更にそれを脱水及び乾燥して重合体を取得する方法、フラッシングタンクで濃縮し、更にベント押し機等で脱揮する方法、ドラムドライヤー等で直接脱揮する方法が挙げられる。

[0082] 上記一般式(Ⅰ)で表されるカップリング剤と、スチレンーブタジエン共重合体とを反応させてなる変性スチレンーブタジエンゴムは、例えば、下記一般式(ⅤⅠ)で表される。

[化18]



[0083] 一般式 (V I) 中、Dは、スチレンーブタジエン共重合体鎖を示し、該スチレンーブタジエン共重合体鎖の重量平均分子量は、 $10 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ であることが好ましい。該スチレンーブタジエン共重合体鎖は、変性スチレンーブタジエンゴムの構成単位であり、例えば、スチレンーブタジエン共重合体とカップリング剤とを反応させることによって生じる、スチレンーブタジエン共重合体由来の構造単位である。

R¹²、R¹³及びR¹⁴は、各々独立に、単結合又は炭素数1～20のアルキレン基を示す。

R¹⁵及びR¹⁸は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基を示す。

R¹⁶、R¹⁹、及びR²⁰は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を示す。

R¹⁷及びR²¹は、各々独立に、炭素数1～20のアルキレン基を示す。

R²²は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を示す。

m及びxは、1～3の整数を示し、 $x \leq m$ であり、pは、1又は2を示し

、 y は1～3の整数を示し、 $y \leq (p+1)$ であり、 z は、1又は2の整数を示す。

それぞれ複数存在する場合の D 、 $R^{12} \sim R^{22}$ 、 m 、 p 、 x 、 y 、及び z は、各々独立しており、同じであっても異なってもよい。

また、 i は、0～6の整数を示し、 j は0～6の整数を示し、 k は0～6の整数を示し、 $(i+j+k)$ は3～10の整数であり、 $((x \times i) + (y \times j) + (z \times k))$ は、5～30の整数である。

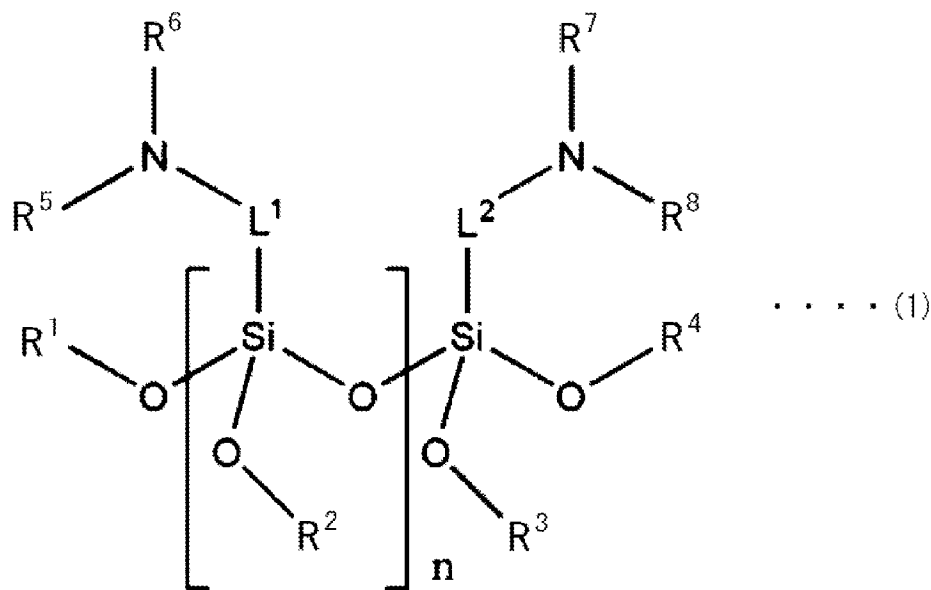
A は、炭素数1～20の炭化水素基、又は、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子、及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子を有し、かつ、活性水素を有しない有機基を示す。 A が示す炭化水素基は、飽和、不飽和、脂肪族、及び芳香族の炭化水素基を包含する。上記活性水素を有しない有機基としては、例えば、水酸基(—OH)、第2級アミノ基(>NH)、第1級アミノ基(—NH₂)、スルフヒドリル基(—SH)等の活性水素を有する官能基、を有しない有機基が挙げられる。

[0084] 上記一般式(VI)において、 A は、上記一般式(II)～(V)のいずれかで表されることが好ましい。 A が一般式(II)～(V)のいずれかで表されるものであることにより、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低ロス性と耐摩耗性能とを更に向上させることができる。

[0085] ———第3の好適態様の変性スチレンーブタジエンゴム———

前記スチレンーブタジエンゴム(SBR)は、少なくとも一方の末端が以下の一般式(1)で表される化合物(アルコキシシラン)を含む変性剤で変性されていることも好ましい。

[化19]



[0086] 前記ゴム成分として、充填剤親和性作用基であるオリゴシロキサン及び3級アミノ基を含む上記一般式(1)で表される化合物を含む変性剤で変性したスチレン-ブタジエンゴムを用いることによって、シリカ等の充填剤の分散性を高めることができる。その結果、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、充填剤の分散性が改善されることから、低ロス性が大きく改善され、該タイヤ用ゴム組成物を適用したタイヤの転がり抵抗を低減でき、低燃費性能を向上させることができる。

[0087] 上記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、炭素数1~20のアルキル基であり； L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、炭素数1~20のアルキレン基であり； n は、2~4の整数である。

[0088] 具体的には、式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して置換又は非置換の炭素数1~20のアルキル基であってもよく、前記 $R^1 \sim R^4$ が置換される場合、それぞれ独立して炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数4~10のシクロアルコキシ基、炭素数6~12のアリール基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~12のアルカノイルオキシ基(R_a-COO- 、ここで、 R_a は炭素数1~9のアルキル基である)、炭素数7~13のアラ

ルキルオキシ基、炭素数7～13のアリーラルキル基、及び、炭素数7～13のアルキルアリール基からなる群から選択される1つ以上の置換基で置換され得る。

より具体的には、前記 $R^1 \sim R^4$ は、置換又は非置換の炭素数1～10のアルキル基であってもよく、さらに具体的には、前記 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して置換又は非置換の、炭素数1～6のアルキル基であってもよい。

[0089] また、式(1)において、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して置換又は非置換の炭素数1～20のアルキル基であり、具体的には、置換又は非置換の炭素数1～10のアルキル基、さらに具体的には、置換又は非置換の炭素数1～6のアルキル基であってもよく、置換される場合、先に $R^1 \sim R^4$ で説明したような置換基で置換され得る。

なお、前記 $R^5 \sim R^8$ がアルキル基ではなく、加水分解可能な置換基の場合、 $N-R^5R^6$ 及び $N-R^7R^8$ の結合が水分存在下で $N-H$ に加水分解され、重合体の加工性に悪影響を及ぼし得る。

[0090] より具体的には、前記式(1)で表される化合物において、 $R^1 \sim R^4$ は、メチル基又はエチル基であり、 $R^5 \sim R^8$ は、炭素数1～10のアルキル基とすることができる。

[0091] 前記式(1)で表される化合物中のアミノ基、即ち、 $N-R^5R^6$ 及び $N-R^7R^8$ は、3級アミノ基であることが好ましい。前記3級アミノ基は、式(1)で表される化合物が変性剤として用いられた際、更に優れた加工性を有するようにする。

なお、前記 $R^5 \sim R^8$ にアミノ基を保護するための保護基が結合するか、又は、水素が結合する場合には、前記式(1)で表される化合物による効果の具現が難しい可能性がある。水素が結合する場合、変性過程で陰イオンが水素と反応して反応性を失うようになって変性反応自体が不可能となり、保護基が結合する場合、変性反応が行われるが、重合体末端に結合した状態で後加工時に加水分解によって脱保護されて1級又は2級アミノ基になり、脱保護された1級又は2級アミノ基は、その後の配合時に配合物の高粘度化を引

き起こし、加工性低下の原因になるおそれがある。

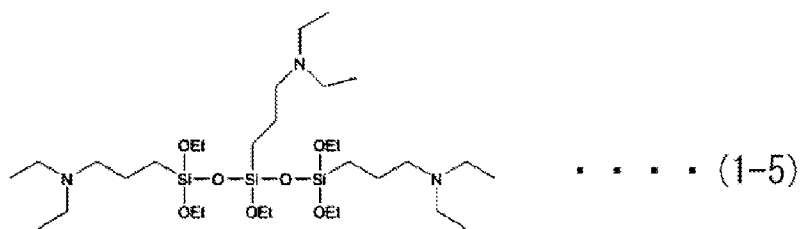
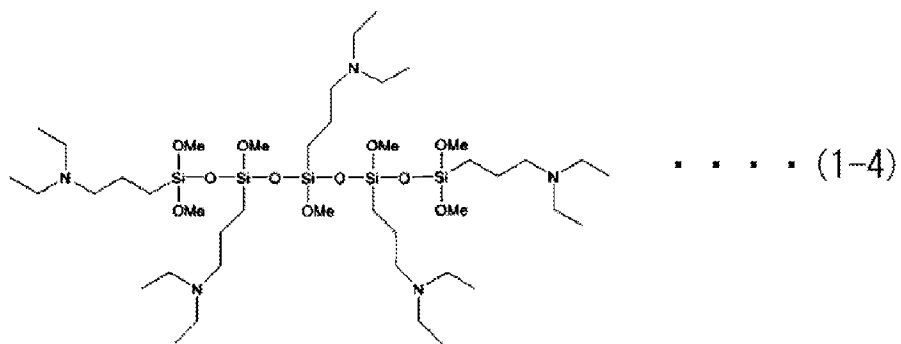
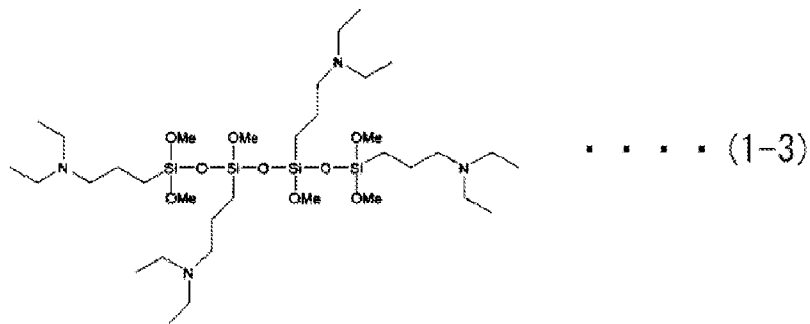
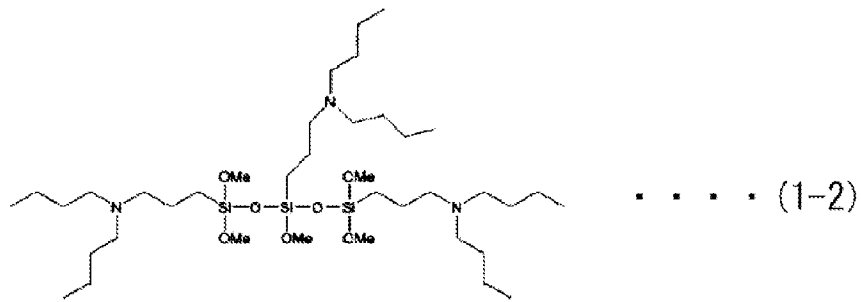
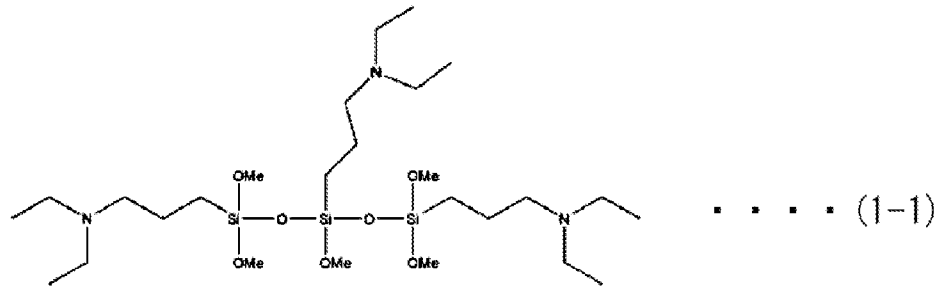
[0092] また、前記式(1)で表される化合物中の L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して置換又は非置換の炭素数1~20のアルキレン基である。

より具体的には、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して炭素数1~10のアルキレン基、更に具体的には、メチレン基、エチレン基又はプロピレン基のような炭素数1~6のアルキレン基とすることができる。

[0093] 前記式(1)で表される化合物中の L^1 及び L^2 については、分子内の S_i 原子とN原子との間の距離が近い程、より優れた効果を奏する。但し、 S_i がNと直接結合する場合、後の処理工程中に S_i とNとの間の結合が切れるおそれがあり、この際に発生した2級アミノ基は、後処理中に水により流失する可能性が高く、製造される変性スチレンーブタジエンゴムでは、シリカ等の充填剤との結合を促進するアミノ基による充填剤との結合が難しく、その結果、充填剤の分散性の向上効果が低下することがある。このように S_i とNとの間の結合の長さによる改善効果を考慮すると、前記 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、メチレン基、エチレン基又はプロピレン基のような炭素数1~3のアルキレン基であることが更に好ましく、より具体的には、プロピレン基とすることができる。また、 L^1 及び L^2 は、先に R^1 ~ R^4 で説明したような置換基で置換され得る。

[0094] また、前記式(1)で表される化合物は、例えば、下記構造式(1-1)~(1-5)で表される化合物のうちのいずれか1つであることが好ましい。より優れた低ロス性を実現できるためである。

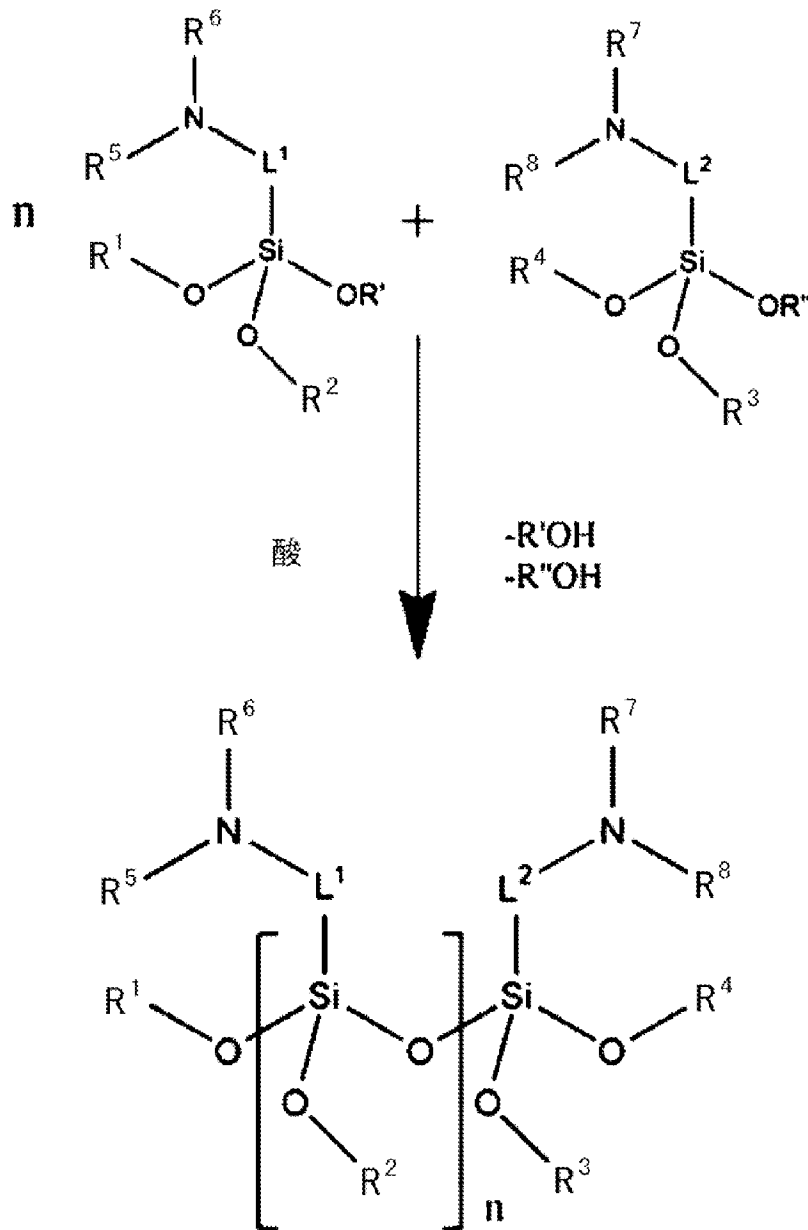
[化20]



[0095] 前記式(1)で表される化合物は、アルコキシシラン構造がスチレンーブタジエン共重合体の活性末端と結合する一方、Si-O-Si構造及び末端に結合した3つ以上のアミノ基が、シリカ等の充填剤に対して親和力を示すことによって、従来の分子内に一つのアミノ基を含む変性剤と比較して、充填剤と変性スチレンーブタジエンゴムとの結合を促進させることができる。また、前記スチレンーブタジエン共重合体の活性末端の結合程度が均一で、カップリング前後に分子量分布の変化を観察すると、カップリング後にも前に比べて分子量分布が大きくなりならず一定である。そのため、変性スチレンーブタジエンゴム自体の物性低下がなく、ゴム組成物内の充填剤の凝集を防ぎ、充填剤の分散性を高めることができるため、ゴム組成物の加工性を向上させることができる。これらの効果は、特に、ゴム組成物をタイヤに適用した際に、低燃費性能とウェット制動性能をバランスよく改善させることが可能となる。

[0096] なお、前記式(1)で表される化合物は、下記反応スキームで表される縮合反応を通じて製造され得る。

[化21]



[0097] 前記反応スキームにおいて、 $R^1 \sim R^8$ 、 L^1 及び L^2 、及び n は、上述した式(1)で定義されたものと同様であり、 R' 及び R'' は、前記縮合反応に影響を及ぼさない任意の置換基である。例えば、前記 R' 及び R'' は、それぞれ独立して $R^1 \sim R^4$ のいずれか1つと同一のものとすることができる。

[0098] 前記反応スキームの反応は、酸の存在下で進行し、該酸は一般に縮合反応に用いられるものであれば、制限なしに用いることができる。当業者は、前記反応が進められる反応器の種類、出発物質、反応温度等の多様な工程変数

に合わせて、最適な酸を選択することができる。

[0099] なお、前記式(1)で表される化合物を含む変性剤によって変性されたスチレン-ブタジエンゴムは、1.1~3.0の狭い分子量分布(M_w/M_n 、「多分散指数(PDI)」ともいう。)を有するものとすることができる。前記変性スチレン-ブタジエンゴムの分子量分布が3.0を超えるか、1.1未満の場合、ゴム組成物への適用時に引張特性及び粘弾性が低下するおそれがある。前記変性スチレン-ブタジエンゴムの分子量分布の制御による、引張特性及び粘弾性改善の効果の顕著性を考慮すると、前記変性スチレン-ブタジエンゴムの分子量分布は、1.3~2.0の範囲が好ましい。なお、前記変性スチレン-ブタジエンゴムは、前記変性剤を用いることによって、変性前のスチレン-ブタジエン共重合体の分子量分布と類似する。

[0100] 前記変性スチレン-ブタジエンゴムの分子量分布は、重量平均分子量(M_w)対数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)から計算され得る。このとき、前記数平均分子量(M_n)は、 n 個の重合体分子の分子量を測定し、これら分子量の総合を求めて n で割って計算した個別の重合体分子量の共通平均であり、前記重量平均分子量(M_w)は、高分子組成物の分子量分布を表す。全体分子量の平均は、モル当たりグラム(g/mol)で表すことができる。

また、前記重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれゲル透過クロマトグラフィ(GPC)で分析されるポリスチレン換算分子量である。

[0101] また、前記変性スチレン-ブタジエンゴムは、上記した分子量分布の条件を満たしていると同時に、重量平均分子量(M_w)が100,000 g/mol ~4,000,000 g/mol とすることができ、より具体的には、300,000 g/mol ~1,500,000 g/mol とすることができる。前記変性スチレン-ブタジエンゴムは、数平均分子量(M_n)が50,000 g/mol ~2,000,000 g/mol とすることができ、より具体的には、200,000 g/mol ~800,000 g/mol とすることができる。

前記変性スチレンーブタジエンゴムの重量平均分子量 (M_w) が 100,000 g/mol 以上、及び数平均分子量 (M_n) が 50,000 g/mol 以上の場合、ゴム組成物に適用する際の引張特性の低下を抑えることができる。また、重量平均分子量 (M_w) が 4,000,000 g/mol 以下、及び数平均分子量 (M_n) が 2,000,000 g/mol 以下の場合には、変性スチレンーブタジエンゴムの加工性の低下を抑えることができ、ゴム組成物の作業性が悪化せず、また、ゴム組成物の物性を十分に向上させることができる。

より具体的には、前記変性スチレンーブタジエンゴムは、前記分子量分布とともに、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) の条件を同時に満たしている場合には、ゴム組成物に適用した場合、ゴム組成物の粘弾性と加工性をバランスよく改善させることができる。

[0102] 前記変性スチレンーブタジエンゴムは、ブタジエン部分のビニル結合量が 5% 以上であることが好ましく、10% 以上であることがより好ましく、また、60% 以下であることが好ましい。ブタジエン部分のビニル結合量を上記の範囲にすることで、ガラス転移温度を適切な範囲に調整できる。

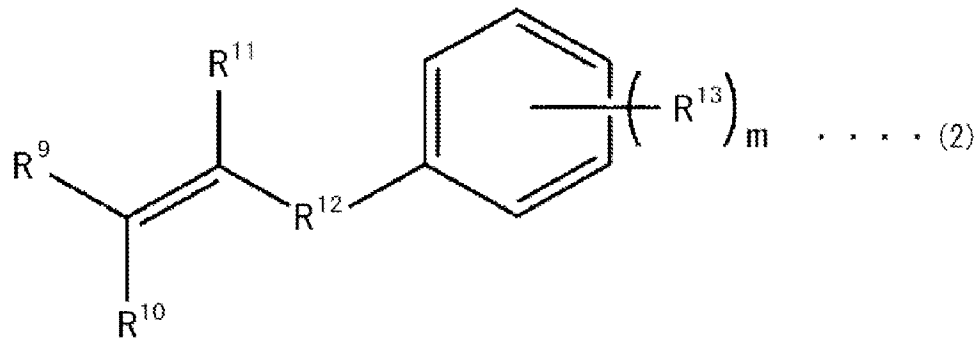
[0103] 前記変性スチレンーブタジエンゴムは、100℃でのムーニー粘度 (MV) が、40~140、具体的には 60~100 であってもよい。前記範囲のムーニー粘度を有する場合、より優れた加工性を示すことができる。

前記ムーニー粘度は、ムーニー粘度計、例えば、Monsanto社のMV2000Eで、100℃、ローター速度 2 ± 0.02 rpm で、大ローターを使って測定することができる。このとき用いられた試料は、室温 (23 ± 3 ℃) で30分以上放置した後、 27 ± 3 gを採取して、ダイキャビティの内部に満たしておき、プラテンを作動させて測定することができる。

[0104] 前記変性スチレンーブタジエンゴムは、上述したように、一方の末端が上記一般式(1)で表される化合物を含む変性剤によって変性されることが好ましいが、他方の末端が下記一般式(2)で表される化合物を含む変性剤によって更に変性されていることが好ましい。変性スチレンーブタジエンゴム

の両末端が変性されていることで、ゴム組成物中の充填剤の分散性が更に向上し、タイヤ用ゴム組成物を適用したタイヤの低燃費性能とウェット制動性能とをより高いレベルで両立できる。

[化22]



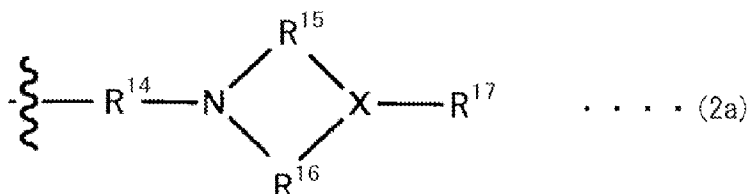
上記一般式 (2) において、R⁹~R¹¹は、互いに独立して、水素；炭素数 1~30 のアルキル基；炭素数 2~30 のアルケニル基；炭素数 2~30 のアルキニル基；炭素数 1~30 のヘテロアルキル基、炭素数 2~30 のヘテロアルケニル基；炭素数 2~30 のヘテロアルキニル基；炭素数 5~30 のシクロアルキル基；炭素数 6~30 のアリール基；又は炭素数 3~30 の複素環基である。

また、式 (2) において、R¹²は、単結合；置換基で置換又は非置換の炭素数 1~20 のアルキレン基；置換基で置換又は非置換の炭素数 5~20 のシクロアルキレン基；又は置換基で置換又は非置換の炭素数 5~20 のアリーレン基であり、ここで、上記置換基は、炭素数 1~10 のアルキル基、炭素数 5~10 のシクロアルキル基、又は炭素数 6~20 のアリール基である。

また、式 (2) において、R¹³は、炭素数 1~30 のアルキル基；炭素数 2~30 のアルケニル基；炭素数 2~30 のアルキニル基；炭素数 1~30 のヘテロアルキル基；炭素数 2~30 のヘテロアルケニル基；炭素数 2~30 のヘテロアルキニル基；炭素数 5~30 のシクロアルキル基；炭素数 6~30 のアリール基；炭素数 3~30 の複素環基；又は下記一般式 (2 a) 若しくは一般式 (2 b) で表される作用基であり、m は 1~5 の整数であり、

R^{13} のうち少なくとも1つは、下記一般式(2a)若しくは一般式(2b)で表される作用基であり、 m が2~5の整数の場合、複数の R^{13} は、互いに同一であっても、異なってもよい。

[0105] [化23]

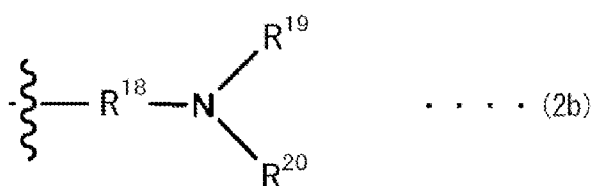


上記一般式(2a)において、 R^{14} は、置換基で置換又は非置換の炭素数1~20のアルキレン基；置換基で置換又は非置換の炭素数5~20のシクロアルキレン基；又は置換基で置換又は非置換の炭素数6~20のアリーレン基であり、ここで、上記置換基は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基である。

また、式(2a)において、 R^{15} 及び R^{16} は、互いに独立に、炭素数1~10のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基で置換又は非置換の炭素数1~20のアルキレン基である。

また、式(2a)において、 R^{17} は、水素；炭素数1~30のアルキル基；炭素数2~30のアルケニル基；炭素数2~30のアルキニル基；炭素数1~30のヘテロアルキル基；炭素数2~30のヘテロアルケニル基；炭素数2~30のヘテロアルキニル基；炭素数5~30のシクロアルキル基；炭素数6~30のアリール基；炭素数3~30の複素環基であり、 X は、 N 、 O 又は S 原子であり、但し、 X が O 又は S である場合、 R^{17} は存在しない。

[0106] [化24]



上記一般式(2b)において、 R^{18} は、置換基で置換又は非置換の炭素数

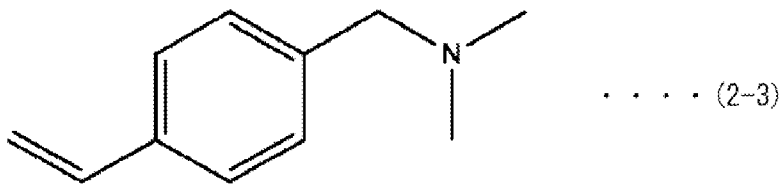
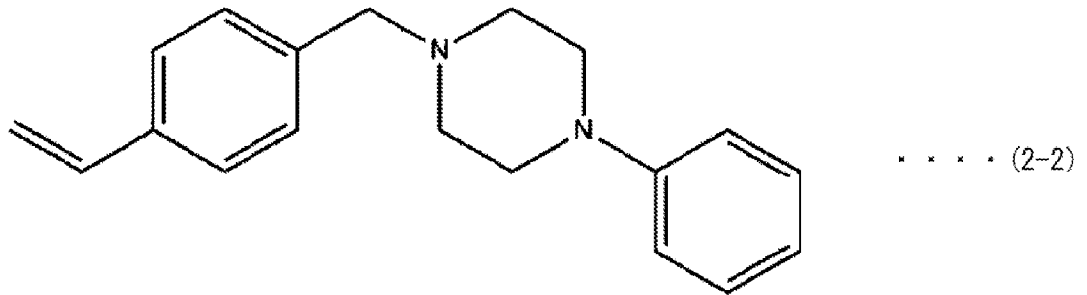
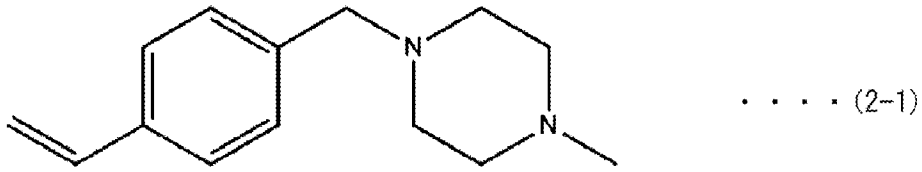
1～20のアルキレン基；置換基で置換又は非置換の炭素数5～20のシクロアルキレン基；又は置換基で置換又は非置換の炭素数6～20のアリーレン基であり、ここで、上記置換基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基である。

また、式(2b)において、 R^{19} 及び R^{20} は、互いに独立に、炭素数1～30のアルキル基；炭素数2～30のアルケニル基；炭素数2～30のアルキニル基；炭素数1～30のヘテロアルキル基；炭素数2～30のヘテロアルケニル基；炭素数2～30のヘテロアルキニル基；炭素数5～30のシクロアルキル基；炭素数6～30のアリール基；炭素数3～30の複素環基である。

[0107] また、上記一般式(2)で表される化合物において、 R^9 ～ R^{11} は、互いに独立に、水素；炭素数1～10のアルキル基；炭素数2～10のアルケニル基；又は炭素数2～10のアルキニル基であり、 R^{12} は、単結合；又は非置換の炭素数1～10のアルキレン基であり、 R^{13} は、炭素数1～10のアルキル基；炭素数2～10のアルケニル基；炭素数2～10のアルキニル基；又は上記一般式(2a)又は一般式(2b)で表される作用基であり、上記一般式(2a)において、 R^{14} は、非置換の炭素数1～10のアルキレン基であり、 R^{15} 及び R^{16} は、互いに独立に非置換の炭素数1～10のアルキレン基であり、 R^{17} は、炭素数1～10のアルキル基；炭素数5～20のシクロアルキル基；炭素数6～20のアリール基；又は炭素数3～20の複素環基であり、上記一般式(2b)において、 R^{18} は、非置換の炭素数1～10のアルキレン基であり、 R^{19} 及び R^{20} は、互いに独立に炭素数1～10のアルキル基；炭素数5～20のシクロアルキル基；炭素数6～20のアリール基；又は炭素数3～20の複素環基であってもよい。

[0108] より具体的には、上記一般式(2)で表される化合物は、以下の構造式(2-1)～式(2-3)で表される化合物とすることができる。

[化25]



[0109] なお、前記スチレンーブタジエン共重合体を、上記一般式（2）で表される化合物を含む変性剤によって変性させる場合には、式（2）で表される化合物を含む変性剤を、変性開始剤として用いる。

具体的には、例えば、炭化水素溶媒中で、式（2）で表される化合物を含む変性剤の存在下にて、ブタジエン単量体及びスチレン単量体を重合させることで、式（2）で表される化合物由来の変性基を、前記スチレンーブタジエン共重合体に付与することができる。

[0110] ー他のゴムー

前記ゴム成分は、前記イソプレン骨格ゴム及び前記スチレンーブタジエンゴムに加えて、更に他のゴムを含んでもよい。該他のゴムの具体例としては、ブタジエンゴム（BR）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンープロピレンゴム（EPR、EPDM）、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。

なお、上述のとおり、他のゴムとしてブタジエンゴム（BR）を含むこともできるが、ウェット制動性能の低下を防ぐ観点から、ブタジエンゴム（BR）を含まないことが好ましい。ゴム成分がブタジエンゴムを含まないことで、ウェット制動性能の低下を抑えることができる。

[0111]（充填剤）

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、充填剤を含む。充填剤を含むことで、ゴム組成物の補強性が向上する。該充填剤としては、例えばシリカ、カーボンブラック等が挙げられる。

前記タイヤ用ゴム組成物中の充填剤の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して、40～125質量部の範囲が好ましい。充填剤の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、40質量部以上であると、前記タイヤ用ゴム組成物を適用したタイヤの補強が十分であり、耐摩耗性能を更に向上させることができる。また、充填剤の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、125質量部以下であると、ウェット制動性能を更に向上させることができる。タイヤの転がり抵抗をより低くする観点（低燃費性能を向上させる観点）から、タイヤ用ゴム組成物中の充填剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対し、45質量部以上であることがより好ましく、50質量部以上であることがより好ましく、55質量部以上であることが更に好ましい。また、タイヤのウェット制動性能を向上させる観点から、タイヤ用ゴム組成物中の充填剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対し、120質量部以下であることがより好ましく、115質量部以下であることがより好ましく、100質量部未満であることが更に好ましい。

[0112] シリカー

前記充填剤は、シリカを含有する。該シリカとしては、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられる。これらの中でも、湿式シリカが好ましい。また、これらのシリカは、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0113] 前記シリカとしては、環境負荷低減の観点から、ケイ酸植物由来のシリカも好ましい。該ケイ酸植物は、例えば、コケ類、シダ類、トクサ類、ウリ科、イラクサ科、イネ科の植物等に存在する。これら植物の中でも、イネ科植物が好ましい。また、該イネ科植物としては、イネ、笹、サトウキビ等が挙げられ、これらの中でも、イネが好ましい。該イネは、食用に広く栽培されているため、広い地域で現地調達可能であり、また、イネの籾殻は、産業廃棄物として多量に発生することから量を確保し易い。従って、入手容易性の観点から、シリカとしては、籾殻由来のシリカ（以下、「籾殻シリカ」とも呼ぶ。）が特に好ましい。該籾殻シリカを用いることで、産業廃棄物となる籾殻を有効活用でき、また、タイヤ製造工場の近隣で原料を現地調達できるため、輸送や保管のエネルギー及びコストを低減でき、種々の観点から、環境面で好ましい。前記籾殻シリカは、籾殻を加熱により炭化して得られる籾殻炭の粉末でもよいし、籾殻を燃料としてバイオマスボイラーで燃焼させた際に発生する籾殻灰をアルカリで抽出してケイ酸アルカリ水溶液を調製し、該ケイ酸アルカリ水溶液を用いて湿式法で製造した沈降シリカでもよい。前記籾殻炭の製法は、特に限定されず、公知の種々の方法を用いることができ、例えば、窯を用いて籾殻を蒸し焼きにすることで熱分解させて籾殻炭を得ることができる。このようにして得られる籾殻炭を公知の粉砕機（例えば、ボールミル）を用いて粉砕し、所定の粒径範囲に選別し分級することで、籾殻炭の粉末を得ることができる。また、前記籾殻由来の沈降シリカは、特開2019-38728号公報に記載の方法等で製造できる。

[0114] 前記シリカは、窒素吸着比表面積（BET法）が、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $330\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましい。シリカの窒素吸着比表面積（BET法）が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、該タイヤ用ゴム組成物を適用した製品を十分に補強でき、製品の転がり抵抗を更に低くすることができる。また、シリカの窒素吸着比表面積（BET法）が $330\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、タイヤ用ゴム組成物の弾性率が高くなり過ぎず、該タイヤ用ゴム組成物を適用した製品のウェット制動性能が更に向上する。転がり抵抗をより低くし、製品の耐摩耗

性能を更に向上させる観点から、シリカの窒素吸着比表面積（BET法）は、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより一層好ましく、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。また、タイヤのウェット制動性能をより向上させる観点から、シリカの窒素吸着比表面積（BET法）は、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $280\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $270\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより一層好ましい。

[0115] 前記タイヤ用ゴム組成物中のシリカの含有量は、該タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の機械的強度を向上させ、耐摩耗性能を更に向上させる観点から、ゴム成分100質量部に対して、25質量部以上であることが好ましく、28質量部以上であることがより好ましく、31質量部以上がより一層好ましい。また、タイヤのウェット制動性能をより向上させる観点から、前記タイヤ用ゴム組成物中のシリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、93質量部以下が好ましく、86質量部以下であることがより好ましく、75質量部未満であることがより一層好ましい。

[0116] カーボンブラック

前記充填剤は、カーボンブラックを含んでいてもよい。該カーボンブラックは、タイヤ用ゴム組成物を補強して、該タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の耐摩耗性能を向上させることができる。

カーボンブラックとしては、特に限定されるものではなく、例えばGPF、FEF、HAF、ISAF及びSAFグレードのカーボンブラックが挙げられる。これらのカーボンブラックは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0117] 前記カーボンブラックとしては、植物由来のカーボンブラック、リサイクルによって得られたカーボンブラックが特に好ましい。植物由来のカーボンブラックとしては、例えば、ヒマシ油、松脂油に由来するものが挙げられる。また、リサイクルによって得られるカーボンブラックとしては、例えば、使用済タイヤ等の熱分解によって得られるカーボンブラック、廃油から得ら

れるカーボンブラック等が挙げられる。

[0118] 前記タイヤ用ゴム組成物中のカーボンブラックの含有量は、該タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の耐摩耗性能を向上させる観点から、ゴム成分100質量部に対して、12質量部以上であることが好ましく、14質量部以上であることがより好ましく、16質量部以上であることがより一層好ましい。また、タイヤ用ゴム組成物のウェット制動性能の観点から、タイヤ用ゴム組成物中のカーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、56質量部以下であることが好ましく、45質量部以下であることがより好ましく、35質量部以下であることがより一層好ましい。

[0119] −その他の充填剤−

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

[0120] (式(X)について)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、式(X)： $10 \leq A^{0.5} + B^{1.5} \leq 100$
 \dots (X)

(式中、Aは、前記ゴム成分100質量部中の前記イソプレン骨格ゴムの含有量(質量部)であり、Bは、前記スチレン−ブタジエンゴムの結合スチレン量(質量%)である。)

を満たし、式(Z)： $10 \leq A^{0.5} + B^{1.5} \leq 85$ \dots (Z)

(式中、Aは、前記ゴム成分100質量部中の前記イソプレン骨格ゴムの含有量(質量部)であり、Bは、前記スチレン−ブタジエンゴムの結合スチレン量(質量%)である。)

を満たすことが好ましい。

本発明のタイヤ用ゴム組成物が前記式(X)を満たすことにより、低燃費性能と、ウェット制動性能とを両立させることができ、更には、前記式(Z)を満たすことにより、低燃費性能を向上させることができる。また、本発明のタイヤ用ゴム組成物が式(X)及び下記で説明する式(Y)をいずれも

満たすことで、該タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスを優れたものとすることができる。

[0121] なお、2種以上のスチレンーブタジエンゴムを使用する場合において、前記スチレンーブタジエンゴムの結合スチレン量は、その質量割合を加味した平均値である。例えば2種のスチレンーブタジエンゴムを使用するときには、式(X)のB：前記スチレンーブタジエンゴムの結合スチレン量(質量%)を以下のように算出する。

2種のスチレンーブタジエンゴムを、それぞれスチレンーブタジエンゴム1、及びスチレンーブタジエンゴム2とすると、

$$B = x \times a / (a + b) + y \times b / (a + b)$$

(x：スチレンーブタジエンゴム1の結合スチレン量(質量%)

y：スチレンーブタジエンゴム2の結合スチレン量(質量%)

a：スチレンーブタジエンゴム1の含有量(質量部)

b：スチレンーブタジエンゴム2の含有量(質量部))

となる。

同様に、n種のスチレンーブタジエンゴムを使用するときには、n種類目のスチレンーブタジエンゴムを「SBR_n」とすると、以下の式：

$$B = \sum (SBR_n \text{の結合スチレン量} \times SBR_n \text{の含有量}) / \sum (SBR_n \text{の含有量})$$

から算出することができる。

[0122] 前記式(X)の[A^{0.5}+B^{1.5}]は、低燃費性能と、ウェット制動性能とを両立させる観点から、15以上が好ましく、25以上がより好ましく、30以上がより一層好ましく、35以上が特に好ましい。また、同様の観点から、85以下が好ましく、80以下がより好ましく、75以下がより一層好ましく、70以下が特に好ましい。

[0123] 前記式(X)の[A^{0.5}+B^{1.5}]は、ゴム成分に含まれる各種ゴムの量等を変化させることにより調節することができる。例えば、前記式(X)の[

$A^{0.5} + B^{1.5}$ は、ゴム成分中の天然ゴムの含有量を増やすこと、より高い結合スチレン量のスチレンーブタジエンゴムを使用すること、2種以上のスチレンーブタジエンゴムを使用する場合には、より高い結合スチレン量のスチレンーブタジエンゴムの量を多くすること等により、 $[A^{0.5} + B^{1.5}]$ の値を大きくすることができる。また、前記式 (X) の $[A^{0.5} + B^{1.5}]$ は、例えばゴム成分中の天然ゴムの含有量を減らすこと、より低い結合スチレン量のスチレンーブタジエンゴムを使用すること、ブタジエンゴム等のスチレンーブタジエンゴム以外のゴムを配合すること、及び2種以上のスチレンーブタジエンゴムを使用する場合には、より低い結合スチレン量のスチレンーブタジエンゴムの量を多くすること等により、 $[A^{0.5} + B^{1.5}]$ の値を小さくすることができる。

[0124] (式 (Y) について)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、式 (Y) : $0.55 \leq C/D \leq 0.75$
 . . . (Y)

(式中、Cは、前記ゴム成分100質量部に対する前記シリカの含有量(質量部)であり、Dは、前記ゴム成分100質量部に対する前記充填剤の含有量(質量部)である。)

を満たす。

タイヤ用ゴム組成物が上記式 (Y) を満たすことにより、耐摩耗性能を確保することができる。また、タイヤ用ゴム組成物が上記で説明した式 (X) 及び式 (Y) をいずれも満たすことで、該タイヤ用ゴム組成物を適用した製品の低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスを優れたものとすることができる。

[0125] 前記式 (Y) の $[C/D]$ は、耐摩耗性能を確保する観点から、0.55以上であり、0.57以上が好ましい。また、同様の観点から、0.75以下であり、0.73以下が好ましい。

[0126] 前記式 (Y) の $[C/D]$ は、充填剤に含まれるシリカの含有量、充填剤の総量を調節すること等により、調節することができる。

[0127] (樹脂成分)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、樹脂成分を含んでもよい。該樹脂成分としては、特に限定されるものではなく、種々の樹脂成分を使用することができる。本発明のタイヤ用ゴム組成物が樹脂成分を含むことで、該タイヤ用ゴム組成物を適用した製品のウェット制動性能を向上させることができる。

[0128] 限定されるものではないが、前記樹脂成分は、少なくとも部分的に水素添加されており、且つ、前記イソプレン骨格ゴムとのSP値（溶解度パラメータ）の差が $1.40 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましい。この場合、イソプレン骨格ゴムに対する相溶性が高くなり、ゴム成分の運動性が制御され、低温領域のヒステリシスロス（ $\tan \delta$ ）を向上させることができるため、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品のウェット制動性能が向上する。なお、樹脂成分とイソプレン骨格ゴムとのSP値の差は、相溶性をより向上させる観点から、 $1.35 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましく、 $0.50 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることがより好ましく、 $0.45 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることがより好ましく、 $0.3 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることがより一層好ましく、 $0.25 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが特に好ましい。樹脂成分とイソプレン骨格ゴムとのSP値の差が $0.50 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であると、樹脂成分とイソプレン骨格ゴムとの相溶性がより向上し、前記ゴム組成物を適用した製品のウェット制動性能が更に向上する。

なお、前記イソプレン骨格ゴム及び樹脂成分のSP値（溶解度パラメータ）は、Fedors法に従って、算出する。

[0129] また、樹脂成分とイソプレン骨格ゴムの質量比率〔樹脂成分／イソプレン骨格ゴムの質量比率〕が、0.5以上であることが好ましい。この場合、タイヤ用ゴム組成物を適用した製品のウェット制動性能を更に向上させることができる。なお、樹脂成分とイソプレン骨格ゴムの質量比率〔樹脂成分／イソプレン骨格ゴムの質量比率〕は、0.65以上が好ましく、0.7以上がより好ましく、0.8以上がより好ましく、また、2.0以下が好ましく、

1. 9以下がより好ましく、1. 8以下であることがより一層好ましい。

[0130] 前記樹脂成分の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して1質量部以上50質量部未満であることが好ましい。ゴム組成物中の樹脂成分の含有量が、ゴム成分100質量部に対し1質量部以上であると、樹脂成分による効果が十分に発現し、また、50質量部未満であると、タイヤから樹脂成分が析出し難く、樹脂成分による効果を十分に発現できる。ゴム組成物中の樹脂成分の含有量は、樹脂成分による効果をより高める観点から、ゴム成分100質量部に対して、5質量部以上であることが好ましく、7質量部以上であることがより好ましく、9質量部以上であることがより好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、17質量部以上であることがより一層好ましい。また、タイヤからの樹脂成分の析出を抑制し、タイヤ外観の低下を抑制する観点から、ゴム組成物中の樹脂成分の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、45質量部以下であることがより好ましく、40質量部以下であることがより一層好ましい。

[0131] 前記樹脂成分は、軟化点が110℃より高く、ポリスチレン換算の重量平均分子量が200～1600g/molであることが好ましい。かかる樹脂成分を含むタイヤ用ゴム組成物を製品に適用することで、製品の耐摩耗性能を更に向上させることができる。

ここで、樹脂成分の軟化点は、JIS-K2207-1996（環球法）に準拠して測定する。

また、樹脂成分の重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）により測定し、ポリスチレン換算の値を算出する。

[0132] 前記樹脂成分の軟化点が110℃より高いと、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品を十分に補強でき、耐摩耗性能を更に向上させることができる。樹脂成分の軟化点は、タイヤの耐摩耗性能の観点から、116℃以上であることがより好ましく、120℃以上であることがより好ましく、123℃以上であることがより好ましく、127℃以上であることがより一層好ましい。また、樹脂成分の軟化点は、加工性の観点から、160℃以下であるこ

とが好ましく、 150°C 以下であることがより好ましく、 145°C 以下であることがより好ましく、 141°C 以下であることがより好ましく、 136°C 以下であることがより一層好ましい。

[0133] 前記樹脂成分のポリスチレン換算の重量平均分子量が 200 g/mol 以上であると、タイヤから樹脂成分が析出し難く、樹脂成分による効果を十分に発現することができ、また、 1600 g/mol 以下であると、樹脂成分がゴム成分と相溶し易い。

前記樹脂成分のポリスチレン換算の重量平均分子量は、タイヤからの樹脂成分の析出を抑制し、タイヤ外観の低下を抑制する観点から、 500 g/mol 以上であることが好ましく、 550 g/mol 以上であることがより好ましく、 600 g/mol 以上であることがより好ましく、 650 g/mol 以上であることがより好ましく、 700 g/mol 以上であることがより一層好ましい。また、ゴム成分への樹脂成分の相溶性を高め、樹脂成分による効果をより高める観点から、樹脂成分のポリスチレン換算の重量平均分子量は、 1570 g/mol 以下であることがより好ましく、 1530 g/mol 以下であることがより好ましく、 1500 g/mol 以下であることがより好ましく、 1470 g/mol 以下であることがより好ましく、 1430 g/mol 以下であることがより好ましく、 1400 g/mol 以下であることがより好ましく、 1370 g/mol 以下であることがより好ましく、 1330 g/mol 以下であることがより好ましく、 1300 g/mol 以下であることがより好ましく、 1200 g/mol 以下であることがより好ましく、 1100 g/mol 以下であることがより好ましく、 1000 g/mol 以下であることがより好ましく、 950 g/mol 以下であることがより一層好ましい。

[0134] 前記樹脂成分のポリスチレン換算の重量平均分子量 ($M_{w_{HR}}$) (単位は g/mol) に対する樹脂成分の軟化点 ($T_{s_{HR}}$) (単位は $^{\circ}\text{C}$) の比 ($T_{s_{HR}}/M_{w_{HR}}$) は、 0.07 以上であることが好ましく、 0.083 以上であることがより好ましく、 0.095 以上であることがより好ましく、 0.10

4以上であることがより好ましく、0.125以上であることがより好ましく、0.135以上であることがより好ましく、0.14以上であることがより好ましく、0.141以上であることがより一層好ましい。また、該比 ($T_{s_{HR}}/M_{w_{HR}}$) は、0.25以下であることが好ましく、0.24以下であることが好ましく、0.23以下であることが好ましく、0.19以下であることが好ましく、0.18以下であることがより好ましく、0.17以下であることがより一層好ましい。

なお、ポリスチレン換算の重量平均分子量は、以下の条件で、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により、樹脂の平均分子量を測定し、ポリスチレン換算の重量平均分子量を算出する。

- ・カラム温度：40℃
- ・注入量：50 μ L
- ・キャリアー及び流速：テトラヒドロフラン 0.6 mL/min
- ・サンプル調製：樹脂成分約2.5 mgをテトラヒドロフラン10 mLに溶解

[0135] 上述の水素添加されている樹脂成分とは、樹脂を還元水素化して得られる樹脂を意味する。

水素添加されている樹脂成分の原料となる樹脂としては、 C_5 系樹脂、 C_5 — C_9 系樹脂、 C_9 系樹脂、テルペン系樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂、テルペナー芳香族化合物系樹脂等が挙げられる。これら樹脂は1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0136] 前記 C_5 系樹脂としては、石油化学工業のナフサの熱分解によって得られる C_5 留分を(共)重合して得られる脂肪族系石油樹脂が挙げられる。

C_5 留分には、通常1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、3-メチル-1-ブテン等のオレフィン系炭化水素、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,2-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,2-ブタジエン等のジオレフィン系炭化水素等が含まれる。なお、 C_5 系樹脂は、市販品を利用することができる。

[0137] 前記C₅-C₉系樹脂とは、C₅-C₉系合成石油樹脂を指し、C₅-C₉系樹脂としては、例えば、石油由来のC₅-C₁₁留分を、AlCl₃、BF₃等のフリーデルクラフツ触媒を用いて重合して得られる固体重合体が挙げられ、より具体的には、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、インデン等を主成分とする共重合体等が挙げられる。

C₅-C₉系樹脂としては、C₉以上の成分の少ない樹脂が、ゴム成分との相溶性の観点から好ましい。ここで、「C₉以上の成分が少ない」とは、樹脂全量中のC₉以上の成分が50質量%未満、好ましくは40質量%以下であることを言うものとする。C₅-C₉系樹脂は、市販品を利用することができる。

[0138] 前記C₉系樹脂とは、C₉系合成石油樹脂を指し、例えばAlCl₃やBF₃等のフリーデルクラフツ型触媒を用い、C₉留分を重合して得られる固体重合体を指す。

C₉系樹脂としては、例えば、インデン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等を主成分とする共重合体等が挙げられる。

[0139] 前記テルペン系樹脂は、松属の木からロジンを得る際に同時に得られるテレピン油、或いはこれから分離した重合成分を配合し、フリーデルクラフツ型触媒を用いて重合して得られる固体状の樹脂であり、 β -ピネン樹脂、 α -ピネン樹脂等がある。また、テルペン-芳香族化合物系樹脂としては、代表例としてテルペン-フェノール樹脂を挙げることができる。このテルペン-フェノール樹脂は、テルペン類と種々のフェノール類とを、フリーデルクラフツ型触媒を用いて反応させたり、或いは更にホルマリンで縮合したりする方法で得ることができる。原料のテルペン類としては特に制限はなく、 α -ピネンやリモネン等のモノテルペン炭化水素が好ましく、 α -ピネンを含むものがより好ましく、特に α -ピネンであることが好ましい。なお、骨格中にスチレン等を含んでいてもよい。

[0140] 前記ジシクロペンタジエン系樹脂は、例えばAlCl₃やBF₃等のフリーデルクラフツ型触媒等を用い、ジシクロペンタジエンを重合して得られる樹脂を指す。

[0141] また、水素添加されている樹脂成分の原料となる樹脂は、例えば、 C_5 留分とジシクロペンタジエン（DCPD）とを共重合した樹脂（ C_5 -DCPD系樹脂）を含んでいてもよい。

ここで、樹脂全量中のジシクロペンタジエン由来成分が50質量%以上の場合、 C_5 -DCPD系樹脂はジシクロペンタジエン系樹脂に含まれるものとする。樹脂全量中のジシクロペンタジエン由来成分が50質量%未満の場合、 C_5 -DCPD系樹脂は C_5 系樹脂に含まれるものとする。更に第三成分等が少量含まれる場合でも同様である。

[0142] 前記ゴム成分と樹脂成分との相溶性を高め、前記タイヤ用ゴム組成物を適用した製品のウェット制動性能をより向上させ、また、転がり抵抗をより低くする観点から、樹脂成分は、水添 C_5 系樹脂、水添 C_5 - C_9 系樹脂、及び水添ジシクロペンタジエン系樹脂（水添DCPD系樹脂）、水添テルペン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、水添 C_5 系樹脂及び水添 C_5 - C_9 系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、水添 C_5 系樹脂であることが更に好ましい。また、少なくともモノマーに水添DCPD構造又は水添された環状構造を有する樹脂であることが好ましい。

[0143] （スチレン系熱可塑性エラストマー）

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、さらにスチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）を含んでもよい。該スチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）は、スチレン系重合体ブロック（ハードセグメント）と、共役ジエン系重合体ブロック（ソフトセグメント）とを有し、スチレン系重合体部分が物理架橋を形成して橋かけ点となり、一方、共役ジエン系重合体ブロックがゴム弾性を付与する。共役ジエン系重合体ブロック（ソフトセグメント）の二重結合は、一部又は全部が水素化されていてもよい。

なお、スチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）は、熱可塑性である一方、前記ゴム成分（好ましくは、ジエン系ゴム）は、熱可塑性ではない。そのため、本明細書においては、スチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）

は、前記ゴム成分に含めないものとする。

[0144] 前記スチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して1～30質量部の範囲が好ましい。

[0145] 前記スチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）としては、スチレン／ブタジエン／スチレン（SBS）共重合体、スチレン／イソプレン／スチレン（SIS）ブロック共重合体、スチレン／ブタジエン／イソプレン／スチレン（SBIS）ブロック共重合体、スチレン／イソプレン（SI）ブロック共重合体、スチレン／ブタジエン／イソプレン（SBI）ブロック共重合体、スチレン／エチレン／ブチレン／スチレン（SEBS）ブロック共重合体、スチレン／エチレン／プロピレン／スチレン（SEPS）ブロック共重合体、スチレン／エチレン／エチレン／プロピレン／スチレン（SEEPS）ブロック共重合体、スチレン／エチレン／ブチレン（SEB）ブロック共重合体、スチレン／エチレン／エチレン／プロピレン（SEEP）ブロック共重合体のうちの少なくとも1種が挙げられる。

[0146] （その他）

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、既述のゴム成分、充填剤、樹脂成分、スチレン系熱可塑性エラストマーに加え、必要に応じて、ゴム工業界で通常使用される各種成分、例えばシランカップリング剤、老化防止剤、ワックス、軟化剤、加工助剤、ステアリン酸、酸化亜鉛（亜鉛華）、加硫促進剤、加硫剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して含有していてもよい。これらの配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。

[0147] シランカップリング剤

本発明のタイヤ用ゴム組成物はシリカを含むため、該シリカの効果を向上させるために、シランカップリング剤を含むことが好ましい。該シランカップリング剤としては、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル

) テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド等が挙げられる。

[0148] 該シランカップリング剤の含有量は、前記シリカ100質量部に対して2~20質量部の範囲が好ましく、5~15質量部の範囲がより好ましい。

[0149] -老化防止剤-

前記老化防止剤としては、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン(6C)、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体(TMDQ)、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン(AW)、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン(DPPD)等が挙げられる。

該老化防止剤の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1質量部以上5質量部以下であることが好ましく、1質量部以上4質量部以下であることがより好ましい。

[0150] -ワックス-

前記ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタ

リンワックス等が挙げられる。該ワックスの含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1質量部以上5質量部以下であることが好ましく、1質量部以上4質量部以下であることがより好ましい。

[0151] ー酸化亜鉛（亜鉛華）ー

前記酸化亜鉛（亜鉛華）の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましく、1質量部以上8質量部以下であることがより好ましい。

[0152] ー加硫促進剤ー

前記加硫促進剤としては、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤等が挙げられる。これら加硫促進剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。該加硫促進剤の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1質量部以上5質量部以下であることが好ましく、0.2質量部以上4質量部以下であることがより好ましい。

[0153] ー加硫剤ー

前記加硫剤としては、硫黄等が挙げられる。該加硫剤の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して、硫黄分として2.5質量部以下であることが好ましく、1.4質量部以上2.5質量部以下であることが更に好ましい。加硫剤の含有量が前記範囲であると、ウェット制動性能の低下を抑制することができる。また、加硫剤の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して、1.6質量部以上2.3質量部以下であることがより好ましく、1.7質量部以上2.2質量部以下であることがより一層好ましい。

[0154] （タイヤ用ゴム組成物の製造方法）

前記タイヤ用ゴム組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、既述のゴム成分及び充填剤に、必要に応じて適宜選択した各種成分を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。また、得られたゴム組成物を加硫することで、加硫ゴムとすることができる。

る。

[0155] 既述のとおり、ゴム成分に含まれる各種ゴムの量等を調節することにより、式（X）を満たすタイヤ用ゴム組成物を製造することができる。また、充填剤に含まれるシリカの量や充填剤の総量を調節することにより、式（Y）を満たすタイヤ用ゴム組成物を製造することができる。

[0156] 前記混練りの条件としては、特に制限はなく、混練り装置の投入体積やローターの回転速度、ラム圧等、及び混練り温度や混練り時間、混練り装置の種類等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。混練り装置としては、通常、ゴム組成物の混練りに用いるバンバリーミキサーやインターミックス、ニーダー、ロール等が挙げられる。

[0157] 前記熱入れの条件についても、特に制限はなく、熱入れ温度や熱入れ時間、熱入れ装置等の諸条件について目的に応じて適宜選択することができる。該熱入れ装置としては、通常、ゴム組成物の熱入れに用いる熱入れロール機等が挙げられる。

[0158] 前記押出の条件についても、特に制限はなく、押出時間や押出速度、押出装置、押出温度等の諸条件について目的に応じて適宜選択することができる。押出装置としては、通常、ゴム組成物の押出に用いる押出機等が挙げられる。押出温度は、適宜決定することができる。

[0159] 前記加硫を行う装置や方式、条件等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。加硫を行う装置としては、通常、ゴム組成物の加硫に用いる金型による成形加硫機等が挙げられる。加硫の条件として、その温度は、例えば100～190℃程度である。

[0160] <トレッドゴム>

本発明のトレッドゴムは、上記のタイヤ用ゴム組成物を用いることを特徴とする。かかる本発明のトレッドゴムは、上記のタイヤ用ゴム組成物を用いるため、タイヤに適用することで、該タイヤの低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスを優れたものとすることができる。

なお、本発明のトレッドゴムは、新品タイヤに適用してもよいし、更生タ

イヤに適用してもよい。

[0161] <タイヤ>

本発明のタイヤは、上記のトレッドゴムを具えることを特徴とする。かかる本発明のタイヤは、上記のトレッドゴムを具えるため、低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスが優れている。

[0162] <トレッドゴム及びタイヤの製造方法>

本発明のタイヤは、適用するタイヤの種類に応じ、未加硫のゴム組成物を用いて成形後に加硫して得てもよく、又は予備加硫工程等を経た半加硫ゴムを用いて成形後、さらに本加硫して得てもよい。なお、本発明のタイヤは、好ましくは空気入りタイヤであり、空気入りタイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

実施例

[0163] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0164] <ゴム成分の分析方法>

ゴム成分について、以下の方法により分析を行った。

[0165] (1) 結合スチレン量

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

[0166] (2) ガラス転移温度(Tg)

合成したスチレン-ブタジエンゴムを試料として、TAインスツルメンツ社製DSC250を用い、ヘリウム50mL/分の流通下、-100℃から20℃/分で昇温しながらDSC曲線を記録し、DSC微分曲線のピークト

ップ (Inflection point) をガラス転移温度とした。

[0167] (3) SP値 (溶解度パラメータ)

天然ゴム (イソプレン骨格ゴム) 及びスチレン-ブタジエンゴムのSP値 (溶解度パラメータ) は、Fedors法に従って算出した。

[0168] <樹脂成分の分析方法>

樹脂成分について、以下の方法により分析を行った。

[0169] (4) 軟化点

樹脂成分の軟化点は、JIS-K2207-1996 (環球法) に準拠して測定した。

[0170] (5) 重量平均分子量

以下の条件で、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により、樹脂成分の平均分子量を測定し、ポリスチレン換算の重量平均分子量を算出した。

・カラム温度：40℃

・注入量：50μL

・キャリアー及び流速：テトラヒドロフラン 0.6mL/min

・サンプル調製：樹脂成分約2.5mgをテトラヒドロフラン10mLに溶解

[0171] (6) SP値 (溶解度パラメータ)

樹脂成分のSP値 (溶解度パラメータ) は、Fedors法に従って算出した。

[0172] <ゴム組成物の調製>

下記表1及び表2に示す配合処方に従って、各成分を配合して混練し、実施例及び比較例のゴム組成物を調製した。なお、表1及び表2において、各成分の量は、ゴム成分100質量部に対する量 (質量部) である。

[0173]

[表1]

	配合量 (質量部)
天然ゴム *1	表2に従う
SBR1 *2	表2に従う
SBR2 *3	表2に従う
BR *4	表2に従う
カーボンブラック *5	表2に従う
シリカ *6	表2に従う
シランカップリング剤 *7	表2に従う
樹脂成分 *8	表2に従う
老化防止剤 *9	2.0
ワックス *10	2.0
亜鉛華	2.0
加硫促進剤A *11	0.8
加硫促進剤B *12	1.7
硫黄	1.4

- [0174] *1 天然ゴム： T S R # 2 0、S P 値=8. 2 0 (c a l / c m³)^{1/2}
- *2 S B R 1： 下記の方法で合成したヒドロカルビルオキシシラン化合物変性スチレン-ブタジエンゴム、T g=-6 5℃、S P 値=8. 6 5 (c a l / c m³)^{1/2}、結合スチレン量=1 0質量%
- *3 S B R 2： ブチルリチウムを開始剤として得られるスチレン-ブタジエンゴムの末端をN-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-トリエトキシシリル-1-プロパンアミンで変性した、変性スチレン-ブタジエンゴム、T g=-3 8℃、S P 値=8. 9 5 (c a l / c m³)^{1/2}、結合スチレン量=3 5質量%
- *4 B R： U B E エラストマー株式会社製、商品名「B R 1 5 0」
- *5 カーボンブラック： 旭カーボン株式会社製、商品名「旭# 7 0」

- *6 シリカ： 東ソーシリカ株式会社製、商品名「ニップシールAQ」
- *7 シランカップリング剤： Evonik社製、商品名「Si75」
- *8 樹脂成分： 水添C₅系樹脂、Eastman社製、商品名「登録商標 Impera P1780」、軟化点=130℃、重量平均分子量 (Mw) =909 g/mol、SP値=8.35 (cal/cm³)^{1/2}
- *9 老化防止剤： 大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクラック6C」
- *10 ワックス： 日本精蠟株式会社製、商品名「オゾエース0701」
- *11 加硫促進剤A： 大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラ-DM-P」
- *12 加硫促進剤B： 三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラ-N S-G」

[0175] (SBR1 (*2) の合成方法)

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、1,3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液及びスチレンのシクロヘキサン溶液を、1,3-ブタジエン67.5g及びスチレン7.5gになるように加え、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.6mmolを加え、0.8mmolのn-ブチルリチウムを加えた後、50℃で1.5時間重合を行った。この際の重合転化率がほぼ100%となった重合反応系に対し、変性剤としてN,N-ビス(トリメチルシリル)-3-[ジエトキシ(メチル)シリル]プロピルアミンを0.72mmol添加し、50℃で30分間変性反応を行った。その後、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5質量%溶液2mLを加えて反応を停止させ、常法に従い乾燥して変性SBRを得た。

得られた変性SBRのミクロ構造を測定した結果、結合スチレン量が10質量%であり、また、ガラス転移温度(Tg)は、-65℃であった。

[0176] <加硫ゴムの作製及び評価>

得られた実施例及び比較例のゴム組成物を加硫し、加硫ゴム試験片を得た

。得られた加硫ゴム試験片に対して、以下の方法で、低燃費性能、ウェット制動性能、耐摩耗性能を評価した。

[0177] (1) 低燃費性能

試験片の損失正接 ($\tan \delta$) を、粘弾性測定装置 (レオメトリックス社製) において、温度 50°C 、歪 1% 、周波数 52 Hz の条件で測定した。試験結果は、比較例 1 の $\tan \delta$ の逆数を 100 として指数表示した。指数値が大きいほど $\tan \delta$ が小さく、低燃費性能に優れることを示す。

[0178] (2) ウェット制動性能

ポータブル・フリクション・テスターを用いて、湿潤アスファルト路面に対する試験片の摩擦係数を測定した。試験結果は、比較例 1 の摩擦係数を 100 として指数表示した。指数値が大きいほど摩擦係数が大きく、ウェット制動性能に優れることを示す。

[0179] (3) 耐摩耗性能

JIS K 6264-2:2005 に準拠し、上島製作所製ランボーン摩耗試験機を使用して、研磨輪にサンドペーパーを張り付け、スリップ率 15% で、室温で摩耗量を測定した。試験結果は、比較例 1 の摩耗量の逆数を 100 として指数表示した。指数値が大きいほど摩耗量が少なく、耐摩耗性能に優れることを示す。

[0180]

[表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
配合	天然ゴム *1	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	ゴム成分	70.0	70.0	55.0	55.0	70.0	70.0	35.0	35.0	-	-
	SBR1 *2	-	-	15.0	15.0	-	-	35.0	35.0	-	-
	SBR2 *3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BR *4	-	-	-	-	-	-	-	-	70.0	70.0
	カーボンブラック *5	30.0	20.0	30.0	20.0	15.0	35.0	30.0	20.0	30.0	20.0
	シリカ *6	40.0	50.0	40.0	50.0	55.0	35.0	40.0	50.0	40.0	50.0
	シランカップリング剤 *7	4.0	5.0	4.0	5.0	5.5	3.5	4.0	5.0	4.0	5.0
樹脂 *8	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
A ^{0.5} + B ^{1.5}		37.1	37.1	65.7	65.7	37.1	37.1	112.2	112.2	5.5	5.5
C/D		0.57	0.71	0.57	0.71	0.79	0.50	0.57	0.71	0.57	0.71
評価	低燃費性能	111	113	109	106	100	99	91	107	112	116
	ウェット制動性能	99	99	103	103	100	100	105	104	78	80
	耐摩耗性能	100	102	95	97	100	105	98	92	106	103
	総合性能	310	314	307	306	300	304	294	303	296	299
質量部		-									
指数		-									

[0181] 表1より、式(X) (及び式(Z)) 及び式(Y) をいずれも満たす実施例1～4のタイヤ用ゴム組成物は、低燃費性能と、ウェット制動性能と、耐摩耗性能とのバランスに優れることが分かる。

一方で、比較例1及び2のタイヤ用ゴム組成物は、式(X) (及び式(Z)) は満たすが、式(Y) は満たさないため、低燃費性能又はウェット制動性能に劣ることが分かる。また、比較例3～6のタイヤ用ゴム組成物は、式(Y) は満たすが、式(X) (及び式(Z)) は満たさないため、低燃費性能、ウェット制動性、又は耐摩耗性のいずれかが劣っていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0182] 本発明のタイヤ用ゴム組成物は、主にタイヤ生産業において利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] ゴム成分と、充填剤と、を含むタイヤ用ゴム組成物であって、前記ゴム成分が、少なくともイソプレン骨格ゴムと、スチレンーブタジエンゴムと、を含み、前記充填剤が、少なくともシリカを含み、下記の式（X）：
- $$10 \leq A^{0.5} + B^{1.5} \leq 100 \quad \dots \quad (X)$$
- （式中、Aは、前記ゴム成分100質量部中の前記イソプレン骨格ゴムの含有量（質量部）であり、Bは、前記スチレンーブタジエンゴムの結合スチレン量（質量%）である。）
- と、
- 下記の式（Y）：
- $$0.55 \leq C/D \leq 0.75 \quad \dots \quad (Y)$$
- （式中、Cは、前記ゴム成分100質量部に対する前記シリカの含有量（質量部）であり、Dは、前記ゴム成分100質量部に対する前記充填剤の含有量（質量部）である。）
- を満たす、タイヤ用ゴム組成物。
- [請求項2] さらに樹脂成分を含む、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項3] 前記スチレンーブタジエンゴムが、窒素とケイ素とを含む変性剤で変性されている、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項4] 前記スチレンーブタジエンゴムが、窒素を含む官能基とアルコキシ基とを有する変性剤で変性されている、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項5] 前記イソプレン骨格ゴムの含有量が、前記ゴム成分100質量部中、0質量部を超え、70質量部未満である、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項6] 下記の式（Z）：
- $$10 \leq A^{0.5} + B^{1.5} \leq 85 \quad \dots \quad (Z)$$

(式中、Aは、前記ゴム成分100質量部中の前記イソプレン骨格ゴムの含有量(質量部)であり、Bは、前記スチレン-ブタジエンゴムの結合スチレン量(質量%)である。)

を満たす、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項7] 前記ゴム成分が、ブタジエンゴムを含まない、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項8] 前記ゴム組成物中の硫黄量が、前記ゴム成分100質量部に対して、2.5質量部以下である、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項9] 前記スチレン-ブタジエンゴムは、結合スチレン量が15質量%未満である、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項10] 請求項1に記載のゴム組成物を用いた、トレッドゴム。

[請求項11] 請求項10に記載のトレッドゴムを具える、タイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 9/06</i> (2006.01)i; <i>B60C 1/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/36</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/544</i> (2006.01)i; <i>C08L 7/00</i> (2006.01)i FI: C08L9/06; B60C1/00 A; C08K3/36; C08K5/544; C08L7/00		
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) C08L9/06; B60C1/00; C08K3/36; C08K5/544; C08L7/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	JP 7-90122 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 04 April 1995 (1995-04-04) claims, paragraphs [0017], [0018], example 2	1, 5-11
Y		2-4
Y	WO 2022/124340 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 16 June 2022 (2022-06-16) claims, paragraphs [0025], [0029], [0031], [0046], example 1	1-11
Y	JP 2020-186322 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 19 November 2020 (2020-11-19) claims, paragraphs [0018], [0072], [0095], example 3	1-11
Y	WO 2020/100628 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 22 May 2020 (2020-05-22) claims, paragraph [0072], example 1	1-11
Y	JP 3-252433 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 11 November 1991 (1991-11-11) claims	3, 4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 15 January 2024		Date of mailing of the international search report 30 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043332

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/098103 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 21 September 2006 (2006-09-21) [0003]	1-11
Y	JP 2019-131646 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 08 August 2019 (2019-08-08) paragraph [0003]	1-11
Y	WO 2018/190430 A1 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 18 October 2018 (2018-10-18) paragraph [0002]	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/043332

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	7-90122	A	04 April 1995	US 5500482 A claims, column 3, line 46 to column 4, line 7, example 2	
WO	2022/124340	A1	16 June 2022	CN 116685474 A	
JP	2020-186322	A	19 November 2020	(Family: none)	
WO	2020/100628	A1	22 May 2020	EP 3882046 A1 claims, paragraphs [0088], [0089], example 1	
				CN 113015629 A	
JP	3-252433	A	11 November 1991	(Family: none)	
WO	2006/098103	A1	21 September 2006	US 2009/0054549 A1 [0003]	
				EP 1860146 A1	
				CN 101142268 A	
JP	2019-131646	A	08 August 2019	(Family: none)	
WO	2018/190430	A1	18 October 2018	US 2020/0102448 A1 paragraph [0002]	
				EP 3597697 A1	
				CN 110520470 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 9/06(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08K 5/544(2006.01)i; C08L 7/00(2006.01)i FI: C08L9/06; B60C1/00 A; C08K3/36; C08K5/544; C08L7/00		
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）） C08L9/06; B60C1/00; C08K3/36; C08K5/544; C08L7/00 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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	JP 7-90122 A (横浜ゴム株式会社) 04.04.1995 (1995-04-04) 特許請求の範囲、[0017]、[0018]、実施例2	1,5-11
Y		2-4
Y	WO 2022/124340 A1 (株式会社ブリヂストン) 16.06.2022 (2022-06-16) 請求の範囲、[0025]、[0029]、[0031]、[0046]、実施 例1	1-11
Y	JP 2020-186322 A (住友ゴム工業株式会社) 19.11.2020 (2020-11-19) 特許請求の範囲、[0018]、[0072]、[0095]、実施例3	1-11
Y	WO 2020/100628 A1 (株式会社ブリヂストン) 22.05.2020 (2020-05-22) 請求の範囲、[0072]、実施例1	1-11
Y	JP 3-252433 A (株式会社ブリヂストン) 11.11.1991 (1991-11-11) 特許請求の範囲	3,4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	15.01.2024	国際調査報告の発送日 30.01.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 宮内 弘剛 4J 1972 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	WO 2006/098103 A1 (株式会社ブリヂストン) 21.09.2006 (2006 - 09 - 21) [0003]	1-11
Y	JP 2019-131646 A (住友ゴム工業株式会社) 08.08.2019 (2019 - 08 - 08) [0003]	1-11
Y	WO 2018/190430 A1 (住友ゴム工業株式会社) 18.10.2018 (2018 - 10 - 18) [0002]	1-11

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/043332

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	7-90122	A	04.04.1995	US	5500482	A	請求の範囲、第3欄第46行～第4欄第7行、実施例2
WO	2022/124340	A1	16.06.2022	CN	116685474	A	
JP	2020-186322	A	19.11.2020	(ファミリーなし)			
WO	2020/100628	A1	22.05.2020	EP	3882046	A1	請求の範囲、[0088]、[0089]、実施例1
				CN	113015629	A	
JP	3-252433	A	11.11.1991	(ファミリーなし)			
WO	2006/098103	A1	21.09.2006	US	2009/0054549	A1	[0003]
				EP	1860146	A1	
				CN	101142268	A	
JP	2019-131646	A	08.08.2019	(ファミリーなし)			
WO	2018/190430	A1	18.10.2018	US	2020/0102448	A1	[0002]
				EP	3597697	A1	
				CN	110520470	A	