



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |           |                                                                                                                                                                                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(51) 国際特許分類</b><br>分類なし                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | <b>A2</b> | <b>(11) 国際公開番号</b><br><b>WO97/48264</b><br><br><b>(43) 国際公開日</b><br>1997年12月24日(24.12.97)                                                                                                                                                 |
| <b>(21) 国際出願番号</b><br>PCT/JP97/03308<br><br><b>(22) 国際出願日</b><br>1997年9月19日(19.09.97)<br><br><b>(30) 優先権データ</b><br>特願平8/319399      1996年11月29日(29.11.96)      JP<br><br><b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b><br>株式会社 ブリヂストン<br>(BRIDGESTONE CORPORATION)[JP/JP]<br>〒104 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo, (JP)<br><b>(72) 発明者 ; および</b><br><b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b><br>荒木俊二 (ARAKI, Shunji)[JP/JP]<br>〒187 東京都小平市天神町2-207-3-605 Tokyo, (JP)<br>柳澤和宏 (YANAGISAWA, Kazuhiro)[JP/JP]<br>〒187 東京都小平市小川東町3-5-9-201 Tokyo, (JP)<br>元房真一 (MOTOFUSA, Shinichi)[JP/JP]<br>〒187 東京都小平市小川東町3-5-5-812 Tokyo, (JP)<br><b>(74) 代理人</b><br>弁理士 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.)<br>〒160 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階<br>太陽国際特許事務所 Tokyo, (JP)                                                           |           | <b>(81) 指定国</b> CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>添付公開書類</b><br>出願人の請求に基づく第21条(2)(a)の期間経過前の公開<br>国際調査報告なし ; 報告書を受け取り次第公開される。<br>分類なし ; 国際調査機関により点検されていない発明の名称<br>および要約 |
| <b>(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRES PRODUCED THEREFROM</b><br><br><b>(54) 発明の名称</b> ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ<br><br><b>(57) Abstract</b><br>A rubber composition comprising 100 parts by weight of a natural rubber and/or a synthetic diene rubber, 10-85 parts by weight of silica, and 1-20 % by weight, based on the silica, of a polysulfide silane coupling agent which is specified in sulfur distribution and reduced in the content of high-polysulfide components and is prepared by the reaction of a polysulfide silane coupling agent specified in sulfur distribution with a phosphorus (III) compound to reduce the sulfide content of the coupling agent; and pneumatic tires produced therefrom and excellent in the prevention of heat buildup. |           |                                                                                                                                                                                                                                           |

# (57) 要約

本発明は 天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴム 100重量部に対し、シリカ 10～85重量部と、イオウ分布を特定したポリスルフィドシランカップリング剤に3価のリン化合物を反応させて、上記ポリスルフィドシランカップリング剤中のスルフィド含量を低下させ、さらにイオウ分布を特定した、高ポリスルフィド成分含有量の少ないポリスルフィドシランカップリング剤を該シリカの量に対し、1～20重量%と、を配合してなるゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤを提供する。この空気入りタイヤは低発熱性にすぐれている。

## 参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

|    |              |    |             |    |                   |    |            |
|----|--------------|----|-------------|----|-------------------|----|------------|
| AL | アルバニア        | ES | スペイン        | LR | リベリア              | SG | シンガポール     |
| AM | アルメニア        | FI | フィンランド      | LS | レソト               | SI | スロヴェニア     |
| AT | オーストリア       | FR | フランス        | LT | リトアニア             | SK | スロヴァキア共和国  |
| AU | オーストラリア      | GA | ガボン         | LU | ルクセンブルグ           | SL | シエラレオネ     |
| AZ | アゼルバイジャン     | GB | 英国          | LV | ラトヴィア             | SN | セネガル       |
| BA | ボスニア・エルツェゴビナ | GE | グルジア        | MC | モナコ               | SZ | スワジランド     |
| BB | バルバドス        | GH | ガーナ         | MD | モルドヴァ共和国          | TD | チャード       |
| BE | ベルギー         | GN | ギニア         | MG | マダガスカル            | TG | トーゴ        |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GR | ギリシャ        | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TJ | タジキスタン     |
| BG | ブルガリア        | HU | ハンガリー       | ML | マリ                | TM | トルクメニスタン   |
| BJ | ベナン          | ID | インドネシア      | MN | モンゴル              | TR | トルコ        |
| BR | ブラジル         | IE | アイルランド      | MR | モーリタニア            | TT | トリニダード・トバゴ |
| BY | ベラルーシ        | IL | イスラエル       | MW | マラウイ              | UA | ウクライナ      |
| CA | カナダ          | IS | アイスランド      | MX | メキシコ              | UG | ウガンダ       |
| CF | 中央アフリカ共和国    | IT | イタリア        | NE | ニジェール             | US | 米国         |
| CG | コンゴ          | JP | 日本          | NL | オランダ              | UZ | ウズベキスタン    |
| CH | スイス          | KE | ケニア         | NO | ノルウェー             | VN | ヴェトナム      |
| CI | コート・ジボアール    | KG | キルギスタン      | NZ | ニュージーランド          | YU | ユーゴスラビア    |
| CM | カメルーン        | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | PL | ポーランド             | ZW | ジンバブエ      |
| CN | 中国           | KR | 大韓民国        | PT | ポルトガル             |    |            |
| CU | キューバ         | KZ | カザフスタン      | RO | ルーマニア             |    |            |
| CZ | チェッコ共和国      | LC | セントルシア      | RU | ロシア連邦             |    |            |
| DE | ドイツ          | LI | リヒテンシュタイン   | SD | スーダン              |    |            |
| DK | デンマーク        | LK | スリランカ       | SE | スウェーデン            |    |            |
| EE | エストニア        |    |             |    |                   |    |            |

## 明細書

## ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

## 技術分野

本発明は、シランカップリング剤を用いてシリカ配合したゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関し、詳しくは、150℃以上の高温練りにおいて、シランカップリング剤によるポリマーの架橋反応（つまりゲル化）を抑制し、作業性を低下させることなくシリカとシランカップリング剤との反応を効率的に行うことができるゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関する。

## 背景技術

従来より、ゴム用補強充填材としては、カーボンブラックが使用されている。これは、カーボンブラックが他の充填材に比べ、高い補強性と優れた耐摩耗性を有するためであるが、近年、省エネルギー、省資源の社会的要請の下、とりわけ、自動車の燃料消費を節約するため、ゴム組成物の低発熱化も同時に求められるようになってきた。

カーボンブラックによりゴム組成物の低発熱化を狙う場合、カーボンブラックの少量充填、あるいは大粒径カーボンブラックの使用が考えられるが、いずれの方法においても、低発熱化は補強性及び耐摩耗性とは二率背反の関係にあることはよく知られている。

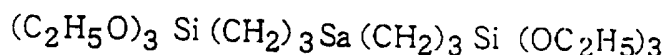
一方、ゴム組成物の低発熱化充填材としては、シリカが知られており、現在までに、特開平3-252431号公報など、多くの特許が出願されている。

しかしながら、シリカは、その表面官能基であるシラノール基の水素結合により粒子同士が凝集する傾向にあり、ゴム中へのシリカ粒子の分散性を良くするためには、混練時間を長くする必要がある。また、ゴム中へのシリカ粒子の分散が不十分であるとゴム組成物のムーニー粘度が高くなり、押し出しなどの加工性に劣るなどの問題を生じる。

さらに、シリカ粒子の表面が酸性であることから、ゴム組成物を加硫する際に

、加硫促進剤として使用される塩基性物質を吸着し、加硫が十分に行われず、弾性率が上がらないという問題もあった。

これらの問題点を解消するために、各種シランカップリング剤が開発され、例えば、特公昭51-20208号公報等にシリカーシランカップリング剤を補強材とした技術が開示されている。かかるシランカップリング剤としては、次式、



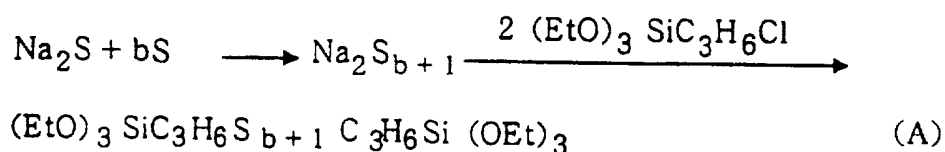
で表わされる構造のドイツデグッサ社製のSi69（商品名）が広く使用されている。ここで、aは1～9の正数を示すが、このシランカップリング剤はaが1～9の範囲のものの混合物であり、硫黄原子の平均数が通常4程度のもので、aが5以上の高ポリスルフィドシランを比較的多く含むものである。

しかし、この種のシランカップリング剤は、ゴムの練り温度が低いと十分な補強効果が得られず、またシランカップリング剤が加水分解し、発生したエタノールが十分揮発せず、押出時に気化することによるブリスター発生の問題もあった。一方、練り温度が150℃以上の高温練りを行うと補強性は向上するが、欠点として練り時にシランカップリング剤によるポリマーのゲル化が起こり、ムーニー粘度が上昇し、後工程での加工が困難になるという問題があった。

そこで、本発明者らは、高温練りに適合するシランカップリング剤につき検討をおこなった結果、ポリマーのゲル化を起こさせないようにするためには、ポリスルフィドシラン中のペンタスルフィドシランやヘプタスルフィドシラン及びヘキサスルフィドシラン等の高ポリスルフィドシランの含有量を下げることが必要であるとの知見を得るに至った。

#### 発明の開示

しかし、単純に下記の反応式（A）、



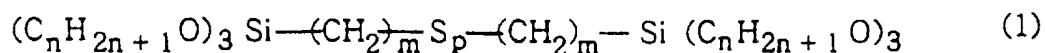
(式中、Etはエチル基を示す。)により、ポリスルフィドシラン中の硫黄含量を変更すると、全体の硫黄数分布がシフトしてカップリング効果に劣るジスルフィドシランの含量が多くなるので、このような手法ではなく高ポリスルフィドシランを選択的に除去する手法が求められていた。

本発明は上記要望に応えたもので、ペントスルフィドシラン、ヘプタスルフィドシラン、ヘキサスルフィドシラン等の高ポリスルフィドシランを確実にかつ選択的に除去し、このようにして得られたポリスルフィドシランカップリング剤をシリカ配合ゴムに配合することで、150℃以上の高温練りにおいてもポリマーの架橋反応が抑制され、ポリマーのゲル化が生起し難く、しかも良好なカップリング効果が得られるゴム組成物およびこれを用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

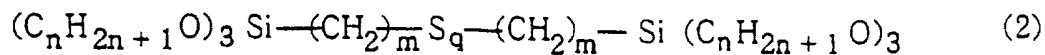
本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を進めた結果、次のような知見を得るに至った。即ち、硫黄原子を1～9個の範囲で含み、硫黄原子の平均数が2個を超える下記一般式(1)で示されるポリスルフィドシラン混合物に3価のリン化合物、具体的にはホスフィンやホスファイトなどを添加することにより、これが選択的に高ポリスルフィドシランと反応し、このポリスルフィドシランから硫黄が一部脱硫されて、ペントスルフィドシラン、ヘプタスルフィドシラン、ヘキサスルフィドシラン等の高スルフィドシランの含有量が低下した下記一般式(2)で示されるポリスルフィドシラン混合物が得られる。このようにして得られたポリスルフィドシラン混合物は、シリカ配合ゴムにシランカップリング剤として好適に使用することができ、特に150℃以上の高温練りにおいて、シランカップリング剤によるポリマーの架橋反応を抑制することができる。以上の知見に基づき、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は下記の通りである。

(1) 天然ゴム及びジエン系合成ゴムからなる群より選択される少なくとも1種からなるゴム成分100重量部に対してシリカ10～85重量部と、該シリカの量に対し、下記一般式(1)、



(式中、 $n$ は1～3の整数、 $m$ は1～9の整数、 $p$ は硫黄原子の平均数を示し、 $p > 2$ の正数である)で表されるでポリスルフィドシランカップリング剤に3価のリン化合物を反応させて、上記ポリスルフィドシランカップリング剤中の高ポリスルフィド含量を低下させ、下記一般式(2)、



(式中、 $n$ 、 $m$ は上記と同様であり、 $q$ は硫黄原子の平均数を示し、 $q < p$ の正数である)で示される、高ポリスルフィド成分含有量の少ないポリスルフィドシランカップリング剤1～20重量%と、を配合してなるゴム組成物である。

(2) 前記(1)のゴム組成物において、補強用充填材として、さらにカーボンブラックをゴム成分100重量部に対し80重量部以下で配合してなるゴム組成物である。

(3) 前記(1)のゴム組成物において、3価のリン化合物がホスフィン化合物及びホスファイト化合物からなる群より選択される少なくとも1種であるゴム組成物である。

(4) 前記(1)のゴム組成物において、前記一般式(2)で示されるポリスルフィドシランカップリング剤中のジスルフィドシラン含有量が全ポリスルフィドシランに対して80%未満であり、好ましくは60%以下であり、かつペンタスルフィドシラン以上の高ポリスルフィドシラン含有量が全ポリスルフィドシランに対して30%以下であり、好ましくは25%以下であるゴム組成物である。

(5) 前記(1)記載のゴム組成物において、前記一般式(2)で示されるポリスルフィドシランカップリング剤中の硫黄原子の平均数 $q$ が2.5～3の正数であるゴム組成物である。

(6) 前記(1)、(2)、(4)及び(5)のうちいずれか一項のゴム組成物をトレッドゴムとして用いた空気入りタイヤである。

#### 図面の簡単な説明

図1は実施例1～10および比較例1～8におけるムーニー粘度(指数)と発熱性(指数)との関係を表わすグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

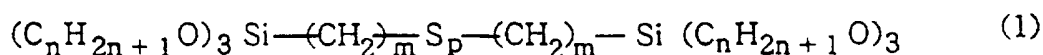
本発明におけるゴム成分としては、天然ゴム（NR）又は合成ゴムを単独又はこれらをブレンドして使用することができる。合成ゴムとしては、例えば、合成ポリイソプレンゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）等が挙げられる。

本発明で用いるシリカとしては、例えば、合成含水ケイ酸が好ましいが、特に限定するものではない。

かかるシリカの配合量は、上記ゴム成分100重量部に対して10～85重量部、好ましくは20～65重量部である。シリカの配合量が10重量部未満では、補強性がとれず、一方、85重量部超過では、熱入れ押出し等の作業性の悪化をもたらす、好ましくない。低発熱性、作業性の面から、シリカの配合量は20～65重量部が好ましい。

次に、本発明で使用するシランカップリング剤について具体的に説明する。

本発明において、脱硫の対象となるポリスルフィドシラン混合物は、下記一般式（1）、

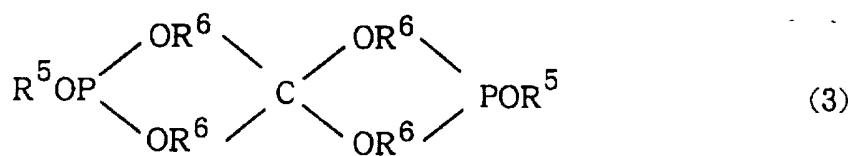


で示されるものである。

ここで、nは1～3の整数、mは1～9の整数である。また、pは硫黄原子の平均数を示し、 $p > 2$ 、特に2.2～9の正数である。

この混合物は、硫黄原子が1～9個、特に2～8個の範囲のスルフィドシランからなるものである。なお、このポリスルフィドシラン混合物としては、例えば前記した反応式（A）と同様な方法において、硫黄量を上記pの値となるように適宜選定することによって得られたものを使用することができる。

上記ポリスルフィドシラン混合物との反応に使用される三価のリン化合物としては、 $\text{P}(\text{NR}^1\text{R}^2)_3$ や $\text{P}(\text{R}^3)_3$ のようなホスフィン化合物、 $\text{P}(\text{OR}^1)_3$ や下記一般式（3）、

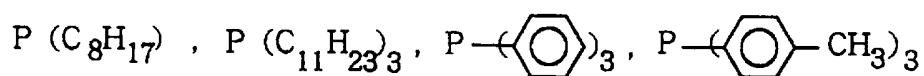
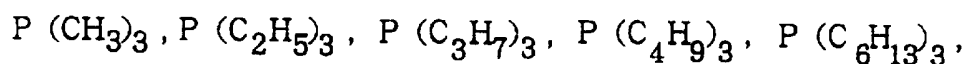


で示されるもののようなホスファイト化合物を挙げるができる。

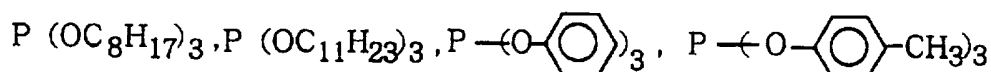
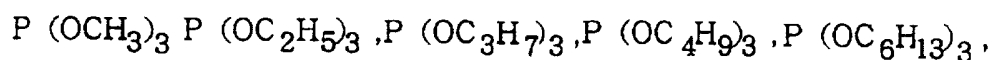
なお、上記式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$  はそれぞれ独立に水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の1価炭化水素基で、好ましくは炭素数1～20のものである。また、置換1価炭化水素基としては、例えばハロゲン置換体などが挙げられる。

これらの中で、ホスフィン化合物としては、 $\text{P}(\text{R}^3)_3$  タイプのもので、 $\text{R}$  中に水素原子を含まないものが特に好適に使用される。

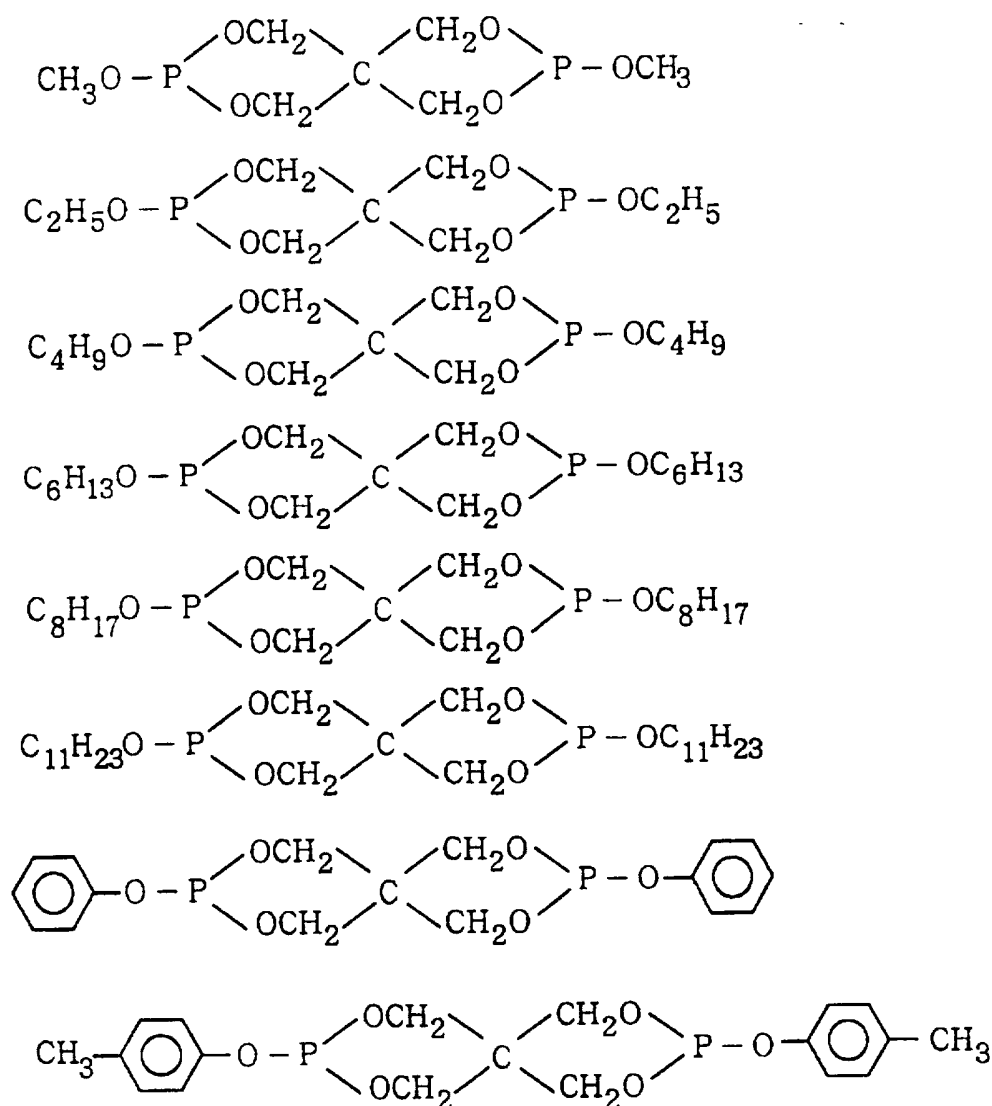
好適なホスフィン化合物としては、下記に示すものが例示される。



好適なホスファイト化合物としては、下記に示すものが例示される。



また、以下のようなジホスファイト化合物も好適に使用される。



ここで、上記ポリスルフィドシラン混合物と3価のリン化合物との反応は、通常、 $-10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ で実施する。

この反応は、通常発熱反応であるので、3価のリン化合物をポリスルフィドシラン中に滴下することによって反応を行うことができる。反応温度が $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ であれば反応時間は8時間以内で十分である。溶剤は使用しても使用しなくてもよいが、使用する場合はエタノールなどのアルコール系溶剤、炭化水素系溶剤（芳香族、脂肪族）、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、塩素系溶剤など一般的な溶剤が使用可能である。脱硫により生成した含硫黄リン化合物は減圧留去、濾過等でポリスルフィドシラン混合物中から取り除くことができる。

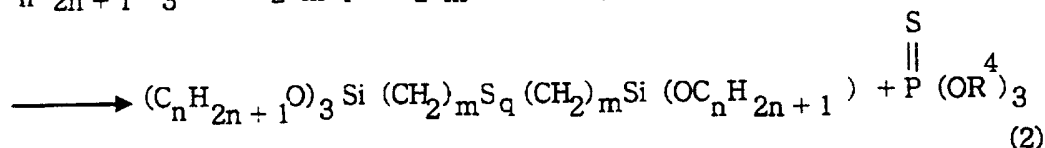
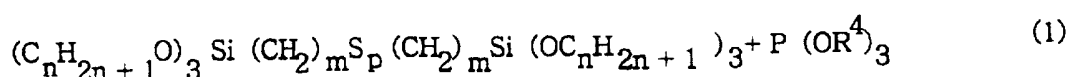
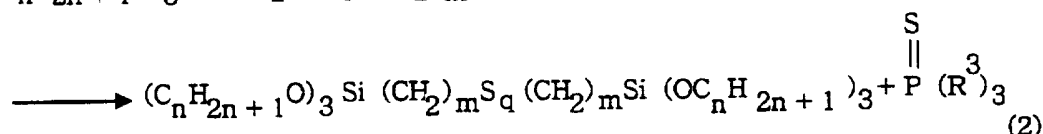
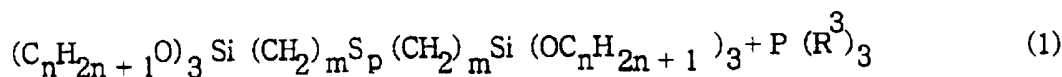
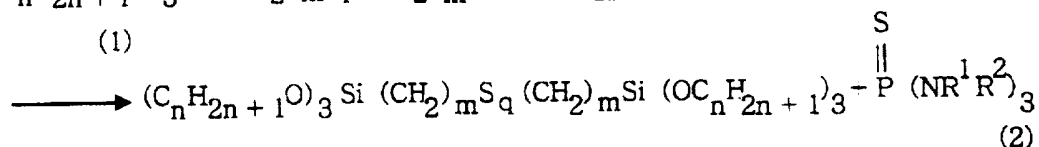
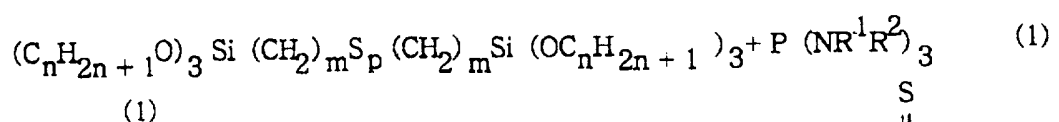
が、得られたポリスルフィドシラン混合物をシリカ配合ゴムのシランカップリング剤として使用する場合、特に自動車等のタイヤに配合する場合、タイヤ物性に影響を及ぼさないで、そのままポリスルフィドシラン混合物中に残存させて使用するようにしてもよい。

ポリスルフィドシラン混合物と3価のリン化合物との反応モル比は、ポリスルフィドシラン混合物の平均ポリスルフィド数（ $p$ の値）により適宜選択できる。ポリスルフィド部の平均硫黄原子数が2～4の場合、反応モル比はポリスルフィドシラン混合物1モルに対して3価のリン化合物が2モル以下で十分であり、例えば、(1)式のPがテトラスルフィドシランの場合、その1モルに対して3価のリン化合物を0.5～2モル使用することが好適である。

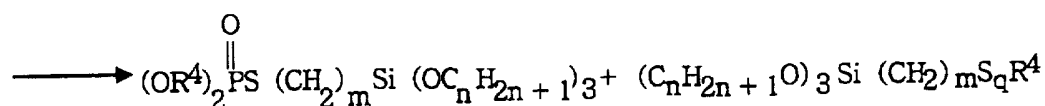
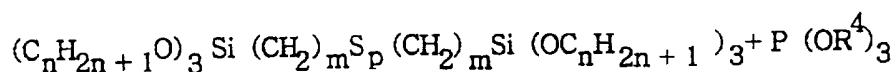
即ち、 $(C_2H_5O)_3SiC_3H_6SpC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$ （但し、一般式(1)の $p=4$ ）1モルに対し、ホスフィン又はホスファイトを0.5モル反応させたとき、得られたポリスルフィドシランのポリスルフィド部の一般式(2)の平均硫黄原子数 $q$ は約3.5になるが、この場合は、これを配合したタイヤ用ゴムの高温練り性はますますであり、低燃費性は非常に良好である。上記のポリスルフィドシラン1モルに対しホスフィン又はホスファイトを1～1.5モル反応させた場合には、シランのポリスルフィド部の $p=4$ が $q=2.5\sim3$ になるが、この場合は高温練り性と低燃費性のバランスがとれている。また、ホスフィン又はホスファイトを2モル反応させたときは、得られたシランを配合したタイヤ用ゴムの高温練りは非常に良好であり、低燃費性はますますである。

また、 $p$ が2.5～3のポリスルフィド部を持つポリスルフィドシラン混合物1モルに対し0.5モル以下の3価のリン化合物を反応させることにより、ペンタスルフィドシラン以上の高ポリスルフィドシランを除去することもできる。

ホスフィン化合物及びホスファイト化合物による脱硫反応は以下のルートで進行する。



また以下の反応も同時に進行するが、主反応ではない。



ここで、n, m, p は上記と同様の意味を示し、q は硫黄原子の平均数を示し、 $q < p$  の正数である。

上述のようにして得られる上記式(2)で示されるポリスルフィドシラン混合物は、ジスルフィドシランの含有量が全ポリスルフィドシランに対して80%未満、好ましくは60%以下であり、ペンタスルフィドシラン以上の高ポリスルフィドシラン含有量が全ポリスルフィドシランに対して30%以下、好ましくは25%以下で、トリおよびテトラスルフィドシラン含有量が多いポリスルフィドシラン混合物がシランカップリング剤として好ましく、本発明においては、かかるポリスルフィドシラン混合物を好適に使用することができる。

かかるシランカップリング剤はシリカ重量に対し 1 ～ 20 重量%、好ましくは 3 ～ 15 重量%である。シランカップリング剤の配合量が 1 重量%未満では、カップリング効果が小さく、一方、20 重量%超過ではポリマーのゲル化を引き起こし、好ましくない。

本発明で補強充填材として用いるカーボンブラックとしては、SAF、ISAF、HAF級のものを好ましく使用することができるが、特に限定されるものではない。

かかるカーボンブラックの配合量は、上記ゴム成分 100 重量部に対し、5 重量部以上 80 重量部以下であることが好ましい。カーボンブラックの配合量が 5 重量部以下では性能的には問題ないが、5 重量部以下では良好な黒色度を出せず、一方、80 重量部超過では、低発熱性が大幅に悪化する。補強性および低発熱性の面から 25 ～ 60 重量部が好ましい。

なお、本発明のゴム組成物においては、上記のゴム成分、シリカ、シランカップリング剤、補強充填材としてのカーボンブラック以外に、必要に応じて、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等の通常ゴム工業で使用される配合剤を適宜配合することができる。

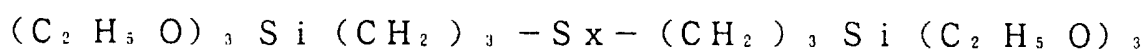
本発明のゴム組成物の特性を活かす上で、練り温度は 150℃以上 185℃以下が好ましい。練り温度が 150℃より低いとシランカップリング剤がシリカと十分に反応せず、また押出し時にプリスターが発生し、一方、185℃より高いとやはりポリマーのゲル化が起こり、ムーニー粘度が上昇して加工上、好ましくないからである。

## 実施例

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

先ず、以下の調製例 1 ～ 8 に従い調製した各種ポリスルフィドシランのポリスルフィド分布の測定法について説明する。

各種シランカップリング剤は次式、



で表され、この式中の  $-S_x-$  が下記の表 1 に示す分布関係にある。表 1 に示す

各連鎖イオウ成分（-Sx-）の分布割合は、以下に具体的に示す高速液体クロマトグラフィー（HPLC）分析法により求められたピーク面積（%）より算出した。

#### HPLC分析の条件

HPLC：（株）東ソー製 HLC-8020

UV検出器：（株）東ソー製 UV-8010（254nm）

レコーダー：（株）東ソー製 スーパーシステムコントローラーSC-8010

カラム：（株）東ソー製 TSKgel ODS-80T<sub>M</sub> CTR（内径：4.6mm，長さ：10cm）

測定温度：25℃

サンプル濃度：6mg/10ccアセトニトリル溶液

試料注入量：20μl

溶出条件：流量1cc/min

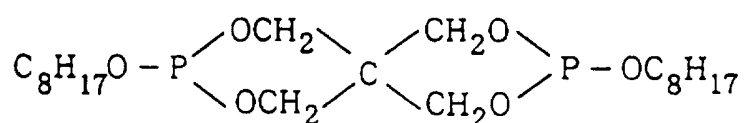
アセトニトリル：水＝1：1の混合溶液にて2分間溶出し、その後18分間かけてアセトニトリルが100%になるようにグラジェントをかけて溶出した。

#### 調製例1

下記表1に示すポリスルフィド分布を有する平均トリスルフィドシラン（A）506g（1.0モル）を1リットルフラスコに量り採り、トリエチルホスファイト49.9g（0.3モル）を滴下ロートより2時間かけてフラスコを攪拌しながら滴下した。この間、内温は25℃から50℃まで上昇した。そのまま3時間攪拌し、ガスクロマトグラフィーを確認したところ、トリエチルホスファイトに由来するピークは消失しており、反応が進行したことが確認された。このようにして得られた組成物(I)中のポリスルフィド分布の液体クロマトグラフィーによる測定結果は表1に示す通りであり、高ポリスルフィド部分が選択的に反応したことが確認された。

#### 調製例2

調製例1のトリエチルホスファイトの代わりに、下記式、



で示される化合物 67. 8 g (0. 15 モル) を使用して、調製例 1 と同様に反応を行い、組成物 (II) を得た。

### 調製例 3

調製例 1 のトリエチルホスファイトの代わりに、トリフェニルホスフィン 78. 7 g (0. 3 モル) を使用して、調製例 1 と同様に反応を行い、組成物 (III) を得た。

### 調製例 4

調製例 1 の平均トリスルフィドシラン (A) の代わりに、平均値が 2. 5 であるポリスルフィドシラン (B) を 490 g (1 モル) 使用した以外は実施例 1 と同様に反応を行い、組成物 (IV) を得た。

### 調製例 5

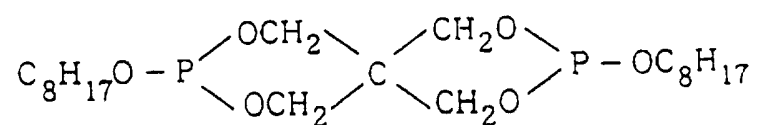
下記の表 1 に示すポリスルフィド分布を有する平均テトラスルフィドシラン (C) (ドイツデグサ社製 Si 69) 538 g (1 モル) を 1 リットルフラスコに量り採り、トリエチルホスファイト 83. 1 g (0. 5 モル) を滴下ロートより 2 時間かけてフラスコを攪拌しながら滴下した。この間、内温は 25℃ から 50℃ まで上昇した。そのまま 3 時間攪拌し、ガスクロマトグラフィーを確認したところ、トリエチルホスファイトに由来するピークは消失しており、反応が進行したことが確認された。このようにして得られた組成物 (V) 中のポリスルフィド分布の液体クロマトグラフィーによる測定結果は表 1 に示す通りであり、高ポリスルフィド部分が選択的に反応したことが確認された。

### 調製例 6

調製例 5 においてトリエチルホスファイトの使用量を 166. 2 g (1 モル) とし、2 時間かけて滴下する間、内温を 50℃ 以下に保つためにフラスコを水冷した。次いで、40～50℃ で 3 時間加熱攪拌した後、調製例 5 と同様にして組成物 (VI) を得た。

## 調製例 7

調製例 6 のトリエチルホスファイトの代わりに、下記式、



で示される化合物 226 g (0.5 モル) を使用して、調製例 6 と同様に反応を行い、組成物 (VII) を得た。

## 調製例 8

調製例 6 のトリエチルホスファイトの代わりに、トリフェニルホスフィン 262.3 g (1 モル) を使用して、調製例 6 と同様に反応を行い、組成物 (VIII) を得た。

【表 1】

|                                                                 |            | -S <sub>2</sub> - | -S <sub>3</sub> - | -S <sub>4</sub> - | -S <sub>5</sub> - | -S <sub>6</sub> - | -S <sub>7</sub> - | -S <sub>8</sub> - | -S <sub>5</sub> -<br>以上<br>合計量 |
|-----------------------------------------------------------------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|
| ポリ<br>スル<br>フィ<br>ドシ<br>ラン<br>カッ<br>プリ<br>ング<br>剤種<br>(重<br>量%) | 組成物 (A)    | 6.3               | 31.2              | 27.8              | 20.4              | 10.4              | 3.9               | 0                 | 34.7                           |
|                                                                 | 組成物 (I)    | 7.7               | 48.9              | 25.7              | 15.6              | 2.1               | 0                 | 0                 | 17.7                           |
|                                                                 | 組成物 (II)   | 8.0               | 46.5              | 26.3              | 15.8              | 3.4               | 0                 | 0                 | 19.2                           |
|                                                                 | 組成物 (III)  | 8.1               | 59.0              | 18.7              | 14.2              | 0                 | 0                 | 0                 | 14.2                           |
|                                                                 | 組成物 (B)    | 17.4              | 42.1              | 25.9              | 10.7              | 3.9               | 0                 | 0                 | 14.6                           |
|                                                                 | 組成物 (IV)   | 20.5              | 56.4              | 20.6              | 2.5               | 0                 | 0                 | 0                 | 2.5                            |
|                                                                 | 組成物 (C)    | 2.6               | 16.0              | 23.7              | 24.8              | 18.6              | 10.4              | 3.9               | 57.7                           |
|                                                                 | 組成物 (V)    | 5.0               | 29.9              | 43.1              | 16.9              | 5.1               | 0                 | 0                 | 22.0                           |
|                                                                 | 組成物 (VI)   | 11.1              | 62.8              | 26.1              | 0                 | 0                 | 0                 | 0                 | 0                              |
|                                                                 | 組成物 (VII)  | 12.7              | 58.2              | 28.3              | 0.8               | 0                 | 0                 | 0                 | 0.8                            |
|                                                                 | 組成物 (VIII) | 8.3               | 64.1              | 27.6              | 0                 | 0                 | 0                 | 0                 | 0                              |
|                                                                 | 組成物 (D) *  | 97.3              | 2.7               | 0                 | 0                 | 0                 | 0                 | 0                 | 0                              |

\*特開平 8 - 2 5 9 7 3 9 号公報記載の方法に従い合成

上述のようにして調製した各種ポリスルフィドシランを用いて、下記の表 2 に示す基本配合割合にて、下記の表 3 および表 4 に示す配合内容で各種ゴム組成物を調製した。

得られた実施例および比較例の各種ゴム組成物をタイヤサイズ 1 8 5 / 6 0 R 1 4 の乗用車用空気入りタイヤのトレッドに適用し、各種タイヤを試作した。

得られたゴム組成物について下記の評価方法により、ムーニー粘度およびヒステリシスロス特性（発熱性）について評価した。また、試作タイヤについて、下記の方法により転がり抵抗性能を測定した。

(1) ムーニー粘度

J I S K 6 3 0 1 に準拠して、予熱 1 分、測定 4 分、温度 1 3 0 °C にて測定し、対照物と対比した指数で表わした。指数の値が小さい程、ムーニー粘度が低く、加工性に優れている。

### (2) ヒステリシスロス特性（発熱性）の測定

内部損失 ( $\tan \delta$ ) は、岩本製作所株式会社製の粘弾性スペクトロメーターを使用し、引張の動歪 1 %、周波数 5 0 H z および 6 0 °C の条件にて測定した。尚、試験片は、厚さ約 2 mm、幅 5 mm のスラブシートを用い、使用挟み間距離 2 c m として初期荷重を 1 6 0 g とした。 $\tan \delta$  の値は、対照物と対比した指数で表わした。指数値が小さい程ヒステリシスロス性が小さく低発熱である。

### (3) 転がり抵抗性能の測定

上述の試作タイヤを内圧 2 . 0 k g 、荷重 4 4 0 k g 、リム 6 J J の条件下、外径 1 . 7 m のドラムの上に接触させてドラムを回転させ、速度 1 2 0 k m / 時まで上昇後、ドラムを惰行させて速度 8 0 k m / 時のときの慣性モーメントより算出した値から、下記式によって評価した。数値は対照物を 1 0 0 として指数で表し、大きい程好ましい。

$$\text{指数値} = [ (\text{対照物のタイヤの慣性モーメント}) / (\text{供試タイヤの慣性モーメント}) ] \times 1 0 0$$

なお、上記 (1) 、 (2) および (3) の評価において、実施例 1 ~ 1 0 および比較例 1 ~ 8 においては比較例 1 を、実施例 1 1 および比較例 9 ~ 1 0 においては比較例 9 を、また実施例 1 2 ~ 1 3 および比較例 1 1 においては比較例 1 1 のゴム組成物を夫々対照物とした。

【表 2】

| 配合成分       | 重量部 |
|------------|-----|
| ゴム成分       | 100 |
| シリカ        | 変量  |
| カーボンブラック   | 変量  |
| アロマティックオイル | 20  |
| ステアリン酸     | 2   |
| シランカップリング剤 | 変量  |
| 亜鉛華        | 3   |
| 老化防止剤*1    | 1   |
| 加硫促進剤*2    | 1.5 |
| 硫黄         | 1.5 |

\*1 N-フェニル-N'-イソプロピル-P-フェレンジアミン

\*2 N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

【表 3】

|                  |                               | 比較<br>例 1 | 比較<br>例 2 | 比較<br>例 3 | 比較<br>例 4 | 比較<br>例 5 | 比較<br>例 6 | 実施<br>例 1 | 実施<br>例 2 | 実施<br>例 3 | 実施<br>例 4 | 実施<br>例 5 | 実施<br>例 6 | 実施<br>例 7 | 実施<br>例 8 |      |
|------------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|
| 配合内容<br>(重量部)    | BR01 * 1                      | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         |      |
|                  | SBR1500 * 1                   | 60        | 60        | 60        | 60        | 60        | 60        | 60        | 60        | 60        | 60        | 60        | 60        | 60        | 60        |      |
|                  | NR                            | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        |      |
|                  | シリカ (ニップ<br>シールAQ) * 2        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        | 50        |      |
|                  | カーボンブラッ<br>ク (シースト<br>3H) * 3 | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | —         |      |
|                  | シランカッ<br>プリング剤                | 種         | A         | A         | A         | B         | C         | D         | I         | II        | III       | IV        | V         | VI        | VII       | VIII |
|                  |                               | 量         | 5.0       | 5.0       | 5.0       | 5.0       | 5.0       | 5.0       | 5.0       | 5.0       | 5.0       | 5.0       | 5.0       | 5.0       | 5.0       | 5.0  |
| 練りゴム<br>実測温度 (℃) |                               | 143       | 154       | 165       | 155       | 156       | 154       | 164       | 163       | 164       | 162       | 165       | 164       | 162       | 166       |      |
| 評価               | ムーニー粘度<br>(指数)                | 100       | 116       | 121       | 112       | 194       | 80        | 89        | 91        | 90        | 85        | 95        | 93        | 93        | 94        |      |
|                  | 発熱性 (指数)                      | 100       | 82        | 73        | 98        | 72        | 137       | 86        | 84        | 86        | 90        | 78        | 82        | 83        | 81        |      |
|                  | 転がり抵抗<br>(指数)                 | 100       | 110       | 114       | 102       | 114       | 85        | 107       | 108       | 105       | 106       | 111       | 110       | 109       | 110       |      |

\* 1 日本合成ゴム (株) 製

\* 2 日本シリカ工業 (株) 製

\* 3 東海カーボン (株) 製

【表 4】

|                   |                               | 実施<br>例9 | 比較<br>例7 | 実施<br>例10 | 比較<br>例8 | 比較<br>例9 | 比較<br>例10 | 実施<br>例11 | 比較<br>例11 | 実施<br>例12 | 実施<br>例13 |     |
|-------------------|-------------------------------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----|
| 配合<br>内容<br>(重量部) | BR01 * 1                      | —        | —        | —         | —        | —        | —         | —         | —         | —         | —         |     |
|                   | SBR1500 * 1                   | 60       | 60       | 60        | 60       | —        | —         | —         | —         | —         | —         |     |
|                   | NR                            | 40       | 40       | 40        | 40       | 100      | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       |     |
|                   | シリカ (ニップ<br>シールAQ) * 2        | 70       | 90       | 50        | 50       | 10       | 10        | 10        | 30        | 30        | 20        |     |
|                   | カーボンブラッ<br>ク (シースト<br>3H) * 3 | —        | —        | —         | —        | 40       | 40        | 40        | 60        | 60        | 70        |     |
|                   | シランカッ<br>プリング剤                | 種        | I        | I         | V        | V        | A         | A         | I         | A         | I         | I   |
|                   |                               | 量        | 7.0      | 9.0       | 8.0      | 12.0     | 1.0       | 1.5       | 1.5       | 3.0       | 3.6       | 2.4 |
| 練りゴム<br>実測温度 (℃)  |                               | 166      | 167      | 163       | 164      | 164      | 162       | 162       | —         | —         | —         |     |
| 評価                | ムーニー粘度<br>(指数)                | 96       | 106      | 99        | 138      | 100      | 112       | 90        | 100       | 85        | 92        |     |
|                   | 発熱性 (指数)                      | 92       | 102      | 76        | 72       | 100      | 94        | 95        | 100       | 94        | 98        |     |
|                   | 転がり抵抗<br>(指数)                 | 95       | 98       | 112       | 114      | 100      | 102       | 102       | 100       | 104       | 101       |     |

\* 1 日本合成ゴム (株) 製

\* 2 日本シリカ工業 (株) 製

\* 3 東海カーボン (株) 製

上記実施例および比較例のムーニー粘度と発熱性との関係をグラフにして図 1 に示す。この図から分かるように、いずれの実施例においても加工性 (ムーニー粘度) と発熱性とが良好に両立している。

#### 産業上の利用可能性

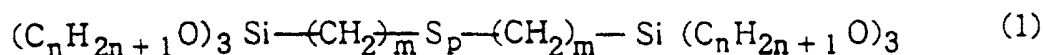
本発明のゴム組成物は特定のイオウ分布を有するシランカップリング剤を用いているので、150℃以上の高温練りにおいて、シランカップリング剤によるポリマーの橋かけ反応が抑制され、作業性を低下させることなくシリカとシランカ

ップリング剤との反応が効率的に行われるため、ゴム中へのシリカの分散性が改良され、低発熱性に優れた各種空気入りタイヤに広く利用される。

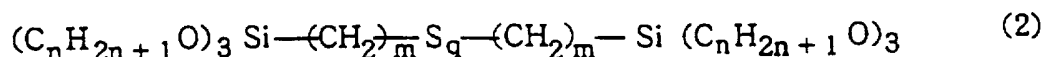
## 請求の範囲

1. 天然ゴム及びジエン系合成ゴムからなる群より選択される少なくとも1種からなるゴム成分100重量部に対し、シリカ10～85重量部と、

該シリカの量に対し、下記一般式(1)、



(式中、nは1～3の整数、mは1～9の整数、pは硫黄原子の平均数を示し、 $p > 2$ の正数である)で表されるでポリスルフィドシランカップリング剤に3価のリン化合物を反応させて、上記ポリスルフィドシランカップリング剤中のスルフィド含量を低下させ、下記一般式(2)、



(式中、n、mは上記と同様であり、qは硫黄原子の平均数を示し、 $q < p$ の正数である)で示される、高ポリスルフィド成分含有量の少ないポリスルフィドシランカップリング剤1～20重量%と、  
を配合してなるゴム組成物。

2. 補強用充填材として、さらにカーボンブラックをゴム成分100重量部に対し80重量部以下で配合してなる請求項1のゴム組成物。

3. 3価のリン化合物がホスフィン化合物及びホスファイト化合物からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1のゴム組成物。

4. 前記一般式(2)で示されるカップリング剤のジスルフィドシラン含有量が全ポリスルフィドシランに対して80%未満であり、かつペンタスルフィドシラン以上の高ポリスルフィドシラン含有量が全ポリスルフィドシランに対して30%以下である請求項1のゴム組成物。

5. 前記一般式(2)で示されるカップリング剤のジスルフィドシラン含有量が全ポリスルフィドシランに対して60%以下であり、かつペンタスルフィドシラン以上の高ポリスルフィドシラン含有量が全ポリスルフィドシランに対して25%以下である請求項4のゴム組成物。
6. 前記一般式(2)で示されるポリスルフィドシランカップリング剤中の硫黄原子の平均数 $q$ が2.5～3の正数である請求項1のゴム組成物。
7. 請求項1のゴム組成物をトレッドゴムとして用いた空気入りタイヤ。
8. 請求項2のゴム組成物をトレッドゴムとして用いた空気入りタイヤ。
9. 請求項4のゴム組成物をトレッドゴムとして用いた空気入りタイヤ。
10. 請求項6のゴム組成物をトレッドゴムとして用いた空気入りタイヤ。

図 1

