

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-238619  
(P2004-238619A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO8L 21/00	CO8L 21/00	4F074
B60C 1/00	B60C 1/00 A	4J002
B60C 11/00	B60C 11/00 D	
CO8J 9/10	CO8J 9/10 CEQ	
// CO8L 21:00	CO8L 21:00	
審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 30 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-9835 (P2004-9835)	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン
(22) 出願日	平成16年1月16日 (2004.1.16)		東京都中央区京橋1丁目10番1号
(31) 優先権主張番号	特願2003-9792 (P2003-9792)	(74) 代理人	100072051 弁理士 杉村 興作
(32) 優先日	平成15年1月17日 (2003.1.17)	(72) 発明者	中村 祐一郎 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 社ブリヂストン技術センター内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム(参考)	4F074 AA08 AE04 AG01 BA13 CA22 CC06Y CC09Z DA02 DA08 DA59 4J002 AC021 AC031 AC032 AC061 AC113 BB032 BB122 BB172 BC032 BD042 BE022 BG062 BG102 BN152 CF032 EQ016 EQ026 EU186 FA042 FD326 GN01

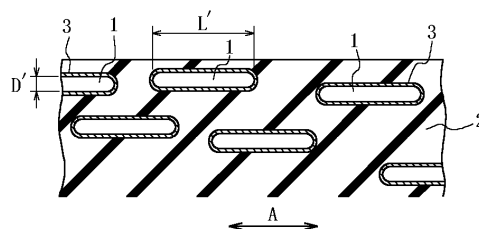
(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及びこれを用いたスタッドレスタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 氷雪上性能及び発熱耐久性に優れたゴム組成物、及び該ゴム組成物をトレッドゴムに用いた氷雪上性能及び発熱耐久性に優れたスタッドレスタイヤを提供する。

【解決手段】 ゴム成分に発泡剤を配合してなり、加硫後の発泡率が5~30%であり、0 での動的弾性率が30MPa以下で且つ60 での動的弾性率が7MPa以上であることを特徴とするゴム組成物、並びにかかるゴム組成物をトレッドゴムに用いたスタッドレスタイヤである。上記ゴム組成物は、60 でのtan が0.25以下であるのが好ましい。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ゴム成分に発泡剤を配合してなり、加硫後の発泡率が5～30%であり、0 での動的弾性率が30MPa以下で且つ60 での動的弾性率が7MPa以上であることを特徴とするゴム組成物。

## 【請求項 2】

60 での  $\tan \delta$  が0.25以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 3】

前記ゴム組成物が熱可塑性樹脂からなる短繊維を含有し、該短繊維が加硫時に前記ゴム組成物の温度が加硫最高温度に達するまでの間に該ゴム組成物のマトリックス中で溶解又は軟化するものであることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物。

10

## 【請求項 4】

前記短繊維は、径が0.03～0.3mmで、長さが1～10mmである請求項 3 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 5】

前記短繊維は結晶性高分子からなり、融点が100～190 である請求項 3 又は 4 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 6】

前記短繊維は非晶性高分子からなり、軟化点が100～190 である請求項 3 又は 4 に記載のゴム組成物。

20

## 【請求項 7】

加硫時に生じた気泡の少なくとも大部分が、加硫後長尺状で且つ一定の方向に配向していることを特徴とする請求項 3～6 の何れかに記載のゴム組成物。

## 【請求項 8】

前記ゴム成分が末端変性共役ジエン系重合体を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 9】

前記末端変性共役ジエン系重合体が、共役ジエン系モノマーを単独で、あるいは、他のモノマーと共に重合して得られ、主鎖の共役ジエン部分におけるシス-1,4-結合の含量が75モル%以上の、活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端を、変性剤で変性したものであることを特徴とする請求項 8 に記載のゴム組成物。

30

## 【請求項 10】

前記末端変性共役ジエン系重合体が、共役ジエン系モノマーを単独で、あるいは、他のモノマーと共に重合して得られ、主鎖の共役ジエン部分におけるシス-1,4-結合の含量が75モル%以上の、活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端に、ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させる第1次変性の後、炭素数が4以上の糖類または変性糖類を含む多価アルコールの脂肪酸エステルでかつ水酸基を一つ以上有する化合物、及びヒドロカルビルオキシシラン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を反応させる第2次変性を行なうことにより製造されたものであることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載のゴム組成物。

40

## 【請求項 11】

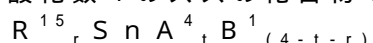
前記第2次変性において縮合促進剤を用い、該縮合促進剤が下記(1)から(3)で表わされる金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種と水とからなり、

(1) 酸化数2のスズの炭素数3～30のカルボン酸塩で、次式を満足するもの



(式中、 $R^{14}$ は、炭素数2～19の有機基であり、複数ある場合は同一でも異なってもよい。)

(2) 酸化数4のスズの化合物で、次式を満足するもの

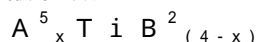


[式中、 $r$ は1～3の整数で； $t$ は1又は2の整数で； $t+r$ は3又は4の整数である。

50

$R^{15}$ は炭素数1～30の脂肪族炭化水素基で； $B^1$ はヒドロキシル基又はハロゲンである。  
 $A^4$ は、(i)炭素数2～30のカルボキシル基、(ii)炭素数5～30の、 $\alpha$ -ジオニル基、  
 (iii)炭素数3～30のヒドロカルビルオキシ基、及び(iv)炭素数1～20のヒドロカルビル基及び/又は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換（同一でも異なっているもよい）されたシロキシ基から選ばれる基であり、 $A^4$ が複数ある場合は同一でも異なっているもよい。]

(3) 酸化数4のチタン化合物で、次式を満足するもの



(式中、 $x$ は2又は4の整数である。 $A^5$ は、(i)炭素数3～30のアルコキシ基、(ii)炭素数1～30のアルキル基及び/又は炭素数1～20のアルコキシ基で合計三置換されたシロキシ基であり、 $A^5$ が複数ある場合は同一でも異なっているもよい。 $B^2$ は、炭素数5～30の、 $\alpha$ -ジオニル基である。)

10

前記共役ジエン系重合体の重合に用いる重合触媒が、下記(A)、(B)、(C)の各成分それぞれから選ばれる少なくとも一種の化合物を組み合わせてなり、

(A) 成分：次の(A1)～(A4)から選ばれる希土類化合物で、そのまま不活性有機溶媒溶液として用いても不活性固体上に担持して用いてもよい

(A1) 酸化数3の希土類化合物で、炭素数2～30のカルボキシル基、炭素数2～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、及び炭素数5～30の、 $\alpha$ -ジケトンニル基の内から選ばれる配位子を合計三つ有するもの、又はこれとルイス塩基化合物の錯化合物

20

(A2) 希土類の3ハロゲン化物とルイス塩基の錯化合物

(A3) 少なくとも一つの(置換)アリル基が直接希土類原子に結合した、酸化数3の有機希土類化合物

(A4) 少なくとも一つの(置換)シクロペンタジエニル基が直接希土類原子に結合した酸化数2若しくは3の有機希土類化合物、又はこの化合物とトリアルキルアルミニウム若しくは非配位性アニオン及び対カチオンからなるイオン性化合物との反応生成物

(B) 成分：次の一つから選ばれる少なくとも一種類の有機アルミニウム化合物で、複数を同時に用いることができる

(B1)  $R^3_3Al$ で表されるトリヒドロカルビルアルミ化合物(但し、 $R^3$ は炭素数1～30の炭化水素基で、互いに同一であっても異なっているもよい)

30

(B2)  $R^4_2AlH$ 又は $R^4AlH_2$ で表されるヒドロカルビルアルミ水素化物(但し、 $R^4$ は炭素数1～30の炭化水素基で、互いに同一であっても異なっているもよい)

(B3) 炭素数1～30の炭化水素基をもつヒドロカルビルアルミノキサン化合物

(C) 成分：次の一つから選ばれる化合物であり、(A)がハロゲン又は非配位性アニオンを含む場合、及び(B)がアルミノキサンを含む場合は必ずしも必要ない

(C1) 加水分解可能なハロゲンを少なくとも一つ有するII、III、IV族の無機若しくは有機化合物又はこれらとルイス塩基の錯化合物

(C2) 少なくとも一つの三級アルキルハライド、ベンジルハライド、及びアリルハライドから選ばれる構造を有する有機ハロゲン化物

(C3) 亜鉛のハロゲン化物又はこれとルイス塩基の錯化合物

40

(C4) 非配位性アニオンと対カチオンからなるイオン性化合物

前記希土類元素がランタン、ネオジウム、プラセオジウム、サマリウム、ガドリニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、

前記共役ジエン系重合体がポリブタジエン、ポリイソプレン、及びブタジエンと他の共役ジエンとの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項10に記載のゴム組成物。

#### 【請求項12】

前記末端変性共役ジエン系重合体が、ブタジエンとビニル芳香族化合物との共重合体又はブタジエンの単独重合体であって、下記式(I)：



## 【請求項 21】

前記スタッドレスタイヤが重荷重用スタッドレスタイヤであることを特徴とする請求項 19 又は 20 に記載のスタッドレスタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ゴム組成物及び該ゴム組成物をトレッドゴムに用いたスタッドレスタイヤに関し、特に氷雪上性能及び発熱耐久性に優れたゴム組成物及びスタッドレスタイヤに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来のスタッドレスタイヤは、氷雪上性能を向上させるためにガラス転移点(T<sub>g</sub>)を下げ、低温(ここで、低温とは、氷雪上走行時の温度であり、-20~0 程度である)での弾性率を低く設定したものが多い。しかしながら、一般に低温での弾性率を下げると高温での弾性率も低下する傾向があるため、従来のスタッドレスタイヤは、発熱性及び転がり抵抗(RR)が高く、発熱耐久性及び転がり抵抗性が市場の要求に充分に対応できていないという問題があった。

## 【0003】

一般に荷重の小さい乗用車用スタッドレスタイヤでは、弾性率を下げても発熱耐久性は大きな問題にはならないが、荷重の大きい重荷重用スタッドレスタイヤにおいては、発熱が大きいとトレッドセパレーション等の故障を走行中に生じる可能性があるため、氷雪上性能重視のスタッドレスタイヤといえども、発熱耐久性を一定のレベルに確保する必要がある。

## 【0004】

これに対し、発熱耐久性確保のために、キャップ・ベース構造のトレッドにおいてベースゴムの発熱のみを低減する技術が開示されている(特許文献1参照)。また、キャップ・ベース構造のトレッドにおいてベースゴムの比率を大きくし、トレッド全体の発熱を低減する手法も考えられる。

## 【0005】

## 【特許文献1】特開平6-227211号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、ベースゴムの発熱のみを低減してもトレッド全体の発熱を低減するには限界があり、また、一般にベースゴムの低発熱化すると耐摩耗性が低下する傾向があるため、トレッドが摩耗してベースゴムが露出した際の耐摩耗性が不十分になるという問題がある。

## 【0007】

また、ベースゴムの比率を大きくした場合、必然的にキャップゴムの比率が減少し、トレッドの摩耗進展に伴うベースゴムの露出が早くなることから、摩耗末期まで安定した氷雪上性能を維持することが難しいという問題がある。

## 【0008】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、氷雪上性能及び発熱耐久性に優れたゴム組成物及び該ゴム組成物をトレッドゴムに用いたスタッドレスタイヤを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ゴム成分に発泡剤を配合してなり、加硫後の発泡率と、0 及び60 での動的弾性率とが特定に範囲にあるゴム組成物をタイヤのトレッドゴムに用いることにより、タイヤの氷雪上性能及び発熱耐久性が向

10

20

30

40

50

上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明のゴム組成物は、ゴム成分に発泡剤を配合してなり、加硫後の発泡率が5~30%であり、0 での動的弾性率が30MPa以下で且つ60 での動的弾性率が7MPa以上であることを特徴とする。

【0011】

本発明のゴム組成物の好適例においては、60 での  $\tan \delta$  (損失正接) が0.25以下である。

【0012】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、上記ゴム組成物は、熱可塑性樹脂からなる短繊維を含有し、該短繊維が加硫時に前記ゴム組成物の温度が加硫最高温度に達するまでの間に該ゴム組成物のマトリックス中で溶融又は軟化するものである。ここで、該短繊維は、径が0.03~0.3mmで、長さが1~10mmであるのが更に好ましい。また、該短繊維は、結晶性高分子からなり、融点が100~190 であるか、非晶性高分子からなり、軟化点が100~190 であるのが更に好ましい。上記ゴム組成物が短繊維を含有する場合、加硫時に生じた気泡の少なくとも大部分が、加硫後長尺状で且つ一定の方向に配向しているのが特に好ましい。

【0013】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム成分が末端変性共役ジエン系重合体を含有する。ここで、該末端変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系モノマーを単独で、あるいは、他のモノマーと共に重合して得られ、主鎖の共役ジエン部分におけるシス-1,4-結合の含量が75モル%以上の、活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端を、変性剤で変性したものであるのが更に好ましい。また、該末端変性共役ジエン系重合体は、上記活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端に、ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させる第1次変性の後、炭素数が4以上の糖類または変性糖類を含む多価アルコールの脂肪酸エステルでかつ水酸基を一つ以上有する化合物、及びヒドロカルビルオキシシラン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を反応させる第2次変性を行なうことにより製造されたものであるのが特に好ましい。

【0014】

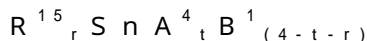
ここで、前記第2次変性において縮合促進剤を用い、該縮合促進剤が下記(1)から(3)で表わされる金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種と水とからなるのが好ましい。

(1) 酸化数2のスズの炭素数3~30のカルボン酸塩で、次式を満足するもの



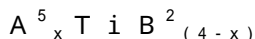
(式中、 $R^{14}$ は、炭素数2~19の有機基であり、複数ある場合は同一でも異なってもよい。)

(2) 酸化数4のスズの化合物で、次式を満足するもの



[式中、 $r$ は1~3の整数で； $t$ は1又は2の整数で； $t+r$ は3又は4の整数である。 $R^{15}$ は炭素数1~30の脂肪族炭化水素基で； $B^1$ はヒドロキシル基又はハロゲンである。  $A^4$ は、(i)炭素数2~30のカルボキシル基、(ii)炭素数5~30の  $\beta$ -ジオニル基、(iii)炭素数3~30のヒドロカルビルオキシ基、及び(iv)炭素数1~20のヒドロカルビル基及び/又は炭素数1~20のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換(同一でも異なってもよい)されたシロキシ基から選ばれる基であり、 $A^4$ が複数ある場合は同一でも異なってもよい。]

(3) 酸化数4のチタン化合物で、次式を満足するもの



(式中、 $x$ は2又は4の整数である。 $A^5$ は、(i)炭素数3~30のアルコキシ基、(ii)炭素数1~30のアルキル基及び/又は炭素数1~20のアルコキシ基で合計三置換されたシロキシ基であり、 $A^5$ が複数ある場合は同一でも異なってもよい。 $B^2$ は、炭素数5

10

20

30

40

50

～ 30 の , -ジオニル基である。)

【0015】

また、前記共役ジエン系重合体の重合に用いる重合触媒は、下記(A)、(B)、(C)の各成分それぞれから選ばれる少なくとも一種の化合物を組み合わせてなるのが好ましい。

(A)成分：次の(A1)～(A4)から選ばれる希土類化合物で、そのまま不活性有機溶媒溶液として用いても不活性固体上に担持して用いてもよい

(A1) 酸化数3の希土類化合物で、炭素数2～30のカルボキシル基、炭素数2～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、及び炭素数5～30の , -ジケトニル基の内から選ばれる配位子を合計三つ有するもの、又はこれとルイス塩基化合物の錯化合物

(A2) 希土類の3ハロゲン化物とルイス塩基の錯化合物

(A3) 少なくとも一つの(置換)アリル基が直接希土類原子に結合した、酸化数3の有機希土類化合物

(A4) 少なくとも一つの(置換)シクロペンタジエニル基が直接希土類原子に結合した酸化数2若しくは3の有機希土類化合物、又はこの化合物とトリアルキルアルミニウム若しくは非配位性アニオン及び対カチオンからなるイオン性化合物との反応生成物

(B)成分：次の一つから選ばれる少なくとも一種類の有機アルミニウム化合物で、複数を同時に用いることができる

(B1)  $R^3_3Al$ で表されるトリヒドロカルビルアルミ化合物(但し、 $R^3$ は炭素数1～30の炭化水素基で、互いに同一であっても異なってもよい)

(B2)  $R^4_2AlH$ 又は $R^4AlH_2$ で表されるヒドロカルビルアルミ水素化物(但し、 $R^4$ は炭素数1～30の炭化水素基で、互いに同一であっても異なってもよい)

(B3) 炭素数1～30の炭化水素基をもつヒドロカルビルアルミノキサン化合物

(C)成分：次の一つから選ばれる化合物であり、(A)がハロゲン又は非配位性アニオンを含む場合、及び(B)がアルミノキサンを含む場合は必ずしも必要ない

(C1) 加水分解可能なハロゲンを少なくとも一つ有するII、III、IV族の無機若しくは有機化合物又はこれらとルイス塩基の錯化合物

(C2) 少なくとも一つの三級アルキルハライド、ベンジルハライド、及びアリルハライドから選ばれる構造を有する有機ハロゲン化物

(C3) 亜鉛のハロゲン化物又はこれとルイス塩基の錯化合物

(C4) 非配位性アニオンと対カチオンからなるイオン性化合物

【0016】

なお、上記希土類元素は、ランタン、ネオジウム、プラセオジウム、サマリウム、ガドリニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種であるのが特に好ましい。

【0017】

更に、上記共役ジエン系重合体は、ポリブタジエン、ポリイソプレン、及びブタジエンと他の共役ジエンとの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種であるのが特に好ましい。

【0018】

また、上記末端変性共役ジエン系重合体としては、ブタジエンとビニル芳香族化合物との共重合体又はブタジエンの単独重合体であって、下記式(I)：

【化1】



10

20

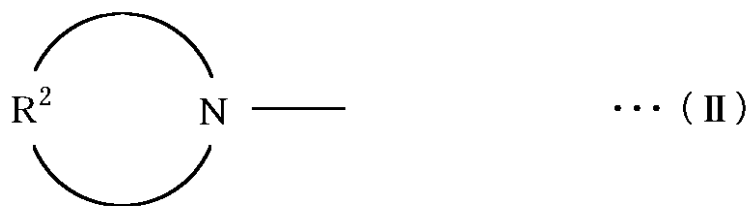
30

40

50

(式中、 $R^1$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基である)で表される置換アミノ基、及び下記式(II)：

【化2】



10

(式中、 $R^2$ は、3～16のメチレン基を有するアルキレン基、置換アルキレン基、オキシアルキレン基又はN-アルキルアミノ-アルキレン基を示す)で表される環状アミノ基からなる群から選択された少なくとも一種の官能基を有する変性共役ジエン系重合体も好ましい。ここで、該変性共役ジエン系重合体は、ブタジエン部のビニル結合量が30%以下であるのが特に好ましく、前記ビニル芳香族化合物の結合量が20質量%以下であるのが特に好ましい。また、該変性共役ジエン系重合体は、スチレン・ブタジエン共重合体又はポリブタジエンであるのが特に好ましい。更に、該変性共役ジエン系重合体は、ガラス転移温度(Tg)が-50以下であるのが好ましい。

【0019】

20

前記式(I)で表される置換アミノ基において、 $R^1$ としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、3-フェニル-1-プロピル基及びイソブチル基が好ましい。

【0020】

前記式(II)で表される環状アミノ基において、 $R^2$ としては、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オキシジエチレン基、N-アルキルアザジエチレン基、ドデカメチレン基及びヘキサデカメチレン基が好ましい。

【0021】

また、本発明のスタッドレスタイヤは、上記ゴム組成物をトレッドゴムに用いたことを特徴とする。ここで、該スタッドレスタイヤは、好ましくは重荷重用スタッドレスタイヤである。

30

【0022】

本発明のスタッドレスタイヤの好適例においては、トレッドゴムに用いるゴム組成物が短繊維を含有し、加硫後の気泡の少なくとも大部分が、長尺状で且つ実質的にタイヤ周方向に配向している。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、発泡率及び動的弾性率が特定の範囲にあり、氷雪上性能及び発熱耐久性に優れたゴム組成物を提供することができる。また、該ゴム組成物をトレッドゴムに用いた本発明のスタッドレスタイヤは、氷雪上性能及び発熱耐久性に優れる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、ゴム成分に発泡剤を配合してなり、加硫後の発泡率が5～30%であり、0での動的弾性率( $E'$ )が30MPa以下で且つ60での動的弾性率( $E'$ )が7MPa以上であることを特徴とする。ゴム組成物の加硫後の発泡率が5%未満では、氷雪上性能を十分に確保できず、30%を超えると、耐摩耗性が著しく劣り実用上好ましくないばかりでなく、弾性率が低下して60での動的弾性率が7MPa未満になる傾向がある。また、本発明のゴム組成物は、0での動的弾性率が30MPa以下であるため、低温でもしなやかであり、十分な氷雪上性能を確保することができる。氷雪上性能を更に向上させる観点から、該ゴム組成物は、0での動的弾性率が25MPa以下であるのが

50

好ましい。更に、本発明のゴム組成物は、60 での動的弾性率が7MPa以上であるため、該ゴム組成物をトレッドに用いたタイヤは、氷雪上でない通常走行時のトレッドのブロック剛性が高く、転動時のブロック変形が抑制されているため、低発熱化されており、その結果、発熱耐久性が高い。更に低発熱化して発熱耐久性をより向上させる観点から、該ゴム組成物は、60 での動的弾性率が9MPa以上であるのが好ましい。また更に、本発明のゴム組成物は、それ自身の発熱を低減する観点から、60 での  $\tan \delta$  (損失正接) が0.25以下であるのが好ましい。

【0025】

上記ゴム組成物の加硫後の発泡率 ( $V_s$ ) は、5~30%の範囲内にあることを必要とする。ここで、発泡率 ( $V_s$ ) は、次式により算出できる。

$$V_s = \left( \frac{\rho_0}{\rho_1} - 1 \right) \times 100 (\%)$$

(式中、 $\rho_1$  は加硫後のゴム組成物の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) を表し、 $\rho_0$  は加硫後のゴム組成物における固相部の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) を表す。)

【0026】

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

【0027】

本発明のゴム組成物に用いるゴム成分としては、天然ゴム (NR)、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、ポリブタジエンゴム (BR)、ポリイソプレンゴム (IR) 等のジエン系ゴムを例示することができるが、上記物性を有する限り特に制限はない。該ゴム成分は、一種単独でも二種以上のブレンドでもよい。また、該ゴム成分は、末端変性共役ジエン系重合体を含有するのが好ましい。ゴム成分が末端変性共役ジエン系重合体を含有する場合、60 での動的弾性率 ( $E''$ ) の低減及び  $\tan \delta$  の低減に特に有効である。

【0028】

上記末端変性共役ジエン系重合体としては、共役ジエン系モノマーを単独で、あるいは、他のモノマーと共に重合して得られ、主鎖の共役ジエン部分におけるシス-1,4-結合の含量が75モル%以上の、活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端を、変性剤で変性したものが好ましい。ここで、変性剤としては、ヒドロカルビルオキシシラン化合物が挙げられる。

【0029】

シス-1,4結合含量が75%以上の活性末端を有する重合体の製造方法としては、溶液重合方法、気相重合方法、バルク重合方法等が挙げられ、これらの中でも、特に溶液重合方法が好ましい。また、重合形式は、回分式及び連続式の何れでもよい。

【0030】

共役ジエン系モノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエンが特に好ましい。これら共役ジエン系モノマーは、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、これら共役ジエン系モノマーに少量の他の炭化水素モノマーを共存せさせてもよいが、共役ジエン系モノマーの含有量は、全モノマー中80モル%以上であるのが好ましい。

【0031】

シス-1,4結合含量が75%以上の活性末端を有する重合体の製造において、重合触媒としては、下記(A)、(B)、(C)の各成分それぞれから選ばれる少なくとも一種の化合物を組み合わせるものが好ましい。

【0032】

(A)成分：次の(A1)~(A4)から選ばれる希土類化合物であり、そのまま不活性有機溶媒溶液として用いても不活性固体上に担持して用いてもよい。

(A1) 酸化数3の希土類化合物で、炭素数2~30のカルボキシル基、炭素数2~30のアルコキシ基、炭素数6~30のアリーロキシ基、及び炭素数5~30の、-ジケトニ

10

20

30

40

50

ル基の中から自由に選ばれる配位子を合計三つ有するもの、又はこれとルイス塩基化合物（特に、遊離カルボン酸、遊離アルコール、 $\beta$ -ジケトン、環状エーテル、直鎖状エーテル、トリヒドロカルビルホスフィン、トリヒドロカルビルホスファイト等から選ばれる）の錯化合物である。具体的には、ネオジムトリ-2-エチルヘキサノエート、それとアセチルアセトンとの錯化合物、ネオジムトリネオデカノエート、それとアセチルアセトンとの錯化合物、ネオジムトリn-ブトキシド等が挙げられる。

(A2) 希土類の3ハロゲン化物とルイス塩基の錯化合物である。例えば、ネオジム三塩化物のTHF錯体が挙げられる。

(A3) 少なくとも一つの（置換）アシル基が直接希土類原子に結合した、酸化数3の有機希土類化合物である。例えば、テトラアシルネオジムトリチウムの塩が挙げられる。

(A4) 少なくとも一つの（置換）シクロペンタジエニル基が直接希土類原子に結合した酸化数2若しくは3の有機希土類化合物、又はこの化合物とトリアルキルアルミニウム若しくは非配位性アニオン及び対カチオンからなるイオン性化合物との反応生成物である。例えば、ジメチルアルミニウム( $\mu$ -ジメチル)ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)サマリウムが挙げられる。

#### 【0033】

上記希土類化合物の希土類元素としては、ランタン、ネオジム、プラセオジム、サマリウム、ガドリニウムが好ましく、これらの中でも、ランタン、ネオジム、サマリウムが更に好ましい。上記(A)成分の中では、ネオジムのカルボン酸塩及びサマリウムの置換シクロペンタジエニル化合物が好ましい。

#### 【0034】

(B)成分：次の一つから選ばれる少なくとも一種類の有機アルミニウム化合物であり、複数を同時に用いることができる。

(B1)  $R^3_3Al$ で表されるトリヒドロカルビルアルミ化合物（但し、 $R^3$ は炭素数1~30の炭化水素基で、互いに同一であっても異なってもよい）。

(B2)  $R^4_2AlH$ 又は $R^4AlH_2$ で表されるヒドロカルビルアルミ水素化物（但し、 $R^4$ は炭素数1~30の炭化水素基で、互いに同一であっても異なってもよい）。

(B3) 炭素数1~30の炭化水素基をもつヒドロカルビルアルミノキサン化合物である。

#### 【0035】

上記(B)成分としては、例えば、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムヒドريد、アルキルアルミニウムジヒドريد、アルキルアルミノキサンが挙げられる。これらの化合物は混合して用いてもよい。(B)成分の中では、アルミノキサンと他の有機アルミニウム化合物との併用が好ましい。

#### 【0036】

(C)成分：次の一つから選ばれる化合物だが、(A)がハロゲン又は非配位性アニオンを含む場合、及び(B)がアルミノキサンを含む場合は必ずしも必要ではない。

(C1) 加水分解可能なハロゲンを有するII、III、IV族の無機若しくは有機化合物又はこれらとルイス塩基の錯化合物である。例えば、アルキルアルミニウム二塩化物、ジアルキルアルミニウム塩化物、四塩化珪素、四塩化スズ、塩化亜鉛とアルコール等ルイス塩基との錯体、塩化マグネシウムとアルコール等ルイス塩基との錯体等が挙げられる。

(C2) 少なくとも一つの三級アルキルハライド、ベンジルハライド、及びアシルハライドから選ばれる構造を有する有機ハロゲン化物である。例えば、塩化ベンジル、塩化t-ブチル、臭化ベンジル、臭化t-ブチル等が挙げられる。

(C3) 亜鉛のハロゲン化物又はこれとルイス塩基の錯化合物である。

(C4) 非配位性アニオン及び対カチオンからなるイオン性化合物である。例えば、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられる。

#### 【0037】

上記触媒の調製は、予備的に、上記の(A)、(B)、(C)成分以外に、必要に応じて、重合用モノマーと同じ共役ジエン系モノマー及び/又は非共役ジエン系モノマーを用いてもよい。また、(A)成分又は(C)成分の一部又は全部を不活性な固体上に担持し

10

20

30

40

50

て用いてもよく、この場合はいわゆる気相重合で行うことができる。上記触媒の使用量は、適宜設定することができるが、通常(A)成分はモノマー100g当たり0.001~0.5mmolである。また、モル比で(B)成分/(A)成分は5~1000、(C)成分/(A)成分は0.5~10である。

【0038】

溶液重合で用いられる溶剤としては、反応に不活性な有機溶剤、例えば、脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物等の炭化水素系溶剤が挙げられる。具体的には、炭素数3~8のものが好ましく、例えばプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

10

【0039】

上記重合反応における温度は、好ましくは-80~150、更に好ましくは-20~120の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常はモノマーを実質的に液相に保つのに十分な圧力で操作することが望ましい。即ち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならばより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。この重合反応において、触媒、溶媒、モノマー等の重合に関与する全ての原材料としては、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を実質的に除去したものをを用いることが望ましい。

20

【0040】

上記末端変性共役ジエン系重合体は、上記のようにして得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端に、ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させる第1次変性の後、炭素数が4以上の糖類または変性糖類を含む多価アルコールの脂肪酸エステルでかつ水酸基を一つ以上有する化合物、及びヒドロカルビルオキシシラン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を反応させる第2次変性を行なうことにより製造されたものであるのが特に好ましい。

【0041】

上記第1次変性及び第2次変性を経て製造される末端変性共役ジエン系重合体の変性方法としては、二つの態様、即ち、(1)重合体の活性末端にヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させた後、炭素数4以上の糖類又は変性糖類を含む多価アルコールのカルボン酸部分エステル化合物と反応させる方法、(2)重合体の活性末端にヒドロカルビルオキシシラン化合物(ケイ素化合物)を反応させた後、さらに縮合促進剤を加えて、末端に導入されたケイ素化合物残基と、残存又は新たに加えられたケイ素化合物との縮合反応を行う方法が好ましい。上記変性反応において、使用する重合体としては、少なくとも10%のポリマー鎖がリビング性を有するものが好ましい。

30

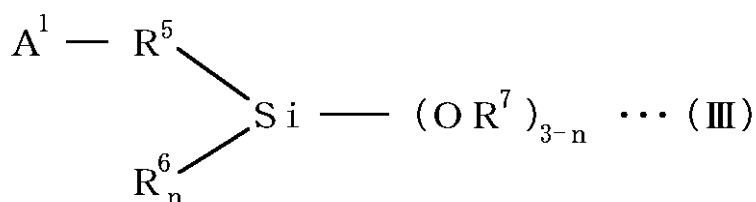
【0042】

前記(1)及び(2)の変性方法において、重合体の活性末端との反応に用いられるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば、下記式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及び/又はその部分縮合物を用いることができる。

40

【0043】

【化3】



50

[ 式中、 $A^1$ は(チオ)エポキシ、(チオ)インシアネート、(チオ)ケトン、(チオ)アルデヒド、イミン、アミド、イソシアヌル酸トリエステル、(チオ)カルボン酸ヒドロカルビルエステル、(チオ)カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物及び炭酸ジヒドロカルビルエステルの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基で； $R^5$ は単結合又は二価の不活性化炭化水素基で； $R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基で； $n$ は0～2の整数であり； $OR^7$ が複数ある場合、複数の $OR^7$ はたがいに同一でも異なってもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。]

## 【0044】

10

式(III)において、 $A^1$ における官能基の中で、イミンはケチミン、アルジミン、アミジンを含むし、(チオ)カルボン酸エステルは、アクリレートやメタクリレート等の不飽和カルボン酸エステルを含む。また、(チオ)カルボン酸の金属塩の金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 $Al$ 、 $Sn$ 、 $Zn$ 等を挙げることができる。

## 【0045】

$R^5$ のうちの二価の不活性化炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。該直鎖状アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

20

## 【0046】

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

30

## 【0047】

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

## 【0048】

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

40

## 【0049】

また、イミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、 $N$ -(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、 $N$ -(1-メチルエチリデン)-3

50

-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン, N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン, N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン, N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン, N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物, メチルジエトキシシリル化合物, エチルジエトキシシリル化合物, メチルジメトキシシリル化合物, エチルジメトキシシリル化合物等を挙げることができるが、これらの中でも、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンが特に好ましい。

【0050】

10

更に、その他のヒドロカルビルオキシシラン化合物として、以下のものを挙げることができる。即ち、イミン(アミジン)基含有化合物としては、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール, 1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール, 3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリン等を挙げることができるが、これらの中でも、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン, (1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール及び1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾールが好ましい。また、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-イソプロポキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-メチルジエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール等が挙げられ、これらの中でも、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾールが好ましい。

20

【0051】

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

【0052】

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

30

【0053】

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

【0054】

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

40

【0055】

前記(1)の変性方法においては、活性末端を有する重合体の該末端とヒドロカルビルオキシシラン化合物とがまず反応した後、炭素数が4以上の糖類又は変性糖類を含む多価アルコールの脂肪酸エステルで且つ水酸基を一つ以上有する化合物を加えて反応させる。かかるエステルとしては、(i)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モノエステル, ジエステル, トリエステルの他、(ii)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ないし3個結合させたエステル化合物が好ましい。

50

## 【0056】

上記多価アルコールの脂肪酸エステル化合物の原料の多価アルコールとしては、少なくとも三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好ましい。また、脂肪酸としては、炭素数10～20の飽和又は不飽和脂肪酸、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸が好ましい。多価アルコールの脂肪酸エステル化合物の中ではソルビタン脂肪酸エステルが好ましく、例えば、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及びソルビタントリオレイン酸エステル等が挙げられる。また、市販品としては、ICI社のSPAN60（商標：ソルビタンステアリン酸エステル）、SPAN80（商標：ソルビタンモノオレイン酸エステル）、SPAN85（商標：ソルビタントリオレイン酸エステル）等がある。更に、炭素数6以上であり、かつ少なくとも一部が不活性溶媒及びポリマーに溶解し得る脂肪族、脂環族、芳香族のアルコール、例えば、2-エチルヘキサノール等の分岐アルコールや、ラウリルアルコール等の高級アルコールを用いることもできるが、効果の点から、前記多価アルコールの脂肪酸エステル化合物が好ましい。

10

## 【0057】

上記多価アルコールの脂肪酸エステル化合物又はアルコールの添加は、重合体の一次の変性反応停止後に添加して攪拌するのが好ましい。この場合の添加量は、重合体に付与されたヒドロカルビルオキシシラン基の1モルに対して0.2～10モルが好ましく、1～10モルが特に好ましい。

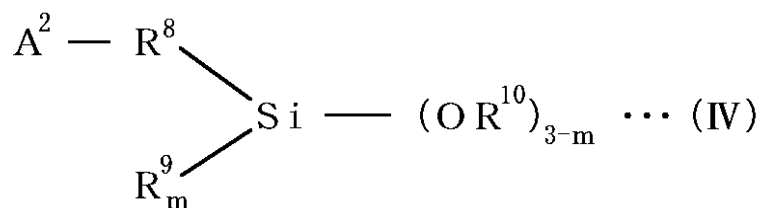
20

## 【0058】

次に、前記(2)の変性方法においては、さらに、下記式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及び/又はその部分縮合物を、前記式(III)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及び/又はその部分縮合物と併用することができる。ここで、部分縮合物とは、ヒドロカルビルオキシシラン化合物のSiORの一部（全部ではない）が縮合によりSiOSi結合したものをいう。

## 【0059】

## 【化4】



30

（式中、 $A^2$ は環状三級アミン、非環状三級アミン、ピリジン、スルフィド及びマルチスルフィドの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基で； $R^8$ は単結合又は二価の不活性炭化水素基で； $R^9$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基で； $m$ は0～2の整数であり； $OR^{10}$ が複数ある場合、複数の $OR^{10}$ は互いに同一でも異なっていてもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない。）

40

## 【0060】

式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及び/又はその部分縮合物は、活性末端との直接反応が実質的に起こらず、反応系に未反応で残存するため、活性末端に導入されたヒドロカルビルオキシシラン化合物残基との縮合に消費される。

## 【0061】

式(IV)において、 $A^2$ のうちの非環状三級アミンは、 $N,N$ -（二置換）アニリン等の $N,N$ -（二置換）芳香族アミンを包含し、また環状三級アミンは、環の一部として（チオ）エ

50



(式中、 $A^3$ はアルコール、チオール、第一級アミン又はそのオニウム塩、環状二級アミン又はそのオニウム塩、非環状二級アミン又はそのオニウム塩、環状三級アミンのオニウム塩、非環状三級アミンのオニウム塩、アリール又はベンジル $S_n$ 結合を有する基、スルフォニル、スルフィニル及びニトリルの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基で； $R^{11}$ は単結合又は二価の不活性化炭化水素基で； $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基で； $q$ は0～2の整数であり； $OR^{13}$ が複数ある場合、複数の $OR^{13}$ はたがいに同一でも異なってもよい。)

## 【0068】

式(V)において、 $A^3$ のうちの一級アミンはアニリン等の芳香族アミンを包含し、また、非環状二級アミンはN-(一置換)アニリン等のN-(一置換)芳香族アミンを包含する。更に、非環状三級アミンのオニウム塩は、N,N-(二置換)アニリン等のN,N-(二置換)芳香族アミンのオニウム塩を包含する。また、環状二級アミンや環状三級アミンの場合は、環の一部として(チオ)エーテルを含むことができる。 $R^{11}$ のうち二価の不活性化炭化水素基、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ については、それぞれ前記式(III)における $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ について説明したとおりである。

10

## 【0069】

式(V)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ヒドロキシメチルトリメトキシシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、3-(N-メチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-メチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、オクタデシルジメチル(3-トリメチルシリルプロピル)アンモニウムクロリド、オクタデシルジメチル(3-トリエチルシリルプロピル)アンモニウムクロリド、シアノメチルトリメトキシシラン、シアノメチルトリエトキシシラン、スルホニルメチルトリメトキシシラン、スルホニルメチルトリエトキシシラン、スルフィニルメチルトリメトキシシラン、スルフィニルメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

20

## 【0070】

上記ヒドロカルビルオキシシラン化合物IIは、一種を単独で用いてよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

## 【0071】

前記(2)の変性方法においては、活性末端を有する重合体と、反応系に加えられた実質上化学量論量のヒドロカルビルオキシシラン化合物Iとが反応して、実質的に該末端の全てにヒドロカルビルオキシシリル基が導入され(第1次変性)、更に上記で導入されたヒドロカルビルオキシシリル基にヒドロカルビルオキシシル基含有化合物を反応させることにより、該活性末端に当量より多くのヒドロカルビルオキシシラン化合物残基が導入される。

## 【0072】

アルコキシシリル基同士の縮合反応は、(残存又は新たに加えられた)遊離アルコキシシランと重合体末端のアルコキシシリル基の間で起こること、また場合によっては重合体末端のアルコキシシリル基同士で起こることが好ましく、遊離アルコキシシラン同士の反応は不必要である。従って、アルコキシシラン化合物を新たに加える場合は、そのアルコキシシリル基の加水分解性が、重合体末端のアルコキシシリル基の加水分解性を凌駕しないようにすることが反応効率の点から好ましい。例えば、アルコキシシランIには加水分解性の大きなトリメトキシシリル基含有化合物を用い、新たに添加するアルコキシシランIIにはこれより加水分解性の劣るアルコキシシリル基(例えば、トリエトキシシリル基)を含有する化合物を用いる組み合わせが好ましい。逆に、例えば、アルコキシシランIをトリエトキシシリル基含有化合物、且つアルコキシシランIIをトリメトキシシリル基含有化合物とすることは、本発明の範囲に含まれるものの、反応効率の観点からは好まし

40

50

くない。

【0073】

本発明における前記(1)及び(2)の変性反応は、溶液反応及び固相反応のいずれでもよいが、溶液反応(重合時に使用した未反応モノマーを含んだ溶液でもよい)が好適である。また、この変性反応の形式については特に制限はなく、バッチ式反応器を用いてもよく、多段連続式反応器やインラインミキサ等の装置を用いて連続式で行ってもよい。また、該変性反応は、重合反応終了後、脱溶媒処理、水処理、熱処理、重合体単離に必要な諸操作等を行う前に実施することが肝要である。前記変性反応の温度は、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができ、具体的には20~100が好ましい。温度が低くなると重合体の粘度が上昇する傾向があり、温度が高くなると重合活性末端が失活し易くなるので好ましくない。

10

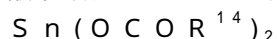
【0074】

前記第2次変性を促進するためには、縮合促進剤を用いることが好ましい。この縮合促進剤としては、一般にアルコキシ縮合硬化型室温架橋(RTV)シリコン用の硬化触媒として知られている金属化合物と、水との組み合わせが使用できる。例えば、スズのカルボン酸塩及び/又はチタンアルコキシドと水との組み合わせが好適に挙げられる。縮合促進剤の水の反応系中への投入方法には特に制限がない。アルコール等の水と相溶な有機溶媒の溶液としてもよいし、種々の化学工学的手法を用いて水を直接炭化水素溶液中に注入・分散・溶解させてもよい。このような縮合促進剤としては、下記(1)~(3)で表わされる金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種と水とからなるものが好ましい。

20

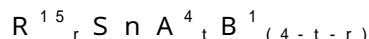
【0075】

(1)酸化数2のスズの炭素数3~30のカルボン酸塩で、次式を満足するもの。



(式中、 $R^{14}$ は、炭素数2~19の有機基であり、複数ある場合は同一でも異なってもよい。)

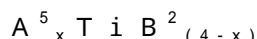
(2)酸化数4のスズの化合物で、次式を満足するもの。



[式中、 $r$ は1~3の整数で； $t$ は1又は2の整数で； $t+r$ は3又は4の整数である。 $R^{15}$ は炭素数1~30の脂肪族炭化水素基で； $B^1$ はヒドロキシル基又はハロゲンである。 $A^4$ は、(i)炭素数2~30のカルボキシル基、(ii)炭素数5~30の、-ジオニル基、(iii)炭素数3~30のヒドロカルビルオキシ基、及び(iv)炭素数1~20のヒドロカルビル基及び/又は炭素数1~20のヒドロカルビルオキシ基で合計三置換(同一でも異なってもよい)されたシロキシ基から選ばれる基であり、 $A^4$ が複数ある場合は同一でも異なってもよい。]

30

(3)酸化数4のチタン化合物で、次式を満足するもの。



(式中、 $x$ は2又は4の整数である。 $A^5$ は、(i)炭素数3~30のアルコキシ基、(ii)炭素数1~30のアルキル基及び/又は炭素数1~20のアルコキシ基で合計三置換されたシロキシ基であり、 $A^5$ が複数ある場合は同一でも異なってもよい。 $B^2$ は、炭素数5~30の、-ジオニル基である。)

40

【0076】

前記スズのカルボン酸塩としては、具体的には、(1)二価のスズのジカルボン酸塩(特に好ましくは炭素数8~20のカルボン酸塩)や、(2)四価のジヒドロカルビルスズのジカルボン酸塩[ビス(ヒドロカルビルジカルボン酸)塩を含む]、ビス(、-ジケトネート)、アルコキシハライド、モノカルボン酸塩ヒドロキシド、アルコキシ(トリヒドロカルビルシロキシド)、アルコキシ(ジヒドロカルビルアルコキシシロキシド)、ビス(トリヒドロカルビルシロキシド)、ビス(ジヒドロカルビルアルコキシシロキシド)等が好ましい。また、スズに直接結合したヒドロカルビル基としては炭素数4以上が望ましく、炭素数4~8が特に好ましい。

【0077】

50

また、前記チタン化合物としては、酸化数4のチタンのテトラアルコキシド、ジアルコキシビス( , -ジケトネート)、テトラキス(トリヒドロカルビオキシシロキシド)等が挙げられ、これらの中でも、テトラアルコキシドが好ましい。

【0078】

一方、水としては、単体やアルコール等の溶液、炭化水素溶媒中の分散ミセル等の形態が好適に用いられる他、必要ならば固体表面の吸着水や水和物の水和水等の、反応系中で水を放出し得る化合物が潜在的に含んだ水分も有効に用いることができる。

【0079】

縮合促進剤を形成するこれら二者は、反応系に別々に投入しても、使用直前に混合して混合物として投入してもよいが、混合物の長期保存は金属化合物の分解を招くので好ましくない。

10

【0080】

この縮合促進剤の使用量としては、前記金属化合物の金属及び反応に有効な水の、反応系内に存在するヒドロカルビルオキシシリル基総量に対するモル比が、共に0.1以上であるのが好ましい。上限は目的や反応条件によっても異なるが、縮合処理以前の段階で重合体末端に結合されたヒドロカルビルオキシシリル基総量に対するモル比で0.5~3程度の有効な水が存在することが好ましい。前記金属化合物の金属及び反応に有効な水のモル比は求められる反応条件によっても異なるが、1/0.5~1/20程度が好適である。

【0081】

更に、本発明においては、重合体の活性末端にヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させた後、縮合促進剤を加えて反応させ、その後さらに、前記多価アルコールのカルボン酸エステル化合物と反応させることもできる。

20

【0082】

本発明においては、この変性反応時に、所望により、公知の老化防止剤やショートストップ剤を、重合体の活性末端にヒドロカルビルオキシシラン化合物残基を導入した後の工程において、添加することができる。

【0083】

上記の如く変性処理したのち、脱溶媒等の従来公知の後処理を行い、目的の変性重合体を得ることができる。この変性重合体の重合鎖末端変性基の分析は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、薄層クロマトグラフィー等の液体をキャリアとしたクロマトグラフィーや、核磁気共鳴分光(NMR)を用いて行うことができる。

30

【0084】

上記末端変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度 $ML_{1+4}$ (100 )は、好ましくは10~150、より好ましくは15~70である。ムーニー粘度が低くなると破壊特性を始めとするゴム物性が低下する傾向にあり、高くなると作業性が悪く配合剤とともに混練りすることが困難である。上記末端変性共役ジエン系重合体は、シリカ等の無機化合物やカーボンブラックを充填剤として配合したゴム組成物におけるゴム成分として用いた場合、種類にかかわらず、充填剤との相互作用を高め、破壊特性、耐摩耗性及び低発熱性を同時に向上させると共に、良好な加工性を発揮することができる。

【0085】

また、本発明のゴム組成物のゴム成分として用いることができる末端変性共役ジエン系重合体としては、1,3-ブタジエンとビニル芳香族化合物との共重合体又は1,3-ブタジエンの単独重合体であって、上記式(I)で表される置換アミノ基及び上記式(II)で表される環状アミノ基からなる群から選択された少なくとも一種の官能基を有する変性共役ジエン系重合体も好ましい。ここで、ビニル芳香族化合物としては、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン及びビニルナフタレン等が挙げられ、これらの中でもスチレンが好ましい。上記変性共役ジエン系重合体は、重合体中のビニル芳香族化合物の結合量が20質量%以下であるのが好ましく、0質量%であるのが特に好ましい。重合体中のビニル芳香族化合物の結合量が0質量%の場合、上記変性共役ジエン系重合体は、1,3-ブタジエンの単独重合体、即ちポリブタジエンである。また、上記変性共役

40

50

ジエン系重合体は、ブタジエン部（1,3-ブタジエン単位）のビニル結合量が30%以下であるのが好ましい。また、上記変性共役ジエン系共重合体は、ガラス転移温度が-50以下であるのが好ましい。

【0086】

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

【0087】

式(II)において、 $R^2$ は、3~16個のメチレン基を有する二価のアルキレン基、置換アルキレン基、オキシアルキレン基又はN-アルキルアミノ-アルキレン基である。ここで、置換アルキレン基には、一置換から八置換のアルキレン基が含まれ、置換基としては、炭素数1~12の鎖状若しくは分枝状アルキル基、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基が挙げられる。また、 $R^2$ としては、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オキシジエチレン基、N-アルキルアザジエチレン基、ドデカメチレン基及びヘキサデカメチレン基等が好ましい。

【0088】

上記 $R^2$ は、環状アミン類から誘導することができ、該環状アミン類としては、特に限定されるものではないが、アザシクロヘプタン（即ち、ヘキサメチレンイミン）、2-(2-エチルヘキシル)ピロリジン、3-(2-プロピル)ピロリジン、3,5-ビス(2-エチルヘキシル)ピペリジン、4-フェニルピペリジン、7-デシル-1-アザシクロトリデカン、3,3-ジメチル-1-アザシクロテトラデカン、4-ドデシル-1-アザシクロオクタン、4-(2-フェニルブチル)-1-アザシクロオクタン、3-エチル-5-シクロヘキシル-1-アザシクロヘプタン、4-ヘキシル-1-アザシクロヘプタン、9-イソアミル-1-アザシクロヘプタデカン、2-メチル-1-アザシクロヘプタデセ-9-エン、3-イソブチル-1-アザシクロドデカン、2-メチル-7-t-ブチル-1-アザシクロドデカン、5-ノニル-1-アザシクロドデカン、8-(4'-メチルフェニル)-5-ペンチル-3-アザピシクロ[5.4.0]ウンデカン、1-ブチル-6-アザピシクロ[3.2.1]オクタン、8-エチル-3-アザピシクロ[3.2.1]オクタン、1-プロピル-3-アザピシクロ[3.2.2]ノナン、3-(t-ブチル)-7-アザピシクロ[4.3.0]ノナン、1,5,5-トリメチル-3-アザピシクロ[4.4.0]デカン等が

【0089】

共役ジエン系重合体に式(I)の置換アミノ基又は式(II)の環状アミノ基を導入する方法としては、例えば、特開2001-131227号公報に記載のように、共役ジエン系重合体に結合した2-ヒドロキシ-1,3-プロピレン基を有する有機基に環状アミノ基の中の少なくとも一つの窒素原子を介して結合させる方法等もあるが、リチオアミンからなる重合開始剤又はリチオアミンと有機アルカリ金属との混合物からなる重合開始剤を用いて重合開始末端を上記アミノ基で変性する方法が好ましい。

【0090】

即ち、炭化水素溶媒中で1種以上のアニオン重合可能モノマーの溶液を生じさせ、下記

一般式： $(AM)_aLi(Q)_a$   
 [式中、aは0又は0.5~3であり、Qは、炭化水素、エーテル類、アミン類及びそれらの混合物からなる群から選択される可溶化成分であり、AMは前記式(I)で表される置換アミノ基又は式(II)で表される環状アミノ基である]で表されるリチオアミン、或いは該リチオアミンと有機アルカリ金属化合物との混合物を重合開始剤として上記モノマーを重合させることで、式(I)の置換アミノ基又は式(II)の環状アミノ基が導入された変性共役ジエン系重合体を得られる。

【0091】

上記(Q)は可溶化成分であり、炭化水素、エーテル、アミン又はそれらの混合物であってもよい。この(Q)成分が存在すると、上記リチオアミンが炭化水素溶媒に可溶にな

10

20

30

40

50

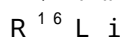
る。また、上記(Q)には、3～約300の重合単位から成る重合度を有するジエニルもしくはビニル芳香族のポリマーまたはコポリマーが含まれる。上記ポリマーには、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン及びそれらのコポリマーが含まれる。(Q)の他の例には、極性リガンド、例えば、テトラヒドロフラン(THF)及びテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)が含まれる。

【0092】

上記(AM)は、前記式(I)で表される置換アミノ基又は式(II)で表される環状アミノ基であり、例えば、ポリマーの開始部位または頭部に組み込まれることによって、官能性の少なくとも一つの基を末端に持ったポリマーが合成される。

【0093】

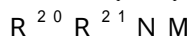
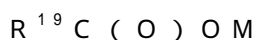
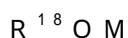
可溶成分である(Q)が、エーテルまたはアミノ化合物である場合、(Q)の存在下、無水の非プロトン性溶媒、例えばシクロヘキサン等を用いて官能化剤AM-Hの溶液を製造し、次に、この溶液に、同一又は同様の溶媒に溶解させた有機リチウム化合物の溶液を添加することにより、重合開始剤を生じさせることができる。上記有機リチウム化合物としては、下記一般式：



(式中、 $R^{16}$ は、炭素数1～約20のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基、並びにジオレフィン及びビニルアリールモノマー類から得られる25個以下の単位を有する鎖長の低分子量ポリマー類からなる群から選択される)で表される化合物が好ましい。ここで、アルキル基としては、n-ブチル基、s-ブチル基、メチル基、エチル基、イソプロピル基等が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、メンチル基等が挙げられ、アルケニル基としては、アリル基、ビニル基等が挙げられる。また、アリール基及びアラルキル基としては、フェニル基、ベンジル基、オリゴ(スチリル)基等が挙げられ、鎖長ポリマー類としては、適当なモノマーのオリゴマー化を有機リチウムで開始させることによって生じさせたオリゴ(ブタジエニル)類、オリゴ(イソプレニル)類、オリゴ(スチリル)類等が挙げられる。上記有機リチウム化合物としては、n-ブチルリチウムが好ましい。

【0094】

また、開始剤系で用いることができる有機アルカリ金属化合物としては、下記一般式：



[式中、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、それぞれ炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はフェニル基であり、Mは、Na、K、Rb又はCsである]で表される化合物が好ましい。ここで、金属成分Mとしては、Na及びKが特に好ましい。リチオアミンと有機アルカリ金属化合物からなる開始剤混合物は、好適には、該リチオアミン開始剤中のリチウム1当量当たり約0.02～約0.5当量の有機アルカリ金属化合物を含有するのが好ましい。

【0095】

上記開始剤又はその混合物には、重合が不均一にならないようにキレート剤を添加することができる。有用なキレート剤としては、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、オキソラニル環状アセタール類及び環状オリゴマー状オキソラニルアルカン類等が挙げられ、これらの中でも、環状オリゴマー状オキソラニルアルカン類が特に好ましい。

【0096】

また、重合溶媒としては、種々のヘキサン類、ヘプタン類、オクタン類及びそれらの混合物などが用いられる。

【0097】

前記式(I)の置換アミノ基又は式(II)の環状アミノ基を有する変性共役ジエン系重合体

10

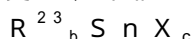
20

30

40

50

は、更に、下記一般式：



(式中、 $R^{23}$ は炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数7～20のアラルキル基からなる群から選択され、 $X$ は塩素又は臭素であり、 $b$ は0～3で、 $c$ は1～4で、但し、 $b+c=4$ である)で表されるカップリング剤から誘導される少なくとも1種のスズ-炭素結合を有するのが好ましい。この場合、前記ブタジエン系重合体は、ゴム組成物の低発熱性を更に向上させることができる。上記 $R^{23}$ としては、メチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基、ネオフィル基、シクロヘキシル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。上記カップリング剤の中でも、四塩化スズ、 $R^{23}_3 S_n C l_3$ 、 $R^{23}_2 S_n C l_2$ 、 $R^{23}_3 S_n C l$ 等が好ましく、四塩化スズが特に好ましい。

10

【0098】

また、上記変性共役ジエン系重合体には、他の変性剤を使用することができる。好ましい他の変性剤としては、カルボジイミド類、 $N$ -メチルピロリジノン、環状アミド類、環状尿素類、イソシアネート類、シッフ塩基、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

【0099】

上記変性共役ジエン系重合体は、少なくとも1種の上記アミノ基(AM)を末端に有するポリマーであり、ここで、AMは、アミンと有機リチウム化合物との反応生成物から誘導することができる。

20

【0100】

また、上記AMを末端に有する変性共役ジエン系重合体は、更にスズ-炭素結合を分子鎖中又は末端に有する多官能性のポリマーであるのが好ましく、該スズ-炭素結合は、例えば、停止剤、カップリング剤及び連結剤からなる変性剤から誘導することができる。これらの変性剤を反応容器に加えた後、容器を約1～約1000分間攪拌することで、重合体にスズ-炭素結合が生成する。スズ-炭素結合を有するブタジエン系重合体は、補強性充填材であるカーボンブラックに対して大きな親和性を示すため、カーボンブラックの分散性を改善し、その結果、ゴム組成物の低発熱性が大きく向上する。

【0101】

本発明のゴム組成物のゴム成分中の上記末端変性共役ジエン系重合体の含有量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、特に好ましくは40～100質量%である。上記末端変性共役ジエン系重合体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0102】

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

40

【0103】

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

50

## 【0104】

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

## 【0105】

本発明のゴム組成物は、熱可塑性樹脂からなる短繊維であって、該短繊維が加硫時にゴム組成物の温度が加硫最高温度に達するまでの間に該ゴム組成物のマトリックス中で熔融又は軟化することを特徴とする短繊維を含有するのが好ましい。ここで、該短繊維の配合量は、前記ゴム成分100質量部に対し0.2~10質量部であり、好ましくは0.5~5質量部である。ここで、ゴムマトリックスとは、ゴム組成物における短繊維を除く成分を含み、具体的には、ゴム成分と発泡剤とを少なくとも含有してなり、他の構成として目的に応じて適宜選択された充填剤や加硫薬品や添加剤その他からなる。また、加硫最高温度とは、加硫時におけるゴム組成物が達する最高温度を意味する。例えば、モールド加硫の場合には、ゴム組成物がモールド内に入ってからモールドを出て冷却されるまでの間にゴム組成物が達する最高温度を意味する。該加硫最高温度は、例えば、ゴム組成物中に熱電対を埋め込むこと等により測定することができる。

## 【0106】

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

## 【0107】

上記短繊維の融点（又は軟化点）の上限としては、特に制限はないものの、以上の点を考慮して選択するのが好ましく、一般的には、前記ゴム組成物の加硫最高温度よりも、10以上低いのが好ましく、20以上低いのがより好ましい。ゴム組成物の工業的な加硫温度は、一般的には最高で約190程度であるが、例えば、加硫最高温度がこの190に設定されている場合には、前記短繊維の融点としては、通常190以下の範囲で選択され、180以下が好ましく、170以下がより好ましい。一方、ゴム組成物の混練りを考慮すると、前記短繊維の融点（又は軟化点）としては、混練り時の最高温度に対して、5以上が好ましく、10以上がより好ましく、20以上が特に好ましい。前記ゴム組成物の混練りでの最高温度を例えば95と想定した場合には、前記短繊維の融点としては、100以上が好ましく、105以上がより好ましく、115以上が特に好ましい。なお、前記短繊維の融点は、それ自体公知の融点測定装置等を用いて測定することができ、例えば、DSC測定装置を用いて測定した融解ピーク温度を前記融点とすることができる。

## 【0108】

前記短繊維は、前述の結晶性高分子から形成されていてもよいし、非結晶性高分子から形成されていてもよいし、結晶性高分子と非結晶性高分子とから形成されていてもよいが、本発明においては、相転移があるために粘度変化がある温度で急激に起こり、粘度制御が容易な点で結晶性高分子を含む有機素材から形成されているのが好ましく、結晶性高分子のみから形成されるのがより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0109】

前記結晶性高分子としては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリブチレン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、シンジオタクティック-1,2-ポリブタジエン(SPB)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ塩化ビニル(PVC)等の単一組成重合体や、共重合、ブレンド等により融点を適当な範囲に制御したものも使用でき、更にこれらに添加剤を加えたものも使用できる。これらは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これら結晶性高分子の中でも、ポリオレフィン、ポリオレフィン共重合体が好ましく、汎用で入手し易い点でポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)がより好ましく、融点が低く、取扱いが容易な点でポリエチレン(PE)が特に好ましい。

10

## 【0110】

また、前記非結晶性高分子としては、例えば、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)、ポリスチレン(PS)、ポリアクリロニトリル、これらの共重合体、これらのブレンド物等が挙げられる。これらは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。また、前記結晶性高分子と前記非結晶性高分子とを併用してもよい。

## 【0111】

前記短繊維の素材の分子量は、該素材の化学組成、分子鎖の分岐の状態等によって異なり一概に規定することはできないが、一般に、該短繊維は、同じ素材で形成されていてもその分子量が高い程、融点又は軟化点が高くなる。本発明においては、前記短繊維の素材の分子量は、前記ゴム組成物の加硫最高温度よりも該短繊維の融点又は軟化点が高くないような範囲で選択される。また、前記短繊維には、本発明の目的を害しない範囲において、必要に応じて公知の添加剤が添加されていてもよい。

20

## 【0112】

前記短繊維のデニールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記冰雪上性能を向上させる観点からは、1~1000デニールが好ましく、2~800デニールがより好ましい。

## 【0113】

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

30

## 【0114】

前記短繊維の平均長さ(L)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、冰雪上性能を向上させる観点からは、1~10mmが好ましく、2~8mmがより好ましい。平均長さ(L)が1mm未満であると、機械的な切断が困難になり、前記短繊維の生産性が悪化することがあり、10mmを超えると、ゴム組成物の混練り時の分散不良や、押出時の配向乱れが発生することがある。なお、前記短繊維の平均長さ(L)と前記平均径(D)は、例えば、光学顕微鏡等により測定できる。

40

## 【0115】

本発明のゴム組成物が上述の短繊維を含有する場合、該短繊維は加硫中に溶融又は軟化し、一方、ゴムマトリックス中で加硫中に発生したガスは、加硫反応が進行したゴムマトリックスに比べ、溶融又は軟化した熱可塑性樹脂の内部に留まる。その結果、ゴム組成物を加硫して得られた加硫ゴムにおいては、短繊維が存在していた場所に気泡が存在する。この気泡は、その周囲(気泡の壁面)が前記短繊維中の熱可塑性樹脂によって覆われ、カプセル状になっている。また、この気泡は、加硫ゴム内において独立して存在している。なお、短繊維中の熱可塑性樹脂の素材をポリエチレン、ポリプロピレン等とした場合、加

50

硫したゴムマトリックスと該樹脂とは強固に接着している。

【0116】

本発明のゴム組成物が上記短繊維を含有する場合、加硫後、ゴムマトリックス中に長尺状気泡が存在している。短繊維の前記ゴム組成物中での配向を一定の方向に揃えた場合には、図1に示すように、長尺状気泡1が一定の方向に配向した状態で存在している。なお、短繊維の配向方向は、ゴム組成物の押し出し工程で一定の方向に揃えることができる。加硫後のゴム組成物の配向状態は、該ゴム組成物を押し出し方向と平行にスライスし、その断面を顕微鏡で観察することで確認できる。ここで、長尺状気泡1は、熔融した短繊維中の樹脂が、加硫したゴムマトリックス2に接着してなる保護層3により囲まれている。また、該保護層3内には、前記発泡剤から発生したガスが取り込まれている。

10

【0117】

かかるゴム組成物をタイヤのトレッドに使用した場合、該トレッドが摩耗すると、図2に示すように、長尺状気泡1が表面に露出して形成される凹部4が、効率的な排水を行う排水路として機能する。

【0118】

また、かかるゴム組成物をトレッドに使用したタイヤは、凹部4の表面が保護層3で被覆されているため、水路形状保持性、水路エッジ部摩耗性、荷重入力時の水路保持性等にも優れる。保護層3の厚みとしては、0.5~50 $\mu\text{m}$ が好ましい。なお、保護層3は、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなる場合には、加硫したゴムマトリックス2に強固に接着しているが、該接着力をより向上させる必要がある場合には、例えば、前記短繊維に、加硫したゴムマトリックス2との接着性を向上させ得る成分を含ませることができる。

20

【0119】

上記長尺状気泡1の一個当たりの平均長さ(L')と平均径(D')との比(L'/D')としては、3以上が好ましく、5以上がより好ましい。なお、L'/D'の上限は、特に制限はないが、100程度が選択される。L'/D'が3未満であると、摩耗した加硫済みゴム組成物の表面に露出する長尺状気泡1による溝を長くすることができず、またその容積を大きくすることができないため、該ゴム組成物をタイヤのトレッド等に用いる場合には、該タイヤの水排除性能を十分に向上させることができない点で好ましくない。

【0120】

上記長尺状気泡1の平均径(D')(即ち、保護層3の内径)としては、20~500 $\mu\text{m}$ が好ましい。平均径(D')が20 $\mu\text{m}$ 未満であると、該ゴム組成物をタイヤのトレッド等に用いても該タイヤの水排除性能が向上せず、500 $\mu\text{m}$ を超えると、該ゴム組成物を加硫した加硫ゴムの耐カット性が悪化すると共にブロック欠けが起こり易くなり、また、該ゴム組成物をタイヤのトレッド等に用いても該タイヤの乾燥路面での耐摩耗性が悪化するため、いずれも好ましくない。

30

【0121】

本発明においては、上述のように平均発泡率( $V_s$ )が5~30%であると共に、長尺状気泡1が加硫後のゴム組成物中の全気泡の30体積%以上を占めることが好ましく、長尺状気泡1が加硫後のゴム組成物中の全気泡の80体積%以上を占めることが更に好ましい。

【0122】

前記短繊維を含むゴム組成物を加硫して得られた加硫ゴムにおいては、長手方向(A方向)に垂直な断面形状がほぼ円形であるカプセル状の長尺状気泡が潰れのない状態で効率良く形成されている。該カプセル状の長尺状気泡はミクロな排水溝として機能し得るため、該加硫ゴムは、前記冰雪上性能に極めて優れる。ここで、短繊維中での前記発泡剤の偏在を防止して発泡ムラを防止し、また、長手方向に垂直な断面形状がほぼ円形であるカプセル状の長尺状気泡を潰れのない状態で効率良く形成する観点からは、前記発泡剤は径の細かい粒子状であるのが好ましく、該粒子状の発泡剤の平均粒径としては、例えば、0.1~20 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.5~10 $\mu\text{m}$ が更に好ましい。

40

【0123】

本発明のゴム組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、カーボンブラックやシリ

50

力等の無機充填剤、シランカップリング剤、軟化剤、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、オゾン劣化防止剤等の通常ゴム業界で用いられ各種配合剤を適宜配合することができる。

【0124】

本発明のスタッドレスタイヤは、上述のゴム組成物をトレッドゴムに用いたことを特徴とする。そのため、該スタッドレスタイヤは、氷雪上性能及び発熱耐久性に優れる。該スタッドレスタイヤは、氷雪上性能及び発熱耐久性が両立されているので、重荷重用スタッドレスタイヤとして特に好ましい。また、短繊維を含むゴム組成物をタイヤのトレッドに適用した場合、上記長尺状気泡の配向方向は実質的にタイヤ周方向であるのが好ましい。ここで、長尺状気泡の配向方向は、総てがタイヤ周方向でなくてもよく、一部がタイヤ周方向以外の向きであってもよい。

10

【0125】

短繊維を含むゴム組成物をトレッドに適用したスタッドレスタイヤは、例えば、以下のようにして製造することができる。即ち、まず、短繊維を含むゴム組成物を調製する。該ゴム組成物においては、押出し工程で短繊維を一定の方向に配向させておく。該ゴム組成物を、生タイヤケースのクラウン部に予め貼り付けられた未加硫のケースタイヤのベース部の上に貼り付ける。このとき、前記短繊維の配向方向を、タイヤ周方向と一致させておく。そして、所定のモールドで所定温度、所定圧力の下で加硫成形することにより、短繊維を含むゴム組成物をトレッドに適用したスタッドレスタイヤが得られる。なお、このとき、未加硫のトレッドがモールド内で加熱されると、前記ゴムマトリックス中の発泡剤が発泡し、ガスが生ずる。一方、短繊維の熱可塑性樹脂が熔融又は軟化することにより、該ゴムマトリックス中で生じたガスの大部分は、該短繊維の内部に留まる。

20

【0126】

上記のようにして製造された短繊維を含むゴム組成物をトレッドに適用したスタッドレスタイヤを走行させると、タイヤと路面との摩擦により、タイヤのトレッドの表面が摩耗し、長尺状気泡1による溝状の凹部4が、トレッドの接地面に露出する。一方、タイヤを氷雪路面上で走行させると、タイヤとその接地面との間の接地圧及び摩擦熱により、タイヤと氷雪路面との間に水膜が生じる。この水膜は、トレッド接地面に露出する無数の凹部4により、素早く排除され、除去される。このため、該タイヤは、前記氷雪路面上でもスリップ等することが少なくなる。

30

【0127】

また、短繊維を含むゴム組成物をトレッドに適用したスタッドレスタイヤにおいては、実質的にタイヤの周方向に配向している溝状の凹部4が効率的な排水を行う排水溝として機能する。凹部4は、その表面(周囲)に耐剥離性に優れる保護層3が形成されているため、高荷重時でも潰れ難く、高い排水溝形状保持性、水排除性能を保持しており、この凹部4により、タイヤの回転方向後方への排水除去性能が向上するため、該タイヤは、氷雪上のブレーキ性能に特に優れる。更に、該タイヤにおいては、保護層3の引っ掻き効果によって横方向の氷雪上 $\mu$ (摩擦係数)が向上し、氷雪上ハンドリングも良好になる。

【0128】

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

40

【実施例】

【0129】

表1に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、発泡率、動的弾性率( $E'$ )及び $\tan$  を測定した。なお、動的弾性率及び $\tan$  は、スペクトロメーターを用い、歪1%、周波数50Hzで測定した。また、該ゴム組成物をトレッドに適用してサイズ11R22.5の重荷重用スタッドレスタイヤを試作し、該試作タイヤをトラックに装着して、下記に示す方法で氷上性能及び走行後のタイヤ温度を測定した。結果を表1に示す。

【0130】

(1) 氷上性能

50

氷上平坦路にて、車輛が静止している状態から加速し、100m進むまでのラップタイムを測定し、実施例1を100として指数表示した。指数値が大きい程、到達時間が短く氷上での加速に優れることを示し、指数値が95以上であれば氷上性能は充分である。

【0131】

(2) 走行後のタイヤ温度

アスファルト路面にて、半径100mの円周路を50周走行した後のタイヤのトレッドの温度を測定し、実施例1を基準に温度差を示した。実施例1との差が+2以下であれば発熱性は十分に低い。

【0132】

【 表 1 】

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
60	50	30	50	60	60	50	30	50	60
40	30	70	50	0	0	20	70	30	40
0	0	0	0	40	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	40	0	0	0	0
0	20	0	0	0	0	30	0	20	0
40	50	40	40	40	40	50	30	40	50
10	0	10	20	10	10	0	20	10	0
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
2	0	0	0	0	0	0	3	5	0
2	2	3	1	2	2	5	0	2	0
5	5	5	5	5	5	5	5	5	8
5	5	5	5	5	5	5	5	5	8
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
15	15	15	15	15	15	15	15	15	35
22	25	28	20	17	18	37	17	23	15
12	15	17	8	8	7.5	20	4	11	5
0.21	0.24	0.19	0.21	0.17	0.19	0.23	0.22	0.28	0.23
100	96	95	103	106	105	83	105	98	107
基準	±0	-3	+1	±0	+1	-1	+8	+7	+10
質量部									
NR									
BR *1									
変性BR-1 *2									
変性BR-2 *3									
SBR *4									
SAF級カーボンブラック *5									
シリカ *6									
ステアリン酸									
亜鉛華									
アロマイル									
短繊維 *7									
発泡剤ADCA *8									
発泡助剤 *9									
老化防止剤6C *10									
加硫促進剤CZ *11									
硫黄									
発泡率									
%									
ゴムの組成									
E' (0°C)									
MPa									
E' (60°C)									
-									
tan δ (60°C)									
指数									
水上性能									
°C									
走行後温度									

【 0 1 3 3 】

\*1 宇部興産製，BR150L.

\*2 下記の方法で合成した変性ポリブタジエンゴム - 1.

10

20

30

40

50

\*3 下記の方法で合成した変性ポリブタジエンゴム - 2 .

\*4 J S R 製 , S B R 1 5 0 0 # .

\*5 N 1 3 4 .

\*6 日本シリカ製 , ニップシール A Q .

\*7 ポリエチレン素材 , タイレ製 , 融点 = 125 , 繊維径 = 3.6d , 平均径 (D) = 0.023mm , 平均長さ (L) = 2mm .

\*8 アゾジカルボンアミド , 大塚化学製 .

\*9 尿素 , 大塚化学製 .

\*10 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 .

\*11 N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド .

10

#### 【 0 1 3 4 】

< 変性ポリブタジエンゴム - 1 ( 変性 B R - 1 ) の製造方法 >

乾燥し、窒素置換された内容積約900mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1, 3 - ブタジエン50g、2, 2 - ジテトラヒドロフリルプロパン0.0057mmol、及びヘキサメチレンイミン0.513mmolをそれぞれシクロヘキサン溶液として注入し、これに0.57mmolのn - ブチルリチウム ( B u L i ) を加えた後、攪拌装置を備えた50 の温水浴中で4.5時間重合を行った。重合添加率はほぼ100%であった。この重合系に四塩化スズ0.100mmolをシクロヘキサン溶液として加え50 で30分攪拌した。その後さらに、2, 6 - ジ - t - ブチルパラクレゾール ( B H T ) のイソプロパノール5%溶液0.5mLを加えて反応を停止させ、さらに、常法に従い乾燥して変性ポリブタジエンゴム ( 変性 B R ) を得た。

20

#### 【 0 1 3 5 】

得られた変性 B R のビニル結合 ( 1 , 2 - 結合 ) 量を、<sup>1</sup>H - N M R [ 日本電子製 , A l p h a 4 0 0 M H z N M R 装置、C D C l<sub>3</sub> 中 ] スペクトルにおける積分比より求めたところ、ブタジエン単位のビニル結合量が14%であった。また、得られた変性 B R のカップリング効率を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) より得られるデータのうち高分子量側のピークの面積比率を用いて算出したところ、カップリング効率は65%であった。また、ガラス転移温度は-95 であった。

#### 【 0 1 3 6 】

< 変性ポリブタジエンゴム - 2 ( 変性 B R - 2 ) の製造方法 >

W O 0 3 / 0 4 6 0 2 0 の製造実施例 5 に記載の方法に従って、変性ポリブタジエンゴム - 2 を製造した。

30

#### 【 0 1 3 7 】

( 1 ) 触媒の調製

乾燥・窒素置換された、ゴム詮付容積100mLのガラスびんに、以下の順番に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液 ( 15.2重量% ) 7.11g、ネオジムネオデカノエートのシクロヘキサン溶液 ( 0.56M ) 0.59mL、メチルアルミノキサン M A O ( 東ソーアクゾ製 P M A O ) のトルエン溶液 ( アルミニウム濃度として3.23M ) 10.32mL、水素化ジイソブチルアルミ ( 関東化学製 ) のヘキサン溶液 ( 0.90M ) 7.77mLを投入し、室温で2分間熟成した後、塩素化ジエチルアルミ ( 関東化学製 ) のヘキサン溶液 ( 0.95M ) 1.45mLを加え、室温で時折攪拌しながら15分間熟成した。こうして得られた触媒溶液中のネオジムの濃度は、0.011M ( モル / リットル ) であつた。

40

#### 【 0 1 3 8 】

( 2 ) 重合体中間体の製造

約900mL容積のゴム栓付きガラスびんを乾燥・窒素置換し、乾燥精製された1, 3 - ブタジエンのシクロヘキサン溶液および乾燥シクロヘキサンを各々投入し、1, 3 - ブタジエン12.5wt%のシクロヘキサン溶液が400g投入された状態とした。次に、前記調製した触媒溶液2.28mL ( ネオジム換算0.025mmol ) を投入し、50 温水浴中で1.0時間重合を行った。

#### 【 0 1 3 9 】

( 3 ) 第 1 次変性処理

第 1 次変性剤として、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン ( G P M O S ; エ

50

ポキシ)のヘキサン溶液(1.0M)として、GPMOSを23.5モル当量(ネオジム対比)投入し、50 で60分間処理することにより、第1次の変性反応を行った。

【0140】

(4)第2次変性以降の処理

続いて、縮合促進剤として、ビス(2-エチルヘキサノエート)スズ(BEHAS)のシクロヘキサン溶液(1.01M)を1.76mL(70.5eq/Nd相当)と、イオン交換水32ul(70.5eq/Nd相当)を投入し、50 温水浴中で1.0時間処理した。その後、重合系に老化防止剤2, 2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)(NS-5)のイソプロパノール5%溶液2mLを加えて反応の停止を行い、さらに微量のNS-5を含むイソプロパノール中で再沈殿を行い、ドラム乾燥することにより変性BR-2を得た。得られた変性BRのムーニー粘度 $M L_{1+4}(100)$ を、(有)東洋精機製作所製のRLM-01型テスターを用いて、100 で測定したところ、93であった。

10

【0141】

実施例1~6のタイヤは本発明で規定する物性のゴム組成物をトレッドに適用してなるため、氷上性能に優れ、走行後のタイヤ温度も十分に低かった。一方、比較例1のタイヤは、トレッドの低温(0 )での弾性率が高すぎるため、氷上性能が不十分であった。また、比較例2のタイヤは、高温(60 )での弾性率が低すぎるため、走行後のタイヤ温度が高く、タイヤの発熱耐久性の観点で好ましくなかった。比較例3のタイヤは、tan が高いため、ゴム組成物自体の発熱性が高く、走行後のタイヤ温度が高かった。比較例4のタイヤは、トレッドに用いたゴム組成物の発泡率が高すぎるため、高温での弾性率が低く、その結果、走行後のタイヤ温度が高かった。

20

【図面の簡単な説明】

【0142】

【図1】短繊維を含有するゴム組成物の加硫後の断面概略説明図である。

【図2】短繊維を含有するゴム組成物の摩耗進行後の断面概略説明図である。

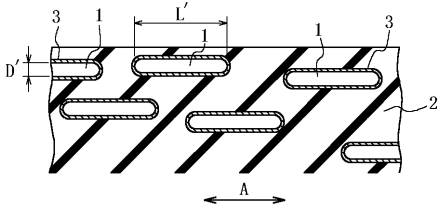
【符号の説明】

【0143】

- 1 長尺状気泡
  - 2 ゴムマトリックス
  - 3 保護層
  - 4 凹部
- L' 長尺状気泡の平均長さ  
D' 長尺状気泡の平均径

30

【 図 1 】



【 図 2 】

