

(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
2012年11月1日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147892 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) C08K 5/39 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 5/405 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08K 5/45 (2006.01)
C08K 5/31 (2006.01) C08K 5/47 (2006.01)
C08K 5/38 (2006.01) C08K 5/548 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061290
- (22) 国際出願日: 2012年4月26日(26.04.2012)
- (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 2011-102353 2011年4月28日(28.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 堀江 暁(HORIE, Satoshi) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物

(57) Abstract: The present invention provides a rubber composition having reduced rolling resistance and containing 100 parts by mass of a rubber component (A) comprising a diene rubber, 40-75 parts by mass of a filler (B) containing silica and carbon black, a silane coupling agent (C) that is a polysulfide compound and/or a thioester compound, and a vulcanization accelerator (D), the rubber composition being characterized by the silica being at least 75 mass% and less than 100 mass% of the filler (B), the carbon black being over 0 mass% and no greater than 25 mass% of the filler (B), and the relationship between the loss tangent ($\tan\delta$) (y) of the rubber composition after vulcanization and the amount (x) of filler admixed (in mass) satisfying the belowmentioned formula [1]: $y \leq 0.0031x - 0.0046 \dots [1]$.

(57) 要約: 本発明は、ジエン系ゴムからなるゴム成分(A) 100質量部、シリカ及びカーボンブラックを含む充填材(B) 40~75質量部、ポリスルフィド化合物及びチオエステル化合物から少なくとも1種選ばれるシランカップリング剤(C)及び加硫促進剤(D)を含むゴム組成物であって、該充填材(B)中、該シリカが75質量%以上且つ100質量%未満であり、該カーボンブラックが0質量%を超え且つ25質量%以下であり、加硫後の該ゴム組成物の損失正接($\tan\delta$) yと充填材配合量x(質量部)とが下記式[1]の関係を満足することを特徴とするゴム組成物であり、転がり抵抗性を軽減したゴム組成物を提供するものである。 $y \leq 0.0031x - 0.0046 \dots [1]$

WO 2012/147892 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤの転がり抵抗性を軽減する、シリカ配合ゴム組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出の規制の動きに関連して、自動車の低燃費化に関する要求が高まりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗の低減が求められている。従来、タイヤの転がり抵抗を減少する手法として、タイヤ構造を最適化する手法も検討されてきたが、タイヤに適用するゴム組成物を改良する試みも種々行われている。

[0003] 例えば、特許文献1では、基本成分として、少なくとも(i)1種のジエンエラストマー、(ii)補強性充填剤として白色充填剤、(iii)カップリング剤(白色充填剤/ジエンエラストマー)としてポリ硫化アルコキシシランを、(iv)エナミン及び(v)グアニジン誘導体と一緒に含むゴム組成物が提案されている。

また、特許文献2では、基本成分として、少なくとも(i)1種のジエンエラストマー、(ii)補強性充填剤として白色充填剤、(iii)カップリング剤(白色充填剤/ジエンエラストマー)としてポリ硫化アルコキシシランを、(iv)ジチオリン酸亜鉛及び(v)グアニジン誘導体と一緒に含むゴム組成物が開示されている。

特許文献3では、少なくとも、(i)ジエンエラストマー、(ii)強化充填剤としての無機充填剤、(iii)(無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング剤としての多硫化アルコキシシラン(P S A S)をベースとし、(iv)アルジミン($R-CH=N-R$)及び(v)グアニジン誘導体とが併用されているゴム組成物が記載されている。

[0004] さらに、特許文献4では、少なくとも:(i)ジエンエラストマー、(ii)補

強フィラーとしての無機フィラー、(iii)カップリング剤としての多硫化アルコキシシランに基づき、(iv)1, 2-ジヒドロピリジン及び(v)グアニジン誘導体を伴うゴム組成物が提案されている。

しかしながら、シリカを含有するゴム組成物において、タイヤの転がり抵抗性をより軽減し得る技術が要望されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特表2002-521515号公報
特許文献2：特表2002-521516号公報
特許文献3：特表2003-530443号公報
特許文献4：特表2003-523472号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、このような状況下で、転がり抵抗性を軽減したゴム組成物を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために、ゴム組成物中のシリカの分散状態に着目して損失正接 ($\tan \delta$) を制御して、タイヤの転がり抵抗を軽減することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、ジエン系ゴムからなるゴム成分 (A) 100質量部、シリカ及びカーボンブラックを含む充填材 (B) 40~75質量部、ポリスルフィド化合物及びチオエステル化合物から少なくとも1種選ばれるシランカップリング剤 (C) 及び加硫促進剤 (D) を含むゴム組成物であって、該充填材 (B) 中、該シリカが75質量%以上且つ100質量%未満であり、該カーボンブラックが0質量%を超え且つ25質量%以下であり、加硫後の該ゴム組成物の損失正接 ($\tan \delta$) y と充填材配合量 x (質量部) とが下記式 [1] の関係を満足することを特徴とするゴム組成物である。

$$y \leq 0.0031x - 0.0046 \quad \dots [1]$$

[損失正接の測定方法：

160℃、15分加硫した試料を、動的せん断弾性率測定装置を使用して、温度60℃、動的せん断歪5%、周波数15Hzで損失正接（tanδ）を測定する。]

発明の効果

[0008] 本発明によれば、転がり抵抗性を軽減したゴム組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明のゴム組成物の損失正接（tanδ）yと充填材配合量x（質量部）とが式[1]、式[2]及び式[3]の関係を満足する臨界回帰式を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴムからなるゴム成分（A）100質量部、シリカ及びカーボンブラックを含む充填材（B）40～75質量部、ポリスルフィド化合物及びチオエステル化合物から少なくとも1種選ばれるシランカップリング剤（C）及び加硫促進剤（D）を含むゴム組成物であって、該充填材（B）中、該シリカが75質量%以上且つ100質量%未満であり、該カーボンブラックが0質量%を超え且つ25質量%以下であり、加硫後の該ゴム組成物の損失正接（tanδ）yと充填材配合量x（質量部）とが下記式[1]の関係を満足することを特徴とする。

$$y \leq 0.0031x - 0.0046 \quad \dots [1]$$

本発明のゴム組成物は、加硫後の該ゴム組成物の損失正接（tanδ）yと充填材配合量x（質量部）とが下記式[2]の関係を満足することが好ましく、下記式[3]の関係を満足することが特に好ましい。

$$y \leq 0.0031x - 0.0146 \quad \dots [2]$$

$$y \leq 0.0031x - 0.0246 \quad \dots [3]$$

ここで、損失正接の測定方法は、160℃、15分加硫した試料を、動的せん断弾性率測定装置を使用して、温度60℃、動的せん断歪5%、周波数15Hzで損失正接(tanδ)を測定するものである。

[0011] 図1は、本発明のゴム組成物の損失正接(tanδ)yと充填材配合量x(質量部)とが式[1]、式[2]及び式[3]の関係を満足する臨界回帰式を示すグラフである。ここで、比較のため、比較例のゴム組成物の損失正接(tanδ)yと充填材配合量x(質量部)との関係の一例を下記式[4]で表わしている。

$$y = 0.0031x + 0.0027 \quad \dots [4]$$

[0012] [ゴム成分(A)]

本発明のゴム組成物に用いられるゴム成分(A)は、ジエン系ゴムからなるものであり、少なくとも1種の溶液重合により合成されたジエン系ゴム90~100質量%及び他のジエン系ゴム0~10質量%からなるものが好ましい。

ジエン系ゴムとしては、溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(以下、「溶液重合SBR」ということがある。)、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(以下、「乳化重合SBR」ということがある。)、ポリブタジエンゴム(以下、「BR」ということがある。)、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム(以下、「IR」ということがある。)等が挙げられる。これらのジエン系ゴムは、1種単独でも、2種以上のブレンドとして用いても良い。

上記の溶液重合により合成されたジエン系ゴムとして、溶液重合SBR、BR、IRから選ばれる少なくとも1種のゴムであることが好ましく、溶液重合SBRであることがより好ましい。溶液重合SBRとして、無変性溶液重合SBR、分子鎖末端をスズ化合物で変性された変性溶液重合SBRであることが好ましい。

[0013] 無変性溶液重合SBRは、アニオン重合又は配位重合により得られるが、アニオン重合により製造することが好ましい。

このアニオン重合に使用する重合開始剤は、アルカリ金属化合物であるが、リチウム化合物が好ましい。リチウム化合物としては、通常のリチウム化合物だけでなく、後述するようにスズ変性溶液重合SBRを得る場合は、スズ原子を有するリチウム化合物を使用しても良い。

[0014] リチウム化合物としては、ヒドロカルビルリチウムが好ましい。ヒドロカルビルリチウムを用いることにより、重合開始末端がヒドロカルビル基であるスチレン-ブタジエン共重合体ゴムが得られる。

ヒドロカルビルリチウムとしては、炭素数2~20のヒドロカルビル基を有するものが良く、例えば、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*tert*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンジエンとブチルリチウムとの反応生成物などが挙げられる。

また、所望により、ランダムマイザーとして、一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。具体的には、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2,2-ビス(2-テトラヒドロフリル)プロパン、トリエチルアミン、ピリジン、*N*-メチルモルホリン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、1,2-ジピペリジノエタンなどのエーテル類及び第3アミン類などを挙げることができる。また、カリウム-*tert*-アミレート、カリウム-*tert*-ブトキシドなどのカリウム塩類、ナトリウム-*tert*-アミレートなどのナトリウム塩類も用いることができる。

[0015] アニオン重合によるスチレン-ブタジエン共重合体の製造方法としては特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物などの炭

化水素系溶剤中において、有機リチウム化合物を重合開始剤として、所望により上述のランダムマイザーの存在下で、スチレンと1,3-ブタジエンをアニオン重合させることにより、目的のスチレン-ブタジエン共重合体を得られる。この重合反応における温度は、通常-80~150℃、好ましくは-20~100℃の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つ十分な圧力で操作することが望ましい。また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。

[0016] スズ変性溶液重合SBRは、上述のようにして得られた無変性溶液重合SBRの重合反応完了後、重合停止前にスチレン-ブタジエン共重合体の重合活性末端に、変性剤としてのスズ化合物を反応させることにより得られる。

上記スズ化合物としては、例えば四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、トリオクチルスズクロリド、ジオクチルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、塩化トリフェニルスズなどが挙げられる。

また、スズ変性溶液重合SBRは、アニオン重合の開始剤としてスズ原子を有するリチウム化合物を用いても得られる。

スズ原子を有するリチウム化合物としては、トリブチルスズリチウム、トリオクチルスズリチウムなどのトリオルガノスズリチウム化合物が挙げられる。

[0017] 無変性溶液重合SBR及びスズ変性溶液重合SBRは、スチレン成分が5~50質量%の範囲で含まれることが好ましく、10~50質量%の範囲で含まれることがより好ましく、15~45質量%の範囲で含まれることがさらに好ましい。また、ブタジエン部分のビニル含有量が70質量%以下であることが好ましい。

[0018] 本発明のゴム組成物に用いられるゴム成分(A)中の他のジエン系ゴムとしては、乳化重合SBR及び/又は天然ゴムであることが好ましい。これらのジエン系ゴムは、1種単独でも、2種以上のブレンドとして用いても良い。

[0019] [充填材 (B)]

本発明のゴム組成物は、ゴム成分 (A) 100質量部に対して、シリカ及びカーボンブラックを含む充填材 (B) 40~75質量部を含有するものである。充填材 (B) が40質量部未満であると、ウエット性能を確保することが困難となる。また、充填材 (B) が75質量部を超えると、転がり抵抗を低減することが困難となる。

さらに、本発明に係る充填材 (B) は、シリカを75質量%以上且つ100質量%未満含み、カーボンブラックを0質量%を超え且つ25質量%以下含むものである。

[0020] 本発明のゴム組成物に用いられるシリカとしては市販のあらゆるものが使用でき、なかでも湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカを用いるのが好ましく、湿式シリカを用いるのがさらに好ましい。湿式シリカは、沈降法シリカとゲル法シリカに類別されるが、混練のせん断によりゴム組成物中に分散されやすく、分散後の表面反応による補強性に優れる沈降法シリカが特に好ましい。

また、シリカのCTAB吸着比表面積としては、 $140\text{ m}^2/\text{g}$ 以上且つ $180\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましい。

CTAB吸着比表面積がこの範囲内である沈降法シリカとしては、東ソー・シリカ (株) 製、商品名「ニップシールAQ」(登録商標) (CTAB吸着比表面積= $160\text{ m}^2/\text{g}$)、Rhodia (株) 製、商品名「Zeosil 1165」(登録商標) (CTAB吸着比表面積= $160\text{ m}^2/\text{g}$) 等が好適に挙げられる。

[0021] 本発明のゴム組成物に用いられるカーボンブラックとしては、特に制限はなく、例えば高、中又は低ストラクチャーのSAF、ISAF、IISAF、N339、HAF、FEF、GPF、SRFグレードのカーボンブラック、特にSAF、ISAF、IISAF、N339、HAF、FEFグレードのカーボンブラックを用いるのが好ましい。窒素吸着比表面積 (N_2SA 、JISK 6217-2:2001に準拠して測定する) が $30\sim 250\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。このカーボンブラックは1種を単独で用いても良

く、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0022] [シランカップリング剤 (C)]

本発明のゴム組成物に用いられるシランカップリング剤 (C) としては、ポリスルフィド化合物及びチオエステル化合物から少なくとも1種選ばれるシランカップリング剤であることを要する。ポリスルフィド化合物及びチオエステル化合物は、混練中のやけ (スコーチ) が起こらず、加工性を良好にできるため好ましい。

ポリスルフィド化合物及びチオエステル化合物から少なくとも1種選ばれるシランカップリング剤 (C) として、下記一般式 (I) ~ (IV) で表わされる化合物からなる群から1種以上選択される化合物であることが好ましい。

本発明方法に係るゴム組成物は、このようなシランカップリング剤 (C) を用いることにより、ゴム加工時の作業性に更に優れると共に、より耐摩耗性の良好な空気入りタイヤを与えることができる。

ポリスルフィド化合物の好適例が、下記一般式 (I) 又は (III) で表わされる化合物であり、チオエステル化合物の好適例が、下記一般式 (II) 又は (IV) で表わされる化合物である。

以下、下記一般式 (I) ~ (IV) を順に説明する。

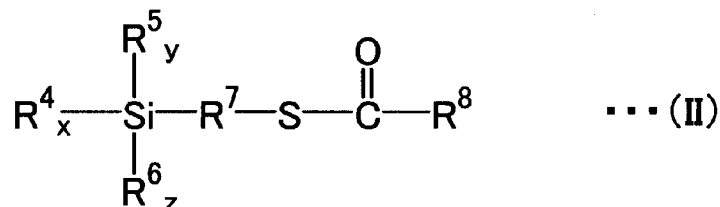
[0023] [化1]



式中、 R^1 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2~8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基、 R^2 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、 R^3 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基、 a は平均値として2~6であり、 p 及び r は同一でも異なっても良く、各々平均値として0~3、但し p 及び r の双方が3であることはない。

[0024] 上記一般式(1)で表わされるシランカップリング剤(C)の具体例として、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(3-モノエトキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-モノエトキシジメチルシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-モノエトキシジメチルシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-モノメトキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-モノメトキシジメチルシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-モノメトキシジメチルシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-モノエトキシジメチルシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(2-モノエトキシジメチルシリルエチル)トリスルフィド、ビス(2-モノエトキシジメチルシリルエチル)ジスルフィド等が挙げられる。

[0025] [化2]



式中、 R^4 は $-Cl$ 、 $-Br$ 、 R^9O- 、 $R^9C(=O)O-$ 、 $R^9R^{10}C=NO-$ 、 $R^9R^{10}CNO-$ 、 $R^9R^{10}N-$ 及び $-(OSiR^9R^{10})_h(OSiR^9R^{10}R^{11})$ から選択される一価の基(R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なっていても良く、各々水素原子又は炭素数1~18の一価の炭化水素基であり、 h は平均値

として1～4である。)であり、 R^5 は R^4 、水素原子又は炭素数1～18の一価の炭化水素基、 R^6 は R^4 、 R^5 、水素原子又は $-[O(R^{12}O)_j]_{0.5}-$ 基(R^{12} は炭素数1～18のアルキレン基、 j は1～4の整数である。)、 R^7 は炭素数1～18の二価の炭化水素基、 R^8 は炭素数1～18の一価の炭化水素基を示し、 x 、 y 及び z は、 $x + y + 2z = 3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たす数である。

[0026] 上記一般式(II)において、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なっても良く、好ましくは各々炭素数1～18の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基からなる群から選択される基であることが好ましい。また、 R^5 が炭素数1～18の一価の炭化水素基である場合は、直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基からなる群から選択される基であることが好ましい。 R^{12} は直鎖、環状又は分枝のアルキレン基であることが好ましく、特に直鎖状のものが好ましい。 R^7 は例えば炭素数1～18のアルキレン基、炭素数2～18のアルケニレン基、炭素数5～18のシクロアルキレン基、炭素数6～18のシクロアルキルアルキレン基、炭素数6～18のアリーレン基、炭素数7～18のアラルキレン基を挙げることができる。前記アルキレン基及びアルケニレン基は、直鎖状、枝分かれ状のいずれであっても良く、前記シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基は、環上に低級アルキル基等の置換基を有していても良い。この R^7 としては、炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、特に直鎖状アルキレン基、例えばメチレン基、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、ヘキサメチレン基を好ましく挙げることができる。

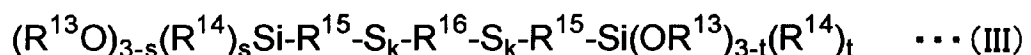
[0027] 上記一般式(II)における R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} の炭素数1～18の一価の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、ア

リル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、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。

上記一般式 (II) における R¹² の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

[0028] 前記一般式 (II) で表されるシランカップリング剤 (C) の具体例としては、3-ヘキサノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリエトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリエトキシシラン、3-ヘキサノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリメトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらの内、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン [Momentive Performance Materials Inc. 製、商品名「NXTシラン」(登録商標)] が特に好ましい。

[0029] [化3]



式中、R¹³は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2~8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基、R¹⁴は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、R¹⁵は同一でも異なっても良く、各々

炭素数 1～8 の直鎖もしくは分枝のアルキレン基、 R^{16} は一般式

($-S-R^{17}-S-$)、($-R^{18}-S_{m1}-R^{19}-$) 及び ($-R^{20}-S_{m2}-R^{21}-S_{m3}-R^{22}-$) のいずれかの二価の基 ($R^{17}\sim R^{22}$ は同一でも異なっていても良く、各々炭素数 1～20 の二価の炭化水素基、二価の芳香族基又は硫黄及び酸素以外のヘテロ元素を含む二価の有機基であり、 $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ は同一でも異なっていても良く、各々平均値として 1 以上 4 未満である。) であり、 k は同一でも異なっていても良く、各々平均値として 1～6 であり、 s 及び t は同一でも異なっていても良く、各々平均値として 0～3、但し s 及び t の双方が 3 であることはない。

[0030] 上記一般式 (III) で表わされるシランカップリング剤 (C) の具体例として、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_{10}-S_2-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_3-(CH_2)_6-S_3-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_6-S_4-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_{2.5}-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_3-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

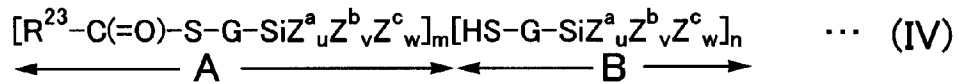
平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_4-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_{10}-S_2-(CH_2)$

$(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、
 平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-S}_4-(\text{CH}_2)_6\text{-S}_4-(\text{CH}_2)_6\text{-S}_4-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、
 平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-S}_2-(\text{CH}_2)_6\text{-S}_2-(\text{CH}_2)_6\text{-S}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、
 平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-S}-(\text{CH}_2)_6\text{-S}_2-(\text{CH}_2)_6\text{-S}_2-(\text{CH}_2)_6\text{-S}_2-(\text{CH}_2)_6\text{-S}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 等で表される化合物が好適に挙げられる。

上記一般式 (III) で表わされるシランカップリング剤 (C) の合成例は、例えば、国際公開 2004-000930 号に記載されている。

[0031] [化4]

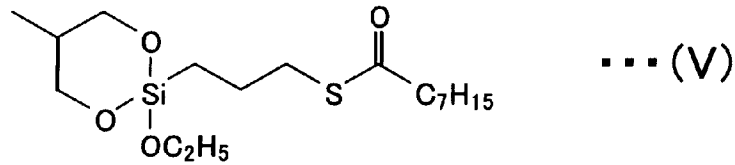


式中、 R^{23} は炭素数 1~20 の直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、G は同一でも異なっても良く、各々炭素数 1~9 のアルカンジイル基又はアルケンジイル基であり、 Z^a は同一でも異なっても良く、各々二つの珪素原子と結合することのできる基で、且つ $[-O-]_{0.5}$ 、 $[-O-G-]_{0.5}$ 又は $[-O-G-O-]_{0.5}$ から選ばれる基であり、 Z^b は同一でも異なっても良く、各々二つの珪素原子と結合することのできる基で、且つ $[-O-G-O-]_{0.5}$ で表される官能基であり、 Z^c は同一でも異なっても良く、各々 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^a$ 、 $R^aC(=O)O-$ 、 $R^aR^bC=NO-$ 、 R^aR^bN- 、 R^a- 、 $HO-G-O-$ (Gは上記表記と一致する。) で表される官能基であり、 R^a 及び R^b は同一でも異なっても良く、各々炭素数 1~20 の直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。 m 、 n 、 u 、 v 、 w は同一でも異なっても良く、 $1 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、 $0 \leq u \leq 3$ 、 $0 \leq v \leq 2$ 、 $0 \leq w \leq 1$ であり、且つ $(u/2) + v + 2w = 2$ 又は 3 である。A部が複数である場合、複数のA部における Z^a_u 、 Z^b_v 及び Z^c_w それぞれにおいて、同一でも異な

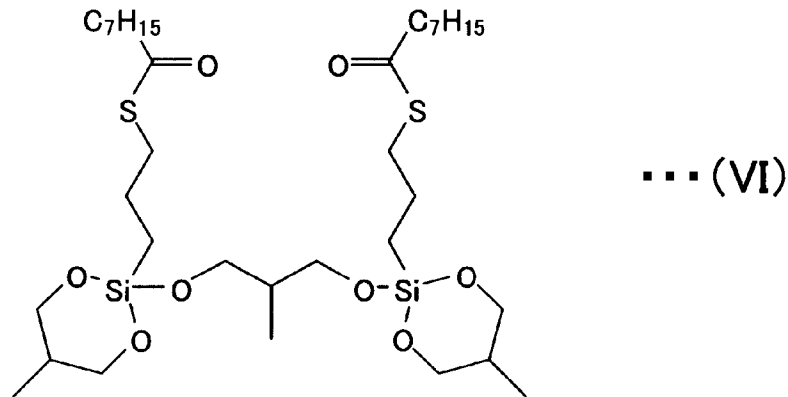
っていても良く、B部が複数である場合、複数のB部における Z^a_u 、 Z^b_v 及び Z^c_w それぞれにおいて、同一でも異なっても良い。

[0032] 上記一般式 (IV) で表わされるシランカップリング剤 (C) の具体例として、化学式 (V)、化学式 (VI) 及び化学式 (VII) が挙げられる。

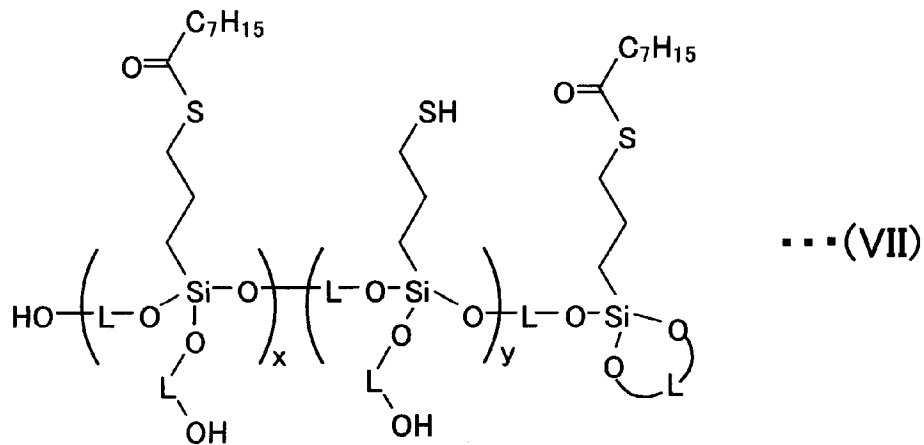
[0033] [化5]



[0034] [化6]



[0035] [化7]



式中、Lはそれぞれ独立して炭素数1～9のアルカンジイル基又はアルケ

ンジイル基であり、 $x = m$ 、 $y = n$ である。

[0036] 化学式 (V) で表されるシランカップリング剤としては、{Momentive Performance Materials Inc. 製、商品名「NEXT Low-V Silane」(登録商標)} を市販品として入手できる。

また、化学式 (VI) で表されるシランカップリング剤としては、{Momentive Performance Materials Inc. 製、商品名「NEXT Ultra Low-V Silane」(登録商標)} を同様に市販品として入手することができる。

更に、化学式 (VII) で表されるシランカップリング剤としては、{Momentive Performance Materials Inc. 製、商品名「NEXT-Z」(登録商標)} を挙げる事ができる。

上記一般式 (II)、化学式 (V) 及び化学式 (VI) で得られるシランカップリング剤は、保護されたメルカプト基を有するので、加硫工程以前の工程での加工中に初期加硫 (スコーチ) の発生を防止することができるため、加工性が良好となる。

また、化学式 (V)、(VI) 及び (VII) で得られるシランカップリング剤はアルコキシシラン炭素数が多いため、揮発性化合物 VOC (特にアルコール) の発生が少なく、作業環境上好ましい。また、化学式 (VII) のシランカップリング剤はタイヤ性能として低発熱性を得ることから更に好ましい。

[0037] 本発明に係るシランカップリング剤 (C) は、上記一般式 (I) ~ (IV) で表わされる化合物の内、上記一般式 (I) で表わされる化合物が特に好ましい。シランカップリング剤 (C) の活性を高める目的で、加硫促進剤 (D) を混練の第一段階で加える場合に、ゴム成分 (A) と反応するポリスルフィド結合部位の活性化を起こし易いからである。

本発明においては、シランカップリング剤 (C) は一種を単独で用いても良く、二種以上を組み合わせ用いても良い。

本発明のゴム組成物のシランカップリング剤 (C) の配合量は、シリカの 1 ~ 20 質量%であることが好ましい。1 質量%未満ではゴム組成物の低発

熱性向上の効果が発揮しにくくなり、20質量%を超えると、ゴム組成物のコストが過大となり、経済性が低下するからである。更にはシリカの3~20質量%であることがより好ましく、シリカの4~10質量%であることが特に好ましい。

[0038] 本発明のゴム組成物において、ゴム組成物の製造方法に何ら制限は無く、どのような混練方法で製造しても良いが、以下の(1)~(5)の製造方法が、通常の設定で生産でき、生産性が高い等の観点から好ましい。

(1) ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階でゴム成分(A)、シリカの全部又は一部、シランカップリング剤(C)の全部又は一部及び加硫促進剤(D)を加えて混練し、且つ該第一段階におけるゴム組成物中の有機酸化合物のモル量を加硫促進剤(D)のモル量の1.5倍以下に制限するゴム組成物の製造方法。この場合、加硫促進剤(D)が、グアニジン類、スルフェンアミド類及びチアゾール類から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

(2) ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階で、ゴム成分(A)、シリカの全部又は一部、及びシランカップリング剤(C)の全部又は一部を混練りした後、該第一段階の途中で加硫促進剤(D)を加えて更に混練するゴム組成物の製造方法。この場合、加硫促進剤(D)が、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

(3) ゴム組成物を3段階以上の混練段階で混練し、混練の第一段階(X)でゴム成分(A)、シリカの全部又は一部、及びシランカップリング剤(C)の全部又は一部を混練し、混練の第二段階以降でかつ最終段階より前の段階(Y)で加硫促進剤(D)を加えて混練し、混練の最終段階(Z)で加硫剤を加えて混練するゴム組成物の製造方法。この場合、加硫促進剤(D)が、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少な

くとも一種であることが好ましい。

(4) ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階で、ゴム成分(A)、シリカの全部又は一部、及びシランカップリング剤(C)の全部又は一部、及び加硫促進剤(D)を混練するゴム組成物の製造方法。この場合、加硫促進剤(D)が、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。(4)において、更に下記の(5)とすることが望ましい。

(5) ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階でゴム成分(A)、シリカの全部又は一部、シランカップリング剤(C)の全部又は一部及び該加硫促進剤(D)を加えて混練し、且つ該第一段階におけるゴム組成物中の有機酸化合物のモル量を加硫促進剤(D)のモル量の1.5倍以下に制限するゴム組成物の製造方法。この場合、加硫促進剤(D)が、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0039] 上述の(1)～(5)の製造方法において、第一段階、第二段階などの最終段階より前の混練段階とは、ゴム成分、充填材、カップリング剤などの、架橋に関わる薬品(加硫剤や加硫促進剤)以外の原材料を配合し、混練する工程であり、充填剤のゴム組成物への分散を行い、ゴム成分を補強する為の工程である。なお、第二段階以降でかつ最終段階より前の混練段階においては、原材料を追加配合せずに、混練のみを行う混練工程は含まれず、ウェットマスターバッチなどの特殊な混合方法も含まれない。

第一段階、第二段階などの最終段階より前の混練段階におけるゴム組成物の最高温度は120～190℃であることが好ましく、130～175℃であることがより好ましく、150～170℃であることがさらに好ましい。なお、混練時間は0.5分から20分であることが好ましく、0.5分から10分であることがより好ましく、0.5分から5分であることがさらに好

ましい。

また、混練の最終段階とは、架橋に関わる薬品（加硫剤、加硫促進剤）を配合し、混練する工程をいう。この最終段階におけるゴム組成物の最高温度は60～140℃であることが好ましく、80～120℃であることがより好ましく、100～120℃であることがさらに好ましい。なお、混練時間は0.5分から20分であることが好ましく、0.5分から10分であることがより好ましく、0.5分から5分であることがさらに好ましい。

[0040] [加硫促進剤 (D)]

本発明のゴム組成物に用いられる加硫促進剤 (D) として、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも一種の加硫促進剤であることが好ましい。

[0041] 本発明のゴム組成物に用いられるグアニジン類としては、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン、1-*o*-トリルビグアニド、ジカテコールボレートのジ-*o*-トリルグアニジン塩、1,3-ジ-*o*-クメニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-ビフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-クメニル-2-プロピオニルグアニジン等が挙げられ、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン及び1-*o*-トリルビグアニドは反応性が高いので好ましい。

[0042] 本発明のゴム組成物に用いられるスルフェンアミド類としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-メチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-エチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-プロピル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ペンチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ペン

チル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オクチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-2-エチルヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-デシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ドデシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ステアリル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジメチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジエチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジプロピル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジペンチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジペンチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジオクチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジ-2-エチルヘキシルベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-デシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジドデシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジステアリル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等が挙げられる。これらの内、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド及びN-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドは、反応性が高いので好ましい。

[0043] 本発明のゴム組成物に用いられるチアゾール類としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2-(N,N-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、4-メチル-2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-(4-メチル-2-ベンゾチアゾリル)ジスルフィド、5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールナトリウム、2-メルカプト-6-ニトロベンゾチアゾール、2-メルカプト-ナフト[1,2-d]チアゾール、2-メルカプト-5-メトキシベンゾチアゾール、6-アミノ-2-メルカプトベンゾ

チアゾール等が挙げられる。これらの内、2-メルカプトベンゾチアゾール及びジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドは、反応性が高く好ましい。

[0044] 本発明のゴム組成物に用いられるチウラム類としては、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラプロピルチウラムジスルフィド、テトライソプロピルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラペンチルチウラムジスルフィド、テトラヘキシルチウラムジスルフィド、テトラヘプチルチウラムジスルフィド、テトラオクチルチウラムジスルフィド、テトラノニルチウラムジスルフィド、テトラデシルチウラムジスルフィド、テトラドデシルチウラムジスルフィド、テトラステアリルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムモノスルフィド、テトラプロピルチウラムモノスルフィド、テトライソプロピルチウラムモノスルフィド、テトラブチルチウラムモノスルフィド、テトラペンチルチウラムモノスルフィド、テトラヘキシルチウラムモノスルフィド、テトラヘプチルチウラムモノスルフィド、テトラオクチルチウラムモノスルフィド、テトラノニルチウラムモノスルフィド、テトラデシルチウラムモノスルフィド、テトラドデシルチウラムモノスルフィド、テトラステアリルチウラムモノスルフィド、テトラベンジルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等が挙げられる。これらの内、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド及びテトラベンジルチウラムジスルフィドは、反応性が高いので好ましい。

[0045] 本発明のゴム組成物に用いられるジチオカルバミン酸塩類としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジプロピルジチオカルバミン酸亜鉛、ジイソプロピルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジペンチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジヘプチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジオクチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン

酸亜鉛、ジデシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジドデシルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジイソプロピルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジペンチルジチオカルバミン酸銅、ジヘキシルジチオカルバミン酸銅、ジヘプチルジチオカルバミン酸銅、ジオクチルジチオカルバミン酸銅、ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン酸銅、ジデシルジチオカルバミン酸銅、ジドデシルジチオカルバミン酸銅、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸銅、ジベンジルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジイソプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジペンチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジヘキシルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジヘプチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジオクチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン酸ナトリウム、ジデシルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジドデシルジチオカルバミン酸ナトリウム、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸ナトリウム、ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジエチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジプロピルジチオカルバミン酸第二鉄、ジイソプロピルジチオカルバミン酸第二鉄、ジブチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジペンチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジヘキシルジチオカルバミン酸第二鉄、ジヘプチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジオクチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン酸第二鉄、ジデシルジチオカルバミン酸第二鉄、ジドデシルジチオカルバミン酸第二鉄、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸第二鉄、ジベンジルジチオカルバミン酸第二鉄等が挙げられる。これらの内、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛及び

ジメチルジチオカルバミン酸銅は、反応性が高いため好ましい。

[0046] 本発明のゴム組成物に用いられるチオウレア類としては、N, N' -ジフェニルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、N, N' -ジエチルチオ尿素、N, N' -ジメチルチオ尿素、N, N' -ジブチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、N, N' -ジイソプロピルチオ尿素、N, N' -ジシクロヘキシルチオ尿素、1, 3-ジ(orthoリル)チオ尿素、1, 3-ジ(paraリル)チオ尿素、1, 1-ジフェニル-2-チオ尿素、2, 5-ジチオビ尿素、グアニルチオ尿素、1-(1-ナフチル)-2-チオ尿素、1-フェニル-2-チオ尿素、paraリルチオ尿素、orthoリルチオ尿素等が挙げられる。これらの内、N, N' -ジエチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、N, N' -ジフェニルチオ尿素及びN, N' -ジメチルチオ尿素は、反応性が高いので好ましい。

[0047] 本発明のゴム組成物に用いられるキサントゲン酸塩類としては、メチルキサントゲン酸亜鉛、エチルキサントゲン酸亜鉛、プロピルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛、ペンチルキサントゲン酸亜鉛、ヘキシルキサントゲン酸亜鉛、ヘプチルキサントゲン酸亜鉛、オクチルキサントゲン酸亜鉛、2-エチルヘキシルキサントゲン酸亜鉛、デシルキサントゲン酸亜鉛、ドデシルキサントゲン酸亜鉛、メチルキサントゲン酸カリウム、エチルキサントゲン酸カリウム、プロピルキサントゲン酸カリウム、イソプロピルキサントゲン酸カリウム、ブチルキサントゲン酸カリウム、ペンチルキサントゲン酸カリウム、ヘキシルキサントゲン酸カリウム、ヘプチルキサントゲン酸カリウム、オクチルキサントゲン酸カリウム、2-エチルヘキシルキサントゲン酸カリウム、デシルキサントゲン酸カリウム、ドデシルキサントゲン酸カリウム、メチルキサントゲン酸ナトリウム、エチルキサントゲン酸ナトリウム、プロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、ブチルキサントゲン酸ナトリウム、ペンチルキサントゲン酸ナトリウム、ヘキシルキサントゲン酸ナトリウム、ヘプチルキサントゲン酸ナトリウム、オクチルキサントゲン酸ナト

リウム、2-エチルヘキシルキサントゲン酸ナトリウム、デシルキサントゲン酸ナトリウム、ドデシルキサントゲン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの内、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛は、反応性が高いので好ましい。

[0048] 本発明のゴム組成物は、ゴム成分(A) 100質量部に対して、加硫促進剤(D)を0.1~10質量部含有することが好ましく、0.2~7質量部含有することがさらに好ましい。この内、混練の最終段階より以前の段階で、加硫促進剤(D)を0.1~5質量部加えることが好ましく、混練の最終段階で、0.1~5質量部加えることが好ましい。

[0049] [有機酸化合物]

本発明のゴム組成物に所望により配合される有機酸化合物としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、カプリル酸、エナント酸、カプロン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、ネルボン酸等の飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸並びにロジン酸や変性ロジン酸等の樹脂酸などから選ばれる有機酸、前記有機酸の金属塩又はエステル、フェノール誘導体などが挙げられる。

本発明においては、加硫促進剤としての機能を十分に発揮する必要があることから有機酸化合物中の50モル%以上がステアリン酸であることが好ましい。

[0050] 本発明のゴム組成物において、通常、ゴム組成物に配合される亜鉛華等の加硫活性剤、老化防止剤等の各種配合剤は、必要に応じ、混練の第一段階又は最終段階、あるいは第一段階と最終段階の中間段階において混練りされる。

本発明における混練装置として、バンバリーミキサー、ロール、インテンシブミキサー等が用いられる。

実施例

[0051] 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。

なお、加硫ゴム組成物の損失正接 ($\tan \delta$) 及び低転がり抵抗性を下記の方法により評価した。

[0052] <損失正接 ($\tan \delta$) >

160℃15分間加硫して得た加硫ゴム組成物サンプルを用いて動的せん断弾性率測定装置(レオメトリックス社製)を使用し、温度60℃、動的せん断歪5%、周波数15Hzで $\tan \delta$ を測定した。

<低転がり抵抗性(指数)>

供試ゴム組成物をトレッド接地部(キャップトレッド部)に配設したタイヤサイズ225/50R17の乗用車用空気入りラジアルタイヤを作製した。この供試タイヤを標準リムに装着して内圧をJIS D4202に規定の最高空気圧に調整したのち、 24 ± 2 ℃の室内の外径1707.6mm及び幅350mmのスチール製平滑面を有する回転ドラム上において、4.4kN(450kgf)の荷重を負荷して0~180km/hの速度で回転させて走行する、いわゆる惰行法により測定し、次式により低転がり抵抗性指数を得た。この指数が大きいほど転がり抵抗が小さく、良好である。

低転がり抵抗性指数 = { (比較例1のタイヤの転がり抵抗) / (供試タイヤの転がり抵抗) } × 100

[0053] 後述する実施例1~38及び比較例1~38に用いられる原材料は以下のように略記する。

(1) 乳化重合SBR-1: JSR株式会社製、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、商品名「#1500」

(2) 溶液重合SBR-2: 旭化成株式会社製、無変性溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、商品名「タフデン2000」

(3) 乳化重合SBR-3: JSR株式会社製、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、商品名「#1712」(SBR100質量部に対して37.5質量部が油展オイルである。)

(4) 溶液重合SBR-4: 旭化成株式会社製溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、商品名「タフデン3835」(SBR100

質量部に対して37.5質量部が油展オイルである。)

(5) ポリブタジエンゴム-1: JSR株式会社製ポリブタジエンゴム、商品名「BR01」

(6) 天然ゴム: RSS#3

(7) カーボンブラックN220: 旭カーボン株式会社製、商品名「#80」

(8) シリカー-1: Rhodia(株)製、商品名「Zeosil 1165」(登録商標)
(CTAB吸着比表面積=160m²/g)

(9) シリカー-2: Rhodia(株)製、商品名「Zeosil 1115」(登録商標)
(CTAB吸着比表面積=120m²/g)

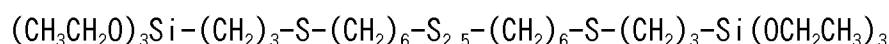
(10) シリカー-3: Rhodia(株)製、商品名「Zeosil HRS 1200」(登録商標)
(CTAB吸着比表面積=200m²/g)

(11) シランカップリング剤Si75: ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(平均硫黄鎖長:2.35)、Evonik社製シランカップリング剤、商品名「Si75」(登録商標)

(12) シランカップリング剤NXT: 3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン Momentive Performance Materials社製、商品名「NXTシラン」(登録商標)

(13) シランカップリング剤NXT-Z: 上記化学式(VII)で表されるシランカップリング剤、Momentum Performance Materials社製、商品名「NXT-Z」(登録商標)

(14) シランカップリング剤-A: 製造例1で得られたシランカップリング剤



(15) アロマティックオイル: 富士興産株式会社製、商品名「アロマックス#3」

(16) 老化防止剤6PPD: 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、大内新興化学工業株式会社製、商品名「

ノクラック6C」

(17) 1,3-ジフェニルグアニジン：三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラード」

(18) 老化防止剤TMDQ：2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクラック224」

(19) 加硫促進剤MBTS：ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラードM」

(20) 加硫促進剤TBBS：N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラードNS」

[0054] 製造例1 平均組成式

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_{2.5}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表されるシランカップリング剤の製造

窒素ガス導入管、温度計、ジムロート型コンデンサー及び滴下ロートを備えた2リットルのセパラブルフラスコに、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン119g(0.5モル)を仕込み、攪拌下、有効成分20質量%のナトリウムエトキシドのエタノール溶液151.2g(0.45モル)を加えた。その後、80℃に昇温し、3時間攪拌を続けた。その後冷却し、滴下ロートに移した。

次いで、上記と同様のセパラブルフラスコに、1,6-ジクロロヘキサンを69.75g(0.45モル)仕込み、80℃に昇温した後、上記の3-メルカプトプロピルトリエトキシシランとナトリウムエトキシドの反応物をゆっくり滴下した。滴下終了後、80℃で5時間攪拌を続けた。その後冷却し、得られた溶液中から塩を濾別し、さらにエタノール及び過剰の1,6-ジクロロヘキサンを減圧留去した。得られた溶液を減圧蒸留し、沸点148~150℃/0.005torr(0.67Pa)の無色透明の液体137.7gを得た。IR分析、¹H-NMR分析及びマススペクトル分析(MS分析)を行った結果、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$ で表される化合物であった。また、ガスクロマトグラフ分析(GC分析)に

よる純度は97.5%であった。

次いで、上記と同様の0.5リットルのセパラブルフラスコに、エタノール80g、無水硫化ソーダ5.46g(0.07モル)、硫黄3.36g(0.105モル)を仕込み、80℃に昇温した。この溶液を攪拌しながら、上記 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$ を49.91g(0.14モル)ゆっくり滴下した。滴下終了後、80℃にて10時間攪拌を続けた。攪拌終了後、冷却し、生成した塩を濾別した後、溶媒のエタノールを減圧蒸留した。

得られた赤褐色透明の溶液をIR分析、 $^1\text{H-NMR}$ 分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_{2.5}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表される化合物であることを確認した。このもののGPC分析における純度は85.2%であった。

[0055] 実施例1

混練の第一段階において、バンバリーミキサーにて、ゴム成分(A)として100質量部の溶液重合SBR-2、充填材(B)として40.5質量部のシリカー1及び4.5質量部のカーボンブラックN220、シランカップリング剤(C)として3.2質量部のシランカップリング剤Si75及び30質量部のアロマティックオイル、を60秒混練した後に、加硫促進剤(D)としてグアニジン類である1質量部の1,3-ジフェニルグアニジンを加えて、さらに混練し、混練の第一段階におけるゴム組成物の最高温度が150℃になるように調整した。

次に、混練の最終段階において、2質量部のステアリン酸、1質量部の老化防止剤6PPD、1質量部の老化防止剤TMDQ、2.5質量部の亜鉛華、0.6質量部の1,3-ジフェニルグアニジン、1質量部の加硫促進剤MBTS、0.6質量部の加硫促進剤TBBS及び1.5質量部の硫黄を加えて混練の最終段階におけるゴム組成物の最高温度が110℃になるように調整した。

このゴム組成物から得られた加硫ゴム組成物の損失正接 ($\tan \delta$) 及び作製した乗用車用空気入りラジアルタイヤの低転がり抵抗性を上記の方法により評価した。結果を第 1 表に示す。

[0056] 実施例 2～5

実施例 2 において充填材 (B) として 49.5 質量部のシリカー 1 及び 5.5 質量部のカーボンブラック N 2 2 0 並びにシランカップリング剤 (C) として 4.0 質量部のシランカップリング剤 S i 7 5 に変更し、実施例 3 において充填材 (B) として 58.5 質量部のシリカー 1 及び 6.5 質量部のカーボンブラック N 2 2 0 並びにシランカップリング剤 (C) として 4.7 質量部のシランカップリング剤 S i 7 5 に変更し、実施例 4 において充填材 (B) として 63.0 質量部のシリカー 1 及び 7.0 質量部のカーボンブラック N 2 2 0 並びにシランカップリング剤 (C) として 5.0 質量部のシランカップリング剤 S i 7 5 に変更し、実施例 5 において充填材 (B) として 67.5 質量部のシリカー 1 及び 7.5 質量部のカーボンブラック N 2 2 0 並びにシランカップリング剤 (C) として 5.4 質量部のシランカップリング剤 S i 7 5 に変更した以外は実施例 1 と同じようにして、実施例 2～5 のゴム組成物を得た。これらの加硫ゴム組成物の損失正接 ($\tan \delta$) 及び作製した乗用車用空気入りラジアルタイヤの低転がり抵抗性を上記の方法により評価した。結果を第 1 表に示す。

[0057] 比較例 1

混練の第一段階において 1 質量部の 1, 3 - ジフェニルグアニジンを加えず、混練の最終段階において 2 質量部のステアリン酸及び 1 質量部の老化防止剤 6 P P D のいずれも加えず、混練の第一段階において 2 質量部のステアリン酸及び 1 質量部の老化防止剤 6 P P D を加えた以外は、実施例 1 と同様に混練した。このゴム組成物から得られた加硫ゴム組成物の損失正接 ($\tan \delta$) 及び作製した乗用車用空気入りラジアルタイヤの低転がり抵抗性を上記の方法により評価した。結果を第 1 表に示す。

[0058] 比較例 2～5

比較例2において充填材(B)として49.5質量部のシリカー1及び5.5質量部のカーボンブラックN220並びにシランカップリング剤(C)として4.0質量部のシランカップリング剤Si75に変更し、比較例3において充填材(B)として58.5質量部のシリカー1及び6.5質量部のカーボンブラックN220並びにシランカップリング剤(C)として4.7質量部のシランカップリング剤Si75に変更し、比較例4において充填材(B)として63.0質量部のシリカー1及び7.0質量部のカーボンブラックN220並びにシランカップリング剤(C)として5.0質量部のシランカップリング剤Si75に変更し、比較例5において充填材(B)として67.5質量部のシリカー1及び7.5質量部のカーボンブラックN220並びにシランカップリング剤(C)として5.4質量部のシランカップリング剤Si75に変更した以外は比較例1と同じようにして、比較例2～5のゴム組成物を得た。これらの加硫ゴム組成物の損失正接($\tan \delta$)及び作製した乗用車用空気入りラジアルタイヤの低転がり抵抗性を上記の方法により評価した。結果を第1表に示す。

[0059] [表1]

第1表

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
充填材配合量 (質量部)	45	55	65	70	75	45	55	65	70	75
損失正接 ($\tan \delta$)	0.101	0.118	0.159	0.186	0.200	0.142	0.175	0.209	0.221	0.235
低転がり抵抗性 (指数)	108	105	97	91	89	100	94	87	85	82

[0060] 実施例6～38及び比較例6～38

第2～8表に示す配合内容及び混練方法により、実施例6～38及び比較例6～38の66種類のゴム組成物を調製した。

実施例 6～38 においては、実施例 1 と同様に、混練の第一段階において、バンバリーミキサーにて、ゴム成分 (A)、充填材 (B)、シランカップリング剤 (C) 及びアロマティックオイルを 60 秒混練した後に、加硫促進剤 (D) としてグアニジン類である 1 質量部の 1,3-ジフェニルグアニジンを加えて、さらに混練し、混練の第一段階におけるゴム組成物の最高温度がいずれも 150℃ になるように調整した。次に、混練の最終段階において、第 2～8 表に示す配合内容の各種配合剤を加えて混練の最終段階におけるゴム組成物の最高温度がいずれも 110℃ になるように調整した。

比較例 6～38 においては、比較例 1 と同様に混練の第一段階において 1 質量部の 1,3-ジフェニルグアニジンを加えず、混練の最終段階において 2 質量部のステアリン酸及び 1 質量部の老化防止剤 6PPD のいずれも加えず、混練の第一段階において 2 質量部のステアリン酸及び 1 質量部の老化防止剤 6PPD を加えた以外は、実施例 6～38 の内の同一表内のシリカ含有量が同じであるゴム組成物と同様に混練した。これらのゴム組成物から得られた加硫ゴム組成物の損失正接 ($\tan \delta$) を上記の方法により評価した。結果を第 2～8 表に示す。

[0061]

[表2]

第2表

質量部	実施例					比較例					
	6	7	8	9	10	6	7	8	9	10	
配合内容	混練の第一段階										
	乳化重合SBR-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック N220	4.5	5.5	6.5	7.0	7.5	4.5	5.5	6.5	7.0	7.5
	シリカー1	40.5	49.5	58.5	63.0	67.5	40.5	49.5	58.5	63.0	67.5
	シランカップリング剤 Si75	3.2	4.0	4.7	5.0	5.4	3.2	4.0	4.7	5.0	5.4
	アロマティックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	ステアリン酸	-	-	-	-	-	2	2	2	2	2
	老化防止剤 6PPD	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1
	1,3-ジフェニルグアニジン	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-
混練の最終段階											
老化防止剤 6PPD	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	
老化防止剤 TMDQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
1,3-ジフェニルグアニジン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
加硫促進剤 MBTS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
加硫促進剤 TBBS	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
加硫物性: 損失正接 (tan δ)											
	0.110	0.138	0.162	0.180	0.192	0.143	0.189	0.216	0.235	0.248	

[表3]

第3表

質量部	実施例				比較例			
	11	12	13	14	11	12	13	14
乳化重合SBR-3	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
溶液重合SBR-4	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
カーボンブラック N220	5	6	7	7.5	5	6	7	7.5
シリカ-1	45	54	63	67.5	45	54	63	67.5
シランカップリング剤 Si75	3.6	4.4	5.0	5.4	3.6	4.4	5.0	5.4
アロマティックオイル	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	-	-	-	-	2	2	2	2
老化防止剤 6PPD	-	-	-	-	1	1	1	1
1,3-ジフェニルグアニジン	1	1	1	1	-	-	-	-
ステアリン酸	2	2	2	2	-	-	-	-
老化防止剤 6PPD	1	1	1	1	-	-	-	-
老化防止剤 TMDQ	1	1	1	1	1	1	1	1
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3
1,3-ジフェニルグアニジン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
加硫促進剤 MBTS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
加硫促進剤 TBBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫物性: 損失正接 (tan δ)	0.103	0.125	0.165	0.189	0.152	0.182	0.235	0.246

混練の第一段階

混練の最終段階

配合内容

[0063]

[表4]

第4表

質量部	実施例								比較例							
	15	16	17	18	19	15	16	17	18	19	15	16	17	18	19	
溶液重合SBR-2	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
ポリブタジエンゴム-1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
カーボンブラック N220	4.5	5.5	6.5	7	7.5	4.5	5.5	6.5	7	7.5	4.5	5.5	6.5	7	7.5	
シリカー-1	40.5	49.5	58.5	63	67.5	40.5	49.5	58.5	63	67.5	40.5	49.5	58.5	63	67.5	
シタンカップリング剤 Si75	3.2	4.0	4.7	5.0	5.4	3.2	4.0	4.7	5.0	5.4	3.2	4.0	4.7	5.0	5.4	
アロマテックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
ステアリン酸	-	-	-	-	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
老化防止剤 6PPD	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
1,3-ジフェニルグアニジン	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ステアリン酸	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
老化防止剤 6PPD	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
老化防止剤 TMDQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
1,3-ジフェニルグアニジン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
加硫促進剤 MBTS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
加硫促進剤 TBBS	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
加硫物性：損失正接 (tan δ)	0.105	0.123	0.154	0.179	0.189	0.145	0.173	0.207	0.225	0.229	0.145	0.173	0.207	0.225	0.229	

[表5]

第5表

質量部	実施例					比較例				
	20	21	22	23	24	20	21	22	23	24
溶液重合SBR-2	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
天然ゴム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
カーボンブラック N220	4.5	5.5	6.5	7	7.5	4.5	5.5	6.5	7	7.5
シリカー-1	40.5	49.5	58.5	63	67.5	40.5	49.5	58.5	63	67.5
シタンカップリング剤 Si75	3.2	4.0	4.7	5.0	5.4	3.2	4.0	4.7	5.0	5.4
アロマテイクオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ステアリン酸	-	-	-	-	-	2	2	2	2	2
老化防止剤 6PPD	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1
1,3-ジフェニルグアニジン	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
ステアリン酸	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-
老化防止剤 6PPD	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
老化防止剤 TMDQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
1,3-ジフェニルグアニジン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
加硫促進剤 MBTS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 TBBS	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫物性：損失正接 (tan δ)	0.095	0.112	0.145	0.179	0.195	0.145	0.180	0.215	0.240	0.248

混練の第一段階

混練の最終段階

配合内容

[表6]

第6表

質量部	実施例					比較例				
	25	26	27	28		25	26	27	28	
溶液重合SBR-2	100	100	100	100		100	100	100	100	
カーボンブラック N220	6	6	6	6		6	6	6	6	
シリカ-1	54	54	54	54		54	54	54	54	
シランカップリング剤 Si75	4.3	-	-	-		4.3	-	-	-	
シランカップリング剤 NXT	-	4.3	-	-		-	4.3	-	-	
シランカップリング剤 NXT-Z	-	-	4.3	-		-	-	-	4.3	
シランカップリング剤-A	-	-	-	4.3		-	-	-	-	4.3
アロマティックオイル	30	30	30	30		30	30	30	30	
ステアリン酸	-	-	-	-		2	2	2	2	
老化防止剤 6PPD	-	-	-	-		1	1	1	1	
1,3-ジフェニルグアニジン	1	1	1	1		-	-	-	-	
ステアリン酸	2	2	2	2		-	-	-	-	
老化防止剤 6PPD	1	1	1	1		-	-	-	-	
老化防止剤 TMDQ	1	1	1	1		1	1	1	1	
亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5	2.5	2.5	2.5	
1,3-ジフェニルグアニジン	0.6	0.6	0.6	0.6		0.6	0.6	0.6	0.6	
加硫促進剤 MBTS	1	1	1	1		1	1	1	1	
加硫促進剤 TBBS	0.6	0.6	0.6	0.6		0.6	0.6	0.6	0.6	
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	
加硫物性: 損失正接 (tan δ)	0.145	0.152	0.158	0.146		0.203	0.185	0.190	0.178	

[0066]

配合内容

混練の第一段階

混練の最終段階

[0067] [表8]

第8表

質量部	実施例							比較例							
	34	35	36	37	38	34	35	36	37	38	34	35	36	37	38
溶液重合SBR-2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック N220	4.5	5.5	6.5	7	7.5	4.5	5.5	6.5	7	7.5	4.5	5.5	6.5	7	7.5
シリカ-3	40.5	49.5	58.5	63	67.5	40.5	49.5	58.5	63	67.5	40.5	49.5	58.5	63	67.5
シランカップリング剤 Si75	3.2	4.0	4.7	5.0	5.4	3.2	4.0	4.7	5.0	5.4	3.2	4.0	4.7	5.0	5.4
アロマティックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ステアリン酸	-	-	-	-	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤 6PPD	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,3-ジフェニルグアニジン	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ステアリン酸	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
老化防止剤 6PPD	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
老化防止剤 TMDQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
1,3-ジフェニルグアニジン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
加硫促進剤 MBTS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 TBBS	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫物性: 損失正接 (tan δ)	0.102	0.128	0.163	0.181	0.189	0.144	0.178	0.213	0.238	0.247	0.144	0.178	0.213	0.238	0.247

配合内容

混練の第一段階

混練の最終段階

[0068] 第1表より明らかのように、実施例1～5のゴム組成物のそれぞれは、比較例1～5中の充填材配合量の同じゴム組成物と比較して、いずれも損失正接が低く、低転がり抵抗性が良好であった。

さらに、第2～8表より明らかのように、実施例6～38のゴム組成物のそれぞれは、比較例6～38中の同じ表におけるシリカ配合量の同じゴム組成物と比較して、いずれも損失正接が低く、低転がり抵抗性が良好であった。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明のゴム組成物は、転がり抵抗が小さく、低発熱性に優れるので、乗用車用、小型トラック用、軽乗用車用、軽トラック用及び大型車両用（トラック・バス用、建設車両用等）等の各種空気入りタイヤの各部材、特に空気入りラジアルタイヤのトレッド用部材（特に、キャップトレッド用部材）として好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1]

ジエン系ゴムからなるゴム成分 (A) 100質量部、シリカ及びカーボンプラックを含む充填材 (B) 40～75質量部、ポリスルフィド化合物及びチオエステル化合物から少なくとも1種選ばれるシランカップリング剤 (C) 及び加硫促進剤 (D) を含むゴム組成物であって、該充填材 (B) 中、該シリカが75質量%以上且つ100質量%未満であり、該カーボンプラックが0質量%を超え且つ25質量%以下であり、加硫後の該ゴム組成物の損失正接 ($\tan \delta$) y と充填材配合量 x (質量部) とが下記式 [1] の関係を満足することを特徴とするゴム組成物。

$$y \leq 0.0031x - 0.0046 \quad \dots [1]$$

[損失正接の測定方法:]

160℃、15分加硫した試料を、動的せん断弾性率測定装置を使用して、温度60℃、動的せん断歪5%、周波数15Hzで損失正接 ($\tan \delta$) を測定する。]

[請求項2]

前記シランカップリング剤 (C) が、下記一般式 (I) ～ (IV) で表わされる化合物からなる群から1種以上選択される化合物である請求項1に記載のゴム組成物。

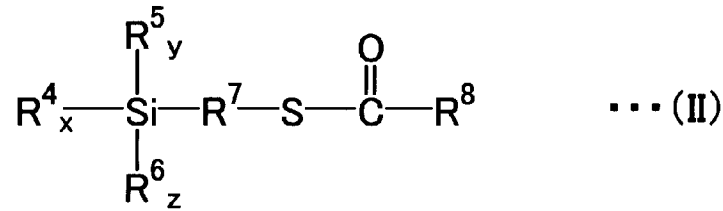
[化1]



(式中、 R^1 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2～8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基、 R^2 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、 R^3 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1～8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基、 a は平均値として2～6であり、 p 及び r は同一でも異なっても良く、各々平均値として0～3、但し p 及び r の双方

が3であることはない。)

[化2]

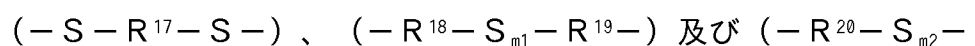


{式中、 R^4 は $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $\text{R}^9\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{CNO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{N}-$ 及び $-(\text{OSiR}^9\text{R}^{10})_h$ ($\text{OSiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}$) から選択される一価の基 (R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なっていても良く、各々水素原子又は炭素数1~18の一価の炭化水素基であり、 h は平均値として1~4である。)であり、 R^5 は R^4 、水素原子又は炭素数1~18の一価の炭化水素基、 R^6 は R^4 、 R^5 、水素原子又は $-[\text{O}(\text{R}^{12}\text{O})_j]_{0.5}-$ 基 (R^{12} は炭素数1~18のアルキレン基、 j は1~4の整数である。)、 R^7 は炭素数1~18の二価の炭化水素基、 R^8 は炭素数1~18の一価の炭化水素基を示し、 x 、 y 及び z は、 $x+y+2z=3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たす数である。}

[化3]

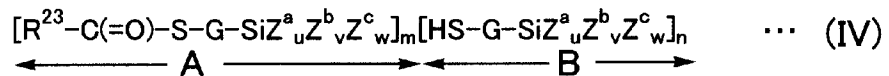


{式中、 R^{13} は同一でも異なっていても良く、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2~8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基、 R^{14} は同一でも異なっていても良く、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、 R^{15} は同一でも異なっていても良く、各々炭素数1~8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基、 R^{16} は一般式



R²¹-S_{m3}-R²²-) のいずれかの二価の基 (R¹⁷~R²²は同一でも異な
 っても良く、各々炭素数 1~20 の二価の炭化水素基、二価の芳
 香族基又は硫黄及び酸素以外のヘテロ元素を含む二価の有機基であり
 、m1、m2、m3は同一でも異なっても良く、各々平均値とし
 て1以上4未満である。) であり、kは同一でも異なっても良く
 、各々平均値として1~6であり、s及びtは同一でも異なっても
 良く、各々平均値として0~3、但しs及びtの双方が3であるこ
 とはない。}

[化4]



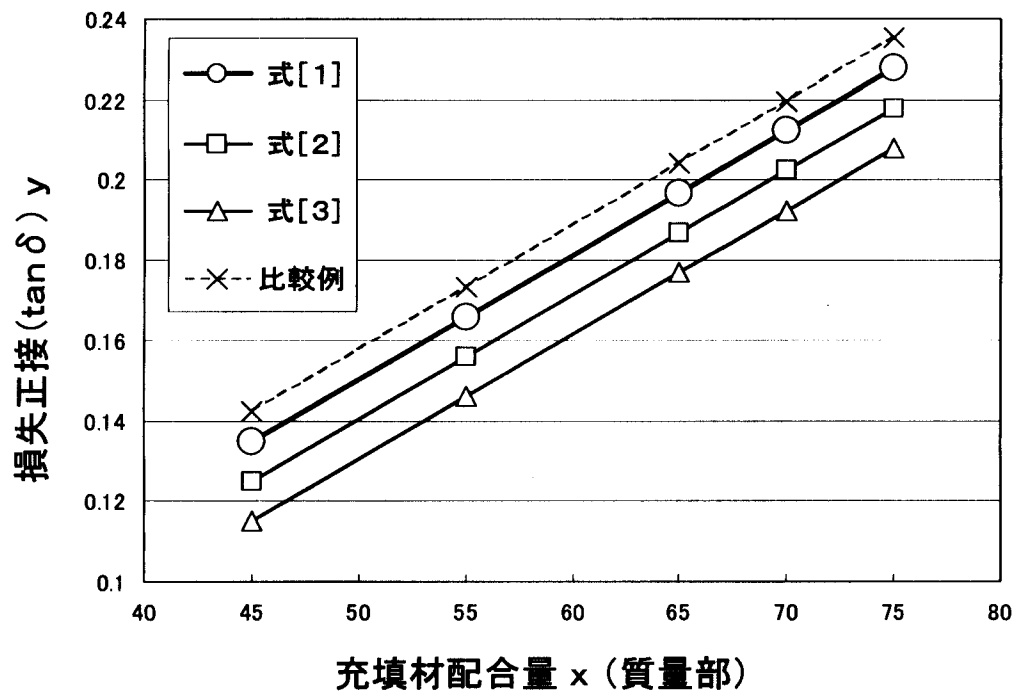
{式中、R²³は炭素数 1~20 の直鎖、分岐又は環状のアルキル基で
 あり、Gは同一でも異なっても良く、各々炭素数 1~9 のアルカ
 ンジイル基又はアルケンジイル基であり、Z^aは同一でも異なってい
 ても良く、各々二つの珪素原子と結合することのできる基で、且つ [-O-]_{0.5}、[-O-G-]_{0.5}又は[-O-G-O-]_{0.5}から選ばれる基
 であり、Z^bは同一でも異なっても良く、各々二つの珪素原子と
 結合することのできる基で、且つ [-O-G-O-]_{0.5}で表される官
 能基であり、Z^cは同一でも異なっても良く、各々-CI、-Br
 r、-OR^a、R^aC(=O)O-、R^aR^bC=NO-、R^aR^bN-、R^a-
 、HO-G-O- (Gは上記表記と一致する。) で表される官能基で
 あり、R^a及びR^bは同一でも異なっても良く、各々炭素数 1~2
 0 の直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。m、n、u、v、wは
 同一でも異なっても良く、1 ≤ m ≤ 20、0 ≤ n ≤ 20、0 ≤ u
 ≤ 3、0 ≤ v ≤ 2、0 ≤ w ≤ 1であり、且つ (u/2) + v + 2w =
 2又は3である。A部が複数である場合、複数のA部におけるZ^a、
 Z^b及びZ^cそれぞれにおいて、同一でも異なっても良く、B部
 が複数である場合、複数のB部におけるZ^a、Z^b及びZ^cそれぞれに

において、同一でも異なっても良い。}

[請求項3] 前記シランカップリング剤 (C) が、上記一般式 (I) で表わされる化合物である請求項2に記載のゴム組成物。

[請求項4] 前記加硫促進剤 (D) が、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも一種の加硫促進剤である請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/31(2006.01)i, C08K5/38(2006.01)i, C08K5/39(2006.01)i, C08K5/405(2006.01)i, C08K5/45(2006.01)i, C08K5/47(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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 2010-168528 A (Ube Industries, Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), paragraph [0153]; examples (Family: none)	1-4
X	WO 2009/158604 A2 (BRIDGESTONE CORP.), 30 December 2009 (30.12.2009), paragraph [0058]; table 4 & US 2011/0098378 A1 & EP 2294127 A4	1-4
X	JP 2005-75900 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 March 2005 (24.03.2005), example 4; table 2 (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2012 (05.06.12)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061290

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-26380 A (Bridgestone Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), table 1 (Family: none)	1-4
X	JP 2007-154130 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 21 June 2007 (21.06.2007), example 1 (Family: none)	1-4
X	WO 2008/123306 A1 (Bridgestone Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), examples & US 2010/0105805 A1 & EP 2128186 A1	1-4
A	WO 2008/102513 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), entire text & US 7923493 B2	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/31(2006.01)i, C08K5/38(2006.01)i, C08K5/39(2006.01)i, C08K5/405(2006.01)i, C08K5/45(2006.01)i, C08K5/47(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 2010-168528 A (宇部興産株式会社) 2010.08.05, 段落【0153】、実施例 (ファミリーなし)	1-4
X	WO 2009/158604 A2 (BRIDGESTONE CORPORATION) 2009.12.30, 段落【0058】、Table4 & US 2011/0098378 A1 & EP 2294127 A4	1-4
X	JP 2005-75900 A (三菱化学株式会社) 2005.03.24, 実施例4, 第2表 (ファミリーなし)	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

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

国際調査を完了した日

05.06.2012

国際調査報告の発送日

19.06.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米村 耕一

4 J	3 7 5 1
-----	---------

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-26380 A (株式会社ブリヂストン) 2011. 02. 10, 第1表 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2007-154130 A (横浜ゴム株式会社) 2007. 06. 21, 実施例1 (ファミリーなし)	1-4
X	WO 2008/123306 A1 (株式会社ブリヂストン) 2008. 10. 16, 実施例 & US 2010/0105805 A1 & EP 2128186 A1	1-4
A	WO 2008/102513 A1 (横浜ゴム株式会社) 2008. 08. 28, 全文 & US 7923493 B2	1-4