

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/005115 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 15/00 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01) C08K 5/5419 (2006.01)
C08C 19/28 (2006.01) C08L 57/02 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023129

(22) 国際出願日: 2024年6月26日(26.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-104322 2023年6月26日(26.06.2023) JP

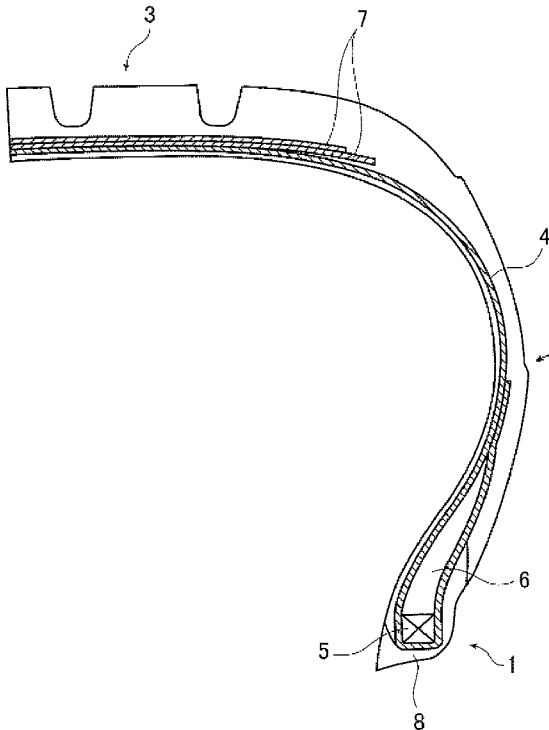
(71) 出願人: 横浜ゴム株式会社(THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 高橋 拓志(TAKAHASHI Takuji); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 渡辺 舞香(WATANABE Maika); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 高橋 亮太(TAKAHASHI Ryota); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外(ITO HIDEAKI et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TIRES, AND TIRE

(54) 発明の名称: タイヤ用ゴム組成物及びタイヤ



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a rubber composition for tires which exhibit excellent rolling performance, wet performance, wear resistance, and deterioration resistance; and a tire produced using the composition. This rubber composition for tires comprises a diene-based rubber including a modified conjugated-diene rubber, silica, a silane coupling agent, and an alkyltriethoxysilane, wherein the modified conjugated-diene rubber is a conjugated-diene rubber satisfying a specific expression and having a modification group including a nitrogen atom, a silicon atom, and an oxygen atom adjacent thereto, the proportion of the modified conjugated-diene rubber in the diene-based rubber being 25 mass% or higher.

(57) 要約: 本発明は、優れた転がり性能、ウェット性能、耐摩耗性能及び耐老化性能を示すタイヤ用ゴム組成物、並びに、上記組成物を用いて製造されたタイヤを提供することを目的とする。本発明は、変性共役ジエン系ゴムを含むジエン系ゴムと、シリカと、シランカップリング剤と、アルキルトリエトキシシランとを含有し、変性共役ジエン系ゴムが、特定の式を満たし、且つ、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む変性基を有する、共役ジエン系ゴムであり、ジエン系ゴム中の上記変性共役ジエン系ゴムの割合が、25質量%以上である、タイヤ用ゴム組成物である。

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： タイヤ用ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤ用ゴム組成物及びタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来、性能向上の観点からシリカを配合したタイヤ用ゴム組成物が知られている（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第7196953号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 昨今、環境問題等の観点から、タイヤに対して、転がり性能のさらなる向上が求められている。また、安全性等の観点から、ウェット性能、耐摩耗性能、耐老化性能等のさらなる向上も求められている。

このようななか、本発明者らが特許文献1等に記載の従来のタイヤ用ゴム組成物について検討したところ、タイヤにしたときの、転がり性能、ウェット性能、耐摩耗性能及び耐老化性能についてさらなる改善が望ましいことが明らかになった。

[0005] そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、タイヤにしたときに優れた転がり性能、ウェット性能、耐摩耗性能及び耐老化性能を示すタイヤ用ゴム組成物、並びに、上記タイヤ用ゴム組成物を用いて製造されたタイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、ゴム成分として特定の変性共役ジエン系ゴムを使用するとともに、シリカ、シランカップリング剤及びアルキルトリエトキシシランを含有することで、上記課題が解決でき

ることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0007] [1]

変性共役ジエン系ゴム (A1) を含むジエン系ゴムと、シリカと、シランカップリング剤と、アルキルトリエトキシシランとを含有し、

上記変性共役ジエン系ゴム (A1) が、下記式 (1) 及び下記式 (2) を満たし、且つ、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む変性基を有する、共役ジエン系ゴムであり、

上記ジエン系ゴム中の上記変性共役ジエン系ゴム (A1) の割合が、25質量%以上である、タイヤ用ゴム組成物。

$$|V_{w10\%}| \leq 3.1 \times 10^{-6} \times M_{w10\%} - 2.77 \quad (1)$$

$$|V_{w10\%}| < 4.7 \quad (2)$$

式 (1)、式 (2) 中の $|V_{w10\%}|$ 及び式 (1) 中の $M_{w10\%}$ については以下のとおりである。

変性共役ジエン系ゴムについて示差屈折率検出器及び粘度検出器を検出器とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行う。示差屈折率検出器によるクロマトグラムピークのうち、ピーク全体の面積の10%の面積となる高分子量側の部分を用いて求められた重量平均分子量を $M_{w10\%}$ とする。また、粘度検出器によるクロマトグラムピークのうち、ピーク全体の面積の10%の面積となる高分子量側の部分を用いて求められた重量平均固有粘度を $|V_{w10\%}|$ とする。ただし、重量平均固有粘度の単位は dL/g である。

[2]

上記変性共役ジエン系ゴム (A1) が、

3分岐以上の星形構造を有し、上記星形構造の少なくとも1つの分岐鎖がアルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分を有し、

上記部分において、さらなる主鎖分岐構造を有する、[1]に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[3]

上記変性共役ジエン系ゴム(A1)以外の変性共役ジエン系ゴム(A2)を更に含有し、

上記ジエン系ゴム中の、上記変性共役ジエン系ゴム(A1)及び上記変性共役ジエン系ゴム(A2)の合計割合が、70質量%以上である、[1]又は[2]に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[4]

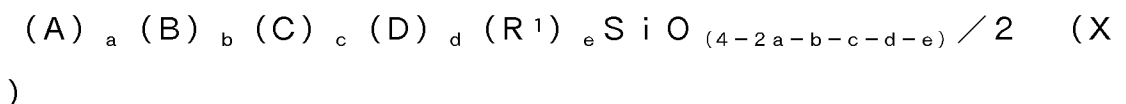
上記 $M_{w10\%}$ が 2.0×10^6 以上である、[1]～[3]のいずれか1つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[5]

上記シリカの含有量が、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、50質量部以上である、[1]～[4]のいずれか1つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[6]

上記シランカップリング剤は、3-オクタノイルチオール-1-プロピルトリエトキシシラン、又は、下記平均組成式(X)で表される硫黄含有シランカップリング剤を含み、上記シランカップリング剤の含有量が、上記シリカの含有量の2～20質量%である、[1]～[5]のいずれか1つに記載のタイヤ用ゴム組成物。



式(X)中、Aはスルフィド基を含有する2価の有機基を表す。Bは炭素数5～10の1価の炭化水素基を表す。Cは加水分解性基を表す。Dはメルカプト基を含有する有機基を表す。R¹は炭素数1～4の1価の炭化水素基を表す。a～eは、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < 2a + b + c + d + e < 4$ の関係式を満たす。

[7]

更に熱可塑性樹脂を含有し、

上記熱可塑性樹脂が、テルペン系樹脂、C5/C9系樹脂、C9系樹脂、DCPD系樹脂、DCPD/C9系樹脂、水添C5/C9系樹脂、水添C9系樹脂、水添DCPD系樹脂、及び、水添DCPD/C9系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む、[1]～[6]のいずれか1つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[8]

更に熱可塑性樹脂を含有し、

上記熱可塑性樹脂が、テルペン系樹脂、C5/C9系樹脂、C9系樹脂、DCPD系樹脂、DCPD/C9系樹脂、水添C5/C9系樹脂、水添C9系樹脂、水添DCPD系樹脂、及び、水添DCPD/C9系樹脂からなる群より選択される少なくとも2種を含む、[1]～[7]のいずれか1つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[9]

[1]～[8]のいずれか1つに記載のタイヤ用ゴム組成物を用いて製造された、タイヤ。

発明の効果

[0008] 以下に示すように、本発明によれば、タイヤにしたときに優れた転がり性能、ウェット性能、耐摩耗性能及び耐老化性能を示すタイヤ用ゴム組成物、並びに、上記タイヤ用ゴム組成物を用いて製造されたタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]GPCのクロマトグラムの一例である。

[図2]本発明のタイヤの実施態様の一例を表す部分断面概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明のタイヤ用ゴム組成物等について説明する。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前

後に記載される数値を下限值及び上限値として含む範囲を意味する。

また、各成分は、1種を単独でも用いても、2種以上を併用してもよい。ここで、各成分について2種以上を併用する場合、その成分について含有量とは、特段の断りが無い限り、合計の含有量を指す。

また、各成分は、その製造方法について、特段の断りが無い限り、特に制限されない。例えば従来公知の方法が挙げられる。

また、タイヤ用ゴム組成物について、タイヤにしたときの転がり性能、ウェット性能、耐摩耗性能及び耐老化性能をそれぞれ単に「転がり性能」、「ウェット性能」、「耐摩耗性能」及び「耐老化性能」とも言う。

また、本明細書において、10のべき乗をEで表すことがある。例えば、E+5は10の5乗を表す。

また、本発明において、成分の割合の基準が「ジエン系ゴム中の」である場合、上記ジエン系ゴムは、特定共役ジエン系ゴムを含むジエン系ゴム全体を指す。また、成分の含有量の基準が「ジエン系ゴム100質量部に対して」である場合、上記ジエン系ゴム100質量部は、特定共役ジエン系ゴムを含むジエン系ゴム全量が100質量部であることを指す。

[0011] [1] タイヤ用ゴム組成物

本発明のタイヤ用ゴム組成物（以下、「本発明の組成物」とも言う）は、変性共役ジエン系ゴム（A1）を含むジエン系ゴムと、シリカと、シランカップリング剤と、アルキルトリエトキシシランとを含有し、

上記変性共役ジエン系ゴム（A1）が、後述する、式（1）及び式（2）を満たし、且つ、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む変性基を有する、共役ジエン系ゴムであり、

上記ジエン系ゴム中の上記変性共役ジエン系ゴム（A1）の割合が、25質量%以上である、タイヤ用ゴム組成物である。

[0012] 本発明の組成物はこのような構成をとるために上述した課題を解決できるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと考えられる。

本発明の組成物にはゴム成分として、後述する式（１）及び後述する式（２）を満たし、且つ、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む変性基（以下、「特定変性基」とも言う）を有する、共役ジエン系ゴム（以下、「特定共役ジエン系ゴム」とも言う）が含まれる。特定共役ジエン系ゴムが有する特定変性基はシリカと相互作用するものと考えられる。また、式（１）は高分子量側の重量平均固有粘度と高分子量側の重量平均分子量との関係を規定するものであるが、本発明者らの検討から、特定共役ジエン系ゴムが、転がり性能、ウェット性能について改善の余地があることが知見されている。上記改善には、ゴム組成物におけるシリカの分散性の改善が必要と考えた本発明者らは、特定共役ジエン系ゴムに対してアルキルトリエトキシシランを適用した。このことによって、本発明の組成物において、シリカの分散性が極めて高くなり、転がり性能、ウェット性能だけでなく、耐摩耗性能及び耐老化性能の向上にも繋がったと考えられる。

[0013] 以下、本発明の組成物に含有される各成分について説明する。

[0014] [１] ゴム成分

本発明の組成物は、ゴム成分として、特定共役ジエン系ゴムを含むジエン系ゴムを含有する。

本発明の組成物は、ゴム成分として、特定共役ジエン系ゴム以外のジエン系ゴムを更に含んでいてもよい。

[0015] [特定共役ジエン系ゴム]

特定共役ジエン系ゴムは、後述する式（１）及び後述する式（２）を満たし、且つ、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む変性基（特定変性基）を有する、共役ジエン系ゴムである。

[0016] [骨格]

特定共役ジエン系ゴムの骨格は、共役ジエンに由来する繰り返し単位を有する重合体である。

[0017] <共役ジエン>

共役ジエンの具体例としては、ブタジエン（特に１，３－ブタジエン）、

イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。上記共役ジエンは、本発明の効果がより優れる理由から、ブタジエン（特に 1, 3-ブタジエン）又はイソプレンであることが好ましく、ブタジエン（特に 1, 3-ブタジエン）であることがより好ましい。

[0018] <その他のモノマー>

特定共役ジエン系ゴムの骨格は、共役ジエンに由来する繰り返し単位以外の繰り返し単位を有していてもよい。そのような繰り返し単位となるモノマー（その他のモノマー）としては、例えば、ビニル系単量体、アルケン（例えば、エチレン、プロピレン、ブテン）等が挙げられる。ビニル系単量体としては、芳香族ビニル（例えば、スチレン）、アクリロニトリル、後述する特定分岐化剤、等が挙げられる。

[0019] <具体例>

特定共役ジエン系ゴムの骨格の具体例としては、天然ゴム（NR）、ブタジエンゴム（BR）、芳香族ビニル-共役ジエン共重合ゴム、イソプレンゴム（IR）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（Br-IIR、Cl-IIR）、クロロプレンゴム（CR）などが挙げられる。上記芳香族ビニル-共役ジエン共重合ゴムとしては、スチレンブタジエンゴム（SBR）、スチレンイソプレン共重合ゴムなどが挙げられる。

特定共役ジエン系ゴムの骨格は、本発明の効果がより優れる理由から、SBRであることが好ましい。

[0020] [特定変性基]

上述のとおり、特定共役ジエン系ゴムは、窒素原子、ケイ素原子及びそれ（ケイ素原子）に隣接する酸素原子を含む変性基（特定変性基）を有する。

特定変性基は、特定共役ジエン系ゴムの骨格の末端、主鎖、側鎖いずれに有するのでもよい。

特定変性基は、本発明の効果がより優れる理由から、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を、アルコキシシリル基として含むのが好ましい。なお

、アルコキシシリル基は、 $-Si(OR_1)_n(R_2)_{3-n}$ （ここで、 R_1 ：アルキル基、 R_2 ：水素原子又はアルキル基、 n ：1～3の整数）で表される基である。

特定変性基は、本発明の効果がより優れる理由から、窒素原子を、アミノ基（1～3級アミノ基）として含むのが好ましい。

特定変性基は、本発明の効果がより優れる理由から、後述する特定変性剤に由来する基であることが好ましい。

[0021] 〔式（1）、式（2）〕

特定共役ジエン系ゴムは、下記式（1）、式（2）を満たす。

式（1）は高分子量側の重量平均固有粘度と高分子量側の重量平均分子量との関係を規定したものであり、分岐を有する等、分子量の割に分子の大きさが小さい重合体が式（1）を満たす傾向にある。なお、高分子量側に限定している理由は、重合体全体の物性に与える影響が大きいためである。

[0022] $IV_{w10\%} \leq 3.1 \times 10^{-6} \times Mw_{10\%} - 2.77$ （1）

$IV_{w10\%} < 4.7$ （2）

[0023] 式（1）、式（2）中の $IV_{w10\%}$ 及び式（1）中の $Mw_{10\%}$ は以下のようにして求められる。

変性共役ジエン系ゴムについて示差屈折率検出器（RI検出器）及び粘度検出器を検出器とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行う。示差屈折率検出器によるクロマトグラムピークのうち、ピーク全体の面積の10%の面積となる高分子量側の部分を用いて求められた重量平均分子量を $Mw_{10\%}$ とする。また、粘度検出器によるクロマトグラムピークのうち、ピーク全体の面積の10%の面積となる高分子量側の部分を用いて求められた重量平均固有粘度を $IV_{w10\%}$ とする。ただし、重量平均固有粘度の単位は dL/g である。

[0024] 以下、式（1）、式（2）中の $IV_{w10\%}$ 及び式（1）中の $Mw_{10\%}$ について、より具体的に説明する。

[0025] 上述のとおり、変性共役ジエン系ゴムについて示差屈折率検出器及び粘度

検出器を検出器とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定を行う。GPC測定の具体的な方法は以下のとおりである。

[0026] 溶離液として5 mmol/Lのトリエチルアミン入りトルエンを使用する。カラムは、ポリスチレンゲルを充填剤としたカラム3本（東ソー社製の商品名「TSK gel G4000HXL」、「TSK gel G5000HXL」、及び「TSK gel G6000HXL」）を連結して使用する。測定用の試料を1 mg/mLの濃度となるようにトルエンに溶解して測定溶液とし、測定溶液100 μ LをGPC測定装置に注入して、オーブン温度40℃、トルエン流量1 mL/分の条件で測定する。

[0027] 示差屈折率検出器によるクロマトグラム（横軸：溶出時間、縦軸：信号強度）のピーク（変性共役ジエン系ゴムに由来するピーク）のうち、ピーク全体の面積の10%の面積となる高分子量側（溶出時間が短い方）の部分を用いて、重量平均分子量を求める。得られた重量平均分子量を $Mw_{10\%}$ とする。

[0028] また、粘度検出器によるクロマトグラム（横軸：溶出時間、縦軸：信号強度）のピーク（変性共役ジエン系ゴムに由来するピーク）のうち、ピーク全体の面積の10%の面積となる高分子量側（溶出時間が短い方）の部分を用いて、重量平均固有粘度を求める。得られた重量平均固有粘度を $IVw_{10\%}$ とする。

なお、重量平均固有粘度とは、分子量 M_i における、分子数を N_i 、固有粘度を η_i とすると、 $(\sum (\eta_i \times M_i \times N_i)) / (\sum (M_i \times N_i))$ と定義されるものである。

[0029] なお、図1にGPCのクロマトグラム（横軸：溶出時間、縦軸：信号強度）の一例を示す。ピーク全体であるP0の面積の10%の面積となる高分子量側（溶出時間が短い方）の部分であるP1を用いて $Mw_{10\%}$ 及び $IVw_{10\%}$ を求める。

[0030] 変性共役ジエン系ゴムが式（1）を満たすようにするための方法としては、例えば、後述する本発明の製造方法において、特定変性剤の種類や使用量、特定分岐化剤の種類や使用量を変更する方法等が挙げられる。

[0031] $[Mw_{10\%}]$

$Mw_{10\%}$ は、本発明の効果がより優れる理由から、100,000～10,000,000であることが好ましく、 2.0×10^6 (2,000,000)～5,000,000であることがより好ましい。

$Mw_{10\%}$ は、本発明の効果（特に、耐摩耗性能）がより優れる理由から、3,000,000～5,000,000であることが好ましい。

$Mw_{10\%}$ は、本発明の効果（特に、ウェット性能、耐老化性能）がより優れる理由から、100,000超3,000,000未満であることが好ましい。

[0032] $[IVw_{10\%}]$

$IVw_{10\%}$ は、本発明の効果がより優れる理由から、3.0以上4.7未満であることが好ましい。

$IVw_{10\%}$ は、本発明の効果（特に、耐摩耗性能）がより優れる理由から、3.0以上4.0以下であることがより好ましい。

$IVw_{10\%}$ は、本発明の効果（特に、ウェット性能、耐老化性能）がより優れる理由から、4.0超4.5以下であることがより好ましい。

[0033] [式(3)]

特定共役ジエン系ゴムは、本発明の効果（特に、ウェット性能、耐老化性能）がより優れる理由から、更に下記式(3)を満たすことが好ましい。

[0034] $30 \leq St + Vn \leq 90$ (3)

[0035] 式(3)中、 St は、特定共役ジエン系ゴム全体に対するスチレンに由来する繰り返し単位の割合（質量％）（以下、「スチレン量」とも言う）を表し、 Vn は、特定共役ジエン系ゴム全体に対する共役ジエン（例えば、ブタジエン）に由来する1,2-ビニル構造の繰り返し単位の割合（質量％）（以下、「ビニル量」とも言う）を表す。

[0036] $St + Vn$ は、本発明の効果がより優れる理由から、50超90以下であることが好ましい。

[0037] St は、本発明の効果がより優れる理由から、10超50以下であること

が好ましい。

[0038] V_n は、本発明の効果がより優れる理由から、0超40以下であることが好ましい。

[0039] [分子量]

特定共役ジエン系ゴムの重量平均分子量 (M_w) は、本発明の効果がより優れる理由から、100,000~2,000,000であることが好ましく、200,000~1,300,000であることがより好ましい。

なお、特定共役ジエン系ゴムの重量平均分子量 (M_w) の測定方法は、ピーク全体を用いる点以外、上述した $M_{w10\%}$ と同じである。

[0040] [ガラス転移温度]

特定共役ジエン系ゴムのガラス転移温度 (T_g) は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、 $-100^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $-80^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

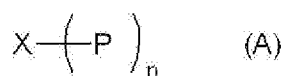
ガラス転移温度は、例えば、スチレン量やビニル量によって調節することができる。

なお、本明細書において、ガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定し、中点法にて算出したものとする。

[0041] [好適な態様1]

特定共役ジエン系ゴムは、本発明の効果がより優れる理由から、3分岐以上の星形構造を有するのが好ましく、特定変性基を分岐点とする3分岐以上の星形構造を有するのがより好ましく、下記式 (A) で表される共役ジエン系ゴムであることがさらに好ましい。

[0042] [化1]



[0043] 式 (A) 中、Xは、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含むn個の基 (特定変性基) を表し、Pは、共役ジエン系重合体鎖を表し、nは、3以上の整数を表す。

[0044] 上述のとおり、Xは、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含むn個の基（特定変性基）を表す。

Xは、本発明の効果がより優れる理由から、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を、アルコキシシリル基として含むのが好ましい。

Xは、本発明の効果がより優れる理由から、窒素原子を、アミノ基として含むのが好ましい。

[0045] 上述のとおり、Pは、共役ジエン系重合体鎖を表す。複数存在するPは同一でも異なってもよい。

共役ジエン系重合体鎖の定義、具体例及び好適な態様は上述した特定共役ジエン系ゴムの骨格と同じである。

[0046] 上述のとおり、nは、3以上の整数を表す。nの上限は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、30以下であることが好ましい。

[0047] [好適な態様2]

特定共役ジエン系ゴムが3分岐以上の星形構造を有する場合、上記星形構造の少なくとも1つの分岐鎖（共役ジエン系重合体鎖）は、本発明の効果がより優れる理由から、後述する特定分岐化剤に由来する部分を有し、上記部分において、さらなる主鎖分岐構造を有するのが好ましい。

なお、主鎖分岐構造とは、分岐鎖（共役ジエン系重合体鎖）がアルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分で分岐点を形成し、さらにその分岐点から高分子鎖（例えば、別の共役ジエン系重合体鎖）が伸長している構造をいう。

[0048] [特定共役ジエン系ゴムの割合]

本発明において、ジエン系ゴム中の特定共役ジエン系ゴムの割合は、25質量%以上である。

上記割合は、本発明の効果がより優れる理由から、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上90質量%以下であることがより好ましい。

[0049] [その他のゴム成分]

ゴム成分は、特定共役ジエン系ゴム以外のゴム成分（その他のゴム成分）を更に含有してもよい。

[0050] （その他のジエン系ゴム）

本発明の組成物が更に含有することができる、ジエン系ゴム中の特定共役ジエン系ゴム以外のジエン系ゴム（その他のジエン系ゴム）としては、例えば、天然ゴム（NR）、ブタジエンゴム（BR）、芳香族ビニル共役ジエン共重合ゴム（例えば、スチレンブタジエンゴム（SBR）、スチレンイソプレン共重合ゴムなど）、イソプレンゴム（IR）、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（Br-IIR、Cl-IIR）、クロロプレンゴム（CR）などが挙げられる。

その他のジエン系ゴムは変性されていてもよい。ただし、変性されたその他のジエン系ゴム〔変性共役ジエン系ゴム（A2）〕における変性には、特定変性基は含まれない。変性されたその他のジエン系ゴムが有することができる変性基としては、例えば、ヒドロキシ基、エポキシ基、ポリシロキサン基が挙げられる。

ゴム成分が更に含有することができるその他のジエン系ゴムは、本発明の効果がより優れるという観点から、天然ゴム（NR）、ブタジエンゴム（BR）又はSBRを含むことが好ましく、天然ゴム（NR）及び／又はSBRを含むことがより好ましく、未変性のNRと変性SBRとを含むことが更に好ましい。

ジエン系ゴム中のその他のジエン系ゴムの割合は、100質量%から上記の特定共役ジエン系ゴムの割合の範囲を除いた残部とできる。

ジエン系ゴム中の変性されたその他のジエン系ゴム〔変性共役ジエン系ゴム（A2）〕の割合は、ジエン系ゴム中の0～50質量%とできる。

[0051] ジエン系ゴムが特定共役ジエン系ゴム〔変性共役ジエン系ゴム（A1）〕以外の変性されたその他のジエン系ゴム〔変性共役ジエン系ゴム（A2）〕を更に含有する場合、ジエン系ゴム中の、変性共役ジエン系ゴム（A1）及

び変性共役ジエン系ゴム（A 2）の合計割合は、本発明の効果がより優れるという観点から、70質量%以上であることが好ましく、75～90質量%がより好ましい。

ジエン系ゴムが特定共役ジエン系ゴム〔変性共役ジエン系ゴム（A 1）〕以外のその他のジエン系ゴムとして変性されていないジエン系ゴムを更に含有する場合、ジエン系ゴム中の、未変性ジエン系ゴムの割合は、本発明の効果がより優れるという観点から、0～30質量%であることが好ましく、10～25質量%がより好ましい。

[0052] なお、本明細書において、特定共役ジエン系ゴム以外のゴム成分の重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）は、以下の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定により得られる標準ポリスチレン換算値とすることができる。

・溶媒：テトラヒドロフラン

・検出器：RI検出器

[0053] 〔特定共役ジエン系ゴムの製造方法〕

特定共役ジエン系ゴムの製造方法は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、下記（1）～（2）の工程を備える方法（以下、「本発明の製造方法」とも言う）が好ましい。

（1）共役ジエンを含むモノマーをアニオン重合によって重合することで、共役ジエン系重合体を得る、重合工程

（2）重合工程で得られた共役ジエン系重合体と、窒素原子とアルコキシシリル基とを含む化合物（以下、「特定変性剤」とも言う）とを反応させることで、特定変性基を有する共役ジエン系ゴムを得る、変性工程

[0054] 〔重合工程〕

重合工程は、共役ジエンを含むモノマーをアニオン重合によって重合することで、共役ジエン系重合体を得る工程である。

[0055] <アニオン重合>

アニオン重合は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から

、開始剤として有機リチウム化合物を用いたアニオン重合であることが好ましい。

[0056] 有機リチウム化合物は特に制限されないが、その具体例としては、*n*-ブチルリチウム (*n*-BuLi)、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*iso*-プロピルリチウム、ベンジルリチウム等のモノ有機リチウム化合物；1，4-ジリチオブタン、1，5-ジリチオペンタン、1，6-ジリチオヘキサン、1，10-ジリチオデカン、1，1-ジリチオジフェニレン、ジリチオポリブタジエン、ジリチオポリイソプレン、1，4-ジリチオベンゼン、1，2-ジリチオ-1，2-ジフェニルエタン、1，4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1，3，5-トリリチオベンゼン、1，3，5-トリリチオ-2，4，6-トリエチルベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物が挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムのモノ有機リチウム化合物が好ましく、*n*-ブチルリチウムがより好ましい。

[0057] 有機リチウム化合物の使用量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、モノマーに対して、0.001～10モル%であることが好ましい。

[0058] <モノマー>

重合工程で用いられる共役ジエンを含むモノマーの具体例及び好適な態様は、上述した特定共役ジエン系ゴムの骨格の共役ジエン及びその他のモノマーと同じである。

[0059] (特定分岐化剤)

モノマーは、本発明の効果がより優れる理由から、アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体（以下、「特定分岐化剤」とも言う）を含むのが好ましい。

特定分岐化剤は、本発明の効果がより優れる理由から、アルコキシシリル基又はハロシリル基を含む芳香族ビニル（特にスチレン）であることが好ま

しく、アルコキシシリル基を含む芳香族ビニルであることがより好ましく、トリアルコキシシリル基を含む芳香族ビニルであることがさらに好ましい。

[0060] (1) 具体例

アルコキシシリル基を含む芳香族ビニルの具体例としては、1-(トリメトキシシリル)-4-ビニルベンゼン、1,1-ビス(4-トリメトキシシリルフェニル)エチレン等が挙げられる。

また、ハロシリル基を含む芳香族ビニルとしては、トリクロロ(4-ビニルフェニル)シラン、1,1-ビス(4-トリクロロシリルフェニル)エチレン等が挙げられる。

[0061] (2) 使用量

特定分岐化剤の使用量は、本発明の効果がより優れる理由から、共役ジエンに対して、0.001~0.1質量%であることが好ましく、0.005~0.05質量%であることがより好ましい。

[0062] <極性化合物>

重合工程においては、極性化合物を添加してもよい。これにより、モノマーをランダムに共重合させることができる。また、極性化合物は、共役ジエンのミクロ構造を制御するためのビニル化剤としても用いることができる傾向にある。また、重合反応の促進等にも効果がある傾向にある。

[0063] 極性化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシベンゼン、2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパン等のエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジン等の第3級アミン化合物；カリウム-tert-アミラート、ナトリウム-tert-ブチラート等のアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物等を用いることができる。

これらの極性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0064] (使用量)

極性化合物の使用量は、本発明の効果がより優れる理由から、開始剤 1 モルに対して、0.01 モル以上 100 モル以下であることが好ましい。

[0065] 〔変性工程〕

変性工程は、重合工程で得られた共役ジエン系重合体と、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む変性剤（特定変性剤）とを反応させることで、特定変性基を有する共役ジエン系ゴムを得る工程である。

[0066] 変性工程では、重合工程で得られた共役ジエン系重合体の活性末端が特定変性剤のケイ素原子に結合するものと考えられる。例えば、特定変性剤がアルコキシシリル基を含む場合、上記活性末端はアルコキシシリル基のケイ素原子に結合し、アルコキシ基が脱離すると考えられる。

また、重合工程で得られた共役ジエン系重合体が特定分岐化剤に由来する部分を有する場合、上述した活性末端に加えて、上記部分のアルコキシシリル基又はハロシリル基も特定変性剤（例えば、アルコキシシリル基）と反応するものと考えられる。また、上記部分のアルコキシシリル基又はハロシリル基は、別の共役ジエン系重合体の活性末端とも反応するものと考えられる。結果として、特定分岐化剤に由来する部分を有する共役ジエン系重合体は、上記部分において、主鎖分岐構造（別の共役ジエン系重合体鎖）を有することになる。

[0067] <特定変性剤>

特定変性剤は、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む化合物である。

特定変性剤は、本発明の効果がより優れる理由から、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を、アルコキシシリル基（特に、トリアルコキシシリル基）、又は、シラザン構造（特に環状シラザン構造）を含む基であってシラザン構造のケイ素原子にアルコキシ基が結合した基として含むのが好ましい。ここで、シラザン構造とは、ケイ素原子と窒素原子とが直接結合した構造（Si-N結合を有する構造）を意図する。

特定変性剤は、本発明の効果がより優れる理由から、窒素原子を、アミノ

基（１～３級アミノ基）、又は、シラザン構造（特に環状シラザン構造）を含む基として含むのが好ましい。

特定変性剤は、アルコキシシリル基等の活性末端と反応し得る部位を２以上（好ましくは３以上）有するのが好ましい。特定変性剤が上記部位を複数有する場合、特定変性剤は共役ジエン系重合体同士を繋ぐカップリング剤として機能する。

[0068] （具体例）

特定変性剤の具体例としては、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）アミン、テトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン等のアルコキシシリル基を有する３級アミン、２，２－ジメトキシ－１－（３－トリメトキシシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン等のアルコキシシリル基を有する環状シラザン、トリス〔３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル〕アミン、テトラキス〔３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル〕－１，３－プロパンジアミン等のアルコキシシリル基含有環状シラザン構造を含む基を有する３級アミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－〔３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル〕アミン、ビス〔３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル〕－（３－トリメトキシシリルプロピル）アミン、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－〔３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル〕－１，３－プロパンジアミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－〔３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル〕－〔３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル〕－１，３－プロパンジアミン、ビス（２－トリメトキシシリルプロピル）－〔３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル〕－メチル－１，３－プロパンジアミン等のアルコキシシリル基と環状シラザン構造を含む基とを有する３級アミン、等が挙げら

れる。

[0069] (使用量)

特定変性剤の使用量は、本発明の効果がより優れる理由から、共役ジエンに対し、0.01～1質量%であることが好ましく、0.02～0.2質量%であることがより好ましい。

[0070] [その他の工程]

本発明の製造方法は、上述した工程以外の工程（その他の工程）を備えていてもよい。

その他の工程としては、重合停止剤（例えば、メタノール）を添加する重合停止工程、スチームストリッピングにより溶媒を除去する溶媒除去工程、等が挙げられる。

[0071] [分子量]

ゴム成分の重量平均分子量（ M_w ）の好適な態様は、上述した特定共役ジエン系ゴムと同じである。

[0072] [2] シリカ

本発明の組成物はシリカを含有する。

シリカは特に制限されず、従来公知の任意のシリカを用いることができる。

シリカとしては、例えば、湿式シリカ、乾式シリカ、ヒュームドシリカ、珪藻土などが挙げられる。もみ殻等、バイオマス由来のシリカを使用してもよい。上記シリカは、1種のシリカを単独で用いても、2種以上のシリカを併用してもよい。

[0073] [CTAB]

シリカのセチルトリメチルアンモニウムブロマイド（CTAB）吸着比表面積（以下、「CTAB吸着比表面積」を単に「CTAB」とも言う）は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、 $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $150 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

ここで、CTAB吸着比表面積は、JIS K6430:2008 附属書Gに従って測定した値である。

[0074] [含有量]

シリカの含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、上述したジエン系ゴム100質量部に対して、50質量部以上であることが好ましく、70質量部以上100質量部以下であることがより好ましい。

[0075] [3] シランカップリング剤

本発明の組成物は、シランカップリング剤を含有する。

[0076] シランカップリング剤は、加水分解性基および有機官能基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。

上記加水分解性基は特に制限されないが、例えば、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシル基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、アルコキシ基であることが好ましい。加水分解性基がアルコキシ基である場合、アルコキシ基の炭素数は、本発明の効果がより優れる理由から、1～16であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。

[0077] 上記有機官能基は特に制限されないが、有機化合物と化学結合を形成し得る基であることが好ましく、例えば、エポキシ基、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基、スルフィド基、メルカプト基、ブロックメルカプト基（保護メルカプト基）（例えば、オクタノイルチオ基のようなチオエステル基）などが挙げられ、なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、スルフィド基（特に、ジスルフィド基、テトラスルフィド基）、メルカプト基、ブロックメルカプト基が好ましい。

シランカップリング剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0078] 上記シランカップリング剤は、本発明の効果がより優れる理由から、硫黄含有シランカップリング剤を含むことが好ましい。

[0079] 上記シランカップリング剤としては、例えば、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（S i 6 9）、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－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィドのようなスルフィド系シランカップリング剤；

メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシランのようなメルカプト系シランカップリング剤；

３－オクタノイルチオ－１－プロピルトリエトキシシラン（N X T）のようなチオエステル系シランカップリング剤；

後述する平均組成式（X）で表される硫黄含有シランカップリング剤のような硫黄含有ポリシロキサン系シランカップリング剤が挙げられる。

[0080] シランカップリング剤は、本発明の効果がより優れる理由から、チオエステル系シランカップリング剤、又は、硫黄含有ポリシロキサン系シランカップリング剤を含むことが好ましく、

３－オクタノイルチオ－１－プロピルトリエトキシシラン、又は、下記平均組成式（X）で表される硫黄含有シランカップリング剤を含むことがより好ましく、

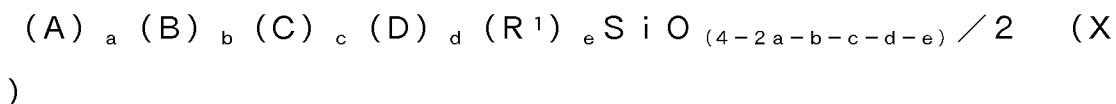
３－オクタノイルチオ－１－プロピルトリエトキシシランを含むことが更に好ましい。

本明細書において平均組成式（X）を「式（X）」と称する場合がある。平均組成式（X）で表される硫黄含有シランカップリング剤を「式（X）で表されるシランカップリング剤」と称する場合がある。

[0081] [平均組成式（X）で表される硫黄含有シランカップリング剤]

式（X）で表されるシランカップリング剤は、ポリシロキサン骨格を有することが好ましい。ポリシロキサン骨格は直鎖状、分岐状、３次元構造のいずれか又はこれらの組み合わせとすることができる。

式（X）は以下のとおりである。

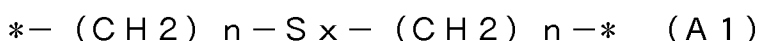


式 (X) 中、A はスルフィド基を含有する 2 価の有機基を表す。B は炭素数 5 ～ 10 の 1 価の炭化水素基を表す。C は加水分解性基を表す。D はメルカプト基を含有する有機基を表す。R¹ は炭素数 1 ～ 4 の 1 価の炭化水素基を表す。a ～ e は、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < 2a + b + c + d + e < 4$ の関係式を満たす。

[0082] [A]

A はスルフィド基を含有する 2 価の有機基を表す。A は、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子のようなヘテロ原子を有してもよい。

A は、下記式 (A1) で表される基であることが好ましい。



式 (A1) 中、n は 1 ～ 10 の整数、x は 1 ～ 6 の整数を表し、* は結合位置を示す。

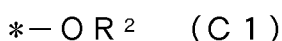
式 (A1) で表される A の具体例としては、例えば、 $*-CH_2-S_2-CH_2-*$ 、 $*-C_2H_4-S_2-C_2H_4-*$ 、 $*-C_3H_6-S_2-C_3H_6-*$ 、 $*-C_4H_8-S_2-C_4H_8-*$ 、 $*-CH_2-S_4-CH_2-*$ 、 $*-C_2H_4-S_4-C_2H_4-*$ 、 $*-C_3H_6-S_4-C_3H_6-*$ 、 $*-C_4H_8-S_4-C_4H_8-*$ などが挙げられる。

[0083] [B]

B は炭素数 5 ～ 10 の 1 価の炭化水素基を表す。B は、好ましくは炭素数 6 ～ 10、より好ましくは炭素数 8 ～ 10 の 1 価の炭化水素基である。例えば、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられる。

[0084] [C]

C は加水分解性基を表す。C としては、例えば、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシ基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。C は、下記式 (C1) で表される基であることが好ましい。

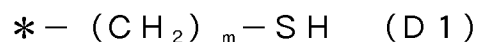


式 (C1) 中、* は、結合位置を示す。また R² は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基、炭素数 6 ～ 10 のアラルキル基（アリ

ールアルキル基) または炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基を表し、なかでも、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であることが好ましい。炭素数 1 ~ 5 のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などが挙げられる。

[0085] [D]

D はメルカプト基を含有する有機基を表す。D は、下記式 (D 1) で表される基であることが好ましい。



式 (D 1) 中、m は 1 ~ 10 の整数を表し、なかでも、1 ~ 5 の整数であることが好ましい。また式中、* は、結合位置を示す。

式 (D 1) で表される基としては、例えば、 $*-CH_2SH$ 、 $*-C_2H_4SH$ 、 $*-C_3H_6SH$ 、 $*-C_4H_8SH$ 、 $*-C_5H_{10}SH$ 、 $*-C_6H_{12}SH$ 、 $*-C_7H_{14}SH$ 、 $*-C_8H_{16}SH$ 、 $*-C_9H_{18}SH$ 、 $*-C_{10}H_{20}SH$ が挙げられる。

[0086] [R¹]

R¹ は炭素数 1 ~ 4 の 1 価の炭化水素基を表す。R¹ としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

[0087] [a ~ e]

a ~ e は、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < 2a + b + c + d + e < 4$ の関係式を満たす。

a は、好ましくは 0 より大であり、より好ましくは $0 < a \leq 0.50$ である。

b は、好ましくは $0.10 \leq b \leq 0.89$ である。

c は、好ましくは $1.2 \leq c \leq 2.0$ である。

d は、好ましくは $0.1 \leq d \leq 0.8$ である。

[0088] [含有量]

本発明の組成物においてシランカップリング剤の含有量は特に制限されないが、シランカップリング剤の含有量は、本発明の効果がより優れる理由か

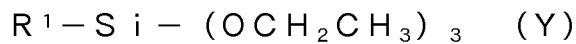
ら、上述したシリカの含有量の2～20質量%であることが好ましく、5～15質量%であることがより好ましい。

[0089] [4] アルキルトリエトキシシラン

本発明の組成物は、アルキルトリエトキシシランを含有する。

本発明の組成物はアルキルトリエトキシシランを含有することによって、本発明の組成物におけるシリカの分散性が向上し、転がり性能、ウェット性能、耐摩耗性能及び耐老化性能が優れると考えられる。

[0090] アルキルトリエトキシシランとしては例えば下記式（Y）で表される化合物が挙げられる。



式（Y）中、R¹は炭素数7～20のアルキル基を表す。炭素数7～20のアルキル基としては、例えば、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、オクチル基、ノニル基が好ましい。

[0091] [含有量]

本発明の組成物において、アルキルトリエトキシシランの含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、上述したシリカの含有量の1.0～15.0質量%であることが好ましく、2.0～10.0質量%がより好ましい。

また、アルキルトリエトキシシランの含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、上述したジエン系ゴム100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、1.0～5.0質量部がより好ましく、1.5～2.5質量部が更に好ましい。

[0092] [4] 任意成分

本発明の組成物は、必要に応じて、上述した成分以外の成分（任意成分）を含有してもよい。

そのような成分としては、例えば、シリカ以外の充填剤（好ましくは、カーボンプラック）、プロセスオイルのようなオイル、熱可塑性樹脂、酸化亜

鉛（亜鉛華）、ステアリン酸、老化防止剤、ワックス、加工助剤、液状ポリマー、熱硬化性樹脂、加硫剤（例えば、硫黄）、加硫促進剤（促進剤）、加硫活性剤などのゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤などが挙げられる。

[0093] [熱可塑性樹脂]

本発明の組成物は、本発明の効果がより優れる理由から、更に熱可塑性樹脂を含有することが好ましい。

[0094] [具体例]

熱可塑性樹脂としては、例えば、クマロン系樹脂（例えば、クマロン樹脂、クマロン・インデン樹脂、クマロン・インデン・スチレン樹脂）、フェノール系樹脂（例えば、フェノール樹脂、フェノール・アセチレン樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂）、キシレン系樹脂（例えば、キシレン樹脂、キシレン・アセチレン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂）、ロジン系樹脂（例えば、ロジン、ロジンエステル、水素添加ロジン誘導体）、テルペン系樹脂（例えば、テルペン樹脂、変性テルペン樹脂（芳香族変性テルペン樹脂等）、テルペンフェノール樹脂、水添テルペン樹脂、 α -ピネン樹脂、 β -ピネン樹脂、リモネン樹脂、水添リモネン樹脂、ジペンテン樹脂、テルペンスチレン樹脂）、スチレン系樹脂、石油系樹脂（例えば、C5/C9系樹脂、C9系樹脂、DCPD（ジシクロペンタジエン）系樹脂、DCPD/C9系樹脂、水添C5/C9系樹脂、水添C9系樹脂、水添DCPD系樹脂、水添DCPD/C9系樹脂）、脂肪族飽和炭化水素系樹脂等が挙げられる。

[0095] 熱可塑性樹脂は、本発明の効果がより優れる理由から、テルペン系樹脂、C5/C9系樹脂、C9系樹脂、DCPD系樹脂、DCPD/C9系樹脂、水添C5/C9系樹脂、水添C9系樹脂、水添DCPD系樹脂、及び、水添DCPD/C9系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含むのが好ましく、テルペン系樹脂又はC5/C9系樹脂を含むのがより好ましい。

また、上記群より選択される少なくとも2種を含んでもよい。

上記群より選択される少なくとも2種を含む場合、その組合せは、本発明の効果がより優れる理由から、テルペン系樹脂とC5／C9系樹脂との組合せが好ましい。テルペン樹脂は特に制限されない。例えば従来公知のテルペン樹脂が挙げられる。C5／C9系樹脂も同様である。

[0096] [含有量]

本発明の組成物において熱可塑性樹脂の含有量（熱可塑性樹脂が2種以上である場合はその合計含有量）は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、上述したジエン系ゴム100質量部に対して、0～30質量部であることが好ましく、1～30質量部がより好ましい。

[0097] [カーボンブラック]

本発明の組成物は、本発明の効果がより優れる理由から、カーボンブラックを更に含有するのが好ましい。上記カーボンブラックは、1種のカーボンブラックを単独で用いても、2種以上のカーボンブラックを併用してもよい。

上記カーボンブラックは特に限定されず、例えば、SAF-HS、SAF、ISAF-HS、ISAF、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF-HS、HAF、HAF-LS、FEF、GPF、SRF等の各種グレードのものを使用することができる。

[0098] [N_2SA]

上記カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、 $50\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $70\sim150\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

ここで、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、カーボンブラック表面への窒素吸着量をJIS K6217-2：2001「第2部：比表面積の求め方ー窒素吸着法ー単点法」にしたがって測定した値である。

[0099] [含有量]

本発明の組成物において、カーボンブラックの含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、上述したジエン系ゴム100質量

部に対して、1～100質量部であることが好ましく、2～30質量部であることがより好ましい。

[0100] [5] タイヤ用ゴム組成物の調製方法

本発明の組成物の製造方法は特に限定されず、その具体例としては、例えば、上述した各成分を、公知の方法、装置（例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなど）を用いて、混練する方法などが挙げられる。本発明の組成物が硫黄又は加硫促進剤を含有する場合は、硫黄及び加硫促進剤以外の成分を先に高温（好ましくは100～160℃）で混合し、冷却してから、硫黄又は加硫促進剤を混合するのが好ましい。

また、本発明の組成物は、従来公知の加硫または架橋条件で加硫または架橋することができる。

[0101] [11] タイヤ

本発明のタイヤは、上述した本発明の組成物を用いて製造されたタイヤである。本発明のタイヤは、空気入りタイヤであることが好ましく、空気、窒素等の不活性ガス及びその他の気体を充填することができる。

[0102] 図2に、本発明のタイヤの実施態様の一例を表すタイヤの部分断面概略図を示す。ただし、本発明のタイヤは図2に示す態様に限定されるものではない。

[0103] 図2において、符号1はビード部を表し、符号2はサイドウォール部を表し、符号3はタイヤトレッド部を表す。

また、左右一対のビード部1間においては、繊維コードが埋設されたカーカス層4が装架されており、このカーカス層4の端部はビードコア5及びビードフィラー6の廻りにタイヤ内側から外側に折り返されて巻き上げられている。

また、タイヤトレッド部3においては、カーカス層4の外側に、ベルト層7がタイヤ1周に亘って配置されている。

また、ビード部1においては、リムに接する部分にリムクッション8が配置されている。

なお、符号 2～3、5～6 及び 8 の少なくともいずれか（好ましくは符号 3）は上述した本発明の組成物により形成されている。

[0104] 本発明のタイヤは、例えば、従来公知の方法に従って製造することができる。また、タイヤに充填する気体としては、通常のまたは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを用いることができる。

実施例

[0105] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0106] [共役ジエン系ゴムの合成]

以下のとおり、各共役ジエン系ゴムを合成した。

[0107] [共役ジエン系ゴム 3（比較）]

[0108] <重合工程>

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 1000 g/h（時間）、テトラメチルエチレンジアミン 0.059 g/h、1,3-ブタジエン 153.0 g/h、1-ブテン 0.352 g/h、及びスチレン 47.0 g/h で仕込んだ後、n-ブチルリチウムを 1.43 mmol/h で連続的に加え、70℃で重合を開始した。重合が十分に安定したところで、1-（トリメトキシシリル）-4-ビニルベンゼン（分岐化剤）を 0.06 g/h で添加し、攪拌して反応させた。なお、分岐化剤は上述した特定分岐化剤に該当する。

[0109] <変性工程>

反応器出口から流出した溶液に、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）-〔3-（2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン）プロピル〕アミン（変性剤）を 0.28 g/h で添加し、攪拌して反応させた。

[0110] その後、重合停止剤として、メタノールを添加して、共役ジエン系ゴムを含有する溶液を得た。

[0111] 得られた溶液に、老化防止剤として、イルガノックス 1520 L (BASF 社製) を、共役ジエン系ゴム 100 質量部に対して 1.14 質量部添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、60℃で24時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴムを得た。得られた共役ジエン系ゴムを共役ジエン系ゴム 3 とも言う。

[0112] 共役ジエン系ゴム 3 は、ブタジエンとスチレンと分岐化剤との共重合体である共役ジエン系重合体と変性剤との反応物であり、変性剤に由来する、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む変性基（特定変性基）を有する変性共役ジエン系ゴムである。

共役ジエン系ゴム 3 は、変性基を分岐点とする 3 分岐以上の星形構造を有し、上記変性基に結合する分岐鎖は、分岐化剤に由来する部分を有し、分岐剤に由来する部分において、更なる主鎖分岐構造（共役ジエン系重合体鎖）を有する。

[0113] [共役ジエン系ゴム 5]

各成分の使用量を表 1 に記載のとおり変更した点以外は、共役ジエン系ゴム 3 と同様の手順にしたがって、固形状の共役ジエン系ゴムを得た。得られた共役ジエン系ゴムを共役ジエン系ゴム 5 とも言う。

[0114] 共役ジエン系ゴム 5 は、ブタジエンとスチレンと分岐化剤との共重合体である共役ジエン系重合体と変性剤との反応物であり、変性剤に由来する、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む変性基（特定変性基）を有する変性共役ジエン系ゴムである。

共役ジエン系ゴム 5 は、変性基を分岐点とする 3 分岐以上の星形構造を有し、上記変性基に結合する分岐鎖は、分岐化剤に由来する部分を有し、分岐剤に由来する部分において、更なる主鎖分岐構造（共役ジエン系重合体鎖）を有する。

[0115] [共役ジエン系ゴム 6]

各成分の使用量を表 1 に記載のとおり変更した点以外は、共役ジエン系ゴム 3 と同様の手順にしたがって、固形状の共役ジエン系ゴムを得た。得られ

た共役ジエン系ゴムを共役ジエン系ゴム 6 とも言う。

[0116] 共役ジエン系ゴム 6 は、ブタジエンとスチレンと分岐化剤との共重合体である共役ジエン系重合体と変性剤との反応物であり、変性剤に由来する、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む変性基（特定変性基）を有する変性共役ジエン系ゴムである。

共役ジエン系ゴム 2 は、変性基を分岐点とする 3 分岐以上の星形構造を有し、上記変性基に結合する分岐鎖は、分岐化剤に由来する部分を有し、分岐剤に由来する部分において、更なる主鎖分岐構造（共役ジエン系重合体鎖）を有する。

[0117] [表1]

表 1	共役ジエン系ゴム3 (比較)	共役ジエン系ゴム5	共役ジエン系ゴム6
シクロヘキサン[g/h]	1000	1000	1000
テトラメチルエチレンジアミン[g/h]	0.059	0.153	0.153
1,3-ブタジエン[g/h]	153.0	156.9	150.4
1-ブテン[g/h]	0.352	0.361	0.346
スチレン[g/h]	47.0	43.1	49.6
n-ブチルリチウム[mmol/h]	1.43	1.43	1.43
分岐化剤[g/h]	0.06	0.04	0.07
変性剤[g/h]	0.28	0.17	0.29
老化防止剤 [質量部]	1.14	1.14	1.14

[0118] [共役ジエン系ゴム 4（比較）]

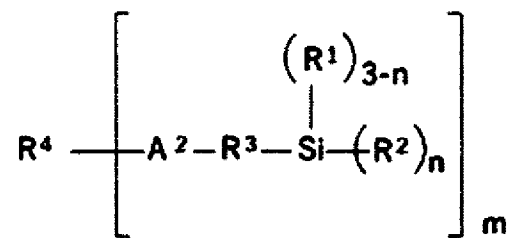
窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2, 0 0 0 g、テトラヒドロフラン 3 1. 6 g、スチレン 1 2 2 g 及び 1, 3-ブタジエン 3 2 0 g を仕込んだ。反応器の内容物の温度を 1 0℃に調整した後、重合開始剤として n-ブチルリチウム 4. 7 5 m m o l を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 8 5℃に達した。重合転化率が 9 9%に達した時点で（重合開始から 2 0 分経過後に）、1, 3-ブタジエン 1 0 g を 2 分間かけて追加し、その後、下記式（4）の化

合物（変性剤）2. 12 mmolを加えて15分間反応を行った。なお、変性剤は上述した特定変性剤に該当する。

得られた溶液に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを3.96 g添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールで乾燥することにより固形状の共役ジエン系ゴムを得た。得られた共役ジエン系ゴムを共役ジエン系ゴム4とも言う。

[0119] 式(4)

[化2]



[0120] 式(4)中、 R^1 は、炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 R^2 は、炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基であり、 R^3 は、炭素数1～20のアルカンジイル基であり、 A^2 は、基「 $*-\text{C}(\text{R}^5)=\text{N}-$ 」又は基「 $*-\text{N}=\text{C}(\text{R}^5)-$ 」（ただし、 R^5 は水素原子又はヒドロカルビル基であり、「 $*$ 」は R^4 に結合する結合手であることを示す。）である。 R^4 は、炭素数1～20のm個のヒドロカルビル基、又は窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、かつ活性水素を有さない炭素数1～20のm個の基である。 n は1～3の整数であり、 m は2～10の整数である。式中、複数の R^1 、 R^2 、 R^3 、 A^2 、 n は、同一でも異なってもよい。

[0121] 共役ジエン系ゴム4は、ブタジエンとスチレンとの共重合体である共役ジエン系重合体と変性剤との反応物であり、変性剤に由来する、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む変性基（特定変性基）を有する変性共役ジエン系ゴムである。

[0122] [重量平均分子量、重量平均固有粘度、スチレン量、ビニル量、ガラス転移温度]

上述のとおり合成した共役ジエン系ゴム（共役ジエン系ゴム 3、4（比較）、共役ジエン系ゴム 5、6）について、 M_w 、 $M_{w10\%}$ 、 IV_w 、 $IV_{w10\%}$ 、 St 、 Vn 、 $St+Vn$ 、 T_g を表 2 に示す。また、共役ジエン系ゴム 1（比較）として使用された E 5 8 1、共役ジエン系ゴム 2（比較）として使用された N S 5 6 0 についても同様に表 2 に示す。E 5 8 1 等の詳細は後述する。

なお、表 2 中、「右辺」は、式（1）の右辺である「 $3.1 \times 10^{-6} \times M_{w10\%} - 2.77$ 」の値を表す。

また、表 2 中、式（1）の「該否」は、式（1）の該非を表し、具体的には、「A」は $IV_{w10\%}$ が式（1）を満たすことを表し、「B」は $IV_{w10\%}$ が式（1）を満たさないことを表す。

表 2 中、式（2）の「該否」は、式（2）の該非を表し、具体的には、「A」は $IV_{w10\%}$ が式（2）を満たすことを表し、「B」は $IV_{w10\%}$ が式（2）を満たさないことを表す。

表 2 中、式（3）の「 $St+Vn$ 」は、上述した $St+Vn$ を表す。

[0123] [表2]

表 2		共役 ジエン系ゴム 1(比較)	共役 ジエン系ゴム 2(比較)	共役 ジエン系ゴム 3(比較)	共役 ジエン系ゴム 4(比較)	共役 ジエン系ゴム 5	共役 ジエン系ゴム 6
式 (1) 式 (2)	M_w	6.5E+05	4.2E+05	1.0E+6	1.2E+06	8.9E+05	8.5E+05
	$M_{w10\%}$	2.2E+06	1.70E+06	3.8E+06	4.3E+06	3.3E+06	2.8E+06
	IV_w	4.8	2.7	3.8	4.1	2.9	2.8
	$IV_{w10\%}$	7.9	4.3	6.0	6.0	4.0	4.2
	右辺	4.1	2.5	8.9	10.5	7.4	5.9
	式 (1) 該否	B	B	A	A	A	A
	式 (2) 該否	B	A	B	B	A	A
式 (3)	St	36	30	38	40	35	40
	Vn	27	30	19	25	26	24
	$St+Vn$	63	60	57	65	61	64
$T_g[^\circ C]$		-27	-27	-25	-29	-28	-17

[0124] 表 2 に示されるとおり、共役ジエン系ゴム 1（比較）は、式（1）及び式（2）を満たさないため、上述した特定共役ジエン系ゴムに該当しない。

共役ジエン系ゴム 2（比較）は、式（2）を満たすものの、式（1）を満たさないため、上述した特定共役ジエン系ゴムに該当しない。

共役ジエン系ゴム 3、4（比較）は、式（1）を満たす。また、上述のとおり、共役ジエン系ゴム 3、4（比較）は特定変性基を有する変性共役ジエン系ゴムである。しかしながら、共役ジエン系ゴム 3、4（比較）は、式（2）を満たさないため、上述した特定共役ジエン系ゴムに該当しない。

一方、表 2 に示されるとおり、共役ジエン系ゴム 5～6 はいずれも式（1）及び式（2）を満たす。また、上述のとおり、共役ジエン系ゴム 5～6 はいずれも特定変性基を有する変性共役ジエン系ゴムである。そのため、共役ジエン系ゴム 5～6 はいずれも上述した特定共役ジエン系ゴムに該当する。

[0125] [タイヤ用ゴム組成物の調製]

下記表 3～4 の各成分を同表に示す組成（質量部）で混合した。

具体的には、まず、表 3～4 中の硫黄及び加硫促進剤以外の成分を 1.8 L の密閉型混合機で 160℃以下の条件下で 5 分間混合し、マスターバッチを放出した。その後、上記マスターバッチに硫黄及び加硫促進剤を加えてオープンロールを用いて 100℃以下の条件下で混合して、各タイヤ用ゴム組成物を製造した。

[0126] [評価]

得られた各タイヤ用ゴム組成物について以下の評価を行った。結果を表 3～4 に示す。

[0127] [転がり性能]

得られた各タイヤ用ゴム組成物を金型（15 cm×15 cm×0.2 cm）中で、160℃で 40 分間プレス加硫して各加硫ゴムシートを作製した。そして、得られた加硫ゴムシートについて、JIS K6394：2007 に準じ、粘弾性スペクトロメーター（東洋精機製作所社製）を用いて、伸張変形歪率 10%±2%、振動数 20 Hz、温度 60℃の条件下で $\tan \delta$ （60℃）を測定し、 $\tan \delta$ （60℃）の逆数を求めた。

結果は標準例の $\tan \delta$ （60℃）の逆数を 100 とする指数で表した。

本発明においては、指数が 100 以上であった場合、転がり性能（低転がり抵抗性）が優れるものとする。指数がより大きいもの程転がり性能がより

優れることを示す。

[0128] [ウェット性能]

得られた各タイヤ用ゴム組成物を金型（15 cm×15 cm×0.2 cm）中で、160℃で40分間プレス加硫して各加硫ゴムシートを作製した。そして、得られた加硫ゴムシートについて、JIS K6394:2007に準じ、粘弾性スペクトロメーター（東洋精機製作所社製）を用いて、伸張変形歪率10%±2%、振動数20 Hz、温度0℃の条件で $\tan \delta$ （0℃）を測定し、 $\tan \delta$ （0℃）の逆数を求めた。

結果は標準例の $\tan \delta$ （0℃）を100とする指数で表した。

本発明においては、指数が100以上であった場合、ウェット性能が優れるものとする。指数がより大きいもの程ウェット性能がより優れることを示す。

[0129] [耐摩耗性能]

得られた各タイヤ用ゴム組成物を金型（15 cm×15 cm×0.2 cm）中で、160℃で40分間プレス加硫して各加硫ゴムシートを作製した。そして、得られた加硫ゴムシートについて、JIS K6264-2:2005に準じ、ランボーン摩耗試験機（岩本製作所株式会社製）を使用して、荷重15.0 kg（147.1 N）、スリップ率25%の条件にて、摩耗量を測定した。

結果は標準例の摩耗量の逆数を100とする指数で表した。

本発明においては、指数が105以上であった場合、耐摩耗性能が優れるものとする。指数がより大きいもの程耐摩耗性能がより優れることを示す。

[0130] [耐老化性能]

得られた各タイヤ用ゴム組成物を金型（15 cm×15 cm×0.2 cm）中で、160℃で40分間プレス加硫して各加硫ゴムシートを作製した。そして、得られた加硫ゴムシートをそのまま使用した引張試験及び加硫ゴムシートを80℃、168時間で熱老化処理した後に引張試験を行った。それぞれの加硫ゴムシートからJIS K6251に準拠して、ダンベルJIS

3号形試験片を作製した。得られた試験片を用い、室温（20℃）で500mm／分の引張り速度で引張り試験を行い、100％伸長時の100％引張応力（M100）を測定した。得られた結果から、熱老化処理を行っていない試験片の100％引張応力をT0、熱老化処理（80℃、168時間）を行った試験片の100％引張応力をT1とし、熱老化処理の有無による100％引張応力（M100）の変化率 $\Delta = (T1 - T0) / T0 \times 100$ [%] を算出した。

結果は標準例の変化率 Δ の逆数を100とする指数で表した。

本発明においては、指数が108以上であった場合、耐老化性能が優れるものとする。指数がより大きいもの程耐老化性能がより優れることを示す。

[0131] [表3]

表 3	標準例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 1	実施例 2	実施例 3
NR	20	20	20	20	20	20	20	20	20
共役ジエン系ゴム 1（比較）	80					60			40
共役ジエン系ゴム 2（比較）		80							
共役ジエン系ゴム 3（比較）			80						
共役ジエン系ゴム 4（比較）				80					
共役ジエン系ゴム 5					80	20	80		40
共役ジエン系ゴム 6								80	
CB	5	5	5	5	5	5	5	5	5
シリカ	80	80	80	80	80	80	80	80	80
シランカップリング剤 1 (Si69)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
シランカップリング剤 2 (NXT)									
シランカップリング剤 3									
アルキルトリエトキシシラン	2	2	2	2	0	2	2	2	2
プロセスオイル	5	5	5	5	5	5	5	5	5
熱可塑性樹脂 1									
熱可塑性樹脂 2									
加硫促進剤 (CZ)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤 (DPG)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
転がり性能(tanδ60℃)	100	105	95	95	98	102	105	105	100
ウェット性能(tanδ0℃)	100	105	97	97	98	100	105	108	103
耐摩耗性能(ランボーン)	100	103	111	111	111	108	111	107	111
耐老化性能(M100変化率)	100	102	110	110	110	102	111	113	108

[0132]

[表4]

表 4	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 10	実施例 14
NR	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
共役ジエン系ゴム 1 (比較)												
共役ジエン系ゴム 2 (比較)												
共役ジエン系ゴム 3 (比較)												
共役ジエン系ゴム 4 (比較)												
共役ジエン系ゴム 5	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
共役ジエン系ゴム 6												
CB	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
シリカ	60	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
シランカップリング剤 1 (Si69)	6			8	8	8						
シランカップリング剤 2 (NXT)		8					8	8	8	8	8	8
シランカップリング剤 3			8									
アルギルトリエトキシシラン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	3
プロセスオイル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
熱可塑性樹脂 1				10		5	10		5	10	10	10
熱可塑性樹脂 2					10	5		10	5			
加硫促進剤 (CZ)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤 (DPG)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
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
転がり性能(tanδ60℃)	106	108	108	103	101	102	105	103	104	101	105	105
ウェット性能(tanδ50℃)	105	108	108	108	108	108	111	110	111	108	111	111
耐摩耗性能(ランボーン)	107	111	111	107	107	107	112	107	110	107	112	107
耐老化性能(M100変化率)	113	113	111	115	113	114	115	113	114	113	115	109

[0133] 表 3～4 中の各成分の詳細は以下のとおりである。

・NR：天然ゴム。PT. KIRANA SAPTA製SIR20、T_g：－65℃。未変性

・共役ジエン系ゴム 1 (比較)：旭化成社製E581 (末端にヒドロキシ基を有する末端変性溶液重合SBR) (式 (1)、式 (2) を満たさないため上述した特定共役ジエン系ゴムに該当しない)

・共役ジエン系ゴム 2 (比較)：日本ゼオン社製NS560 (末端変性SBR) (式 (1) を満たさないため上述した特定共役ジエン系ゴムに該当しない)

・共役ジエン系ゴム 3～4 (比較)：上述のとおり合成した共役ジエン系ゴム 3～4 (式 (2) を満たさないため上述した特定共役ジエン系ゴムに該当しない)

・共役ジエン系ゴム 5～6：上述のとおり合成した共役ジエン系ゴム 5～6 (特定変性基を有する変性ジエン系ゴムであり、式 (1) 及び式 (2) を満たすため上述した特定共役ジエン系ゴムに該当する)

・CB：東海カーボン社製シースト3 (HAFカーボンブラック、窒素吸着

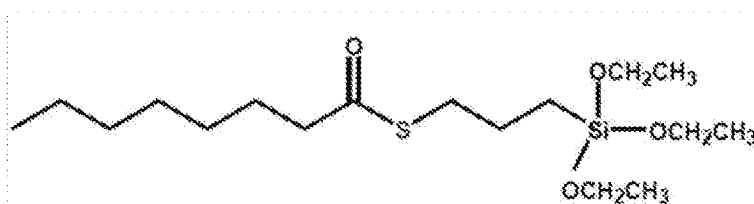
比表面積 (N_2SA) : $79 m^2/g$

・シリカ : Solvay 社製 ZEOSIL 1165MP (CTAB 吸着比表面積 : $160 m^2/g$)

・シランカップリング剤 1 (Si69) : Evonik 社製 Si69。ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド

・シランカップリング剤 2 (NXT) : チオエステル基を有するシランカップリング剤。3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン (下記構造) (モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社製)

[化3]

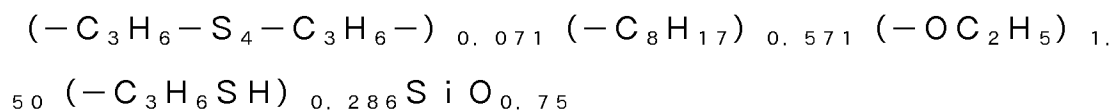


・シランカップリング剤 3 : 下記平均組成式で表され、スルフィド基及びメルカプト基を有する、ポリシロキサン骨格のシランカップリング剤。平均組成式 $(-C_3H_6-S_4-C_3H_6-)_0.071 (-C_8H_{17})_0.571 (-OC_2H_5)_1.50 (-C_3H_6SH)_0.286 SiO_{0.75}$

シランカップリング剤 3 を以下のとおり製造した。

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 2 L セパラブルフラスコにビス (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド (信越化学工業製 KBE-846) 107.8 g (0.2 mol)、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン (信越化学工業製 KBE-803) 190.8 g (0.8 mol)、オクチルトリエトキシシラン (信越化学工業製 KBE-3083) 442.4 g (1.6 mol)、エタノール 190.0 g を納めた後、室温にて 0.5 N 塩酸 37.8 g (2.1 mol) とエタノール 75.6 g の混合溶液を滴下した。その後、80℃にて 2 時間攪拌した。その後、濾過、5% KOH/EtOH 溶液 17.0 g を滴下し 80℃で 2 時間攪拌した。その後、減圧濃縮、濾過することで褐色透明液体のポリシロキサ

ン480、1gを得た。GPCにより測定した結果、平均分子量は840であり、平均重合度は4.0（設定重合度4.0）であった。また、酢酸／ヨウ化カリウム／ヨウ素酸カリウム添加ーチオ硫酸ナトリウム溶液滴定法によりメルカプト当量を測定した結果、730g/molであり、設定通りのメルカプト基含有量であることが確認された。以上より、得られたポリシロキサンは下記平均組成式で示される。そのため、得られたポリシロキサンは上述した平均組成式（X）で表される硫黄含有シランカップリング剤に該当する。



得られたポリシロキサンをシランカップリング剤3とも言う。

- ・アルキルトリエトキシシラン：オクチルトリエトキシシラン（KBE-3083、信越化学工業社製）
- ・プロセスオイル：昭和シェル石油社製エキストラクト4号S
- ・熱可塑性樹脂1：テルペン系樹脂。ヤスハラケミカル社製YSレジンTO125（芳香族変性テルペン樹脂、軟化点：125℃）
- ・熱可塑性樹脂2：C5/C9系樹脂。ENEOS製RD104
- ・加硫促進剤（CZ）：三新化学工業社製サンセラーCM-G（スルフェンアミド系）
- ・加硫促進剤（DPG）：住友化学株式会社 ソクシノールD-G（グアニジン系）
- ・硫黄：四国化成工業社製ミュークロンOT-20

[0134] 表3～4から分かるように、特定の量の特定共役ジエン系ゴムを含むジエン系ゴムとシリカとシランカップリング剤とアルキルトリエトキシシランとを含有する実施例1～14はいずれも、優れた、転がり性能、ウェット性能、耐摩耗性能及び耐老化性能を示した。

実施例1～2の対比（ゴム成分の種類のみが異なる態様同士の対比）から、特定共役ジエン系ゴムとして共役ジエン系ゴム5を含有する実施例1は、

より優れた耐摩耗性能を示した。特定共役ジエン系ゴムとして共役ジエン系ゴム6を含有する実施例2は、より優れたウェット性能、耐熱老化性能を示した。

また、実施例1と実施例3の対比（ゴム成分の含有量のみが異なる態様同士の対比）から、ジエン系ゴム中の特定共役ジエン系ゴムの割合が50質量%以上である実施例1は、より優れた、転がり性能、ウェット性能及び耐熱老化性能を示した。

また、実施例1、4の対比（シランカップリング剤の量のみが異なる態様同士の対比）から、シランカップリング剤を多く含む実施例1は、より優れた耐摩耗性能を示した。

また、実施例1と実施例7～9との対比、及び、実施例5と実施例10～12との対比（更に熱可塑性樹脂を含有することのみが異なる態様同士の対比）から、更に熱可塑性樹脂を含有する実施例7～9は実施例1よりも、及び、実施例10～12は実施例5よりも、少なくとも、より優れたウェット性能を示した。

また、実施例1、5～6の対比（シランカップリング剤の種類のみが異なる態様同士の対比）から、シランカップリング剤がNXTを含む実施例5は、実施例1及び実施例6よりも、より優れた耐老化性能を示した。

実施例7～9と実施例10～12との対比（シランカップリング剤の種類のみが異なる態様同士の対比）から、熱可塑性樹脂を更に含有する場合、シランカップリング剤がNXTを含む実施例10～12は、実施例7～9よりも、より優れた、転がり性能、ウェット性能を示した。

実施例13、10、14との対比（アルキルトリエトキシシランの量のみが異なる態様同士の対比）から、実施例10は、実施例13よりも、より優れた、転がり性能、ウェット性能、耐摩耗性及び耐老化性能を示し、実施例14よりも、より優れた、耐摩耗性及び耐老化性能を示した。

[0135] 一方、特定共役ジエン系ゴムの代わりに特定共役ジエン系ゴム以外の変性ジエン系ゴムを含有する、標準例、比較例1～3、特定共役ジエン系ゴムを

含有するもののアルキルトリエトキシシランを含有しない比較例4、特定共役ジエン系ゴムの含有量がジエンゴム中の25質量%に満たない比較例5は、転がり性能、ウェット性能、耐摩耗性能及び耐老化性能のうち少なくとも1つが不十分であった。

符号の説明

- [0136]
- 1 ビード部
 - 2 サイドウォール部
 - 3 タイヤトレッド部
 - 4 カーカス層
 - 5 ビードコア
 - 6 ビードフィラー
 - 7 ベルト層
 - 8 リムクッション

請求の範囲

[請求項1]

変性共役ジエン系ゴム（A1）を含むジエン系ゴムと、シリカと、シランカップリング剤と、アルキルトリエトキシシランとを含有し、前記変性共役ジエン系ゴム（A1）が、下記式（1）及び下記式（2）を満たし、且つ、窒素原子、ケイ素原子及びそれに隣接する酸素原子を含む変性基を有する、共役ジエン系ゴムであり、前記ジエン系ゴム中の前記変性共役ジエン系ゴム（A1）の割合が、25質量%以上である、タイヤ用ゴム組成物。

$$|Vw_{10\%}| \leq 3.1 \times 10^{-6} \times Mw_{10\%} - 2.77 \quad (1)$$

$$|Vw_{10\%}| < 4.7 \quad (2)$$

式（1）、式（2）中の $|Vw_{10\%}|$ 及び式（1）中の $Mw_{10\%}$ については以下のとおりである。

変性共役ジエン系ゴムについて示差屈折率検出器及び粘度検出器を検出器とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行う。示差屈折率検出器によるクロマトグラムのピークのうち、ピーク全体の面積の10%の面積となる高分子量側の部分を用いて求められた重量平均分子量を $Mw_{10\%}$ とする。また、粘度検出器によるクロマトグラムのピークのうち、ピーク全体の面積の10%の面積となる高分子量側の部分を用いて求められた重量平均固有粘度を $|Vw_{10\%}|$ とする。ただし、重量平均固有粘度の単位は dL/g である。

[請求項2]

前記変性共役ジエン系ゴム（A1）が、

3分岐以上の星形構造を有し、前記星形構造の少なくとも1つの分岐鎖がアルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分を有し、

前記部分において、さらなる主鎖分岐構造を有する、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項3]

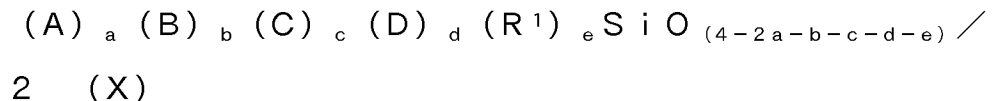
前記変性共役ジエン系ゴム（A1）以外の変性共役ジエン系ゴム（A2）を更に含有し、

前記ジエン系ゴム中の、前記変性共役ジエン系ゴム（A 1）及び前記変性共役ジエン系ゴム（A 2）の合計割合が、70質量%以上である、請求項1又は2に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項4] 前記 $M_{w10\%}$ が 2.0×10^6 以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項5] 前記シリカの含有量が、前記ジエン系ゴム100質量部に対して、50質量部以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項6] 前記シランカップリング剤は、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、又は、下記平均組成式（X）で表される硫黄含有シランカップリング剤を含み、前記シランカップリング剤の含有量が、前記シリカの含有量の2～20質量%である、請求項1～5のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。



式（X）中、Aはスルフィド基を含有する2価の有機基を表す。Bは炭素数5～10の1価の炭化水素基を表す。Cは加水分解性基を表す。Dはメルカプト基を含有する有機基を表す。R¹は炭素数1～4の1価の炭化水素基を表す。a～eは、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < 2a + b + c + d + e < 4$ の関係式を満たす。

[請求項7] 更に熱可塑性樹脂を含有し、

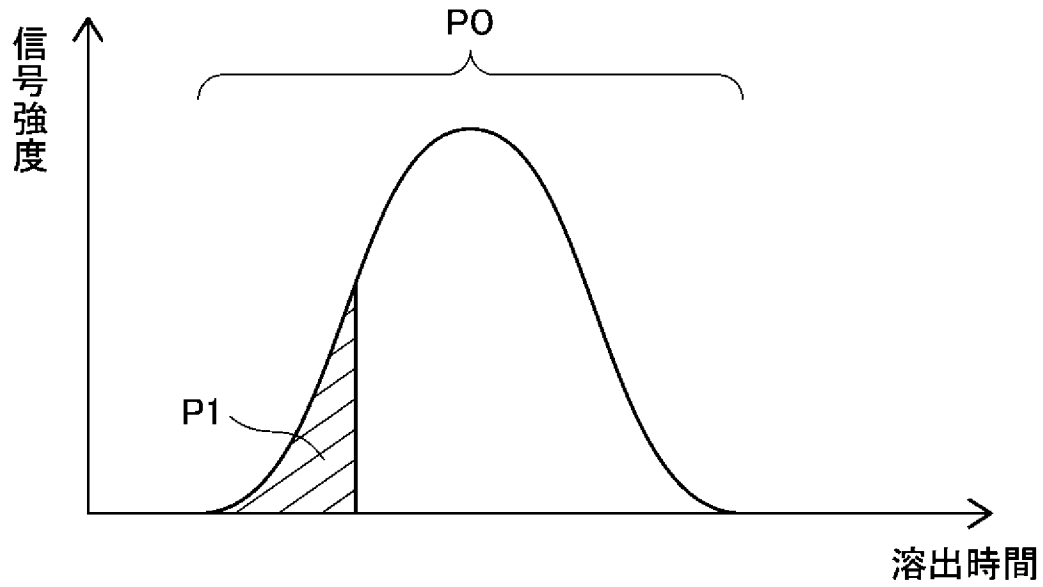
前記熱可塑性樹脂が、テルペン系樹脂、C5/C9系樹脂、C9系樹脂、DCPD系樹脂、DCPD/C9系樹脂、水添C5/C9系樹脂、水添C9系樹脂、水添DCPD系樹脂、及び、水添DCPD/C9系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項8] 更に熱可塑性樹脂を含有し、

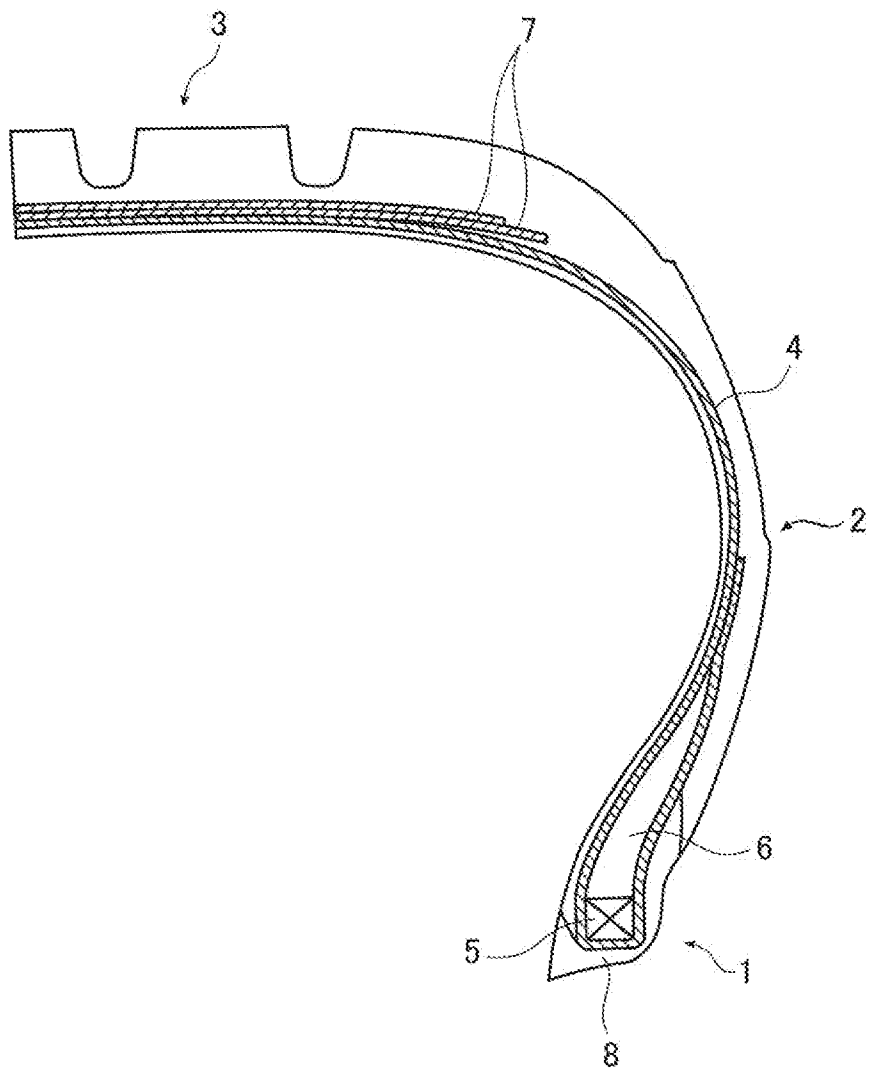
前記熱可塑性樹脂が、テルペン系樹脂、C5／C9系樹脂、C9系樹脂、DCPD系樹脂、DCPD／C9系樹脂、水添C5／C9系樹脂、水添C9系樹脂、水添DCPD系樹脂、及び、水添DCPD／C9系樹脂からなる群より選択される少なくとも2種を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物を用いて製造された、タイヤ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 15/00</i> (2006.01)i; <i>C08C 19/25</i> (2006.01)i; <i>C08C 19/28</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/36</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/54</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/5419</i> (2006.01)i; <i>C08L 57/02</i> (2006.01)i FI: C08L15/00; C08C19/25; C08C19/28; C08K3/36; C08K5/54; C08K5/5419; C08L57/02 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) C08L15/00; C08C19/25; C08C19/28; C08K3/36; C08K5/54; C08K5/5419; C08L57/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-165370 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 14 October 2021 (2021-10-14) entire text	1-9
A	WO 2014/129661 A1 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 28 August 2014 (2014-08-28) entire text	1-9
A	WO 2018/164053 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 13 September 2018 (2018-09-13) entire text	1-9
A	WO 2023/106328 A1 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 15 June 2023 (2023-06-15) entire text	1-9
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 August 2024		Date of mailing of the international search report 20 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023129

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2021-165370	A	14 October 2021	US	2023/0159687	A1	
				EP	4130050	A1	
				CN	113493542	A	
				KR	10-2021-0124053	A	

WO	2014/129661	A1	28 August 2014	US	2016/0024286	A1	
				entire text			
				EP	2960287	A1	
				KR	10-2015-0110669	A	

WO	2018/164053	A1	13 September 2018	US	2020/0031975	A1	
				entire text			
				EP	3594251	A1	
				KR	10-2019-0095481	A	

WO	2023/106328	A1	15 June 2023	JP	2023-85200	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08L 15/00(2006.01)i; C08C 19/25(2006.01)i; C08C 19/28(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i;
C08K 5/54(2006.01)i; C08K 5/5419(2006.01)i; C08L 57/02(2006.01)i
FI: C08L15/00; C08C19/25; C08C19/28; C08K3/36; C08K5/54; C08K5/5419; C08L57/02

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））

C08L15/00; C08C19/25; C08C19/28; C08K3/36; C08K5/54; C08K5/5419; C08L57/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2021-165370 A（旭化成株式会社）14.10.2021（2021-10-14） 全文	1-9
A	WO 2014/129661 A1（横浜ゴム株式会社）28.08.2014（2014-08-28） 全文	1-9
A	WO 2018/164053 A1（旭化成株式会社）13.09.2018（2018-09-13） 全文	1-9
A	WO 2023/106328 A1（横浜ゴム株式会社）15.06.2023（2023-06-15） 全文	1-9

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日
06.08.2024

国際調査報告の発送日
20.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

櫛引 智子 4W 3235

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/023129

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2021-165370	A	14.10.2021	US	2023/0159687	A1	
				EP	4130050	A1	
				CN	113493542	A	
				KR	10-2021-0124053	A	

WO	2014/129661	A1	28.08.2014	US	2016/0024286	A1	
				全文			
				EP	2960287	A1	
				KR	10-2015-0110669	A	
				CN	105008451	A	

WO	2018/164053	A1	13.09.2018	US	2020/0031975	A1	
				全文			
				EP	3594251	A1	
				KR	10-2019-0095481	A	
				CN	110325556	A	

WO	2023/106328	A1	15.06.2023	JP	2023-85200	A	
