

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年2月16日 (16.02.2006)

PCT

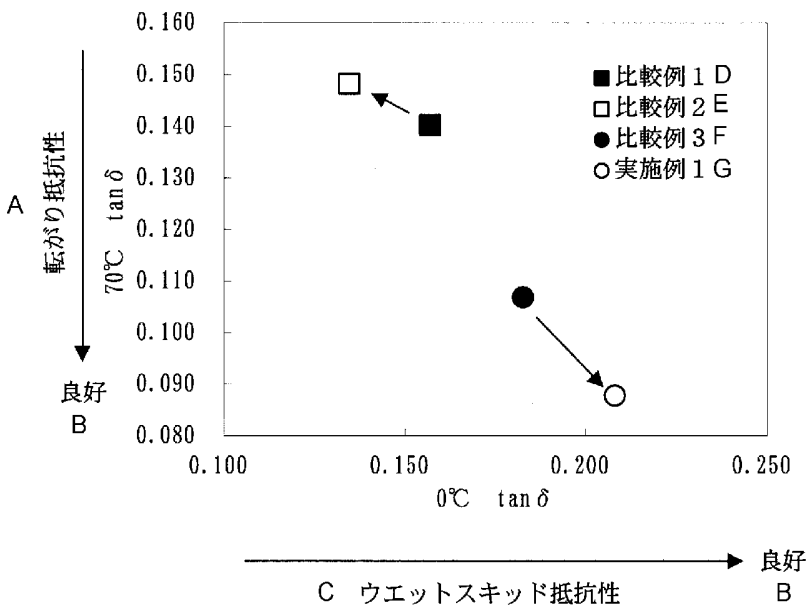
(10) 国際公開番号
WO 2006/016512 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 9/00, C08K 3/36, 5/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014232
- (22) 国際出願日: 2005年8月3日 (03.08.2005)
- (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2004-233240 2004年8月10日 (10.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10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): 小林 直一
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND TIRE

(54) 発明の名称: ゴム組成物およびタイヤ



(57) Abstract: A rubber composition which comprises: (A) a rubber ingredient comprising 30-100 mass% diene rubber having at least one functional group selected from the group consisting of amino, alkoxysilyl, epoxy, hydroxy, and carboxy in an amount of 0.01-5.0 mmol per 100 g; (B) silica, which is contained in an amount of 5-130 parts by mass per 100 parts by mass of the rubber ingredient; and (C) an aliphatic ingredient having at least one functional group selected from the group consisting of carboxy, hydroxy, amino, and epoxy, the aliphatic ingredient being contained in an amount of 3-15 parts by mass per 100 parts by mass of the silica. This rubber composition and an unvulcanized tire formed therefrom have excellent unsusceptibility to scorching, and are reduced in rolling resistance and excellent in wet skid resistance after vulcanization.

(57) 要約: (A) アミノ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、水酸基およびカルボキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を、100g当たり0.01~5.0mmol有するジエン系ゴムを30~100質量

量%含有するゴム成分; (B) 該ゴム成分100質量部あたり5~130質量部のシリカ; および (C) カルボキシ基、水酸基、アミノ基および

[続葉有]

WO 2006/016512 A1



HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

エポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する脂肪族成分であって、該シリカ100質量部あたり3~15質量部の脂肪族成分を含有するゴム組成物である。このゴム組成物およびこれを用いたタイヤは、加硫前におけるスコーチ性に優れ、加硫後の転がり抵抗性およびウェットスキッド性に優れる。

明 細 書

ゴム組成物およびタイヤ

技術分野

- [0001] 本発明は、ゴム組成物及びこれを用いたタイヤに関し、特に加硫前におけるスコーチ性に優れ、加硫後の転がり抵抗性およびウェットスキッド性に優れるゴム組成物およびこれを用いたタイヤに関する。

背景技術

- [0002] 近年の自動車に対する低燃費化要求に伴い、タイヤ用ゴム材料として転がり抵抗が小さく、耐摩耗性、破壊特性に優れ、さらにウェットスキッド抵抗に代表される操縦安定性をも兼ね備えた共役ジエン系ゴムが望まれている。
- [0003] タイヤの転がり抵抗を低減するためには、加硫ゴムのヒステリシスロス小さくすればよく、加硫ゴムの評価指標としては50～80℃の反撥弾性、50～80℃の $\tan \delta$ 、グッドリッチ発熱などが用いられる。そして、50～80℃の反撥弾性が大きいか、50～80℃の $\tan \delta$ あるいはグッドリッチ発熱が小さいゴム材料が好ましい。
- [0004] ヒステリシスロスの小さいゴム材料としては、天然ゴム、ポリイソプレンゴムまたはポリブタジエンゴムなどが知られているが、これらはウェットスキッド抵抗が小さいという問題がある。
- [0005] ウェットスキッド抵抗性を損なうことなくヒステリシスロスを低減する方法として、炭化水素溶媒中で有機リチウム開始剤で重合された種々の構造のスチレン-ブタジエン共重合体の重合体末端に官能基を導入する方法が提案されている。例えば、重合体末端をスズ化合物で変性またはカップリングして得られるスチレン-ブタジエン共重合体(特許文献1参照)、重合体末端をイソシアナート化合物などで変性したスチレン-ブタジエン共重合体が知られている(特許文献2参照)。これらの変性重合体は、特にカーボンブラックを補強剤として配合した組成物において、ウェットスキッド抵抗性を損なうことなくヒステリシスロスを低減し、さらに耐摩耗性、破壊特性に優れるという効果を発現する。
- [0006] 一方、最近タイヤ用ゴム材料として、補強剤にシリカあるいはシリカとカーボンブラ

クの混合物を配合したゴム組成物を使用する方法が提案されている。シリカあるいはシリカとカーボンブラックの混合物を配合したタイヤトレッドは転がり抵抗が小さく、ウェットスキッド抵抗性に代表される操縦安定性能は良いが、その反面、加硫物の引っ張り強度や耐摩耗性が低いという問題がある。上記の変性スチレン-ブタジエン共重合体は、カーボンブラックを補強剤とする組成物においては、耐摩耗性、破壊特性に優れたタイヤ用ゴム材料となるが、シリカを補強剤として使用した組成物においてその改良効果は小さい。

[0007] シリカあるいはシリカとカーボンブラックの混合物を配合した加硫物の引っ張り強度や耐摩耗性を改良する目的で、シリカと親和性のある官能基を導入した重合体を含むゴム組成物が提案されている。例えば、シリコンテトラハライドやトリハロシランなどを反応させて重合体を生成する方法が提案されている(特許文献3参照)。また、ハロゲン化シラン化合物で変性された重合体を製造する方法が開示されている(特許文献4参照)。さらにまた、アルキルシリル基、ハロゲン化シリル基が導入されたジエン系ゴムが開示されている(特許文献5、6参照)。また、第3級アミノ基とアルコキシシリル基が導入されたジエン系ゴムが開示されている(特許文献7参照)。また、ゴム状重合体に対し、3級炭素を有する1級アミン化合物、無機充填剤、およびシランカップリング剤を含有するゴム組成物が、耐摩耗性、破壊特性を損なうことなく低ヒステリシロス性、ウェットスキッド特性を同時に改良しうるが開示されている(特許文献8参照)。

[0008] シリカあるいはシリカとカーボンブラックの混合物を配合した組成物に、これらの変性重合体を使用することで、ある程度の物性改良は見られるものの、スコーチ性、転がり抵抗性、ウェットスキッド抵抗性に優れるゴム組成物は得られていない。

特許文献1:特開昭57-55912号公報

特許文献2:特開昭61-141741号公報

特許文献3:特公昭49-36957号公報

特許文献4:特公昭52-5071号公報

特許文献5:特開平1-188501号公報

特許文献6:特開平5-230286号公報

特許文献7:特開平7-233217号公報

特許文献8:特開2004-51869号公報

発明の開示

- [0009] 本発明は、シリカを配合した系において、従来のものに比べスコーチ性、転がり抵抗性およびウェットスキッド性に優れるゴム組成物およびこれを用いたタイヤを提供するものである。
- [0010] 本発明は、以下の知見及び思想によりなされたものである。ゴム組成物において、シリカを充填剤として用いる場合、シリカ表面のシラノール基(Si-OH基)と相互作用を生じ得るかまたは化学結合を形成し得る官能基を有するゴムを用いてシリカとゴムを混練することにより、シリカのゴム中への分散性は改良される。しかし、シリカは凝集しやすいため、混練中の再凝集などもおこり、これだけではシリカを十分に分散させることは難しい。
- [0011] そこで、シリカの再凝集を抑制できるような成分、即ちシリカの表面を被覆し得る成分を加えることによりシリカの分散性をさらに改良しゴムとしての性能を向上させることができることを見出した。そして、このような成分として、特定の官能基を有する脂肪族成分が非常に有効であり、この脂肪族成分を特定量配合することにより、ゴムとしての特性が全体的に向上することを見出した。また、シリカの表面を被覆することにより加硫剤のシリカへの吸着を抑制することも期待できる。
- [0012] 即ち本発明は、(A)アミノ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、水酸基およびカルボキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を、100g当たり0.01~5.0mmol有するジエン系ゴムを30~100質量%含有するゴム成分；(B)該ゴム成分100質量部あたり5~130質量部のシリカ；および(C)カルボキシル基、水酸基、アミノ基およびエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する脂肪族成分であって、該シリカ100質量部あたり1~15質量部の脂肪族成分を含有するゴム組成物およびこれをトレッドに用いたタイヤを提供するものである。
- [0013] 本発明において、該ジエン系ゴムとしてはスチレンとブタジエンの共重合体が好ましく、なかでも、5~45質量%のスチレン単位と1,2-結合含量が10~80%であるブタジエン単位とを含み、ガラス転移温度が-70~-10℃である共重合体であるこ

とがさらに好ましい。また、該共重合体はアルコキシシリル基を有していることが好ましく、その含有量が、該共重合体100g当たり0.01～5.0mmolであることが好ましい。また、該共重合体にはアミノ基が含有されていることが好ましく、その含有量が、該共重合体100g当たり0.01～5.0mmolであることがさらに好ましい。また、カーボンブラックを(A)ゴム成分100質量部あたり2～100質量部含有することも好ましい。

- [0014] (A)ゴム成分として、官能基含有ジエン系ゴムを含み、(B)充填剤としてシリカを用いたゴム組成物に、(C)特定の官能基を有する脂肪族成分を加えることにより、シリカのゴム成分中での分散性がさらに改良され、スコーチ性、転がり抵抗性およびウェットスキッド性を改良することができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]実施例の結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 以下、本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

- [0017] (A)ゴム成分

本発明の(A)ゴム成分は、(A1)アミノ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、水酸基およびカルボキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を、100g当たり0.01～5.0mmol有するジエン系ゴムを30～100質量%含有する。

- [0018] (A1)ジエン系ゴムとしては、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴムなどのジエン系(共)重合体のほか、天然ゴムなどが好適に用いられる。

- [0019] ジエン系(共)重合体を構成するジエン系モノマー成分としては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびこれらの混合物などが挙げられる。また、ジエン系モノマー成分とともに用いられることのある芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、tert-ブトキシルスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-

ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチルスチレン、ビニルピリジンおよびこれらの混合物などを挙げることができる。これらのうちスチレンが特に好ましい。

- [0020] また、第3モノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルおよびアクリル酸ヒドロキシエチルを挙げることができる。
- [0021] このようなジエン系(共)重合体としては、芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が共重合体の5~45質量%、好ましくは10~40質量%であり、共役ジエンの重合単位の含有量が共重合体の55~95質量%、好ましくは60~90質量%であり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が共重合体の0~25質量%であり、そして1, 2-結合含量がジエン重合単位の10~80モル%、好ましくは30~75モル%、さらに好ましくは35~65モル%である共重合体が挙げられる。
- [0022] 重合体鎖中に結合した結合芳香族ビニル化合物の含量、すなわち芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が5質量%未満ではウェットスキッド抵抗性、耐摩耗性・破壊特性が低下する傾向にある。一方、45質量%以上であるとヒステリシスロスとウェットスキッド抵抗性のバランスが悪化する傾向にある。ジエン重合単位における1, 2-結合含量が10モル%未満ではヒステリシスロスとウェットスキッド抵抗性のバランスが悪化する傾向にある。また、通常芳香族ビニル化合物と共役ジエンの共重合体の合成法で、1, 2-結合含量が80モル%を超えると生産性に問題が出やすくなる。
- [0023] 本発明のジエン系ゴムは、上述したようなジエン系ゴムをベースとして、アミノ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、水酸基およびカルボキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を、100g当たり0.01~5.0mmol、好ましくは0.05~2.0mmol、さらに好ましくは0.1~1.0mmol有する。このような官能基を有することにより、充填剤であるシリカの表面と官能基との間で反応などの相互作用を生じ、シリカの分散性を改良することができる。この官能基の量が少なすぎるとシリカの分散性を改良する効果が小さくなりすぎ、多すぎると官能基の量に比例した改良効果が得られず経済的にも不利である。また、上述の官能基の中でも特にアルコキシシリル基およびアミノ基が好ましく、アルコキシシリル基および/またはアミノ基を有するジエン系ゴ

ムが好ましい。なお、官能基の位置については特に限定はなく、ジエン系ゴムの末端に位置してもよく、あるいは、末端以外の箇所にも位置してもよい。

[0024] 次に、上述したジエン系ゴムの好適な製造方法について説明する。上述したジエン系ゴムを得るための重合反応は、通常、0～120℃の温度範囲で行われ、一定温度条件下でも上昇温度条件下でもよい。重合方式は、バッチ重合方式または連続重合方式のいずれでもよい。

[0025] 重合には有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属を開始剤として用いることが好ましい。有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属の例としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、1, 4-ジリチオブタンなどのアルキレンジリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、リチウムナフタレン、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、*n*-ブチルマグネシウム、*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、*t*-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、*t*-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウムなどが挙げられる。

[0026] また、上記開始剤としての有機アルカリ金属は、第2級アミン化合物または第3級アミン化合物との反応生成物として共役ジエンと芳香族ビニル化合物の共重合に使用することができる。上記第2級アミン化合物または第3級アミン化合物と反応させる有機アルカリ金属としては、有機リチウム化合物が好ましい。より好ましくは、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが用いられる。

[0027] 有機アルカリ金属と反応させる第2級アミン化合物の例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、*N*-メチルベンジルアミン、ジアリルアミン、モルホリン、ピペラジン、2, 6-ジメチルモルホリン、2, 6-ジメチルピペラジン、1-エチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1-ベンジルピペラジン、ピペリジン、3, 3-ジメチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、1-メチル-4-(メチルアミノ)ピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ピロリジン、2, 5-ジメチルピロリジン、アゼ

チジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、5-ベンジルオキシインドール、3-アザスピロ[5, 5]ウンデカン、3-アザビシクロ[3. 2. 2]ノナン、カルバゾールなどが挙げられる。

[0028] また、有機アルカリ金属と反応させる第3級アミン化合物の例としては、N, N-ジメチル-*o*-トルイジン、N, N-ジメチル-*p*-トルイジン、N, N-ジメチル-*m*-トルイジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、ベンジルジプロピルアミン、ベンジルジブチルアミン、(*o*-メチルベンジル)ジメチルアミン、(*m*-メチルベンジル)ジメチルアミン、(*p*-メチルベンジル)ジメチルアミン、N, N-テトラメチレン-*o*-トルイジン、N, N-ヘプタメチレン-*o*-トルイジン、N, N-ヘキサメチレン-*o*-トルイジン、N, N-トリメチレンベンジルアミン、N, N-テトラメチレンベンジルアミン、N, N-ヘキサメチレンベンジルアミン、N, N-テトラメチレン(*o*-メチルベンジル)アミン、N, N-テトラメチレン(*p*-メチルベンジル)アミン、N, N-ヘキサメチレン(*o*-メチルベンジル)アミン、N, N-ヘキサメチレン(*p*-メチルベンジル)アミンなどが挙げられる。

[0029] また、重合には、必要に応じて、ジエチルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2, 2-(ビステトラヒドロフルフリル)プロパン、ビステトラヒドロフルフリルホルマー、テトラヒドロフルフリルアルコールのメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのエチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのブチルエーテル、 α -メトキシテトラヒドロフラン、ジメトキシベンゼン、ジメトキシエタンなどのエーテル化合物および/またはトリエチルアミン、ピリジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、N, N-ジエチルエタノールアミンのメチルエーテル、N, N-ジエチルエタノールアミンのエチルエーテル、N, N-ジエチルエタノールアミンのブチルエーテルなどの第3級アミン化合物を、重合系中に添加して、ジエン系(共)重合体のジエン部分のマイクロ構造(1, 2-結合含量)を調整することができる。

[0030] 上述したジエン系(共)重合体を重合する際に使用される炭化水素溶媒としては、

例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。これらのうちシクロヘキサン、ヘプタンが好ましい。

[0031] 上述した重合における開始剤の反応性を向上させようとする場合、あるいは重合体中に導入される芳香族ビニル化合物をランダムに配列するかまたは芳香族ビニル化合物の単連鎖を付与させようとする場合に、重合開始剤とともにカリウム化合物を添加してもよい。重合開始剤とともに添加されるカリウム化合物としては、例えばカリウムイソプロポキシド、カリウム-*t*-ブトキシド、カリウム-*t*-アミロキシド、カリウム-*n*-ヘプタオキシド、カリウムベンジルオキシド、カリウムフェノキシドに代表されるカリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド；イソバレリアン酸、カプリル酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレイン酸、安息香酸、フタル酸、2-エチルヘキサン酸などのカリウム塩；ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸のカリウム塩；亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジラウリルなどの、有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩などが用いられる。

[0032] これらのカリウム化合物は、開始剤のアルカリ金属またはアルカリ土類金属1グラム原子当量あたり、0.005~0.5モルの量で添加できる。0.005モル未満では、カリウム化合物の添加効果(開始剤の反応性向上、芳香族ビニル化合物のランダム化または単連鎖付与)が現れず、一方0.5モルを超えると、重合活性が低下し、生産性を大幅に低下させることになるとともに、重合体末端を官能基で変性する反応を行なう際の変性効率が低下する。

[0033] 上述のようにして重合したジエン系(共)重合体を官能化することにより本発明に好適なジエン系(共)重合体することができる。官能化の方法に特に制限はなく、例えば官能基を有する重合開始剤を用いて重合を行うことや官能基を有する不飽和単量体を反応させることにより導入することもできるが、上述のようにして重合した場合にはジエン系(共)重合体の活性点に官能基を有するカップリング剤または変性剤を反応させることにより導入する方法等が好ましい。

- [0034] 重合活性末端に反応させるカップリング剤または変性剤としては、(a) イソシアナート化合物および／またはイソチオシアナート化合物、(b) アミド化合物および／またはイミド化合物、(c) ピリジル置換ケトン化合物および／またはピリジル置換ビニル化合物、(d) ケイ素化合物、(e) エステル化合物および(f) ケトン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。
- [0035] これらの化合物のうち、(a) 成分であるイソシアナート化合物またはチオイソシアナート化合物の具体例としては、2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート(C-MDI)、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1, 3, 5-ベンゼントリイソシアナート、フェニル-1, 4-ジイソチオシアナートなどを好ましいものとして挙げるができる。
- [0036] (b) 成分であるアミド化合物またはイミド化合物の具体例としては、コハク酸アミド、フタル酸アミド、N, N, N', N'-テトラメチルフタル酸アミド、オキサミド、N, N, N', N'-テトラメチルオキサミドなどのアミド化合物、コハク酸イミド、N-メチルコハクイミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミドなどのイミド化合物を好ましいものとして挙げるができる。
- [0037] (c) 成分であるピリジル置換ケトン化合物またはピリジル置換ビニル化合物の具体例としては、ジベンゾイルピリジン、ジアセチルピリジン、ジビニルピリジンなどを好ましいものとして挙げるができる。
- [0038] (d) 成分であるケイ素化合物の具体例としては、トリエトキシメチルシラン、トリフェノキシメチルシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、4, 5-エポキシヘプチルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジエトキシジメチルシラン、テトラメトキシシラン、ジメトキシシランなどを好ましいものとして挙げるができる。
- [0039] (e) 成分であるエステル化合物の具体例は、アジピン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジエチル、グルタル酸ジエチル、マレイン酸ジエチルなどを好ましいものとして挙げるができる。

- [0040] (f)成分であるケトン化合物の具体例としては、N, N, N', N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N, N', N'-テトラエチル(4, 4'-ジアミノ)-ベンゾフェノン、N, N-ジメチル-1-アミノベンゾキノン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノベンゾキノン、N, N-ジメチル-1-アミノアントラキノン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-ジアミノアントラキノンなどを好ましいものとして挙げる事ができる。
- [0041] 重合活性末端に反応させるこれらの化合物は、1種単独で使用する事も、あるいは2種以上を併用して用いることもできる。
- [0042] (A)成分として用いられるジエン系ゴムのムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)は20~200の範囲であることが好ましい。20未満では破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性が低下する傾向にあり、一方、200を超えると加工性が低下する傾向にある。また、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)が100を超えた重合体もそのままでは加工性に劣り好ましくないが、芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油や質量平均分子量が15万以下の液状ポリマーを添加することで、ムーニー粘度を100以下に下げ、加工上問題なく使用できるようにすることもできる。用いられる伸展油としては、ジエン系ゴムに通常用いられる伸展油や軟化剤であれば特に制限されないが、鉱物油系の伸展油が好ましく用いられる。一般的に、鉱物油の伸展油は、芳香族系オイル、脂環族系オイル、および脂肪族系オイルの混合物であり、これらの量割合によって芳香族系、脂環族系、脂肪族系と分類されており、いずれのものも使用することができる。なかでも、粘度比重恒数(V. G. C. 値)が0.900~1.049の芳香族系鉱物油(アロマティックオイル)および0.800~0.899の脂肪族系鉱物油(ナフテニックオイル)が、低ヒステリシス性/ウェットスキッド抵抗の点から好ましく用いられる。ジエン系ゴム100質量部に対してこのような伸展油10~100質量部を添加することが好ましい。
- [0043] 上記のようにして得られるジエン系ゴムを含有する重合反応溶液は、通常の溶液重合法について用いられる方法、例えば、溶液状態で安定剤などを添加した後、必要に応じて芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油や質量平均分子量が15万以下の液状ポリマー(あるいは前記液状ポリマーの溶液)を添加し

て、直接乾燥法やスチームストリッピング法によってゴムと溶剤とを分離して洗滌し、真空乾燥機、熱風乾燥機やロールなどにより乾燥し、目的のジエン系ゴムを単離することができる。

[0044] 本発明のゴム組成物において、上述した官能基を有するジエン系ゴム以外のゴム成分を含んでもよい。このようなゴム成分としては天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、スチレン-ブタジエンゴムなどが挙げられる。

[0045] (B) シリカ

本発明において使用するシリカとしては、例えば、湿式法シリカ、乾式法シリカ、合成ケイ酸塩系シリカなどを挙げるることができる。補強効果の高いのは粒子径の小さいシリカであり、小粒子・高凝集タイプ(高表面積、高吸油性)のものがゴムへの分散性が良好で、物性及び加工性の面で好ましい。シリカの平均粒径は、一次粒子径で、好ましくは、5~60 μm 、さらに好ましくは、10~35 μm である。また、その比表面積(BET法)は、好ましくは、45~280 m^2/g である。

[0046] シリカの配合量は、(A)ゴム成分100質量部あたり5~130質量部、好ましくは10~100質量部、さらに好ましくは20~90質量部である。シリカの量が少なすぎると耐摩耗性が低下する傾向にあり、多すぎるとヒステリシスロスが大きくなる傾向にある。

[0047] また、シリカと併用してカーボンブラックを配合することも可能である。カーボンブラックとしては、ファーネス法により製造されたものであって、窒素吸着比表面積が50~200 m^2/g 、DBP吸油量が80~200 $\text{ml}/100\text{g}$ のカーボンブラックが好ましく、例えば、FEF, HAF, ISAF, SAFクラスなどのものを挙げるることができる。中でも、高凝集タイプのものが好ましい。

[0048] カーボンブラックの好ましい配合量は(A)ゴム成分100質量部あたり2~100質量部、さらに好ましくは5~90質量部である。また、その際のシリカ/カーボンブラックの質量比は10/90~90/10であることが好ましく、20/80~80/20であることがさらに好ましい。シリカとカーボンブラックとを併用することにより、これら補強作用のある充填剤が、ゴムに均一に微分散し、ロール加工性、押出性などに優れ、加硫ゴムのヒステリシスロスを低下させて良好な転がり抵抗を与えるとともに、ウェットスキッド抵抗性を向上させ、しかも耐摩耗性に優れたものとすることができる。

- [0049] また、カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラー (Dual Phase Filler:カーボン-シリカ二重相フィラー)を併用して配合することもできる。カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーを併用することにより、転がり抵抗の改良効果を更に引き出すことができる。カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーは、カーボンブラックの表面に、シリカを化学結合させた、いわゆるシリカ・コーティング・カーボンブラックであり、キャボット社から商品名CRX2000, CRX2002, CRX2006として市販されている。
- [0050] また、上述した充填剤以外の充填剤を加えることができる。併用できる充填剤としては特に制限はなく、例えば、クレイ、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、炭酸マグネシウムなどを挙げるができる。
- [0051] (C)脂肪族成分
- 本発明のゴム組成物に用いる脂肪族成分はカルボキシル基、水酸基、アミノ基およびエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する。このような化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。
- [0052] カルボキシル基含有脂肪族成分:ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、オクチル酸など。
- 水酸基含有脂肪族成分:ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール;ベンジルアルコール、p-クロロベンジルアルコール等の芳香族アルコール;シクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、シクロペンタノール等の脂環式アルコール;フルフリルアルコール等の複素環アルコール;エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコールなど。
- アミノ基含有脂肪族成分:オクチルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、ステアリルアミン、ココアルキルアミン、オレイルアミン、牛脂アルキルアミンなど。
- エポキシ基含有脂肪族成分:オレフィンオキシド・グリシジルエーテル・グリシジルエステルなど。
- [0053] この中でもステアリン酸などの脂肪酸、オクチルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、ステアリルアミン、ココアルキルアミン、オレイルアミン、牛脂アルキルアミンが好ましく、ステアリン酸が特に好ましい。
- [0054] (C)脂肪族成分の配合量は、シリカ100質量部あたり3~15質量部、好ましくは4

～11質量部、さらに好ましくは4～10質量部、特に好ましくは4～9質量部である。この配合量が少なすぎるとスコーチ性、転がり抵抗性、ウェットスキッド性等のゴム特性を改良する効果が小さくなりすぎ、多すぎると耐摩耗性が低下する。

[0055] その他の添加剤

本発明のゴム組成物には、加硫剤を、(A)ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5～10質量部、さらに好ましくは1～6質量部の範囲で用いることができる。加硫剤としては、代表的には硫黄を、また、その他に硫黄含有化合物、過酸化剤などを挙げることができる。

[0056] また、加硫剤と併用してスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系などの加硫促進剤を必要に応じた量用いてもよい。さらに、亜鉛華、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤などを必要に応じた量用いてもよい。

[0057] 充填剤の補強効果を向上させるためにカップリング剤をゴム組成物に添加してもよい。

カップリング剤としては、例えばシランカップリング剤、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジサルファイド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)モノサルファイドが挙げられる。

[0058] カップリング剤とは、分子中にシリカ表面と反応可能な構成成分とポリスルフィド、メルカプト基、エポキシ基などの、ゴム、特に炭素-炭素二重結合と反応可能な構成成分を併せ持った化合物を指す。

[0059] シランカップリング剤の具体例としては、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス-(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどを挙げることができる。

[0060] カップリング剤の配合量は、シリカ100質量部に対し、好ましくは1～15質量部、さらに好ましくは5～10質量部である。カップリング剤が少なすぎると添加効果が十分に得られず、多すぎると配合量に比例した改良効果が得られず経済的にも不利である。

[0061] 上記配合ゴムには、伸展油、充填剤、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤等の成分を配合する事ができる。

(1) 伸展油

伸展油としては、通常のゴム用伸展油であれば特に制限はないが、例えば、ナフテン系、パラフィン系、芳香族油系等を挙げる事ができる。中でも芳香族油系好ましい。また、ナフテン系、又はパラフィン系のゴム用伸展油を併用することもできる。

(2) 加硫剤

本発明に用いられる加硫剤としては、例えば、イオウ；ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のパーオキシド類；テトラメチルチウラムジサルファイド等のイオウ供与物質等を挙げる事ができる。中でも耐久性の理由からイオウが好ましい。加硫剤の配合量としては、全ゴム成分100質量部に対し、0.5～5質量部が好ましい。

(3) 加硫促進剤

本発明に用いられる加硫促進剤としては、例えば、ジフェニルグアニジン、*N*-テトラブチル-2-ベンゾチアゾルスルフェンアミド、*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾルスルフェンアミド等を挙げる事ができる。加硫促進剤の配合量としては、全ゴム成分100質量部に対し、1～5質量部が好ましい。

(4) 老化防止剤

本発明に用いられる老化防止剤としては、例えば、*N*-フェニル-*N'*-イソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*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等を挙げる事ができる。老化防止剤の配合量としては、全ゴム成分100質量部に対し、1～10質量部が好ましい。

(5) その他の配合剤

本発明に用いられるその他の配合剤としては、ステアリン酸、亜鉛華、ワックス等の加工助剤や粘着付与剤等を挙げる事ができる。

[0062] 上述してきた(A)ゴム成分、(B)シリカ、(C)官能基含有脂肪族成分、および必要に応じてその他の添加剤をバンバリーミキサーなどの混練機を使用して140～180℃の温度で混練する。得られた混合物を冷却後、さらに硫黄などの加硫剤および加硫促進剤などをバンバリーミキサーやミキシングロールを用いて配合して加硫用配合

ゴムを調製し、所定の形状に成形後、140～180℃の温度で加硫して、任意形状の加硫ゴム、即ちゴム製品が製造される。

[0063] 本発明のゴム組成物およびそれを用いた加硫用配合ゴムは、トレッド、サイドウォール、カーカスなどのタイヤ用途に好適に使用され、またベルト、ホース、防振ゴム、履き物その他の工業用品にも好適に使用することができる。この中でもタイヤのトレッドに特に好適に使用することができる。

実施例

[0064] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。実施例中、部および%は特に断らない限り、質量基準である。

[0065] 実施例中の各種の測定は下記の方法に拠った。

(1) 結合スチレン含量: 270MHz¹H-NMRによって求めた。

(2) ブタジエン部の1, 2-結合含量: 270MHz¹H-NMRによって求めた。

(3) ムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100℃): JIS K6300に従って、Lローター、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃で求めた。

(4) スコーチ性: 160℃、40分間、キュラストメーターによってトルク変化を測定し、最大トルク値の10%分となる時間(t(10))、および90%分となる時間(t(90))を求めた。

[0066] (5) 加硫ゴムの物性評価

(イ) 耐摩耗性: DIN摩耗試験機を用い、JIS K 6264に従って測定した。測定値を指数化し、数値が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。

(ロ) ARES 温度分散性: 50℃におけるtan δ は、米国レオメトリックス社製の動的アナライザー(RDA)を用い、動歪み1%、周波数10Hz、50℃の条件で測定した。数値が小さいほど、転がり抵抗が小さく(低転がり抵抗性)、良好であることを示す。0℃におけるtan δ は、同じ機器を用い、動歪み0.5%、周波数10Hz、0℃の条件で測定した。数値が大きいほど、ウェットスキッド性が大きく(高耐ウェットスキッド性)、良好であることを示す。

[0067] 参考例1 (SBR-1の合成)

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, 750

g、テトラヒドロフラン40.3g、スチレン125g、1,3-ブタジエン365gを仕込んだ。反応器内容物の温度を20°Cに調整した後、n-ブチルリチウム3.92mmol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85°Cに達した。重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン10gを追加し、更に5分重合させた後、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン1560mgを加えて15分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110°Cに調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、SBR-1を得た。得られたSBR-1の分子特性を表1に示す。

[0068] 参考例2(SBR-2の合成)

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2,500g、テトラヒドロフラン40.3g、スチレン125g、1,3-ブタジエン365gを仕込んだ。反応器内容物の温度を20°Cに調整した後、n-ブチルリチウム3.92mmol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85°Cに達した。重合転化率が100%に達した後、ブタジエン10gを追加、重合した後、四塩化スズ1.57mmolを加えて15分間変性反応を行った。反応後の重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115°C熱ロールによりゴムを乾燥しSBR-2を得た。得られたSBR-2の分子特性を表1に示す。

[0069] [表1]

	SBR-1	SBR-2
結合スチレン量 (wt%)	25	25
ブタジエン部の1,2-結合含量 (%)	60	60
伸展油量	0	0
ムーニー粘度	50	78

[0070] 実施例1および比較例1~3

各々、上記SBRおよび下記添加剤を表2に示す配合となるように加え1.7Lバンパリーミキサーを用いて調製した配合ゴムを160°C、30分の条件で加硫して、物性評

価を行った。その結果を表3および図1に示す。

BR:JSR社製、高シスポリブタジエンゴム

シリカ:日本シリカ社製、商品名「ニブシルAQ」

カップリング剤:デグッサ社製、商品名「Si69」

カーボンブラック:三菱化学社製、商品名「ダイヤブラックH」

伸展油:富士興産社製、商品名「フッコール・アロマックス#3」

6C:大内新興化学工業社製、商品名「ノクラック6C」

ステアリン酸:花王社製、商品名「ルナックS40」

CZ:大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラーCZ」

D:大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラーD」

[0071] [表2]

配合	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1
SBR-1			70	70
SBR-2	70	70		
BR	30	30	30	30
シリカ	70	70	70	70
カップリング剤	5.6	5.6	5.6	5.6
伸展油	37.5	37.5	37.5	37.5
カーボンブラック	5.6	5.6	5.6	5.6
ステアリン酸	2	5	2	5
6C	1	1	1	1
酸化亜鉛	3	3	3	3
CZ	1.8	1.8	1.8	1.8
D	1.2	1.2	1.2	1.2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5

[0072] [表3]

特性	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1
キュラストメーター (160°C×40min) VType				
$t_c(10)$ (min)	5.9	6.5	5.4	8.4
$t_c(90)$ (min)	12.5	12.2	13.2	13.3
DIN 摩耗試験 (5N)				
DIN 摩耗損失 (cm ³)	0.0822	0.0911	0.0699	0.0722
指数 (No.)	100	100	130	126
ARES 温度分散性				
0°C $\tan \delta$	0.157	0.135	0.183	0.208
50°C $\tan \delta$	0.145	0.155	0.113	0.097

[0073] 表3および図1の結果より、シリカの表面と相互作用を生じ得る官能基を有さないSBR-2を用い、(C)成分であるステアリン酸の添加量を2phr(シリカ100質量部に対して2.9質量部)(比較例1)から5phr(シリカ100質量部に対して7.1質量部)(比較例2)に増やした場合、ウェットスキッド抵抗性(0°Cにおける $\tan \delta$)、転がり抵抗性(70°Cにおける $\tan \delta$)がともに悪化してしまったのに対して、シリカの表面と相互作用を生じ得る官能基であるアルコキシシリル基を有するSBR-1を用い、(C)成分であるステアリン酸を2phr(シリカ100質量部に対して2.9質量部)(比較例3)から5phr(シリカ100質量部に対して7.1質量部)(実施例1)に増やした場合には、ウェットスキッド抵抗性(0°Cにおける $\tan \delta$)、転がり抵抗性(70°Cにおける $\tan \delta$)がともに向上した。また、実施例1のゴム組成物は良好なスコーチ性も示した。

[0074] このことより、(A)ゴム成分としてシリカの表面と相互作用を生じ得る官能基であるアミノ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、水酸基およびカルボキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するジエン系ゴムを、(B)充填剤としてシリカを用いた系において、特定の官能基を有する脂肪族成分を特定量加える場合に、特異的にゴムの特性が向上したことが分かる。

産業上の利用可能性

[0075] 本発明のゴム組成物は、スコーチ性、転がり抵抗性およびウェットスキッド性に優れ、低燃費用タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用材料として有用なゴム組成

物であり、これをトレッドに用いたタイヤは高いグリップ性と低転がり抵抗性を示し自動車等の分野に非常に有用である。

請求の範囲

- [1] (A)アミノ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、水酸基およびカルボキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を、100g当たり0.01~5.0mmol有するジエン系ゴムを30~100質量%含有するゴム成分；
- (B)該ゴム成分100質量部あたり5~130質量部のシリカ；および
- (C)カルボキシル基、水酸基、アミノ基およびエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する脂肪族成分であって、該シリカ100質量部あたり3~15質量部の脂肪族成分を含有するゴム組成物。
- [2] 該ジエン系ゴムが、5~45質量%のスチレン単位と1,2-結合含量が10~80%であるブタジエン単位とを含み、ガラス転移温度が $-70\sim-10^{\circ}\text{C}$ である共重合体である請求項1に記載のゴム組成物。
- [3] 該共重合体が、アルコキシシリル基および/またはアミノ基を有する請求項2に記載のゴム組成物。
- [4] 該共重合体のアルコキシシリル基含有量が、該共重合体100g当たり0.01~5.0mmolである請求項3に記載のゴム組成物。
- [5] 該共重合体のアミノ基含有量が、該共重合体100g当たり0.01~5.0mmolである請求項3又は4に記載のゴム組成物。
- [6] カーボンブラックを(A)ゴム成分100質量部あたり2~100質量部含有する請求項1~5の何れかに記載のゴム組成物。
- [7] 請求項1~6の何れかに記載のゴム組成物をトレッドに用いたタイヤ。

補正書の請求の範囲

[2003年11月25日 (25. 11. 05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
2-7は補正された；新しい請求の範囲8が加えられた；
他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

- [1] (A) アミノ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、水酸基およびカルボキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を、100g当たり0.01～5.0mmol有するジエン系ゴムを30～100質量%含有するゴム成分；
- (B) 該ゴム成分100質量部あたり5～130質量部のシリカ；および
- (C) カルボキシル基、水酸基、アミノ基およびエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する脂肪族成分であって、該シリカ100質量部あたり3～15質量部の脂肪族成分を含有するゴム組成物。
- [2] (補正後) 該ジエン系ゴムが、1級アミノ基を有するものである請求項1に記載のゴム組成物。
- [3] (補正後) 該ジエン系ゴムが、アルコキシシリル基を有するものである請求項1に記載のゴム組成物。
- [4] (補正後) 該ジエン系ゴムが、1級アミノ基及びアルコキシシリル基を有するものである請求項1に記載のゴム組成物。
- [5] (補正後) 該(C)脂肪族成分が、脂肪酸である請求項1～4の何れかに記載のゴム組成物。
- [6] (補正後) 該脂肪酸が、ステアリン酸である請求項5に記載のゴム組成物。
- [7] (補正後) カーボンブラックを(A)ゴム成分100質量部あたり2～100質量部含有する請求項1～6の何れかに記載のゴム組成物。
- [8] (追加) 請求項1～7の何れかに記載のゴム組成物をトレッドに用いたタイヤ。

条約19条に基づく説明書

明細書第19頁第22行～第23行及び実施例1に、変性剤として具体的に記載されているN, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシランは、ジエン系ゴムに1級アミノ基あるいは1級アミノ基及びアルコキシシリル基を同時に導入できる化合物であることから、請求の範囲第2項において、「該ジエン系ゴムが、1級アミノ基を有するものである」ことを規定し、請求の範囲第4項において、「該ジエン系ゴムが、1級アミノ基及びアルコキシシリル基を有するものである」ことを規定する補正を行った。

また、請求の範囲第3項において、「該ジエン系ゴムが、アルコキシシリル基を有するものである」とした補正は、請求の範囲第1項において規定されている官能基の一つを特定したものである。請求の範囲第5項において、「該(C)脂肪族成分が、脂肪酸である」とし、請求の範囲第6項において、「該脂肪酸が、ステアリン酸である」とした補正は、それぞれ明細書第12頁第25行及び同頁第27行における記載を根拠にしたものである。

なお、請求の範囲第7項及び第8項は、原請求の範囲第6項及び第7項をそれぞれ繰り下げたものである。

上記の補正により、文献1～2との相違を明確にした。

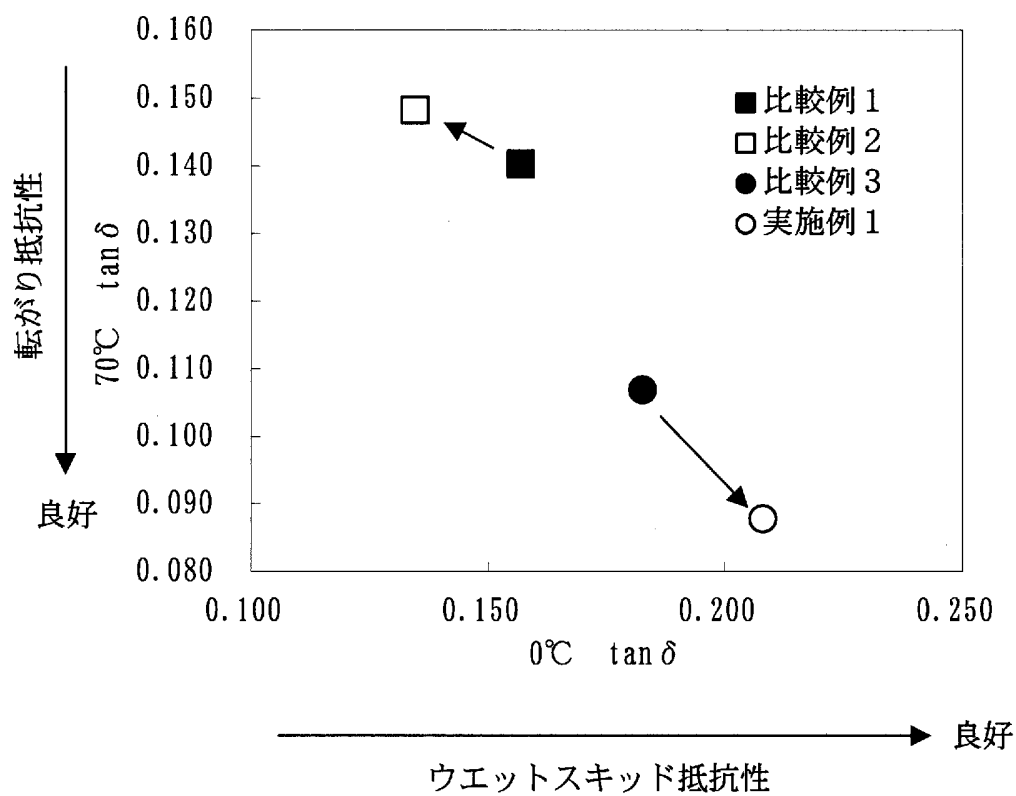
文献1には、その請求項4に、ジエン系ゴムがアミノ基を含有することが記載され、また、請求項6に、アルコキシシリル基かつアミノ基を含有することが記載されているが、このアミノ基は3級アミノ基であって、1級アミノ基ではない。

文献2には、ゴム状重合体に1級アミン化合物、無機充填剤及びシランカップリング剤を含有するゴム組成物が記載されており、開始剤の工夫や末端変性剤の例示からみて、3級アミノ基の導入は可能であるが、1級アミノ基の導入については何らの記載も示唆もない。

本発明のゴム組成物は、(A)特定の官能基を有するジエン系ゴムを含有するゴム成分、(B)シリカ、および(C)特定の官能基を有する脂肪族成分を含有し、しかも(C)脂肪族成分を通常と考えられる場合に比して多く含む(シリカ100質量部あたり3～15質量部を含む)ものであるから、シリカのゴム成分中での分散性がさらに改良され、スコーチ性、転がり抵抗性およびウェットスキッド性を改

良することができるという優れた効果を奏する。特に、この効果は、上記したような、請求の範囲第2項～第6項に規定する要件を満足する場合に、より顕著に奏される。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08L9/00, C08K3/36, 5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C08L9/00-9/10, C08K3/00-13/08		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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 2001-106830 A (JSR Corp.), 17 April, 2001 (17.04.01), Claims; Par. No. [0041] & EP 1072442 A1 & US 6518350 B1	1-7
X	JP 2004-51869 A (JSR Corp.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims; Par. Nos. [0014], [0017], [0020], [0050] (Family: none)	1-7
A	JP 11-71479 A (Inoac Corp.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims; Par. Nos. [0006], [0014] (Family: none)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 September, 2005 (05.09.05)		Date of mailing of the international search report 27 September, 2005 (27.09.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014232

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-275311 A (Bridgestone Corp.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims; Par. No. [0044] (Family: none)	1-7
A	JP 2000-344944 A (Nippon Mitsubishi Oil Corp.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims; Par. No. [0013] & EP 1013710 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08L9/00, C08K3/36, 5/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08L9/00-9/10, C08K3/00-13/08		
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 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005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 請求の範囲の番号
X	JP 2001-106830 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.04.17, 特許 請求の範囲、0041段落 & EP 1072442 A1 & US 6518350 B1	1-7
X	JP 2004-51869 A (JSR株式会社) 2004.02.19, 特許請求の範囲、 0014、0017、0020、0050段落 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-71479 A (株式会社イノアックコーポレーション) 1999.03.16, 特許請求の範囲、0006、0014段落 (ファミリーなし)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「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 05.09.2005	国際調査報告の発送日 27.9.2005	
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) 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3347

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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-275311 A (株式会社ブリヂストン) 2002.09.25, 特許請求の範囲、0044段落 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-344944 A (日石三菱株式会社) 2000.12.12, 特許請求の範囲、0013段落 & EP 1013710 A1	1-7