

(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
2014年8月28日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/129663 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) *C08L 83/08* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 83/14* (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054587
- (22) 国際出願日: 2014年2月25日(25.02.2014)
- (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 2013-035018 2013年2月25日(25.02.2013) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目3番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 正樹 (SATO Masaki); 〒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). 三原 諭 (MIHARA Satoshi); 〒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). 後藤 幹裕 (GOTO Yoshihiro); 〒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: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。 (規則 48.2(h))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD, AND PNEUMATIC TIRE USING SAME

(54) 発明の名称: タイヤトレッド用ゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤ

(57) Abstract: Provided is a rubber composition for tire tread, comprising: diene rubber; silica having N_2SA of 194-225m²/g and CTAB of 180-210m²/g and contained in the quantity of 60-200 parts by mass with respect to 100 parts by mass of rubber (100); and polysiloxane represented by the average composition of formula (1), and contained in the quantity of 1-20 mass% with respect to the quantity of silica. (A)_a (B)_b (C)_c (D)_d (R¹)_e SiO_{(4-2a-b-c-d-e)/2} (1) [In the formula, A represents a bivalent organic group containing a sulfide group, B represents a C5-10 monovalent hydrocarbon group, C represents a hydrolyzable group, D represents an organic group including a mercapto group, R¹ represents a C1-4 monovalent hydrocarbon group, where 0 ≤ a < 1, 0 ≤ b < 1, 0 < c < 3, 0 < d < 1, 0 ≤ e < 2, 0 < 2a + b + c + d + e < 4, and a ≠ b ≠ 0]. Also provided is a pneumatic tire using said composition in the tire tread.

(57) 要約: ・ジエン系ゴム、・ N_2SA が194～225m²/g、CTABが180～210m²/gのシリカ; 前記ゴム100質量部に対して60～200質量部、・式(1)の平均組成式で表されるポリシロキサン; 前記シリカの量に対して1～20質量%、(A)_a (B)_b (C)_c (D)_d (R¹)_e SiO_{(4-2a-b-c-d-e)/2} (1) [式中、Aはスルフィド基含有2価有機基、Bは炭素数5～10の1価炭化水素基、Cは加水分解性基、Dはメルカプト基含有有機基、R¹は炭素数1～4の1価炭化水素基を表し、0 ≤ a < 1、0 ≤ b < 1、0 < c < 3、0 < d < 1、0 ≤ e < 2、0 < 2a + b + c + d + e < 4、a ≠ b ≠ 0である。] を含有する、タイヤトレッド用ゴム組成物、並びにこれをタイヤトレッドに用いた空気入りタイヤ。

WO 2014/129663 A1

明 細 書

発明の名称：

タイヤトレッド用ゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明はタイヤトレッド用ゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来、車両走行時の低燃費性の面から、タイヤの転がり抵抗を低減することが求められている。また、安全性の面からウェット性能の向上が求められている。これに対し、タイヤのトレッド部を構成するゴム成分に、シリカを配合して、低転がり抵抗性とウェット性能を両立する方法が知られている。

しかし、シリカはゴム成分との親和性が低く、また、シリカ同士の凝集性が高いため、ゴム成分に単にシリカを配合してもシリカが分散せず、転がり抵抗を低減する効果やウェット性能を向上する効果が十分に得られないという問題があった。

[0003] このようななか、本願出願人は特定のシリカを含有するゴム組成物を提案した（特許文献1）。

[0004] また、タイヤトレッド用ゴム組成物には、併せて、貯蔵段階や加硫工程前段階の架橋（ゴム焼け）が少ないことが求められる。すなわち、優れた加工性（例えば、ゴム組成物の粘度が適正であること、耐スコーチ性、押出性に優れること。以下同様。）が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-121936号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、環境問題および資源問題から、車両のさらなる低燃費性が求められ

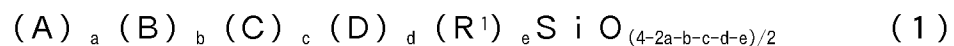
、それに伴い、タイヤの低転がり抵抗性のさらなる向上が求められている。
また、求められる安全レベルの向上に伴い、ウェット性能についてもさらなる向上が求められている。このような理由から、シリカと反応可能なメルカプトシランを含有するゴム組成物について、低転がり抵抗性やウェット性能のようなタイヤ性能について改善の余地があると本願発明者は考えた。

[0007] 本願発明者が特許文献1に記載のゴム組成物に使用されるシリカと従来の硫黄含有シランカップリング剤とを含有するゴム組成物について検討したところ、低転がり抵抗性、ウェット性能及び加工性は昨今求められているレベルを満たしていないことが明らかとなった。

そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、タイヤにしたときにウェット性能および低転がり抵抗性に優れ、かつ、加工性に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物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

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、
ジエン系ゴム、シリカ及び硫黄含有シランカップリング剤を含有し、
前記シリカの窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $194 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、
前記シリカのCTAB比表面積 (CTAB) が $180 \sim 215 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、
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60～200質量部であり、
前記硫黄含有シランカップリング剤が下記式(1)で表されるポリシロキサンであり、前記硫黄含有シランカップリング剤の含有量が、前記シリカの含有量に対して1～20質量%である、タイヤトレッド用ゴム組成物が、ウェット性能および低転がり抵抗性に優れ、かつ、加工性に優れた、タイヤトレッド用ゴム組成物となることを見出し、本発明を完成させた。



[式(1)は平均組成式であり、式(1)中、Aはスルフィド基を含有する2価の有機基を表し、Bは炭素数5～10の1価の炭化水素基を表し、Cは加水分解性基を表し、Dはメルカプト基を含有する有機基を表し、 R^1 は炭素

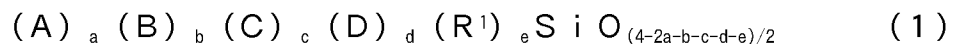
数 1 ～ 4 の 1 価の炭化水素基を表し、 $a \sim e$ は、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < 2a + b + c + d + e < 4$ の関係式を満たす。ただし a 、 b のいずれか一方は 0 ではない。]

[0009] すなわち、本発明は下記のタイヤ用ゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤを提供する。

1. ジエン系ゴム、シリカ及び硫黄含有シランカップリング剤を含有し、

前記シリカの窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $194 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記シリカの $CTAB$ 比表面積 ($CTAB$) が $180 \sim 215 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、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 $60 \sim 200$ 質量部であり、

前記硫黄含有シランカップリング剤が下記式 (1) で表されるポリシロキサンであり、前記硫黄含有シランカップリング剤の含有量が、前記シリカの含有量に対して $1 \sim 20$ 質量%である、タイヤトレッド用ゴム組成物。



[式 (1) は平均組成式であり、式 (1) 中、 A はスルフィド基を含有する 2 価の有機基を表し、 B は炭素数 $5 \sim 10$ の 1 価の炭化水素基を表し、 C は加水分解性基を表し、 D はメルカプト基を含有する有機基を表し、 R^1 は炭素数 $1 \sim 4$ の 1 価の炭化水素基を表し、 $a \sim e$ は、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < 2a + b + c + d + e < 4$ の関係式を満たす。ただし a 、 b のいずれか一方は 0 ではない。]

2. 前記シリカの DBP 吸収量が $190 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上であり、前記窒素吸着比表面積と前記 $CTAB$ 比表面積の比 (窒素吸着比表面積/ $CTAB$ 比表面積) が $0.9 \sim 1.4$ である、上記 1 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

3. さらにテルペン系樹脂を含有し、前記テルペン系樹脂の量が前記ジエン系ゴム 100 質量部に対して $1 \sim 30$ 質量部であり、前記テルペン系樹脂は軟化点が $60 \sim 150^\circ\text{C}$ の芳香族変性テルペン樹脂である、上記 1 又は

2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

4. 前記式(1)中、bが0より大きい、上記1～3のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

5. 上記1～4のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物をタイヤトレッドに用いた空気入りタイヤ。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、タイヤにしたときにウェット性能及び低転がり抵抗性に優れ、かつ、加工性に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物、並びに、これをタイヤトレッドに用いた空気入りタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の空気入り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である。

発明を実施するための形態

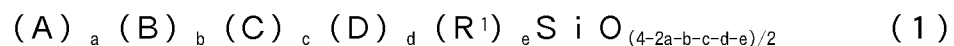
[0012] 本発明について以下詳細に説明する。

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、

ジエン系ゴム、シリカ及び硫黄含有シランカップリング剤を含有し、

前記シリカの窒素吸着比表面積(N_2SA)が $194 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記シリカのCTAB比表面積(CTAB)が $180 \sim 215 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、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60～200質量部であり、

前記硫黄含有シランカップリング剤が下記式(1)で表されるポリシロキサンであり、前記硫黄含有シランカップリング剤の含有量が、前記シリカの含有量に対して1～20質量%である、タイヤトレッド用ゴム組成物である。



[式(1)は平均組成式であり、式(1)中、Aはスルフィド基を含有する2価の有機基を表し、Bは炭素数5～10の1価の炭化水素基を表し、Cは加水分解性基を表し、Dはメルカプト基を含有する有機基を表し、 R^1 は炭素

数 1 ～ 4 の 1 価の炭化水素基を表し、 $a \sim e$ は、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < 2a + b + c + d + e < 4$ の関係式を満たす。ただし a 、 b のいずれか一方は 0 ではない。]

以下本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を「本発明の組成物」ということがある。また、式 (1) で表されるポリシロキサンを「式 (1) の平均組成式で表されるポリシロキサン」ということがある。

[0013] 本発明の組成物は、ジエン系ゴム及び特定のシリカを含むゴム組成物に対して、硫黄含有シランカップリング剤として式 (1) の平均組成式で表されるポリシロキサンを使用することによって、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性に優れる。

本発明において、式 (1) の平均組成式で表されるポリシロキサンは、シリカをゴム組成物中に多量に配合させることができ、かつ、多量のシリカをゴム組成物中に十分に分散させることができる。

本発明のタイヤ用ゴム組成物が上記のような効果を達成することについて本願発明者は以下のように考える。

本発明のタイヤ用ゴム組成物に含まれる硫黄含有シランカップリング剤 [式 (1) の平均組成式で表されるポリシロキサン] は、その骨格がシロキサン構造である。また、当該硫黄含有シランカップリング剤が B で表される炭素数 5 ～ 10 の 1 価の炭化水素基を有する場合、当該 B がメルカプト基に対する有効な保護基として機能できると考えられる。よって、骨格のシロキサン構造によって、B を有する場合にはさらに当該 B の存在によって、硫黄含有シランカップリング剤が有するメルカプト基の周辺は従来のメルカプトシランよりさらに嵩高いと考えられる。

このような嵩高い（バルキーな）構造によって、硫黄含有シランカップリング剤が有するメルカプト基は保護され、本発明のタイヤ用ゴム組成物のムーニースコーチ時間が長く加工安定性が確保される。

しかし、本発明において、硫黄含有シランカップリング剤が有するこのような嵩高い構造は、加硫時における加硫速度の促進を阻害しないということ

ができる。加硫時の加熱等によって、硫黄含有シランカップリング剤が有するメルカプト基は、ジエン系ゴムと相互作用及び／又は反応することができるようになると考えられる。よって、本発明の組成物は、加工安定性と加硫時の加硫速度が速いことを両立させることができる。

また、当該硫黄含有シランカップリング剤は、Cで表される加水分解性基、シロキサン構造を有するので、従来のメルカプトシランよりシリカとの親和性、反応性が優れると考えられる。さらに当該硫黄含有シランカップリング剤の分子量が適切な範囲である場合、シリカとの親和性、反応性がより優れることが予想される。これらのことによって、本発明のタイヤ用ゴム組成物は優れたウェット性能、耐摩耗性を達成すると考えられる。

また、本発明においては特定のシリカを使用していることから、当該硫黄含有シランカップリング剤との親和性、反応性は非常に高いと考えられる。

このような理由から、本発明の組成物は、ウェット性能、耐摩耗性、加工性に優れ、これらのバランスに優れると考えられる。

なお上記メカニズムは本願発明者の推定であり、上記以外のメカニズムであっても本願発明の範囲内である。

[0014] 本発明の組成物に含有されるジエン系ゴムは特に制限されない。例えば、スチレンブタジエン共重合ゴム（SBR）、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、クロロプレンゴム（CR）、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム（NBR）、エチレンープロピレンージエン共重合ゴム（EPDM）、スチレンーイソプレン共重合ゴム、イソプレンーブタジエン共重合ゴム、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム等が挙げられる。

ジエン系ゴムはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

なかでもジエン系ゴムは、ウェット性能および低転がり抵抗性により優れたタイヤを作製することができ、耐摩耗性が良好となる理由から、SBR及び／又はBRであるのが好ましい。

[0015] SBRは特に制限されない。SBRは、末端がヒドロキシ基、ポリオルガノシロキサン基、カルボニル基、アミノ基等で変性されていてもよい。

SBRの重量平均分子量は、グリップ性能と加工性を両立可能であるという観点から、50万～200万であるのが好ましく、70万～150万であるのがより好ましい。本発明において、SBRの重量平均分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算によって求められる。

SBRは、ウェット性能および低転がり抵抗性に更に優れたタイヤを作製することができる理由から、芳香族ビニル（以下、「スチレン量」という。）を30～50質量%含み、共役ジエンのビニル結合量を20～70質量%含むことが好ましい。

SBRの含有量（割合）は、ウェット性能および低転がり抵抗性により優れたタイヤを作製することができる理由から、ジエン系ゴムの50質量%以上であるのが好ましく、60質量%以上であるのがより好ましい。

BRは特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

[0016] 本発明の組成物に含有されるシリカは、その窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $194 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、そのCTAB比表面積（CTAB）が $180 \sim 215 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

シリカの N_2SA は、ウェット性能により優れ、耐摩耗性に優れるという観点から、 $194 \sim 235 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、 $197 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのがより好ましい。

シリカの N_2SA が $194 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合、ウェット性能が悪く、ゴム組成物に対する補強性が不十分となり耐摩耗性及び操縦安定性が不足する。またシリカの N_2SA が $240 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、ジエン系ゴムに対する分散性が低下し転がり抵抗が大きくなる。

本発明において、シリカの N_2SA はJIS K6217-2に準拠して求められたものである。

[0017] シリカのCTAB吸着比表面積（CTAB）は、ウェット性能により優れ

、耐摩耗性に優れるという観点から、 $185 \sim 215 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、 $185 \sim 210 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのがより好ましい。

シリカのCTABが $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合、ウェット性能が悪く、ゴム組成物に対する補強性が不十分となり耐摩耗性及び操縦安定性が不足する。またシリカのCTABが $215 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、ジエン系ゴムに対する分散性が低下し転がり抵抗が大きくなる。

本発明において、シリカのCTABは、JIS K6217-3:2001に記載されたCTAB吸着法に従って測定されたものである。

[0018] シリカのDBP（ジブチルフタレート）吸収量は、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性により優れ、強度に優れるという観点から、 $190 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上であるのが好ましく、 $200 \sim 250 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であるのがより好ましい。

シリカのDBP吸収量が $190 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 未満であると、加工性能とゴム強度が悪化することになる。

本発明において、シリカのDBP吸収量は、JIS K6217-4吸油量A法に準拠して求めるものとする。

[0019] シリカの N_2SA とシリカのCTABの比（ $\text{N}_2\text{SA}/\text{CTAB}$ ）は、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性により優れ、補強性と分散性のバランスに優れるという観点から、 $0.9 \sim 1.4$ であるのが好ましく、 $0.9 \sim 1.2$ であるのがより好ましい。

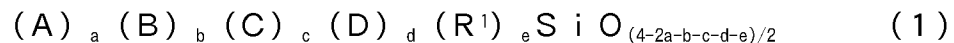
[0020] 本発明の組成物に含有されるシリカとしては、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ、コロイダルシリカ、表面処理されたシリカ等が挙げられる。シリカはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0021] 本発明において、シリカの含有量は、ジエン系ゴム100質量部に対して60～200質量部であり、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性により優れ、耐摩耗性および強度が向上する理由から、60～150質量部が好ましく、65～145質量部であるのがより好ましく、70～140質量部で

あるのが更に好ましい。

シリカの含有量がジエン系ゴム 100 質量部に対して 60 質量部未満である場合、ウェット性能が悪い。

[0022] 本発明の組成物に含有される硫黄含有シランカップリング剤について以下に説明する。本発明の組成物に含有される硫黄含有シランカップリング剤は、下記式 (1) で表されるポリシロキサンである。



[式 (1) は平均組成式であり、式 (1) 中、A はスルフィド基を含有する 2 価の有機基を表し、B は炭素数 5 ～ 10 の 1 価の炭化水素基を表し、C は加水分解性基を表し、D はメルカプト基を含有する有機基を表し、R¹ は炭素数 1 ～ 4 の 1 価の炭化水素基を表し、a ～ e は、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < 2a + b + c + d + e < 4$ の関係式を満たす。ただし a、b のいずれか一方は 0 ではない。]

本発明において、硫黄含有シランカップリング剤は C を有することによって、シリカとの親和性及び／又は反応性に優れる。

硫黄含有シランカップリング剤は D を有することによって、ジエン系ゴムと相互作用及び／又は反応することができ、ウェット性能、耐摩耗性に優れる。

硫黄含有シランカップリング剤が A を有する場合、ウェット性能、加工性（特にムーニースコーチ時間の維持・長期化）により優れ、耐摩耗性に優れる。

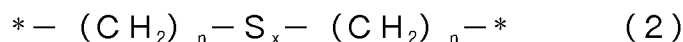
硫黄含有シランカップリング剤が B を有する場合、メルカプト基を保護しムーニースコーチ時間が長くなると同時に、ゴムとの親和性に優れることで加工性により優れる。

[0023] 本発明の組成物に含有される硫黄含有シランカップリング剤は、その骨格として、シロキサン骨格を有する。

[0024] 上記式 (1) 中、A はスルフィド基を含有する 2 価の有機基（以下、スルフィド基含有有機基ともいう）を表す。有機基は例えば、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炭化水素基とすることができる。

なかでも、下記式(2)で表される基であることが好ましい。



上記式(2)中、nは1～10の整数を表し、なかでも、2～4の整数であることが好ましい。

上記式(2)中、xは1～6の整数を表し、なかでも、2～4の整数であることが好ましい。

上記式(2)中、*は、結合位置を示す。

上記式(2)で表される基の具体例としては、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。

[0025] 上記式(1)中、Bは炭素数5～10の1価の炭化水素基を表し、その具体例としては、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。なかでも、Bはメルカプト基を保護しムーニースコーチ時間が長く加工性により優れ、ウェット特性、低転がり抵抗性により優れることから、炭素数8～10の1価の炭化水素基であるのが好ましい。

[0026] 上記式(1)中、Cは加水分解性基を表し、その具体例としては、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。なかでも、下記式(3)で表される基であることが好ましい。

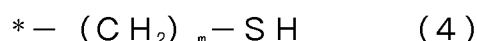


上記式(3)中、 R^2 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアラルキル基(アリールアルキル基)または炭素数2～10のアルケニル基を表し、なかでも、炭素数1～5のアルキル基であることが好ましい。上記炭素数1～20のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オク

チル基、デシル基、オクタデシル基などが挙げられる。上記炭素数 6 ～ 10 のアリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、トリル基などが挙げられる。上記炭素数 6 ～ 10 のアラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。上記炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ペンテニル基などが挙げられる。

上記式 (3) 中、* は、結合位置を示す。

[0027] 上記式 (1) 中、D はメルカプト基を含有する有機基を表す。なかでも、下記式 (4) で表される基であることが好ましい。



上記式 (4) 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。

上記式 (4) 中、* は、結合位置を示す。

上記式 (4) で表される基の具体例としては、* - CH₂SH、* - C₂H₄SH、* - C₃H₆SH、* - C₄H₈SH、* - C₅H₁₀SH、* - C₆H₁₂SH、* - C₇H₁₄SH、* - C₈H₁₆SH、* - C₉H₁₈SH、* - C₁₀H₂₀SH が挙げられる。

[0028] 上記式 (1) 中、R¹ は炭素数 1 ～ 4 の 1 価の炭化水素基を表す。

[0029] 上記式 (1) 中、a ～ e は、0 ≤ a < 1、0 ≤ b < 1、0 < c < 3、0 < d < 1、0 ≤ e < 2、0 < 2a + b + c + d + e < 4 の関係式を満たす。ただし a、b のいずれか一方は 0 ではない。

[0030] 式 (1) の平均組成式で表されるポリシロキサンは、加工性がより優れる理由から、a が 0 よりも大きい (0 < a) ことが好ましい。すなわち、スルフィド基含有有機基を有する場合が好ましい態様の 1 つとして挙げられる。なかでも、加工性がさらに優れ、ウェット性能、低転がり抵抗性にもより優れるという理由から、0 < a ≤ 0.50 であることが好ましい。

また、式 (1) の平均組成式で表されるポリシロキサンは、ウェット性能、低転がり抵抗性がより優れる理由から、a が 0 であることが好ましい。すなわち、スルフィド基含有有機基を有さない場合が好ましい態様の 1 つとし

て挙げられる。

[0031] 上記式(1)中、 b は、ウェット特性、低転がり抵抗性および加工性がより優れるという理由から、 b は0より大きいことが好ましく、 $0.10 \leq b \leq 0.89$ であることがより好ましい。

上記式(1)中、 c は、ウェット特性、低転がり抵抗性および加工性がより優れ、シリカの分散性がより優れるという理由から、 $1.2 \leq c \leq 2.0$ であることが好ましい。

上記式(1)中、 d は、ウェット特性、低転がり抵抗性および加工性がより優れるという理由から、 $0.1 \leq d \leq 0.8$ であることが好ましい。

[0032] 上記式(1)の平均組成式で表されるポリシロキサンは、シリカの分散性が良好であり、また、加工性がより優れる理由から、上記式(1)中、 A が上記式(2)で表される基であり、 C が上記式(3)で表される基であり、 D が上記式(4)で表される基であるポリシロキサンであるのが好ましく、さらに B が炭素数8～10の1価の炭化水素基であるのがより好ましい。

[0033] 式(1)の平均組成式で表されるポリシロキサンの重量平均分子量は、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性により優れるという観点から、500～2300であるのが好ましく、600～1500であるのがより好ましい。ポリシロキサンの分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算で求められた重量平均分子量である。

[0034] 式(1)の平均組成式で表されるポリシロキサンの酢酸／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るメルカプト当量は、加硫反応性に優れるという観点から、550～1900 g/molであるのが好ましく、600～1800 g/molであるのがより好ましい。

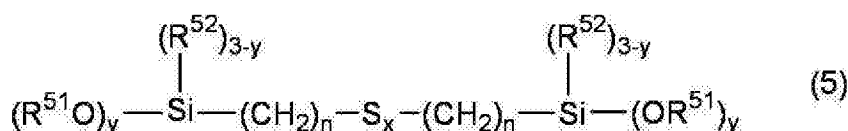
[0035] ポリシロキサンを製造する方法は特に限定されない。例えば、メルカプト基を有するシランカップリング剤を少なくとも原料として含む有機ケイ素化合物を加水分解縮合させることによって製造することができる。

[0036] 具体的には例えば、下記式（６）で表される有機ケイ素化合物（例えば $p = 5 \sim 10$ ）と、下記式（７）で表される有機ケイ素化合物とを加水分解縮合する方法が挙げられる。さらに、下記式（５）で表される有機ケイ素化合物を使用してもよい。さらに、式（６）で表される有機ケイ素化合物（例えば $p = 1 \sim 4$ ）を使用してもよい。

なかでも、耐スコーチ性がより優れる理由から、少なくとも式（６）で表される有機ケイ素化合物（例えば $p = 5 \sim 10$ ）、式（７）、式（５）で表される有機ケイ素化合物を使用するのが好ましい。

また、ウェット性能がより優れる理由から、少なくとも式（６）で表される有機ケイ素化合物（例えば $p = 5 \sim 10$ ）と、式（７）で表される有機ケイ素化合物を使用するのが好ましい。

[0037] [化1]



[0038] 上記式（５）中、 R^{51} は炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基または炭素数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。上記炭素数１～２０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、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基などが挙げられる。上記炭素数６～１０のアリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。炭素数２～１０のアルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ペンテニル基などが挙げられる。

上記式（５）中、 R^{52} は炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～１０のアリール基を表す。上記炭素数１～１０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、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられる。上記炭素数６～１０のアリール基の具体例は上記 R^{51} と同じである。

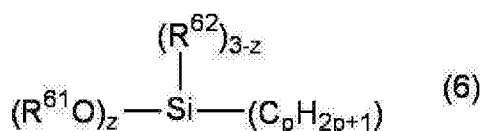
上記式（５）中、 n の定義および好適な態様は、上記式（２）中の n と同じである。

上記式（５）中、 x の定義および好適な態様は、上記式（２）中の x と同じである。

上記式（５）中、 y は１～３の整数を表す。

[0039] 上記式（５）で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、例えば、ビス（トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィドなどが挙げられる。

[0040] [化2]



[0041] 上記式（６）中、 R^{61} の定義、具体例および好適な態様は、上記 R^{51} と同じである。

上記式（６）中、 R^{62} の定義、具体例および好適な態様は、上記 R^{52} と同じである。

上記式（６）中、 z の定義は、上記 y と同じである。

上記式（６）中、 p は１～１０の整数を表す。 p はウェット性能、低転がり抵抗性、加工性により優れ、ジエン系ゴムとの親和性に優れるという観点から、５～１０の整数であるのが好ましい。

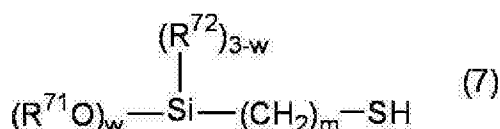
[0042] 式（６）で表される有機ケイ素化合物として、 p が１～４の整数である有機ケイ素化合物及び／又は p が５～１０の整数である有機ケイ素化合物を使用することができる。

[0043] 上記式（６）で表される有機ケイ素化合物（ p が５～１０の整数）の具体例としては、例えば、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルメチルジメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ペンチルメチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、ヘキ

シルトリエトキシシラン、ヘキシルメチルジエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルメチルジメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルメチルジエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルメチルジメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、デシルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

[0044] 上記式(6)で表される有機ケイ素化合物(pが1~4の整数)の具体例としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、プロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

[0045] [化3]



[0046] 上記式(7)中、 R^{71} の定義、具体例および好適な態様は、上記 R^{51} と同じである。

上記式(7)中、 R^{72} の定義、具体例および好適な態様は、上記 R^{52} と同じである。

上記式(7)中、mの定義および好適な態様は、上記式(4)のmと同じである。

上記式(7)中、wの定義は、上記yと同じである。

[0047] 上記式(7)で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、例えば、 α -メルカプトメチルトリメトキシシラン、 α -メルカプトメチルメチルジメトキシシラン、 α -メルカプトメチルトリエトキシシラン、 α -メルカプトメチルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

[0048] ポリシロキサンを製造する際に使用される有機ケイ素化合物として、例え

ば、メルカプト基を有するシランカップリング剤〔例えば、式（７）で表される有機ケイ素化合物〕及びスルフィド基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤以外のシランカップリング剤〔例えば、式（６）で表される有機ケイ素化合物〕を併用する際、メルカプト基を有するシランカップリング剤とスルフィド基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤以外のシランカップリング剤との混合比（モル比）（メルカプト基を有するシランカップリング剤／スルフィド基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤以外のシランカップリング剤）は、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性により優れるという観点から、 $1.1/8.9 \sim 6.7/3.3$ であるのが好ましく、 $1.4/8.6 \sim 5.0/5.0$ であるのがより好ましい。

[0049] ポリシロキサンを製造する際に使用される有機ケイ素化合物として、例えば、メルカプト基を有するシランカップリング剤〔例えば、式（７）で表される有機ケイ素化合物〕及びスルフィド基を有するシランカップリング剤〔例えば、式（５）で表される有機ケイ素化合物〕を併用する際、メルカプト基を有するシランカップリング剤とスルフィド基を有するシランカップリング剤との混合比（モル比）（メルカプト基を有するシランカップリング剤／スルフィド基を有するシランカップリング剤）は、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性により優れるという観点から、 $2.0/8.0 \sim 8.9/1.1$ であるのが好ましく、 $2.5/7.5 \sim 8.0/2.0$ であるのがより好ましい。

[0050] ポリシロキサンを製造する際に使用される有機ケイ素化合物として、例えば、メルカプト基を有するシランカップリング剤〔例えば、式（７）で表される有機ケイ素化合物〕、スルフィド基を有するシランカップリング剤〔例えば、式（５）で表される有機ケイ素化合物〕、及びスルフィド基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤以外のシランカップリング剤〔例えば、式（６）で表される有機ケイ素化合物〕を併用する際、メルカプト基を有するシランカップリング剤の量は、前に挙げた３つのシランカップリング剤の合計量（モル）中の $10.0 \sim 73.0\%$ であるのが好ましい。スルフ

イド基を有するシランカップリング剤の量は、前に挙げた3つの合計量中の5.0～67.0%であるのが好ましい。スルフィド基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤以外のシランカップリング剤の量は、前に挙げた3つの合計量中の16.0～85.0%であるのが好ましい。

[0051] 上記ポリシロキサンを製造する際には必要に応じて溶媒を用いてもよい。溶媒としては特に限定されないが、具体的にはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶媒などが挙げられる。

[0052] また、式(1)で表されるポリシロキサンを製造する際には必要に応じて触媒を用いてもよい。

本発明において、式(1)で表されるポリシロキサンを製造する際に使用することができる触媒としては例えば、塩酸、酢酸などの酸性触媒；アンモニウムフルオリドなどのルイス酸触媒；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カルシウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属塩；アルカリ土類金属塩；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどのアミン化合物などが挙げられる。

上記触媒は、金属としてSn、TiまたはAlを含有する有機金属化合物でないことが好ましい。このような有機金属化合物を使用した場合、ポリシロキサン骨格に当該金属が導入されて、上記特定ポリシロキサン（骨格には、ケイ素原子以外の金属（例えば、Sn、Ti、Al）は存在しない）が得られないことがある。

触媒としてSn、TiまたはAlを含有する有機金属化合物を使用しない場合、ポリシロキサンには触媒由来の金属が分子内に導入される（例えば、

ポリシロキサン骨格に金属が導入される。)ことはなく、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を通常雰囲気又は高湿環境下においても空気中の湿気で硬化やゲル化が生じることはなく、保存安定性に優れる。

触媒の量は、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性により優れ、保存安定性に優れるという観点から、原料として使用される有機ケイ素化合物 100 質量部に対して、0.01～10 質量部であるのが好ましく、0.05～1 質量部であるのがより好ましい。

硫黄含有シランカップリング剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0053] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物において、上記硫黄含有シランカップリング剤の含有量は、上記シリカの含有量の 1～20 質量%であり、ウェット性能、低転がり抵抗性および加工性がより優れる理由から、2～20 質量%が好ましく、3～18 質量%であることがより好ましく、4～16 質量%であることが更に好ましく、5～14 質量%であることが特に好ましい。

硫黄含有シランカップリング剤の含有量が、シリカの含有量の 20 質量%を超える場合、加工性が悪い。

[0054] 本発明の組成物は、ウェット性能、低転がり抵抗性のバランスがより優れるという理由から、テルペン系樹脂をさらに含有するのが好ましい。

テルペン系樹脂は芳香族変性テルペン樹脂であるのが好ましい。テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン樹脂は特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

テルペン系樹脂（特に芳香族変性テルペン樹脂）の軟化点は、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性により優れるという観点から、60～150℃であるのが好ましく、70～130℃であるのがより好ましい。

テルペン系樹脂はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

テルペン系樹脂の量は、ウェット性能、低転がり抵抗性により優れるという観点から、ジエン系ゴム成分 100 質量部に対して 1～30 質量部である

のが好ましく、3～20質量部であるのがより好ましい。

[0055] 本発明の組成物には、必要に応じて、その効果や目的を損なわない範囲でさらに添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物に含有される、式(1)の平均組成式で表されるポリシロキサン以外のシランカップリング剤、シリカ以外の充填剤（例えば、カーボンブラック、クレイ、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン）、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤、加工助剤、アロマオイル、プロセスオイル、液状ポリマー、熱硬化性樹脂、加硫剤、加硫促進剤などのタイヤトレッド用ゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤が挙げられる。

[0056] 本発明の組成物がさらにカーボンブラックを含有する場合、カーボンブラックは特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。カーボンブラックはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0057] 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。

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。

[0058] 次に、本発明の空気入りタイヤについて以下に説明する。

本発明の空気入りタイヤは、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物をタイヤトレッドに用いた空気入りタイヤである。

以下添付の図面を用いて本発明の空気入りタイヤを説明する。なお本発明の空気入りタイヤは添付の図面に限定されない。

図1は、本発明の空気入り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である。

[0059] 図1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 およびビードフィラー 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 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。

[0060] 本発明の空気入りタイヤは、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を空気入りタイヤのタイヤトレッドに用いる以外は特に制限はなく、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、通常の或い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。

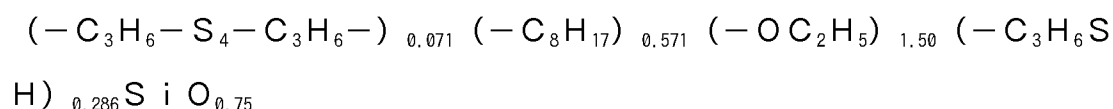
実施例

[0061] 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。なお本発明はこれらに限定されない。

[0062] <ポリシロキサン 1 の製造方法>

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 480.1 g を得た。GPC により測定した結果、得られたポリシロキサ

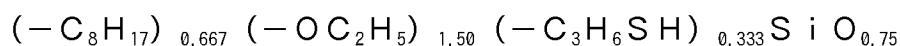
ンの平均分子量は840であり、平均重合度は4.0（設定重合度4.0）であった。また、酢酸／ヨウ化カリウム／ヨウ素酸カリウム添加ーチオ硫酸ナトリウム溶液滴定法により、得られたポリシロキサンのメルカプト当量を測定した結果、当該メルカプト当量は730 g/molであり、設定通りのメルカプト基含有量であることが確認された。以上より、得られたポリシロキサンは下記平均組成式で示される。



得られたポリシロキサンをポリシロキサン1とする。

[0063] <ポリシロキサン2の製造方法>

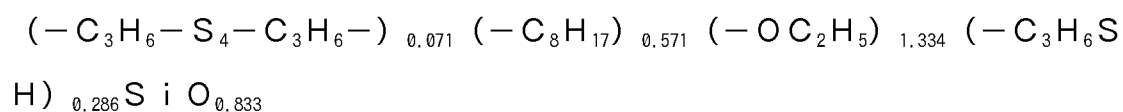
攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた2 Lセパラブルフラスコにγ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業製 KBE-803）190.8 g（0.8 mol）、オクチルトリエトキシシラン（信越化学工業製 KBE-3083）442.4 g（1.6 mol）、エタノール162.0 gを納めた後、室温にて0.5 N塩酸32.4 g（1.8 mol）とエタノール75.6 gの混合溶液を滴下した。その後、80℃にて2時間攪拌した。その後、濾過、5% KOH/EtOH溶液14.6 gを滴下し80℃で2時間攪拌した。その後、減圧濃縮、濾過することで無色透明液体のポリシロキサン412.3 gを得た。GPCにより測定した結果、得られたポリシロキサンの平均分子量は850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って測定された、上記ポリシロキサンのメルカプト当量は650 g/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。



得られたポリシロキサンをポリシロキサン2とする。

[0064] <ポリシロキサン3の製造方法>

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42.0 g（2.33 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18.9 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560.9 gを得た。GPCにより測定した結果、得られたポリシロキサンの平均分子量は1220であり、平均重合度は6.0（設定重合度6.0）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って測定された、上記ポリシロキサンのメルカプト当量は710 g/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。



得られたポリシロキサンをポリシロキサン3とする。

[0065]（比較ポリシロキサン1）

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（0.1 mol）を水および濃塩酸水溶液で加水分解し、その後、エトキシメチルポリシロキサン（100 g）を添加し、縮合することでポリシロキサンを得た。得られたポリシロキサンを比較ポリシロキサン1とする。

上記比較ポリシロキサン1は、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランのメトキシ基とエトキシメチルポリシロキサンのエトキシ基とが縮合した構造を有する。すなわち、上記比較ポリシロキサン1が有する1価の炭化水

素基はメチル基のみである。また、上記比較ポリシロキサン 1 はスルフィド基を含有する 2 価の有機基を有さない。

[0066] (比較ポリシロキサン 2)

ビス (3 - (トリエトキシシリル) プロピル) テトラスルフィド (0. 1 m o l) を水および濃塩酸水溶液で加水分解し、その後、エトキシメチルポリシロキサン (1 0 0 g) を添加し、縮合することでポリシロキサンを得た。得られたポリシロキサンを比較ポリシロキサン 2 とする。

上記比較ポリシロキサン 2 は、ビス (3 - (トリエトキシシリル) プロピル) テトラスルフィドのエトキシ基とエトキシメチルポリシロキサンのエトキシ基とが縮合した構造を有する。すなわち、上記比較ポリシロキサン 2 が有する 1 価の炭化水素基はメチル基のみである。また、上記比較ポリシロキサン 2 はメルカプト基を含有する有機基を有さない。

[0067] <タイヤトレッド用ゴム組成物の製造>

下記表に示す成分を同表に示す割合 (質量部) で配合した。

具体的には、まず、下記表に示す成分のうち硫黄および加硫促進剤を除く成分を、1. 7 リットルの密閉式バンバリーミキサーを用いて 1 0 分間混合してから放出し、室温まで冷却してマスターバッチを得た。さらに、上記バンバリーミキサーを用いて、得られたマスターバッチに硫黄および加硫促進剤を混合し、タイヤトレッド用ゴム組成物を得た。

表中、比較シランカップリング剤 1 - 2、シランカップリング剤 1 - 3 の欄のかっこ内の数値は、シリカの量に対する各成分の質量%を示す。

[0068] 上記のとおり製造したタイヤトレッド用ゴム組成物を用いて以下の評価を行った。結果を下記表に示す。

< t a n δ (0 ° C) > (ウェット性能の指標)

上記のとおり製造したタイヤトレッド用ゴム組成物 (未加硫) を金型 (1 5 c m × 1 5 c m × 0. 2 c m) 中で、1 6 0 ° C で 2 0 分間プレス加硫して加硫ゴムシートを作製した。

作製した加硫ゴムシートについて、J I S K 6 3 9 4 : 2 0 0 7 に準じ

て、粘弾性スペクトロメーター（岩本製作所社製）を用いて、伸張変形歪率 $10\% \pm 2\%$ 、振動数 20 Hz 、温度 0°C の条件で、 $\tan \delta (0^\circ\text{C})$ を測定した。

結果は標準例の $\tan \delta (0^\circ\text{C})$ を 100 とする指数で表した。指数が大きいほど $\tan \delta (0^\circ\text{C})$ が大きく、タイヤにしたときにウェット性能に優れる。

[0069] $\langle \tan \delta (60^\circ\text{C}) \rangle$ （低転がり抵抗性の指標）

上記のとおり製造したタイヤトレッド用ゴム組成物（未加硫）を金型（ $15\text{ cm} \times 15\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ ）中で、 160°C で 20 分間プレス加硫して加硫ゴムシートを作製した。

作製した加硫ゴムシートについて、JIS K 6394 : 2007 に準じて、粘弾性スペクトロメーター（岩本製作所社製）を用いて、伸張変形歪率 $10\% \pm 2\%$ 、振動数 20 Hz 、温度 60°C の条件で、 $\tan \delta (60^\circ\text{C})$ を測定した。

結果は標準例の $\tan \delta (60^\circ\text{C})$ を 100 とする指数で表した。指数が小さいほど $\tan \delta (60^\circ\text{C})$ が小さく、タイヤにしたときに低転がり抵抗性に優れる。

[0070] $\langle \text{ムーニー粘度} \rangle$

上記のとおり製造したタイヤトレッド用ゴム組成物（未加硫）について、JIS K 6300-1 : 2001 に準じて、L 形ロータを使用し、予熱時間 1 分、ロータの回転時間 4 分、試験温度 100°C の条件で、ムーニー粘度を測定した。

結果は標準例の値を 100 とする指数で表した。

[0071] $\langle \text{ムーニースコーチ} \rangle$ （耐スコーチ性の指標）

上記のとおり製造したタイヤトレッド用ゴム組成物（未加硫）について、JIS K 6300-1 : 2001 に準じて、L 形ロータを使用し、試験温度 125°C の条件で、スコーチタイムを測定した。

結果は標準例のスコーチタイムを 100 とする指数で表した。指数が大き

いほどスコーチタイムが長く、耐スコーチ性（加工性）が優れることを示す。

[0072] [表1]

表1	標準例	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例7		比較例8		比較例9		比較例10		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6	
		96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	96.3(70)	
SRB(E581) (右から二内はゴム分)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
比較シリカ1																																	
比較シリカ2																																	
シリカ1	80																																
シリカ2																																	
カーボンブラック	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
比較シランカップリング剤1	8.8(11%)	8.8(11%)																															
比較シランカップリング剤2																																	
シランカップリング剤1																																	
シランカップリング剤2																																	
シランカップリング剤3																																	
比較シランカップリング剤4																																	
ステアリン酸	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	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	2.5	2.5	
酸化亜鉛	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	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	2.5	2.5	
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
テルペン系樹脂																																	
プロセソイル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
加硫促進剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
加硫促進剤2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
評価項目																																	
ウェット性能	100	93	101	97	104	95	98	114	83	99	98	106	107	105	108	113	112																
転がり抵抗	100	97	98	94	96	94	100	95	105	98	100	94	92	96	91	88	98																
ムーニー粘度	100	92	97	108	113	78	80	101	81	98	99	80	84	76	77	87	74																
ムーニー-スコーチ	100	101	99	87	89	110	117	98	116	102	101	115	112	118	115	108	113																

[0073] 表1に示す各成分の詳細は以下のとおりである。

・SBR：スチレン-ブタジエンゴム、E581〔ゴム分100質量部に

対する油展量：37.5質量部（96.3質量部中のゴム分は70質量部）、重量平均分子量：1,200,000、スチレン量：37質量%、ビニル結合量：43%、旭化成社製]

・BR：ブタジエンゴム、Nippol BR 1220（日本ゼオン社製）

・比較シリカ1：Rhodia社製Zeosil 1165MP、窒素吸着比表面積が160m²/g、CTAB比表面積が159m²/g、DBP吸収量が200ml/100gであり、N₂SA/CTABが1.0であるシリカ

・比較シリカ2：東ソーシリカ社製ニプシルAQ、窒素吸着比表面積が211m²/g、CTAB比表面積が160m²/g、DBP吸収量が193ml/100gであり、N₂SA/CTABが1.3であるシリカ

・シリカ1：Rhodia社製Premium 200MP、窒素吸着比表面積が207m²/g、CTAB比表面積が198m²/g、DBP吸収量が206ml/100gであり、N₂SA/CTABが1.0であるシリカ

・シリカ2：エボニックデグッサ社製Ultrasil 9000GR、窒素吸着比表面積が213m²/g、CTAB比表面積が193m²/g、DBP吸収量が220ml/100g、N₂SA/CTABが1.1であるシリカ

・カーボンブラック：ショウブラックN339（CTAB吸着比表面積＝90m²/g、キャボットジャパン社製）

・比較シランカップリング剤1：Si363（エボニックデグッサ社製）

・比較シランカップリング剤2：3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（KBM-803、信越化学工業社製）

・シランカップリング剤1：上記のとおり製造したポリシロキサン1

・シランカップリング剤2：上記のとおり製造したポリシロキサン2

・シランカップリング剤3：上記のとおり製造したポリシロキサン3

・比較シランカップリング剤3：上述のとおり合成された比較ポリシロキサン1

・比較シランカップリング剤4：上述のとおり合成された比較ポリシロキ

サン 2

- [0074] ・ステアリン酸：ビーズステアリン酸（日本油脂社製）
- ・酸化亜鉛：亜鉛華 3 種（正同化学工業社製）
- ・老化防止剤：N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン（サントフレックス 6 PPD、フレキシス社製）
- ・テルペン系樹脂：YS レジン TO 125（ヤスハラケミカル株式会社製）（芳香族変性テルペン樹脂、軟化点：125℃）
- ・プロセスオイル：エキストラクト 4 号 S（昭和シェル石油社製）
- ・加硫促進剤 1：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（ノクセラー CZ-G、大内新興化学工業社製）
- ・加硫促進剤 2：1,3-ジフェニルグアニジン（ソクシノール D-G、住友化学工業社製）
- ・硫黄：金華印油入微粉硫黄（鶴見化学工業社製）

- [0075] 表 1 に示す結果から明らかなとおり、硫黄を含有するシランカップリング剤として式（1）の平均組成式で表されるポリシロキサン以外の比較シランカップリング剤 2 を含有し、 $N_2S A$ ）が $194 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満で C T A B が $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比較シリカ 1 を含有する比較例 3 は、標準例より、ウェット性能、加工性が劣った。比較シランカップリング剤 2 を含有する比較例 4 は、比較例 3 よりウェット性能がわずかに優れるものの、標準例より加工性が劣った。

硫黄を含有するシランカップリング剤として式（1）の平均組成式で表されるポリシロキサン以外の比較シランカップリング剤 1 を含有し、比較シリカ 1 を含有する比較例 1 は、標準例より、ウェット性能が劣った。比較シランカップリング剤 1 を含有する比較例 2 は、比較例 1 よりウェット性能が優れるものの、標準例より耐スコーチ性が劣った。

比較シリカ 1 又は比較シリカ 2 を含有する比較例 5、6 は標準例よりウェット性能が劣った。

硫黄含有シランカップリング剤の含有量がシリカの含有量に対して 20 質

量％を超える比較例 7 は、標準例より加工性が劣った。

シリカの含有量がジエン系ゴム 100 質量部に対して 60 質量部未満である比較例 8 は、標準例よりウェット性能、低転がり抵抗性が劣った。

比較シランカップリング剤 3 又は 4 を含有する比較例 9、10 は、標準例よりウェット性能が劣った。

これに対して、実施例 1～6 はウェット性能、低転がり抵抗性、加工性が全て優れる。

上述のとおり、従来の硫黄含有シランカップリング剤と小粒径のシリカとを併用する、標準例、比較例 2、4 は、比較例 1、3 より、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性をある程度優れたものとすることができる。しかし、硫黄含有シランカップリング剤として式 (1) の平均組成式で表されるポリシロキサンと所定の範囲の $N_2S A$ 及び $C T A B$ を有するシリカとを併用する場合、従来の硫黄含有シランカップリング剤と当該シリカとの併用より、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性の効果がさらに大きく発揮される。よって、硫黄含有シランカップリング剤として式 (1) の平均組成式で表されるポリシロキサンと所定の範囲の $N_2S A$ 及び $C T A B$ を有するシリカとの組み合わせは、ウェット性能、低転がり抵抗性、加工性の優れた効果に非常に大きく貢献し、タイヤ性能と加工性を高次にバランスさせることができると考えられる。

また、さらに芳香族変性テルペン樹脂を含有する実施例 6 は、実施例 3 よりもさらに、ウェット性能が優れ、粘度上昇を抑制することができる。

符号の説明

- [0076]
- 1 ビード部
 - 2 サイドウォール部
 - 3 タイヤトレッド
 - 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

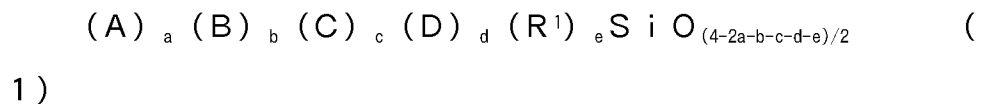
請求の範囲

[請求項1] ジエン系ゴム、シリカ及び硫黄含有シランカップリング剤を含有し

、

前記シリカの窒素吸着比表面積が $194 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、
前記シリカのCTAB比表面積が $180 \sim 215 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、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60～200質量部であり、

前記硫黄含有シランカップリング剤が下記式(1)で表されるポリシロキサンであり、前記硫黄含有シランカップリング剤の含有量が、前記シリカの含有量に対して1～20質量%である、タイヤトレッド用ゴム組成物。



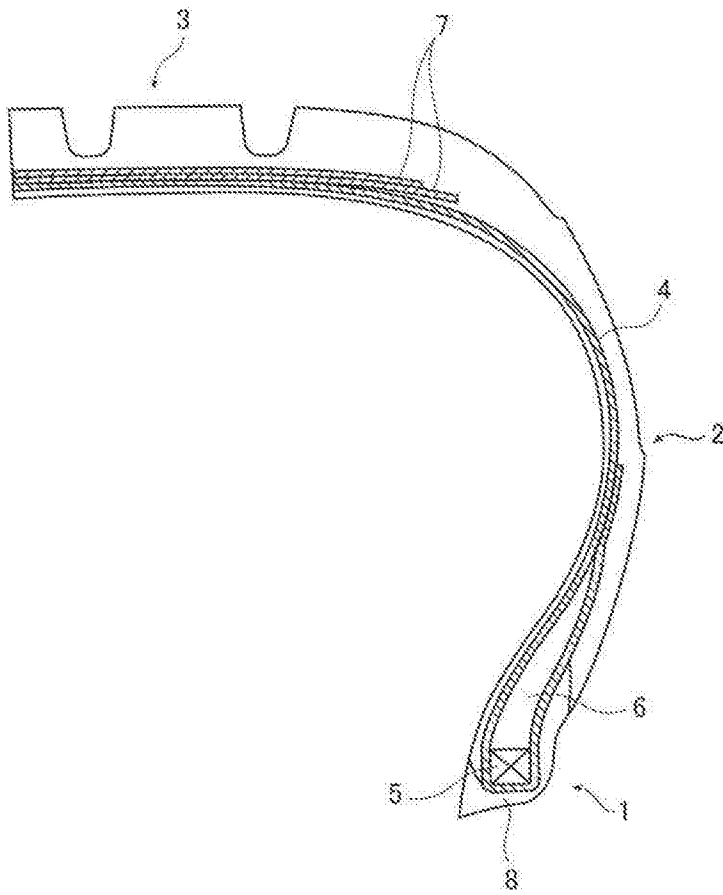
[式(1)は平均組成式であり、式(1)中、Aはスルフィド基を含有する2価の有機基を表し、Bは炭素数5～10の1価の炭化水素基を表し、Cは加水分解性基を表し、Dはメルカプト基を含有する有機基を表し、R¹は炭素数1～4の1価の炭化水素基を表し、a～eは、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 2$ 、 $0 < 2a + b + c + d + e < 4$ の関係式を満たす。ただしa、bのいずれか一方は0ではない。]

[請求項2] 前記シリカのDBP吸収量が $190 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上であり、前記窒素吸着比表面積と前記CTAB比表面積の比(窒素吸着比表面積/CTAB比表面積)が0.9～1.4である、請求項1に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[請求項3] さらにテルペン系樹脂を含有し、前記テルペン系樹脂の量が前記ジエン系ゴム100質量部に対して1～30質量部であり、前記テルペン系樹脂は軟化点が60～150℃の芳香族変性テルペン樹脂である、請求項1又は2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

- [請求項4] 前記式（１）中、 b が０より大きい、請求項１～３のいずれか１項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。
- [請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物をタイヤトレッドに用いた空気入りタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, C08L83/08(2006.01)i, C08L83/14(2006.01)i, B60C1/00(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)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B60C1/00, C08G77/00-C08G77/62, C07F7/02-7/21

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2003-113243 A (Degussa AG.), 18 April 2003 (18.04.2003), claims; example 3; table 1; mixture 8 & US 2003/0109614 A1 & EP 1273613 A2	1-5
A	JP 2008-537740 A (Bridgestone Corp.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims; examples 4, 10, 12; tables 9, 31 & US 2006/0217473 A1 & WO 2006/102518 A1	1-5
A	Chenchy J.Lin, William L.Hergenrother, Ashley S.Hilton, Reduction of volatile organic compound emission. II. Use of alkoxy-modified silsesquioxane for compounding silica-filled rubbers, Journal of Applied Polymer Science, 2010, Vol.115, No.2, p.655-664	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
27 May, 2014 (27.05.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054587

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 2000-38395 A (Degussa-Huels AG.), 08 February 2000 (08.02.2000), claims; table 1 & US 6331605 B1 & EP 964021 A2	1-5
A	JP 2001-192454 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 July 2001 (17.07.2001), claims; table 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2012-97257 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 May 2012 (24.05.2012), claims (particularly, claim 4); synthesis example 3 (Family: none)	1-5
A	JP 2004-511598 A (Bridgestone Corp.), 15 April 2004 (15.04.2004), claims; table 5 & US 6608145 B1 & WO 2002/031034 A2	1-5
P,A	JP 2014-28797 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), claims (Family: none)	1-5
P,A	WO 2013/031488 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; table 1 (Family: none)	1-5
P,A	WO 2014/002750 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 03 January 2014 (03.01.2014), claims; synthesis example 1; table 1 (Family: none)	1-5
E,A	WO 2014/034673 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 06 March 2014 (06.03.2014), claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, C08L83/08(2006.01)i,
C08L83/14(2006.01)i, B60C1/00(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（I P C））

Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B60C1/00, C08G77/00-C08G77/62, C07F7/02-7/21

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

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 2003-113243 A（デグサ アクチエンゲゼルシャフト） 2003.04.18, 特許請求の範囲, [実施例3], [表1], [混合物8]等 & US 2003/0109614 A1 & EP 1273613 A2	1-5
A	JP 2008-537740 A（株式会社ブリヂストン）2008.09.25, 特許請求 の範囲, [実施例4], [実施例10], [実施例12], [表9], [表31]等 & US 2006/0217473 A1 & WO 2006/102518 A1	1-5

☒ 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

2 7 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

前田 孝泰

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 4 5 6

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
A	Chenchy J.Lin, William L.Hergenrother, Ashley S.Hilton, Reduction of volatile organic compound emission. II. Use of alkoxy-modified silsesquioxane for compounding silica-filled rubbers, Journal of Applied Polymer Science, 2010, Vol.115, No. 2, p. 655-664	1-5
A	JP 2000-38395 A (デグサーヒュルス アクチェンゲゼルシャフト) 2000.02.08, 特許請求の範囲, [表1]等 & US 6331605 B1 & EP 964021 A2	1-5
A	JP 2001-192454 A (信越化学工業株式会社) 2001.07.17, 特許請求 の範囲, [表1]等 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2012-97257 A (信越化学工業株式会社) 2012.05.24, 特許請求の 範囲(特に請求項4), [合成例3]等 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-511598 A (株式会社ブリヂストン) 2004.04.15, 特許請求 の範囲, [表5]等 & US 6608145 B1 & WO 2002/031034 A2	1-5
P A	JP 2014-28797 A (信越化学工業株式会社) 2014.02.13, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-5
P A	WO 2013/031488 A1 (横浜ゴム株式会社) 2013.03.07, 請求の範 囲, [表1]等 (ファミリーなし)	1-5
P A	WO 2014/002750 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014.01.03, 請求の範 囲, [合成例1], [表1]等 (ファミリーなし)	1-5
E A	WO 2014/034673 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014.03.06, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5