

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-231416
(P2008-231416A)

(43) 公開日 平成20年10月2日(2008.10.2)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	4 J 002
CO8K 9/06 (2006.01)	CO8K 9/06	
CO8L 7/00 (2006.01)	CO8L 7/00	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2008-39421 (P2008-39421)
 (22) 出願日 平成20年2月20日 (2008.2.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-38873 (P2007-38873)
 (32) 優先日 平成19年2月20日 (2007.2.20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 木村 巧
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン技術センター内
 (72) 発明者 佐坂 尚博
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】ゴム加工時の作業性に優れると共に、ウェット制動性及び耐摩耗性の良好な空気入りタイヤを与えることができるゴム組成物、並びにこのゴム組成物を用いてなる空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】(A) (A-1) 共役ジエン系重合体の重合活性末端に、特定構造のイミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体 10 ~ 90 質量%と、(A-2) 天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴム 90 ~ 10 質量%とかなるゴム成分と、その100質量部に対し、(B) 無機充填材 5 ~ 95 質量%を含有する充填材 30 ~ 100 質量部を含み、かつ(C) 無機充填材と結合することのできる元素又は官能基、及びポリマーと結合することのできる保護されたメルカプト基を有する化合物からなるシランカップリング剤を、前記(B) 成分中の無機充填材に対して 2 ~ 25 質量%の割合で含むゴム組成物、並びにこのゴム組成物を、トレッドに用いてなる空気入りタイヤである。

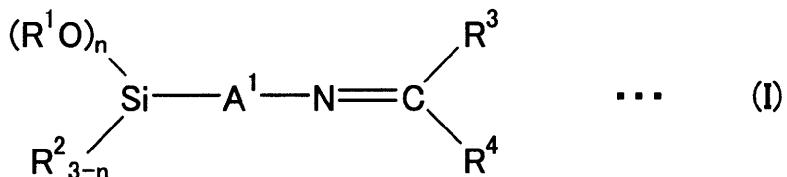
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (A-1) 共役ジエン系重合体の重合活性末端に、一般式(I)

【化 1】



10

[式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1～18の一価の炭化水素基、A¹は炭素数1～20の二価の炭化水素基、R³及びR⁴は、それぞれ独立に水素原子、又は無置換若しくは置換アミノ基及び/又はエーテル基を有していてもよい炭素数1～18の一価の炭化水素基、nは1～3の整数を示し、R¹Oが複数ある場合、各R¹Oは互いに同一でも異なるっていてもよく、R²が複数ある場合、各R²は互いに同一でも異なるっていてもよい。また、R³及びR⁴は互いに結合して環構造を形成していてもよい。]で表されるイミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体10～90質量%と、(A-2)天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴム90～10質量%とからなるゴム成分と、その100質量部に対し、(B)無機充填材5～95質量%を含有する充填材30～100質量部を含み、かつ、(C)前記無機充填剤と結合可能な元素もしくは官能基、及び保護されたメルカプト基を少なくとも含む化合物からなるシランカップリング剤を、前記(B)成分中の無機充填材に対して2～25質量%の割合で含むことを特徴とするゴム組成物。

20

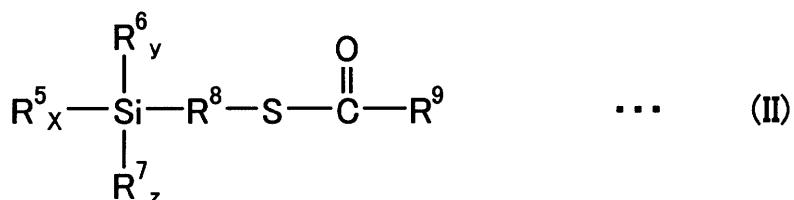
【請求項 2】

前記 (C) 成分の無機充填材と結合することのできる官能基がアルコキシシラン基である請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項3】

前記 (C) 成分が一般式 (II)

【化 2】

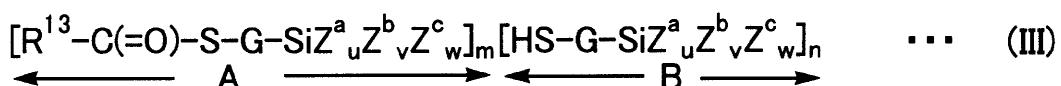


30

[式中、 R^5 は $-C_1$ 、 $-Br$ 、 $R^{10}O^-$ 、 $R^{10}C(=O)O^-$ 、 $R^{10}R^{11}C=N^-O$ 、 $R^{10}R^{11}N^-$ 又は $- (OSiR^{10}R^{11})_m (OSiR^9R^{10}R^{11})$ （ただし、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~18の一価の炭化水素基である。）、 R^6 は R^5 、水素原子又は炭素数1~18の一価の炭化水素基、 R^7 は R^5 、 R^6 又は $-[O(R^{12}O)]_a$ 基（ただし、 R^{12} は炭素数1~18のアルキレン基、 a は1~4の整数である。）、 R^8 は炭素数1~18の二価の炭化水素基、 R^9 は炭素数1~18の一価の炭化水素基を示し、 x 、 y 及び z は、 $x+y+2z=3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たす数である。]及び/又は一般式(111)

40

【化 3】



[式中 R^{13} は炭素数 1 ~ 20 の直鎖もしくは、分岐、環状のアルキル基であり、 G はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 9 のアルカンジイル基又はアルケンジイル基であり、 Z^a はそれ

50

それ独立して二つの珪素原子と結合することができる基で、 $[-O-]_{0.5}$ 、 $[-O-G-]_{0.5}$ 又は $[-O-G-O-]_{0.5}$ から選ばれる基であり、 Z^b はそれぞれ独立して二つの珪素原子と結合することができる基で、 $[-O-G-O-]_{0.5}$ で表される官能基であり、 Z^c はそれぞれ独立して $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^{14}$ 、 $R^{14}C(=O)O-$ 、 $R^{14}R^{15}C=N$ 、 $R^{14}R^{15}N-$ 、 $R^{14}-$ 、 $HO-G-O-$ で表される官能基であり、 R 、 G は上記表記と一致する。

m 、 n 、 u 、 v 、 w はそれぞれ独立して $1 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、 $0 \leq u \leq 3$ 、 $0 \leq v \leq 2$ 、 $0 < w \leq 1$ であり、かつ $1/2u + v + 2w = 2$ 又は 3 である。

A部が複数である場合、複数のA部における Z^a_u 、 Z^b_v 及び Z^c_w それぞれにおいて、同一でも異なっていてもよく、Bが複数である場合、複数のB部における Z^a_u 、 Z^b_v 及び Z^c_w それぞれにおいて、同一でも異なってもよい。]で表されるシランカップリング剤であることを特徴とする請求項1又は2に記載のゴム組成物。
10

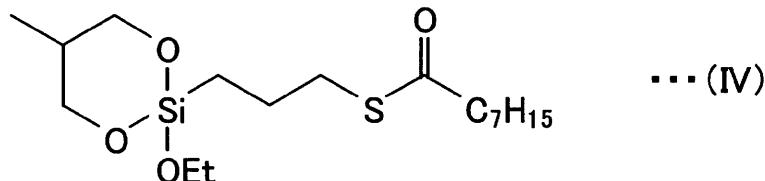
【請求項4】

前記(B)無機充填材がシリカである請求項1～3に記載のゴム組成物。

【請求項5】

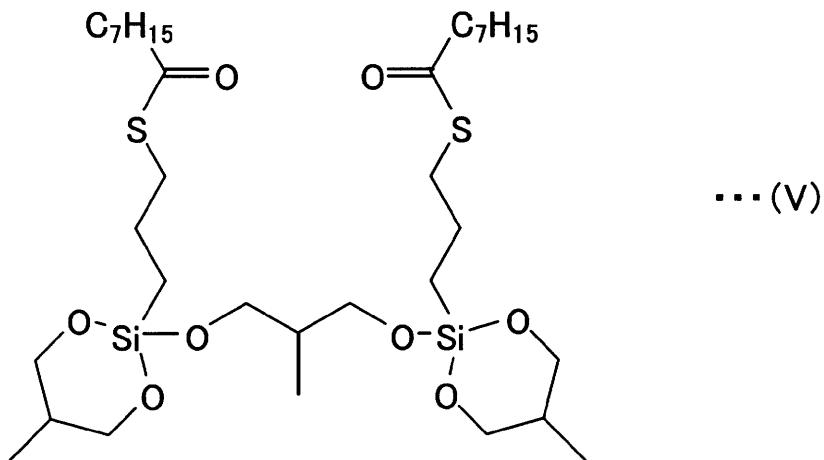
前記一般式(III)で表される(C)成分が、化学式(IV)、

【化4】



化学式(V)、及び

【化5】



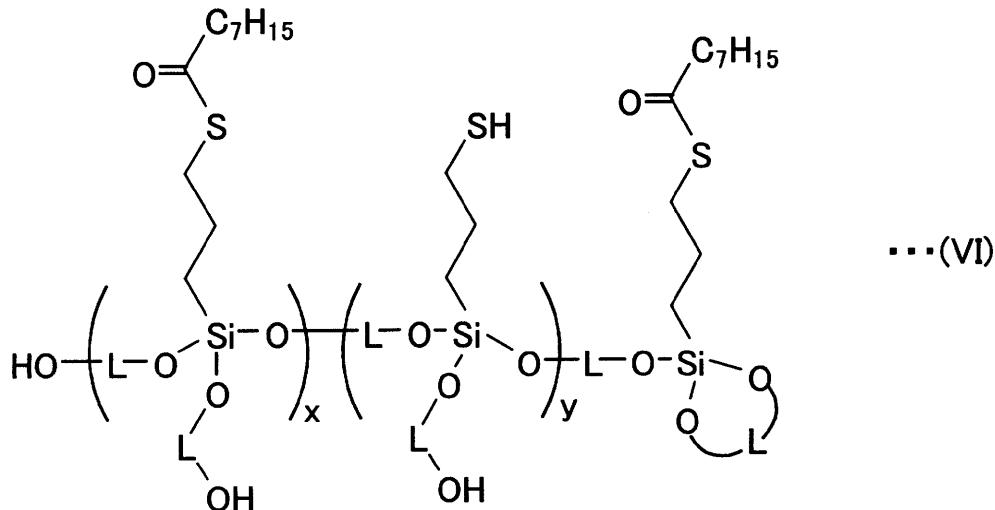
化学式(VI)

10

20

30

【化6】



[式中 L はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 9 のアルカンジイル基又はアルケンジイル基である。] で表されるシランカップリング剤である請求項 3 に記載のゴム組成物。

【請求項 6】

(A) ゴム成分 100 質量部に対し、(B) 充填材 40 ~ 70 質量部を含む請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のゴム組成物。

20

【請求項 7】

(A) ゴム成分が、(A-1) 変性共役ジエン系重合体 30 ~ 70 質量 % を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 8】

(C) 成分を 1 ~ 3 質量 % を含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 9】

(A-1) 変性共役ジエン系重合体が、変性芳香族ビニル - 共役ジエン共重合体である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のゴム組成物。

30

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のゴム組成物を、トレッドに用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項 11】

乗用車、小型トラック及び小型バスに装着されるものである請求項 10 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 12】

JATMA 規格に基づくプライレーティングが 6 ~ 10 PR である請求項 11 に記載の空気入りタイヤ。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに関する。さらに詳しくは、本発明は、ゴム加工時の作業性に優れると共に、ウェット制動性及び耐摩耗性の良好な空気入りタイヤを与えることができるゴム組成物、並びにこのゴム組成物をトレッドに用いてなる前記の性能を有する空気入りタイヤ、中でも、乗用車、小型トラック及び小型バス、特にスポーツ用多目的車等に装着される、JATMA 規格に基づくプライレーティングが 6 ~ 10 PR である空気入りタイヤに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、乗用車、小型トラック及び小型バスに用いられる空気入りタイヤは、低燃費性、

50

耐破壊性及び耐摩耗性との鼎立を図るべく、シリカや活性末端が変性された変性共役ジエン系重合体を適用していた。

例えば、特許文献1～4では、イミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体とシリカ及び/又はカーボンブラックとを配合してなるタイヤ用ゴム組成物が提案されている。

また、特許文献5には、ゴム組成物に配合されたシリカの分散性を高めるべく、多塩基酸の部分エステル等を配合する発明が開示されている。

しかしながら、ゴム加工時の作業性を損なうことなく、空気入りタイヤのウェット制動性、及び耐摩耗性や耐破壊性を鼎立することは、未だ困難であった。

【0003】

10

【特許文献1】特開2001-131340号公報

【特許文献2】特開2001-131343号公報

【特許文献3】特開2001-131344号公報

【特許文献4】特開2001-131345号公報

【特許文献5】特開2003-176378号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

20

本発明は、このような状況下で、ゴム加工時の作業性に優れると共に、ウェット制動性及び耐摩耗性の良好な空気入りタイヤを与えることができるゴム組成物、並びにこのゴム組成物を用いてなる前記の性能を有する空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

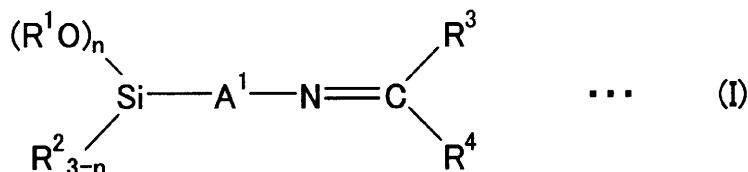
本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の方法で得られた変性共役ジエン系重合体及び、天然ゴムやジエン系合成ゴムを含むゴム成分と、シリカを含む充填材と、特定の構造を有するシランカップリング剤を、それぞれ所定の割合で含むゴム組成物により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

【1】(A)(A-1)共役ジエン系重合体の重合活性末端に、一般式(I)

【0006】

【化1】



【0007】

40

[式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1～18の一価の炭化水素基、A¹は炭素数1～20の二価の炭化水素基、R³及びR⁴は、それぞれ独立に水素原子、又は無置換若しくは置換アミノ基及び/又はエーテル基を有していてもよい炭素数1～18の一価の炭化水素基、nは1～3の整数を示し、R¹Oが複数ある場合、各R¹Oは互いに同一でも異なるあっていてもよく、R²が複数ある場合、各R²は互いに同一でも異なるあっていてもよい。また、R³及びR⁴は互いに結合して環構造を形成していてもよい。]で表されるイミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体10～90質量%と、(A-2)天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴム90～10質量%とからなるゴム成分と、その100質量部に対し、(B)無機充填材5～95質量%を含有する充填材30～100質量部を含み、かつ(C)前記無機充填剤と結合可能な元素もしくは官

50

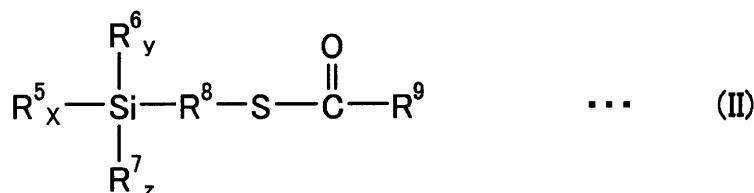
能基、及び保護されたメルカプト基を少なくとも含む化合物からなるシランカップリング剤を、前記(B)成分中の無機充填材に対して2~25質量%の割合で含むことを特徴とするゴム組成物、

[2] 前記(C)成分の無機充填材と結合することのできる官能基がアルコキシシラン基である上記[1]のゴム組成物、

[3] 前記(C)成分が一般式(II)

【 0 0 0 8 】

【 化 2 】



10

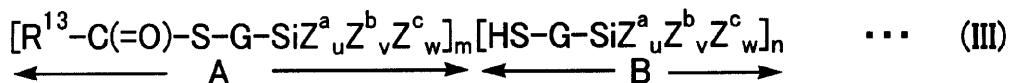
【 0 0 0 9 】

[式中、 R^5 は $-\text{C}_1\text{H}_2$ 、 $-\text{Br}$ 、 R^{10}O^- 、 $\text{R}^{10}\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ 、 $\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{C}=\text{NO}_-$ 、 $\text{R}^1\text{R}^{11}\text{N}^-$ 又は $-(\text{OSiR}^{10}\text{R}^{11})_m(\text{OSiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11})$ (ただし、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~18の一価の炭化水素基である。)、 R^6 は R^5 、水素原子又は炭素数1~18の一価の炭化水素基、 R^7 は R^5 、 R^6 又は $-\text{[O}(\text{R}^{12}\text{O})_a\text{]}_{0.5}^-$ 基 (ただし、 R^{12} は炭素数1~18のアルキレン基、 a は1~4の整数である。)、 R^8 は炭素数1~18の二価の炭化水素基、 R^9 は炭素数1~18の一価の炭化水素基を示し、 x 、 y 及び z は、 $x+y+2z=3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たす数である。] 及び / 又は一般式(III)

20

【 0 0 1 0 】

【 化 3 】



30

【 0 0 1 1 】

[式中 R^{13} は炭素数1~20の直鎖もしくは、分岐、環状のアルキル基であり、 G はそれぞれ独立して炭素数1~9のアルカンジイル基又はアルケンジイル基であり、 Z^a はそれぞれ独立して二つの珪素原子と結合することのできる基で、 $[-\text{O}-]_{0.5}$ 、 $[-\text{O}-\text{G}-]_{0.5}$ 又は $[-\text{O}-\text{G}-\text{O}-]_{0.5}$ から選ばれる基であり、 Z^b はそれぞれ独立して二つの珪素原子と結合することのできる基で、 $[-\text{O}-\text{G}-\text{O}-]_{0.5}$ で表される官能基であり、 Z^c はそれぞれ独立して $-\text{C}_1\text{H}_2$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OR}^{14}$ 、 $\text{R}^{14}\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ 、 $\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{C}=\text{NO}_-$ 、 $\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{N}^-$ 、 $\text{R}^{14}-$ 、 $\text{HO}-\text{G}-\text{O}-$ で表される官能基であり、 R 、 G は上記表記と一致する。

m 、 n 、 u 、 v 、 w はそれぞれ独立して $1 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、 $0 \leq u \leq 3$ 、 $0 \leq v \leq 2$ 、 $0 \leq w \leq 1$ であり、かつ $1/2u+v+2w=2$ 又は 3 である。

40

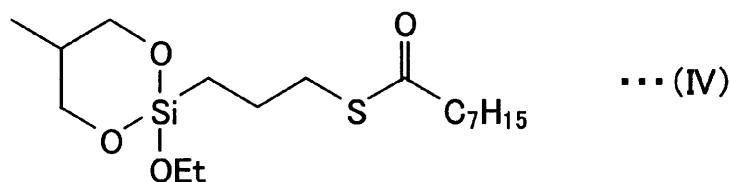
A部が複数である場合、複数のA部における Z_u^a 、 Z_v^b 及び Z_w^c それぞれにおいて、同一でも異なっていてもよく、Bが複数である場合、複数のB部における Z_u^a 、 Z_v^b 及び Z_w^c それぞれにおいて、同一でも異なってもよい。] で表されるシランカップリング剤であることを特徴とする上記[1]又は[2]のゴム組成物。

[4] 前記無機充填材がシリカである上記[1]~[3]のいずれかのゴム組成物、

[5] 前記一般式(III)で表される(C)成分が、化学式(IV)、

【 0 0 1 2 】

【化4】



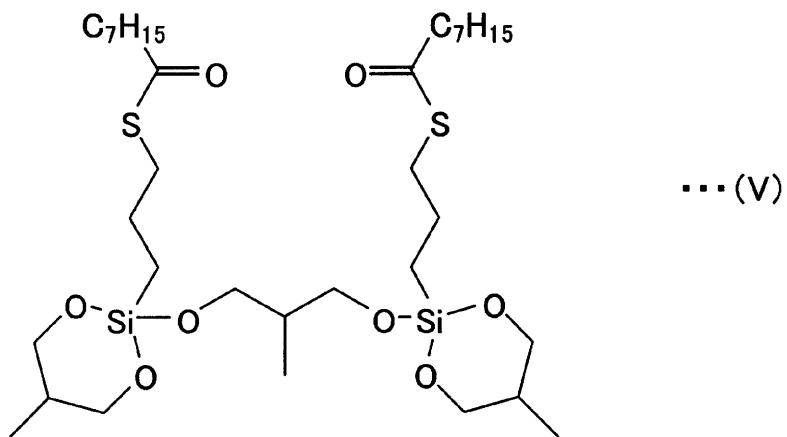
【0 0 1 3】

化学式(V)、及び

【0 0 1 4】

【化5】

10



20

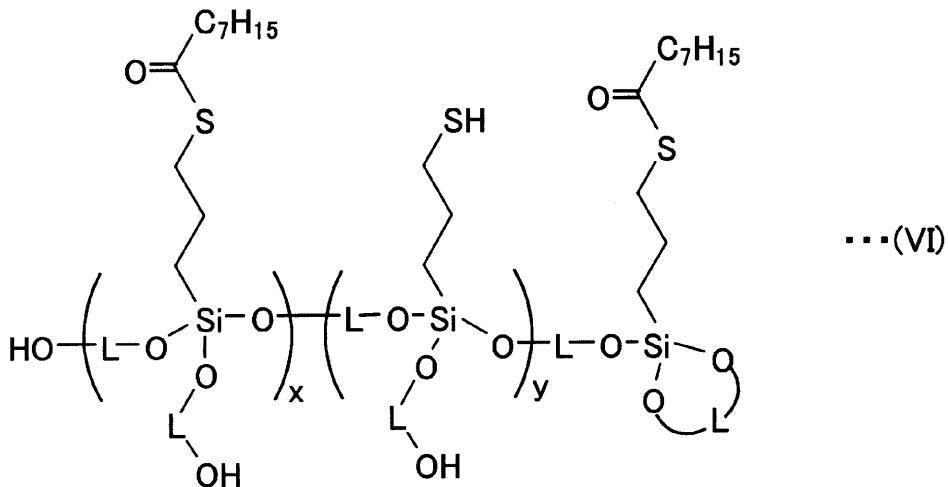
【0 0 1 5】

化学式(VI)

【0 0 1 6】

【化6】

30



40

【0 0 1 7】

[式中Lはそれぞれ独立して炭素数1～9のアルカンジイル基又はアルケンジイル基である。]で表されるシランカップリング剤である上記[3]のゴム組成物、

[6] (A)ゴム成分100質量部に対し、(B)充填材40～70質量部を含む上記[1]～[5]いずれかのゴム組成物、

[7] (A)ゴム成分が、(A-1)変性共役ジエン系重合体30～70質量%を含有する上記[1]～[6]いずれかのゴム組成物、

[8] (C)の化合物1～3質量%を含む上記[1]～[7]いずれかのゴム組成物、

[9] (A-1)変性共役ジエン系重合体が、変性芳香族ビニル-共役ジエン共重合体

50

である上記 [1] ~ [8] いずれかのゴム組成物、

[1 0] 上記 [1] ~ [9] いずれかのゴム組成物を、トレッドに用いたことを特徴とする空気入りタイヤ、

[1 1] 乗用車、小型トラック及び小型バスに装着されるものである上記 [1 0] の空気入りタイヤ、及び

[1 2] J A T M A 規格に基づくプライレーティングが 6 ~ 1 0 P R である上記 [1 1] の空気入りタイヤ、

を提供するものである。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、ゴム加工時の作業性に優れると共に、ウェット制動性及び耐摩耗性の良好な空気入りタイヤを与えることができるゴム組成物、並びにこのゴム組成物を用いてなる前記の性能を有する空気入りタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 9 】

本発明のゴム組成物は、必須成分として (A) (A - 1) 共役ジエン系重合体の重合活性末端に、後で説明する特定構造のイミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体と、(A - 2) 天然ゴム及び / 又はジエン系合成ゴムとからなるゴム成分と、(B) 無機充填材 5 ~ 9 5 質量 % を含有する充填材及び (C) 前記無機充填剤と結合可能な元素もしくは官能基、及び保護されたメルカプト基を少なくとも含むシランカップリング剤を含む。この内、(B) 充填材は、無機充填材以外に、カーボンブラック及び / 又はシリカ以外の無機充填材を含む。

前記 (A) 成分のゴム成分に含まれる (A - 1) 共役ジエン系重合体の重合活性末端に、イミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体は、一方の末端に水素原子又は窒素含有基を有し、かつ他方の末端が重合活性末端である共役ジエン系重合体を、イミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物で変性して得られる。このような共役ジエン系重合体は、例えば有機リチウム化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物単独又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物をアニオン重合させることにより、製造することができる。上記共役ジエン化合物としては、例えば 1 , 3 - ブタジエン ; イソブレン ; 1 , 3 - ペンタジエン ; 2 , 3 - ジメチルブタジエン ; 2 - フェニル - 1 , 3 - ブタジエン ; 1 , 3 - ヘキサジエン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、1 , 3 - ブタジエンが特に好ましい。

(A) 成分のゴム成分は、変性共役ジエン系重合体を 1 0 ~ 9 0 質量 % 、好ましくは 3 0 ~ 7 0 質量 % 含有するものである。1 0 質量 % 以上であれば、優れたウェット制動性と低発熱性を示し、9 0 質量 % 以下であれば、他の変性スチレン - ブタジエン共重合体対比優れた耐摩耗性を有する。

【 0 0 2 0 】

また、これらの共役ジエン化合物との共重合に用いられる芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 - メチルスチレン、1 - ビニルナフタレン、3 - ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4 - シクロヘキシルスチレン、2 , 4 , 6 - トリメチルスチレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、スチレンが特に好ましい。

本発明においては、ウェット制動性及び耐摩耗性や耐破壊性を向上する観点から、変性共役ジエン系重合体が、変性芳香族ビニル - 共役ジエン共重合体であることが好ましい。

本発明において、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を単量体として用いて共重合を行う場合、それぞれ 1 , 3 - ブタジエン及びスチレンの使用が、単量体の入手の容易さ等の実用性の面、及びアニオン重合特性がリビング性等の点で優れること等から、特に好適である。

【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

重合開始剤の有機リチウム化合物としては、ヒドロカルビルリチウム及びリチウムアミド化合物が好ましく用いられ、前者のヒドロカルビルリチウムを用いる場合には、一方の末端に水素原子を有し、かつ他方の末端が重合活性末端である共役ジエン系重合体が得られる。また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、一方の末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性末端である共役ジエン系重合体が得られる。上記ヒドロカルビルリチウムとしては、炭素数2～20のヒドロカルビル基を有するものが好ましく、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-オクチルリチウム、n-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチル-フェニルリチウム、4-フェニル-ブチルリチウム、シクロヘキシリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生生物等が挙げられるが、これらの中で、n-ブチルリチウムが好ましい。

10

[0 0 2 2]

一方、リチウムアミド化合物としては、例えばリチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムメチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド等が挙げられる。これらの中で、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド等の環状リチウムアミドが好ましく、特にリチウムヘキサメチレンイミド及びリチウムピロリジドが好適である。

30

【 0 0 2 3 】

前記有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によって共役ジエン系重合体を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物等の炭化水素系溶剤中において、共役ジエン化合物又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を、前記有機リチウム化合物を重合開始剤として、所望により、用いられるランダマイザーの存在下にアニオン重合させることにより、目的の共役ジエン系重合体が得られる。この重合反応における温度は、通常 -80 ~ 150 、好ましくは -20 ~ 100 の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つ十分な圧力で操作することが望ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならばより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。

30

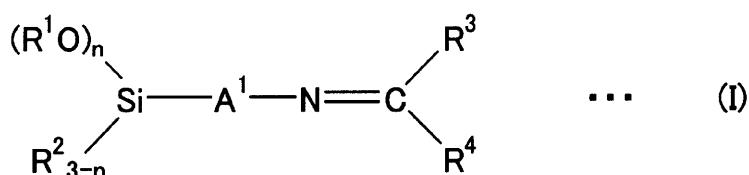
[0 0 2 4]

本発明において、共役ジエン系重合体の重合活性末端に反応させるイミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、一般式(Ⅴ)

18

[0.0251]

【化 7】



〔 0 0 2 6 〕

で表される化合物が用いられる。

50

前記一般式(Ⅰ)において、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1～18の一価の炭化水素基を示す。この一価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数7～18のアラルキル基等を挙げることができる。ここで、上記アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

【0027】

10

また、前記アリール基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、その例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。さらに前記アラルキル基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、その例としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。A¹は炭素数1～20の二価の炭化水素基を示す。この二価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20のアルキレン基、炭素数2～20のアルケニレン基、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～20のアラルキレン基等が挙げられるが、これらの中で、炭素数1～20のアルキレン基が好ましい。このアルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。この直鎖状のアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

20

【0028】

nは1～3の整数を示し、R¹Oが複数ある場合、各R¹Oはたがいに同一でも異なっていてもよく、R²が複数ある場合、各R²はたがいに同一でも異なっていてもよい。一方、R³及びR⁴は、それぞれ独立に水素原子、又は無置換若しくは置換アミノ基及び/又はエーテル基を有していてもよい炭素数1～18の一価の炭化水素基を示す。炭素数1～18の一価の炭化水素基としては、前記R¹及びR²において説明したとおりであり、そして、このR³及びR⁴は、無置換若しくは置換アミノ基又はエーテル基あるいはその両方を有していてもよい。また、R³及びR⁴はたがいに同一でも異なっていてもよく、さらにたがいに結合して環構造を形成していてもよい。この環構造は、飽和若しくは不飽和の炭化水素環構造であってもよく、また窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子とする飽和若しくは不飽和の複素環構造であってもよい。

30

【0029】

前記一般式(Ⅰ)において、A¹に結合するイミノ基としては、例えばエチリデンアミノ基；1-メチルプロピリデンアミノ基；1,3-ジメチルブチリデンアミノ基；1-メチルエチリデンアミノ基；4-N,N-ジメチルアミノベンジリデンアミノ基；シクロヘキシリデンアミノ基等を好ましく挙げることができる。この一般式(Ⅰ)で表されるイミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物の例としては、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等が好ましく挙げられるが、これらの中で特に、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンが好適である。

40

50

【0030】

前記のイミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物（以下、末端変性剤と称すことある。）を用いて、共役ジエン系重合体の重合活性末端に反応させる際、該末端変性剤の使用量は、共役ジエン系重合体の製造に使用される有機リチウム化合物1モルに対し、通常0.25～3.0モルであり、好ましくは0.5～1.5モルである。0.25モルより少ない量ではヒドロカルビルオキシ基がカップリング反応に消費されて好ましくない。また3.0モルを超えるような量においては過剰の末端変性剤が無駄になるとともに、末端変性剤に含まれる不純物により、重合活性末端が失活して実質的な変性効率が低下して好ましくない。また、この際の反応温度は、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができる。具体的には30～100が好ましい範囲として挙げられる。30

10

未満では重合体の粘度が上昇しすぎる傾向があり、100を超えると、重合活性末端が失活し易くなるので好ましくない。

【0031】

前記の末端変性剤の共役ジエン系重合体の重合活性末端への添加時期、方法については特に限定はないが一般的にこのような末端変性剤を用いる場合は、重合終了後に行う場合が多い。このようにして得られた変性共役ジエン系重合体の重合鎖末端変性基の分析は高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて行うことができる。本発明で用いられる末端変性剤は、一般式（I）で示されるように、分子内にメチレンアミノ基を有しており、このメチレンアミノ基は、三級アミノ基と同様に優れた塩基性を有する上、立体障害が少ないため、様々な酸性官能基と良好な水素結合力を発現しやすい。この末端変性剤を、共役ジエン系重合体の重合活性末端に反応させた場合、ヒドロカルビルオキシシランとの求核置換生成物とメチレンアミノ基への付加反応生成物の混合物が得られるものと考えられる。すなわち重合体の重合活性末端に求核置換反応をした場合には、シリカ表面の酸性官能基と導入されたメチレンアミノ基との間に相互作用が生まれ、良好なシリカ分散効果と補強効果を同時に与えることが期待できる。また、重合体の重合活性末端に付加した場合には、二級アミンに変換される。このような場合においてもシラノール基との水素結合性の高い二級アミンにより良好なシリカ分散性が期待できる。

20

【0032】

さらに、該末端変性剤は、ヒドロカルビルオキシシリル基を有しており、重合体の重合活性末端に導入されたヒドロカルビルオキシシリル基は、シリカ表面のシラノール基と縮合反応することにより、上記メチレンアミノ基の水素結合力との相乗効果によって、極めて高い補強効果を与えることができる。また、A¹に結合するイミノ基がN,N-ジメチルアミノベンジリデンアミノ基である場合には、充填材としてシリカと共にカーボンブラックを用いると、カーボンブラックとの強い相互作用により、さらに良好な補強効果を得ることができる。以上のことによりこの変性共役ジエン系重合体はシリカ配合、及びシリカとカーボンブラックの混合配合において良好な補強特性を得ることができ、耐摩耗性や耐破壊性に優れたゴム組成物を与えることができる。

30

【0033】

この変性共役ジエン系重合体は、示差走査熱量計（DSC）にて測定したガラス転移点（T_g）が-90～-30であることが好ましい。通常のアニオン重合の処方においては-90未満の重合体を得るのは困難であり、また-30を超える重合体については室温領域で硬くなり、ゴム状弾性体として用いるのに好ましくない。また、該変性重合体のムーニー粘度（ML₁₊₄, 100）は、好ましくは10～150、より好ましくは15～70である。ムーニー粘度が10未満の場合は破壊特性を始めとするゴム物性が十分に得られず、150を超える場合は作業性が悪く配合剤とともに混練りすることが困難である。

40

【0034】

この変性共役ジエン系重合体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてよい。また、この変性共役ジエン系重合体と併用されるゴム成分としては、（A-2）天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴムが挙げられ、ジエン系合成ゴムとしては、例えばスチレ

50

ン - ブタジエン共重合体 (SBR) 、ポリブタジエン (BR) 、ポリイソプレン (IR) 、ブチルゴム (IIR) 、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン - プロピレン - ジエン三元共重合体 (EPDM) 、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体 (NBR) 及びこれらの混合物等が挙げられる。また、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化スズのような変性剤を用いることにより分岐構造を有しているものでもよい。

【0035】

本発明のゴム組成物においては、(B)成分の充填材に無機充填材が含まれる。

無機充填材としては、シリカはじめ、例えば、下記一般式 (VII) で表される化合物を挙げることができる。



(式中、 M^1 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム、及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり、 m 、 x 、 y 及び z は、それぞれ1~5の整数、0~10の整数、2~5の整数、及び0~10の整数である。尚、上記式において、 x 、 z がともに0である場合には、該無機化合物はアルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物となる。)

【0036】

上記式で表わされる無機充填材としては、-アルミナ、-アルミナ等のアルミナ (Al_2O_3) 、ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物 ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) 、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$] 、炭酸アルミニウム [$Al_2(CO_3)_2$] 、水酸化マグネシウム [$Mg(OH)_2$] 、酸化マグネシウム (MgO) 、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$) 、タルク ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) 、アタパルジャイト ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$) 、チタン白 (TiO_2) 、チタン黒 (TiO_{2n-1}) 、酸化カルシウム (CaO) 、水酸化カルシウム [$Ca(OH)_2$] 、酸化アルミニウムマグネシウム ($MgO \cdot Al_2O_3$) 、クレー ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 、カオリソウム ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) 、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) 、ベントナイト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$) 、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等) 、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等) 、ケイ酸カルシウム ($Ca_2 \cdot SiO_4$ 等) 、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等) 、ケイ酸マグネシウムカルシウム ($CaMgSiO_4$) 、炭酸カルシウム ($CaCO_3$) 、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 、水酸化ジルコニウム [$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$] 、炭酸ジルコニウム [$Zr(CO_3)_2$] 、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミニノケイ酸塩等が使用できる。また、前記一般式 (VII) 中の M^1 がアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はアルミニウムの炭酸塩から選ばれる少なくとも一つである場合が好ましい。

上記式で表されるこれらの無機化合物は、単独で使用してもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。

【0037】

上記無機充填材の中でもシリカが好ましい。このシリカとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。このシリカとしては、例えば湿式シリカ (含水ケイ酸) 、乾式シリカ (無水ケイ酸) 、が挙げられるが、中でも破壊特性の改良効果並びにウェットグリップ性及び低転がり抵抗性の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。

この湿式シリカは、補強性、加工性、ウェットグリップ性、耐摩耗性のバランス等の面から、BET法による窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $140 \sim 280 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましく、 $170 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることがより好ましい。好適な湿式シリカとしては、例えば東ソー・シリカ(株)製のAQ、VN3、LP、NA等、デグッサ社製のウルトラジルVN3 ($N_2SA : 210 \text{ m}^2 / \text{g}$) 等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0038】

本発明のゴム組成物に含まれる充填材は、ゴム成分100質量部に対し、30～100質量部、好ましくは40～70質量部の範囲で選定される。充填材量が30質量部未満では、補強性や他の物性の改良効果が不十分であるし、100質量部を超えると作業性及び転がり抵抗が悪化する。

充填材中、無機充填剤を5～95質量%含むのは、この範囲であれば、前記変性共役ジエン系重合体の活性末端に変性されたイミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物とシリカとの反応による効果を奏することができる。無機充填剤の中でもシリカは上記効果に優れていることから好ましい。

【0039】

前記充填材中、シリカ以外の充填材として、カーボンブラック及び/又はシリカ以外の無機充填材が用いられるが、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、例えばF E F、G P F、S R F、H A F、N 3 3 9、I I S A F、I S A F、S A F等が挙げられる。カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N₂ S A、J I S K 6 2 1 7 - 2 : 2 0 0 1に準拠する)は20～160 m²/gであることが好ましく、70～160 m²/gであることがより好ましい。また、好ましくはジブチルフタレート吸油量(D B P、J I S K 6 2 1 7 - 4 : 2 0 0 1に準拠する)が80～170 cm³/100 gのカーボンブラックである。これらのカーボンブラックを用いることにより、諸物性、特に破壊特性の改良効果は大きくなる。好ましいカーボンブラックはH A F、N 3 3 9、I I S A F、I S A F、S A Fである。

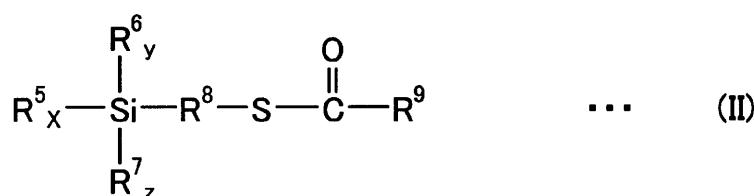
【0040】

本発明のゴム組成物において、(C)成分として前記無機充填剤と結合可能な元素もしくは官能基、及び保護されたメルカプト基を少なくとも含むシランカップリング剤が用いられる。保護されたメルカプト基を有することで、加硫工程以前の加工中に初期加硫(スコーチ)の発生を防止することができるため、加工性が良好になり、かつ、無機充填剤と結合可能な元素もしくは官能基を有しているため、無機充填剤の分散性が良好となる。この中でも、無機充填剤と結合可能な官能基としては、アルコキシシラン基であると、上記効果に優れているため好ましい。

(C)成分としては、一般式(II)

【0041】

【化8】



【0042】

[式中、R⁵はR¹⁰O-、R¹⁰C(=O)O-、R¹⁰R¹¹C=N O-、R¹⁰R¹¹N-又は-(O Si R¹⁰R¹¹)_m(O Si R⁹R¹⁰R¹¹)(ただし、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～18の一価の炭化水素基である。)、R⁶はR⁵、水素原子又は炭素数1～18の一価の炭化水素基、R⁷はR⁵、R⁶又は-[O(R¹²O)_a]_{0.5}-基(ただし、R¹²は炭素数1～18のアルキレン基、aは1～4の整数である。)、R⁸は炭素数1～18の二価の炭化水素基、R⁹は炭素数1～18の一価の炭化水素基を示し、x、y及びzは、x+y+2z=3、0 x 3、0 y 2、0 z 1の関係を満たす数である。]

で表されるシランカップリング剤が用いられる。

前記一般式(II)において、炭素数1～18の一価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数7～18のアラルキル基等を挙げることができる。ここで、上記アルキル基及び

10

20

30

40

50

アルケニル基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、前記アリール基及びアラルキル基は、芳香環上に低級アルキル基などの置換基を有していてもよい。これらの一価の炭化水素基の具体例としては、前記一般式(I)におけるR¹及びR²の説明において例示した基と同じものを挙げることができる。

【0043】

前記一般式(II)において、R¹²で表される炭素数1～18のアルキレン基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。この直鎖状のアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

また、R⁸で表される炭素数1～18の二価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～18のアルキレン基、炭素数2～18のアルケニレン基、炭素数5～18のシクロアルキレン基、炭素数6～18のシクロアルキルアルキレン基、炭素数6～18のアリーレン基、炭素数7～18のアラルキレン基を挙げることができる。前記アルキレン基及びアルケニレン基は、直鎖状、枝分かれ状のいずれであってもよく、前記シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基は、環上に低級アルキル基などの置換基を有していてもよい。

このR⁸としては、炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、特に直鎖状アルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基を好ましく挙げることができる。

【0044】

前記一般式(II)で表されるシランカップリング剤の例としては、3-ヘキサノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリエトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリエトキシシラン、3-ヘキサノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリメトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

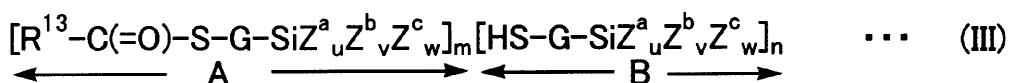
本発明のゴム組成物においては、(C)成分として、このようなシランカップリング剤を用いることにより、ゴム加工時の作業性に優れると共に、ウェット制動性及び耐摩耗性の良好な空気入りタイヤを与えることができる。

【0045】

本発明のゴム組成物において、さらに、(C)成分としては、一般式(III)

【0046】

【化9】



【0047】

[式中R¹³は炭素数1～20の直鎖もしくは、分岐、環状のアルキル基であり、Gはそれぞれ独立して炭素数1～9のアルカンジイル基又はアルケンジイル基であり、Z^aはそれぞれ独立して二つの珪素原子と結合することができる基で、[-O-]_{0.5}、[-O-G-]_{0.5}又は[-O-G-O-]_{0.5}から選ばれる基であり、Z^bはそれぞれ独立して二つの珪素原子と結合することができる基で、[-O-G-O-]_{0.5}で表される官能基であり、Z^cはそれぞれ独立して-C1、-Br、-OR¹⁴、R¹⁴C(=O)O-、R¹⁴R¹⁵C=N-O-、R¹⁴R¹⁵N-、R¹⁴-、HO-G-O-で表される官能基であり、R、Gは上記表記と

10

20

30

40

50

一致する。

m, n, u, v, w はそれぞれ独立して $1 \leq m \leq 2, 0 \leq n \leq 2, 0 \leq u \leq 3, 0 \leq v \leq 2, 0 < w \leq 1$ であり、かつ $1/2u + v + 2w = 2$ 又は 3 である。

A 部が複数である場合、複数の A 部における Z^a_u, Z^b_v 及び Z^c_w それぞれにおいて、同一でも異なっていてもよく、B が複数である場合、複数の B 部における Z^a_u, Z^b_v 及び Z^c_w それぞれにおいて、同一でも異なってもよい。] で表されるシランカップリング剤が用いられる。

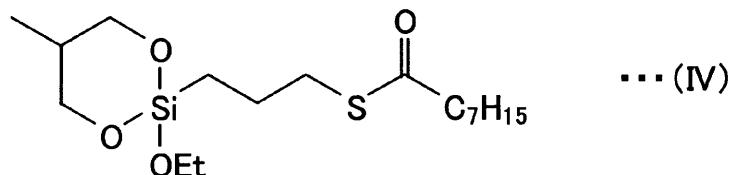
【0048】

上記一般式 (III) で得られるシランカップリング剤としては、以下の化学式 (IV)、

【0049】

【化10】

10



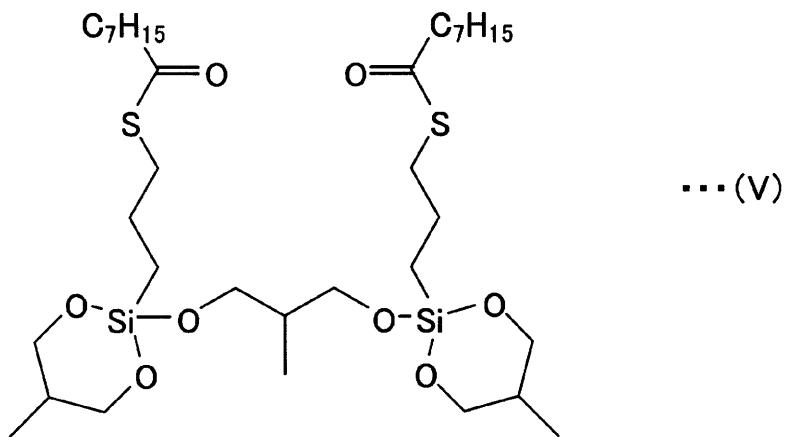
【0050】

化学式 (V)、及び

【0051】

【化11】

20



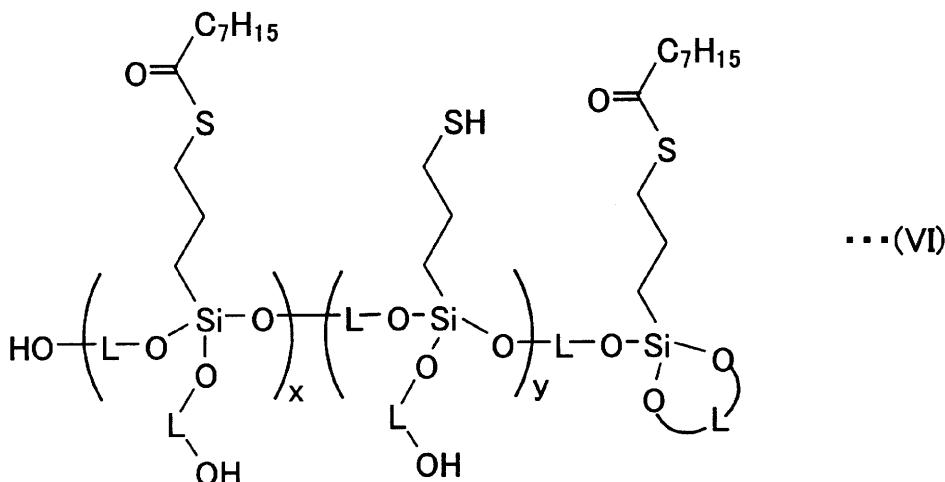
30

【0052】

化学式 (VI)、

【0053】

【化12】



10

【0054】

[式中 L はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 9 のアルカンジイル基又はアルケンジイル基である。] を挙げることができる。

化学式 (IV) で表されるシランカップリング剤としては、Momentive Performance Materials 社製、商標「NXT Low-V Silane」、が挙げられる。

また、化学式 (V) で表されるシランカップリング剤としては、Momentive Performance Materials 社製、商標「NXT Ultra Low-V Silane」、が挙げられる。

さらに、化学式 (VI) で表されるシランカップリング剤としては、Momentive Performance Materials 社製、商標、「NXT_Z」として挙げることができる。

化学式 (V) 及び (VI) で得られるシランカップリング剤はアルコキシシランのアルキル炭素数が多いため、揮発性化合物 VOC (特にアルコール) の発生が少なく、作業環境上このましく特に化学式 (VI) のシランカップリング剤は低発熱性を得ることからさらに好ましい。

本発明においては、この (C) 成分のシランカップリング剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その配合量は、前記 (B) 成分の充填材中のシリカに対して、2 ~ 25 質量 % の範囲で選定される。当該シランカップリング剤の配合量が上記範囲にあれば、前記本発明の効果が充分に発揮される。好ましい配合量は 5 ~ 15 質量 % の範囲である。

また、ゴム組成物中の当該シランカップリング剤の含有量は、本発明の効果の観点から、1 ~ 3 質量 % の範囲が好ましい。

さらに、当該シランカップリング剤はメルカプト基が保護されているため、脱保護を行ってポリマーをカップリングする必要があるために DPG (ジフェニルグアニジン) などに代表されるプロトンドナーを脱保護化剤として最終混練工程に配合することが好ましい。その使用量は、ゴム成分 100 質量部に対し、0.1 ~ 5.0 質量部が好ましく、更に好ましくは 0.2 ~ 3.0 質量部である。

【0055】

本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸等を含有させることができる。

上記加硫剤としては、硫黄等が挙げられ、その使用量は、ゴム成分 100 質量部に対し、硫黄分として 0.1 ~ 10.0 質量部が好ましく、0.5 ~ 5.0 質量部がより好ましい。

20

30

30

40

50

本発明で使用できる加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、例えば、M(2-メルカプトベンゾチアゾール)、DM(ジベンゾチアジルジスルフィド)、CZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)等のチアゾール系、あるいはDPG(ジフェニルグアニジン)等のグアニジン系の加硫促進剤等を挙げることができ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、0.1~5.0質量部が好ましく、更に好ましくは0.2~3.0質量部である。

また、本発明のゴム組成物で使用できるプロセス油としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、アロマチック系等を挙げることができる。引張強度、耐摩耗性を重視する用途にはアロマチック系が、ヒステリシスロス、低温特性を重視する用途にはナフテン系又はパラフィン系が用いられる。その使用量は、ゴム成分100質量部に対して、0~100質量部が好ましく、100質量部以下であれば加硫ゴムの引張強度、低発熱性が良好となる。

【0056】

本発明のゴム組成物は、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、タイヤ用途として、タイヤトレッドに用いられる。また、その他アンダートレッド、サイドウォール、カーカスコーティングゴム、ベルトコーティングゴム、ビードフィラー、チエーファー、ビードコーティングゴム等にも用いることができる。

本発明の空気入りタイヤは、前述の本発明のゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させたゴム組成物が未加硫の段階でタイヤトレッドに加工され、タイヤ成型機上で通常の方法により貼り付け成型され、生タイヤが成型される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

このようにして得られた本発明の空気入りタイヤは、ウェット制動性及び耐摩耗性や耐破壊性が良好であって、JATMA規格に基づくプライレーティングが6~10PRである空気入りタイヤとして多種の用途に好適に用いられる。

ここで、プライレーティングとは、JATMA規格に基づきタイヤの強度を示す記号である。プライレーティングの値が高い程、タイヤの強度が高く、より高い空気圧の充填が可能であり、負荷能力も増加することを示している。主にトラック、バス、小型トラック、小型バス、スポーツ用多目的車、バンタイプの乗用車のタイヤに表示されるものである。JATMA規格のプライレーティングは、TRA規格のロードレンジに対応しており、プライレーティング4PRがロードレンジBに、プライレーティング6PRがロードレンジCに、プライレーティング8PRがロードレンジDに、プライレーティング10PRがロードレンジEに対応している。

【実施例】

【0057】

次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、ゴム組成物の加工性、及び加硫ゴムの耐摩耗性、供試タイヤのウェット制動性は、下記の方法に従って評価した。

(1) ゴム組成物の加工性

JIS K 6300に準拠し、130にてムーニー粘度 [ML₁₊₄ / 130] を測定し、比較例1の逆数を100として指数表示した。指数が大きいほど粘度が低いこと、すなわち、加工性が良好であることを示す。

(2) 加硫ゴムの耐摩耗性

ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率60%の摩耗量を測定し、比較例1の耐摩耗性を100として、指数表示した。指数が大きい方が良好となる。

(3) 供試タイヤのウェット制動性

供試タイヤを実車に装着し、水深2mmのウェット路面での制動距離を測定した。評価結果は、比較例1のタイヤの制動距離の逆数を100とした指数で表した。指数が大きい

10

20

30

40

50

ほどウェット制動性に優れていることを表している。

【0058】

製造例1 変性共役ジエン系重合体Aの製造

乾燥し、窒素置換された800ミリリットルの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1,3-ブタジエン40g、スチレン10g、ジテトラヒドロフリルプロパン0.16ミリモルを注入し、これにn-ブチルリチウム(BuLi)0.55ミリモルを加えた後、50で2時間重合を行った。重合系は重合開始から終了まで、全く沈殿は見られず均一に透明であった。重合転化率はほぼ100%であった。重合溶液の一部をサンプリングし、イソプロピルアルコールを加え、固体物を乾燥し、ゴム状共重合体を得た。この共重合体についてミクロ構造、分子量及び分子量分布を測定した。スチレン含量は20.1質量%、ブタジエン部分のビニル結合含量は54%、ガラス転移点は-42.0であった。GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は190,000、分子量分布は1.3であった。

この重合系にさらに末端変性剤としてN-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン0.55ミリモルを加えた後にさらに30分間変性反応を行った。この後、重合系にさらに2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5重量%溶液0.5ミリリットルを加えて反応の停止を行った。さらにスチームストリッピングにより脱溶媒し、得られた固体物を100の熱ロールで乾燥することにより重合体Aを得た。この重合体AのGPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は268,000であった。

【0059】

製造例2 四塩化スズ変性SBRの製造

5リットルの攪拌機付きの反応器に、シクロヘキサン1500g、1,3-ブタジエン200g、スチレン50g、テトラヒドロフラン1.35g及びビニルベンジルトリブチルスズ1.526gを仕込み、反応容器内温度50に調整した後に、n-ブチルリチウム0.08gを添加し重合を開始させた。その後、重合を50において90分間行った後に四塩化スズ(SnCl₄)を0.082g添加し、10分間、重合を継続させてから、イソプロピルアルコールで重合を停止させた。

次にこの重合体含有液に、BHT2.5gを添加後、製造例1と同様にして四塩化スズ変性SBRを得た。この重合体についてミクロ構造、分子量及び分子量分布を測定した。スチレン含量は20.0質量%、ブタジエン部分のビニル結合含量は45%であった。GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は440,000であった。

【0060】

実施例1～2及び比較例1～6

表1に示す配合組成の8種類のゴム組成物を調製し、それぞれ8種類のタイヤサイズ205R16Cの8プライレーティングであるスポーツ用多目的車用空気入りタイヤを常法に従って試作した。

前記8種類のゴム組成物について、加工性を評価すると共に、加硫温度145、加硫時間33分の条件で加硫ゴムサンプルを作製し、耐摩耗性を評価した。また、8種類のタイヤについて、ウェット制動性を評価した。その結果を表1に示す。

【0061】

10

20

30

40

【表1】

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	比較例4	比較例5	比較例6	実施例2
天然ゴム	50	50	50	50	50	50	50	50
変性共役ジエン系共重合体 ¹⁾	—	—	50	50	—	—	50	50
四塩化スズ変性SBR ²⁾	50	50	—	—	50	50	—	—
カーボンブラック ³⁾	12	12	12	12	30	30	30	30
シリカ ⁴⁾	40	40	40	40	40	40	40	40
「Si75」シリコンカッピング剤 ⁵⁾	4	—	4	—	4	—	4	—
「NXT」シリコンカッピング剤 ⁶⁾	—	4	—	4	—	4	—	4
ワックス ⁷⁾	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤6C ⁸⁾	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤DPG ⁹⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤CZ ¹⁰⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤DM ¹¹⁾	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
ゴム組成物の加工性	100	115	95	110	90	99	84	100
加硫ゴムの耐摩耗性	100	102	107	106	108	108	111	115
タイヤのウェット制動性	100	105	108	109	95	99	101	102

[注]

1) 製造例1で得た変性共役ジエン系重合体A

2) 製造例2で得た四塩化スズ変性SBR

3) N220、東海カーボン(株)製「シースト6」、窒素吸着比表面積(N₂SA)が1.9m²/g、ジブチルフタレート吸油量が114cm³/100g。

4) 東ソー・シリカ(株)製「VN3」

5) デグサ社製、商品名「S i 7 5」、化学名：ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドの混合物(一分子中のSの数が平均2.4)

6) General Electric社製、商品名「N X Tシラン」、化学名：3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン

7) 精工化学(株)製、「サンタイト S」、ミクロクリスタリンワックス

8) N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン：大内新興化学工業(株)製「ノクラック6C」

9) ジフェニルグアニジン：大内新興化学工業(株)製「ノクセラーD」

10) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド：大内新興化学工業社製「ノクセラーCZ」

11) ジベンゾチアジルジスルフィド：大内新興化学工業(株)製「ノクセラーDM」

【0062】

表1から分かるように、製造例1で得た変性共役ジエン系重合体Aと「N X T」シランカップリング剤とを含有する実施例1は、「N X T」シランカップリング剤と変性共役ジエン系重合体Aの双方を含まない比較例1に比べて、「N X T」シランカップリング剤を含有するが、変性共役ジエン系重合体Aを含まない比較例2に比べて、また変性共役ジエン系重合体Aを含有するが、「N X T」シランカップリング剤を含まない比較例3に比べて、ゴム組成物の加工性及びタイヤの耐摩耗性とウェット制動性が総合的に優れている。

また、同様に、実施例2は、比較例4、5及び6に比べて、ゴム組成物の加工性及びタイヤの耐摩耗性とウェット制動性が総合的に優れている。

【0063】

実施例3～9及び比較例7～11

表2に示す配合組成の8種類のゴム組成物を調製し、それぞれ12種類のタイヤサイズ205R16Cの8プライレーティングであるスポーツ用多目的車用空気入りタイヤを常法に従って試作した。

前記12種類のゴム組成物について、加工性を評価すると共に、加硫温度145、加硫時間33分の条件で加硫ゴムサンプルを作製し、耐摩耗性を評価した。また、8種類のタイヤについて、ウェット制動性を評価した。その結果を表2に示す。

【0064】

【表2】

	比較例 7	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 8	比較例 9	実施例 6	比較例 10	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 11
天然ゴム	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
変性共役ジエン系共重合体 ¹⁾	50	50	50	50	—	50	50	50	50	50	50	50
四塩化スズ変性SBR ²⁾	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—
カーボンブラック ³⁾	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
シリカ ⁴⁾	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ゴム組成物「S+7.5」シランカッププリング剤 ⁵⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
「NXT」シランカッププリング剤 ⁶⁾	0.7	0.8	7	10	12	—	—	—	—	—	—	—
「NTX-Z」シランカッププリング剤 ¹²⁾	—	—	—	—	4	4	0.7	0.8	7	10	12	—
ワックス ⁷⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
質量部老化防止剤6C ⁸⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤DPG ⁹⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤CZ ¹⁰⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤DM ¹¹⁾	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
ゴム組成物の加工性	99	101	115	117	114	109	98	100	114	116	116	116
特性加硫ゴムの耐摩耗性	101	102	107	108	103	110	102	103	108	109	109	109
タイヤのウェット制動性	105	106	110	110	109	105	113	105	106	110	110	110

〔注〕

12) M o m e n t i v e P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s 社製、化学式

(V I) で示したシランカップリング剤

表2から、「N X T_Z」シランカップリング剤は「N X T」シランカップリング剤同様にゴム組成物の加工性、耐摩耗性及びウェット制動性に優れることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明のゴム組成物は、ゴム加工時の作業性に優れると共に、ウェット制動性及び耐摩耗性の良好な空気入りタイヤ、中でも乗用車、小型トラック及び小型バス、特にスポーツ用多目的車等に装着される。J A T M A 規格に基づくプライレーティングが6~10PRである空気入りタイヤを与えることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AC01X AC03W AC03X AC06W AC06X AC07W AC07X AC08W AC08X AE05Y
BB15W BB15X BB18W BB18X BB24W BB24X DA037 DE086 DE096 DE136
DE146 DE236 DE246 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 EX088 FB156 FD016
FD140 FD150 GN01