

(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2018-2902

(P2018-2902A)

(43) 公開日 平成30年1月11日(2018.1.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 53/00 (2006.01)</b>	CO8L 53/00	4J002
<b>CO8K 7/26 (2006.01)</b>	CO8K 7/26	4J031
<b>CO8G 81/02 (2006.01)</b>	CO8G 81/02	
<b>B60C 1/00 (2006.01)</b>	B60C 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2016-132455 (P2016-132455)  
 (22) 出願日 平成28年7月4日(2016.7.4)

(71) 出願人 000006714  
 横浜ゴム株式会社  
 東京都港区新橋5丁目36番11号  
 (74) 代理人 100089875  
 弁理士 野田 茂  
 (72) 発明者 北井 宏尚  
 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  
 Fターム(参考) 4J002 AC021 AC081 BP031 CP171 DJ016  
 FB096 FD016 GN01  
 4J031 AA29 AA38 AA59 AB01 AC01  
 AC13 AD01 AE15

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】近年、空気入りタイヤは、ラベリング(表示方法)制度が開始され、要求性能として操縦安定性、ウェットグリップ性能、転がり抵抗性を両立する必要があるが、これらの特性を同時に向上することは、当業界で困難な事項とされていた。

【解決手段】特定の共役ジエン系ゴムを30質量部以上含み、平均Tgが-60~-20であるジエン系ゴム100質量部に対し、DBP吸油量が300ml/100gを超えかつ800ml/100g以下であり、なおかつ細孔容積Vpが2~10ml/gである多孔質シリカを1~50質量部配合し、前記シリカの総量が30~180質量部であるゴム組成物によって上記課題を解決した。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

特定共役ジエン系ゴムを 30 質量部以上含み、かつ平均ガラス転移温度 (Tg) が -60 ~ -20 であるジエン系ゴム 100 質量部に対し、

DBP 吸油量が 300 ml / 100 g を超えかつ 800 ml / 100 g 以下であり、なおかつ細孔容積 Vp が 2 ~ 10 ml / g である多孔質シリカを 1 ~ 50 質量部配合し、シリカの総量 (前記多孔質シリカおよびそれ以外のシリカの合計量) が 30 ~ 180 質量部であり、前記特定共役ジエン系ゴムが、下記工程 A と B と C とをこの順に備える共役ジエン系ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系ゴムであって、芳香族ビニル単位含有量が 38 ~ 48 質量% であり、ビニル結合含有量が 20 ~ 35 質量% であり、重量平均分子量が 500,000 ~ 800,000 である共役ジエン系ゴムであることを特徴とするゴム組成物。

10

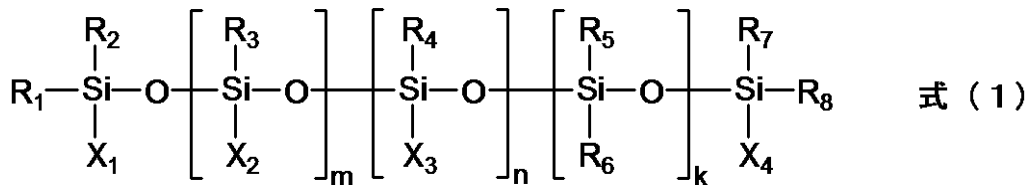
・工程 A : イソプレンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物を重合することにより、イソプレン単位含有量が 80 ~ 95 質量% であり、芳香族ビニル単位含有量が 5 ~ 20 質量% であり、重量平均分子量が 500 ~ 15,000 である、活性末端を有する重合体ブロック A を形成する工程

・工程 B : 前記重合体ブロック A と、1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物とを混合して重合反応を継続し、活性末端を有する重合体ブロック B を、前記重合体ブロック A と一続きにして形成することにより、前記重合体ブロック A および前記重合体ブロック B を有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る工程

20

・工程 C : 前記共役ジエン系重合体鎖の前記活性末端に、下記式 (1) で示されるポリオルガノシロキサンを反応させる工程

## 【化 1】



(式 (1) 中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>8</sub> は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。X<sub>1</sub> および X<sub>4</sub> は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。X<sub>2</sub> は、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基であり、複数ある X<sub>2</sub> は互いに同一であっても相違していてもよい。X<sub>3</sub> は、2 ~ 20 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、X<sub>3</sub> が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。m は 3 ~ 200 の整数、n は 0 ~ 200 の整数、k は 0 ~ 200 の整数である。)

30

## 【請求項 2】

前記多孔質シリカのメタノール滴定による疎水化度が 30 ~ 60 容量% であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物。

40

## 【請求項 3】

前記多孔質シリカが表面処理され、かつ前記表面処理濃度が炭素濃度として 5 ~ 10 % であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のゴム組成物。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のゴム組成物をトレッドに使用した空気入りタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関するものであり、詳しく

50

は、ウェットグリップ性能、転がり抵抗性および耐摩耗性を同時に向上させ得るゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、空気入りタイヤは、ラベリング（表示方法）制度が開始され、要求性能として操縦安定性、ウェットグリップ性能および転がり抵抗性を高次元で具備する必要がある。

ウェットグリップ性能を向上させるためには、シリカを多量に配合する手法が挙げられるが、そのような配合では転がり抵抗性や耐摩耗性が悪化するという問題点がある。

またタイヤの低転がり抵抗化には、シリカなどのフィラーを高分散化する方法が有効であるが、該方法では硬度が低下し、操縦安定性を損なうという問題点がある。

このように、操縦安定性、ウェットグリップ性能および転がり抵抗性を同時に向上することは、当業界で困難な事項とされていた。

なお、ゴム組成物に多孔質シリカを配合する技術は、下記特許文献1～3等に開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2013-177501号公報

【特許文献2】特開2001-151945号公報

【特許文献3】特開2008-1826号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって本発明の目的は、操縦安定性、ウェットグリップ性能および転がり抵抗性を同時に向上させ得るゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定の共役ジエン系ゴムを特定量含みかつ特定の平均Tgを有するジエン系ゴムに対し、特定範囲のDBP吸油量および細孔容積を満たす多孔質シリカを特定量でもって配合し、かつシリカの総量を特定範囲に定めることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成することができた。

すなわち本発明は以下の通りである。

【0006】

1. 特定共役ジエン系ゴムを30質量部以上含み、かつ平均ガラス転移温度(Tg)が-60～-20であるジエン系ゴム100質量部に対し、

DBP吸油量が300ml/100gを超えかつ800ml/100g以下であり、なおかつ細孔容積Vpが2～10ml/gである多孔質シリカを1～50質量部配合し、シリカの総量(前記多孔質シリカおよびそれ以外のシリカの合計量)が30～180質量部であり、前記特定共役ジエン系ゴムが、下記工程AとBとCとをこの順に備える共役ジエン系ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系ゴムであって、芳香族ビニル単位含有量が38～48質量%であり、ビニル結合含有量が20～35質量%であり、重量平均分子量が500,000～800,000である共役ジエン系ゴムであることを特徴とするゴム組成物。

・工程A：イソプレンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物を重合することにより、イソプレン単位含有量が80～95質量%であり、芳香族ビニル単位含有量が5～20質量%であり、重量平均分子量が500～15,000である、活性末端を有する重合体ブロックAを形成する工程

・工程B：前記重合体ブロックAと、1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物とを混合して重合反応を継続し、活性末端を有する重合体ブロックBを、前記

10

20

30

40

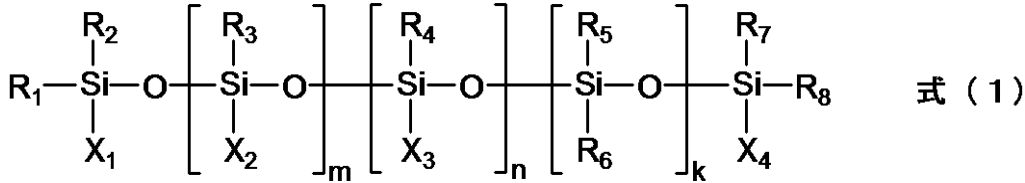
50

重合体ブロック A と一続きにして形成することにより、前記重合体ブロック A および前記重合体ブロック B を有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る工程

・工程 C : 前記共役ジエン系重合体鎖の前記活性末端に、下記式 ( 1 ) で示されるポリオルガノシロキサンを反応させる工程

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】



10

【 0 0 0 8 】

( 式 ( 1 ) 中、 $R_1 \sim R_8$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 $X_1$  および  $X_4$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 1 2 の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 $X_2$  は、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 1 2 の基であり、複数ある  $X_2$  は互いに同一であっても相違していてもよい。 $X_3$  は、2 ~ 2 0 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 $X_3$  が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。 $m$  は 3 ~ 2 0 0 の整数、 $n$  は 0 ~ 2 0 0 の整数、 $k$  は 0 ~ 2 0 0 の整数である。 )

20

2 . 前記多孔質シリカのメタノール滴定による疎水化度が 3 0 ~ 5 0 容量 % であることを特徴とする前記 1 に記載のゴム組成物。

3 . 前記多孔質シリカが表面処理され、かつ前記表面処理濃度が炭素濃度として 5 ~ 1 0 % であることを特徴とする前記 1 または 2 に記載のゴム組成物。

4 . 前記 1 ~ 3 のいずれかに記載のゴム組成物をトレッドに使用した空気入りタイヤ。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、特定の共役ジエン系ゴムを特定量含みかつ特定の平均 T g を有するジエン系ゴムに対し、特定範囲の D B P 吸油量および細孔容積を満たす多孔質シリカを特定量でもって配合し、かつシリカの総量を特定範囲に定めたので、操縦安定性、ウェットグリップ性能および転がり抵抗性を同時に向上させ得るゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供することができる。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【 0 0 1 1 】

( ジエン系ゴム )

本発明で使用されるジエン系ゴムは、その 1 0 0 質量部中、特定共役ジエン系ゴムを 3 0 質量部以上含み、かつ平均ガラス転移温度 ( T g ) が - 6 0 ~ - 2 0 であることが必要である。

40

【 0 0 1 2 】

まず、特定共役ジエン系ゴムについて説明する。

特定共役ジエン系ゴムは、下記工程 A と B と C とをこの順に備える共役ジエン系ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系ゴムであって、芳香族ビニル単位含有量が 3 8 ~ 4 8 質量 % であり、ビニル結合含有量が 2 0 ~ 3 5 質量 % であり、重量平均分子量が 5 0 0 , 0 0 0 ~ 8 0 0 , 0 0 0 である、共役ジエン系ゴムである。

・工程 A : イソプレンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物を重合することにより、イソプレン単位含有量が 8 0 ~ 9 5 質量 % であり、芳香族ビニル単位含有量が 5 ~ 2 0 質

50

量%であり、重量平均分子量が500~15,000である、活性末端を有する重合体ブロックAを形成する工程

・工程B：上記重合体ブロックAと、1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物とを混合して重合反応を継続し、活性末端を有する重合体ブロックBを、上記重合体ブロックAと一続きにして形成することにより、上記重合体ブロックAおよび上記重合体ブロックBを有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る工程

・工程C：上記共役ジエン系重合体鎖の上記活性末端に、後述する式(1)で示されるポリオルガノシロキサンを反応させる工程

以下、各工程について詳述する。

#### 【0013】

(工程A)

工程Aでは、イソプレンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物を重合することにより、イソプレン単位含有量が80~95質量%であり、芳香族ビニル単位含有量が5~20質量%であり、重量平均分子量が500~15,000である、活性末端を有する重合体ブロックAを形成する。

#### 【0014】

上記単量体混合物はイソプレンおよび芳香族ビニルのみであってもよいし、イソプレンおよび芳香族ビニル以外の単量体を含んでもよい。

上記芳香族ビニルとしては特に制限されないが、例えば、スチレン、*n*-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノメチルスチレン、およびジメチルアミノエチルスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。これらの芳香族ビニルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0015】

イソプレンおよび芳香族ビニル以外の単量体の例としては、1,3-ブタジエン、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1,3-ヘキサジエンなどのイソプレン以外の共役ジエン；アクリロニトリル、およびメタクリロニトリルなどの、*α*-不飽和ニトリル；アクリル酸、メタクリル酸、および無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸または酸無水物；メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、およびアクリル酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステル；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、および5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。これらの中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0016】

上記単量体混合物は、不活性溶媒中で重合されるのが好ましい。

上記不活性溶媒としては、溶液重合において通常使用されるものであって、重合反応を阻害しないものであれば、特に限定されない。その具体例としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、および2-ブテンなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、およびシクロヘキセンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、およびキシレンなどの芳香族炭化水素；などが挙げられる。不活性溶媒の使用量は、単量体混合物濃度が、例えば、1~80質量%であり、好ましくは10~50質量%である。

#### 【0017】

上記単量体混合物は重合開始剤により重合されるのが好ましい。

上記重合開始剤としては、イソプレンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物を重合させて、活性末端を有する重合体鎖を与えることができるものであれば、特に限定されない。その具体例としては、例えば、有機アルカリ金属化合物および有機アルカリ土類金属化

10

20

30

40

50

合物、ならびにランタン系列金属化合物などを主触媒とする重合開始剤が好ましく使用される。有機アルカリ金属化合物としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、およびスチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン、および1,3,5-トリス(リチオメチル)ベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレンなどの有機ナトリウム化合物；カリウムナフタレンなどの有機カリウム化合物；などが挙げられる。また、有機アルカリ土類金属化合物としては、例えば、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム、ジエトキシカルシウム、ジステアリン酸カルシウム、ジ-*t*-ブトキシストロンチウム、ジエトキシバリウム、ジイソプロポキシバリウム、ジエチルメルカプトバリウム、ジ-*t*-ブトキシバリウム、ジフェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ジステアリン酸バリウム、およびジケチルバリウムなどが挙げられる。ランタン系列金属化合物を主触媒とする重合開始剤としては、例えば、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウムおよびガドリニウムなどのランタン系列金属と、カルボン酸、およびリン含有有機酸などからなるランタン系列金属の塩を主触媒とし、これと、アルキルアルミニウム化合物、有機アルミニウムハイドライド化合物、および有機アルミニウムハライド化合物などの助触媒とからなる重合開始剤などが挙げられる。これらの重合開始剤の中でも、有機モノリチウム化合物を用いることが好ましく、*n*-ブチルリチウムを用いることがより好ましい。なお、有機アルカリ金属化合物は、予め、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、およびヘプタメチレンイミンなどの第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

重合開始剤の使用量は、目的とする分子量に応じて決定すればよいが、単量体混合物100g当り、好ましくは4~250mmol、より好ましくは6~200mmol、特に好ましくは10~70mmolの範囲である。

#### 【0018】

上記単量体混合物を重合する重合温度は、例えば、-80~+150、好ましくは0~100、より好ましくは20~90の範囲である。

重合様式としては、回分式、連続式など、いずれの様式をも採用できる。また、結合様式としては、例えば、ブロック状、テーパー状、およびランダム状などの種々の結合様式とすることができる。

重合体ブロックAにおけるイソブレン単位中の1,4-結合含有量を調節する方法としては、例えば、重合に際し、不活性溶媒に極性化合物を添加し、その添加量を調整する方法などが挙げられる。極性化合物としては、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、および2,2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパンなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミンなどの第三級アミン；アルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、エーテル化合物、および第三級アミンが好ましく、その中でも、重合開始剤の金属とキレート構造を形成し得るものがより好ましく、2,2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン、およびテトラメチルエチレンジアミンが特に好ましい。

極性化合物の使用量は、目的とする1,4-結合含有量に応じて決定すればよく、重合開始剤1molに対して、0.01~30molが好ましく、0.05~10molがより好ましい。極性化合物の使用量が上記範囲内にあると、イソブレン単位中の1,4-結合含有量の調節が容易であり、かつ重合開始剤の失活による不具合も発生し難い。

#### 【0019】

重合体ブロックAにおけるイソブレン単位中の1,4-結合含有量は、10~95質量%であることが好ましく、20~95質量%であることがより好ましい。

なお、本明細書において、イソブレン単位中の1,4-結合含有量とは、重合体ブロックAが有する全イソブレン単位に対する、1,4-結合のイソブレン単位の割合(質量%

10

20

30

40

50

)を指す。

【0020】

重合体ブロックAの重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定されるポリスチレン換算の値として、500~15,000である。なかでも、1,000~12,000であることがより好ましく、1,500~10,000であることがさらに好ましい。

重合体ブロックAの重量平均分子量が500に満たないと、所望の低転がり抵抗性およびウェットグリップ性能が発現しにくくなる。

重合体ブロックAの重量平均分子量が15,000を超えると、所望の低転がり抵抗性およびウェットグリップ性能の指標となる粘弾性特性のバランスが崩れる可能性がある。

重合体ブロックAの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表わされる分子量分布は、1.0~1.5であることが好ましく、1.0~1.3であることがより好ましい。重合体ブロックAの分子量分布の値(Mw/Mn)が上記範囲内にあると、特定共役ジエン系ゴムの製造がより容易となる。なお、MwおよびMnはいずれもGPCによって測定されるポリスチレン換算の値である。

【0021】

重合体ブロックAのイソプレン単位含有量は、80~95質量%であり、85~95質量%であることが好ましい。

重合体ブロックAの芳香族ビニル含有量は5~20質量%であり、5~15質量%であることが好ましく、5~13質量%であることがより好ましい。

重合体ブロックAにおける、イソプレンおよび芳香族ビニル以外の単量体単位の含有量は、15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、6質量%以下であることがさらに好ましい。

【0022】

(工程B)

工程Bでは、上述した工程Aで形成された重合体ブロックAと、1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物とを混合して重合反応を継続し、活性末端を有する重合体ブロックBを、上記重合体ブロックAと一続きにして形成することにより、上記重合体ブロックAおよび上記重合体ブロックBを有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る。

【0023】

上記芳香族ビニルの具体例および好適な態様は上述のとおりである。

【0024】

上記単量体混合物は、不活性溶媒中で重合されるのが好ましい。

上記不活性溶媒の定義、具体例および好適な態様は上述のとおりである。

重合体ブロックBを形成する際の活性末端を有する重合体ブロックAの使用量は、目的とする分子量に応じて決定すればよいが、1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物100g当り、例えば、0.1~5mmol、好ましくは0.15~2mmol、より好ましくは0.2~1.5mmolの範囲である。

重合体ブロックAと1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物との混合方法は、特に限定されず、1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物の溶液中に活性末端を有する重合体ブロックAを加えてもよいし、活性末端を有する重合体ブロックAの溶液中に1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物を加えてもよい。重合の制御の観点より、1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物の溶液中に活性末端を有する重合体ブロックAを加えることが好ましい。

1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物を重合するに際し、重合温度は、例えば、-80~+150、好ましくは0~100、より好ましくは20~90の範囲である。重合様式としては、回分式、連続式など、いずれの様式をも採用できる。なかでも、回分式が好ましい。

重合体ブロックBの各単量体の結合様式は、例えば、ブロック状、テーパー状、および

10

20

30

40

50

ランダム状などの種々の結合様式とすることができる。これらの中でも、ランダム状が好ましい。1, 3 - ブタジエンおよび芳香族ビニルの結合様式をランダム状にする場合、重合系内において、1, 3 - ブタジエンと芳香族ビニルの合計量に対する芳香族ビニルの比率が高くなりすぎないように、1, 3 - ブタジエンと芳香族ビニルとを、連続的または断続的に重合系内に供給して重合することが好ましい。

**【0025】**

重合体ブロックBの1, 3 - ブタジエン単位含有量は特に制限されないが、55 ~ 95質量%であることが好ましく、55 ~ 90質量%であることがより好ましい。

重合体ブロックBの芳香族ビニル単位含有量は特に制限されないが、5 ~ 45質量%であることが好ましく、10 ~ 45質量%であることがより好ましい。

10

**【0026】**

重合体ブロックBは、1, 3 - ブタジエン単位および芳香族ビニル単位以外に、さらに、その他の単量体単位を有していてもよい。その他の単量体単位を構成するために用いられるその他の単量体としては、上述した「イソプレン以外の単量体のうち芳香族ビニル以外の例」のうち1, 3 - ブタジエンを除いたものや、イソプレンなどが挙げられる。

重合体ブロックBのその他の単量体単位の含有量は、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、35質量%以下であることがさらに好ましい。

**【0027】**

重合体ブロックBにおける1, 3 - ブタジエン単位中のビニル結合含有量を調節するためには、重合に際し、不活性溶媒に極性化合物を添加することが好ましい。ただし、重合体ブロックAの調製時に、不活性溶媒に、重合体ブロックBにおける1, 3 - ブタジエン単位中のビニル結合含有量を調節するのに十分な量の極性化合物を添加している場合は、新たに極性化合物を添加しなくてもよい。ビニル結合含有量を調節するために用いられる極性化合物についての具体例は、上述の重合体ブロックAの形成に用いられる極性化合物と同様である。極性化合物の使用量は、目的とするビニル結合含有量に応じて決定すればよく、重合開始剤1molに対して、好ましくは0.01 ~ 100mol、より好ましくは0.1 ~ 30molの範囲で調節すればよい。極性化合物の使用量がこの範囲にあると、1, 3 - ブタジエン単位中のビニル結合含有量の調節が容易であり、かつ、重合開始剤の失活による不具合も発生し難い。

20

30

重合体ブロックBにおける1, 3 - ブタジエン単位中のビニル結合含有量は、好ましくは10 ~ 90質量%、より好ましくは20 ~ 80質量%、特に好ましくは25 ~ 70質量%である。

**【0028】**

工程AおよびBにより、重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得ることができる。

上記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖は、生産性の観点より、重合体ブロックA - 重合体ブロックBで構成され、重合体ブロックBの末端が活性末端であることが好ましいが、重合体ブロックAを複数有していてもよいし、その他の重合体ブロックを有していてもよい。例えば、重合体ブロックA - 重合体ブロックB - 重合体ブロックA、および重合体ブロックA - 重合体ブロックB - イソプレンのみからなるブロックなどの、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖が挙げられる。共役ジエン系重合体鎖の活性末端側にイソプレンのみからなるブロックを形成させる場合、イソプレンの使用量は、初めの重合反応に使用した重合開始剤1molに対して、10 ~ 100molであることが好ましく、15 ~ 70molであることがより好ましく、20 ~ 35molであることが特に好ましい。

40

上記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖における重合体ブロックAと重合体ブロックBとの質量比（重合体ブロックA、Bが複数ある場合は、それぞれの合計質量を基準とする）は、（重合体ブロックAの質量）/（重合体ブロックBの質量）として、0.001 ~ 0.1であることが好ましく、0.003 ~ 0.07であることがより好ましく、0

50

． 0 0 5 ~ 0 . 0 5 であることが特に好ましい。

上記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の重量平均分子量 ( M w ) と数平均分子量 ( M n ) との比 ( M w / M n ) で表わされる分子量分布は、 1 . 0 ~ 3 . 0 であることが好ましく、 1 . 0 ~ 2 . 5 であることがより好ましく、 1 . 0 ~ 2 . 2 であることが特に好ましい。活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の分子量分布の値 ( M w / M n ) が上記範囲内にあると、特定共役ジエン系ゴムの製造が容易となる。なお、 M w および M n はいずれも G P C によって測定されるポリスチレン換算の値である。

上記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖中、イソプレン単位および 1 , 3 - ブタジエン単位の合計の含有量が 5 0 ~ 9 9 . 9 9 5 質量 %、芳香族ビニル単位の含有量が 0 . 0 0 5 ~ 5 0 質量 % であることが好ましく、イソプレン単位および 1 , 3 - ブタジエン単位の合計の含有量が 5 5 ~ 9 5 質量 %、芳香族ビニル単位の含有量が 5 ~ 4 5 質量 % であることがより好ましく、イソプレン単位および 1 , 3 - ブタジエン単位の合計の含有量が 5 5 ~ 9 0 質量 %、芳香族ビニル単位の含有量が 1 0 ~ 4 5 質量 % であることが特に好ましい。また、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖におけるイソプレン単位中および 1 , 3 - ブタジエン単位中のビニル結合含有量は、上述した重合体ブロック B における 1 , 3 - ブタジエン単位中のビニル結合含有量と同様である。

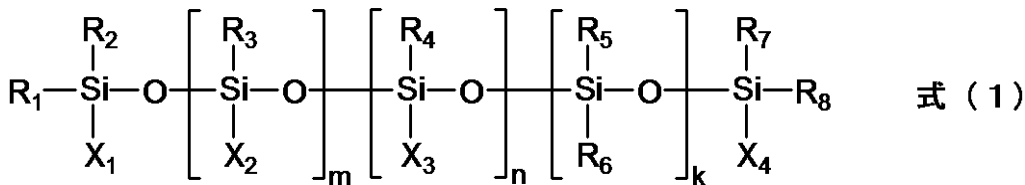
【 0 0 2 9 】

( 工程 C )

工程 C は、工程 B で得られた共役ジエン系重合体鎖の活性末端に、下記式 ( 1 ) で示されるポリオルガノシロキサンを反応させる工程である。

【 0 0 3 0 】

【 化 2 】



【 0 0 3 1 】

上記式 ( 1 ) 中、 R <sub>1</sub> ~ R <sub>8</sub> は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X <sub>1</sub> および X <sub>4</sub> は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 1 2 の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X <sub>2</sub> は、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 1 2 の基であり、複数ある X <sub>2</sub> は互いに同一であっても相違していてもよい。 X <sub>3</sub> は、 2 ~ 2 0 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 X <sub>3</sub> が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。 m は 3 ~ 2 0 0 の整数、 n は 0 ~ 2 0 0 の整数、 k は 0 ~ 2 0 0 の整数である。

【 0 0 3 2 】

上記式 ( 1 ) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 R <sub>1</sub> ~ R <sub>8</sub>、 X <sub>1</sub> および X <sub>4</sub> で表される炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、およびシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基としては、例えば、フェニル基、およびメチルフェニル基などが挙げられる。これらのなかでも、ポリオルガノシロキサン自体の製造の観点から、メチル基、およびエチル基が好ましい。

【 0 0 3 3 】

上記式 ( 1 ) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X <sub>1</sub>、 X <sub>2</sub>、および X <sub>4</sub> で表される炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、およびブトキシ基などが挙げられる。なかでも、共役ジエン系重合体鎖の活性末端との反応性の観点から、メトキシ基、およびエトキシ基が好ましい

。

【0034】

上記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 $X_1$ 、 $X_2$ 、および $X_4$ で表されるエポキシ基を含有する炭素数4~12の基としては、下記式(2)で表される基が挙げられる。

【0035】

【化3】

\*— $Z_1$ — $Z_2$ —E 式(2)

【0036】

上記式(2)中、 $Z_1$ は、炭素数1~10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、 $Z_2$ はメチレン基、硫黄原子、または酸素原子であり、Eはエポキシ基を有する炭素数2~10の炭化水素基である。上記式(2)中、\*は結合位置を表す。

10

【0037】

上記式(2)で表される基において、 $Z_2$ が酸素原子であるものが好ましく、 $Z_2$ が酸素原子であり、かつ、Eがグリシジル基であるものがより好ましく、 $Z_1$ が炭素数1~3のアルキレン基であり、 $Z_2$ が酸素原子であり、かつ、Eがグリシジル基であるものが特に好ましい。

【0038】

上記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 $X_1$ および $X_4$ としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4~12の基、または炭素数1~6のアルキル基が好ましく、また、 $X_2$ としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4~12の基が好ましく、 $X_1$ および $X_4$ が炭素数1~6のアルキル基であり、かつ、 $X_2$ がエポキシ基を含有する炭素数4~12の基であることがより好ましい。

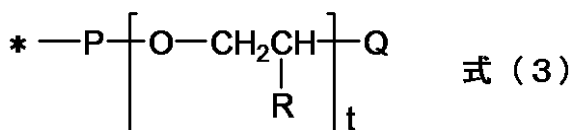
20

【0039】

上記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 $X_3$ 、すなわち2~20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基としては、下記式(3)で表される基が好ましい。

【0040】

【化4】



30

【0041】

上記式(3)中、tは2~20の整数であり、Pは炭素数2~10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、Rは水素原子またはメチル基であり、Qは炭素数1~10のアルコキシ基またはアリーロキシ基である。上記式(3)中、\*は結合位置を表す。これらの中でも、tが2~8の整数であり、Pが炭素数3のアルキレン基であり、Rが水素原子であり、かつ、Qがメトキシ基であるものが好ましい。

40

【0042】

上記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、mは3~200の整数であり、好ましくは20~150の整数、より好ましくは30~120の整数である。mが3以上の整数であるため、特定共役ジエン系ゴムはシリカとの親和性が高く、その結果、本発明のゴム組成物から得られるタイヤは優れた低転がり抵抗性を示す。また、mが200以下の整数であるため、ポリオルガノシロキサン自体の製造が容易になると共に、本発明のゴム組成物の粘度は低くなる。

【0043】

上記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、nは0~200の整数であり、好ましくは0~150の整数、より好ましくは0~120の整数である。また、上記

50

式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 $k$ は0~200の整数であり、好ましくは0~150の整数、より好ましくは0~130の整数である。

【0044】

上記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 $m$ 、 $n$ 、および $k$ の合計数は、3~400であることが好ましく、20~300であることがより好ましく、30~250であることが特に好ましい。

【0045】

なお、上記式(1)で示されるポリオルガノシロキサンにおいて、ポリオルガノシロキサン中のエポキシ基が共役ジエン系重合体鎖の活性末端と反応する場合、ポリオルガノシロキサン中の少なくとも一部のエポキシ基が開環することにより、エポキシ基が開環した部分の炭素原子と共役ジエン系重合体鎖の活性末端との結合が形成されると考えられる。また、ポリオルガノシロキサン中のアルコキシ基が共役ジエン系重合体鎖の活性末端と反応する場合、ポリオルガノシロキサン中の少なくとも一部のアルコキシ基が脱離することにより、脱離したアルコキシ基が結合していたポリオルガノシロキサンにおけるケイ素原子と共役ジエン系重合体鎖の活性末端との結合が形成されると考えられる。

10

【0046】

上記ポリオルガノシロキサン(以下、変性剤とも言う)の使用量は、重合に使用した重合開始剤1molに対する変性剤中のエポキシ基およびアルコキシ基の合計mol数の比が0.1~1の範囲となる量であることが好ましく、0.2~0.9の範囲となる量であることがより好ましく、0.3~0.8の範囲となる量であることがさらに好ましい。

20

【0047】

上記共役ジエン系ゴムの製造方法では、上述した変性剤にて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を変性する他に、重合停止剤、上述した変性剤以外の重合末端変性剤、およびカップリング剤などを重合系内に添加することにより、一部の共役ジエン系重合体鎖の活性末端を、本発明の効果を阻害しない範囲で、不活性化してもよい。すなわち、特定共役ジエン系ゴムは、一部の共役ジエン系重合体鎖の活性末端が、本発明の効果を阻害しない範囲で、重合停止剤、上述した変性剤以外の重合末端変性剤、およびカップリング剤などにより不活性化されていてもよい。

このときに用いられる重合末端変性剤およびカップリング剤としては、例えば、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、 $N$ -ビニル-2-ピロリドン、 $N$ -フェニル-2-ピロリドン、および $N$ -メチル- $\gamma$ -カプロラクタムなどの $N$ -置換環状アミド類；1,3-ジメチルエチレン尿素、および1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノンなどの $N$ -置換環状尿素類；4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、および4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどの $N$ -置換アミノケトン類；ジフェニルメタンジイソシアネート、および2,4-トリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート類； $N$ , $N$ -ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドなどの $N$ , $N$ -ジ置換アミノアルキルメタクリルアミド類；4- $N$ , $N$ -ジメチルアミノベンズアルデヒドなどの $N$ -置換アミノアルデヒド類；1-ジシクロヘキシルカルボジイミドなどの $N$ -置換カルボジイミド類； $N$ -エチルエチリデンイミン、 $N$ -メチルベンジリデンイミンなどのシッフ塩基類；4-ビニルピリジンなどのピリジル基含有ビニル化合物；四塩化錫；四塩化ケイ素、ヘキサクロロジシラン、ビス(トリクロロシリル)メタン、1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン、1,3-ビス(トリクロロシリル)プロパン、1,4-ビス(トリクロロシリル)ブタン、1,5-ビス(トリクロロシリル)ペンタン、および1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサンなどのハロゲン化ケイ素化合物；などが挙げられる。1分子中に5以上のケイ素-ハロゲン原子結合を有するハロゲン化ケイ素化合物をカップリング剤として併用して得られる高分岐共役ジエン系ゴムを用いて得られるタイヤは、操縦安定性が優れる。これらの重合末端変性剤およびカップリング剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

40

【0048】

共役ジエン系重合体鎖の活性末端に、上述した変性剤などを反応させる際、活性末端を

50

有する共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液に、変性剤などを添加することが好ましく、反応を良好に制御する観点から、変性剤などを不活性溶媒に溶解して重合系内に添加することがより好ましい。その溶液濃度は、1～50質量%の範囲とすることが好ましい。

変性剤などを添加する時期は、特に限定されないが、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖における重合反応が完結しておらず、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液が単量体をも含有している状態、より具体的には、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液が、好ましくは100ppm以上、より好ましくは300～50,000ppmの単量体を含有している状態で、この溶液に変性剤などを添加することが望ましい。変性剤などの添加をこのように行なうことにより、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と重合系中に含まれる不純物との副反応を抑制して、反応を良好に制御することが可能となる。

10

共役ジエン系重合体鎖の活性末端に、上述した変性剤などを反応させるときの条件としては、温度が、例えば、0～100、好ましくは30～90の範囲であり、それぞれの反応時間が、例えば、1分～120分、好ましくは2分～60分の範囲である。

共役ジエン系重合体鎖の活性末端に、変性剤などを反応させた後は、メタノールおよびイソプロパノールなどのアルコールまたは水などの、重合停止剤を添加して未反応の活性末端を失活させることが好ましい。

#### 【0049】

共役ジエン系重合体鎖の活性末端を失活させた後、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤、クラム化剤、およびスケール防止剤などを重合溶液に添加し、その後、直接乾燥またはスチームストリッピングなどにより重合溶液から重合溶媒を分離して、得られる特定共役ジエン系ゴムを回収する。なお、重合溶液から重合溶媒を分離する前に、重合溶液に伸展油を混合し、特定共役ジエン系ゴムを油展ゴムとして回収してもよい。

20

特定共役ジエン系ゴムを油展ゴムとして回収する場合に用いる伸展油としては、例えば、パラフィン系、芳香族系およびナフテン系の石油系軟化剤、植物系軟化剤、ならびに脂肪酸などが挙げられる。石油系軟化剤を用いる場合には、IP346の方法（英国のTHE INSTITUTE OF PETROLEUMの検査方法）により抽出される多環芳香族の含有量が3%未満であることが好ましい。伸展油を使用する場合、その使用量は、共役ジエン系ゴム100質量部に対して、例えば、5～100質量部、好ましくは10～60質量部、より好ましくは20～50質量部である。

30

#### 【0050】

特定共役ジエン系ゴムは、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と、上述したポリオルガノシロキサンとを反応させることにより生じる、3以上の共役ジエン系重合体鎖が結合している構造体（以下、「活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と、上述したポリオルガノシロキサンとを反応させることにより生じる、3以上の共役ジエン系重合体鎖が結合している構造体」を単に「3以上の共役ジエン系重合体鎖が結合している構造体」とも言う）を、5～40質量%含有していることが好ましく、5～30質量%含有していることがより好ましく、10～20質量%含有していることが特に好ましい。3以上の共役ジエン系重合体鎖が結合している構造体の割合が上記範囲内にあると、製造時における凝固性、および乾燥性が良好となり、さらには、シリカを配合したときに、より加工性に優れたゴム組成物、およびより低転がり抵抗性に優れたタイヤを与えることができる。なお、最終的に得られた特定共役ジエン系ゴムの全量に対する、3以上の共役ジエン系重合体鎖が結合している構造体の割合（質量分率）を、共役ジエン系重合体鎖の3分岐以上のカップリング率として表す。これは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ポリスチレン換算）により測定することができる。ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定により得られたチャートより、全溶出面積に対する、分子量の最も小さいピークが示すピークトップ分子量の2.8倍以上のピークトップ分子量を有するピーク部分の面積比を、共役ジエン系重合体鎖の3分岐以上のカップリング率とする。

40

#### 【0051】

50

上記特定共役ジエン系ゴムの芳香族ビニル単位含有量は38～48質量%である。なかでも、40～45質量%であることが好ましい。上記芳香族ビニル単位含有量が38質量%に満たないと、ウェットグリップ性能が不十分となる。また、上記芳香族ビニル単位含有量が48質量%を超えると、低転がり抵抗性が悪化する。

上記特定共役ジエン系ゴムのビニル結合含有量は20～35質量%である。なかでも、25～30質量%であることが好ましい。上記ビニル結合含有量が20質量%に満たないと、低転がり抵抗性が悪化する。また、上記ビニル結合含有量が35質量%を超えると、粘度が上昇し加工性が悪化する。なお、ビニル結合含有量とは、特定共役ジエン系ゴムに含まれる共役ジエン単位のうち、ビニル結合が占める割合(質量%)を指す。

上記特定共役ジエン系ゴムの重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定されるポリスチレン換算の値として、500,000～800,000である。なかでも、600,000～700,000であることが好ましい。上記重量平均分子量が500,000に満たないと、摩耗性能が悪化する。また、上記重量平均分子量が800,000を超えると、加工性が悪化する。

上記特定共役ジエン系ゴムの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表わされる分子量分布は、1.1～3.0であることが好ましく、1.2～2.5であることがより好ましく、1.2～2.2であることが特に好ましい。なお、MwおよびMnはいずれもGPCによって測定されるポリスチレン換算の値である。

上記特定共役ジエン系ゴムのムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>, 100)は、20～100であることが好ましく、30～90であることがより好ましく、35～80であることが特に好ましい。なお、特定共役ジエン系ゴムを油展ゴムとする場合は、その油展ゴムのムーニー粘度を上記の範囲とすることが好ましい。

#### 【0052】

本発明においては、ジエン系ゴムの全体100質量部中の特定共役ジエン系ゴムの含有量は、30質量部以上であることが好ましい。

ジエン系ゴム100質量部中の特定共役ジエン系ゴムの含有量が30質量部に満たないと、ウェットグリップ性能および低転がり抵抗性ならびに操縦安定性が不十分となる。

#### 【0053】

本発明で使用されるジエン系ゴムは、上記特定共役ジエン系ゴム以外に、ゴム組成物に配合することができる任意のジエン系ゴムを用いることができ、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、その分子量やマイクロ構造はとくに制限されず、アミン、アミド、シリル、アルコキシシリル、カルボキシル、ヒドロキシル基等で末端変性されていても、エポキシ化されていてもよい。

これらのうち、本発明の効果が向上するという理由から、BRを用いるのが好ましい。

#### 【0054】

また本発明で使用されるジエン系ゴムは、平均ガラス転移温度(平均T<sub>g</sub>)が-60～-20であることが必要である。平均T<sub>g</sub>が-60未満であると硬度およびウェットグリップ性能が悪化する。逆に-20を超えると、耐摩耗性が悪化する。平均T<sub>g</sub>は、ガラス転移温度の平均値であり、各ジエン系ゴムのガラス転移温度と各ジエン系ゴムの配合割合から平均値として算出することができる。

#### 【0055】

(多孔質シリカ)

本発明では、DBP吸油量が300ml/100gを超えかつ800ml/100g以下であり、なおかつ細孔容積V<sub>p</sub>が2～10ml/gである多孔質シリカを使用する。

多孔質シリカのDBP吸油量が300ml/100g以下では、操縦安定性、ウェットグリップ性能および転がり抵抗性を同時に向上させることができない。またDBP吸油量が800ml/100gを超えると混合加工性が著しく低下し、その結果、フィラーの分

10

20

30

40

50

散が悪化する。

本発明において、多孔質シリカのDBP吸油量は、450～750ml/100gが好ましく、400～600ml/100gがさらに好ましい。

なお、多孔質シリカのDBP吸油量は、JIS K6217-4吸油量A法に準拠して求めるものとする。

【0056】

多孔質シリカの細孔容積 $V_p$ が2ml/g未満であると操縦安定性、ウェットグリップ性能および転がり抵抗性を同時に向上させることができない。また細孔容積 $V_p$ が10ml/gを超えると耐摩耗性が悪化する。

本発明において、多孔質シリカの細孔容積 $V_p$ は、2.5～7ml/gが好ましく、3～6ml/gがさらに好ましい。

なお、多孔質シリカの細孔容積 $V_p$ は、測定対象のサンプルを、1kPa以下の真空下において、150の温度で2時間以上乾燥させ、その後液体窒素温度における窒素の吸着剤のみの吸着等温線を取得し、BJH法(Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951))により解析して得られる細孔半径1nm以上100nm以下の細孔に由来する細孔容積である。

【0057】

本発明で使用される多孔質シリカの製造方法は公知であり、例えば特開平10-236817号公報、特開2013-203804号公報等が開示されている方法が挙げられる。

【0058】

本発明で使用される多孔質シリカの比表面積は、300 $m^2/g$ ～800 $m^2/g$ であることが好ましく、350 $m^2/g$ ～700 $m^2/g$ であることがより好ましく、400 $m^2/g$ ～600 $m^2/g$ であることが特に好ましい。

なお、多孔質シリカの比表面積は、測定対象のサンプルを1kPa以下の真空下において150の温度で2時間以上乾燥させ、その後、液体窒素温度における窒素の吸着側のみの吸着等温線を測定し、該吸着等温線をBET法により解析して求めた値であって、その際の解析に用いる圧力範囲は、相対圧0.1～0.25の範囲である。

本発明で使用される多孔質シリカの一次粒子径は、例えば3nm～10nm、好ましくは3nm～7nmである。

【0059】

通常、多孔質シリカは複数の粒子が集まって二次粒子を形成し、一次粒子同士で形成される間隙部によって多孔質化する。この間隙部にゴムが入り込むことにより、ゴムと多孔質シリカの強固な複合体が形成され、ゴムの分子運動が遮られ、本発明の効果が高まるものと推測される。

【0060】

また本発明の多孔質シリカは、メタノール滴定による疎水化度が30～60容量(vol)%であることが好ましい。疎水化度が当該範囲を満たすことにより、操縦安定性、ウェットグリップ性能、転がり抵抗性をさらに高次に満足させることができる。

本発明において、多孔質シリカの疎水化度は、40～55容量%がさらに好ましい。

上記疎水化度を達成するには、多孔質シリカを表面処理する際の処理剤量等の条件を調整する方法等がある。

なお、多孔質シリカの疎水化度は、多孔質シリカを水に加え、攪拌下にメタノールを滴定により加え、多孔質シリカの全量が水に懸濁した際のメタノール-水混合溶媒中のメタノールの濃度(容量%)の値を求めたものである。

【0061】

また本発明の多孔質シリカは表面処理され、かつ前記表面処理濃度が炭素濃度として5～10%であることが好ましい。炭素濃度が当該範囲を満たすことにより、操縦安定性、ウェットグリップ性能および転がり抵抗性をさらに高次に満足させることができる。

本発明において、上記炭素濃度は6～9%がさらに好ましい。

ここで言う表面処理とは、例えばシランカップリング剤を用いた処理、シリル化剤を用いた処理、シロキサン類を用いた処理等が挙げられる。

多孔質シリカの表面処理方法としては、例えばシリル化剤を用いた処理の場合、特開2013-203804号公報に開示される方法により処理することができる。

なお、炭素濃度は、多孔質シリカを完全燃焼させ、得られた燃焼ガス中の炭素ガスを定量し、換算することによって求めることができる。具体的には、エレメンタル社製のVario Micro cube等の市販の元素分析装置により測定することが可能である。

#### 【0062】

10

(シリカ)

本発明で使用する、前記多孔質シリカ以外のシリカはとくに制限されず、通常ゴム組成物に配合されるシリカを使用することができる。なお、ここで言うシリカとは前記多孔質シリカ以外のシリカを指すものとする。

なお、シリカの素吸着比表面積( $N_2SA$ )(JIS K6217-2に準拠して測定)は80～250 $m^2/g$ であるのが好ましく、100～220 $m^2/g$ であるのがさらに好ましい。

#### 【0063】

20

(ゴム組成物の配合割合)

本発明のゴム組成物は、前記ジエン系ゴム100質量部に対し、前記多孔質シリカを1～50質量部配合し、かつ前記シリカの総量が30～180質量部であることを特徴とする。

#### 【0064】

多孔質シリカの配合量が1質量部未満であると、添加量が少なすぎて本発明の効果を奏することができない。逆に50質量部を超えると、転がり抵抗性が悪化する。

前記シリカの総量が30質量部未満であると硬度、ウェットグリップ性能が悪化し、逆に180質量部を超えると転がり抵抗性が悪化する。

#### 【0065】

30

前記多孔質シリカの配合量は、ジエン系ゴム100質量部に対し、1～50質量部がさらに好ましい。

前記シリカの総量は、ジエン系ゴム100質量部に対し、60～150質量部がさらに好ましい。

#### 【0066】

40

(シランカップリング剤)

本発明においては、シランカップリング剤を配合することができる。シランカップリング剤としては、とくに制限されないが、含硫黄シランカップリング剤が好ましく、例えば3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-プロピオニルチオプロピルトリメトキシシラン、ビス-(3-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-(3-ビストリエトキシシリルプロピル)-ジスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0067】

(その他成分)

本発明におけるゴム組成物には、前記した成分に加えて、加硫又は架橋剤；加硫又は架橋促進剤；酸化亜鉛、カーボンブラック、クレー、タルク、炭酸カルシウムのような各種充填剤；老化防止剤；可塑剤などのゴム組成物に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、従来一般的な配合量とすることができる。

#### 【0068】

50

また本発明のゴム組成物は従来空気入りタイヤの製造方法に従って空気入りタイヤを

製造するのに適しており、トレッド、とくにキャプトレッドに適用するのがよい。

【実施例】

【0069】

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0070】

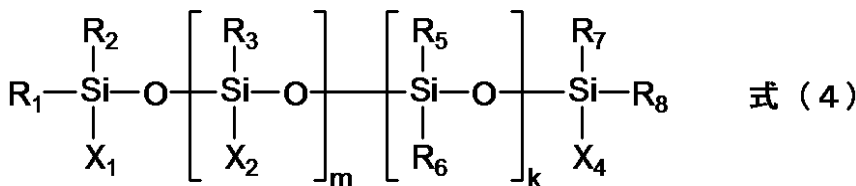
(特定共役ジエン系ゴムの調製)

窒素置換された100 mLアンプル瓶に、シクロヘキサン(35 g)、およびテトラメチルエチレンジアミン(1.4 mmol)を添加し、さらに、n-ブチルリチウム(4.3 mmol)を添加した。次いで、イソプレン(21.6 g)、およびスチレン(3.1 g)をゆっくりと添加し、50 のアンプル瓶内で120分反応させることにより、活性末端を有する重合体ブロックAを得た。この重合体ブロックAについて、重量平均分子量、分子量分布、芳香族ビニル単位含有量、イソプレン単位含有量、および1,4-結合含有量を測定した。これらの測定結果を表1に示す。

次に、攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン(4000 g)、1,3-ブタジエン(474.0 g)、およびスチレン(126.0 g)を仕込んだ後、上記にて得られた活性末端を有する重合体ブロックAを全量加え、50 で重合を開始した。重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから、次いで、下記式(4)で表されるポリオルガノシロキサンAを、エポキシ基の含有量が1.42 mmol(使用したn-ブチルリチウムの0.33倍モルに相当)となるように、20質量%濃度のキシレン溶液の状態に添加し、30分間反応させた。その後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して、特定共役ジエン系ゴムを含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤(イルガノックス1520、BASF社製)を少量添加し、伸展油としてフッコールエラミック30(新日本石油(株)製)を特定共役ジエン系ゴム100質量部に対して25質量部添加した後、スチームストリッピング法により固形状のゴムを回収した。得られた固形状のゴムをロールにより脱水し、乾燥機中で乾燥を行い、固形状の特定共役ジエン系ゴムを得た。

【0071】

【化5】

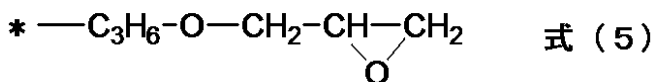


【0072】

上記式(4)中、 $X_1$ 、 $X_4$ 、 $R_1 \sim R_3$ および $R_5 \sim R_8$ はメチル基である。上記式(4)中、 $m$ は80、 $k$ は120である。上記式(4)中、 $X_2$ は下記式(5)で表される基である(ここで、\*は結合位置を表す)。

【0073】

【化6】



【0074】

なお、得られた特定共役ジエン系ゴムについて、重量平均分子量、分子量分布、3分岐以上のカップリング率、芳香族ビニル単位含有量、ビニル結合含有量、および、 $\mu$ - $\eta$ 粘度を測定した。測定結果を表2に示す。測定方法は以下のとおりである。

【0075】

(重量平均分子量、分子量分布および3分岐以上のカップリング率)

重量平均分子量、分子量分布および3分岐以上のカップリング率(特定共役ジエン系ゴ

ムに対する「3以上の共役ジエン系重合体鎖が結合している構造体」の割合（質量％）については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより、ポリスチレン換算の分子量に基づくチャートを得て、そのチャートに基づいて求めた。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィの具体的な測定条件は、以下のとおりである。

## 【0076】

- ・測定器：HLC-8020（東ソー社製）
- ・カラム：GMH-HR-H（東ソー社製）2本を直列に連結した
- ・検出器：示差屈折計RI-8020（東ソー社製）
- ・溶離液：テトラヒドロフラン
- ・カラム温度：40

10

## 【0077】

ここで、3分岐以上のカップリング率は、全溶出面積（ $s_1$ ）に対する、分子量の最も小さいピークが示すピークトップ分子量の2.8倍以上のピークトップ分子量を有するピーク部分の面積（ $s_2$ ）の比（ $s_2/s_1$ ）である。

## 【0078】

（芳香族ビニル単位含有量およびビニル結合含有量）

スチレン単位含有量およびビニル結合含有量については、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

## 【0079】

（ムニー粘度）

20

ムニー粘度（ $ML_{1+4}$ 、100℃）については、JIS K6300-1:2013に準じて測定した。

## 【0080】

## 【表1】

第1表	重合体ブロックA
重量平均分子量	8700
分子量分布 (Mw/Mn)	1.10
芳香族ビニル単位含有量 (質量%)	12.6
イソプレン単位含有量 (質量%)	87.4
1,4-結合含有量 (質量%)	58.0

30

## 【0081】

## 【表2】

第2表	特定共役ジエン系ゴム
重量平均分子量	640,000
分子量分布 (Mw/Mn)	1.65
3分岐以上のカップリング率 (質量%)	12.5
芳香族ビニル単位含有量 (質量%)	42.6
ビニル結合含有量 (質量%)	29.5
ムニー粘度 ( $ML_{1+4}$ 、100℃)	58

40

## 【0082】

標準例、実施例1～3および比較例1～6  
サンプルの調製

50

表3に示す配合(質量部)において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.7リットルの密閉式パンバリーミキサーで5分間混練した後、混練物をミキサー外に放出させて室温冷却させた。その後、同パンバリーミキサーにおいて加硫促進剤および硫黄を加えてさらに混練し、ゴム組成物を得た。次に得られたゴム組成物を所定の金型中で160、20分間プレス加硫して加硫ゴム試験片を得、以下に示す試験法で未加硫のゴム組成物または加硫ゴム試験片の物性を測定した。

【0083】

硬度：JIS K6253に準拠し、20 で測定した。結果は、標準例の値を100として指数表示した。指数が大きいほど硬度が高く、操縦安定性に優れることを示す。

転がり抵抗性：JIS K6394：2007に準じて、粘弾性スペクトロメーター(東洋精機製作所製)を用い、伸張変形歪率 $10 \pm 2\%$ 、振動数20Hz、温度60 の条件で、 $\tan(60)$ を測定した。結果は、標準例の値を100として指数表示した。指数が小さいほど低転がり抵抗性であることを示す。

ウェットグリップ性能：JIS K6394：2007に準じて、粘弾性スペクトロメーター(東洋精機製作所製)を用い、伸張変形歪率 $10 \pm 2\%$ 、振動数20Hz、温度0 の条件で、 $\tan(0)$ を測定した。結果は、標準例の値を100として指数表示した。指数が大きいほどウェットグリップ性能に優れることを示す。

結果を表3に併せて示す。

【0084】

【 表 3 】

	標準例	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例1	実施例2	実施例3
特定共役ジエン系ゴム *1	90.0	90.0	50.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
BR *2	10.0	10.0	50.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
カーボンブラック *3	15.0	15.0	15.0	15.0	60.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
シリカ *4	100.0	100.0	100.0	190.0	25.0	40.0	95.5	90.0	80.0	60.0
酸化亜鉛 *5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ステアリン酸 *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤6C *7	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
老化防止剤RD *8	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
シランカップリング剤 *9	10.0	10.0	10.0	19.0	2.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
多孔質シリカ-1 *10	—	—	—	—	—	60.0	0.5	10.0	20.0	40.0
多孔質シリカ-2 *11	—	20.0	—	—	—	—	—	—	—	—
プロセソイル *12	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
硫黄 *13	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤-1 *14	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-2 *15	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
平均Tg(°C)	-40	-40	-65	-40	-40	-40	-40	-40	-40	-40
測定結果										
硬度	100	105	93	120	85	110	90	102	104	108
転がり抵抗性	100	105	95	120	103	103	107	90	92	95
ウェットグリップ性能	100	107	93	115	91	108	94	102	105	110

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

50

- \* 1 : 特定共役ジエン系ゴム (上記で調製した特定共役ジエン系ゴム、 $T_g = -25$ )
- \* 2 : BR (日本ゼオン(株)製 Nipol BR 1220、 $T_g = -105$ )
- \* 3 : カーボンブラック (東海カーボン(株)製 シースト 6)
- \* 4 : シリカ (Solvay社製 Zeosil 1165MP、窒素吸着比表面積 ( $N_2 S A$ ) =  $160 \text{ m}^2 / \text{g}$ )
- \* 5 : 酸化亜鉛 (正同化学工業(株)製 酸化亜鉛 3種)
- \* 6 : ステアリン酸 (日油(株)製 ビーズステアリン酸)
- \* 7 : 老化防止剤 6C (フレキシス社製 6PPD)
- \* 8 : 老化防止剤 RD (NOCIL LIMITED社製 PILNOX TDQ)
- \* 9 : シランカップリング剤 (Evonik Degussa社製 Si69) 10
- \* 10 : 多孔質シリカ - 1  
 DBP吸油量 =  $492 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、  
 細孔容積  $V_p = 3.8 \text{ ml} / \text{g}$ 、  
 メタノール滴定による疎水化度 = 48容量%、  
 オクタメチルシクロテトラシロキサンによる表面処理有り (炭素濃度 = 8.1%)、  
 比表面積 =  $502 \text{ m}^2 / \text{g}$   
 D50 =  $2.2 \mu\text{m}$
- \* 11 : 多孔質シリカ - 2 20  
 DBP吸油量 =  $150 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、  
 細孔容積  $V_p = 1.0 \text{ ml} / \text{g}$ 、  
 メタノール滴定による疎水化度 = 46容量%、  
 オクタメチルシクロテトラシロキサンによる表面処理有り (炭素濃度 = 7.5%)、  
 比表面積 =  $509 \text{ m}^2 / \text{g}$   
 D50 =  $3.0 \mu\text{m}$
- \* 12 : プロセスオイル (昭和シェル石油(株)製 エキストラクト 4号 S)
- \* 13 : 硫黄 (鶴見化学工業(株)製 金華印油入微粉硫黄)
- \* 14 : 加硫促進剤 - 1 (大内新興化学工業(株)製 ノクセラ-CZ-G)
- \* 15 : 加硫促進剤 - 2 (大内新興化学工業(株)製 ノクセラ-D)

#### 【0086】

表3の結果から、実施例のゴム組成物は、特定の共役ジエン系ゴムを特定量含みかつ特定の平均 $T_g$ を有するジエン系ゴムに対し、特定範囲のDBP吸油量および細孔容積を満たす多孔質シリカを特定量でもって配合し、かつシリカの総量を特定範囲に定めたので、従来の代表的な標準例の組成物に比べ、操縦安定性(硬度)、ウェットグリップ性能および転がり抵抗性が同時に改善されていることが分かる。 30

これに対し、比較例1は多孔質シリカのDBP吸油量および細孔容積が本発明で規定する下限未満であるので、転がり抵抗性が悪化した。

比較例2は、ジエン系ゴムの平均 $T_g$ が本発明で規定する下限未満であるので、硬度およびウェットグリップ性能が悪化した。

比較例3は、多孔質シリカを配合せず、シリカの配合量を増加しただけであるので、転がり抵抗性が悪化した。 40

比較例4は、多孔質シリカを配合せず、カーボンブラックの配合量を増加させかつシリカの配合量を減少させた例であるので、硬度およびウェットグリップ性能が悪化した。

比較例5は、多孔質シリカの配合量が本発明で規定する上限を超えているので、転がり抵抗性が悪化した。

比較例6は、多孔質シリカの配合量が本発明で規定する下限未満であるので、硬度、転がり抵抗性およびウェットグリップ性能が悪化した。