

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 31 日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/000930 A1

- (51) 国際特許分類: **C08L 9/00**, (NAKAYAMA, Atsushi) [JP/JP]; 〒187-8531 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 Tokyo (JP). 野原 大輔 (NOHARA, Daisuke) [JP/JP]; 〒187-8531 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 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007265
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 9 日 (09.06.2003)
- (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2002-180408 2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002) JP
- (31) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋一丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 敦
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND TIRES MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びこれを用いたタイヤ

(57) Abstract: A rubber composition comprising 100 parts by mass of a polymer, 10 to 200 parts by mass of silica, and 1 to 30 parts by mass of a sulfur-containing silane compound having a specific structure which comprises organooxysilyl groups at the ends of the molecule and a sulfide or polysulfide linkage in the central part thereof. The rubber composition exhibits a low viscosity in an unvulcanized state and excellent dispersion of silica, and tires made by using the composition as the tread material exhibit high wear resistance and low rolling resistance and are improved in braking properties and steering stability on a wet road surface.

(57) 要約: 本発明のゴム組成物は、ポリマー 100 質量部に対して、シリカ 10~200 質量部及び分子の両末端にオルガノオキシシリル基を有し、分子中央部にスルフィド又はポリスルフィドを有する特定の構造を有する硫黄含有シラン化合物 1~30 質量部を配合してなるものである。本発明のゴム組成物は、未加硫粘度が低く、シリカの分散性の高いゴム組成物であって、タイヤのトレッド部材として使用した場合に、耐摩耗性が高く、転がり抵抗が低く、かつ湿潤路面の制動性及び操縦安定性が向上したタイヤが得られる。

WO 2004/000930 A1

明 細 書

ゴム組成物及びこれを用いたタイヤ

技術分野

本発明は、特定の構造を有する硫黄含有シラン化合物を配合したゴム組成物に関し、特にタイヤトレッドに使用した場合に、耐摩耗性が高く、転がり抵抗が低く、さらに湿潤路面での制動性・操縦安定性に優れるゴム組成物及び該ゴム組成物を使用したタイヤに関する。

背景技術

ゴム組成物に使用される多数の充填剤のうち、シリカはカーボンブラックに比較して、低転がり抵抗を有しかつ湿潤路面で高制動性・操縦安定性を発揮するが、未加硫状態での粘度が高いために多段練り等の作業が必要であるなど作業性に難点があった。また、充填材の分散性が低く、加硫が遅延し、さらには破断強力、耐摩耗性を大幅に低下させるという問題点があった（例えば、特開平 8－1 7 6 3 4 5 号公報参照）。

そこで、通常はゴムにシリカを配合する場合には、カップリング剤を添加し、未加硫粘度を低下させ、モジュラス、耐摩耗性の向上を図ることが行われる。しかしながら、これらのカップリング剤は高価であることから、配合によって製造コストが増大するという問題点があった。

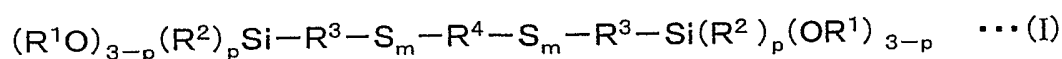
また、シリカの分散性を向上させ、未加硫粘度を低下させることによって、作業性を改良するために分散改良添加剤が用いられるが、耐摩耗性が低下するという問題点があった。さらに、分散剤として強イオン性化合物を用いた場合には、ロール密着等の加工性の低下がみられる場合があった。

発明の開示

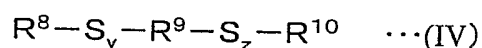
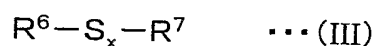
本発明の目的は、未加硫粘度が低く、シリカの分散性の高いゴム組成物であって、タイヤのトレッド部材として使用した場合に、耐摩耗性が高く、転がり抵抗が低く、かつ湿潤路面の制動性及び操縦安定性を向上させたゴム組成物及び該ゴム組成物を用いたタイヤの提供を目的とするものである。

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、

(1) ポリマー 100 質量部に対して、シリカ 10～200 質量部及び下記平均組成式 (I) で表される硫黄含有シラン化合物 1～30 質量部を配合してなるゴム組成物、



(R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素数 1～4 の炭化水素基、 R^3 は炭素数 1～15 の 2 価の炭化水素基、 p は 0～2 の整数、 m は平均値として 1 以上 4 未満、 R^4 は下記一般式 (II)～(IV) のいずれかに記載される二価の官能基である。)



($R^5 \sim R^{10}$ は直鎖状又は分岐を有する炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基、2 価の芳香族基又は硫黄及び酸素以外のヘテロ元素を含む 2 価の有機基であって、 $R^5 \sim R^{10}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 x , y , z はそれぞれ平均値として 1 以上 4 未満である。)

(2) 前記硫黄含有シラン化合物の純度が配合時において 60% 以上である上記 (1) に記載のゴム組成物、

(3) 前記硫黄含有シラン化合物の配合時において、1 分子に 3 個以上のケ

イ素原子を有する硫黄含有シラン化合物の含有量が、前記ゴム組成物に対して 30 質量%以下である上記 (1) 又は (2) に記載のゴム組成物、

(4) 前記シリカの BET 表面積が $40 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ である上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のゴム組成物、

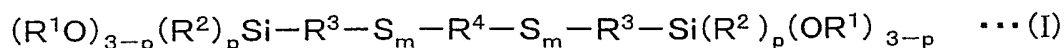
(5) 前記ポリマーがジエン系ゴムである上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のゴム組成物、

(6) 上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載するゴム組成物を含有する部材を用いたタイヤ、

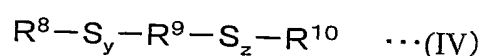
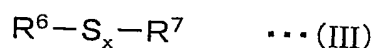
(7) 前記部材がタイヤトレッドである上記 (6) に記載のタイヤ、
が上記目的を達成することを見出し、本発明を完成したものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のゴム組成物は、ポリマー 100 質量部に対して、下記平均組成式 (I) で表される硫黄含有シラン化合物 10 ~ 200 質量部配合することを特徴とする。



(R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基、 R^3 は炭素数 1 ~ 15 の 2 価の炭化水素基、 p は 0 ~ 2 の整数、 m は平均値として 1 以上 4 未満、 R^4 は下記一般式 (II) ~ (IV) のいずれかに記載される二価の官能基である。)



($R^5 \sim R^{10}$ は直鎖状又は分岐を有する炭素数1～20の2価の炭化水素基、2価の芳香族基又は硫黄及び酸素以外のヘテロ元素を含む2価の有機基であって、 $R^5 \sim R^{10}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 x 、 y 、 z はそれぞれ平均値として1以上4未満である。)

本発明に用いられる硫黄含有シラン化合物は、分子の両末端にオルガノオキシシリル基を有し、分子中央部にスルフィド又はポリスルフィドを有する平均組成式(I)で表される化合物である。

この組成式において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素数1～4の炭化水素基であって、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等が挙げられる。尚、 R^1 と R^2 は同一でも異なってもよい。また、 R^3 は炭素数1～15の2価の炭化水素基であって、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、 n -ブチレン基、 i -ブチレン基、ヘキシレン基、デシレン基、フェニレン基、メチルフェニルエチレン基等が挙げられる。 p は0～2の整数を示し、 m は平均値として1以上4未満である。 m はその平均値がこの範囲内であればよく、 m の異なる複数の硫黄含有シラン化合物の混合物であってもよい。後述する本発明の効果の観点から、 m は平均値として1以上2未満であることが好ましく、さらには m が1であることが最も好ましい。

組成式(I)の R^4 は上記一般式(II)～(IV)のいずれかに記載される2価の官能基である。後述する本発明の効果の観点から、 R^4 は上記一般式(IV)であることが好ましい。

ここで $R^5 \sim R^{10}$ は直鎖状又は分岐を有する炭素数1～20の2価の炭化水素基、2価の芳香族基又は硫黄及び酸素以外のヘテロ元素を含む2価の有機基であり、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、 n -ブチレン基、 i -ブチレン基、ヘキシレン基、デシレン基、フェニレン基、メチルフ

エニルエチレン基等及びこれらに硫黄及び酸素以外のヘテロ元素である窒素、リン等が導入された基などが挙げられる。尚、組成式 (I) の R^4 ((II) ~ (IV) で表される官能基のいずれか) 中の $R^5 \sim R^{10}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。後述する本発明の効果及び製造コストの観点から、組成式 (I) の R^4 ((II) ~ (IV) で表される官能基のいずれか) 中の $R^5 \sim R^{10}$ は、ヘキシレン基であることが好ましい。

また、 R^4 は硫黄原子を含むことを必須とし、 x , y , z は平均値として 1 以上 4 未満である。後述する本発明の効果の観点から、 x , y , z はそれぞれ平均値として 2 以上 4 未満であることが好ましく、さらには 2 以上 3 以下であることが最も好ましい。

本発明の硫黄含有シラン化合物は、その純度が配合時において 60% 以上であることが効果の観点から好ましく、さらには 70% 以上、特には 80% 以上であることが好ましい。

また、本発明の硫黄含有シラン化合物は、製造時に前記組成式 (I) の 2 量体、3 量体等の多量体が製造される場合があり、これら 1 分子中に 3 個以上のケイ素原子を含む硫黄含有シラン化合物は、本願の効果に悪影響を及ぼす場合がある。本発明においては、本発明に係る硫黄含有シラン化合物の配合時において、1 分子に 3 個以上のケイ素原子を有する硫黄含有シラン化合物の含有量は、前記ゴム組成物に対して 30 質量% 以下であることが好ましく、さらには 10 質量% 以下、特には実質的に含まれないことが最も好ましい。

本発明においては、ポリマー 100 質量部に対して、前記硫黄含有シラン化合物を 1 ~ 30 質量部配合するが、後述する効果の観点から 2 ~ 20 質量部の範囲であることがさらに好ましい。

本発明で使用するポリマーはゴム組成物を形成し得るものであれば特に限定されないが、ジエン系ゴムであることが好ましい。具体的には、天然ゴ

ム又は各種ジエン系合成ゴムを用いることができるが、特にジエン系合成ゴムが好ましい。ジエン系合成ゴムとしては、ポリブタジエン（BR）、ブタジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体、ブタジエンと他のジエン系モノマーとの共重合体などのブタジエン系重合体、ポリイソプレン（IR）、イソプレンと芳香族ビニル化合物との共重合体、イソプレンと他のジエン系モノマーとの共重合体などのイソプレン系重合体、ブチルゴム（IIR）、エチレンープロピレン共重合体及びこれらの混合物等が挙げられるが、中でもブタジエン系重合体、イソプレン系重合体が好ましく、より好ましいのはスチレンーブタジエン共重合体（SBR）である。

SBRのミクロ構造は特に限定されないが、中でも、結合スチレン量が5質量%から60質量%であることが好ましく、特に15質量%から45質量%であることが好ましい。

さらに本発明においては、スチレンーブタジエン共重合体がゴム成分中50質量%以上含有していることが好ましいが、特に全ゴム成分がスチレンーブタジエン共重合体（SBR）単独であることが好ましい。

前記ジエン系モノマーとしては、例えば、1，3-ブタジエン、イソプレン、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-ブタジエン等が挙げられる。これらは、一種単独で用いても、二種以上を混合してもよく、さらに1，3-ヘキサジエンなど他のジエンと共重合して用いてもよい。中でも好ましいのは1，3-ブタジエンである。

本発明に係るゴム組成物は、ポリマー100質量部に対して、シリカ10～200質量部を配合する。シリカとしては、特に制限はなく、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられ、これらの中でも耐破壊特性の改良効果、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。またBET表面積が40～350 mm²/gの範囲であるこ

とが好ましい。B E T 表面積がこの範囲内であるとゴム補強性とゴム中の分散性を両立できるという利点があるからである。この観点から B E T 表面積は $80 \sim 300 \text{ mm}^2/\text{g}$ の範囲であることがさらに好ましい。

また、通常のゴム組成物に配合する添加剤を本発明の効果を損なわない程度に添加することができ、ゴム工業で通常使用されているカーボンブラック、老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤等の添加剤を適宜配合することができる。

本発明のゴム組成物は、ロールなどの開放式混練機、バンバリーミキサーなどの密閉式混練機等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後に加硫を行ない、各種ゴム製品に適用可能である。例えば、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用途を始め、防振ゴム、防舷材、ベルト、ホースその他の工業品等の用途に用いることができるが、特にタイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。

また、上記ゴム組成物を用いた本発明のタイヤにおいては、耐摩耗性が高く、転がり抵抗が低く、さらに湿潤路面での制動性・操縦安定性に優れた性能を得ることができる。このタイヤに充填する気体としては、空気、又は窒素などの不活性なガスが挙げられる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、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。

評価方法は下記によった。

1. ムーニー粘度 (ML_{1+4})

J I S K 6 3 0 0 - 1 9 9 4 に準拠し、 130°C にてムーニー粘度 ($ML_{1+4}/130^\circ\text{C}$) を測定し、比較例 2 の値を 100 として指数化した。ムーニー粘度は値が小さい程、加工性が高いことを示す。

2. ムーニースコーチタイム

ゴム組成物の加工安定性の評価として、J I S K 6 3 0 0 - 1 9 9 4 に準拠し、ムーニー粘度試験と同じ装置を用いて、加硫系配合剤を混練した未加硫ゴム組成物に対して、1 3 0 °C で測定し、余熱を始めてからの値が最低値 V_m より 5 単位上昇するまでの時間を測定した。測定値は比較例 2 の値を 1 0 0 として指数化した。ムーネースコーチタイムは、値が大きい程、加工安定性が良いことを示す。

3. 硬さ

J I S K 6 2 5 3 - 1 9 9 7 に準拠して測定し、比較例 2 の値を 1 0 0 として指数化した。

4. 破壊特性

切断時の伸び (E b)、切断時の強力 (T b) 及び 3 0 0 % 伸長時の引張応力 (M_{300}) を J I S K 6 2 5 1 - 1 9 9 3 に従って測定した。測定値は比較例 2 の値を 1 0 0 として指数化した。

5. 反発弾性

J I S K 6 2 5 5 - 1 9 9 6 に準じて、ダンロップトリプソメーターを用いて測定した。測定値は比較例 2 の値を 1 0 0 として指数化した。

6. 耐摩耗性 (ゴム組成物)

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 6 0 % の摩耗量を測定した。結果は、各例の摩耗量の逆数を、比較例 2 において得られた摩耗量の逆数の値を 1 0 0 として指数化した。

7. 転がり抵抗性試験

転がり抵抗は、スチール平滑面を有する外径が 1 7 0 7 . 6 mm、幅が 3 5 0 mm の回転ドラムを用い、4 6 0 k g の荷重の作用下で、8 0 k m / h の速度で回転させたときの惰行法をもって測定して評価した。測定値は比較例 5 の値を 1 0 0 として指数化した。この数値が大きい程、転がり抵抗は良好 (小さい) であることを示す。

8. 耐摩耗性 (タイヤ)

実車にて舗装路面を2万キロ走行後、残溝を測定し、トレッドが1mm摩耗するのに要した走行距離を相対比較し、比較例5を100として指数表示した。指数が大きい程、耐摩耗性が良好であることを示す。

合成例1

窒素ガス導入管、温度計、ジムロート型コンデンサー及び滴下ロートを備えた0.5リットルのセパラブルフラスコに、エタノール80g、無水硫化ソーダ5.46g (0.07モル)、硫黄2.24g (0.07モル)を仕込み、80℃に昇温した。この溶液を攪拌しながら、塩化プロピルトリエトキシシラン ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$) 33.7g (0.14モル) 及び1,6-ジクロロヘキサン ($\text{ClCH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{Cl}$) 10.8g (0.07モル)をゆっくり滴下した。滴下終了後、80℃にて10時間攪拌を続けた。攪拌終了後、冷却し、生成した塩を濾別した後、溶媒のエタノールを減圧蒸留した。

得られた溶液を赤外線吸収スペクトル分析 (IR分析)、 ^1H 核磁気共鳴スペクトル分析 (^1H -NMR分析) 及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表される化合物であることを確認した。すなわち、平均組成式 (I) において、 R^1 がエチル基、 R^3 が n -プロピル基、 R^4 が $\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}$ (一般式 (II) に該当し、 R^5 が $(\text{CH}_2)_6$ である)、 $p=0$ 及び $m=1$ であった。このもののゲルパーミエーションクロマトグラフ分析 (GPC分析) における純度は82.5%であった。

合成例2

合成例1における1,6-ジクロロヘキサンに代えて1,10-ジクロロデカン ($\text{ClCH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2\text{Cl}$) 14.77g (0.07モ

ル)を用いた以外は合成例1と同様に合成を行った。

得られた溶液をIR分析、 ^1H -NMR分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表される化合物であることを確認した。すなわち、平均組成式(I)において、 R^1 がエチル基、 R^3 がn-プロピル基、 R^4 が $\text{S}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{S}$ (一般式(II)に該当し、 R^5 が $(\text{CH}_2)_{10}$ である)、 $p=0$ 及び $m=1$ であった。このもののGPC分析における純度は84.2%であった。

合成例3

合成例1における硫黄の添加量を4.48g(0.14モル)とした以外は合成例1と同様に合成を行った。

得られた溶液をIR分析、 ^1H -NMR分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表される化合物であることを確認した。すなわち、平均組成式(I)において、 R^1 がエチル基、 R^3 がn-プロピル基、 R^4 が $\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}$ (一般式(II)に該当し、 R^5 が $(\text{CH}_2)_6$ である)、 $p=0$ 及び $m=2$ であった。このもののGPC分析における純度は81.0%であった。

合成例4

合成例1における硫黄の添加量を6.72g(0.21モル)とした以外は合成例1と同様に合成を行った。

得られた溶液をIR分析、 ^1H -NMR分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{S}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表される化合物であることを確認した。すなわち、平均組成式(I)において、 R^1 がエチル基、 R^3 がn-プロピル基、 R^4 が $\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}$ (一般式

(II) に該当し、 R^5 が $(CH_2)_6$ である)、 $p=0$ 及び $m=3$ であった。
このもののGPC分析における純度は80.5%であった。

合成例5

窒素ガス導入管、温度計、ジムロート型コンデンサー及び滴下ロートを備えた2リットルのセパラブルフラスコに、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン119g(0.5モル)を仕込み、攪拌下、有効成分20%のナトリウムエトキシドのエタノール溶液151.2g(0.45モル)を加えた。その後、80℃に昇温し、3時間攪拌を続けた。その後冷却し、滴下ロートに移した。

次いで、上記と同様のセパラブルフラスコに、1,6-ジクロロヘキサンを69.75g(0.45モル)仕込み、80℃に昇温した後、上記の3-メルカプトプロピルトリエトキシシランとナトリウムエトキシドの反応物をゆっくり滴下した。滴下終了後、80℃で5時間攪拌を続けた。その後冷却し、得られた溶液中から塩を濾別し、さらにエタノール及び過剰の1,6-ジクロロヘキサンを減圧留去した。得られた溶液を減圧蒸留し、沸点148～150℃/0.005torrの無色透明の液体137.7gを得た。IR分析、 1H -NMR分析及びマススペクトル分析(MS分析)を行った結果、 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3S-(CH_2)_6-Cl$ で表される化合物であった。また、ガスクロマトグラフ分析(GC分析)による純度は97.7%であった。

次いで、上記と同様の0.5リットルのセパラブルフラスコに、エタノール80g、無水硫化ソーダ5.46g(0.07モル)、硫黄2.24g(0.07モル)を仕込み、80℃に昇温した。この溶液を攪拌しながら、上記 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-Cl$ を49.91g(0.14モル)ゆっくり滴下した。滴下終了後、80℃にて10時間攪拌を続けた。攪拌終了後、冷却し、生成した塩を濾別した後、溶媒のエ

タノールを減圧蒸留した。

得られた赤褐色透明の溶液を I R 分析、 ^1H -NMR 分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表される化合物であることを確認した。すなわち、平均組成式 (I) において、 R^1 がエチル基、 R^3 が n -プロピル基、 R^4 が $(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6$ (R^4 が一般式 (III) に該当し、 R^6 が $(\text{CH}_2)_6$ 、 $x=2$ である)、 $p=0$ 及び $m=1$ であった。このものの GPC 分析における純度は 85.7% であった。

合成例 6

合成例 5 における硫黄の添加量を 4.48 g (0.14 モル) とした以外は合成例 5 と同様に合成を行った。

得られた溶液を I R 分析、 ^1H -NMR 分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表される化合物であることを確認した。すなわち、平均組成式 (I) において、 R^1 がエチル基、 R^3 が n -プロピル基、 R^4 が $(\text{CH}_2)_6-\text{S}_3-(\text{CH}_2)_6$ (R^4 が一般式 (III) に該当し、 R^6 が $(\text{CH}_2)_6$ 、 $x=3$ である)、 $p=0$ 及び $m=1$ であった。このものの GPC 分析における純度は 84.9% であった。

合成例 7

合成例 5 における硫黄の添加量を 6.72 g (0.21 モル) とした以外は合成例 5 と同様に合成を行った。

得られた溶液を I R 分析、 ^1H -NMR 分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

₃)₃で表される化合物であることを確認した。すなわち、平均組成式 (I) において、R¹がエチル基、R³がn-プロピル基、R⁴が(CH₂)₆-S₄-(CH₂)₆ (R⁴が一般式 (III) に該当し、R⁶が(CH₂)₆、x=4である)、p=0及びm=1であった。このもののGPC分析における純度は81.0%であった。

合成例8

合成例5において、1,6-ジクロロヘキサンに代えて、1,10-ジクロロデカンを94.95g (0.45モル) 用い、合成例5と同様に反応させ、(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃S-(CH₂)₁₀-Clで表される化合物を得た。

次いで、合成例5における(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-Clに代えて、上記(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₁₀-Clを57.75g (0.14モル) を用いて、合成例5と同様に合成を行った。

得られた赤褐色透明の溶液をIR分析、¹H-NMR分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₁₀-S₂-(CH₂)₁₀-S-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃で表される化合物であることを確認した。すなわち、平均組成式 (I) において、R¹がエチル基、R³がn-プロピル基、R⁴が(CH₂)₁₀-S₂-(CH₂)₁₀ (R⁴が一般式 (III) に該当し、R⁶が(CH₂)₁₀、x=2である)、p=0及びm=1であった。このもののGPC分析における純度は82.9%であった。

合成例9

合成例1において、無水硫化ソーダの添加量を16.38g (0.21モル)、硫黄の添加量を20.16g (0.63モル)、1,6-ジクロロヘキサンの添加量を21.70g (0.14モル) としたこと以外は合成例1

と同様にして合成を行った。

得られた赤褐色透明の溶液を I R 分析、 ^1H -NMR 分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表される化合物が主成分であることを確認した。すなわち、平均組成式 (I) において、 R^1 がエチル基、 R^3 が n -プロピル基、 R^4 が $(\text{CH}_2)_6-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_6$ (R^4 が一般式 (III) に該当し、 R^6 が $(\text{CH}_2)_6$ 、 $x=4$ である)、 $p=0$ 及び $m=4$ であった。このものの GPC 分析における純度は 54.0% であり、精製操作は行わなかった。

合成例 10

窒素ガス導入管、温度計、ジムロート型コンデンサー及び滴下ロートを備えた 0.5 リットルのセパラブルフラスコに、エタノール 80 g、無水硫化ソーダ 5.46 g (0.07 モル)、硫黄 2.24 g (0.07 モル) を仕込み、80℃ に昇温した。この溶液を攪拌しながら、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$ で表される化合物 54.39 g (0.14 モル) をゆっくり滴下した。滴下終了後、80℃ にて 10 時間攪拌を続けた。攪拌終了後、冷却し、生成した塩を濾別した後、溶媒のエタノールを減圧蒸留したところ、赤褐色透明の溶液 50.8 g が得られた。このものの I R 分析、 ^1H -NMR 分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表される化合物であることを確認した。すなわち、平均組成式 (I) において、 R^1 がエチル基、 R^3 が n -プロピル基、 R^4 が $(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6$ (R^4 が一般式 (III) に該当し、 R^6 が $(\text{CH}_2)_6$ 、 $x=2$ である)、 $p=0$ 及び $m=2$ であった。このもののゲルパーミエーションクロマトグラフ分析 (GPC 分析) における純度は 86.9% であった。

合成例 11

合成例 10 において、無水硫化ソーダの添加量を 10.92 g (0.14 モル)、硫黄の添加量を 4.48 g (0.14 モル) とし、かつ式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$ で表される化合物に代えて、式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$ で表される化合物 49.91 g (0.14 モル) と 1,6-ジクロロヘキサン 10.85 g (0.07 モル) の混合液とした以外は合成例 10 と同様に合成を行ったところ、褐色透明の溶液 55.1 g が得られた。このものの IR 分析、 ^1H -NMR 分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表される化合物であることを確認した。すなわち、平均組成式 (I) において、 R^1 がエチル基、 R^3 が n -プロピル基、 R^4 が $(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6$ (R^4 が一般式 (IV) に該当し、 R^8, R^9 及び R^6 は $(\text{CH}_2)_6$ 、 $y=2$ 、 $z=2$ である)、 $p=0$ 及び $m=1$ であった。このものの GPC 分析における純度は 85.5% であった。

実施例 1

ジエン系ゴム (日本合成ゴム (株) 製「#1712」) 110 質量部、天然ゴム 20 質量部を 1.8 L バンバリミキサにて、70 rpm、開始温度 80℃ で 30 秒間素練りし、これに ISAF 級カーボンブラック (東海カーボン (株) 製「シースト 7HM」) 20 質量部、シリカ (日本シリカ工業 (株) 製「ニプシル AQ」) 50 質量部、ステアリン酸 1 質量部、老化防止剤 6PPD (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) 1.0 質量部及び合成例 1 にて合成した化合物 6.3 phr (ゴム成分 100 質量部に対する配合量) を配合し、160℃ になるまで混練した後放出し、ロールにてシート状にした。次いで 1.8 L バンバリミ

キサにて、70 rpm、開始温度80℃で1分30秒間リミル操作を行った後放出し、ロールにてシート状にした。室温まで十分冷却した後、活性亜鉛3質量部、加硫促進剤DM（ジベンゾチアジルスルフィド）0.5質量部、加硫促進剤NS（N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）1.0質量部及び硫黄1.5質量部を混合し、60 rpm、開始温度80℃で1分間混練してゴム組成物を得た。評価結果を第1表に示す。

実施例2～9

実施例1において、合成例1で合成した化合物に代えて、それぞれ第1表に示す化合物を第1表に示す添加量で用いたこと以外は、実施例1と同様にゴム組成物を得た。評価結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1において、合成例1で合成した化合物に代えて、市販のシランカップリング剤（デグッサ社製「Si69」）（構造式； $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ）を5.5 phr添加したこと以外は実施例1と同様にしてゴム組成物を得た。評価結果を第1表に示す。

比較例2

実施例1において、合成例1で合成した化合物に代えて、市販のシランカップリング剤（デグッサ社製「Si75」）（構造式； $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ）を5.0 phr添加したこと以外は実施例1と同様にしてゴム組成物を得た。評価結果を第1表に示す。

比較例3, 4

実施例1において、合成例1で合成した化合物に代えて、それぞれ第1表に示す化合物を第1表に示す添加量で用いたこと以外は、実施例1と同様にゴム組成物を得た。評価結果を第1表に示す。

第1表-1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
硫黄含有シラン化合物		合成例1 の化合物	合成例2 の化合物	合成例3 の化合物	合成例4 の化合物	合成例5 の化合物	合成例6 の化合物	合成例8 の化合物
	純度(%)	82.5	84.2	81.0	80.5	85.7	84.9	82.9
	添加量(phr)	6.3	6.6	7.0	7.5	7.2	7.5	8.2
ムーニー粘度(ML_{1+4})		90	87	100	109	104	105	102
ムーニースコーチタイム		101	100	90	60	95	94	98
硬さ		103	100	104	104	104	108	101
破壊特性	切断時伸び (Eb)	97	106	93	75	95	88	105
	切断時の強 力(Tb)	96	108	98	87	98	98	103
	300%伸長 時の引張応 力	104	101	110	128	105	120	101
反発弾性		106	107	107	115	112	112	110
耐摩耗性(ゴム組成物)		100	103	100	87	109	109	108

第1表-2

		実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
硫黄含有シラン化合物		合成例10 の化合物	合成例11 の化合物	Si69	Si75	合成例7 の化合物	合成例9 の化合物
	純度(%)	86.9	85.5	—	—	81.0	54.0
	添加量(phr)	8.5	9.3	5.5	5.0	8.3	10.3
ムーニー粘度(ML_{1+4})		100	95	115	100	111	118
ムーニースコーチタイム		99	98	62	100	71	64
硬さ		102	103	104	100	110	105
破壊特性	切断時伸び (Eb)	92	94	77	100	72	72
	切断時の強 力(Tb)	104	106	95	100	85	81
	300%伸長 時の引張応 力	116	118	115	100	131	125
反発弾性		115	120	120	100	115	112
耐摩耗性(ゴム組成物)		109	112	70	100	75	61

第1表から明らかなように、実施例の組成物は比較例の組成物に比べて、ムーニー粘度が低く、反発弾性が高く、かつ耐摩耗性が良好であり、バランスのとれた物性を有している。

実施例10

実施例 3 のゴム組成物をトレッドに用い、通常の方法でタイヤを製造した。タイヤサイズは 205/65R15、リム 15×6JJ、内圧を 220 kPa とした。このタイヤを用いて、転がり抵抗性試験及び耐摩耗性試験（タイヤ）を実施した。結果を第 2 表に示す。

実施例 11

実施例 3 のゴム組成物における硫黄含有シラン化合物の配合量を 5.0 phr としたこと以外は実施例 10 と同様にして評価を行った。結果を第 2 表に示す。

実施例 12

実施例 9 のゴム組成物を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして評価を行った。評価結果を第 2 表に示す。

比較例 5

比較例 2 で得られたゴム組成物を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして評価を行った。結果を第 2 表に示す。

第2表

	実施例10	実施例11	比較例5	実施例12
ゴム組成物	実施例3の ゴム組成 物	実施例3と 類似のゴ ム組成物	比較例2の ゴム組成 物	実施例9の ゴム組成 物
硫黄含有シラン化合物	合成例3の 化合物	合成例3の 化合物	Si75	合成例11 の化合物
純度(%)	81.0	81.0	—	85.5
添加量(phr)	7.0	5.0	5.0	9.3
転がり抵抗指数	106	105	100	108
耐摩耗性(タイヤ)	102	101	100	106

第 2 表から明らかなように、実施例のタイヤは比較例のタイヤに比べて、転がり抵抗及び耐摩耗性のいずれも良好である。

産業上の利用の可能性

本発明のゴム組成物は、未加硫粘度が低く、シリカの分散性の高いゴム組

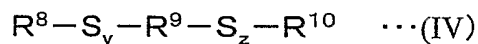
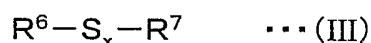
本発明のゴム組成物は、未加硫粘度が低く、シリカの分散性の高いゴム組成物であって、タイヤのトレッド部材として使用した場合に、耐摩耗性が高く、転がり抵抗が低く、さらに湿潤路面の制動性及び操縦安定性を向上させることができる。

請求の範囲

1. ポリマー100質量部に対して、シリカ10～200質量部及び下記平均組成式(I)で表される硫黄含有シラン化合物1～30質量部を配合してなるゴム組成物。



(R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素数1～4の炭化水素基、 R^3 は炭素数1～15の2価の炭化水素基、 p は0～2の整数、 m は平均値として1以上4未満、 R^4 は下記一般式(II)～(IV)のいずれかに記載される二価の官能基である。)



($R^5 \sim R^{10}$ は直鎖状又は分岐を有する炭素数1～20の2価の炭化水素基、2価の芳香族基又は硫黄及び酸素以外のヘテロ元素を含む2価の有機基であって、 $R^5 \sim R^{10}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 x , y , z はそれぞれ平均値として1以上4未満である。)

2. 前記硫黄含有シラン化合物(I)の m が1である請求項1記載のゴム組成物。

3. 前記化合物式(III)、(IV)の x , y , z が平均値として2以上3以下である請求項1記載のゴム組成物。

4. 前記硫黄含有シラン化合物 (I) の R^4 が式 (IV) である請求項 1 記載のゴム組成物。
5. 前記硫黄含有シラン化合物 (I) の R^4 が式 (IV) であり、かつ R^8 、 R^9 、 R^{10} がヘキシレン基である請求項 1 記載のゴム組成物。
6. 前記硫黄含有シラン化合物の純度が配合時において 60% 以上である請求項 1 記載のゴム組成物。
7. 前記硫黄含有シラン化合物の配合時において、1 分子に 3 個以上のケイ素原子を有する硫黄含有シラン化合物の含有量が、前記ゴム組成物に対して 30 質量% 以下である請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。
8. 前記シリカの BET 表面積が $40 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のゴム組成物。
9. 前記ポリマーがジエン系ゴムである請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のゴム組成物。
10. 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載するゴム組成物を含有する部材を用いたタイヤ。
11. 前記部材がタイヤトレッドである請求項 10 記載のタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L9/00, C08K3/36, C08K5/548, B60C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L9/00, C08K3/36, C08K5/548, B60C1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-308887 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; Par. Nos. [0033] to [0035]; example 7 & US 2002/147358 A1 & EP 1247812 A1	1-2
X	JP 7-258474 A (Bayer AG.), 09 October, 1995 (09.10.95), Claims; Par. Nos. [0023] to [0024], [0030], [0034]; examples & US 5663226 A & EP 670347 A1	1, 6-11
X	JP 62-67092 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 March, 1987 (26.03.87), Claims; page 2, lower right column, line 19 to page 4, upper right column, line 8 & US 4709065 A	1, 6-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 August, 2003 (13.08.03)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L9/00、C08K3/36、C08K5/548、B60C1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L9/00、C08K3/36、C08K5/548、B60C1/00

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 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003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)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-308887 A (信越化学工業株式会社) 2 002. 10. 23, 特許請求の範囲、【0033】～【003 5】段落、実施例7 & US 2002/147358 A1 & EP 1247812 A1	1-2
X	JP 7-258474 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャ フト) 1995. 10. 09, 特許請求の範囲、【0023】～ 【0024】段落、【0030】段落、【0034】段落、実施例 & US 5663226 A & EP 670347 A1	1,6-11

☒ 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

13. 08. 03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

三谷 祥子

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 62-67092 A (信越化学工業株式会社) 198 7.03.26, 特許請求の範囲、第2頁右下欄第19行から第4 頁右上欄第8行 & US 4709065 A	1,6-11