

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年3月13日 (13.03.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/029814 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 21/00 (2006.01) C08J 9/06 (2006.01)  
B60C 1/00 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/067238
- (22) 国際出願日: 2007年9月4日 (04.09.2007)
- (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2006-239361 2006年9月4日 (04.09.2006) JP  
特願2006-238804 2006年9月4日 (04.09.2006) JP  
特願2006-238809 2006年9月4日 (04.09.2006) JP  
特願2006-239653 2006年9月4日 (04.09.2006) JP  
特願2007-229304 2007年9月4日 (04.09.2007) JP
- (71) 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]; 〒1048340 東京都中央区京橋1丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 文徳 (OHTA, Fuminori) [JP/JP]; 〒1878531 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). 真崎 孝二 (MASAKI, Koji) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社
- (74) 代理人: 杉村 憲司, 外(SUGIMURA, Kenji et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート 西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE USING THE SAME

(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) Abstract: It is intended to provide a rubber composition having low-temperature flexibility and low rolling resistance which are highly compatible with each other by blending (B) a low-molecular weight conjugated diene polymer which has at least one functional group and a polystyrene-conversion weight average molecular weight of 2,000 or more and less than 150,000 as measured in a state of no modified end by gel permeation chromatography, and in which the binding amount of an aromatic vinyl compound is less than 5% by mass and (C) a filling material in (A) a high-molecular weight rubber component which has a polystyrene-conversion weight average molecular weight of 150,000 or more as measured in a state of no modified end by gel permeation chromatography.

(57) 要約: 本発明は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が150,000以上の高分子量ゴム成分(A)に対して、少なくとも1つの官能基を有し、芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満で、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,000以上でかつ150,000未満の低分子量共役ジエン系重合体(B)及び充填材(C)を配合し、低温柔軟性と低転がり抵抗性を高度に両立させたゴム組成物を提供するものである。

WO 2008/029814 A1

## 明 細 書

ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及び該ゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関し、さらに詳しくは、低転がり抵抗と低温での柔軟性を高度に両立させたゴム組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出規制の動きに関連して、自動車の低燃費化と安全性に対する要求が強まりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗の低減、及びウェット性能、ドライ性能等のグリップ性能の向上が求められている。ここで、タイヤの転がり抵抗を減少させる手法としては、タイヤのトレッド部に適用するゴム組成物としてより損失正接 ( $\tan \delta$ ) が低い低発熱性のゴム組成物を用いることが有効である。従来からタイヤのトレッド部に汎用されるブタジエンゴム、或いは、低スチレン、低ビニル含量のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムは、他の合成ゴムに比較してガラス転移温度 ( $T_g$ ) が低いため、低温での柔軟性に優れていることが知られている。

[0003] しかしながら、ブタジエンゴム、或いは、低スチレン、低ビニル含量のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムをトレッドに用いると、これらのゴム組成物の損失正接 ( $\tan \delta$ ) が低いため、十分なグリップ性能を得難いという問題がある。

[0004] このような発熱性の低いゴム組成物を得る方法として、カーボンブラックやシリカ等の充填剤の減量、又は大粒径のカーボンブラックの使用等が考えられるが、いずれの方法でも、ゴム組成物の補強性、耐摩耗性及び湿潤路面でのグリップ性の低下が避けられない。また、発熱性の低いゴム組成物を得る方法として、ゴム組成物中の充填剤の分散性を高める技術開発が数多くなされてきた。その中でも、特にアルキルリチウムを用いたアニオン重合で得られる共役ジエン系重合体の重合活性部位を充填剤と相互作用可能な官能基で修飾する方法が、最も効果的である(例えば、特公平5-87530号公報、特開平6-49279号公報及び特開昭62-207342号公報参

照)。しかしながら、ゴム成分として上記変性共役ジエン系重合体を用いる場合、軟化剤、特にアロマオイルを多量に配合した場合に、充填剤の分散性を改良する効果が十分に発現されず、ゴム組成物の作業性、低発熱性、破壊特性及び耐摩耗性を十分に改善できないという問題があった。また加工性を維持しながら低温柔軟性に優れた技術が知られているが、その効果は十分ではなく、かつ同時に転がり抵抗を改善することはできなかった(例えば、特開平10-53671号公報参照)

[0005] 一方、タイヤのトレッド部に適用するゴム組成物としては、貯蔵弾性率( $G'$ )が高いゴム組成物がグリップを確保のためには好適であるため、損失正接( $\tan \delta$ )が低く且つ貯蔵弾性率( $G'$ )が高いゴム組成物が求められている。これに対し、ゴム組成物の貯蔵弾性率( $G'$ )を向上させる手段としては、ゴム組成物に配合するカーボンブラックの配合量を増量する方法があるが、ゴム組成物中のカーボンブラックの配合量を増量した場合、ゴム組成物の貯蔵弾性率( $G'$ )を向上させることができるものの、同時にゴム組成物の損失正接( $\tan \delta$ )が上昇して、ゴム組成物の低発熱性が低下してしまい、さらには、ゴム組成物のムーニー粘度が上昇して、加工性が低下する問題がある。加工性改良のためには軟化剤を添加する手法はあるが、上述のように耐摩耗性と転がり抵抗が低下してしまう。従って、上記の相反する性能を両立させたゴム組成物の開発要求が高まってきている。

[0006] 特に、スタッドレスタイヤのトレッド部に適用するゴム組成物は、一般に、低温(ここで、低温とは、冰雪上走行時の温度であり、 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 程度である)での柔軟性を確保するため、ブタジエンゴム(BR)や天然ゴム(NR)等のガラス転移温度( $T_g$ )が低いポリマーを用い、低温での弾性率を低く設定したものが多い。しかしながら、ブタジエンゴムや天然ゴム等のガラス転移温度が低いポリマーを配合したゴム組成物は、上記した通り、 $\tan \delta$ が低いため、タイヤに十分なグリップ性能を与え難い。更に、一般に低温での弾性率を下げると高温(ここで、高温とは、通常走行時のハンドリングに影響を及ぼす温度である)での弾性率も低下する傾向があるため、従来のスタッドレスタイヤは、高温領域で十分なグリップ性能が維持できない問題があった。加えて、通常走行時の湿潤路面上においては、十分な摩擦係数が得られず、該ゴム組成物を用いたスタッドレスタイヤは、通常走行時の湿潤路面におけるグリップ性能(ウェット性能)を改

良することが困難であった。

[0007] これに対して、これまで、トレッドゴム自体の摩擦力を向上させる種々の技術が開発されてきた。かかる技術として、例えば、ゴム成分に発泡剤を配合したゴム組成物をトレッドゴムに用い、適当な方法で発泡させ、ゴム成分からなるマトリクス中に気泡を生成させる手法が知られている。例えば、特開平9-194640号公報には、ウェット性能及び冰雪上でのグリップ性能(氷上性能)を向上させる技術として、ゴム成分に対し、発泡剤及び重量平均分子量が数万の液状ポリマーを配合する手法が開示されている。しかしながら、該手法により得られるトレッドゴムの表面は、多数の気孔で覆われているため、冰雪路面に対する除水効果及びエッジ効果が発現して、摩擦力が向上できる一方で、該表面が多数の気孔で覆われているため、タイヤの破壊強度が低下してしまう問題があった。

#### 発明の開示

[0008] 本発明者らが検討したところ、特開平9-194640号公報に記載の液状ポリマーを用いた場合、ウェット性能は向上するものの、ガラス転移温度が比較的高い液状ポリマーを用いると、低温での柔軟性が低下するため、用いる液状ポリマーは、ガラス転移温度が比較的低いものに限定されてしまう。従って、特開平9-194640号公報に開示の技術をもってしても、依然としてタイヤの氷上性能には改善の余地がある。

[0009] そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、低温柔軟性と低転がり抵抗性を高度に両立させたゴム組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、タイヤのトレッド部の少なくとも接地部分に用いることで、タイヤに優れた氷上性能及びウェット性能を付与することが可能なゴム組成物を提供することにある。更に、本発明の他の目的は、タイヤのトレッド部の少なくとも接地部分に用いることで、高温での貯蔵弾性率( $G'$ )を保持しつつ、破壊強度が付与されると共に、タイヤの冰雪上でのグリップ性能(氷上性能)を向上させることが可能なゴム組成物を提供することにある。また更に、本発明の他の目的は、かかるゴム組成物を用いた空気入りタイヤを提供することにある。

[0010] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、特定の重量平均分子量を有する高分子量ゴム成分に対して、少なくとも1つの官能基を有し、特定の範

困の重量平均分子量を有する低分子量の共役ジエン系重合体を軟化剤の一部と置換して用いることにより、ゴム組成物の低温柔軟性と低転がり抵抗性を高度に両立させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

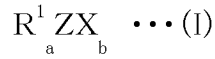
[0011] また、本発明者らは、更に検討を進めた結果、特定のゴム成分に対して、少なくとも一つの官能基を有し、特定の重量平均分子量を有する低分子量共役ジエン系重合体を配合し、ゴムマトリクス中に発泡性気泡を含ませることで、得られたゴム組成物の高温での貯蔵弾性率( $G'$ )を大きく下げることなく低温での貯蔵弾性率( $G'$ )を大きく下げることができ、これにより氷上性能を高めることができ、更には、低温での $\tan \delta$ が大きく損なわれることがないため、ウェット性能をも維持することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。更に、本発明者らは、上記低分子共役ジエン系重合体の重量平均分子量を選択し、特定の範囲に限定することで、(1)タイヤの氷上性能を大幅に改善させたり、(2)得られたゴム組成物の破壊強度を高め、かつ、高温での貯蔵弾性率( $G'$ )を向上させると共に、低温での貯蔵弾性率( $G'$ )を低減できることを見出した。

[0012] 即ち、本発明の第1のゴム組成物は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が150,000以上の高分子量ゴム成分(A)に対して、少なくとも1つの官能基を有し、芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満で、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,000以上で且つ150,000未満の低分子量共役ジエン系重合体(B)及び充填材(C)を含むことを特徴とする。

[0013] また、本発明の第2のゴム組成物は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が150,000以上の天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの内の少なくとも一種からなるゴム成分(A)に対して、少なくとも1つの官能基を有し、芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満で、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,000以上で且つ150,000の低分子量共役ジエン系重合体(B)を配合してなるゴム組成物であって、該ゴム組成物がゴムマトリクス中に気泡を含有していることを特徴とする。

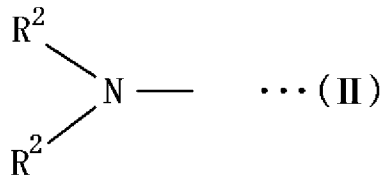
- [0014] 更に、本発明の第3のゴム組成物は、上記第2のゴム組成物における低分子量共役ジエン系重合体(B)のゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,000～50,000であることを特徴とし、また更に、本発明の第4のゴム組成物は、上記第2のゴム組成物における低分子量共役ジエン系重合体(B)のゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が50,000～150,000であることを特徴とする。
- [0015] なお、「変性停止なしの状態を測定」とは、重合反応終了後に変性剤を添加して変性反応、又は分子量ジャンプなどが発生する高分子量体同士をカップリング反応をすることなく、アルコール等の停止剤により活性末端を失活させる事により重合体を得、該重合体を測定することを意味する。このことは、開始剤に窒素等を含む官能基が含まれる場合も同様である。
- [0016] 本発明の第3のゴム組成物の好適例においては、加硫後にクロロホルムで48時間抽出したクロロホルム抽出量が、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)の質量に対し60質量%以上である。
- [0017] 本発明の第4のゴム組成物の好適例においては、加硫後にクロロホルムで48時間抽出したクロロホルム抽出量が、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)の質量に対し60質量%以下である。
- [0018] 本発明の第1～4のいずれかのゴム組成物は、前記ゴム成分(A)100質量部に対して、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)を1～60質量部含有することが好ましい。
- [0019] 本発明の第1～4のいずれかのゴム組成物の好適例において、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が5～80質量%である。
- [0020] 本発明の第1～4のいずれかのゴム組成物の他の好適例においては、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)が、ブタジエン単独重合体又はスチレン-ブタジエン共重合体である。
- [0021] 本発明の第1～4のいずれかのゴム組成物の他の好適例においては、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)の官能基が、スズ含有官能基、ケイ素含有官能基及び

窒素含有官能基からなる群から選択される少なくとも一種である。ここで、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、重合活性部位をスズ含有化合物、ケイ素含有化合物又は窒素含有化合物で変性されたものであることが好ましい。また、前記スズ含有化合物又は前記ケイ素含有化合物は、下記式(I)：

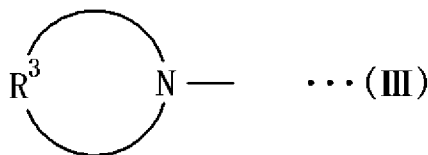


[式中、 $R^1$ は、それぞれ独立して炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数7~20のアラルキル基からなる群から選択され；Zは、スズ又はケイ素であり；Xは、それぞれ独立して塩素又は臭素であり；aは0~3で、bは1~4で、但し、 $a+b=4$ である]で表される変性停止剤であることが更に好ましい。

[0022] 本発明の第1~4のいずれかのゴム組成物において、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)の官能基が、スズ含有官能基、ケイ素含有官能基及び窒素含有官能基からなる群から選択される少なくとも一種である場合、前記窒素含有官能基は、下記式(II)：



[式中、 $R^2$ は、それぞれ独立して炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基である]で表される置換アミノ基、及び下記式(III)：



[式中、R<sup>3</sup>は、3～16のメチレン基を有するアルキレン基、置換アルキレン基、オキシアルキレン基又はN-アルキルアミノアルキレン基を示す]で表される環状アミノ基からなる群から選択されることが好ましい。また、前記ケイ素含有官能基は、ヒドロカルビルオキシシラン由来の官能基であることが好ましい。

[0023] 本発明の第1のゴム組成物において、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が20,000以上で且つ150,000未満であることが好ましく、50,000～120,000であることが更に好ましい。

[0024] 本発明の第3のゴム組成物において、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,000～30,000であることが好ましい。

[0025] 本発明の第4のゴム組成物において、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が50,000～120,000であることが好ましい。

[0026] 本発明の第1～4のいずれかのゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム成分(A)100質量部に対して、更に充填剤(C)を20～100質量部含有する。ここで、本発明の第1～4のいずれかのゴム組成物は、前記ゴム成分(A)100質量部に対して、前記充填剤(C)を30～90質量部含有することが好ましい。また、上記充填剤(C)としては、カーボンブラック及び／又はシリカが好ましい。

[0027] 本発明の第1～4のいずれかのゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム成分(A)100質量部に対して、シリカを10質量部以上含有する。

[0028] 本発明の第1のゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム成分(A)が、芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(D)、共役ジエン化合物重合体(E)及び天然ゴムからなる群から選択される少なくとも一種を含む。ここで、前記芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(D)としてはスチレン-ブタジエン共重合体が好ましく、前記共役ジエン化合物重合体(E)としてはブタジエン単独重合体が好ましい。また、前記芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(D)及び前記共役ジエン化合物重合体(E)は、少なくとも1つの官能基を有することが好ましい。

更に、前記芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(D)及び前記共役ジエン化合物重合体(E)の官能基は、スズ含有官能基、ケイ素含有官能基及び窒素含有官能基からなる群から選択される少なくとも一種であることが更に好ましい。

[0029] 本発明の第1~4のいずれかのゴム組成物の他の好適例においては、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)及び軟化剤(F)の含有量の合計が、前記ゴム成分(A)100質量部に対して5~80質量部である。ここで、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)及び前記軟化剤(F)の含有量の合計は、前記ゴム成分(A)100質量部に対して5~60質量部であることが好ましい。また、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)及び前記軟化剤(F)の合計中に占める低分子量共役ジエン系重合体(B)の割合が20質量%以上であることが好ましい。

[0030] 本発明の第2~4のいずれかのゴム組成物においては、前記ゴム組成物中の気泡率が5~35%であることが好ましい。

[0031] 本発明の第2~4のいずれかのゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム成分(A)に対して、更に発泡剤(G)を含有する。ここで、本発明の第2~4のいずれかのゴム組成物は、前記ゴム成分(A)100質量部に対して、前記発泡剤(G)を1~20質量部配合した後加硫・発泡させることが好ましい。また、前記発泡剤(G)は、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、トルエンスルホンヒドラジド及びトルエンスルホンヒドラジド誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種からなることが好ましい。

[0032] 本発明のゴム組成物は、タイヤ用ゴム組成物であることが好ましい。

[0033] 本発明の第1の空気入りタイヤは、上記のタイヤ用ゴム組成物をタイヤ部材に用いたことを特徴とする。ここで、前記タイヤ部材としては、トレッド部、サイドウォール部、ビードフィラー部、ボディプライスキム部、及びランフラットタイヤ用補強ゴム部が好ましい。

[0034] 本発明の第2の空気入りタイヤは、上記のタイヤ用ゴム組成物を、トレッド部の少なくとも接地部分に用いたことを特徴とする。ここで、本発明の第2の空気入りタイヤは、スタッドレスタイヤであることが好ましく、乗用車用スタッドレスタイヤであることが更に好ましい。

[0035] 本発明によれば、特定の重量平均分子量を有する高分子量ゴム成分に対して、少なくとも1つの官能基を有し、特定の範囲の重量平均分子量及び芳香族ビニル化合物の結合量を有する低分子量共役ジエン系重合体を適用することで、低温柔軟性と低転がり抵抗性を高度に両立させたゴム組成物を提供することができる。

[0036] また、特定の重量平均分子量を有するゴム成分に対して、少なくとも一つの官能基を有し、特定の重量平均分子量及び芳香族ビニル化合物の結合量を有する低分子量共役ジエン系重合体を配合してなり、ゴムマトリクス中に気泡を含有した、通常走行時での湿潤路面におけるグリップ性能(ウェット性能)を損なうことなく、氷雪上でのグリップ性能(氷上性能)を向上させることが可能なゴム組成物を提供することができる。更に、上記低分子量共役ジエン系重合体の重量平均分子量を更に特定の範囲に限定することで、(1)タイヤに優れた氷上性能及びウェット性能を付与することが可能なゴム組成物や、(2)高温での貯蔵弾性率( $G'$ )を保持しつつ、破壊強度が付与されると共に、タイヤの氷雪上でのグリップ性能(氷上性能)を向上させることが可能なゴム組成物を提供することができる。

[0037] また更に、上記のゴム組成物を用いた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

[0038] 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の第1のゴム組成物は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が150,000以上の高分子量ゴム成分(A)に対して、少なくとも1つの官能基を有し、芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満で、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,000以上で且つ150,000未満の低分子量共役ジエン系重合体(B)及び充填材(C)を含むことを特徴とする。

[0039] 本発明の第2のゴム組成物は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が150,000以上の天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの内の少なくとも一種からなるゴム成分(A)に対して、少なくとも1つの官能基を有し、芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満で、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,

000以上で且つ150, 000の低分子量共役ジエン系重合体(B)を配合してなるゴム組成物であって、該ゴム組成物がゴムマトリクス中に気泡を含有していることを特徴とする。

[0040] 本発明の第2のゴム組成物は、ゴムマトリクス中に気泡を含有するため、冰雪路面に対する除水効果及びエッジ効果により、氷上性能及びウェット性能が高い。加えて、本発明の第2のゴム組成物においては、官能基が導入された特定の重量平均分子量を有する低分子量共役ジエン系重合体を含むことにより、シリカ等の充填剤と親和性が高く、充填剤の分散性が改良されている。このため、本発明の第2のゴム組成物は、破壊特性(耐久性)、G'低下等の物性が改良される。

[0041] 本発明の第3のゴム組成物は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が150, 000以上の天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの内の少なくとも一種からなるゴム成分(A)に対して、少なくとも1つの官能基を有し、芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満で、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2, 000~50, 000の低分子量共役ジエン系重合体(B)を配合してなるゴム組成物であって、該ゴム組成物がゴムマトリクス中に気泡を含有していることを特徴とする。

[0042] 本発明の第3のゴム組成物は、ゴムマトリクス中に気泡を含有するため、冰雪路面に対する除水効果及びエッジ効果により、ウェット性能及び氷上性能が高い。加えて、本発明の第3のゴム組成物においては、少なくとも1つの官能基を有し、芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満で、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2, 000~50, 000の低分子量共役ジエン系重合体(B)を適用することで、充填剤の分散性が改良されて、破壊特性が向上し、更に、 $-20^{\circ}\text{C}$ での貯蔵弾性率(G')が低下するため、冰雪上でのグリップ性能(氷上性能)を大幅に向上できる。なお、貯蔵弾性率(G')の温度分散測定の結果から、ウェット性能や氷上性能に影響を与える低温領域での貯蔵弾性率(G')の低減効果が、冰雪上でない通常走行時のハンドリングに影響を及ぼす $50^{\circ}\text{C}$ 付近の温度領域に比べて顕著であることが確認できる。また、特定のゴム成分(A)に低分子量共役ジエン系重合体(B)を配合してなるゴム組成物は、液状ポリマーが本来有

する効果により、高いウェット性能を有している。従って、本発明のゴム組成物を空気入りタイヤのトレッド部の少なくとも接地部分に用いることにより、氷上性能及びウェット性能の両方を大幅に向上させることができる。

[0043] 本発明の第4のゴム組成物は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が150,000以上の天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの内の少なくとも一種からなるゴム成分(A)に対して、少なくとも1つの官能基を有し、芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満で、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が50,000以上で且つ150,000未満の低分子量共役ジエン系重合体(B)を配合してなるゴム組成物であって、該ゴム組成物がゴムマトリクス中に気泡を含有していることを特徴とする。

[0044] 本発明の第4のゴム組成物は、ゴムマトリクス中に気泡を含有するため、冰雪路面に対する除水効果及びエッジ効果により、氷上性能及びウェット性能が高い。加えて、本発明の第4のゴム組成物においては、アロマオイル等の軟化剤に代えて、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が50,000以上で且つ150,000未満の低分子量共役ジエン系重合体(B)を用いており、該低分子量共役ジエン系重合体(B)が一般的な軟化剤と異なり一定の分子量を有するため、高温での貯蔵弾性率(G')及び破壊強力を向上させることができる。一方、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、分子内に炭素-炭素二重結合を有するので、カーボンブラック等の充填剤と親和性が高く、充填剤の分散性が改良されている。このため、本発明の第4のゴム組成物は、低温での貯蔵弾性率(G')の上昇が抑制され、氷上性能を高度に維持できる。なお、本発明のゴム組成物は、高温でのtan δが低いため、該ゴム組成物をトレッド部の少なくとも接地部分に用いたタイヤは、転がり抵抗が小さく、低燃費性に優れる。

[0045] 本発明の第1～4のゴム組成物に用いるゴム成分(A)は、高分子量ゴム成分であり、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が150,000以上であることを要し、200,000～2,000,000であることが好ましい。上記ゴム成分(A)の重量平均分子量を上記範囲にすることによって、低

分子量共役ジエン系重合体(B)を配合したときにムーニー粘度の低下や、破壊特性及び耐摩耗性の低下を抑制し、優れた加工性を得ることができる。また、上記ゴム成分(A)は、芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(D)、共役ジエン化合物重合体(E)及び天然ゴムからなる群から選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0046] 本発明の第1のゴム組成物に用いるゴム成分(A)は、特に限定されることなく、天然ゴム、合成ジエン系ゴムである芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(D)及び共役ジエン化合物重合体(E)を含む高分子量ゴム成分の群の中から選択することができる。ゴム成分(A)としては、未変性のゴム及び変性ゴムのいずれを用いてもよい。天然ゴム又はイソプレンゴム(IR)については、特に制限されず、一般に入手できるすべての天然ゴム又はイソプレンゴムを用いることができる。また、芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(D)は、特にスチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。ここで、共役ジエン化合物としては、例えば1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。一方、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、 $\alpha$ -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、2,2,6-トリルスチレン等が挙げられ、これらの中でも、スチレンが好ましい。共役ジエン化合物重合体(E)は、共役ジエン化合物の単独重合体、共役ジエン同士の共重合体等が挙げられ、共役ジエン化合物の単独重合体であるポリブタジエンが好ましい。天然ゴム、(D)成分及び(E)成分は、それぞれ一種単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。

[0047] 本発明の第1のゴム組成物において、ゴム成分(A)に用いることができる共役ジエン系重合体(芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(D)及び共役ジエン化合物重合体(E)を含む)は、乳化重合又は溶液重合等の種々の方法で製造することができる。重合方式としては、バッチ重合方式又は連続重合方式のいずれでもよい。好ましい製造方法を挙げれば次のようなものである。即ち、共役ジエン化合物を含む単量体を不活性溶媒、好ましくは炭化水素溶媒中で、有機金属等の開始剤、好

ましくは有機リチウム化合物ないしはリチウムアミド化合物の存在下で重合して得られる。上記炭化水素溶媒としては特に制限はないが、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等が挙げられ、これらの中でも、シクロヘキサン及びn-ヘキサンが好ましい。これら炭化水素溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。上記開始剤として用いられる有機リチウム化合物としては、少なくとも1個のリチウム原子が結合され且つ炭素数2~20の炭化水素リチウム化合物ないしはリチウムアミド化合物が好ましく、例えば、炭化水素リチウム化合物としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、tert-オクチルリチウム、フェニルリチウム等が挙げられ、n-ブチルリチウムが好ましい。これら有機リチウム化合物開始剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0048] 更に、本発明の第1のゴム組成物において用いられる(D)成分及び(E)成分の共役ジエン系重合体は、少なくとも一つの官能基を有することが好ましく、その分子内又は末端にスズ含有官能基、ケイ素含有官能基を有する変性重合体又は窒素含有官能基を有する変性重合体であることが更に好ましい。このような変性重合体は、温度上昇による弾性率の低下を抑制すると共に、スズ原子又は窒素原子を導入した場合はカーボンブラックを配合したゴム組成物において、珪素原子を導入した場合はシリカ等の補強性無機充填剤を配合したゴム組成物において、発熱を抑制することもできるので好ましい。また更に、(D)成分又は(E)成分において、分子内又は末端にスズ含有官能基、窒素含有官能基及び珪素含有官能基の少なくとも1つの官能基を有する重合体の含有量が50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることが更に好ましい。

[0049] また、上記(D)成分及び(E)成分は、特に分岐構造を有するものが好ましい。分岐構造は、三官能以上の開始剤、三官能以上の変性剤、重合活性基を二つ以上有する単量体等を用いることにより導入することができ、三官能以上の変性剤を用いることが好ましい。上記の変性重合体は公知の方法により製造される。通常、有機リチウム開始剤によって重合を開始させた後、リチウム活性末端を有する重合体の溶液に各種変性剤を添加することによって得られる(特公平6-89183号公報、特開平11-2

9659号公報等参照)。変性剤の投入は、重合終了後であることが好ましい。カップリング剤としては、ハロゲン化錫、ハロゲン化ケイ素のようなハロゲン化物である。カップリング剤中のハロゲンは、一般的には、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素であるが、これらの中でも塩素が好ましい。また、第VIa族の原子のスズ、ケイ素が好ましく、スズが特に好ましい。例えば、スズ原子は、四塩化スズ、トリブチルスズ、ジオクチルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、塩化トリフェニルスズ等のスズ化合物によって導入できる。

[0050] 上記窒素原子は、2,4-トリレンジイソシアナート、ジイソシアナートジフェニルメタン、MDI(工業的に入手可能な、核体数の異なる類縁体の混合物である通称クルードMDIを含む)等のイソシアネート系化合物、チオイソシアネート化合物、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のアミノベンゾフェノン化合物、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン等の尿素誘導体及びその他、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン等のC=N-C結合を有するケチミンあるいはアルジミン化合物、N-メチルピロリドン等の環状アミド化合物等の窒素含有化合物によって導入することができる。また、2-ビニルピリジンや4-(N,N-ジメチルアミノ)メチルスチレン等の窒素含有基を有する重合可能なビニル化合物ないしは共役ジエン化合物との反応によっても導入する事ができる。また、重合開始剤としてリチウムアミド化合物を用いる場合、重合開始末端に窒素含有官能基を有し、他方の末端が重合活性部位である(共)重合体が得られ、該(共)重合体を変性停止剤との反応により変性することなく、一つの官能基を有するゴム成分(A)を製造することができる。上記リチウムアミド化合物としては、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、リチウムジプロピルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジヘプチルアミド、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、N-リチオモルフォリン、N-

メチルホモピペラジン、N-エチルホモピペラジン、N-ブチルホモピペラジン等が挙げられ、これらの中でも、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のリチウムアミド化合物が好ましく、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特に好ましい。好ましい実施の態様としては、特許(SOL特許を引用)に開示されているような可溶化成分(SOL)の存在下、あるいは特許(SOLなしアミン構造限定特許を引用)に開示されているように可溶化成分の不存在下でリチウムアミド化合物をあらかじめ生成させた後に、重合開始剤として用いることもできるし、特許(InSitu特許を引用)に開示されているように、事前調整なしに重合系中で(in situで)リチウムアミド化合物を生成させて重合開始剤として用いることもできる。

- [0051] 上記珪素原子は、公知のアルコキシシリル基ないしはシラノール基を導入することができるいかなる方法によっても導入できるが、好ましいのは特定のヒドロカルビルオキシシラン化合物(C1-C20のアルコキシシリル基及び/又はアリロキシシリル基を含み、場合により更に同じ分子内にエポキシ基、アミノ基、ケチミン基、アミド基、カルボン酸エステル基、炭酸エステル基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ニトリル基等の官能基と結合したC1-C20のヒドロカルビレン基を含有する)を変性停止剤として用いてこれらを重合活性末端と反応させることによって導入する方法である。上記ヒドロカルビルオキシシラン化合物は、該ヒドロカルビルオキシ基同士が部分的に縮合した化合物も包含する。具体的には、ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、例えば炭化水素基以外の他の官能基を含まない例としてテトラエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン等のケイ素原子にC1-20のヒドロカルビルオキシ基が2~4個結合した化合物が挙げられ、またエポキシ基含有アルコキシシラン化合物としては、具体的には、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)メチルジメトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(2-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキ

シル)エチル(メチル)ジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシラン等が挙げられる。

[0052] また、アミノ基含有アルコキシシラン化合物として、3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピル(トリメトキシ)シラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(N, N-ジエチルアミノ)プロピル(トリメトキシ)シラン、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル(トリエトキシ)シラン、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル(トリメトキシ)シラン、3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-(N, N-ジブチルアミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン等のジ置換アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)メチルシラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ヘプタメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ドデカメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)エチルシラン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、1-[3-(ジエトキシ)メチルシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリン等の環状アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物が挙げられる。

[0053] 更に、イミノ基含有アルコキシシラン化合物として、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、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(ジエトキシ(メチル)シリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(ジメトキシ(メチル)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-プロパンアミン等が挙げられる。

[0054] また、例えば、上記に開示したものと同様に、ジエチルアミンのような非環式2級アミン化合物、又はヘキサメチレンイミンのような環状2級アミン化合物と、有機リチウム化合物とから得られるリチウムアミド開始剤を用いて重合させることにより、或いは、該重合により得られたリチウム活性末端を有する重合体の溶液に、さらに上記の変性剤を添加することによっても上記の変性重合体を得ることができる。この分子鎖中に官能基を導入した変性重合体も、温度上昇による弾性率の低下を抑制すると共に、カーボンブラックやシリカ等の補強性無機充填剤を配合したゴム組成物におけるこれら充填剤の分散状態を改良することにより低発熱性を効果的に改良することもできるので好ましく、特に多官能変性剤を用いることにより得られる分岐構造を有するものが好ましい。更に、アルコキシシリル基と共に、エポキシ基、アミノ基、ケチミン基、アミド基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ニトリル基等の有機官能基又はスズ原子を導入した変性重合体は、補強性充填剤として、シリカ等の無機充填剤と共にカーボンブラックを用いた場合に特に有効に適用できる。

[0055] 本発明の第2～4のゴム組成物に用いるゴム成分(A)は、天然ゴム(NR)及び合成ジエン系ゴムの内の少なくとも一種からなり、該ゴム成分(A)としては、未変性のゴム及び変性ゴムのいずれを用いてもよい。ここで、合成ジエン系ゴムとしては、乳化重合又は溶液重合で合成されたものが好ましい。また、上記合成ジエン系ゴムとして、具体的には、ポリイソプレンゴム(IR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、クロロプレンゴム(CR)、イソブチレンイソプレンゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)等が挙げられる。上記ゴム成分(A)としては、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、イソブチレンイソプレンゴムが好ましい。なお、上記ゴム成分(A)は、一種単独で用いてもよいし、二種以上をブレンドして用いてもよい。

[0056] 本発明のゴム組成物は、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)を上記ゴム成分(A) 100質量部に対して1～60質量部含有することが好ましく、3～50質量部含有す

ることが更に好ましい。上記低分子量共役ジエン系重合体(B)の含有量が1質量部未満では、タイヤの氷上性能及びウェット性能を十分に改良することができず、一方、60質量部を超えると、加硫ゴムの破壊特性及び耐摩耗性が低下してしまう。なお、本発明の第1のゴム組成物においては、軟化剤の一部を低分子量共役ジエン系重合体(B)で置換し、該低分子量共役ジエン系重合体の含有量を上記した範囲にすることで、加工性を損なうことなく、ウェット性能を維持し、低転がり抵抗性及びドライ性能を改善することができる。

[0057] 本発明の第1のゴム組成物において、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が、2,000以上で且つ150,000未満であることが必要である。低分子量共役ジエン系重合体(B)の重量平均分子量を上記範囲にすることによって、加工性を損なうこと無しにウェットグリップ性を維持し、高温での貯蔵弾性率及び低転がり抵抗性を高度に両立させたゴム組成物を得ることができる。さらに上記した諸性能の他に、低温から高温に至る広い温度範囲でのグリップ性を改良する観点から、20,000以上で且つ150,000未満の範囲が好ましく、50,000~120,000の範囲が更に好ましく、50,000~100,000の範囲が一層好ましい。

[0058] 本発明の第1のゴム組成物においては、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)が、少なくとも1つの官能基を有し、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が、2,000以上で且つ150,000未満であるため、低転がり抵抗性、耐摩耗性及びグリップ性能は共に改善されるが、特に(B)成分の重量平均分子量が2,000~50,000、好ましくは2,000~30,000である場合は、低温での柔軟性及びウェット性能を高度に維持することができ、また、(B)成分の重量平均分子量が50,000以上で且つ150,000未満、好ましくは50,000~120,000である場合は、特に高温での貯蔵弾性率及び低転がり抵抗性が向上する。従って、タイヤ性能としてウェット性能、ドライ性能及びその中間性能のいずれかの性能を重視する場合は、その重視する性能に応じて、(B)成分の重量平均分子量の範囲を選択することができる。

[0059] 本発明の第1のゴム組成物において、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が、2,000以上で且つ150,000未満であることが必要である。また、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で変性停止なしの状態を測定したポリスチレン重量平均分子量が2,000~50,000、好ましくは2,000~30,000である場合は、低温での柔軟性及びウェット性能を高度に維持することができ、一方、(B)成分の変性停止なしの状態を測定したポリスチレン重量平均分子量が50,000以上で且つ150,000未満、好ましくは50,000~120,000である場合は、特に高温での貯蔵弾性率及び低転がり抵抗性が向上する。従って、タイヤ性能としてウェット性能、ドライ性能及びその中間性能のいずれかの性能を重視する場合は、その重視する性能に応じて、(B)成分の重量平均分子量の範囲を選択することができる。

[0060] 本発明の第3のゴム組成物において、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が、2,000~50,000であることを要し、2,000~30,000であることが好ましく、2,000~20,000であることが更に好ましい。ポリスチレン換算重量平均分子量が上記特定範囲内である低分子量共役ジエン系重合体(B)を配合したゴム組成物をタイヤのトレッド部の少なくとも接地部分に用いた場合、ウェット性能を向上させることができる。ここで、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)の変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,000未満では、破壊強度が低下してしまい、一方、50,000を超えると、ゴム組成物の加工性が悪化する。なお、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)が変性剤で変性された重合体である場合、変性後のゲル浸透クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量は2,000~300,000程度であることが好ましい。

[0061] 本発明の第4のゴム組成物において、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が、50,000以上で且つ150,000未満であることを要し、50,000~120,000であることが好ましい。ポリスチレン換算重量平均分子量が上記特定範囲内である低分子量共役ジエン系重合体(B)を配合したゴム組成物をタイヤのトレッド部の少なくとも接地部分に用いた場合、高温での貯蔵弾性率(G')及び破壊強

力を向上させることができる。ここで、上記ポリスチレン換算重量平均分子量が50,000未満では、ゴム組成物の高温での貯蔵弾性率( $G'$ )が低下すると共に、 $\tan \delta$ が上昇する傾向があり、一方、150,000以上では、ゴム組成物の作業性が低下する。

[0062] 本発明のゴム組成物において、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、分子中に少なくとも一つの官能基を有する。ここで、低分子量共役ジエン系重合体(B)は、スズ含有化合物、ケイ素含有化合物又は窒素含有化合物等の変性剤で変性され、スズ含有官能基、ケイ素含有官能基又は窒素含有官能基等を導入したものが好ましい。上記低分子量共役ジエン系重合体(B)に導入される官能基としては、カーボンブラック、シリカ等の充填剤と親和性を有する官能基が好ましい。低分子量共役ジエン系重合体(B)は、このような官能基を有することにより、官能基を有しない場合に比べて、充填剤に対する親和性が高くなる。このため、充填剤の分散性が向上して、氷上性能を大幅に向上できる上、高温での $\tan \delta$ が低下し、ゴム組成物自体の発熱を抑制できる。また、分子中に少なくとも一つの官能基を有する低分子量共役ジエン系重合体(B)をゴム組成物に配合することで、 $-20^{\circ}\text{C}$ での貯蔵弾性率( $G'$ )を低減することもできる。

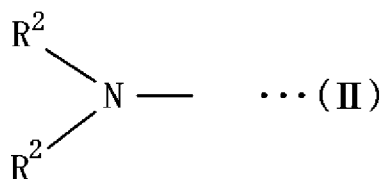
[0063] 上記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、特に制限されず、例えば、単量体である芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とを共重合、又は単量体である共役ジエン化合物を単独重合して製造される。詳細には、上記重合体(B)は、(1)該単量体を重合開始剤を用いて(共)重合させ、重合活性部位を有する(共)重合体を生成させた後、該重合活性部位を各種変性剤で変性する方法や、(2)該単量体を官能基を有する重合開始剤を用いて(共)重合させる方法で製造することができる。更に、上記方法を組み合わせてもよい。ここで、重合活性部位を有する(共)重合体は、アニオン重合により製造されたものであっても、配位重合により製造されたものであってもよい。また、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらの中でも、スチレンが好ましい。一方、共役ジエン化合物としては、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等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。

- [0064] 上記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、共役ジエン化合物の単独重合体として、ブタジエン単独重合体が好ましく、芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体として、スチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。なお、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)がブタジエン単独重合体である場合には、ガラス転移温度(Tg)が低いため、低温での柔軟性に優れ、氷上性能が高い。また、アロマオイル等の軟化剤の一部を置換して上記ブタジエン系の低分子量重合体を本発明の組成物に配合することによって、ムーニー粘度の上昇はなく、低温域での貯蔵弾性率(G')の低減と高温域での貯蔵弾性率(G')の向上と低転がり抵抗性に結びつく高温域でのtan δの低減が可能となり、さらに破壊特性の向上により耐摩耗性が向上する。
- [0065] 上記低分子量共役ジエン系重合体(B)が、芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満であることを要する。芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満であれば、低温での貯蔵弾性率(G')を低く保つことができ、さらに、低ガラス転移温度(Tg)のポリマーは耐摩耗性を向上させることができる。
- [0066] また、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が0~80質量%であることが好ましく、5~80質量%であることが更に好ましい。共役ジエン化合物部分のビニル結合量が80質量%を超えると、低温での弾性率(特に、貯蔵弾性率(G'))が大幅に上昇し、氷上性能を悪化してしまう。
- [0067] アニオン重合で重合活性部位を有する(共)重合体を製造する場合、重合開始剤としては、アルカリ金属化合物ないしはアルカリ金属アミド化合物を用いることが好ましく、リチウム化合物を用いることが更に好ましい。該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等が挙げられる。重合開始剤としてヒドロカルビルリチウムを用いる場合、重合開始末端にヒドロカルビル基を有し、他方の末端が重合活性部位である(共)重合体を得られる。一方、重合開始剤としてリチウムアミド化合物を用いる場合、重合開始末端に窒素含有官能基を有し、他方の末端が重合活性部位である(共)重合体を得られ、該(共)重合体は、変性剤で変性しなくても、本発明における重合体(B)として用いることができる。なお、重合開始剤としてのアルカリ金属化合物又はアルカリ金属アミド化合物の使用量は、単量体100g当り0.2~100mmolの範囲が好ましい。

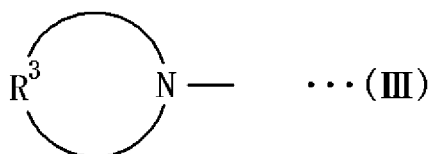
[0068] 上記ヒドロカルビルリチウムとしては、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-オクチルリチウム、n-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロピルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物等が挙げられ、これらの中でも、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-オクチルリチウム、n-デシルリチウム等のアルキルリチウムが好ましく、n-ブチルリチウムが特に好ましい。

[0069] 一方、上記リチウムアミド化合物としては、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、リチウムジプロピルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジヘプチルアミド、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、N-リチオモルフォリン、N-メチルホモピペラジン、N-エチルホモピペラジン、N-ブチルホモピペラジン、等が挙げられ、これらの中でも、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のリチウムアミド化合物が好ましく、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特に好ましい。好ましい実施の態様としては、特許(SOL特許を引用)に開示されているような可溶化成分(SOL)の存在下、あるいは特許(SOLなしアミン構造限定特許を引用)に開示されているように可溶化成分の不存在下でリチウムアミド化合物をあらかじめ生成させた後に、重合開始剤として用いることもできるし、特許(InSitu特許を引用)に開示されているように、事前調整なしに重合系中で(in situで)リチウムアミド化合物を生成させて重合開始剤として用いることもできる。

[0070] 上記リチウムアミド化合物として、下記式(II)：



[式中、 $\text{R}^2$ は、それぞれ独立して炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基である]で表される置換アミノ基、又は下記式(III)：



[式中、 $\text{R}^3$ は、3~16のメチレン基を有するアルキレン基、置換アルキレン基(置換基はC1-C16の炭化水素基)、オキシアルキレン基又はN-アルキルアミノ-アルキレン基を示し、アルキレン基の炭素原子間には架橋があってもなくてもよい]で表される環状アミノ基で表されるリチウムアミド化合物を用いることで、式(II)で表される置換アミノ基及び式(III)で表される環状アミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の窒素含有官能基が導入された低分子量共役ジエン系重合体(B)が得られる。また、別の例として、窒素含有官能基は、DMI、NMPなどの尿素化合物、DEABなどのジアルキルアミノ基で置換されたケトン化合物、ジエチルアミノベンズアルデヒドなどのジアルキルアミノ基で置換されたアルデヒド化合物、Schiff塩基化合物などのC=N二重結合を有する化合物、イソシアネート基含有化合物、チオイソシアネート基含有化合物等を用いて導入することができ、更には、窒素含有置換基をもつヒドロカルビルオキシシラン化合物等から選ばれる変性停止剤を重合活性末端を有する状態の重合体(リビングポリマー)と反応させることにより得られる官能基であることが好ましい。また更に、2-ビニルピリジンや4-(N,N-ジメチルアミノ)メチルスチレンなどの窒素含有官能基を有する重合可能なビニル化合物ないしは共役ジエン化合物との反応に

よっても導入することができる。

- [0071] 上記式(II)において、 $R^2$ は、炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、3-フェニル-1-プロピル基及びイソブチル基等が好適に挙げられる。なお、 $R^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよい。
- [0072] 上記式(III)において、 $R^3$ は、3~16個のメチレン基を有するアルキレン基、置換アルキレン基、オキシアルキレン基又はN-アルキルアミノアルキレン基である。各炭素原子の間には架橋があってもなくてもよい。ここで、置換アルキレン基には、一置換から八置換のアルキレン基が含まれ、置換基としては、炭素数1~12の鎖状若しくは分枝状アルキル基、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基が挙げられる。また、 $R^3$ として、具体的には、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オキシジエチレン基、N-メチルアザジエチレン基、N-ブチルアザジエチレン基等のN-アルキルアザジエチレン基、ドデカメチレン基及びヘキサデカメチレン基等が好ましい。
- [0073] 上記リチウムアミド化合物は、二級アミンとリチウム化合物から予備調製して重合反応に用いてもよいが、重合系中で生成させてもよい。ここで、二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジイソブチルアミン等の他、ピロリジン、ピペリジン、アザシクロヘプタン(即ち、ヘキサメチレンイミン)、N-メチルホモピペラジン、N-ブチルホモピペラジン、モルフォリン、ドデカメチレンイミン、2-(2-エチルヘキシル)ピロリジン、3-(2-プロピル)ピロリジン、3,5-ビス(2-エチルヘキシル)ピペリジン、4-フェニルピペリジン、7-デシル-1-アザシクロトリデカン、3,3-ジメチル-1-アザシクロテトラデカン、4-ドデシル-1-アザシクロオクタン、4-(2-フェニルブチル)-1-アザシクロオクタン、3-エチル-5-シクロヘキシル-1-アザシクロヘプタン、4-ヘキシル-1-アザシクロヘプタン、9-イソアミル-1-アザシクロヘプタデカン、2-メチル-1-アザシクロヘプタデセ-9-エン、3-イソブチル-1-アザシクロドデカン、2-メチル-7- $\alpha$ -ブチル-1-アザシクロドデカン、5-ノニル-1-アザシクロドデカン、8-(4'-メチルフェニル)-5-ペンチル-3-アザビスシクロ[5.4.0]ウンデカン、1-ブチル-6-アザビスシクロ[3.2.1]オクタン、8-エチル-3-アザビスシクロ[3.2.1]

オクタン、1-プロピル-3-アザビシクロ[3.2.2]ノナン、3-(*t*-ブチル)-7-アザビシクロ[4.3.0]ノナン、1,5,5-トリメチル-3-アザビシクロ[4.4.0]デカン等の環状アミンが挙げられる。一方、リチウム化合物としては、上記ヒドロカルビルリチウムを用いることができる。

[0074] 上記重合開始剤を用いて、低分子量共役ジエン系重合体(B)を製造する方法としては、特に制限はなく、例えば、重合反応に不活性な炭化水素溶媒中で、単量体を重合させることで該重合体(B)を製造することができる。ここで、重合反応に不活性な炭化水素溶媒としては、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0075] 上記アニオン重合は、ランダマイザーの存在下で実施してもよい。該ランダマイザーは、共重合体の共役ジエン化合物部分のマイクロ構造を制御することができ、より具体的には、共重合体の共役ジエン化合物部分のビニル結合量を制御したり、共重合体中の共役ジエン化合物単位と芳香族ビニル化合物単位とをランダム化する等の作用を有する。上記ランダマイザーとしては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ビステトラヒドロフリルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、*N*-メチルモルホリン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、1,2-ジピペリジノエタン、カリウム-*t*-アミレート、カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-アミレート等が挙げられる。これらランダマイザーの使用量は、重合開始剤1モル当り0.01~100モル当量の範囲が好ましい。

[0076] 上記アニオン重合は、溶液重合で実施することが好ましく、重合反応溶液中の上記単量体の濃度は、5~50質量%の範囲が好ましく、10~30質量%の範囲が更に好ましい。なお、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を併用する場合、単量体混合物中の芳香族ビニル化合物の含有率は、80質量%以下が好ましく、5質量%以下であることが更に好ましく、目的とする共重合体の芳香族ビニル化合物量に応じて

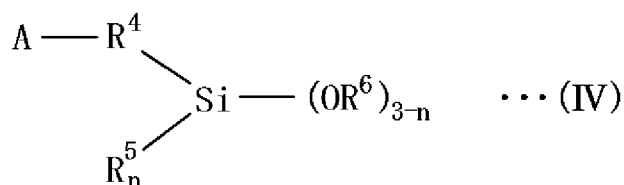
適宜選択することができる。また、重合形式は特に限定されず、回分式でも連続式でもよい。

[0077] 上記アニオン重合の重合温度は、0～150℃の範囲が好ましく、20～130℃の範囲が更に好ましい。また、該重合は、発生圧力下で実施できるが、通常は、使用する単量体を実質的に液相に保つのに十分な圧力下で行うことが好ましい。ここで、重合反応を発生圧力より高い圧力下で実施する場合、反応系を不活性ガスで加圧することが好ましい。また、重合に使用する単量体、重合開始剤、溶媒等の原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を予め除去したものをを用いることが好ましい。

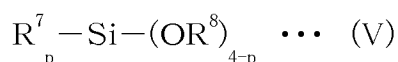
[0078] 上記重合活性部位を有する(共)重合体の重合活性部位を変性剤で変性するにあたって、使用する変性剤としては、窒素含有化合物、ケイ素含有化合物及びスズ含有化合物が好ましい。この場合、変性反応により、窒素含有官能基、ケイ素含有官能基又はスズ含有官能基を導入することができる。

[0079] 上記変性剤として用いることができる窒素含有化合物は、上記ゴム成分(A)に用い得る変性停止剤で述べたものと本質的に同一であり、具体的には、置換若しくは非置換のアミノ基、アミド基、イミノ基、イミダゾール基、ニトリル基又はピリジル基を有することが好ましい。該変性剤として好適な窒素含有化合物としては、ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードMDI、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物、4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、4-ジメチルアミノベンジリデンブチルアミン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0080] また、上記変性剤として用いることができるケイ素含有化合物としては、上記重合体(A)に用い得る変性停止剤で述べたものと本質的に同一であり、具体的には、下記式(IV)：



[式中、Aは(チオ)エポキシ、(チオ)インシアネート、(チオ)ケトン、(チオ)アルデヒド、イミン、アミド、イソシアヌル酸トリエステル、(チオ)カルボン酸ヒドロカルビルエステル、(チオ)カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物、炭酸ジヒドロカルビルエステル、環状三級アミン、非環状三級アミン、ニトリル、ピリジン、スルフィド及びマルチスルフィドの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基で；R<sup>4</sup>は単結合又は二価の不活性炭化水素基で；R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基で；nは0～2の整数であり；OR<sup>6</sup>が複数ある場合、複数のOR<sup>6</sup>はたがいに同一でも異なってもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない]で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及びその部分縮合物、並びに、下記式(V)：



[式中、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり；pは0～2の整数であり；OR<sup>8</sup>が複数ある場合、複数のOR<sup>8</sup>はたがいに同一でも異なってもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない]で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物及びその部分縮物も好ましい。

[0081] 式(IV)において、Aにおける官能基の中で、イミンはケチミン、アルジミン、アミジンを包含し、(チオ)カルボン酸エステルは、アクリレートやメタクリレート等の不飽和カルボン酸エステルを包含し、非環状三級アミンは、N,N-二置換アニリン等のN,N-二置換芳香族アミンを包含し、また環状三級アミンは、環の一部として(チオ)エーテルを含むことができる。また、(チオ)カルボン酸の金属塩の金属としては、アルカリ金属、アル

カリ土類金属、Al、Sn、Zn等を挙げるができる。

[0082]  $R^4$ のうちの二価の不活性炭化水素基としては、炭素数1~20のアルキレン基が好ましい。該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。該直鎖状アルキレン基としては、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。

[0083] また、 $R^5$ 及び $R^6$ としては、炭素数1~20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のアラルキル基等が挙げられる。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、例えば、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。また、上記アリール基は、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、例えば、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。更に、上記アラルキル基は、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、例えば、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。

[0084] 式(IV)において、nは0~2の整数であるが、0が好ましく、また、この分子中には活性プロトン及びオニウム塩を有しないことが必要である。

[0085] 式(IV)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば(チオ)エポキシ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)メチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシラン及びこれらの化合物におけるエポキシ基をチオエポキシ基に置き換えたものを挙げるができる。

るが、これらの中でも、3-グリシドキシプロピルトリメキシシラン及び3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。

[0086] また、イミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、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、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を挙げることができるが、これらの中でも、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-プロパンアミンが特に好ましい。

[0087] 更に、イミン(アミジン)基含有化合物としては、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-イソプロポキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-メチルジエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール等が挙げられ、これらの中でも、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾールが好ましい。

[0088] また更に、カルボン酸エステル基含有化合物としては、3-メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリメキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、これらの中でも、3-メタクリロイロキシプロピルトリメキシシランが好ましい。

[0089] また、イソシアネート基含有化合物としては、3-イソシアナトプロピルトリメキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、これらの中でも、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランが好ましい。

- [0090] 更に、カルボン酸無水物含有化合物としては、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-メチルジエトキシシリルプロピルコハク酸無水物等が挙げられ、これらの中でも、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物が好ましい。
- [0091] また、環状三級アミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリエトキシ)シラン、2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ピロリジニル)プロピル(トリメトキシ)シラン、3-(1-ヘプタメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ドデカメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(ジエトキシ)エチルシラン、3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリン等が挙げられ、これらの中でも、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン及び(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シランが好ましい。
- [0092] 更に、非環状三級アミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリメトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリエトキシ)シラン、2-ジメチルアミノエチル(トリメトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(ジエトキシ)メチルシラン、3-ジブチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン等が挙げられ、これらの中でも、3-ジエチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン及び3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シランが好ましい。
- [0093] また更に、その他のヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジン、2-(トリエトキシシリルエチル)ピリジン、2-シアノエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0094] 上記式(IV)のヒドロカルビルオキシシラン化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記ヒドロカルビルオキシシラン化合物

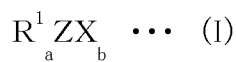
の部分縮合物も用いることができる。

[0095] 式(V)において、 $R^7$ 及び $R^8$ については、それぞれ上記式(IV)における $R^5$ 及び $R^6$ について説明したとおりである。

[0096] 式(V)で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらの中でも、テトラエトキシシランが特に好ましい。

[0097] 式(V)のヒドロカルビルオキシシラン化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらヒドロカルビルオキシシラン化合物の部分縮合物を用いることもできる。

[0098] 上記変性剤として用いることができるスズ含有化合物又はケイ素含有化合物は、下記式(I)：



[式中、 $R^1$ は、それぞれ独立して炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数7~20のアラルキル基からなる群から選択され；Zは、スズ又はケイ素であり；Xは、それぞれ独立して塩素又は臭素であり；aは0~3で、bは1~4で、但し、 $a+b=4$ である]で表されるカップリング剤であることが好ましい。式(I)のカップリング剤で変性することで、重合体(B)の耐コールドフロー性を改良することができる。なお、式(I)のカップリング剤で変性して得られる重合体(B)は、少なくとも一種のスズ-炭素結合又はケイ素-炭素結合を有する。

[0099] 式(I)の $R^1$ として、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブチル基、ネオフィル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。また、式(I)

のカップリング剤として、具体的には、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{R}^1\text{SnCl}_3$ 、 $\text{R}^1_2\text{SnCl}_2$ 、 $\text{R}^1_3\text{SnCl}$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{R}^1\text{SiCl}_3$ 、 $\text{R}^1_2\text{SiCl}_2$ 、 $\text{R}^1_3\text{SiCl}$ 等が好ましく、 $\text{SnCl}_4$ 及び $\text{SiCl}_4$ が特に好ましい。

- [0100] 上記変性剤による重合活性部位の変性反応は、溶液反応で行うことが好ましく、該溶液中には、重合時に使用した単量体が含まれていてもよい。また、変性反応の反応形式は特に制限されず、バッチ式でも連続式でもよい。更に、変性反応の反応温度は、反応が進行する限り特に限定されず、重合反応の反応温度をそのまま採用してもよい。なお、変性剤の使用量は、(共)重合体の製造に使用した重合開始剤1molに対し、0.25～3.0molの範囲が好ましく、0.5～1.5molの範囲が更に好ましい。
- [0101] 本発明においては、上記重合体(B)を含む反応溶液を乾燥して重合体(B)を分離した後、得られた重合体(B)を上記ゴム成分(A)に配合してもよいし、重合体(B)を含む反応溶液を上記ゴム成分(A)のゴムセメントに溶液状態で混合した後、乾燥して、ゴム成分(A)及び重合体(B)の混合物を得てもよい。
- [0102] 本発明の第1のゴム組成物は、充填剤(C)を含有することを要し、一方、本発明の第2～4のゴム組成物は、充填剤(C)を含有することが好ましい。また、本発明の第1～4のゴム組成物は、更に充填剤(C)を上記ゴム成分(A)100質量部に対して20～100質量部含有することが好ましい。本発明の第1～4のゴム組成物において、充填剤(C)の配合量が20質量部未満では、加硫ゴムの破壊特性及び耐摩耗性が十分でなく、一方、100質量部を超えると、作業性が悪化する傾向がある。また、本発明のゴム組成物においては、上記ゴム成分(A)100質量部に対して、充填剤(C)を30～90質量部含有することが更に好ましい。ここで、充填剤(C)としては、カーボンブラック及びシリカが好ましい。なお、カーボンブラックとしては、FEF, SRF, HAF, ISAF, SAFグレードのものが好ましく、HAF, ISAF, SAFグレードのものが更に好ましい。一方、シリカとしては、湿式シリカ及び乾式シリカ等が好ましく、湿式シリカが更に好ましい。これら補強性の充填剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。また、本発明のゴム組成物は、充填剤(C)としてシリカを含有する場合、上記ゴム成分(A)100質量部に対し、シリカを10質量部以上含有することが好ましく、10～80質量部含有することが更に好ましい。
- [0103] 本発明のゴム組成物は、さらに軟化剤(F)を含んでもよい。ここで、軟化剤(F)とし

ては、パラフィンオイル、ナフテン系オイル、アロマオイル等のプロセスオイルが挙げられ、破壊特性及び耐摩耗性の観点からは、アロマオイルが好ましく、低発熱性及び低温特性の観点からは、ナフテン系オイル及びパラフィンオイルが好ましい。上記軟化剤(F)の含有量は、特に限定されるものではないが、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)及び軟化剤(F)の含有量の合計が、上記ゴム成分(A)100質量部に対して5~80質量部であることが好ましく、5~60質量部であることが更に好ましい。上記重合体(B)及び軟化剤(F)の含有量の合計を上記範囲にすることによって、加硫ゴムの破壊特性の低下を抑制することができる。また、本発明のゴム組成物が軟化剤(F)を含有する場合、低分子量共役ジエン系重合体(B)及び軟化剤(F)の合計中に占める低分子量共役ジエン系重合体(B)の割合が20質量%以上であることが好ましい。

[0104] 本発明の第3のゴム組成物においては、加硫後にクロロホルムで48時間抽出したクロロホルム抽出量が、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)の配合した全質量に対し60質量%以上であることが好ましい。一方、本発明の第4のゴム組成物においては、加硫後にクロロホルムで48時間抽出したクロロホルム抽出量が、上記低分子量共役ジエン系重合体(B)の配合した全質量に対し60質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることが更に好ましい。ここで、クロロホルム抽出量(質量%)とは、ゴム組成物を加硫して得た加硫ゴムをクロロホルムにより48時間抽出することで、重合体(B)の配合した全質量に対する抽出した重合体(B)の割合を求めた値である。

[0105] 本発明の第2~4のゴム組成物は、ゴムマトリクス中に気泡を含有する。本発明において、ゴムマトリクス中に気泡を含有するゴム組成物は、例えば、通常のゴム配合物に発泡剤(G)を加えて混練し、得られたゴム組成物を通常の条件で加硫することにより、発泡剤(G)が発泡し、ガスが発生して形成される。ここで、ゴム組成物中の気泡率( $V_s$ )は、5~35%の範囲であるのが好ましい。気泡率が5%未満であると、氷上性能が低下し、35%を超えると、破壊特性及び耐摩耗性が低下する傾向がある。また、本発明の第2~4のゴム組成物に含まれる気泡は、発泡性気泡が好ましいが、中空粒子の破壊によるもの、親水性粒子の溶出によるもの、脱落性異物の脱落によるものでもよい。

[0106] 上記気泡率(Vs)(%)は、下記式(VI)：

$$Vs = \{(\rho_0 - \rho_g) / (\rho_1 - \rho_g) - 1\} \times 100 \quad \dots (VI)$$

[式中、 $\rho_1$  はゴム組成物の密度(g/cm<sup>3</sup>)、 $\rho_0$  はゴム組成物における固相部の密度(g/cm<sup>3</sup>)、 $\rho_g$  はゴム組成物における気泡部の密度(g/cm<sup>3</sup>)である]により算出できる。また、気泡部の密度 $\rho_g$ は無視できる程度に小さいので、上記気泡率(Vs)(%)を、下記式(VII)：

$$Vs = (\rho_0 / \rho_1 - 1) \times 100 \quad \dots (VII)$$

により算出してもよい。

[0107] 本発明のゴム組成物に用いることができる発泡剤(G)としては、アゾジカルボンアミド(ADCA)、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)、ジニトロソペンタスチレンテトラミンやベンゼンスルホニルヒドrazilid誘導体、p,p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドrazilid(OBSH)、二酸化炭素を発生する重炭酸アンモニウム、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、窒素を発生するニトロソスルホニルアゾ化合物、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソフタルアミド、トルエンスルホニルヒドrazilid又はその誘導体、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、p,p'-オキシビスベンゼンスルホニルセミカルバジド等が挙げられる。これら発泡剤(G)の中でも、製造加工性の観点から、アゾジカルボンアミド(ADCA)、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)等が好ましい。また、これら発泡剤(G)は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0108] 上記発泡剤(G)の形態としては、特に制限はなく、目的に応じて粒子状、液状等の中から適宜選択することができる。なお、発泡剤(G)の形態は、例えば顕微鏡を用いて観察することができる。また、粒子状の発泡剤(G)の平均粒径は、例えば、コールターカウンター等を用いて測定することができる。

[0109] 本発明のゴム組成物においては、上記ゴム成分(A)100質量部に対して、上記発泡剤(G)を1~20質量部の割合で配合することが好ましく、2~10質量部の割合で配合することが更に好ましい。

[0110] また、上記発泡剤(G)には、発泡助剤として尿素、ステアリン酸亜鉛、ベンゼンスルフィン酸亜鉛、亜鉛華等を併用するのが好ましい。これら発泡助剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。発泡助剤を併用することにより、発泡反応

を促進して反応の完結度を高め、経時的に不要な劣化を抑制することができる。

[0111] 本発明のゴム組成物には、上記ゴム成分(A)、低分子量共役ジエン系重合体(B)、充填剤(C)、軟化剤(F)、発泡剤(G)、発泡助剤の他に、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、老化防止剤、シランカップリング剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加硫剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。上記ゴム組成物は、ゴム成分(A)に、低分子量共役ジエン系重合体(B)と、必要に応じて適宜選択した各種配合剤とを配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

[0112] 本発明のゴム組成物は、タイヤ用ゴム組成物として好適である。

[0113] 本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物をタイヤ部材に用いたことを特徴とする。ここで、タイヤ部材としては、トレッド部、サイドウォール部、ビードフィラー部、ボデイプライスキム部、ランフラットタイヤ用補強ゴム部等が挙げられる。特に、本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を、トレッド部の少なくとも接地部分に用いることが好ましい。上記ゴム組成物をトレッド部の少なくとも接地部分に用いたタイヤは、低燃費性、操縦安定性、高温での貯蔵弾性率(G')、破壊強度、ウェット性能及び氷上性能に優れる。なお、本発明の空気入りタイヤは、上述のゴム組成物を用いる以外、特に制限は無く、常法に従って製造することができる。また、該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、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

[0114] <<実施例>>

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0115] <重合体(A)の製造例1>

乾燥し、窒素置換された800mLの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(16%)、スチレンのシクロヘキサン溶液(21%)を、ブタジエン単量体40g、スチレン単量体10gとなるように注入し、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.12ミリモルを注入し、これに、n-ブチルリチウム(n-BuLi)0.4ミリモルを加えた後、50°Cの温水

浴中で1.5時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。この後、重合反応系に、更に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%)0.5mLを添加し、反応を停止させた。その後、常法に従い乾燥することにより、重合体(A-1)を得た。得られた高分子量スチレン-ブタジエン共重合体(重合体(A-1))は、結合スチレン量が20質量%で、ビニル結合量が58%、変性停止なしの状態での重量平均分子量(Mw)が290,000であった。測定方法を下記に示す。

[0116] <重合体(A)の製造例2>

乾燥し、窒素置換された800mLの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(16%)、スチレンのシクロヘキサン溶液(21%)を、ブタジエン単量体40g、スチレン単量体10gとなるように注入し、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.12ミリモルを注入し、これに、*n*-ブチルリチウム(*n*-BuLi)0.4ミリモルを加えた後、50°Cの温水浴中で1.5時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。次に、重合反応系に、変性剤として四塩化スズを0.1mmol加え、更に50°Cで30分間変性反応を行った。その後、重合反応系に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%)0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体(A-2)を得た。得られた高分子量スチレン-ブタジエン共重合体(重合体(A-2))は、結合スチレン量が20質量%で、ビニル結合量が58%で、変性停止なしの状態での重量平均分子量(Mw)が290,000であった。測定方法を下記に示す。

[0117] <重合体(A)の製造例3>

*n*-ブチルリチウムをリチウムヘキサメチレンイミドに変更する以外は製造例2と同様にして、重合体(A-3)を得た。得られた高分子量スチレン-ブタジエン共重合体(重合体(A-3))は、結合スチレン量が20質量%で、ビニル結合量が58%で、変性停止なしの状態での重量平均分子量(Mw)が290,000であった。

[0118] <重合体(A)の製造例4>

四塩化スズ0.1mmolをジメチルイミダゾリジノン0.4mmolに変更する以外は製造例2と同様にして、重合体(A-4)を得た。得られた高分子量スチレン-ブタジエン共

重合体(重合体(A-4))は、結合スチレン量が20質量%で、ビニル結合量が58%で、変性停止なしの状態での重量平均分子量(Mw)が290,000であった。

[0119] <重合体(B)の製造例1>

表2~4に示す物性を有する低分子量ポリブタジエン(重合体(B))についての製造を行った。(重合開始剤としてリチウムヘキサメチレンイミド(HMI-Li)を用いたものを除く。)

[0120] 乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1,3-ブタジエン50gを注入し、ジテトラヒドロフリルプロパン/n-ブチルリチウムの比が0.03になるようにジテトラヒドロフリルプロパンを注入した。更にn-ブチルリチウム(n-BuLi)を3.6mmol加えた後、50°Cで5時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。次に、重合反応系に、各種変性剤を速やかに加え、更に50°Cで30分間変性反応を行った。この際、変性剤/n-BuLi(モル比)は、四塩化スズを用いる場合、四塩化スズ/n-BuLi=0.22(モル比)であり、テトラエトキシシランを用いる場合、テトラエトキシシラン/n-BuLi=0.9(モル比)であり、クルードMDIを用いる場合、クルードMDI/n-BuLi=0.9(モル比)であり、S340/n-BuLi=0.9(モル比)である。その後、重合反応系に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%)0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥してそれぞれの変性低分子量ポリブタジエンを得た。なお、変性反応を行わない場合は、その反応を除く以外は同様にして、低分子量ポリブタジエンを得た。

[0121] <重合体(B)の製造例2>

上記重合体(B)の製造例1の重合触媒をn-ブチルリチウム(n-BuLi)からリチウムヘキサメチレンイミド(HMI-Li)3.6mmolに変更した以外は、重合体(B)の製造例1と同様に重合反応を行い、重合反応終了後、変性反応を行わずに、重合反応系に2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%)0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して低分子量ポリブタジエンを得た。

[0122] 重合体(B)の製造例1~2により得た低分子量ポリブタジエンの重量平均分子量(

Mw)、マイクロ構造を下記の方法で測定した。結果を表2~4に示す。

[0123] (1) 重量平均分子量(Mw)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー[GPC:東ソー製HLC-8020、カラム:東ソー製GMH-XL(2本直列)、検出器:示差屈折率計(RI)]で単分散ポリスチレンを基準として、各重合体の変性停止なしの状態でのポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)を求めた。

[0124] (2) マイクロ構造及び結合スチレン量

重合体のマイクロ構造を赤外法(モレロ法)で求め、重合体の結合スチレン量を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの積分比より求めた。

[0125] 次に、上記重合体(A-1)~重合体(A-4)と、上記製造例1~2により得られた重合体(B)を用い、表1に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、更に、該ゴム組成物を160°Cで15分間加硫して加硫ゴムを得、該加硫ゴムの貯蔵弾性率(G')、損失正接(tan δ)及びクロロホルム抽出量を下記の方法により測定した。結果を表2~4に示す。

[0126] (3) 貯蔵弾性率(G')

レオメトリックス社製の粘弾性測定装置を用いて、温度-20°C及び50°C、周波数15Hz、歪1%で貯蔵弾性率(G')を測定し、比較例1のゴム組成物の貯蔵弾性率(G')を100として指数表示した。50°Cにおける貯蔵弾性率(G')は、指数値が大きい程、貯蔵弾性率が高いことを示し、-20°Cにおける貯蔵弾性率(G')は、指数の値が小さい程、低温での柔軟性に優れることを示す。

[0127] (4) 損失正接(tan δ)

レオメトリックス社製の粘弾性測定装置を用い、温度0°C及び50°C、周波数15Hz、歪1%で損失正接(tan δ)を測定し、比較例1のゴム組成物の損失正接(tan δ)を100として指数表示した。50°Cにおける損失正接(tan δ)は、指数値が小さい程、低発熱性に優れることを示す。一方、0°Cにおける損失正接(tan δ)は、指数値が大きい程、ウェット性能に優れることを示す。

[0128] (5) クロロホルム抽出量

クロロホルムを溶媒として、加硫ゴムのサンプルをソックスレー抽出器により48時間抽出し、加硫ゴムサンプルの残量より、重合体(B)の配合した全質量に対する抽出し

た系重合体(B)の割合(質量%)を求めた。

[0129]

表1

		配合量(質量部)
ゴム成分(A)	BR *1	50
	SBR *2	50
重合体(B) *3		15
カーボンブラック *4		27
シリカ *5		27
シランカップリング剤 *6		2.5
アロマオイル		5
ステアリン酸		2
老化防止剤6C *7		1
酸化亜鉛		3
加硫促進剤DPG *8		0.8
加硫促進剤DM *9		1
加硫促進剤NS *10		1
硫黄		1.5

[0130] \*1 JSR(株)製,「BR01」,高シス1,4-ポリブタジエン,重量平均分子量=60万.

\*2 重合体(A-1)~(A-4)の種類を表2~3に示す.

\*3 製造例1又は製造例2により得た重合体(B).

\*4 東海カーボン(株)製,商標:シーストKH(N339).

\*5 東ソーシリカ(株)製,商標:ニプシルAQ.

\*6 デグサ社製,商標Si69,ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド.

\*7 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.

\*8 ジフェニルグアニジン.

\*9 ジベンゾチアジルスルフィド.

\*10 N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド.

[0131]

表2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	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
重合体(A)の種類	マトリクス	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)
	開始剤	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi
重合体(B)	変性条件	-	-	TTC*11	TTC*11	TTC*11	TTC*11	TTC*11	TTC*11	TTC*11	TTC*11	TTC*11
重合体(B)	重量平均分子量(Mw) (×10 <sup>3</sup> )	25	80	1	220	3	15	25	40	80	120	180
重合体(B)	結合スチレン量(質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	マイクロ構造	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
クロロホルム抽出量(質量%)	-20℃貯蔵弾性率(指数)	100	143	76	115	77	79	80	89	98	105	109
	50℃損失正接(指数)	100	85	102	72	99	96	94	91	80	77	75
	0℃損失正接(指数)	100	95	109	89	107	105	102	100	98	95	93
	50℃貯蔵弾性率(指数)	100	120	86	131	92	96	98	105	119	125	130
クロロホルム抽出量(質量%)		67	32	85	9	80	71	64	45	30	17	12

[0132]

表3

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
重合体(A)の種類	マトリクス	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)	A-1 (未変性)
重合体(B)	開始剤	HMI-Li *12	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi*	HMI-Li *12	n-BuLi
変性条件	変性剤	-	MDI *13	TEOS *14	S340 *15	MDI *13	TEOS *14
重合体(B) 重量平均分子量(Mw) (×10 <sup>3</sup> )		27	25	25	25	84	80
重合体(B) マイクロ構造	結合スチレン量(質量%)	0	0	0	0	0	0
	ビニル結合量(%)	20	20	20	20	20	20
-20℃貯蔵弾性率(指数)		82	81	79	73	98	99
50℃損失正接(指数)		95	94	94	92	80	81
0℃損失正接(指数)		103	101	103	101	100	99
50℃貯蔵弾性率(指数)		99	99	98	96	121	119
クロロホルム抽出量(質量%)		63	63	62	61	29	27

[0133]

表4

		実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
重合体(A)の種類	マトリクス	A-2 (TTC *11)	A-2 (TTC *11)	A-1 (未変性)	A-2 (TTC *11)	A-3 (HMI-Li *12) (TTC *11)	A-4 (DMI *16)
	重合体(B) 変性条件	n-BuLi TTC *11	n-BuLi TTC *11	n-BuLi S340 *15	n-BuLi TTC *11	n-BuLi TTC *11	n-BuLi TTC *11
重合体(B) 重量平均分子量(Mw) (×10 <sup>3</sup> )		80	25	80	80	80	80
重合体(B) マイクロ構造	結合スチレン量(質量%)	0	0	0	0	0	0
	ビニル結合量(%)	20	20	20	20	20	20
-20℃貯蔵弾性率(指数)		87	87	96	87	82	78
50℃損失正接(指数)		74	74	78	74	71	69
0℃損失正接(指数)		96	96	98	96	94	93
50℃貯蔵弾性率(指数)		115	115	118	115	114	112
クロロホルム抽出量(質量%)		28	65	26	30	31	30

[0134] \*11 四塩化スズ.

\*12 リチウムヘキサメチレンイミド.

\*13 クールドMDI, 日本ウレタン社製「MR400」.

\*14 テトラエトキシシラン.

\*15 N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンジ  
アミン.

\*16 ジメチルイミダゾリジノン.

[0135] 表2から、変性停止なしの状態での重量平均分子量が2,000以上で且つ150,000未満である場合(実施例1~15)には、0°Cでの損失正接を低下させずに、-20°Cでの貯蔵弾性率を低下することができ、更には50°Cでの損失正接をも低下できることが分かる。

[0136] 表3及び表4から、変性剤の種類を窒素含有化合物、ケイ素含有化合物に変更しても、本発明の効果が得られることが分かる。また、ゴム成分(A)を変性した場合、さらに-20°Cでの貯蔵弾性率を低下することができ、50°Cでの損失正接を低下できることが分かる。

[0137] <重合体(B-1)の製造例>

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1,3-ブタジエン50gを加え、更にn-ブチルリチウム(n-BuLi)5.28mmolを加えた後、50°Cで2時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。その後、重合反応系に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%)0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体(B-1)を得た。

[0138] <重合体(B-2)~(B-4)の製造例>

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1,3-ブタジエン50gを加え、更にn-ブチルリチウム(n-BuLi)5.28mmolを加えた後、50°Cで2時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。次に、重合反応系に、変性剤として表4に示す変性剤を表4に示す量速やかに加え、更に50°Cで30分間変性反応を行った。その後、重合反応系に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%)0.5mLを加えて、重合

反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体(B-2)～(B-4)を得た。

[0139] <重合体(B-5)の製造例>

重合開始剤として、n-ブチルリチウム(n-BuLi)に代えて、インサイチューで調製したリチウムヘキサメチレンイミド[HMI-Li;ヘキサメチレンイミン(HMI)／リチウム(Li)モル比=0.9]をリチウム当量で5.28mmol用いる以外は、上記重合体(B-1)と同様にして、重合体(B-5)を得た。

[0140] <重合体(B-6)の製造法>

重合開始剤として、n-ブチルリチウム(n-BuLi)に代えて、インサイチューで調製したリチウムヘキサメチレンイミド[HMI-Li;ヘキサメチレンイミン(HMI)／リチウム(Li)モル比=0.9]をリチウム当量で5.28mmol用いる以外は、上記重合体(B-2)と同様にして、重合体(B-4)を得た。

[0141] 上記のようにして製造した重合体(B-1)～(B-6)の重量平均分子量(Mw)、マイクロ構造、結合スチレン量を上記の方法で測定した。結果を表5に示す。

[0142]

表5

	重合体 (B-1)	重合体 (B-2)	重合体 (B-3)	重合体 (B-4)	重合体 (B-5)	重合体 (B-6)
重合開始剤	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	HMI-Li *12	HMI-Li *12
変性剤	-	MDI *13	TTC *11	S340 *15	-	TTC *11
	-	0.22	0.9	0.9	-	0.22
結合スチレン量(質量%)	0	0	0	0	0	0
ビニル結合量(%)	20	20	20	20	20	20
重量平均分子量(Mw)	20×10 <sup>3</sup>	20×10 <sup>3</sup>	20×10 <sup>3</sup>	20×10 <sup>3</sup>	20×10 <sup>3</sup>	20×10 <sup>3</sup>

[0143] \*11 四塩化スズ.

\*12 リチウムヘキサメチレンイミド.

\*13 クールドMDI, 日本ポリウレタン製MR400.

\*15 N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンジ  
アミン.

[0144] <重合体(B-7)の製造例>

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1,3-ブ  
タジエン50gを加え、更にn-ブチルリチウム(n-BuLi)1.06mmolを加えた後、50°C  
で2時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。その後、  
重合反応系に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(B  
HT濃度:5質量%)0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥  
して重合体(B-7)を得た。

[0145] <重合体(B-8)の製造例>

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1,3-ブ  
タジエン50gを加え、更にn-ブチルリチウム(n-BuLi)1.06mmolを加えた後、50°C  
で2時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。次に、重  
合反応系に、変性剤として四塩化スズ( $\text{SnCl}_4$ )0.22mmolを速やかに加え、更に50  
°Cで30分間変性反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。その  
後、重合反応系に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液  
(BHT濃度:5質量%)0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾  
燥して重合体(B-8)を得た。

[0146] <重合体(B-9)の製造例>

重合開始剤として、n-ブチルリチウム(n-BuLi)に代えて、インサイチューで調製し  
たリチウムヘキサメチレンイミド[HMI-Li;ヘキサメチレンイミン(HMI)/リチウム(Li  
)モル比=0.9]をリチウム当量で1.06mmol用いる以外は、上記重合体(B-8)と同  
様にして、重合体(B-9)を得た。

[0147] <重合体(B-10)の製造法>

単量体として、1,3-ブタジエン50gに代えて、1,3-ブタジエン45gとスチレン5gとを  
用い、更にジテトラヒドロフリルプロパン0.53mmolを加える以外は、上記重合体(B-

8)と同様にして、重合体(B-10)を得た。

[0148] <重合体(B-11)～(B-12)の製造法>

変性剤として、四塩化スズに代えて、テトラエトキシシラン0.9mmolを用いる以外は、上記重合体(B-8)及び(B-9)と同様にして、重合体(B-11)及び(B-12)を得た。

[0149] <重合体(B-13)の製造法>

変性剤として、四塩化スズに代えて、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンジアミン(S340)を0.9mmol用いる以外は、上記重合体(B-8)と同様にして、重合体(B-13)を得た。

[0150] 上記のようにして製造した重合体(B-7)～(B-13)の重量平均分子量(Mw)、ミクロ構造及び結合スチレン量を上記の方法で測定した。結果を表6に示す。

[0151]

表6

	重合体 (B-7)	重合体 (B-8)	重合体 (B-9)	重合体 (B-10)	重合体 (B-11)	重合体 (B-12)	重合体 (B-13)
重合開始剤	n-BuLi	n-BuLi	HMI-Li	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi
変性剤	-	SnCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	-	テトラエト キシラン	テトラエト キシラン	S340
結合スチレン量 (質量%)	0	0	0	10	0	10	0
ビニル結合量 (%)	20	20	20	60	20	60	20
重量平均分子量 (Mw)	10×10 <sup>4</sup>	10×10 <sup>4</sup>	10×10 <sup>4</sup>	10×10 <sup>4</sup>	10×10 <sup>4</sup>	10×10 <sup>4</sup>	10×10 <sup>4</sup>

[0152] 次に、上記重合体(B-1)～(B-6)を用いて、表7に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、更に、該ゴム組成物を通常の条件で加硫して得た加硫ゴムに関し、気泡率

については上述した式(VII)により算出し、クロロホルム抽出量については上記の方法により測定し、貯蔵弾性率( $G'$ )、 $\tan \delta$  及び引張強度については下記の方法により測定した。結果を表8に示す。

[0153] (6) 引張強度

JIS K6301-1995に準拠して室温で引張試験を行い、引張強度を測定し、比較例5のゴム組成物の引張強度を100として指数表示した。指数値が大きい程、破壊強度が良好であることを示す。

[0154] (7) 貯蔵弾性率( $G'$ )

レオメトリックス社製の粘弾性測定装置を用いて、温度 $-20^{\circ}\text{C}$ 、周波数10Hz、歪0.1%で貯蔵弾性率( $G'$ )を測定し、比較例5のゴム組成物の貯蔵弾性率( $G'$ )の逆数を100として指数表示した。指数値が大きい程、貯蔵弾性率が低く、氷上性能に優れることを示す。

[0155] (8)  $\tan \delta$

レオメトリックス社製の粘弾性測定装置を用い、周波数10Hz、歪0.1%、温度 $0^{\circ}\text{C}$ の条件で $\tan \delta$ を測定し、比較例5のゴム組成物の $\tan \delta$ を100として指数表示した。指数値が大きい程、ウェット性能に優れることを示す。

[0156]

表7

		配合量(質量部)
ゴム成分(A)	天然ゴム *17	60
	ポリブタジエンゴム *18	40
重合体(B) *19		20
DPT/尿素 *20		5.7
カーボンブラック N220		60
ステアリン酸		1.5
亜鉛華		1.5
老化防止剤 6C *21		1
加硫促進剤 DM *22		0.2
加硫促進剤 CZ *23		0.5
硫黄		1

[0157] \*17 分子量200万.

\*18 JSR(株)製,「BR01」,高シス1,4-ポリブタジエン,分子量60万.

\*19 上記の方法で製造した重合体(B-1)～(B-6),使用した重合体の種類を表8に示す.

\*20 ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT):尿素=1:1(質量比).

\*21 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.

\*22 ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド.

\*23 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.

[0158]

表8

使用した重合体(B)の種類		比較例5	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
気泡率		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
	%	20	20	20	20	20	20
破壊強度	引張強度	100	103	103	103	102	104
氷上性能	貯蔵弾性率(G') (-20°C)	100	115	117	118	113	122
ウェット性能	tan δ (0°C)	100	98	98	97	99	97
クロロホルム抽出量	質量%	81	78	79	78	74	70

[0159] 表8から、分子中に少なくとも1つの官能基を有する重合体(B-2)～(B-6)を用いた実施例20～24のゴム組成物は、重合体(B-1)を用いた比較例5のゴム組成物よりも、 $-20^{\circ}\text{C}$ での貯蔵弾性率( $G'$ )が大幅に低下しており、氷上性能に優れることが分かる。また、実施例のゴム組成物は、重合体(B-2)～(B-6)の使用により、充填剤の分散性の改良効果から引張強度が向上していることが分かる。

[0160] 次に、上記重合体(B-7)～(B-10)又はアロマオイルを用いて、表9に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、更に、該ゴム組成物を $160^{\circ}\text{C}$ で15分間加硫して加硫ゴムを得た。得られた加硫ゴムに関し、発泡率については上記式(VII)により算出し、クロロホルム抽出量については上記の方法により測定し、引張強度、貯蔵弾性率( $G'$ )及び $\tan \delta$ については下記の方法により測定した。結果を表10に示す。

[0161] (9)引張強度

JIS K6301-1995に準拠して室温で引張試験を行い、引張強度を測定し、比較例6のゴム組成物の引張強度を100として指数表示した。指数値が大きい程、破壊強度が良好であることを示す。

[0162] (10)貯蔵弾性率( $G'$ )

レオメトリックス社製の粘弾性測定装置を用いて、周波数15Hz、歪1.0%の条件で、温度 $-20^{\circ}\text{C}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$ での貯蔵弾性率( $G'$ )を測定した。 $-20^{\circ}\text{C}$ での貯蔵弾性率( $G'$ )については、比較例6のゴム組成物の貯蔵弾性率( $G'$ )の逆数を100として指数表示し、指数値が大きい程、氷上性能に優れることを示す。一方、 $50^{\circ}\text{C}$ での貯蔵弾性率( $G'$ )については、比較例6のゴム組成物の貯蔵弾性率( $G'$ )を100として指数表示し、指数値が大きい程、高温での貯蔵弾性率( $G'$ )に優れることを示す。

[0163]

表9

		配合量(質量部)
ゴム成分(A)	天然ゴム *17	60
	ポリブタジエンゴム *18	40
アロマオイル又は重合体(B) *24		20
DPT/尿素 *20		5.7
カーボンブラック(N220)		60
ステアリン酸		1.5
亜鉛華		1.5
老化防止剤6C *21		1
加硫促進剤DM *22		0.2
加硫促進剤CZ *23		0.5
硫黄		1

[0164] \*17 分子量200万.

\*18 JSR(株)製,「BR01」,高シス1,4-ポリブタジエン,分子量60万.

\*20 ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT):尿素=1:1(質量比).

\*21 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.

\*22 ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド.

\*23 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.

\*24 アロマオイル又は重合体(B-7)~(B-10)の種類を表10に示す.

[0165]

表10

アロマトイル又は重合体(B)の種類		比較例6	比較例7	実施例25	実施例26	比較例8
アロマトイル		アロマトイル	B-7	B-8	B-9	B-10
気泡率	%	20	20	20	20	20
破壊強度	引張強度 指数	100	108	112	111	110
氷上性能	G' (-20°C) 指数	100	103	114	119	101
高温での貯蔵弾性率	G' (50°C) 指数	100	123	120	118	128
クロロホルム抽出量	質量%	85	38	32	30	35

[0166] 表10から、特定の重量平均分子量を有する重合体(B-7)～(B-10)を用いた実施例25～26及び比較例7～8のゴム組成物は、アロマトイルを用いた比較例6のゴム組成物よりも、引張強度、-20°Cでの貯蔵弾性率(G')及び50°Cでの貯蔵弾性率(G')が良好で、高温での貯蔵弾性率(G')を保持しつつ、タイヤに優れた破壊強度及び氷上性能を付与することが分かる。また、実施例25～26のゴム組成物は、分子中

に少なくとも1つの官能基を有する重合体(B-8), (B-9)の使用により、 $-20^{\circ}\text{C}$ での貯蔵弾性率( $G'$ )が大幅に低下しており、比較例7~8のゴム組成物よりも氷上性能に優れることが分かる。

[0167] 次に、上記重合体(B-7), (B-11), (B-10), (B-13)を用いて、表11に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、更に、該ゴム組成物を $160^{\circ}\text{C}$ で15分間加硫して加硫ゴムを得た。得られた加硫ゴムに関し、発泡率については上記式(VII)により算出し、クロロホルム抽出量については上記の方法により測定し、引張強度、貯蔵弾性率( $G'$ )及び $\tan \delta$ については下記の方法により測定した。結果を表11に示す。

[0168] (11) 引張強度

JIS K6301-1995に準拠して室温で引張試験を行い、引張強度を測定し、比較例9のゴム組成物の引張強度を100として指数表示した。指数値が大きい程、破壊強度が良好であることを示す。

[0169] (12) 貯蔵弾性率( $G'$ )

レオメトリックス社製の粘弾性測定装置を用いて、温度 $-20^{\circ}\text{C}$ 、周波数10Hz、歪0.1%で貯蔵弾性率( $G'$ )を測定し、比較例9のゴム組成物の貯蔵弾性率( $G'$ )を100として指数表示した。指数値が小さい程、氷上性能に優れることを示す。

[0170] (13)  $\tan \delta$

レオメトリックス社製の粘弾性測定装置を用い、周波数10Hz、歪0.1%、温度 $0^{\circ}\text{C}$ の条件で $\tan \delta$ を測定し、比較例9のゴム組成物の $\tan \delta$ を100として指数表示した。指数値が大きい程、ウェット性能に優れることを示す。

[0171]

表11

		比較例9	実施例27	実施例28	比較例10	
配合処方	ゴム成分(A)	天然ゴム *25	40	40	40	40
		ポリブタジエン *26	60	60	60	60
	カーボンブラック SAF		25	25	25	25
	シリカ *27		40	40	40	40
	シランカップリング剤 *28		4.0	4.0	4.0	4.0
	ステアリン酸		2.0	2.0	2.0	2.0
	低分子量共役ジエン系重合体(B)	B-7	15	-	-	-
		B-11	-	15	-	-
		B-10	-	-	-	15
		B-13	-	-	15	-
	ZnO		2.0	2.0	2.0	2.0
	老化防止剤IPPD *29		2.5	2.5	2.5	2.5
	加硫促進剤MBTS *30		0.6	0.6	0.6	0.6
	加硫促進剤CBS *31		1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5
	DPT/尿素 *32		5.7	5.7	5.7	5.7
気泡率 (%)		20	20	20	20	
破壊強度 引張強度 (指数)		100	105	104	110	
氷上性能 G' (-20℃) (指数)		100	121	119	88	
ウェット性能 tan δ (0℃) (指数)		100	99	98	120	
クロロホルム抽出量		69	67	65	67	

[0172] \*25 RSS #1, 分子量200万.

\*26 シス-1,4-ポリブタジエン, UBEPOL BR150L(商品名)(宇部興産製), 分子量50万.

\*27 Nipsil AQ(商品名)(日本シリカ製).

\*28 Si69(商品名)(デグッサ製).

\*29 N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン.

\*30 ジベンゾチアジルジスルフィド.

\*31 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

\*32 ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT):尿素=1:1(質量比).

[0173] 表11から、実施例27~28のゴム組成物を用いた空気入りタイヤは、ウェット性能と氷上性能に優れ、しかも耐久性にも優れることが分かる。

## 請求の範囲

- [1] ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が150,000以上の高分子量ゴム成分(A)に対して、少なくとも1つの官能基を有し、芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満で、変性停止なしの状態を測定したゲル浸透クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,000以上で且つ150,000未満の低分子量共役ジエン系重合体(B)及び充填材(C)を含むことを特徴とするゴム組成物。
- [2] ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が150,000以上の天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの内の少なくとも一種からなるゴム成分(A)に対して、少なくとも1つの官能基を有し、芳香族ビニル化合物の結合量が5質量%未満で、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,000以上で且つ150,000未満の低分子量共役ジエン系重合体(B)を配合してなるゴム組成物であって、  
該ゴム組成物がゴムマトリクス中に気泡を含有していることを特徴とするゴム組成物。
- [3] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,000～50,000であることを特徴とする請求項2に記載のゴム組成物。
- [4] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が50,000以上で且つ150,000未満であることを特徴とする請求項2に記載のゴム組成物。
- [5] 加硫後にクロロホルムで48時間抽出したクロロホルム抽出量が、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)の配合した全質量に対し60質量%以上であることを特徴とする請求項3に記載のゴム組成物。
- [6] 加硫後にクロロホルムで48時間抽出したクロロホルム抽出量が、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)の配合した全質量に対し60質量%以下であることを特徴とする請求項4に記載のゴム組成物。
- [7] 前記ゴム成分(A)100質量部に対して、前記低分子量共役ジエン系重合体(B)を

1～60質量部含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。

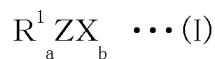
[8] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が5～80質量%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。

[9] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)が、ブタジエン単独重合体又はスチレンーブタジエン共重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。

[10] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)の官能基が、スズ含有官能基、ケイ素含有官能基及び窒素含有官能基からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。

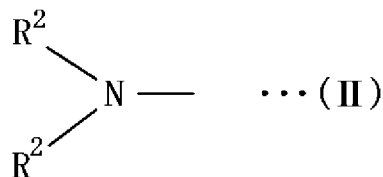
[11] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)が、重合活性部位をスズ含有化合物、ケイ素含有化合物又は窒素含有化合物で変性されたものであることを特徴とする請求項10に記載のゴム組成物。

[12] 前記スズ含有化合物又は前記ケイ素含有化合物が、下記式(I)：



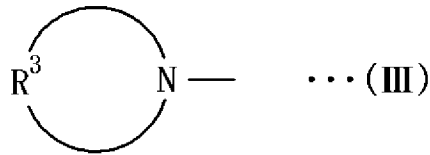
[式中、 $R^1$ は、それぞれ独立して炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数7～20のアラルキル基からなる群から選択され；Zは、スズ又はケイ素であり；Xは、それぞれ独立して塩素又は臭素であり；aは0～3で、bは1～4で、但し、 $a+b=4$ である]で表される変性停止剤であることを特徴とする請求項11に記載のゴム組成物。

[13] 前記窒素含有官能基が、下記式(II)：



[式中、 $R^2$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基又は

アルキル基である]で表される置換アミノ基、及び下記式(III)：



[式中、R<sup>3</sup>は、3～16のメチレン基を有するアルキレン基、置換アルキレン基、オキシアルキレン基又はN-アルキルアミノ-アルキレン基を示す]で表される環状アミノ基からなる群から選択されることを特徴とする請求項10に記載のゴム組成物。

- [14] 前記ケイ素含有官能基が、ヒドロカルビルオキシシラン由来の官能基であることを特徴とする請求項10に記載のゴム組成物。
- [15] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)が、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が20,000以上、且つ150,000未満であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- [16] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が50,000～120,000であることを特徴とする請求項15に記載のゴム組成物。
- [17] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が2,000～30,000であることを特徴とする請求項3に記載のゴム組成物。
- [18] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)は、ゲル浸透クロマトグラフィーで変性停止なしの状態を測定したポリスチレン換算重量平均分子量が50,000～120,000であることを特徴とする請求項4に記載のゴム組成物。
- [19] 前記ゴム成分(A)100質量部に対して、更に充填剤(C)を20～100質量部含有することを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載のゴム組成物。
- [20] 前記ゴム成分(A)100質量部に対して、前記充填剤(C)を30～90質量部含有することを特徴とする請求項19に記載のゴム組成物。

- [21] 前記充填剤(C)が、カーボンブラック及び／又はシリカであることを特徴とする請求項1又は20に記載のゴム組成物。
- [22] 前記ゴム成分(A) 100質量部に対して、シリカを10質量部以上含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。
- [23] 前記ゴム成分(A)が、芳香族ビニル化合物－共役ジエン化合物共重合体(D)、共役ジエン化合物重合体(E)及び天然ゴムからなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- [24] 前記芳香族ビニル化合物－共役ジエン化合物共重合体(D)がスチレン－ブタジエン共重合体であることを特徴とする請求項23に記載のゴム組成物。
- [25] 前記共役ジエン化合物重合体(E)がブタジエン単独重合体であることを特徴とする請求項23に記載のゴム組成物。
- [26] 前記芳香族ビニル化合物－共役ジエン化合物共重合体(D)及び前記共役ジエン化合物重合体(E)が、少なくとも1つの官能基を有することを特徴とする請求項23に記載のゴム組成物。
- [27] 前記芳香族ビニル化合物－共役ジエン化合物共重合体(D)及び前記共役ジエン化合物重合体(E)の官能基が、スズ含有官能基、ケイ素含有官能基及び窒素含有官能基からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項26に記載のゴム組成物。
- [28] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)及び軟化剤(F)の含有量の合計が、前記ゴム成分(A) 100質量部に対して5～80質量部であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。
- [29] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)及び前記軟化剤(F)の含有量の合計が、前記ゴム成分(A) 100質量部に対して5～60質量部であることを特徴とする請求項28に記載のゴム組成物。
- [30] 前記低分子量共役ジエン系重合体(B)及び前記軟化剤(F)の合計中に占める低分子量共役ジエン系重合体(B)の割合が20質量%以上であることを特徴とする請求項28に記載のゴム組成物。
- [31] 前記ゴム組成物中の気泡率が5～35%であることを特徴とする請求項2～4のいづ

れかに記載のゴム組成物。

- [32] 前記ゴム成分(A)に対して、更に発泡剤(G)を含有することを特徴とする請求項31に記載のゴム組成物。
- [33] 前記ゴム成分(A)100質量部に対して、前記発泡剤(G)を1～20質量部配合した後加硫・発泡させたことを特徴とする請求項32に記載のゴム組成物。
- [34] 前記発泡剤(G)が、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、トルエンスルホニルヒドラジド及びトルエンスルホニルヒドラジド誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種からなることを特徴とする請求項32に記載のゴム組成物。
- [35] タイヤ用ゴム組成物であることを特徴とする請求項1～34のいずれかに記載のゴム組成物。
- [36] 請求項35に記載のゴム組成物を、タイヤ部材に用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。
- [37] 前記タイヤ部材が、トレッド部、サイドウォール部、ビードフィラー部、ボディプライスキム部及びランフラットタイヤ用補強ゴム部からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項36に記載の空気入りタイヤ。
- [38] 請求項36に記載のゴム組成物を、トレッド部の少なくとも接地部分に用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。
- [39] スタッドレスタイヤであることを特徴とする請求項38に記載の空気入りタイヤ。
- [40] 乗用車用スタッドレスタイヤであることを特徴とする請求項39に記載の空気入りタイヤ。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/067238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L21/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08J9/06(2006.01)i, C08L9/00(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) C08L7/00-21/00, B60C1/00, C08J9/06		
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 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-053671 A (Bridgestone Corp.), 24 February, 1998 (24.02.98), Claims; Par. Nos. [0020], [0027], [0028]; examples	1, 7-10, 13, 15, 16, 19-27, 35-40
Y		2-6, 11, 12, 14, 17, 18, 28-34
Y	JP 2004-161898 A (Bridgestone Corp.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	2-6, 17, 18, 31-34
Y	JP 2001-287508 A (Bridgestone Corp.), 16 October, 2001 (16.10.01), Claims; Par. No. [0008]	2-6, 17, 18, 31-34
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 November, 2007 (22.11.07)		Date of mailing of the international search report 04 December, 2007 (04.12.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/067238

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-316132 A (Bridgestone Corp.), 09 December, 1997 (09.12.97), Claims; Par. Nos. [0050], [0052]	11, 12, 14, 28-30
Y	JP 07-233285 A (Bridgestone Corp.), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims; examples	11, 12, 14, 28-30
Y	JP 11-029659 A (Bridgestone Corp.), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims; examples (Family: none)	11, 12, 14, 28-30

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2007/067238

JP 10-053671 A	1998.02.24	US 5959039 A1	1999.09.28
		EP 751181 A2	1997.01.02
JP 2001-287508 A	2001.10.16	US 6497261 B1	2002.12.24
		EP 1026010 A2	2000.08.09
JP 09-316132 A	1997.12.09	US 6472464 B1	2002.10.29
		EP 798339 A2	1997.10.01
JP 07-233285 A	1995.09.05	US 5508336 A1	1996.04.16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L21/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08J9/06(2006.01)i, C08L9/00(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 (IPC)) Int.Cl. C08L7/00-21/00, B60C1/00, C08J9/06										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2007年									
日本国実用新案登録公報	1996-2007年									
日本国登録実用新案公報	1994-2007年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号								
X	JP 10-053671 A (株式会社ブリヂストン) 1998.02.24、【特許請求の範囲】、【0020】、【0027】、【0028】、【実施例】	1, 7-10, 13, 15, 16, 19-27, 35-40								
Y		2-6, 11, 12, 14, 17, 18, 28-34								
Y	JP 2004-161898 A (株式会社ブリヂストン) 2004.06.10、【特許請求の範囲】、【0010】、(ファミリーなし)	2-6, 17, 18, 31-34								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 22.11.2007	国際調査報告の発送日 04.12.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 川上 智昭 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3766								

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
Y	JP 2001-287508 A (株式会社ブリヂストン) 2001. 10. 16、【特許請求の範囲】、【0008】	2-6, 17, 18, 31-34
Y	JP 09-316132 A (株式会社ブリヂストン) 1997. 12. 09、【特許請求の範囲】、【0050】、【0052】	11, 12, 14, 28-30
Y	JP 07-233285 A (株式会社ブリヂストン) 1995. 09. 05、【特許請求の範囲】、【実施例】	11, 12, 14, 28-30
Y	JP 11-029659 A (株式会社ブリヂストン) 1999. 02. 02、【特許請求の範囲】、【実施例】、(ファミリーなし)	11, 12, 14, 28-30

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 6 7 2 3 8

JP 10-053671 A	1998. 02. 24	US 5959039 A1 EP 751181 A2	1999. 09. 28 1997. 01. 02
JP 2001-287508 A	2001. 10. 16	US 6497261 B1 EP 1026010 A2	2002. 12. 24 2000. 08. 09
JP 09-316132 A	1997. 12. 09	US 6472464 B1 EP 798339 A2	2002. 10. 29 1997. 10. 01
JP 07-233285 A	1995. 09. 05	US 5508336 A1	1996. 04. 16