(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月8日(08.12.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/254751 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 7/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C08K 5/1535 (2006.01)
C08K 5/1545 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/044165

(22) 国際出願日： 2021年12月1日(01.12.2021)

(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 2021-091903 2021年5月31日(31.05.2021) JP

(71) 出願人:株式会社ブリヂストン(**BRIDGESTONE CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 荻 原 明 子 (**OGIWARA Akiko**); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉 村 憲 司 (**SUGIMURA Kenji**); 〒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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** RUBBER COMPOSITION AND TIRE

(54) 発明の名称： ゴム組成物及びタイヤ

(57) **Abstract:** Provided is a rubber composition having excellent cut resistance. In order to solve the problem, the present invention is characterized by including: a rubber component containing a natural rubber and a modified diene polymer; and a cyclic polyol compound having a hydrocarbyl group, wherein in the rubber component, the content of the natural rubber is at least 20 mass%, and the content of the modified diene polymer is at least 10 mass%.

(57) 要約：耐カット性に優れたゴム組成物を提供する。 上記課題を解決するべく、本発明は、天然ゴム及び変性ジエン系重合体を含有するゴム成分と、ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物と、を含み、前記ゴム成分中の、前記天然ゴムの含有量が２０質量%以上であり、前記変性ジエン系重合体の含有量が１０質量%以上であることを特徴とする。

WO 2022/254751 A1

明　細　書

発明の名称 ： ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001]　本発明は、ゴム組成物及びタイヤに関する。

背景技術

[0002]　ゴム組成物及びそれを架橋して得られる架橋ゴムの機能向上のために、種々の成分がゴム組成物の添加剤としても用いられている。

例えば、特許文献１には、（Ａ）天然ゴム、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム及びハロゲン化ブチルゴムから選ばれるゴム100重量部に対して、（Ｂ）炭水化物を0.5～10重量部、（Ｃ）メトキシ化メチロールメラミン樹脂を0.5～10重量部、及び（Ｄ）カルボン酸コバルト塩をコバルト量として0.05～1重量部を配合することにより、スチールコードとの加硫接着における接着性及びゴムの硬度を改良する技術が開示されている。

また、特許文献２には、ゴム組成物中に、特定のジエン系ゴム、及び、ガラス転移点及びＣＴＡＢ吸着比表面積を特定範囲に規定したシリカを含有させることにより、耐摩耗性と、ウェット性能及び氷上性能との両立を図った技術が開示されている。

[0003]　しかしながら、特許文献１に開示された技術については、耐カット性や、厳しい条件下（高シビリティ条件下）での耐摩耗性に劣っており、タイヤ等のゴム物品への適用を考えるとさらなる改良が望まれていた。

また、特許文献２に開示された技術についても、ゴム組成物が低弾性であるため、加硫後のゴム組成物の耐カット性については、十分な効果が得られておらず、さらなる改良が望まれていた。

[0004]　そのため、近年、ゴム組成物の耐カット性の向上を目的として、ゴム組成物中に、ソルビトール等のポリオール構造を有する化合物を添加する技術が

開発されている。

この技術によれば、低発熱性等の物性を悪化させることなく、従来に比べて耐カット性を高めることが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平０７－１１８４５７号公報

特許文献2：特開２０１６－４７８８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、ゴム組成物中にソルビトール等のポリオール構造を有する化合物を添加することにより、一定の耐カット性向上効果が得られる。ただし、乗用車用タイヤ又はトラック・バス用タイヤ等に適用する場合には、タイヤの長寿命化の観点から、さらに高いレベルで耐カット性を実現できる技術の開発が望まれていた。

[0007] そのため、本発明の目的は、耐カット性に優れ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、耐カット性に優れたタイヤを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、より優れた耐カット性を実現するべく鋭意研究を行った。そして、ゴム成分として天然ゴムを含有するゴム組成物中に、ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物を含有させることによって、ゴムの強度を高めることができ、さらに、ゴム成分として変性ジエン系重合体を含有することによって、充填剤との相互作用が向上し、充填剤の分散性を高めることができるため、耐カット性を大きく高めることができることを見出した。

[0009] 即ち、本発明のゴム組成物は、天然ゴム及び変性ジエン系重合体を含有するゴム成分と、ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物と、を含み、

前記ゴム成分中の、前記天然ゴムの含有量が２０質量％以上であり、前記変性ジエン系重合体の含有量が１０質量％以上であることを特徴とする。

上記構成を具えることによって、優れた耐カット性を実現できる。

[0010] 本発明のタイヤは、上述のゴム組成物をトレッド部に用いたことを特徴とする。

上記構成を具えることによって、優れた耐カット性を実現できる。

[0011] また、本発明のタイヤについては、乗用車用タイヤ又はトラック・バス用タイヤであることが好ましい。耐カット性の向上効果によるメリットが大きいためである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、耐カット性に優れたゴム組成物を提供することができる。また、本発明によれば、耐カット性に優れたタイヤを提供することもできる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の実施形態を具体的に例示説明する。

＜ゴム組成物＞

本発明のゴム組成物は、天然ゴム及び変性ジエン系重合体を含有するゴム成分と、ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物と、を含むゴム組成物である。

[0014] （ゴム成分）

本発明のゴム組成物に含まれるゴム成分については、天然ゴム（ＮＲ）及び変性ジエン系重合体を少なくとも含有する。

このうち、前記ゴム成分中に天然ゴムは、後述するヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物とともに用いることで、優れた耐カット性や、補強性、耐摩耗性等を得ることができる。

[0015] 前記ゴム成分中の天然ゴムの含有量は２０質量％以上である。前記天然ゴムの含有量を２０質量％以上とすることで、後述するヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物とともに用いた際、確実に耐カット性や耐摩耗性

の向上が図れるためである。同様の観点から、前記ゴム成分中の天然ゴムの含有量は２５質量％以上であることが好ましく、３０質量％以上であることがより好ましい。

一方、前記天然ゴムの含有量の上限については限定はないが、後述する変性ジエン系重合体の含有による耐カット性向上効果を阻害しない観点から、前記ゴム成分中の天然ゴムの含有量は、９０質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0016] そして、前記ゴム成分は、変性ジエン系重合体をさらに含有する。前記ゴム成分が変性ジエン系重合体を含有することによって、後述する充填剤の分散性を改善できるため、より優れた耐カット性を実現できる。

[0017] ここで、前記ゴム成分中の変性ジエン系重合体の含有量は１０質量％以上である。前記変性ジエン系重合体の含有量を１０質量％以上とすることで、後述する充填剤とともに用いた際、確実に耐カット性や耐摩耗性の向上が図れるためである。同様の観点から、前記ゴム成分中の天然ゴムの含有量は１５質量％以上であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましい。

一方、前記天然ゴムの含有量の上限については限定はないが、後述する変性ジエン系重合体の含有による耐カット性向上効果を阻害しない観点から、前記ゴム成分中の天然ゴムの含有量は、９０質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることが更に好ましく、６０質量％以下であることが特に好ましい。

[0018] なお、前記変性共役ジエン系重合体が有する官能基については、特に限定はされず、充填剤の種類や要求される性能に応じ適宜選択できる。例えば、前記官能基として、窒素、ケイ素、酸素、スズ等の元素を有する官能基が挙げられ、窒素、酸素及びケイ素から選択される一種以上の元素を含む官能基であることが好ましい。

[0019] また、前記変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系重合体の主鎖又は末

端の少なくともいずれかが変性されていれば良いが、末端が変性されていることが好ましい。

さらに、前記変性共役ジエン系重合体は、後述する充填剤（例えばシリカ）に対して高い親和性を有する観点から、共役ジエン系重合体の末端がシラン化合物で変性されていることが好ましい。シラン化合物として、例えば、グリシドキシ基を有するシラン化合物、アルコキシシラン化合物、ヒドロカルビルオキシシラン化合物等が挙げられる。

[0020] 前記共役ジエン系重合体の末端がシラン化合物で変性されている場合、変性共役ジエン系重合体は、シリカとの相互作用が大きく、変性共役ジエン系重合体を含む共役ジエン系重合体相に、シリカがより多く分配され、共役ジエン系重合体相にミクロな凹凸を付与しつつ、共役ジエン系重合体相を柔らかくできる。そのため、該ゴム組成物をタイヤのトレッドに使用した場合、トレッドの接地面積が大きくなり、タイヤのウェットグリップ性能が向上する。

[0021] 前記変性共役ジエン系重合体としては、単量体として共役ジエン化合物を使用して得た、該共役ジエン化合物の重合体又は共重合体、或いは、単量体として共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を使用して得た、該共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体を使用することができ、また、これら（共）重合体の分子末端及び／又は主鎖を変性したものを使用することもできる。

具体的に、分子末端を変性した公知の変性共役ジエン系重合体としては、国際公開第２００３／０２９２９９、国際公開第２００３／０４６０２０号、特表２００４－５１３９８７号公報、特開平１１－２９６０３号公報、特開２００３－１１３２０２号公報、及び特公平６－２９３３８号公報に開示の変性ジエン系重合体を例示することができ、主鎖を変性した公知の変性ジエン系重合体としては、特表２００３－５３４４２６号公報、及び、特開２００２－２０１３１０号公報に開示の変性ジエン系重合体を例示することができる。

[0022] なお、分子末端が変性された変性共役ジエン系重合体は、例えば、国際公開第２００３／０４６０２０号、特開２００７－２１７５６２号公報に記載の方法に従って、活性末端を有する共役ジエン系重合体の末端に、種々の変性剤を反応させることで製造できる。

一好適態様においては、該分子末端が変性された変性共役ジエン系重合体は、国際公開第２００３／０４６０２０号、特開２００７－２１７５６２号公報に記載の方法に従って、シス－１，４結合含有量が７５％以上の活性末端を有する共役ジエン系重合体の末端に、シラン化合物（例えば、ヒドロカルビルオキシシラン化合物）を反応させた後、多価アルコールのカルボン酸部分エステルと反応させて安定化を行うことで製造することができる。

[0023] グリシドキシ基を有するシラン化合物として、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、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等が挙げられ、これらの中でも、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び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。

[0024] また、多価アルコールのカルボン酸部分エステルとは、多価アルコールとカルボン酸とのエステルであり、かつ水酸基を一つ以上有する部分エステルを意味する。具体的には、炭素数４以上の糖類又は変性糖類と脂肪酸とのエステルが好ましく用いられる。このエステルは、さらに好ましくは、（１）多価アルコールの脂肪酸部分エステル、特に炭素数１０～２０の飽和高級脂肪酸又は不飽和高級脂肪酸と多価アルコールとの部分エステル（モノエステル、ジエステル、トリエステルのいずれでもよい）、（２）多価カルボン酸と高級アルコールの部分エステルを、多価アルコールに１～３個結合させたエステル化合物などが挙げられる。

部分エステルの原料に用いられる多価アルコールとしては、好ましくは少なくとも三つの水酸基を有する炭素数５又は６の糖類（水素添加されていて

も、水素添加されていなくてもよい）、グリコールやポリヒドロキシ化合物などが用いられる。また、原料脂肪酸としては、好ましくは炭素数１０～２０の飽和又は不飽和脂肪酸であり、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸が用いられる。

多価アルコールの脂肪酸部分エステルの中では、ソルビタン脂肪酸エステルが好ましく、具体的には、ソルビタンモノラウリン酸エステル、ソルビタンモノパルミチン酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ソルビタントリステアリン酸エステル、ソルビタンモノオレイン酸エステル、ソルビタントリオレイン酸エステル等が挙げられる。

[0025] 上記アルコキシシラン化合物は、特に限定されないが、下記一般式（ｉ）で表されるアルコキシシラン化合物であることがより好ましい。

$R^1{}_a-Si-(OR^2)_{4-a}$・・・（ｉ）

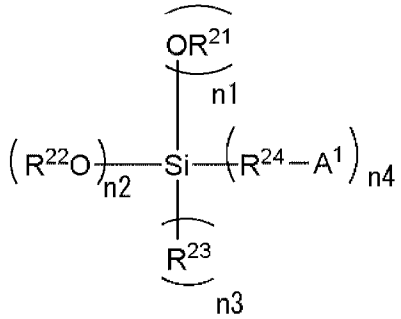
一般式（ｉ）中、Ｒ１及びＲ２は、それぞれ独立に炭素数１～２０の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数６～１８の一価の芳香族炭化水素基を示し、ａは０～２の整数であり、OR^2が複数ある場合、各OR^2は互いに同一でも異なっていてもよく、また分子中には活性プロトンは含まれない。

[0026] 一般式（ｉ）で表されるアルコキシシラン化合物の具体例としては、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、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、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、ジメトリジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシ

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、ジビニルジエトキシシランなどが挙げられる。これらの中でも、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好適である。アルコ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て用いてもよい。

[0027] 上記ヒドロカルビルオキシシラン化合物は、下記一般式（ｉｉ）で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物であることが好ましい。

[化1]



・・・(ii)

[0028] 一般式（ｉｉ）中、ｎ１＋ｎ２＋ｎ３＋ｎ４＝４（但し、ｎ２は１～４の整数であり、ｎ１、ｎ３及びｎ４は０～３の整数である）である。

Ａ^{1}は、飽和環状３級アミン化合物残基、不飽和環状３級アミン化合物残基、ケチミン残基、ニトリル基、（チオ）イソシアナート基、（チオ）エポキシ基、イソシアヌル酸トリヒドロカルビルエステル基、炭酸ジヒドロカルビルエステル基、ニトリル基、ピリジン基、（チオ）ケトン基、（チオ）アルデヒド基、アミド基、（チオ）カルボン酸エステル基、（チオ）カルボン酸エステルの金属塩、カルボン酸無水物残基、カルボン酸ハロゲン化合物残基、並びに加水分解性基を有する第一もしくは第二アミノ基、又は加水分解性基を有するメルカプト基の中から選択される少なくとも１種の官能基である。ｎ４が２以上の場合には、Ａ１は、同一でも異なっていてもよく、Ａ^{1}は、Ｓｉと結合して環状構造を形成する二価の基であってもよい。

Ｒ^{21}は、炭素数１～２０の一価の脂肪族もしくは脂環式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、ｎ１が２以上の場合には同

一でも異なっていてもよい。

R^{23}は、炭素数１～２０の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、炭素数６～１８の一価の芳香族炭化水素基又はハロゲン原子であり、ｎ３が２以上の場合には同一でも異なっていてもよい。

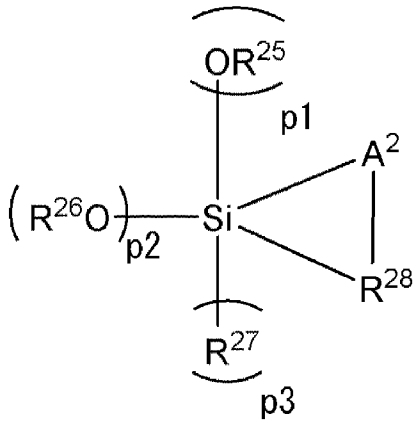
R^{22}は、炭素数１～２０の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基又は炭素数６～１８の一価の芳香族炭化水素基であり、いずれも窒素原子及び／またケイ素原子を含有していてもよい。ｎ２が２以上の場合には、R^{22}は、互いに同一もしくは異なっていてもよいし、あるいは、一緒になって環を形成してもよい。

R^{24}は、炭素数１～２０の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基又は炭素数６～１８の二価の芳香族炭化水素基であり、ｎ４が２以上の場合には同一でも異なっていても
よい。

[0029] 加水分解性基を有する第一もしくは第二アミノ基又は加水分解性基を有するメルカプト基における加水分解性基として、トリメチルシリル基又はｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基が特に好ましい。

[0030] 一般式（ｉｉ）で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物は、下記一般式（ｉｉｉ）で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物であることが好ましい。

[化2]



・・・(iii)

[0031] 一般式（ｉｉｉ）中、ｐ１＋ｐ２＋ｐ３＝２（但し、ｐ２は１～２の整数であり、ｐ１及びｐ３は０～１の整数である）である。

A^2は、ＮＲａ（Ｒａは、一価の炭化水素基、加水分解性基又は含窒素有機基である）、あるいは、硫黄である。

R^{25}は、炭素数１～２０の一価の脂肪族もしくは脂環式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る。

R^{27}は、炭素数１～２０の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、炭素数６～１８の一価の芳香族炭化水素基又はハロゲン原子である。

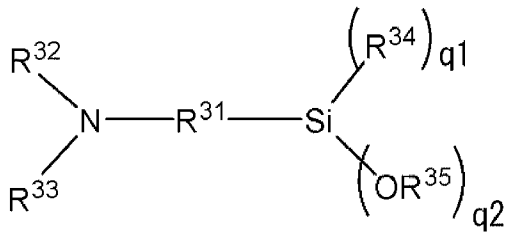
R^{26}は、炭素数１～２０の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、炭素数６～１８の一価の芳香族炭化水素基又は含窒素有機基であり、いずれも窒素原子及び／又はケイ素原子を含有していてもよい。ｐ２が２の場合には、R^{26}は、互いに同一でも異なっていてもよいし、あるいは、一緒になって環を形成していてもよい。

R^{28}は、炭素数１～２０の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基又は炭素数６～１８の二価の芳香族炭化水素基である。

加水分解性基として、トリメチルシリル基又はｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基が特に好ましい。

[0032] 一般式（ｉｉ）で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物は、下記一般式（ｉｖ）又は下記一般式（ｖ）で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物であることが好ましい。

[0033] [化3]



・・・(iv)

一般式（ｉｖ）中、ｑ１＋ｑ２＝３（但し、ｑ１は０～２の整数であり、ｑ２は１～３の整数である）である。

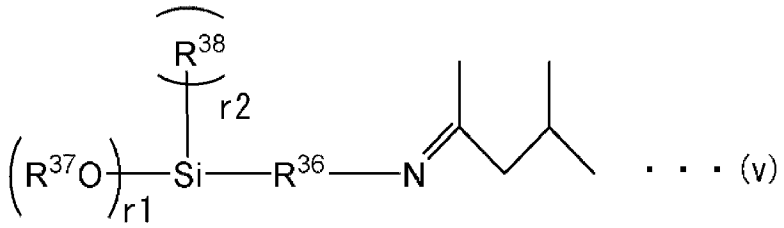
Ｒ^{31}は炭素数１～２０の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基又は炭素数６～１８の二価の芳香族炭化水素基である。

Ｒ^{32}及びＲ^{33}は、それぞれ独立して、加水分解性基、炭素数１～２０の一価の脂肪族もしくは脂環式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る。

Ｒ^{34}は炭素数１～２０の一価の脂肪族もしくは脂環式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、ｑ１が２の場合には同一でも異なっていてもよい。

Ｒ^{35}は炭素数１～２０の一価の脂肪族もしくは脂環式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、ｑ２が２以上の場合には同一でも異なっていてもよい。

[0034] [化4]



・・・(v)

一般式（ｖ）中、ｒ１＋ｒ２＝３（但し、ｒ１は１～３の整数であり、ｒ２は０～２の整数である）である。

Ｒ３６は炭素数１～２０の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基又は炭素数６～１８の二価の芳香族炭化水素基である。

Ｒ３７はジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノメチル基、ジエチルアミノエチル基、メチルシリル（メチル）アミノメチル基、メチルシリル（メチル）アミノエチル基、メチルシリル（エチル）アミノメチル基、メチルシリル（エチル）アミノエチル基、ジメチルシリルアミノメチル基、ジメチルシリルアミノエチル基、炭素数１～２０の一価の脂肪族もしくは脂環式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、ｒ１が２以上の場合には同一でも異なっていてもよい。

Ｒ３８は炭素数１～２０のヒドロカルビルオキシ基、炭素数１～２０の一

価の脂肪族もしくは脂環式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、ｒ２が２の場合には同一でも異なっていてもよい。

一般式（ｖ）で表されるアルコキシシラン化合物の具体例としては、Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－トリエトキシシリル－１－プロパンアミンが挙げられる。

[0035] 一方、主鎖が変性された変性共役ジエン系重合体は、例えば、（１）上記単量体の（共）重合体に極性基含有単量体をグラフト重合させる方法、（２）上記単量体と極性基含有単量体を共重合させる方法、（３）上記単量体の（共）重合体に極性基含有化合物を付加させる方法等で製造することができる。なお、極性基含有単量体を用いた共重合は、乳化重合で行ってもよいし、リビングアニオン重合やリビングラジカル重合で行ってもよく、上記単量体と極性基含有単量体の共重合体は、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物から選択される単量体と極性基含有単量体とがブロック重合したものであってもよい。

また、上記（１）共役ジエン化合物や芳香族ビニル化合物等の（共）重合体に極性基含有単量体をグラフト重合させる方法、並びに、上記（２）共役ジエン化合物や芳香族ビニル化合物等と極性基含有単量体を共重合させる方法において、使用する極性基含有単量体としては、極性基含有ビニル系単量体が好ましい。また、上記（３）共役ジエン化合物や芳香族ビニル化合物等の（共）重合体に極性基含有化合物を付加させる方法において、使用する極性基含有化合物としては、極性基含有メルカプト化合物が好ましい。なお、上記極性基の具体例としては、アルコキシシリル基等を好適に挙げることができる。

[0036] 極性基含有ビニル系単量体として、具体的には、（メタ）アクリロキシメチルトリメトキシシラン［ここで、「（メタ）アクリロオキシ」はアクリロオキシ及び／又はメタクリロオキシを指す。以下同じ。］、（メタ）アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルトリエトキシシラン、（メ

タ）アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジベンジロキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルジメチルベンジロキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、６－トリメトキシシリル－１，２－ヘキセン、ｐ－トリメトキシシリルスチレン等が挙げられる。これら単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合せて用いてもよい。

[0037] また、極性基含有メルカプト化合物として、具体的には、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、２－メルカプトエチルトリメトキシシラン、２－メルカプトエチルトリエトキシシラン、メルカプトメチルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン等が挙げられる。これら化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合せて用いてもよい。

[0038] また、変性共役ジエン化合物は、末端がスズ原子（Ｓｎ）及び窒素原子（Ｎ）の少なくとも一方を含む化合物で変性されていることも好ましい。変性共役ジエン化合物がスズ原子及び窒素原子の少なくとも一方を含む化合物に

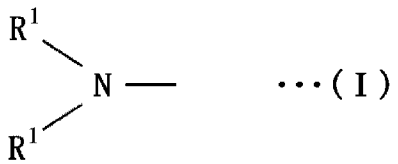
より変性されていることで、変性共役ジエン化合物とカーボンブラックとの相互作用がより向上し、変性共役ジエン化合物を含む共役ジエン系重合体（ａ）相中でのカーボンブラックの分散性が更に向上して、ゴム組成物の耐摩耗性がより向上する。

分子末端がスズ原子（Ｓｎ）及び窒素原子（Ｎ）の少なくとも一方を含む化合物で変性された変性共役ジエン化合物は、例えば、上記単量体をスズ原子及び／又は窒素原子を含む重合開始剤を用いてリビング重合させた後、重合活性末端をスズ原子及び／又は窒素原子を含む変性剤で変性させる方法で製造することができる。なお、上記リビング重合は、アニオン重合で行うことが好ましい。

[0039] アニオン重合で活性末端を有する（共）重合体を製造する場合、重合開始剤としては、リチウムアミド化合物が好ましい。該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、リチムジ－２－エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム－Ｎ－メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムメチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド等が挙げられる。

[0040] また、上記リチウムアミド化合物として、式：Ｌｉ－ＡＭ［式中、ＡＭは、下記式（Ｉ）で表される置換アミノ基又は下記式（ＩＩ）で表される環状アミノ基である］が挙げられる。

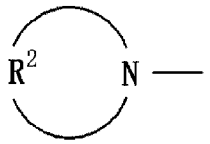
[化5]



・・・（Ｉ）

（式中、R^1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）

[化6]



・・・(Ⅱ)

（式中、R^2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）

[0041] 上記式（Ⅰ）において、R^1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^1は、それぞれ同じでも異なってもよい。

また、上記式（ＩＩ）において、R^2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。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^2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－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。

[0042] 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、アザシクロヘプタン（即ち、ヘキサメチレンイミン）、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－ｔｅｒｔ－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－アザビシクロ［５．４．０］ウンデカン、１－ブチル－６－アザビシクロ［３．２．１］オクタン、８－エチル－３－アザビシクロ［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－（ｔｅｒｔ－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。

また、リチウム化合物としては、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、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物等のヒドロカルビルリチウムを用いることができる。

[0043] 活性末端を有する（共）重合体の活性末端を変性剤で変性するにあたって、変性剤としては、スズ原子及び窒素原子の少なくとも一方を含む変性剤を使用することができる。

[0044] スズ原子を含む変性剤（即ち、スズ含有化合物）としては、下記式（ＩＩＩ）で表されるスズ含有カップリング剤が好ましい。

$R^3{}_a SnX_b$・・・（ＩＩＩ）

［式中、Ｒ３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；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］

式（ＩＩＩ）のスズ含有カップリング剤で変性した変性共役ジエン系重合体は、少なくとも一種のスズ－炭素結合を有する。

ここで、R^3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（ＩＩＩ）のカップリング剤としては、四塩化スズ、R^3SnCl_3、$R^3{}_2SnCl_2$、$R^3{}_3SnCl$等が好ましく、四塩化スズが特に好ましい。

[0045] また、窒素原子を含む変性剤（即ち、窒素含有化合物）としては、置換又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、ピリジル基等を有する窒素含有化合物が挙げられ、より具体的には、Ｎ，Ｎ’－ジメチルイミダゾリジノン（即ち、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン）、Ｎ－メチルピロリドン、４－ジメチルアミノベンジリデンアニリン、４，４’－ビス（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］メチルエチルケトン、４，４’－ビス（１－ヘキサメチレンイミノメチル）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（１－ピロリジノメチル）ベンゾフェノン、４－（１－ヘキサメチレンイミノメチル）ベンゾフェノン、４－（１－ピロリジノメチル）ベンゾフェノン、［４－（１－ヘキサメチレンイミノ）フェニル］メチルエチルケトン、３－［Ｎ，Ｎ－メチル（トリメチルシリル）アミノ］プロピルジメチルエトキシシラン等が挙げられる。

[0046] なお、前記ゴム成分は、前記天然ゴム及び前記変性ジエン系重合体の他にも、任意の合成ゴムを含有することが可能である。

例えば、優れた耐カット性や耐摩耗性を得ることができる点からは、前記ゴム成分は、ジエン系合成ゴムを含むことが好ましい。

[0047] 前記ジエン系合成ゴムについては、例えば、合成ポリイソプレン（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）等が挙げられる。なお、前記ゴム成分中のジエン系合成ゴムについては、１種単独で含有してもよいし、２種以上のブレンドとして含有してもよい。また、前記ゴム成分は、要求される性能に応じて、非ジエン系の合成ゴムを含有することも可能である。

[0048] （ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物）

そして、本発明のゴム組成物は、上述したゴム成分に加えて、ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物をさらに含む。

ゴム組成物中に含有されたヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物は、ゴム組成物の耐摩耗性や耐カット性を大きく向上させることができる。また、前記ゴム成分のゴム分子と後述する剤との相互作用を高めることによって、架橋後のゴムの物理的特性を均質化させることができる結果、補強性についても向上できる。

また、前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物は、ソルビトール等の化合物に比べて親水部位が少ないため、ゴム組成物中での自己凝集についても抑えることができる結果、加硫ゴム組成物の伸長疲労性についても良好に維持できる。

[0049] ここで、前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物の含有量は、前記天然ゴム１００質量部に対して０．１～５質量部であることが好ましい。前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物の含有量が、前記天然ゴム１００質量部に対して０．１質量部以上の場合には、十分な耐摩耗性の向上効果が得られる。一方、前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物の含有量が、前記天然ゴム１００質量部に対して５質量部以下の場合には、ゴム組成物中での自己凝集を確実に抑制し、より伸長疲労性を改善できる。

同様の観点から、前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物の含有量は、前記天然ゴム１００質量部に対し０．１～３質量部であることが好ましく、０．３～２．５質量部であることがより好ましい。

[0050] なお、前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物は、耐摩耗性や耐カット性を向上させる観点から、ゴム成分中に分散していることが好ましく、前記天然ゴム中に分散していることがより好ましい。

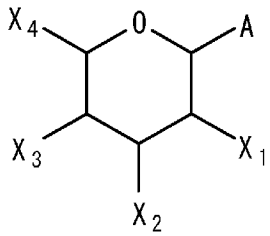
前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物は、他配合剤の界面活性剤として作用するものでなく、ゴム中に分散して耐摩耗性や耐カット性を向上させるものであり、界面活性剤とは区別される。

[0051] ここで、前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物については、２つ以上の水酸基を有することが好ましく、３つ以上の水酸基を有することが好ましい。多くの水酸基を有することにより、ゴム成分と添加剤との相互作用がより強く発揮され、より優れた耐摩耗性や耐カット性を実現できるからである。一方、親水部位が多くなることによる、ゴム中での自己凝集を抑える観点から、５つ以下の水酸基を有することが好ましく、４つ以下の水酸基を有することがより好ましい。

[0052] さらに、前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物については、ヒドロカルビルエステル基を有する環状ポリオール化合物であることが好ましい。より優れた耐摩耗性や耐カット性を実現できるためである。

[0053] さらにまた、前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物については、より優れた耐摩耗性や耐カット性を実現する観点から、下記式（１）：

[化7]



・・・(1)

で表わされる化合物であることがより好ましい。

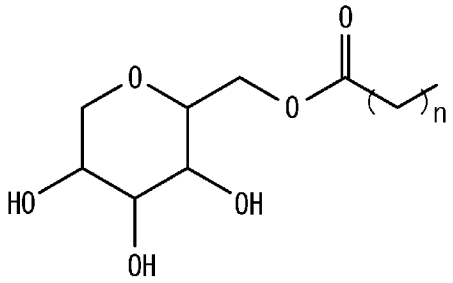
[0054] 上記式（１）中、Ａは炭素数６～３０のヒドロカルビルエステル基又は炭素数６～３０のヒドロカルビルエーテル基であり、該Ａのヒドロカルビル基部分の炭素数は、１２～２４であることが好ましい。式（１）中のＡのヒドロカルビル基部分の炭素数が１２～２４の範囲であれば、良好な伸長疲労性を維持しつつ、耐摩耗性及び耐カット性がより向上する。

なお、式（１）中のＡは、環部分から１番目の原子（即ち、環に結合している原子）、又は環部分から２番目の原子が酸素原子であることが好ましい。環部分から１番目の原子が酸素原子であるＡとしては、例えば、－Ｏ－Ａ’、－Ｏ－ＣＯ－Ａ’’で表わされる基が挙げられ、また、環部分から２番目の原子が酸素原子であるＡとしては、例えば、－CH_2－Ｏ－Ａ’’、－CH_2－Ｏ－ＣＯ－Ａ’’’で表わされる基が挙げられ、ここで、Ａ’は炭素数６～３０のヒドロカルビル基、Ａ’’は炭素数５～２９のヒドロカルビル基、Ａ’’’は炭素数４～２８のヒドロカルビル基であることが好ましく、また、Ａ’、Ａ’’及びＡ’’’は炭素数１２～２４のヒドロカルビル基であることがさらに好ましい。

[0055] また、上記式（１）中、X_1、X_2、X_3及びX_4はそれぞれ独立して－ＯＨ又は－Ｒ（ここで、－Ｒは－Ｈ又は－CH_2ＯＨである）であり、但し、X_1、X_2、X_3及びX_4のうち少なくとも２つは－ＯＨである。X_1、X_2、X_3及びX_4の２つ以上が、好ましくはX_1、X_2、X_3及びX_4の３つ以上が－ＯＨであることで、ゴム組成物の耐摩耗性や耐カット性がさらに向上する。

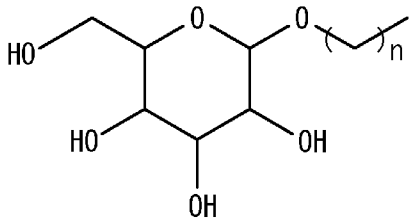
[0056] さらに、上記式（１）で表わされる化合物の中でも、下記式（２）又は式（３）：

[化8]



・・・(2)

[化9]



・・・(3)

で表わされる化合物がさらに好ましく、上記式（２）で表わされる化合物が特に好ましい。

なお、式（２）及び式（３）中、ｎは自然数であり、１１～２３の範囲が好ましい。

前記変性環状ポリオール化合物として、上記式（２）又は式（３）で表わされる化合物を配合することで、耐カット性をより向上させることができる。

[0057] 前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物については、特に限定されるものではないが、例えば、ソルビット、ソルビタン、グルコース、フルクトース等のポリオール化合物に、オクタノール、デカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール等の脂肪族アルコールや、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪族カルボン酸を反応させることで得ることができる。

[0058] 前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物の例として、具体的には、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノミリステート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエ

ート等のエステル化合物、オクチル－β－Ｄ－グルコピラノシド、デシル－β－Ｄ－グルコピラノシド、ドデシル－β－Ｄ－グルコピラノシド、テトラデシル－β－Ｄ－グルコピラノシド、ヘキサデシル－β－Ｄ－グルコピラノシド等のエーテル化合物が挙げられる。これら化合物は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、これらの化合物の中でも、伸長疲労性及び耐カット性をより高いレベルで両立できる観点からは、前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物は、ソルビタンモノステアレート（ソルビタンモノエステル）であることが好ましい。

[0059] さらに、前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物の融点は、４０～１００℃であることが好ましく、４５～９０℃であることがより好ましい。前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物の融点が１００℃以下の場合、混練、加硫反応時の溶解性を向上でき、４０℃以上の場合、高温時の耐久性を高めることができるためである。

[0060] （液状ポリマー）

本発明のゴム組成物は、上述したゴム成分及び環状ポリオール化合物に加え、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５，０００以上４０，０００未満である液状ポリマーをさらに含むことが好ましい。

前記液状ポリマーを含むことで、ゴム組成物全体としては柔軟性を確保でき、さらに、上述した環状ポリオール化合物や後述する充填剤とともに用いることで、氷上性能と耐摩耗性とを高いレベルで両立できる。

[0061] ここで、前記液状ポリマーは、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５，０００以上４０，０００未満のポリマーであれば特に限定はされないが、結合スチレン量が１０％未満で且つ共役ジエン化合物部分のビニル結合量が２０％以上である未変性の共役ジエン系重合体であることが好ましい。前記液状ポリマーが前記ゴム成分の天然ゴム相に偏在しやすくなり、より優れた氷上性能を得ることができる。

[0062] 前記液状ポリマーを、より優れた氷上性能を得る観点から、前記液状ポリマーの共役ジエン化合物部分のビニル結合量は３０％以上であることが好ましく、４０％以上がより好ましく、４５％以上がより好ましい。また、ゴムの硬度上昇抑制の観点から、前記液状ポリマーの共役ジエン化合物部分のビニル結合量は７０％以下であることが好ましく、６５％以下であることがより好ましく、５５％以下であることがさらに好ましい。

[0063] ここで、前記液状ポリマーの含有量は、前記ゴム成分１００質量部に対して１～４０質量部であることが好ましい。ゴム組成物に柔軟性をもたらし、ゴム組成物から得られる加硫ゴム及びトレッド部を供えたタイヤの氷上性能を向上することができるとともに、耐摩耗性の低下を抑えることができるためである。

また、同様の観点から、前記液状ポリマーの含有量は、前記ゴム成分１００質量部に対して３～３０質量部であることがより好ましく、５～２５質量部であることがさらに好ましく、７～２０質量部であることが特に好ましい。

[0064] なお、前記液状ポリマーは、ゴム組成物が加硫されても、ゴム成分（Ａ）と架橋構造を構築しないために、低分子量であり、具体的には、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（以下、単に、重量平均分子量と称することがある）が５，０００以上４０，０００未満である。

前記液状ポリマーの重量平均分子量が５，０００未満であると、ゴム組成物から得られる加硫ゴム及びタイヤのトレッド部を過度に柔軟にし、耐摩耗性を損ねる可能性がある。前記液状ポリマーの重量平均分子量が４０，０００以上となると、柔軟性が失われ、ゴム組成物から得られる加硫ゴム及びトレッド部を供えたタイヤの氷上性能が損なわれる可能性がある。

また、同様の観点から、前記液状ポリマーの重量平均分子量は、５，５００～３０，０００であることが好ましく、６，０００～２５，０００であることがより好ましく、６，５００～２０，０００であることがさらに好まし

い。

[0065] 前記液状ポリマーは、共役ジエン化合物部分の結合スチレン量が１０％未満である未変性の共役ジエン系重合体であることが好ましい。共役ジエン化合物部分の結合スチレン量が１０％未満であると、ゴム組成物の柔軟性を十分に確保でき、ゴム組成物から得られる加硫ゴム及びトレッド部を供えたタイヤの氷上性能をより高めることができる。

同様の観点から、前記液状ポリマーは、共役ジエン化合物部分の結合スチレン量が５％以下であることがより好ましく、３％以下であることがさらに好ましく、０％であることが特に好ましい。

なお、前記液状ポリマーが未変性の重合体であることが好ましい理由としては、後述する充填剤との相互作用を持ちにくく、充填剤が天然ゴム相に含まれることを抑制し、氷上性を良好に維持できるためである。

[0066] ここで、前記共役ジエン系重合体としては、特定の重量平均分子量、共役ジエン化合物部分の結合スチレン量を一定値未満に抑え、及び特定のビニル結合量を有する限り、特に限定されないが、共役ジエン化合物の単独重合体、又は芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体が好ましい。

前記単量体としての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、２－フェニル－１，３－ブタジエン、１，３－ヘキサジエン等が挙げられ、これらの中でも、１，３－ブタジエン及びイソプレンが好ましい。一方、単量体としての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、α－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る。

前記液状ポリマーとしては、ポリブタジエン及びポリイソプレンのいずれか一方又は両方が好ましく、ポリブタジエンがより好ましい。なお、これら単量体は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0067] また、前記液状ポリマーが、芳香族ビニル化合物－共役ジエン化合物共重合体である場合、芳香族ビニル化合物の結合量は５質量％未満であることが

好ましい。芳香族ビニル化合物の結合量を５質量％未満とすることで、ゴムの硬度が上昇し、氷上性能が悪化することを抑制することができる。

[0068] 前記液状ポリマーとしての前記共役ジエン系重合体の製造方法は、特に制限されず、例えば、重合反応に不活性な炭化水素溶媒中で、単量体である共役ジエン化合物を単独で、又は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の混合物を重合して得ることができる。

前記前記共役ジエン系重合体の合成に用いる重合開始剤としては、リチウム化合物が好ましく、ｎ－ブチルチリウムがさらに好ましい。重合開始剤としてリチウム化合物を用いた場合、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とは、アニオン重合で重合される。

[0069] 重合開始剤を用いて、前記共役ジエン系重合体を製造する方法としては、上述のとおり、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前記共役ジエン系重合体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。

[0070] なお、前記重合反応は、ランダマイザーの存在下で実施するとよい。

ランダマイザーは、（共）重合体の共役ジエン化合物部分のミ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。

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、ジ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０．１～１００モル当量の範囲が好ましい。

[0071] 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％の範囲がさらに好ましい。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、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。

[0072] アニオン重合の重合温度は、０～１５０℃の範囲が好ましく、２０～１３０℃の範囲がさらに好ましい。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用いることが好ましい。

[0073] なお、前記液状ポリマーの重量平均分子量、共役ジエン化合物部分の結合スチレン量、共役ジエン化合物部分のビニル結合量は、重合に用いる単量体の量、重合度等により調整することができる。また、前記液状ポリマーの共役ジエン化合物部分の結合スチレン量及び共役ジエン化合物部分のビニル結合量（前記液状ポリマーのミクロ構造と称することがある）は、赤外法（モレロ法）で求めることができる。

[0074] （充填剤）

本発明のゴム組成物は、上述したゴム成分、環状ポリオール化合物及び液状ポリマーに加えシリカ及びカーボンブラックのうちの少なくとも一種を含有する充填剤をさらに含むことが好ましい。

シリカ及びカーボンブラックのうちの少なくとも一種を含む充填剤を前記ゴム成分とともに含むことによって、ゴム組成物の耐摩耗性や氷上性能等の特性をより高めることができる。

[0075] ここで、前記シリカの種類としては、例えば、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、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、湿式シリカが好ましい。これらのシリカは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

また、前記湿式シリカは、沈降シリカを用いることができる。なお、沈降シリカとは、製造初期に、反応溶液を比較的高温、中性～アルカリ性のｐＨ領域で反応を進めてシリカ一次粒子を成長させ、その後酸性側へ制御することで、一次粒子を凝集させる結果得られるシリカのことである。

[0076] また、前記シリカとしては、特に限定されないが、例えばＣＴＡＢ比表面積（セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積）を、７０m^2／ｇ以上、２５０m^2／ｇ以下とすることができる。なお、前記ＣＴＡＢ比表面積は、ＡＳＴＭＤ３７６５－９２に準拠して測定された値を意味する。ただし、シリカ表面に対するセチルトリメチルアンモニウムブロミド１分子当たりの吸着断面積を０．３５ｎm^2として、ＣＴＡＢの吸着量から算出される比表面積（m^2／ｇ）をＣＴＡＢ比表面積とする。

また、前記シリカのＢＥＴ比表面積は、１００m^2／ｇ以上、２５０m^2／ｇ以下とすることができる。なお、前記ＢＥＴ比表面積は、ＢＥＴ法により求めた比表面積のことであり、本発明では、ＡＳＴＭＤ４８２０－９３に準拠して測定することができる。

[0077] また、前記シリカの含有量は、前記ゴム成分１００質量部に対して、５～１００質量部であることが好ましく、１０～５０質量部であることがより好ましく、１０～４５質量部であることが更に好ましい。前記シリカの含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して５質量部以上であれば、加硫ゴム組成物の耐摩耗性や氷上性能をより向上でき、１００質量部以下とすることで、ゴム組成物の加工性悪化や低転がり抵抗性の悪化を抑えることができる。

[0078] ここで、前記カーボンブラックの種類については、特に限定されるものではなく、例えば、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、Ｎ３３９、ＩＩＳＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦグレードのカーボンブラックが挙げられ、これらの中でも、ゴム組成物の耐摩耗性及び耐カット性をより向上させる観点から、ＩＳＡＦ、ＳＡＦ、ＦＥＦ又はＨＡＦグレードのカーボンブラックを用いることが好ましい。これらカーボンブラックは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

さらに、前記カーボンブラックについては、窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ、ＪＩＳ Ｋ ６２１７－２：２００１に準拠して測定する）が２０～２５０m^2／ｇのものを用いることができ、３０～２００m^2／ｇのものを用いることができ、３０～１５０m^2／ｇのものを用いることができる。

また、前記カーボンブラックについては、ジブチルフタレート（ＤＢＰ）吸油量（ＪＩＳ Ｋ ６２１７－４：２００１「ＤＢＰ吸収量の求め方」に記載の方法により測定される）が、５０～２００cm^3／１００ｇのものを用いることができ、６０～１５０cm^3／１００ｇのものを用いることができる。

[0079] また、前記カーボンブラックの含有量については、特に限定はされないが、前記ゴム成分１００質量部に対して、５～１００質量部であることが好ましく、２０～８０質量部であることがより好ましく、２５～７５質量部であることがさらに好ましく、３０～６５質量部であることが特に好ましい。前記カーボンブラックの含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して５質量部以上であれば、耐摩耗性をより向上でき、１００質量部以下とすることで低発熱性の悪化をより確実に抑えることができる。

[0080] さらに、前記カーボンブラックの含有量については、特に限定はされないが、前記シリカの含有量に対する前記カーボンブラックの含有量（カーボンブラックの含有量／シリカの含有量）が、質量比で、０．１～１５であることが好ましく、０．５～１．５であることがより好ましく、０．７～１．２であることがさらに好ましい。また、別の好適な例としては、４～１５であることが好ましく、７～１３であることがより好ましい。

前記シリカの含有量に対する前記カーボンブラックの含有質量比が、０．１以上であることで、より優れた耐摩耗性や補強性を得ることができ、前記シリカの含有量に対する前記カーボンブラックの含有質量比が、１５以下であることで、低発熱性の悪化を招くことなく、より優れた耐カット性を得ることができる。

[0081] また、前記充填剤は、上述したシリカ及びカーボンブラックの他、下記一般式（ＸＸ）：

$$nM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O \quad \cdots \quad (XX)$$

［式中、Ｍは、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり；ｎ、ｘ、ｙ及びｚは、それぞれ１～５の整数、０～１０の整数、２～５の整数、及び０～１０の整数である］で表される無機化合物を含むこともできる。

前記一般式（ＸＸ）の無機化合物としては、γ－アルミナ、α－アルミナ等のアルミナ（Al_2O_3）、ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナ一水和物（$Al_2O_3 \cdot H_2O$）、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム［$Al(OH)_3$］、炭酸アルミニウム［$Al_2(CO_3)_3$］、水酸化マグネシウム［$Mg(OH)_2$］、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）、タルク（$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$）、アタパルジャイト（$5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$）、チタン白（$TiO_2$）、チタン黒（$TiO_{2n-1}$）、酸化カルシウム（ＣａＯ）、水酸化カルシウム［$Ca(OH)_2$］、酸化アルミニウムマグネシウム（$MgO \cdot Al_2O_3$）、クレー（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）、カオリン（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$）、パイロフィライト（$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$）、ベントナイト（$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$）、ケイ酸アルミニウム（$Al_2SiO_5$、$Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$等）、ケイ酸マグネシウム（$Mg_2SiO_4$、$MgSiO_3$等）、ケイ酸カルシウム（$Ca_2SiO_4$等）、ケイ酸アルミニウムカルシウム（$Al_2O_3 \cdot$

$CaO \cdot 2SiO_2$等）、ケイ酸マグネシウムカルシウム（$CaMgSiO_4$）、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、水酸化ジルコニウム［$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$］、炭酸ジルコニウム［$Zr(CO_3)_2$］、各種ゼオライトのように、電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等を挙げることができる。

前記一般式（ＸＸ）の無機化合物は、耐摩耗性とウェット性能のバランスの観点から、平均粒径が０．０１～１０μｍであることが好ましく、０．０５～５μｍであることがより好ましい。

[0082] ここで、前記充填剤の合計含有量は、特に限定されるものではないが、前記ゴム成分１００質量部に対して２０～１５０質量部であることが好ましく、３０～１２０質量部であることがより好ましく、４０～１００質量部であることが特に好ましい。前記充填剤の量について適正化を図ることで、例えば、耐摩耗性、耐カット性、低ロス性等のタイヤ特性をより向上できるためである。

[0083] （空隙導入剤）

また、本発明のゴム組成物は、空隙導入剤をさらに含むことが好ましい。ゴム組成物が空隙導入剤を含有することで、加硫ゴムが表面又は内部、あるいは表面及び内部に空隙を有するため、当該加硫ゴムを用いたタイヤは、柔軟性を有し、氷路面に密着し易くなると共に、タイヤ表面の空隙に、路面上の水が吸い込まれ、氷雪路面から水が排除され易いため、氷上ブレーキ制動性能を向上することができる。

[0084] 前記空隙導入剤は、例えば、発泡剤、硫酸金属塩、熱膨張性マイクロカプセル、多孔質セルロース粒子、リグニン誘導体等が挙げられ、これらの中の１種を単独又は２種以上を混合して用いることができる。さらに、氷上性能の観点からは、前記発泡剤を用いることが好ましい。

[0085] なお、ゴム組成物における空隙導入剤の含有量は、特に限定されるものではないが、所望の空隙率を得る観点や、耐摩耗性等を維持する観点から、前

記ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは０．１～２０質量部、より好ましくは０．３～１０質量部、更に好ましくは０．５～５質量部である。

[0086] ・発泡剤

本発明のゴム組成物が、前記空隙導入剤として発泡剤を含有することにより、ゴム組成物の加硫中に、発泡剤によって加硫ゴムに気泡が生じ、加硫ゴムを発泡ゴムとすることができる。発泡ゴムは柔軟性を有するため、加硫ゴムを用いたタイヤ表面は、氷路面に密着し易くなる。また、気泡により加硫ゴム表面及びタイヤ表面に気泡由来の穴（発泡孔）が生じ、水を排水する水路として機能する。

発泡剤としては、具体的には、例えば、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、ベンゼンスルホニルヒドラジド誘導体、ｐ，ｐ’－オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド（ＯＢＳＨ）、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、重炭酸アンモニウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等の重炭酸塩（炭酸水素塩）といった無機発泡剤、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ラジド、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）、無機発泡剤を用いることが好ましい。これら発泡剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0087] また、前記発泡剤のゴム組成物中の含有量は、特に限定されるものではないが、ゴム成分１００質量部に対して１～１０質量部が好ましく、２～８質量部であることがより好ましい。

ゴム組成物は、更に、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、亜鉛華等を用いてもよい。これらは、１種単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。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。

[0088] ・硫酸金属塩

本発明のゴム組成物が、前記空隙導入剤として硫酸金属塩を含有すると、ゴム組成物を加硫して得られるタイヤ表面から硫酸金属塩が突出し、研磨性であるという不利益なしでクロー（claw）機能を果す。その後、引続いて、ゴムマトリックスから硫酸金属塩が漸次退出することで空洞が生じ、氷表面の水膜を排出するための貯蔵容積及び通路として機能する。これらの条件下においては、タイヤ表面（例えば、トレッドの表面）と氷との接触はもはや潤滑ではなく、従って、摩擦係数が改良される硫酸金属塩としては、硫酸マグネシウムが挙げられる。

[0089] 前記硫酸金属塩は、マイクロメートルサイズの粒子であることが好ましい。具体的には、平均粒度及び中央値粒度（双方とも質量で示す）が、１μｍ～１ｍｍであることが好ましく、中央値粒度が、２μｍ～８００μｍであるがより好ましい。

平均粒度及び中央値粒度が、１μｍ以上であることで、目標とする技術的効果（即ち、適切な微細粗さの形成）が得られ易い。また、平均粒度及び中央値粒度が、１ｍｍ以下であることで、特にゴム組成物をトレッドとして使用する場合、審美性の低下を抑制し（トレッド表面上に明白過ぎる粒子が出現することを抑制することができる）、融氷上のグリップ性能を損ないにくい。

[0090] これらの全ての理由により、硫酸金属塩の中央値粒度は、２μｍ～５００μｍであることが好ましく、５～２００μｍであることがより好ましい。この特に好ましい粒度範囲は、一方での所望の表面粗さと他方でのゴム組成物と氷との良好な接触と間の最適な妥協点に相応しているようである。

[0091] さらにまた、上記の理由と同じ理由により、ゴム組成物中の硫酸金属塩の含有量は、ゴム成分１００質量部に対し、好ましくは５～４０質量部、より好ましくは１０～３５質量部である。

[0092] なお、粒度の分析及び微小粒子の中央値粒度（又は実質的に球形であると想定しての微小粒子の平均直径）の算出のための、例えば、レーザー回析による種々の既知の方法が応用可能である（例えば、規格ＩＳＯ‐８１３０‐１３又は規格ＪＩＳ　Ｋ５６００‐９‐３を参照されたい）。

また、機械的篩分けによる粒度分析も、簡単に勝つ好ましく使用し得る；その操作は、規定量のサンプル（例えば、２００ｇ）を、振動テーブル上で、種々の篩直径により（例えば、１．２６に等しい累進比に従い、１０００、８００、６３０、５００、４００、…１００、８０及び６３μｍのメッシュにより）、３０分間篩分けすることからなる；各篩において集めた超過サイズを精密天秤で秤量する；物質の総質量に対する各メッシュ直径における超過サイズの％を、その秤量から推定する；最後に、中央値粒度（又は中央値直径）又は平均粒度（又は平均直径）を粒度分布のヒストグラムから既知の方法で算出する。

[0093] ・熱膨張性マイクロカプセル

前記熱膨張性マイクロカプセルは、熱可塑性樹脂で形成された殻材中に、熱膨張性物質を内包した構成からなる。熱膨張性マイクロカプセルの殻材はニトリル系重合体により形成することができる。

またマイクロカプセルの殻材中に内包する熱膨張性物質は、熱によって気化又は膨張する特性をもち、例えば、イソアルカン、ノルマルアルカン等の炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも１種類が例示される。イソアルカンとしては、イソブタン、イソペンタン、２－メチルペンタン、２－メチルヘキサン、２，２，４－トリメチルペンタン等を挙げることができ、ノルマルアルカンとしては、ｎ－ブタン、ｎ－プロパン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン等を挙げることができる。これらの炭化水素は、それぞれ単独で使用しても複数を組み合わせて使用してもよい。熱膨張性物質の好ましい形態としては、常温で液体の炭化水素に、常温で気体の炭化水素を溶解させたものがよい。このような炭化水素の混合物を使用することにより、未加硫タイヤの加硫成形温度域（１５０℃～１９０℃）において、低温領

域から高温領域にかけて十分な膨張力を得ることができる。

[0094] このような熱膨張性マイクロカプセルとしては、例えばスェーデン国エクスパンセル社製の商品名「ＥＸＰＡＮＣＥＬ　０９１ＤＵ－８０」又は「ＥＸＰＡＮＣＥＬ　０９２ＤＵ－１２０」等、或いは松本油脂製薬社製の商品名「マツモトマイクロスフェアー　Ｆ－８５Ｄ」又は「マツモトマイクロスフェアー　Ｆ－１００Ｄ」等を使用することができる。

[0095] 熱膨張性マイクロカプセルのゴム組成物中の含有量は、ゴム成分１００質量部に対し、０．１～１０質量部であることが好ましく、０．５～５質量部であることがより好ましい。

[0096] ・多孔質セルロース粒子

本発明のゴム組成物が、前記空隙導入剤として多孔性セルロース粒子を含有すると、ゴム組成物を加硫して得られるタイヤ表面に多孔性セルロース粒子が露出している場合、氷雪路面上の水が多孔性セルロース粒子に吸収され、タイヤと路面との間の水を除去することができる。また、多糖類であるセルロースの存在により、タイヤと氷雪路面上の水との相互作用が生じるため、変性ポリオキシアルキレングリコールによるタイヤと水との相互作用をより高めることもできる。

[0097] 前記多孔質セルロース粒子は、空隙率７５～９５％という多孔質構造を持つセルロース粒子であり、ゴム組成物に配合することにより、氷上性能を著しく向上させることができる。多孔質セルロース粒子の空隙率が７５％以上であることにより、氷上性能の向上効果に優れ、また、空隙率が９５％以下であることにより、粒子の強度を高めることができる。該空隙率は、より好ましくは８０～９０％である。

なお、前記多孔質セルロース粒子の空隙率は、一定質量の試料（即ち、多孔質セルロース粒子）の体積をメスシリンダーで測定し、嵩比重を求めて、下記式から求めることができる。

空隙率［％］＝｛１－（試料の嵩比重［ｇ／ｍｌ］）／（試料の真比重［ｇ／ｍｌ］）｝×１００

ここで、セルロースの真比重は１．５である。

[0098] 前記多孔質セルロース粒子の粒径は、特に限定しないが、耐摩耗性の観点から、平均粒径が１０００μｍ以下のものが好ましく用いられる。平均粒径の下限は、特に限定されないが、５μｍ以上であることが好ましい。平均粒径は、より好ましくは１００～８００μｍであり、更に好ましくは２００～８００μｍである。

[0099] 前記多孔質セルロース粒子としては、長径／短径の比が１～２である球状粒子が好ましく用いられる。このような球状構造の粒子を用いることにより、ゴム組成物中への分散性を向上して、氷上性能の向上、耐摩耗性等の維持に寄与することができる。長径／短径の比は、より好ましくは１．０～１．５である。

[0100] 多孔質セルロース粒子の平均粒径と、長径／短径の比は、次のようにして求められる。すなわち、多孔質セルロース粒子を顕微鏡で観察して画像を得て、この画像を用いて、粒子の長径と短径（長径と短径が同じ場合には、ある軸方向の長さとこれに直交する軸方向の長さ）を１００個の粒子について測定し、その平均値を算出することで平均粒径が得られ、また、長径を短径で割った値の平均値により長径／短径の比が得られる。

[0101] このような多孔質セルロース粒子としては、レンゴー株式会社から「ビスコパール」として市販されており、また、特開２００１－３２３０９５号公報、特開２００４－１１５２８４号公報等に記載されており、それらを好適に用いることができる。

多孔質セルロース粒子のゴム組成物中の含有量は、ゴム成分１００質量部に対し、０．３～２０質量部であることが好ましい。含有量が０．３質量部以上であることにより、氷上性能の向上効果を高めることができ、また、２０質量部以下であることにより、ゴム硬度が高くなりすぎるのを抑えることができ、耐摩耗性の低下を抑制することができる。多孔質セルロース粒子の含有量は、より好ましくは１～１５重量部であり、更に好ましくは３～１５質量部である。

[0102] ・リグニン誘導体

本発明のゴム組成物が、前記空隙導入剤としてリグニン誘導体を含有すると、氷上性能の向上効果を高めることができる。

ここで、前記リグニン誘導体としては、リグニンスルホン酸塩が好ましく用いられる。リグニンスルホン酸塩としては、リグニンスルホン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルコールアミン塩等が挙げられ、これらの少なくとも一種を含んで使用することができる。好ましくは、リグニンスルホン酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩であり、例えば、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、リチウム塩、バリウム塩などが挙げられ、これらの混合塩でもよい。

[0103] （発泡助剤）

さらに、本発明のゴム組成物が、前記空隙導入剤として発泡剤を含む場合には、発泡助剤をさらに含むことが好ましい。前記発泡助剤としては、尿素、ステアリン酸亜鉛、ベンゼンスルフィン酸亜鉛、亜鉛華等が例示される。これらは、１種単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。

前記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可能となる。

[0104] さらにまた、前記発泡剤と前記発泡助剤との総含有量は、前記ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは１～３０質量部である。発泡剤と発泡助剤との総含有量が１質量部以上の場合、加硫時にゴム組成物を十分に発泡でき、加硫ゴムの発泡率を高く維持できる。一方、前記発泡剤と発泡助剤との総含有量が３０質量部以下の場合も、発泡率の低下を抑えることができる。

上記のように発泡率の低下を抑える観点から、前記発泡剤と前記発泡助剤との総含有量は、前記ゴム成分１００質量部に対して、３質量部以上が好ましく、５質量部以上がさらに好ましい。また、上記のように発泡率の低下を抑える観点から、前記発泡剤と前記発泡助剤との総含有量は、前記ゴム成分１００質量部に対して、２５質量部以下が好ましく、２０質量部以下がさらに好ましい。

[0105] 加えて、本発明のゴム組成物においては、前記発泡剤と前記発泡助剤との質量比（発泡剤：発泡助剤）が、１：１．１～１：３．３であることが好ましい。該質量比（発泡剤：発泡助剤）が１：１．１未満であると、加硫時にゴム組成物が十分に発泡せず、加硫ゴムの発泡率が低下するおそれがあり、一方、該質量比（発泡剤：発泡助剤）が１：３．３を超える場合も、発泡率が低下するおそれがある。

上記のように発泡率の低下を抑える観点から、前記発泡剤と前記発泡助剤との質量比（発泡剤：発泡助剤）は、１：１．２以上が好ましく、１：１．３以上がさらに好ましい。また、上記のように発泡率の低下を抑える観点から、前記発泡剤と前記発泡助剤との質量比（発泡剤：発泡助剤）は、１：３．２以下が好ましく、１：３．１以下がより好ましく、１：２．９以下がさらに好ましく、１：２．７以下がより一層好ましく、１：２．５以下がさらに一層好ましく、１：２．３以下が特に好ましい。

[0106] また、前記発泡助剤の含有量は、加硫ゴムの発泡率及びタイヤの氷上性能の観点から、前記ゴム成分１００質量部に対して４～１４質量部の範囲であることが好ましく、６～１４質量部の範囲であることがさらに好ましい。

[0107] （有機酸）

本発明のゴム組成物は、必要に応じて、有機酸を含んでいてもよい。この場合、該有機酸のＳＰ値が、９．１５～１６．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$であることが好ましい。該有機酸は、前記ゴム組成物の加硫時に、前記発泡剤の分解・発泡反応の速度と、ゴム組成物の加硫反応の速度と、をバランスさせて、加硫ゴムの発泡率を向上させる作用を有する。そのため、前記有機酸をゴム組成物に配合することで、ゴム組成物の作業性を良好に維持しつつ、前記発泡剤の分解・発泡反応を促進して、分解・発泡反応の速度と、ゴム組成物の加硫反応の速度とをバランスさせて、加硫ゴムの発泡率を向上させることができ、そのゴム組成物をタイヤに適用することで、タイヤの氷上性能を向上させることができる。

前記有機酸のＳＰ値が９．１５（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$未満であると、前記

発泡剤の分解を十分に促進できないおそれがあり、また、有機酸のＳＰ値が１６．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$を超えると、有機酸を含むゴム組成物の密着性が高くなり、ゴム組成物の製造時において、ゴム組成物がロール等の製造設備に密着してしまい、ゴム組成物の作業性が悪化するおそれがある。

[0108] 同様の観点から、前記有機酸のＳＰ値は、１０．５～１４．３（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$であることが好ましい。有機酸のＳＰ値が１０．５（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上であると、前記発泡剤の分解を促進する効果がさらに高くなり、また、有機酸のＳＰ値が１４．３（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下であると、有機酸を含むゴム組成物の密着性を更に低減でき、ゴム組成物の作業性がさらに向上する。

前記ゴム組成物の加硫助剤として汎用のステアリン酸については、ＳＰ値が９．１２（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$であり、前記発泡剤の分解を促進する効果が低い。

なお、本明細書において、有機酸のＳＰ値（溶解度パラメータ）は、Ｆｅｄｏｒｓ法に従って、算出する。

[0109] 前記有機酸としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸等のいずれでもよく、また、脂肪族であっても、芳香族であってもよく、更には、ヒドロキシル基、ケトン基、エチレン性不飽和基等の、カルボキシル基以外の官能基を有していてもよい。

前記有機酸としては、芳香環を有するもの（芳香族）が好ましく、また、モノカルボン酸が好ましい。前記有機酸が、芳香環を有する場合、ゴム組成物の密着性をさらに低減でき、ゴム組成物の作業性がさらに向上し、ロール等の製造設備に更に密着し難くなる。

[0110] 前記脂肪族モノカルボン酸としては、パルミチン酸等が挙げられる。

前記脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。

前記芳香族モノカルボン酸としては、安息香酸、サリチル酸等が挙げられ

る。

前記芳香族ジカルボン酸として、フタル酸等が挙げられる。

また、カルボキシル基以外の官能基を有する有機酸としては、酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸、グリコール酸、α－ケトグルタル酸等が挙げられる。

前記有機酸は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0111] また、前記有機酸としては、安息香酸を用いることが特に好ましい。ゴム組成物に安息香酸を配合した場合、ゴム組成物の密着性をより一層低減でき、ゴム組成物の作業性がより一層向上して、ロール等の製造設備により一層密着し難くなる。

[0112] 前記有機酸の含有量は、ゴム組成物の作業性、加硫ゴムの発泡率及びタイヤの氷上性能の観点から、前記ゴム成分１００質量部に対して、０．１～７質量部であることが好ましく、１．５～７質量部であることがさらに好ましく、３～７質量部であることがより一層好ましい。

また、前記発泡剤と前記有機酸との合計含有量は、加硫ゴムの発泡率及びタイヤの氷上性能の観点から、前記ゴム成分１００質量部に対して、３質量部以上１５質量部未満であることが好ましく、５質量部以上１５質量部未満の範囲が更に好ましく、７質量部以上１５質量部未満の範囲がより一層好ましい。

さらに、前記発泡剤と前記有機酸との質量比（発泡剤：有機酸）は、加硫ゴムの発泡率及びタイヤの氷上性能の観点から、１：０．５～１：１．５の範囲であることが好ましく、１：０．７～１：１．３の範囲であることがより好ましい。

[0113] （複合繊維）

本発明のゴム組成物は、上述したゴム成分、環状ポリオール化合物及び液状ポリマー、任意成分としての、充填剤、空隙導入剤及び発泡助剤に加え、複合繊維を含有することが好ましい。

前記複合繊維を含有することにより、水との親和性を充分に確保すること

ができ、特にタイヤ用途に使用する際に、優れた排水性や氷上性能を付与することができる。

また、前記複合繊維は、表面に被覆層が形成された親水性樹脂からなることが好ましい。複合繊維の表面に被覆層を設けることにより、ゴム組成物中での複合繊維の分散性が良好となるためである。

なお、前記親水性樹脂は、水に不溶であることが好ましく、水に不溶な親水性樹脂を採用することにより、製品（例えばタイヤ）の表面に複合繊維が露出した際にも、複合繊維の溶解を抑制できる。

[0114] 前記親水性樹脂としては、水との間に親和性を発揮し得る樹脂、すなわち分子内に親水性基を有する樹脂であれば特に限定されないが、具体的には、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を含む樹脂であることが好ましく、例えば、－ＯＨ、－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨ、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ（Ｒはアルキル基）、－ＮＨ２、－ＮＣＯ、及び－ＳＨよりなる群から選択される基を少なくとも１種含む樹脂が挙げられる。これらの基の中でも、－ＯＨ、－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨ、－ＯＣ（＝Ｏ）Ｒ、－ＮＨ２、－ＮＣＯ、が好ましい。

前記親水性樹脂として、より具体的には、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ビニルアルコール単独重合体、ポリ（メタ）アクリル酸樹脂或いはそのエステル樹脂（以下、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位を含む共重合体及び（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位を含む（共）重合体を、総称して（メタ）アクリル系樹脂ともいう。）、ポリアミド樹脂、ポリエチレングリコール樹脂、カルボキシビニル共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン樹脂、ビニルピロリドン－酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂、セルロース系樹脂等が挙げられる。これら中でも、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ビニルアルコール単独重合体、ポリ（メタ）アクリル酸樹脂、ポリアミド樹脂、脂肪族ポリアミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、又は（メタ）アクリル系樹脂が好ましく、エチレン－ビニルアルコール共重合体がより好ましい。

[0115] 前記親水性樹脂からなる繊維の表面は、ゴム成分に対して親和性を有し、好ましくは、加硫最高温度よりも低い融点を有する低融点樹脂（以下、「低融点樹脂」ともいう）からなる被覆層が形成されていることが好ましい。かかる被覆層を形成することで、親水性樹脂自体が有する水との親和性を有効に保持しつつ、複合繊維近傍のゴム成分との良好な親和性を発揮することができると共に、加硫時（発泡時）には融解しにくい親水性樹脂を捕捉し、複合繊維の内部における空洞の形成を促進することができる。すなわち、ゴム成分中における複合繊維の良好な分散を確保して親水性樹脂に起因する排水性効果を充分に発揮させつつ、複合繊維の内部に存在する空隙による氷上性能向上効果をも充分に発揮させることができる。また、かかる低融点樹脂が加硫時に溶融することで流動性を帯びた被覆層となって前記ゴム成分と前記複合繊維との接着を図ることに寄与し、良好な氷上性能と耐摩耗性とが付与される。

なお、前記被覆層の厚みは、前記親水性樹脂の配合量や前記複合繊維の平均径等によって変動し得るが、好ましくは０．００１～１０μｍ、より好ましくは０．００１～５μｍである。上記範囲の厚みで被覆層を形成することにより、本発明における所望の効果を充分に発揮することができる。また、前記被覆層は、親水性樹脂の全表面にわたって形成されていてもよく、親水性樹脂の一部の表面に形成されていてもよく、具体的には、少なくとも親水性樹脂全表面積の５０％を占める割合で被覆層が形成されていることが好ましい。

[0116] 前記被覆層に使用する低融点樹脂としては、具体的には、低融点樹脂中において、極性成分が全成分に対して５０質量％以下である樹脂が好ましく、ポリオレフィン系樹脂であることがより好ましい。極性成分が全成分に対して上記範囲内である樹脂であると、前記ゴム成分とのＳＰ値の差が適度であると共に、加硫最高温度よりも適度に低い融点を有しており、ゴム成分との良好な親和性を充分に確保しつつ、加硫時に容易に融解して加硫ゴムの発泡を促進することができる。従って、前記ゴム組成物中での親水性樹脂からな

る繊維の分散性をより確実に向上させつつ、複合繊維の内部に確実に空洞を形成することが可能となる。

[0117] 前記ポリオレフィン系樹脂としては、分岐状、直鎖状等のいずれであってもよい。また、エチレン－メタクリル酸共重合体の分子間を金属イオンで架橋したアイオノマー樹脂であってもよい。具体的には、前記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体、エチレン－エチルアクリレート共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、並びにこれらのアイオノマー樹脂等が挙げられる。これらは１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

これらの中でも、前記ポリオレフィン系樹脂は、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリオレフィンアイオノマー、無水マレイン酸変性α－ポリオレフィンが好適である。ポリオレフィンアイオノマーや無水マレイン酸変性α－ポリオレフィンを用いた場合、親水性樹脂の水酸基とも接着するため、ゴム強度をより向上させることが可能となる。

[0118] 前記低融点樹脂からなる被覆層が形成された親水性樹脂からなる複合繊維を製造するには、これらの樹脂を混合ミルを用いてブレンドし、溶融紡糸して未延伸糸を形成して、かかる未延伸糸を熱延伸しながら繊維状にする方法を採用することができる。また、前記樹脂を、ダイを具えた二軸押出機を２台用いてブレンドした後、同様にして繊維状にする方法を採用してもよい。この場合、２つのダイ出口からは、親水性樹脂と、低融点樹脂が各々同時に押し出され、これから未延伸糸が形成されることとなる。これら樹脂の混合ミル又はホッパーへの投入量は、得られる複合体（繊維）の長さや径によっても変動し得るが、親水性樹脂１００質量部に対し、前記低融点樹脂を好ましくは５～３００質量部、より好ましくは１０～１５０質量部の量である。これらの樹脂を前記範囲内の量で投入することにより、延伸工程を経た後に得られる親水性樹脂からなる複合体（繊維）の表面に、所望の効果を発揮し

得る被覆層が有効に形成される。

[0119] また、得られる複合繊維の平均長さは、好ましくは０．１～５００ｍｍ、より好ましくは０．１～７ｍｍ、平均径は、好ましくは０．００１～２ｍｍ、より好ましくは０．００５～０．５ｍｍである。平均長さ及び平均径が上記範囲内であると、複合繊維同士が必要以上に絡まるおそれがなく、良好な分散性を阻害するおそれもない。また、アスペクト比は好ましくは１０～４，０００、より好ましくは５０～２，０００である。なお、アルペクト比とは、複合繊維の長軸の短軸に対する比を意味する。

[0120] さらに、得られる複合繊維については、長軸方向に垂直な断面における長径方向の前記断面の長さＡ及び前記長径方向に垂直な短径方向の前記断面の長さＢとの比（Ａ／Ｂ）が、好ましくは１より大きく、より好ましくは１．５以上、さらに好ましくは１．８以上、特に好ましくは２．０以上である。また、前記比Ａ／Ｂは、好ましくは２０以下、更に好ましくは１５以下、特に好ましくは１０以下である。上記範囲とすることで氷上性能が一層向上する。なお、Ａ／Ｂが１より大きければ、断面形状は特に制限されず、楕円形、長方形、多角形、不定形等のいずれでもよい。

[0121] また、前記被覆層が形成された親水性樹脂からなる複合繊維の配合量は、前記ゴム成分１００質量部に対し、好ましくは０．１～１００質量部、より好ましくは０．３～３０質量部、さらに好ましくは０．５～１０質量部、よりさらに好ましくは１～６質量部である。前記被覆層が形成された親水性樹脂からなる複合繊維の配合量が上記範囲内であると、複合繊維の内部に空洞を形成して良好な排水性を発揮しつつ、充分な耐久性を保持することが可能となる。

[0122] 上記空隙導入剤や複合繊維によって、本発明のゴム組成物を加硫してなる加硫ゴム組成物中には、空隙が形成される。ここで、前記空隙の平均径は１～５００μｍ程度の孔である。なお、前記空隙の径とは、前記空隙２０の最も大きな径Ｄ（空隙が球状ではない場合には、空隙の内壁の任意の二点間の距離のうち、最大の距離Ｄ）のことをいう。

前記空隙の平均径については、前記加硫ゴム組成物中に存在する空隙２０の径Ｄの平均値である。本発明では、デジタルマイクロスコープ（株式会社キーエンス製　「ＶＨＸ－１００」）によって、加硫ゴム組成物の断面を観察し、一つの視野（２．５ｍｍ×２．５ｍｍ）に存在する全ての空隙の径の平均値としている。なお、本発明の加硫ゴム組成物では、前記空隙の形状や大きさが、一つの加硫ゴム組成物の中で大きく変わることがないため、一視野における空隙の平均値を、空隙の平均径とすることができる。

[0123]　また、前記加硫ゴム組成物の空隙率については、５～４５％であることが好ましい。前記空隙率の下限値を５％とすることで、より確実に氷上性能を向上させることができる。同様の観点から、前記空隙率は、７％以上であることが好ましく、１５％以上であることがより好ましい。一方、前記空隙率の上限値を４５％とすることで、複数の空隙を有する場合であっても、耐摩耗性の低下をより確実に抑制できる。同様の観点から、記空隙率は、４０％以下であることが好ましく、３７％以下であることがより好ましい。

ここで、前記空隙率は、本発明の加硫ゴム組成物における前記空隙の体積の割合（体積％）のことである。前記空隙率の測定方法については、特に限定はされず、例えば、比重計（新光電子株式会社製ＶｉＢＲＡ比重計「ＤＭＡ－２２０」）等を用いて測定できる。

[0124]（その他の成分）

本発明のゴム組成物は、上述した各成分の他に、ゴム工業界で通常使用される配合剤をその他の成分として含むことができる。その他の成分については、例えば、シランカップリング剤、架橋剤、加硫促進剤、ポリエチレングリコール、軟化剤、樹脂、老化防止剤、亜鉛華等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して含むことができる。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。

[0125]　また、上述した充填剤としてシリカを含有する場合には、シランカップリング剤をさらに含有することが好ましい。シリカによる耐カット性や、補強性、低ロス性の効果をさらに向上させることができるからである。なお、シ

ランカップリング剤は、公知のものを適宜使用することができる。

前記シランカップリング剤としては、例えば、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（２－トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２－トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、２－メルカプトエチルトリメトキシシラン、２－メルカプトエチルトリエトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、２－トリエトキシシリルエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス（３－ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、３－メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド等が挙げられる。これらシランカップリング剤は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0126] さらに、前記シランカップリング剤の含有量については、シランカップリング剤の種類などによっても異なるが、前記シリカの含有量に対して、質量比で０．２以下であることが好ましく、０．１以下であることがより好ましく、０．０９以下であることがさらに好ましい。前記シランカップリング剤の含有量を、前記シリカの含有量に対して質量比で０．２以下と小さくする

ことで、ゴム組成物の耐カット性をより向上させることができるためである。

[0127] 前記架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、硫黄系架橋剤、有機過酸化物系架橋剤、無機架橋剤、ポリアミン架橋剤、樹脂架橋剤、硫黄化合物系架橋剤、オキシム－ニトロソアミン系架橋剤等が挙げられる。なお、タイヤ用のゴム組成物としては、これらの架橋剤の中でも硫黄系架橋剤（加硫剤）がより好ましい。

前記架橋剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記ゴム成分１００質量部に対し、０．１～２０質量部であることが好ましい。

[0128] また、前記架橋剤として硫黄を用いる場合には、加硫促進剤を含むことが好ましい。該加硫促進剤としては、従来公知のものを用いることができ、特に制限されるものではないが、例えば、ＣＢＳ（Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアジルスルフェンアミド）、ＴＢＢＳ（Ｎ－ｔ－ブチル－２－ベンゾチアジルスルフェンアミド）、ＴＢＳＩ（Ｎ－ｔ－ブチル－２－ベンゾチアジルスルフェンイミド）等のスルフェンアミド系の加硫促進剤；ＤＰＧ（ジフェニルグアニジン）等のグアニジン系の加硫促進剤；テトラオクチルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；ジアルキルジチオリン酸亜鉛等が挙げられる。その含有量としては、前記硫黄の含有量よりも少ないことが好ましく、前記ゴム成分１００質量部に対し、１～１０質量部程度であることがより好ましい。

[0129] 本発明のゴム組成物は、スコーチタイムを短縮し、タイヤの製造時における加硫速度を高める等の作業性をより向上できる点から、グリセロールモノステアレートをさらに含むことが好ましい。

[0130] なお、前記グリセロールモノステアレートの含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、０．１質量部以上であり、好ましくは０．３質量部以上、より好ましくは０．５質量部以上である。０．１質量部未満であると、本発明の効果が良好に得られないおそれがある。該含有量は、３．５質量部以下で

あり、好ましくは３質量部以下、より好ましくは２．５質量部以下である。３．５質量部を超えると、スコーチタイムが短くなり過ぎる傾向がある。

[0131] さらに、前記ポリエチレングリコールの含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、０．１質量部以上であり、好ましくは０．３質量部以上、より好ましくは０．５質量部以上である。０．１質量部未満であると、本発明の効果が良好に得られないおそれがある。該含有量は、３．５質量部以下であり、好ましくは３質量部以下、より好ましくは２．５質量部以下である。３．５質量部を超えると、スコーチタイムが短くなり過ぎる傾向がある。

[0132] さらに、本発明のゴム組成物は、ゴムの柔軟性を高め、より優れたウェット性能及び氷上性能を実現できる点から、軟化剤を含むこともできる。該軟化剤は、従来公知のものを用いることができ、特に制限されるものではないが、アロマオイル、パラフィンオイル、ナフテンオイル等の石油系軟化剤や、パーム油、ひまし油、綿実油、大豆油等の植物系軟化剤が挙げられる。使用の際にはこれらの中から１種単独で又は２種以上を適宜選択使用すればよい。

前記軟化剤を含有する場合には、取り扱い容易性の観点から、上述した軟化剤中でも、２５℃等の常温で液体であるもの、例えば、アロマオイル、パラフィンオイル、ナフテンオイル等の石油系軟化剤を含有することが好ましい。

[0133] さらに、本発明のゴム組成物は、ゴムの柔軟性を高め、より優れたウェット性能及び氷上性能を実現できる点から、樹脂を含有することができる。前記樹脂としては、種々の天然樹脂及び合成樹脂を使用することができ、具体的には、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、石油系樹脂、フェノール系樹脂、石炭系樹脂、キシレン系樹脂等を使用することが好ましい。これら樹脂は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0134] なお、本発明のゴム組成物の製造方法は、特に限定はされない。例えば、上述した各成分を、公知の方法で、配合し、混錬することで得ることができる。

[0135] ＜タイヤ＞

本発明のタイヤは、上述した本発明のゴム組成物を、トレッド部に用いたことを特徴とする。前記ゴム組成物をトレッド部に適用することで、優れた耐カット性を実現できる。

ここで、本発明のタイヤは、例えば、建設車両用タイヤ、トラック・バス用タイヤ、航空機用タイヤ、乗用車用タイヤ等として用いることができ、特に、乗用車用タイヤ又はトラック・バス用タイヤであることが好ましい。トレッド部の材料として用いているゴム組成物は、耐カット性に優れており、乗用車用タイヤ又はトラック・バス用タイヤとして使用した際のメリットが大きいためである。

[0136] なお、上述した本発明のゴム組成物をトレッド部に用いる際は、トレッドの構造として、例えば以下の公報に記載の構造を採用することができる。

特開2016-203842号公報、特開2009-196527号公報、特開2000-225815号公報、特開2000-264019号公報、特開2003-211921号公報、国際公開第2014／196409号

[0137] なお、本発明のタイヤは、上述した本発明のゴム組成物を、タイヤのトレッド部に用いること以外は、特に制限はなく、常法に従って製造することができる。なお、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。

実施例

[0138] 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。

[0139] （実施例１、２、比較例１、２）

表１及び表２に示す配合に従って、常法で配合・混練することで、ゴム組成物のサンプルを調製した。

なお、得られた各サンプルについては、加硫処理を施した後、以下の評価（１）を実施した。

[0140] （評価）

（１）耐カット性

実施例及び比較例の各サンプルについて、加硫処理を施した後、pure shear型の試験片を作製し、引張試験装置（株式会社島津製作所）を使用して試験片を引っ張った状態で切り込みを入れ、き裂が進展する様子を観察し、き裂進展速度が不連続に増大するエネルギー解放率（転移エネルギー）を測定した。

評価は、測定した各サンプルの転移エネルギーの逆数を算出した。そして表１では、比較例１のサンプルの転移エネルギーの逆数を１００としたときの指数値として示す。なお、表１の数値は、大きいほど耐カット性が良好であることを示す。また、表２では、比較例２のサンプルの転移エネルギーの逆数を１００としたときの指数値として示す。なお、表２の数値は、大きいほど耐カット性が良好であることを示す。

[0141] [表1]

		実施例1	比較例1
配合	天然ゴム	50	50
	変性スチレンブタジエンゴム *1	50	50
	カーボンブラック *2	35	35
	シリカ *3	35	35
	シランカップリング剤 *4	2.8	2.8
	ソルビタン *5	1	―
	老化防止剤 *6	2	2
	硫黄	1	1
	加硫促進剤	合計2	合計2
評価	耐カット性（指数）	127	100

[表2]

		実施例2	比較例2
配合	天然ゴム	50	50
	変性スチレンブタジエンゴム *1	20	20
	ブタジエンゴム *7	30	30
	カーボンブラック *2	35	35
	シリカ *3	35	35
	シランカップリング剤 *4	2.8	2.8
	ソルビタン *5	1	―
	老化防止剤 *6	2	2
	硫黄	1	1
	加硫促進剤	合計2	合計2
評価	耐カット性（指数）	136	100

[0142] ＊１　変性スチレンブタジエンゴム：　Ｎ，Ｎ－ビス－（トリメチルシリル）－アミノプロピルメチルジエトキシシラン変性ＳＢＲ

＊２　カーボンブラック：　ＳＡＦ級カーボンブラック

＊３　シリカ：　東ソー・シリカ工業株式会社製、商品名「Ｎｉｐｓｉｌ ＡＱ」

＊４　シランカップリング剤：　ビス（トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィド、信越化学工業株式会社製

＊５　ソルビタン：ソルビタンモノステアレート、株式会社花王製、「レオドールＡＳ－１０Ｖ」、水酸基数３

＊６　老化防止剤：　Ｎ－イソプロピル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン、大内新興化学工業株式会社製、「ノクラック６Ｃ」

＊７　ブタジエンゴム：　宇部興産株式会社製、「ＵＢＥＰＯＬ ＢＲ１５０Ｌ」

なお、表１では、記載の配合成分以外に、プロセスオイル、ステアリン酸、亜鉛華を各実施例・比較例で同量含む。

また、加硫促進剤の配合量は、複数種の加硫促進剤の合計配合量を記載した。

[0143] 表１の結果から、実施例１のゴム組成物は、比較例１のゴム組成物に比べて、大幅に耐カット性の結果が良好であることがわかる。

また、表２の結果から、実施例２のゴム組成物は、比較例２のゴム組成物に比べて、大幅に耐カット性の結果が良好であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0144] 本発明によれば、耐カット性に優れた加硫ゴム組成物を提供することができる。また、本発明によれば、耐カット性に優れたタイヤを提供することもできる。

請求の範囲

[請求項1] 天然ゴム及び変性ジエン系重合体を含有するゴム成分と、ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物と、を含み、

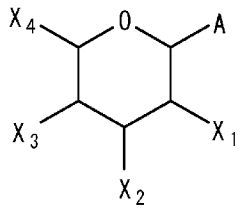
前記ゴム成分中の、前記天然ゴムの含有量が２０質量％以上であり、前記変性ジエン系重合体の含有量が１０質量％以上であることを特徴とする、ゴム組成物。

[請求項2] 前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物が、ヒドロカルビルエステル基を有する環状ポリオール化合物であることを特徴とする、請求項１に記載のゴム組成物。

[請求項3] 前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物が、２つ以上の水酸基を有することを特徴とする、請求項１に記載のゴム組成物。

[請求項4] 前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物が、下記式（１）：

[化1]



・・・(1)

［式中、Ａは炭素数６～３０のヒドロカルビルエステル基又は炭素数６～３０のヒドロカルビルエーテル基であり、X_1、X_2、X_3及びX_4はそれぞれ独立して－ＯＨ又は－Ｒ（ここで、－Ｒは－Ｈ又は－CH_2OHである）であり、但し、X_1、X_2、X_3及びX_4のうち少なくとも２つは－ＯＨである］で表わされる化合物であることを特徴とする、請求項１に記載のゴム組成物。

[請求項5] 前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物は、式（１）中のＡのヒドロカルビル基部分の炭素数が１２～２４であることを特徴とする、請求項４に記載のゴム組成物。

[請求項6] 前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物の融点が、４

０～１００℃であることを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項7] 前記ヒドロカルビル基を有する環状ポリオール化合物の含有量が、前記天然ゴム１００質量部に対して０．１～５質量部であることを特徴とする、請求項１～６のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項8] 前記変性ジエン系重合体は、窒素、酸素及びケイ素から選択される一種以上の元素を含む官能基を有することを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項9] シリカ及びカーボンブラックのうちの少なくとも一種を含有する充填剤をさらに含むことを特徴とする、請求項１～８のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項10] さらに空隙導入剤を含むことを特徴とする、請求項１～９のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項11] 前記空隙導入剤が、発泡剤、硫酸金属塩、熱膨張性マイクロカプセル、多孔質セルロース及びリグニン誘導体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１０に記載の加硫ゴム組成物。

[請求項12] 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５，０００以上４０，０００未満である液状ポリマーをさらに含むことを特徴とする、請求項１～１１のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項13] 前記液状ポリマーが未変性のポリブタジエンであることを特徴とする、請求項１２に記載のゴム組成物。

[請求項14] 請求項１～１３のいずれか１項に記載のゴム組成物を、トレッド部に用いたことを特徴とする、タイヤ。

[請求項15] 前記タイヤは、乗用車用タイヤ又はトラック・バス用タイヤであることを特徴とする、請求項１４に記載のタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/044165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 7/00(2006.01)i; ***B60C 1/00***(2006.01)i; ***C08J 5/04***(2006.01)i; ***C08J 9/04***(2006.01)i; ***C08K 3/04***(2006.01)i; ***C08K 3/36***(2006.01)i; ***C08K 5/053***(2006.01)i; ***C08K 5/1535***(2006.01)i; ***C08K 5/1545***(2006.01)i; ***C08K 7/02***(2006.01)i; ***C08L 9/00***(2006.01)i; ***C08L 9/06***(2006.01)i; ***C08L 15/00***(2006.01)i

FI: C08L7/00; B60C1/00 A; C08J5/04; C08J9/04 CEQ; C08J9/04 103; C08K3/04; C08K3/36; C08K5/053; C08K5/1535; C08K5/1545; C08K7/02; C08L9/00; C08L9/06; C08L15/00

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)

C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; B60C1/00-19/12; C08J5/04-5/10; C08J9/00-9/42

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2010-215854 A (TOYO TIRE & RUBBER CO LTD) 30 September 2010 (2010-09-30) claims, paragraph [0016]	1, 3-5, 7-9, 14-15
Y		10-13
A		2, 6
X	JP 2011-184634 A (TOYO TIRE & RUBBER CO LTD) 22 September 2011 (2011-09-22) claims, paragraph [0016]	1, 3-5, 7-9, 14-15
Y		10-13
A		2, 6
X	JP 2017-002152 A (BRIDGESTONE CORP) 05 January 2017 (2017-01-05) claims, paragraphs [0016], [0027], examples	1-9, 14-15
Y		10-13

☑ 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 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	Date of mailing of the international search report
13 January 2022	**25 January 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/044165

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-203118 A (BRIDGESTONE CORP) 16 November 2017 (2017-11-16) claims, paragraphs [0026], [0041]	1-3, 7-9, 14-15
Y		10-13
A		4-6
Y	JP 2019-001845 A (BRIDGESTONE CORP) 10 January 2019 (2019-01-10) claims, paragraphs [0076]-[0081]	12-13
Y	JP 9-194640 A (BRIDGESTONE CORP) 29 July 1997 (1997-07-29) claims, paragraphs [0006]-[0007]	10-13
Y	WO 2020/100628 A1 (BRIDGESTONE CORP) 22 May 2020 (2020-05-22) claims, paragraphs [0007], [0102]-[0103]	10-11
Y	WO 2020/100627 A1 (BRIDGESTONE CORP) 22 May 2020 (2020-05-22) claims, paragraphs [0103]-[0104]	10-11
Y	JP 2020-019862 A (BRIDGESTONE CORP) 06 February 2020 (2020-02-06) claims, paragraphs [0095]-[0105]	10-11
Y	WO 2019/216110 A1 (BRIDGESTONE CORP) 14 November 2019 (2019-11-14) claims, paragraph [0018]	10-11
Y	WO 2019/216109 A1 (BRIDGESTONE CORP) 14 November 2019 (2019-11-14) claims, paragraphs [0018]-[0020]	10-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/044165

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-215854 A	30 September 2010	(Family: none)	
JP 2011-184634 A	22 September 2011	(Family: none)	
JP 2017-002152 A	05 January 2017	(Family: none)	
JP 2017-203118 A	16 November 2017	US 2019/0144641 A1 claims, paragraphs [0030]-[0035], [0068]-[0069] WO 2017/195409 A1 EP 3456772 A1 CN 109071890 A	
JP 2019-001845 A	10 January 2019	(Family: none)	
JP 9-194640 A	29 July 1997	(Family: none)	
WO 2020/100628 A1	22 May 2020	CN 113015629 A	
WO 2020/100627 A1	22 May 2020	CN 113039075 A	
JP 2020-019862 A	06 February 2020	(Family: none)	
WO 2019/216110 A1	14 November 2019	EP 3792307 A1 claims, paragraph [0022] CN 112105688 A	
WO 2019/216109 A1	14 November 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/044165

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 7/00(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08J 9/04(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08K 5/053(2006.01)i; C08K 5/1535(2006.01)i; C08K 5/1545(2006.01)i; C08K 7/02(2006.01)i; C08L 9/00(2006.01)i; C08L 9/06(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i

FI: C08L7/00; B60C1/00 A; C08J5/04; C08J9/04 CEQ; C08J9/04 103; C08K3/04; C08K3/36; C08K5/053; C08K5/1535; C08K5/1545; C08K7/02; C08L9/00; C08L9/06; C08L15/00

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））

C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; B60C1/00-19/12; C08J5/04-5/10; C08J9/00-9/42

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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	関連する請求項の番号
X	JP 2010-215854 A (東洋ゴム工業株式会社) 30.09.2010 (2010-09-30) 特許請求の範囲、［００１６］	1,3-5,7-9,14-15
Y		10-13
A		2,6
X	JP 2011-184634 A (東洋ゴム工業株式会社) 22.09.2011 (2011-09-22) 特許請求の範囲、［００１６］	1,3-5,7-9,14-15
Y		10-13
A		2,6
X	JP 2017-002152 A (株式会社ブリヂストン) 05.01.2017 (2017-01-05) 特許請求の範囲、［００１６］、［００２７］、実施例	1-9,14-15
Y		10-13

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
13.01.2022	25.01.2022

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

吉田　早希 4J 1589

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/044165

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2017-203118 A (株式会社ブリヂストン) 16.11.2017 (2017-11-16) 特許請求の範囲、［００２６］、［００４１］	1-3,7-9,14-15
Y		10-13
A		4-6
Y	JP 2019-001845 A (株式会社ブリヂストン) 10.01.2019 (2019-01-10) 特許請求の範囲、［００７６］－［００８１］	12-13
Y	JP 9-194640 A (株式会社ブリヂストン) 29.07.1997 (1997-07-29) 特許請求の範囲、［０００６］－［０００７］	10-13
Y	WO 2020/100628 A1 (株式会社ブリヂストン) 22.05.2020 (2020-05-22) 特許請求の範囲、［０００７］、［０１０２］－［０１０３］	10-11
Y	WO 2020/100627 A1 (株式会社ブリヂストン) 22.05.2020 (2020-05-22) 特許請求の範囲、［０１０３］－［０１０４］	10-11
Y	JP 2020-019862 A (株式会社ブリヂストン) 06.02.2020 (2020-02-06) 特許請求の範囲、［００９５］－［０１０５］	10-11
Y	WO 2019/216110 A1 (株式会社ブリヂストン) 14.11.2019 (2019-11-14) 特許請求の範囲、［００１８］	10-11
Y	WO 2019/216109 A1 (株式会社ブリヂストン) 14.11.2019 (2019-11-14) 特許請求の範囲、［００１８］－［００２０］	10-11

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/JP2021/044165

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2010-215854	A	30.09.2010	（ファミリーなし）			
JP	2011-184634	A	22.09.2011	（ファミリーなし）			
JP	2017-002152	A	05.01.2017	（ファミリーなし）			
JP	2017-203118	A	16.11.2017	US	2019/0144641	A1	
				特許請求の範囲、［００３０］－［００３５］、［００６８］－［００６９］			
				WO	2017/195409	A1	
				EP	3456772	A1	
				CN	109071890	A	
JP	2019-001845	A	10.01.2019	（ファミリーなし）			
JP	9-194640	A	29.07.1997	（ファミリーなし）			
WO	2020/100628	A1	22.05.2020	CN	113015629	A	
WO	2020/100627	A1	22.05.2020	CN	113039075	A	
JP	2020-019862	A	06.02.2020	（ファミリーなし）			
WO	2019/216110	A1	14.11.2019	EP	3792307	A1	
				特許請求の範囲、［００２２］			
				CN	112105688	A	
WO	2019/216109	A1	14.11.2019	（ファミリーなし）			