

(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
2014 年 1 月 3 日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/002706 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/06 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065513
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 4 日(04.06.2013)
- (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 2012-148064 2012 年 6 月 30 日(30.06.2012) JP
特願 2012-148065 2012 年 6 月 30 日(30.06.2012) 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 東京都中央区京橋一丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(71) 出願人(米国についてのみ): 川嶋 啓介 (KAWASHIMA, Keisuke) [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).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号
- ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:
— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREADS

(54) 発明の名称: タイヤトレッド用ゴム組成物

(57) Abstract: The present invention is a rubber composition for tire treads, which is characterized in that: the temperature at the peak position of the temperature curve of $\tan \delta$ is within the range from -16.0°C to -6.0°C (inclusive); $\tan \delta$ at the peak position is larger than 1.13; $\tan \delta$ at 0°C is 0.95 or more; and the value obtained by dividing the absolute value of the difference between $\tan \delta$ at -5°C and $\tan \delta$ at 5°C by the temperature difference between -5°C and 5°C , namely $\{(\tan \delta \text{ at } -5^{\circ}\text{C}) - (\tan \delta \text{ at } 5^{\circ}\text{C})/10\}$ ($^{\circ}\text{C}$) is smaller than $0.045/^{\circ}\text{C}$. Specifically, a rubber composition for tire treads, which contains a filler and a rubber component that contains at least two kinds of styrene-butadiene copolymer rubbers having different bonded styrene contents, and which is characterized in that: the difference between the bonded styrene content (St(A)) of a styrene-butadiene copolymer rubber (A) having a higher bonded styrene content and the bonded styrene content (St(B)) of a styrene-butadiene copolymer rubber (B) having a lower bonded styrene content, namely $\{\text{St(A)} - \text{St(B)}\}$ is 6-22% by mass; $\tan \delta$ at 0°C is 0.95 or more; and the value obtained by dividing the absolute value of the difference between $\tan \delta$ at -5°C and $\tan \delta$ at 5°C by the temperature difference between -5°C and 5°C , namely $\{(\tan \delta \text{ at } -5^{\circ}\text{C}) - (\tan \delta \text{ at } 5^{\circ}\text{C})/10\}$ ($^{\circ}\text{C}$) is smaller than $0.045/^{\circ}\text{C}$. The present invention provides a rubber composition for tire treads, which achieves a better balance between low heat generation properties and wet braking performance.

(57) 要約: 本発明は、 $\tan \delta$ の温度曲線のピーク位置の温度が -16.0°C 以上 -6.0°C 以下にあって、ピーク位置の $\tan \delta$ が 1.13 よりも大きく、 0°C における $\tan \delta$ が 0.95 以上であり、かつ -5°C における $\tan \delta$ と 5°C における $\tan \delta$ との差の絶対値を -5°C と 5°C との温度差で除した値 $\{(-5^{\circ}\text{C}$ における $\tan \delta) - (5^{\circ}\text{C}$ における $\tan \delta)/10\}$ ($^{\circ}\text{C}$) が $0.045/^{\circ}\text{C}$ より小さいことを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物であり、少なくとも 2 種類の結合スチレン含量の異なるスチレン-ブタジエン共重合体ゴムを含むゴム成分と充填材とを含有するゴム組成物であって、結合スチレン含量が高いスチレン-ブタジエン共重合体ゴム (A) の結合スチレン含量 St(A) と結合スチレン含量が低いスチレン-ブタジエン共重合体ゴム (B) の結合スチレン含量 St(B) との差 $\{\text{St(A)} - \text{St(B)}\}$ が 6~22 質量%であり、 0°C における $\tan \delta$ が 0.95 以上であり、かつ -5°C における $\tan \delta$ と 5°C における $\tan \delta$ との差の絶対値を -5°C と 5°C との温度差で除した値 $\{(-5^{\circ}\text{C}$ における $\tan \delta) - (5^{\circ}\text{C}$ における $\tan \delta)/10\}$ ($^{\circ}\text{C}$) が $0.045/^{\circ}\text{C}$ より小さいことを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物である。本発明は、低発熱性とウェット制動性能とをより高度に両立させるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供するものである。

WO 2014/002706 A1

明 細 書

発明の名称 : タイヤトレッド用ゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、湿潤路面での制動性能に優れ、低燃費性が良好であるタイヤトレッド用ゴム組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、省エネルギーの社会的な要請によって、自動車の低燃費化に対する要求はより過酷なものとなりつつある。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減少が求められてきている。タイヤの転がり抵抗を下げる手法としては、タイヤ構造の最適化による手法についても検討されてきたものの、ゴム組成物としてより発熱の少ない材料を用いて低発熱性を向上することが最も一般的な手法として行われている。

[0003] また、自動車走行の安全性を高める見地から湿潤路面での制動性能（以下、「ウェット制動性能」と略称する。）を確保することも重要であり、低発熱性を向上すると共にウェット制動性能を確保することも求められている。

これに対して、特許文献1では、アミン系官能基変性スチレンーブタジエン共重合体を含むゴム成分と特定のシリカとを含むゴム組成物をトレッドに用いたタイヤが提案されている。更に、特許文献2では、乳化重合スチレンーブタジエン共重合体ゴム、末端変性溶液重合スチレンブタジエンゴム及びブタジエンゴムからなる3種のゴムを含むゴム成分とシリカとを含むタイヤトレッド用ゴム組成物が開示されている。

しかしながら、低発熱性とウェット制動性能とをより高度に両立させるゴム組成物が要望されている。

[0004] 特許文献1：国際公開第2009-084667号

特許文献2：特開2010-275386号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような状況下で、低発熱性とウェット制動性能とをより高度に両立させるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、まず、充填材の分散性を改良し、ゴム組成物の $\tan \delta$ の温度曲線において、 $\tan \delta$ のピークをより高温にシフト（移動）させ、かつ $\tan \delta$ のピーク値をより大きくすることを試みた。そして、本発明者は、さらなるゴム組成物の性能向上を目指して、ウェット制動性能の季節間差、すなわち夏と冬の路面温度の差に起因するウェット制動性能の変動に着目した。このウェット制動性能の季節間差は、上記の $\tan \delta$ のピークをより高温にシフト（移動）させ、かつ $\tan \delta$ のピーク値をより大きくする手法では、かえって大きくなることを見出した。更に、このウェット制動性能の季節間差の原因を突き詰めると、ゴム組成物の 0°C 付近の温度依存性が著しく、それが季節間差を生む原因であることを見出した。

[0007] そこで、 $\tan \delta$ の温度曲線のピーク位置の温度範囲を適切にして、 0°C 付近の $\tan \delta$ を高くすること、及び 0°C 付近の $\tan \delta$ の温度依存性を小さくすること、すなわち -5°C における $\tan \delta$ と 5°C における $\tan \delta$ との差の絶対値を -5°C と 5°C との温度差で除した値を小さくすることの双方により、どのような路面温度でも高いウェット制動性能が得られることを知見するに至った。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0008] すなわち本発明は、

[1] $\tan \delta$ の温度曲線のピーク位置の温度が -16.0°C 以上 -6.0°C 以下にあって、ピーク位置の $\tan \delta$ が 1.13 よりも大きく、 0°C における $\tan \delta$ が 0.95 以上であり、かつ -5°C における $\tan \delta$ と 5°C における $\tan \delta$ との差の絶対値を -5°C と 5°C との温度差で除した値 $\{ |(-5^{\circ}\text{C} \text{ における } \tan \delta) - (5^{\circ}\text{C} \text{ における } \tan \delta)| / 10 \}$ ($^{\circ}\text{C}$) が $0.045/^{\circ}\text{C}$ より小さいことを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物、及び

[$\tan \delta$ の測定方法 : 動的引張粘弾性測定試験機を用いて、周波数 52 Hz、初期歪 2%、動歪 1%、3℃/分の昇温速度で -25℃ から 80℃ における $\tan \delta$ の値を測定する。]

[2] 少なくとも 2 種類の結合スチレン含量の異なるスチレン-ブタジエン共重合体ゴムを含むゴム成分と充填材とを含有するゴム組成物であって、結合スチレン含量が高いスチレン-ブタジエン共重合体ゴム (A) の結合スチレン含量 S_t (A) と結合スチレン含量が低いスチレン-ブタジエン共重合体ゴム (B) の結合スチレン含量 S_t (B) との差 $\{S_t (A) - S_t (B)\}$ が 6~22 質量%であり、0℃ における $\tan \delta$ が 0.95 以上であり、かつ -5℃ における $\tan \delta$ と 5℃ における $\tan \delta$ との差の絶対値を -5℃ と 5℃ との温度差で除した値 $\{|(-5℃ \text{ における } \tan \delta) - (5℃ \text{ における } \tan \delta)| / 10\}$ (／℃) が 0.045 /℃ より小さいことを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物を提供するものである。

[結合スチレン含量 (質量%) の測定方法 : $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分比から算出する。

$\tan \delta$ の測定方法 : 動的引張粘弾性測定試験機を用いて、周波数 52 Hz、初期歪 2%、動歪 1%、3℃/分の昇温速度で -25℃ から 80℃ における $\tan \delta$ の値を測定する。]

発明の効果

[0009] 本発明によれば、低発熱性とウェット制動性能とをより高度に両立させると共に、ウェット制動性能の季節間差をも低減し得るタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 本発明のゴム組成物及び比較例となるゴム組成物の $\tan \delta$ の温度曲線とそれぞれのゴム組成物の $\{|(-5℃ \text{ における } \tan \delta) - (5℃ \text{ における } \tan \delta)| / 10\}$ を図示した説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0011] [ゴム組成物]

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の第一の態様は、 $\tan \delta$ の温度曲線のピーク位置の温度が -16.0°C 以上 -6.0°C 以下にあって、ピーク位置の $\tan \delta$ が 1.13 よりも大きく、 0°C における $\tan \delta$ が 0.95 以上であり、かつ -5°C における $\tan \delta$ と 5°C における $\tan \delta$ との差の絶対値を -5°C と 5°C との温度差で除した値 $\{ |(-5^{\circ}\text{C} \text{における } \tan \delta) - (5^{\circ}\text{C} \text{における } \tan \delta)| / 10 \}$ ($^{\circ}\text{C}$) が $0.045/^{\circ}\text{C}$ より小さいことを特徴とする。

-5°C における $\tan \delta$ と 5°C における $\tan \delta$ との差の絶対値を -5°C と 5°C との温度差で除した値 $\{ |(-5^{\circ}\text{C} \text{における } \tan \delta) - (5^{\circ}\text{C} \text{における } \tan \delta)| / 10 \}$ ($^{\circ}\text{C}$) (以下、「 $\alpha (^{\circ}\text{C})$ 」と略称することがある。) を $0.045/^{\circ}\text{C}$ より小さくすること、及び 0°C における $\tan \delta$ を 0.95 以上とすることの双方により、低発熱性とウェット制動性能とをより高度に両立させると共に、ウェット制動性能の季節間差をも低減することができる。ゴム組成物の 0°C における $\tan \delta$ が 0.95 以上であるとウェット制動性能が向上することとなる。

ここで、 $\tan \delta$ は、動的引張粘弾性測定試験機を用いて、周波数 52Hz 、初期歪 2% 、動歪 1% 、 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で -25°C から 80°C における $\tan \delta$ の値を動的引張貯蔵弾性率 E' に対する動的引張損失弾性率 E'' の比 (E'' / E') から測定する。

[0012] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の $\tan \delta$ の温度曲線のピーク位置の温度は -16.0°C 以上ではウェット制動性能が向上し、 -6.0°C 以下であるとゴム組成物の低温脆化性がより良好となる。ウェット制動性能を向上する観点から本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の $\tan \delta$ の温度曲線のピーク位置の温度は -12.0°C 以上 -6.0°C 以下であることが好ましい。 $\tan \delta$ の温度曲線のピーク位置の $\tan \delta$ は 1.13 よりも大きいとウェット制動性能が向上し、 1.20 よりも大きいとウェット制動性能が更に向上するので好ましい。

[0013] また、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の第二の態様は、少なくとも2種類の結合スチレン含量の異なるスチレンーブタジエン共重合体ゴムを含むゴム成分と充填材とを含有するゴム組成物であって、結合スチレン含量が高いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（A）の結合スチレン含量 $S_t(A)$ と結合スチレン含量が低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（B）の結合スチレン含量 $S_t(B)$ との差 $\{S_t(A) - S_t(B)\}$ が6～22質量%であり、0℃における $\tan \delta$ が0.95以上であり、かつ-5℃における $\tan \delta$ と5℃における $\tan \delta$ との差の絶対値を-5℃と5℃との温度差で除した値 $\{ |(-5℃における \tan \delta) - (5℃における \tan \delta)| / 10 \}$ （/℃）が0.045/℃より小さいことを特徴とする。

ここで、結合スチレン含量（質量%）は¹H-NMRスペクトルの積分比から算出し、 $\tan \delta$ は、動的引張粘弾性測定試験機を用いて、周波数52Hz、初期歪2%、動歪1%、3℃/分の昇温速度で、-25℃から80℃における $\tan \delta$ の値を動的引張貯蔵弾性率 E' に対する動的引張損失弾性率 E'' の比 (E'' / E') から測定する。

[0014] 上記 α （/℃）を図面に基づき説明する。図1は、本発明のゴム組成物及び比較例となるゴム組成物の $\tan \delta$ の温度曲線とそれぞれのゴム組成物の α （/℃）を図示した説明図である。図1において、本発明のゴム組成物の1例の $\tan \delta$ の温度曲線は実線で示されている。L1は、本発明のゴム組成物の α （/℃）を図示したものである。一方、比較例となるゴム組成物の $\tan \delta$ の温度曲線は破線で示されている。L2は、比較例となるゴム組成物の α （/℃）を図示したものである。図1より明らかなように、本発明のゴム組成物の0℃における $\tan \delta$ 値は、比較例となるゴム組成物の0℃における $\tan \delta$ 値より大きく、1.08である。また、本発明のゴム組成物の α （/℃）は、比較例となるゴム組成物の α （/℃）より小さい値となっており、0.035である。

[0015] 本発明のゴム組成物は、 $\{ |(-5℃における \tan \delta) - (5℃における \tan \delta)| / 10 \}$ （/℃）、すなわち α が0.025/℃より大きく

、かつ60℃における $\tan \delta$ が0.135以下であることが好ましい。 α が0.025/℃より大きければ、ウェット制動性能が更に向上し、60℃における $\tan \delta$ が0.135以下であれば、低発熱性が更に向上するからである。

[0016] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、低発熱性とウェット制動性能とをより高度に両立させる観点から、結合スチレン含量の高いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（A）と結合スチレン含量の低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（B）とを含むゴム成分と充填材とを含有することが好ましい。本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物のゴム成分が、少なくとも2種類の結合スチレン含量（質量%）の異なるスチレンーブタジエン共重合体ゴムを含むことにより、ゴム成分内の複数のスチレンーブタジエン共重合体ゴムに、それぞれ異なる機能分担を与えることが可能になるからである。

ここで、結合スチレン含量（質量%）は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分比から算出する。

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、結合スチレン含量が高いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（A）の結合スチレン含量 S_t （A）と結合スチレン含量が低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（B）の結合スチレン含量 S_t （B）との差 $\{S_t$ （A） $-S_t$ （B） $\}$ が6～22質量%であれば、ゴム成分内の複数のスチレンーブタジエン共重合体ゴムに、それぞれ異なる機能分担を更に好適に与えることができる。

また、好ましくは、ウェット制動性能を向上するという観点から、結合スチレン含量が高いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（A）の結合スチレン含量 S_t （A）と結合スチレン含量が低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（B）の結合スチレン含量 S_t （B）との差 $\{S_t$ （A） $-S_t$ （B） $\}$ は12～22質量%であることが好ましく、さらに好ましくは15～22質量%である。

[0017] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、 α を0.045/℃より小さくする観点から、充填材が、前記結合スチレン含量の低いスチレンーブタジエ

ン共重合体ゴム（Ｂ）に偏在していることが好ましい。結合スチレン含量の低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（Ｂ）に偏在させる方法として、例えば、以下の方法が好適に挙げられる。

（１）混練の第一段階で、結合スチレン含量の低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（Ｂ）と充填材を混練した後、混練の第二段階で、結合スチレン含量の高いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（Ａ）を混練する。

（２）結合スチレン含量の低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（Ｂ）として、充填材との親和性が高い変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムを用いる。

本発明において、以下、スチレンーブタジエン共重合体ゴムを「ＳＢＲ」と略称することがある。

[0018] 上記の（１）の方法では、結合スチレン含量の低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム（Ｂ）と充填材との分散性を更に向上するために、分散向上剤を充填材と共に混練の第一段階で加えることが好ましい。分散向上剤としては、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも１種の化合物が好適に挙げられる。グアニジン類としては、１，３－ジフェニルグアニジン、１，３－ジ－ｏ－トリルグアニジン及び１－ｏ－トリルビグアニドから選ばれる少なくとも１種の化合物が好適に例示され、スルフェンアミド類としては、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及び／又はＮ－ｔ e r t－ブチル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミドが好適に例示され、チアゾール類としては、２－メルカプトベンゾチアゾール及び／又はジ－２－ベンゾチアゾリルジスルフィドが好適に例示され、チウラム類としては、テトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィド及び／又はテトラベンジルチウラムジスルフィドが好適に例示され、チオウレア類としては、Ｎ，Ｎ’－ジエチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルチオ尿素及びＮ，Ｎ’－ジメチルチオ尿素から選ばれる少なくとも１種の化合物が好適に例示され、ジチオカルバミン酸

塩類としては、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛及びジメチルジチオカルバミン酸銅から選ばれる少なくとも1種の化合物が好適に例示され、キサントゲン酸塩類としては、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛が好適に例示される。

[0019] 本発明に係るスチレン-ブタジエン共重合体ゴム（A）及び（B）は、乳化重合SBRであってもよいし、溶液重合SBRであってもよい。

本発明のゴム組成物の0℃における $\tan \delta$ を高くする観点から、結合スチレン含量が高いスチレン-ブタジエン共重合体ゴム（A）の結合スチレン含量 S_t （A）が40質量%以上であることが好ましく、40～60質量%であることがより好ましく、40～55質量%であることが更に好ましく、40～50質量%であることが特に好ましい。

上記の（2）の方法においては、結合スチレン含量の低いスチレン-ブタジエン共重合体ゴム（B）が、窒素含有化合物又はケイ素含有化合物により変性されてなる変性SBRであることが、充填材との親和性を高くする観点から好ましい。

また、窒素含有化合物又はケイ素含有化合物により変性されてなる変性SBRとしては、溶液重合SBRであることが好ましく、重合開始剤がリチウムアミド化合物であるか、又はSBRの活性末端に用いられる変性剤が窒素含有化合物、ケイ素含有化合物、並びに窒素及びケイ素含有化合物であることが好ましく、ヒドロカルビルオキシシラン化合物であることがより好ましく、窒素及びケイ素を含むヒドロカルビルオキシシラン化合物であることが特に好ましい。これらの変性SBRにより、シリカ及び／又はカーボンブラック等の充填材のゴム成分中への分散性が改良され、ゴム組成物の低発熱性が向上する。

[0020] [ゴム成分]

本発明のゴム組成物のゴム成分としては、2種類以上の結合スチレン含量（質量%）の異なるSBRのみで構成されていてもよいが、本発明の課題の

解決に反しない範囲で、SBR以外のジエン系ゴムを含んでもよい。ゴム成分が、2種類以上の結合スチレン含量（質量％）の異なるSBRが60～100質量％及びSBR以外のジエン系ゴム40～0質量％を含有することが好ましく、2種類以上の結合スチレン含量（質量％）の異なるSBRが80～100質量％及びSBR以外のジエン系ゴム20～0質量％を含有することが更に好ましい。

ここで、SBR以外のジエン系ゴムとしては、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、合成ポリイソプレンゴム、スチレンーイソプレンゴム、エチレンーブタジエン共重合体ゴム、プロピレンーブタジエン共重合体ゴム、エチレンープロピレンーブタジエン共重合体ゴム、エチレンー α -オレフィンージエン共重合体ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、ハロゲン化メチル基を持つスチレンとイソブチレンの共重合体及びクロロプレンゴム等が挙げられる。

[0021] [変性SBRの重合]

本発明において、スチレンーブタジエン共重合体の活性末端に、ヒドロカルビルオキシシラン化合物、特に窒素及びケイ素を含むヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させて変性させるには、スチレンーブタジエン共重合体は、少なくとも10％のポリマー鎖がリビング性又は擬似リビング性を有するものが好ましい。このようなりビング性を有する重合反応としては、有機アルカリ金属化合物を開始剤とし、有機溶媒中でスチレンとブタジエンとをアニオン重合させる反応が好ましい。アニオン重合により、共役ジエン部のビニル結合含有量の高いものを得ることができ、ガラス転移温度 T_g を所望する温度に調節することができる。ビニル結合量を高くすることによって耐熱性を向上させることができ、シス-1,4結合含有量を高くすることにより低燃費性や氷雪性能を向上させることができる。

[0022] 上述のアニオン重合の開始剤として用いられる有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物が好ましい。有機リチウム化合物としては、特に制限はないが、ヒドロカルビルリチウム又はリチウムアミド化合物が好ま

しく用いられ、前者のヒドロカルビルリチウムを用いる場合には、重合開始末端にヒドロカルビル基を有し、かつ他方の末端が重合活性部位であるスチレンーブタジエン共重合体を得られ、重合活性部位である活性末端に、上述のヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させて変性させる。

[0023] また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、重合開始末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性部位であるスチレンーブタジエン共重合体を得られる。リチウムアミド化合物の場合は、上述のヒドロカルビルオキシシラン化合物により変性しなくても、本発明に係る変性SBRが得られるが、重合活性部位である活性末端にヒドロカルビルオキシシラン化合物、特に窒素及びケイ素を含むヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させて変性させると、所謂、両末端変性スチレンーブタジエン共重合体を得られ、カーボンプラック、シリカ等の充填材の分散性及び補強性を更に高めることができるので、更に好ましい。

[0024] 重合開始剤であるヒドロカルビルリチウムとしては、炭素数2～20のヒドロカルビル基を有するものが好ましく、例えばエチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、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性生物等が挙げられるが、これらの中で、特に*n*-ブチルリチウムが好適である。

[0025] また、重合開始剤であるリチウムアミド化合物としては、例えばリチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルピペラジド、リチウムエチルプ

ロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド等が挙げられる。これらの中で、カーボンプラックに対する相互作用効果及び重合開始能の点から、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド等の環状リチウムアミドが好ましく、特にリチウムヘキサメチレンイミド及びリチウムピロリジドが好適である。

これらのリチウムアミド化合物は、一般に、第二アミンとリチウム化合物とから、予め調製したものを重合に使用することができるが、重合系中（*i n - s i t u*）で調製することもできる。また、この重合開始剤の使用量は、好ましくは単量体 100 g 当たり、0.2～20 ミリモルの範囲で選定される。

[0026] 前記有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によってスチレンーブタジエン共重合体を製造する方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。

具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物等の炭化水素系溶剤中において、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を、前記リチウム化合物を重合開始剤として、所望により、用いられるランダマイザーの存在下にアニオン重合させることにより、目的の活性末端を有するスチレンーブタジエン共重合体を得られる。

[0027] 前記炭化水素系溶剤としては、炭素数 3～8 のものが好ましく、例えばプロパン、*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、エチルベンゼン等を挙げることができる。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。

また、溶媒中の単量体濃度は、好ましくは 5～50 質量%、より好ましく

は10～30質量%である。尚、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を用いて共重合を行う場合、仕込み単量体混合物中の芳香族ビニル化合物の含有量は5～55質量%が好ましく、6～45質量%がより好ましい。

[0028] また、所望により用いられるランダムマイザーとはスチレンーブタジエン共重合体のミクロ構造の制御、例えばブタジエンスチレン共重合体におけるブタジエン部分の1, 2結合、イソプレン重合体における3, 4結合の増加等、あるいは共役ジエンー芳香族ビニル共重合体における単量体単位の組成分布の制御、例えばブタジエンスチレン共重合体におけるブタジエン単位、スチレン単位のランダム化等の作用を有する化合物のことである。このランダムマイザーとしては、特に制限はなく、従来ランダムマイザーとして一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。具体的には、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、2, 2-ビス(2-テトラヒドロフリル)ープロパン、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等のエーテル類及び第三アミン類等を挙げることができる。また、カリウムt-アミレート、カリウムt-ブトキシド等のカリウム塩類、ナトリウムt-アミレート等のナトリウム塩類も用いることができる。

[0029] これらのランダムマイザーは、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、その使用量は、リチウム化合物1モル当たり、好ましくは0.01～1000モル当量の範囲で選択される。

この重合反応における温度は、好ましくは0～150℃、より好ましくは20～130℃の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つに十分な圧力で操作することが望ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならばより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な

方法で得られる。

[0030] 上記の変性SBRを得るための変性剤として用いられる窒素及びケイ素を含むヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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、N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジメトキシシラン、N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジエトキシシラン、及び1－トリメチルシリル－2，2－ジエトキシメチル－1－アザ－2－シラシクロペンタン、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－{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，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリエトキシシランなどが好ましく、N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシランが特に好ましい。

[0031] 上記の変性SBRを得るための変性剤として用いられるケイ素含有化合物であ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などを挙げることができるが、これらの中で、テトラエトキシシランが好適である。

これらの変性剤は、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。またこの変性剤は部分縮合物であってもよい。

ここで、部分縮合物とは、変性剤の SiOR の一部（全部ではない）が縮合により SiOSi 結合したものをいう。

[0032] 上記変性剤による変性反応において、該変性剤の使用量は、好ましくは $0.5 \sim 200 \text{ mmol/kg}$ ・スチレンーブタジエン共重合体である。同含有量は、更に好ましくは $1 \sim 100 \text{ mmol/kg}$ ・スチレンーブタジエン共重合体であり、特に好ましくは $2 \sim 50 \text{ mmol/kg}$ ・スチレンーブタジエン共重合体である。ここで、スチレンーブタジエン共重合体とは、製造時又は製造後、添加される老化防止剤などの添加剤を含まないポリマーのみの質量を意味する。変性剤の使用量を上記範囲にすることによって、充填材の分散性に優れ、加硫後の機械特性、耐摩耗性、低燃費性が改良される。

[0033] なお、上記変性剤の添加方法は、特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、あるいは、連続的に添加する方法などが挙げられるが、一括して添加する方法が好ましい。

また、変性剤は、重合開始末端、重合終了末端、重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していてもよいが、重合体末端からエネルギー消失を抑制して低燃費性を改良しうる点から、重合開始末端あるいは重合終了末端に導入されていることが好ましい。

[0034] [縮合促進剤]

本発明に係る変性 SBR においては、前記した変性剤が関与する縮合反応を促進するために、縮合促進剤を用いることが好ましい。

このような縮合促進剤としては、第三アミノ基を含有する化合物、又は周期律表（長周期型）の3族、4族、5族、12族、13族、14族及び15族のうちのいずれかに属する元素を一種以上含有する有機化合物を用いることができる。更に縮合促進剤として、チタン（ Ti ）、ジルコニウム（ Zr ）、ビスマス（ Bi ）、アルミニウム（ Al ）、及びスズ（ Sn ）からなる群から選択される少なくとも一種以上の金属を含有する、アルコキシド、カルボン酸塩、又はアセチルアセトナート錯塩であることが好ましい。これら

の縮合促進剤の内、テトラキス（２－エチルー１，３－ヘキサジオリト）チタン、テトラキス（２－エチルヘキソキシ）チタン、チタンジ－*n*－ブトキサイド（ビス－２，４－ペンタンジオネート）などのチタン系縮合促進剤が特に好ましい。

ここで用いる縮合促進剤は、変性反応の途中及び又は終了後に変性反応系に添加することが好ましい。変性反応前に添加した場合、活性末端との直接反応が起こり、例えば、活性末端に保護された第一アミノ基を有するヒドロカルビロキシ基が導入されない場合がある。

縮合促進剤の添加時期としては、通常、変性反応開始５分～５時間後、好ましくは変性反応開始１５分～１時間後である。

[0035] 本発明のゴム組成物に用いられるＳＢＲ（Ａ）及び（Ｂ）は、変性前又は変性後の重量平均分子量（*M_w*）が１００，０００～８００，０００であることが好ましく、１５０，０００～７００，０００であることが更に好ましい。重量平均分子量を前記範囲内にすることによって加硫物の弾性率の低下、ヒステリシスロスの上昇を抑えて優れた耐破壊特性を得ると共に、ＳＢＲ（Ａ）及び（Ｂ）を含むゴム組成物の優れた混練作業性が得られる。重量平均分子量は、ＧＰＣ法に基づき、標準ポリスチレン換算により得られる。

[0036] [充填材]

本発明のゴム組成物は、充填材として、ゴム成分１００質量部に対して、充填材３０～１５０質量部を含有することが好ましく、４０～１２０質量部を含有することがより好ましい。３０質量部以上であれば、耐摩耗性が向上し、１５０質量部以下であれば、低燃費性が向上する。

この充填材は、シリカ及び／又はカーボンブラックであることが好ましい。特に、充填材が、シリカ単独、又はシリカ及びカーボンブラックであることが好ましく、シリカとカーボンブラックとの含有比（シリカ：カーボンブラック）が、質量比で（１００：０）～（３０：７０）であることが好ましく、（１００：０）～（５０：５０）であることがより好ましい。シリカの配合量は、ゴム成分１００質量部に対して、１０～１００質量部であること

が好ましく、30～80質量部であることがより好ましい。この範囲であれば、低燃費性、冰雪性能及び耐摩耗性がより良好となり、かつウエット制動性能をより向上することができる。

[0037] シリカとしては、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられるが、中でもウエット性能及び耐摩耗性の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。

シリカのBET比表面積（ISO 5794／1に準拠して測定する）としては $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが好ましく、より好ましくは $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。BET比表面積の上限値には特に制限はないが、通常 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。このようなシリカとしては東ソー・シリカ株式会社製、商品名「ニップシールAQ」（BET比表面積 $=205\text{ m}^2/\text{g}$ ）、「ニップシールKQ」、デグッサ社製商品名「ウルトラジルVN3」（BET比表面積 $=175\text{ m}^2/\text{g}$ ）等の市販品を用いることができる。

[0038] カーボンプラックとしては特に制限はなく、例えば、HAF、N339、IISAF、ISAF、SAFなどが用いられる。

カーボンプラックの窒素吸着法比表面積（ N_2SA 、JIS K 6217-2：2001に準拠して測定する）は、好ましくは $70\sim180\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $80\sim180\text{ m}^2/\text{g}$ である。また、DBP吸油量（JIS K 6217-4：2008に準拠して測定する）は、好ましくは $70\sim160\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 、より好ましくは $90\sim160\text{ cm}^3/100\text{ g}$ である。カーボンプラックを用いることにより、耐破壊特性、耐摩耗性等の改良効果は大きくなる。耐摩耗性に優れるN339、IISAF、ISAF、SAFが特に好ましい。

シリカ及び／又はカーボンプラックは、それぞれ、1種用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] [シランカップリング剤]

本発明のゴム組成物においては、所望により、補強用充填材の一つとしてシリカを用いる場合は、その補強性及び低燃費性を更に向上させる目的で、シランカップリング剤を配合することが好ましい。

シランカップリング剤としては、例えばビス（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、３－オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランなどが挙げられるが、これらの中で補強性改善効果などの点から、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィド、３－オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン及び３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドが好適である。

これらのシランカップリング剤は、１種を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。

[0040] カップリング剤としての効果及びゲル化防止などの点から、このシランカップリング剤の好ましい配合量は、質量比（シランカップリング剤／シリカ）が（１／１００）～（２０／１００）であることが好ましい。（１／１００）以上であれば、ゴム組成物の低発熱性向上の効果をより好適に発揮することとなり、（２０／１００）以下であれば、ゴム組成物のコストが低減し、経済性が向上するからである。更には質量比（３／１００）～（２０／１００）であることがより好ましく、質量比（４／１００）～（１０／１００）であることが特に好ましい。

[0041] 更に、本発明に係るゴム組成物には、本発明の効果が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。

上記加硫剤としては、硫黄等が挙げられ、その使用量は、ゴム成分１００質量部に対し、硫黄分として０．１～１０．０質量部が好ましく、更に好ましくは１．０～５．０質量部である。０．１質量部未満では加硫ゴムの破壊強度、耐摩耗性、低燃費性が低下するおそれがあり、１０．０質量部を超えるとゴム弾性が失われる原因となる。

[0042] 本発明で使用できる加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、例えば、Ｍ（２－メルカプトベンゾチアゾール）、ＤＭ（ジベンゾチアジルスルフィド）、ＣＺ（Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアジルスルフェンアミド）等のチアゾール系、ＤＰＧ（ジフェニルグアニジン）等のグアニジン系、あるいはＴＯＴ（テトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィド）等のチウラム系の加硫促進剤等を挙げることができ、その使用量は、ゴム成分１００質量部に対し、０．１～５．０質量部が好ましく、更に好ましくは０．２～３．０質量部である。

[0043] また、本発明に係るゴム組成物に使用できる軟化剤として用いられるプロセスオイルとしては、ＳＢＲとの相溶性の観点から、芳香族系オイルが用いられる。また、低温特性を重視する観点から、ナフテン系オイル又はパラフ

イン系オイルが用いられる。その使用量は、ゴム成分 100 質量部に対して、0～100 質量部が好ましく、100 質量部以下であれば加硫ゴムの引張強度、低燃費性(低発熱性)が悪化するのを抑制することができる。

[0044] 更に、本発明に係るゴム組成物に使用できる老化防止剤としては、例えば 3C (N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)、6C [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]、AW (6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)、ジフェニルアミンとアセトンの高温縮合物等を挙げることができる。その使用量は、ゴム成分 100 質量部に対して、0.1～5.0 質量部が好ましく、更に好ましくは 0.3～3.0 質量部である。

[0045] [ゴム組成物の調製、空気入りタイヤの作製]

本発明のゴム組成物は、前記配合処方により、バンバリーミキサー、ローラー、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、空気入りタイヤのトレッド、特にトレッド接地部として好適に用いられる。

本発明のゴム組成物をトレッドに用いて通常のタイヤの製造方法によってタイヤが製造される。すなわち、前記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物が未加硫の段階で各部材に加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

このようにして、低発熱性及びウェット制動性能の良好なタイヤ、特に空気入りタイヤを得ることができる。

実施例

[0046] 以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中の各種の測定は下記の方法によっておこなった。

<結合スチレン含量(質量%)の測定方法>

¹H-NMR スペクトルの積分比から算出した。

＜ $\tan \delta$ の測定方法＞

上島製作所（株）製スペクトロメーター（動的引張粘弾性測定試験機）を用いて、周波数52Hz、初期歪2%、動歪1%、3℃/分の昇温速度で、-25℃から80℃における $\tan \delta$ の値を動的引張貯蔵弾性率 E' に対する動的引張損失弾性率 E'' の比（ E'' / E' ）から測定した。

[0047] [タイヤ性能評価]

＜ウェット制動性能＞

タイヤサイズ195/65R15の試験タイヤ4本を排気量2000ccの乗用車に装着し、その乗用車をテストコースの路面温度を10℃および30℃に設定したウェット評価路で走行させ、時速80km/hの時点でブレーキを踏んでタイヤをロックさせ、停止するまでの距離を測定した。結果は、路面温度10℃における制動距離の逆数を比較例1のタイヤを100として指数表示し、路面温度30℃における制動距離の逆数を実施例4のタイヤを100として指数表示した。指数値が大きいほど、ウェット制動性能が良好である。

ウェット制動性能指数 = { (比較例1又は実施例4のタイヤの停止するまでの距離) / (供試タイヤの停止するまでの距離) } × 100

＜低発熱性＞

タイヤサイズ195/65R15のタイヤにつき、回転ドラムにより80km/hの速度で回転させ、荷重を4.41kNとして、転がり抵抗を測定した。対照タイヤ（比較例1）の転がり抵抗の逆数を100として指数表示した。指数値が大きいほど、転がり抵抗が低く、低発熱性が優れることを示す。

低発熱性指数 = { (比較例1のタイヤの転がり抵抗) / (供試タイヤの転がり抵抗) } × 100

[0048] 合成例1： 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の合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えたガラスフラスコ中のジクロロメタン溶媒4

00 mL中にアミノシラン部位として36 gの3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン (Gelest社製)を加えた後、更に保護部位として塩化トリメチルシラン (Aldrich社製) 48 mL、トリエチルアミン53 mLを溶液中に加え、17時間室温下で攪拌し、その後反応溶液をエバポレーターにかけることにより溶媒を取り除き、反応混合物を得、更に得られた反応混合物を圧力665 Pa条件下で減圧蒸留することにより、130~135℃留分として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を40 g得た。

[0049] 製造例1 無変性SBR (B-1) の製造

窒素置換された内容積5 L (リットル) のオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2, 750 g、テトラヒドロフラン16.8 mmol、スチレン125 g、1, 3-ブタジエン365 gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、n-ブチルリチウム1.2 mmolを添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン10 gを追加し、更に5分重合させた。次に、重合反応系に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール溶液を加えて重合反応を停止させた。その後、真空乾燥して無変性SBR (B-1) を得た。結合スチレン含量は25質量%であり重量平均分子量は158, 000、分子量分布は1.05であった。

[0050] 製造例2 変性SBR (B-2) の製造

無変性SBR (B-1) と同じように重合し、重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン10 gを追加し、更に5分重合させた。次に、リアクターからポリマー溶液を、メタノール1 gを添加したシクロヘキサン溶液30 g中に少量サンプリングした後、合成例1で得られた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1.1 mmolを加えて、変性反応を15分間行った。この後、テトラキス (2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト) チタン0.6 mmolを加え、更に15分間攪拌した。

最後に反応後の重合体溶液に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒及び保護された第一アミノ基の脱保護を行い、110℃に調温された熟ロールによりゴムを乾燥し、変性SBR（B-2）を得た。得られた変性SBR（B-2）の結合スチレン量は25質量%、共役ジエン部のビニル含有量は56モル%、ムーニー粘度は32、変性前の重量平均分子量は158,000、変性前の分子量分布は1.05であった。

[0051] 製造例3 変性SBR（B-3）の製造

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モル%）、スチレンのシクロヘキサン溶液（21モル%）をブタジエン32.5g、スチレン17.5g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0.44mmolを注入し、これにn-ブチルリチウム（BuLi）0.48mmolを加えた後、50℃の温水浴中で1.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。

この重合系にテトラエトキシシラン0.43mmolを加えた後、更に50℃で30分間変性反応を行った。この後、重合系に、テトラキス（2-エチルヘキソキシ）チタン1.26mmol及び水1.26mmolを加えた後、50℃で30分間縮合反応を行った。この後、重合系に更に2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT）のイソプロパノール5重量%溶液0.5mL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、テトラエトキシシラン変性である変性SBR（B-3）を得た。得られた変性SBRの結合スチレン量は35質量%、共役ジエン部のビニル含有量は52モル%、ムーニー粘度は64、変性前の重量平均分子量は186,000、変性前の分子量分布は1.07であった。

[0052] 実施例1～6及び比較例1～2

第1表に示す配合組成を有する8種のゴム組成物を調製し、タイヤサイズ195/65R15の乗用車用空気入りラジアルタイヤのトレッド接地部に実施例1～6及び比較例1～2のゴム組成物を配設して、8種類の乗用車用

空気入りラジアルタイヤを作製して、加硫ゴム物性 $\tan \delta$ 、ウェット制動性能及び低発熱性を評価した。評価結果を第1表に示す。なお、 $\tan \delta$ は、タイヤから加硫ゴム試験片を切り出して評価した。

[0053] [表1]

第1表

	実施例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
(配合成分)	混練の第一段階	SBR(A-1) *1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		SBR(A-2) *2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		SBR(A-3) *3	—	—	—	—	—	—	—	—	55	—
		SBR(B-1) *4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55
		SBR(B-2) *5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		SBR(B-3) *6	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—
		カーボンブラック *7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		シリカ *8	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		ジアンカブリンダグ剤 *9	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		プロセソイル *10	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
混練の第二段階		加硫促進剤 DPG *11	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		SBR(A-1) *1	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		老化防止剤 6C *12	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		加硫促進剤 DPG *11	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1
		加硫促進剤 DM *13	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		加硫促進剤 NS *14	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		SBR(A-1)~SBR(A-3)の結合スチレン含量St(A) (質量%)	46	46	46	40	37	46	46	40	40	37
混練の最終段階		SBR(B-1)~SBR(B-3)の結合スチレン含量St(B) (質量%)	25	25	25	25	25	25	25	35	35	35
		St(A)-St(B) (質量%)	21	21	21	15	12	11	11	5	5	2
		ゴム組成物の特性										
		0℃における $\tan \delta$ 値	1.08	1.12	1.09	1.03	0.95	0.98	0.98	0.88	0.88	0.80
		$\alpha: \{ (-5^{\circ}\text{C})\text{における} \tan \delta - (5^{\circ}\text{C})\text{における} \tan \delta / 10 \} (^{\circ}\text{C})$	0.033	0.030	0.034	0.035	0.039	0.040	0.040	0.053	0.053	0.550
		60℃における $\tan \delta$ 値	0.128	0.129	0.125	0.130	0.131	0.129	0.129	0.130	0.130	0.128
		$\tan \delta$ 温度曲線の $\tan \delta$ ピーク位置における温度 (℃)	-10.5	-10.8	-10.8	-12.9	-15.4	-10.7	-10.7	-13.1	-13.1	-14.5
		$\tan \delta$ 温度曲線のピーク位置の $\tan \delta$ 値	1.32	1.35	1.31	1.23	1.20	1.15	1.15	1.10	1.10	1.02
		タイヤ性能										
		路面温度10℃におけるウェット制動性能 指数	115	120	115	109	103	105	105	100	100	95
低発熱性 (転がり抵抗 指数)		路面温度30℃におけるウェット制動性能 指数	105	113	106	100	95	95	95	90	90	83
		低発熱性 (転がり抵抗 指数)	101	101	103	100	100	100	100	100	100	100

[0054] [注]

- * 1 : 乳化重合 SBR : JSR 株式会社製、商品名「JSR 0202」、結合スチレン含量 = 46 質量%、非油展
- * 2 : 乳化重合 SBR : 日本ゼオン株式会社製、商品名「Nipol 1739」、結合スチレン含量 = 40 質量%、ゴム 100 質量部に対して 37.5 質量部油展
- * 3 : 乳化重合 SBR : JSR 株式会社製、商品名「JSR 0122」、結合スチレン含量 = 37 質量%、ゴム 100 質量部に対して 37.5 質量部油展
- * 4 : 溶液重合 SBR : 製造例 1 で得られた無変性 SBR (B-1)、結合スチレン含量 = 25 質量%
- * 5 : 溶液重合 SBR : 製造例 2 で得られた、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である変性 SBR (B-2)、結合スチレン含量 = 25 質量%
- * 6 : 溶液重合 SBR : 製造例 3 で得られた、テトラエトキシシラン変性である変性 SBR (B-3)、結合スチレン含量 = 35 質量%
- * 7 : カーボンブラック : N234、東海カーボン社製、商品名「シースト 7HM」
- * 8 : シリカ : 東ソー・シリカ株式会社製、商品名「ニップシール AQ」
- * 9 : シランカップリング剤 : ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、Evonik 社製、商品名「Si69」 (登録商標)
- * 10 : プロセスオイル : 処理留出物芳香族系抽出物 (TDAE)、JX 日鉱日石エネルギー株式会社製、商品名「TDAE」
- * 11 : 加硫促進剤 DPG : 大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラー D」
- * 12 : 老化防止剤 6PPD : N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクラック 6C」

＊１３： 加硫促進剤DM：ジ－２－ベンゾチアゾリルジスルフィド、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーDM」

＊１４： 加硫促進剤NS：N－t e r t－ブチル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーNS」

[0055] 第１表から明らかなように、実施例１～６のゴム組成物は、比較例１及び２のゴム組成物と比較して、いずれのゴム組成物も路面温度１０℃におけるウェット制動性能、路面温度３０℃におけるウェット制動性能、及び低発熱性がバランスよく良好であった。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、低発熱性とウェット制動性能とをより高度に両立させると共に、ウェット制動性能の季節間差をも低減し得るので、オールシーズン用空気入りタイヤ、冬用空気入りタイヤ、夏用空気入りタイヤ等の乗用車用空気入りタイヤ、軽自動車用空気入りタイヤ、軽トラック用空気入りタイヤ、トラック・バス車用空気入りタイヤ等のトレッド部材、特にトレッド接地部材に好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] $\tan \delta$ の温度曲線のピーク位置の温度が -16.0°C 以上 -6.0°C 以下にあって、ピーク位置の $\tan \delta$ が 1.13 よりも大きく、 0°C における $\tan \delta$ が 0.95 以上であり、かつ -5°C における $\tan \delta$ と 5°C における $\tan \delta$ との差の絶対値を -5°C と 5°C との温度差で除した値 $\{ |(-5^{\circ}\text{C} \text{ における } \tan \delta) - (5^{\circ}\text{C} \text{ における } \tan \delta)| / 10 \}$ ($^{\circ}\text{C}$) が $0.045/^{\circ}\text{C}$ より小さいことを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

[$\tan \delta$ の測定方法： 動的引張粘弾性測定試験機を用いて、周波数 52Hz 、初期歪 2% 、動歪 1% 、 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で -25°C から 80°C における $\tan \delta$ の値を測定する。]

[請求項2] 少なくとも2種類の結合スチレン含量の異なるスチレンーブタジエン共重合体ゴムを含むゴム成分と充填材とを含有するゴム組成物であって、結合スチレン含量が高いスチレンーブタジエン共重合体ゴム (A) の結合スチレン含量 $S_t(A)$ と結合スチレン含量が低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム (B) の結合スチレン含量 $S_t(B)$ との差 $\{ S_t(A) - S_t(B) \}$ が $6 \sim 22$ 質量%であり、 0°C における $\tan \delta$ が 0.95 以上であり、かつ -5°C における $\tan \delta$ と 5°C における $\tan \delta$ との差の絶対値を -5°C と 5°C との温度差で除した値 $\{ |(-5^{\circ}\text{C} \text{ における } \tan \delta) - (5^{\circ}\text{C} \text{ における } \tan \delta)| / 10 \}$ ($^{\circ}\text{C}$) が $0.045/^{\circ}\text{C}$ より小さいことを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

[結合スチレン含量 (質量%) の測定方法： $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分比から算出する。

$\tan \delta$ の測定方法： 動的引張粘弾性測定試験機を用いて、周波数 52Hz 、初期歪 2% 、動歪 1% 、 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で -25°C から 80°C における $\tan \delta$ の値を測定する。]

[請求項3] 前記 $\{ |(-5^{\circ}\text{C} \text{ における } \tan \delta) - (5^{\circ}\text{C} \text{ における } \tan \delta)|$

$\tan \delta$ (／℃) が 0.025／℃より大きく、かつ 60℃における $\tan \delta$ が 0.135 以下である請求項 1 又は 2 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[請求項4] 結合スチレン含量の高いスチレンーブタジエン共重合体ゴム (A) と結合スチレン含量の低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム (B) とを含むゴム成分と充填材とを含有する請求項 1 又は 3 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

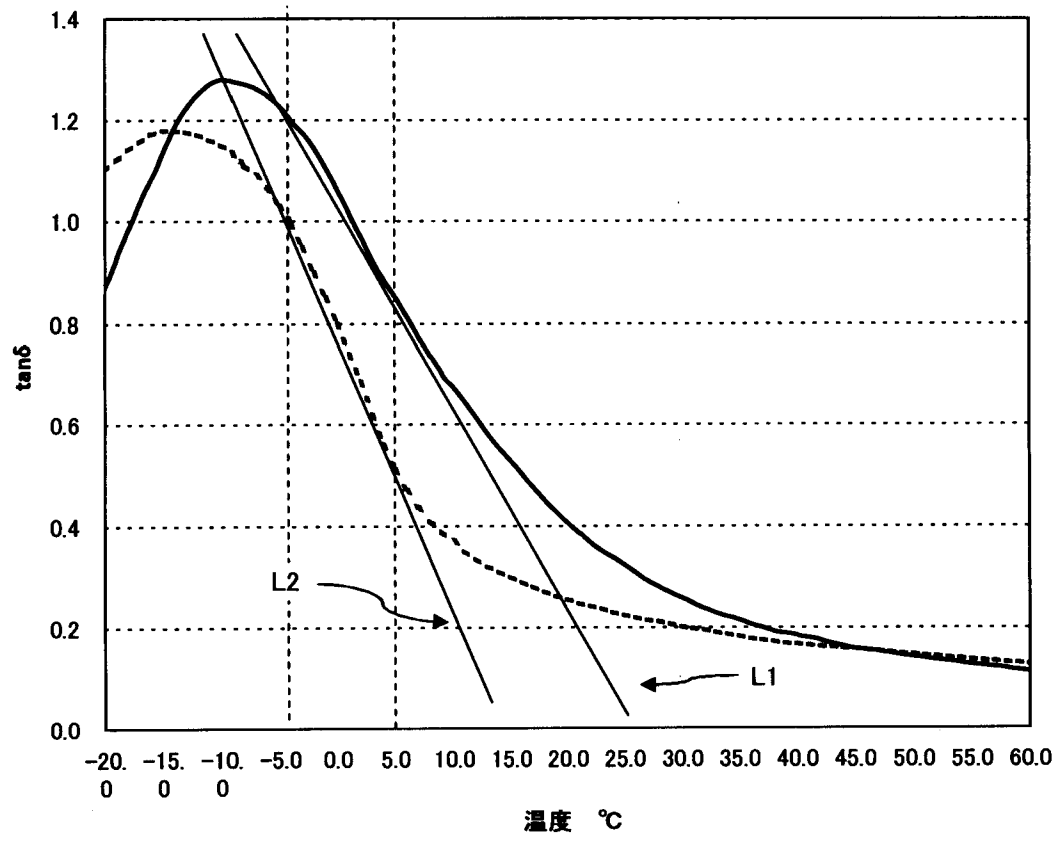
[結合スチレン含量 (質量%) の測定方法: $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分比から算出する。]

[請求項5] 前記充填材が、前記結合スチレン含量の低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム (B) に偏在している請求項 2 又は 4 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[請求項6] 前記結合スチレン含量の低いスチレンーブタジエン共重合体ゴム (B) が、窒素含有化合物又はケイ素含有化合物により変性されてなるものである請求項 2、4 及び 5 のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[請求項7] 前記結合スチレン含量が高いスチレンーブタジエン共重合体ゴム (A) の結合スチレン含量 $S_t (A)$ が 40 質量%以上である請求項 2、4、5 及び 6 のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/06(2006.01) i, C08C19/25(2006.01) i, C08L15/00(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)

C08L9/06, C08C19/25, C08L15/00

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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 Y	JP 09-067469 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 11 March 1997 (11.03.1997), claims; examples & US 6077899 A & EP 850989 A1	1-5 6, 7
Y	JP 2010-275386 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims (Family: none)	6, 7

☐ 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
24 July, 2013 (24.07.13)

Date of mailing of the international search report
06 August, 2013 (06.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L9/06(2006.01)i, C08C19/25(2006.01)i, C08L15/00(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（I P C）） Int.Cl. C08L9/06, C08C19/25, C08L15/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 1 3 年 1 9 9 6－2 0 1 3 年 1 9 9 4－2 0 1 3 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 Y	JP 09-067469 A（横浜ゴム株式会社）1997.03.11, 特許請求の範囲、実施例 & US 6077899 A & EP 850989 A1		1-5 6, 7
Y	JP 2010-275386 A（横浜ゴム株式会社）2010.12.09, 特許請求の範囲 （ファミリーなし）		6, 7
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 4 . 0 7 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 0 6 . 0 8 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0－8 9 1 5 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） 車谷 治樹 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 4 1 6 5