

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125637 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01) C08C 19/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057754
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011)
- (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 2010-084386 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) 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
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 隆嗣 (TANAKA, Takatsugu) [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). 藤澤 秀忠 (FUJISAWA, Hidetada) [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 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, 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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, 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 AND TIRE USING SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びそれを用いたタイヤ

(57) Abstract: Disclosed is a rubber composition that when made into a tire improves durability such as wear resistance, tear resistance, and the like, and that enables a reduction in rolling resistance, by using a rubber composition that includes: a rubber component comprising a conjugated diene polymer that includes at least one selected from a silicon atom, a tin atom, a sulfur atom, an oxygen atom, and a titanium atom in either a polymerization-active terminal, a polymerization initiating terminal, or a polymer chain, and a carbon black used for rubber compounding that was obtained by using a reactor comprising a combustion gas generation zone, a reaction zone, and a reaction termination zone provided in a linked manner, generating a high-temperature combustion gas within the aforementioned combustion gas generation zone, and subsequently spraying a starting material into the aforementioned reaction zone and quenching a reactant gas stream comprising a carbon black to terminate the reaction, wherein the aforementioned carbon black used for rubber compounding satisfies specific relations (1) and (2). Also disclosed is a tire using the same.

(57) 要約: ケイ素原子、スズ原子、硫黄原子、酸素原子及びチタン原子から選ばれる少なくとも 1 つを、重合活性末端、重合開始末端及び重合鎖中のいずれかに含む共役ジエン系重合体を含むゴム成分と、燃焼ガス生成帯域と、反応帯域と、反応停止帯域とが連設されてなる反応装置を用い、前記燃焼ガス生成帯域内で高温燃焼ガスを生成させ、次いで前記反応帯域に原料を噴霧導入してカーボンブラックを含む反応ガス流を急冷して、反応を終結させることにより得られたゴム配合用カーボンブラックとを含み、前記ゴム配合用カーボンブラックが、特定の関係式 (1) 及び (2) 満たすゴム組成物を用いることにより、タイヤとした場合に耐摩耗性及び耐引裂き性等の耐久性を向上させつつ、転がり抵抗を低減することが可能なゴム組成物及びそれを用いたタイヤを提供する。

WO 2011/125637 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物及びそれを用いたタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに関する。更に詳しくは、本発明は、特に耐摩耗性及び耐引裂き性等の耐久性を向上させつつ、転がり抵抗を低減させることが可能なゴム組成物、及びそれを含むタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、省エネルギー、省資源の社会的要請の下、自動車の燃料消費量を節約するため、転がり抵抗の小さいタイヤが求められている。このような要求に対し、タイヤの転がり抵抗を減少させる手法としては、カーボンブラックの使用量を低減させたり、低級カーボンブラックを使用する等により、ヒステリシスロスを下させたゴム組成物、すなわち発熱性の低いゴム組成物を、タイヤ部材、特にトレッドゴムに用いる方法が知られている。

しかしながら、使用するカーボンブラックの単純な減量は、ゴム組成物の耐摩耗性を低下させることがある。

[0003] これに対し、特許文献1、2には、転がり抵抗を低減させるために、ゴム成分として重合活性末端にアミノ基を導入した変性共役ジエン系重合体を用い、充填材としてカーボンブラックを用いたゴム組成物が提案されている。また、特許文献3には、末端変性ポリブタジエンゴム等の末端変性重合体を用いて、カーボンブラックの分散性を改良することにより、タイヤの耐摩耗性及び転がり抵抗を両立させることが可能なゴム組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8－225604号公報

特許文献2：特開平8－231658号公報

特許文献3：特開2005－041975号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 一般に、タイヤの耐摩耗性の向上には、タイヤを構成するゴム組成物に配合されるカーボンブラックの粒子径やストラクチャが支配要因として考えられており、カーボンブラックの粒子径を小さくするほど耐摩耗性が向上するが、カーボンブラックの粒子径が極端に小さいとゴム中で分散不良を起し、発熱性が増大することが知られている。かかるゴム組成物でタイヤトレッドを作製した場合、耐摩耗性には優れるが、低燃費性には劣ることとなる。即ち、カーボンブラックの粒子径に関しては、耐摩耗性と低発熱性とは二律背反の関係にある。

上記観点からは、前記末端変性重合体をゴム成分に用いたゴム組成物によれば、末端変性重合体のヒステリシスロスが低減され、耐摩耗性及び転がり抵抗に対し一定の効果が得られるものの、前記二つの背反する性能に関しては、依然として改良の余地がある。

- [0006] 本発明は、このような状況下になされたもので、タイヤとした場合に耐摩耗性及び耐引裂き性等の耐久性を向上させつつ、転がり抵抗を低減することが可能なゴム組成物を提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、かかるゴム組成物を用いた、耐摩耗性及び転がり抵抗が高度にバランスさ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

- [0007] 本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のプロセスにより得られた、特定の性状を有するカーボンブラックを含有するゴム組成物により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

〔１〕 ケイ素原子、スズ原子、硫黄原子、酸素原子及びチタン原子から選ばれる少なくとも１つを、重合活性末端、重合開始末端及び重合鎖中のいずれかに有する共役ジエン系重合体を含むゴム成分と、

燃焼ガス生成帯域と、反応帯域と、反応停止帯域とが連設されてなる反応装置を用い、前記燃焼ガス生成帯域内で高温燃焼ガスを生成させ、次いで前記反応帯域内に原料を噴霧導入してカーボンブラックに転化し、前記反応停止帯域で該カーボンブラックを含む反応ガス流を急冷して、反応を終結させることにより得られたゴム配合用カーボンブラックとを含み、

前記ゴム配合用カーボンブラックが、下記の関係式（１）及び（２）を満たすゴム組成物、

$$10 < X < 40 \quad \cdots (1)$$

$$90 < Z < 100 \quad \cdots (2)$$

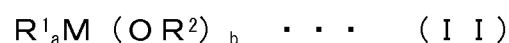
（ただし、Xは原料導入位置から、第１番目の急冷媒体導入後のカーボンブラックのトルエン着色透過度（％）を示し、Zは、最後の急冷媒体導入後のカーボンブラックのトルエン着色透過度（％）を示す。）

〔２〕 前記共役ジエン重合体が、重合反応後に重合活性末端と、ケイ素原子、スズ原子、硫黄原子、酸素原子及びチタン原子から選ばれる少なくとも１つを含む化合物とを変性反応させて得られる変性共役ジエン系重合体である〔１〕に記載のゴム組成物、

[0008] 〔３〕 前記変性共役ジエン系重合体が、有機金属型の活性部位を分子中に有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、下記一般式（Ｉ）



（式中、R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選択され、Mはスズ又はケイ素であり、Xはそれぞれ独立して塩素、臭素又はヨウ素である。また、aは０～３の整数、bは１～４の整数であり、 $a + b = 4$ である）で表される化合物、及び一般式（ＩＩ）

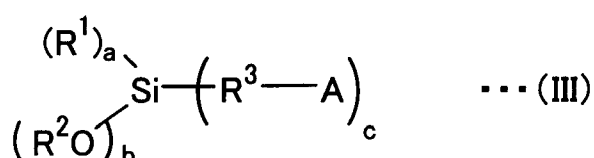


（式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基及び炭素数７～２０のアラルキル基から選択され、Mはスズ又はケイ素であり、Xはそれ

ぞれ独立して塩素、臭素又はヨウ素である。また、 a は0～3の整数、 b は1～4の整数であり、 $a + b = 4$ である）で表される化合物の中から選ばれる少なくとも1種の変性剤、及びその縮合物を反応させて得られる変性共役ジエン系重合体である〔2〕に記載のゴム組成物、

〔4〕 前記変性共役ジエン系重合体が、有機金属型の活性部位を分子中に有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、下記一般式（III）：

[0009] [化1]

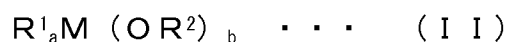


（式中、 $a + b + c = 4$ （但し、 b は1～3の整数、 a は0～2の整数、 c は1～3の整数である）であり、 A は飽和環状3級アミン化合物残基、不飽和環状3級アミン化合物残基、イミン残基、ニトリル基、（チオ）イソシアナート基、（チオ）エポキシ基、イソシアヌル酸トリヒドロカルビルエステル残基、炭酸ジヒドロカルビルエステル残基、ニトリル基、ピリジン基、（チオ）ケトン基、（チオ）アルデヒド基、アミド基、（チオ）カルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、（チオ）カルボン酸エステル残基の金属塩残基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸ハロゲン化合物残基、並びに加水分解可能な基を有する2級アミノ基またはメルカプト基の中から選ばれる少なくとも1種の官能基であり、 A が複数のときは同一であっても異なってもよい。

R^1 は、炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基またはハロゲン原子であり、 R^1 が複数のときは同一であっても異なってもよい。 R^2 は、炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、 R^2 が複数のときは同一であっても異なってもよい。 R^3 は、炭素数1～20の二価の炭化水

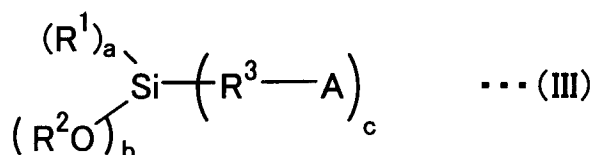
素基又は炭素数 6 ～ 18 の二価の芳香族炭化水素基であり、 R^3 が複数のときは同一であっても異なってもよい。) で表される変性剤、及びその縮合物を反応させて得られる変性共役ジエン系重合体である〔2〕に記載のゴム組成物、

〔5〕 前記変性共役ジエン系重合体が、下記一般式 (I I) で表される化合物と下記一般式 (III) で表される変性剤との縮合物を反応させて得られる変性共役ジエン系重合体である〔2〕に記載のゴム組成物、



(式中、 R^1 及び R^2 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選択され、Mはスズ又はケイ素であり、Xはそれぞれ独立して塩素、臭素又はヨウ素である。また、aは0～3の整数、bは1～4の整数であり、 $a + b = 4$ である)

[0010] [化2]



(式中、 $a + b + c = 4$ (但し、bは1～3の整数、aは0～2の整数、cは1～3の整数である) であり、A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、イミン残基、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残基、炭酸ジヒドロカルビルエステル残基、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)カルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、(チオ)カルボン酸エステル残基の金属塩残基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸ハロゲン化合物残基、並びに加水分解可能な基を有する2級アミノ基またはメルカプト基の中から選ばれる少なく

とも1種の官能基であり、Aが複数のときは同一であっても異なってもよい。

R¹は、炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基またはハロゲン原子であり、R¹が複数のときは同一であっても異なってもよい。R²は、炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、R²が複数のときは同一であっても異なってもよい。R³は、炭素数1～20の二価の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、R³が複数のときは同一であっても異なってもよい。)

〔6〕 前記変性共役ジエン系重合体が、さらに窒素原子を含む〔2〕～〔5〕のいずれかに記載のゴム組成物、

[0011] 〔7〕 前記共役ジエン系重合体が、共役ジエン化合物の(共)重合体である〔1〕に記載のゴム組成物。

〔8〕 前記共役ジエン系重合体が、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体である〔1〕に記載のゴム組成物、

〔9〕 前記共役ジエン系重合体が、1質量%以上60質量%以下の芳香族ビニル化合物由来の構成単位を含み、かつ共役ジエン部分においてビニル結合量が5質量%以上80質量%以下である〔1〕または〔8〕に記載のゴム組成物、

〔10〕 前記反応帯域内に原料が噴霧導入されてから、第1番目の急冷媒体が導入されるまでの帯域における滞留時間を t_1 (秒)、この帯域での平均反応温度を T_1 (°C)とし、第1番目の急冷媒体が導入されてから、第2番目の急冷媒体が導入されるまでの帯域における滞留時間を t_2 (秒)、この帯域での平均反応温度を T_2 (°C)とし、更に、第2番目の急冷媒体が導入されてから、最後の急冷媒体が導入されるまでの帯域における滞留時間を t_3 (秒)、この帯域内での平均反応温度を T_3 (°C)とした場合、前記ゴム配合用カーボンプラックが、下記の関係式(3)、(4)及び(5)

$$2.00 \leq \alpha_1 \leq 5.00 \quad \dots (3)$$

$$5.00 \leq \alpha 2 \leq 9.00 \quad \dots (4)$$

$$-2.5 \times (\alpha 1 + \alpha 2) + 85.0 \leq \beta \leq 90.0 \quad \dots (5)$$

(ただし、 $\alpha 1 = t_1 \times T_1$ 、 $\alpha 2 = t_2 \times T_2$ 、 $\beta = t_3 \times T_3$ である。)

を満たすように制御して得られたものである〔１〕～〔９〕のいずれかに記載のゴム組成物、

〔１１〕 前記ゴム配合用カーボンブラックが、下記の関係式（６）、（７）及び（８）

$$20 < X < 40 \quad \dots (6)$$

$$50 < Y < 60 \quad \dots (7)$$

$$90 < Z < 95 \quad \dots (8)$$

(式中、 Y は第２番目の急冷媒体導入後のカーボンブラックのトルエン着色透過度を示し、 X 及び Z は前記と同じである。)

を満たすように制御して得られたものである〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のゴム組成物、

〔１２〕 前記ゴム配合用カーボンブラックの水素放出率が、 0.3 質量％よりも高い〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載のゴム組成物、

〔１３〕 前記ゴム配合用カーボンブラックにおけるジブチルフタレート吸収量（DBP）が $95 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ 以上 $220 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ 以下であり、圧縮DBP吸収量（ $24 \text{ M} 4 \text{ DBP}$ ）が $90 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ 以上 $200 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ 以下であり、かつセチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積（CTAB）が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載のゴム組成物、

〔１４〕 前記ゴム組成物が、ゴム成分 100 質量部に対し、前記共役ジエン系重合体を 5 質量部以上 80 質量部以下含む〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載のゴム組成物、

〔１５〕 前記ゴム組成物が、ゴム成分 100 質量部に対し、前記ゴム配合用カーボンブラックを 10 質量部以上 250 質量部以下含む〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載のゴム組成物、及び

〔１６〕 〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載のゴム組成物を用いてなるタイヤ、
を提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、特定のプロセスにより得られた特定の性状を有するカーボンプラックを、変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分に所定の割合で含有することにより、タイヤとした場合に耐摩耗性及び耐引裂き性等の耐久性を向上させつつ、転がり抵抗を低減することが可能なゴム組成物を提供することができる。また、本発明のゴム組成物を用いて得られるタイヤは、耐摩耗性及び転がり抵抗が高度にバランスされている。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] ゴム配合用カーボンプラックを製造するためのカーボンプラック製造炉の一例の部分断面説明図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施形態により説明する。

<ゴム組成物>

まず、本実施形態のゴム組成物について説明する。

本実施形態のゴム組成物は、ケイ素原子、スズ原子、硫黄原子、酸素原子及びチタン原子から選ばれる少なくとも１つを、重合活性末端、重合開始末端及び重合鎖中のいずれかに有する共役ジエン系重合体を含むゴム成分と、燃焼ガス生成帯域と、反応帯域と、反応停止帯域とが連設されてなる反応装置を用い、前記燃焼ガス生成帯域内で高温燃焼ガスを生成させ、次いで前記反応帯域内に原料を噴霧導入してカーボンプラックに転化し、前記反応停止帯域で該カーボンプラックを含む反応ガス流を急冷して、反応を終結させることにより得られたゴム配合用カーボンプラックとを含むものである。

[0015] 一般に、重合体末端等に窒素含有官能基等を有する変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分にカーボンプラックが配合されたゴム組成物においては、ゴム成分に対するカーボンプラックの分散性が向上し、延いてはゴム成分の

ヒステリシスロスが低減されるため、耐摩耗性及び転がり抵抗を向上させることができる。しかしながら、上記変性共役ジエン系重合体に天然ゴムがブレンドされたゴム成分を用いる場合には、ヒステリシスロスの低減効果を更に向上させることが必要となる。なぜなら、通常の製造方法によって得られる天然ゴムでは、天然ゴムラテックス中に含まれる非ゴム成分が残存することにより、その損失正接 ($\tan \delta$) が高く、発熱性の低減効果が低い場合があるからである。

[0016] これに対し、本実施形態のゴム組成物に用いるカーボンブラックは、トルエン着色透過度が特定の範囲を満たすため、表面に存在するタール分が充分少なく、カーボンブラックとゴム分子との複合化が効率的に起こる結果、ゴム組成物の耐摩耗性及び低発熱性を向上させることができる。更に、本実施形態のゴム組成物では、上記表面に存在するタール成分の少ないカーボンブラックと共に、特定構造の官能基を有する変性共役ジエン系重合体を用いることによって、カーボンブラックの分散性が大幅に向上するため、カーボンブラックの補強効果を十分に発揮しつつ、ゴム組成物中のヒステリシスロスを低減させることができる。このため、本実施形態のゴム組成物では、変性共役ジエン系重合体に天然ゴムがブレンドされていても、タイヤの耐摩耗性、耐引裂き性及び転がり抵抗を十分に向上させることができる。また、本実施形態のゴム組成物では、カーボンブラックの分散性が高いため、カーボンブラックを所定量配合しても、ヒステリシスロスの低減効果を確保することができ、これによって、ゴム組成物の耐摩耗性及び耐引裂き性を容易に向上させることもできる。

[0017] (ゴム成分)

本実施形態のゴム組成物において、ゴム成分には、ケイ素原子、スズ原子、硫黄原子、酸素原子及びチタン原子から選ばれる少なくとも1つを、重合活性末端、重合開始末端及び重合鎖中のいずれかに有する共役ジエン系重合体が含まれる。

[0018] 本実施形態における共役ジエン系重合体は、有機金属型の活性部位を分子

中に有する重合体として製造することができ、その製造方法については特に制限はなく、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができるが、特に溶液重合法が好ましい。また、重合形式は、回分式及び連続式のいずれであってもよい。

[0019] また、前記活性部位の金属はアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる１種であることが好ましく、特にリチウム金属が好ましい。

上記溶液重合法においては、例えばリチウム化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物単独又は共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物をアニオン重合させることにより、目的の重合体を製造することができる。本実施形態における共役ジエン系重合体としては、ガラス転移温度が制御可能である等観点から、共役ジエン化合物の重合体または共重合体、あるいは共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合させた共役ジエン系重合体が好ましい。

[0020] さらに、ハロゲン含有モノマーを混在させ、ポリマー中のハロゲン原子を有機金属化合物によって活性化することも有効である。例えば、イソブチレン単位、パラメチルスチレン単位及びパラブロモメチルスチレン単位を含む共重合体の臭素部分をリチオ化して活性部位とすることも有効である。

尚、前記活性部位は重合体の分子中に存在すればよく、重合活性末端、重合開始末端及び重合鎖中のいずれに存在してもよい。重合体がアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を重合開始剤としたアニオン重合によるものである場合には、一般的に前記活性部位は重合体の末端にくる。

そして、例えば上記活性末端に、ケイ素原子、スズ原子、硫黄原子、酸素原子及びチタン原子から選ばれる少なくとも１つを含む化合物を反応させれば、前記本実施形態における共役ジエン系重合体を得られる。

[0021] 上記共役ジエン化合物としては、例えば１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチルブタジエン、２－フェニル－１，３－ブタジエン、１，３－ヘキサジエンなどが挙げられる。これらは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が、これらの中で、

1, 3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

また、これらの共役ジエン化合物との共重合に用いられる芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレンなどが挙げられる。これらは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が、これらの中で、スチレン系が特に好ましい。

さらに、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用いて共重合を行う場合、それぞれ1, 3-ブタジエン及びスチレンの使用が、単量体の入手の容易さなどの実用性の面、及びアニオン重合特性がリビング性などの点で優れることなどから、特に好適である。

また、溶液重合法を用いた場合には、溶媒中の単量体濃度は、好ましくは5～50質量%の範囲、より好ましくは10～30質量%の範囲である。尚、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物と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量は好ましくは1～60質量%の範囲、さらには5～45質量%の範囲が好ましい。

[0022] 重合開始剤の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及び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共役ジエン系重合体を得られる。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共役ジエン系重合体を得られる。

[0023] 上記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生成物などが挙げられるが、これらの中で、*n*-ブチルリチウムが好ましい。

[0024] 一方、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などが挙げられる。

[0025] これらの中で、カーボンブラックに対する相互作用効果及び重合開始能などの点から、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など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、二級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多いが、重合系中 (*in situ*) 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共役ジエン系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などの炭化水素系溶剤中において、共役ジエン化合物又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを、前記リチウム化合物を重合開始剤

として、所望により、用いられるランダムマイザーの存在化にアニオン重合させることにより、目的の共役ジエン系重合体を得られる。

[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、エチルベンゼンなど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。

[0028] また、所望により用いられるランダムマイザーとは、共役ジエン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結合の増加など、あるいは共役ジエン化合物-芳香族ビニル化合物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など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、ビステトラヒドロフリルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、*N*-メチルモルホリン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタンなどのエーテル類及び第三級アミン類など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*-ブトキシドなどのカリウム塩類、ナトリウム-*t*-アミレートなどのナトリウム塩類も用いることができる。

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。

[0029] この重合反応における温度は、好ましくは0～150℃の範囲、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。

この重合においては、重合開始剤、溶媒、単量体など、重合に関与する全ての原材料としては、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物などの反応阻害物質を除去したものをを用いることが望ましい。

尚、エラストマーとして重合体を得る場合は、得られる重合体又は共重合体の、示差熱分析法により求めたガラス転移点（ T_g ）が $-110^{\circ}\text{C} \sim -15^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。ガラス転移点が -110°C 未満の重合体を得るのは困難であり、またガラス転移点が -15°C を超えると室温領域で粘度が高くなりすぎ、取り扱いが困難となる場合がある。

[0030] 一方、希土類金属化合物を重合開始剤として、配位重合で当該変性共役ジエン系重合体を製造する場合は、下記（A）成分、（B）成分、（C）成分を組み合わせて用いるのが更に好ましい。

上記配位重合に用いる（A）成分は、希土類金属化合物、及び希土類金属化合物とルイス塩基との錯化合物等から選択される。ここで、希土類金属化合物としては、希土類元素のカルボン酸塩、アルコキサイド、 β -ジケトン錯体、リン酸塩及び亜リン酸塩等が挙げられ、ルイス塩基としては、アセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機リン化合物、1価又は2価のアルコール等が挙げられる。上記希土類金属化合物の希土類元素としては、ランタン、ネオジム、プラセオジム、サマリウム、ガドリニウムが好ましく、これらの中でも、ネオジムが特に好ましい。また、（A）成分として、具体的には、ネオジムトリ-2-エチルヘキサノエート、そ

れとアセチルアセトンとの錯化合物、ネオジムトリネオデカノエート、それとアセチルアセトンとの錯化合物、ネオジムトリ n -ブトキシド等が挙げられる。これら（A）成分は一種単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。

[0031] 上記配位重合に用いる（B）成分は、有機アルミニウム化合物から選択される。該有機アルミニウム化合物として、具体的には、式： R^{12}_3Al で表されるトリヒドロカルビルアルミニウム化合物、式： R^{12}_2AlH 又は $R^{12}AlH_2$ で表されるヒドロカルビルアルミニウム水素化物（式中、 R^{12} は、それぞれ独立して炭素数1～30の炭化水素基である）、炭素数1～30の炭化水素基をもつヒドロカルビルアルミノキサン化合物等が挙げられる。該有機アルミニウム化合物として、具体的には、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムヒドリド、アルキルアルミニウムジヒドリド、アルキルアルミノキサン等が挙げられる。これらの化合物は一種単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。なお、（B）成分としては、アルミノキサンと他の有機アルミニウム化合物とを併用するのが好ましい。

[0032] 上記配位重合に用いる（C）成分は、加水分解可能なハロゲンを含む化合物又はこれらとルイス塩基の錯化合物；三級アルキルハライド、ベンジルハライド又はアリルハライドを含む有機ハロゲン化物；非配位性アニオン及び対カチオンからなるイオン性化合物等から選択される。かかる（C）成分として、具体的には、アルキルアルミニウム二塩化物、ジアルキルアルミニウム塩化物、四塩化ケイ素、四塩化スズ、塩化亜鉛とアルコール等のルイス塩基との錯体、塩化マグネシウムとアルコール等のルイス塩基との錯体、塩化ベンジル、塩化 t -ブチル、臭化ベンジル、臭化 t -ブチル、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。これら（C）成分は一種単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。

[0033] 上記重合開始剤は、上記の（A）、（B）、（C）成分以外に、必要に応じて、重合用単量体と同じ共役ジエン化合物及び／又は非共役ジエン化合物

を用いて予備的に調製してもよい。また、(A)成分又は(C)成分の一部又は全部を不活性な固体上に担持して用いてもよい。上記各成分の使用量は、適宜設定することができるが、通常、(A)成分は単量体100g当たり0.001~0.5ミリモル(mmol)である。また、モル比で(B)成分/(A)成分は5~1,000、(C)成分/(A)成分は0.5~10が好ましい。

[0034] 上記配位重合における重合温度は、-80~150℃の範囲が好ましく、-20~120℃の範囲が更に好ましい。また、配位重合に用いる溶媒としては、上述のアニオン重合で例示した反応に不活性な炭化水素溶媒を用いることができ、反応溶液中の単量体の濃度もアニオン重合の場合と同様である。更に、配位重合における反応圧力もアニオン重合の場合と同様であり、反応に使用する原材料も、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実質的に除去したものが望ましい。

当該変性共役ジエン系重合体としては、有機アルカリ金属化合物、特にアルキルリチウムを用いてアニオン重合してなるものが好ましい。

[0035] 本実施形態における共役ジエン系重合体では、無変性及び/又は変性低分子量ジエン系共重合体として、無変性物又は変性前の性状で、芳香族ビニル化合物由来の構成単位の含有量が1質量%以上60質量%以下であり、かつ共役ジエン部分のビニル結合量が5質量%以上80質量%以下であることが好ましい。芳香族ビニル化合物由来の構成単位の含有量や共役ジエン化合物部分のビニル結合量が上記範囲にないと、ゴム組成物の作業性の確保とゴム組成物の損失正接(tanδ)の低減とを十分に両立することができない場合がある。

芳香族ビニル化合物由来の構成単位の含有量は10質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、また共役ジエン部分のビニル結合量は10質量%以上70質量%以下であることが好ましい。

[0036] 本実施形態における共役ジエン重合体は、重合反応後に重合活性末端と、ケイ素原子、スズ原子、硫黄原子、酸素原子及びチタン原子から選ばれる少

なくとも1つを含む化合物とを変性反応させて得られる変性共役ジエン系重合体であることが好ましい。

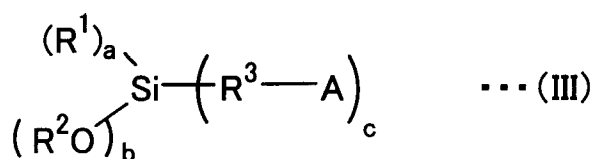
[0037] ここで、上記重合性活性末端を有する共役ジエン系重合体は、前述の共役ジエン系重合体の製造において説明したように、有機アルカリ金属化合物、好ましくはリチウム化合物を用い、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とを、前述と同様にしてアニオン重合させることにより、得ることができる。この際、反応条件としては、得られる活性末端を有する低分子量ジエン系共重合体が、前述した性状を有するように、適宜選択する。

このようにして得られた低分子量ジエン系共重合体の活性末端に反応させる変性剤としては、窒素含有化合物、ケイ素含有化合物、スズ含有化合物などを用いることができる。上記変性剤として用いることができる窒素含有化合物としては、ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、ジメチルイミダゾリジノン、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等が挙げられる。これらの窒素含有化合物を変性剤として用いることで、置換及び非置換のアミノ基、アミド基、イミノ基、イミダゾール残基、ニトリル基、ピリジル基等の窒素を含む官能基を導入することができる。

なお、本実施形態における変性反応においては、用いる活性末端を有する低分子量ジエン系共重合体は、少なくとも10モル%のポリマー鎖がリビング性を有するものが好ましい。

[0038] 本実施形態における第1の重合体は、このようにして得られた有機金属型の活性部位を分子中に有する共役ジエン系重合体に対して、下記一般式（III）：

[0039] [化3]



(式中、 $a + b + c = 4$ (但し、 b は1～3の整数、 a は0～2の整数、 c は1～3の整数である)であり、 A 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、イミン残基、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残基、炭酸ジヒドロカルビルエステル残基、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残基、(チオ)カルボン酸エステル残基の金属塩、カルボン酸無水物残基、カルボン酸ハロゲン化合物残基、並びに加水分解可能な基を有する2級アミノ基またはメルカプト基の中から選ばれる少なくとも1種の官能基であり、 A が複数のときは同一であっても異なってもよい。

R^1 は、炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基またはハロゲン原子であり、 R^1 が複数のときは同一であっても異なってもよい。 R^2 は、炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、 R^2 が複数のときは同一であっても異なってもよい。 R^3 は、炭素数1～20の二価の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、 R^3 が複数のときは同一であっても異なってもよい。)で表される変性剤、及びその縮合物を反応させて得られる。

[0040] 一般式(III)において、 R^1 及び R^2 としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数7～18のアラルキル基等が挙げられる。ここで、上記アルキル基及びアルケニル基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。また、上記アリール基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例

例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。更に、上記アラルキル基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0041] R^3 の内の炭素数 1 ~ 20 の二価の不活性炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。該直鎖状アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

[0042] 前記 A のうちの飽和環状 3 級アミン化合物残基としては、例えばヘキサメチレンイミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ヘプタメチレンイミノ基、ドデカメチレンイミノ基などを挙げることができ、不飽和環状 3 級アミン化合物残基としては、例えばイミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基、オキサゾール残基、ピリジル基などを挙げることができる。

前記 A としては、性能の観点から、ケチミン残基、飽和環状 3 級アミン化合物残基、イミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基、ピリジン基、ニトリル基、イソシアネート基及び脱離可能な官能基を有する 2 級アミノ基の中から選ばれる少なくとも 1 種の含窒素官能基を有する一価の基であることが好ましく、飽和環状 3 級アミン化合物残基、ケチミン残基、イミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基及び脱離可能な官能基を有する 2 級アミノ基の中から選ばれる少なくとも 1 種を有する一価の基であることが、より好ましい。

[0043] 一般式 (III) において、A における官能基の中で、イミン残基はケチミン、アルジミン、アミジンの残基を包含し、(チオ)カルボン酸ヒドロカルビルエステルは、アクリレートやメタクリレート等の不飽和カルボン酸エステルの残基を包含する。また、(チオ)カルボン酸の金属塩残基の金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、スズ、亜鉛等を挙げる

ことができる。

[0044] 前記Aで表される一価の基における官能基の中で、加水分解可能な基を有する2級アミノ基としては、N-(トリメチルシリル)アミノ基などを挙げることができる。(チオ)イソシアネート基は、-NCO基、-NCS基である。

また(チオ)エポキシ基を含む一価の基としては、例えばグリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、及びこれらの基におけるエポキシ環をチオエポキシ環に置き換えたものなどが挙げられる。

[0045] 本実施形態で用いる変性剤は、前記したように二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物及び／又はその部分縮合物である。ここで、部分縮合物とは、ヒドロカルビルオキシシラン化合物のSiOR基の一部(全部ではない)が、縮合によりSiOSi結合となったものをいう。

また、本実施形態で用いる変性剤が、ケイ素原子に直接結合したヒドロカルビルオキシ基が1つである一官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物である場合、変性反応によってヒドロカルビルオキシ基が消費され、シリカなどの無機充填材に相互作用する変性基が導入されないため、本発明の目的が達せられない。一方、ケイ素原子に直接結合するヒドロカルビルオキシ基が3つある三官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物である場合、変性剤1分子に複数の活性末端を有する共役ジエン系重合体が反応することにより、ジエン系重合体1分子当たりの高効率な変性末端の導入が達成できない。

本実施形態における変性反応においては、用いる活性末端を有する共役ジエン系重合体は、少なくとも10モル%のポリマー鎖がリビング性を有するものが好ましい。

[0046] 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としては、例えば、(チオ)エポキシ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)メチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルト

リエトキシシラン、（３－グリシドキシプロピル）メチルジメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル（メチル）ジメトキシシラン及びこれらの化合物におけるエポキシ基をチオエポキシ基に置き換えたものを挙げることができるが、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。

[0047] また、イミン残基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、N－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン、N－（１－メチルエチリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン、N－エチリデン－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン、N－（１－メチルプロピリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン、N－（４－N，N－ジメチルアミノベンジリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン、N－（シクロヘキシリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等を挙げることができるが、これらの中でも、N－（１－メチルプロピリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン及びN－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミンが特に好ましい。

[0048] また、イミン（アミジン）残基含有化合物としては、１－〔３－（トリエトキシシリル）プロピル〕－４，５－ジヒドロイミダゾール、１－〔３－（トリメトキシシリル）プロピル〕－４，５－ジヒドロイミダゾール、N－（３－トリエトキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾール、N－（３－イソプロポキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾール、N－（３－メチルジエトキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾール

ール等が挙げられ、これらの中でも、N-（3-トリエトキシシリルプロピル）-4, 5-ジヒドロイミダゾールが好ましい。

[0049] 前記一般式 (III) で表される二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、例えばAがイミダゾール残基又はジヒドロイミダゾール残基を有する場合、具体例として、1-〔3-〔ジエトキシ（メチル）シリル〕プロピル〕-イミダゾール、1-〔3-〔ジエトキシ（エチル）シリル〕プロピル〕-イミダゾール、1-〔3-〔ジプロポキシ（メチル）シリル〕プロピル〕-イミダゾール、1-〔3-〔ジプロポキシ（エチル）シリル〕プロピル〕-イミダゾール、1-〔3-〔ジエトキシ（メチル）シリル〕プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール、1-〔3-〔ジエトキシ（エチル）シリル〕プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール、1-〔3-〔ジプロポキシ（メチル）シリル〕プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール、1-〔3-〔ジプロポキシ（エチル）シリル〕プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾールなどを挙げることができるが、これらの中で1-〔3-〔ジエトキシ（メチル）シリル〕プロピル〕-イミダゾール、1-〔3-〔ジプロポキシ（メチル）シリル〕プロピル〕-イミダゾール、1-〔3-〔ジエトキシ（メチル）シリル〕プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール及び1-〔3-〔ジプロポキシ（メチル）シリル〕プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾールが好適である。

[0050] 前記一般式 (III) で表される二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、例えばAがピリジル基、又はニトリル基を有する場合、具体例として、2-〔2-〔ジエトキシ（メチル）シリル〕エチル〕-ピリジン、2-〔2-〔ジプロポキシ（メチル）シリル〕エチル〕-ピリジン、2-〔3-〔ジエトキシ（メチル）シリル〕プロピル〕-ピリジン、2-〔3-〔ジエトキシ（エチル）シリル〕プロピル〕-ピリジン、2-〔3-〔ジプロポキシ（メチル）シリル〕プロピル〕-ピリジン、2-〔3-〔ジプロポキシ（エチル）シリル〕プロピル〕-ピリジン、4-〔2-〔ジエトキシ（メチル）シリル〕エチル〕-ピリジン、4-〔2-〔ジプロポキシ（メチル）シリル〕

] エチル] -ピリジン、4 - [3 - [ジエトキシ (メチル) シリル] プロピル] -ピリジン、4 - [3 - [ジエトキシ (エチル) シリル] プロピル] -ピリジン、4 - [3 - [ジプロポキシ (メチル) シリル] プロピル] -ピリジン、4 - [3 - [ジプロポキシ (エチル) シリル] プロピル] -ピリジンなどのピリジン化合物、1 -シアノ - 3 - [ジエトキシ (メチル) シリル] -プロパン、1 -シアノ - 3 - [ジエトキシ (エチル) シリル] -プロパン、1 -シアノ - 3 - [ジプロポキシ (メチル) シリル] -プロパン、1 -シアノ - 3 - [ジプロポキシ (エチル) シリル] -プロパンなどのシアノ化合物を挙げることができる。これらの中で、2 - [3 - [ジエトキシ (メチル) シリル] プロピル] -ピリジン、2 - [3 - [ジプロポキシ (メチル) シリル] プロピル] -ピリジン、4 - [3 - [ジエトキシ (メチル) シリル] プロピル] -ピリジン、4 - [3 - [ジプロポキシ (メチル) シリル] プロピル] -ピリジン、1 -シアノ - 3 - [ジエトキシ (メチル) シリル] -プロパン及び1 -シアノ - 3 - [ジプロポキシ (メチル) シリル] -プロパンが好適である。

[0051] 前記一般式 (III) で表される二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、例えばAが (チオ) イソシアナート基又はオキサゾール残基を有する場合、具体例として、1 -イソシアナト - 3 - [ジエトキシ (メチル) シリル] -プロパン、1 -イソシアナト - 3 - [ジエトキシ (エチル) シリル] -プロパン、1 -イソシアナト - 3 - [ジプロポキシ (メチル) シリル] -プロパン、1 -イソシアナト - 3 - [ジプロポキシ (エチル) シリル] -プロパンなどのイソシアナート化合物、上記イソシアナート化合物におけるイソシアナトをチオイソシアナトに置き換えたチオイソシアナート化合物、4 - [3 - [ジエトキシ (メチル) シリル] プロピル] -オキサゾール、4 - [3 - [ジエトキシ (エチル) シリル] プロピル] -オキサゾール、4 - [3 - [ジプロポキシ (メチル) シリル] プロピル] -オキサゾール、4 - [3 - [ジプロポキシ (エチル) シリル] プロピル] -オキサゾールなどのオキサゾール化合物などを挙げることができる。これらの中で、1 -イソシア

ナト-3-[ジエトキシ(メチル)シリル]プロパン、1-イソシアナト-3-[ジプロポキシ(メチル)シリル]プロパン、4-[3-[ジエトキシ(メチル)シリル]プロピル]-オキサゾール及び4-[3-[ジプロポキシ(メチル)シリル]プロピル]-オキサゾールが好適である。

なお、本実施形態においては、オキサゾール残基はイソオキサゾール残基をも包含する。

[0052] 更に、その他のヒドロカルビルオキシシラン化合物として、以下のものを挙げることができる。即ち、カルボン酸ヒドロカルビルエステル残基含有化合物としては、3-メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、これらの中でも、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

[0053] また、イソシアナート基含有化合物としては、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、これらの中でも、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランが好ましい。

[0054] 更に、カルボン酸無水物残基としては、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物残基、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物残基、3-メチルジエトキシシリルプロピルコハク酸無水物残基等が挙げられ、これらの中でも、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物残基が好ましい。

[0055] 本実施形態では、上記特性構造を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物を、該活性部位に対して好ましくは化学量論的量又はそれより過剰の、さらに好ましくは、見かけの活性部位の0.3モル当量以上加え（通常、該変性用ヒドロカルビルオキシシラン化合物は、その1モルが活性部位数モル当量に相当する）、該活性部位にヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応さ

せて、該活性部位に実質的にヒドロカルビルオキシシラン化合物残基を導入したのち、縮合促進剤を加える方法を用いる。

[0056] 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。

ここで用いる縮合促進剤は、前記変性反応前に添加することもできるが、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ルオキシ基が導入されない場合がある。

縮合促進剤を加える時期としては、ヒドロカルビルシラン化合物残基を導入した変性直後の反応系に添加することが好ましいが、該反応により変性された重合体を乾燥した後、配合時、望ましくは配合の第１ステージにおいて縮合促進剤を添加してもよい。

この変性反応において、使用する共役ジエン系重合体は、少なくとも２０モル％のポリマー鎖が該活性部位を有するものが好ましい。

[0057] 本実施形態における第２の変性共役ジエン系重合体は、有機金属型の活性部位を分子中に有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、下記一般式（I）



（式中、R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選択され、Mはスズ又はケイ素であり、Xはそれぞれ独立して塩素、臭素又はヨウ素である。また、aは０～３の整数、bは１～４

の整数であり、 $a + b = 4$ である）で表される化合物、及び一般式（I I）



（式中、 R^1 及び R^2 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選択され、Mはスズ又はケイ素であり、Xはそれぞれ独立して塩素、臭素又はヨウ素である。また、aは0～3の整数、bは1～4の整数であり、 $a + b = 4$ である）で表される化合物の中から選ばれる少なくとも1種の変性剤、及びその縮合物を反応させて得られる。

[0058] 前記有機金属型の活性部位を分子中に有する重合体の製造方法については、前記第1の重合体の場合と同様である。

上記一般式（I）及び（I I）で表されるカップリング剤の少なくともいずれか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ー炭素結合又はケイ素ー炭素結合を有する。一般式（I）及び（I I）において、Rまたは R^1 及び R^2 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のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基であり、これらとして具体的には、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、Zは、スズ又はケイ素であり、Xは、それぞれ独立して塩素又は臭素である。一般式（I）及び（I I）において、aは0～3の整数で、bは1～4の整数であり、但し、 $a + b = 4$ である。

一般式（I）で表されるカップリング剤としては、四塩化スズ、 RS_nCl_{4-n} 、 $R_2S_nCl_{2-n}$ 、 $R_3S_nCl_{1-n}$ 等が好ましく、四塩化スズが特に好ましい。また、一般式（I I）で表されるカップリング剤としては、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシランが好ましく、テトラエトキシシランが特に好ましい。

[0059] 本実施形態における第3の変性ジエン系重合体は、前記一般式（I I）で表されるアルコキシシラン化合物と前記一般式（III）で表される変性剤との

縮合物を反応させて得られる変性共役ジエン系重合体である。

前記一般式 (I I) で表されるアルコキシシラン化合物及び前記一般式 (I II) で表される変性剤については、前述の通りである。

[0060] 前記有機金属型の活性部位を分子中に有する重合体の製造方法については、前記第 1 の重合体の場合と同様である。

また、縮合促進剤の種類及び縮合反応条件などについても、前述の第 1 の重合体の製造において説明した通りである。

[0061] 以上説明した変性剤により変性された本実施形態における変性共役ジエン系重合体は、窒素原子を含むことが好ましい。一般に、窒素含有官能基を有する変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分にカーボンブラックが配合されたゴム組成物においては、ゴム成分に対するカーボンブラックの分散性が向上し、延いてはゴム成分のヒステリシスロスが低減されるため、耐摩耗性及び転がり抵抗を向上させることができる。したがって、本実施形態における表面に存在するタール成分の少ないカーボンブラックと共に、窒素含有官能基を有する変性共役ジエン系重合体を用いることによって、カーボンブラックの分散性が大幅に向上するため、カーボンブラックの補強効果を十分に発揮しつつ、ゴム組成物中のヒステリシスロスを低減することができる。

[0062] 第 1 の重合体、第 2 の重合体を得るための前記変性反応は、溶液反応及び固相反応のいずれも用いることができるが、溶液反応（重合時に使用した未反応モノマーを含んでいてもよい。）が好適である。また、この変性反応の形式については特に制限はなく、バッチ式反応器を用いて行ってもよく、多段連続式反応器やインラインミキサなどの装置を用いて連続式で行ってもよい。また、該変性反応は、重合反応終了が望まれる転化率に達した後、脱溶媒処理、水処理、熱処理などを行う前に実施することが肝要である。

[0063] また、変性反応の温度は、20℃以上で行うことが好ましいが、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができ、30～120℃がさらに好ましい範囲として挙げられる。反応温度が低くなると重合体の粘度が上昇しすぎる、反応物の分散性が悪くなる傾向がある。一方、反応温度が高く

なると、重合活性部位が失活し易くなる傾向がある。

なお、変性剤の使用量は、共役ジエン系重合体の製造に使用した重合開始剤 1 mol に対し、0.25～3.0 mol の範囲が好ましく、0.5～1.5 mol の範囲が更に好ましい。

[0064] 本実施形態では、前記変性剤による変性が共役ジエン系重合体における活性部位に対して行われるが、この活性部位は重合体の分子中にあればよく、その位置は特に限定されない。ただし、ゴム成分中に、少なくとも一方の分子末端を、カーボンブラックと相互作用を有する官能基を含む化合物からなる変性剤で変性してなる変性共役ジエン系重合体を含むことが、得られるゴム組成物の耐摩耗性と低転がり抵抗のバランスの観点から、特に好ましく、その観点からは、前記重合体における活性部位は共役ジエン系重合体の末端に存在することが好ましい。

[0065] 本実施形態のゴム組成物は、ゴム成分として上述の変性共役ジエン系重合体（第1の重合体、第2の重合体）を含む。ここで、ゴム成分中の該変性共役ジエン系重合体の含有率は、ゴム成分 100 質量部に対し、5 質量部以上 80 質量部以下の範囲とすることが好ましい。上記ゴム成分中の変性共役ジエン系重合体の含有量が 5 質量部未満では、カーボンブラック分散性の向上効果が十分に得られず、一方、80 質量部を超えると、作業性が低下する場合がある。上記含有率は 15 質量部以上 60 質量部以下の範囲とすることがより好ましい。

[0066] なお、本実施形態のゴム組成物において、上記変性共役ジエン系重合体以外のゴム成分としては、天然ゴム（NR）の他、未変性のスチレンーブタジエン共重合体（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、ポリイソプレンゴム（IR）、ブチルゴム（IIR）、エチレンープロピレン共重合体等を用いることができ、これらの中でも、天然ゴム及びポリイソプレンゴムが好ましい。これらゴム成分は、1 種単独でも、2 種以上のブレンドとして用いてもよい。

[0067] （ゴム配合用カーボンブラック）

本実施形態におけるゴム配合用カーボンブラックは、燃焼ガス生成帯域と、反応帯域と、反応停止帯域とが連設されてなる反応装置を用い、前記燃焼ガス生成帯域内で高温燃焼ガスを生成させ、次いで前記反応帯域に原料を噴霧導入してカーボンブラックを含む反応ガス流を形成させたのち、反応停止帯域にて、多段急冷媒体導入手段により、該反応ガス流を急冷して、反応を終結させることにより得られ、下記の関係式（１）及び（２）を満たすものである。

$$10 < X < 40 \quad \cdots (1)$$

$$90 < Z < 100 \quad \cdots (2)$$

ただし、 X は原料導入位置から、第１番目の急冷媒体導入後のカーボンブラックのトルエン着色透過度（％）を示し、 Z は、最後の急冷媒体導入後のカーボンブラックのトルエン着色透過度（％）を示す。

[0068] まず、本実施形態のゴム組成物に用いられるゴム配合用カーボンブラックの製造方法について説明する。

カーボンブラック製造炉内部は、燃焼帯域と反応帯域と反応停止帯域とを接続した構造であり、その全体は耐火物で覆われている。カーボンブラック製造炉は、燃焼帯域として、可燃性流体導入室と、炉頭部外周から酸素含有ガス導入管によって導入された酸素含有ガスを、整流板を用いて整流して可燃性流体導入室へ導入する酸素含有ガス導入用円筒と、酸素含有ガス導入用円筒の中心軸に設置され、可燃性流体導入室へ燃料用炭化水素を導入する燃料油噴霧装置導入管とを備える。燃焼帯域内では、燃料用炭化水素の燃焼により高温燃焼ガスを生成する。

[0069] カーボンブラック製造炉は、反応帯域として、円筒が次第に収れんする収れん室と、収れん室の下流側に例えば４つの原料油噴霧口を含む原料油導入室と、原料油導入室の下流側に反応室とを備える。原料油噴霧口は、燃焼帯域からの高温燃焼ガス流中に原料炭化水素を噴霧導入する。反応帯域内では、高温燃焼ガス流中に原料炭化水素を噴霧導入し、不完全燃焼又は熱分解反応により、原料炭化水素をカーボンブラックに転化する。

[0070] 図 1 は、当該ゴム配合用カーボンブラックを製造するためのカーボンブラック製造炉の一例の部分断面説明図であって、カーボンブラックの原料（原料炭化水素）を含んだ高温ガスが導入される反応室 10 及び反応継続兼冷却室 11 を示す。図 1 に示すように、カーボンブラック製造炉 1 は、反応停止帯域として、多段急冷媒体導入手段 12 を有する反応継続兼冷却室 11 を備える。多段急冷媒体導入手段 12 は、反応帯域からの高温燃焼ガス流に対して、水などの急冷媒体を噴霧する。反応停止帯域内では、高温燃焼ガス流を急冷媒体により急冷して反応を終結する。

また、カーボンブラック製造炉 1 は、反応帯域あるいは反応停止帯域において、ガス体を導入する装置を更に備えてもよい。ここで、「ガス体」としては、空気、酸素と炭化水素の混合物、これらの燃焼反応による燃焼ガス等が使用可能である。

このようにして、カーボンブラック製造において、反応ガス流が反応停止帯域に入るまでの各帯域における平均反応温度と滞留時間を制御して、トルエン着色透過度 X、Y 及び Z を所望の値にすることにより、本実施形態のゴム組成物に用いられるゴム配合用カーボンブラックが得られる。

[0071] ここで、本実施形態における各帯域について説明する。

燃焼帯域とは、燃料と空気との反応により高温ガス流が生成される領域であり、この下流端は原料油が反応装置内に導入される点（複数位置で導入される場合は最も上流側）、例えば原料油が導入される点よりも上流側（図 1 では左側）を指す。

また、反応帯域とは、原料炭化水素が導入された点（複数位置の場合は最も上流側）から反応継続兼冷却室 11 内の多段急冷水噴霧手段 12（これらの手段は反応継続兼冷却室 11 内で抜き差し自在であり、生産する品種、特性により使用位置は選択される）の作動（水等の冷媒体を導入する）点までを指す。すなわち、例えば第 3 番目の原料油噴霧口で原料油を導入し、多段急冷媒体導入手段 12 で水を導入した場合、この間の領域が反応帯域となる。反応停止帯域とは、急冷水圧入噴霧手段を作動させた点よりも下側（図 1

では右側)の帯域を指す。

図1において、反応継続兼冷却室11という名称を用いたのは、原料導入時点から前記反応停止用急冷水圧入噴霧手段の作動時点までが反応帯域、それ以降が反応停止帯域であり、この急冷水導入位置が要求されるカーボンブラック性能により移動することがあるためである。

[0072] 本実施形態においては、前記のようにして得られたゴム配合用カーボンブラックは、下記の関係式(1)及び(2)

$$10 < X < 40 \quad \cdots (1)$$

$$90 < Z < 100 \quad \cdots (2)$$

を満たすことが必要である。

前記Xは、原料導入位置から、第1番目の急冷媒体導入手段(図1において、12-X)より急冷媒体導入後のカーボンブラックのトルエン着色透過度(%)を示し、前記Zは、最後の急冷媒体導入手段(図1において、12-Z)により急冷媒体導入後のカーボンブラックのトルエン着色透過度(%)を示す。すなわち、第1番目の急冷媒体導入後のカーボンブラックは、トルエン着色透過度が10%より高く、40%未満であって、最後の急冷媒体導入後のカーボンブラック(ゴム配合用カーボンブラック)は、トルエン着色透過度が90%より高く、100%未満の範囲にあることが必要である。当該ゴム配合用カーボンブラックのトルエン着色透過度Zが90%以下であれば、該カーボンブラックは、その中に含有される重質タール成分が多く存在し、ゴムに対して十分な補強性を与えることができず、耐摩耗性が低下する。

また、前記Xが40以上であると、カーボンブラックの補強性が下がり、耐摩耗性が低下する。

[0073] このような性状を有するゴム配合用カーボンブラックは、下記のように反応温度及び滞留時間を制御することにより、得ることができる。

すなわち、反応帯域内に原料が噴霧導入されてから、第1番目の急冷媒体が導入されるまでの帯域における滞留時間を t_1 (秒)、この帯域での平均反

応温度を T_1 (°C) とし、第 1 番目の急冷媒体が導入されてから、第 2 番目の急冷媒体導入手段 (図 1 において、12-Y) により急冷媒体が導入されるまでの帯域における滞留時間を t_2 (秒)、この帯域での平均反応温度を T_2 (°C) とし、更に、第 2 番目の急冷媒体が導入されてから、最後の急冷媒体が導入されるまでの帯域における滞留時間 (即ち、反応停止帯域通過までの帯域における滞留時間) を t_3 (秒)、この帯域内での平均反応温度を T_3 (°C) とした場合、下記の関係式 (3)、(4) 及び (5)

$$2.00 \leq \alpha 1 \leq 5.00 \quad \dots (3)$$

$$5.00 \leq \alpha 2 \leq 9.00 \quad \dots (4)$$

$$-2.5 \times (\alpha 1 + \alpha 2) + 85.0 \leq \beta \leq 90.0 \quad \dots (5)$$

(ただし、 $\alpha 1 = t_1 \times T_1$ 、 $\alpha 2 = t_2 \times T_2$ 、 $\beta = t_3 \times T_3$ である。)

を満たすように制御することにより、当該ゴム配合用カーボンブラックを得ることができる。

[0074] カーボンブラック製造炉 1 は、炉内の温度をモニターするため、任意の数箇所に熱電対を炉内に挿入できる構造を備える。平均反応温度 T_1 、 T_2 、 T_3 を算出するために、各工程 (各帯域) で、少なくとも 2 箇所、望ましくは 3 ~ 4 箇所の温度を測定することが好ましい。

更に、滞留時間 t_1 、 t_2 、 t_3 の算出は、公知の熱力学的計算方法によって導入反応ガス流体の体積を算出し、次式により算出するものとする。尚、原料油の分解反応および急冷媒体による体積増加は無視するものとする。

・滞留時間 t_1 (sec) = [原料炭化水素導入位置から第 1 番目の急冷媒体導入位置までの反応炉内通過容積 (m³)] / [反応ガス流体の体積 (m³/sec)]

・滞留時間 t_2 (sec) = [第 1 番目の急冷媒体導入位置から第 2 番目の急冷媒体が導入されるまでの反応炉内通過容積 (m³)] / [反応ガス流体の体積 (m³/sec)]

・滞留時間 t_3 (sec) = [第 2 番目の急冷媒体導入位置から最後の急冷媒体が導入されるまでの反応炉内通過容積 (m³)] / [反応ガス流体の体積 (

$\text{m}^3/\text{s e c})]$

[0075] 更に、当該ゴム配合用カーボンブラックとして、下記の関係式（６）、（７）及び（８）

$$20 < X < 40 \quad \dots (6)$$

$$50 < Y < 60 \quad \dots (7)$$

$$90 < Z < 95 \quad \dots (8)$$

（式中、Yは第２番目の急冷媒体導入後のカーボンブラックのトルエン着色透過度を示し、X及びZは前記と同じである。）

を満たすように制御して得られたものを好適に用いることができる。

なお、上記トルエン着色透過度は、J I S K 6 2 1 8 : 1 9 9 7の第８項Ｂ法に記載の方法により測定され、純粋なトルエンとの百分率で表示される。

[0076] 当該ゴム配合用カーボンブラックは、水素放出率が、０．３質量％を超えることが好ましい。この水素放出率が０．３質量％を超えると、本実施形態のゴム組成物は耐摩耗性が高く、かつ発熱性も小さくなる。該水素放出率は０．３５質量％以上が好ましい。その上限は、通常０．４質量％程度である。

なお、上記水素放出率は、（１）カーボンブラック試料を１０５℃の恒温乾燥機中で１時間乾燥し、デシケータ中で室温まで冷却し、（２）スズ製のチューブ状サンプル容器に約１０ｍｇを精秤し、圧着・密栓し、（３）水素分析装置（堀場製作所E M G A 6 2 1 W）でアルゴン気流下、２０００℃で１５分間加熱したときの水素ガス発生量を測定し、その質量分率で表示される。

[0077] 更に、当該ゴム配合用カーボンブラックは、ジブチルフタレート吸収量（DBP）が９５ｍＬ／１００ｇ以上２２０ｍＬ／１００ｇ以下であり、圧縮DBP吸収量（２４Ｍ４DBP）が９０ｍＬ／１００ｇ以上２００ｍＬ／１００ｇ以下であり、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積（CTAB）が７０ｍ²／ｇ以上２００ｍ²／ｇ以下であるものが好ましい。DB

P、24M4DBP及びCTABが上記範囲にあることにより、ゴム組成物を十分に補強することができ、ゴム組成物の耐摩耗性を向上させることができる。

[0078] 上記DBPは100mL/100g以上200mL/100g以下であること、24M4DBPは100mL/100g以上180mL/100g以下であること、さらにCTABは80m²/g以上180m²/g以下であることが各々より好ましい。

なお、ジブチルフタレート吸収量（DBP）及び圧縮DBP吸収量（24M4DBP）は、ASTM D2414-88（JIS K6217-4：2001）に記載の方法により測定され、カーボンブラック100gあたりに吸収されるジブチルフタレート（DBP）の体積mLで表示される。また、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積（CTAB）は、JIS K6217-3：2001に記載の方法により測定され、カーボンブラック単位質量当たりの比表面積m²/gで表示される。

[0079] 本実施形態のゴム組成物は、前述した変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して、前記ゴム配合用カーボンブラックを、10質量部以上250質量部以下の割合で含むことが好ましい。

前記カーボンブラックの含有量が10質量部未満では、ゴム組成物の補強効果が十分に発揮されず、所望の耐摩耗性が得られない場合がある。一方250質量部を超えると、低転がり抵抗などの所望の物性を有するゴム組成物が得られない場合がある。前記カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、20質量部以上150質量部以下であることが好ましく、30質量部以上120質量部以下であることがより好ましい。

なお、前記ゴム配合用カーボンブラックは、前述の方法で製造され、かつ前述した物性を有するものが用いられるが、該カーボンブラックの形態としては、例えばFEF、SRF、HAF、ISAF、ISAF-LS、SAF-LSなどが挙げられる。

[0080] （ゴム組成物の調製）

本実施形態のゴム組成物には、前記変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分及び前記ゴム配合用カーボンブラック以外に、その他成分、例えば無機充填材、加硫剤、加硫促進剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤等のゴム業界で通常使用される配合剤を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。また、上記ゴム組成物は、ゴム成分と、配合ゴム用カーボンブラックと、適宜選択した各種配合剤とを配合して、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー、インテンシブミキサー等を用いて混練り後、熱入れ、押出等することにより調製することができる。

[0081] <タイヤ>

本実施形態のタイヤは、上記ゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに適用したことを特徴とする。ここで、本実施形態のタイヤにおいては、本実施形態のゴム組成物をトレッドに用いることが特に好ましく、上記ゴム組成物をトレッドに用いたタイヤは、耐摩耗性に優れると共に、転がり抵抗が低く低燃費性にも優れる。なお、本実施形態の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変えた空気、又は窒素等の不活性ガスが挙げられる。本実施形態におけるゴム組成物をトレッドに用いる場合は、例えばトレッド用部材に押出し加工され、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。

実施例

[0082] 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。

なお、タイヤの耐摩耗性及びゴム組成物の低発熱性は、以下に示す方法に従って評価した。

(1) 耐摩耗性

供試タイヤを車輻に装着し、4万km走行した時点での溝の減量を測定し、比較例1のタイヤの減量値の逆数を100として指数表示した。この値が

大きいほど、耐摩耗性に優れる。

(2) 低発熱性 ($\tan \delta$)

米国レオメトリックス社製の動的スペクトロメーターを使用し、引張動歪 3 %、周波数 10 Hz、50 °C の条件で測定し、コントロール (比較例 1) の $\tan \delta$ を 100 として指数表示した。指数の値が小さいほど、タイヤの低発熱性 (転がり抵抗) が優れていることを示す。

[0083] <カーボンブラックの製造>

(カーボンブラック A)

図 1 に示すカーボンブラック製造炉を用いて、カーボンブラック A を製造した。ただし、図 1 において多段急冷媒体導入手段 12 として、第 1 番目の急冷媒体導入手段 12-X、第 2 番目の急冷媒体導入手段 12-Y 及び最後の急冷媒体導入手段 12-Z からなる 3 段急冷媒体導入手段を用いた。

また、製造炉内の温度をモニターするため、任意の数ヶ所に熱電対を炉内に挿入できる構造を備える上記製造炉を用いた。カーボンブラック製造炉において、燃料には比重 0.8622 (15 °C / 4 °C) の A 重油を用い、原料油としては表 1 に示した性状の重質油を使用した。また、カーボンブラック製造炉の操作条件及びカーボンブラックの特性を表 2 に示す。

[0084]

[表1]

表1

比重 (JIS K2249) (15/4°C)		1.1319
重粘度 (JIS K2283) (mm ² /s at 50°C)		26.7
水分 (JIS K2275) (%)		0.5
残留炭素 (JIS K2210) (%)		11.6
硫黄分 (JIS K2213) (%)		0.4
炭素含有量 (%)		90.1
水素含有量 (%)		5.4
BMC I ^{*1}		160
蒸留特性 (°C)	I.B.P. ^{*2}	188
	10%留分点	234
	30%留分点	291
	50%留分点	360

*1 BMC I: Bureau of Mines Correlation Index (米国鉱山局指数)

*2 I.B.P.: Initial Boiling Point (初留点)

[0085] (カーボンブラック B～K)

表 2 に示す各操作条件を採用した以外は、カーボンブラック A の製造と同様にしてカーボンブラック B～K を製造した。各カーボンブラックの特性を表 2 に示す。

[0086]

[表2]

表2

カーボンブラック 種類		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
製造例	番号	1	2	3	4	5	6	7	6	7	8	9
	原料油	218	211	212	216	218	220	208	216	212	214	220
導入条件	予熱温度 (°C)	213	221	220	218	219	220	223	219	221	220	218
	導入総空気量 (kg/hr)	1021	1046	1157	1261	1352	1150	980	1042	1124	1188	1386
空気	予熱温度 (°C)	612	623	606	618	621	625	622	623	606	615	618
	燃料導入量 (kg/hr)	50	50	55	60	66	50	48	50	54	58	67
滞留時間	t_1 (sec.)	0.0028	0.0026	0.0023	0.0022	0.0021	0.0017	0.0020	0.0034	0.0028	0.0018	0.0016
	t_2 (sec.)	0.0056	0.0053	0.0057	0.0050	0.0048	0.0061	0.0059	0.0064	0.0066	0.0045	0.0046
滞留時間	t_3 (sec.)	0.073	0.078	0.070	0.066	0.060	0.075	0.068	0.078	0.071	0.072	0.060
	平均反応温度 T_1 (°C)	1486	1521	1574	1586	1586	1479	1492	1526	1563	1574	1596
平均反応温度	T_2 (°C)	1238	1319	1153	1256	1232	1230	1245	1319	1296	1169	1219
	T_3 (°C)	1177	1076	1078	1103	1089	1170	1190	1071	1056	1069	1012
$\alpha 1 = t_1 \times T_1$ (sec·°C)		4.16	3.95	3.62	3.49	3.33	2.51	2.98	5.19	4.38	2.83	2.55
	$\alpha 2 = t_2 \times T_2$ (sec·°C)	6.93	6.99	6.57	6.28	5.91	7.50	7.34	8.44	8.55	5.26	5.61
$\beta = t_3 \times T_3$ (sec·°C)		85.92	83.93	75.46	72.80	65.34	87.75	80.92	83.54	74.98	76.97	60.72
	X (トルエン着色透過度、%)	29.1	30.5	31.7	31.8	32.6	23.5	25.6	35.6	33.1	23.0	23.4
Y (トルエン着色透過度、%)		51.6	56.1	59.3	59.0	59.7	50.9	51.2	59.6	65.4	46.6	54.1
	Z (トルエン着色透過度、%)	90.9	92.3	94.3	94.6	91.5	90.3	91.3	81.9	81.0	89.3	79.5
カーボン ブラック の特性	水素放出率 (質量%)	0.34	0.31	0.35	0.32	0.33	0.37	0.35	0.16	0.15	0.26	0.28
	DBP吸油量 (mL/100g)	160	165	170	175	181	158	163	156	172	173	180
	24M4DBP吸油量 (mL/100g)	110	120	125	130	135	105	107	116	123	121	137
	CTAB吸着比表面積 (m^2/g)	100	110	125	130	140	90	95	98	108	116	131

[0087] <変性共役ジエン系重合体の製造>

(変性共役ジエン系重合体 (1))

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2750g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.0285mmol、1,3-ブタジエン375g、*n*-ブチルリチウム2.85mmolをシクロヘキサン溶液として仕込み、攪拌装置を備えた50℃の温水浴中で4.5時間重合を行った。

重合転化率が99%に達した時点で、トリブチル塩化スズ2.08mmolを加えて、変性反応を15分間行った。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を行い、110℃に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、変性共役ジエン系重合体(1)を得た。なお、変性前の共役ジエン系重合体のGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)は510,000、ビニル結合量は14%であった。

[0088] (変性共役ジエン系重合体 (2))

変性共役ジエン系重合体(1)の製造において、トリブチル塩化スズを四塩化スズ0.52mmolに変更した以外は、変性共役ジエン系重合体(1)の製造と同様にして、変性共役ジエン系重合体(2)を得た。

[0089] (変性共役ジエン系重合体 (3))

変性共役ジエン系重合体(1)の製造において、トリブチル塩化スズをテトラエトキシシラン2.08mmolに変更した以外は、変性共役ジエン系重合体(1)の製造と同様にして、変性共役ジエン系重合体(3)を得た。

[0090] (変性共役ジエン系重合体 (4))

変性共役ジエン系重合体(1)の製造において、トリブチル塩化スズを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2.08mmolに変更した以外は、変性共役ジエン系重合体(1)の製造と同様にして、変性共役ジエン系重合体(4)を得た。

[0091] (変性共役ジエン系重合体 (5))

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキ

サン 2750 g、1, 3-ブタジエン 375 g、*n*-ブチルリチウム 2. 85 mmol、ヘキサメチレンイミン 2. 85 mmol を加えた後、テトラヒドロフラン 0. 0285 mmol をシクロヘキサン溶液として仕込み、攪拌装置を備えた 50℃ の温水浴中で 4. 5 時間重合を行った。

重合転化率が 99% に達した時点で、トリブチル塩化スズ 2. 08 mmol を加えて、変性反応を 15 分間行った。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を行い、110℃ に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、変性共役ジエン系重合体 (5) を得た。なお、変性前の共役ジエン系重合体の GPC によるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は 560, 000 であった。

[0092] (変性共役ジエン系重合体 (6))

・変性剤の製造

イミダゾール 3. 4 g (0. 05 mol) を 95℃ で融解し、アルゴン雰囲気下で攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 11. 8 g (0. 05 mol) を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 95℃ の温度で 1 時間かけて反応させた。この反応生成物 A は茶褐色の粘稠な液体として得られた。アニオン重合の変性反応に用いる場合は、この反応生成物 A : 5 g をシクロヘキサン 18 mL に溶解し、変性反応に用いる直前に *n*-ブチルリチウム (1. 6 規定ヘキサン溶液) 10 mL を加え十分に攪拌して変性剤溶液 A とした。

・重合体の製造

変性共役ジエン系重合体 (1) の製造において、トリブチル塩化スズを上記変性剤溶液 A : 5. 7 mL に変更した以外は、変性共役ジエン系重合体 (1) の製造と同様にして、変性共役ジエン系重合体 (6) を得た。

[0093] (変性共役ジエン系重合体 (7))

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2750 g、2, 2-ジテトラヒドロフルプロパン 0. 05 mmol

、スチレン75g、1,3-ブタジエン300g、n-ブチルリチウム2.85mmolをシクロヘキサン溶液として仕込み、攪拌装置を備えた50℃の温水浴中で4.5時間重合を行った。

重合転化率が99%に達した時点で、テトラエトキシシラン2.08mmolを加えて、変性反応を15分間行った。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を行い、110℃に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、変性共役ジエン系重合体(7)を得た。なお、変性前の共役ジエン系重合体のGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は490,000、ビニル結合量は20%であった。

[0094] (変性共役ジエン系重合体(8))

変性共役ジエン系重合体(7)の製造において、トリブチル塩化スズを前記変性共役ジエン系重合体(6)の製造で用いた変性剤溶液A:5.7mLに変更した以外は、変性共役ジエン系重合体(1)の製造と同様にして、変性共役ジエン系重合体(8)を得た。

[0095] <実施例1～16及び比較例1～7>

表2に示す各カーボンブラックA～Kを用い、バンバリーミキサーにより、表3に示す配合処方にしたがって23種のゴム組成物を調製した。

次に、これら23種のゴム組成物をトレッドに用いたタイヤサイズ11R22.5のトラック用タイヤ23種類を常法にしたがって作製し、転がり抵抗(低発熱性)及び耐摩耗性を評価した。結果を表3に示す。

[0096]

[表3]

3表

	実施例																比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5	6	7		
配合処方 (質量部)	天然ゴム ⁽¹⁾	50	50	50	50	50	50	50	30	70	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	30	70		
	ポリブタジエン ⁽²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—		
	変性共役ジエン系重合体 ⁽¹⁾⁽³⁾	50	—	—	—	—	—	—	—	70	30	50	50	50	50	50	50	—	50	50	50	70	30		
	変性共役ジエン系重合体 ⁽²⁾⁽³⁾	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	変性共役ジエン系重合体 ⁽³⁾⁽³⁾	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	変性共役ジエン系重合体 ⁽⁴⁾⁽³⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	変性共役ジエン系重合体 ⁽⁵⁾⁽³⁾	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	変性共役ジエン系重合体 ⁽⁶⁾⁽³⁾	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	変性共役ジエン系重合体 ⁽⁷⁾⁽³⁾	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	変性共役ジエン系重合体 ⁽⁸⁾⁽³⁾	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	カーボンブラック ⁽⁴⁾	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	A	B	C	E	F	G	K	K	H	I	J	K	K	
		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	老化防止剤 ⁽⁵⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	加硫促進剤(CZ ⁽⁶⁾)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
耐摩耗性(指数)	140	150	120	135	165	158	112	135	116	143	114	126	138	146	115	119	100	110	91	92	96	100	100		
tan δ (指数)	90	75	96	83	67	71	98	79	94	94	84	89	92	91	84	82	100	99	93	102	101	100	100		
評価結果																									

[0097] [注]

- 1) 天然ゴム：RSS # 1
- 2) ポリブタジエンゴム：宇部興産（株）製、商品名「UBEPOL-BR150L」（ビニル結合含有量：1%、重量平均分子量（Mw）：520,000）
- 3) 変性ジエン重合体：変性共役ジエン系重合体の製造で得た変性共役ジエン系重合体（1）～（8）
- 4) カーボンブラック：カーボンブラックの製造で得たカーボンブラックD、K
- 5) 老化防止剤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、大内新興化学工業社製、商品名「ノクラック6C」
- 6) 加硫促進剤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、大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラーCZ」

[0098] 表3に示す結果から、変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分に、表面に存在するタール分の少ないカーボンブラックが所定量配合されたゴム組成物を用いた実施例1～16のタイヤは、転がり抵抗及び耐摩耗性が高度にバランスされていることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] ケイ素原子、スズ原子、硫黄原子、酸素原子及びチタン原子から選ばれる少なくとも1つを、重合活性末端、重合開始末端及び重合鎖中のいずれかに有する共役ジエン系重合体を含むゴム成分と、

燃焼ガス生成帯域と、反応帯域と、反応停止帯域とが連設されてなる反応装置を用い、前記燃焼ガス生成帯域内で高温燃焼ガスを生成させ、次いで前記反応帯域内に原料を噴霧導入してカーボンブラックに転化し、前記反応停止帯域で該カーボンブラックを含む反応ガス流を急冷して、反応を終結させることにより得られたゴム配合用カーボンブラックとを含み、

前記ゴム配合用カーボンブラックが、下記の関係式(1)及び(2)を満たすゴム組成物。

$$10 < X < 40 \quad \cdots (1)$$

$$90 < Z < 100 \quad \cdots (2)$$

(ただし、Xは原料導入位置から、第1番目の急冷媒体導入後のカーボンブラックのトルエン着色透過度(%)を示し、Zは、最後の急冷媒体導入後のカーボンブラックのトルエン着色透過度(%)を示す。)

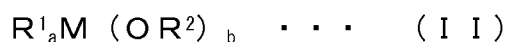
[請求項2] 前記共役ジエン系重合体が、重合反応後に重合活性末端と、ケイ素原子、スズ原子、硫黄原子、酸素原子及びチタン原子から選ばれる少なくとも1つを含む化合物とを変性反応させて得られる変性共役ジエン系重合体である請求項1に記載のゴム組成物。

[請求項3] 前記変性共役ジエン系重合体が、有機金属型の活性部位を分子中に有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、下記一般式(I)



(式中、R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選択され、Mはスズ又はケイ素であ

り、Xはそれぞれ独立して塩素、臭素又はヨウ素である。また、aは0～3の整数、bは1～4の整数であり、 $a + b = 4$ である）で表される化合物、及び一般式（I I）

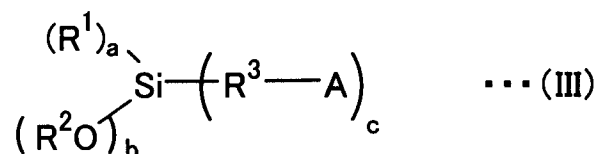


（式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数7～20のアラルキル基から選択され、Mはスズ又はケイ素であり、Xはそれぞれ独立して塩素、臭素又はヨウ素である。また、aは0～3の整数、bは1～4の整数であり、 $a + b = 4$ である）で表される化合物の中から選ばれる少なくとも1種の変性剤、及びその縮合物を反応させて得られる変性共役ジエン系重合体である請求項2に記載のゴム組成物。

[請求項4]

前記変性共役ジエン系重合体が、有機金属型の活性部位を分子中に有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、下記一般式（III）：

[化1]



（式中、 $a + b + c = 4$ （但し、bは1～3の整数、aは0～2の整数、cは1～3の整数である）であり、A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、イミン残基、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残基、炭酸ジヒドロカルビルエステル残基、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）カルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、（チオ）カルボン酸エステル残基の金属塩残基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸ハロゲン化合物残基、並びに加水分解可能な基を有す

る2級アミノ基またはメルカプト基の中から選ばれる少なくとも1種の官能基であり、Aが複数のときは同一であっても異なってもよい。

R¹は、炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基またはハロゲン原子であり、R¹が複数のときは同一であっても異なってもよい。R²は、炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、R²が複数のときは同一であっても異なってもよい。R³は、炭素数1～20の二価の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、R³が複数のときは同一であっても異なってもよい。)で表される変性剤、及びその縮合物を反応させて得られる変性共役ジエン系重合体である請求項2に記載のゴム組成物。

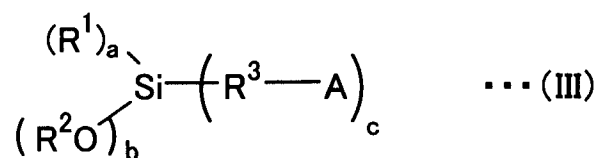
[請求項5]

前記変性共役ジエン系重合体が、下記一般式(I I)で表される化合物と下記一般式(III)で表される変性剤との縮合物を反応させて得られる変性共役ジエン系重合体である請求項2に記載のゴム組成物。



(式中、R¹及びR²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選択され、Mはスズ又はケイ素であり、Xはそれぞれ独立して塩素、臭素又はヨウ素である。また、aは0～3の整数、bは1～4の整数であり、a + b = 4である)

[化2]



(式中、 $a + b + c = 4$ (但し、 b は1～3の整数、 a は0～2の整数、 c は1～3の整数である)であり、 A 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、イミン残基、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残基、炭酸ジヒドロカルビルエステル残基、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)カルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、(チオ)カルボン酸エステル残基の金属塩残基、カルボン酸無水物残基、カルボン酸ハロゲン化合物残基、並びに加水分解可能な基を有する2級アミノ基またはメルカプト基の中から選ばれる少なくとも1種の官能基であり、 A が複数のときは同一であっても異なってもよい。

R^1 は、炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基またはハロゲン原子であり、 R^1 が複数のときは同一であっても異なってもよい。 R^2 は、炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、 R^2 が複数のときは同一であっても異なってもよい。 R^3 は、炭素数1～20の二価の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、 R^3 が複数のときは同一であっても異なってもよい。)

[請求項6] 前記変性共役ジエン系重合体が、さらに窒素原子を含む請求項2～5のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項7] 前記共役ジエン系重合体が、共役ジエン化合物の重合体または共重合体である請求項1に記載のゴム組成物。

[請求項8] 前記共役ジエン系重合体が、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体である請求項1に記載のゴム組成物。

[請求項9] 前記共役ジエン系重合体が、1質量%以上60質量%以下の芳香族

ビニル化合物由来の構成単位を含み、かつ共役ジエン部分においてビニル結合量が5質量%以上80質量%以下である請求項1または8に記載のゴム組成物。

[請求項10]

前記反応帯域内に原料が噴霧導入されてから、第1番目の急冷媒体が導入されるまでの帯域における滞留時間を t_1 (秒)、この帯域での平均反応温度を T_1 (°C)とし、第1番目の急冷媒体が導入されてから、第2番目の急冷媒体が導入されるまでの帯域における滞留時間を t_2 (秒)、この帯域での平均反応温度を T_2 (°C)とし、更に、第2番目の急冷媒体が導入されてから、最後の急冷媒体が導入されるまでの帯域における滞留時間を t_3 (秒)、この帯域内での平均反応温度を T_3 (°C)とした場合、前記ゴム配合用カーボンプラックが、下記の関係式(3)、(4)及び(5)

$$2.00 \leq \alpha_1 \leq 5.00 \quad \dots (3)$$

$$5.00 \leq \alpha_2 \leq 9.00 \quad \dots (4)$$

$$-2.5 \times (\alpha_1 + \alpha_2) + 85.0 \leq \beta \leq 90.0 \quad \dots (5)$$

(ただし、 $\alpha_1 = t_1 \times T_1$ 、 $\alpha_2 = t_2 \times T_2$ 、 $\beta = t_3 \times T_3$ である。)を満たすように制御して得られたものである請求項1～9のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項11]

前記ゴム配合用カーボンプラックが、下記の関係式(6)、(7)及び(8)

$$20 < X < 40 \quad \dots (6)$$

$$50 < Y < 60 \quad \dots (7)$$

$$90 < Z < 95 \quad \dots (8)$$

(式中、Yは第2番目の急冷媒体導入後のカーボンプラックのトルエン着色透過度を示し、X及びZは前記と同じである。)

を満たすように制御して得られたものである請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項12] 前記ゴム配合用カーボンプラックの水素放出率が、0.3 質量%よりも高い請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のゴム組成物。

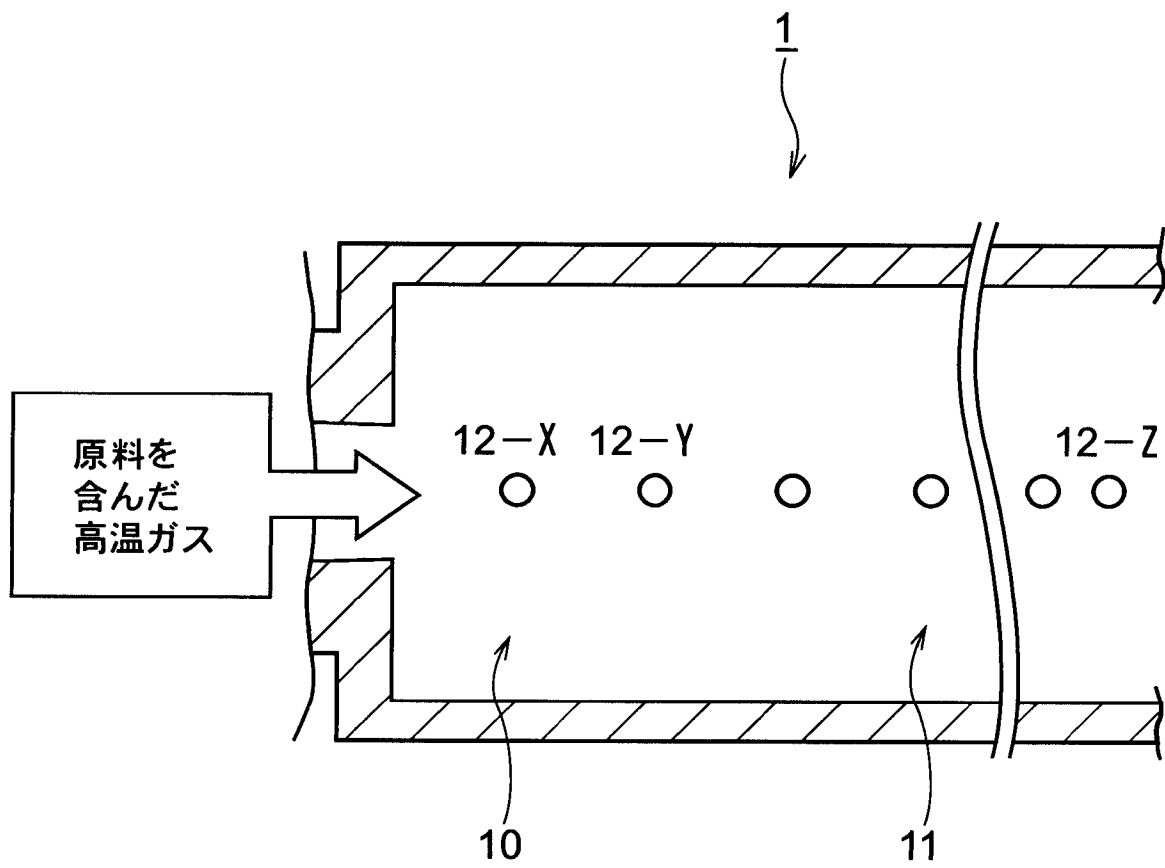
[請求項13] 前記ゴム配合用カーボンプラックにおけるジブチルフタレート吸収量 (DBP) が $95 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ 以上 $220 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ 以下であり、圧縮 DBP 吸収量 (24M4DBP) が $90 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ 以上 $200 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ 以下であり、かつセチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積 (CTAB) が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項14] 前記ゴム組成物が、ゴム成分 100 質量部に対し、前記共役ジエン系重合体を 5 質量部以上 80 質量部以下含む請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項15] 前記ゴム組成物が、ゴム成分 100 質量部に対し、前記ゴム配合用カーボンプラックを 10 質量部以上 250 質量部以下含む請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項16] 請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載のゴム組成物を用いてなるタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L7/00-21/00, B60C1/00, C08C19/00, C08K3/04

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2005-307172 A (Bridgestone Corp.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims 1, 4, 8, 9; paragraphs [0001], [0034] to [0042], [0056], [0059]; tables 1, 3; comparative examples 6, 7; examples 1 to 4; fig. 1 & US 2007/0197715 A1 & EP 1728820 A1 & WO 2005/092970 A & WO 2005/092970 A1 & CN 1950442 A	1-16
A	WO 2007/066689 A1 (Bridgestone Corp.), 14 June 2007 (14.06.2007), claims 1, 6; paragraphs [0001], [0037]; table 1 & US 2008/0269380 A1 & EP 1958986 A1 & CN 101326240 A	1-16

☒ 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
08 June, 2011 (08.06.11)

Date of mailing of the international search report
21 June, 2011 (21.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057754

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2010/038768 A1 (Bridgestone Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims 1 to 10; paragraphs [0001], [0014] to [0017], [0027]; example 6 (Family: none)	1-4, 6-16
P,X	WO 2010/041528 A1 (Bridgestone Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims 1 to 12; paragraphs [0001], [0031], [0051]; tables 2 to 6 (Family: none)	1-3, 6-16
P,X	JP 2011-026392 A (Bridgestone Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims 1, 10, 16; paragraphs [0041], [0042], [0061]; comparative example 4; examples 2 to 8; comparative examples 6, 7 (Family: none)	1-3, 6-16
P,A	JP 2010-144011 A (Asahi Carbon Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims 1, 3; paragraph [0001]; table 4 (Family: none)	1-16
A	JP 2007-131730 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims 1, 3; paragraph [0022] (Family: none)	1-16
A	JP 2005-272734 A (Asahi Carbon Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims 1, 4; paragraphs [0001], [0013] (Family: none)	1-16
A	JP 2009-040904 A (Bridgestone Corp.), 26 February 2009 (26.02.2009), claims 1, 2, 6; paragraph [0001] (Family: none)	1-16
A	JP 58-140147 U (Asahi Carbon Co., Ltd.), 21 September 1983 (21.09.1983), claims; page 3, line 14 to page 4, line 5; fig. 1, 2 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/00(2006.01)i, C08K3/04(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. C08L7/00-21/00, B60C1/00, C08C19/00, C08K3/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2005-307172 A（株式会社ブリヂストン）2005.11.04, 【請求項1】、【請求項4】、【請求項8】、【請求項9】、【0001】、【0034】～【0042】、【0056】、【0059】、【表1】、【表3】、比較例6, 7, 実施例1-4、【図1】 & US 2007/0197715 A1 & EP 1728820 A1 & WO 2005/092970 A & WO 2005/092970 A1 & CN 1950442 A	1-16
A	WO 2007/066689 A1（株式会社ブリヂストン）2007.06.14, 請求の範囲[1]、[6]、[0001]、[0037]、表1 & US 2008/0269380 A1 & EP 1958986 A1 & CN 101326240 A	1-16

☒ 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

0 8 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 6 . 2 0 1 1

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

川上 智昭

4 J

3 7 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P X	W0 2010/038768 A1 (株式会社ブリヂストン) 2010.04.08, [請求項 1] ~ [請求項 10]、[0001]、[0014] ~ [0017]、[0027]、実施例6 (ファミリーなし)	1-4, 6-16
P X	W0 2010/041528 A1 (株式会社ブリヂストン) 2010.04.15, [請求項 1] ~ [請求項 12]、[0001]、[0031]、[0051]、表2 ~ 6 (ファミリーなし)	1-3, 6-16
P X	JP 2011-026392 A (株式会社ブリヂストン) 2011.02.10, 【請求項 1】、【請求項 10】、【請求項 16】、【0041】、【0042】、【0061】、比較例4, 実施例2-8、比較例6, 7 (ファミリーなし)	1-3, 6-16
P A	JP 2010-144011 A (旭カーボン株式会社) 2010.07.01, 【請求項 1】、【請求項 3】、【0001】、【表4】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2007-131730 A (住友ゴム工業株式会社) 2007.05.31, 【請求項 1】、【請求項 3】、【0022】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2005-272734 A (旭カーボン株式会社) 2005.10.06, 【請求項 1】、【請求項 4】、【0001】、【0013】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2009-040904 A (株式会社ブリヂストン) 2009.02.26, 【請求項 1】、【請求項 2】、【請求項 6】、【0001】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 58-140147 U (旭カーボン株式会社) 1983.09.21, 実用案登録請求の範囲、第3頁第14行~第4頁第5行、第1図、第2図 (ファミリーなし)	1-16