

(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
2013 年 7 月 18 日(18.07.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/105502 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/000059
- (22) 国際出願日: 2013 年 1 月 10 日(10.01.2013)
- (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 2012-002574 2012 年 1 月 10 日(10.01.2012) 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 1 丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 夕記(ITO, Yuki); 〒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). ▲柳▼岡 正起(YANAGIOKA, Masaki); 〒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: 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 3 6 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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, VULCANIZED RUBBER COMPOSITION FOR TIRE, AND TIRES USING SAME

(54) 発明の名称: タイヤ用ゴム組成物、タイヤ用加硫ゴム組成物及びそれらを用いたタイヤ

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a rubber composition for a tire, said rubber composition ensuring both satisfactory rolling resistance and satisfactory wear resistance when applied to a tire member such as tread. In order to resolve the problem, this rubber composition is characterized by being obtained by blending a rubber component with a hydrosilicic acid such that: the cetyltrimethylammonium bromide adsorption specific surface area (CTAB) (m^2/g) of the hydrosilicic acid and the ink-bottle pore index (IB) thereof satisfy specific relationships; and the ignition loss (mass loss on heating at 750°C for 3 hours) of the hydrosilicic acid and the heating loss (mass loss on heating at 105°C for 2 hours) thereof satisfy a specific relationship.

(57) 要約: トレッドのようなタイヤ用部材に適用した際、転がり抵抗と耐摩耗性との両立を充分に図ることのできるタイヤ用ゴム組成物を提供することを課題とする。上記課題を解決すべく、本発明は、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) (m^2/g)、及びインクボトル状細孔指数 (IB) が特定の関係を満たし、かつ灼熱減量 (750°C で 3 時間加熱した時の質量減少分)、及び加熱減量 (105°C で 2 時間加熱した時の質量減少分) が特定の関係を満たす含水ケイ酸を、ゴム成分に配合してなることを特徴とする。

WO 2013/105502 A1

明 細 書

発明の名称：

タイヤ用ゴム組成物、タイヤ用加硫ゴム組成物及びそれらを用いたタイヤ 技術分野

[0001] 本発明は、タイヤ用部材に適用した際、転がり抵抗と耐摩耗性との両立を十分に図ることのできるタイヤ用ゴム組成物、タイヤ用加硫ゴム組成物及びそれを用いたタイヤに関する。

背景技術

[0002] 一般に、空気入りタイヤは、複数の性能を同時に満たし得る高い性能を有することが要求される。なかでも、トレッドのようなタイヤ用部材には、タイヤの転がり抵抗と耐摩耗性を両立することが強く望まれるが、これらは二律背反の関係にあるため、従来から多くの試行錯誤が行われている。

[0003] タイヤのトレッドに適用するゴム組成物においては、補強用充填剤の一つとして含水ケイ酸が用いられているが、一般に補強用充填剤の配合量を増加させると、タイヤの耐摩耗性はある程度向上できるものの転がり抵抗は低下するおそれがあり、また場合によっては、未加硫ゴムの粘度が必要以上に上昇して加工性が悪化するおそれもある。

[0004] こうしたなか、一次粒子を大粒径化した含水ケイ酸を使用することによって、ゴム成分への含水ケイ酸粒子の分散性を向上させ、タイヤにおける転がり抵抗の向上を図る技術が開発されている。その一方で、例えば特許文献1には、一次粒子を大粒径化した含水ケイ酸の使用が貯蔵弾性率の低下を引き起こし得る点に着目し、良好な分散性を保持しつつ、貯蔵弾性率と低発熱性との改善を図るべく、凝集力等が制御された含水ケイ酸を使用する技術も開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-138069号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、一次粒子を大粒径化した含水ケイ酸を使用した場合、タイヤの転がり抵抗の向上はある程度図れるものの、上述のように貯蔵弾性率が低下するおそれがあるばかりか、タイヤの耐摩耗性が低下するおそれもある。また、かかる含水ケイ酸の代わりに上述のような凝集力等が制御された含水ケイ酸を使用した場合であっても、タイヤの転がり抵抗と耐摩耗性との両立を図るという観点からすれば、依然として改善の余地がある。
- [0007] 一方、含水ケイ酸の粒子は、一般にその外表面に開口部を具えた多数の細孔を有しており、かかる細孔はゴム分子鎖の吸着に関与するが、細孔の形状も密接に関係して転がり抵抗や耐摩耗性の向上に寄与するものと推定されるため、こうした含水ケイ酸の細孔の形状に関する規定も望まれる。
- [0008] そこで、本発明は、トレッドのようなタイヤ用部材に適用した際、転がり抵抗の悪化を招くことなく、優れた耐摩耗性が図られたタイヤ用ゴム組成物、該ゴム組成物を架橋してなるタイヤ用架橋ゴム組成物、及び、それらを材料として用いたタイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく、粒子の外表面に開口部を具えた細孔の形状にも関与する特定の物性を有する含水ケイ酸を配合することに加えて、該含水ケイ酸と反応性を有する変性ポリマーを配合することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0010] 本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その要旨は以下の通りである。

1. ゴム成分と、含水ケイ酸とを含むタイヤ用ゴム組成物において、

前記含水ケイ酸は、そのインクボトル状細孔指数（IB）が、直径 $1.2 \times 10^5 \text{ nm} \sim 6 \text{ nm}$ の範囲にある開口部を外表面に具えた細孔を有し、水銀圧入法に基づく水銀ポロシメータを用いた測定において、圧力を $1 \sim 32000 \text{ PSI}$ まで上昇させた際に水銀圧入量の最大値を示す開口部の直径（M

1) (nm)、及び圧力を32000PSI～1PSIまで下降させた際に水銀排出量の最大値を示す開口部の直径(M2)(nm)により、下記式(X)で求められる値であって、

$$IB = M2 - M1 \cdots (X)$$

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)(m²/g)及び前記インクボトル状細孔指数(IB)が、下記式(I)及び(II)を満たし、

$$IB \leq -0.56 \times CTAB + 110.4 \quad (\text{但し、} CTAB \leq 140) \cdots (I)$$

$$IB \leq -0.20 \times CTAB + 60.0 \quad (\text{但し、} 140 < CTAB) \cdots (II)$$

かつ灼熱減量(750℃で3時間加熱した時の質量減少分)(質量%)及び加熱減量(105℃で2時間加熱した時の質量減少分)(質量%)が、下記式(III)を満たし、

$$\text{灼熱減量} - \text{加熱減量} \geq 2.5 \text{ (質量\%)} \cdots (III)$$

前記ゴム成分は、前記含水ケイ酸と反応性を有する変性ポリマーを含有することを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

[0011] 2. 前記含水ケイ酸の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、50～300m²/gであることを特徴とする上記1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0012] 3. 前記変性ポリマーは、ジエン系モノマー単独又は他のモノマーと併用し、炭化水素溶媒中でアルカリ金属又はアルカリ土類金属系開始剤を用いてアニオン重合させて得られた金属の活性部位を有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、ヒドロカルビロキシシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体であることを特徴とする上記1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0013] 4. 前記変性共役ジエン系重合体に導入された官能基が、ヒドロキシシリル基、アルコキシシリル基、トリアルキルシリル基、アミノ基及びハロゲン原子から選択される少なくとも一つである上記3に記載の変性共役ジエン系重

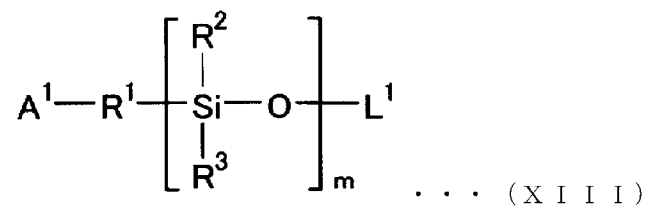
合体を配合したタイヤ用ゴム組成物。

[0014] 5. 前記官能基が、アルコキシシリル基及びアミノ基である上記4に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0015] 6. 前記変性ポリマーは、分子末端に、シラノール基と、該シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基と、を有する変性共役ジエン重合体であることを特徴とする上記1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

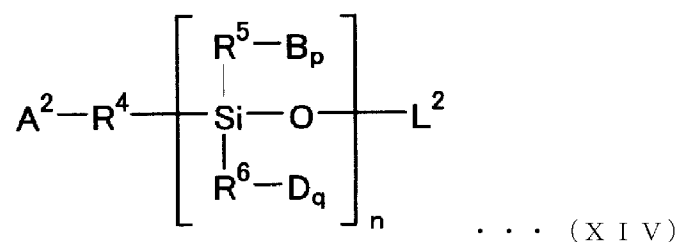
[0016] 7. 前記変性共役ジエン重合体は、活性部位を有する共役ジエン重合体の活性部位に、一般式 (X I I I) 又は (X I V) により表される有機シラン化合物を反応させる工程を経て得られることを特徴とする上記6に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[化1]



(式中、 R^1 は単結合又は炭素数1～20の二価の炭化水素基； R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の一価の炭化水素基； $-OL^1$ は加水分解によりSiと共にシラノール基を生成する加水分解性官能基； A^1 は前記活性部位に付加もしくは置換反応を行う事によって前記有機シラン化合物と前記共役ジエン重合体とを結合させ、且つ該反応後に該シラノール基と前記補強性充填材との反応を促進する官能基であり、 m は1～10の整数である。)

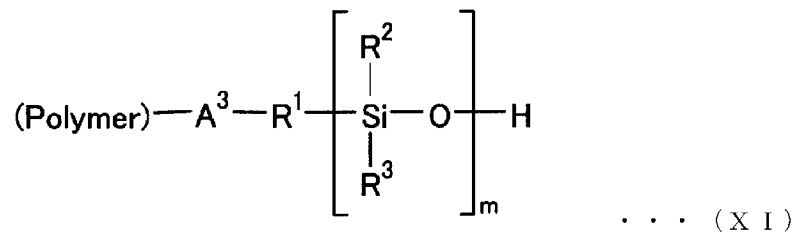
[0017] [化2]



(式中、 R^4 は単結合又は炭素数1～20の炭化水素基； R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に単結合、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基； $-OL^2$ は加水分解により Si と共にシラノール基を生成する加水分解性官能基； A^2 は前記活性部位と反応する官能基又は前記活性部位に付加もしくは置換反応を行う事によって前記有機シラン化合物と前記共役ジエン重合体とを結合させる官能基； B 及び D はそれぞれ独立に前記シラノール基と前記補強性充填材との反応を促進する官能基を少なくとも一つ含む基であり； p 及び q はそれぞれ独立に0～5の整数であり、 $(p+q)$ が1以上であり、 n は1～10の整数である。)

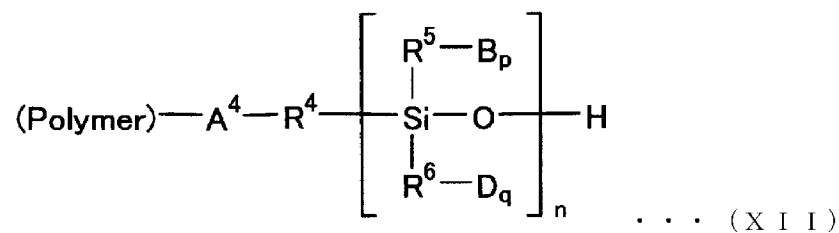
[0018] 8. 前記変性共役ジエン重合体は、一般式(XI)又は(XII)により表されることを特徴とする上記7に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[化3]



(式中、 R^1 は単結合又は炭素数1～20の二価の炭化水素基； R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～20の一価の炭化水素基； A^3 は前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基であり、 m は1～10の整数である。)

[化4]



(式中、 R^4 は単結合又は炭素数1～20の炭化水素基； R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して単結合、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基； A^4 は単結合

、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又は前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基；B 及び D はそれぞれ独立して前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基を少なくとも一つ含む基であり；p 及び q はそれぞれ独立して 0 ～ 5 の整数であり、(p + q) が 1 以上であり、n は 1 ～ 10 の整数である。)

[0019] 9. 一般式 (X I) 及び (X I I) において、前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基 A³ 及び A⁴ が、それぞれ独立に、エーテル結合、チオエーテル結合、ウレタン結合、チオウレタン結合、イミノ結合及びアミド結合の中から選ばれる少なくとも一種の結合を有する二価の官能基、並びに、ニトリル基、ピリジル基、N-アルキルピロリドニル基、N-アルキルイミダゾリル基、N-アルキルピラゾリル基、ケトン基、チオケトン基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、イソシアヌル酸トリエステル残基、炭素数 1 ～ 20 のカルボン酸ヒドロカルビルエステル又はチオカルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、炭素数 1 ～ 20 のカルボン酸金属塩又はチオカルボン酸金属塩の残基、炭素数 1 ～ 20 のカルボン酸無水物残基、炭素数 1 ～ 20 のカルボン酸ハロゲン化物残基及び炭酸ジヒドロカルビルエステル残基の中から選ばれる官能基由来の二価の官能基、からなる群から選ばれる少なくとも一種の二価の官能基であることを特徴とする上記 8 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0020] 10. 一般式 (X I I) において、前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基を少なくとも一つ含む基 B 及び D が、それぞれ独立に第一アミノ基、第二アミノ基、保護された第一若しくは第二アミノ基、第三アミノ基、環状アミノ基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、アジリジニル基、ケトン基、チオケトン基、アルデヒド基、チオアルデヒド基及びアミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ニトリル基、ピリジル基、N-アルキルピロリドニル基、N-アルキルイミダゾリル基、N-アルキルピラゾリル基、イミノ基、アミド基、ケチミン基、イミン残基、イソシアヌル酸トリエステル残基、炭素数 1 ～ 20 のカ

ルボン酸ヒドロカルビルエステル又はチオカルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、炭素数 1 ～ 20 のカルボン酸金属塩又はチオカルボン酸金属塩の残基、炭素数 1 ～ 20 のカルボン酸無水物残基、炭素数 1 ～ 20 のカルボン酸ハロゲン化物残基、炭酸ジヒドロカルビルエステル残基、及び一般式： $-E-F-G$ で表わされる官能基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基、であることを特徴とする上記 8 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

(式中、E はイミノ基、2 価のイミン残基、2 価のピリジン残基又は 2 価のアミド残基、F は炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、フェニレン基又は炭素数 8 ～ 20 のアラルキレン基、G は第一アミノ基、第二アミノ基、保護された第一若しくは第二アミノ基、第三アミノ基、環状アミノ基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、アジリジニル基、ケチミン基、ニトリル基、アミド基、ピリジン基、イソシアネート基又はチオイソシアネート基である。)

[0021] 11. 前記変性共役ジエン重合体を構成する共役ジエン重合体が、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、又は、スチレン-イソプレン-ブタジエン三元共重合体であることを特徴とする上記 8 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0022] 12. 上記 1 に記載のゴム組成物を架橋してなることを特徴とするタイヤ用架橋ゴム組成物。

[0023] 13. 上記 1 に記載のゴム組成物又は上記 12 に記載の架橋ゴム組成物を、材料として用いることを特徴とするタイヤ。

発明の効果

[0024] 本発明のタイヤ用ゴム組成物によれば、粒子の外表面に開口部を具えた細孔の形状にも関与する特定の物性を有する含水ケイ酸が配合されてなるため、タイヤに用いた際に優れた転がり抵抗と耐摩耗性とを兼ね備えることができる。したがって、かかるゴム組成物をタイヤ用部材として用いることにより、高性能な空気入りタイヤを実現することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]含水ケイ酸の粒子における内心方向断面図（部分拡大図）である。

[図2]水銀圧入法に基づく水銀ポロシメータを用いた測定による、含水ケイ酸の水銀の圧入排出曲線（概略図）である。縦軸は、水銀の圧入曲線Cでは微分水銀圧入量（ $-dV/d(\log d)$ ）を示し、水銀の排出曲線Dでは微分水銀排出量（ $-dV/d(\log d)$ ）を示す。なおVは、水銀の圧入曲線Cでは水銀圧入量（cc）、水銀の排出曲線Dでは水銀排出量（cc）を意味し、dは含水ケイ酸の細孔における開口部の直径（nm）を意味する。横軸はこのd（nm）を示す。

発明を実施するための形態

[0026] <タイヤ用ゴム組成物>

以下、本発明によるタイヤ用ゴム組成物について、必要に応じて図面を参照しつつ具体的に説明する。

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分と、含水ケイ酸とを含む。

[0027] そして、本発明は、前記含水ケイ酸は、そのインクボトル状細孔指数（IB）が、直径 $1.2 \times 10^5 \text{ nm} \sim 6 \text{ nm}$ の範囲にある開口部を外表面に具えた細孔を有し、水銀圧入法に基づく水銀ポロシメータを用いた測定において、圧力を $1 \sim 32000 \text{ PSI}$ まで上昇させた際に水銀圧入量の最大値を示す開口部の直径（M1）（nm）、及び圧力を $32000 \text{ PSI} \sim 1 \text{ PSI}$ まで下降させた際に水銀排出量の最大値を示す開口部の直径（M2）（nm）により、下記式（X）で求められる値であって、

$$IB = M2 - M1 \cdots (X)$$

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）（ m^2/g ）及び前記インクボトル状細孔指数（IB）が、下記式（I）及び（II）を満たし、

$$IB \leq -0.56 \times CTAB + 110.4 \quad (\text{但し、} CTAB \leq 140) \cdots (I)$$

$$IB \leq -0.20 \times CTAB + 60.0 \quad (\text{但し、} 140 < CTAB) \cdots (II)$$

かつ灼熱減量（750℃で3時間加熱した時の質量減少分）（質量％）及び加熱減量（105℃で2時間加熱した時の質量減少分）（質量％）が、下記式（111）を満たし、

$$\text{灼熱減量} - \text{加熱減量} \geq 2.5 \text{ (質量\%)} \cdots (111)$$

前記ゴム組成物中のゴム成分は、前記含水ケイ酸と反応性を有する変性ポリマーを含有することを特徴とする

[0028] 前記含水ケイ酸は、インクボトル状を呈する細孔数を低減し、粒子の内心方向断面において略円筒状を呈する細孔数を増大するように適正化が図られているため、ゴム分子鎖の侵入を効率的に促進することができ、転がり抵抗性を低下させることなく、十分な補強性を発揮して耐摩耗性の向上に寄与することが可能となる。

さらに、前記ゴム成分として、前記含水ケイ酸と反応性を有する変性ポリマーを含有しているため、該変性ポリマーと含水ケイ酸との物理的吸着作用に加えて、反応性を有する変性ポリマーと含水ケイ酸表面の官能基との化学吸着・結合作用が発揮できる結果、前記含水ケイ酸の分散効果及び補強硬化をより向上できることとなる。

[0029] （含水ケイ酸）

本発明によるタイヤ用ゴム組成物に含まれる含水ケイ酸は、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）（ m^2/g ）及び水銀ポロシメータによって求められるインクボトル状細孔指数（IB）が、下記式（I）及び（II）；

$$IB \leq -0.56 \times CTAB + 110.4 \quad (\text{但し、} CTAB \leq 140) \cdots (I)$$

$$IB \leq -0.20 \times CTAB + 60.0 \quad (\text{但し、} 140 < CTAB) \cdots (II)$$

を満たす。

[0030] ここで、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）（ m^2/g ）とは、ASTM D3765-92に準拠して測定された値を

意味する。ただし、ASTM D3765-92はカーボンブラックのCTABを測定する方法であるため、本明細書では、標準品であるIRB#3 (83.0 m²/g)の代わりに、別途セチルトリメチルアンモニウムブロミド (以下、CE-TRABと略記する) 標準液を調製し、これによって含水ケイ酸OT (ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム) 溶液の標定を行い、上記含水ケイ酸表面に対するCE-TRAB 1分子当たりの吸着断面積を0.35 nm²として、CE-TRABの吸着量から算出される比表面積 (m²/g) をCTABの値とする。これは、カーボンブラックと含水ケイ酸とでは表面が異なるので、同一表面積でもCE-TRABの吸着量に違いがあると考えられるためである。

[0031] また、インクボトル状細孔指数 (IB) とは、直径 1.2×10^5 nm ~ 6 nm の範囲にある開口部を外表面に具えた細孔を有する含水ケイ酸に対し、水銀圧入法に基づく水銀ポロシメータを用いた測定において、圧力を 1 ~ 32000 PSI まで上昇させた際における水銀圧入量の最大値を示す開口部の直径 (M1) (nm)、及び圧力を 32000 PSI ~ 1 PSI まで下降させた際における水銀排出量の最大値を示す開口部の直径 (M2) (nm) により、下記式 (X) で求められる値を意味する。

$$IB = M2 - M1 \cdots (X)$$

水銀圧入法に基づく水銀ポロシメータを用いた測定は、従来から細孔の形態を評価するのに多く採用される電子顕微鏡を用いた測定よりも簡便であり、かつ定量性に優れるので有用な方法である。

[0032] 一般に、含水ケイ酸の粒子は、その外表面に開口部を具えた凹状を呈した細孔を多数有している。図1に、含水ケイ酸の粒子における内心方向断面でのこれら細孔の形状を模した概略図を示す。粒子における内心方向断面でかかる凹状を呈した細孔は、様々な形状を呈しており、粒子の外表面における開口部の直径 M_a と粒子内部における細孔径 (内径) R_a とが略同一の形状、すなわち粒子の内心方向断面において略円筒状を呈する細孔 A もあれば、粒子内部における細孔径 (内径) R_b よりも粒子の外表面における開口部の直径 M_b

の方が狭小である形状、すなわち粒子の内心方向断面においてインクボトル状を呈する細孔Bもある。しかしながら、粒子の内心方向断面においてインクボトル状を呈する細孔Bであると、粒子の外表面から内部へとポリマー分子鎖が侵入しにくいため、含水ケイ酸をゴム成分に配合した際にポリマー分子鎖を十分に吸着させることができず、転がり抵抗性が低下するおそれがあるととも補強性が不十分となって耐摩耗性の向上を図るのが困難となるおそれがある。したがって、かかるインクボトル状を呈する細孔B数を低減し、粒子の内心方向断面において略円筒状を呈する細孔A数を増大させれば、ポリマー分子鎖の侵入を効率的に促進することができ、転がり抵抗性を低下させることなく、十分な補強性を発揮して耐摩耗性の向上に寄与することが可能となる。

[0033] 上記観点から、本発明では、ゴム成分に配合する含水ケイ酸に関し、粒子の内心方向断面においてインクボトル状を呈する細孔B数を低減すべく、上記インクボトル状細孔指数（IB）を規定する。上述のように、水銀圧入法に基づく水銀ポロシメータを用いた測定において圧力を上昇させた際、略円筒状を呈する細孔Aは外表面の開口部が開放的であるために細孔内部に水銀が圧入されやすいが、インクボトル状を呈する細孔Bは外表面の開口部が閉鎖的であるために細孔内部に水銀が圧入されにくい。一方、圧力を下降させた際には、同様の理由により、略円筒状を呈する細孔Aは細孔内部から細孔外部へ水銀が排出されやすいが、インクボトル状を呈する細孔Bは細孔内部から細孔外部へ水銀がほとんど排出されない。

[0034] したがって、図2に示すように、水銀圧入法に基づく水銀ポロシメータを用いた測定では、水銀の圧入排出曲線C-Dにヒステリシスが生じる。すなわち、比較的低圧力下では略円筒状を呈する細孔A内に徐々に水銀が圧入されるが、ある圧力に達した時点で、それまで水銀が侵入しにくかったインクボトル状を呈する細孔Bを含む、略円筒状を呈する細孔以外の細孔内にも一気に水銀が圧入され、急激に圧入量が増大して、縦軸を微分水銀圧入量（ $-dV/d(\log d)$ ）、横軸を含水ケイ酸の細孔における開口部の直径M

(nm)とした場合に圧入曲線Cを描くこととなる。一方、圧力を十分に上昇させた後に圧力を下降させていくと、比較的高圧力下では水銀が排出されにくい状態が継続するものの、ある圧力に達した時点で、細孔内に圧入されていた水銀が細孔外に一気に排出され、急激に排出量が増大して、縦軸を微分水銀排出量 ($-dV/d(\log d)$)、横軸を含水ケイ酸の細孔における開口部の直径M (nm)とした場合に排出曲線Dを描くこととなる。一旦細孔内に圧入された水銀は、圧力の下降時には細孔外に排出されにくい傾向にあるため、圧力の下降時では上昇時における圧入量の増大を示す直径(M1)の位置よりも大きい値を示す直径(M2)の位置で排出量の増大が見られ、これらの直径の差(M2-M1)が図2のIBに相当する。特にインクボトル状を呈する細孔Bにおいては、圧入された水銀が排出されにくい傾向が顕著であり、圧力上昇時には細孔B内に水銀が圧入されるものの、圧力下降時には細孔B外に水銀がほとんど排出されない。

[0035] こうした測定方法を採用し、細孔の性質に起因して描かれる水銀圧入排出曲線C-Dを活用して、上記式(X)に従い、水銀圧入法に基づく水銀ポロシメータを用いた測定において圧力を1~32000PSIまで上昇させた際に水銀圧入量の最大値を示す開口部の直径(M1)(nm)と、圧力を32000PSI~1PSIまで下降させた際における水銀排出量の最大値を示す開口部の直径(M2)(nm)との差IBを求めれば、係る値が見かけ上はこれらの直径の差(長さ: nm)を示すものの、実質的には含水ケイ酸に存在するインクボトル状を呈する細孔Bの存在割合を示す細孔指数を意味することとなる。すなわち、十分に狭小な開口部を有するインクボトル状を呈する細孔Bの占める存在割合が小さいほど、水銀圧入量と水銀排出量とがほぼ同量に近づき、水銀圧入量の最大値を示す開口部の直径(M1)と水銀排出量の最大値を示す開口部の直径(M2)との差が短縮してIB値が小さくなる。一方、インクボトル状を呈する細孔Bの占める存在割合が大きいほど、水銀圧入量よりも水銀排出量が減少し、水銀圧入量の最大値を示す開口部の直径(M1)と水銀排出量の最大値を示す開口部の直径(M2)との差

が拡大して I B 値が大きくなる。

[0036] こうした I B は、上記 C T A B の値によっても変動し得る性質を有しており、C T A B が増大するにつれ、I B 値が低下する傾向にある。したがって、本願で用いる含水ケイ酸は、C T A B が $140 \text{ (m}^2/\text{g)}$ である場合を境にして、下記式 (I) 及び (I I) を満たし、

$$I B \leq -0.56 \times C T A B + 110.4 \quad (\text{但し、} C T A B \leq 140) \cdot \cdot \cdot (I)$$

$$I B \leq -0.20 \times C T A B + 60.0 \quad (\text{但し、} 140 < C T A B) \cdot \cdot \cdot (I I)$$

下記式 (I-1) 及び (I I-1) を満たすことが好ましい。

$$I B \leq -0.48 \times C T A B + 97.2 \quad (\text{但し、} C T A B \leq 140) \cdot \cdot \cdot (I-1)$$

$$I B \leq -0.20 \times C T A B + 58.0 \quad (\text{但し、} 140 < C T A B) \cdot \cdot \cdot (I I-1)$$

I B 及び C T A B が上記式 (I) ~ (I I)、好ましくは (I-1) ~ (I I-1) を満たす含水ケイ酸である場合、狭小な開口部を有するインクボトル状を呈する細孔 B 数が有効に低減され、略円筒状を呈する細孔 A が占める存在割合が増大するため、ポリマー分子鎖を十分に侵入させて吸着させることができ、十分な補強性を発揮して、タイヤにおける転がり抵抗を低下させることなく耐摩耗性の向上を図ることが可能となる。

[0037] 上記含水ケイ酸は、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積 (C T A B) が好ましくは $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $90 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが望ましい。C T A B が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、得られるタイヤの耐摩耗性が著しく低下するおそれがある。一方、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、含水ケイ酸がゴム成分中で良好に分散できず、ゴム組成物の加工性が著しく低下するおそれがあり、ひいては耐摩耗性等の物性が低下する傾向にある。

[0038] 上記含水ケイ酸は、上記式 (I) ~ (I I) を満たすほか、さらに灼熱減

量（750℃で3時間加熱した時の質量減少分）（質量%）、及び加熱減量（105℃で2時間加熱した時の質量減少分）（質量%）が、下記式（111）を満たす。

$$\text{灼熱減量} - \text{加熱減量} \geq 2.5 \text{ (質量\%)} \cdots (111)$$

さらに上記式（111）は、下記式（111-1）であることが好ましい。

$$\text{灼熱減量} - \text{加熱減量} \geq 3.0 \text{ (質量\%)} \cdots (111-1)$$

上記「灼熱減量－加熱減量」は、含水ケイ酸表面にあるシラノール基密度の指数であり、含水ケイ酸とポリマー分子鎖との相互作用の観点から、含水ケイ酸が式（1）及び（11）に加えて上記（111）を満たすことにより、転がり抵抗と耐摩耗性との良好なバランスを発揮するのに大きく寄与することとなる。

[0039] 上記含水ケイ酸の配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して、好ましくは10～150質量部、より好ましくは30～100質量部の量であるのが望ましい。含水ケイ酸の配合量が10質量部未満であると、ゴム組成物の低発熱性が損なわれるおそれがあり、150質量部を超えると、ゴム組成物の加工性が低下するとともに得られるタイヤの耐摩耗性をも低下するおそれがある。

[0040] （ゴム成分）

本発明のタイヤ用ゴム組成物に含まれるゴム成分は、前記含水ケイ酸と反応性を有する変性ポリマーを含有する。

ここで、前記含水ケイ酸と反応性を有するとは、前記含水ケイ酸と化学的に反応する性質、より具体的には、該含水ケイ酸表面の官能基と化学的に吸着または結合する性質のことをいう。

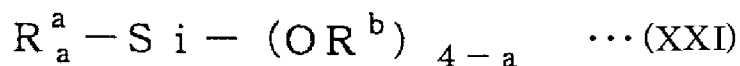
[0041] 前記変性ポリマーとして、ジエン系モノマー単独又は他のモノマーと併用し、炭化水素溶媒中でアルカリ金属又はアルカリ土類金属系開始剤を用いてアニオン重合させて得られた金属の活性部位を有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、ヒドロカルビロキシシラン化合物を反応させてなる変性共役

ジエン系重合体を用いることが好ましい。

[0042] 本発明においては、前記変性ポリマーとして、ジエン系モノマー単独又は他のモノマーと併用し、炭化水素溶媒中でアルカリ金属又はアルカリ土類金属系開始剤を用いてアニオン重合させて得られた金属の活性部位を有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、ヒドロカルビロキシシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体を用いることが好ましい。

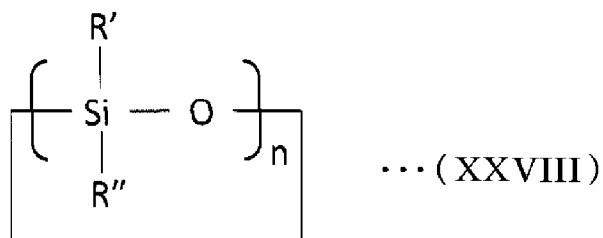
官能基を有してもよいヒドロカルビロキシシラン化合物としては、特にその種類を限定するものではないが、シリカと親和性のある官能基を有する化合物、例えば、一般式 (XXI)、(XXV)、(XXVI) 及び (XXVII) で表されるヒドロカルビロキシシラン化合物及び／又はその部分縮合物、を用いることができる。

[0043] [化5]



(式中、 R^a 及び R^b 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^b が複数ある場合、複数の OR^b は互いに同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトンは含まれない。)

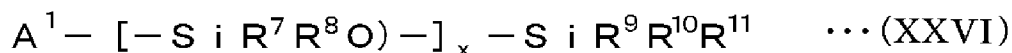
[0044] [化6]



(式中 n は 2 ～ 5、好ましくは 3 ～ 4 の整数であり、 R' 、 R'' はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 20 の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ～ 18 の一価の芳香族炭化水素基である。)

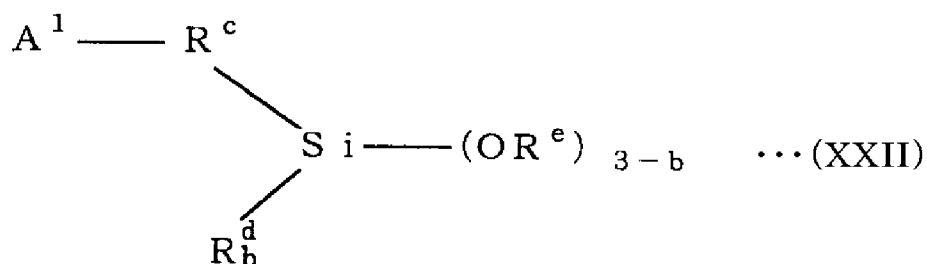
[0045]

[化7]



(式中、 R^7 、 R^8 は単結合又は炭素数1～20の二価の炭化水素基； R^9 、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の一価の炭化水素基； A^1 はヒドロカルビルオキシシラン基であり、 x は1～10の整数である。)

[0046] [化8]



(式中、 A^1 はエポキシ、イソシアネート、イミン、シアノ、カルボン酸エステル、カルボン酸無水物、環状第三アミン、非環状第三アミン、ピリジン、シラザン及びスルフィドの中から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する一価の基、 R^c は単結合又は二価の炭化水素基、 R^d 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又は反応性基、 R^e 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を示し、 b は0～2の整数であり、 R^d 、 OR^e が複数ある場合、複数の R^d 、 OR^e は互いに同一でも異なってもよく、また分子中には活性プロトンは含まれない。)

[0047] ここで、部分縮合物とは、ヒドロカルビロ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 $SiOSi$ 結合したものをいう。

上記の変性反応においては、使用する重合体は、少なくとも20%のポリマー鎖がリビング性を有するものが好ましい。

[0048] 重合体の活性部位との反応に用いられる前記一般式(XXI)で表されるヒドロカルビロキシシラン化合物の具体例としては、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、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、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等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、メチルトリエトキシシラン及びジメチルジエトキシシランが好適である。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせても用いてもよい。

[0049] 重合体の活性部位との反応に用いられる前記一般式 (XXV I I I) で表されるヒドロカルビロキシシラン化合物の具体例としては、例えば、ヘキサメチルトリシロキサン、オクタメチルテトラシロキサンが挙げられる。

[0050] 重合体の活性部位との反応に用いられる前記一般式 (XX I I) で表されるヒドロカルビロキシシラン化合物の具体例としては、例えば、エポキシ基含有ヒドロカルビロキシシラン化合物としては、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、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) ジメトキシシランを好ましく挙げることができるが、これらの中で、特に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよび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が好適である。

[0051] イソシアネート基含有ヒドロカルビロキシシラン化合物としては、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリイソプロポキシシランなどが挙げられ、これらのうち、特に好ましいのは3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランである。

[0052] イミン基含有ヒドロカルビロキシシラン化合物としては、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、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、エチルジメトキシシリル化合物等が好ましく挙げることができるが、これらの中で特に、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-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンが好適である。また、イミン(アミジン)基含有化合物としては、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-4, 5-ジヒドロイミダゾール、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、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などを好ましく挙げられ、その中でも、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、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が好ましい。

[0053] カルボン酸エステル含有ヒドロカルビロキシシラン化合物としては、例えば、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等が挙げられ、その中で、3 - メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシランが好ましい。

[0054] カルボン酸無水物含有ヒドロカルビロキシシラン化合物としては、例えば、3 - トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3 - トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3 - メチルジエトキシシリルプロピルコハク酸無水物等が挙げられ、その中でも、3 - トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物が好ましい。

[0055] シアノ基含有ヒドロカルビロキシシラン化合物としては、例えば、2 - シアノエチルプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0056] 環状第三アミン含有ヒドロカルビロキシシラン化合物としては、例えば、3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピルトリエトキシシラン、3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピルトリメトキシシラン、(1 - ヘキサメチレンイミノ) メチルトリエトキシシラン、(1 - ヘキサメチレンイミノ) メチルトリメトキシシラン、2 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) エチルトリエトキシシラン、3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) エチルトリメトキシシラン、3 - (1 - ピロリジニル) プロピルトリメトキシシラン、3 - (1 - ピロリジニル) プロピルトリエトキシシラン、3 - (1 - ヘプタメチレンイミノ) プロピルトリエトキシシラン、3 - (1 - ドデカメチレンイミノ) プロピルトリエトキシシラン、3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピルジエ

トキシメチルシラン、3-（1-ヘキサメチレンイミノ）プロピルジエトキシエチルシラン、3-〔10-（トリエトキシシリル）デシル〕-4-オキサゾリン等が挙げることができるが、これらの中で、3-（1-ヘキサメチレンイミノ）プロピルトリエトキシシラン及び（1-ヘキサメチレンイミノ）メチルトリエトキシシランを好ましく挙げることができる。

[0057] 非環状第三アミン含有ヒドロカルビロキシシラン化合物としては、例えば、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、2-ジメチルアミノエチルトリエトキシシラン、2-ジメチルアミノエチルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-ジブチルアミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、これらの中で、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン及び3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランが好適である。

ピリジン含有ヒドロカルビロキシシラン化合物としては、例えば、2-トリメトキシシリルエチルピリジン等が挙げられる。

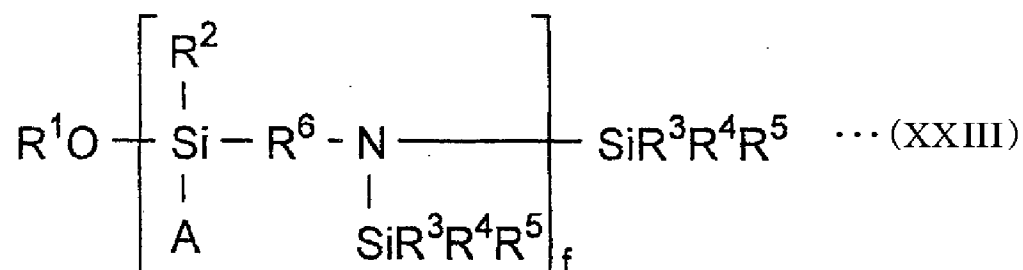
[0058] シラザン含有ヒドロカルビロキシシラン化合物としては、例えば、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1-トリメチルシリル-2，2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリエトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルトリメトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルトリエトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジメトキシシランおよび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などを挙げることができ、好ましくは、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、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または１－トリメチルシリル－２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタンである。

[0059] スルフィド含有ヒドロカルビロキシシラン化合物としては、例えば、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド及びビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド等が挙げられる。

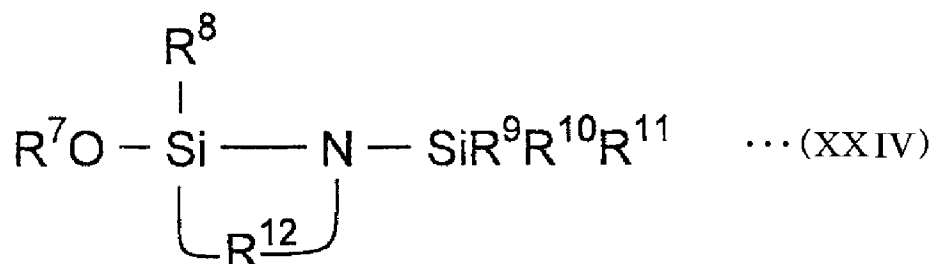
[0060] 前記官能基を有してもよいヒドロカルビロキシシラン化合物の中で、分子内に第一アミノ基が保護され、１つのヒドロカルビロキシ基と１つの反応性基とが同じケイ素原子に結合した２官能性ケイ素原子を含む化合物、例えば一般式（XX I I I）、一般式（XX I V）、一般式（XX V I I）及び一般式（XX V）で表されるで表される中から選ばれる少なくとも一種の化合物並びに／又はその部分縮合物を用いることが特に好ましい。

[0061] [化9]



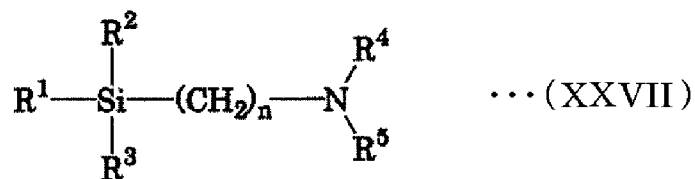
（式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に炭素数１～２０の炭化水素基、 $R^3 \sim R^5$ は、それぞれ独立に炭素数１～２０の炭化水素基、 R^6 は炭素数１～１２の２価の炭化水素基、 A は反応性基、 f は１～１０の整数を示す。）

[0062] [化10]



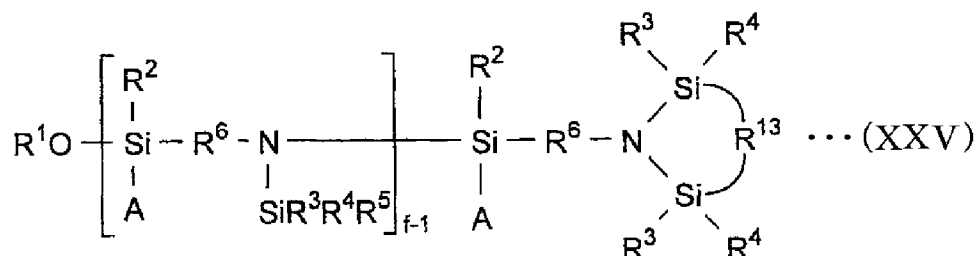
（式中、 $R^7 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に炭素数１～２０の炭化水素基、 R^{12} は炭素数１～１２の２価に炭化水素基を示す。）

[0063] [化11]



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なって、ヒドロカルビロキシシラン基を少なくとも一つ含み、かつ分岐若しくは非分岐のアルキル基、分岐若しくは非分岐のアルコキシ基、分岐若しくは非分岐のシリルオキシ基、分岐若しくは非分岐のアセタール基、カルボキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を表す。 R^4 及び R^5 は、同一若しくは異なって、水素原子又は分岐若しくは非分岐のアルキル基を表す。 n は整数を表す。)

[0064] [化12]



(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基、 R^6 は炭素数1～12の2価の炭化水素基、 R^{13} は炭素数1～12の2価の炭化水素基、 A は反応性基、 f は1～10の整数を示す。)

[0065] 上記式(XXIII)～(XXV)において、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の炭化水素基の具体例としては、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、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、各種イコシル基、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、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、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。中でも炭素数1～4のメチル基、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*-ブチル基等が好ましく、エチル基、メチル基、*tert*-ブチル基がより好ましい。

[0066] 前記炭素数1～12の2価の炭化水素基としては、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、炭素数7～12のアリーレンアルキレン基等が挙げられる。

前記炭素数1～12アルキレン基は、直鎖状、分枝状のいずれであってもよく、具体的には、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、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等の直鎖状アルキレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、イソブチレン基、2-メチルトリメチレン基、イソペンチレン基、イソヘキシレン基、イソオクチレン基、2-エチルヘキシレン基、イソデシレン基などの分枝状のアルキレン基が挙げられる。

[0067] 前記炭素数6～12のアリーレン基としては、例えばフェニレン基、メチルフェニレン基、ジメチルフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、炭素数7～12のアリーレンアルキレン基としては、例えばフェニレンメチレン基、フェニレンエチレン基、キシリレン基等が挙げられる。

なかでも、炭素数1～4のアルキレン基が好ましく、特にトリメチレン基が好ましい。

[0068] 前記Aの反応性基は、ハロゲン原子、炭素数1～20のヒドロカルビロキシ基が好ましく、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられるが、中でも塩素が好ましい。

[0069] 前記炭素数1～20のヒドロカルビロキシ基としては、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリーロキシ基、炭素数7～20のアラルキルオキシ基などを挙げることができる。

前記炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、各種ヘキソキシ基、各種オクトキシ基、各種デシロキシ基、各種ドデシロキシ基、各種テトラデシロキシ基、各種ヘキサデシロキシ基、各種オクタデシロキシ基、各種イコシロキシ基などが挙げられる。炭素数6～20のアリーロキシ基としては、例えばフェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられ、炭素数7～20のアラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジロキシ基、フェネチロキシ基、ナフチルメトキシ基等が挙げられる。これらの中で1～4のアルコキシ基が好ましく、特にエトキシ基が好ましい。

[0070] その他の反応性基としては、カルボニル基、酸無水物残基、各ジヒドロイミダゾリニル基、*N*-メチルピロリドニル基、イソシアネート基等を含有する基が挙げられる。

また、式(XXIII)の R^3 、 R^4 および R^5 の2つが結合して、それらが結合している珪素原子と一緒にあって4～7員環を形成してもよく、同様に式(XXIV)の R^9 、 R^{10} および R^{11} の2つが結合してそれらが結合している珪素原子と一緒にあって4～7員環を形成してもよい。この4～7員環としては炭素数4～7のメチレン基を有するものを挙げることができる。

[0071] 保護された第一アミノ基及びケイ素原子に結合したヒドロカルビロキシ基を有する2官能性ケイ素原子を含む化合物としては、例えば*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、および1-トリメチルシリル-2-エトキシ-2-メチル-1-アザ-2-シラシクロペンタンなどを挙げることができる。

[0072] また、前記Aがハロゲン原子である化合物としては、例えば、*N,N*-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルメトキシクロロシラン、*N*,

N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルエトキシクロロシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルメトキシクロロシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルエトキシクロロシランなどが挙げられる。

これらの化合物の中で好ましいのは、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、1-トリメチルシリル-2-エトキシ-2-メチル-1-アザ-2-シラシクロペンタンである。

[0073] これらの変性剤は、一種単独で用いてもよく、二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。

上記の変性反応においては、使用する重合体は、少なくとも10%のポリマー鎖がリビング性を有するものが好ましい。

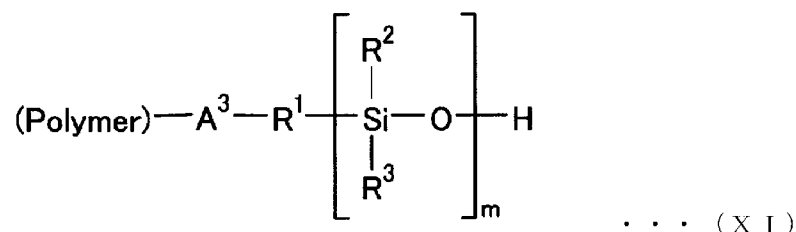
[0074] また、前記変性ポリマーは、分子末端に、シラノール基と、該シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基と、を有する変性共役ジエン重合体であることが好ましい。前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基がシラノール基の近傍に存在することで、含水ケイ酸表面のヒドロキシ基、シラノール基及びシラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基中の不対電子を有する原子（酸素原子、硫黄原子又は窒素原子）の三者により安定構造をとることが考えられ、シラノール基の含水ケイ酸への反応性が向上する。

[0075] なお、本発明において、「シラノール基の近傍にある官能基」とは、該官能基が該特性基～好ましくは炭素数で1～20の範囲（珪素原子を介しても良い）内に、より好ましくは炭素数で1～15の範囲（珪素原子を介しても良い）内に、さらに好ましくは炭素数で1～12の範囲（珪素原子を介しても良い）内に、特に好ましくは炭素数で1～10の範囲（珪素原子を介しても良い）内に、さらに特に好ましくは炭素数で1～5の範囲（珪素原子を介

しても良い) 内に、存在することをいう。

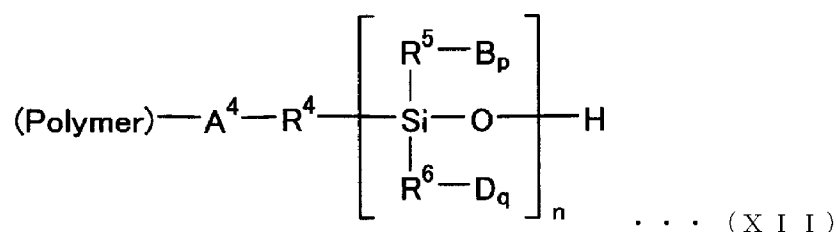
[0076] また、変性共役ジエン重合体は、より具体的には、下記一般式 (X I) 又は (X I I) により表わされることが好ましい。なお、下記一般式中の「(Polymer) —」は、変性共役ジエン重合体のポリマー鎖を示す。

[0077] [化13]



(式中、 R^1 は単結合又は炭素数1～20の二価の炭化水素基； R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の一価の炭化水素基； A^3 は前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基であり、 m は1～10の整数である。)

[0078] [化14]



(式中、 R^4 は単結合又は炭素数1～20の炭化水素基； R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に単結合、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基； A^4 は単結合、炭素数1～20の炭化水素基又は前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基； B 及び D はそれぞれ独立に前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基を少なくとも一つ含む基であり； p 及び q はそれぞれ独立に0～5の整数であり、 $(p+q)$ が1以上であり、 n は1～10の整数である。)

[0079] 上記一般式 (X I) 及び (X I I) において、 R^1 、 R^4 、 p が1である場合の R^5 又は q が1である場合の R^6 である炭素数1～20の二価の炭化水素

基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 3-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 3-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 3-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基、シクロペンタン-1, 3-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基等が挙げられる。これらの中で、プロパン-1, 3-ジイル基が特に好ましい。

ここで、 p が0である場合の R^5 及び q が0である場合の R^6 は、 R^2 及び R^3 と同様に水素原子又は炭素数1~20の一価の炭化水素基となる。すなわち、 R^5 の価数は $(p+1)$ であり、 R^6 の価数は $(q+1)$ である。

[0080] また、上記一般式(3)及び上記一般式(4)において、 R^2 、 R^3 、 p が0である場合の R^5 又は q が0である場合の R^6 である炭素数1~20の一価の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ステアリル基等が挙げられる。これらの中で、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

[0081] 上記一般式(XI)及び(XII)において、前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基 A^3 及び A^4 が、それぞれ独立に、エーテル結合、チオエーテル結合、ウレタン結合、チオウレタン結合、イミノ結合及びアミド結合の中から選ばれる少なくとも一種の結合を有する二価の官能基、並びに、ニトリル基、ピリジル基、*N*-アルキルピロリドニル基、*N*-アルキルイミダゾリル基、*N*-アルキルピラゾリル基、ケトン基、チオケトン基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、イソシアヌル酸トリエステル残基、炭素数1~20のカルボン酸ヒドロカルビルエステル又はチオカルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、炭素数1~20のカルボン酸金属塩又はチオカルボン酸金属塩の残基、炭素数1~20のカルボン酸無水物残基、炭素数1~20のカルボン酸ハロゲン化物残基及び炭酸ジヒドロカルビルエステル

残基の中から選ばれる官能基由来の二価の官能基、からなる群から選ばれる少なくとも一種の二価の官能基であることが好ましい。

[0082] なお、エーテル結合、チオエーテル結合、ウレタン結合、チオウレタン結合、イミノ結合及びアミド結合の中から選ばれる少なくとも一種の結合を有する二価の官能基は、エーテル結合、チオエーテル結合、ウレタン結合、チオウレタン結合、イミノ結合又はアミド結合であっても良いし、エーテル結合、チオエーテル結合、ウレタン結合、チオウレタン結合、イミノ結合及び／又はアミド結合を有する炭素数1～20の二価の炭化水素基であっても良い。この炭素数1～20の二価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 3-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 3-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 3-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基、シクロペンタン-1, 3-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基等が挙げられる。これらの中で、プロパン-1, 3-ジイル基が特に好ましい。

ここで、 p が0である場合の R^5 及び q が0である場合の R^6 は、 R^2 及び R^3 と同様に水素原子又は炭素数1～20の一価の炭化水素基となる。すなわち、 R^5 の価数は $(p+1)$ であり、 R^6 の価数は $(q+1)$ である。

[0083] 上記一般式(X I I)において、前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基を少なくとも一つ含む基B及びDが、それぞれ独立に第一アミノ基、第二アミノ基、保護された第一若しくは第二アミノ基、第三アミノ基、環状アミノ基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、アジリジニル基、ケトン基、チオケトン基、アルデヒド基、チオアルデヒド基及びアミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ニトリル基、ピリジル基、N-アルキルピロリドニル基、N-アルキルイミダゾリル基、N-アルキルピラゾリル基、イミノ基、アミド基、ケチミン基、イミン残基、イソシアヌル酸トリエステル残基、炭素数1～20のカ

ルボン酸ヒドロカルビルエステル又はチオカルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、炭素数 1 ～ 20 のカルボン酸金属塩又はチオカルボン酸金属塩の残基、炭素数 1 ～ 20 のカルボン酸無水物残基、炭素数 1 ～ 20 のカルボン酸ハロゲン化物残基、炭酸ジヒドロカルビルエステル残基、及び一般式： $-E-F-G$ で表わされる官能基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基が挙げられる。

ここで、E はイミノ基、2 価のイミン残基、2 価のピリジン残基又は 2 価のアミド残基、F は炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、フェニレン基又は炭素数 8 ～ 20 のアラルキレン基、G は第一アミノ基、第二アミノ基、保護された第一若しくは第二アミノ基、第三アミノ基、環状アミノ基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、アジリジニル基、ケチミン基、ニトリル基、アミド基、ピリジン基、イソシアネート基又はチオイソシアネート基である。

[0084] 上記一般式 (X I) 又は (X I I) に示すように、本発明の変性共役ジエン重合体は、分子鎖中に存在するシラノール基は一つのみであることが好ましい。分子鎖中にシラノール基が二つ以上存在するとシラノール基同士が縮合を起こし、変性共役ジエン重合体の粘度が高くなり混練り作業が困難となる場合があるからである。

[0085] また、前記変性共役ジエン重合体は、シラノール基と、シラノール基の近傍にシラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基との双方を有するので、シラノール基のみを有し、シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基を有しない変性共役ジエン重合体や、シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基のみを有し、シラノール基を有しない変性共役ジエン重合体と比較して、シリカ配合ゴム組成物とカーボンブラック配合ゴム組成物のいずれにおいても、低発熱性が向上する。

[0086] 前記変性共役ジエン重合体は、共役ジエン部のビニル結合含有量を限定するものではないが、70%以下であることが好ましい。70%以下であればタイヤトレッドに用いた場合破壊特性や摩耗特性が向上するので好ましい。また、スチレン含有量が0～50質量%であることが好ましい。50質量%

以下であれば、低発熱性とウェットスキッド性能のバランスが良くなるからである。なお、ビニル結合含有量は、赤外法（モレロ法）により、スチレン含有量は $^1\text{H-NMR}$ でスペクトルの積分比を算出することにより求めた。

[0087] また、前記変性共役ジエン重合体を構成する共役ジエン重合体としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、又は、スチレン-イソプレン-ブタジエン三元共重合体等が挙げられる。

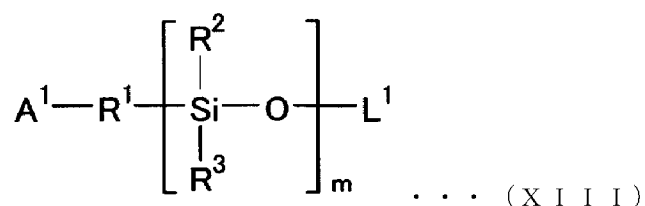
[0088] 以下、前記変性共役ジエン重合体の製造方法については、前記含水ケイ酸と反応性を有する変性共役ジエン重合体を得られる方法であれば特に限定はされない。例えば以下の製造方法が挙げられる。

活性部位を有する共役ジエン重合体の該活性部位に、加水分解によりシラノール基を生成する特性基と、該特性基の近傍に（i）該活性部位に付加もしくは置換反応を行う事によって有機シラン化合物と該共役ジエン重合体とを結合させ、且つ該反応後に該シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基又は（i i）該シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基とを有する有機シラン化合物を反応させる変性反応工程と、変性反応工程終了後に施される加水分解工程と、好ましくは、さらに縮合促進剤の存在下に縮合反応させる縮合反応工程とを含む製造方法である。前記の加水分解によりシラノール基を生成する特性基は、アルコキシシラン基であって、加水分解により、その10%以上がシラノール基を生成するものであることが、本発明の効果の点から好ましい。

[0089] 加水分解によりシラノール基を生成する特性基は、補強性充填材、特にシリカと反応する場合、反応によりシラノール基になる必要があるが、最初からシラノール基であれば、シリカとの反応性はより高くなり、ゴム組成物中のシリカの分散性が向上し、且つゴム組成物の低発熱性が向上するという大きな効果を奏する。さらに、加水分解によりシラノール基を生成する特性基がアルコキシ基である場合は揮発性有機化合物（VOC、特にアルコール）を発生するが、シラノール基は発生しないので、作業環境上好ましい。

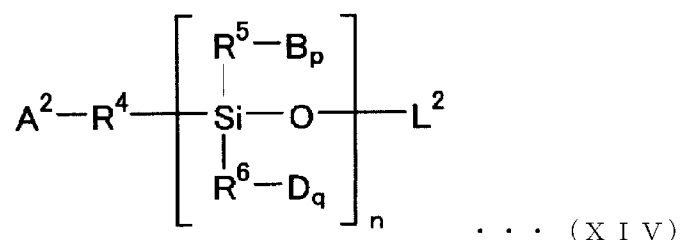
[0090] 前記加水分解によりシラノール基を生成する特性基と、該特性基の近傍に
 (i) 前記活性部位に付加もしくは置換反応を行う事によって有機シラン化合物と前記共役ジエン重合体とを結合させ、且つ該反応後に該シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基又は (ii) 該シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基とを有する有機シラン化合物が、下記一般式 (X I I I) 又は下記一般式 (X I V) により表わされる有機シラン化合物であることが好ましい。

[0091] [化15]



ここで、 R^1 は単結合又は炭素数1～20の二価の炭化水素基； R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の一価の炭化水素基； $-OL^1$ は加水分解によりSiと共にシラノール基を生成する加水分解性官能基； A^1 は前記活性部位に付加もしくは置換反応を行う事によって前記有機シラン化合物と前記共役ジエン重合体とを結合させ、且つ該反応後に該シラノール基と前記補強性充填材との反応を促進する官能基であり、 m は1～10の整数である。なお、「 R^1 は単結合」とは、例えば、上記一般式(1)において、 A^1 とSiが直接単結合にて結合することをいう。以下、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び A^4 の場合も同様である。

[0092] [化16]



ここで、 R^4 は単結合又は炭素数1～20の炭化水素基； R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に単結合、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基； $-OL^2$ は加

水分解により S_i と共にシラノール基を生成する加水分解性官能基； A^2 は前記活性部位と反応する官能基又は前記活性部位に付加もしくは置換反応を行う事によって前記有機シラン化合物と前記共役ジエン重合体とを結合させる官能基； B 及び D はそれぞれ独立に前記シラノール基と前記補強性充填材との反応を促進する官能基を少なくとも一つ含む基であり； p 及び q はそれぞれ独立に $0 \sim 5$ の整数であり、 $(p + q)$ が 1 以上であり、 n は $1 \sim 10$ の整数である。

[0093] ここで、加水分解により S_i と共にシラノール基を生成する加水分解性官能基としては、例えば、炭素数 $1 \sim 20$ のアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、 $-OM_{(1/x)}$ 等が好適に挙げられる。炭素数 $1 \sim 20$ のアルコキシ基がさらに好ましく、炭素数 $1 \sim 12$ のアルコキシ基が特に好ましい。炭素数 $1 \sim 20$ のアルコキシ基としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等を挙げることができる。上記の式 $-OM_{(1/x)}$ において、 M は、水素を除く第 1 族元素（即ち、アルカリ金属）；第 $2 \sim 12$ 族元素；ホウ素を除く第 13 族元素；炭素及びケイ素を除く第 14 族元素；窒素、リン及びヒ素を除く第 15 族元素及び希土類元素から選ばれる金属原子であり、 x はその金属原子の価数である。第 2 族元素は、 Be 、 Mg 及びアルカリ土類金属である。これらの金属原子の内、アルカリ金属、 Mg 、アルカリ土類金属、 Sn 、 Al 、 Ti 、 Fe がより好ましく、 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sn 、 Al 、 Ti 、 Fe が特に好ましい。

[0094] 前記一般式 $(XIII)$ において、前記活性部位に付加もしくは置換反応を行う事によって前記有機シラン化合物と前記共役ジエン重合体とを結合させ、且つ該反応後に前記シラノール基と前記補強性充填材との反応を促進する官能基 $A1$ としては、例えば、エポキシ基（グリシドキシ基を含む）、チオエポキシ基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ニトリル基（シアノ基）、ピリジル基、 N -アルキルピロリドニル基、 N -アルキルイミダゾリル基、 N -アルキルピラゾリル基、ケトン基、チオケトン基、アルデヒド

基若、チオアルデヒド基、イミン残基、アミド基、ケチミン基、イソシアヌル酸トリエステル残基、炭素数 1～20 のカルボン酸ヒドロカルビルエステル又はチオカルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、炭素数 1～20 のカルボン酸金属塩又はチオカルボン酸金属塩の残基、炭素数 1～20 のカルボン酸無水物残基、炭素数 1～20 のカルボン酸ハロゲン化物残基又は炭酸ジヒドロカルビルエステル残基が挙げられる。炭素数 1～20 のカルボン酸ハロゲン化物残基のハロゲンとしては、塩素、臭素又はフッ素が好ましい。炭素数 1～20 のカルボン酸無水物残基としては、無水マレイン酸残基、無水フタル酸残基、無水酢酸残基等が好ましい。これらは、共役ジエン重合体の活性部位に結合する基であると共に、シリカとの反応を促進させる基でもある。

[0095] 前記一般式 (X I V) において、前記活性部位と反応する官能基又は前記活性部位に付加もしくは置換反応を行う事によって該有機シラン化合物と前記共役ジエン重合体とを結合させる官能基 A²としては、下記式 (X I V-a)



[式中、R^dは単結合、炭素数 1～10 の置換もしくは無置換のアルキレン基又は -OR^e (R^eは炭素数 1～10 の置換もしくは無置換のアルキレンである。)を示し、X はハロゲン原子又は炭素数 1～10 のアルコキシ基を示し、複数の X は同一でも異なってもよい。] で表される官能基、あるいは、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ニトリル基、イミダゾリル基、ケチミン基、ケトン基、チオケトン基又は保護された第 1 もしくは第 2 アミノ基などを挙げることができる。

[0096] また、前記変性共役ジエン重合体の製造方法における共役ジエン重合体の活性部位と反応する官能基 A²とは、活性部位と化学的に反応し得る官能基 A²をいい、例えば、炭素数 1～20 のアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジロキシ基、ハロゲン基等が好適に挙げられる。炭素数 1～20 のアルコキシ基がさらに好ましく、炭素数 1～12 のアルコキシ基が特に好ましい。炭素

数1～20のアルコキシ基としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等を挙げることができる。ハロゲンとしては、塩素、臭素又はフッ素が好ましい。

[0097] また、前記一般式(XIV)において、シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基を少なくとも一つ含む基B及びDとしては、それぞれ独立に、例えば、第一アミノ基、第二アミノ基、保護された第一もしくは第二アミノ基、第三アミノ基、環状アミノ基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、アジリジニル基、ケトン基、チオケトン基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、アミド基、エポキシ基（グリシドキシ基を含む）、チオエポキシ基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ニトリル基（シアノ基）、ピリジル基、*N*-アルキルピロリドニル基、*N*-アルキルイミダゾリル基、*N*-アルキルピラゾリル基、イミノ基、アミド基、ケチミン基、イミン残基、イソシアヌル酸トリエステル残基、炭素数1～20のカルボン酸ヒドロカルビルエステル又はチオカルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、炭素数1～20のカルボン酸金属塩又はチオカルボン酸金属塩の残基、炭素数1～20のカルボン酸無水物残基、炭素数1～20のカルボン酸ハロゲン化物残基、炭酸ジヒドロカルビルエステル残基又は一般式-E-F-Gで表わされる官能基が挙げられる。ここで、Eはイミノ基、2価のイミン残基、2価のピリジン残基又は2価のアミド残基、Fは炭素数1～20のアルキレン基、フェニレン基又は炭素数8～20のアラルキレン基、Gは第一アミノ基、第二アミノ基、保護された第一もしくは第二アミノ基、第三アミノ基、環状アミノ基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、アジリジニル基、ケチミン基、ニトリル基（シアノ基）、アミド基、ピリジン基、イソシアネート基又はチオイソシアネート基である。

一般式-E-F-Gで表わされる官能基の具体例としては、例えば、 $-NH-C_2H_4-NH_2$ 、 $-NH-C_2H_4-N(CH_3)_2$ 、及びこれらの $-C_2H_4-$ を $-C_6H_{12}-$ 又はフェニレン基に置き換えた官能基等が挙げられる。

[0098] 前記一般式 (X I V) において、ケイ素原子にハロゲン原子又はアルコキシ基が結合したケイ素含有基、及び式 (2-a) で示される $-R^dSiX_3$ 基は、共役ジエン重合体の活性部位に結合する基であり、一方、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ニトリル基、イミダゾリル基、ケチミン基、ケトン基、チオケトン基又は保護された第1もしくは第2アミノ基は、シリカとの反応を促進させる基である。

[0099] シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基がシラノール基の近傍に存在すると、補強性充填材、特にシリカ表面のヒドロキシ基、シラノール基及びシラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基中の不對電子を有する原子（酸素原子、硫黄原子又は窒素原子）の三者により安定構造をとることが考えられ、シラノール基のシリカへの反応性が向上する。これにより、本発明の変性共役ジエン重合体を用いた、本発明のタイヤ用ゴム組成物の低発熱性が向上することとなる。

[0100] 上記一般式 (X I I I) 及び上記一般式 (X I V) において、 R^1 、 R^4 、 p が1である場合の R^5 又は q が1である場合の R^6 である炭素数1～20の炭化水素基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 3-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 3-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 3-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基、シクロペンタン-1, 3-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基等が挙げられる。これらの中で、プロパン-1, 3-ジイル基が特に好ましい。ここで、 p が0である場合の R^5 及び q が0である場合の R^6 は、 R^2 及び R^3 と同様に水素原子又は炭素数1～20の一価の炭化水素基となる。即ち、 R^5 の価数は $(p+1)$ であり、 R^6 の価数は $(q+1)$ である。

[0101] また、上記一般式 (X I I I) 及び上記一般式 (X I V) において、 R^2 、 R^3 、 p が0である場合の R^5 又は q が0である場合の R^6 である炭素数1～2

0の一価の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ステアリル基等が挙げられる。これらの中で、メチル基又はエチル基が特に好ましい。

[0102] 上記一般式 (X I I I) により表わされる有機シラン化合物の具体例としては、エポキシ基又はチオエポキシ基含有シラン化合物として、(2-グリシドキシエチル)ジメチルメトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)ジエチルメトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)ジメチルエトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)ジエチルエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)ジエチルメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)ジメチルエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)ジエチルエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(ジメチル)メトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(ジエチル)メトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(ジメチル)エトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(ジエチル)エ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。これらの中で、特に(3-グリシドキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)ジエチルメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(ジメチル)メトキシシラン及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(ジエチル)メトキシシランが好適である。

[0103] また、上記一般式 (X I I I) により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、イミン残基含有シラン化合物として、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(ジメチルエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(ジエチルエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-(ジメチルエ

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 - (ジエチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - (ジメチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - (ジエチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (ジメチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (ジエチルエトキシシリル) - 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 - (ジメチルエトキシシリル) - 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 - (ジエチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (シクロヘキシリデン) - 3 - (ジメチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (シクロヘキシリデン) - 3 - (ジエチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン等を挙げることができる。これらの中で特に、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (ジメチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (ジエチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1, 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (ジメチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン及びN - (1, 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (ジエチルエトキシシリル) - 1 - プロパンアミンが好適である。

[0104] 上記一般式 (X I I I) により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、イミノ (アミジン) 基含有化合物として、1 - [3 - (ジメチルエトキシシリル) プロピル] - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール、1 - [3 - (ジエチルエトキシシリル) プロピル] - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール、1 - [3 - (ジメチルメトキシシリル) プロピル] - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール、1 - [3 - (ジエチルメトキシシリル) プロピル] - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール、3 - [10 - (ジメチルエトキシシリル) デシル] - 4 - オキサゾリン、3 - [10 - (ジエチルエトキシシリル) デシル] - 4 - オキサゾリン、3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピル (ジメチルエトキシ) シラン、3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピル (ジエチル

エトキシ) シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ) メチル (ジメチルメトキシ) シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ) メチル (ジエチルメトキシ) シラン、1-〔3-(ジメチルエトキシシリル) プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール、1-〔3-(ジエチルエトキシシリル) プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール、1-〔3-(ジメチルメトキシシリル) プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール及び1-〔3-(ジエチルメトキシシリル) プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール等を挙げることができるが、これらの中で、3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピル (ジメチルエトキシ) シラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピル (ジエチルエトキシ) シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ) メチル (ジメチルメトキシ) シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ) メチル (ジエチルメトキシ) シラン、1-〔3-(ジメチルエトキシシリル) プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール、1-〔3-(ジエチルエトキシシリル) プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール、1-〔3-(ジメチルメトキシシリル) プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾール及び1-〔3-(ジエチルメトキシシリル) プロピル〕-4, 5-ジヒドロイミダゾールを好ましく挙げることができる。

[0105] そして、上記一般式 (X I I I) により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、カルボン酸エステル基含有化合物として、(3-メタクリロイロキシプロピル) ジメチルエトキシシラン、(3-メタクリロイロキシプロピル) ジエチルエトキシシラン、(3-メタクリロイロキシプロピル) ジメチルメトキシシラン、(3-メタクリロイロキシプロピル) ジエチルメトキシシラン、(3-メタクリロイロキシプロピル) ジメチルイソプロポキシシラン、(3-メタクリロイロキシプロピル) ジエチルイソプロポキシシラン等が挙げられ、これらの内、好ましいのは(3-メタクリロイロキシプロピル) ジメチルメトキシシラン及び(3-メタクリロイロキシプロピル) ジエチルメトキシシランである。

[0106] さらに、上記一般式 (X I I I) により表わされる有機シラン化合物の別

の具体例としては、イソシアネート基含有化合物として、（３－イソシアナトプロピル）ジメチルメトキシシラン、（３－イソシアナトプロピル）ジエチルメトキシシラン、（３－イソシアナトプロピル）ジメチルエトキシシラン、（３－イソシアナトプロピル）ジエチルエトキシシラン、（３－イソシアナトプロピル）ジメチルイソプロポキシシラン、（３－イソシアナトプロピル）ジエチルイソプロポキシシラン等が挙げられ、これらの内、好ましいのは（３－イソシアナトプロピル）ジメチルエトキシシラン及び（３－イソシアナトプロピル）ジエチルエトキシシランである。

[0107] また、上記一般式（X I I I）により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、カルボン酸無水物含有化合物として、３－（ジメチルエトキシ）シリルプロピルサクシニック無水物、３－（ジエチルエトキシ）シリルプロピルサクシニック無水物、３－（ジメチルメトキシ）シリルプロピルサクシニック無水物、３－（ジエチルメトキシ）シリルプロピルサクシニック無水物等が挙げられ、これらの内、好ましいのは３－（ジメチルエトキシ）シリルプロピルサクシニック無水物及び３－（ジエチルエトキシ）シリルプロピルサクシニック無水物である。

[0108] 上記一般式（X I V）により表わされる有機シラン化合物としては、保護基が－S i R^a R^b R^cで表わされるトリアルキルシリル基（ここで、R^a、R^b及びR^cはそれぞれ独立に炭素数１～１２のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、プロピル基又はブチル基が好ましい。）を２つ有する、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シラン化合物が挙げられる。この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シラン化合物の具体例としては、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等を好ましく挙げる事ができる。これらの中で、特に好ましくは、N,N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメ

トキシシラン又は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である。

[0109] 上記一般式（X I V）により表わされる有機シラン化合物の別の例として、保護基が $-SiR^aR^bR^c$ で表わされるトリアルキルシリル基（ R^a 、 R^b 及び R^c は上記と同じである。）を1つ有する、保護された第二アミノ基を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物が挙げられる。この保護された第二アミノ基を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物の具体例としては、N,N-メチル（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-エチル（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-メチル（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-エチル（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-メチル（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-エチル（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-メチル（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、N,N-エチル（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等を好ましく挙げることができる。

[0110] また、上記一般式（X I V）により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、例えば、N-（1,3-ジメチルブチリデン）-3-（メチルジエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（1-メチルエチリデン）-3-（メチルジエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-（メチルジエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（1-メチルプロピリデン）-3-（メチルジエトキシシリル）-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-（メチルジエトキシシリル）-1-プロパンアミン、N-（シクロヘキシリデン）-3-（メチルジエトキシシリル）-1-プロパンアミン及びこれらのメチルジエトキシシリル化合物に対応するメチルジメトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等のイミン残基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を好ましく挙げるができるが、これら

の中で特に、N－（１－メチルプロピリデン）－３－（メチルジエトキシシリル）－１－プロパンアミン及びN－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－（メチルジエトキシシリル）－１－プロパンアミンが好適である。

[0111] さらに、上記一般式（X I V）により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、例えば、３－ジメチルアミノプロピル（ジエトキシ）メチルシラン、３－ジメチルアミノプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、３－ジエチルアミノプロピル（ジエトキシ）メチルシラン、３－ジエチルアミノプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、２－ジメチルアミノエチル（ジエトキシ）メチルシラン、２－ジメチルアミノエチル（ジメトキシ）メチルシラン等の非環状第三アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を好ましく挙げることができるが、これらの中で特に、３－ジメチルアミノプロピル（ジメトキシ）メチルシラン及び３－ジメチルアミノプロピル（ジエトキシ）メチルシランが好適である。

[0112] また、上記一般式（X I V）により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、例えば、３－メチルアミノプロピル（ジエトキシ）メチルシラン、３－メチルアミノプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、３－エチルアミノプロピル（ジエトキシ）メチルシラン、３－エチルアミノプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、２－メチルアミノエチル（ジエトキシ）メチルシラン、２－メチルアミノエチル（ジメトキシ）メチルシラン等の非環状第二アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を好ましく挙げることができるが、これらの中で特に、３－メチルアミノプロピル（ジエトキシ）メチルシラン及び３－メチルアミノプロピル（ジメトキシ）メチルシランが好適である。

[0113] また、上記一般式（X I V）により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、例えば、３－（１－ヘキサメチレンイミノ）プロピル（メチルジエトキシ）シラン、３－（１－ヘキサメチレンイミノ）プロピル（メチルジメトキシ）シラン、（１－ヘキサメチレンイミノ）メチル（メチルジメトキシ）シラン、（１－ヘキサメチレンイミノ）メチル（メチルジエトキシ）シラン、

）シラン、2－（1－ヘキサメチレンイミノ）エチル（メチルジエトキシ）シラン、2－（1－ヘキサメチレンイミノ）エチル（メチルジメトキシ）シラン、3－（1－ピロリジニル）プロピル（メチルジエトキシ）シラン、3－（1－ピロリジニル）プロピル（メチルジメトキシ）シラン、3－（1－ヘプタメチレンイミノ）プロピル（メチルジエトキシ）シラン、3－（1－ドデカメチレンイミノ）プロピル（メチルジエトキシ）シラン、3－（1－ヘキサメチレンイミノ）プロピル（エチルジエトキシ）シラン、3－〔10－（メチルジエトキシシリル）デシル〕－4－オキサゾリン等の環状第三アミノ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を好ましく挙げることができるが、これらの中で、3－（1－ヘキサメチレンイミノ）プロピル（メチルジエトキシ）シラン及び（1－ヘキサメチレンイミノ）メチル（メチルジメトキシ）シランをより好ましく挙げることができる。特に、3－（1－ヘキサメチレンイミノ）プロピル（メチルジエトキシ）シランが好適である。

[0114] そして、上記一般式（X I V）により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、例えば、N－（3－メチルジ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－メチルジエトキシシリルプロピル）－4，5－ジヒドロイミダゾール等のアミジン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物が挙げられ、その中でも、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が好ましい。

[0115] また、上記一般式（X I V）により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、例えば、（2－グリシドキシエチル）メチルジメトキシシラン、（2－グリシドキシエチル）メチルジエトキシシラン、（2－グリシドキシエチル）エチルジメトキシシラン、（2－グリシドキシエチル）エチルジエトキシシラン、（3－グリシドキシプロピル）メチルジメトキシシラン、（3－グリシドキシプロピル）メチルジエトキシシラン、（3－グリシドキシプロピル）エチルジメトキシシラン、（3－グリシドキシプロピル）エチルジエトキシシラン、2－（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチル（メチルジメトキシ）シラン、2－（3，4－エキシシクロヘキシル）エチル

(メチルジエトキシ) シラン 2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル (エチルジメトキシ) シラン、2- (3, 4-エキシシクロヘキシル) エチル (エチルジエトキシ) シラン等のエポキシ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物を好ましく挙げることができるが、これらの中で、特に (3-グリシドキシプロピル) メチルジメトキシシラン及び (3-グリシドキシプロピル) メチルジエトキシシランが好適である。

そして、上記のエポキシ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物のエポキシ基をエピチオ基に置き換えたエピチオ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物をも好ましく挙げることができる。

[0116] また、上記一般式 (X I V) により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、例えば、(3-イソシアナトプロピル) メチルジメトキシシラン、(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) エチルジメトキシシラン、(3-イソシアナトプロピル) エチルジエトキシシラン、(3-イソシアナトプロピル) メチルジイソプロポキシシラン、3-(イソシアナトプロピル) エチルジイソプロポキシシラン等のイソシアネート基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物が挙げられ、その中でも (3-イソシアナトプロピル) メチルジエトキシシランが好ましい。

[0117] また、上記一般式 (X I V) により表わされる有機シラン化合物の別の具体例としては、例えば、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メチルジメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルエチルジメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルエチルジエトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジイソプロポキシシラン等のカルボン酸ヒドロカルビルエステル残基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物が挙げられ、その中でも、3-メタクリロイロキシプロピルメチルジメトキシシラン、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が好ましい。

[0118] また、上記一般式 (X I V) により表わされる有機シラン化合物の別の具

体例としては、例えば、３－（メチルジエトキシシリル）プロピルコハク酸無水物、３－（メチルジメトキシシリル）プロピルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物残基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物が挙げられ、その中でも、３－（メチルジエトキシシリル）プロピルコハク酸無水物が好ましい。

さらに、２－（メチルジメトキシシリルエチル）ピリジン、２－（メチルジエトキシシリルエチル）ピリジン、２－シアノエチルメチルジエトキシシラン等を挙げることができる。

[0119] 上述の上記一般式（X I V）により表わされる各種有機シラン化合物の中で、アミノ基又はイミン残基を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物が低発熱性向上の観点から好ましく、それらの中でも、上述の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シラン化合物が特に好ましい。第一アミノ基を変性共役ジエン重合体の分子鎖末端に導入することにより、変性共役ジエン重合体を配合するゴム組成物の低発熱性を大幅に向上するからである。

[0120] 前記変性共役ジエン重合体の製造方法は、所望により、前記有機シラン化合物を反応させる変性反応工程の前に、前記共役ジエン重合体の前記活性部位に、ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させる予備変性反応工程をさらに含んでも良い。

ここで、予備変性反応工程で用いられるヒドロカルビルオキシシラン化合物は、複数のヒドロカルビルオキシシリル基を有することが好ましい。前記共役ジエン重合体の前記活性部位との反応により一つのヒドロカルビルオキシシリル基が消費されても、残ったヒドロカルビルオキシシリル基により、本発明の変性共役ジエン重合体の製造方法に必要な変性反応工程を実施することができるからである。

[0121] 前記変性共役ジエン重合体の製造方法における共役ジエン重合体に用いられる共役ジエン単量体としては、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－１，３－ブタジエン、２－フェ

ニルー 1, 3-ブタジエン、1, 3-ヘキサジエン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いても良いが、これらの中で、1, 3-ブタジエンが特に好ましい。

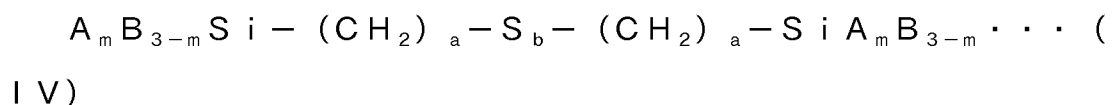
また、共役ジエン重合体に用いられる芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いても良いが、これらの中で、スチレンが特に好ましい。

[0122] 本発明の変性共役ジエン重合体の製造方法における共役ジエン重合体は、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体又はスチレン-イソプレン-ブタジエン三元共重合体であることが好ましく、これらの中で、ポリブタジエン及びスチレン-ブタジエン共重合体が特に好ましい。

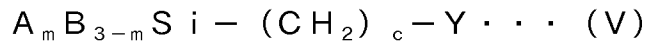
[0123] (シランカップリング剤)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、上記含水ケイ酸 100 質量部に対し、さらにシランカップリング剤を 1~20 質量部、好ましくは 3~16 質量部、より好ましくは 5~12 質量部の量で配合されてなるのが望ましい。シランカップリング剤を含水ケイ酸 100 質量部に対して 1 質量部以上の量で配合することで、含水ケイ酸配合の効果をさらに向上させ、ゴム組成物の低発熱性及び貯蔵弾性率等の物性をさらに向上させることができる一方、20 質量部を超えた量で配合しても、低発熱性及び貯蔵弾性率等をさらに向上させることができず、コスト高となるおそれがある。

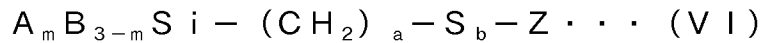
[0124] 上記シランカップリング剤としては、下記式 (I V) ;



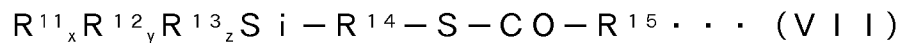
[式 (I V) 中、A、B、m、a、及び b は上記で定義した通りである] で表される化合物、下記式 (V) ;



[式 (V) 中、A、B、Y、m、及びcは上記で定義した通りである] で表される化合物、下記式 (VI) ;



[式 (VI) 中、A、B、Z、m、a、及びbは上記で定義した通りである] で表される化合物、及び下記式 (VII) ;



[式 (VII) 中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、x、y 及びzは上記で定義した通りである] で表される化合物が好ましく、これらシランカップリング剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0125] 上記式 (IV) で表される化合物としては、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-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-メチルジメ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エチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド等が挙げられる。

[0126] また、上記式 (V) で表される化合物としては、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、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これらの市販品としては、例えば、エボニック・デグッサ社製の商品名「VP Si 363」が挙げられる。

[0127] さらに、上記式 (VI) で表される化合物としては、3-トリメトキシシリルプロピル-N，N-ジメチル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-トリメト

キシリルプロピルメタクリロイルモノスルフィド等が挙げられる。

[0128] また、上記式 (V I I) で表される化合物については、式 (V I I) 中、 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} において、アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。また、アルケニル基も、直鎖状でも分岐状でもよく、該アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メタニル基等が挙げられる。さらに、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等が、シクロアルケニル基としては、シクロヘキセニル基、エチルシクロヘキセニル基等が、アリール基としては、フェニル基、トリル基等が挙げられる。またさらに、 R^{15} において、アラルキル基としては、フェネチル基等が挙げられる。

[0129] 上記式 (V I I) 中、 R^{14} 及び R^{18} において、アルキレン基は、直鎖状でも分岐状でもよく、該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、プロピレン基等が挙げられる。また、シクロアルキレン基としては、シクロヘキシレン基等が挙げられる。またさらに、 R^{14} において、アルケニレン基は、直鎖状でも分岐状でもよく、該アルケニレン基としては、ビニレン基、プロペニレン基等が挙げられる。また、シクロアルキルアルキレン基としては、シクロヘキシルメチレン基等が、アリーレン基としては、フェニレン基等が、アラルキレン基としては、キシリレン基等が挙げられる。

[0130] 上記式 (V I I) 中、 R^{13} において、 $-[O(R^{18}O)_m]_{0.5}-$ 基としては、1, 2-エタンジオキシ基、1, 3-プロパンジオキシ基、1, 4-ブタンジオキシ基、1, 5-ペンタンジオキシ基、1, 6-ヘキサンジオキシ基等が挙げられる。

上記式 (V I I) で表される化合物は、特表 2001-505225 号に記載の方法と同様に合成することができ、また、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の商品名「NXT」(式 (VII) の $R^{11} = C_2H_5O$ 、 $R^{14} = C_3H_6$ 、 $R^{15} = C_7H_{15}$ 、 $x = 3$ 、 $y = 0$ 、 $z = 0$: 3-オクタノイルチ

オープロピルトリエトキシシラン)等の市販品を利用することもできる。

なかでも、上記式 (I V)、(V)、(V I) 又は (V I I) で表される化合物のうち、上記式 (V) で表される化合物、又は上記式 (V I I) で表される化合物が好ましい。

[0131] また、前記シランカップリング剤として、分子内に、窒素原子 (N) 及びケイ素原子 (Si) を含む環状構造と、一つ以上の硫黄原子 (S) とを有する所定の有機ケイ素化合物を用いることができる。

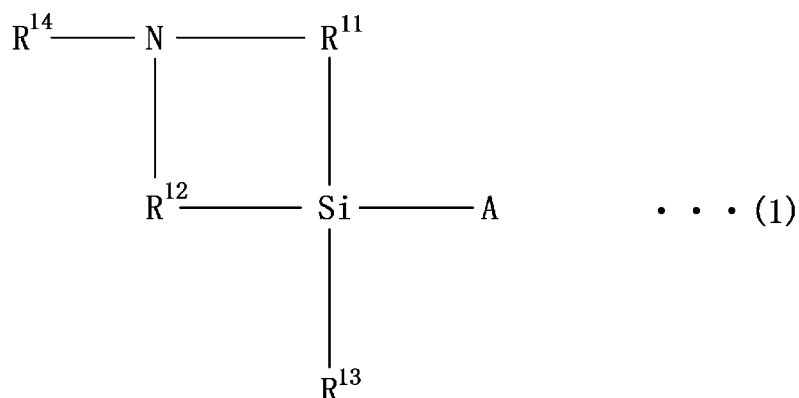
[0132] 前記有機ケイ素化合物は、シリカ等の無機充填剤の表面との親和性が高いアミノ基、イミノ基、置換アミノ基、置換イミノ基等の含窒素官能基を含むため、窒素原子の非共有電子対が、有機ケイ素化合物と無機充填剤の反応に関与でき、カップリング反応の速度が速い。しかし、窒素原子 (N) とケイ素原子 (Si) とを含む環状構造が二環性の構造の場合、ケイ素原子 (Si) 周辺の立体障害が大きいため、無機充填剤との反応性が低く、カップリング効率が大幅に低下してしまう。本発明で使用する有機ケイ素化合物は、立体障害の小さな基が一つ以上ケイ素原子に結合している部位を有するため、シリカ等の無機充填剤との反応性が高い。そのため、従来のシランカップリング剤に代えて、この有機ケイ素化合物を無機充填剤配合ゴム組成物に添加することで、カップリング効率が向上し、その結果として、ゴム組成物のヒステリシスを大幅に低下させつつ、耐摩耗性を大幅に向上させることが可能となる。また、本発明の有機ケイ素化合物は、添加効率が高いため、少量でも高い効果が得られ、配合コストの低減にも寄与する。

[0133] 前記立体障害の小さな基としては、水素原子 ($-H$)、メチル基 ($-CH_3$) 及びヒドロキシル基 ($-OH$) 等が好ましい。水素原子、メチル基又はヒドロキシル基がケイ素原子 (Si) に結合している場合、有機ケイ素化合物と無機充填剤との反応性が特に高く、カップリング効率を大幅に向上させることができる。また、前記有機ケイ素化合物は、ケイ素-酸素結合 ($Si-O$) を 1~6 個有することが好ましい。有機ケイ素化合物がケイ素-酸素結合 ($Si-O$) を 1~6 個有する場合、シリカ等の無機充填剤との反応性が

高く、カップリング効率が更に向上するためである。

[0134] 本発明で使用する有機ケイ素化合物として、具体的には、下記一般式（１）で表わされる化合物が好ましい。該有機ケイ素化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0135] [化17]



[式中、Aは硫黄原子（S）を含み且つゴム成分と反応する基であり、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立して $-\text{M}-\text{C}_l\text{H}_{2l}-$ （ここで、Mは $-\text{O}-$ 又は $-\text{C}-$ で、 l は $0 \sim 10$ である）で表わされ、但し、 R^{11} 及び R^{12} の一つ以上はMが $-\text{O}-$ であり、 R^{13} は水素原子、メチル基又はヒドロキシル基、 R^{14} は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ であり、 n は $0 \sim 20$ である。]

[0136] 一般式（１）において、Aは、硫黄原子（S）を含み且つゴム成分と反応する基である。式（１）で表わされる有機ケイ素化合物は、環状構造部分がシリカ等の無機充填剤と反応するため、分子内に更にゴム成分と反応する基を有することで、ゴム成分と無機充填剤とのカップリング能力を有することとなる。ここで、硫黄原子（S）を含み且つゴム成分と反応する基は、ポリサルファイド基、チオエステル基、チオール基、ジチオカーボネート基、ジチオアセタール基、ヘミチオアセタール基、ビニルチオ基、 α -チオカルボニル基、 β -チオカルボニル基、 $\text{S}-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ 部分、 $\text{S}-\text{C}=\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 部分（チオジケトン基）、及び $\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 部分からなる群から選択される少なくとも一種を含むことが好ましく、ポリサルファイド基及びチオエステル基の少なくとも一方を含むことが特に好ましい。

[0137] 一般式(1)において、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立して $-M-C_1H_{21}-$ で表され、ここで、 M は $-O-$ 又は $-CH_2-$ であり、 1 は $0\sim10$ である。但し、 R^{11} 及び R^{12} の一つ以上は、 M が $-O-$ である。 $-C_1H_{21}-$ は、 1 が $0\sim10$ であるため、単結合又は炭素数 $1\sim10$ のアルキレン基であり、ここで、炭素数 $1\sim10$ の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、プロピレン基等が挙げられ、該アルキレン基柱、直鎖状でも分岐状でもよい。

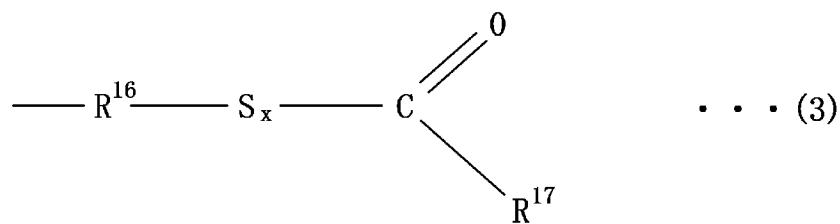
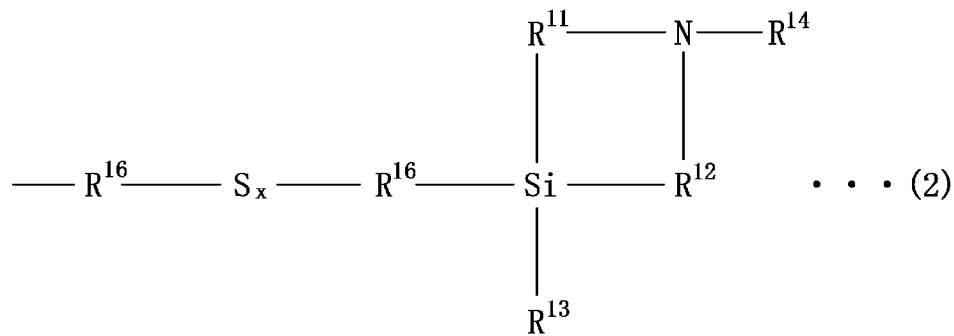
[0138] 一般式(1)において、 R^{13} は、水素原子、メチル基又はヒドロキシル基である。該 R^{13} は、立体障害が小さいため、ゴム成分と無機充填剤とのカップリング反応の向上に大きく寄与する。

[0139] 一般式(1)において、 R^{14} は $-C_nH_{2n+1}$ で、 n は $0\sim20$ である。

$-C_nH_{2n+1}$ は、 n が $0\sim20$ であるため、水素又は炭素数 $1\sim20$ のアルキル基である。ここで、炭素数 $1\sim20$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられ、該アルキル基は、直鎖状でも、分岐状でもよい。

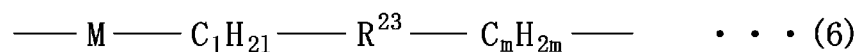
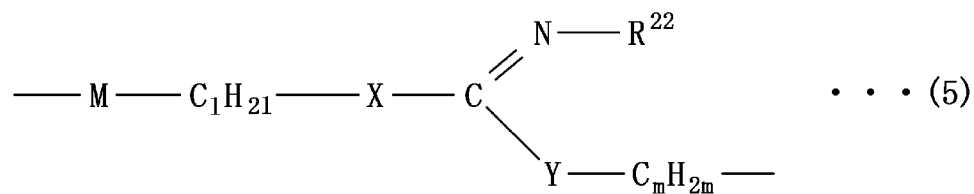
[0140] 上記一般式(1)中の A は、下記一般式(2)、(3)又は(4)で表わされることが好ましい。

[化18]



[式(2)中の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は上記と同義であり、式(2)及び式(3)中の R^{16} は下記一般式(5)又は(6)

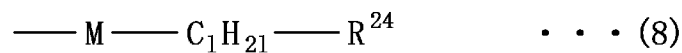
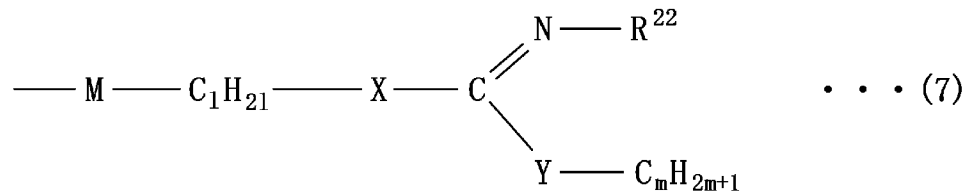
[0141] [化19]



(式中、M及びIは上記と同義、mは0～10であり、X及びYはそれぞれ独立して $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{14}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ で、 R^{22} は $-\text{OR}^{14}$ 、 $-\text{NR}^{14}\text{R}^{16}$ 又は $-\text{R}^{14}$ で、 R^{23} は $-\text{NR}^{14}-$ 、 $-\text{NR}^{14}-\text{NR}^{14}-$ 又は $-\text{N}=\text{N}-$ であり、但し、 R^{14} は上記と同義、 R^{15} は $\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$ で、qは1～10である

) 或いは $-M-C_1H_{21}-$ (M及び1は上記と同義である) で表わされ、
 [0142] 式(3)中の R^{17} は下記一般式(7)又は(8)、

[化20]



(式中、M、X、Y、 R^{23} 、 l 及び m は上記と同義、 R^{24} は $-NR^{14}R^{15}$ 、 $-NR^{14}NR^{14}R^{16}$ 、 $-N=NR^{14}$ である) 或いは $-C_1H_{21}-R^{25}$ (R^{25} は $-NR^{14}R^{15}$ 、 $-NR^{14}-NR^{14}R^{15}$ 、 $-N=NR^{14}$ 又は $-M-C_mH_{2m+1}$ 或いは炭素6~20の芳香族炭化水素基であり、但し、 R^{14} 、 R^{15} 、M、 l 及び m は上記と同義である) で表わされ、

式(2)及び(3)中の x は1~10であり、

式(4)中の R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} はそれぞれ独立して $-M-C_pH_{2p}-$ (ここで、Mは $-O-$ 又は $-CH_2-$ であり、 p は0~20である)、 R^{11} はH、OH 又はメチル基である]

で表わされることが好ましい。式(2)及び式(3)中の x は1~10であるが、好ましくは2~4である。

[0143] 上記式(5)及び(6)において、Mは $-O-$ 又は $-CH_2-$ であり、 l 及び m は0~10である。また、上記式(V)において、X及びYはそれぞれ独立して $-O-$ 、 $-NR^{14}-$ 又は $-CH_2-$ であり、 R^{22} は $-OR^{14}$ 、 $-NR^{14}R^{15}$ 又は $-R^{14}$ であり、ここで、 R^{14} は $-C_nH_{2n+1}$ で、 R^{16} は C_qH_{2q+1} である。更に、上記式(6)において、 R^{13} は、 $-NR^{14}-$ 、 $-NR^{14}-NR^{14}-$ 又は $-N=N-$ であり、ここで、 R^{14} は $-C_nH_{2n+1}$ である。

$-C_nH_{2n+1}$ については、上述の通りであり、 $-C_mH_{2m}-$ は、 m が0~10であるため、単結合又は炭素数1~10のアルキレン基である。ここで、

炭素数1～10の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、プロピレン基等が挙げられ、該アルキレン基は、直鎖状でも分岐状でもよい。

また、 $-C_qH_{2q+1}$ は、 q が0～10であるため、水素又は炭素数1～10のアルキル基である。ここで、炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が挙げられ、該アルキル基は直鎖状でも、分岐状でもよい。

[0144] 上記式(3)中の R^{17} は、上記一般式(7)又は式(8)、或いは $-C_lH_{2l}-R^{26}$ で表わされ、特には $-C_lH_{2l+1}$ で表わされることが好ましい。但し、 M 、 X 、 Y 、 R^{22} 、 R^{24} 、 I 及び m は上記と同義である。ここで、 R^{25} は $-NR^{14}R^{15}$ 、 $-NR^{14}N^4R^{15}$ 、 $-N=NR^{14}$ 又は $-M-C_mH_{2m+1}$ 或いは炭素6～20の芳香族炭化水素基であり、 R^{14} 、 R^{15} 、 M 、 I 及び m は上記と同義である。

なお、 $-C_lH_{2l}-$ については、上述の通りであり、また、 $-C_mH_{2m+1}$ は、 m が0～10であるため水素又は炭素数1～10のアルキル基であり、炭素数1～10のアルキル基としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が挙げられ、該アルキル基は直鎖状でも、分岐状でもよい。また、炭素数6～20の芳香族炭化水素基としてはフェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチレン基、トリレン基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアルキル基が挙げられる。

[0145] また、式(4)中の $-C_pH_{2p+1}-$ は、 p が0～20であるため、単結合又は炭素数1～20のアルキレン基である。ここで、炭素数1～20の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、プロピレン基、デカメチレン基、エイコサメチレン基等が挙げられ、該アルキレン基は直鎖状でも分岐状でもよい。

[0146] 上記式(1)の化合物において、 M は $-O-$ (酸素)であることが好まし

い。この場合、Mが $-CH_2-$ である化合物と比べてシリカ等の無機充填剤との反応性が高い。

[0147] また、式(1)において、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立して $-O-C_1H_{21}-$ で表わされることが好ましく、 R^3 は水素原子、メチル基又はヒドロキシル基であり、上記 R^{16} は $-O-C_1H_{21}-$ で表わされることが好ましく、上記 R^{17} は、 $-O-C_1H_{21}-$ で表わされる直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数6～20の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0148] 前記有機ケイ素化合物、例えば、 $(C_1H_{21+1}O)_2R^{19}Si-A$ [式中、 I 、 R^{13} 及び A は上記と同義である] で表わされる化合物に対し、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等のアミン化合物を加え、さらに触媒としてp-トルエンスルホン酸、塩酸等の酸や、チタンテトラn-ブトキシド等のチタンアルコシドを添加し、加熱して、2つの $C_1H_{21+1}O-$ を $-R^{11}-NR^{14}-R^{12}-$ で表わされる二価の基で置換することで合成できる。

[0149] 前記有機ケイ素化合物は、窒素原子(N)とケイ素原子(Si)とを含む環状構造を有し、該環状構造は、ケイ素-酸素結合(Si-O)を含む場合であっても、安定である。そのため、ケイ素-酸素結合(Si-O)が加水分解してアルコール成分が発生することがなく、使用中の揮発性有機化合物(VOC)ガスを低減できる点で有効である。

[0150] (その他成分)

本発明のタイヤ用ゴム組成物には、さらに補強用充填剤としてカーボンブラックを配合してもよく、該カーボンブラックの配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して80質量部以下、好ましくは60質量部以下の量であるのが望ましい。カーボンブラックの配合量が上記ゴム成分100質量部に対して80質量部を超えると、ゴム組成物の低発熱性が悪化するおそれがある。また、この場合、該カーボンブラックと上記含水ケイ酸との総配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して120質量部以下、好ましくは100質量部以下の量であるのが望ましい。カーボンブラックと含水ケイ酸との総配

合量を上記ゴム成分 100 質量部に対して 120 質量部以下とすることで、ゴム組成物の低発熱性を実現して転がり抵抗性を充分に向上させることができる。

[0151] 本発明のタイヤ用ゴム組成物には、通常のタイヤ用ゴム組成物に配合する添加剤を本発明の効果を損なわない程度に配合することができ、例えば、ゴム工業で通常使用されている老化防止剤、加硫促進剤、硫黄、酸化亜鉛、ステアリン酸、オゾン劣化防止剤等の添加剤を適宜配合することができる。なお、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ロール等の開放式混練機や、バンバリミキサー等の密閉式混練機等を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後に加硫を行い、各種ゴム製品に適用可能である。

[0152] 本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物をタイヤ用部材のいずれかに適用したことを特徴とする。かかるタイヤ用部材のなかでもトレッドが特に好ましく、上記ゴム組成物をトレッドに用いたタイヤは、該ゴム組成物が転がり抵抗が低く、また耐摩耗性にも優れる。なお、本発明のタイヤに充填する気体としては、通常の又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。

実施例

[0153] 以下、本発明について、実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、含水ケイ酸の物性は、下記の方法で評価した。

[0154] ●インクボトル状細孔指数（IB）の測定

水銀ポロシメータ POREMASTER-33（Quantachrome社製）を用いて、上述したように、水銀圧入法に基づき、まず圧力を 1～32000PSI まで上昇させて、含水ケイ酸の外表面において開口部の直径 $1.2 \times 10^5 \text{ nm} \sim 6 \text{ nm}$ である細孔について水銀圧入量を測定し、図2に示したように圧入量のピークに位置する直径（M1）を求めた。次に、圧力を 32000PSI～1PSI まで下降させて、水銀を細孔内から排出した。このときの排出曲線から得られた排出量のピークに位置する直径（M2）を求めた。これら M1 及び M2 の値

から上記式 (X) により I B を算出した。

[0155] ● C T A B の測定

A S T M D 3 7 6 5 - 9 2 記載の方法に準拠して実施した。この際、上述したように、カーボンブラックの標準品である I R B # 3 ($83.0 \text{ m}^2/\text{g}$) を使用せず、別途セチルトリメチルアンモニウムブロミド (以下、C E - T R A B と略記する) 標準液を調製し、これによって含水ケイ酸 O T (ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム) 溶液の標定を行い、含水ケイ酸表面に対する C E - T R A B 1 分子当たりの吸着断面積を 0.35 nm^2 として、C E - T R A B の吸着量から比表面積 (m^2/g) を算出した。

[0156] ● 灼熱減量及び加熱減量の測定

含水ケイ酸サンプルを秤量し、灼熱減量の場合は 750°C でサンプルを 3 時間加熱した後に減少分の質量を測定し、加熱減量の場合は 105°C でサンプルを 2 時間加熱した後に減少分の質量を測定し、加熱前のサンプル質量との差を加熱前の質量に対して百分率 (%) で表した。

[0157] (含水ケイ酸 A の製造)

攪拌機を備えた 180 リットルのジャケット付きステンレス反応槽に、水 65 リットルとケイ酸ナトリウム水溶液 (SiO_2 $160 \text{ g}/\text{リットル}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 3.3) 1.25 リットルを入れ、 96°C に加熱した。生成した溶液中の Na_2O 濃度は $0.015 \text{ mol}/\text{リットル}$ であった。

この溶液の温度を 96°C に維持しながら、上記と同様のケイ酸ナトリウム水溶液を流量 750 ミリリットル/分で、硫酸 ($18 \text{ mol}/\text{リットル}$) を流量 33 ミリリットル/分で同時に滴下した。流量を調整しつつ、反応溶液中の Na_2O 濃度を $0.005 \sim 0.035 \text{ mol}/\text{リットル}$ の範囲に維持しながら中和反応を行った。反応途中から反応溶液は白濁をはじめ、 30 分目に粘度が上昇してゲル状溶液となった。さらに、添加を続けて 100 分で反応を停止した。生じた溶液中のシリカ濃度は $85 \text{ g}/\text{リットル}$ であった。引き続き、上記と同様の硫酸を溶液の pH が 3 になるまで添加してケイ酸スラリーを得た。得られたケイ酸スラリーをフィルタープレスで濾過、水洗を

行って湿潤ケーキを得た。次いで湿潤ケーキを乳化装置を用いてスラリーとして、噴霧式乾燥機で乾燥し、湿式法含水ケイ酸Aを得た。

[0158] (含水ケイ酸Bの製造)

製造例1と同じステンレス反応槽に、水89リットルとケイ酸ナトリウム水溶液(SiO_2 160g/リットル、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比3.3)1.70リットルを入れ、75℃に加熱した。生成した溶液中の Na_2O 濃度は0.015mol/リットルであった。

この溶液の温度を75℃に維持しながら、上記と同様のケイ酸ナトリウム水溶液を流量520ミリリットル/分で、硫酸(18mol/リットル)を流量23ミリリットル/分で同時に滴下した。流量を調整しつつ、反応溶液中の Na_2O 濃度を0.005~0.035mol/リットルの範囲に維持しながら中和反応を行った。反応途中から反応溶液は白濁をはじめ、46分目に粘度が上昇してゲル状溶液となった。さらに、添加を続けて100分で反応を停止した。生じた溶液中のシリカ濃度は60g/リットルであった。引き続き、上記と同様の硫酸を溶液のpHが3になるまで添加してケイ酸スラリーを得た。その後、製造例1と同様にして湿式法含水ケイ酸Bを得た。

[0159] 上述の製造方法によって得られた含水ケイ酸A及びB、また、市販の含水ケイ酸C(Nipsil AQ、東ソー・シリカ社製)について、CTAB、式(I)の値、式(II)の値、IB及び灼熱減量と加熱減量との差を算出した。結果を、表1に示す。

[0160] [表1]

	含水ケイ酸A	含水ケイ酸B	含水ケイ酸C
CTAB	79	180	165
式(I)の値	65.60	—	—
式(II)の値	—	24.0	27.0
IB	55.00	20.00	34.10
灼熱減量－加熱減量 (質量%)	3.0	3.2	2.6

[0161] (変性ポリマーAの製造)

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、1, 3-ブタジエ

ンのシクロヘキサン溶液、及びスチレンのシクロヘキサン溶液を、1, 3-ブタジエン60g及びスチレン15gとなるように注入し、ヘキサメチレンイミン0.72ミリモル、*n*-ブチルリチウム0.72モル、及び2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.36ミリモルを順次加えた後、50℃で2.5時間重合を行った。重合転化率はほぼ100%であった。

その後、重合反応系に2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールのイソプロパノール5質量%溶液0.5mlを加えて重合反応を停止させ、微量の塩酸及びイソプロパノール中で沈殿させた後、常法にて乾燥することで、SBR（変性ポリマーA）を得た。

[0162]（変性ポリマーBの製造）

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、1, 3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液、及びスチレンのシクロヘキサン溶液を、1, 3-ブタジエン60g及びスチレン15gとなるように加え、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.36mmolを加え、更に*n*-ブチルリチウム（BuLi）0.72mmolを加えた後、50℃の温水浴中で1.5時間重合反応を行なった。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。その後、重合反応系に、3-（1, 3-ジメチルブチリデン）アミノプロピルトリエトキシシラン0.65ミリモルを加え、さらに50℃で30分間変性反応をおこなった。その後、重合反応系に2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールのイソプロパノール5質量%溶液0.5mlを加えて重合反応を停止させ、常法に従い乾燥することで、SBR（変性ポリマーB）を得た。

[0163]（変性ポリマーD、E、G及びHの製造）

上記変性ポリマーBの製造条件において、3-（1, 3-ジメチルブチリデン）アミノプロピルトリエトキシシランに替えて、表2に示す変性剤D、E、G及びHを用いることにより、SBR（変性ポリマーD、E、G及びH）を得た。

[0164]（変性ポリマーFの製造）

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、1, 3-ブタジエ

ンのシクロヘキサン溶液及びスチレンのシクロヘキサン溶液を、1, 3-ブタジエン60g及びスチレン15gとなるように加え、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.70mmolを加え、さらにn-ブチルリチウム (BuLi) 0.70mmolを加えた後、50℃の温水浴中で1.5時間重合反応を行なった。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。その後、重合反応系にN、N-ビス(トリメチルシリル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン(変性剤F)0.65mmolを加えて、さらに50℃で30分間変性反応を行った。その後、重合反応系に、希塩酸1.5mlを少量ずつ加え、次に水をリチウム(Li)対比3倍のモル量加え、30分間攪拌した。次に、重合反応系に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)の溶液を加えて重合反応を停止させた。その後、水蒸気を吹き込んで溶剤の分圧を下げて(スチームストリッピング)脱溶媒した後、真空乾燥して変性共役ジエン共重合体(変性ポリマーF)を得た。

[0165] (ポリマーIの製造)

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、1, 3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液及びスチレンのシクロヘキサン溶液を、1, 3-ブタジエン60g及びスチレン15gとなるように加え、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.70mmolを加え、さらにn-ブチルリチウム (BuLi) 0.70mmolを加えた後、50℃の温水浴中で1.5時間重合反応を行なった。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。次に、重合反応系に、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、真空乾燥することで、ポリマーIを得た。

[0166] (変性ポリマーJの製造)

変性剤として四塩化スズ(変性剤J)を使用した以外は、変性ポリマーBと同様の製造条件によって、変性ポリマーJを得た。

[0167]

[表2]

変性剤種類	化合物名
B	3-(1, 3-ジメチルブチリデン)アミノプロピルトリエトキシシラン
D	N-メチル 1-トリメチルシリルアミノ ジエトキシ(メチル)シリルプロパン
E	N, N-ビス(トリメチルシリル)-3-アミノプロピルエチルジエトキシシラン
F	N, N-ビス(トリメチルシリル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン
G	N, N-ビス(トリメチルシリル)-3-アミノプロピルメチルトリエトキシシラン
H	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
J	四塩化スズ

[0168] [実施例 1～9、及び、比較例 1～11]

配合処方X1又はX2（表3を参照。）によって、各々表4又は表5に示す含水ケイ酸及び変性ポリマーを用いたゴム組成物を、常法に従って調製した。

[0169] [表3]

配合処方X1	配合量	配合処方X2	配合量
変性ポリマー ^{※1}	100	変性ポリマー ^{※1}	70
		イソプレンゴム ^{※9}	30
アロマオイル	36	アロマオイル	25
カーボンブラック ^{※2}	10	カーボンブラック ^{※2}	8
含水ケイ酸 ^{※3}	75	含水ケイ酸 ^{※3}	80
シランカップリング剤 ^{※4}	7	シランカップリング剤 ^{※4}	8
ステアリン酸	2	ステアリン酸	2
老化防止剤 ^{※5}	1	老化防止剤 ^{※5}	1
亜鉛華	3	亜鉛華	3
加硫促進剤A ^{※6}	1	加硫促進剤A ^{※6}	1
加硫促進剤B ^{※7}	1	加硫促進剤B ^{※7}	1
加硫促進剤C ^{※8}	1	加硫促進剤C ^{※8}	1
硫黄	1.5	硫黄	1.5

表中の単位は、質量部である。

[0170] ※1：ポリマーA～Jのうちのいずれかである（選択されたポリマー種は表4を参照）

※2：登録商標シーストKH(N339)、東海カーボン社製

※3：含水ケイ酸A～Cのうちのいずれかであり、選択された含水ケイ酸種を表4に示す

※4：NXT（登録商標）、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ

社製

※5 : 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、ノラック 6 C、大内新興化学工業製

※6 : ジフェニルグアニジン、ノクセラー D、大内新興化学工業製

※7 : ベンゾチアジルスルフィド、ノクセラー DM - P、大内新興化学工業製

※8 : N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド、ノクセラー NS - P、大内新興化学工業製

※9 : I R 2 2 0 0 JSR 製

[0171] [評価]

各実施例及び各比較例に係るゴム組成物を、トレッドゴムに適用し、サイズ : 1 9 5 / 6 5 R 1 5 のタイヤを常法に従って試作した。そして、該タイヤについて、耐摩耗性及び転がり抵抗を下記の方法により評価した。実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 5 の結果を表 4、実施例 5 ~ 1 0 及び比較例 6 ~ 1 2 の結果を表 5 に示す。

[0172] (1) 耐摩耗性

供試タイヤを車両に装着して 2 万 k m 走行した後の残溝量を測定し、比較例 1 及び比較例 7 の残溝量を 1 0 0 として指数表示した。指数値が大きい程、耐摩耗性に優れることを示す。

[0173] (2) 転がり抵抗 (低発熱性)

供試タイヤに対し、室内の一軸転がり抵抗測定ドラム試験機により、8 0 k m / h での $\tan \delta$ を測定し、比較例 1 及び比較例 7 の $\tan \delta$ を 1 0 0 としたときの指数として表示した。指数値が小さい程、転がり抵抗が小さいことを示す。

[0174]

[表4]

	条件			評価	
	ポリマー種	含水ケイ酸種	配合処方	耐摩耗性	転がり抵抗
実施例1	変性ポリマーA	含水ケイ酸A	X1	130	91
実施例2	変性ポリマーB	含水ケイ酸A	X1	148	79
実施例3	変性ポリマーD	含水ケイ酸A	X1	153	76
実施例4	変性ポリマーB	含水ケイ酸A	X1	128	92
比較例1	変性ポリマーA	含水ケイ酸C	X1	100	100
比較例2	変性ポリマーB	含水ケイ酸C	X1	105	105
比較例3	変性ポリマーD	含水ケイ酸C	X1	106	106
比較例4	ポリマーI	含水ケイ酸C	X1	100	100
比較例5	ポリマーI	含水ケイ酸A	X1	115	115

[0175] [表5]

	条件			評価	
	ポリマー種	含水ケイ酸種	配合処方	耐摩耗性	転がり抵抗
実施例5	変性ポリマーE	含水ケイ酸B	X2	120	74
実施例6	変性ポリマーF	含水ケイ酸B	X2	149	59
実施例7	変性ポリマーG	含水ケイ酸B	X2	118	72
実施例8	変性ポリマーH	含水ケイ酸B	X2	112	82
実施例9	変性ポリマーE	含水ケイ酸B	X2	101	87
比較例6	変性ポリマーE	含水ケイ酸C	X2	100	100
比較例7	変性ポリマーF	含水ケイ酸C	X2	105	80
比較例8	変性ポリマーG	含水ケイ酸C	X2	100	97
比較例9	変性ポリマーH	含水ケイ酸C	X2	97	110
比較例10	変性ポリマーJ	含水ケイ酸C	X2	92	128
比較例11	変性ポリマーJ	含水ケイ酸B	X2	93	102

[0176] 表4及び5の結果によれば、実施例1～9のゴム組成物を用いた供試タイヤは、比較例1～11の供試タイヤに比べて、転がり抵抗性及び耐摩耗性について優れた結果を示すことがわかった。

符号の説明

- [0177] A：略円筒状を呈する細孔
 B：インクボトル状を呈する細孔
 M_a ：粒子の外表面における細孔Aの開口部の直径
 M_b ：粒子の外表面における細孔Bの開口部の直径
 R_a ：粒子内部における細孔Aの細孔径（内径）
 R_b ：粒子内部における細孔Bの細孔径（内径）

C : 水銀の圧入曲線

D : 水銀の排出曲線

M 1 : 水銀圧入量の最大値を示す開口部の直径

M 2 : 水銀排出量の最大値を示す開口部の直径

I B : インクボトル状細孔指数

請求の範囲

[請求項1]

ゴム成分と、含水ケイ酸とを含むタイヤ用ゴム組成物において、
前記含水ケイ酸は、そのインクボトル状細孔指数（IB）が、直径
 $1.2 \times 10^5 \text{ nm} \sim 6 \text{ nm}$ の範囲にある開口部を外表面に具えた細
孔を有し、水銀圧入法に基づく水銀ポロシメータを用いた測定におい
て、圧力を $1 \sim 32000 \text{ PSI}$ まで上昇させた際に水銀圧入量の最
大値を示す開口部の直径（M1）（nm）、及び圧力を $32000 \text{ PSI} \sim 1 \text{ PSI}$ まで下降させた際に水銀排出量の最大値を示す開口部
の直径（M2）（nm）により、下記式（X）で求められる値であっ
て、

$$IB = M2 - M1 \cdots (X)$$

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）
（ m^2/g ）及び前記インクボトル状細孔指数（IB）が、下記式（
I）及び（II）を満たし、

$$IB \leq -0.56 \times CTAB + 110.4 \quad (\text{但し、} CTAB \leq 140) \cdots (I)$$

$$IB \leq -0.20 \times CTAB + 60.0 \quad (\text{但し、} 140 < CTAB) \cdots (II)$$

かつ灼熱減量（ 750°C で3時間加熱した時の質量減少分）（質量％）
及び加熱減量（ 105°C で2時間加熱した時の質量減少分）（質量％）
が、下記式（III）を満たし、

$$\text{灼熱減量} - \text{加熱減量} \geq 2.5 \text{ (質量\%)} \cdots (III)$$

前記ゴム成分は、前記含水ケイ酸と反応性を有する変性ポリマーを
含有することを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

[請求項2]

前記含水ケイ酸の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、 $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする
請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項3]

前記変性ポリマーは、ジエン系モノマー単独又は他のモノマーと併

用し、炭化水素溶媒中でアルカリ金属又はアルカリ土類金属系開始剤を用いてアニオン重合させて得られた金属の活性部位を有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、ヒドロカルビロキシシラン化合物を反応させてなる変性共役ジエン系重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

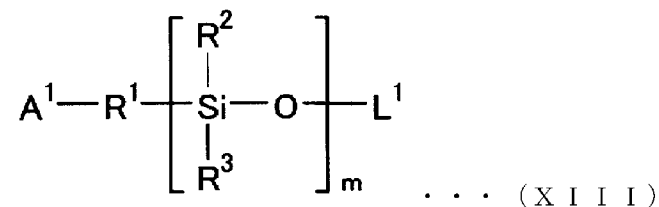
[請求項4] 前記変性共役ジエン系重合体に導入された官能基が、ヒドロキシシリル基、アルコキシシリル基、トリアルキルシリル基、アミノ基及びハロゲン原子から選択される少なくとも一つである請求項 3 に記載の変性共役ジエン系重合体を配合したタイヤ用ゴム組成物。

[請求項5] 前記官能基が、アルコキシシリル基及びアミノ基である請求項 4 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項6] 前記変性ポリマーは、分子末端に、シラノール基と、該シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基と、を有する変性共役ジエン重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項7] 前記変性共役ジエン重合体は、活性部位を有する共役ジエン重合体の活性部位に、一般式 (X I I I) 又は (X I V) により表される有機シラン化合物を反応させる工程を経て得られることを特徴とする請求項 6 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

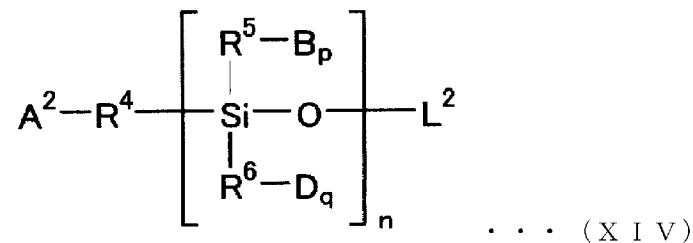
[化1]



(式中、 R^1 は単結合又は炭素数 1 ～ 20 の二価の炭化水素基； R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の一価の炭化水素基； $-OL^1$ は加水分解により Si と共にシラノール基を生成する加水分解性官能基； A^1 は前記活性部位に付加もしくは置換反応を

行う事によって前記有機シラン化合物と前記共役ジエン重合体とを結合させ、且つ該反応後に該シラノール基と前記補強性充填材との反応を促進する官能基であり、 m は1～10の整数である。)

[化2]

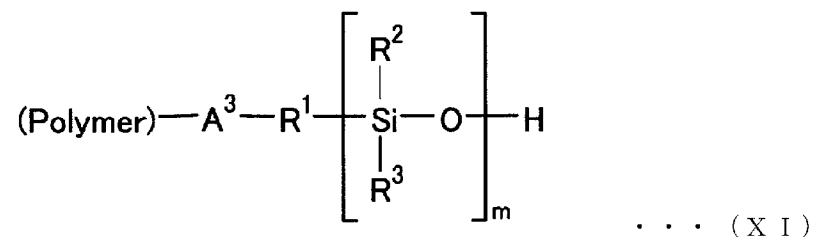


(式中、 R^4 は単結合又は炭素数1～20の炭化水素基； R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に単結合、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基； $-OL^2$ は加水分解によりSiと共にシラノール基を生成する加水分解性官能基； A^2 は前記活性部位と反応する官能基又は前記活性部位に付加もしくは置換反応を行う事によって前記有機シラン化合物と前記共役ジエン重合体とを結合させる官能基； B 及び D はそれぞれ独立に前記シラノール基と前記補強性充填材との反応を促進する官能基を少なくとも一つ含む基であり； p 及び q はそれぞれ独立に0～5の整数であり、 $(p+q)$ が1以上であり、 n は1～10の整数である。)

[請求項8]

前記変性共役ジエン重合体は、一般式(XI)又は(XII)により表されることを特徴とする請求項7に記載のタイヤ用ゴム組成物。

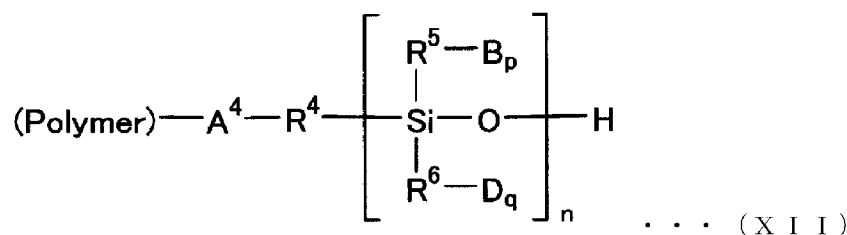
[化3]



(式中、 R^1 は単結合又は炭素数1～20の二価の炭化水素基； R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の一価の炭化

水素基； A^3 は前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基であり、 m は1～10の整数である。）

[化4]



（式中、 R^4 は単結合又は炭素数1～20の炭化水素基； R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に単結合、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基； A^4 は単結合、炭素数1～20の炭化水素基又は前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基； B 及び D はそれぞれ独立に前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基を少なくとも一つ含む基であり； p 及び q はそれぞれ独立に0～5の整数であり、 $(p+q)$ が1以上であり、 n は1～10の整数である。）

[請求項9]

一般式（XI）及び（XII）において、前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基 A^3 及び A^4 が、それぞれ独立に、エーテル結合、チオエーテル結合、ウレタン結合、チオウレタン結合、イミノ結合及びアミド結合の中から選ばれる少なくとも一種の結合を有する二価の官能基、並びに、ニトリル基、ピリジル基、 N -アルキルピロリドニル基、 N -アルキルイミダゾリル基、 N -アルキルピラゾリル基、ケトン基、チオケトン基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、イソシアヌル酸トリエステル残基、炭素数1～20のカルボン酸ヒドロカルビルエステル又はチオカルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、炭素数1～20のカルボン酸金属塩又はチオカルボン酸金属塩の残基、炭素数1～20のカルボン酸無水物残基、炭素数1～20のカルボン酸ハロゲン化物残基及び炭酸ジヒドロカルビルエステル残基の中から選ばれる官能基由来の二価の官能基、からなる群から

選ばれる少なくとも一種の二価の官能基であることを特徴とする請求項 8 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項10]

一般式 (X I I) において、前記シラノール基と前記含水ケイ酸との反応を促進する官能基を少なくとも一つ含む基 B 及び D が、それぞれ独立に第一アミノ基、第二アミノ基、保護された第一若しくは第二アミノ基、第三アミノ基、環状アミノ基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、アジリジニル基、ケトン基、チオケトン基、アルデヒド基、チオアルデヒド基及びアミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ニトリル基、ピリジル基、N-アルキルピロリドニル基、N-アルキルイミダゾリル基、N-アルキルピラゾリル基、イミノ基、アミド基、ケチミン基、イミン残基、イソシアヌル酸トリエステル残基、炭素数 1～20 のカルボン酸ヒドロカルビルエステル又はチオカルボン酸ヒドロカルビルエステル残基、炭素数 1～20 のカルボン酸金属塩又はチオカルボン酸金属塩の残基、炭素数 1～20 のカルボン酸無水物残基、炭素数 1～20 のカルボン酸ハロゲン化物残基、炭酸ジヒドロカルビルエステル残基、及び一般式： $-E-F-G$ で表わされる官能基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基、であることを特徴とする請求項 8 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

(式中、E はイミノ基、2 価のイミン残基、2 価のピリジン残基又は 2 価のアミド残基、F は炭素数 1～20 のアルキレン基、フェニレン基又は炭素数 8～20 のアラルキレン基、G は第一アミノ基、第二アミノ基、保護された第一若しくは第二アミノ基、第三アミノ基、環状アミノ基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、アジリジニル基、ケチミン基、ニトリル基、アミド基、ピリジン基、イソシアネート基又はチオイソシアネート基である。)

[請求項11]

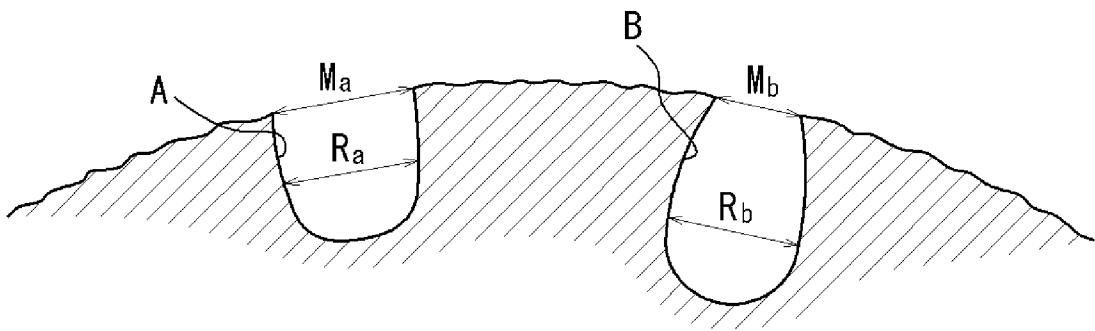
前記変性共役ジエン重合体を構成する共役ジエン重合体が、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、スチ

レンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、又は、スチレンーイソプレンーブタジエン三元共重合体であることを特徴とする請求項 8 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

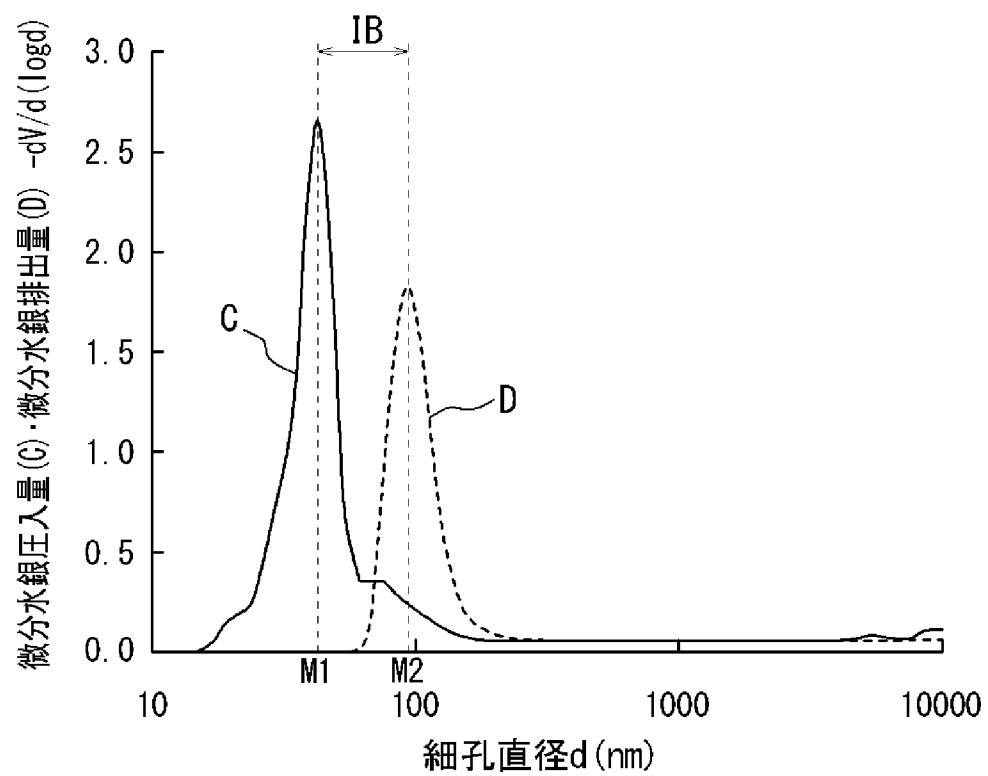
[請求項12] 請求項 1 に記載のゴム組成物を架橋してなることを特徴とするタイヤ用架橋ゴム組成物。

[請求項13] 請求項 1 に記載のゴム組成物又は請求項 1 2 に記載のタイヤ用架橋ゴム組成物を、材料として用いることを特徴とするタイヤ。

[図1]

FIG. 1

[図2]

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/000059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L15/00(2006.01)i, C08F36/04(2006.01)i, C08K3/36(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)

C08L15/00-15/02, C08F36/04-36/18, C08K3/36

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	JP 2009-287019 A (Bridgestone Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims; examples & US 2011/0046263 A1 & EP 2272909 A1 & WO 2009/133936 A1	1-13
X	JP 2008-308517 A (Bridgestone Corp.), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; paragraphs [0047], [0052] to [0054]; examples (Family: none)	1-13
X	JP 2011-89032 A (Bridgestone Corp.), 06 May 2011 (06.05.2011), claims; examples (Family: none)	1-13

☒ 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
02 April, 2013 (02.04.13)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/000059

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-179675 A (Bridgestone Corp.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims; examples (Family: none)	1-13
Y	JP 11-228740 A (Bridgestone Corp.), 24 August 1999 (24.08.1999), claims; examples (Family: none)	1-13
Y	JP 11-240982 A (Bridgestone Corp.), 07 September 1999 (07.09.1999), claims; examples (Family: none)	1-13
Y	JP 2005-500420 A (Societe de Technologie Michelin), 06 January 2005 (06.01.2005), claims; paragraphs [0027], [0041]; examples & US 2005/0004297 A1 & EP 1423459 A1 & WO 2003/016387 A1	1-13
Y	JP 10-194723 A (Nippon Silica Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 July 1998 (28.07.1998), claims; paragraphs [0001], [0002]; examples (Family: none)	1-13
Y	JP 11-236208 A (Nippon Silica Kogyo Kabushiki Kaisha), 31 August 1999 (31.08.1999), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-13
Y	JP 8-48818 A (Nippon Silica Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 February 1996 (20.02.1996), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-13
Y	JP 2011-93989 A (Bridgestone Corp.), 12 May 2011 (12.05.2011), claims; paragraph [0006]; examples (Family: none)	1-13
Y	JP 2011-57946 A (Bridgestone Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims; paragraph [0007]; examples (Family: none)	1-13
Y	JP 2010-241982 A (Bridgestone Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims; paragraph [0007]; examples (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/000059

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/049180 A1 (JSR Corp.), 28 April 2011 (28.04.2011), claims; paragraph [0002]; examples & US 2012/0270997 A1 & EP 2492286 A1	1-13
A	JP 2007-138069 A (Bridgestone Corp.), 07 June 2007 (07.06.2007), claims; examples (Family: none)	1-13

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, C08F36/04(2006.01)i, C08K3/36(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. C08L15/00-15/02, C08F36/04-36/18, C08K3/36

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	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	JP 2009-287019 A (株式会社ブリヂストン) 2009.12.10, 【特許請求の範囲】、実施例 & US 2011/0046263 A1 & EP 2272909 A1 & WO 2009/133936 A1	1-13
X	JP 2008-308517 A (株式会社ブリヂストン) 2008.12.25, 【特許請求の範囲】、【0047】、【0052】 - 【0054】、実施例 (ファミリーなし)	1-13

☒ 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 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 4 . 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)

赤澤 高之

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

4 J

4 0 4 9

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
X	JP 2011-89032 A (株式会社ブリヂストン) 2011.05.06, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2008-179675 A (株式会社ブリヂストン) 2008.08.07, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 11-228740 A (株式会社ブリヂストン) 1999.08.24, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 11-240982 A (株式会社ブリヂストン) 1999.09.07, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2005-500420 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2005.01.06, 【特許請求の範囲】、【0027】、【0041】、実施例 & US 2005/0004297 A1 & EP 1423459 A1 & WO 2003/016387 A1	1-13
Y	JP 10-194723 A (日本シリカ工業株式会社) 1998.07.28, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0002】、実施例 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 11-236208 A (日本シリカ工業株式会社) 1999.08.31, 【特許請求の範囲】、【0001】、実施例 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 8-48818 A (日本シリカ工業株式会社) 1996.02.20, 【特許請求の範囲】、【0001】、実施例 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2011-93989 A (株式会社ブリヂストン) 2011.05.12, 【特許請求の範囲】、【0006】、実施例 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2011-57946 A (株式会社ブリヂストン) 2011.03.24, 【特許請求の範囲】、【0007】、実施例 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2010-241982 A (株式会社ブリヂストン) 2010.10.28, 【特許請求の範囲】、【0007】、実施例 (ファミリーなし)	1-13
Y	WO 2011/049180 A1 (J S R株式会社) 2011.04.28, 【特許請求の範囲】、【0002】、実施例 & US 2012/0270997 A1 & EP 2492286 A1	1-13
A	JP 2007-138069 A (株式会社ブリヂストン) 2007.06.07, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-13