

(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
2015 年 5 月 28 日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/075971 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) *C08F 236/04* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08F 222/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069935
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 29 日(29.07.2014)
- (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 2013-239025 2013 年 11 月 19 日(19.11.2013) JP
- (71) 出願人: 住友ゴム工業株式会社 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 藤澤 浩二 (FUJISAWA Koji); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 比嘉 元 (HIGA Gen); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 北村 聡子 (KITAMURA Satoko); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 馬淵 貴裕 (MABUCHI Takahiro); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 鳥田 一哉 (TORITA Kazuya); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP).

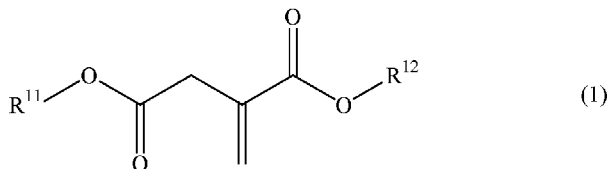
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE HAVING TREAD FABRICATED USING RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物及び該ゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤ



(57) Abstract: Provided are: a rubber composition in which fuel economy, abrasion resistance, and wet grip performance are improved with a good balance thereof while obtaining good workability; and a pneumatic tire having a tread fabricated using the rubber composition. The present invention relates to a rubber composition containing a copolymer synthesized by copolymerization of conjugated-diene-based monomers and a compound represented by formula (1), and carbon black and/or silica. (In formula (1), R¹¹ and R¹² are the same or different and represent hydrogen atoms or C1-30 hydrocarbon groups.)

(57) 要約: 良好な加工性を得ながら、低燃費性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能をバランス良く改善したゴム組成物及び該ゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤを提供する。共役ジエン系単量体と下記式 (1) で表される化合物とを共重合して合成される共重合体と、カーボンブラック及び/又はシリカとを含有するゴム組成物に関する。(式 (1) 中、R¹¹ 及び R¹² は、同一若しくは異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を表す。)

WO 2015/075971 A1

明 細 書

発明の名称：

ゴム組成物及び該ゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入り
タイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及び該ゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] タイヤトレッドには、主に低燃費性、耐摩耗性、ウェットグリップ性能などの性能を高レベルで付与することが要求され、これらの性能の改善方法について種々の検討がなされている。

[0003] 例えば、低燃費性の改善方法として、ポリマー末端にフィラーと親和性のある官能基を導入することが知られ、また、耐摩耗性を改善する方法として、分子量25万以上の高分子量ポリマーを、ウェットグリップ性能を改善する方法として、高ガラス転移温度（ T_g ）のポリマーを使用することが知られている。

[0004] しかしながら、フィラーと親和性のある官能基を導入する方法、高分子量ポリマーを用いる方法、スチレン量を高めて高 T_g としたポリマーを用いる方法を採用しても、ゴム組成物の硬度が上昇し、加工性が悪化するという問題がある。

[0005] 特許文献1には、軟化点 $-20\sim 45^{\circ}\text{C}$ の液状樹脂及び特定のシリカを配合することで、低燃費性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能を改善したタイヤ用ゴム組成物が開示されているが、加工性を良好にしながら、これらの性能をバランス良く改善することは未だ改善の余地がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-053296号公報

発明の概要

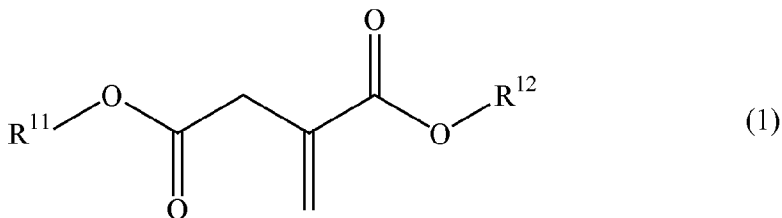
発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、前記課題を解決し、良好な加工性を得ながら、低燃費性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能をバランス良く改善したゴム組成物及び該ゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入り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

[0008] 本発明は、共役ジエン系単量体と下記式（１）で表される化合物とを共重合して合成される共重合体と、カーボンブラック及び／又はシリカとを含有するゴム組成物に関する。

[化1]



（式（１）中、 R^{11} 及び R^{12} は、同一若しくは異なって、水素原子又は炭素数１～３０の炭化水素基を表す。）

[0009] 前記共重合体は、構成単位１００質量％中、前記共役ジエン系単量体単位の含有量が５～９５質量％、前記式（１）で表される化合物単位の含有量が５～９５質量％であることが好ましい。

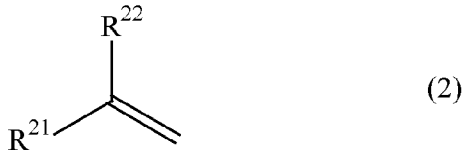
[0010] 前記共重合体は、乳化重合して合成され、重量平均分子量５，０００～２，０００，０００、分子量分布２．１～１１であることが好ましい。

[0011] 前記 R^{11} 及び R^{12} がエチル基であることが好ましい。

[0012] 前記共役ジエン系単量体が１，３－ブタジエンであることが好ましい。

[0013] 前記共重合体は、更に下記式（２）で示される化合物を乳化重合して合成されるもので、かつ構成単位１００質量％中、該共重合体単位の含有量が１～５０質量％であることが好ましい。

[化2]



(式(2)中、R²¹は、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数3～8の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表し、R²²は、水素原子又はメチル基を表す。)

[0014] 前記共重合体は、連鎖移動剤として、フィラーと親和性のある官能基及びメルカプト基を有する化合物を用いて合成されるものであることが好ましい。

[0015] 本発明はまた、前記ゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤに関する。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、共役ジエン系単量体と上記式(1)で表される化合物とを共重合して合成される共重合体と、カーボンブラック及び／又はシリカとを含有するゴム組成物であるので、良好な加工性を得ながら、低燃費性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能をバランス良く改善したトレッドを有する空気入りタイヤを提供できる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明のゴム組成物は、共役ジエン系単量体と上記式(1)で表される化合物とを共重合して合成される共重合体と、カーボンブラック及び／又はシリカとを含有する。単量体成分として、共役ジエン系単量体の他に、更に上記式(1)で表される化合物を共重合して得られる共重合体と、カーボンブラック及びシリカとを用いることで、未加硫ゴム組成物で良好な加工性が得られると同時に、低燃費性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能がバランス良く改善され、これらの性能バランスに優れたゴム組成物を提供できる。

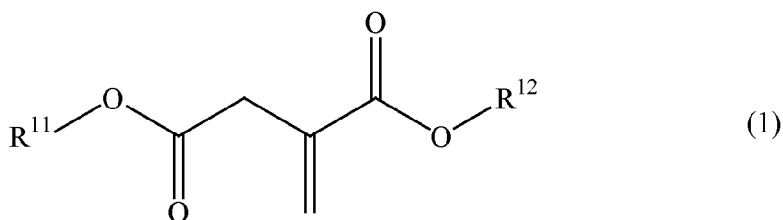
[0018] 本発明のゴム組成物は、共役ジエン系単量体と上記式(1)で表される化合物とを共重合して合成される共重合体と、カーボンブラック及び／又はシリカとを含有する。

[0019] 前記共重合体は、構成単位として、共役ジエン系単量体に基づく単量体単位を有している。共役ジエン系単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等が挙げられ、なかでも、低燃費性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能の観点から、1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0020] 前記共重合体において、共役ジエン系単量体単位の含有量は、該共重合体を構成する構成単位100質量%中、好ましくは5質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。また、該含有量は、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。5質量%未満であると、耐摩耗性が低下するおそれがあり、95質量%を超えると、低燃費性が低下するおそれがある。

[0021] 前記共重合体は、構成単位として、下記式(1)で表される化合物に基づく単量体単位を有する。

[化3]



(式(1)中、 R^{11} 及び R^{12} は、同一若しくは異なって、水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す。)

[0022] R^{11} 及び R^{12} の炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。なかでも、脂肪族炭化水素基が好ましい。炭化水素基の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10である。

[0023] R^{11} 及び R^{12} の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、1～10のものがより好ましい。好ましい例として、アルキル基が挙げられ、具体的には、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、*i*s*o*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。なかでも、良好な加工性を得ながら、低燃費性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能の性能バランスを顕著に改善できる点から、メチル基、エチル基が好ましく、エチル基がより好ましい。

[0024] 脂環式炭化水素基としては、炭素数3～8のものが好ましく、具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基等が挙げられる。

[0025] 芳香族炭化水素基としては、炭素数6～10のものが好ましく、具体的には、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル(*tolyl*)基、キシリル(*xylyl*)基、ナフチル基等が挙げられる。なお、トリル基及びキシリル基におけるベンゼン環上のメチル基の置換位置は、オルト位、メタ位、パラ位のいずれの位置でもよい。

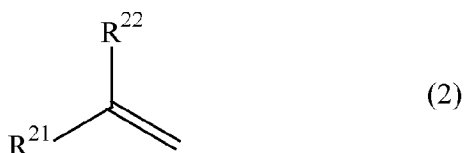
[0026] 上記式(1)で表される化合物として、具体的には、例えば、イタコン酸、イタコン酸1-メチル、イタコン酸4-メチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸1-エチル、イタコン酸4-エチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸1-プロピル、イタコン酸4-プロピル、イタコン酸ジプロピル、イタコン酸1-ブチル、イタコン酸4-ブチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸1-エチル4-メチル等が挙げられる。なかでも、良好な加工性を得ながら、低燃費性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能の性能バランスを顕著に改善できる点から、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸1-プロピルが好ましく、イタコン酸ジエチルがより好ましい。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0027] 前記共重合体において、上記式(1)で表される化合物単位の含有量は、該

共重合体を構成する構成単位 100 質量%中、好ましくは 5 質量%以上、より好ましくは 8 質量%以上、更に好ましくは 10 質量%以上である。また、該含有量は、好ましくは 95 質量%以下、より好ましくは 50 質量%以下、更に好ましくは 40 質量%以下である。5 質量%未満であると、低燃費性が低下するおそれがあり、95 質量%を超えると、耐摩耗性が低下するおそれがある。

[0028] 前記共重合体は、構成単位として、下記式 (2) で表される化合物に基づく単量体単位を有することが好ましい。上記共重合体が、上記構成単位に加えて、下記式 (2) で表される化合物に基づく単量体単位（好ましくはスチレン）を有することにより、ウェットグリップ性能、耐摩耗性をより顕著に改善でき、良好な加工性を得ながら、低燃費性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能の性能バランスをより顕著に改善できる。

[化4]



(式 (2) 中、 R^{21} は、水素原子、炭素数 1～3 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3～8 の脂環式炭化水素基、又は炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基を表し、 R^{22} は、水素原子又はメチル基を表す。)

[0029] 上記式 (2) で表される化合物において、炭素数 1～3 の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等の炭素数 1～3 のアルキル基が挙げられ、なかでもメチル基が好ましい。

[0030] 上記式 (2) で表される化合物において、炭素数 3～8 の脂環式炭化水素基としては、上記式 (1) で表される化合物と同様のものが挙げられる。

[0031] 上記式 (2) で表される化合物において、炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基としては、上記式 (1) で表される化合物と同様のものが挙げられ、反応性が高い点で、フェニル基、トリル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

- [0032] R^{21} としては、炭素数6～10の芳香族炭化水素基が好ましく、 R^{22} としては、水素原子が好ましい。
- [0033] 上記式(2)で表される化合物としては、例えば、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、 α -ビニルナフタレン、 β -ビニルナフタレン、ビニルキシレン等が挙げられ、なかでも反応性が高い点で、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -ビニルナフタレン、 β -ビニルナフタレンが好ましく、スチレンがより好ましい。
- [0034] 前記共重合体中において、上記式(2)で表される化合物単位の含有量は、前記共重合体を構成する構成単位100質量%中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上である。また、該含有量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。上記範囲内であると、本発明の効果を十分に発揮できる。
- [0035] 上記共重合体中において、上記式(1)で表される化合物単位及び上記式(2)で表される化合物単位の合計含有量は、上記共重合体を構成する構成単位100質量%中、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、特に好ましくは15質量%以上である。また、該含有量は、好ましくは95質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは50質量%以下、特に好ましくは40質量%以下、最も好ましくは30質量%以下である。上記範囲内であると、本発明の効果を十分に発揮できる。
- [0036] なお、前記共重合体において、上記共役ジエン系単量体単位、上記式(1)又は(2)で表される化合物単位等、各種単量体単位の含有量は、NMR(ブルガー社製)により測定できる。
- [0037] 前記共重合体の共重合方法としては、特に限定されず、溶液重合法、乳化重合法、気相重合法、バルク重合法などが挙げられるが、高収率で共重合体を得られるという点で、乳化重合が好ましい。

[0038] 乳化重合としては、公知の乳化重合で合成される。例えば、乳化剤を用いて共重合体を構成する単量体成分のジエン系単量体、上記式（１）、必要に応じて（２）で表される化合物を水中に乳化させ、得られた乳化液にラジカル開始剤を添加してラジカル重合する工程を含む製造方法により好適に得られる。

[0039] 乳化液は、乳化剤を用いて公知の方法で乳化することで調製できる。乳化剤としては特に限定されず、公知の材料を使用でき、例えば、脂肪酸塩、ロジン酸塩などが挙げられる。脂肪酸塩、ロジン酸塩としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸などのカリウム塩又はナトリウム塩などが挙げられる。

[0040] 乳化重合は、ラジカル重合開始剤を用いる公知の方法で実施できる。ラジカル重合開始剤としては特に限定されず、公知の材料を使用でき、例えば、パラメンタンヒドロペルオキシドなどのレドックス系開始剤、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、などが挙げられる。

[0041] 乳化重合の温度は使用するラジカル開始剤の種類によって適宜調整すればよいが、好ましくは−３０～５０℃、より好ましくは−１０～２０℃である。

[0042] 乳化重合の停止は、重合系に重合停止剤を添加することによって行われる。重合停止剤としては特に限定されず、公知の材料を使用することができ、例えば、N，N′-ジメチルジチオカルバメート、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキノンなどが挙げられる。

[0043] 本発明における共重合体は、連鎖移動剤の存在下で乳化重合を行って調製されるものが好ましい。これにより、加工性、低燃費性及び耐摩耗性が更に改善される。

なお、連鎖移動剤とは、ポリマー生長末端に作用してポリマーの生長を停止するとともに、新たな重合開始ラジカルを発生することができるラジカル重合の制御剤である。これにより、ポリマーの分子量、分子量分布の制御（低分子量化、狭分子量分布化）や、ポリマー末端構造の制御などが可能となる。

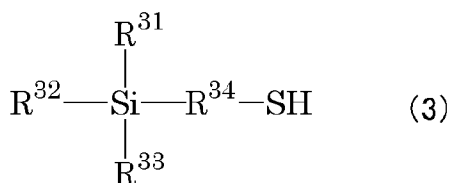
[0044] 上記連鎖移動剤としては、例えば、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ノニルメルカプタン、*n*-デシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン等が挙げられ、なかでも分子量の制御が容易という点で、*t*-ドデシルメルカプタンが好ましい。

[0045] また、上記連鎖移動剤としては、フィラーと親和性のある官能基及びメルカプト基を有する化合物を好適に用いることができる。連鎖移動剤として、メルカプト基と共に、更に、フィラーと親和性のある官能基を有する化合物を使用することにより、ポリマー末端にフィラーと親和性のある官能基を導入でき、低燃費性、耐摩耗性をより顕著に改善できる。フィラーと親和性のある官能基としては、アミノ基、アミド基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、イミノ基、イミダゾール基、ウレア基、エステル基、エーテル基、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ニトリル基、ピリジル基などが挙げられる。なかでも、アルコキシシリル基、エステル基が好ましく、アルコキシシリル基がより好ましい。なお、ここで、フィラーとは、カーボンプラック、シリカ等の補強用充填剤を意味する。

[0046] エステル基を有する化合物としては、例えば、3-メルカプトプロピオン酸メチル、3-メルカプトプロピオン酸エチル、3-メルカプトプロピオン酸プロピル、3-メルカプトプロピオン酸ブチル、3-メルカプトプロピオン酸ペンチル、3-メルカプトプロピオン酸ヘキシル、3-メルカプトプロピオン酸ヘプチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシル、メルカプトエタン酸2-エチルヘキシル、メタン酸2-メルカプトエチル、エタン酸2-メルカプトエチル、プロピオン酸2-メルカプトエチル、ブタン酸2-メルカプトエチル、ペンタン酸2-メルカプトエチル、ヘキサン酸2-メルカプトエチル、ヘプタン酸2-メルカプトエチル、オクタン酸2-メルカプトエチル、オクタン酸2-メルカプトメチルを好適に用いることができる。なかでも、3-メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシル、オクタン酸2-メルカプトエチルが好ましい。

[0047] アルコキシシリル基を有する化合物としては、下記式（３）で表される化合物を好適に用いることができる。これにより、低燃費性、耐摩耗性をより顕著に改善できる。

[化5]



（式（３）中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ は、分岐若しくは非分岐の炭素数１～１２のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数１～１２のアルコキシ基、又は $-\text{O}-$ （ $\text{R}^{35}-\text{O}$ ） $_z-\text{R}^{36}$ （ z 個の R^{35} は、分岐若しくは非分岐の炭素数１～３０の２価の炭化水素基を表す。 z 個の R^{35} はそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^{36} は、分岐若しくは非分岐の炭素数１～３０のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数２～３０のアルケニル基、炭素数６～３０のアリール基、又は炭素数７～３０のアラルキル基を表す。 z は１～３０の整数を表す。）で表される基を表し、少なくとも１つが分岐若しくは非分岐の炭素数１～１２のアルコキシ基である。 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^{34} は、分岐若しくは非分岐の炭素数１～６のアルキレン基を表す。）

[0048] $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ は、分岐若しくは非分岐の炭素数１～１２のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数１～１２のアルコキシ基、又は $-\text{O}-$ （ $\text{R}^{35}-\text{O}$ ） $_z-\text{R}^{36}$ で表される基を表し、少なくとも１つが分岐若しくは非分岐の炭素数１～１２のアルコキシ基である。

$\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ は、本発明の効果がより良好に得られるという点から、更に少なくとも１つが $-\text{O}-$ （ $\text{R}^{35}-\text{O}$ ） $_z-\text{R}^{36}$ で表される基であることが好ましく、残りの２つが $-\text{O}-$ （ $\text{R}^{35}-\text{O}$ ） $_z-\text{R}^{36}$ で表される基であることがより好ましい。

また、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 全てが分岐若しくは非分岐の炭素数１～１２（好ましくは炭素数１～５、より好ましくは炭素数１～３）のアルコキシ基であることも

好ましい。

[0049] $R^{31} \sim R^{33}$ の分岐若しくは非分岐の炭素数1～12（好ましくは炭素数1～5）のアルキル基としては、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、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基などがあげられる。

[0050] $R^{31} \sim R^{33}$ の分岐若しくは非分岐の炭素数1～12（好ましくは炭素数1～5、より好ましくは炭素数1～3）のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*iso*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基などがあげられる。

[0051] $R^{31} \sim R^{33}$ の $-O-(R^{35}-O)_z-R^{36}$ において、 R^{35} は、分岐若しくは非分岐の炭素数1～30（好ましくは炭素数1～15、より好ましくは炭素数1～3）の2価の炭化水素基を表す。

該炭化水素基としては、例えば、分岐若しくは非分岐の炭素数1～30のアルキレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数2～30のアルケニレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数2～30のアルキニレン基、炭素数6～30のアリーレン基などがあげられる。中でも、分岐若しくは非分岐の炭素数1～30のアルキレン基が好ましい。

[0052] R^{35} の分岐若しくは非分岐の炭素数1～30（好ましくは炭素数1～15、より好ましくは炭素数1～3）のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基などがあげられる。

[0053] R^{35} の分岐若しくは非分岐の炭素数2～30（好ましくは炭素数2～15、

より好ましくは炭素数2～3)のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、1-プロペニレン基、2-プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、1-ペンテニレン基、2-ペンテニレン基、1-ヘキセニレン基、2-ヘキセニレン基、1-オクテニレン基などがあげられる。

[0054] R^{35} の分岐若しくは非分岐の炭素数2～30(好ましくは炭素数2～15、より好ましくは炭素数2～3)のアルキニレン基としては、例えば、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基、ヘキシニレン基、ヘプチニレン基、オクチニレン基、ノニニレン基、デシニレン基、ウンデシニレン基、ドデシニレン基などがあげられる。

[0055] R^{35} の炭素数6～30(好ましくは炭素数6～15)のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基などがあげられる。

[0056] z は1～30(好ましくは2～20、より好ましくは3～7、さらに好ましくは5～6)の整数を表す。

[0057] R^{36} は、分岐若しくは非分岐の炭素数1～30のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数2～30のアルケニル基、炭素数6～30のアリール基又は炭素数7～30のアラルキル基を表す。中でも、分岐若しくは非分岐の炭素数1～30のアルキル基が好ましい。

[0058] R^{36} の分岐若しくは非分岐の炭素数1～30(好ましくは炭素数3～25、より好ましくは炭素数10～15)のアルキル基としては、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、*i*so-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基などがあげられる。

[0059] R^{36} の分岐若しくは非分岐の炭素数2～30(好ましくは炭素数3～25、より好ましくは炭素数10～15)のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニ

ル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-オクテニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、オクタデセニル基などがあげられる。

[0060] R^{36} の炭素数6～30（好ましくは炭素数10～20）のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基などがあげられる。

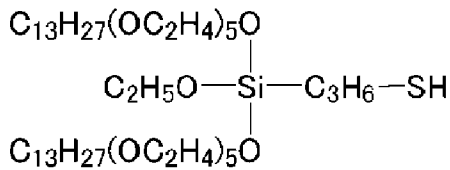
[0061] R^{36} の炭素数7～30（好ましくは炭素数10～20）のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基などがあげられる。

[0062] $-O-(R^{35}-O)_z-R^{36}$ で表される基の具体例としては、例えば、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{11}H_{23}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{12}H_{25}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{14}H_{29}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{15}H_{31}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_3-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_4-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_6-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_7-C_{13}H_{27}$ などがあげられる。中でも、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{11}H_{23}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{15}H_{31}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_6-C_{13}H_{27}$ が好ましい。

[0063] R^{34} の分岐若しくは非分岐の炭素数1～6（好ましくは炭素数1～5）のアルキレン基としては、例えば、 R^{35} の分岐若しくは非分岐の炭素数1～30のアルキレン基と同様の基をあげることができる。

[0064] 上記式（3）で表される化合物としては、例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシランや、下記式で表される化合物（EVONIK-DEGUSSA社製のSi363）などがあげられ、本発明の効果がより良好に得られるという点から、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、下記式で表される化合物を好適に使用でき、下記式で表される化合物をより好適に使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[化6]



[0065] 前記共重合体の重量平均分子量（M_w）は、好ましくは5,000以上、より好ましくは50,000以上、更に好ましくは100,000以上、特に好ましくは300,000以上、最も好ましくは450,000以上である。また、該重量平均分子量は、好ましくは2,000,000以下、より好ましくは1,500,000以下、更に好ましくは1,000,000以下である。5,000未満であると、低燃費性及び耐摩耗性が悪化するおそれがあり、2,000,000を超えると、加工性が悪化するおそれがある。

[0066] 前記共重合体の数平均分子量（M_n）に対するM_wの比、すなわち分子量分布（M_w/M_n）は、好ましくは2.1以上、より好ましくは2.5以上、更に好ましくは3.0以上である。また、該分子量分布は、好ましくは1.1以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは5以下である。2.1未満であると、加工性が悪化するおそれがあり、1.1を超えると、低燃費性が悪化するおそれがある。

なお、M_w及びM_nは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用い、標準ポリスチレンより換算した値である。

[0067] 前記共重合体のガラス転移温度（T_g）は、好ましくは−100～100℃、より好ましくは−70～0℃である。上記範囲内であると、本発明の効果を十分に発揮できる。

なお、T_gは、JIS-K7121：1987に従い、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製の示差走査熱量計（Q200）を用いて、昇温速度10℃/分の条件で測定した値である。

[0068] 前記共重合体のムーニー粘度ML₁₊₄（130℃）は、好ましくは30～100、より好ましくは40～80である。上記範囲内であると、本発明の効果を十分に発揮できる。

なお、ムーニー粘度 (ML_{1+4} , $130^{\circ}C$) は、JIS-K6300に従い、 $130^{\circ}C$ でムーニー粘度を測定することにより得られる値である。

[0069] 前記共重合体の含有量は、ゴム成分100質量%中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上、100質量%であってもよい。1質量%未満であると、前記共重合体の含有量が少なすぎて、本発明の効果が得られないおそれがある。

[0070] 本発明において、前記共重合体と共に使用する他のゴム成分としては、例えば、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、スチレンイソプレン (SIR)、スチレンイソプレンブタジエンゴム (SIBR)、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、クロロプレンゴム (CR)、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、ブチルゴム (IIR) などのジエン系ゴムが挙げられる。これらのジエン系ゴムは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0071] 本発明のゴム組成物は、充填剤として、カーボンブラック及び／又はシリカを含有する。

[0072] カーボンブラックとしては、タイヤ製造において一般的に用いられるものを使用することができ、例えば、SAF、ISAF、HAF、FF、FEF、GPFなどが挙げられ、これらのカーボンブラックを単独で用いることも、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0073] カーボンブラックの窒素吸着比表面積 (N_2SA) は、好ましくは $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、該 N_2SA は好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。カーボンブラックの N_2SA が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、補強性が小さく、耐摩耗性が十分に改善できない傾向があり、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、カーボンブラックが分散しにくくなり、低燃費性が悪化する傾向がある。

なお、カーボンブラックの N_2SA は、JIS K 6217-2:2001

に準拠して測定できる。

[0074] カーボンプラックのジブチルフタレート吸油量 (DBP) は、好ましくは 50 ml / 100 g 以上、より好ましくは 100 ml / 100 g 以上である。また、該 DBP は、好ましくは 200 ml / 100 g 以下、150 ml / 100 g 以下である。50 ml / 100 g 未満であると、十分な補強性が得られず、耐摩耗性が低下するおそれがあり、200 ml / 100 g を超えると、カーボンプラックの分散性が低下し、低燃費性が悪化するおそれがある。なお、カーボンプラックの DBP は、JIS K 6217-4 : 2001 に準拠して測定できる。

[0075] カーボンプラックの含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上、より好ましくは 3 質量部以上である。また、該含有量は、好ましくは 50 質量部以下、30 質量部以下である。1 質量部未満であると、耐摩耗性が悪化するおそれがあり、50 質量部を超えると、低燃費性が悪化するおそれがある。

[0076] シリカとしては特に限定されず、例えば、乾式法シリカ (無水ケイ酸)、湿式法シリカ (含水ケイ酸) などが挙げられるが、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。

[0077] シリカの N_2SA は、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、該 N_2SA は好ましくは $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。シリカの N_2SA が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると補強効果が小さく、耐摩耗性が十分に改善できない傾向があり、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、シリカが分散しにくくなり、低燃費性が悪化する傾向がある。

なお、シリカの N_2SA は、ASTM D 3037-81 に準拠して測定できる。

[0078] シリカの含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上、より好ましくは 10 質量部以上である。また、該含有量は、好ましくは 150 質量部以下、より好ましくは 100 質量部以下である。1 質量部未満

であると、低燃費性及び耐摩耗性が十分でない傾向があり、150質量部を超えると、シリカの分散性が悪化し加工性が悪化する傾向がある。

[0079] 本発明のゴム組成物は、シリカとともにシランカップリング剤を含むことが好ましい。

シランカップリング剤としては、ゴム工業において、従来からシリカと併用される任意のシランカップリング剤を使用することができ、例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド等のスルフィド系、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプト系、ビニルトリエトキシシランなどのビニル系、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ系、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランのグリシドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシランなどのニトロ系、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどのクロロ系等が挙げられる。なかでも、スルフィド系が好ましく、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドがより好ましい。

[0080] シランカップリング剤を含有する場合、その含有量は、シリカ100質量部に対して、1質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であることがより好ましい。また、該含有量は、20質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましい。1質量部未満であると、分散性の改善等の効果が十分に得られない傾向があり、20質量部を超えると、十分なカップリング効果が得られず、補強性が低下する傾向がある。

[0081] 本発明のゴム組成物は、前記の成分以外にも、従来ゴム工業で使用される配合剤、例えば、他の補強用充填剤、老化防止剤、オイル、ワックス、硫黄等の加硫剤、加硫促進剤等を適宜配合することができる。

[0082] 本発明のゴム組成物は、タイヤのトレッド（キャップトレッド、ベーストレッド）、ベーストレッド、サイドウォールなどに使用することができ、特にトレッド（なかでも特にキャップトレッド）に好適である。

[0083] 本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法で製造される。

すなわち、前記成分を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でトレッドなどのタイヤ用部材の形状にあわせて押出し加工し、他のタイヤ部材とともに、タイヤ成型機上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することによりタイヤを得る。

[0084] 本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、大型乗用車用、大型SUV用タイヤ、トラック、バスなどの重荷重用タイヤ、ライトトラック用タイヤに好適であり、それぞれのウィンタータイヤ、スタッドレスタイヤとして使用可能である。

実施例

[0085] 実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

[0086] 以下に製造例で用いた各種薬品について説明する。

イオン交換水：自社製

ロジン酸カリウム石鹼：ハリマ化成（株）製

脂肪酸ナトリウム石鹼：和光純薬工業（株）製

塩化カリウム：和光純薬工業（株）製

ナフタレンスルホン酸ソーダホルマリン縮合物：花王（株）製

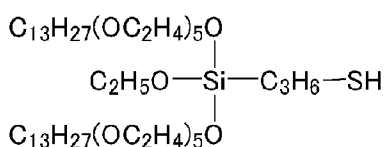
スチレン：和光純薬工業（株）製のスチレン

1, 3-ブタジエン：高千穂商事（株）製の1, 3-ブタジエン

tert-ドデシルメルカプタン：和光純薬工業（株）製のtert-ドデシルメルカプタン（連鎖移動剤）

Si363：デグッサ社製の3-[エトキシビス(3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ)シリル]-1-プロパンチオール（連鎖移動剤、下記式で表される化合物）

[化7]



3-メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシル：東京化成工業（株）製（連鎖移動剤）

オクタン酸2-メルカプトエチル：東京化成工業（株）製（連鎖移動剤）

3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン：東京化成工業（株）製（連鎖移動剤、式（3）で表される化合物）

ハイドロサルファイドナトリウム：和光純薬工業（株）製

FeSO_4 ：和光純薬工業（株）製の硫酸第二鉄

EDTA：和光純薬工業（株）製のエチレンジアミン四酢酸ナトリウム

ロンガリット：和光純薬工業（株）製のソディウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート

重合開始剤：日油（株）製のパラメンタンヒドロペルオキシド

重合停止剤：和光純薬工業（株）製のN，N-ジエチルヒドロキシルアミン

2，6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール：住友化学（株）製のスマライザーBHT

イタコン酸ジエチル（IDE）：東京化成工業（株）製

イタコン酸ジブチル（IDB）：東京化成工業（株）製

[0087]（乳化剤の調製）

イオン交換水9356g、ロジン酸カリウム石鹼1152g、脂肪酸ナトリウム石鹼331g、塩化カリウム51g、ナフタレンスルホン酸ソーダホルマリン縮合物30gを添加し70℃で2時間攪拌、乳化剤を調製した。

[0088]（製造例1）

内容積50リットルのステンレス製重合反応機を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換した後に1，3-ブタジエン3500g、スチレン1500g、t-オデシルメルカプタン5.74g、上記乳化剤9688g、ハイドロサルファイドナトリウム6.3ml（1.8M）、活性剤（ FeSO_4 ／EDTA／ロンガリット）各6.3ml、重合開始剤6.3ml（2.3M）を添加し、攪拌下に10℃で3時間重合を行った。重合完了後、N，N-ジエチルヒドロキシルアミン2.9g添加し、30分反応させ重合反応容器の内容物を取

り出し、10gの2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを加え、水の大部分を蒸発させた後、55℃で12時間減圧乾燥し、共重合体1を得た。

[0089] (製造例2)

上記製造例1のスチレン1500gをイタコン酸ジエチル(IDE)1500gに変更した以外は同様の方法で製造し、共重合体2を得た。

[0090] (製造例3)

上記製造例1のスチレン1500gをイタコン酸ジブチル(IDB)1500gに変更した以外は同様の方法で製造し、共重合体3を得た。

[0091] (製造例4)

上記製造例1のスチレン1500gをイタコン酸ジエチル(IDE)1500g、tert-ドデシルメルカプタン5.74gをSi363 6.40gに変更した以外は同様の方法で製造し、共重合体4を得た。

[0092] (製造例5)

上記製造例1のスチレン1500g中、750gをイタコン酸ジエチル(IDE)750gに変更した以外は同様の方法で製造し、共重合体5を得た。

[0093] (製造例6)

上記製造例1のスチレン1500g中、750gをイタコン酸ジエチル(IDE)750g、tert-ドデシルメルカプタン5.74gをSi363 6.40gに変更した以外は同様の方法で製造し、共重合体6を得た。

[0094] (製造例7)

上記製造例1のスチレン1500gをイタコン酸ジエチル(IDE)1500g、tert-ドデシルメルカプタン5.74gを3-メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシル6.11gに変更した以外は同様の方法で製造し、共重合体7を得た。

[0095] (製造例8)

上記製造例1のスチレン1500g中、750gをイタコン酸ジエチル(IDE)、tert-ドデシルメルカプタン5.74gを3-メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシル6.11gに変更した以外は同様の方法で製造し、共

重合体 8 を得た。

[0096] (製造例 9)

上記製造例 1 のスチレン 1500 g をイタコン酸ジエチル (IDE) 1500 g、 α -ブチルメルカプタン 5.74 g をオクタン酸 2-メルカプトエチル 6.11 g に変更した以外は同様の方法で製造し、共重合体 9 を得た。

[0097] (製造例 10)

上記製造例 1 のスチレン 1500 g 中、750 g をイタコン酸ジエチル (IDE)、 α -ブチルメルカプタン 5.74 g をオクタン酸 2-メルカプトエチル 6.11 g に変更した以外は同様の方法で製造し、共重合体 10 を得た。

[0098] (製造例 11)

上記製造例 1 のスチレン 1500 g をイタコン酸ジエチル (IDE)、 α -ブチルメルカプタン 5.74 g を 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン 6.11 g に変更した以外は同様の方法で製造し、共重合体 11 を得た。

[0099] (製造例 12)

上記製造例 1 のスチレン 1500 g 中、750 g をイタコン酸ジエチル (IDE)、 α -ブチルメルカプタン 5.74 g を 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン 6.11 g に変更した以外は同様の方法で製造し、共重合体 12 を得た。

[0100] 上記製造例 1～12 で製造された共重合体 1～12 について、ブタジエン (共役ジエン系単量体) の含有量、イタコン酸ジエチル又はイタコン酸ジブチル (上記式 (1) で表される化合物) の含有量、スチレン (上記式 (2) で表される化合物) の含有量、 M_w 、 M_w/M_n 、 T_g 、ムーニー粘度を表 1 に示す。なお、これらの測定方法について、以下にまとめて説明する。

[0101] (各単量体単位の含有量)

23℃にてブルカー社製 NMR 装置を用いて $^1\text{H-NMR}$ を測定し、そのスペクトルより求めた 6.5～7.2 ppm のスチレン単位に基づくフェニルプ

ロトンと、4.9～5.4 ppmのブタジエン単位に基づくビニルプロトンと、3.9～4.2 ppmのイソブチルビニルエーテル単位に基づくピークの比から各単量体単位の含有量を決定した。

[0102] (重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) の測定)

共重合体の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) (東ソー (株) 製 GPC-8000 シリーズ、検出器：示差屈折計、カラム：東ソー (株) 製の TSK GEL SUPERMULTIPORE HZ-M) による測定値を基に標準ポリスチレン換算により求めた。

[0103] (ガラス転移温度 (T_g) の測定)

ガラス転移温度 (T_g) は、JIS K 7121 に従い、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製の示差走査熱量計 (Q200) を用いて昇温速度 10℃/分で昇温しながら測定することにより、ガラス転移開始温度として求めた。

[0104] (ムーニー粘度 (ML_{1+4} 、130℃))

JIS-K 6300 に従い、(株) 島津製作所製のムーニー粘度計 (SMV-200) を使用して、130℃で1分間予熱したのち、4分間測定してゴムのムーニー粘度 (ML_{1+4} 、130℃) を測定した。

[0105]

[表1]

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12
フタジエン(共役ジエン系単量体)の含有量(質量%)	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76
イタコン酸ジエチル又はイタコン酸ジブチル(式(1))の含有量(質量%)	—	24	24	24	12	12	24	12	24	12	24	12
スチレン(式(2))の含有量(質量%)	24	—	—	—	12	12	—	12	—	12	—	12
重量平均分子量(Mw)	51万	50万	49.5万	49.5万	52万	52万	49万	52万	49.5万	51万	50万	52万
分子量分布(Mw/Mn)	3.6	3.7	4.1	4.1	3.9	4.1	4.1	4	4	3.9	3.8	3.8
Tg(°C)	-51	-48	-55	-45	-42	-38	-46	-41	-47	-42	-45	-41
ムーニー粘度(M _{L+4} , 130°C)	52	46	42	51	52	56	49	53	49	52	51	55

[0106] 以下、実施例及び比較例で使用した各種薬品について、まとめて説明する。

ゴム成分：上記製造例 1 ～ 12 で製造された共重合体 1 ～ 12

カーボンブラック：キャボットジャパン（株）製のショウブラック N 220
($N_2SA : 111 m^2/g$ 、 $DBP : 115 ml/100g$)

シリカ：デグッサ社製のウルトラシル VN3 ($N_2SA : 175 m^2/g$)

シランカップリング剤：デグッサ社製の Si 69 (ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド)

亜鉛華：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華 1 号

ステアリン酸：日油（株）製のステアリン酸

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製のノクラック 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)

ワックス：大内新興化学工業（株）製のサンノックワックス

加硫促進剤 1：大内新興化学工業（株）製のノクセラー CZ (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

加硫促進剤 2：大内新興化学工業（株）製のノクセラー D (N, N'-ジフェニルグアニジン)

硫黄：鶴見化学工業（株）製の粉末硫黄

[0107] <実施例及び比較例>

表 2 に示す配合内容に従い、硫黄および加硫促進剤を除く各種薬品を、バンバリーミキサーにて、150℃で5分間混練りした。得られた混練物に、硫黄及び加硫促進剤を添加して、オープンロールを用いて、170℃で12分間混練りし、未加硫ゴム組成物を得た。

得られた未加硫ゴム組成物を、170℃で20分間プレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

[0108] 得られた未加硫ゴム組成物及び加硫ゴム組成物を使用して、下記の評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

[0109] (加工性)

各未加硫ゴム組成物について、JIS K 6300 に準拠したムーニー粘度の測定方法に従い、100℃で測定した。数値が小さいほど、加工性に優れ

る。

[0110] (低燃費性)

粘弾性スペクトロメーターVES ((株) 岩本製作所製) を用いて、温度30℃、初期歪み10%、動歪み2%の条件下で各加硫ゴム組成物の $\tan \delta$ を測定した。 $\tan \delta$ が小さいほど低燃費性に優れることを示す。

[0111] (ウェットグリップ性能)

各加硫ゴム組成物から調製した試験片について、レオメトリックス・サイエンティフィック社製の粘弾性試験機(ARES)を使用して、ねじりモードで、粘弾性パラメータを測定した。0℃において周波数10Hz、ひずみ1%で $\tan \delta$ を測定した。 $\tan \delta$ が大きいほどウェットグリップ性能に優れることを示す。

[0112] (耐摩耗性)

ランボーン型摩耗試験機を用いて、室温、負荷荷重1.0kgf、スリップ率30%の条件で上記加硫ゴム組成物の摩耗量を測定し、下記計算式により指数表示した。数値が大きいほど耐摩耗性に優れることを示す。

$$(\text{耐摩耗性指数}) = (\text{比較例1の摩耗量}) / (\text{各配合の摩耗量}) \times 100$$

[0113]

[表2]

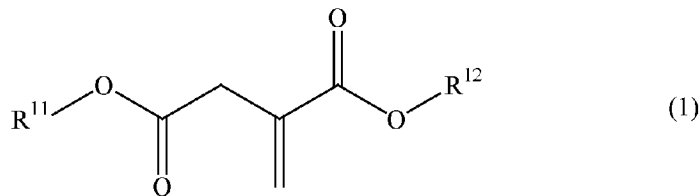
	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
共重合体1	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体2	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体3	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体4	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
共重合体5	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
共重合体6	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
共重合体7	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—
共重合体8	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
共重合体9	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
共重合体10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
共重合体11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
共重合体12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
配合（質量部）												
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
シランカップリング剤	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
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
加工性 （ムーニー粘度（ML ₁₊₄ 、100°C））	61	37	45	45	48	52	51	52	46	49	50	56
低燃費性 （30°C、tanδ）	0.228	0.208	0.22	0.156	0.215	0.199	0.2	0.211	0.201	0.208	0.198	0.199
ウェットグリップ性能 （0°C、tanδ）	0.454	0.619	0.561	0.602	0.722	0.712	0.571	0.709	0.571	0.702	0.598	0.711
耐摩耗性 （ランボーン試験）	100	130	110	152	150	171	135	152	132	155	138	160

[0114] 表2より、本発明における共重合体2～12を含有した実施例では、良好な加工性を得ながら、低燃費性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能をバランス良く改善することが明らかとなった。

請求の範囲

[請求項1] 共役ジエン系単量体と下記式（１）で表される化合物とを共重合して合成される共重合体と、カーボンブラック及び／又はシリカとを含有するゴム組成物。

[化1]



（式（１）中、 R^{11} 及び R^{12} は、同一若しくは異なって、水素原子又は炭素数１～３０の炭化水素基を表す。）

[請求項2] 前記共重合体は、構成単位１００質量％中、前記共役ジエン系単量体単位の含有量が５～９５質量％、前記式（１）で表される化合物単位の含有量が５～９５質量％である請求項１記載のゴム組成物。

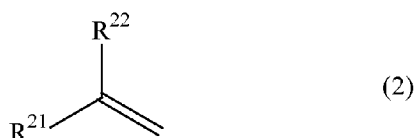
[請求項3] 前記共重合体は、乳化重合して合成され、重量平均分子量５，０００～２，０００，０００、分子量分布２．１～１１である請求項１又は２記載のゴム組成物。

[請求項4] 前記 R^{11} 及び R^{12} がエチル基である請求項１～３のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項5] 前記共役ジエン系単量体が１，３－ブタジエンである請求項１～４のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項6] 前記共重合体は、更に下記式（２）で示される化合物を乳化重合して合成されるもので、かつ構成単位１００質量％中、該共重合体単位の含有量が１～５０質量％である請求項１～５のいずれかに記載のゴム組成物。

[化2]



(式(2)中、 R^{21} は、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数3～8の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表し、 R^{22} は、水素原子又はメチル基を表す。)

[請求項7] 前記共重合体は、連鎖移動剤として、フィラーと親和性のある官能基及びメルカプト基を有する化合物を用いて合成されるものである請求項1～6のいずれかに記載のゴム組成物。

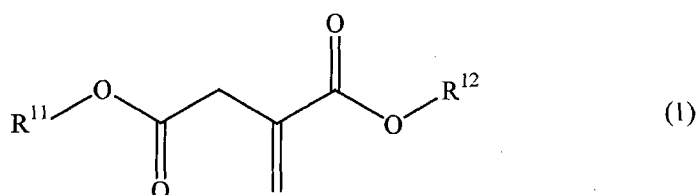
[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤ。

補正された請求の範囲

[2015年01月30日(30.01.2015)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) 1, 3-ブタジエンに基づく単量体単位と下記式(1)で表される化合物に基づく単量体単位とを有する共重合体と、カーボンブラック及び／又はシリカとを含有するゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤ。

[化1]



(式(1)中、 R^{11} 及び R^{12} は、同一若しくは異なって、水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す。)

[請求項2] (補正後) 前記共重合体は、構成単位100質量%中、前記1, 3-ブタジエン単位の含有量が5～95質量%、前記式(1)で表される化合物単位の含有量が5～95質量%である請求項1記載の空気入りタイヤ。

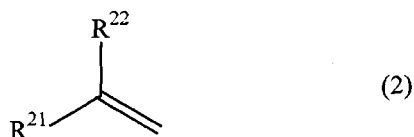
[請求項3] (補正後) 前記共重合体は、乳化重合して合成され、重量平均分子量5,000～2,000,000、分子量分布2.1～11である請求項1又は2記載の空気入りタイヤ。

[請求項4] (補正後) 前記 R^{11} 及び R^{12} がエチル基である請求項1～3のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項5] (削除)

[請求項6] (補正後) 前記共重合体は、更に下記式(2)で示される化合物を乳化重合して合成されるもので、かつ構成単位100質量%中、該下記式(2)で示される化合物単位の含有量が1～50質量%である請求項1～4のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[化2]



(式(2)中、R²¹は、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数3～8の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表し、R²²は、水素原子又はメチル基を表す。)

- [請求項7] (削除)
- [請求項8] (削除)
- [請求項9] (追加) 前記共重合体は、連鎖移動剤の存在下で乳化重合を行って調製されるものである請求項1～4、6のいずれかに記載の空気入りタイヤ。
- [請求項10] (追加) 前記共重合体は、連鎖移動剤として、フィラーと親和性のある官能基及びメルカプト基を有する化合物を用いて合成されるものである請求項1～4、6のいずれかに記載の空気入りタイヤ。
- [請求項11] (追加) 前記共重合体は、乳化重合して合成され、ガラス転移温度-100～100℃、ムーニー粘度ML₁₊₄(130℃)30～100である請求項1～4、6、9、10のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

条約第19条(1)に基づく説明書

請求項1：「1, 3-ブタジエンに基づく単量体単位と下記式(1)で表される化合物に基づく単量体単位とを有する共重合体」の記載は、段落[0019]、[0021]に記載された事項に基づくものである。さらに、出願時の請求項8に基づき、「ゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤ」の発明に変更する補正を行った。

請求項2-4：請求項1の補正に伴う形式的な補正を行った。

請求項6：請求項1の補正に伴う形式的な補正を行うとともに、段落[0034]に記載された事項に基づき、式(2)で示される化合物単位の含有量に補正したものである。

請求項5、7、8：削除

請求項9：段落[0043]に記載された事項に基づいて新たに追加した。

請求項10：請求項9を追加したことに伴い、当初請求項7の規定を改めて記載したものである。

請求項11：段落[0037]、[0067]、[0068]に記載された事項に基づいて新たに追加した。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F222/12
(2006.01)i, C08F236/04(2006.01)i, C08K3/04(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)

C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Runguo Wang, Itaconic acid as an alternative for synthesis rubbers, Technical meeting of the rubber division, American Chemical Society, 2013, 184th Vol.1, 174-191	1-3, 8 4-7
X A	Runguo Wang, Morphology, Interfacial Interaction, and Properties of a Novel Bioelastomer Reinforced by Silica and Carbon Black, Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129, 3, 1546-1554	1-3, 8 4-7
X A	JP 3-109449 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 May 1991 (09.05.1991), table 1 (Family: none)	1-5 6-8

☒ 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
23 October, 2014 (23.10.14)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2014 (04.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069935

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-206659 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), preparation example 1 (Family: none)	1, 3, 5 2, 4, 6-8
X A	JP 2008-222891 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), preparation example 1 (Family: none)	1, 3, 5 2, 4, 6-8
X A	JP 2008-56793 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), preparation example 3 (Family: none)	1, 3, 5 2, 4, 6-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F222/12(2006.01)i,
C08F236/04(2006.01)i, C08K3/04(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. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY(STN), JSTplus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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	Runguo Wang, Itaconic acid as an alternative for synthesis rubbers, Technical meeting of the rubber division, American Chemical Society, 2013, 184th Vol.1, 174-191	1-3, 8
A		4-7
X	Runguo Wang, Morphology, Interfacial Interaction, and Properties of a Novel Bioelastomer Reinforced by Silica and Carbon Black, Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129, 3, 1546-1554	1-3, 8
A		4-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 1 . 2 0 1 4

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）

米村 耕一

4 J

3 7 5 1

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
X A	JP 3-109449 A (日本ゼオン株式会社) 1991.05.09, 第1表 (ファミリーなし)	1-5 6-8
X A	JP 2006-206659 A (日本ゼオン株式会社) 2006.08.10, 製造例1 (ファミリーなし)	1, 3, 5 2, 4, 6-8
X A	JP 2008-222891 A (日本ゼオン株式会社) 2008.09.25, 製造例1 (ファミリーなし)	1, 3, 5 2, 4, 6-8
X A	JP 2008-56793 A (日本ゼオン株式会社) 2008.03.13, 製造例3 (ファミリーなし)	1, 3, 5 2, 4, 6-8