(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 1 月 17 日(17.01.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/008787 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 7/00 (2006.01)　*C08K 5/11* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)　*C08K 5/548* (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)　*C08L 9/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/067496

(22) 国際出願日: 2012 年 7 月 9 日(09.07.2012)

(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 2011-152008 2011 年 7 月 8 日(08.07.2011) JP
特願 2011-211721 2011 年 9 月 28 日(28.09.2011) JP
特願 2011-211930 2011 年 9 月 28 日(28.09.2011) JP
特願 2011-222664 2011 年 10 月 7 日(07.10.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋１丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小倉　靖世 (OGURA Yasuyo) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 佐坂　尚博 (SASAKA Naohiro) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン　技術センター内 Tokyo (JP). 三舛　洋平 (MIMASU Youhei) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン　技術センター内 Tokyo (JP). 三島　遼 (MISHIMA Ryo) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン　技術センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 藤本　英介, 外 (FUJIMOTO Eisuke et al.); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町一丁目１番１号　ＫＡ１１１ビル　５階　藤本特許法律事務所内 Tokyo (JP).

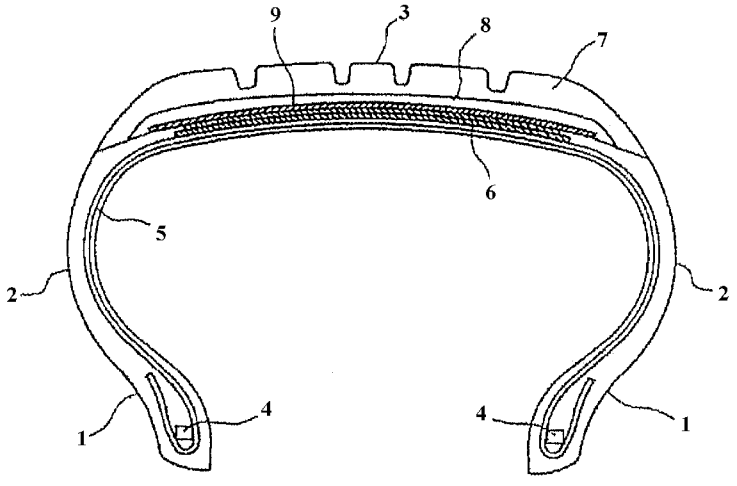
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,

[続葉有]

(54) **Title**: RUBBER COMPOSITION FOR TIRES AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称 : タイヤ用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

[図1]



(57) **Abstract**: A rubber composition for tires, which contains, as a filler for reinforcing the rubber composition, 1-30 parts by mass of a highly moisture-absorbing filler per 100 parts by mass of the rubber component, said highly moisture-absorbing filler having a moisture absorption of 5% by weight or more at 25°C at a relative humidity of 60%. A rubber composition which uses, as the highly moisture-absorbing filler, a composite of a low-crystallinity layered clay mineral and an amorphous aluminum silicate salt is suitable for steel cord coating rubbers for belt layers of tires, members that are on the radially outer side of belts in tires, and the like.

(57) 要約:　タイヤ用ゴム組成物の補強用充填剤として２５℃、相対湿度６０％において、５重量％以上の吸湿量となる高吸湿性充填剤をゴム成分１００質量部に対して、１～３０質量部配合したゴム組成物である。該高吸湿性充填剤として低結晶性層状粘土鉱物と非晶質アルミニウムケイ酸塩複合体を使用したゴム組成物は、タイヤのベルト層のスチールコードコーティングゴム及びベルトのタイヤ半径方向外側の部材などに好適なゴム組成物である。

WO 2013/008787 A1

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)）

明　細　書

発明の名称 ： タイヤ用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤ用として好適なゴム組成物に関し、さらに詳しくは、補強用の充填剤として吸湿性能の高い充填剤を使用したウエットグリップ性能および耐摩耗性優れたタイヤ用ゴム組成物及びスチールコードとの接着性に優れた空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車の安全性への関心の高まりに伴い、低燃費性のみならず、操縦安定性についても要求が高まってきた。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗を減らした低発熱性ならびに湿潤路面及び乾燥路面での操縦安定性、耐摩耗性を高度に満足するタイヤが求められてきている。このような要求に対応するため、補強用充填剤を改良すること及びゴム成分を改良することが行われている。

従来から、ゴム補強用充填剤としては、カーボンブラックが使用されている。これは、カーボンブラックがゴム組成物に高い耐摩耗性を付与し得るからであるが、カーボンブラックの単独使用でウエットグリップ性能、耐摩耗性、低燃費が高いレベルでバランスしたゴム組成物を得ることは困難であり、その改良法としてカーボンブラックの代わりにシリカを配合することが行われている。

一般に、シリカはポリマーと相溶性が悪く、補強性に劣る上、ゴムへの分散が悪くなるためムーニー粘度値が大きくなり、押出加工性が悪くなる。

[0003] 特許文献１～３には、耐摩耗性を低下させることなく低燃費性およびウエットグリップ性能に優れるゴム組成物を得る目的で、ゴム成分、ｋM^1・ｘＳｉO_y・ｚH_2O（式中、M^1はＡｌ、Ｍｇ、ＴｉおよびＣａからなる群より選ばれた少なくとも１つの金属、または、該金属の酸化物もしくは水酸化物であり、ｋは１～５の整数、ｘは０～１０の整数、ｙは２～５の整数、およびｚ

は０～１０の整数である）で表される無機化合物粉体、カーボンブラック、シリカ、シランカップリング剤を含むタイヤトレッド用ゴム組成物が提案されている。

[0004] しかしながら、特許文献１～３に記載されるゴム組成物は、ウエットグリップ性能および燃費の改善効果を十分得るためには無機化合物粉体を比較的多く配合する必要があり、その場合、耐摩耗性が低下し易い傾向があるため、ウエットグリップ性能、耐摩耗性および低燃費性のバランスにさらに優れたタイヤ用ゴム組成物は得られていない。

[0005] シリカの分散性改良、作業性改善のために、シランカップリング剤を用いて解決している（特許文献４、５）。

しかしながら、シランカップリング剤のカップリング効率は小さく、それを補うため、増量して配合しているのが現状である。しかし、カップリング剤は、高価なためカップリング剤の増量配合の場合は大幅なコストアップにつながるという問題がある。

[0006] 特許文献４には、アルコキシル基含有のシランカップリング剤が開示されている。シリカとアルコキシル基含有シランカップリング剤は混練中に反応し、副生成物としてアルコールを発生するが、通常その反応が充分でなく、その後の押出加工中等でも反応が進行してアルコールが発生し、気泡が大きくなって空洞化したブリスター等が生じ、製品の寸度安定性を損なったり、ブリスターの発生を抑えるべく加工スピードの低下等を余儀なくされる。混練時の温度を上げれば、反応はより進行するが、あまり温度を上げると、反応と同時にカップリング剤に由来する硫黄による加硫などでゲル化等の別の不具合が生じる。また、アルコールの発生を減らすため、カップリング剤の配合量を減らすと、シリカの分散不良による粘度アップ、補強性の低下などの不具合が生じる。

[0007] さらに、特許文献６には、硫黄硬化性エラストマー１００重量部と、微粒子状沈降シリカ１０～２５０重量部と、該シリカの１重量部当たり０．０１から１．０重量部の特定構造の有機ケイ素化合物（シランカップリング剤）

と、チオ硫酸ナトリウム・５水和物〔$Na_2S_2O_3$・$5H_2O$〕１０～２５０重量部とからなるゴム組成物を１４０℃から１９０℃の範囲のゴム温度で１～２０分の間熱機械的に混合することを特徴とするゴム組成物の加工方法が開示されている。

[0008] この文献に開示の技術は、その目的がチオ硫酸ナトリウム・５水和物の添加により、シランカップリング剤のカップリング効率を向上せしめ、最終製品の性質を犠牲にすることなしに所謂ノンプロ練り工程の混合／加工時間を短縮するものであるが、この方法では、粘度の増大、スコーチ（ゴムの早期加硫）タイムの減少が著しく、実用に適さない。

[0009] また、脂肪酸スズ等のスズ（Ｓｎ）化合物が、シリコンゴムの硬化触媒として知られているが、このようなＳｎ化合物はシリカーシランカップリング剤の反応を促進すると同時に、好ましくないシランカップリング剤同志の反応も促進し、そのため、ポリマー同志、シリカ同志の結合も生じ、ゴム粘度が上昇し、やはり実用に適さない。

[0010] このようなシランーシランカップリング剤の反応における不具合を解消し、押出加工中のブリスターの発生を防止するために、ゴム組成物にホウ酸ナトリウムを配合することが有効であることが特許文献５に開示されている。

[0011] さらに、低燃費性と湿潤路面でのグリップ性及び耐摩耗性を向上させるため、微細構造を有するアロフェン及び／又はイモゴライトを含有するアルミニウム珪酸塩をカーボンブラック及び／又はシリカとともにゴム組成物中に含有させることが提案されている。アロフェンは平均直径２～２０ｎｍの中空球状の、イモゴライトは平均外径１～５ｎｍ、内径０．５～２．０ｎｍ、長さ３０ｎｍ～５μｍの中空管状の粘土鉱物であり、ゴム組成物中でナノコンポジットを形成し、湿潤性能はよくなるものの、耐摩耗性に問題がある（特許文献７）。特許文献８では、平均粒径０．１～５００μｍ、平均孔径２ｎｍ未満という細孔を有する結晶性ゼオライトを配合して氷上で水分子を吸着して氷上摩擦性能を向上させているが、耐摩耗性が十分でない。

[0012] 一方、補強材料としてスチールコードを用いたスチールコード補強タイヤ

においては、スチールコードと該コードを被覆するゴムとの接着性を確保することが重要であり、この接着層が破壊されれば致命的なタイヤ故障の原因となるので、スチールコードとゴムとの接着性を向上せたゴム組成物が提案されている（特許文献９及び１０）。また、ゴムとの接着性を高め、その補強効果を高めるため、スチールコードには黄銅、亜鉛等でメッキを施し、ゴム組成物には接着促進剤として有機酸のコバルト塩等を配合することが行われている。

[0013] しかしながら、この有機酸のコバルト塩を多量に用いる場合には、加硫直後の接着性、すなわち初期接着性には優れるものの、ゴムの熱劣化とそれによる水の生成が促進され、あるいは外部から侵入した水分によって接着層が劣化し、耐劣化接着性に劣るという不都合があった。最近では、加硫中に、スチールコード上の黄銅メッキとゴム層間に接着層を形成させるには適度の水分を必要とすることがわかり、例えば接着促進剤としてコバルト塩を除く特定の有機酸金属塩と含水無機塩とを含有させたスチールコード接着用ゴム組成物が提案されている（特許文献１１）。しかし、かかる方法においても、初期接着性と耐熱劣化接着性における改良効果を発現するもののそのレベルは必ずしも満足すべきものではない。

[0014] また、特許文献１２、１３では、ゴム組成物に吸湿性の多孔質無機充填剤を配合することによりスチールコードとゴムとの接着性を向上させること、特許文献１４には吸湿性の多孔質無機充填剤を配合したゴム組成物をベルト層に使用して外部からの水分の浸入を防止して、湿熱劣化を抑制し、耐久性を向上させることが行われているが十分ではなく、さらなる向上が望まれる。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開２００２－３３８７５０号公報

特許文献2：特開２００３－５５５０３号公報

特許文献3：特開２００５－２１３３５３号公報

特許文献4：特開平８－２５９７３６号公報

特許文献5：特開平１１－２６９３１３号公報

特許文献6：特開平９－１１８７８４号公報

特許文献7：特開２００７－１８２５２０号公報

特許文献8：特開２０００－４４７３２号公報

特許文献9：特開平７－３２８１０号公報

特許文献10：特開平４－５３８４５号公報

特許文献11：国際公開ＷＯ９７／４９７７６号公報

特許文献12：特開２０００－７８３８号公報

特許文献13：特開２００２－１３０８３号公報

特許文献14：特開２０００－７９８０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、かかる実情に鑑みなされたもので、補強用充填剤としてとして吸湿性能の高い充填剤を使用したウエットグリップ性能および耐摩耗性に優れた押し出し加工性のよいタイヤ用ゴム組成物及びスチールコードとの接着性に優れた耐久性を向上させた空気入りタイヤを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明のゴム組成物は、補強用充填剤として２５℃、相対湿度６０％において、５質量％以上の吸湿量となる吸着剤を配合したゴム組成物である。特に、近年開発された低結晶性層状粘土鉱物と非晶質アルミニウムケイ酸塩複合体を充填剤として使用するタイヤ用ゴム組成物である。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、ウエットグリップ性能および耐摩耗性に優れたゴム組成物が得られ、また、シランとシランカップリング剤を含むゴム組成物ではシランカップリング剤の反応効率がよく、性状が安定した押し出し加工性のよいタイヤ用ゴム組成物が得られる。さらに、このゴム組成物は、スチールコ

ードコーティングゴムとして使用した場合にスチールコードとの接着性に優れるものある。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の空気入りタイヤの一実施態様を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分と吸湿性能の高い充填剤を少なくとも含有する。具体的には充填剤の吸湿性能は、２５℃、相対湿度６０％において、５質量％以上の吸湿量、さらに相対湿度６０％において、１０質量％以上、より好ましくは１５質量％であることが好ましい。

[0021] 本発明のゴム組成物に使用する補強用充填剤は、２５℃、相対湿度６０％において、５質量％以上の吸湿量を有するものであればよく、特に制限はないが、例えば、例えばシリカゲル、ゼオライト、天然イモゴライト、合成チューブ状アルミニウムケイ酸塩および近年開発された低結晶性層状粘土鉱物と非晶質アルミニウムケイ酸塩複合体などを好ましく挙げることができる。これらは単独でもよく、２種以上組合せて用いてもよい。

ここで、合成チューブ状アルミニウムケイ酸塩は、無機ケイ素化合物溶液と無機アルミニウム溶液を所定のケイ素／アルミニウム比率になるよう混合した溶液中でシリカ・アルミナ系前駆体を形成した後、共存イオンを取り除いて、加熱熟成後生成、析出する固形分を回収、洗浄して得られるチューブ状アルミニウムケイ酸塩で、例えば特開２００１－６４０１０に製造方法が開示されている。

また、天然のチューブ状アルミニウムケイ酸塩であるイモゴライトも使用でき、市販のものを使用することができる。

[0022] 次に、低結晶性層状粘土鉱物と非晶質アルミニウムケイ酸塩複合体の非晶質アルミニウムケイ酸塩は水和ケイ酸アルミニウムであり、低結晶性層状粘土鉱物は、水酸化アルミニウムからなる単層または数層程度のギブサイトあるいは層方向の積層をほとんど示さない低結晶性の層状粘土鉱物である。この複合体は、無機ケイ素化合物溶液と無機アルミニウム溶液を所定のケイ素

／アルミニウム比率になるよう混合し、ｐＨ調整したあと脱塩処理したものを１０℃以上で加熱することにより得られ、２５℃、相対湿度２０％で１５質量％以上、６０％で４０質量％以上の水分を吸着する性能を有する高吸着性物質で、例えばＷＯ２００９／０８４６３２に開示されている。市販品を購入することもできる。

[0023] 次に、本発明の吸湿性能の高い充填剤を少なくとも含有するゴム組成物の適用形態について説明する。

第一の形態

第一の形態は、吸湿性能の高い充填剤を少なくとも含有するゴム組成物は、ウエットグリップ性に優れたタイヤ性能が現されることを見出したものである。

この形態のゴム組成物に使用する高吸湿性充填剤の充填剤は、２５℃、相対湿度２０％で１５質量％以上の水分を吸着する性能を有する高吸着性物質であり、相対湿度６０％で４０質量％以上であることが好ましい。相対湿度２０％において、吸湿量１５質量％未満では、十分なウエットグリップ性能が得られない。

これらの高吸湿性充填剤の配合量は、ゴム成分１００質部に対して、１～３０質量部であり、好ましくは、ゴム成分１００質量部に対して、５～２０質量部である。充填剤の配合量がこの範囲であれば、未加硫粘度が上昇することにより加工性が悪くなることなく、十分なウエットグリップ性能を有するゴム組成物が得られる。

[0024] 本形態のタイヤ用ゴム組成物は、充填剤として上記吸湿性充填剤の外、カーボンブラック（Ｃ／Ｂ）、シリカを含み、さらに、その他ゴム組成物に使用される充填剤を併せて使用することができる。

充填剤として用いられるカーボンブラックとしては特に制限はなく、例えばＳＲＦ、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦなどが用いられ、窒素吸着比表面積（N_2SA）が３０m^2／ｇ以上、かつジブチルフタレート吸油量（ＤＢＰ）が９０ｍｌ／１００ｇ以上のカーボンブラックが好ましい。

カーボンブラックを用いることにより、グリップ性能および耐破壊特性の改良効果は大きくなるが、耐摩耗性に優れるＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦが特に好ましい。

カーボンブラックは、１種用いてもよく２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0025] シリカは、窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ）が１００～２７０m^2／ｇの範囲にあるものが好ましく、特に好ましくは１７０～２７０m^2／ｇであるものが用いられる。この比表面積が１００m^2／ｇ未満では耐摩耗性が不十分になる虞があり、一方、２７０m^2／ｇを超えると分散不良を起こし、低発熱性、耐摩耗性及び作業性が著しく下がる原因となる。上記の窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ）は、３００℃で１時間乾燥後、ＡＳＴＭ　Ｄ４８２０－９３に準拠して測定した値である。

このようなシリカとして、沈降非晶質シリカ、湿潤シリカ（水和した珪酸）、乾燥シリカ（無水珪酸）、ヒュームド・シリカ、珪酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらのうち、沈降、非晶質、湿潤処理（ｗｅｔ－ｐｒｏｃｅｓｓ）の水和したシリカが好ましい。Ｃ／Ｂとシリカとを併用する場合の配合比は、配合目的に応じて任意に変化させることができる。

本形態で用いるシリカの使用量は、好ましくはゴム成分１００質量部に対して、３０～１２０質量部、より好ましくは３０～１００質量部である。また、シリカは、吸湿性充填剤との比率が、吸湿性充填剤／シリカで０．１２～０．１８の範囲で配合する。

[0026] カーボンブラックの使用量は、好ましくはゴム成分１００質量部に対して８０質量部以下で、カーボンブラックとシリカを合わせた総配合量が１２０質量部以下であることが好ましい。総配合量をゴム成分１００質量部に対して１２０質量部以下とすることで、耐摩耗性を十分に向上させることができる。

[0027] 本このタイヤ用ゴム組成物には、シリカと共にシランカップリング剤を使

用する。シランカップリング剤は、シリカに残存するシラノール基とゴム成分ポリマーと反応して、シリカとゴムとの結合橋として作用し補強相を形成するとともに、分散性を向上させる。

該シランカップリング剤としては、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-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(３-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(２-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(３-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(２-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、３-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、２-メルカプトエチルトリメトキシシラン、２-メルカプトエチルトリエトキシシラン、３-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、２-トリエトキシシリルエチル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、３-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、３-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、３-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス(３-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、３-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等が挙げられ、これらの中でも、補強性改善効果の観点から、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３-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドが好ましく、市販品としてＭｏｍｅｎｔｉｖｅ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ社製、商標「ＮＸＴ Ｌｏｗ－Ｖ Ｓｉｌａｎｅ」、「ＮＸＴ Ｕｌｔｒａ Ｌｏｗ－Ｖ Ｓｉｌａｎｅ」、「ＮＸＴ-Ｚ」（３－オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン）やデクッサ社製Ｓｉ６９、Ｓｉ７５等が使用できる。

[0028] 本形態においては、シランカップリング剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その配合量は、ゴム成分１００質量部に対して、シランカップリング剤総量で１～２５質量部の範囲で選定される。当該シランカップリング剤の配合量が上記範囲にあれば、前記本発明の効果が充分に発揮される。好ましい配合量は２～１５質量部の範囲である。

[0029] 本形態に使用されるゴム成分は、スチレンーブタジエンゴム、シスー１，４ーポリイソプレン、低シスー１，４ーポリブタジエン、高シスー１，４ーポリブタジエン、エチレンープロピレンージエンゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、天然ゴム等が挙げられ、なかでもジエン系ゴム、特にスチレンーブタジエンゴムが好ましいが、特にこれらに限定されるものではない。これらのゴム成分は、１種類又は２種類以上組合わせてもよい。

[0030] 本形態のタイヤ用ゴム組成物には、作業性をよくするため、マレイン酸モノエステルまたはアミン化合物を添加する。

マレイン酸モノエステルまたはアミン化合物の添加量は、ゴム成分１００質量部に対して１～８質量部、好ましくは３～５質量部である。１質量部未満では、低粘度効果が得られず、８質量部を超えると耐摩耗性が悪化する。

マレイン酸モノエステルは、無水マレイン酸と(ポリ)オキシアルキレン、特にポリオキシプロピレン誘導体とのモノエステルが望ましい。ポリオキシアルキレン基を有することによってゴムとの相溶性が良好となる。

[0031] 無水マレイン酸と(ポリ)オキシアルキレン誘導体とのモノエステルは、無水マレイン酸と、(ポリ)オキシアルキレン誘導体とを反応させることで得られる。(ポリ)オキシアルキレン誘導体としては、例えばポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンミリスチルエーテル、ポリオキシプロピレンデシルエーテル、ポリオキシプロピレンオクチルエーテル、ポリオキシプロピレン-２-エチルヘキシルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンオレイルエーテル等のポリオキシ

プロピレン脂肪族エーテル；ポリオキシプロピレンベンジルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンベンジル化フェニルエーテル等のポリオキシプロピレン芳香族エーテル等が挙げられ、これらの中でも、ポリオキシプロピレン脂肪族エーテルが好ましく、ポリオキシプロピレンラウリルエーテルが特に好ましい。

[0032] また、オキシアルキレン単位の重合度が３～７、特に５で、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が８～１８であるのが更に好ましい。具体的には、ポリオキシアルキレンをＰＯＡ（ｒ）と略し、ｒを各々平均重合度とすれば、ＰＯＡ（３）オクチルエーテル、ＰＯＡ（４）２-エチルヘキシルエーテル、ＰＯＡ（３）デシルエーテル、ＰＯＡ（５）デシルエーテル、ＰＯＡ（３）ラウリルエーテル、ＰＯＡ（５）ラウリルエーテル、ＰＯＡ（８）ラウリルエーテル、ＰＯＡ（１）ステアリルエーテル、ＰＯＡ（５）ミリスチルエーテル等が挙げられる。

マレイン酸モノエステルは、単独で用いてもよく、また２種以上を併用してもよい。

[0033] 本形態のゴム組成物に添加するアミン化合物としては、特に制限はなく、例えばＮ，Ｎ－ジメチル－ｎ－オクタデシルアミン、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、２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン重合体、６－エトキシ－１，２－ジヒドロ－２，２，４－トリメチルキノリン、ジフェニルアミンとアセトンとの反応物等のアミン－ケトン系化合物、フェニル－１－ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、４，４’－ビス（α、α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、ｐ－（ｐ－トルエンスルホニルアミド）ジフェニルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－２－ナフチル－ｐ－フェレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－ｐ－フェレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－イソプロピル－ｐ－フェレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－（３－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピル）－ｐ－フェレンジアミン等が挙げられる。これらの中でも、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｎ－オクタデシルアミンが好ましい。これらのアミ

ン化合物は１種単独で用いても良く、２種以上併用してもよい。

[0034] 本形態のタイヤ用ゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる配合剤、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸等を含有させることができる。

[0035] 本形態のタイヤ用ゴム組成物の製造方法は、特に限定されず、通常行なわれる方法により、吸湿性充填剤を単独でゴム成分に添加し、他の配合成分と共にバンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、タイヤ用ゴムとして用いられる。

[0036] 第二の形態

本発明の第二の形態について説明する。

シリカとシランカップリング剤を含むゴム組成物において、吸湿性能の高い無機充填剤を特定量配合すると、シリカーシランカップリング剤の反応効率が上がり、他の性能に影響を及ぼさず、押出し加工中にブリスターの発生が防止でき、性状の安定したウエット性能に優れたゴム組成物が得られる。

本形態のゴム組成物は、シリカとシランカップリング剤を含むゴム組成物において、ジエン系ゴムからなるゴム成分１００質量部、シリカ１０～１００質量部、シリカに対してシランカップリング剤３～２０質量%、２５℃、相対湿度６０%において５質量%以上の吸湿量となる吸着剤を１～３０質量部配合し配合してなることを特徴とするものである。

[0037] 本形態に用いられるゴム成分としては、天然ゴム（ＮＲ）又はジエン系合成ゴムを単独又はこれらをブレンドして使用することができる。合成ゴムとしては、例えば、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）等が挙げられ、特に、ゴム成分として、スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）が２０～１００質量%であることが好ましい。

[0038] 本形態において使用するシリカとしては、窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ）が

８０～２７０ｍ^2／ｇの範囲にあるものが好ましく用いられる。この比表面積が８０ｍ^2／ｇ未満ではゴム組成物の耐摩耗性が不十分になる虞があり、一方、２７０ｍ^2／ｇを超えると分散不良を起こし、作業性が著しく下がる原因となる。好ましくは１００～２５０ｍ^2／ｇである。

上記の窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ）は、３００℃で１時間乾燥後、ＡＳＴＭ　Ｄ４８２０－９３に準拠して測定した値である。

このようなシリカとして、沈降非晶質シリカ、湿潤シリカ（水和した珪酸）、乾燥シリカ（無水珪酸）、ヒュームド・シリカ、珪酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられるがこれらに限定されない。これらのうち、沈降、非晶質、湿潤処理（ｗｅｔ－ｐｒｏｃｅｓｓ）の水和したシリカが好ましい。具体的には、日本シリカ工業（株）製のニップロールＡＱ、ドイツデグサ社製のＵＬＴＲＡＳＩＬ　ＶＮ３、ＢＶ３３７０ＧＲ、ローヌ・プーラン社製のＲＰ１１６５ＮＰ、Ｚｅｏｓｉｌ　１６５ＧＲ、Ｚｅｏｓｉｌ　１７５ＮＰ、ＰＰＧ社製のＨｉｓｉｌ　２３３、Ｈｉｓｉｌ　２００、Ｈｉｓｉｌ　２５５等（いずれも商品名）が挙げられるが、特に限定されるものではない。

シリカの配合量は、ゴム成分１００質量部に対して、１０～１００質量部、好ましくは３０～９０質量部である。シリカの配合量が１０質量部未満では、本ゴム組成物をタイヤのトレッドに用いた場合ウエット性能が劣り、１００質量部を超えると粘度が上昇しすぎて好ましくない。

[0039] 本形態のゴム組成物には、シランカップリング剤使用する。シランカップリング剤は、シリカに残存するシラノール基とゴム成分ポリマーと反応して、シリカとゴムとの結合橋として作用し補強相を形成するとともに、分散性を向上させる。シランカップリング剤としては、アルコキシル基を含有するシランカップリング剤が好ましいが、特に限定されるものではない。シランカップリング剤としては、第一の形態で挙げたシランカップリング剤が使用できる。

[0040] シランカップリング剤の配合量は、シリカ質量に対し３～２０質量%、好

ましくは、５～１０質量％である。シランカップリング剤の配合量が３質量％未満では、シリカとの反応性が不十分でシリカの分散不良、補強性の低下が生じ、２０質量％を超えると、ゴム組成物の粘度が高くなり、押出し加工性が悪化する。

[0041] 本形態においては、吸湿性能の高い吸着剤（高吸湿性充填剤）をシリカとシランカップリング剤の反応を促進せしめるために使用する。吸着剤の吸湿性能は、２５℃、相対湿度６０％において、５質量％以上の吸湿量、好ましくは、１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上である。５質量％未満では、加工工程におけるゴム組成物の性状安定性向上効果が得られない。

高吸湿性充填剤としては、先に挙げたものが使用できる。このうち、シリカゲルにはＡ型とＢ型があるが、Ｂ型の方が好ましい。

[0042] これらの高吸湿性充填剤の配合量は、ゴム成分１００質部に対して、１～３０質量部、好ましくは１０～２０質量部であり、シリカに対して配合比率、充填剤／シリカ≧０．１２である。充填剤の配合量が１質量部未満では加工工程におけるゴム組成物の性状安定性向上効果が不十分であり、３０質量部を超えると加工性が悪化する。

高吸湿性充填剤は、シリカーカップリング剤の反応効率を上げるが、その他の未加硫物性（粘度、スコーチタイム）、加硫物性にはほとんど影響しない。

[0043] 本形態のゴム組成物には、上記のゴム成分、シリカ、シランカップリング剤、高吸湿性充填剤以外に、必要に応じて、ゴム組成物に通常用いられる配合剤、例えばカーボンブラックその他の充填剤、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、ステアリン酸、亜鉛華等を適宜配合することができる。老化防止剤、加硫促進剤、亜鉛華は、マスターバッチ、ファイナルバッチのどちらのステージで入れてもよい。

[0044] ゴムの混練りは、通常用いられるインターナルミキサーやロールを用いて実施される。インターナルミキサーを用いる場合、通常、充填剤を混合するステージ（ノンプロ練り）と加硫剤を混合するステージ（プロ練り）の２ス

テージ以上に分けて混練りされる。高吸湿性充填剤は、シリカと同一ステージで混合されることが望ましいが、限定されるものではない。混練り温度は特に規定されないが、本発明の目的であるシリカーシランカップリング剤の反応促進のためには、１４０℃以上が好ましく、１８０℃以下がよい。

[0045] 第三の形態

第三の形態は、一枚以上のカーカスプライからなるカーカスと、該カーカスのタイヤ半径方向外側に配設した２枚以上のベルト層からなるベルトとを備え、該ベルトがコーティングゴムで被覆したスチールコードよりなる層を含む空気入りタイヤにおいて、コムの補強用充填剤として２５℃、相対湿度６０％において、５質量％以上の吸湿量となる吸着剤をゴム成分１００部に対して、１～２０部配合したゴム組成物をコーティングゴムに用いたタイヤである。特に、低結晶性層状粘土鉱物と非晶質物質アルミニウムケイ酸塩複合体を充填剤として使用するとゴムとスチールコードとの初期接着性及び耐熱劣化接着性に優れたゴム組成物が得られ、これをベルト層に用いたタイヤは耐久性に優れた空気入りタイヤである。

[0046] このような高吸湿性充填剤は、その吸湿性や吸水性により多少水分を含んでいるため、加硫時にこの水分が放出されて、スチールコードとゴム相との間の接着層の形成に有効に作用し、初期接着性を向上させる。また、水分が放出された高吸湿性充填剤は、経時によるゴム劣化に伴って生成する水分を吸収するので、水分による接着層の破壊が抑制され耐熱劣化接着性が向上するものと考えられる。

[0047] これらの吸湿性充填剤の配合量は、ゴム成分１００質部に対して、１～２０質量部であり、好ましくは、ゴム成分１００質量部に対して、５～１０質量部である。充填剤の配合量が１部未満では接着性向上効果が得られず、２０部以上では未加硫ゴムの粘度が高くなり、スチールコードへのカレンダー作業性が悪くなる。

[0048] 本形態のタイヤに使用するコーティング用ゴム組成物におけるゴム成分としては、天然ゴムや合成ゴムが用いられる。合成ゴムとしては、例えばブタ

ジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムが好ましく、さらに臭素化ブチルゴム，パラメチルスチレン基を有するブチルゴム（具体的にはイソブチレンとｐ－ハロゲン化メチルスチレンとの共重合体等）、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（ＥＰＤＭ）なども好適なものとして挙げることができる。

ゴム成分は、天然ゴム及び上記合成ゴムの中から、適宜１種又は２種以上選択して用いられるが、天然ゴムを主成分として用いることが望ましく、天然ゴムの割合は耐破壊性やスチールコードとの接着性の点でゴム分率（質量％）の５０乃至１００質量％であることが好ましく、特に６０乃至１００質量％が好ましく、更には１００質量％であることが好ましい。上記天然ゴム以外の合成ゴムは５０質量％以下の割合でブレンド使用することが望ましく、５０質量％を超える使用は耐破壊性やスチールコードとの接着を低下させる。

[0049] 本形態のタイヤに使用するコーティング用ゴム組成物においては、所望により、従来スチールコードコーティング用ゴム組成物において慣用されている各種接着促進剤を適宜含有させることにより、従来これらを配合した場合の初期接着性および耐劣化接着性を一段と向上させることができる。この接着促進剤としては、例えば有機酸の金属塩、特に有機酸のコバルト塩が好ましく挙げられる。有機酸としては、飽和、不飽和、あるいは直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えばネオデカン酸、ステアリン酸、ナフテン酸、ロジン、トール油酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などが挙げられる。また、かかる有機酸は金属が多価の場合はその一部をホウ素、ホウ酸あるいはアルミニウムなどを含有する化合物と置換することもできる。具体的には、ローヌプーラン社製マノボンド等が使用できる。

有機酸の金属塩の配合量は、ゴム１００質量部に対して、金属元素含有量として、０．１～０．２質量部を配合することが好ましい。

[0050] 本形態で使用するコーティング用ゴム組成物には、通常硫黄が含有される。この硫黄の含有量は、前記ゴム成分１００質量部当たり、３～８質量部の

範囲が好ましい。この含有量が３質量部未満では接着力発現の元となるＣｕ$_x$Ｓ（スチールコードの黄銅メッキ中の銅と硫黄との反応により生成する）の生成に充分な硫黄を提供することができず、接着力が不充分になるおそれがある。また、８質量部を超えるとＣｕ$_x$Ｓが過剰に生成するため、肥大化したＣｕ$_x$Ｓの凝集破壊が起こり、接着力が低下するとともに、ゴム物性としての耐熱老化性も低下する傾向がみられる。

[0051] さらに、本形態で使用するコーティング用ゴム組成物には、前記各成分以外に、ゴム業界で通常使用される配合剤を通常の配合量で適宜配合することができる。具体的には、カーボンブラック等の充填剤、アロマオイル等の軟化剤、ジフェニルグアニジン等のグアニジン類、メルカプトベンゾチアゾール等のチアゾール類、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェンアミド類、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム類などの加硫促進剤、酸化亜鉛等の加硫促進助剤、ポリ（２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン）、フェニル－α－ナフチルアミン等のアミン類などの老化防止剤等である。

[0052] これらのうち、カーボンブラックなどの充填剤は加硫ゴムの引張り強さ、破断強度、引張応力、硬さなどの増加、及び耐摩耗性、引張り抵抗性の向上などの補強剤として知られており、酸化亜鉛は脂肪酸と錯化合物を形成し、加硫促進効果を高める加硫促進助剤として知られている。

[0053] 充填剤として用いられるカーボンブラックとしては特に制限はなく、例えばＳＲＦ、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦなどが用いられ、窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ）が３０ｍ^2／ｇ以上、かつジブチルフタレート吸油量（ＤＢＰ）が９０ｍｌ／１００ｇ以上のカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックを用いることにより、耐破壊特性の改良効果は大きくなる。

カーボンブラックは、１種用いてもよく２種以上を組み合わせて用いてもよい。

カーボンブラックの使用量は、好ましくはゴム成分１００質量部に対して

３０～８０質量部、好ましくは４５～７０質量部である。

[0054] また、本形態のタイヤに適用されるスチールコードは、ゴムとの接着を良好にするために黄銅、亜鉛、あるいはこれにニッケルやコバルトを含有する合金でメッキ処理されていることが好ましく、特に黄銅メッキ処理が施されているものが好適である。スチールコードの黄銅メッキ中のＣｕ含有率が７５重量％以下、好ましくは５５～７０重量％で、良好で安定な接着が得られる。なお、スチールコードの撚り構造については特に制限はない。

[0055] 本形態のタイヤに使用するコーティング用ゴム組成物の製造方法は、特に限定されず、通常行なわれる方法により、吸湿性充填剤を単独でゴム成分に添加し、他の配合成分と共にバンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、タイヤ用ゴムとして用いられる。

[0056] 第四の形態

第四の形態は、スチールコードと該コードを被覆するコーティングゴムで構成した少なくとも２枚のベルト層からなるベルトを備えた空気入りタイヤにおいて、ベルトのタイヤ半径方向外側に配置するゴム部材に水蒸気透過度の低いゴム組成物を用いることで、トレッド表面からの水分の透過を抑制し、ベルト層の湿熱耐久性を向上させた空気入りタイヤである。

[0057] 本形態は、一枚以上のカーカスプライからなるカーカスと、該カーカスのタイヤ半径方向外側にスチールコードと該コードを被覆するコーティングゴムで構成した少なくとも２枚以上のベルト層からなるベルトとを備え、該ベルトのタイヤ半径方向外側に配置するゴム部材に、２５℃、相対湿度６０％での吸着量が５質量％以上の高吸湿性充填剤を配合したゴム組成物を用いるものである。ここで、ベルトのタイヤ半径方向外側に配置するゴム部材としては、トレッドアンダークッションゴム及びキャップ・ベース構造のトレッドにおけるベースゴム等が挙げられる。

[0058] 上記のゴム組成物は、高吸着性充填剤が水分の透過を阻害するため、水蒸気透過度が低い。従来、長期間放置、特に高温高湿度環境下での長期放置の

間に、トレッド表面から透過してくる水分によって、ベルト層を構成するコーティングゴム中の水分率が増加し、スチールコードとコーティングゴムとの接着力が低下し、特に、トレッドの溝底部では、該溝底部からベルトまでの距離が短いため問題であった。これに対し、本形態のタイヤにおいては、高吸着性充填剤を配合してなる水蒸気透過度の低いゴム組成物を用いたゴム部材が、ベルトのタイヤ半径方向外側に配置されているため、トレッド表面からの水分の透過を抑制して、スチールコードとコーティングゴムとの接着力が低下するのを防止し、ベルトの耐久性を向上させることができる。

[0059] 上記ゴム部材用ゴム組成物に用いる高吸着性充填剤は、２５℃、相対湿度６０％において５質量％、好ましくは５０％において、５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上の吸着量となる吸着剤である。使用できる吸着剤は、２５℃、相対湿度６０％において、５質量％以上の吸着量を有するものであればよく、先に挙げた高吸着性充填剤が使用できる。これらは単独でもよく、２種以上組合せて用いてもよい。

これらの吸着剤を上記ゴム部材用ゴム組成物の充填剤として使用すると水蒸気透過度の低く、ゴムとスチールコードとの接着力の低下を防止に優れたゴム組成物が得られ、ベルトの耐久性を向上させる。

[0060] このような高吸湿性充填剤は、その吸湿性や吸水性により多少水分を含んでいるため、加硫時にこの水分が放出されて、スチールコードとゴム相との間の接着層の形成に有効に作用し、初期接着性を向上させる。また、水分が放出された高吸湿性充填剤は、水分の透過を阻止するので、これを配合したゴム組成物を用いたゴム部材をベルトのタイヤ半径方向外側に配置されたタイヤでは、ベルト層の水分による接着層の破壊が抑制され、ベルトの接着耐久性が向上する。

[0061] これらの高吸湿性充填剤の配合量は、ゴム成分１００質部に対して、１～３０質量部であり、好ましくは、ゴム成分１００質量部に対して、５～２０質量部である。充填剤の配合量が１部未満では接着性向上効果が得られず、３０部以上では未加硫ゴムの粘度が高くなり、ベースゴムの精錬作業性が悪

くなる。

[0062] 上記ベルトのタイヤ半径方向外側に配置するゴム部材用ゴム組成物のゴム成分としては、特に制限はないが、天然ゴム（ＮＲ）やジエン系合成ゴムが挙げられる。ここで、該ジエン系合成ゴムとしては、ポリイソプレンゴム（ＩＲ）、ポリブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、ブチル系ゴム等が挙げられる。なお、ブチル系ゴムとしては、ブチルゴム（ＩＩＲ）の他、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム等のハロゲン化ブチルゴムがある。これらゴム成分は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0063] 上記ゴム成分は、ブチル系ゴムを１０質量％以上含むのが好ましく、１０～５０質量％含むのが更に好ましい。ゴム成分中のブチル系ゴムの含有量が１０質量％未満では、上記ゴム部材が水分の透過を抑制する効果が小さく、５０質量％を超えると、隣接するゴム、例えば、ベルトのコーティングゴムやキャップ・ベース構造のトレッドにおけるキャップゴム等との接着力が不足し、剥離等が起こり得る。

[0064] 一方、ベルト層は、スチールコードとコーティングゴムとからなり、特に制限はなく、従来スチールコード補強タイヤのベルト層に慣用されているものを用いることができる。コーティングゴム用ゴム組成物のゴム成分としては、天然ゴムや合成ゴムが挙げられ、合成ゴムとしては、例えばポリブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、好ましくは臭素化ブチルゴム、パラメチルスチレン基を有するブチルゴム（具体的にはイソブチレンとｐ－ハロゲン化メチルスチレンとの共重合体等）、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（ＥＰＤＭ）等が挙げられる。該ゴム成分は、一種単独で用いても、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、スチールコードとの接着性及びコーティングゴムの破壊特性の観点から、天然ゴム及び／又はイソプレンゴムを５０質量％以上含有するのが好ましい。

[0065] さらに、上記コーティングゴム用ゴム組成物には、従来スチールコードのコーティングゴム用ゴム組成物において慣用されている各種接着促進剤を適宜配合することができる。接着促進剤としては、有機酸の金属塩、ＲＨＳ系（レゾルシノールーヘキサメトキシメチルメラミン／シリカ）等が挙げられ、このなかでも、有機酸金属塩が好ましく、有機酸のコバルト塩が特に好ましい。有機酸としては、飽和、不飽和、あるいは直鎖状、分岐状の何れでもよく、具体的には、ネオデカン酸、ステアリン酸、ナフテン酸、ロジン、トール油酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。

[0066] また、本形態のタイヤに使用するゴム部材用ゴム組成物及びコーティング用ゴム組成物には、前記各成分以外に、ゴム業界で通常使用される配合剤を通常の配合量で適宜配合することができる。具体的には、カーボンブラック等の充填剤、アロマオイル等の軟化剤、加硫剤、ジフェニルグアニジン等のグアニジン類、メルカプトベンゾチアゾール等のチアゾール類、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルー２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェンアミド類、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム類などの加硫促進剤、酸化亜鉛等の加硫促進助剤、ポリ（２，２，４－トリメチルー１，２－ジヒドロキノリン）、フェニルーα－ナフチルアミン等のアミン類などの老化防止剤、スコーチ防止剤、ステアリン酸等である。

[0067] ベルト層を構成するスチールコードとしては、コーティングゴムとの接着性を良好にするために、黄銅，亜鉛、あるいはこれにニッケルやコバルトを含有する合金でメッキ処理されているものが好ましく、黄銅メッキ処理が施されているものが特に好ましい。黄銅メッキ中のＣｕ含有率は、良好で安定な接着性を実現する観点から、７５質量％以下が好ましく、５５～７０質量％が更に好ましい。なお、スチールコードの撚り構造については特に制限はない。

[0068] 次に、本形態のタイヤの実施態様を図面に基づき説明する。図１は、本形態の空気入りタイヤの一実施態様を示す断面図である。

図１に示すタイヤは、左右一対の一対のビード部１及び一対のサイドウォ

ール部２と、両サイドウォール部２に連なるトレッド部３とを有し、前記一対のビード部１内に埋設したビードコア４間にトロイド状に延在して、これら各部１、２、３を補強するラジアルカーカス５と、該カーカス５のタイヤ半径方向外側に配置された少なくとも２枚のベルト層からなるベルト６とを具える。図示例のトレッド部３は、タイヤ半径方向最外側に位置するキャップゴム７と、その半径方向内側のベースゴム８と、該ベースゴム８の半径方向内側のトレッドアンダークッションゴム９とを有する。本発明のタイヤは、キャップゴム７とベースゴム８とが単一層を形成していてもよく、トレッドアンダークッションゴム９が省略されていてもよい。

[0069] 本形態のタイヤにおいては、上記ベースゴム８及びトレッドアンダークッションゴム９の少なくとも一方に、上述したゴム成分に高吸湿性充填剤を配合してなる水蒸気透過度の低いゴム組成物を用いるのが好ましく、これにより、トレッド表面からの水分の透過を抑制して、ベルトを構成するスチールコードとコーティングゴムとの接着力が低下するのを防止する。

[0070] 本形態のタイヤのベルトのタイヤ半径方向外側に配置するゴム部材用ゴム組成物の製造方法は、特に限定されず、通常行なわれる方法により、高吸湿性充填剤を単独でゴム成分に添加し、他の配合成分と共にバンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、該ゴム部材として用いられる。

[0071] 本発明のゴム組成物を用いたタイヤは、通常の方法によって製造される。すなわち、各種配合剤を含有させたゴム組成物が未加硫の段階でタイヤに加工され、タイヤ成型機上で通常の方法により貼り付け成型され、生タイヤが成型される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

このタイヤに充填する気体としては、空気の外、窒素等の不活性ガスが使用できる。

実施例

[0072] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

[0073] 実施例１～４及び比較例１～８

表１に従う配合処方のゴム組成物をバンバリーミキサーにて混練して調製した。

実施例、比較例において、得られたゴム組成物の未加硫ゴム組成物の粘度及びタイヤのウエット性能、耐摩耗性を下記の方法により測定、評価した。

その結果を表１に示す。

[0074] （１）未加硫粘度

ＪＩＳ　Ｋ６３００－１９９４に従い、Ｌローターを使用して、予熱１分、ローター作動時間４分、温度１３０℃の条件でムーニー粘度（ML_{1+4}、１３０℃）を測定し、比較例１を１００として指数で表示した。この数値が大きい程、未加硫粘度が低く作業性が良好である。

（２）ウエット性能

各ゴム組成物をトレッドゴムとして使用し、タイヤサイズ１９５／６０Ｒ１５の空気入りタイヤを試作した。試作したタイヤを排気量２０００ｃｃの乗用車の四輪に装着し、テストコースのウエット評価路にてブレーキ停止距離を測定した。測定値を比較例１を１００として指数で表示した。この数値が大きい程、ウエット性能が良好である。

（３）耐摩耗性

各ゴム組成物をトレッドゴムとして使用し、タイヤサイズ１９５／６０Ｒ１５の空気入りタイヤを試作した。試作したタイヤを排気量２０００ｃｃの乗用車の四輪に装着し、路面を１万キロメートル走行後、残溝量を測定した。測定値を比較例１を１００として指数表示した。指数が大きい程、耐摩耗性が良好であることを示す。

[0075]

[表1]

		実施例				比較例							
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
配合	天然ゴム TSR	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	SBR*1	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	カーボンブラック*2	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	シリカ*3	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	シランカップリング剤*4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	プロセスオイル	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	吸湿性充填剤 1*5						0.5	35	10	15			
	吸湿性充填剤 2*6	10	15	15	15						0.5	35	
	作業性改良剤 1*7			2									2
	作業性改良剤 2*8				2								
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤 TPPD*9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤 MBTS*10	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	加硫促進剤 CBS*11	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	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
性能	未加硫粘度	96	94	100	101	100	100	87	98	96	99	85	106
	ウェット性能	107	110	110	110	100	100	110	105	106	100	113	99
	耐摩耗性	101	100	100	99	100	100	95	100	99	100	95	99

[0076] 注＊１ ＪＳＲ社製、Ｅ－ＳＢＲ、＃１７２３

＊２ Ｎ１３４（N_2SA：１４６m^2／ｇ）

＊３ 日本シリカ工業(株)製、ニップシールＡＱ，ＢＥＴ表面積＝２１０m^2

／ｇ

＊４　デグッサ製Ｓｉ７５（ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド）

＊５　吸湿性充填剤１：シリカゲル（Ｂ型）

＊６　吸湿性充填剤２：低結晶性層状粘土鉱物と非晶質アルミニウムケイ酸塩複合体（ハスクレイＨＣ５００）〔戸田工業（株）製〕

＊７　作業性改良剤１：マレイン酸モノ（ポリオキシプロピレンラウリルエーテル）エステル

＊８　作業性改良剤２：Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｎ－オクタデシルアミン

＊９　Ｎ－イソプロピル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン

＊１０　ジベンゾチアジルジスルフィド

＊１１　Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾジアゾールスルフェンアミド

[0077] 表１の示す結果から、吸湿性充填剤を配合した本発明のゴム組成物は、本発明の範囲外のゴム組成物に比較して、作業性及びウエット性能、耐摩耗性がバランス良く向上していることがわかる。

[0078] 実施例５～１３及び比較例９～１６

表２、３に従う配合処方のゴム組成物をバンバリーミキサーにて混練して調製した。

実施例、比較例で得られた各ゴム組成物につき、下記測定方法により各種物性を評価した。その結果を表２及び３に示す。

（４）ブリスターの発生

約１０㎜の厚さの練り生地を１２０℃のオーブン中に１５分間静置し、ブリスターの発生を目視により評価した。ブリスターの発生が多い場合を１とし、ブリスターの発生なしを１０として１０段階で評価した。３以下では押出し作業が不可となるレベルである。

（５）未加硫粘度

上記（１）未加硫粘度の測定と同じ方法で測定し、比較例９を１００として指数で表示した。この数値が大きい程、未加硫粘度が低く押出し加工性が

良好である。

[0079] [表2]

		実施例									
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	
配合	天然ゴム TSR	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	SBR*1	110	110	110	110	110	110	110	110	110	
	カーボンブラック*2	30	30	30	30	30			60	30	
	シリカ*3	60	60	60	60	60	90	90	30	60	
	シランカップリング剤*4	6	6	6	6	6	9	9	3	3	
	プロセスオイル	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	吸湿性充填剤 1*5	10									
	吸湿性充填剤 2*6		10								
	吸湿性充填剤 3*7			10							
	吸湿性充填剤 4*8				10	20	10	20	10	10	
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	老化防止剤 TPPD*9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	加硫促進剤 DPG*10	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	加硫促進剤 MBTS*11	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	加硫促進剤 CBS*12	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		1.5	
性能	ブリスター発生レベル	9	9	9	9	10	8	9	10	10	
	未加硫粘度	98	98	98	97	94	94	92	100	97	

[0080]

[表3]

		比較例								
		9	10	11	12	13	14	15	16	
配合	天然ゴム TSR	20	20	20	20	20	20	20	20	
	SBR*1	110	110	110	110	110	110	110	110	
	カーボンブラック*2	30	30				30	30	30	
	シリカ*3	60	60	90	110	110	60	60	60	
	シランカップリング剤*4	6	6	9	11	11	13	13	1.2	
	プロセスオイル	2	2	2	2	2	2	2	2	
	吸湿性充填剤 1*5									
	吸湿性充填剤 2*6									
	吸湿性充填剤 3*7									
	吸湿性充填剤 4*8		0.5			10		10		
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	
	老化防止剤 TPPD*9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	
	加硫促進剤 DPG*10	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	加硫促進剤 MBTS*11	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	加硫促進剤 CBS*12	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
性能	プリスター発生レベル	5	6	3	1	5	3	7	7	
	未加硫粘度	100	99	96	93	91	97	95	98	

[0081] 注（表２、３共）

＊１ ＪＳＲ社製，Ｅ－ＳＢＲ，＃１７１２

＊２ Ｎ１３４（N_2ＳＡ：１４６m^2／ｇ）

＊３ 日本シリカ工業(株)製，ニップシールＡＱ，ＢＥＴ表面積＝２１０m^2／ｇ

＊４　デグッサ製Ｓｉ７５（ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド）

＊５　吸湿性充填剤１：シリカゲル（Ｂ型）

＊６　吸湿性充填剤２：ゼオライト

＊７　吸湿性充填剤３：イモゴライト（組成$SiO_2 \cdot Ai_2O_3 \cdot 2H_2O$）

＊８　吸湿性充填剤４：低結晶性層状粘土鉱物と非晶質アルミニウムケイ酸塩複合体（ハスクレイＨＣ５００）〔戸田工業（株）製〕

＊９　Ｎ－イソプロピル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン

＊１０　ジフェニルグアニジン

＊１１　ジベンゾチアジルジスルフィド

＊１２　Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾジアゾールスルフェンアミド

[0082]　表２、３の示す結果から、高吸湿性充填剤を配合したゴム組成物は、ゴム性状に大きな影響を与えることなく、ブリスターの発生を抑制していることがわかる。

[0083] 実施例１４～１７及び比較例１７

表４に従う配合処方のゴム組成物をバンバリーミキサーにて混練して調製した。

得られたゴム組成物について、初期接着性と耐熱劣化接着性を下記の方法で測定した。その結果を表４に示す。

[0084]（６）初期接着性

黄銅メッキ（Ｃｕ：６３重量％，Ｚｎ：３７重量％）したスチールコード（１×５構造、素線径０．２５ｍｍ）を１２．５ｍｍ間隔で平行に並べ、このスチールコードを両側から各ゴム組成物からなるシートでコーティングして、これを１６０℃×２０分間の条件で加硫し、厚さ１２．５ｍｍのサンプルを作製し、ＡＳＴＭ－Ｄ－２２２９に準拠して、スチールコードを引抜き、その際の引抜き力を測定し、比較例１７の値を１００として指数表示した。数値が大きいほど良好である。

（７）耐熱劣化接着性

上記（６）と同様にして、１６０℃×２０分間の条件で加硫し、厚さ１２．５ｍｍのサンプルを作製し、これを空気中にて１００℃で７日間放置して劣化させたのち、ＡＳＴＭ－Ｄ－２２２９に準拠して、スチールコードを引抜き、その際の引抜き力を測定し、比較例１７の値を１００として指数表示した。数値が大きいほど良好である。

[0085] [表4]

		実施例				比較例
		14	15	16	17	17
配合	天然ゴム*1	100	100	100	100	100
	カーボンブラック*2	60	60	60	60	60
	吸湿性充填剤１*3	5.0	10.0			
	吸湿性充填剤 2*4			5.0	10.0	
	老化防止剤*5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	接着促進剤*6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	酸化亜鉛	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	加硫促進剤ＤＺ*7	1	1	1	1	1
	硫黄	6	6	6	6	6
性能	初期接着性	105	108	107	110	100
	耐熱劣化接着性	111	115	114	119	100

注

＊１　天然ゴム　ＲＳＳ＃３

＊２　Ｎ３３０〔東海カーボン（株）製〕

＊３　吸湿性充填剤１：イモゴライト（組成$SiO_2 \cdot Ai_2O_3 \cdot 2H_2O$）

＊４　吸湿性充填剤２：低結晶性層状粘度鉱物と非晶質アルミニウムケイ塩複合体（ハスクレイＨＣ５００）〔戸田工業（株）製〕

＊５　Ｎ－イソプロピル－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン

＊６　マノボンドＣ（有効成分：コバルト金属として２２％、ローヌプーラン社商品名）

＊７　Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（ノクセラーＤＺ）〔大内新興化学工業（株）製〕

[0086]　表４の示す結果から、本発明のコーティング用ゴム組成物は、スチールコードに対する初期接着性及び耐熱劣化接着性に優れている。このゴム組成物をベルト層に使用したタイヤは、耐久性に優れたものとなる。

[0087] 実施例１８～２１及び比較例１８～２２

スチールコードとコーティングゴムとからなるベルト層とトレッドとの間に、トレッドアンダークッションゴムとして、幅１５８ｍｍ、厚さ０．５ｍｍの表５に示す配合処方のゴム組成物からなるゴムシートを貼り、タイヤを加硫成形した。該タイヤのサイズは１８５／６０Ｒ１４である。次に、加硫成形されたタイヤを、温度１００℃、湿度９５％に保持した恒温恒湿槽中に５週間放置して劣化させ、劣化後のスチールコードとコーティングゴムとの耐熱劣化接着性を以下のようにして求めた。

また、作業性の指標として各ゴム組成物の未加硫粘度を求めた。

これらの結果を表５に示す。

[0088]（８）耐熱劣化接着性

ＡＳＴＭ　Ｄ４７７６－１９９６に準拠して、スチールコードを引抜いた際の引抜き力を測定し、比較例１８を１００として指数表示した。指数値が大きくなる程、スチールコードとコーティングゴムとの接着力が強いことをさす。

（９）未加硫粘度

上記（１）未加硫粘度の測定と同じ方法で測定し、比較例１８を１００として指数で表示した。この数値が大きい程、未加硫粘度が低く作業性が良好である。

[0089]

［表5］

		実施例				比較例				
		18	19	20	21	18	19	20	21	22
配合	天然ゴム	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	ＢＲ*1	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	カーボンブラック*2	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	吸湿性充填剤１*3	10	15				0.5	35		
	吸湿性充填剤 2*4			10	15				0.5	35
	ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	老化防止剤*5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	酸化亜鉛	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	加硫促進剤*6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硫黄	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
性能	未加硫粘度	98	96	97	95	100	100	85	99	83
	耐熱劣化接着性	110	115	112	118	100	100	122	100	125

注

＊１　ＢＲ０１〔ＪＳＲ（株）製〕

＊２　Ｎ５５０〔東海カーボン（株）製〕

＊３　吸湿性充填剤１：イモゴライト（組成$SiO_2 \cdot Ai_2O_3 \cdot 2H_2O$）

＊４　吸湿性充填剤２：低結晶性層状粘度鉱物と非晶質アルミニウムケイ酸塩複合体（ハスクレイＨＣ５００）〔戸田工業（株）製〕

＊５　アンチゲン６Ｃ〔住友化学（株）製〕

＊６　ノクセラーＮＳ－Ｐ〔大内新興化学工業（株）製〕

[0090] 表５の実施例から、高吸湿性充填剤を配合したゴム組成物をトレッドアンダークッションゴムに用いることにより、該トレッドアンダークッションゴムの水蒸気透過性が低いため、比較例１８に比べ、高温・高湿度環境下放置後のスチールコードとコーティングゴムとの接着力を向上させることができ、しかもゴム組成物の加工性も良好なことが分かる。

[0091] 一方、比較例１９～２２のタイヤは、トレッドアンダークッションゴム用ゴム組成物が高吸湿性充填剤を本発明の範囲外で配合したゴム組成物で、スチールコードとコーティングゴムとの接着力を向上し、かつ作業性が良好なゴム組成物は得られていない。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明のゴム組成物は、タイヤ部材、特にタイヤトレッドに好適に使用できる。また、ベルト層を備えたタイヤは耐劣化性に優れ、乗用自動車や重荷重車両のタイヤとして好適に利用できる。

符号の説明

[0093] １　ビード部

２　サイドウォール部

３　トレッド部

４　ビードコア

５　ラジアルカーカス

6　ベルト

7　キャップゴム

8　ベースゴム

9　トレッドアンダークッションゴム

請求の範囲

[請求項1] 天然ゴム及びジエン系合成ゴムの少なくとも１種からなるゴム成分、シリカを含むゴム組成物において、ゴム成分１００質量部に対して、高吸湿性充填剤として２５℃、相対湿度６０％において、５質量％以上の吸湿量の吸着剤を１～３０部を配合したことを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

[請求項2] 吸着剤が、相対湿度２０％において、１５質量％以上の吸湿量の吸着剤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] 吸着剤が、吸湿量が相対湿度６０％において、１５質量％以上の吸着剤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] 吸着剤が低結晶性層状粘土鉱物と非晶質アルミニウムケイ酸塩複合体である請求項１～３のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項5] 吸着剤がシリカゲルである請求項３に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項6] 吸着剤がアルミニウムケイ酸塩である請求項３に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項7] 吸着剤がゼオライトである請求項６に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項8] 吸着剤が天然イモゴライトである請求項６に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項9] 吸着剤が合成チューブ状アルミニウムケイ酸塩である請求項６に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項10] シリカの配合量がゴム成分１００質量部に対して、３０～１２０質量部配合したことを特徴とする請求項１又は２に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項11] ゴム成分１００質量部に対して、シリカ１０～１００質量部、シランカップリング剤をシリカに対して３～２０質量％配合したことを特徴とする請求項１に記載のタイヤ用ゴム。

[請求項12] シリカの配合量が吸着剤に対して、質量比で０．１２以上である請求項１～１１のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項13] シリカの配合量が吸着剤に対して、質量比で０．１２－０．１８である請求項１２に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項14] ゴム成分として、少なくともスチレンーブタジエンゴムを含むことを特徴とする請求項１～１３のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項15] ゴム成分１００質量部に対して、マレイン酸モノ（ポリオキシプロピレンラウリルエーテル）エステルを１～８質量部配合したことを特徴とする請求項１～２、４及び１２～１４のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項16] シランカップリング剤として、３－オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランを配合したことを特徴とする請求項１１～１５のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項17] カーカスと、該カーカスのタイヤ半径方向外側に配設したベルトとを備え、該ベルトがコーティングゴムで被覆したスチールコードよりなる層を含む空気入りタイヤにおいて、補強用充填剤として２５℃、相対湿度６０％において、５質量％以上の吸湿量となる吸着剤をゴム成分１００部に対して、１～２０部配合したゴム組成物をコーティングゴムに用いた空気入りタイヤ。

[請求項18] １枚以上のカーカスプライからなるカーカスと、該カーカスのタイヤ半径方向外側に配設した２枚以上のベルト層からなるベルトとを備え、該ベルト層がコーティングゴムで被覆したスチールコードよりなる空気入りタイヤにおいて、該ベルトのタイヤ半径方向外側に、２５℃、相対湿度６０％において、５質量％以上の吸湿量となる吸着剤をゴム成分１００質量部に対して、１～３０部配合したゴム組の成物からなるゴム部材を配置したことを特徴とする空気入りタイヤ。

[請求項19] 吸着剤が、吸着量１５質量％以上の吸着剤であることを特徴とする請求項１７または１８に記載の空気入りタイヤ。

[請求項20] 吸着剤が、低結晶性層状粘土鉱物と非晶質アルミニウムケイ酸塩複

合体である請求項１７～１９のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項21] 吸着剤が、アルミニウムケイ酸塩である請求項１７～１９のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項22] 吸着剤が、天然イモゴライトである請求項２１に記載の空気入りタイヤ。

[請求項23] 吸着剤が、合成チューブ状アルミニウムケイ酸塩である請求項２１に記載の空気入りタイヤ。

[請求項24] 吸着剤をゴム成分１００部に対して、５～１０部配合したゴム組成物をコーティングゴムに用いた請求項１７及び１９～２３のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

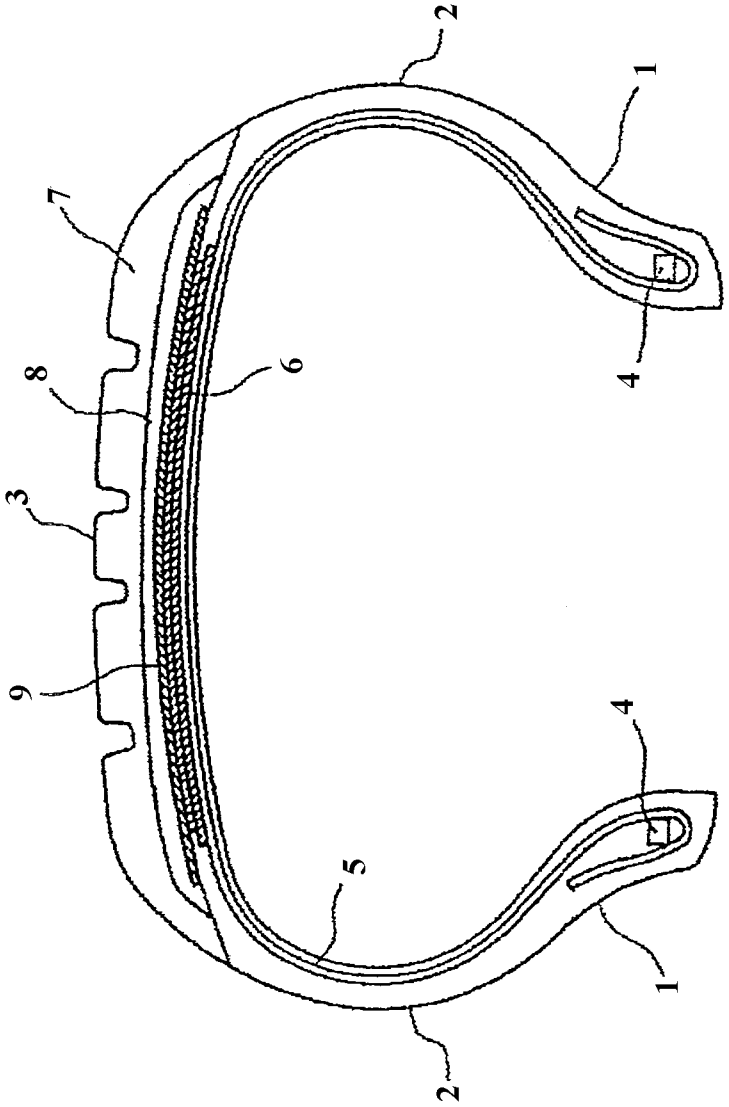
[請求項25] コーティングゴムが、ゴム成分１００質量部に対して接着促進剤を０．１～０．２質量部含有したゴム組成物である請求項１７及び１９～２４のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項26] 吸着剤をゴム成分１００質量部に対して、５～２０質量部配合したゴム組成物を前記ゴム部材に用いた請求項１８～２３のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項27] ゴム部材がトレッドアンダークッションであることを特徴とする請求項１８～２３及び２６のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項28] ゴム部材がキャップ・ベース構造のトレッドにおけるベースゴムであることを特徴とする請求項１８～２３及び２６のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/067496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L7/00(2006.01)i, *B60C1/00*(2006.01)i, *C08K3/34*(2006.01)i, *C08K3/36*(2006.01)i, *C08K5/11*(2006.01)i, *C08K5/548*(2006.01)i, *C08L9/00*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L1/00-101/14, B60C1/00-19/12, C01B33/00-33/46

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2007-182520 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 19 July 2007 (19.07.2007), claims; paragraphs [0016] to [0034], [0041]; examples (Family: none)	1-3,6,8-14, 18-19,21-24, 26 10-13,15-16 4-5,7,17,20, 25,27-28
X Y A	JP 2000-044732 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 15 February 2000 (15.02.2000), claims; paragraphs [0001], [0010], [0011], [0018] to [0022]; examples (Family: none)	1-3,5-7, 10-14,18-19, 21,24,26 10-13,15-16 4,8-9,17,20, 22-23,25, 27-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 July, 2012 (27.07.12)	04 September, 2012 (04.09.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/067496

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-013083 A (Bridgestone Corp.), 18 January 2002 (18.01.2002), claims; paragraphs [0004], [0006] to [0013]; examples (Family: none)	1-3,6-7,14, 17-19,21, 24-26 10-13,15-16, 25 4-5,8-9,20, 22-23,27-28
X Y A	JP 2000-079807 A (Bridgestone Corp.), 21 March 2000 (21.03.2000), claims; paragraphs [0002] to [0004], [0006] to [0010]; examples (Family: none)	1-3,6-7,14, 18-19,21, 24-28 10-13,15-16, 25 4-5,8-9,17, 20,22-23
X Y A	JP 64-038452 A (Bridgestone Corp.), 08 February 1989 (08.02.1989), claims; page 1, right column, lines 6 to 11; page 2, upper right column, line 20 to lower left column, line 10; page 3, upper left column, line 13 to page 4, lower left column, line 3; examples (Family: none)	1-3,6-7,14, 17-19,21,24, 26 10-13,15-16, 25 4-5,8-9,20, 22-23,27-28
Y	JP 2004-091716 A (Bridgestone Corp.), 25 March 2004 (25.03.2004), claims; paragraphs [0004], [0005], [0013]; examples & US 2005/0250883 A1 & EP 1535961 A1 & WO 2004/026954 A1	15
Y	JP 2010-260920 A (Bridgestone Corp.), 18 November 2010 (18.11.2010), claims; examples (Family: none)	16
Y	JP 2010-189613 A (Bridgestone Corp.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; examples (Family: none)	16
A	WO 2009/084632 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 09 July 2009 (09.07.2009), claims; examples & US 2010/0320418 A1 & EP 2233438 A1 & CN 101910062 A	1-28
A	JP 2001-064010 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 13 March 2001 (13.03.2001), claims; examples (Family: none)	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/067496

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-146097 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 22 May 2002 (22.05.2002), claims; examples (Family: none)	1-28

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６７４９６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L7/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/11(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L1/00-101/14, B60C1/00-19/12, C01B33/00-33/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 2007-182520 A（住友ゴム工業株式会社）2007.07.19, 特許請求の範囲、【００１６】～【００３４】、【００４１】、実施例 （ファミリーなし）	1-3, 6, 8-14, 18-19, 21-24, 26
Y		10-13, 15-16
A		4-5, 7, 17, 20, 25, 27-28

☑　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 ２７．０７．２０１２	国際調査報告の発送日 ０４．０９．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４６７５ 松本　淳 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 2000-044732 A（住友ゴム工業株式会社）2000.02.15, 特許請求の範囲、【０００１】、【００１０】、【００１１】、 【００１８】～【００２２】、実施例（ファミリーなし）	1-3,5-7, 10-14,18-19, 21,24,26
Y		10-13,15-16
A		4,8-9,17, 20,22-23,25, 27-28
X	JP 2002-013083 A（株式会社ブリヂストン）2002.01.18, 特許請求の範囲、【０００４】、【０００６】～【００１３】、実施例 （ファミリーなし）	1-3,6-7,14, 17-19,21, 24-26
Y		10-13,15-16, 25
A		4-5,8-9, 20,22-23, 27-28
X	JP 2000-079807 A（株式会社ブリヂストン）2000.03.21, 特許請求の範囲、【０００２】～【０００４】、 【０００６】～【００１０】、実施例（ファミリーなし）	1-3,6-7,14, 18-19,21, 24-28
Y		10-13,15-16, 25
A		4-5,8-9,17, 20,22-23
X	JP 64-038452 A（株式会社ブリヂストン）1989.02.08, 特許請求の範囲、第１頁右欄第６行～第１１行、 第２頁右上欄第２０行～左下欄第１０行、	1-3,6-7,14, 17-19,21,24, 26
Y	第３頁左上欄第１３行～第４頁左下欄第３行、 実施例（ファミリーなし）	10-13,15-16, 25
A		4-5,8-9,20, 22-23,27-28
Y	JP 2004-091716 A（株式会社ブリヂストン）2004.03.25, 特許請求の範囲、【０００４】、【０００５】、【００１３】、 実施例 & US 2005/0250883 A1 & EP 1535961 A1 & WO 2004/026954 A1	15
Y	JP 2010-260920 A（株式会社ブリヂストン）2010.11.18, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	16

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
Y	JP 2010-189613 A（株式会社ブリヂストン）2010.09.02, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	16
A	WO 2009/084632 A1（独立行政法人産業技術総合研究所）2009.07.09, 特許請求の範囲、実施例 & US 2010/0320418 A1 & EP 2233438 A1 & CN 101910062 A	1-28
A	JP 2001-064010 A（工業技術院長）2001.03.13, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-28
A	JP 2002-146097 A（東海カーボン株式会社）2002.05.22, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-28