

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7140212号
(P7140212)

(45)発行日 令和4年9月21日(2022.9.21)

(24)登録日 令和4年9月12日(2022.9.12)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 9/00 (2006.01)	C 0 8 L 9/00
C 0 8 L 21/00 (2006.01)	C 0 8 L 21/00
C 0 8 L 91/06 (2006.01)	C 0 8 L 91/06
C 0 8 K 3/36 (2006.01)	C 0 8 K 3/36
C 0 8 L 9/06 (2006.01)	C 0 8 L 9/06

請求項の数 14 (全30頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-6695(P2021-6695)	(73)特許権者	000183233
(22)出願日	令和3年1月19日(2021.1.19)		住友ゴム工業株式会社
(62)分割の表示	特願2017-506816(P2017-506816)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
)の分割		
原出願日	平成28年8月17日(2016.8.17)	(74)代理人	110001896弁理士法人朝日奈特許事務所
(65)公開番号	特開2021-73345(P2021-73345A)	(72)発明者	大下 雅樹
(43)公開日	令和3年5月13日(2021.5.13)		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
審査請求日	令和3年1月19日(2021.1.19)	(72)発明者	端場 俊文
(31)優先権主張番号	特願2015-194692(P2015-194692)		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
(32)優先日	平成27年9月30日(2015.9.30)	(72)発明者	馬淵 貴裕
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		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
(31)優先権主張番号	特願2015-194693(P2015-194693)	(72)発明者	馬淵 貴裕
(32)優先日	平成27年9月30日(2015.9.30)		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
(33)優先権主張国・地域又は機関		審査官	吉田 早希

最終頁に続く

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (A) ムーニー粘度 (ML_{1+4,100}) が 48 ~ 70、
- (B) 5質量%トルエン溶液粘度 (Tc_p) とムーニー粘度 (ML_{1+4,100}) との比 (Tc_p / ML_{1+4,100}) が 0.9 ~ 1.7、
- (C) ML_{1+4,100} 測定終了時のトルクを 100%としたとき、その値が 80%減衰するまでの応力緩和時間 (T₈₀) が 10.0 ~ 40.0秒、
- (D) 分子量分布 (M_w / M_n) が 2.50 ~ 4.00、および
- (F) ミクロ構造分析におけるシス構造の割合が 98モル%以下の条件を満たすポリブタジエン (イ) と、

その他のゴム (ロ) と、
ゴム補強材 (ハ) と

を含有するゴム組成物を用いて作製したベーストレッド部材、クリンチ、カーカス、ベルト、およびビードからなる群より選ばれる 1以上のタイヤ部材を有する空気入りタイヤ。

【請求項2】

- (A) ムーニー粘度 (ML_{1+4,100}) が 48 ~ 70、
- (B) 5質量%トルエン溶液粘度 (Tc_p) とムーニー粘度 (ML_{1+4,100}) との比 (Tc_p / ML_{1+4,100}) が 0.9 ~ 1.7、
- (C) ML_{1+4,100} 測定終了時のトルクを 100%としたとき、その値が 80%減衰するまでの応力緩和時間 (T₈₀) が 10.0 ~ 40.0秒、

(D) 分子量分布 (M_w / M_n) が 2.50 ~ 4.00、および
(F) ミクロ構造分析におけるシス構造の割合が 98 モル% 以下
の条件を満たすポリブタジエン (イ) と、

その他のゴム (ロ) と、
ゴム補強材 (ハ) と、

ワックス (ただし、ステアリン酸を除く) と

を含有するゴム組成物を用いて作製したタイヤ部材を有する空気入りタイヤ。

【請求項 3】

前記タイヤ部材がベーストレッド部材である請求項 1 または 2 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】

前記ポリブタジエン (イ) 5 ~ 90 質量部と、前記その他のゴム (ロ) 95 ~ 10 質量部
とからなるゴム成分 (イ) + (ロ) 100 質量部に対する、前記ゴム補強材 (ハ) の含有
量が 1 ~ 100 質量部である請求項 3 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 5】

前記タイヤ部材がサイドウォール部材である請求項 2 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 6】

前記タイヤ部材がトレッド部材である請求項 2 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 7】

前記ポリブタジエン (イ) 5 ~ 90 質量部と、前記その他のゴム (ロ) 95 ~ 10 質量部
とからなるゴム成分 (イ) + (ロ) 100 質量部に対する、前記ゴム補強材 (ハ) の含有
量が 1 ~ 130 質量部である請求項 5 または 6 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 8】

前記タイヤ部材がクリンチであり、

前記ゴム補強材 (ハ) が、CTAB 比表面積 $180 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、BET 比表面積 $185 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のシリカを含む請求項 1 または 2 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 9】

前記ポリブタジエン (イ) 5 ~ 90 質量部と、前記その他のゴム (ロ) 95 ~ 10 質量部
とからなるゴム成分 (イ) + (ロ) 100 質量部に対する、前記シリカの含有量が 1 ~ 1
50 質量部である請求項 8 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 10】

前記ポリブタジエン (イ) が、さらに、

(E) 重量平均分子量 (M_w) が $40.0 \times 10^4 \sim 75.0 \times 10^4$
の条件を満たす請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 11】

前記ポリブタジエン (イ) が、コバルト触媒を用いて製造されたものである請求項 1 ~ 1
0 のいずれか 1 項に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 12】

前記その他のゴム (ロ) が、天然ゴムまたはイソプレンゴムを含む請求項 1 ~ 11 のい
ずれか 1 項に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 13】

前記その他のゴム (ロ) が、スチレンブタジエンゴムを含む請求項 1 ~ 12 のい
ずれか 1 項に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 14】

前記スチレンブタジエンゴムのスチレン含有量が 30 質量% 以上である請求項 13 に
記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、所定のポリブタジエンを含むタイヤ用ゴム組成物を用いて作製したタイヤ部
材を有する空気入りタイヤに関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

ポリブタジエンは、一般に、他のゴムに比べて燃費性能が優れているが加工性が劣っている。ところが、燃費性能と加工性は二律背反の関係にあり、一方を改善しようとするとも他方の性能が低下してしまうことから、これまでさまざまな改良がなされている。

【0003】

例えば、コバルト触媒を用いて合成されたポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)との比(Tcp/ML)を規定することで、燃費性能と加工性を両立させたタイヤ用ポリブタジエン組成物が報告されている(特許文献1)。

【0004】

さらに、コバルト触媒を用いて合成されたポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)との比(Tcp/ML)の規定に加え、ムーニー粘度速度依存性指数(n値)を規定することで、燃費性能と加工性をより両立させる試みがなされている(特許文献2および3)。

【0005】

タイヤのサイドウォールには、優れた引張り強さ、引裂強さを示す天然ゴム、耐屈曲亀裂成長性に改善効果を示すブタジエンゴム等をブレンドしたゴム成分にカーボンブラックを配合したゴム組成物が従来から使用されているが、近年はタイヤ軽量化の目的で、サイドウォールのゴム量を低減する取組みも進められており、サイドウォールの引張強さ、引張伸び、引裂強さ、耐屈曲亀裂成長性といったタイヤ耐久性の更なる改善が必要とされている。

【0006】

また、タイヤのクリンチに用いられるゴム組成物としては、優れた引裂強さを示す天然ゴムに加えて、耐屈曲亀裂性能を改善するためにブタジエンゴムをブレンドし、さらに耐候性、補強性を改善するためにカーボンブラックが使用されてきた。また従来より、タイヤの転がり抵抗を低減させることにより、車の低燃費化が行なわれてきた。近年、車の低燃費化への要求がますます強くなってきており、トレッド用ゴム組成物だけでなく、クリンチ用ゴム組成物に対しても、優れた燃費性能が要求されている。

【0007】

そこで、ゴム組成物の燃費性能を満足させる方法として、カーボンブラック、シリカ等の充填剤の含有量を減量する方法が知られている。しかし、この場合、ゴム組成物の強度が低下し、耐摩耗性が悪化するという問題があった。

【0008】

特許文献4には、粒子径の異なるシリカを配合し、燃費性能を向上できるゴム組成物が開示されている。しかし、低発熱性の向上については未だ改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開2004-339467号公報

特開2004-211048号公報

国際公開第2007/081018号

特開2008-101127号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

市場では、より高度に加工性および各種タイヤ特性(燃費性能、耐久性、破壊特性、耐摩耗性など)に優れたゴム組成物を用いて作製したタイヤ部材を有する空気入りタイヤが要求されている。

【0011】

そこで、本発明は、加工性およびタイヤ特性に優れたゴム組成物を用いて作製したタイ

10

20

30

40

50

ヤ部材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】

【0012】

すなわち、本発明は、

[1]

(A) ムーニー粘度 ($ML_{1+4,100}$) が $43 \sim 70$ 、

(B) 5質量%トルエン溶液粘度 (Tc p) とムーニー粘度 ($ML_{1+4,100}$) との比 ($Tc p / ML_{1+4,100}$) が $0.9 \sim 1.7$ 、

(C) $ML_{1+4,100}$ 測定終了時のトルクを 100% としたとき、その値が 80% 減衰するまでの応力緩和時間 (T80) が $10.0 \sim 40.0$ 秒、

(D) 分子量分布 (Mw / Mn) が $2.50 \sim 4.00$ 、および

(F) ミクロ構造分析におけるシス構造の割合が 98 モル% 以下

の条件を満たすポリブタジエン (イ) と、

その他のゴム (ロ) と、

ゴム補強材 (ハ) と

を含有するゴム組成物を用いて作製したタイヤ部材を有する空気入りタイヤ、

[2]

前記ポリブタジエン (イ) が、さらに、

(E) 重量平均分子量 (Mw) が $40.0 \times 10^4 \sim 75.0 \times 10^4$

の条件を満たす [1] に記載の空気入りタイヤ、

[3]

前記ポリブタジエン (イ) が、コバルト触媒を用いて製造されたものである [1] または

[2] に記載の空気入りタイヤ、

[4]

前記その他のゴム (ロ) が、天然ゴムまたはイソプレンゴムを含む [1] ~ [3] のいずれかに記載の空気入りタイヤ、

[5]

前記その他のゴム (ロ) が、スチレンブタジエンゴムを含む [1] ~ [4] のいずれかに記載の空気入りタイヤ、

[6]

前記スチレンブタジエンゴムのスチレン含有量が 30 質量% 以上である [5] に記載の空気入りタイヤ、

[7]

前記タイヤ部材がベーストレッド部材である請求項 [1] ~ [6] のいずれかに記載の空気入りタイヤ、

[8]

前記ポリブタジエン (イ) $5 \sim 90$ 質量部と、前記その他のゴム (ロ) $95 \sim 10$ 質量部とからなるゴム成分 (イ) + (ロ) 100 質量部に対する、前記ゴム補強材 (ハ) の含有量が $1 \sim 100$ 質量部である [7] に記載の空気入りタイヤ、

[9]

前記タイヤ部材がサイドウォール部材である [1] ~ [6] のいずれかに記載の空気入りタイヤ、

[10]

前記タイヤ部材がトレッド部材である [1] ~ [6] のいずれかに記載の空気入りタイヤ、

[11]

前記ポリブタジエン (イ) $5 \sim 90$ 質量部と、前記その他のゴム (ロ) $95 \sim 10$ 質量部とからなるゴム成分 (イ) + (ロ) 100 質量部に対する、前記ゴム補強材 (ハ) の含有量が $1 \sim 130$ 質量部である [9] または [10] に記載の空気入りタイヤ、

[12]

前記タイヤ部材がクリンチであり、前記ゴム補強材 (ハ) が、CTAB 比表面積 $180 m^2$

10

20

30

40

50

/g以上、BET比表面積 $185\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカを含む[1]~[6]のいずれかに記載の空気入りタイヤ、

[13]

前記ポリブタジエン(イ)5~90質量部と、前記その他のゴム(ロ)95~10質量部とからなるゴム成分(イ)+(ロ)100質量部に対する、前記シリカの含有量が1~150質量部である[12]に記載の空気入りタイヤ、に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、加工性およびタイヤ特性に優れたゴム組成物を用いて作製したタイヤ部材を有する空気入りタイヤを提供できる。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

ポリブタジエン

本発明で使用するポリブタジエンは、以下の特性を有する。

【0015】

(A) ムーニー粘度($ML_{1+4,100}$)が43~70である。ムーニー粘度($ML_{1+4,100}$)は48~70であることがより好ましく、50~65であることがさらに好ましい。 $ML_{1+4,100}$ が43未満の場合は、耐摩耗性が悪化する傾向がある。一方、 $ML_{1+4,100}$ が70を超える場合は、加工性が悪化する傾向がある。

20

【0016】

(B) 5質量%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度($ML_{1+4,100}$)との比($Tcp/ML_{1+4,100}$)が0.9~1.7である。 $Tcp/ML_{1+4,100}$ は、1.2~1.7であることが好ましく、1.4~1.7であることがより好ましい。 $Tcp/ML_{1+4,100}$ は分岐度の指標となるものであり、 $Tcp/ML_{1+4,100}$ が0.9より小さいと、分岐度が大きすぎて耐摩耗性が低下する。一方、 $Tcp/ML_{1+4,100}$ が2.3より大きいと、分岐度が低すぎてコールドフローが生じやすくなり、製品の保存安定性が低下する。なお、5質量%トルエン溶液粘度(Tcp)およびムーニー粘度($ML_{1+4,100}$)は、後述する実施例に記載された方法により測定したものである。

【0017】

(C) $ML_{1+4,100}$ 測定終了時のトルクを100%としたとき、その値が80%減衰するまでの応力緩和時間(T80)が10.0~40.0秒である。T80は、11.0~26.0秒であることが好ましく、12.0~20.0秒であることがより好ましい。T80が10.0秒より小さいと、ゴム分子の絡み合いが少なく剪断応力の保持力が不十分なため、良好なフィラーの分散状態が得られにくい。一方、T80が40.0秒より大きいと、成形加工時の残留応力が増大するため、寸法安定性が劣り加工性が低下する。なお、応力緩和時間(T80)は、後述する製造例に記載された方法により測定したものである。ゴムの応力緩和の推移は、弾性成分と粘性成分の組み合わせにより決まるものであり、応力緩和が遅いことは弾性成分が多いことを示し、応力緩和が速いことは粘性成分が多いことを示す。

30

40

【0018】

(D) 分子量分布(Mw/Mn)が2.50~4.00である。 Mw/Mn は、2.60~3.60であることが好ましく、2.70~3.20であることがより好ましい。 Mw/Mn が2.50より小さいと、加工性が低下する。一方、 Mw/Mn が4.00より大きいと、耐摩耗性が低下する。なお、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、および分子量分布(Mw/Mn)は、後述する実施例に記載された方法により測定したものである。

【0019】

さらに、本発明で使用するポリブタジエンにおいて、(E)重量平均分子量(Mw)が $40.0 \times 10^4 \sim 75.0 \times 10^4$ であることが好ましく、 $46.0 \times 10^4 \sim 65.0$

50

$\times 10^4$ であることがより好ましく、 $52.0 \times 10^4 \sim 62.0 \times 10^4$ であることがさらに好ましい。 M_w を 40.0×10^4 以上とすることで、耐摩耗性がより向上する。一方、 M_w を 75.0×10^4 以下とすることで、加工性がより向上する。

【0020】

さらに、本発明で使用するポリブタジエンにおいて、(F)ミクロ構造分析におけるシス構造の割合が98モル%以下であることが好ましく、94.0~97.8モル%であることがより好ましく、95.0~97.6モル%であることがさらに好ましい。ミクロ構造分析におけるシス構造の割合を98モル%以下とすることで、十分な分岐状ポリマー鎖を有し、必要とする応力緩和時間が得られやすい。ただし、ミクロ構造分析におけるシス構造の割合が小さすぎると、耐摩耗性が低下する傾向を示す。なお、ミクロ構造の割合は、後述する実施例に記載された方法により測定したものである。

10

【0021】

本発明で使用するポリブタジエンにおいて、トルエン溶液粘度(Tcp)は42~160であることが好ましく、55~135であることがより好ましく、68~120であることがさらに好ましい。Tcpを42以上とすることで、耐摩耗性がより向上する。一方、Tcpを160以下とすることで、加工性がより向上する。

【0022】

本発明で使用するポリブタジエンにおいて、数平均分子量(Mn)は $12.5 \times 10^4 \sim 30.0 \times 10^4$ であることが好ましく、 $16.0 \times 10^4 \sim 23.0 \times 10^4$ であることがより好ましく、 $17.0 \times 10^4 \sim 20.3 \times 10^4$ であることがさらに好ましい。Mnを 12.5×10^4 以上とすることで、耐摩耗性がより向上する。一方、Mnを 30.0×10^4 以下とすることで、加工性がより向上する。

20

【0023】

本発明で使用するポリブタジエンにおいて、ミクロ構造分析におけるビニル構造の割合が2モル%以下であることが好ましく、1.8モル%以下であることがより好ましい。ミクロ構造分析におけるビニル構造の割合を2モル%以下とすることで、分子運動性が良好となり、加硫後の動的粘弾性特性のtanが良好となる。なお、ミクロ構造分析におけるビニル構造の割合はできるだけ少ない方が好ましいが、例えば、1.0モル%以上でもよい。

【0024】

本発明で使用するポリブタジエンにおいて、ミクロ構造分析におけるトランス構造の割合が2.0モル%以下であることが好ましく、1.6モル%以下であることがより好ましく、1.3モル%以下であることがさらに好ましい。ミクロ構造分析におけるトランス構造の割合を2.0モル%以下とすることで、耐摩耗性がより向上する。なお、ミクロ構造分析におけるトランス構造の割合はできるだけ少ない方が好ましいが、例えば1.0モル%以上でもよい。

30

【0025】

本発明で使用するポリブタジエンにおいて、ポリブタジエンは、二塩化二硫黄、一塩化一硫黄、その他硫黄化合物、有機過酸化物、t-ブチルクロライド等で変性されていてもよく、変性されていなくてもよい。

40

【0026】

ポリブタジエンの製造方法

本発明で使用するポリブタジエンは、遷移金属触媒、有機アルミニウム化合物、および水からなる触媒系により製造できる。

【0027】

遷移金属触媒としては、コバルト触媒が好適である。コバルト触媒としては、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸(エチルヘキサン酸)コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩;コバルトビスアセチルアセトネート、コバルトトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、コバルト塩のピリジン錯体およびピコリン錯体等の有機塩基錯体またはエチルアルコ

50

ール錯体などが挙げられる。なかでも、オクチル酸（エチルヘキサン酸）コバルトが好ましい。なお、上記の物性を持つポリブタジエンが得られるのであれば、ネオジム触媒やニッケル触媒等の他の触媒を用いることもできる。

【0028】

遷移金属触媒の使用量に関しては、所望のムーニー粘度を有するポリブタジエンとるように適宜調整することができる。

【0029】

有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム；ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムプロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキプロマイド、アルキルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムジプロマイド等のハロゲン含有有機アルミニウム化合物；ジアルキルアルミニウムハイドライド、アルキルアルミニウムセスキハイドライド等の水素化有機アルミニウム化合物などが挙げられる。有機アルミニウム化合物は、1種を単独で用いることもでき、2種以上併用することもできる。

10

【0030】

トリアルキルアルミニウムの具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどが挙げられる。

【0031】

ジアルキルアルミニウムクロライドとしては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどが挙げられる。ジアルキルアルミニウムプロマイドとしては、ジメチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムプロマイドなどが挙げられる。アルキルアルミニウムセスキクロライドとしては、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどが挙げられる。アルキルアルミニウムセスキプロマイドとしては、メチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムセスキプロマイドなどが挙げられる。アルキルアルミニウムジクロライドとしては、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられる。アルキルアルミニウムジプロマイドとしては、メチルアルミニウムジプロマイド、エチルアルミニウムジプロマイドなどが挙げられる。

20

【0032】

ジアルキルアルミニウムハイドライドとしては、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。アルキルアルミニウムセスキハイドライドとしては、エチルアルミニウムセスキハイドライド、イソブチルアルミニウムセスキハイドライドなどが挙げられる。

30

【0033】

有機アルミニウム化合物と水との混合比に関しては、所望のT80を有するポリブタジエンが得られやすいことから、アルミニウム/水（モル比）で1.5～3であることが好ましく、1.7～2.5であることがより好ましい。

【0034】

さらに、所望のムーニー粘度を有するポリブタジエンとするため、シクロオクタジエン、アレン、メチルアレン（1,2-ブタジエン）等の非共役ジエン類；エチレン、プロピレン、1-ブテン等の α -オレフィン類などの分子量調節剤を用いることもできる。分子量調節剤は、1種を単独で用いることもでき、2種以上併用することもできる。

40

【0035】

重合方法には特に制限はなく、1,3-ブタジエンなどの共役ジエン化合物モノマーを重合溶媒としながらモノマーを重合する塊状重合（バルク重合）や、モノマーを溶媒に溶解させた状態で重合する溶液重合等を適用できる。溶液重合で用いる溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素；n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素；ミネラルスピリッ

50

ト、ソルベントナフサ、ケロシン等の石油系溶媒；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。なかでも、トルエン、シクロヘキサン、またはシス - 2 - ブテンとトランス - 2 - ブテンとの混合溶媒が好適に用いられる。

【 0 0 3 6 】

重合温度は、 - 3 0 ~ 1 5 0 の範囲が好ましく、 3 0 ~ 1 0 0 の範囲がより好ましく、所望の T 8 0 を有するポリブタジエンが得られやすいことから 7 0 ~ 8 0 がさらに好ましい。重合時間は、 1 分 ~ 1 2 時間の範囲が好ましく、 5 分 ~ 5 時間の範囲がより好ましい。

【 0 0 3 7 】

重合反応が所定の重合率に達した後、必要に応じて老化防止剤を添加することができる。老化防止剤としては、 2 , 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール (B H T) 等のフェノール系老化防止剤、トリノニルフェニルフォスファイト (T N P) 等のリン系老化防止剤、並びに 4 , 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾールおよびジラウリル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネート (T P L) 等の硫黄系老化防止剤などが挙げられる。老化防止剤は、 1 種を単独で用いることもでき、 2 種以上併用することもできる。老化防止剤の添加量は、ポリブタジエン 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 0 1 ~ 5 質量部とすることが好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

所定時間の重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、さらに洗浄や乾燥工程等の後処理を行うことで、所望の特性を持ったポリブタジエンを製造することができる。

20

【 0 0 3 9 】

タイヤ用ゴム組成物

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、上記のポリブタジエン (イ) と、その他のゴム (ロ) と、ゴム補強材 (ハ) とを含む。

【 0 0 4 0 】

その他のゴム成分 (ロ) としては、例えば、上記特性を有するポリブタジエン以外のジエン系ゴムを用いることができる。上記特性を有するポリブタジエン以外のジエン系ゴムとしては、上記特性を有しないポリブタジエンゴム、天然ゴム、ハイシスポリブタジエンゴム、ローシスポリブタジエンゴム (B R)、シンジオタクチック - 1 , 2 - ポリブタジエン含有ブタジエンゴム (V C R)、イソプレンゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム等のジエン系モノマーの重合体；アクリロニトリルブタジエンゴム (N B R)、ニトリルクロロプレンゴム、ニトリルイソプレンゴム等のアクリロニトリル - ジエン共重合ゴム；乳化重合または溶液重合スチレンブタジエンゴム (S B R)、スチレンクロロプレンゴム、スチレンイソプレンゴム等のスチレン - ジエン共重合ゴム；エチレンプロピレンジエンゴム (E P D M) などが挙げられる。なかでも、上記特性を有しないブタジエンゴム、天然ゴム、シンジオタクチック - 1 , 2 - ポリブタジエン含有ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴムが好ましい。特に、溶液重合スチレンブタジエンゴム (s - S B R)、天然ゴム、またはイソプレンゴムが好適である。その他のゴム成分 (ロ) は、 1 種を単独で用いることもでき、 2 種以上併用することもできる。

30

40

【 0 0 4 1 】

前記 S B R のスチレン含有量は、本発明の効果がより発揮されるという理由から 3 0 質量 % 以上が好ましく、 3 5 質量 % 以上がより好ましく、 3 7 質量 % 以上がさらに好ましい。また、S B R のスチレン含有量は、低燃費性および耐摩耗性の観点から 5 0 質量 % 以下が好ましく、 4 5 質量 % 以下がより好ましく、 4 2 質量 % 以下がさらに好ましい。なお、S B R のスチレン含有量は、¹H - N M R 測定により算出される。

【 0 0 4 2 】

S B R のムーニー粘度 (M L _{1+4,100}) は、 3 5 ~ 7 5 が好ましく、 3 7 ~ 6 5 がより好ましい。ムーニー粘度が上記範囲内であると、加工性、ゴム強度、低燃費性、耐摩耗性、耐亀裂伸展性をバランスよく改善できる。

50

【 0 0 4 3 】

S B R の調製方法は、特に限定されず、S B R の所望の上記特性が定まれば、当業者であれば容易に上記特性を有する S B R を調製できる。

【 0 0 4 4 】

S B R を含有する場合のゴム成分中の含有量は、ゴム強度、低燃費性、耐摩耗性、耐亀裂伸展性の観点から、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がさらに好ましく、40質量%以上が特に好ましく、50質量%以上が最も好ましく、60質量%以上がより最も好ましい。また、S B R の含有量は、加工性、ゴム強度、低燃費性、耐摩耗性の観点から、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましい。

10

【 0 0 4 5 】

ゴム補強材(八)としては、カーボンブラック、ホワイトカーボン(シリカ)、活性炭炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強材；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ハイスチレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂等の有機補強材などが挙げられる。なかでも、カーボンブラックまたはシリカが好ましい。ゴム補強材は、1種を単独で用いることもでき、2種以上併用することもできる。

【 0 0 4 6 】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積($N_2 S A$)は、通常、 $5 \sim 200 m^2 / g$ であり、下限は $50 m^2 / g$ が好ましく、上限は $150 m^2 / g$ が好ましい。また、カーボンブラックのジブチルフタレート($D B P$)吸収量は、通常、 $5 \sim 300 m l / 100 g$ であり、下限は $80 m l / 100 g$ が好ましく、上限は $180 m l / 100 g$ が好ましい。カーボンブラックの $N_2 S A$ や $D B P$ 吸収量が上記範囲の下限未満では、補強効果が小さく耐カット性が低下する傾向があり、上記範囲の上限を超えると、分散性が悪く、ヒステリシロスが増大し低燃費性が低下する傾向がある。該窒素吸着比表面積は、 $A S T M D 4 8 2 0 - 9 3$ に従って測定され、該 $D B P$ 吸収量は、 $A S T M D 2 4 1 4 - 9 3$ に従って測定される。市販品としては、東海カーボン(株)製商品名シースト6、シースト7HM、シーストKH、デグッサ社製商品名CK3、*S p e c i a l B l a c k 4 A*等を用いることができる。

20

【 0 0 4 7 】

カーボンブラックを含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、耐候性および着色性の観点から、3質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、15質量部以上がさらに好ましい。また、低燃費性の観点から、70質量部以下が好ましく、60質量部以下がより好ましく、50質量部以下がさらに好ましい。

30

【 0 0 4 8 】

前記シリカとしては特に限定されず、従来タイヤ部材に使用されているシリカを用いることができる。なかでも、前記ゴム組成物を用いて作成するタイヤ部材が、クリンチである場合、低燃費性、耐摩耗性に優れるという理由から、 $C T A B$ 比表面積が $180 m^2 / g$ 以上、 $B E T$ 比表面積が $185 m^2 / g$ 以上の微粒子シリカを用いることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

微粒子シリカの $C T A B$ (セチルトリメチルアンモニウムプロミド)比表面積は、機械的強度および耐摩耗性の観点から、好ましくは $190 m^2 / g$ 以上、より好ましくは $195 m^2 / g$ 以上、さらに好ましくは $197 m^2 / g$ 以上である。また、 $C T A B$ 比表面積は、分散性の観点から、好ましくは $600 m^2 / g$ 以下、より好ましくは $300 m^2 / g$ 以下、さらに好ましくは $250 m^2 / g$ 以下である。なお、 $C T A B$ 比表面積は、 $A S T M D 3 7 6 5 - 9 2$ に準拠して測定される。

40

【 0 0 5 0 】

微粒子シリカの $B E T$ 比表面積は、機械的強度および耐摩耗性の観点から、好ましくは $190 m^2 / g$ 以上、より好ましくは $195 m^2 / g$ 以上、さらに好ましくは $210 m^2 / g$ 以上である。また、 $B E T$ 比表面積は、分散性の観点から、好ましくは $600 m^2 / g$ 以

50

下、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $260\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。なお、シリカのBET比表面積は、ASTM D3037-81に準じて測定される。

【0051】

微粒子シリカのアグリゲートサイズは、 30 nm 以上、好ましくは 35 nm 以上、より好ましくは 40 nm 以上、さらに好ましくは 45 nm 以上、特に好ましくは 50 nm 以上、最も好ましくは 55 nm 以上である。また、該アグリゲートサイズは、好ましくは 100 nm 以下、より好ましくは 80 nm 以下、さらに好ましくは 70 nm 以下、特に好ましくは 65 nm 以下である。このようなアグリゲートサイズを有することにより、良好な分散性を有しながら、優れた補強性、低燃費性、耐摩耗性を与えることができる。

【0052】

アグリゲートサイズとは、凝集体径または最大頻度ストークス相当径とも呼ばれているものであり、複数の一次粒子が連なって構成されるシリカの凝集体を一つの粒子と見なした場合の粒子径に相当するものである。アグリゲートサイズは、例えば、BI-XDC (Brookhaven Instruments Corporation製)等のディスク遠心沈降式粒度分布測定装置を用いて測定できる。

【0053】

具体的には、BI-XDCを用いて以下の方法などにより測定できる。 3.2 g のシリカおよび 40 ml の脱イオン水を 50 ml のトルビーカーに入れて懸濁液を調製し、懸濁液が入ったビーカーを氷充填晶析装置内に置く。ビーカーを超音波プローブ(1500 W の 1.9 cm VIBRACELL 超音波プローブ(バイオブロック社製、最大出力の 60% で使用))を使用して懸濁液を8分間砕解し、サンプルを調製する。サンプル 15 ml をディスクに導入し、攪拌するとともに、固定モード、分析時間 120 分 、密度 2.1 の条件下で測定する。装置の記録器において、 $16\text{ 質量}\%$ 、 $50\text{ 質量}\%$ (または中央値)および $84\text{ 質量}\%$ の通過直径の値、およびモードの値を記録する(累積粒度曲線の導関数は、分布曲線にモードと呼ばれるその最大の横座標を与える。)

【0054】

このディスク遠心沈降式粒度分析法を使用して、シリカを水中に超音波砕解によって分散させた後に、 D_w として表される粒子(凝集体)の重量平均径(アグリゲートサイズ)を測定できる。分析(120 分 間の沈降)後に、粒度の重量分布を粒度分布測定装置によって算出する。 D_w として表される粒度の重量平均径は、以下の式によって算出される。

【数1】

$$\log D_w = \frac{\sum_1^n m_i \log D_i}{\sum_1^n m_i}$$

(式中、 m_i は、 D_i のクラスにおける粒子の全質量である)

【0055】

微粒子シリカの平均一次粒子径は、好ましくは 25 nm 以下、より好ましくは 22 nm 以下、さらに好ましくは 17 nm 以下、特に好ましくは 14 nm 以下である。該平均一次粒子径の下限は特に限定されないが、好ましくは 3 nm 以上、より好ましくは 5 nm 以上、さらに好ましくは 7 nm 以上である。このような小さい平均一次粒子径を有しているものの、上記のアグリゲートサイズを有するカーボンブラックのような構造を有するシリカとすることにより、分散性をより改善でき、補強性、低燃費性、耐摩耗性をさらに改善できる。なお、微粒子シリカの平均一次粒子径は、透過型または走査型電子顕微鏡により観察し、視野内に観察されたシリカの一次粒子を 400 個以上測定し、その平均により求めることができる。

【0056】

微粒子シリカの D_{50} は、分散性の観点から、好ましくは $7.0\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、より好ましくは $5.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、さらに好ましくは $4.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下である。また、微粒子シリカの D

10

20

30

40

50

50は、分散性の観点から、好ましくは2.0 μm以上、より好ましくは2.5 μm以上、さらに好ましくは3.0 μm以上である。ここで、D50は、微粒子シリカの中央直径であって粒子の50質量%がその中央直径よりも小さい。

【0057】

また、微粒子シリカは、分散性の観点から、粒子径が18 μmより大きいものの割合は、6質量%以下が好ましく、4質量%以下がより好ましく、1.5質量%以下がさらに好ましい。なお、微粒子シリカのD50、所定の粒子径を有するシリカの割合は、以下の方法により測定される。

【0058】

凝集体の凝集を予め超音波砕解されたシリカの懸濁液について、粒度測定（レーザー回折を使用）を実施することによって評価する。この方法では、シリカの砕解性（0.1～数10 μmのシリカの砕解）が測定される。超音波砕解を、19mmの直径のプロブを装備したバイオブロック社製VIBRACELL音波発生器（600W）（最大出力の80%で使用）を使用して行う。粒度測定は、モルバーンマスターサイザー2000粒度分析器でのレーザー回折によって行う。

10

【0059】

具体的には、以下の方法などにより測定される。

1gのシリカをピルボックス（高さ6cmおよび直径4cm）中で秤量し、脱イオン水を添加して質量を50gにし、2%のシリカを含有する水性懸濁液（これは2分間の磁気攪拌によって均質化される）を調製する。次いで、超音波砕解を420秒間実施し、さらに、均質化された懸濁液の全てが粒度分析器の容器に導入された後に、粒度測定を行う。

20

【0060】

微粒子シリカの細孔容積の細孔分布幅Wは、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.7以上、さらに好ましくは1.0以上、特に好ましくは1.3以上、最も好ましくは1.5以上である。また、該細孔分布幅Wは、好ましくは5.0以下、より好ましくは4.5以下、さらに好ましくは4.0以下、特に好ましくは3.0以下、最も好ましくは2.0以下である。このようなブロードなポラスの分布により、シリカの分散性を改善でき、所望の性能が得られる。なお、シリカの細孔容積の細孔分布幅Wは、以下の方法により測定できる。

【0061】

微粒子シリカの細孔容積は、水銀ポロシメトリーによって測定される。シリカのサンプルをオープン中で200で2時間予備乾燥させ、次いでオープンから取り出した後、5分以内に試験容器内に置き、真空にする。細孔直径（AUTOPORE III 9420粉体工学用ポロシメーター）は、ウォッシュバーンの式によって140°の接触角および484ダイン/cm（またはN/m）の表面張力で算出される。

30

【0062】

細孔分布幅Wは、細孔直径（nm）および細孔容量（ml/g）の関数で示される図1のような細孔分布曲線によって求めることができる。すなわち、細孔容量のピーク値 Y_s （ml/g）を与える直径 X_s （nm）の値を記録し、次いで、 $Y = Y_s / 2$ の直線をプロットし、この直線が細孔分布曲線と交差する点aおよびbを求める。そして、点aおよびbの横座標（nm）をそれぞれ X_a および X_b としたとき（ $X_a > X_b$ ）、細孔分布幅Wは、 $(X_a - X_b) / X_s$ に相当する。

40

【0063】

微粒子シリカの細孔分布曲線中の細孔容量のピーク値 Y_s を与える直径 X_s （nm）は、好ましくは10nm以上、より好ましくは15nm以上、さらに好ましくは18nm以上、特に好ましくは20nm以上であり、また、好ましくは60nm以下、より好ましくは35nm以下、さらに好ましくは28nm以下、特に好ましくは25nm以下である。上記範囲内であれば、分散性と補強性に優れた微粒子シリカを得ることができる。

【0064】

上記微粒子シリカの配合量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは10質量部

50

以上、より好ましくは15質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上、特に好ましくは35質量部以上、最も好ましくは40質量部以上である。10質量部未満であると、十分な補強性、機械的強度、耐摩耗性が得られないおそれがある。該微粒子シリカの配合量は、好ましくは150質量部以下、より好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは80質量部以下、特に好ましくは70質量部以下である。150質量部を超えると、加工性が悪化するとともに、良好な分散性を確保することが困難になるおそれがある。

【0065】

本発明のゴム組成物では、上記微粒子シリカ(八)以外のシリカを含んでもよい。この場合、シリカの合計含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは20質量部以上、より好ましくは30質量部以上、さらに好ましくは35質量部以上、最も好ましくは40質量部以上である。また、該合計含有量は、好ましくは150質量部以下、より好ましくは120質量部以下、さらに好ましくは100質量部以下、特に好ましくは80質量部以下、最も好ましくは50質量部以下である。下限未満の場合や上限を超える場合は、前述の微粒子シリカの配合量と同様の傾向がある。

10

【0066】

シリカ(微粒子シリカおよび微粒子シリカ以外のシリカ)およびカーボンブラックを含有する場合のゴム成分100質量部に対する合計含有量は、補強性の観点から、25質量部以上が好ましく、30質量部以上がより好ましく、35質量部以上がさらに好ましく、40質量部以上が特に好ましい。また、合計含有量は、分散性および加工性の観点から、150質量部以下が好ましく、100質量部以下がより好ましく、80質量部以下がさらに好ましく、60質量部以下が特に好ましく、55質量部以下が最も好ましく、48質量部以下がさらに最も好ましい。

20

【0067】

前記ゴム組成物を用いて作成するタイヤ部材が、ベーストレッドである場合、上記成分の配合割合は、本発明のポリブタジエン(イ)5~90質量部と、その他のゴム(ロ)95~10質量部とからなるゴム成分(イ)+(ロ)100質量部に対し、ゴム補強材(ハ)1~100質量部であることが好ましい。ゴム成分(イ)+(ロ)は、ポリブタジエン(イ)10~60質量部と、その他のゴム(ロ)90~40質量部とからなることがより好ましく、ポリブタジエン(イ)20~50質量部と、その他のゴム(ロ)80~50質量部とからなることがさらに好ましい。ゴム補強材(ハ)は、ゴム成分(イ)+(ロ)100質量部に対し、30~90質量部であることがより好ましく、50~80質量部であることがさらに好ましい。

30

【0068】

前記ゴム組成物を用いて作成するタイヤ部材が、サイドウォールまたはトレッド(キャップトレッド)である場合、上記成分の配合割合は、本発明のポリブタジエン(イ)5~90質量部と、その他のゴム(ロ)95~10質量部とからなるゴム成分(イ)+(ロ)100質量部に対し、ゴム補強材(ハ)1~130質量部であることが好ましい。ゴム成分(イ)+(ロ)は、ポリブタジエン(イ)10~60質量部と、その他のゴム(ロ)90~40質量部とからなることがより好ましく、ポリブタジエン(イ)20~40質量部と、その他のゴム(ロ)80~60質量部とからなることがさらに好ましい。ゴム補強材(ハ)は、ゴム成分(イ)+(ロ)100質量部に対し、20~80質量部であることがより好ましく、30~60質量部であることがさらに好ましい。

40

【0069】

前記ゴム組成物を用いて作成するタイヤ部材が、クリンチである場合、上記成分の配合割合は、本発明のポリブタジエン(イ)5~90重量部と、その他のゴム(ロ)95~10重量部とからなるゴム成分(イ)+(ロ)100重量部に対し、ゴム補強材(ハ)1~150重量部であることが好ましい。ゴム成分(イ)+(ロ)は、ポリブタジエン(イ)10~60重量部と、その他のゴム(ロ)90~40重量部とからなることがより好ましく、ポリブタジエン(イ)20~40重量部と、その他のゴム(ロ)80~60重量部とからなることがさらに好ましい。ゴム補強剤(ハ)は、ゴム成分(イ)+(ロ)100重

50

量部に対し、30～100重量部であることがより好ましく、35～60重量部であることがさらに好ましい。

【0070】

本発明に係るゴム組成物は、上記の各成分を、通常行われているバンバリー、オープンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得られる。

【0071】

本発明に係るゴム組成物には、必要に応じて、シランカップリング剤、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、前述のカーボンブラックおよびシリカ以外の充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常ゴム業界で用いられる配合剤を混練してもよい。

【0072】

シランカップリング剤としては、特に上記のポリブタジエン(イ)またはその他ゴム成分(ロ)と反応可能な官能基を有するシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤は、1種を単独で用いることもでき、2種以上併用することもできる。

【0073】

シランカップリング剤としては、従来公知のシランカップリング剤を用いることができ、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、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(4-トリエトキシシリルブチル)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、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)トリスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)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)ジスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)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(2-トリメトキシシリルエチル)ジスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)ジスルフィド、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、2-トリメトキシシリルエチル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、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などのスルフィド系；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、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などのメルカプト系；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメ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、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ系；-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのグリシドキシ系；3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエ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、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシランなどのクロロ系；などを挙げることができる。なかでも、加工性が良好である点から、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドが好ましい。これらのシランカップリング剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0074】

10

20

30

40

50

シランカップリング剤のシリカ100質量部に対する含有量は、低燃費性の観点から、好ましくは2質量部以上、より好ましくは4質量部以上、さらに好ましくは6質量部以上である。2質量部未満では、転がり抵抗の低減効果（低燃費性の向上効果）が十分に得られないおそれがある。また、含有量に見合った効果が得られないという理由から、好ましくは15質量部以下、より好ましくは12質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下である。

【0075】

加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば、硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウム等の金属酸化物などが用いられる。加硫剤は、1種を単独で用いることもでき、2種以上併用することもできる。

10

【0076】

加硫促進剤としては、公知の加硫助剤、例えば、アルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサントール類などが用いられる。加硫促進剤は、1種を単独で用いることもでき、2種以上併用することもできる。

【0077】

老化防止剤としては、アミン・ケトン系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、硫黄系老化防止剤、燐系老化防止剤などが挙げられる。老化防止剤は、1種を単独で用いることもでき、2種以上併用することもできる。

20

【0078】

カーボンブラックおよびシリカ以外の充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサージュ、珪藻土等の無機充填剤；再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。当該充填剤は、1種を単独で用いることもでき、2種以上併用することもできる。

【0079】

プロセスオイルとしては、アロマトミック系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、パラフィン系プロセスオイルのいずれを用いてもよい。また、低分子量の液状ポリブタジエンやタッキファイヤーを用いてもよい。プロセスオイルは、1種を単独で用いることもでき、2種以上併用することもできる。

30

【0080】**空気入りタイヤ**

本発明のゴム組成物は、加工性およびタイヤ特性に優れたゴム組成物であることから、タイヤの各部材（トレッド（1層構造）、2層構造のトレッドの表面層（キャップトレッド）、内面層（ベーストレッド）、サイドウォール、カーカス、ベルト、ビード等）に使用できる。

【0081】

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により製造される。すなわち、必要に応じて上記各種配合剤を配合したゴム組成物を、未加硫の段階で各タイヤ部材の形状に合わせて押し出し加工し、他のタイヤ部材とともに、タイヤ成形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で、本発明の空気入りタイヤが得られる。なお、多層構造のトレッドは、シート状にしたものを、所定の形状に貼り合わせる方法や、2本以上の押し出し機に装入して押し出し機のヘッド出口で2層以上に形成する方法により作製することができる。

40

【0082】

本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ、二輪車用タイヤ、競技用タイヤ等として好適に用いられ、特に乗用車用タイヤとして好適に用いられる。

【実施例】**【0083】**

以下に本発明に関連する製造例および実施例について具体的に記載する。しかし、本発

50

明は、実施例にのみ限定されるものではない。

【0084】

製造例1

窒素ガスで置換した内容1.5Lの攪拌機つきステンレス製反応槽中に、重合溶液1.0L(ブタジエン(BD):35.0質量%、シクロヘキサン(CH):28.0質量%、残りは2-ブテン類)を投入した。さらに、水(H₂O)1.05mmol、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)1.90mmol(アルミニウム/水=1.81(混合モル比))、コバルトオクトエート(Cocat)20.95μmol、およびシクロオクタジエン(COD)8.06mmolを加え、72で20分間攪拌することで、1,4シス重合を行った。その後、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを含むエタノールを加えて重合を停止し、未反応のブタジエンおよび2-ブテン類を蒸発除去することで、ポリブタジエンを得た。

10

【0085】

次に、得られたポリブタジエンを用いてゴム組成物を作製した。具体的には、まず、30質量部の前記ポリブタジエンと、70質量部のスチレンブタジエンゴム(SBR)とを、温度90、回転数68rpmに設定したラボプラストミル((株)東洋精機製作所製、商品名:BR-250型)を用いて30秒間混合した。その後、規定量の半量である32.5質量部のシリカ(エポニックデグサ社製、商品名:Ultrasil7000GR)と、5.2質量部のシランカップリング剤(エポニックデグサ社製、商品名:sif5)とを混合した。引き続き、残り32.5質量部のシリカと、25質量部のオイル(H&R社製、商品名:VivaTec400)と、3質量部のZnO(堺化学工業(株)製、商品名:Sazex1号)と、1質量部のステアリン酸(旭電化学工業(株)製、商品名:アデカ脂肪酸SA-300)と、1質量部のAO(酸化防止剤、大内新興化学工業(株)製、商品名:ノクラック6C)とを投入し、計6分間混練した。

20

【0086】

次に、得られた混練物を6インチロールにより冷却・放冷した後、再度リミルを行った。さらに、混練物に、1.7質量部の第一の加硫促進剤(大内新興化学工業(株)製、商品名:ノクセラ-CZ(CBS))と、2質量部の第二の加硫促進剤(大内新興化学工業(株)製、商品名:ノクセラ-D(DPG))と、1.4質量部の加硫剤(粉末硫黄、鶴見化学工業(株)製)とを6インチロールにより混合することで、配合物を作製した。

30

【0087】

そして、得られた配合物を金型に入れてプレス加硫することで、ゴム組成物を作製した。なお、加硫時間は、粘弾性測定装置(アルファテクノロジーズ社製、商品名:RPA2000)で求めた160の加硫特性t₉₀の2倍の時間とした。

【0088】

製造例2~10

原料配合比および重合温度を表1のように変更したこと以外は、製造例1と同様に配合物およびゴム組成物を調製した。なお、製造例2~7および10では、有機アルミニウム化合物として、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)とトリエチルアルミニウム(TEA)を併用した。

40

【0089】

【表 1】

表 1

	製造例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BD濃度 [wt %]	35.0	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2	34.2	35.0	35.0	37.0
CH濃度 [wt %]	28.0	31.2	31.2	31.2	31.2	31.2	31.2	28.0	28.0	27.2
H ₂ O [mmol]	1.05	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	0.94	0.94	1.41
DEAC [mmol]	1.90	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	1.90	1.90	2.21
TEA [mmol]	—	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	—	—	0.20
Al/H ₂ O	1.81	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	2.02	2.02	1.71
Co _{cat} [μ mol]	20.95	20.94	13.83	17.40	12.47	13.83	12.47	23.00	23.00	14.44
COD [mmol]	8.06	6.05	8.40	5.50	7.60	4.70	5.20	7.10	6.70	7.71
重合温度 [°C]	72	70	70	70	70	70	70	72	72	73

【0090】

比較製造例 1

市販のポリブタジエン（宇部興産（株）製、商品名：BR150L）を用いたこと以外は、製造例 1 と同様に実施した。

【0091】

比較製造例 2

試作ポリブタジエン（（A）ムーニー粘度（ML_{1+4,100}）：67、（B）5質量%トルエン溶液粘度とムーニー粘度との比（Tpc/ML_{1+4,100}）：2.9、（C）応力緩和時間（T80）：4.7秒、（F）ミクロ構造分析におけるシス構造：98.1モル%）を用いたこと以外は、製造例 1 と同様に実施した。

【0092】

比較製造例 3

市販のポリブタジエン（宇部興産（株）製、商品名：BR710）を用いたこと以外は、製造例 1 と同様に実施した。

【0093】

得られた製造例および比較製造例の配合物およびゴム組成物を用いて、以下の方法により物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0094】

（5質量%トルエン溶液粘度（Tc p））

ポリブタジエンの5質量%トルエン溶液粘度（Tc p）は、ポリマー 2.28 g をトルエン 50 ml に溶解させた後、キャノンフェンスケ粘度計 No. 400 を用いて 25 で測定した。なお、標準液としては、粘度計校正用標準液（JIS Z 8809）を用いた。

【0095】

（ムーニー粘度（ML_{1+4,100}））

ポリブタジエンおよび配合物のムーニー粘度（ML_{1+4,100}）は、JIS K 6300 に準拠して 100 にて測定した。なお、配合物の ML_{1+4,100} については、比較製造例 1 を 100 とした指数を算出した（指数が大きいかほど配合物の ML_{1+4,100} が小さく、加工性が良好となる）。

【0096】

（応力緩和時間（T80））

ポリブタジエンおよび配合物の応力緩和時間 (T80) は、ASTM D1646-7 に準じた応力緩和測定により算出した。具体的には、ML_{1+4,100} の測定条件下、測定4分後にローターが停止した時 (0秒) のトルクを100%とし、その値が80%緩和するまで (すなわち20%に減衰するまで) の時間 (単位: 秒) を応力緩和時間T80として測定した。

【0097】

(数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw)、分子量分布 (Mw/Mn))

ポリブタジエンの数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw)、および分子量分布 (Mw/Mn) は、GPC法 (東ソー (株) 製、商品名: HLC-8220) により、標準ポリスチレン換算で算出した。溶媒はテトラヒドロフランを用い、カラムはShodex KF-805L (商品名) を2本直列に接続し、検出器は示唆屈折計 (RI) を用いた。

10

【0098】

(マイクロ構造)

ポリブタジエンのマイクロ構造は、赤外吸収スペクトル分析によって算出した。具体的には、マイクロ構造に由来するピーク位置 (cis: 740 cm^{-1} 、vinyl: 910 cm^{-1} 、trans: 967 cm^{-1}) の吸収強度比から、ポリマーのマイクロ構造を算出した。

【0099】

(耐摩耗性)

ゴム組成物の耐摩耗性の指標として、JIS K 6264 に準拠したランボーン摩耗係数を、スリップ率20%で測定し、比較製造例1を100とした指数を算出した (指数が大きいほどランボーン摩耗係数が大きく、耐摩耗性が良好となる)。

20

【0100】

30

40

50

【表 2】

表 2

	製造例										比較製造例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
ムーニー粘度 $ML_{1+4, 100^\circ C}$	42	50	51	61	63	70	74	50	54	64	42	67	44
5質量%トルエン溶液粘度 T_{cp} [cps]	48	70	74	103	117	135	150	51	55	86	101	197	127
分岐度 $T_{cp}/ML_{1+4, 100^\circ C}$	1.2	1.4	1.5	1.7	1.9	1.9	2.0	1.0	1.0	1.4	2.4	2.9	2.9
応力緩和時間 T80 [秒]	16.3	13.4	12.5	16.4	12.0	13.6	14.0	20.4	25.4	22.5	3.2	4.7	3.5
数平均分子量 M_n [$\times 10^4$]	15.9	17.4	18.0	19.1	19.9	20.3	21.8	16.3	16.6	18.4	21.1	25.8	18.4
重量平均分子量 M_w [$\times 10^4$]	46.4	52.1	56.3	56.8	62.3	61.8	64.0	53.8	59.0	64.8	49.8	63.6	57.4
分子量分布 M_w/M_n	2.91	2.99	3.13	2.97	3.13	3.04	2.93	3.29	3.56	3.52	2.36	2.46	3.12
マイクロ構造 cis [mol%]	97.4	97.3	97.6	97.5	97.3	97.5	97.6	96.7	96.9	97.2	98.1	98.1	97.8
マイクロ構造 vinyl [mol%]	1.4	1.4	1.2	1.3	1.4	1.2	1.2	1.7	1.6	1.5	0.9	0.8	1.1
マイクロ構造 trans [mol%]	1.2	1.3	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	1.6	1.5	1.3	1.0	1.1	1.2
配合物ムーニー粘度 $ML_{1+4, 100^\circ C}$ [指数]	106	103	104	98	102	96	95	111	112	104	100	91	107
ゴム組成物ランパン摩擦係数 [指数]	90	103	105	106	107	113	113	92	105	110	100	102	99

【0101】

以下に、実施例および比較例で用いた各種薬品について説明する。

NR : RSS # 3 (T_g : - 60)

BR 1 : 製造例 2 のポリブタジエン

BR 2 : 宇部興産 (株) 製の BR 150 L

BR 3 : 宇部興産 (株) 製の BR 710

SBR 1 : 日本ゼオン (株) 製の Nipol NS116 (N - メチルピロリドンで末端が変性された溶液重合 SBR、スチレン含量 : 21 質量%、 T_g : - 25)

SBR 2 : 日本ゼオン (株) 製の Nipol 1502 (スチレン含量 : 23.5 質量%

10

20

30

40

50

、ムーニー粘度：52)

SBR3：日本ゼオン(株)製のNipol 1739(スチレン含量：40.0質量%、ムーニー粘度：49)

シリカ1：エポニックデグッサ社製のウルトラジルVN3(N_2SA ：175m²/g)

シリカ2：Rhodia社製のZeosil 1115MP($CTAB$ 比表面積：105m²/g、 BET 比表面積：115m²/g、平均一次粒子径：25nm、アグリゲートサイズ：92nm、細孔分布幅 W ：0.63、細孔分布曲線中の細孔容量ピーク値を与える直径 X_s ：60.3nm)

シリカ3：Rhodia社製のZeosil Premium 200MP($CTAB$ 比表面積200m²/g、 BET 比表面積：220m²/g、平均一次粒子径：10nm、アグリゲートサイズ：65nm、 D_{50} ：4.2μm、18μmを超える粒子の割合：1.0質量%、細孔分布幅 W ：1.57、細孔分布曲線中の細孔容量ピーク値を与える直径 X_s ：21.9nm)

10

シリカ4：Rhodia社製のZeosil HRS 1200MP($CTAB$ 比表面積：195m²/g、 BET 比表面積：200m²/g、平均一次粒子径：15nm、アグリゲートサイズ：40nm、 D_{50} ：6.5μm、18μmを超える粒子の割合：5.0質量%、細孔分布幅 W ：0.40、細孔分布曲線中の細孔容量ピーク値を与える直径 X_s ：18.8nm)

カーボンブラック：三菱化学(株)製のダイアブラックE(N550)(N_2SA ：41m²/g)

20

オイル：出光興産(株)製のダイアナプロセスAH-24(アロマ系プロセスオイル)

シランカップリング剤：エポニックデグッサ社製のSi69(ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド)

ワックス：大内新興化学工業(株)製のサンノックN

老化防止剤：精工化学(株)製のオゾン6C(N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)

酸化亜鉛：三井金属鉱業(株)製の酸化亜鉛

ステアリン酸：日油(株)製のステアリン酸「椿」

硫黄：鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

加硫促進剤1：大内新興化学工業(株)製のノクセラ-NS(N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド)

30

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

加硫促進剤3：大内新興化学工業(株)製のノクセラ-D(N,N'-ジフェニルグアニジン)

【0102】

実施例1ならびに比較例1および2

バンバリーミキサーを用いて、表3に示す配合量の硫黄および加硫促進剤以外の材料を投入して、排出温度が約150℃となるように5分間混練りした(ベース練り工程)。さらに、得られた混練り物に表3に示す配合量の硫黄および加硫促進剤を加え、オープンロールを用いて、排出温度が80℃となるように約3分間混練りして、未加硫ゴム組成物を得た(仕上げ練り工程)。得られた未加硫ゴム組成物を170℃で20分間プレス加硫し、加硫ゴムシートおよび加硫ゴム試験片を得た。

40

【0103】

また、前記の未加硫ゴム組成物をベースレッド形状に成形して、他のタイヤ部材と貼り合わせ、170℃で20分間加硫することにより、試験用タイヤを作製した。

【0104】

得られた未加硫ゴム組成物、加硫ゴムシート、加硫ゴム試験片および試験用タイヤを用いて、下記の評価を行った。それぞれの試験結果を表3に示す。

【0105】

50

加工性（ムーニー粘度指数）

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。指数が大きいほど、加工性に優れる。

【0106】

加工性（目視評価）

各未加硫ゴム組成物について、ロール通過後のゴムシート表面平滑性およびシート端平滑性を目視評価した。5段階の官能評価で、5が良好、1が悪い。数値が大きいほど、加工性（目視）に優れる。

【0107】

シリカ・カーボン分散指数

2mm×130mm×130mmの加硫ゴムシートを作製し、そこから測定用試験片を切り出し、JIS K 6812「ポリオレフィン管、継手及びコンパウンドの顔料分散又はカーボン分散の評価方法」に準じて、各試験片中のシリカの凝集塊をカウントして、分散率（％）をそれぞれ算出して、比較例1の分散率を100として、シリカ分散率を指数表示した。シリカ分散指数が大きいほどシリカが分散し、シリカの分散性に優れることを示す。

$$(\text{シリカ・カーボン分散指数}) = (\text{各配合の分散率} / \text{比較例1の分散率}) \times 100$$

【0108】

低燃費性指数

得られた加硫ゴムシートから所定サイズの試験片を切り出し、（株）上島製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪10％、動歪み2％、周波数10Hzの条件下で、60における加硫ゴムシートの損失正接（tan δ ）を測定した。比較例1のtan δ を100とし、以下の計算式により指数表示した（低燃費性指数）。指数が大きいほど、低燃費性に優れることを示す。

$$(\text{低燃費性指数}) = (\text{比較例1のtan}\delta) / (\text{各配合のtan}\delta) \times 100$$

【0109】

破壊エネルギー指数

JIS K 6251「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方」に従って、各加硫ゴムシートの引張強度と破断伸びを測定した。さらに、引張強度×破断伸び/2により破壊エネルギーを計算し、下記式にて、破壊エネルギー指数を計算した。破壊エネルギー指数が大きいほど、力学強度に優れることを示す。

$$(\text{破壊エネルギー指数}) = (\text{各配合の破壊エネルギー}) / (\text{比較例1の破壊エネルギー}) \times 100$$

【0110】

操縦安定性

試験用タイヤを車輛（国産FF2000cc）の全輪に装着してテストコースを実車走行し、ドライバーの官能評価により操縦安定性を評価した。その際に、10点を満点とし、比較例1の操縦安定性を6点としてそれぞれ相対評価を行った。数値が大きいほど、操縦安定性に優れることを示す。

【0111】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

		比較例		実施例
		1	2	1
配合量 (質量部)	NR	50	50	50
	BR1	—	—	50
	BR2	50	—	—
	BR3	—	50	—
	シリカ1	30	30	30
	カーボンブラック	30	30	30
	オイル	10	10	10
	シランカップリング剤	2.4	2.4	2.4
	ワックス	2	2	2
	老化防止剤	2	2	2
	酸化亜鉛	2	2	2
	ステアリン酸	2	2	2
	硫黄	2	2	2
	加硫促進剤1	2	2	2
評価結果	ムーニー粘度指数	100	95	107
	加工性（目視評価）	3	2	5
	シリカ・カーボン分散指数	100	97	101
	低燃費性指数	100	98	102
	破壊エネルギー指数	100	99	102
	操縦安定性	6.00	6.25	6.75

【0112】

表3より、本発明に係る所定のポリブタジエンを含有し、加工性および燃費性能に優れたゴム組成物を用いて作製したベースレッド部材を有する空気入りタイヤは、燃費性能および操縦安定性に優れることがわかる。

【0113】

実施例2ならびに比較例3および4

バンバリーミキサーを用いて、表4に示す配合量の硫黄および加硫促進剤以外の材料を投入して、排出温度が約150 となるように5分間混練りした（ベース練り工程）。さらに、得られた混練り物に表4に示す配合量の硫黄および加硫促進剤を加え、オープンロールを用いて、排出温度が80 となるように約3分間混練りして、未加硫ゴム組成物を得た（仕上げ練り工程）。得られた未加硫ゴム組成物を170 で20分間プレス加硫し、加硫ゴムシートおよび加硫ゴム試験片を得た。

【0114】

また、前記の未加硫ゴム組成物をサイドウォール形状に成形して、他のタイヤ部材と貼り合わせ、170 で20分間加硫することにより、試験用タイヤを作製した。

【0115】

得られた未加硫ゴム組成物、加硫ゴムシート、加硫ゴム試験片および試験用タイヤを用いて、下記の評価を行った。それぞれの試験結果を表4に示す。

【0116】

加工性（ムーニー粘度指数）

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。指数が大きいほど、加工性に優れる。

【0117】

加工性（目視評価）

各未加硫ゴム組成物について、ロール通過後のゴムシート表面平滑性およびシート端平滑性を目視評価した。5段階の官能評価で、5が良好、1が悪い。数値が大きいほど、加工性（目視）に優れる

10

【0118】

低燃費性指数

得られた加硫ゴムシートから所定サイズの試験片を切り出し、（株）上島製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪10%、動歪み2%、周波数10Hzの条件下で、60における加硫ゴムシートの損失正接（tan δ ）を測定した。比較例3のtan δ を100とし、以下の計算式により指数表示した（低燃費性指数）。指数が大きいほど、低燃費性に優れることを示す。

$$(\text{低燃費性指数}) = (\text{比較例3のtan}\delta) / (\text{各配合のtan}\delta) \times 100$$

20

【0119】

引裂試験

JIS K 6252「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 引裂強さの求め方」に準じて、切り込みなしのアングル形の試験片（加硫ゴムシート）を用いることにより、引裂強さ（N/mm）を求め、比較例3の引裂強さを100として、以下の式により、引裂強さ指数を算出した。引裂強さ指数が大きいほど、引裂強さが大きく、耐久性に優れていることを示す。

$$(\text{引裂強さ指数}) = (\text{各配合の引裂強さ}) / (\text{比較例3の引裂強さ}) \times 100$$

【0120】

デマチャ屈曲亀裂成長試験

JIS K 6260「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムのデマチャ屈曲亀裂試験方法」に準じて、温度23℃、相対湿度55%の条件下で、各加硫ゴムシートに関して、100万回試験後の亀裂長さ、または成長が1mmになるまでの回数を測定した。得られた回数および亀裂長さをもとに、サンプルに1mmの亀裂が成長するまでの屈曲回数を常用対数値で表し、さらにそれを比較例3の常用対数値を100とする指数で以下のように表した。なお、70%および110%とは、もとの加硫ゴム試験片サンプルの長さに対する伸び率を表し、該常用対数値の指数が大きいほど亀裂が成長しにくく、耐屈曲亀裂成長性が優れ、耐久性に優れていることを示す。

30

$$(\text{屈曲亀裂成長性指数(70\%、110\%)}) = (\text{各配合で1mmの亀裂が成長するまでの屈曲回数の常用対数値} / \text{比較例3で1mmの亀裂が成長するまでの屈曲回数の常用対数値}) \times 100$$

40

【0121】

破壊エネルギー指数

JIS K 6251「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方」に従って、各加硫ゴムシートの引張強度と破断伸びを測定した。さらに、引張強度×破断伸び/2により破壊エネルギーを計算し、下記式にて、破壊エネルギー指数を計算した。破壊エネルギー指数が大きいほど、力学強度に優れ、破壊特性に優れていることを示す。

$$(\text{破壊エネルギー指数}) = (\text{各配合の破壊エネルギー}) / (\text{比較例3の破壊エネルギー}) \times 100$$

【0122】

50

操縦安定性

試験用タイヤを車輛（国産FF2000cc）の全輪に装着してテストコースを実車走行し、ドライバーの官能評価により操縦安定性を評価した。その際に、10点を満点とし、比較例3の操縦安定性を6点としてそれぞれ相対評価を行った。数値が大きいほど、操縦安定性に優れることを示す。

【0123】

【表4】

表 4

		比較例		実施例
		3	4	2
配合量 (質量部)	NR	40	40	40
	BR1	—	—	60
	BR2	60	—	—
	BR3	—	60	—
	カーボンブラック	50	50	50
	オイル	5	5	5
	ワックス	1.5	1.5	1.5
	老化防止剤	3	3	3
	酸化亜鉛	3	3	3
	ステアリン酸	2	2	2
評価結果	硫黄	1.6	1.6	1.6
	加硫促進剤1	1	1	1
	ムーニー粘度指数	100	98	103
	加工性（目視評価）	3	2	4
	低燃費性指数	100	98	102
	引裂強さ指数	100	101	102
	屈曲亀裂成長性指数(70°C)	100	101	102
	屈曲亀裂成長性指数(100°C)	100	101	104
破壊エネルギー指数	100	105	110	
操縦安定性	6.00	6.25	6.75	

【0124】

表4より、本発明に係る所定のポリブタジエンを含有し、加工性、耐久性および破壊特性に優れたゴム組成物を用いて作製したサイドウォール部材を有する空気入りタイヤは、耐久性、破壊特性および操縦安定性に優れることがわかる。

【0125】

実施例3ならびに比較例5および6

バンバリーミキサーを用いて、表5に示す配合量の硫黄および加硫促進剤以外の材料を投入して、排出温度が約150 となるように5分間混練りした（ベース練り工程）。さらに、得られた混練り物に表5に示す配合量の硫黄および加硫促進剤を加え、オープンロールを用いて、排出温度が80 となるように約3分間混練りして、未加硫ゴム組成物を得た（仕上げ練り工程）。得られた未加硫ゴム組成物を170 で20分間プレス加硫し

、加硫ゴムシートおよび加硫ゴム試験片を得た。

【0126】

また、前記の未加硫ゴム組成物をトレッド（1層構造）形状に成形して、他のタイヤ部材と貼り合わせ、170 で20分間加硫することにより、試験用タイヤを作製した。

【0127】

得られた未加硫ゴム組成物、加硫ゴムシート、加硫ゴム試験片および試験用タイヤを用いて、下記の評価を行った。それぞれの試験結果を表5に示す。

【0128】

加工性（ムーニー粘度指数）

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。指数が大きいほど、加工性に優れる。

10

【0129】

加工性（目視評価）

各未加硫ゴム組成物について、ロール通過後のゴムシート表面平滑性およびシート端平滑性を目視評価した。5段階の官能評価で、5が良好、1が悪い。数値が大きいほど、加工性（目視）に優れる

【0130】

シリカ分散指数

2mm×130mm×130mmの加硫ゴムシートを作製し、そこから測定用試験片を切り出し、JIS K 6812「ポリオレフィン管、継手及びコンパウンドの顔料分散又はカーボン分散の評価方法」に準じて、各試験片中のシリカの凝集塊をカウントして、分散率（%）をそれぞれ算出し、比較例5の分散率を100として、シリカ分散率を指数表示した。シリカ分散指数が大きいほどシリカが分散し、シリカの分散性に優れることを示す。

20

（シリカ分散指数）=（各配合の分散率 / 比較例5の分散率）×100

【0131】

低燃費性指数

得られた加硫ゴムシートから所定サイズの試験片を切り出し、（株）上島製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪10%、動歪み2%、周波数10Hzの条件下で、60における加硫ゴムシートの損失正接（tan δ ）を測定した。比較例5のtan δ を100とし、以下の計算式により指数表示した（低燃費性指数）。指数が大きいほど、低燃費性に優れることを示す。

30

（低燃費性指数）=（比較例5のtan δ ） / （各配合のtan δ ）×100

【0132】

ウェットグリップ性能

アンチロックブレーキシステム（ABS）評価試験により得られた制動性能をもとにして、グリップ性能を評価した。すなわち、1800cc級のABSが装備された乗用車に、前記試験用タイヤを装着して、アスファルト路面（ウェット路面状態、スキッドナンバー約50）を実車走行させ、時速100km/hの時点でブレーキをかけ、乗用車が停止するまでの減速度を算出した。ここで、減速度とは、乗用車が停止するまでの距離である。そして、比較例5のウェットグリップ性能指数を100とし、下記計算式により、各配合の減速度をウェットグリップ性能指数として示した。なお、ウェットグリップ性能指数が大きいほど制動性能が良好であり、ウェットグリップ性能に優れることを示す。

40

（ウェットグリップ性能指数）=（比較例5の減速度） / （各配合の減速度）×100

【0133】

耐摩耗性試験（摩耗試験）

製造した試験用タイヤを車に装着し、市街地を8000km走行後の溝深さの減少量を測定し、溝深さが1mm減少するときの走行距離を算出した。さらに、比較例5の耐摩耗性指数を100とし、下記計算式により、各配合の溝深さの減少量を指数表示した。なお、耐摩耗性指数が大きいほど、耐摩耗性に優れることを示す。

50

(耐摩耗性指数) = (各配合で1mm溝深さが減るときの走行距離) / (比較例5のタイヤの溝が1mm減るときの走行距離) × 100

【0134】

【表5】

表 5

		比較例		実施例
		5	6	3
配合量 (質量部)	SBR1	80	80	80
	BR1	—	—	20
	BR2	20	—	—
	BR3	—	20	—
	シリカ1	80	80	80
	カーボンブラック	5	5	5
	オイル	15	15	15
	シランカップリング剤	6.4	6.4	6.4
	ワックス	2	2	2
	老化防止剤	2	2	2
評価結果	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5
	ステアリン酸	2	2	2
評価結果	硫黄	2	2	2
	加硫促進剤1	4	4	4
	ムーニー粘度指数	100	95	105
	加工性 (目視評価)	3	1	5
	シリカ分散指数	100	98	102
	低燃費性指数	100	98	102
評価結果	ウェットグリップ指数	100	98	103
	耐摩耗性指数	100	102	105

【0135】

表5より、本発明に係る所定のポリブタジエンを含有し、加工性および耐摩耗性に優れたゴム組成物を用いて作製したトレッド部材を有する空気入りタイヤは、耐摩耗性に優れることがわかる。

【0136】

実施例4および5ならびに比較例7～10

バンバリーミキサーを用いて、表6に示す配合量の硫黄および加硫促進剤以外の材料を投入して、排出温度が約150 となるように5分間混練りした(ベース練り工程)。さらに、得られた混練り物に表6に示す配合量の硫黄および加硫促進剤を加え、オープンロールを用いて、排出温度が80 となるように約3分間混練りして、未加硫ゴム組成物を得た(仕上げ練り工程)。得られた未加硫ゴム組成物を170 度で20分間プレス加硫し、加硫ゴムシートおよび加硫ゴム試験片を得た。

【0137】

また、前記の未加硫ゴム組成物をトレッド(1層構造)形状に成形して、他のタイヤ部材と貼り合わせ、170 度で15分間加硫することにより、試験用タイヤを作製した。

【 0 1 3 8 】

得られた未加硫ゴム組成物、加硫ゴムシート、加硫ゴム試験片および試験用タイヤを用いて、下記の評価を行った。それぞれの試験結果を表 6 に示す。

【 0 1 3 9 】

加工性（ムーニー粘度指数）

各未加硫ゴム組成物について、J I S K 6 3 0 0 に準拠したムーニー粘度の測定方法に従い、1 0 0 で測定した。指数が大きいほど、加工性に優れる。

【 0 1 4 0 】

加工性（目視評価）

各未加硫ゴム組成物について、ロール通過後のゴムシート表面平滑性およびシート端平滑性を目視評価した。5段階の官能評価で、5が良好、1が悪い。数値が大きいほど、加工性（目視）に優れる

10

【 0 1 4 1 】

シリカ分散指数

2 mm × 1 3 0 mm × 1 3 0 mm の加硫ゴムシートを作製し、そこから測定用試験片を切り出し、J I S K 6 8 1 2 「ポリオレフィン管、継手及びコンパウンドの顔料分散又はカーボン分散の評価方法」に準じて、各試験片中のシリカの凝集塊をカウントして、分散率（％）をそれぞれ算出し、比較例 7 の分散率を 1 0 0 として、シリカ分散率を指数表示した。シリカ分散指数が大きいほどシリカが分散し、シリカの分散性に優れることを示す。

20

（シリカ分散指数）=（各配合の分散率 / 比較例 7 の分散率）× 1 0 0

【 0 1 4 2 】

低燃費性指数

得られた加硫ゴムシートから所定サイズの試験片を切り出し、（株）上島製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪 1 0 %、動歪み 2 %、周波数 1 0 H z の条件下で、6 0 における加硫ゴムシートの損失正接（tan δ）を測定した。比較例 7 の tan δ を 1 0 0 とし、以下の計算式により指数表示した（低燃費性指数）。指数が大きいほど、低燃費性に優れることを示す。

（低燃費性指数）=（比較例 7 の tan δ）/（各配合の tan δ）× 1 0 0

【 0 1 4 3 】

ウェットグリップ性能

アンチロックブレーキシステム（ABS）評価試験により得られた制動性能をもとにして、グリップ性能を評価した。すなわち、1 8 0 0 c c 級の ABS が装備された乗用車に、前記試験用タイヤを装着して、アスファルト路面（ウェット路面状態、スキッドナンバー約 5 0）を実車走行させ、時速 1 0 0 k m / h の時点でブレーキをかけ、乗用車が停止するまでの減速度を算出した。ここで、減速度とは、乗用車が停止するまでの距離である。そして、比較例 7 のウェットグリップ性能指数を 1 0 0 とし、下記計算式により、各配合の減速度をウェットグリップ性能指数として示した。なお、ウェットグリップ性能指数が大きいほど制動性能が良好であり、ウェットグリップ性能に優れることを示す。

（ウェットグリップ性能指数）=（比較例 7 の減速度）/（各配合の減速度）× 1 0 0

40

【 0 1 4 4 】

耐摩耗性試験（摩耗試験）

製造した試験用タイヤを車に装着し、市街地を 8 0 0 0 k m 走行後の溝深さの減少量を測定し、溝深さが 1 m m 減少するときの走行距離を算出した。さらに、比較例 7 の耐摩耗性指数を 1 0 0 とし、下記計算式により、各配合の溝深さの減少量を指数表示した。なお、耐摩耗性指数が大きいほど、耐摩耗性に優れることを示す。

（耐摩耗性指数）=（各配合で 1 m m 溝深さが減るときの走行距離）/（比較例 7 のタイヤの溝が 1 m m 減るときの走行距離）× 1 0 0

【 0 1 4 5 】

50

【表 6】

表 6

		比較例				実施例	
		7	8	9	10	4	5
配合量 (質量部)	SBR2	80	80	—	—	80	—
	SBR3	—	—	80	80	—	80
	BR1	—	—	—	—	20	20
	BR2	20	—	20	—	—	—
	BR3	—	20	—	20	—	—
	シリカ1	80	80	80	80	80	80
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5
	オイル	15	15	15	15	15	15
	シランカップリング剤	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
	ワックス	2	2	2	2	2	2
評価結果	老化防止剤	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
評価結果	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	硫黄	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤1	4	4	4	4	4	4
	ムーニー粘度指数	100	96	98	95	103	106
	加工性 (目視評価)	3	2	2	1	4	5
	シリカ分散指数	100	98	100	97	102	103
評価結果	低燃費性指数	100	98	99	96	102	104
	ウェットグリップ指数	100	98	99	99	102	102
評価結果	耐摩耗性指数	100	101	100	100	104	105

【0146】

表6より、本発明に係る所定のポリブタジエンを含有し、加工性および耐摩耗性に優れたゴム組成物を用いて作製したトレッド部材を有する空気入りタイヤは、耐摩耗性に優れることがわかる。

【0147】

実施例6～9および比較例11～18

バンバリーミキサーを用いて、表7に示す配合量の硫黄および加硫促進剤以外の材料を投入して、排出温度が約150 となるように5分間混練りした(ベース練り工程)。さらに、得られた混練り物に表7に示す配合量の硫黄および加硫促進剤を加え、オープンロールを用いて、排出温度が80 となるように約3分間混練りして、未加硫ゴム組成物を得た(仕上げ練り工程)。得られた未加硫ゴム組成物を170 度で20分間プレス加硫し、加硫ゴムシートおよび加硫ゴム試験片を得た。

【0148】

また、前記の未加硫ゴム組成物をクリンチ形状に成形して、他のタイヤ部材と貼り合わせ、170 度で15分間加硫することにより、試験用タイヤを作製した。

【 0 1 4 9 】

得られた未加硫ゴム組成物、加硫ゴムシート、加硫ゴム試験片および試験用タイヤを用いて、下記の評価を行った。それぞれの試験結果を表 7 に示す。

【 0 1 5 0 】

加工性（ムーニー粘度指数）

各未加硫ゴム組成物について、J I S K 6 3 0 0 に準拠したムーニー粘度の測定方法に従い、1 0 0 で測定した。指数が大きいほど、加工性に優れる。

【 0 1 5 1 】

加工性（目視評価）

各未加硫ゴム組成物について、ロール通過後のゴムシート表面平滑性およびシート端平滑性を目視評価した。5段階の官能評価で、5が良好、1が悪い。数値が大きいほど、加工性（目視）に優れる

10

【 0 1 5 2 】

破壊エネルギー指数

J I S K 6 2 5 1 「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方」に従って、各加硫ゴムシートの引張強度と破断伸びを測定した。さらに、引張強度×破断伸び/2により破壊エネルギーを計算し、下記式にて、破壊エネルギー指数を計算した。破壊エネルギー指数が大きいほど、力学強度に優れ、破壊特性に優れていることを示す。

（破壊エネルギー指数）=（各配合の破壊エネルギー）/（比較例 1 1 の破壊エネルギー）× 1 0 0

20

【 0 1 5 3 】

低燃費性指数

得られた加硫ゴムシートから所定サイズの試験片を切り出し、（株）上島製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪 1 0 %、動歪み 2 %、周波数 1 0 H z の条件下で、6 0 における加硫ゴムシートの損失正接（ $\tan \delta$ ）を測定した。比較例 1 1 の $\tan \delta$ を 1 0 0 とし、以下の計算式により指数表示した（低燃費性指数）。指数が大きいほど、低燃費性に優れることを示す。

（低燃費性指数）=（比較例 1 1 の $\tan \delta$ ）/（各配合の $\tan \delta$ ）× 1 0 0

【 0 1 5 4 】

耐摩耗性試験（摩耗試験）

製造した試験用タイヤを車に装着し、市街地を 8 0 0 0 k m 走行後の溝深さの減少量を測定し、溝深さが 1 m m 減少するときの走行距離を算出した。さらに、比較例 1 1 の耐摩耗性指数を 1 0 0 とし、下記計算式により、各配合の溝深さの減少量を指数表示した。なお、耐摩耗性指数が大きいほど、耐摩耗性に優れることを示す。

（耐摩耗性指数）=（各配合で 1 m m 溝深さが減るときの走行距離）/（比較例 1 1 のタイヤの溝が 1 m m 減るときの走行距離）× 1 0 0

30

【 0 1 5 5 】

操縦安定性

試験用タイヤを車輛（国産 F F 2 0 0 0 c c）の全輪に装着してテストコースを実車走行し、ドライバーの官能評価により操縦安定性を評価した。その際に、1 0 点を満点とし、比較例 1 1 の操縦安定性を 6 点としてそれぞれ相対評価を行った。数値が大きいほど、操縦安定性に優れることを示す。

40

【 0 1 5 6 】

【表 7】

表 7

	比較例								実施例			
	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	6	7	8	9
NR	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
BR1	—	—	—	—	—	—	—	—	40	40	40	40
BR2	40	40	40	40	40	40	40	40	—	—	—	—
BR3	—	—	—	—	40	40	40	—	—	—	—	—
カーボンブラック	50	40	25	—	50	25	—	25	—	—	25	25
シリカ2	—	—	25	50	—	25	50	25	—	—	—	—
シリカ3	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	25	—
シリカ4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	25
シランカップリング剤	—	—	2	4	—	2	4	2	4	4	2	2
オイル	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	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
加硫促進剤2	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
加硫促進剤3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
ムーニー粘度指数	100	105	100	101	96	96	97	105	102	105	103	106
加工性 (目視評価)	3	4	3	3	2	3	2	3	5	5	5	5
破壊エネルギー指数	100	85	110	115	105	112	115	110	105	104	115	113
低燃費性指数	100	108	102	103	98	100	102	101	102	101	103	102
耐摩耗性指数	100	95	98	98	102	99	98	98	106	104	106	105
操縦安定性	6	5.75	6	5.75	6.25	6	5.75	6	6.75	6.5	6.75	6.5

配合量 (質量部)

評価結果

【0157】

表 7 より、本発明に係る所定のポリブタジエンを含有し、加工性、破壊特性および耐摩耗性に優れたゴム組成物を用いて作製したクリンチ部材を有する空気入りタイヤは、低燃費性、耐摩耗性、破壊特性および操縦安定性に優れることがわかる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
<i>C 0 8 L</i>	<i>9/04 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>9/04</i>	
<i>C 0 8 F</i>	<i>136/06 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>136/06</i>	
<i>C 0 8 F</i>	<i>4/602(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>4/602</i>	
<i>B 6 0 C</i>	<i>1/00 (2006.01)</i>	<i>B 6 0 C</i>	<i>1/00</i>	<i>Z</i>

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2015-194694(P2015-194694)

(32)優先日 平成27年9月30日(2015.9.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(56)参考文献 国際公開第2015/151626(WO, A1)
 国際公開第2015/151625(WO, A1)
 特開2013-122021(JP, A)
 特開2015-124366(JP, A)
 特開2011-057965(JP, A)
 特開2014-037551(JP, A)
 特開2010-163590(JP, A)
 特開2005-298612(JP, A)
 特開2014-185340(JP, A)
 特開2005-008817(JP, A)
 特開2008-101127(JP, A)
 米国特許出願公開第2002/0139461(US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 L *1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4*
C 0 8 K *3 / 0 0 - 1 3 / 0 8*
C 0 8 C *1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4*
C 0 8 F *6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0*
C 0 8 F *4 / 6 0 - 4 / 7 0*
B 6 0 C *1 / 0 0 - 1 9 / 1 2*