#### (19) **日本国特許庁(JP)**

# (12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2013-256585 (P2013-256585A)

(43) 公開日 平成25年12月26日(2013.12.26)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8L 9/00	(2006.01) COSL	9/00 4 J O O 2
CO8L 9/06	(2006.01) COSL	9/06
CO8K 3/36	(2006.01) CO8K	3/36
CO8K 3/04	(2006.01) CO8K	3/04
CO8L 45/00	(2006.01) COSL	45/00
	審査請求	た請求 講求項の数 9 OL (全 25 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2012-133111 (P2012-133111)	(71) 出願人 000183233
(22) 出願日	平成24年6月12日 (2012.6.12)	住友ゴム工業株式会社
		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
		(74)代理人 110000914
		特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者 宮崎 達也
		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
		Fターム(参考) 4J002 AC013 AC03W AC03X AC063 AC073
		ACO8W ACO8X ACO93 AC11W AC11X
		BA014 BB153 BB183 BC034 BC044
		BK004 DA037 DJ016 EX028 EX048
		EX068 EX078 EX088 FD016 FD017
		FD208 GN01

(54) 【発明の名称】トレッド用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

### (57)【要約】

【課題】優れた耐摩耗性を有すると共に、良好なウェットグリップ性能も有し、更には良好な低燃費性、破断時伸びも得られるトレッド用ゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤ(特に、乗用車用タイヤ、多目的スポーツ車用タイヤ)を提供する。

【解決手段】ゴム成分100質量%中、ブタジエンゴムの含有量が40~75質量%、スチレンブタジエンゴムの含有量が25~55質量%であり、ゴム成分100質量部に対して、窒素吸着比表面積が160~270m²/gのシリカを40~120質量部、窒素吸着比表面積が100~250m²/gのカーボンブラックを15~50質量部含み、シリカの合計含有量/スチレンブタジエンゴムの合計含有量が0.70~2.50、カーボンブラックの合計含有量/ブタジエンゴムの合計含有量が0.25~0.75であるトレッド用ゴム組成物に関する。

【選択図】なし

#### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

ゴム成分 1 0 0 質量 % 中、ブタジエンゴムの含有量が 4 0 ~ 7 5 質量 % 、スチレンブタジエンゴムの含有量が 2 5 ~ 5 5 質量 % であり、

ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、窒素吸着比表面積が 1 6 0 ~ 2 7 0 m <sup>2</sup> / g のシリカを 4 0 ~ 1 2 0 質量部、窒素吸着比表面積が 1 0 0 ~ 2 5 0 m <sup>2</sup> / g のカーボンブラックを 1 5 ~ 5 0 質量部含み、

シリカの合計含有量 / スチレンブタジエンゴムの合計含有量が 0 . 7 0 ~ 2 . 5 0 、カーボンブラックの合計含有量 / ブタジエンゴムの合計含有量が 0 . 2 5 ~ 0 . 7 5 であるトレッド用ゴム組成物。

【請求項2】

ブタジエンゴムが、希土類元素系触媒を用いて合成されたブタジエンゴム、及びシリカ用 変性ブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも1種を含み、

シリカ用変性スチレンブタジエンゴムの含有量が8質量%以上である請求項1に記載のトレッド用ゴム組成物。

#### 【請求項3】

希土類元素系触媒を用いて合成されたブタジエンゴム、シリカ用変性ブタジエンゴムの含有量がそれぞれ 5 質量 % 以上であり、

ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、窒素吸着比表面積が 1 0 0 ~ 1 8 0 m <sup>2</sup> / gのカーボンブラックを 1 5 ~ 5 0 質量部含み、

カーボンブラックの合計含有量 / ブタジエンゴムの合計含有量が 0 . 4 0 ~ 0 . 7 5 である請求項 1 又は 2 に記載のトレッド用ゴム組成物。

#### 【請求項4】

軟化点 - 20~45 の液状樹脂を含み、

前記液状樹脂が、液状クマロンインデン樹脂及び / 又は液状テルペン系樹脂である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のトレッド用ゴム組成物。

### 【請求項5】

軟化点46~160 のテルペン系樹脂、軟化点46~140 のロジン系樹脂、軟化点46~140 のC5系石油樹脂、及び軟化点46~140 の芳香族系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含む請求項1~4のいずれかに記載のトレッド用ゴム組成物。

### 【請求項6】

前 記 芳 香 族 系 樹 脂 が 、 ク マ ロ ン イ ン デ ン 樹 脂 、 イ ン デ ン 樹 脂 、 及 び / 又 は 芳 香 族 ビ ニ ル 重 合 体 で あ り 、

前記芳香族ビニル重合体が、 - メチルスチレン及び / 又はスチレンを重合して得られる 樹脂である請求項 5 に記載のトレッド用ゴム組成物。

#### 【請求項7】

軟化点 - 2 0 ~ 4 5 の液状クマロンインデン樹脂と、軟化点 4 6 ~ 1 4 0 のクマロンインデン樹脂と、軟化点 4 6 ~ 1 4 0 の芳香族ビニル重合体又は軟化点 4 6 ~ 1 6 0 のテルペン系樹脂とを含み、

前記芳香族ビニル重合体が、 - メチルスチレン及び / 又はスチレンを重合して得られる 樹脂である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のトレッド用ゴム組成物。

### 【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空気入りタイヤ。

#### 【請求項9】

乗用車用タイヤ又は多目的スポーツ車用タイヤである請求項 8 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、トレッド用ゴム組成物、及びそれを用いた空気入りタイヤに関する。

10

20

30

00

40

#### 【背景技術】

#### [0002]

路面に接触するトレッド部において、単位面積当たりの接地圧力の低い乗用車用タイヤや 多目的スポーツ車用タイヤでは、良好な耐摩耗性、ウェットグリップ性能、及び低燃費性 の両立が要求されており、特に良好な耐摩耗性が求められている。

#### [00003]

耐摩耗性を向上させる方法として、窒素吸着比表面積が大きいシリカ(微粒子シリカ)、 窒素吸着比表面積が大きいカーボンブラック(微粒子カーボンブラック)を用いて、ウェットグリップ性能、低燃費性、耐摩耗性を向上させる技術が、導入されつつある(例えば、特許文献1)。

[0004]

しかし、微粒子のシリカやカーボンブラックは、凝集力が強く、均一に分散させる事は困難である。そこで、シリカメーカーは、シリカの表面活性や粒子分布を調整し、シリカのゴム組成物中での分散性の向上を図っているが、例えば、変性ポリマーを配合したゴム組成物の場合、混練初期に変性ポリマーとシリカが結合し、シリカの分散を妨げる場合もあった。このように、微粒子のシリカやカーボンブラックを均一に分散させる事は困難であり、微粒子のシリカやカーボンブラックを配合すると、かえって破断時伸びが、低下する傾向がある。

[0005]

耐摩耗性を向上させる他の方法として、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)へキサン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ポリ-3,6-ジオキサオクタン-テトラスルフィド等の硫黄含有架橋剤を使用して、環状硫黄(S8硫黄)の使用量を減らす方法が知られている。しかし、これらの硫黄含有架橋剤は、一般に高価であり、耐摩耗性の向上代は、10%程度であり、更なる耐摩耗性の向上が求められている。

[0006]

耐摩耗性を向上させる他の方法として、シリカ(又はカーボンブラック)とポリマーの一部を、マスターバッチ化する方法も知られているが、耐摩耗性の向上代は、10%程度であり、更なる耐摩耗性の向上が求められている。

[0007]

耐摩耗性を向上させる他の方法として、シリカと相互作用する変性基をスチレンブタジエンゴムの末端や主鎖に導入し、シリカの分散性を向上させる方法も知られているが、耐摩耗性の向上代は、10%程度であり、更なる耐摩耗性の向上が求められている。

[0008]

耐摩耗性を向上させる他の方法として、Nd触媒を用いて合成されたハイシスブタジエンゴムを、ゴム成分100質量%中10~35質量%程度用い、ブタジエンゴム自体の耐摩耗性の良さを利用する技術も一般的である。しかし、接地圧力の低い乗用車用タイヤや多目的スポーツ車用タイヤでは、ウェットグリップ性能が大幅に低下するおそれがあり、その使用量はゴム成分100質量%中35質量%程度が限界とされる。

[0009]

以上のように、優れた耐摩耗性を有すると共に、良好なウェットグリップ性能も有し、更には良好な低燃費性、破断時伸びも得られるトレッド用ゴム組成物を提供することが望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0010]

【特許文献1】特開2011-132307号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0011]

10

20

30

本発明は、前記課題を解決し、優れた耐摩耗性を有すると共に、良好なウェットグリップ性能も有し、更には良好な低燃費性、破断時伸びも得られるトレッド用ゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤ(特に、乗用車用タイヤ、多目的スポーツ車用タイヤ)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]

本発明は、ゴム成分100質量%中、ブタジエンゴムの含有量が40~75質量%、スチレンブタジエンゴムの含有量が25~55質量%であり、ゴム成分100質量部に対して、窒素吸着比表面積が160~270m²/gのシリカを40~120質量部、窒素吸着比表面積が100~250m²/gのカーボンブラックを15~50質量部含み、シリカの合計含有量/スチレンブタジエンゴムの合計含有量が0.70~2.50、カーボンブラックの合計含有量/ブタジエンゴムの合計含有量が0.25~0.75であるトレッド用ゴム組成物に関する。

[0013]

ブタジエンゴムが、希土類元素系触媒を用いて合成されたブタジエンゴム、及びシリカ用変性ブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも1種を含み、シリカ用変性スチレンブタジエンゴムの含有量が8質量%以上であることが好ましい。

[0014]

希土類元素系触媒を用いて合成されたブタジエンゴム、シリカ用変性ブタジエンゴムの含有量がそれぞれ 5 質量%以上であり、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、窒素吸着比表面積が 1 0 0 ~ 1 8 0 m²/gのカーボンブラックを 1 5 ~ 5 0 質量部含み、カーボンブラックの合計含有量 / ブタジエンゴムの合計含有量が 0 . 4 0 ~ 0 . 7 5 であることが好ましい。

[0015]

軟化点 - 20 ~ 45 の液状樹脂を含み、上記液状樹脂が、液状クマロンインデン樹脂及び/又は液状テルペン系樹脂であることが好ましい。

[0016]

軟化点46~160 のテルペン系樹脂、軟化点46~140 のロジン系樹脂、軟化点46~140 のC5系石油樹脂、及び軟化点46~140 の芳香族系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含むことが好ましい。

[ 0 0 1 7 ]

上記芳香族系樹脂が、クマロンインデン樹脂、インデン樹脂、及び/又は芳香族ビニル重合体であり、上記芳香族ビニル重合体が、 - メチルスチレン及び/又はスチレンを重合して得られる樹脂であることが好ましい。

[0018]

軟化点 - 20 ~ 45 の液状クマロンインデン樹脂と、軟化点 46 ~ 140 のクマロンインデン樹脂と、軟化点 46 ~ 140 の芳香族ビニル重合体又は軟化点 46 ~ 160 のテルペン系樹脂とを含み、上記芳香族ビニル重合体が、 - メチルスチレン及び / 又はスチレンを重合して得られる樹脂であることが好ましい。

[0019]

本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

[0020]

上記空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ又は多目的スポーツ車用タイヤであることが好ま しい。

【発明の効果】

[0021]

本発明によれば、ゴム成分 1 0 0 質量 % 中、ブタジエンゴムの含有量が 4 0 ~ 7 5 質量 % 、スチレンブタジエンゴムの含有量が 2 5 ~ 5 5 質量 % であり、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、窒素吸着比表面積が 1 6 0 ~ 2 7 0 m <sup>2</sup> / g のシリカを 4 0 ~ 1 2 0 質量部、窒素吸着比表面積が 1 0 0 ~ 2 5 0 m <sup>2</sup> / g のカーボンブラックを 1 5 ~ 5 0 質量部含み、

10

20

30

40

シリカの合計含有量 / スチレンブタジエンゴムの合計含有量が 0 . 7 0 ~ 2 . 5 0 、カーボンブラックの合計含有量 / ブタジエンゴムの合計含有量が 0 . 2 5 ~ 0 . 7 5 であるトレッド用ゴム組成物であるので、該ゴム組成物をタイヤのトレッドに使用することにより、優れた耐摩耗性を有すると共に、良好なウェットグリップ性能も有し、更には良好な低燃費性、破断時伸び(耐久性)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】

#### [0022]

本発明のトレッド用ゴム組成物は、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴムをそれぞれ特定量含み、窒素吸着比表面積が160~270m²/gのシリカ(微粒子シリカ)、窒素吸着比表面積が100~250m²/gのカーボンブラック(微粒子カーボンブラック)をそれぞれ特定量含み、シリカの合計含有量/スチレンブタジエンゴムの合計含有量、カーボンブラックの合計含有量/ブタジエンゴムの合計含有量が特定範囲内である。これにより、優れた耐摩耗性を有すると共に、良好なウェットグリップ性能も有し、更には良好な低燃費性、破断時伸びも得られる。

### [0023]

### [ 0 0 2 4 ]

本発明のゴム組成物は、ゴム成分としてブタジエンゴム(BR)を含む。これにより、良好な耐摩耗性、耐亀裂成長性が得られる。

## [0025]

BRとしては特に限定されず、例えば、日本ゼオン(株)製のBR1220、宇部興産(株)製のBR150B等の高シス含有量のBR、宇部興産(株)製のVCR412、VCR617等の1,2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶(SPB)を含むBR、希土類元素系触媒を用いて合成されたブタジエンゴム(希土類系BR)等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。また、シリカとの相互作用を有する化合物により変性されたシリカ用変性ブタジエンゴム(シリカ用変性BR)、スズ化合物により変性されたスズ変性ブタジエンゴム(スズ変性BR(カーボンブラック用変性BR))(例えば、開始剤としてリチウムを用いて重合され、ビニル結合量が5~50質量%、MW/Mnが2.0以下、スズ原子の含有量が50~3000ppmのスズ変性BRなど)等の変性ブタジエンゴムも使用できる。

なかでも、希土類系BR、シリカ用変性BRが好ましく、希土類系BRと、シリカ用変性BRを併用することがより好ましい。

## [0026]

希土類系 B R は、シス含量が高く、ビニル含量が低く、重量平均分子量(M w )と数平均分子量(M n )との比(M w / M n )が小さいため、良好な耐摩耗性を有するだけではなく、良好な低燃費性、破断時伸び、耐亀裂成長性が得られる。しかし、希土類系 B R は、カーボンブラックとの相溶性は非常に高いものの、シリカとの相溶性が低い。そこで、希

10

20

30

40

土類系 B R と共に、シリカ用変性 B R を用いると、希土類系 B R、シリカ用変性 B R は化学組成が近いため 1 相を形成し、シリカとの相溶性の高いシリカ用変性 B R により、 B R 相にシリカが良好に分散させられる。カーボンブラックとの相溶性の高い希土類系 B R により、 B R 相にカーボンブラックが良好に分散させられる。 2 種の B R の併用により、 B R 相にカーボンブラック、シリカを良好に分散、分配でき、良好な耐摩耗性、低燃費性、ウェットグリップ性能、破断時伸び(特に、耐摩耗性)が得られる。

#### [0027]

次に、希土類元素系触媒を用いて合成されたブタジエンゴム(希土類系BR)について説明する。

### [0028]

希土類系BRは希土類元素系触媒を用いて合成されたブタジエンゴムであり、シス含量が高く、かつビニル含量が低いという特徴を有している。希土類系BRとしては、タイヤ製造における汎用品を使用できる。

### [0029]

上記希土類元素系触媒としては、公知のものを使用でき、例えば、ランタン系列希土類元素化合物、有機アルミニウム化合物、アルミノキサン、ハロゲン含有化合物、必要に応じてルイス塩基を含む触媒が挙げられる。なかでも、ランタン系列希土類元素化合物としてネオジム(Nd)含有化合物を用いたNd系触媒が特に好ましい。

#### [0030]

ランタン系列希土類元素化合物としては、原子番号 5 7 ~ 7 1 の希土類金属のハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコラート、チオアルコラート、アミド等が挙げられる。なかでも、前述のとおり、Nd系触媒の使用が高シス含量、低ビニル含量のBRが得られる点で好ましい。

## [ 0 0 3 1 ]

有機アルミニウム化合物としては、A1RaRbR^(式中、Ra、Rb、R^は、同一若しくは異なって、水素又は炭素数1~8の炭化水素基を表す。)で表されるものを使用できる。アルミノキサンとしては、鎖状アルミノキサン、環状アルミノキサンが挙げられる。ハロゲン含有化合物としては、A1XkRd₃.k(式中、Xはハロゲン、Rdは炭素数1~20のアルキル基、アリール基又はアラルキル基、kは1、1.5、2又は3を表す。)で表されるハロゲン化アルミニウム;Me₃SrC1、Me₂SrC1₂、MeSrHC1₂、MeSrC1₃などのストロンチウムハライド;四塩化ケイ素、四塩化銀、四塩化チタン等の金属ハロゲン化物が挙げられる。ルイス塩基は、ランタン系列希土類元素化合物を錯体化するのに用いられ、アセチルアセトン、ケトン、アルコール等が好適に用いられる。

# [ 0 0 3 2 ]

上記希土類元素系触媒は、ブタジエンの重合の際に、有機溶媒(n - ヘキサン、シクロヘキサン、n - ヘプタン、トルエン、キシレン、ベンゼン等)に溶解した状態で用いても、シリカ、マグネシア、塩化マグネシウム等の適当な担体上に担持させて用いてもよい。重合条件としては、溶液重合又は塊状重合のいずれでもよく、好ましい重合温度は - 30 ~ 150 であり、重合圧力は他の条件に依存して任意に選択してもよい。

## [ 0 0 3 3 ]

上記希土類系 B R は、重量平均分子量(M w )と数平均分子量(M n )との比(M w / M n )が好ましくは 1 . 2 以上、より好ましくは 1 . 5 以上である。 1 . 2 未満であると、加工性の悪化が顕著になる傾向がある。該 M w / M n は、好ましくは 5 以下、より好ましくは 4 以下、更に好ましくは 3 以下、特に好ましくは 2 以下、最も好ましくは 1 . 9 以下である。 5 を超えると、耐摩耗性の改善効果が少なくなる傾向がある。

#### [0034]

上記希土類系BRのMwは、好ましくは30万以上、より好ましくは50万以上であり、また、好ましくは150万以下、より好ましくは120万以下である。更に、上記希土類系BRのMnは、好ましくは10万以上、より好ましくは15万以上であり、また、好ま

10

20

30

40

20

30

40

50

しくは100万以下、より好ましくは80万以下である。MwやMnが下限未満であると、耐摩耗性が低下したり、低燃費性が悪化する傾向がある。上限を超えると、加工性の悪化が懸念される。

なお、本明細書において、重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)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TSKGEL 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ることができる。

[0035]

上記希土類系 B R のシス含量は、好ましくは 9 0 質量 % 以上、より好ましくは 9 3 質量 % 以上、更に好ましくは 9 5 質量 % 以上である。 9 0 質量 % 未満であると、耐摩耗性が低下するおそれがある。

[0036]

上記希土類系 B R のビニル含量は、好ましくは 1 . 8 質量%以下、より好ましくは 1 . 0 質量%以下、更に好ましくは 0 . 5 質量%以下、特に好ましくは 0 . 3 質量%以下である。 1 . 8 質量%を超えると、耐摩耗性が低下するおそれがある。

なお、本発明において、希土類系 B R のビニル含量(1 , 2 - 結合ブタジエン単位量)及びシス含量(シス - 1 , 4 - 結合ブタジエン単位量)は、赤外吸収スペクトル分析法によって測定できる。

[0037]

本発明のゴム組成物が希土類系BRを含有する場合、ゴム成分100質量%中の希土類系BRの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、特に好ましくは30質量%以上である。5質量%未満であると、耐摩耗性、破断伸びが充分に得られないおそれがある。該含有量は、好ましくは60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。60質量%を超えると、充分なウェットグリップ性能、耐摩耗性が得られないおそれがある。

[0038]

次に、シリカとの相互作用を有する化合物により変性されたシリカ用変性ブタジエンゴム (シリカ用変性BR)について説明する。

[0039]

シリカ用変性 B R としては、シリカと相互作用する官能基(好ましくは、窒素、酸素及びケイ素からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含む官能基)を有する化合物により変性された B R であれば特に限定されない。例えば、ブタジエンゴムの少なくとも一方の末端を、上記官能基を有する化合物(変性剤)で変性された末端変性ブタジエンゴムや、主鎖に上記官能基を有する主鎖変性ブタジエンゴムや、主鎖及び末端に上記官能基を有する主鎖末端変性ブタジエンゴム(例えば、主鎖に上記官能基を有し、少なくとも一方の末端を上記変性剤で変性された主鎖末端変性ブタジエンゴム)等が挙げられるが、末端変性ブタジエンゴム(末端変性 B R )が好ましい。

[0040]

上記官能基としては、例えばアミノ基、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、エーテル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、アンモニウム基、イミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、カルボキシル基、ニトリル基、ピリジル基、アルコキシ基、水酸基、オキシ基、エポキシ基等があげられる。なお、これらの官能基は、置換基を有していてもよい。なかでも、低燃費性、ウェットグリップ性能の向上効果が高いという理由から、1,2,3級アミノ基(特に、グリシジルアミノ基)、エポキシ基、水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~6のアルコキシ基)、アルコキシシリル基(好ましくは炭素数1~6のアルコキシシリル基)が好ましい。

[0041]

末端変性 BRとしては、下記式(1)で表される化合物により変性された変性ブタジエンゴム(S変性 BR)が好ましい。

20

30

40

50

[0042]

【化1】

(式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び $R^3$  は、同一若しくは異なって、アルキル基、アルコキシ基、シリルオキシ基、アセタール基、カルボキシル基(-COOH)、メルカプト基(-SH) 又はこれらの誘導体を表す。  $R^4$  及び  $R^5$  は、同一若しくは異なって、水素原子又はアルキル基を表す。  $R^4$  及び  $R^5$  は結合して窒素原子と共に環構造を形成してもよい。 n は整数を表す。)

[0043]

上記 S 変性 B R としては、特開 2 0 1 0 - 1 1 1 7 5 3 号公報などに記載されているものが挙げられる。

[0044]

式(1)において、優れた低燃費性、破断抗力が得られるという点から、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  としてはアルコキシ基が好適である(好ましくは炭素数 1 ~ 8、より好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基)。 $R^4$  及び  $R^5$  としてはアルキル基(好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基)が好適である。 n は、好ましくは 1 ~ 5、より好ましくは 2 ~ 4、更に好ましくは 3 である。また、 $R^4$  及び  $R^5$  が結合して窒素原子と共に環構造を形成する場合、 4 ~ 8 員環であることが好ましい。なお、アルコキシ基には、シクロアルコキシ基(シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基、ベンジルオキシ基等)も含まれる。好ましい化合物を使用することにより、本発明の効果が良好に得られる。

[ 0 0 4 5 ]

式(1)で表される化合物の具体例としては、2・ジメチルアミノエチルトリメトキシシラン、3・ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、2・ジメチルアミノエチルトリエトキシシラン、3・ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、2・ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、2・ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3・ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。なかでも、前述の性能を良好に改善できる点から、3・ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3・ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3・ジエチルアミノプロピルトリメトキシシランが好ましい。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。

[0046]

式(1)で表される化合物(変性剤)によるブタジエンゴムの変性方法としては、特公平6-53768号公報、特公平6-57767号公報などに記載されている方法など、従来公知の手法を使用できる。例えば、ブタジエンゴムと該化合物とを接触させることで変性でき、具体的には、アニオン重合によるブタジエンゴムの調製後、該ゴム溶液中に該化合物を所定量添加し、ブタジエンゴムの重合末端(活性末端)と該化合物とを反応させる方法などが挙げられる。

[0047]

末端変性 B R としては、また、分子中にグリシジルアミノ基を含む低分子化合物により変性された変性ブタジエンゴムが好ましく、分子中にグリシジルアミノ基を含む低分子化合物と、この低分子化合物の 2 量体以上のオリゴマーとの混合物により変性された変性ブタジエンゴム(A 変性 B R )がより好ましい。上記 A 変性 B R としては、特開 2 0 0 9 - 2 7 5 1 7 8 号公報などに記載されているものが挙げられる。

[0048]

上記オリゴマーは、上記低分子化合物の2量体~10量体が好ましい。また、上記低分子

20

30

化合物は、分子量が1000以下の有機化合物であり、下記式(2)の化合物が好適なものとして挙げられる。

#### [0049]

【化2】

$$H_2C$$
 $CH$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 

### [0050]

上記式(2)において、 R は 2 価の炭化水素基またはエーテル、エポキシ、ケトン等の酸素を含む極性基、チオエーテル、チオケトン等の硫黄を含む極性基、 3 級アミノ基、イミノ基等の窒素を含む極性基から選ばれる少なくとも一種の極性基を有する 2 価の有機基である。 2 価の炭化水素基としては、飽和または不飽和の直鎖状、分岐状、環状であってもよく、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基などを含む。具体的には、例えば、メチレン、エチレン、ブチレン、シクロヘキシレン、 1 , 3 - ビス(メチレン) - シクロヘキサン、 1 , 3 - ビス(エチレン) - シクロヘキサン、 0 - フェニレン、 m - フェニレン、 p - フェニレン、 m - キシレン、 p - フェニレン、 m - キシレン、 だス(フェニレン) - メタンなどが挙げられる。

### [0051]

上記式(2)で表される低分子化合物の具体例としては、テトラグリシジル・1,3・ビスアミノメチルシクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル・m-キシレンジアミン、4,4・メチレン・ビス(N,N-ジグリシジルアニリン)、1,4・ビス(N,N-ジグリシジルアミノ))シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル・p-フェニレンジアミン、4,4'-ビス(ジグリシジルアミノ)ベンゾフェノン、4-(4-グリシジルピペラジニル)-(N,N-ジグリシジル)アニリン、2・[2-(N,N-ジグリシジルアミノ)エチル]-1-グリシジルピロリジン等が挙げられる。なかでも、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンが好ましい。

## [0052]

上記オリゴマー成分としては、下記式(3)で表される2量体や、下記式(4)で表される3量体が好適な例として挙げられる。

### [0053]

## 【化3】

[0054]

20

30

40

50

#### 【化4】

#### [0055]

上記低分子化合物と、上記オリゴマーとの混合物により変性する場合、変性剤(混合物) 100質量%中、上記低分子化合物の含有量は75~95質量%、上記オリゴマーの含有量は25~5質量%であることが好ましい。

#### [0056]

変性剤における低分子化合物とオリゴマー成分の比率はGPCにより測定できる。

具体的には、低分子化合物からオリゴマー成分まで測定できるカラムを選択し、測定する。得られたピークにおいて、低分子化合物由来のピークの高分子側の最初の変極点から垂線を下ろし、低分子側成分の面積と高分子側成分の面積比を求める。この面積比が低分子化合物とオリゴマー成分の比率に相当する。

なお、オリゴマー成分の高分子側ピークは、標準ポリスチレン換算分子量から求めた該低分子化合物の分子量の10倍以下の分子量となる点、あるいは該低分子化合物の分子量の10倍以下の分子量となる点までに成分ピークが0となる場合は成分ピークが0となる点までを積算する。

#### [0057]

前記共役ジエン系重合体と変性剤との反応は、前記変性剤を共役ジエン系重合体の活性末端と反応させることにより行う。

### [0058]

分子中にグリシジルアミノ基を含む低分子化合物によるブタジエンゴムの変性方法としては、式(1)で表される化合物(変性剤)による変性の場合に準じて行うことができる。

### [0059]

シリカ用変性 B R のビニル含量は、好ましくは 3 5 質量 % 以下、より好ましくは 3 0 質量 % 以下である。ビニル含量が 3 5 質量 % を超えると、低燃費性が低下するおそれがある。上記ビニル含量の下限は特に限定されないが、好ましくは 1 質量 % 以上、より好ましくは 1 0 質量 % 以上である。 1 質量 % 未満であると、耐熱性、耐劣化性が低下するおそれがある。

## [0060]

シリカ用変性 B R の重量平均分子量(M w )は、好ましくは 1 0 万以上、より好ましくは 4 0 万以上である。 1 0 万未満であると、充分な耐摩耗性、破断時伸びが得られないおそれがある。 M w は、好ましくは 2 0 0 万以下、より好ましくは 8 0 万以下である。 2 0 0 万を超えると、加工性が低下して分散不良を引き起こし、充分な低燃費性、耐摩耗性、破断時伸びが得られないおそれがある。

## [0061]

本発明のゴム組成物がシリカ用変性 BRを含有する場合、ゴム成分 100質量%中のシリカ用変性 BRの含有量は、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。 5質量%未満であると、充分な低燃費性、耐摩耗性が得られないおそれがある。該含有量は、好ましくは 40質量%以下、より好ましくは 30質量%以下、更に好ましくは 25質量%以下である。 40質量%を超えると、耐摩耗性、破断時伸びが低下する傾向がある。

#### [0062]

ゴム成分100質量%中のBRの含有量は、40質量%以上、好ましくは45質量%以上、より好ましくは50質量%以上である。40質量%未満であると、耐摩耗性が低下する

。該BRの含有量は、75質量%以下、好ましくは65質量%以下、より好ましくは60質量%以下である。75質量%を超えると、耐摩耗性、ウェットグリップ性能、加工性が悪化する。

#### [0063]

本発明のゴム組成物は、ゴム成分としてスチレンブタジエンゴム(SBR)を含む。これにより、良好なウェットグリップ性能、低燃費性、リバージョン抑制効果が得られる。

#### [0064]

SBRとしては、特に限定されず、乳化重合SBR(E-SBR)、溶液重合SBR(S-SBR)、シリカとの相互作用を有する化合物により変性されたシリカ用変性スチレンブタジエンゴム(シリカ用変性SBR)等が挙げられる。なかでも、E-SBR、シリカ用変性SBRが好ましく、E-SBR、シリカ用変性SBRを併用することがより好ましい。E-SBRは、高分子量成分が多く、耐摩耗性、破断時伸びに優れる。また、シリカ用変性SBRは、シリカとの相互作用が強いため、シリカを良好に分散でき、低燃費性、耐摩耗性を向上できる。

#### [0065]

次に、E-SBRについて説明する。

#### [0066]

E - SBRとしては特に限定されず、タイヤ工業において汎用されているものを使用できる。

本発明のゴム組成物がE-SBRを含有する場合、ゴム成分100質量%中のE-SBRの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。5質量%未満であると、充分な耐摩耗性、破断時伸び、加工性が得られないおそれがある。該含有量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。50質量%を超えると、低燃費性、耐摩耗性が低下する傾向がある。

### [0067]

次に、シリカとの相互作用を有する化合物により変性されたシリカ用変性スチレンブタジエンゴム(シリカ用変性SBR)について説明する。

### [0068]

シリカ用変性 S B R としては、上述のシリカ用変性 B R の骨格成分であるブタジエンゴムをスチレンブタジエンゴムに置き換えたものを使用すればよい。なかでも、シリカ用変性 S B R としては、上記式(1)で表される化合物により変性された変性ブタジエンゴム(S 変性 S B R )が好ましく、溶液重合のスチレンブタジエンゴム(S - S B R )の重合末端(活性末端)を上記式(1)で表される化合物により変性した(S 変性 S - S B R (特開 2 0 1 0 - 1 1 1 7 5 3 号公報に記載の変性 S B R ))が好適に用いられる。

### [0069]

シリカ用変性SBRの結合スチレン量は、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは35質量%以下であり、更に好ましくは30質量%以下である。40質量%を超えると、低燃費性が悪化するおそれがある。また、シリカ用変性SBRの結合スチレン量は、好ましくは15質量%以上であり、より好ましくは23質量%以上である。15質量%未満であると、ウェットグリップ性能が劣る傾向がある。

なお、スチレン量は、H¹-NMR測定により算出される。

### [0070]

本発明のゴム組成物がシリカ用変性SBRを含有する場合、ゴム成分100質量%中のシリカ用変性SBRの含有量は、好ましくは8質量%以上、より好ましくは25質量%以上、更に好ましくは35質量%以上である。8質量%未満であると、充分なウェットグリップ性能、低燃費性が得られないおそれがある。該含有量は、好ましくは55質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。55質量%を超えると、耐摩耗性、低燃費性が低下する傾向がある。

### [0071]

10

20

30

ゴム成分100質量%中のSBRの含有量は、25質量%以上、好ましくは35質量%以上、より好ましくは40質量%以上である。25質量%未満であると、ウェットグリップ性能、耐リバージョン性が悪化するおそれがある。該SBRの含有量は、55質量%以下、好ましくは50質量%以下である。55質量%を超えると、BRの配合量が少なくなり、充分な耐摩耗性が得られない。

### [0072]

本発明のゴム組成物において、BR、SBR以外に使用できるゴム成分としては、例えば、天然ゴム(NR)、エポキシ化天然ゴム(ENR)、イソプレンゴム(IR)、高純度化NR(リン含有量が200ppm以下のHPNR(Highly purifiedNatural Rubber))、3,4-ポリイソプレンゴム(3,4-IR)、スチレンイソプレンブタジエンゴム(SIBR)、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)等のジエン系ゴムが挙げられる。なお、ゴム成分として、ジエン系ゴム以外のゴム成分(例えば、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、ブチルゴム(IIR)等)を配合してもよい。これらゴム成分は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、良好な破断時伸びが得られるという理由から、NRが好ましい。

#### [0073]

本発明のゴム組成物は、窒素吸着比表面積が160~270m²/gのシリカ(微粒子シリカ)を含む。微粒子シリカは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

### [0074]

微粒子シリカの窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )は、好ましくは  $1.70m^2/g$ 以上、より好ましくは  $1.95m^2/g$ 以上、更に好ましくは  $2.10m^2/g$ 以上である。窒素吸着比表面積が  $1.60m^2/g$ 未満であると、ウェットグリップ性能、破断時伸び、耐摩耗性(特に、耐摩耗性)の充分な向上が得られない。該窒素吸着比表面積は、好ましくは  $2.50m^2/g$ 以下、より好ましくは  $2.45m^2/g$ 以下である。窒素吸着比表面積が  $2.70m^2/g$  を超えると、分散性に劣り、低燃費性、破断時伸び、耐摩耗性が低下する。

なお、本明細書において、シリカの N $_2$  S A は、 A S T M D 3 0 3 7 - 8 1 に準じて B E T 法で測定される値である。

### [0075]

微粒子シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、40質量部以上、好ましくは 50質量部以上である。40質量部未満であると、充分な低燃費性、ウェットグリップ性 能、破断時伸び、耐摩耗性の改善効果が得られない。該含有量は、120質量部以下、好 ましくは110質量部以下、より好ましくは105質量部以下、更に好ましくは100質 量部以下である。120質量部を超えると、分散性が悪化し、低燃費性、破断時伸び、耐 摩耗性が低下する。

## [0076]

本発明では、微粒子シリカと共に微粒子シリカ以外のシリカ(大粒径シリカ)を配合してもよい。これにより、低燃費性、ウェットグリップ性能をより向上できる。なお、微粒子シリカ以外のシリカの窒素吸着比表面積は、100~160m²/gが好ましく、100~130m²/gがより好ましい。

この場合、シリカの合計含有量(微粒子シリカと大粒径シリカの合計含有量)は、微粒子シリカを単独で使用する場合の微粒子シリカの配合量と同様の量であることが好ましい。

## [ 0 0 7 7 ]

シリカの合計含有量 / スチレンブタジエンゴムの合計含有量は、 0 . 7 0 以上であり、好ましくは 0 . 8 0 以上、より好ましくは 0 . 9 0 以上である。 0 . 7 0 未満では、充分な低燃費性、ウェットグリップ性能、耐摩耗性(特に、低燃費性、ウェットグリップ性能)が得られない。

該比率は、2.50以下であり、好ましくは2.00以下、より好ましくは1.70以下、更に好ましくは1.50以下である。2.50を超えると、ウェットグリップ性能、耐

10

20

30

40

20

30

40

50

摩耗性、破断時伸び(特に、ウェットグリップ性能)が得られない。 なお、ここで、シリカは、微粒子シリカ以外のシリカも含む。

#### [0078]

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併用することが好ましい。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、エボニックデグッサ社製のSi363、Momentive社製のNXT-Z30、NXT-Z45、NXT-Z60などのメルカプト系、ビニルトリエ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クロロ系などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。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)ジスルフィドがより好ましい。

#### [0079]

シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、好ましくは3質量部以上、より好ましくは5質量部以上である。3質量部未満では、耐摩耗性、破断時伸び、粘度(加工性)が悪化する傾向がある。また、該シランカップリング剤の含有量は、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは12質量部以下である。20質量部を超えると、コストの増加に見合った効果が得られない傾向がある。

#### [0080]

本発明のゴム組成物は、窒素吸着比表面積が100~250m²/gのカーボンブラック (微粒子カーボンブラック)を含む。微粒子カーボンブラックは、単独で用いてもよく、 2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### [0081]

微粒子カーボンブラックの窒素吸着比表面積( $N_2$  S A )は 1 0 0 m  $^2$  / g 以上であり、 1 2 0 m  $^2$  / g 以上が好ましく、 1 4 0 m  $^2$  / g 以上がより好ましい。 1 0 0 m  $^2$  / g 末満では、充分なウェットグリップ性能、破断時伸び、耐摩耗性(特に、破断時伸び、耐摩耗性)が得られない。該  $N_2$  S A は 2 5 0 m  $^2$  / g 以下であり、 2 0 0 m  $^2$  / g 以下が好ましく、 1 8 0 m  $^2$  / g 以下がより好ましい。 2 5 0 m  $^2$  / g を超えると、分散性が悪化し、低燃費性、破断時伸び、耐摩耗性が低下する。

なお、本明細書において、カーボンブラックのN $_2$ SAは、JISK 6217-2: 2001によって求められる。

## [0082]

微粒子カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、15質量部以上、好ましくは20質量部以上である。15質量部未満では、充分なウェットグリップ性能、破断時伸び、耐摩耗性が得られない。該含有量は、50質量部以下、好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下である。50質量部を超えると、充分な低燃費性、ウェットグリップ性能、破断時伸びが得られない。

## [ 0 0 8 3 ]

本発明では、微粒子カーボンブラックと共に微粒子カーボンブラック以外のカーボンブラック(大粒径カーボンブラック)を配合してもよい。これにより、ウェットグリップ性能をより向上できる。なお、微粒子カーボンブラック以外のカーボンブラックの窒素吸着比表面積は、60~100m²/gが好ましい。

この場合、カーボンブラックの合計含有量(微粒子カーボンブラックと大粒径カーボンブラックの合計含有量)は、微粒子カーボンブラックを単独で使用する場合の微粒子カーボンブラックの配合量と同様の量であることが好ましい。

### [0084]

カーボンブラックの合計含有量/ブタジエンゴムの合計含有量は、0.25以上であり、

好ましくは 0 . 4 0 以上である。 0 . 2 5 未満では、耐摩耗性、破断時伸び(特に、ウェットグリップ性能、耐摩耗性)が得られない。該比率は、 0 . 7 5 以下であり、好ましくは 0 . 6 0 以下、より好ましくは 0 . 5 0 以下である。 0 . 7 5 を超えると、充分な低燃費性、ウェットグリップ性能、破断時伸び、耐摩耗性(特に、低燃費性、ウェットグリップ性能、耐摩耗性)が得られない。

なお、ここで、カーボンブラックは、 微 粒子カーボンブラック以外のカーボンブラックも 含む。

#### [0085]

本発明のゴム組成物は、硫黄を含むことが好ましい。硫黄としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などが挙げられる。

硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは0.7質量部以上であり、また、該含有量は、好ましくは2質量部以下、より好ましくは1.7質量部以下である。上記範囲内であると、本発明の効果がより好適に得られる。

#### [0086]

タイヤ用ゴム組成物には、硫黄が汎用されているが、硫黄は、ポリマーへの溶解時において、S8構造で、融点113 、二硫化炭素に近い(SP値10)極性を有しているので、低極性(SP値8~9)のBR、SBR等のジエン系ゴム中に均一分散することは一般に難しい。

### [0087]

本発明のゴム組成物に、軟化点が・20~45 の液状樹脂を配合すると、該樹脂自体の良好な分散性やジエン系ゴム(BR、SBR)のポリマー鎖への適度な滑性付与により、ジエン系ゴムのポリマー鎖と、微粒子シリカ、微粒子カーボンブラック、硫黄間に適度な潤滑性が生じ、混練工程において微粒子シリカ、微粒子カーボンブラック、硫黄がゴム組成物全体に均一に分散される。更に、硫黄が均一に分散されるため、加硫工程でポリマー間の架橋が均一化される。

#### [ 0 0 8 8 ]

このように、本発明のゴム組成物に、特定の軟化点を有する液状樹脂を配合することにより、微粒子シリカ、微粒子カーボンブラックの分散性がより向上し、更に、ポリマー間の架橋が均一化されるため、良好な破断時伸びが得られ、低燃費性、ウェットグリップ性能、破断時伸び、耐摩耗性をバランスよく改善できる。

### [0089]

特に、液状樹脂として、特定の軟化点を有する液状クマロンインデン樹脂を使用すると、該樹脂と硫黄(特に、液状クマロンインデン樹脂中に含まれる酸素原子と硫黄)がファンデルワールス力で引き合うことで硫黄表面が該樹脂でコーティングされ、硫黄の表面エネルギーが低下する(凝集力が低下する)。その結果、硫黄表面とジエン系ゴムのSP値の差が小さくなることで硫黄の分散がより促進されるとともに、該樹脂自体の良好な分散性やジエン系ゴムのポリマー鎖への滑性付与により、混練工程において硫黄がゴム組成物全体により均一に分散され、加硫工程でポリマー間の架橋がより均一化され、上記性能の向上効果がより好適に得られる。

## [0090]

上述のように、本発明のゴム組成物は、軟化点が - 2 0 ~ 4 5 の液状樹脂を含むことが好ましい。該液状樹脂は、オイルに置き換えて配合することが好ましい。

## [0091]

上記液状樹脂の軟化点は、 - 2 0 以上であり、好ましくは - 1 0 以上である。 - 2 0 未満であると、低燃費性、破断時伸びの改善効果が充分に得られないおそれがある。該軟化点は、 4 5 以下、好ましくは 4 0 以下である。 4 5 を超えると、低燃費性、破断時伸び、耐摩耗性が悪化するおそれがある。

なお、液状樹脂の軟化点は、JIS K 6220-1:2001に規定される軟化点を環球式軟化点測定装置で測定し、球が降下した温度である。

10

20

30

40

[0092]

液状樹脂としては、上記軟化点を有する樹脂であれば特に限定されず、例えば、液状芳香族系樹脂(上記軟化点を有する芳香族系樹脂(特に、液状クマロンインデン樹脂(上記軟化点を有するクマロンインデン樹脂)))、液状テルペン系樹脂(上記軟化点を有するテルペン系樹脂)、液状ロジン系樹脂(上記軟化点を有するロジン系樹脂)等が挙げられる。なかでも、本発明の効果が好適に得られるという理由から、液状芳香族系樹脂(特に、液状クマロンインデン樹脂)、液状テルペン系樹脂が好ましく、液状クマロンインデン樹脂がより好ましい。

[0093]

上記芳香族系樹脂とは、一般にナフサの熱分解によって得られるビニルトルエン、インデン、メチルインデンを主要なモノマーとする炭素数8-10(C8-10)の芳香族系留分を重合して得られる樹脂である。ここで、芳香族系留分の他の例としては、 ・メチルスチレン、 ・メチルスチレンなどのスチレン同族体やスチレンが挙げられる。また、上記芳香族系樹脂は、クマロン単位を含んでいてもよい。また、脂肪族オレフィン単位、フェノール単位、クレゾール単位を含んでいてもよい。

[0094]

芳香族系樹脂としては、クマロンインデン樹脂、インデン樹脂、芳香族ビニル重合体(- メチルスチレン及び / 又はスチレンを重合して得られる樹脂)、 C 9 ハイドロカーボン樹脂等が挙げられる。なかでも、本発明の効果が好適に得られるという理由から、クマロンインデン樹脂が好ましい。すなわち、上記軟化点を有するクマロンインデン樹脂が好ましい。

[0095]

上記クマロンインデン樹脂は、樹脂の骨格(主鎖)を構成するモノマー成分として、クマロン及びインデンを含む樹脂であり、クマロン、インデン以外に骨格に含まれるモノマー成分としては、スチレン、 ・メチルスチレン、メチルインデン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

[0096]

上記テルペン系樹脂としては、ポリテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂が挙げられ、ポリテルペン樹脂が好ましい。すなわち、液状テルペン系樹脂としては、液状ポリテルペン樹脂(上記軟化点を有するポリテルペン樹脂)が好ましい。

[0097]

ポリテルペン樹脂は、テルペン化合物を重合して得られる樹脂及びそれらの水素添加物である。テルペン化合物は、(CgHg) n の組成で表される炭化水素及びその含酸素誘導体で、モノテルペン(CngHng)、セスキテルペン(CngHng4)、ジテルペン(Cュ のHョュ)などに分類されるテルペンを基本骨格とする化合物であり、例えば、・ピネン、・ピネン、ジペンテン、リモネン、ミルセン、アロオシメン、オシメン、・フェランドレン、・テルピネン、・テルピネン、テルピノレン、1,8・シネオール、1,4・シネオール、・テルピネオール、・テルピネオール、・テルピネオール、・テルピネオールなどが挙げられる。

[0098]

ポリテルペン樹脂としては、上述したテルペン化合物を原料とする - ピネン樹脂、 - ピネン樹脂、リモネン樹脂、ジペンテン樹脂、 - ピネン / リモネン樹脂などのテルペン樹脂の他、該テルペン樹脂に水素添加処理した水素添加テルペン樹脂も挙げられる。なかでも、グリップ性能に優れるという理由から、リモネン樹脂が好ましい。

[0099]

テルペンフェノール樹脂としては、上記テルペン化合物とフェノール系化合物とを原料とする樹脂が挙げられ、具体的には、上記テルペン化合物、フェノール系化合物及びホルマリンを縮合させた樹脂が挙げられる。なお、フェノール系化合物としては、例えば、フェノール、ビスフェノールA、クレゾール、キシレノールなどが挙げられる。

[0100]

50

10

20

30

ロジン系樹脂としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどの原料ロジン;原料ロジンの不均化物;原料ロジンを水素添加処理した安定化ロジン;重合ロジンなどのロジン類や、ロジン類のエステル化物(ロジンエステル樹脂)、フェノール変性ロジン類、不飽和酸(マレイン酸など)変性ロジン類、ロジン類を還元処理したホルミル化ロジン類などの各種公知のものを使用できる。

#### [0101]

上記液状樹脂の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上である。0.5質量部未満では、低燃費性、破断時伸び、耐摩耗性の改善効果が充分に得られないおそれがある。該含有量は、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5質量部以下である。20質量部を超えると、複素弾性率(E\*)、硬度が低下するおそれがある。

[0102]

本発明のゴム組成物は、軟化点 4 6 ~ 1 6 0 のテルペン系樹脂、軟化点 4 6 ~ 1 4 0 のロジン系樹脂、軟化点 4 6 ~ 1 4 0 のC 5 系石油樹脂、及び軟化点 4 6 ~ 1 4 0 の芳香族系樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の樹脂を含むことが好ましい。本発明では、BRの配合量が比較的多く、ウェットグリップ性能の低下が懸念されるが、これらの樹脂を配合することにより、良好なウェットグリップ性能が得られ、低燃費性、ウェットグリップ性能、破断時伸び、耐摩耗性をより好適に向上できる。これは、これらの樹脂が、ゴム組成物中で 1 0 0 n m ~ 1 μ m の球体として分布し、グリップ発現時には、物理的にグリップ(例えば、スパイク効果。路面温度が高い場合は、樹脂が溶解し粘着テープ効果)を発現するためと推測される。

[ 0 1 0 3 ]

上記群より選択される樹脂としては、テルペン系樹脂、芳香族系樹脂が好ましい。テルペン系樹脂は、ウェットグリップ性能、低燃費性の改善効果が高く、芳香族系樹脂は、ウェットグリップ性能の改善効果が高い。

[0104]

上記群より選択される樹脂の合計含有量は、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、更に好ましくは7質量部以上である。該合計含有量は、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは12質量部以下である。該合計含有量が上記範囲内であると、低燃費性、ウェットグリップ性能、破断時伸び、耐摩耗性をより好適に向上できる。

[0105]

軟化点46~160 のテルペン系樹脂は、上記液状テルペン系樹脂と軟化点が異なるのみであり、該テルペン系樹脂としては、ポリテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂を好適に使用でき、テルペンフェノール樹脂をより好適に使用できる。

なお、該ポリテルペン樹脂としては、グリップ性能に優れるという理由から、リモネン樹脂が好ましい。なお、本発明において、テルペン系樹脂(ポリテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂)は、モノマー成分として、上記テルペン化合物以外にも - メチルスチレン等の他のモノマー成分を少量含んでいてもよく、例えば、モノマー成分として、上記テルペン化合物、上記フェノール系化合物と共に少量の - メチルスチレンを使用して得られた樹脂は、テルペンフェノール樹脂に含まれる。

[0106]

テルペン系樹脂の軟化点は、好ましくは46 以上、より好ましくは80 以上、更に好ましくは100 以上である。46 未満であると、グリップ性能の向上効果が低下するおそれがある。また、該軟化点は、好ましくは160 以下、より好ましくは135 以下である。160 を超えると、樹脂の分散性が低下し、破断時伸び、耐摩耗性が低下するおそれがある。

[0107]

上記群より選択される樹脂として、テルペン系樹脂のみを配合する場合、テルペン系樹脂の好ましい配合量は、上述の上記群より選択される樹脂の合計含有量と同様である。

10

20

30

40

[0108]

軟 化 点 4 6 ~ 1 4 0 の 口 ジ ン 系 樹 脂 は 、 上 記 液 状 口 ジ ン 系 樹 脂 と 軟 化 点 が 異 な る の み で あり、低燃費性、ウェットグリップ性能、破断時伸び、耐摩耗性がバランスよく得られる という点から、ガムロジンが好ましい。

[0109]

ロジン系樹脂の軟化点は、好ましくは46 以上、より好ましくは50 以上、更に好ま しくは 5 5 以上である。 4 6 未満であると、グリップ性能の向上効果が低下するおそ れがある。また、該軟化点は、好ましくは140 以下、より好ましくは100 以下、 更に好ましくは80 以下である。140 を超えると、樹脂の分散性が低下し、破断時 伸び、耐摩耗性が低下するおそれがある。

[0110]

上記群より選択される樹脂として、ロジン系樹脂のみを配合する場合、ロジン系樹脂の好 ましい配合量は、上述の上記群より選択される樹脂の合計含有量と同様である。

[0111]

軟化点46~140 のC5系石油樹脂としては、ナフサ分解によって得られるC5留分 中のオレフィン、ジオレフィン類を主原料とする脂肪族系石油樹脂などが挙げられる。

[0112]

C5系石油樹脂の軟化点は、好ましくは46 以上、より好ましくは60 以上、更に好 ましくは80 以上である。46 未満であると、グリップ性能の向上効果が低下するお それがある。また、該軟化点は、好ましくは140 以下、より好ましくは120 以下 である。140 を超えると、樹脂の分散性が低下し、破断時伸び、耐摩耗性が低下する おそれがある。

[0113]

上記群より選択される樹脂として、C5系石油樹脂のみを配合する場合、C5系石油樹脂 の好ましい配合量は、上述の上記群より選択される樹脂の合計含有量と同様である。

[0114]

上記軟化点 4 6 ~ 1 4 0 の芳香族系樹脂とは、一般にナフサの熱分解によって得られる ビニルトルエン、インデン、メチルインデンを主要なモノマーとする炭素数8-10(C 8-10)の芳香族系留分を重合して得られる樹脂のうち軟化点が46~140 の樹脂 である。ここで、芳香族系留分の他の例としては、 - メチルスチレン、 レンなどのスチレン同族体やスチレンが挙げられる。また、上記芳香族系樹脂は、クマロ ン単位を含んでいてもよい。また、脂肪族オレフィン単位、フェノール単位、クレゾール 単位を含んでいてもよい。

[ 0 1 1 5 ]

芳香族系樹脂の軟化点は、46 以上、好ましくは60 以上、より好ましくは70 上、更に好ましくは80 以上、特に好ましくは90 以上である。46 未満であると 、グリップ性能の向上効果が低下するおそれがある。また、該軟化点は、140 以下、 好ましくは130 以下である。140 を超えると、樹脂の分散性が低下し、破断時伸 び、耐摩耗性が低下するおそれがある。

[0116]

芳香族系樹脂としては、クマロンインデン樹脂、インデン樹脂、芳香族ビニル重合体( - メチルスチレン及び / 又はスチレンを重合して得られる樹脂)、 C 9ハイドロカーボン 樹脂等が挙げられる。なかでも、低燃費性、ウェットグリップ性能、破断時伸び、耐摩耗 性がバランスよく得られるという点から、クマロンインデン樹脂、インデン樹脂、芳香族 ビニル重合体が好ましく、クマロンインデン樹脂、芳香族ビニル重合体がより好ましい。 また、クマロンインデン樹脂、芳香族ビニル重合体を併用することも好ましい。

[0117]

上 記 芳 香 族 系 樹 脂 で あ る ク マ ロン イ ン デ ン 樹 脂 は 、 上 記 液 状 ク マ ロ ン イ ン デ ン 樹 脂 と 軟 化 点が異なるのみである。上記群より選択される樹脂として、上記芳香族系樹脂であるクマ ロンインデン樹脂のみを配合する場合、該クマロンインデン樹脂の好ましい配合量は、上 10

20

30

40

述の上記群より選択される樹脂の合計含有量と同様である。

#### [0118]

上記芳香族ビニル重合体では、芳香族ビニル単量体(単位)として、スチレン、 - メチルスチレンが使用され、それぞれの単量体の単独重合体、両単量体の共重合体のいずれでもよい。上記芳香族ビニル重合体としては、経済的で、加工しやすく、ウェットグリップ性能に優れていることから、 - メチルスチレン若しくはスチレンの単独重合体又は - メチルスチレンとスチレンとの共重合体が好ましく、 - メチルスチレンとスチレンとの共重合体がより好ましい。

#### [0119]

上記芳香族ビニル重合体としては、たとえばArizona chemical社製のSYLVARES SA85、SA100、SA120、SA140、Eastman chemical社製のR2336などの市販品を好適に用いることができる。

#### [0120]

芳香族ビニル重合体の軟化点は、好ましくは46 以上、より好ましくは60 以上、更に好ましくは70 以上である。46 未満であると、ウェットグリップ性能が低下するおそれがある。また、該軟化点は、好ましくは140 以下、より好ましくは100 以下である。140 を超えると、低燃費性が悪化するおそれがある。

なお、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂、C5系石油樹脂、芳香族系樹脂、芳香族ビニル重合体の軟化点は、JIS K 6220-1:2001に規定される軟化点を環球式軟化点測定装置で測定し、球が降下した温度である。

#### [0121]

上記群より選択される樹脂として、芳香族ビニル重合体のみを配合する場合、芳香族ビニル重合体の好ましい配合量は、上述の上記群より選択される樹脂の合計含有量と同様である。

#### [0122]

本発明のゴム組成物では、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、軟化点 -20~45 の液状クマロンインデン樹脂と、軟化点 46~140 の芳香族系樹脂とを併用することが好ましく、軟化点 -20~45 の液状クマロンインデン樹脂、軟化点 46~140 の芳香族ビニル重合体の併用、軟化点 -20~45 の液状クマロンインデン樹脂、軟化点 46~140 のクマロンインデン樹脂、軟化点 46~140 のクマロンインデン樹脂、軟化点 46~140 のクマロンインデン樹脂、軟化点 46~160 のテルペン系樹脂(好ましくはテルペンフェノール樹脂)の併用がより好ましい。

#### [0123]

酸化亜鉛の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.2質量部以上、更に好ましくは1.5質量部以上である。0.5質量部未満では、充分な低燃費性、破断時伸び、加工時の粘度(加工性)が得られない傾向がある。また、該酸化亜鉛の含有量は、好ましくは2.9質量部以下、より好ましくは2.7質量部以下である。2.9質量部を超えると、充分な耐摩耗性が得られない傾向がある。

### [0124]

本発明のゴム組成物には、前記成分以外にも、ゴム組成物の製造に一般に使用される配合剤、例えば、ステアリン酸、脂肪酸金属塩等の加工助剤、各種老化防止剤、ワックス、オイル、加硫剤、加硫促進剤などを適宜配合することができる。

### [0125]

オイル、液状樹脂、及び上記群より選択される樹脂の合計含有量は、本発明の効果が充分に得られる点から、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは2~35質量部、より好ましくは15~30質量部である。

#### [0126]

本発明のゴム組成物は、一般的な方法で製造される。すなわち、バンバリーミキサーやニーダー、オープンロールなどで前記各成分を混練りし、その後加硫する方法等により製造できる。該ゴム組成物は、タイヤのトレッドに好適に使用できる。

10

20

30

- -

40

[0127]

[0128]

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各タイヤ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。

[0129]

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、多目的スポーツ車(SUV)用タイヤ、競技用タイヤ等として使用でき、なかでも、乗用車用タイヤ、多目的スポーツ車用タイヤとして好適に使用できる。

【実施例】

[0130]

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。

[0131]

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。

NR: TSR20

BR1:ランクセス(株)製のCB25(Nd系触媒を用いて合成したBR(Nd系BR)、シス含量:97質量%、ビニル含量:0.7質量%、Mw/Mn:1.78、Mw:50万、Mn:28万)

BR2:宇部興産(株)製のBR150B(Co系触媒を用いて合成したBR(Co系BR)、シス含量:96質量%、ビニル含量:2.1質量%、Mw/Mn:2.30、Mw:44万、Mn:19万)

シリカ用変性 B R 1 : 旭化成ケミカルズ(株)製の N 1 0 3 (リチウム開始剤を用いて重合し、テトラグリシジル・1 ,3 - ビスアミノメチルシクロヘキサンと、そのオリゴマー成分との混合物により B R の重合末端が変性された末端変性 B R 、ビニル含量:1 2 質量%、シス含量:3 8 質量%、トランス含量:5 0 質量%、Mw/Mn:1.1 9、Mw:5 5 万)

シリカ用変性 B R 2 :住友化学(株)製の変性ブタジエンゴム(S変性 B R )SE 1701(リチウム開始剤を用いて重合し、上記式(1)で表される化合物(上記式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及び R<sup>3</sup> = - O C H  $_3$ 、R<sup>4</sup>及び R<sup>5</sup> = - C H  $_2$  C H  $_3$ 、n = 3)により B R の重合末端が変性された末端変性 B R、ビニル含量: 2 6 質量%、シス含量: 30 質量%、トランス含量: 4 4 質量%、Mw / Mn:1.3 4、Mw:6 7 万)

CB用変性BR:日本ゼオン(株)製のBR1250H(リチウム開始剤を用いて重合したスズ変性BR(カーボンブラック用変性BR)、ビニル含量:10質量%、シス含量:

10

20

30

40

```
4 0 質量%、トランス含量: 5 0 質量%、Mw/Mn:1.40、Mw:46万、Mn:
3 3 万、スズ原子の含有量: 2 5 0 p p m)
シリカ用変性SBR1:JSR(株)製のHPR355(変性S-SBR、 結合スチレン
量: 2 7 質量%、アルコキシシランでカップリングし末端に導入、上記式( 1 )で表され
る化合物によりSBRの重合末端が変性された変性S-SBR)
シリカ用変性SBR2: JSR(株)製のHPR357(変性S-SBR、結合スチレン
量:37質量%、アルコキシシランでカップリングし末端に導入、上記式(1)で表され
る化合物によりSBRの重合末端が変性された変性S-SBR)
E - S B R : J S R (株) 製の S B R 1 7 2 3 (結合スチレン量: 2 3 . 5 質量%)
                                                        10
カーボンブラック 1 : キャボットジャパン ( 株 ) 製のショウブラックN220(N ゥ SA
: 1 1 4 m^2 / g)
カーボンブラック 2 :キャボットジャパン ( 株 ) 製のショウブラック N 3 3 0 ( N 。 S A
: 78 \, \text{m}^2 / \text{g}
カーボンブラック 3 : 三菱化学 (株) 製の試作品 8 ( N <sub>2</sub> S A : 2 3 1 m <sup>2</sup> / g )
カーボンブラック 4 : 三菱化学(株)製の試作品 1 1 ( N <sub>2</sub> S A : 2 6 9 m <sup>2</sup> / g )
カーボンブラック 5 : コロンビアカーボン(株)製の H P 1 6 0 ( N <sub>2</sub> S A : 1 6 5 m <sup>2</sup>
/g)
シリカ1:Rhodia社製のZeosil 1085Gr(N<sub>2</sub>SA:90m<sup>2</sup>/g)
シリカ2:Rhodia社製のZeosil 1115Gr(N,SA:115m²/g
                                                        20
)
シリカ3:Rhodia社製のZeosil 1165MP(N,SA:165m²/g
シリカ4:エボニックデグッサ社製のウルトラジルVN3(N<sub>2</sub>SA:175m<sup>2</sup>/g)
シリカ 5: Rhodia 社製の Zeosil Premium 200 MP(N<sub>2</sub> SA:
2 1 5 m^2 / g
シリカ 6 : エボニックデグッサ社製のU 9 0 0 0 G r ( N 2 S A : 2 3 5 m 2 / g )
シリカ 7 : トクヤマ (株) 製の試作品 ( N <sub>2</sub> S A : 2 6 0 m <sup>2</sup> / g )
シリカ 8 : トクヤマ (株)製の試作品 ( N <sub>2</sub> S A : 2 8 0 m <sup>2</sup> / g )
クマロンインデン樹脂1:Rutgers Chemicals社製のNOVARES
                                                        30
C 1 0 (液状クマロンインデン樹脂、軟化点: 5 ~ 1 5
                                   )
クマロンインデン樹脂 2 : Rutgers Chemicals社製のNOVARES
C 3 0 (液状クマロンインデン樹脂、軟化点: 2 0 ~ 3 0 )
クマロンインデン樹脂 3: Rutgers Chemicals社製のNOVARES
C 8 0 (クマロンインデン樹脂、軟化点: 7 5 ~ 8 5 )
クマロンインデン樹脂 4: Rutgers Chemicals 社製のNOVARES
C 1 0 0 (クマロンインデン樹脂、軟化点: 9 5 ~ 1 0 5 )
クマロンインデン樹脂 5 : Rutgers Chemicals社製のNOVARES
C 1 2 0 (クマロンインデン樹脂、軟化点: 1 1 5 ~ 1 2 5
                                     )
芳香族ビニル重合体:Arizona chemical社製のSYLVARES
                                                        40
8 5 ( - メチルスチレンとスチレンとの共重合体、軟化点: 8 5 、 M w : 1 0 0 0 )
ポリテルペン樹脂:アリゾナケミカル社製のSylvares TR5147(ポリテル
ペン 樹脂 ( リモネン 樹脂 ) 、軟化点: 1 1 5
                            )
テルペンフェノール樹脂:アリゾナケミカル社製のSylvares TP115(テル
ペンフェノール樹脂、軟化点: 1 1 5 、水酸基価: 5 0 K O H m g / g )
ガムロジン樹脂:荒川化学工業(株)製の中国ガムロジンWW(ガムロジン樹脂、軟化点
: 60)
石油系 C 5 レジン:丸善石油化学(株)製のマルカレッツレジンT・100AS(C5系
石油樹脂、軟化点:102
                 )
石油系 C 9 レジン: Rutger chemical Gmbb社製のTT120 (C9
```

ハイドロカーボン樹脂、軟化点: 1 2 0 )

TDAE: H&R社製のVIVATEC500

ワックス: 日本精蝋(株)製のOzoace 0 3 5 5

老化防止剤:住友化学(株)製のアンチゲン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)

TMQ: 大内新興化学工業(株)製のノクラック224

ステアリン酸:日油(株)製のステアリン酸「椿」

酸化亜鉛:東邦亜鉛(株)製の銀嶺R

シランカップリング剤:デグッサ(株)製のSi75(ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド)

5%オイル含有粉末硫黄:細井化学(株)製のHK-200-5

TBBS: 大内新興化学工業(株)製のノクセラーNS - G (N - tert - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

DPG:大内新興化学工業(株)製のノクセラーD(ジフェニルグアニジン)

#### [0132]

### 実施例及び比較例

表1及び2に示す配合処方にしたがい、1.7Lのバンバリーミキサーを用いて、ゴム成分と、シリカの半量と、カーボンブラックの全量と、シランカップリング剤の半量とを混練温度が150 になるまで混練し、混練物1を得た。次に、1.7Lのバンバリーミキサーを用いて、得られた混練物1と、シリカ及びシランカップリング剤の残りと、硫黄及び加硫促進剤以外の残りの薬品とを混練温度が150 になるまで混練し、混練物2を得た。次に、オープンロールを用いて、得られた混練物2に硫黄および加硫促進剤を添加して混練温度が105 になるまで混練し、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 の条件下で12分間プレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、タイヤ成型機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、170 の条件下で12分間プレス加硫し、試験用タイヤ(タイヤサイズ:245/40R18)を得た。

#### [ 0 1 3 3 ]

得られた加硫ゴム組成物、試験用タイヤを使用して、下記の評価を行った。それぞれの試験結果を表 1 及び 2 に示す。

### [0134]

## (粘弹性試験)

(株)岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータVESを用いて、温度40 、周波数10 Hz、初期歪10%及び動歪2%の条件下で、上記加硫ゴム組成物の複素弾性率E\*(M Pa)及び損失正接tan を測定した。なお、E\*が大きいほど剛性が高く、操縦安定性に優れることを示し、tan が小さいほど発熱性が低く、低燃費性に優れることを示す。なお、tan については、比較例1のtan を100として指数でも表した。指数が大きいほど、低燃費性に優れることを示す。

### [0135]

### (ウェットグリップ性能)

上記試験用タイヤを排気量 2 0 0 0 c c の国産 F R 車に装着し、ウェットアスファルト路面のテストコースにて 1 0 周の実車走行を行った。その際における、操舵時のコントロールの安定性をテストドライバーが評価し、比較例 1 を 1 0 0 として指数表示をした。指数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。

#### [0136]

## (耐摩耗性)

上記試験用タイヤを排気量 2 0 0 0 c c の国産 F R 車に装着し、ドライアスファルト路面のテストコースにて実車走行を行った。その際におけるタイヤトレッドゴムの残溝量を計測し(新品時 8 . 0 m m )、耐摩耗性として評価した。残溝量が多いほど、耐摩耗性に優れる。比較例 1 の残溝量を 1 0 0 として指数表示した。指数が大きいほど、耐摩耗性に優

10

20

30

40

れることを示す。

[0137]

(引張試験)

加硫ゴム組成物からなる 3 号ダンベル型試験片を用いて、JIS K 6251「加硫ゴ ム及び熱可塑性ゴム・引張特性の求め方」に準じて、室温にて引張試験を実施し、破断時 伸びEB(%)を測定した。EBが大きいほど、破断時伸び(耐久性)に優れることを示 す。

[ 0 1 3 8 ]

# 【表1】

		東格鱼   東格鱼   東極多	2 開倒 生物例	画 田田回	半額極	田程便	进 長 田 田 田 田	田 程 田 田 田 田	宝姑鱼 宇宙極	2回 年報回	五 田路回	一年格例	田経面	田路倒	田 野 田 田	世 長 野 田	田 超 田	手程 手	田程河 田程河	B個 単軸側	別 宇宙処	田経徳	田福室
		1 2								-			-	16				-					
NR.	NR	-		Н	1	-	Н		Н	-	15	15	_	-	-	Н	H		Н		-	_	1
	BR1	35	35 35	32	45	35	35	35 5	55 30	0 45	35	20	55	1	35	35	35	25 3	35 50	35	35	32	32
	BR2	1	+	+	1	1	+	+	+	1	1	1	1	32	1	1	+	+	+	+	+	1	1
BR		20	20 20	50	20	20	70 70	20	20 15	<u> </u>	50	20	1	70	, s	+	50	30	20 15	20	50	70	70
	ンプル形形を開発する	+		+	1			·	+	<u>'</u>	-				07	1 6	ı	<u>'</u>	_		-		
	CB H X THBK	, !	1 2	1 2		1	+	+	+	+	1 2	{	, [:	, ;	,	7 2	+	+	+	+	+	1 2	1 2
	DKG III	45 45	45 45	+	35	45	45	45 21	75 55	2 6	+	45	45	45	45	+		- 2	25 35	5 45	45	45	45
		1	┡	┢	1	,	H	-	╁	╀	╁	1	2 1	1	2 1	H	45	<u> </u>	╁	┢	-	1	2 1
SBR	_	╁	<u>'</u>  ,	<u> </u>	ľ	ŀ		<u>'</u>  ,	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	Ľ	ŀ	ŀ		╁	╁	45 2	20	<u> </u>		Ľ	ľ
	SBR合計	45 45	45 45		35	45	45 4		25 55	5 55	30	45	45	45	45	45	45 ,		45 35	5 45	45	45	45
	カーボンブラック1 (114m²/g)	1		15	15	-	H		Н	Н	1	1	-	1	1	1			Н			1	1
	カーボンブラック2(78m²/g)	-	-		1	-	10	-	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1
	カーボンブラック3 (231m²/g)			-	-	-	-		-   -	-	-	-	-	-	-	-	-	-   -	-   -	-	-	_	-
8	カーボンブラック4 (269m²/g)	-		Н	-	-	Н	Н		Н	-	-	-	-	-	-	-	Н			-	-	-
	カーボンブラック5(165m²/g)	25 25	25 25	25	33	15	15 2		25 30	0 30	25	25	25	25	25	25		25 2	25 17	7 25	25	25	25
	CB合計	25	25 25	40	48	15	25 2	25 23	25 30	$\overline{}$		25	25	25	25	$\dashv$	25	25 2	25 17	7 25	-	25	25
	CB合計/BR合計	0.455 0.455 0	0.455 0.455	55 0.727	0.738		0.455 0.	0.455 0.3	0.333 0.667	67 0.667	7 0.455	0.625	0.455	0.455	0.455 0	0.455 0	0.455 0.	0.455 0.4	0.455 0.262	62 0.455	5 0.455	0.455	0.455
	الله ( الله الا عرب الله الله الله الله الله الله الله الل	1		-	1	-	-			-	-	1		-	-	1	1	-		1	1	_	1
	> ∪ <b>1</b> 12 (115m <sup>2</sup> /g)	-	- 20	-	1	-	-			1	1	-	-	-	1	_	-	-   -	-   -	1	-	-	-
	ران در از ران در از در از در از در از در از در			-	_	-	-				-	-	-	-	1	_	-	_		-	-	-	-
금 4	ان در ارد المركز الرد المركز	- 09		45	40	70	3 0/	9 06	60 55	5 55	09	09	09	09	09	09	09	50 6	80 78	9 60	09	09	09
± 5	್ರ <b>ು 25</b> (215 <b>m</b> 2/ತ್ರು	1	-	1	ı	-	-	_		1	1	1	1	1	1	1	1	-		1	1	-	1
	9)	- 60	40	-	1	1	-	_	-	1	1	1	-	1	1	-	-	-	1	1	1	1	1
/ 4	ى ئى 1260m <sup>2</sup> /يى	1	- 09	1	ı	1	1	1	1	1	1	1	1	ı	1	1	1	<u>'</u>	1	1	1	1	1
	シリ <b>力8</b> (280 <b>m</b> <sup>2</sup> /g)	ı	$\dashv$	1	ı	1	$\dashv$	$\dashv$		$\dashv$	-	ı	_	ı	ı	-	1	_	$\dashv$	$\dashv$	$\dashv$	1	ı
	シリカ合計	$\rightarrow$		-	_	70		90	_	_	-		_	90	90	_		50 6	_	+	_	_	_
	シリカ合計/SBR合計	1.333	53	=	-	1.556	2 90	000	<u>-</u>	<u>-</u>	Ñ	-	-	1.333	1.333	1.333	33	111 1.3	33 2	229 1.333	-	-	1.333
	クマロンインデン樹脂1	2 2	2 2	7	2	2	2	2 2	2 2	7	7	2	2	2	2	2	2	2 2	2 2	1	7	7	1
	クマロンインデン樹脂2	1	-	<u>'</u>	-	-	-	-	-	-	-	_	-	-	-	1	-	-	<u> </u>	-	1	-	-
	クマロソインデン樹脂3	+	+	+	ì	1	1	+	+	+	1	1	ı	ı	1	1	1	1	+	1	1	1	1
	クマロンインデン樹脂4	+	4 4	4	4	4	4	+	4 4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4 4	1	4	4	ı
	クマロンインデン樹脂5	+	1	+	4	'	+	+	+	+	'	'	-	,	1	1	+	+	+	+	1	'	'
<u> </u>		9	9	9	12	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	1	1	12
	ポンテライン極脂	1	1	ı	ı	ı	ı	+	1	1	1	ı	ı	ı	ı	1	ı	1	1	1	I	ı	ı
	テルペンフェノール樹脂	+	+	+	4	'	<u> </u>	+	+	<u>'</u>	'	'	1	ı	-	-		<u> </u>	+	<u>'</u>	1	9	_
	カムロシン樹脂アギンスの「ジュージン」	+	1	+	1	<u> </u>	+	+	+	+	4	1	1	1	+	+	1	<u>' </u>  -	+	+	1 9	1	<u>'</u>
	白油状でランソノ川半州への一次・	1	'   '	+			+	<u>'</u>		<u> </u>	+					+	+	+	<u>'</u>	<u> </u>	١	1	
+	- 1	+	+	+	1 4	1 5	+	+	1 5	+	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5	1 2	1 5	+	1 5	+	+	1 5	1 5
7 7 7	Т	7 4	15 15	Ŧ	2 4	7 2	7 2	+	1 2 1	+	2 4	7 4	7 4	7 4	7 2	7 4	7 4	7 2	+	0 -	7 4	7 2	4 4
	ノンノへ	. e	┿	+			+	+	+	+	+		. e	? c	5 %	. e	+	+	+	+	+	. e.	 
	TMO	<b>-</b>	╁	-	-	-	+	+	+	╁	-	- h	-	-	-	,-	╁	$\frac{1}{1}$	╀	+	-	-	-
	ステアル酸	3	3	က	m	<sub>0</sub>	<sub>ص</sub>		3	· m	က	· 60	<sub>60</sub>	က	<sub>0</sub>	<sub>0</sub>	. 6	8	3	<sub>0</sub>	က	m	m
かの街		5 2.5	2.5 2.5	.,	2.5	2.5	2.5	2.5 2.	2.5 2.5	5 2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5 2	.5 2.5		2.5	2.5	2.5
	シランカップリング剤	4.8 4.8	4.8 4.8	3.6	3.6	9.6	5.6	7.2 4.	4.8 4.8	8 4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8 4	.8 4.8	8 4.8	4.8	4.8	4.8
	5%オイル含有粉末硫黄	1.5	1.5 1.5	5 1.5	1.5	1.5	1.5	1.2 1.	1.5 1.5	5 1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	.5	1.2 1.5	1.5	1.5	1.5
	TBBS	1.5	$\dashv$	$\dashv$	2	2	2	2	2	+	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	_	_	$\dashv$	+	_ 5	1.5
$\frac{1}{2}$		1.5	$\rightarrow$	+	2	$\dashv$	4	4	$\dashv$	+	+	+	1.5	1.5	5:	+	+	7	+	4	+	1.5	1.5
	E*(40°C、2%振幅) 目標75-95	8.95	_ l.			_	∞ (	$\boldsymbol{\neg}$	_		-	_		-	-	_	_	_	_	_	_	_	_
肱	tan O(40°C)	-	100 104	106	107	1.05	124 0	1025 0.181	181 0.225	25 0.249	9\	0.215	100	<u>~</u>	1.205	0.195 0	100	5)	0.245 0.229	29 0.207	7 0.198	0.199	0.221
申	1	1, 0	1	+	#	2 2	+	+	100	#	115	3 2	9 6	1 5	1,00	† G	+	110	+	1	100	115	1
₩		165	+	+	+	135	Ŧ,	+	+	+	+	115	130	135	2 2	+	+	+	+	+	+	5 5	145
⊯	17年4月  3年数の平均(計画株件の下車を3件) 日標>105	_	1	146	Ŧ.	126	+	╁	Ŧ.	H	1	116	115	126	136	╁	+	╁	+	÷	F	13.7	133
	1日次の   1.0 military   1.0 milita	505	╀	╀	╀	525	F	╀	╀	╀	╀	545	475	480	╀	┿	╀	╀	╀	╀	Ŧ.	525	475
		200	+	┨	3	777	2	2	┨	:	3	2	2	22	┨	┨	3	,	+	+	4	1	,

10

20

30

40

[0139]

#### 【表2】

N.				0	n	Ψ	ıc	44	٢	c	0	10	* *	ç	0		L
Ĭ				1		İ	,			20	•	2	+	7	2	4	2
	NY.		۱ ا	- 1	,	,	,	, ,	25	, 8		, s	, ;	<u> </u>	, ,	, ;	,
	BR1		32	32	32	32	20	32	35	30	1	30	32	35	32	35	32
	BR2		'	,	'	'	'	'	1	,	1	'	'	-	,	,	۰
2	  シリカ用変性BR1		1	20	20	20	15	45	20	1	30	1	20	20	20	20	20
ב מ	シリカ用変性BR2		,	,	,	,	,	,	,	1	,	,	,	,	,	,	ı
	CBEWARR			ı							ı		,	1	ı	,	ı
	SDA#		25	22	22	55	25	O <sub>Q</sub>	22	30	30	30	ž,	22	2,5	22	55
	01.000		S u	45	3,5	3 4	3 2	8 8	3 8	8 5	3 5	3,5	3 2	32	3,4	3 4	3 4
	/ CZEX HODE!		3	f	2	7	3	2	2	2	2	3	2	2	}	2	2
SBR	ンプル用変性28万元						1					, ;					
	E-SBK		'	,		,	'	'	,	,	,	33	,	,	,	,	
	SBR合計		65	45	45	45	22	20	20	70	2	20	45	45	45	45	45
	カーボンブラック1 (114m²/g)		9	ı	1	35	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	ı
	オーボンブルック2 (78m <sup>2</sup> /)		,	1	1	,	,	1	-	1	1	1	35	-	-	1	1
	1 またましての00mm2.					ļ	ļ	1			T.	†	;	ļ	†	†	١,
c	カーオンフツン3(Z3 m/g)					1	1					+		į		+	
9	カーボンフラック4(269mフィョ)				ı	ı	ı	ı			ı		ı	ç7			ı
	カーボンブラック5(165m²/g)		-	5	09	70	25	25	25	52	25	25	-	1	25	25	25
	CB合計		10	2	09	55	25	25	25	52	25	25	35	25	25	25	25
	CRAT / RDAT		0 286	0.091	1 00 1	1 000	t	١,	١,,	0.833	۲,	۲,	۱,,	١,,	ار	٦	0.455
			0.200	0.00	9	2000	+	+	+	0.00	+	+	+	+	+	+	201.0
	5 y <b>Z</b> I (90 <b>m</b> /g)		'			†	1	1			1				20	1	
	೨೮ <b>,112 m²</b> /ಖ		ı	'	ı	,		ı	,	'	ı	'	,	,	,	00	١
	2 1 <b>1</b> 13 (165 m <sup>2</sup> /s)		ı	,	1	1	1	1	,	1	1	1	,	1	,	,	ı
	2. 11 ±10 (4.25 m <sup>2</sup> / 2.)		75	80	25	40	90	90	90	90	90	90	90	90	  -	  -	۱
	2.7 24(1/0ml/g)		2	3	3	7	S	8	3	3	3	3	3	3			
÷.	シリ <b>力</b> 5(215mブg)		'		'	'	'	,	,	7		,	,	,	,	,	ı
3	2 y <b>1</b> 16 (235 m <sup>2</sup> /g)		1	ı	ı	ı	1	1	ı		1	ı	,	1	1	1	ı
	2 11 <b>2</b> 17 (260) m <sup>2</sup> /m)		,	,	,	,	,	,	,	,		,	,	,		,	,
	7 (2000)				t				t	t	۰						C
	≥ 1) <b>218</b> (280m / g)				+	1			+	+	+	-					20
	<u> </u>		75	80	_	40	9	-	-	-	-	09	09	90	90	09	9
	シリカ合計 / SBR合計		1.154	1.778	<u></u>	688.0	1.091	3.000		0.857	0.857	0.857	1.333	1.333	1.333	333	1.333
1	クレニン・ノ・ボン・華節・			٠	-	,	·	╁	$\vdash$	H	+	,	,	٠	٠	,	٠
	イン・フィー・ファー・ファー・ファー・ファー・ファー・ファー・ファー・ファー・ファー・ファ			7	1	1	1	7	7	1	7	1	7	7	7	1	1
	ンスコノムノナノ包留ス				1	†	1	,	1		+	†	+		+	+	
	[クマロンインデン樹脂3		-	ı	1	1	-	-	1	-	1	1	-	_	-	1	1
	[クマロンインデン樹脂4		-	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	イントン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・					,		,				,				,	,
1	インフィン・ファイン・ファイン・ファイン・ファイン・オート・サーク・エー・サーク・エー・オー・オーク・エー・オー・オーク・エー・オー・オーク・エー・オー・オーク・エー・オー・オーク・エー・オー・オーク・エー・オーク・エー・オーク・エー・オーク・エー・オーク・エー・オーク・エー・オーク・エー・オーク・エー・オーク・エー・オーク・エー・オー		ļ	,	,	ļ	,	,	,	,	,	,	,	,	,	1,	,
`	方官族に一ル里古体		7	٥	0	•	٥	٥	٥	٥		٥	•	٥	٥	٥	٥
	難而		ı	ı	ı	ı	1	ı	ı	ı	ı	ı	ı	1	ı	ı	ı
	トラペンしェノーラ極語		,	1	1	,	,	1	1	ı	1	1	1	1	1	1	ı
	222		,	,	,	,	,	1	,	,	,	,	,	,	,	,	1
	にはなった。シン		ŀ		,	ļ	ļ	,	ļ,	,	ļ		ļ	,		<u> </u>	١,
	ロイボンのアンド				l	İ	İ		l	İ	l	İ				t	
- [	4 当来 いっ こ ハ ハ		'					,				,	,			,	ı
オイル	TDAE		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	ワックス		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	老化防止剤		3	3	23	3	3	cc	3	3	3	3	3	8	3	3	3
	CWL		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)		,	- ,	- ,	- ,	- ,	- ,	-	-	- ,	-   ,	- ,	- ,	-   ,	- ,	- ,
2	イナアン一番		າ	2	າ	2	າ	າ	2	2	2	2	2	2	2	2	2
早	その他 [酸化亜鉛		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ツーンセップニング型		9	9	7	3.2	4.8	8.4	8.4	4.8	8.4	4.8	8.4	4.8	8.4	4.8	4.8
	5%才/10全有粉末磁器		٦.			1.0	- 5	5	٠	- 5	2	- 5	٦.	٦.	٦.	7	5
	San I I I I I I I I I I I I I I I I I I I		,	,	,	ļ	ļ	,	,		,	,	2 4	2 4	2 4	, L	2 4
	2001		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7,	3 1	3 .	? !	? !	3 .
			2	7	2	7	7	2	2	7	2	7	ç.	ç.	1.5	l.5	c.
	E*(40°C、2%振幅)	目標7.5-9.5	8.35	8.35	_	8.85	8.44	-	-	8.55	8.05	9.12	7.75	9.28	6.85	7.35	9.25
		3標≤025	0.255	0.215	_	0.282	0.205			0.268		_	0.225	0.251	0.172	0.188	0.275
		十秒倒りを其後	100	116	88	8	120	╁	⊢	95	+	87	⊢	╁	╁	⊢	6
	二、上本化も数	14/10 14/10	2	2 6	+	3 2	2 6	27	t	3 5	$^{+}$	3 5	1 6	3 6	2 -	2 1	3 6
	作能相数	日係三100	30	25	-	S S	3 3	6	2	3	3	3 5	3 5	3 5	<u>.</u>	2 5	2
		目標≥110	00	115	-	125	06	115	130	06	08	9	105	105	82	90	112
	3指数の平均(耐摩耗性の比重を3倍)	目標>105	100	110	_	110	96	108	117	93	9	97	105	103	101	108	105
		日標 > 450	485	485	⊢	ĺ	ŀ	l									

### [0140]

表1、2より、ゴム成分100質量%中、ブタジエンゴムの含有量が40~75質量%、スチレンブタジエンゴムの含有量が25~55質量%であり、ゴム成分100質量部に対して、窒素吸着比表面積が160~270m²/gのシリカを40~120質量部、窒素吸着比表面積が100~250m²/gのカーボンブラックを15~50質量部含み、シリカの合計含有量/スチレンブタジエンゴムの合計含有量が0.70~2.50、カーボンブラックの合計含有量/ブタジエンゴムの合計含有量が0.25~0.75である実施例は、優れた耐摩耗性を有すると共に、良好な低燃費性、ウェットグリップ性能、破断時伸び(耐久性)が得られた。

10

20

30

# フロントページの続き

(51) Int.CI.			FΙ			テーマコード(参考)
C 0 8 L	<i>25/16</i>	(2006.01)	C 0 8 L	25/16		
C 0 8 L	<i>25/04</i>	(2006.01)	C 0 8 L	25/04		
B 6 0 C	1/00	(2006.01)	B 6 0 C	1/00	Α	