

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7620246号
(P7620246)

(45)発行日 令和7年1月23日(2025.1.23)

(24)登録日 令和7年1月15日(2025.1.15)

(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	93/04 (2006.01)	C 0 8 L	93/04
C 0 8 L	7/00 (2006.01)	C 0 8 L	7/00
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 18 (全26頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2023-528724(P2023-528724)	(73)特許権者	000006714 横浜ゴム株式会社 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号
(86)(22)出願日	令和4年10月5日(2022.10.5)	(74)代理人	110001368 清流国際弁理士法人
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/037209	(74)代理人	100129252 弁理士 昼間 孝良
(87)国際公開番号	WO2023/058674	(74)代理人	100155033 弁理士 境澤 正夫
(87)国際公開日	令和5年4月13日(2023.4.13)	(72)発明者	中島 理絵 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム 株式会社 平塚製造所内
審査請求日	令和5年5月26日(2023.5.26)	審査官	中落 臣諭
(31)優先権主張番号	特願2021-164447(P2021-164447)	最終頁に続く	
(32)優先日	令和3年10月6日(2021.10.6)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジエン系ゴム100質量部に、ロジン系樹脂を0.5～50質量部配合してなり、前記ジエン系ゴムおよびロジン系樹脂を質量比1：1で配合した混合物において、ジエン系ゴムおよびロジン系樹脂のガラス転移温度および質量比の加重平均値として計算される前記混合物のガラス転移温度の計算値T_{g a}と、前記混合物のガラス転移温度の測定値T_{g m}との差T_{g a}－T_{g m}が5～50℃であり、前記ロジン系樹脂がロジンエステル樹脂であり、その軟化点が90～96℃、酸価が8.2～15mg KOH／gであり、前記ロジンエステル樹脂が、脂肪族炭化水素由来の脂肪族単位と芳香族炭化水素由来の芳香族単位を有し、前記脂肪族単位および芳香族単位の質量比（脂肪族単位／芳香族単位）が92／8～98／2であり、前記ロジンエステル樹脂のガラス転移温度T_g〔℃〕と、Z平均分子量M_z〔－〕の比T_g／M_zが0.03以上0.07以下であるタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 2】

前記ジエン系ゴムが天然ゴムおよびブタジエンゴムを含み、前記ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が－100℃～－80℃である請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 3】

前記ジエン系ゴム100質量部に、シリカを10～90質量部配合してなる請求項2に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 4】

前記ジエン系ゴム100質量%中、前記ブタジエンゴムを40質量%以上含み、更に可

塑剤を、前記ジエン系ゴム 100 質量部に対し 45 質量部以上配合してなる請求項 2 または 3 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 5】

前記ジエン系ゴムがスチレンブタジエンゴムおよびブタジエンゴムを含み、前記ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が -100°C $\sim$ -50°C である請求項 1 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 6】

前記ジエン系ゴム 100 質量部に、シリカを 90 $\sim$ 180 質量部配合してなる請求項 5 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 7】

ガラス転移温度が -50°C 以上であるスチレンブタジエンゴムを、前記ジエン系ゴム 100 質量%中、60 質量%以上含む請求項 5 または 6 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 8】

前記ジエン系ゴムがスチレンブタジエンゴムを含み、前記ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が -80°C $\sim$ -40°C である請求項 1 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 9】

前記ジエン系ゴム 100 質量部に、シリカを 10 $\sim$ 90 質量部配合してなる請求項 8 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 10】

乳化重合スチレンブタジエンゴムを、前記ジエン系ゴム 100 質量%中、50 質量%以上含む請求項 8 または 9 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 11】

前記ジエン系ゴムがスチレンブタジエンゴムを含み、前記ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が -50°C $\sim$ -20°C である請求項 1 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 12】

前記ジエン系ゴム 100 質量部に、シリカを 90 $\sim$ 180 質量部配合してなる請求項 11 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 13】

前記ジエン系ゴム 100 質量%中、前記スチレンブタジエンゴムを 30 質量%以上含む請求項 11 または 12 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 14】

前記ジエン系ゴム 100 質量部に、シリカを 10 $\sim$ 90 質量部配合してなる請求項 11 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 15】

ガラス転移温度が -50°C 以上であるスチレンブタジエンゴムを、前記ジエン系ゴム 100 質量%中、70 質量%以上含む請求項 11 または 14 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 16】

前記ジエン系ゴムが、以下の変性 SBR 1、変性 SBR 2 から選ばれる少なくとも 1 つの変性スチレンブタジエンゴムを含む請求項 1 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

変性 SBR 1；

下記工程 A と工程 B と工程 C とをこの順に備える製造方法により製造される変性スチレンブタジエンゴムであって、芳香族ビニル単位含有量が 38 $\sim$ 48 質量%であり、ビニル結合含有量が 20 $\sim$ 35 質量%であり、重量平均分子量が 500,000 $\sim$ 800,000 である、変性スチレンブタジエンゴム 1。

・工程 A：イソプレンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物を重合することにより、イソプレン単位含有量が 80 $\sim$ 95 質量%であり、芳香族ビニル単位含有量が 5 $\sim$ 20 質量%であり、重量平均分子量が 500 $\sim$ 15,000 である、活性末端を有する重合体ブロック A を形成する工程。

・工程 B：前記重合体ブロック A と、1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物とを混合して重合反応を継続し、活性末端を有する重合体ブロック B を、前記重

10

20

30

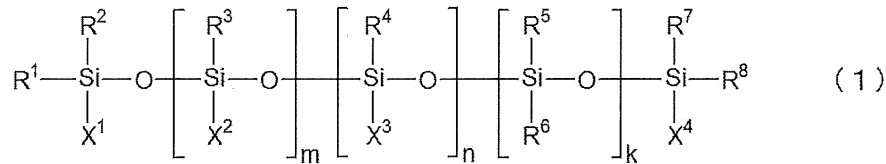
40

50

合体ブロック A と一続きにして形成することにより、前記重合体ブロック A および前記重合体ブロック B を有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る工程。

・工程 C：前記共役ジエン系重合体鎖の前記活性末端に、下記式（１）で示されるポリオルガノシロキサンを反応させる工程。

【化１】



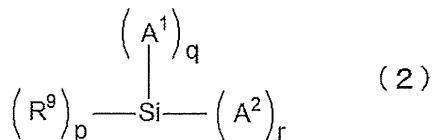
10

（式（１）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数６～１２のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^1 および X^4 は、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数１～５のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数４～１２の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^2 は、炭素数１～５のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数４～１２の基であり、複数ある X^2 は互いに同一であっても相違していてもよい。 X^3 は、２～２０のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 X^3 が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。 m は３～２００の整数、 n は０～２００の整数、 k は０～２００の整数である。）
変性 S B R ２；

20

不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る第１工程と、前記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、前記式（１）で表されるポリオルガノシロキサンを、前記第１工程で使用した重合開始剤１モルに対して、前記ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造（—Si—O—）の繰返し単位数換算で１モル以上の割合にて添加して反応させる第２工程と、前記第２工程で得られるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖に、下記式（２）で表される化合物を反応させる第３工程とを備える製造方法により製造される、変性スチレンブタジエンゴム２。

【化２】



30

（式（２）中、 R^9 は、ヒドロカルビル基であり、 A^1 は、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの反応により生成した反応残基と反応しうる基であり、 A^2 は、窒素原子を含有する一価の基である（ただし、酸素原子を含有する基を除く）。 p は０～２の整数、 q は１～３の整数、 r は１～３の整数、 $p + q + r = 4$ である。

40

【請求項１７】

タイヤトレッド用である請求項１～３，５，６，８，９，１１，１２，１４，１６のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項１８】

請求項１～３，５，６，８，９，１１，１２，１４，１６のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物を有するタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ウェットグリップ性、耐摩耗性を両立させるタイヤ用ゴム組成物に関する。

50

【背景技術】

【0002】

タイヤに求められる重要な性能として、ウェットグリップ性および耐摩耗性が挙げられる。ウェットグリップ性および耐摩耗性を改良するため、従来、タイヤ用ゴム組成物に石油樹脂などの熱可塑性樹脂を配合することが知られている。

【0003】

例えば、特許文献1は、タイヤ用ゴム組成物に芳香族変性テルペン樹脂を配合することにより、ウェットグリップ性および耐摩耗性を改良することを提案する。芳香族変性テルペン樹脂は、天然成分由来の材料からなり地球環境に優しい材料であるが、原料のリモネンの供給が不安定な傾向があり、環境に配慮した原料の使用量をより増加させようとする場合の障害となり得る。そのため、より供給安定性が高い原料を用いて、ウェットグリップ性、耐摩耗性を両立させることができるタイヤ用ゴム組成物の開発が求められている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】日本国特開2013-166864号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、ウェットグリップ性、耐摩耗性を両立させるタイヤ用ゴム組成物を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成する本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に、ロジン系樹脂を0.5～50質量部配合してなり、前記ジエン系ゴムおよびロジン系樹脂を質量比1:1で配合した混合物において、ジエン系ゴムおよびロジン系樹脂のガラス転移温度から計算される前記混合物のガラス転移温度の理論値 T_{ga} と、前記混合物のガラス転移温度の測定値 T_{gm} との差 $T_{ga} - T_{gm}$ が5～50℃であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明のタイヤ用ゴム組成物によれば、ジエン系ゴムおよびロジン系樹脂を質量比1:1で配合した混合物が、その混合物のガラス転移温度の理論値 T_{ga} と、ガラス転移温度の測定値 T_{gm} との差 $T_{ga} - T_{gm}$ が5～50℃を満たすように、ジエン系ゴムおよびロジン系樹脂を選択することにより、ウェットグリップ性、耐摩耗性を従来レベル以上に向上することができる。

30

【0008】

前記ロジン系樹脂の軟化点は80～125℃であるとしてよく、また前記ロジン系樹脂の酸価が15mg KOH/g以下であるとしてよい。さらに、前記ロジン系樹脂は、脂肪族炭化水素由来の脂肪族単位と任意に芳香族炭化水素由来の芳香族単位を有し、前記脂肪族単位および芳香族単位の質量比（脂肪族単位/芳香族単位）が90/10～100/0であるとしてよい。前記ロジン系樹脂のガラス転移温度 T_g [℃]と、Z平均分子量 M_z [-]の比 T_g/M_z は0.02以上であるとしてよく、前記ロジン系樹脂がロジンエステル樹脂であるとしてよい。

40

【0009】

スタッドレスタイヤまたはスタッドタイヤ用のタイヤ用ゴム組成物は、前記ジエン系ゴムが天然ゴムおよびブタジエンゴムを含み、前記ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が-100℃～-80℃であるとしてよく、前記ジエン系ゴム100質量部に、シリカを10～90質量部配合してなるとよい。前記ジエン系ゴム100質量%中、前記ブタジエンゴムを40質量%以上含み、更に可塑剤を、前記ジエン系ゴム100質量部に対し45質量部以上配合してなるとよい。

50

【0010】

ウインタータイヤ用のタイヤ用ゴム組成物は、前記ジエン系ゴムがスチレンブタジエンゴムおよびブタジエンゴムを含み、前記ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が -100°C ～ -50°C であるとしてよく、前記ジエン系ゴム100質量部に、シリカを90～180質量部配合してなるとよい。さらに、ガラス転移温度が -50°C 以上であるスチレンブタジエンゴムを、前記ジエン系ゴム100質量%中、60質量%以上含むとよい。

【0011】

オールシーズンタイヤ用のタイヤ用ゴム組成物は、前記ジエン系ゴムがスチレンブタジエンゴムを含み、前記ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が -80°C ～ -40°C であるとしてよく、前記ジエン系ゴム100質量部に、シリカを10～90質量部配合してなるとよい。さらに、乳化重合スチレンブタジエンゴムを、前記ジエン系ゴム100質量%中、50質量%以上含むとよい。

10

【0012】

高性能タイヤ用のタイヤ用ゴム組成物は、前記ジエン系ゴムがスチレンブタジエンゴムを含み、前記ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が -50°C ～ -20°C であるとしてよく、前記ジエン系ゴム100質量部に、シリカを90～180質量部配合してなるとよい。さらに、前記ジエン系ゴム100質量%中、前記スチレンブタジエンゴムを30質量%以上含むとよい。

【0013】

低燃費タイヤ用のタイヤ用ゴム組成物は、前記ジエン系ゴムがスチレンブタジエンゴムを含み、前記ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が -50°C ～ -20°C であるとしてよく、前記ジエン系ゴム100質量部に、シリカを10～90質量部配合してなるとよい。さらに、ガラス転移温度が -50°C 以上であるスチレンブタジエンゴムを、前記ジエン系ゴム100質量%中、70質量%以上含むとよい。

20

【0014】

タイヤ用ゴム組成物は、前記ジエン系ゴムが、以下の変性SBR1、変性SBR2から選ばれる少なくとも1つの変性スチレンブタジエンゴムを含むとよい。

変性SBR1；

下記工程Aと工程Bと工程Cとをこの順に備える製造方法により製造される変性スチレンブタジエンゴムであって、芳香族ビニル単位含有量が38～48質量%であり、ビニル結合含有量が20～35質量%であり、重量平均分子量が500,000～800,000である、変性スチレンブタジエンゴム1。

30

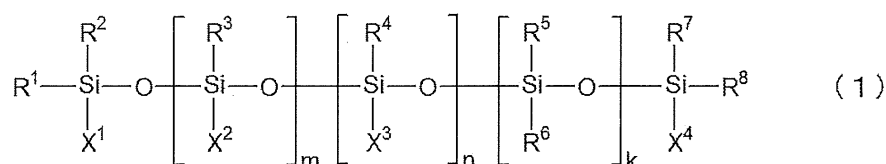
・工程A：イソプレンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物を重合することにより、イソプレン単位含有量が80～95質量%であり、芳香族ビニル単位含有量が5～20質量%であり、重量平均分子量が500～15,000である、活性末端を有する重合体ブロックAを形成する工程。

・工程B：前記重合体ブロックAと、1，3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物とを混合して重合反応を継続し、活性末端を有する重合体ブロックBを、前記重合体ブロックAと一続きにして形成することにより、前記重合体ブロックAおよび前記重合体ブロックBを有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る工程。

40

・工程C：前記共役ジエン系重合体鎖の前記活性末端に、下記式(1)で示されるポリオルガノシロキサンを反応させる工程。

【化1】



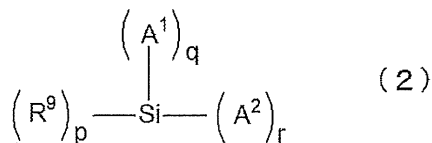
(式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数6～12のアリー

50

ル基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^1 および X^4 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～5のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^2 は、炭素数1～5のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数4～12の基であり、複数ある X^2 は互いに同一であっても相違していてもよい。 X^3 は、2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 X^3 が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。 m は3～200の整数、 n は0～200の整数、 k は0～200の整数である。) 変性SBR2;

不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る第1工程と、前記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、前記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンを、前記第1工程で使用した重合開始剤1モルに対して、前記ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造($-Si-O-$)の繰返し単位数換算で1モル以上の割合にて添加して反応させる第2工程と、前記第2工程で得られるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖に、下記式(2)で表される化合物を反応させる第3工程とを備える製造方法により製造される、変性スチレンブタジエンゴム2。

【化2】



(式(2)中、 R^9 は、ヒドロカルビル基であり、 A^1 は、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの反応により生成した反応残基と反応しうる基であり、 A^2 は、窒素原子を含有する一価の基である(ただし、酸素原子を含有する基を除く)。) p は0～2の整数、 q は1～3の整数、 r は1～3の整数、 $p+q+r=4$ である。

【0015】

上述したタイヤ用ゴム組成物は、タイヤのトレッド部を好適に構成することができる。本発明のタイヤ用ゴム組成物でトレッド部を構成したタイヤは、ウェットグリップ性、耐摩耗性を両立させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

タイヤ用ゴム組成物は、タイヤに通常使用するジエン系ゴムを含む。ジエン系ゴムとして、例えば、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、スチレンイソプレングム、イソプレンブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム、クロロプレングム、アクリロニトリルブタジエンゴム、等を挙げることができる。これらジエン系ゴムは、1つ以上の官能基で変性されていてもよい。官能基の種類は、特に限定されるものではないが、例えばエポキシ基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シリル基、アルコキシシリル基、アミド基、オキシシリル基、シラノール基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、カルボニル基、アルデヒド基、等が挙げられる。

【0017】

天然ゴム、ブタジエンゴムおよびスチレンブタジエンゴムは、通常タイヤ用ゴム組成物に用いられるものであれば特に制限されるものではない。天然ゴムを配合することにより、タイヤの耐摩耗性を確保することができる。また、ブタジエンゴムを配合することにより、タイヤの氷上・雪上性能を確保することができる。更に、スチレンブタジエンゴムを配合することにより、タイヤのウェットグリップ性を確保することができる。

【0018】

タイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴムおよびロジン系樹脂を以下の関係を満たすように組み合わせることが必要である。すなわち、ジエン系ゴムおよびロジン系樹脂を質量比 1 : 1 で配合した混合物において、ジエン系ゴムおよびロジン系樹脂のガラス転移温度から計算される混合物のガラス転移温度の理論値 T_{ga} と、混合物のガラス転移温度の測定値 T_{gm} との差 $T_{ga} - T_{gm}$ が $5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ となるようにする。差 $T_{ga} - T_{gm}$ を 5°C 以上にすることにより、ウェット性能が向上する。また、差 $T_{ga} - T_{gm}$ を 50°C 以下にすることにより、加硫速度の遅延を抑制すると共に、ウェット性能も高くなる。差 $T_{ga} - T_{gm}$ は、好ましくは $8 \sim 47^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $10 \sim 45^{\circ}\text{C}$ であるとよい。

本明細書において、ジエン系ゴムおよびロジン系樹脂のガラス転移温度、並びに混合物のガラス転移温度 T_{gm} は、示差走査熱量測定 (DSC) により $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度条件によりサーモグラムを測定し、転移域の midpoint の温度として測定するものとする。また、混合物のガラス転移温度の理論値 T_{ga} は、ジエン系ゴムおよびロジン系樹脂のガラス転移温度および質量比から加重平均値として算出することができる。

10

【0019】

タイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム 100 質量部に、ロジン系樹脂を 0.5 ~ 50 質量部配合することにより、ウェットグリップ性、耐摩耗性を両立させることができる。ロジン系樹脂が 0.5 質量部未満であると、ウェットグリップ性、耐摩耗性を両立させる効果が十分に得られない。ロジン系樹脂が 50 質量部を超えると、加硫速度が遅くなり加工性が低下する。ロジン系樹脂は好ましくは 3 ~ 47 質量部、より好ましくは 5 ~ 45 質量部配合するとよい。

20

【0020】

ロジン系樹脂は、天然成分由来の材料であり、天然成分の質量割合が好ましくは 80 % 以上、より好ましくは 85 % 以上、さらに好ましくは 90 % 以上であるとよい。また、天然成分の質量割合は、好ましくは 100 % 以下、より好ましくは 98 % 以下、さらに好ましくは 96 % 以下であるとよい。このように天然成分の質量割合が高いロジン系樹脂を用いることにより、地球環境に優しいタイヤ材料にすることができる。

【0021】

ロジン系樹脂の軟化点は、好ましくは $80 \sim 125^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $85 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $90 \sim 115^{\circ}\text{C}$ であるとよい。軟化点を 80°C 以上にすることにより、ロール密着等の加工性悪化を防止することができ好ましい。また、軟化点を 125°C 以下にすることにより、発熱悪化を防ぐことができ好ましい。本明細書において、ロジン系樹脂の軟化点は、JIS K 6220-1 (環球法) に基づき測定するものとする。

30

【0022】

ロジン系樹脂は、その酸価が好ましくは 15 mg KOH/g 以下、より好ましくは $1 \sim 14 \text{ mg KOH/g}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 13 \text{ mg KOH/g}$ であるとよい。ロジン系樹脂の酸価を 15 mg KOH/g 以下にすることにより、加硫速度の遅延を防ぐことができ好ましい。本明細書において、ロジン系樹脂の酸価は、JIS K 5902 に準拠して測定するものとする。

【0023】

ロジン系樹脂は、脂肪族炭化水素由来の脂肪族単位と任意に芳香族炭化水素由来の芳香族単位を有し、脂肪族単位および芳香族単位の質量比 (脂肪族単位 / 芳香族単位) が、好ましくは $90/10 \sim 100/0$ 、より好ましくは $92/8 \sim 98/2$ 、さらに好ましくは $93/7 \sim 97/3$ であるとよい。質量比 (脂肪族単位 / 芳香族単位) を $90/10$ 以上 $100/0$ 以下にすることにより、ウェット性能が向上し加硫速度の遅延も抑制することができ好ましい。本明細書において、ロジン系樹脂の質量比 (脂肪族単位 / 芳香族単位) は、 $^1\text{H-NMR}$ のピーク面積比により求めることができる。

40

【0024】

ロジン系樹脂は、そのガラス転移温度 T_g [$^{\circ}\text{C}$] と、Z 平均分子量 M_z [-] の比 T_g/M_z が、好ましくは 0.02 以上、より好ましくは $0.025 \sim 0.10$ 、さらに好ましくは $0.030 \sim 0.070$ であるとよい。比 T_g/M_z を 0.02 以上にすること

50

より、耐摩耗性が向上することになり好ましい。ロジン系樹脂のガラス転移温度 T_g [°C] は上述した方法で測定することができる。また、本明細書において、ロジン系樹脂の Z 平均分子量 M_z は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法 (GPC) によるポリスチレン換算の分子量として、以下の条件で測定することができる。

測定装置： Waters 社製 GPC (ALC/GPC 150C)

カラム： 昭和電工社製 AD806M/S を 3 本

移動相の種類：オルトジクロロベンゼン (ODCB)

移動相の流量：1.0 ml/分

測定温度：140°C

検出器の種類：FOXBORO 社製 MIRAN 1A IR 検出器 (測定波長：3.42 μ m)

10

【0025】

ロジンは、松脂を加工することにより得られる、アビエチン酸、レボピマール酸、ネオアビエチン酸、パルストリン酸、イソピマール酸、サンダラコピマール酸、ピマール酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、デキストロピマール酸等の樹脂酸を主成分とするガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等の天然樹脂である。

【0026】

ロジン系樹脂は、ロジンの他、ロジンのエステル誘導体 (ロジンエステル樹脂) を含むが、ロジンの変性体は含まないものとする。ロジン系樹脂は、好ましくはロジンエステル樹脂がよい。ロジンエステル樹脂としては、例えば、グリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル、ジペンタエリスリトールエステル、メチルエステル、エチレングリコールエステル、ジエチレングリコールエステルおよびトリエチレングリコールエステル等が挙げられる。ロジンエステル樹脂は、例えば、不活性ガスの雰囲気下で、ロジンとグリセリン、ペンタエリスリトール等のポリオールとを 200~300°C に加熱し、生成した水を系外に除去することにより製造される。

20

【0027】

本明細書において、ロジン系樹脂から除外される変性体としては、例えば、ロジン変性フェノール樹脂、マレイン酸変性ロジン樹脂等が挙げられる。

【0028】

タイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム 100 質量部に、無機充填材を好ましくは 5~300 質量部、より好ましくは 30~150 質量部配合することができる。無機充填材を配合することにより、耐摩耗性などのタイヤ耐久性及び操縦安定性を確保することができる。無機充填材として、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、クレー、マイカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸カルシウムを挙げることができる。無機充填剤は単独または 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【0029】

カーボンブラックは、通常タイヤ用ゴム組成物に用いられるものであれば特に制限されるものではない。窒素吸着比表面積が、好ましくは 50~160 m^2/g 、より好ましくは 80~150 m^2/g 、さらに好ましくは 100~130 m^2/g であるとよい。窒素吸着比表面積が 50 m^2/g 以上あることによりタイヤ耐久性を確保することができる。また 160 m^2/g 以下にすることにより発熱性を小さくして低転がり抵抗性を確保することができる。カーボンブラックの窒素吸着比表面積は、JIS K6217-2 に準拠して求めることができる。

40

【0030】

カーボンブラックは、ジエン系ゴム 100 質量部に、好ましくは 5~100 質量部、より好ましくは 5~80 質量部配合することができる。カーボンブラックを 5 質量部以上配合することにより、タイヤ耐久性を確保することができる。また剛性を確保し発熱性を小さくすることができる。カーボンブラックを 100 質量部以下にすることにより、低転がり抵抗性を確保することができる。カーボンブラックは、2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。

50

【0031】

タイヤ用ゴム組成物は、シリカを配合することができ、ウェットグリップ性能を向上し、発熱性を小さくすることができる。シリカとしては、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられ、これらを単独または2種以上を組み合わせ使用してもよい。またシリカの表面をシランカップリング剤により表面処理が施された表面処理シリカを使用してもよい。

【0032】

タイヤ用ゴム組成物は、シリカと共にシランカップリング剤を配合することが好ましく、シリカの分散性を良好にすることができる。シランカップリング剤は、通常シリカと共に配合する種類を用いることができる。シランカップリング剤は、シリカ量の好ましくは5～15質量%、より好ましくは8～12質量%を配合するとよい。

10

【0033】

タイヤ用ゴム組成物は、加硫又は架橋剤、加硫促進剤、老化防止剤、可塑剤、加工助剤、液状ポリマー、熱硬化性樹脂などのタイヤ用ゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤を、本発明の目的を阻害しない範囲内で配合することができる。またかかる添加剤は一般的な方法で混練してタイヤ用ゴム組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【0034】

スタッドレスタイヤ及びスタッドタイヤ用ゴム組成物

20

スタッドレスタイヤまたはスタッドタイヤのトレッド部を構成するのに好適、かつ本発明の課題を解決するタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴムが天然ゴムおよびブタジエンゴムを含み、ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が好ましくは -100°C ～ -80°C であるとよい。また、ジエン系ゴム100質量部にシリカを10～90質量部配合するとよい。

【0035】

ジエン系ゴム100質量中、ブタジエンゴムを好ましくは40質量%以上、より好ましくは45～80質量%含有するとよい。ブタジエンゴムをこのような範囲で含有することにより、氷上性能を確保することができる。

【0036】

ジエン系ゴム100質量中、天然ゴムを好ましくは20～65質量%、より好ましくは30～55質量%含有するとよい。天然ゴムをこのような範囲で含有することにより、タイヤ耐久性を確保することができる。

30

【0037】

ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が好ましくは -100°C ～ -80°C 、より好ましくは -90°C ～ -80°C であるとよい。平均ガラス転移温度をこのような範囲内にすることにより、タイヤ耐久性を確保しつつ、氷上性能を確保することができる。本明細書においてジエン系ゴムの平均ガラス転移温度は、含有された各ジエン系ゴムのガラス転移温度とそれぞれの含有量の加重平均により算出することができる。

【0038】

スタッドレスタイヤまたはスタッドタイヤに好適なタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に、シリカを好ましくは10～90質量部、より好ましくは20～80質量部配合するとよい。シリカをこのような範囲で含有することにより、ウェットグリップ性能を確保しつつ、タイヤ耐久性を確保することができる。

40

【0039】

スタッドレスタイヤまたはスタッドタイヤに好適なタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量%中、ブタジエンゴムを好ましくは40質量%以上含み、更に可塑剤を、ジエン系ゴム100質量部に対し好ましくは45質量部以上配合してなるとよい。可塑剤を45質量部以上配合することにより、氷上性能を優れたものにすることができる。可塑剤は、より好ましくは47～80質量部、さらに好ましくは49～70質量部配合するとよい。可塑剤として、例えば、天然オイル、合成オイル、液状ゴム等を挙げることができる。

50

【0040】

ウインタータイヤ用ゴム組成物

ウインタータイヤのトレッド部を構成するのに好適、かつ本発明の課題を解決するタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴムがスチレンブタジエンゴムおよびブタジエンゴムを含み、ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が好ましくは -100°C ～ -50°C であるといふ。また、ジエン系ゴム100質量部にシリカを90～180質量部配合するとよい。

【0041】

好適なスチレンブタジエンゴムとして、ガラス転移温度が -50°C 以上である高Tgタイプのスチレンブタジエンゴムがよい。このような高Tgタイプのスチレンブタジエンゴムは、ジエン系ゴム100質量%中、好ましくは60質量%以上、より好ましくは65～80質量%含むといふ。高Tgタイプのスチレンブタジエンゴムを60質量%以上含有することにより、ウェット性能を向上させることになり好ましい。

10

【0042】

ジエン系ゴム100質量中、ブタジエンゴムが好ましくは20～40質量%、より好ましくは20～35質量%含有するとよい。ブタジエンゴムをこのような範囲で含有することにより、雪上性能を確保することができる。

【0043】

ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が好ましくは -100°C ～ -50°C 、より好ましくは -70°C ～ -50°C であるといふ。平均ガラス転移温度をこのような範囲内にすることにより、ウェットグリップ性能を確保しつつ、雪上性能を確保することができる。

20

【0044】

ウインタータイヤに好適なタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に、シリカを好ましくは90～180質量部、より好ましくは95～150質量部配合するとよい。シリカをこのような範囲で含有することにより、ウェットグリップ性能を確保することができる。

【0045】

オールシーズンタイヤ用ゴム組成物

オールシーズンタイヤのトレッド部を構成するのに好適、かつ本発明の課題を解決するタイヤ用ゴム組成物は、スチレンブタジエンゴムを含むジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が好ましくは -80°C ～ -40°C であるといふ。また、ジエン系ゴム100質量部にシリカを10～90質量部配合するとよい。

30

【0046】

ジエン系ゴム100質量中、スチレンブタジエンゴムが好ましくは50質量%以上、より好ましくは50～85質量%、より好ましくは55～80質量%含有するとよい。スチレンブタジエンゴムをこのような範囲で含有することにより、ウェットグリップ性能を確保することができる。好適なスチレンブタジエンゴムとして、乳化重合スチレンブタジエンゴムがよい。

【0047】

ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が好ましくは -80°C ～ -40°C 、より好ましくは -75°C ～ -45°C 、更に好ましくは -70°C ～ -50°C であるといふ。平均ガラス転移温度をこのような範囲内にすることにより、雪上性能を確保することができる。

40

【0048】

オールシーズンタイヤに好適なタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に、シリカを好ましくは10～90質量部配より好ましくは20～80質量部配合するとよい。シリカをこのような範囲で含有することにより、ウェットグリップ性能を確保しつつ、タイヤ耐久性を確保することができる。

【0049】

高性能タイヤまたはレースタイヤ用ゴム組成物

高性能タイヤおよびレースタイヤのトレッド部を構成するのに好適、かつ本発明の課題を解決するタイヤ用ゴム組成物は、スチレンブタジエンゴムを含むジエン系ゴムの平均ガ

50

ラス転移温度が好ましくは -50°C ～ -20°C であるとよい。また、ジエン系ゴム100質量部にシリカを90～180質量部配合するとよい。

【0050】

ジエン系ゴム100質量中、スチレンブタジエンゴムが好ましくは30質量%以上、より好ましくは40～95質量%含有するとよい。スチレンブタジエンゴムをこのような範囲で含有することにより、ドライグリップを向上させることができる。

【0051】

ジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が好ましくは -50°C ～ -20°C 、より好ましくは -40°C ～ -30°C であるとよい。平均ガラス転移温度をこのような範囲内にすることにより、ドライグリップ性能を確保することができる。

【0052】

高性能タイヤおよびレースタイヤに好適なタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に、シリカを好ましくは90～180質量部、より好ましくは95～150質量部配合するとよい。シリカをこのような範囲で含有することにより、ウェットグリップ性能を確保することができる。

【0053】

低燃費タイヤ用ゴム組成物

燃費性能に優れる低燃費タイヤのトレッド部を構成するのに好適、かつ本発明の課題を解決するタイヤ用ゴム組成物は、スチレンブタジエンゴムを含むジエン系ゴムの平均ガラス転移温度が好ましくは -50°C ～ -20°C であるとよい。また、ジエン系ゴム100質量部にシリカを10～90質量部配合するとよい。

【0054】

好適なスチレンブタジエンゴムとして、ガラス転移温度が -50°C 以上である高Tgタイプのスチレンブタジエンゴムがよい。このような高Tgタイプのスチレンブタジエンゴムは、ジエン系ゴム100質量%中、好ましくは70質量%以上、より好ましくは75～95質量%含むとよい。高Tgタイプのスチレンブタジエンゴムを70質量%以上含有することにより、ウェット性能を向上させることになり好ましい。

【0055】

スチレンブタジエンゴムを含むジエン系ゴムの平均ガラス転移温度は好ましくは -50°C ～ -20°C 、より好ましくは -40°C ～ -30°C であるとよい。平均ガラス転移温度をこのような範囲内にすることにより、ウェットグリップ性能を確保しつつ、低転がり抵抗性を確保することができる。

【0056】

低燃費タイヤに好適なタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に、シリカを好ましくは10～90質量部、より好ましくは20～80質量部配合するとよい。シリカをこのような範囲で含有することにより、ウェットグリップ性能を確保しつつ、低転がり抵抗性を確保することができる。

【0057】

タイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴムが、好ましくは以下の変性SBR1、変性SBR2から選ばれる少なくとも1つの変性スチレンブタジエンゴムを含むとよい。

変性SBR1； 下記工程Aと工程Bと工程Cとをこの順に備える製造方法により製造される変性スチレンブタジエンゴムであって、芳香族ビニル単位含有量が38～48質量%であり、ビニル結合含有量が20～35質量%であり、重量平均分子量が500,000～800,000である、変性スチレンブタジエンゴム1。

・工程A：イソプレンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物を重合することにより、イソプレン単位含有量が80～95質量%であり、芳香族ビニル単位含有量が5～20質量%であり、重量平均分子量が500～15,000である、活性末端を有する重合体ブロックAを形成する工程。

・工程B：前記重合体ブロックAと、1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニルを含む単量体混合物とを混合して重合反応を継続し、活性末端を有する重合体ブロックBを、前記重

10

20

30

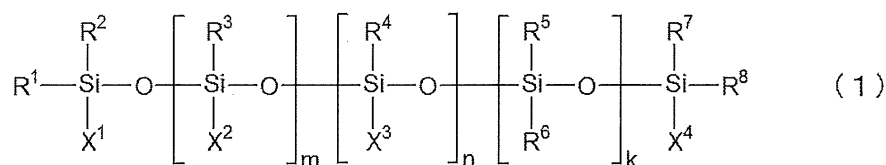
40

50

合体ブロック A と一続きにして形成することにより、前記重合体ブロック A および前記重合体ブロック B を有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る工程。

・工程 C：前記共役ジエン系重合体鎖の前記活性末端に、下記式 (1) で示されるポリオルガノシロキサンを反応させる工程。

【化 3】

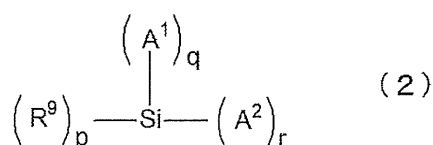


10

(式 (1) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、または炭素数 6 ～ 12 のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^1 および X^4 は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数 4 ～ 12 の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^2 は、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数 4 ～ 12 の基であり、複数ある X^2 は互いに同一であっても相違していてもよい。 X^3 は、2 ～ 20 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 X^3 が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。 m は 3 ～ 200 の整数、 n は 0 ～ 200 の整数、 k は 0 ～ 200 の整数である。) 変性 SBR 2；不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る第 1 工程と、前記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、前記式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンを、前記第 1 工程で使用した重合開始剤 1 モルに対して、前記ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造 ($-\text{Si}-\text{O}-$) の繰返し単位数換算で 1 モル以上の割合にて添加して反応させる第 2 工程と、前記第 2 工程で得られるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖に、下記式 (2) で表される化合物を反応させる第 3 工程とを備える製造方法により製造される、変性スチレンブタジエンゴム 2。

20

【化 4】



30

(式 (2) 中、 R^9 は、ヒドロカルビル基であり、 A^1 は、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの反応により生成した反応残基と反応しうる基であり、 A^2 は、窒素原子を含有する一価の基である (ただし、酸素原子を含有する基を除く)。 p は 0 ～ 2 の整数、 q は 1 ～ 3 の整数、 r は 1 ～ 3 の整数、 $p + q + r = 4$ である。

【0058】

40

上述したタイヤ用ゴム組成物は、好ましくはタイヤトレッド用ゴム組成物であり、タイヤのトレッド部を好適に構成することができる。本発明のタイヤ用ゴム組成物でトレッド部を構成したタイヤは、ウェットグリップ性、耐摩耗性を両立させることができる。なお、タイヤは、空気入りタイヤ、非空気式タイヤのいずれでもよい。

【0059】

以下、実施例によって本発明をさらに説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0060】

表 1 に実施例で使用したロジン系樹脂を含む各種樹脂の性状を記載する。

50

【表 1】

表 1

樹脂種	樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5
ガラス転移温度(°C)	79	45	60	50	47
軟化点(°C)	125	90	105	93	96
酸価(mgKOH/g)	—	0.1	106.6	8.2	11.9
脂肪族/芳香族 の質量比	87/13	88/12	63/37	94/6	96/4
Tg/Mz (°C/—)	0.029	0.012	0.024	0.057	0.033

10

【0061】

表 1 において、樹脂 1～樹脂 5 の種類は、以下の通りである。

樹脂 1：芳香族変性テルペン樹脂、ヤスハラケミカル社製 T O - 1 2 5

樹脂 2：C 5 / C 9 樹脂、東ソー社製 L - 9 0

20

樹脂 3：マレイン酸ロジン樹脂、ハリマ化成社製 A Q - 9 0

樹脂 4：ロジンエステル樹脂、荒川化学社製 P C - P E - 5 9 0

樹脂 5：ロジンエステル樹脂、K r a t o n P o l y m e r 社製 S y l v a t r a x x 2 0 9 7

【0062】

表 1 0 に示す配合剤を共通配合とし、表 2～9 に示す配合からなるタイヤ用ゴム組成物（実施例 1～17、基準例 1～8、比較例 1～17）を、硫黄および加硫促進剤を除く成分を、1.7 L の密閉式バンバリーミキサーで 5 分間混練りした後、ミキサーから放出して室温冷却した。これを上述した 1.7 L の密閉式バンバリーミキサーに投入し、硫黄および加硫促進剤を加えて混合することにより、タイヤ用ゴム組成物を調製した。また表 1 0 に記載した配合剤の配合量は、表 2～9 に記載したジエン系ゴム 1 0 0 質量部に対する質量部で示した。

30

【0063】

得られたタイヤ用ゴム組成物を使用して、下記の方法により加硫速度（T 9 5）を測定した。また得られたタイヤ用ゴム組成物を使用して、15 cm×15 cm×0.2 cm の金型中で、160℃、20 分間加硫して加硫ゴムシートを作製し、下記の方法により動的粘弾性を測定し、ウェットグリップ性の指標にした。また、耐摩耗性を評価した。

【0064】

加硫速度（T 9 5）

得られたタイヤ用ゴム組成物を用いて、J I S K 6 3 0 0 に準拠して、振動式ディスク加硫試験機を用いて、振幅 1 度、160℃の条件下で t 9 5 時間（分）を測定した。得られた結果は、表 2 では基準例 1 の値を 1 0 0 とする指数とし、表 3 では基準例 2 の値を 1 0 0 とする指数とし、表 4 では基準例 3 の値を 1 0 0 とする指数とし、表 5 では基準例 4 の値を 1 0 0 とする指数とし、表 6 では基準例 5 の値を 1 0 0 とする指数とし、表 7 では基準例 6 の値を 1 0 0 とする指数とし、表 8 では基準例 7 の値を 1 0 0 とする指数とし、表 9 では基準例 8 の値を 1 0 0 とする指数として、表 2～9 の「加硫速度（T 9 5）」の欄に示した。この指数が小さいほど加硫速度が速く、加硫特性に優れることを示す。

40

【0065】

ウェットグリップ性

上記で得られた加硫ゴムシートの動的粘弾性を、東洋精機製作所社製粘弾性スペクトロ

50

メーターを用いて、初期歪み 10 %、振幅 ± 2 %、周波数 20 Hz で測定し、0 °C における $\tan \delta$ を求めた。得られた結果は、表 2 では基準例 1 の値を 100 とする指数とし、表 3 では基準例 2 の値を 100 とする指数とし、表 4 では基準例 3 の値を 100 とする指数とし、表 5 では基準例 4 の値を 100 とする指数とし、表 6 では基準例 5 の値を 100 とする指数とし、表 7 では基準例 6 の値を 100 とする指数とし、表 8 では基準例 7 の値を 100 とする指数とし、表 9 では基準例 8 の値を 100 とする指数として、表 2 ~ 9 の「ウェット性能」の欄に示した。この指数が大きいほど、ウェットグリップ性が優れることを意味する。なお、指数が 97 以上であれば許容範囲とする。

【0066】

耐摩耗性

上記で得られた加硫ゴムシートについて、JIS K 6264-1、2:2005 に準拠し、ランボン摩耗試験機（岩本製作所製）を用いて、温度 20 °C、スリップ率 50 % の条件で摩耗減量を測定した。得られた結果は、それぞれの摩耗減量の逆数を算出し、表 2 では基準例 1 の値を 100 とする指数とし、表 3 では基準例 2 の値を 100 とする指数とし、表 4 では基準例 3 の値を 100 とする指数とし、表 5 では基準例 4 の値を 100 とする指数とし、表 6 では基準例 5 の値を 100 とする指数とし、表 7 では基準例 6 の値を 100 とする指数とし、表 8 では基準例 7 の値を 100 とする指数とし、表 9 では基準例 8 の値を 100 とする指数として、表 2 ~ 9 の「耐摩耗性」の欄に示した。この指数が大きいほど、摩耗減量が小さく、耐摩耗性が優れることを意味する。なお、指数が 97 以上であれば許容範囲とする。

【0067】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

		基準例1	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	比較例3
SBR-1	質量部	80	80	80	80	80	80
BR	質量部	20	20	20	20	20	20
カーボンブラック	質量部	70	70	70	70	70	70
シリカ	質量部	0	0	0	0	0	0
樹脂1	質量部	10					
樹脂2	質量部		10				
樹脂3	質量部			10			
樹脂4	質量部				10		
樹脂5	質量部					10	70
アロマオイル	質量部	10	10	10	10	10	10
カップリング剤	質量部	0	0	0	0	0	0
ジエン系ゴムの平均T _g	°C	-43.6	-43.6	-43.6	-43.6	-43.6	-43.6
差T _{ga} -T _{gm}	°C	15	31	52	24	15	15
加硫速度(T95)	指数	100	104	117	103	101	108
ウェット性能	指数	100	95	84	98	99	102
耐摩耗性	指数	100	96	95	98	101	90

【 0 0 6 8 】

【表 3】

表 3

		基準例2	比較例4	比較例5	実施例3	実施例4	実施例5
NR	質量部	60	60	60	60	60	60
BR	質量部	40	40	40	40	40	40
カーボンブラック	質量部	5	5	5	5	5	5
シリカ	質量部	65	65	65	65	65	65
樹脂1	質量部	10					
樹脂2	質量部		10				
樹脂3	質量部			10			
樹脂4	質量部				10		
樹脂5	質量部					10	10
アロマオイル	質量部	45	45	45	45	45	10
カップリング剤	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
ジエン系ゴムの平均T _g	℃	-81.4	-81.4	-81.4	-81.4	-81.4	-81.4
差T _{ga} -T _{gm}	℃	17	35	52	31	18	18
加硫速度(T95)	指数	100	104	115	102	101	101
ウェット性能	指数	100	95	84	98	99	98
耐摩耗性	指数	100	96	95	99	101	102

【 0 0 6 9 】

【表 4】

表 4

		基準例3	比較例6	比較例7	実施例6	実施例7	実施例8
SBR-1	質量部	65	65	65	65	65	55
SBR-2	質量部						10
BR	質量部	35	35	35	35	35	35
カーボンブラック	質量部	5	5	5	5	5	5
シリカ	質量部	95	95	95	95	95	95
樹脂1	質量部	10					
樹脂2	質量部		10				
樹脂3	質量部			10			
樹脂4	質量部				10		
樹脂5	質量部					10	10
アロマオイル	質量部	10	10	10	10	10	10
カップリング剤	質量部	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
ジエン系ゴムの平均T _g	°C	-55.3	-55.3	-55.3	-55.3	-55.3	-57.8
差T _{ga} -T _{gm}	°C	17	32	53	26	16	16
加硫速度(T95)	指数	100	102	114	101	100	101
ウェット性能	指数	100	96	84	98	101	99
耐摩耗性	指数	100	97	95	97	101	102

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

		基準例4	比較例8	比較例9	実施例9	実施例10	実施例11
NR	質量部	10	10	10	10	10	10
SBR-1	質量部						20
SBR-2	質量部	65	65	65	65	65	45
BR	質量部	25	25	25	25	25	25
カーボンブラック	質量部	5	5	5	5	5	5
シリカ	質量部	65	65	65	65	65	65
樹脂1	質量部	10					
樹脂2	質量部		10				
樹脂3	質量部			10			
樹脂4	質量部				10		
樹脂5	質量部					10	10
アロマオイル	質量部	10	10	10	10	10	10
カップリング剤	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
ジエン系ゴムの平均T _g	°C	-67.5	-67.5	-67.5	-67.5	-67.5	-38.6
差T _{ga} -T _{gm}	°C	18	34	54	29	17	17
加硫速度(T95)	指数	100	101	112	100	100	100
ウェット性能	指数	100	96	84	98	99	100
耐摩耗性	指数	100	97	94	98	102	97

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6

		基準例5	比較例10	比較例11	実施例12	実施例13
SBR－1	質量部	90	90	90	90	
SBR－2	質量部					90
BR	質量部	10	10	10	10	10
カーボンブラック	質量部	5	5	5	5	5
シリカ	質量部	95	95	95	95	95
樹脂1	質量部	10				
樹脂2	質量部		10			
樹脂3	質量部			10		
樹脂5	質量部				10	10
アロマオイル	質量部	10	10	10	10	10
カップリング剤	質量部	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
ジエン系ゴムの平均T _g	℃	－43.6	－35.8	－35.8	－35.8	－58.3
差T _{ga} －T _{gm}	℃	15	35	53	16	16
加硫速度(T95)	指数	100	104	114	102	102
ウェット性能	指数	100	95	82	99	97
耐摩耗性	指数	100	97	95	99	101

【 0 0 7 2 】

【表 7】

表 7

		基準例6	比較例12	比較例13	実施例14	実施例15
SBR-1	質量部	90	90	90	90	60
SBR-2	質量部					30
BR	質量部	10	10	10	10	10
カーボンブラック	質量部	5	5	5	5	5
シリカ	質量部	65	65	65	65	65
樹脂1	質量部	10				
樹脂2	質量部		10			
樹脂3	質量部			10		
樹脂5	質量部				10	10
アロマオイル	質量部	10	10	10	10	10
カップリング剤	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
ジエン系ゴムの平均T _g	°C	-35.8	-35.8	-35.8	-35.8	-58.3
差T _{ga} -T _{gm}	°C	15	35	53	16	16
加硫速度(T95)	指数	100	104	117	101	101
ウェット性能	指数	100	94	82	99	97
耐摩耗性	指数	100	97	95	100	101

【 0 0 7 3 】

【表 8】

表 8

		基準例7	比較例14	比較例15	実施例16
SBR-3	質量部	80	80	80	80
BR	質量部	20	20	20	20
カーボンブラック	質量部	5	5	5	5
シリカ	質量部	65	65	65	65
樹脂1	質量部	10			
樹脂2	質量部		10		
樹脂3	質量部			10	
樹脂5	質量部				10
アロマオイル	質量部	10	10	10	10
カップリング剤	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5
ジエン系ゴムの平均T _g	°C	-41.2	-41.2	-41.2	-41.2
差T _{ga} -T _{gm}	°C	14	30	52	15
加硫速度(T95)	指数	100	104	117	100
ウェット性能	指数	100	92	81	99
耐摩耗性	指数	100	95	92	101

【0074】

10

20

30

40

50

【表 9】

表9

		基準例8	比較例16	比較例17	実施例17
SBR-4	質量部	80	80	80	80
BR	質量部	20	20	20	20
カーボンブラック	質量部	5	5	5	5
シリカ	質量部	65	65	65	65
樹脂1	質量部	10			
樹脂2	質量部		10		
樹脂3	質量部			10	
樹脂5	質量部				10
アロマオイル	質量部	10	10	10	10
カップリング剤	質量部	6.5	6.5	6.5	6.5
ジエン系ゴムの平均T _g	°C	-44.4	-44.4	-44.4	-44.4
差T _{ga} -T _{gm}	°C	14	30	52	15
加硫速度(T95)	指数	100	103	116	100
ウェット性能	指数	100	95	84	101
耐摩耗性	指数	100	94	91	100

【0075】

表2～9において、使用した原材料の種類は、以下の通りである。

- ・NR：天然ゴム、PT. KIRANA SAPTA製SIR-20、ガラス転移温度が-65℃
- ・SBR-1：スチレンブタジエンゴム、旭化成社製タフデンE581、ガラス転移温度が-28℃
- ・SBR-2：乳化重合スチレンブタジエンゴム、日本ゼオン社製Nipol 1723、ガラス転移温度が-53℃

【0076】

・SBR-3：請求項21に記載の変性SBR1であって、式(1)で表されるポリオルガノシロキサン基を有し、ガラス転移温度が-25℃である変性スチレンブタジエンゴム；窒素置換された100mLアンプル瓶に、シクロヘキサン(35g)、およびテトラメチルエチレンジアミン(1.4mmol)を添加し、さらに、n-ブチルリチウム(4.3mmol)を添加した。次いで、イソプレン(21.6g)、およびスチレン(3.1g)をゆっくりと添加し、50℃のアンプル瓶内で120分反応させることにより、活性末端を有する重合体ブロックAを得た。次に、攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン(4000g)、1,3-ブタジエン(474.0g)、およびスチレン(126.0g)を仕込んだ後、上記にて得られた活性末端を有する重合体ブロックAを全量加え、50℃で重合を開始した。重合転化率が95%から100%の範囲になっ

たことを確認してから、次いで、前記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンA(式(1)中、 n は0、 X^1 、 X^4 、 $R^1 \sim R^3$ および $R^5 \sim R^8$ はメチル基、 m は80、 k は120であり、 X^2 は3-グリシジルオキシプロピル基である。)を、エポキシ基の含有量が1.42mmol(使用した n -ブチルリチウムの0.33倍モルに相当)となるように、20質量%濃度のキシレン溶液の状態で添加し、30分間反応させた。その後、重合停止剤として、使用した n -ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して、特定共役ジエン系ゴムを含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤(イルガノックス1520、BASF社製)を少量添加し、スチームストリッピング法により固形状のゴムを回収した。得られた固形状のゴムをロールにより脱水し、乾燥機中で乾燥を行い、変性SBR1(SBR-3)を得た。

【0077】

・SBR-4:請求項21に記載の変性SBR2であって、式(1)で表されるポリオルガノシロキサン基および式(2)で表される化合物を有し、ガラス転移温度が -29°C である変性スチレンブタジエンゴム;窒素置換された100mLアンプル瓶に、シクロヘキサン50.0g、およびテトラメチルエチレンジアミン0.66mmolを添加し、さらに、 n -ブチルリチウム6.6mmolを添加した。次いで、イソプレン11.61g、およびスチレン0.87gをゆっくりと添加し、 50°C のアンプル瓶内で120分間反応させることにより、活性末端を有する重合体ブロックBを得た。次に、攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン400.0g、テトラメチルエチレンジアミン11.1mmol、1,3-ブタジエン393g、およびスチレン207gを仕込んだ後、上記にて得られた活性末端を有する重合体ブロックBを全量加え、 40°C で重合を開始した。重合を開始してから10分間経過後、1,3-ブタジエン337.0g、およびスチレン63.0gを40分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 60°C であった。連続添加終了後、さらに20分間重合反応を継続し、重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから、前記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンA(式(1)中、 n は0、 X^1 、 X^4 、 $R^1 \sim R^3$ および $R^5 \sim R^8$ はメチル基、 m は80、 k は120であり、 X^2 は3-グリシジルオキシプロピル基である。)を、40質量%濃度のキシレン溶液の状態で、2.13g(ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造($-\text{Si}-\text{O}-$)の繰り返し単位数に換算して、使用した n -ブチルリチウムの1.1倍モルに相当する量)添加し、30分間反応させた。次いで、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン6.6mmol(使用した n -ブチルリチウムの1.0倍モルに相当する量)を添加し、10分間反応させた。その後、重合停止剤として、使用した n -ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して、共役ジエン系ゴムを含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、イルガノックス1520L(BASF社製)を、共役ジエン系ゴム100部に対して0.15部添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、 60°C で24時間真空乾燥して、固形状の変性SBR2(SBR-4)を得た。

【0078】

・BR:ブタジエンゴム、日本ゼオン社製Nipol 1220、ガラス転移温度が -106°C
 ・カーボンブラック:キャボット社製N330
 ・シリカ:Solvay社製ZEOSIL 1165MP
 ・樹脂1~樹脂5:表1に記載のとおり
 ・アロマオイル:昭和シェル石油社製エキストラクト4号S
 ・カップリング剤:シランカップリング剤、Evonik Degussa社製Si69、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド

【0079】

10

20

30

40

50

【表 10】

表10

ゴム組成物の共通配合	
加工助剤	1.0 質量部
老化防止剤	3.0 質量部
ワックス	1.0 質量部
亜鉛華	2.5 質量部
ステアリン酸	2.0 質量部
加硫促進剤1	2.0 質量部
加硫促進剤2	0.5 質量部
硫黄	2.0 質量部

10

【0080】

20

表 10 において、使用した原材料の種類は、以下の通りである。

- ・加工助剤：ストラクトール社製 H T 2 0 7
- ・老化防止剤：E A S T M A N 社製 6 P P D
- ・ワックス：日本精鑑社製 O Z O A C E - 0 0 1 5
- ・亜鉛華：正同化学工業社製酸化亜鉛 3 種
- ・ステアリン酸：日油社製ビーズステアリン酸 Y R
- ・加硫促進剤 - 1：大内新興化学社製ノクセラー C Z - G
- ・加硫促進剤 - 2：住友化学社製ソクシノール D - G
- ・硫黄：四国化成工業社製ミュークロン O T - 2 0

【0081】

30

表 2 から明らかなように実施例 1，2 のタイヤ用ゴム組成物は、ウェットグリップ性、耐摩耗性に優れることが確認された。

比較例 1 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 1 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりに C 5 / C 9 樹脂を配合したが、ウェットグリップ性、耐摩耗性を十分に改良することができない。

比較例 2 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 1 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりにマレイン酸変性ロジン樹脂を配合したが、ウェットグリップ性、耐摩耗性が劣る。

比較例 3 のタイヤ用ゴム組成物は、ロジン系樹脂が 5 0 質量部を超えるので、耐摩耗性が却って悪化した。

【0082】

40

表 3 から明らかなようにスタッドレスタイヤおよびスタッドタイヤに好適な実施例 3 ～ 5 のタイヤ用ゴム組成物は、ウェットグリップ性、耐摩耗性に優れることが確認された。

比較例 4 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 2 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりに C 5 / C 9 樹脂を配合したが、ウェットグリップ性、耐摩耗性を十分に改良することができない。

比較例 5 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 2 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりにマレイン酸変性ロジン樹脂を配合したが、耐摩耗性が悪化した。

【0083】

表 4 から明らかなようにウインタータイヤに好適な実施例 6 ～ 8 のタイヤ用ゴム組成物は、ウェットグリップ性、耐摩耗性に優れることが確認された。

50

比較例 6 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 3 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりに C 5 / C 9 樹脂を配合したが、ウェットグリップ性が劣る。

比較例 7 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 3 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりにマレイン酸変性ロジン樹脂を配合したが、ウェットグリップ性、耐摩耗性が劣る。

【0084】

表 5 から明らかなようにオールシーズンタイヤに好適な実施例 9 ～ 11 のタイヤ用ゴム組成物は、ウェットグリップ性、耐摩耗性に優れることが確認された。

比較例 8 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 4 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりに C 5 / C 9 樹脂を配合したが、ウェットグリップ性が劣る。

比較例 9 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 4 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりにマレイン酸変性ロジン樹脂を配合したが、ウェットグリップ性、耐摩耗性が劣る。

10

【0085】

表 6 から明らかなように高性能タイヤおよびレースタイヤタイヤに好適な実施例 12 , 13 のタイヤ用ゴム組成物は、ウェットグリップ性、耐摩耗性に優れることが確認された。

比較例 10 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 5 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりに C 5 / C 9 樹脂を配合したが、ウェットグリップ性が劣る。

比較例 11 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 5 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりにマレイン酸変性ロジン樹脂を配合したが、ウェットグリップ性、耐摩耗性が劣る。

【0086】

表 7 から明らかなように低燃費タイヤに好適な実施例 14 , 15 のタイヤ用ゴム組成物は、ウェットグリップ性、耐摩耗性に優れることが確認された。

20

比較例 12 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 6 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりに C 5 / C 9 樹脂を配合したが、ウェットグリップ性が劣る。

比較例 13 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 6 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりにマレイン酸変性ロジン樹脂を配合したが、ウェットグリップ性、耐摩耗性が劣る。

【0087】

表 8 から明らかなように実施例 16 のタイヤ用ゴム組成物は、ウェットグリップ性、耐摩耗性に優れることが確認された。

比較例 14 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 7 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりに C 5 / C 9 樹脂を配合したが、ウェットグリップ性、耐摩耗性が劣る。

30

比較例 15 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 7 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりにマレイン酸変性ロジン樹脂を配合したが、ウェットグリップ性、耐摩耗性が劣る。

【0088】

表 9 から明らかなように実施例 17 のタイヤ用ゴム組成物は、ウェットグリップ性、耐摩耗性に優れることが確認された。

比較例 16 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 8 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりに C 5 / C 9 樹脂を配合したが、ウェットグリップ性、耐摩耗性が劣る。

比較例 17 のタイヤ用ゴム組成物は、基準例 8 の芳香族変性テルペン樹脂の代わりにマレイン酸変性ロジン樹脂を配合したが、ウェットグリップ性、耐摩耗性が劣る。

40

フロントページの続き

(51)国際特許分類

B 6 0 C**1/00 (2006.01)****F I****B 6 0 C****1/00****A**

(56)参考文献

国際公開第2019/031227 (WO, A1)

国際公開第2019/017067 (WO, A1)

国際公開第2019/031185 (WO, A1)

国際公開第2018/203533 (WO, A1)

特表2016-528371 (JP, A)

特開2019-077849 (JP, A)

国際公開第2019/198398 (WO, A1)

特開平10-287768 (JP, A)

特開2016-047888 (JP, A)

特開2016-089118 (JP, A)

特開2019-199524 (JP, A)

特開2021-075641 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/14

C08K3/00-13/08