

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5567937号
(P5567937)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int. Cl.	F 1		
B60C 9/00 (2006.01)	B60C	9/00	G
B60C 17/00 (2006.01)	B60C	17/00	A
B60C 1/00 (2006.01)	B60C	9/00	C
B60C 15/06 (2006.01)	B60C	1/00	Z
	B60C	15/06	B

請求項の数 6 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2010-186990 (P2010-186990)
 (22) 出願日 平成22年8月24日(2010.8.24)
 (65) 公開番号 特開2011-68342 (P2011-68342A)
 (43) 公開日 平成23年4月7日(2011.4.7)
 審査請求日 平成25年8月26日(2013.8.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-193672 (P2009-193672)
 (32) 優先日 平成21年8月24日(2009.8.24)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋三丁目1番1号
 (74) 代理人 100096714
 弁理士 本多 一郎
 (74) 代理人 100124121
 弁理士 杉本 由美子
 (74) 代理人 100161458
 弁理士 篠田 淳郎
 (72) 発明者 川嶋 啓介
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン技術センター内
 (72) 発明者 森 博幸
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン技術センター内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ランフラットタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

左右一対のビード部と、該ビード部から夫々タイヤ半径方向外側に連なる一対のサイドウォール部と、該一対のサイドウォール部間に跨って延び接地部を形成するトレッド部とを有し、前記一対のビード部間にトロイド状に延在してこれら各部を補強する一枚以上のカーカスプライからなるカーカスと、前記サイドウォール部において該カーカスの内側に配置された断面三日月状のサイド補強ゴム層と、を備えるランフラットタイヤにおいて、前記カーカスプライコードが、セルロース繊維からなるフィラメントとナイロンからなるフィラメントとを撚り合わせてなるハイブリッドコードであり、接着剤処理後の該ハイブリッドコードの177における熱収縮応力(cN/dtex)が0.20cN/dtex以上であって、かつ、製品タイヤから抜き出した該ハイブリッドコードの177における熱収縮応力(cN/dtex)が0.10cN/dtex以上であることを特徴とするランフラットタイヤ。

【請求項2】

接着剤処理後の前記ハイブリッドコードの、25における1%歪時の引張弾性率が60cN/dtex以下であって、25における3%歪時の引張弾性率が30cN/dtex以上であり、かつ、製品タイヤから抜き出した該ハイブリッドコードの、25における1%歪時の引張弾性率が45cN/dtex以下であって、25における3%歪時の引張弾性率が12cN/dtex以上である請求項1記載のランフラットタイヤ。

【請求項3】

前記ハイブリッドコードの総 d t e x 数に対するナイロンの d t e x 数の比率が、17%以上60%以下の範囲である請求項1または2記載のランフラットタイヤ。

【請求項4】

前記ハイブリッドコードが1種類の接着剤により処理されてなる請求項1～3のうちいずれか一項記載のランフラットタイヤ。

【請求項5】

前記ハイブリッドコードを構成する2種の有機繊維の下撚り数が30～60回/10cmであり、該ハイブリッドコードの上撚り数が25～60回/10cmである請求項1～4のうちいずれか一項記載のランフラットタイヤ。

【請求項6】

前記サイド補強ゴム層およびビードフィラーのうちいずれか一方または双方が、ゴム成分100質量部に対し充填材50質量部以下を含み、加硫ゴム物性としての、動歪1%、25における動的貯蔵弾性率E'が10MPa以下であって、かつ、損失正接tanδの28～150における値が5.0以下であるゴム組成物からなる請求項1～5のうちいずれか一項記載のランフラットタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はランフラットタイヤ（以下、単に「タイヤ」とも称する）に関し、詳しくは、カーカスの補強コードの改良に係るランフラットタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

パンク等によりタイヤの内圧が低下した状態でも、タイヤが荷重支持能力を失うことなくある程度の距離を安全に走行することが可能なタイヤ、いわゆるランフラットタイヤとして、タイヤのサイドウォール部のカーカスの内面に、比較的モジュラスが高い断面三日月状のサイド補強ゴム層を配置してサイドウォール部の剛性を向上させ、内圧低下時にサイドウォール部の撓み変形を極端に増加させることなく荷重を負担できるようにしたタイヤや、サイドウォール部を各種補強部材で補強したタイヤ等の、サイド補強タイプのランフラットタイヤが各種提案されている。

【0003】

かかるランフラットタイヤのカーカスプライの補強コードとしては、従来より一般に、レーヨンが使用されている。レーヨンは高剛性の繊維であるため、ランフラット走行時における撓み抑制効果は高いが、熱収縮応力がほとんどないために、ランフラット走行によりタイヤが高温になったときに、熱収縮応力による撓み抑制効果は得られなかった。また、レーヨンは高剛性であるため、通常走行時の縦バネが大きく、乗り心地が悪いという難点も有していた。

【0004】

ランフラットタイヤに係る改良技術として、例えば、特許文献1には、カーカスの補強コードとして特定の熱収縮応力および弾性率を有するポリケトン繊維コードを用いる技術が記載されており、この技術によれば、タイヤ重量を増加させることなくランフラット走行時のタイヤの撓みを抑制することができ、結果として、通常走行時の乗り心地を悪化させることなく、タイヤのランフラット耐久性を大幅に改善することが可能である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-224952号公報（特許請求の範囲等）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述のように、ランフラットタイヤにおける通常走行時の乗り心地性とランフラット走

10

20

30

40

50

行耐久性との両立に関しては、従来より種々検討されてきているが、ランフラットタイヤに対する要求性能の高まりに伴い、より高度にこれら性能を両立させることのできる技術の確立が望まれていた。

【0007】

そこで本発明の目的は、通常走行時の乗り心地性とランフラット走行耐久性とを、より高度に両立させることができるランフラットタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、カーカスの補強コードとして、所定の高い熱収縮応力を有するハイブリッドコードを用いることで、通常走行時の縦バネを抑えつつ、ランフラット走行時のタイヤの撓みを抑制することが可能となることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、左右一対のビード部と、該ビード部から夫々タイヤ半径方向外側に連なる一対のサイドウォール部と、該一対のサイドウォール部間に跨って延び接地部を形成するトレッド部とを有し、前記一対のビード部間にトロイド状に延在してこれら各部を補強する一枚以上のカーカスプライからなるカーカスと、前記サイドウォール部において該カーカスの内側に配置された断面三日月状のサイド補強ゴム層と、を備えるランフラットタイヤにおいて、

前記カーカスプライコードが、セルロース繊維からなるフィラメントとナイロンからなるフィラメントとを撚り合わせてなるハイブリッドコードであり、接着剤処理後の該ハイブリッドコードの177における熱収縮応力($cN/dtex$)が $0.20cN/dtex$ 以上であって、かつ、製品タイヤから抜き出した該ハイブリッドコードの177における熱収縮応力($cN/dtex$)が $0.10cN/dtex$ 以上であることを特徴とするものである。

【0010】

本発明においては、接着剤処理後の前記ハイブリッドコードの、25における1%歪時の引張弾性率が $60cN/dtex$ 以下であって、25における3%歪時の引張弾性率が $30cN/dtex$ 以上であり、かつ、製品タイヤから抜き出した該ハイブリッドコードの、25における1%歪時の引張弾性率が $45cN/dtex$ 以下であって、25における3%歪時の引張弾性率が $12cN/dtex$ 以上であることが好ましい。また、前記ハイブリッドコードの総 $dtex$ 数に対するナイロンの $dtex$ 数の比率が、17%以上60%以下の範囲であることが好ましい。

【0011】

また、本発明においては、前記ハイブリッドコードが1種類の接着剤により処理されるのが好ましい。さらに、好適には、前記ハイブリッドコードを構成する2種の有機繊維の下撚り数が30~60回/10cmであり、該ハイブリッドコードの上撚り数が25~60回/10cmである。さらにまた、前記サイド補強ゴム層およびビードフィルターのうちのいずれか一方または双方が、ゴム成分100質量部に対し充填材50質量部以下を含み、加硫ゴム物性としての、動歪1%、25における動的貯蔵弾性率 E' が10MPa以下であって、かつ、損失正接 $\tan\delta$ の28~150における値が5.0以下であるゴム組成物からなることが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、上記構成としたことにより、通常走行時の縦バネを抑えつつ、熱収縮応力の発現によりランフラット走行時のタイヤの撓みを抑制して、通常走行時の乗り心地性とランフラット走行耐久性とをより高度に両立させたランフラットタイヤを実現することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【0013】

10

20

30

40

50

【図 1】本発明のランフラットタイヤの一例を示す幅方向片側断面図である。

【図 2】温度と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ詳細に説明する。

図 1 に、本発明のランフラットタイヤの一例の幅方向片側断面図を示す。図示するように、本発明のランフラットタイヤは、左右一対のビード部 1 と、ビード部 1 から夫々タイヤ半径方向外側に連なる一対のサイドウォール部 2 と、一対のサイドウォール部 2 間に跨って延び接地部を形成するトレッド部 3 とを有し、一対のビード部 1 間にトロイド状に延在してこれら各部 1, 2, 3 を補強する一枚以上のカーカスプライからなるカーカス 4 と、サイドウォール部 2 においてカーカス 4 の内側に配置された断面三日月状のサイド補強ゴム層 5 と、を備えている。

10

【0015】

また、図示するタイヤにおいては、ビード部 1 内に夫々埋設されたリング状のビードコア 6 のタイヤ半径方向外側にビードフィラー 7 が配置されており、カーカス 4 のクラウン部のタイヤ半径方向外側には、二枚のベルト層からなるベルト 8 が配置されている。さらに、ベルト 8 のタイヤ半径方向外側には、ベルト 8 の全体を覆うベルト補強層 9 A と、このベルト補強層 9 A の両端部のみを覆う一対のベルト補強層 9 B とが配置されている。

【0016】

ここで、カーカス 4 は、平行に配列された複数の補強コードをコーティングゴムで被覆してなるカーカスプライ 1 枚から構成され、ビード部 1 内に夫々埋設した一対のビードコア 7 間にトロイド状に延在する本体部と、各ビードコア 7 の周りでタイヤ幅方向の内側から外側に向けてタイヤ半径方向外方に巻上げられた折り返し部とからなるが、本発明のタイヤにおいて、カーカス 4 のプライ数および構造は、これに限られるものではない。また、ベルト層は、通常、タイヤ赤道面に対して $10^\circ \sim 40^\circ$ で傾斜して延びるコードのゴム引き層、好ましくは、スチールコードのゴム引き層からなり、2 枚のベルト層は、ベルト層を構成するコードが互いに赤道面を挟んで交差するように積層されてベルト 8 を構成する。図示する例では、ベルト 8 は二枚のベルト層からなるが、本発明の空気入りタイヤにおいては、ベルト 8 を構成するベルト層の枚数はこれに限られるものではない。さらに、ベルト補強層 9 A, 9 B は、通常、タイヤ周方向に対し実質的に平行に配列したコード

20

30

【0017】

本発明においては、カーカス 4 を構成するカーカスプライコードとして、2 種の有機繊維からなるフィラメントを撚り合わせてなるハイブリッドコードであって、接着剤処理（ディップ処理）後の、177 における熱収縮応力（ $cN/dtex$ ）が、 $0.20cN/dtex$ 以上であるものを用いる。これは、製品タイヤから抜き出したカーカスプライコードの 177 における熱収縮応力（ $cN/dtex$ ）では、 $0.10cN/dtex$ 以上に相当する。すなわち、熱収縮応力は高くないが高剛性である有機繊維コードと、剛性は低くても熱収縮応力が高い有機繊維コードとを組み合わせ、所定の高い熱収縮応力を有するハイブリッドコードとすることで、高い熱収縮応力を有し、かつ、初期の剛性の低いコードとすることができ、かかるハイブリッドコードをカーカスプライコードとして用いることで、通常走行時の縦バネの上昇を抑えて乗り心地性を良好に保持しつつ、ランフラット走行時のタイヤの撓みを抑制してランフラット走行耐久性を向上させたランフラットタイヤを得ることが可能となったものである。

40

【0018】

かかるハイブリッドコードの接着剤処理後の 177 における熱収縮応力が $0.20cN/dtex$ 未満、タイヤ引抜きコードで $0.10cN/dtex$ 未満であると、ランフラット走行耐久性が不十分となる。この熱収縮応力は高いほど良く、例えば、 $0.25 \sim 0.40cN/dtex$ の範囲内である。これは、タイヤ引抜きコードの 177 にお

50

る熱収縮応力 ($cN/dtex$) では、 $0.12 \sim 0.25 cN/dtex$ に相当する。ここで、接着剤処理後のハイブリッドコードの177 における熱収縮応力は、一般的なディップ処理を施した加硫前のハイブリッドコードの25 cmの長さ固定サンプルを5 /分の昇温スピードで加熱して、177 時にコードに発生する応力として得られる。また、タイヤ引抜きコードの177 における熱収縮応力は、カーカスコードのうちビードコアで挟まれた区間のコードを引抜き、5 /分の昇温スピードで加熱して、177 時にコードに発生する応力として得られる。

【0019】

また、かかるハイブリッドコードとしては、接着剤処理後の、25 における1%歪時の引張弾性率が $60 cN/dtex$ 以下、特に $35 \sim 50 cN/dtex$ であることが好ましく、25 における3%歪時の引張弾性率が $30 cN/dtex$ 以上、特に $45 \sim 70 cN/dtex$ であることが好ましい。これは、製品タイヤから抜き出したカーカスプライコードでは、25 における1%歪時の引張弾性率が $45 cN/dtex$ 以下、特に $18 \sim 35 cN/dtex$ 、25 における3%歪時の引張弾性率が $12 cN/dtex$ 以上、特に $15 \sim 30 cN/dtex$ に相当する。低歪時においては縦バネを小さくしたいので、1%歪時の引張弾性率は、接着剤処理後のコードで $60 cN/dtex$ 以下、タイヤ引抜きコードで $45 cN/dtex$ 以下が好適である。これは、例えば、レーヨンの同引張弾性率の値以下に相当する。一方、高歪時においては撓みを抑制する効果を得るために、好適には3%歪時の引張弾性率を、接着剤処理後のコードで $30 cN/dtex$ 以上、タイヤ引抜きコードで $12 cN/dtex$ 以上とする。これは、例えば、レーヨンの同引張弾性率の値同等以上に相当する。

【0020】

本発明において、かかるハイブリッドコードに用いる2種の有機繊維としては、熱収縮応力は高くないが高剛性の繊維として、レーヨンやリヨセル等のセルロース繊維を用い、かつ、低剛性であるが熱収縮応力が高い繊維として、ナイロンを用いる。

【0021】

ハイブリッドコードを構成する2種の有機繊維として、セルロース繊維およびナイロンの組み合わせを用いることで、ディップコード作製時の接着剤として、従来から一般に使用されているレゾルシン・ホルムアルデヒド・ラテックス (RFL) を用いたRFL系接着剤液を使用することができ、1種類の接着剤による処理で接着性を確保できる。ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) などの、ポリエステルまたはアラミドをベースとする有機繊維は、その化学的性質のためにゴムに対する接着性が乏しく、接着を確保するためには、例えば、ブロックイソシアネートまたはエポキシ樹脂等による前処理が必要とされ、接着剤塗布加工時の工数が多くなってしまふ。また、アラミド繊維やポリケトン繊維を使用する場合、セルロース繊維やナイロン繊維に比べ疲労性に劣るので、疲労性を確保するためには、撚り加工で高撚りにしなければならなくなり、撚り加工の工数が増加するだけでなく、ハイブリッドコードにした際の径が太くなりすぎてしまう場合もある。結果として、セルロース繊維およびナイロン以外の他の有機繊維の組合せでは、2種類の接着剤を用いなければ接着性を確保できず、また、2種類の接着剤を用いた場合、ディップ処理の工数が多くなるとともに、2種類の接着剤を混合することで副反応が生ずる可能性があり、いずれにしても、実用上、十分なものではない。

【0022】

また、ハイブリッドコードを構成する2種の有機繊維として、セルロース繊維およびナイロンの組み合わせを用いる場合、ハイブリッドコードの総 $d tex$ 数に対するナイロンの $d tex$ 数の比率が、17%以上60%以下の範囲であることが好ましい。ナイロンの $d tex$ 数の比率が、この範囲より小さいとハイブリッドコードとしての熱収縮応力が小さくなり、この範囲より大きいと引張弾性率が低くなり、いずれも好ましくない。

【0023】

なお、本発明において、これら有機繊維を用いたハイブリッドコードの熱収縮応力およ

10

20

30

40

50

び引張弾性率を調整する方法としては、接着剤処理（ディップ処理）時におけるテンションや温度を制御する方法が挙げられ、例えば、高いテンションを掛けながらディップ処理を行うことで、コードの熱収縮応力の値を大きくすることができる。また、低い温度でディップ処理を行うことで、コードの熱収縮応力の値を大きくすることができる。すなわち、各有機繊維において固有の物性値範囲はあるものの、上記ディップ処理条件を制御することにより、その範囲内で物性値を調整して、所望の物性を有するハイブリッドコードを得ることができるものである。

【0024】

また、本発明においては、上記ハイブリッドコードを構成する2種の有機繊維の下撚り数が30～60回/10cmであり、該ハイブリッドコードの上撚り数が25～60回/10cmであることが好ましい。上記ハイブリッドコードの撚り数および上撚り数をこの範囲内とすることで目的の引張弾性率を実現することができる。

10

【0025】

また、本発明においては、サイド補強ゴム層5およびビードフィラー7のうちのいずれか一方または双方が、ゴム成分100質量部に対し充填材50質量部以下を含み、加硫ゴム物性としての、動歪1%、25における動的貯蔵弾性率 E' が10MPa以下であって、かつ、損失正接 $\tan \delta$ の28～150における値が5.0以下であるゴム組成物からなることが好ましい。このようなゴム組成物をサイド補強ゴム層5およびビードフィラー7のうちのいずれか一方または双方に用いることで、タイヤの発熱を抑制して、ゴムの弾性率の低下を抑制できるので、ランフラット耐久性の向上を図ることが可能である。また、ハイブリッドコード内で生ずる発熱を抑制する効果も得られるので、ハイブリッドコード間における物性差に起因して生ずるコードの疲労を抑制することが可能である。

20

【0026】

本発明に用いるゴム組成物のゴム成分としては、天然ゴム（NR）およびジエン系合成ゴムが挙げられる。ジエン系合成ゴムとしては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（IR）、スチレン-イソプレン共重合体（SIR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（EPDM）およびこれらの混合物が挙げられる。また、ジエン系合成ゴムの一部または全てが、多官能型変性剤、例えば、四塩化スズのような変性剤を用いることにより分岐構造を有するものとなったジエン系変性ゴムであることが、より好ましい。

30

【0027】

本発明に係るゴム組成物においては、ゴム成分として、共役ジエン系重合体をアミン変性したアミン変性共役ジエン系重合体を含むものを好ましく用いることができる。具体的には例えば、ゴム成分中に、このようなアミン変性共役ジエン系重合体を30質量%以上、特に50質量%以上の割合で含むものが好適である。ゴム成分としてアミン変性共役ジエン系重合体を30質量部以上含むものとするすることで、得られるゴム組成物が低発熱化して、タイヤに適用した際に、ランフラット走行耐久性を良好に向上することができるものとなる。

【0028】

40

上記アミン変性共役ジエン系重合体としては、分子内に、変性用官能基として、アミン系官能基であるプロトン性アミノ基および/または脱離可能基で保護されたアミノ基を導入したものが好ましく、さらに、ケイ素原子を含む官能基を導入したものが好ましい。ケイ素原子を含む官能基としては、ケイ素原子にヒドロカルビルオキシ基および/またはヒドロキシ基が結合してなるシラン基を挙げることができる。このような変性用官能基は、共役ジエン系重合体の重合開始末端、側鎖および重合活性末端のいずれかに存在すればよいが、本発明においては、好ましくは重合末端、より好ましくは同一重合活性末端に、プロトン性アミノ基および/または脱離可能基で保護されたアミノ基と、ヒドロカルビルオキシ基および/またはヒドロキシ基が結合したケイ素原子、特に好ましくは、1または2個のヒドロカルビルオキシ基および/またはヒドロキシ基が結合したケイ素原子と、を有

50

するものである。

【0029】

上記プロトン性アミノ基としては、一級アミノ基、二級アミノ基およびそれらの塩の中から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。また、脱離可能基で保護されたアミノ基としては、例えば、N,N-ビス(トリヒドロカルビルシリル)アミノ基およびN-(トリヒドロカルビルシリル)イミノ基を挙げることができ、充填材の分散が良好になる観点より、好ましくはヒドロカルビル基が炭素数1~10のアルキル基であるトリアルキルシリル基を挙げることができ、より好ましくはトリメチルシリル基を挙げることができる。脱離可能基で保護された一級アミノ基(保護化一級アミノ基ともいう)の例としては、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ基を挙げることができ、脱離可能基で保護された二級アミノ基の例としては、N-(トリメチルシリル)イミノ基を挙げることができる。このN-(トリメチルシリル)イミノ基含有基としては、非環状イミン残基および環状イミン残基のいずれであってもよい。

10

【0030】

上記したアミン変性共役ジエン系重合体のうち、一級アミノ基で変性された一級アミン変性共役ジエン系重合体としては、共役ジエン系重合体の活性末端に、保護化一級アミン化合物を反応させて得られた、保護化一級アミノ基で変性された一級アミン変性共役ジエン系重合体が好適である。

【0031】

変性に用いる共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物単独重合体であってもよく、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であってもよい。共役ジエン化合物としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよいが、これらの中でも、1,3-ブタジエンが特に好ましい。また、共役ジエン化合物との共重合に用いられる芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中でも、スチレンが特に好ましい。共役ジエン系重合体としては、ポリブタジエンまたはスチレン-ブタジエン共重合体が好ましく、ポリブタジエンが特に好ましい。

20

30

【0032】

共役ジエン系重合体の活性末端に、保護化一級アミンを反応させて変性させるためには、かかる共役ジエン系重合体としては、少なくとも10%のポリマー鎖がリビング性または擬似リビング性を有するものが好ましい。このようなリビング性を有する重合反応としては、有機アルカリ金属化合物を開始剤として、有機溶媒中で共役ジエン化合物単独、または、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とをアニオン重合させる反応か、あるいは、有機溶媒中でランタン系希土類元素化合物を含む触媒により共役ジエン化合物単独、または、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを配位アニオン重合させる反応が挙げられる。前者は、後者に比較して共役ジエン部のビニル結合含有量の高いものを得ることができるので好ましい。ビニル結合量を高くすることによって、耐熱性を向上させることができる。

40

【0033】

上述のアニオン重合開始剤として用いられる有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物が好ましい。有機リチウム化合物としては、特に制限はないが、ヒドロカルビルリチウムおよびリチウムアミド化合物が好ましく用いられる。このうちヒドロカルビルリチウムを用いる場合には、重合開始末端にヒドロカルビル基を有し、かつ、他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。また、リチウムアミド化合物を用いる場合には、重合開始末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。

50

【 0 0 3 4 】

上記ヒドロカルビルリチウムとしては、炭素数 2 ~ 2 0 のヒドロカルビル基を有するものが好ましく、例えば、エチルリチウム、n - プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n - ブチルリチウム、sec - ブチルリチウム、tert - オクチルリチウム、n - デシルリチウム、フェニルリチウム、2 - ナフチルリチウム、2 - ブチルフェニルリチウム、4 - フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロベンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物等が挙げられるが、これらの中でも、特に n - ブチルリチウムが好適である。

【 0 0 3 5 】

一方、リチウムアミド化合物としては、例えば、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ - 2 - エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム - N - メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド等が挙げられる。これらの中で、カーボンブラックに対する相互作用効果および重合開始能の点から、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド等の環状リチウムアミドが好ましく、特に、リチウムヘキサメチレンイミドおよびリチウムピロリジドが好適である。これらのリチウムアミド化合物は、一般に、二級アミンとリチウム化合物とから、あらかじめ調製したものを重合に使用することができるが、重合系中 (i n - S i t u) で調製することもできる。また、この重合開始剤の使用量は、好ましくは単量体 1 0 0 g 当たり、0 . 2 ~ 2 0 ミリモルの範囲で選定される。

【 0 0 3 6 】

上記有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によって共役ジエン系重合体を製造する方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば、脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物等の炭化水素系溶剤中において、共役ジエン化合物または共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを、リチウム化合物を重合開始剤として、所望に応じ用いられるランダムマイザーの存在下でアニオン重合させることにより、目的の活性末端を有する共役ジエン系重合体が得られる。有機リチウム化合物を重合開始剤として用いた場合には、前述のランタン系希土類元素化合物を含む触媒を用いた場合に比べ、活性末端を有する共役ジエン系重合体のみならず、活性末端を有する共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体も効率よく得ることができる。

【 0 0 3 7 】

上記炭化水素系溶剤としては、炭素数 3 ~ 8 のものが好ましく、例えば、プロパン、n - ブタン、イソブタン、n - ペンタン、イソペンタン、n - ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1 - ブテン、イソブテン、トランス - 2 - ブテン、シス - 2 - ブテン、1 - ペンテン、2 - ペンテン、1 - ヘキセン、2 - ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。また、溶媒中の単量体濃度は、好ましくは 5 ~ 5 0 質量%、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 質量%である。なお、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを用いて共重合を行う場合、仕込み単量体混合物中の芳香族ビニル化合物の含量は 5 5 質量%以下の範囲が好ましい。

【 0 0 3 8 】

また、所望に応じ用いられるランダムマイザーとは、共役ジエン系重合体のミクロ構造の制御、例えば、ブタジエン - スチレン共重合体におけるブタジエン部分の 1 , 2 結合、イソプレンにおける 3 , 4 結合の増加等、あるいは、共役ジエン化合物 - 芳香族ビニル化合物共重合体における単量体単位の組成分布の制御、例えば、ブタジエン - スチレン共重合

10

20

30

40

50

体におけるブタジエン単位、スチレン単位のランダム化等の作用を有する化合物のことである。このランダムマイザーとしては、特に制限はなく、従来ランダムマイザーとして一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。具体的には、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、オキシラニルプロパンオリゴマー類（特に、2, 2 - ビス(2 - テトラヒドロフリル) - プロパンを含むもの等）、トリエチルアミン、ピリジン、N - メチルモルホリン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、1, 2 - ジピペリジノエタン等のエーテル類および三級アミン類等を挙げることができる。また、カリウム *tert* - アミレート、カリウム *tert* - ブトキシド等のカリウム塩類、ナトリウム *tert* - アミレート等のナトリウム塩類も用いることができる。これらのランダムマイザーは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その使用量は、リチウム化合物1モル当たり、好ましくは0.01 ~ 1000モル当量の範囲で選択される。

10

【0039】

この重合反応における温度は、好ましくは0 ~ 150、より好ましくは20 ~ 130の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は、単量体を実質的に液相に保つために十分な圧力で操作することが望ましい。すなわち、圧力としては、重合される個々の物質や、用いる重合媒体および重合温度にもよるが、所望に依り、より高い圧力を用いることができ、このような圧力は、重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適切な方法で得られる。

20

【0040】

本発明においては、上記のようにして得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体の活性末端に、変性剤として、保護化一級アミンを反応させることにより、一級アミン変性共役ジエン系重合体を製造することができる。かかる保護化一級アミン化合物としては、保護化一級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物が好適である。変性剤として用いられる保護化一級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物としては、例えばN, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1 - トリメチルシリル - 2, 2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノエチルトリメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノエチルトリエトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルジメトキシシランおよびN, N - ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルジエトキシシラン等を挙げることができ、好ましくは、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、または、1 - トリメチルシリル - 2, 2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタンである。

30

【0041】

また、変性剤としては、N - メチル - N - トリメチルシリルアミノプロピル(メチル)ジメトキシシラン、N - メチル - N - トリメチルシリルアミノプロピル(メチル)ジエトキシシラン、N - トリメチルシリル(ヘキサメチレンイミン - 2 - イル)プロピル(メチル)ジメトキシシラン、N - トリメチルシリル(ヘキサメチレンイミン - 2 - イル)プロピル(メチル)ジエトキシシラン、N - トリメチルシリル(ピロリジン - 2 - イル)プロピル(メチル)ジメトキシシラン、N - トリメチルシリル(ピロリジン - 2 - イル)プロピル(メチル)ジエトキシシラン、N - トリメチルシリル(ピペリジン - 2 - イル)プロピル(メチル)ジメトキシシラン、N - トリメチルシリル(ピペリジン - 2 - イル)プロピル(メチル)ジエトキシシラン、N - トリメチルシリル(イミダゾール - 2 - イル)プロピル(メチル)ジメトキシシラン、N - トリメチルシリル(イミダゾール - 2 - イル)プロピル(メチル)ジエトキシシラン、N - トリメチルシリル(4, 5 - ジヒドロイミダゾール - 5 - イル)プロピル(メチル)ジメトキシシラン、N - トリメチルシリル(4,

40

50

5 - ジヒドロイミダゾール - 5 - イル) プロピル (メチル) ジエトキシシランなどの保護化二級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物; N - (1 , 3 - ジメチルプチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルエチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (4 - N , N - ジメチルアミノベンジリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (シクロヘキシリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミンなどのイミノ基を有するアルコキシシラン化合物; 3 - ジメチルアミノプロピル (トリエトキシ) シラン、3 - ジメチルアミノプロピル (トリメトキシ) シラン、3 - 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、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 (ジエトキシ) メチルシラン、3 - ジブチルアミノプロピル (トリエトキシ) シランなどのアミノ基を有するアルコキシシラン化合物なども挙げられる。

10

【 0 0 4 2 】

これらの変性剤は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上組み合わせて用いてもよい。また、この変性剤は部分縮合物であってもよい。ここで、部分縮合物とは、変性剤の S i O R の一部 (全部ではない) が縮合により S i O S i 結合したものをいう。

【 0 0 4 3 】

上記変性剤による変性反応において、変性剤の使用量は、好ましくは 0 . 5 ~ 2 0 0 m m o l / k g ・共役ジエン系重合体であり、より好ましくは 1 ~ 1 0 0 m m o l / k g ・共役ジエン系重合体であり、特に好ましくは 2 ~ 5 0 m m o l / k g ・共役ジエン系重合体である。ここで、共役ジエン系重合体とは、製造時または製造後に、添加される老化防止剤等の添加剤を含まないポリマーのみの質量を意味する。変性剤の使用量を上記範囲にすることによって、充填材、特に、カーボンブラックの分散性に優れるとともに、加硫後の耐破壊特性および低発熱性が改良されたゴム組成物を得ることができる。なお、変性剤の添加方法は、特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、あるいは、連続的に添加する方法等が挙げられるが、一括して添加する方法が好ましい。また、変性剤は、重合開始末端や重合終了末端以外に、重合体主鎖や側鎖のいずれに結合させることもできるが、重合体末端からエネルギー消失を抑制して低発熱性を改良しうる点から、重合開始末端あるいは重合終了末端に導入されていることが好ましい。

20

30

【 0 0 4 4 】

本発明においては、変性剤として用いられる保護化一級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物が関与する縮合反応を促進するために、縮合促進剤を用いることが好ましい。このような縮合促進剤としては、第三級アミノ基を含有する化合物、または周期律表 (長周期型) の 3 族、4 族、5 族、1 2 族、1 3 族、1 4 族および 1 5 族のうちのいずれかに属する元素を一種以上含有する有機化合物を用いることができる。また、縮合促進剤として、チタン (T i) 、ジルコニウム (Z r) 、ビスマス (B i) 、アルミニウム (A l) 、およびスズ (S n) からなる群から選択される少なくとも一種以上の金属を含有する、アルコキシド、カルボン酸塩、またはアセチルアセトナート錯塩を用いることが好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

ここで用いる縮合促進剤は、変性反応前に添加することもできるが、変性反応の途中および / または終了後に変性反応系に添加することが好ましい。変性反応前に添加した場合、活性末端との直接反応が起こり、活性末端に保護された第一アミノ基を有するヒドロカルピロキシ基が導入されない場合がある。縮合促進剤の添加時期としては、通常、変性反応開始 5 分 ~ 5 時間後、好ましくは変性反応開始 1 5 分 ~ 1 時間後である。

【 0 0 4 6 】

縮合促進剤としては、具体的には、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラ - n - プロポキシチタニウム、テトライソプロポキシチタニウム、テトラ -

50

n - ブトキシチタニウム、テトラ - n - ブトキシチタニウムオリゴマー、テトラ - s e c - ブトキシチタニウム、テトラ - t e r t - ブトキシチタニウム、テトラ (2 - エチルヘキシル) チタニウム、ビス (オクタンジオレート) ビス (2 - エチルヘキシル) チタニウム、テトラ (オクタンジオレート) チタニウム、チタニウムラクテート、チタニウムジプロポキシビス (トリエタノールアミネート)、チタニウムジブトキシビス (トリエタノールアミネート)、チタニウムトリブトキシステアレート、チタニウムトリプロポキシステアレート、チタニウムエチルヘキシルジオレート、チタニウムトリプロポキシアセチルアセトネート、チタニウムジプロポキシビス (アセチルアセトネート)、チタニウムトリプロポキシエチルアセトアセテート、チタニウムプロポキシアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート)、チタニウムトリブトキシアセチルアセトネート、チタニウムトリブトキシビス (アセチルアセトネート)、チタニウムトリブトキシエチルアセテート、チタニウムブトキシアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート)、チタニウムテトラキス (アセチルアセトネート)、チタニウムジアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート)、ビス (2 - エチルヘキサノエート) チタニウムオキサイド、ビス (ラウレート) チタニウムオキサイド、ビス (ナフテネート) チタニウムオキサイド、ビス (ステアレート) チタニウムオキサイド、ビス (オレエート) チタニウムオキサイド、ビス (リノレート) チタニウムオキサイド、テトラキス (2 - エチルヘキシル) チタニウム、テトラキス (ラウレート) チタニウム、テトラキス (ナフテネート) チタニウム、テトラキス (ステアレート) チタニウム、チタニウム (オレエート) チタニウム、テトラキス (リノレート) チタニウム等のチタニウムを含む化合物を挙げることができる。

10

20

【 0 0 4 7 】

また、縮合促進剤としては、例えば、トリス (2 - エチルヘキサノエート) ビスマス、トリス (ラウレート) ビスマス、トリス (ナフテネート) ビスマス、トリス (ステアレート) ビスマス、トリス (オレエート) ビスマス、トリス (リノレート) ビスマス、テトラエトキシジルコニウム、テトラ - n - プロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ - n - ブトキシジルコニウム、テトラ - s e c - ブトキシジルコニウム、テトラ - t e r t - ブトキシジルコニウム、テトラ (2 - エチルヘキシル) ジルコニウム、ジルコニウムトリブトキシステアレート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス (アセチルアセトネート)、ジルコニウムトリブトキシエチルアセトアセテート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート)、ジルコニウムテトラキス (アセチルアセトネート)、ジルコニウムジアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート)、ビス (2 - エチルヘキサノエート) ジルコニウムオキサイド、ビス (ラウレート) ジルコニウムオキサイド、ビス (ナフテネート) ジルコニウムオキサイド、ビス (ステアレート) ジルコニウムオキサイド、ビス (オレエート) ジルコニウムオキサイド、ビス (リノレート) ジルコニウムオキサイド、テトラキス (2 - エチルヘキシル) ジルコニウム、テトラキス (ラウレート) ジルコニウム、テトラキス (ナフテネート) ジルコニウム、テトラキス (ステアレート) ジルコニウム、テトラキス (オレエート) ジルコニウム、テトラキス (リノレート) ジルコニウム等を挙げることができる。

30

【 0 0 4 8 】

また、トリエトキシアルミニウム、トリ - n - プロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ - n - ブトキシアルミニウム、トリ - s e c - ブトキシアルミニウム、トリ - t e r t - ブトキシアルミニウム、トリ (2 - エチルヘキシル) アルミニウム、アルミニウムジブトキシステアレート、アルミニウムジブトキシアセチルアセトネート、アルミニウムブトキシビス (アセチルアセトネート)、アルミニウムジブトキシエチルアセトアセテート、アルミニウムトリス (アセチルアセトネート)、アルミニウムトリス (エチルアセトアセテート)、トリス (2 - エチルヘキサノエート) アルミニウム、トリス (ラウレート) アルミニウム、トリス (ナフテネート) アルミニウム、トリス (ステアレート) アルミニウム、トリス (オレエート) アルミニウム、トリス (リノレート) アルミニウム等を挙げることができる。

40

50

【0049】

上述の縮合促進剤のうちでも、チタン化合物が好ましく、チタン金属のアルコキシド、チタン金属のカルボン酸塩、またはチタン金属のアセチルアセトナート錯塩が特に好ましい。この縮合促進剤の使用量としては、上記化合物のモル数が、反応系内に存在するヒドロカルビロキシ基総量に対するモル比として、0.1~10となることが好ましく、0.5~5となることがより好ましい。縮合促進剤の使用量を上記範囲にすることによって、縮合反応が効率よく進行するものとなる。

【0050】

本発明における縮合反応は、上述の縮合促進剤と、水蒸気または水の存在下で進行する。水蒸気の存在下の場合として、スチームストリッピングによる脱溶媒処理が挙げられ、スチームストリッピング中に縮合反応が進行する。また、縮合反応を水溶液中で行ってもよく、縮合反応温度は85~180が好ましく、より好ましくは100~170、特に好ましくは110~150である。縮合反応時の温度を上記範囲にすることによって、縮合反応を効率よく進行、完結させることができ、得られる変性共役ジエン系重合体の経時変化によるポリマーの老化反応等に起因する品質の低下等を抑えることができる。

10

【0051】

なお、縮合反応時間は、通常、5分~10時間、好ましくは15分~5時間程度である。また、縮合反応時の反応系の圧力は、通常、0.01~20MPa、好ましくは0.05~10MPaである。縮合反応を水溶液中で行う場合の形式については特に制限はなく、バッチ式反応器を用いても、多段連続式反応器等の装置を用いて連続式で行ってもよい。また、この縮合反応と脱溶媒を同時に行ってもよい。

20

【0052】

本発明に係る変性共役ジエン系重合体の変性剤由来の一級アミノ基は、上述のように脱保護処理を行うことによって生成する。上述したスチームストリッピング等の水蒸気を用いる脱溶媒処理以外の脱保護処理の好適な具体例を以下に詳述する。すなわち、まず、一級アミノ基上の保護基を加水分解することによって、遊離した一級アミノ基に変換する。これを脱溶媒処理することにより、一級アミノ基を有する変性共役ジエン系重合体を得ることができる。なお、この縮合処理を含む段階から、脱溶媒して乾燥ポリマーとするまでのいずれかの段階において、必要に応じて変性剤由来の保護された一級アミノ基の脱保護処理を行うことができる。

30

【0053】

このようにして得られたアミン変性共役ジエン系重合体は、ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100)が、好ましくは10~150、より好ましくは15~100である。ムーニー粘度が、10未満である場合は耐破壊特性を始めとするゴム物性が十分に得られず、150を超える場合は作業性が悪く、配合剤とともに混練することが困難となる。また、上記アミン変性共役ジエン系重合体を配合した未加硫ゴム組成物のムーニー粘度(ML_{1+4} , 130)は、好ましくは10~150、より好ましくは30~100である。

【0054】

また、上記アミン変性共役ジエン系重合体は、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)、すなわち、分子量分布(M_w/M_n)が、1~3であることが好ましく、1.1~2.7であることがより好ましい。アミン変性共役ジエン系重合体の分子量分布(M_w/M_n)を上記範囲内にすることで、アミン変性共役ジエン系重合体をゴム組成物に配合しても、ゴム組成物の作業性を低下させることがなく、混練が容易となって、ゴム組成物の物性を十分に向上させることができる。

40

【0055】

さらに、上記アミン変性共役ジエン系重合体は、数平均分子量(M_n)が100,000~500,000であることが好ましく、150,000~300,000であることがより好ましい。アミン変性共役ジエン系重合体の数平均分子量を上記範囲内にすることで、加硫物の弾性率の低下やヒステリシスロスの上昇を抑えて、優れた耐破壊特性が得られるとともに、アミン変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物の優れた混練作業性が得

50

られる。なお、上記アミン変性共役ジエン系重合体は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

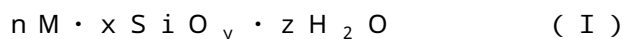
【0056】

本発明に係るゴム組成物においては、充填材を、上述のゴム成分100質量部に対し、50質量部以下の割合で配合する。充填材の量が50質量部を超えると、十分な低発熱性および低弾性等の効果が発揮されず、得られるゴム組成物の加硫ゴム物性において、動歪1%、25における動的貯蔵弾性率E'が10MPa以下とならない場合がある。また、充填材の量が多すぎると、得られるゴム組成物の加硫ゴム物性において、正接損失tanδの28~150における値が5.0以下とならない場合がある。したがって、充填材の好ましい量は50~30質量部であり、より好ましくは45~40質量部である。充填材の量が30質量部以下になると、ゴムの破壊強度が低下して、ランフラット耐久性が損なわれるおそれがある。

10

【0057】

上記充填材としては、カーボンブラック、シリカ、および、下記一般式(I)、



(式中、Mは、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウムおよびジルコニウムから選ばれる金属、これらの金属の酸化物または水酸化物、それらの水和物、および、これらの金属の炭酸塩の中から選ばれる少なくとも一種であり、n、x、yおよびzは、それぞれ1~5の整数、0~10の整数、2~5の整数および0~10の整数である)で表される無機充填材の中から選ばれる少なくとも一種を好適に用いることができる。中でも、充填材としては、カーボンブラックおよびシリカが好ましく、特にカーボンブラックが好ましい。

20

【0058】

ここで、カーボンブラックとしては、得られるゴム組成物の加硫ゴム物性が、上記本発明に係る条件を満たすために、例えば、FEF級グレード、FF級グレード、HAF級グレード、ISAF級グレード、GPF級グレード、および、SAF級グレードなどの種々のグレードのカーボンブラックを、単独で、または、適宜混合して使用することができる。特に、低発熱を達成する上で、FEF級グレードが好適である。また、シリカとしては、特に限定されないが、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカが好ましい。これらは、単独で、または適宜混合して使用することができる。

30

【0059】

上記一般式(I)で表される無機充填材は、具体的には、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ(Al_2O_3)、ペーサイト、diaspore等のアルミナー水和物($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、ギブサイト、パイライト等の水酸化アルミニウム[$Al(OH)_3$]、炭酸アルミニウム[$Al_2(CO_3)_2$]、水酸化マグネシウム[$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)、タルク($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白(TiO_2)、チタン黒(TiO_{2n-1})、酸化カルシウム(CaO)、水酸化カルシウム[$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム(Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム(Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム($Ca_2 \cdot SiO_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、水酸化ジルコニウム[$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$]、炭酸ジルコニウム[$Zr(CO_3)_2$]、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩などが使用できる。また、一般式(I)で表される無機充填材としては、Mがアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物または水酸化物、それらの水和物、および、アルミニウムの炭酸塩か

40

50

ら選ばれる少なくとも一種のものが好ましい。

【0060】

また、本発明に係るゴム組成物には、本発明の効果が損なわれない範囲で、所望に応じ、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば、加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。

【0061】

加硫剤としては、硫黄等が挙げられ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、硫黄分として0.1~10.0質量部が好ましく、より好ましくは1.0~5.0質量部である。加硫剤の使用量が、0.1質量部未満では加硫ゴムの破壊強度、耐摩耗性、低発熱性が低下するおそれがあり、一方、10.0質量部を超えるとゴム弾性が失われる原因となる。

10

【0062】

加硫促進剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、M(2-メルカプトベンゾチアゾール)、DM(ジベンゾチアジルスルフィド)、CZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)等のチアゾール系、DPG(ジフェニルグアニジン)等のグアニジン系、あるいはTOT(テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド)等のチウラム系の加硫促進剤等を挙げることができ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、0.1~5.0質量部が好ましく、より好ましくは0.2~3.0質量部である。

【0063】

軟化剤として用いられるプロセス油としては、例えば、パラフィン系、ナフテン系、アロマチック系等を挙げることができる。このうち、引張強度、耐摩耗性を重視する用途にはアロマチック系が、ヒステリシスロス、低温特性を重視する用途にはナフテン系またはパラフィン系が用いられる。その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、0~100質量部が好ましく、100質量部以下であれば、加硫ゴムの引張強度や低発熱性(低燃費性)が悪化することを抑制できる。

20

【0064】

老化防止剤としては、例えば、3C(N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)、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)、AW(6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)、ジフェニルアミンとアセトンとの高温縮合物等を挙げることができる。その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、0.1~5.0質量部が好ましく、より好ましくは0.3~3.0質量部である。

30

【0065】

本発明に係るゴム組成物は、加硫ゴム物性として、動歪1%、25における動的貯蔵弾性率E'が10MPa以下であることを要する。この動的貯蔵弾性率E'が10MPaを超えると、通常走行時においてタイヤが撓みにくくなり、乗り心地性が低下する。上記動的貯蔵弾性率E'は、好適には8MPa以上であり、その上限には特に制限はない。なお、上記動的貯蔵弾性率E'は、下記の方法で測定した値である。

【0066】

<動的貯蔵弾性率E'の測定方法>

ゴム組成物を、160、12分間の条件で加硫して得られた厚さ2mmのスラブシートから、幅5mmおよび長さ40mmのシートを切り出し、試料とする。この試料について、上島製作所(株)製のスペクトロメーターを用い、チャック間距離10mm、初期歪200μm、動歪1%、周波数52Hz、測定温度25の条件で測定する。

40

【0067】

また、本発明に係るゴム組成物は、加硫ゴム物性として、正接損失tanδの28~150における値(tanδ(28~150))が5.0以下であることを要する。このtanδの値が5.0を超えると、ランフラット走行時のタイヤの発熱が大きく、タイヤのランフラット走行耐久性が低下する。tanδ(28~150)の下限

50

には特に制限はないが、通常、3程度である。なお、上記 $\tan (28 \sim 150)$ は、下記の方法で測定した値である。

【0068】

< $\tan (28 \sim 150)$ の測定方法 >

ゴム組成物を、160、12分間の条件で加硫処理して得られた厚さ2mmのスラブシートから、幅5mm、長さ40mmのシートを切り出し、試料とする。この試料について、上島製作所(株)製のスペクトロメーターを用い、チャック間距離10mm、初期歪200 μ m、動的歪1%、周波数52Hz、測定開始温度25~200の測定条件にて正接損失 \tan を測定し、図2に示すように、温度と \tan との関係をグラフ化し、斜線部分の面積を求め、その値を $\tan (28 \sim 150)$ とする。

10

【0069】

本発明に係るゴム組成物は、上記配合処方により、パンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行って、本発明のタイヤのサイド補強ゴム層5および/またはビードフィラー7として用いられる。

【0070】

本発明のランフラットタイヤにおいては、上記カーカスプライコードに係る条件を満足することのみが重要であり、それ以外のタイヤ構造の詳細や各部材の材質などについては特に制限されず、従来公知のものの中から適宜選択して構成することができる。

【0071】

例えば、本発明のタイヤにおいて、トレッド部3の表面には適宜トレッドパターンが形成されており、最内層にはインナーライナー(図示せず)が形成されている。また、本発明のタイヤにおいて、タイヤ内に充填する気体としては、通常の又は酸素分圧を変えた空気、もしくは窒素等の不活性ガスを用いることができる。

20

【実施例】

【0072】

以下、本発明を、実施例を用いてより詳細に説明する。

<比較例1, 2, 実施例1~3>

図1に示す構造を有するサイド補強タイプのランフラットタイヤを、タイヤサイズ245/40R18にて、カーカスプライコードに下記表中に示す条件を適用して作製した。下記表に示すカーカスプライコードの熱収縮応力および弾性率の値は、ディップ処理時のテンションを制御することにより調整した。また、セルローズ繊維とナイロンとを用いたハイブリッドコードの接着剤としては、RFL系接着剤を用いた。カーカスプライは一枚とし、そのクラウン部のタイヤ半径方向外側には、タイヤ赤道面に対して $\pm 26^\circ$ の角度で二枚のベルト層からなるベルトを配置した。得られた各供試タイヤにつき、通常走行時の縦バネおよびランフラットドラム耐久性を、下記に従い評価した。その結果を、下記表中に併せて示す。

30

【0073】

<通常走行時の縦バネ>

各供試タイヤに230kPaの内圧を充填して荷重-撓み曲線を作成し、得られた荷重-撓み曲線上のある荷重における接線の傾きをその荷重に対する縦バネ定数とし、比較例1のタイヤの縦バネ定数の値を100として指数表示した。指数値が大きいほど、縦バネ定数が大きいことを示す。したがって、指数値が小さいほど乗り心地性は良好である。

40

【0074】

<ランフラットドラム耐久性>

各供試タイヤに内圧を充填することなく、荷重4.17kN、速度89km/h、温度38の環境下でドラム試験を行い、タイヤが故障に至るまでの走行距離を測定して、比較例1のタイヤの故障に至るまでの走行距離を100として指数表示した。指数値が大きいほど、故障に至るまでの走行距離が長く、ランフラット耐久性に優れることを示す。

【0075】

50

【表 1】

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2	
カーカス プライコード	コード構造 (A+B) (dtex/本)	1840/3	1840/2 +1400/1	1840/2 +2100/1	1840/2 +1400/1	1840/2 +940/1	
	コード材質A	レーヨン	レーヨン	レーヨン	リヨセル	レーヨン	
	コード材質B	—	ナイロン	ナイロン	ナイロン	ナイロン	
	上撚り数 (回/10cm)	39	39	39	39	39	
	下撚り数A (回/10cm)	39	39	39	39	39	
	下撚り数B (回/10cm)	—	16	16	16	16	
	177°C 熱収縮応力 (cN/dtex)	接着剤 処理後	0	0.31	0.35	0.28	0.15
		製品タイヤ	0	0.15	0.17	0.14	0.12
	打込み数 (本/50mm)		45	45	45	45	45
	25°C1%時 引張弾性率 (cN/dtex)	接着剤 処理後	62	43	39	48	40
		製品タイヤ	47	30	28	33	29
	25°C3%時 引張弾性率 (cN/dtex)	接着剤 処理後	38	45	48	50	40
		製品タイヤ	23	30	33	35	25
	通常走行時の縦バネ (指数)		100	90	85	95	88
ランフラット耐久性 (指数)		100	115	120	120	95	

10

20

30

【0076】

< 比較例 3, 4, 実施例 4 ~ 6 >

図 1 に示す構造を有するサイド補強タイプのランフラットタイヤを、タイヤサイズ 245 / 45 R 19 にて、カーカスプライコードに下記表中に示す条件を適用して作製した。下記表に示すカーカスプライコードの熱収縮応力および弾性率の値は、ディップ処理時のテンションおよび温度を制御することにより調整した。また、セルロース繊維とナイロンとを用いたハイブリッドコードの接着剤としては、RFL系接着剤を用いた。カーカスプライは二枚とし、そのクラウン部のタイヤ半径方向外側には、タイヤ赤道面に対して ± 26° の角度で二枚のベルト層からなるベルトを配置した。得られた各供試タイヤにつき、通常走行時の縦バネおよびランフラット耐久性を、比較例 1 等と同様にして評価した。その結果を、それぞれ比較例 3 の値を 100 とする指数表示にて、下記表中に併せて示す。

40

【0077】

【表 2】

		比較例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	
カーカス プライコード	コード構造 (A+B) (dtex/本)	1840/2	2450/1 +1400/1	2450/1 +2100/1	2450/1 +1400/1	2450/1 +940/1	
	コード材質A	レーヨン	レーヨン	レーヨン	リヨセル	レーヨン	
	コード材質B	—	ナイロン	ナイロン	ナイロン	ナイロン	
	上撚り数 (回/10cm)	44	44	44	44	44	
	下撚り数A (回/10cm)	44	44	44	44	44	
	下撚り数B (回/10cm)	—	16	16	16	16	
	177°C 熱収縮応力 (cN/dtex)	接着剤 処理後	0	0.28	0.32	0.23	0.13
		製品タイヤ	0	0.15	0.18	0.12	0.06
	打込み数 (本/50mm)		49	49	49	49	49
	25°C1%時 引張弾性率 (cN/dtex)	接着剤 処理後	68	40	37	45	35
		製品タイヤ	51	25	22	29	20
	25°C3%時 引張弾性率 (cN/dtex)	接着剤 処理後	33	48	50	53	45
		製品タイヤ	18	35	37	40	30
	通常走行時の縦ハネ (指数)		100	85	85	95	83
ランフラット [®] ラン耐久性 (指数)		100	115	125	120	92	

10

20

30

【0078】

上記表中の結果からわかるように、カーカスプライコードに、本発明に係る条件を満足するハイブリッドコードを適用した各実施例のタイヤにおいては、従来のカーカスプライコードを用いた比較例のタイヤに比し、通常走行時の乗り心地を高めつつ、ランフラット耐久性の向上が達成されていることが明らかである。

【0079】

<製造例1：一級アミン変性ポリブタジエン>

(1) ポリブタジエンの製造

窒素置換された5 Lオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン1.4 kg、1,3-ブタジエン250 g、2,2-ジテトラヒドロフルリプロパン(0.0285 mmol)シクロヘキサン溶液として注入し、これに2.85 mmolのn-ブチルリチウム(BuLi)を加えた後、攪拌装置を備えた50℃温水浴中で4.5時間重合を行った。1,3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。この重合体溶液を、2,6-ジ tert-ブチル-p-クレゾール1.3 gを含むメタノール溶液に抜き取り重合を停止させた後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、ポリブタジエンを得た。得られたポリブタジエンについてマイクロ構造(ビニル結合量)、重量

40

50

平均分子量 (M_w) および分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。その結果、ビニル結合量は 14%、 M_w は 150,000、 M_w / M_n は 1.1 であった。

【0080】

(2) 一級アミン変性ポリブタジエンの製造

上記(1)で得られた重合体溶液を、重合触媒を失活させることなく、温度 50 に保ち、一級アミノ基が保護された N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン 1129 mg (3.364 mmol) を加えて、変性反応を 15 分間行った。最後に、反応後の重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒および保護された一級アミノ基の脱保護を行い、110 に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、一級アミン変性ポリブタジエンを得た。得られた変性ポリブタジエンについて、ミクロ構造(ビニル結合量)、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w / M_n) および第一アミノ基含有量を測定した。その結果、ビニル結合量は 14%、 M_w は 150,000、 M_w / M_n は 1.2、一級アミノ基含有量は 4.0 mmol/kg であった。

10

【0081】

<製造例 2: 二級アミン変性ポリブタジエンの製造>

変性剤として、二級アミンである N-メチル-N-(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシランを用いて、上記(2)に基づいて変性反応を行い、二級アミン変性ポリブタジエンを得た。

【0082】

<製造例 3: 三級アミン変性ポリブタジエンの製造>

変性剤として、DMAPE S:3-ジメチルアミノプロピル(ジエトキシ)メチルシランを用いて上記(2)に基づいて変性反応を行い、三級アミン変性ポリブタジエンを得た。

20

【0083】

<製造例 4: スズ変性ポリブタジエンの製造>

乾燥し、窒素置換された 800 ミリリットルの耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液(16%)をブタジエン単量体 50 g となるように注入し、これにジテトラヒドロフリルプロパン 0.44 ミリモルを加え、さらに n-ブチルリチウム (BuLi) 0.48 ミリモルを加えた後、50 で 1.5 時間重合を行った。重合転化率はほぼ 100% であった。この重合系に四塩化スズを 0.43 ミリモルを加えた後、さらに 50 で 30 分間変性反応を行った。この後、重合系に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール 5 重量% 溶液 0.5 ミリリットルを加えて反応の停止を行い、さらに、常法に従い乾燥することにより、四塩化スズ変性ポリブタジエンゴムを得た。変性後の M_n は 570,000 であった。

30

【0084】

なお、上記諸特性は下記の方法に従って測定した。

<ミクロ構造の分析法>

赤外法(モレロ法)により、ビニル結合含有量(%)を測定した。

【0085】

<数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (M_w / M_n) の測定>

GPC (東ソー製、HLC-8020) により、検出器として屈折計を用いて測定し、単分散ポリスチレンを標準としたポリスチレン換算で示した。なお、カラムは GMHXL (東ソー製) で、溶離液はテトラヒドロフランである。

40

【0086】

<一級アミノ基含有量 (mmol/kg) の測定>

まず、重合体をトルエンに溶解した後、大量のメタノール中で沈殿させることにより重合体に結合していないアミノ基含有化合物をゴムから分離した後、乾燥した。本処理を施した重合体を試料として、JIS K 7237 に記載された「全アミン価試験方法」に

50

より全アミノ基含有量を定量した。続いて、前記処理を施した重合体を試料として「アセチルアセトンブロッド法」により二級アミノ基および三級アミノ基の含有量を定量した。試料を溶解させる溶媒には、*o*-ニトロトルエンを使用、アセチルアセトンを添加し、過塩素酸溶液で電位差滴定を行った。全アミノ基含有量から二級アミノ基および三級アミノ基の含有量を引いて一級アミノ基含有量 (mmol) を求め、分析に使用したポリマー質量で割ることにより、重合体に結合した一級アミノ基含有量 (mmol/kg) を求めた。

【0087】

<比較例5~8, 実施例7~13>

下記の表3中に示す配合組成を有するゴム組成物を調製し、それぞれ加硫ゴム物性としての、動的貯蔵弾性率 E' および正接損失 $\tan \delta$ の28 ~ 150における値 ($\tan \delta$ (28~150)) を、前述した方法に従って測定した。

【0088】

【表3】

ゴム配合 No.		(1)	(2)
配合内容 (質量部)	天然ゴム*1	30	30
	未変性BR*2	70	—
	1級アミン変性BR*3	—	70
	2級アミン変性BR*4	—	—
	3級アミン変性BR*5	—	—
	スズ変性BR*6	—	—
	カーボンブラック*7	45	45
	プロセイル*8	3	3
	亜鉛華	5	5
	ステアリン酸	1	1
	老化防止剤6C*9	1	1
	加硫促進剤CZ*10	3	3
	加硫促進剤TOT*11	1	1
	硫黄	5	5
	補強ゴムゲージ*12	6.3	6.3
弾性率 E' (MPa) (動歪1.0%, 25°C)		9.5	8
$\Sigma \tan \delta$ (28-150°C)		6.51	4.03

1) 天然ゴム: T S R 2 0

2) 未変性ポリブタジエン: 製造例1(1)ポリブタジエンの製造で得られたもの

3) 一級アミン変性ポリブタジエン: 製造例1で得られたもの

4) 二級アミン変性ポリブタジエン: 製造例2で得られたもの

5) 三級アミン変性ポリブタジエン: 製造例3で得られたもの

6) スズ変性ポリブタジエン: 製造例4で得られたもの

7) カーボンブラック: F E F (N 5 5 0)、旭カーボン社製「旭#60」

10

20

30

40

50

- 8) プロセスオイル：アロマティックオイル、富士興産社製「アロマックス#3」
 9) 老化防止剤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、大内新興化学工業社製「ノクラック6C」
 10) 加硫促進剤CZ：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、大内新興化学工業社製「ノクセラ-CZ」
 11) 加硫促進剤TOT：テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド、大内新興化学工業社製「ノクセラ-TOT-N」
 12) サイド補強ゴム層の最大厚みを示す。

【0089】

図1に示す構造を有するサイド補強タイプのランフラットタイヤを、タイヤサイズ225/45R17にて、カーカスプライコードに下記表中に示す条件を適用して作製した。下記表に示すカーカスプライコードの熱収縮応力および弾性率の値は、ディップ処理時のテンションおよび温度を制御することにより調整した。また、セルロース繊維とナイロンとを用いたハイブリッドコードの接着剤としては、RFL系接着剤を用いた。カーカスプライは1枚とし、そのクラウン部のタイヤ半径方向外側には、タイヤ赤道面に対して±26°の角度で二枚のベルト層からなるベルトを配置した。また、サイド補強ゴム層には、下記表中に示すゴム組成物をそれぞれ適用した。得られた各供試タイヤにつき、通常走行時の縦バネ、ランフラットドラム耐久性および高荷重ドラム耐久性を、前記および下記に従い評価した。結果は、いずれも比較例5の値を100として指数表示した。その結果を、下記表中に併せて示す。

【0090】

<高荷重ドラム耐久性>

各供試タイヤにつき、内圧300kPa、荷重11.7kN、速度60km/h、温度38の条件下でドラム試験を行い、タイヤ故障に至るまでの走行距離を測定した。結果は、比較例5を100とする指数にて示した。指数値が大きいほど、高荷重時の耐久性に優れることを示す。

【0091】

10

20

【表4】

		比較例5	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	
カーカス プライコード	コード構造 (A+B) (dtex/本)	1840/3	1840/2 +1400/1	1840/2 +2100/1	1840/2 +1400/1	1840/2 +2100/1	1840/2 +1400/1	
	コード材質A	レーヨン	レーヨン	レーヨン	レーヨン	レーヨン	リヨセル	
	コード材質B	—	ナイロン	ナイロン	ナイロン	ナイロン	ナイロン	
	上撚り数 (回/10cm)	39	39	39	35	35	39	
	下撚り数A (回/10cm)	39	39	39	35	35	39	
	下撚り数B (回/10cm)	—	16	15	16	15	16	
	177°C 熱収縮応力 (cN/dtex)	接着剤 処理後	0	0.31	0.57	0.35	0.58	0.28
		製品タイヤ	0	0.16	0.29	0.16	0.29	0.14
	25°C1%時 引張弾性率 (cN/dtex)	接着剤 処理後	62	43	45	50	52	48
		製品タイヤ	45	30	31	35	35	32
	25°C3%時引 張弾性率 (cN/dtex)	接着剤 処理後	38	45	48	49	51	42
		製品タイヤ	15	18	18	23	24	20
打込み数 (本/50 mm)		45	45	45	45	45	45	
ゴム組成物の種類		(1)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	
通常走行時の縦バネ (指数)		100	82	83	78	79	85	
ランフラットドラム耐久性 (指数)		100	164	171	167	172	162	
高荷ドラム耐久性 (指数)		100	113	113	112	112	110	

10

20

30

【0092】

【表5】

		実施例12	実施例13	比較例6	比較例7	比較例8	
カーカス プライコード	コード構造 (A+B) (dtex/本)	1840/2+ 2100/1	1840/2 +1400/1	1840/3	1670/2 +1400/1	1840/2 +470/1	
	コード材質A	リヨセル	レーヨン	レーヨン	アラミド	レーヨン	
	コード材質B	ナイロン	ナイロン	—	ナイロン	ナイロン	
	上撚り数 (回/10cm)	39	39	39	39	39	
	下撚り数A (回/10cm)	39	39	39	39	39	
	下撚り数B (回/10cm)	15	16	—	16	24	
	177°C 熱収縮応力 (cN/dtex)	接着剤 処理後	0.53	0.30	0	0.24	0.18
		製品タイヤ	0.27	0.16	0	0.12	0.09
	25°C1%時 引張弾性率 (cN/dtex)	接着剤 処理後	42	45	62	74	40
		製品タイヤ	33	30	45	59	28
25°C3%時 引張弾性率 (cN/dtex)	接着剤 処理後	44	42	38	58	40	
	製品タイヤ	19	18	15	31	16	
打込み数 (本/50mm)		45	45	45	45	45	
ゴム組成物の種類		(2)	(1)	(2)	(2)	(2)	
通常走行時の縦バネ (指数)		85	90	95	111	90	
ランフラットドラム耐久性 (指数)		168	123	114	113	97	
高荷ドラム耐久性 (指数)		111	105	100	89	90	

【0093】

上記表中の結果からわかるように、サイド補強ゴム層に本発明に係るゴム組成物を用いた実施例7等においては、本発明に係るゴム組成物を使用していない実施例13と比較して、乗り心地性、ランフラット耐久性および高荷重ドラム耐久性がいずれも劇的に向上している。また、アラミド/ナイロンハイブリッドを用いた比較例7では、ハイブリッド化しても1%弾性率を低く抑えることが難しいため、乗り心地が悪化し、また、アラミドの耐疲労性の悪さから高荷重条件下でのドラム耐久性も悪化してしまった。なお、ハイブリッドコードを用いていない比較例5,6を比較した場合、乗り心地性およびランフラットドラム耐久性の点で、サイド補強ゴム層に本発明に係るゴム組成物を用いた比較例6の方が良好であることがわかる。

【0094】

これに対し、比較例8の場合、熱収縮応力が不足しているために、ランフラット走行時にタイヤの撓みを十分抑制することができず、耐久性が悪化している。また、レーヨンの

10

20

30

40

50

コード太さに対し、ナイロンのコード太さが不足しているため、太さのバランスが崩れることで、タイヤ走行中にレーヨンコードの耐疲労性が著しく悪化し、その結果、高荷重条件下でのドラム耐久性も悪化している。

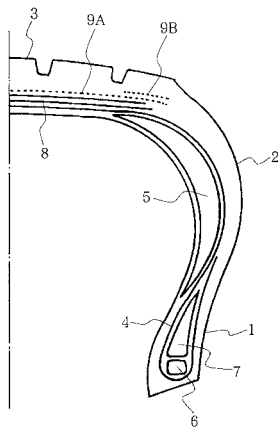
【符号の説明】

【 0 0 9 5 】

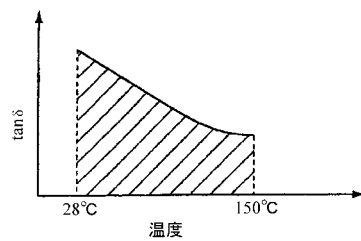
- 1 ビード部
- 2 サイドウォール部
- 3 トレッド部
- 4 カーカス
- 5 サイド補強ゴム層
- 6 ビードコア
- 7 ビードフィラー
- 8 ベルト
- 9 A , 9 B ベルト補強層

10

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

審査官 柳楽 隆昌

- (56)参考文献 特開2005-199763(JP,A)
特開昭54-045007(JP,A)
特開2009-132324(JP,A)
特開2010-058740(JP,A)
特開2010-137600(JP,A)
特開2009-149282(JP,A)
特開2000-318408(JP,A)
特開2008-094313(JP,A)
特開2009-096456(JP,A)
特開2007-030868(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B60C 9/00
B60C 1/00
B60C 15/06
B60C 17/00