

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/104144 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) C08L 25/08 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 47/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/084476
- (22) 国際出願日: 2015年12月9日(09.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-260947 2014年12月24日(24.12.2014) JP
- (71) 出願人: 住友ゴム工業株式会社 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 宮崎 達也 (MIYAZAKI Tatsuya); 〒6510072 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 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: 空気入りタイヤ

(57) Abstract: A pneumatic tire is provided which has a tread produced using a rubber composition which improves, to a high degree and in a balanced manner, wet grip performance, dry grip performance and durability. This pneumatic tire has a tread produced using a rubber composition that, of 100 mass% of a rubber component, contains 90 mass% or more of a diene rubber, wherein the rubber composition further contains a hydrogenated terpene aromatic resin obtained by hydrogenating double bonds in a terpene aromatic resin. The hydrogenation ratio of the aforementioned double bonds is 5-100%, the hydroxyl value of the hydrogenated terpene aromatic resin is less than or equal to 20mgKOH/g, the content of the hydrogenated terpene aromatic resin is 1-50 parts by mass per 100 parts by mass of the diene rubber, the rubber composition further contains a specific inorganic filler, and the content of the specific inorganic filler is 1-70 parts by mass per 100 parts by mass of the diene rubber.

(57) 要約: 本発明は、ウェットグリップ性能、ドライグリップ性能、及び耐久性を高次元にバランス良く改善できるゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤを提供する。本発明は、ゴム成分100質量%中ジエン系ゴムを90質量%以上含有するゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤであって、前記ゴム組成物は、更に、テルペン芳香族樹脂の二重結合を水素添加して得られる水素添加テルペン芳香族樹脂を含有し、前記二重結合の水素添加率が5~100%であり、前記水素添加テルペン芳香族樹脂の水酸基価が20mgKOH/g以下であり、前記ジエン系ゴム100質量部に対して、前記水素添加テルペン芳香族樹脂の含有量が1~50質量部であり、前記ゴム組成物は、更に、特定の無機フィラーを含有し、前記ジエン系ゴム100質量部に対して、特定の無機フィラーの含有量が1~70質量部である空気入りタイヤである。



WO 2016/104144 A1

明 細 書

発明の名称：空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] タイヤのトレッドには、ウェット路面、ドライ路面いずれにおいても優れたグリップ性能が求められるが、トレッド用ゴム組成物のグリップ性能（特に、ウェットグリップ性能）を改善する方法として、 α -メチルスチレン系樹脂を配合する方法などが知られている（例えば、特許文献1参照。）。その他、ポリテルペン、テルペンフェノール樹脂、テルペン芳香族樹脂等のテルペン系樹脂を配合する方法なども知られている。

[0003] 他方、ドライグリップ性能の改善には、 20°C での $\tan \delta$ を向上させる必要があるが、その場合、同時に転がり抵抗の指標である $30\sim 70^{\circ}\text{C}$ での $\tan \delta$ も上昇してしまい、望ましくない。例えば、コレシン、クマロンインデン樹脂、スチレンアクリル系樹脂等を用いる方法が知られているが、転がり抵抗も同時に大幅に上昇してしまい、低燃費性を重視する用途では使用することが難しい。

[0004] 一般に、グリップ性能改善のために用いられる樹脂（グリップレジン）は、ゴムの粘弾性特性、ヒステリシロス、中でも $\tan \delta$ を高める効能の他に、樹脂が走行中にトレッド表面にブルームし、プロセルオイルやポリマー分解物、低分子量有機物等と相まって粘着ブルーム層を構成することで、路面とトレッド間の粘着力を高める効能も有しており、これらが合わさってグリップ性能の改善に寄与していると考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-1805号公報

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、グリップ性能の改善のための工夫が試みられているが、ウェットグリップ性能、ドライグリップ性能、及び耐久性を高次元にバランス良く改善することは未だ達成されていなかった。

[0007] 本発明は、前記課題を解決し、ウェットグリップ性能、ドライグリップ性能、及び耐久性を高次元にバランス良く改善できるゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、ゴム成分100質量%中ジエン系ゴムを90質量%以上含有するゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤであって、上記ゴム組成物は、更に、テルペン芳香族樹脂の二重結合を水素添加して得られる水素添加テルペン芳香族樹脂を含有し、上記二重結合の水素添加率が5～100%であり、上記水素添加テルペン芳香族樹脂の水酸基価が20mg KOH/g以下であり、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、上記水素添加テルペン芳香族樹脂の含有量が1～50質量部であり、上記ゴム組成物は、更に、下記式で表される化合物、硫酸マグネシウム、及び炭化ケイ素からなる群より選択される少なくとも1種からなり、窒素吸着比表面積が10～120m²/gである無機フィラーを含有し、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、上記無機フィラーの含有量が1～70質量部である空気入りタイヤに関する。



(式中、MはAl、Mg、Ti、Ca及びZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属、該金属の酸化物又は水酸化物であり、mは1～5の整数、xは0～10の整数、yは2～5の整数、zは0～10の整数である。)

[0009] 上記無機フィラーが、水酸化アルミニウムであることが好ましい。

[0010] 上記水素添加テルペン芳香族樹脂の軟化点が、80～180℃であることが好ましく、114～160℃であることがより好ましい。

[0011] 上記水素添加テルペン芳香族樹脂の水酸基価が、 0 mg KOH/g であることが好ましい。

[0012] 上記ジエン系ゴムが、スチレン含量 $19\sim 60$ 質量%のスチレンブタジエンゴムを 60 質量%以上含むことが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、ジエン系ゴムを 90 質量%以上含むゴム成分と、テルペン芳香族樹脂の二重結合を水素添加して得られ、二重結合の水素添加率が $5\sim 100$ %であり、水酸基価が 20 mg KOH/g 以下である水素添加テルペン芳香族樹脂と、特定の窒素吸着比表面積を有する所定の無機フィラーとを含有し、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して、上記水素添加テルペン芳香族樹脂の含有量が $1\sim 50$ 質量部であり、上記無機フィラーの含有量が $1\sim 70$ 質量部であるゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤであるので、ウェットグリップ性能、ドライグリップ性能、及び耐久性が高次元にバランス良く改善された空気入りタイヤを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の空気入りタイヤは、ジエン系ゴムを 90 質量%以上含むゴム成分と、テルペン芳香族樹脂の二重結合を水素添加して得られ、二重結合の水素添加率が $5\sim 100$ %であり、水酸基価が 20 mg KOH/g 以下である水素添加テルペン芳香族樹脂と、特定の窒素吸着比表面積を有する所定の無機フィラーとを含有し、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して、上記水素添加テルペン芳香族樹脂の含有量が $1\sim 50$ 質量部であり、上記無機フィラーの含有量が $1\sim 70$ 質量部であるゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤである。

[0015] ジエン系ゴムを配合したゴム組成物に特定の水素添加テルペン芳香族樹脂及び特定の無機フィラーを所定量ずつ配合することにより、従来の低軟化点樹脂と高軟化点樹脂を併用する手法や、ゴムとの混合性が良好なテルペン系樹脂や芳香族系樹脂を添加する手法に比べて、ウェットグリップ性能、ドライ

グリップ性能及び耐久性を高次元にバランスよく改善することができる。

[0016] これはまず、上記水素添加率が5～100%であり、水酸基価が20mg KOH/g以下である水素添加テルペン芳香族樹脂が以下のような特質を有することから、上記作用効果が顕著に発揮されるものと推察される。

上記水素添加テルペン芳香族樹脂は、水素添加により樹脂の構造体のフレキシビリティが高いため、分子量や軟化点の大きさの割にトレッド表面へのブルームが早い。また、水素添加により二重結合が少なくなるため、ジエン系ゴム中の該樹脂の分散性が大きく高まると共に、架橋剤の硫黄を吸着せずにゴムの架橋を促進し、ゴムポリマー間の架橋位置を均一化して加硫後のゴム組成物のモジュラスを大きくする。更に、ゴムの架橋が均一かつタイトになることにより耐久性、ブロー性も良好となる。また、水酸基価が20mg KOH/g以下であるためにゴム中での自己凝集性が低いことから、常温でのショア硬さ(Hs)が低く、かつ、高温Hsが維持される。すなわち、Hs温度依存が少ない。

上記効果は、ゴム成分としてジエン系ゴムを用いた場合に、特に顕著に発揮される。

ちなみに、樹脂を水素添加すると、一般的に熱安定性が向上し保管期間を長くすることができることから、水素添加テルペン芳香族樹脂をゴムに配合した場合、熱分解、酸化の進行が抑えられ臭気を抑えることができる。

[0017] そして更に、特定の窒素吸着比表面積を有する水酸化アルミニウムなどの無機フィラーを配合することにより、以下の(1)～(4)の作用が発揮されて、上記作用効果(特に、ウェットグリップ性能の改善効果)が顕著に発揮されるものと推察される。

[0018] (1) 配合した水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)などの無機フィラーが混練り中に一部がシリカ以上のモース硬度を持つアルミナ(Al_2O_3)に転化したり、水酸化アルミニウムなどの無機フィラーがシリカと(共有又は脱水)結合し、微分散したシリカ鎖を介しゴム配合中に固定化されたりすることにより、金属酸化物塊や無機フィラーが路面の骨材上のマイクロ凹凸(数十

μmピッチ)にアンカー効果を発現し、それにより、ウェットグリップ性能が高まると考えられる。

(2) 路面上の二酸化ケイ素とタイヤ表面上の水酸化アルミニウムなどの無機フィラーが走行中に接触する(擦れる)ことに伴って、瞬間的な共有結合が形成され、ウェットグリップ性能が向上すると考えられる。

[0019] (3) ウェット路面では、タイヤ表面が水膜を介して路面に接触する部位が存在し、通常、この水膜はタイヤと路面が直接接触する部位で発生する摩擦熱により蒸発すると考えられるが、例えば、水酸化アルミニウムが添加されていると、当該摩擦熱は、タイヤ表面の水酸化アルミニウムにおいて「 $Al(OH)_3 \rightarrow 1/2 Al_2O_3 + 3/2 H_2O$ 」で示される吸熱反応が進行することにより、水膜(水分)の蒸発が抑制されると考えられる。仮に水膜が蒸発した場合はタイヤ表面と路面間に空間が形成されるため、路面とタイヤ接触面積が減少し、ウェットグリップ性能が低下する。

[0020] (4) 上記(1)、(2)の現象を生じた場合、走行時に無機フィラー粒子が高周波振動し、該高周波振動により隣接するゴム組成物中のグリップレジンや液状成分等の粘着成分のブルームが促進され、その結果、無機フィラーを含まない他の部位に比べて、無機フィラー粒子の周囲の粘着成分の量が多くなり、ウェットグリップ性能が向上する。

[0021] 本発明におけるゴム組成物は、特定の窒素吸着比表面積を有する水酸化アルミニウムなどの無機フィラーを添加することにより、更に、ドライグリップ性能も向上する。特に走行テストでは、無機フィラーを配合した場合には、トレッド表面と路面とが密着して、あたかもグリップレジンが表面にブルームしているような挙動が認められるとのプロドライバーのコメントが多い。この理由は以下のようなようであると推察される。

ゴム組成物に特定の無機フィラーを配合することにより、特に小円回転時、横滑り走行時にトレッドゴム表面に大きな張力が発生し、トレッドゴムの高周波振動が起こる。この高周波振動が1000Hz以上となると、(A)無機フィラーとゴム成分との界面にグリップレジンや粘着成分がブルームし、

路面グリップを促進される、(B)好ましくは、無機フィラーが周辺のシリカ及びカーボンブラックと物理的又は化学的に結合し、走行中も無機フィラー周辺に大きなボイドが生じないこと、(C)特定の窒素吸着比表面積を有する微粒子状の無機フィラーによりゴム組成物のヒステリシスが上昇することが、ドライグリップ性能の向上に寄与するものと考えられる。

[0022] 従来の水酸化アルミニウムなどの無機フィラーの添加による作用効果でもウェットグリップ性能の改善はみられるものの、通常は耐摩耗性、摩耗後のアブレーション外観等が悪化するため、これらをバランス良く改善することは難しい。本発明は、特定の窒素吸着比表面積を有する水酸化アルミニウムなどの無機フィラーを特定の水素添加テルペン芳香族樹脂と共に添加しているため、ウェットグリップ性能、ドライグリップ性能及び耐久性を高次元にバランスよく改善することが可能となっている。

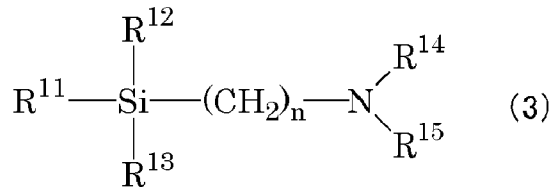
[0023] 本発明におけるゴム組成物は、ゴム成分として、ジエン系ゴムを含有する。ゴム成分としてジエン系ゴムを用いることにより、良好なグリップ性能が得られる。

なお、本明細書において、単に「グリップ性能」という場合には、ウェットグリップ性能とドライグリップ性能とをまとめて表している。

[0024] 上記ジエン系ゴムとしては、特に限定されず、天然ゴム(NR)、高純度NR(UPNR)、脱タンパク質NR(DPNR)、エポキシ化NR(ENR)、イソプレングム(IR)などのイソpren系ゴム、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレンイソprenブタジエンゴム(SIBR)、クロロプレングム(CR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)等が挙げられる。これらの中でも、乗用車用タイヤとしては、グリップ性能の観点から、SBRを必須として含むことが好ましく、NR、SBR、BRがより好ましく、SBR、BRが更に好ましく、SBRとBRとを併用することが特に好ましい。なお、トラック・バス用タイヤとしては、単位面積当たりの路面接触圧力が高く、引張り強度、引裂き強度に優れるNRを主体とすることが望ましい。

- [0025] スチレンブタジエンゴム（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）などが挙げられ、油展されている、油展されていない、なかでも、グリップ性能の観点から、油展かつ高分子量のSBRが好ましい。また、フィラーとの相互作用力を高めた末端変性S-SBRや、主鎖変性S-SBR等の変性SBRも好適に使用可能である。これらSBRは、1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0026] 変性SBRとしては、スズやケイ素などでカップリングされたものが好ましく用いられる。変性SBRのカップリング方法としては、常法に従って、例えば、変性SBRの分子鎖末端のアルカリ金属（Liなど）やアルカリ土類金属（Mgなど）を、ハロゲン化スズやハロゲン化ケイ素などと反応させる方法などが挙げられる。
- [0027] また、変性SBRとしては、スチレン及びブタジエンの共重合体で、第1級アミノ基やアルコキシシリル基を有するものも好ましい。第1級アミノ基は、重合開始末端、重合終了末端、重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していてもよいが、重合体末端からエネルギー消失を抑制してヒステリシロス特性を改良し得る点から、重合開始末端又は重合終了末端に導入されていることが好ましい。
- [0028] 変性SBRのなかでも、特に溶液重合のスチレンブタジエンゴム（S-SBR）の重合末端（活性末端）を下記式（3）で表される化合物により変性したもの（変性S-SBR（特開2010-111753号公報に記載の変性SBR））が好適に用いられる。これにより、ポリマーの分子量をコントロールし易く、 $\tan \delta$ を増大させる低分子量成分を少なくすることができ、更にシリカとポリマー鎖の結合を強め、ウェットグリップ性能等をより向上できる。
- [0029]

[化1]



(式(3)中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、同一若しくは異なって、アルキル基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~8、より好ましくは炭素数1~6、更に好ましくは炭素数1~4のアルコキシ基)、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^{14} 及び R^{15} は、同一若しくは異なって、水素原子又はアルキル基(好ましくは炭素数1~4のアルキル基)を表す。 n は整数(好ましくは1~5、より好ましくは2~4、更に好ましくは3)を表す。)

[0030] R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} としては、アルコキシ基が望ましく、 R^{14} 及び R^{15} としては、水素原子が望ましい。これにより、優れたウェットグリップ性能、低燃費性、操縦安定性を得ることができる。

[0031] 上記式(3)で表される化合物の具体例としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、2-ジメチルアミノエチルトリメトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。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。

[0032] 上記式(3)で表される化合物(変性剤)によるスチレン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、特表2003-514078号公報などに記載されている方法など、従来公知の手法を用いることができる。例えば、スチレンブタジエンゴムと変性剤とを接触させればよく、アニオン重合によりスチレンブタジエンゴムの重合末端(活性末端)と変性剤とを反応させる方法、スチレンブタジエンゴム溶液に変性剤を所定量添加し、スチレンブタジエンゴムの重合末端(活性末端)と変性剤とを反応させる方法などが挙げられる。

。

[0033] SBRのスチレン含量は、好ましくは19質量%以上、より好ましくは21質量%以上、更に好ましくは25質量%以上、特に好ましくは30質量%以上である。また、該スチレン含量は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは50質量%以下、特に好ましくは45質量%以下である。スチレン含量が19質量%未満であると、グリップ性能が不十分となるおそれがある。他方、スチレン含量が60質量%を超えると、スチレン基が隣接し、ポリマーが硬くなりすぎ、架橋が不均一となりやすく、耐久性が悪化するおそれがあり、また、温度依存性が増大し、温度変化に対する性能変化が大きくなってしまい、ウェットグリップ性能、ドライグリップ性能が良好に得られない傾向がある。

なお、本明細書において、SBRのスチレン含量は、¹H-NMR測定により算出される。

[0034] SBRのビニル含量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、特に好ましくは25質量%以上である。ビニル含量が10質量%未満であると、十分なグリップ性能が得られないおそれがある。該ビニル含量は、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下、特に好ましくは60質量%以下である。ビニル含量が90質量%を超えると、SBRの製造が困難になり、収率が安定せず、また、ゴム強度が低下したりして、性能が安定しない場合がある。

なお、本明細書において、SBRのビニル含量（1，2-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。

[0035] SBRはまた、ガラス転移温度（T_g）が-45℃以上であることが好ましく、-40℃以上であることがより好ましい。該T_gは、10℃以下であることが好ましく、5℃以下であることがより好ましく、0℃以下であることが更に好ましい。

なお、本明細書において、SBRのガラス転移温度は、JIS K7121

に従い、昇温速度10℃/分の条件で示差走査熱量測定(DSC)を行って測定される値である。

[0036] SBRは、重量平均分子量(Mw)が好ましくは20万以上、より好ましくは25万以上、更に好ましくは30万以上である。競技用、或いは、高摩耗用タイヤには、特に好ましくは110万以上である。また、該Mwは、好ましくは200万以下、より好ましくは180万以下である。Mwが20万以上のSBRを用いることにより、より高いグリップ性、低燃費性、耐久性を発揮することができる。Mwが200万を超えると、フィラー分散が困難となり、耐久性が悪化するおそれがある。

なお、本明細書において、SBRの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(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 SUPERMALTPORE 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。

[0037] ジェン系ゴム100質量%中のSBRの含有量は、乗用車用タイヤの場合、好ましくは60質量%以上、より好ましくは65質量%以上、更に好ましくは70質量%以上である。60質量%未満であると、グリップ性能が充分とはならない傾向がある。また、SBRの含有量の上限は特に限定されず、100質量%であってもよいが、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。

[0038] 上記ジェン系ゴムは、なかでも、スチレン含量が19~60質量%のSBRを60質量%以上含むことが好ましく、スチレン含量が25~55質量%のSBRを65質量%以上含むことがより好ましい。これにより、より高いグリップ性、耐久性を発揮することができる。

[0039] ブタジエンゴム(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BR130B、BR150B等の高シス含有量のBR、日本ゼオン(株)製のBR1250H等の変性BR、宇部興産(株)製のVCR412、VCR617等のシンジオタクチック

ポリブタジエン結晶を含有するBR、ランクセス社製のBUNA-CB25等の希土類元素系触媒を用いて合成されるBR等が挙げられ、これらBRは、1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。なかでも、耐摩耗性、低燃費性の観点から、希土類元素系触媒を用いて合成されるBR（希土類系BR）が好ましい。

[0040] 上記希土類系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、タイヤ製造において一般的なものを使用できる。

[0041] 希土類系BRの合成に使用される希土類元素系触媒としては、公知のものが使用でき、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などが挙げられる。これらのなかでも、ランタン系列希土類元素化合物としてネオジウム（Nd）含有化合物を用いたNd系触媒が特に好ましい。

[0042] ランタン系列希土類元素化合物としては、原子番号57～71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、前記Nd系触媒が、高シス含量、低ビニル含量のBRが得られる点で好ましい。

[0043] 有機アルミニウム化合物としては、 $AlR^aR^bR^c$ （式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 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、 $AlX_kR^d_{3-k}$ （式中、Xはハロゲン、 R^d 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： Me_3SrCl 、 Me_2SrCl_2 、 $MeSrHCl_2$ 、 $MeSrCl_3$ などのストロンチウムハライド；四塩化ケイ素、四塩化錫、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。

[0044] 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。

[0045] 希土類系BRのシス1,4結合含有率（シス含量）は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは93質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。90質量%未満であると、耐久性や耐摩耗性が悪化する傾向がある。

[0046] 希土類系BR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1.5質量%以下、更に好ましくは1.0質量%以下、特に好ましくは0.8質量%以下である。1.8質量%を超えると、耐久性や耐摩耗性が悪化する傾向がある。

なお、本明細書において、BR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結合含有率）は、赤外吸収スペクトル分析法によって測定できる。

[0047] BRを配合する場合、ジエン系ゴム100質量%中のBRの含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上である。また、該BRの含有量は、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下である。グリップ性能が必要なタイヤでは、40質量%以下であることが好ましい。BRの含有量が10質量%未満であったり又は70質量%を超えたりすると、十分な耐摩耗性、グリップ性能、低燃費性が得られない傾向がある。

[0048] NRとしては、SIR20、RSS#3、TSR20等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

[0049] トラック・バス用タイヤの場合、ジエン系ゴム100質量%中のNRの含有量は60～100質量%であることが好ましく、他方、乗用車・商用車用タイヤの場合、ジエン系ゴム100質量%中のNRの含有量は0～70質量%

であることが好ましい。NRの含有量が上記範囲を外れると、十分なグリップ性能、耐摩耗性、耐久性が得られないおそれがある。

[0050] 上記ゴム成分は、上記ジエン系ゴム以外の他のゴム成分を含んでもよい。該他のゴム成分としては、例えば、ブチルゴム（IIR）等が挙げられる。

[0051] なお、上記他のゴム成分も含めたゴム成分100質量%中、上記ジエン系ゴムの含有量は、90質量%以上であり、95質量%以上が好ましい。また、上限は特に限定されず、100質量%でもよい。

[0052] 本発明におけるゴム組成物は、テルペン芳香族樹脂の二重結合を水素添加して得られ、二重結合の水素添加率が5～100%であり、水酸基価が20 mg KOH/g以下である水素添加テルペン芳香族樹脂を含有する。

[0053] 上記水素添加テルペン芳香族樹脂における「テルペン芳香族樹脂」とは、芳香族化合物とテルペン化合物とを、通常用いられる方法により共重合して得られる化合物である。具体的には、例えば、トルエンなどの有機溶媒中に、BF₃などの触媒存在下、各原料を任意の順序で滴下し、所定の温度で所定の時間、反応させることにより製造することができる。

なお、芳香族化合物とテルペン化合物との共重合割合は、水素添加テルペン芳香族樹脂が後述する物性を有するものとなるように適宜設定することができる。また、水素添加テルペン芳香族樹脂が後述する物性を有するものとなる限り、上記テルペン芳香族樹脂は、芳香族化合物及びテルペン化合物以外の共重合単位、例えばインデン等、を含んでいてもよい。

[0054] 上記芳香族化合物としては、芳香環を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、フェノール、アルキルフェノール、アルコキシフェノール、不飽和炭化水素基含有フェノールなどのフェノール化合物；ナフトール、アルキルナフトール、アルコキシナフトール、不飽和炭化水素基含有ナフトールなどのナフトール化合物；スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、不飽和炭化水素基含有スチレンなどのスチレン誘導体などが挙げられる。これらのなかでも、スチレン誘導体が好ましい。ここで、上記化合物中の、アルキル基やアルコキシ基の炭素数としては、1～20が好ましく、1

～12がより好ましい。また、上記化合物中の、不飽和炭化水素基の炭素数としては、2～20が好ましく、2～12がより好ましい。

なお、上記芳香族化合物は、芳香環上に置換基を1つ有していてもよいし、2つ以上有していてもよく、芳香環上の置換基が2つ以上の場合、それらの置換位置は、o位、m位、p位のいずれであってもよい。更に芳香環上に置換基を有するスチレン誘導体においては、該置換基の置換位置はスチレン由来のビニル基に対してo位であってもよいし、m位、又はp位であってもよい。

これら芳香族化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0055] 上記アルキルフェノールの具体例としては、例えば、メチルフェノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、デシルフェノール、ジノニルフェノールなどが挙げられる。これらは、o位、m位、p位のいずれが置換されたものであってもよい。なかでも、t-ブチルフェノールが好ましく、p-t-ブチルフェノールがより好ましい。

[0056] 上記アルキルナフトールの具体例としては、上記アルキルフェノールのフェノール部分をナフトールに置き換えた化合物が挙げられる。

[0057] 上記アルキルスチレンの具体例としては、上記アルキルフェノールのフェノール部分をスチレンに置き換えた化合物が挙げられる。

[0058] 上記アルコキシフェノールの具体例としては、上記アルキルフェノールのアルキル基を対応するアルコキシ基で置き換えた化合物が挙げられる。同様に、上記アルコキシナフトールの具体例としては、上記アルキルナフトールのアルキル基を対応するアルコキシ基で置き換えた化合物が挙げられる。また、上記アルコキシスチレンの具体例としては、上記アルキルスチレンのアルキル基を対応するアルコキシ基で置き換えた化合物が挙げられる。

[0059] 上記不飽和炭化水素基含有フェノールとしては、1分子中に少なくとも1個のヒドロキシフェニル基を含み、かつフェニル基の水素原子のうちの少なく

とも1個が不飽和炭化水素基で置換された化合物が挙げられる。当該不飽和炭化水素基における不飽和結合としては、二重結合、三重結合が挙げられる。

上記不飽和炭化水素基としては、炭素数2～20のアルケニル基が挙げられる。

[0060] 上記不飽和炭化水素基含有フェノールの具体例としては、イソプロペニルフェノール、ブテニルフェノールなどが挙げられる。上記不飽和炭化水素基含有ナフトール、上記不飽和炭化水素基含有スチレンについても同様である。

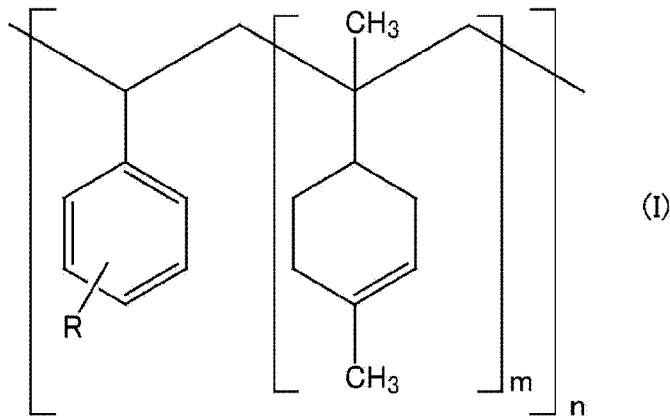
[0061] 上記テルペン化合物は、 $(C_5H_8)_n$ の組成で表される炭化水素、及びその含酸素誘導体であり、モノテルペン($C_{10}H_{16}$)、セスキテルペン($C_{15}H_{24}$)、ジテルペン($C_{20}H_{32}$)などに分類されるテルペンを基本骨格とする化合物である。当該テルペン化合物は特に限定されないが、環状不飽和炭化水素であることが好ましく、また、水酸基を持たない化合物であることが好ましい。

[0062] 上記テルペン化合物の具体例としては、 α -ピネン、 β -ピネン、3-カレン(δ -3-カレン)、ジペンテン、リモネン、ミルセン、アロオシメン、オシメン、 α -フェランドレン、 α -テルピネン、 γ -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、 α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 γ -テルピネオールなどが挙げられる。なかでも、グリップ性能、耐久性をバランスよく改善できる点から、 α -ピネン、 β -ピネン、3-カレン(δ -3-カレン)、ジペンテン、リモネンが好ましく、 α -ピネン、リモネンがより好ましい。ここでリモネンとは、d体、l体、d/l体のいずれをも含むものであってよい。

これらテルペン化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0063] 上記テルペン芳香族樹脂について、例えば、スチレン誘導体とリモネンとを共重合して得られる化合物としては、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。

[0064] [化2]



[0065] 上記式 (I) 中、R は、芳香環上の置換基を表し、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 2～20 の不飽和炭化水素基である。なお、置換基 R の置換数は 1～5 のいずれであってもよく、また、置換数が 2 以上の場合、置換基は互いに同一であってもよいし、異なってもよく、それらの置換位置も特に制限されない。m は、0、2～20 である。n は、2～10 である。

[0066] 上記テルペン芳香族樹脂の具体例としては、例えば、YS レジン T O 1 2 5、YS レジン T O 1 1 5、YS レジン T O 1 0 5、YS レジン T O 8 5、Y S ポリスター U H 1 1 5 (以上、ヤスハラケミカル (株) 製) などが挙げられる。

[0067] 本発明における水素添加テルペン芳香族樹脂は、上述のテルペン芳香族樹脂の二重結合を、通常用いられる方法により水素添加することにより、製造することができる。該水素添加は、例えば、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、ニッケルなどの貴金属自体又はそれらを活性炭素、活性アルミナ、珪藻土などの担体上に担持したものを触媒として接触水素還元することにより、実施することができる。

[0068] 上記触媒の使用量としては、原料であるテルペン芳香族樹脂 100 質量% に対して、0.1～50 質量% が好ましく、0.2～40 質量% がより好ましい。当該触媒量が 0.1 質量% 未満では水素添加反応が遅くなる傾向がある一方、50 質量% を超えると残留不純物としてフィラー分散、ポリマー分散

を阻害する原因となり、十分な破断強度、グリップ性能が得られなくなるおそれがある。当該水素添加反応の際の水素圧は、通常、 $5 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ であり、好ましくは $50 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ である。 5 kg/cm^2 未満では、水素添加反応の反応速度が遅くなる傾向がある一方、 200 kg/cm^2 を超えると反応設備の破損や、保守維持が困難となり、製造効率が悪い。また、水素添加反応の際の反応温度は、通常、 $10 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $20 \sim 150^\circ\text{C}$ である。反応温度が 10°C 未満では水素添加反応が遅くなる傾向がある一方、 200°C を超えると反応設備の破損や、保守維持が困難となり、製造効率が悪い。

[0069] なお、上記水素添加テルペン芳香族樹脂としては、市販されているものも用いることができ、例えば、YSポリスターM80、YSポリスターM105、YSポリスターM115、YSポリスターM125（以上、ヤスハラケミカル（株）製）などを使用することができる。

[0070] 上述のようにして得られる本発明における水素添加テルペン芳香族樹脂は、二重結合が水素添加されたものである。

[0071] 上記水素添加テルペン芳香族樹脂において、二重結合の水素添加率は、 $5 \sim 100\%$ であり、とりわけ、 6% 以上であることが好ましく、 7% 以上であることがより好ましく、 8% 以上であることが更に好ましく、 11% 以上がより更に好ましく、 15% 以上が特に好ましい。また、二重結合の水素添加率の上限は、水素添加反応における、加圧加熱条件、触媒等の製造技術の進歩や、生産性の向上などによりその好ましい範囲が変更され得る可能性があり、現時点では正確には確認できていないが、現状では、例えば、 80% 以下であることが好ましく、 60% 以下であることがより好ましく、 40% 以下が更に好ましく、 30% 以下がより更に好ましく、 25% 以下が特に好ましい。当該水素添加率が 5% 未満では、グリップ性能（特に、ドライグリップ性能）、耐久性が充分とはならない傾向がある。

なお、該水素添加率（水添率）は、 $^1\text{H-NMR}$ （プロトンNMR）による二重結合由来ピークの各積分値から、下記式により、算出される値である。本

明細書において、水素添加率（水添率）とは、二重結合の水素添加率を意味する。

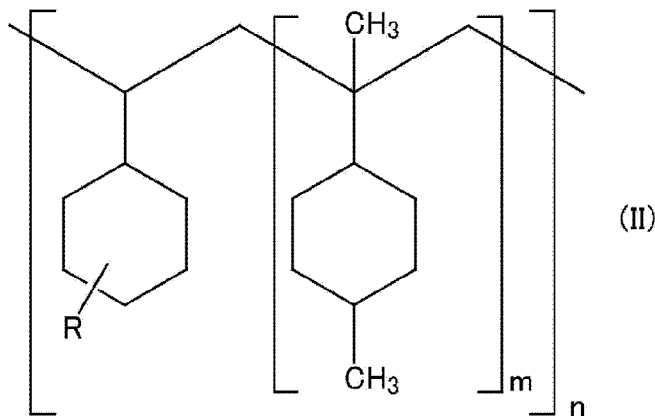
$$(\text{水添率} [\%]) = \{ (A - B) / A \} \times 100$$

A：水素添加前の二重結合のピークの積分値

B：水素添加後の二重結合のピークの積分値

[0072] 例えば、上記テルペン芳香族樹脂として、スチレン誘導体とリモネンとを共重合して得られる上記式（I）で表される化合物を用いた場合、水素添加率が100%のときには、下記式（II）で表される水素添加テルペン芳香族樹脂が得られることとなる。他方、水素添加率が5%以上100%未満のときには、例えば、下記式（III）で表される水素添加テルペン芳香族樹脂が得られる。

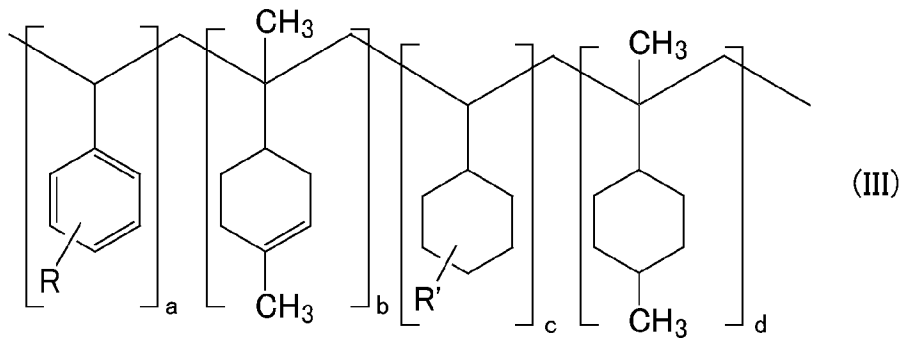
[0073] [化3]



[0074] 上記式（II）中、Rは、シクロヘキサン環上の置換基を表し、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20の不飽和炭化水素基である。なお、置換基Rの置換数は1～5のいずれであってもよく、また、置換数が2以上の場合、置換基は互いに同一であってもよいし、異なってもよく、それらの置換位置も特に制限されない。mは、0、2～20である。nは、2～10である。

[0075]

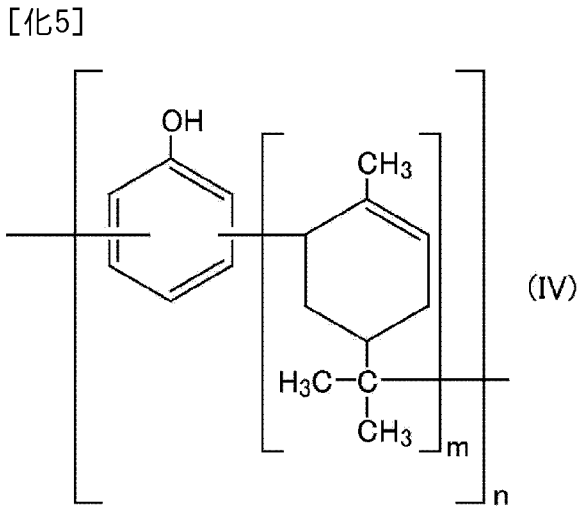
[化4]



[0076] 上記式 (I I I) 中、Rは、芳香環上の置換基を表し、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20の不飽和炭化水素基である。R'は、シクロヘキサン環上の置換基を表し、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20の不飽和炭化水素基である。なお、置換基R、R'の置換数は1～5のいずれであってもよく、また、置換数が2以上の場合、置換基は互いに同一であってもよいし、異なってもよく、それらの置換位置も特に制限されない。a、b、c、dは、繰り返し単位数を表す。なお、繰り返し単位の結合順序は、特に制限されず、ブロックであってもよいし、交互であってもよいし、ランダムであってもよい。

[0077] また、上記水素添加テルペン芳香族樹脂の好ましい形態としては、例えば、シクロヘキシル基を有する上記式 (I I) で表される繰り返し単位を含む樹脂 (ただし、構造中、上記式 (I) で表される繰り返し単位及び下記式 (I V) で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも1種の繰り返し単位を含んでもよい。) と規定することもできる。なお、繰り返し単位の結合順序は、特に制限されず、ブロックであってもよいし、交互であってもよいし、ランダムであってもよい。

[0078]



[0079] 上記式 (IV) 中、 m 、 n は、繰り返し単位数を表す。

[0080] 上記水素添加テルペン芳香族樹脂の水酸基価（すなわち、フェノール基の含有量を表す）は、 20 mg KOH/g 以下であり、 10 mg KOH/g 以下が好ましく、 5 mg KOH/g 以下がより好ましく、 1 mg KOH/g 以下が更に好ましく、 0.1 mg KOH/g 以下がより更に好ましい。とりわけ、 0 mg KOH/g であることが好ましい。水酸基価が 20 mg KOH/g を超えると、当該樹脂の自己凝集性が高くなり、ゴムやフィラーとの親和性が低下し、十分なグリップ性能が得られないおそれがある。

なお、上記水素添加テルペン芳香族樹脂の水酸基価は、水素添加テルペン芳香族樹脂 1 g をアセチル化するとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムの量をミリグラム数で表したものであり、電位差滴定法（JIS K0070：1992）により測定した値である。

[0081] 上記水素添加テルペン芳香族樹脂の軟化点は、 80°C 以上が好ましく、 90°C 以上がより好ましく、 100°C 以上が更に好ましく、 114°C 以上がより更に好ましく、 116°C 以上が特に好ましく、 120°C 以上が最も好ましい。また、 180°C 以下が好ましく、 170°C 以下がより好ましく、 165°C 以下が更に好ましく、 160°C 以下が特に好ましく、 135°C 以下が最も好ましい。上記水素添加テルペン芳香族樹脂の軟化点が、 80°C 未満であると、水素添加テルペン芳香族樹脂のゴム中での分散は良いがグリップ性能が低下する傾向がある。一方、 180°C を超えると、水素添加テルペン芳香族樹

脂の分散が困難となるため、十分なグリップ性能が発現せず、また、良好な耐久性が得られない傾向がある。

なお、水素添加テルペン芳香族樹脂の軟化点は、JIS K6220-1:2001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。

[0082] 上記水素添加テルペン芳香族樹脂はまた、ガラス転移温度 (T_g) が 20°C 以上であることが好ましく、 30°C 以上であることがより好ましく、 40°C 以上であることが更に好ましい。該 T_g は、 100°C 以下であることが好ましく、 90°C 以下であることがより好ましく、 80°C 以下であることが更に好ましい。

なお、本明細書において、水素添加テルペン芳香族樹脂のガラス転移温度は、JIS K7121に従い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で示差走査熱量測定 (DSC) を行って測定される値である。

[0083] 上記水素添加テルペン芳香族樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、特に限定されないが、 $300\sim 3000$ が好ましく、 $500\sim 2000$ がより好ましく、 $600\sim 2000$ が更に好ましい。 M_w が 300 未満であれば、粘着層の G' (硬さ) が低く、十分なグリップ性能が得られない傾向がある一方、 3000 を超えると、ゴム硬度が高くなり、十分なグリップ性能、耐久性が得られない傾向がある。

なお、本明細書において、水素添加テルペン芳香族樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (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 TSK GEL SUPERMALTPORE 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。

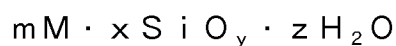
[0084] 本発明におけるゴム組成物は、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して、上記水素添加テルペン芳香族樹脂を $1\sim 50$ 質量部含む。該水素添加テルペン芳香族樹脂の含有量としては、 2 質量部以上が好ましく、 3 質量部以上がより好ましく、 5 質量部以上が更に好ましい。また、 40 質量部以下が好まし

く、35質量部以下がより好ましく、30質量部以下が更に好ましい。該含有量が、1質量部未満であると十分なグリップ性能、耐久性が得られない傾向があり、また、50質量部を超えると、十分な硬度（操縦性）、低燃費性が得られない傾向がある。

[0085] 本発明においては、上記ジエン系ゴムと上記水素添加テルペン芳香族樹脂との溶解度パラメーター（SP値）の差が1.5以下であることが好ましい。当該SP値の差がこのような範囲であると、ジエン系ゴムと水素添加テルペン芳香族樹脂との相溶性がより良好となり、グリップ性能、耐久性をより向上させることが可能となる。該SP値の差としては、1.0以下がより好ましい。一方、該SP値の差の下限値としては、特に限定されず、小さければ小さいほど好ましい。

なお、ジエン系ゴム、水素添加テルペン芳香族樹脂のSP値は、化合物の構造に基づいてHoy法によって算出された溶解度パラメーター（Solubility Parameter）を意味する。Hoy法とは、例えば、K. L. Hoy “Table of Solubility Parameters”, Solvent and Coatings Materials Research and Development Department, Union Carbites Corp. (1985)に記載された計算方法である。

[0086] 本発明におけるゴム組成物は、下記式で表される化合物、硫酸マグネシウム、及び炭化ケイ素からなる群より選択される少なくとも1種の無機フィラーを含有する。



（式中、MはAl、Mg、Ti、Ca及びZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属、該金属の酸化物又は水酸化物であり、mは1～5の整数、xは0～10の整数、yは2～5の整数、zは0～10の整数である。）

[0087] 上記式で表される化合物としては、アルミナ、アルミナ水和物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、タルク、チタン白、チ

タン黒、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化アルミニウムマグネシウム、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムカルシウム、ケイ酸マグネシウム、ジルコニウム、酸化ジルコニウムなどが挙げられる。これら無機化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0088] 上記無機フィラーのなかでも、モース硬度が3以上、かつ耐水性、耐油性があり、ミクロン単位の粒径に加工することで引っ掻き効果が生じたり、グリップ性能を発現する粘着成分のブルームを促進することで、グリップ性能が改善されたりする。また、良好な加工性、経済性、ブロー性も得られるという点から、MがAlもしくはZrの金属、該金属の酸化物又は水酸化物が好ましく、資源量が豊富で安価である点から、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムがより好ましい。更に良好な練り生産性、押出し加工性も得られるという観点では、水酸化アルミニウムが特に好ましい。

[0089] 上記無機フィラーの窒素吸着比表面積 (N_2SA) は、 $10 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ である。上記範囲外では、グリップ性能が低下し、耐摩耗性が悪化する。該 N_2SA の下限は、好ましくは $13 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、該 N_2SA の上限は、好ましくは $115 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $70 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

なお、無機フィラーの N_2SA は、ASTM D3037-81 に準じて BET 法で測定される値である。

[0090] 上記無機フィラーの亜麻仁油吸油量は、好ましくは $30 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上、より好ましくは $35 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上である。また該亜麻仁油吸油量は、好ましくは $75 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以下、より好ましくは $50 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以下、特に好ましくは $40 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以下である。亜麻仁油吸油量がこの範囲内であると、得られる空気入りタイヤは、優れたグリップ性能を発揮し、耐久性にも優れたものとなる。亜麻仁油吸油量が低いほど、無機フィラーの粒子間の繋がり (=ストラクチャー) が少なく、ゴム中に単独で存在し

易い。従って、亜麻仁油吸油量は、非極性のタイヤ用ゴム組成物に、無機フィラーの単粒子が適度に細かく、かつ適度な二次粒子径の凝集塊を形成するかどうかを判断するための有効な指標となるものと考えられる。すなわち、亜麻仁油吸油量が30 ml / 100 g未満であると、ゴム成分、軟化剤、レジン等との親和性が低くなり、ゴム組成物中での無機フィラーの位置が熱的に安定しないと考えられる。一方、亜麻仁油吸油量が75 ml / 100 gを超えると、無機フィラーの粒子が大きな二次粒子径の凝集塊を形成して、その内部にオイルを取り込むオクルード部分が生成したり、練り工程を経てもゴム成分と十分に混ざらずに耐摩耗性や耐久性等の悪化の原因となったりする。更に、本技術分野においては、DBP吸油量が一般的に用いられるが、亜麻仁油は天然オイルの一種であることから、DBPに比べて環境負荷の負荷が小さいという利点もある。

参考に、粒子ストラクチャーが発達しやすい代表的湿式シリカであるEvonik社製のULTRASIL VN3 (N₂SA : 175 m²/g) の亜麻仁油吸油量は128 ml / 100 gである。

なお、上記亜麻仁油吸油量は、JIS K5101-13に従って求められる値である。

[0091] 上記無機フィラーの平均粒子径は、好ましくは1.5 μm以下、より好ましくは0.69 μm以下、更に好ましくは0.6 μm以下である。また、該平均粒子径は、好ましくは0.2 μm以上、より好ましくは0.25 μm以上、更に好ましくは0.4 μm以上である。1.5 μmを超えると、グリップ性能が低下し、耐久性が悪化するおそれがあり、0.2 μm未満であると、ゴム中で2次凝集塊を形成しやすくなり、かえってグリップ性能が低下し、耐久性が悪化するおそれがある。

なお、無機フィラーの平均粒子径は、数平均粒子径であり、透過型電子顕微鏡により測定される。

[0092] 上記無機フィラーのモース硬度は、タイヤのグリップ性能や耐久性の確保や、バンバリーミキサーや押出機の金属摩耗を抑える観点から、シリカ並の7

又はそれ未満であることが好ましく、2～5であることがより好ましい。

モース硬度は、材料の機械的性質の一つで古くから鉱物関係で汎用されている測定法であり、硬さを計りたい物質（水酸化アルミニウム等）を標準物質でこすり、ひっかき傷の有無でモース硬度を測定する。

[0093] 特に、モース硬度が7未満で、かつ該無機フィラーの脱水反応物のモース硬度が8以上の無機フィラーを使用することが好ましい。例えば、水酸化アルミニウムは、モース硬度約3で、バンバリーやロールの摩滅（摩耗）を防止するとともに、走行中・後期の振動・発熱や一部混練りにより表層が脱水反応（転移）して、モース硬度約9のアルミナへ転化し、路面石以上の硬度となるので、優れたグリップ性能や耐久性が得られる。ここで、水酸化アルミニウムの内部全てが転化する必要はなく、一部の転化で路面の引っ掻き機能を発現できる。また、水酸化アルミニウムとアルミナは、水、塩基、酸に対して安定であり、加硫の阻害や酸化劣化の促進もない。なお、該無機フィラーの転移後のモース硬度は、より好ましくは7以上であり、上限は特に制限されない。ダイヤモンドは最高値10である。

[0094] 上記無機フィラーは、熱分解開始温度（DSC吸熱開始温度）が160～500℃のものが好ましく、170～400℃のものがより好ましい。160℃未満では、混練中に熱分解又は再凝集が進みすぎ、練り機のローター羽又は容器の壁等の金属摩耗が行き過ぎたりするおそれがある。なお、無機フィラーの熱分解開始温度は、示差走査熱量測定（DSC）を実施して求められる。また、熱分解には、脱水反応も含まれる。

[0095] 上記無機フィラーとしては、上記N₂SAを有する市販品を使用でき、また、無機フィラーに粉碎などの処理を施して上記特性を有する粒子に調整した処理品なども使用可能である。粉碎処理を施す場合、湿式粉碎、乾式粉碎（ジェットミル、カレントジェットミル、カウンタージェットミル、コントラプレックスなど）等、従来公知の方法を適用できる。

また、必要に応じて、医薬、バイオ関係で頻用されるメンブランフィルター法にて分取し、所定のN₂SAを有するものを作製し、ゴム配合剤として使用

することもできる。

[0096] 上記無機フィラーの含有量は、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、1質量部以上、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。1質量部未満であると、十分なグリップ性能（特に、ウェットグリップ性能）が得られない。また、該含有量は、70質量部以下、好ましくは60質量部以下、より好ましくは50質量部以下、更に好ましくは40質量部以下である。70質量部を超えると、十分なフィラー分散性が得られず、グリップ性能（特に、ドライグリップ性能）、耐摩耗性が悪い。

中でも、乗用車用タイヤでは、グリップ性能と耐摩耗性の両立の観点から、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、10～20質量部が好ましい。

[0097] 本発明におけるゴム組成物は、補強性、グリップ性能、紫外線劣化防止の点から、カーボンブラックを含むことが好ましい。

[0098] カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $115\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が更に好ましく、 $140\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。また、該 N_2SA は、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、グリップ性能、耐摩耗性が低下する傾向があり、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、良好なフィラー分散が得られにくく、補強性、耐久性が悪化する傾向がある。なお、カーボンブラックの N_2SA は、JIS K 6217-2:2001に準拠してBET法で求められる。

[0099] カーボンブラックの含有量は、タイヤに期待されるグリップ性能、耐摩耗性、低燃費性により異なる。紫外線クラック防止の観点からは、上記ジエン系ゴム100質量部に対して5質量部以上が望ましい。シリカによりウェットグリップ性能を確保する場合、カーボンブラックの含有量としては上記ジエン系ゴム100質量部に対して5～50質量部程度である。また、カーボンブラックにより、ドライグリップ性能や耐摩耗性を確保する場合、カーボンブラックの含有量としては上記ジエン系ゴム100質量部に対して50～1

60質量部が好ましい。

[0100] 本発明におけるゴム組成物は、シリカを含有してもよい。シリカを含有することにより、ウェットグリップ性能、補強性を高めながら、転がり抵抗特性を改善することができる。この効果は、本発明における特定の無機フィラーと併用することによって相乗的に顕著に得られる効果であって、これは上述の(1)や(B)に記載の作用のためと推測される。

シリカとしては、例えば、湿式法で製造されたシリカ、乾式法で製造されたシリカなどが挙げられる。

[0101] 上記シリカは、窒素吸着比表面積(N_2SA)が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。また、該 N_2SA は、 $280\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $260\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。

なお、シリカの N_2SA は、ASTM D3037-93に準じてBET法で測定される値である。

[0102] 上記シリカの含有量は、ドライグリップ性能よりもウェットグリップ性能を重視する場合、ジエン系ゴム100質量部に対して好ましくは30質量部以上、より好ましくは60質量部以上、更に好ましくは75質量部以上、より更に好ましくは85質量部以上、特に好ましくは90質量部以上である。30質量部未満の場合、十分な補強性が得られないおそれがある。また、該含有量は、好ましくは150質量部以下、より好ましくは130質量部以下、更に好ましくは120質量部以下、特に好ましくは100質量部以下である。150質量部を超えると、シリカが分散しにくくなり、耐摩耗性、耐久性、低燃費性が悪化する傾向がある。

[0103] 本発明におけるゴム組成物が上記シリカを含有する場合には、更にシランカップリング剤を含有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る。

[0104] 本発明におけるゴム組成物には、グリップ性能等の観点から、更に軟化剤を配合することもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。該軟化剤としては特に限定されないが、オイル、液状ジエン系重合体、軟化点160℃以下の樹脂などが挙げられる。なかでも、軟化剤として、オイル及び液状ジエン系重合体を配合することが好ましく、更に軟化点160℃以下の樹脂を配合することもグリップ性能の観点から好適な形態の1つである。

[0105] 上記オイルとしては、例えば、パラフィン系、アロマ系、ナフテン系プロセスオイルなどのプロセスオイルが挙げられる。なかでも、上記ジエン系ゴムと溶解度パラメーター（SP値）の差が小さいものを用いることが好ましい。当該SP値の差が小さいとジエン系ゴムとオイルとの混和性がより良好となる。該SP値の差としては、例えば、1.0以下が好ましい。なお、該SP値の差の下限値としては、特に限定されず、小さければ小さいほど好ましい。

なお、オイルのSP値は、上記ジエン系ゴム、水素添加テルペン芳香族樹脂のSP値と同様にして算出される。

[0106] オイルを配合する場合、オイルの含有量は、タイヤに期待されるグリップ性能、燃費性、すなわちフィラー量にもよるが、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、好ましくは2質量部以上、より好ましくは5質量部以上である。また、該含有量は、好ましくは85質量部以下、より好ましくは75質量部以下である。2質量部未満では、フィラーやポリマー分散悪化や、硫黄等架橋剤の分散悪化のおそれがあり、85質量部を超えると、耐久性、耐摩耗性が悪化する傾向がある。

なお、本明細書において、オイルの含有量には、油展ゴムに含まれるオイル量も含まれる。

ただし、トラック・バス用タイヤでは、耐摩耗性、耐久性、欠け性が高度に期待される為、オイルを配合しない場合が多い。

[0107] 上記液状ジエン系重合体は、常温（25℃）で液体状態のジエン系重合体である。

液状ジエン系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が、 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ であることが好ましく、 $3.0 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ であることがより好ましい。 1.0×10^3 未満では、グリップ性能の向上効果がなく、十分な耐久性が確保できないおそれがある。一方、 2.0×10^5 を超えると、重合溶液の粘度が高くなり過ぎ生産性が悪化したり、破壊特性が低下したりするおそれがある。

なお、本明細書において、液状ジエン系重合体のMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算値である。

[0108] 液状ジエン系重合体としては、液状スチレンブタジエン共重合体（液状SBR）、液状ブタジエン重合体（液状BR）、液状イソプレン重合体（液状IR）、液状スチレンイソプレン共重合体（液状SIR）などが挙げられる。なかでも、耐久性とグリップ性能がバランスよく得られるという理由から、液状SBRが好ましい。

[0109] 液状ジエン系重合体を配合する場合、液状ジエン系重合体の含有量は、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上である。また、該含有量は、好ましくは120質量部以下、より好ましくは80質量部以下、更に好ましくは70質量部以下、特に好ましくは30質量部以下である。5質量部未満では、十分なグリップ性能が得られない傾向があり、120質量部を超えると、耐久性が悪化する傾向がある。

[0110] 本発明における水素添加テルペン芳香族樹脂と併用する軟化点 160°C 以下の樹脂としては、例えば、クマロンインデン樹脂、p-tert-ブチルフェノールアセチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂等が挙げられる。

[0111] 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、 α -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。

[0112] 上記クマロンインデン樹脂の軟化点は $-20\sim 160^{\circ}\text{C}$ である。上限は、好ましくは 145°C 以下、より好ましくは 130°C 以下である。下限は、好ましくは -10°C 以上、より好ましくは -5°C 以上である。軟化点が 160°C を超えると、練り中の分散性が悪化し、低燃費性が悪化する傾向がある。軟化点が -20°C 未満であると、製造が困難な上に、他の部材への移行性、揮発性が高く、使用中に性能が変化するおそれがある。

上記クマロンインデン樹脂のなかでも、軟化点が $90\sim 140^{\circ}\text{C}$ のものを用いた場合には、グリップ性能が向上する。なかでも軟化点が $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ のものは、 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ における $\tan\delta$ を全般に高めることができ、耐久性も良い。

軟化点が $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ のクマロンインデン樹脂を用いた場合には、 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ の比較的低温におけるグリップ性は良く、 $\tan\delta$ を全般に下げる。このような軟化点が $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ のクマロンインデン樹脂は、主に耐久性の向上を目的に用いることができる。

なお、クマロンインデン樹脂を用いることにより耐久性が改善する理由は、架橋ポリマー鎖に適度な滑りを付与し、均一な伸びを生じさせるためと考えられる。

なお、本明細書において、上記クマロンインデン樹脂の軟化点は、JIS K6220-1:2001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。

[0113] 上記p-tert-ブチルフェノールアセチレン樹脂としては、p-tert-ブチルフェノールとアセチレンとを縮合反応させて得られる樹脂が挙げられ、当該樹脂としては軟化点 $120\sim 160^{\circ}\text{C}$ のものが好ましく（例えば、軟化点が 145°C のコレシン）、このようなp-tert-ブチルフェノールアセチレン樹脂を配合すると、特に高温（ $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 付近）でのグリップ性能が向上する。該コレシンを、軟化点が 85°C 付近の α メチルスチレン系樹脂（低温（ $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ ）でのグリップ性に優れる）と併用することにより、 $20\sim 120^{\circ}\text{C}$ のタイヤの走行温度におけるグリップ性能を向上させることができる。

なお、p-tert-ブチルフェノールアセチレン樹脂の軟化点は、上記クマロンインデン樹脂の軟化点の測定方法と同様の方法で測定することができる。

[0114] 上記p-tert-ブチルフェノールアセチレン樹脂の水酸基価は、100mg KOH/g以上が好ましく、150mg KOH/g以上がより好ましく、175mg KOH/g以上が更に好ましい。また、300mg KOH/g以下が好ましく、250mg KOH/g以下がより好ましく、200mg KOH/g以下が更に好ましい。

なお、上記p-tert-ブチルフェノールアセチレン樹脂の水酸基価は、上述した水素添加テルペン芳香族樹脂の水酸基価と同様にして測定することができる。

[0115] 本発明におけるゴム組成物には、前記成分以外にも、タイヤ工業において一般的に用いられている配合剤、例えば、ワックス、酸化亜鉛、ステアリン酸、離型剤、老化防止剤、硫黄等の加硫剤、加硫促進剤等の材料を適宜配合してもよい。

[0116] 本発明で使用される酸化亜鉛としては、特に限定されず、タイヤなどのゴム分野で使用されているものなどが挙げられる。ここで、酸化亜鉛のなかでは、酸化亜鉛の分散性、耐摩耗性を高める観点から、微粒子酸化亜鉛を好適に使用できる。具体的には、平均一次粒子径200nm以下の酸化亜鉛を使用することが好ましく、より好ましくは100nm以下である。該平均一次粒子径の下限は特に限定されないが、好ましくは20nm以上、より好ましくは30nm以上である。

なお、酸化亜鉛の平均一次粒子径は、窒素吸着によるBET法により測定した比表面積から換算された平均粒子径（平均一次粒子径）を表す。また、窒素吸着によるBET法により測定した比表面積（ N_2SA ）は10~50m²/gであることが好ましい。

[0117] 酸化亜鉛を配合する場合、酸化亜鉛の含有量は、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、好ましくは0.5~10質量部以下、より好ましくは1~5質量部である。酸化亜鉛の含有量が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。

- [0118] 本発明で使用される加硫促進剤としては、スルフェンアミド系、チアゾール系、チウラム系、グアニジン系、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤などが挙げられる。これら加硫促進剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。なかでも、本発明では、スルフェンアミド系、チウラム系、グアニジン系、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤を好適に使用でき、スルフェンアミド系加硫促進剤とグアニジン系加硫促進剤とを併用することが特に好ましい。
- [0119] スルフェンアミド系加硫促進剤としては、例えば、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (TBBS)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (CBS)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (DCBS) 等が挙げられる。
- [0120] チウラム系加硫促進剤としては、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD)、テトラベンジルチウラムジスルフィド (TBzTD)、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド (TOT-N) などが挙げられる。
- [0121] グアニジン系加硫促進剤としては、例えば、ジフェニルグアニジン (DPG)、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等が挙げられる。
- [0122] ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤としては、例えば、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 (ZTC)、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛 (PX) などが挙げられる。
- [0123] 加硫促進剤を配合する場合、加硫促進剤の含有量は、ジエン系ゴム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2質量部以上であり、また、好ましくは15質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。1質量部未満では、十分な加硫速度が得られず、良好なグリップ性能、耐久性が得られない傾向があり、15質量部を超えると、架橋密度がタイト

になり過ぎたり、ブルーミングを起こしたりして、グリップ性能、耐久性、成型粘着性が悪化するおそれがある。

[0124] 本発明におけるトレッド用ゴム組成物は、従来公知の方法で製造できる。先ず、バンバリーミキサー、オープンロールなどのゴム混練装置に硫黄及び加硫促進剤以外の成分を配合（添加）して混練りした後（ベース練り工程）、得られた混練物に、更に硫黄及び加硫促進剤を配合（添加）して混練りしその後加硫する方法などにより製造できる。

[0125] 前記ベース練り工程は、前記ジエン系ゴムを含むゴム成分等を混練するものであれば特に限定されず、1工程でベース練り工程を行う方法の他に、ゴム成分と、上記水素添加テルペン芳香族樹脂等の一部の成分とを予め混練し、該混練物と硫黄及び加硫促進剤を除くその他の成分とを混練する分割した2工程のベース練り工程でもよい。

[0126] 該ゴム組成物は、空気入りタイヤのトレッドに用いられるものである。特に、多層構造を有するトレッドの表面層であるキャップトレッドに好適に使用できる。例えば、2層構造〔表面層（キャップトレッド）及び内面層（ベーストレッド）〕からなるトレッドの表面層に好適である。

[0127] 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。

[0128] 本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、大型乗用車用、大型SUV用タイヤ、トラック、バスなどの重荷重用タイヤ、ライトトラック用タイヤに好適であり（特に好ましくは乗用車用タイヤ）、それぞれのサマータイヤ、スタッドレスタイヤとして使用可能である。

実施例

[0129] 実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらだけに限

定されるものではない。

[0130] 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。

<SBR>

シリカ変性SBR1 : 以下で説明する方法により調製したもの（油展〔ゴム固形分100質量部に対してオイル分37.5質量部含有〕、スチレン含量：41質量%、ビニル含量：40質量%、ガラス転移温度：-29℃、重量平均分子量：119万、SP値：8.60）

N9548 : 日本ゼオン（株）製のNipol 9548（E-SBR、油展〔ゴム固形分100質量部に対してオイル分37.5質量部含有〕、スチレン含量：35質量%、ビニル含量：18質量%、ガラス転移温度：-40℃、重量平均分子量：109万、SP値：8.50）

シリカ変性SBR2 : 以下で説明する方法により調製したもの（非油展、スチレン含量：27質量%、ビニル含量：58質量%、ガラス転移温度：-27℃、重量平均分子量：72万、SP値：8.55）

NS612 : 日本ゼオン（株）製のNipol NS612（S-SBR、非油展、スチレン含量：15質量%、ビニル含量：30質量%、ガラス転移温度：-65℃、重量平均分子量：78万、SP値：8.40）

CB25 : ランクセス社製のBUNA-CB25（Nd系触媒を用いて合成した希土類系BR、ビニル含量：0.7質量%、シス含量：97質量%、ガラス転移温度：-110℃、SP値：8.20）

<NR>

TSR20（SP値：8.10）

<カーボンブラック>

HP180 : オリオンエンジニアドカーボنز社製のHP180（N₂SA：175m²/g）

<シリカ>

VN3 : Evonik社製のULTRASIL VN3（N₂SA：175m

$^2/g$ 、亜麻仁油吸油量：128 ml / 100 g)

<水酸化アルミニウム>

水酸化アルミニウム1：戸田工業（株）製の湿式合成品（平均粒子径：2.7 μm 、 N_2SA ：274 m^2/g 、亜麻仁油吸油量：104 ml / 100 g、モース硬度：3、熱分解物（アルミナ）のモース硬度：9、熱分解開始温度：200°C)

水酸化アルミニウム2：戸田工業（株）製の湿式合成品（平均粒子径：2.7 μm 、 N_2SA ：122 m^2/g 、亜麻仁油吸油量：78 ml / 100 g、モース硬度：3、熱分解物（アルミナ）のモース硬度：9、熱分解開始温度：200°C)

水酸化アルミニウム3：住友化学（株）製のATH#Bの乾式粉碎品（平均粒子径：0.5 μm 、 N_2SA ：95 m^2/g 、亜麻仁油吸油量：42 ml / 100 g、モース硬度：3、熱分解物（アルミナ）のモース硬度：9、熱分解開始温度：200°C)

水酸化アルミニウム4：住友化学（株）製のATH#Bの乾式粉碎品（平均粒子径：0.5 μm 、 N_2SA ：75 m^2/g 、亜麻仁油吸油量：42 ml / 100 g、モース硬度：3、熱分解物（アルミナ）のモース硬度：9、熱分解開始温度：200°C)

水酸化アルミニウム5：住友化学（株）製のATH#Bの乾式粉碎品（平均粒子径：0.3 μm 、 N_2SA ：35 m^2/g 、亜麻仁油吸油量：37 ml / 100 g、モース硬度：3、熱分解物（アルミナ）のモース硬度：9、熱分解開始温度：200°C)

水酸化アルミニウム6：住友化学（株）製のATH#B（平均粒子径：0.6 μm 、 N_2SA ：15 m^2/g 、亜麻仁油吸油量：40 ml / 100 g、モース硬度：3、熱分解物（アルミナ）のモース硬度：9、熱分解開始温度：200°C)

水酸化アルミニウム7：昭和電工（株）製のハイジライトH-43（平均粒子径：0.75 μm 、 N_2SA ：7 m^2/g 、亜麻仁油吸油量：33 ml / 1

00g、モース硬度：3、熱分解物（アルミナ）のモース硬度：9、熱分解開始温度：200℃)

<テルペン系樹脂>

M125：ヤスハラケミカル（株）製のYSポリスターM125（水添率：11%、軟化点：123℃、Tg：69℃、水酸基価：0mgKOH/g、SP値：8.52）

M115：ヤスハラケミカル（株）製のYSポリスターM115（水添率：12%、軟化点：115℃、Tg：59℃、水酸基価：0mgKOH/g、SP値：8.52）

M105：ヤスハラケミカル（株）製のYSポリスターM105（水添率：12%、軟化点：105℃、Tg：48℃、水酸基価：0mgKOH/g、SP値：8.52）

M80：ヤスハラケミカル（株）製のYSポリスターM80（水添率：12%、軟化点：80℃、Tg：23℃、水酸基価：0mgKOH/g、SP値：8.52）

樹脂1～4：後述する方法により製造されたもの

TO125：ヤスハラケミカル（株）製のYSレジンTO125（芳香族変性テルペン樹脂、水添率：0%、軟化点：125℃、Tg：64℃、水酸基価：0mgKOH/g、SP値：8.73）

TO115：ヤスハラケミカル（株）製のYSレジンTO115（芳香族変性テルペン樹脂、水添率：0%、軟化点：115℃、Tg：54℃、水酸基価：0mgKOH/g、SP値：8.73）

TO105：ヤスハラケミカル（株）製のYSレジンTO105（芳香族変性テルペン樹脂、水添率：0%、軟化点：105℃、Tg：45℃、水酸基価：0mgKOH/g、SP値：8.73）

TO85：ヤスハラケミカル（株）製のYSレジンTO85（芳香族変性テルペン樹脂、水添率：0%、軟化点：85℃、Tg：25℃、水酸基価：0mgKOH/g、SP値：8.73）

T 1 6 0 : ヤスハラケミカル (株) 製の Y S ポリスター T 1 6 0 (テルペンフェノール樹脂、水添率 : 0 %、軟化点 : 1 6 0 °C、T_g : 1 0 0 °C、水酸基価 : 6 0 m g K O H / g、S P 値 : 8. 8 1)

G 1 2 5 : ヤスハラケミカル (株) 製の Y S ポリスター G 1 2 5 (テルペンフェノール樹脂、水添率 : 0 %、軟化点 : 1 2 5 °C、T_g : 6 7 °C、水酸基価 : 1 4 0 m g K O H / g、S P 値 : 9. 0 7)

T P 1 1 5 : アリゾナケミカル社製の S y l v a r e s T P 1 1 5 (テルペンフェノール樹脂、水添率 : 0 %、軟化点 : 1 1 5 °C、T_g : 5 5 °C、O H 価 : 5 0 m g K O H / g、S P 値 : 8. 7 7)

<石油系樹脂>

コレシン : B A S F 社製の K o r e s i n の乾式粉碎品 (p - t - ブチルフェノールアセチレン樹脂 [p - t - ブチルフェノールとアセチレンの縮合樹脂]、軟化点 : 1 4 5 °C、T_g : 9 8 °C、水酸基価 : 1 9 3 m g K O H / g、N₂S A : 4. 1 m² / g、S P 値 : 9. 1 0)

V - 1 2 0 : 日塗化学 (株) 製のニットレジン クマロン V - 1 2 0 (クマロンインデン樹脂、軟化点 : 1 2 0 °C、水酸基価 : 3 0 m g K O H / g、S P 値 : 9. 0 0)

S A 8 5 : アリゾナケミカル社製の S Y L V A R E S S A 8 5 (αメチルスチレン系樹脂 [α - メチルスチレンとスチレンとの共重合体]、軟化点 : 8 5 °C、T_g : 4 3 °C、水酸基価 : 0 m g K O H / g、S P 値 : 9. 1 0)

<オイル>

A H - 2 4 : 出光興産 (株) 製のダイアナプロセス A H - 2 4 (S P 値 : 8. 0 5)

<液状ジエン系重合体>

L - S B R - 8 2 0 : (株) クラレ製の L - S B R - 8 2 0 (液状 S B R、M_w : 1 0, 0 0 0)

<シランカップリング剤>

S i 7 5 : E v o n i k 社製のシランカップリング剤 S i 7 5 (ビス (3 -

トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド)

<ワックス>

Oz o a c e 3 5 5 : 日本精鑛 (株) 製の Oz o a c e 3 5 5

<老化防止剤>

6 P P D : 住友化学 (株) 製のアンチゲン 6 C (N-フェニル-N'-(1,3-ジメチル)-p-フェニレンジアミン)

T M Q : 大内新興化学工業 (株) 製のノクラック 2 2 4 (2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体)

<ステアリン酸>

ステアリン酸 : 日油 (株) 製のステアリン酸「椿」

<酸化亜鉛>

第 2 種 : 三井金属鉱業 (株) 製の第 2 種酸化亜鉛

<加硫剤>

5%オイル含有粉末硫黄 : 細井化学工業 (株) 製の HK-200-5

<加硫促進剤>

D P G : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラ-D (N, N-ジフェニルグアニジン)

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

[0131] SBR用の末端変性剤の作製

窒素雰囲気下、250mlメスフラスコに3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン (アヅマックス (株) 製) を20.8g入れ、さらに無水ヘキサン (関東化学 (株) 製) を加え、全量を250mlにして作製した。

[0132] シリカ変性SBR1の調製

十分に窒素置換した30L耐圧容器にn-ヘキサンを18L、スチレン (関東化学 (株) 製) を800g、ブタジエンを1200g、テトラメチルエチレンジアミンを1.1mmol加え、40℃に昇温した。次に、1.6Mブ

チルリチウム（関東化学（株）製）を1.8 mL加えた後、50°Cに昇温させ3時間攪拌した。次に上記末端変性剤を4.1 mL追加し30分間攪拌を行った。反応溶液にメタノール15 mL及び2,6-tert-ブチル-p-クレゾール（大内新興化学工業（株）製）0.1 gを添加後、TDAE 1200 g添加し10分間攪拌を行った。その後、スチームストリッピング処理によって重合体溶液から凝集体を回収した。得られた凝集体を24時間減圧乾燥させ、シリカ変性SBR 1を得た。

[0133] シリカ変性SBR 2の調製

十分に窒素置換した30 L耐圧容器にn-ヘキサンを18 L、スチレン（関東化学（株）製）を740 g、ブタジエンを1260 g、テトラメチルエチレンジアミンを10 mmol加え、40°Cに昇温した。次に、ブチルリチウムを10 mL加えた後、50°Cに昇温させ3時間攪拌した。次に、上記末端変性剤を11 mL追加し30分間攪拌を行った。反応溶液にメタノール15 mL及び2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.1 gを添加後、反応溶液を18 Lのメタノールが入ったステンレス容器に入れて凝集体を回収した。得られた凝集体を24時間減圧乾燥させ、シリカ変性SBR 2を得た。

[0134] 水素添加テルペン芳香族樹脂の合成

（樹脂1の合成）

十分に窒素置換した攪拌翼つきの3 Lオートクレーブに、シクロヘキサン1 L、テトラヒドロフラン（THF）1 L、原料樹脂（TO125〔ヤスハラケミカル（株）製のYSレジンTO125〕の実測軟化点127°Cのロット品）を200 g、10%パラジウムカーボン10 gを加え、窒素置換した後、圧力が5.0 kg/cm²となるように水素置換して、80°Cで、0.5時間、接触水素添加反応に付し、樹脂1を得た。収率は、ほぼ100%であった。

[0135] 樹脂1の二重結合の水素添加率は、溶媒としての四塩化炭素に樹脂（水添前のTO125、または、水添後の樹脂1）を15質量%の濃度で添加し、該

混合物を100MHzのプロトンNMRにかけて、不飽和結合部に対応するスペクトルの減少から算出した（以下、水素添加率の測定において同様）。その結果、樹脂1の二重結合の水素添加率（水添率）は、ほぼ2%であった。樹脂1の水酸基価（OH価）は、0mg KOH/gであった。樹脂1の軟化点は、123℃であった。樹脂1のSP値は、8.70であった。

[0136]（樹脂2の合成）

接触水素添加反応の反応時間を1時間とした以外は、（樹脂1の合成）と同様にして、樹脂2を得た。収率は、ほぼ100%であった。樹脂2の二重結合の水素添加率はほぼ5%、水酸基価は0mg KOH/gであった。樹脂2の軟化点は、123℃であった。樹脂2のSP値は、8.68であった。

[0137]（樹脂3の合成）

接触水素添加反応の反応時間を2時間とした以外は、（樹脂1の合成）と同様にして、樹脂3を得た。収率は、ほぼ100%であった。樹脂3の二重結合の水素添加率はほぼ8%、水酸基価は0mg KOH/gであった。樹脂3の軟化点は、124℃であった。樹脂3のSP値は、8.60であった。

[0138]（樹脂4の合成）

接触水素添加反応の反応時間を4時間とした以外は、（樹脂1の合成）と同様にして、樹脂4を得た。収率は、ほぼ100%であった。樹脂4の二重結合の水素添加率はほぼ20%、水酸基価は0mg KOH/gであった。樹脂4の軟化点は、127℃であった。樹脂4のSP値は、8.48であった。

[0139] 上記樹脂1～4について、合成条件、物性等を、TO125、M125とともに下記表1にまとめて示す。

[0140] [表1]

	水素添加率(%)	SP値	反応時間(時間)	軟化点(°C)	収率(%)
樹脂1	2	8.70	0.5	123	100
樹脂2	5	8.68	1	123	100
樹脂3	8	8.60	2	124	100
樹脂4	20	8.48	4	127	100
TO125	0	8.73	(メーカー作成)	125	-
M125	11	8.52	(メーカー作成)	123	-

[0141] <実施例及び比較例>

表2に示す配合処方に従い、神戸製鋼（株）製4.0Lバンバリーを用いて硫黄及び加硫促進剤以外の配合材料を排出温度150℃の条件下で5分間混練りした。得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて排出温度95℃の条件下で4分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。

得られた未加硫ゴム組成物を160℃の条件下で20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押出し成形し、タイヤ成形機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、160℃の条件下で20分間加硫し、試験用タイヤ（タイヤサイズ：215/45R17サマー、乗用車用タイヤ）を得た。

[0142] 得られた加硫ゴム組成物及び試験用タイヤを使用して、以下の評価を行った。評価結果を表2に示す。

なお、テルペン系樹脂の軟化点は、構成するポリマーの軟化点と構成比率に応じて計算した。また、ジエン系ゴムのSP値及びテルペン系樹脂のSP値は、構成するポリマーのSP値と構成比率に応じて計算した。

[0143] （ドライグリップ性能）

上記試験用タイヤを排気量2000ccの国産FR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10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100として指数表示をした。指数が大きいほどドライグリップ性能に優れることを示す。

[0144] （ウェットグリップ性能）

上記試験用タイヤを排気量2000ccの国産FR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10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100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。

なお、ドライグリップ性能及びウェットグリップ性能の目標はそれらの平均が103以上である。

[0145] (引張試験)

上記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 K6251「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て、破断時伸びEB(%)を測定し、比較例1を100として指数表示した。指数が大きいほど耐久性に優れることを示す。

[0146]

[0147] 表2より、テルペン芳香族樹脂の二重結合を水素添加して得られ、二重結合の水素添加率が5～100%であり、水酸基価が20mg KOH/g以下である水素添加テルペン芳香族樹脂、及び、窒素吸着比表面積が10～120 m²/gである特定の無機フィラーを所定量ずつ配合した実施例では、ウェットグリップ性能、ドライグリップ性能、及び耐久性を高次元にバランス良く改善できることが明らかとなった。

そして、ポリマー系はSBR、BR、NR量、フィラー系はカーボンブラック量、シリカ量によらず、性能向上できると判明した。

請求の範囲

- [請求項1] ゴム成分100質量%中ジエン系ゴムを90質量%以上含有するゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤであって、前記ゴム組成物は、更に、テルペン芳香族樹脂の二重結合を水素添加して得られる水素添加テルペン芳香族樹脂を含有し、前記二重結合の水素添加率が5～100%であり、前記水素添加テルペン芳香族樹脂の水酸基価が20mg KOH/g以下であり、前記ジエン系ゴム100質量部に対して、前記水素添加テルペン芳香族樹脂の含有量が1～50質量部であり、前記ゴム組成物は、更に、下記式で表される化合物、硫酸マグネシウム、及び炭化ケイ素からなる群より選択される少なくとも1種からなり、窒素吸着比表面積が10～120m²/gである無機フィラーを含有し、前記ジエン系ゴム100質量部に対して、前記無機フィラーの含有量が1～70質量部である空気入りタイヤ。
- $$mM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$$
- (式中、MはAl、Mg、Ti、Ca及びZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属、該金属の酸化物又は水酸化物であり、mは1～5の整数、xは0～10の整数、yは2～5の整数、zは0～10の整数である。)
- [請求項2] 前記無機フィラーが、水酸化アルミニウムである請求項1記載の空気入りタイヤ。
- [請求項3] 前記水素添加テルペン芳香族樹脂の軟化点が、80～180℃である請求項1又は2記載の空気入りタイヤ。
- [請求項4] 前記水素添加テルペン芳香族樹脂の軟化点が、114～160℃である請求項3記載の空気入りタイヤ。
- [請求項5] 前記水素添加テルペン芳香族樹脂の水酸基価が、0mg KOH/gで

ある請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項6]

前記ジエン系ゴムが、スチレン含量 19 ～ 60 質量%のスチレンブタジエンゴムを 60 質量%以上含む請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/084476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L25/08(2006.01)i, C08L47/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L7/00-21/02, B60C1/00, C08K3/00-13/08, C08L25/08, C08L47/00, C08L65/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-184505 A (Bridgestone Corp.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims; paragraphs [0005], [0018]; example 6 (Family: none)	1-6
A	WO 2002/020655 A1 (JSR Corp., Bridgestone Corp.), 14 March 2002 (14.03.2002), claims; page 15, line 6 to page 16, line 5; examples & US 2004/0030027 A1 claims; paragraphs [0053] to [0057]; examples & EP 1323775 A1	1-6

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

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

Date of the actual completion of the international search 17 February 2016 (17.02.16)	Date of mailing of the international search report 01 March 2016 (01.03.16)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/084476

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-166826 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; paragraphs [0007], [0030] to [0035]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2007-177209 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 12 July 2007 (12.07.2007), claims; paragraphs [0030], [0053]; examples 7 to 8 & US 2007/0123636 A1 claims; paragraphs [0025], [0049]; examples 7 to 8 & EP 1790688 A1 & CN 1974646 A	1-6
A	JP 2009-138025 A (Bridgestone Corp.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims; paragraphs [0016] to [0017], [0022]; examples (Family: none)	1-6
E,A	WO 2016/002506 A1 (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 07 January 2016 (07.01.2016), claims; paragraphs [0055] to [0057], [0079] to [0087]; example 16 (Family: none)	1-6
P,A	WO 2015/104955 A1 (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 16 July 2015 (16.07.2015), claims; paragraphs [0056] to [0057]; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L25/08(2006.01)i, C08L47/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L7/00-21/02, B60C1/00, C08K3/00-13/08, C08L25/08, C08L47/00, C08L65/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-184505 A (株式会社ブリヂストン) 2008.08.14, 特許請求の範囲, [0005], [0018], 実施例 6 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2002/020655 A1 (ジェイエスアール株式会社; 株式会社ブリヂストン) 2002.03.14, 特許請求の範囲, 第15頁6行-第16頁5行, 実施例 & US 2004/0030027 A1, 特許請求の範囲, [0053]-[0057], 実施例 & EP 1323775 A1	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.02.2016

国際調査報告の発送日

01.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 5 5 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-166826 A (住友ゴム工業株式会社) 2013. 08. 29, 特許請求の範囲, [0007], [0030]-[0035], 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-177209 A (住友ゴム工業株式会社) 2007. 07. 12, 特許請求の範囲, [0030], [0053], 実施例 7-8 & US 2007/0123636 A1, 特許請求の範囲, [0025], [0049], 実施例 7-8 & EP 1790688 A1 & CN 1974646 A	1-6
A	JP 2009-138025 A (株式会社ブリヂストン) 2009. 06. 25, 特許請求の範囲, [0016]-[0017], [0022], 実施例 (ファミリーなし)	1-6
EA	WO 2016/002506 A1 (住友ゴム工業株式会社) 2016. 01. 07, 特許請求の範囲, [0055]-[0057], [0079]-[0087], 実施例 16 (ファミリーなし)	1-6
PA	WO 2015/104955 A1 (住友ゴム工業株式会社) 2015. 07. 16, 特許請求の範囲, [0056]-[0057], 実施例 (ファミリーなし)	1-6