

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6030696号  
(P6030696)

(45) 発行日 平成28年11月24日 (2016. 11. 24)

(24) 登録日 平成28年10月28日 (2016. 10. 28)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 21/00	(2006.01)	CO8L 21/00
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8L 33/00	(2006.01)	CO8L 33/00
CO8K 5/10	(2006.01)	CO8K 5/10
CO8K 5/521	(2006.01)	CO8K 5/521

請求項の数 10 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-87002 (P2015-87002)  
(22) 出願日 平成27年4月21日 (2015. 4. 21)  
審査請求日 平成28年4月8日 (2016. 4. 8)

(73) 特許権者 000183233  
住友ゴム工業株式会社  
兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号  
(74) 代理人 110000914  
特許業務法人 安富国際特許事務所  
(72) 発明者 宮崎 達也  
兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号  
住友ゴム工業株式会社内

審査官 藤本 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及び空気入りタイヤ

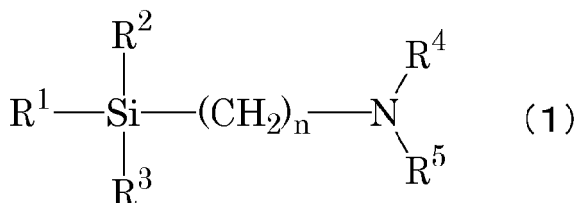
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体樹脂（但し、セルロースエステルを除く）と可塑剤との熔融混合物、及びゴム成分（但し、下記式（1）で表される化合物で変性された変性ブタジエンゴムを除く）を混練りして混練り物を作製するベース練り工程、並びに、  
前記混練り物及び硫黄を混練りする仕上げ練り工程を含むゴム組成物の製造方法であって

前記固体樹脂は、SP値9.2～13及び/又は軟化点130以上であり、  
前記可塑剤は、リン酸エステル、フタル酸エステル、脂肪族多塩基酸エステル、トリメリット酸エステル、酢酸エステル及びリシノール酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含み、  
前記ゴム組成物中、前記ゴム成分100質量部に対して、前記固体樹脂の含有量が1質量部以上であるゴム組成物の製造方法。

【化1】



(式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、同一若しくは異なって、アルキル基、アルコキシ基、シロキシル基、アセタール基、カルボキシル基、メルカプト基又はこれらの誘導体を表す。 $R^4$ 及び $R^5$ は、同一若しくは異なって、水素原子又はアルキル基を表す。 $n$ は整数を表す。)

【請求項2】

前記化合物のSP値が8.3～9.5である請求項1記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項3】

前記固体樹脂がSP値9.2～13のアクリル系樹脂である請求項1又は2記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項4】

前記化合物の凝固点が-50～-10、前記可塑剤の引火点が200以上である請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項5】

前記可塑剤が脂肪族多塩基酸エステルを含む請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項6】

前記脂肪族多塩基酸エステルがビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エチル]アジペートである請求項5記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項7】

前記ゴム組成物がトレッド用ゴム組成物又は靴底用ゴム組成物である請求項1～6のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項8】

前記ベース練り工程が、更に、窒素吸着比表面積140～600 $m^2/g$ のカーボンブラックを混練りして前記混練り物を作製するものである請求項1～7のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項9】

前記ベース練り工程が、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種の無機フィラーを混練りして前記混練り物を作製するものである請求項1～8のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。



(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10】

請求項1～9のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法により得られるゴム組成物を用いてトレッドを作製する工程を含む空気入りタイヤの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物、その製造方法、及び該ゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

レース用タイヤ等には、高温条件下、すなわち、走行中に高いグリップ性能を付与するため、高軟化点又は高SP値の樹脂が汎用されている。しかし、多量に配合すると、常温の硬度Hsが上昇するため、レース初期の路面凹凸追従性が低下し、走行初期のグリップ性能が悪化してしまう。

【0003】

更にTOP(リン酸エステル)等の低温可塑剤を添加し、初期グリップ性能を確保することも提案されているが、トレッド配合等のジエン系ゴム配合では、温度上昇に伴ってTO

10

20

30

40

50

Pがゴム表面にブリードし、グリップ性能が低下してしまう。また、耐摩耗性も悪化するという問題もある。

【0004】

このように、走行初期から中期、更に後期にわたって良好なグリップ性能が得られると同時に、優れた耐摩耗性も確保できるゴム組成物の提供が望まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記課題を解決し、走行初期から後期にわたるグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く改善できるゴム組成物、及びそれを用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、ゴム成分、硫黄、及び固体樹脂と可塑剤との熔融混合物を含有し、上記固体樹脂は、SP値9.2～13及び/又は軟化点130以上であり、上記可塑剤は、リン酸エステル、フタル酸エステル、脂肪族多塩基酸エステル、トリメリット酸エステル、酢酸エステル及びリシノール酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含み、上記ゴム成分100質量部に対して、上記固体樹脂の含有量が1質量部以上であるゴム組成物に関する。

【0007】

上記化合物のSP値が8.3～9.5であることが好ましい。

20

【0008】

上記固体樹脂がSP値9.2～13のアクリル系樹脂であることが好ましい。

【0009】

上記化合物の凝固点が-50～-10、上記可塑剤の引火点が200以上であることが好ましい。

【0010】

上記可塑剤が脂肪族多塩基酸エステルを含むことが好ましい。

【0011】

上記脂肪族多塩基酸エステルがビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エチル]アジペート

30

であることが好ましい。

【0012】

上記ゴム組成物がトレッド用ゴム組成物又は靴底用ゴム組成物であることが好ましい。

【0013】

本発明はまた、上記固体樹脂と上記可塑剤との熔融混合物を作製する熔融工程、上記熔融混合物及び上記ゴム成分を混練りして混練り物を作製するベース練り工程、並びに、上記混練り物及び上記硫黄を混練りする仕上げ練り工程を含む上記ゴム組成物の製造方法に関する。

【0014】

本発明はまた、上記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。

40

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、ゴム成分、硫黄、並びに、特定SP値及び/又は軟化点を有する固体樹脂と、特定化合物を含む可塑剤とからなる熔融混合物、を含有するゴム組成物であるので、走行初期から後期にわたるグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く改善できる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分と、硫黄と、特定SP値及び/又は軟化点を持つ固体樹脂と特定化合物を含む可塑剤との熔融混合物と、を含有する。特定の固体樹脂及び特定化

50

合物を含む可塑剤を予め溶融混合して得られた溶融混合物を使用することにより、固体樹脂、可塑剤を単に混合したゴム組成物に比べ、走行初期、中期、後期にわたって良好なグリップ性能が得られる同時に、優れた耐摩耗性も確保され、グリップ性能（走行初期、中期、後期）、耐摩耗性をバランス良く改善できる。

【0017】

このような効果が得られる理由は明らかではないが、以下のように推察される。

高SP値又は高軟化点の樹脂をリン酸エステル等の可塑剤中に溶融完全分散させた粘性液体（溶融混合物）を予め作製し、これをゴム成分等と共に混練すると、混練中に樹脂がポリマーやフィラーに分子単位で絡み付くことで、自己凝集が抑制される。従って、分散し難い固体樹脂等の樹脂でも、ゴム中に高分散するため、常温の硬度Hsを低くでき、また、ゴム表面にブリードする樹脂量が安定化する結果、走行中期や後期だけでなく、走行初期においても、路面追従性に優れ、良好なグリップ性能が得られる。同時に、樹脂の高分散により耐摩耗性も改善されるため、本発明では、走行初期、中期、後期にわたるグリップ性能、耐摩耗性がバランス良く改善される。

10

【0018】

ゴム成分としては、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）などのイソプレン系ゴム、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンイソプレングム（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）、ブチルゴム（IIR）等が挙げられる。なかでも、グリップ性能、耐摩耗性の観点から、SBR、BRが好ましく、SBRがより好ましい。

20

【0019】

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、油展されていても、油展されていなくてもよい。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。

【0020】

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。

30

【0021】

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ス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。

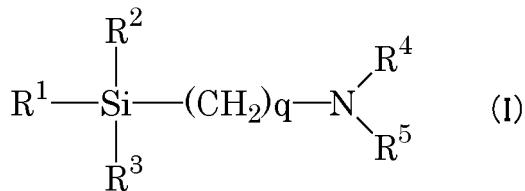
【0022】

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（I）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、tanδを増大させる低分子量成分を少なくすることができ、更にフィラーとポリマー鎖の結合を強め、グリップ性能、耐摩耗性等をより向上できる。

40

【0023】

## 【化1】



(式(I)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ 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。 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ 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。 $q$ 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。)

10

## 【0024】

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ としては、アルコキシ基が望ましく、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ としては、アルキル基が望ましい。これにより、優れたグリップ性能、耐摩耗性を得ることができる。

## 【0025】

上記式(I)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。

20

## 【0026】

上記式(I)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を合成した後、該重合体ゴム溶液中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、スチレンブタジエンゴム溶液に変性剤を添加して反応させる方法などが挙げられる。

30

## 【0027】

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、走行中期の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、スチレン含量は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により算出される。

40

## 【0028】

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20質量%以上、更に好ましくは30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、グリップ性能や耐摩耗性が低下したりして、性能が安定しない場合がある。

なお、本明細書において、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。

50

## 【 0 0 2 9 】

S B Rはまた、ガラス転移温度 ( T g ) が - 4 5 以上であることが好ましく、 - 4 0 以上であることがより好ましい。該 T g は、 1 0 以下であることが好ましく、 0 以下であることがより好ましい。

なお、本明細書において、ガラス転移温度は、 J I S K 7 1 2 1 に従い、昇温速度 1 0 / 分の条件で示差走査熱量測定 ( D S C ) を行って測定される値である。

## 【 0 0 3 0 】

S B Rは、重量平均分子量 ( M w ) が好ましくは 2 0 万以上、より好ましくは 3 0 万以上、更に好ましくは 5 0 万以上である。また、該 M w は、好ましくは 2 0 0 万以下、より好ましくは 1 8 0 万以下である。 M w が 2 0 万以上の S B R 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、耐摩耗性を発揮することができる。 M w が 2 0 0 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、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 ( G P C ) ( 東ソー ( 株 ) 製 G P C - 8 0 0 0 シリーズ、検出器：示差屈折計、カラム：東ソー ( 株 ) 製の T S K G E L S U P E R M A L T P O R E H Z - 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。

## 【 0 0 3 1 】

S B Rを配合する場合、ゴム成分 1 0 0 質量 % 中の S B R の含有量は、好ましくは 3 0 質量 % 以上、より好ましくは 6 0 質量 % 以上、更に好ましくは 8 0 質量 % 以上である。 3 0 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、 S B R の含有量の上限は特に限定されず、 1 0 0 質量 % であってもよいが、 S B R と共に他のゴム成分を使用する場合には、 9 0 質量 % 以下が好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

ブタジエンゴム ( B R ) としては、特に限定されず、例えば、日本ゼオン ( 株 ) 製の B R 1 2 2 0、宇部興産 ( 株 ) 製の B R 1 3 0 B、 B R 1 5 0 B 等の高シス含有量の B R、日本ゼオン ( 株 ) 製の B R 1 2 5 0 H 等の変性 B R、宇部興産 ( 株 ) 製の V C R 4 1 2、 V C R 6 1 7 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 B R、ランクセス社製の B U N A - C B 2 5 等の希土類元素系触媒を用いて合成される B R 等が挙げられ、これら B R 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、耐摩耗性の観点から、希土類元素系触媒を用いて合成される B R ( 希土類系 B R ) が好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

上記希土類系 B R 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 B R 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。

## 【 0 0 3 4 】

希土類系 B R 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 ( N d ) 含有化合物を用いた N d 系触媒が特に好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

ランタン系列希土類元素化合物としては、原子番号 5 7 ~ 7 1 の希土類金属のハロゲン化合物、カルボン酸塩、アルコール、チオアルコール、アミド等が挙げられる。なかでも、上記 N d 系触媒が、高シス含量、低ビニル含量の B R が得られる点で好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

有機アルミニウム化合物としては、 A 1 R <sup>a</sup> R <sup>b</sup> R <sup>c</sup> ( 式中、 R <sup>a</sup>、 R <sup>b</sup>、 R <sup>c</sup> 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、 A 1 X <sub>k</sub> R <sup>d</sup> <sub>3 - k</sub> ( 式中、 X はハロゲン、 R <sup>d</sup> は炭素数 1 ~ 2 0 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

10

20

30

40

50

表す。)で表されるハロゲン化アルミニウム： $\text{Me}_3\text{SrCl}$ 、 $\text{Me}_2\text{SrCl}_2$ 、 $\text{MeSrHCl}_2$ 、 $\text{MeSrCl}_3$ 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。

【0037】

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。

10

【0038】

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。

【0039】

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。

20

【0040】

ゴム成分100質量%中のBRの含有量は、好ましくは0～40質量%、より好ましくは10～35質量%である。40質量%を超えると、グリップ性能、耐摩耗性をバランス良く改善できないおそれがある。

【0041】

ゴム成分100質量%中のSBR及びBRの合計含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、100質量%であってもよい。上記範囲内であると、本発明の効果がより良好に得られる。

【0042】

本発明の熔融混合物は、SP値9.2～13及び/又は軟化点130以上の固体樹脂と、リン酸エステル、フタル酸エステル、脂肪族多塩基酸エステル、トリメリット酸エステル、酢酸エステル及びリシノール酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含む可塑剤とを熔融混合したものである。

30

【0043】

上記固体樹脂のSP値は、9.2以上が好ましく、10以上がより好ましい。また、該SP値は、13以下が好ましく、12以下がより好ましい。上記範囲のSP値にすることで、ゴム成分との相溶性が確保されるため、熔融混合物の混練中、樹脂をゴム中に高分散させることが可能となる。

なお、本発明において、SP値は、ハンセン（Hansen）の数式を用いて算出される溶解度パラメータを意味する。

40

【0044】

上記固体樹脂の軟化点は、130以上が好ましく、135以上がより好ましい。また、該軟化点は、180以下が好ましく、170以下がより好ましい。上記範囲の軟化点にすることで、熔融混合物の混練中、樹脂をゴム中に高分散させることが可能となる。なお、本発明において、軟化点は、JISK6220-1:2001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。

【0045】

上記固体樹脂としては、タイヤ工業において一般的に用いられているものであれば特に限定されないが、例えば、クマロンインデン樹脂、メチルスチレン系樹脂、テルペン系樹

50

脂、p - t - ブチルフェノールアセチレン樹脂、アクリル系樹脂、等が挙げられる。なかでも、本発明の効果がより良好に得られるという点から、クマロンインデン樹脂、テルペン系樹脂、p - t - ブチルフェノールアセチレン樹脂、アクリル系樹脂が好ましく、SP値9.2 ~ 13のアクリル系樹脂がより好ましい。

【0046】

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、 $\alpha$ -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。

【0047】

メチルスチレン系樹脂としては、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン単独重合体や、 $\alpha$ -メチルスチレンとスチレンとの共重合体等が挙げられる。

【0048】

テルペン系樹脂としては、ポリテルペン、テルペンフェノール、芳香族変性テルペン樹脂などが挙げられる。

ポリテルペンは、テルペン化合物を重合して得られる樹脂及びそれらの水素添加物である。テルペン化合物は、 $(C_5H_8)_n$ の組成で表される炭化水素及びその含酸素誘導体で、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り、例えば、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、ジペンテン、リモネン、ミルセン、アロオシメン、オシメン、 $\alpha$ -フェランドレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\beta$ -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、 $\alpha$ -テルピネオール、 $\beta$ -テルピネオール、 $\gamma$ -テルピネオールなどが挙げられる。

【0049】

ポリテルペンとしては、上述したテルペン化合物を原料とする $\alpha$ -ピネン樹脂、 $\beta$ -ピネン樹脂、リモネン樹脂、ジペンテン樹脂、 $\alpha$ -ピネン/リモネン樹脂などのテルペン樹脂の他、該テルペン樹脂に水素添加処理した水素添加テルペン樹脂も挙げられる。テルペンフェノールとしては、上記テルペン化合物とフェノール系化合物とを共重合した樹脂、及び該樹脂に水素添加処理した樹脂が挙げられ、具体的には、上記テルペン化合物、フェノール系化合物及びホルマリンを縮合させた樹脂が挙げられる。なお、フェノール系化合物としては、例えば、フェノール、ビスフェノールA、クレゾール、キシレノールなどが挙げられる。芳香族変性テルペン樹脂としては、テルペン樹脂を芳香族化合物で変性して得られる樹脂、及び該樹脂に水素添加処理した樹脂が挙げられる。なお、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；クマロン、インデンなどが挙げられる。

【0050】

p - t - ブチルフェノールアセチレン樹脂としては、p - t - 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る。

【0051】

アクリル系樹脂としては、特に限定されないが、不純物を少なく、分子量分布がシャープな樹脂にでき、本発明の効果がより良好に得られるという点で、無溶剤型アクリル系樹脂を好適に使用できる。

【0052】

上記アクリル系樹脂を構成するモノマー成分としては、例えば、(メタ)アクリル酸や、(メタ)アクリル酸エステル(アルキルエステル、アリーールエステル、アラールキルエステルなど)、(メタ)アクリルアミド、及び(メタ)アクリルアミド誘導体などの(メタ)

10

20

30

40

50



アクリル酸誘導体が挙げられる。なお、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸の総称である。

【0053】

また、上記アクリル系樹脂を構成するモノマー成分として、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸誘導体と共に、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの芳香族ビニルを使用してもよい。

【0054】

上記アクリル系樹脂は、(メタ)アクリル成分のみで構成される樹脂であっても、(メタ)アクリル成分以外の成分をも構成要素とする樹脂であっても良いが、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、(メタ)アクリル成分と共にスチレンに由来する成分を構成要素とするスチレンアクリル樹脂(無溶剤型スチレンアクリル樹脂)であることが好ましい。

【0055】

また、上記アクリル系樹脂は、水酸基、カルボキシル基、シラノール基等を有してよく、なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、水酸基、カルボキシル基を有していることが好ましく、カルボキシル基を有していることがより好ましい。

【0056】

上記可塑剤として、リン酸エステル、フタル酸エステル、脂肪族多塩基酸エステル、トリメリット酸エステル、酢酸エステル及びリシノール酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含むものが用いられる。なかでも、本発明の効果がより良好に得られるという点から、リン酸エステル、フタル酸エステル、脂肪族多塩基酸エステル、トリメリット酸エステル、リシノール酸エステルが好ましく、リン酸エステル、フタル酸エステル、脂肪族多塩基酸エステルがより好ましい。特に、リンの使用量を抑えられる点、優れたグリップ性能や耐摩耗性が得られる点から、脂肪族多塩基酸エステルが好ましい。

【0057】

上記化合物のSP値は、8.3以上であることが好ましく、8.6以上であることがより好ましい。また、該SP値は、9.5以下であることが好ましく、9.0以下であることがより好ましく、8.8以下であることが更に好ましい。上記範囲のSP値にすることで、NRやSBR等のジエン系ゴムとの相溶性が確保され、優れたグリップ性能、耐摩耗性が得られる。

【0058】

上記化合物の凝固点は、好ましくは-50以上、より好ましくは-40以上、更に好ましくは-30以上である。また、該凝固点は、好ましくは-10以下、より好ましくは-15以下である。上記範囲内であると、本発明の効果が良好に得られる。

なお、本発明において、凝固点は、下記方法で測定される値である。

試料をアルミニウムセルの中に密閉し、当該アルミニウムセルを示差走査熱量測定器((株)島津製作所製、DSC-60A)のサンプルホルダーに挿入した後、当該サンプルホルダーを窒素雰囲気下10/分で150まで加熱しながら吸熱ピークを観察し、得られた吸熱ピークを凝固点とした。

【0059】

リン酸エステルとしては、リン酸と、炭素数1~12のモノアルコール又はその(ポリ)オキシアルキレン付加物とのモノ、ジ又はトリエステルなど、公知のリン酸エステル系可塑剤を使用できる。具体的には、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート等が挙げられる。

【0060】

フタル酸エステルとしては、フタル酸と炭素数1~13程度のアアルコールとのジエステル

10

20

30

40

50

など、公知のフタル酸エステル系可塑剤を使用できる。具体的には、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられる。

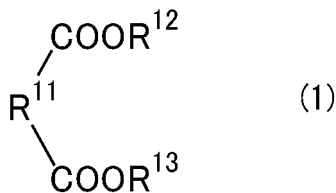
【0061】

脂肪族多塩基酸エステルとしては、例えば、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪族三塩基酸エステル等が挙げられる。なかでも、本発明の効果がより良好に得られるという点から、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステル、マレイン酸エステル、フマル酸エステル等の脂肪族二塩基酸エステルが好ましい。

【0062】

このような脂肪族二塩基酸エステルのなかでも、下記式(1)で表される化合物を特に好適に使用できる。

【化2】



〔式(1)中、 $R^{11}$ は、2価の飽和又は不飽和炭化水素基を表す。 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、同一又は異なって、分岐若しくは非分岐のアルキル基、又は $-(R^{14}-O)_n-R^{15}$ ( $n$ 個の $R^{14}$ は、同一又は異なって、分岐若しくは非分岐のアルキレン基を表す。 $R^{15}$ は、分岐若しくは非分岐のアルキル基を表す。 $n$ は整数を表す。)で表される基を表す。〕

【0063】

$R^{11}$ の2価の飽和又は不飽和炭化水素基は、分岐、非分岐のいずれでもよく、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基などが挙げられる。上記飽和又は不飽和炭化水素基の炭素数は、好ましくは1~10、より好ましくは2~6である。具体的には、アルキレン基として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基など、アルケニレン基として、ピニレン基、1-プロペニレン基、2-プロペニレン基など、アリーレン基として、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基など、が挙げられる。

【0064】

$R^{12}$ 及び $R^{13}$ について、分岐若しくは非分岐のアルキル基の炭素数は、好ましくは1~15、より好ましくは4~10である。具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、等が挙げられる。

【0065】

$R^{12}$ 及び $R^{13}$ の $-(R^{14}-O)_n-R^{15}$ で表される基について、 $R^{14}$ の分岐若しくは非分岐のアルキレン基の炭素数は、1~3が好ましい。 $R^{15}$ の分岐若しくは非分岐のアルキル基炭素数は、好ましくは1~10、より好ましくは2~6である。該アルキレン基、該アルキル基の具体例としては、上記と同様のものが挙げられる。整数 $n$ は、1~10が好ましく、1~5がより好ましく、1~3が更に好ましい。

【0066】

なかでも、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、本発明の効果がより良好に得られるという点から、少なくとも1つが $-(R^{14}-O)_n-R^{15}$ で表される基であることが好ましく、両方が当該基であることがより好ましい。

【0067】

上記式(1)で表される脂肪族二塩基酸エステルの好適例としては、ビス[2-(2-ブ

10

20

30

40

50

トキシエトキシ)エチル]アジペート等の上記 - (R<sup>14</sup> - O)<sub>n</sub> - R<sup>15</sup> で表される基を有するビス(アルコキシアルコキシアルキル)アジペート、等が挙げられる。また、他の例として、ジ<sub>n</sub>-ブチルアジペート、ジイソブチルアジペート等も挙げられる。これらは、単独又は2種以上を併用してもよい。

【0068】

トリメリット酸エステルとしては、トリメリット酸と炭素数8~13の飽和脂肪族アルコールとのトリエステル等、公知のトリメリット酸エステル系可塑剤を使用できる。具体的には、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート、トリ-n-オクチルトリメリテート、トリデシルトリメリテート、トリエソデシルトリメリテート、ジ-n-オクチル-n-デシルトリメリテート等が挙げられる。

10

【0069】

酢酸エステルとしては、酢酸とモノ又はポリグリセリンとのエステル等、公知の酢酸エステル系可塑剤を使用できる。具体的には、グリセリルトリアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、ポリグリセリンの重合度2~4、アセチル化率50~100%のポリグリセリン酢酸エステル等が挙げられる。

【0070】

リシノール酸エステルとしては、メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレートなどのアルキルアセチルリシノレート(アルキル基:炭素数1~10)等、公知のリシノール酸エステル系可塑剤が挙げられる。

【0071】

上記可塑剤は、上記化合物以外に、他の成分を含むものでもよい。他の成分としては、上記化合物以外の公知の可塑剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のポリアルキレングリコールアルキルエーテル、等が挙げられる。

20

なお、本発明における「可塑剤」は、前述のクマロンインデン樹脂、メチルスチレン系樹脂、テルペン系樹脂、p-t-ブチルフェノールアセチレン樹脂、アクリル系樹脂等を含む各種樹脂;ゴムの油展オイル、プロセスオイル等の各種オイル;液状ジエン系重合体を含まない概念である。

【0072】

上記可塑剤100質量%中の上記化合物の含有率は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%でもよい。上記含有率で上記化合物を配合することで、本発明の効果がより良好に得られる。

30

【0073】

バンパリー投入時に発火する可能性がある等の点から、上記可塑剤全体の引火点は、200以上であることが好ましい。例えば、混練時の排出温度を180に設定すると、ゴム組成物の局所的な最高温度は195程度になるが、引火点200以上にすることで、発火の可能性を低減できる。

なお、本発明において、上記可塑剤の引火点の測定方法は、JIS K 2265-4:2007に準拠したクリーブランド開放法によって測定した値である。

【0074】

上記可塑剤全体の重量平均分子量(Mw)は、隣接部材への移行を防ぎ、引火点を高くする意味で、400以上が好ましい。また、該Mwは、特に限定されないが、1000以下が好ましい。1000を超えると、樹脂やゴムを可塑化する効果が少なくなるおそれがある。

40

【0075】

上記化合物を含む可塑剤として、大八化学工業(株)製のBXA-N(ビス[2-(2-プトキシエトキシ)エチル]アジペート、凝固点:-19、引火点:207、SP値:8.70、Mw:435)、BXA-R(ビス[2-(2-プトキシエトキシ)エチル]アジペートとジエチレングリコールモノブチルエーテルとの混合物(約85:約15(質量比))、凝固点:-24、引火点:145、SP値:8.70、Mw:394)、DIDA(ジイソデシルアジペート、凝固点:-70以下、引火点:229、SP

50

値：8.3、Mw：427）、DOS（ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、凝固点：-62、引火点：222、SP値：8.5、Mw：427）、TOP（トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート、凝固点：-70以下、引火点：204、SP値：8.2、Mw：435）、DOP（ビス（2-エチルヘキシル）フタレート、凝固点：-51、引火点：218、SP値：8.9、Mw：391）等が挙げられる。

【0076】

上記溶融混合物において、上記固体樹脂及び可塑剤の質量比（固体樹脂/可塑剤）は、10/90～90/10が好ましく、20/80～60/40がより好ましく、40/60～50/50が更に好ましい。上記固体樹脂が10質量%未満であると、樹脂が高分散したゴム組成物が得られないおそれがある。一方、90質量%を超えると、樹脂の分散性向上、性能向上が少なくなるおそれがあり、また、一旦冷却した際に混合容器から溶融混合物を取り出すことが困難となり、量産性が悪化するおそれがある。

10

【0077】

上記溶融混合物は、上記固体樹脂を、上記可塑剤中に溶融分散させることで調製でき、例えば、上記固体樹脂と上記可塑剤とをそれぞれの融解温度以上で混合することで調製できる。なかでも、上記可塑剤を液温で上記固体樹脂のガラス転移温度Tgの30以上に調整（加温）した後、液温を保持しながら（上記固体樹脂のTgの30以上に保持）、上記固体樹脂を逐次投入し（少量ずつ添加し）、上記固体樹脂を上記可塑剤中に攪拌溶解させる方法により作製することが好ましい。なお、上記固体樹脂は、上記可塑剤100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部ずつ、より好ましくは0.1～5質量部ずつ添加する。

20

【0078】

上記方法では、液温を上記固体樹脂のTgより40以上に調整することが好ましく、45以上に調整することがより好ましい。上記液温（上記固体樹脂と上記可塑剤の混合物の温度）は150～200、混合時間（攪拌溶解時間）は2～6分間であることが好ましい。なお、溶融混合は公知の加熱装置、攪拌混合装置を用いて実施でき、例えば、シリコンオイル等による油浴バスなどを用いて液温を調整しながら、上記方法により溶融混合物を調製できる。

【0079】

本発明のゴム組成物において、上記固体樹脂の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、1質量部以上であり、好ましくは2質量部以上、より好ましくは5質量部以上、更に好ましくは7質量部以上である。1質量部未満では、本発明の効果が得られないおそれがある。また、該固体樹脂の含有量は、好ましくは100質量部以下、より好ましくは70質量部以下、更に好ましくは50質量部以下である。100質量部を超えると、耐摩耗性や、かえって初期グリップ性能が低下する傾向がある。

30

【0080】

本発明のゴム組成物において、上記化合物の合計含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.5質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましく、15質量部以上が更に好ましい。0.5質量部未満であると、本発明の効果が得られないおそれがある。また、該含有量は、50質量部以下が好ましい、40質量部以下がより好ましい。50質量部を超えると、グリップ性能、耐摩耗性が悪化するおそれがある。

40

【0081】

本発明のゴム組成物において、上記化合物を含む可塑剤全体の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.5質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましく、15質量部以上が更に好ましい。0.5質量部未満であると、本発明の効果が得られないおそれがある。また、該含有量は、50質量部以下が好ましい、40質量部以下がより好ましい。50質量部を超えると、グリップ性能、耐摩耗性が悪化するおそれがある。

なお、上記固体樹脂、上記化合物、上記可塑剤は溶融混合物の他に別途配合してもよく、その場合、上記各含有量はゴム組成物中に含まれる総量を意味する。

【0082】

50

本発明のゴム組成物は、硫黄を含有する。硫黄としては、ゴム工業において一般的に用いられる粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄、可溶性硫黄などが挙げられる。

【0083】

本発明のゴム組成物において、硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.4質量部以上、より好ましくは0.6質量部以上である。また、該硫黄の含有量は、好ましくは2.5質量部以下、より好ましくは1.8質量部以下である。0.4質量部未満であると、加硫後の硬度(Hs)や隣接ゴム配合との共架橋が十分に得られないおそれがあり、2.5質量部を超えると、耐摩耗性が悪化するおそれがある。なお、硫黄の含有量とは、仕上げ練りで投入する純硫黄成分量であり、例えば、不溶性硫黄(オイル含有)を用いる場合はオイル分を除いた純硫黄量を意味する。

10

【0084】

本発明のゴム組成物は、補強性、グリップ性能の点から、カーボンブラックを含有してもよい。

【0085】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )は、 $100m^2/g$ 以上が好ましく、 $110m^2/g$ 以上がより好ましく、 $115m^2/g$ 以上が更に好ましく、 $140m^2/g$ 以上が特に好ましい。また、該 $N_2SA$ は、 $600m^2/g$ 以下が好ましく、 $500m^2/g$ 以下がより好ましく、 $400m^2/g$ 以下が更に好ましい。 $100m^2/g$ 未満では、グリップ性能、耐摩耗性が低下する傾向があり、 $600m^2/g$ 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。

20

【0086】

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り、紫外線クラック防止の観点からは、ゴム成分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は、ゴム成分100質量部に対して5~80質量部程度が好ましい。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は、ゴム成分100質量部に対して50~160質量部が好ましい。

30

【0087】

本発明のゴム組成物は、シリカを含有してもよい。これにより、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できる。シリカとしては、湿式法、乾式法で製造されたシリカなどが挙げられる。

【0088】

シリカの窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )は、 $80m^2/g$ 以上が好ましく、 $120m^2/g$ 以上がより好ましく、 $150m^2/g$ 以上が更に好ましい。また、該 $N_2SA$ は、 $280m^2/g$ 以下が好ましく、 $260m^2/g$ 以下がより好ましく、 $250m^2/g$ 以下が更に好ましい。

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。

40

【0089】

シリカを配合する場合、シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、30~150質量部が好ましい。上記範囲内であると、本発明の効果がより良好に得られる。

【0090】

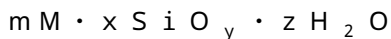
シリカを含有する場合、更にシランカップリング剤を含有することが好ましい。シランカップリング剤としては、ゴム工業において、従来からシリカと併用される任意のシランカップリング剤を使用することができる。

【0091】

本発明のゴム組成物は、下記式で表される化合物、硫酸マグネシウム、及び炭化ケイ素が

50

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してもよい。これにより、良好なグリップ性能が得られる。



(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。)

#### 【0092】

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。

10

#### 【0093】

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。

20

#### 【0094】

上記無機フィラーの窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )は、 $5 \sim 120 m^2/g$ が好ましい。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、より好ましくは $7 m^2/g$ である。また、該 $N_2SA$ の上限は、より好ましくは $115 m^2/g$ 、更に好ましくは $110 m^2/g$ 、特に好ましくは $80 m^2/g$ 、最も好ましくは $70 m^2/g$ 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。

30

#### 【0095】

上記無機フィラーの平均粒子径は、好ましくは $1.5 \mu m$ 以下、より好ましくは $0.69 \mu m$ 以下、更に好ましくは $0.6 \mu m$ 以下である。また、該平均粒子径は、好ましくは $0.2 \mu m$ 以上、より好ましくは $0.25 \mu m$ 以上、更に好ましくは $0.4 \mu m$ 以上である。 $1.5 \mu m$ 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、 $0.2 \mu m$ 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。

#### 【0096】

上記無機フィラーを配合する場合、上記無機フィラーの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上である。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、好ましくは70質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは50質量部以下、特に好ましくは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。

40

#### 【0097】

本発明のゴム組成物は、グリップ性能等の観点から、液状ジエン系重合体を含有してもよい。

50

## 【0098】

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。 $1.0 \times 10^3$ 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、 $2.0 \times 10^5$ 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。

10

## 【0099】

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、走行中のグリップ性能の点から、液状SBRが好ましい。

## 【0100】

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、ゴム成分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、更に好ましくは20質量部以上、特に好ましくは30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60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、ブロー性が悪化する傾向がある。

20

## 【0101】

本発明のゴム組成物には、上記成分以外にも、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、加硫促進剤等の材料を適宜配合してもよい。

## 【0102】

本発明のゴム組成物の製造方法としては、例えば、上記固体樹脂と上記可塑剤との熔融混合物を作製する熔融工程、上記熔融混合物及びゴム成分を混練りして混練り物を作製するベース練り工程、並びに、上記混練り物及び硫黄を混練りする仕上げ練り工程を含む方法が挙げられる。このように、予め上記固体樹脂及び上記可塑剤を熔融混合して熔融混合物を作製し、これをゴム成分と共にベース練り工程で混練することにより、走行初期から後期にわたって良好なグリップ性能が得られると同時に、耐摩耗性も改善され、これらの性能をバランス良く改善できる。

30

## 【0103】

上記熔融工程では、例えば、上述の方法で、上記固体樹脂と上記可塑剤との熔融混合物が作製される。

## 【0104】

上記ベース練り工程では、上記熔融工程で作製された熔融混合物、ゴム成分、必要に応じて、カーボンブラック、シリカ、シランカップリング剤、無機フィラー、液状ジエン系重合体、ワックス、老化防止剤、ステアリン酸、酸化亜鉛等が混練される。上記ベース練り工程の混練温度、混練時間は、混合状態に応じて適宜設定すればよく、通常、 $130 \sim 200$ 、 $1 \sim 15$ 分間程度である。

40

## 【0105】

上記仕上げ練り工程では、上記ベース練り工程で作製された混練り物、硫黄、必要に応じて、加硫促進剤等を混練する。上記仕上げ練り工程の混練温度、混練時間は、混合状態に応じて適宜設定すればよく、通常、 $50 \sim 100$ 、 $1 \sim 10$ 分間程度である。

## 【0106】

なお、上記ベース練り工程及び仕上げ練り工程における混練は、パンバリーミキサー、ニーダー、オープンロール等の従来公知の混練機を用い、従来公知の条件下で実施すればよ

50

い。

【0107】

本発明のゴム組成物は、空気入りタイヤ、靴底ゴム等に使用でき、なかでも、空気入りタイヤのトレッドに好適に使用できる。

【0108】

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、上記成分を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのトレッド等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。

10

【0109】

本発明の空気入りタイヤは、乗用車用、トラック・バス用、スポーツカー用、2輪バイク用、競技用車両等のタイヤに用いることができる。

【実施例】

【0110】

実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

【0111】

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>

20

変性SBR：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）

<BR>

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）

<フィラー>

HP180：オリオンエンジニアドカーボンズ社製のHP180（カーボンブラック、 $N_2SA$ ：175m<sup>2</sup>/g、CTAB比表面積：181m<sup>2</sup>/g）

30

VN3：Evonik社製のULTRASIL VN3（シリカ、 $N_2SA$ ：175m<sup>2</sup>/g）

<シランカップリング剤>

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

<水酸化アルミニウム>

ATH#B：住友化学（株）製のATH#B（水酸化アルミニウム、平均粒子径：0.6μm、 $N_2SA$ ：15m<sup>2</sup>/g）

<樹脂（レジン）>

Koresin：BASF社製のKoresin（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：145、Tg：98、SP値：10.8）

40

T160：ヤスハラケミカル（株）製のYSポリスターT160（テルペンフェノール樹脂、軟化点：160、Tg：100、SP値：8.81）

C140：Rutgers Chemicals社製のクマロンインデン樹脂（軟化点：140、Tg：65、SP値：9.00）

UH2170：東亜合成（株）製のUH2170（スチレンアクリル樹脂（水酸基含有）、軟化点：80、Tg：60、SP値：10.5）

UC3900：東亜合成（株）製のUC3900（スチレンアクリル樹脂（カルボキシル基含有）、軟化点：97、Tg：77、SP値：11.3）

50



UC3920：東亜合成（株）製のUC3920（スチレンアクリル樹脂（カルボキシル基含有）、軟化点：122、Tg：102、SP値：11.9）

M125：ヤスハラケミカル（株）製のYSポリスターM125（テルペン系樹脂、水添芳香族変性テルペン、軟化点：125、Tg：69、SP値：8.52）

PX1150N：ヤスハラケミカル（株）製のYSレジンPX1150N（ - ピネン樹脂、軟化点：115、Tg：65、SP値：8.26）

SA85：アリゾナケミカル社製のSYLVARES SA85（メチルスチレン系樹脂〔 - メチルスチレンとスチレンとの共重合体〕、軟化点：85、Tg：43、SP値：9.10）

< 溶融混合物 >

10

下記溶融混合物の調製により作製。

< 可塑剤 >

BXAN：大八化学工業社製、ビス〔2-（2-ブトキシエトキシ）エチル〕アジペート（脂肪族二塩基酸エステル、凝固点：-19、引火点：207、SP値：8.70、Mw：435）

DIDA：大八化学工業社製、ジイソデシルアジペート（脂肪族二塩基酸エステル、凝固点：-70以下、引火点：229、SP値：8.30、Mw：427）

DOS：大八化学工業社製、ビス（2-エチルヘキシル）セバケート（脂肪族二塩基酸エステル、凝固点：-62、引火点：222、SP値：8.50、Mw：427）

TOP：大八化学工業社製、トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート（リン酸エステル、凝固点：-70以下、引火点：204、SP値：8.20、Mw：435）

20

DOP：大八化学工業社製、ビス（2-エチルヘキシル）フタレート（フタル酸エステル、凝固点：-51、引火点：218、SP値：8.90、Mw：391）

TOTM：大八化学工業社製、トリス（2-エチルヘキシル）トリメリテート（トリメリット酸エステル、凝固点：-30、引火点：256、SP値：9.0、Mw：547）

MARN：大八化学工業社製、メチルアセチルリシノレート（リシノール酸エステル、凝固点：-30、引火点：198、SP値：8.5、Mw：355）

< 液状ジエン系重合体 >

液状L-SBR-820：（株）クラレ製のL-SBR-820（液状SBR、スチレン含有量：20質量%、Mw：8,500、Tg：-14、SP値：約8.5）

30

< 老化防止剤 >

Wax：日本精錬（株）製のOzoace355

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

TMQ：大内新興化学工業（株）製のノクラック224（老化防止剤、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体）

< 助剤 >

ステアリン酸：日油（株）製のステアリン酸「椿」

加工助剤：ストラクトール社製のWB16（脂肪酸金属塩（脂肪酸カルシウム）と脂肪酸アミドとの混合物）

40

亜鉛華：東邦亜鉛社製の銀嶺R

< 加硫剤 >

5%オイル含有粉末硫黄：細井化学工業社製のHK-200-5

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

ZTC：大内新興化学工業社製のノクセラ-ZTC（ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛）

【0112】

（SBR用の末端変性剤の作製）

50

窒素雰囲気下、250 ml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(アツマックス(株)製)を20.8 g入れ、さらに無水ヘキサン(関東化学(株)製)を加え、全量を250 mlにして作製した。

#### 【0113】

(変性SBR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800 g、ブタジエンを1200 g、テトラメチルエチレンジアミンを1.1 mmol加え、40℃に昇温した。次に、1.6 Mブチルリチウム(関東化学(株)製)を1.8 mL加えた後、50℃に昇温させ3時間撹拌した。次に上記末端変性剤を4.1 mL追加し30分間撹拌を行った。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、TDAE1200 g添加し10分間撹拌を行った。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、変性SBRを得た。

10

#### 【0114】

(溶融混合物の調製)

表1~2に示す溶融混合物の配合、質量比に従い、シリコンオイルバスで、可塑剤を150~200℃に加温し、液温を保持しつつ、スクリューで撹拌しながら、樹脂(固体樹脂)を逐次投入した(可塑剤100質量部に対し、1~3質量部ずつ添加)。そして、樹脂を可塑剤中に撹拌溶解させることで、溶融混合物が得られた。

20

#### 【0115】

<実施例及び比較例>

表1~2に示す配合内容及び混練条件に従い、4 Lバンバリーミキサーを用いて、まず、加硫剤以外の薬品全量を5分間、排出温度150℃にて混練りした。次に、得られた混練り物に加硫剤を添加し、オープンロールを用いて、3分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。この際、最高ゴム温度は100℃とした。得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、タイヤ成型機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、170℃の条件下で12分間プレス加硫し、試験用タイヤ(タイヤサイズ:245/40R18)を得た。

30

#### 【0116】

得られた試験用タイヤを使用して、下記の評価を行った。評価結果を表1及び2に示す。

#### 【0117】

(初期グリップ性能)

上記試験用タイヤを排気量2000 cc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2周目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(初期グリップ性能指数)。数値が大きいほど初期グリップ性能が高いことを示す。指数値が105以上の場合に良好であると判断した。

#### 【0118】

(走行中期のグリップ性能)

上記試験用タイヤを排気量2000 cc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、ベストラップと最終ラップの操舵時のコントロールの安定性をテストドライバーが比較評価し、比較例1を100として指数表示をした。数値が大きいほどドライ路面において、走行中期のグリップ性能の低下が小さく、走行中期の安定したグリップ性能が良好に得られることを示す。指数値が105以上の場合に良好であると判断した。

40

#### 【0119】

(耐摩耗性)

上記試験用タイヤを排気量2000 ccの国産FR車に装着し、岡山国際サーキット、ロングラン500 km走行を行った。走行は、乾燥路面、路面温度20~30℃の条件で行

50

った。

走行後にタイヤトレッドゴムの残溝量を計測し（新品時 8 . 0 mm）、耐摩耗性として評価した。主溝の平均残溝量が多いほど、耐摩耗性に優れる。比較例 1 の残溝量を 1 0 0 として指数表示した。指数が大きいほど、耐摩耗性に優れることを示す。

【 0 1 2 0 】

【表 1】

	実施例 1	2	3	1	2	4	3	5	4	6	5	7	6	8	7	9	8	10	比較例	
SBR フィラー	変性SBR	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	
	HP180	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	
水酸化アルミニウム	ATH#B	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	Koresin	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
樹脂	T160								30											
	C140												30							
	UH2170																			
	UC3900		5	0	5	0														
	UC3920							5												
	M125	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	0	0	
	Koresin/BXA-N (質量比 50:50)		60	60														60		
	T160/BXA-N (質量比 50:50)								60											
	C140/BXA-N (質量比 50:50)										60									
	UH2170/BXA-N (質量比 50:50)											10								
溶解混合物 (固体樹脂/可塑剤)	UC3900/BXA-N (質量比 50:50)	10																	10	
	UC3920/BXA-N (質量比 50:50)						10													
	M125/BXA-N (質量比 50:50)																			
	PX1150N/BXA-N (質量比 50:50)																			
	SA85/BXA-N (質量比 50:50)																		40	
	TOP	25			30	30	25	30	35	35	25	30	35	25	30	20	5	5	5	
	液状L-系重合体	40	40	45	40	40	40	40	45	40	40	40	40	40	40	45	40	40	40	
	老化防止剤	Wax	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		6PPD	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		TMQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
加工助剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
加硫剤	亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	5%亜鉛含有粉末硫黄	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
	TBBS	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	ZTC	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	初期グリップ性能 (目標≧105)	112	110	107	100	100	108	95	105	96	105	93	107	95	128	108	109	104	97	
タイヤ性能	走行中期のグリップ性能 (目標≧105)	115	109	107	100	90	113	102	105	92	106	91	107	95	126	101	102	90	83	
	耐摩耗性 (目標≧100)	104	102	111	100	103	101	96	112	104	110	105	104	99	110	107	108	105	92	
	総合性能(3性能の平均) (目標≧105)	110	107	108	100	98	107	98	107	97	107	96	106	96	121	105	106	100	91	

(組 唱 賦) 4 唱



表 1 及び 2 より、硫黄含有ゴム組成物で、特定の S P 値又は軟化点を有する固体樹脂と、特定の化合物を含む可塑剤とからなる熔融混合物を予め作製した実施例は、初期グリップ性能、走行中期のグリップ性能、耐摩耗性の目標値をすべて達成でき、これらの性能をバランス良く改善できることが明らかとなった。

【 0 1 2 3 】

特に、実施例 1 及び 9 ~ 1 2、並びに実施例 1 5、1 及び 1 7 より、B X A - N は、熔融混合物の可塑剤としても、また、熔融混合物の他に別途配合する可塑剤としても、他の可塑剤より、上記性能をよりバランス良く改善できることが明らかとなった。

【 0 1 2 4 】

また、実施例 1 及び比較例 1、実施例 2 及び比較例 2、実施例 4 及び比較例 3、並びに比較例 7 及び 8 より、熔融混合物の固体樹脂として、S P 値及び T g の両方が高い K o r e s i n、U C 3 9 0 0、U C 3 9 2 0 を用いると、熔融混合物を予め作製した場合の上記性能バランスの改善効果がより大きくなることが明らかとなった。

10

【要約】

【課題】走行初期から後期にわたるグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く改善できるゴム組成物、及びそれを用いた空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】ゴム成分、硫黄、及び固体樹脂と可塑剤との熔融混合物を含有し、上記固体樹脂は、S P 値 9 . 2 ~ 1 3 及び / 又は軟化点 1 3 0 以上であり、上記可塑剤は、リン酸エステル、フタル酸エステル、脂肪族多塩基酸エステル、トリメリット酸エステル、酢酸エステル及びリシノール酸エステルからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物

20

【選択図】なし

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A  
C 0 8 K 3/06 (2006.01) C 0 8 K 3/06

(56) 参考文献 特開 2 0 1 3 - 0 2 3 5 6 8 ( J P , A )  
特表 2 0 1 5 - 5 0 5 8 7 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 0 3 4 2 2 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 3 5 0 5 3 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 3 0 7 1 6 6 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 0 5 3 0 0 4 ( J P , A )  
特開昭 4 7 - 0 2 6 4 3 2 ( J P , A )

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
B 6 0 C 1 / 0 0