

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-56351

(P2016-56351A)

(43) 公開日 平成28年4月21日(2016.4.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 15/00 (2006.01)	CO8L 15/00	4J002
CO8L 45/02 (2006.01)	CO8L 45/02	
CO8L 25/16 (2006.01)	CO8L 25/16	
CO8L 45/00 (2006.01)	CO8L 45/00	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-138961 (P2015-138961)	(71) 出願人	000183233 住友ゴム工業株式会社
(22) 出願日	平成27年7月10日 (2015.7.10)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(31) 優先権主張番号	特願2014-182393 (P2014-182393)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(32) 優先日	平成26年9月8日 (2014.9.8)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	中園 健夫 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
		(72) 発明者	山城 裕平 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
		(72) 発明者	石野 崇 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 AC111 BC092 BK002 DA036 DJ016 FD016 FD140 FD150 GN01

(54) 【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 ゴム破壊強度、耐摩耗性、低燃費性及びウェットグリップ性能が改善された空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤであって、前記ゴム組成物は、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を共重合して得られた、共役ジエン部の水素添加率が75モル%以上である水添共重合体と、軟化点 - 20 ~ 45 のレジンをとを含み、ゴム成分100質量%中の前記水添共重合体の含有量が75質量%以上であり、ゴム成分100質量部に対する前記レジンの含有量が3 ~ 40質量部である空気入りタイヤ。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤであって、
前記ゴム組成物は、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を共重合して得られた、共役ジエン部の水素添加率が75モル%以上である水添共重合体と、軟化点-20~45のレジンとを含み、
ゴム成分100質量%中の前記水添共重合体の含有量が75質量%以上であり、
ゴム成分100質量部に対する前記レジンの含有量が3~40質量部である空気入りタイヤ。

【請求項 2】

前記水添共重合体の重量平均分子量が200,000~2,000,000である請求項1に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 3】

前記水添共重合体の水素添加率が90モル%以上である請求項1又は2に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】

前記水添共重合体が水添スチレンブタジエン共重合体である請求項1~3のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 5】

前記水添スチレンブタジエン共重合体が水添変性スチレンブタジエン共重合体である請求項4に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 6】

前記水添スチレンブタジエン共重合体のスチレン含有量が5~40質量%である請求項4又は5に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 7】

ゴム成分100質量%中の前記水添スチレンブタジエン共重合体の含有量が90~100質量%である請求項4~6のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 8】

前記ゴム組成物は、シリカ及び/又はカーボンブラックを更に含み、
ゴム成分100質量部に対して、シリカの含有量が1~200質量部、カーボンブラックの含有量が1質量部以上である請求項1~7のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 9】

前記レジンが、クマロンインデン樹脂、インデン樹脂及び -メチルスチレン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1~8のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、所定のゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、環境問題への関心の高まりから、自動車に対して低燃費化の要求が強くなっており、自動車用タイヤに用いるゴム組成物に対しても、低燃費性に優れることが求められている。自動車タイヤ用のゴム組成物としては、ポリブタジエンやブタジエン-スチレン共重合体などの共役ジエン系重合体と、カーボンブラックやシリカなどの充填剤とを含有するゴム組成物などが用いられている。

【0003】

低燃費性を改善する方法として、例えば、特許文献1では、アミノ基及びアルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物で変性されたジエン系ゴム(変性ゴム)を用いる方法が提案されている。このような従来技術により低燃費性は改善されるものの、経済性及び安全性の

10

20

30

40

50

観点からは、耐摩耗性、破壊特性（ゴム破壊強度）及びウェットグリップ性能を十分に確保することも重要な課題である。上記課題に対し、従来技術では、低燃費性に対して背反性能となる耐摩耗性やウェットグリップ性能が充分でなく、また、ゴム欠けを引き起こしてしまう問題があり、ゴム破壊強度、耐摩耗性及びウェットグリップ性能については改善の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2000-344955号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記課題を解決し、ゴム破壊強度、耐摩耗性、低燃費性及びウェットグリップ性能が改善された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】

【0006】

本発明は、ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤであって、前記ゴム組成物は、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を共重合して得られた、共役ジエン部の水素添加率が75モル%以上である水添共重合体と、軟化点-20~45のレジンを含み、ゴム成分100質量%中の前記水添共重合体の含有量が75質量%以上であり、ゴム成分100質量部に対する前記レジンの含有量が3~40質量部である空気入りタイヤに関する。

【0007】

前記水添共重合体の重量平均分子量が200,000~2,000,000であることが好ましい。

【0008】

前記水添共重合体の水素添加率が90モル%以上であることが好ましい。

【0009】

前記水添共重合体が水添スチレンブタジエン共重合体であることが好ましい。

【0010】

前記水添スチレンブタジエン共重合体が水添変性スチレンブタジエン共重合体であることが好ましい。

【0011】

前記水添スチレンブタジエン共重合体のスチレン含有量が5~40質量%であることが好ましい。

【0012】

ゴム成分100質量%中の前記水添スチレンブタジエン共重合体の含有量が90~100質量%であることが好ましい。

【0013】

前記ゴム組成物は、シリカ及び/又はカーボンブラックを更に含み、ゴム成分100質量部に対して、シリカの含有量が1~200質量部、カーボンブラックの含有量が1質量部以上であることが好ましい。

【0014】

前記レジンは、クマロンインデン樹脂、インデン樹脂及び -メチルスチレン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、水素添加率が75モル%以上である特定の水添共重合体をゴム成分100質量%中に75質量%以上含み、更に、軟化点-20~45のレジンをゴム成分100質量部に対して3~40質量部含むゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤである

10

20

30

40

50

ので、良好なゴム破壊強度、耐摩耗性、低燃費性及びウェットグリップ性能を有する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の空気入りタイヤは、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を共重合して得られた共重合体（以下においては、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体ともいう）の共役ジエン部が水素添加され、水素添加率が75モル%以上である水添共重合体を、ゴム成分100質量%中に75質量%以上含み、更に、軟化点-20~45のレジン、ゴム成分100質量部に対して3~40質量部含むゴム組成物を用いて作製したものである。

【0017】

本発明におけるゴム組成物は、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体の共役ジエン部が水素添加され、水素添加率が75モル%以上である水添共重合体を、ゴム成分100質量%中に75質量%以上含んでいる。これにより、良好な低燃費性及びウェットグリップ性能を維持又は改善しつつ、ゴム破壊強度及び耐摩耗性を良好に改善できる。更に、上記水添共重合体とともに軟化点-20~45のレジンを持定量配合することで、低燃費性及びウェットグリップ性能を良好に改善できると共に、ゴム破壊強度及び耐摩耗性を相乗的に改善できる。その結果、ゴム破壊強度、耐摩耗性、低燃費性及びウェットグリップ性能（特に、ゴム破壊強度及び耐摩耗性）を顕著に改善できる。

【0018】

本発明におけるゴム組成物は、ゴム成分として、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体の共役ジエン部が水素添加された水添共重合体を含んでいることを特徴としている。通常のゴムは、架橋の反応点となる二重結合部が多数存在するため、架橋の疎密が発生してしまい、この架橋疎密が応力集中による破壊の起点になると考えられる。本発明では、水添処理により二重結合部を減らすことで、架橋の反応点を減らしている。これにより、架橋疎密が低減され、応力集中が緩和されることで、耐摩耗性等が向上すると予想される。

【0019】

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などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、これらの中で、モノマーの入手容易性などの実用面の観点及び本発明の効果がより好適に得られるという理由からスチレンが特に好ましい。

【0020】

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-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、これらの中で、モノマーの入手容易性などの実用面の観点及び本発明の効果がより好適に得られるという理由から1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。

【0021】

芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体としては、スチレン及び1,3-ブタジエンの共重合体（スチレンブタジエン共重合体）が好ましい。従って、水添共重合体としては、水添スチレンブタジエン共重合体が好ましい。更に、水添スチレンブタジエン共重合体は、後述の方法で変性された水添変性スチレンブタジエン共重合体であることが好ましい。

【0022】

上記スチレンブタジエン共重合体は、スチレン及び1,3-ブタジエンを共重合させるものである限り、共重合させる順序に特に限定はなく、ランダム共重合でもブロック共重合でもよいが、ランダム共重合が好ましい。スチレンブタジエン共重合体以外の芳香族ビニ

10

20

30

40

50

ル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体の場合も同様である。

【0023】

水添共重合体の水素添加率（芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体の共役ジエン部に対して水素添加された割合）は75モル%以上であり、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは93モル%以上である。水素添加率が75モル%未満では、ゴム破壊強度及び耐摩耗性の改善が困難である。また、水添共重合体の水素添加率は、好ましくは99モル%以下、より好ましくは98モル%以下である。水素添加率が99モル%を超えると、ゴム組成物が硬くなるおそれがある。

なお、水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ を測定して得られたスペクトルの不飽和結合部のスペクトル減少率から計算することができる。

10

【0024】

水添共重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは200,000以上、より好ましくは400,000以上である。 M_w が200,000未満では、良好なゴム破壊強度及び耐摩耗性が得られないおそれがある。また、水添共重合体の M_w は、好ましくは2,000,000以下、より好ましくは1,000,000以下であり、更に好ましくは700,000以下である。 M_w が2,000,000を超えると、加工性が低下する傾向がある。

【0025】

なお、本明細書において、重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）（東ソー（株）製GPC-8000シリーズ、検出器：示差屈折計、カラム：東ソー（株）製のTSKGEL SUPERMULTIPORE HZ-M）による測定値を基に標準ポリスチレン換算により求めることができる。

20

【0026】

水添共重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、-45以上が好ましく、-35以上がより好ましく、-30以上が更に好ましく、-25以上が更により好ましく、-24.5以上が特に好ましく、-24以上が最も好ましい。 T_g が-45未満であると、十分なウェットグリップ性能が得られないおそれがある。また、水添共重合体の T_g は、-10未満が好ましく、-12.5未満がより好ましく、-15未満が更に好ましく、-20未満が特に好ましい。 T_g が-10以上であると、十分な低温特性が得られないおそれがある。

30

なお、水添共重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、後述の実施例の記載の方法により測定される。

【0027】

水添共重合体が水添スチレンブタジエン共重合体である場合、水添スチレンブタジエン共重合体のスチレン含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、特に好ましくは20質量%以上であり、最も好ましくは25質量%以上である。スチレン含有量が5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。また、水添スチレンブタジエン共重合体のスチレン含有量は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下である。スチレン含有量が40質量%を超えると、十分なゴム破壊強度及び耐摩耗性が得られず、低燃費性も悪化するおそれがある。スチレン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。

40

なお、スチレン含有量は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

【0028】

上記水添共重合体は、例えば、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を重合して得られた重合体に水素添加処理を施すことで合成でき、具体的には以下の方法で合成できる。

【0029】

< 共重合体の製造方法 >

（重合方法）

芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物の共重合体の重合方法については特に制限はな

50

く、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができるが、特に溶液重合法が好ましい。また、重合形式は、回分式及び連続式のいずれであってもよい。

【0030】

溶液重合法を用いた場合には、溶媒中のモノマー濃度（スチレンブタジエン共重合体の場合はスチレン、1,3-ブタジエンの合計）は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。溶液中のモノマー濃度が5質量%未満では、得られる共重合体の量が少なく、コストが高くなる傾向がある。また、溶媒中のモノマー濃度は50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。溶媒中のモノマー濃度が50質量%をこえると、溶液粘度が高くなりすぎて攪拌が困難となり、重合しにくくなる傾向がある。

【0031】

（アニオン重合における重合開始剤）

アニオン重合を行う場合、重合開始剤としては特に制限はないが、有機リチウム化合物が好ましく用いられる。前記有機リチウム化合物としては、炭素数2～20のアルキ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*-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、シクロペンチルリチウム、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などが挙げられるが、これらの中で、入手容易性、安全性等の観点から*n*-ブチルリチウムまたは*sec*-ブチルリチウムが好ましい。

【0032】

また、重合反応は、上記の有機リチウム化合物のうち少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（B1）とを混合して得られる化合物（R）の存在下で行ってもよい。当該化合物（R）の存在下で重合を行うことにより、共重合体の重合開始末端に、シリカと相互作用を有する官能基を導入することができる。これにより、開始末端が変性された共重合体得られる。なお、本明細書において「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、又は共有結合よりも弱い分子間力（例えば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等といった分子間に働く電磁気学的な力）を形成することを意味する。また、「シリカと相互作用する官能基」は、窒素原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子などのシリカと相互作用する原子を少なくとも1つ有する基を示す。

【0033】

上記化合物（R）としては、中でも有機リチウム化合物と、第2級アミン化合物などの窒素含有化合物との反応生成物であることが好ましい。当該窒素含有化合物の具体例としては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ドデカメチレンイミン、*N,N'*-ジメチル-*N'*-トリメチルシリル-1,6-ジアミノヘキサン、ピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、*N*-メチルベンジルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジアルルアミン、モルホリン、*N*-(トリメチルシリル)ピペラジン、*N*-(*tert*-ブチルジメチルシリル)ピペラジン、1,3-ジトリメチルシリル-1,3,5-トリアジナン等が挙げられる。なお、化合物（R）の存在下で重合を行う場合、有機リチウム化合物と、化合物（B1）とを予め混合することにより化合物（R）を調製し、その調製した化合物（R）を重合系中に添加して重合を行ってもよい。あるいは、重合系中に、有機リチウム化合物と、化合物（B1）とを添加し、重合系中で両者を混合することにより化合物（R）を調製して重合を行ってもよい。

【0034】

（アニオン重合の方法）

前記重合開始剤を用いてアニオン重合し、共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な

10

20

30

40

50

どの炭化水素系溶剤中において、例えばブチルリチウムを重合開始剤とし、必要に応じてランダムマイザーの存在下でスチレン及び1,3-ブタジエン等をアニオン重合させることにより、スチレンブタジエン共重合体等の目的の共重合体を得ることができる。

【0035】

(アニオン重合における炭化水素系溶剤)

前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、エチルベンゼンなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0036】

(アニオン重合におけるランダムマイザー)

また、前記ランダムマイザーとは、共重合体中の共役ジエン部分のミクロ構造制御、例えばブタジエンにおける1,2-結合、イソプレンにおける3,4-結合の増加など、あるいは共重合体におけるモノマー単位の組成分布の制御、例えばスチレンブタジエン共重合体におけるスチレン単位、ブタジエン単位のランダム化など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用いることができる。例えば、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、ビステトラヒドロフリルプロパン、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などのエーテル類及び第三級アミン類などを挙げることができる。また、カリウム-t-アミレート、カリウム-t-ブトキシドなどのカリウム塩類、ナトリウム-t-アミレートなど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、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、ランダムマイザーの使用量は、有機リチウム化合物1モル当たり、0.01モル当量以上が好ましく、0.05モル当量以上がより好ましい。ランダムマイザーの使用量が0.01モル当量未満では、添加効果が小さく、ランダム化しにくい傾向がある。また、ランダムマイザーの使用量は、有機リチウム化合物1モル当たり1000モル当量以下が好ましく、500モル当量以下がより好ましい。ランダムマイザーの使用量が1000モル当量をこえると、モノマーの反応速度が大きく変化してしまい、逆にランダム化しにくくなる傾向がある。

20

30

【0037】

ランダムマイザーの種類や使用量を調整することにより、共重合体のTgを調整することができる。例えば、テトラヒドロフランの量を減量することにより、共重合体のTgを低くできる。

【0038】

(反応温度)

アニオン重合の際の反応温度は、好適に反応が進行する限り特に限定はないが、通常-10~100であることが好ましく、25~70であることがより好ましい。

40

【0039】

(変性工程)

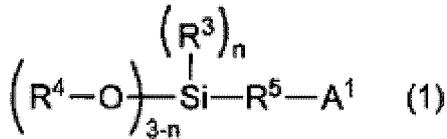
上記重合の工程により得られた共重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物(B2)とを反応させる工程により、共重合体の重合終了末端に、シリカと相互作用する官能基を導入することができる。これにより、重合終了末端が変性された共重合体を得られる。なお、本発明において末端とは、分子鎖の端に存在する、炭素-炭素二重結合を有するモノマーに由来する構造以外の部分を意味する。

【0040】

上記変性反応(以下、末端変性反応ともいう。)に用いる共重合体は、活性末端を有して

50

いる限り、重合開始末端が未変性のものでもよいし、変性されたものでもよい。また、化合物(B2)としては、シリカと相互作用する官能基を有し、かつ重合活性末端と反応し得る化合物であれば特に限定しない。化合物(B2)の好ましい具体例としては、例えば(I)下記式(1)で表される化合物(B2-1)；
【化1】



(式(1)中、A¹は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、活性水素を有さず、かつR⁵に対して窒素原子、リン原子又は硫黄原子で結合する1価の官能基である。R³及びR⁴はヒドロカルビル基であり、R⁵はヒドロカルビレン基であり、nは0~2の整数である。但し、R³及びR⁴が複数存在する場合、複数のR³及びR⁴は、それぞれ同じでも異なってもよい。)

(II)分子中に、環状エーテル基、(チオ)カルボニル基及びイソ(チオ)シアナート基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基(x1)と、窒素原子、リン原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子(但し、窒素原子、リン原子及び硫黄原子は、少なくともいずれかが3置換のヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよい。)を有し、かつ活性水素を有していない、前記官能基(x1)とは異なる基(x2)と、を各々1つ以上有する化合物(B2-2)；

(III)分子中に、イソ(チオ)シアナート基を2つ以上有する化合物(B2-3)；
等が挙げられる。化合物(B2)としては、これらを一種単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。なお、本明細書において、(チオ)カルボニル基は、カルボニル基及びチオカルボニル基を示し、イソ(チオ)シアナート基は、イソシアナート基及びイソチオシアナート基を示す。

【0041】

上記式(1)において、R³及びR⁴のヒドロカルビル基としては、炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基又は炭素数6~20のアリール基であることが好ましい。

R⁵は、炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基、炭素数3~20のシクロアルキレン基又は炭素数6~20のアリーレン基であることが好ましい。

nは、共重合体との反応性を高める観点から、0又は1が好ましい。

A¹は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子(以下、特定原子ともいう。)を有し、これら特定原子でR⁵に結合する。特定原子は活性水素に結合しておらず、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等で保護されていてもよい。なお、ここでいう「活性水素」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素-水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。

【0042】

A¹は、中でも、オニウム塩生成剤によってオニウムイオンになり得る基であることが好ましい。化合物(B2)がこのような基(A¹)を有することにより、変性共重合体に対して優れた形状保持性を付与することができる。

A¹の具体例としては、例えば1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、及び、チオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基等が挙げられる。これらの中でも、シリカとの親和性が良好である観点から、窒素原子を有する基であることが好ましい。なお、「保護基」とは、A¹を重合活性末端に対して不活性な官

10

20

30

40

50

能基に変換しておく官能基であり、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等が挙げられる。

【0043】

上記化合物(B2-1)の具体例としては、1級アミンの2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミンの1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、又は3級アミノ基と、アルコキシシリル基とを有する化合物として、例えば、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)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N',N'-トリス(トリメチルシリル)-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルメチルジメトキシシラン、等を挙げることができる。

10

【0044】

イミノ基又はピリジル基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、N-(1,3-ジメチルプテリデン)-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-プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-イミダゾール、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジメトキシシラン、並びに上記化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等が挙げられる。

20

【0045】

1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、又はチオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルトリエトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリエトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、及び上記化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等を挙げることができる。その他、イソ(チオ)シアナート基を有する化合物として、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

30

40

【0046】

上記化合物(B2-2)は、上記基(x2)が、活性水素に結合していない窒素原子を含む基であることが好ましく、その具体例としては、環状エーテル基を有する化合物として、例えばテトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等のエポキシアミン化合物などを;

(チオ)カルボニル基を有する化合物として、例えば4-N,N-ジメチルアミノベンゾフェノン等の4-アミノアセトフェノン; 1,7-ビス(メチルエチルアミノ)-4-ヘ

50

ブタノン等のビス(ジヒドロカルビルアミノアルキル)ケトン; 2-ジメチルアミノエチルアクリレート等のジヒドロカルビルアミノアルキル(メタ)アクリレート; 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のヒドロカルビルイミダゾリジノン; 1-フェニル-2-ピロリドン等のN-ヒドロカルビルピロリドン; N-メチル- -カプロラクタム等のN-ヒドロカルビルカプロラクタム; N,N-ジエチルホルムアミド等のN-ジヒドロカルビルホルムアミド; N,N-ジメチルアセトアミド等のN,N-ジヒドロカルビルアセトアミド; N,N-ジメチルアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド;などを;
 イソ(チオ)シアナート基を有する化合物として、例えば3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランなどを;挙げるができる。

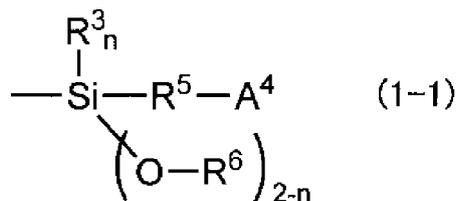
【0047】

上記化合物(B2-3)としては、例えば2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、トリス(イソシアナートフェニル)チオホスフェート、キシレンジイソシアナート、ベンゼン-1,2,4-トリエイソシアナート、ナフタレン-1,2,5,7-テトライソシアナート、1,4-フェニレンジイソチオシアナートなどを挙げるができる。

【0048】

化合物(B2)としては、シリカとの親和性が強い点において、特に化合物(B2-1)を用いることが好ましい。なお、シラン化合物(B2-1)を用いる場合、変性共重合体のムーニー粘度を調整する目的で、シラン化合物(B2-1)と共に、四塩化ケイ素、エポキシ含有化合物(例えば、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンなど)などを用いてもよい。上記で例示した化合物(B2)は、重合終了末端が変性された変性共重合体を得ることが可能である点において、いずれも同様の作用を有するものである。したがって、後述の実施例に記載されていないものであっても、本発明において使用することが可能である。なお、上記式(1)で表される化合物と変性共重合体との反応によって下記式(1-1)で表される構造が重合体末端に導入される。

【化2】



(一般式(1-1)中、R⁶は水素原子またはヒドロカルビル基であり、複数存在するR⁶は同じであっても異なってもよい。A⁴、R³、R⁵及びnは上記式(1)のA¹、R³、R⁵及びnと同義である。)

【0049】

上記の末端変性反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、上記重合工程における重合反応の終了後の未反応モノマーを含む溶液を用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる共重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。また、末端変性反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、化合物(B2)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、連続的に添加する方法などが挙げられる。

【0050】

末端変性反応に使用する化合物(B2)の量は、反応に使用する化合物の種類に応じて適宜設定すればよいが、重合開始剤が有する重合反応に關与する金属原子に対し、好ましくは0.1モル当量以上、より好ましくは0.3モル当量以上である。0.1モル当量以上とすることにより、変性反応を十分に進行させることができ、シリカの分散性を好適に改

10

20

30

40

50

良することができる。

末端変性反応の温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、 $-20 \sim 150$ であることが好ましく、 $0 \sim 120$ であることがより好ましく、 $20 \sim 100$ であることが特に好ましい。変性反応の温度が低いと、変性共重合体の粘度が上昇する傾向がある。一方、変性反応の温度が高いと、重合活性末端が失活しやすくなる。変性反応の反応時間は、好ましくは1分～5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

【0051】

(反応停止)

上記アニオン重合は、この分野で通常使用する反応停止剤の添加により、停止させることができる。そのような反応停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールまたは酢酸などの活性プロトンをもつ極性溶媒およびこれらの混液、またはそれらの極性溶媒とヘキサン、シクロヘキサンなどの無極性溶媒との混液が挙げられる。反応停止剤の添加量は、通常、アニオン重合開始剤に対し、同モル量もしくは2倍モル量程度で充分である。

10

【0052】

<カップリング>

上記共重合体の製造方法においては、単量体の重合開始から、後述する重合体の回収までに、共重合体の炭化水素溶液にカップリング剤を添加してもよい。カップリング剤としては、下記式(2-1)で表される化合物を挙げることができる。



20

(式(2-1)中、 R^1 はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基またはアリール基を表し、Mはケイ素原子またはスズ原子を表し、Lはハロゲン原子またはヒドロカルビルオキシ基を表し、aは0～2の整数を表す。)

【0053】

上記式(2-1)で表されるカップリング剤としては、四塩化ケイ素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、四塩化スズ、メチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、トリメチルクロロスズ、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエトキシジエチルシランなどを挙げることができる。

30

【0054】

カップリング剤の添加量は重合体の加工性を高めるために、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1mol当たり、好ましくは0.03mol以上、より好ましくは0.05mol以上である。また低燃費性を高めるために、好ましくは0.4mol以下、より好ましくは0.3mol以下である。

【0055】

<水素添加方法>

水添共重合体の製造方法においては、これまでに説明した共重合体を水素添加して、水素添加率が75モル%以上の水添共重合体を得る。共重合体を水素添加することによって、耐熱性が向上するという利点がある。また、水素添加率が低いと、ゴム破壊強度及び耐摩耗性の改善効果が十分に得られない。

40

【0056】

水素添加の方法、反応条件については特に限定はなく、公知の方法、公知の条件で水素添加すればよい。通常は、 $20 \sim 150$ 、 $0.1 \sim 10$ MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下で実施される。なお、水素添加率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力、反応時間等を変えることにより、任意に選定することができる。水添触媒として、通常は、元素周期表4～11族金属のいずれかを含む化合物を用いることができる。例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を水添触媒として用いることができる。より具体的な水添触媒としては、Ti、Zr、Hf、Co

50

、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等のメタロセン系化合物；Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒；Ni、Co等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラ型触媒；Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体；水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等を挙げるができる。

【0057】

これらのうち、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特に、チタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は、安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。具体的な例として、例えば、特開平1-275605号公報、特開平5-271326号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-222115号公報、特開平11-292924号公報、特開2000-37632号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭63-5401号公報、特開昭62-218403号公報、特開平7-90017号公報、特公昭43-19960号公報、特公昭47-40473号公報に記載の水添触媒を挙げるができる。なお、これらの水添触媒は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0058】

ゴム成分100質量%中の水添共重合体の含有量は、75質量%以上であり、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、更に好ましくは100質量%である。水添共重合体の含有量が75質量%未満であると、ゴム破壊強度及び耐摩耗性（特にゴム破壊強度）の改善効果が得られにくい傾向がある。

20

【0059】

特に、上記水添共重合体が水添スチレンブタジエン共重合体である場合、ゴム成分100質量%中の水添スチレンブタジエン共重合体の含有量は、好ましくは90質量%以上であり、より好ましくは95質量%以上であり、更に好ましくは100質量%である。

【0060】

上記水添共重合体以外に使用できるその他のゴム成分としては、従来のスチレンブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、ブタジエンイソプレン共重合体ゴム、ブチルゴムなどを挙げるができる。また、天然ゴム（NR）、エチレンプロピレン共重合体、エチレンオクテン共重合体なども挙げるができる。これらのゴム成分は、2種以上組み合わせ用いてもよい。

30

【0061】

本発明におけるゴム組成物は、充填剤を更に含むことが好ましい。本明細書において、充填剤は、ゴムの補強を目的にゴム組成物に配合されるものであり、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、セリサイトなどの雲母、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク、アルミナ、酸化チタン、マイカ等の白色充填剤；カーボンブラック等が挙げられる。これらの充填剤は、2種以上組み合わせ用いてもよい。本発明におけるゴム組成物は、充填剤として、シリカ及び/又はカーボンブラックを含むことが好ましく、シリカを含むことがより好ましく、シリカ及びカーボンブラックを含むことが更に好ましい。これにより、本発明の効果がより好適に得られる。

40

【0062】

本発明におけるゴム組成物がシリカを含む場合、シリカとしては特に限定されず、例えば、乾式法シリカ（無水シリカ）、湿式法シリカ（含水シリカ）などが挙げられるが、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。

【0063】

シリカの窒素吸着比表面積（ N_2 SA）は、好ましくは $45\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。 $45\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、耐摩耗性

50

、ゴム破壊強度が悪化するおそれがある。また、シリカの N_2SA は、好ましくは $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $270\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。 $350\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、シリカの分散が困難であり、低燃費性が悪化するおそれがある。

なお、シリカの窒素吸着比表面積は、ASTM D3037-81に準じてBET法で測定される値である。

【0064】

本発明におけるゴム組成物がシリカを含む場合、シリカの含有量は、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10質量部以上、更に好ましくは30質量部以上、特に好ましくは45質量部以上である。1質量部未満では、シリカを配合した効果が十分に得られず、低燃費性、耐摩耗性が悪化する傾向がある。該シリカの含有量は、好ましくは200質量部以下、より好ましくは150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。200質量部を超えるとシリカが分散しにくくなるため、加工性、低燃費性及び耐摩耗性が悪化する傾向がある。

10

【0065】

本発明におけるゴム組成物が充填剤を含む場合、充填剤100質量%中のシリカの含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。80質量%未満であると、本発明の効果が十分に得られないおそれがある。また、この場合、残りの充填剤として、カーボンブラックを使用すると、ウェットグリップ性能が悪化する傾向がある。また、カーボンブラック以外の充填剤を使用すると、耐摩耗性が悪化するおそれがある。

20

【0066】

本発明におけるゴム組成物は、シリカとともにシランカップリング剤を併用することが好ましい。本発明では、水素添加率の高い上記水添共重合体を使用するため、十分な架橋密度が得られないおそれがあるが、上記水添共重合体と共に、シリカ、シランカップリング剤を配合することにより、良好な架橋ネットワークを形成でき、本発明の効果がより好適に得られる。

【0067】

シランカップリング剤としては、従来から公知のものを用いることができ、たとえば、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド等のスルフィド系、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン等のメルカプト系、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニル系、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ系、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等のグリシドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン等のニトロ系、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン等のクロロ系が挙げら

30

40

50

れる。なお、上記のシランカップリング剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、シランカップリング剤によるカップリング効果、加工性、コストの観点から、スルフィド系シランカップリング剤が好ましく、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドがより好ましい。

【0068】

シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、3質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。3質量部未満では、カップリング効果が不十分であり高いシリカ分散も得られない傾向がある。そのため低燃費性やゴム破壊強度が低下してしまうおそれがある。また、シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、15質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。15質量部を超えると、余分なシランカップリング剤が残存し、得られるゴム組成物の加工性及び破壊特性の低下を招くおそれがある。

10

【0069】

本発明におけるゴム組成物がカーボンブラックを含む場合、カーボンブラックとしては、SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCF及びECFのようなファーンブラック(ファーンカーボンブラック);アセチレンブラック(アセチレンカーボンブラック);FT及びMTのようなサーマルブラック(サーマルカーボンブラック);EPC、MPC及びCCのようなチャンネルブラック(チャンネルカーボンブラック);グラファイトなどをあげることができる。これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

20

【0070】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2 SA)は、通常5~200 m^2/g である。下限は50 m^2/g であることが好ましく、80 m^2/g であることがより好ましい。また、上限は150 m^2/g であることが好ましく、120 m^2/g であることがより好ましい。また、カーボンブラックのジブチルフタレート(DBP)吸収量は、通常5~300 $ml/100g$ であり、下限は80 $ml/100g$ 、上限は180 $ml/100g$ であることが好ましい。カーボンブラックの N_2 SAやDBP吸収量が上記範囲の下限未満では、補強効果が小さく耐摩耗性が低下する傾向があり、上記範囲の上限を超えると、分散性が悪く、ヒステリシロスが増大し低燃費性が低下する傾向がある。

30

該窒素吸着比表面積は、ASTM D4820-93に従って測定され、該DBP吸収量は、ASTM D2414-93に従って測定される。

【0071】

本発明におけるゴム組成物がカーボンブラックを含む場合、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、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質量部未満では、十分な補強性が得られないおそれがある。カーボンブラックの含有量は、好ましくは60質量部以下、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは15質量部以下である。60質量部を超えると、低燃費性が悪化する傾向がある。

【0072】

本発明におけるゴム組成物は、軟化点-20~45のレジンを含む。上記レジンとしては、例えば、クマロンインデン樹脂、インデン樹脂、 α -メチルスチレン樹脂、ビニルトルエン樹脂、ポリイソペンタン樹脂などの石油系又は石炭系樹脂などが挙げられる。なかでも、クマロンインデン樹脂、インデン樹脂、 α -メチルスチレン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、クマロンインデン樹脂がより好ましい。

40

【0073】

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。インデン樹脂、 α -メチルスチレン樹脂は、樹脂の骨格(主鎖)を構成する主なモノマー成分として、それぞれインデン、 α -メチルスチレンを含む樹脂である。

50

【0074】

上記レジンの軟化点は、-20 以上であり、好ましくは-10 以上、より好ましくは0 以上である。-20 未満であると、低燃費性の改善効果が十分に得られないおそれがある。該軟化点は、45 以下、好ましくは40 以下、より好ましくは35 以下である。45 を超えると、樹脂そのものの発熱性が上昇し、タイヤの発熱性が上昇する（すなわち、低燃費性が悪化する）傾向がある。

なお、クマロンインデン樹脂などのレジンの軟化点は、JIS K 6220-1:2001 に規定される軟化点を環球式軟化点測定装置で測定し、球が降下した温度である。

【0075】

上記特定軟化点のレジンの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、3質量部以上、好ましくは5質量部以上、より好ましくは8質量部以上である。3質量部未満では、低燃費性の改善効果が十分に得られないおそれがある。該含有量は、40質量部以下、好ましくは35質量部以下、より好ましくは30質量部以下である。40質量部を超えると、低燃費性、ゴム破壊強度、耐摩耗性の改善効果が十分に得られないおそれがある。

10

【0076】

本発明では、上記特定軟化点のレジンと共に、上記特定軟化点以外の軟化点を有するレジンを配合してもよい。

【0077】

本発明におけるゴム組成物には、前記成分以外にも、硫黄などの加硫剤；チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤などの加硫促進剤；ステアリン酸、酸化亜鉛などの加硫活性化剤；有機過酸化物；伸展油（オイル）、滑剤などの加工助剤；老化防止剤などの従来ゴム工業で使用される配合剤を用いることができる。

20

【0078】

伸展油（オイル）としては、アロマチック系鉱物油（粘度比重恒数（V.G.C.値）0.900～1.049）、ナフテン系鉱物油（V.G.C.値0.850～0.899）、パラフィン系鉱物油（V.G.C.値0.790～0.849）などを挙げることができる。伸展油の多環芳香族含有量は、好ましくは3質量%未満であり、より好ましくは1質量%未満である。該多環芳香族含有量は、英国石油学会346/92法に従って測定される。また、伸展油の芳香族化合物含有量（CA）は、好ましくは20質量%以上である。これらの伸展油は、2種以上組み合わせられて用いられてもよい。

30

【0079】

本発明におけるゴム組成物に含まれる軟化点-20～45 のレジンはゴム組成物を軟化する作用を有しているため、上記レジンを用いることで、ゴム組成物中の伸展油の含有量を少なくすることができる。伸展油の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下である。これにより、より良好な耐摩耗性が得られ、本発明の効果がより好適に得られる。

【0080】

本発明の効果が好適に得られるという理由から、伸展油、軟化点-20～45 のレジンの合計含有量は、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質量部以上であり、また、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質量部以下である。

40

【0081】

加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド、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加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフ

50

エンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、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のグアニジン系加硫促進剤を挙げることができる。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、スルフェンアミド系加硫促進剤が好ましく、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドがより好ましい。また、更にグアニジン系加硫促進剤を併用することも好ましい。加硫促進剤の使用量は、ゴム成分100質量部に対して0.1~5質量部が好ましく、さらに好ましくは0.2~4質量部である。

【0082】

加硫剤としては、特に限定されないが、硫黄を好適に使用できる。硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5~5質量部、より好ましくは1~3質量部である。これにより、本発明の効果がより好適に得られる。

10

【0083】

本発明におけるゴム組成物は、一般的な方法で製造される。すなわち、バンバリーミキサーやニーダー、オープンロールなどで上記各成分を混練りし、その後加硫する方法等により製造できる。

【0084】

本発明におけるゴム組成物は、タイヤの各部材（トレッド、サイドウォール、カーカス、ベルト、ビード、クリンチ等）に使用でき、なかでも、タイヤのトレッドとして好適に用いられる。2層構造のトレッドの場合には、表面層（キャップトレッド）及び内面層（ベーストレッド）から構成される。

20

【0085】

多層構造のトレッドは、シート状にしたものを、所定の形状に貼り合わせる方法や、2本以上の押出し機に装入して押出し機のヘッド出口で2層以上に形成する方法により作製することができる。

【0086】

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により製造される。すなわち、水添共重合体を含むゴム成分、軟化点-20~45のレジン及び必要に応じて上記各種配合剤を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でトレッドなどの各タイヤ部材の形状に合わせて押し出し加工し、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で、本発明の空気入りタイヤが得られる。

30

【0087】

本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ、二輪車用タイヤ、競技用タイヤ等として好適に用いられ、特に乗用車用タイヤとして好適に用いられる。

【実施例】

【0088】

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。

【0089】

以下、合成、重合時に用いた各種薬品について、まとめて説明する。なお、薬品は必要に応じて定法に従い精製を行った。

40

n-ヘキサン：関東化学（株）製

スチレン：関東化学（株）製

ブタジエン：東京化成工業（株）製の1,3-ブタジエン

TMEDA：関東化学（株）製のN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン

n-ブチルリチウム溶液：関東化学（株）製の1.6M n-ブチルリチウムヘキサン溶液

2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール：大内新興化学工業（株）製のノクラック200

アルコール：関東化学（株）製のエタノール

50

アミン系変性剤：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

【0090】

また、得られた共重合体の評価方法について、以下にまとめて説明する。

【0091】

（共重合体の共役ジエン部の水素添加率の測定）

四塩化炭素を溶媒として用いて15質量%濃度の溶液を調製して、100MHzの ^1H -NMRの不飽和結合部のスペクトル減少率から算出した。

【0092】

（スチレン含有量の測定）

25にてJEOL JNM-A 400NMR装置を用いて ^1H -NMRを測定し、そのスペクトルより求めた6.5~7.2ppmのスチレン単位に基づくフェニルプロトンと4.9~5.4ppmのブタジエン単位に基づくビニルプロトンの比からスチレン含有量を決定した。

【0093】

（重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）の測定）

共重合体の重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）（東ソー（株）製GPC-8000シリーズ、検出器：示差屈折計、カラム：東ソー（株）製のTSKGEL SUPERMULTIPORE HZ-M）による測定値を基に標準ポリスチレン換算により求めた。また、共重合体に変性基を有する場合、変性処理を実施する前にMw、Mnを測定した。これは、変性基を有する共重合体を測定した場合、変性基とカラムのシリカゲルとが相互作用を起こし、正確なMw、Mnが得られないためである。

【0094】

（ガラス転移温度（Tg）の測定）

ガラス転移温度（Tg）は、JIS K 7121に従い、ティー・エイ・インストルメント・ジャパン社製の示差走査熱量計（Q200）を用いて昇温速度10 /分で昇温しながら測定することにより、ガラス転移開始温度として求めた。

【0095】

< 共重合体の製造例 >

合成例1（共重合体（1）の合成：水素添加率0モル%、SBR）

十分に窒素置換した耐熱反応容器にn-ヘキサン2000ml、スチレン60g、1,3-ブタジエン140g、TMEDA0.93g、n-ブチルリチウム0.45mmolを加えて、50で5時間攪拌し、重合反応を行った。その後、アルコールを加えて反応を止め、反応溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1gを添加後、再沈殿精製により共重合体（1）を得た。得られた共重合体（1）は重量平均分子量（Mw）490,000、スチレン含有量30質量%であった。

【0096】

合成例2（共重合体（2）の合成：水素添加率60モル%、水添SBR）

得られた重合体を水素添加する以外は、共重合体（1）と同様の処方にて共重合体（2）を得た。すなわち、共重合体（1）において重合転化反応後、アルコールを加えて重合反応を停止させず、次いで、水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給しながら20分間攪拌し、未反応のポリマー末端リチウムと反応させ、水素化リチウムとした。水素ガス供給圧力を0.7MPa-Gauge、反応温度を90とし、チタノセンジクロリドを主体とする触媒を用いて水素添加を行った。水素の吸収が目的の水素添加率となる積算量に達した時点で、反応温度を常温とし、水素圧を常圧に戻して反応容器より抜き出し、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒をスチームストリッピングにより除去することによって、水添共重合体（2）を得た。得られた共重合体（2）の水素添加率は60モル%であり、重量平均分子量（Mw）は450,000であった。

【0097】

合成例 3 (共重合体 (3) の合成 : 水素添加率 80 モル %、水添 SBR)

目的の水素添加率となるように、水素の吸引の積算量を調整した以外は、共重合体 (2) と同様の処方により、共重合体 (3) を得た。得られた共重合体 (3) の水素添加率は 80 モル % であり、重量平均分子量 (Mw) は 480,000 であった。

【0098】

合成例 4 (共重合体 (4) の合成 : 水素添加率 95 モル %、水添 SBR)

目的の水素添加率となるように、水素の吸引の積算量を調整した以外は、共重合体 (2) と同様の処方により、共重合体 (4) を得た。得られた共重合体 (4) の水素添加率は 95 モル % であり、重量平均分子量 (Mw) は 450,000 であった。

【0099】

合成例 5 (共重合体 (5) の合成 : 水素添加率 95 モル %、水添変性 SBR)

十分に窒素置換した耐熱反応容器に n-ヘキサン 2000 ml、スチレン 60 g、1,3-ブタジエン 140 g、TMEDA 0.93 g、n-ブチルリチウム 0.45 mmol を加えて、50 で 5 時間攪拌し、重合反応を行った。その後アミン系変性剤を 0.15 mol 加えて、0 で 1 時間攪拌した。その後の工程については、水素の吸引の積算量を調整した以外は、共重合体 (2) と同様の処方により、共重合体 (5) を得た。得られた共重合体 (5) の水素添加率は 95 モル % であり、変性前の重量平均分子量 (Mw) は 440,000 であった。

【0100】

【 表 1 】

	共重合体(1)	共重合体(2)	共重合体(3)	共重合体(4)	共重合体(5)
水素添加率(モル%)	0	60	80	95	95
スチレン含有量(質量%)	30	30	30	30	30
ブタジエン含有量(質量%)	70	70	70	70	70
重量平均分子量(Mw)	490,000	450,000	480,000	450,000	440,000
Mw/Mn	1.18	1.19	1.22	1.18	1.18
ガラス転移温度(Tg)(°C)	-30	-31	-30	-30	-30

10

20

30

【 0 1 0 1 】

以下に、実施例及び比較例で用いた各種薬品について説明する。

40

共重合体(1)~(5)：上記方法で合成

天然ゴム：TSR20

カーボンブラック：三菱化学(株)製のダイアブラックN339(N₂SA：96m²/g、DBP吸収量：124ml/100g)

オイル：(株)ジャパンエナジー製のX-140

レジンC10：Rutgers Chemicals社製のNOVARES C10(クマロンインデン樹脂、軟化点：5~15)

レジンC30：Rutgers Chemicals社製のNOVARES C30(クマロンインデン樹脂、軟化点：20~30)

レジンC90：Rutgers Chemicals社製のNOVARES C90(ク

50

マロンインデン樹脂、軟化点：85～95（℃）

シリカ：EVONIK社製のULTRASIL VN3（ $N_2SA : 180 m^2 / g$ ）

シランカップリング剤：デグッサ社製のSi69（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）

老化防止剤：住友化学（株）製のアンチゲン3C

ステアリン酸：日油（株）製のピーズステアリン酸つばき

酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華1号

ワックス：大内新興化学工業（株）製のサンノックN

硫黄：鶴見化学工業（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤（1）：住友化学（株）製のソクシノールCZ（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）

加硫促進剤（2）：住友化学（株）製のソクシノールD（1,3-ジフェニルグアニジン）

【0102】

（実施例及び比較例）

表2～4に示す配合内容に従い、（株）神戸製鋼所製の1.7Lバンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を150℃の条件下で5分間混練りし、混練り物を得た。次に、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、80℃の条件下で5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170℃で20分間、0.5mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、タイヤ成型機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、170℃で12分間加硫し、試験用タイヤ（サイズ：195/65R15）を製造した。

【0103】

<評価項目及び試験方法>

得られた加硫ゴム組成物及び試験用タイヤについて、下記の評価を行った。結果を表2～4に示す。

【0104】

（ゴム破壊強度）

上記加硫ゴム組成物について、JIS K 6251に準じて引張試験を行い、破断伸びを測定した。測定結果を、比較例1を100とした指数で示した。指数が大きいほどゴム破壊強度が大きいことを示している。

（ゴム破壊強度指数）=（各配合のゴム破壊強度）/（比較例1のゴム破壊強度）×100

【0105】

（耐摩耗性）

LAT試験機（Laboratory Abrasion and Skid Tester）を用い、荷重50N、速度20km/h、スリップアングル5°の条件にて、各加硫ゴム組成物の容積損失量を測定した。比較例1の容積損失量を100として指数表示した。数値が大きいほど耐摩耗性に優れることを示している。

【0106】

（低燃費性）

（株）上島製作所製スペクトロメーターを用いて、動的歪振幅1%、周波数10Hz、温度50℃で加硫ゴム組成物のtan δ を測定した。tan δ の逆数の値について比較例1を100として指数表示した。数値が大きいほど転がり抵抗が小さく、低燃費性に優れることを示している。なお、指数が98以上の場合に、良好と判断した。

【0107】

（ウェットグリップ性能）

各試験用タイヤを車両（国産FF2000cc）の全輪に装着して、湿潤アスファルト路面にて初速度100km/hからの制動距離を求めた。結果は比較例1の制動距離を100

10

20

30

40

50

0として指数で表し、数字が大きいほどウェットスキッド性能（ウェットグリップ性能）が良好である。指数は次の式で求めた。

$$\text{ウェットスキッド性能} = (\text{比較例1の制動距離}) \div (\text{各配合の制動距離}) \times 100$$

【0108】

【表2】

	水素添加率 (モル%)	比較例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
配合（質量部）	共重合体(1)	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(2)	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(3)	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(4)	—	—	—	100	90	70	—	—	—	—	—
	共重合体(5)	—	—	—	—	—	—	—	—	90	70	—
	天然ゴム	—	—	—	—	10	30	—	—	10	30	—
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	オイル	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	シランカップリング剤	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤(1)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤(2)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
ゴム破壊強度指数	—	100	100	195	147	84	214	149	149	149	86	
耐摩耗性指数	—	100	100	120	130	115	140	137	137	137	116	
低燃費性指数	—	100	100	99	104	105	104	105	105	105	106	
ウェットグリップ性能指数	—	100	100	100	100	100	99	100	100	99	100	
評価												

【表 4】

	水素添加率 (モル%)	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例
		7	13	14	15	4	5	6			
共重合体(5)	95	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
天然ゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
カーボンブラック	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
オイル	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
レジンC10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
レジンC30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
レジンC90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シリカ	—	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
シランカップリング剤	—	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
老化防止剤	—	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	—	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤(1)	—	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤(2)	—	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ゴム破壊強度指数	—	214	165	205	185	224	235	245	245	245	245
耐摩耗性指数	—	140	114	135	105	145	139	145	145	145	145
低燃費性指数	—	104	100	89	100	107	110	110	110	110	110
ウェットグリップ性能指数	—	99	85	97	134	103	106	110	110	110	110

配合 (質量部)

評価

【0109】

表2～4より、実施例1～6では、ゴム破壊強度及び耐摩耗性が良好に改善されているだけでなく、低燃費性及びウェットグリップ性能も良好に改善されている。以上より、水素添加率が75モル%以上である水添スチレンブタジエン共重合体をゴム成分100質量%中に75質量%以上含み、更に、軟化点-20～45のレジン(クマロンインデン樹脂)をゴム成分100質量部に対して3～40質量部含むゴム組成物を用いることにより、ゴム破壊強度、耐摩耗性、低燃費性及びウェットグリップ性能を顕著に改善できることが明らかとなった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード(参考)
C 0 8 K	3/36	(2006.01)		C 0 8 K	3/36
C 0 8 K	3/04	(2006.01)		C 0 8 K	3/04