

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6010060号
(P6010060)

(45) 発行日 平成28年10月19日 (2016. 10. 19)

(24) 登録日 平成28年9月23日 (2016. 9. 23)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO8L 7/00	(2006. 01)	CO8L 7/00
CO8K 3/06	(2006. 01)	CO8K 3/06
CO8K 3/36	(2006. 01)	CO8K 3/36
CO8L 9/00	(2006. 01)	CO8L 9/00
CO8L 71/02	(2006. 01)	CO8L 71/02

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-31968 (P2014-31968)	(73) 特許権者	000183233
(22) 出願日	平成26年2月21日 (2014. 2. 21)		住友ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-157878 (P2015-157878A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(43) 公開日	平成27年9月3日 (2015. 9. 3)	(74) 代理人	110000914
審査請求日	平成27年7月16日 (2015. 7. 16)		特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	時宗 隆一
			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	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	今井 督

最終頁に続く

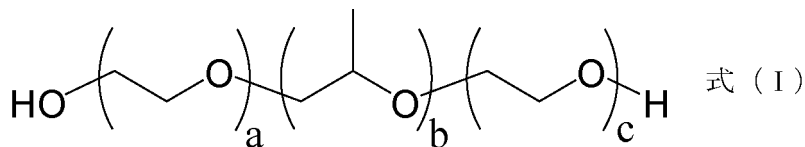
(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物、及び空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゴム成分100質量部に対して、非イオン界面活性剤を0.1~6.0質量部含み、ゴム成分100質量%中、ブタジエンゴム、天然ゴム、及びイソpreneゴムの合計含有量が70質量%以上であり、硫黄を含み、
該非イオン界面活性剤が、プロピレンオキシド構造から構成される疎水基の両側に、エチレンオキシド構造から構成される親水基を有する非イオン界面活性剤であって、下記式(I)で表される非イオン界面活性剤であるタイヤ用ゴム組成物。

【化1】



(式(I)中、a、b、cは整数を表し、bが20~60であり、a+cが3~65である。)

【請求項2】

ゴム成分100質量部に対して、シリカを15~150質量部含む請求項1記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項3】

ゴム成分100質量%中、スチレンブタジエンゴムの含有量が1~30質量%である請求

項 1 又は 2 記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 4】

ゴム成分 100 質量部に対して、前記硫黄を 0.1 ~ 6.0 質量部含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製したタイヤ部材を有する空気入りタイヤ。

【請求項 6】

前記タイヤ部材が、トレッドである請求項 5 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 7】

冬用タイヤである請求項 5 又は 6 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、タイヤ用ゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

自動車用タイヤは、天然ゴムやジエン系合成ゴムを原料としたゴム組成物を用いているため、オゾンが存在下で劣化が進行することにより、クラックが生じるおそれがある。オゾン存在下でのクラックの発生やその進行を抑制するために、例えば、老化防止剤（N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン（6PPD）、ポリ(2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 -)ジヒドロキノリン（TMDQ）など）や石油系ワックスなどの添加剤がゴム組成物に配合されている。

【0003】

上記老化防止剤や石油系ワックスは、加硫ゴム中からタイヤなどのゴム表面に移行（ブルーム）することでオゾンからゴムを守る働きをする。しかしながら、上記老化防止剤や石油系ワックスが短期間で過剰にブルームする事が、白変色の原因となっている。また、オゾンにより劣化した老化防止剤が茶変の原因となり、同様に過剰にブルームする事で、茶変色がより強くなる。更に、タイヤ表面に析出したワックス等が凸凹である場合、光の乱反射が生じ、劣化した老化防止剤による茶変色をより目立ちやすくなり、タイヤの光沢も失われる。

【0004】

特許文献 1 には、ポリオキシエチレンのエーテル型非イオン性界面活性剤を配合することにより、タイヤの外観悪化を防止できることが記載されている。しかしながら、良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能を維持又は改善しつつ、耐変色性、タイヤの外観を改善するという点では改善の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 05 - 194790 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記課題を解決し、良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能を維持又は改善しつつ、耐変色性、タイヤの外観を改善できるタイヤ用ゴム組成物、及びこ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。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、ゴム成分 100 質量部に対して、フルロニック型非イオン界面活性剤を 0.1 ~ 6.0 質量部含む、ゴム成分 100 質量%中、ブタジエンゴム、天然ゴム、及びイソブ

10

20

30

40

50

レンゴムの合計含有量が70質量%以上であり、硫黄を含むタイヤ用ゴム組成物に関する。

【0008】

上記タイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対して、シリカを15～150質量部含むことが好ましい。

【0009】

上記タイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分100質量%中、スチレンブタジエンゴムの含有量が1～30質量%であることが好ましい。

【0010】

上記タイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対して、上記硫黄を0.1～6.0質量部含むことが好ましい。

10

【0011】

本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製したタイヤ部材を有する空気入りタイヤに関する。

【0012】

上記タイヤ部材が、トレッドであることが好ましい。

【0013】

上記空気入りタイヤは、冬用タイヤであることが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、ゴム成分100質量部に対して、フルロニック型非イオン界面活性剤を0.1～6.0質量部含み、ゴム成分100質量%中、ブタジエンゴム、天然ゴム、及びイソプレンゴムの合計含有量が70質量%以上であり、硫黄を含むタイヤ用ゴム組成物であるので、良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能を維持又は改善しつつ、耐変色性、タイヤの外観を改善でき、低燃費性、耐摩耗性、氷上性能、耐変色性、タイヤの外観に優れた空気入りタイヤを提供できる。

20

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対して、フルロニック型非イオン界面活性剤を0.1～6.0質量部含み、ゴム成分100質量%中、ブタジエンゴム、天然ゴム、及びイソプレンゴムの合計含有量が70質量%以上であり、硫黄を含む。

30

【0016】

本発明では、特定のゴム成分と、硫黄とを配合したゴム組成物において、フルロニック型非イオン界面活性剤を配合することにより、ワックス等の析出により形成されるタイヤ表面（ブルーム層）の凸凹が平滑化され、光の乱反射が抑制される。これにより、上述の茶変色や白変色を軽減するなど、耐変色性も向上する。また、タイヤ表面に適度な黒色外観と光沢を与えるなど、タイヤ外観が改善される。また、同時に、良好な氷上性能、低燃費性、耐摩耗性を維持又は改善できる。

【0017】

また、上記ゴム組成物は、ゴム組成物とフルロニック型非イオン界面活性剤との相溶性が適度にコントロールされた結果、上述のように、氷上性能、低燃費性、耐摩耗性を維持又は改善しつつ、タイヤ外観を改善することができると推察される。

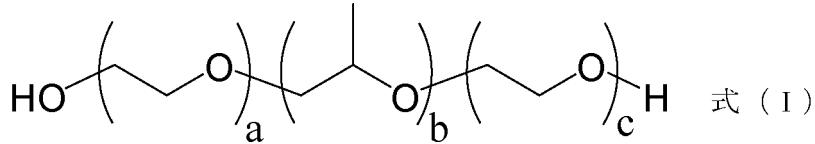
40

【0018】

本発明で用いられるフルロニック型非イオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物とも呼ばれ、一般的には、下記式（I）で表わされる非イオン界面活性剤である。下記式（I）で表わされるように、フルロニック型非イオン界面活性剤は、両側にエチレンオキシド構造から構成される親水基を有し、この親水基に挟まれるように、プロピレンオキシド構造から構成される疎水基を有する。

50

【化1】



(式(I)中、a、b、cは整数を表す。)

【0019】

プルロニック型非イオン界面活性剤のポリプロピレンオキシドブロックの重合度(上記式(I)のb)、及びポリエチレンオキシドの付加量(上記式(I)のa+c)は特に限定されず、使用条件・目的等に応じて適宜選択できる。ポリプロピレンオキシドブロックの割合が高くなる程ゴムとの親和性が高く、ゴム表面に移行する速度が遅くなる傾向がある。なかでも、非イオン界面活性剤のブルームを好適にコントロールでき、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、ポリプロピレンオキシドブロックの重合度(上記式(I)のb)は、好ましくは100以下であり、より好ましくは10~70、更に好ましくは10~60、特に好ましくは20~60、最も好ましくは20~45である。同様に、ポリエチレンオキシドの付加量(上記式(I)のa+c)は、好ましくは100以下であり、より好ましくは3~65、更に好ましくは5~55、特に好ましくは5~40、最も好ましくは10~40である。ポリプロピレンオキシドブロックの重合度、ポリエチレンオキシドの付加量が上記範囲内であると、非イオン界面活性剤のブルームを好適にコントロールでき、本発明の効果がより好適に得られる。

10

20

【0020】

プルロニック型非イオン界面活性剤としては、BAS Fジャパン(株)製のプルロニックシリーズ、三洋化成工業(株)製のニューポールPEシリーズ、旭電化工業(株)製のアダプルロニックL又はFシリーズ、第一工業製薬(株)製エパンシリーズ、日油(株)製のプロノンシリーズ又はユニループ等が挙げられる。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。

【0021】

ゴム成分100質量部に対して、プルロニック型非イオン界面活性剤の含有量は、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上、更に好ましくは0.5質量部以上、特に好ましくは1.0質量部以上である。0.1質量部未満では、本発明の効果が十分に得られないおそれがある。また、上記含有量は、好ましくは6.0質量部以下、より好ましくは5.0質量部以下、更に好ましくは4.0質量部以下、特に好ましくは3.0質量部以下である。6.0質量部を超えると、操縦安定性、耐クラック性、耐オゾン性、耐変色性、低燃費性、耐摩耗性、氷上性能が悪化するおそれがある。

30

【0022】

本発明のゴム組成物では、ブタジエンゴム(BR)、天然ゴム(NR)、及びイソプレンゴム(IR)からなる群より選択される少なくとも1種のゴムが使用される。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。なかでも、良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能がより好適に得られるという理由から、NR、BRが好ましく、NRとBRを併用することがより好ましい。

40

【0023】

前記ゴム組成物は、ブタジエンゴム、天然ゴム、及びイソプレンゴムの合計含有量(好ましくはブタジエンゴム、及び天然ゴムの合計含有量)がゴム成分100質量%中、70質量%以上、好ましくは80質量%以上であり、100質量%であってもよい。70質量%未満であると、低燃費性、耐摩耗性、氷上性能が十分に得られない。また、補強性、耐摩耗性、氷上性能を損なわなければ、ブタジエンゴム、天然ゴム、及びイソプレンゴムの比率は自由に設計する事ができる。

【0024】

NRとしては、例えば、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。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。

50

【0025】

上記ゴム組成物がNRを含有する場合、ゴム成分100質量%中のNRの含有量は、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上である。該NRの含有量は、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である。NRの含有量が上記範囲内であると、良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能がより好適に得られる。

【0026】

IRとしては特に限定されず、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。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。

【0027】

BRとしては特に限定されず、例えば、JSR(株)製のBR730、BR51、日本ゼオン(株)製のBR1220、宇部興産(株)製のBR130B、BR150B、BR710等の高シス含量BR等を使用できる。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。良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能がより好適に得られるという理由から、BRのシス含量は90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。

10

【0028】

上記ゴム組成物がBRを含有する場合、ゴム成分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20質量%以上である。10質量%未満では、氷上性能と耐摩耗性が悪化するおそれがある。該BRの含有量は、好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。BRの含有量が上記範囲内であると、良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能がより好適に得られる。

20

【0029】

本発明のゴム組成物には、スチレンブタジエンゴム(SBR)を用いても良い。これにより、より良好な低燃費性、耐摩耗性が得られる。

【0030】

SBRとしては特に限定されず、乳化重合スチレンブタジエンゴム(E-SBR)、溶液重合スチレンブタジエンゴム(S-SBR)等、タイヤ工業において一般的なものを使用条件・目的等に応じて適宜選択できる。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。例えば、JSR(株)製のSLシリーズ、旭化成ケミカルズ(株)製のタフデンシリーズ、旭化成ケミカルズ(株)製のアサブレンE15、日本ゼオン製Nipolシリーズ等を使用することができる。

30

【0031】

SBRのスチレン含量は、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%以上である。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50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、特に好ましくは30質量%以下である。なお、本発明において、SBRのスチレン含量は、 H^1 -NMR測定により算出される。

【0032】

上記ゴム組成物がSBRを含有する場合、ゴム成分100質量%中のSBRの含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上である。該SBRの含有量は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。SBRの含有量が30質量%を超えると、氷上性能が十分に得られないおそれがある。

40

【0033】

BR、NR、IR、SBR以外に使用できるゴム成分としては、特に限定されず、スチレンイソブレンブタジエンゴム(SIBR)、クロロブレンゴム(CR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、ブチルゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム(X-IIR)等のジエン系ゴムが挙げられる。ゴム成分は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0034】

本発明では、ポリマー鎖に適度な架橋鎖を形成する為に、硫黄が使用される。硫黄として

50

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。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。

【0035】

硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上である。0.1質量部未満であると、本発明の効果が充分に得られないおそれがある。硫黄の含有量は、好ましくは6.0質量部以下、より好ましくは5.0質量部以下、更に好ましくは4.0質量部以下、特に好ましくは3.0質量部以下、最も好ましくは1.5質量部以下である。6.0質量部を超えると、低燃費性、耐摩耗性、氷上性能が悪化するおそれがある。硫黄の含有量を上記量とすることにより、上記非イオン界面活性剤のブルームを好適にコントロールでき、本発明の効果が良好に得られる。

10

【0036】

本発明では、加硫剤として、硫黄以外にもアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物（例えば、田岡化学工業（株）製のタッキロールV200）を使用してもよい。

【0037】

本発明のゴム組成物は、シリカを含有しても良い。シリカを配合することにより、より良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能が得られる。シリカとしては特に限定されず、例えば、乾式法シリカ（無水ケイ酸）、湿式法シリカ（含水ケイ酸）などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、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。

20

【0038】

前記シリカの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、好ましくは $50m^2/g$ 以上、より好ましくは $100m^2/g$ 以上、更に好ましくは $150m^2/g$ 以上である。 $50m^2/g$ 未満では、低燃費性、耐摩耗性、氷上性能が低下する傾向がある。該 N_2SA は、好ましくは $250m^2/g$ 以下、より好ましくは $210m^2/g$ 以下である。 $250m^2/g$ を超えると、分散させるのが困難となり、低燃費性、耐摩耗性、氷上性能が悪化する傾向がある。

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。

30

【0039】

上記ゴム組成物がシリカを含有する場合、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15質量部以上、より好ましくは20質量部以上、更に好ましくは25質量部以上、特に好ましくは40質量部以上である。また、シリカの含有量は、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。シリカの含有量が150質量部を超えると、耐摩耗性、耐変色性、タイヤの外観が悪化する傾向がある。シリカの含有量を上記範囲内にすることにより、良好な氷上性能、補強効果も得られる。

【0040】

本発明のゴム組成物は、シリカとともにシランカップリング剤を含むことが好ましい。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、例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジ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などのメルカプト系、ビニルトリエトキシシランなどのビニル系、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ系、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランのグリシドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシランなどのニトロ系、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどのクロロ系等が挙げられる。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。なかでも、スルフィド系が好ましく、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。

40

【0041】

50

上記ゴム組成物がシランカップリング剤を含有する場合、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、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。2質量部未満では、低燃費性、耐摩耗性、氷上性能が低下する傾向がある。また、該シランカップリング剤の含有量は、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。20質量部を超えると、コストの増加に見合った効果が得られない傾向がある。

【0042】

本発明のゴム組成物は、カーボンブラックを含有しても良い。これにより、耐変色性、タイヤの外観が向上するとともに、良好な補強性、耐摩耗性が得られる。

【0043】

上記カーボンブラックとしては、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFなどが挙げられるが、特に限定されない。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。

【0044】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2SA)は $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、十分な補強性が得られないおそれがある。該 N_2SA は、 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましく、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。 $180\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、分散させるのが困難となり、補強性、耐摩耗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によって求められる。

【0045】

カーボンブラックのジブチルフタレート吸油量(DBP)は、 $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上が好ましく、 $80\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上がより好ましい。 $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 未満では、十分な補強性が得られないおそれがある。また、カーボンブラックのDBPは、 $200\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下が好ましく、 $135\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下がより好ましく、 $115\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下が更に好ましい。 $200\text{ ml}/100\text{ g}$ を超えると、分散させるのが困難となり、補強性、耐摩耗性が悪化する傾向がある。

なお、カーボンブラックのDBPは、JIS K 6217-4:2001に準拠して測定される。

【0046】

上記ゴム組成物がカーボンブラックを含有する場合、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、好ましくは2質量部以上、より好ましくは3質量部以上である。2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。該含有量は、好ましくは50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20質量部以下、特に好ましくは15質量部以下である。50質量部を超えると、低燃費性、耐摩耗性、氷上性能が悪化する傾向がある。

【0047】

本発明では、オゾンによる亀裂の発生及び進行を抑制するために、ワックスを配合することが好ましい。本発明では、ワックスを配合しても上述のように、ワックス等の析出により形成されるタイヤ表面(ブルーム層)の凸凹を平滑化でき、光の乱反射が抑制されるため、上述の茶変色や白変色を軽減できる。また、タイヤ表面に適度な黒色外観と光沢を与えるなど、タイヤ外観が改善される。さらに本発明では、特定のゴム組成物であるため、良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能は維持又は改善される。

【0048】

ワックスとしては特に限定されず、石油系ワックス、天然系ワックス、合成ワックスなどが挙げられ、また、複数のワックスを精製又は化学処理したものも使用可能である。これらのワックスは、単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

【0049】

石油系ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げ

10

20

30

40

50

られる。天然系ワックスとしては、石油外資源由来のワックスであれば特に限定されず、例えば、キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ライスワックス、ホホバろうなどの植物系ワックス；ミツロウ、ラノリン、鯨ろうなどの動物系ワックス；オゾケライト、セレシン、ペトロラクタムなどの鉱物系ワックス；及びこれらの精製物などが挙げられ、合成ワックスとしては、エチレンまたはプロピレン等の重合物が挙げられる。

【0050】

上記ゴム組成物がワックスを含有する場合、ワックスの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上である。0.5質量部未満であると、十分な耐オゾン性が得られないおそれがある。また、該ワックスの含有量は、好ましくは12質量部以下、より好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5.0質量部以下である。12質量部をこえると、それ以上の耐オゾン性の向上効果が望めず、コストが上昇するおそれがある。

10

【0051】

本発明のゴム組成物は、オイルを配合してもよい。オイルを配合することにより、加工性が改善され、タイヤに柔軟性を与える事ができ、本発明の効果がより良好に得られる。オイルとしては、例えば、プロセスオイル、植物油脂、又はその混合物を用いることができる。プロセスオイルとしては、例えば、パラフィン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどを用いることができる。パラフィン系プロセスオイルとして、具体的には出光興産(株)製のPW-32、PW-90、PW-150、PS-32などが挙げられる。また、アロマ系プロセスオイルとして、具体的には出光興産(株)製のAC-12、AC-460、AH-16、AH-24、AH-58などが挙げられる。植物油脂としては、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生湯、ロジン、パインオイル、パインタール、トール油、コーン油、こめ油、べに花油、ごま油、オリーブ油、ひまわり油、パーム核油、椿油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、桐油等が挙げられる。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。なかでも、本発明の効果が好適に得られるという理由から、パラフィン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイルが好ましく、パラフィン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイルを併用することがより好ましい。

20

【0052】

上記ゴム組成物がオイルを含有する場合、オイルの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1.0質量部以上、より好ましくは5.0質量部以上、更に好ましくは10質量部以上、特に好ましくは15質量部以上である。また、オイルの含有量は、好ましくは60質量部以下、より好ましくは40質量部以下、更に好ましくは30質量部以下である。自らもタイヤ表面にブルームするオイルの含有量を上記範囲内とすることにより、上記非イオン界面活性剤のブルームを好適にコントロールでき、本発明の効果がより好適に得られる。なお、オイルの含有量が60質量部を超えると、低燃費性が悪化する傾向が有る。

30

【0053】

本発明のゴム組成物は、オゾンによる亀裂の発生及び進行を抑制するために、老化防止剤を含有することが好ましい。本発明では、老化防止剤を配合しても上述のように、良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能を維持又は改善しつつ、茶変色や白変色を軽減でき、耐変色性、タイヤの外観を向上できる。

40

【0054】

老化防止剤としては特に限定されず、例えば、ナフチルアミン系、キノリン系、ジフェニルアミン系、p-フェニレンジアミン系、ヒドロキノン誘導体、フェノール系(モノフェノール系、ビスフェノール系、トリスフェノール系、ポリフェノール系)、チオビスフェノール系、ベンゾイミダゾール系、チオウレア系、亜リン酸系、有機チオ酸系老化防止剤などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、耐オゾン性能が良好であり、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、p-フェニレンジアミン系が好ましい。

50

【 0 0 5 5 】

p - フェニレンジアミン系老化防止剤としては、N - (1 , 3 - ジメチルブチル) - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - 1 , 4 - ジメチルペンチル - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ジ - 2 - ナフチル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ビス (1 - メチルヘブチル) - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ビス (1 , 4 - ジメチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ビス (1 - エチル - 3 - メチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、N - 4 - メチル - 2 - ペンチル - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ジアリール - p - フェニレンジアミン、ヒンダードジアリール - p - フェニレンジアミン、フェニルヘキシル - p - フェニレンジアミン、フェニルオクチル - p - フェニレンジアミンなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。なかでも、耐オゾン性能が良好であり、本発明の効果がより好適に得られ、経済性にも優れるという理由から、N - (1 , 3 - ジメチルブチル) - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミンがより好ましい。

10

【 0 0 5 6 】

上記ゴム組成物が老化防止剤を含有する場合、老化防止剤の含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 3 質量部以上、より好ましくは 0 . 5 質量部以上、更に好ましくは 1 . 0 質量部以上である。0 . 3 質量部未満であると、十分な耐オゾン性が得られないおそれがある。老化防止剤の含有量は、好ましくは 1 0 質量部以下、より好ましくは 6 . 0 質量部以下である。1 0 質量部を超えると、老化防止剤のブルーム量が増大し、タイヤの外観が悪化するおそれがある。

20

【 0 0 5 7 】

本発明のゴム組成物は加硫促進剤を含むことが好ましい。加硫促進剤としては、例えば、スルフェンアミド系、チアゾール系、チウラム系、チオウレア系、グアニジン系、ジチオカルバミン酸系、アルデヒド - アミン系若しくはアルデヒド - アンモニア系、イミダゾリン系、又はキサント系加硫促進剤等が挙げられる。これら加硫促進剤は、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。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、スルフェンアミド系加硫促進剤と共にグアニジン系加硫促進剤を併用することがより好ましい。

30

【 0 0 5 8 】

スルフェンアミド系加硫促進剤としては、例えば、N - t e r t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (T B B S)、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 (C B S)、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 (D C B S) 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。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、C B S が好ましく、C B S と共に 1 , 3 - ジフェニルグアニジンを併用することがより好ましい。

【 0 0 5 9 】

本発明のゴム組成物は樹脂を含むことが好ましい。樹脂としては、例えば、テルペン系樹脂、ロジン、ロジン誘導体、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂、スチレン系樹脂、D C P D 樹脂、C 5 系石油樹脂、C 9 系石油樹脂、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。なかでも、良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能が得られるという理由から、テルペン系樹脂が好ましい。

40

【 0 0 6 0 】

テルペン系樹脂としては、テルペン樹脂、変性テルペン樹脂、及びテルペンフェノール樹脂等を用いることができる。テルペン系樹脂の軟化点は、好ましくは 5 0 ~ 1 4 0 、より好ましくは 9 0 ~ 1 3 0 である。なお、樹脂の軟化点は、J I S K 6 2 2 0 - 1 : 2 0 0 1 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。

【 0 0 6 1 】

50

上記ゴム組成物が樹脂を含有する場合、樹脂の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5～50質量部、より好ましくは5～20質量部である。樹脂の含有量が上記範囲内であると、より良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能が得られる。

【0062】

本発明のゴム組成物には、前記成分以外にも、ゴム組成物の製造に一般に使用される配合剤、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸、粘着付与剤などを適宜配合することができる。

【0063】

本発明のゴム組成物の製造方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、前記各成分をオープンロール、パンバリーミキサーなどのゴム混練装置を用いて混練し、その後加硫する方法などにより製造できる。

10

【0064】

本発明のゴム組成物は、タイヤの各部材（特に、タイヤの表面（外面）を構成し、良好な耐変色性、タイヤの外観が要求されるトレッド等）に好適に使用できる。

【0065】

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できる。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できる。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が得られる。

【0066】

20

本発明の空気入りタイヤは、たとえば乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ、二輪車用タイヤ、高性能タイヤ、冬用タイヤ等として用いられる。なかでも、冬用タイヤとして好適に用いられる。

【実施例】

【0067】

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。

【0068】

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：旭化成ケミカルズ（株）製のアサプレネE15（スチレン含量：23質量%）

30

NR：RSS#3

BR：JSR（株）製のBR730（シス含量：95質量%）

カーボンブラック：キャボットジャパン（株）製のショウブラックN330（N₂SA：75m²/g、DBP：102ml/100g）

シリカ：エポニックデグッサ社製のウルトラジルVN3（N₂SA：175m²/g）

シランカップリング剤：エポニックデグッサ社製のSi266（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：日本精蠟（株）製のオゾエースワックス

オイル1：出光興産（株）製のプロセスオイルPW-32（パラフィン系プロセスオイル）

40

オイル2：（株）ジャパンエナジー製のプロセスX-140（アロマ系プロセスオイル）

レジン：ヤスハラケミカル社製のPX1150N（テルペン樹脂（ピネン重合体）、軟化点：115℃）

界面活性剤1：三洋化成工業（株）製のニューポールPE-64（ブルロニック型非イオン界面活性剤（PEG/PPG-25/30コポリマー）（上記式（I）のa+c：25、b：30）

界面活性剤2：三洋化成工業（株）製のニューポールPE-74（ブルロニック型非イオン界面活性剤（PEG/PPG-30/35コポリマー）（上記式（I）のa+c：30、b：35）

界面活性剤3：東京化成工業（株）製のエチレングリコールジブチルエーテル

50

老化防止剤 1 : 大内新興化学工業(株)製のノクラック 6 C (N - (1 , 3 - ジメチルブチル) - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン)

老化防止剤 2 : 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 : 日油(株)製のステアリン酸

硫黄 : 鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

酸化亜鉛 : 三井金属鉱業(株)製の亜鉛華 1 号

加硫促進剤 1 : 大内新興化学社製のノクセラ-C Z (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 : 大内新興化学社製のノクセラ-D (1 , 3 - ジフェニルグアニジン)

10

【 0 0 6 9 】

表 1 ~ 4 に示す配合処方にしたがい、1.7 L バンパリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の薬品を 1 6 0 になるまで混練りした。次に、オープンロールを用いて、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加して 1 0 5 になるまで練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。次に、得られた未加硫ゴム組成物を 1 6 0 で 1 5 分間プレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

【 0 0 7 0 】

得られた加硫ゴム組成物を下記により評価し、結果を表 1 ~ 4 に示した。なお、表 1 の基準比較例を比較例 1 とした。同様に表 2、3、4 の基準比較例をそれぞれ比較例 4、6、8 とした。

20

【 0 0 7 1 】

< 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 1 0 H z、温度 5 0 で加硫ゴム組成物の \tan を測定した。 \tan の逆数の値について基準比較例を 1 0 0 として指数表示した。指数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す。なお、指数は 9 8 以上を目標とした。

【 0 0 7 2 】

< 耐摩耗性 >

L A T 試験機 (L a b o r a t o r y A b r a t i o n a n d S k i d T e s t e r) を用い、荷重 5 0 N、速度 2 0 k m / 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。結果は、基準比較例の容積損失量を 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。

30

【 0 0 7 3 】

< オゾン劣化サンプルの調製 >

J I S K 6 2 5 9 「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 耐オゾン性の求め方」に準じて、得られた加硫ゴム組成物から所定のサイズの試験片を作製し、動的オゾン劣化試験を行なって、オゾン劣化サンプルを得た。試験は、往復運動の周波数 0.5 ± 0.025 H z、オゾン濃度 5.0 ± 0.5 p p h m、試験温度 4 0、引張歪み 2.0 ± 0.2 % の条件下で、4 8 時間行った。

【 0 0 7 4 】

< 耐変色性評価 >

オゾン劣化サンプルを(株)ミノルタ製色彩色差度計 (C R - 3 1 0) を用い、a 値、b 値を求めた ($L^* a^* b^*$ 表色系)。指標を $(a^2 + b^2) - 0.5$ とし、基準比較例の指標を 1 0 0 とした指数 (各配合の指標 / 基準比較例の指標 $\times 100$) を計算した。指数が大きいほど、変色が少なく、耐変色性に優れることを示す。

40

【 0 0 7 5 】

< 外観評価 >

オゾン劣化サンプルを屋外に持ち出し、下記指標にて外観評価を行った。

基準比較例より黒く、光沢がある

基準比較例より黒く、やや光沢がある

50

基準比較例と同等の茶色

× 基準比較例より茶色い

【 0 0 7 6 】

(動的粘弾性試験)

ティ・エス・インスツルメント(株)製の粘弾性測定試験機を用いて、各加硫ゴム組成物について、温度 0 、周波数 5 Hz、振幅 0.1% における弾性率 (0.1% G*)、及び振幅 40% における弾性率 (40% G*) から 0.1% G* を引いた値 (G*) を測定した。氷上性能と操縦安定性のバランス指標として、次式 $s = (G^*) / (0.1\% G^*)$ で表される指数 s を用い (s は $0 < s < 1$ の値である)、比較例 1、4、6、8 を 100 とした相対値を指標とした。指数が大きいほど、氷上性能と操縦安定性のバランスが良く、氷上性能に優れることを示す。

【 0 0 7 7 】

【 表 1 】

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
配合量 (質量部)	NR	60	60	60	60	60	60	60	60
	BR	40	40	40	40	40	40	40	40
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5
	シリカ	60	60	60	60	60	60	60	60
	シランカップリング剤	5	5	5	5	5	5	5	5
	ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	オイル1	15	15	15	15	15	15	15	15
	オイル2	18	17	15	12	15	18	8	15
	レジン	10	10	10	10	10	10	10	10
	界面活性剤1	0.5	1.5	3	6				
	界面活性剤2					3		10	
	界面活性剤3								3
	老化防止剤1	2	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤2	1	1	1	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	酸化亜鉛	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	加硫促進剤1	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤2	3	3	3	3	3	3	3	3	
評価結果	低燃費性	100	102	103	101	103	100	95	101
	耐摩耗性	100	101	102	100	102	100	92	97
	氷上性能	100	101	102	103	101	100	105	101
	耐変色性	105	109	115	122	116	100	113	106
	外観	○	○	○	◎	○	-	◎	△

【 0 0 7 8 】

【表 2】

		実施例		比較例	
		6	7	4	5
配合量 (質量部)	SBR	20	20	20	20
	NR	50	50	50	50
	BR	30	30	30	30
	カーボンブラック	5	5	5	5
	シリカ	60	60	60	60
	シランカップリング剤	5	5	5	5
	ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5
	オイル1	15	15	15	15
	オイル2	15	15	18	15
	レジン	10	10	10	10
	界面活性剤1	3			
	界面活性剤2		3		
	界面活性剤3				3
	老化防止剤1	2	2	2	2
	老化防止剤2	1	1	1	1
	ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄	0.8	0.8	0.8	0.8
	酸化亜鉛	1.6	1.6	1.6	1.6
	加硫促進剤1	2	2	2	2
	加硫促進剤2	3	3	3	3
評価結果	低燃費性	101	102	100	101
	耐摩耗性	101	100	100	97
	氷上性能	102	101	100	100
	耐変色性	109	110	100	106
	外観	◎	○	-	○

10

20

【 0 0 7 9 】

30

【表 3】

		実施例		比較例	
		8	9	6	7
配合量 (質量部)	SBR	20	20	20	20
	NR	50	50	50	50
	BR	30	30	30	30
	カーボンブラック	50	50	50	50
	シリカ	15	15	15	15
	シランカップリング剤	1	1	1	1
	ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5
	オイル1	15	15	15	15
	オイル2	16	16	18	16
	レジン	10	10	10	10
	界面活性剤1	2			
	界面活性剤2		2		
	界面活性剤3				2
	老化防止剤1	2	2	2	2
	老化防止剤2	1	1	1	1
	ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄	0.8	0.8	0.8	0.8
	酸化亜鉛	1.6	1.6	1.6	1.6
	加硫促進剤1	2	2	2	2
加硫促進剤2	3	3	3	3	
評価結果	低燃費性	102	102	100	100
	耐摩耗性	102	101	100	96
	氷上性能	101	103	100	102
	耐変色性	108	109	100	105
	外観	○	○	-	○

10

20

【 0 0 8 0 】

30

【表4】

		実施例		比較例	
		10	11	8	9
配合量 (質量部)	NR	60	60	60	60
	BR	40	40	40	40
	カーボンブラック	5	5	5	5
	シリカ	150	150	150	150
	シランカップリング剤	13	13	13	13
	ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5
	オイル1	15	15	15	15
	オイル2	15	15	18	15
	レジン	10	10	10	10
	界面活性剤1	3			
	界面活性剤2		3		
	界面活性剤3				3
	老化防止剤1	2	2	2	2
	老化防止剤2	1	1	1	1
	ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄	0.8	0.8	0.8	0.8
	酸化亜鉛	1.6	1.6	1.6	1.6
	加硫促進剤1	2	2	2	2
	加硫促進剤2	3	3	3	3
	評価結果	低燃費性	103	104	100
耐摩耗性		102	102	100	96
耐変色性		113	110	100	104
氷上性能		102	103	100	101
外観		○	○	-	○

10

20

【0081】

ゴム成分100質量部に対して、プルロニック型非イオン界面活性剤を0.1~6.0質量部含み、ゴム成分100質量%中、ブタジエンゴム、天然ゴム、及びイソプレンゴムの合計含有量が70質量%以上であり、硫黄を含む実施例では、良好な低燃費性、耐摩耗性、氷上性能を維持又は改善しつつ、耐変色性、ゴム(タイヤ)の外観を改善できた。

30

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

(56)参考文献 特表2005-502753(JP,A)
特表2003-504478(JP,A)
特開2001-200105(JP,A)
特開2012-136581(JP,A)
特開平09-087427(JP,A)
特開2009-051935(JP,A)
特開2015-000974(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
B 6 0 C 1 / 0 0
CAplus / REGISTRY (STN)