

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6536638号  
(P6536638)

(45) 発行日 令和1年7月3日(2019.7.3)

(24) 登録日 令和1年6月14日(2019.6.14)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>B60C</b> 11/00 (2006.01)	B60C	11/00 B
<b>B60C</b> 1/00 (2006.01)	B60C	1/00 A
<b>C08L</b> 9/06 (2006.01)	C08L	9/06
<b>C08L</b> 9/00 (2006.01)	C08L	9/00
<b>C08L</b> 7/00 (2006.01)	C08L	7/00

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-159433 (P2017-159433)	(73) 特許権者	000183233
(22) 出願日	平成29年8月22日 (2017.8.22)		住友ゴム工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2017-29061 (P2017-29061) の分割		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
原出願日	平成29年2月20日 (2017.2.20)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2018-135500 (P2018-135500A)	(72) 発明者	横山 結香 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
(43) 公開日	平成30年8月30日 (2018.8.30)	(72) 発明者	出雲 優 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
審査請求日	平成29年8月22日 (2017.8.22)		審査官 山▲崎▼ 真奈

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャップトレッド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】

スチレンブタジエンゴム及び/又はブタジエンゴムと、イソプレン系ゴムと、充填剤と、可塑剤とを含み、  
 ゴム成分100質量%中のスチレンブタジエンゴム及びブタジエンゴムの合計含有率が90質量%以上、イソプレン系ゴムの含有率が0.3~8質量%であり、  
 充填剤100質量%中のシリカ含有率が80質量%以上であり、  
 ゴム成分100質量部に対するシリカの含有量が130質量部以上、可塑剤の含有量が50質量部以上であるキャップトレッド用ゴム組成物から作製したキャップトレッドと、  
 ゴム成分100質量%中のイソプレン系ゴムの含有率が20質量%以上であるベーストレッド用ゴム組成物から作製したベーストレッドとを有する空気入りタイヤ。

【請求項2】

スチレンブタジエンゴムは、ビニル含量が70モル%以下である請求項1記載の空気入りタイヤ。

【請求項3】

スチレンブタジエンゴムは、シリカと相互作用がある官能基を有する変性スチレンブタジエンゴムである請求項1又は2記載の空気入りタイヤ。

【請求項4】

ゴム成分100質量%中のスチレンブタジエンゴムの含有率が80質量%以上である請求項1~3のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

## 【請求項 5】

可塑剤 100 質量%中の液状可塑剤の含有率が 20 質量%以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

## 【請求項 6】

ゴム成分 100 質量部に対する窒素吸着比表面積  $190 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のシリカの含有量が 50 質量部以上である請求項 1 ~ 5 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、キャップトレッド用ゴム組成物及び空気入りタイヤに関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、自動車用タイヤには、特にグリップ性能と耐摩耗性が要求されており、変性 SBR 及び特定シリカを用いる技術等が提案されている。

## 【0003】

また、グリップ性能を向上する技術として、樹脂などの可塑剤を多量に配合する手法、耐摩耗性を向上する技術として、シリカ等のフィラーを多量に配合する手法も提案されているが、そのような配合系では、シリカの分散が困難であり、所望する耐摩耗性に向上しないという問題がある。

## 【0004】

更に、欧州のアウトバーンのような道路を高速走行するような場合、種々の温度域での高速グリップ性能や耐摩耗性が要求されるが、未だ満足できる技術はなく、高速走行時のグリップ性能及び耐摩耗性に優れたゴム組成物の提供が望まれている。

20

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、前記課題を解決し、高速走行時のグリップ性能及び耐摩耗性に優れたキャップトレッド用ゴム組成物、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。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明は、スチレンブタジエンゴム及び/又はブタジエンゴムと、イソプレン系ゴムと、充填剤と、可塑剤とを含み、ゴム成分 100 質量%中のスチレンブタジエンゴム及びブタジエンゴムの合計含有率が 90 質量%以上、イソプレン系ゴムの含有率が 0.3 ~ 10 質量%であり、充填剤 100 質量%中のシリカ含有率が 80 質量%以上であり、ゴム成分 100 質量部に対するシリカの含有量が 110 質量部以上、可塑剤の含有量が 50 質量部以上であるキャップトレッド用ゴム組成物に関する。

30

## 【0007】

スチレンブタジエンゴムは、ビニル含量が 70 モル%以下であることが好ましい。

スチレンブタジエンゴムは、シリカと相互作用がある官能基を有する変性スチレンブタジエンゴムであることが好ましい。

40

## 【0008】

ゴム成分 100 質量%中のスチレンブタジエンの含有率が 80 質量%以上であることが好ましい。

可塑剤 100 質量%中の液状可塑剤の含有率が 20 質量%以下であることが好ましい。

ゴム 100 質量部に対する窒素吸着比表面積  $190 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のシリカの含有量が 50 質量部以上であることが好ましい。

## 【0009】

本発明はまた、前記ゴム組成物から作製したキャップトレッドと、ベーストレッドとを有する空気入りタイヤに関する。

ベーストレッドに使用されるベーストレッド用ゴム組成物は、ゴム成分 100 質量%中の

50

イソプレン系ゴムの含有率が20質量%以上であることが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、スチレンブタジエンゴム及び/又はブタジエンゴムと、イソプレン系ゴムと、充填剤と、可塑剤とを含み、ゴム成分中のスチレンブタジエンゴム及びブタジエンゴムの合計含有率及びイソプレン系ゴムの含有率、充填剤中のシリカ含有率、更にはゴム成分に対するシリカ及び可塑剤の含有量が所定量であるキャップトレッド用ゴム組成物であるので、高速走行時のグリップ性能及び耐摩耗性を顕著に改善できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

〔キャップトレッド〕

本発明のキャップトレッド用ゴム組成物は、スチレンブタジエンゴム及び/又はブタジエンゴムと、イソプレン系ゴムと、充填剤と、可塑剤とを含み、ゴム成分中のスチレンブタジエンゴム及びブタジエンゴムの合計含有率及びイソプレン系ゴムの含有率、充填剤中のシリカ含有率、更にはゴム成分に対するシリカ及び可塑剤の含有量が所定量のものである。そして、これらを全て満足することで、高速走行時においてグリップ性能（低温路面及び高温路面）と耐摩耗性をバランス良く改善するという従来から困難な課題を解決できる。また、良好なウェットグリップ性能も同時に得られる。

【0012】

本発明では、SBR及び/又はBRの含有率が高いゴム成分、シリカ含有率が高い充填剤、可塑剤を所定量含む配合に、ゴム成分として少量のイソプレン系ゴムを添加することで、他のゴム成分と非相溶な微細な島となり、シリカ分散が向上する。これは、ゴムマトリクス中に非相溶なゴム成分があると、界面にシリカが多く存在したり、界面で架橋形態が変化することが予想されるが、イソプレン系ゴムを少量配合して微細な不均一領域が存在することにより、シリカの分散性が高まり、高速走行時において、耐摩耗性の他、低温路面及び高温路面の両方のグリップ性能が顕著に改善されたものと考えられる。

【0013】

キャップトレッド用ゴム組成物において、ゴム成分100質量%中のSBR及びBRの合計含有率（合計含有量）は、十分なグリップ性能（低温路面及び高温路面）が得られる観点から、90質量%以上、好ましくは92質量%以上、より好ましくは93質量%以上である。

【0014】

ゴム成分100質量%中のSBRの含有率（含有量）は、十分なグリップ性能（低温路面及び高温路面）が得られる観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上である。また、該SBRの含有量は、耐摩耗性の点から、好ましくは98質量%以下、より好ましくは97質量%以下である。

【0015】

ゴム成分100質量%中のBRの含有率（含有量）は、十分なグリップ性能（低温路面及び高温路面）が得られる他、低燃費性とのバランスの観点から、好ましくは0～60質量%、より好ましくは0～50質量%、更に好ましくは10～30質量%である。

【0016】

使用可能なSBRとしては特に限定されず、例えば、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）等を使用できる。非変性SBR、変性SBRのいずれでもよい。なかでも、シリカと相互作用がある官能基（シリカ相互作用性官能基）を有する変性SBRが好ましい。これにより、グリップ性能（低温路面及び高温路面）、耐摩耗性が向上する。官能基の位置は、主鎖中でも、末端でも構わない。

【0017】

前記シリカ相互作用性官能基は、シリカに対する相互作用性（反応性）を持つ基であれば

10

20

30

40

50



、スチレン含量は、後述の実施例の方法により測定できる。

【0022】

SBRのビニル含量は、好ましくは70モル%以下、より好ましくは65モル%以下、更に好ましくは60モル%以下である。上限以下にすることで、良好な低燃費性を確保できる傾向がある。また、該ビニル含量は、好ましくは5モル%以上、より好ましくは8モル%以上、更に好ましくは10モル%以上である。下限以上にすることで、十分なグリップ性能（低温路面及び高温路面）が得られる傾向がある。なお、本明細書において、ビニル含量は、ブタジエン部のビニル含量（ビニル結合の含有率）であり、後述の実施例の方法により測定できる。

【0023】

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、日本ゼオン（株）製のBR1250H等の低シス含量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。

【0024】

BRのシス含量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、特に好ましくは95質量%以上である。これにより、グリップ性能や耐摩耗性の他、良好な雪氷上性能も得られる。

なお、本明細書において、シス含量は、赤外吸収スペクトル分析により算出される値である。

【0025】

キャプトレッド用ゴム組成物において、ゴム成分100質量%中のイソプレン系ゴムの含有率（含有量）は、グリップ性能（低温路面及び高温路面）の観点から、0.3～10質量%であり、好ましくは1.0～10質量%、より好ましくは2.0～10質量%である。少量のイソプレン系ゴムの配合により、前述のとおり、微細な不均一領域が形成され、グリップ性能（低温路面及び高温路面）、耐摩耗性が向上する。

【0026】

使用可能なイソプレン系ゴムとしては、合成イソプレンゴム（IR）、天然ゴム（NR）、改質天然ゴム等が挙げられる。NRには、脱タンパク質天然ゴム（DPNR）、高純度天然ゴム（HPNR）も含まれ、改質天然ゴムとしては、エポキシ化天然ゴム（ENR）、水素添加天然ゴム（HNR）、グラフト化天然ゴム等が挙げられる。また、NRとしては、例えば、SIR20、RSS3、TSR20等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。なかでも、十分なグリップ性能（低温路面及び高温路面）が得られる観点から、NR、IRが好ましく、NRがより好ましい。

【0027】

他のゴム成分を配合してもよく、例えば、スチレンイソブレンブタジエンゴム（SIBR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、クロロプレンゴム（CR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、ブチル系ゴムなどが挙げられる。

【0028】

キャプトレッド用ゴム組成物は、充填剤としてシリカを含有する。均一にシリカを分散させることで、良好なグリップ性能（低温路面、高温路面、ウェット路面）、耐摩耗性を付与できる。シリカとしては、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。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。シリカは、単独又は2種以上の併用してもよい。

【0029】

充填剤100質量%中のシリカの含有率（含有量）は、80質量%以上である。シリカ含有率の高い充填剤を用いることで、良好なグリップ性能（低温路面、高温路面、ウェット路面）、耐摩耗性が得られる他、低燃費性とのバランスも改善される。該含有率は、好ましくは85質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。上限は特に限定されず、100質量%でもよいが、99質量%以下でもよい。

10

20

30

40

50

## 【0030】

キャプトレッド用ゴム組成物において、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110質量部以上、より好ましくは120質量部以上、更に好ましくは125質量部以上である。下限以上にすることで、十分なグリップ性能（低温路面、高温路面、ウェット路面）、耐摩耗性が得られる傾向がある。該含有量の上限は特に限定されないが、加工性、低燃費性の観点から、好ましくは300質量部以下、より好ましくは250質量部以下、更に好ましくは200質量部以下である。

## 【0031】

シリカとして、窒素吸着比表面積（ $N_2SA$ ） $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粒子シリカを好適に使用できる。これにより、耐摩耗性が顕著に向上し、グリップ性能との性能バランスが大きく改善される。

10

## 【0032】

前記微粒子シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、耐摩耗性の点から、好ましくは50質量部以上、より好ましくは80質量部以上である。該含有量の上限は特に限定されないが、加工性、低燃費性の観点から、好ましくは300質量部以下、より好ましくは250質量部以下、更に好ましくは200質量部以下である。

## 【0033】

前記微粒子シリカの $N_2SA$ は、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $210\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $210\text{ m}^2/\text{g}$ 超のものを使用することが耐摩耗性を顕著に向上できる点で望ましい。また、シリカの $N_2SA$ の上限は特に限定されないが、作業性、加工性の点から、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。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。

20

## 【0034】

前記微粒子シリカのCTAB（セチルトリメチルアンモニウムブロミド）比表面積は、耐摩耗性、冰雪上性能の点から、好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。該CTAB比表面積の上限は特に限定されないが、作業性、加工性の点から、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。なお、CTAB比表面積は、ASTM D3765-92に準拠して測定される。

## 【0035】

キャプトレッド用ゴム組成物は、シリカを含む場合、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。

30

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、-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。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。

## 【0036】

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1質量部以上、より好ましくは3質量部以上である。下限以上にすることで、十分なグリップ性能が得られる傾向がある。また、該シランカップリング剤の含有量は、好ましくは15質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。上限以下にすることで、配合量に見合った効果が得られる傾向がある。

40

## 【0037】

キャプトレッド用ゴム組成物は、耐候性、グリップ性能（低温路面及び高温路面）、耐摩耗性の観点から、カーボンブラックを含むことが好ましい。使用可能なカーボンブラックとしては特に限定されず、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF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、2種以上を併用しても

50

よい。

【0038】

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、良好な耐候性、グリップ性能（低温路面及び高温路面）、耐摩耗性が得られる点から、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。該含有量は、低燃費性、加工性の観点から、好ましくは30質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

【0039】

カーボンブラックのチッ素吸着比表面積（ $N_2$ SA）は、良好なグリップ性能（低温路面及び高温路面）、耐摩耗性が得られる点から、好ましくは $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。カーボンブラックの $N_2$ SAは、加工性の観点から、好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。なお、カーボンブラックのチッ素吸着比表面積は、JIS K6217のA法によって測定される。

10

【0040】

キャプトレッド用ゴム組成物は、可塑剤を含む。これにより、良好なグリップ性能（低温路面及び高温路面）が付与され、耐摩耗性との性能バランスが顕著に改善される。

【0041】

本発明において、可塑剤とは、ゴム成分に可塑性を付与する材料であり、例えば、液状可塑剤（プロセスオイル、伸展オイル、植物油、動物油等の油脂（オイル）；合成液状エステル可塑剤、液状ポリマー、液状レジン等の液状樹脂）、ワックス、固体樹脂等が含まれる。具体的には、ゴム組成物からアセトンを用いて抽出される成分である。

20

【0042】

キャプトレッド用ゴム組成物において、可塑剤の含有量は、加工性の観点から、ゴム成分100質量部に対して、50質量部以上、好ましくは60質量部以上、より好ましくは65質量部以上である。該含有量の上限は特に限定されないが、良好な耐摩耗性、耐破壊性能の観点から、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100質量部以下である。

【0043】

オイルとしては、石油系油類等が挙げられる。具体的には、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイルの他、処理留出物芳香族系抽出物（TDAE（*treated distillate aromatic extracts*））、溶媒残留物芳香族系抽出物（（SRAE）*solvent residue aromatic extracts*）等の代替アロマオイル、軽度抽出溶媒和物（MES（*mild extraction solvates*））等が挙げられる。なかでもTDAEが好ましい。

30

【0044】

可塑剤100質量%中の液状可塑剤の含有率（含有量）は、グリップ性能（低温路面及び高温路面）、耐摩耗性の点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは18質量%以下である。該含有率の下限は特に限定されず、0質量%でもよいが、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上である。

なお、液体可塑剤とは、25℃で液体状態の可塑剤である。

40

【0045】

固体樹脂及び液状樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂、石油樹脂及びノ又は石炭樹脂（C5系、C9系、C5/C9系等）、インデン樹脂、クマロンインデン樹脂、テルペン系樹脂、天然樹脂などが挙げられる。

【0046】

C5系樹脂としては、ナフサ分解によって得られるC5留分中のオレフィン、ジオレフィン類を主原料とする脂肪族系石油樹脂などが挙げられる。C9系樹脂としては、ナフサ分解によって得られるC9留分中のビニルトルエン、インデン、メチルインデンを主原料とする芳香族系石油樹脂などが挙げられる。

【0047】

50

C5系、C9系、C5/C9系樹脂の軟化点は、グリップ性能の観点から、好ましくは0以上、より好ましくは20以上、更に好ましくは50以上、特に好ましくは80以上である。また、該軟化点は、好ましくは150以下、より好ましくは130以下である。

【0048】

固体樹脂又は液状樹脂の含有量は、グリップ性能（低温路面及び高温路面）、耐摩耗性の点から、好ましくは20質量部以上、より好ましくは40質量部以上、更に好ましくは50質量部以上、特に好ましくは60質量部以上である。該含有量の上限は特に限定されないが、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100質量部以下である。

10

なお、固体樹脂、液状樹脂とは、それぞれ25で固体状態の樹脂、液体状態の樹脂である。

【0049】

キャプトレッド用ゴム組成物には、通常、加硫剤、加硫促進剤が配合される。加硫剤、加硫促進剤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。

【0050】

加硫剤としては、硫黄が好ましく、粉末硫黄がより好ましい。また、硫黄と他の加硫剤を併用してもよい。他の加硫剤としては、例えば、田岡化学工業（株）製のタッキロールV200、フレキシス社製のDURALINK HTS（1,6-ヘキサメチレン-ジチオ硫酸ナトリウム・二水和物）、ランクセス社製のKA9188（1,6-ビス（N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン）などの硫黄を含む加硫剤や、ジクミルパーオキシドなどの有機過酸化物などが挙げられる。

20

【0051】

加硫剤の含有量は、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質量部以上であり、また、好ましくは15質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。

【0052】

加硫促進剤としては、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類、キサントゲン酸塩類が好ましい。これらは、単独で用いても構わないが、用途に応じて2種以上を組み合わせることが望ましい。なかでも、少なくともグアニジン類加硫促進剤を用いることが好ましい。

30

【0053】

グアニジン類加硫促進剤としては、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン、1-*o*-トリルピグアニド、ジカテコールポレートのジ-*o*-トリルグアニジン塩、1,3-ジ-*o*-クメニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-ピフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-クメニル-2-プロピオニルグアニジン等が挙げられる。なかでも、反応性が高い点で、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン、1-*o*-トリルピグアニドが特に好ましい。

【0054】

加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、0.2~7質量部がより好ましい。

40

【0055】

キャプトレッド用ゴム組成物には、上記の材料以外にも、老化防止剤、界面活性剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、ワックス等、タイヤ工業において一般的に用いられている各種材料を適宜配合してもよい。

【0056】

キャプトレッド用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、上記各成分をオープンロール、バ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。

【0057】

50

## 〔ベーストレッド〕

前記キャップトレッド用ゴム組成物から作製したキャップトレッドの他に、ベーストレッドを用いることで、多層構造のトレッドを持つ空気入りタイヤを提供できる。ベーストレッドに使用されるゴム組成物（ベーストレッド用ゴム組成物）としては、所定のゴム成分、充填剤等を含む従来公知のものを使用できるが、イソプレン系ゴムを含むものが好ましい。これにより、トレッドのキャップ/ベース間のゴム物性の差を減少し、破壊性能向上やノイズ低減が実現できる。

## 【0058】

ベーストレッド用ゴム組成物において、ゴム成分100質量%中のイソプレン系ゴムの含有率（含有量）は、操縦安定性、加工性等の観点から、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上が更に好ましい。該含有率の上限は、特に限定されない。なお、使用可能なイソプレン系ゴムとしては、前記と同様のものが挙げられる。

10

## 【0059】

## 〔空気入りタイヤ〕

前記キャップトレッド用ゴム組成物、前記ベーストレッド用ゴム組成物を用いた空気入りタイヤは、該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、必要に応じて各種添加剤を配合した前記キャップトレッド用ゴム組成物、前記ベーストレッド用ゴム組成物を、未加硫の段階で部材の形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、未加硫タイヤを形成した後、加硫機中で加熱加圧してタイヤを製造できる。

20

## 【0060】

本発明の空気入りタイヤは、スタッドレスタイヤとして好適に使用でき、例えば、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ、二輪車用タイヤ、高性能タイヤ等に適用できる。

## 【実施例】

## 【0061】

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。

## 【0062】

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。

30

NR：TSR

BR：高シスBR（シス含量：96質量%）

変性SBR：製造例1

シリカ1：N<sub>2</sub>SA240m<sup>2</sup>/g、CTAB200m<sup>2</sup>/g

シリカ2：N<sub>2</sub>SA200m<sup>2</sup>/g、CTAB155m<sup>2</sup>/g

シリカ3：N<sub>2</sub>SA175m<sup>2</sup>/g、CTAB175m<sup>2</sup>/g

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

カーボンブラック：N<sub>2</sub>SA114m<sup>2</sup>/g

オイル：TDAEオイル

樹脂：C5/C9樹脂（軟化点86）

40

ステアリン酸：市販品

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

酸化亜鉛：酸化亜鉛2種

硫黄：粉末硫黄

加硫促進剤1：N,N'-ジフェニルグアニジン

加硫促進剤2：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

## 【0063】

（製造例1：変性SBRの合成）

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、へ

50

キサン(比重 $0.68\text{ g/cm}^3$ ) $10.2\text{ kg}$ 、 $1,3$ -ブタジエン $547\text{ g}$ 、スチレン $173\text{ g}$ 、テトラヒドロフラン $6.1\text{ ml}$ を重合反応器内に投入した。次に、 $n$ -ブチルリチウム $13.1\text{ mmol}$ を $n$ -ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。攪拌速度を $130\text{ rpm}$ 、重合反応器内温度を $70$ とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、 $1,3$ -ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での $1,3$ -ブタジエンの供給量は $821\text{ g}$ 、スチレン供給量は $259\text{ g}$ であった。次に、得られた重合体溶液を $130\text{ rpm}$ の攪拌速度で攪拌し、 $3$ -ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン $11.1\text{ mmol}$ を添加し、 $15$ 分間攪拌した。重合体溶液にメタノール $0.54\text{ ml}$ を含むヘキサン溶液 $20\text{ ml}$ を加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。重合体溶液に $2$ -tert-ブチル- $6$ -( $3$ -tert-ブチル- $2$ -ヒドロキシ- $5$ -メチルベンジル)- $4$ -メチルフェニルアクリレート $1.8\text{ g}$ 、ペンタエリスリチルテトラキス( $3$ -ラウリルチオプロピオネート) $0.9\text{ g}$ を加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から、変性SBRを回収した。得られた変性SBRは、スチレン含量 $25$ 質量%、ビニル含量 $28$ モル%、 $M_w/M_n = 1.1$ 、 $M_w$  $60$ 万であった。

## 【0064】

なお、得られた重合体の分子量、スチレン含量、ビニル含量は以下の方法により分析した。

## &lt;分子量&gt;

下記の条件(1)~(8)でゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)法により、重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )を測定した。そして、測定した $M_w$ 、 $M_n$ から重合体の分子量分布( $M_w/M_n$ )を求めた。

(1)装置:東ソー社(株)製HLC-8020

(2)分離カラム:東ソー社(株)製GMH-XL(2本直列)

(3)測定温度: $40$

(4)キャリア:テトラヒドロフラン

(5)流量: $0.6\text{ mL/分}$

(6)注入量: $5\text{ }\mu\text{L}$

(7)検出器:示差屈折

(8)分子量標準:標準ポリスチレン

## 【0065】

## &lt;ビニル含量(単位:モル%)&gt;

赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである $910\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収強度より重合体のビニル結合量を求めた。

## 【0066】

## &lt;スチレン含量(単位:質量%)&gt;

JIS K6383(1995)に従って、屈折率から重合体のスチレン単位の含量を求めた。

## 【0067】

## 〔キャプトレッド用ゴム組成物の製法〕

表1に示す配合内容に従い、(株)神戸製鋼所製の $1.7\text{ L}$ バンパリーミキサーを用いて、ベース練り工程に記載の材料を $150$ 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仕上げ練り工程に記載の薬品を添加し、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。

## 【0068】

## 〔ベーストレッド用ゴム組成物の製法〕

表2に示す配合内容に従い、(株)神戸製鋼所製の $1.7\text{ L}$ 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。

## 【 0 0 6 9 】

## 〔 試験用タイヤの製法 〕

表 1 ~ 2 に従い、得られた未加硫キャップトレッド用ゴム組成物をキャップトレッド、未加硫ベーストレッド用ゴム組成物をベーストレッドの形状にそれぞれ成形し、タイヤ成型機上で、他のタイヤ部材と共に貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、170 で10分間加硫し、試験用タイヤ（サイズ：195 / 65 R 15、乗用車用スタッドレスタイヤ）を製造した。

## 【 0 0 7 0 】

## 〔 評価 〕

試験用タイヤを以下の方法で評価し、結果を表 1 に示した。

10

## 【 0 0 7 1 】

## &lt; 耐摩耗性 &gt;

試験用タイヤを国産 F F 2 0 0 0 c c 車に装着し、速度 1 0 0 ~ 1 5 0 k m / 時での走行距離 5 0 0 0 k m 後のタイヤトレッド部の溝深さを測定した。タイヤ溝深さが 1 m m 減るときの走行距離を算出し、下記式により指数化した。指数が大きいほど、耐摩耗性が良好である。

（耐摩耗性指数）=（1 m m 溝深さが減るときの走行距離）/（比較例 1 のタイヤ溝が 1 m m 減るときの走行距離）× 1 0 0

## 【 0 0 7 2 】

## &lt; 低温高速グリップ性能 &gt;

試験用タイヤを国産 2 0 0 0 c c の F F 車に装着し、北海道旭川テストコースにて、雪氷のない 0 ~ 3 の路面にて実車走行し、時速 1 6 0 k m / h でロックブレーキを踏み、停止するまでに要した停止距離を測定した。比較例 1 を 1 0 0 として、下記式により指数表示した。指数が大きいほど、低温での制動性能が良好であることを示す。

（低温高速グリップ性能指数）=（比較例 1 の停止距離）/（各配合の停止距離）× 1 0 0

20

## 【 0 0 7 3 】

## &lt; 高温高速グリップ性能 &gt;

道路温度が 4 5 である以外は、上記低温高速グリップ性能の評価方法と同条件で試験を行い、下記式により指数表示した。指数が大きいほど、高温での制動性能が良好であることを示す。

（高温高速グリップ性能指数）=（比較例 1 の停止距離）/（各配合の停止距離）× 1 0 0

30

## 【 0 0 7 4 】

## &lt; 低温ウェットグリップ性能 &gt;

湿潤路面で走行した以外は、低温高速グリップ性能の評価方法と同条件で試験をし、下記式により指数表示した。指数が大きいほど、低温でのウェットグリップ性能が良好であることを示す。

（低温ウェットグリップ性能指数）=（比較例 1 の停止距離）/（各配合の停止距離）× 1 0 0

40

## 【 0 0 7 5 】

【表 1】

キャブトレッド用ゴム組成物

	実施例				比較例			
	1	2	3		1	2	3	4
NR	8	5	3			8	20	8
BR	22	25			30	22	10	22
変性SBR	70	70	97		70	70	70	70
シリカ1 (N2SA240)	80	130	100		80	100	80	80
シリカ2 (N2SA200)	50		60		50		50	50
シランカップリング剤	8	10	12		8	6	8	8
カーボンブラック	5	5	5		5	5	5	5
オイル	10	5			10	10	10	10
樹脂 (C5/C9)	50	70	90		50	50	50	20
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤1	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5
老化防止剤	2	2	2		2	2	2	2
酸化亜鉛	1	1	1		1	1	1	1
硫黄	2	2	2		2	2	2	2
ステアリン酸	1	1	1		1	1	1	1
加硫促進剤1	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤2	2.5	2.5	2.5		2.5	2.5	2.5	2.5
耐摩耗性指数	105	117	134		100	96	95	-
低温高速グリップ性能指数	108	120	125		100	97	98	-
高温高速グリップ性能指数	102	122	127		100	96	97	-
低温ウェットグリップ性能指数	107	128	135		100	93	103	-

【 0 0 7 6 】

配合量 (質量部)

ベース練り

仕上げ練り

性能

【表 2】  
ベーストレッド用ゴム組成物

			配合例
配合量 (質量部)	ベース練り	NR	40
		BR	15
		変性SBR	45
		シリカ3 (N2SA175)	5
		カーボンブラック	40
		オイル	30
		ワックス	1.5
		ステアリン酸	2
		老化防止剤	2
		酸化亜鉛	3
	仕上げ練り	硫黄	2.5
		加硫促進剤2	2

10

20

## 【0077】

表1～2から、SBR及び/又はBRと、イソプレン系ゴムと、充填剤と、可塑剤とを含み、ゴム成分中のSBR及びBRの合計含有率及びイソプレン系ゴムの含有率、充填剤中のシリカ含有率、更にはゴム成分に対するシリカ及び可塑剤の含有量が本願所定量であるキャプトレッド用ゴム組成物を用いた実施例のタイヤは、高速走行時のグリップ性能（低温路面及び高温路面）及び耐摩耗性が非常に優れていた。更に、ウェットグリップ性能も良好であった。

## 【0078】

一方、イソプレン系ゴムを含まない又は多量に含む（SBR・BR量が少ない）比較例1及び3、シリカ量が少ない比較例2は、グリップ性能、耐摩耗性の性能バランスが劣っており、また、ウェットグリップ性能も劣っていた。更に、可塑剤量が少ない比較例4は加工性不良のため、混練、成形が難しく、評価できなかった。以上の結果から、本願特定の成分を本願所定量配合するケースに限り、非常に優れた性能バランスが得られることが明らかとなった。

30

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I	
C 0 8 L	15/00	(2006.01)	C 0 8 L	15/00
C 0 8 K	3/36	(2006.01)	C 0 8 K	3/36
C 0 8 C	19/25	(2006.01)	C 0 8 C	19/25

(56) 参考文献 特表 2 0 1 4 - 5 1 8 9 1 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 1 6 6 2 9 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 0 9 5 0 1 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 2 1 6 5 3 5 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 1 9 8 8 1 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 0 3 0 8 1 6 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 2 7 3 5 6 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 1 4 0 0 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 2 9 7 4 4 5 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 0 0 3 2 5 4 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L	1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 6
C 0 8 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8