

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5256262号  
(P5256262)

(45) 発行日 平成25年8月7日 (2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年4月26日 (2013.4.26)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 8 L 15/00 (2006.01)</b>	C O 8 L 15/00
<b>C O 8 K 9/06 (2006.01)</b>	C O 8 K 9/06
<b>B 6 O C 1/00 (2006.01)</b>	B 6 O C 1/00 A
<b>C O 8 K 3/36 (2006.01)</b>	C O 8 K 3/36

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-191416 (P2010-191416)	(73) 特許権者	000183233
(22) 出願日	平成22年8月27日 (2010.8.27)		住友ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2011-140628 (P2011-140628A)		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23年7月21日 (2011.7.21)	(74) 代理人	110000914
審査請求日	平成22年12月22日 (2010.12.22)		特許業務法人 安富国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2009-277821 (P2009-277821)	(72) 発明者	服部 高幸
(32) 優先日	平成21年12月7日 (2009.12.7)		兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		住友ゴム工業株式会社内
		(72) 発明者	松浦 亜衣
			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	和田 孝雄
			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

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】

変性ジエン系ゴムを含むゴム成分と、シランカップリング剤で表面が処理された表面処理シリカを含むシリカ成分とを含有し、

前記ゴム成分 1 0 0 質量 % 中の前記変性ジエン系ゴムの含有量が 1 5 質量 % 以上であり、前記シリカ成分の分散率が 7 0 % 以上であるタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 2】

前記変性ジエン系ゴムが 1 分子中に 2 以上の変性基を有する請求項 1 記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 3】

混練開始温度が 6 8 以下の条件で前記ゴム成分及び前記シリカ成分を混練して得られる請求項 1 又は 2 記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 4】

混練開始温度が 6 8 以下の条件で前記ゴム成分及び前記シリカ成分を混練し、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加して更に混練して得られる請求項 3 記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 5】

混練開始温度が 6 8 以下の条件で前記ゴム成分及び前記シリカ成分とともにシランカップリング剤を混練して得られる請求項 3 又は 4 記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 6】

混練開始温度が68以下の条件で前記ゴム成分及び前記シリカ成分を混練する工程1と、該工程1で得られた混練り物、硫黄及び加硫促進剤を混練する工程2とを含む請求項1～5のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。

【請求項7】

請求項1～5のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ。

【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、及びそれを用いた空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

10

【0002】

タイヤ用ゴム組成物の充填剤としてシリカを使用した場合、カーボンブラックを使用した場合と比較して、耐摩耗性や力学強度（引張強度や破断伸び）の点で劣る場合が多い。この様な点を改善するため、シランカップリング剤を用いたり、補強性が高い微粒子シリカを用いたりする方法が知られている。

【0003】

シランカップリング剤を用いる場合、シランカップリング剤とシリカが十分に反応することができず、未反応のシリカが分散不良のまま残存するおそれがある。また、混練温度を高くすることにより、シランカップリング剤とシリカとの反応を促進することができるものの、混練温度を高くし過ぎると、ムーニー粘度の上昇によって加工性が悪化したり、ゴム焼け（スコーチ）が生じるおそれがある。

20

【0004】

上記問題を解決する手段として、特許文献1及び2には、予めシランカップリング剤で表面が処理されたシリカ（表面処理シリカ）を用いたタイヤ用（特にはトレッド用）ゴム組成物が開示されている。この方法によれば、耐摩耗性等を改善することができるものの、本発明者等が検討したところによると、その改善の程度は充分ではなく、特に、低燃費化のために昨今利用が増えている変性ジエン系ゴム、とりわけその中でも変性基を1分子中に2以上有する変性ジエン系ゴムを用いる場合に、改善すべき点があることが分かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0005】

【特許文献1】特許第3933207号明細書

【特許文献2】特開2001-11245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、上記課題を解決し、力学強度、耐摩耗性、転がり抵抗特性、ウェットグリップ性能及びドライグリップ性能をバランス良く改善できるタイヤ用ゴム組成物、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】

40

【0007】

本発明は、変性ジエン系ゴムを含むゴム成分と、シランカップリング剤で表面が処理された表面処理シリカを含むシリカ成分とを含有し、上記ゴム成分100質量%中の上記変性ジエン系ゴムの含有量が15質量%以上であり、上記シリカ成分の分散率が70%以上であるタイヤ用ゴム組成物に関する。

【0008】

上記変性ジエン系ゴムは、1分子中に2以上の変性基を有することが好ましい。

【0009】

上記ゴム組成物は、混練開始温度が68以下の条件で上記ゴム成分及び上記シリカ成分を混練して得られるものであることが好ましい。

50

## 【 0 0 1 0 】

本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 1 】

本発明によれば、所定量の変性ジエン系ゴムを含むゴム成分と、シランカップリング剤で表面が処理された表面処理シリカを含むシリカ成分とを含有し、かつ該シリカ成分の分散率が一定値以上であるゴム組成物であるので、力学強度、耐摩耗性、転がり抵抗特性、ウェットグリップ性能及びドライグリップ性能がバランス良く改善された空気入りタイヤを提供できる。

## 【発明を実施するための形態】

10

## 【 0 0 1 2 】

本発明のゴム組成物は、所定量の変性ジエン系ゴムを含むゴム成分と、シランカップリング剤で表面が処理された表面処理シリカを含むシリカ成分とを含有し、かつ該シリカ成分の分散率が一定値以上である。

## 【 0 0 1 3 】

表面処理シリカは、それら同士が凝集してしまったり、嵩高くなって混練しにくくなることにより、分散不良が発生し易い傾向がある。特に、変性ジエン系ゴム（とりわけ、1分子中の変性基数が2以上の変性ジエン系ゴム）と表面処理シリカとを併用した場合に、かかる分散不良がより顕著に発生する。

## 【 0 0 1 4 】

20

これに対し、本発明によれば、（表面処理シリカを含む）シリカ成分をゴム成分等と混練する工程の混練開始温度を低温にする等の手法により、シリカ成分の分散率を一定値以上としているため、上記懸念を解消し、力学強度、耐摩耗性、転がり抵抗特性、ウェットグリップ性能及びドライグリップ性能をバランス良く改善することができる。

## 【 0 0 1 5 】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分として、変性ジエン系ゴムを使用する。これにより、シリカとゴム成分とがより積極的に結合し、路面上をタイヤが転動したときに相当する周波数領域でのエネルギーロスを減じて、転がり抵抗を低減出来る。また、上述したように、変性ジエン系ゴムと表面処理シリカとを併用した場合、シリカ成分の分散率が低くなるのが懸念されるが、本発明によれば、シリカ成分をゴム成分等と混練する工程の混練開始温度を低温にする等の手法により、シリカ成分の分散率を一定値以上としているため、上記懸念を解消することができる。これにより、他の性能を悪化させることなく、転がり抵抗特性を改善することができる。

30

## 【 0 0 1 6 】

変性ジエン系ゴムは、変性基の数が多いため、転がり抵抗特性の改善効果が大きくなるが、その一方で、表面処理シリカがより分散しにくくなる傾向がある。したがって、変性ジエン系ゴムが1分子中に2以上の変性基を有する形態では、シリカ成分の分散率が特に低くなるのが懸念される。これに対し、本発明によれば、シリカ成分をゴム成分等と混練する工程の混練開始温度を低温にする等の手法により、シリカ成分の分散率を一定値以上としているため、上記懸念を解消することができる。これにより、他の性能を悪化させることなく、転がり抵抗特性をより大きく改善することができる。

40

## 【 0 0 1 7 】

ゴム成分100質量%中の変性ジエン系ゴムの含有量は、15質量%以上、好ましくは25質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは75質量%以上である。15質量%未満の場合、転がり抵抗特性を十分に改善できないおそれがある。なお、変性ジエン系ゴムの含有量の上限は特に限定されず、100質量%であってもよい。

## 【 0 0 1 8 】

変性ジエン系ゴムとしては、エポキシ化天然ゴム（ENR）、主鎖及び/又は末端を変性したブタジエンゴム（変性BR）、主鎖及び/又は末端を変性した溶液重合のスチレンブタジエンゴム（変性S-SBR）等を用いることが出来る。

50

## 【 0 0 1 9 】

ENRとしては、市販のENR（ENR25、ENR50（MRB社（マレーシア）製）など）を用いてもよいし、天然ゴム（NR）をエポキシ化して用いてもよい。NRをエポキシ化する方法としては特に限定されるものではなく、クロルヒドリン法、直接酸化法、過酸化水素法、アルキルヒドロペルオキシド法、過酸法などの方法を用いて行なうことができる（特公平4 - 26617号公報、特開平2 - 110182号公報、英国特許出願公開第2113692号明細書等）。過酸法としては、例えば、NRに過酢酸や過蟻酸などの有機過酸を反応させる方法などが挙げられる。なお、エポキシ化を施すNRとしては、RSS3、TSR20などのゴム工業において一般的なものおよびそれらのラテックスを使用することができる。また、ENRは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。すなわち、エポキシ化率が異なるENRを組み合わせ用いてもよい。

10

## 【 0 0 2 0 】

ゴム成分100質量%中のENRの含有量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは75質量%以上である。また、該含有量は、100質量%であってもよいが、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。ENRの含有量が上記範囲内であれば、ウェットグリップ性能や耐クラック性を改善するとともに、良好な転がり抵抗特性を得ることができる。

## 【 0 0 2 1 】

変性BRとしては、タイヤ工業において一般的に使用されるBRを変性剤で処理したものを使用することができる。上記変性剤としては、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、3 - アミノプロピルエチルジメトキシシラン、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）プロピルトリメトキシシラン、N - メチルピロリドン等が挙げられる。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

## 【 0 0 2 2 】

上記変性剤による変性方法としては、特公平6 - 53768号公報、特公平6 - 57767号公報等に記載されている方法等、従来公知の手法を用いることができる。

## 【 0 0 2 3 】

ゴム成分100質量%中の変性BRの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは25質量%以上である。また、該含有量は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。変性BRの含有量が上記範囲内であれば、ウェットグリップ性能や力学強度（引っ張り強度や破断伸び）を維持したまま、耐摩耗性や耐クラック性と、転がり抵抗特性とを良好にすることができる。

30

## 【 0 0 2 4 】

変性SBRとしては、タイヤ工業において一般的に使用されるSBR（溶液重合SBR（S - SBR）など）を変性剤で処理したものを使用することができる。変性剤及び変性方法は、変性BRの場合と同様のものを使用することができる。

## 【 0 0 2 5 】

ゴム成分100質量%中の変性SBRの含有量は、好ましくは15質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは45質量%以上である。また、該含有量は、好ましくは75質量%以下、より好ましくは65質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。変性SBRの含有量が上記範囲内であれば、良好なウェットグリップ性能を得ることができ、また、BR、NR、変性BR、変性NR等を更に配合することで、耐摩耗性や耐クラック性と、転がり抵抗特性とを良好にすることができる。

40

## 【 0 0 2 6 】

本発明のゴム組成物は、上記変性ジエン系ゴム以外のゴム成分として、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、スチレンイソプ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

50

ジエンゴム（ＮＢＲ）等、タイヤ工業において一般的な材料を配合してもよい。

【００２７】

本発明のゴム組成物は、シリカ成分として、表面処理シリカを使用する。上記表面処理シリカは、（未処理の）シリカの表面をシランカップリング剤で処理することによって得られる。

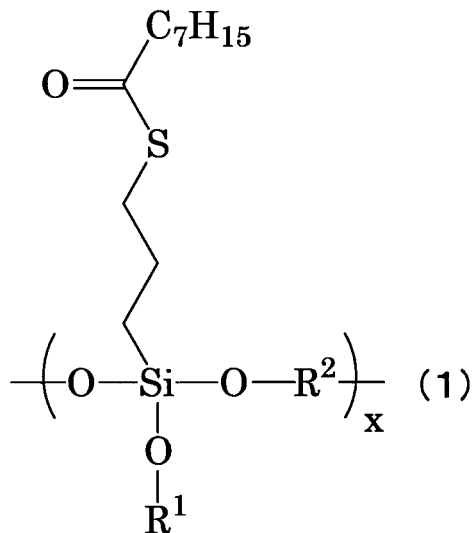
【００２８】

表面処理シリカの作製に使用するシリカとしては、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。なかでも、補強性に優れるという点から、湿式法シリカが好ましい。

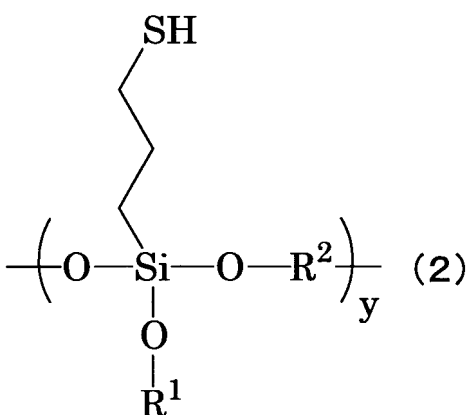
【００２９】

表面処理シリカの作製に使用するシランカップリング剤としては特に制限はなく、従来ゴム工業においてシリカと併用される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（３－トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド等が挙げられる。また、下記一般式（１）で示される結合単位Ａと下記一般式（２）で示される結合単位Ｂとの合計量に対して、結合単位Ｂを１～７０モル％の割合で共重合したシランカップリング剤（以下、共重合シランカップリング剤ともいう）を用いることもできる。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。なかでも、ジエン系ゴムやシリカ表面との反応性に優れており、補強性改善効果が高いという点から、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、上記共重合シランカップリング剤が好ましい。

【化１】



【化２】



(式中、 $x$ 、 $y$  はそれぞれ 1 以上の整数である。 $R^1$  は水素、ハロゲン、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基若しくはアルキレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基若しくはアルケニレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルキニル基若しくはアルキニレン基、又は該アルキル基若しくは該アルケニル基の末端が水酸基若しくはカルボキシル基で置換されたものを示す。 $R^2$  は水素、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基若しくはアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルケニレン基若しくはアルケニル基、又は分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルキニレン基若しくはアルキニル基を示す。 $R^1$  と  $R^2$  とで環構造を形成してもよい。)

#### 【0030】

上記共重合シランカップリング剤は、結合単位 A と結合単位 B のモル比が上記条件を満たすため、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドなどのポリスルフィドシランに比べ、加工中の粘度上昇が抑制される。これは結合単位 A のスルフィド部分が C-S-C 結合であるため、テトラスルフィドやジスルフィドに比べ熱的に安定であることから、ムーニー粘度の上昇が少ないためと考えられる。

#### 【0031】

また、結合単位 A と結合単位 B のモル比が前記条件を満たす場合、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シランに比べ、スコーチ時間の短縮が抑制される。これは、結合単位 B はメルカプトシランの構造を持っているが、結合単位 A の  $-C_7H_{15}$  部分が結合単位 B の  $-SH$  基を覆うため、ポリマーと反応しにくく、スコーチが発生しにくいためと考えられる。

#### 【0032】

$R^1$  のハロゲンとしては、塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。

#### 【0033】

$R^1$ 、 $R^2$  の分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基としては、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、 $i$ so-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、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。該アルキル基の炭素数は、好ましくは 1 ~ 12 である。

#### 【0034】

$R^1$ 、 $R^2$  の分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基としては、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、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基等が挙げられる。該アルキレン基の炭素数は、好ましくは 1 ~ 12 である。

#### 【0035】

$R^1$ 、 $R^2$  の分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-オクテニル基等が挙げられる。該アルケニル基の炭素数は、好ましくは 2 ~ 12 である。

#### 【0036】

$R^1$ 、 $R^2$  の分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルケニレン基としては、ビニレン基、1-プロペニレン基、2-プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、1-ペンテニレン基、2-ペンテニレン基、1-ヘキセニレン基、2-ヘキセニレン基、1-オクテニレン基等が挙げられる。該アルケニレン基の炭素数は、好ましくは 2 ~ 12 である。

#### 【0037】

$R^1$ 、 $R^2$  の分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ~ 30 のアルキニル基としては、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニニル基、デシニル基、ウンデシニル基、ドデシニル基等が挙げられる。該アルキ

10

20

30

40

50

ニル基の炭素数は、好ましくは2～12である。

【0038】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の分岐若しくは非分岐の炭素数2～30のアルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基、ヘキシニレン基、ヘプチニレン基、オクチニレン基、ノニニレン基、デシニレン基、ウンデシニレン基、ドデシニレン基等が挙げられる。該アルキニレン基の炭素数は、好ましくは2～12である。

【0039】

上記共重合シランカップリング剤において、結合単位Aの繰り返し数(x)と結合単位Bの繰り返し数(y)の合計の繰り返し数(x+y)は、3～300の範囲が好ましい。この範囲内であると、結合単位Bのメルカプトシランを、結合単位Aの-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>が覆うため、スコーチタイムが短くなることを抑制できるとともに、シリカやゴム成分との良好な反応性を確保することができる。

10

【0040】

上記共重合シランカップリング剤としては、例えば、Momentive社製のNXT-Z30、NXT-Z45、NXT-Z60等を使用することができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0041】

表面処理シリカの作製方法としては、シリカの表面の全部又は一部を被覆できる方法であればとくに制限はなく、たとえば、溶媒の非存在下でシリカ及びシランカップリング剤を混合する方法や、溶媒の存在下でシリカ及びシランカップリング剤を混合してから、該溶媒を除去する方法などが挙げられる。

20

【0042】

シリカ及びシランカップリング剤を混合して表面処理シリカを作製する際の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1.0質量部以上、より好ましくは1.5質量部以上である。1.0質量部未満では、シリカを十分に処理できないおそれがある。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、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。シランカップリング剤の含有量が20質量部を超えると、コストの上昇に見合った性能改善効果が得られないだけでなく、シリカ表面に未反応のシランカップリング剤が残存し、加工性が低下する傾向がある。

30

【0043】

シリカ及びシランカップリング剤を混合して表面処理シリカを作製する際の混合温度は、好ましくは120℃以上、より好ましくは125℃以上である。混合温度が120℃未満では、シリカとシランカップリング剤とが十分に反応できず、加工性や性能に悪影響を及ぼす可能性がある。また、該混合温度は、180℃以下、好ましくは175℃以下である。混合温度が180℃を超えると、シランカップリング剤の安定性が失われ、性能に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0044】

表面処理シリカの作製に使用するシリカの窒素吸着比表面積(N<sub>2</sub>SA)は、好ましくは50m<sup>2</sup>/g以上、より好ましくは100m<sup>2</sup>/g以上、更に好ましくは150m<sup>2</sup>/g以上である。このように、N<sub>2</sub>SAが大きいシリカ程、ゴム組成物中に分散させることが難しくなるため、本発明が特に有効である。

40

なお、シリカのN<sub>2</sub>SAは、ASTM-D-4820-93に準拠したBET法により測定することができる。

【0045】

表面処理シリカは、粉体を用いてもよいが、粉体を造粒して得られるもの(グラニュールタイプ)を用いることが好ましい。これにより、シリカ成分の分散率をより改善することができる。

【0046】

表面処理シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは20質量部以上

50

、より好ましくは30質量部以上、更に好ましくは40質量部以上、特に好ましくは50質量部以上である。20質量部未満では、表面処理シリカによる改善効果が十分に発揮されないおそれがある。また、表面処理シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは120質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは80質量部以下、特に好ましくは70質量部以下である。120質量部を超えると、シリカ成分の分散率を一定値以上にすることが困難となるおそれがある。

なお、本明細書において、表面処理シリカの含有量とは、表面処理シリカを作製する際にシリカ及びシランカップリング剤を混合して得られた混合物の質量を意味している。該混合物中には、表面処理シリカの作製に用いた未処理のシリカや、未反応のシランカップリング剤が含まれていてもよい。

10

#### 【0047】

本発明のゴム組成物は、シリカ成分として、表面処理シリカと、通常のシリカ（シランカップリング剤で表面が処理されていないシリカ）とを併用してもよい。この場合、表面処理シリカの含有量と通常のシリカの含有量との質量比（表面処理シリカの含有量／通常のシリカの含有量）は、好ましくは30／70以上、より好ましくは50／50以上、更に好ましくは70／30以上である。

#### 【0048】

本発明のゴム組成物中のシリカ成分の分散率は、70％以上、好ましくは75％以上、より好ましくは85％以上、特に好ましくは90％以上である。これにより、良好な耐摩耗性と力学強度が得られる。

20

なお、本明細書において、シリカ成分の分散率は、ゴム組成物中に含まれる全てのシリカの分散率を意味しており、表面処理シリカ及び未処理のシリカの両方を反映した値である。シリカ成分の分散率は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

#### 【0049】

本発明で規定するシリカ成分の分散率を得る方法としては特に限定されないが、例えば、シリカ成分をゴム成分等と混練する工程の混練開始温度を従来（約70℃以上）よりも低温にする方法が挙げられる。具体的には、シリカ成分をゴム成分等と混練する工程の混練開始温度は、好ましくは68℃以下、より好ましくは55℃以下、更に好ましくは45℃以下である。

#### 【0050】

なお、シリカ成分をゴム成分等と混練する工程の混練時間は、混練開始温度や混練する材料の量にあわせて適宜設定すればよい。また、シリカ成分をゴム成分等と混練する工程の排出温度は、従来と同程度（120～160℃程度）であればよい。

30

#### 【0051】

本発明で規定するシリカ成分の分散率を得るためのその他の方法としては、例えば、特開2005-325172号公報に記載されているゴムラテックスとシリカとを共凝固させる方法や、溶液重合で得られた変性ジエン系ゴムの重合停止後の溶液にシリカを投入し、攪拌した後、該溶液から溶媒を除去する方法などが挙げられる。

#### 【0052】

本発明のゴム組成物は、シリカ成分として、表面処理シリカを使用しているため、混練工程でのシランカップリング剤の添加を省略することも可能であるが、シリカ成分の分散率をより向上させるという観点からは、シランカップリング剤を別途添加することが好ましい。なお、別途添加するシランカップリング剤としては、表面処理シリカの作製時と同様のものを使用できる。

40

#### 【0053】

別途添加するシランカップリング剤の含有量は、シリカ成分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、更に好ましくは1質量部以上、特に好ましくは1.5質量部以上である。0.1質量部未満の場合、シリカ成分の分散率を十分に向上させることができないおそれがある。また、該含有量は、シリカ成分100質量部に対して、好ましくは15質量部以下、より好ましくは10質量部以下、更に

50



好ましくは5質量部以下、特に好ましくは3質量部以下である。15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。

【0054】

本発明のゴム組成物には、上記の材料以外にも、タイヤ工業において一般的に用いられる酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤、硫黄及び加硫促進剤等の各種材料が適宜配合されていてもよい。なお、シリカ成分以外の充填剤として、カーボンブラックを配合してもよいが、転がり抵抗低減、ウェットグリップ性能の向上、石油資源枯渇への対応、CO<sub>2</sub>排出量削減という観点から、充填剤中のシリカ成分の比率が高い方がより好ましい。

【0055】

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、バンバリーミキサー、密閉式混練機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等により製造できる。

10

【0056】

本発明のゴム組成物は、タイヤの各部材に使用でき、なかでも、トレッドに好適に使用できる。

【0057】

本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法で製造される。

すなわち、前記成分を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でトレッド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、本発明の空気入りタイヤを得る。

20

【0058】

本発明の空気入りタイヤの用途は特に限定されないが、特に乗用車、トラック、バスに好適に使用できる。

【実施例】

【0059】

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に限定されるものではない。

【0060】

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

ENR：MRB社（マレーシア）製のENR-25（エポキシ化率：25モル％、Tg：-47℃）

NR：RSS 3

BR：宇部興産（株）製のBR150B（シス含有量：97質量％、ML<sub>1+4</sub>（100℃）：40、25℃における5％トルエン溶液粘度：48cps、Mw/Mn：3.3）

変性BR：下記方法により製造

変性S-SBR：日本ゼオン（株）製のニッポールNS116Rの片末端をN-メチルピロリドンで変性したもの（スチレン含有量：21質量％、Tg：-25℃）

表面処理シリカ（1）：EVONIK-DEGUSSA社製のCOUP SIL 8113

GR（下記表面処理シリカ（2）のグラニュールタイプ）

40

表面処理シリカ（2）：EVONIK-DEGUSSA社製のCOUP SIL 8113（シリカ：Ultrasil VN3（N<sub>2</sub>SA：175m<sup>2</sup>/g）、シランカップリング剤：Si69、シリカ100質量部に対してシランカップリング剤12.7質量部を反応させたもの）

表面処理シリカ（3）：下記方法により製造

シリカ：EVONIK-DEGUSSA社製のUltrasil VN3（N<sub>2</sub>SA：175m<sup>2</sup>/g）（未処理のシリカ）

シランカップリング剤（1）：EVONIK-DEGUSSA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

シランカップリング剤（2）：Momentive社製のNEXT-Z45（結合単位Aと

50

結合単位 B との共重合体（結合単位 A：55 モル％、結合単位 B：45 モル％）

植物油：日清製油（株）製の大豆白絞油（S）（ヨウ素価：131、炭素数18以上の脂肪酸成分：84.9％）

ミネラルオイル：出光興産（株）のPS-32

アルカリ性脂肪酸金属塩：日油（株）製のステアリン酸カルシウム

カーボンブラック：三菱化学（株）製のダイアブラック I（ISAFカーボン、平均粒子径：23 nm、DBP吸油量：114 ml / 100 g）

ステアリン酸：日油（株）製の桐

酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）製の酸化亜鉛2種

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製のノクラック6C（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）

ワックス：大内新興化学工業（株）製のサンノックワックス

硫黄：鶴見化学工業（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤TBS：大内新興化学工業（株）製のノクセラーNS

加硫促進剤DPG：大内新興化学工業（株）製のノクセラーD

#### 【0061】

（変性BRの製造）

BR（宇部興産（株）製のBR150B）をトルエンに溶解させて、BRの含有量が5質量％のトルエン溶液を作製した。次に、BR100gに対して1.78ミリモルの割合で変性剤（3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン）を添加し、120分間、オートクレーブ中で変性反応を行った。変性反応終了後、メタノールを加えて10分間、オートクレーブの内容物を充分攪拌した。攪拌停止後、オートクレーブの内容物の全量を濾過することにより、変性ポリマーと溶媒とを分離した。得られた変性ポリマーをトルエンに溶解させた後、メタノールを加えて再析出させ、濾過する操作を3回繰り返した。次に、変性ポリマー100質量部に対して、酸化防止剤（Irganox1010（テトラキス-（メチレン-3-（3',5'-ジ-t-ブチルー4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン））0.11質量部、老化防止剤（トリスノニルフェニルホスファイト）0.45質量部を添加して練り込み、100で1.5時間、真空乾燥させることによって、実施例で使用する変性BRを得た。得られた変性BRの窒素含有量を測定したところ、210ppmの窒素が検出された。

#### 【0062】

（表面処理シリカ（3）の製造）

ヘンシェルミキサーにシリカ1kgを添加し、室温で1分間混合した後、シランカップリング剤（2）127gを添加し、130で30分間混合することにより、表面処理シリカ（3）を得た。

#### 【0063】

実施例1～7及び比較例1～6

バンパリーミキサーを用いて、表1の工程1に示す配合量の薬品を混練りし、混練り物を得た。混練開始温度は、実施例1、2、5、6及び7では30とし、実施例3では50とし、実施例4では65とし、比較例1～6では90とした。混練時間は、実施例1、2、5及び6では330秒とし、実施例3では270秒とし、実施例4では240秒とし、実施例7では280秒とし、比較例1では260秒とし、比較例2～6では210秒とした。排出温度は全て155とした。

次に、工程1により得られた混練り物に対して、工程2に示す配合量の薬品を投入して、バンパリーミキサーを用いて、排出温度が約150となる様に2～4分間混練りし、混練り物を得た。

次に、工程2により得られた混練り物を冷却してから、工程3に示す配合量の硫黄及び加硫促進剤を加え、2軸オープンロールを用いて、約80の条件下で3分混練りして、未加硫ゴム組成物を得た。

得られた未加硫ゴム組成物を150で30分間プレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッド形状に成形して、他のタイヤ部材とはりあわせ、150 で30分間加硫することにより、試験用タイヤを作製した。

#### 【0064】

上記加硫ゴム組成物及び試験用タイヤを用いて以下の評価を行った。その結果を表1に示す。なお、以下に示す評価において、基準比較例は、実施例1～6及び比較例1～4に対しては比較例1とし、実施例7及び比較例5～6に対しては比較例5とした。

#### 【0065】

(シリカ成分の分散率)

上記加硫ゴム組成物からなるゴムスラブシート(2mm×130mm×130mm)から測定用試験片を切り出し、以下の方法で測定した。まず、測定用試験片を、窒素雰囲気下、ガラス転移点以下の温度でマイクロトームを用いて切断し、新鮮な平滑面を得た。次に、この平滑面上のシリカ成分の凝集物と推定される異物が測定面積に占める割合を測定用試験片中のシリカ成分の含有率で補正し、シリカ成分の分散率を算出した。なお、異物の面積は、光学顕微鏡と画像解析装置を用い、円相当径が4μm以上のものについて、その円相当面積を合計することにより測定した。シリカ成分の分散率の算出式を以下に示す。この場合、シリカ成分の分散率が100%に近いほど、シリカ成分の分散状態が良いことを示す。

$$\text{シリカ成分の分散率}(\%) = \{1 - (A/B) / (C/D)\} \times 100$$

(上記式において、Aは円相当径が4μm以上のシリカ成分の凝集物が占める面積を、Bは測定面積を、Cは配合されたシリカ成分の体積を、Dは測定用試験片の体積を示す。)

#### 【0066】

(硬度指数)

JIS K 6253の「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの硬さ試験方法」にしたがって、タイプAデュロメーターにより、上記加硫ゴム組成物の硬度を測定した。そして、基準比較例の硬度指数を100として、下記計算式により、各配合の測定結果を指数表示した。硬度指数が大きく変わると操縦安定性などに影響を及ぼすため、今回の評価では、シリカ成分の含有量などを調整し、硬度が同等の配合同士で各種特性を比較している。硬度指数が±2の範囲では問題ないレベルである。

$$(\text{硬度指数}) = (\text{各配合の硬度}) / (\text{基準比較例の硬度}) \times 100$$

#### 【0067】

(破壊エネルギー指数)

JIS K 6251の「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方」にしたがって、上記加硫ゴム組成物からなるゴムスラブシート(2mm×130mm×130mm)の引張強度及び破断伸びを測定した。そして、得られた測定結果を用いて、引張強度×破断伸び/2により破壊エネルギーを計算し、基準比較例の破壊エネルギー指数を100として、下記計算式により、各配合の測定結果を指数表示した。破壊エネルギー指数が大きいほど、力学強度に優れることを示す。

$$(\text{破壊エネルギー指数}) = (\text{各配合の破壊エネルギー}) / (\text{基準比較例の破壊エネルギー}) \times 100$$

#### 【0068】

(耐摩耗性指数)

製造したタイヤを車に装着し、市街地を8000km走行後の溝深さの減少量を測定し、溝深さが1mm減少するときの走行距離を算出した。さらに、基準比較例の耐摩耗性指数を100として、下記計算式により、各配合の測定結果を指数表示した。耐摩耗性指数が大きいほど、耐摩耗性に優れることを示す。

$$(\text{耐摩耗性指数}) = (\text{各配合で1mm溝深さが減るときの走行距離}) / (\text{基準比較例のタイヤの溝が1mm減るときの走行距離}) \times 100$$

#### 【0069】

(転がり抵抗指数)

上記加硫ゴム組成物からなるゴムスラブシート(2mm×130mm×130mm)から

測定用試験片を切り出し、粘弾性スペクトロメーターVES（（株）岩本製作所製）を用いて、温度50、初期歪10%、動歪2%、周波数10Hzの条件下で、測定用試験片のtanを測定し、基準比較例の転がり抵抗指数を100として、下記計算式により、各配合の測定結果を指数表示した。転がり抵抗指数が大きいほど、転がり抵抗特性に優れる（転がり抵抗が低い）ことを示す。

$$(\text{転がり抵抗指数}) = (\text{基準比較例のtan}) / (\text{各配合のtan}) \times 100$$

【0070】

（ウェットグリップ性能指数）

アンチロックブレーキシステム（ABS）評価試験により得られた制動性能をもとにして、ウェットグリップ性能を評価した。すなわち、1800cc級のABSが装備された乗用車に前記タイヤを装着して、アスファルト路面（ウェット路面状態、スキッドナンバー約50）を実車走行させ、時速100km/hの時点でブレーキをかけ、乗用車が停止するまでの減速度を算出した。ここで、本発明という減速度とは、乗用車が停止するまでの距離である。そして、基準比較例のウェットグリップ性能指数を100とし、下記計算式により、各配合の測定結果を指数表示した。ウェットグリップ性能指数が大きいほど、制動性能が良好であり、ウェットグリップ性能に優れることを示す。

$$(\text{ウェットグリップ性能指数}) = (\text{基準比較例の減速度}) / (\text{各配合の減速度}) \times 100$$

【0071】

（ドライグリップ性能指数）

上記車両（ウェットグリップ性能の評価で使用した乗用車）を用いて、ドライ路面での発進、加速及び停止について、テストドライバーによる官能評価を行った。官能評価は、基準比較例を100とし、明らかに性能が向上したとテストドライバーが判断したものを120、これまで同クラス/同サイズタイヤでは、全く見られなかった良好なレベルであるものを140とした。

【0072】

10

20

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例7	比較例5	比較例6
	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	—	—	—
ENR	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
NR	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	30
BR	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
変性BR	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
変性S-SBR	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52
表面処理シリカ(1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
表面処理シリカ(2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
表面処理シリカ(3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シリカ	—	—	—	—	—	—	65	—	—	—	—	65	—
シランカップリング剤(1)	—	1.7	1.7	1.7	1.7	—	6	—	—	—	1.7	6	—
シランカップリング剤(2)	—	—	—	—	—	1.7	—	—	—	—	—	—	—
植物油	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	—	—	—
ミネラルオイル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	10	10
アルカリ性脂肪酸金属塩	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	—	—
カーボンブラック	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
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	1.5	1.5
ワックス	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
硫黄	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤TBBS	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤DPG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5
(a)シリカ成分の分散率(%)	91	95	78	71	90	97	90	60	55	62	90	95	65
(b)硬度指数	100	98	99	101	100	98	100	99	100	99	98	100	100
(c)破壊エネルギー指数	146	156	137	118	144	164	100	112	105	118	128	100	114
(d)耐摩耗性指数	125	132	119	111	124	139	100	104	96	108	116	100	104
(e)転がり抵抗指数	109	112	110	108	109	115	100	103	101	105	106	100	103
(f)ウェットグリップ性能指数	103	104	106	103	102	106	100	96	94	101	104	100	96
(g)ドライグリップ性能指数	105	100	100	105	105	103	100	100	100	100	100	100	100
(a)及び(c)～(g)の平均性能	113	117	108	103	112	121	98	96	92	99	107	99	97
(d)～(g)の平均性能	111	112	109	107	110	116	100	101	98	104	107	100	101

【 0 0 7 3 】

変性ジエン系ゴム及び表面処理シリカを配合するとともに、シリカ成分の分散率が本発明の規定以上である実施例 1 ～ 6 は、基準比較例である比較例 1 と比較して、各性能がバランス良く改善されており、なかでも、破壊エネルギー、耐摩耗性及び転がり抵抗特性が大幅に改善された。特に、実施例 2 及び 6 では、各性能の改善効果が大きかった。これは、

工程 1 における混練開始温度を低くするとともに、グラニュールタイプの表面処理シリカ（実施例 2）、又は、メルカプト基を有しており、ポリマーとの反応性が高いシランカップリング剤で処理された表面処理シリカ（実施例 6）を使用することにより、シリカ成分の分散率が改善されたことに起因すると考えられる。

【 0 0 7 4 】

一方、変性ジエン系ゴム及び表面処理シリカを配合しているが、シリカ成分の分散率が本発明の規定を満たさない比較例 2 ～ 4 は、実施例 1 ～ 6 よりも性能の改善効果が低かった。

【 0 0 7 5 】

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 4 とは異なるゴム成分を使用した実施例 7 及び比較例 5 ～ 6 も、実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 4 と同様の傾向であった。

---

フロントページの続き

審査官 宮本 純

(56)参考文献 特開2008-106205(JP,A)  
特開2007-077011(JP,A)  
特開2008-222798(JP,A)  
特開2005-263956(JP,A)  
特開2006-008863(JP,A)  
特開2005-272508(JP,A)  
特開2011-074240(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 7/00 - 21/02  
C08K 9/06