(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月7日(07.06.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/100994 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 7/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 91/00 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/040299

(22) 国際出願日： 2017年11月8日(08.11.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-233001 2016年11月30日(30.11.2016) JP

(71) 出願人: 東洋ゴム工業株式会社(**TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6640847 兵庫県伊丹市藤ノ木２丁目２番１３号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 岩 國 佳 祐 (**IWAKUNI, Keisuke**); 〒6640847 兵庫県伊丹市藤ノ木２丁目２番１３号 東洋ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 蔦 田 正 人, 外 (**TSUTADA, Masato** et al.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町１丁目７番１０号 ニッセイ備後町ビル９階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/100994 A1

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR STUDLESS TIRE AND STUDLESS TIRE

(54) 発明の名称： スタッドレスタイヤ用ゴム組成物及びスタッドレスタイヤ

(57) Abstract: A rubber composition for a studless tire pertaining to an embodiment comprises: a rubber component containing natural rubber and polybutadiene rubber; oil-absorbing polymer particles comprising a polymer having a glass transition temperature of -70 to -20 ° C and a molecular weight distribution of less than 3.0, said oil-absorbing polymer particle having an oil absorption of 100 to 1500 mL/100 g; and oil. The oil-absorbing-polymer-particle content is 0.5 to 25 parts by mass relative to 100 parts by mass of the rubber component. This configuration makes it possible to improve performance on ice and rolling-resistance performance.

(57) 要約：実施形態に係るスタッドレスタイヤ用ゴム組成物は、天然ゴム及びポリブタジエンゴムを含むゴム成分と、ガラス転移温度が－７０～－２０℃でありかつ分子量分布が３．０未満であるポリマーからなり吸油量が１００～１５００ｍｌ／１００ｇである吸油性ポリマー粒子と、オイルとを含み、吸油性ポリマー粒子の含有量が前記ゴム成分１００質量部に対して０．５～２５質量部である。これにより、氷上性能と転がり抵抗性能を向上することができる。

明　細　書

発明の名称 ：

スタッドレスタイヤ用ゴム組成物及びスタッドレスタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、スタッドレスタイヤのトレッドゴムに用いられるゴム組成物、及びそれを用いたスタッドレスタイヤに関するものである。スタッドレスタイヤとは、スノータイヤの一種であり、滑り止めのための鋲（スタッド）を埋め込んでいないスノータイヤである。

背景技術

[0002] 氷上路面を走行するための空気入りタイヤとしてスタッドレスタイヤがある。スタッドレスタイヤにおいては、氷上路面での走行性能（即ち、氷上性能）を向上することはもちろんのこと、最近の環境負荷低減の観点からは転がり抵抗性能も同時に改善することが望ましい。

[0003] ところで、特許文献１には、老化防止剤に油ゲル化剤（例えば、Ｎ－ラウロイル－Ｌ－グルタミン酸－α，γ－ジ－ｎ－ブチルアミド）を添加してゲル化させたものをゴム組成物に配合することが開示されている。しかしながら、老化防止剤による耐オゾンクラック性を向上するために油ゲル化剤を用いる技術であり、氷上性能の点から吸油性ポリマー粒子を用いることは開示されていない。

[0004] 一方、特許文献２，３には、タイヤの走行に起因するゴムの硬化を抑制するために、プロセスオイルに対して２倍以上の吸油力を有する吸油剤をプロセスオイルとともにゴム組成物に配合することが開示され、該吸油剤として、プロセスオイルと高い親和力を持つポリマーを低架橋重合してなる多孔性ビニル系ポリマーゲル粒子を用いることが開示されている。しかしながら、これらの文献において、吸油剤はプロセスオイルをゴム組成物中に長期間にわたって保持する機能を持つものであり、吸油したポリマーゲル粒子により氷上性能と転がり抵抗性能を改良することについては開示されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開平１－１６３２２８号公報

特許文献2：日本国特開平１１－１７２０４８号公報

特許文献3：日本国特開２０００－２４７１０５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、以上の点に鑑み、氷上性能と転がり抵抗性能を向上することができるスタッドレスタイヤ用ゴム組成物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] 本実施形態に係るスタッドレスタイヤ用ゴム組成物は、天然ゴム及びポリブタジエンゴムを含むゴム成分と、ガラス転移温度が－７０～－２０℃でありかつ分子量分布が３．０未満であるポリマーからなり吸油量が１００～１５００ｍｌ／１００ｇである吸油性ポリマー粒子と、オイルとを含み、吸油性ポリマー粒子の含有量が前記ゴム成分１００質量部に対して０．５～２５質量部であるものである。

[0008] 本実施形態に係るスタッドレスタイヤは、上記ゴム組成物からなるトレッドゴムを備えたものである。

発明の効果

[0009] 本実施形態によれば、氷上性能と転がり抵抗性能を向上することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施に関連する事項について詳細に説明する。

[0011] 本実施形態に係るゴム組成物は、天然ゴム及びポリブタジエンゴムを含むゴム成分と、吸油性ポリマー粒子と、オイルとを配合してなるものである。

[0012] 上記ゴム成分において、天然ゴム（ＮＲ）及びポリブタジエンゴム（ＢＲ）の比率は特に限定されず、例えば、一実施形態として、ゴム成分１００質

量部は、天然ゴム１５～７５質量部及びポリブタジエンゴム２５～８５質量部を含んでもよく、また、天然ゴム５０～７０質量部及びポリブタジエンゴム３０～５０質量部を含んでもよい。

[0013] ゴム成分としては、天然ゴム及びポリブタジエンゴムとともに、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）を含んでもよい。これら３成分の比率は、特に限定されず、例えば、一実施形態として、ゴム成分１００質量部は、天然ゴム１５～７０質量部、ポリブタジエンゴム２５～８０質量部、及びスチレンブタジエンゴム０～４５質量部を含んでもよく、天然ゴム１５～７０質量部、ポリブタジエンゴム２５～８０質量部、及びスチレンブタジエンゴム５～４５質量部を含んでもよい。ゴム成分１００質量部は、天然ゴム２５～６０質量部、ポリブタジエンゴム２５～５０質量部、及びスチレンブタジエンゴム０～４０質量部を含んでもよく、天然ゴム２５～６０質量部、ポリブタジエンゴム２５～５０質量部、及びスチレンブタジエンゴム５～４０質量部を含んでもよく、天然ゴム２５～４０質量部、ポリブタジエンゴム２５～４０質量部、及びスチレンブタジエンゴム２０～４０質量部を含んでもよい。

[0014] スチレンブタジエンゴムとしては、溶液重合スチレンブタジエンゴム（ＳＳＢＲ）を用いてもよく、乳化重合スチレンブタジエンゴム（ＥＳＢＲ）を用いてもよい。また、シリカ表面のシラノール基と相互作用のある官能基で変性された変性スチレンブタジエンゴム（変性ＳＢＲ）を用いてもよく、一実施形態として変性ＳＳＢＲを用いてもよい。変性ＳＢＲの官能基としては、例えば、アミノ基、アルコキシル基、水酸基などが挙げられる。これらはそれぞれ１種のみ導入されてもよく、あるいはまた２種以上組み合わせて導入されてもよい。すなわち、変性ＳＢＲとしては、アミノ基、アルコキシル基、及び水酸基からなる群から選択される少なくも一種の官能基を持つものが挙げられる。官能基は、分子末端に導入されてもよく、あるいはまた分子鎖中に導入されてもよい。

[0015] なお、ゴム成分には、上記のＮＲ、ＢＲ及びＳＢＲの他に、本発明の効果が損なわれない限り、他のジエン系ゴムが含まれてもよい。

[0016] 上記吸油性ポリマー粒子としては、ガラス転移温度が－７０～－２０℃であり、分子量分布が３．０未満であるポリマーからなり、吸油量が１００～１５００ｍｌ／１００ｇであるポリマー粒子が用いられる。ＮＲ／ＢＲを含むゴム成分に対し、オイルとともに、かかる吸油性ポリマー粒子を配合することにより、氷上性能と転がり抵抗性能をバランス良く向上することができるが、その理由は次のように考えられる。すなわち、吸油性ポリマー粒子がオイルによりゲル化（即ち、膨潤）し、ゲル化した吸油性ポリマー粒子が、ゴム成分からなるマトリックス（連続相）中に分散した分散相として、フィラーを含まないフィラー非偏在相を形成する。該フィラー非偏在相は、ミクロに柔軟な相でもあり、路面に吸着しやすくなる。また、該フィラー非偏在相は、ガラス転移温度が低いことから、低温領域での路面への吸着性が高くなる。そのため、氷上性能を向上すると考えられる。また、分子量分布が小さい吸油性ポリマー粒子を用いたことにより、低発熱性能を向上して、タイヤの転がり抵抗性能が向上すると考えられる。

[0017] 吸油性ポリマー粒子の吸油量は１００～１５００ｍｌ／１００ｇであり、このような吸油量の高い吸油性ポリマー粒子を用いることにより、氷上性能を向上することができる。また、吸油量が１５００ｍｌ／１００ｇ以下であることにより、耐摩耗性の低下を抑えることができる。吸油性ポリマー粒子の吸油量は、３００～１３００ｍｌ／１００ｇであることが好ましく、より好ましくは５００～１２００ｍｌ／１００ｇであり、８００～１２００ｍｌ／１００ｇでもよい。ここで、吸油量とは、上記吸油性ポリマー粒子１００ｇ当たりに吸収可能なオイルの最大量（飽和状態での吸油量）であり、ＪＩＳ　Ｋ６１０１－１３－１によって測定される値である。

[0018] 吸油性ポリマー粒子のガラス転移温度（Ｔｇ）は－７０～－２０℃である。このようにガラス転移温度の低い吸油性ポリマー粒子を用いることにより、低温領域での路面への吸着性を高めて氷上性能を向上することができる。また、ガラス転移温度が－７０℃以上であることにより、転がり抵抗性能の向上に有利である。吸油性ポリマー粒子のガラス転移温度は、－６０～－４

０℃であることが好ましく、－６０～－５０℃でもよい。ここで、ガラス転移温度は、ＪＩＳ　Ｋ７１２１に準拠して示差走査熱量測定（ＤＳＣ）を用いて測定される値（昇温速度２０℃／分）である。

[0019] 吸油性ポリマー粒子は、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が３．０未満であるポリマーからなる。分子量分布が３．０未満であることにより、低発熱性能の悪化を抑えることができ、タイヤの転がり抵抗性能の悪化を抑えることができる。分子量分布は、２．０以下であることが好ましく、より好ましくは１．５以下であり、１．２以下でもよい。分子量分布の下限は特に限定されず、１以上であればよく、１．１以上でもよい。ここで、分子量分布は、ポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）に対する重量平均分子量（Ｍｗ）の比である。Ｍｎ及びＭｗは、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、標準ポリスチレンより換算した値であり、例えば、測定試料０．２ｍｇをＴＨＦ１ｍＬに溶解させたものについて、（株）島津製作所製「ＬＣ－２０ＤＡ」を使用し、フィルター透過後、温度４０℃、流量０．７ｍＬ／分でカラム（Polymer Laboratories社製「PL Gel３μm Guard×２」）を通し、Spectra System社製「RI Detector」で検出することができる。

[0020] 吸油性ポリマー粒子の平均粒径（吸油していない状態での平均粒径）は、特に限定されず、例えば１０～１０００μｍでもよく、１００～８００μｍでもよく、３００～７００μｍでもよい。ここで、平均粒径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察して画像を得て、この画像を用いて、無作為抽出された５０個の粒子の直径を計測することにより、その相加平均として求められる。粒子の直径は、例えば、MediaCybernetics社の画像処理ソフト「Image-Pro Plus」を用いて、粒子の外周の２点を結び、かつ重心を通る径を、２度刻みに測定した値の平均値とすることができる。

[0021] 一実施形態において、吸油性ポリマー粒子は、その繰り返し単位としてスチレン単位とエチレン単位を含有するコポリマーからなるものでもよい。また、一実施形態において、吸油性ポリマー粒子は、多孔性の粒子であってもよい。

[0022] 以上のような特性を持つ吸油性ポリマー粒子としては、名東化製（株）から「アクアＮ－キャップ」として市販されており、好ましく用いることができる。アクアＮ－キャップは、熱可塑性ブロックコポリマーからなる顆粒状パウダーであり、吸油性熱可塑性ポリマー粒子である。アクアＮ－キャップは、オイルは吸収するが水は吸収しない親油疎水性を持ち、オイルをマイクロカプセル封入することができる。

[0023] 上記ゴム組成物中における吸油性ポリマー粒子の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して０．５～２５質量部であることが好ましい。含有量が０．５質量部以上であることにより、氷上性能と転がり抵抗性能を向上することができ、また、２５質量部以下であることにより耐摩耗性の低下を抑えることができる。吸油性ポリマー粒子の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、１～２０質量部であることが好ましく、より好ましくは２～１５質量部である。

[0024] 上記オイルとしては、ゴム組成物に配合される各種オイルを用いることができる。好ましくは、オイルとしては、炭化水素を主成分とする鉱物油を用いることである。すなわち、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、及びアロマ系オイルからなる群から選択される少なくとも１種の鉱物油を用いることが好ましい。

[0025] オイルと吸油性ポリマー粒子との含有比は、氷上性能と転がり抵抗性能の両立効果を高める上で、次のように設定されることが好ましい。すなわち、オイルの含有量（Ａ）は吸油性ポリマー粒子の含有量（Ｂ）に対して質量比で１～１５倍（（Ａ）／（Ｂ）＝１～１５）であることが好ましい。（Ａ）／（Ｂ）は、より好ましくは２～１０である。

[0026] 一実施形態において、吸油性ポリマー粒子とオイルは、吸油性ポリマー粒子にオイルを吸収させたオイル－ポリマー複合体として配合してもよい。すなわち、吸油性ポリマー粒子とオイルを予め混合して、吸油性ポリマー粒子にオイルを吸収させ、これにより得られたオイルを含む吸油性ポリマー粒子を、ゴム成分に添加し混合するようにしてもよい。

[0027] なお、ゴム組成物中に含まれるオイルの含有量は、特に限定されず、例えば、ゴム成分１００質量部に対して、５～４０質量部でもよく、１０～３０質量部でもよい。

[0028] 本実施形態に係るゴム組成物には、上記した各成分に加え、通常のゴム工業で使用されているカーボンブラックやシリカなどの補強性充填剤、亜鉛華、ステアリン酸、ワックス、老化防止剤（アミン－ケトン系、芳香族第２アミン系、フェノール系、イミダゾール系等）、加硫剤、加硫促進剤（グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系等）などの配合薬品類を通常の範囲内で適宜配合することができる。

[0029] 補強性充填剤（即ち、フィラー）としてのカーボンブラックとしては、特に限定されず、公知の種々の品種を用いることができる。例えば、ＳＡＦ級（Ｎ１００番台）、ＩＳＡＦ級（Ｎ２００番台）、ＨＡＦ級（Ｎ３００番台）、ＦＥＦ級（Ｎ５００番台）（ともにＡＳＴＭグレード）のものが好ましく用いられる。これら各グレードのカーボンブラックは、いずれか１種又は２種以上組み合わせて用いることができる。

[0030] シリカとしても、特に限定されないが、湿式沈降法シリカや湿式ゲル法シリカなどの湿式シリカが好ましく用いられる。シリカを配合する場合、スルフィドシラン、メルカプトシランなどのシランカップリング剤を併用することが好ましく、その配合量はシリカ配合量に対して２～２０質量％であることが好ましい。

[0031] 補強性充填剤としては、カーボンブラックを主成分とすることが好ましく、すなわち、補強性充填剤の５０質量％超がカーボンブラックであることが好ましい。より好ましくは補強性充填剤の７０質量％以上がカーボンブラックである。ゴム組成物中における補強性充填剤の含有量は、特に限定されないが、ゴム成分１００質量部に対して２０～１５０質量部でもよく、３０～１００質量部でもよく、４０～８０質量部でもよい。補強性充填剤としては、好ましくは、カーボンブラック単独、又はカーボンブラックとシリカとの併用である。ゴム組成物中におけるカーボンブラックの含有量は、特に限定

されず、ゴム成分１００質量部に対して１５～１００質量部でもよく、２０～８０質量部でもよく、３０～６０質量部でもよい。

[0032] 上記加硫剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などの硫黄が挙げられ、特に限定するものではないが、その配合量はゴム成分１００質量部に対して０．１～５質量部であることが好ましく、より好ましくは０．５～３質量部である。また、加硫促進剤の配合量としては、ゴム成分１００質量部に対して０．１～５質量部であることが好ましく、より好ましくは０．５～３質量部である。

[0033] 本実施形態に係るゴム組成物には、また、氷上性能をさらに向上するために、植物の多孔質性炭化物の粉砕物、多孔性セルロース粒子、及び、植物性粒状体からなる群より選択される少なくとも１種の防滑材を含有してもよい。

[0034] ここで、多孔質性炭化物の粉砕物とは、木、竹などの植物を材料として炭化して得られる炭素を主成分とする固体生成物からなる多孔質性物質を粉砕してなるものであり、例えば、竹炭の粉砕物（竹炭粉砕物）などが挙げられる。また、多孔性セルロース粒子としては、ビスコース等のアルカリ型セルロース溶液に多孔化剤を加え、セルロースの凝固・再生と多孔化剤による発泡とを同時進行させて得られたセルロース粒子が挙げられ、例えば、レンゴー株式会社製「ビスコパール」などが挙げられる。植物性粒状体としては、種子の殻、果実の核、穀物及びその芯材からなる群から選択された少なくとも１種を粉砕してなる粉砕物が挙げられ、例えば、胡桃（クルミ）の粉砕物などが挙げられる。

[0035] これら防滑材の粒径は、特に限定されず、例えば、９０％体積粒径（Ｄ９０）が５～１０００μｍでもよく、１００～７００μｍでもよい。Ｄ９０は、レーザ回折・散乱法により測定される粒度分布（体積基準）における積算値９０％での粒径を意味する。これらの防滑材を配合する場合、その配合量は、ゴム成分１００質量部に対して１～１０質量部であることが好ましい。

[0036] 本実施形態に係るゴム組成物は、通常に用いられるバンバリーミキサーや

ニーダー、ロール等の混合機を用いて、常法に従い混練し作製することができる。例えば、ノンプロ練り工程で、ゴム成分に対し、吸油性ポリマー粒子及びオイルとともに、加硫剤及び加硫促進剤を除く他の添加剤を添加混合し、次いで、得られた混合物に、プロ練り工程で加硫剤及び加硫促進剤を添加混合してゴム組成物を調製することができる。

[0037] このようにして得られるゴム組成物は、空気入りタイヤであるスタッドレスタイヤの接地面を構成するトレッドゴムに用いられる。スタッドレスタイヤとしては、乗用車用タイヤでもよく、トラックやバスなどの重荷重用タイヤでもよい。スタッドレスタイヤのトレッドゴムには、キャップゴムとベースゴムとの２層構造からなるものと、両者が一体の単層構造のものがあるが、接地面を構成するゴムに好ましく用いられる。すなわち、単層構造のものであれば当該トレッドゴムが上記ゴム組成物からなり、２層構造のものであればキャップゴムが上記ゴム組成物からなることが好ましい。

[0038] スタッドレスタイヤの製造方法は、特に限定されない。例えば、上記ゴム組成物を、常法に従い、押出加工によって所定の形状に成形して未加硫のトレッドゴム部材を作製し、該トレッドゴム部材を他の部材と組み合わせて未加硫タイヤ（グリーンタイヤ）を作製した後、例えば１４０～１８０℃で加硫成型することにより、スタッドレスタイヤを製造することができる。

実施例

[0039] 以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0040] バンバリーミキサーを使用し、下記表１に示す配合（質量部）に従って、まず、ノンプロ練り工程で、ゴム成分に対し、硫黄及び加硫促進剤を除く他の配合剤を添加し混練し（排出温度＝１６０℃）、次いで、得られた混練物に、プロ練り工程で、硫黄と加硫促進剤を添加し混練して（排出温度＝９０℃）、タイヤトレッド用ゴム組成物を調製した。表１中の各成分の詳細は以下の通りである。

[0041] ・ＮＲ：天然ゴム、ＲＳＳ＃３

・ＥＳＢＲ：ＪＳＲ（株）製「ＳＢＲ０１２２」（Ｔｇ：－４０℃）

・変性ＳＢＲ：アルコキシル基及びアミノ基末端変性溶液重合ＳＢＲ、ＪＳＲ（株）製「ＨＰＲ３５０」

・ＢＲ：宇部興産（株）製「ＢＲ１５０Ｂ」

・カーボンブラック：東海カーボン（株）製「シーストＫＨ（Ｎ３３９）」

・シリカ：東ソー・シリカ（株）製「ニップシールＡＱ」

・パラフィン系オイル：ＪＸ日鉱日石エネルギー（株）製「プロセスＰ２００」

・シランカップリング剤：エボニック社製「Ｓｉ６９」

・吸油性ポリマー粒子：名東化製（株）製「アクアＮ－キャップ」（吸油量：１０００ｍｌ／１００ｇ、Ｔｇ：－５１℃、平均粒径：５００μｍ、Ｍｗ：９９０００、Ｍｎ：８５０００、Ｍｗ／Ｍｎ：１．２）

・ポリメタクリル酸メチル：東京化成工業（株）製「ポリメタクリル酸メチル」（吸油量：４６．８ｍｌ／１００ｇ、Ｔｇ：９０℃）

・シリコーン樹脂粉末：モメンティブパフォーマンスマテリアルズジャパン合同会社製「トスパール２０００Ｂ」（吸油量：１０．０ｍｌ／１００ｇ、平均粒径：７μｍ、）

・油ゲル化剤：Ｎ－ラウロイル－Ｌ－グルタミン酸－α，γ－ジ－ｎ－ブチルアミド、味の素（株）製「コアギュランＧＰ－１」

・植物性粒状体：クルミ殻粉砕物（（株）日本ウォルナット製「ソフトグリット＃４６」）にＲＦＬ処理液（レゾルシン・ホルマリン樹脂初期縮合物とラテックスの混合物を主成分とするもの）で表面処理を施したもの（Ｄ９０：３００μｍ）

・ステアリン酸：花王（株）製「ルナックＳ－２０」

・亜鉛華：三井金属鉱業（株）製「亜鉛華１号」

・ワックス：日本精鑞（株）製「ＯＺＯＡＣＥ０３５５」

・老化防止剤：大内新興化学工業（株）製「ノクラック６Ｃ」

・加硫促進剤：大内新興化学工業（株）製「ノクセラーＤ」

・硫黄：鶴見化学工業（株）製「粉末硫黄」

[0042] 得られたゴム組成物について、１６０℃で３０分間加硫した所定形状の試験片を用いて、耐摩耗性を評価した。また、各ゴム組成物を用いて乗用車用スタッドレスタイヤを作製した。タイヤサイズは２１５／４５ＺＲ１７とし、トレッドゴムに各ゴム組成物を適用し、常法に従い加硫成型することにより、スタッドレスタイヤを作製した。得られたタイヤについて、転がり抵抗性能と氷上性能を評価した。各評価方法は以下の通りである。

[0043] ・耐摩耗性：ＪＩＳ Ｋ６２６４に準拠し、岩本製作所（株）製のランボーン摩耗試験機を用いて、荷重４０Ｎ，スリップ率３０％の条件で摩耗減量を測定し、摩耗減量の逆数について比較例１の値を１００とした指数で示した。指数が大きいほど、摩耗減量が少なく、耐摩耗性に優れることを示す。

[0044] ・転がり抵抗性能：転がり抵抗測定ドラム試験機を用いて、空気圧２３０ｋＰａ、荷重４４１０Ｎ、温度２３℃、８０ｋｍ／ｈの条件で各タイヤの転がり抵抗を測定し、転がり抵抗の逆数について比較例１の値を１００として指数で示した。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。

[0045] ・氷上性能：タイヤ４本を２０００ｃｃの４ＷＤ車に装着し、氷盤路（気温－３±３℃）上で４０ｋｍ／ｈ走行からＡＢＳ作動させて制動距離を測定し（ｎ＝１０の平均値）、制動距離の逆数について比較例１の値を１００とした指数で表示した。指数が大きいほど制動距離が短く、氷上路面での制動性能に優れることを示す。

[0046]

[表1]

	比較例					実施例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
配合(質量部)											
NR	60	60	60	60	60	60	60	60	30	30	60
ESBR	−	−	−	−	−	−	−	−	40	−	−
変性SBR	−	−	−	−	−	−	−	−	−	40	−
BR	40	40	40	40	40	40	40	40	30	30	40
ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
シリカ	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ﾊﾟﾗﾌｨﾝ系ｵｲﾙ	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ｼﾗﾝｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
吸油性ﾎﾟﾘﾏｰ粒子	−	−	−	−	30	2.5	5.0	10	10	10	10
ﾎﾟﾘﾒﾀｸﾘﾙ酸ﾒﾁﾙ	−	5.0	−	−	−	−	−	−	−	−	−
ｼﾘｺｰﾝ樹脂粉末	−	−	5.0	−	−	−	−	−	−	−	−
油ｹﾞﾙ化剤	−	−	−	5.0	−	−	−	−	−	−	−
植物性粒状体	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	5
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
亜鉛華	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価(指数)											
耐摩耗性	100	98	95	98	85	100	100	100	105	105	102
転がり抵抗性能	100	102	103	100	108	102	105	107	105	108	105
氷上性能	100	90	95	90	120	103	105	110	110	120	130

[0047] 結果は表１に示す通りである。コントロールである比較例１に対し、アミノ酸系油ゲル化剤を配合した比較例４では、氷上性能が悪化した。比較例２，３では、添加したポリメタクリル酸メチルやシリコーン樹脂粉末の吸油量が低いものであり、氷上性能が悪化した。比較例５では、吸油性ポリマー粒子の配合量が多すぎて耐摩耗性が損なわれていた。

[0048] これに対し、実施例１～６であると、耐摩耗性を損なうことなく、氷上性能と転がり抵抗性能がバランス良く向上していた。

[0049] 以上、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これら実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその省略、置き換え、変更などは、発明の範囲や要

旨に含まれると同様に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

請求の範囲

[請求項1] 天然ゴム及びポリブタジエンゴムを含むゴム成分と、ガラス転移温度が－７０～－２０℃でありかつ分子量分布が３．０未満であるポリマーからなり吸油量が１００～１５００ｍｌ／１００ｇである吸油性ポリマー粒子と、オイルとを含み、吸油性ポリマー粒子の含有量が前記ゴム成分１００質量部に対して０．５～２５質量部である、スタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

[請求項2] 前記オイルの含有量が前記吸油性ポリマー粒子の含有量に対して質量比で１～１５倍である、請求項１に記載のスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

[請求項3] 前記ゴム成分１００質量部が、天然ゴム１５～７５質量部及びポリブタジエンゴム２５～８５質量部を含む、請求項１又は２に記載のスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

[請求項4] 更にフィラーを前記ゴム成分１００質量部に対して２０～１５０質量部含み、前記フィラーの５０質量％超がカーボンブラックである、請求項１～３のいずれか１項に記載のスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

[請求項5] 前記吸油性ポリマー粒子が前記オイルによりゲル化し、ゲル化した吸油性ポリマー粒子が、前記ゴム成分からなるマトリックス中に分散した分散相としてフィラーを含まないフィラー非偏在相を形成している、請求項１～４のいずれか１項に記載のスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載のゴム組成物からなるトレッドゴムを備えたスタッドレスタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/040299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08L7/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L91/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08L7/00, B60C1/00, C08L9/00, C08L91/00, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-172048 A (BRIDGESTONE CORP.) 29 June 1999, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2010-209174 A (TOYO TIRE AND RUBBER CO., LTD.) 24 September 2010, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2006-199832 A (TOYO TIRE AND RUBBER CO., LTD.) 03 August 2006, entire text (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 January 2018 (10.01.2018)	23 January 2018 (23.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４０２９９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L7/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L91/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L7/00, B60C1/00, C08L9/00, C08L91/00, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 11-172048 A (株式会社ブリヂストン) 1999.06.29, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-209174 A (東洋ゴム工業株式会社) 2010.09.24, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-199832 A (東洋ゴム工業株式会社) 2006.08.03, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１０．０１．２０１８	２３．０１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　５０８５
水野　明梨
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７