

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6917455号
(P6917455)

(45) 発行日 令和3年8月11日(2021.8.11)

(24) 登録日 令和3年7月21日(2021.7.21)

(51) Int.Cl.	F 1	
C08L 21/00	(2006.01)	C08L 21/00
C08K 3/24	(2006.01)	C08K 3/24
C08K 3/36	(2006.01)	C08K 3/36
C08K 3/04	(2006.01)	C08K 3/04
C08K 9/00	(2006.01)	C08K 9/00

請求項の数 8 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-529121 (P2019-529121)
(86) (22) 出願日	平成30年7月9日(2018.7.9)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/025806
(87) 国際公開番号	W02019/013145
(87) 国際公開日	平成31年1月17日(2019.1.17)
審査請求日	令和2年5月1日(2020.5.1)
(31) 優先権主張番号	特願2017-136133 (P2017-136133)
(32) 優先日	平成29年7月12日(2017.7.12)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)

(73) 特許権者	000206901 大塚化学株式会社 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
(74) 代理人	110001232 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
(72) 発明者	谷 真佐人 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内
審査官	牟田 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゴム組成物及びタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム成分に、平均粒子径が $30 \mu\text{m}$ 未満であり、 BET 比表面積が $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である非纖維状チタン酸塩化合物粒子と、 BET 比表面積が $50 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粒子とが配合されてなり、

前記非纖維状チタン酸塩化合物粒子を構成するチタン酸塩化合物が、組成式 $A_2Ti_nO_{(2n+1)}$ [式中、 A はアルカリ金属から選ばれる 1 種又は 2 種以上、 $n = 2 \sim 8$] 、 $R_xM_yTi_{(2-y)}O_4$ [式中、 R はリチウムを除くアルカリ金属、 M はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、ガリウム、及びマンガンから選ばれる 1 種又は 2 種以上、 $x = 0.5 \sim 1.0$ 、 $y = 0.25 \sim 1.0$] 、 $K_{0.5 \sim 1.0}Li_{0.2 \sim 0.7}Ti_{1.7 \sim 3}O_{3.85 \sim 3.95}$ 及び $K_{0.2 \sim 0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.7 \sim 3.95}$ から選ばれる少なくとも 1 種である、ゴム組成物。

【請求項 2】

前記非纖維状チタン酸塩化合物粒子の表面上に表面処理剤からなる処理層が設けられている、請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

前記ゴム成分がジエン系ゴムである、請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】

前記非纖維状チタン酸塩化合物粒子の配合量が、ゴム成分 100 質量部に対して 1 ~ 200 質量部である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項 5】

前記シリカ粒子の配合量が、ゴム成分 100 質量部に対して 20 ~ 120 質量部である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項 6】

前記ゴム成分に、さらにカーボンブラック粒子が配合されてなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項 7】

タイヤトレッド用である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のゴム組成物をトレッド部に用いてなる、タイヤ。 10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、充填材としてチタン酸塩化合物粒子が配合されてなるゴム組成物及びそれを用いたタイヤに関する。

【背景技術】**【0002】**

雨天時の濡れた路面を自動車が走行すると、タイヤと路面との間に水が介在するため、タイヤのグリップ性が低下し、ブレーキをかけたときの制動距離が伸びる。このウェットグリップ性を高めるために、ゴム成分に充填材としてのフィラーを配合するさまざまな検討がなされている。例えば、特許文献 1 に、ゴム成分に平均纖維長 1 ~ 30 μm のチタン酸カリウム纖維を 1 ~ 30 質量部配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物が開示されている。 20

【0003】

一方で、チタン酸カリウム纖維が配合されてなるフェノール樹脂組成物は、ブレーキの摩擦材として用いることが知られている。特に、チタン酸カリウム纖維は、摩擦調整材として用いられている。しかし、チタン酸カリウム纖維は、平均纖維径が 0.1 ~ 0.5 μm であり、平均纖維長が 10 ~ 20 μm のものが多く、世界保健機関 (WHO) で定められた WHO ファイバー（長径が 5 μm 以上、短径が 3 μm 以下、及びアスペクト比が 3 以上の纖維状粒子）を含有していることから、非纖維状のチタン酸塩化合物粒子を摩擦調整材とする配合が広まっている。 30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2004 - 175991 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

特許文献 1 のゴム組成物は、纖維状のチタン酸塩化合物粒子を用いているうえに、ウェットグリップ性は十分ではなく、チタン酸塩化合物粒子の分散性も十分ではない。また、非纖維状のチタン酸塩化合物粒子を、摩擦調整材としての機能を期待してゴム成分に配合し、それをタイヤに用いることは知られていない。 40

【0006】

本発明の目的は、非纖維状のチタン酸塩化合物粒子が配合されてなり、該チタン酸塩化合物粒子の分散性が優れ、かつ優れたウェットグリップ性と耐摩耗性とを有するゴム組成物、及びそれを用いたタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明は、以下のゴム組成物及びそれを用いたタイヤを提供する。

【0008】

項1 ゴム成分に、平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、BET比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である非纖維状チタン酸塩化合物粒子と、BET比表面積が $50\sim250\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粒子とが配合されてなる、ゴム組成物。

【0009】

項2 前記非纖維状チタン酸塩化合物粒子を構成するチタン酸塩化合物が、組成式 $A_2Ti_nO_{(2n+1)}$ 〔式中、Aはアルカリ金属から選ばれる1種又は2種以上、 $n=2\sim8$ 〕、 $R_xM_yTi_{(2-y)}O_4$ 〔式中、Rはリチウムを除くアルカリ金属、Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、ガリウム、及びマンガンから選ばれる1種又は2種以上、 $x=0.5\sim1.0$ 、 $y=0.25\sim1.0$ 〕、 $K_{0.5\sim0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_{3.85\sim3.95}$ 、及び $K_{0.2\sim0.8}M_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.7\sim3.95}$ から選ばれる少なくとも1種である、項1に記載のゴム組成物。
10

【0010】

項3 前記非纖維状チタン酸塩化合物粒子の表面上に表面処理剤からなる処理層が設けられている、項1又は2に記載のゴム組成物。

【0011】

項4 前記ゴム成分がジエン系ゴムである、項1～3のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【0012】

項5 前記非纖維状チタン酸塩化合物粒子の配合量が、ゴム成分100質量部に対して1～200質量部である、項1～4のいずれか一項に記載のゴム組成物。
20

【0013】

項6 前記シリカ粒子の配合量が、ゴム成分100質量部に対して20～120質量部である、項1～5のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【0014】

項7 前記ゴム成分に、さらにカーボンブラック粒子が配合されてなる、項1～6のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【0015】

項8 タイヤトレッド用である、項1～7のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【0016】

項9 項1～8のいずれか一項に記載のゴム組成物をトレッド部に用いてなる、タイヤ。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、非纖維状のチタン酸塩化合物粒子が配合されてなり、チタン酸塩化合物粒子の分散性が優れ、かつ優れたウェットグリップ性と耐摩耗性とを有するゴム組成物、及びそれを用いたタイヤを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、製造例1のチタン酸塩化合物粒子を示す走査型電子顕微鏡写真である。

40

【図2】図2は、製造例2のチタン酸塩化合物粒子を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、好ましい実施形態について説明する。但し、以下の実施形態は単なる例示であり、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0020】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分に、平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、BET比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である非纖維状チタン酸塩化合物粒子（以下、チタン酸塩化合物粒子と略して称する場合があるものとする）と、BET比表面積が $50\sim250\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粒子とが配合されてなり、必要に応じて、その他材料をさらに配合することができる
50

。本発明によれば、ゴム組成物の調製時において、また調製後のゴム組成物において、チタン酸塩化合物粒子の分散性が優れ、優れたウェットグリップ性と耐摩耗性とを有するゴム組成物、及びそれを用いたタイヤを提供することができる。そして、非纖維状のチタン酸塩化合物粒子を用いていることからタイヤ摩耗粉にチタン酸塩化合物粒子由来の纖維状物が含まれるおそれがない。

【0021】

本発明のゴム組成物に用いるゴム成分は特に限定されないが、強度に優れている観点からジエン系ゴムを用いることが好ましい。ジエン系ゴムとしては、例えば、天然ゴム（N R）、イソブレンゴム（I R）、スチレンブタジエンゴム（S B R）、ブタジエンゴム（B R）、ブチルゴム（I I R）、エチレンプロピレンジエンゴム（E P D M）、アクリロニトリルブタジエンゴム（N B R）、スチレンイソブレンブタジエンゴム（S I B R）、又はクロロブレンゴム（C R）等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を含むゴム成分が好ましい。低い転がり抵抗と高いウェットグリップ性能とのバランスの観点から、スチレンブタジエンゴム（S B R）、ブタジエンゴム（B R）を用いることがより好ましい。スチレンブタジエンゴム（S B R）とブタジエンゴム（B R）の混合比（S B R / B R）は、S B R / B R = 60 / 40 ~ 100 / 0 であることが好ましい。

10

【0022】

本発明に用いるチタン酸塩化合物粒子としては、平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、B E T比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である球状、層状、板状、柱状、棒状、円柱状、ブロック状、多孔質状、複数の凸部を有する形状（アーメバ状、ブーメラン状、十字架状、金平糖状等）等の非纖維状の粒子（非纖維状粒子）であれば、公知のチタン酸塩化合物粒子の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。チタン酸塩化合物粒子の形状は、例えば走査型電子顕微鏡観察から解析することができる。

20

【0023】

本発明において、纖維状粒子とは、粒子に外接する直方体のうち最小の体積をもつ直方体（外接直方体）の最も長い長径L、次に長い辺を短径B、最も短い辺を厚さT（ $B > T$ とする）として、 L/T 及び L/B がいずれも5以上の粒子のことをいう。また、非纖維状粒子とは纖維状粒子を除く粒子のことをいい、粒子に外接する直方体のうち最小の体積をもつ直方体（外接直方体）の最も長い長径L、次に長い辺を短径B、最も短い辺を厚さT（ $B > T$ とする）として、 L/B が5未満の粒子のことをいう。

30

【0024】

また、複数の凸部を有するとは、平面への投影形状が少なくとも通常の多角形、円、橢円等とは異なり2方向以上に凸部を有する形状を取り得るもの、いわゆる不定形状であることを意味する。具体的には、この凸部を有する形状とは、走査型電子顕微鏡による写真（投影図）に多角形、円、橢円等（基本図形）を当てはめ、それに対して突き出した部分に対応する部分をいう。

【0025】

本発明で用いるチタン酸塩化合物粒子の平均粒子径は、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満であって、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径を、このような範囲に調整することにより、より一層優れた分散性、ウェットグリップ性、及び耐摩耗性を得ることができる。

40

【0026】

チタン酸塩化合物粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定することができ、レーザー回折・散乱法により測定される粒度分布における積算基準累積50%時の粒子径（体積基準累積50%粒子径）、すなわち D_{50} （メアン径）である。この体積基準累積50%粒子径（ D_{50} ）は、体積基準で粒度分布を求め、全体積を100%とした累積曲線において、粒子サイズの小さいものから粒子数をカウントしていく、累積値が50%となる点の粒子径である。

【0027】

50

本発明で用いるチタン酸塩化合物粒子のBET比表面積は、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好みしくは $2\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好みしくは $7\sim100\text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積を、このような範囲に調整することにより、より一層優れた分散性、ウェットグリップ性及び耐摩耗性を得ることができる。チタン酸塩化合物粒子のBET比表面積は、JIS Z 8830に準拠して測定することができる。BET法とは、試料粉体粒子の表面上に占有面積のわかった窒素ガスを吸着させ、その吸着量から試料粉体粒子の比表面積を求める方法であり、この方法で求めた比表面積を「BET比表面積」という。

【0028】

本発明に用いるチタン酸塩化合物粒子を構成するチタン酸塩化合物としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の群から選ばれる少なくとも1種の元素の塩であることが好みしい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられ、好みしくはリチウム、ナトリウム、カリウムである。アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムが挙げられ、好みしくはマグネシウム、カルシウムである。

【0029】

上記チタン酸塩化合物の具体例としては、例えば、組成式 $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{(2n+1)}$ 〔式中、Aはアルカリ金属から選ばれる1種又は2種以上、 $n=2\sim8$ 〕、 $\text{R}_x\text{M}_y\text{Ti}_{(2-y)}\text{O}_4$ 〔式中、Rはリチウムを除くアルカリ金属、Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、アルミニウム、ガリウム、及びマンガンから選ばれる1種又は2種以上、 $x=0.5\sim1.0$ 、 $y=0.25\sim1.0$ 〕、 $\text{K}_{0.5\sim0.8}\text{Li}_{0.2\sim0.7}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_{3.85\sim3.95}$ 、 $\text{K}_{0.2\sim0.8}\text{Mg}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{3.7\sim3.95}$ 等で表されるチタン酸塩化合物を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらの中でも結晶構造がトンネル構造の $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{(2n+1)}$ 〔式中、Aはアルカリ金属から選ばれる1種又は2種以上、 $n=2\sim8$ 〕で表されるチタン酸塩化合物が好みしく、具体的には、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ 等を挙げができる。トンネル構造にすることで、チタン酸塩化合物からのアルカリの溶出をより一層抑制することができる。

【0030】

チタン酸塩化合物粒子は、水分散pHが7~11であることが好みしい。チタン酸塩化合物粒子の水分散pHを、このような範囲内にすることにより、チタン酸塩化合物粒子に含まれる酸性不純物による耐摩耗性の低下をより一層抑制することができる。本発明において水分散pHとは、チタン酸塩化合物粒子を20%の水に分散させて得られる1質量%スラリーのpHのことをいう。

【0031】

本発明で用いるチタン酸塩化合物粒子は、分散性のより一層の向上、ゴム成分との密着性のより一層の向上等を目的として、チタン酸塩化合物粒子の表面に表面処理剤からなる処理層が形成されていることが好みしい。表面処理剤としては、チタネートカップリング剤、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤等のカップリング剤が挙げられ、これらの中でもチタネートカップリング剤、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤が好みしい。これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】

チタネートカップリング剤の例としては、イソプロピルトリステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルバイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスフェイト)チタネート、テトラ(2-2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスフェイトチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレンチタネート等を挙げができる。これらのうちイソプロピルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル)

10

20

30

40

50

チタネートが好ましい。

【0033】

シランカップリング剤の例としては、スルフィド系、ポリスルフィド系、チオエステル系、チオール系、オレフィン系、エポキシ系、アミノ系、アルキル系等のシランカップリング剤が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でもスルフィド系のシランカップリング剤、アミノ系のシランカップリング剤が好ましい。

【0034】

スルフィド系のシランカップリング剤としては、例えば、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-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-メチルジメ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、ビス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)ジスルフィド、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-メチルジメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(3-モノエトキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-モノエトキシジメチルシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-モノエトキシジメチルシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-モノメトキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-モノメトキシジメチルシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-モノメトキシジメチルシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-モノエトキシジメチルシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(2-モノエトキシジメチルシリルエチル)トリスルフィド、ビス(2-モノエトキシジメチルシリルエチル)ジスルフィド等を挙げることができる。これらのうちビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドが好ましい。

【0035】

チオエステル系のシランカップリング剤としては、例えば、3-ヘキサノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリエトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリエトキシシラン、3-ヘキサノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリメトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0036】

チオール系のシランカップリング剤としては、例えば、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、3-メルカプト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。

【0037】

オレフィン系のシランカップリング剤としては、例えば、ジメトキシメチルビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルエトキシビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-(メトキシジメトキシジメチルシリル)プロピルアクリレート、3-(トリメトキシシリル)プロピルアクリレート、3-[ジメトキシ(メチル)シリル]プロピルメタクリレート、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-[ジメトキシ(メチル)シリル]プロピルメタクリレート、3-(トリエトキシシリル)プロピルメタク

10

20

30

40

50

リレート、3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピルメタクリレート等を挙げることができる。

【0038】

エポキシ系のシランカップリング剤としては、例えば、3-グリシジルオキシプロピル(ジメトキシ)メチルシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシ(3-グリシジルオキシプロピル)メチルシラン、トリエトキシ(3-グリシジルオキシプロピル)シラン、2-(3、4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0039】

アミノ系のシランカップリング剤としては、例えば、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-エトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げができる。これらのうち3-アミノプロピルトリエトキシシランが好ましい。

【0040】

アルキル系のシランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン等を挙げができる。

【0041】

これらシランカップリング剤の中でも、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-アミノプロピルトリエトキシシランを特に好ましく使用することができる。

【0042】

アルミニートカップリング剤の例としては、アセトアルコキアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムジイソプロボキシモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネット等を挙げができる。これらのうちアセトアルコキアルミニウムジイソプロピレートが好ましい。

【0043】

ジルコネートカップリング剤の例としては、ジルコニウムテトラキシアセチルアセトネット、ジルコニウムジブトキシビスマセチルアセトネット、ジルコニウムテトラキスエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシモノエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネット等を挙げができる。

【0044】

チタン酸塩化合物粒子の表面に表面処理剤からなる処理層を形成する方法としては、公知の表面処理方法を使用することができる。例えば、加水分解を促進する溶媒(例えば、水、アルコール又はこれらの混合溶媒)に表面処理剤を溶解して溶液として、その溶液をチタン酸塩化合物粒子に噴霧する湿式法や、ゴム成分にチタン酸塩化合物粒子と表面処理剤とを配合するインテグラルブレンド法等を使用することができる。

【0045】

表面処理剤を本発明のチタン酸塩化合物粒子の表面へ処理する際の該表面処理剤の量は、特に限定されないが、湿式法の場合は、チタン酸塩化合物粒子100質量部に対して表面処理剤が0.1~20質量部、好ましくは0.1~10質量部となるように表面処理剤の溶液を噴霧すればよい。また、インテグラルブレンド法の場合は、チタン酸塩化合物粒子100質量部に対して表面処理剤が好ましくは1~50質量部、より好ましくは10~40質量部になるように表面処理剤をゴム成分に配合すればよい。表面処理剤の量を上記

10

20

30

40

50

範囲内にすることで、ゴム成分との密着性が向上し、チタン酸塩化合物粒子の分散性をより一層向上することができる。

【0046】

本発明で用いるチタン酸塩化合物粒子の製造方法としては、上述の組成、特性を得ることができれば特に制限されないが、例えば、チタン酸塩化合物の結晶粒が焼結及び／又は融着等により結合してなる多孔質チタン酸塩化合物粒子であって、細孔直径0.01～1.0μmの範囲の積算細孔容積が5%以上である多孔質チタン酸塩化合物粒子を、公知の方法で乾式粉碎処理又は湿式粉碎処理し、必要に応じて更に乾式分級処理又は湿式分級処理することにより、平均粒子径及び比表面積を調整して製造することができる。上記の多孔質チタン酸塩化合物粒子を粉碎することにより、非纖維状の微粒子を容易に製造できるためである。また、微細なチタン酸塩化合物の粒子が焼結及び／又は融着等により結合してなる多孔質チタン酸塩化合物粒子であることから、ゴム組成物の混練時のせん断力により、更に微細になり、ゴム組成物中に均一に分散するものと考えられる。10

【0047】

上記多孔質チタン酸塩化合物粒子の積算細孔容積は、好ましくは10%以上であり、より好ましくは15%以上である。上記積算細孔容積の好ましい上限値は40%であり、より好ましくは30%である。上記積算細孔容積が小さすぎると、微細粒子の製造が困難な場合がある。上記積算細孔容積が大きすぎると、多孔質チタン酸塩化合物粒子の結晶粒間の結合部分が弱くなり、多孔質構造が保てなくなる場合がある。上記積算細孔容積は、水銀圧入法により測定することができる。20

【0048】

また、多孔質チタン酸塩化合物粒子のBET比表面積は、1～13m²/gの範囲内であることが好ましく、3～9m²/gの範囲内であることがより好ましい。上記BET比表面積が小さすぎると、微細粒子の製造が困難な場合がある。上記BET比表面積が大きすぎると、焼成工程における化学反応が完結していない場合がある。

【0049】

多孔質チタン酸塩化合物粒子の粒子形状は、球状、不定形状等の粉末状であることが好ましく、非纖維状であることが好ましい。特に、球状であることが好ましい。

【0050】

多孔質チタン酸塩化合物粒子の粒子サイズは特に制限されないが、平均粒子径が5～500μmであることが好ましく、10～300μmであることがより好ましく、20～100μmであることが更に好ましい。これらの各種粒子形状及び粒子サイズは、製造条件、特に原料組成、焼成条件、粉碎処理条件等により任意に制御することができる。30

【0051】

上記多孔質チタン酸塩化合物粒子の製造方法は、上述の特性を得ることができれば特に制限されないが、例えば、チタン源とアルカリ金属源とをメカニカルに粉碎をすることで得られる粉碎混合物を、乾式造粒し、焼成して製造する方法等を例示することができる。

【0052】

メカニカルな粉碎としては、物理的な衝撃を与えるながら粉碎する方法が挙げられる。具体的には、振動ミルによる粉碎が挙げられる。振動ミルによる粉碎処理を行うことにより、混合粉体の摩碎によるせん断応力により、原子配列の乱れと原子間距離の減少が同時に起こり、異種粒子の接点部分の原子移動が起こる結果、準安定相が得られると考えられる。これにより、反応活性の高い粉碎混合物が得られ、後述の焼成温度を低くでき、粉碎混合物を造粒しても未反応物を低減することができる。メカニカルな粉碎は、原料に効率良くせん断応力を与えるため、水や溶剤を用いない乾式処理が好ましい。40

【0053】

メカニカルな粉碎による処理時間は、特に制限されるものではないが、一般に0.1～2時間の範囲内であることが好ましい。

【0054】

粉碎混合物の造粒は、水及び溶剤を用いない乾式造粒で行われる。乾式造粒は、公知の50

方法で行うことができ、例えば転動造粒、流動層造粒、攪拌造粒等を例示することができる。湿式造粒は、造粒物の乾燥工程において、造粒物内部での液状物の気化に伴い、結果として内部に大きな空洞を有する多孔質粒子が得られ、粉体強度が低下するため好ましくない。また、水及び溶媒を気化させるために加熱が必要となり、量産性も悪い。

【0055】

造粒物を焼成する温度としては、目的とするチタン酸塩化合物の組成により適宜選択することができるが、650～1000の範囲であることが好ましく、800～950の範囲であることがさらに好ましい。焼成時間は、0.5～8時間であることが好ましく、2～6時間であることがさらに好ましい。

【0056】

チタン源は、二酸化チタン又は焼成により二酸化チタンを生成する化合物である。焼成により二酸化チタンを生成する化合物としては、チタン元素を含有して焼成により二酸化チタンの生成を阻害しない原材料であれば特に限定されないが、例えば空气中で焼成することにより二酸化チタンに導かれる化合物等がある。かかる化合物としては、例えばオルトチタン酸又はその塩、メタチタン酸又はその塩、水酸化チタン、ペルオクソチタン酸又はその塩等が挙げられる。上記チタン源は、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。これらの中でも、二酸化チタンが好ましい。二酸化チタンの結晶系としては、ルチル型又はアナターゼ型が好ましい。

【0057】

アルカリ金属源は、アルカリ金属の酸化物又は焼成によりアルカリ金属の酸化物を生成する化合物である。焼成によりアルカリ金属の酸化物を生成する化合物としては、アルカリ金属を含有して焼成によりアルカリ金属の酸化物の生成を阻害しない原材料であればよく、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、酢酸塩等の有機酸塩、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。上記アルカリ金属源は、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。これらの中でも、アルカリ金属の炭酸塩が好ましい。

【0058】

チタン源とアルカリ金属源の混合比は、目的とするチタン酸塩化合物粒子の組成により適宜選択することができる。

【0059】

本発明のゴム組成物におけるチタン酸塩化合物粒子の配合量は、ゴム成分100質量部に対して1～200質量部であることが好ましく、20～60質量部であることがより好ましい。この範囲とすることでより一層優れたウェットグリップ性及び耐摩耗性を得ることができる。

【0060】

本発明のゴム組成物におけるシリカ粒子は、BET比表面積が50～250m²/gであり、好ましくは80～210m²/gであり、より好ましくは100～190m²/gである。BET比表面積を、このような範囲に調整することにより、より一層優れた分散性、ウェットグリップ性、及び耐摩耗性を得ることができる。シリカ粒子のBET比表面積は、JIS Z 8830に準拠して測定することができる。BET法とは、試料粉体粒子の表面上に占有面積のわかった窒素ガスを吸着させ、その吸着量から試料粉体粒子の比表面積を求める方法であり、この方法で求めた比表面積を「BET比表面積」という。

【0061】

本発明のゴム組成物におけるシリカ粒子を構成するシリカとしては、狭義の二酸化ケイ素のみを示すものではなくケイ酸系充填材を意味し、従来の補強用充填材として使用されるものの中から適宜選択して用いることができる。例えば、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水シリカ)等を挙げることができる。これらの中でも、加工性、ウェットグリップ性及び耐摩耗性をより一層向上させる観点から、湿式シリカが好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、ゴム成分との親和性をより一層向上させるために表面に表面処理剤からなる処理層が形成されていることが好ましい。上記表面処理剤の種類は、チタン酸塩化合物粒子の説明で列挙した表面処理剤と同

様のものを用いることができる。また、表面処理剤からなる処理層の形成方法も、チタン酸塩化合物粒子の場合と同様の方法を用いることができる。

【0062】

シリカ粒子の平均2次粒子径は、得られるゴム組成物の加工性、ウェットグリップ性、及び耐摩耗性をより一層向上する観点から、0.04~3μmが好ましく、0.1~1μmがより好ましく、0.2~0.7μmがさらに好ましい。シリカ粒子の平均2次粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定することができ、レーザー回折・散乱法により測定される粒度分布における積算基準累積50%時の粒子径（体積基準累積50%粒子径）、すなわちD₅₀（メジアン径）である。この体積基準累積50%粒子径（D₅₀）は、体積基準で粒度分布を求め、全体積を100%とした累積曲線において、粒子サイズの小さいものから粒子数をカウントしていく、累積値が50%となる点の粒子径である。10

【0063】

本発明のゴム組成物におけるシリカ粒子の配合量は、ゴム成分100質量部に対して20~120質量部であることが好ましく、25~100質量部であることがより好ましく、30~90質量部であることがさらに好ましい。この範囲とすることでより一層優れたウェットグリップ性及び耐摩耗性を得ることができる。

【0064】

本発明のゴム組成物には、耐摩耗性をより一層向上させる観点から、ゴム成分にさらにカーボンブラック粒子を配合することができる。

【0065】

上記カーボンブラック粒子のBET比表面積は、分散性、機械的強度、及び硬度をより一層向上させる観点から、好ましくは20~160m²/gであり、より好ましくは40~130m²/gであり、さらに好ましくは50~120m²/gである。カーボンブラック粒子のBET比表面積は、JIS Z 8830に準拠して測定することができる。BET法とは、試料粉体粒子の表面上に占有面積のわかった窒素ガスを吸着させ、その吸着量から試料粉体粒子の比表面積を求める方法であり、この方法で求めた比表面積を「BET比表面積」という。20

【0066】

上記カーボンブラック粒子の平均2次粒子径としては、分散性、機械的強度及び硬度をより一層向上させる観点から、0.05~3μmが好ましく、0.1~1.0μmがより好ましく、0.2~0.9μmがさらに好ましい。カーボンブラック粒子の平均2次粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定することができ、レーザー回折・散乱法により測定される粒度分布における積算基準累積50%時の粒子径（体積基準累積50%粒子径）、すなわちD₅₀（メジアン径）である。この体積基準累積50%粒子径（D₅₀）は、体積基準で粒度分布を求め、全体積を100%とした累積曲線において、粒子サイズの小さいものから粒子数をカウントしていく、累積値が50%となる点の粒子径である。30

【0067】

上記カーボンブラック粒子を構成するカーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック等を挙げることができる。これらの中でも、ゴム組成物の機械強度をより一層向上させる観点から、ファーネスブラックが好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、ゴム成分との親和性をより一層向上させるために表面が有機処理されていてもよい。40

【0068】

本発明のゴム組成物に、カーボンブラック粒子を配合する場合の配合量は、ゴム成分100質量部に対して2~50質量部であることが好ましく、3~30質量部であることがより好ましく、10~20質量部であることがさらに好ましい。

【0069】

本発明のゴム組成物には、補強性充填材として、炭酸カルシウム（CaCO₃）、アルミナ（Al₂O₃）、アルミナ水和物（Al₂O₃·H₂O）、水酸化アルミニウム[Al50

1 (OH)₃]、炭酸アルミニウム [Al₂(CO₃)₃]、水酸化マグネシウム [Mg(OH)₂]、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム (MgCO₃)、タルク (3MgO · 4SiO₂ · H₂O)、アタパルジヤイト (5MgO · 8SiO₂ · 9H₂O)、チタン白 (TiO₂)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [Ca(OH)₂]、酸化アルミニウムマグネシウム (MgO · Al₂O₃)、クレー (Al₂O₃ · 2SiO₂)、カオリン (Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O)、パイロフィライト (Al₂O₃ · 4SiO₂ · H₂O)、ベントナイト (Al₂O₃ · 4SiO₂ · 2H₂O)、ケイ酸アルミニウム (Al₂SiO₅、Al₄ · 3SiO₄ · 5H₂O等)、ケイ酸マグネシウム (Mg₂SiO₄、MgSiO₃等)、ケイ酸カルシウム (Ca₂ · SiO₄等) ケイ酸アルミニウムカルシウム (Al₂O₃ · CaO · 2SiO₂等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム (CaMgSiO₄)、酸化ジルコニウム (ZrO₂)、水酸化ジルコニア [ZrO(OH)₂ · nH₂O]、炭酸ジルコニア [Zr(CO₃)₂]、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等を配合することができる。これら補強性充填材は、いずれか1種又は2種以上を混合して使用することができる。補強性充填材の総配合量は、ゴム成分100質量部に対し、好ましくは5~200質量部、より好ましくは30~100質量部である。
10

【0070】

本発明のゴム組成物には、上記各成分に加えて、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤、軟化剤、可塑剤、スコーチ防止剤、オゾン防止剤、発泡剤、加硫遅延剤等のゴム業界で通常使用される配合剤を適宜配合することができる。
20

【0071】

加硫剤としては、有機過酸化物又は硫黄系加硫剤を配合することができる。有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシプロピル)ベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキシ-ジイソプロピルベンゼン、t-ブチルパーオキシベンゼン、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシロキサン、n-ブチル-4,4-ジ-t-ブチルパーオキシバレート等を配合することができる。これらの有機過酸化物の中では、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキシ-ジイソプロピルベンゼンが好ましい。また、硫黄系加硫剤としては、例えば、硫黄、モルホリンジスルフィド等を配合することができる。これらの硫黄系加硫剤の中では、硫黄が好ましい。
30

【0072】

加硫促進剤としては、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-アミン系またはアルデヒド-アンモニア系等を配合することができる。
40

【0073】

スルフェンアミド系としては、例えば、CBS (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)、TBB S (N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアジ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ェンアミド系化合物等が挙げられる。

【0074】

チアゾール系としては、例えば、MBT (2-メルカプトベンゾチアゾール)、MBTS (ジベンゾチアジルジスルフィド)、2-メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、亜鉛塩、銅塩、シクロヘキシルアミン塩、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカブ
50

トベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール等が挙げられる。

【0075】

チウラム系としては、例えば、TMTD(テトラメチルチウラムジスルフィド)、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等が挙げられる。

【0076】

チオウレア系としては、例えば、チアカルバミド、ジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、ジオルトトリルチオ尿素などのチオ尿素化合物等が挙げられる。
。

【0077】

グアニジン系としては、例えば、ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、トリフェニルグアニジン、オルトトリルビグアニド、ジフェニルグアニジンフタレート等のグアニジン系化合物が挙げられる。

【0078】

ジチオカルバミン酸系としては、例えば、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジアミルジチオカルバミン酸亜鉛、ジプロピルジチオカルバミン酸亜鉛、ペニタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛とピペリジンの錯塩、ヘキサデシルイソプロピルジチオカルバミン酸亜鉛、オクタデシルイソプロピルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ペニタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、ジアミルジチオカルバミン酸カドミウム等のジチオカルバミン酸系化合物等が挙げられる。

【0079】

アルデヒド-アミン系またはアルデヒド-アンモニア系としては、例えば、アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒド-アンモニア反応物等が挙げられる。

【0080】

加硫促進助剤としては、ステアリン酸、亜鉛華(酸化亜鉛)等を配合することができる。

【0081】

老化防止剤としては、アミン系、フェノール系、イミダゾール系の各化合物、カルバミン酸金属塩、ワックス等を配合することができる。

【0082】

軟化剤としては、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤、ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；トール油、サブ、蜜ロウ、カルナバロウ、ラノリン等のワックス類；リノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸；等を配合することができる。軟化剤を配合することで、練加工性をより一層向上することができる。

【0083】

可塑剤としては、DMP(フタル酸ジメチル)、DEP(フタル酸ジエチル)、DBP(フタル酸ジブチル)、DHP(フタル酸ジヘプチル)、DOP(フタル酸ジオクチル)、DINP(フタル酸ジイソノニル)、DIDP(フタル酸ジイソデシル)、BBP(フタル酸ブチルベンジル)、DLP(フタル酸ジラウリル)、DCHP(フタル酸ジシクロヘキシル)、無水ヒドロフタル酸エステル、DOZ(アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル)、DBS(セバシン酸ジブチル)、DOS(セバシン酸ジオクチル)、クエン酸アセ

10

20

30

40

50

チルトリエチル、クエン酸アセチルトリプチル、D B M（マレイン酸ジブチル）、D O M（マレイン酸 - 2 - エチルヘキシル）、D B F（フマル酸ジブチル）等を配合することができる。

【0084】

スコーチ防止剤としては、無水フタル酸、サリチル酸、安息香酸等の有機酸；N - ニトロソジフェニルアミン等のニトロソ化合物、N - シクロヘキシルチオフタルイミド；等を配合することができる。

【0085】

本発明のゴム組成物は、公知の方法を用いて製造することができ、ロール等の開放式混練機や、バンパリーミキサー等の密閉式混練機等の混練機を用いて上記の配合剤を混練することによって得られ、成形加工後に例えば140～190で5～40分間加硫を行うことで、各種ゴム製品に適用することが可能である。10

【0086】

本発明のゴム組成物は、特に、タイヤ用途として、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等の各部材に用いることができ、これらの中でも、より一層優れたウェットグリップ性及び耐摩耗性を発揮できることから、タイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。

【0087】

本発明のタイヤは、上記本発明のゴム組成物をトレッド部に使用した点に特徴を有し、これにより、優れたウェットグリップ性及び耐摩耗性を備えるものである。本発明のタイヤにおいては、上記本発明のゴム組成物をトレッド部に用いる以外の点については特に制限はなく、常法に従い適宜構成することができる。20

【実施例】

【0088】

以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。

【0089】

（実施例1～7及び比較例1～4）

加硫促進剤と硫黄を除く下記の表1に記載の成分を1.5Lの密閉型ミキサーで3～5分間混練し、140～170に達したときに放出したマスターバッチに下記の表1に記載の割合で加硫促進剤と硫黄を添加して10インチのオープンロールで混練し、組成物を得た。この組成物を金型中で150にて、40分間プレス加硫して目的とするゴム組成物の試験サンプルを作製した。30

【0090】

なお、ゴム組成物に用いたフィラーは、下記の表2に記載の組成式、平均粒子径等のフィラーを用いた。なお、表2に示すように、フィラーA～Gは、非纖維状チタン酸塩化合物粒子である。平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所社製、品番「S A L D - 2 1 0 0」）により測定し、B E T比表面積はJ I S Z 8 8 3 0により準拠して測定し、固め比重は粉体特性評価装置（ホソカワミクロン社製、品番「パウダテスターP T - S」）により測定し、水分散pHはサンプル1gを蒸留水100mLに加えて調製したスラリーのpH（温度20）をpHメーター（堀場製作所社製、品番「F 2 1」）にて測定した。40

【0091】

なお、表1に記載したフィラー以外の成分として、以下のものを用いた。

【0092】

S B R（ステレンブタジエンゴム）：商品名「タフデン2000R」、旭化成社製
B R（ブタジエンゴム）：商品名「B R 1 5 0 B」、宇部興産社製
シランカップリング剤：商品名「S i 6 9」、E v o n i k I n d u s t r i e s 社
製、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド50

ステアリン酸 : Sichuan Tianyu Grease Chemical社製
酸化亜鉛 : 塚化学工業社製

老化防止剤 : 商品名「Antage 6C」、川口化学工業社製

加硫促進剤 1 : 商品名「ノクセラー CZ-G」、大内新興化学社製

加硫促進剤 2 : 商品名「ノクセラー D」、大内新興化学社製

硫黄 : 商品名「HK 200-5」、細井化学工業社製

【0093】

(製造例 1 : フィラー B)

Ti : K = 3 : 1 (モル比) となるように秤量した二酸化チタン及び炭酸カリウムを振動ミルにて粉碎しながら 10 分間混合した。得られた粉碎混合物をハイスピードミキサーにて乾式造粒した後、電気炉にて 850^o で 4 時間焼成することで粉末を得た。

【0094】

得られた粉末は、X 線回折測定装置 (リガク社製、品番「Ultima IV」) により、K₂Ti₆O₁₃ の単相であることを確認した。平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置 (島津製作所社製、品番「SALD-2100」) により測定し、BET 比表面積は JIS Z 8830 により準拠して測定し、また、固め比重は粉体特性評価装置 (ホソカワミクロン社製、品番「パウダテスタ PT-S」) により測定し、水分散 pH はサンプル 1 g を蒸留水 100 mL に加えて調製したスラリーの pH (温度 20^o) を pH メーター (堀場製作所社製、品番「F21」) にて測定し、結果を下記の表 2 に示した。

【0095】

得られた粉末の形状は、電界放出型走査電子顕微鏡 (SEM、日立ハイテクノロジーズ社製、品番「S-4800」) を用いて、微粒子間に 1 μm に満たない微細な空隙を有する非纖維状粒子であることを確認した。図 1 に粒子全体の SEM 写真を示した。

【0096】

得られた粉末の細孔において、0.01 ~ 1.0 μm の細孔直径範囲にある積算細孔容積は 21.1 %、細孔分布の極大値は 0.11 μm であった。

【0097】

(製造例 2 : フィラー A)

製造例 1 で得られたフィラー B を、振動ミルにより乾式粉碎し、得られた粉碎物を水篩分級法により分級し粉末を得た。このようにして製造したフィラー A の形状は、SEM を用いて非纖維状粒子であることを確認した。図 2 に粒子全体の SEM 写真を示した。フィラー A につき、平均粒子径、BET 比表面積、固め比重、及び水分散 pH を測定し、結果を下記の表 2 に示した。

【0098】

(製造例 3 : フィラー E)

フィラー C (商品名「TERRACESS TF-SS」、大塚化学社製) に対して、カップリング剤 A (商品名「KB-903」、信越化学社製、3-アミノプロピルトリエトキシシラン) の 2 - プロパノール溶液を用いて表面処理をすることで粉末を得た。表面処理は、フィラー C 100 質量部に対して 1 質量部となるよう行った。

【0099】

得られた粉末の平均粒子径、BET 比表面積、固め比重、及び水分散 pH を測定し、結果を下記の表 2 に示した。

【0100】

(製造例 4 : フィラー F)

フィラー C に対して、カップリング剤 B (商品名「プレンクト KR44」、味の素ファインテクノ社製、イソプロピルトリ (N-アミノエチル・アミノエチル) チタネート) の 2 - プロパノール溶液を用いて表面処理をすることで粉末を得た。表面処理は、フィラー C 100 質量部に対して 1 質量部となるよう行った。

【0101】

得られた粉末の平均粒子径、BET 比表面積、固め比重、及び水分散 pH を測定し、結

10

20

30

40

50

果を下記の表2に示した。

【0102】

(製造例5：フィラーG)

フィラーCに対して、カップリング剤C(商品名「プレンクト AL-M」、味の素ファインテクノ社製、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート)の2-プロパンノール溶液を用いて表面処理をすることで粉末を得た。表面処理は、フィラーC 100質量部に対して1質量部となるように行った。

【0103】

得られた粉末の平均粒子径、BET比表面積、固め比重、及び水分散pHを測定し、結果を下記の表2に示した。

10

【0104】

[評価]

実施例1~7及び比較例1~4で得られたゴム組成物の試験サンプルにつき、以下の評価方法にて評価を行った。結果を下記の表1に示す。

【0105】

(評価方法)

1) ウェットグリップ性：

ブリティッシュ・ペンドラム・スキッドテスターを用いて、室温(25)の条件下で測定し、比較例4を100にして指数表示した。数値が大きい程、ウェットグリップ性が優れていることを示す。

20

【0106】

2) 耐摩耗性：

ランボーン摩耗試験(JIS K6264)により、室温、スリップ率24%の条件下にて実施した。比較例4で作製したゴム組成物をリファレンスとし、下記式に基づいて、耐摩耗性指数を算出した。耐摩耗性指数の数値が大きい程、耐摩耗性が優れていることを示す。

【0107】

式：耐摩耗性指数 = { (比較例4のゴム組成物の摩耗量) / (各ゴム組成物の試験サンプルの摩耗量) } × 100

【0108】

30

3) 充填材の分散性：

ウェットグリップ性測定用試験サンプルをSEMで観察し、以下の評価基準によって評価した。

【0109】

[評価基準]

：充填材の不良分散塊がなく良好なもの

：不良分散塊が数箇所見られるもの

×：不良分散塊が目立ち、明らかに分散状態が良くないもの

【0110】

【表1】

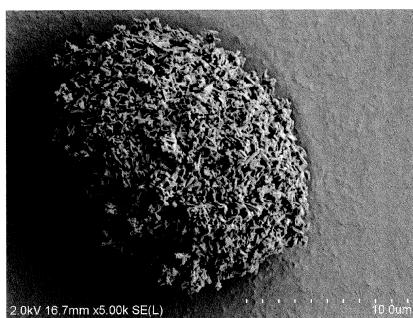
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
SBR	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
BR	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
シリカ	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	50
カーボンブラック	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	30
フィラーア	20										20
フィラーア-B	20										
フィラーア-C		20									
フィラーア-D			20								
フィラーア-E				20							
フィラーア-F					20						
フィラーア-G						20					
チタン酸カリウム纖維							20				
二酸化チタン									20		
シランカップリング剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4	1.6	4
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
加硫促進剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ウェットグリップ指数	107	108	110	112	107	108	109	103	102	89	100
評価結果	耐摩耗性指数	104	103	105	103	111	112	109	89	92	100
	充填材分散性	○	△	△	△	○	○	×	○	○	△

【0 1 1 1】

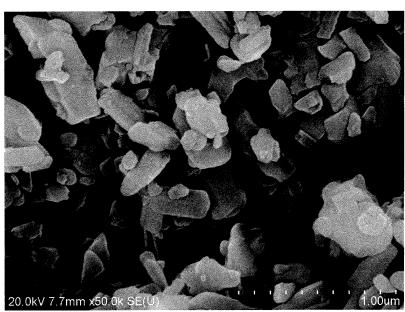
【表2】

	商品名	組成	粒子形状	平均粒子径 [μm]	BET 比表面積 [m^2/g]	固め比重 [g/cm^3]	水分散 pH
フライ-A	メーカー						
フライ-B	製造例12	-	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	非纖維状	0.8	7.9	1.0
フライ-C	製造例1	-	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	非纖維状	24.4	6.0	0.9
フライ-D	大塚化学	TERRACESS TF-SS	K ₂ Ti ₈ O ₁₇	非纖維状	3.3	3.9	1.0
フライ-E	大塚化学	TERRACESS TF-L	K ₂ Ti ₈ O ₁₇	非纖維状	26.6	2.4	1.4
フライ-F	大塚化学	フライ-Cのカップリング剤A処理品	K ₂ Ti ₈ O ₁₇	非纖維状	3.6	3.5	1.1
フライ-G	大塚化学	フライ-Cのカップリング剤B処理品	K ₂ Ti ₈ O ₁₇	非纖維状	3.2	2.9	1.1
チタニ酸カリウム繊維	大塚化学	フライ-Cのカップリング剤C処理品	K ₂ Ti ₈ O ₁₇	非纖維状	3.0	3.1	1.1
二酸化チタン	和光(試薬)	TISMO N	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	繊維状	5.0	0.2	7.5
カーボンブラック	東海カーボン	酸化チタンナーターゼ型 シースト3	TiO ₂	非纖維状	0.6	7.0	0.9
シリカ	ソルベイ	Zeosil165MP	C	非纖維状	0.8	114.7	0.4
			SiO ₂	非纖維状	0.4	165	9.0
						1.8	7.0

【図1】



【図2】



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 特開2013-213144 (JP, A)
特開2017-132829 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 2 1 /
C 0 8 K 3 /
B 6 0 C 1 /