

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-95670

(P2010-95670A)

(43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08L 21/00 (2006.01)	C08L 21/00	4F070
C08K 3/36 (2006.01)	C08K 3/36	4J002
C08K 5/098 (2006.01)	C08K 5/098	
C08K 3/06 (2006.01)	C08K 3/06	
C08K 5/44 (2006.01)	C08K 5/44	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-269538 (P2008-269538)	(71) 出願人	000183233
(22) 出願日	平成20年10月20日 (2008.10.20)		住友ゴム工業株式会社
			兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
		(74) 代理人	100065226
			弁理士 朝日奈 宗太
		(74) 代理人	100149630
			弁理士 藤森 洋介
		(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
		F ターム (参考)	4F070 AA05 AA06 AA07 AA08 AA09
			AA16 AC05 AC23 AC42 AC50
			AE01 AE08 FB03 FB04
			4J002 AC011 AC061 AC071 AC081 AC091
			BB151 DA048 DJ016 EG047 EV279
			FD016 FD148 FD159 GN01

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物の製造方法およびそれにより得られたゴム組成物、ならびに該ゴム組成物を用いたタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 L R R (低転がり抵抗性＝低 $\tan \delta$)、高操縦安定性(＝高 E^*)、チップング(＝破壊エネルギー＝高 $E_B\%$)を両立させたゴム組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】 以下の (X) および (F 1) の工程：

(1) ジエン系ゴム 100 質量部に対してシリカ 10～100 質量部を添加して混練りする工程 (X)、

(2) 次に、前記工程 (X) により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム 100 質量部に対してメタクリル酸金属塩 0.1～10 質量部、硫黄および加硫促進剤を添加して混練する工程 (F 1)

を含むゴム組成物の製造方法であって、

ジエン系ゴム 100 質量部に対して、シリカ 10～100 質量部およびメタクリル酸金属塩 0.1～10 質量部含有するゴム組成物の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の（X）および（F1）の工程：

（1）ジエン系ゴム100質量部に対してシリカ10～100質量部を添加して混練りする工程（X）、

（2）次に、前記工程（X）により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム100質量部に対してメタクリル酸金属塩0.1～10質量部、硫黄および加硫促進剤を添加して混練する工程（F1）

を含むゴム組成物の製造方法であって、

ジエン系ゴム100質量部に対して、シリカ10～100質量部およびメタクリル酸金属塩0.1～10質量部含有するゴム組成物の製造方法。

10

【請求項2】

以下の（MB）、（X）および（F2）の工程：

（1）ジエン系ゴムと酸化亜鉛を1：0.2～1：4.0の質量比で添加して混練し、マスターバッチを調製する工程（MB）があり、

（2）ジエン系ゴム100質量部に対してシリカ10～100質量部を添加して混練りする工程（X）、

（3）次に、前記工程（X）により得られた混練物に対して、前記工程（MB）により得られたマスターバッチを添加し、さらに前記ジエン系ゴム100質量部に対してメタクリル酸金属塩0.1～10質量部、硫黄および加硫促進剤を合わせて混練する工程（F2）

20

を含むゴム組成物の製造方法であって、

ジエン系ゴム100質量部に対して、シリカ10～100質量部およびメタクリル酸金属塩0.1～10質量部含有するゴム組成物の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2記載の製造方法により得られたゴム組成物。

【請求項4】

請求項3記載のゴム組成物をベーストレッドに用いたタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、ゴム組成物の製造方法およびそれにより得られたゴム組成物、ならびに該ゴム組成物を用いたタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

タイヤ用ゴム組成物の開発において、LRR（低転がり抵抗性＝低 $\tan\delta$ ）、高操縦安定性（＝高 E^* ）、チップング（＝破壊エネルギー＝高 $EB\%$ ）の3つを両立させるのは困難である。低 $\tan\delta$ 、高 E^* および高 $EB\%$ を両立させるため以下の手段が取られる。

【0003】

40

（1）カーボンをシリカに置換する。さらには、大粒子シリカを用いる。

（2）破壊エネルギーに優れる天然ゴム（NR）をゴム成分中に60質量%以上用いる。さらには、高分子量NRを用いる。

（3）硫黄を減らし、硫黄を含有する架橋助剤（例えば、田岡化学工業（株）製のタッキロールV200（アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物））や硫黄を含有しない架橋助剤（例えば、HTS（ヘキサメチレンビスチオサルフェート2ナトリウム塩2水和物）：フレキシス社製のデュラリンクHTS、PK900；フレキシス社製のPERKALINK900（1,3-ビス（シトラコンイミドメチル）ベンゼン）を用いる。

【0004】

これら（1）～（3）の手法により、ポリマー間に熱的に安定な架橋を形成でき、一旦形成した結合硫黄が離脱する時のポリマー切断を少なくで、リバージョンを抑制でき、ポ

50

リマー分子量を保持できる。

【0005】

(4) 変成S-SBR、変成BRを用いて、フィラーとポリマーの結合力を高め、フィラー分散も良くする。さらには、結合力に優れる耐熱シリカカップリング剤を用いる。

(5) 変成レゾルシン（例えば、レゾルシン-アルキルフェノール-ホルマリン共重合体（住友化学（株）製のスミカノール620））を配合してE*を高め、同時にフィラー配合量を減らす。

(6) メタクリル酸亜鉛をベース練りで、シリカと同時に投入し、E*を高め、同時にフィラーを減らす。

【0006】

10

しかし、近年のLRR（低転がり抵抗性＝低tan δ ）化要求に対して、上記（1）～（5）を採用しても、未だ十分にニーズに答えてられていないことが現状である。

【0007】

また、上記（6）を採用しても、E*をためることはできるが、LRR（低転がり抵抗性＝低tan δ ）化できず（つまりtan δ が大きくなり）、フィラーの配合量を減じて得た低tan δ 減が相殺されてしまう。

【0008】

例えば、特許文献1には、耐摩耗性を大幅に低下させることなく、転がり抵抗の低減されたゴム組成物および該ゴム組成物からなるタイヤを提供することを目的として、(A) ゴム成分100重量部に対し、(B) メタクリル酸マグネシウム、メタクリル酸亜鉛およびメタクリル酸アルミニウムからなる群より選ばれたカルボン酸金属塩1～3重量部、(C) N,N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)-1,6-ヘキサンジアミン1～3重量部、ならびに(D) シリカおよび／またはカーボンブラックを含有し、該シリカおよび／またはカーボンブラック(D)の65～100重量%がシリカであるゴム組成物が開示されている。しかし、特許文献1では、ゴム成分、メタクリル酸マグネシウム、メタクリル酸亜鉛およびメタクリル酸アルミニウムからなる群より選ばれたカルボン酸金属塩、シリカおよび／またはカーボンブラックおよびシランカップリング剤を同時に150℃以上でのベース練りしているため、シリカと亜鉛華（酸化亜鉛）の吸着が起こり、高tan δ （つまり、転がり抵抗性に優れない）が起こっているものと思われる。

20

【0009】

30

つまり、LRR（低転がり抵抗性＝低tan δ ）、高操縦安定性（＝高E*）、チップング（＝破壊エネルギー＝高EB%）の3つを両立させる点については改善の余地がある。

【0010】

【特許文献1】特開2003-213045号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、LRR（低転がり抵抗性＝低tan δ ）、高操縦安定性（＝高E*）、チップング（＝破壊エネルギー＝高EB%）を両立させたゴム組成物の製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

第1の本発明は、以下の(X)および(F1)の工程：

(1) ジエン系ゴム100質量部に対してシリカ10～100質量部を添加して混練りする工程(X)、

(2) 次に、前記工程(X)により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム100質量部に対してメタクリル酸金属塩0.1～10質量部、および加硫促進剤を添加して混練する工程(F1)

を含むゴム組成物の製造方法であって、

50

ジエン系ゴム 100 質量部に対して、シリカ 10～100 質量部およびメタクリル酸金属塩 0.1～10 質量部含有するゴム組成物の製造方法に関する。

【0013】

第2の本発明は、以下の(MB)、(X)および(F2)の工程：

(1) ジエン系ゴムと酸化亜鉛を1：0.2～1：4.0の質量比で添加して混練し、マスターバッチを調製する工程(MB)があり、

(2) ジエン系ゴム 100 質量部に対してシリカ 10～100 質量部を添加して混練りする工程(X)、

(3) 次に、前記工程(X)により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム 100 質量部に対して前記工程(MB)により得られたマスターバッチ 1～10 質量部添加し、さらに前記ジエン系ゴム 100 質量部に対してメタクリル酸金属塩 0.1～10 質量部、硫黄および加硫促進剤を合わせて混練する工程(F2)

を含むゴム組成物の製造方法であって、

ジエン系ゴム 100 質量部に対して、シリカ 10～100 質量部およびメタクリル酸金属塩 0.1～10 質量部含有するゴム組成物の製造方法に関する。

【0014】

本発明は、前記製造方法により得られたゴム組成物に関する。

【0015】

本発明は、前記製造方法により得られたゴム組成物をベーストレッドに用いたタイヤに関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の製造方法によれば、LRR（低転がり抵抗性＝低 $\tan\delta$ ）、高操縦安定性（＝高 E^* ）、チップング（＝破壊エネルギー＝高EB%）を両立させることのできるゴム組成物を得ることができる。ゴム組成物の $\tan\delta$ の値が低いと転がり抵抗性が低いこと（LRR）を示し良好である。ゴム組成物の E^* （複素弾性率）の値が高いと操縦安定性に優れることを示す。EB（%）（破断時伸び）の値が高いと破壊エネルギー（亀裂成長やチップング）に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の第1のゴム組成物の製造方法について説明する。

【0018】

第1の本発明は、以下の(X)および(F1)の工程：

(1) ジエン系ゴム 100 質量部に対してシリカ 10～100 質量部を添加して混練りする工程(X)、

(2) 次に、前記工程(X)により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム 100 質量部に対してメタクリル酸金属塩 0.1～10 質量部、硫黄および加硫促進剤を添加して混練する工程(F1)

を含むゴム組成物の製造方法であって、

ジエン系ゴム 100 質量部に対して、シリカ 10～100 質量部およびメタクリル酸金属塩 0.1～10 質量部含有するゴム組成物の製造方法である。

【0019】

本発明の第1のゴム組成物の製造方法では、混練りする工程(X)がある。混練りする工程(X)では、ジエン系ゴム 100 質量部に対して、シリカ 10～100 質量部を添加して混練りする。

【0020】

混練りする工程(X)に含まれるジエン系ゴムとしては、タイヤ用に使用されるものであればとくに制限されるわけではないが、たとえば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、エチレンプロピレンジエン

10

20

30

40

50

ゴム（EPDM）などがあげられる。これらのジエン系ゴムは、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。これらのジエン系ゴムの中でも、破断強度および加工性に優れるという理由から、天然ゴム（NR）を使用することが好ましい。また、低発熱性およびリバーション抑制に優れるという理由から、溶液重合スチレンブタジエンゴム（S-SBR）（例えば、JSR（株）製のHPR340（分子鎖の末端構造：シリカと相互作用を有する構造、結合スチレン量：10%、ビニル量：42%））を使用することが好ましい。

【0021】

混練りする工程（X）に含まれるシリカとしては、タイヤ用に使用されるものであればとくに制限されるわけではない。

【0022】

シリカのチッ素吸着比表面積（ N_2SA ）は、耐久性（補強性）に優れるという理由から、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、シリカの N_2SA は、分散悪化により発熱が大きくなるのを防ぐことができるという理由から、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $290\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。

【0023】

充填剤としてシリカを配合する場合、シリカの配合量は、ウェットグリップおよび転がり抵抗特性（低発熱性）に優れる点から、ゴム成分100質量部に対して10～100質量部であり、好ましくは20～90質量部、より好ましくは30～80質量部である。

【0024】

本発明でシリカを使用する場合、シランカップリング剤を含有することが好ましい。本発明で好適に使用できるシランカップリング剤は、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とすることができる。具体的には、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（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）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（2-トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）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（4-トリエトキシシリルブチル）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（2-トリメトキシシリルエチル）トリスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）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、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）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（2-トリメトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリメトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノ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、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン等のメルカプト系、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニル系、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、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エトキシシラン、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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等のグリシドキシ系、3

10

20

30

40

50

ーニトロプロピルトリメトキシシラン、3ーニトロプロピルトリエトキシシラン等のニトロ系、3ークロロプロピルトリメトキシシラン、3ークロロプロピルトリエトキシシラン、2ークロロエチルトリメトキシシラン、2ークロロエチルトリエトキシシラン等のクロロ系等があげられる。カップリング剤添加効果とコストの両立からビス(3ートリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3ートリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3ーメルカプトプロピルトリメトキシシラン等が好適に用いられる。これらシランカップリング剤は1種、または2種以上組み合わせて用いてもよい。シランカップリング剤としては、S i 6 9 (ビス(3ートリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド)、S i 7 5 (ビス(3ートリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド)、S i 2 6 6 などがあげられるが、シリカの分散性を向上させる効果が得られ、ゴム焼けが生じ難いという理由から、S i 2 6 6 を用いることが好ましい。

10

【0025】

シランカップリング剤の配合量は、適正なコストでカップリング効果が得られ、よりいっそう良好な補強性や耐摩耗性が達成できる点から、シリカ100質量部に対して1～15質量部が好ましく、4～10質量部がより好ましい。

【0026】

混練りする工程(X)の混練温度は、シリカ分散を十分に行い、ゴム焼けを防止するという理由から、140～170℃が好ましく、150～165℃がより好ましい。なお、シリカ分散はLR R (=tan δ 30℃)に關与する。

【0027】

混練りする工程(X)の混練時間は、練り機、練り機の使用回転数、ゴム充填率により異なる。

20

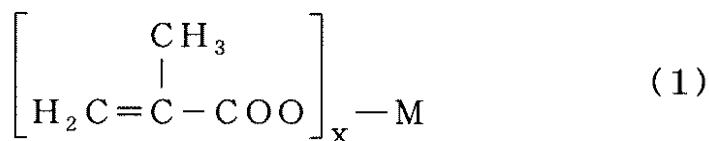
【0028】

本発明の第1のゴム組成物の製造方法では、混練りする工程(F1)がある。混練りする工程(F1)では、前記工程(X)により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム100質量部に対してメタクリル酸金属塩0.1～10質量部、硫黄および加硫促進剤を添加して混練する。

【0029】

本発明の第1のゴム組成物の製造方法で用いるメタクリル酸金属塩は、

【化1】



30

(式中、Mは金属、xは1または2の整数である)で表される。

【0030】

メタクリル酸金属塩に含まれる金属Mは、硫黄、加硫促進剤、酸化亜鉛(ZnO)で形成する架橋前駆体との相乗作用の結果、金属MがZn(亜鉛)の場合、最も架橋効率が高いという理由から、亜鉛が好ましい。通常、[硫黄]－[加硫促進剤]－[ZnO]の錯体が架橋反応を促進させる。本発明では、[硫黄]－[加硫促進剤]－[ZnO]－[メタクリル酸亜鉛]の複合錯体が、分散性が良く、錯体の数が多いため、架橋反応を促進させると考えられる。

40

【0031】

メタクリル酸金属塩を配合する場合、メタクリル酸金属塩の配合量は、ゴム配合のE*が向上でき、tan δを低下させることができるという理由から、ジエン系ゴム100質量部に対して0.1～10質量部であり、好ましくは0.5～8質量部、より好ましくは1.0～6質量部である。

【0032】

本発明のゴム組成物の製造方法は、メタクリル酸金属塩(好ましくはメタクリル酸亜鉛

50

塩)を、シリカやカップリング剤と同時に練らず、以下に説明するF練りで投入するか、F練りでなくても、シリカやカップリング剤より後の練り段階(ステージ)で練ることを特徴としている。

【0033】

メタクリル酸金属塩をシリカと同時に練らない理由として、酸化亜鉛とシリカの吸着メカニズムが参考になる。ベース練りにおいて、シリカとカップリング剤は効率よく結合し、シリカとゴムポリマーも効率よく結合するので、ゴム成分中でシリカが効率良く分散する。しかし、これらのサイクルを酸化亜鉛が阻害する。そこで、メタクリル酸金属塩、特にメタクリル酸亜鉛塩は、酸化亜鉛よりゴム中への分散が良く、メタクリル酸亜鉛の亜鉛が、確率高くシリカ表面のOH基(水酸基)と引き合う。メタクリル酸亜鉛は、シリカとカップリング剤配合の本来の利点(ポリマーとの強い化学結合、高分散)を犠牲にすることなく、硫黄架橋反応を促進させ、さらに物性を向上させることができる。前記の加硫促進効果とは、メタクリル酸亜鉛が高分散であることで、加硫促進剤/亜鉛華(酸化亜鉛)/ステアリン酸の複合加硫促進前駆体を多く作成できることに由来していると考えられている。結果、LRR/高操縦性能/チッピングの3つをバランスよく向上させることができる。

10

【0034】

混練りする工程(F1)で硫黄を使用する場合、特に銘柄、溶性・不溶性は問わない。

【0035】

混練りする工程(F1)の混練温度は、硫黄、加硫促進剤による加硫ゴム焼けを防止し、混練りする工程(F1)で配合される薬品の分散を促進させることができるという理由から、80~120℃が好ましく、90~115℃がより好ましい。

20

【0036】

混練りする工程(F1)の混練時間は、練り機、練り機の使用回転数、ゴム充填率により異なる。

【0037】

次に、本発明の第2のゴム組成物の製造方法について説明する。

【0038】

第2の本発明は、以下の(MB)、(X)および(F2)の工程：

(1) ジエン系ゴムと酸化亜鉛を1:0.2~1:4.0の質量比で添加して混練し、マスターバッチを調製する工程(MB)があり、

30

(2) ジエン系ゴム100質量部に対してシリカ10~100質量部を添加して混練りする工程(X)、

(3) 次に、前記工程(X)により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム100質量部に対して前記工程(MB)により得られたマスターバッチ1~10質量部添加し、さらに前記ジエン系ゴム100質量部に対してメタクリル酸金属塩0.1~10質量部、硫黄および加硫促進剤を合わせて混練する工程(F2)

を含むゴム組成物の製造方法であって、

ジエン系ゴム100質量部に対して、シリカ10~100質量部およびメタクリル酸金属塩0.1~10質量部含有するゴム組成物の製造方法である。

40

【0039】

本発明の第2のゴム組成物の製造方法では、まずマスターバッチを調製する工程(MB)がある。マスターバッチを調製する工程(MB)では、ジエン系ゴムと酸化亜鉛を1:0.2~1:4.0の質量比で添加して混練し、マスターバッチを調製する。

【0040】

マスターバッチに含まれるジエン系ゴムとしては、タイヤ用に使用されるものであればとくに制限されるわけではないが、たとえば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)などがあげられる。これらのゴム成分(A)は、単独で用いてもよく、2種以

50

上を組み合わせ用いてもよい。これらのゴム成分（Ａ）の中でも、加工性、酸化亜鉛（亜鉛華）とのまとまり性（分散性）を良好に維持できるという理由から、天然ゴム（NR）またはイソプレンゴム（IR）を使用することが好ましく、天然ゴム（NR）を使用することがより好ましい。

【００４１】

マスターバッチを調製する工程（MB）では、亜鉛華をゴムとプリブレンドすることで分散性、さらには耐摩耗性、破断伸びを向上させることができるという理由から、ジエン系ゴムと酸化亜鉛を１：０．２～１：４．０の質量比で添加して混練する。酸化亜鉛の配合比率が少ない場合（つまり、ジエン系ゴムと酸化亜鉛の質量比が１：０．２未満の場合）、以下の工程（F２）での工程（MB）により得られたマスターバッチを多く配合する必要があるため、最終ゴム配合の性能が好ましくない。酸化亜鉛の分散がよく、ゴムのまとまり（＝加工性）を良好に維持し、最終的にはゴム配合の性能が良いという理由から、ジエン系ゴムと酸化亜鉛を、１：０．３の質量比で添加して混練することが好ましく、１：３の質量比で添加して混練することがより好ましい。

【００４２】

本発明の第２のゴム組成物の製造方法では、混練りする工程（X）がある。混練りする工程（X）では、ジエン系ゴム１００質量部に対して、シリカ１０～１００質量部を添加して混練りする。本発明の第２のゴム組成物の製造方法における、混練りする工程（X）の態様については、前述の本発明の第１のゴム組成物の製造方法と同じである。

【００４３】

本発明の第２のゴム組成物の製造方法では、混練りする工程（F２）がある。混練りする工程（F２）では、前記工程（X）により得られた混練物に対して、前記工程（MB）により得られたマスターバッチを添加し、さらに前記ジエン系ゴム１００質量部に対してメタクリル酸金属塩０．１～１０質量部、硫黄および加硫促進剤を合わせて混練する。

【００４４】

混練りする工程（F２）では、シリカと亜鉛華が吸着することを防止し、シリカーカップリング剤－ポリマーの結合数（効率）を高めることができるという理由から、前記工程（X）により得られた混練物に対して、前記工程（MB）により得られたマスターバッチを添加して混練する。マスターバッチの配合量は前記工程（X）または下記工程（F２）の配合に依存するが、前記工程（X）により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム１００質量部に対して、酸化亜鉛の配合量が好ましくは１～１０質量部、さらに好ましくは２～５質量部になるように、前記工程（MB）により得られたマスターバッチを添加して混練する。

【００４５】

混練りする工程（F２）では、さらに前記ジエン系ゴム１００質量部に対してメタクリル酸金属塩０．１～１０質量部、硫黄および加硫促進剤を添加して混練する。

【００４６】

本発明の第２のゴム組成物の製造方法で用いるメタクリル酸金属塩は、前述の本発明の第１のゴム組成物の製造方法で用いるメタクリル酸金属塩と同じである。

【００４７】

混練りする工程（F２）使用する硫黄は、前述の本発明の第１のゴム組成物の製造方法で用いる硫黄と同じであり、特に銘柄、溶性・不溶性は問わない。

【００４８】

混練りする工程（F２）の混練温度および混練りする工程（F２）の混練時間は、前述の本発明の第１のゴム組成物の製造方法と同じである。

【００４９】

以下のゴム組成物の製造方法（第３のゴム組成物の製造方法）について説明する。

【００５０】

第３のゴム組成物の製造方法は、以下の（X）、（Y）および（F３）の工程：

（１）ジエン系ゴム１００質量部に対してシリカ１０～１００質量部を添加して混練りす

10

20

30

40

50

る工程（X）、

（２）次に、前記工程（X）により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム１００質量部に対してメタクリル酸金属塩０．１～１０質量部を添加して混練りする工程（Y）、

（３）次に、前記工程（Y）により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム１００質量部に対してさらに硫黄および加硫促進剤を合わせて混練する工程（F３）

を含むゴム組成物の製造方法であって、

ジエン系ゴム１００質量部に対して、シリカ１０～１００質量部およびメタクリル酸金属塩０．１～１０質量部含有するゴム組成物の製造方法である。

【００５１】

第３のゴム組成物の製造方法では、混練りする工程（X）がある。混練りする工程（X）では、ジエン系ゴム１００質量部に対して、シリカ１０～１００質量部を添加して混練りする。第３のゴム組成物の製造方法における、混練りする工程（X）の態様については、前述の本発明の第１のゴム組成物の製造方法と同じである。

【００５２】

第３のゴム組成物の製造方法では、混練りする工程（Y）がある。混練りする工程（Y）では、前記工程（X）により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム１００質量部に対してメタクリル酸金属塩０．１～１０質量部を添加して混練りする。

【００５３】

第３のゴム組成物の製造方法で用いるメタクリル酸金属塩は、前述の本発明の第１のゴム組成物の製造方法で用いるメタクリル酸金属塩と同じである。

【００５４】

混練りする工程（Y）の混練温度は、メタクリル酸金属塩が溶解し、分散し、ポリマーと結合しているシリカカップリング剤の離脱、残存カップリング剤の焼けが生じず、またX練りのゴム、シリカおよび各薬品のさらなる分散向上というリミル効果を期待できるという理由から、９０～１７０℃が好ましく、１００～１６５℃がより好ましい。

【００５５】

混練りする工程（Y）の混練時間は、前述の本発明の第１のゴム組成物の製造方法における混練りする工程（X）と同じである。

【００５６】

第３のゴム組成物の製造方法では、混練りする工程（F３）がある。混練りする工程（F３）では、前記工程（Y）により得られた混練物に対して、前記ジエン系ゴム１００質量部に対してさらに硫黄および加硫促進剤を合わせて混練する。

【００５７】

混練りする工程（F３）で硫黄を使用する場合、例えば、鶴見化学工業（株）製の５％オイル処理粉末硫黄を使用することができる。また、分散性に優れるという理由から、不溶性硫黄が好ましく、具体的には、フレキシス社製のクリステックスHSOT20、三新化学工業（株）製のサンフェルEXなどを用いても良い。ここで、不溶性硫黄とは、S₈の八員環環状構造がラジカル解裂を起こし、それらが鎖状につながった高分子量の硫黄のことをいい、二硫化炭素やゴム状炭化水素などに不溶である。

【００５８】

混練りする工程（F３）では、硫黄および加硫促進剤を適宜配合する。

【００５９】

混練りする工程（F３）の混練温度は、硫黄、加硫促進剤による加硫ゴム焼けを防止し、混練りする工程（F１）で配合される各薬品の分散を促進させることができるという理由から、８０～１２０℃が好ましく、９０～１１５℃がより好ましい。

【００６０】

混練りする工程（F１）の混練時間は、練り機、練り機の使用回転数、ゴム充填率により異なる。

【００６１】

また、本発明は、前記本発明の第１および第２のゴム組成物の製造方法により得られた

10

20

30

40

50

ゴム組成物に関する。

【0062】

本発明の製造方法により得られたゴム組成物には、操縦安定性、E*が必要な場合、カーボンブラックを配合しても良い。tan δが上昇することを防ぎ、転がり抵抗を悪化させないという理由により、前記ジエン系ゴム100質量部に対してカーボンブラック0～40質量部を配合しても良い。含まれる。カーボンブラックとしては、とくに制限されるわけではないが、たとえば、SAF、ISAF-HM、ISAF-LM、ISAF-HS、HAF、FEFなどのグレードのものを使用することができる。N660～N315であれば使用に好適である。

【0063】

本発明の製造方法により得られたゴム組成物は、究極の低tan δ、良好な操縦安定性（E*が程々高い）を得ることができるという理由により、タイヤにおいてベーストレッドとして使用することが好ましい。本発明の製造方法により得られたゴム組成物は、耐摩耗性は必要ないので、フィラーは30～40重量部と少なくても良い。サイドウォール用を使用する場合、ブタジエンゴムを配合して耐亀裂成長性を向上させるチューニングをすれば良い。

【0064】

本発明のタイヤは、本発明の製造方法で製造されたゴム組成物を用いて通常の方法で製造される。すなわち、本発明の製造方法で製造されたゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤの各部材、好ましくはベーストレッドの形状にあわせて押出し加工し、タイヤ成形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タイヤを得る。

【実施例】

【0065】

実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。

【0066】

以下、実施例およ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。

<マスターバッチ (MB)>

天然ゴム (NR) : TSR20

亜鉛華 : 三井金属鉱業 (株) 製の酸化亜鉛

<本配合>

溶液重合スチレンブタジエンゴム (S-SBR) (HPR) : JSR (株) 製のHPR340 (分子鎖の末端構造 : シリカと相互作用を有する構造、結合スチレン量 : 10%、ビニル量 : 42%)

天然ゴム (NR) : TSR20

シリカ (Z115Gr) : ローディア社製のZ115Gr (N₂SA : 112 m²/g)

カーボンブラック : 三菱化学 (株) 製のダイアブラックE (N550)

シランカップリング剤 : 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)

亜鉛華 : 三井金属鉱業 (株) 製の酸化亜鉛

ステアリン酸 : 日本油脂 (株) 製の椿

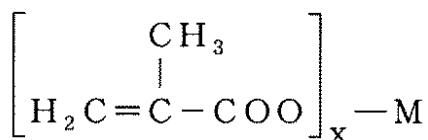
老化防止剤 (6C) : 大内新興化学工業 (株) 製のノクラック6C (N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)

ワックス : 大内新興化学工業 (株) 製のサンノックワックス

アロマオイル : (株) ジャパンエナジー製のプロセスX-140

メタクリル酸亜鉛 : サートマー社製のPRO (プロ) 11234

【化 2】



(式中、Mは亜鉛、xは1または2の整数である)

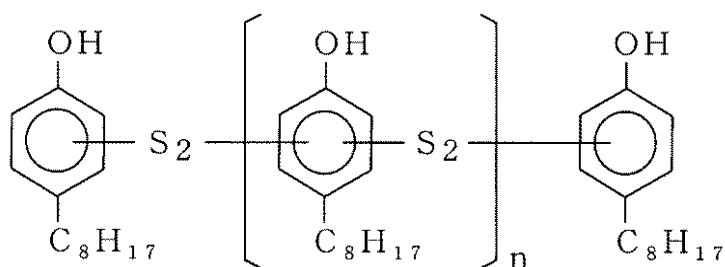
硫黄：鶴見化学工業（株）製の5%オイル処理粉末硫黄

加硫促進剤T B B S：大内新興化学工業（株）製のノクセラーNS（N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミド）

加硫促進剤D P G：大内新興化学工業（株）製のノクセラーD（N，N'-ジフェニルグアニジン）

タッキロールV 2 0 0：田岡化学工業（株）製のタッキロールV 2 0 0（アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、xおよびy：2、R：C₈H₁₇のアルキル基、硫黄含有率：24質量%）

【化 3】



(式中、nは0～10の整数である)

【0067】

実施例1～10および比較例1～10

(マスターバッチの調製)

実施例9および実施例12ではマスターバッチを使用した。練り最高温度を165℃と設定した。

【0068】

実施例9では、天然ゴムと酸化亜鉛を1：3の質量比でニーダーでプリブレンドしてマスターバッチを調製した。実施例9で使用したマスターバッチの亜鉛華の含有量は75質量%である。実施例9では、酸化亜鉛の配合量が2.5質量部になるように、マスターバッチ（酸化亜鉛MB）を3.33質量部配合しており、前記マスターバッチに含まれる天然ゴム（NR）量は0.83質量部である。

【0069】

実施例12では、天然ゴムと酸化亜鉛を1：1の質量比でニーダーでプリブレンドしてマスターバッチを調製した。実施例12で使用したマスターバッチの亜鉛華の含有量は50質量%である。実施例12では、酸化亜鉛の配合量が2.5質量部になるように、マスターバッチ（酸化亜鉛MB）を5質量部配合しており、前記マスターバッチに含まれる天然ゴム（NR）量は2.5質量部である。

【0070】

(X練り、Y練りおよびF練り)

表1および2に示す処方（配合剤、配合量）に従って、X練り、Y練り、F練りを行い、実施例1～10および比較例1～10の加硫ゴム組成物を製造した。

【0071】

X練りは、バンバリーミキサーを用いて、混練温度150℃、混練時間5分間の条件で行い、混練物を得た。

【0072】

Y練りは、バンバリーミキサーを用いて、混練温度150℃、混練時間4分間の条件で

10

20

30

40

50

行い、混練物を得た。

【0073】

F練りは、オープンロールを用いて、得られた混練り物に不溶性硫黄、加硫促進剤およびCTPを添加して混練温度95℃、混練時間3分間の条件で行い、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を170℃の条件下で12分間プレス加硫することにより、実施例1～6および比較例1～6の加硫ゴム組成物を製造した

X練り、Y練り、F練りを行う際の各組成を表1および表2に示す。

【0074】

(粘弾性試験：複素弾性率(E^*)および損失正接($\tan \delta$))

(株)岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータVESを用いて、周波数10Hz、初期歪10%および動歪2%の条件下で、温度30℃における加硫ゴム組成物の複素弾性率 E^* (MPa)および損失正接 $\tan \delta$ を測定した。なお、 E^* が大きいほど剛性が高く、操縦安定性が優れることを示し、 $\tan \delta$ が小さいほど発熱性が低く、優れることを示す。

10

【0075】

(引張試験)

前記加硫ゴム組成物からからなる3号ダンベル型試験片を用いて、JIS K 6251「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム—引張特性の求め方」に準じて引張試験を実施し、破断時伸びEB(%)を測定した。なお、EBが大きいほど優れることを示す。

【0076】

前記評価結果を表1および表2に示す。

20

【0077】

実施例1～3より、メタクリル酸亜鉛をF練りで投入する製造方法により、本発明の製造方法によれば、LRR(低転がり抵抗性=低 $\tan \delta$)、高操縦安定性(=高 E^*)、チッピング(=破壊エネルギー=高EB%)を両立させることできるゴム組成物を得ることができた。

【0078】

実施例4より、メタクリル酸亜鉛をY練りで投入する製造方法により、本発明の製造方法によれば、LRR(低転がり抵抗性=低 $\tan \delta$)、高操縦安定性(=高 E^*)、チッピング(=破壊エネルギー=高EB%)を両立させることできるゴム組成物を得ることができた。

30

【0079】

(操縦安定性)

本発明のゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのベーストレッドの形状にあわせて押出し加工し、タイヤ成形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し、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試験タイヤを得た。試験タイヤを車両(国産FF2000cc)に装着してテストコースを実車走行し、ドライバーの官能評価により操縦安定性を評価した。評価は6点を満点とし、比較例1を3点として相対評価を行なった。評点が大きいほど操縦安定性が良好であることを示す。

【0080】

40

【表 1】

表 1

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
配合量 (質量部)	X練り 150℃						
	(a) HPR340	40	40	40	40	40	40
	(b) NR	60	60	60	60	60	60
	シリカZ115G	35	35	35	35	25	50
	カーボンN550	5	5	5	5	5	5
	シランカップリング剤	2.8	2.8	2.8	2.8	2	4
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤6C	2	2	2	2	2	2
	ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	アロマオイル	3	3	3	3	3	3
	メタクリル酸亜鉛	—	—	—	—	—	—
	Y練り 150℃						
	メタクリル酸亜鉛	—	—	—	2	—	—
	シリカZ115G	—	—	—	—	—	—
評価	F練り 95℃						
	粉末硫黄	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47
	加硫促進剤TBBS	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	促進剤DPG	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	メタクリル酸亜鉛	2	4	0.5	—	4	2
評価	E* 30℃	4.5	4.9	3.8	4.4	4.0	5.9
	$\tan \delta$	0.086	0.085	0.098	0.085	0.079	0.097
	破断時伸びEB%	540	505	570	535	535	430
	操縦性能 評点 (6点満点)	6	6+	5	6	5	6+

【0081】

【表 2】

表 2

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
配合量 (質量部)	X練り 150℃						
	(a) HPR340	40	40	40	40	40	40
	(b) NR	60	60	60	60	60	60
	シリカZ115G	35	35	35	25	50	20
	カーボンN550	5	5	5	5	5	5
	シランカップリング剤	2.8	2.8	2.8	2	4	2.8
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤6C	2	2	2	2	2	2
	ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	アロマオイル	3	3	3	3	3	3
	メタクリル酸亜鉛	—	2	4	4	2	—
	Y練り 150℃						
	メタクリル酸亜鉛	—	—	—	—	—	2
	シリカZ115G	—	—	—	—	—	15
評価	F練り 95℃						
	粉末硫黄	1.47	1.47	1.47	1.47	1.46	1.46
	加硫促進剤TBBS	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	促進剤DPG	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	メタクリル酸亜鉛	—	—	—	—	—	—
評価	E* 30℃	3.3	4.6	5.2	4.1	6.1	4.7
	tanδ	0.105	0.108	0.115	0.108	0.127	0.107
	破断時伸びEB%	570	475	465	540	320	320
	操縦性能 評点(6点満点)	3	6	6	5	6+	6

【0082】

【表 3】

表 3

		実施例					
		7	8	9	10	11	12
配合量 (質量部)	X練り 150℃						
	(a) HPR340	40	40	40	40	40	40
	(b) NR	60	60	59.2	60	60	57.5
	シリカZ115G	25	25	25	35	25	25
	カーボンN550	5	5	5	5	5	5
	シランカップリング剤	2	2	2	2.8	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	なし	なし	なし	なし
	ステアリン酸	2	2	2	2	—	2
	老化防止剤6C	2	2	2	2	—	2
	ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	—	1.5
	アロマオイル	3	3	3	3	3	3
	メタクリル酸亜鉛	—	—	—	—	—	—
	Y練り 150℃						
	メタクリル酸亜鉛	—	—	—	—	—	—
	シリカZ115G	—	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤	—	—	—	—	—	—
	亜鉛華	—	—	—	2.5	2.5	—
	ステアリン酸	—	—	—	—	2	—
	老化防止剤6C	—	—	—	—	2	—
	ワックス	—	—	—	—	1.5	—
	F練り 95℃						
	粉末硫黄	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47
	加硫促進剤TBBS	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	促進剤DPG	1.6	0.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	メタクリル酸亜鉛	8	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛MB	—	—	3.33	—	—	5.0
	V200	—	2	—	—	—	—
評価	E* 30℃	4.7	4.6	4.5	4.6	4.6	4.7
	tanδ	0.086	0.07	0.077	0.082	0.081	0.080
	破断時伸びEB%	470	505	575	560	560	560
	操縦性能 評点(6点満点)	6	6	6	6	6	6

【表 4】

表 4

		比較例			
		7	8	9	10
配合量 (質量部)	X練り 150℃				
	(a) HPR340	40	40	70	40
	(b) NR	60	60	30	60
	シリカZ115G	35	20	35	35
	カーボンN550	5	5	5	5
	シランカップリング剤	2.8	1.6	2.8	2.8
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5
	ステアリン酸	2	2	2	2
	老化防止剤6C	2	2	2	2
	ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5
	アロマオイル	3	3	3	3
	メタクリル酸亜鉛	—	—	2	—
	Y練り 150℃				
	メタクリル酸亜鉛	—	2	—	—
	シリカZ115G	—	15	—	—
	シランカップリング剤	—	1.2	—	—
	亜鉛華	—	—	—	—
	F練り 95℃				
	粉末硫黄	1.47	1.47	1.47	2.11
	加硫促進剤TBBS	1.8	1.8	1.8	1.8
	促進剤DPG	1.6	1.6	1.6	1.6
	メタクリル酸亜鉛	—	—	—	—
	酸化亜鉛MB	—	—	—	—
	V200	2	—	—	—
評価	E* 30℃	3.8	4.6	4.5	4.1
	tanδ	0.097	0.112	0.101	0.097
	破断時伸びEB%	480	310	315	285
	操縦性能 評点(6点満点)	5	6	6	6

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>3/22</i>		
<i>C 0 8 J</i>	<i>3/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 J</i>	<i>3/22</i>	<i>C E Q</i>	
<i>B 6 0 C</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 6 0 C</i>	<i>1/00</i>		<i>A</i>
<i>B 6 0 C</i>	<i>11/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 6 0 C</i>	<i>11/00</i>		<i>B</i>