

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7516893号
(P7516893)

(45)発行日 令和6年7月17日(2024.7.17)

(24)登録日 令和6年7月8日(2024.7.8)

(51)国際特許分類	F I
B 6 0 C 11/00 (2006.01)	B 6 0 C 11/00 D
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C 1/00 A
C 0 8 L 21/00 (2006.01)	C 0 8 L 21/00
C 0 8 L 9/06 (2006.01)	C 0 8 L 9/06

請求項の数 6 (全21頁)

(21)出願番号	特願2020-102391(P2020-102391)	(73)特許権者	000183233
(22)出願日	令和2年6月12日(2020.6.12)		住友ゴム工業株式会社
(65)公開番号	特開2021-195000(P2021-195000 A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(43)公開日	令和3年12月27日(2021.12.27)	(74)代理人	110000914
審査請求日	令和5年4月25日(2023.4.25)		弁理士法人W i s e P l u s
		(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
		審査官	増田 亮子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ウィンタータイヤ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記せん断モードの条件下の - 3 0 における \tan が下記式(1)、下記伸長モードの条件下の - 3 0 における \tan 及び0 における E^* が下記式(2)を満たすゴム組成物からなるタイヤ部材を有するウィンタータイヤであって、
前記タイヤ部材は、トレッドであるウィンタータイヤ。

$$0.65 - 30 \text{ における } \tan \quad 1.10 \quad (1)$$

$$0.14 - 30 \text{ における } \tan / 0 \text{ における } E^* \quad 0.40 \quad (2)$$

〔せん断モード〕

応力：0.2 MPa

周波数：10 Hz

\tan の測定温度：- 3 0

〔伸長モード〕

伸長歪：2.5 %

周波数：10 Hz

\tan の測定温度：- 3 0

E^* の測定温度：0

【請求項2】

前記ゴム組成物は、ゴム成分100質量%中のスチレンブタジエンゴムの含有量が5～30質量%である請求項1記載のウィンタータイヤ。

【請求項 3】

前記ゴム組成物は、ゴム成分 100 質量部に対するフィラーの含有量が 60 ~ 80 質量部である請求項 1 又は 2 記載のウィンタータイヤ。

【請求項 4】

前記ゴム組成物は、ゴム成分 100 質量部に対する可塑剤の含有量が 50 ~ 70 質量部である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のウィンタータイヤ。

【請求項 5】

前記ゴム組成物は、ゴム成分 100 質量部に対する液体可塑剤の含有量が 40 ~ 60 質量部である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のウィンタータイヤ。

【請求項 6】

前記ゴム組成物は、ゴム成分 100 質量部に対する樹脂の含有量が 5 ~ 15 質量部である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のウィンタータイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ウィンタータイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

一般的なアスファルトやコンクリート路面に比べて路面凹凸が小さく滑りやすい雪氷上路面で使用されるウィンタータイヤには、材料面及び設計面での工夫がなされた低温特性に優れたゴム組成物など、種々の開発がなされているが、性能改善の要求は大きく、氷上制動性能の更なる改善が望まれている（特許文献 1 等参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2009 - 091482 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、前記課題を解決し、氷上制動性能に優れたウィンター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】

【0005】

本発明者は、氷路面制動時にトレッドゴムが氷路面から入力される周波数を、氷路面形状と制動時のすべり速度（＝ABS 制動の高頻度速度域）との関係から明らかにし、その条件を粘弾性測定条件に反映させることにより、正確な氷上制動性能の予測（見積り）が可能になるという知見を見出し、本発明を完成したものである。

【0006】

本発明は、下記せん断モードの条件下の - 30 における \tan が下記式（1）、下記伸長モードの条件下の - 30 における \tan 及び 0 における E^* が下記式（2）を満たすゴム組成物からなるタイヤ部材を有するウィンタータイヤに関する。

$$0.65 - 30 \text{ における } \tan \quad 1.10 \quad (1)$$

$$0.14 - 30 \text{ における } \tan / 0 \text{ における } E^* \quad 0.40 \quad (2)$$

〔せん断モード〕

応力：0.2 MPa

周波数：10 Hz

\tan の測定温度：- 30

〔伸長モード〕

伸長歪：2.5 %

周波数：10 Hz

10

20

30

40

50

\tan の測定温度： - 30

E^* の測定温度： 0

【0007】

前記ゴム組成物は、ゴム成分100質量%中のスチレンブタジエンゴムの含有量が5～30質量%であることが好ましい。

【0008】

前記ゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対するフィラーの含有量が60～80質量部であることが好ましい。

【0009】

前記ゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対する可塑剤の含有量が50～70質量部であることが好ましい。

10

【0010】

前記ゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対する液体可塑剤の含有量が40～60質量部であることが好ましい。

【0011】

前記ゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対する樹脂の含有量が5～15質量部であることが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、前記せん断モードの条件下の - 30 における \tan が前記式(1)、前記伸長モードの条件下の - 30 における \tan 及び 0 における E^* が前記式(2)を満たすゴム組成物からなるタイヤ部材を有するウィンタータイヤであるので、氷上制動性能に優れたウィンタータイヤを提供できる。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、前記せん断モードの条件下の - 30 における \tan が前記式(1)、前記伸長モードの条件下の - 30 における $\tan / 0$ における E^* が前記式(2)を満たすゴム組成物からなるタイヤ部材を有するウィンタータイヤである。これにより、優れた氷上制動性能を付与できる。

【0014】

30

このような作用効果が得られるメカニズムは明らかではないが、以下のように推察される。既述のとおり、本発明は、氷路面制動時にトレッドゴムが氷路面から入力される周波数を、氷路面形状と制動時のすべり速度との関係から明らかにし、その条件を粘弾性測定条件に反映させることにより、前記式(1)、(2)のパラメータを導き出したものである。具体的には、前記式(1)に関しては、粘弾性測定を摩擦の原理原則に基づき定めた温度と周波数で実施すると共に、測定応力をタイヤの接地圧を用いて実施し、せん断変形モードにてヒステリシスロス摩擦のポテンシャルとして「- 30 \tan 」を物性パラメータに規定し、前記式(2)に関しては、伸長モードの定ひずみによる測定において、ヒステリシスロス摩擦のポテンシャルとして「- 30 $\tan / 0 E^*$ 」を物性パラメータに規定したものである。そして、「- 30 \tan 」、「- 30 $\tan / 0 E^*$ 」の最適範囲を定めることにより、ヒステリシスロス摩擦のポテンシャル(\tan)が高すぎることで、氷上路面において氷を解かして水を発生させ、ゴムと路面の接触面積を低下させることが抑制されると考えられる。従って、前記式(1)、(2)を充足することで、優れた氷上制動性能を付与できると推察される。

40

【0015】

このように、本発明は、式(1)「0.65 - 30 における \tan 1.10」、式(2)「0.14 - 30 における $\tan / 0$ における E^* 0.40」を満たすゴム組成物からなるタイヤ部材を有するウィンタータイヤの構成にすることにより、氷上制動性能の改善という課題(目的)を解決するものである。すなわち、前記式(1)、(2)のパラメータは課題(目的)を規定したものではなく、本願の課題は、氷上制動性

50

能の改善であり、そのための解決手段として当該パラメータを満たす構成とした発明である。

【0016】

前記タイヤ部材を構成するゴム組成物（加硫後ゴム組成物）は、下記せん断モードの条件下の - 30 における \tan が下記式（1）を満たす。つまり、所定の歪を与えた状態ではなく、所定の応力 0.2 MPa をかけた状態における \tan （- 30）が下記式（1）を満たす。

$$0.65 - 30 \text{ における } \tan \quad 1.10 \quad (1)$$

〔せん断モード〕

応力：0.2 MPa

周波数：10 Hz

\tan の測定温度：- 30

【0017】

前記式（1）において、前記 - 30 における \tan は、0.70 以上が好ましく、0.75 以上がより好ましく、0.78 以上が更に好ましく、0.80 以上が特に好ましい。前記 - 30 における \tan は、1.06 以下が好ましく、1.01 以下がより好ましく、0.98 以下が更に好ましく、0.97 以下が特に好ましい。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

【0018】

前記タイヤ部材を構成するゴム組成物（加硫後ゴム組成物）は、下記伸長モードの条件下の - 30 における \tan 、下記伸長モードの条件下の 0 における E^* [MPa] が下記式（2）を満たす。つまり、所定の歪を与えた状態における - 30 における \tan 、0 における E^* が下記式（2）を満たす。

$$0.14 - 30 \text{ における } \tan / 0 \text{ における } E^* \quad 0.40 \quad (2)$$

〔伸長モード〕

伸長歪：2.5 %

周波数：10 Hz

\tan の測定温度：- 30

E^* の測定温度：0

【0019】

前記式（2）において、前記 - 30 における $\tan / 0$ における E^* は、0.17 以上が好ましく、0.20 以上がより好ましく、0.22 以上が更に好ましく、0.23 以上が特に好ましい。前記 - 30 における \tan は、0.38 以上が好ましく、0.35 以下がより好ましく、0.33 以下が更に好ましく、0.32 以下が特に好ましい。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

【0020】

前記式（2）において前記 - 30 における \tan は、0.70 以上が好ましく、0.75 以上がより好ましく、0.80 以上が更に好ましい。前記 - 30 における \tan は、1.05 以下が好ましく、1.01 以下がより好ましく、0.97 以下が更に好ましい。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

【0021】

前記式（2）において、前記 0 における E^* は、2.7 MPa 以上が好ましく、2.9 MPa 以上がより好ましく、3.0 MPa 以上が更に好ましい。前記 0 における E^* は、4.3 MPa 以下が好ましく、4.0 MPa 以下がより好ましく、3.5 MPa 以下が更に好ましい。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

【0022】

なお、「前記せん断モードの条件下の - 30 における \tan 」、「前記伸長モードの条件下の - 30 における \tan 」、「前記伸長モードの条件下の 0 における E^* 」は、粘弾性試験により測定でき、具体的には、後述の実施例に記載の方法で得られる。

【0023】

10

20

30

40

50

「前記せん断モードの条件下の - 30 における $\tan \delta$ 」、 「前記伸長モードの条件下の - 30 における $\tan \delta$ 」は、低温での $\tan \delta$ を調整できる手法を用いることで、該 $\tan \delta$ の値の調整が可能である。例えば、ゴム成分としてスチレンブタジエンゴムを用いる方法、ブタジエンゴムを増量する方法、フィラーを増量する方法、樹脂を適量配合する方法、液状可塑剤（オイル、液状樹脂等）を適量配合する方法などの手法を用いると、「前記せん断モードの条件下の - 30 における $\tan \delta$ 」、 「前記伸長モードの条件下の - 30 における $\tan \delta$ 」の値が大きくなる傾向がある。

【0024】

「前記伸長モードの条件下の 0 における E^* 」は、低温での E^* を調整できる手法を用いることで、該 E^* の値の調整が可能である。例えば、ゴム成分としてスチレンブタジエンゴムを用いる方法、高分子量のゴム成分を用いる方法、フィラーを増量する方法、樹脂を増量する方法、液状可塑剤を減量する方法などの手法を用いると、「前記伸長モードの条件下の 0 における E^* 」の値が大きくなる傾向がある。

10

【0025】

そして、これらの手法により、「前記せん断モードの条件下の - 30 における $\tan \delta$ 」、 「前記伸長モードの条件下の - 30 における $\tan \delta$ 」、 「前記伸長モードの条件下の 0 における E^* 」を調整することで、前記式（1）、（2）を調整し、これらのパラメータを充足するゴム組成物を製造できる。

【0026】

（ゴム成分）

20

ゴム組成物に使用可能なゴム成分としては、例えば、ジエン系ゴムを使用できる。ジエン系ゴムとしては、イソプレン系ゴム、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、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ジエンゴム（NBR）などが挙げられる。また、ブチル系ゴム、フッ素ゴムなども挙げられる。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。なかでも、氷上制動性能の観点から、イソプレン系ゴム、BR、SBRが好ましく、SBRがより好ましい。

【0027】

上記ジエン系ゴムは、非変性ジエン系ゴムでもよいし、変性ジエン系ゴムでもよい。変性ジエン系ゴムとしては、シリカ等の充填剤と相互作用する官能基を有するジエン系ゴムであればよく、例えば、ジエン系ゴムの少なくとも一方の末端を、上記官能基を有する化合物（変性剤）で変性された末端変性ジエン系ゴム（末端に上記官能基を有する末端変性ジエン系ゴム）や、主鎖に上記官能基を有する主鎖変性ジエン系ゴムや、主鎖及び末端に上記官能基を有する主鎖末端変性ジエン系ゴム（例えば、主鎖に上記官能基を有し、少なくとも一方の末端を上記変性剤で変性された主鎖末端変性ジエン系ゴム）や、分子中に2個以上のエポキシ基を有する多官能化合物により変性（カップリング）され、水酸基やエポキシ基が導入された末端変性ジエン系ゴム等が挙げられる。

30

【0028】

上記官能基としては、例えば、アミノ基、アミド基、シリル基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、イミノ基、イミダゾール基、ウレア基、エーテル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、アンモニウム基、イミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、カルボキシ基、ニトリル基、ピリジル基、アルコキシ基、水酸基、オキシ基、エポキシ基等が挙げられる。なお、これらの官能基は、置換基を有していてもよい。なかでも、アミノ基（好ましくはアミノ基が有する水素原子が炭素数1～6のアルキル基に置換されたアミノ基）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基）、アルコキシシリル基（好ましくは炭素数1～6のアルコキシシリル基）が好ましい。

40

【0029】

イソプレン系ゴムとしては、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、改質NR、変性NR、変性IR等が挙げられる。NRとしては、例えば、SIR20、RSS3、T

50

S R 2 0 等、ゴム工業において一般的なものを使用できる。I R としては、特に限定されず、例えば、I R 2 2 0 0 等、ゴム工業において一般的なものを使用できる。改質 N R としては、脱タンパク質天然ゴム (D P N R)、高純度天然ゴム (U P N R) 等、変性 N R としては、エポキシ化天然ゴム (E N R)、水素添加天然ゴム (H N R)、グラフト化天然ゴム等、変性 I R としては、エポキシ化イソブレンゴム、水素添加イソブレンゴム、グラフト化イソブレンゴム等、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。

【 0 0 3 0 】

ゴム組成物がイソブレン系ゴムを含有する場合、ゴム成分 1 0 0 質量 % 中のイソブレン系ゴムの含有量は、好ましくは 5 質量 % 以上、より好ましくは 2 0 質量 % 以上、更に好ましくは 3 0 質量 % 以上である。上限は、好ましくは 8 0 質量 % 以下、より好ましくは 7 0 質量 % 以下、更に好ましくは 6 0 質量 % 以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

10

【 0 0 3 1 】

S B R 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 - S B R)、溶液重合スチレンブタジエンゴム (S - S B R) 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。

【 0 0 3 2 】

S B R のスチレン含有量は、好ましくは 5 質量 % 以上、より好ましくは 1 0 質量 % 以上、更に好ましくは 1 5 質量 % 以上である。該スチレン含有量は、好ましくは 4 5 質量 % 以下、より好ましくは 3 5 質量 % 以下、更に好ましくは 3 0 質量 % 以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

20

なお、本明細書において、スチレン含有量は、¹H - N M R 測定によって測定できる。

【 0 0 3 3 】

S B R のビニル結合量は、好ましくは 3 質量 % 以上、より好ましくは 5 質量 % 以上、更に好ましくは 7 質量 % 以上である。該ビニル結合量は、好ましくは 2 5 質量 % 以下、より好ましくは 1 5 質量 % 以下、更に好ましくは 1 3 質量 % 以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

なお、本明細書において、ビニル結合量 (1 , 2 - 結合ブタジエン単位量) は、赤外吸収スペクトル分析法によって測定できる。

30

【 0 0 3 4 】

S B R としては、例えば、住友化学 (株)、J S R (株)、旭化成 (株)、日本ゼオン (株) 等により製造・販売されている S B R を使用できる。

【 0 0 3 5 】

S B R は、非変性 S B R でもよいし、変性 S B R でもよい。変性 S B R としては、変性ジエン系ゴムと同様の官能基が導入された変性 S B R が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

ゴム組成物が S B R を含有する場合、ゴム成分 1 0 0 質量 % 中の S B R の含有量は、好ましくは 5 質量 % 以上、より好ましくは 8 質量 % 以上、更に好ましくは 1 0 質量 % 以上である。上限は、好ましくは 4 0 質量 % 以下、より好ましくは 3 5 質量 % 以下、更に好ましくは 3 0 質量 % 以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

40

【 0 0 3 7 】

B R は特に限定されず、例えば、高シス含量のハイス B R、シンジオタクチックポリブタジエン結晶を含有する B R、希土類系触媒を用いて合成した B R (希土類 B R) 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。なかでも、耐摩耗性が向上するという理由から、シス含量が 9 0 質量 % 以上のハイス B R が好ましい。

【 0 0 3 8 】

また、B R は、非変性 B R でもよいし、変性 B R でもよい。変性 B R としては、変性ジエン系ゴムと同様の官能基が導入された変性 B R が挙げられる。変性 B R を用いることは、

50

氷上制動性能、低発熱性、マイクロE*低下に有利である。

【0039】

BRとしては、例えば、宇部興産(株)、JSR(株)、旭化成(株)、日本ゼオン(株)等の製品を使用できる。

【0040】

ゴム組成物がBRを含有する場合、ゴム成分100質量%中のBRの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上である。上限は、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

10

【0041】

(フィラー)

ゴム組成物は、氷上制動性能の観点から、フィラーを含むことが好ましい。フィラーとしては特に限定されず、ゴム分野で公知の材料を使用でき、例えば、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、アルミナ、クレイ、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、マイカなどが挙げられる。なかでも、カーボンブラック、シリカが好ましい。

【0042】

ゴム組成物において、フィラーの含有量(フィラーの合計含有量)は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは20質量部以上、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。また、上限は、好ましくは150質量部以下、より好ましくは120質量部以下、更に好ましくは100質量部以下、特に好ましくは80質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

20

【0043】

カーボンブラックとしては、特に限定されないが、N134、N110、N220、N234、N219、N339、N330、N326、N351、N550、N762等が挙げられる。市販品としては、旭カーボン(株)、キャボットジャパン(株)、東海カーボン(株)、三菱化学(株)、ライオン(株)、新日化カーボン(株)、コロンビアカーボン社等の製品を使用できる。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。

【0044】

ゴム組成物において、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、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、更に好ましくは5質量部以上である。また、上記含有量は、好ましくは50質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

30

【0045】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2SA)は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が更に好ましい。また、上記 N_2SA は、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。なお、カーボンブラックの窒素吸着比表面積は、JIS K6217-2:2001によって求められる。

40

【0046】

シリカとしては、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。市販品としては、デグッサ社、ローディア社、東ソー・シリカ(株)、ソルベイジャパン(株)、(株)トクヤマ等の製品を使用できる。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。

【0047】

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2

50

5 質量部以上、より好ましくは 30 質量部以上、更に好ましくは 50 質量部以上である。該含有量の上限は、好ましくは 150 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 質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

【0048】

シリカの窒素吸着比表面積 ($N_2 S A$) は、好ましくは $50 m^2 / g$ 以上、より好ましくは $100 m^2 / g$ 以上、更に好ましくは $150 m^2 / g$ 以上である。また、シリカの $N_2 S A$ の上限は特に限定されないが、好ましくは $350 m^2 / g$ 以下、より好ましくは $250 m^2 / g$ 以下、更に好ましくは $200 m^2 / g$ 以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

10

なお、シリカの $N_2 S A$ は、ASTM D3037-93 に準じて BET 法で測定される値である。

【0049】

(シランカップリング剤)

ゴム組成物がシリカを含む場合、更にシランカップリング剤を含むことが好ましい。

シランカップリング剤としては、特に限定されず、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(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(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、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、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、などのスルフィド系、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、Momentive 社製の NXT、NXT-Z などのメルカプト系、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのビニル系、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、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、などのグリシドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエ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、3-クロロプロピルトリエトキシシランなどのクロロ系などがあげられる。市販品としては、デグッサ社、Momentive 社、信越シリコーン(株)、東京化成工業(株)、アヅマックス(株)、東レ・ダウコーニング(株)等の製品を使用できる。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。

20

30

【0050】

ゴム組成物において、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、3 質量部以上が好ましく、6 質量部以上がより好ましい。また、上記含有量は、20 質量部以下が好ましく、15 質量部以下がより好ましい。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

40

【0051】

(可塑剤)

ゴム組成物には、可塑剤を配合してもよい。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、液体可塑剤(常温(25)で液体状態の可塑剤)、樹脂(常温(25)で固体状態の樹脂)等が挙げられる。

【0052】

ゴム組成物が可塑剤を含む場合、その含有量(可塑剤の総量)は、ゴム成分 100 質量部

50

に対して、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 質量部以上である。上限は、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。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

【0053】

液体可塑剤（常温（25）で液体状態の可塑剤）としては特に限定されず、オイル、液状樹脂、液状ジエン系ポリマー、液状ファルネセン系ポリマーなどが挙げられる。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。

【0054】

ゴム組成物が液体可塑剤を含む場合、その含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 15 質量部以上、より好ましくは 35 質量部以上、更に好ましくは 40 質量部以上である。上限は、好ましくは 100 質量部以下、より好ましくは 80 質量部以下、更に好ましくは 60 質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

10

【0055】

オイルとしては、例えば、プロセスオイル、植物油、又はその混合物が挙げられる。プロセスオイルとしては、例えば、パラフィン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどを用いることができる。植物油としては、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、ロジン、パインオイル、パインタール、トール油、コーン油、こめ油、べに花油、ごま油、オリーブ油、ひまわり油、パーム核油、椿油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、桐油等が挙げられる。市販品としては、出光興産（株）、三共油化工業（株）、（株）ジャパンエナジー、オリソイ社、H & R 社、豊国製油（株）、昭和シェル石油（株）、富士興産（株）、日清オイリオグループ（株）等の製品を使用できる。なかでも、プロセスオイル（パラフィン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等）、植物油が好ましい。

20

【0056】

ゴム組成物がオイルを含む場合、その含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 15 質量部以上、より好ましくは 35 質量部以上、更に好ましくは 40 質量部以上である。上限は、好ましくは 100 質量部以下、より好ましくは 80 質量部以下、更に好ましくは 60 質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

30

【0057】

液状樹脂としては、25 で液体状態のテルペン系樹脂（テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂を含む）、ロジン樹脂、スチレン系樹脂、C5 系樹脂、C9 系樹脂、C5 / C9 系樹脂、ジシクロペンタジエン（DCPD）樹脂、クマロンインデン系樹脂（クマロン、インデン単体樹脂を含む）、フェノール樹脂、オレフィン系樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

【0058】

ゴム組成物が液状樹脂を含む場合、その含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 15 質量部以上、より好ましくは 35 質量部以上、更に好ましくは 40 質量部以上である。上限は、好ましくは 100 質量部以下、より好ましくは 80 質量部以下、更に好ましくは 60 質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

40

【0059】

液状ジエン系ポリマーとしては、25 で液体状態の液状スチレンブタジエン共重合体（液状 SBR）、液状ブタジエン重合体（液状 BR）、液状イソブレン重合体（液状 IR）、液状スチレンイソブレン共重合体（液状 SIR）、液状スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体（液状 SBS ブロックポリマー）、液状スチレンイソブレンスチレンブロック共重合体（液状 SIS ブロックポリマー）、液状ファルネセン重合体、液状ファルネセンブタジエン共重合体等が挙げられる。これらは、末端や主鎖が極性基で変性されてい

50

ても構わない。

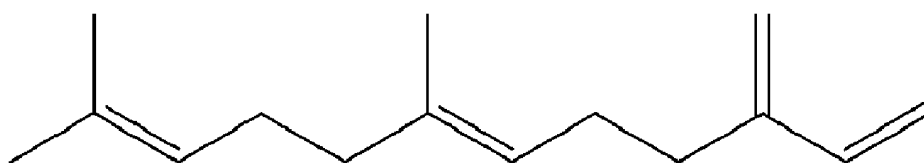
【 0 0 6 0 】

ゴム組成物が液状ジエン系ポリマーを含む場合、その含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 5 質量部以上、より好ましくは 3 5 質量部以上、更に好ましくは 4 0 質量部以上である。上限は、好ましくは 1 0 0 質量部以下、より好ましくは 8 0 質量部以下、更に好ましくは 6 0 質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

【 0 0 6 1 】

液状ファルネセン系ポリマーとは、ファルネセンを重合することで得られる重合体であり、ファルネセンに基づく構成単位を有する。ファルネセンには、 α -ファルネセン（(3 E, 7 E) - 3, 7, 1 1 - トリメチル - 1, 3, 6, 1 0 - ドデカテトラエン）や β -ファルネセン（7, 1 1 - ジメチル - 3 - メチレン - 1, 6, 1 0 - ドデカトリエン）などの異性体が存在するが、以下の構造を有する (E) - α -ファルネセンが好ましい。

【 化 1 】



【 0 0 6 2 】

液状ファルネセン系ポリマーは、ファルネセンの単独重合体（ファルネセン単独重合体）でも、ファルネセンとビニルモノマーとの共重合体（ファルネセン - ビニルモノマー共重合体）でもよい。

【 0 0 6 3 】

ビニルモノマーとしては、スチレン、2 - メチルスチレン、3 - メチルスチレン、4 - メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、2, 4 - ジイソプロピルスチレン、4 - t e r t - ブチルスチレン、5 - t - ブチル - 2 - メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、t e r t - ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4 - ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N, N - ジメチルアミノエチルスチレン、N, N - ジメチルアミノメチルスチレン、2 - エチルスチレン、3 - エチルスチレン、4 - エチルスチレン、2 - t - ブチルスチレン、3 - t - ブチルスチレン、4 - t - ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、3 級アミノ基含有ジフェニルエチレンなどの芳香族ビニル化合物や、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物などが挙げられる。これらは、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。なかでも、ブタジエンが好ましい。すなわち、ファルネセン - ビニルモノマー共重合体としては、ファルネセンとブタジエンとの共重合体（ファルネセン - ブタジエン共重合体）が好ましい。

【 0 0 6 4 】

ファルネセン - ビニルモノマー共重合体において、ファルネセンとビニルモノマーとの質量基準の共重合比（ファルネセン / ビニルモノマー）は、4 0 / 6 0 ~ 9 0 / 1 0 が好ましい。

【 0 0 6 5 】

液状ファルネセン系ポリマーは、重量平均分子量 (Mw) が 3 0 0 0 ~ 3 0 万のものを好適に使用できる。液状ファルネセン系ポリマーの Mw は、好ましくは 8 0 0 0 以上、より好ましくは 1 0 0 0 0 以上であり、また、好ましくは 1 0 万以下、より好ましくは 6 万以下、更に好ましくは 5 万以下である。

【 0 0 6 6 】

ゴム組成物が液状ファルネセン系ポリマーを含む場合、その含有量は、ゴム成分 1 0 0 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、更に好ましくは 5 質量部以上である。上限は、好ましくは 30 質量部以下、より好ましくは 20 質量部以下、更に好ましくは 10 質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

【0067】

上記樹脂（常温（25）で固体状態の樹脂）としては、例えば、常温（25）で固体状態の芳香族ビニル重合体、クマロンインデン樹脂、クマロン樹脂、インデン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂、石油樹脂、テルペン系樹脂、アクリル系樹脂などが挙げられる。また、樹脂は、水添されていてもよい。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、氷上制動性能、ウェット性能の観点から、石油樹脂、テルペン系樹脂が好ましい。

10

【0068】

ゴム組成物において、ゴム成分 100 質量部に対する上記樹脂の含有量は、好ましくは 3 質量部以上、より好ましくは 5 質量部以上、更に好ましくは 7 質量部以上である。上限は、好ましくは 30 質量部以下、より好ましくは 20 質量部以下、更に好ましくは 15 質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

【0069】

上記樹脂の軟化点は、80 以上が好ましく、90 以上がより好ましく、100 以上が更に好ましい。上限は、180 以下が好ましく、160 以下がより好ましく、140 以下が更に好ましい。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

20

なお、上記樹脂の軟化点は、JIS K 6220 - 1 : 2001 に規定される軟化点を環球式軟化点測定装置で測定し、球が降下した温度である。

【0070】

上記石油樹脂としては、C5 系樹脂、C9 系樹脂、C5 / C9 系樹脂、ジシクロペンタジエン（DCPD）樹脂などが挙げられる。なかでも、DCPD 樹脂が好ましい。

【0071】

前記ゴム組成物において、ゴム成分 100 質量部に対する石油樹脂の含有量は、好ましくは 1 質量部以上、より好ましくは 3 質量部以上、更に好ましくは 5 質量部以上である。上限は、好ましくは 25 質量部以下、より好ましくは 15 質量部以下、更に好ましくは 10 質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。なお、DCPD 樹脂も同様の含有量が好適である。

30

【0072】

上記テルペン系樹脂は、テルペンを構成単位として含むポリマーであり。例えば、テルペン化合物を重合して得られるポリテルペン樹脂、テルペン化合物と芳香族化合物とを重合して得られる芳香族変性テルペン樹脂などが挙げられる。また、これらの水素添加物も使用できる。

【0073】

上記ポリテルペン樹脂は、テルペン化合物を重合して得られる樹脂である。該テルペン化合物は、 $(C_5H_8)_n$ の組成で表される炭化水素及びその含酸素誘導体で、モノテルペン（ $C_{10}H_{16}$ ）、セスキテルペン（ $C_{15}H_{24}$ ）、ジテルペン（ $C_{20}H_{32}$ ）などに分類されるテルペンを基本骨格とする化合物であり、例えば、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、リモネン、ミルセン、アロオシメン、オシメン、 α -フェランドレン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、テルピノレン、1,8-シネオール、1,4-シネオール、 α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 γ -テルピネオールなどが挙げられる。

40

【0074】

上記ポリテルペン樹脂としては、上述したテルペン化合物を原料とするピネン樹脂、リモネン樹脂、ジペンテン樹脂、ピネン / リモネン樹脂などが挙げられる。なかでも、ピネン樹脂が好ましい。ピネン樹脂は、通常、異性体の関係にある α -ピネン及び β -ピネンの両方を含んでいるが、含有する成分の違いにより、 α -ピネンを主成分とする β -ピネン

50

樹脂と、 α -ピネンを主成分とする α -ピネン樹脂とに分類される。

【0075】

上記芳香族変性テルペン樹脂としては、上記テルペン化合物及びフェノール系化合物を原料とするテルペンフェノール樹脂や、上記テルペン化合物及びスチレン系化合物を原料とするテルペンスチレン樹脂などが挙げられる。また、上記テルペン化合物、フェノール系化合物及びスチレン系化合物を原料とするテルペンフェノールスチレン樹脂も使用できる。なお、フェノール系化合物としては、例えば、フェノール、ビスフェノールA、クレゾール、キシレノールなどが挙げられる。また、スチレン系化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。

【0076】

ゴム組成物において、ゴム成分100質量部に対するテルペン系樹脂の含有量は、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、更に好ましくは5質量部以上である。上限は、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは15質量部以下である。上記範囲内にすることで、良好な氷上制動性能が得られる傾向がある。

【0077】

上記芳香族ビニル重合体は、芳香族ビニルモノマーを構成単位として含むポリマーである。例えば、 α -メチルスチレン及びノ又はスチレンを重合して得られる樹脂が挙げられ、具体的には、スチレンの単独重合体（スチレン樹脂）、 α -メチルスチレンの単独重合体（ α -メチルスチレン樹脂）、 α -メチルスチレンとスチレンとの共重合体、スチレンと他のモノマーの共重合体などが挙げられる。なお、前記ゴム組成物において、ゴム成分100質量部に対する芳香族ビニル重合体の含有量は、1～30質量部が好ましい。

【0078】

上記クマロンインデン樹脂は、樹脂の骨格（主鎖）を構成する主なモノマー成分として、クマロン及びインデンを含む樹脂である。クマロン、インデン以外に骨格に含まれるモノマー成分としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルインデン、ビニルトルエンなどが挙げられる。なお、前記ゴム組成物において、ゴム成分100質量部に対するクマロンインデン樹脂の含有量は、1～30質量部が好ましい。

【0079】

上記クマロン樹脂は、樹脂の骨格（主鎖）を構成する主なモノマー成分として、クマロンを含む樹脂である。なお、前記ゴム組成物において、ゴム成分100質量部に対するクマロン樹脂の含有量は、1～30質量部が好ましい。

【0080】

上記インデン樹脂は、樹脂の骨格（主鎖）を構成する主なモノマー成分として、インデンを含む樹脂である。なお、前記ゴム組成物において、ゴム成分100質量部に対するインデン樹脂の含有量は、1～30質量部が好ましい。

【0081】

上記フェノール樹脂としては、例えば、フェノールと、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラールなどのアルデヒド類とを酸又はアルカリ触媒で反応させることにより得られるポリマー等の公知のものを使用できる。なかでも、酸触媒で反応させることにより得られるもの（ノボラック型フェノール樹脂など）が好ましい。なお、前記ゴム組成物において、ゴム成分100質量部に対するフェノール樹脂の含有量は、1～30質量部が好ましい。

【0082】

上記ロジン樹脂としては、天然ロジン、重合ロジン、変性ロジン、これらのエステル化合物、これらの水素添加物に代表されるロジン系樹脂等が挙げられる。なお、前記ゴム組成物において、ゴム成分100質量部に対するロジン樹脂の含有量は、1～30質量部が好ましい。

【0083】

上記アクリル系樹脂は、アクリル系モノマーを構成単位として含むポリマーである。例え

10

20

30

40

50

ば、カルボキシル基を有し、芳香族ビニルモノマー成分とアクリル系モノマー成分とを共重合して得られる、スチレンアクリル樹脂等のスチレンアクリル系樹脂などが挙げられる。なかでも、無溶剤型カルボキシル基含有スチレンアクリル系樹脂を好適に使用できる。

【0084】

上記無溶剤型カルボキシル基含有スチレンアクリル系樹脂とは、副原料となる重合開始剤、連鎖移動剤、有機溶媒などを極力使用せずに、高温連続重合法（高温連続塊重合法）（米国特許第4,414,370号明細書、特開昭59-6207号公報、特公平5-58005号公報、特開平1-313522号公報、米国特許第5,010,166号明細書、東亜合成研究年報T R E N D 2 0 0 0 第3号p42-45等に記載の方法）により合成された（メタ）アクリル系樹脂（重合体）である。なお、本明細書において、（メタ）アクリルは、メタクリル及びアクリルを意味する。

10

【0085】

上記アクリル系樹脂を構成するアクリル系モノマー成分としては、例えば、（メタ）アクリル酸や、（メタ）アクリル酸エステル（2エチルヘキシルアクリレート等のアルキルエステル、アリールエステル、アラルキルエステルなど）、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド誘導体などの（メタ）アクリル酸誘導体が挙げられる。なお、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸の総称である。

【0086】

上記アクリル系樹脂を構成する芳香族ビニルモノマー成分としては、例えば、スチレン、
- メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの芳香族ビニルが挙げられる。

20

【0087】

また、上記アクリル系樹脂を構成するモノマー成分として、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸誘導体、芳香族ビニルと共に、他のモノマー成分を使用してもよい。なお、前記ゴム組成物において、ゴム成分100質量部に対するアクリル系樹脂の含有量は、1～30質量部が好ましい。

【0088】

上記可塑剤としては、例えば、丸善石油化学（株）、住友ベークライト（株）、ヤスハラケミカル（株）、東ソー（株）、R u t g e r s C h e m i c a l s 社、B A S F 社、アリゾナケミカル社、日塗化学（株）、（株）日本触媒、J X T G エネルギー（株）、荒川化学工業（株）、田岡化学工業等の製品を使用できる。

30

【0089】

（他の材料）

ゴム組成物は、耐クラック性、耐オゾン性等の観点から、老化防止剤を含有することが好ましい。

【0090】

老化防止剤としては特に限定されないが、フェニル - - ナフチルアミン等のナフチルアミン系老化防止剤；オクチル化ジフェニルアミン、4,4'-ビス（, -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン等のジフェニルアミン系老化防止剤；N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、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、N, N' - ジ - 2 - ナフチル - p - フェニレンジアミン等のp - フェニレンジアミン系老化防止剤；2,2,4 - トリメチル - 1,2 - ジヒドロキノリンの重合体等のキノリン系老化防止剤；2,6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、スチレン化フェノール等のモノフェノール系老化防止剤；テトラキス - [メチレン - 3 - (3',5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等のビス、トリス、ポリフェノール系老化防止剤などが挙げられる。なかでも、p - フェニレンジアミン系老化防止剤、キノリン系老化防止剤が好ましく、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、2,2,4 - トリメチル - 1,2 - ジヒドロキノリンの重合体がより好ましい。市販品としては、例えば、精工化学（株）、住友化学（株）、大内新興化学工業（株）、フレクシス社等の製品を使用できる。

40

50

【 0 0 9 1 】

ゴム組成物において、老化防止剤の含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 2 質量部以上、より好ましくは 0 . 5 質量部以上である。該含有量は、好ましくは 7 . 0 質量部以下、より好ましくは 4 . 0 質量部以下である。

【 0 0 9 2 】

ゴム組成物は、ステアリン酸を含むことが好ましい。ゴム組成物において、ステアリン酸の含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量部、より好ましくは 0 . 5 ~ 5 質量部である。

【 0 0 9 3 】

なお、ステアリン酸としては、従来公知のものを使用でき、例えば、日油（株）、N O F 社、花王（株）、富士フイルム和光純薬（株）、千葉脂肪酸（株）等の製品を使用できる。

10

【 0 0 9 4 】

ゴム組成物は、酸化亜鉛を含むことが好ましい。ゴム組成物において、酸化亜鉛の含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量部、より好ましくは 1 ~ 5 質量部である。

【 0 0 9 5 】

なお、酸化亜鉛としては、従来公知のものを使用でき、例えば、三井金属鉱業（株）、東邦亜鉛（株）、ハクスイテック（株）、正同化学工業（株）、堺化学工業（株）等の製品を使用できる。

【 0 0 9 6 】

ゴム組成物には、ワックスを配合してもよい。ゴム組成物において、ワックスの含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量部、より好ましくは 1 ~ 5 質量部である。

20

【 0 0 9 7 】

ワックスとしては特に限定されず、石油系ワックス、天然系ワックスなどが挙げられ、また、複数のワックスを精製又は化学処理した合成ワックスも使用可能である。これらのワックスは、単独で使用しても、2 種類以上を併用してもよい。

【 0 0 9 8 】

石油系ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。天然系ワックスとしては、石油外資源由来のワックスであれば特に限定されず、例えば、キャンドリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ライスワックス、ホホバろうなどの植物系ワックス；ミツロウ、ラノリン、鯨ろうなどの動物系ワックス；オゾケライト、セレシン、ペトロラクタムなどの鉱物系ワックス；及びこれらの精製物などが挙げられる。市販品としては、例えば、大内新興化学工業（株）、日本精蠟（株）、精工化学（株）等の製品を使用できる。

30

【 0 0 9 9 】

ゴム組成物には、加工助剤を配合してもよい。ゴム組成物において、加工助剤の含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 5 質量部以上、より好ましくは 1 . 0 質量部以上であり、好ましくは 5 . 0 質量部以下、より好ましくは 3 . 0 質量部以下である。

40

【 0 1 0 0 】

加工助剤としては、例えば、脂肪酸金属塩、脂肪酸アミド、アミドエステル、シリカ表面活性剤、脂肪酸エステル、脂肪酸金属塩とアミドエステルとの混合物、脂肪酸金属塩と脂肪酸アミドとの混合物等が挙げられる。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。なかでも、脂肪酸金属塩、アミドエステル、及び脂肪酸金属塩とアミドエステル若しくは脂肪酸アミドとの混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、脂肪酸金属塩、脂肪酸金属塩と脂肪酸アミドとの混合物がより好ましい。

【 0 1 0 1 】

脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸としては、特に限定されないが、飽和又は不飽和脂肪酸（好ましくは炭素数 6 ~ 2 8（より好ましくは炭素数 1 0 ~ 2 5、更に好ましくは炭素数 1

50

4～20)の飽和又は不飽和脂肪酸)が挙げられ、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、ネルボン酸等が挙げられる。これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。なかでも、飽和脂肪酸が好ましく、炭素数14～20の飽和脂肪酸がより好ましい。

【0102】

脂肪酸金属塩を構成する金属としては、例えば、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、ニッケル、モリブデン等が挙げられる。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。なかでも、亜鉛、カルシウムが好ましく、亜鉛がより好ましい。

10

【0103】

アミドエステルとしては、例えば、上記飽和又は不飽和脂肪酸を構成成分とする脂肪酸アミドエステル等が挙げられる。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。

【0104】

脂肪酸アミドとしては、飽和脂肪酸アミドでも不飽和脂肪酸アミドでもよい。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。飽和脂肪酸アミドとしては、例えば、N-(1-オキソオクタデシル)サルコシニアミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等が挙げられる。不飽和脂肪酸アミドとしては、例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等が挙げられる。

20

【0105】

脂肪酸金属塩とアミドエステルとの混合物の具体例としては、脂肪酸カルシウム塩とアミドエステルの混合物であるラインケミー社製のAflux16等が挙げられる。

【0106】

脂肪酸金属塩と脂肪酸アミドとの混合物の具体例としては、脂肪酸カルシウムと脂肪酸アミドとの混合物であるストラクトール社製のWB16等が挙げられる。

【0107】

加工助剤としては、例えば、ラインケミー社、ストラクトール社等の製品を使用できる。

【0108】

ゴム組成物には、ポリマー鎖に適度な架橋鎖を形成し、良好な性能を付与するという点で、硫黄を配合することが好ましい。

30

【0109】

ゴム組成物において、硫黄の含有量は、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0.3質量部以上、更に好ましくは0.5質量部以上である。該含有量は、好ましくは4.0質量部以下、より好ましくは3.0質量部以下、更に好ましくは2.0質量部以下である。

【0110】

硫黄としては、ゴム工業において一般的に用いられる粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄、可溶性硫黄などが挙げられる。市販品としては、鶴見化学工業(株)、軽井沢硫黄(株)、四国化成工業(株)、フレクシス社、日本乾溜工業(株)、細井化学工業(株)等の製品を使用できる。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。

40

【0111】

ゴム組成物は、加硫促進剤を含むことが好ましい。

ゴム組成物において、加硫促進剤の含有量は特に制限はなく、要望する加硫速度や架橋密度に合わせて自由に決定すれば良いが、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは2.0質量部以上、より好ましくは3.0質量部以上、更に好ましくは3.5質量部以上である。上限は、好ましくは8.0質量部以下、より好ましくは6.0質量部以下、更に好ましくは5.0質量部以下である。

【0112】

50

加硫促進剤の種類は特に制限はなく、通常用いられているものを使用可能である。加硫促進剤としては、2 - メルカプトベンゾチアゾール、ジ - 2 - ベンゾチアゾリルジスルフィド、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド等のチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラベンジルチウラムジスルフィド（TBZTD）、テトラキス（2 - エチルヘキシル）チウラムジスルフィド（TOT-N）等のチウラム系加硫促進剤；N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N - オキシエチレン - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N - オキシエチレン - 2 - ベンゾチアゾー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加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。なかでも、スルフェンアミド系、グアニジン系、ベンゾチアゾール系加硫促進剤が好ましい。

10

【0113】

ゴム組成物には、前記成分以外にも、タイヤ工業において一般的に用いられている配合剤、例えば、離型剤等の材料を適宜配合してもよい。

【0114】

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、パ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。

20

【0115】

混練条件としては、加硫剤及び加硫促進剤以外の添加剤を混練するベース練り工程では、混練温度は、通常 50 ~ 200 、好ましくは 80 ~ 190 であり、混練時間は、通常 30 秒 ~ 30 分、好ましくは 1 分 ~ 30 分である。加硫剤、加硫促進剤を混練する仕上げ練り工程では、混練温度は、通常 100 以下、好ましくは室温 ~ 80 である。また、加硫剤、加硫促進剤を混練した組成物は、通常、プレス加硫などの加硫処理が施される。加硫温度としては、通常 120 ~ 200 、好ましくは 140 ~ 180 である。

【0116】

ゴム組成物は、各種タイヤ部材（トレッド（キャップトレッド）、サイドウォール、ベーストレッド、アンダートレッド、クリンチ、ビードエイベックス、ブレーカークッションゴム、カーカスコード被覆用ゴム、インスレーション、チェーファア、インナーライナー等）に使用できる。なかでも、トレッド（単層トレッド、多層トレッドのキャップトレッド）に好適に使用できる。

30

【0117】

ウィンタータイヤは、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、上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（キャップトレッドなど）の形状に合わせて押し出し加工し、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で、ウィンタータイヤが得られる。

【0118】

ウィンタータイヤとしては、空気入りタイヤ、非空気入りタイヤなどが挙げられる。なかでも、空気入りタイヤが好ましい。ウィンタータイヤ（冬用タイヤ）は、例えば、スタッドレスタイヤ、スノータイヤ、スタッドタイヤなどに好適に使用できる。タイヤは、乗用車用タイヤ、大型乗用車用、大型 SUV 用タイヤ、トラック、バスなどの重荷重用タイヤ、ライトトラック用タイヤ、二輪自動車用タイヤ、レース用タイヤ（高性能タイヤ）などに使用可能である。なかでも、乗用車用タイヤに好適に使用できる。

40

【実施例】

【0119】

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

50

【 0 1 2 0 】

< 合成例 ポリブタジエンの合成 >

予め、0.18ミリモルのパーサチック酸ネオジムを含有するシクロヘキサン溶液、3.6ミリモルのメチルアルモキサンを含有するトルエン溶液、6.7ミリモルの水素化ジイソブチルアルミニウムを含有するトルエン溶液、及び、0.36ミリモルのトリメチルシリルアイオダイドを含有するトルエン溶液と1,3-ブタジエン0.90ミリモルを30で60分間反応熟成させて得られる触媒組成物(ヨウ素原子/ランタノイド含有化合物(モル比)=2.0)を得た。続いて、シクロヘキサン2.4kg、1,3-ブタジエン300gを窒素置換された5Lオートクレーブに投入した。そして、上記触媒組成物を上記オートクレーブに投入し、30で2時間、重合反応させて、ポリブタジエンの重合体溶液を得た。なお、投入した1,3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。

10

【 0 1 2 1 】

< 製造例 変性BRの合成 >

変性BRを得るために、前記合成例のポリブタジエンの重合体溶液に次の処理を行った。温度30に保持した重合体溶液に、1.71ミリモルの3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを含有するトルエン溶液を添加し、30分間反応させて反応溶液を得た。それから、この反応溶液に1.71ミリモルの3-アミノプロピルトリエトキシシランを含有するトルエン溶液を添加し、30分間撹拌した。続いて、この反応溶液に1.28ミリモルのテトライソプロピルチタネートを含有するトルエン溶液を添加し、30分間撹拌した。その後、重合反応を停止させるため、2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを1.5g含むメタノール溶液を添加して、この溶液を変性重合体溶液とした。収量は2.5kgであった。続いて、この変性重合体溶液に、水酸化ナトリウムによりpH10に調整した水溶液20Lを添加し、110で2時間、脱溶媒とともに縮合反応させた。その後、110のロールで乾燥して、得られた乾燥物を変性重合体(変性BR)とした。

20

【 0 1 2 2 】

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。

NR:TSR20

BR1:JSR(株)製のBR730(ハイスBR、Nd系BR)

BR2:前記製造例で合成した変性BR(Nd系変性BR)

30

SBR1:旭化成(株)製のタフデン1000(非変性S-SBR、スチレン含有量18質量%、ビニル結合量10質量%)

SBR2:旭化成(株)製のタフデン2000R(非変性S-SBR、スチレン含有量25質量%、ビニル結合量10質量%)

20質量%、ビニル結合量10質量%)

カーボンブラック:三菱ケミカル(株)製のシーストN220($N_2SA111m^2/g$)

シリカ1:エボニックデグッサ社製のウラトシルVN3($N_2SA172m^2/g$)

シリカ2:ソルベイジャパン(株)製の115GR($N_2SA115m^2/g$)

樹脂1:ヤスハラケミカル(株)製のYSレジンPX1150N(-ピネン樹脂、軟化点115)

40

樹脂2:ExxonMobil社製のOperaPR-120(水素添加されたジシクロペンタジエン樹脂、軟化点120)

樹脂3:KRATON社製のSYLVARES SA85(-メチルスチレンとスチレンとの共重合体、軟化点85)

ワックス:日本精蠟(株)製のオゾエース0355

加工助剤:ストラクトール社製のWB16(脂肪酸金属塩(脂肪酸カルシウム、構成脂肪酸:炭素数14~20の飽和脂肪酸)と脂肪酸アミドとの混合物)

ステアリン酸:日油(株)製のピーズステアリン酸つばき

酸化亜鉛:三井金属鉱業(株)製の酸化亜鉛2種

老化防止剤6C:大内新興化学工業(株)製のノクラック6C(N-フェニル-N'-(1

50

、 3 - ジメチルブチル) - p - フェニレンジアミン)

老化防止剤 R D : 大内新興化学工業 (株) 製 ノクラック 2 2 4 (ポリ (2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 2 - ジヒドロキノリン))

シランカップリング剤 : エボニックデグッサ社製の S i 2 6 6 (ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド)

オイル 1 : 出光興産 (株) 製のダイアナプロセス N H - 7 0 S (アロマ系プロセスオイル)

オイル 2 : 出光興産 (株) 製の P S - 3 2 (ミネラルオイル)

クレイ : サウスイースタン・クレイ社製のクラウンクレイ (ハードクレイ、平均粒子径 0 . 6 μ m)

液状ファルネセン系ポリマー : クラレ製の L - F B R - 7 4 2 (液状ファルネセンブタジエン共重合体、S P 値 8 . 1)

10

硫黄 : 細井化学工業 (株) 製の H K - 2 0 0 - 5 (5 質量 % オイル含有粉末硫黄)

加硫促進剤 C Z : 大内新興化学工業 (株) 製の ノクセラー C Z (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)

加硫促進剤 M : 大内新興化学工業 (株) 製の ノクセラー M (2 -メルカプトベンゾチアゾール)

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)

【 0 1 2 3 】

〔 実施例及び比較例 〕

20

表 1 に示す配合処方にしたが、 (株) 神戸製鋼所製の 1 . 7 L バンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の薬品を 1 5 0 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、8 0 の条件下で 5 分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。

得られた未加硫ゴム組成物をキャップトレッドの形状に成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを作製し、1 7 0 の条件下で 1 0 分間プレス加硫して試験用ウィンタータイヤ (乗用車用スタッドレスタイヤ、サイズ : 2 0 5 / 7 0 R 1 5) を得た。

【 0 1 2 4 】

以下の方法により、作製された試験用ウィンタータイヤのゴム物性、タイヤ性能を評価した。結果を表 1 に示す。なお、表 1 の基準比較例は、比較例 1 である。

30

【 0 1 2 5 】

< 粘弾性試験 >

試験用ウィンタータイヤのキャップトレッドから採取したサンプル (加硫後のゴム組成物) について、M e t r a v i b 社製の粘弾性試験機 (D M A + 4 5 0) を用いて、下記のせん断変形のモードの条件下で、損失正接 (- 3 0 における \tan) を測定した。

〔 せん断モード 〕

応力 : 0 . 2 M P a

周波数 : 1 0 H z

\tan の測定温度 : - 3 0

サンプルサイズ : 直径 1 0 m m、厚さ 2 m m

40

【 0 1 2 6 】

< 粘弾性試験 >

試験用ウィンタータイヤのキャップトレッドから採取したサンプル (加硫後のゴム組成物) について、粘弾性スペクトロメーター V E S ((株) 岩本製作所製) を用いて、下記のせん断変形のモードの条件下で、- 3 0 における \tan (損失正接)、0 における E^* (複素弾性率 (M P a)) を測定した。

〔 伸長モード 〕

伸長歪 : 2 . 5 %

周波数 : 1 0 H z

\tan の測定温度 : - 3 0

50

E^{*}の測定温度：0
サンプルサイズ：長さ10mm、幅1.7～2.0mm、厚さ1.4～1.5mm
【0127】
(氷上制動性能)
試験用ウィンタータイヤを国産2000ccのFR車に装着し、気温-1～-6の条件下で氷雪上を実車走行し、氷上制動性能を評価した。氷上制動性能評価としては、具体的には、上記車両を用いて氷上を走行し、時速30km/hでロックブレーキを踏み、停止させるまでに要した停止距離(氷上制動停止距離)を測定し、下記式により指数表示した。指数が大きいほど、氷上でのグリップ性能(氷上制動性能)が良好である。
(氷上制動性能指数) = (基準比較例の制動停止距離) / (各配合の制動停止距離) × 100
【0128】

10

20

30

40

50

【表 1】

	比較例										実施例										
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
配合 (質量部)	NR	40	35	30	35	50	40	50	50	50	50	50	50	40	50	50	40	50	50	50	50
	BR1	25					25	10				10		25							
	BR2	35	65	65	70	65	25	35	40	40	33	40	30	35	35	35	30	35	35	35	30
	SR1														15	15	20	30	15	15	20
	SR2						25														
	カーボンブラック	6	6	6	6	6		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	シリカ1	64	58	63	20	40		64	63	58	58	54	63	53	64	62	57	64	62	62	57
	シリカ2				76	30															
	樹脂1	4	15		22	5	5	4	10	10	5		25	5	4	10	5				
	樹脂2	8						8			5	8		8		5	8				
	樹脂3						10														
	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	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加工助剤	2.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	2.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	2.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	ステアリン酸	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	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	酸化亜鉛	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	老化防止剤6C	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤RD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	シランカップリング剤	5.1	4.6	5.0	6.2	5.0	0.0	5.1	5.0	4.6	4.6	4.3	5.0	4.2	5.1	5.0	4.6	5.1	5.0	5.0	4.6
	オイル1	15	25	60	12	26	49	35	50	45	48	35	49	35	45	48	48	45	48	45	48
	オイル2	6	3		40			6							4						
	クレイ	10						10													
	液体フタルネン系ポリマー	6						6							6						
	硫黄	0.9	0.4	0.8	2.7	1.5	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	加硫促進剤CZ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	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M	0.2	2.0	2.2	2.4	2.3	2.2	0.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	加硫促進剤DPG	1.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	ゴム物性	-30℃におけるtan δ	0.61	0.63	0.56	0.63	0.55	1.12	0.71	0.82	0.89	0.96	1.01	1.02	0.71	0.90	0.95	1.00	1.06	0.84	0.90
-30℃におけるtan δ /0℃におけるE* (伸長率2.5%)		0.11	0.13	0.10	0.12	0.08	0.42	0.17	0.23	0.27	0.31	0.34	0.36	0.36	0.17	0.27	0.31	0.34	0.38	0.25	0.29
評価	氷上制動性能 (指数)	100	98	83	96	81	95	111	118	120	121	116	109	108	110	119	120	115	108	117	118

【 0 1 2 9 】

表 1 より、前記せん断モードの条件下の - 3 0 における t a n が前記式 (1)、前記伸長モードの条件下の - 3 0 における t a n 及び 0 における E * が前記式 (2) を満たすゴム組成物を用いた実施例のウィンタータイヤは、氷上制動性能に優れていた。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献
- 特開昭 5 8 - 0 5 9 2 3 9 (J P , A)
特開昭 5 9 - 2 0 6 2 0 8 (J P , A)
特表 2 0 1 7 - 5 3 7 1 9 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 1 3 1 3 8 9 (WO , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- B 6 0 C 1 / 0 0 、 1 1 / 0 0
C 0 8 L 2 1 / 0 0
C 0 8 L 9 / 0 6