

(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2月1日(01.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/021118 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 7/00 (2006.01) **C08K 3/30** (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) **C08K 3/36** (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) **C08L 9/00** (2006.01)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026145

(22) 国際出願日: 2017年7月19日(19.07.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(30) 優先権データ:

特願 2016-149842 2016年7月29日(29.07.2016) JP
特願 2016-149843 2016年7月29日(29.07.2016) JP

(71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者:鈴木 賢司(SUZUKI Kenji); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:藤本 英介, 外(FUJIMOTO Eisuke et al.); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町一丁目1番1号 K A 1 1 1 ビル 5階 藤本特許法律事務所内 Tokyo (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, JP, 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,

(54) Title: RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物

(57) Abstract: Provided is a rubber composition for road roller tires, which is characterized by comprising silica, 100 parts by mass of a rubber component and 3 parts by mass or more of sulfur, has excellent cracking resistance and swelling resistance, and can be used in both of a tread part and a side part.

(57) 要約: シリカ、ゴム成分100質量部、及び3質量部以上の硫黄を配合することとを特徴とする、耐クラック性と耐膨潤性に優れた、トレッド部及びサイド部に共通して使用できる、ロードロータイヤ用ゴム組成物を提供する。



WO 2018/021118 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、耐膨潤性と耐クラック性が両立し、さらに耐摩耗性、耐カット性、耐発熱性にも優れたロードローラタイヤ用ゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] ロードローラタイヤは道路工事において、アスファルト転圧用に使用される。アスファルト舗装時には高温加熱に曝されるため、特に、トレッド部において、更なる耐クラック性が要求される。

[0003] また、アスファルト舗装時にはロードローラタイヤへのアスファルト付着防止のため、タイヤ全体に軽油や離型剤が散布されている。軽油や離型剤の散布によってタイヤのトレッド部及びサイド部が油膨潤し、作業困難化の要因である、転圧不均一が生じる場合がある。よって、ロードローラタイヤには上記、更なる耐クラック性に加え、耐膨潤性も両立することが求められる。加えて、耐摩耗性、耐カット性といった広くタイヤ全般に要求される耐久性や、特に高温にも曝される使用環境であるので、更なる耐発熱性も求められる。

[0004] 例えば、特許文献1では、乳化重合法により製造されるスチレンーアクリロニトリルブタジエン三元共重合体を含む、ゴム成分100質量部に対し、軟化剤を30～70質量部配合してなるゴム組成物を少なくともキャップトレッドに用いたロードローラタイヤが開示されている。いずれも、改良された特性を持つゴムは、試作されたものであり、市販品として入手できる汎用品ではなく、また、トレッド部やサイド部に共通して使用できるとは限らないゴム組成物である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-198606号公報（特許請求の範囲及び実施例）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 汎用性のあるゴム部材と充填材から配合され、トレッド部やサイド部を問わず用いることができ、耐クラック性、耐膨潤性が両立し、耐摩耗性、耐カット性、耐発熱性といった性能をバランスよく発揮できる、ロードローラタイヤ用ゴム組成物が望まれている。

課題を解決するための手段

[0007] 従来、ロードローラタイヤ用のゴム組成物の成分としては、積極的に配合が検討されて来なかった、シリカを含むロードローラタイヤ用ゴム組成物を提供する。

[0008] すなわち、本発明は次の（１）～（１９）に存する。

（１） シリカ、ゴム成分１００質量部、及び３質量部以上の硫黄を含有することを特徴とするロードローラタイヤ用ゴム組成物。

（２） 前記ゴム組成物の弾性率； E' が６～１５ＭＰａであることを特徴とする（１）に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

（３） 前記ゴム組成物のＪＩＳ Ｋ ６２５１：１９９３に基づく３００％モジュラス； $M300$ が１１～１５ＭＰａであることを特徴とする（１）又は（２）に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

（４） 前記ゴム組成物が天然ゴムを含有することを特徴とする（１）～（３）のいずれか１つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

（５） 前記ゴム組成物の天然ゴムの含有量がゴム成分１００質量部に対して５０質量部以上であることを特徴とする（１）～（４）のいずれか１つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

（６） 前記ゴム組成物がスチレンーブタジエンゴムを含有することを特徴とする（１）～（５）のいずれか１つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

（７） 前記ゴム組成物において、天然ゴムの含有量／スチレンーブタジエンゴムの含有量＞２を満たすことを特徴とする（１）～（６）のいずれか

1つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

(8) 前記ゴム組成物のシリカ含有量がゴム成分100質量部に対し、30質量部未満であることを特徴とする(1)～(7)のいずれか1つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

(9) 前記ゴム組成物のシリカ含有量がゴム成分100質量部に対し、15質量部以上であることを特徴とする(1)～(8)のいずれか1つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

(10) 前記ゴム組成物がカーボンブラックを含有することを特徴とする(1)～(9)のいずれか1つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

(11) 前記ゴム組成物において、カーボンブラック含有量がシリカ含有量より多いことを特徴とする(1)～(10)のいずれか1つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

(12) 前記ゴム組成物において、カーボンブラックの含有量/シリカの含有量 <3 を満たすことを特徴とする(1)～(11)のいずれか1つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

(13) 前記ゴム組成物において、シランカップリング剤をシリカの1質量%以下で含むことを特徴とする(1)～(12)のいずれか1つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

(14) 前記ゴム組成物において、シランカップリング剤を含まないことを特徴とする(1)～(12)のいずれか1つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

(15) 前記ゴム組成物がゴム成分100質量部に対して5質量部以上の酸化亜鉛を含むことを特徴とする(1)～(14)のいずれか1つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

(16) 前記シリカの窒素吸着比表面積が $150 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする(1)～(15)のいずれか1つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

(17) 前記カーボンブラックがHAFグレードであることを特徴とする(1)～(16)のいずれか1つに記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

(18) (1)～(17)のいずれか1つに記載のゴム組成物を用いたロードローラタイヤ。

(19) (1)～(17)のいずれか1つに記載のゴム組成物をトレッド部に用いたロードローラタイヤ。

発明の効果

[0009] (1)～(3)により耐クラック性と耐膨潤性に優れた、ロードローラタイヤ用ゴム組成物が得られる。

(4)～(7)、及び(16)により、さらに耐クラック性、耐摩耗性、耐カット性、低発熱性が向上した、ロードローラタイヤ用ゴム組成物が得られる。

(8)～(9)により、さらに耐クラック性、耐膨潤性が向上した、ロードローラタイヤ用ゴム組成物が得られる。

(10)～(12)により、さらに耐クラック性、低発熱性が向上した、ロードローラタイヤ用ゴム組成物が得られる。

(13)、(14)により、耐カット性が向上した、ロードローラタイヤ用ゴム組成物が得られる。

(15)～(17)により、さらに耐クラック性、耐膨潤性、耐摩耗性、耐カット性が向上した、ロードローラタイヤ用ゴム組成物が得られる。

(18)、(19)により、本発明の方法による樹脂層のゴム組成物を利用した、ロードローラタイヤが得られる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のロードローラタイヤ用ゴム組成物には、従来、ロードローラタイヤに用いられてきたゴム成分であれば、特に制限されることなく用いることができる。例えば、スチレンーブタジエンゴム；SBRが挙げられるが、それ以外のゴム成分を含んでもよく、また、スチレンーブタジエンゴムより多

く含んでもいてもよく、さらにはスチレンーブタジエンゴムを含んでいなくてもよい。他のゴム成分としては、天然ゴム；NRや、各種処理を施した変性天然ゴム、ジエン系をはじめとする合成ゴムとして、ポリイソプレン；IR、ポリブタジエン；BR、クロロプレン；CR、ブチルゴム；IIR、アクリロニトリルーブタジエンゴム；NBR、エチレンープロピレンージエンゴム；EPDM、から選ばれる少なくとも1種以上のゴムを用いることができ、天然ゴムやジエン系合成ゴムを使用することが好ましく、天然ゴムやポリイソプレンゴムを使用することがより好ましく、天然ゴムを使用することが特に好ましい。

[0011] 天然ゴムを用いる場合、ゴム成分全体100質量部に対して、20質量部以上が好ましく、50質量部以上がより好ましく、70質量部以上が特に好ましい。

[0012] また、合成ゴムの中では汎用性が高い、スチレンーブタジエンゴムを用いる場合は、スチレンの含有量は45%以下が好ましく、40%以下がさらに好ましい。

[0013] さらに、上記スチレンーブタジエンゴムのガラス転移温度； T_g が低いことが好ましい。具体的には T_g が、 -20°C 以下が好ましく、 -30°C 以下が特に好ましい。 T_g は、耐膨潤性の向上をはじめ耐クラック性にも寄与する。

[0014] 以下において、配合成分名や、定義した配合成分のNR、SBRといった略号を、等式や不等式において、該配合成分の配合質量部数として表す場合がある。

[0015] 天然ゴム；NRとスチレンーブタジエンゴム；SBRの $\text{NR}/\text{SBR} > 2$ の関係を満たすことが好ましく、さらに NR/SBR の値が2より大きく9以下であることが好ましい。上記範囲とすることで、耐亀裂進展性に優れ、高次に耐亀裂進展性と膨潤性の両立が可能となる。

[0016] 本発明のロードローラタイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対し3質量部以上の硫黄を配合して加硫することを特徴とする。

- [0017] 加硫の為の硫黄は、普通硫黄、不溶性硫黄、硫黄華、脱酸硫黄、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、ゴム状硫黄から、適宜選んで配合することができる。本発明では普通硫黄や不溶性硫黄が用いられる。
- [0018] 通常に比べて、3質量部でも多いといえる、硫黄の配合量であるので、それほどさらに増量するわけではないが、5質量部までは配合でき、適切に架橋されることで耐クラック性、耐膨潤性に優れたゴム組成物が得られる。硫黄の含有量は3.5～4質量部が好ましい。また、硫黄の含有量が3質量部未満では、十分に諸性能が得られない。
- [0019] 本発明のロードローラタイヤ用ゴム組成物はシリカを含むことを特徴とする。
- [0020] タイヤにおいてシリカは、主にウエットグリップ性をはじめとする、グリップ性を向上させるために用いられることが多い充填材である。しかしながら、滑りやすい路面を高速走行するといったこともないので、ロードローラタイヤのような、使用目的や環境において求められる性能とはいえないことから、通常なら、配合することは検討されない成分である。
- [0021] 一方で、本発明においては、シリカを配合したゴム組成物が、ロードローラタイヤにおける、アスファルト舗装での高温に曝されるような用途及び、軽油や離型剤のようなオイルを塗布しながら作業するという、特殊な使用環境において、耐クラック性の向上と、生来ロードローラタイヤに要求される耐膨潤性との両立に適していることを見出した。
- [0022] 配合するシリカとしては、特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填剤として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。用いることができるシリカとしては、あらゆる市販利用可能な製品が使用でき、中でも湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカを用いるのが好ましく、湿式シリカを用いるのが特に好ましい。ISO 5794/1に準拠して測定したシリカの窒素吸着非表面積； N_2SA は、 $40 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。 N_2SA が該範囲であるシリカは、ゴム補強性とゴム成分中への分散性とを両立できるという利点がある。前記利点の観点から、 N_2SA が8

0～350 m²/g の範囲にあるシリカがより好ましく、120～350 m²/g の範囲にあるシリカが更に好ましく、150～220 m²/g が特に好ましい。このようなシリカとしては、N₂SA=220 m²/g である東ソーシリカ社製、商品名「ニプシルAQ」、「ニプシルKQ」、N₂SA=175 m²/g であるデグッサ社製商品名「ウルトラジルVN3」といった市販利用可能品を用いることができる。以上のシリカは1種を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。

[0023] シリカは、通常グリップ性の向上を目的として配合されることが多いのは、上記に述べた通りであるが、そもそもシリカは補強性充填材であるから、機械的特性を向上させる目的で配合するのは理にかなっている。

[0024] シリカの配合効果が十分に発現されるには、ゴム成分100質量部に対し、10質量部以上配合することが好ましく、15質量部以上が特に好ましい。一方上限は30質量部未満が好ましく、25質量部以下が特に好ましい。

[0025] シリカのみならず、より一般的な補強性充填材である、カーボンブラックも配合することができる。カーボンブラックとしては、通常のゴム組成物に用いることができる、カーボンブラックであれば特に限定はされないが、低発熱性を重視して、粒径が小さいカーボンブラックを選ぶことが好ましい。具体的には、HAF、IISAF、ISAF、SAFといったグレードのカーボンブラックが好ましく、HAFが特に好ましい。JIS K 6217-2:2001に準拠して測定した窒素吸着比表面積；N₂SAが30～250 m²/g であることが好ましい。該カーボンブラックは1種を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。もちろん、補強性充填材としての役割もあり、耐クラック性、耐摩耗性、耐カット性の向上に寄与する。

[0026] カーボンブラックを配合する場合、シリカよりは多い質量部数を配合することが好ましい。その上で、カーボンブラック/シリカ<3とすることが好ましく、さらに2.5以下がより好ましい。前記配合比を満たすことで、耐摩耗性を良好な範囲とすることができる。またカーボンブラックの配合部数

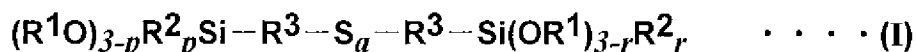
として、ゴム成分100質量部に対して、60質量部未満とするのが好ましい。また配合部数を20質量部以上とすることが好ましい。シリカとカーボンブラックの量、及びそれぞれの関係が上記であれば、耐クラック性が向上するのはもちろん、低発熱性とのバランスにも優れたゴム組成物が得られる。

[0027] シランカップリング剤を添加する場合、通常のシリカに対するシランカップリング剤の配合比に比べて、小さく抑えてシリカの5質量%以下とすることが好ましい。3質量%以下とすることがより好ましく、1質量%以下とすることが特に好ましい。配合せずに済むなら、シランカップリング剤を含まないことがさらに好ましい。上記範囲であれば耐カット性を向上できる。

[0028] 用いることができるシランカップリング剤としては、下記一般式(Ⅰ)～(ⅠⅠⅠ)で表わされる化合物からなる群から、少なくとも1種選択される化合物であることが好ましい。

以下、下記一般式(Ⅰ)～(ⅠⅠⅠ)を順に説明する。

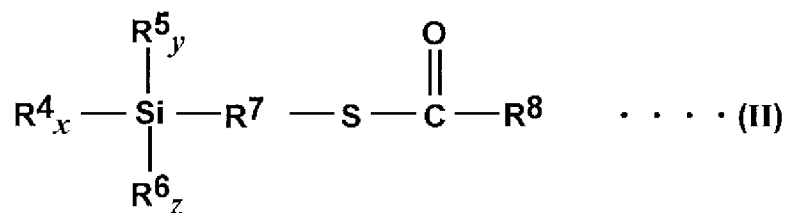
[0029] [化1]



式中、 R^1 は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～8の直鎖、環状又は分枝のアルキル基、炭素数2～8の直鎖又は分枝のアルコキシアルキル基及びシラノール基から選ばれる置換基であり、 R^2 は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～8の直鎖、環状又は分枝のアルキル基であり、 R^3 は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～8の直鎖又は分枝のアルカンジイル基である。 p 及び r は共に3である場合はなく、同一でも異なっていてもよく、各々平均値として0～3である。スルフィド鎖の硫黄数 a は平均値として2～6である。

[0030] 上記一般式（Ⅰ）で表わされるシランカップリング剤の具体例として、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）ジスルフィドといった化合物が挙げられる。

[0031] [化2]



式中、 R^4 は塩素原子、臭素原子、水素原子又は炭素数1～18の一価の炭化水素基で置換された R^9O- ；アルコキシ基、 $R^9C(=O)O-$ ；カルボキシル基、 $R^9R^{10}C=NO-$ ；オキシマト基、 $R^9R^{10}CNO-$ 、 $NR^9R^{10}-$ ；アミノ基、及びシロキシ鎖長2～5のポリシロキシ基 $-(OSiR^9R^{10})_h(OSiR^9R^{10}R^{11})$ から選択される一価の基である。以上において、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は各々水素原子又は炭素数1～18の一価の炭化水素基であり、 h は平均値として1～4である。 R^5 は R^9 、水素原子又は炭素数1～18の一価の炭化水素基であり、 R^6 は R^4 、 R^5 、水素原子又は $-[O(R^{12}O)]_{1/2}-$ 基である。なお、 R^{12} は炭素数1～18のアルカンジイル基、 j は1～4の整数である。 R^7 は炭素数1～18の二価の炭化水素基であり、 R^8 は炭素数1～18の一価の炭化水素基である。 x 、 y 及び z は、 $x+y+2z=3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たす数である。

[0032] 上記一般式(11)において、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なってもよく、好ましくは各々炭素数1～18の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアリールアルキル基からなる群から選択される基であることが好ましい。また、 R^5 が炭素数1～18の一価の炭化水素基である場合は、直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアリールアルキル基からなる群から選択される基であることが好ましい。 R^{12} は直鎖、環状又は分枝のアルカンジイル基であることが好ましく、特に直鎖状のものが好ましい。 R^7 は例えば直鎖状、枝分かれ状のいずれであっても良い炭素数1～18のアルカンジイル基、炭素数2～18のアルケンジイル基、環上に低級アルキル基のような置換基を有していてもよい、炭素数5～18のシクロアルカンジイル基、炭素数6～18のシクロアルキルアルカンジイル基、炭素数6～18のアレーンジイル基、炭素数7～18のアリールアルカンジイル基を挙げることができる。この R^7 としては、炭素数1～6のアルカンジイル基が好ましく、特に直鎖状アルカンジイル基、例えばメタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基、ヘキサンジイル基を好ましく挙げるこ

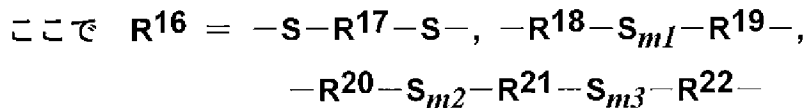
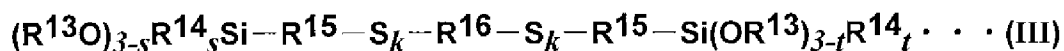
ができる。

[0033] 上記一般式 (11) における R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} の炭素数 1 ~ 18 の一価の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-メチル-1-プロピル基、2-ブチル基、2-メチル-2-プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基が挙げられる。

上記一般式 (11) における R^{12} の例としては、メタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、ペンタンジイル基、ヘキサンジイル基、オクタンジイル基、デカンジイル基、ドデカンジイル基が挙げられる。

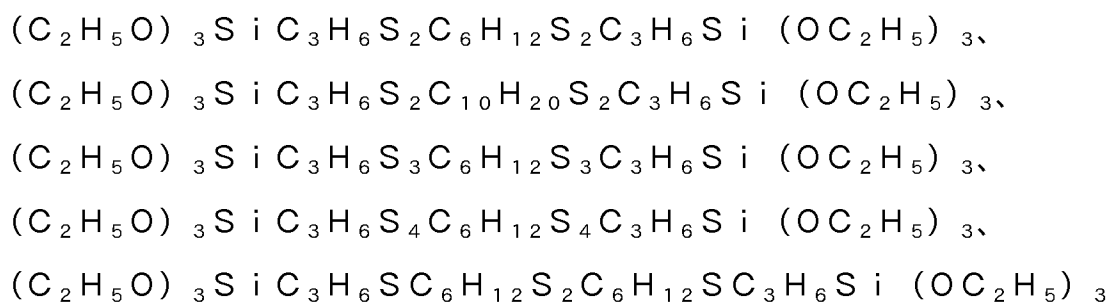
[0034] 前記一般式 (11) で表されるシランカップリング剤の具体例としては、3-ヘキサノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリエトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリエトキシシラン、3-ヘキサノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-ラ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-デカ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を挙げることができる。該具体例の内、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン (Momentive Performance Materials 社製、商標「NXTシラン」) が特に好ましい。

[0035] [化3]

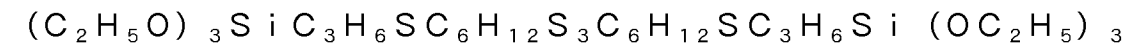
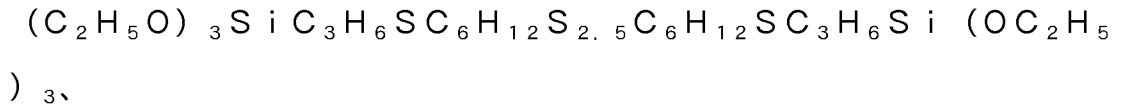


式中、 R^{13} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数1～8の直鎖、環状又は分枝のアルキル基、炭素数2～8の直鎖又は分枝のアルコキシアルキル基及びシラノール基から選ばれる置換基であり、 R^{14} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数1～8の直鎖、環状又は分枝のアルキル基であり、 R^{15} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数1～8の直鎖又は分枝のアルカンジイル基である。 R^{16} は一般式 $(-S-R^{17}-S-)$ 、 $(-R^{18}-S_{m1}-R^{19}-)$ 及び $(-R^{20}-S_{m2}-R^{21}-S_{m3}-R^{22}-)$ から選ばれる二価の基($R^{17} \sim R^{22}$ は各々炭素数1～20の二価の炭化水素基、二価の芳香族基、並びに硫黄及び酸素以外のヘテロ元素を含む二価の有機基から選ばれる二価の置換基であり、 $m1$ 、 $m2$ 及び $m3$ は各々平均値として1以上4未満である。)であり、複数ある k は同一でも異なってもよく、各々平均値として1～6であり、 s 及び t は各々平均値として0～3である。但し s 及び t の双方が3であることはない。

[0036] 上記一般式(III)で表わされるシランカップリング剤の具体例は、いずれも平均組成式で表すものとして、



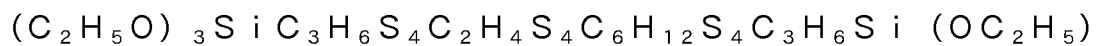
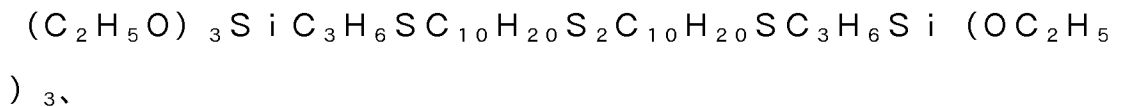
、



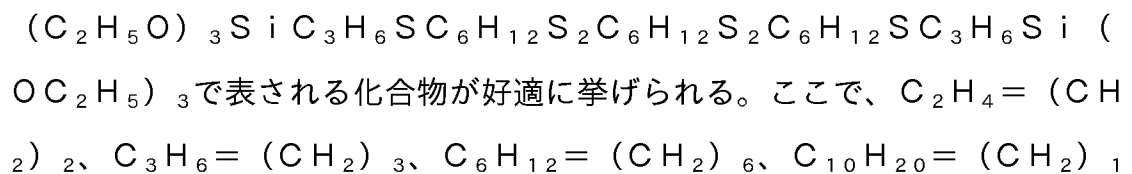
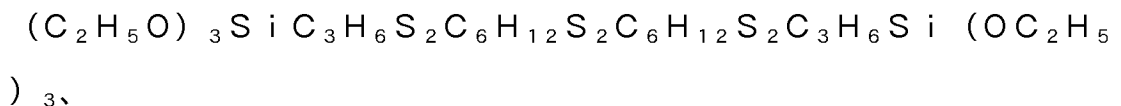
、



、



3、



で表される化合物が好適に挙げられる。ここで、 $\text{C}_2\text{H}_4 = (\text{CH}_2)_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6 = (\text{CH}_2)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12} = (\text{CH}_2)_6$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{20} = (\text{CH}_2)_{10}$ であり、それぞれ、炭素数2、3、6、10の直鎖アルカンの両末端から水素を1つずつ除いてなる直鎖アルカンジイル基である。なお、平均組成であるとは、硫黄鎖長にばらつきがあり、硫黄数が平均化されていることをさす。

なお、上記一般式(ⅠⅠⅠ)で表わされるシランカップリング剤は、例えば特開2006-167919号公報に記載された方法で製造できる。また、市販品が広く利用できる。

[0037] 本発明のゴム組成物には、その他、酸化亜鉛、ステアリン酸、アロマティックオイル、ワックス、熱可塑性樹脂、加硫促進剤、老化防止剤といった、通常用いられるゴム薬品を配合してもよい。

[0038] 加硫促進剤として、M；2-メルカプトベンゾチアゾール、DM；ジベン

ゾチアゾリルジスルフィド、及び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といったチアゾール系加硫促進剤、T T ; テトラメチルチウラムスルフィド、T B z T D ; テトラベンジルチウラムジスルフィド ; T O T ; テトラキス (2-エチルヘキシル) チウラムジスルフィドといったチウラム系加硫促進剤、並びにD P G ; ジフェニルグアニジンといったグアニジン系の加硫促進剤を挙げることができる。ロードローラタイヤは大型タイヤであるので、加硫促進剤を効果的に用いて均一な加硫を行う。加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対し、0.1~10質量部、好ましくは、0.5~5.0質量部、更に好ましくは、0.8~2.5質量部とすることが望ましい。

[0039] 加硫促進剤の効果を調節するために酸化亜鉛を用いるが、ゴム成分100質量部に対して5質量部以上を配合することが好ましい。酸化亜鉛の配合量が上記の範囲内であれば、耐クラック性、耐膨潤性、共に向上する。

[0040] 上記のような各種成分を配合して成るゴム組成物について、J I S K 7 2 4 4 に基づく、加硫架橋後の弾性率 ; E' は6~15 MP aであることが好ましい。

[0041] 本発明はロードローラタイヤ用のゴム組成物であるから、当然の用途として、アスファルト舗装の際に、アスファルトを車体重量で転圧して、圧接させるのに必要な剛性が必要とされる。用途の性質上、乗り心地が追求されるよりは、頑丈で未整備の悪路でも使用に耐え得る十分な耐クラック性のために、剛性は大きい方が有利である。6 MP a以上であれば、使用目的にあった弾性率といえる。もちろん剛性の増大は脆くなるという面もあるため、上限として15 MP a以下であれば、不測の事態で割れが生じない程度の弾性率となる。弾性率が6~12 MP aがさらに好ましく、8~11 MP aが特に好ましい。

[0042] 弾性率 ; E' に加え、300%モジュラス ; M300も、本発明のロードローラタイヤ用ゴム組成物として適正な範囲にされるべき物性である。300%モジュラス ; M300が11~15 MP aであることが好ましく、耐膨

潤性に優れる。300%モジュラス；M300が11～13MPaの範囲であれば、さらに好ましく、耐クラック性も向上する。

[0043] 以上のような、ゴム組成物成分を例えば、バンバリーミキサー、ニーダーといった混練機によって混練し、トレッド部材やサイド部材として、他の部材と合わせて成型加工してグリーンタイヤを得て、加硫架橋することにより、主としてリム径15インチ以上のロードローラタイヤを製造することができる。混練や押出し成型加工する場合においても、本発明のゴム組成物は加工性に優れる。

実施例

[0044] 次に、実施例、比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例に制約されるものではない。

[0045] [ゴム組成物の調製]

また、表1のゴム組成物を使用したロードローラタイヤのトレッド部及びサイド部に適用してサイズ750-15のタイヤを試作し、長さ50mm、幅5mm、厚み2mmのゴムシートを切り出し評価を行った。

[0046] [弾性率；E'の測定]

上島製作所（株）製スペクトロメーターを用い、チャック間距離10mm、初期歪み200 μ m、動的歪1%、周波数52Hz、測定温度25℃の条件で、弾性率；E'を測定した。

[0047] [300%モジュラス；M300の測定]

JIS K 6251：1993に準拠して引張試験を行い、300%伸長時の引張応力；M300を測定した。

[0048] [耐クラック性の評価]

JIS K 7126：1999に準拠して、小平製作所社製、屈曲疲労試験機を用いて破断に達するまでに要した屈曲回数を測定した。この屈曲回数を比較例5の値を100として、指数表示した。数値が大きい程、耐クラック性に優れていることを示す。

[0049] [耐摩耗性の評価]

ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率が25%の摩耗量を測定し、比較例5の摩耗量の逆数を100として指数表示した。

[0050] [耐カット性の評価]

耐カット性は振り子式衝撃カット試験機にて、任意の高さから鋼鉄製の刃を打ちつけて傷を付け、その傷の深さを測定することにより評価した。得られた値の逆数を取り、下記表1の比較例5の値を100とした指数表示した。数値が大きい程、耐カット性に優れていることを示す。

[0051] [低発熱性の評価]

上島製作所（株）製スペクトロメーターを用い、チャック間距離10mm、初期歪み200 μ m、動的歪1%、周波数52Hz、測定温度25℃の条件で、粘弾性を測定し、 $\tan \delta$ について比較例5の値を100とする指数で比較した。指数値が大きいほど、発熱性に優れており、すなわち低発熱性であることを示している。

[0052] [耐膨潤性の評価]

試験片を軽油中に24時間浸漬して膨潤した後の体積変化率＝（膨潤後体積－膨潤前体積）／膨潤前体積とし、比較例5の体積変化率の逆数を100として、各々の体積変化率の逆数を指数化した。数値が大きいほど、耐膨潤性に優れていることを示している。

[0053]

[表1]

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7		
配合	SBR* ¹	100	100	30	30	30	30	30		
	NR* ²	0	0	70	70	70	70	70		
	カーボンブラック* ³	50	50	50	50	50	40	50		
	シリカ* ⁴	0	5	20	0	0	0	20		
	硫黄* ⁵	2	1.5	2.5	3	2	3	2		
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2		
	ワックス	1	1	1	1	1	1	1		
	老化防止剤* ⁶	1	1	1	1	1	1	1		
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5		
加硫促進剤* ⁷	1	1	2	2.5	1	1	1			
物性	弾性率 E' (MPa)	10	8	9	8	8	5	8		
	300%モジュラス M300 (MPa)	10	9	9	10	9	9	9		
評価	耐クラック性	95	105	105	100	100	110	100		
	耐摩耗性	119	119	100	105	100	90	100		
	耐カット性	94	100	122	94	100	106	122		
	低発熱性	98	98	95	105	100	100	90		
	耐膨潤性	105	100	105	100	100	100	100		
		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
配合	SBR	30	30	30	30	30	30	25	30	50
	NR	70	70	70	70	70	70	75	70	50
	カーボンブラック	50	50	50	50	30	50	50	40	40
	シリカ	20	10	20	16	40	20	20	20	20
	硫黄	3	3.5	3.5	3.5	4	4	4	4	3
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	加硫促進剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2
物性	弾性率 E' (MPa)	10	7	9	8	15	9	9	5	10
	300%モジュラス M300 (MPa)	11	11	11	11	15	12	12	10	12
評価	耐クラック性	110	114	114	114	105	114	119	110	110
	耐摩耗性	105	105	110	105	95	105	110	105	100
	耐カット性	117	111	117	111	128	111	117	111	117
	低発熱性	100	105	100	100	110	105	105	100	100
	耐膨潤性	105	111	111	111	116	111	116	105	111

[0054] * 1 : スチレンーブタジエンゴム、J S R 社製、# 1 5 0 0

* 2 : 天然ゴム、R S S # 3

*3 : カーボンブラック、C a b o t 社製、N 3 3 0

*4 : シリカ、東ソー・シリカ社製、N i p s i l A Q

*5 : 硫黄、フレキシス社製、C R Y S T E X H S O T - 2 0

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

*7 : 加硫促進剤、大内新興化学工業社製、ノクセラーCZ、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

[0055] シリカの配合及び／又は硫黄3質量部以上の配合を満たしていない比較例に対し、該条件を満たしている実施例は、耐膨潤性、耐クラック性、耐摩耗性、耐カット性、低発熱性の5つの性能のバランスを取りつつ、特に耐膨潤性が向上していることが明らかである。個々に見れば、比較例7に対し硫黄の条件を満たした、実施例1はバランスよく向上が見られた。また、比較例6に対しシリカが配合されることによっても、実施例1はバランスよく向上が見られた。特に、弾性率や300%モジュラスという点で、両立した改善が達成され、各評価でも良好な改善に至っている。更に硫黄の増量や、シリカの配合量の調整で、実施例2～4は、バランスよく向上が見られた。また、実施例3と4の比較から、シリカとカーボンブラックの配合量の関係が、好ましい関係にある方が評価がよい。実施例6と7の比較より、天然ゴム主体の方が向上のバランスは良いといえる。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明を利用すれば、整備途上の荒れた路面やアスファルト舗装作業時に高温に曝されても、耐クラック性に優れているので、過酷な条件での使用に耐えることができ、また、軽油や離型剤を散布しながらの作業でも、耐膨潤性に優れているので、膨潤変形のために作業性が低下することのない、ロードローラタイヤが得られる。

請求の範囲

- [請求項1] シリカ、ゴム成分100質量部、及び3質量部以上の硫黄を含有することを特徴とするロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項2] 前記ゴム組成物の弾性率； E' が6～15MPaであることを特徴とする請求項1に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項3] 前記ゴム組成物のJIS K 6251：1993に基づく300%モジュラス； $M300$ が11～15MPaであることを特徴とする請求項1又は2に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項4] 前記ゴム組成物が天然ゴムを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項5] 前記ゴム組成物の天然ゴムの含有量がゴム成分100質量部に対して50質量部以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項6] 前記ゴム組成物がスチレンーブタジエンゴムを含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項7] 前記ゴム組成物において、天然ゴムの含有量／スチレンーブタジエンゴムの含有量 >2 を満たすことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項8] 前記ゴム組成物のシリカ含有量がゴム成分100質量部に対し、30質量部未満であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項9] 前記ゴム組成物のシリカ含有量がゴム成分100質量部に対し、15質量部以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項10] 前記ゴム組成物がカーボンブラックを含有することを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。

- [請求項11] 前記ゴム組成物において、カーボンブラック含有量がシリカ含有量より多いことを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項12] 前記ゴム組成物において、カーボンブラックの含有量／シリカの含有量＜3を満たすことを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項13] 前記ゴム組成物において、シランカップリング剤をシリカの1質量％以下で含むことを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項14] 前記ゴム組成物において、シランカップリング剤を含まないことを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項15] 前記ゴム組成物がゴム成分100質量部に対して5質量部以上の酸化亜鉛を含むことを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項16] 前記シリカの窒素吸着比表面積が150～220 m²/gであることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項17] 前記カーボンブラックがHAFグレードであることを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載のロードローラタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項18] 請求項1～17のいずれか1項に記載のゴム組成物を用いたロードローラタイヤ。
- [請求項19] 請求項1～17のいずれか1項に記載のゴム組成物をトレッド部に用いたロードローラタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L7/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/30(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L9/00(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)

C08L7/00, B60C1/00, C08K3/04, C08K3/30, C08K3/36, C08L9/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	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.
X	CN 103642077 A (SHANDONG YONGTAI CHEMICAL CO., LTD.), 19 March 2014 (19.03.2014), claims; paragraphs [0001] to [0020] (Family: none)	1-19
A	JP 2-242835 A (Bridgestone Corp.), 27 September 1990 (27.09.1990), page 1, lower right column, lines 2 to 4; page 2, lower left column, line 17 to lower right column, line 12 (Family: none)	1-19
A	JP 2000-118202 A (Bridgestone Corp.), 25 April 2000 (25.04.2000), paragraphs [0001], [0009] to [0010] (Family: none)	1-19

☒ 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
06 September 2017 (06.09.17)

Date of mailing of the international search report
03 October 2017 (03.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026145

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-082417 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 28 March 1995 (28.03.1995), claims; paragraphs [0020] to [0021] (Family: none)	1-19

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, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/30(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L9/00(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, C08K3/04, C08K3/30, C08K3/36, C08L9/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X	CN 103642077 A (SHANDONG YONGTAI CHEMICAL CO., LTD) 2014.03.19, 特許請求の範囲、[0001]-[0020] (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2-242835 A (株式会社ブリヂストン) 1990.09.27, 第1頁右下欄2-4行、第2頁左下欄17行-同頁右下欄12行 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2000-118202 A (株式会社ブリヂストン) 2000.04.25, [0001]、[0009]-[0010] (ファミリーなし)	1-19

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

06.09.2017

国際調査報告の発送日

03.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

前田 孝泰

4 J

8380

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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 7-082417 A (住友ゴム工業株式会社) 1995. 03. 28, 特許請求の範囲、[0020]-[0021] (ファミリーなし)	1-19