

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4187174号
(P4187174)

(45) 発行日 平成20年11月26日(2008.11.26)

(24) 登録日 平成20年9月19日(2008.9.19)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 8 L	9/00	(2006.01)	C O 8 L 9/00
B 6 O C	1/00	(2006.01)	B 6 O C 1/00 A

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-197464 (P2006-197464)	(73) 特許権者	000003148
(22) 出願日	平成18年7月19日(2006.7.19)		東洋ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-24792 (P2008-24792A)		大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(43) 公開日	平成20年2月7日(2008.2.7)	(74) 代理人	100059225
審査請求日	平成20年6月3日(2008.6.3)		弁理士 蔦田 璋子
早期審査対象出願		(74) 代理人	100076314
			弁理士 蔦田 正人
		(74) 代理人	100112612
			弁理士 中村 哲士
		(74) 代理人	100112623
			弁理士 富田 克幸
		(72) 発明者	成田 博昭
			大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冬用タイヤトレッド用ゴム組成物、及び冬用タイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジエン系ゴムからなるゴム成分に対し、平均粒径が5～2000nmでありかつガラス転移点が-100～-65である架橋されたゴム粒子と、平均粒径が10～1000μmの硬質粒状体とを配合してなる冬用タイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項2】

前記ゴム粒子は、トルエン膨潤指数Q_iが1～1.5であることを特徴とする請求項1記載の冬用タイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項3】

前記ゴム粒子は、硫黄及びC=C二重結合を含有するものであり、かつ、OH基を有する化合物で変性されたものである請求項1又は2記載の冬用タイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項4】

前記ゴム成分100重量部に対し、前記ゴム粒子1～50重量部と、前記硬質粒状体0.5～10重量部を含有する請求項1～3のいずれかに記載の冬用タイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項5】

前記硬質粒状体が種子の殻又は果実の核を粉砕してなる植物性粒状体である請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項6】

10

20

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のゴム組成物からなるトレッドを備えた冬用タイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スタッドレスタイヤ、スノータイヤなどの冬用タイヤ（ウインタータイヤ）におけるトレッドに用いられるゴム組成物、及び、該ゴム組成物をトレッドに用いた冬用タイヤに関するものである。

【背景技術】

【0002】

氷雪路面では一般路面に比べて著しく摩擦係数が低下し滑りやすくなるので、スタッドレスタイヤを始めとする冬用タイヤにおいては、材料面や設計面で様々な工夫がなされている。例えば、トレッドゴムの氷上摩擦性能を向上させるため、引っ掻き効果の付与、凝着摩擦力の向上などが挙げられる。

【0003】

より詳細には、上記引っ掻き効果の付与のため、酸化亜鉛ウスカやマスコバイトなどの無機物粒状体、種子の殻又は果実の核を粉碎してなる植物性粒状体などの硬質粒状体をトレッドゴムに配合することが提案されている（下記特許文献 1 ~ 4 参照）。しかしながら、硬質粒状体は多量に配合すると耐摩耗性が悪化することから、硬質粒状体のみでは氷雪上性能の向上に限界がある。

【0004】

また、上記凝着摩擦力の向上のため、トレッドゴム組成物に熱膨張性マイクロカプセルを配合する方法があるが（下記特許文献 5 参照）、この場合、ゴム混合時のせん断力によるカプセルのつぶれの懸念がある。また、オイルの代替物として、加硫ゴムを特定の方法で回収してなる液状ゴムからなる回収ゴムを、トレッドゴムに配合する方法も提案されているが（下記特許文献 6 参照）、凝着摩擦力の向上効果が不十分である。

【0005】

上記のように氷雪上性能を向上するための手法が種々提案されているが、架橋されたゴム粒子を配合することによる氷雪上性能の向上については知られていなかった。

【0006】

なお、架橋されたゴム粒子（ゴムゲル）をタイヤのトレッドゴムに配合する点については知られている（下記特許文献 7 ~ 10 参照）。しかしながら、これらの従来技術において、架橋されたゴム粒子は、タイヤのウェット性能や低燃費性を向上するために、カーボンブラックやシリカ等のフィラーを置換するものとして、又はゴム成分を置換するものとして配合されており、スタッドレスタイヤなどの冬用タイヤへの配合についても、またそれによる氷雪上性能向上効果についても何ら開示も示唆もされていなかった。

【0007】

また、下記特許文献 11 には、積雪路面および氷結路面、さらに湿潤路面でのグリップ性、低燃費性、耐摩耗性および操縦安定性が総合的に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物として、平均粒径が 10 ~ 500 nm のゴム粒子を配合することが提案されている。しかしながら、ゴム粒子のグレードによっては、ガラス転移点が高いために、低温領域でのトレッドの弾性率が上昇して、氷上性能の低下を招くおそれがあり、実際、同文献の実施例においても、湿潤路面でのグリップ性が示されているだけで、氷上性能についての効果は示されていない。

【特許文献 1】特開平 10 - 007841 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 063569 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 053977 号公報

【特許文献 4】特開 2005 - 060441 号公報

【特許文献 5】特開 2005 - 082620 号公報

【特許文献 6】特開 2005 - 047957 号公報

【特許文献 7】特許第 3739198 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 8】特許第 3 2 9 9 3 4 3 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 5 - 1 4 6 0 5 3 号公報

【特許文献 1 0】特表 2 0 0 4 - 5 0 4 4 6 5 号公報

【特許文献 1 1】特開 2 0 0 6 - 0 8 9 5 5 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 8】

本発明は、以上の点に鑑みてなされたものであり、氷上性能や雪上性能といった低温での運動性能の向上効果に優れる冬用タイヤトレッド用ゴム組成物、及び冬用タイヤを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 9】

本発明に係るゴム組成物は、ジエン系ゴムからなるゴム成分に対し、平均粒径が 5 ~ 2 0 0 0 nm でありかつガラス転移点が - 1 0 0 ~ - 6 5 である架橋されたゴム粒子と、平均粒径が 1 0 ~ 1 0 0 0 μm の硬質粒状体とを配合してなるものである。また、本発明に係る冬用タイヤは、かかるゴム組成物からなるトレッドを備えるものである。

【発明の効果】

【0 0 1 0】

本発明によれば、上記の平均粒径及びガラス転移点を持つ架橋されたゴム粒子により凝着摩擦力が向上するとともに、硬質粒状体により引っ掻き効果が得られ、両者の相乗効果により氷上性能や雪上性能といった低温での運動性能に優れた向上効果が得られる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 1】

以下、本発明の実施に関連する事項について詳細に説明する。

【0 0 1 2】

本発明のゴム組成物において用いられるゴム成分はジエン系ゴムであり、該ジエン系ゴムとしては、例えば、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴムなど、冬用タイヤトレッド用ゴム組成物において通常使用される各種ジエン系ゴムが挙げられる。これらジエン系ゴムは、いずれか 1 種単独で、又は 2 種以上ブレンドして用いることができる。上記ゴム成分として、好ましくは、天然ゴムと他のジエン系ゴムとのブレンドを用いることである。

30

【0 0 1 3】

本発明のゴム組成物には、上記ゴム成分に対して、架橋されたゴム粒子が配合される。かかるゴム粒子を配合することで、常温域から低温域でのトレッドゴム硬度の温度依存性を低減することができ、トレッドゴムの凝着摩擦力を向上することができる。該ゴム粒子は平均粒径 (D I N 5 3 2 0 6 による D V N 値) が 5 ~ 2 0 0 0 nm であることが好ましく、凝着摩擦力、加工性及び耐摩耗性の点から、より好ましくは、2 0 ~ 6 0 0 nm、更に好ましくは 4 0 ~ 2 0 0 nm である。

【0 0 1 4】

該ゴム粒子は、また、ガラス転移点 (T g) が - 1 0 0 ~ - 6 5 の範囲内のものが用いられる。より好ましくは - 1 0 0 ~ - 7 0 である。このようなガラス転移点の低いものを用いることにより、低温時における凝着摩擦力の向上効果をより高めることができる。すなわち、ガラス転移点が高いと、低温領域でのトレッドの弾性率が上昇して、氷上性能の向上効果は得られない。ここで、ガラス転移点は、J I S K 7 1 2 1 に準拠して測定される。

40

【0 0 1 5】

該ゴム粒子は、ゴム分散液を架橋することにより得られるゲル化ゴム (ゲルゴム) である。該ゴム分散液としては、乳化重合により製造されるゴムラテックス、天然ゴムラテックスの他、溶液重合されたゴムを水中に乳化させて得られるゴム分散液などが挙げられ、また、架橋剤としては、有機ペルオキシド、有機アゾ化合物、硫黄系架橋剤など挙げられ

50

る。また、ゴム粒子の架橋は、ゴムの乳化重合中に、架橋作用を持つ多官能化合物との共重合によっても行うことができる。具体的には、特許第3739198号公報、特許第3299343号公報、特表2004-504465号公報、特表2004-506058号公報などに開示の方法を用いることができる。

【0016】

該ゴム粒子を構成するゴムとしては、例えば、ブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ニトリルゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)などのジエン系ゴムが挙げられ、好ましくは、ブタジエンゴム又は天然ゴム、又はこれらと他のジエン系ゴムのブレンドゴムである。

【0017】

該ゴム粒子は、トルエン膨潤指数 Q_i が1~15であることが好ましく、より好ましくは1~10である。このようなトルエン膨潤指数 Q_i のものをを用いることにより、低温時における凝着摩擦力の向上効果をより高めることができる。また、該ゴム粒子は、ゲル含量が94重量%以上であることが好ましい。

【0018】

ここで、トルエン膨潤指数及びゲル含量は、ゴム粒子をトルエンに膨潤させた後、乾燥させることにより測定される。すなわち、ゴム粒子250mgを、トルエン25mL中で、24時間、振とう下に膨潤させ、20000rpmで遠心分離してから、濡れ重量(W)を秤量し、次いで70℃で質量一定まで乾燥させてから、乾燥重量を秤量する。ゲル含量は、使用されたゴム粒子に対する乾燥後のゴム粒子の重量比率(%)である。また、トルエン膨潤指数は、 $Q_i = (\text{濡れ重量}) / (\text{乾燥重量})$ により求められる。

【0019】

該ゴム粒子としては、硫黄及びC=C二重結合を含有するものであり、かつ、OH(ヒドロキシル)基を有する化合物で変性されたものが特に好適である。すなわち、ジエン系ゴムをベースゴムとして硫黄架橋されたゴム粒子を、変性剤としてOH基を有する化合物を用いて変性してなるものが、特に好ましく用いられる。かかる変性については、例えば特表2004-0506058号公報に記載されており、変性剤としては、ヒドロキシブチルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどが挙げられる。このようにゴム粒子として、植物性粒状体との親和性の良いOH基変性されたものをを用いることにより、タイヤ性能をより向上させることができる。

【0020】

該ゴム粒子としては、また、硫黄を含有しC=C二重結合に対する反応性を有する化合物で変性されたものをを用いることもできる。このような化合物としては、メルカプト基、ジチオカーバミン酸塩、キサントゲナートのような、含硫黄反応性基によってゴム粒子に化学的に結合し得る化合物が挙げられる。該変性は、例えば、特許第3739198号公報に開示の方法を用いて行うことができる。

【0021】

該ゴム粒子は、上記ゴム成分100重量部に対して、1~50重量部配合されることが好ましく、低温でのゴム硬度の上昇をより十分に抑制して冰雪上性能を高めるという点から、下限はより好ましくは5重量部以上であり、更に好ましくは10重量部以上である。また、耐摩耗性の悪化を抑えるという点から、上限はより好ましくは30重量部以下であり、更に好ましくは20重量部以下である。

【0022】

本発明のゴム組成物には、該架橋されたゴム粒子とともに、防滑材としての硬質粒状体が配合される。かかる硬質粒状体を配合することで、冰雪上路面に対する引っ掻き効果が発揮され、上記ゴム粒子の凝着摩擦力向上効果と相俟って、冰雪上路面に対する優れた運動性能が発揮される。

【0023】

該硬質粒状体は、上記ゴム粒子よりも粒径が大であり、具体的には平均粒径は10~1

10

20

30

40

50

000 μm であることが好ましく、より好ましくは100 ~ 600 μm である。ここで、硬質粒状体の平均粒径は、レーザ回折式粒度分布測定装置にて測定される値である。

【0024】

該硬質粒状体としては、冰雪上路面に対して引っ掻き効果を持つものであれば用いることができ、例えば、石英、アルミナなどを粉砕した無機物粒状体や、種子の殻又は果実の核を粉砕してなる植物性粒状体などが挙げられる。好ましくは、後者の植物性粒状体であり、具体的には、氷の硬さより硬い、換言すればモース硬度が2以上である胡桃（クルミ）、椿などの種子の殻、あるいは桃、梅などの果実の核を公知の方法で粉砕してなる粉砕品が挙げられる。

【0025】

該硬質粒状体としては、ゴムとのなじみを良くして脱落を防ぐために、ゴム接着性改良剤で表面処理されたものを用いてもよく、また、表面処理されたものと表面処理されていないものとを混合して使用することもできる。ゴム接着性改良剤としては、例えば、レゾルシン・ホルマリン樹脂初期縮合物とラテックスの混合物を主成分とするもの（RFL液）が挙げられる。

【0026】

該硬質粒状体は、上記ゴム成分100重量部に対して、0.5 ~ 10重量部配合されることが好ましく、氷上路面に対する掘り起こし効果と耐摩耗性をより高度に両立させる点から、より好ましくは1 ~ 10重量部配合することである。

【0027】

本発明のゴム組成物には、カーボンブラック及び/又は無機充填剤が配合されることが好ましい。上記ゴム粒子とともに、これらの補強性充填剤を配合することにより、低温でのゴム硬度の上昇を抑える効果がより良く発揮され、タイヤ性能の改良効果が得られる。上記無機充填剤としてはシリカが好ましく、その場合、シランカップリング剤を併用することが好ましい。

【0028】

本発明のゴム組成物には、上記した成分の他に、軟化剤、可塑剤、老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、加硫剤、加硫促進剤など、冬用タイヤトレッド用ゴム組成物において一般に使用される各種添加剤を配合することができる。

【0029】

以上よりなる本発明のゴム組成物は、スタッドレスタイヤ、スノータイヤなどの冬用タイヤ（ウインタータイヤ）のトレッド部のためのゴム組成物として好適に用いられ、常法に従い加硫成形することにより、該トレッド部を形成することができる。そして、このゴム組成物からなるトレッド部であると、架橋されたゴム粒子と硬質粒状体とを併用したことで、氷上性能や雪上性能といった低温での運動性能を向上させることができる。

【実施例】

【0030】

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

【0031】

パンバリーミキサーを使用し、下記表1に示す配合に従い、スタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物を調製した。表1中の各成分は以下の通りである。

【0032】

- ・天然ゴム：RSS3号、
- ・ブタジエンゴム：宇部興産製「BR133P」（ゴムポリマー100重量部に対してオイルを37.5重量部含有する油展ゴム）、
- ・ゴム粒子1：ラインケミー社製「マイクロモフ30B」（ブタジエンゴムをベースとするゴムゲル、平均粒径 = 130 nm、トルエン膨潤指数 $Q_i = 5.9$ 、ゲル含量 = 97重量%、 $T_g = -80$ 、ヒドロキシブチルメタクリレートによる変性品）、
- ・ゴム粒子2：ラインケミー社製「マイクロモフ3B」（スチレン-ブタジエンゴムをベースとするゴムゲル、平均粒径 = 60 nm、トルエン膨潤指数 $Q_i = 5.9$ 、ゲル含量 = 9

10

20

30

40

50

- 7重量%、 $T_g = -60$ 、ヒドロキシブチルメタクリレートによる変性品)、
- ・ゴム粒子3:三洋貿易社により供給されるゴム粒子「VP-108」(ベースゴム:スチレン-ブタジエンゴム、平均粒径=100nm、 $T_g = -12$)、
 - ・植物性粒状体:胡桃殻粉碎物(日本ウォルナット製「ソフトグリップ#46」にRFL処理液で表面処理を施したもの。処理後の植物性粒状体の平均粒径は300 μ m(島津製作所製の粒度分布測定装置「SALV-2000A」により測定))、
 - ・カーボンブラック:東海カーボン製「シーストKH」、
 - ・シリカ:日本シリカ製「ニップシールAQ」、
 - ・シランカップリング剤:デグサ製「Si69」、
 - ・パラフィンオイル:JOMO製「プロセスP200」。

10

【0033】

各ゴム組成物には、共通配合として、ゴム成分100重量部に対して、ステアリン酸(花王製「ルナックS-25」)2重量部、亜鉛華(三井金属製「亜鉛華1種」)2重量部、老化防止剤(住友化学製「アンチゲン6C」)2重量部、ワックス(日本精製「OZOACE0355」)2重量部、硫黄(鶴見化学工業製)2.1重量部、加硫促進剤(住友化学製「ソクシノールCZ」)1.5重量部を配合した。

【0034】

得られた各ゴム組成物について、硬度を測定した。また、各ゴム組成物を用いてスタッドレスタイヤを作製して、耐摩耗性と氷上路面における制動性能(氷上制動性能)を評価した。タイヤサイズは185/65R14として、そのトレッドに各ゴム組成物を適用し、定法に従い加硫成形することにより製造した。各使用リムは14 \times 5.5Jとした。各測定・評価方法は次の通りである。

20

【0035】

・硬度:JIS K6253に準拠して、160 \times 20分で加硫したサンプル(厚みが12mm以上のもの)について、常温(23)と-5での硬度を、タイプAデュロメータを用いて測定した。また、両硬度の差を、常温から低温における硬度変化として求めた。

【0036】

・耐摩耗性:上記タイヤを2000ccのFF車に装着し、2500km毎に前後ローテーションして、10000km走行後の残溝(4本のタイヤの残溝の平均値)を測定し、実施例1,2および比較例2~5については比較例1の値を100とし、実施例3および比較例7~9については比較例6の値を100とした指数で表示した。指数が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。

30

【0037】

・氷上制動性能:上記タイヤを2000ccのFF車に装着し、氷盤路(-5 \pm 3)上で40km/h走行からABS作動させて制動距離を測定し(n=10の平均値)、実施例1,2および比較例2~5については比較例1の値を100とし、実施例3および比較例7~9については比較例6の値を100とした指数で表示した。指数が大きいほど制動距離が短く、制動性能に優れることを示す。

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 3	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
配 合 (重 量 部)												
天然ゴム	50	50	50	50	50	50	50	80	80	80	80	80
ブタジエンゴム	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5
ゴム粒子1	15	30		15				15		15		
ゴム粒子2					15	25					15	
ゴム粒子3							15					15
植物性粒状体	2	2	2		2	2	2	2	2		2	2
カーボンブラック	25	25	25	25	25	25	25	50	50	50	50	50
シリカ	25	25	25	25	25	25	25					
シランカップリング剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0					
パラフィンオイル	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
硬度 @23℃	48	47	50	49	48	48	50	49	50	48	51	52
硬度 @-5℃	49	48	52	51	50	49	53	50	52	49	53	55
硬度変化	1	1	2	2	2	1	3	1	2	1	2	3
耐摩耗性	98	96	100	99	87	83	80	100	100	95	90	88
氷上制動性能	107	112	100	102	92	95	85	110	100	103	92	89

【0038】

結果は表 1 に示すとおりであり、本発明に係る実施例 1 ～ 3 であると、コントロールである比較例 1 又は比較例 6 に対して、ゴム硬度の温度依存性が小さく、また、耐摩耗性を実質的に損なうことなく、氷上制動性が大幅に向上していた。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

これに対し、ゴム粒子を配合しているものの、 T_g の高いゴム粒子を用いた比較例 3 ~ 5 および比較例 8 , 9 では、耐摩耗性と氷上制動性が大きく劣っていた。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 0 】

本発明に係る冬用タイヤトレッド用ゴム組成物は、スタッドレスタイヤ、スノータイヤなどの各種冬用タイヤに用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮坂 孝

大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内

(72)発明者 林 浩文

大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内

審査官 中村 浩

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 8 9 5 5 2 (J P , A)

特許第 3 7 3 9 1 9 8 (J P , B 2)

特開 2 0 0 7 - 1 5 3 9 5 5 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 1 5 6 2 0 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 1 4 6 0 5 3 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 5 / 0 8 2 9 9 5 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 0

B 6 0 C 1 / 0 0 - 1 9 / 1 2