

(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2010-59251

(P2010-59251A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C08L 21/00	(2006.01)	C08L 21/00	4 J 0 0 2
C08K 3/36	(2006.01)	C08K 3/36	
C08K 5/098	(2006.01)	C08K 5/098	
B60C 1/00	(2006.01)	B60C 1/00	A

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-224047 (P2008-224047)	(71) 出願人	000183233
(22) 出願日	平成20年9月1日(2008.9.1)		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	100086586
			弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100117112
			弁理士 秋山 文男
		(74) 代理人	100128990
			弁理士 植田 計幸
		(72) 発明者	服部 高幸
			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
		(72) 発明者	児島 良治
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スタッドレスタイヤ用ゴム組成物及びスタッドレスタイヤ

(57) 【要約】

【課題】氷上・雪上での良好な制動力と操縦安定性とを両立するスタッドレスタイヤ用ゴム組成物及びそれを用いた高性能なスタッドレスタイヤを提供する。

【解決手段】脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物、及びオイル又は可塑剤を含み、ゴム成分100質量%中にブタジエンゴムを40質量%以上含むスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物、及びオイル又は可塑剤を含み、ゴム成分 100 質量 % 中にブタジエンゴムを 40 質量 % 以上含むスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 2】

更に、シリカをゴム成分 100 質量部に対して 10 質量部以上含む請求項 1 記載のスタッドレスタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載のゴム組成物をトレッドに用いたスタッドレスタイヤ。

10

【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用ゴム組成物及びスタッドレスタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

スパイクタイヤによる粉塵公害を防止するために、スパイクタイヤの使用を禁止することが法制化され、寒冷地では、スパイクタイヤに代わってスタッドレスタイヤが使用されるようになった。スタッドレスタイヤの氷上や雪上でのグリップ性能を向上させるためには、低温における弾性率を低下させて粘着摩擦を向上させる方法がある。特に、氷上での制動力は、ゴムと氷との有効接触面積による影響が大きいため、有効接触面積を大きくするために、低温で柔軟なゴムが求められている。

20

【0003】

他方、オイル量を増量する等の方法により、単にゴムの硬度のみを下げてしまうと、操縦安定性が低下するという問題がある。

【0004】

一般に、スタッドレスタイヤのトレッドゴムは、強度が高いがガラス転移温度が低く柔軟であるとの理由から、天然ゴムやブタジエンゴムを主成分として作製されることが多い（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら、天然ゴムやブタジエンゴムは、硫黄加硫すると加硫戻り（リバーション）を生じる。この現象は、ゴムが劣化したり、架橋状態が悪くなることであって、この際に低温での弾性率も低下するが、硬度も必要以上に低下し、操縦安定性や耐摩耗性が低下することが、本発明者らの研究の結果わかってきた。加えて、加硫戻りが起こると、不必要に高温の $\tan \delta$ が増大し、燃費が低下することもある。

30

【0005】

スタッドレスタイヤに限らず、タイヤの生産性をあげるために、より高温で加硫が行われる場合もあるが、この場合には、特に前記現象がより顕著になる。また、加硫戻りにより、更に耐摩耗性も低下するという問題も存在する。

【0006】

また、従来、タイヤなどのゴム製品に用いられる加硫可能なゴム組成物の加硫戻りを抑制し、耐熱性を改善する方法としては、加硫剤である硫黄に対する加硫促進剤の配合量を増量させる方法や、加硫促進剤としてチウラム系の加硫促進剤を配合する手法などが知られている。また、 $-(CH_2)_6-S-$ 等で表される長鎖の架橋構造を形成できる架橋剤として、フレキシス社製の PERKALINK 900 や Duralink HTS、バイエル社製の Vulcuren KA9188 などが知られており、これらの架橋剤をゴム組成物に配合することで、ゴム組成物の加硫戻りを抑制できることが知られている。しかし、これらの手法は、天然ゴムやイソプレンゴムの加硫戻りの抑制には効果があるが、ブタジエンゴムでは効果がない、又は少ないという問題もあった。

40

【0007】

【特許文献 1】特開 2007 - 176417 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0008】**

本発明は、前記課題を解決し、氷上・雪上での良好な制動力と操縦安定性とを両立するスタッドレスタイヤ用ゴム組成物及びそれを用いた高性能なスタッドレスタイヤを提供することを目的とする。更には、該ゴム組成物及びスタッドレスタイヤをより高い生産効率で生産して、より安価に消費者に提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

本発明は、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物、及びオイル又は可塑剤を含み、ゴム成分100質量%中にブタジエンゴムを40質量%以上含むスタッドレスタイヤ用ゴム組成物に関する。

上記ゴム組成物は、更に、シリカをゴム成分100質量部に対して10質量部以上含むことが好ましい。

本発明はまた、上記ゴム組成物をトレッドに用いたスタッドレスタイヤでもある。

【発明の効果】**【0010】**

本発明によれば、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物、及びオイル又は可塑剤を含み、ゴム成分100質量%中にブタジエンゴムを40質量%以上含むスタッドレスタイヤ用ゴム組成物を使用するので、それを用いたスタッドレスタイヤにおいて、氷上・雪上での良好な制動力と操縦安定性とを両立することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0011】**

本発明のスタッドレスタイヤ用ゴム組成物は、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物、及びオイル又は可塑剤を含み、ゴム成分100質量%中にブタジエンゴムを40質量%以上含む。

【0012】

前記ゴム組成物は、ゴム成分100質量%中にブタジエンゴムを40質量%以上含有する。ブタジエンゴムを配合することにより、スタッドレスタイヤの氷上制動性能や氷雪上操縦安定性を改善することができる。ブタジエンゴムの含有量の下限は、45質量%が好ましく、55質量%がより好ましく、60質量%が更に好ましい。また氷雪上での制動力と操縦安定性の観点から考えるとブタジエンゴムの比率は高い程好ましく、80質量%以上、更には100質量%が最も好ましい。40質量%未満であると、ガラス転移温度を低くしにくくなり、氷上・雪上での制動力が低下する。他方、ブタジエンゴムの比率が高くなりすぎると、氷雪上性能が良好となるが、機械的強度や耐摩耗性が低下する傾向がある。このような場合、ブタジエンゴムの含有量は好ましくは85質量%以下、より好ましくは75質量%以下、更に好ましくは65質量%以下とすることが出来る。本発明では、ブタジエンゴムの比率をより高くし、耐摩耗性と氷雪上性能を両立することができる。

【0013】

ブタジエンゴムとしては、シス含量が95質量%以上であって、25における5%トルエン溶液粘度が80cps以上のブタジエンゴムを配合してもよい。このようなブタジエンゴムを配合することにより、加工性改善効果や耐摩耗性向上効果を高めることができる。トルエン溶液粘度は、200cps以下が好ましい。200cpsを超えると、粘度が高くなりすぎ、加工性が低下したり、他のゴム成分と混ざりにくくなる傾向にある。粘度の下限は110cps、上限は150cpsがより好ましい。

【0014】

ブタジエンゴムの分子量分布(Mw/Mn)は、3.0以下のものを使用すると、耐摩耗性を改善できる。更に、Mw/Mnが3.0~3.4のブタジエンゴムを使用してもよい。このようなブタジエンゴムを使用することにより、加工性の改善と耐摩耗性の改善を両立することができる。

【0015】

10

20

30

40

50

ゴム成分としてブタジエンゴムと他のゴム成分との混合物を使用する場合、他のゴム成分としては、特に限定されないが、例えば、天然ゴム（NR）、エポキシ化天然ゴム（ENR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、イソpreneゴム（IR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、クロロpreneゴム（CR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（X-IIR）などが挙げられる。なかでも、環境に配慮すること、将来の石油供給量の減少に備えることもでき、更に、耐摩耗性を向上させることもできるという理由から、NR及び/又はENRを含むことが好ましい。

【0016】

前記ゴム成分は、アルコキシシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、グリシジル基、カルボニル基、エステル基、ヒドロキシ基、アミノ基及びシラノール基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基（以下、官能基とする）を含んでいてもよい。これらの官能基を有するゴムは、市販のものをを用いてもよいし、適宜変性して用いてもよい。

10

【0017】

ブタジエンゴムを、天然ゴム、ポリイソpreneゴムと混合して使用する場合には、ゴム成分中に、これらのゴム成分の配合量を合計70質量%以上含有することが好ましい。70質量%以上とすることにより、良好な氷雪上性能と耐摩耗性が達成でき、耐加硫戻り性の効果も大きくなる。これらのゴム成分の配合量は、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましく、100質量%が最も好ましい。

【0018】

前記ゴム組成物は、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩及び芳香族カルボン酸の亜鉛塩を含有する。該亜鉛塩は、ブタジエンゴムの耐加硫戻りに特に効果があるうえに、シリカを配合した組成物の加工性を改善することもでき、シリカを配合した組成物のリバーションをより効果的に抑制することができる。

20

【0019】

脂肪族カルボン酸としては、やし油、パーム核油、ツバキ油、オリーブ油、アーモンド油、カノーラ油、落花生油、米糖油、カカオ脂、パーム油、大豆油、綿実油、胡麻油、亜麻仁油、ひまし油、菜種油などの植物油由来の脂肪族カルボン酸、牛脂などの動物油由来の脂肪族カルボン酸、石油等から化学合成された脂肪族カルボン酸などが挙げられるが、環境に配慮すること、将来の石油の供給量の減少に備えることもでき、更に、加硫戻りを十分に抑制できることから、植物油由来の脂肪族カルボン酸が好ましく、やし油、パーム核油又はパーム油由来の脂肪族カルボン酸がより好ましい。

30

【0020】

脂肪族カルボン酸の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましい。脂肪族カルボン酸の炭素数が4未満では、分散性が悪化する傾向がある。脂肪族カルボン酸の炭素数は16以下が好ましく、14以下がより好ましく、12以下が更に好ましい。脂肪族カルボン酸の炭素数が16を超えると、加硫戻りを十分に抑制できない傾向がある。

【0021】

なお、脂肪族カルボン酸中の脂肪族としては、アルキル基などの鎖状構造でも、シクロアルキル基などの環状構造でもよい。

40

【0022】

芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、フタル酸、メリト酸、ヘミメリト酸、トリメリト酸、ジフェン酸、トルイル酸、ナフトエ酸などが挙げられる。なかでも、加硫戻りを十分に抑制できることから、安息香酸、フタル酸又はナフトエ酸が好ましい。

【0023】

混合物中の脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との含有比率（モル比率、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩／芳香族カルボン酸の亜鉛塩、以下、含有比率とする）は1/20以上が好ましく、1/15以上がより好ましく、1/10以上が更に好ましい。含有比率が1/20未満では、環境に配慮すること、将来の石油の供給量の減少に備えることもできないうえに、混合物の分散性及び安定性が悪化する傾向がある。また、含有

50

比率は20/1以下が好ましく、15/1以下がより好ましく、10/1以下が更に好ましい。含有比率が20/1を超えると、加硫戻りを十分に抑制できない傾向がある。

【0024】

混合物中の亜鉛含有率は3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。混合物中の亜鉛含有率が3質量%未満では、加硫戻りを十分に抑制できない傾向がある。また、混合物中の亜鉛含有率は30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。混合物中の亜鉛含有率が30質量%を超えると、加工性が低下する傾向があるとともに、コストが不必要に上昇する。

【0025】

混合物の含有量は、ゴム成分100質量部に対して0.2質量部以上、好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1質量部以上、最も好ましくは1.4質量部以上である。混合物の含有量が0.2質量部未満では、リバーションの抑制効果が充分でなく、充分な改善効果が得られにくくなる。混合物の含有量は10質量部以下、好ましくは7質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。混合物の含有量が10質量部を超えると、ブルームする傾向が大きくなるとともに、添加量に対して効果の向上が小さくなり、不必要にコストが増大する。

10

【0026】

上記ゴム組成物は、オイル又は可塑剤を含む。これにより、硬度を適切な低さに調整し、良好な氷上制動性能が得られる。オイル、可塑剤としては、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。なかでも、低温特性を良好にし、優れた氷上性能が得られる点から、パラフィン系プロセスオイルが好適に用いられる。パラフィン系プロセスオイルとして、具体的には出光興産(株)製のPW-32、PW-90、PW-150、PS-32などが挙げられる。また、アロマ系プロセスオイルとして、具体的には出光興産(株)製のAC-12、AC-460、AH-16、AH-24、AH-58などが挙げられる。

20

【0027】

オイル又は可塑剤の配合量は、ゴム成分100質量部に対して、5質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、15質量部以上が更に好ましい。5質量部未満であると、充分な氷上性能向上効果が得られにくい。一方、上記配合量は、ゴム成分100質量部に対して、60質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましく、30質量部以下が更に好ましい。これらの成分が多すぎると、耐摩耗性が低下してしまう上に、耐加硫戻り性も低下する場合がある。また、耐摩耗性低下が比較的少ないアロマオイルや代替アロマオイルでも、低温特性が低下して、氷雪上性能が悪化したり、高温での $\tan \delta$ が大きくなって転がり抵抗が悪化する場合がある。

30

【0028】

上記ゴム組成物は、更にシリカを含有することがより好ましい。シリカを配合することにより、スタッドレスタイヤとして重要な氷上制動性能や氷雪上操縦安定性を向上させることができる。特に、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩及び芳香族カルボン酸の亜鉛塩の混合物は、シリカ配合の加工性を改善するとともに、シリカ配合でのリバーションをより効果的に抑制することができる。シリカとしては、例えば、湿式法で製造されたシリカ、乾式法で製造されたシリカなどが挙げられるが、特に制限はない。

40

【0029】

シリカのチッ素吸着比表面積(N_2SA)は $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。シリカの N_2SA が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、補強効果が不充分である。シリカの N_2SA は $450\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。シリカの N_2SA が $450\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、分散性が低下し、ゴム組成物の発熱性が増大してしまうため、好ましくない。

【0030】

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10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、更に好ましくは20質量部以上、最も好ましくは35質量部以

50

上である。シリカの含有量が10質量部未満では、氷上制動性能や氷雪上操縦安定性を向上させにくくなる傾向がある。また、シリカの含有量は150質量部以下、好ましくは120質量部以下、より好ましくは100質量部以下、最も好ましくは50質量部以下である。シリカの含有量が150質量部を超えると、加工性及び作業性が悪化するため、好ましくない。

【0031】

上記ゴム組成物は、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、ゴム工業において、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を使用することができ、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、
 10
 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
 20
 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
 30
 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等のアミノ系、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エトキ
 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-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等のニトロ
 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、
 2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン等のクロロ
 系等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、単独で用いてもよく、2種以上を
 40
 組み合わせて用いてもよい。

【0032】

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1質量部以上、好ましくは2質量部以上である。シランカップリング剤の含有量が1質量部未満では、シランカップリング剤を含有することによる効果が充分ではない。また、シランカップリング剤の含有量は、同じくシリカ100質量部に対して20質量部以下、好ましくは15質量部以下である。シランカップリング剤の含有量が20質量部を超えると、コストが増大する割にカップリング効果が得られず、補強性及び耐摩耗性が低下するため、好ましくない。

【0033】

上記ゴム組成物には、前記ゴム成分、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜

10

20

30

40

50

鉛塩との混合物、オイル、可塑剤、シリカ及びシランカップリング剤以外にも、従来ゴム工業で使用される配合剤、例えば、ステアリン酸、カーボンブラックや卵殻紛等の充填剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、老化防止剤、加硫促進助剤、酸化亜鉛、過酸化物、硫黄、含硫黄化合物等の加硫剤、加硫促進剤等を含含有してもよい。

【0034】

カーボンブラックとしては、平均粒子径が30nm以下及び/又はDBP吸油量が100ml/100g以上のカーボンブラックが好ましい。このようなカーボンブラックを配合することによって、スタッドレスタイヤとして必要な補強性をトレッドに付与し、ブロック剛性、操縦安定性、耐偏摩耗性、耐摩耗性を確保することができる。また、カーボンブラックを配合したゴム組成物は、粘度が上昇して加工性が低下しやすいが、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩及び芳香族カルボン酸の亜鉛塩の混合物を使用した場合、未加硫ゴムの粘度を低下させ、加工性を改善することができる。

10

【0035】

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2質量部以上、好ましくは4質量部以上、より好ましくは8質量部以上、最も好ましくは20質量部以上である。カーボンブラックの含有量が2質量部未満では、補強性が不足し、必要なブロック剛性、操縦安定性、耐偏摩耗性、耐摩耗性を確保しにくくなる傾向がある。また、カーボンブラックの含有量は120質量部以下、好ましくは80質量部以下、より好ましくは40質量部以下である。カーボンブラックの含有量が120質量部を超えると、加工性が悪化したり、硬度が高くなりすぎる。

20

【0036】

上記ゴム組成物には、酸化亜鉛ウイスカを配合してもよい。酸化亜鉛ウイスカにより、氷上でのグリップ力を大幅に向上させることができる。また、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物に酸化亜鉛ウイスカを併用して用いることにより、より一層の加硫戻り抑制効果が得られ好ましい。

【0037】

酸化亜鉛ウイスカの針状短繊維長は、1μm以上が好ましく、10μm以上がより好ましい。また、上記針状短繊維長は、5000μm以下が好ましく、1000μm以下がより好ましい。針状短繊維長が1μm未満では、氷上でのグリップ力を向上する効果が小さくなる傾向がある。また、5000μmを超えると、耐摩耗性が著しく低下する傾向がある。

30

【0038】

酸化亜鉛ウイスカの針状短繊維径(平均値)は、0.5μm以上が好ましい。また、上記針状短繊維径は、2000μm以下が好ましく、200μm以下がより好ましい。針状短繊維径が0.5μm未満では、氷上でのグリップ力を向上する効果が小さくなる傾向がある。また、2000μmを超えると、耐摩耗性が著しく低下する傾向がある。

【0039】

酸化亜鉛ウイスカの配合量は、ゴム成分100質量部に対して、0.3質量部以上が好ましく、1.3質量部以上がより好ましく、2.0質量部以上が更に好ましい。また、上記配合量は、30質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましい。配合量が0.3質量部未満では、架橋効率向上効果や氷上でのグリップ力向上効果がみられない傾向がある。また、30質量部を超えると、耐摩耗性が低下する傾向がある他、コストも不必要に増大する。

40

【0040】

上記トレッドの硬度は、JIS-A硬度で好ましくは50度以下、より好ましくは48度以下、更に好ましくは46度以下である。硬度を50度以下にすることによって、柔軟にでき、より優れた氷雪上性能を得ることができる。一方、硬度は好ましくは40度以上である。硬度が40度未満であると、未加硫ゴムの加工性が悪化したり、操縦安定性を確保しながら好ましい硬度にすることが難しくなる傾向がある。

【0041】

50

本発明は、トラック・バス用等にも適用することが出来るが、特に、雪上や氷上での操縦安定性が重要である乗用車用スタッドレスタイヤに用いることが好ましい。また、スタッドレスタイヤのトレッドに好適に用いることができる。

【0042】

本発明のゴム組成物を用い、通常の方法でスタッドレスタイヤを製造することができる。すなわち、前記ゴム組成物を用いてタイヤトレッドを作製し、他の部材とともに貼り合わせ、タイヤ成型機上にて加熱加圧することにより製造することができる。

【実施例】

【0043】

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

【0044】

以下、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。

天然ゴム (NR) : RSS # 3

BR 1 : 宇部興産株式会社製の BR 150 B (シス 1, 4 結合量 97%, $ML_{1+4} (100)$ 40、25 における 5%トルエン溶液粘度 48 cps、 Mw/Mn 3.3)

BR 2 : 宇部興産株式会社製の BR 360 L (シス 1, 4 結合量 98%, $ML_{1+4} (100)$ 51、25 における 5%トルエン溶液粘度 124 cps、 Mw/Mn 2.4)

BR 3 : 宇部興産株式会社製の BR A (試作品、シス 1, 4 結合量 98%, $ML_{1+4} (100)$ 47、25 における 5%トルエン溶液粘度 122 cps、 Mw/Mn 3.3)

カーボンブラック : 三菱化学株式会社製のダイアブラック I (ISAFカーボン、平均粒子径 23 nm、DBP吸油量 114 ml / 100 g)

シリカ : デグッサ社製の Ultrasil VN3 ($N_2SA : 175 m^2 / g$)

シランカップリング剤 : デグッサ社製の Si-69

ミネラルオイル : 出光興産社製の PS-32 (パラフィン系プロセスオイル)

ステアリン酸 : 日本油脂 (株) 製の桐

リバーション防止剤 1 (脂肪族カルボン酸の亜鉛塩及び芳香族カルボン酸の亜鉛塩の混合物) : ストラクトール社製のアクチベーター 73 A ((i) 脂肪族カルボン酸亜鉛塩 : やし油由来の脂肪酸 (炭素数 : 8 ~ 12) の亜鉛塩、(ii) 芳香族カルボン酸亜鉛塩 : 安息香酸亜鉛、含有モル比率 : 1 / 1、亜鉛含有率 : 17 質量%)

リバーション防止剤 2 : フレキシス社製のパーカリンク 900 (1, 3 - ビス (シトラコンイミドメチル) ベンゼン)

酸化亜鉛 : 三井金属鉱業 (株) 製の酸化亜鉛 2 種

酸化亜鉛 ウィスカ : アムテック (株) 製のパナテトラ WZ - 0501 (突起の数 4 個、針状短繊維長 2 ~ 50 μm 、針状短繊維径 (平均値) 0.2 ~ 3.0 μm)

老化防止剤 : 大内新興化学工業 (株) 製のノクラック 6 C (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 : 日本精蠟 (株) 製のオゾエースワックス

硫黄 : 鶴見化学工業 (株) 製の粉末硫黄

加硫促進剤 BBS : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラー NS (N - tert - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

加硫促進剤 DPG : 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)

【0045】

実施例 1 ~ 16 及び比較例 1 ~ 12

パンバリーミキサーを用いて、表 1 の工程 1 に示す配合量の薬品を投入して、排出温度が約 150 となるよう 5 分間混練りした。その後、工程 1 により得られた混合物に対して、工程 2 に示す配合量の硫黄及び加硫促進剤を加え、オープンロールを用いて、約 80 の条件下で 3 分混練りして、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物をトレ

10

20

30

40

50

ッド形状に成形して、他のタイヤ部材と貼り合わせ、170 で15分間加硫することにより、実施例1～16及び比較例1～12のスタッドレスタイヤを作製した。

【0046】

以下に示す方法により、各サンプルを評価した。

【0047】

(耐加硫戻り性)

キュラストメーターを用い、170 における未加硫ゴム組成物の加硫曲線を測定した。最大トルク上昇値(MH - ML)を100として、加硫開始時点から15分後のトルク上昇値を相対値で示し、相対値を100から引いた値をリバージョン率とした。リバージョン率が小さいほど、リバージョンが抑制され、良好であることを示す。

10

【0048】

(硬度)

JIS K6253の「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの硬さ試験方法」に従って、タイプAデュロメーターにより、各実施例及び比較例の加硫ゴム試験片の硬度を測定した。

【0049】

(氷雪上性能)

各実施例及び比較例のスタッドレスタイヤを用いて、下記の条件で雪氷上で実車性能を評価した。なお、スタッドレスタイヤとして、195/65R15サイズのDS-2パターンの乗用車用スタッドレスタイヤを製造し、これらのタイヤを国産2000ccのFR車に装着した。試験場所は、住友ゴム工業株式会社の北海道名寄テストコースで行い、氷上気温は-1～-6、雪上気温は-2～-10であった。

20

・ハンドリング性能(フィーリング評価)：上記車両を用いて発進、加速及び停止についてフィーリングによる評価を行った。フィーリング評価は、比較例1を100とした基準とし、明らかに性能が向上したとテストドライバーが判断したものを120、これまでで全く見られなかった良いレベルであるものを140とするような評点付けを行った。

・制動性能(氷上制動停止距離)：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氷上の停止距離を測定した。そして、比較例1をリファレンスとして、下記式から算出した。

(制動性能指数) = (比較例1の制動停止距離) ÷ (停止距離) × 100

【0050】

30

(耐摩耗性)

タイヤサイズ195/65R15にて、国産FF車に装着し、走行距離8000km後のタイヤトレッド部の溝深さを測定し、タイヤ溝深さが1mm減るときの走行距離を算出し下記式により指数化した。

(耐摩耗性指数) = (1mm溝深さが減るときの走行距離) ÷ (比較例1のタイヤ溝が1mm減るときの走行距離) × 100

指数が大きいほど、耐摩耗性が良好であることを示す。

【0051】

上記各試験の評価結果を表1に示す。

【0052】

40

【表 1】

		実施例																比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
配合（質量部）	工程 1	NR	60	50	40	40	40	40	40	40	—	—	—	—	—	40	0	60	60	50	40	50	40	40	—	100	100	100	70
		BR1	40	50	60	60	60	—	—	—	100	—	—	—	—	60	100	40	40	50	50	60	60	100	100	—	—	—	30
		BR2	—	—	—	—	—	—	60	60	—	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		BR3	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		カーボンブラック	30	30	30	30	30	30	5	5	30	30	5	30	5	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		シリカ	25	25	25	25	25	25	50	50	25	25	50	25	50	25	25	25	25	25	25	25	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	4.0	4.0	2.0	2.0	4.0	2.0	4.0	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
		ミネラルオイル	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		ステアリン酸	1	1	1	1	1	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	工程 2	リバーゼン防止剤1	3	3	3	0.7	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—
		リバーゼン防止剤2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1	—	1	—	1	—	—	—
		酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		酸化亜鉛	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		ウイスカ	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	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
		ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
工程 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	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	
	加硫促進剤BBS	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	加硫促進剤DPG	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	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	リバーゼン率	1.4	0.5	0	6	0	0	0	0	0	0.9	0.5	0.3	0.4	0.2	0	0.2	15	7	11	9	13	11	9	9	13	1	9	
評価結果	硬度	46	46	47	47	48	47	47	46	45	48	48	47	47	46	48	49	46	46	45	46	46	46	46	46	43	45	44	
	ハンドリング性能(雪上)	125	133	140	125	142	140	141	148	153	133	134	131	134	131	140	138	100	102	105	106	110	111	112	112	90	100	95	
	制動性能(氷上)	102	107	111	111	110	113	110	123	123	130	127	140	132	145	130	140	100	100	103	103	109	109	129	126	90	90	87	
	耐摩耗性	107	106	106	101	107	108	116	106	109	96	106	101	106	101	108	99	100	103	97	99	94	95	81	84	110	116	114	

実施例のサンプルでは、リバージョン率が低く、耐加硫戻り性が良好であった。また、硬度も適正でいずれも高い雪上ハンドリング性能と氷上制動性能を両立していた。特に、BR比率を高めたり、シリカ含有量を高めた実施例では、更に氷上制動性能が高く、また、雪上ハンドリング性能も良好であった。

【0054】

更に、実施例7～9、11～14では、シス含量95%以上、25 における5%トルエン溶液粘度が80cps以上200cps以下（更には110～150cps）で、かつ M_w/M_n が3.0以下のBR又は3.0～3.4のBRを配合することで、耐摩耗性の大幅な向上がみられた。これにより、特にシリカの多い配合においても耐摩耗性を維持出来、実用性を確保できた。また、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩及び芳香族カルボン酸の亜鉛塩の混合物と、これらのBRとを用いることにより、耐加硫戻り性もより改善できた。従って、特に、BR比率が高くなった際に、耐摩耗性を良好に維持するとともに、優れたハンドリング性能及び氷上制動性能が得られた。

また、酸化亜鉛ウィスカを併用した実施例15と16では氷上制動性能をより一層向上させることができた上に、耐加硫戻り性もより改善できた。

【0055】

一方、BRを含む配合にリバージョン防止剤を配合していない比較例1、3、5及び7では、リバージョン率が大きく、耐加硫戻り性が劣っていると同時に、ハンドリング性能も劣っていた。BRを含む配合にリバージョン防止剤2を配合した比較例2、4、6及び8では、ハンドリング性能が劣り、耐加硫戻り性もやや劣っていた。

【0056】

ゴムとしてNRのみを含む配合にリバージョン防止剤を配合していない比較例9や同じくNRのみを含む配合にリバージョン防止剤2を配合した比較例11では、耐加硫戻り性が劣り、また、冰雪上でのハンドリング性能や制動性能にも劣っていた。ゴムとしてNRのみを含む配合にリバージョン防止剤1を配合した比較例10では、良好な耐加硫戻り性を有しているものの、雪上でのハンドリング性能や氷上での制動性能が劣っていた。

また、BR比率が30質量%と少ない状況でリバージョン防止剤1を配合した比較例12でも、良好な耐加硫戻り性を有しているものの雪上でのハンドリング性能や氷上での制動性能が劣っていた。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 菊地 尚彦

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) 4J002 AC01X AC03W AC06X AC11X AE053 DJ018 EG046 EG077 EG107 FD018
FD023 FD206 FD207 GN01