

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5529520号
(P5529520)

(45) 発行日 平成26年6月25日(2014.6.25)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L	21/00	(2006.01)	CO8L 21/00
CO8K	3/06	(2006.01)	CO8K 3/06
B60C	1/00	(2006.01)	B60C 1/00 A

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-291099 (P2009-291099)	(73) 特許権者	000183233 住友ゴム工業株式会社
(22) 出願日	平成21年12月22日(2009.12.22)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(65) 公開番号	特開2011-132308 (P2011-132308A)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(43) 公開日	平成23年7月7日(2011.7.7)	(72) 発明者	保地 和郎 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
審査請求日	平成24年10月5日(2012.10.5)	審査官	小森 勇
		(56) 参考文献	特開2007-153955 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トレッド用ゴム組成物及びスタッドレスタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゴム成分100質量部に対して、T40～T95の加硫時間で製造されるエポナイトを3～30質量部含み、

前記エポナイト中のゴム成分100質量部に対する硫黄の含有量が10～25質量部であるトレッド用ゴム組成物。

【請求項2】

前記エポナイトのガラス転移温度が5以下である請求項1記載のトレッド用ゴム組成物。

【請求項3】

前記エポナイトの硬度が30～60である請求項1又は2記載のトレッド用ゴム組成物。

【請求項4】

前記エポナイトの平均粒子径が500μm以下である請求項1～3のいずれかに記載のトレッド用ゴム組成物。

【請求項5】

前記エポナイトは、加硫促進剤及び/又はカーボンブラックを含む請求項1～4のいずれかに記載のトレッド用ゴム組成物。

【請求項6】

前記トレッド用ゴム組成物は、シリカ及び/又はカーボンブラックと、加硫剤とを含む請求項1～5のいずれかに記載のトレッド用ゴム組成物。

10

20

【請求項 7】

前記トレッド用ゴム組成物中の母体ゴム、及び前記エポナイト中のゴム成分は、共に天然ゴム及び/又はイソプレンゴムと、ブタジエンゴムとを含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のトレッド用ゴム組成物。

【請求項 8】

前記エポナイトと、母体ゴムと、カーボンブラック及び/又はシリカとを混練する工程を含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のトレッド用ゴム組成物の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する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、トレッド用ゴム組成物、及びそれを用いたスタッドレスタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、冰雪路面走行用としてスパイクタイヤの使用やタイヤへのチェーンの装着が行われてきたが、粉塵問題等の環境問題が生じるため、これに代わる冰雪路面走行用タイヤとしてスタッドレスタイヤが開発された。スタッドレスタイヤでは、滑りやすいアイスバーン路面での摩擦係数を向上させるために様々な取り組みがなされている。

20

【0003】

アイスバーン路面では、表面の水膜により、摩擦が低下すると考えられており、水膜の下の氷をグリップするような工夫がなされている。例えば、発泡ゴムを含むトレッドゴムを有するスタッドレスタイヤでは、発泡孔により水膜が除去され、粘着摩擦が増加するとともに、発泡孔のエッジ部分により水膜の下の氷への掘り起こし摩擦を増加できる。また、同様に、特許文献 1 には、エポナイトを配合することにより、粘着摩擦、掘り起こし摩擦を増加できることが開示されている。また、特許文献 2 には、母体トレッドゴム内において接地面に垂直に高硬度ゴムを埋設することにより、粘着摩擦、掘り起こし摩擦を増加できることが開示されている。

【0004】

30

しかし、これらの技術は、耐摩耗性、氷上性能（氷上でのグリップ性能）、低燃費性、ウェットグリップ性能のバランスという点では、改善の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 8 - 2 2 5 6 8 2 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 3 2 8 1 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

40

本発明は、前記課題を解決し、耐摩耗性、氷上性能（氷上でのグリップ性能）、低燃費性、ウェットグリップ性能のバランスに優れたトレッド用ゴム組成物、及びそれをタイヤのトレッドに用いたスタッドレス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】

【0007】

本発明は、ゴム成分 100 質量部に対して、エポナイトを 3 ~ 30 質量部含み、上記エポナイト中のゴム成分 100 質量部に対する硫黄の含有量が 10 ~ 25 質量部であるトレッド用ゴム組成物に関する。

【0008】

上記エポナイトのガラス転移温度が 5 以下であることが好ましい。

50

【0009】

上記エポナイトの硬度が30～60であることが好ましい。

【0010】

上記エポナイトの平均粒子径が500 μm以下であることが好ましい。

【0011】

本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製したトレッドを有するスタッドレスタイヤに関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、特定量のエポナイトを含み、該エポナイト中の硫黄の含有量が所定量であるトレッド用ゴム組成物であるので、耐摩耗性、氷上性能（氷上でのグリップ性能）、低燃費性、ウェットグリップ性能のバランスに優れている。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明のトレッド用ゴム組成物は、特定量のエポナイトを含み、該エポナイト中の硫黄の含有量が所定量である。

硫黄の含有量が所定量よりも多いエポナイトは、エポナイト中に残存する二重結合が少なく、加硫によりゴム組成物に含まれるゴム成分と化学的結合を十分に形成できず、ゴム組成物との接着性が低くなり、ゴム組成物から脱落しやすいため、耐摩耗性に劣る。また、ガラス転移温度も高くなるため、30～70 付近のtan が大きく、低燃費性の悪化を招く。本発明では、硫黄の含有量が所定量のエポナイトを使用することにより、耐摩耗性、氷上性能、低燃費性、ウェットグリップ性能をバランスよく得られる。

20

【0014】

本発明では特定のエポナイトが使用される。これにより、耐摩耗性、氷上性能、低燃費性、ウェットグリップ性能をバランスよく向上できる。本発明において、エポナイトとは、ゴム成分に硫黄（必要に応じて加硫促進剤）を加え、加硫して得られる硬質ゴムである。

【0015】

なお、本明細書において、本発明のトレッド用ゴム組成物に含まれるゴム成分をゴム成分（母体ゴム）や母体ゴムと記載し、エポナイトに含まれるゴム成分をゴム成分（エポナイト）と記載することとする。また、特に言及せずに、ゴム成分と記載する場合には、本発明のトレッド用ゴム組成物に含まれるゴム成分を意味することとする。また、本発明のトレッド用ゴム組成物に含まれるゴム成分には、エポナイトに含まれるゴム成分は含まないこととする。

30

【0016】

（エポナイト）

エポナイトに使用されるゴム成分（ゴム成分（エポナイト））としては、天然ゴム（NR）、エポキシ化天然ゴム（ENR）、イソプレングム（IR）、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グム（SIBR）、クロロプレングム（CR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）等のジエン系ゴムが挙げられる。ジエン系ゴムは、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、耐摩耗性に優れ、ガラス転移温度（Tg）が好適な範囲にあることから、NR、IR、BRが好ましい。また、母体ゴムとエポナイトとの接着性に優れるという理由から、エポナイトのゴム成分の1つと、本発明のゴム組成物に含まれるゴム成分の1つが同一であることが好ましい。さらに、エポナイトのゴム成分の全てが、本発明のゴム組成物に含まれるゴム成分と同一であることがより好ましい。

40

【0017】

NRとしては、特に限定されず、例えば、SIR20、RSS 3、TSR20、脱タンパク質天然ゴム（DPNR）、高純度天然ゴム（HPNR）等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。IRとしては、特に限定されず、従来公知のものを使用できる。ENRとしては、特に限定されず、市販のエポキシ化天然ゴムでも、天然ゴム（NR）を

50

エポキシ化したものでもよい。

【0018】

ゴム成分（エポナイト）100質量%中のNR及びIRの合計含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。10質量%未満であると、十分な耐摩耗性が得られないおそれがある。該合計含有量は、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。

【0019】

BRとしては特に限定されず、例えば、日本ゼオン（株）製のBR1220、宇部興産（株）製のBR130B、BR150B等の高シス含有量のBR、日本ゼオン（株）製のBR1250H、旭化成ケミカルズ（株）製のジエンNF35R等の低シス含有量のBR、宇部興産（株）製のVCR412、VCR617等のシンジオタクチックポリブタジエン結晶を含有するBR等を使用できる。なかでも、ガラス転移温度が低いという理由から、シス含有量が90質量%以上のBRが好ましい。

10

【0020】

ゴム成分（エポナイト）100質量%中のBRの含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。10質量%未満であると、十分な耐摩耗性が得られないおそれがあると共に、転がり抵抗が悪化するおそれがある。該BRの含有量は、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。90質量%を超えると、十分な耐摩耗性が得られないおそれがある。

【0021】

硫黄としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などが使用できる。

20

【0022】

エポナイト中の硫黄の含有量は、ゴム成分（エポナイト）100質量部に対して、10質量部以上、好ましくは12質量部以上である。10質量部未満では、ガラス転移温度（Tg）が低くなるため、ウェットグリップ性能が低下する傾向にある。該硫黄の含有量は、25質量部以下、好ましくは20質量部以下である。25質量部をこえると、ガラス転移温度（Tg）が高くなりすぎ、耐摩耗性が低下する傾向にある。硫黄の含有量が上記範囲内であると、エポナイトと母体ゴムとの接着性が向上する。

【0023】

硫黄と共に加硫促進剤を配合してもよい。加硫促進剤としては、例えば、スルフェンアミド系、チアゾール系、チウラム系、チオウレア系、グアニジン系、ジチオカルバミン酸系、アルデヒド-アミン系若しくはアルデヒド-アンモニア系、イミダゾリン系、又は、キサンテート系加硫促進剤等を使用することが可能である。

30

【0024】

スルフェンアミド系としては、たとえばCBS（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）、TBBS（N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリ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などのスルフェンアミド系化合物などを使用することができる。なかでも、加硫速度が早いという理由から、TBBS、CBSが好ましい。

40

【0025】

エポナイト中の加硫促進剤の含有量は、ゴム成分（エポナイト）100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0.8質量部以上である。0.2質量部未満では、加硫時間が長くなるおそれがある。該加硫促進剤の含有量は、好ましくは8質量部以下、より好ましくは6質量部以下である。8質量部をこえると、ブルームが大きくなる上、加硫時間の短縮の効果が小さくなるおそれがある。

【0026】

エポナイトには、上記ゴム成分（エポナイト）、硫黄、加硫促進剤以外にも、他の成分（

50

例えば、カーボンブラック)を適宜配合することができる。

【0027】

カーボンブラックとしては、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFなどが挙げられるが、特に限定されない。なお、カーボンブラックは単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0028】

カーボンブラックのチッ素吸着比表面積(N_2SA)は $80m^2/g$ 以上が好ましく、 $100m^2/g$ 以上がより好ましい。 $80m^2/g$ 未満では、十分な耐摩耗性が得られないおそれがある。また、カーボンブラックのチッ素吸着比表面積は $280m^2/g$ 以下が好ましく、 $250m^2/g$ 以下がより好ましく、 $200m^2/g$ 以下が更に好ましく、 $150m^2/g$ 以下が特に好ましい。 $280m^2/g$ を超えると、分散が困難となり、十分な耐摩耗性が得られないおそれがある。

10

なお、カーボンブラックのチッ素吸着比表面積は、JIS K6217のA法によって求められる。

【0029】

エポナイト中のカーボンブラックの含有量は、ゴム成分(エポナイト)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20質量部以上である。10質量部未満では、耐摩耗性の向上効果が十分に得られないおそれがある。該カーボンブラックの含有量は、好ましくは80質量部以下、より好ましくは60質量部以下である。80質量部をこえると、低燃費性が悪化するおそれがある。

20

【0030】

本発明のエポナイトは、一般的な方法で製造される。すなわち、パンバリーミキサーやニーダー、オープンロールなどで上記各成分を混練りし、その後加硫する方法等により製造できる。

【0031】

加硫温度は、好ましくは 140 以上、より好ましくは 150 以上である。 140 未満であると、加硫時間が長くなる上に、十分な硬度が得られないおそれがある。加硫温度は、好ましくは 190 以下、より好ましくは 180 以下である。 190 を超えると、ゴム自身が分解を起こすため、エポナイトが弱くなる(もろくなる)おそれがある。

30

【0032】

エポナイトの製造における加硫時間は、JIS K6300に定める振動式加硫試験機を用いて測定される。加硫時間は、T95(95%加硫時間)以下であることが好ましく、より好ましくはT40~T60であることが好ましい。加硫時間を上記範囲内に調整し、加硫を途中で止めることにより、エポナイトを含む未加硫ゴム組成物の加硫時に、エポナイトと母体ゴムとの間においても加硫が進行し、エポナイトと母体ゴムとの接着性が向上するものと期待できる。T95を超えると、エポナイトの加硫が進みすぎ、エポナイト中に残存する二重結合が少なくなるため、母体ゴム(トレッドゴム)との接着性が低下し、耐摩耗性が低下する傾向にある。T40未満の場合、硬度が充分でなく、エポナイトの粉砕が困難になり、平均粒子径を小さくすることが困難となる傾向がある。

40

【0033】

エポナイトの硬度は、好ましくは30以上、より好ましくは35以上、更に好ましくは40以上である。30未満であると、氷上性能が低下する傾向がある。該硬度は、好ましくは60以下、より好ましくは58以下、更に好ましくは55以下である。60を超えると、ゴム組成物との接着性が低くなり、ゴム組成物から脱落しやすくなり、耐摩耗性が低下する傾向がある。

なお、本明細書において、硬度は、後述する実施例に記載の測定方法により得られる値である。

【0034】

エポナイトのガラス転移温度(T_g)は、好ましくは5以下、より好ましくは0以下

50

、更に好ましくは - 5 以下である。5 を超えると、低燃費性、耐摩耗性、ウェットグリップ性能が低下する傾向がある。該 T g は、好ましくは - 30 以上、より好ましくは - 25 以上、更に好ましくは - 20 以上である。- 30 未満であると、ウェットグリップ性能が低下する傾向がある。

なお、本明細書において、ガラス転移温度は、後述する実施例に記載の測定方法により得られる値である。

【0035】

エポナイトは、必要に応じて、粉碎することが好ましい。エポナイトを粉碎する方法は特に限定されず、ロール粉碎、低温粉碎、スクリーン式微粉碎などが挙げられる。

【0036】

エポナイトの平均粒子径は、好ましくは 500 μm 以下、より好ましくは 300 μm 以下、更に好ましくは 250 μm 以下、特に好ましくは 100 μm 以下である。500 μm を超えると、破壊特性が低下し、耐摩耗性が低下する傾向にある。該平均粒子径の下限は、特に限定されない。

なお、本明細書において、平均粒子径は、後述する実施例に記載の測定方法により得られる値である。

【0037】

(トレッド用ゴム組成物)

本発明のトレッド用ゴム組成物に使用されるゴム成分としては、例えば、上記ジエン系ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) 等が挙げられる。ゴム成分は、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、低温特性に優れるという理由から、ジエン系ゴムが好ましく、NR、IR、BR がより好ましい。

【0038】

NR、IR としては、上記 NR、IR を好適に使用できる。

【0039】

ゴム成分 100 質量% 中の NR 及び IR の合計含有量は、好ましくは 30 質量% 以上、より好ましくは 40 質量% 以上である。30 質量% 未満であると、耐摩耗性が低下する傾向がある。該合計含有量は、好ましくは 80 質量% 以下、より好ましくは 70 質量% 以下である。80 質量% を超えると、氷上性能が低下する傾向がある。

【0040】

BR としては特に限定されず、エポナイトと同様の BR を使用できる。なかでも、耐摩耗性、低温特性に優れるという理由から、シス含有量が 90 質量% 以上の BR が好ましい。

【0041】

ゴム成分 100 質量% 中の BR の含有量は、好ましくは 20 質量% 以上、より好ましくは 30 質量% 以上である。20 質量% 未満であると、耐摩耗性と氷上性能が低下する傾向がある。該 BR の含有量は、好ましくは 70 質量% 以下、より好ましくは 60 質量% 以下である。70 質量% を超えると、ゴム欠けが起こりやすく、耐摩耗性が低下する傾向がある。

【0042】

上記エポナイトの含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、3 質量部以上、好ましくは 5 質量部以上、より好ましくは 8 質量部以上である。3 質量部未満では、低燃費性、氷上性能、ウェットグリップ性能の改善効果が十分に得られない傾向がある。該エポナイトの含有量は、30 質量部以下、好ましくは 25 質量部以下、より好ましくは 20 質量部以下である。30 質量部をこえると、耐摩耗性が低下する傾向がある。

【0043】

本発明のゴム組成物には、前記成分以外にも、従来ゴム工業で使用される配合剤、例えば、シリカ、カーボンブラック等の無機・有機充填剤、シランカップリング剤、老化防止剤、オイルなどの軟化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、ワックス、硫黄などの加硫剤、加硫促進剤、加工助剤などを適宜配合することができる。

【0044】

本発明のゴム組成物には、シリカを含有することが好ましい。これにより、ウェット性能、氷上性能が向上する。

【0045】

シリカとしては特に限定されず、例えば、乾式法シリカ（無水ケイ酸）、湿式法シリカ（含水ケイ酸）等が挙げられるが、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。シリカは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0046】

シリカの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、耐摩耗性、グリップ性能（ウェットグリップ性能）が低下する傾向がある。また、シリカの N_2SA は、好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。 $250\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、加工性が悪化するとともに、シリカの分散性が低下し、耐摩耗性、氷上性能、低燃費性、ウェットグリップ性能をバランスよく改善できない傾向がある。

なお、シリカの窒素吸着比表面積は、ASTM D3037-81に準じてBET法で測定される値である。

【0047】

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質量部以上である。10質量部未満では、ウェット性能と氷上性能の向上効果が十分に得られないおそれがある。該シリカの含有量は、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質量部以下である。120質量部を超えると、混練が困難となり、生産性が低下するとともに、低燃費性が悪化するおそれがある。

【0048】

本発明では、シリカとともにシランカップリング剤を併用することが好ましい。

シランカップリング剤としては、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（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）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、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、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、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リ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、ビス（3-ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられる。なかでも、補強性改善効果などの点から、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-トリエトキシシリルプロピル）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リルテトラスルフィドが好ましい。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種以上を組み合わせ用いてもよい。また、事前にこれらを縮合させたオリゴマーとして使用してもよい。

【0049】

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質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、4質量部以上が更に好ましい。1質量部未満では、未加硫ゴム組成物の粘度が高く加工性が悪くなる傾向がある。また、該シランカップリング

10

20

30

40

50

剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましい。20質量部を超えると、シランカップリング剤の添加量に見合った破壊強度の向上や転がり抵抗低減などの効果が得られず、コストが不必要に増大する傾向がある。

【0050】

カーボンブラックとしては、特に限定されず、エボナイトと同様のものを使用できる。なお、カーボンブラックは単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0051】

カーボンブラックのチッ素吸着比表面積(N_2SA)は $80m^2/g$ 以上が好ましく、 $100m^2/g$ 以上がより好ましい。 $80m^2/g$ 未満では、十分なウェットグリップ性能が得られず、また耐摩耗性が低下する傾向がある。また、カーボンブラックのチッ素吸着比表面積は $280m^2/g$ 以下が好ましく、 $250m^2/g$ 以下がより好ましく、 $200m^2/g$ 以下が更に好ましい。 $280m^2/g$ を超えると、分散性に劣り、耐摩耗性が低下する傾向がある。

なお、カーボンブラックのチッ素吸着比表面積は、JIS K6217のA法によって求められる。

【0052】

本発明のゴム組成物がカーボンブラックを含有する場合、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5質量部以上、より好ましくは10質量部以上である。5質量部未満では、耐摩耗性が低下する傾向がある。また、該カーボンブラックの含有量は、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50質量部以下である。150質量部を超えると、加工性が悪化する傾向がある。

【0053】

本発明のゴム組成物がカーボンブラック及びシリカを含有する場合、カーボンブラック及びシリカの合計含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは40質量部以上、より好ましくは50質量部以上である。40質量部未満では、十分な補強性が得られず、耐摩耗性に劣るおそれがある。また、該合計含有量は、好ましくは180質量部以下、より好ましくは150質量部以下、更に好ましくは100質量部以下である。180質量部を超えると、加工性が悪化し、フィラーの分散が困難となるおそれがある。

【0054】

加硫剤としては、例えば、有機過酸化物又は硫黄系加硫剤を挙げることができる。有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド等が挙げられる。また、硫黄系加硫剤としては、硫黄、モルホリンジスルフィド等が挙げられる。なかでも、配合効果及び強度特性の点から硫黄等の硫黄系加硫剤が好ましい。

【0055】

加硫剤の含有量は、ゴム成分100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質量部以上である。0.5質量部未満では、強度が充分ではなく、耐摩耗性が低下するおそれがある。また、該加硫剤の含有量は、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。5質量部を超えると、ゴムの伸びが小さくなり、耐摩耗性が低下するおそれがある。

【0056】

加硫促進剤としては、上記エボナイトと同様の加硫促進剤を使用できる。なかでも、加硫特性に優れる点から、スルフェンアミド系、グアニジン系加硫促進剤が好ましい。スルフェンアミド系加硫促進剤のなかでも、上記CBSが好ましく、グアニジン系加硫促進剤のなかでも、N,N'-ジフェニルグアニジン(DPG)が好ましい。CBS、DPGを併用することがさらに好ましい。

【0057】

本発明のゴム組成物は、一般的な方法で製造される。すなわち、バンバリーミキサーや二

10

20

30

40

50

ーダー、オープンロールなどで上記各成分を混練りし、その後加硫する方法等により製造できる。

【0058】

(スタッドレスタイヤ)

本発明のゴム組成物は、スタッドレスタイヤのトレッドとして用いられる。

【0059】

本発明のスタッドレスタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造できる。すなわち、ゴム組成物を未加硫の段階でトレッドの形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、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してスタッドレスタイヤを製造

10

【0060】

本発明のスタッドレスタイヤは、乗用車用、トラック・バス用スタッドレスタイヤとして好適に用いられる。

【実施例】

【0061】

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限定されるものではない。

【0062】

以下、製造例で使用した各種薬品について、まとめて説明する。

20

NR：天然ゴム(TSR20)

BR：宇部興産(株)製のBR150B(シス含有量97質量%)

カーボンブラック：キャボットジャパン(株)製のN220($N_2SA: 125 m^2/g$)

硫黄：鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

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

【0063】

製造例1~5

(エポナイトの調製)

30

表1に示す配合内容に従い、オープンロールを用いて、80 の条件下で3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160 で所定時間プレス加硫し、2mmのスラブを作製した。得られたスラブをロールで粉碎し、目開き100 μm のふるいにより100 μm 以上の粒子を取り除き、エポナイト粉体を調製した。

【0064】

得られたエポナイト粉体について下記の評価を行った。結果を表1に示す。なお、硬度、ガラス転移温度については、粉碎前のエポナイトを使用して測定した。

【0065】

(硬度)

JIS K6253の「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-硬さの求め方」に準じて、タイプAデュロメーターにより、23 における硬度(ショアA)を測定した。

40

【0066】

(ガラス転移温度(Tg))

(株)上島製作所製スペクトロメータ(VR-7110)を用いて、動的歪振幅0.5%、周波数10Hz、温度-40~70 まで昇温速度2 /分にて昇温させたときのtan を測定し、tan のピーク温度をTgとした。

【0067】

(平均粒子径)

(株)堀場製作所製の粒子径分布測定装置LA-910を用いて平均粒子径を測定した。

【0068】

50

【表 1】

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
	エボナイト粉体(1)	エボナイト粉体(2)	エボナイト粉体(3)	エボナイト粉体(4)	エボナイト粉体(5)
NR	70	70	70	70	70
BR	30	30	30	30	30
カーボンブラック	20	20	20	20	20
硫黄	12	20	20	30	30
加硫促進剤NS	2	2	2	2	2
加硫時間(JIS K 6300)	T90	T90	T50	T90	T50
硬度(ショアA)	42	46	32	79	48
Tg(°C)	-12	3	-10	49	9
平均粒子径(μm)	80	80	90	70	80

10

【0069】

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。

NR：天然ゴム(TSR20)

BR：宇部興産(株)製のBR150B(シス含有量97質量%)

エボナイト粉体(1)：上記製造例1で調製したエボナイト粉体

エボナイト粉体(2)：上記製造例2で調製したエボナイト粉体

エボナイト粉体(3)：上記製造例3で調製したエボナイト粉体

エボナイト粉体(4)：上記製造例4で調製したエボナイト粉体

エボナイト粉体(5)：上記製造例5で調製したエボナイト粉体

カーボンブラック：キャボットジャパン(株)製のN220($N_2SA: 125 m^2/g$)

シリカ：デグッサ社製のウルトラジルVN3($N_2SA: 175 m^2/g$)

シランカップリング剤：デグッサ社製のSi75(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：出光興産(株)製のミネラルオイルPW-380

ステアリン酸：日油(株)製のステアリン酸

酸化亜鉛：三井金属鉱業(株)製の亜鉛華1号

老化防止剤：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

硫黄：鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

加硫促進剤CZ：大内新興化学工業(株)製のノクセラ-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)

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

【0070】

実施例1~4及び比較例1~4

表2に示す配合内容に従い、1.7L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材料を150の条件下で4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、80の条件下で3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170で15分間、0.5mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

【0071】

得られた加硫ゴム組成物を使用して、下記の評価を行った。それぞれの試験結果を表2に示す。

【0072】

(硬度)

加硫ゴム組成物の硬度を測定した。なお、硬度の測定は、上記エボナイトの場合と同様に

50

行った。

【0073】

(耐摩耗性)

LAT試験機(Laboratory Abrasion and Skid Tester)を用い、荷重50N、速度20km/h、スリップアングル5°の条件にて、各加硫ゴム組成物の容積損失量を測定した。比較例1の容積損失量を100とした指数で示した。指数が大きいほど耐摩耗性に優れている。

【0074】

(氷上性能(氷上 μ))

(株)上島製作所製インサイドドラム式摩擦試験機(FR6010型)を用いてグリップ性能を評価した。幅20mm、直径100mmの円筒形のゴム試験片を用い、速度10km/h、荷重4kg、路面温度-5°の条件で、路面に対するサンプルのスリップ率を0~30%まで変化させ、その際に検出される摩擦係数の最大値を読み取った。比較例1の値を100として指数表示した。指数が大きいほど、氷上でのグリップ性能(氷上性能)が高いことを示す。

10

【0075】

(低燃費性、ウェットグリップ性能)

ティ・エス・インスツルメント(株)製の粘弾性測定試験機を用いて、温度50°、周波数10Hz、振幅1%における $\tan \delta$ を比較例1を100とした指数で示した。指数が大きいほど $\tan \delta$ が低く、低燃費性に優れる。

20

同様に、温度0°、周波数1Hz、振幅0.1%における弾性率(G^*)を比較例1を100とした指数で示した。指数が大きいほど G^* が低く、ウェットグリップ性能が良好である。

【0076】

【表 2】

	比較例				実施例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
NR	50	50	50	50	50	50	50	50
BR	50	50	50	50	50	50	50	50
エポナイト粉体(1)	—	40	—	—	10	20	—	—
エポナイト粉体(2)	—	—	—	—	—	—	20	—
エポナイト粉体(3)	—	—	—	—	—	—	—	20
エポナイト粉体(4)	—	—	20	—	—	—	—	—
エポナイト粉体(5)	—	—	—	20	—	—	—	—
カーボンブラック	20	20	20	20	20	20	20	20
シリカ	40	40	40	40	40	40	40	40
シランカップリング剤	4	4	4	4	4	4	4	4
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
オイル	15	15	15	15	15	15	15	15
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3
ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤CZ	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤D	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
硬度	53	49	62	61	52	51	52	52
耐摩耗性	100	87	84	88	100	99	96	99
氷上性能	100	110	115	112	105	112	115	114
低燃費性	100	129	82	85	106	111	110	111
ウェットグリップ性能	100	118	107	108	108	117	121	119

【 0 0 7 7 】

表 2 により、特定量のエポナイトを含み、該エポナイト中の硫黄の含有量が所定量である実施例では、耐摩耗性、氷上性能（氷上でのグリップ性能）、低燃費性、ウェットグリップ性能のバランスに優れていた。エポナイトを含まない比較例 1 は、氷上性能、低燃費性、ウェットグリップ性能が実施例より劣っていた。エポナイトを 40 質量部と特定量よりも多く配合した比較例 2 は、耐摩耗性が実施例より劣っていた。エポナイト中の硫黄の含有量が 30 質量部と所定量よりも多いエポナイトを配合した比較例 3、4 は、耐摩耗性と低燃費性が実施例より劣っていた。

10

20

30

40

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L	2 1 / 0 0
B 6 0 C	1 / 0 0
C 0 8 K	3 / 0 6