

(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2008-149934

(P2008-149934A)

(43) 公開日 平成20年7月3日(2008.7.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B60C 11/00 (2006.01)</b>	B60C 11/00 D	4 F 0 7 4
<b>C08L 21/00 (2006.01)</b>	C08L 21/00	4 J 0 0 2
<b>C08L 91/00 (2006.01)</b>	C08L 91/00	
<b>C08K 7/02 (2006.01)</b>	C08K 7/02	
<b>C08J 9/06 (2006.01)</b>	C08J 9/06 C E Q	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-341040 (P2006-341040)	(71) 出願人	000005278
(22) 出願日	平成18年12月19日 (2006.12.19)		株式会社ブリヂストン
			東京都中央区京橋1丁目10番1号
		(74) 代理人	100072051
			弁理士 杉村 興作
		(74) 代理人	100107227
			弁理士 藤谷 史朗
		(74) 代理人	100114292
			弁理士 来間 清志
		(74) 代理人	100119530
			弁理士 富田 和幸
		(72) 発明者	米元 大吾
			東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
			社ブリヂストン技術センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スタッドレスタイヤ

## (57) 【要約】

【課題】氷上性能が良好で且つ耐摩耗性の高いスタッドレスタイヤを提供する。

【解決手段】0 での複素弾性率 E 1 と60 での複素弾性率 E 2 との比 ( E 1 / E 2 ) が1 .8以下で且つ0 での複素弾性率 E 1 が20MPa以下であり、オイル量がゴム成分100質量部に対して15質量部以下であるトレッドゴムをトレッド部に具え、アスファルト路面を3000 km走行した後の前記トレッドゴムの摩耗面の中心線平均粗さ R a が12~40 μmで且つ十点平均粗さ R z と中心線平均粗さ R a との比 ( R z / R a ) が15以上であることを特徴とするスタッドレスタイヤである。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

0 での複素弾性率  $E_1$  と 60 での複素弾性率  $E_2$  との比 ( $E_1 / E_2$ ) が 1.8 以下で且つ 0 での複素弾性率  $E_1$  が 20MPa 以下であり、オイル量がゴム成分 100 質量部に対して 15 質量部以下であるトレッドゴムをトレッド部に具え、

アスファルト路面を 3000km 走行した後の前記トレッドゴムの摩耗面の中心線平均粗さ  $R_a$  が 12 ~ 40  $\mu\text{m}$  で且つ十点平均粗さ  $R_z$  と中心線平均粗さ  $R_a$  との比 ( $R_z / R_a$ ) が 15 以上であることを特徴とするスタッドレスタイヤ。

## 【請求項 2】

前記トレッドゴムが発泡ゴムであることを特徴とする請求項 1 に記載のスタッドレスタイヤ。 10

## 【請求項 3】

前記発泡ゴムの発泡率が 5 ~ 30 % であることを特徴とする請求項 2 に記載のスタッドレスタイヤ。

## 【請求項 4】

前記トレッドゴムのゴム成分が天然ゴム及びジエン系合成ゴムよりなり、その質量比 (天然ゴム / ジエン系合成ゴム) が 80 / 20 ~ 40 / 60 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のスタッドレスタイヤ。

## 【請求項 5】

前記天然ゴムが、天然ゴムラテックス中のタンパク質を機械的分離手法により部分脱タンパク処理してなるラテックスから得られた総窒素含有量が 0.1 質量 % を超え且つ 0.4 質量 % 以下である天然ゴム、又は天然ゴム分子中に極性基を含有する変性天然ゴムであることを特徴とする請求項 4 に記載のスタッドレスタイヤ。 20

## 【請求項 6】

前記ジエン系合成ゴムが、含窒素官能基を有する変性ポリブタジエンゴムであることを特徴とする請求項 4 に記載のスタッドレスタイヤ。

## 【請求項 7】

前記含窒素官能基がヘキサメチレンイミンに由来することを特徴とする請求項 6 に記載のスタッドレスタイヤ。

## 【請求項 8】

ゴム成分 100 質量部に対してシリカ 3 ~ 30 質量部を配合してなるゴム組成物を前記トレッドゴムに用いたことを特徴とする請求項 2 ~ 7 のいずれかに記載のスタッドレスタイヤ。 30

## 【請求項 9】

ゴム成分 100 質量部に対してポリエチレン短繊維 0.1 ~ 10 質量部を配合してなるゴム組成物を前記トレッドゴムに用いたことを特徴とする請求項 2 ~ 7 のいずれかに記載のスタッドレスタイヤ。

## 【請求項 10】

重荷重用スタッドレスタイヤであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のスタッドレスタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】 40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、スタッドレスタイヤ、特に氷上性能が良好で且つ耐摩耗性の高いスタッドレスタイヤに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

通常の路面上に加え、氷上や雪上でも走行するために使用されるスタッドレスタイヤの氷上性能を向上させるために、これまで、種々のスタッドレスタイヤ用のトレッドゴムが提案されてきた。例えば、特開 2004 - 238619 号 (特許文献 1) には、発泡率と 0 及び 60 での動的弾性率が特定の範囲にあるゴムをトレッド部に用いたスタッドレ 50

タイヤが報告されている。

【 0 0 0 3 】

一方、近年、氷路面との摩擦力を向上させて、スタッドレスタイヤの氷上性能を更に向上させるために、低温特性の良好な、即ち、低温でもしなやかなゴムを用いる試みがなされている。

【 0 0 0 4 】

【特許文献1】特開 2 0 0 4 - 2 3 8 6 1 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

10

しかしながら、一般に低温特性の良好なゴムは、乾燥路面走行温度領域においても軟らかいため、低温特性の良好なゴムをトレッドゴムとして用いたスタッドレスタイヤは、乾燥路面における耐摩耗性が悪いという問題があった。

【 0 0 0 6 】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、氷上性能が良好で且つ耐摩耗性の高いスタッドレスタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、トレッドゴムの0 での複素弾性率  $E_1$  と60 での複素弾性率  $E_2$  との比 ( $E_1 / E_2$ ) を一定以下としつつ、0 での複素弾性率  $E_1$  を一定以下とすることで、スタッドレスタイヤの耐摩耗性の低下を抑制しつつ、氷上性能を向上させることができ、また、一定距離走行後のトレッドゴム摩耗面の中心線平均粗さ  $R_a$  を特定の範囲としつつ、十点平均粗さ  $R_z$  と中心線平均粗さ  $R_a$  との比 ( $R_z / R_a$ ) を一定以上とすることで、タイヤの接地面積と排水体積とがバランス化されて、タイヤの氷上性能が更に向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

20

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明のスタッドレスタイヤは、0 での複素弾性率  $E_1$  と60 での複素弾性率  $E_2$  との比 ( $E_1 / E_2$ ) が1.8以下で且つ0 での複素弾性率  $E_1$  が20MPa以下であり、オイル量がゴム成分100質量部に対して15質量部以下であるトレッドゴムをトレッド部に具え、

30

アスファルト路面を3000km走行した後の前記トレッドゴムの摩耗面の中心線平均粗さ  $R_a$  が12~40  $\mu\text{m}$  で且つ十点平均粗さ  $R_z$  と中心線平均粗さ  $R_a$  との比 ( $R_z / R_a$ ) が15以上であることを特徴とする。なお、本発明のスタッドレスタイヤは、重荷重用スタッドレスタイヤとして特に好適である。

【 0 0 0 9 】

ここで、複素弾性率  $E_1$  及び  $E_2$  は、上島製のスペクトロメーターを用い、温度分散：52Hz、昇温速度：3 /分、サンプル幅：4.7mm、サンプル厚さ：2mm、サンプル長さ：40mm、初期荷重：160gの条件下で測定した値である。また、中心線平均粗さ  $R_a$  及び十点平均粗さ  $R_z$  は、J I S B 0 6 0 1 に従って測定した値である。

40

【 0 0 1 0 】

本発明のスタッドレスタイヤの好適例においては、前記トレッドゴムが発泡ゴムである。ここで、該発泡ゴムの発泡率は、5~30%の範囲が好ましい。また、前記トレッドゴムに用いるゴム組成物としては、ゴム成分100質量部に対してシリカ3~30質量部を配合してなるゴム組成物、及びゴム成分100質量部に対してポリエチレン短繊維0.1~10質量部を配合してなるゴム組成物が好ましい。

【 0 0 1 1 】

本発明のスタッドレスタイヤの他の好適例においては、前記トレッドゴムのゴム成分が天然ゴム及びジエン系合成ゴムよりなり、その質量比 (天然ゴム / ジエン系合成ゴム) が80 / 20 ~ 40 / 60である。ここで、前記天然ゴムとしては、天然ゴムラテックス中のタンバ

50

ク質を機械的分離手法により部分脱タンパク処理してなるラテックスから得られた総窒素含有量が0.1質量%を超え且つ0.4質量%以下である天然ゴム、及び天然ゴム分子中に極性基を含有する変性天然ゴムが好ましい。また、前記ジエン系合成ゴムとしては、含窒素官能基を有する変性ポリブタジエンゴムが好ましく、該含窒素官能基は、ヘキサメチレンイミンに由来することが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、0 での複素弾性率  $E_1$  と60 での複素弾性率  $E_2$  との比及び0 での複素弾性率  $E_1$ 、並びに一定距離走行後のトレッドゴム摩耗面の中心線平均粗さ  $R_a$  及び十点平均粗さ  $R_z$  と中心線平均粗さ  $R_a$  との比 ( $R_z / R_a$ ) が特定の範囲にあり、氷上性能が良好で且つ高い耐摩耗性を有するスタッドレスタイヤを提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のスタッドレスタイヤは、0 での複素弾性率  $E_1$  と60 での複素弾性率  $E_2$  との比 ( $E_1 / E_2$ ) が1.8以下で且つ0 での複素弾性率  $E_1$  が20MPa以下であり、オイル量がゴム成分100質量部に対して15質量部以下であるトレッドゴムをトレッド部に具え、アスファルト路面を3000km走行した後の前記トレッドゴムの摩耗面の中心線平均粗さ  $R_a$  が12~40  $\mu\text{m}$ で且つ十点平均粗さ  $R_z$  と中心線平均粗さ  $R_a$  との比 ( $R_z / R_a$ ) が15以上であることを特徴とする。

【0014】

20

上記トレッドゴムの0 での複素弾性率  $E_1$  と60 での複素弾性率  $E_2$  との比 ( $E_1 / E_2$ ) を1.8以下としつつ、0 での複素弾性率  $E_1$  が20MPa以下とすることで、スタッドレスタイヤの耐摩耗性の低下を抑制しつつ、氷上性能を向上させることができる。また、アスファルト路面を3000km走行した後のトレッドゴム摩耗面の中心線平均粗さ  $R_a$  を12~40  $\mu\text{m}$ としつつ、十点平均粗さ  $R_z$  と中心線平均粗さ  $R_a$  との比 ( $R_z / R_a$ ) を15以上とすることで、平均摩耗に比べて最大摩耗が大きくなり、タイヤの接地面積と排水体積とがバランス化され、氷上性能を更に向上させることができる。

【0015】

ここで、上記トレッドゴムの0 での複素弾性率  $E_1$  と60 での複素弾性率  $E_2$  との比 ( $E_1 / E_2$ ) が1.8を超えると、( $E_1$  が20MPa以下で)耐摩耗性が低下する。また、上記トレッドゴムの0 での複素弾性率  $E_1$  が20MPaを超えると、氷上性能が低下する。

30

【0016】

上記トレッドゴムは、アロマオイル等のオイルを含んでもよいが、オイル量は、ゴム成分100質量部に対して15質量部以下である。トレッドゴムのオイル量がゴム成分100質量部に対して15質量部を超えると、耐摩耗性が低下する。ここで、上記トレッドゴムは、アセトンによる抽出量がゴム成分100質量部に対して25質量部であることが好ましい。該抽出量が25質量部を超える場合、耐摩耗性が低下する。

【0017】

また、アスファルト路面を3000km走行した後のトレッドゴムの摩耗面の中心線平均粗さ  $R_a$  が12  $\mu\text{m}$ 未満では、氷上性能が低下し、一方、40  $\mu\text{m}$ を超えても、氷上性能が低下する。更に、アスファルト路面を3000km走行した後のトレッドゴムの摩耗面の十点平均粗さ  $R_z$  と中心線平均粗さ  $R_a$  との比 ( $R_z / R_a$ ) が15未満でも、氷上性能が低下する。即ち、表面が粗過ぎても、接地面積が小さくなるため、氷上性能が低下し、また、表面の粗さが小さ過ぎても、排水体積が小さくなるため、氷上性能が低下し、更に、 $R_z / R_a$  が小さいと、表面の粗さの割りに排水体積が小さくなるため、氷上性能が低下する。

40

【0018】

本発明のスタッドレスタイヤのトレッドゴムは、発泡ゴムであることが好ましい。トレッドゴムが発泡ゴムの場合、タイヤの排水体積が増加して、氷上性能が向上する。また、該発泡ゴムの発泡率は、5~30%の範囲が好ましい。発泡ゴムの発泡率が5%未満では、氷上性能の向上効果が小さく、一方、30%を超えると、耐摩耗性が低下する傾向がある。な

50

お、発泡率（ $V_s$ ）は、次式により算出できる。

$$V_s = \left( \rho_0 / \rho_1 - 1 \right) \times 100 (\%)$$

〔式中、 $\rho_1$ は発泡ゴムの密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を表し、 $\rho_0$ は発泡ゴムの固相部の密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）を表す〕。なお、発泡ゴムの密度及び発泡ゴムの固相部の密度は、エタノール中の質量と空気中の質量を測定し、これから算出される。また、発泡率は、発泡剤や発泡助剤の種類、量等により適宜変化させることができ、発泡剤としては、アゾジカルボンアミド（ADC A）、ジニトロソペンタメチレンテトラミン（DPT）、ジニトロソペンタスチレンテトラミンやベンゼンスルホニルヒドラジド誘導体、 $p, p'$ -オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド（OB SH）、二酸化炭素を発生する重炭酸アンモニウム、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、窒素を発生するニトロソスルホニルアゾ化合物、 $N, N'$ -ジメチル- $N, N'$ -ジニトロソフタルアミド、トルエンスルホニルヒドラジド、 $p$ -トルエンスルホニルセミカルバジド、 $p, p'$ -オキシビスベンゼンスルホニルセミカルバジド等が挙げられ、発泡助剤としては、尿素、ステアリン酸亜鉛、ベンゼンスルフィン酸亜鉛や亜鉛華等が挙げられる。

10

20

30

40

50

#### 【0019】

上記トレッドゴムのゴム成分は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムよりなり、その質量比（天然ゴム／ジエン系合成ゴム）が80／20～40／60であることが好ましい。この場合、乾燥路面走行温度領域での複素弾性率の低下が抑制されることに加え、氷上路面走行温度領域でトレッドゴムが十分なしなやかさを有するため、氷上性能と耐摩耗性とを両立し易い。なお、天然ゴムの比率がゴム成分の80質量％を超えると（ジエン系合成ゴムの比率がゴム成分の20質量％未満では）、耐摩耗性と氷上性能が低下する傾向があり、一方、天然ゴムの比率がゴム成分の40質量％未満では（ジエン系合成ゴムの比率がゴム成分の60質量％を超えると）、作業性が低下する。

#### 【0020】

上記天然ゴムとしては、天然ゴムラテックス中のタンパク質を機械的分離手法により部分脱タンパク処理してなるラテックスから得られた総窒素含有量が0.1質量％を超え且つ0.4質量％以下である天然ゴムが好ましい。該部分脱タンパク天然ゴムは、カーボンブラック等の充填剤の分散性を向上させることができ、トレッドゴムの低温での柔軟性を向上させることができる。ここで、ゴム成分中の部分脱タンパク天然ゴムの含有率は、40～80質量％の範囲が好ましい。

#### 【0021】

上記部分脱タンパク天然ゴムは、一般的な天然ゴム製造工程、即ち、ラテックスのタッピング、凝固、洗浄、脱水、乾燥、パッキングの順で行われる工程において、タッピング後且つ凝固前のラテックスを、固形成分中の総窒素含有量が上記の範囲となるように、機械的分離手法、好ましくは、遠心分離濃縮法により部分脱タンパク処理を行った後、得られた天然ゴムラテックスを凝固し、洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー等の通常の乾燥機を用いて乾燥処理することにより得られる。なお、原料となる天然ゴムラテックスは、特に限定されず、フィールドラテックスや市販のラテックス等を用いることができる。

#### 【0022】

なお、脱タンパク処理法としては、タンパク質分解酵素を用いた分解処理方法、界面活性剤を用い繰り返し洗浄する方法、酵素と界面活性剤とを併用する方法等が知られているが、これらの方法では、固形ゴム中のタンパク質が減少するものの、同時に老化防止作用を有するトコトリエノール等の有効成分も失われるため、天然ゴム本来の耐老化性が低下してしまう。一方、機械的分離手法では、トコトリエノール等の有効成分が殆ど失われないため、耐熱性を従来の天然ゴムとほぼ同等に維持することができる。

#### 【0023】

上記天然ゴム中の総窒素含有量は、タンパク質含量の指標となるもので、原料天然ゴムラテックスの遠心分離条件（回転数、時間等）を調整してコントロールすることができる。ここで、遠心分離の条件としては、特に制限されるものではないが、例えば7500rpm程

度の回転数で数回繰り返し行うことが好ましい。なお、総窒素含有量が0.1質量%以下では、耐熱老化性が低下し、一方、0.4質量%を超えると、十分な低発熱性が得られないことがある。また、上記天然ゴム中の総窒素含有量は、0.2~0.4質量%の範囲が好ましい。

【0024】

また、上記天然ゴムとしては、天然ゴム分子中に極性基を含有する変性天然ゴムも好ましい。該変性天然ゴムも、カーボンブラック等の充填剤の分散性を向上させることができ、トレッドゴムの低温での柔軟性を向上させることができる。ここで、ゴム成分中の変性天然ゴムの含有率は、40~80質量%の範囲が好ましい。

【0025】

上記変性天然ゴムとしては、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、該極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子にグラフト重合させ、更に凝固及び乾燥して得た変性天然ゴムが好ましい。該変性天然ゴムの製造に用いる天然ゴムラテックスとしては、特に限定されず、例えば、フィールドラテックス、アンモニア処理ラテックス、遠心分離濃縮ラテックス、界面活性剤や酵素で処理した脱タンパク質ラテックス、及びこれらを組み合わせたもの等を用いることができる。また、上記変性天然ゴムにおいて、上記極性基含有単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.01~5.0質量%の範囲が好ましく、0.1~3.0質量%の範囲が更に好ましく、0.2~1.0質量%の範囲がより一層好ましい。

【0026】

上記天然ゴムラテックスに添加される極性基含有単量体は、分子内に少なくとも一つの極性基を有し、天然ゴム分子とグラフト重合できる限り特に制限されるものでない。ここで、該極性基含有単量体は、天然ゴム分子とグラフト重合するために、分子内に炭素-炭素二重結合を有することが好ましく、極性基含有ビニル系単量体であることが好ましい。上記極性基の具体例としては、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、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、含窒素複素環基、含酸素複素環基、アルコキシシリル基及びスズ含有基等を好適に挙げることができる。これら極性基を含有する単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】

上記アミノ基を含有する単量体としては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、上記ニトリル基を含有する単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。また、上記ヒドロキシル基を含有する単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、上記カルボキシル基を含有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等が挙げられる。また、上記エポキシ基を含有する単量体としては、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、上記含窒素複素環基を含有する単量体としては、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等が挙げられる。また、上記スズ含有基を有する単量体としては、アリルトリ-n-ブチルスズ、アリルトリメチルスズ等が挙げられる。

【0028】

上記極性基含有単量体の天然ゴム分子へのグラフト重合は、乳化重合で行われることが好ましい。ここで、該乳化重合においては、一般的に、天然ゴムラテックスに水及び必要に応じて乳化剤を加えた溶液中に、上記極性基含有単量体を加え、更に重合開始剤を加えて、所定の温度で攪拌して極性基含有単量体を重合させることが好ましい。なお、上記乳化剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のノニオン系の界面活性剤を使用

10

20

30

40

50

することができる。また、上記重合開始剤としては、レドックス系の重合開始剤を用いることが好ましく、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の過酸化物と、テトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸等の還元剤を組み合わせ使用することが好ましい。上述した各成分を反応容器に仕込み、30～80℃で10分～7時間反応させることで、天然ゴム分子に上記極性基含有単量体がグラフト共重合した変性天然ゴムラテックスが得られる。また、該変性天然ゴムラテックスを凝固させ、洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー等の乾燥機を用いて乾燥することで変性天然ゴムが得られる。ここで、変性天然ゴムラテックスを凝固するのに用いる凝固剤としては、特に限定されるものではないが、ギ酸、硫酸等の酸や、塩化ナトリウム等の塩が挙げられる。

10

#### 【0029】

上記ジエン系合成ゴムとしては、含窒素官能基を有する変性ポリブタジエンゴムが好ましい。該変性ポリブタジエンゴムは、カーボンブラック等の充填剤の分散性を向上させることができ、トレッドゴムの低温での柔軟性を向上させることができる。また、該変性ポリブタジエンゴムは、乾燥路面走行領域での複素弾性率の低下を更に抑制して、タイヤの耐摩耗性を向上させることができる。ここで、ゴム成分中の変性ポリブタジエンゴムの含有率は、20～60質量%の範囲が好ましい。

#### 【0030】

上記変性ポリブタジエンゴムは、含窒素官能基を有する重合開始剤を使用して、1,3-ブタジエンを重合させたり、活性末端を有するポリブタジエンを合成した後、該活性末端を含窒素官能基を有する変性剤で変性する等の公知の方法で合成することができる。ここで、上記含窒素官能基としては、ヘキサメチレンイミンに由来する官能基（例えば、ヘキサメチレンイミノ基）が好ましい。上記含窒素官能基を有する重合開始剤は、n-ブチルリチウム等のリチウム化合物と、ヘキサメチレンイミン等の二級アミンとから予備調製して重合反応に用いてもよいが、重合系中で生成させてもよい。また、変性剤としては、四塩化スズ等のスズ含有化合物、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、4,4'-ビス(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等の窒素含有化合物、四塩化ケイ素、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物等のケイ素含有化合物が挙げられる。

20

30

#### 【0031】

本発明のスタッドレスタイヤのトレッドゴムには、ゴム成分100質量部に対してシリカ3～30質量部を配合してなるゴム組成物を用いることが好ましい。シリカを配合したゴム組成物をトレッドゴムに用いることで、氷上性能（低温でのしなやかさ）と耐摩耗性とを両立できる。なお、シリカの配合量が3質量部未満では、上記の両立が困難であり、一方、30質量部を超えると、耐摩耗性が大幅に低下する。

40

#### 【0032】

本発明のスタッドレスタイヤのトレッドゴムには、ゴム成分100質量部に対してポリエチレン短繊維0.1～10質量部を配合してなるゴム組成物を用いることも好ましい。ポリエチレン製の短繊維を配合したゴム組成物をトレッドゴムに用いた場合、加硫中にポリエチレン短繊維が溶融又は軟化し、一方、ゴムマトリックス中で加硫中に発生したガスは溶融又は軟化したポリエチレンの内部に留まる結果、ポリエチレン短繊維が存在していた場所に長尺状の気泡が生成する。該長尺状の気泡は、トレッドゴム内において独立して存在し、ミクロな排水溝として機能し得るため、スタッドレスタイヤの氷上性能を向上させることができる。なお、ポリエチレン短繊維の配合量が0.1質量部未満では、十分な排水効果

50

が得られないことがあり、一方、10質量部を超えると、弾性率が上昇して氷上性能が低下することがある。

#### 【0033】

本発明のスタッドレスタイヤは、例えば、天然ゴム及びジエン系合成ゴムよりなるゴム成分に、カーボンブラックやシリカ等の充填剤、ポリエチレン短繊維、発泡剤、発泡助剤等の配合剤を配合してゴム組成物を調製し、該ゴム組成物をトレッドゴムとして使用し、常法に従って加硫することで製造することができる。なお、本発明のスタッドレスタイヤは、上述のように、氷上性能及び耐摩耗性に優れ、各種車両用のスタッドレスタイヤとして使用することができるが、重荷重用スタッドレスタイヤとして特に好適である。

#### 【実施例】

#### 【0034】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0035】

##### < 部分脱タンパク天然ゴムの製造例 >

アンモニア0.4質量%を添加した天然ゴムラテックス（CT-1）を、ラテックスセパレーターSLP-3000〔斉藤遠心機工業製〕を用いて回転数7500rpmで15分間遠心分離することにより濃縮した。濃縮したラテックスをさらに回転数7500rpmで15分間遠心分離した。得られた濃縮ラテックスを固形分として約20%に希釈した後、ギ酸を添加し、一晚放置後、凝固して得られたゴム分を、110℃で210分間乾燥して部分脱タンパク天然ゴムを製造した。得られ天然ゴムの総窒素含有量を、ケルダール法によって測定したところ、0.15質量%であった。

#### 【0036】

##### < 変性ポリブタジエンゴムの製造例 >

乾燥し、窒素置換された内容積約900mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエン50g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.0057mmol、及びヘキサメチレンジイミン0.513mmolをそれぞれシクロヘキサン溶液として注入し、これに0.57mmolのn-ブチルリチウム（BuLi）を加えた後、攪拌装置を備えた50℃の温水浴中で4.5時間重合を行った。重合添加率はほぼ100%であった。この重合系に四塩化スズ0.100mmolをシクロヘキサン溶液として加え50℃で30分攪拌した。その後さらに、2,6-ジ-tert-ブチルパラクレゾール（BHT）のイソプロパノール5%溶液0.5mLを加えて反応を停止させ、さらに、常法に従い乾燥して変性ポリブタジエンゴム（変性BR）を得た。得られた変性BRのビニル結合（1,2-結合）量を、<sup>1</sup>H-NMR〔日本電子製、Alpha 400MHz NMR装置、CDCl<sub>3</sub>中〕スペクトルにおける積分比より求めたところ、ブタジエン単位のビニル結合量が14%であった。また、得られた変性BRのカップリング効率を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）より得られるデータのうち高分子量側のピークの面積比率を用いて算出したところ、カップリング効率は65%であった。また、ガラス転移温度は-95℃であった。

#### 【0037】

##### < ゴム組成物の調製及び評価 >

表1に示す配合のゴム組成物を常法に従って調製した。得られたゴム組成物を145℃で3分間加硫して、幅：4.7mm、厚さ：2mm、長さ：40mmのサンプルを作製し、上島製のスペクトロメーターを用い、温度分散：52Hz、昇温速度：3℃/分、初期荷重：160gの条件下で、0℃での複素弾性率E<sub>1</sub>及び60℃での複素弾性率E<sub>2</sub>を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0038】

##### < タイヤの作製及び評価 >

上記ゴム組成物をトレッドゴムに用いて、サイズ11R22.5の重荷重用スタッドレスタイヤを作製し、アスファルト路面を3000km走行した後、JIS B0601に従ってトレッドゴムの摩耗面の中心線平均粗さR<sub>a</sub>及び十点平均粗さR<sub>z</sub>を測定した。更に、下記の方法で、タイヤの氷上性能及び耐摩耗性を評価した。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 3 9 】

## ( 1 ) 氷上性能

氷上平坦路にて、車輛が静止している状態から加速し、100m進むまでのラップタイムを測定し、比較例 1 を100として指数表示した。指数値が大きい程、到達時間が短く氷上での加速に優れることを示す。

## 【 0 0 4 0 】

## ( 2 ) 耐摩耗性

上記供試タイヤを車両に装着し、5万km走行した時点でのタイヤの溝深さを測定し、走行距離 / ( 走行前のタイヤの溝深さ - 走行後のタイヤの溝深さ ) の値を算出して、比較例 1 を100として指数表示した。指数値が大きい程、耐摩耗性に優れることを示す。

10

## 【 0 0 4 1 】

【表 1】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配合	天然ゴム	70	100	60	70	55	55	55	-	-
	脱タンパク天然ゴム *1	-	-	-	-	-	-	-	55	55
	ポリブタジエンゴム *2	30	-	40	30	45	-	-	-	-
	変性ポリブタジエンゴム *3	-	-	-	-	-	45	45	45	45
	カーボンブラック(N134)	55	45	58	55	46	46	46	46	46
	シリカ *4	-	-	-	-	4	4	4	4	4
	オイル	-	-	-	20	-	-	-	-	-
	発泡剤 *5	6	6	6	6	6	6	6	6	-
	ポリエチレン短繊維 *6	-	-	-	-	2	2	-	2	-
物性	0℃での複素弾性率E1	18.8	10	20	8	13.5	13.5	12.5	13	14.5
	60℃での複素弾性率E2	10.3	5.5	12.5	3.5	8.4	9.0	8.3	8.7	9.7
	E1/E2	1.83	1.83	1.6	2.3	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5
	抽出量	10	10	10	30	10	10	10	10	10
	発泡率	15	15	15	15	15	15	15	15	0
性能	中心線平均粗さRa	10	10	10	10	15	15	10	15	6
	十点平均粗さRz	300	300	300	300	400	400	300	400	100
	Rz/Ra	30	30	30	30	26.7	26.7	30	26.7	16.7
	氷上性能	100	120	90	125	120	120	110	125	100
	耐摩耗性	100	80	110	60	110	120	110	125	130

- \*1 上記の方法で製造した部分脱タンパク天然ゴム
- \*2 宇部興産製，BR150L
- \*3 上記の方法で製造した変性ポリブタジエンゴム
- \*4 日本シリカ製，ニップシールAQ
- \*5 アゾジカルボンアミド
- \*6 タイレ製，融点 = 125 ，繊維径 = 3.6d，平均径 = 0.023mm，平均長さ = 2mm

【0043】

表1から、本発明に従うトレッドゴムをトレッド部に用いた実施例1～4のスタッドレスタイヤは、比較例1のスタッドレスタイヤに比べて、氷上性能及び耐摩耗性が優れていることが分かる。また、実施例5のスタッドレスタイヤは、非発泡ゴムを用いているにも関わらず、氷上性能が比較例1のスタッドレスタイヤと同等で、耐摩耗性が大幅に向上していた。

【0044】

一方、トレッドゴムがゴム成分としてジエン系合成ゴムを含まず、トレッドゴムのE1/E2が1.8を超え、摩耗面のRaが12未満の比較例2のスタッドレスタイヤは、比較例1のスタッドレスタイヤに比べて、耐摩耗性が低下しており、摩耗面のRaが12未満の比較例3のスタッドレスタイヤは、比較例1のスタッドレスタイヤに比べて、氷上性能が低下していた。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
B 6 0 C 11/00 H

F ターム(参考) 4F074 AA06 AA06D AA09 AA17 AA48 AA48D AA50 AA50D AC02 AC32  
AE04 AG01 AG02 BA13 CC06Y CC09Z DA02 DA08 DA24 DA59  
4J002 AC01W AC03X AC11W AC11X BB033 BN02W DE226 EQ016 EQ026 FA043  
FD013 FD326 GN01