

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7091716号  
(P7091716)

(45)発行日 令和4年6月28日(2022.6.28)

(24)登録日 令和4年6月20日(2022.6.20)

(51)国際特許分類

F I

B 6 0 C	1/00 (2006.01)	B 6 0 C	1/00	A
C 0 8 K	3/36 (2006.01)	C 0 8 K	3/36	
C 0 8 L	7/00 (2006.01)	C 0 8 L	7/00	
C 0 8 L	9/00 (2006.01)	C 0 8 L	9/00	
C 0 8 L	45/00 (2006.01)	C 0 8 L	45/00	

請求項の数 2 (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-37904(P2018-37904)  
 (22)出願日 平成30年3月2日(2018.3.2)  
 (65)公開番号 特開2019-151743(P2019-151743  
 A)  
 (43)公開日 令和1年9月12日(2019.9.12)  
 審査請求日 令和3年1月22日(2021.1.22)

(73)特許権者 000183233  
 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 110001896  
 特許業務法人朝日奈特許事務所  
 (72)発明者 河西 勇輝  
 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  
 審査官 岡部 佐知子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

窒素含有量が0.30質量%以下の天然ゴムを30質量%以上およびブタジエンゴムを30質量%以上含有するゴム成分100質量部に対して、重量平均分子量(Mw)が500~1500であるテルペン系樹脂を8~40質量部、およびBET比表面積が50~300m<sup>2</sup>/gのシリカを5~55質量部含有し、テルペン系樹脂の含有量に対するシリカの含有量(シリカの含有量/テルペン系樹脂の含有量)が、0.2~4.0であるゴム組成物により構成されたトレッドを有するタイヤ。

## 【請求項2】

前記タイヤがスタッドレスタイヤである、請求項1記載のタイヤ。

## 【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および当該ゴム組成物により構成されたトレッドを有するスタッドレスタイヤに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

スタッドレスタイヤに要求される重要な性能の一つとして、例えば、氷上での制動性能が挙げられる。タイヤの氷上性能に影響を与える、トレッドゴムと路面との摩擦を支配する因子としては、粘着摩擦、ヒステリシス摩擦、ひっかき(掘り起こし)摩擦等が知られて

いる。

【 0 0 0 3 】

従来、トレッドゴムと氷上路面との摩擦力を向上させる手法として、粘着摩擦に着目して低温でのゴムの硬度を低くし、路面との接触面積を増大する手法や、ヒステリシス摩擦に着目してゴムのヒステリシスロスを上げる手法、また、ひっかき摩擦に着目して、モース硬度が氷よりも高い素材を配合する等して、ゴム自体の摩擦力を向上させる手法等が検討されてきた。

【 0 0 0 4 】

スタッドレスタイヤでは、冰雪路面におけるグリップ性能が最優先されるため、スチレンブタジエンゴムよりも低温環境下での柔軟性に優れるブタジエンゴムと天然ゴムを用いる技術が主流となっている。そのため、非降雪時の湿潤路面でのグリップ性能（ウェットグリップ性能）を確保することが困難である。そこで、乗用車タイヤでは、補強剤として含有するカーボンブラックをシリカに変更することで、耐摩耗性を維持しながらウェットグリップ性能を確保する技術が知られている（特許文献 1、2）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【文献】特開平 5 - 5 1 4 8 4 号公報

特開平 9 - 8 7 4 2 7 号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

粘着摩擦を向上させるために、オイルの量を増やす等して低温でのゴムの硬度を低くすると、ヒステリシス摩擦も低下する傾向にある。そのため、比較的温度が高く水の発生する 0 付近では、ヒステリシス摩擦の低下により氷上制動性能が低下するという問題がある。

【 0 0 0 7 】

本発明は、氷上性能を改善し得るタイヤ用ゴム組成物および該ゴム組成物で構成されたタイヤ部材を有する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】

【 0 0 0 8 】

30

本発明者は、鋭意検討の結果、高純度化された天然ゴムに所定のテルペン系樹脂およびシリカを配合することで上記課題を解決できることを見出した。さらに好ましい態様においては、耐摩耗性および破壊特性をも改善できることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、

〔 1 〕窒素含有量が 0 . 3 0 質量%以下の天然ゴムを 3 0 質量%以上およびブタジエンゴムを 3 0 質量%以上含有するゴム成分 1 0 0 質量部に対して、重量平均分子量（Mw）が 5 0 0 ~ 1 5 0 0 であるテルペン系樹脂を 3 ~ 4 0 質量部、および BET 比表面積が 5 0 ~ 3 0 0 m<sup>2</sup> / g のシリカを 5 ~ 6 0 質量部含有し、テルペン系樹脂の含有量に対するシリカの含有量（シリカの含有量 / テルペン系樹脂の含有量）が、0 . 1 ~ 5 0 であるゴム組成物、

40

〔 2 〕〔 1 〕に記載のゴム組成物により構成されたタイヤ部材を有するスタッドレスタイヤ、に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の高純度化された天然ゴムおよび所定のテルペン系樹脂およびシリカを含有するゴム組成物および該ゴム組成物により構成されたタイヤ部材を有するタイヤは、氷上性能に優れる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

50

本発明の一実施形態であるゴム組成物は、窒素含有量が0.30質量%以下の天然ゴムを30質量%以上およびブタジエンゴムを30質量%以上含有するゴム成分100質量部に対して、重量平均分子量(Mw)が500~1500であるテルペン系樹脂を3~40質量部、およびBET比表面積が50~300m<sup>2</sup>/gのシリカを5~60質量部含有し、テルペン系樹脂の含有量に対するシリカの含有量(シリカの含有量/テルペン系樹脂の含有量)が、0.1~5.0であることを特徴とする。なお、本明細書において、「~」を用いて数値範囲を示す場合、その両端の数値を含むものとする。

#### 【0012】

##### <ゴム成分>

本実施形態において使用されるゴム成分としては、高純度化され窒素含有量を0.30質量%以下に低下させた天然ゴム(以下、本明細書において「改質天然ゴム」と記載することがある)が好適に用いられる。改質天然ゴムは柔らかいために、低温における複素弾性率(0 E\*)が低くなり、ヒステリシスロスが向上し氷上性能も向上する。さらに天然ゴム系と相溶性の高いテルペン系樹脂を組み合わせることで、氷上性能が相乗的に向上する。また、シリカは低温域でゴムを柔らかくし、氷との追従性を増すことで、テルペン系樹脂は、低温域での氷上面へのゴムの粘着性を増すことで、氷上性能の向上に寄与すると考えられる。なお、かかる改質天然ゴムは、単独または2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

#### 【0013】

##### (改質天然ゴム)

本明細書において「高純度化」とは、天然ポリイソプレノイド成分以外のリン脂質、タンパク質等の不純物を取り除くことを意味する。天然ゴムは、イソプレノイド成分が、不純物成分に被覆されているような構造となっているため、この不純物成分を取り除くことにより、イソプレノイド成分の構造が変化する。このようにイソプレノイド成分の構造が変化すると、配合剤との相互作用の状態も変化するため、エネルギーロスの減少や、耐久性の向上が達成される結果となり、より良い改質天然ゴムを得ることができると考えられる。

20

#### 【0014】

高純度化の方法としては、特に限定されるものではないが、具体的には(1)天然ゴムラテックスをケン化処理する方法や、(2)天然ゴムラテックスを凝集させ、その後破碎し洗浄処理する方法や、(3)上記ケン化処理後、洗浄処理をし、酸性化合物で処理する方法などが挙げられる。もちろん、改質天然ゴムの高純度化の方法は特に規定されるものではなく、超音波や遠心分離等の機械的手法、酵素によるタンパク質等の不純物分解法など、公知の方法が限定なく用いられるが、なかでもより不純物を除去し、低燃費性を向上させる観点からケン化処理後、洗浄処理をし、酸性化合物で処理する方法が好ましく、生産効率、コスト、白色充填剤の分散性等の観点から洗浄処理が好ましい。具体的には、国際公開第2014/125700号に記載の方法などにより天然ゴムの高純度化を行うことができる。

30

#### 【0015】

天然ゴムラテックスとしては、ヘベア樹をタッピングして採取した生ラテックス(フィールドラテックス)や、生ラテックスを遠心分離法やクリーミング法によって濃縮した濃縮ラテックス(精製ラテックス、常法によりアンモニアを添加したハイアンモニアラテックス、亜鉛華とTMTD(テトラメチルチウラムジスルフィド)とアンモニアとによって安定化させたLATZラテックスなど)などが挙げられる。なかでも、pHコントロールによる高純度化が容易であるという理由から、フィールドラテックスを用いることが好ましい。

40

#### 【0016】

天然ゴムラテックス中のゴム成分(固形ゴム分)は、攪拌効率等の観点から、5~40質量%が好ましく、10~30質量%がより好ましい。

#### 【0017】

ケン化処理の方法としては、例えば、特開2010-138359号公報、特開2010

50

- 174169号公報に記載の方法などが挙げられる。具体的には、天然ゴムラテックスに、アルカリと、必要に応じて界面活性剤を添加して所定温度で一定時間、静置することにより行うことができる。また、必要に応じて攪拌等を行ってもよい。上述の製造方法によれば、ケン化により分離したリン化合物が除去されるので、天然ゴムのリン含有量を抑えることができる。さらに、ケン化処理により、天然ゴム中のタンパク質が分解されるので、天然ゴムの窒素含有量を抑えることができる。天然ゴムラテックスを用いることにより、効率的にケン化処理を行うことができる。

【0018】

ケン化処理に用いるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アミン化合物等が挙げられ、ケン化処理の効果や天然ゴムラテックスの安定性への影響の観点から、特に水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを用いることが好ましい。

10

【0019】

アルカリの添加量は、特に制限されるものではないが、天然ゴムラテックスの固形分100質量部に対して、下限は0.1質量部以上が好ましく、0.3質量部以上がより好ましい。該添加量の上限は、10質量部以下が好ましく、5.0質量部以下がより好ましい。アルカリの添加量を0.1質量部以上とすることにより、ケン化処理がスムーズに行える傾向がある。また、逆にアルカリの添加量を10質量部以下とすることにより、天然ゴムラテックスが不安定化するのを防止できる傾向がある。

【0020】

界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤および両性界面活性剤のうち少なくとも1種が使用可能である。このうち陰イオン性界面活性剤としては、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系等の陰イオン性界面活性剤が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンエステル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂質エステル系、アルキルポリグリコシド系等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。両性界面活性剤としては、例えばアミノ酸型、ベタイン型、アミノオキサイド型等の両性界面活性剤が挙げられる。なかでも、陰イオン性界面活性剤が好ましく、スルホン酸系の陰イオン界面活性剤がより好ましい。

20

【0021】

界面活性剤の添加量は、特に制限されるものではないが、天然ゴムラテックスの固形分100質量部に対して、下限は0.01質量部以上が好ましく、0.10質量部以上がより好ましい。該添加量の上限は、5.00質量部以下が好ましく、3.00質量部以下がより好ましい。界面活性剤の添加量を0.01質量部以上とすることにより、ケン化処理時の天然ゴムラテックスの不安定化を防止できる傾向がある。また、逆に界面活性剤の添加量を5.00質量部以下とすることにより、天然ゴムラテックスが安定化しすぎて凝固が困難になることを防止することができる傾向がある。

30

【0022】

ケン化処理の温度は、アルカリによるケン化反応が十分な反応速度で進行し得る範囲、および天然ゴムラテックスが凝固等の変質を起こさない範囲で、適宜設定できるが、通常は30～80であるのが好ましい。また、処理の時間は、天然ゴムラテックスを静置して処理を行う場合、処理の温度にもよるが、十分な処理を行うことと、生産性を向上することとを併せて考慮すると、3～24時間であるのが好ましい。

40

【0023】

洗浄処理は、天然ゴムラテックスを凝集させた後、凝集させたゴムを破碎し洗浄することにより行うことができる。凝集方法としては、例えば、ギ酸等の酸を添加し、pHを調整し、必要に応じてさらに高分子凝集剤を添加する方法などが挙げられる。また、高分子凝集剤としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの塩化メチル4級塩の重合体などのカチオン性高分子凝集剤(例えばMTアクアポリマー(株)製のポリメタアクリル酸エステル系凝集剤など)、アクリル酸塩の重合体などのアニオン系高分子凝集剤、アクリルアミド重合体などのノニオン性高分子凝集剤、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリ

50

レートの塩化メチル4級塩 - アクリル酸塩の共重合体等の両性高分子凝集剤などが挙げられる。また高分子凝集剤の添加量は、適宜選択できる。さらに、洗浄処理としては、例えばゴム分を水で希釈して洗浄後、遠心分離処理を行い、ゴム分を取り出す方法が挙げられる。遠心分離する際は、まず、天然ゴムラテックスのゴム分が5～40質量%、好ましくは10～30質量%となるように水で希釈する。次いで、5000～10000rpmで1～60分間遠心分離すればよく、所望のリン含有量になるまで洗浄を繰り返せばよい。洗浄処理終了後、乾燥することにより、本実施形態に係る改質天然ゴムが得られる。

#### 【0024】

本実施形態に係る改質天然ゴム中の窒素含有量は、0.30質量%以下であり、0.20質量%以下が好ましく、0.15質量%以下がより好ましく、0.10質量%以下がさらに好ましく、0.05質量%以下が特に好ましい。天然ゴム中の窒素含有量を0.30質量%以下とすることにより、氷上性能および破壊特性を顕著に改善することができる。また、窒素含有量が0.30質量%を超えると、カーボンブラック中のゲル含有率が低下し、破壊特性が低下する傾向がある。窒素は、タンパク質やアミノ酸に由来するものと考えられる。なお、窒素含有量は、ケルダール法、微量窒素量計等、従来の方法で測定することができる。改質天然ゴムは、天然ゴムが元々有しているといわれる天然の老化防止剤成分が除去されているため、長期の保存で劣化する恐れがある。そのため、人工の老化防止剤が添加されることがあり、そのような場合には、改質天然ゴムの窒素含有量は、アセトン中に室温(25℃)下で48時間浸漬し、アセトン抽出によりゴム中の人工の老化防止剤を除去した後に測定した値とする。

#### 【0025】

本実施形態に係る改質天然ゴム中のリン含有量は、加工性の観点から、好ましくは500ppm以下、より好ましくは200ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下である。リンは天然ゴムに含まれるリン脂質に由来するものと考えられる。なお、リン含有量は、ICP発光分析等、従来の方法で測定することができる。

#### 【0026】

本実施形態に係る改質天然ゴム中のゲル含有率は、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。ゲル含有率を30質量%以下とすることで、低燃費性能などのゴム物性が向上する傾向がある。ゲル含有率とは、非極性溶媒であるトルエンに対する不溶分として測定した値を意味し、以下においては単に「ゲル含有率」または「ゲル分」と称することがある。ゲル分の含有率の測定方法は次のとおりである。まず、天然ゴム試料を脱水トルエンに浸し、暗所に遮光して1週間放置後、トルエン溶液を $1.3 \times 10^5$ rpmで30分間遠心分離して、不溶のゲル分とトルエン可溶分とを分離する。不溶のゲル分にメタノールを加えて固形化した後、乾燥し、ゲル分の質量と試料の元の質量との比からゲル含有率が求められる。

#### 【0027】

ゴム成分100質量%中の改質天然ゴムの含有量は、30質量%以上であり、35質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上がさらに好ましい。天然ゴムの含有量が30質量%未満であると、破壊特性が低下する傾向がある。また、ゴム成分100質量%中の改質天然ゴムの含有量は、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましく、70質量%以下がさらに好ましい。

#### 【0028】

(その他のゴム成分)

本実施形態において、改質天然ゴム以外に使用できる他のゴム成分としては、特に限定されるものではなく、改質天然ゴム以外の天然ゴム、合成イソプレンゴム(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ブタジエンゴム(SIBR)、クロロプレンゴム(CR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)などのジエン系ゴム成分や、塩素化ブチルゴムなどのブチル系ゴムが挙げられる。またこれらの水添ゴムや変性ゴムであってもよい。なかでも、耐摩耗性の点から他のゴム成分としてBRを使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 9 】

改質天然ゴム以外の天然ゴムとしては、非改質天然ゴム（NR）、エポキシ化天然ゴム（ENR）、水素化天然ゴム（HNRR）、脱タンパク質天然ゴム（DPNR）、高純度天然ゴム（UPNR）、グラフト化天然ゴム等の改質天然ゴム等が挙げられる。これらのゴム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。

## 【 0 0 3 0 】

NRとしては、特に限定されず、タイヤ業界において一般的なものを用いることができ、例えば、SIR20、RSS#3、TSR20等が挙げられる。

## 【 0 0 3 1 】

BRとしては特に限定されるものではなく、例えば、シス1,4結合含有率が50%未満のBR（ローシスBR）、シス1,4結合含有率が90%以上のBR（ハイシスBR）、希土類元素系触媒を用いて合成された希土類系ブタジエンゴム（希土類系BR）、シンジオタクチックポリブタジエン結晶を含有するBR（SPB含有BR）、変性BR（ハイシス変性BR、ローシス変性BR）などタイヤ工業において一般的なものを使用できる。なかでも、ハイシスBR、ローシスBRおよびローシス変性BRからなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、ハイシスBRを用いることがより好ましい。

10

## 【 0 0 3 2 】

ハイシスBRとしては、例えば、JSR（株）、日本ゼオン（株）、宇部興産（株）などによって製造販売されるハイシスBRなどがあげられる。ハイシスBRのなかでも、シス1,4-結合含有率が95%以上のものがさらに好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ハイシスBRを含有することで低温特性および耐摩耗性を向上させることができる。ローシスBRとしては、例えば、日本ゼオン（株）などによって製造販売されているローシスBRを製のBR1250などがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。BR中のシス1,4-結合含有率は、赤外吸収スペクトル分析により算出される値である。

20

## 【 0 0 3 3 】

BRを含有する場合のゴム成分100質量%中の含有量は、低温特性および耐摩耗性の観点から、30質量%以上が好ましく、35質量%以上がより好ましく、40質量%以上がより好ましい。また、ゴム成分中のBRの含有量は、破壊特性の観点から、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。

30

## 【 0 0 3 4 】

ゴム成分100質量%中の改質天然ゴムおよびBRの合計含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%（すなわち、改質天然ゴムおよびブタジエンゴムのみからなること）がさらに好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

<樹脂成分>

本実施形態において使用される樹脂成分としては、ポリテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペンスチレン樹脂等のテルペン系樹脂が好適に用いられ、ポリテルペン樹脂がより好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

（テルペン系樹脂）

テルペン系樹脂は、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、フェノール系樹脂、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂等の他の粘着性樹脂よりもSP値が低く、その値がNR（SP値：8.1）と近いことから、本実施形態に係るゴム成分との相溶性に優れる。なお、テルペン系樹脂のSP値は、ゴム組成物の撥水性をより向上させることができるという理由から、8.60以下が好ましく、8.50以下がより好ましい。また、テルペン系樹脂のSP値は、ゴム成分との相溶性の観点から7.5以上が好ましい。

40

## 【 0 0 3 7 】

ポリテルペン樹脂は、テルペン化合物から選ばれる少なくとも1種を原料とする樹脂である。テルペン化合物の具体例としては、例えば、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、3-カレン（

50

- 3 - カレン)、ジペンテン、リモネン、ミルセン、アロオシメン、オシメン、 $\alpha$ -フェランドレン、 $\beta$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、テルピノレン、1, 8 - シネオール、1, 4 - シネオール、 $\alpha$ -テルピネオール、 $\beta$ -テルピネオール、 $\gamma$ -テルピネオール等が挙げられる。なかでも、グリップ性能、耐久性をバランスよく改善できる点から、 $\beta$ -ピネン、 $\gamma$ -ピネン、3 - カレン ( $\beta$ -3 - カレン)、ジペンテン、リモネンが好ましく、 $\beta$ -ピネン、リモネンがより好ましい。ここでリモネンとは、d 体、l 体、d / l 体のいずれをも含むものであってよい。これらテルペン化合物は、単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

#### 【0038】

テルペンフェノール樹脂は、前記テルペン化合物およびフェノール系化合物を原料とする樹脂である。テルペンスチレン樹脂は、前記テルペン化合物およびスチレンを原料とする樹脂である。なお、ポリテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、およびテルペンスチレン樹脂は、これらに水素添加処理を行った樹脂（水添ポリテルペン樹脂、水添テルペンスチレン樹脂）であってもよい。

10

#### 【0039】

テルペン系樹脂への水素添加処理は、公知の方法で行うことができ、また市販の水添樹脂を使用することもできる。二重結合の水素添加率は、グリップ性能の観点から 5 % 以上が好ましく、7 % 以上がより好ましく、10 % 以上がさらに好ましく、15 % 以上が特に好ましい。また、二重結合の水素添加率は、80 % 以下が好ましく、60 % 以下がより好ましく、40 % 以下がさらに好ましく、30 % 以下が特に好ましい。なお、該水素添加率（水添率）は、 $^1\text{H-NMR}$ （プロトン NMR）による二重結合由来ピークの各積分値から、下記式により、算出される値である。本明細書において、水素添加率（水添率）とは、二重結合の水素添加率を意味する。

20

$$(\text{水添率} [\%]) = \{ (A - B) / A \} \times 100$$

A：水素添加前の二重結合のピークの積分値

B：水素添加後の二重結合のピークの積分値

#### 【0040】

テルペン系樹脂の重量平均分子量（Mw）は、500 ~ 1500 であり、好ましくは 600 ~ 1400 である。上記範囲内の Mw を持つテルペン系樹脂を使用することで天然ゴムとの相溶性が向上し、氷上性能、耐摩耗性能および破壊性能を改善することができる。

30

#### 【0041】

テルペン系樹脂のガラス転移温度（Tg）は、好ましくは 20 以上、より好ましくは 25 以上、さらに好ましくは 30 以上である。20 未満の場合、ウェットグリップ性能が悪化する傾向がある。また、テルペン系樹脂の Tg は、好ましくは 75 以下、より好ましくは 70 以下、さらに好ましくは 65 以下である。75 を超えると、樹脂分散が悪化し、低温時の粘弾性特性が悪化し、却ってウェットグリップ性能が悪化する傾向がある。なお、本明細書において、Tg は、JIS K 7121 に従い、（株）島津製作所製の自動示差走査熱量計（DSC - 60A）を用いて、昇温速度 10 / 分の条件で測定した値である。

#### 【0042】

テルペン系樹脂の軟化点は、好ましくは 130 以下、より好ましくは 125 以下、さらに好ましくは 120 以下である。130 を超えると、混練の際に分散しにくくなる傾向がある。テルペン系樹脂の軟化点は、好ましくは 60 以上、より好ましくは 65 以上、さらに好ましくは 70 以上である。40 未満であると、作業効率が悪くなる傾向がある。なお、本発明において、軟化点は、フローテスター（（株）島津製作所製、CFT - 500D）を用い、試料として 1 g の樹脂を昇温速度 6 / 分で加熱しながら、プランジャーにより 1.96 MPa の荷重を与え、直径 1 mm、長さ 1 mm のノズルから押し出し、温度に対するフローテスターのプランジャー降下量をプロットし、試料の半量が流出した温度とした。

40

#### 【0043】

50

テルペン系樹脂のゴム成分100質量部に対する含有量は、本発明の効果が良好に得られるという理由から3質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましく、8質量部以上がさらに好ましい。また、テルペン系樹脂の含有量は、ゴム組成物の硬度、成形加工性、粘度を適切に確保できるという観点から、40質量部以下が好ましく、35質量部以下がより好ましく、30質量部以下がさらに好ましい。

#### 【0044】

テルペン系樹脂は、前記例示のものからいずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本実施形態におけるテルペン系樹脂は市販品が用いられてもよい。このような市販品は、アリゾナケミカル社、ヤスハラケミカル(株)等によって製造販売されるものが例示される。

10

#### 【0045】

(テルペン系樹脂以外の樹脂)

本実施形態に係るゴム組成物は、樹脂成分としてテルペン系樹脂以外の粘着性樹脂を1種以上併用することができる。テルペン系樹脂以外の粘着性樹脂としては、タイヤ用ゴム組成物において汎用されている石油系樹脂等を用いることができ、具体的には、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、フェノール系樹脂、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、シクロペンタジエン系樹脂等が挙げられる。なかでも、グリップ性能に優れるという理由から、フェノール系樹脂、クマロンインデン樹脂、テルペン系樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、およびシクロペンタジエン系樹脂を用いることが好ましい。さらにSP値が低くNRとの相溶性に優れるという理由から、シクロペンタジエン系樹脂がより好ましい。

20

#### 【0046】

シクロペンタジエン系樹脂としては、ジシクロペンタジエン樹脂(DCPD樹脂)、シクロペンタジエン樹脂、メチルシクロペンタジエン樹脂、ならびにこれらのシクロペンタジエン系樹脂に水素添加処理を行ったもの(水素添加されたシクロペンタジエン系樹脂)が挙げられる。なかでも水素添加されたDCPD樹脂が好ましい。シクロペンタジエン系樹脂への水素添加処理は、公知の方法で行うことができる。

#### 【0047】

フェノール系樹脂としては例えばコレシン(BASF社製)、タッキロール(田岡化学工業(株)製)等が挙げられる。クマロンインデン樹脂としては例えばエスクロン(新日鉄住金化学(株)製)、ネオポリマー(JX日鉱日石エネルギー(株)製)等が挙げられる。スチレン樹脂としては例えばSylvatraxx 4401(Arizona Chemical社製)等が挙げられる。シクロペンタジエン系樹脂としては例えばオペラ(エクソンモービル(株)製)等が挙げられる。これらの粘着性樹脂は、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。

30

#### 【0048】

テルペン系樹脂以外の粘着性樹脂を含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、本発明の効果が良好に得られるという理由から1質量部以上が好ましく、3質量部以上がより好ましく、5質量部以上がさらに好ましい。また、ゴム組成物の硬度、成形加工性、粘度を適切に確保できるという観点から、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましい。

40

#### 【0049】

<充填剤>

本実施形態において使用される充填剤は、シリカを必須成分として含むことを特徴とする。また、シリカはシランカップリング剤と併用されることが好ましい。

#### 【0050】

(シリカ)

シリカとしては、特に限定されず、例えば、乾式法により調製されたシリカ(無水シリカ)、湿式法により調製されたシリカ(含水シリカ)など、タイヤ工業において一般的なものを使用することができる。なかでもシラノール基が多いという理由から、湿式法により

50



調製された含水シリカが好ましい。シリカは、1種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。

【0051】

シリカのBET比表面積は、グリップ性能の観点から、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましい。また、シリカのBET比表面積は、低燃費性能および加工性の観点から、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がさらに好ましい。なお、本明細書におけるシリカのBET比表面積は、ASTM D3037-93に準じてBET法で測定される値である。

【0052】

シリカの含有量は、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、20質量部以上がさらに好ましい。シリカの含有量が5質量部未満の場合は、シリカが自己凝集し、破断強度、破断伸び等の破断特性や低燃費性能が悪化する傾向がある。また、シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、60質量部以下が好ましく、55質量部以下がより好ましく、50質量部以下がさらに好ましい。シリカの含有量を60質量部以下とすることにより、シリカのゴムへの分散性の悪化を抑制し、より良好な低燃費性能および加工性が得られる傾向、より良好な耐摩耗性能が得られる傾向がある。

【0053】

テルペン系樹脂の含有量に対するシリカの含有量（シリカの含有量/テルペン系樹脂の含有量）は、 $0.1 \sim 50$ の範囲が好ましく、 $0.2 \sim 20$ の範囲がより好ましく、 $0.5 \sim 10$ の範囲がさらに好ましく、 $1.0 \sim 4.0$ の範囲が特に好ましい。

【0054】

（シランカップリング剤）

シリカは、シランカップリング剤と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、特に限定されず、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る。そのような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（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、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リ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などのスルフィド基を有するシランカップリング剤；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、Momentive社製のNXT-Z100、NXT-Z45、NXTなどのメルカプト基を有するシランカップリング剤；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなど

10

20

30

40

50

のビニル基を有するシランカップリング剤； 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などのアミノ基を有するシランカップリング剤； - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのグリシドキシ系のシランカップリング剤； 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などのニトロ系のシランカップリング剤； 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などのクロロ系のシランカップリング剤；などが挙げられる。これらのシランカップリング剤は、 1 種単独で用いてもよく、 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、スルフィド系、メルカプト系がシリカとの結合力が強く、低燃費性能に優れるという点から好ましい。また、メルカプト系を使用すると、低燃費性能および耐摩耗性能を好適に向上できるという点からも好ましい。

10

## 【 0 0 5 5 】

シランカップリング剤を含有する場合の含有量は、シリカ分散性や粘度低減等の効果が得られるという理由から、シリカの質量に対して 1 質量%以上が好ましく、 2 質量%以上がより好ましく、 4 質量%以上がさらに好ましい。また、十分なカップリング効果やシリカ分散効果を効率的に得て補強性を確保するという理由から、シリカの質量に対して、 2 0 質量%以下が好ましく、 1 8 質量%以下がより好ましく、 1 5 質量%以下がさらに好ましい。

20

## 【 0 0 5 6 】

シランカップリング剤を含有する場合のゴム成分 1 0 0 質量部に対する含有量は、 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 質量部以上がさらに好ましい。また、シランカップリング剤の含有量は、 2 0 質量部以下が好ましく、 1 8 質量部以下がより好ましく、 1 5 質量部以下がさらに好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

( その他の充填剤 )

充填剤としては、シリカ以外に、さらにその他の充填剤を用いてもよい。そのような充填剤としては、特に限定されず、例えば、カーボンブラック、水酸化アルミニウム、アルミナ ( 酸化アルミニウム )、炭酸カルシウム、タルク、クレーなどこの分野で一般的に使用される充填剤をいずれも用いることができる。これらの充填剤は、 1 種単独で用いてもよく、 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。充填剤として、シリカ以外のものを用いる場合、ゴム強度の観点から、カーボンブラックが好ましい。すなわち充填剤としては、シリカおよびカーボンブラックを含むものであることが好ましく、あるいは、シリカおよびカーボンブラックのみからなるものであることが好ましい。

30

## 【 0 0 5 8 】

カーボンブラックとしては、ゴム用として一般的なものを適宜利用することができる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト等が挙げられ、具体的には、 N 1 1 0、 N 1 1 5、 N 1 2 0、 N 1 2 5、 N 1 3 4、 N 1 3 5、 N 2 1 9、 N 2 2 0、 N 2 3 1、 N 2 3 4、 N 2 9 3、 N 2 9 9、 N 3 2 6、 N 3 3 0、 N 3 3 9、 N 3 4 3、 N 3 4 7、 N 3 5 1、 N 3 5 6、 N 3 5 8、 N 3 7 5、 N 5 3 9、 N 5 5 0、 N 5 8 2、 N 6 3 0、 N 6 4 2、 N 6 5 0、 N 6 6 0、 N 6 8 3、 N 7 5 4、 N 7 6 2、 N 7 6 5、 N 7 7 2、 N 7 7 4、 N 7 8 7、 N 9 0 7、 N 9 0 8、 N 9 9 0、 N 9 9 1 等を好適に用いることができ、これ以外にも自社合成品等も好適に用いることができる。これらのカーボンブラックは単独で用いてもよく、 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

## 【 0 0 5 9 】

カーボンブラックの B E T 比表面積は 1 1 0 m<sup>2</sup> / g 以上が好ましく、 1 2 0 m<sup>2</sup> / g 以上が好ましく、 1 3 0 m<sup>2</sup> / g 以上がより好ましい。 B E T 比表面積が 1 1 0 m<sup>2</sup> / g 以上の

50

カーボンブラックを所定量含有することで、BRおよびSBRの各相の境界近傍にカーボンブラックが分散され、SBRとカーボンブラックとの接触面積が増加する。このことから、BRおよびSBRの各相間の結びつきが強化されるので、ゴム組成物に対する補強効果が向上し、耐摩耗性に優れたゴム組成物とすることができる。また、BET比表面積の上限は特に限定されないが、加工性の観点から $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $160\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がさらに好ましい。なお、本明細書におけるカーボンブラックのBET比表面積は、JIS K 6217-2「ゴム用カーボンブラック基本特性 - 第2部：比表面積の求め方 - 窒素吸着法 - 単点法」に準じて測定された値である。

**【0060】**

カーボンブラックを含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、耐摩耗性能の観点から1質量部以上が好ましく、3質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。また、カーボンブラックの含有量の上限は特に限定されないが、低燃費性能や加工性の観点から、100質量部以下が好ましく、95質量部以下がより好ましく、90質量部以下がさらに好ましい。

**【0061】**

充填剤全体のゴム成分100質量部に対する含有量は、破断特性の観点から、40質量部以上が好ましく、45質量部以上がより好ましく、50質量部以上がさらに好ましい。また、シリカの分散性の観点や加工性の観点からは、150質量部以下が好ましく、140質量部以下がより好ましく、130質量部以下がさらに好ましい。

**【0062】**

充填剤中におけるシリカの含有量は、低燃費性能およびウェットグリップ性能の観点から、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。

**【0063】**

<その他の成分>

本実施形態に係るゴム組成物は、上記のゴム成分および充填剤以外にも、従来、タイヤ工業に使用される配合剤や添加剤、例えば、ワックス、オイル、老化防止剤、ステアリン酸、酸化亜鉛、加硫剤、加硫促進剤等を必要に応じて適宜含有することができる。

**【0064】**

ワックスを含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、ゴムの耐候性の観点から、0.5質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましい。また、ブルームによるタイヤの白色化の観点からは、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

**【0065】**

オイルを含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、良好な耐摩耗性を確保する観点から、100質量部以下が好ましく、90質量部以下がより好ましい。また、加工性の観点からは、5質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましい。なお、加工性は、界面活性剤、液状樹脂、液状ポリマー等の添加によっても担保することができる

**【0066】**

老化防止剤としては特に限定されず、ゴム分野で使用されているものが使用可能であり、例えば、キノリン系、キノン系、フェノール系、フェニレンジアミン系老化防止剤等が挙げられる。

**【0067】**

老化防止剤を含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、ゴムの耐オゾンクラック性の観点から、0.5質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましい。また、耐摩耗性能やグリップ性能の観点からは、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

**【0068】**

ステアリン酸を含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、加工性の観点か

10

20

30

40

50

ら、0.2質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましい。また、加硫速度の観点からは、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

【0069】

酸化亜鉛を含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、加工性の観点から、0.5質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましい。また、耐摩耗性能の観点からは、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

【0070】

加硫剤としては硫黄が好適に用いられる。硫黄としては、粉末硫黄、油処理硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄等を用いることができる。

【0071】

加硫剤として硫黄を含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、十分な加硫反応を確保し、良好なグリップ性能および耐摩耗性能を得るという観点から、0.5質量部以上が好ましく、1.0質量部以上がより好ましい。また、劣化の観点からは、3.0質量部以下が好ましく、2.5質量部以下がより好ましい。

【0072】

硫黄以外の加硫剤としては、例えば、田岡化学工業(株)製のタッキロールV200、フレキシス社製のDURALINK HTS(1,6-ヘキサメチレン-ジチオ硫酸ナトリウム・二水和物)、ランクセス社製のKA9188(1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン)等の硫黄原子を含む加硫剤や、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物等が挙げられる。

【0073】

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-アミン系もしくはアルデヒド-アンモニア系、イミダゾリン系、およびキサント系加硫促進剤等が挙げられる。これら加硫促進剤は、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、スルフェンアミド系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、およびグアニジン系加硫促進剤が好ましく、スルフェンアミド系加硫促進剤がより好ましい。また、スルフェンアミド系加硫促進剤と他の加硫促進剤(好ましくは、チアゾール系加硫促進剤および/またはグアニジン系加硫促進剤)との併用も好ましい態様して挙げるることができる。

【0074】

スルフェンアミド系加硫促進剤としては、例えば、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(TBBS)、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(CBS)、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(DCBS)等が挙げられる。なかでも、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド(TBBS)、および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(CBS)が好ましい。

【0075】

チアゾール系加硫促進剤としては、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド等が挙げられる。なかでも、2-メルカプトベンゾチアゾールが好ましい。

【0076】

グアニジン系加硫促進剤としては、例えば、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン、1-*o*-トリルピグアニド、ジカテコールボレートのジ-*o*-トリルグアニジン塩、1,3-ジ-*o*-クメニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-ピフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-クメニル-2-プロピオニルグアニジン等が挙げられる。なかでも、1,3-ジフェニルグアニジンが好ましい。

【0077】

加硫促進剤を含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、加硫促進の観点から、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましい。また、加工性の観点からは、5質量部以下が好ましく、3質量部以下がより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0078】

< ゴム組成物およびタイヤの製造 >

本実施形態に係るゴム組成物は、公知の方法により製造することができる。例えば、上記の各成分をオープンロール、パンバリーミキサー、密閉式混練機等のゴム混練装置を用いて混練りし、その後加硫する方法等により製造できる。

## 【0079】

本発明の他の実施形態は、上記ゴム組成物により構成されたタイヤ部材を有するタイヤである。上記ゴム組成物により構成されるタイヤ部材としては、トレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード等の各タイヤ部材が挙げられる。なかでも、ウェットグリップ性能、耐摩耗性能およびアブレーション性能に優れることからトレッドが好ましい。

10

## 【0080】

本実施形態に係るタイヤは、上記ゴム組成物を用いて、通常の方法により製造することができる。すなわち、上記の各成分を混練して得られた未加硫ゴム組成物をトレッド等のタイヤ部材の形状にあわせて押出し加工した部材をタイヤ成形機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、通常の方法にて成形することにより、未加硫タイヤを形成し、この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することにより製造することができる。

## 【0081】

本実施形態に係るタイヤは、競技用タイヤ、乗用車用タイヤ、大型乗用車用、大型SUV用タイヤ、モーターサイクル用タイヤに好適であり、それぞれのサマータイヤ、ウインタータイヤ、スタッドレスタイヤとして使用可能である。

20

## 【実施例】

## 【0082】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

## 【0083】

以下、製造例において用いた各種薬品をまとめて示す。

エマルピンW (界面活性剤) : LANXESS社製のエマルピンW (芳香族ポリグリコールエーテル)

タモールNN9104 (界面活性剤) : BASF社製のタモールNN9104 (ナフタレンスルホン酸 / ホルムアルデヒドのナトリウム塩)

30

Van gel B (界面活性剤) : Vanderbilt社製のVan gel B (マグネシウムアルミニウムシリケートの水和物)

Wingsstay L (老化防止剤) : ELIOKEM社製のWingsstay L ( - クレゾールとジシクロペンタジエンとの縮合物をブチル化した化合物)

エマルE - 27C (界面活性剤) : 花王 (株) 製のエマルE - 27C (ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、有効成分27質量%)

NaOH : 和光純薬工業 (株) 製の水酸化ナトリウム

ギ酸 : 関東化学 (株) のギ酸

カチオン系高分子凝集剤 : ポリメタアクリル酸エステル系凝集剤

40

## 【0084】

(老化防止剤分散体の調製)

水462.5gにエマルピンW 12.5g、タモールNN9104 12.5g、Van gel B 12.5g、Wingsstay L 500g (合計1000g)をボールミルで16時間混合し、老化防止剤分散体を調製した。

## 【0085】

(製造例1)

天然ゴムラテックス (タイテックス社から入手したフィールドラテックス) の固形分濃度 (DRC) を30% (w/v) に調整した後、該ラテックス1000gに、10%エマルE - 27C水溶液25gと25%NaOH水溶液60gを加え、室温で24時間ケン化

50

反応を行い、ケン化天然ゴムラテックスを得た。次いで、老化防止剤分散体 6 g を添加し、2 時間攪拌した後、さらに水を添加してゴム濃度 15 % (w/v) となるまで希釈した。次いで、ゆっくり攪拌しながらギ酸を添加して pH を 4.0 に調整した後、カチオン系高分子凝集剤を添加し、2 分間攪拌し、凝集させた。これにより得られた凝集物 (凝集ゴム) の直径は 0.5 ~ 3 mm 程度であった。得られた凝集物を取り出し、2 質量% の炭酸ナトリウム水溶液 1000 mL に、常温で 4 時間浸漬した後、ゴムを取出した。これに、水 1000 mL を加えて 2 分間攪拌し、極力水を取り除く作業を 7 回繰り返した。その後、水 500 mL を添加し、pH 4 になるまで 2 質量% ギ酸を添加し、30 分間攪拌した。このゴムをクレーパーにより水をかけながらシート化し、90 ° で 4 時間乾燥して天然ゴム 1 を得た。

【0086】

(製造例 2)

製造例 1 においてカチオン系高分子凝集剤を添加して得られた凝集物を炭酸ナトリウム水溶液で処理せず、そのまま水 1000 mL を加えて 2 分間攪拌し、極力水を取り除く作業を 7 回繰り返したほかは、同様の手順で天然ゴム 2 を得た。

【0087】

(製造例 3)

市販のハイアンモニアラテックス (マレーシアのムヒバラテックス社製、固形ゴム分 62.0 %) を、0.12 % のナフテン酸ソーダ水溶液で希釈して、固形ゴム分を 10 % にし、さらにリン酸二水素ナトリウムを添加して pH を 9.2 に調整した。そしてゴム分 10 g に対して、蛋白質分解酵素 (アルカラーゼ 2.0 M) を 0.87 g の割合で添加し、さらに pH を 9.2 に再調整した後、37 ° で 24 時間維持した。

次に、酵素処理を完了したラテックスに、ノニオン系界面活性剤 (花王 (株) 製の商品名エマルゲン 810) の 1 % 水溶液を加えてゴム分濃度を 8 % に調整し、11,000 r.p.m. の回転速度で 30 分間遠心分離した。次に、遠心分離により生じたクリーム状留分を、上記エマルゲン 810 の 1 % 水溶液に分散して、ゴム分濃度が 8 % になるように調整した後、再度、11,000 r.p.m. の回転速度で 30 分間遠心分離した。この操作を 2 回繰り返した後、得られたクリーム状留分を蒸留水に分散して、固形ゴム分 60 % の脱蛋白ゴムラテックスを調製した。このラテックスに 2 質量% ギ酸を pH 4 になるまで添加し、さらにカチオン系高分子凝集剤を添加して 0.5 ~ 5 mm のゴム粒を得た。これの水を極力取り除き、水をゴム分 10 g に対して 50 g 添加の上、2 質量% ギ酸を pH 3 になるまで添加した。30 分後ゴムを引き上げ、クレーパーでシート化した後、90 ° で 4 時間乾燥し、天然ゴム 3 を得た。

【0088】

(製造例 4)

天然ゴムラテックス (タイテックス社から入手したフィールドラテックス) に水を添加して DRC 15 % (w/v) となるまで希釈した後、ゆっくり攪拌しながらギ酸を添加して pH を 4.0 ~ 4.5 に調整し、凝集した。凝集したゴムを粉碎し、水 1000 mL で洗浄を繰り返し、その後、110 ° で 120 分間乾燥し、天然ゴム 4 を得た。

【0089】

(窒素含有量の測定)

得られた改質天然ゴム 1 ~ 3 の窒素含有量を、CHN CORDER MT-5 (ヤナコ分析工業社製) を用いて測定した。測定には、まずアンチピリンを標準物質として、窒素含有量を求めるための検量線を作製した。次いで、製造例 1 で得られた天然ゴムのサンプル約 10 mg 秤量し、3 回の測定結果から平均値を求めて、試料の窒素含有量とした。

【0090】

(リン含有量の測定)

ICP 発光分析装置 (ICPS-8100、(株) 島津製作所製) を使用してリン含有量を求めた。また、リンの 31P-NMR 測定は、NMR 分析装置 (400 MHz、AV400 M、日本ブルカー (株) 製) を使用し、80 % リン酸水溶液の P 原子の測定ピークを

10

20

30

40

50

基準点 ( 0 p p m ) として、クロロホルムにより生ゴムより抽出した成分を精製し、C D C 1 3 に溶解して測定した。

【 0 0 9 1 】

( ゲル含有率の測定 )

1 mm × 1 mm に切断した生ゴムのサンプル 7 0 . 0 0 m g を計り取り、これに 3 5 m L のトルエンを加え 1 週間冷暗所に静置した。次いで、遠心分離に付してトルエンに不溶のゲル分を沈殿させ上澄みの可溶分を除去し、ゲル分のみをメタノールで固めた後、乾燥し質量を測定した。次の式によりゲル含有率 ( 質量 % ) を求めた。

ゲル含有率 ( 質量 % ) = [ 乾燥後の質量 m g / 最初のサンプル質量 m g ] × 1 0 0

【 0 0 9 2 】

【 表 1 】

表 1

	天然ゴム1	天然ゴム2	天然ゴム3	天然ゴム4
窒素含有量 (質量%)	0.06	0.13	0.02	0.36
リン含有量 (ppm)	98	113	102	430
ゲル含有率 (質量%)	8	8	9	23

【 0 0 9 3 】

以下、実施例および比較例において用いた各種薬品をまとめて示す。

天然ゴム 1 ~ 4 : 製造例 1 の改質天然ゴム

B R : 宇部興産 ( 株 ) 製の U B E P O L B R 1 5 0 B ( M w : 4 4 万、ハイシス B R、シス - 1 , 4 結合含量 : 9 6 % )

カーボンブラック : キャボットジャパン ( 株 ) 製のショウブラック N 2 2 0 ( B E T : 1 1 1 m<sup>2</sup> / g )

シリカ : エポニックデグサ社製のウルトラシル V N 3 ( B E T : 1 7 5 m<sup>2</sup> / g、平均一次粒子径 : 1 5 n m )

シランカップリング剤 : エポニックデグサ社製の S i 2 6 6 ( ビス ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) ジスルフィド )

テルペン系樹脂 1 : ヤスハラケミカル ( 株 ) 製の Y S レジン P X 1 1 5 0 N ( ポリテルペン樹脂、M w : 1 3 5 0、S P 値 : 8 . 4、軟化点 : 1 1 5、T g : 6 5 )

テルペン系樹脂 2 : ヤスハラケミカル ( 株 ) 製のクリアロン P 1 2 5 ( 水素添加されたポリテルペン樹脂、水添率 : 1 0 0 モル %、M w : 7 0 0、S P 値 : 8 . 3 6、軟化点 : 1 2 5、T g : 7 4 )

石油樹脂 : 東ソー ( 株 ) 製のペトロタック 1 0 0 V ( C 5 C 9 系重合石油樹脂、M w : 3 8 0 0、軟化点 : 9 6 )

ワックス : 日本精蠟 ( 株 ) 製のオゾエース 3 5 5

老化防止剤 : 大内新興化学 ( 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 )

ステアリン酸 : 日油 ( 株 ) 製のステアリン酸「椿」

酸化亜鉛 : 東邦亜鉛 ( 株 ) 製の「銀嶺 R」

オイル : 出光興産 ( 株 ) 製のダイアナプロセス N H - 7 0 S

硫黄 : 細井化学工業 ( 株 ) 製の H K - 2 0 0 - 5 ( 5 % オイル含有粉末硫黄 )

加硫促進剤 : 大内新興化学工業 ( 株 ) 製のノクセラ 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 )

【 0 0 9 4 】

実施例および比較例

表 2 に示す配合処方にしたがって、1 . 7 L の密閉型バンバリーミキサーを用いて、硫黄お

10

20

30

40

50

よび加硫促進剤以外の薬品を排出温度 170 になるまで 5 分間混練りし、混練物を得た。さらに、得られた混練物を前記バンバリーミキサーにより、排出温度 150 で 4 分間、再度混練りした(リミル)。次に、2 軸オープンロールを用いて、得られた混練物に硫黄および加硫促進剤を添加し、4 分間、105 になるまで練り込み、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 12 分間プレス加硫することで、試験用ゴム組成物を作製した。

【0095】

また、前記未加硫ゴム組成物を所定の形状の口金を備えた押し出し機でタイヤトレッドの形状に押し出し成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、170 の条件下で 12 分間プレス加硫することにより、試験用タイヤ(サイズ: 195 / 65 R 15、スタッドレスタイヤ)を製造した。

10

【0096】

得られた未加硫ゴム組成物、加硫ゴム組成物および試験用タイヤについて下記の評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【0097】

<低温氷上性能(0 発進性能)>

ドライブ軸に試験用タイヤを装着した車両を、表所路面に停止した状態から発進させ、時速 10 km に達した時の走行距離を測定した。結果は、指数で示し、指数が大きいほど低温氷上性能に優れることを示す。指数は次の式で求めた。

(低温氷上性能指数) = (比較例 1 の時速 10 km に達した走行距離) / (各配合例の時速 10 km に達した走行距離) × 100

20

【0098】

<耐摩耗性能>

各試験用タイヤを車両(国産 FF 2000 cc)の全輪に装着し、走行距離 8000 km 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 1 mm 減るときの走行距離を求めた。結果は指数で表し、指数が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。指数は次の式で求めた。

(耐摩耗性能指数) = (各配合例のタイヤ溝が 1 mm 減るときの走行距離) / (比較例 1 のタイヤ溝が 1 mm 減るときの走行距離) × 100

30

【0099】

<破壊特性>

各加硫ゴム組成物から JIS K 6251 に準じて 3 号ダンベル試験片を作製し、引っ張り試験を実施した。破断時の伸び(EB)を測定し、比較例 1 の値を 100 とした指数で表示した。指数が大きいほど、ゴム強度が高く、破壊特性に優れることを示す。

【0100】

40

50



【表 2】

表 2

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
配合量 (質量部)	天然ゴム1	60	—	—	60	40	—	—	90
	天然ゴム2	—	60	—	—	—	—	—	—
	天然ゴム3	—	—	60	—	—	—	—	—
	天然ゴム4	—	—	—	—	—	60	60	—
	BR	40	40	40	40	60	40	40	10
	カーボンブラック	55	55	55	55	55	55	55	55
	シリカ	50	50	50	50	50	50	50	50
	シランカップリング剤	5	5	5	5	5	5	5	5
	テルペン系樹脂1	25	25	25	—	25	—	25	25
	テルペン系樹脂2	—	—	—	25	—	—	—	—
	石油樹脂	—	—	—	—	—	25	—	—
	ワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	ステアリン酸	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
オイル	15	15	15	15	15	15	15	15	
硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
加硫促進剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
指数	氷上性能	110	105	108	105	113	100	100	90
	耐摩耗性能	110	105	108	110	113	100	100	90
	破壊特性	125	120	123	125	100	100	110	130

## 【0101】

表2の結果より、高純度化された天然ゴムに所定のテルペン系樹脂およびシリカを配合したゴム組成物および当該ゴム組成物により構成されたタイヤ部材を有するタイヤは氷上性能に優れ、また好ましい態様においては耐摩耗性および破壊特性も改善していることがわかる。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 65/00 (2006.01) C 0 8 L 65/00  
C 0 8 L 93/00 (2006.01) C 0 8 L 93/00

## (56)参考文献

特開 2 0 1 5 - 1 9 9 8 6 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 1 9 9 8 6 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 2 1 4 2 9 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 7 - 0 9 5 6 7 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 0 2 0 4 2 7 ( J P , A )  
欧州特許出願公開第 0 2 9 7 4 8 8 4 ( E P , A 1 )  
特開 2 0 0 9 - 0 1 3 3 0 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 1 5 3 2 9 3 ( J P , A )  
特表 2 0 0 5 - 5 3 7 3 6 9 ( J P , A )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

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