

(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2010-90282

(P2010-90282A)

(43) 公開日 平成22年4月22日 (2010.4.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 15/00 (2006.01)	C O 8 L 15/00	4 J O O 2
C08K 3/36 (2006.01)	C O 8 K 3/36	
C08K 5/098 (2006.01)	C O 8 K 5/098	
B60C 1/00 (2006.01)	B 6 O C 1/00 A	
B60C 11/00 (2006.01)	B 6 O C 1/00 B	
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-261915 (P2008-261915)	(71) 出願人	000183233
(22) 出願日	平成20年10月8日 (2008.10.8)		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	上坂 憲市
			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	松尾 俊朗
			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

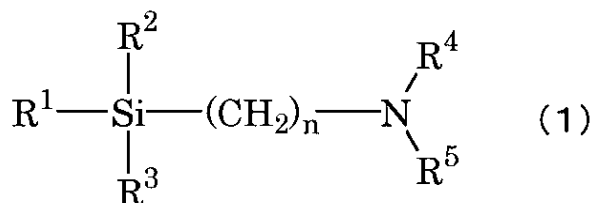
(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】優れた低発熱性を有すると同時に、高い強度を有するゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】ゴム成分 100 質量部に対して、シリカを 10 ~ 150 質量部を含有し、上記ゴム成分が下記式 (1) で表される化合物により変性されたブタジエンゴムを含むゴム組成物。

[化 1]



10

(式中、R¹、R²及びR³は、同一若しくは異なって、アルキル基、アルコキシ基、シリルオキシ基、アセタール基、カルボキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を表す。R⁴及びR⁵は、同一若しくは異なって、水素原子又はアルキル基を表す。nは整数を表す。)

【選択図】なし

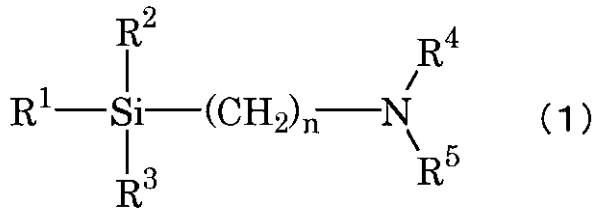
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム成分 100 質量部に対して、シリカを 10 ~ 150 質量部を含有し、前記ゴム成分が下記式 (1) で表される化合物により変性されたブタジエンゴムを含むゴム組成物。

【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なって、アルキル基、アルコキシ基、シリルオキシ基、アセタール基、カルボキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を表す。 R^4 及び R^5 は、同一若しくは異なって、水素原子又はアルキル基を表す。 n は整数を表す。)

【請求項 2】

更に、ゴム成分 100 質量部に対して、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を 1 ~ 8 質量部含有する請求項 1 記載のゴム組成物。

20

【請求項 3】

前記変性されたブタジエンゴムのビニル含量が 35 質量% 以下である請求項 1 又は 2 記載のゴム組成物。

【請求項 4】

ベーストレッド用ゴム組成物又はサイドウォール用ゴム組成物として用いられる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム組成物を用いた空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、ゴム組成物及び空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、タイヤの転がり抵抗を低減（転がり抵抗性能を向上）させることにより自動車の低燃費化が行なわれており、例えば、タイヤのトレッドを 2 層構造（内面層及び表面層）とし、その内面層のベーストレッドに、優れた低発熱性を有するゴム組成物が使用されている。しかし、近年、低燃費化への要求がますます強くなり、タイヤ部材の中でも、タイヤにおける占有比率の高いトレッド用ゴム組成物に対して、より優れた低発熱性が要求されている。

40

【0003】

トレッド用ゴム組成物において十分な低発熱性を得る方法として、補強用充填剤の含有量を減量する方法が知られているが、この場合、ゴム組成物の硬度が低下するため、タイヤが軟化し、自動車のハンドリング性能（操縦安定性）やウェットスキッド性能が低下したり、耐摩耗性が低下するという問題があった。

【0004】

また、従来よりタイヤのサイドウォール用ゴム組成物として、優れた引き裂き強さを示す天然ゴムに加えて、耐屈曲亀裂性能を改善するためにブタジエンゴムをブレンドし、更に耐候性、補強性を改善するためにカーボンブラックを配合したものが使用されているが、前述のようにタイヤの低燃費化の要求はますます厳しくなっているため、トレッドだけで

50

なく、サイドウォールにも転がり抵抗性能の向上が求められている。

【 0 0 0 5 】

サイドウォールにおいて転がり抵抗を低減する手法としても、トレッドと同様、補強用充填剤の含有量を減量する方法が知られているが、ゴム組成物の強度が低下することから、タイヤが損傷しやすいという問題があった。

【 0 0 0 6 】

更に、天然ゴムは機械的強度が強く、耐摩耗性に優れているため、様々なタイヤ部材で使われているが、過加硫による加硫戻りが発生しやすく、低燃費性が低下しやすいという問題点があった。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させ、耐熱性を改善させる手法としては、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手法や、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。

10

【 0 0 0 7 】

また、 $-(CH_2)_6-S-$ 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 KA 9188 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、これらの手法を用いると、加硫戻りは抑制できるが、低燃費性や機械的強度が低下し、性能バランスが悪化するという問題があった。

20

【 0 0 0 8 】

特許文献 1 には、耐摩耗性及び低燃費性を低下させることなく、ウェットスキッド性能を向上させることを目的とした無水シリカ及び含水シリカをともに含有するタイヤ用ゴム組成物が開示されている。しかし、低発熱性の向上の点で、未だ改善の余地がある。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 1 9 2 8 4 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明は、前記課題を解決し、優れた低発熱性を有すると同時に、高い強度を有するゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

30

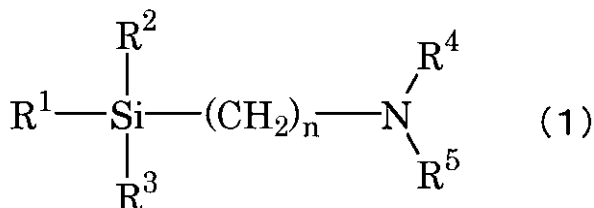
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、シリカを 1 0 ~ 1 5 0 質量部を含有し、上記ゴム成分が下記式 (1) で表される化合物により変性されたブタジエンゴムを含むゴム組成物に関する。

【 0 0 1 2 】

【化 1】



40

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なって、アルキル基、アルコキシ基、シリルオキシ基、アセタール基、カルボキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を表す。 R^4 及び R^5 は、同一若しくは異なって、水素原子又はアルキル基を表す。 n は整数を表す。)

【 0 0 1 3 】

上記ゴム組成物は、更に、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と

50

芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物を 1 ~ 8 質量部含有することが好ましい。

上記変性されたブタジエンゴムのビニル含量が 35 質量%以下であることが好ましい。

【0014】

上記ゴム組成物は、ベーストレッド用ゴム組成物又はサイドウォール用ゴム組成物として用いられることが好ましい。

本発明はまた、上記ゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、ゴム成分 100 質量部に対して、シリカを 10 ~ 150 質量部を含有し、前記ゴム成分が特定の化合物により変性されたブタジエンゴムを含むゴム組成物であるので、これらをベーストレッド、サイドウォール等のタイヤ部材として用いることにより、優れた低発熱性を有すると同時に、高い強度を有する空気入り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】

【0016】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分 100 質量部に対して、シリカを 10 ~ 150 質量部を含有する。また、当該ゴム組成物に使用されるゴム成分は、上記式(1)で表される化合物により変性されたブタジエンゴム(変性ブタジエンゴム)を含有する。変性ブタジエンゴムとシリカとを用いることにより、ゴム組成物において、高いゴム強度を維持しつつ、優れた低発熱性を得ることができる。

20

【0017】

上記式(1)で表される化合物において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なって、アルキル基、アルコキシ基、シリルオキシ基、アセタール基、カルボキシル基(-COOH)、メルカプト基(-SH)又はこれらの誘導体を表す。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基等が挙げられる。上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 6、より好ましくは炭素数 1 ~ 4)等が挙げられる。なお、アルコキシ基には、シクロアルコキシ基(シクロヘキシルオキシ基等の炭素数 5 ~ 8 のシクロアルコキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基、ベンジルオキシ基等の炭素数 6 ~ 8 のアリーロキシ基等)も含まれる。

30

【0018】

上記シリルオキシ基としては、例えば、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基(トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリイソプロピルシリルオキシ基、ジエチルイソプロピルシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジフェニルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリ-*p*-キシリルシリルオキシ基等)等が挙げられる。

【0019】

上記アセタール基としては、例えば、 $-C(RR')-OR''$ 、 $-O-C(RR')-OR''$ で表される基を挙げることができる。前者としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、イソプロポキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基、ネオペンチルオキシメチル基等が挙げられ、後者としては、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、プロポキシメトキシ基、*i*-プロポキシメトキシ基、*n*-ブトキシメトキシ基、*t*-ブトキシメトキシ基、*n*-ペンチルオキシメトキシ基、*n*-ヘキシルオキシメトキシ基、シクロペンチルオキシメトキシ基、シクロヘキシルオキシメトキシ基等を挙げることができる。 R^1 、 R^2 及び R^3 としては、アルコキシ基が望ましい。これにより、低発熱性及び高いゴム強度を好適に両立できる。

40

【0020】

R^4 及び R^5 のアルキル基としては、例えば、上記アルキル基と同様の基を挙げることができる。

50

【 0 0 2 1 】

n (整数) としては、 1 ~ 5 が好ましい。これにより、低発熱性及び高いゴム強度を好適に両立できる。更には、n は 2 ~ 4 がより好ましく、3 が最も好ましい。n が 0 であるとケイ素原子と窒素原子との結合が困難であり、n が 6 以上であると変性剤としての効果が薄れる。

【 0 0 2 2 】

上記式 (1) で表される化合物の具体例としては、3 - アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルエチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルジメチルブトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジブトキシシラン、ジメチルアミノメチルトリメトキシシラン、2 - ジメチルアミノエチルトリメトキシシラン、3 - ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、4 - ジメチルアミノブチルトリメトキシシラン、ジメチルアミノメチルジメトキシメチルシラン、2 - ジメチルアミノエチルジメトキシメチルシラン、3 - ジメチルアミノプロピルジメトキシメチルシラン、4 - ジメチルアミノブチルジメトキシメチルシラン、ジメチルアミノメチルトリエトキシシラン、2 - ジメチルアミノエチルトリエトキシシラン、3 - ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、4 - ジメチルアミノブチルトリエトキシシラン、ジメチルアミノメチルジエトキシメチルシラン、2 - ジメチルアミノエチルジエトキシメチルシラン、3 - ジメチルアミノプロピルジエトキシメチルシラン、4 - ジメチルアミノブチルジエトキシメチルシラン、ジエチルアミノメチルトリメトキシシラン、2 - ジエチルアミノエチルトリメトキシシラン、3 - ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、4 - ジエチルアミノブチルトリメトキシシラン、ジエチルアミノメチルジメトキシメチルシラン、2 - ジエチルアミノエチルジメトキシメチルシラン、3 - ジエチルアミノプロピルジメトキシメチルシラン、4 - ジエチルアミノブチルジメトキシメチルシラン、ジエチルアミノメチルトリエトキシシラン、2 - ジエチルアミノエチルトリエトキシシラン、3 - ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、4 - ジエチルアミノブチルトリエトキシシラン、ジエチルアミノメチルジエトキシメチルシラン、2 - ジエチルアミノエチルジエトキシメチルシラン、3 - ジエチルアミノプロピルジエトキシメチルシラン、4 - ジエチルアミノブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。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。

10

20

30

【 0 0 2 3 】

上記式 (1) で表される化合物 (変性剤) によるブタジエンゴムの変性方法としては、特公平 6 - 5 3 7 6 8 号公報、特公平 6 - 5 7 7 6 7 号公報等に記載されている方法等、従来公知の手法を用いることができる。例えば、ブタジエンゴムと変性剤とを接触させればよく、ブタジエンゴムを重合し、該重合体ゴム溶液中に変性剤を所定量添加する方法、ブタジエンゴム溶液中に変性剤を添加して反応させる方法等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

変性されるブタジエンゴム (B R) としては特に限定されず、例えば、日本ゼオン (株) 製の B R 1 2 2 0、宇部興産 (株) 製の B R 1 3 0 B、B R 1 5 0 B 等の高シス含有量の B R、宇部興産 (株) 製の V C R 4 1 2、V C R 6 1 7 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 B R 等を使用できる。

40

【 0 0 2 5 】

上記変性ブタジエンゴムのビニル含量は、好ましくは 3 5 質量 % 以下、より好ましくは 2 5 質量 % 以下、更に好ましくは 2 0 質量 % 以下である。ビニル含量が 3 5 質量 % を超えると、低発熱性が損なわれる傾向にある。ビニル含量の下限は特に限定されない。

なお、ビニル含量 (1 , 2 - 結合ブタジエン単位量) は、赤外吸収スペクトル分析法によって測定できる。

【 0 0 2 6 】

ゴム成分 1 0 0 質量 % 中の変性ブタジエンゴムの含有量は、好ましくは 1 0 質量 % 以上、

50

より好ましくは 15 質量%以上である。10 質量%未満であると、低発熱性の効果があまり期待できない。変性ブタジエンゴムの含有量の上限は特に制限されないが、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、ゴムの強度が不十分となる傾向がある。

【0027】

ゴム組成物に使用される変性ブタジエンゴム以外のゴム成分として、ジエン系ゴムが挙げられ、例えば、天然ゴム (NR)、エポキシ化天然ゴム (ENR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、イソプレンゴム (IR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM)、ブチルゴム (IIR)、ハロゲン化ブチルゴム (X-IIR)、クロロプレンゴム (CR)、アクリルニトリル (NBR)、イソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体のハロゲン化物等を使用できる。なかでも、強度向上の点から、天然ゴムを上記変性ブタジエンゴムと併用することが好ましい。

10

【0028】

NRとしては特に限定されず、例えば、SIR20、RSS 3、TSR20等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

【0029】

ゴム成分 100 質量%中の天然ゴムの含有量は、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、強度の低下傾向がある。天然ゴムの含有量は、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、屈曲亀裂成長性が悪化する傾向がある。

20

【0030】

ゴム組成物は、シリカを含有する。変性ブタジエンゴムとともにシリカを配合することにより、良好な低発熱性及び高いゴム強度が得られる。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 (無水ケイ酸) 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。

【0031】

シリカの平均一次粒子径は、好ましくは 10 nm 以上、より好ましくは 15 nm 以上である。10 nm 未満では、低発熱性、ゴムの加工性に劣る傾向がある。また、シリカの平均一次粒子径は、好ましくは 40 nm 以下、より好ましくは 30 nm 以下である。40 nm を超えると、破壊強度が低下する傾向がある。なお、シリカの平均一次粒子径は、例えば、シリカを電子顕微鏡で観察し、任意の粒子 50 個について粒子径を測定し、その平均値より求めることができる。

30

【0032】

シリカの含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、10 質量部以上、好ましくは 20 質量部以上である。シリカの含有量が 10 質量部未満では、シリカの配合による十分な効果が得られない。また、シリカの含有量は 150 質量部以下、好ましくは 120 質量部以下である。シリカの含有量が 150 質量部を超えると、シリカのゴムへの分散が困難になりゴムの加工性が悪化する。

【0033】

上記ゴム組成物は、シランカップリング剤を含有することが好ましい。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、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

40

50

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などのスルフィド系、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などのメルカプト系、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのビニル系、 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などのグリシドキシ系、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などのニトロ系、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などのクロロ系などが挙げられる。商品名としてはSi 69、Si 75、Si 363(デグッサ社製)やNXT、NXT-LV、NXT-ULV、NXT-Z(GE社製)などがある。なかでも、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジ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。

10

20

30

【0034】

シランカップリング剤の含有量は、シリカの含有量100質量部に対して5質量部以上が好ましく、8質量部以上がより好ましい。5質量部未満では、破壊強度が大きく低下する傾向がある。また、シランカップリング剤の含有量は、シリカの含有量100質量部に対して15質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。15質量部を超えると、シランカップリング剤を添加することによる破壊強度の増加や転がり抵抗低減などの効果が得られない傾向がある。

【0035】

前記ゴム組成物は、更に、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を含有することが好ましい。該亜鉛塩は、ブタジエンゴムの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。このように加硫戻りを抑制することから、良好な低燃費性を得ることができる。

【0036】

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も、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することから、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。

40

【0037】

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。

50

【 0 0 3 8 】

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。

【 0 0 3 9 】

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、加硫炭素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。

【 0 0 4 0 】

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：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 / 2 0 以上が好ましく、1 / 1 5 以上がより好ましく、1 / 1 0 以上が更に好ましい。含有比率が 1 / 2 0 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、含有比率は 2 0 / 1 以下が好ましく、1 5 / 1 以下がより好ましく、1 0 / 1 以下が更に好ましい。含有比率が 2 0 / 1 を超えると、加硫炭素を十分に抑制できない傾向がある。

10

【 0 0 4 1 】

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、加硫炭素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 3 0 質量 % 以下が好ましく、2 5 質量 % 以下がより好ましい。混合物中の亜鉛含有率が 3 0 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してしまう。

20

【 0 0 4 2 】

混合物の含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上、より好ましくは 2 質量部以上、更に好ましくは 3 質量部以上である。混合物の含有量が 1 質量部未満では、リバーシブ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、好ましくは 8 質量部以下、より好ましくは 7 質量部以下、更に好ましくは 5 質量部以下である。混合物の含有量が 8 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。

30

【 0 0 4 3 】

上記ゴム組成物には、カーボンブラックを配合してもよい。これにより、ゴムの強度を向上させることができる。カーボンブラックとしては、例えば、G P F、H A F、I S A F、S A F などを用いることができる。

【 0 0 4 4 】

カーボンブラックを使用する場合、カーボンブラックのチッ素吸着比表面積（ $N_2 S A$ ）は $30 m^2 / g$ 以上が好ましく、 $70 m^2 / g$ 以上がより好ましい。 $N_2 S A$ が $30 m^2 / g$ 未満では、充分な補強性が得られない傾向がある。また、カーボンブラックの $N_2 S A$ は $250 m^2 / g$ 以下が好ましく、 $150 m^2 / g$ 以下がより好ましい。 $N_2 S A$ が $250 m^2 / g$ を超えると、未加硫時の粘度が非常に高くなり、加工性が悪化する、又は燃費が悪化する傾向がある。カーボンブラックのチッ素吸着比表面積は、J I S K 6 2 1 7、7 項の A 法によって求められる。

40

【 0 0 4 5 】

カーボンブラックの含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 0 質量部以上、より好ましくは 2 0 質量部以上である。1 0 質量部未満では、充分な補強性が得られない傾向がある。また、カーボンブラックの含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 6 0 質量部以下、より好ましくは 5 0 質量部以下である。6 0 質量部を超えると、発熱が大きくなる傾向がある。

【 0 0 4 6 】

本発明のゴム組成物には、前記変性ブタジエンゴム等のゴム成分、シリカ、シランカップリング剤、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、カーボン

50

ブラック以外にも、ゴム組成物の製造に一般に使用される配合剤、例えば、クレー等の補強用充填剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、各種老化防止剤、アロマオイル等のオイル、ワックス、硫黄などの加硫剤、加硫促進剤などを適宜配合することができる。

【0047】

本発明のゴム組成物の製造方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、前記各成分をオープンロール、パンバリーミキサーなどのゴム混練装置を用いて混練し、その後加硫する方法等により製造できる。

【0048】

本発明のゴム組成物は、タイヤの各部材に使用できるが、なかでも、ベーストレッド、サイドウォールに好適に適用できる。ベーストレッドとしては、例えば、キャップトレッド及びベーストレッドからなる二層構造のタイヤトレッド等のベーストレッドが挙げられる。

10

【0049】

本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて各種添加剤をゴム組成物を、未加硫の段階でベーストレッドやサイドウォール等のタイヤの各部材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した後、加硫機中で加熱加圧してタイヤを製造することができる。

【0050】

また、本発明の空気入りタイヤを適用できる自動車としては特に限定されない。

20

【実施例】

【0051】

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。

【0052】

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(1):RSS#3

NR(2):TSR20

ブタジエンゴム(BR(1)):日本ゼオン(株)製のNipol BR1220(ビニル含量1質量%、非変性)

30

ブタジエンゴム(BR(2)):住友化学(株)製の変性ブタジエンゴム(ビニル含量15質量%、 R^1 、 R^2 及び $R^3 = -OCH_3$ 、 R^4 及び $R^5 = -CH_2CH_3$ 、 $n = 3$)

混合物:ストラクトール社製のアクチベーター73A((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%)

カーボンブラック(1):昭和キャボット(株)製のショウワブラックN330(N_2SA79m^2/g)

カーボンブラック(2):東海カーボン(株)製のシーストNH(N_2SA74m^2/g)

シリカ:デグッサ社製のULTRASIL VN3(平均一次粒子径:15nm)

40

シランカップリング剤:デグッサヒュルス(株)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)

酸化亜鉛:三井金属鉱業(株)製の亜鉛華1号

ステアリン酸:日本油脂(株)製のステアリン酸「椿」

アロマオイル:(株)ジャパンエナジー製のプロセスX-140

老化防止剤:住友化学(株)製のアンチゲン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N

硫黄:軽井沢硫黄(株)製の粉末硫黄

加硫促進剤(1):大内新興化学工業(株)製のノクセラーCZ(N-シクロヘキシル-

50

2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

加硫促進剤(2):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)

【0053】

実施例1~14及び比較例1~16

表1~4に示す配合処方にしたがって、パンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の薬品を4分間混練りし、混練り物を得た。次に、オープンロールを用いて、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、4分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。更に、得られた未加硫ゴム組成物を170 の条件下で12分間プレス加硫し、加硫ゴム組成物(加硫ゴムシート)を得た。

10

【0054】

得られた加硫ゴムシートを下記により評価した。結果を表1~4に示す。

【0055】

(粘弾性試験)

上記加硫ゴムシートを170 の条件下で12分間熱酸化劣化させ、(株)岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータを用いて、周波数10Hz、初期歪み10%及び動歪2%の条件下で、30 における加硫ゴムシートの損失正接 $\tan \delta$ を測定し、比較例1(表1)、比較例8(表2)、比較例15(表3)又は比較例16(表4)の低発熱性指数を100とし、下記計算式により、各配合の $\tan \delta$ を指数表示した。なお、低発熱性指数が大きいほど、発熱が小さく、低発熱性に優れることを示す。

20

(低発熱性指数) = (比較例1、8、15又は16の $\tan \delta$) / (各配合の $\tan \delta$)
× 100

【0056】

(引張試験)

JIS K 6251「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方」に準じて、加硫ゴムシートからなる3号ダンベル型試験片を用いて引張試験を実施し、破断強度(TB)及び破断時伸び(EB)を測定し、破壊エネルギー(TB×EB/2)を算出した。比較例1(表1)、比較例8(表2)、比較例15(表3)又は比較例16(表4)の強度指数を100とし、以下の計算式により、各配合の破壊エネルギーをそれぞれ指数表示した。なお、強度指数が大きいほど機械強度に優れることを示す。

30

(強度指数) = (各配合の破壊エネルギー) / (比較例1、8、15又は16の破壊エネルギー) × 100

【0057】

【表 1】

ベーストレッド用ゴム組成物

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
NR(1)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
BR(1) (非変性)	-	-	-	-	-	30	30	30	30	30	30
BR(2) (変性)	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-	-
シリカ	0	10	20	30	40	0	10	20	30	40	50
カーボンブラック(1)	50	40	30	20	10	50	40	30	20	10	0
シランカップリング剤	-	0.8	1.6	2.4	3.2	-	0.8	1.6	2.4	3.2	4
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤(1)	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(2)	-	0.6	0.6	0.6	0.6	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
低発熱性	100	103	106	109	112	95	97	97	101	103	105
破壊エネルギー	100	100	100	100	100	100	98	96	94	92	90

【表 2】

サイドウォール用ゴム組成物

	比較例8	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
NR(2)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
BR(1) (非変性)	-	-	-	-	-	60	60	60	60	60	60
BR(2) (変性)	60	60	60	60	60	-	-	-	-	-	-
シリカ	0	10	20	30	40	0	10	20	30	40	50
カーボンブラック(2)	50	40	30	20	10	50	40	30	20	10	0
シランカップリング剤	-	0.8	1.6	2.4	3.2	-	0.8	1.6	2.4	3.2	4
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
アロマオイル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硫黄	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(1)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
加硫促進剤(2)	-	0.6	0.6	0.6	0.6	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
低発熱性	100	103	106	109	112	90	92	94	96	98	100
破壊エネルギー	100	100	100	100	100	100	98	96	94	92	90

【表 3】

ベーストレッド用ゴム組成物

	実施例9	実施例10	実施例11	比較例15
NR(1)	70	70	70	70
BR(2) (変性)	30	30	30	30
混合物	2	5	5	—
シリカ	20	20	30	—
カーボンブラック(1)	10	10	10	30
シランカップリング剤	1.6	1.6	2.4	—
酸化亜鉛	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2
ワックス	2	2	2	2
硫黄	2	2	2	2
加硫促進剤(1)	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤(2)	0.6	0.6	0.6	—
低発熱性	105	110	106	100
破壊エネルギー	110	115	120	100

10

20

【 0 0 6 0 】

【表 4】

サイドウォール用ゴム組成物

	実施例12	実施例13	実施例14	比較例16
NR(2)	40	40	40	40
BR(2) (変性)	60	60	60	60
混合物	2	5	5	—
シリカ	20	20	30	—
カーボンブラック(2)	30	30	20	50
シランカップリング剤	1.6	1.6	2.4	—
酸化亜鉛	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2
老化防止剤	2	2	2	2
ワックス	2	2	2	2
アロマオイル	5	5	5	5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤(1)	0.7	0.7	0.7	0.7
加硫促進剤(2)	0.6	0.6	0.6	—
低発熱性	110	115	120	100
破壊エネルギー	105	110	108	100

30

40

【 0 0 6 1 】

変性ブタジエンゴムとシリカを併用した実施例 1 ~ 8 では、高い機械強度を有すると同時

50

に、低発熱性にも優れたゴム組成物が得られた。一方、変性ブタジエンゴムの代わりにブタジエンゴム（非変性）を使用した比較例 2 ～ 7 及び 9 ～ 14 では、機械強度の低下がみられた。また、低発熱性の低下傾向もみられた。更に、シリカを配合しない比較例 1 及び 8 では、低発熱性が不十分であった。

【 0 0 6 2 】

また、変性ブタジエンゴム及びシリカに更に上記混合物を配合した実施例 9 ～ 14 では、変性ブタジエンゴムを用いているが、シリカ及び上記混合物を配合していない比較例 15 及び 16 に比べて、低発熱性や機械強度に大きな改善がみられた。

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

B

F ターム(参考) 4J002 AC01X AC03X AC06X AC07X AC08X AC09X AC11W BB15X BB18X BB24X
DJ016 EG037 EG077 EG107 FD010 FD016 FD030 FD140 FD150 FD170
FD207 GN01