

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5347353号  
(P5347353)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>CO8J</b>	<b>3/20</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J	3/20 CEQB
<b>CO8L</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	7/00
<b>CO8K</b>	<b>3/36</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K	3/36
<b>CO8K</b>	<b>5/36</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K	5/36

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-179715 (P2008-179715)	(73) 特許権者	000006714
(22) 出願日	平成20年7月10日 (2008.7.10)		横浜ゴム株式会社
(65) 公開番号	特開2010-18691 (P2010-18691A)		東京都港区新橋5丁目36番11号
(43) 公開日	平成22年1月28日 (2010.1.28)	(74) 代理人	100066005
審査請求日	平成23年6月21日 (2011.6.21)		弁理士 吉田 俊夫
		(74) 代理人	100114351
			弁理士 吉田 和子
		(72) 発明者	鹿久保 隆志
			神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株 式会社 平塚製造所内
		(72) 発明者	崔 源文
			神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株 式会社 平塚製造所内
		審査官	芦原 ゆりか

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ配合ジエン系ゴム組成物の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

天然ゴムを50重量%以上含有するジエン系ゴム100重量部に対して0.01~5重量部のジチオサリチル酸、L-シスチン、3,3 -ジチオジプロピオン酸またはジチオジアニリンであるジスルフィド化合物を40~100 の温度で予備混合した後、シリカ20~120重量部を混合することを特徴とするシリカ配合ジエン系ゴム組成物の製造法。

【請求項2】

天然ゴム100重量%よりなるジエン系ゴムにジアミノ基を有するジスルフィド化合物が予備混合された請求項1記載のシリカ配合ジエン系ゴム組成物の製造法。

【請求項3】

予備混合およびシリカ混合が密閉式バンバリーミキサで行われ、得られた請求項1記載のシリカ配合ジエン系ゴム組成物にオープンロールを用いて加硫系各成分を配合することを特徴とする加硫性シリカ配合ジエン系ゴム組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカ配合ジエン系ゴム組成物の製造法に関する。さらに詳しくは、加工性が良く、それが加硫されたとき転がり抵抗性・発熱性が低く、耐摩耗性にもすぐれているシリカ配合ジエン系ゴム組成物の製造法に関する。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

シリカ配合ジエン系ゴム組成物において、ジエン系ゴムから成形される空気入りタイヤの諸特性を改善するために、末端変性ポリマーを用いる方法などが提案されているが、この場合にはポリマー重合段階での変性工程が複雑になるのを避けることができず、また溶媒を必要とする場合もある。

## 【 0 0 0 3 】

また、SBRを好ましくは50重量%以上含有するジエン系ゴム、該SBR中のビニル基と反応する官能基とアミノ基またはアミド基とを有する改質剤、例えばシステアミン $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ の如きメルカプト基とアミノ基とを有する化合物またはシスタミン $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ の如きジスルフィド結合とアミノ基とを有する化合物、およびラジカル発生剤を混合してプレ混合物を調製し、得られたプレ混合物にシリカ、シリカ-カーボンブラック(ラジカル発生剤でもある)等のフィラーを添加して混合することにより、変性ポリマー種を増やすことなく、転がり抵抗性とウエットグリップ性の両立が図られた空気入りタイヤのタイヤトレッド部の形成が可能とされている。

【特許文献1】特開2008-19401号公報

## 【 0 0 0 4 】

このプレ混合工程では、SBRを含むジエン系ゴム、改質剤および有機過酸化物、アゾ系開始剤またはカーボンブラックが用いられるラジカル発生剤をSBRと改質剤とが反応してSBRを変性させる条件、例えば140以上、より好ましくは160~200(実施例では180)になる迄攪拌混合することにより、メルカプト基またはジスルフィド結合部分がSBR中のビニル基と反応し、これによりSBRの主鎖にアミノ基が導入され、すなわち主鎖が未変性であるSBRに対し、プレ混合によりポリマー分子の主鎖変性を行うことができるとされている。

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、シリカ配合ジエン系ゴム組成物において、加工性が良く、それが加硫されたとき転がり抵抗性・発熱性が低く、耐摩耗性にもすぐれているものの製造法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 6 】

かかる本発明の目的は、天然ゴムを50重量%以上含有するジエン系ゴム100重量部に対して0.01~5重量部のジチオサリチル酸、L-シスチン、3,3-ジチオジプロピオン酸またはジチオジアニンであるジスルフィド化合物を20~135の温度で予備混合した後、シリカ20~120重量部を混合して、シリカ配合ジエン系ゴム組成物を製造することによって達成される。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 7 】

本発明方法によって製造されるシリカ配合ジエン系ゴム組成物は、ムーニー粘度 $\text{ML}_{1+4}$ (100)によって示される加工性が良好で、また $\tan \delta$ (60)によって示される転がり抵抗性・発熱性が低く、耐摩耗性の点でもすぐれているので、空気入りタイヤのタイヤトレッド部形成材料などとして好適に用いることができる。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 0 8 】

ジエン系ゴムとしては、天然ゴムを50重量%以上含有するものが用いられ、天然ゴムは単体でも用いられる。天然ゴムの含有割合が50重量%未満では、非石油資源由来比率が低下するばかりではなく、物性も低下するようになる。天然ゴムと共に用いられる合成ゴムとしては、スチレンブタジエンゴム(SBR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、ニトリルゴム(NBR)等が用いられ、好ましくはSBRが用いられる。SBRとしては、乳化重合SBR(E-SBR)、溶液重合SBR(S-SBR)のいずれをも

用いることができる。

【0009】

天然ゴムを50重量%以上含有するジエン系ゴムには、その100重量部当り0.01~5重量部、好ましくは0.02~2重量部、さらに好ましくは0.03~1重量部の多官能基含有ジスルフィド化合物が添加され、40~100の温度で予備混合される。予備混合は、バンバリーミキサ、ニーダ、ロール等を用いて、約0.5~5分間程度素練りが行われる。

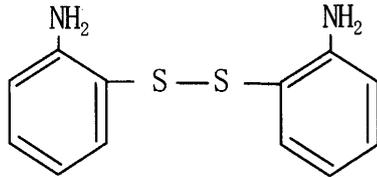
【0010】

多官能基含有ジスルフィド化合物の添加割合がこれよりも少ないと、前記の如き本発明で所望される諸特性の改善が達成されず、一方これよりも多い添加割合で用いられると、最終的なゴム破断物性が低下するようになる。また、20~135での予備混合が行われな  
10  
いと、やはり前記の如き本発明で所望される諸特性の改善が達成されず、予備混合温度を135よりも高くした場合には、ゴム分子量が大幅に低下し、ゴムの破断物性が低下するようになる。

【0011】

多官能基含有ジスルフィド化合物としては、次のような化合物が用いられる。

ジチオジアニン(略号：DTDA)



20

L-シスチン



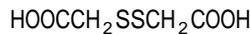
3,3 -ジチオジプロピオン酸(略号：DPS)



8,8 -ジチオジオクタン酸

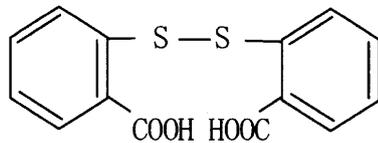


ジチオジグリコール酸(ジチオ二酢酸)



30

ジチオサリチル酸(略号：DTS)



ただし、ジアミノ基含有ジスルフィド化合物であるジチオジアニン等については、天然ゴム100重量%よりなるジエン系ゴムに適用される。

【0012】

これらのジスルフィド化合物を予備混合したジエン系ゴムには、ジエン系ゴム100重量部当り20~120重量部、好ましくは30~100重量部のシリカが配合される。シリカとしては、その合成方法によって湿式と乾式との2種類があり、タイヤ用途には性能およびコストの面から、湿式シリカが好んで用いられる。乗用車用空気入りタイヤのトレッド配合にシリカを充填剤として用いることにより、耐摩耗性を犠牲にすることなく、低転がり抵抗とウエット路面でのタイヤ性能を高度に両立させることができ、かかる見地から上記配合割合のシリカが混合されるが、特定の変性剤をジエン系ゴムに配合して予備混合している本発明においては、耐摩耗性の改善も達成されている。

40

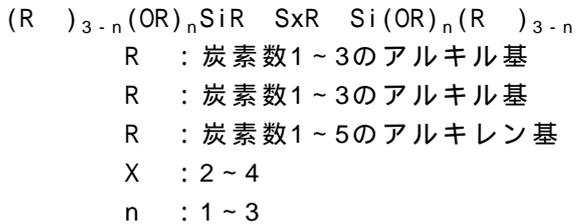
【0013】

充填剤として用いられるシリカは、ゴムポリマーとの親和性に乏しく、またゴム中ではシリカ同士がシラノール基を通して水素結合を生成し、シリカのゴム中への分散性を低下  
50

させる性能を有するので、シリカに求められる諸特性およびジエン系ゴムとの分散性を高めるために、シランカップリング剤がシリカ重量に対して2~18重量%、好ましくは5~10重量%の割合で用いられる。シランカップリング剤の使用割合がこれよりも少ないと、シリカに求められる特性やジエン系ゴムとの分散性が十分に発揮されず、一方これよりも多い添加割合で用いられると、加工性が悪化するようになる。

【0014】

シランカップリング剤としては、一般式



10

で表わされる、シリカ表面のシラノール基と反応するアルコキシシリル基およびポリマーと反応するイオウ連鎖を有するポリスルフィド系シランカップリング剤が用いられる。具体的には、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(3-トリメ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)ジスルフィド等が好んで用いられる。

【0015】

以上の各成分を必須成分とするシリカ配合ジエン系ゴム組成物、すなわち天然ゴムを50重量%以上含有するジエン系ゴムに特定のジスルフィド化合物を20~135の温度で予備混合した後、シリカを混合した組成物中には、ゴムの配合剤として一般的に用いられている配合剤、例えばカーボンブラックによって代表された補強剤または充填剤、ジエン系ゴムの種類に応じて硫黄等の加硫剤、チアゾール系、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系等の加硫促進剤、ステアリン酸、パラフィンワックス、アロマオイル等の加工助剤、老化防止剤、可塑剤などが適宜配合されて用いられる。

20

【0016】

組成物の調製は、上記予備混合されたものにシリカを配合する際、加硫系各成分を除く他の配合剤を密閉式バンパーミキサ等を用いて約1~10分間程度混合し、これらの混合物を混合機外に放出して室温まで冷却させた後、オープンロールを用いて加硫系各成分を配合し、混合することによって行われ、所望のシリカ配合ジエン系ゴム組成物が製造される。

30

【0017】

このようにして製造されたシリカ配合ジエン系ゴム組成物は、空気入りタイヤのトレッド形状などに押出加工され、タイヤ成形機上で通常の方法によりケーシング部と貼り合わせて未加硫タイヤを成形し、これを加硫機中で加圧・加熱して、この組成物からトレッド部などを形成させた空気入りタイヤを得ることができる。

【実施例】

【0018】

次に、実施例について本発明を説明する。

40

【0019】

比較例1(標準例)

天然ゴム(RSS#3)	100	重量部	
カーボンブラック(キャボットジャパン製品ショウブラックN339)	5	"	
シリカ(ローディア製品ZEOSIL 1165MP)	50	"	
シランカップリング剤(エポニックデグッサジャパン製品Si69)	4	"	
ステアリン酸(日油製品ピーズステアリン酸)	2	"	
亜鉛華(正同化学工業製品酸化亜鉛3種)	3	"	
老化防止剤(フレキシス社製品サントフレックス6PPD)	1	"	
老化防止剤(大内新興化学工業製品ノクラック224)	1	"	50

硫黄(細井化学工業製品油処理硫黄) 1.5 "

加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラ-NS) 1.5 "

以上の各成分の内、硫黄および加硫促進剤を除く各成分を、密閉式バンバリーミキサを用いて5分間混合し、これらの混合物を混合機外に放出して室温まで冷却させた後、オープンロールを用いて、硫黄および加硫促進剤を配合し、混合した。

【0020】

このようにして得られたゴム組成物を160 で15分間加硫して所定の加硫ゴム試験片を得、ゴム組成物および加硫ゴム試験片について、次の各項目の測定を行った。

ムーニー粘度 $ML_{1+4}$ (100 ) : JIS K6300準拠

リュブケJIS硬度 : JIS K6253に準拠し、0 、20 および60 での硬度を測定 10

引張試験 : JIS K6251に準拠して、加硫ゴム試験片からJIS 3号形ダンベルを用い、厚さ2mmのゴムシートを打抜き、500mm/分の引張速度条件下で、100%モジュラス(M100)、300%モジュラス(M300)、引張強さ(TB)および破断伸び(EB)を測定

粘弾性試験(転がり抵抗性・発熱性) : 東洋精機製作所製粘弾性スペクトロメータを用い、歪 $10 \pm 2\%$ 、周波数20Hz、雰囲気温度60 の条件下でtan の値を測定

この値が小さいもの程転がり抵抗性・発熱性が低いことを示している

摩耗試験 : JIS K6264に準拠し、ランボーン摩耗試験機を用いて、荷重15N、スリップ率50%の条件下で測定 20

標準例の摩耗量を100とする指数で示し、この指数値が大きいもの程耐摩耗性が良好である

【0021】

実施例1~7

比較例1において、まず天然ゴムと種々のジスルフィド化合物とを、バンバリーミキサを用いて、80 で1分間予備混合した後、硫黄および加硫促進剤を除く各成分の混合が行われ、次いで硫黄および加硫促進剤の混合がオープンロールを用いて行われた。

DTS : 関東化学製品特級

ジチオサリチル酸

30

L-シスチン : 関東化学製品特級

$HOOCCH(NH_2)CH_2SSCH_2(NH_2)COOH$

DPS : 関東化学製品特級

3,3 -ジチオジプロピオン酸  $HOOCCH_2CH_2SSCH_2CH_2COOH$

DTDA : 関東化学製品特級

ジチオジアニリン

【0022】

以上の実施例1~7および比較例1における測定結果は、用いられたジスルフィド化合物の種類および配合量(重量部)と共に、次の表1~2に示される。

表1(シリカ50phr配合)

40

	比 - 1	実 - 1	実 - 2	実 - 3
[ジスルフィド化合物]				
DTS		0.06		
L-シスチン			0.05	
DPS				0.04
予備混合温度( )	-	80	80	80
[測定項目]				
$ML_{1+4}$ (100 )	82.6	80.9	81.5	81.6
リュブケJIS硬度				

50

0		68	68	68	67
20		67	67	68	67
60		65	65	65	64
引張試験					
M100	(MPa)	3.4	3.1	3.0	3.0
M300	(MPa)	13.4	12.4	12.2	12.2
TB	(MPa)	31.4	30.7	29.8	30.2
EB	(%)	590	590	580	590
粘弾性試験					
tan	(60 )	0.1100	0.1002	0.0993	0.1027
摩耗試験					
指数		100	118	111	105

10

表 2 (シリカ50phr 配合)

	実 - 4	実 - 5	実 - 6	実 - 7	
〔ジスルフィド化合物〕					
DTS	0.80				
L-シスチン		0.80			
DPS			0.80		
DTDA				0.10	
予備混合温度( )					
	80	80	80	80	
〔測定項目〕					
ML <sub>1+4</sub> (100 )	67.8	66.8	64.9	79.4	
リュブケJIS硬度					
0	67	67	66	67	
20	66	66	65	66	
60	64	64	63	64	
引張試験					
M100	(MPa)	3.2	3.1	3.1	3.4
M300	(MPa)	12.5	12.1	12.0	13.3
TB	(MPa)	30.3	30.7	30.7	30.9
EB	(%)	580	590	590	570
粘弾性試験					
tan	(60 )	0.0821	0.0915	0.1004	0.1033
摩耗試験					
指数		107	110	107	108

20

30

## 【 0 0 2 3 】

## 比較例 2、実施例 8

比較例 1、実施例 1 において、シリカ配合量が38重量部に、シランカップリング剤配合量が6重量部に変更された。さらに、予備混合温度が70 に変更された実施例 8 においては、ジスルフィド化合物が所定の配合量で用いられた。

40

## 【 0 0 2 4 】

以上の実施例 8 および比較例 2 における測定結果は、用いられたジスルフィド化合物の種類および配合量(重量部)と共に、次の表 3 に示される。

表 3 (シリカ38phr 配合)

	比 - 2	実 - 8
〔ジスルフィド化合物〕		
<u>L-シスチン</u>		0.05
予備混合温度( )		
	-	70

50

## 〔測定項目〕

ML <sub>1+4</sub> (100 )	62.0	56.6
リュブケJIS硬度		
0	67	67
20	66	67
60	64	64
引張試験		
M100 (MPa)	3.6	3.6
M300 (MPa)	15.5	15.3
TB (MPa)	30.0	30.3
EB (%)	500	500
粘弾性試験		
tan (60 )	0.0549	0.0535
摩耗試験		
指数	92	94

10

## 【0025】

## 比較例3、実施例9

比較例1、実施例1において、シリカ配合量が80重量部に、シランカップリング剤配合量が8重量部に変更された。さらに、実施例9においては、ジスルフィド化合物が所定の配合量で用いられた。

20

## 【0026】

以上の実施例9および比較例3における測定結果は、用いられたジスルフィド化合物の種類および配合量(重量部)と共に、次の表4に示される。

表4(シリカ80phr配合)

	比 - 3	実 - 9
〔ジスルフィド化合物〕		
DTS		0.80
予備混合温度( )	-	80
〔測定項目〕		
ML <sub>1+4</sub> (100 )	95.3	91.6
リュブケJIS硬度		
0	73	72
20	72	70
60	70	69
引張試験		
M100 (MPa)	4.5	4.4
M300 (MPa)	14.9	14.6
TB (MPa)	35.3	34.2
EB (%)	490	480
粘弾性試験		
tan (60 )	0.1689	0.1638
摩耗試験		
指数	119	127

30

40

## 【0027】

## 比較例4、実施例10

比較例1、実施例1において、天然ゴム100重量部中20重量部がSBR(日本ゼオン製品Nipol 1502)で置き換えられて用いられた。さらに、予備混合温度が100 に変更された実施例10においては、ジスルフィド化合物としてDTS 0.80重量部が用いられた。

## 【0028】

50

以上の実施例 1 0 および比較例 4 における測定結果は、ジスルフィド化合物の種類および配合量(重量部)と共に、次の表 5 に示される。

表 5 (NR 80部、SBR 20部ブレンド)

	比 - 4	実 - 10	
〔ジスルフィド化合物〕			
DTS		0.80	
予備混合温度( )	-	100	
〔測定項目〕			
ML <sub>1+4</sub> (100 )	74.3	71.8	
リュブケJIS硬度			10
0	68	67	
20	68	67	
60	65	64	
引張試験			
M100 (MPa)	3.0	3.0	
M300 (MPa)	12.2	12.1	
TB (MPa)	29.8	29.4	
EB (%)	580	570	
粘弾性試験			
tan (60 )	0.1227	0.1201	20
摩耗試験			
指数	98	102	

【 0 0 2 9 】

比較例 5、実施例 1 1

比較例 1、実施例 1 において、天然ゴム100重量部中40重量部がSBR(Nipol 1502)で置き換えられて用いられた。さらに、予備混合温度が100 に変更された実施例 1 1 においては、ジスルフィド化合物としてDTS 0.80重量部が用いられた。

【 0 0 3 0 】

以上の実施例 1 1 および比較例 5 における測定結果は、ジスルフィド化合物の種類および配合量(重量部)と共に、次の表 6 に示される。

表 6 (NR 60部、SBR 40部ブレンド)

	比 - 5	実 - 11	
〔ジスルフィド化合物〕			
DTS		0.80	
予備混合温度( )	-	100	
〔測定項目〕			
ML <sub>1+4</sub> (100 )	69.8	67.5	
リュブケJIS硬度			40
0	67	67	
20	66	66	
60	63	64	
引張試験			
M100 (MPa)	2.8	2.6	
M300 (MPa)	11.5	11.3	
TB (MPa)	26.8	26.4	
EB (%)	560	550	
粘弾性試験			
tan (60 )	0.1328	0.1317	
摩耗試験			
指数	93	97	50

## 【 0 0 3 1 】

## 比較例 6

実施例 1 において、ジスルフィド化合物DTSが天然ゴムと予備混合されず、硫黄および加硫促進剤を除く各成分の混合時に一緒に混合された。

## 【 0 0 3 2 】

以上の比較例 6 における測定結果は、ジスルフィド化合物の種類および配合量(重量部)と共に、次の表 7 に示される。

表 7 (予備混合の有無)

	実 - 1	比 - 6	
[ ジスルフィド化合物 ]			10
<u>DTS</u>	0.10	0.10	
予備混合温度( )	80	-	
[ 測定項目 ]			
ML <sub>1+4</sub> (100 )	80.9	82.9	
リュブケJIS硬度			
0	68	68	
20	67	67	
60	65	65	
引張試験			20
M100 (MPa)	3.1	3.4	
M300 (MPa)	12.4	13.4	
TB (MPa)	30.7	31.3	
EB (%)	590	580	
粘弾性試験			
tan (60 )	0.1002	0.1103	
摩耗試験			
指数	118	100	

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-280236(JP,A)  
特開2008-143972(JP,A)  
特開2008-019401(JP,A)  
特開平06-212026(JP,A)  
特開2010-018716(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00-28  
C08L  
C08K  
B29B 7/00-94