

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4876403号
(P4876403)

(45) 発行日 平成24年2月15日 (2012. 2. 15)

(24) 登録日 平成23年12月9日 (2011. 12. 9)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 21/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
CO8K 3/36 (2006.01)
CO8K 5/057 (2006.01)
CO8K 5/548 (2006.01)

CO8L 21/00
 B60C 1/00
 CO8K 3/36
 CO8K 5/057
 CO8K 5/548

A

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2005-45623 (P2005-45623)
 (22) 出願日 平成17年2月22日 (2005. 2. 22)
 (65) 公開番号 特開2006-232881 (P2006-232881A)
 (43) 公開日 平成18年9月7日 (2006. 9. 7)
 審査請求日 平成20年1月29日 (2008. 1. 29)

(73) 特許権者 000006714
 横浜ゴム株式会社
 東京都港区新橋5丁目36番11号
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也
 (72) 発明者 亀田 慶寛
 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

最終頁に続く

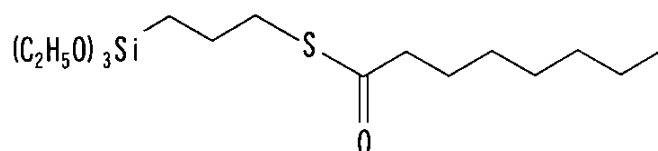
(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゴム100重量部、シリカ10～100重量部を含む充填剤15～150重量部、式 (I) :

【化1】



(I)

で表される 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン (以下、NEXTシランという) を前記シリカ重量の 0.5～20 重量% となる量並びに式 (II) :

【化 2】



(式中、Aはジルコニウム (Zr) を示し、
Rは独立に水素原子又は炭素数 1～24の炭化水素基を示す。)

10

で表されるテトラアルコキシ化合物を前記 N X T シラン重量の 0.1～20 重量%を含んでなるタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はタイヤ用ゴム組成物に関し、更に詳しくはシリカを配合した発熱性、ウェット性能及び転がり抵抗の良好なゴム組成物の加工性を改良したタイヤ用ゴム組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来、空気入りタイヤの業界において、ゴムを補強するために、カーボンブラックやシリカなどの補強性充填剤が用いられていることは周知の通りである。タイヤ用コンパウンドにカーボンブラックを充填すると、加工性が良く、また耐摩耗性等の強度の高いコンパウンドを得ることができるが、タイヤ物性の温度依存性が大きく、また発熱性が高くなり、タイヤの転がり抵抗が大きくなるという問題があった。そのためシリカを配合する技術が注目をあびている。即ちゴム組成物中にシリカを分散性良く均一に充填すると、発熱性が低く、かつ物性の温度依存性が低くなり、ウェット性能が良好で、転がり抵抗の低いタイヤ用ゴムコンパウンドを得ることができる（特許文献 1 参照）。

30

【0003】

しかしながら、ゴム中にシリカを配合した場合には、シリカはシリカ自身が有するシラノール基のため、シリカ同士で凝集しやすく、ゴム中に均一に分散させることが難しいという問題がある。さらに、シリカコンパウンド中のシリカはアミン物質をその水素結合にて吸着させてしまう性質を有するため、ゴム組成物中に共存する加硫促進剤等を吸着してしまい、加硫時間を遅らせるという問題があることが知られている。

【0004】

【特許文献 1】特開平 10-67887 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明は、前述のシリカ配合ゴム組成物の問題点を排除して、シリカ配合ゴム組成物中のシリカの分散性を改善して、シリカ配合ゴム組成物の本来の特性を損なうことなく、シリカ含有ゴム組成物の加工性を改良することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

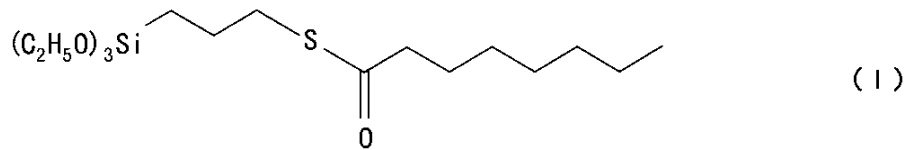
【0006】

本発明に従えば、ゴム 100 重量部、シリカ 10～100 重量部を含む充填剤 15～150 重量部、式 (I)：

50

【0007】

【化1】



10

【0008】

で表される 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン（以下、NXTシランという）を前記シリカ重量の 0.5～20 重量%となる量並びに式 (II)：

【0009】

【化2】



20

（式中、Aは元素周期表のIVA族及びIVB族の群から選ばれた元素を示し、Rは独立に水素原子又は炭素数1～24の炭化水素基を示す。）

【0010】

で表されるテトラアルコキシ化合物を前記NXTシラン重量の 0.1～20 重量%を含んでなるタイヤ用ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤが提供される。

【発明の効果】

30

【0011】

本発明によれば、シリカ含有ゴム組成物に、特定のシランカップリング剤である 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン（NXTシラン）及び特定のテトラアルコキシ化合物を添加し、ゴム中に配合することにより、シリカーシランカップリング剤の反応性を向上させ、均一分散させることが困難なシリカ配合ゴム組成物中のシリカの分散を向上させることができ、それによってゴム組成物の加工性を改良すると共に、ゴム物性も改善することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明に係るゴム組成物は、ゴム 100 重量部、シリカ 10～100 重量部（好ましくは 20～80 重量部）を含む充填剤 15～150 重量部（好ましくは 50～100 重量部）、前記式 (I) で表される 3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン（NXTシラン）をシリカ重量の 0.5～20 重量%（好ましくは 5～15 重量%）、そして式 (II) で表されるテトラアルコキシ化合物をNXTシラン重量の 0.1～20 重量%（好ましくは 1～20 重量%）から構成される。

40

【0013】

本発明のゴム組成物に配合されるゴム成分については特に限定はなく、タイヤ用として使用できる任意のゴムとすることができる。具体例としてはジエン系ゴム、例えば天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）などをあげることができる。これらは単独又は

50

任意のブレンドとして使用することができる。

【0014】

本発明において使用する充填剤はシリカを、ゴム100重量部当たり10～100重量部配合する必要がある。このシリカの配合量が少ないと、所望の効果が得られず、逆に多過ぎると、ゴムとの混合性が悪化するので好ましくない。本発明において使用するシリカは湿式シリカ、乾式シリカなどタイヤ用ゴム組成物に配合することができる任意のシリカを用いることができる。

【0015】

本発明において使用するNXTシラン（3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン）はGE東芝シリコーン（株）よりシランカップリング剤として市販されている化合物であり、本発明のゴム組成物において、この配合量が少ないとシリカの分散不良が発生し、逆に多いと、混合中にシランカップリング剤の縮合反応が発生し、シリカとのカップリング効率が低下するという問題があるので好ましくない。

10

【0016】

本発明において使用する式（II）の化合物の量がNXTシランの0.1重量%より少ないと、シリカーシランカップリング剤のシラニゼーションの促進効果が無く、逆に20重量%より多いと、反応性が高くなりすぎて未加硫ゴムの加工性が悪化し、またカップリング剤の縮合反応を促進させてカップリング効率を低下させてしまうので好ましくない。

【0017】

式（II）中のRは、水素又は炭素数が1～24の炭化水素基であれば全て同じでも、また全て又は部分的に異なっても良く、直鎖状のアルキル基、分岐状のアルキル基、フェニル基、アリル基等が挙げられるが、特にこれらに限定するものではない。好ましいRは、炭素数が1～10のもので、炭素数が10を超えると求核性が低下する傾向にあり、シリカーシランカップリング剤の反応促進作用効果が小さくなるおそれがある。

20

【0018】

式（II）における元素Aは、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）又はラボホージウム（Rf）、特にコスト面からTi、Zrの元素周期表IVB族の元素（ルイス酸触媒）又は珪素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、特にコスト面を考慮すればSi、Sn、Pb、更に環境への影響を考慮すればSi、Snなどの元素周期表IVA族の元素（ルイス塩基触媒）とすることができる。

30

【0019】

本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、カーボンブラックなどのシリカ以外の補強剤（フィラー）、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【実施例】

【0020】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

40

【0021】

標準例1、実施例1～3及び比較例1～3

サンプルの調製

表Iに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.8リットルの密閉型ミキサーで6分間混練し、165±5℃に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて以下に示す試験法で未加硫物性を評価した。結果は表Iに示す。

【0022】

次に得られたゴム組成物を15×15×0.2cmの金型中で160℃で20分間加硫し

50

て加硫ゴムシートを調製し、以下に示す試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果は表 I に示す。

【0023】

ゴム物性評価試験法

ムーニー粘度：JIS K6300に基づき、100℃で測定した。結果は標準例1の値を100として指数表示した。この値が小さい方が加工性に優れていることを示す。

加硫速度（T95）：JIS K6300に基づき、160℃にて95%加硫度に達する時間を測定した。結果は標準例1の値を100として指数表示した。この値が小さい方が加工性に優れていることを示す。

【0024】

$\Delta G'$ ：αテクノロジー社製RPA2000を用い、歪せん断応力 G' を測定した。未加硫ゴムを用いて160℃×20分の加硫を行い、歪0.28%～30.0%までの G' を測定し、その差（ $G'_{0.28}(\text{MPa}) - G'_{30.0}(\text{MPa})$ ）の値を求めた。結果は標準例1の値を100として指数表示した。この値が小さい方がシリカの分散性が良好なことを示す。

$\tan \delta (60^\circ\text{C})$ ：(株)東洋精機製作所製粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪10%、振幅±2%、周波数20Hzで測定した（測定温度60℃）。結果は標準例1の値を100として指数表示した。この値が小さい方が転がり抵抗が少ないことを示す。

【0025】

【表 1】

表 1

	標準例	比較例			実施例		
		1	2	3	1	2	3
配合 (重量部)							
溶液重合 SBR	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25	96.25
BR	30	30	30	30	30	30	30
シリカ	70	70	70	70	70	70	70
カーボン	10	10	10	10	10	10	10
Si69	5.6	-	-	-	-	-	-
NXT	-	-	-	-	-	-	-
SI69+Ti-1	-	5.6	-	-	-	-	-
SI69+Ti-2	-	-	5.6	-	-	-	-
SI69+Zr	-	-	-	5.6	-	-	-
NXT+Ti-1	-	-	-	-	8.4	-	-
NXT+Ti-2	-	-	-	-	-	8.4	-
NXT+Zr	-	-	-	-	-	-	8.4
オイル	10	10	10	10	10	10	10
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
老防6C	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤CZ	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤D	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
評価物性							
ムーニー粘度	100	100	100	99	85	78	83
最適加硫時間	100	93	78	95	70	62	68
$\Delta G'$	100	91	113	112	79	79	73
$\tan \delta (60^\circ\text{C})$	100	95	100	99	93	90	87

【0026】

表 I 脚注

溶液重合 SBR：バイエル社製 VSL5025 (油展 37.5 phr)

BR：日本ゼオン (株) 製 NipolBR1220

シリカ：ローディア社製 Zeosil11165MP

カーボンブラック：東海カーボン (株) 製 N234

Si69：Degussa 社製 シランカップリング剤

NXT：GE 東芝シリコン (株) 製 NXT シラン

オイル：出光興産 (株) 製 アロマックス 3

ステアリン酸：日本油脂 (株) 製 ビーズステアリン酸

亜鉛華：正同化学工業 (株) 製 酸化亜鉛 3 種

老防 6C：フレキシス社製 6PPD

加硫促進剤 CZ：大内新興化学工業 (株) 製 ノクセラー CZ-G

加硫促進剤 D：大内新興化学工業 (株) 製 ノクセラー D

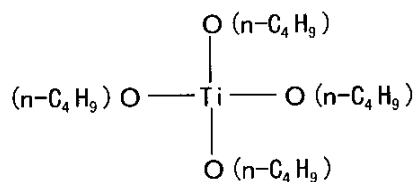
硫黄：鶴見化学工業（株）製油処理硫黄

【0027】

Ti-1：テトラ-*n*-ブトキシチタン

【0028】

【化3】



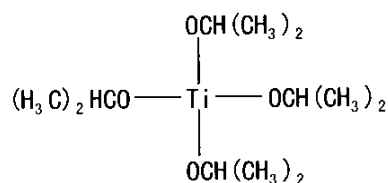
10

【0029】

Ti-2：テトラ-*t*-ブトキシチタン

【0030】

【化4】



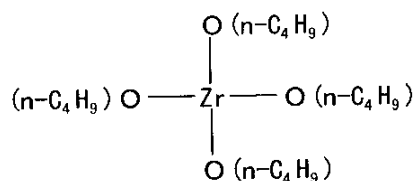
20

【0031】

Zr：テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム

【0032】

【化5】



30

40

【0033】

表IにおいてSi69+Ti-1，Si69+Ti-2及びSi69+ZrはそれぞれSi69に対し1重量%のTi-1，Ti-2及びZrを含んだものをいい、同様にNX T+Ti-1，NX T+Ti-2及びNX T+ZrもそれぞれNX Tシランに対し1重量%のTi-1，Ti-2及びZrを含んだものをいう。

【産業上の利用可能性】

【0034】

以上の通り、本発明に従えば、シリカを補強剤として含むゴム組成物にNX Tシラン及びテトラアルコキシ化合物を配合することにより、低発熱性、良好なウェット性能及び低転がり抵抗を損なうことなく、又は改良して、ゴム組成物の加工性を高めることができる

50

ので、空気入りタイヤのタイヤトレッド用などとして有用である。

フロントページの続き

- (72)発明者 三原 諭
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 畑中 和洋
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
- (72)発明者 石川 和憲
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 内田 靖恵

- (56)参考文献 特開2001-240700 (JP, A)
特表2001-505225 (JP, A)
特表2008-526577 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00-101/14