(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4553682号
(P4553682)

(45)発行日　平成22年9月29日(2010.9.29)　(24)登録日　平成22年7月23日(2010.7.23)

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C08L | 7/00 | (2006.01) | C08L | 7/00 | |
| C08L | 9/00 | (2006.01) | C08L | 9/00 | |
| B60C | 1/00 | (2006.01) | B60C | 1/00 | C |
| C08K | 3/06 | (2006.01) | C08K | 3/06 | |
| C08K | 5/372 | (2006.01) | C08K | 5/372 | |

請求項の数 2　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-312569 (P2004-312569)
(22)出願日　平成16年10月27日 (2004.10.27)
(65)公開番号　特開2006-124474 (P2006-124474A)
(43)公開日　平成18年5月18日 (2006.5.18)
審査請求日　平成18年4月21日 (2006.4.21)

前置審査

(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　100098464
弁理士　河村　洌
(74)代理人　100149630
弁理士　藤森　洋介
(74)代理人　100154449
弁理士　谷　征史
(72)発明者　宮崎　達也
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　川上　智昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】スチールコード被覆用ゴム組成物およびそれにより被覆されたスチールコード

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
天然ゴムまたはイソプレンゴムからなるゴム成分１００重量部に対して
（Ａ）硫黄を３重量部以上、５重量部未満、
（Ｂ）ヘキサメチレンビスチオサルフェート２ナトリウム塩２水和物を０．１～１重量部、および
（Ｃ）ホウ素を含有する有機酸コバルト塩からなるスチールコード被覆用ゴム組成物であって、
ホウ素を含有する有機酸コバルト塩（Ｃ）におけるコバルトの含有量が、ゴム成分１００重量部に対して０．０５～０．２５重量部であるスチールコード被覆用ゴム組成物。
【請求項２】
請求項１記載のスチールコード被覆用ゴム組成物からなるカーカス層により被覆されたスチールコード。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、スチールコード被覆用ゴム組成物およびそれにより被覆されたスチールコードに関する。
【背景技術】
【０００２】

近年、重荷重車輌の車載重量およびＪＡＴＭＡ許容空気圧が増加するとともに、重荷重車輌におけるタイヤのスチールコード被覆用ゴム組成物についても高圧力、高歪化での耐久性およびスチールコードとのさらなる接着性が要求されている。

【０００３】

スチールコードとの接着性を向上させる方法としては、コバルト塩、シリカ、レジンなどをスチールコード被覆用ゴム組成物に配合することが知られている。しかし、これらを配合しても、スチールコードとの接着性が不充分であり、走行によりスチールコードからゴム組成物が剥離するなどの問題があった。

【０００４】

また、スチールコードとの接着性を向上させる方法としては、硫黄を多量に配合することが知られている。しかし、加硫後のゴム組成物中において、ゴムやスチールコードと結合していないフリーな硫黄が多くなり、該硫黄がタイヤ使用中の熱および酸素による劣化によって、ゴム組成物の引張特性（破断抗力、破断時伸び）を低下させ、耐久試験においてゴム組成物内の凝集破断が発生するという問題があった。

【０００５】

特許文献１には、ヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物、メタクレゾール樹脂、硫黄およびナフテン酸コバルトを特定量用いることにより、スチールコードとの接着性を向上させる技術が開示されている（特許文献１参照）。しかし、多量のナフテン酸コバルトを用いるため、破断抗力などの物性が低下し、かつメタクレゾール樹脂には、加硫時において硫黄架橋反応を阻害する傾向があるためゴム硬化が遅く、シェーピング圧力によってスチールコード周辺のゴム流れが増大するという問題があり、スチールコードとゴムとを均一に一体化させることは困難であった。

【０００６】

【特許文献１】特公平７－１５０２９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、熱酸化劣化による引張特性の低下およびスチールコードとの剥離を抑制し、さらにゴム流れを低減させたベルト層スチールコード被覆用ゴム組成物、およびそれからなるカーカス層により被覆されたスチールコード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】

【０００８】

本発明は、ゴム成分１００重量部に対して、（Ａ）硫黄を３重量部以上、５重量部未満、（Ｂ）ヘキサメチレンビスチオサルフェート２ナトリウム塩２水和物を０．１～１重量部、および（Ｃ）ホウ素を含有する有機酸コバルト塩からなるスチールコード被覆用ゴム組成物であって、ホウ素を含有する有機酸コバルト塩（Ｃ）におけるコバルトの含有量が、ゴム成分１００重量部に対して０．０５～０．２５重量部であるスチールコード被覆用ゴム組成物に関する。

【０００９】

また、本発明は、前記スチールコード被覆用ゴム組成物からなるカーカス層により被覆されたスチールコードに関する。

【発明の効果】

【００１０】

本発明は、特定量の硫黄（Ａ）、ヘキサメチレンビスチオサルフェート２ナトリウム塩２水和物（Ｂ）およびホウ素を含有する有機酸コバルト塩（Ｃ）を含有することにより、熱酸化劣化による引張特性の低下およびスチールコードとの剥離を抑制し、さらにゴム流れを低減させたスチールコード被覆用ゴム組成物およびそれにより被覆されたスチールコードを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】

本発明のスチールコード被覆用ゴム組成物は、ゴム成分、（Ａ）硫黄、（Ｂ）ヘキサメチレンビスチオサルフェート２ナトリウム塩２水和物（以下、ＨＴＳとする）、および（Ｃ）ホウ素を含有する有機酸コバルト塩（以下、ホウ素含有有機酸コバルト塩とする）からなる。

【００１２】

ゴム成分としては特に限定はなく、ゴム工業で一般的に用いられる天然ゴム（ＮＲ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）などのジエン系ゴム、ブチルゴムなどのブチル系ゴムなどがあげられる。なかでも、ポリイソプレンのシス構造が１００％に近く、引張り強さが他のゴム成分より充分に優れているという点で、ＮＲを用いることが好ましい。前記ゴム成分は、１種、あるいは２種を組み合わせて用いることができる。

【００１３】

硫黄（Ａ）としては、ゴム工業において加硫時に一般的に用いられる硫黄を用いることもできるが、とくにゴムシート押出し時またはゴムシート保管時において、ゴム表面への析出し難いという効果が得られることから、不溶性硫黄を用いることが好ましい。ここで、不溶性硫黄とは、硫黄をゴム加硫剤に用いた場合に生じるブルーミングを防止できる高分子硫黄のことをいう。

【００１４】

硫黄（Ａ）の含有量（不溶性硫黄の場合は、純硫黄分の含有量）は、ゴム成分１００重量部に対して３重量部以上、好ましくは４重量部以上である。該含有量が３重量部未満では、スチールコードのメッキ層に充分に硫黄が供給されず、剥離抗力に劣る。また、硫黄（Ａ）の含有量は５重量部未満、好ましくは４．９重量部以下である。該含有量が５重量部以上では、加硫後のゴム組成物中において、ゴムやスチールと結合していないフリーな硫黄が多くなり、ゴム組成物の引張特性が低下し、熱酸化による劣化が生じやすい。

【００１５】

本発明のスチールコード被覆用ゴム組成物では、硫黄（Ａ）およびホウ素含有有機酸コバルト塩（Ｃ）の含有量を少量として、引張特性および熱酸化劣化後の引張特性を向上させる。しかし、硫黄（Ａ）およびホウ素含有有機酸コバルト塩（Ｃ）の含有量を少量とすることで、ゴム組成物の硬度およびスチールコードとの接着性が低下する。本発明では、さらにＨＴＳ（Ｂ）を配合することにより接着性を向上させる。

【００１６】

ＨＴＳ（Ｂ）は硫黄のポリＳ結合が生成・解離していく過程で、｛－Ｓｘ－（Ｓ－（$CH_2$）$_6$－Ｓ）－Ｓｙ－｝の結合を生成し、熱的に安定化する。安定化の理由としては｛－Ｓｘ－Ｓｙ－｝のイオウ間解離エネルギーが、Ｓｘ－Ｓ、Ｓ－$CH_2$、Ｓ－Ｓｙ間解離エネルギーより小さいことによる。この熱的な安定化は、熱老化後の引張強度の向上を伴う。

【００１７】

また、ＨＴＳは、スチールコードとイオウが接着反応により結合を作る際に、その含水成分を供出して適度な$H_2O$を供給し、接着反応を促進する効果を有する。

【００１８】

ＨＴＳ（Ｂ）の含有量は、ゴム成分１００重量部に対して０．１重量部以上、好ましくは０．２重量部以上、さらに好ましくは０．３重量部以上である。該含有量が０．１重量部未満では、スチールコードの接着性および引張特性が充分に得られない。また、ＨＴＳ（Ｂ）の含有量は１重量部以下、好ましくは０．８重量部以下、さらに好ましくは０．７重量部以下である。該含有量が１重量部をこえると、ゴム硬度が増大するため伸びが低下し、さらに熱酸化劣化による引張特性の低下が増大する。

【００１９】

ホウ素を含有する有機酸コバルト塩（ホウ素含有有機酸コバルト塩）（Ｃ）とは、ホウ素を含有する脂肪酸コバルト塩をいう。ホウ素含有有機酸コバルト塩（Ｃ）は、コードとゴムとを架橋する役割を果たし、少量しか配合しない場合でも、加硫中にコード表面に移

行し、ブラスメッキの格子欠陥を補修することによりコードとゴムとの接着性を向上させることができる。ホウ素含有有機酸コバルト塩（Ｃ）は、ステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルトなどの一般的に用いられる有機酸コバルト塩と比較して、湿熱劣化時、またはタイヤ走行時において発生するスチールコードからのゴム組成物の剥離をさらに抑制することが可能であるという点で優れている。

【００２０】

ホウ素含有有機酸コバルト塩（Ｃ）の含有量は、ゴム成分１００重量部に対して、コバルトに換算して０．０５重量部以上、好ましくは０．０８重量部以上である。該含有量が０．０５重量部未満では、ブラスメッキ内のコバルト濃度が低くなり、格子欠陥を補修する能力が不足する。また、該含有量は、０．２５重量部以下、好ましくは０．２０重量部以下である。該含有量が０．２５重量部をこえると、ゴムの劣化を促進し、老化後の破断強度が低下し、さらにコストがかかる。

【００２１】

本発明のスチールコード被覆用ゴム組成物は、従来用いられていたヘキサメトキシメチロールメラミンペンタメチルエーテル（ＨＭＭＰＭＥ）の部分縮合物または変性レゾルシン縮合物などの接着性樹脂を含有しないことが好ましい。該接着性樹脂を含有することにより、加硫初期のゴムの硬化が遅延し、ゴム流れが増大する。

【００２２】

本発明のスチールコード被覆用ゴム組成物は、前記ゴム成分、硫黄（Ａ）、ＨＴＳ（Ｂ）、およびホウ素含有有機酸コバルト塩（Ｃ）のほかに、カーボンブラックやシリカなどの補強剤、酸化亜鉛、老化防止剤、加硫促進剤などを適宜配合することができる。

【００２３】

補強剤としてカーボンブラックを配合する場合、該カーボンブラックの配合量は、ゴム成分１００重量部に対して５０～７５重量部であることが好ましい。該配合量が５０重量部未満では、得られたゴム組成物の硬度が低くなる傾向がある。また、７５重量部をこえると、ゴム加工中の粘度が高くなり、発熱も大きくなる傾向がある。

【００２４】

老化防止剤としては、フェニレンジアミン系のものを用いることが好ましい。

【００２５】

老化防止剤の配合量は、ゴム成分１００重量部に対して０．５～２重量部であることが好ましい。該配合量が０．５重量部未満では、ポリマーの酸化防止効果および老化防止効果が小さい傾向がある。また、２重量部をこえると、スチールコードと被覆層の接着性が阻害される傾向がある。

【００２６】

本発明のスチールコード被覆用ゴム組成物は、スチールコードを該ゴム組成物で被覆してスチールコード被覆層を成形したのち、他のタイヤ部材と貼りあわせて未加硫タイヤを成形し、加硫することによって、空気入りタイヤ（ラジアルタイヤなど）を製造することができる。

【００２７】

スチールコード被覆層としては、ブレーカ層、カーカス層などがあげられる。なかでも、加硫時のカバーのシェーピング時にゴムが早く硬化し、ゴムとスチールコードとが均一なゲージで一本化しやすいという理由により、本発明のスチールコード被覆用ゴム組成物をカーカス層に用いることがとくに好ましい。

【００２８】

本発明のスチールコード被覆用ゴム組成物は、カーカスが伸び難く、ゴム流れ不良が生じやすいスチールコード用として、すなわち、タイヤのなかでも特にバスやトラックのような重荷重用タイヤに用いられることが好ましい。

【実施例】

【００２９】

実施例にもとづいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるもの

ではない。
天然ゴム：ＲＳＳ＃３
カーボンブラック：三菱化学（株）製のＬＨ（Ｎ３２６）
酸化亜鉛：東邦亜鉛（株）製の銀嶺Ｒ
老化防止剤：大内新興化学工業（株）製のノクラック６Ｃ
加硫促進剤：大内新興化学工業（株）製のノクラックＤＺ－Ｇ
ステアリン酸：日本油脂（株）製のステアリン酸
不溶性硫黄：フレキシス社製のクリステックスＯＴ２０（オイル２０％処理、純硫黄分８０重量％）
コバルト塩（ホウ素３ネオデカン酸コバルト）：大日本インキ化学工業（株）製のＤｉｃｎａｔｅ　ＮＢＣ－II（コバルト含有量：２２．５重量％）
ＨＴＳ（ヘキサメチレンビスチオサルフェート２ナトリウム塩２水和物）：フレキシス社製のデュラリンクＨＴＳ
接着用樹脂１：田岡化学工業（株）製のスミカノール６２０
接着性樹脂２：田岡化学工業（株）製のスミカノール５０７Ａ
【００３０】
表１に示す配合内容のうち、不溶性硫黄、加硫促進剤および接着性樹脂２を除く各種薬品を、バンバリーミキサーにて混練りした。得られた混練り物に不溶性硫黄、加硫促進剤および接着性樹脂２を加え、オープンロールにて混練りし、未加硫ゴム組成物を得た。未加硫ゴム組成物を１５０℃、３０分間加硫することにより試験片を作製した。
【００３１】
＜キュラスト＞
ＪＩＳ　Ｋ　６３００に記載されている振動式加硫試験機（キュラストメーター）を用い、測定温度１６０℃で加硫試験を行なって、時間とトルクとをプロットした加硫速度曲線を得た。加硫速度曲線のトルクの最小値をＭＬ、最大値をＭＨ、その差（ＭＨ－ＭＬ）をＭＥとしたとき、ＭＬ＋０．１ＭＥに到達する時間$T_{10}$（分）を読み取った。１．３分～１．７分が良好である。１．７分以上ではゴム流れが大きく、また、１．３分未満ではゴム焼けが生じやすく好ましくない。
【００３２】
＜硬度＞
ＪＩＳ－Ａ硬度計を用いて、作製した試験片の硬度を測定した。
【００３３】
＜引張り試験（破断抗力および破断時伸び）＞
ＪＩＳ　Ｋ６２５１に準じ、３号ダンベルを用いて引張り試験を実施し、試験片の破断抗力（ＭＰａ）および破断時伸び（％）をそれぞれ測定した。また、温度８０℃の条件下で４日間、熱酸化劣化したのちの試験片についても同様に、破断抗力および破断時伸びをそれぞれ測定した。
【００３４】
キュラスト、硬度、破断抗力および破断時伸びの評価結果をそれぞれ表１に示す。
【００３５】
また、スチールコードを未加硫ゴム組成物で被覆してカーカス層を成形したのち、他のタイヤ部材と貼りあわせて未加硫タイヤを成形し、加硫することによってタイヤを製造し、以下に示す試験をおこなった。
【００３６】
＜接着試験（剥離抗力）＞
剥離用サンプルをタイヤから切り出し、インストロンにより引張り抗力を測定することにより剥離抗力を測定した。測定した剥離抗力に対して、実施例３の測定値を１００とし、それぞれ指数表示した。また、ゴム組成物を温度８０℃、湿度９５％の条件下で１５０時間、湿熱劣化したのちのゴム組成物についても、同様に剥離抗力を測定した。
【００３７】

＜耐セパレーション再現ドラム試験＞

前記タイヤをオーブンにいれ、８０℃で３週間劣化させたのち、ＪＩＳ規格の最大荷重（最大空気圧条件）に対して、１４０％である荷重オーバーロード条件で、タイヤをドラム走行させたときのトレッド部の膨れ等の異常発生までの走行距離を測定した。実施例３の測定値を１００としてそれぞれ指数表示した。数値が大きいほど、トレッドの耐久性が優れていることを示す。

【００３８】

剥離抗力および耐セパレーション再現ドラム試験の評価結果をそれぞれ表１に示す。

【００３９】

【表１】

表　1

| | | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 配合量（重量部） | 天然ゴム | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | カーボンブラック | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | 酸化亜鉛 | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.5 | 9.5 |
| | 老化防止剤 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 加硫促進剤 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| | ステアリン酸 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 不溶性硫黄（純硫黄分） | 5.63 | 5.63 | 6.13 | 6.13 | 6.13 | 6.13 | 5.63 | 6.13 | 5.63 | 6.13 | 3.63 | 7.5 | 6.13 | 6.13 |
| | | 4.5 | 4.5 | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.9 | 4.5 | 4.9 | 4.5 | 4.9 | 2.9 | 6.0 | 4.9 | 4.9 |
| | コバルト塩（コバルト含有量） | 0.444 | 0.888 | 0.444 | 0.888 | 0.444 | 0.888 | 0.444 | 0.888 | 0.444 | 0.888 | 0.444 | 0.444 | 0.444 | 0.444 |
| | | 0.10 | 0.20 | 0.10 | 0.20 | 0.10 | 0.20 | 0.10 | 0.20 | 0.10 | 0.20 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| | HTS | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.50 | 0.50 | — | — | — | — | 0.25 | 0.25 | 0.05 | 1.5 |
| | 接着用樹脂１ | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.0 | 1.0 | — | — | — | — |
| | 接着用樹脂２ | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.5 | 1.5 | — | — | — | — |
| 評価結果 | キュラスト $T_{10}$(分) | 1.5 | 1.4 | 1.6 | 1.5 | 1.6 | 1.5 | 1.5 | 1.4 | 2.3 | 2.4 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.8 |
| | 硬度（JIS Hs） | 68 | 68 | 71 | 71 | 72 | 72 | 67 | 70 | 69 | 73 | 60 | 77 | 69 | 74 |
| | 破断抗力(MPa) | 25 | 25 | 26 | 26 | 27 | 27 | 25 | 25 | 26 | 29 | 19 | 29 | 26 | 28 |
| | 熱酸化劣化後 | 21 | 21 | 21 | 20 | 21 | 20 | 21 | 21 | 22 | 23 | 17 | 15 | 20 | 20 |
| | 破断時伸び（%） | 450 | 450 | 420 | 420 | 410 | 400 | 450 | 430 | 400 | 380 | 500 | 380 | 400 | 380 |
| | 熱酸化劣化後 | 350 | 320 | 320 | 310 | 280 | 270 | 350 | 310 | 250 | 230 | 440 | 200 | 250 | 210 |
| | 剥離抗力 | 95 | 95 | 100 | 100 | 100 | 100 | 80 | 90 | 95 | 100 | 60 | 100 | 80 | 110 |
| | 湿熱劣化後 | 85 | 90 | 90 | 90 | 90 | 95 | 50 | 80 | 60 | 90 | 40 | 95 | 50 | 90 |
| | 耐セパレーション再現ドラム試験 | 90 | 95 | 100 | 85 | 75 | 70 | 40 | 70 | 60 | 40 | 50 | 90 | 80 | 70 |

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
*C08K 5/55 (2006.01)* C08K 5/55

(56)参考文献 特開２００４－２１０９４８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１９４１３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２５８４７６（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３５４００５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ７／００－２１／００