

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5593669号
(P5593669)

(45) 発行日 平成26年9月24日 (2014. 9. 24)

(24) 登録日 平成26年8月15日 (2014. 8. 15)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 9/00 (2006. 01)

C O 8 L 9/00

C O 8 K 3/36 (2006. 01)

C O 8 K 3/36

C O 8 K 5/37 (2006. 01)

C O 8 K 5/37

C O 8 K 5/54 (2006. 01)

C O 8 K 5/54

B 6 0 C 1/00 (2006. 01)

B 6 0 C 1/00

A

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-229758 (P2009-229758)

(22) 出願日 平成21年10月1日 (2009. 10. 1)

(65) 公開番号 特開2011-74313 (P2011-74313A)

(43) 公開日 平成23年4月14日 (2011. 4. 14)

審査請求日 平成24年9月26日 (2012. 9. 26)

(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 100089875

弁理士 野田 茂

(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

審査官 北澤 健一

最終頁に続く

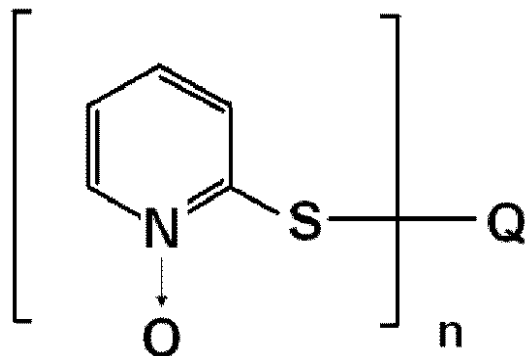
(54) 【発明の名称】 ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジエン系ゴム 100 質量部に対し、BET 比表面積が $155 \sim 220 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを 20 ~ 120 質量部、シランカップリング剤を前記シリカに対して 3 ~ 15 質量% 配合し、さらに下記式 1 で表されるピリチオン化合物を 0.2 ~ 8.0 質量部配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【化 1】



式 1

(式 1 中、 n は 1 または 2 を表す。 n が 1 のとき、 Q は水素原子または Na を表す。 n が 2 のとき、 Q は Zn 、 Cu または Ca を表す)

【請求項 2】

請求項 1 に記載のゴム組成物を使用した空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関するものであり、詳しくは、シリカの反応性、分散性を改善し、低い転がり抵抗と湿潤路面での高い制駆動性とを両立するとともに加工性も向上したゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護、省資源の観点からタイヤ用ゴム組成物におけるシリカの重要性が増加しており、シリカの反応を促進させたり、その分散性を向上させる分散剤の開発が盛んに行なわれている。

【0003】

下記特許文献 1 には、ジエン系ゴム成分、硫黄及びピリチオン金属塩を混練してゴム混合物を得、前記ゴム混合物を用いた後混合工程において加硫促進剤を添加混練し得られることを特徴とするタイヤ用ゴム組成物が開示されている。しかしながら特許文献 1 に開示されたタイヤ用ゴム組成物では、シリカの反応性、分散性が不十分であり、所望の転がり抵抗性、湿潤路面での制駆動性が得られず、また加工性にも改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2009 - 40898 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって本発明の目的は、公知技術よりもシリカの反応性、分散性を改善し、低い転がり抵抗と湿潤路面での高い制駆動性とを両立するとともに加工性も向上したゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

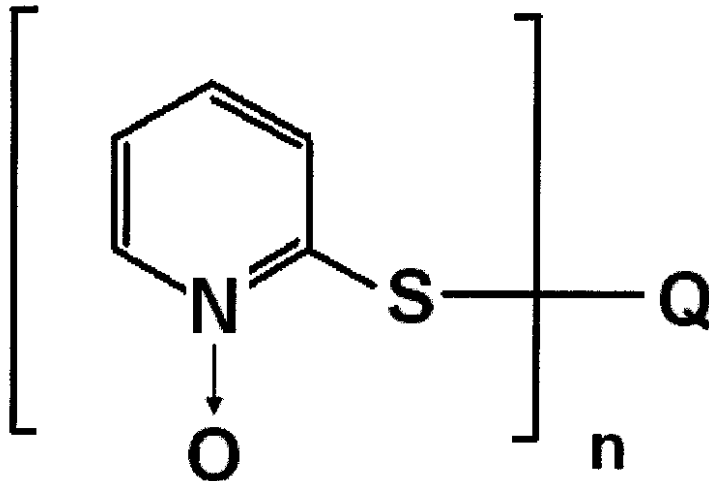
【0006】

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ジエン系ゴムに特定の特性を有するシリカおよびシランカップリング剤を特定量配合し、かつ、特定のピリチオン化合物を特定量配合することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成することができた。すなわち本発明は以下のとおりである。

1. ジエン系ゴム 100 質量部に対し、BET 比表面積が $155 \sim 220 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカを 20 ~ 120 質量部、シランカップリング剤を前記シリカに対して 3 ~ 15 質量% 配合し、さらに下記式 1 で表されるピリチオン化合物を 0.2 ~ 8.0 質量部配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【0007】

【化 1】



式 1

(式 1 中、 n は 1 または 2 を表す。 n が 1 のとき、 Q は水素原子または Na を表す。 n が 2 のとき、 Q は Zn 、 Cu または Ca を表す)

2. 前記 1 に記載のゴム組成物を使用した空気入りタイヤ。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、ジエン系ゴムに特定の特性を有するシリカおよびシランカップリング剤を特定量配合し、かつ、特定のピリチオン化合物を特定量配合することにより、シリカの反応性、分散性を改善し、低い転がり抵抗と湿潤路面での高い制駆動性とを両立するとともに加工性も向上したゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】空気入りタイヤの一例の部分断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0011】

図 1 は、乗用車用の空気入りタイヤの一例の部分断面図である。

図 1 において、空気入りタイヤは左右一対のビード部 1 およびサイドウォール 2 と、両サイドウォール 2 に連なるトレッド 3 からなり、ビード部 1、1 間に繊維コードが埋設されたカーカス層 4 が装架され、カーカス層 4 の端部がビードコア 5 およびビードフィラー 6 の廻りにタイヤ内側から外側に折り返されて巻き上げられている。また、トレッド 3 においては、カーカス層 4 の外側に、ベルト層 7 がタイヤ 1 周に亘って配置されている。

以下に説明する本発明のゴム組成物は、上記のようなタイヤ用の各種部材に有用であり、とくにトレッド 3 に有用である。

【0012】

(ジエン系ゴム)

本発明で使用するジエン系ゴム成分は、ゴム組成物に配合することができる任意のジエン系ゴムを用いることができ、例えば、天然ゴム (NR)、イソブレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレン - ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体ゴム (NBR) 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。また、その分子量やマイクロ構造はとくに制限されず、アミン、アミド、シリル、アルコキシシリル、カルボキシル、ヒドロキシシル基等で末端変性されていても、エポキシ化されていてもよい。

これらのジエン系ゴムの中でも、本発明の効果の点からジエン系ゴムはSBR、BRが好ましい。

【0013】

(シリカ)

本発明で使用するシリカは、BET比表面積(ISO-04652-1:1994に準拠して測定)が $155\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である必要がある。

BET比表面積が $155\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、湿潤路面での制駆動性が不十分となる。

好ましいBET比表面積は、 $155 \sim 220\text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましいBET比表面積は、 $155 \sim 210\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0014】

10

(シランカップリング剤)

本発明で使用するシランカップリング剤は、とくに制限されないが、含硫黄シランカップリング剤が好ましく、例えば3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-プロピオニルチオプロピルトリメトキシシラン、ビス-(3-ビストリエトキシシリルプロピル)-テトラスルフィド、ビス-(3-ビストリエトキシシリルプロピル)-ジスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0015】

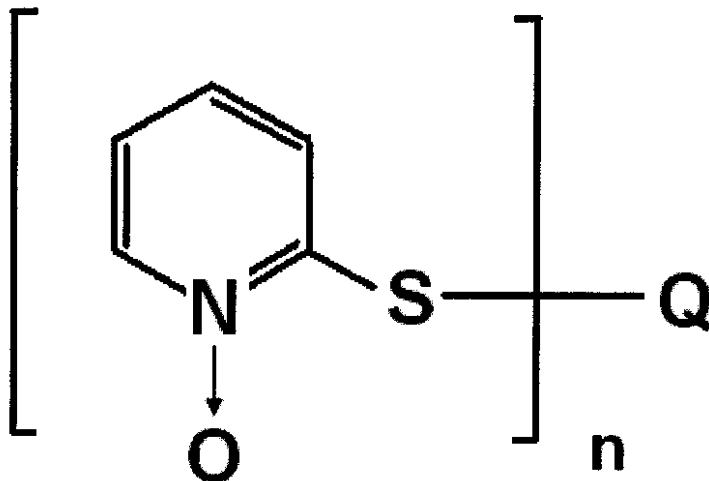
(ピリチオン化合物)

本発明のゴム組成物は、下記式1で表されるピリチオン化合物を配合してなる。

【0016】

20

【化2】



30

式1

【0017】

(式1中、nは1または2を表す。nが1のとき、Qは水素原子またはNaを表す、nが2のとき、QはZn、CuまたはCaを表す)

【0018】

前記式1で表されるピリチオン化合物としては、ピリチオン、ピリチオンナトリウム、亜鉛ピリチオン、銅ピリチオン等が挙げられる。好ましくは、ピリチオン、亜鉛ピリチオンである。これらの化合物は公知であり、また市販されているものを利用することもでき、例えばRutgers社から商業的に入手可能である。

40

【0019】

(充填剤)

本発明のゴム組成物は、上記シリカ以外に各種充填剤を配合することができる。充填剤としてはとくに制限されず、用途により適宜選択すればよいが、例えばカーボンブラック、無機充填剤等が挙げられる。無機充填剤としては、例えばクレー、タルク、炭酸カルシウム等を挙げることができる。中でもカーボンブラックが好ましい。

充填剤の配合割合は例えばジエン系ゴム100質量部に対し、5~100質量部である

50

のが好ましく、5～80質量部がさらに好ましい。

【0020】

(ゴム組成物の配合割合)

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に対し、BET比表面積 $155\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカを20～120質量部配合およびシランカップリング剤をシリカに対して3～15質量%配合し、さらに前記式1で表されるピリチオン化合物を0.2～8.0質量部配合してなる。

前記シリカの配合割合が20質量部未満であると、添加量が少なすぎて本発明の効果を達成することができない。逆に120質量部を超えると、ムーニー粘度が増加し加工が困難となるため好ましくない。

シランカップリング剤の配合割合が3質量%未満であると、ムーニー粘度、ペイン効果が増加し、結果として転動抵抗の悪化($\tan\delta(60^\circ)$ 増加)や、ウェットスキッドが低下するため好ましくなく、逆に15質量%を超えると、ペイン効果が増加するため好ましくない。

前記ピリチオン化合物の配合割合が0.2質量部未満であると、シリカの反応性、分散性が不十分となり、転がり抵抗性、湿潤路面での制駆動性および加工性の改善の度合いが低下する。ピリチオン化合物を8.0質量部を超えて配合しても、湿潤路面での制駆動性および加工性がそれほど改善されない。

【0021】

さらに好ましい前記シリカの配合割合は、ジエン系ゴム100質量部に対し、30～110質量部である。

さらに好ましいシランカップリング剤の配合割合は、シリカに対し、4～12質量%である。

さらに好ましいピリチオン化合物の配合割合は、ジエン系ゴム100質量部に対し、0.5～5質量部である。

【0022】

本発明のゴム組成物には、前記した成分に加えて、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、可塑剤などのゴム組成物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も、本発明の目的に反しない限り、従来一般的な配合量とすることができる。

【0023】

本発明のゴム組成物の用途としては、ベルトコンベアー、ホース、タイヤ等が挙げられるが、とくにタイヤ用途が好ましく、とりわけトレッド用として好適に使用される。

【0024】

また本発明のゴム組成物は従来の空気入りタイヤの製造方法に従って空気入りタイヤを製造するのに使用することができる。

【実施例】

【0025】

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0026】

標準例1、実施例1～8および比較例1～14

サンプルの調製

表1および2に示す配合(質量部)において、加硫系(加硫促進剤、硫黄)を除く成分を1.7リットルの密閉式バンバリーミキサーで5分間混練した後、ミキサー外に放出させて室温冷却した。続いて、該組成物を同バンバリーミキサーに再度入れ、加硫系を加えて混練し、ゴム組成物を得た。次に得られたゴム組成物を所定の金型中で160℃で20分間プレス加硫して加硫ゴム試験片を調製した。得られた未加硫のゴム組成物および加硫ゴム試験片について以下に示す試験法で物性を測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

ムーニー粘度：JIS K 6300に準拠し、100 で大ロータを用いて測定した。

ペイン効果：αテクノロジー社製 RPA 2000を用いて、歪切断応力 G' を測定した。上記で作製した未加硫のゴム組成物を用いて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 ($G'_{0.28\text{MPa}} - G'_{30.0\text{MPa}}$) を求めた。標準例1の値を100とし、指数表示した。数値が小さい程、シリカの分散性が良好であることを示す。

【 0 0 2 8 】

バウンドラバー：未加硫のゴム組成物約0.5gを金網カゴに入れ、300mlのトルエンに室温で72時間浸漬する。サンプルを取り出し、乾燥後、サンプルの質量を測定し、下記式でバウンドラバー量を算出した。

$$\text{バウンドラバー量} = (W_{fg} - W_f) / W_p$$

式中、 W_{fg} はトルエン浸漬、乾燥後のサンプルの質量であり、 W_f はトルエン浸漬前の未加硫ゴム中のフィラー質量であり、 W_p はトルエン浸漬前の未加硫ゴム中のゴム成分の質量である。

標準例1の値を100とし、指数表示した。数値が大きい程、バウンドラバー量が多いことを示す。

【 0 0 2 9 】

$\tan \delta$ (60)：(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。標準例1の値を100とし、指数表示した。数値が小さいほど、発熱性が小さく、転がり抵抗が低いことを示す。

【 0 0 3 0 】

湿潤路面での制駆動性(ウェットスキッド)：ブリティッシュスタンダードポータブルスキッドテスター(スタンレイ・ロンドン社製)を用いて、湿潤路面の条件下で、ASTM E-303-83の方法に準拠して測定した。標準例1の値を100とし、指数表示した。数値が大きい程、湿潤路面での制駆動性に優れることを意味する。

結果を表1および2に併せて示す。

【 0 0 3 1 】

10

20

【表 1】

	標準例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	
	1	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	
配合 (質量部)	SBR *1	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
	BR *2	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
	シリカ1 *3	←	←	←	←	←	←	←	130	15	80	80	
	シリカ2 *4							80					
	カーボナツク *5	←	←	←	←	←	←	←	←	30	10	10	
	ジカブアリガリ *6	←	←	←	←	←	←	4.8	10.4	12	16	0.8	
	ZnO *7	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
	スリル酸 *8	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
	老化防止剤 *9	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
	化合物1 *10	0.5	2	4	8	0.1	10	4	4	4	4	4	
物性値	化合物2 *11												
	硫黄 *12	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
	加硫促進剤 1 *13	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
	加硫促進剤 2 *14	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
	ムーニ粘度	100	97	95	93	98	100	104	93	105	82	90	110
	ペイン効果	100	98	95	92	90	100	85	90	120	94	101	112
	ハグドマー	100	102	107	110	115	98	118	107	102	91	97	83
	tan δ (60℃)	100	99	97	94	93	100	90	93	109	85	102	108
	ウェットスキッド	100	100	101	103	104	100	99	98	104	87	98	96

【表 2】

	標準例 1	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 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
配合 (質量部)	SBR *1	75	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	BR *2	25	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	シリカ1 *3	80	←	←	←	←	←	←	130	15	80	80
	シリカ2 *4							80				
	カーボナツラキ *5	10	←	←	←	←	←	←	←	30	10	10
	ジカブアリツガリ *6	6.4	←	←	←	←	←	4.8	10.4	12	16	0.8
	ZnO *7	2.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	スチレン酸 *8	2.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	老化防止剤 *9	1	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	化合物1 *10								4	4	4	4
	化合物2 *11		0.5	2	4	8	10	4	←	←	←	←
	硫黄 *12	1.4	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
物性値	加硫促進剤1 *13	1.7	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	加硫促進剤2 *14	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	ムーニ粘度	100	96	94	92	97	103	92	104	80	89	108
	ペイン効果	100	96	93	90	88	93	90	118	93	101	110
	バウドガ-	100	101	106	109	114	117	106	102	90	96	91
	tan δ (60℃)	100	98	96	93	92	89	92	109	84	103	106
	ウェットスキッド	100	100	102	103	104	99	97	103	89	97	94

- * 1 : S B R (ランクセス社製、VSL5025-HM-1)
- * 2 : B R (日本ゼオン (株) 製、Nipol 1220)
- * 3 : シリカ 1 (R h o d i a 社製、Zeosil 1165MP。B E T 比表面積 = $160 \text{ m}^2 / \text{g}$)
- * 4 : シリカ 2 (R h o d i a 社製、Zeosil 1115MP。B E T 比表面積 = $110 \text{ m}^2 / \text{g}$)
- * 5 : カーボンブラック (東海カーボン (株) 製、シースト K H)
- * 6 : シランカップリング剤 (エボニックデグussaジャパン (株) 製、S i 6 9、化合物名 = ビス - トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド)
- * 7 : Z n O (正同化学工業 (株) 製、酸化亜鉛 3 種)
- * 8 : ステアリン酸 (日油 (株) 製、ビーズステアリン酸)
- * 9 : 老化防止剤 (フレキシス製、サントフレックス 6 P P D)
- * 1 0 : 化合物 1 (シグマアルドリッチ社製ピリチオン。前記式 1 において n が 1 であり Q が H で表される化合物。)
- * 1 1 : 化合物 2 (R u t g e r s 社製亜鉛ピリチオン。前記式 1 において n が 2 であり Q が Z n である化合物。)
- * 1 2 : 硫黄 (細井化学工業 (株) 製、油処理硫黄)
- * 1 3 : 加硫促進剤 1 (大内新興化学工業 (株) 製、ノクセラー C Z)
- * 1 4 : 加硫促進剤 2 (住友化学 (株) 製、ソクシノール D G)

【 0 0 3 4 】

上記の表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 8 で調製されたゴム組成物は、ジエン系ゴムに特定の物性を有するシリカおよびシランカップリング剤を特定量配合し、かつ、特定のピリチオン化合物を配合しているので、従来の代表的な標準例に対し、シリカの反応性、分散性が改善され、低い転がり抵抗と湿潤路面での高い制駆動性とが両立され、また、加工性も向上している。

これに対し、比較例 1 は、ピリチオン化合物の配合割合が本発明で規定する下限未満であるので、シリカの反応性、分散性の改善が見られず、転がり抵抗性、湿潤路面での制駆動性、加工性が向上しない。

比較例 2 は、ピリチオン化合物の配合割合が本発明で規定する上限を超えているので、加工性が悪化し、湿潤路面での制駆動性が向上していない。

比較例 3 は、シリカの B E T 比表面積が本発明で規定する下限未満であるので、湿潤路面での制駆動性が向上していない。

比較例 4 は、シリカの配合割合が本発明で規定する上限を超えているので、加工性が悪化し、またシリカの反応性、分散性の改善が見られず、転がり抵抗性も悪化している。

比較例 5 は、シリカの配合割合が本発明で規定する下限未満であるので、湿潤路面での制駆動性が改善されない。

比較例 6 は、シランカップリング剤の配合割合が本発明で規定する上限を超えているので、シリカの反応性、分散性の改善が見られず、転がり抵抗性、湿潤路面での制駆動性が悪化している。

比較例 7 は、シランカップリング剤の配合割合が本発明で規定する下限未満であるので、加工性が悪化し、またシリカの反応性、分散性の改善が見られず、転がり抵抗性、湿潤路面での制駆動性が悪化している。

比較例 8 は、ピリチオン化合物の配合割合が本発明で規定する下限未満であるので、シリカの反応性、分散性の改善が見られず、転がり抵抗性、湿潤路面での制駆動性、加工性が向上しない。

比較例 9 は、ピリチオン化合物の配合割合が本発明で規定する上限を超えているので、加工性が悪化し、湿潤路面での制駆動性が向上していない。

比較例 1 0 は、シリカの B E T 比表面積が本発明で規定する下限未満であるので、湿潤路面での制駆動性が向上していない。

比較例 1 1 は、シリカの配合割合が本発明で規定する上限を超えているので、加工性が

悪化し、またシリカの反応性、分散性の改善が見られず、転がり抵抗性も悪化している。

比較例 1 2 は、シリカの配合割合が本発明で規定する下限未満であるので、湿潤路面での制駆動性が改善されない。

比較例 1 3 は、シランカップリング剤の配合割合が本発明で規定する上限を超えているので、シリカの反応性、分散性の改善が見られず、転がり抵抗性、湿潤路面での制駆動性が悪化している。

比較例 1 4 は、シランカップリング剤の配合割合が本発明で規定する下限未満であるので、加工性が悪化し、またシリカの反応性、分散性の改善が見られず、転がり抵抗性、湿潤路面での制駆動性が悪化している。

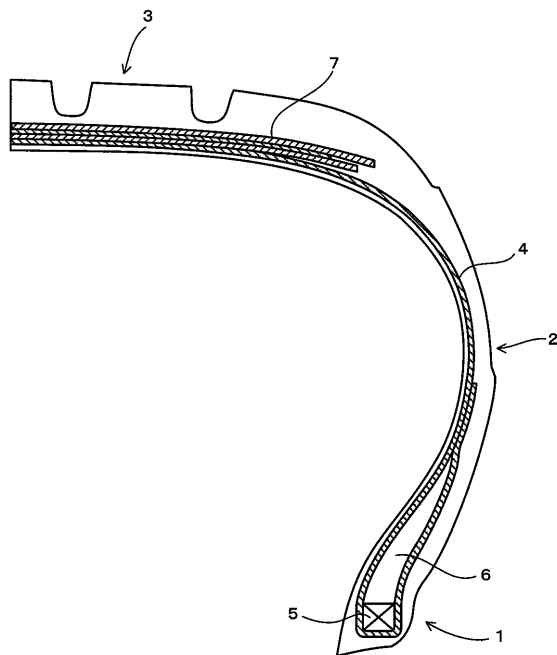
【符号の説明】

10

【 0 0 3 5 】

- 1 ビード部
- 2 サイドウォール
- 3 トレッド
- 4 カーカス層
- 5 ビードコア
- 6 ビードフィラー
- 7 ベルト層

【 図 1 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-220323(JP,A)
特開2009-040898(JP,A)
特開2005-015638(JP,A)
国際公開第01/016226(WO,A1)
特開平04-068042(JP,A)
特開2008-529937(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L

C08K