

(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2016-108366

(P2016-108366A)

(43) 公開日 平成28年6月20日(2016.6.20)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C08L	7/00	(2006.01)	C08L	7/00	4G146
C08L	9/06	(2006.01)	C08L	9/06	4J002
C08K	3/04	(2006.01)	C08K	3/04	
B60C	1/00	(2006.01)	B60C	1/00	Z
C01B	31/02	(2006.01)	C01B	31/02	101B
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)					

(21) 出願番号	特願2014-244151 (P2014-244151)	(71) 出願人	000183233
(22) 出願日	平成26年12月2日 (2014.12.2)		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
		(71) 出願人	000005968
			三菱化学株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号
		(74) 代理人	110000914
			特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	山城 裕平
			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	北郷 亮太
			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】 空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】耐久性、操縦安定性及び低発熱性の性能バランスに優れた空気入りタイヤを生産性良く提供する。

【解決手段】インスレーションを有する空気入りタイヤであって、前記インスレーションはイソプレン系ゴム及びスチレンブタジエンゴムを含有するゴム成分と、1種以上のカーボンプラックとを含むゴム組成物を用いて作製されたものであり、上記ゴム成分100質量部に対して、上記カーボンプラックの合計含有量が15～80質量部であり、上記カーボンプラックのうち少なくとも1種が、BMC I値が150以下、脂肪族炭化水素比率が30質量%以上である原料油を使用して得られたカーボンプラックであるインスレーションを有する空気入りタイヤに関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インスレーションを有する空気入りタイヤであって、
 前記インスレーションはイソプレン系ゴム及びスチレンブタジエンゴムを含有するゴム成分と、1種以上のカーボンブラックとを含むゴム組成物を用いて作製されたものであり、
 前記ゴム成分100質量部に対して、前記カーボンブラックの合計含有量が15～80質量部であり、
 前記カーボンブラックのうち少なくとも1種が、該カーボンブラックを製造するための原料油として、平均沸点T(°C)及び60°Fの水と比較した際の比重D(60/60°F)から以下の式で計算されるBMCI値が150以下、脂肪族炭化水素比率が30質量%以上である原料油を使用して得られたカーボンブラックであるインスレーションを有する空気入りタイヤ。

$$BMCI = 48640 / (T + 273) + 473.7D - 456.8$$

【請求項 2】

前記カーボンブラックのうち少なくとも1種が、該カーボンブラックを製造するための原料油として、BMCI値が95以上、脂肪族炭化水素比率が60質量%以下である原料油を使用して得られたものである請求項1に記載のインスレーションを有する空気入りタイヤ。

【請求項 3】

前記原料油に含まれる脂肪族炭化水素100質量%中、10質量%以上が動植物油またはその改質品由来の脂肪族炭化水素である請求項1または2に記載のインスレーションを有する空気入りタイヤ。

【請求項 4】

前記原料油がトル油を含有する請求項1～3の何れか1項に記載のインスレーションを有する空気入りタイヤ。

【請求項 5】

前記カーボンブラックのうち少なくとも1種が、ファーネス法で製造されたカーボンブラックである請求項1～4の何れか1項に記載のインスレーションを有する空気入りタイヤ。

【請求項 6】

インスレーションを有する空気入りタイヤであって、
 前記インスレーションはイソプレン系ゴム及びスチレンブタジエンゴムを含有するゴム成分と、1種以上のカーボンブラックとを含むゴム組成物を用いて作製されたものであり、
 前記ゴム成分100質量部に対して、前記カーボンブラックの合計含有量が15～80質量部であり、
 前記カーボンブラックのうち少なくとも1種が、アグリゲート特性としてストークス相当径の分布曲線の最大頻度径(Dmod)が79nm以下、Dmodに対する分布曲線の半値幅(D50)の比(D50/Dmod)が0.78以上のカーボンブラックであるインスレーションを有する空気入りタイヤ。

【請求項 7】

前記ゴム成分100質量%中の前記イソプレン系ゴムの含有量が30～80質量%、前記スチレンブタジエンゴムの含有量が20～70質量%である請求項1～6の何れか1項に記載のインスレーションを有する空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物を用いて作製したインスレーションを有する空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

カーボンブラックは、比表面積、ストラクチャー、表面性状などの物理特性によって、ゴム組成物に配合した場合に該ゴム組成物の性能に大きな影響を与える。このため、要求されるゴム組成物の性能や、ゴム組成物が使用される環境条件などによって、各種特性の異なるカーボンブラックが選択的に使用されている（例えば、特許文献１）。

【０００３】

タイヤ用のインスレーション用ゴム組成物は、インナーライナーとケースとの間に配設されるタイガムや、ケースと外層サイドウォールとの間に配設される内層サイドウォールなどのケースとコンポーネントとの間に配設される部材であり、主にケースを補強することでタイヤの耐久性を向上させることを目的として使用されることから、インスレーション用ゴム組成物には適度なゴム強度が要求される。更には、タイヤの操縦安定性を向上させるために、適度な E' （貯蔵弾性率）も要求される。また近年の低燃費化の要求により、タイヤ各部材の低発熱化が求められており、インスレーション用ゴム組成物も、他部材と同様に低発熱性を備えていることが望ましい。

10

【０００４】

低発熱化の手段としては、カーボン等の補強剤の配合量を減らす手法が知られているが、背反性能として、ゴム強度や貯蔵弾性率が悪化することが知られている。

【０００５】

このように、ゴム強度や貯蔵弾性率と低発熱性とは、二律背反の関係にあり、いずれの性能をも高い次元で両立させる開発が進められているが、十分な特性を発現させるカーボンブラックは未だ見いだされていないのが現状である。そのため、低発熱性、耐久性、操縦安定性の性能バランスに優れたタイヤは未だ得られていないのが現状である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２００１－０８１２３９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、前記課題を解決し、耐久性、操縦安定性及び低発熱性の性能バランスに優れた空気入りタイヤを生産性良く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】

【０００８】

本発明者らは、鋭意検討した結果、イソブレン系ゴム及びスチレンブタジエンゴムを含むゴム成分と、特定の原料油を使用して得られたカーボンブラックなど、特定のアグリゲート特性を有するカーボンブラックをゴム組成物に配合することにより、ゴム強度及び貯蔵弾性率と低発熱性とを両立できること、更には、該ゴム組成物をインスレーションに適用することにより、耐久性、操縦安定性及び低発熱性の性能バランスに優れたタイヤを得られることを見出し、本発明を完成した。

【０００９】

本発明は、インスレーションを有する空気入りタイヤであって、前記インスレーションはイソブレン系ゴム及びスチレンブタジエンゴムを含有するゴム成分と、１種以上のカーボンブラックとを含むゴム組成物を用いて作製されたものであり、上記ゴム成分１００質量部に対して、上記カーボンブラックの合計含有量が１５～８０質量部であり、上記カーボンブラックのうち少なくとも１種が、該カーボンブラックを製造するための原料油として、平均沸点 $T(^{\circ}C)$ 及び $60^{\circ}F$ の水と比較した際の比重 $D(60/60^{\circ}F)$ から以下の式で計算される $BMC I$ 値が１５０以下、脂肪族炭化水素比率が３０質量％以上である原料油を使用して得られたカーボンブラックであるインスレーションを有する空気入りタイヤに関する。

40

$$BMC I = 48640 / (T + 273) + 473.7D - 456.8$$

【００１０】

50

上記カーボンブラックのうち少なくとも１種が、該カーボンブラックを製造するための原料油として、B M C I 値が 9 5 以上、脂肪族炭化水素比率が 6 0 質量 % 以下である原料油を使用して得られたものであることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

上記原料油に含まれる脂肪族炭化水素 1 0 0 質量 % 中、 1 0 質量 % 以上が動植物油またはその改質品由来の脂肪族炭化水素であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

上記原料油がトール油を含有することが好ましい。

【 0 0 1 3 】

上記カーボンブラックのうち少なくとも１種が、ファーネス法で製造されたカーボンブラックであることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明はまた、インスレーションを有する空気入りタイヤであって、前記インスレーションはイソプレン系ゴム及びスチレンブタジエンゴムを含有するゴム成分と、１種以上のカーボンブラックとを含むゴム組成物を用いて作製されたものであり、上記ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、上記カーボンブラックの合計含有量が 1 5 ~ 8 0 質量部であり、上記カーボンブラックのうち少なくとも１種が、アグリゲート特性としてストークス相当径の分布曲線の最大頻度径 (D m o d) が 7 9 n m 以下、D m o d に対する分布曲線の半値幅 (D 5 0) の比 (D 5 0 / D m o d) が 0 . 7 8 以上のカーボンブラックであるインスレーションを有する空気入りタイヤに関する。

【 0 0 1 5 】

上記ゴム成分 1 0 0 質量 % 中の上記イソプレン系ゴムの含有量が 3 0 ~ 8 0 質量 %、上記スチレンブタジエンゴムの含有量が 2 0 ~ 7 0 質量 % であることが好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、イソプレン系ゴム及びスチレンブタジエンゴムと、特定のカーボンブラックとを含むゴム組成物を用いて作製したインスレーションを有する空気入りタイヤであるので、耐久性、操縦安定性及び低発熱性の性能バランスに優れる。また、上記ゴム組成物の加工性が良好なため、上記空気入りタイヤを生産性良く製造できる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

第一の本発明は、インスレーションを有する空気入りタイヤであって、前記インスレーションはイソプレン系ゴム及びスチレンブタジエンゴムを含有するゴム成分と、１種以上のカーボンブラックとを含むゴム組成物を用いて作製されたものであり、上記ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、上記カーボンブラックの合計含有量が 1 5 ~ 8 0 質量部であり、上記カーボンブラックのうち少なくとも１種が、該カーボンブラックを製造するための原料油として、平均沸点 T (° C) 及び 6 0 ° F の水と比較した際の比重 D (6 0 / 6 0 ° F) から以下の式で計算される B M C I 値が 1 5 0 以下、脂肪族炭化水素比率が 3 0 質量 % 以上である原料油を使用して得られたカーボンブラック (1) であるインスレーションを有する空気入りタイヤに関する。

$$B M C I = 4 8 6 4 0 / (T + 2 7 3) + 4 7 3 . 7 D - 4 5 6 . 8$$

【 0 0 1 8 】

第二の本発明は、インスレーションを有する空気入りタイヤであって、前記インスレーションはイソプレン系ゴム及びスチレンブタジエンゴムを含有するゴム成分と、１種以上のカーボンブラックとを含むゴム組成物を用いて作製されたものであり、上記ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、上記カーボンブラックの合計含有量が 1 5 ~ 8 0 質量部であり、上記カーボンブラックのうち少なくとも１種が、アグリゲート特性としてストークス相当径の分布曲線の最大頻度径 (D m o d) が 7 9 n m 以下、D m o d に対する分布曲線の半値幅 (D 5 0) の比 (D 5 0 / D m o d) が 0 . 7 8 以上のカーボンブラック (1) であるインスレーションを有する空気入りタイヤに関する。

【 0 0 1 9 】

本発明では、カーボンブラックを製造するための原料油として、B M C I 値が特定値以下、脂肪族炭化水素比率が特定値以上の原料油を使用して得られたカーボンブラック（１）など、D m o d が特定値以下、 $D 5 0 / D m o d$ が特定値以上という特定のアグリゲート特性を有するカーボンブラックをゴム組成物に配合することにより、低発熱性を維持又は改善しつつ、ゴム強度及び貯蔵弾性率を改善でき、タイヤのインスレーションに使用することにより、タイヤの耐久性、操縦安定性及び低発熱性の性能バランスが良好に得られる。

【 0 0 2 0 】

本発明に係るゴム組成物は、ゴム成分として、イソプレン系ゴム及びスチレンブタジエンゴム（S B R）を含有する。これにより、優れた加工性、耐久性を得られるなど、本発明の効果が良好に得られる。

10

【 0 0 2 1 】

イソプレン系ゴムとしては、イソプレンゴム（I R）、天然ゴム（N R）、エポキシ化天然ゴム（E N R）などが挙げられる。なかでも、加工性に優れるという理由から、N R が好ましい。N R としては、例えば、S I R 2 0、R S S 3、T S R 2 0 など、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。I R としては特に限定されず、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

【 0 0 2 2 】

ゴム成分 1 0 0 質量％中のイソプレン系ゴム（好ましくはN R）の含有量は、3 0 質量％以上が好ましく、4 0 質量％以上がより好ましく、5 0 質量％以上が更に好ましい。3 0 質量％未満であると、低発熱性、貯蔵弾性率、ゴム強度が低下する傾向がある。また、該含有量は、8 0 質量％以下が好ましく、7 0 質量％以下がより好ましい。8 0 質量％を超えると、低発熱性、貯蔵弾性率が低下する傾向がある。

20

【 0 0 2 3 】

S B R としては、乳化重合スチレンブタジエンゴム（E - S B R）、溶液重合スチレンブタジエンゴム（S - S B R）などが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

S B R のスチレン含有量は、好ましくは 1 5 質量％以上、より好ましくは 2 0 質量％以上である。1 5 質量％未満であると、低発熱性が悪化する傾向がある。また、上記スチレン含有量は、好ましくは 4 5 質量％以下、より好ましくは 4 0 質量％以下である。4 5 質量％を超えると、ゴム強度が低下する傾向がある。

30

なお、本発明において、S B R のスチレン含有量は、 H^1 - N M R 測定により算出される。

【 0 0 2 5 】

ゴム成分 1 0 0 質量％中の S B R の含有量は、2 0 質量％以上が好ましく、3 0 質量％以上がより好ましい。2 0 質量％未満であると、低発熱性、貯蔵弾性率、加工性が低下する傾向がある。また、該含有量は、7 0 質量％以下が好ましく、6 0 質量％以下がより好ましく、5 0 質量％以下が更に好ましい。7 0 質量％を超えると、低発熱性、貯蔵弾性率、ゴム強度が低下する傾向がある。

40

【 0 0 2 6 】

ゴム成分 1 0 0 質量％中のイソプレン系ゴム（好ましくはN R）及び S B R の合計含有量は、7 0 質量％以上が好ましく、8 0 質量％以上がより好ましく、9 0 質量％以上が更に好ましく、1 0 0 質量％が特に好ましい。7 0 質量％以上とすることにより、優れたゴム強度が得られ、耐加硫戻り性の効果も大きくなる。

【 0 0 2 7 】

本発明に係るゴム組成物は、イソプレン系ゴム及び S B R 以外のゴム成分として、ブタジエンゴム（B R）、スチレンイソプレンブタジエンゴム（S I B R）などを使用してもよい。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。

【 0 0 2 8 】

50

本発明では、上記カーボンブラック(1)が使用される。イソブレン系ゴム及びSBRを含むゴム配合に上記カーボンブラック(1)を配合することにより、低発熱性を維持又は改善しつつ、ゴム強度及び貯蔵弾性率を改善でき、ゴム強度及び貯蔵弾性率と低発熱性とを高次に両立させることが出来る。また、上記併用により、低発熱性、ゴム強度及び貯蔵弾性率、並びにそれらの性能バランスにおいて、上記ゴム配合、上記カーボンブラック(1)のいずれか一方のみを適用した場合に得られる性能の改善効果の単なる足し合わせ以上の効果(相乗効果)が得られる。その結果、当該ゴム組成物をインスレーションに適用することにより、耐久性、操縦安定性及び低発熱性の性能バランスに優れたタイヤを提供できる。

【0029】

第二の本発明において、カーボンブラック(1)のアグリゲート特性としてストークス相当径の分布曲線の最大頻度径(Dmod)は、79nm以下、好ましくは69nm以下、より好ましくは63nm以下である。79nmを超えると、本発明の効果(特に、ゴム強度、貯蔵弾性率の向上効果)が十分に得られない。該Dmodの下限は、特に限定されないが、好ましくは50nm以上、より好ましくは56nm以上である。50nm未満であると、分散性に劣り、ゴム強度、貯蔵弾性率が低下する傾向がある。

【0030】

第二の本発明において、カーボンブラック(1)のアグリゲート特性としてDmodに対する分布曲線の半値幅(D50)の比(D50/Dmod)は、0.78以上であり、好ましくは0.90以上、より好ましくは1.0以上、更に好ましくは1.1以上である。0.78未満であると、本発明の効果(特に、低発熱性の改善効果)が十分に得られない。D50/Dmodの上限は、特に限定されないが、好ましくは2.5以下、より好ましくは2.0以下である。2.5を超えると、ゴム強度、貯蔵弾性率が悪化し、所望の効果が得られないおそれがある。

【0031】

なお、本明細書において、カーボンブラックのDmod、D50は、以下の方法で測定される値である。

界面活性剤(SIGMA CHEMICAL社製「NONIDET P-40」)を加えた20%エタノール水溶液に精秤したカーボンブラック試料を加えて、カーボンブラック濃度が0.01重量%の試料液を調製する。この試料液を超音波分散機(超音波工業製「超音波発生装置USV-500V」)を用いて、振動数200kHz、出力100Wとして5分間分散処理することにより、カーボンブラックスラリーを調製する。一方、遠心沈降式の粒度分布測定装置(BROOK HAVEN INSTRUMENTS社製「BIDCP PARTICLESIZER」)にスピン液(純水)10ミリリットルを注入し、更にバッファー液(20vol%エタノール水溶液)1ミリリットルを注入した後、前記調製したカーボンブラックスラリー各1ミリリットルを注入し、回転数8000rpmで遠心沈降させることによりストークス相当径を測定し、ストークス相当径に対して相対的な発生頻度のヒストグラムを作製する。ヒストグラムのピーク(A)を通るY軸と平行な直線と、ヒストグラムのX軸との交点をCとする。このCでのストークス直径を最大頻度ストークス相当径(Dmod)とする。また線分ACの中点をFとして、Fを通りX軸に平行な直線Gとヒストグラムの分布曲線との2点の交点(D、E)を求め、このDとEのストークス直径の差の絶対値をストークス相当径半値幅値(分布曲線の半値幅(D50))とする。

【0032】

カーボンブラック(1)の臭化セチルトリメチルアンモニウム吸着比表面積(CTAB)は、好ましくは60~150m²/g、より好ましくは80~145m²/g、更に好ましくは100~140m²/g、特に好ましくは105~135m²/gである。CTABが上記範囲内であると、本発明の効果がより好適に得られる。

なお、本明細書において、カーボンブラックの臭化セチルトリメチルアンモニウム吸着比表面積(CTAB)は、JIS K6217-3:2001に準拠して測定される値であ

10

20

30

40

50

る。

【0033】

カーボンブラック(1)のヨウ素吸着量(IA)(mg/g)は、好ましくは100~400mg/g、より好ましくは110~300mg/g、更に好ましくは120~250mg/gである。ヨウ素吸着量(IA)が上記範囲内であると、ゴム強度、貯蔵弾性率の改善効果がより好適に得られ、本発明の効果がより好適に得られる。

【0034】

カーボンブラック(1)のヨウ素吸着量(IA)(mg/g)に対する臭化セチルトリメチルアンモニウム吸着比表面積(CTAB)の比(CTAB/IA)は、好ましくは0.8~1.2m²/mg、より好ましくは0.85~1.15m²/mg、更に好ましくは0.9~1.1m²/mgである。CTAB/IAが上記範囲内であると、本発明の効果がより好適に得られる。

10

なお、本明細書において、カーボンブラックのヨウ素吸着量(IA)は、JIS K6217-1:2008に準拠して測定される値である。

【0035】

CTAB/IAで表される表面活性指標は、カーボンブラックの結晶化度(グラファイト化率)の指標と考えることができる。すなわち、CTAB/IAが高いほど結晶化が進んでいないことを示し、カーボンブラックとゴム成分との相互作用が大きくなる傾向にある。

また、CTAB/IAは、カーボンブラック表面に存在する酸性官能基の量を評価するパラメーターとしても位置づけられる。カーボンブラック表面の酸性官能基は、ゴム成分との相互作用に寄与するが、CTAB/IAが高いほどカーボンブラックの表面に酸性官能基が多く存在していることを示す。従って、CTAB/IAが上記範囲内であると、ゴム成分に対してより顕著な補強効果を奏することができ、本発明の効果がより好適に得られる。

20

【0036】

カーボンブラック(1)の24M4ジブチルフタレート吸油量(24M4DBP)は、好ましくは50~120cm³/100g、より好ましくは70~120cm³/100g、更に好ましくは90~115cm³/100g、特に好ましくは95~110cm³/100gである。24M4DBPが上記範囲内であると、本発明の効果がより好適に得られる。

30

なお、本明細書において、カーボンブラックの24M4ジブチルフタレート吸油量(24M4DBP)は、ASTM D3493-85aに準拠して測定される値である。

【0037】

カーボンブラック(1)は、酸性、中性、塩基性のいずれであってもよいが、JIS K6220-1で測定されるpHが2.0~10.0であることが好ましく、5.5~9.5であることがより好ましい。カーボンブラック(1)のpHが上記範囲内であると、より好適にゴム組成物のゴム強度、貯蔵弾性率を向上でき、本発明の効果がより好適に得られる。

【0038】

カーボンブラック(1)の製造方法としては、例えば、原料油(原料炭化水素)として、BMCI値が150以下、脂肪族炭化水素比率が30質量%以上の原料油を使用する点に特徴がある方法を採用することが好ましい。これにより、上記特性を有するカーボンブラック(1)が好適に得られる。また、この方法によれば、調製した複数のカーボンブラックを混合したり、調製したカーボンブラックに対して表面処理等の後処理を行うことなく、ワンポットで、すなわち、上記原料油を用いてカーボンブラックを調製するだけで、上記特性を有するカーボンブラック(1)を容易に調製できる。

40

【0039】

ここで、本明細書において、BMCI値とは、平均沸点T(°C)及び60°Fの水と比較した際の比重D(60/60°F)から以下の式で計算される値である。

50

なお、平均沸点 T は、当該原料油について蒸留試験を実施したときに、質量基準でその 50 % が溜出したときの温度である。

$$B M C I = 48640 / (T + 273) + 473.7 D - 456.8$$

【0040】

第一の本発明において、原料油の B M C I 値は、150 以下であり、好ましくは 140 以下、より好ましくは 130 以下、更に好ましくは 120 以下、特に好ましくは 110 以下である。150 を超えると、カーボンブラックの粒度分布がシャープとなりすぎ、上述の特定のアグリゲート特性が得られず、低発熱性が悪化する。原料油の B M C I 値の下限は、特に限定されないが、好ましくは 95 以上である。95 未満では、歩留まりが悪くなる（十分な量のカーボンブラックが得られない）おそれがある。

10

【0041】

第一の本発明において、脂肪族炭化水素比率（原料油 100 質量 % 中の脂肪族炭化水素の含有量）は、30 質量 % 以上であり、好ましくは 40 質量 % 以上である。30 質量 % 未満であると、上述の特定のアグリゲート特性が得られず、低発熱性が悪化する。脂肪族炭化水素比率の上限は、特に限定されないが、好ましくは 60 質量 % 以下である。60 質量 % を超えると、歩留まりが悪くなる（十分な量のカーボンブラックが得られない）おそれがある。

【0042】

原料油に含まれる脂肪族炭化水素 100 質量 % 中、動植物油またはその改質品由来の脂肪族炭化水素の含有量は、好ましくは 10 質量 % 以上、より好ましくは 20 質量 % 以上、更に好ましくは 30 質量 % 以上である。該含有量の上限は、特に限定されず、100 質量 % であってもよい。該含有量が上記範囲内であると、本発明の効果がより好適に得られるだけでなく、非枯渇資源を原料として上記効果を達成できるため、資源の枯渇や環境にも配慮できる。

20

【0043】

上記特性を満たす原料油としては、上記特性を満たすものを単独で使用してもよいし、上記特性を満たすように 2 種以上を混合したものを使用してもよい。

【0044】

原料油の具体例としては、例えば、（1）アントラセン等の芳香族炭化水素；クレオソート油等の石炭系炭化水素；E H E オイル（エチレン製造時の複製油）、F C C オイル（流動接触分解残渣油）等の石油系重質油からなる群より選択される少なくとも 1 種と、（2）脂肪族炭化水素との混合原料油が挙げられる。なお、これらは、改質されていてもよい。なかでも、石炭系炭化水素と脂肪族炭化水素との混合原料油が好ましい。

30

【0045】

脂肪族炭化水素としては、例えば、プロセスオイルなどに代表される石油系脂肪族炭化水素、及び大豆油、なたね油、パーム油などの脂肪酸に代表される動植物油等を使用することができる。

ここで動植物油とは、魚類肝臓から得られる脂肪油（肝油）やクジラからとれる海獣油のような水産動物油及び牛脂、豚脂などのような陸産動物油のほか、植物の種子、果実、核などから採取される脂肪酸グリセリドを成分とする油脂等を含有する。

40

【0046】

なかでも、原料油としては、石炭系炭化水素と石油系脂肪族炭化水素との混合原料油、石炭系炭化水素と動植物油との混合原料油が好ましく、クレオソート油と石油系脂肪族炭化水素との混合原料油、クレオソート油と大豆油との混合原料油がより好ましい。また、脂肪族炭化水素を含むトル油も好適に原料油として用いることができる。なお、上記石炭系炭化水素としては、石炭系芳香族炭化水素が好ましい。

【0047】

カーボンブラック（1）は、上記原料油を使用する点以外は、公知の製造方法により製造でき、その製造方式は特に限定されないが、具体的には、燃焼ガス中に原料油を噴霧してカーボンブラックを製造する方法が採用されることが好ましく、例えば、ファーネス法や

50

チャンネル法等の従来から公知の方法が用いられる。なかでも、上述の特定のアグリゲート特性が好適に得られるという理由から、以下に示すファーネス法が好ましい。

【0048】

ファーネス法（オイルファーネス法）は、例えば特開2004-43598号公報、特開2004-277443号公報などのように、反応炉内に高温燃焼ガス流を発生させる燃焼帯域、高温燃焼ガス流に原料炭化水素を導入して原料炭化水素を熱分解反応によりカーボンブラックに転化させる反応帯域、及び反応ガスを急冷して反応を停止する反応停止帯域を有する装置を用いるプロセスであって、燃焼条件、高温燃焼ガス流速、反応炉内への原料油の導入条件、カーボンブラック転化から該反応停止までの時間等の諸条件を制御することによって種々の特性のカーボンブラックを製造することができる。

10

【0049】

燃焼帯域では、高温燃焼ガスを形成させるため、酸素含有ガスとして空気、酸素またはそれらの混合物とガス状または液体の燃料炭化水素を混合燃焼させる。燃料炭化水素としては、一酸化炭素、天然ガス、石炭ガス、石油ガス、重油等の石油系液体燃料、クレオソート油等の石炭系液体燃料が使用される。燃焼は、燃焼温度が1400～2000の範囲となるように制御されるのが好ましい。

【0050】

反応帯域では、燃焼帯域で得られた高温燃焼ガス流に並流又は横方向に設けたバーナーから原料炭化水素を噴霧導入し、原料炭化水素を熱分解させてカーボンブラックに転化させる。好ましくは、ガス流速が100～1000m/sの範囲の高温燃焼ガス流に、原料油を1本以上のバーナーにより導入する。原料油は、2本以上のバーナーにより分割し導入することが好ましい。また、反応効率を向上させる為に反応ゾーンに絞り部を設けることが好ましい。絞り部の絞り部径/絞り部上流域径の比は、0.1～0.8が好ましい。

20

【0051】

反応停止帯域では、高温反応ガスを1000～800以下に冷却する為、水スプレー等が行われる。原料油を導入してから反応停止までの時間は2～100m秒が好ましい。冷却されたカーボンブラックは、ガスから分離回収された後、造粒、乾燥等の公知のプロセスをとることができる。

【0052】

カーボンブラック(1)の配合量は、好ましくは1質量部以上、より好ましくは5質量部以上、更に好ましくは10質量部以上、特に好ましくは15質量部以上である。1質量部未満では、本発明の効果が十分に得られない傾向がある。また該カーボンブラックの配合量は、好ましくは80質量部以下、より好ましくは70質量部以下、更に好ましくは40質量部以下である。80質量部を超えると、低発熱性を担保出来なくなり、更にゴム組成物の加工性も極端に低下する傾向がある。また、ゴム強度も悪化する傾向がある。

30

【0053】

本発明では、カーボンブラック(1)と共に、カーボンブラック(1)以外のカーボンブラック(以下においては、カーボンブラック(2)ともいう)を配合してもよい。

【0054】

カーボンブラック(2)としては、特に限定されず、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFなどが挙げられる。

40

【0055】

カーボンブラック(2)のチッ素吸着比表面積(N_2SA)は、好ましくは $80m^2/g$ 以上、より好ましくは $90m^2/g$ 以上、更に好ましくは $100m^2/g$ 以上である。 $80m^2/g$ 未満では、補強性が低下し、十分なゴム強度、貯蔵弾性率が得られない傾向がある。また、該カーボンブラック(2)の N_2SA は、好ましくは $200m^2/g$ 以下、より好ましくは $180m^2/g$ 以下、更に好ましくは $150m^2/g$ 以下である。 $200m^2/g$ を超えると、低発熱性が悪化する傾向がある。また、分散性に劣り、破壊性能、ゴム強度、貯蔵弾性率が低下する傾向がある。

なお、本明細書において、カーボンブラックの N_2SA は、JIS K 6217-2:

50

2001によって求められる。

【0056】

カーボンブラック(2)のジブチルフタレート吸油量(DBP)は、好ましくは40ml/100g以上、より好ましくは60ml/100g以上である。40ml/100g未満であると、補強性が低下し、十分なゴム強度、貯蔵弾性率が得られない傾向がある。また、カーボンブラック(2)のDBPは、好ましくは300ml/100g以下、より好ましくは200ml/100g以下、更に好ましくは150ml/100g以下である。300ml/100gを超えると、耐久性、ゴム強度が悪化するおそれがある。なお、本明細書において、カーボンブラックのDBPは、JIS K6217-4:2001に準拠して測定される。

10

【0057】

カーボンブラックの合計含有量は、ゴム成分100質量部に対して、15質量部以上、好ましくは20質量部以上である。15質量部未満では、十分な補強性が得られず、貯蔵弾性率、加工性が悪化するおそれがある。また、該カーボンブラックの合計含有量は、80質量部以下、好ましくは60質量部以下、より好ましくは40質量部以下である。80質量部を超えると、加工性が低下し、低発熱性、ゴム強度、耐久性が低下するおそれがある。

【0058】

カーボンブラック100質量%中のカーボンブラック(1)の含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、特に好ましくは20質量%以上である。1質量%未満であると、本発明の十分な効果が得られず、ゴム強度及び貯蔵弾性率と低発熱性を両立することが困難となるおそれがある。該含有量は、100質量%であってもよいが、他のカーボンブラックと共に使用する場合は80質量%以下が好ましい。

20

【0059】

本発明のゴム組成物は、オイルを含有することが好ましい。オイルを配合することにより、動的粘弾性における $\tan \delta$ (損失正接)を維持したまま、 E^* (複素弾性率)を下げるため、グリップ性能を向上できる。

オイルとしては、例えば、プロセスオイル、植物油脂、又はその混合物を用いても良い。プロセスオイルとしては、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル(アロマ系プロセスオイル)などが挙げられる。植物油脂としては、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、ロジン、パインオイル、パインタール、トール油、コーン油、こめ油、べに花油、ごま油、オリーブ油、ひまわり油、パーム核油、椿油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、サフラワー油、桐油などが挙げられる。なかでも、ゴムとの相溶性と、 $\tan \delta$ を維持することができるという理由から、芳香族系プロセスオイルが好ましい。

30

【0060】

上記ゴム組成物がオイルを含有する場合、オイルの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上である。1質量部未満では、ゴムを軟化する作用(軟化作用)が小さく、 E^* を低下させる効果が小さくなるおそれがある。また、オイルの含有量は、好ましくは15質量部以下、より好ましくは8質量部以下、更に好ましくは4質量部以下である。15質量部を超えると、十分な軟化作用は得られるが、補強性の大幅な低下が生じ、ゴム強度、貯蔵弾性率、耐久性(破壊特性)が低下するおそれがある。なお、オイルの含有量には、ゴム(油展ゴム)に含まれるオイルの量も含まれる。

40

【0061】

本発明に係るゴム組成物には、前記成分以外にも、ゴム組成物の製造に一般に使用される配合剤、例えば、シリカ、クレー、タルク等の補強用充填剤、シランカップリング剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、加工助剤、各種老化防止剤、ワックス、硫黄、含硫黄化合物等の加硫剤、加硫促進剤などを適宜配合することができる。

【0062】

50

本発明に係るゴム組成物は、一般的な方法で製造される。すなわち、バンバリーミキサーやニーダー、オープンロールなどで前記各成分を混練りし、その後加硫する方法等により製造できる。

【 0 0 6 3 】

本発明に係るゴム組成物は、インスレーションに好適に使用できる。

インスレーションは、インナーライナーとケースとの間に配設されるタイガムや、ケースと外層サイドウォールとの間に配設される内層サイドウォールなどの、ケースとコンポーネントとの間に配設される部材である。具体的には、インスレーションは、特開 2 0 0 8 - 1 5 0 5 2 3 号公報の図 1 ~ 2、特開 2 0 0 7 - 2 6 9 8 7 6 号公報の図 1、特開 2 0 0 7 - 2 8 4 5 3 7 号公報の図 1 ~ 2、特開 2 0 1 3 - 0 2 8 7 8 4 号公報の図 1 に示される部材である。

10

【 0 0 6 4 】

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で製造される。

すなわち、前記成分を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でインスレーションの形状にあわせて押出し加工し、他のタイヤ部材とともに、タイヤ成型機上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することによりタイヤを得る。

【 0 0 6 5 】

本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ、二輪車用タイヤ、高性能タイヤ等として好適に用いられ、特に乗用車用タイヤとして好適に用いられる。

20

【 実施例 】

【 0 0 6 6 】

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。

【 0 0 6 7 】

[カーボンブラック製造設備]

空気導入ダクトと燃焼バーナーを備える内径 5 0 0 mm、長さ 1 7 5 0 mm の燃焼帯域、該燃焼帯域に連なっており、周辺から原料ノズルを貫通設置した内径 5 5 mm、長さ 7 0 0 mm の狭径部からなる原料導入帯域、クエンチ装置を備えた内径 2 0 0 mm、長さ 2 7 0 0 mm の後部反応帯域を順次接合したカーボンブラック製造設備を用いた。

30

[製造条件] (ファーンズ法)

この製造設備を用い、燃料に天然ガスを用い、特性を表 1 に示した油及び石油系炭化水素を原料油として用い、その他条件として表 2 に示した各条件によりカーボンブラックを製造した。各製造例により得られたカーボンブラックの歩留まり、各種特性を表 2 に併せて示した。なお、カーボンブラックの各種特性の測定は、上述の方法により行った。また、製造例 2 - 5、7 - 1 4 により得られたカーボンブラックは、上記カーボンブラック (1) に相当する。なお、製造例 1 2 - 1 4 により得られたカーボンブラックについては、歩留まりが悪く、評価を行えるほどのカーボンブラックが得られなかったため、該製造条件における原料油量の値は確認できず、更に、カーボンブラックの各種特性の測定、及び後述するカーボンブラックをゴム組成物に配合する試験は行わなかった。

40

【 0 0 6 8 】

【 表 1 】

油の名称	メーカー名	BMCI	脂肪族炭化水素比率 (質量%)
大豆油	日清オイリオ	64	100
トール油1	ハリマ化成	96	40
トール油2	ハリマ化成	86	72
石油系脂肪族炭化水素(PW-32)	出光興産	21	100
クレオソート油	三菱化学	160	0

50

【 0 0 6 9 】

【 表 2 】

製造例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
運転条件	Grade	ISAF	ISAF	ISAF	ISAF	ISAF	SAF	SAF	SAF	SAF	SAF	SAF	ISAF	ISAF	SAF
	燃焼空気量	Nm ³ /hr	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
	燃焼空気中の酸素量	%	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	天然ガス量	Nm ³ /hr	43	43	43	43	43	43	43	50.5	43	43	43	43	50.5
	燃焼ガス温度	°C	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1700	1900	1700	1700	1700	1700	1900
原料油 配合 (質量部)	原料油量	kg/hr	118	88	80	96	118	78	72	79	83	72	—	—	—
	大豆油		—	40	60	—	—	40	60	—	—	—	80	100	—
	トール油1		—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—
	トール油2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	石油系脂肪族炭化水素(PW-32)		—	—	—	30	40	—	—	—	40	60	—	—	—
原料油 組成 (質量%)	クレオソート油		100	60	40	70	60	60	40	—	60	40	20	—	—
	脂肪族炭化水素		—	40	60	30	40	40	60	40	40	60	80	100	72
	(脂肪酸)		—	40	60	—	—	40	60	40	—	—	80	100	72
	芳香族炭化水素		100	60	40	70	60	60	40	—	60	40	20	—	—
	樹脂酸		—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	28
BMI		—	160	122	102	118	104	160	102	96	104	77	83	64	86
歩留り(収率)		質量%	50	32	20	35	27	50	17	13	27	20	10	2	5
カーボン 特性ラック	Dmod	nm	70	63	53	58	58	59	67	79	51	43	—	—	—
	∠D50	nm	53	68	68	53	65	43	66	113	47	47	—	—	—
	24M4DBP	cm ³ /100g	107	99	97	100	102	99	115	96	103	98	—	—	—
	CTAB	m ² /g	118	117	116	108	114	124	127	128	132	133	—	—	—
	CTAB/IA	m ² /mg	0.96	1.02	1.00	0.91	0.94	0.91	0.92	1.03	0.88	0.84	—	—	—
	∠D50/Dmod	—	0.76	1.08	1.29	0.91	1.12	0.73	0.99	1.43	0.92	1.09	—	—	—
	pH	—	6.7	6.7	6.7	6.6	6.6	6.4	6.8	7.7	6.7	6.1	—	—	—

【 0 0 7 0 】

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。

10

20

30

40

50

天然ゴム (NR) : RSS # 3

スチレンブタジエンゴム (SBR) : JSR (株) 製の SBR 1502 (スチレン含有量 : 23.5 質量%)

カーボンブラック (1) : 製造例 1 ~ 11 により得られたカーボンブラック

カーボンブラック (2) : 三菱化学 (株) 製のダイアブラック N220 ($N_2SA : 114 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径 : 20 nm 、DBP 吸油量 : $114 \text{ ml} / 100 \text{ g}$)

オイル : H & R 社製の VIVATEC 400 (TDAE オイル)

酸化亜鉛 : 東邦亜鉛 (株) 製の銀嶺 R

ステアリン酸 : 日油 (株) 製の桐

老化防止剤 : 大内新興化学工業 (株) 製のノクラック 3C

硫黄 : 鶴見化学工業 (株) 製の硫黄

加硫促進剤 : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラー NS (N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

【0071】

実施例及び比較例

表 3、4 に示す配合処方に従い、酸化亜鉛、硫黄及び加硫促進剤以外の薬品を、1.7 L バンパリーミキサーを用いて、5 分間、排出温度 160°C になるまで混練りし、混練り物を得た。次に、得られた混練り物に酸化亜鉛、硫黄及び加硫促進剤を添加し、2 軸オープンロールを用いて、4 分間、 105°C になるまで練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。

得られた未加硫ゴム組成物を所定の形状に押し出し成形し、 170°C 12 分間プレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

【0072】

得られた未加硫ゴム組成物及び加硫ゴム組成物を使用して、下記の評価を行った。それぞれの試験結果を表 3、4 に示す。なお、表 3 の基準比較例を比較例 1、表 4 の基準比較例を比較例 2 とした。

【0073】

(粘弾性試験)

作製した加硫ゴム組成物を幅 4 mm 、長さ 40 mm 、厚さ 2 mm に切り出し、(株)岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータ VES を用いて、温度 70°C 、周波数 10 Hz 、初期歪 10% および動歪 2% の条件下で、加硫ゴム組成物の貯蔵弾性率 E' (MPa) および損失正接 $\tan \delta$ を測定した。基準比較例の E' 、 $\tan \delta$ をそれぞれ 100 とし、各配合の E' 、 $\tan \delta$ を指数表示 (貯蔵弾性率指数、転がり抵抗指数) した。貯蔵弾性率指数が大きいほど、インスレーション部材に使用した場合、剛性が高く、タイヤの操縦安定性が優れることを示す。また、転がり抵抗指数が大きいほど、インスレーション部材に使用した場合、タイヤの低発熱性に優れることを示す。なお、転がり抵抗指数は、指数が 90 以上の場合に良好と判断した。

【0074】

(引張試験)

上記加硫ゴム組成物からなる 3 号ダンベル型試験片を用いて、JIS K 6251 「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方」に準じて引張試験を実施し、破断伸び EB (%) を測定した。基準比較例の EB を 100 として、下記式で指数表示した (破断伸び指数)。破断伸び指数が大きいほど、ゴム強度に優れ、インスレーション部材に使用した場合、タイヤの耐久性に優れることを示す。

(破断伸び指数) = (各配合の EB) / (基準比較例の EB)

【0075】

(粘度・加工性)

JIS K 6300 - 1 「未加硫ゴム - 物理特性 - 第 1 部 : ムーニー粘度計による粘度及びスコーチタイムの求め方」に準じて、ムーニー粘度試験機を用いて、1 分間の予熱によって熱せられた 130°C の温度条件にて、小ローターを回転させ、4 分間経過した時点での未加硫ゴム組成物のムーニー粘度 ($ML1 + 4 / 130$) を測定した。ムーニー粘

10

20

30

40

50

度に基づき加工性を評価し、30以上50未満のものを○、30未満又は50以上のものを×とした。○であれば、加工性に優れ、生産性良くタイヤを製造できることを示している。

【0076】

【表3】

		比較例	実施例			
		1	1	2	3	4
配合 (質量部)	NR	70	70	70	70	70
	SBR	30	30	30	30	30
	カーボンブラック(1)	20 製造例1	20 製造例2	20 製造例3	20 製造例4	20 製造例5
	カーボンブラック(2)	—	—	—	—	—
	オイル	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	老化防止剤	1	1	1	1	1
	硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
評価	転がり抵抗指数	100	96	98	109	106
	貯蔵弾性率指数	100	106	104	103	102
	破断伸び指数	100	106	104	102	102
	加工性	○	○	○	○	○

10

20

【0077】

【表 4】

	比較例	実施例										比較例			
	2	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6		
配合 (質量部)	NR	70	70	70	70	70	70	70	40	70	70	100	100		
	SBR	30	30	30	30	30	30	30	60	30	30	—	—		
	カーボンブラック(1)	20	20	20	20	20	20	20	製造例8 製造例8	製造例8 製造例8	10	20	20		
	カーボンブラック(2)	—	—	—	—	—	20	—	20	—	—	—	—		
	オイル	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	加硫促進剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2		
	転がり抵抗指数	100	97	117	107	102	104	112	90	115	70	110	98		
	貯蔵弾性率指数	100	105	106	105	101	102	106	120	105	140	70	104		
	破断伸び指数	100	106	109	112	102	106	106	105	104	80	110	104		
	加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	
評価															

表 3、4 より、イソブレン系ゴム及び S B R を含有し、カーボンブラック (1) を配合した実施例では、良好な加工性が得られ、良好な低発熱性を維持又は改善しつつ、貯蔵弾性率、ゴム強度を改善でき、低発熱性、貯蔵弾性率、ゴム強度及び加工性の性能バランスを顕著に改善できることが分かった。

また、比較例 2、5、6 と実施例 6 との比較により、イソブレン系ゴムのみを含むゴム配合にカーボンブラック (1) を配合した場合や、イソブレン系ゴム及び S B R を含むゴム配合にカーボンブラック (1) 以外のカーボンブラックを配合した場合に比べて、イソブレン系ゴム及び S B R を含むゴム配合にカーボンブラック (1) を配合した場合に、低発熱性、貯蔵弾性率及びゴム強度、並びにそれらの性能バランスにおいて、足し合わせ以上の改善効果 (相乗効果) が得られることが分かった。

フロントページの続き

(72)発明者 川名 佑紀

三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

F ターム(参考) 4G146 AA01 AC02A AD37 BA26 BA31 BC02 DA02 DA21 DA23

4J002 AC01W AC06W AC08X CD18W DA036 FD016 GN01