

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5101830号
(P5101830)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 9/00 (2006.01) CO8L 9/00
CO8L 15/00 (2006.01) CO8L 15/00
CO8K 3/04 (2006.01) CO8K 3/04
CO8K 3/36 (2006.01) CO8K 3/36

請求項の数 5 (全 12 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-101705 (P2006-101705) | (73) 特許権者 | 000183233 |
| (22) 出願日 | 平成18年4月3日(2006.4.3) | | 住友ゴム工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2007-277289 (P2007-277289A) | | 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 |
| (43) 公開日 | 平成19年10月25日(2007.10.25) | (74) 代理人 | 100098464 |
| 審査請求日 | 平成21年3月10日(2009.3.10) | | 弁理士 河村 洸 |
| 前置審査 | | (74) 代理人 | 100149630 |
| | | | 弁理士 藤森 洋介 |
| | | (74) 代理人 | 100110984 |
| | | | 弁理士 加藤 敬子 |
| | | (74) 代理人 | 100111279 |
| | | | 弁理士 三嶋 真弘 |
| | | (72) 発明者 | 官崎 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 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレーカートッピング用ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

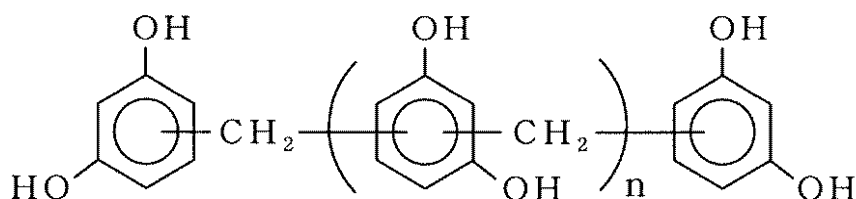
【請求項1】

1, 2 - シンジオタクチックポリブタジエン結晶を 2.5 ~ 20 重量% 含有するブタジエンゴムを 10 ~ 40 重量%、ならびに変性ブタジエンゴムおよび/または変性スチレンブタジエンゴムを 2 ~ 30 重量% 含有するゴム成分を含有するプレーカートッピング用ゴム組成物であって、

ゴム 100 重量部に対して、シリカを 5 ~ 20 重量部含有し、

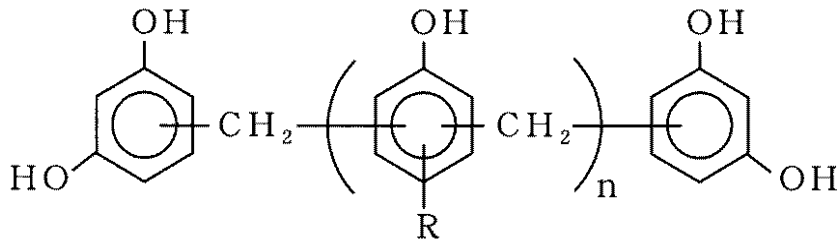
1, 2 - シンジオタクチックポリブタジエン結晶が、これを含むブタジエンゴムと化学結合したうえで分散しているものであって

さらに、ゴム成分 100 重量部に対して、化学式 1



(式中、n は 1 以上の整数である。)

で示されるレゾルシン縮合物および/または化学式 2



(式中の n は整数であり、 R はアルキル基または水酸基である。)

で示される変性レゾルシン縮合物を 0.5 ~ 10 重量部含有するブレーカートッピング用
ゴム組成物。 10

【請求項 2】

さらに、ゴム成分 100 重量部に対して、カーボンブラックを 30 ~ 60 重量部含有する
請求項 1 記載のブレーカートッピング用ゴム組成物。

【請求項 3】

1, 2 - シンジオタクチックポリブタジエン結晶の、ゴム成分中の含有率が、1.7 ~ 6
.8 重量%である請求項 1 または 2 記載のブレーカートッピング用ゴム組成物。

【請求項 4】

ゴム成分が、天然ゴムおよび / またはイソプレンゴムを 60 ~ 95 重量%含有するもので
ある請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のブレーカートッピング用ゴム組成物。 20

【請求項 5】

さらに、ゴム成分 100 重量部に対して、有機酸コバルトを、コバルトに換算して 0.0
5 ~ 0.8 重量部含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のブレーカートッピング用
ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブレーカートッピング用ゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

通常、ブレーカートッピング用ゴム組成物に使用するジエン系ゴムに加硫剤として硫黄
を用い、高温加硫すると、架橋点間をつないだポリサルファイド結合が開裂し、リバー
ジョン（加硫戻り）がおこる。リバージョンがおこると、加硫物特性が低下し、目的の物性
を得ることが困難であった。 30

【0003】

リバージョンを抑制する方法として、硫黄の含有量を低減させる方法が知られている。
しかし、この場合、加硫速度に時間を要し加硫ゴムの生産性が低下したり、スチールコー
ドとの接着性が低下したりするという問題があった。

【0004】

また、リバージョンを抑制する方法として、スチレンブタジエンゴム（SBR）やブタ
ジエンゴム（BR）などの合成ゴムを含有する方法も知られている。しかし、この場合、
破壊強度が低下し、耐久性が低下するという問題があった。 40

【0005】

そこで、ブレーカートッピング用ゴム組成物には、接着性や破壊強度を低下させずに、
リバージョンを抑制することが求められている。

【0006】

一方、近年、タイヤの低燃費化に対する要望が強まり、ブレーカートッピングについて
も、より低燃費性を向上させることが望まれている。

【0007】

低燃費性を向上させる方法として、カーボンブラックやシリカなどのフィラーの含有量 50

を低減させることで、損失正接 ($\tan \delta$) を低減させる手法が知られている。しかし、この場合、複素弾性率 (E^*) が低下してしまい、剛性が低下するという問題があった。

【0008】

そこで、ブレーカートッピング用ゴム組成物には、剛性を低下させずに、 $\tan \delta$ を低減させることが望まれている。

【0009】

上記のように、ブレーカートッピング用ゴム組成物には、接着性、破壊強度、剛性などを低下させずに、リバージョンを抑制し、 $\tan \delta$ を低減させることが求められているが、いま現在実用化されているものはない。

【0010】

特許文献1には、所定のゴム成分、カーボンブラック、シリカ、硫黄およびコバルトを所定量含有し、さらに、レゾルシン系樹脂およびメチレン供与体を含むことで、剛性、接着性、低発熱性および破壊強度をバランスよく向上させ、走行後の性能の悪化も抑制させたブレーカー用ゴム組成物が開示されているが、リバージョンを抑制できるものではなく、さらに、低燃費性については考慮されていないため、いまだ改善の余地がある。

【0011】

【特許文献1】特開2002-338734号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、剛性、破断時伸びおよび剥離強度を高水準で維持しつつ、低燃費性を向上させることができるブレーカートッピング用ゴム組成物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】

【0013】

本発明は、1, 2-シジオタクチックポリブタジエン結晶を2.5~20重量%含有するブタジエンゴムを10~40重量%、ならびに変性ブタジエンゴムおよび/または変性スチレンブタジエンゴムを2~30重量%含有するゴム成分を含有するブレーカートッピング用ゴム組成物に関する。

【0014】

前記ブレーカートッピング用ゴム組成物は、さらに、ゴム成分100重量部に対して、カーボンブラックを30~60重量部含有することが好ましい。

【0015】

前記ブレーカートッピング用ゴム組成物は、さらに、ゴム成分100重量部に対して、シリカを5~20重量部含有することが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、所定のゴム成分中を含有することで、剛性、破断時伸びおよび剥離強度を高水準で維持しつつ、低燃費性を向上させることができるブレーカートッピング用ゴム組成物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】

【0017】

本発明のブレーカートッピング用ゴム組成物は、ゴム成分中を含有する。

【0018】

前記ゴム成分は、1, 2-シジオタクチックポリブタジエン結晶を含有するブタジエンゴム (SPB含有BR) を含有する。

【0019】

SPB含有BRにおいて、1, 2-シジオタクチックポリブタジエン結晶 (SPB) は、単にSPB含有BR中に結晶を分散させたものではなく、SPB含有BRと化学結合したうえ、無配向で分散していることが好ましい。前記結晶がゴム成分と化学結合したうえで分散することにより、クラックの発生および伝播が抑制される傾向がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

S P B 含有 B R 中の S P B の含有率は 2 . 5 重量 % 以上、好ましくは 1 0 重量 % 以上である。S P B の含有率が 2 . 5 重量 % 未満では、硬度が不十分である。また、S P B の含有率は 2 0 重量 % 以下、好ましくは 1 8 重量 % 以下である。S P B の含有率が 2 0 重量 % をこえると、S P B 含有 B R がゴム組成物中に分散し難く、加工性が悪化する。

【 0 0 2 1 】

ゴム成分中の S P B の含有率は 1 . 7 重量 % 以上が好ましく、2 . 6 重量 % 以上がより好ましい。S P B の含有率が 1 . 7 重量 % 未満では、硬度が不十分な傾向がある。また、S P B の含有率は 6 . 8 重量 % 以下が好ましく、4 . 3 重量 % 以下がより好ましく、4 重量 % 以下がさらに好ましい。S P B の含有率が 6 . 8 重量 % をこえると、S P B 含有 B R がゴム組成物中に分散し難く、加工性が悪化する傾向がある。

10

【 0 0 2 2 】

S P B の融点は 1 8 0 以上が好ましく、1 9 0 以上がより好ましい。S P B の融点が 1 8 0 未満では、プレスによるタイヤの加硫中に結晶が溶融し、硬度が低下する傾向がある。また、S P B の融点は 2 2 0 以下が好ましく、2 1 0 以下がより好ましい。S P B の融点が 2 2 0 をこえると、S P B 含有 B R の分子量が大きくなるため、ゴム組成物中において分散性が悪化する傾向がある。

【 0 0 2 3 】

S P B 含有 B R 中の沸騰 n - ヘキサン不溶物の含有率は 2 . 5 重量 % 以上、好ましくは 8 重量 % 以上である。沸騰 n - ヘキサン不溶物の含有率が 2 . 5 重量 % 未満では、ゴム組成物の十分な硬度が得られない。また、沸騰 n - ヘキサン不溶物の含有率は 2 0 重量 % 以下、好ましくは 1 8 重量 % 以下である。沸騰 n - ヘキサン不溶物の含有率が 2 2 重量 % をこえると、S P B 含有 B R 自体の粘度が高く、ゴム組成物中における S P B 含有 B R およびフィラーの分散性が悪化する。ここで、沸騰 n - ヘキサン不溶物とは、S P B 含有 B R 中における S P B を示す。

20

【 0 0 2 4 】

ゴム成分中の S P B 含有 B R の含有率は 1 0 重量 % ~ 4 0 重量 % である。

【 0 0 2 5 】

変性 B R としては、リチウム開始剤により 1 , 3 - ブタジエンの重合をおこなったのち、スズ化合物を添加することにより得られ、さらに変性 B R 分子の末端がスズ - 炭素結合で結合されているものが好ましい。

30

【 0 0 2 6 】

リチウム開始剤としては、アルキルリチウム、アリールリチウム、ビニルリチウム、有機スズリチウム、有機窒素リチウム化合物などのリチウム系化合物や、リチウム金属などがあげられる。前記リチウム開始剤を変性 B R の開始剤とすることで、高ビニル、低シス含有量の変性 B R を作製できる。

【 0 0 2 7 】

スズ化合物としては、四塩化スズ、ブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジクロライド、ジオクチルスズジクロライド、トリブチルスズクロライド、トリフェニルスズクロライド、ジフェニルジブチルスズ、トリフェニルスズエトキシド、ジフェニルジメチルスズ、ジトリルスズクロライド、ジフェニルスズジオクタノエート、ジビニルジエチルスズ、テトラベンジルスズ、ジブチルスズジステアレート、テトラアリルスズ、p - トリブチルスズスチレンなどがあげられ、これらのスズ化合物は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【 0 0 2 8 】

変性 B R 中のスズ原子の含有率は 5 0 p p m 以上が好ましく、6 0 p p m 以上がより好ましい。スズ原子の含有率が 5 0 p p m 未満では、変性 B R 中のカーボンブラックの分散を促進する効果が小さく、t a n δ が増大してしまう傾向がある。また、スズ原子の含有率は 3 0 0 0 p p m 以下が好ましく、2 5 0 0 p p m 以下がより好ましく、2 5 0 p p m 以下がさらに好ましい。スズ原子の含有率が 3 0 0 0 p p m をこえると、混練り物のまと

50

まりが悪く、エッジが整わないため、混練り物の押し出し加工性が悪化する傾向がある。

【0029】

変性BRの分子量分布 (M_w / M_n) は2以下が好ましく、1.5以下がより好ましい。変性BRの M_w / M_n が2をこえると、カーボンブラックの分散性が悪化し、 \tan が増大してしまう。

【0030】

変性BRのビニル結合量は5重量%以上が好ましく、7重量%以上がより好ましい。変性BRのビニル結合量が5重量%未満である変性BRを重合(製造)することは困難な傾向がある。また、変性BRのビニル結合量は50重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましい。変性BRのビニル結合量が50重量%をこえると、カーボンブラックの分散性が悪化し、引張強度が低下する傾向がある。

10

【0031】

変性SBRとしては、乳化重合変性スチレンブタジエンゴム(変性E-SBR)および溶液重合変性スチレンブタジエンゴム(変性S-SBR)があげられるが、 \tan を低減させることで、低燃費性を向上させることができることから、変性S-SBRが好ましい。

【0032】

変性SBRとしては、スズやケイ素などでカップリングされたものが好ましく用いられる。変性SBRのカップリング方法としては、常法に従って、たとえば、変性SBRの分子鎖末端のアルカリ金属(Liなど)またはアルカリ土類金属(Mgなど)を、ハロゲン化スズやハロゲン化ケイ素などと反応させる方法などがあげられる。

20

【0033】

変性SBRは、共役ジオレフィン単独、または共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを(共)重合して得られた(共)重合体であり、第1級アミノ基やアルコキシシリル基を有することが好ましい。

【0034】

第1級アミノ基は、重合開始末端、重合終了末端、重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していてもよいが、重合体末端からエネルギー消失を抑制してヒステリシスロスを改良し得る点から、重合開始末端または重合終了末端に導入されていることが好ましい。

【0035】

変性SBRの重量平均分子量(M_w)は100万以上が好ましく、120万以上がより好ましい。変性SBRの M_w が100万未満では、十分な破断特性が得られない傾向がある。また、変性SBRの M_w は200万以下が好ましく、180万以下がより好ましい。変性SBRの M_w が200万をこえると、ゴムの粘度が増大し、混練り加工が困難となる傾向がある。

30

【0036】

ゴム成分中の変性BRおよび/または変性SBRの含有率は2重量%以上、好ましくは5重量%以上である。変性BRおよび/または変性SBRの含有率が2重量%未満では、 \tan の低減効果が得られず、低燃費性に劣る。また、変性BRおよび/または変性SBRの含有率は30重量%以下、好ましくは25重量%以下である。変性BRおよび/または変性SBRの含有率が30重量%をこえると、破断強度が低下する。

40

【0037】

また、前記ゴム成分には、天然ゴム(NR)および/またはイソプレンゴム(IR)を含有することが好ましい。

【0038】

NRおよびIRとしては、とくに制限はなく、ゴム工業において一般的に使用されているものを用いることができる。

【0039】

ゴム成分中のNRおよび/またはIRの含有率は60重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましい。NRおよび/またはIRの含有率が60重量%未満では、破断強

50

度が低下する傾向がある。また、NRおよび/またはIRの含有率は95重量%以下が好ましく、90重量%以下がより好ましい。NRおよび/またはIRの含有率が95重量%をこえると、SPB含有BRを含有することによる複素弾性率上昇の効果が得られず、剛性に劣る傾向がある。

【0040】

本発明では、所定のゴム成分を含有することにより、複素弾性率、tan および破断強度を高次元にバランスさせることができるという効果が得られる。

【0041】

また、本発明のブレーカートッピング用ゴム組成物には、カーボンブラックを含有することが好ましい。

10

【0042】

カーボンブラックのチッ素吸着比表面積(N_2SA)は、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。カーボンブラックの N_2SA が $60\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、補強性および破断強度に劣る傾向がある。また、カーボンブラックの N_2SA は $160\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。カーボンブラックの N_2SA が $160\text{ m}^2/\text{g}$ をこえると、発熱しやすく、損傷が発生しやすい傾向がある。

【0043】

カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100重量部に対して30重量部以上が好ましく、40重量部以上がより好ましい。カーボンブラックの含有量が30重量部未満では、破断強度および複素弾性率が低下する傾向がある。また、カーボンブラックの含有量は60重量部以下が好ましく、55重量部以下がより好ましい。カーボンブラックの含有量が60重量部をこえると、tanが増大してしまう傾向がある。

20

【0044】

また、本発明のブレーカートッピング用ゴム組成物には、シリカを含有することが好ましい。

【0045】

シリカとしては、とくに制限はなく、湿式法または乾式法により調製されたものを用いることができる。

【0046】

シリカのBET比表面積(BET)は、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。シリカのBETが $90\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、十分な補強性が得られない傾向がある。また、シリカのBETは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。シリカのBETが $200\text{ m}^2/\text{g}$ をこえると、tanが増大し、発熱性が増大してしまう傾向がある。

30

【0047】

シリカの含有量は、ゴム成分100重量部に対して5重量部以上が好ましく、8重量部以上がより好ましい。シリカの含有量が5重量部未満では、シリカを含有することによる破断強度の改善効果が得られない傾向がある。また、シリカの含有量は20重量部以下が好ましく、15重量部以下がより好ましい。シリカの含有量が20重量部をこえると、コストがかかるわりに破断強度の改善効果が減少し、複素弾性率も向上させられない傾向がある。

40

【0048】

シリカを含有する場合、シリカとともにシランカップリング剤を併用してもよい。

【0049】

シランカップリング剤としては、とくに制限はなく、従来、ゴム組成物中にシリカとともに配合されているものであればとくに限定なく使用することができ、たとえば、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(4-トリエトキシシリルブチル)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(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)テトラスルフィド

50

、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)トリスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)トリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)ジスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)ジスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)ジスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリメトキシシリルエチル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィドなどのスルフィド系、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシランなどのメルカプト系、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのビニル系、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ系、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのグリシドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシランなどのニトロ系、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシランなどのクロロ系などがあげられる。これらのシランカップリング剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、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(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドなどが好適に用いられる。

10

20

30

【0050】

シランカップリング剤を含有する場合、シランカップリング剤の含有量は、シリカ100重量部に対して5重量部以上が好ましく、6重量部以上がより好ましい。シランカップリング剤の含有量が5重量部未満では、いったん分散したシリカが加硫前に再凝集し、ゴム組成物の破断強度が低下する傾向がある。また、シランカップリング剤の含有量は15重量部以下が好ましく、12重量部以下がより好ましい。シランカップリング剤の含有量が15重量部をこえると、シリカの表面を被覆するのに十分な量以上含有することとなり、シランカップリング中の硫黄原子が余剰硫黄として働き、ゴム組成物の架橋を余分に進めてしまい、破断強度が低下する傾向がある。

【0051】

本発明のブレーカートッピング用ゴム組成物は、さらに、レゾルシン縮合物および/または変性レゾルシン縮合物を含有することができる。

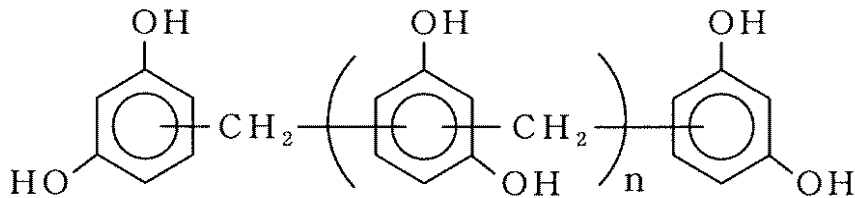
40

【0052】

レゾルシン縮合物とは、下記化学式1で表される化合物をいう。式中のnは1以上の整数である。

【0053】

【化1】



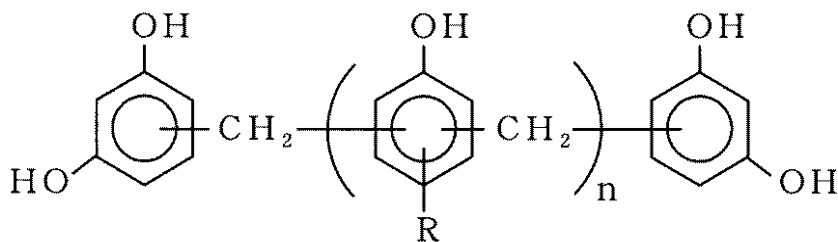
【0054】

また、変性レゾルシン縮合物とは、下記化学式2で表される化合物をいう。式中のnは整数である。また、式中において、Rはアルキル基または水酸基であることが好ましく、Rの結合位置は、メタまたはパラが好ましい。

10

【0055】

【化2】



20

【0056】

変性レゾルシン縮合物としては、たとえば、レゾルシン・アルキルフェノール・ホルマリン共重合体、レゾルシン・ホルマリン反応物ペナコライト樹脂、RSM（約60重量%のレゾルシンと約40重量%のステアリン酸との混合物）などがあげられるが、レゾルシン・アルキルフェノール・ホルマリン共重合体およびRSM（約60重量%のレゾルシンと約40重量%のステアリン酸との混合物）が好ましい。

【0057】

レゾルシン縮合物および/または変性レゾルシン縮合物を含有する場合、レゾルシン縮合物および/または変性レゾルシン縮合物の含有量は、ゴム成分100重量部に対して0.5重量部以上が好ましく、1重量部以上がより好ましい。レゾルシン縮合物および/または変性レゾルシン縮合物の含有量が0.5重量部未満では、複素弾性率が十分に向上しない傾向がある。また、レゾルシン縮合物および/または変性レゾルシン縮合物の含有量は10重量部以下が好ましく、8重量部以下がより好ましい。レゾルシン縮合物および/または変性レゾルシン縮合物の含有量が10重量部をこえると、破断強度が低下する傾向がある。

30

【0058】

本発明のブレーカートッピング用ゴム組成物は、さらに、メチレン供与体を含有することができる。

40

【0059】

メチレン供与体としては、たとえば、ヘキサメチレンテトラミン（HMT）、ヘキサメトキシメチロールメラミン（HMMM）やヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテル（HMMPME）、スミカノール507A（約65重量%のメチロールメラミン樹脂と約35重量%のシリカおよびオイルとの混合物）などがあげられる。

【0060】

メチレン供与体を含有する場合、メチレン供与体の含有量は、ゴム成分100重量部に対して1重量部以上が好ましく、2重量部以上がより好ましい。メチレン供与体の含有量が1重量部未満では、十分な複素弾性率が得られない傾向がある。また、メチレン供与体の含有量は5重量部以下が好ましく、4重量部以下がより好ましい。メチレン供与体の含

50

有量が5重量部をこえると、ゴムの粘度が増大し、加工性が悪化する傾向がある。

【0061】

本発明のブレーカートッピング用ゴム組成物は、有機酸コバルトを含有することが好ましい。有機酸コバルトは、コードとゴムとを架橋する役目を果たすため、有機酸コバルトを含有することにより、コードとゴムとの接着性を向上させることができる。有機酸コバルトの具体例としては、たとえば、ステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ホウ素3デカン酸コバルトなどがあげられる。なかでも、常温において固体で、空气中で安定性が優れており、さらに加工助剤としてはたらく（粘度を低下させる）という点から、ステアリン酸コバルトが好ましい。

【0062】

有機酸コバルトを含有する場合、有機酸コバルトの含有量は、ゴム成分100重量部に対して、コバルトに換算して0.05重量部以上が好ましく、0.1重量部以上がより好ましい。有機酸コバルトの含有量が0.05重量部未満では、スチールコードのめっき層とゴムとの（湿熱）接着性が充分ではない傾向がある。また、有機酸コバルトの含有量は0.8重量部以下が好ましく、0.2重量部以下がより好ましい。ステアリン酸コバルトの含有量が0.8重量部をこえると、加工中、加硫中および使用中のいずれにおいても熱劣化が発生する傾向がある。

【0063】

本発明のブレーカートッピング用ゴム組成物は、前記ゴム成分、カーボンブラック、シリカ、シランカップリング剤、レゾルシン縮合物および/または変性レゾルシン縮合物、メチレン供与体ならびにステアリン酸コバルト以外にも、通常ゴム工業で使用される配合剤、たとえば、酸化亜鉛、各種老化防止剤、軟化剤、硫黄、各種加硫促進剤などを適宜含有することができる。

【0064】

本発明のタイヤは、通常の方法により製造される。すなわち、前記配合剤を必要に応じて適宜配合した本発明のブレーカートッピング用ゴム組成物を未加硫の段階でタイヤのブレーカーの形状に押し出し加工し、タイヤ成形機上で、通常の方法により、他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを成形する。該未加硫タイヤを加硫機中で加熱・加圧し、本発明のタイヤを得る。

【実施例】

【0065】

実施例にもとづいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

【0066】

つぎに、実施例、参考例およ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。

天然ゴム（NR）：RSS#3

1, 2 - シンジオタクチックブタジエン結晶を含有するブタジエンゴム（SPB含有BR）：宇部興産（株）製のVCR617（SPBの含有率：17重量%、SPBの融点：200、沸騰n-ヘキサン不溶物の含有率：15～18重量%）

変性ブタジエンゴム（変性BR）：日本ゼオン（株）製のNipol BR1250（リチウム開始剤：リチウム、スズ原子の含有率：250ppm、Mw/Mn：1.5、ビニル結合量：10～13重量%）

変性スチレンブタジエンゴム（変性SBR）：旭化成（株）製のアサブレンE10（スチレン量：42重量%）

カーボンブラック：三菱化学（株）製のダイアブラックLH（N326、N₂SA：78 m²/g）

シリカ：ローディア社製のZ115GR（BET：115 m²/g）

シランカップリング剤：デグッサ社製のSi69（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）

10

20

30

40

50

変性レゾルシン縮合物：住友化学（株）製のスミカノール620（レゾルシン・アルキルフェノール・ホルマリン共重合体）

メチレン供与体：住友化学（株）製のスミカノール507A（約65重量%のメチロールメラミン樹脂と約35重量%のシリカおよびオイルとの混合物）

ステアリン酸コバルト：大日本インキ化学工業（株）製のcost-F（コバルト含有量：9.5重量%）

アロマオイル：（株）ジャパンエナジー製のJOMOプロセスX140

酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）製

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製のノクラック6C（N-（1,3-ジメチルブチル）-N-フェニル-p-フェニレンジアミン）

硫黄：フレキシス製のクリステックスHSOT20（硫黄80重量%およびオイル分20重量%含む不溶性硫黄）

加硫促進剤：大内新興化学工業（株）製のノクセラードZ（N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド）

【0067】

実施例1、2、4～6、参考例3および比較例1～5

表1に示す配合処方にしたがって、硫黄および加硫促進剤以外の薬品を、パンバリーミキサーを用いて混練りし、混練り物を得た。次に、得られた混練り物に、硫黄および加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて混練りし、未加硫ゴム組成物を得た。さらに、得られた未加硫ゴム組成物を、170の条件下で12分間プレス加硫することにより、実施例1、2、4～6、参考例3および比較例1～5の加硫ゴム組成物を作製した。

【0068】

（粘弾性試験）

前記加硫ゴム組成物から、所定のサイズの試験片を作製し、（株）岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータVESを用いて、初期歪10%、動歪2%および周波数10Hzの条件下で、70におけるゴム試験片の複素弾性率（ E^* ）および損失正接（ $\tan \delta$ ）を測定した。なお、 E^* が大きいほど、剛性に優れ、 $\tan \delta$ が小さいほど、低燃費性に優れていることを示す。

【0069】

（引張試験）

JIS K 6251「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム 引張特性の求め方」に準じて、3号ダンベルを用いて引張り試験を実施し、加硫ゴム試験片の破断時伸び（EB）を測定した。なお、EBが大きいほど、破壊強度に優れることを示す。

【0070】

（接着試験）

スチールコードを前記未加硫ゴム組成物で被覆して未加硫プレーカーを作製し、150の条件下で30分間加硫することで、加硫プレーカーを作製し、接着試験を行い、剥離抗力を測定した。剥離抗力は、剥離用サンプルをタイヤから切り出し、その引張抗力をインストロンにより測定し、比較例1の剥離抗力指数を100とし、下記計算式により、各配合の剥離抗力をそれぞれ指数表示した。剥離抗力指数が大きいほど、剥離しにくく、優れていることを示す。

$$\text{（剥離抗力指数）} = \left(\text{各配合の剥離抗力} \right) \div \left(\text{比較例1の剥離抗力} \right) \times 100$$

【0071】

上記試験の評価結果を表1に示す。

【0072】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

| | | 実施例 | | 参考 例 | 実施例 | | | 比較例 | | | | |
|--------------|---------------------|------|-------|---------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 配合量 (重量部) | NR | 75 | 75 | 75 | 60 | 60 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 35 |
| | SPB含有BR (SPB(%)) | 20 | 20 | 20 | 35 | 20 | 20 | 25 | 25 | — | 5 | 25 |
| | SPB含有率 (ゴム成分中) | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 5.95 | 3.4 | 3.4 | 4.25 | 4.25 | — | 0.85 | 4.25 |
| | 変性BR | 5 | — | 5 | 5 | 20 | 5 | — | — | 25 | 5 | 40 |
| | 変性SBR | — | 5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | カーボンブラック | 48 | 48 | 58 | 48 | 48 | 48 | 48 | 58 | 58 | 48 | 48 |
| | シリカ | 10 | 10 | — | 10 | 10 | 10 | 10 | — | — | 10 | 10 |
| | シランカップリング剤 | 0.8 | 0.8 | — | 0.8 | 0.8 | — | 0.8 | — | — | 0.8 | 0.8 |
| | 変性レゾルシン縮合物 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | メチレン供与体 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| | ステアリン酸コバルト | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | アロマオイル | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | 酸化亜鉛 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| | 老化防止剤 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 硫黄 | 6.56 | 6.56 | 6.56 | 6.56 | 6.56 | 6.56 | 6.56 | 6.56 | 6.56 | 6.56 | 6.56 |
| 加硫促進剤 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | |
| 評価結果 | E* (MPa) | 10.0 | 10.5 | 11.5 | 12.0 | 9.8 | 10.3 | 10.6 | 11.3 | 6.5 | 7.0 | 10.0 |
| | tan δ | 0.10 | 0.105 | 0.11 | 0.10 | 0.095 | 0.103 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.10 | 0.092 |
| | EB(%) | 280 | 265 | 210 | 260 | 250 | 270 | 270 | 200 | 350 | 320 | 190 |
| | 剥離抗力指数 | 100 | 100 | 80 | 90 | 95 | 95 | 100 | 80 | 85 | 110 | 90 |

10

20

30

フロントページの続き

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2005-200598(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | |
|---------|-----------|
| C 0 8 L | 9 / 0 0 |
| C 0 8 K | 3 / 0 4 |
| C 0 8 K | 3 / 3 6 |
| C 0 8 L | 1 5 / 0 0 |