

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4987095号  
(P4987095)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int. Cl. F I

<b>CO8L 21/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 21/00
<b>CO8K 5/39</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/39
<b>CO8K 5/44</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/44
<b>CO8K 5/375</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/375
<b>CO8K 3/36</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/36

請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-85421 (P2010-85421)  
 (22) 出願日 平成22年4月1日(2010.4.1)  
 (65) 公開番号 特開2011-89104 (P2011-89104A)  
 (43) 公開日 平成23年5月6日(2011.5.6)  
 審査請求日 平成22年10月7日(2010.10.7)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-219707 (P2009-219707)  
 (32) 優先日 平成21年9月24日(2009.9.24)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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 110000914  
 特許業務法人 安富国際特許事務所  
 (72) 発明者 保地 和郎  
 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 赤澤 高之

最終頁に続く

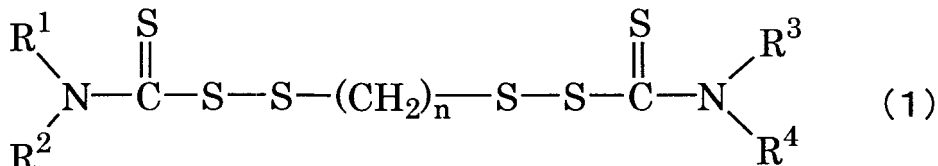
(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

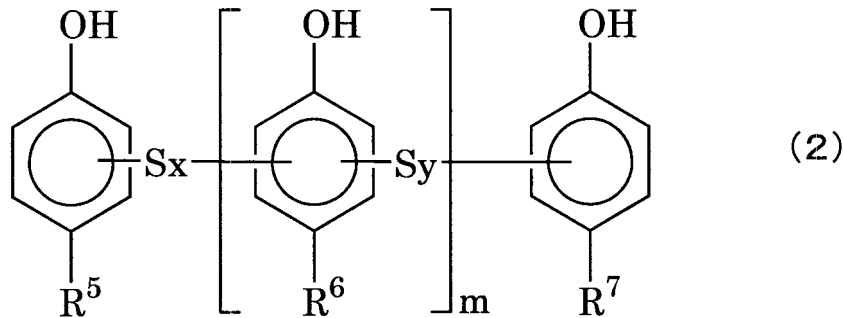
ジエン系ゴム100質量部に対して、下記式(1)で表される化合物1を2~15質量部、下記式(2)で表される化合物2を0.4~5質量部含有し、前記化合物1と前記化合物2との含有比率(化合物1/化合物2)が2~8であり、可溶性硫黄及び不溶性硫黄を含まないタイヤ用ゴム組成物。

【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$  は、同一若しくは異なって、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~20のアラルキル基を表す。 $n$  は、1~12の整数を表す。)

## 【化2】



(式中、 $R^5 \sim R^7$  は、同一若しくは異なって、炭素数 5 ~ 12 のアルキル基を表す。 $x$  及び  $y$  は、同一若しくは異なって、2 ~ 4 の整数を表す。 $m$  は、0 ~ 10 の整数を表す。)

10

## 【請求項2】

更にスルフェンアミド系加硫促進剤を含有する請求項1記載のタイヤ用ゴム組成物。

## 【請求項3】

スルフェンアミド系加硫促進剤がN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドである請求項2記載のタイヤ用ゴム組成物。

## 【請求項4】

化合物1が1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンである請求項1~3のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

20

## 【請求項5】

ジエン系ゴム100質量%中の天然ゴム及び改質天然ゴムの合計含有量が30~100質量%である請求項1~4のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

## 【請求項6】

更にシリカを含有する請求項1~5のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

## 【請求項7】

ジエン系ゴムが天然ゴム及び/又は改質天然ゴムとブタジエンゴムとを含み、該ジエン系ゴム100質量%中の該天然ゴム及び該改質天然ゴムの合計含有量が30~80質量%、該ブタジエンゴムの含有量が20~60質量%である請求項1~6のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

30

## 【請求項8】

ジエン系ゴム100質量部に対して、カーボンブラックの含有量が5~150質量部、シリカの含有量が5~150質量部、該カーボンブラック及び該シリカの合計含有量が20~150質量部である請求項1~7のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

## 【請求項9】

カーボンブラックのチッ素吸着比表面積が80~280  $m^2/g$ 、シリカのチッ素吸着比表面積が30~250  $m^2/g$  である請求項8記載のタイヤ用ゴム組成物。

## 【請求項10】

スルフェンアミド系加硫促進剤の配合量がジエン系ゴム100質量部に対して0.5~8質量部で、該スルフェンアミド系加硫促進剤と化合物1との配合比率(質量比)が0.2~1の範囲であり、

40

オイルの含有量がジエン系ゴム100質量部に対して0~50質量部である請求項2~9のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

## 【請求項11】

無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、N-ニトロソジフェニルアミン、N,N',N'-トリス(イソプロピルチオ)-N,N',N'-トリフェニルホスホリクトリアミド及びN-(シクロヘキシルチオ)フタルイミドからなる群より選択される少なくとも1種の加硫遅延剤の含有量が、ジエン系ゴム100質量部に対して、0.1質量部以下である請求項1~10のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

50

## 【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製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、タイヤ用ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

乗用車用タイヤやトラック、バスなどに用いられる重荷重用タイヤにおいて、耐摩耗性や耐カット性及び耐チッピング性を向上させることが安全性、経済性の面から求められており、タイヤに用いられるゴム組成物の改良がすすめられている。このようなタイヤ用ゴム組成物には、一般に加硫剤として硫黄が使用されているが、天然ゴムなどを硫黄で加硫したゴムは、熱的疲労により架橋した硫黄鎖が開裂し、再架橋することにより架橋長さが短くなることが知られている。

10

## 【0003】

このため、熱老化により、ゴムの硬度が硬くなったり、破壊強度、耐摩耗性などが低下するという問題があり、タイヤの性能が低下してしまう。また、硫黄架橋では、加硫戻りという現象が起こりやすく、ゴム物性の安定性に劣るという問題もある。

## 【0004】

加硫戻りや熱老化によるゴム物性の低下を抑制するタイヤトレッド用ゴム組成物として、天然ゴムなどのゴム成分に、硫黄と 1, 6 - ビス(N, N' - ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンなどのリバーション防止剤を配合したゴム組成物が特許文献 1 に開示されている。

20

## 【0005】

しかしながら、硫黄とこのようなりバーション防止剤を併用した場合、スコーチ時間が長くなるため、加硫時間が長くなることから、生産性の低下が懸念される。また、硫黄架橋を用いているため、熱的疲労による硫黄鎖の開裂と再結合を避けることができない。そのため、ゴム物性の変化を引き起こしやすく、耐摩耗性などの性能が十分とはいえない。更に、最近では、タイヤの省燃費性能に対する要求もますます強くなっている。

## 【先行技術文献】

30

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 4 5 4 7 1 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、生産性が良好であるとともに、優れた耐熱老化性及び耐摩耗性を有し、更に省燃費性能にも優れたタイヤ用ゴム組成物、及びそれを用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

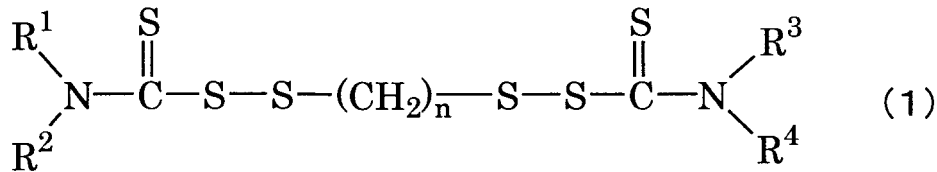
## 【課題を解決するための手段】

40

## 【0008】

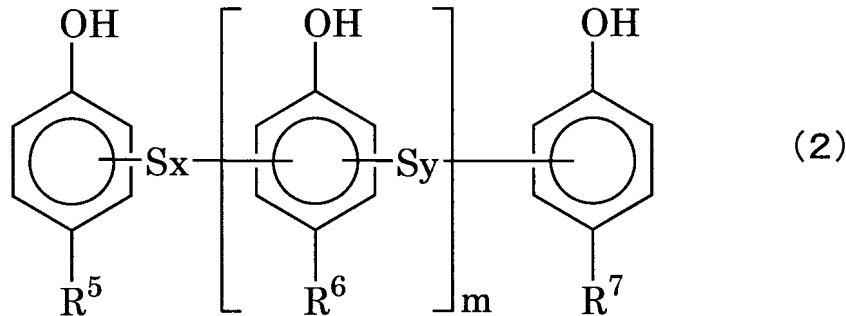
本発明は、ジエン系ゴム 1 0 0 質量部に対して、下記式(1)で表される化合物 1 を 1 ~ 1 5 質量部、下記式(2)で表される化合物 2 を 0 . 1 ~ 5 質量部含有し、上記化合物 1 と上記化合物 2 との含有比率(化合物 1 / 化合物 2)が 1 ~ 8 であり、可溶性硫黄及び不溶性硫黄を含まないタイヤ用ゴム組成物に関する。

## 【化 1】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は、同一若しくは異なって、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を表す。 $n$  は、1 ~ 12 の整数を表す。)

## 【化 2】



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$  は、同一若しくは異なって、炭素数 5 ~ 12 のアルキル基を表す。 $x$  及び  $y$  は、同一若しくは異なって、2 ~ 4 の整数を表す。 $m$  は、0 ~ 10 の整数を表す。)

## 【0009】

上記ゴム組成物は、更にスルフェンアミド系加硫促進剤を含有することが好ましい。ここで、上記スルフェンアミド系加硫促進剤は、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドであることが好ましい。また、上記化合物 1 は、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンであることが好ましい。

## 【0010】

上記ゴム組成物において、上記ジエン系ゴム 100 質量%中の天然ゴム及び改質天然ゴムの合計含有量は、30 ~ 100 質量%であることが好ましい。また、上記ゴム組成物は、

更にシリカを含有することが好ましい。

本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、ジエン系ゴムに上記化合物 1 及び 2 を所定量配合し、かつ可溶性硫黄及び不溶性硫黄を含まないタイヤ用ゴム組成物であるので、優れた耐熱老化性、耐摩耗性、省燃費性能を得ることができる。また、該ゴム組成物の生産性も良好である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

本発明のタイヤ用ゴム組成物には、ジエン系ゴムに対して上記化合物 1 及び 2 が所定量配合され、かつ可溶性硫黄及び不溶性硫黄が配合されていない。このように、架橋剤として、化合物 1 及び 2 を併用し、かつ可溶性硫黄及び不溶性硫黄を使用していないので、熱的疲労による硫黄鎖の開裂と再架橋を避けることができる。そのため、熱的疲労によるゴム物性の変化を抑制できるので、ゴムの硬化劣化、破壊強度や耐摩耗性などの性能低下を抑制し、優れた耐熱老化性が得られる。従って、優れた耐摩耗性や破壊強度を得ることができる。

## 【0013】

また、スコーチ時間が長くなることも抑制され、適度なスコーチ時間が得られる。このため、該ゴム組成物の生産性も良好である。更に、上記ゴム組成物は、優れた省燃費性能も有している。

10

20

30

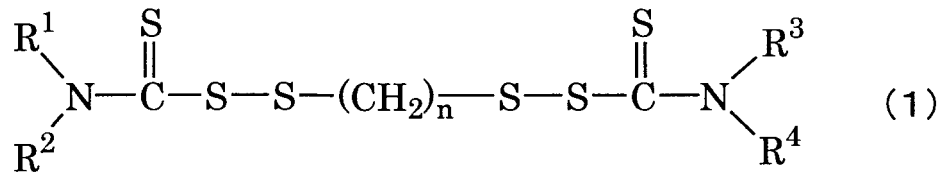
40

50

## 【0014】

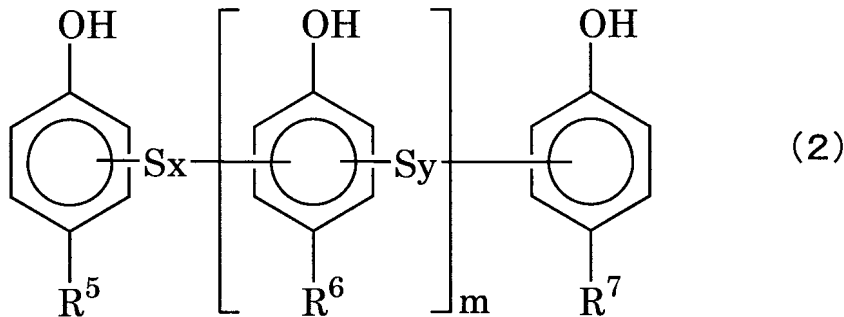
本発明では、架橋剤として、下記式(1)で表される化合物1及び下記式(2)で表される化合物2が併用される。

## 【化3】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、同一若しくは異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。 $n$ は、1～12の整数を表す。)

## 【化4】



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、同一若しくは異なって、炭素数5～12のアルキル基を表す。 $x$ 及び $y$ は、同一若しくは異なって、2～4の整数を表す。 $m$ は、0～10の整数を表す。)

## 【0015】

上記式(1)の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ において、炭素数1～20のアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、該アルキル基の炭素数は1～12が好ましい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。上記炭素数6～20のアリール基は、環上に低級アルキル基などの適当な置換基を有していてもよく、該アリール基の炭素数は6～9が好ましい。該アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが挙げられる。上記炭素数7～20のアラルキル基は、環上に低級アルキル基などの適当な置換基を有していてもよく、該アラルキル基の炭素数は7～10が好ましい。該アラルキル基の具体例としては、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、フェネチル基、メチルフェネチル基、ジメチルフェネチル基、ナフチルメチル基、(メチルナフチル)メチル基、(ジメチルナフチル)メチル基、ナフチルエチル基、(メチルナフチル)エチル基、(ジメチルナフチル)エチル基などが挙げられる。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ を炭素数が上記範囲のアルキル基、アリール基、アラルキル基とすることにより、耐熱老化性、耐摩耗性、省燃費性能を改善でき、なかでも、炭素数2～5のアルキル基、炭素数7～9のアラルキル基が好ましく、ブチル基、ベンジル基が特に好ましい。また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ、同一でも異なってもよいが、製造の容易さなどの理由から、同一であることが好ましい。

## 【0016】

上記式(1)において、 $n$ は1～12の整数であるが、好ましくは2～12、より好ましくは3～8である。 $n$ が0であると、耐摩耗性の改善効果が小さく、12を超えると、十分な硬度が得られず、操縦安定性の悪化をまねきやすい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 7 】

上記式(1)で表される化合物1としては、例えば、1,2-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)エタン、1,3-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)プロパン、1,4-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ブタン、1,5-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ペンタン、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン、1,7-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘプタン、1,8-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)オクタン、1,9-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ノナン、1,10-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)デカン、1,6-ビス(N,N'-ジオクチルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン、1,6-ビス(N,N'-ジブチルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン、1,6-ビス(N,N'-ジシクロヘキシルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン、1,6-ビス(N,N'-ジ(2-エチルヘキシル)チオカルバモイルジチオ)ヘキサン、1,6-ビス(N,N'-ジエチルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン、1,6-ビス(N,N'-ジメチルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンなどが挙げられる。なかでも、熱的に安定であり、ゴム中への分散性に優れ、耐熱老化性、耐摩耗性、省燃費性能の改善効果に優れるという理由から、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン、1,6-ビス(N,N'-ジブチルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンが好ましく、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサンが特に好ましい。

10

20

## 【 0 0 1 8 】

上記式(2)で表される化合物2(アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物)において、R<sup>5</sup>~R<sup>7</sup>は、該縮合物のゴム中への分散性が良いという理由から、炭素数5~12のアルキル基であり、炭素数6~9のアルキル基が好ましい。該アルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、各種ヘキシル基、各種ヘブチル基、各種オクチル基、各種ノニル基などが挙げられる。x及びyは2~4の整数であり、2であることがより好ましい。xが4を超えると、熱的に不安定となる傾向がある、xが1であると、架橋反応が遅く、十分な硬度が得られない傾向がある。mは、アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物のゴム中への分散性が良いという理由から、0~10の整数であり、好ましくは1~10、より好ましくは1~9の整数である。上記式(2)で表されるアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物の具体例としては、mが0~10、x及びyが2、R<sup>5</sup>~R<sup>7</sup>がC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>のアルキル基であり、硫黄含有率が24質量%である田岡化学工業(株)製のタッキロールV200が挙げられる。

30

## 【 0 0 1 9 】

本発明のゴム組成物において、上記化合物1の含有量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、1質量部以上、好ましくは2質量部以上である。また、該化合物1の含有量は、15質量部以下、好ましくは12質量部以下である。化合物1が1質量部未満であると、強度が十分でなく、15質量部を超えると、強度が低下する傾向がある。

## 【 0 0 2 0 】

上記化合物2の含有量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、0.1質量部以上、好ましくは0.2質量部以上、より好ましくは0.4質量部以上である。また、該化合物2の含有量は、5質量部以下、好ましくは4質量部以下、より好ましくは2質量部以下である。化合物2が0.1質量部未満であると、スコーチ時間が長くなるため、加硫時間が長くなり、5質量部を超えると、スコーチ時間が短くなり、貯蔵安定性が低下する傾向がある。

40

## 【 0 0 2 1 】

上記ゴム組成物において、上記化合物1と上記化合物2との含有比率(化合物1/化合物2(質量比))は1~8であり、2~8であることが好ましく、3~5であることがより好ましい。上記含有比率が1未満であると、スコーチ時間が短くなるため、貯蔵安定性が低下し、8を超えると、スコーチ時間が長くなる傾向がある。

50

## 【0022】

また、本発明のゴム組成物は、可溶性硫黄及び不溶性硫黄を含まない。架橋剤として、可溶性硫黄及び不溶性硫黄を使用すると、熱老化により硫黄結合の再架橋が進み、ゴム物性が低下するため、耐摩耗性や強度の低下が大きくなるが、本発明では、これらの成分を使用しないため、このような問題を抑制できる。ここで、可溶性硫黄は、8個の硫黄(S<sub>8</sub>)で形成される環状構造を有する架橋剤である。また、不溶性硫黄は、二硫化炭素やゴム状炭化水素などに不溶な硫黄であり、可溶性硫黄を融点以上に加熱することにより得られる無定型、直鎖状の硫黄(架橋剤)である。

なお、本発明では、他の架橋剤として過酸化物を添加してもよい。

## 【0023】

本発明で使用できるジエン系ゴムとしては、例えば、天然ゴム(NR)(脱タンパク質天然ゴム(DPNR)、高純度天然ゴム(HPNR)など)、改質天然ゴム(エポキシ化天然ゴム、水素添加天然ゴム(HNR)、グラフト化天然ゴムなど)、イソプレングム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合ゴム(SIBR)などが挙げられる。耐摩耗性に優れることから、NR、ENR、IRを含有することが好ましい。また、低温特性、耐摩耗性に優れることから、BRを含有することが好ましい。更に、NR及び/又は改質NRと、BRとを併用することが好ましい。これらジエン系ゴムは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【0024】

NRとしては、例えば、SIR20、RSS3、TSR20等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。ENR、IRとしても、従来公知の市販品などを使用できる。BRとしては、例えば、日本ゼオン(株)製のBR1220、宇部興産(株)製のBR130B、BR150B等の高シス含有量(例えば、90質量%以上)のBR、宇部興産(株)製のVCR412、VCR617等のシンジオタクチックポリブタジエン結晶を含有するBR等を使用できる。

## 【0025】

ゴム組成物において、NR及び改質NRの合計含有量は、ジエン系ゴム100質量%中、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%、更に好ましくは50質量%以上である。30質量%未満であると、耐摩耗性が十分でない傾向がある。該合計含有量は、100質量%でもよいが、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。

## 【0026】

ゴム組成物がBRを含む場合、BRの含有量は、ジエン系ゴム100質量%中、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%、更に好ましくは35質量%以上である。20質量%未満であると、耐摩耗性の改善が十分ではないおそれがある。該含有量は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。60質量%を超えると、強度低下によりゴムが欠けやすくなる傾向がある。

## 【0027】

本発明のゴム組成物は、充填剤として、カーボンブラック及び/又はシリカなどを使用することが好ましい。これにより、補強効果が得られ、優れた耐摩耗性などの性能が得られるため、本発明の効果が良好に得られる。また、特にシリカを配合することにより、グリップ性能、省燃費性を改善できる。

## 【0028】

カーボンブラックとしては特に限定されず、SAF、ISAF、HAF、FF、GPFなどが挙げられる。カーボンブラックは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0029】

カーボンブラックのチッ素吸着比表面積(N<sub>2</sub>SA)は、80m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、

10

20

30

40

50

100 m<sup>2</sup> / g 以上がより好ましい。また、該 N<sub>2</sub> S A は、280 m<sup>2</sup> / g 以下が好ましく、250 m<sup>2</sup> / g 以下がより好ましく、200 m<sup>2</sup> / g 以下が更に好ましく、150 m<sup>2</sup> / g 以下が特に好ましい。更には135 m<sup>2</sup> / g 以下、130 m<sup>2</sup> / g 以下であってもよい。80 m<sup>2</sup> / g 未満では、十分なウェットグリップ性能が得られず、また耐摩耗性が低下する傾向がある。また、280 m<sup>2</sup> / g を超えると、分散性に劣り、耐摩耗性が低下する傾向がある。

なお、カーボンブラックの N<sub>2</sub> S A は、J I S K 6 2 1 7 の A 法によって求められる。

#### 【0030】

カーボンブラックの D B P 吸油量は、好ましくは105 ml / 100 g 以上、より好ましくは110 ml / 100 g 以上である。また、該 D B P 吸油量は、好ましくは140 ml / 100 g 以下、より好ましくは125 ml / 100 g 以下、更に好ましくは120 ml / 100 g 以下である。前述の成分とともに、上記範囲内の D B P 吸油量を持つカーボン

10

ブラックを配合することにより、良好な耐摩耗性、耐熱劣化性、省燃費性が得られる。なお、カーボンブラックの D B P 吸油量は、J I S K 6 2 1 7 - 4 の測定方法によって求められる。

#### 【0031】

カーボンブラックの含有量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、5質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、20質量部以上が更に好ましい。該カーボンブラックの含有量は、150質量部以下が好ましく、100質量部以下がより好ましく、50質量部以下が更に好ましく、40質量部以下が特に好ましい。5質量部未満では、耐摩耗性が低下する傾向がある。一方、150質量部を超えると、加工性が悪化する傾向がある。

20

#### 【0032】

シリカとしては、例えば、湿式法で製造されたシリカ、乾式法で製造されたシリカなどが挙げられるが、特に制限はない。シリカは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0033】

シリカのチッ素吸着比表面積 ( B E T ) は、30 m<sup>2</sup> / g 以上が好ましく、50 m<sup>2</sup> / g 以上がより好ましく、100 m<sup>2</sup> / g 以上が更に好ましく、150 m<sup>2</sup> / g 以上が特に好ましい。30 m<sup>2</sup> / g 未満では、耐摩耗性、グリップ性能が低下する傾向がある。また、シリカの B E T は250 m<sup>2</sup> / g 以下が好ましく、200 m<sup>2</sup> / g 以下がより好ましい。250 m<sup>2</sup> / g を超えると、加工性が悪化するとともに、シリカの分散性が低下し、耐摩耗性などの性能をバランス良く高められない傾向がある。

30

シリカのチッ素吸着比表面積は、A S T M D 3 0 3 7 - 8 1 に準じて B E T 法で測定される値である。

#### 【0034】

シリカの含有量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、更に好ましくは20質量部以上である。5質量部未満では、省燃費性の改善効果が充分得られないおそれがある。また、該シリカの含有量は、好ましくは150質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは80質量部以下、特に好ましくは60質量部以下である。150質量部を超えると、加工性が低下する傾向がある。

40

#### 【0035】

カーボンブラック及びシリカの合計含有量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、好ましくは20質量部以上、より好ましくは35質量部以上、更に好ましくは45質量部以上である。また、該合計含有量は、好ましくは150質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは75質量部以下である。上記範囲内であると、良好な補強効果が得られるため、本発明の効果が良好に得られる。

#### 【0036】

本発明では、シリカとともにシランカップリング剤を併用しても良い。シランカップリン

50

グ剤としては、例えば、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(3-トリエトキシシリルプロピル)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)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、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、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、3-トリメ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ベンゾチアゾリルテトラスルフィドなどが挙げられる。なかでも、補強性改善効果などの点から、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、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が好ましい。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用いてもよい。また、事前にこれらを縮合させた、オリゴマーとして使用してもよい。

10

**【0037】**

シランカップリング剤の配合量は、上記シリカ100質量部に対して1質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であることがより好ましい。1質量部未満では、未加硫ゴム組成物の粘度が高く加工性が悪くなる傾向がある。また、該シランカップリング剤の配合量は、20質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましい。20質量を超えると、その配合量ほどのシランカップリング剤の配合効果が得られず、コストが高くなる傾向がある。

20

**【0038】**

本発明のゴム組成物には、加硫促進剤を添加してもよい。加硫促進剤としては、スルフェンアミド系、チアゾール系、チウラム系、チオウレア系、グアニジン系、ジチオカルバミン酸系、アルデヒド-アミン系又はアルデヒド-アンモニア系、イミダゾリン系、キサント系加硫促進剤などが挙げられる。なかでも、化合物1の加硫速度の改善に特に有効であるという理由から、スルフェンアミド系加硫促進剤を使用することが特に好ましい。

**【0039】**

スルフェンアミド系加硫促進剤としては、例えば、CBS(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)、TBBS(N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)、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、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系化合物などを使用することができる。スルフェンアミド系加硫促進剤の中でも、加硫速度と物性のバランスに優れるという理由から、特にCBSが好ましい。また、スルフェンアミド系加硫促進剤の他に、他の加硫促進剤を併用しても良い。

30

**【0040】**

スルフェンアミド系加硫促進剤の配合量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは0.6質量部以上である。また、該配合量は、好ましくは8質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。0.5質量部未満では、加硫速度が遅く、十分な硬度が得られないおそれがある。8質量部を超えると、促進剤のブルームが大きくなり、貯蔵安定性が低下するおそれがある。

40

**【0041】**

また、スルフェンアミド系加硫促進剤と化合物1との配合比率(スルフェンアミド系加硫促進剤/化合物1(質量比))は、加工性と物性のバランスに優れるという点から、0.2~1の範囲であることが好ましい。より好ましくは、0.2~0.6の範囲である。

**【0042】**

本発明のゴム組成物には、前記成分以外にも、オイル(プロセスオイル、植物油脂、ミネ

50

ラルオイルなど)、粘着剤、ステアリン酸、酸化亜鉛、各種老化防止剤、ワックスなどを適宜配合することができる。

【0043】

プロセスオイルとしては、例えば、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等が挙げられる。植物油脂としては、例えば、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、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、桐油等が挙げられる。ミネラルオイルとしては、公知の市販品などを使用できる。

【0044】

オイルの含有量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、好ましくは0～50質量部、より好ましくは0～40質量部、更に好ましくは0～30質量部である。前述の成分を配合するとともに、オイルの含有量を上記範囲内に調整することにより、良好な耐摩耗性、耐熱劣化性、省燃費性が得られる。

【0045】

化合物2を使用するとゴム焼けの可能性があるが、本発明のゴム組成物は、化合物1及び2を併用し、かつ可溶性硫黄及び不溶性硫黄を配合していないため、加硫遅延剤を実質的に使用しなくても適度なスコーチ時間が得られる。加硫遅延剤としては、無水フタル酸、安息香酸、サリチル酸、N-ニトロソジフェニルアミン、N,N',N''-トリス(イソプロピルチオ)-N,N',N''-トリフェニルホスホリックトリアミド、N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド(CTP)などが挙げられる。本発明のゴム組成物において、加硫遅延剤の含有量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以下、より好ましくは0.05質量部以下、更に好ましくは0.01質量部以下であり、加硫遅延剤を含まなくてもよい。

【0046】

本発明のゴム組成物の製造方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、前記各成分をオープンロール、パンバリーミキサー、密閉式混練機などのゴム混練装置を用いて混練し、その後加硫する方法等により製造できる。

【0047】

上記ゴム組成物は、タイヤの各部材に適用できるが、なかでも、トレッド、サイドウォール、チェーファークに好適に用いることができる。

【0048】

本発明のゴム組成物は、空気入りタイヤに好適に適用され、例えば、乗用車用タイヤ、重荷重用タイヤ、産業用タイヤ、農業用タイヤに使用でき、特に乗用車用タイヤに好適に使用できる。

【0049】

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によって製造される。すなわち、必要に応じて各種添加剤を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤの各部材の形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形することにより未加硫タイヤを形成した後、加硫機中で加熱加圧してタイヤを製造できる。

【実施例】

【0050】

実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。

【0051】

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。

ブタジエンゴム：宇部興産(株)製のBR150B

天然ゴム：TSR20

シリカ：デグッサ社製のウルトラシルVN3(N<sub>2</sub>SA:175m<sup>2</sup>/g)

シランカップリング剤：デグッサ社製のSi266(ビス(3-トリエトキシシリルプロ

10

20

30

40

50

ピル)ジスルフィド)

カーボンブラック：キャボットジャパン(株)製のショウブラックN220(N<sub>2</sub>SA：125m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量：115ml/100g)

オイル：出光興産(株)製のミネラルオイルPW-380

ワックス：大内新興化学工業(株)製のサンノックワックス

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)

ステアリン酸：日油(株)製のステアリン酸

酸化亜鉛：三井金属鉱業(株)製の亜鉛華1号

架橋剤1：ランクセス社製のKA9188(式(1)で表される化合物1：R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>=ベンジル基、n=6)

10

架橋剤2：田岡化学工業(株)製のタッキロールV200(式(2)で表される化合物2)

架橋剤3：試作合成品(式(1)で表される化合物1：R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>=ブチル基、n=6)

硫黄：鶴見化学(株)製の粉末硫黄(可溶性硫黄)

加硫促進剤(1)：大内新興化学工業(株)製のノクセラ-CZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

加硫促進剤(2)：三新化学工業(株)製のサンセラ-TBZTD：テトラベンジルチウラムジスルフィド

【0052】

20

実施例1~5及び比較例1~10

表1の配合に従って、パンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の薬品を投入して、150で3分間混練りした。その後、得られた混合物に対して、硫黄及び加硫促進剤を加え、オープンロールを用いて、約80の条件下で3分間混練りして、未加硫ゴム組成物を得た。

得られた未加硫ゴム組成物を170で15分間プレス加硫することにより、加硫ゴム組成物を作製した。

以下に示す方法により、得られた未加硫ゴム組成物、加硫ゴム組成物を評価し、結果を表1に示した。

【0053】

30

(スコーチ時間)

得られた未加硫ゴム組成物について、JIS K6300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170で加硫試験を行って、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t10(分)を読み取った。t10が短いと成型不良や、部材間の接着不良などの不具合が生じやすく、t10が長いと加硫缶を開けるまでの時間が長くなり、生産効率が低下する。本件での適切なスコーチ時間(t10)は、2~3(分)程度である。

【0054】

(耐摩耗性)

40

LAT試験機(Laboratory Abrasion and Skid Tester)を用い、荷重120N、速度20km/h、スリップアングル5°の条件にて、各加硫ゴム試験片(加硫ゴム組成物)の容積損失量を測定した。比較例1の容積損失量を100とした指数で示した。指数が大きいほど耐摩耗性に優れている。

【0055】

(硬度)

得られた加硫ゴム組成物について、JIS K6253-1997「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの硬さ試験」に準じて、デュロメータ硬さ(タイプA)を測定した。

【0056】

(省燃費性能)

50

得られた加硫ゴム組成物について、ティ・エス・インスツルメント（株）製の粘弾性測定試験機を用いて、温度50、周波数10Hz、振幅1%におけるtanδを比較例1を100とした指数で示した。指数が大きいほどtanδが低く、省燃費性能に優れる。

【0057】

（耐熱老化性）

JIS K6251に準じて、加硫サンプル（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引張試験を実施し、各試験片の破断強度（TB）を測定した。次に、加硫サンプルを80、192時間熱老化させた後のTBを測定した。下記式により、老化前後の破断強度（TB）の保持率を求めた。数値が高い方が熱老化によるゴム物性変化が小さく、耐熱老化性に優れる。

保持率（%）＝熱老化後のTB / 熱老化前のTB × 100

【0058】

【表 1】

	実施例					比較例									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ブタジエンゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
天然ゴム	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
シリカ	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
シランカップリング剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
カーボンブラック	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
オイル	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸	2	2	2	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	2	2	2
架橋剤1	2.4	2.6	2	2	—	—	4	—	3	1	5	2.6	20	5	2
架橋剤2	0.8	0.5	1	1	1	—	—	4	—	2	0.4	0.2	3	10	1
架橋剤3	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫黄	—	—	—	—	—	1.2	—	—	0.1	—	—	0.1	—	—	1.2
加硫促進剤(1)	0.8	0.8	0.8	—	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	0.3	0.8	10	2	0.8
加硫促進剤(2)	—	—	—	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
架橋剤1又は3/架橋剤2	3	5.2	2	2	2	—	—	—	—	0.5	12.5	13	6.7	0.5	2
スコーチ時間	2.3	2.6	1.9	2.7	2.6	2.4	6.5	1.1	5.1	1.6	3.8	2.3	4.7	0.6	1.9
耐摩耗性	125	126	120	118	120	100	128	96	109	109	111	99	87	78	98
硬度	60	60	61	60	59	60	59	60	60	59	59	59	60	61	60
省燃費性能	111	109	116	115	118	100	100	108	99	104	102	100	94	114	109
耐熱老化性	90	91	88	87	89	81	82	80	79	80	82	80	82	81	80

【0059】

架橋剤として化合物 1 及び 2 を併用し、かつ可溶性硫黄及び不溶性硫黄を使用していない実施例では、耐熱老化性に優れ、耐摩耗性が良好であった。また、スコーチ時間でも適切であり、省燃費性能にも優れていた。一方、比較例は、全体的に耐熱老化性が劣っていた

10

20

30

40

50

。また、架橋剤として可溶性硫黄を使用した比較例 1 では、耐摩耗性、省燃費性能が劣っていた。式 ( 2 ) で表される架橋剤 2 を使用していない比較例 2 及び 4 では、スコーチ時間が長く、省燃費性能も劣っていた。式 ( 1 ) で表される架橋剤 1 及び 3 を使用していない比較例 3 では、耐摩耗性が劣り、スコーチ時間が短かった。

【 0 0 6 0 】

式 ( 1 ) で表される架橋剤 1 / 式 ( 2 ) で表される架橋剤 2 ( 配合比 ) が小さい比較例 5 では、耐摩耗性、省燃費性能が劣っていた。また、この配合比が大きい比較例 6 ~ 7 でも、耐摩耗性、省燃費性能が劣っていた。

【 0 0 6 1 】

式 ( 1 ) で表される架橋剤 1 の量、又は式 ( 2 ) で表される架橋剤 2 の量が多い比較例 8 ~ 9 でも性能が劣っていた。更に、架橋剤 1 及び 2 とともに、可溶性硫黄も使用している比較例 1 0 では、耐摩耗性が劣っていた。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
**B 6 0 C 1/00 (2006.01)** B 6 0 C 1/00 A  
B 6 0 C 1/00 B  
B 6 0 C 1/00 Z

(56) 参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 0 5 0 0 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 0 5 4 0 4 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 2 2 4 0 8 5 ( J P , A )  
特表 2 0 0 4 - 5 2 1 7 7 2 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 2  
C A / R E G I S T R Y ( S T N )