

(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2010-65208

(P2010-65208A)

(43) 公開日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/22 (2006.01)		CO8L 23/22	4F070
CO8K 3/04 (2006.01)		CO8K 3/04	4F201
CO8K 3/34 (2006.01)		CO8K 3/34	4J002
CO8J 3/20 (2006.01)		CO8J 3/20 C E S B	
CO8K 3/06 (2006.01)		CO8K 3/06	
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2009-158471 (P2009-158471)	(71) 出願人	000183233
(22) 出願日	平成21年7月3日 (2009.7.3)		住友ゴム工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-208137 (P2008-208137)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(32) 優先日	平成20年8月12日 (2008.8.12)	(74) 代理人	100065226
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 朝日奈 宗太
		(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
		Fターム(参考)	4F070 AA04 AA12 AC04 AC05 AC22
			AC23 AC27 AE01 AE08 FC03
			FC04
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物の製造方法およびそれにより得られたゴム組成物、ならびに該ゴム組成物を用いたタイヤ

(57) 【要約】

【課題】低転がり抵抗性、耐空気透過性および耐久性操に優れたゴム組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】以下の(X)、(Y)および(F)の工程：(1)ブチル系ゴムを含むゴム成分(A)、および補強用充填剤を混練りする工程(X)、(2)次に、前記工程(X)により得られた混練物に対して、さらにゴム成分(B)、およびマイカを添加して混練りする工程(Y)、(3)次に、前記工程(Y)により得られた混練物に対して、さらに硫黄、加硫促進剤および加硫促進助剤を添加して混練する工程(F1)を含み、全ゴム成分(C)100質量部に対して、マイカおよび/またはタルクを10~50質量部含有するゴム組成物の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

以下の (X)、(Y) および (F) の工程：

(1) ブチル系ゴムを含むゴム成分 (A)、および全ゴム成分 (C) 100 質量部に対してマイカ、シリカおよびカーボンブラックよりなる群から選ばれる少なくとも一種の補強用充填剤を 5 ~ 50 質量部混練りする工程であって、全ゴム成分 (C) に占める前記ゴム成分 (A) の割合が 10 ~ 90 質量%である工程 (X)、

(2) 次に、前記工程 (X) により得られた混練物に対して、さらにゴム成分 (B)、および全ゴム成分 (C) 100 質量部に対してさらにマイカ 5 ~ 50 質量部を添加して混練りする工程であって、全ゴム成分 (C) に占める前記ゴム成分 (B) の割合が 10 ~ 90 質量%である工程 (Y)、

(3) 次に、前記工程 (Y) により得られた混練物に対して、全ゴム成分 (C) 100 質量部に対してさらに硫黄、加硫促進剤および加硫促進助剤を添加して混練する工程 (F) を含むゴム組成物の製造方法であって、
ブチル系ゴム 30 ~ 100 質量%含む全ゴム成分 (C) 100 質量部に対して、マイカおよび/またはタルクを 10 ~ 50 質量部含有するゴム組成物の製造方法。

【請求項 2】

前記工程 (X) において、

ブチル系ゴム 30 ~ 100 質量%含む全ゴム成分 (C) 100 質量部に対して、カーボンブラックおよび/またはシリカ 20 ~ 60 質量部を添加する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

前記工程 (Y) において、

ブチル系ゴム 30 ~ 90 質量%含む全ゴム成分 (C) 100 質量部に対して、エポキシ化天然ゴム 10 ~ 70 質量部を添加する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1、2 または 3 記載の製造方法により得られたゴム組成物。

【請求項 5】

請求項 4 記載のゴム組成物をインナーライナーに用いたタイヤ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ゴム組成物の製造方法およびそれにより得られたゴム組成物、ならびに該ゴム組成物を用いたタイヤに関する。

【背景技術】**【0002】**

タイヤ用ゴム組成物に充填剤として使用するマイカは偏平であり、空気遮断性、加工中の形状保持性に優れており、タイヤのインナーライナー部材に用いるのが好適である。

【0003】

ゴム組成物の空気遮断性が向上すれば、ゴム組成物に含まれるゴム成分中のブチルゴム量を減量することが可能となり（つまり、ゴム成分として天然ゴム (NR)、エポキシ化天然ゴム (ENR) あるいはブタジエンゴム (BR) を一部使用することができ）、ゴムストリックス全体の発熱性が向上するという理由から、LR (低転がり抵抗性 = 低 $\tan \delta$) 化が可能となる。

【0004】

タイヤ用ゴム組成物に充填剤としてマイカを配合すれば、ゴムポリマー成分を減量することができ、充填剤 (フィラー) としてカーボンブラックやシリカの配合量を減量することができ。ゴム組成物にゴムポリマー成分の割合が大きいと、タイヤ用ゴム組成物の製造コストが高くなり、加硫ゴムシートの平坦性、押し出し後のシュリンク、シャープエッジ性、高温時の引張り特性が低下する傾向がある。

【0005】

従来、タイヤ用ゴム組成物にマイカを含む充填剤の合計配合量は、ゴム成分 100 質量部に対して 45 ~ 70 質量部が適している。そして、充填剤の中でマイカの配合量は 15 ~ 45 質量部が好適である。

【0006】

しかし、タイヤ用ゴム組成物に充填剤としてマイカを配合することで、問題点も生じていた。

【0007】

マイカは、通常 25 ~ 100 μm の大きさ（粒子径）がある。製造されるゴム配合物の硬さが大きい場合、フィラー分散が悪いと、マイカが破壊核となりやすく、亀裂成長性が促進されてしまい、タイヤ用ゴム組成物にとって好ましくない結果が生じてしまう。マイカはゴム配合物の粘度には影響しないことから推定できる通り、練りのシェアー（混合時のトルク）を発生させず、ひいてはバンパリーミキサーのロータースリップ（練り不良）の原因となっている。特に、ゴムポリマー粘度が低い ENR や、低粘度クロロブチル HT 1066 を用いた場合、低フィラーの影響もあり、フィラー分散が悪く、亀裂成長も悪い（つまり、亀裂成長性が促進される）。例えば、タイヤ用ゴム組成物に用いるゴム成分として、ブチルゴムと併用する NR を ENR に替え、ENR 25 とブチルゴムを 45 : 55 の質量比で混合したゴム配合系が、空気透過性、水分透過性および LRR をバランス良く向上させることが期待できる。しかし、ENR を使用したいが、ENR は NR より原料としての粘度が低く、配合全体の粘度を低下させる、フィラーが分散し難いという理由から、亀裂成長が悪く採用できない。

10

20

【0008】

これら前述の問題を改善するため種々の手法が模索されている。以下に種々の手法とその問題点について説明する。

【0009】

（１）ブチルゴムや NR の一部を BR に置換する。しかし、タイヤの空気漏れが悪化する傾向がある。空気遮断性が良好である順序は、ブチルゴム ENR 50 > ENR 25 > NR > BR である。

（２）タイヤ用ゴム組成物に充填剤としてマイカではなく、粒径のより小さい偏平クレールを用いる。しかし、タイヤの空気漏れが悪化する傾向がある。

（３）高粘度 ENR を作成し、ゴム成分として用いる。しかし、天然ゴム（TSR）をエポキシ化する工程が必要なため、TSR より高粘度は事実上不可能である。故に、本質的な改良にはならない。

30

（４）タイヤ用ゴム組成物に配合するフィラー（充填剤）、例えばシリカの配合量を増やす。シェアーが増し分散は良くなるが、LRR（低転がり抵抗性 = 低 $\tan \delta$ ）化に反する傾向がある。

（５）タイヤ用ゴム組成物に含まれるゴム架橋密度を減らす。そのためには、加硫剤として用いる硫黄や加硫促進剤の配合量を減量し、硫黄を含有する架橋助剤（例えば、田岡化学工業（株）製のタッキロール V 200（アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物））を使用しない方法がある。しかし、 $\tan \delta$ が悪化する（つまり、LRR（低転がり抵抗性 = 低 $\tan \delta$ ）化ができない）傾向がある。

40

【0010】

例えば、特許文献 1 には、タイヤの空気保持性を向上させ、ヒステリシスロスを低下させ、さらに亀裂成長を防止したインナーライナー用ゴム組成物を提供することを目的として、ブチル系ゴム 30 ~ 60 重量%、天然ゴムまたはイソprene ゴム 20 ~ 50 重量%、ブタジエンゴム 10 ~ 40 重量% からなるゴム成分 100 重量部に対して、アスペクト比が 50 以上であり、平均粒子径が 40 ~ 100 μm であるマイカを 10 ~ 50 重量部含有するインナーライナー用ゴム組成物が開示されている。しかし、マイカはゴム練り中は滑剤として作成し、ポリマー、カーボン/シリカ等のフィラーの分散を阻害し、 $\tan \delta$ が高く、破断伸びが低い（但し BR 入りの為、亀裂性については改善されている）点については改善の余地がある。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2006-328193号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、LR δ （低転がり抵抗性＝低 $\tan \delta$ ）、耐空気透過性および耐久性に優れたゴム組成物の製造方法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】

10

【0013】

本発明は、以下の（X）、（Y）および（F）の工程：

（1）ブチル系ゴムを含むゴム成分（A）、および全ゴム成分（C）100質量部に対してマイカ、シリカおよびカーボンブラックよりなる群から選ばれる少なくとも一種の補強用充填剤を5～50質量部混練りする工程であって、全ゴム成分（C）に占める前記ゴム成分（A）の割合が10～90質量%である工程（X）、

（2）次に、前記工程（X）により得られた混練物に対して、さらにゴム成分（B）、および全ゴム成分（C）100質量部に対してさらにマイカ5～50質量部を添加して混練りする工程であって、全ゴム成分（C）に占める前記ゴム成分（B）の割合が10～90質量%である工程（Y）、

20

（3）次に、前記工程（Y）により得られた混練物に対して、全ゴム成分（C）100質量部に対してさらに硫黄、加硫促進剤および加硫促進助剤を添加して混練する工程（F）を含むゴム組成物の製造方法であって、

ブチル系ゴム30～100質量%含む全ゴム成分（C）100質量部に対して、マイカおよび/またはタルクを10～50質量部含有するゴム組成物の製造方法に関する。

【0014】

前記ゴム組成物の製造方法の工程（X）において、

ブチル系ゴム30～100質量%含む全ゴム成分（C）100質量部に対して、カーボンブラックおよび/またはシリカ20～60質量部を添加することが好ましい。

【0015】

30

前記ゴム組成物の製造方法の工程（Y）において、

ブチル系ゴム30～90質量%含む全ゴム成分（C）100質量部に対して、エポキシ化天然ゴム（ENR）10～70質量部を添加することが好ましい。

【0016】

本発明は、前記製造方法により得られたゴム組成物に関する。

【0017】

本発明は、前記製造方法により得られたゴム組成物をインナーライナーに用いたタイヤに関する。

【発明の効果】

【0018】

40

本発明のゴム組成物の製造方法によれば、LR δ （低転がり抵抗性＝低 $\tan \delta$ ）、耐空気透過性および耐久性に優れたゴム組成物を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明のゴム組成物の製造方法の技術的改良ポイントを説明する。

【0020】

（A）本発明のゴム組成物の製造方法は3工程以上の混練工程を含み（以下に説明する、工程（X）、工程（Y）および工程（F））で、最初の工程（X）の混練時にゴムポリマー成分の配合量を減量し、残りのゴムポリマーを次の工程（Y）の混練時に投入する。また、充填剤として配合するシリカやカーボンブラックと混ざり難いブチルゴムを最初の

50

工程 (X) で投入する。最初の工程 (X) では、ゴムポリマーに占める充填剤 (フィラー) の比率が高くなり、ゴム成分中のフィラーの分散が向上する。

【0021】

(B) 充填剤としてのマイカを工程 (Y) で投入する。結果、工程 (Y) の前工程である工程 (X) において、マイカによるロータースリップが減り、ゴム成分中の充填剤 (フィラー) 分散が向上する。

【0022】

上述の (A) および (B) を採用することにより、最初の工程 (X) でのフィラーの分散が向上し、その結果、 E^* (複素弾性率) 低下、 $\tan \delta$ 低下 (転がり抵抗性の向上)、 EB (破断時伸び) 向上および亀裂成長性が向上するゴム組成物を得ることができる。

10

【0023】

本発明のゴム組成物の製造方法は、特に、ゴム成分中にブチルゴムを40質量%以上配合する製造方法、タイヤのインナーライナーに用いるゴム組成物の製造方法に好適である。ゴム成分中にブチルゴムが40質量%以上の配合では、練り工程を増やしても、最終配合粘度は極めて変化が少ない。その理由として、練りによる空気中の酸素を取り込み、さらには二重結合の切断が生じていることが考えられる。ブチルゴムが発生ラジカルをトラップして、ゴムポリマー切断が生じない。つまり、ブチルゴムの主成分であるブチレンは元来空気遮断性が強いので、ゴム成分中にブチルゴムが40質量%以上の配合では、ブチルゴム以外の他のゴムを取り囲むための酸素がゴム成分中に十分に行き渡らないことも理由のひとつである。NRリッチなゴム配合の場合、練り工程の回数の増加により、フィラー分散性は向上するが、練り時に発生するラジカルによりポリマー切断が生じ、 $\tan \delta$ が増加し、 EB 低下が生じる傾向がある。総合的には、練り回数増や練り方法改善の効果が消える事象もある。

20

【0024】

また、マイカを工程 (Y) で投入すると同時に、ロータースリップの原因となる、オイル、レジンも工程 (Y) で投入することが好ましい。工程 (Y) で、マイカ・オイル類のスリップ要因が多く、工程 (Y) 自体では、フィラー分散向上は見込めないが、工程 (X) の向上代が大きい。

【0025】

一般に、ゴム成分中における分散し難さは、亜鉛華 (酸化亜鉛) < カーボンブラック < シリカ < ゴムポリマーの順である。ポリマーは、粘着質であり、工程 (F) でも混ぜる事は出来る。亜鉛華は、鉱物であり、最も混ざり難い。シリカは、元来鉱物であるが、 BET 比表面積を大きくする処理を施してあり、カーボンブラックよりは分散性は良い。マイカ以外の、タルク等の、配合粘度に影響しないフィラー (すなわち、練りトルクを発生させないフィラー) の場合には共通して適用可能である。

30

【0026】

本発明のゴム組成物の製造方法について説明する。

【0027】

本発明は、以下の (X)、(Y) および (F) の工程：

(1) ブチル系ゴムを含むゴム成分 (A)、および全ゴム成分 (C) 100質量部に対してマイカ、シリカおよびカーボンブラックよりなる群から選ばれる少なくとも一種の補強用充填剤を5～50質量部混練りする工程であって、全ゴム成分 (C) に占める前記ゴム成分 (A) の割合が10～90質量%である工程 (X)、

40

(2) 次に、前記工程 (X) により得られた混練物に対して、さらにゴム成分 (B)、および全ゴム成分 (C) 100質量部に対してさらにマイカ5～50質量部を添加して混練する工程であって、全ゴム成分 (C) に占める前記ゴム成分 (B) の割合が10～90質量%である工程 (Y)、

(3) 次に、前記工程 (Y) により得られた混練物に対して、全ゴム成分 (C) 100質量部に対してさらに硫黄、加硫促進剤および加硫促進助剤を添加して混練する工程 (F) を含むゴム組成物の製造方法であって、

50

ブチル系ゴム 30 ~ 100 質量% 含む全ゴム成分 (C) 100 質量部に対して、マイカおよび / またはタルクを 10 ~ 50 質量部含有するゴム組成物の製造方法である。

【0028】

本発明のゴム組成物の製造方法では、混練りする工程 (X) がある。混練りする工程 (X) では、ブチル系ゴムを含むゴム成分 (A)、および全ゴム成分 (C) 100 質量部に対してマイカ、シリカおよびカーボンブラックよりなる群から選ばれる少なくとも一種の補強用充填剤を 5 ~ 50 質量部混練りし、全ゴム成分 (C) に占める前記ゴム成分 (A) の割合が 10 ~ 90 質量% である。

【0029】

混練りする工程 (X) に含まれるゴム成分 (A) にはブチル系ゴムが含まれる (ブチル系ゴムを含むゴム成分 (A))。ゴム成分として使用するブチル系ゴムおよびブチル系ゴム以外のゴム成分としてはタイヤ用に使用されるものであればとくに制限されるわけではない。ブチル系ゴムとしては、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム (Cl-IIR)、臭素化ブチルゴム (Br-IIR)、フッ素化ブチルゴム (F-IIR)、エクスプロブチルなどのハロゲン化ブチルゴムが挙げられる。ブチル系ゴム以外のゴム成分としては、任意のジエン系ゴムが使用でき、具体的には、天然ゴム (NR)、ポリイソブレンゴム (IR)、各種ポリブタジエンゴム (BR)、各種スチレン-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)、ポリクロロブレン (CR) などが挙げられる。これらのゴム成分は、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。

【0030】

これらのブチル系ゴムの中でも、 $\tan \delta$ が低く、原料粘度が高いという理由から、クロロブチルゴム (Cl-IIR) (例えば、エクソンモービル社製のクロロブチル HT 1068) を使用することが好ましい。また、ブチル系ゴム以外のゴム成分としては、加工性が良く、 $\tan \delta$ も低く、破断強度が良い、粘度が高いという理由から、天然ゴム (NR) を使用することが好ましい。

【0031】

ブチル系ゴムを含むゴム成分 (A) において、X 練りでフィラーにシェアーをかけ、分散を促進でき、耐空気透過性および耐亀裂成長性を維持し、 $\tan \delta$ の増大を抑制し、インナーライナーの発熱を抑制することができるという理由から、ゴム成分 (A) 中のブチル系ゴムの含有率は 40 ~ 80 質量% が好ましく、50 ~ 70 質量% がより好ましい。

【0032】

混練りする工程 (X) では、全ゴム成分 (C) 100 質量部に対して、マイカ、シリカおよびカーボンブラックよりなる群から選ばれる少なくとも一種の補強用充填剤を 5 ~ 50 質量部混練りする。混練りする工程 (X) に含まれるマイカ、シリカおよびカーボンブラックとしては、タイヤ用に使用されるものであればとくに制限されるわけではない。

【0033】

マイカの平均粒子径は、0.1 ~ 100 μm であることが好ましく、1 ~ 70 μm であることがより好ましい。マイカの平均粒子径が 0.1 μm 未満ではアスペクト比が 10 以下となり空気透過量の低減効果が小さくなる傾向がある。また、マイカの平均粒子径が 100 μm をこえるとインナーライナー層の耐久性が悪化する傾向がある。

【0034】

マイカの平均厚さは、0.005 ~ 5 μm であることが好ましく、0.01 ~ 2 μm であることがより好ましい。マイカの平均厚さが 0.005 μm 未満ではフィラー自身の強度が低くなり、割れやすい傾向がある。また、マイカの平均厚さが 5 μm をこえるとアスペクト比が 20 以下となり空気透過量の低減効果が小さくなる傾向がある。

【0035】

マイカの平均アスペクト比は、10 ~ 1000 であることが好ましく、20 ~ 800 であることがより好ましい。マイカの平均アスペクト比が 10 未満では空気透過量の低減効果が小さくなる傾向がある。また、マイカの平均アスペクト比 1000 をこえるとフィラ

10

20

30

40

50

ーの強度が低くなり、フィラー自身が脆くなる傾向がある。

【0036】

シリカのチッ素吸着比表面積 (N_2SA) は、耐久性 (補強性) に優れるという理由から、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、シリカの N_2SA は、分散悪化により発熱が大きくなるのを防ぐことができるという理由から、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $290\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。

【0037】

本発明でシリカを使用する場合、シランカップリング剤を含有することが好ましい。本発明で好適に使用できるシランカップリング剤は、従来からシリカと併用される任意のシランカップリング剤とすることができる。具体的には、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、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等のスルフィド系、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等のメルカプト系、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニル系、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、 γ - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等のグリシドキシ系、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等のニトロ系、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等のクロロ系等があげられる。カップリング剤添加効果とコストの両立からビス (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 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が好適に用いられる。これらシランカップリング剤は1種、または2種以上組み合わせ用いてもよい。シランカップリング剤としては、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)、Si75 (ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド)、Si266などがあげられるが、シリカの分散性を向上させる効果が得られ、コストがかからないという理由から、Si75を用いることが好ましい。

【0038】

シランカップリング剤の配合量は、適正なコストでカップリング効果が得られ、よりい

っそう良好な補強性や耐摩耗性が達成できる点から、シリカ 100 質量部に対して 1 ~ 15 質量部が好ましく、4 ~ 10 質量部がより好ましい。

【0039】

カーボンブラックとしては、とくに制限されるわけではないが、たとえば、SAF、ISAF-HM、ISAF-LM、ISAF-HS、HAF、FEFなどのグレードのものを使用することができる。N660 ~ N110であれば使用することができる。低発熱という理由からN660が好んで使用される。

【0040】

混練する工程(X)におけるマイカ、シリカおよびカーボンブラックよりなる群から選ばれる少なくとも一種の補強用充填剤の配合量は、全ゴム成分(C) 100 質量部に対して、5 ~ 50 質量部であり、好ましくは10 ~ 50 質量部であり、より好ましくは20 ~ 45 質量部である。

10

【0041】

混練りする工程(X)では、フィラー分散を向上させ、tan δとEBを向上させるという理由から、全ゴム成分(C)に占める前記ゴム成分(A)の割合が10 ~ 90 質量%であり、30 ~ 80 質量%であることが好ましく、40 ~ 70 質量%であることがより好ましい。

【0042】

混練りする工程(X)の混練温度は、フィラー分散を向上させ、tan δとEBを向上させるという理由から、140 ~ 200 が好ましく、150 ~ 180 がより好ましい。

20

【0043】

混練りする工程(X)の混練時間は、パンバリーミキサータイプ、フィルファクターに拠る。

【0044】

本発明のゴム組成物の製造方法では、混練りする工程(Y)がある。混練りする工程(Y)では、前記工程(X)により得られた混練物に対して、さらにゴム成分(B)、および全ゴム成分(C) 100 質量部に対してさらにマイカ5 ~ 50 質量部を添加して混練りする工程であって、全ゴム成分(C)に占める前記ゴム成分(B)の割合が10 ~ 90 質量%である。

30

【0045】

混練りする工程(X)に含まれるゴム成分(B)としてはタイヤ用に使用されるものであればとくに制限されるわけではない。ブチル系ゴムとしては、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム(Cl-IIR)、臭素化ブチルゴム(Br-IIR)、フッ素化ブチルゴム(F-IIR)、エクスプロブチルなどのハロゲン化ブチルゴムが挙げられる。ブチル系ゴム以外のゴム成分としては、任意のジエン系ゴムが使用でき、具体的には、天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)、各種ポリブタジエンゴム(BR)、各種スチレン-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)、ポリクロロプレン(CR)などが挙げられる。これらのゴム成分は、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。

40

【0046】

ブチル系ゴム以外のゴム成分としては、加工性が良く、tan δが低く、破断強度が良く、粘度が高いという理由から、天然ゴム(NR)を使用することが好ましい。

【0047】

また、ブチル系ゴムを使用する場合は、加工性、tan δ、破断強度が良い、粘度が高いという理由から、クロロブチルゴム(Cl-IIR)(例えば、エクソンモービル(株)製のクロロブチルHT1068)を使用することが好ましい。

【0048】

混練りする工程(Y)では、全ゴム成分(C) 100 質量部に対してさらにマイカ5 ~ 50 質量部を添加して混練する。

50

【0049】

混練りする工程（Y）に含まれるマイカとしては、タイヤ用に使用されるものであればとくに制限されるわけではない。

【0050】

マイカの平均粒子径は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 70 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。マイカの平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満ではアスペクト比が10以下となり空気透過量の低減効果が小さくなる傾向がある。また、マイカの平均粒子径が $100 \mu\text{m}$ をこえるとインナーライナー層の耐久性が悪化する傾向がある。

【0051】

マイカの平均厚さは、 $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。マイカの平均厚さが $0.005 \mu\text{m}$ 未満ではフィラー自身の強度が低くなり、割れやすい傾向がある。また、マイカの平均厚さが $5 \mu\text{m}$ をこえるとアスペクト比が20以下となり空気透過量の低減効果が小さくなる傾向がある。

10

【0052】

マイカの平均アスペクト比は、 $10 \sim 1000$ であることが好ましく、 $20 \sim 800$ であることがより好ましい。マイカの平均アスペクト比が10未満では空気透過量の低減効果が小さくなる傾向がある。また、マイカの平均アスペクト比1000をこえるとフィラーの強度が低くなり、フィラー自身が脆くなる傾向がある。

【0053】

混練する工程（Y）におけるマイカの配合量は、耐空気透過性を向上させ、破断伸びと亀裂成長性をあまり犠牲にしないという理由から、全ゴム成分（C）100質量部に対して、5～50質量部であり、好ましくは10～45質量部であり、より好ましくは15～40質量部である。

20

【0054】

混練りする工程（Y）では、全ゴム成分（C）に占める前記ゴム成分（B）の割合が10～90質量%であり、15～70質量%であることが好ましく、20～60質量%であることがより好ましい。

【0055】

混練りする工程（Y）の混練温度は、フィラー分散向上、 $\tan \delta$ とEBを向上させるという理由から、 $140 \sim 200$ が好ましく、 $150 \sim 180$ がより好ましい。

30

【0056】

本発明のゴム組成物の製造方法において、特段の事情がない限り、全ゴム成分（C）とは、工程（X）におけるゴム成分（A）と工程（Y）におけるゴム成分（B）を足し合わせたものである。

【0057】

本発明のゴム組成物の製造方法では、混練りする工程（F）がある。混練りする工程（F）では、前記工程（Y）により得られた混練物に対して、全ゴム成分（C）100質量部に対してさらに硫黄、加硫促進剤、亜鉛華、架橋助剤等を添加して混練する。

【0058】

混練りする工程（F）の混練温度は、ゴム焼けを防止し、薬品の分散を確保するという理由から、 $80 \sim 120$ が好ましく、 $85 \sim 110$ がより好ましい。

40

【0059】

本発明のゴム組成物の製造方法に得られたゴム組成物では、ブチル系ゴムを30～100質量%含む全ゴム成分（C）100質量部に対して、マイカおよび/またはタルクを10～50質量部含有する。

【0060】

全ゴム成分（C）において、耐空気透過性および耐亀裂成長性を維持し、 $\tan \delta$ の増大を抑制し、インナーライナーの発熱を抑制することができるという理由から、ゴム成分中のブチル系ゴムの含有率は30～100質量%であり、35～80質量%が好ましく、40～70質量%がより好ましい。

50

【0061】

本発明のゴム組成物の製造方法により得られたゴム組成物において、耐空気透過性を良くする、さらにはゴム成分を相対的に減らすという理由から、マイカおよび/またはタルクを含有する。シリカおよびタルクは、従来タイヤ用ゴム組成物において慣用されるものであればとくに制限はなく、これらの補強用充填剤は単独で用いても、2種類を併用してよい。

【0062】

本発明のゴム組成物の製造方法により得られたゴム組成物において、全ゴム成分(C) 100質量部に対して、マイカおよび/またはタルクを10~50質量部含有し、15~45質量部が好ましく、20~40質量部がより好ましい。

10

【0063】

本発明のゴム組成物の製造方法において、前記工程(X)において、破断強度、Hs、亀裂成長性を確保するという理由から、ブチル系ゴム30~100質量%含む全ゴム成分(C) 100質量部に対して、カーボンブラックおよび/またはシリカ20~60質量部を添加することが好ましい。

【0064】

使用するカーボンブラックおよびシリカは、前述のものを使用することができる。

【0065】

また、シリカを使用する場合、シランカップリング剤を含有することが好ましい。本発明で好適に使用できるシランカップリング剤は、従来からシリカと併用される任意のシランカップリング剤とすることができる。シランカップリング剤としては、前述のものを使用することができる。シリカの配合量が12質量部以下である場合、シリカの分散が良く、再凝集しないため、シランカップリング剤を用いなくても良い。

20

【0066】

本発明のゴム組成物の製造方法において、前記工程(Y)において、ブチル系ゴム30~90質量%含む全ゴム成分(C) 100質量部に対して、エポキシ化天然ゴム(ENR) 10~70質量部を添加することが好ましい。

【0067】

本発明のゴム組成物の製造方法において、前記工程(Y)において、ブチルゴム(BR)よりも耐空気透過性は悪いが、天然ゴム(NR)より耐空気透過性に優れるという理由から、ブチル系ゴム30~90質量%含む全ゴム成分(C) 100質量部に対して、エポキシ化天然ゴム(ENR) 10~70質量部を添加することが好ましく、20~60質量部を添加することがより好ましく、30~50質量部を添加することがさらに好ましい。

30

【0068】

また、本発明は、前記本発明のゴム組成物の製造方法により得られたゴム組成物に関する。

【0069】

本発明の製造方法により得られたゴム組成物は、LRRかつ高耐久性という理由により、タイヤにおいてインナーライナーとして使用することが好ましい。

【0070】

本発明のタイヤは、本発明の製造方法で製造されたゴム組成物を用いて通常の方法で製造される。すなわち、本発明の製造方法で製造されたゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤの各部材、好ましくはインナーライナーの形状にあわせて押出し加工し、タイヤ成形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本発明のタイヤを得る。

40

【実施例】

【0071】

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。

【0072】

50

次に、実施例および比較例で用いた各種薬品について、説明する。

ブチルHT1068：クロロブチルゴム（C1-IIR）、エクソンモービル社製のクロロブチルHT1068

天然ゴム（NR）：TSR20

エポキシ化天然ゴム（ENR25）：ガスリーポリマー社（Guthrie Polymer sdn. bhd）製のENR-25（エポキシ化率：25モル%、ガラス転移温度：-41）

マイカS-200HG：レブコ製のマイカ（雲母）S-200HG（フロゴバイト、平均粒子径：50μm、平均アスペクト比：55）

シリカ（Z115Gr）：ローディア社製のZ115GR（ $N_2SA: 112m^2/g$ ）

シランカップリング剤：デグッサ社製のSi75（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド）

ステアリン酸：日本油脂（株）製の椿

老化防止剤RD：大内新興化学工業（株）製のノクラック224（2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体）

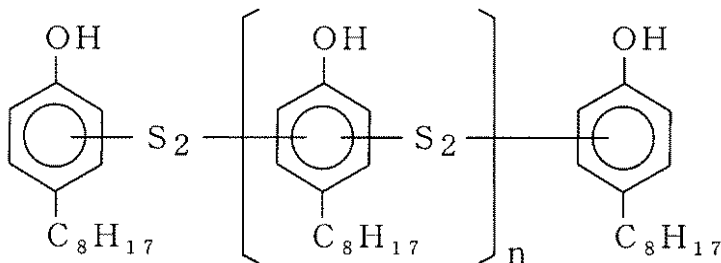
ミネラルオイル：出光興産（株）製のダイアナプロセスPA32

硫黄：鶴見化学工業（株）製の5%オイル処理粉末硫黄

加硫促進剤DM：大内新興化学工業（株）製のノクセラーDM（ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド）

架橋助剤V200：タッキロールV200：田岡化学工業（株）製のタッキロールV200（アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、xおよびy：2、R： C_8H_{17} のアルキル基、硫黄含有率：24質量%）

【化1】



（式中、nは0～10の整数である）

亜鉛華：三井金属鉱業（株）製の酸化亜鉛

【0073】

実施例1～12および比較例1～12

（X練り、Y練りおよびF練り）

表1および2に示す処方（配合剤、配合量）に従って、X練り、Y練り、F練りを行い、実施例1～12および比較例1～12の加硫ゴム組成物を製造した。

【0074】

X練りは、パンバリーミキサーを用いて、混練温度150、混練時間4分の条件で行い、混練物を得た。

【0075】

Y練りは、パンバリーミキサーを用いて、混練温度150、混練時間3分の条件で行い、混練物を得た。

【0076】

F練りは、オープンロールを用いて、得られた混練り物に不溶性硫黄、加硫促進剤およびCTPを添加して混練温度95、混練時間2分の条件で行い、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の条件下で12分間プレス加硫することにより、実施例1～12および比較例1～12の加硫ゴム組成物を製造した。

【0077】

X練り、Y練り、F練りを行う際の各組成を表1および表2に示す。

【0078】

(粘弾性試験：複素弾性率 (E^*) および損失正接 ($\tan \delta$))

(株)岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータVESを用いて、周波数10Hz、初期歪10%および動歪2%の条件下で、温度30℃における加硫ゴム組成物の複素弾性率 E^* (MPa) および損失正接 $\tan \delta$ を測定した。なお、 E^* は小さいほど優れることを示し、 $\tan \delta$ が小さいほど発熱性が低く、優れることを示す。

【0079】

(空気透過性試験)

ASTM D-1434-75M法にしたがって、前記ゴムシートの空気透過量を測定し、それぞれ逆数をとった。そして、比較例1の空気透過量の逆数を100と基準として、そのほかの空気透過量の逆数について、それぞれ指数表示した(空気透過指数)。空気透過指数が大きいほど、ゴムシートの空気透過量が小さく、ゴムシートの空気保持性が向上し、好ましいことを示す。

10

【0080】

(引張試験)

前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、破断時伸びEB(%)を測定した。なお、EBが大きいほど優れることを示す。

【0081】

(亀裂成長試験)

JIS K 6260に基づいてサンプルを作製し、屈曲亀裂成長試験を行ない、70%伸張を30万回繰り返してゴムシートを屈曲させたのち、発生した亀裂の長さを測定した。そして、測定値の逆数を取り、実施例1の逆数を100として、そのほかの逆数を指数表示した(耐亀裂成長性)。亀裂成長指数が大きいほど、亀裂の成長が抑制され、好ましいことを示す。

20

【0082】

(転がり抵抗)

本発明の製造方法により作成された加硫ゴム組成物をフィルム状に押し出し加工し、厚み1.0mmゴム厚みで成型機に貼り付けた。タイヤのインナーライナーとして使用して、タイヤサイズ195/65R15乗用車タイヤを試作し、ドラム上で各タイヤの転がり抵抗を測定した。比較例1のタイヤを基準100とし、対象タイヤの転がり抵抗指数を求めた。転がり抵抗指数の値が大きいほど転がり抵抗が低く、優れている。

30

【0083】

前記評価結果を表1および表2に示す。

【0084】

実施例2より、工程(Y)において、NRに替えてENRを使用することで、空気透過指数は良好であるが、ENRは低粘度のため、フィラー分散悪く、亀裂成長が低下している。

【0085】

実施例3より、V200は硫黄24%含有し、 E^* (複素弾性率)は高くする効果があるため、粉末硫黄を減じて、硬さ調整した。

40

【0086】

実施例4は、実施例1の工程(Y)のゴムを減らしたものである。

【0087】

実施例9は、の工程(Y)においてマイカを40質量部に増量したものであるが、 E^* (複素弾性率)は高く、また $\tan \delta$ も高くなった。亀裂成長が悪化しているが、比較例1以上の値である。

【0088】

実施例10は、ゴム成分全体において、クロロブチルの含有量を増量させたものであり、空気透過指数は良好であり、空気保持性が向上することがわかった。但し、 $\tan \delta$ は

50

高い。

【 0 0 8 9 】

実施例 1 1 および 1 2 では、シリカは、カーボンブラックに比べて、E B (破断時伸び) や亀裂成長は良好である。E * (複素弾性率) が高くなることにより割れ悪化と相殺される。フィラーを合計 4 5 質量部入れれば、ポリマーを工程 (Y) に多く振り分けなくても、シェアーは掛かる。

【 0 0 9 0 】

比較例 9 は、比較例 1 をリミルしたが、物性は向上しなかった。フィラーやマイカは向上しない。マイカやオイルが滑材となって滑るだけで、シェアーが発生しない。

【 0 0 9 1 】

実施例 1 3 は、実施例 3 において、N R を E N R へ置換した。工程 (F) の薬品を調整 (V 2 0 0 を配合し、硫黄の配合量を減量した) することで、実施例 2 (E N R) よりもさらに耐亀裂成長性が向上し、耐空気透過性も優れる。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

表 1

	実施例						比較例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
X練り 150℃ (a)ブチルHT1068 (b)NR (b)ENR25 マイカS-200HG シリカZ115G カーボン660 シランカップリング剤 ステアリン酸 老化防止剤RD ミネラルオイル	55 - - - 10 20 - 1 1 -	55 - - - 10 20 - 1 1 -	55 - - - 10 20 - 1 1 -	55 25 - - 10 20 - 1 1 -	55 - - 5 - - - - - -	55 - - - 10 20 - 1 1 12	55 45 - 25 10 20 - 1 1 12	55 45 - 25 10 20 - 1 1 12	55 - 45 25 10 20 - 1 1 12	55 45 - 25 10 20 - 1 1 12	55 - - 25 10 20 - 1 1 12	55 45 - 25 10 20 - 1 1 12
Y練り 150℃ NR ENR マイカS-200HG ミネラルオイル	45 - 25 12	- 45 25 12	45 - 25 12	20 - 25 12	45 - 20 12	45 - 25 -	練りなし 練りなし 練りなし 練りなし	練りなし 練りなし 練りなし 練りなし	練りなし 練りなし 練りなし 練りなし	- - 25 -	45 - - -	- - - 12
F練り 95℃ 粉末硫黄 加硫促進剤DM 架橋助剤V200 酸化亜鉛	0.5 1.2 - 4	0.5 1.2 - 4	0.3 1.2 1.5 4	0.5 1.2 - 4	0.5 1.2 - 4	0.5 1.2 - 4	0.5 1.2 - 4	0.5 1.2 - 4	0.3 1.2 1.5 4	0.5 1.2 - 4	0.5 1.2 - 4	0.5 1.2 - 4
E* 30℃ tan δ 30℃ 空気透過指数 破断時伸びEB% 亀裂成長指数 転がり抵抗指数	4.7 0.195 105 550 300 103	4.4 0.199 125 545 170 105	4.6 0.170 105 515 350 110	4.9 0.201 105 535 180 105	4.8 0.202 102 520 170 104	4.8 0.199 102 540 260 104	5.2 0.21 100 510 100 100	5.0 0.218 120 500 50 98	5.3 0.18 100 465 110 105	5.0 0.211 100 530 105 99	4.9 0.202 100 540 120 98	5.1 0.205 95 520 105 100
配合量 (質量部)												
評価												

【0093】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	実施例							比較例						
	7	8	9	10	11	12	13	7	8	9	10	11	12	
X練り 150℃ (a)ブチルHT1068 (b)NR (b)BR150B マイカS-200HG シリカZ115G カーボンN660 シランカップリング剤 ステアリン酸 老化防止剤RD ミネラルオイル	40	80	40	50	55	55	55	55	55	55	95	55	55	
	-	-	-	5	20	20	-	-	-	-	5	45	20	
	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	
	-	-	-	-	-	-	-	25	25	25	25	-	-	
	10	10	10	10	10	35	10	25	10	10	10	10	35	
Y練り 150℃ (a)HT1068 (b)NR (b)ENR マイカS-200HG ミネラルオイル	20	20	20	20	35	10	20	5	20	20	20	35	10	
	-	-	-	-	-	2.8	-	2	-	-	-	-	2.8	
	1	1	1	1	-	-	1	1	1	1	1	1	1	
	1	1	1	1	-	-	1	1	1	1	1	1	1	
	-	-	-	-	-	-	-	12	12	12	12	12	12	
F練り 95℃ 粉末硫黄 加硫促進剤DM 架橋助剤V200 酸化亜鉛	-	-	-	45	-	-	-	練りなし	練りなし	リミル	練りなし	練りなし	練りなし	
	60	20	60	-	25	25	45	-	-	-	-	-	-	
	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	
	25	25	40	25	25	25	25	-	-	-	-	-	-	
	12	12	12	12	12	12	12	-	-	-	-	-	-	
E* 30℃ tanδ 30℃ 空気透過指数 破断伸びEB% 亀裂成長指数 転がり抵抗指数	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	
	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-	1.5	1.5	1.5	
	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	4.7	4.4	5.2	4.2	5.2	4.6	4.3	5.2	5.2	5.1	4.7	6.0	5.3	
評価	0.165	0.185	0.214	0.245	0.212	0.200	0.181	0.235	0.204	0.216	0.26	0.235	0.212	
	80	135	95	145	105	105	125	100	80	100	140	100	100	
	550	545	470	600	450	540	570	620	420	520	520	380	470	
	300	200	130	320	120	200	260	150	250	100	150	80	120	
	111	108	100	100	100	104	108	97	103	100	93	92	97	
配合量 (質量部)														

10

20

30

40

 フロントページの続き

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)
B 2 9 B	7/90	(2006.01)	B 2 9 B	7/90		
B 6 0 C	5/14	(2006.01)	B 6 0 C	5/14	A	
C 0 8 L	7/00	(2006.01)	C 0 8 L	7/00		

F ターム(参考) 4F201 AA12 AA45A AB03 AB11A AB16A AB17 AB18 AB22 AC08 AH20
 BA01 BC01 BC02 BC13 BD08 BK73 BK74 BQ50 BQ57
 4J002 BB181 DA036 DA047 DJ016 DJ046 DJ056 FD016 FD147 FD158 GN01