

(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2012-188537

(P2012-188537A)

(43) 公開日 平成24年10月4日(2012.10.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	4J002
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
CO8K 5/40 (2006.01)	CO8K 5/40	
CO8K 5/5415 (2006.01)	CO8K 5/5415	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	

A
 審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-52867(P2011-52867)
 (22) 出願日 平成23年3月10日(2011.3.10)

(71) 出願人 000003148
 東洋ゴム工業株式会社
 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
 (74) 代理人 100059225
 弁理士 蔦田 璋子
 (74) 代理人 100076314
 弁理士 蔦田 正人
 (74) 代理人 100112612
 弁理士 中村 哲士
 (74) 代理人 100112623
 弁理士 富田 克幸
 (72) 発明者 由里 貴史
 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】毒性が懸念されている加硫促進剤DPGを使用せず、加硫速度やゴム特性が従来と同レベル以上であるゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】ジエン系ゴム成分100質量部に対して、シリカを30～100質量部、テトラベンジルチウラムジスルフィドを0.6～2.5質量部含有し、シランカップリング剤をシリカに対して5～15質量%含有し、かつジフェニルグアニジンを含有しないことを特徴とするゴム組成物を用いる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジエン系ゴム成分 100 質量部に対して、シリカを 30 ~ 100 質量部、テトラベンジルチウラムジスルフィドを 0.6 ~ 2.5 質量部含有し、シランカップリング剤をシリカに対して 5 ~ 15 質量%含有し、かつジフェニルグアニジンを含むことを特徴とするゴム組成物。

【請求項 2】

前記テトラベンジルチウラムジスルフィドの含有量が前記シリカの総比表面積を基準として、3000 (シリカ総比表面積 / T B z T D 含有量) 20000 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 に記載のゴム組成物。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物を用いた空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主としてタイヤに用いられるゴム組成物に関するものであり、より詳細にはゴム補強用充填剤としてシリカを配合したゴム組成物、及びこ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】

ゴム補強用充填剤としてシリカを配合したゴム組成物には、従来、加硫促進剤としてジフェニルグアニジン（以下、D P G と略記する）が多用されてきた。しかし近年、特にヨーロッパにおいては、その毒性とゴムやスチールコード接着への悪影響が懸念されており、D P G の使用量の削減が求められている。

20

【0003】

しかしながら、シリカを比較的多量配合するゴム組成物では、D P G の使用量を削減すると、加硫速度が低下するという問題や、ゴム中のシリカの分散性が悪化してシリカによるゴムの補強効果が低下する等の問題が生じることが知られている。

【0004】

これに対して、シリカ配合ゴム組成物の D P G に代替する加硫促進剤として、例えば特許文献 1 ~ 3 に記載されたように、1, 5 - ジアザピシクロ [4, 3, 0] ノネン - 5 (D B N) や、キヌクリジン、キヌクリジノール、テトラベンジルチウラムジスルフィド（以下、T B z T D と略記する）等を用いることが開示されている。さらに特許文献 4 にも P D G 代替としてではないが、シリカ配合ゴム組成物において T B z T D を使用することが開示されている。

30

【0005】

しかし、これらの従来技術のいずれにおいても、上記のような加硫速度の低下や、シリカによるゴムの補強効果の低下等の問題が十分解決されるには至っていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0006】

【特許文献 1】特開 2009 - 256439 号公報

【特許文献 2】特開 2009 - 263584 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 274197 号公報

【特許文献 4】特開 2003 - 41059 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、上記に鑑みてなされたものであり、毒性が懸念されている加硫促進剤 D P G を使用しない安全性の高いゴム組成物であって、加硫速度やゴム特性が従来と同レベルか

50

それ以上であるゴム組成物、及びこ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】

【0008】

本発明者は、上記のようなシリカ配合ゴム組成物においてDPG代替としてのTBzTDの配合量を工夫することにより、未加硫及び加硫後のゴム特性を損なうことなく、安全性の高いゴム組成物を提供できることを見出し、本発明の完成に至った。

【0009】

すなわち、本発明のゴム組成物は、上記の課題を解決するために、ジエン系ゴム成分100質量部に対して、シリカを30～100質量部、TBzTDを0.6～2.5質量部含有し、シランカップリング剤をシリカに対して5～15質量%含有し、かつジフェニルグアニジンを含有しないものとする。

【0010】

上記TBzTDの含有量は、シリカの総比表面積を基準として、3000（シリカ総比表面積/TBzTD含有量）20000の範囲であることが好ましい。

【0011】

本発明の空気入りタイヤは上記した本発明のゴム組成物を用いて得られたものとする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、DPGを用いないために安全性が高く、かつ加硫速度やゴム特性が従来と同レベルかそれ以上であるゴム組成物が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

【0014】

本発明で使用可能なジエン系ゴムとしては、各種天然ゴム（NR）、各種ポリイソブレンゴム（IR）、各種スチレンブタジエンゴム（SBR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）等が挙げられ、これらはいずれか一種を用いてもよく、2種以上組み合わせ用いてもよい。好ましくは、スチレンブタジエンゴム、各種ポリブタジエンゴムを用いる。また、これらのゴムとしては、アミノ基、アルコキシシラン基、ヒドロキシ基、エポキシ基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン等を導入した変性ジエンゴムも必要に応じて用いることができる。

【0015】

本発明のゴム組成物は、補強性充填剤としてシリカを含有する。シリカとしては、例えば、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられるが、中でも湿式シリカが好ましい。

【0016】

シリカの配合量は、ゴム成分100質量部に対して30～100質量部が好ましい。

【0017】

また、本発明の目的を外れない範囲であれば、補強性充填剤としてカーボンブラックをシリカと併用することもできる。

【0018】

加硫促進剤としてはDPG代替としてテトラベンジルチウラムジスルフィド（TBzTD）を含有する。TBzTDの含有量は、ジエン系ゴム成分100質量部に対して0.6～2.5質量部が好ましく、より好ましくは0.8～2.0質量部とする。TBzTDの含有量が0.6質量部未満であると加硫速度が遅くなることから生産性が低下し、また架橋が不十分となることからゴムの硬度や強度等の物性が低下する。一方、2.5質量部を超えると、加硫速度は速くなるが、破断応力等のゴム物性が低下するようになる。

【0019】

また、上記TBzTDの含有量は、上記ジエン系ゴム量を基準とした含有量の範囲内で

10

20

30

40

50

あり、かつシリカの総比表面積に対して、3000（シリカ総比表面積/TBZTD含有量）20000の範囲であることが好ましい。ここで、「シリカ総比表面積」は、シリカのBET比表面積（ m^2/g ）にジエン系ゴム100g当りのシリカの配合量（g）を掛けることにより求められる数値であり、「TBZTD含有量」はジエン系ゴム100g当りの含有量（g）とする。TBZTDはシリカ表面へ吸着されることによるロスが生じるため、このようにシリカの総比表面積を基準とした範囲で含有量を規定することにより、過不足なく配合でき、本発明の目的を容易かつ確実に達成することができる。

【0020】

本発明では、発明の目的を外れない範囲で、タイヤ用ゴム組成物において一般に使用される他の加硫促進剤をTBZTDと併用することができる。そのような他の加硫促進剤の例としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（CBS）等のスルフェンアミド系等が挙げられる。これらの他の加硫促進剤の配合量は、その種類にもよるが、通常は上記ゴム成分100質量部に対して0.1～7質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～5質量部である。

10

【0021】

また、本発明のゴム組成物は、シランカップリング剤を含有する。シランカップリング剤の種類は特に限定されず、タイヤ用ゴム組成物において一般に使用されるものを使用することができる。例としてはスルフィドシラン、メルカプトシラン等が挙げられる。より具体的には、日本ユニカー（株）製又はGE東芝シリコン（株）製のNXTシラン（3-オクタノイル-1-チオプロピルトリエトキシシラン）や、エポニック社製「VPSi-363」等が好適に用いられる。シランカップリング剤の含有量はシリカに対して5～15質量%が好ましい。

20

【0022】

本発明に係るゴム組成物には、上記各成分以外は、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤、ワックス、加硫剤など、タイヤ用ゴム組成物において一般に使用される各種添加剤を適宜配合することができる。上記加硫剤としては、硫黄、硫黄含有化合物等が挙げられ、特に限定するものではないが、その配合量は上記ゴム成分100質量部に対して0.1～10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～5質量部である。ゴム組成物は、通常のパンバリーミキサーやニーダーなどのゴム用混練機を用いて、常法に従い混練することで調製される。

30

【0023】

以上よりなるゴム組成物は、タイヤのトレッドゴムやサイドウォールゴムとして用いることができ、このゴム組成物を、常法に従い、例えば140～180で加硫成形することにより、タイヤを形成することができる。

【実施例】

【0024】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】

[実施例・比較例]

下記表1に示す配合（特に示した以外は質量部）に従い、まず硫黄、TBZTD、DPG、その他の加硫促進剤を除く成分を混合し、次いで硫黄と加硫促進剤（TBZTD、DPG含む）を添加混合して、タイヤ用ゴム組成物を調製した。表1中の各配合物の詳細は以下の通りである。

40

【0026】

- ・TBZTD：三新化学工業（株）製「サンセラートBZTD」
- ・DPG：大内新興化学（株）製「ノクセラード」
- ・SBR：ランクセス（株）製「VSL5025-0HM」
- ・BR：宇部興産（株）製「BR150B」
- ・シリカ：東ソー・シリカ（株）製「ニップシールAQ」（BET：200 m^2/g ）
- ・シランカップリング剤：エポニック・デグサ製社「Si69」

50

- ・カーボンブラック：三菱化学株式会社製「ダイアブラックN341」
- ・オイル：昭和シェル石油株式会社製「エキストラクト4号S」
- ・亜鉛華：三井金属鉱業（株）製「亜鉛華1号」
- ・老化防止剤：住友化学（株）製「アンチゲン6C」
- ・ステアリン酸：花王（株）製「ルナックス20」
- ・ワックス：日本精蠟（株）製「OZOACE0355」
- ・硫黄：鶴見化学工業（株）製「5%油処理粉末硫黄」
- ・加硫促進剤：住友化学（株）製「ソクシノールCZ」

【0027】

得られた各ゴム組成物について、加硫速度、硬度及び破断応力を以下の方法で測定した。結果を表1に示す。

10

【0028】

・加硫速度 (t_{90})：JIS 6300に準拠して測定し、DPGを使用した比較例1の値を100とした指数で示した。数値が小さいほど速度が速く良好であることを意味する。

【0029】

・硬度：JIS 6253に準拠したタイプAデュロメータを使用して23 で測定し、比較例1の値を100とした指数で示した。数値が大きいほど硬度が高いことを意味する。

20

【0030】

・破断応力：JIS 6251に準拠して測定し、比較例1の値を100とした指数で示す。数値が大きいほど良好であることを意味する。

【0031】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
テトラベンジルチウムジスルフィド(TBzTD)	0.8	1.6	1.6	-	-	1.0	0.3	3.0
ジフェルゲアニジン(DPG)	-	-	-	2.0	-	2.0	-	-
SBR	70	70	70	70	70	70	70	70
BR	30	30	30	30	30	30	30	30
シリカ (BET:200m ² /g)	70	70	35	70	70	70	70	70
シランカップリング剤(対シリカ質量%)	7	7	3.5	7	7	7	7	7
カーボンブラック	10	10	35	10	10	10	10	10
オイル	40	40	40	40	40	40	40	40
亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
シリカ総比表面積/TBzTD含有量	17500	8750	4375	-	-	14000	46667	4667
加硫時間(t_{90})	103	96	93	100	130	88	115	85
硬度	100	105	107	100	90	110	93	110
破断応力	100	98	103	100	88	91	92	90

30

40

【0032】

表1に示された結果から分かるように、TBzTDを所定量使用した実施例1, 2は、加硫速度、硬度及び破断応力において、DPGを使用した比較例1と同レベルを維持し、実施例3ではいずれにおいても比較例1より向上するのが認められた。これに対し、DPG及びTBzTDを共に使用しない比較例2、及びDPGを使用せず、TBzTDを本発明で規定した範囲より少量使用した比較例4は、加硫速度、硬度及び破断応力の全てにお

50

いて、比較例 1 より劣っていた。さらに、D P G と T B z T D を併用した比較例 3、及び T B z T D を過剰に使用した比較例 5 は、加硫速度は速くなったが、破断応力が低下するのが認められた。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 3 】

発明のゴム組成物は、乗用車、ライトトラック、トラック、バス等の各種タイヤに用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 6 0 C 1/00

B

Fターム(参考) 4J002 AC011 AC021 AC031 AC061 AC081 DJ006 DJ016 EV167 EX088 FD010
FD016 FD030 FD140 FD150 FD157 GN01