

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5356437号
(P5356437)

(45) 発行日 平成25年12月4日 (2013. 12. 4)

(24) 登録日 平成25年9月6日 (2013. 9. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 9/00 (2006. 01)

C O 8 K 3/04 (2006. 01)

B 6 O C 17/00 (2006. 01)

C O 8 L 9/00

C O 8 K 3/04

B 6 O C 17/00

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2011-45158 (P2011-45158)	(73) 特許権者	000183233
(22) 出願日	平成23年3月2日 (2011. 3. 2)		住友ゴム工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2007-81433 (P2007-81433)		兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
原出願日	平成19年3月27日 (2007. 3. 27)	(74) 代理人	100098464
(65) 公開番号	特開2011-137169 (P2011-137169A)		弁理士 河村 洸
(43) 公開日	平成23年7月14日 (2011. 7. 14)	(74) 代理人	100149630
審査請求日	平成23年3月2日 (2011. 3. 2)		弁理士 藤森 洋介
(31) 優先権主張番号	特願2006-105234 (P2006-105234)	(74) 代理人	100154449
(32) 優先日	平成18年4月6日 (2006. 4. 6)		弁理士 谷 征史
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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	米村 耕一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シンジオタクチックー 1， 2－ポリブタジエン結晶を含有するブタジエンゴムを 20～80 重量％含有するジエン系ゴム成分 100 重量部に対して、
平均アスペクト比が 3～80 であり、平均粒子径が 2～80 μm である薄片状グラファイトを 5～120 重量部、カーボンブラックを 10～100 重量部、硫黄または硫黄化合物、加硫促進剤、ステアリン酸、および酸化亜鉛を含有するゴム組成物。

【請求項 2】

硫黄または硫黄化合物の含有量が 3～20 重量部である請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 3】

前記薄片状グラファイトの平均アスペクト比が 40～80 である請求項 1 または 2 記載のゴム組成物。

【請求項 4】

破断強度が 10 MPa 以上であり、
損失弾性率 E'' および複素弾性率 E* が式 (1)：

$$E'' / (E^*)^2 \leq 7.0 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$$

を満たす請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【請求項 5】

老化防止剤をさらに含有する請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【請求項 6】

ランフラットタイヤ用である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、タイヤのパンク時においても安全走行を可能とするランフラットタイヤが開発されている。これらは、サイドウォール部に高弾性率の分厚い補強ゴム層を配置することによって、タイヤがパンクした時、タイヤの剛性を維持し、繰り返し屈曲変形を受けた場合においてもゴム破損を軽減し、ある程度の距離を走行可能にするものである。これにより、スペアタイヤを常備する必要性がなくなり、車輛全体における重量の軽量化を図ることで、低燃費性を向上させることができる。しかしながら、ランフラットタイヤのパンク時におけるランフラット走行には、速度および距離の面で制限があり、その耐久性を改善させる必要がある。

10

【0003】

特許文献 1 には、ジエン系ゴム、所定のカーボンブラック、所定の薄板状天然鉱石ならびに硫黄または硫黄化合物を所定量含有することにより、低発熱性および高強度を両立し、ランフラット耐久性を改善し得るゴム組成物およびそれをサイドウォール部補強層に用いたランフラットタイヤが開示されている。しかしながら、薄板状天然鉱石は比重が高いため、これをゴムに配合すると、容積あたりの重量が重くなってしまうため、低燃費性が低下し、さらに、ランフラット耐久性、低発熱性および破壊強度においても、いまだ改善の余地がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2005-264150 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、破壊強度、低発熱性、ランフラット耐久性および低燃費性をすべて向上させることができるゴム組成物を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】

【0006】

本発明は、シンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエン結晶を含有するブタジエンゴムを 20 ～ 80 重量%含有するジエン系ゴム成分 100 重量部に対して、平均アスペクト比が 3 ～ 80 であり、平均粒子径が 2 ～ 80 μm である薄片状グラファイトを 5 ～ 120 重量部含有するゴム組成物に関する。

【0007】

前記薄片状グラファイトの平均アスペクト比が 40 ～ 80 であることが好ましい。

40

【0008】

破断強度が 10 MPa 以上であり、損失弾性率 E'' および複素弾性率 E^* が式 (1) : $E'' / (E^*)^2 \leq 7.0 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ を満たすことが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明は、ジエン系ゴム成分および所定の薄片状グラファイトを所定量含有することにより、破壊強度、低発熱性、ランフラット耐久性および低燃費性をすべて向上させることができる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形態】

50

【0010】

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム成分および薄片状グラファイトを含有する。

【0011】

ジエン系ゴム成分としては、たとえば、天然ゴム（NR）、エポキシ化天然ゴム（ENR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、イソpreneゴム（IR）、ブチルゴム（IIR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロpreneゴム（CR）、スチレンイソpreneブタジエンゴム（SIBR）、スチレンイソpreneゴム、イソpreneブタジエンゴムなどがあげられ、これら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、低発熱性に優れるという理由から、NR、BRが好ましい。

10

【0012】

NRとしては、RSS #3グレードなどのゴム工業において一般的なものを使用することができる。

【0013】

ジエン系ゴム成分中のNRの含有率は、十分なゴム強度が得られる点から、20重量%以上が好ましく、40重量%以上がより好ましい。また、NRの含有率は、低発熱性に優れる点から、80重量%以下が好ましく、70重量%以下がより好ましい。

【0014】

BRとしては、高硬度のゴムが得られるという理由から、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン結晶を含有するBR（SPB含有BR）が好ましい。

20

【0015】

SPB含有BRとしては、とくに制限されるわけではないが、宇部興産（株）製のVCR412やVCR617などを使用することができる。

【0016】

ジエン系ゴム成分中のBRの含有率は、低発熱性に優れる点から、20重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましい。また、BRの含有率は、十分なゴム強度が得られる点から、80重量%以下が好ましく、60重量%以下がより好ましい。

【0017】

薄片状グラファイトにおける薄片状とは、フレーク状、円盤状などの形状を含む概念のことであり、具体的には、以下の平均アスペクト比および平均粒子径を満たすものをいう。また、本発明では、グラファイトとは、六角板状の結晶構造を有する層状の黒鉛であり、カーボンブラックなどは含まない。

30

【0018】

薄片状グラファイトの平均アスペクト比（厚さに対する長径の比）は3以上、好ましくは5以上、より好ましくは10以上である。薄片状グラファイトの平均アスペクト比が3未満では、十分なゴム硬度を得ることができない。また、薄片状グラファイトの平均アスペクト比は80以下、好ましくは30以下である。薄片状グラファイトの平均アスペクト比が80をこえると、薄片状グラファイトがゴムへ分散し難くなり、破壊強度が低下する。なお、平均アスペクト比は、とくに限定されるわけではないが、たとえば、薄片状グラファイトを電子顕微鏡で観察し、任意の50個について長径および厚さを測定し、平均長径（a）および平均厚さ（b）から a/b として求められる。

40

【0019】

薄片状グラファイトの平均粒子径は2 μm 以上、好ましくは5 μm 以上、より好ましくは10 μm 以上である。薄片状グラファイトの平均粒子径が2 μm 未満では、十分なゴム硬度を得ることができない。また、薄片状グラファイトの平均粒子径は80 μm 以下、好ましくは50 μm 以下である。平均粒子径が80 μm をこえると、薄片状グラファイトが破壊の起点となり、耐屈曲疲労性が低下する。なお、薄片状グラファイトの平均粒子径とは、前記平均長径（a）のことをいう。

【0020】

薄片状グラファイトの含有量は、ジエン系ゴム成分100重量部に対して5重量部以上

50

、好ましくは10重量部以上、より好ましくは15重量部以上である。薄片状グラファイトの含有量が5重量部未満では、本発明のゴム組成物をランフラットタイヤに用いた場合においてランフラット走行時の耐久性が劣る。また、薄片状グラファイトの含有量は120重量部以下、好ましくは80重量部以下、より好ましくは60重量部以下である。薄片状グラファイトの含有量が120重量部をこえると、薄片状グラファイトがゴムへ分散し難く、さらに発熱しやすくなる。

【0021】

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム成分および所定の薄片状グラファイトを所定量含有することにより、ランフラットタイヤの軽量化を図り、強度およびランフラット耐久性を向上させることができる。

10

【0022】

本発明のゴム組成物には、さらに、カーボンブラックを含有することが好ましい。

【0023】

カーボンブラックのチッ素吸着比表面積(N_2SA)は、十分な補強性および耐久性が得られる点から、 $30m^2/g$ 以上が好ましく、 $35m^2/g$ 以上がより好ましい。また、カーボンブラックの N_2SA は、低発熱性に優れる点から、 $100m^2/g$ 以下が好ましく、 $80m^2/g$ 以下がより好ましく、 $60m^2/g$ 以下がさらに好ましい。

【0024】

カーボンブラックのジブチルフタレート吸油量(DBP)は、十分な補強性が得られる点から、 $50ml/100g$ 以上が好ましく、 $80ml/100g$ 以上がより好ましい。また、カーボンブラックの DBP は、破断時伸びなどの耐疲労特性に優れる点から、 $300ml/100g$ 以下が好ましく、 $200ml/100g$ 以下がより好ましい。

20

【0025】

カーボンブラックの含有量は、十分なゴム強度を得られる点から、ジエン系ゴム成分100重量部に対して10重量部以上が好ましく、20重量部以上がより好ましく、30重量部以上がさらに好ましい。また、カーボンブラックの含有量は、混練り時の粘度を適正に保ち、加工性に優れる点から、100重量部以下が好ましく、70重量部以下がより好ましく、60重量部以下がさらに好ましい。

【0026】

また、本発明のゴム組成物には、さらに、硫黄または硫黄化合物を含有することが好ましい。

30

【0027】

硫黄または硫黄化合物としては、硫黄の表面析出を抑えるという理由から不溶性硫黄が好ましい。

【0028】

不溶性硫黄の平均分子量は、低温でも分解が起こりにくく、表面析出しにくい点から、10000以上が好ましく、100000以上がより好ましい。また、不溶性硫黄の平均分子量は、ゴム中における分散性に優れる点から、50000以下が好ましく、30000以下がより好ましい。

【0029】

硫黄または硫黄化合物の含有量は、十分な硬度が得られ、たわみにくく、破壊しにくい点から、ジエン系ゴム成分100重量部に対して3重量部以上が好ましく、4重量部以上がより好ましい。また、硫黄または硫黄化合物の含有量は、ブルーミングしにくく、十分な加工性が得られる点から、20重量部以下が好ましく、15重量部以下がより好ましい。

40

【0030】

また、本発明のゴム組成物には、さらに、加硫促進剤を含有することが好ましい。

【0031】

加硫促進剤としては、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド($TBBS$)、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(CBS)

50

、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（DZ）、メルカプトベンゾチアゾール（MBT）、ジベンゾチアゾリルジスルフィド（MBTS）、ジフェニルグアニジン（DPG）などがあげられるが、遅延系加硫促進剤として製造過程において焼けが起こりにくく、加硫特性に優れ、加硫後のゴムの物性においても外力による変形に対して低発熱性に優れ、ランフラットタイヤの耐久性向上に対する効果も大きいという理由から、TBBS、CBS、DZなどのスルフェンアミド系加硫促進剤が好ましい。

【0032】

本発明のゴム組成物には、前記ジエン系ゴム成分、薄片状グラファイト、カーボンブラック、硫黄または硫黄化合物ならびに加硫促進剤以外にも、従来ゴム工業で使用される配合剤、たとえば、ステアリン酸、酸化亜鉛、各種老化防止剤、ワックス、オイルなどを、必要に応じて適宜配合することができる。

10

【0033】

本発明のゴム組成物は、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ゴム成分、紙繊維、充填剤、必要に応じてその他の配合剤を混練りし、その後加硫することにより、本発明のゴム組成物を製造することができる。

【0034】

本発明の加硫後のゴム組成物において、破断強度（TB）は、ランフラット走行時の車輛の荷重により破壊されにくく、十分なランフラット性能が得られる点から、10MPa以上が好ましく、12MPa以上がより好ましく、14MPa以上がさらに好ましい。なお、TBの上限値はとくに設定しないが、通常30MPa以下が好ましい。

20

【0035】

また、本発明の加硫後のゴム組成物において70℃における損失弾性率（E''）および複素弾性率（E*）は、式（1）：

$$E'' / (E^*)^2 \leq 7.0 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$$

を満たすことが好ましい。

【0036】

$E'' / (E^*)^2$ は、ランフラット走行時に発熱しにくく、ゴムの熱劣化を抑制でき、破壊しにくい点から、 $7.0 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ 以下が好ましく、 $6.0 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ 以下がより好ましい。なお、 $E'' / (E^*)^2$ の下限値はとくに設定しないが、通常 $1.0 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ 以上が好ましい。

30

【0037】

本発明のゴム組成物は、ランフラットタイヤのサイドウォール部補強ゴム層として用いられることが好ましい。ここでサイドウォール部補強ゴム層とはランフラットタイヤのサイドウォール部とカーカス部の間に配置されたライニングストリップ層のことをいい、ランフラットタイヤにおいてサイドウォール部補強用ゴムが存在することで、空気圧が失われた状態でも車輛を支えることができ、優れたランフラット耐久性を付与することができる。

【0038】

本発明のランフラットタイヤは、本発明のゴム組成物を用いて通常の方法で製造される。すなわち、必要に応じて前記配合剤を配合した本発明のゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのサイドウォール部補強ゴム層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ランフラットタイヤを得る。

40

【実施例】

【0039】

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にのみ限定されるものではない。

【0040】

50

つぎに、実施例および比較例で用いた各種薬品について、まとめて説明する。

天然ゴム (NR) : R S S # 3

ブタジエンゴム (BR) : 宇部興産 (株) 製の V C R 4 1 2 (S P B の平均粒子径 : 2 5 0 n m 、 S P B の含有率 : 1 2 重量%)

カーボンブラック (F E F) : 三菱化学 (株) 製のダイヤブラック E (N₂ S A : 4 1 m² / g 、 D B P 吸油量 : 1 1 5 m l / 1 0 0 g)

薄片状グラファイト : (株) 中越黒鉛工業所製の B F - 1 8 A (アスペクト比 : 4 0 、 平均粒子径 : 1 8 μ m)

セリサイト : 日本フォラム (株) 製の K M - 8 (アスペクト比 : 1 5 、 平均粒子径 : 1 7 μ m)

ステアリン酸 : 日本油脂 (株) 製の椿

酸化亜鉛 : 三井金属鉱業 (株) 製の酸化亜鉛 2 種

老化防止剤 : 住友化学 (株) 製のアンチゲン 6 C (N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N ' - フェニルー p - フェニレンジアミン)

シランカップリング剤 : デグッサ社製の S i - 7 5 (ビス (トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド)

不溶性硫黄 : 四国化成工業 (株) 製のミュークロン O T

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

【0041】

実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 2

表 1 に示す配合処方にしたがい、(株) 神戸製鋼所製のバンバリーミキサーを用いて、硫黄および加硫促進剤以外の薬品を 1 5 0 ° C で 4 分間混練りし、混練り物を得た。次に、オープンロールを用いて、得られた混練り物に硫黄および加硫促進剤を添加し、8 0 ° C の条件下で 3 分間混練りし、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タイヤのサイドウォール部補強ゴム層の形状に成形し、他のタイヤ部材と貼り合わせて加硫することにより、実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 2 のランフラットタイヤ (タイヤサイズ : 2 1 5 / 4 5 Z R 1 7) を作製した。

【0042】

(引張り試験)

ランフラットタイヤのライニングストリップ層から厚さ 2 m m の試験片を切り出し、J I S K 6 2 5 1 「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方」に準じ、3 号ダンベルを用いて引張り試験を実施し、各配合の破断強度 (T B) をそれぞれ測定した。T B が大きい程、強度が優れることを示す。

【0043】

(粘弾性試験)

前記試験片を用いて、(株) 岩本製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用いて周波数 1 0 H z 、初期歪 1 0 % 、動歪 1 % の条件下で、7 0 ° C における粘弾性 (複素弾性率 E * および損失弾性率 E ") を測定し、E " / (E *)² を算出した。E " / (E *)² の値が小さいほど低発熱性に優れることを示す。

【0044】

(タイヤ重量)

各配合のランフラットタイヤの重量を測定し、比較例 1 のタイヤの重量 (1 2 . 6 0 k g) を基準として、式 (2) :

(タイヤ重量差) = (各配合のタイヤの重量) - (比較例 1 のタイヤの重量)

により、各配合のタイヤとの重量差 (g) を算出した。なお、タイヤ重量差が小さいほど低燃費性に優れることを示す。

【0045】

(ランフラット性能)

前記ランフラットタイヤを気内圧 0 k P a にてドラム上を 8 0 k m / 時の速度で走行さ

10

20

30

40

50

せ、タイヤが破壊されるまでの走行距離を測定した。さらに式(3)：

(ランフラット性能指数) = (各配合の走行距離) ÷ (比較例1の走行距離) × 100

により、比較例1を100として指数表示(ランフラット性能指数)した。ランフラット性能指数が大きいほどランフラット耐久性に優れることを示す。

【0046】

上記試験の評価結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

表 1

		実施例		比較例	
		1	2	1	2
配合量 (重量部)	NR	70	70	70	70
	BR	30	30	30	30
	カーボンブラック	50	35	50	50
	薄片状グラファイト	30	50	—	3
	セリサイト	—	—	30	—
	ステアリン酸	2	2	2	2
	酸化亜鉛	3	3	3	3
	老化防止剤	1	1	1	1
	シランカップリング剤	—	—	3	—
	不溶性硫黄	5	5	5	5
	加硫促進剤	2	2	2	2
評価結果	TB (MPa)	15.6	15.8	15.2	14.8
	E''/(E*) ² (10 ⁻⁹ Pa ⁻¹)	4.1	3.7	4.3	8.3
	タイヤ重量差 (g)	-180	-90	0	-290
	ランフラット性能指数	102	106	100	62

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03-115336 (JP, A)
特開2000-052724 (JP, A)
特開2004-143366 (JP, A)
特開2005-225905 (JP, A)
特開2005-263916 (JP, A)
特開2005-264150 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08K 3/00-13/08
C08L 1/00-101/14