

(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2006-152157

(P2006-152157A)

(43) 公開日 平成18年6月15日(2006.6.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 51/04 (2006.01)</b>	CO8L 51/04	4J002
<b>B60C 1/00 (2006.01)</b>	B60C 1/00	C
<b>CO8K 3/04 (2006.01)</b>	CO8K 3/04	
<b>CO8K 3/36 (2006.01)</b>	CO8K 3/36	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-346507 (P2004-346507)	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成16年11月30日(2004.11.30)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
		(72) 発明者	三井 健太郎 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 社ブリヂストン技術センター内
		(72) 発明者	草野 智弘 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 社ブリヂストン技術センター内
		(72) 発明者	服部 賢一 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 社ブリヂストン技術センター内
		Fターム(参考)	4J002 BN021 DA036 DJ017 GN01

(54) 【発明の名称】 空気入りタイヤ

## (57) 【要約】

【課題】補強性に優れ、高硬度、低発熱性で耐劣化性に優れ、スチールコードとの接着性にも優れたゴム組成物でベルト部が構成されることにより、著しく耐久性に優れた空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】ベルト部を構成するゴム組成物が、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合し、凝固、乾燥してなる変性天然ゴムを含む空気入りタイヤ。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ベルト部を構成するゴム組成物が、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合し、凝固、乾燥してなる変性天然ゴムを含むことを特徴とする空気入りタイヤ。

## 【請求項 2】

請求項 1 において、ベルト部のベルトコーティングゴム、ベルトエンドゴム及びベルト間ゴムよりなる群から選ばれる 1 又は 2 以上のゴムが前記ゴム組成物よりなることを特徴とする空気入りタイヤ。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、前記ゴム組成物中に、前記変性天然ゴムを全ゴム成分の 10 重量%以上含有することを特徴とする空気入りタイヤ。 10

## 【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、前記極性基が、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、アルコキシシリル基及びスズ含有基から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする空気入りタイヤ。

## 【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項において、前記極性基含有単量体のグラフト量が天然ゴムラテックスのゴム分に対し 0.01 ~ 5.0 重量%であることを特徴とする空気入りタイヤ。 20

## 【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、前記ゴム組成物がカーボンブラックを含むことを特徴とする空気入りタイヤ。

## 【請求項 7】

請求項 6 において、前記ゴム組成物がシリカを含むことを特徴とする空気入りタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ベルト部のゴム特性を改善した空気入りタイヤに関する。 30

## 【背景技術】

## 【0002】

空気入りタイヤのスチールベルト部を構成するゴムは、タイヤの耐久性に關与する重要なゴムであり、その要求特性としては、

- (1) 補強性
- (2) 硬さ
- (3) 低発熱性
- (4) 耐劣化性
- (5) スチールコードとの接着性 40

などが挙げられる。ここで、(1)の補強性を増加させることは、ベルト間の層間剪断歪によるベルト端（スチールコード端）からの亀裂成長の抑制に有効であり、(2)の硬さを向上させることはベルト間の層間剪断歪の抑制に有効であり、(3)の低発熱性は、トレッド及びベルト界面の剥離や劣化の抑制など、耐久性の向上に有効である。

## 【0003】

従来、これらのベルト部のゴムとしては、天然ゴム（NR）が用いられており、上記特性の向上のために、

- (a) カーボンブラックなど充填剤の配合量を増加する。
- (b) 樹脂などの硬化剤を添加する。
- (c) 硫黄などの架橋剤の配合量を増加する。 50

(d) 加硫促進剤の配合量を増加する。

等が行われているが、前記(1)~(5)の特性をすべて向上させることは非常に困難であった。

【0004】

即ち、(a)カーボンブラックの配合量を増加することにより、補強性は高められるが、同時に発熱性が低下し、発熱耐久性が悪化する傾向がある。また、(b)樹脂の添加でも硬さは増加するが、発熱性が低下し、発熱耐久性が悪化する傾向にある。(c)硫黄配合量の増加は、未加硫ゴムの状態で放置した場合、硫黄がブルームし、タック性低下など、作業性が著しく低下する。また、タイヤとしての耐劣化性が低下するため、硬さは向上させることができたとしても、耐久性としては低下する場合がある。(d)加硫促進剤は、作業性、低発熱性、耐劣化性には問題は発生しないが、多量に配合するとスチールコードとの接着性を阻害し、接着耐久性が低下してしまう結果となる。

10

【0005】

また、(a)~(d)の手法はいずれもゴム組成物粘度を高くし、加工性を低下させるという問題もある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記従来の問題点を解決し、補強性に優れ、高硬度、低発熱性で耐劣化性に優れ、スチールコードとの接着性にも優れたゴム組成物でベルト部が構成されることにより、著しく耐久性に優れた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明(請求項1)の空気入りタイヤは、ベルト部を構成するゴム組成物が、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合し、凝固、乾燥してなる変性天然ゴムを含むことを特徴とする。

【0008】

請求項2の空気入りタイヤは、請求項1において、ベルト部のベルトコーティングゴム、ベルトエンドゴム及びベルト間ゴムよりなる群から選ばれる1又は2以上のゴムが前記ゴム組成物よりなることを特徴とする。

30

【0009】

請求項3の空気入りタイヤは、請求項1又は2において、前記ゴム組成物中に、前記変性天然ゴムを全ゴム成分の10重量%以上含有することを特徴とする。

【0010】

請求項4の空気入りタイヤは、請求項1ないし3のいずれか1項において、前記極性基が、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、アルコキシシリル基及びスズ含有基から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする。

40

【0011】

請求項5の空気入りタイヤは、請求項1ないし4のいずれか1項において、前記極性基含有単量体のグラフト量が天然ゴムラテックスのゴム分に対し0.01~5.0重量%であることを特徴とする。

【0012】

請求項6の空気入りタイヤは、請求項1ないし5のいずれか1項において、前記ゴム組成物がカーボンブラックを含むことを特徴とする。

【0013】

請求項7の空気入りタイヤは、請求項6において、前記ゴム組成物がシリカを含むことを特徴とする。

50

## 【発明の効果】

## 【0014】

ゴム成分として、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合し、凝固、乾燥してなる変性天然ゴムを用いることにより、ベルトコーティングゴム等のベルト部の補強性を増加させつつ発熱性を飛躍的に抑制することにより耐劣化性と耐亀裂成長性を改良し、同時に加工性も改良し、かつスチールコードとの接着性を損なうことなく、ベルト部を構成することができ、これにより、耐久性に著しく優れた空気入りタイヤを提供することが可能となる。

## 【0015】

このような本発明による効果は、本発明に係る変性天然ゴムを用いることによって、低ロス特性が向上し、走行時の劣化に寄与する発熱が低減されるため、劣化の進行が抑制されること、また、本発明に係る変性天然ゴムを使用することによりカーボンブラック等の充填材とゴムとが積極的に相互作用し、補強性が向上し、耐亀裂進展性が向上する、といった作用機構によるものと推定される。

10

## 【0016】

このような変性天然ゴムを含む本発明に係るゴム組成物を適用する部位は、ベルト部のベルトコーティングゴム、ベルトエンドゴム及びベルト間ゴムよりなる群から選ばれる1又は2以上のゴムであることが好ましい。

## 【0017】

また、本発明に係るゴム組成物中には、前記変性天然ゴムを全ゴム成分の10重量%以上含有することが好ましく、この変性天然ゴムにグラフト重合する極性基含有単量体の極性基としては、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、アルコキシシリル基及びスズ含有基から選ばれる1種又は2種以上が好ましく、そのグラフト量は天然ゴムラテックスのゴム分に対し0.01~5.0重量%であることが好ましい。

20

## 【0018】

本発明に係るゴム組成物はカーボンブラックを含むことが好ましく、また更にシリカを含んでいても良い。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

以下に本発明の空気入りタイヤの実施の形態を詳細に説明する。

## 【0020】

まず、本発明において、空気入りタイヤのベルト部を構成するゴム組成物に含まれる変性天然ゴムについて説明する。

## 【0021】

本発明に係る変性天然ゴムは、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合し、凝固、乾燥してなるものである。

## 【0022】

本発明に用いる天然ゴムラテックスは通常のものであって、フィールドラテックス、アンモニア処理ラテックス、遠心分離濃縮ラテックス、界面活性剤や酵素で処理した脱蛋白ラテックス及びこれらを組合せたもの等を挙げることができる。

40

## 【0023】

本発明に用いる極性基含有単量体としては、分子内に少なくとも一つの極性基を有する単量体であれば特に制限されない。この極性基含有単量体が有する極性基の具体例としては、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基及び含酸素複素環基、アルコキシシリル基及びスズ含

50

有基等を挙げることができる。これらの極性基を含有する単量体は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。極性基含有単量体は、これらの極性基の1種のみを含有していても良く、2種以上を含有していても良い。

【0024】

以下に、極性基含有単量体の具体例を挙げる。

【0025】

アミノ基含有単量体としては、1分子中に第1級、第2級及び第3級アミノ基から選ばれる少なくとも1つのアミノ基を有する重合性単量体がある。その中でも、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート等のような第3級アミノ基含有単量体が特に好ましい。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」は「アクリル又はメタクリル」を意味し、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。

10

【0026】

第1級アミノ基含有単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、4-ビニルアニリン、アミノメチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0027】

第2級アミノ基含有単量体としては、例えば、

(1) アニリノスチレン、  
 - フェニル - p - アニリノスチレン、  
 - シアノ - p - アニリノスチレン、  
 - メチル - p - アニリノスチレン、  
 - クロロ - p - アニリノスチレン、  
 - カルボキシ - p - アニリノスチレン、  
 - メトキシカルボニル - p - アニリノスチレン、  
 - (2 - ヒドロキシエトキシ)カルボニル - p - アニリノスチレン、  
 - ホルミル - p - アニリノスチレン、  
 - ホルミル - メチル - p - アニリノスチレン、  
 - カルボキシ - カルボキシ - フェニル - p - アニリノスチレン等のようなアニリノスチレン類

20

(2) アニリノフェニルブタジエン、  
 1 - アニリノフェニル - 1, 3 - ブタジエン、  
 1 - アニリノフェニル - 3 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、  
 1 - アニリノフェニル - 3 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン、  
 3 - アニリノフェニル - 2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、  
 1 - アニリノフェニル - 2 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン、  
 2 - アニリノフェニル - 1, 3 - ブタジエン、  
 2 - アニリノフェニル - 3 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、  
 2 - アニリノフェニル - 3 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン等のアニリノフェニルブタジエン類

30

(3) N - メチル(メタ)アクリルアミド、N - エチル(メタ)アクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - (4 - アニリノフェニル)メタクリルアミド等のN - モノ置換(メタ)アクリルアミド類

等が挙げられる。

【0028】

第3級アミノ基含有単量体としては、N, N - ジ置換アミノアルキルアクリレート、N, N - ジ置換アミノアルキルアクリルアミド、ピリジル基を有するビニル化合物等が挙げられる。

【0029】

上記のN, N - ジ置換アミノアルキルアクリレートとしては、例えばN, N - ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N - ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N, N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N - ジエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N - メチル - N - エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N - ジブチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N, N - ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフ

40

50

オリン等のアクリル酸またはメタクリル酸のエステル等が挙げられる。特に、N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジオクタミノエチル(メタ)アクリレート、N - メチル - N - エチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0030】

また、N, N - ジ置換アミノアルキルアクリルアミドとしては、例えばN, N - ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N - メチル - N - エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジブチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジヘキシルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジオクタミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド化合物またはメタクリルアミド化合物等が挙げられる。これらのうち、特に、N, N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジオクタミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が好ましい。

【0031】

また、アミノ基の代わりに含窒素複素環基を有するものであっても良く、含窒素複素環としては、例えばピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいても良い。

【0032】

また、ピリジル基を有するビニル化合物としては、例えば、2 - ビニルピリジン、3 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン、5 - メチル - 2 - ビニルピリジン、5 - エチル - 2 - ビニルピリジン等が挙げられる。これらのうち特に、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン等が好ましい。

【0033】

ニトリル基含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。

【0034】

ヒドロキシル基含有単量体としては、1分子中に少なくとも1つの第1級、第2級及び第3級ヒドロキシル基を有する重合性単量体が挙げられる。かかる単量体としては、例えばヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシル基含有ビニルエーテル系単量体、ヒドロキシル基含有ビニルケトン系単量体等がある。このようなヒドロキシル基含有単量体の具体例としては、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のようなポリアルキレングリコール(アルキレングリコール単位数が、例えば2 ~ 23である)のモノ(メタ)アクリレート類；N - ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N, N - ビス(2 - ヒドロキシメチル)(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシル基含有不飽和アミド類；o - ヒドロキシスチレン、m - ヒドロキシスチレン、p - ヒドロキシスチレン、o - ヒドロキシ - - メチルスチレン、m - ヒ

ドロキシ - -メチルスチレン、p - ヒドロキシ - -メチルスチレン、p - ビニルベンジルアルコール等のヒドロキシ基含有ビニル芳香族化合物類；(メタ)アクリレート類がある。これらの中で、ヒドロキシ基含有不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、ヒドロキシ基含有ビニル芳香族化合物が好ましく、特にヒドロキシ基含有不飽和カルボン酸系単量体が好ましい。ヒドロキシ基含有不飽和カルボン酸系単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエステル、アミド、無水物等の誘導体であり、特にアクリル酸、メタクリル酸等のエステル化合物が好ましい。

【0035】

カルボキシ基含有単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸類；またはフタル酸、琥珀酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、(メタ)アリルアルコール、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有不飽和化合物とのモノエステルのような遊離カルボキシ基含有エステル類及びその塩等が挙げられる。これらの中で、不飽和カルボン酸類が特に好ましい。

10

【0036】

エポキシ基含有単量体としては、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3, 4 - オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0037】

アルコキシシリル基含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルメチルジベンジロキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルジメチルベンジロキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、6 - トリメトキシシリル - 1, 2 - ヘキセン、p - トリメトキシシリルスチレン等を挙げる  
ことができる。

20

30

【0038】

スズ含有単量体としては、例えば、アリルトリ - n - ブチルスズ、アリルトリメチルスズ、アリルトリフェニルスズ、アリルトリ - n - オクチルスズ、(メタ)アクリルオキシ - n - ブチルスズ、(メタ)アクリルオキシトリメチルスズ、(メタ)アクリルオキシトリフェニルスズ、(メタ)アクリルオキシ - n - オクチルスズ、ビニルトリ - n - ブチルスズ、ビニルトリメチルスズ、ビニルトリフェニルスズ、ビニルトリ - n - オクチルスズ等を挙げる  
ことができる。

40

【0039】

本発明に係る変性天然ゴムは、例えば天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、さらにグラフト重合用の開始剤を加えた後、乳化重合を行い、次いで生成重合物を凝固、乾燥することにより得ることができる。

【0040】

50

グラフト重合用の開始剤としては、特に限定はなく種々の開始剤、例えば乳化重合用の開始剤を用いることができ、その添加方法についても特に限定はない。一般に用いられる開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシド、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ヒドロクロライド、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。なお、重合温度を低減させるためには、レドックス系の重合開始剤を用いるのが好ましい。かかるレドックス系重合開始剤に用いる過酸化物と組合せる還元剤としては、例えばテトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸等が挙げられる。特に、*tert*-ブチルヒドロパーオキシドとテトラエチレンペンタミンとの組合せがレドックス系重合開始剤として好ましい。

10

**【0041】**

本発明で行うグラフト重合は、前述の極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中に添加し、所定の温度で攪拌しながら重合する一般的な乳化重合で良い。ここで、予め極性基含有単量体に水と乳化剤を加え、十分に乳化させたものを天然ゴムラテックス中に添加しても良いし、極性基含有単量体を直接天然ゴムラテックス中に添加し、必要に応じて単量体の添加前または添加後に乳化剤を添加しても良い。

**【0042】**

乳化剤としては、特に限定されず、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のようなノニオン系の界面活性剤が挙げられる。

20

**【0043】**

ゴム組成物にカーボンブラックやシリカと配合した際の加工性を低下させることなく、本発明の効果を有効に発揮させることを考慮すると、天然ゴムの分子に対し万遍なく少量の極性基を導入することが重要であり、このために重合開始剤の添加量は極性基含有単量体100モルに対し1~100モル%が好ましく、10~100モル%がより好ましい。

**【0044】**

本発明に係る変性天然ゴムは、上述した各成分を反応容器に仕込み、30~80で10分~7時間反応させてグラフト重合を行うことにより、変性天然ゴムラテックスを得、この変性天然ゴムラテックスを凝固し、洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー等の乾燥機を用いて乾燥することにより得ることができる。

30

**【0045】**

本発明に係る変性天然ゴムにおいて、極性基含有単量体のグラフト量は天然ゴムラテックスのゴム分に対し0.01~5.0重量%が好ましく、0.1~3.0重量%がより好ましく、0.2~1.0重量%が特に好ましい。極性基含有単量体のグラフト量が0.01重量%未満の場合、この変性天然ゴムを用いることによる本発明の効果を十分に得ることができず、5.0重量%を超えると、粘弾性、S-S特性(引張試験機における応力-歪曲線)等の天然ゴム本来の優れた特性が損なわれると共に、加工性が低下するおそれがある。

40

**【0046】**

本発明に係るゴム組成物は、ゴム成分としてこのような変性天然ゴムを、好ましくは10重量%以上、特に60重量%以上、とりわけ80~100重量%含むものである。ここで、変性天然ゴムの含有量が上記下限未満では、この変性天然ゴムを用いることによる本発明の効果を十分に得ることができない。

**【0047】**

なお、変性天然ゴムと併用する他のゴム成分としては、通常の天然ゴム及びジエン系合成ゴムが挙げられる。ジエン系合成ゴムとしては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレン共重合体等が挙げられる。これらの他のゴム成分は、1種を単独

50

で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0048】

本発明に係るゴム組成物は、充填剤としてカーボンブラックを含有することが好ましい。カーボンブラックの配合量は、ゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して30～120重量部であることが好ましい。この配合量が30重量部未満の場合、カーボンブラックを配合したことによる補強性、その他の物性の改良効果を十分に得ることができず、120重量部を超えると加工性等が低下する。

【0049】

カーボンブラックとしては、市販のあらゆるものが使用でき、なかでもSAF, ISAF, HAF, FEF, GPFグレードのカーボンブラックを用いるのが好ましい。カーボンブラックは、特にDBP吸収量が $110 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{kg}$ 以上で、窒素吸着比表面積が $140 \times 10^3 \text{ m}^2 / \text{kg}$ 以上のものが好ましい。

10

【0050】

また、ゴム組成物中にカーボンブラックを含む場合、その一部、例えばゴム成分100重量部に対して10～30重量部をシリカで置き換えることにより、発熱性を改善することができる。ここで、シリカとしては、市販のあらゆるものが使用でき、なかでも湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカを用いるのが好ましい。シリカのBET比表面積としては $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のものが好ましく、より好ましくは $170 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、特に好ましくは $190 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。このようなシリカとしては東ソー・シリカ株式会社製「ニブシルAQ」、「ニブシルKQ」などの市販品を用いることができる。

20

【0051】

カーボンブラックについても、シリカについてもいずれも1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0052】

本発明に係るゴム組成物においては、必要に応じて、ゴム業界で通常使用されている配合剤、例えば、他の補強性充填材、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤等を、目的に応じて適宜配合することができる。

【0053】

本発明の空気入りタイヤは、ベルト部、好ましくはベルトコーティングゴム、ベルトエンドゴム及びベルト間ゴムよりなる群から選ばれる1又は2以上を、上記変性天然ゴムを含むゴム組成物で構成してなるものである。本発明の空気入りタイヤは、ベルト部が上記変性天然ゴムを含むゴム組成物で構成されること以外は従来の空気入りタイヤと同様の構成とすることができ、その製造方法にも特に制限はなく常法に従って製造される。

30

【0054】

このような本発明の空気入りタイヤは、バス、トラック、飛行機といった重荷重用空気入りタイヤから、乗用車、モータースポーツ(MS)等のレース用車空気入りタイヤ等、各種の空気入りタイヤに有効に適用される。

【実施例】

【0055】

以下に製造例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

40

【0056】

製造例1：変性天然ゴムの製造方法

(1)天然ゴムラテックスの変性反応工程

フィールドラテックスをラテックスセパレーター(斎藤遠心工業製)を用いて回転数7500rpmで遠心分離して乾燥ゴム濃度60%の濃縮ラテックスを得た。この濃縮ラテックス1000gを、攪拌機、温調ジャケットを備えたステンレス製反応容器に投入し、予め10mlの水と90mgの乳化剤(エマルゲン1108,花王株式会社製)を4-ピニルピリジン3.0gに加えて乳化したものを990mlの水とともに添加し、これらを窒素置換しながら30分間攪拌した。次いで、重合開始剤としてtert-ブチルヒドロ

50

パーオキサイド 1.2 g とテトラエチレンペンタミン 1.2 g とを添加し、40 で 30 分間反応させることにより、変性天然ゴムラテックスを得た。

【0057】

(2) 凝固、乾燥工程

次いで、ギ酸を添加して pH を 4.7 に調整することにより、変性天然ゴムラテックスを凝固させた。このようにして得た固形物をクレーパーで 5 回処理し、シュレッダーに通してクラム化し、熱風式乾燥機により 110 で 210 分間乾燥して変性天然ゴム A を得た。このようにして得た変性天然ゴム A の重量から極性基含有単量体としての 4 - ビニルピリジンの転化率は 100 % であることが確認された。また、該変性天然ゴムを石油エーテルで抽出し、さらにアセトンとメタノールの 2 : 1 混合溶媒で抽出することによりホモポリマーの分離を行ったところ、抽出物の分析からホモポリマーは検出されず、添加した単量体の 100 % が天然ゴム分子に導入されていることを確認した。

10

【0058】

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 5

表 1 に示す配合のゴム組成物について、下記の評価を行い、結果を表 1 に示した。

【0059】

なお、表 1 において用いた各材料は次の通りである。

[ 使用材料 ]

天然ゴム : R S S 4

変性天然ゴム : 製造例 1 で製造した 4 - ビニルピリジン 0.5 % 変性天然ゴム

20

シリカ : 東ソー・シリカ株式会社製「ニブシル A Q」

カーボンブラック : N 3 2 6 旭カーボン(株)製「旭 # 7 0 L」

コバルト塩 : 大日本インキ化学工業(株)製「D I C N A T E N B C - II」

加硫促進剤 : 大内新興化学工業(株)製「ノクセラ - D Z」( N , N - ジクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド )

老化防止剤 : 大内新興化学工業(株)製「ノクラック N S - 6」

【0060】

[ 評価 ]

(1) 貯蔵弾性率  $E'$  及び損失係数  $\tan$

加硫条件 ( 160 × 14 分 ) で加硫したゴム組成物について、スペクトロメーター ( 動的粘弾性測定試験機 ) を用い、初期荷重 160 g、周波数 52 Hz、歪 1 %、測定温度 25 で測定し、比較例 1 の場合を 100 とし、指数で表示した。

30

$E'$  は大きいほど弾性率が高く良好であり、 $\tan$  は低いほど低発熱性であることを示す。

【0061】

(2) 劣化後の破断伸び保持率

加硫条件 ( 160 × 14 分 ) で加硫したゴム組成物について、100 × 24 時間、空气中で放置劣化させる劣化試験前後の破断伸びを J I S K 6 3 0 1 - 1 9 9 5 ( 3 号試験片 ) に準じて測定し、下記式で算出した。

保持率 = 100 × ( 劣化後破断伸び ) / ( 劣化前破断伸び )

40

この数値が大きいほど耐劣化性が高く良好である。

【0062】

(3) 3 日放置後のブルーム

加硫条件 ( 160 × 14 分 ) で加硫したゴム組成物について、25 で 3 日放置した後、ゴム表面を目視、観察し、硫黄のブルームによって生じる白さが無視できるほどのものを「○」、白い部分が生じるものを「×」と判定した。

【0063】

(4) 接着性

プラスめっきを施したスチールコード ( 1 × 5 構造、素線径 : 0.225 mm ) を 12.5 mm 間隔に平行に並べ、該スチールコードを両側からゴム組成物でコーティングして

50

サンプルを作成し、これを、加硫条件（160 × 10分）で加硫したものについて、ASTM-D-2229に準拠してスチールコードを引き抜き、引き抜かれたコード表面のうち、ゴムで被覆されている表面積の割合を目視で求めた。

この数値が大きいほど接着力が大きく良好であることを示す。

【0064】

（5）耐亀裂進展性

加硫条件（160 × 14分）で加硫したゴム組成物を、ダンベル状に打ち抜き、中心部に5mmの予亀裂を入れたサンプルを疲労試験機にて、80、チャック間距離20mmで一定応力で7Hzのストロークを与え、完全に破断するまでの回数を、比較例1の場合を100とし、指数で表示した。

この値が大きいほど寿命が長く、耐亀裂進展性が優れていることを示す。

【0065】

【表1】

例	実施例				比較例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	
ゴム組成物配合（重量部）	天然ゴム	-	-	-	-	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	変性天然ゴム	100.0	100.0	100.0	100.0	-	-	-	-	-
	シリカ	-	-	-	30.0	-	-	-	-	30.0
	カーボンブラック	60.0	65.0	70.0	30.0	60.0	70.0	60.0	60.0	30.0
	コバルト塩	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	酸化亜鉛	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	加硫促進剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0
	硫黄	6.0	6.0	5.5	5.5	6.0	6.0	8.0	6.0	6.0
	老化防止剤	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
評価結果	貯蔵弾性率 E' (指数)	95	101	110	105	100	120	132	125	110
	損失係数 tan δ (指数)	71	82	90	84	100	122	94	95	97
	破断伸び保持率 (%)	51	55	60	58	43	45	31	49	44
	3日放置後のブルーム	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	接着性 (%)	90	95	90	85	90	95	95	45	70
	耐亀裂進展性(指数)	118	114	110	108	100	108	90	91	80

【0066】

表1より、本発明に係る変性天然ゴムを含むゴム組成物は、低ロス特性、低発熱性で耐劣化性、スチールコードとの接着性、耐亀裂進展性に優れ、従って、このようなゴム組成物をベルト部に用いた本発明の空気入りタイヤによれば、耐久性に優れた空気入りタイヤが提供されることが明らかである。