

(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2007-197677

(P2007-197677A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	4J002
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	C
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
CO8K 5/548 (2006.01)	CO8K 5/548	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-330605 (P2006-330605)	(71) 出願人	000183233 住友ゴム工業株式会社
(22) 出願日	平成18年12月7日 (2006.12.7)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(31) 優先権主張番号	特願2005-378216 (P2005-378216)	(74) 代理人	100065226 弁理士 朝日奈 宗太
(32) 優先日	平成17年12月28日 (2005.12.28)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	國澤 鉄也 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
		(72) 発明者	内田 守 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
		(72) 発明者	平山 智朗 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テキスタイルコード被覆用ゴム組成物およびそれを用いたタイヤ

(57) 【要約】

【課題】環境に配慮し、将来の石油資源の供給量の減少に備えつつ、石油資源由来の原料を主成分とするテキスタイルコード被覆用ゴム組成物およびそれを用いたタイヤと比較しても、転がり抵抗を低減させ、加工性およびゴム強度に優れたテキスタイルコード被覆用ゴム組成物ならびにそれを用いたタイヤを提供する。

【解決手段】ジエン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積が70～150 m²/gであるシリカを25～80質量部、およびシランカップリング剤を1～15質量部含有するテキスタイルコード被覆用ゴム組成物ならびにそれを用いたカーカスを有するタイヤ。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

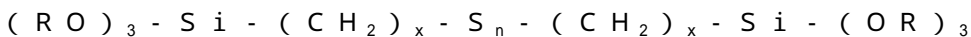
【請求項 1】

ジエン系ゴム 100 質量部に対し、
窒素吸着比表面積が $70 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるシリカを $25 \sim 80$ 質量部、および
シランカップリング剤を $1 \sim 15$ 質量部含有するテキスタイルコード被覆用ゴム組成物。

【請求項 2】

シランカップリング剤が下記一般式で表され、
ポリスルフィド部の硫黄原子の数が 2 個であるシランカップリング剤の含有率が全シラン
カップリング剤の 60 質量% 以上である請求項 1 記載のテキスタイルコード被覆用ゴム組
成物。

10



(式中、R は直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、R の炭素数は $1 \sim 8$ の整数、 x は $1 \sim 8$ の整数であり、 n はポリスルフィド部の硫黄原子の数を表し、 n の平均値は $2 \sim 3$ である。)

【請求項 3】

テキスタイルコードを、請求項 1 または 2 記載のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物で
被覆して得られるカーカスを有するタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、テキスタイルコード被覆用ゴム組成物およびそれを用いたタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、自動車用タイヤには大きな荷重がかかるため、補強材としてブレーカーにスチ
ールコード、カーカスにテキスタイルコードが用いられている。とくに走行中にタイヤが
発熱することによって、ゴムとコードとが剥離すると、致命的なタイヤ故障の原因となる
。また、カーカスのコードとしてスチールコードを使用する場合、操縦安定性、乗り心地
、転がり抵抗などが悪化するという問題もある。

【0003】

従来、テキスタイルコード被覆用ゴム組成物には、主としてカーボンブラックなどのよ
うな石油資源由来の原材料が使用されている。しかし近年、地球環境保全に対する関心が
高まり、自動車においても例外ではなく、 CO_2 排出抑制の規制が強化され、さらに、石
油資源は有限であって供給量が年々減少していることから、将来的に石油価格の高騰が予
測され、カーボンブラックなどの石油資源由来の原材料の使用には限界がみられる。また
、タイヤの性能としては、環境に配慮し、低燃費性を向上させるために転がり抵抗を低減
させ、長期走行させるために耐久性（ゴム強度）を向上させる必要がある。

30

【0004】

転がり抵抗を低減させる手法として、カーボンブラックの代わりに石油外資源由来の原
材料であるシリカを用いる手法が知られている。カーボンブラックの代わりにシリカを配
合した場合、転がり抵抗を低減させるだけでなく、石油資源由来の原材料の比率を減少さ
せることができ、環境に配慮し、将来の石油の供給量の減少に備えることもできるが、ム
ーニー粘度が増大し、加工性が悪化するという問題がある。

40

【0005】

また、転がり抵抗を低減させる手法としては、他にも、カーボンブラックの配合量を減
少させる手法も知られている。カーボンブラックを減少させた場合、転がり抵抗を低減さ
せるだけでなく、石油資源由来の原材料の比率を減少させることができ、環境に配慮し、
将来の石油の供給量の減少に備えることもできるが、ゴム強度が低下するという問題があ
る。

【0006】

特許文献 1 には、所定の石油外資源を用いるカーカスプライトッピングを有することで

50

、タイヤ中の石油外資源比率を上昇させ、グリップ性能、耐久性および乗り心地に優れたエコタイヤが開示されているが、転がり抵抗特性および加工性をともに向上させるものではなく、ゴム強度においても、石油資源由来の原材料を主成分とするタイヤより優れるものではなく、いずれの性能においてもいまだ改善の余地がある。

【0007】

【特許文献1】特開2003-63206号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、環境に配慮し、将来の石油資源の供給量の減少に備えつつ、石油資源由来の原材料を主成分とするテキスタイルコード被覆用ゴム組成物およびそれを用いたタイヤと比較しても、転がり抵抗を低減させ、加工性およびゴム強度に優れたテキスタイルコード被覆用ゴム組成物ならびにそれを用いたタイヤを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、ジエン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積が70～150m²/gであるシリカを25～80質量部、およびシランカップリング剤を1～15質量部含有するテキスタイルコード被覆用ゴム組成物に関する。

【0010】

前記シランカップリング剤は、下記一般式で表され、前記テキスタイルコード被覆用ゴム組成物中のポリスルフィド部の硫黄原子の数が2個であるシランカップリング剤の含有率が全シランカップリング剤の60質量%以上であることが好ましい。

20

$$(RO)_3-Si-(CH_2)_x-S_n-(CH_2)_x-Si-(OR)_3$$

(式中、Rは直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、Rの炭素数は1～8の整数、xは1～8の整数であり、nはポリスルフィド部の硫黄原子の数を表し、nの平均値は2～3である。)

【0011】

また、本発明は、テキスタイルコードを、前記テキスタイルコード被覆用ゴム組成物で被覆して得られるカーカスを有するタイヤに関する。

【発明の効果】

30

【0012】

本発明によれば、所定のゴム成分、所定のシリカおよびシランカップリング剤を所定量配合することで、環境に配慮し、将来の石油の供給量の減少に備えつつ、石油資源由来の原材料を主成分とするテキスタイルコード被覆用ゴム組成物およびそれを用いたタイヤと比較しても、転がり抵抗を低減させ、加工性およびゴム強度に優れたテキスタイルコード被覆用ゴム組成物ならびにそれを用いたタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物は、ゴム成分、シリカおよびシランカップリング剤を含有する。

40

【0014】

前記ゴム成分はジエン系ゴムを含有する。

【0015】

ジエン系ゴムとしてはとくに制限はなく、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)、イソプレングム(IR)、ブチルゴム(IIR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、ハロゲン化ブチルゴム(X-IIR)などがあげられ、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。なかでも、環境に配慮することができ、将来の石油の供給量の減少に備えることもでき、さらに、転がり抵抗を低減させられることから、NRおよび/またはENRが

50

好ましく、NRがより好ましい。

【0016】

NRは、従来ゴム工業で使用されるRSS 3、TSR 20などのグレードのNRを用いることができる。

【0017】

ゴム成分中のNRの含有率は85質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。NRの含有率が85質量%未満では、石油外資源由来の原材料の比率を増加させることができず、環境に配慮することも将来の石油の供給量の減少に備えることもできないうえ、転がり抵抗が増大してしまう傾向がある。NRの含有率はとくに、100質量%が最も好ましい。

10

【0018】

シリカとしてはとくに制限はなく、湿式法または乾式法により調製されたものを用いることができる。

【0019】

シリカの窒素吸着比表面積(N_2SA)は $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。シリカの N_2SA が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、シリカの配合によるゴム組成物の補強効果が十分に得られない。また、シリカの N_2SA は $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。シリカの N_2SA が $150\text{ m}^2/\text{g}$ をこえると、ムーニー粘度が過度に上昇し、テキスタイルコードを被覆する際の加工性が低下する傾向がある。なお、シリカの N_2SA は、ASTM-D-4820-93に準じて測定できる。

20

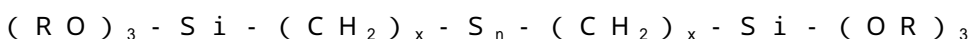
【0020】

シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して25質量部以上、好ましくは30質量部以上、より好ましくは40質量部以上である。シリカの含有量が25質量部未満では、石油外資源由来の原材料の比率を増加させることができず、環境に配慮することも将来の石油の供給量の減少に備えることもできないうえ、補強性も著しく悪化する。また、シリカの含有量は80質量部以下、好ましくは75質量部以下である。シリカの含有量が80質量部をこえると、転がり抵抗が増大し、さらに、ムーニー粘度が過度に上昇して加工性が低下する。

【0021】

本発明では、下記式で表されるシランカップリング剤を含有することが好ましい。

30



(式中、Rは直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、Rの炭素数は1~8の整数、xは1~8の整数であり、nはポリスルフィド部の硫黄原子の数を表し、nの平均値は2~3である。)

【0022】

式中において、Rは直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましい。

【0023】

Rの炭素数は1~8が好ましく、2~7がより好ましい。Rの炭素数が0では、アルコキシ基が存在せず、シリカとシランカップリング剤との結合性が損なわれる傾向があり、8をこえると、シリカとシランカップリング剤との親和性が損なわれる傾向がある。

40

【0024】

xは1~8が好ましく、2~7がより好ましい。xが0では、化学的に不安定となり、ゴム組成物中におけるシランカップリング剤の分解および劣化が促進してしまう傾向があり、8をこえると、十分な補強効果を得るために必要なシランカップリング剤の含有量が過度に増大してしまう傾向がある。

【0025】

nはポリスルフィド部の硫黄原子の数をあらわす。ここでnの平均値は2~3が好ましい。nの平均値が2未満では、シランカップリング剤の分解温度が高くなり、より高温で

50

混練りすることが可能となるが、加硫速度が速くなる傾向があり、3をこえると、シランカップリング剤の分解温度が低くなり、混練り中に分解しやすく、硫黄原子を放出して、混練り中にゴム焼けの問題が発生しやすい傾向がある。

【0026】

このようなシランカップリング剤としては、たとえば、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)ポリスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)ポリスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)ポリスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)ポリスルフィド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドなどがあげられ、これらのシランカップリング剤は1種または2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0027】

本発明のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物中に含有するシランカップリング剤のうち、ポリスルフィド部の硫黄原子の数が2であるシランカップリング剤($n=2$ のシランカップリング剤)の含有率は60質量%以上が好ましく、65質量%以上がより好ましい。 $n=2$ のシランカップリング剤の含有率が60質量%未満では、シランカップリング剤の分解温度が比較的低くなり、混練り中に分解しやすく、加工性が低下する傾向がある。とくに、 $n=2$ のシランカップリング剤の含有率は100質量%が最も好ましい。

【0028】

シランカップリング剤の含有量は、ゴム成分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。シランカップリング剤の含有量が1質量部未満では、シランカップリング剤の配合によるゴム組成物の補強効果が十分に得られない。また、シランカップリング剤の含有量は15質量部以下、好ましくは12質量部以下である。シランカップリング剤の含有量が15質量部をこえると、ムーニー粘度が過度に上昇し、加工性が低下する。

【0029】

本発明では、ジエン系ゴムを含むゴム成分、所定のシリカおよびシランカップリング剤を所定量含有することで、環境に配慮し、将来の石油の供給量の減少に備えつつ、さらに、石油資源を主成分とするテキスタイルコード被覆用ゴム組成物と比較しても、転がり抵抗を低減させ、加工性およびゴム強度を向上させたテキスタイル被覆用ゴム組成物を提供することができ、さらに、環境に配慮し、将来の石油の供給量の減少に備えつつ、さらに、経済的なエコタイヤを提供することもできるという効果が得られる。

【0030】

本発明のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物は、石油外資源由来の原材料を主成分とすることで、環境に配慮し、将来の石油の供給量の減少に備えることを目的としており、カーボンブラック、石油系レジンなどを用いないことが好ましい。

【0031】

本発明のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物には、前記ゴム成分、シリカおよびシランカップリング剤以外にも、従来ゴム工業で使用される配合剤、たとえば、軟化剤、各種老化防止剤、ステアリン酸、酸化亜鉛、硫黄などの加硫剤、各種加硫促進剤などを必要に応じて適宜配合することができる。

【0032】

本発明のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物は、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配合剤を混練したのち、加硫することにより本発明のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物を製造することができる。

【0033】

本発明のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物は、スチールコードとの接着性を高めるために配合する有機酸コバルトを含まないため、スチールコードを被覆して使用すると転がり抵抗が悪化するという理由から、テキスタイルコードを被覆して使用することが好ま

10

20

30

40

50

しい。

【0034】

ここで、テキスタイルコードとは、有機繊維材料からなる複数のフィラメントを撚り合わせたコードのことであり、ナイロン6、ナイロン66、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン-2,6-ナフタレート（PEN）、ポリパラフェニレンテレフタルアミド（PPTA）、ポリビニルアルコール（PVA）などがあげられ、これらのなかから単独でまたは複数選択して、有機繊維材料として使用することができる。なかでも、モジュラスが比較的高く、操縦安定性が良好であるという理由から、PETが好ましい。

【0035】

なお、本発明のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物は、スチールコードとの接着性を高めるために配合する有機酸コバルトを含まないため、未加硫状態におけるゴム組成物の貯蔵安定性が高くゴム強度に優れ、さらに、低コストにできるという理由から、カーカスとして使用することが好ましい。

【0036】

本発明のタイヤは、本発明のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物を用いて、通常の方法により製造することができる。すなわち、必要に応じて前記配合剤を配合した本発明のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物を、未加硫の状態、カレンダーロールなどを用いて、ライン速度をゴム組成物が過度に発熱しないように適宜調節し、厚さ1mm以下のフィルム状の未加硫ゴムシートを作製し、テキスタイルコードを被覆することで未加硫カーカスを作製し、タイヤの他の部材とともに、タイヤ成型機上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを成形する。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。

【0037】

このように、本発明のテキスタイルコード被覆用ゴム組成物を用いることで、本発明のタイヤを、環境に配慮し、将来の石油の供給量の減少に備えることができるエコタイヤとすることができる。

【実施例】

【0038】

実施例にもとづいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

【0039】

次に、実施例およ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。

天然ゴム（NR）：TSR20

カーボンブラック：三菱化学（株）製のダイアブラックH（ $N_2SA : 79 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）

シリカ1：ローディア社製のZ115GR（ $N_2SA : 112 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）

シリカ2：デグッサ社製のウルトラジルVN3（ $N_2SA : 175 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）

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

プロセスオイル：出光興産（株）製のダイアナプロセスPS32

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：日本油脂（株）製のステアリン酸「桐」

酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）製の酸化亜鉛1号（平均粒径：290nm）

硫黄：フレキシス社製のクリステックスHSOT20

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

【0040】

実施例1および比較例1～3

表1に示す配合処方にしたが、（株）神戸製鋼所製の1.7Lバンバリーミキサーを

10

20

30

40

50

用いて、硫黄および加硫促進剤以外の薬品を充填率が58%になるように充填し、90rpmで150に到達するまで3分間混練りし、混練り物を得た。次に、カレンダーロールを用いて、得られた混練り物に硫黄および加硫促進剤を添加し、ライン速度20rpmおよび90の条件下で3分間混練りし、厚さ0.7mmの薄いフィルム状の未加硫ゴムシートを得た。さらに、得られた未加硫ゴムシートを175の条件下で10分間加硫することにより、実施例1および比較例1～3の加硫ゴムシートを作成した。

【0041】

(加工性)

前記未加硫ゴムシートから所定のサイズの試験片を作成し、JIS K 6300「未加硫ゴム - 物理特性 - 第1部：ムーニー粘度計による粘度およびスコーチタイムの求め方」に準じて、ムーニー粘度試験機を用いて、1分間の予熱によって熱せられた130の温度条件にて、小ローターを回転させ、4分間経過した時点でのムーニー粘度($ML_{1+4}/130$)を測定し、比較例1のムーニー粘度指数を100とし、下記計算式により、各配合のムーニー粘度を指数表示した。なお、ムーニー粘度指数が大きいほど、ムーニー粘度が小さく、加工性に優れることを示す。

$$\begin{aligned} (\text{ムーニー粘度指数}) &= (\text{比較例1のムーニー粘度}) \\ &\div (\text{各配合のムーニー粘度}) \times 100 \end{aligned}$$

【0042】

(ゴム強度)

前記加硫ゴムシートから、3号ダンベルを用いて加硫ゴム試験片を作成し、JIS K 6251「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム 引張特性の求め方」に準じて引張試験をおこない、破断強度(TB)および破断時伸び(EB)を測定し、その積(TB×EB)を算出した。なお、TB×EBが大きいほど、ゴム強度に優れることを示す。

【0043】

(転がり抵抗)

前記未加硫ゴムシートでテキスタイルコードを被覆して未加硫カーカスを作製し、他のタイヤ部材と貼りあわせ、175の条件下で10分間加硫することにより、試験用タイヤ(タイヤサイズ：195/65R15)を製造した。なお、コードとしては、実施例1および比較例1～2ではポリエチレンテレフタレート(PET)を、比較例3ではスチールコードを使用した。

【0044】

STL社製の転がり抵抗試験機を用いて、試験タイヤを、リム：6JJ×15、内圧：230kPa、荷重：49N、速度：80km/hの条件下で走行させたときの転がり抵抗を測定し、比較例1の転がり抵抗指数を100とし、各配合の転がり抵抗を指数表示した。なお、転がり抵抗指数が大きいほど、転がり抵抗が低減され、優れることを示す。

$$\begin{aligned} (\text{転がり抵抗指数}) &= (\text{比較例1の転がり抵抗}) \\ &\div (\text{各配合の転がり抵抗}) \times 100 \end{aligned}$$

【0045】

上記試験の評価結果を表1に示す。

【0046】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

		実施例		比較例	
		1	1	2	3
配合量 (重量部)	NR	100	100	100	100
	カーボンブラック	—	50	—	—
	シリカ 1	50	—	—	50
	シリカ 2	—	—	50	—
	シランカップリング剤	4	—	4	4
	プロセスオイル	7	7	7	7
	老化防止剤	2	2	2	2
	ステアリン酸	2	2	2	2
	酸化亜鉛	5	5	5	5
	硫黄	3	3	3	3
	加硫促進剤	1	1	1	1
	コードの種類		PET	PET	PET
評価結果	転がり抵抗指数	105	100	102.5	90
	ムーニー粘度指数	113	100	75	113
	TB×EB	7050	6500	6450	7050

10

20

30

【0047】

比較例 1 は、カーボンブラックを含有する従来の石油資源由来の原材料を多量に含有するテキスタイルコード被覆用ゴム組成物である。

【0048】

NR、所定のシリカおよびシランカップリング剤を所定量配合した実施例 1 では、石油外資源由来の原材料を主成分としており、環境に配慮することができ、将来の石油の供給量の減少に備えることができ、さらに、石油資源由来の原材料を多量に含有する比較例 1 と比較しても転がり抵抗を低減させ、ゴム強度および加工性を向上させることができる。

【0049】

N_2SA が所定の範囲内でないシリカを配合した比較例 2 では、石油外資源を主成分としており、環境に配慮することができ、将来の石油の供給量の減少に備えることもでき、さらに、石油資源由来の原材料を多量に含有する比較例 1 と比較してもゴム強度を維持し、転がり抵抗を低減させることもできるが、加工性が著しく悪化する。

40

フロントページの続き

(72)発明者 和田 孝雄

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) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081 AC111 BB151 BB181 BB241 DJ016

EX087 FB157 FD010 FD016 FD020 FD030 FD150 FD207 GN01