

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6638246号
(P6638246)

(45) 発行日 令和2年1月29日 (2020.1.29)

(24) 登録日 令和2年1月7日 (2020.1.7)

(51) Int. Cl.	F 1
C 0 8 L 9/00 (2006.01)	C 0 8 L 9/00
C 0 8 L 7/00 (2006.01)	C 0 8 L 7/00
C 0 8 K 3/04 (2006.01)	C 0 8 K 3/04
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C 1/00 B
	B 6 0 C 1/00 Z

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2015-155830 (P2015-155830)	(73) 特許権者	000006714
(22) 出願日	平成27年8月6日 (2015.8.6)		横浜ゴム株式会社
(65) 公開番号	特開2017-31380 (P2017-31380A)		東京都港区新橋5丁目36番11号
(43) 公開日	平成29年2月9日 (2017.2.9)	(74) 代理人	110001368
審査請求日	平成30年8月3日 (2018.8.3)		清流国際特許業務法人
		(74) 代理人	100129252
			弁理士 昼間 孝良
		(74) 代理人	100155033
			弁理士 境澤 正夫
		(72) 発明者	和田 智之
			神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
			式会社 平塚製造所内
		(72) 発明者	土方 健介
			神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
			式会社 平塚製造所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ブタジエンゴムを10～70質量%含むジエン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積 N_2SA が $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 85\text{ m}^2/\text{g}$ 、圧縮DBP吸収量(24M4)が $96\text{ mL}/100\text{ g} \sim 115\text{ mL}/100\text{ g}$ のカーボンブラックを20質量部以上60質量部未満配合すると共に、前記カーボンブラックの凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} (nm)およびその半値幅 ΔD_{st} (nm)の比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ が0.70以上であり、前記 D_{st} が170nm以上であり、前記 N_2SA 、(24M4)および D_{st} が下記の式(1)を満たすことを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

$$(24M4)/D_{st} < 0.0093 \times N_2SA - 0.06 \quad (1)$$

(但し、 D_{st} は凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径(nm)、 N_2SA は窒素吸着比表面積(m^2/g)、(24M4)は圧縮DBP吸収量($\text{mL}/100\text{ g}$)である。)

【請求項2】

ブタジエンゴムがジエン系ゴム100質量部に対して30～70質量%含まれることを特徴とする請求項1に記載のタイヤサイド用ゴム組成物。

【請求項3】

ブタジエンゴムがジエン系ゴム100質量部に対して10～40質量%含まれることを特徴とする請求項1に記載のアンダーレッド用ゴム組成物。

【請求項4】

10

20

請求項2に記載のゴム組成物をタイヤサイドに使用した空気入りタイヤ。

【請求項5】

請求項3に記載のゴム組成物をアンダートレッドに使用した空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のコロイダル特性を有するカーボンブラックを配合することにより発熱性を低減しながら機械的特性を維持・向上するようにしたタイヤ用ゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

空気入りタイヤに求められる性能として、操縦安定性が優れることに加えて、転がり抵抗がより小さく、かつ耐摩耗性が高いことが挙げられる。タイヤにしたときの転がり抵抗を小さくするため空気入りタイヤを構成するゴム組成物の発熱性を抑制することが行われている。ゴム組成物の発熱性の指標としては一般に動的粘弾性測定による60℃の $\tan \delta$ が用いられ、ゴム組成物の $\tan \delta$ (60℃)が小さいほど発熱性が小さくなる。

【0003】

ゴム組成物の $\tan \delta$ (60℃)を小さくする方法として、例えばカーボンブラックの配合量を少なくしたり、カーボンブラックの粒径を大きくしたりすること、またカーボンブラックの代わりにシリカを配合することが挙げられる。しかし、このような方法では、引張り破断強度、引張り破断伸び、ゴム硬度などの機械的特性が低下し、タイヤにしたとき操縦安定性、耐摩耗性、耐久性が低下するという問題がある。

【0004】

また最近、転がり抵抗を更に小さくしながら耐摩耗性を改良するため、シリカだけでなくカーボンブラックの性能を向上させることが望まれている。

【0005】

例えば特許文献1は、主に比表面積(BET比表面積、CTAB比表面積、沃素吸着指数IA)、DBP構造値、ストークス直径 d_{st} 等を調整したカーボンブラックを配合することにより、ゴム組成物を低発熱化することを提案している。しかし、このゴム組成物では、機械的強度や耐摩耗性を確保する作用が必ずしも十分ではなく、更なる改良が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特表2004-519552号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、特定のコロイダル特性を有するカーボンブラックを配合することにより発熱性を低減しながら機械的特性を維持・向上するようにしたタイヤ用ゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成する本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ブタジエンゴムを10～70質量%含むジエン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積 N_2SA が $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 85\text{ m}^2/\text{g}$ 、圧縮DBP吸収量(24M4)が $96\text{ mL}/100\text{ g} \sim 115\text{ mL}/100\text{ g}$ のカーボンブラックを20質量部以上60質量部未満配合すると共に、前記カーボンブラックの凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} (nm)およびその半値幅 ΔD_{st} (nm)の比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ が0.70以上であり、前記 D_{st} が170 nm以上であり、前記 N_2SA 、(24M4)および D_{st} が下記の式(1)を満たすことを特徴とする。

10

20

30

40

50

$$(24M4) / Dst < 0.0093 \times N_2SA - 0.06 \quad (1)$$

(但し、 Dst は凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 (nm)、 N_2SA は窒素吸着比表面積 (m^2/g)、 $(24M4)$ は圧縮DBP吸収量 ($mL/100g$)である。)

【発明の効果】

【0009】

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ブタジエンゴムを10～70質量%含むジエン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積 N_2SA が $90m^2/g$ 以下、圧縮DBP吸収量 $(24M4)$ が $95 \sim 120mL/100g$ 、カーボンブラック凝集体のストークス径の質量分布曲線における比 $\Delta Dst / Dst$ が0.65以上、かつ前記式(1)の関係を満たすカーボンブラックを20質量部以上60質量部未満配合するようにしたので、ゴム組成物の $\tan \delta$ (60℃)を小さくしながら、耐屈曲疲労性または高温での破断伸び、ゴム硬度などの機械的特性を維持・向上することができる。

10

【0011】

また、ブタジエンゴムは、ジエン系ゴム100質量部に対して30～70質量%含まれることが好ましく、これによりゴム組成物の $\tan \delta$ (60℃)を小さくしながら、特に耐屈曲疲労性やゴム硬度を維持・向上することができるため、タイヤサイド用ゴム組成物として好適に用いることができる。或いは、ブタジエンゴムは、ジエン系ゴム100質量部に対して10～40質量%含まれることが好ましく、これによりゴム組成物の $\tan \delta$ (60℃)を小さくしながら、特に高温での破断伸びやゴム硬度を維持・向上することができるため、アンダートレッド用ゴム組成物として好適に用いることができる。

20

【0012】

本発明のタイヤ用ゴム組成物を、適用部位に対応してブタジエンゴムの配合量を調整して、タイヤサイドまたはアンダートレッドに使用した空気入りタイヤは、転がり抵抗を小さくし燃費性能を改良しながら、従来レベル以上に操縦安定性、耐久性を維持・向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】ASTMグレードのカーボンブラックについて、 N_2SA に対する $(24M4) / Dst$ の関係を示すグラフである。

30

【図2】本発明のタイヤ用ゴム組成物で使用するカーボンブラックについて、 N_2SA に対する $(24M4) / Dst$ の関係を示すグラフの一例である。

【図3】本明細書の実施例および比較例で使用了カーボンブラックの N_2SA に対する $(24M4) / Dst$ の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明のタイヤ用ゴム組成物において、ゴム成分はジエン系ゴムであり、ブタジエンゴムを必ず含む。ブタジエンゴムとしては、タイヤ用ゴム組成物に通常用いられるゴムを使用することができる。ブタジエンゴムの含有量は、ジエン系ゴム100質量%中10～70質量%である。ブタジエンゴムの含有量が10～70質量%から外れると、本発明の所望の効果が十分に得られない。

40

【0015】

本発明のゴム組成物は、ブタジエンゴム以外の他のジエン系ゴムを含有してもよい。他のジエン系ゴムとしては、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等が挙げられる。なかでも天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴムが好ましい。これらジエン系ゴムは、単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

【0016】

ブタジエンゴムの含有量は、上述の範囲内で、例えばジエン系ゴム100質量%中30～70質量%、好ましくは40～60質量%にすることもできる。ブタジエンゴムの配合

50

量をこのような範囲に設定すると、特に得られるゴム組成物の耐屈曲疲労性が良好になるので、タイヤサイド用ゴム組成物として好適に用いることができる。ブタジエンゴムの配合量が30～70質量%の範囲から外れると、タイヤサイド用ゴム組成物として十分な耐屈曲疲労性が得られない。

【0017】

或いは、ブタジエンゴムの含有量は、上述の範囲内で、例えばジエン系ゴム100質量%中10～40質量%、好ましくは20～30質量%にすることもできる。ブタジエンゴムの配合量をこのような範囲に設定すると、特に得られるゴム組成物の高温での破断伸びが良好になるので、アンダートレッド用ゴム組成物として好適に用いることができる。ブタジエンゴムの配合量が10～40質量%の範囲から外れると、アンダートレッド用ゴム組成物として十分な破断伸びが得られない。

10

【0018】

本発明のタイヤ用ゴム組成物では、特定の窒素吸着比表面積 N_2SA 及び圧縮DBP吸収量(24M4)を有し、かつ凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} およびその半値幅 ΔD_{st} の比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ 並びに $D_{st}/(24M4)$ と N_2SA との関係を限定した新規のカーボンブラックを配合することにより、粒子径が大きいカーボンブラックを用いてゴム組成物の $\tan\delta(60^\circ C)$ を小さくしながら、ゴム硬度、耐屈曲疲労性、破断伸びなどの機械的特性を悪化させることがない。カーボンブラックの配合量は、ジエン系ゴム100質量部に対し20質量部以上60質量部未満、好ましくは35質量部以上55質量部以下にする。カーボンブラックの配合量が20質量部未満であると、ゴム組成物のゴム硬度が悪化する。またカーボンブラックの配合量が60質量部以上であると、 $\tan\delta(60^\circ C)$ が大きくなると共に、引張り破断伸びが低下する。また耐摩耗性が悪化する。

20

【0019】

本発明で使用するカーボンブラックは、窒素吸着比表面積 N_2SA が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $50\sim 90\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $55\sim 85\text{ m}^2/\text{g}$ である。 N_2SA が $90\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、 $\tan\delta(60^\circ C)$ が大きくなる。本明細書においてカーボンブラックの N_2SA は、JIS K6217-7に準拠して、測定するものとする。

【0020】

また、カーボンブラックの圧縮DBP吸収量(24M4)は、 $95\sim 120\text{ mL}/100\text{ g}$ であり、好ましくは $100\sim 115\text{ mL}/100\text{ g}$ である。圧縮DBP吸収量が $95\text{ mL}/100\text{ g}$ 未満であると $\tan\delta(60^\circ C)$ が大きくなると共に、耐摩耗性が低下する。またゴム組成物の成形加工性が低下しカーボンブラックの分散性が悪化するのでカーボンブラックの補強性能が十分に得られない。圧縮DBP吸収量が $120\text{ mL}/100\text{ g}$ を超えると、引張り破断強度および引張り破断伸びが悪化する。また粘度の上昇により加工性が悪化する。圧縮DBP吸収量は、JIS K6217-4に準拠し附属書Aに記載された圧縮試料を用いて測定するものとする。

30

【0021】

本発明で使用するカーボンブラックは、上述した窒素吸着比表面積 N_2SA および圧縮DBP吸収量(24M4)を有すると共に、凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} およびその半値幅 ΔD_{st} に関し以下の関係を有する。

40

【0022】

本発明において、カーボンブラックの凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} (nm)に対する前記質量分布曲線の半値幅 ΔD_{st} (nm)の比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ が0.65以上、好ましくは0.70以上である。比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ を0.65以上にすることにより、発熱を小さくすることができる。本明細書において、凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} は、カーボンブラックを遠心沈降させ、光学的に得た凝集体のストークス径の質量分布曲線における最大頻度のモード径をいう。また半値幅 ΔD_{st} は凝集体質量分布曲線において、その頻度が最大点の半分の高さのときの分布の幅をいう。本発明において、 D_{st} および ΔD_{st} はJIS K6217

50

ー 6 ディスク遠心光沈降法による凝集体分布の求め方に準拠して、測定するものとする。

【0023】

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、窒素吸着比表面積 N_2SA 、圧縮DBP吸収量(24M4)および Dst が下記の式(1)を満たす。

$$(24M4)/Dst < 0.0093 \times N_2SA - 0.06 \quad (1)$$

(ただし、 Dst は凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径(nm)、 N_2SA は窒素吸着比表面積(m^2/g)、(24M4)は圧縮DBP吸収量($mL/100g$)である。)

【0024】

カーボンブラックが上述した特定された範囲内の N_2SA 、圧縮DBP吸収量および比 $\Delta Dst/Dst$ を有し、かつ(24M4)/ Dst および N_2SA が前記式(1)を満たすことにより、ゴム組成物の $\tan \delta$ (60℃)を小さくしながら、引張り破断強度、引張り破断伸び、ゴム硬度、耐摩耗性などの機械的特性を維持・向上することができる。

【0025】

図1は、ASTM規格番号を有する代表的なカーボンブラックであるASTMグレードについて、その(24M4)/ Dst と N_2SA の関係を示すグラフである。図1において、横軸は N_2SA (m^2/g)、縦軸は(24M4)/ Dst ($mL/100g/nm$)である。図1に示す通り、従来の規格化されたカーボンブラックの(24M4)/ Dst は N_2SA に対し概ね1次直線(図1の破線)で表され、その傾きは約0.0093、切片は0.0133である。

【0026】

これに対し、本発明で使用するカーボンブラックでは、 N_2SA に対し、アグリゲート特性の比(24M4)/ Dst の上限が、前記式(1)により制限されている。この境界線(前記式(1)の不等号を等号にした一次直線)を図2に実線で記載した。また本願明細書の実施例で使用するカーボンブラックを○印でプロットした。なお図2の破線はASTMグレードのカーボンブラックから求められた1次直線である。アグリゲート特性の比(24M4)/ Dst および N_2SA がこの関係を満たすことにより、引張り破断強度および引張り破断伸びを優れたものにすることができる。

【0027】

本発明において、前記式(1)で特定されるカーボンブラックは、上述した範囲の N_2SA 、圧縮DBP吸収量(24M4)および比 $\Delta Dst/Dst$ を有するとき、ゴム組成物の $\tan \delta$ (60℃)を小さくしながら、引張り破断強度、引張り破断伸び、ゴム硬度、耐摩耗性などの機械的特性を維持・向上することができる。

【0028】

本発明で使用するカーボンブラックの Dst は、特に制限されるものではないが、好ましくは160nm以上、好ましくは170nm以上であるとよい。 Dst が160nm未満であると、発熱が悪化する虞がある。

【0029】

上述した特性を有するカーボンブラックは、例えば、カーボンブラック製造炉における原料油導入条件、全空気の供給量、燃料油及び原料油の導入量、反応時間(最終原料油導入位置から反応停止までの燃焼ガスの滞留時間)などの製造条件を調整して製造することができる。

【0030】

本発明において、カーボンブラックとしては、上述した特性を有するカーボンブラックと、その他のカーボンブラックを共に使用することができる。このとき、特定のコロイダル特性を有するカーボンブラックが占める割合が50質量%を超えるものとし、カーボンブラックの合計をジエン系ゴム100質量部に対し、20質量部以上60質量部未満にする。このようにその他のカーボンブラックを共に配合することにより、ゴム組成物の $\tan \delta$ と機械的特性とのバランスを調整することができる。

【0031】

タイヤ用ゴム組成物には、加硫又は架橋剤、加硫促進剤、各種無機充填剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用ゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練してゴム組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来一般的な配合量とすることができる。本発明のタイヤ用ゴム組成物は、通常のゴム用混練機械、例えば、パンバリーミキサー、ニーダー、ロール等を使用して、上記各成分を混合することによって製造することができる。

【0032】

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、タイヤサイドまたはアンダートレッドを構成するゴムに好適に使用することができる。このとき、タイヤサイドまたはアンダートレッドの各部位に対応してジエン系ゴムに占めるブタジエンゴムの含有量を調整することが好ましい。即ち、タイヤサイドを構成するゴムに使用する場合はブタジエンゴムの含有量がジエン系ゴム100質量%中30～70質量%であるとよく、アンダートレッドを構成するゴムに使用する場合はブタジエンゴムの含有量がジエン系ゴム100質量%中10～40質量%であるとよい。このようにタイヤサイドまたはアンダートレッドに本発明のゴム組成物を使用した空気入りタイヤは、走行時の発熱性が小さくなるので、転がり抵抗を小さくし燃費性能を改良することができる。同時に、ゴム組成物の機械的特性の改良により、操縦安定性、耐久性を従来レベル以上に維持・向上することができる。

10

【0033】

以下、実施例によって本発明をさらに説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

20

【実施例】

【0034】

11種類のカーボンブラック（CB-1～CB-11）を使用して38種類のゴム組成物（実施例1-1～1-9および2-1～2-9、標準例1～2、比較例1-1～1-9および2-1～2-9）を調製した。このうち3種類のカーボンブラック（CB-1～CB-3）は市販グレード、8種類のカーボンブラック（CB-4～CB-11）は試作品であり、それぞれのコロイダル特性を表1に示した。また図3において、各カーボンブラックCB-1～CB-11の（24M4）/D_{st}とN₂SAの関係をプロットすると共に、それぞれのカーボンブラックを参照する番号を付した。なお図3において実線は式（1）を等号にしたときの直線、破線はカーボンブラックのASTMグレードに相当する1次直線である。

30

【0035】

【表 1】

カーボンブラックの種類	CB-1	CB-2	CB-3	CB-4	CB-5	CB-6	CB-7	CB-8	CB-9	CB-10	CB-11
N ₂ SA	91	86	44	74	77	84	75	52	57	99	113
24M4	102	75	82	100	96	105	111	100	94	104	107
Dst	98	100	165	148	177	212	187	251	189	110	125
ΔDst	61	74	116	125	159	172	136	202	124	92	116
ΔDst/Dst	0.62	0.74	0.70	0.84	0.90	0.81	0.73	0.80	0.66	0.84	0.93
式(1)左辺 24M4/Dst	1.04	0.75	0.50	0.67	0.54	0.50	0.59	0.40	0.50	0.95	0.86
式(1)右辺 0.0093×N ₂ SA-0.06	0.79	0.74	0.35	0.63	0.66	0.72	0.64	0.42	0.47	0.86	0.99
式(1)の成否	×	×	×	×	○	○	○	○	×	×	○

【0036】

表 1 において、各略号はそれぞれ下記のコロイダル特性を表わす。

- ・ N₂SA : J I S K 6 2 1 7 - 7 に基づいて測定された窒素吸着比表面積
- ・ 24M4 : J I S K 6 2 1 7 - 4 (圧縮試料) に基づいて測定された圧縮 DBP 吸収量
- ・ Dst : J I S K 6 2 1 7 - 6 に基づいて測定されたディスク遠心光沈降法による凝集体のストークス径の質量分布曲線の最大値であるモード径
- ・ ΔDst : J I S K 6 2 1 7 - 6 に基づいて測定されたディスク遠心光沈降法による凝集体のストークス径の質量分布曲線において、その質量頻度が最大点の半分の高さのときの分布の幅 (半値幅)
- ・ ΔDst / Dst : 比 ΔDst / Dst の値
- ・ 式 (1) の左辺 (24M4) / Dst の計算値

- ・式(1)の右辺 $0.0093 \times N_2SA - 0.06$ の計算値
- ・式(1)の成否：左辺<右辺が成立するときが○、成立しないときを×で表す。

【0037】

また表1において、カーボンブラックCB1～CB3は、それぞれ以下の市販グレードを表わす。

- ・CB1：新日化カーボン社製ニテロン#200IS、N339
- ・CB2：東海カーボン社製シースト300、N326
- ・CB3：新日化カーボン社製ニテロン#10N、N550

【0038】

カーボンブラックCB4～CB11の製造

10

円筒反応炉を使用して、表3に示すように全空気供給量、燃料油導入量、原料油導入量、反応時間を変えて、カーボンブラックCB4～CB11を製造した。

【0039】

【表2】

カーボンブラックの種類		CB-4	CB-5	CB-6	CB-7	CB-8	CB-9	CB-10	CB-11
製造条件	全空気供給量	1300	1325	1375	1325	1050	1100	1450	1550
	燃料油導入量	65	62	55	60	60	70	75	72
	原料油導入量	320	315	295	310	305	315	320	335
	反応時間	230	245	250	250	260	240	200	205

20

30

40

【0040】

タイヤ用ゴム組成物の調製及び評価

上述した11種類のカーボンブラック(CB1～CB11)を用いて、表7の配合剤を共通に添加した、表3～6に示す配合からなる38種類のゴム組成物(実施例1-1～1-9および2-1～2-9、標準例1～2、比較例1-1～1-9および2-1～2-9)を調製するに当たり、それぞれ硫黄及び加硫促進剤を除く成分を秤量し、55Lのニー

50

ダーで15分間混練した後、そのマスターバッチを放出し室温冷却した。このマスターバッチを55Lのニーダーに供し、硫黄及び加硫促進剤を加え、混合しタイヤ用ゴム組成物を得た。なお、表7に記載の配合剤の量は、表3～6に記載のゴム成分（NRおよびBR）100質量部に対する質量部で記載した。

【0041】

得られた38種類のゴム組成物を、それぞれ所定形状の金型中で、160℃、20分間加硫して試験片を作製し、実施例1-1～1-9、標準例1、および比較例1-1～1-9の19種類のゴム組成物については、下記に示す方法により耐疲労屈曲性、20℃における貯蔵弾性率 E' （20℃）、および60℃における $\tan\delta$ の評価を行い、実施例2-1～2-9、標準例2、および比較例2-1～2-9の19種類のゴム組成物について

10

は、耐疲労屈曲性に替えて、下記に示す方法により100℃における破断伸びの評価を行った。

【0042】

耐屈曲疲労性

得られた試験片をJIS K6260に準拠しデマチャ屈曲試験により、室温で毎分300回の屈曲を加え、亀裂長さが20mmに達するまでの屈曲回数を求めた。得られた結果は、標準例1の値を100とする指数として、表3～4に示した。この指数値が大きいほど耐屈曲疲労性に優れ、空気入りタイヤのサイドに使用したときに耐クラック性に優れることを意味する。

【0043】

100℃における破断伸び

得られた試験片からJIS K6251に準拠してJIS 3号ダンベル型試験片（厚さ2mm）を切り出し、この試験片の引張り破断伸びを、JIS K6251に準拠し温度23℃、引張り速度500mm/分の条件で測定した。得られた結果は、標準例2の値を100とする指数として、表5～6に示した。この指数値が大きいほど引張り破断伸びが大きく、空気入りタイヤのアンダートレッドに使用したときにキャップトレッド部のブロック剛性に優れることを意味する。

20

【0044】

20℃における貯蔵弾性率

得られた試験片をJIS K6394に準拠して、東洋精機製作所社製粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hzの条件で、温度20℃における貯蔵弾性率 E' （20℃）を測定した。得られた E' （20℃）の結果は、表3～4では標準例1の値を100とする指数とし、表5～6では標準例2の値を100とする指数として、表3～6の「 E' （20℃）」の欄に示した。この指数値が大きいほど貯蔵弾性率が大きく、ゴム硬度に優れることを意味する。

30

【0045】

60℃の $\tan\delta$

得られた試験片をJIS K6394に準拠して、東洋精機製作所社製粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hzの条件で、温度60℃における損失正接 $\tan\delta$ を測定した。得られた $\tan\delta$ の結果は、表3～4では標準例1の値を100とする指数とし、表5～6では標準例2の値を100とする指数として、表3～6の「 $\tan\delta$ （60℃）」の欄に示した。この指数値が小さいほど発熱性が小さく、タイヤにしたときの転がり抵抗が小さく燃費性能が優れることを意味する。

40

【0046】

【表 3】

	標準例1	比較例1-1	比較例1-2	比較例1-3	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	比較例1-4	比較例1-5	比較例1-6
NR	質量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
BR	質量部	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
カーボンブラック	質量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
種類		CB-1	CB-2	CB-3	CB-4	CB-5	CB-6	CB-7	CB-8	CB-9	CB-10
N ₂ SA	m ² /g	91	86	44	74	77	84	75	52	57	99
24M4	mL/100g	102	75	82	100	96	105	111	100	94	104
ΔDst/Dst	—	0.62	0.74	0.70	0.84	0.90	0.81	0.73	0.80	0.66	0.84
Dst	nm	98	100	165	148	177	212	187	251	189	110
式(1)の成否		×	×	×	×	○	○	○	○	×	×
耐屈曲疲労性	指数	100	105	120	105	110	105	110	110	110	95
E'(20°C)	指数	100	95	80	90	120	125	120	110	90	105
Tanδ(60°C)	指数	100	95	80	90	90	95	90	90	90	110
											115

【0047】

10

20

30

40

【表 4】

	実施例1-5	実施例1-6	実施例1-7	比較例1-7	比較例1-8	実施例1-8	実施例1-9	比較例1-9
NR	質量部	75	70	30	25	40	40	40
BR	質量部	25	30	70	75	60	60	60
カーボンブラック	質量部	40	40	40	40	10	20	55
種類		CB-8	CB-8	CB-8	CB-8	CB-8	CB-8	CB-8
N ₂ SA	m ² /g	52	52	52	52	52	52	52
24M4	mL/100g	100	100	100	100	100	100	100
ΔDst/Dst	—	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Dst	nm	251	251	251	251	251	251	251
式(1)の成否		○	○	○	○	○	○	○
耐屈曲疲労性	指数	100	105	120	120	130	125	105
E'(20°C)	指数	100	105	105	95	95	100	120
Tanδ(60°C)	指数	105	95	80	80	75	80	95
								110

【 0 0 4 8 】

10

20

30

【表 5】

	標準例2	比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	比較例2-4	比較例2-5	比較例2-6
NR	質量部	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
BR	質量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
カーボンブラック	質量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
種類		CB-1	CB-2	CB-3	CB-4	CB-5	CB-6	CB-7	CB-8	CB-9	CB-10
N ₂ SA	m ² /g	91	86	44	74	77	84	75	52	57	99
24M4	mL/100g	102	75	82	100	96	105	111	100	94	104
ΔDst/Dst	—	0.62	0.74	0.70	0.84	0.90	0.81	0.73	0.80	0.66	0.84
Dst	nm	98	100	165	148	177	212	187	251	189	110
式(1)の成否		×	×	×	×	○	○	○	○	×	×
破断伸び(100°C)	指数	100	105	120	105	110	105	110	120	110	95
E'(20°C)	指数	100	95	80	90	120	125	120	105	90	105
Tanδ(60°C)	指数	100	95	80	90	90	95	90	110	90	110

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

【表 6】

	比較例2-7	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7	比較例2-8	実施例2-8	実施例2-9	比較例2-9
NR	質量部	95	90	60	50	80	80	80
BR	質量部	5	10	40	50	20	20	20
カーボンブラック	質量部	40	40	40	40	10	20	65
種類		CB-8	CB-8	CB-8	CB-8	CB-8	CB-8	CB-8
N ₂ S _A	m ² /g	52	52	52	52	52	52	52
24M4	mL/100g	100	100	100	100	100	100	100
ΔDst/Dst	—	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
Dst	nm	251	251	251	251	251	251	251
式(1)の成否		○	○	○	○	○	○	○
破断伸び(100°C)	指数	130	125	110	100	130	105	90
E'(20°C)	指数	100	100	105	110	95	120	125
Tanδ(60°C)	指数	105	100	90	85	75	95	110

【0050】

表3～6において使用した原材料の種類を下記に示す。

- ・NR：天然ゴム、PT. NUSIRA社製SIR20
- ・BR：ブタジエンゴム、日本ゼオン社製NIPOL BR 1220
- ・CB1～CB11：上述した表1に示したカーボンブラック

【0051】

【表 7】

タイヤ用ゴム組成物の共通配合	
ステアリン酸	1.0 質量部
亜鉛華	3.0 質量部
加硫促進剤	1.0 質量部
硫黄	2.0 質量部

【0052】

表7において使用した原材料の種類を下記に示す。

- ・ステアリン酸：NOF CORPORATION社製ステアリン酸YR
- ・酸化亜鉛：正同化学工業社製酸化亜鉛3種
- ・加硫促進剤：大内新興化学工業社製ノクセラー CZ-G
- ・硫黄：細井化学工業社製油処理イオウ

【0053】

表3～4から明らかなように実施例1-1～1-9のタイヤ用ゴム組成物は、耐屈曲疲労性、貯蔵弾性率 E' （20℃）、および $\tan \delta$ （60℃）が従来レベル以上に維持・向上することが確認された。尚、実施例1-5のタイヤ用ゴム組成物は、ブタジエンゴムの配合量がタイヤサイド用ゴム組成物として好適な範囲よりも少ないため、耐屈曲疲労性は従来レベルを維持するに留まり、タイヤサイド用ゴム組成物としては必ずしも十分な性能を有するとは言えない。

10

【0054】

表3から明らかなように、比較例1-1のゴム組成物は、カーボンブラックCB-2の圧縮DBP吸収量（24M4）が95mL/100g未満、かつ式（1）を満たさないため、 E' （20℃）が劣る。比較例1-2のゴム組成物は、カーボンブラックCB-3の圧縮DBP吸収量（24M4）が95mL/100g未満、かつ式（1）を満たさないため、 E' （20℃）が劣る。比較例1-3のゴム組成物は、カーボンブラックCB-4が式（1）を満たさないため、 E' （20℃）が劣る。比較例1-4のゴム組成物は、カーボンブラックCB-9の圧縮DBP吸収量（24M4）が95mL/100g未満、かつ式（1）を満たさないため、 E' （20℃）が劣る。比較例1-5のゴム組成物は、カーボンブラックCB-10の窒素吸着比表面積 N_2SA が90m²/gを超え、かつ式（1）を満たさないため、耐屈曲疲労性、 $\tan \delta$ （60℃）が劣る。比較例1-6のゴム組成物は、カーボンブラックCB-11の窒素吸着比表面積 N_2SA が90m²/gを超えるので、耐屈曲疲労性、発熱性が劣る。

20

【0055】

表4から明らかなように、比較例1-7のゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に占めるブタジエンゴムの割合が70質量%よりも多いため、 E' （20℃）が劣る。比較例1-8のゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に対するカーボンブラックCB-8の配合量が20質量部よりも少ないため、 E' （20℃）が劣る。比較例1-9のゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に対するカーボンブラックCB-8の配合量が60質量部よりも多いため、耐屈曲疲労性および $\tan \delta$ （60℃）が劣る。

30

【0056】

表5～6から明らかなように実施例2-1～2-9のタイヤ用ゴム組成物は、破断伸び（100℃）、貯蔵弾性率 E' （20℃）、および $\tan \delta$ （60℃）が従来レベル以上に維持・向上することが確認された。尚、実施例2-7のタイヤ用ゴム組成物は、ブタジエンゴムの配合量がアンダートレッド用ゴム組成物として好適な範囲よりも多いため、破断伸び（100℃）は従来レベルを維持するに留まり、アンダートレッド用ゴム組成物としては必ずしも十分な性能を有するとは言えない。

【0057】

表5から明らかなように、比較例2-1のゴム組成物は、カーボンブラックCB-2の圧縮DBP吸収量（24M4）が95mL/100g未満、かつ式（1）を満たさないため、 E' （20℃）が劣る。比較例2-2のゴム組成物は、カーボンブラックCB-3の圧縮DBP吸収量（24M4）が95mL/100g未満、かつ式（1）を満たさないため、 E' （20℃）が劣る。比較例2-3のゴム組成物は、カーボンブラックCB-4が式（1）を満たさないため、 E' （20℃）が劣る。比較例2-4のゴム組成物は、カーボンブラックCB-9の圧縮DBP吸収量（24M4）が95mL/100g未満、かつ式（1）を満たさないため、 E' （20℃）が劣る。比較例2-5のゴム組成物は、カーボンブラックCB-10の窒素吸着比表面積 N_2SA が90m²/gを超え、かつ式（1）を満たさないため、破断伸び（100℃）、 $\tan \delta$ （60℃）が劣る。比較例2-6のゴム組成物は、カーボンブラックCB-11の窒素吸着比表面積 N_2SA が90m²/gを

40

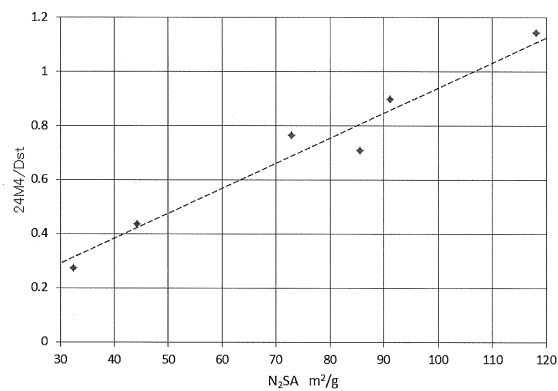
50

超えるので、破断伸び（ 100°C ）、 $\tan \delta$ （ 60°C ）が劣る。

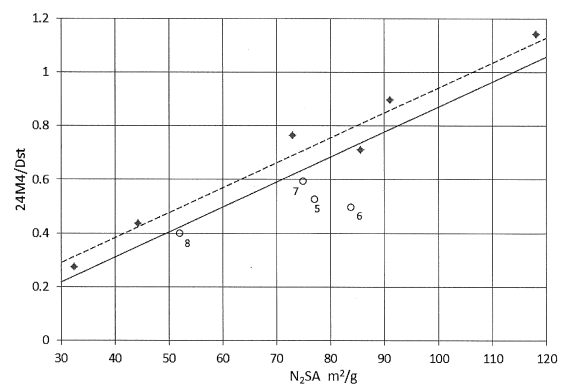
【0058】

表6から明らかなように、比較例2-7のゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に占めるブタジエンゴムの割合が10質量%よりも多いため、 $\tan \delta$ （ 60°C ）が劣る。比較例2-8のゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に対するカーボンブラックCB-8の配合量が20質量部よりも少ないため、 E' （ 20°C ）が劣る。比較例2-9のゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に対するカーボンブラックCB-8の配合量が60質量部よりも多いため、耐屈曲疲労性および $\tan \delta$ （ 60°C ）が劣る。

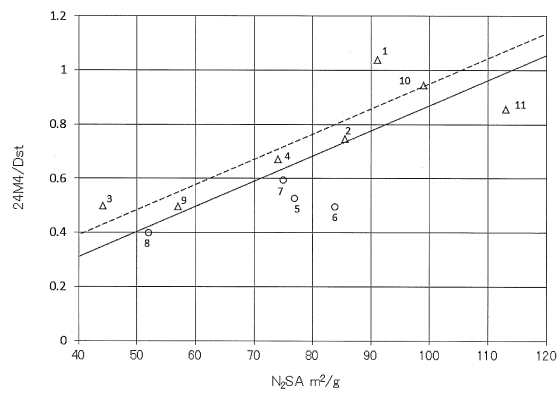
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 岡部 佐知子

- (56)参考文献 特開平02-024335 (JP, A)
特開2010-180291 (JP, A)
特開2010-111773 (JP, A)
特開2006-063284 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 9/00-9/10
B60C 1/00
C08K 3/00-3/40
C08L 7/00-7/02