

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5214930号
(P5214930)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	
CO8L 7/00 (2006.01)	CO8L 7/00	
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2007-230293 (P2007-230293)	(73) 特許権者	000003148
(22) 出願日	平成19年9月5日(2007.9.5)		東洋ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2009-62430 (P2009-62430A)		大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(43) 公開日	平成21年3月26日(2009.3.26)	(74) 代理人	100059225
審査請求日	平成22年3月31日(2010.3.31)		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	山本 進弥
			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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジエン系ゴム成分100重量部に対して、バガスを炭化して得られた炭化物を粉砕してなる多孔質性粒子であってBET比表面積が10～300m²/gであるバガス炭0.5～50重量部と、カーボンブラック及びシリカの少なくとも一方を含んでなり、前記バガス炭、カーボンブラック及びシリカの合計配合量が、前記ジエン系ゴム成分100重量部に対して30～100重量部である

ことを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】

前記炭化物が、外気と遮断された乾留炉内でバガスを加熱し炭化して得られたものである

ことを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のゴム組成物を空気入りタイヤの少なくとも一部に使用した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、ゴム組成物及びそのゴム組成物をタイヤの少なくとも一部に使用した空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車の低燃費化の要求はますます高まり、タイヤの転がり抵抗を低減することが強く求められている。転がり抵抗性はゴム組成物の発熱性と関係することが知られており、ゴムのヒステリシスロス（ $\tan \delta$ ）を低減すること、すなわちゴム組成物の損失係数（ $\tan \delta$ ）を低く抑えることが効果的である。

【0003】

ゴム組成物の発熱性を抑える技術としては、種々提案されており、例えば、天然ゴム及びポリブタジエンゴムを65重量%以上含む加硫可能なゴム100重量部、シリカ及び/又は窒素吸着比表面積（ $N_2 SA$ ）が $20 \sim 85 m^2 / g$ のカーボンブラックを合計量で30～80重量部並びに特定の環状ポリスルフィドを0.1～10重量部を含むことで、高硬度でかつ強度、伸びが高く $\tan \delta$ の上昇を抑えるサイドトレッド用ゴム組成物が開示されている（特許文献1）。

10

【0004】

近年、自動車用燃料としてエタノール燃料が注目され、その需要量が急上昇しており、その原料のさとうきびを搾った後の残りかすであるバガスの再利用が種々検討されている。例えば、土壌改質剤、工場のエネルギー源や家畜の飼料、紙の原料としての利用方法が検討されている。

【0005】

最近ではバガスから炭を作ることも行われ、バガス炭は、多孔質なため微生物が生育しやすく、リンを溶解し保水力も強いため農地に入れることで土壌を改質し収量増や品質向上につながるできるとされている。

20

【0006】

一方で、タイヤ用ゴム組成物において、多孔質粒子を配合し用いることは、例えば、ゴム基材100重量部に対して、平均粒子径が $20 \mu m$ 以下でしかも比表面積が $800 m^2 / g$ 以上の多孔性粒子（活性炭）を2～30重量部配合してなるトレッド用ゴム組成物（特許文献2）、また、ゴム100重量部に対し、平均粒径 $30 \sim 500 \mu m$ の活性炭粒子1～10重量部および平均粒径 $50 \sim 1000 \mu m$ の粉末加硫ゴムを前記活性炭配合量と同重量部かあるいはそれ以下配合してなるスタッドレスタイヤ用ゴム組成物（特許文献3）、更に、ジエン系ゴム成分100重量部に対して、植物の多孔質性炭化物（竹炭）からなる平均粒径 $10 \sim 500 \mu m$ の粒状体を1～20重量部配合してなるゴム組成物（特許文献4）が開示され、いずれもタイヤの氷雪性能、特に氷上摩擦力を向上させることが記載されているが、多孔質を有する上記バガス炭をゴム組成物に配合使用することは知られていない。

30

【特許文献1】特開2005-146076号公報

【特許文献2】特開2000-211315号公報

【特許文献3】特開平11-269306号公報

【特許文献4】特開2005-162865号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

タイヤ用に用いられるゴム組成物は、転がり抵抗性やタイヤ耐久性を確保するために低発熱かつ高補強性であることが求められる。このような要求に応えるため、従来より天然ゴム成分主体の配合で、天然ゴムにSBRやBRをブレンドすることにより、ゴム組成物の $\tan \delta$ をできるだけ小さくし、ゴム組成物自体の発熱を抑制する方法が検討されているが、天然ゴムの比率を上げていくと、破壊強度は向上するものの、低発熱性は得られない傾向にあり、低発熱と補強特性とのより高度な両立は困難であった。

【0008】

また、ゴム組成物にはロール加工性及び押出加工性等の加工性に優れ、成形表面肌が良好であることが要求されるが、補強性フィラーの添加量を多くすると加工性が低下して表

50

面肌が悪化する傾向が見られていた。

【0009】

本発明は、以上の点に鑑みて、天然ゴムまたは天然ゴムとジエン系合成ゴムのブレンド系において、低発熱性と補強特性とを高度に両立させ、タイヤの低燃費化を図るとともに耐久性に優れ、かつ加工性と表面肌のよいタイヤ用に好適なゴム組成物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】

【0010】

本発明者は、上記課題を解決するため、補強性フィラーとして多孔質性粒子を種々検討したところ、特定の比表面積を有するバガス炭が加工性と補強性とをバランス良く維持しながらゴム組成物の発熱性を低下させることを見出したものである。

10

【0011】

すなわち、本発明は、ジエン系ゴム成分100重量部に対して、バガスを炭化して得られた炭化物を粉碎してなる多孔質性粒子であって BET比表面積が $10 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるバガス炭0.5～50重量部と、カーボンブラック及びシリカの少なくとも一方を含んでなることを特徴とするゴム組成物である。

【0012】

本発明のゴム組成物においては、前記バガス炭、カーボンブラック及びシリカの合計配合量が、前記ジエン系ゴム成分100重量部に対して30～100重量部であることが好ましい。

20

【0013】

また、本発明は、前記ゴム組成物を空気入りタイヤの少なくとも一部に使用したことを特徴とする空気入りタイヤにある。

【発明の効果】

【0014】

本発明のゴム組成物によれば、低発熱性と補強特性とを高度に両立させ、タイヤの低燃費化を図るとともに耐久性に優れ、かつ加工性と表面肌のよいタイヤ用に好適な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最良の形態】

【0015】

本発明のゴム組成物には、ゴム成分としてジエン系ゴムを使用する。ジエン系ゴムとしては、天然ゴムの他、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリルゴムなどのジエン系合成ゴムが挙げられ、これらはいずれか1種を単独で用いても、2種以上を任意の比率でブレンドし用いてもよい。これらのジエン系合成ゴムの製造は乳化重合でも、溶液重合であってもよく、またマイクロ構造も特に限定されない。

30

【0016】

本発明に使用されるバガス炭は、サトウキビの搾りかすであるバガスを炭化させて多孔質性粒子（粉末）としたものである。バガス炭の製造方法は、特に限定されず、例えば、外気と遮断された乾留炉内において、バガスを400～800の範囲内で所定時間加熱して炭化し、得られた炭化物を粉碎機で粉碎することにより調製することができる。

40

【0017】

本発明のゴム組成物では、BET比表面積が $10 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるバガス炭が用いられる。バガス炭のBET比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であるとゴム成分との結合力が弱くなり補強特性が低下傾向を示し、BET比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると発熱性の低減効果が減少し、また加工性、表面肌の改善効果が発現されなくなる。BET比表面積は、より好ましくは $20 \sim 280 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、特に好ましくは $25 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。ここで、BET比表面積は、JIS K 6217に準じて測定される値である。

【0018】

50

バガス炭のBET比表面積は、例えば、その製造に際して、炭化温度を400～800の範囲で適宜設定することにより調整可能である。より詳細には、炭化温度を400～800の範囲において50間隔で設定し、それぞれの温度条件において最高炭化温度の維持時間を3時間とした条件で炭化させることにより、炭化温度に応じてBET比表面積の異なるバガス炭が得られる。

【0019】

上記バガス炭は、ジエン系ゴム成分100重量部に対して0.5～50重量部配合される。バガス炭の配合量が0.5重量部未満では、本発明の上記効果が発現されず、50重量部を超えると発熱は低下するが、ゴム組成物の補強性も低下し両者のバランスが得られなくなる。

10

【0020】

上記バガス炭の平均粒径は、特に限定されないが、0.1～500μmであることが好ましい。ここで、平均粒径は、堀場製作所製LA700により測定された値である。

【0021】

本発明のゴム組成物は、上記バガス炭と共に、補強性フィラーとしてカーボンブラック及びシリカの少なくとも一方を含んでなるものである。バガス炭のみではゴム組成物の補強性が不十分となるため、カーボンブラック及びシリカのすくなくとも一方と併用することで、補強性を維持しつつ発熱性を改善することができる。

【0022】

使用されるカーボンブラックとしては、特に限定されることはなく、SAF、ISAF、HAF、FEF、GPF等の各グレードのカーボンブラックを使用することができ、タイヤでの使用部位や用途により、これらの1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

20

【0023】

また、シリカとしては、例えば、BET比表面積(BET)が250m²/g以下であり、かつDBP吸油量が200ml/100g以下のコロイダル特性を有するものが挙げられる。このようなシリカは加工性を維持することができるとともに、タイヤの発熱性を低減させることができる。

【0024】

このようなシリカは、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、中でも破壊特性と低転がり抵抗の両立する湿式シリカが好ましく、また生産性に優れる点からも好ましい。市販品として、東ソー・シリカ(株)のニップシールAQ、トクヤマ(株)のトクシールなどが使用できる。

30

【0025】

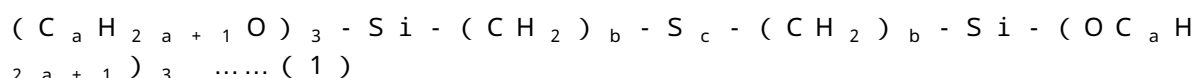
さらに、シリカとしてはアミン類や有機高分子などで表面処理しポリマーとの親和性を改善した表面処理シリカなどを用いてもよい。

【0026】

なお、シリカを用いる場合は、前記シリカ量に対して2～25重量%のシランカップリング剤を使用することが好ましく、より好ましくは5～15重量%の範囲で使用される。

シランカップリング剤としては、例えば、下記式(1)で表されるスルフィド結合を有するシランカップリング剤が挙げられる。

40



式(1)中、aは1～3の整数、bは1～4の整数である。cはスルフィド部の硫黄数を表し、平均値は2～4である。

【0027】

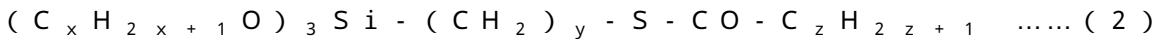
このような式(1)で表されるシランカップリング剤としては、例えば、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)ポリスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)ポリスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)ポリ

50

スルフィドなどが挙げられる。中でも、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドやビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドなどが好ましく、市販品としては、デグサ社の「Si-69」、「Si-75」などを使用することができる。

【0028】

また、下記式(2)で表されるシランカップリング剤を使用することもできる。



式(2)中、xは1~3の整数、yは1~5の整数、zは5~9の整数である。

【0029】

上記式(2)で表されるシランカップリング剤は保護化メルカプトシランであり、式(2)において、x=2、y=3、z=7である、GEシリコーンズ社の「NEXT」が市販品として挙げられる。

10

【0030】

本発明のゴム組成物においては、前記バガス炭、カーボンブラック及びシリカの合計配合量が、ジエン系ゴム成分100重量部に対して30~100重量部であることが好ましい。これら補強性フィラーの合計配合量が30重量部未満では、補強性を維持することが難しくなり、100重量部を超えると、加工性と表面肌が低下する傾向となる。補強性フィラーの合計配合量は、より好ましくは40~80重量部である。

【0031】

本発明のゴム組成物には、上記成分の他に、ゴム工業において通常に用いられる軟化剤、可塑剤、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤、ワックス、加硫剤、加硫助剤、樹脂類などの各種配合剤を、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じ適宜配合し用いることができる。該ゴム組成物は、パンバリーミキサー、ニーダ等のゴム用混練機を用いて常法により調製される。

20

【0032】

本発明により得られるゴム組成物は、低発熱性と補強特性とを高度に両立させることができるので、タイヤ用ゴム組成物として好適に用いられる。詳細には、乗用車用、トラックやバスの大型タイヤなど各種用途、サイズの空気入りタイヤにおいて、トレッドゴム(キャプトレッドゴム、ベーストレッドゴム)、サイドウォールゴム、ベルト被覆ゴム、プライ被覆ゴム、インナーライナーゴム、リムストリップなど、種々のゴム部材として用

30

【実施例】

【0033】

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。

【0034】

下記表1に示す配合処方に従い、容量20リットルの密閉式パンバリーミキサーを用いて混練することにより、各ゴム組成物を調製した。表1中の各成分は次の通りである。

【0035】

- ・天然ゴム：RSS #3 (Tg = -60)
- ・ブタジエンゴム：宇部興産(株)「BR150B」(ハイシスタイプ：1,4-ブタジエン単位量 = 97重量%、Tg = -104)
- ・カーボンブラックN339：東海カーボン(株)「シーストKH」(BET比表面積 91 m²/g)
- ・シリカ：東ソー・シリカ(株)「ニップシールAQ」
- ・バガス炭(1)：BET比表面積 250 m²/g、平均粒径 12 μm
- ・バガス炭(2)：BET比表面積 30 m²/g、平均粒径 20 μm
- ・備長炭：BET比表面積 125 m²/g
- ・カーボンブラックN660：東海カーボン(株)「シーストV」(BET比表面積 35 m²/g)
- ・カップリング剤：上記式(1)で表されるシランカップリング剤、デグサ社製「Si6

40

50

9」。

【0036】

上記バガス炭(1)は、乾留炉内において約600 で加熱・炭化し、得られた炭化物を粉碎機で粉碎したものである。上記バガス炭(2)は、炭化温度を約400 とした以外は、バガス炭(1)と同様の製造方法により得られたものである。BET比表面積は、島津製作所製「トライスター3000」を用いてBET法により測定した比表面積である。

【0037】

各ゴム組成物には、共通配合として、ジエン系ゴム成分100重量部に対して、オイル(ジャパンエナジー(株)「JOMOプロセスP200」)20重量部、ステアリン酸(花王(株)「ルナックス-20」)2重量部、亜鉛華(三井金属鉱業(株)「亜鉛華1種」)3重量部、老化防止剤(住友化学(株)「アンチゲン6C」)2重量部、ワックス(大内新興化学工業(株)「サンノックN」)2重量部、加硫促進剤(住友化学(株)「ソクシノールCZ」)1.5重量部、硫黄(鶴見化学工業(株)「粉末硫黄」)2.1重量部を配合した。

10

【0038】

得られた各ゴム組成物について、発熱性の指標としてtan、補強特性の指標として破断強度、加工性の指標としてゴム表面肌を、下記方法により評価した。結果を表1に示す。

【0039】

[tan]

東洋精機(株)製、粘弾性試験機を使用し、周波数10Hz、静歪み10%、動歪み1%、60 の条件で測定し、比較例1を100とする指数で示した。数値が小ほど発熱が小さく良好である。

20

【0040】

[破断強度(TB)]

JIS K6251に準じて、上島製作所(株)製自動引張り試験機にて測定し、比較例1を100とする指数で示した。数値が大ほど良好である。

【0041】

[ゴム表面肌]

各ゴム組成物をロール加工して得られた試験片について表面状態を観察し、比較例1を「3」とした5段階の官能評価を実施した。数字が大きいくほどゴム表面肌が良好であり、従って、加工性に優れることを意味する。

30

【表 1】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
配 合 (重 量 部)	天然ゴム	60	60	60	60	60	60	60	60
	ブタジエンゴム	40	40	40	40	40	40	40	40
	カーボンブラックN339	50	25	40	40	40	10	40	15
	シリカ		25						25
	バガス炭 (1)				10	1	40		10
	バガス炭 (2)							10	
	備長炭			10					
	カーボンブラックN660								
	カップリング剤		2.5						2.5
	$\tan \delta @ 60^\circ\text{C}$	100	96	99	94	92	98	87	89
破断強度 T B	100	97	92	90	98	99	89	94	97
ゴム表面肌	3	2	2	4	3	3	4	5	3

【 0 0 4 2 】

表 1 から知られるように、本発明に係る実施例は、低発熱性と補強特性とを高度に両立させることができ、また、ゴム表面肌（加工性）も良好であった。これに対し、バガス炭の代わりに備長炭を配合した比較例 3 では、低発熱性の改善効果は得られず、補強特性も低下していた。また、バガス炭（2）の代わりに B E T 比表面積が同等のカーボンブラックを配合した比較例 4 では、実施例 4 に比べて、補強特性の低下が大きく、また低発熱性の改善も小さく、低発熱性と補強特性の両立効果に劣るものであった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 3 】

本発明のゴム組成物は、特にタイヤ用に好適に用いられ、各種空気入りタイヤのトレッ

10

20

30

40

50

ド部、サイドウォール部、ビード部、インナライナー、タイヤコード被覆用ゴムなどタイヤ各部位のゴム材料として好適に利用することができる。

フロントページの続き

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 特表2003-529518(JP,A)
特表平01-502343(JP,A)
特開平07-188467(JP,A)
特開2006-321958(JP,A)
特開2006-316209(JP,A)
特開2005-290139(JP,A)
特開2005-187525(JP,A)
特開2005-002065(JP,A)
特開平09-143311(JP,A)
特開平08-053002(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 7/00-21/02