

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4338564号
(P4338564)

(45) 発行日 平成21年10月7日(2009.10.7)

(24) 登録日 平成21年7月10日(2009.7.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 15/00 (2006.01)

C O 8 L 15/00

B 6 0 C 1/00 (2006.01)

B 6 0 C 1/00

A

C O 8 K 3/36 (2006.01)

C O 8 K 3/36

C O 8 K 5/098 (2006.01)

C O 8 K 5/098

C O 8 K 5/548 (2006.01)

C O 8 K 5/548

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-84399 (P2004-84399)
 (22) 出願日 平成16年3月23日(2004.3.23)
 (65) 公開番号 特開2005-272508 (P2005-272508A)
 (43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)
 審査請求日 平成17年6月16日(2005.6.16)

(73) 特許権者 000183233
 住友ゴム工業株式会社
 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
 (74) 代理人 100065226
 弁理士 朝日奈 宗太
 (72) 発明者 八木 則子
 兵庫県神戸市中央区筒井町2丁目1番1号
 S R I 研究開発株式会社内
 (72) 発明者 村岡 清繁
 兵庫県神戸市中央区筒井町2丁目1番1号
 S R I 研究開発株式会社内

審査官 宮本 純

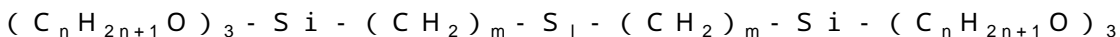
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エポキシ化天然ゴムを5～100重量%含むゴム成分100重量部に対して、
 窒素吸着比表面積が100～300m²/gのシリカを5～150重量部、
 ステアリン酸アルカリ土類金属塩を1～10重量部、ならびに
 該シリカ100重量部に対して以下の式で示されるシランカップリング剤を1～20重量
 部含有するタイヤトレッド用ゴム組成物。



(式中、nは1～3の整数、mは1～4の整数であり、1はポリスルフィド部の硫黄原子
 の数をあらわし、2、1～3、5である)

【請求項2】

請求項1記載のタイヤトレッド用ゴム組成物を用いた空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、供給問題による石油価格の高騰や石油の枯渇が懸念されているだけでなく、省資
 源や炭酸ガス排出抑制の規制強化など環境問題的観点からも、天然素材が見直される風潮

にある。タイヤ業界においても例外ではなく、合成ゴムの代替材料として天然ゴムが注目されている。天然ゴムは機械的強度が強く、耐摩耗性に優れているため、トラック/バス用タイヤなど大型タイヤに多く使用されている。しかしながら、天然ゴムは側鎖に分子量の小さなメチル基しかもっておらず、ガラス転移温度 (T_g) が -60 と低いため、グリップ性能に劣るという問題があった。また、天然材料であるために耐オゾン性や耐熱老化性、耐候性などに劣るという問題があった。

【0003】

これら問題を解決するため、環化天然ゴムや塩化天然ゴム、エポキシ化天然ゴムなどの天然ゴム誘導体を用いられている。たとえば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4において、タイヤ材料としてエポキシ化天然ゴムを用いる方法が提案されている。エポキシ化天然ゴムは天然ゴムの不飽和二重結合がエポキシ化されたものであり、極性基であるエポキシ基によって分子凝集力が増大するため天然ゴムよりもガラス転移温度 (T_g) が高く、かつ、機械的強度や耐摩耗性、耐ガス透過性にすぐれている。特に、シリカを含むゴム組成物においては、シリカ表面のシラノール基とエポキシ化天然ゴムのエポキシ基が相互作用を起こすといわれており、そのためカーボンプラックを充填した配合に匹敵するほどの機械的強度や耐摩耗性が得られる。しかし、エポキシ化天然ゴムはヒステリシスロスが大きくウェットグリップ性能に優れている反面、シリカをもつてしても転がり抵抗特性が悪いという欠点があった。さらに、シリカとエポキシ化天然ゴムの相互作用が強いために、エポキシ化天然ゴムと他のジエン系ゴムのブレンド配合系においてはシリカのエポキシ化天然ゴム側への偏在が起こり、加工性に劣るだけでなく、硬度上昇や耐摩耗性、耐熱老化性が悪化するという問題があった。

【0004】

【特許文献1】特開平6-220254号公報

【特許文献2】特開平7-90123号公報

【特許文献3】特開平7-149955号公報

【特許文献4】特開2001-233995号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、耐摩耗性および耐熱性が改善されたタイヤトレッド用ゴム組成物およびそれを用いて得られたタイヤ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】

【0006】

本発明は、エポキシ化天然ゴムを5～100重量%含むゴム成分100重量部に対して、窒素吸着比表面積が100～300 m^2/g のシリカを5～150重量部、ステアリン酸アルカリ土類金属塩を1～10重量部、ならびに該シリカ100重量部に対して以下の式で示されるシランカップリング剤を1～20重量部含有するタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

$$(C_nH_{2n+1}O)_3-Si-(CH_2)_m-Si-(CH_2)_m-Si-(C_nH_{2n+1}O)_3$$

(式中、 n は1～3の整数、 m は1～4の整数であり、1はポリスルフィド部の硫黄原子の数をあらわし、2.1～3.5である)

【0008】

また、本発明は、前記タイヤトレッド用ゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、特定のエポキシ化天然ゴム、シリカ、シランカップリング剤およびステアリン酸金属塩をタイヤトレッド用ゴム組成物に配合することにより、耐摩耗性、耐熱性を改善することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

10

20

30

40

50

以下本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分、シリカ、シランカップリング剤およびステアリン酸金属塩からなる。

【0012】

ゴム成分は、エポキシ化天然ゴムを含有する。エポキシ化天然ゴムとしては、市販のエポキシ化天然ゴムを用いてもよいし、天然ゴムをエポキシ化して用いてもよい。天然ゴムをエポキシ化する方法としては特に限定されるものではなく、クロルヒドリン法、直接酸化法、過酸化水素法、アルキルヒドロペルオキシド法、過酸法などの方法を用いて行なうことができ、例えば、天然ゴムに過酢酸や過ギ酸などの有機過酸を反応させる方法などがあげられる。

10

【0013】

エポキシ化天然ゴムのエポキシ化率は5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましい。エポキシ化率が5モル%未満では、ゴム組成物に対する改質効果が小さい傾向がある。また、エポキシ化率は80モル%以下であることが好ましく、60モル%以下であることがより好ましい。エポキシ化率が80モル%をこえると、ポリマー成分がゲル化してしまうため好ましくない。

【0014】

エポキシ化天然ゴムの含有量は、ゴム成分中に5重量%以上、好ましくは10重量%以上である。エポキシ化天然ゴムが5重量%未満では、十分なグリップ性能が得られないため好ましくない。また、エポキシ化天然ゴムの含有量は100重量%以下である。

20

【0015】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物において、エポキシ化天然ゴム以外に用いられるゴム成分としては、天然ゴムおよび/またはジエン系合成ゴムがあげられる。ジエン系合成ゴムとしては、具体的にスチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソプレンゴム(IR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、クロロプレンゴム(CR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)などがあげられる。これらのゴム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。

【0016】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、シリカを含有する。シリカとしては湿式法または乾式法により製造されたシリカがあげられるが、特に制限はない。

30

【0017】

シリカの窒素吸着比表面積(N_2SA)は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。シリカの N_2SA が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、補強効果が小さい。また、シリカの N_2SA は $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $280\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。シリカの N_2SA が $300\text{ m}^2/\text{g}$ をこえると分散性が低下し、ゴム組成物の発熱性が増大するため好ましくない。

【0018】

シリカの含有量は、ゴム成分100重量部に対して5重量部以上、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。シリカの含有量が5重量部未満では十分な低発熱性、ウェットグリップ性能が得られない。また、シリカの含有量は150重量部以下、好ましくは120重量部以下、より好ましくは100重量部以下である。シリカの含有量が150重量部をこえると加工性、作業性が悪化するため好ましくない。

40

【0019】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、シランカップリング剤を含有する。本発明で好適に使用できるシランカップリング剤は下記式で表わされる。



(式中、 n は1~3の整数、 m は1~4の整数であり、1はポリスルフィド部の硫黄原子の数をあらわす)

50

【0020】

式中において、1はポリスルフィド部の硫黄原子の数をあらわす。ここで1の平均値が2.1～3.5であることが好ましい。1の平均値が2.1未満ではシランカップリング剤とゴム成分との反応性が劣る傾向があり、3.5をこえると加工中などにゲル化を促進してしまうおそれがある。

【0021】

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)ポリスルフィドなどがあげられる。これらのシランカップリング剤の中では、カップリング剤添加効果とコストの両立からビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドなどが好適に用いられる。これら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。

10

【0022】

シランカップリング剤の含有量は、前記シリカ100重量部に対して1重量部以上、好ましくは2重量部以上である。シランカップリング剤の含有量が1重量部未満では分散改良など十分な効果が得られない。また、シランカップリング剤の含有量は20重量部以下、好ましくは15重量部以下である。シランカップリング剤の含有量が20重量部をこえるとコストがかかるのに対して十分なカップリング効果が得られず、補強性、耐摩耗性が低下するため好ましくない。分散効果およびカップリング効果を考慮すると、シランカップリング剤の含有量は2～15重量部であることが好ましい。

20

【0023】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、ステアリン酸金属塩を含有する。ステアリン酸金属塩としては、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、12-ヒドロキシステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛などがあげられる。耐熱性改良効果とエポキシ化天然ゴムとの相溶性の面からアルカリ土類金属塩が好ましく、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、12-ヒドロキシステアリン酸バリウムがより好ましい。

30

【0024】

ステアリン酸金属塩の含有量は、ゴム成分100重量部に対して1重量部以上、好ましくは1.5重量部以上である。ステアリン酸金属塩の含有量が1重量部未満では十分な相溶効果、耐熱性改善効果が得られない。また、ステアリン酸金属塩の含有量は10重量部以下、好ましくは8重量部以下である。ステアリン酸金属塩の含有量が10重量部をこえると硬度やモジュラスの低下がおり耐摩耗性が悪化するため好ましくない。

【0025】

なお、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物には、エポキシ化天然ゴム、ジエン系ゴム、シリカ、シランカップリング剤、ステアリン酸金属塩以外に、必要に応じて、カーボンブラックなどの補強剤、オイルなどの軟化剤、老化防止剤、硫黄などの加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤などの通常のゴム工業で使用される配合剤を適宜配合することができる。

40

【0026】

本発明のタイヤは、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を用い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タイヤトレッド用ゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤの各部材の形状にあわせて押し出し加工し、タイヤ成型機上に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タイヤを得る。

【実施例】

50

【 0 0 2 7 】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、これは本発明の目的を限定するものではない。

【 0 0 2 8 】

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 3

(1) 各種薬品の説明

天然ゴム : R S S # 3

エポキシ化天然ゴム : Kumplan Guthrie Berhad社 (マレーシア) 製の E N R - 5 0 (エポキシ化率 : 5 0 モル %)

スチレンブタジエンゴム : J S R (株) 製の S B R 1 5 0 2 (スチレン単位量 : 2 3 . 5 重量 %) 10

シリカ : デグッサ社製の U l t r a s i l V N 3 ($N_2S A : 210 m^2 / g$)

シランカップリング剤 : デグッサ社製の S i 2 6 6 (ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド) (式中における l の平均値 : 2 . 2)

(C_2H_5O)₃ - S i - (CH_2)₃ - S i - (CH_2)₃ - S i - (OC_2H_5)₃

ステアリン酸カルシウム : 日本油脂 (株) 製の G F 2 0 0

ステアリン酸バリウム : 堺化学工業 (株) 製のステアリン酸バリウム

老化防止剤 : 大内新興化学工業 (株) 製の ノクラック 6 C (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 20

酸化亜鉛 : 三井金属鉱業 (株) 製の亜鉛華 1 号

硫黄 : 鶴見化学工業 (株) 製の粉末硫黄

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

加硫促進剤 D P G : 大内新興化学工業 (株) 製の ノクセラー D (1 , 3 - ジフェニルグアニジン)

【 0 0 2 9 】

表 1 に示す各種薬品の配合内容に従って、混練り配合し、各種供試ゴムを得た。これらの配合物を 1 6 0 で 2 0 分間プレス加硫して加硫物を得、これらについて以下に示す各特性の試験を行なった。 30

【 0 0 3 0 】

(2) 試験方法の説明

< 加工性試験 >

J I S K 6 3 0 0 に定められたムーニー粘度の測定法に従い、1 3 0 で測定した。比較例 1 のムーニー粘度 (M L 1 + 4) を 1 0 0 とし、下記計算式で指数表示した。指数が大きいほど、ムーニー粘度が低く、加工性が優れる。

(ムーニー粘度指数) =

(比較例 1 の M L 1 + 4) / (各配合の M L 1 + 4) × 1 0 0

【 0 0 3 1 】

< 摩耗試験 >

ランボーン摩耗試験機にて、温度 2 0 、スリップ率 2 0 % 、試験時間 5 分間の条件でランボーン摩耗量を測定し、各配合の容積損失を計算し、比較例 1 の損失量を 1 0 0 とし下記計算式で指数表示した。指数が大きいほど耐摩耗性が優れる。 40

(摩耗指数) = (比較例 1 の損失量) / (各配合の損失量) × 1 0 0

【 0 0 3 2 】

< 転がり抵抗試験 >

粘弾性スペクトロメーター V E S ((株) 岩本製作所製) を用いて、温度 7 0 、初期歪 1 0 % 、動歪 2 % の条件下で各配合の $\tan \delta$ を測定し、比較例 1 の $\tan \delta$ を 1 0 0 とし、下記計算式で指数表示した。指数が大きいほど転がり抵抗特性が優れる。

(転がり抵抗指数) = (比較例 1 の $\tan \delta$) / (各配合の $\tan \delta$) × 1 0 0 50

【 0 0 3 3 】

< ウェットスキッド指数 >

スタンレー社製のポータブルスキッドテスターを用いて A S T M E 3 0 0 - 8 3 の方法に従って測定し、比較例 1 の測定値を 1 0 0 として下記計算式で指数表示した。指数が大きいほどウェットグリップ性能が優れる。

$$(\text{ウェットスキッド指数}) = (\text{各配合の数値}) / (\text{比較例 1 の数値}) \times 1 0 0$$

【 0 0 3 4 】

(引張試験)

J I S K 6 2 5 1 に準拠して、1 0 0 % 引張時の引張応力 (1 0 0 % モジュラス)、破断時の応力および破断時の伸びを測定した。

10

【 0 0 3 5 】

(硬度)

J I S K 6 2 5 3 に準拠して、タイプ A デュロメータ硬さを測定した。

【 0 0 3 6 】

(熱老化試験)

加硫ゴムを 8 0 のオープンで 9 6 時間放置後、引張試験および硬度を測定し、老化前の測定値を 1 0 0 として下記計算式で指数表示した。指数が大きいほど耐熱性に優れる。

$$(\text{老化後 1 0 0 \% モジュラス}) =$$

$$(\text{老化前の 1 0 0 \% モジュラス}) / (\text{老化後の 1 0 0 \% モジュラス}) \times 1 0 0$$

$$(\text{老化後破断時の応力}) =$$

$$(\text{老化後の破断時の応力}) / (\text{老化前の破断時の応力}) \times 1 0 0$$

$$(\text{老化後破断時の伸び}) =$$

$$(\text{老化後の破断時の伸び}) / (\text{老化前の破断時の伸び}) \times 1 0 0$$

$$(\text{老化後硬度}) = (\text{老化前硬度}) / (\text{老化後硬度}) \times 1 0 0$$

20

【 0 0 3 7 】

【表 1】

表 1

		実施例	比較例
		1	1
配合量 (重量部)	天然ゴム	—	—
	エポキシ化天然ゴム	100	100
	スチレンブタジエンゴム	—	—
	シリカ	50	50
	シランカップリング剤	5	5
	ステアリン酸カルシウム	5	—
	ステアリン酸バリウム	—	—
	老化防止剤	1	1
	ステアリン酸	2	2
	酸化亜鉛	3	3
	硫黄	1.5	1.5
	加硫促進剤TBBS	1	1
	加硫促進剤DPG	0.5	0.5
評価結果	加工性 (指数)	118	100
	耐摩耗性 (指数)	107	100
	転がり抵抗特性 (指数)	99	100
	ウェットグリップ性能 (指数)	100	100
	100%モジュラス (MPa)	5.3	4
	破断時の応力 (MPa)	16.5	10.5
	破断時の伸び (%)	350	260
	硬度	74	75
	熱老化後特性		
	100%モジュラス (指数)	62	61
	破断時の応力 (指数)	79	66
	破断時の伸び (指数)	46	40
	硬度 (指数)	92	90

【0038】

表1の結果によれば、ステアリン酸金属塩を配合することにより引張特性、耐摩耗性、熱老化後特性が改善されることがわかる。

【 0 0 3 9 】

【 表 2 】

表 2

		実施例		比較例	
		2	3	2	
配合量 (重量部)	天然ゴム	50	50	50	10
	エポキシ化天然ゴム	50	50	50	
	スチレンブタジエンゴム	—	—	—	
	シリカ	50	50	50	
	シランカップリング剤	5	5	5	20
	ステアリン酸カルシウム	5	—	—	
	ステアリン酸バリウム	—	5	—	
	老化防止剤	1	1	1	
	ステアリン酸	2	2	2	
	酸化亜鉛	3	3	3	
	硫黄	1.5	1.5	1.5	
	加硫促進剤T B B S	1	1	1	
	加硫促進剤D P G	0.5	0.5	0.5	
評価結果	加工性 (指数)	121	118	100	30
	耐摩耗性 (指数)	122	120	100	
	転がり抵抗特性 (指数)	110	106	100	
	ウェットグリップ性能 (指数)	100	99	100	
	100%モジュラス (MPa)	3.5	3.8	4.5	
	破断時の応力 (MPa)	10.6	10.2	10.5	
	破断時の伸び (%)	300	290	210	40
	硬度	75	77	80	
	熱老化後特性				
	100%モジュラス (指数)	70	72	59	
	破断時の応力 (指数)	85	82	73	
	破断時の伸び (指数)	60	55	50	
	硬度 (指数)	95	94	92	

【 0 0 4 0 】

表 2 の結果によれば、エポキシ化天然ゴムと天然ゴムのブレンド配合においてステアリ

ン酸金属塩を配合することにより、耐摩耗性および転がり抵抗特性が大幅に改善されることがわかる。また、熱老化後特性も改善されており、とくに100%モジュラスの改善幅が大きいことがわかる。

【0041】

【表 3】

表 3

		実施例	比較例
		4	3
配合量 (重量部)	天然ゴム	—	—
	エポキシ化天然ゴム	40	40
	スチレンブタジエンゴム	60	60
	シリカ	50	50
	シランカップリング剤	5	5
	ステアリン酸カルシウム	5	—
	ステアリン酸バリウム	—	—
	老化防止剤	1	1
	ステアリン酸	2	2
	酸化亜鉛	3	3
	硫黄	1.5	1.5
	加硫促進剤T B B S	1	1
	加硫促進剤D P G	0.5	0.5
評価結果	加工性（指数）	128	131
	耐摩耗性（指数）	113	100
	転がり抵抗特性（指数）	101	100
	ウェットグリップ性能（指数）	101	100
	100%モジュラス（MPa）	4.6	5.1
	破断時の応力（MPa）	12.1	8.8
	破断時の伸び（%）	330	200
	硬度	71	76
	熱老化後特性		
	100%モジュラス（指数）	67	58
	破断時の応力（指数）	92	78
	破断時の伸び（指数）	71	45
	硬度（指数）	95	90

【 0 0 4 2 】

表 3 の結果によれば、エポキシ化天然ゴムとスチレンブタジエンゴムのブレンド配合においてもステアリン酸金属塩を配合することにより、耐摩耗性および熱老化後特性が改善

10

20

30

40

50

されることがわかる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-151276(JP,A)
特開平07-149955(JP,A)
特開平07-090123(JP,A)
特開平11-269307(JP,A)
特開平06-248114(JP,A)
特開平11-060810(JP,A)
特開平10-087675(JP,A)
国際公開第97/048267(WO,A1)
国際公開第97/048264(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 7/00 - 21/02
C08K 5/098