

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5933497号
(P5933497)

(45) 発行日 平成28年6月8日(2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L	9/00	(2006.01)	CO8L 9/00
CO8K	3/04	(2006.01)	CO8K 3/04
CO8K	3/36	(2006.01)	CO8K 3/36
B60C	1/00	(2006.01)	B60C 1/00 A
CO8L	9/06	(2006.01)	CO8L 9/06

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-192066 (P2013-192066)
 (22) 出願日 平成25年9月17日 (2013.9.17)
 (65) 公開番号 特開2015-59140 (P2015-59140A)
 (43) 公開日 平成27年3月30日 (2015.3.30)
 審査請求日 平成26年12月18日 (2014.12.18)

(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 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 土田 剛史
 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 宮崎 達也
 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 石野 崇
 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】 空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シス含量95モル%以上、ビニル含量1モル%以下、重量平均分子量53万以上の油展ブタジエンゴムと、結合スチレン量30~50質量%、重量平均分子量70万以上のスチレンブタジエンゴムと、シリカと、カーボンブラックとを含有し、
前記油展ブタジエンゴムが希土類元素系触媒を用いて合成されたブタジエンゴムであり、
 ゴム固形分100質量%中、前記油展ブタジエンゴムに含まれるブタジエンゴムの含有量が10~67質量%、前記スチレンブタジエンゴムの含有量が10~50質量%であるゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤ。

【請求項2】

前記ゴム固形分100質量部に対して、前記シリカの含有量が15~125質量部、前記カーボンブラックの含有量が3~70質量部、前記シリカ及びカーボンブラックの合計含有量が60~135質量部である請求項1記載の空気入りタイヤ。

【請求項3】

前記ゴム固形分100質量部に対して、架橋剤由来の全硫黄量が0.5~1.4質量部である請求項1又は2記載の空気入りタイヤ。

【請求項4】

前記スチレンブタジエンゴムは、重量平均分子量90万以上の油展乳化重合スチレンブタジエンゴムである請求項1~3のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項5】

10

20

更に別途添加されるオイルの配合量が、前記ゴム固形分100質量部に対して、7質量部以下である請求項1～4のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項6】

前記ゴム固形分100質量部に対して、窒素吸着比表面積 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボンブラックを10質量部以上含む請求項1～5のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、所定のゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤに関する。

10

【背景技術】

【0002】

タイヤのトレッドには、ウェットグリップ性能、低燃費性、耐摩耗性等の性能が要求される。特に北米市場ではユーザーの平均月間走行距離が長いことから、耐摩耗性が重視されている。したがってウェットグリップ性能や低燃費性、更にはコスト面を維持しつつ、耐摩耗性を向上することが望まれている。

【0003】

一般に、シリカ配合は、良好なウェットグリップ性能が得られるものの、カーボンブラック配合と比較すると、耐摩耗性が劣る。シリカを増量、又は耐摩耗性に優れた微粒子シリカ若しくはポリマーとの結合力の強いシランカップリング剤を用いることで、耐摩耗性の

20

向上を図ることも考えられるが、それに伴いシランカップリング剤のコストが上昇するため、ポリマー、軟化剤の改良によって、耐摩耗性を向上することが期待されている。

【0004】

特許文献1には、軟化点 $-20\sim-45$ の液状樹脂及び特定のシリカを配合することで、耐摩耗性、低燃費性及びウェットグリップ性能を改善したタイヤトレッド用ゴム組成物が開示されているが、コスト面を考慮しながら、これらの性能を改善するという点について、未だ改善の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-053296号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記課題を解決し、所定のゴム組成物を用いて作製したトレッドを有し、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性がバランス良く改善され、同時に優れた耐久性も有する空気入り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】

【0007】

本発明は、シス含量95モル%以上、ビニル含量1モル%以下、重量平均分子量53万以上の油展ブタジエンゴムと、結合スチレン量30～50質量%、重量平均分子量70万以上のスチレンブタジエンゴムと、シリカと、カーボンブラックとを含有し、前記油展ブタジエンゴムが希土類元素系触媒を用いて合成されたブタジエンゴムであり、ゴム固形分100質量%中、前記油展ブタジエンゴムに含まれるブタジエンゴムの含有量が10～65質量%、前記スチレンブタジエンゴムの含有量が10～50質量%であるゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤに関する。

40

【0008】

前記ゴム固形分100質量部に対して、前記シリカの含有量が15～125質量部、前記カーボンブラックの含有量が3～70質量部、前記シリカ及びカーボンブラックの合計含有量が60～135質量部であることが好ましい。

50

【0009】

前記ゴム固形分100質量部に対して、架橋剤由来の全硫黄量が0.5~1.4質量部であることが好ましい。

【0010】

前記スチレンブタジエンゴムは、重量平均分子量90万以上の油展乳化重合スチレンブタジエンゴムであることが好ましい。

【0011】

更に別途添加されるオイルの配合量が、前記ゴム固形分100質量部に対して、7質量部以下であることが好ましい。

【0012】

前記ゴム固形分100質量部に対して、窒素吸着比表面積 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボンブラックを10質量部以上含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、特定の油展ブタジエンゴムと、特定のスチレンブタジエンゴムと、シリカと、カーボンブラックとを所定量の含有するゴム組成物を用いて作製したトレッドを有する空気入りタイヤであるので、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性がバランス良く改善され、同時に優れた耐久性も得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】ポリマーの分散の状態の模式図の一例

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の空気入りタイヤは、特定の油展ブタジエンゴムと、特定のスチレンブタジエンゴムと、シリカと、カーボンブラックとを所定量含有する所定のゴム組成物を用いて作製したトレッドを有するものである。これにより、良好な低燃費性、ウェットグリップ性能を維持しながら、耐摩耗性が顕著に改善され、コスト上昇を抑制しつつ、これらの性能バランスを改善できる。同時に、優れた耐チッピング性等の耐久性も得ることが可能である。

【0016】

前記性能バランスや耐久性が改善される理由は明らかではないが、特定の油展ブタジエンゴムとすることでブタジエンゴムを柔らかくし、高分子量の特定スチレンブタジエンゴムとすることでポリマーが切れ難くする。これらの2つの働きにより、図1(b)のように、ブタジエン相とスチレンブタジエン相が複雑に入り組んだ相を形成する。そのため、通常シリカが混和しにくいブタジエン相に多くのシリカが分配し、通常カーボンブラックが混和しにくいスチレンブタジエン相に多くのカーボンブラックが分配し、両ゴム相へ両フィラーが偏りなく分配・分散するため、各種性能が改善されるものと推察される。

【0017】

先ず、前記トレッドを構成するゴム組成物について説明する。

本発明におけるトレッド用ゴム組成物は、希土類元素系触媒を用いて合成され、シス含量95モル%以上、ビニル含量1モル%以下、重量平均分子量53万以上の油展ブタジエンゴム(油展BR)と、結合スチレン量30~50質量%、重量平均分子量70万以上のスチレンブタジエンゴム(SBR)と、シリカと、カーボンブラックとを含有する。

【0018】

上記油展BRについて、希土類元素系触媒は公知のものを使用でき、例えば、ランタン系列希土類元素化合物、有機アルミニウム化合物、アルミノキサン、ハロゲン含有化合物、必要に応じてルイス塩基を含む触媒が挙げられる。なかでも、ランタン系列希土類元素化合物としてネオジウム(Nd)含有化合物を用いたNd系触媒が特に好ましい。

【0019】

ランタン系列希土類元素化合物としては、原子番号57~71の希土類金属のハロゲン化合物、カルボン酸塩、アルコラート、チオアルコラート、アミド等が挙げられる。なかでも

10

20

30

40

50

、前述のとおり、Nd系触媒の使用が高シス含量、低ビニル含量のBRが得られる点で好ましい。

【0020】

上記油展BRのシス含量は、95モル%以上であり、好ましくは96モル%以上である。95モル%未満であると、良好な耐摩耗性、耐久性が得られない。なお、シス含量の上限は特に限定されず、100モル%でもよい。

【0021】

上記油展BRのビニル含量は、1モル%以下であり、好ましくは0.5モル%以下である。1モル%を超えると、耐摩耗性が低下するおそれがある。なお、ビニル含量の下限は特に限定されず、0モル%でもよい。

10

【0022】

上記油展BRの重量平均分子量(Mw)は、53万以上であり、好ましくは60万以上、より好ましくは70万以上である。一方、Mwの上限は特に限定されないが、好ましくは100万以下、より好ましくは95万以下である。100万を超えると、ポリマーの分散が困難、かつ、フィラーの取り込みが困難となり、低燃費性が悪化する傾向がある。

【0023】

上記油展BRは、ポリマー製造段階から、ブタジエンゴムに、油展成分としてオイルなどを添加したゴムであり、該油展成分としては、パラフィンオイル、アロマトイル、ナフテンオイル、軽度抽出溶媒和物(MES(mild extraction solvents))、処理留出物芳香族系抽出物(TDAE(treated distillate aromatic extracts))、等が挙げられる。なかでも、MES、TDAEが好ましい。

20

【0024】

上記油展BRの油展量(BR分100質量部に対する油展成分の含有量)は特に限定されず、適宜設定すれば良く、通常、5~100質量部、好ましくは10~50質量部である。

【0025】

上記油展BRは、例えば、希土類系触媒を用いて公知の方法で調製でき、市販品も使用可能である。市販品としては、ランクセス(株)製のBUNA-CB29 TDAE(Nd系触媒を用いて合成した希土類系BR、ゴム成分100質量部に対してTDAEを37.5質量部含有、シス含量:95.8モル%、Mw:76万)、ランクセス(株)製のBUNA-CB29 MES(Nd系触媒を用いて合成した希土類系BR、ゴム成分100質量部に対してMESを37.5質量部含有、シス含量:96.1モル%、Mw:73.7万)等が挙げられる。

30

【0026】

ゴム固形分(ゴム組成物中に含まれるゴム成分の固形分量)100質量%中、上記油展BRに含まれるBR分(BR固形分量)の含有量は、10質量%以上、好ましくは15質量%以上、より好ましくは25質量%以上である。該含有量は、67質量%以下、好ましくは55質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。10質量%未満であると、耐摩耗性及び耐久性が悪化するおそれがあり、67質量%を超えると、ゴム成分に対するシリカの相溶性が低下し、低燃費性が悪化するおそれがある。

40

【0027】

上記ゴム組成物は、BR成分として、上記油展BR以外の他のBR(非油展BR等)を含んでもよい。

【0028】

ゴム固形分100質量%中、上記油展BRに含まれるBR分及び他のBRに含まれるBR分の合計含有量(BR固形分の総量)は、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。また、該含有量は、好ましくは70質量%以下、より好ましくは65質量%以下である。上記範囲内であると、本発明の効果を十分に発揮できる。

【0029】

50

次に、上記SBRについて、その結合スチレン量は、30質量%以上、好ましくは34質量%以上である。また、該結合スチレン量は、50質量%以下、好ましくは46質量%以下である。30質量%未満であると、ウェットグリップ性能が不十分となるおそれがあり、50質量%を超えると、ポリマーの分散が困難になったり、低燃費性が悪化するおそれがある。

【0030】

上記SBRの重量平均分子量(Mw)は、70万以上、好ましくは80万以上、より好ましくは90万以上、更に好ましくは100万以上である。一方、Mwの上限は特に限定されないが、好ましくは150万以下、より好ましくは130万以下である。70万未満であると、耐摩耗性が低下するおそれがあり、150万を超えると、ポリマーの分散が困難

10

【0031】

上記SBRのビニル含量は、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、更に好ましくは15モル%以上である。また、該ビニル含量は、好ましくは60モル%以下、より好ましくは50モル%以下である。上記範囲内であると、本発明の効果を十分に発揮できる。

【0032】

上記SBRとしては、特に限定されず、乳化重合SBR(E-SBR)、溶液重合SBR(S-SBR)などが挙げられ、油展されていても、油展されていなくてもよい。なかでも、耐摩耗性の観点から、油展E-SBRが好ましく、また、油展各種シリカ用変性SBR(各種変性剤でポリマーの末端や主鎖が変性された油展SBRなど)も使用可能である。

20

【0033】

油展SBRを配合する場合、ポリマー製造段階から、スチレンブタジエンゴムに、油展成分としてオイルなどを添加したゴムであり、該油展成分としては、前記の同様のもの等が挙げられる。なかでも、アロマオイル、TDAE、ナフテンオイル、MESが好ましい。

【0034】

上記油展SBRの油展量(SBR分100質量部に対する油展成分の含有量)は特に限定されず、適宜設定すれば良く、通常、5~100質量部、好ましくは10~50質量部である。

30

【0035】

上記SBRは、例えば、アニオン重合法、溶液重合法、乳化重合法等、公知の方法を用いて調製でき、市販品も使用可能である。市販品としては、日本ゼオン(株)製のNipol 9548、JSR(株)製の0122等が挙げられる。

【0036】

ゴム固形分100質量%中、上記SBRの含有量は、10質量%以上、好ましくは15質量%以上である。また、該含有量は、50質量%以下、好ましくは40質量%以下である。10質量%未満であると、ウェットグリップ性能が悪化するおそれがあり、50質量%を超えると、高発熱、BR量の減量につながり、低燃費性及び耐摩耗性が悪化するおそれがある。なお、上記SBRが油展SBRの場合、上記SBRの含有量とは、油展SBRに含まれるSBR分(SBR固形分量)の含有量のことである。

40

【0037】

上記ゴム組成物は、SBR成分として、上記SBR以外の他のSBRを含んでもよい。

【0038】

ゴム固形分100質量%中、上記SBR及び他のSBRに含まれるSBR分の合計含有量(SBR固形分の総量)は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上である。また、該含有量は、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である。上記範囲内であると、摩耗に良いBRを適量使用し、ゴム配合中の総オイル量を適量にでき、本発明の効果を十分に発揮できる。

【0039】

50

なお、本明細書において、BRのシス含量（シス-1,4-結合ブタジエン単位量）及びビニル含量（1,2-結合ブタジエン単位量）、SBRのビニル含量は、赤外吸収スペクトル分析法により測定でき、SBRの結合スチレン量は、 H^1 -NMR測定により算出される。BR、SBRの重量平均分子量（Mw）は、実施例で示す方法により、求めることができる。

【0040】

上記ゴム組成物において、BR分及びSBR分の配合比率（BR分質量/SBR分質量）は、好ましくは20/80~80/20、より好ましくは30/70~70/30、更に好ましくは30/70~67/33である。当該配合比率が20/80未満の場合や80/20を超える場合、本発明の効果が十分に発揮されない傾向がある。なお、ライトトラック用タイヤの場合、接地面圧力が高く、ウェットグリップ性能は自動的に高くなるため、SBRは比較的少量で良い。

10

【0041】

上記ゴム組成物のゴム成分として、上記BR分及びSBR分の他に、イソプレン系ゴム、スチレンイソブレンブタジエンゴム（SIBR）、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）等のジエン系ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（X-IIR）等の非ジエン系ゴム等が挙げられる。なかでも、ジエン系ゴムが好ましく、低燃費性、耐久性の観点から、イソプレン系ゴムがより好ましい。

【0042】

イソプレン系ゴムとしては、合成イソブレンゴム（IR）、天然ゴム（NR）、改質天然ゴム等が挙げられる。NRには、脱タンパク質天然ゴム（DPNR）、高純度天然ゴム（HPNR）も含まれ、改質天然ゴムとしては、エポキシ化天然ゴム（ENR）、水素添加天然ゴム（HNR）、グラフト化天然ゴム等が挙げられる。なかでも、NR、IRが好ましく、NRがより好ましい。

20

【0043】

イソブレン系ゴムを配合する場合、ゴム成分100質量%中のイソブレン系ゴムの含有量は、10~30質量%が好ましい。上記範囲内であると、本発明の効果を十分に発揮できる。

【0044】

上記ゴム組成物には、シリカ及びカーボンブラックの両フィラーが含まれる。両フィラーのうち、シリカは上記SBRに、カーボンブラックは上記油展BRに取り込まれやすい傾向があるため、上記油展BR、上記SBR、シリカ及びカーボンブラックを組み合わせることで、本発明の効果を発揮することができる。

30

【0045】

シリカとしては、特に限定されず、例えば、乾式法シリカ（無水シリカ）、湿式法シリカ（含水シリカ）などを用いることができる。シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカ（含水シリカ）が好ましい。

【0046】

シリカのチッ素吸着比表面積（ N_2 SA）は、好ましくは $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、該 N_2 SAは、 $280\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。上記範囲内であると、本発明の効果を十分に発揮できる。

40

なお、シリカの N_2 SAは、ASTM D3037-81に準じて測定される。

【0047】

カーボンブラックとしては、例えば、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFなどが挙げられる。

【0048】

カーボンブラックのチッ素吸着比表面積（ N_2 SA）は、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、

50

該 N_2SA は、好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。なお、 N_2SA が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、耐摩耗性が低下するおそれがあり、 $250\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、十分な低燃費性、加工性が得られないおそれがある。なお、カーボンブラックの N_2SA は、JIS K 6217-2:2001によって求められる。

【0049】

シリカの含有量は、ゴム固形分100質量部に対して、好ましくは15質量部以上、より好ましくは20質量部以上である。また、該含有量は、好ましくは125質量部以下、より好ましくは120質量部以下である。15質量部未満であると、上記SBRに取り込まれるフィラー量が少なく、ウェットグリップ性能、補強性(耐摩耗性)が十分に得られないおそれがあり、125質量部を超えると、フィラー量が多くなりすぎて、フィラーの分散が困難となり、低燃費性が低下するおそれがある。

10

【0050】

カーボンブラックの含有量は、ゴム固形分100質量部に対して、好ましくは3質量部以上、より好ましくは5質量部以上である。また、該含有量は、好ましくは70質量部以下、より好ましくは65質量部以下である。3質量部未満であると、上記油展BRに取り込まれるフィラー量が少なく、耐摩耗性が十分に得られず、ゴムの紫外線耐劣化性が大幅に低下するおそれがあり、70質量部を超えると、ウェットグリップ性能及び低燃費性が低下するおそれがある。

【0051】

シリカ及びカーボンブラックの合計含有量は、ゴム固形分100質量部に対して、好ましくは60質量部以上、より好ましくは65質量部以上である。また、該合計含有量は、好ましくは135質量部以下、より好ましくは130質量部以下である。60質量部未満であると、耐摩耗性が低下するおそれがあり、135質量部を超えると、低燃費性が低下するおそれがある。

20

【0052】

シリカ及びカーボンブラックの配合比率(シリカ/カーボンブラック(質量比))は、好ましくは $20/80 \sim 96/4$ 、より好ましくは $25/75 \sim 85/15$ である。 $20/80$ 未満では、低燃費性及びウェットグリップ性能が低下するおそれがあり、 $96/4$ を超えると、耐久性及び耐摩耗性が低下するおそれがある。

30

【0053】

前記ゴム組成物は、通常、硫黄、ハイブリッド架橋剤等の架橋剤を含有する。硫黄としては、ゴム工業において一般的に用いられる粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄、可溶性硫黄などが挙げられる。ハイブリッド架橋剤としては、市販品KA9188等が挙げられる。

【0054】

前記ゴム組成物において、架橋剤由来の全硫黄量は、ゴム固形分100質量部に対して、好ましくは0.4質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは0.8質量部以上である。また、該全硫黄量は、好ましくは1.6質量部以下、より好ましくは1.4質量部以下、更に好ましくは1.3質量部以下である。0.4質量部未満であると、加硫後の硬度(Hs)や隣接ゴム配合との共架橋が十分に得られないおそれがあり、1.6質量部を超えると、耐摩耗性が悪化するおそれがある。なお、架橋剤由来の全硫黄量とは、仕上げ練りで投入する全架橋剤中に含まれる純硫黄成分量であり、例えば、架橋剤として不溶性硫黄(オイル含有)を用いる場合はオイル分を除いた純硫黄量を意味する。

40

【0055】

上記ゴム組成物は、上記油展BRや油展SBR等、油展ゴムに含まれる油以外に、別途添加されるオイルの配合量が、ゴム固形分100質量部に対して、好ましくは7質量部以下、より好ましくは5質量部以下であり、配合しなくてもよい。油展ゴムを使用していることで、別途プロセスオイルとして配合するオイルの減量が可能となり、加工中の練りローター滑りやポリマー相間の滑りが抑制され、ポリマー相(ゴム成分)が混ざりやすくなり

50

、図1(b)のように、入り組んだ状態となりやすい。

【0056】

上記ゴム組成物は、ウェットグリップ性能、耐摩耗性及び破断時伸びを向上する目的で、レジンとして、軟化点が $-20 \sim 45$ のクマロンインデン樹脂を含んでもよい。上記クマロンインデン樹脂は、樹脂の骨格(主鎖)を構成するモノマー成分として、クマロン及びインデンを含む樹脂であり、クマロン、インデン以外に骨格に含まれるモノマー成分としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルインデン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

【0057】

上記クマロンインデン樹脂の軟化点は、 -20 以上であり、好ましくは -10 以上である。 -20 未満であると、低燃費性、破断時伸びの改善効果が十分に得られないおそれがある。該軟化点は、 45 以下、好ましくは 40 以下である。 45 を超えると、低燃費性、破断時伸びが悪化する傾向がある。

なお、クマロンインデン樹脂の軟化点は、JIS K 6220-1:2001に規定される軟化点を環球式軟化点測定装置で測定し、球が降下した温度である。

【0058】

レジンを配合する場合、レジンの含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上、より好ましくは 3 質量部以上である。また、該含有量は、好ましくは 30 質量部以下、より好ましくは 20 質量部以下である。 1 質量部未満であると、低燃費性、破断時伸びの改善効果が十分に得られないおそれがあり、 30 質量部を超えると、十分な硬度が得られないおそれがある。

【0059】

上記ゴム組成物には、前記成分以外にも、ゴム組成物の製造に一般に使用される配合剤、例えば、シランカップリング剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、加工助剤、老化防止剤、ワックス、加硫促進剤などを適宜配合することができる。

【0060】

本発明のゴム組成物は、以下の方法など、従来公知の方法で製造できる。

まず、パンバリーミキサー、オープンロールなどのゴム混練装置に硫黄及び加硫促進剤以外の成分を配合(添加)して混練りした後(ベース練り工程)、得られた混練物に、更に硫黄及び加硫促進剤を配合(添加)して混練りし(F練り)、その後加硫する方法などにより製造できる。該ゴム組成物は、タイヤのトレッドに使用される。

【0061】

前記ベース練り工程は、前記ゴム成分等を混練するものであれば特に限定されず、 1 工程でベース練り工程を行う方法の他に、ゴム成分、シリカ半量、シランカップリング剤半量を混練するX練り、X練りで混練した混練物、残りのシリカ、カーボンブラック、残りのシランカップリング剤、硫黄及び加硫促進剤を除くその他の成分を混練するY練り等に分割したベース練り工程でもよい。

【0062】

本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法で製造される。

すなわち、前記成分を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でトレッドの形状にあわせて押し出し加工し、他のタイヤ部材とともに、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。

【0063】

本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、大型乗用車用、大型SUV用タイヤ、トラック、バスなどの重荷重用タイヤ、ライトトラック用タイヤに好適であり、それぞれのウインタータイヤ、スタッドレスタイヤとして使用可能である。

【実施例】

【0064】

実施例に基づいて、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

10

20

30

40

50

ではない。

【 0 0 6 5 】

以下に製造例で用いた各種薬品について説明する。

乳化剤 (1) : ハリマ化成 (株) 製のロジン酸石鹼

乳化剤 (2) : 和光純薬工業 (株) 製の脂肪酸石鹼

電解質 : 和光純薬工業 (株) 製のリン酸ナトリウム

スチレン : 和光純薬工業 (株) 製のスチレン

ブタジエン : 高千穂商事 (株) 製の 1 , 3 - ブタジエン

分子量調整剤 : 和光純薬工業 (株) 製の t e r t - ドデシルメルカプタン

ラジカル開始剤 : 日油 (株) 製のパラメンタンヒドロペルオキシド

S F S : 和光純薬工業 (株) 製のソディウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート

E D T A : 和光純薬工業 (株) 製のエチレンジアミン四酢酸ナトリウム

触媒 : 和光純薬工業 (株) 製の硫酸第二鉄

重合停止剤 : 和光純薬工業 (株) 製の N , N ' - ジメチルジチオカルバメート

【 0 0 6 6 】

< 製造例 1 (油展 E - S B R) >

攪拌機付き耐圧反応器に水 1 2 0 0 g、乳化剤 (1) 2 7 g、乳化剤 (2) 0 . 9 g、電解質 4 . 8 g、スチレン 3 1 2 g、ブタジエン 2 8 8 g 及び分子量調整剤 0 . 1 5 g を仕込んだ。反応器温度を 5 とし、ラジカル開始剤 0 . 6 g 及び S F S 0 . 9 2 g を溶解した水溶液と、E D T A 0 . 4 2 g 及び触媒 0 . 3 g を溶解した水溶液とを反応器に添加して重合を開始した。重合開始から 5 時間後、重合停止剤 1 . 2 g を添加して反応を停止させ、ラテックスを得た。該ラテックスに T D A E 2 2 5 g を添加し、半日間放置しラテックスを吸油させた後、該ラテックスをアルコールに添加し、飽和塩化ナトリウム水溶液又はギ酸で pH 3 ~ 5 になるように調整しながら、凝固させ、クラム状の重合体を得た。該重合体を 4 0 の減圧乾燥機で乾燥し、固形ゴムを得た。

【 0 0 6 7 】

< 末端変性剤の作製 >

窒素雰囲気下、2 5 0 m l メスフラスコに 3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン (アヅマックス (株) 製) を 2 0 . 8 g 入れ、さらに無水ヘキサン (関東化学 (株) 製) を加え、全量を 2 5 0 m l にして作製した。

【 0 0 6 8 】

< 製造例 2 (油展 S - S B R) >

十分に窒素置換した 3 0 L 耐圧容器に n - ヘキサンを 1 8 L、スチレン (関東化学 (株) 製) を 8 0 0 g、ブタジエンを 1 2 0 0 g、テトラメチルエチレンジアミンを 1 . 1 m m o l 加え、4 0 に昇温した。次に、1 . 6 M ブチルリチウム (関東化学 (株) 製) を 1 . 8 m l 加えた後、5 0 に昇温させ 3 時間攪拌した。次に上記末端変性剤を 4 . 1 m l 追加し 3 0 分間攪拌を行った。反応溶液にメタノール 1 5 m l 及び 2 , 6 - t e r t - ブチル - p - クレゾール 0 . 1 g を添加後、T D A E 1 2 0 0 g 添加し 1 0 分間攪拌を行った。その後、スチームストリッピング処理によって重合体溶液から凝集体を回収した。得られた凝集体を 2 4 時間減圧乾燥させ、変性 S B R (S B R 5) を得た。結合スチレン量は 4 1 質量 % であった。M w は 1 , 1 9 6 , 0 0 0 であり、ビニル含量は 4 0 モル % であった。

【 0 0 6 9 】

< 製造例 3 (非油展 S - S B R) >

十分に窒素置換した 3 0 L 耐圧容器に n - ヘキサンを 1 8 L、スチレン (関東化学 (株) 製) を 5 4 0 g、ブタジエンを 1 4 6 0 g、テトラメチルエチレンジアミンを 1 7 m m o l 加え、4 0 に昇温した。次に、ブチルリチウムを 1 0 . 5 m l 加えた後、5 0 に昇温させ 3 時間攪拌した。次に 0 . 4 m o l / L の四塩化ケイ素 / ヘキサン溶液を 3 . 5 m l 加え、3 0 分攪拌を行った。次に、上記末端変性剤を 3 0 m l 追加し 3 0 分間攪拌を行った。反応溶液に 2 , 6 - t e r t - ブチル - p - クレゾール (大内新興化学工業 (株)

10

20

30

40

50

製) 0.2 g を溶かしたメタノール(関東化学(株)製) 2 mL を添加後、反応溶液を 18 L のメタノールが入ったステンレス容器に入れて凝集体を回収した。得られた凝集体を 24 時間減圧乾燥させ、変性 SBR (SBR6) を得た。結合スチレン量は 28 質量%であった。Mw は 717,000 であり、ビニル含量は 60 モル%であった。

【0070】

<製造例4(非油展S-SBR)>

十分に窒素置換した30 L 耐圧容器に n-ヘキサンを 18 L、スチレン(関東化学(株)製)を 740 g、ブタジエンを 1260 g、テトラメチルエチレンジアミンを 17 mmol 加え、40 に昇温した。次に、ブチルリチウムを 10.5 mL 加えた後、50 に昇温させ 3 時間攪拌した。次に 0.4 mol/L の四塩化ケイ素/ヘキサン溶液を 3.5 mL 加え、30 分攪拌を行った。次に、上記末端変性剤を 30 mL 追加し 30 分間攪拌を行った。反応溶液に 2,6-tert-ブチル-p-クレゾール(大内新興化学工業(株)製) 0.2 g を溶かしたメタノール(関東化学(株)製) 2 mL を添加後、反応溶液を 18 L のメタノールが入ったステンレス容器に入れて凝集体を回収した。得られた凝集体を 24 時間減圧乾燥させ、変性 SBR (SBR7) を得た。結合スチレン量は 37.5 質量%であった。Mw は 925,000 であり、ビニル含量は 55.8 モル%であった。

【0071】

以下、実施例及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。

NR:TSR20

BR1:ランクセス社製のBUNA-CB21(Nd系BR、非油展)

BR2:ランクセス社製のBUNA-CB24(Nd系BR、非油展)

BR3:ランクセス社製のBUNA-CB29 TDAE(Nd系BR、油展)

BR4:ランクセス社製のBUNA-CB29 MES(Nd系BR、油展)

SBR1:日本ゼオン(株)製のNipol 1723(E-SBR、油展)

SBR2:JSR(株)製の0122(E-SBR、油展)

SBR3:製造例1で作製したE-SBR(油展)

SBR4:日本ゼオン(株)製のNipol 9548(E-SBR、油展)

SBR5:製造例2で作製したシリカ変性SBR(油展)

SBR6:製造例3で作製したシリカ変性SBR(非油展)

SBR7:製造例4で作製したシリカ変性SBR(非油展)

カーボンブラック1:キャボットジャパン(株)製のショウブラックN220(N₂SA:114 m²/g)

カーボンブラック2:キャボットジャパン(株)製のショウブラックN134(N₂SA:134 m²/g)

カーボンブラック3:コロンビアカーボン(株)製のHP160(N₂SA:165 m²/g)

カーボンブラック4:三菱化学(株)製の試作品(N₂SA:231 m²/g、圧縮試料オイル吸収量(COAN):190 ml/100 g)

シリカ:Evonik社製のULTRASIL VN3(N₂SA:175 m²/g)

レジン:Rutgers Chemicals社製のNOVARES C10(液状クマロンインデン樹脂、軟化点:5~15)

プロセスオイル:H&R(株)製のVivaTec400(TDAEオイル)

ワックス:日本精織(株)製のオゾエース0355

老化防止剤1:住友化学(株)製のアンチゲン6C(N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン)

老化防止剤2:大内新興化学(株)製のノクラック224(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体)

ステアリン酸:日油(株)製のステアリン酸「椿」

亜鉛華:東邦亜鉛(株)製の銀嶺R

シランカップリング剤:Evonik社製のSi75

10

20

30

40

50

硫黄：細井化学工業（株）製のHK - 200 - 5（5%オイル含有粉末硫黄）

加硫促進剤1：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-NS - G（N - tert - 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2：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-D（1, 3 - ジフェニルグアニジン）

ハイブリッド架橋剤：ランクセス社製のVulcuren VP KA9188（1, 6 - ビス（N, N' - ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン）（硫黄含有量：20.6%）

【0072】

なお、上記BR1～4、SBR1～7の物性値を、以下の表1、2にまとめて示す。

10

【0073】

表1、2に示す重量平均分子量（Mw）の測定方法を以下に示す。

<重量平均分子量の測定方法>

下記の条件（1）～（8）でゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法により、重量平均分子量（Mw）を測定した。

（1）装置：東ソー（株）製のHLC - 8220

（2）分離カラム：東ソー（株）製のHM H（2本直列）

（3）測定温度：40

（4）キャリア：テトラヒドロフラン

（5）流量：0.6 mL / 分

（6）注入量：5 μ L

（7）検出器：示差屈折

（8）分子量標準：標準ポリスチレン

20

【表 1】

	油展 ／ 非油展	油展成分	ゴム成分100質量部に 対するオイル含有量 (質量部)	合成時 触媒種	シス含量 (モル%)	ビニル含量 (モル%)	重量平均分子量 (Mw)	備考
BR1	非油展	—	—	Nd	97	1	117.7万	ランクセス社製
BR2	非油展	—	—	Nd	97	0.7	54.1万	ランクセス社製
BR3	油展	TDAE	37.5	Nd	95.8	0.4	76万	ランクセス社製
BR4	油展	MES	37.5	Nd	96.1	0.4	73.7万	ランクセス社製

10

20

30

【 例 2 】

	油展 ／ 非油展	油展成分	ゴム成分100質量部に 対するオイル含有量 (質量部)	SBR種	結合スチレン量 (質量%)	ビニル含量 (モル%)	重量平均分子量 (Mw)	備考
SBR1	油展	TDAE	37.5	E-SBR	23.5	18	62.8万	日本ゼオン(株)製
SBR2	油展	TDAE	34	E-SBR	36	18	94.5万	JSR(株)製
SBR3	油展	TDAE	37.5	E-SBR	45	18	78.6万	製造例1
SBR4	油展	TDAE	37.5	E-SBR	35	18	108.5万	日本ゼオン(株)製
SBR5	油展	TDAE	37.5	シリカ変性SBR	41	40	119.6万	製造例2
SBR6	非油展	—	—	シリカ変性SBR	28	60	71.7万	製造例3
SBR7	非油展	—	—	シリカ変性SBR	37.5	55.8	92.5万	製造例4

10

20

30

40

【 0 0 7 4 】

< 実施例及び比較例 >

表3に示す配合内容に従い、バンバリーミキサーを用いて、まず、ゴム成分及びカーボンブラックの全量と、シリカ及びシランカップリング剤の1/2量ずつとを150の条件下で5分間混練りした後(X練り)、硫黄、架橋剤及び加硫促進剤以外の残りの材料を添

50

加して150 の条件下で4分間混練りし(Y練り)、混練り物を得た。次に、得られた混練り物に架橋剤及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、105 の条件下で4分間練り込み(F練り)、未加硫ゴム組成物を得た。

得られた未加硫ゴム組成物を170 の条件下で12分間プレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に押し出し成形し、タイヤ成形機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、170 の条件下で12分間加硫し、試験用タイヤ(タイヤサイズ: 245 / 40 R 18、乗用車用タイヤ)を得た。

【0075】

得られた加硫ゴム組成物及び試験用タイヤを使用して、下記の評価を行った。評価結果を表3に示す。

【0076】

(硬度)

JIS K6253「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - 硬さの求め方」に準じて、タイプAデュロメーターにより、23 における加硫ゴム組成物の硬度(ショアA)を測定した。

なお、安全性(操縦安定性)確保の面から、実施例及び比較例は、硬度が一定の範囲内となるように配合内容を調節している。硬度を一定の範囲内に揃えて初めて破断時伸びの適切な比較が可能となる。

【0077】

(低燃費性)

(株)岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータVESを用いて、温度30、周波数10 Hz、初期歪10%及び動歪2%の条件下で、上記加硫ゴム組成物の損失正接tanを測定し、比較例1のtanを100として指数表示をした。指数が大きいほど、低燃費性に優れることを示し、指数90以上なら、実用的に問題ない低燃費性である。

【0078】

(ウェットグリップ性能)

上記試験用タイヤを排気量2000ccの国産FR車に装着し、ウェットアスファルト路面のテストコースにて10周の実車走行を行った。その際における、操舵時のコントロールの安定性をテストドライバーが評価し、比較例1を100として指数表示をした。指数が大きいほどウェットグリップ性能に優れることを示し、指数90なら、実用的に問題ないウェットグリップ性能である。

【0079】

(耐摩耗性)

上記試験用タイヤを排気量2000ccの国産FR車に装着し、ドライアスファルト路面のテストコースにて実車走行を行った。その際におけるタイヤトレッドゴムの残溝量を計測した(新品時8.0mm)。比較例1の残溝量を100として指数表示し、指数が大きいほど、耐摩耗性に優れることを示し、指数115以上なら、実用的に問題ない耐摩耗性である。

【0080】

(破断時伸び)

加硫ゴム組成物からなる3号ダンベル型試験片を用いて、JIS K6251「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方」に準じて、室温にて引張試験を実施し、破断時伸びEB(%)を測定した。EBが大きいほど、耐久性に優れることを示し、470を超えるなら、実用的に問題ない耐久性である。

【0081】

10

20

30

40

【表 3】

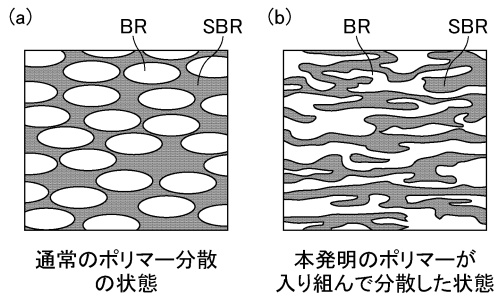
実施例	比較例																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
NR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BR1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BR2	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BR3	13.13	3.75	18.75	24.375	16.875	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13
BR4	35	10	50	65	45	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
合計BR量(ゴム成分)	35	35	50	65	45	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
SBR1	13.13	13.13	-	-	1.88	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13
SBR2	-	-	-	-	-	-	10.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SBR3	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SBR4	11.25	11.25	11.25	13.125	18.75	5.63	-	-	-	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25	11.25
SBR5	-	-	-	-	-	-	-	-	11.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SBR6	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SBR7	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
合計SBR量(ゴム成分)	65	65	50	35	55	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
カーボンブラック1	20	20	20	5	20	20	20	20	20	60	-	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
カーボンブラック2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カーボンブラック3	35	35	35	10	35	35	35	35	35	10	-	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
カーボンブラック4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
合計カーボンブラック量	55	55	55	15	55	55	55	55	55	70	5	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
シリカ	25	25	25	80	25	25	25	25	25	105	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
シリカ+カーボンブラック合計量	80	80	80	95	80	80	80	80	80	95	110	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
プロセソイル	-	7	-	-	-	5	-	-	-	15	20	-	-	-	-	-	-	4	-	15	10
油展オイル量	37.51	28.13	30	37.5	37.505	31.89	36.46	37.51	37.51	37.51	37.51	37.51	37.51	37.51	37.51	37.51	31.88	37.51	37.5	28.89	13.13
合計オイル量	37.51	35.13	40	52.5	37.505	36.89	36.46	37.51	37.51	52.51	57.51	37.51	37.51	37.51	37.51	37.51	35.88	37.51	52.5	38.89	37.13
フックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
老化防止剤1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
老化防止剤2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
シランカップリング剤	1.5	1.5	1.5	4.8	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	6.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.3	1.0	0.5	1.3	1.0	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.5	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.2	2.5	2.0	2.2	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤2	0.6	0.6	0.6	1.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.2	2	1.0	1.2	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
ハイブリッド架橋剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
硬度	60±1に調整																				
低燃費性指数 (目標≧90)	105	101	107	102	101	100	104	94	110	90	91	104	104	103	110	106	105	103	106	104	100
ウェットグリップ性能指数 (目標≧90)	100	100	92	90	105	101	100	107	105	91	120	100	100	100	105	100	100	103	98	90	100
耐摩耗性指数 (目標≧116)	130	121	140	135	125	115	124	123	130	145	115	142	150	137	147	118	124	115	127	131	116
上記3性能平均指数 (目標≧105)	112	107	113	109	110	105	109	108	115	109	109	115	118	113	121	108	110	107	110	108	105
破断伸び(耐久性) (目標>470)	575	555	545	475	560	535	555	550	565	545	570	605	635	585	565	540	550	575	555	475	535
評価																					

【0082】

表3より、シリカ及びカーボンブラックの両フィラーを含む配合ゴムにおいて、ゴム成分として特定の油展BRとSBRを用いた実施例では、良好な低燃費性、ウェットグリップ

性能を維持しながら、耐摩耗性を大きく改善し、これらの性能バランスを顕著に改善でき、同時に優れた耐久性も有することが明らかとなった。また、所定量のシリカ、カーボンブラックを添加した配合であるため、特にシランカップリング剤を増量しなくても、前記性能バランスの改善が実現され、コスト面も良好であった。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 K 3/06 (2006.01) C 0 8 K 3/06

審査官 佐藤 のぞみ

(56) 参考文献 特開 2 0 1 3 - 0 0 7 0 2 5 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 8 2 8 4 0 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 7 7 5 0 6 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 5 4 7 5 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 6 5 0 3 8 (W O , A 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 2
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
B 6 0 C 1 / 0 0
C 0 8 F 4 / 0 0 - 4 / 8 2
Thomson Innovation