

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5420882号
(P5420882)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

| | | | |
|-------------------|------------------|------|--------|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| CO8L 21/00 | (2006.01) | CO8L | 21/00 |
| CO8K 5/098 | (2006.01) | CO8K | 5/098 |
| B60C 5/14 | (2006.01) | B60C | 5/14 A |
| | | B60C | 5/14 Z |

請求項の数 4 (全 8 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-285683 (P2008-285683) | (73) 特許権者 | 000183233 |
| (22) 出願日 | 平成20年11月6日(2008.11.6) | | 住友ゴム工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2010-111777 (P2010-111777A) | | 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 |
| (43) 公開日 | 平成22年5月20日(2010.5.20) | (74) 代理人 | 110000914 |
| 審査請求日 | 平成23年9月8日(2011.9.8) | | 特許業務法人 安富国際特許事務所 |
| | | (74) 代理人 | 100086586 |
| | | | 弁理士 安富 康男 |
| | | (74) 代理人 | 100117112 |
| | | | 弁理士 秋山 文男 |
| | | (74) 代理人 | 100128990 |
| | | | 弁理士 植田 計幸 |
| | | (72) 発明者 | 伊藤 博 |
| | | | 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】 インスレーション用ゴム組成物及びタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゴム成分、DBP吸油量110～150ml/100gのカーボンブラック、及び脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物を含有するインスレーション用ゴム組成物。

【請求項2】

脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、1～10質量部である請求項1記載のインスレーション用ゴム組成物。

【請求項3】

天然ゴム及びスチレンブタジエンゴムを含有する請求項1又は2記載のインスレーション用ゴム組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製したインスレーションを有するタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インスレーション用ゴム組成物及びタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

自動車用タイヤにおいて、インナーライナーとカーカスとの間にインスレーション（インナーインス）と呼ばれる部材が配されている。インスレーションでは、ゴム成分として天然ゴム等が使用されているが、天然ゴムを使用し、硫黄加硫を行うと、ゴムが劣化したり、架橋状態が悪くなる加硫戻り（リバージョン）と呼ばれる現象が生じる。

【0003】

一方、近年、タイヤの生産性を高めるため、高温短時間の加硫を行ってタイヤが生産されることが多くなっているが、このような場合、特に上記現象が顕著となる。更には、加硫戻りによりモジュラスや硬度が低下したり、不必要に $\tan \delta$ が増加し、燃費が悪化することもある。

【0004】

特許文献1には、脂肪族カルボン酸と芳香族カルボン酸亜鉛塩との混合物、特定比表面積のシリカ及びシランカップリング剤を所定量含有し、加硫戻りを抑制しつつ、転がり抵抗、加工性、耐摩耗性、ウェットスキッド性能を向上するゴム組成物が開示されている。また、特許文献2には、所定の特性値を持つカーボンブラック及び硫黄を含み、低発熱性、耐ゴム欠け性及び耐摩耗性をバランスよく向上するゴム組成物が提案されている。

【0005】

しかしながら、加硫戻りを抑制し、転がり抵抗及び破壊強度をバランスよく改善するという点については、未だ改善の余地がある。また、インスレーションに適用することについては詳細な検討はなされていない。

【0006】

【特許文献1】特開2007-321041号公報

【特許文献2】特開2007-131730号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、前記課題を解決し、加硫戻りを抑制し、転がり抵抗の低減及び破壊強度の向上を両立できるインスレーション用ゴム組成物、及びそれにより作製したインスレーションを有するタイヤを提供することを目的とする。更には、該ゴム組成物及びタイヤをより高い生産効率で生産して、より安価に消費者に提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、ゴム成分、及び脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物を含有するインスレーション用ゴム組成物に関する。

【0009】

上記脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物の含有量は、上記ゴム成分100質量部に対して、1～10質量部であることが好ましい。

【0010】

本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製したインスレーションを有するタイヤに関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ゴム成分に、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物を配合したインスレーション用ゴム組成物であるので、加硫戻りを抑制でき、転がり抵抗の低減（低燃費性）及び破壊強度を両立できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のインスレーション用ゴム組成物は、ゴム成分、及び脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物を含む。当該混合物を使用することにより、リバージョン（加硫戻り）が抑制されるため、ゴムの劣化や架橋状態の悪化が抑えられ、ゴムの

10

20

30

40

50

破壊強度を改善できる。また、当該混合物を使用すると、優れた破壊強度を維持しつつ、タイヤにおいて良好な低燃費性を得ることもできる。更に、未加硫ゴム組成物において良好な加工性を得ることも可能である。また、リバーションを抑制できることから、高温短時間での加硫が可能であり、生産性の向上にも繋がる。

【 0 0 1 3 】

本発明のゴム組成物に用いられるゴム成分としては特に限定されず、例えば、天然ゴム (NR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、イソプレンゴム (IR)、ブチルゴム (IIR)、クロロプレンゴム (CR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、加工性と機械的強度の点から、NR、SBRが好ましく、両成分を併用することがより好ましい。

10

【 0 0 1 4 】

本発明のゴム組成物において、使用できるNRとしては特に限定されず、例えば、SIR20、RSS 3、TSR20等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

【 0 0 1 5 】

ゴム組成物がNRを含有する場合、ゴム成分100質量%中のNRの含有量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。30質量%未満であると、破壊強度を確保するのが難しくなる傾向がある。NRの含有量は、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。90質量%を超えると、加工性が悪化する傾向がある。

20

【 0 0 1 6 】

本発明のゴム組成物において、使用できるSBRとしては、乳化重合スチレンブタジエンゴム (E-SBR)、溶液重合スチレンブタジエンゴム (S-SBR) が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

SBRのスチレン含有量は、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。15質量%未満であると、低燃費性能のバランスが悪化する傾向がある。また、上記スチレン含有量は、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下である。45質量%を超えると、破壊強度が低下する傾向がある。

【 0 0 1 8 】

ゴム組成物がSBRを含有する場合、ゴム成分100質量%中のSBRの含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上である。10質量%未満であると、加工性が悪化する傾向がある。SBRの含有量は、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。70質量%を超えると、破壊強度を確保するのが難しくなる傾向がある。

30

【 0 0 1 9 】

インスレーション用ゴム組成物において、NR及び/又はSBRを使用する場合、NR及びSBRの合計含有量は、ゴム成分100質量%中に、70質量%以上であることが好ましい。70質量%以上とすることにより、優れた破壊強度が得られ、耐加硫戻り性の効果も大きくなる。これらのゴム成分の含有量は、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましく、100質量%が最も好ましい。

40

【 0 0 2 0 】

脂肪族カルボン酸の亜鉛塩における脂肪族カルボン酸としては、やし油、パーム核油、ツバキ油、オリーブ油、アーモンド油、カノーラ油、落花生油、米糖油、カカオ脂、パーム油、大豆油、綿実油、胡麻油、亜麻仁油、ひまし油、菜種油などの植物油由来の脂肪族カルボン酸、牛脂などの動物油由来の脂肪族カルボン酸、石油等から化学合成された脂肪族カルボン酸などが挙げられるが、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、更に、加硫戻りを十分に抑制できることから、植物油由来の脂肪族カルボン酸が好ましく、やし油、パーム核油又はパーム油由来の脂肪族カルボン酸がより好ましい。

【 0 0 2 1 】

50

脂肪族カルボン酸の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましい。脂肪族カルボン酸の炭素数が4未満では、分散性が悪化する傾向がある。脂肪族カルボン酸の炭素数は16以下が好ましく、14以下がより好ましく、12以下が更に好ましい。脂肪族カルボン酸の炭素数が16を超えると、加硫戻りを十分に抑制できない傾向がある。

【0022】

なお、脂肪族カルボン酸中の脂肪族としては、アルキル基などの鎖状構造でも、シクロアルキル基などの環状構造でもよい。

【0023】

芳香族カルボン酸の亜鉛塩における芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、フタル酸、メリト酸、ヘミメリト酸、トリメリト酸、ジフェン酸、トルイル酸、ナフトエ酸などが挙げられる。なかでも、加硫戻りを十分に抑制できることから、安息香酸、フタル酸又はナフトエ酸が好ましい。

10

【0024】

混合物中の脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との含有比率（モル比率、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩／芳香族カルボン酸の亜鉛塩、以下、含有比率とする）は1/20以上が好ましく、1/15以上がより好ましく、1/10以上が更に好ましい。含有比率が1/20未満では、環境に配慮すること、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に、混合物の分散性及び安定性が悪化する傾向がある。また、含有比率は20/1以下が好ましく、15/1以下がより好ましく、10/1以下が更に好ましい。含有比率が20/1を超えると、加硫戻りを十分に抑制できない傾向がある。

20

【0025】

混合物中の亜鉛含有率は3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。混合物中の亜鉛含有率が3質量%未満では、加硫戻りを十分に抑制できない傾向がある。また、混合物中の亜鉛含有率は30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。混合物中の亜鉛含有率が30質量%を超えると、加工性が低下する傾向があるとともに、コストが不必要に上昇する。

【0026】

混合物の含有量は、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2質量部以上、更に好ましくは3質量部以上である。1質量部未満では、十分な耐加硫戻り性を確保できず、転がり抵抗低減の改善効果等が得られにくくなる傾向がある。当該混合物の含有量は、10質量部以下、好ましくは8質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。10質量部を超えると、粘度が不必要に下がって加工性が悪くなったり、ブルームしたりするおそれがある。

30

【0027】

本発明のゴム組成物には、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、カプリル酸、オレイン酸、リノール酸などの脂肪酸を配合してもよく、なかでも、低コストであることからステアリン酸が好ましい。

【0028】

上記ゴム組成物には、前記ゴム成分、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物、脂肪酸の他に、従来ゴム工業で使用される配合剤、例えば、カーボンブラック、シリカ等の充填剤、シランカップリング剤、オイル又は可塑剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、老化防止剤、酸化亜鉛、過酸化物、硫黄、含硫黄化合物等の加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等を含有してもよい。

40

【0029】

本発明のゴム組成物において、使用できるカーボンブラックの例としては、HAF、ISAF、SAFなどが挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0030】

カーボンブラックとしては、平均粒子径が31nm以下及び/又はDBP吸油量が100ml/100g以上のものが好ましい。粘度が低すぎると、未加硫ゴム組成物を取り扱にくくなる上、成形物同士が過粘着して成形性が悪化したり、作業性が損なわれたりする

50

が、前記特性を持つカーボンブラックを、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩及び芳香族カルボン酸の亜鉛塩の混合物とともに使用すると、未加硫ゴムの粘度を上昇させ、加工性を改善することができる。また、このようなカーボンブラックを配合することによって、ブロック剛性、耐偏摩耗性、耐摩耗性、破壊強度を確保することもできる。

【0031】

カーボンブラックの平均粒子径が31nmを超えると、補強性が悪化する傾向がある。上記平均粒子径は、より好ましくは25nm以下、更に好ましくは23nm以下である。また、上記平均粒子径は、好ましくは15nm以上、より好ましくは19nm以上である。15nm未満であると、加工性が悪化し、分散が悪くなる上、コストも高くなる傾向がある。

10

本発明において平均粒子径は数平均粒子径であり、透過型電子顕微鏡により測定される。

【0032】

カーボンブラックのDBP吸油量が100ml/100g未満であると、ゴム組成物のtanが高くなり、良好な低燃費性が得られなくなる傾向がある。上記DBP吸油量は、より好ましくは110ml/100g以上、更に好ましくは120ml/100g以上である。また、上記DBP吸油量は、好ましくは160ml/100g以下、より好ましくは150ml/100g以下である。160ml/100gを超えると、良好な破壊特性が得られなくなる傾向がある。

【0033】

カーボンブラックのチッ素吸着比表面積(N₂SA)は、好ましくは50m²/g以上、より好ましくは100m²/g以上である。50m²/g未満であると、補強性が低下し、破壊強度が悪化する傾向がある。また、カーボンブラックのN₂SAは、好ましくは200m²/g以下、より好ましくは150m²/g以下である。200m²/gを超えると、加硫後のゴム組成物の低発熱性が劣り、低燃費性が悪化する傾向がある。

20

【0034】

カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して10質量部以上、好ましくは20質量部以上、より好ましくは25質量部以上、最も好ましくは30質量部以上である。カーボンブラックの含有量が10質量部未満では、補強性が不足し、必要なブロック剛性、操縦安定性、耐偏摩耗性、破壊強度を確保しにくくなる傾向がある。また、上記カーボンブラックの含有量は100質量部以下、好ましくは80質量部以下、より好ましくは60質量部以下である。カーボンブラックの含有量が100質量部を超えると、加工性が悪化したり、硬度が高くなりすぎる傾向がある。

30

【0035】

本発明のゴム組成物は、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各成分を混練りし、その後加硫する方法等により製造できる。

【0036】

本発明のインスレーション用ゴム組成物は、インナーライナーとカーカスとの間に設けられるインスレーションと呼ばれる部材に使用される。具体的には、特開2008-150523号公報の図1~2、特開2007-269876号公報の図1、特開2007-284537号公報の図1~2に示されるインスレーション部に使用される。

40

【0037】

本発明のタイヤは、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インスレーション用ゴム組成物については、未加硫の段階でインスレーションの形状にあわせて押出し加工し、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。

【0038】

本発明のインスレーション用ゴム組成物を用いて作製したインスレーションを有するタイヤは、乗用車、ライトトラック、バン、トラック、バスに好適に使用される。

50

【実施例】

【0039】

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ではない。

【0040】

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。

天然ゴム (NR) : RSS 3

スチレンブタジエンゴム (SBR) : JSR (株) 製の SBR 1502 (スチレン含有量 : 23.5 質量%)

カーボンブラック : 三菱化学 (株) 製のダイヤブラック N220 ($N_2SA : 114 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径 : 20 nm、DBP 吸油量 : $114 \text{ ml} / 100 \text{ g}$) 10

ステアリン酸 : 日本油脂 (株) の桐

混合物 (脂肪族カルボン酸の亜鉛塩及び芳香族カルボン酸の亜鉛塩の混合物) : ストラクトール社製のアクチベーター 73A ((i) 脂肪族カルボン酸亜鉛塩 : やし油由来の脂肪酸 (炭素数 : 8 ~ 12) の亜鉛塩、(ii) 芳香族カルボン酸亜鉛塩 : 安息香酸亜鉛、含有モル比率 : 1 / 1、亜鉛含有率 : 17 質量%)

酸化亜鉛 : 東邦亜鉛 (株) の銀嶺 R

硫黄 : 鶴見化学 (株) 製の硫黄

加硫促進剤 : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラ NS (N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド) 20

【0041】

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 2

表 1 に示す配合内容に従い、1.7 L バンバリーミキサーを用いて、配合材料のうち、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を 150 の条件下で 5 分間混練りし、混練り物を得た。次に、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、2 軸オープンロールを用いて、80 の条件下で 5 分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。

得られた未加硫ゴム組成物をインスレーション形状に成形して、他のタイヤ部材と貼り合せ、表 1 の加硫条件で加硫することにより、試験用タイヤ (タイヤサイズ : 11R22.5、重荷重用ラジアルタイヤ) を作製した。

【0042】

得られた未加硫ゴム組成物、試験用タイヤ (加硫ゴム組成物) を使用して、下記の評価を行った。それぞれの試験結果を表 1 に示す。

【0043】

(リバージョン率)

キュラストメーターを用い、170 における未加硫ゴム組成物の加硫曲線を測定した。最大トルク上昇値 (MH - ML) を 100 として、加硫開始時点から 15 分後のトルク上昇値 (M(15分) - ML) を相対値で示し、相対値を 100 から引いた値をリバージョン率とした。リバージョン率が小さいほど、リバージョンが抑制され、良好であることを示す。

【0044】

(引張試験)

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 2 で作製した試験用タイヤのインスレーションからサンプルを切り出し、破断強度 (引張強さ) 及び破断伸び (切断伸び) を JIS K6251 - 1993 に準拠して測定し、比較例 1 を 100 として実施例 1 ~ 2 及び比較例 2 を下記式で指数表示した。指数が大きいほど良好である。

(引張強さ及び伸びの指数) = (各配合の引張強さ及び伸び) / (比較例 1 の引張強さ及び伸び) × 100

【0045】

(転がり抵抗)

転がり抵抗試験機を用い、試験用タイヤを正規リム (22.5 × 8.25 の 15° 深底リ 50

ム)に装着し、内圧700kPa、時速80km/h、荷重24.52kNで転がり抵抗を測定し、比較例1のタイヤを100とした時の指数(転がり抵抗指数)で表示した。数値が大きいほど転がり抵抗が小さく良好である。

【0046】

(粘度・加工性)

JIS K 6300-1「未加硫ゴム-物理特性-第1部：ムーニー粘度計による粘度及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未加硫ゴム組成物のムーニー粘度($ML_{1+4}/130$)を測定した。なお、小数点以下は、四捨五入した。ムーニー粘度に基づき加工性を評価し、30以上50未満のものを○、30未満又は50以上のものを×とした。

10

【0047】

【表1】

| | | 実施例 | | 比較例 | |
|-------------|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 配合 (質量部) | NR | 70 | 70 | 70 | 70 |
| | SBR | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | カーボンブラック | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | ステアリン酸 | — | — | 2 | 2 |
| | 混合物 | 1 | 3 | — | — |
| | 酸化亜鉛 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 硫黄 | 2 | 2 | 1.5 | 2 |
| | 加硫促進剤 | 2.5 | 2.5 | 1 | 2.5 |
| 加硫条件 | | 通常加硫 170°C,15分 | 通常加硫 170°C,15分 | 通常加硫 170°C,15分 | 高温加硫 180°C,12分 |
| リバーション率 | | 10 | 0 | 20 | 30 |
| 破断強度(MPa) | | 102 | 107 | 100 | 90 |
| 破断伸び(%) | | 103 | 110 | 100 | 90 |
| 転がり抵抗指数 | | 102 | 105 | 100 | 95 |
| 粘度・加工性 | | ○ | ○ | ○ | ○ |

20

30

【0048】

表1において、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩及び芳香族カルボン酸の亜鉛塩の混合物を用いた実施例では、加硫戻りが抑制され、破壊強度も良好であった。更に、破壊強度を維持しつつ、転がり抵抗性(低燃費性)も良好であった。また、未加硫ゴム組成物の加工性も優れていた。一方、当該混合物を配合しなかった比較例1及び2では、耐加硫戻り性、破壊強度、転がり抵抗性に劣っていた。

40

フロントページの続き

審査官 井上 政志

(56)参考文献 特開2005-272718(JP,A)
特開2007-321041(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K3/00-13/08
C08L1/00-101/14
B60C1/00-19/12