(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3542306号
(P3542306)
(45)発行日　平成16年7月14日(2004.7.14)　(24)登録日　平成16年4月9日(2004.4.9)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 21/00	C08L 21/00	
B60C 1/00	B60C 1/00	A
C08K 3/04	C08K 3/04	
C08K 3/36	C08K 3/36	
C08K 5/541	C08K 9/02	

請求項の数 2　(全 7 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平11-206554
(22)出願日　平成11年7月21日(1999.7.21)
(65)公開番号　特開2001-31796(P2001-31796A)
(43)公開日　平成13年2月6日(2001.2.6)
審査請求日　平成13年11月30日(2001.11.30)

(73)特許権者　000006714
横浜ゴム株式会社
東京都港区新橋５丁目３６番１１号
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100092624
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也
(74)代理人　100081330
弁理士　樋口　外治
(72)発明者　日座　操
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】タイヤトレッド用ゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
加硫可能な少なくとも一種のゴム１００重量部、シリカを表面に付着させた、シリカ含有量が０．１～５０重量％のシリカ表面付着カーボンブラック１０～２００重量部、カーボンブラック１～１００重量部、シリカ０．１～１０重量部及びシリカ含有量の１０重量％以下の量のシランカップリング剤を配合して成るタイヤトレッド用ゴム組成物。
【請求項２】
前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2 ＳＡ）が１２０m^2／ｇ以上であり、ＤＢＰ吸収量が１００ml／１００ｇ以上である請求項１に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はタイヤトレッド用ゴム組成物に関し、更に詳しくは、シリカを表面に付着させたシリカ表面付着又は結合カーボンブラック（以下、単に「シリカ表面付着カーボンブラック」ということがある）、カーボンブラック、シリカ、及びシランカップリング剤をゴム成分に配合して得られる耐摩耗性、加工性及び経時変化性に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】

空気入りタイヤのトレッド用ゴム組成物として、シリカ系コンパウンドは優れたウェット性能と低転がり性能を有するが、導電性が低く、静電気の問題を引き起こすという欠点がある。これに対しシリカを表面に付着させたシリカ表面付着カーボンブラックは、カーボンブラックと同様の導電性及び加工性を有し、かつシリカコンパウンドのと同等の性能を有するという特長を有する。このシリカ表面付着カーボンブラックは性能的にも優れたウェット性能と低転がり性能を有する（例えば特開平８－２７７３４７号公報参照）。しかしながら、このシリカ表面付着カーボンブラックはシランカップリング剤を配合すると、加工時にヤケやすく、また経時的に、例えばコンパウンドの表面状態が変化するという問題を有する。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、シリカを表面に付着させたシリカ表面付着カーボンブラックを用いて、加工時のゴムのヤケを抑制することができ、耐摩耗性及び耐経時変化性に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することにある。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、加硫可能な少なくとも一種のゴム１００重量部、シリカを表面に付着させた、シリカ含有量が０．１～５０重量％のシリカ表面付着カーボンブラック１０～２００重量部、カーボンブラック１～１００重量部、シリカ０．１～１０重量部及びシリカ含有量の１０重量％以下の量のシランカップリング剤を配合して成るタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。

【０００５】

【発明の実施の形態】

本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物に配合される加硫可能なゴムとしては従来からタイヤトレッド用として使用されている任意のゴムを用いることができ、例えば、天然ゴム（ＮＲ）、各種ブタジエンゴム（ＢＲ）、各種スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、ポリイソプレンゴム（ＩＲ）などの単独又は２種以上の任意の混合物があげられ、これらには更に少量成分としてブチルゴム（ＩＩＲ）、アクリロニトリルブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン－プロピレン共重合体ゴム、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体ゴム、スチレン－イソプレン共重合体ゴム、スチレン－イソプレン－ブタジエン共重合体ゴム、イソプレン－ブタジエン共重合体ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴムなどを用いることができる。

【０００６】

本発明において使用するシリカ表面付着カーボンブラックは、特にその製造方法には限定されないが、例えばまずオイルファーネス法等でカーボンブラックを製造したのちに、ホワイトカーボンを生成させる雰囲気中に投入し、カーボンブラック表面にシリカを付着させることにより製造される。一例としては特開昭６３－０６３７５５号公報に記載の方法に従って、製造することができる。即ち、カーボンブラックを水中に分散させ、pHを６以上，好ましくは１０～１１に調節し、温度を７０℃以上、好ましくは８５～９５℃に保ちながら、例えばケイ酸ナトリウムを加水分解させ、カーボンブラック粒子表面上に無定形シリカを付着又は沈積させることによって製造することができる。このような方法で製造されたゴム用補強剤中のシリカの全量がカーボンブラック表面に物理的もしくは化学的に結合しているとは限らないが、透過型電子顕微鏡による観察（約６０万倍）によればカーボンブラック上に付着しているシリカがあることが確認されている。

【０００７】

本発明において使用するシリカ表面付着カーボンブラックは、好ましくは窒素吸着比表面積（N_2 ＳＡ）が２０～４００m^2／ｇ、更に好ましくは６０～２００m^2／ｇである。シリカ表面付着カーボンブラックはそのシリカ含有量が０．１～５０重量％でなければならず、１～３０重量％が好ましい。シリカ含有量が０．１重量％未満ではシリカの効果が

発現されないので好ましくなく、逆に５０重量％を超えるとシリカと同様になり、カーボンブラックの効果が発現されないので好ましくない。

【０００８】

本発明によれば、前記ゴム成分１００重量部に対しシリカ表面付着カーボンブラックを１０～２００重量部、好ましくは１５～１５０重量部配合する。この配合量が少な過ぎると所望の効果が得られず、逆に多過ぎると硬度が高くなり過ぎたり加工性が低下する等、ゴム材料としての実用性が乏しくなるおそれがあるので好ましくない。

【０００９】

本発明に従ったゴム組成物には前記シリカ表面付着カーボンブラックに加えて、ゴム１００重量部当りカーボンブラック１～１００重量部、好ましくは１０～６０重量部、シリカ０．１～１０重量部、好ましくは０．５～７重量部を配合する。カーボンブラックの配合量が少な過ぎると耐摩耗性が低いので好ましくなく、逆に多過ぎるとシリカ表面付着カーボンの効果が少ないので好ましくない。シリカの配合量が少な過ぎると加工時のヤケ等が発生するので好ましくなく、逆に多過ぎるとシリカ表面付着カーボンの効果が少ないので好ましくない。なお、本発明のゴム組成物において使用するカーボンブラックは従来からタイヤトレッド用ゴム組成物に配合されている任意のカーボンブラックとすることができるが、好ましくは窒素吸着比表面積（N_2 ＳＡ）（ＡＳＴＭ Ｄ３０３７の方法に従って測定）が１２０m^2／ｇ以上で、更に好ましくは１２０～２００m^2／ｇでＤＢＰ（ジブチルフタレート）吸収量が好ましくは１００㎖／１００ｇ以上、更に好ましくは１００～１５０㎖／１００ｇである。N_2 ＳＡが１２０m^2／ｇ以上では耐摩耗性が向上するので好ましく、ＤＢＰ吸収量が１００㎖／１００ｇ以上では耐摩耗性が向上するので好ましい。

【００１０】

更に、シリカについても従前からタイヤトレッド用ゴム組成物に配合されている任意のシリカとすることができるが、湿式沈澱法により製造されるもので、ＢＥＴが１８０～２３０（m^2／ｇ）のシリカを用いるのが好ましい。

【００１１】

本発明に係るゴム組成物には更にシランカップリング剤を配合する。このシランカップリング剤は従来からタイヤトレッド用などのゴム組成物にシリカ充填剤と一緒に使用されている任意のシランカップリング剤を用いることができる。本発明に従えばシランカップリング剤はシリカ重量（ここでシリカ含量とはシリカ表面付着カーボンブラックに含まれるシリカを含む量である）の１０重量％以下、好ましくは５～１０重量％である。シランカップリング剤の配合量が多過ぎると未反応のシランカップリング剤が組成物中に残留してゴム分と反応し、加工時にヤケを起したり、配合後のコンパウンド中で経時的に作用し、コンパウンドが経時的に変化するので好ましくない。

【００１２】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物に用いることができる好ましいシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、β－（３，４エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス－（３－〔トリエトキシシリル〕－プロピル）－テトラサルファンなどを挙げることができる。

【００１３】
本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物には、前記原料ゴム、シリカ表面付着カーボンブラック、カーボンブラック、シリカ、シランカップリング剤に加えて、ゴム工業で通常使用される任意の配合剤、例えば硫黄、有機過酸化物、軟化剤、老化防止剤、加硫促進剤、充填剤、可塑剤等を必要に応じて、通常の配合量の範囲で適宜配合することができる。
【００１４】
【実施例】
以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。
【００１５】
比較例１～６及び実施例１～６
表Ｉに示す配合内容（重量部）に従って比較例１～６及び実施例１～６のゴム組成物を常法に従ってバンバリーミキサー及び練りロール機で混合混練した。得られたゴム組成物を１６０℃で２０分間プレス加硫して目的とする試験片を調製し、各種試験を行い、その物性を測定した。結果を表Ｉに示す。
【００１６】
比較例１～６及び実施例１～６で用いた試験方法は以下の通りである。
混合後のヤケ：未加硫状態でロールよりシート出しし、そのシート表面に粒状のものの有無でヤケの有り無しを判断。
耐経時変化：混合後室温放置し、２週間後押出しをした時の押出し物の表面に粒状のものの有無で、ヤケの有り無しを判断。結果はコンパウンドの表面の変化の状態を以下の基準で評価した。
◎：少ない、○：普通、×：大きい
１００％引張り強度（ＭＰａ）：ＪＩＳ　Ｋ６３０１（ダンベル状３号型）に準じて測定
ｔａｎδ（０℃及び６０℃）：スペクトロメーター（（株）東洋精機製作所製）を用いて、振幅±２％、振動２０Hz、静歪１０％で測定した。ｔａｎδ（０℃）の値が大きい程湿潤路面でのグリップが高く、ｔａｎδ（６０℃）の値が大きいほど発熱性が悪化する。
ランボーン摩耗：岩本製作所製ランボーン試験機を用いてＪＩＳ　Ｋ６２６４に準拠して測定し、比較例１の値を１００として指数表示した。この値が大きい方が耐摩耗性は良好である。
【００１７】
【表１】

表 I

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
配合（重量部）												
SBR-1	67	—	67	67	67	67	67	67	67	67	67	—
SBR-2	33	—	33	33	33	33	33	33	33	33	33	—
SBR-3	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
NR	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
カーボンブラック1	—	—	—	65	22	—	—	—	—	22	44	—
カーボンブラック2	—	—	65	—	—	—	22	32	12	22	—	22
シリカ表面処理カーボン	65	40	—	—	43	60	43	33	53	21	21	33
シリカ	—	—	—	—	—	5	5	3	5	2	2	2
シランカップリング剤	6	4	—	—	3	0.5	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2
オイル	48	3	48	48	48	48	48	48	48	48	48	3
老化防止剤	3.5	1	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤(NS)	2	0.5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
物性												
混合後のヤケ	有り	有り	無し	無し	有り	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
耐経時変化	×	×	◎	◎	×	○	○	○	○	○	○	○
100%引張り強度 (MPa)	3.2	2.5	2.5	3.2	2.8	3	2.8	2.6	2.9	2.6	3	2.5
tanδ（0℃）	100	66	106	88	100	100	106	106	106	106	106	70
tanδ（60℃）	100	43	200	150	125	100	150	150	125	150	125	45
ランボーン摩耗(指数)	100	110	115	100	100	95	115	115	113	110	100	115

【００１８】

表Ｉ脚注

ＳＢＲ－１：日本ゼオン製　ＳＢＲ（Ｎｉｐｏｌ　９５２９）（スチレン含量：４５％）

ＳＢＲ－２：日本ゼオン製　ＳＢＲ（Ｎｉｐｏｌ　１７１２）（スチレン含量：２３．５％）

ＳＢＲ－３：日本ゼオン製　ＳＢＲ（ＮＳ－１１６）（スチレン含量：２１％）

ＮＲ：天然ゴム（ＳＩＲ－２０）

カーボンブラック１：昭和キャボット製　ＨＡＦ級　カーボンブラック（N_2 ＳＡ：９２

m^2／ｇ、ＤＢＰ吸収量１２０㎖／１００ｇ）
カーボンブラック２：東海カーボン製　ＳＡＦ級　カーボンブラック（N_2 ＳＡ：１５０m^2／ｇ、ＤＢＰ吸収量１３０㎖／１００ｇ）
【００１９】
シリカ表面付着カーボンブラック：以下のようにし製造した（シリカ含量：２重量％）
カーボンブラックとしてはＨＡＦ（Ｎ３３９）を使用し、水分散シリカとしては水酸化ナトリウムでｐＨ１０に調整した水に、ＪＩＳ１号珪酸ナトリウム水溶液と、それを中和する量の希硫酸を所定量加え、最終的にSiO_2 量として２．５重量％になるゾル状の水分散シリカを作製し、使用した。
カーボンブラックを反応炉で生成しバグフィルターで捕集後、造粒工程へ送る。造粒装置（有刺型スクリュー式造粒装置）へカーボンブラックを導入する直前に２．５重量％の水分散シリカをカーボンブラック全体に均一にカーボンブラック量に対して２倍量噴霧した。その後、このカーボンブラックを造粒装置（有刺型スクリュー式造粒装置）へ搬送し通常の方法により造粒を行い変性カーボンブラックを得た。造粒装置（有刺型スクリュー式造粒装置）から出てきた直後の変性カーボンブラックの温度は約７０～８０℃であった。なおシリカ含量は、変性カーボンブラック試料を電気炉中で６００℃で灰化し、その灰分を蒸留水でろ過洗浄し塩分を除去したのちフッ化水素処理しその減量をシリカ分としてもとの変性カーボンに対する重量分率として測定した。
【００２０】
シリカ：Ｎｉｐｏｌ　ＡＱ（日本シリカ製）
シランカップリング剤：Ｓｉ６９（デグッサ製）
オイル：アロマチックオイル
老化防止剤：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
ワックス：ｎ－パラフィン系
加硫促進剤：スルフェンアミド系化合物
【００２１】
【発明の効果】
本発明に従えば、比較例１及び３～６と実施例１～５並びに比較例２と実施例６とを比較すると明らかなように、シリカ表面付着カーボンブラックを配合する方法に比較して、これに特定のカーボンと併用することにより耐摩耗性が改良され、シランカップリング剤を少量にし、同時にシリカを配合することにより、未反応のシランカップリング剤をシリカで吸着しゴムとの反応を防ぐことができる。従って加工時のヤケを抑制し、またコンパウンドの経時の変化を抑制することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]　　ＦＩ
ＣＯ８Ｋ　9/02　　ＣＯ８Ｋ　5/54

(72)発明者　▲高▼橋　智英
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

審査官　森川　聡

(56)参考文献　特開平０８－２７７３４７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L　7/00- 21/02