

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77233

(P2010-77233A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	4J002
CO8L 7/00 (2006.01)	CO8L 7/00	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00 A	
B60C 15/06 (2006.01)	B60C 1/00 B	
	B60C 1/00 C	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-245490 (P2008-245490)
 (22) 出願日 平成20年9月25日 (2008.9.25)

(71) 出願人 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 100089875
 弁理士 野田 茂
 (72) 発明者 尾崎 誠人
 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
 Fターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081
 AC091 AC112 BB181 BB241 DA036
 DE236 DJ016 DJ036 DJ046 FD016
 GN01

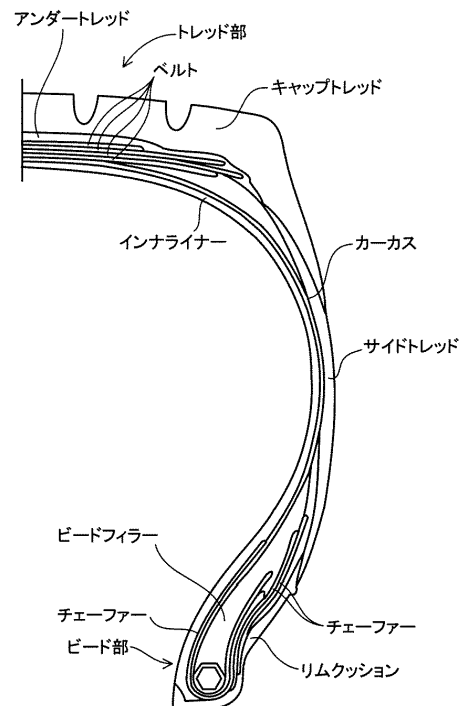
(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】リバーションが抑制され、加工性、未加硫時の外観が良好であり、かつ添加剤のブリードも少ないタイヤ用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供すること。

【解決手段】ジエン系ゴム100質量部に対して、補強性充填剤を40～120質量部配合したゴム組成物に、さらに、末端を例えばアクリル酸で変性した液状ポリブタジエンを、例えば3～120質量部で配合したことを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。該タイヤ用ゴム組成物をアンダートレッド、ベルト、サイドトレッド、リムクッションまたはビードフィラーの少なくとも一部に使用してなる空気入りタイヤ。

【選択図】 図1

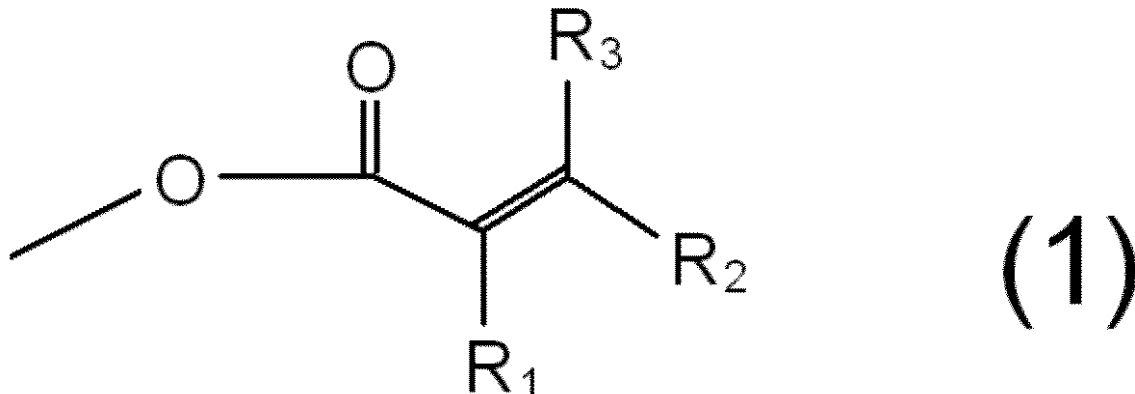


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジエン系ゴム 100 質量部に対して、補強性充填剤を 40 ~ 120 質量部配合したゴム組成物に、さらに、末端に下記式 (1) で表される基を有する液状ポリブタジエンを配合したことを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

【化 1】



10

(式 (1) 中、R₁、R₂、R₃ はそれぞれ独立して、水素、電子吸引基または置換されていてもよい炭化水素基を表す)

20

【請求項 2】

前記ジエン系ゴムが、天然ゴムおよびイソプレンゴムから選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 3】

前記式 (1) で表される基を有する液状ポリブタジエンが、前記ジエン系ゴム 100 質量部に対して、3 ~ 20 質量部配合されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 4】

前記式 (1) で表される基を有する液状ポリブタジエンの数平均分子量が、1500 ~ 4000 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

30

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物を、アンダートレッド、ベルト、サイドレッド、リムクッションまたはビードフィラーの少なくとも一部に使用してなる空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はタイヤ用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関し、更に詳しくはリバーションが抑制され、加工性、未加硫時の外観が良好であり、かつ添加剤のブリードも少ないタイヤ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。

40

【背景技術】

【0002】

一般に、タイヤの骨格のゴム、例えばアンダートレッド、ベルト、サイドレッド、リムクッション、ビードフィラー等には、天然ゴム (NR) が多く使用されている。しかし、NR は高温で加硫するとリバーション (ポリマーの分解) が生じ、また、加工性が悪いという問題点がある。NR の加工性を改善することを目的として、現在は添加剤としてアロマトイルが使用されているが、環境の悪化や、オイルのマイグレーションによるゴムの高硬度化という別の問題が発生している。そこで、反応性可塑剤として液状ポリブタジエンや液状ポリイソプレンを使用することも多く提案されているが、これらの可塑剤には、リバーションを抑制するという効果はない。

50

【0003】

なお、下記特許文献1には、重合体鎖の末端に(メタ)アクリル酸がエステル結合してなるアクリル変性ポリブタジエンが開示され、特許文献2にはポリブタジエン(メタ)アクリレート組成物が開示されている。しかしながら、これら特許文献には、当該変性ポリブタジエンをタイヤ用ゴム組成物に用い、リバージョンを抑制したり、加工性、外観、ブリードに対して効果を発揮させることについて、開示も示唆もない。

【特許文献1】特開2007-211240号公報

【特許文献2】特表2007-505184号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

本発明の目的は、リバージョンが抑制され、加工性、未加硫時の外観が良好であり、かつ添加剤のブリードも少ないタイヤ用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

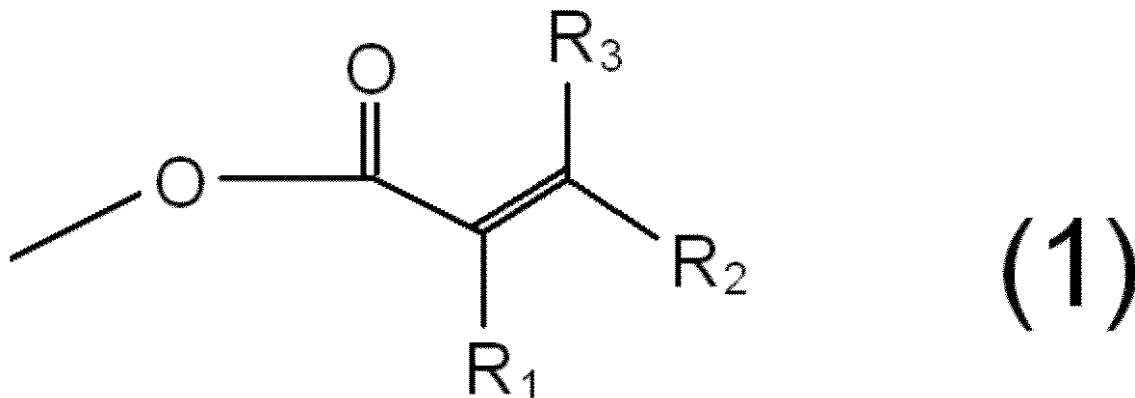
本発明は、以下の通りである。

1. ジエン系ゴム100質量部に対して、補強性充填剤を40~120質量部配合したゴム組成物に、さらに、末端に下記式(1)で表される基を有する液状ポリブタジエンを配合したことを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

20

【0006】

【化1】



30

【0007】

(式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して、水素、電子吸引基または置換されていてもよい炭化水素基を表す)

2. 前記ジエン系ゴムが、天然ゴムおよびイソプレンゴムから選択された少なくとも1種であることを特徴とする前記1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

3. 前記式(1)で表される基を有する液状ポリブタジエンが、前記ジエン系ゴム100質量部に対して、3~20質量部配合されることを特徴とする前記1または2に記載のタイヤ用ゴム組成物。

40

4. 前記式(1)で表される基を有する液状ポリブタジエンの数平均分子量が、1500~4000であることを特徴とする前記1~3のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

5. 前記1~4のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物を、アンダートレッド、ベルト、サイドレッド、リムクッションまたはビードフィラーの少なくとも一部に使用してなる空気入りタイヤ。

【発明の効果】

【0008】

50

本発明によれば、ジエン系ゴムに対して、補強性充填剤を特定量配合するとともに、特定末端基を有する液状ポリブタジエンを配合しているため、リバージョンが抑制され、加工性、未加硫時の外観が良好であり、かつ添加剤のブリードも少ないタイヤ用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ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】

【0009】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0010】

(ジエン系ゴム)

本発明で使用されるジエン系ゴム成分は、タイヤ用ゴム組成物に配合することができる任意のジエン系ゴムを用いることができ、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム(Br-IIR、Cl-IIR)、クロロプレンゴム(CR)等が挙げられる。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。

これらのジエン系ゴムの中でも、本発明の効果の点、とくにリバージョンを抑制し、加工性を改善するという観点からNRおよびIRから選択された少なくとも1種が好ましい。NRおよび/またはIRは、ジエン系ゴム中、30質量%以上使用されるのが好ましい。さらに好ましくは50質量%以上である。

【0011】

(補強性充填剤)

本発明で使用される補強性充填剤はとくに制限されず、タイヤの適用部位により適宜選択すればよいが、例えばカーボンブラック、無機充填剤等が挙げられる。無機充填剤としては、例えばシリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウム等を挙げることができる。中でもカーボンブラック、シリカが好ましい。

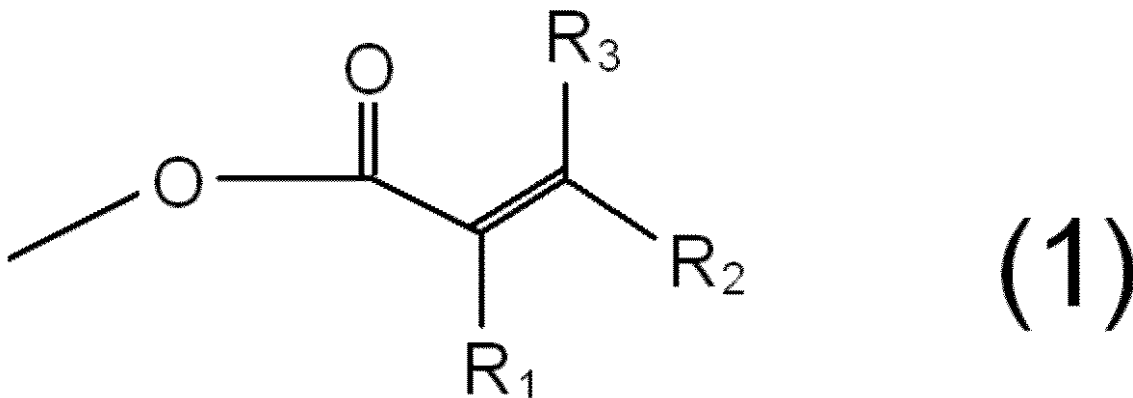
【0012】

(式(1)で表される基を有する液状ポリブタジエン)

本発明で使用される液状ポリブタジエンは、末端に下記式(1)で表される基を有する(以下、末端変性液状ポリブタジエンということがある)。

【0013】

【化2】



【0014】

式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して、水素、電子吸引基または置換されていてもよい炭化水素を表す。中でも電子吸引基が好ましく、その例としては、アミド、エステル、ニトリル、アシル、フェニル等が挙げられる。中でも、エステル、アミドが好ましい。例えば、エステルの例としてオクトキシカルボニル、メトキシカルボニル、ニトリルの例としてシアノ、アミドの例としてカルバモイル、ジメチルアミノカルボニル、アシルの例としてアセトアセチル、アセチルが挙げられる。炭化水素は、炭素数が1~50

が好ましく、炭素数4～20がさらに好ましい。炭化水素の一部に不飽和結合、フェニル等を含んでいてもよい。炭化水素の例としては、オクチル、ヘキシル、エチル、メチル等が挙げられる。

【0015】

本発明で使用される末端変性液状ポリブタジエンは、公知の化合物であり、その製造方法は例えば上記の特許文献1および2に開示されている。なお、本発明で使用される末端変性液状ポリブタジエンの変性箇所は、主鎖の末端、側鎖の末端のいずれでもよい。

【0016】

また本発明における末端変性液状ポリブタジエンの数平均分子量(Mn)は、1500～4000であることが好ましい。数平均分子量が1500以上であることにより、末端変性液状ポリブタジエンのブリードを抑制することができる。なお、数平均分子量が4000を超えると、質量あたりの前記式(1)で表される基の数が少なくなるため、所望の効果が小さくなり、好ましくない。さらに好ましい数平均分子量は、2000～3000である。

また、市販されている末端変性液状ポリブタジエンも利用することもでき、例えば日本曹達(株)製、商品名TEA-1000(Mn=1000、式(1)において、 $R^1=H$ 、 $R^2=H$ 、 $R^3=H$)、日本曹達(株)製、商品名TE-2000(Mn=2000、式(1)において、 $R^1=H$ 、 $R^2=H$ 、 $R^3=H$)、日本曹達(株)製、商品名EA-3000(Mn=3000、式(1)において、 $R^1=H$ 、 $R^2=H$ 、 $R^3=H$)、日本曹達(株)製、商品名EMA-3000(Mn=3000、式(1)において、 $R^1=C$
 H_3 、 $R^2=H$ 、 $R^3=H$)等が挙げられる。また、本発明でいう数平均分子量(Mn)は、GPCを用いてGPC法により測定された値を意味する。

【0017】

(タイヤゴム組成物の配合割合)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に対して、補強性充填剤を40～120質量部配合する。補強性充填剤が40質量部未満であると、補強性が発揮されない。120質量部を超えると加工性、とくに加工成形性が劣り好ましくない。さらに好ましい補強性充填剤の配合量は、50～100質量部である。

また、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に対して、末端変性液状ポリブタジエンを1～40質量部配合するのが好ましく、3～20質量部配合するのがさらに好ましい。1質量部未満では、リバーションの抑制効果が乏しい。40質量部を超えると、ブリードが発生し易くなる。

【0018】

本発明のタイヤ用ゴム組成物には、前記した成分に加えて、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用ゴム組成物に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、従来一般的な配合量とすることができる。また本発明のゴム組成物は従来空気入りタイヤの製造方法に従って空気入りタイヤを製造するのに使用することができる。

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、図1に模式的に示す典型的な空気入りタイヤの、リバーションを起こしやすい部材、とくにアンダートレッド、ベルト、サイドトレッド、リムクッションまたはビードフィルターの少なくとも一部に使用してなることが好ましい。

【実施例】**【0019】**

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0020】

実施例1～12および比較例1～2
サンプルの調製

10

20

30

40

50

表 1 に示す配合（質量部）において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 1.7 リットルの密閉式パンバリーミキサーで 5 分間混練した後、ミキサー外に放出させて室温冷却した。続いて、該組成物を同パンバリーミキサーに再度入れ、加硫促進剤および硫黄を加えて混練し、ゴム組成物を得た。次に得られたゴム組成物を所定の金型中で 148 で 30 分間プレス加硫して所定の加硫ゴム試験片を得、ゴム組成物および加硫ゴム試験片について、以下に示す試験法で物性を測定した。

【0021】

リバーション量：JIS K6300 に準拠し測定した。148 で測定し、 $(MH - M@60min) / MH (\%)$ を求めた。比較例 1 を基準（100）として、指数が小さいほどリバーション量が少なく、好適であることを示す。なお、MH は、ロータレスレオメーターで測定したトルクの最大値を表し、M@60min は、ロータレスレオメーターで測定した 60 分後のトルクの値を表す。

加工性：JIS K6300 に準拠し、L 形ロータを用い、試料をセットし、100 で 1 分間の予熱をした後、ロータの回転をスタートし、4 分後の値を測定した。比較例 1 を基準（100）として、指数が小さいほど粘度が低く、加工性が良好であることを示す。

未加硫時のゴム外観：加硫前の上記ゴム組成物を 1 週間放置し、その外観を検査した。ブルームの少ないものから、 \times と評価した。

$\tan \delta (60)$ ：東洋精機製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用い、静的歪み 10%、動的歪み $\pm 2\%$ 、周波数 20 Hz の条件で測定した。比較例 2 を基準（100）として、指数が大きいほど $\tan \delta$ が高く、ブリードが発生し易くなることを示す。

結果を表 1 に示す。

【0022】

10

20

【 表 1 】

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
配合														
NR *1	70	70	70	70	-	70	70	70	70	70	70	70	70	70
IR *2					70									
BR *3	30	30	30	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
SBR *4	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カーボンブラック *5	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
亜鉛華 *6	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
アクリル酸 *7	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
液状BR (Min=3000) *8	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
末端変性液状BR1 (Min=1000) *9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
末端変性液状BR2 (Min=2000) *10	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-
末端変性液状BR3 (Min=3000) *11	-	-	10	10	-	2	5	20	25	35	-	-	-	-
末端変性液状BR4 (Min=4700) *12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
末端変性液状BR5 (Min=3000) *13														10
硫黄 *14	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤 *15	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
リバーション量	100	100	62	65	60	93	76	30	20	5	10	43	78	70
加工性	100	80	81	80	72	97	92	75	70	60	60	72	93	82
未加硫ゴム外觀	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	◎	◎	◎
tan δ (60℃)	-	100	94	83	92	83	90	100	103	110	87	91	99	93
物性値														

10

20

30

40

【 0 0 2 3 】

50

- * 1 : NR (RSS # 3)
- * 2 : IR (日本ゼオン(株)製、Nipol IR 2200)
- * 3 : BR (日本ゼオン(株)製、Nipol BR 1220)
- * 4 : SBR (日本ゼオン(株)製、Nipol 1502)
- * 5 : カーボンブラック (東海カーボン(株)製、シースト3)
- * 6 : 亜鉛華 (正同化学工業(株)製、酸化亜鉛3種)
- * 7 : ステアリン酸 (日油(株)製、ビーズステアリン酸)
- * 8 : 液状BR (日本曹達(株)製液状ポリブタジエン、PB-3000)
- * 9 : 末端変性液状BR1 (日本曹達(株)製、TEA-1000)
- * 10 : 末端変性液状BR2 (日本曹達(株)製、TE-2000)
- * 11 : 末端変性液状BR3 (日本曹達(株)製、EA-3000)
- * 12 : 末端変性液状BR4 (特表2007-5050584号公報の実施例に記載の方法に従い調製した末端アクリル酸変性液状ポリブタジエン。Mn = 4700)
- * 13 : 末端変性液状BR5 (日本曹達(株)製、EMA-3000)
- * 14 : 硫黄 (細井化学工業(株)製、油処理硫黄)
- * 15 : 加硫促進剤 (大内新興化学工業(株)製、ノクセラ-NS-P)

10

20

30

40

【0024】

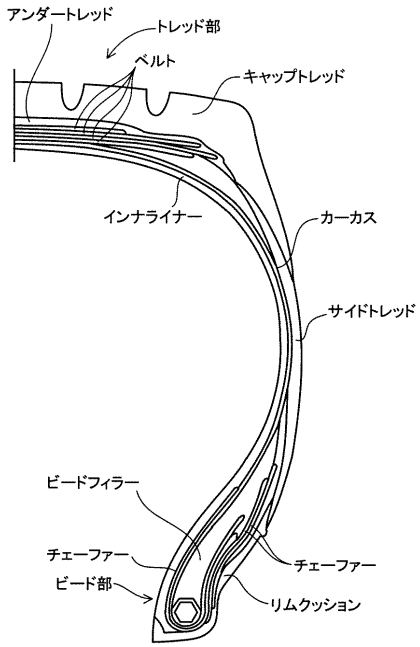
実施例1と比較例1および2とを比べると、実施例1では、ジエン系ゴムに対して、補強性充填剤を特定量配合するとともに、本発明における特定の末端変性液状ポリブタジエンを配合しているため、リバーションが抑制され、加工性、未加硫時のゴム外観が良好であり、かつ末端変性液状ポリブタジエンのブリードも少ないことが分かる。比較例2では、液状ポリブタジエンを添加剤として使用しているものの、末端が変性されていないのでリバーションおよびブリードの抑制効果が見られない。実施例2では、BRをSBRに置き換えた例であるが、実施例1と同等の性能を示した。実施例3は、NRをIRに置き換えた例であるが、実施例1と同等の性能を示した。実施例4は、末端変性液状ポリブタジエンの配合量を2質量部としたので、実施例1と比べるとリバーションの抑制効果、加工性の向上効果が若干低下した。実施例5は、末端変性液状ポリブタジエンの配合量を5質量部としたので、実施例2と比べるとリバーションの抑制効果、加工性の向上効果がともに高まる結果となった。実施例6は、実施例1に比べて末端変性液状ポリブタジエンの配合量を増加させたので(20質量部)、ブリードの抑制効果は減少したものの、リバーションの抑制効果、加工性の向上効果がさらに高まった。実施例7は、末端変性液状ポリブタジエンの配合量を2.5質量部としたので、実施例1と比べるとリバーションの抑制効果、加工性の向上効果がさらに高まった。ただしブリードおよび未加硫ゴムの外観についての改善効果は見られなかった。実施例8は、末端変性液状ポリブタジエンの配合量を3.5質量部としたので、実施例1と比べるとリバーションの抑制効果、加工性の向上効果がさらに高まった。ただしブリードおよび未加硫ゴムの外観についての改善効果は見られなかった。実施例9は、末端変性液状ポリブタジエンのMnを1000にした例であり、リバーションおよびブリードの抑制効果、加工性の向上効果は高まったが、未加硫時のゴム外観には改良は見られなかった。実施例10は、末端変性液状ポリブタジエンのMnを2000にした例であり、リバーションおよびブリードの抑制効果、加工性の向上効果がいずれも高まる結果となった。実施例11は、末端変性液状ポリブタジエンのMnを4700にした例であり、実施例1ほどではなかったが、リバーションの抑制効果、加工性の向上効果が見られた。実施例12は、上記末端変性液状BR5を使用した例であり、実施例1とほぼ同等の性能を示した。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】空気入りタイヤの模式的な部分断面図である。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 6 0 C	1/00	Z
B 6 0 C	15/06	B
B 6 0 C	15/06	C