

(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2010-70039

(P2010-70039A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B60C 1/00	(2006.01)	B60C	1/00	4J002
C08L 47/00	(2006.01)	C08L	47/00	
C08L 9/00	(2006.01)	C08L	9/00	
B60C 15/06	(2006.01)	B60C	15/06	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-239428 (P2008-239428)	(71) 出願人	000183233
(22) 出願日	平成20年9月18日 (2008.9.18)		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	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	池田 啓二
			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
		Fターム(参考)	4J002 AC021 BL012 FD010 FD022 FD150 GN01

(54) 【発明の名称】 クリンチエイベックス用ゴム組成物及びタイヤ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた耐摩耗性、転がり抵抗性を有するタイヤが得られ、加工性にも優れたクリンチエイベックス用ゴム組成物、及び該組成物を用いて作製したタイヤを提供する。

【解決手段】ジエン系ゴム及び水素添加液状ポリブタジエンを含むクリンチエイベックス用ゴム組成物に関し、水素添加液状ポリブタジエンの含有量は、ジエン系ゴム100質量部に対して1～15質量部、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの含有量は、ジエン系ゴム100質量%中、1～15質量%、水素添加液状ポリブタジエンは、数平均分子量が600～20000であり、二重結合の水素添加率が20～60モル%であることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ジエン系ゴム及び水素添加液状ポリブタジエンを含むクリンチエイペックス用ゴム組成物。

【請求項 2】

水素添加液状ポリブタジエンの含有量は、ジエン系ゴム 100 質量部に対して 1 ~ 15 質量部である請求項 1 記載のクリンチエイペックス用ゴム組成物。

【請求項 3】

シンジオタクチック - 1, 2 - ポリブタジエンの含有量は、ジエン系ゴム 100 質量 % 中、1 ~ 15 質量 % である請求項 1 又は 2 記載のクリンチエイペックス用ゴム組成物。

10

【請求項 4】

水素添加液状ポリブタジエンは、数平均分子量が 600 ~ 20000 であり、二重結合の水素添加率が 20 ~ 60 モル % である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のクリンチエイペックス用ゴム組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製したクリンチエイペックスを有するタイヤ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、クリンチエイペックス用ゴム組成物及びタイヤに関する。

【背景技術】**【0002】**

タイヤはリムに組み立てられて使用され、車輛の駆動時、制動時、及びコーナリング走行時にリムと擦れ合う部分のゴムが摩耗する可能性がある。リムと擦れ合う部分のゴムが摩耗してしまうと、リムとタイヤとの摩擦力が小さくなり、制動時にタイヤとリムが回転方向にずれる可能性も有り、タイヤの静バランスを悪化させる可能性がある。また、摩耗が進み、リムとの間で空気保持ができなくなる可能性もあり、最悪の場合はバーストにつながる危険性もある。

【0003】

30

そのため、タイヤのクリンチエイペックスには、通常、耐摩耗性に優れるゴムとして NR、BR、SBR 等のジエン系ポリマーが使用され、補強剤としてカーボンブラックが配合されている。

【0004】

更なる耐摩耗性能の向上のためには、カーボンブラックの量を増加させたり、カーボンブラックの粒子径を小さくして補強性を高めることが考えられるが、いずれも、ゴム組成物の混練り時の加工性を悪化させ、またタイヤの転がり抵抗を悪化させるため有効な手法とはいえない。

【0005】

40

例えば、ジエン系ゴムに対してカーボンブラックを配合したクリンチエイペックス用ゴム組成物が開示されているが、良好な加工性、転がり抵抗性、耐摩耗性のすべての性能を確保するという点で改善の余地を残している（特許文献 1 参照）。

【0006】

【特許文献 1】特開 2008 - 156446 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、優れた耐摩耗性、転がり抵抗性を有するタイヤが得られ、加工性にも優れたクリンチエイペックス用ゴム組成物、及び該組成物を用いて作製したタイヤを提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明は、ジエン系ゴム及び水素添加液状ポリブタジエンを含むクリンチエイペックス用ゴム組成物に関する。

上記水素添加液状ポリブタジエンの含有量は、ジエン系ゴム100質量部に対して1～15質量部であることが好ましい。

上記シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの含有量は、ジエン系ゴム100質量%中、1～15質量%であることが好ましい。

【0009】

上記水素添加液状ポリブタジエンは、数平均分子量が600～20000であり、二重結合の水素添加率が20～60モル%であることが好ましい。

本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製したクリンチエイペックスを有するタイヤに関する。

【発明の効果】**【0010】**

本発明によれば、ジエン系ゴムに対して水素添加液状ポリブタジエンを配合したクリンチエイペックス用ゴム組成物を用いているので、該ゴム組成物は良好な加工性を有すると同時に、その組成物を用いたタイヤにおいて、優れた耐摩耗性及び転がり抵抗性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0011】**

本発明のクリンチエイペックス用ゴム組成物は、ジエン系ゴム及び水素添加液状ポリブタジエンを含む。水素添加液状ポリブタジエンをプロセスオイルの代わりに配合（全量又は一部置換）しているので、良好な加工性、転がり抵抗性を維持すると同時に、優れたゴムの強度と耐摩耗性を得ることもできる。

【0012】

ジエン系ゴムとしては、例えば、天然ゴム（NR）、イソブレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（X-IIR）、クロロブレンゴム（CR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、イソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体のハロゲン化物等が挙げられる。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。ゴム強度と耐摩耗性の向上効果が得られることから、NR及び/又はBRが好ましい。

【0013】

ジエン系ゴム100質量%中に天然ゴムを10質量%以上含有することが好ましい。天然ゴムの配合量は、15質量%以上がより好ましく、20質量%以上が更に好ましい。10質量%未満であると、ゴム強度を確保するのが困難となる傾向がある。一方、配合量の上限は、60質量%が好ましく、50質量%がより好ましく、40質量%が更に好ましい。60質量%を超えると、十分な硬度が得られず、ビードの耐久性が低下する傾向がある。

【0014】

ジエン系ゴム100質量%中、ブタジエンゴムを40質量%以上含有することが好ましい。ブタジエンの配合量は、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましい。40質量%未満であると、耐摩耗性が悪化する傾向がある。一方、配合量の上限は、90質量%が好ましく、85質量%がより好ましく、80質量%が更に好ましい。90質量%を超えると、加工性の面で問題がある。

【0015】

上記ゴム組成物には、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン（以下、「SPB」ともいう）を配合してもよい。水素添加液状ポリブタジエンとともに当該材料を配合することで、加工性改善効果を維持しつつ、ゴム強度が高められ、耐摩耗性も改善される。SPBとしては、例えば、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンが分散されたブタジエンゴム（以下、「SPB含有BR」ともいう）を使用することができる。

10

20

30

40

50

【0016】

S P B 含有 B R において、シンジオタクチック - 1 , 2 - ポリブタジエンは、マトリックスとなる B R 中に十分に微分散されている。

【0017】

S P B 含有 B R において、B R 中における S P B の平均一次粒子径は、好ましくは 350 nm 以下、より好ましくは 300 nm 以下である。350 nm を超えると、クリンチエイベックスにおいて十分な硬度が得られず、ビードの耐久性が低下する傾向がある。なお、上記平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡写真の画像解析処理による絶対最大長の平均値として測定した。

【0018】

S P B 含有 B R 中における S P B の含有率は、好ましくは 8 質量%以上、より好ましくは 10 質量%以上である。8 質量%未満では、十分な耐久性が得られない傾向がある。上記含有率は、好ましくは 20 質量%以下、より好ましくは 16 質量%以下である。20 質量%を超えると、加工性が悪化する傾向がある。なお、S P B 含有 B R 中における S P B の含有率は、沸騰 n - ヘキサン不溶物量により示される。

【0019】

S P B 含有 B R 中における S P B は、使用温度域で高硬度を維持するために、結晶であることが好ましい。

S P B 含有 B R としては、例えば、宇部興産(株)製、V C R 4 1 2、V C R 6 1 7 等が挙げられる。

【0020】

上記ゴム組成物において、ジエン系ゴム 100 質量%中のシンジオタクチック - 1 , 2 - ポリブタジエンの配合量は、1 質量%以上が好ましく、3 質量%以上がより好ましい。1 質量%未満では、ゴム強度向上効果が小さい傾向がある。また、上記含有量は、15 質量%以下が好ましく、12 質量%以下がより好ましい。15 質量%を超えると、ゴム練り工程においてゴムのまとまりが悪く、加工性を逆に悪化させる傾向がある。

【0021】

水素添加液状ポリブタジエンは、プロセスオイルの代わりに軟化剤として使用する成分であり、液状ポリブタジエンを水添することにより製造することができる。水添は、パラジウムなどの触媒を使用して、公知の水添方法により製造することができる。

なお、本発明では、水素添加液状ポリブタジエンは、ジエン系ゴムに含まれない。

【0022】

水素添加液状ポリブタジエンの数平均分子量 (M_n) は、600 以上が好ましく、800 以上がより好ましい。これにより、加工性を改善するとともに、ゴム強度を向上できる。分子量が 600 未満では、加工性改善効果は高いが、ゴム強度の向上効果が小さくなり、望ましい物性が得られない傾向がある。また、数平均分子量は、20000 以下が好ましく、18000 以下がより好ましい。分子量が 20000 を超えると、ゴムの軟化剤としての作用が小さくなる傾向がある。

なお、本発明において、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) を用い、標準ポリスチレンより換算した値である。

【0023】

水素添加液状ポリブタジエンの二重結合の水素添加率は、20 モル%以上が好ましく、30 モル%以上がより好ましい。水素添加率が 20 モル%未満では、ゴム成分として硫黄架橋するため、軟化剤としての効果が得られにくくなる傾向がある。また、水素添加率は、60 モル%以下が好ましく、55 モル%以下がより好ましい。水素添加率が 60 モル%を超えると、ゴム硬度が低下する傾向がある。上記範囲の水素添加率とすることで、より良好なゴム強度を得ることができる。ここで、水素添加率は、プロトン NMR を測定して得られたスペクトルの不飽和結合部のスペクトル減少率から計算することができる。

【0024】

水素添加液状ポリブタジエンの配合量は、ジエン系ゴム 100 質量部に対して、1 質量部

10

20

30

40

50

以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、3質量部以上が更に好ましい。配合量が1質量部未満では、十分な軟化効果が得られにくくなる傾向がある。また、配合量は、15質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、7質量部以下が更に好ましい。配合量が15質量部を超えると、加工性が低下するとともに、耐摩耗性も低下する傾向がある。上記範囲の配合量とすることで、良好な加工性とゴム強度を両立できる。

【0025】

上記ゴム組成物には、水素添加液状ポリブタジエンとともに、オイル又は可塑剤を配合してもよい。これにより、加工性を改善するとともに、ゴムの強度を高めることができる。オイルとしては、例えば、プロセスオイル、植物油脂、又はその混合物を用いることができる。

10

【0026】

プロセスオイルとしては、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル（アロマ系プロセスオイル）等が挙げられる。植物油脂としては、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生湯、ロジン、パインオイル、パインタール、トール油、コーン油、こめ油、べに花油、ごま油、オリーブ油、ひまわり油、パーム核油、椿油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、サフラワー油、桐油等が挙げられる。なかでも、ゴム組成物中の相溶性に優れる点と、加工性に優れる点から、アロマ系プロセスオイル、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルが好適に用いられる。

【0027】

上記ゴム組成物がオイルを含有する場合、これらの配合量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、2質量部以上が好ましく、3質量部以上がより好ましく、5質量部以上が更に好ましい。2質量部未満であると、加工性改善効果や強度の改善効果が得られない傾向がある。一方、上記配合量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、25質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、18質量部以下が更に好ましい。25質量部を超えると、耐摩耗性が悪化する傾向がある。

20

【0028】

上記ゴム組成物には、カーボンブラックを配合してもよい。これにより、ゴムの耐破壊性を向上させることができる。カーボンブラックとしては、例えば、GPF、HAF、ISAF、SAFなどを用いることができる。

30

【0029】

カーボンブラックを使用する場合、カーボンブラックのチッ素吸着比表面積（ N_2SA ）は $30m^2/g$ 以上が好ましく、 $40m^2/g$ 以上がより好ましい。 N_2SA が $30m^2/g$ 未満では、ゴムの補強性が著しく低下する傾向がある。また、カーボンブラックの N_2SA は $160m^2/g$ 以下が好ましく、 $150m^2/g$ 以下がより好ましい。 N_2SA が $160m^2/g$ を超えると、未加硫時の粘度が非常に高くなり、加工性が悪化する、又は燃費が悪化する傾向がある。カーボンブラックのチッ素吸着比表面積は、JISK6217、7項のA法によって求められる。

【0030】

カーボンブラックの含有量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、好ましくは40質量部以上、より好ましくは45質量部以上、更に好ましくは50質量部以上である。40質量部未満では、補強性が不足し、必要な剛性、耐摩耗性を確保しにくくなる傾向がある。また、カーボンブラックの含有量は、好ましくは120質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは90質量部以下である。120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。

40

【0031】

本発明のクリンチエイペックス用ゴム組成物には、前記ジエン系ゴム、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、水素添加液状ポリブタジエン、オイル、カーボンブラック以外にも、通常ゴム工業で使用される添加剤、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸、各種老化防止剤、ワックス、硫黄などの加硫剤、加硫促進剤などを適宜配合することができる。

50

【 0 0 3 2 】

加硫促進剤としては、一般に使用されるものを用いることができ、例えば、メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、N - シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド、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、N , N - ジシクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミドなどが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

本発明のクリンチエイペックス用ゴム組成物は、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成分、必要に応じて添加剤を混練したのち、加硫することにより製造することができる。

【 0 0 3 4 】

本発明のクリンチエイペックス用ゴム組成物は、サイドウォールの内方端に配されるゴム部であるクリンチエイペックスに適用されるものであり、加工性に優れ、当該組成物を用いることで、タイヤのゴム強度が高められ、良好な耐摩耗性、転がり抵抗性も同時に得られる。

【 0 0 3 5 】

本発明のタイヤは、上記クリンチエイペックス用ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて各種添加剤を配合したクリンチエイペックス用ゴム組成物を、未加硫の段階でクリンチエイペックスの形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、未加硫タイヤを形成した後、加硫機中で加熱加圧してタイヤを製造することができる。

【 0 0 3 6 】

また、前記ゴム組成物が適用されるタイヤとしては特に限定されないが、特に乗用車用タイヤに好適に適用できる。

【 実施例 】

【 0 0 3 7 】

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に限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

製造例 1

液状ポリブタジエン（サートマー社製の R i c o n 1 3 0（数平均分子量 2 5 0 0））2 0 0 g に、T H F 3 0 0 g、1 0 % パラジウムカーボン 1 0 g を添加し、チッ素置換したのちに、圧力が 5 . 0 k g / c m ² となるように水素置換して 8 0 で反応させた。水素添加率は、四塩化炭素を溶媒として用いて 1 5 質量 % 濃度の溶液を調製して、1 0 0 M H z のプロトン N M R の不飽和結合部のスペクトル減少率から算出し、5 2 モル % であった。

【 0 0 3 9 】

（材料）

天然ゴム：R S S 3 グレード

ブタジエンゴム：宇部興産（株）製 B R 1 5 0 B

シンジオタクチック - 1 , 2 - ポリブタジエン：宇部興産（株）製 V C R 4 1 2（シス 1 , 4 結合量 9 8 % の高シス B R に、高結晶性（結晶の平均一次粒径 2 5 0 n m）の S P B を 1 2 質量 % 加え分散させたアロイ（S P B 含有 B R）、M L _{1 + 4}（1 0 0）4 5）

カーボンブラック A：昭和キャボット製のショウブラック N 2 2 0（N₂ S A：1 1 3 m² / g）

カーボンブラック B：昭和キャボット製のショウブラック N 1 1 0（N₂ S A：1 2 6 m² / g）

水素添加液状ポリブタジエン：サートマーカンパニーインク製 R i c o n 1 3 0 の部分水添試作品：製造例 1 で製造

液状ポリブタジエン：サートマーカンパニーインク製 R i c o n 1 3 0（数平均分子量（M_n）= 2 5 0 0）

10

20

30

40

50

プロセスオイル：（株）ジャパンエナジー製のＪＯＭＯプロセスＸ１４０（アロマオイル）

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製のノクラック６Ｃ（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「椿」

酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華１号

硫黄：鶴見化学（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤：大内新興（株）製のノクセラーＮＳ

【００４０】

実施例１～６及び比較例１～７

10

（製造方法）

表１に示す配合内容のうち、硫黄及び加硫促進剤を除く各種薬品を、バンバリーミキサーにて混練りし、得られた混練り物に、硫黄及び加硫促進剤を加えて、オープンロールにて混練りし、未加硫ゴム組成物を得た。

前記未加硫ゴム組成物を１５０の条件下で３０分間プレス加硫し、加硫ゴム組成物を製造した。

【００４１】

得られた未加硫ゴム組成物、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。

【００４２】

20

（ゴム練り加工性）

ＪＩＳ Ｋ６３００に準じて、１３０で前記未加硫ゴム組成物のムーニー粘度を測定した。比較例１を１００とした指数で示した。指数が小さいほど粘度が低く、加工が容易であることを示す。

【００４３】

（ゴム強度）

作製した加硫ゴム組成物について、ＪＩＳ Ｋ６２５１に準じて３号ダンベルを用いて引張り試験を実施し、破断強度（ＴＢ）と破断時伸びＥＢ（％）を測定した。（ＴＢ×ＥＢ）／２の値をゴム強度とし、測定結果を、比較例１を１００とした指数で示した。数値が大きいほどゴム強度に優れる。

30

【００４４】

（耐摩耗性）

作製した加硫ゴム組成物について、ランボーン型摩耗試験機を用いて、室温、負荷荷重２．０ｋｇｆ、スリップ率３５％の条件で摩耗量を測定した。摩耗量の逆数を、比較例１を１００として指数表示をした。数値が大きいほど耐摩耗性が高いことを示す。

【００４５】

（転がり抵抗性）

作製した加硫ゴム組成物について、粘弾性スペクトロメーターＶＥＳ（（株）岩本製作所製）を用いて、温度７０、初期歪み１０％、動歪み２％の条件下で各配合の $\tan \delta$ を測定し、比較例１の $\tan \delta$ を１００として、下記計算式より指数表示した。指数が大きいほど転がり抵抗性が優れる。

40

（転がり抵抗指数）＝（比較例１の $\tan \delta$ ）÷（各配合の $\tan \delta$ ）×１００

【００４６】

【表 1】

	実施例						比較例						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
配合（質量部）	天然ゴム(RSS＃3グレード)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	ブタジエンゴム(BR)	70	70	40	40	—	—	70	70	70	70	40	—
	シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン	—	—	30	30	70	70	—	—	—	—	30	70
	カーボンブラックA	60	60	60	60	60	60	60	60	70	—	60	60
	カーボンブラックB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—
	水素添加液状ポリブタジエン	7	15	7	15	7	15	—	—	—	—	—	—
	液状ポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	—	7	15	—	—	—
	プロセソイル	8	—	8	—	8	—	15	8	—	15	15	15
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
評価結果	酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	ムーニー粘度指数	99	97	98	96	97	95	100	99	97	90	92	97
	ゴム強度	111	118	113	120	116	123	100	108	115	108	110	101
	耐摩耗指数	106	109	106	109	108	111	100	103	105	105	104	102
転がり抵抗指数	102	104	100	102	99	101	100	102	103	89	84	99	98

実施例では、ゴム組成物のゴム練り加工性に優れていると同時に、優れたゴム強度、耐摩耗性、転がり抵抗性を有していた。シンジオタクチック - 1 , 2 - ポリブタジエンを用いた実施例 3 ~ 6 では、ゴム練り加工性を維持しつつ、ゴムの強度を高めることが可能となった。一方、水素添加液状ポリブタジエンを配合していない比較例では、これらの性能をすべて具備することはできなかった。