

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6284245号
(P6284245)

(45) 発行日 平成30年2月28日(2018.2.28)

(24) 登録日 平成30年2月9日(2018.2.9)

(51) Int.Cl.

F I

C08J	3/20	(2006.01)	C08J	3/20	CEQD
C08K	3/36	(2006.01)	C08K	3/36	
C08K	5/548	(2006.01)	C08K	5/548	
C08K	3/06	(2006.01)	C08K	3/06	
C08K	5/47	(2006.01)	C08K	5/47	

請求項の数 6 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-538622 (P2015-538622)
(86) (22) 出願日	平成25年10月29日(2013.10.29)
(65) 公表番号	特表2015-533909 (P2015-533909A)
(43) 公表日	平成27年11月26日(2015.11.26)
(86) 国際出願番号	PCT/IB2013/059760
(87) 国際公開番号	W02014/068486
(87) 国際公開日	平成26年5月8日(2014.5.8)
審査請求日	平成28年10月11日(2016.10.11)
(31) 優先権主張番号	T02012A000954
(32) 優先日	平成24年10月29日(2012.10.29)
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)

(73) 特許権者	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋三丁目1番1号
(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(74) 代理人	100136858 弁理士 池田 浩
(74) 代理人	100179866 弁理士 加藤 正樹
(72) 発明者	リッカルド アショーネ イタリア国 00125 ローマ ヴィア ドメニコ モドゥーニョ 130
(72) 発明者	ダヴィデ プリヴィテラ イタリア国 00042 アンツィオ ヴ ィア デル ティチーノ 57/ビー4 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トレッド混合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゴム混合物の製造方法であって、当該方法は、

第一の混合工程であって、少なくとも1つの架橋性不飽和鎖ポリマーベースと、シリカと、アルコキシメルカプトアルキルシラン類のシラン結合剤とを、共に混合する、第一の混合工程と、

その後の混合工程であって、少なくとも硫黄と促進剤とを含む硬化システムを、製造する前記混合物に添加し、混合する、混合工程と、

を含み、

前記方法は、0.2～5 phrの促進剤と、0.5～6 phrの炭素原子数8～24の脂肪酸の亜鉛塩とを、前記第一の混合工程で添加し、

前記促進剤は、ベンゾチアジルスクロヘキシルスルフェンアミド(CBS)、ベンゾチアゾールジスルフィド(MBTS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(TBBS)、2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩(ZMBT)、ベンゾチアジール-2-ジシクロヘキシルスルフェンアミド(DCBS)、ジフェニルグアニジン(DPG)、トリフェニルグアニジン(TPG)、ジオルトトリルグアニジン(DOTG)、o-トリルビグアニジン(OTBG)、エチレンチオウレア(ETU)およびこれらの混合物からなる群で構成されることを特徴とする、ゴム混合物の製造方法。

【請求項2】

10

20

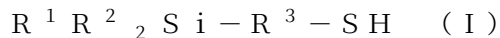
前記亜鉛塩の脂肪酸が、炭素原子数 14～18 を有する、請求項 1 に記載のゴム混合物の製造方法。

【請求項 3】

4～18 phr の前記トリアルコキシメルカプトアルキルシラン類のシラン結合剤を使用する、請求項 1 または 2 に記載のゴム混合物の製造方法。

【請求項 4】

前記トリアルコキシメルカプトアルキルシラン類のシラン結合剤が、一般式 (I)



のものであり、

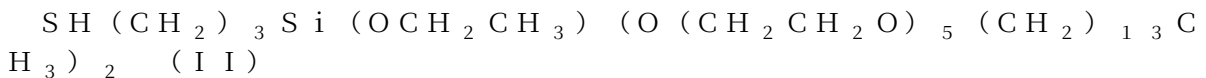
式中、 R^1 は、炭素原子数 1～8 の直鎖状、環状、または分岐状のアルコキシル基であり； R^2 は、炭素原子数 1～8 の直鎖状、環状、もしくは分岐状のアルコキシル基または $-O-(Y-O)_m-4-X$ (Y は、炭素原子数 1～20 の直鎖状、環状、もしくは分岐状の飽和または不飽和の 2 価の炭化水素基であり； X は、炭素原子数 1～9 の直鎖状、環状、または分岐状のアルキル基であり； m は、1～40 の数である) であり； R^3 は、炭素原子数 1～12 の直鎖状、環状、もしくは分岐状の飽和または不飽和のアルキレン基である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のゴム混合物の製造方法。

【請求項 5】

前記トリアルコキシメルカプトアルキルシラン類のシラン結合剤が、トリアルコキシメルカプトプロピルシランである、請求項 4 に記載のゴム混合物の製造方法。

【請求項 6】

前記トリアルコキシメルカプトプロピルシランが、式 (II)



を有する、請求項 5 に記載のゴム混合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トレッド混合物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

既知のように、タイヤ研究は、転がり抵抗および耐摩耗性に関して向上した性能を有するトレッドを達成することに部分的に集中している。

【0003】

この目的のため、カーボンブラックの代替物として、シリカは、それが転がり抵抗およびウェットロードホールディング性についてもたらす利点から、トレッド混合物における補強性充填剤として長く使用されている。

【0004】

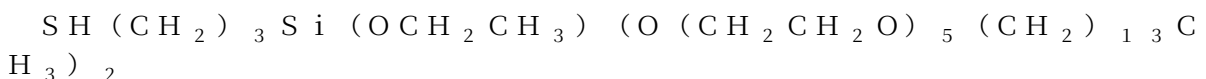
シリカは、シラン結合剤と併用される。シラン結合剤は、シラノール基と結合し、シリカ粒子間での水素結合の形成を防ぎ、同時に、シリカをポリマーベースに化学的に結合させる。

【0005】

トリアルコキシメルカプトアルキルシランは、それらが、転がり抵抗および揮発性物質の放出の両方を減少させる利点をもたらすため、シラン結合剤のとくに興味深い種類である。

【0006】

最も効果的であることが示されているその化合物は、



である。しかしながら、シラン結合剤のこの種類は、加工に関する問題を引き起こすことが分かった。より具体的には、ゴム混合物にトリアルコキシメルカプトアルキルシラ

ンが存在すると、ゴム混合物の粘度を増大することがあり、その加工性に明らかな影響がある。

【0007】

それに関わる加工の問題を解決するため、通常、ゴム混合物に可塑化オイルが添加されるが、粘度の減少と共に、ゴム混合物の耐摩耗性を損なう。硬化段階でのシリカと、シラン結合剤と、ポリマーとの間の相互作用を増大させることにより、耐摩耗性への影響を減少させることが常識であるが、これは、スコーチタイムを減少させる影響がある。

【0008】

したがって、トリアルコキシメルカプトアルキルシランを使用することにより引き起こされる加工の問題を解決しながら、耐摩耗性またはスコーチタイムの減少に関する他の不利益がないように設計された方法に対するニーズがある。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、ゴム混合物の製造方法が提供され、当該方法は、第一の混合工程であって、少なくとも1つの架橋性不飽和鎖ポリマーベースと、シリカと、アルコキシメルカプトアルキルシラン類のシラン結合剤とを、共に混合する、第一の混合工程と、その後の混合工程であって、少なくとも硫黄と促進剤を含む硬化システムを、製造する前記混合物に添加し、混合する、混合工程と、を含み、前記方法は、0.2～5 phrの促進剤と、0.5～6 phrの炭素原子数8～24の脂肪酸の亜鉛塩とを、前記第一の混合工程で添加し、前記促進剤は、ベンゾチアジルシクロヘキシルスルフェンアミド(CBS)、ベンゾチアゾールジスルフィド(MBTS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(TBBS)、2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩(ZMBT)、ベンゾチアジル-2-ジシクロヘキシルスルフェンアミド(DCBS)、ジフェニルグアニジン(DPG)、トリフェニルグアニジン(TPG)、ジオルトトリルグアニジン(DOTG)、o-トリルビグアニジン(OTBG)、エチレンチオウレア(ETU)およびこれらの混合物からなる群で構成されることを特徴とする。

20

【0011】

好ましくは、前記亜鉛塩の脂肪酸は、炭素原子数14～18を有する。

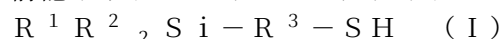
30

【0012】

好ましくは、4～18 phrの前記トリアルコキシメルカプトアルキルシラン類のシラン結合剤を、使用する。

【0013】

前記トリアルコキシメルカプトアルキルシラン類のシラン結合剤は、一般式(I)



のものであり、

式中、 R^1 は、炭素原子数1～8の直鎖状、環状、または分岐状のアルコキシル基であり； R^2 は、炭素原子数1～8の直鎖状、環状、もしくは分岐状のアルコキシル基または $-O-(Y-O)_m-4-X$ (Yは、炭素原子数1～20の直鎖状、環状、もしくは分岐状の飽和または不飽和の2価の炭化水素基であり；Xは、炭素原子数1～9の直鎖状、環状、または分岐状のアルキル基であり；mは、1～40の数である)であり； R^3 は、炭素原子数1～12の直鎖状、環状、もしくは分岐状の飽和または不飽和のアルキレン基である。

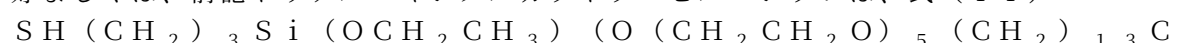
40

【0014】

好ましくは、前記トリアルコキシメルカプトアルキルシラン類のシラン結合剤は、トリアルコキシメルカプトプロピルシランである。

【0015】

好ましくは、前記トリアルコキシメルカプトプロピルシランは、式(II)



50

H₃)₂ (I I)

を有する。

【0016】

本発明によれば、上記方法を用いて製造されたトレッド混合物も提供される。

【0017】

本発明によれば、上記混合物から製造されたトレッドも提供される。

【0018】

本発明によれば、上記トレッドを備えるタイヤも提供される。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下は、本発明のより明確な理解のための実施例である。

【実施例】

【0020】

本発明に係る4つの混合物（混合物A－D）と、4つの対照混合物（混合物E－H）を製造した。より具体的には、対照混合物Eは、十分な特性が認められた標準的なトレッド混合物であり、対照混合物F－Hは、本発明に係る方法の特徴づける成分を別個に使用する混合物である。

【0021】

次いで、各混合物を、ウェットロードホールディング性、転がり抵抗、耐摩耗性、粘度およびスコーチタイムについてテストした。

【0022】

実施例に記載の混合物は、以下に記載の方法を用いて製造した。

【0023】

－混合物の調製－

（第一の混合工程）

混合を開始する前に、230～270リットルの接線型ローターミキサーに、架橋性ポリマーベース、シリカ、シラン結合剤、オイル、ならびに、もしあれば、亜鉛塩および促進剤を、66～72%の充填率まで充填した。

【0024】

そのミキサーを、40～60rpmの速度で運転し、得られた混合物を140～160℃の温度に達したところで取り出した。

【0025】

（最終混合工程）

硬化システムを、前述の工程からの混合物に、63～67%の充填率まで添加した。

【0026】

そのミキサーを、20～40rpmの速度で運転し、得られた混合物を100～110℃の温度に達したところで取り出した。

【0027】

表1は、本発明に係る4つの混合物の組成（phr）を示す。

【0028】

10

20

30

40

【表 1】

	A	B	C	D
第一混合工程				
BR	15.00	15.00	15.00	15.00
S-SBR	50.00	50.00	50.00	50.00
E-SBR	35.00	35.00	35.00	35.00
シリカ	61.00	61.00	61.00	61.00
MBTS	3.00	0.00	1.00	4.00
TBBS	0.00	3.00	0.00	0.00
Zn塩	2.00	2.00	1.00	4.00
SI363	8.20	8.20	4.20	12.20
オイル	2.00	2.00	2.00	2.00
最終混合工程				
MBTS	1.00	1.00	1.00	1.00
硫黄	1.95	1.95	1.95	1.95
DPG	1.00	1.00	1.00	1.00
ZnO	1.70	1.70	1.70	1.70
TBBS	1.30	1.30	1.30	1.30
ステアリン酸	1.00	1.00	1.00	1.00

【0029】

表 2 は、4 つの対照混合物の組成 (p h r) を示す。

【0030】

10

20

30

40

【表 2】

	E	F	G	H
第一混合工程				
BR	15.00	15.00	15.00	15.00
S-SBR	50.00	50.00	50.00	50.00
E-SBR	35.00	35.00	35.00	35.00
シリカ	61.00	61.00	61.00	61.00
MBTS	0.00	0.00	0.00	3.00
Zn塩	0.00	0.00	2.00	0.00
SI75	8.20	0.00	0.00	0.00
SI363	0.00	8.20	8.20	8.20
オイル	2.00	2.00	2.00	2.00
最終混合工程				
MBTS	1.00	1.00	4.00	1.00
硫黄	1.95	1.95	1.95	1.95
DPG	1.00	1.00	1.00	1.00
ZnO	1.70	1.70	1.70	1.70
TBBS	1.30	1.30	1.30	1.30
ステアリン酸	1.00	1.00	1.00	1.00

【0031】

表1および表2において、S-SBRおよびE-SBRは、それぞれ、 $800 \sim 1500 \times 10^3$ と $500 \sim 900 \times 10^3$ の平均分子量を有する。より具体的には、S-SBRは、10～45%のスチレン含有量と、20～70%のビニル含有量と、0～30%のオイル含有量とを有し；一方、E-SBRは、20～45%のスチレン含有量と、0～30%のオイル含有量とを有する。

【0032】

使用したシリカは、商品名VN3でEVONIKから市販されており、 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。

【0033】

SI363は、式 $\text{SH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2$ のトリアルコキシメルカプトアルキルシラン類のシラン結

合剤の商品名である。

【0034】

MBTS、TBBStおよびDPGは、それぞれ、ベンゾチアゾールジスルフィド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドおよびジフェニルグアニジンを表す。

【0035】

実施例で使用した亜鉛塩は、炭素原子数14～18の脂肪酸由来の塩の混合物から構成されている。

【0036】

SI75は、式 $(CH_3CH_2O)_3Si(CH_2)_3Sn(CH_2)_3Si(OC$ 10
 $H_2CH_3)_3$ (式中、nは、 $1 < n < 4$ である)のシラン結合剤の商品名である。

【0037】

前述のように、混合物A-Hを、ウェットロードホールディング性、転がり抵抗、耐摩耗性、粘度およびスコーチタイムについてテストした。

【0038】

より具体的には、ウェットロードホールディング性および転がり抵抗を測定するために、ASTM規格 D5992に従い、Tand値を異なる温度で測定した。DIN規格 53 516に従い、耐摩耗性を測定した。ASTM規格 D1646に従い、粘度およびスコーチタイム(130℃でのムーニースコーチ)を測定した。

【0039】

表3は、本発明に係る混合物A-Dに関する上記テストの結果を示す。表3中の値は、表4の対照混合物Eの値に対して指数化している。

【0040】

【表3】

	A	B	C	D
ウェットロードホールディング	100	100	100	100
転がり抵抗	112	112	106	118
耐摩耗性	130	125	115	150
粘度	80	85	95	70
スコーチタイム	100	100	125	100

【0041】

表4は、対照混合物E-Hに関する上記テストの結果を示し、また、混合物Eの値に対して、指数化している。

【0042】

【表 4】

	E	F	G	H
ウェットロードホールディング	100	100	100	100
転がり抵抗	100	110	112	112
耐摩耗性	100	100	100	130
粘度	100	130	100	100
スコーチタイム	100	100	80	80

10

【0043】

表3と表4の比較から明確に示されるように、本発明に係る方法では、トリアルコキシメルカプトアルキルシラン類の使用に由来する利点（転がり抵抗）を有する混合物を製造しながらも、加工、耐摩耗性またはスコーチタイムの減少に関する不利益がない。

20

【0044】

より具体的には、表4で、混合物GおよびHは、異なる混合工程で促進剤を亜鉛塩と組み合わせて使用する方法、および促進剤をそれぞれ単独で使用方法を示しているが、要求されるスコーチタイムの結果を達成するには十分ではない。このことから、亜鉛塩と促進剤とを第一の混合段階で同時に使用することの相乗効果が確認される。さらに、本発明に係る方法を使用して製造した混合物は、対照混合物よりもかなり低い粘度を有し、加工に関して明らかな利点を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/31</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> 5/31
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/405</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> 5/405
<i>C 0 8 L</i>	<i>21/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i> 21/00
<i>B 6 0 C</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 6 0 C</i> 1/00 A

審査官 大村 博一

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 1 4 0 6 1 2 (JP, A)
 特開 2 0 1 1 - 1 4 0 6 1 3 (JP, A)
 特表 2 0 1 1 - 5 1 1 8 5 8 (JP, A)
 特開 2 0 1 2 - 0 1 7 3 8 8 (JP, A)
 国際公開第 2 0 1 2 / 1 3 7 9 5 1 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J	3 / 0 0 - 3 / 2 8 ; 9 9 / 0 0
C 0 8 K	3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L	1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
B 2 9 D	3 0 / 0 0 - 3 0 / 7 2
B 6 0 C	1 / 0 0 - 1 9 / 1 2