

(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2010-70641

(P2010-70641A)

(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)	
C O 8 L	9/00	(2006.01)	C O 8 L	9/00	4 J 0 0 2
B 6 0 C	1/00	(2006.01)	B 6 0 C	1/00	Z
B 6 0 C	15/06	(2006.01)	B 6 0 C	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2008-239429 (P2008-239429)	(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 AC011 AC021 AC031 AC061 AC071
			AC081 AC091 AC112 FD010 FD020
			FD022 FD140 FD150 GN01

(54) 【発明の名称】 チェーファー用ゴム組成物及びタイヤ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れたリム組みの作業性、高いゴム強度を有するタイヤが得られ、加工性にも優れたチェーファー用ゴム組成物、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ゴム組成物で、好ましくは、水素添加液状ポリブタジエンの含有量は、ジエン系ゴム 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 1 5 質量部であり、数平均分子量が 6 0 0 ~ 2 0 0 0 0、かつ、二重結合の水素添加率が 2 0 ~ 6 0 モル%であるチェーファー用ゴム組成物。

【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チェーファー用ゴム組成物。

【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 記載のチェーファー用ゴム組成物。

【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 記載のチェーファー用ゴム組成物。

【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チェーファー用ゴム組成物。

【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チェーファーを有するタイヤ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、チェーファー用ゴム組成物及びタイヤに関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、タイヤの高性能化を目的として低偏平タイヤやパンク時にも一定距離を走行できるランフラットタイヤの需要が増えている。しかし、これらは、サイドウォール部分の強度が高く、曲げ剛性が高いという特徴を持っているため、タイヤホイールに組み付ける際、高偏平タイヤよりも作業性が劣る。

【0003】

更に、自動リム組み機でリム組みの作業をする際は、サイドウォール部分の硬さのために、自動組み付けができない場合がある。例えば、リムと直接接触する部分のゴムが裂ける等の損傷が発生し、タイヤの安全性を著しく低下させ、使用不可能になる場合もある。

【0004】

このような問題を改善し、耐破壊性を向上させる手段として、チェーファー部において、補強剤として用いるカーボンブラックの量を増やしたり、カーボンブラックの粒径を小さくすることが知られているが、これらの手法は、ともにゴム組成物の混練り時の加工性を悪化させる。

【0005】

例えば、天然ゴム及び / 又はポリイソブレンゴムとポリブタジエンゴムに更にカーボンブラックを配合したチェーファー用ゴム組成物が開示されているが、リム組みの作業性や加工性の更なる改善の余地がある（特許文献 1 参照）。

【0006】

【特許文献 1】 特開 2001 - 226526 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、優れたリム組みの作業性、高いゴム強度を有するタイヤが得られ、加工性にも優れたチェーファー用ゴム組成物、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。

【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チェーファー用ゴム組成

10

20

30

40

50

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チェーファァを有するタイヤに関する。

【発明の効果】

10

【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チェーファァ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、優れたリム組みの作業性及び高いゴム強度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】

本発明のチェーファァ用ゴム組成物は、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、ゴム組成物の加工性を低下させることなく、タイヤのゴムの強度を高めることができる。そのため、リム組みの作業時において、リムと直接接する部分に損傷が生じることを防止できる。

20

【0012】

ジエン系ゴムとしては、例えば、天然ゴム（NR）、各種ブタジエンゴム（BR）、スチレン - ブタジエン共重合ゴム（SBR）、イソブレンゴム（IR）、アクリロニトリル - ブタジエン共重合ゴム（NBR）、クロロブレンゴム（CR）、スチレン - イソブレン - ブタジエン共重合ゴム（SIBR）、スチレン - イソブレン共重合ゴム、イソブレン - ブタジエン共重合ゴムなどのジエン系ゴムが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。ゴム強度と低燃費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。

30

【0013】

ジエン系ゴム 100 質量 % 中に天然ゴムを 30 質量 % 以上含有することが好ましい。天然ゴムの配合量は、35 質量 % 以上がより好ましく、40 質量 % 以上が更に好ましい。30 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、質量 % が好ましく、90 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、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 10 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、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、リムとのこすれにより摩耗が悪化する傾向がある。一方、配合量の上限は、70 質量 % が好ましく、65 質量 % がより好ましく、60 質量 % が更に好ましい。70 質量 % を超えると、加工性が悪化する傾向がある。

40

【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、リム組みの作業性も改善される。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。

【0016】

SPB 含有 BR 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

50

スとなるBR中に十分に微分散されている。

【0017】

SPB含有BRにおいて、BR中におけるSPBの平均一次粒子径は、好ましくは350nm以下、より好ましくは300nm以下である。350nmを超えると、チェーファール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】

SPB含有BR中におけるSPB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、ビードの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、SPB含有BR中におけるSPBの含有率は、沸騰n-ヘキサン不溶物量により示される。

10

【0019】

SPB含有BR中におけるSPB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。

SPB含有BRとしては、例えば、宇部興産(株)製、VCR412、VCR617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。

20

【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】

30

水素添加液状ポリブタジエンの数平均分子量(Mn)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】

40

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、1

50

5 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。

【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。

10

【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、20 質量部以下が好ましく、18 質量部以下がより好ましく、15 質量部以下が更に好ましい。20 質量部を超えると、リムとのこすれによる摩耗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。

【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 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。 N_2SA が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 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 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $140\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。 N_2SA が $150\text{ m}^2/\text{g}$ 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、JIS K6217、7 項のA 法によって求められる。

30

【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30 質量部以上、より好ましくは35 質量部以上、更に好ましくは40 質量部以上である。30 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100 質量部以下、より好ましくは80 質量部以下、更に好ましくは70 質量部以下である。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。

40

【0031】

本発明のチェーファー用ゴム組成物には、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。

【0032】

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

50

ンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、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 】

本発明のチェーファー用ゴム組成物は、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 】

本発明のチェーファー用ゴム組成物は、リムと当接する側に配置されるチェーファー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、リム組みの作業性が改善される。

10

【 0 0 3 5 】

本発明のタイヤは、上記チェーファー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チェーファー用ゴム組成物を、未加硫の段階でチェーファー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、特に低偏平タイヤ（偏平率が50%、或いはそれ以下）、ランフラットタイヤに好適に適用できる。

20

【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 130（数平均分子量2500））200gに、THF300g、10%パラジウムカーボン10gを添加し、チッ素置換したのちに、圧力が5.0kg/cm²となるように水素置換して80℃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15質量%濃度の溶液を調製して、100MHzのプロトンNMRの不飽和結合部のスペクトル減少率から算出し、52モル%であった。

30

【 0 0 3 9 】

（材料）

天然ゴム：RSS 3グレード

ブタジエンゴム：宇部興産（株）製BR150B

シンジオタクチック - 1, 2 - ポリブタジエン：宇部興産（株）製VCR412（シス1, 4結合量98%の高シスBRに、高結晶性（結晶の平均一次粒径250nm）のSPBを12質量%加え分散させたアロイ（SPB含有BR）、ML₁₊₄（100）45）

40

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N550（N₂SA：42m²/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N220（N₂SA：113m²/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 130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 130（数平均分子量（M_n）=2500）

プロセスオイル：出光興産（株）製のダイアナプロセスAH-24（アロマオイル）

ワックス：サンノックN（大内新興化学（株）製）

50

老化防止剤：住友化学（株）製のアンチゲン6C

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）製の酸化亜鉛

硫黄：軽井沢硫黄（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤：大内新興（株）製のノクセラー C Z

【 0 0 4 0 】

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 7

（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 1 5 0 の条件下で 3 0 分間プレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

【 0 0 4 1 】

また、前記未加硫ゴム組成物をチェーファの形状に成形し、タイヤ成型機上で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、1 5 0 の条件下で 3 0 分間プレス加硫し、補修用タイヤを製造した。

【 0 0 4 2 】

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

【 0 0 4 3 】

（リム組み性能）

作製した補修用タイヤを自動マウンター機でリム組み作業を実施した。各配合で 3 本ずつ試験を行い、以下の基準で判定した。

×：3 本ともチェーファ部分に傷が発生

：1 ～ 2 本に傷が発生

○：傷発生なし

【 0 0 4 4 】

（ゴム強度）

作製した加硫ゴム組成物について、J I S K 6 2 5 1 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（T B）と破断時伸び E B（％）を測定した。（T B × E B）/ 2 の値をゴム強度とし、測定結果を、比較例 1 を 1 0 0 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。

【 0 0 4 5 】

（ゴム練り加工性）

J I S K 6 3 0 0 に準じて、1 3 0 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 1 0 0 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。

【 0 0 4 6 】

10

20

30

【表 1】

	実施例						比較例						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
天然ゴム(RSS#3グレード)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
ブタジエンゴム(BR)	40	40	20	20	—	—	40	40	40	40	40	20	—
シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン	—	—	20	20	40	40	—	—	—	—	—	20	40
カーボンブラックA	50	50	50	50	50	50	50	50	50	60	—	50	50
カーボンブラックB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
水素添加液状ポリブタジエン	10	5	10	5	10	5	—	—	—	—	—	—	—
液状ポリブタジエン	—	—	—	—	—	—	—	5	10	—	—	—	—
プロセスオイル	—	5	—	5	—	5	10	5	—	10	10	10	10
ワックス	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
老化防止剤	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ステアリン酸	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
酸化亜鉛	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
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	1.5
加硫促進剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
リム組み作業性	○	○	○	○	○	○	×	△	△	△	○	△	△
ゴム強度	116	129	118	131	119	132	100	108	112	112	113	102	103
ゴム練り加工性	94	98	93	97	92	97	100	99	96	81	82	99	97
評価結果													

配合（質量部）

【0047】

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、高いゴム強度を有して

10

20

30

40

50

いるので、リム組み作業性にも優れていた。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、ゴム強度が低く、リム組み作業性が劣っていた。