

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5486176号
(P5486176)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L	9/00	(2006.01)	CO8L 9/00
CO8L	15/00	(2006.01)	CO8L 15/00
CO8K	3/04	(2006.01)	CO8K 3/04
B60C	1/00	(2006.01)	B60C 1/00
			B60C 1/00
			A
			B

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-256305 (P2008-256305)	(73) 特許権者	000183233
(22) 出願日	平成20年10月1日(2008.10.1)		住友ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-84059 (P2010-84059A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(43) 公開日	平成22年4月15日(2010.4.15)	(74) 代理人	100098464
審査請求日	平成23年8月19日(2011.8.19)		弁理士 河村 洸
		(74) 代理人	100154449
			弁理士 谷 征史
		(74) 代理人	100149630
			弁理士 藤森 洋介
		(72) 発明者	宮崎 達也
			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
		審査官	井上 政志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (a) 1, 2 - シンジオタクチックポリブタジエン結晶を 2.5 ~ 20 質量% 含む
ブタジエンゴムを 10 ~ 60 質量%、

(b) 変性ブタジエンゴムを 5 ~ 50 質量%、ならびに

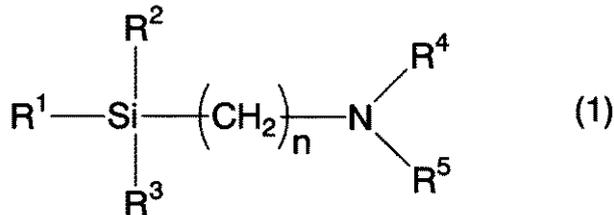
(c) (a) および (b) 以外のジエン系ゴムを 20 ~ 75 質量%

含有するゴム成分 100 質量部に対して、

(B1) チッ素吸着比表面積が $110 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ であるカーボンブラックを 5 ~ 20 質量部、(B2) チッ素吸着比表面積が $25 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であるカーボンブラックを 15 ~ 40 質量部含有する補強用充填剤を含有するタイヤ用ゴム組成物であって、

変性ブタジエンゴム (b) が、リチウム開始剤により重合され、スズ原子の含有量が 50 ~ 3000 ppm、ビニル結合量が 5 ~ 50 質量%、および分子量分布が 2.0 以下であるスズ変性ブタジエンゴム (b1) または、式 (1) :

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同じかまたは異なり、アルキル基、アルコキシ基、アセ
 タール基、カルボキシル基、メルカプト基またはこれらの誘導体であり、 R^4 および R^5 は

10

、同じかまたは異なり、アルキル基または水素原子であり、 n は整数である)
 で表される化合物で末端変性されたブタジエンゴム (b2) であり、
 カーボンブラック (B1) の含有量 / カーボンブラック (B2) の含有量が、質量換算で
 、0.1 ~ 1であるタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 2】

サイドウォール用、タイガム用またはベーストレッド用に用いられる請求項 1 記載のタイ
 ヤ用ゴム組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載のタイヤ用ゴム組成物を用いた空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、タイヤ用ゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

高耐久性 (特に、酷暑や悪路地域も含む地域) を要求される SUV タイヤ、高級車向け
 タイヤには、低燃費性能以外にも、操縦安定性能、破断強度 (耐久性) の確保が重要とな
 る。

【0003】

破断強度は、耐カット性および耐セパレーション成長性に関するものであり、破断強
 度を確保する方法としては、(1) カーボンをシリカに置換する、(2) カーボンブラッ
 クのチッ素吸着比表面積を大きくして、補強性を向上させる。(3) ゴム成分における天
 然ゴムの含有割合を増加させ、ブタジエンゴムの含有割合を減らす。(4) フィラーの含
 有量を減らし、低下する E^* を、1, 2 - シンジオタクチックポリブタジエン結晶を含む
 ブタジエンゴムで補填する (たとえば、特許文献 1 参照)、などがあげられる。

30

【0004】

しかしながら、前記 (1) ~ (3) の方法では、 E^* の増加と $\tan \delta$ の低減を両立さ
 せることはできず、前記 (4) の方法では、フィラーの分散性が悪く、 $\tan \delta$ が悪化し
 易いため、 E^* の増加と $\tan \delta$ の低減を両立させることについて、未だ充分ではない。
 フィラーの含有量の減量による E^* の低下は、ある程度 1, 2 - シンジオタクチックポリ
 ブタジエン結晶を含むブタジエンゴムで補填できるが、過剰にフィラーの含有量を減らす
 と破断強度の低下を招く。

40

【0005】

【特許文献 1】特開 2006 - 63143 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、低発熱性 ($\tan \delta$) に優れ、かつ、破断強度に優れたタイヤ用ゴム組成物
 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】

50

【0007】

本発明は、(A)(a)1,2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶を2.5~20質量%含むブタジエンゴムを10~60質量%、

(b)変性ブタジエンゴムを5~50質量%、ならびに

(c)(a)および(b)以外のジエン系ゴムを20~75質量%

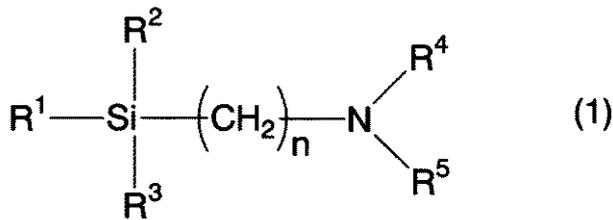
含有するゴム成分100質量部に対して、

(B1)チッ素吸着比表面積が110~130m²/gであるカーボンブラックを5~20質量部、

(B2)チッ素吸着比表面積が25~50m²/gであるカーボンブラックを15~40質量部含有するタイヤ用ゴム組成物であって、

変性ブタジエンゴム(b)が、リチウム開始剤により重合され、スズ原子の含有量が50~3000ppm、ビニル結合量が5~50質量%、および分子量分布が2.0以下であるスズ変性ブタジエンゴム(b1)または、式(1)：

【化1】



(式中、R¹、R²およびR³は、同じかまたは異なり、アルキル基、アルコキシ基、アセタール基、カルボキシル基、メルカプト基またはこれらの誘導体であり、R⁴およびR⁵は、同じかまたは異なり、アルキル基または水素原子であり、nは整数である)

で表される化合物で末端変性されたブタジエンゴム(b2)であり、

カーボンブラック(B1)の含有量/カーボンブラック(B2)の含有量が、質量換算で、0.1~1であるタイヤ用ゴム組成物に関する。

【0008】

前記タイヤ用ゴム組成物は、サイドウォール用、タイガム用またはベーストレッド用に用いられることが好ましい。

【0009】

また、本発明は、前記のタイヤ用ゴム組成物を用いた空気入りタイヤにも関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によると、特定のジエン系ゴム成分を含有し、さらに、特定のカーボンブラックを含有することによって、低発熱性、操縦安定性および耐久性に優れたタイヤ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】

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、(A)(a)1,2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶を含むブタジエンゴム(以下、SPB含有BRともいう)、(b)変性ブタジエンゴム、ならびに(c)(a)および(b)以外のジエン系ゴムからなるジエン系ゴム成分、(B1)チッ素吸着比表面積が110~130m²/gであるカーボンブラック、(B2)チッ素吸着比表面積が30~50m²/gであるカーボンブラックを含有する。

【0012】

ジエン系ゴム成分(A)におけるSPB含有BR(a)は、1,2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶が、単にBR中に結晶を分散させたものではなく、BRと化学結合したうえで分散していることが好ましい。前記結晶がゴム成分と化学結合したうえで分散することにより、クラックの発生および伝播が抑制される傾向がある。

【0013】

10

20

30

40

50

また、BR中に含有する1,2-シジオタクチックポリブタジエン結晶は十分な硬さを有するため、架橋密度が少なくても十分な複素弾性率を得ることができる。そのため、ゴム組成物の耐摩耗性を向上させることができる。

【0014】

1,2-シジオタクチックポリブタジエン結晶の融点は180以上であることが好ましく、190以上であることがより好ましい。融点が180未満では、プレスにおけるタイヤの加硫中に結晶が熔融し、硬度が低下する傾向がある。また、1,2-シジオタクチックポリブタジエン結晶の融点は220以下であることが好ましく、210以下であることがより好ましい。融点が220をこえると、BRの分子量が大きくなるため、ゴム組成物中において分散性が悪化する傾向がある。

10

【0015】

SPB含有BR(a)中において、沸騰n-ヘキサン不溶物の含有量は、2.5質量%以上であることが好ましく、8質量%以上であることがより好ましい。含有量が2.5質量%未満では、ゴム組成物の十分な硬度が得られない傾向がある。また、沸騰n-ヘキサン不溶物の含有量は22質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、18質量%以下であることがさらに好ましい。含有量が22質量%をこえると、BR自体の粘度が高く、ゴム組成物中におけるBRおよびフィラーの分散性が悪化する傾向がある。ここで、沸騰n-ヘキサン不溶物とは、SPB含有BR中における1,2-シジオタクチックポリブタジエンを示す。

【0016】

20

SPB含有BR(a)中において、1,2-シジオタクチックポリブタジエン結晶の含有量は、2.5質量%以上であり、好ましくは10質量%以上である。含有量が2.5質量%未満では、硬度が不十分である。また、BR中において、1,2-シジオタクチックポリブタジエン結晶の含有量は20質量%以下であり、好ましくは18質量%以下である。含有量は20質量%をこえると、BRがゴム組成物中に分散し難く、加工性が悪化する。

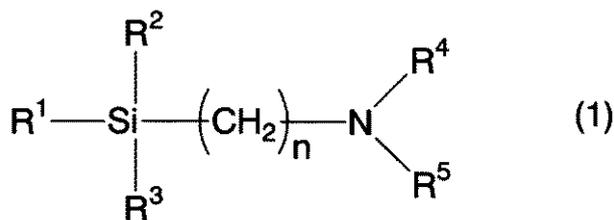
【0017】

ジエン系ゴム成分(A)中におけるSPB含有BR(a)の含有量は、(リム)チェーフィング性、耐摩耗性において優れるという点から、10質量%以上であり、15質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましい。また、ジエン系ゴム成分中におけるSPB含有BR(a)の含有量は、破断時伸びが向上し、かつtanδが悪化しない点、破断伸びにおいて優れるという点から、60質量%以下であり、55質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

30

変性BR(b)としては、スズ変性ブタジエンゴム(スズ変性BR)(b1)または、式(1)：

【化2】



40

(式中、R¹、R²およびR³は、同じかまたは異なり、アルキル基、アルコキシ基、アセタール基、カルボキシル基、メルカプト基またはこれらの誘導体であり、R⁴およびR⁵は、同じかまたは異なり、アルキル基または水素原子であり、nは整数である)

で表される化合物で末端変性されたブタジエンゴム(b2)である。

【0018】

スズ末端変性BR(b1)は、リチウム開始剤により1,3-ブタジエンの重合をおこなったのち、スズ化合物を添加することにより得られ、さらにBR分子の末端がスズ-炭

50

素結合で結合されていることが好ましい。

【0019】

リチウム開始剤としては、アルキルリチウム、アリールリチウム、アリルリチウム、ビニルリチウム、有機スズリチウムおよび有機窒素リチウム化合物などのリチウム系化合物があげられる。リチウム系化合物をBRの開始剤とすることで、Highビニル、Lowシス含量のスズ末端変性BRを作製できる。

【0020】

スズ化合物としては、四塩化スズ、ブチルスズトリクロライド、ジブチルスズジクロライド、ジオクチルスズジクロライド、トリブチルスズクロライド、トリフェニルスズクロライド、ジフェニルジブチルスズ、トリフェニルスズエトキシド、ジフェニルジメチルスズ、ジトリルスズクロライド、ジフェニルスズジオクタノエート、ジビニルジエチルスズ、テトラベンジルスズ、ジブチルスズジステアレート、テトラアリルスズ、p-トリブチルスズスチレンなどがあげられ、これらのなかから、1種または2種以上選択して使用することができる。

【0021】

スズ末端変性BR(b1)におけるビニル結合量は、tanの低減において優れるという点から、5質量%以上であり、7質量%以上が好ましい。また、ビニル結合量は、(リム)チェーフィング性、耐摩耗性において優れるという点から、50質量%以下であり、20質量%以下が好ましい。

【0022】

スズ末端変性BR(b1)中においてスズ原子の含有量は50ppm以上、好ましくは60ppm以上である。含有量が50ppm未満では、スズ末端変性BR(b1)中のカーボンブラックの分散を促進する効果が小さく、tanが悪化する。また、スズ原子の含有量は3000ppm以下、好ましくは2500ppm以下、さらに好ましくは250ppm以下である。含有量が3000ppmをこえると、混練り物のまとまりが悪く、エッジが整わないため、混練り物の押出し性が悪化する。

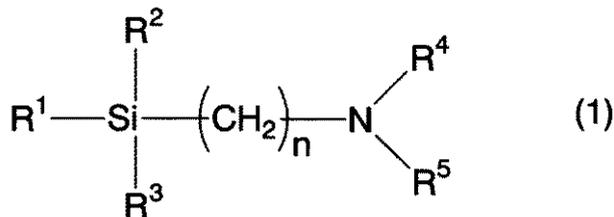
【0023】

スズ末端変性BR(b1)の分子量分布(Mw/Mn)は2以下、好ましくは1.5以下である。Mw/Mnが2をこえると、カーボンブラックの分散性、およびtanが悪化する。

【0024】

式(1)：

【化3】



で表される化合物で変性されたBR(b2)(本発明では、S変成BRとも言う)における式(1)のR¹、R²およびR³は、同じかまたは異なり、アルキル基、アルコキシ基、アセタール基、カルボキシル基、メルカプト基またはこれらの誘導体である。

【0025】

式(1)中におけるR⁴およびR⁵は、同じかまたは異なり、アルキル基または水素原子である。

式(1)中におけるnは、nは整数である。

【0026】

式(1)の具体例としては、

式：

10

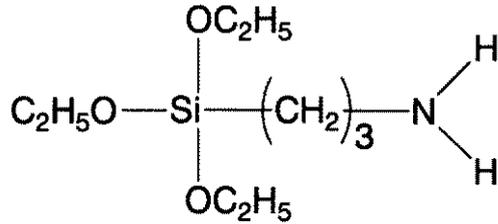
20

30

40

50

【化4】



が挙げられる。

【0027】

前記式(1)で表される化合物で変性されたBR(b2)の変性率は、30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。また、前記式(1)で表される化合物で変性されたBR(b2)の変性率は、80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましい。

10

【0028】

前記式(1)で表される化合物で変性されたBR(b2)の分子量分布(Mw/Mn)は、低分子量成分が増加せず、転がり抵抗が悪化しない点から、分子量分布が狭いものが好ましく、具体的には2.3以下が好ましく、2.2以下がより好ましい。なお、分子量分布の下限は、特に限定されないが、1であることが好ましい。

【0029】

末端変性BR(b2)中のビニル結合量は、35質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、25質量%以下がさらに好ましい。また、末端変性BR(A2)中のビニル結合量は、製造効率が優れるという点から、5質量%以上が好ましく、7質量%以上がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

20

【0030】

前記であげられたSPB含有BR(a)および末端変性BR(b)以外のジエン系ゴム成分(c)としては、天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、および高シス含有量のブタジエンゴム(ハイシスBR)、エポキシ化天然ゴム(ENR)よりなる群から選ばれる少なくとも1種のジエン系ゴムを含有することが好ましい。

30

【0031】

NRとしては、とくに制限はなく、通常ゴム工業で使用されるものを使用することができ、具体的には、RSS3、TSR20などがあげられる。

【0032】

また、IRとしても、とくに制限はなく、タイヤ工業で従来から使用されるものを使用することができる。

【0033】

ジエン系ゴム成分(c)の含有率は、破断強度に優れる、加工性に優れるという点から、20質量%以上であり、25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。また、ジエン系ゴム成分(A)中のNRおよび/またはIRの含有率は、(リム)チェーフィング性、耐摩耗性および低発熱性に優れることができるという点から、75質量%以下であり、65質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましい。

40

【0034】

ハイシスBRとは、得られたゴムのブタジエン部分に対するシス1,4-結合の含有率が90%以上のBRをいう。

【0035】

本発明で含有するカーボンブラックは、tanの低減と操縦安定性能(E*の増加)の両立できるという点から、N₂SAが110~130m²/gという微粒子のカーボンブラック(B1)と、N₂SAが25~50m²/g以下という大粒子のカーボンブラック(B2)からなるブレンドしたカーボンブラックが用いられる。

50

【0036】

微粒子であるカーボンブラック(B1)は、大粒子であるカーボンブラック(B2)に付着することによって、ジエン系ゴム成分中にすばやく分散する。その後、微粒子であるカーボンブラック(B1)は、大粒子であるカーボンブラック(B2)から離反し、ジエン系ゴム成分中に微分散する。そのため、 \tan の低減と操縦安定性能(E^* の増加)を両立することが可能となる。

【0037】

カーボンブラック(B1)の窒素吸着比表面積(N_2SA)は、破断強度において優れるという点から、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $115\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。また、カーボンブラック(B1)の N_2SA は、 \tan の低減(低発熱性)において優れるという点から、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、 $125\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

10

【0038】

前記カーボンブラック(B1)としては、たとえば、N110、N220、N219などのカーボンブラックが、商業的に安価であり、破断強度と \tan の両立の点で好ましい。

【0039】

カーボンブラック(B1)の含有量は、破断強度において優れるという点から、ジエン系ゴム成分100質量部に対して、5質量部以上であり、7質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましい。また、カーボンブラック(B1)の含有量は、 \tan の低減(低発熱性)において優れるという点から、ジエン系ゴム成分100質量部に対して、20質量部以下であり、17質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましい。

20

【0040】

カーボンブラック(B2)の N_2SA は、破断強度、 \tan の低減(低発熱性)において優れるという点から、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $27\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、カーボンブラック(B2)の N_2SA は、分散性、更なる \tan の低減(低発熱性)において優れるという点から、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、 $48\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $45\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。

【0041】

前記カーボンブラック(B2)としては、たとえば、N660、N550などのカーボンブラックが、破断強度と \tan の両立の点で好ましい。

30

【0042】

カーボンブラック(B2)の含有量は、破断強度において優れるという点から、ジエン系ゴム成分100質量部に対して、15質量部以上であり、17質量部以上が好ましく、20質量部以上がより好ましい。また、カーボンブラック(B2)の含有量は、 \tan の低減(低発熱性)において優れるという点から、ジエン系ゴム成分100質量部に対して、40質量部以下であり、38質量部以下が好ましく、35質量部以上がより好ましい。

【0043】

カーボンブラック(B1)の含有量/カーボンブラック(B2)の含有量は、 E^* において優れ、かつ高破断強度を有するという点において優れるという点から、質量換算で、0.1以上であり、0.2以上が好ましく、0.25以上がより好ましい。また、カーボンブラック(B1)の含有量/カーボンブラック(B2)の含有量は、 E^* において優れ、 \tan が低い点において優れるという点から、質量換算で、1以下であり、0.9以下が好ましく、0.8以下がより好ましい。

40

【0044】

カーボンブラック(B1)および(B2)のグレードの組み合わせとしては、N220+N550、N220+N660、N110+N550の様に、2番手、好ましくは3番手以上離れていることが良い。

【0045】

本発明は、本願発明の効果を損なわない程度に、充填剤としてさらにシリカを含有して

50

もよい。補強性や耐摩耗性が乗用車用タイヤに用いるのに十分な効果を発揮し、加工性および分散性も良好であることから、ローディア社製のZ 1 1 5 G R (N₂ S A : 1 1 2 m² / g) が好適に用いられる。

【 0 0 4 6 】

充填剤としてさらにシリカを用いた場合、シリカとともに、シランカップリング剤を併用することが好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明で好適に使用されるシランカップリング剤としては、従来からシリカと併用される任意のシランカップリング剤とすることができ、たとえば、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)トリスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)トリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)ジスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)ジスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)ジスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N

10

20

、N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N、N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N、N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリメトキシシリルエチル-N、N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィドなどのスルフィド系、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシランなどのメルカプト系、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのビニル系、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ系、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのグリシドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシランなどのニトロ系、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシランなどのクロロ系などがあげられる。

30

40

【 0 0 4 8 】

シランカップリング剤を含有する場合、シランカップリング剤の含有量は、シリカの含有量100重量部に対して、5重量部以上が好ましく、8重量部以上がより好ましい。シランカップリング剤の含有量が5重量部未満では、破壊強度が大きく低下する傾向がある。また、シランカップリング剤の含有量は15重量部以下が好ましく、10重量部以下がより好ましい。シランカップリング剤の含有量が15重量部をこえると、シランカップリング剤を添加することによる破壊強度の増加や転がり抵抗低減などの効果が得られない傾向がある。

【 0 0 4 9 】

本発明において含有される、カーボンブラックやシリカなどの補強用充填剤の含有量の

50

合計は、E*、破断強度、耐摩耗性において優れるという点から、ジエン系ゴム100質量部に対して、20質量部以上が好ましく、25質量部以上がより好ましく、30質量部以上がさらに好ましい。また、補強用充填剤の含有量の合計は、tanの低減（低発熱性）において優れるという点から、ジエン系ゴム100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、48質量部以下がより好ましく、45質量部以下がさらに好ましい。

【0050】

シランカップリング剤としては、たとえばデグッサ社製のSi69（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）、Si75（ビス（3-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド）、Si363、GE社製のNXT（3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン）、NXT-LV、NXT-ULV、NXT-Zなどが好適に用いられる。

10

【0051】

本発明のゴム組成物には、前記ジエン系ゴム成分、カーボンブラックやシリカなどの補強用充填剤、シランカップリング剤のほかに、ゴム組成物の製造に一般に使用される配合剤、たとえば、クレーなどの補強用充填剤、老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、アロマオイル、ワックス、硫黄などの加硫剤、加硫促進剤などを必要に応じて通常使用される量を含むことができる。

【0052】

本発明のゴム組成物は、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配合剤を混練したのち、加硫することによりゴム組成物を製造することができる。

20

【0053】

また、前記ゴム組成物は、サイドウォール用、タイガム用またはベーストレッド用に用いられる。

【0054】

さらに、本発明は、前記タイヤ用ゴム組成物を用いた空気入りタイヤにも関する。

【0055】

以下、図面を用いて、本発明のゴム組成物をサイドウォール用、タイガム用およびベーストレッド用として用いたサイドウォール、タイガムおよびベーストレッドを有するタイヤにおけるサイドウォール、タイガムおよびベーストレッドについて説明する。

30

【0056】

図1は、本発明のタイヤ用ゴム組成物を用いたサイドウォール、タイガムおよびベーストレッドを有する構造を示すタイヤの部分断面図である。図1に示すように、ベーストレッド1とは、トレッド、サイドウォール2と、トレッドとサイドウォール2の内側に配設されるケースコード3、トレッドの内側でケースコード3の外側に配されるバンド4、バンド4の内側でケースコード3の外側に配されるブレーカー5、ケースコード3の内側に配設されるインナーライナー6を有するタイヤにおいて、トレッドがベーストレッド1およびキャップトレッド7からなる二層構造を有し、キャップトレッド7の内側で、バンド4の外側に配設されるゴム層のことであり、トレッドの内層においては、耐摩耗性を向上させる必要がなく、トレッド部全体を低発熱化する役割があり、また、トレッドからの衝撃性を吸収し、バンド/ブレーカーの損傷を防ぐ役割がある。

40

【0057】

また、タイガム8とは、前記のタイヤ構造において、ケースコード3の内側でインナーライナー6の外側に配設されるゴム層のことであり、ケースコードとインナーライナー間の接着性を仲介する役割があり、また、耐屈曲性を確保する役割がある。特に、本発明のゴム組成物をタイガムとして用いた場合、tanの低減（低発熱性）の点において優れる。

【0058】

また、サイドウォール2とは、前記のタイヤ構造において、ケースコード3の外側に配されるゴム層のことであり、路面からの衝撃をたわみによって吸収する役割、およびケー

50

スコードを外傷から防ぐ役割がある。特に、本発明のゴム組成物をサイドウォールとして用いた場合、 \tan の低減（低発熱性）を達成しつつ、操縦安定性を確保できる点において優れる。

【0059】

本発明の空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物を用いて通常の方法で製造される。すなわち、必要に応じて前記配合剤を配合した本発明のゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのサイドウォール、タイガムまたはベーストレッドの形状にあわせて押し出し加工し、タイヤ成形機上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することにより空気入りタイヤを得る。

【実施例】

【0060】

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、これらのみ限定されるものではない。

【0061】

次に、実施例、参考例および比較例で用いた各種薬品について、説明する。

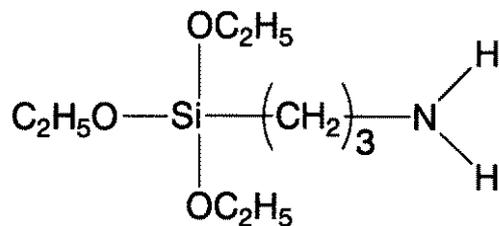
天然ゴム（NR）：TSR20

SPB含有BR：宇部興産（株）製のVCR617（1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶分散体、1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶の含有量：17質量%、1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶の融点：200、沸騰n-ヘキサン不溶物の含有量：15～18質量%）

スズ末端変性ブタジエンゴム（スズ末端変性BR）：日本ゼオン（株）製のBR1250（開始剤としてリチウムを用いて重合、ビニル結合量：10～13質量%、 M_w/M_n ：1.5、スズ原子の含有量：250ppm）（本発明の変性ブタジエンゴム（スズ変性ブタジエンゴム（b1）））

エトキシシラン変性ブタジエンゴム（S変性BR）：住友化学（株）製のS変性BR（式：

【化5】



の化合物により変性されたBR）（本発明の変性ブタジエンゴム（化合物で末端変性されたブタジエンゴム（b2）））

カーボンブラック（N660）（B2）：三菱化学（株）製のダイヤブラックG（N660、 N_2SA ：27m²/g）

カーボンブラック（N550）（B2）：キャボットジャパン（株）製のショウブラック（N550、 N_2SA ：40m²/g）

カーボンブラック（N330）：三菱化学（株）製のダイヤブラックH（N330、 N_2SA ：78m²/g）

カーボンブラック（N220）（B1）：キャボットジャパン（株）製のショウブラック（N220、 N_2SA ：119m²/g）

カーボンブラック（N110）（B1）：三菱化学（株）製のダイヤブラックA（N110、 N_2SA ：127m²/g）

カーボンブラックのB1を微粒子、B2を大粒子とした。

シリカ：ローディア社製のZ115GR（ N_2SA ：112m²/g）

シランカップリング剤：デグッサヒュルス（株）製のSi75（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド）

10

20

30

40

50

酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華 1 号

ステアリン酸：日本油脂（株）製のステアリン酸

老化防止剤 6 C：大内新興化学工業（株）製のノクラック 6 C

ワックス：大内新興化学工業（株）製のサンノック

アロマオイル：出光興産（株）製のダイアナプロセス A H - 2 4

不溶性硫黄：日本乾溜工業（株）製のセイミサルファー（二硫化炭素による不溶物 6 0 %、オイル分 1 0 %）

加硫促進剤 T B B S：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-NS（N - t e r t - ブチル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド）

【 0 0 6 2 】

実施例 1 ~ 4 および 6 ~ 1 2、参考例 5 ならびに比較例 1 ~ 1 0

硫黄および加硫促進剤 T B B S を除く各種薬品を、表 1 および 2 に示す配合量にしたがって、バンバリーミキサーにて混練りした。得られた混練り物に、硫黄および加硫促進剤 T B B S を表 1 および 2 に示す配合量添加し、オープンロールにて混練りし、未加硫ゴム組成物を得た。そして、得られた未加硫ゴム組成物を、1 7 0 の条件下で 1 2 分間加硫することにより、実施例 1 ~ 4 および 6 ~ 1 2、参考例 5 ならびに比較例 1 ~ 1 0 の試験用ゴムシートを作製し、得られた試験用ゴムシートを用いて以下に示す試験をおこなった。また、前記未加硫ゴム組成物を所定の形状の口金を備えた押し出し機で押し出し成形し、サイドウォール形状、タイガム形状およびベーストレッド形状のゴム組成物を得、得られたゴム組成物を定法にてタイヤ成型機上で張り合わせ、タイヤローカバーを作製し、これを金型中で加硫して空気入りタイヤを試作し、以下の測定を実施した。

【 0 0 6 3 】

< 粘弾性試験 >

（株）岩本製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪 1 0 %、動歪 2 % および周波数 1 0 H z の条件下で、3 0 における加硫ゴム組成物の複素弾性率 E^* および損失正接 $\tan \delta$ を測定した。なお、 E^* が大きいほど、剛性が高く、硬度が高いことを示し、 $\tan \delta$ が小さいほど低発熱性に優れることを示す。

【 0 0 6 4 】

< 引張試験 >

前記加硫ゴム組成物からなる 3 号ダンベル型試験片を用いて、J I S K 6 2 5 1 「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方」に準じて引張試験を実施し、破断時伸び E B (%) を測定した。E B が大きいほどゴム強度が優れることを示す。

【 0 0 6 5 】

< 操縦安定性 >

各実施例、参考例および比較例で得られたゴム組成物により得られたタイヤを用いて、当該タイヤを装着した普通乗用車にてテストコースにおいて官能試験を実施した。点数が高い（6 点満点）ほど操縦安定性が良好である。

【 0 0 6 6 】

以上の試験結果を表 1 および 2 に示す。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

【 表 1 】

表 1

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
SPB含有BR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	—
スズ末端変性BR	30	30	30	30	30	30	30	30	—	60
NR	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
カーボンブラック(N660)(B2)	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—
カーボンブラック(N550)(B2)	25	30	20	—	25	37	—	18	25	25
カーボンブラック(N220)(B1)	12	7	17	12	—	—	37	19	12	12
カーボンブラック(N110)(B1)	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—
シリカ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
総フィラー量	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
カーボンブラック	48	23	85	48	48	—	—	106	48	48
微粒子(B1)の含有量										
／大粒子(B2)の含有量の比率(%)	0.48	0.23	0.85	0.48	0.48	—	—	1.06	0.48	0.48
(B1) / (B2)										
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤6C	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
アロマオイル	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
不溶性硫黄(オイル分10%)	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33
加硫促進剤TBBS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
E* 30℃	5.7	5.3	6.0	5.3	5.9	4.8	6.9	6.3	6.8	4.6
tan δ	0.135	0.13	0.139	0.129	0.14	0.133	0.173	0.155	0.162	0.123
破断時伸びEB%	570	530	600	540	590	480	640	610	420	530
操縦性能 評点 (6点満点)	6	5	6	5	6	4	6+	6	6	4

【 0 0 6 8 】

【表 2】

表 2

	実施例						比較例					
	6	7	8	9	10	12	6	7	8	9	10	
SPB含有BR	30	30	45	20	50	30	30	30	30	30	30	
スズ末端変性BR	30	30	25	50	10	—	30	30	30	30	30	
S変成BR	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	
NR	40	40	30	30	40	40	40	40	40	40	40	
カーボンブラック(N550)(B2)	30	15	15	25	25	25	30	25	—	25	—	
カーボンブラック(N330)	—	—	—	—	—	—	—	—	30	12	25	
カーボンブラック(N220)(B1)	12	12	12	12	12	12	—	—	—	—	12	
シリカ	—	—	—	—	—	—	7	12	7	—	—	
総フィラー量	42	27	27	37	37	37	37	37	37	37	37	
カーボンブラック	40	80	80	48	48	48	—	—	—	—	—	
微粒子(B1)の含有量 /大粒子(B2)の含有量の比率(%)(B1)/(B2)	0.4	0.8	0.8	0.48	0.48	0.48	—	—	—	—	—	
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
老化防止剤6C	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
アロマオイル	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
不溶性硫黄(オイル分10%)	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	
加硫促進剤TBBS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
E* 30℃	6.4	4.6	5.2	5.2	6.3	5.6	4.4	4.0	4.9	5.0	6.5	
tanδ	0.144	0.115	0.124	0.123	0.138	0.137	0.134	0.141	0.155	0.137	0.167	
破断時伸びEB%	540	470	440	530	460	560	510	570	540	480	640	
操縦性能 評点(6点満点)	6	4	5	5	6	6	3	3	4	4	6	

【図面の簡単な説明】

【0069】

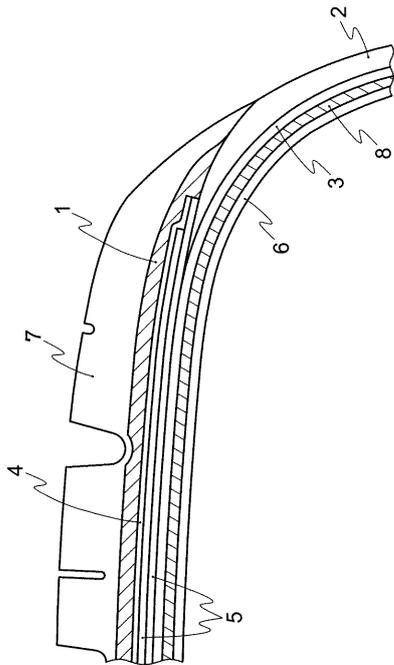
【図1】本発明のタイヤ用ゴム組成物を用いたサイドウォール、タイガムおよびベーストレッドを有する構造を示すタイヤの部分断面図である。

【符号の説明】

【0070】

- 1 ベーストレッド
- 2 サイドウォール
- 3 ケースコード
- 4 バンド
- 5 プレーカー
- 6 インナーライナー
- 7 キャップトレッド
- 8 タイガム

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-101849(JP,A)
特開平09-278844(JP,A)
特開平01-101345(JP,A)
特開2006-063143(JP,A)
特開2001-158836(JP,A)
特開2009-007422(JP,A)
ゴム工業便覧,日本,社団法人 日本ゴム協会,1994年 1月20日,第四版,494

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 7/00 - 21/02
C08K 3/04