

(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2006-335805

(P2006-335805A)

(43) 公開日 平成18年12月14日(2006.12.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 21/00 (2006.01)	CO8L 21/00	4J002
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A
CO8K 5/548 (2006.01)	CO8K 5/548	
CO8K 7/26 (2006.01)	CO8K 7/26	
CO8L 9/06 (2006.01)	CO8L 9/06	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2005-159354 (P2005-159354)

(22) 出願日 平成17年5月31日 (2005.5.31)

(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 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72) 発明者 北村 臣将

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 シリカ含有ゴム組成物のウェット性能及び低転がり抵抗が高次にバランスさせ、かつペイン効果を改良する。

【解決手段】 ゴム成分100重量部並びに平均粒径2 μ m以上5 μ m未満、平均細孔径20~500 及びBET比表面積650~1000 m^2/g の多孔質シリカ3~40重量部を含むタイヤ用ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム成分 100 重量部並びに平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 未満、平均細孔径 $20\sim 500$ 及び BET 比表面積 $650\sim 1000\ \text{m}^2/\text{g}$ の多孔質シリカ $3\sim 40$ 重量部を含んでなるタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 2】

前記ゴム成分がスチレン-ブタジエン共重合体ゴム 30 重量%以上を含む請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

前記多孔質シリカ重量の $5\sim 10$ 重量%の量の含硫黄シランカップリング剤を更に含む請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。 10

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物を用いた空気入りタイヤ。

【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に関し、更に詳しくは多孔質シリカを配合した、ウェット性能及び低転がり抵抗を高度にバランスさせかつペイン効果に優れたタイヤ用ゴム組成物並びにそれを用いた空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

20

【0002】

ゴム組成物、特にタイヤ用ゴム組成物にシリカを配合することによりウェット性能と低転がり抵抗を両立させる技術が普及しており、さらに高いレベルでウェット性能及び低転がり抵抗を両立させるために様々な加工助剤を配合することが提案されている。例えば特許文献 1 には BET 比表面積 $85\sim 250\ \text{m}^2/\text{g}$ 、粒径 $5\sim 300\ \mu\text{m}$ 、孔径 $175\sim 275$ の細孔の孔体積 V_1 が 400 以下の細孔の孔体積 V_2 の 50% 以下のシリカを配合したゴム組成物が記載されている。特許文献 2 には、BET 比表面積が $45\sim 400\ \text{m}^2/\text{g}$ 、重量平均粒度が $20\sim 300\ \text{nm}$ で、 $L/FI - 0.0025 \times CTA B + 0.85$ (式中、L: 孔径分布の中央～最大値の幅、FI: 微細度係数(孔径分布の最高値に相当する孔半径値))を満たす多孔度を有するシリカを配合した組成物が記載されている。特許文献 3 には BET 比表面積が $10\sim 800\ \text{m}^2/\text{g}$ 、粒径が $5\sim 2000\ \mu\text{m}$ で、平均孔径が $40\sim 1000$ であるシリカを配合した氷上引掻き性の改良されたゴム組成物が開示されている。更に特許文献 4 には BET 比表面積が $550\sim 600\ \text{m}^2/\text{g}$ 、粒径が $0.5\sim 6\ \mu\text{m}$ で、平均孔径が $50\sim 150$ のシリカを配合したサイド外観の改良されたゴム組成物が記載されている。しかしながら、これらの提案にも拘らず、ウェット性能と低転がり抵抗とを更に高次にバランスさせたゴム組成物の開発が依然として望まれている。 30

【0003】

【特許文献 1】特開 1999-124474 号公報

【特許文献 2】特表 2005-500420 号公報 40

【特許文献 3】特開 1997-302153 号公報

【特許文献 4】特開 2002-037926 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明の目的は、ウェット性能及び低転がり抵抗を更に改良すると共に、ペイン効果に優れたタイヤ用ゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に従えば、ゴム成分 100 重量部並びに平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 未満、平均細 50

孔径 20 ~ 500 及び BET 比表面積 650 ~ 1000 m²/g の多孔質シリカ 3 ~ 40 重量部を含むタイヤ用ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤが提供される。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、汎用のシリカと比較して粒径が大きい多孔質シリカをゴム組成物に配合することによってウェット性能及び低転がり抵抗が向上し、更にペイン効果を下げることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明者らは、前記課題、即ちゴム組成物にシリカを配合することによりウェット性能と低転がり抵抗を両立させる技術において、さらに高いレベルでのウェット性能と低転がり抵抗を両立させるべく検討をすすめた結果、汎用のシリカと比較して粒径の大きい多孔質シリカをゴム組成物に配合することにより、ウェット性能及び低転がり抵抗を向上させると共に、ペイン効果を下げること成功した。ここでペイン効果とは、多孔質シリカのゴム中への分散性を表わす尺度で、歪率 0.28% と 450% の G' の差をいう。

【0008】

本発明のタイヤ用ゴム組成物にゴム成分として使用するゴムはタイヤ用に使用することができる任意のゴム、特にジエン系ゴムをあげることができ、具体的には天然ゴム (NR)、ポリイソブレンゴム (IR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、ポリブタジエンゴム (BR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム (NBR)、スチレン-イソブレン共重合体ゴム、スチレン-イソブレン-ブタジエン共重合体ゴムなどのジエン系ゴムをあげることができ、その他必要に応じブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴムなどをあげることができ、これらは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。本発明のゴム組成物のゴム成分は SBR が 30 重量% 以上含むのがウェットグリップ力の観点から好ましい。

【0009】

本発明のゴム組成物に配合する多孔質シリカは、平均粒径が 2 μm 以上 5 μm 未満、好ましくは 2.5 ~ 4 μm である。多孔質シリカの平均粒径が 2 μm 未満であると多孔質シリカとして十分な比表面積が得られず、逆に 5 μm 以上であると、シリカが異物化して耐摩耗性が悪化するので好ましくない。本発明で用いる多孔質シリカの平均細孔径は 20 ~ 500 でなければならず、24 ~ 300 であるのが好ましい。多孔質シリカの平均細孔径が 20 未満ではアンカー効果が得られないので好ましくなく、逆に 500 を超えると十分な比表面積が得られないので好ましくない。本発明で用いる多孔質シリカの BET 比表面積は 650 ~ 1000 m²/g でなければならず、好ましくは 680 ~ 800 m²/g である。BET 比表面積が 650 m²/g 未満 (細孔径大) では多孔質シリカとして十分な比表面積が得られず、逆に 1000 m²/g を超えると (細孔径小) アンカー効果が期待できないので好ましくない。

【0010】

本発明によれば、前記特定の多孔質シリカとゴム 100 重量部に対し 3 ~ 40 重量部、好ましくは 10 ~ 30 重量部配合する。この配合量が 3 重量部より少ないと所望の効果がえられず、逆に 40 重量部を超えると耐摩耗性が低下するので好ましくない。

【0011】

本発明でいう多孔質シリカの平均粒径はレーザー法で測定した粒子の平均粒径であり、また比表面積は簡易 BET 方式の表面積測定装置を用いて測定した値をいう。このような多孔質シリカは公知であり、例えば高純度珪砂を原料として合成することによって製造することができ、また例えば富士シリシア化学 (株) からサイシリアなどの商品名で市販されている。

【0012】

本発明は好ましい態様ではシリカ重量の 5 ~ 10 重量%、更に好ましくは 6 ~ 9 重量% のシランカップリング剤、好ましくは含硫黄シランカップリング剤を配合するとシリカ -

10

20

30

40

50

カップリング剤 - ゴム間の反応効率がよく、補強性に優れるので好ましい。かかる含硫黄シランカップリング剤としては、例えばビストリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド (TESPT)、ビストリエトキシシリルプロピルジスルフィド (TESPD) などをあげることができる。

【0013】

本発明に係るゴム組成物には、前記した成分に加えて、カーボンブラックや汎用シリカなどのその他の補強剤 (フィラー)、加硫剤、加硫促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他のゴム組成物用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は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができ、またかかるゴム組成物から一般的な方法で空気入りタイヤを製造することができる。

10

【実施例】

【0014】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0015】

実施例 1 及び比較例 1 ~ 5

サンプルの調製

表 I に示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 1.7 リットルの密閉型ミキサーで 5 分間混練し、150 に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄をオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。

20

【0016】

次に得られたゴム組成物を 15 × 15 × 0.2 cm の金型中で 160 で 30 分間加硫して加硫ゴムシートを調製し、以下に示す試験法で加硫ゴムの物性を測定した。結果は表 I に示す。

【0017】

ゴム物性評価試験法

\tan (0 及び 60) : (株) 東洋精機製作所製粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪 10%、振幅 ± 2%、周波数 20 Hz の条件で測定した (測定温度 0 及び 60)。結果は比較例 1 の値を 100 として表 I に指数表示した。この値が小さい方が転がり抵抗が少ないことを示す。

30

【0018】

ペイン効果 : ALPHA TECHNOLOGIES 社製 RUBBER PROCESS ANALYZER 2000 を用いて、試験温度 110、周波数 6 cpm、歪率 0.28% ~ 450% で測定を行い、歪率 0.28% と 450% の G' の差を多孔質シリカの分散状態を表わす尺度とした。結果は比較例 1 の値を 100 として表 I に指数表示した。この数値が小さいほど分散状態が良好であることを示す。

【0019】

耐摩耗性 : ランボーン摩耗試験機を用いて、温度 23 / スリップ率 50% の条件で摩耗損失体積を測定した。結果は比較例 1 の値を 100 として表 I に指数表示した。この数値が大きいほど耐摩耗性に優れていることを示す。

40

【0020】

【表 1】

表 1

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
配合 (重量部)							
SBR	103	103	103	103	103	103	103
BR	25	25	25	25	25	25	25
CB	20	20	20	20	20	20	20
シリカ	60	40	40	40	40	59	10
多孔質シリカ A	-	20	-	-	-	-	-
多孔質シリカ B	-	-	20	-	-	-	-
多孔質シリカ C	-	-	-	20	-	1	50
多孔質シリカ D	-	-	-	-	20	-	-
シランカップリング剤	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2
オイル	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
硫黄	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
評価結果							
tan δ (0°C) (指数)	100	101	108	112	103	99	107
tan δ (60°C) (指数)	100	105	97	96	101	102	98
ペイン効果 (指数)	100	98	92	88	81	101	72
耐摩耗性 (指数)	100	93	101	98	86	99	78

10

20

【0021】

表 I 脚注

SBR : バイエル社製 V S L 5 0 2 5 (溶液重合 S B R、油展量 3 7 . 5 phr)

BR : 日本ゼオン (株) 製 N i p o l B R 1 2 2 0

CB : 東海カーボン (株) 製 N 2 3 4

シリカ : 日本シリカ工業 (株) 製 N i p s i l A Q (B E T 比表面積 2 1 5 m² / g)

30

【0022】

多孔質シリカ A : 富士シリシア化学 (株) 製サイリシア 7 1 0 (平均粒径 2 . 8 μ m、平均孔径 2 5 、 B E T 比表面積 7 0 0 m² / g) を粉砕及びふるいによる分級を行い、所望のサイズに調整した (平均粒径 1 . 4 μ m)。

多孔質シリカ B : 富士シリシア化学 (株) 製サイリシア 7 1 0 (平均粒径 2 . 8 μ m、平均孔径 2 5 、 B E T 比表面積 7 0 0 m² / g)

多孔質シリカ C : 富士シリシア化学 (株) 製サイリシア 7 3 0 (平均粒径 3 . 8 μ m、平均孔径 2 5 、 B E T 比表面積 7 0 0 m² / g)

多孔質シリカ D : 富士シリシア化学 (株) 製サイリシア 4 4 0 (平均粒径 6 . 2 μ m、平均孔径 1 7 0 、 B E T 比表面積 3 0 0 m² / g)

40

【0023】

シランカップリング剤 : デクサ社製 S i 6 9

亜鉛華 : 正同化学工業 (株) 製酸化亜鉛 3 種

ステアリン酸 : 日本油脂 (株) 製ビーズステアリン酸

50

老化防止剤：フレキシス社製老化防止剤 6 P P D

オイル：富士興産（株）製アロマオイル

イオウ：鶴見化学工業（株）製油処理硫黄（油含量：4.8%）

C B S：大内新興化学工業（株）製加硫促進剤ノクセラ-C Z - G

D P G：大内新興化学工業（株）製加硫促進剤ノクセラ-D

【産業上の利用可能性】

【0024】

以上の通り、本発明によれば、多孔質シリカの配合により、耐摩耗性を実質的に保持しながら、高いレベルでのウェット性能と低転がり抵抗とを両立させることができ、しかも本発明に従って、粒径が大きい多孔質シリカを用いることにより、ウェット性能及び低転がり抵抗を向上させると共に、ペイン効果を下げることができるので、空気入りタイヤ、特に空気入りタイヤのトレッドゴムとして使用するのに有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC011 AC021 AC031 AC061 AC071 AC081 DJ016 EX087 FA096 FD010
GN01