

(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2006-143880

(P2006-143880A)

(43) 公開日 平成18年6月8日(2006.6.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 15/00 (2006.01)	CO8L 15/00	4J002
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A
CO8K 3/34 (2006.01)	B60C 1/00	Z
	CO8K 3/34	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-335707 (P2004-335707)	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成16年11月19日 (2004.11.19)	(74) 代理人	100072051 弁理士 杉村 興作
		(74) 代理人	100100125 弁理士 高見 和明
		(74) 代理人	100101096 弁理士 徳永 博
		(74) 代理人	100086645 弁理士 岩佐 義幸
		(74) 代理人	100107227 弁理士 藤谷 史朗
		(74) 代理人	100114292 弁理士 来間 清志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いたタイヤ

(57) 【要約】

【課題】タイヤのウェット性能及び低燃費性を向上させつつ、タイヤに十分な耐摩耗性及び耐破壊性を付与することが可能なゴム組成物を提供する。

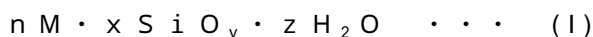
【解決手段】天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、該極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子にグラフト重合させ、更に凝固及び乾燥してなる変性天然ゴムに対して、次式： $nM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$ [式中、Mは、アルミニウム、マグネシウム、チタン及びカルシウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり；n、x、y及びzは、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である]で表される無機充填剤を配合してなるゴム組成物である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、該極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子にグラフト重合させ、更に凝固及び乾燥してなる変性天然ゴムに対して、下記式(1)：



[式中、Mは、アルミニウム、マグネシウム、チタン及びカルシウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり；n、x、y及びzは、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である]で表される無機充填剤を配合してなるゴム組成物。

10

【請求項 2】

前記極性基含有単量体の極性基がアミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基及びアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

前記極性基含有単量体のグラフト量が、前記天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して

20

【請求項 4】

前記式(1)で表される無機充填剤が、アルミナ(Al_2O_3)、アルミナー水和物($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$]、水酸化マグネシウム [$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム (MgO)、タルク ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジヤイト ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白 (TiO_2)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$)、ケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$)、ケイ酸マグネシウムカルシウム ($CaMgSiO_4$)、及び結晶性アルミノケイ酸塩からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

30

【請求項 5】

前記式(1)において、Mがアルミニウムであることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれかに記載のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とするタイヤ。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物及び該ゴム組成物を用いたタイヤに関し、特にタイヤのトレッドに用いることで、タイヤのウェット性能及び低燃費性を向上させつつ、タイヤに十分な耐摩耗性及び耐破壊性を付与することが可能なゴム組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

昨今、車両の安全性を高めるために、湿潤路面でのグリップ性等のウェット性能に優れ

50

たタイヤが求められている。また、自動車の低燃費化に対する要求も強く、転がり抵抗の小さいタイヤが求められている。これらの要求に対して、タイヤのトレッドに、水酸化アルミニウム等の無機充填剤を配合したゴム組成物を適用することで、タイヤのウェット性能を向上させつつ、タイヤの低燃費性を改善できることが知られている。しかしながら、無機充填剤を配合したゴム組成物をトレッドに適用したタイヤには、破壊特性及び耐摩耗性に劣るという欠点がある。

【0003】

これに対して、ゴム組成物中の無機充填剤とゴム成分との親和性を向上させ、無機充填剤による補強効果を向上させるために、末端変性により無機充填剤との親和性を向上させた合成ゴムや、官能基含有単量体を共重合させて無機充填剤との親和性を向上させた合成ゴム等が開発されている。

10

【0004】

一方、天然ゴムは、その優れた物理特性を生かして多量に使用されているものの、天然ゴム自体を改良して無機充填剤との親和性を向上させ、無機充填剤による補強効果を大幅に向上させる技術はない。

【0005】

例えば、天然ゴムをエポキシ化する技術が提案されているが、該技術では天然ゴムと無機充填剤との親和性を十分に向上させることができないため、無機充填剤による補強効果を十分に向上させることができない。また、天然ゴムラテックスにビニル系単量体を添加してグラフト重合する技術（特許文献1～6参照）が知られており、該技術で得られたグラフト化天然ゴムは、接着剤用途等で実用化されている。しかしながら、該グラフト化天然ゴムは、天然ゴム自身の特性を変えるために単量体として多量（20～50質量%）のビニル化合物をグラフト化しているため、無機充填剤と配合すると、大幅な粘度上昇を招き、加工性が低下する。また、多量のビニル化合物が天然ゴム分子鎖に導入されているため、天然ゴム本来の優れた物理特性（粘弾性、引張試験等における応力-歪曲線）が損なわれてしまう。

20

【0006】

【特許文献1】特開平5-287121号公報

【特許文献2】特開平6-329702号公報

【特許文献3】特開平9-25468号公報

30

【特許文献4】特開2000-319339号公報

【特許文献5】特開2002-138266号公報

【特許文献6】特開2002-348559号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、タイヤのウェット性能及び低燃費性を向上させつつ、タイヤに十分な耐摩耗性及び耐破壊性を付与することが可能なゴム組成物と、該ゴム組成物を用いたタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

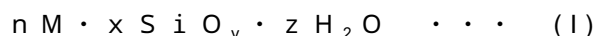
40

【0008】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の変性天然ゴムに対して無機充填剤を配合してなるゴム組成物をタイヤ、特にタイヤのトレッドに適用することで、優れたウェット性能及び低燃費性を有する上、高い耐摩耗性及び耐破壊性を有するタイヤが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

即ち、本発明のゴム組成物は、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、該極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子にグラフト重合させ、更に凝固及び乾燥してなる変性天然ゴムに対して、下記式(1)：



50

[式中、Mは、アルミニウム、マグネシウム、チタン及びカルシウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり；n、x、y及びzは、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である] で表される無機充填剤を配合してなることを特徴とする。

【0010】

本発明のゴム組成物の好適例においては、前記極性基含有単量体の極性基がアミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基及びアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも一つである。

10

【0011】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記極性基含有単量体のグラフト量が、前記天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.01～5.0質量%である。

【0012】

本発明のゴム組成物において、前記式(1)で表される無機充填剤としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ (Al_2O_3)；ペーサイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物 ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)；ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$]；水酸化マグネシウム [$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム (MgO)、タルク ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白 (TiO_2)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ペントナイト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム ($CaMgSiO_4$)、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩が好ましい。また、前記式(1)において、Mがアルミニウムであることが好ましい。

20

30

【0013】

また、本発明のタイヤは、上記ゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、特定の変性天然ゴムに対して無機充填剤を配合することで、タイヤのウェット性能及び低燃費性を向上させつつ、タイヤに十分な耐摩耗性及び耐破壊性を付与することが可能なゴム組成物、並びに該ゴム組成物を用いたタイヤを提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、該極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子にグラフト重合させ、更に凝固及び乾燥してなる変性天然ゴムに対して、上記式(1)で表される無機充填剤を配合してなることを特徴とする。上記極性基含有単量体をグラフト重合により天然ゴム分子に導入した変性天然ゴムは、未変性の天然ゴムに比べて式(1)の無機充填剤に対する親和性が高い。そのため、該変性天然ゴムと上記無機充填剤とを用いた本発明のゴム組成物は、ゴム成分に対する無機充填剤の分散性が高く、無機充填剤の補強効果が十分に発揮されて、破壊特性及び耐摩耗性に優れる上、低発熱性(低ロス性)も大幅に

50

向上している。また、本発明のゴム組成物は、充填剤として式(1)の無機充填剤が使用されているため、低発熱性が更に向上している上、湿潤路面でのグリップ性等のタイヤのウェット性能を向上させることができる。

【0016】

上記変性天然ゴムの製造に用いる天然ゴムラテックスとしては、特に限定されず、例えば、フィールドラテックス、アンモニア処理ラテックス、遠心分離濃縮ラテックス、界面活性剤や酵素で処理した脱タンパク質ラテックス、及びこれらを組み合わせたもの等を用いることができる。

【0017】

上記天然ゴムラテックスに添加される極性基含有単量体は、分子内に少なくとも一つの極性基を有し、天然ゴム分子とグラフト重合できる限り特に制限されるものでない。ここで、該極性基含有単量体は、天然ゴム分子とグラフト重合するために、分子内に炭素-炭素二重結合を有することが好ましく、極性基含有ビニル系単量体であることが好ましい。上記極性基の具体例としては、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基及びアルコキシシリル基等を好適に挙げることができる。これら極性基を含有する単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0018】

上記アミノ基を含有する単量体としては、1分子中に第1級、第2級及び第3級アミノ基から選ばれる少なくとも一つのアミノ基を含有する重合性単量体が挙げられる。該アミノ基を有する重合性単量体の中でも、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート等の第3級アミノ基含有単量体が特に好ましい。これらアミノ基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0019】

ここで、第1級アミノ基含有単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、4-ビニルアニリン、アミノメチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

【0020】

また、第2級アミノ基含有単量体としては、(1)アニリノスチレン、*p*-フェニル-*p*-アニリノスチレン、*p*-シアノ-*p*-アニリノスチレン、*p*-シアノ-*p*-メチル-*p*-アニリノスチレン、*p*-クロロ-*p*-アニリノスチレン、*p*-カルボキシ-*p*-アニリノスチレン、*p*-メトキシカルボニル-*p*-アニリノスチレン、*p*-(2-ヒドロキシエトキシ)カルボニル-*p*-アニリノスチレン、*p*-ホルミル-*p*-アニリノスチレン、*p*-ホルミル-*p*-メチル-*p*-アニリノスチレン、*p*-カルボキシ-*p*-カルボキシ-*p*-フェニル-*p*-アニリノスチレン等のアニリノスチレン類、(2)1-アニリノフェニル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-メチル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-クロロ-1,3-ブタジエン、3-アニリノフェニル-2-メチル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-2-クロロ-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-メチル-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-クロロ-1,3-ブタジエン等のアニリノフェニルブタジエン類、(3)N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド等のN-モノ置換(メタ)アクリルアミド類等が挙げられる。

40

【0021】

更に、第3級アミノ基含有単量体としては、N,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリレート及びN,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0022】

上記N,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリレートとしては、N,N-ジメチルアミノ

50

メチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N,N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン等のアクリル酸又はメタクリル酸のエステル等が挙げられる。これらの中でも、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が特に好ましい。

10

【0023】

また、上記N,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリルアミドとしては、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジヘキシルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド化合物又はメタクリルアミド化合物等が挙げられる。これらの中でも、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が特に好ましい。

20

【0024】

上記ニトリル基を含有する単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。これらニトリル基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0025】

上記ヒドロキシル基を含有する単量体としては、1分子中に少なくとも1つの第1級、第2級及び第3級ヒドロキシル基を有する重合性単量体が挙げられる。かかる単量体としては、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシル基含有ビニルエーテル系単量体、ヒドロキシル基含有ビニルケトン系単量体等が挙げられる。ここで、ヒドロキシル基含有単量体の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール(アルキレングリコール単位数は、例えば、2~23である)のモノ(メタ)アクリレート類；N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシメチル)(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシル基含有不飽和アミド類；o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- -メチルスチレン、p-ビニルベンジルアルコール等のヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物類等が挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、ヒドロキシル基含有ビニル芳香族

40

50

化合物が好ましく、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体が特に好ましい。ここで、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエステル、アミド、無水物等の誘導体が挙げられ、これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸等のエステルが特に好ましい。これらヒドロキシル基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0026】

上記カルボキシル基を含有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸類；フタル酸、コハク酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、(メタ)アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有不飽和化合物とのモノエステルのような遊離カルボキシル基含有エステル類及びその塩等が挙げられる。これらの中でも、不飽和カルボン酸類が特に好ましい。これらカルボキシル基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0027】

上記エポキシ基を含有する単量体としては、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらエポキシ基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0028】

上記含窒素複素環基を含有する単量体において、該含窒素複素環としては、ピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。なお、該含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。ここで、含窒素複素環基としてピリジル基を含有する単量体としては、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等のピリジル基含有ビニル化合物等が挙げられ、これらの中でも、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が特に好ましい。これら含窒素複素環基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0029】

上記アルコキシシリル基を含有する単量体としては、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジベンジロキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルジメチルベンジロキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、6-トリメトキシシリル-1,2-ヘキセン、p-トリメトキシシリルスチレン等が挙げられる。これらアルコキシシリル基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0030】

本発明においては、上記極性基含有単量体の天然ゴム分子へのグラフト重合を、乳化重

50

合で行う。ここで、該乳化重合においては、一般的に、天然ゴムラテックスに水及び必要に応じて乳化剤を加えた溶液中に、上記極性基含有単量体を加え、更に重合開始剤を加えて、所定の温度で攪拌して極性基含有単量体を重合させることが好ましい。なお、上記極性基含有単量体の天然ゴムラテックスへの添加においては、予め天然ゴムラテックス中に乳化剤を加えてもよいし、極性基含有単量体を乳化剤で乳化した後に天然ゴムラテックス中に加えてもよい。なお、天然ゴムラテックス及び/又は極性基含有単量体の乳化に使用できる乳化剤としては、特に限定されず、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のノニオン系の界面活性剤が挙げられる。

【0031】

上記重合開始剤としては、特に制限はなく、種々の乳化重合用の重合開始剤を用いることができ、その添加方法についても特に制限はない。一般に用いられる重合開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ヒドロクロライド、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。なお、重合温度を低下させるためには、レドックス系の重合開始剤を用いることが好ましい。かかるレドックス系重合開始剤において、過酸化物と組み合わせる還元剤としては、例えば、テトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸等が挙げられる。レドックス系重合開始剤における過酸化物と還元剤との好ましい組み合わせとしては、tert-ブチルヒドロパーオキシドとテトラエチレンペンタミンとの組み合わせ等が挙げられる。

10

20

【0032】

上記変性天然ゴムに上記式(1)の無機充填剤を配合して、ゴム組成物の加工性を低下させることなく低ロス性及び耐摩耗性を向上させるには、各天然ゴム分子に上記極性基含有単量体が少量且つ均一に導入されることが重要であるため、上記重合開始剤の添加量は、上記極性基含有単量体に対し1~100mol%の範囲が好ましく、10~100mol%の範囲が更に好ましい。

【0033】

上述した各成分を反応容器に仕込み、30~80℃で10分~7時間反応させることで、天然ゴム分子に上記極性基含有単量体がグラフト共重合した変性天然ゴムラテックスが得られる。また、該変性天然ゴムラテックスを凝固させ、洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー等の乾燥機を用いて乾燥することで変性天然ゴムが得られる。ここで、変性天然ゴムラテックスを凝固するのに用いる凝固剤としては、特に限定されるものではないが、ギ酸、硫酸等の酸や、塩化ナトリウム等の塩が挙げられる。

30

【0034】

上記変性天然ゴムラテックス及び変性天然ゴムにおいて、上記極性基含有単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.01~5.0質量%の範囲が好ましく、0.02~3.0質量%の範囲が更に好ましく、0.03~2.0質量%の範囲がより一層好ましい。極性基含有単量体のグラフト量が0.01質量%未満では、ゴム組成物の低ロス性及び耐摩耗性を十分に改良できないことがある。また、極性基含有単量体のグラフト量が5.0質量%を超えると、粘弾性、S-S特性(引張試験機における応力-歪曲線)等の天然ゴム本来の物理特性を大きく変えてしまい、天然ゴム本来の優れた物理特性が損なわれると共に、ゴム組成物の加工性が大幅に悪化するおそれがある。

40

【0035】

本発明のゴム組成物に用いる無機充填剤は、上記式(1)で表され、式(1)中、Mとしては、アルミニウムが好ましい。式(1)の無機充填剤として、具体的には、-アルミナ、-アルミナ等のアルミナ(Al_2O_3)；ペーサイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物($Al_2O_3 \cdot H_2O$)；ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム[$Al(OH)_3$]；炭酸アルミニウム[$Al_2(CO_3)_3$]、水酸化マグネシウム[$Mg(OH)_2$]、酸化マグ

50

ネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$)、タルク ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白 (TiO_2)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム ($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム ($CaCO_3$)、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等を挙げることができる。これら無機充填剤は、一種単独で用いてもよし、二種以上を混合して用いてもよい。

10

【0036】

上記式(1)の無機充填剤の配合量は、特に限定されるものではないが、上記変性天然ゴム100質量部に対して5~100質量部の範囲が好ましく、10~70質量部の範囲が更に好ましい。無機充填剤の配合量が5質量部未満では、十分な補強性が得られない場合があり、100質量部を超えると、加工性が悪化する場合がある。

【0037】

本発明のゴム組成物には、上記変性天然ゴム及び式(1)の無機充填剤の他に、ゴム業界で通常使用される配合剤、例えば、カーボンブラック、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、シランカップリング剤等を目的に応じて適宜配合することができる。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。本発明のゴム組成物は、上記変性天然ゴムに、式(1)の無機充填剤と、必要に応じて適宜選択した各種配合剤とを配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

20

【0038】

本発明のタイヤは、上記ゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とする。ここで、本発明のタイヤにおいては、上記ゴム組成物をトレッドゴムに用いることが特に好ましく、上記ゴム組成物をトレッドに用いたタイヤは、ウェット性能及び低燃費性に優れる上、破壊特性及び耐摩耗性が高い。なお、本発明のタイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を変えた空気、又は窒素等の不活性ガスが挙げられる。

30

【0039】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0040】

<変性天然ゴムの製造例1>

(天然ゴムラテックスの変性反応工程)

フィールドラテックスをラテックスセパレーター〔斎藤遠心工業製〕を用いて回転数7500rpmで遠心分離して、乾燥ゴム濃度60%の濃縮ラテックスを得た。この濃縮ラテックス1000gを、攪拌機及び温調ジャケットを備えたステンレス製反応容器に投入し、予め10mLの水と90mgの乳化剤〔エマルゲン1108, 花王株式会社製〕をN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gに加えて乳化したものを990mLの水と共に添加し、これらを窒素置換しながら常温で30分間攪拌した。次に、重合開始剤としてtert-ブチルヒドロパーオキシド 1.2gとテトラエチレンペンタミン 1.2gとを加え、40℃で30分間反応させることにより、変性天然ゴムラテックスを得た。

40

【0041】

(凝固及び乾燥工程)

上記変性天然ゴムラテックスにギ酸を加えpHを4.7に調整し、変性天然ゴムラテックスを凝固させた。このようにして得られた固形物をクレーパーで5回処理し、シュレッダ

50

ーに通してクラム化した後、熱風式乾燥機により110℃で210分間乾燥して変性天然ゴムAを得た。このようにして得られた変性天然ゴムAの質量から、単量体として加えたN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートの転化率が100%であることが確認された。また、該変性天然ゴムAを石油エーテルで抽出し、更にアセトンとメタノールの2:1混合溶媒で抽出することによりホモポリマーの分離を試みたが、抽出物を分析したところホモポリマーは検出されず、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることが確認された。従って、得られた変性天然ゴムAにおける単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.5質量%である。

【0042】

<変性天然ゴムの製造例2>

単量体としてN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gの代わりに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2.1gを加える以外は、上記製造例1と同様にして変性天然ゴムBを得た。また、変性天然ゴムAと同様にして、変性天然ゴムBを分析したところ、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることが確認された。従って、変性天然ゴムBにおける単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.35質量%である。

【0043】

<変性天然ゴムの製造例3>

単量体としてN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gの代わりに、4-ビニルピリジン 1.7gを加える以外は、上記製造例1と同様にして変性天然ゴムCを得た。また、変性天然ゴムAと同様にして、変性天然ゴムCを分析したところ、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることが確認された。従って、変性天然ゴムCにおける単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.28質量%である。

【0044】

<変性天然ゴムの製造例4>

単量体としてN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gの代わりに、メタクリル酸 1.4gを加える以外は、上記製造例1と同様にして変性天然ゴムDを得た。また、変性天然ゴムAと同様にして、変性天然ゴムDを分析したところ、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることが確認された。従って、変性天然ゴムDにおける単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.23質量%である。

【0045】

<変性天然ゴムの製造例5>

単量体としてN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gの代わりに、アクリロニトリル 1.7gを加える以外は、上記製造例1と同様にして変性天然ゴムEを得た。また、変性天然ゴムAと同様にして、変性天然ゴムEを分析したところ、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることが確認された。従って、変性天然ゴムEにおける単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.28質量%である。

【0046】

<天然ゴムの製造例>

上記天然ゴムラテックスを変性反応工程を経ずに、直接、凝固及び乾燥させて天然ゴムFを調製した。

【0047】

次に、プラストミルで混練して表1に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、該ゴム組成物に対して、下記の方法で、引張強さ(Tb)及び耐摩耗性を測定・評価した。結果を表2～表8に示す。

【0048】

(1) 引張強さ

上記ゴム組成物を145℃で33分間加硫して得た加硫ゴムに対し、JIS K6301-1995に準拠して引張試験を行い、引張強さ(Tb)を測定した。引張強さが大きい程、耐破壊性が良好であることを示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

(2) 耐摩耗性

上記ゴム組成物を145 で33分間加硫して得た加硫ゴムに対し、ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率60%での摩耗量を測定し、各表における各比較例の摩耗量の逆数を100としてそれぞれ指数表示した。指数値が大きい程、摩耗量が少なく、耐摩耗性に優れることを示す。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

	配合量(質量部)
ゴム成分 *1	100
カーボンブラック N339	50
無機充填剤 *2	20
アロマチックオイル	5
ステアリン酸	2
老化防止剤6C *3	1
亜鉛華	3
加硫促進剤DZ *4	0.8
硫黄	1

10

20

【 0 0 5 1 】

*1 使用したゴム成分の種類を表 2 ~ 表 8 中に示す。

*2 使用した無機充填剤の種類を表 2 ~ 表 8 中に示す。

*3 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。

*4 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。

【 0 0 5 2 】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
ゴム成分	A	B	C	D	E	F
無機充填剤	水酸化アルミニウム(ギブサイト) *5					
Tb (MPa)	27.5	27.4	27.8	26.9	26.6	23.7
耐摩耗性 (指数)	114	113	116	109	108	100

30

【 0 0 5 3 】

【表 3】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 2
ゴム成分	A	B	C	D	E	F
無機充填剤	アルミナー水和物(ベーマイト) *6					
Tb (MPa)	27.9	28.1	28.3	27.4	27.7	25.4
耐摩耗性 (指数)	114	112	114	107	107	100

40

【 0 0 5 4 】

50

【表 4】

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 3
ゴム成分	A	B	C	D	E	F
無機充填剤	γ-アルミナ *7					
Tb (MPa)	28.0	27.9	28.2	27.5	27.4	24.9
耐摩耗性 (指数)	113	110	114	108	109	100

10

【 0 0 5 5 】

【表 5】

	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 4
ゴム成分	A	B	C	D	E	F
無機充填剤	焼成クレー *8					
Tb (MPa)	28.1	28.1	27.8	27.2	27.4	25.1
耐摩耗性 (指数)	115	113	113	108	107	100

20

【 0 0 5 6 】

【表 6】

	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	比較例 5
ゴム成分	A	B	C	D	E	F
無機充填剤	カオリン *9					
Tb (MPa)	27.9	27.6	27.7	27.4	27.5	25.0
耐摩耗性 (指数)	113	112	115	106	108	100

30

【 0 0 5 7 】

【表 7】

	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	比較例 6
ゴム成分	A	B	C	D	E	F
無機充填剤	水酸化マグネシウム *10					
Tb (MPa)	27.7	28.3	28.2	27.6	27.5	24.7
耐摩耗性 (指数)	115	115	117	112	111	100

40

【 0 0 5 8 】

【表 8】

	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	比較例 7
ゴム成分	A	B	C	D	E	F
無機充填剤	酸化チタン(アナターゼ) *11					
Tb (MPa)	28.4	28.1	28.5	27.9	27.8	24.8
耐摩耗性 (指数)	112	113	116	110	109	100

50

【 0 0 5 9 】

- *5 昭和電工(株)製, 商品名「ハイジライトH - 43M」, 平均粒径 = 0.6 μm
- *6 コンデアジャパン(株)製, 商品名「PURAL200」, 平均粒径 = 0.14 μm
- *7 Baikowski社製, 商品名「Baikalox CR125」, 平均粒径 = 0.3 μm
- *8 J.M.HUBER製, 商品名「ポリフィル40」, 平均粒径 = 1.2 μm
- *9 J.M.HUBER製, 商品名「ポリフィルDL」, 平均粒径 = 1.0 μm
- *10 協和化学工業(株)製, 商品名「キスマ5A」, 平均粒径 = 0.8 μm
- *11 石原産業(株)製, 商品名「タイペークA - 100」, 平均粒径 = 0.15 μm

【 0 0 6 0 】

各表における実施例と比較例の比較から、天然ゴムに代えて極性基含有単量体で変性した変性天然ゴムを用いることで、ゴム組成物の破壊特性及び耐摩耗性を大幅に改善できることが分る。また、表2～表8の結果から、種々の無機充填剤に対して、上記変性天然ゴムを用いる効果が確認された。

フロントページの続き

(74)代理人 100119530

弁理士 富田 和幸

(72)発明者 近藤 肇

東京都小平市小川東町3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン技術センター内

Fターム(参考) 4J002 AC111 BN021 DE136 DJ006 DJ036 DJ046 DJ056