

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4540420号  
(P4540420)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8L</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 9/00
<b>CO8K</b>	<b>3/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/08
<b>CO8K</b>	<b>3/36</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/36
<b>CO8K</b>	<b>5/548</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/548

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-220332 (P2004-220332)
(22) 出願日	平成16年7月28日 (2004.7.28)
(65) 公開番号	特開2006-36965 (P2006-36965A)
(43) 公開日	平成18年2月9日 (2006.2.9)
審査請求日	平成19年4月25日 (2007.4.25)

(73) 特許権者	000183233
	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	100098464
	弁理士 河村 洸
(74) 代理人	100149630
	弁理士 藤森 洋介
(74) 代理人	100154449
	弁理士 谷 征史
(72) 発明者	皆川 康久
	兵庫県神戸市中央区筒井町 2丁目 1番 1号
	S R I 研究開発株式会社内

審査官 赤澤 高之

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】

ジエン系ゴム、および

ナトリウムを 0.25 ~ 1.5 重量% 含むシリカからなるタイヤ用ゴム組成物であり、  
 (1) ゴム成分、ナトリウム含有シリカ、シランカップリング剤および軟化剤を混練する工程、(2) 混練工程(1)で得られた混練物、カーボンブラック、軟化剤、ステアリン酸および酸化亜鉛を混練する工程、ならびに(3) 混練工程(2)で得られた混練物、加硫剤および加硫促進剤を混練する工程からなる混練工程により製造されるタイヤ用ゴム組成物であり、

前記シリカが焼成されていることを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 2】

シリカの pH が 6.5 ~ 8.5 である請求項 1 記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 3】

シリカの pH が 6.7 ~ 8.5 である請求項 1 または 2 記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 4】

シリカ 100 重量部に対して、スルフィド系シランカップリング剤を 3 ~ 15 重量部含有する請求項 1、2 または 3 記載のタイヤ用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は、シリカを配合したタイヤ用ゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車に対して低燃費化が要求されている。また、自動車用タイヤに対してウェットグリップ性能の向上についても要求されている。しかし、これらはお互いに2律背反の関係にあるため、これらを両立させることは非常に困難であった。

【0003】

このような問題を解決するために、近年、タイヤのトレッドにシリカを使用することがなされてきた。しかし、シリカが弱酸性であるため、シリカがシランカップリング剤の反応に影響を及ぼすことで、シランカップリング剤の反応が遅延する、あるいは、加硫促進剤等がシリカ表面に吸着され、加硫が遅延するなどの弊害があった。

10

【0004】

このように、シリカを配合することにより得られるタイヤ用ゴム組成物の性能は、十分に引き出されていなかったのが現状である。

【0005】

特許文献1には、pHが8～12の塩基性水溶液およびシリカを配合したタイヤ用ゴム組成物が開示されているが、シランカップリング剤の反応速度が過度に上昇することで、シランカップリング剤同士の凝集が促進され、低燃費化、およびウェットグリップ性能の向上の両立が充分ではなかった。

【0006】

20

【特許文献1】特開2000-219779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、ウェットグリップ性能および耐摩耗性を損なうことなく、転がり抵抗を低減することで車の低燃費化を可能とする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】

【0008】

本発明は、ジエン系ゴム、およびナトリウムを0.25～1.5重量%含むシリカからなるタイヤ用ゴム組成物に関する。

30

【0009】

前記シリカのpHは6.5～8.5であることが好ましい。

【0010】

前記シリカは焼成されていることが好ましい。

【0011】

前記シリカのpHは6.7～8.5であることが好ましい。

【0012】

前記タイヤ用ゴム組成物は、シリカ100重量部に対してスルフィド系シランカップリング剤を3～15重量部含有することが好ましい。

【発明の効果】

40

【0013】

本発明によれば、ナトリウムを含有するシリカを配合することで、ウェットグリップ性能および耐摩耗性を損なうことなく、転がり抵抗を低減させたタイヤ用ゴム組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴムからなるゴム成分、およびシリカからなる。

【0015】

ジエン系ゴムとしては、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタ

50

ジエンゴム（BR）、イソプレンゴム（IR）、ブチルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、エチレンプロピレンゴム（EPDM）、クロロプレンゴム（CR）などがあげられるが、なかでもタイヤ用ゴムとして十分な強度を有し、優れた耐摩耗性を示すことからNRとSBRを混合して用いることが好ましい。なお、スタッドレスタイヤとする場合は、NRとBRを混合して用いることが好ましい。

【0016】

ジエン系ゴムとしてNRおよびSBRを混合する場合、ゴム成分中のNRの含有率は0～80重量%であることが好ましく、SBRの含有率は20～100重量%であることが好ましい。NRの含有率が80重量%より大きく、SBRの含有率が20重量%未満では、十分なウェットグリップ性能が得られない傾向がある。

10

【0017】

本発明におけるシリカは、シリカ中にナトリウムを含有したもの（ナトリウム含有シリカ）をいう。

【0018】

ナトリウム含有シリカ中のナトリウムの含有量は0.25重量%以上、好ましくは0.26重量%以上である。含有量が0.25重量%未満では、シランカップリング剤との反応が遅くなり、ゴム組成物の混練りにおけるシリカとシランカップリング剤との反応が充分ではない。また、含有量は1.5重量%以下、好ましくは1重量%以下である。含有量が1.5重量%をこえると、シランカップリング剤同士の凝集が過剰に促進され、好ましくない。なお、ナトリウム含有量は、イオンクロマト法により測定する。

20

【0019】

ナトリウム含有シリカのpHは6.5以上であることが好ましく、6.7以上であることがより好ましく、6.8以上であることがさらに好ましい。pHが6.5未満では、シランカップリング剤の加水分解速度が遅くなる傾向がある。また、pHは8.5以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましい。pHが8.5をこえると、シランカップリング剤の加水分解速度が速くなる傾向がある。なお、pHは、シリカの5%水懸濁液を調整し、そのpHをガラス電極で電位測定することにより求めることができる。

【0020】

ナトリウム含有シリカのチッ素吸着比表面積（ $N_2SA$ ）は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。 $N_2SA$ が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、ゴム組成物に対する補強効果が十分に得られない傾向がある。また、 $N_2SA$ は $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。 $N_2SA$ が $500\text{ m}^2/\text{g}$ をこえると、ゴム組成物中におけるシリカの分散性が極端に悪化する傾向がある。

30

【0021】

ナトリウム含有シリカは焼成されていることが好ましい。該シリカが焼成されることにより、シリカ中の水分が減少し、水分率が低下することにより、シランカップリング剤とシリカとの反応性が向上するという利点がある。

【0022】

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、シランカップリング剤をナトリウム含有シリカと併用することができる。

40

【0023】

シランカップリング剤としては、一般的にタイヤ工業において用いられるビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、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（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、3-トリメ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、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、3-トリメ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などのスルフィド系シランカップリング剤、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプ

50

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シランカップリング剤、そのほかに3 -ニトロプロピルトリエトキシシラン、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、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があげられ、なかでも優れたカップリング効果を示し、シリカを配合することにより得られるウェットグリップ性能および耐摩耗性が向上し、さらに転がり抵抗が低減するため、スルフィド系シランカップリング剤を使用することが好ましく、とくにはビス(3 -トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3 -トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドを使用することが好ましい。

10

## 【0024】

シランカップリング剤としてスルフィド系シランカップリング剤を使用する場合、スルフィド系シランカップリング剤の含有量は、シリカ100重量部に対して3 ~ 15重量部であることが好ましい。

## 【0025】

本発明のタイヤ用ゴム組成物において、前記ジエン系ゴム、ナトリウム含有シリカおよびシランカップリング剤以外に、一般的にタイヤ工業において使用されるカーボンブラック、軟化剤、ステアリン酸、酸化亜鉛、加硫剤および加硫促進剤を配合することができ、配合量についても一般的な量とすることができる。

20

## 【0026】

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、(1)ゴム成分、ナトリウム含有シリカ、シランカップリング剤および軟化剤を混練する工程、(2)混練工程(1)で得られた混練物、カーボンブラック、軟化剤、ステアリン酸および酸化亜鉛を混練する工程、ならびに(3)混練工程(2)で得られた混練物、加硫剤および加硫促進剤を混練する工程からなる混練工程により混練されることが好ましい。前記工程(1)および(2)を1つの工程としてまとめて混練する通常のタイヤ用ゴム組成物の混練と異なり、混練工程を(1)および(2)と分割することにより、シリカとシランカップリング剤とを十分に反応させることができる。

## 【0027】

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、タイヤ部材のなかでも、とくにウェットグリップ性能および耐摩耗性を向上させ、さらに転がり抵抗の低減に充分に寄与すること可能であることから、トレッドに用いられることが好ましい。

30

## 【0028】

本発明のゴム組成物を用いて、未加硫の段階でタイヤの各部材の形状にあわせて押出し加工し、タイヤ成型機上にて成形することにより未加硫タイヤを形成し、それを加硫機中で加熱加圧することによりタイヤを製造することができる。

## 【実施例】

## 【0029】

以下に、本発明を実施例にもとづいて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。

40

## 【0030】

実施例において使用した各種薬品を以下に示す。

NR : RSS # 3

SBR : JSR (株) 製の SBR 1502

シリカ1 : DSL ジャパン (株) 製の Carplex # 80

シリカ2 : DSL ジャパン (株) 製の Carplex # 67

シリカ3 : DSL ジャパン (株) 製の Carplex # 1120

シリカ4 : DSL ジャパン (株) 製の Carplex CS - 7 (焼成シリカ)

シランカップリング剤 : デグッサ製の Si266 (ビス(3 -トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド)

50

アロマオイル：（株）ジャパンエナジー製のX140  
 カーボンブラック：三菱化学（株）製のダイヤブラックI（ISAF）  
 アロマオイル：（株）ジャパンエナジー製のX140  
 ステアリン酸：日本油脂（株）製のステアリン酸  
 酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華2種  
 硫黄：鶴見化学工業（株）製の粉末硫黄  
 加硫促進剤TBBSS：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-NS  
 加硫促進剤DPG：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-D

## 【0031】

また、各種シリカのチッ素吸着比表面積（ $N_2SA$ ）、pH、ナトリウム含有量について表1に示す。pHはシリカの5%水懸濁液を調整し、そのpHをガラス電極で電位測定することにより求めた。また、ナトリウム含有量は、イオンクロマト法により測定した。

## 【0032】

## 【表1】

表 1

	$N_2SA$ ( $m^2/g$ )	pH	ナトリウム 含有量 (重量%)	その他
シリカ1	193	5.8	0.22	—
シリカ2	429	7.4	0.42	—
シリカ3	109	10.6	2.54	—
シリカ4	133	6.9	0.27	焼成品

## 【0033】

実施例1～4および比較例1～4

<タイヤ用ゴム組成物の作製>

1.7Lバンバリーを用いて、表1に示すとおり、NR、SBR、各種シリカ、シランカップリング剤およびアロマオイルを混練りした。次に1.7Lバンバリーを用いて前記混練り物にカーボンブラック、アロマオイル、ステアリン酸および酸化亜鉛を混練りした。さらに、ロールを用いて硫黄および加硫促進剤を混練りして各未加硫ゴムシートを得た。得られたゴム組成物を170で20分間プレス加硫して加硫物を得た。得られた各加硫物を以下に示す各特性の試験を行なった。

## 【0034】

<試験方法>

(ウェットグリップ指数)

粘弾性スペクトロメーターVES（（株）岩本製作所製）を用いて、温度0で初期歪み10%および動歪み0.2%の条件下で各加硫物のtanを測定した。比較例1のウェットグリップ指数を100として、他は下記計算式で算出した。指数が大きいほどウェットグリップ性能が優れる。

(各配合のウェットグリップ指数)

$$= (\text{各配合のtan}) / (\text{比較例1のtan}) \times 100$$

## 【0035】

(転がり抵抗指数)

粘弾性スペクトロメーターVES（（株）岩本製作所製）を用いて、温度70で初期歪み10%および動歪み2%の条件下で各加硫物のtanを測定した。比較例1の転が

り抵抗指数を100として、各配合の転がり抵抗指数を下記計算式で算出した。指数が大きいほど転がり抵抗が低減されている。

(各配合の転がり抵抗指数)

$$= (\text{比較例1のtan } \delta) / (\text{各配合のtan } \delta) \times 100$$

【0036】

(摩耗指数)

ランボーン摩耗試験機を用いて、荷重2.5kgf・スリップ率20%・試験時間4分の条件で摩耗させ、各配合の容積損失量を測定した。比較例1の摩耗指数を100として、各配合の摩耗指数を下記計算式で算出した。摩耗指数が大きいほど耐摩耗性に優れる。

(各配合の摩耗指数)

$$= (\text{比較例1の容積損失量}) / (\text{各配合の容積損失量}) \times 100$$

【0037】

試験結果を表2に示す。

【0038】

【表2】

表 2

		参考例	実施例	参考例	実施例	比較例					
		1	2	3	4	1	2	3	4		
配合量 (重量部)	NR	30	30	30	30	30	30	30	30	20	
	SBR	70	70	70	70	70	70	70	70		
	シリカ1	—	—	—	—	45	—	45	—		
	シリカ2	45	—	45	—	—	—	—	—		
	シリカ3	—	—	—	—	—	45	—	45		
	シリカ4	—	45	—	45	—	—	—	—		
	アロマオイル	10	10	10	10	10	10	10	10		30
	シランカップリング剤	4.5	4.5	—	—	4.5	4.5	—	—		
	カーボンブラック	30	30	30	30	30	30	30	30		40
	アロマオイル	10	10	10	10	10	10	10	10		
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2			
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3			
硫黄	1	1	1	1	1	1	1	1			
加硫促進剤TBBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
加硫促進剤DPG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
評価結果	ウェットグリップ指数	101	102	100	99	100	99	101	104		
	転がり抵抗指数	105	113	102	106	100	99	97	94		
	摩耗指数	103	108	102	104	100	99	96	94		

【0039】

実施例1~4より、ナトリウムを0.25~1.5重量%含むシリカを使用することで、ウェットグリップ性能および耐摩耗性を犠牲にすることなく、転がり抵抗を低減することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 0 】

実施例 2 および 4 より、焼成したシリカを使用することで、ウェットグリップ性能および耐摩耗性を犠牲にすることなく、さらに転がり抵抗を低減することができる。

## 【 0 0 4 1 】

実施例 1 および 2 より、シランカップリング剤をシリカと併用することで、ウェットグリップ性能および耐摩耗性を犠牲にすることなく、さらに転がり抵抗を低減することができる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2000-514031(JP,A)  
特開平11-228746(JP,A)  
特開平11-049895(JP,A)  
特開平06-080786(JP,A)  
国際公開第96/023027(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L	9/00 - 9/10
B60C	1/00
C08K	3/08
C08K	3/36
C08K	5/548