

(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2006-306947

(P2006-306947A)

(43) 公開日 平成18年11月9日(2006.11.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L</b> 9/06 (2006.01)	CO8L 9/06	4J002
<b>B60C</b> 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A
<b>CO8K</b> 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	
<b>CO8K</b> 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
<b>CO8K</b> 5/548 (2006.01)	CO8K 5/548	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-129093 (P2005-129093)	(71) 出願人	000003148 東洋ゴム工業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(22) 出願日	平成17年4月27日 (2005.4.27)	(74) 代理人	100059225 弁理士 蔦田 璋子
		(74) 代理人	100076314 弁理士 蔦田 正人
		(74) 代理人	100112612 弁理士 中村 哲士
		(74) 代理人	100112623 弁理士 富田 克幸
		(72) 発明者	平松 孝治 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

## (57) 【要約】

【課題】加工性に優れるとともに、低燃費性及び湿潤路面での制動性能に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物を提供する。

【解決手段】スチレン-ブタジエンゴムの単独、又はスチレン-ブタジエンゴムと他のジエン系ゴムとのブレンドからなるゴム成分100重量部に対し、CTAB比表面積が70~130 m<sup>2</sup>/g、CTAB比表面積(m<sup>2</sup>/g)に対するDBP吸油量(cm<sup>3</sup>/100g)の比DBP/CTABが1.4以上であり、かつ、JIS K6220のB法で測定されるpHが6.5~7.5であるシリカ20~100重量部と、カーボンブラック0~100重量部を、シリカ/カーボンブラック=0.7/1~1/0の比率で配合し、更に、シランカップリング剤をシリカ100重量部に対して2~25重量部配合する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

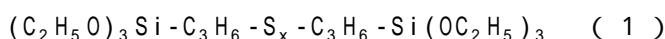
スチレン - ブタジエンゴムの単独、又はスチレン - ブタジエンゴムと他のジエン系ゴムとのブレンドからなるゴム成分 100 重量部に対し、

C T A B 比表面積が  $70 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、C T A B 比表面積 ( $\text{m}^2 / \text{g}$ ) に対する D B P 吸油量 ( $\text{cm}^3 / 100 \text{ g}$ ) の比 D B P / C T A B が 1.4 以上であり、かつ、J I S K 6 2 2 0 の B 法で測定される p H が 6.5 ~ 7.5 であるシリカ 20 ~ 100 重量部と、カーボンブラック 0 ~ 100 重量部を、シリカ / カーボンブラック = 0.7 / 1 ~ 1 / 0 の比率で配合し、更に、シランカップリング剤をシリカ 100 重量部に対して 2 ~ 25 重量部配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

10

## 【請求項 2】

前記シランカップリング剤が下記一般式 (1) で表されることを特徴とする請求項 1 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。



(式中、x は 1 以上の正数である。)

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載のゴム組成物からなるトレッドを有する空気入りタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

20

本発明は、シリカを配合したタイヤトレッド用ゴム組成物、及び、それを用いた空気入りタイヤに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

最近、環境あるいは安全への関心が高まるにつれ、タイヤにも転がり抵抗の低減による低燃費性や、路面把握性、特に湿潤路面での制動性能 (ウェット制動性能) の向上が強く要請されるようになった。しかし、これらの特性は一般に背反することが多く、両立させるために、例えば、充填剤としてシリカを配合することが行われている (下記特許文献 1 など)。

## 【0003】

30

特定のゴム成分に、シリカとシランカップリング剤を配合したゴム組成物を空気入りタイヤのトレッド部に使用すると、低燃費性と湿潤路面での制動性能を向上させることはできるが、一般にシリカを配合すると、加工工程、特にゴム組成物の混合、押出工程において、従来のカーボンブラックを補強剤として用いる配合に比べて、ムーニー粘度が高くなり、混合ステップの増加、押出速度の低下といった問題がある。

## 【0004】

ところで、下記特許文献 2 には、シリカの分散性及び補強性を改善するために、B E T 比表面積  $140 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、C T A B 比表面積  $140 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  のシリカを製造する方法であって、シリカの沈降物に酸性化剤を p H が 7 ~ 8 となるように添加し、最終的に p H が 3 ~ 6.5 となるように追加量の酸性化剤を反応媒体に加えてシリカを製造することが開示されている (段落 [0005] 参照)。また、この特許文献には、得られたシリカがタイヤのトレッドに使用されることも開示されている (段落 [0027] 参照)。しかしながら、特許文献 2 記載のシリカは、C T A B 比表面積が大きな小粒径のシリカであり、しかも、最終的なシリカの p H は酸性域にある。そのため、低燃費性と湿潤路面での制動性能を向上させながら、なおかつ加工性を改良するために、大粒径かつ高ストラクチャーであって中性域の p H を持つシリカを用いる本発明の特徴については開示されていない。

40

## 【0005】

また、下記特許文献 3 にも、タイヤ用ゴム組成物においてシリカの p H を規定した技術が開示されているが、この技術は、タイヤのトレッドではなく、サイドウォールに適用さ

50

れる技術である。しかも、シリカは、サイドウォールゴムに配合されるオゾン亀裂防止剤や抗酸化剤などを強化するために、1～5 phr という少量添加されるものであり、また、シリカの pH も 4～6.5 という酸性域にある。

【特許文献 1】特開平 10 - 120827 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 130420 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 136184 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、以上の点に鑑みてなされたものであり、加工性に優れるとともに、低燃費性及び湿潤路面での制動性能に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物、及びそれを用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、スチレン-ブタジエンゴムの単独、又はスチレン-ブタジエンゴムと他のジエン系ゴムとのブレンドからなるゴム成分 100 重量部に対し、CTAB 比表面積が  $70 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、CTAB 比表面積 ( $\text{m}^2 / \text{g}$ ) に対する DBP 吸油量 ( $\text{cm}^3 / 100 \text{ g}$ ) の比 DBP / CTAB が 1.4 以上であり、かつ、JIS K 6220 の B 法で測定される pH が 6.5～7.5 であるシリカ 20～100 重量部と、カーボンブラック 0～100 重量部を、シリカ / カーボンブラック = 0.7 / 1～1 / 0 の比率で配合し、更に、シランカップリング剤をシリカ 100 重量部に対して 2～25 重量部配合してなるものである。

20

【0008】

また、本発明に係る空気入りタイヤは、上記ゴム組成物からなるトレッドを有するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ゴム成分としてスチレン-ブタジエンゴムを用い、これに上記特定のコロイダル特性と pH を持つシリカを配合することにより、加工性を改良しつつ、しかも、低燃費性及び湿潤路面での制動性能を向上することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施に関連する事項について詳細に説明する。

【0011】

本発明のゴム組成物において、ゴム成分は、スチレン-ブタジエンゴムの単独、又は、スチレン-ブタジエンゴムと他のジエン系ゴムとのブレンドゴムからなる。ブレンドゴムの場合、スチレン-ブタジエンゴムがゴム成分中で 30 重量%であることが好ましく、より好ましくは 50 重量%以上である。

【0012】

スチレン-ブタジエンゴムとしては、有機リチウム化合物を開始剤とする 1,3-ブタジエンとスチレンとの共重合により得られる溶液重合スチレン-ブタジエンゴム (SSBR) が好適である。かかる SSBR は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテルなどの不活性有機溶媒を用いた公知の溶液重合法により製造することができ、上記有機リチウム化合物としては、n-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、1,4-ジリチウムブタンなどのアルキレンジリチウム、フェニルリチウムなどが挙げられる。この SSBR は、スズ系、ケイ素系、アルコキシシラン系カップリング剤により、その共重合体鎖末端が処理されたものであってもよく、また、末端または主鎖がシリカのシラノール基と相互作用や化学反応性を有する官能基 (例えば、水酸基やアミノ基) で変性されたものであってもよい。

40

【0013】

50

上記他のジエン系ゴムとしては、特に限定はなく、天然ゴムの他、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム、ニトリルゴムなどのジエン系合成ゴムが挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いても2種以上併用してもよい。これらの内でも、天然ゴム、ブタジエンゴムがより好ましい。

【0014】

本発明のゴム組成物に使用されるシリカ(含水珪酸)は、そのコロイダル特性が、70 C T A B比表面積(セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積)  $130 \text{ m}^2 / \text{g}$ である大粒径のものが用いられる。このような大粒径のシリカを用いることにより、転がり抵抗を下げ、また未加硫ゴム組成物の粘度を下げて加工性に寄与することができる。C T A B比表面積のより好ましい上限は  $110 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。なお、本発明において、C T A B比表面積は、A S T M D 3 7 6 5に準じて測定される値である。

10

【0015】

上記シリカとしてはまた、C T A B比表面積( $\text{m}^2 / \text{g}$ )に対するD B P吸油量( $\text{cm}^3 / 100 \text{ g}$ )の比D B P / C T A Bが1.4以上である高ストラクチャーのものが用いられる。D B P / C T A Bが1.4未満では、湿潤路面での制動性能が低下し、また低燃費性の改良効果も不十分となる。D B P / C T A Bのより好ましい範囲は1.4~2.4である。このように、シリカの粒子特性として、比表面積が比較的小さいが、ストラクチャーが高いものを用いることにより、シリカとポリマーの結合量を増やして、低い転がり抵抗でありながら、耐摩耗性や路面把握性の低下を抑制することができる。なお、本発明において、D B P吸油量はJ I S K - 5 1 0 1に準拠して測定される値である。

20

【0016】

本発明ではまた、上記シリカとして、J I S K 6 2 2 0のB法で測定されるp Hが6.5~7.5であるものが用いられる。シリカのp Hをこのような中性域に規定することにより、上記したコロイダル特性による低燃費性及び湿潤路面での制動性能の改良効果を損なうことなく、ムーニー粘度を下げて加工性を向上することができる。シリカのp Hは、好ましくは6.7~7.2である。

【0017】

本発明のゴム組成物において、上記シリカは、ゴム成分100重量部に対して20~100重量部配合される。シリカの配合量が20重量部未満であると、上記した本発明の効果を十分に発揮することができなくなる。シリカのより好ましい配合量は、下限が30重量部、上限が80重量部である。

30

【0018】

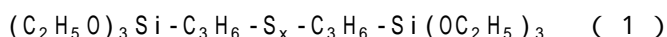
本発明のゴム組成物には、シリカとともに、必須ではないがカーボンブラックを配合してもよく、カーボンブラックは、ゴム成分100重量部に対して0~100重量部配合される。また、シリカとカーボンブラックは、シリカ/カーボンブラック=0.7/1~1/0の比率で配合される。シリカの比率がこの範囲よりも少ないと、路面把握性を確保しながら低燃費性を下げることが難しくなる。

【0019】

本発明のゴム組成物には、シランカップリング剤をシリカ100重量部に対して2~25重量部配合される。シランカップリング剤としては、下記一般式(1)で表されるスルフィドシランを用いることが好ましい。

40

【0020】



式中、 $x$ は1以上の正数である。なお、式中、 $-\text{S}_x-$ の $x$ は通常分布を有しており、即ち、硫黄連鎖結合の数が異なるものの混合物として一般に市販されており、 $x$ はその平均値を表す。 $x$ は好ましくは2~4である。

【0021】

該シランカップリング剤として、具体的には、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(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドなどが挙げられる。

50

## 【0022】

本発明のゴム組成物には、上記した成分の他に、老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤、加硫剤、加硫促進剤など、タイヤトレッド用ゴム組成物において一般に使用される各種添加剤を配合することができる。

## 【0023】

本発明のゴム組成物は、常法に従い加硫成形することにより、空気入りタイヤのトレッドを形成することができる。その際、本発明のゴム組成物はムーニー粘度が低いため、特に、混合、押出工程において加工性に優れる。また、作製された空気入りタイヤは、低燃費性及び湿潤路面での制動性能に優れる。

## 【実施例】

## 【0024】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0025】

(ゴム組成物の調製)

シリカとしては、下記表1に示す8種類のシリカを用いた。そのうち、シリカ(1)はタイヤトレッド用ゴム組成物に配合するシリカとして汎用されている東ソー・シリカ製「ニップシールAQ」である。その他のシリカは、通常の沈降シリカを作成する手順で、珪酸ソーダと鋳酸とを反応させて得られるスラリーに苛性ソーダを加えてpH調整を実施し、その後、固形成分を回収し、乾燥して得られたものである。

## 【表1】

[シリカ性状]

	シリカ (1)	シリカ (2)	シリカ (3)	シリカ (4)	シリカ (5)	シリカ (6)	シリカ (7)	シリカ (8)
pH	6.1	6.7	7.2	6.9	7.7	6.8	6.2	6.8
CTAB比表面積(m <sup>2</sup> /g)	168	105	106	75	105	154	100	110
DBP/ CTAB	0.95	1.67	1.66	1.61	1.64	1.07	1.59	1.10

## 【0026】

シリカのpHは、JIS K 6220の7.3.4.2 B法に従い、シリカ5gを水100cm<sup>3</sup>に加えて振り混ぜ、上澄み液をろ過したる液を被検液として、ガラス電極式卓上pH計(形式I)を用いて、室温20で測定した。

## 【0027】

バンバリーミキサーを使用し、下記表2に示す配合に従い、ゴム組成物を調製した。表2の各成分の詳細は以下の通りである。

## 【0028】

- ・SBR：溶液重合スチレン-ブタジエンゴム、旭化成製「タフデン3330」
- ・BR：ブタジエンゴム、宇部興産製「BR150B」
- ・カーボン：カーボンブラック、三菱化学製「ダイヤブラックN339」
- ・カップリング剤：上記式(1)で表されるポリスルフィドシラン(n=2, m=3, x=2(平均値))、デグサ社製「Si-75」。

## 【0029】

また、各ゴム組成物には、共通配合として、アロマ系プロセス油(ジャパンエナジー社製「プロセスX-140」)35重量部、酸化亜鉛(三井金属製「酸化亜鉛2種」)3重量部、ステアリン酸(花王製「ルナックS-20」)3重量部、老化防止剤(大内新興化学工業製「ノクラック6C」)2重量部、ワックス(日本精蠟製「オゾエース0355」

10

20

30

40

50

) 2重量部、加硫促進剤(大内新興化学工業製「ノクセラ-CZ」)1.5重量部、硫黄(鶴見化学製「粉末硫黄」)1.8重量部を配合した。

【0030】

(評価)

得られた各ゴム組成物についてムーニー粘度(加工性)を測定した。また、各ゴム組成物を用いて空気入りタイヤを作製した。タイヤは、キャップ/ベース構造のトレッドを有する205/65R15 94Hの乗用車用ラジアルタイヤのキャップトレッドに各ゴム組成物を適用し、定法に従い加硫成形することにより製造した。そして、得られた各タイヤについて、低燃費性、ウェット制動性を評価した。各評価方法は次の通りである。

【0031】

・ムーニー粘度(加工性): JIS K6300に準拠してムーニー粘度を測定し、比較例1の値を100とした指数で表示した。指数が小さいほど粘度が低いこと、即ち加工性が良好であることを示す。

【0032】

・低燃費性: 使用リムを15×6.5-JJとしてタイヤを装着し、空気圧230kPa、荷重450kgfとして、転がり抵抗測定ドラムにて23で80km/hで走行させたときの転がり抵抗を測定した。比較例1の値を100とした指数で表示し、指数が小さいほど、転がり抵抗が小さく、よって低燃費性に優れることを示す。

【0033】

・ウェット制動性: 使用リムを15×6.5-JJとして2000ccのFF車に上記空気入りタイヤを4本装着し、2~3mmの水深で水をまいた路面上を走行し、時速90kmでABSを作動させて20km/hまで減速時の制動距離を測定した(n=10の平均値)。比較例1の値を100とした指数で表示し、指数が大きいほど制動距離が短く、ウェット制動性に優れることを示す。

【表2】

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
配 合 ( 重 量 部 )	SBR	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	BR	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	シリカ(1)		60							
	シリカ(2)			60						
	シリカ(3)				60					
	シリカ(4)					60				
	シリカ(5)						60			
	シリカ(6)							60		
	シリカ(7)								60	
	シリカ(8)									60
	カーボン	70	10	10	10	10	10	10	10	10
	カップリング剤		6	6	6	6	6	6	6	6
	ムーニー粘度	100	112	92	91	85	99	104	101	89
	低燃費性	100	92	83	84	81	85	91	85	91
	ウェット制動性	100	111	107	108	106	106	107	105	99

【0034】

表2に示すように、実施例1~3のゴム組成物であると、比較例1に比べて、ムーニー

10

20

30

40

50

粘度が低く、加工性が大幅に改良されており、しかも、低燃費性およびウェット制動性にも優れていた。

【0035】

これに対し、比較例2では、シリカを配合したことにより、低燃費性およびウェット制動性には優れていたが、ムーニー粘度が高く、加工性が大幅に低下していた。また、比較例3では使用したシリカ(5)のpHが高すぎたため、また比較例5では使用したシリカ(7)のpHが低すぎたため、実施例1~3に比べて加工性が大幅に低下していた。また、比較例4では、小粒径のシリカ(6)を使用したため、加工性に劣り、また低燃費性にも劣るものであった。更に、比較例6では、中性域のpHを持ち、また大粒径ではあるが、低ストラクチャーのシリカ(8)を使用したため、加工性には優れるものの、低燃費性とウェット制動性に劣るものであった。

10

【産業上の利用可能性】

【0036】

上記実施例に示されるように、本発明によれば、加工性に優れたゴム組成物でありながら、低燃費性と湿潤路面での制動性に優れるため、空気入りタイヤのトレッドを構成するゴムとして利用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC01X AC03X AC06X AC07X AC08W DA037 DJ016 EX088 FA086 FD016  
FD017 GN01