

(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2008-308615

(P2008-308615A)

(43) 公開日 平成20年12月25日(2008.12.25)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8L 9/00	(2006.01)	CO8L	9/00	4J002
CO8K 3/36	(2006.01)	CO8K	3/36	
CO8L 97/00	(2006.01)	CO8L	97/00	
CO8L 45/00	(2006.01)	CO8L	45/00	
B60C 1/00	(2006.01)	B60C	1/00	

A  
 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2007-159046 (P2007-159046)  
 (22) 出願日 平成19年6月15日 (2007.6.15)

(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  
 (72) 発明者 佐藤 晶群  
 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  
 (72) 発明者 後藤 幹裕  
 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】シリカを配合したゴム組成物のモジュラスの向上、転がり抵抗の低減及び加硫速度の改善を図る。

【解決手段】ジエン系ゴム100重量部、シリカ10~100重量部及びリグニンスルホン酸塩又はその変性体1~30重量部を含んでなるタイヤ用ゴム組成物。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ジエン系ゴム 100 重量部、シリカ 10 ~ 100 重量部及びリグニンスルホン酸塩又はその変性体 1 ~ 30 重量部を含んでなるタイヤ用ゴム組成物。

**【請求項 2】**

前記シリカの BET 比表面積が  $180 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下である請求項 1 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

**【請求項 3】**

前記ゴム組成物がテルペン樹脂 1 ~ 20 重量部を更に含む請求項 1 又は 2 に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】**

本発明はタイヤ用ゴム組成物に関し、更に詳しくはシリカを配合したゴム組成物のモジュラスの向上、転がり抵抗の低減及び加硫速度の改善を図ったタイヤ用ゴム組成物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

最近、タイヤ用ゴム組成物、特に空気入りタイヤのトレッド用ゴム組成物にはフィラーとしてシリカが用いられる傾向にある（例えば、非特許文献 1）。シリカはカーボンブラックに比べて転がり抵抗を小さくできるが、モジュラス等を上げるためにシリカの配合量を更に増やしていくと、転がり抵抗が悪化するという問題がある。またシリカの配合量が増加すると、加硫速度が遅くなる方向に作用し、生産性を悪くするおそれがあるという問題がある。

**【0003】**

**【非特許文献 1】** 日本接着学会誌第 37 巻 5 号 197 頁

**【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、シリカを配合したゴム組成物の、モジュラスの向上、転がり抵抗の低減、及び加硫速度の改善を図ることにある。

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

本発明に従えば、ジエン系ゴム 100 重量部、シリカ 10 ~ 100 重量部及びリグニンスルホン酸塩又はその変性体 1 ~ 30 重量部を含んでなるタイヤ用ゴム組成物が提供される。

**【発明の効果】****【0006】**

本発明によれば、シリカを配合したゴム組成物中にリグニンスルホン酸塩又はその変性体を配合することにより、ゴム組成物のモジュラスの向上、転がり抵抗の低減及び加硫速度の改善を可能とすることができる。

**【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を解決すべく研究を進めた結果、ジエン系ゴム及びシリカを含むゴム組成物に、リグニンスルホン酸塩又はその変性体を配合することにより、ゴム組成物のモジュラスを向上させ、転がり抵抗を低減させ、そして加硫速度を速めることにより生産性を向上させることに成功した。これはフィラーとゴムとの相溶性を向上させることができるためと考えられる。

**【0008】**

本発明に従えば、ジエン系ゴム 100 重量部に対し、シリカを 10 ~ 100 重量部、好

10

20

30

40

50

ましくは20～90重量部、そして、リグニンスルホン酸塩又はその変性体を1～30重量部、好ましくは5～25重量部配合する。シリカの配合量が少ないとゴムの補強性が不十分となるので好ましくなく、逆に多いと混合加工性が悪化し転がり抵抗も悪化するので好ましくない。一方、リグニンスルホン酸塩又はその変性体の配合量が少ないと加硫速度が遅くなるので好ましくなく、逆に多いと転がり抵抗とモジュラスのバランスが崩れるので好ましくない。

#### 【0009】

本発明によれば、シリカ系コンパウンドにおいて、リグニンスルホン酸塩又はその変性体、例えばリグニンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸カルシウム、変性リグニンスルホン酸ナトリウム、変性リグニンスルホン酸カルシウムなどを配合することで、コンパウンドのモジュラス向上、転がり抵抗の低減、及びシリカの配合で遅くなる方向にある加硫速度を速める効果が得られる。これはリグニンスルホン酸塩には極性部分（スルホン酸基やフェノール性水酸基）と非極性部分（リグニン骨格を形成する芳香環部分）の両方が存在するため、シリカとゴムの分散を助けるような役割を果たしているものと推測される。なおリグニンスルホン酸塩は公知の化合物であり、一般の市販品を用いることができる。また、変性リグニンスルホン酸塩も公知の化合物であり、代表的なものとしては、還元性糖類などで変性されたリグニンスルホン酸塩などが挙げられ、これも市販品を用いることができる。

10

#### 【0010】

本発明において使用することができるシリカには特に制限はなく、タイヤ用に使用することができる任意のシリカを用いることができる。しかしながら、ASTM D1993-03にて測定したBET比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のシリカが好ましく、更に好ましくは $20\sim 178\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカを用いることによって、転がり抵抗を更に低減させることができる。

20

#### 【0011】

本発明に従えば、前記ゴム組成物に、テルペン樹脂を、ジエン系ゴム100重量部当たり、好ましくは1～20重量部、更に好ましくは3～15重量部配合することによりグリップを向上させることができる。但しテルペン樹脂を余り多く配合すると転がり抵抗が悪くなる傾向があるが、リグニンスルホン酸の配合により、転がり抵抗の悪化を防ぎながら、グリップの向上が可能となる。本発明において、任意的に使用することができるテルペン樹脂は、例えばリモネン、ジペンテン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン等のテルペン類を重合させて得られる樹脂に加えて、フェノール、スチレン等によって変性させることにより得られる変性テルペン樹脂などの公知の樹脂であり、任意の市販品を用いることができる。

30

#### 【0012】

本発明において使用するジエン系ゴムはタイヤ用として使用することができる任意のゴム、例えば天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、各種変性ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム（EPDM）などを単独又は任意のブレンドで用いることができる。

#### 【0013】

本発明に係るゴム組成物には、前記した成分に加えて、カーボンブラックなどの他の補強剤（フィラー）、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、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る。かかる添加剤は一般的な方法で混練して組成物とし、加硫又は架橋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、従来一般的な配合量とすることができる。

40

#### 【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】

50

実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 4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 1.8 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。このゴム組成物を用いて以下に示す試験法で未加硫物性を評価した。結果は比較例 1 の値を 100 として指数表示して表 I に示す。

## 【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 20 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。結果は比較例 1 の値を 100 として指数表示して表 I に示す。

## 【0017】

ゴム物性評価試験法

加硫速度：JIS K 6300 - 2 に準拠してレオメータにより T95 (160 にて 95% の加硫度に達する時間) を測定した。この値が小さいほど加硫速度が速く良好であることを示す。

## 【0018】

300% モジュラス：JIS K 6251 に準拠して引張り試験にて評価した。この値が大きい方が良好であることを示す。

## 【0019】

ウェット性能 ( $0 \text{ tan}$ ) 及び転がり抵抗 ( $60 \text{ tan}$ )：JIS K 6394 に準拠して  $0$  及び  $60$  での損失正接 ( $\text{tan}$ ) を測定した。測定は東洋精機製作所 (株) 製粘弾性スペクトロメータを用いて、初期歪 10%、振幅 ± 2%、周波数 20 Hz の条件で測定した。 $0 \text{ tan}$  の値が大きいほどウェット性能が良好であり、 $60 \text{ tan}$  の値が小さいほど転がり抵抗が良好であることを示す。

## 【0020】

10

20

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
<b>配合 (重量部)</b>								
NR*1	100	100	—	100	—	100	100	100
SBR*2	—	—	100	—	100	—	—	—
カーボンブラック*3	5	5	5	5	5	5	5	5
シリカ (BET: 165m <sup>2</sup> /g) *4	50	50	50	50	50	90	50	50
リグニンスルホン酸塩*5	5	10	10	20	20	10	—	10
変性リグニンスルホン酸塩*6	—	—	—	—	—	—	10	—
テルペン樹脂*7	—	—	—	—	—	—	—	10
ZnO*8	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸*9	2	2	2	2	2	2	2	2
シランカップリング剤*10	4	4	4	4	4	4	4	4
硫黄*11	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤*12	1	1	1	1	1	1	1	1
(合計)	(172)	(177)	(177)	(187)	(187)	(217)	(177)	(187)
<b>評価物性</b>								
加硫速度 (T95)	98	95	96	91	93	98	81	93
300%モジュラス	109	114	115	115	117	122	118	106
ウエット性能 (0°Ctanδ)	101	101	103	102	104	111	101	117
転がり抵抗 (60°Ctanδ)	90	95	95	98	98	99	88	98

【表 2】

表 1 (つづき)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
<b>配合 (重量部)</b>				
NR*1	100	100	100	100
SBR*2	—	—	—	—
カーボンブラック*3	5	55	55	5
シリカ (BET: 165m <sup>2</sup> /g)*4	50	—	—	50
リグニンスルホン酸塩*5	—	—	10	—
変性リグニンスルホン酸塩*6	—	—	—	—
テルペン樹脂*7	—	—	—	10
ZnO*8	3	3	3	3
ステアリン酸*9	2	2	2	2
シランカップリング剤*10	4	4	4	4
硫黄*11	2	2	2	2
加硫促進剤*12	1	1	1	1
(合計)	(167)	(163)	(173)	(177)
<b>評価物性</b>				
加硫速度 (T95)	100	94	93	103
300%モジュラス	100	111	112	105
ウェット性能 (0°Ctanδ)	100	119	118	116
転がり抵抗 (60°Ctanδ)	100	107	106	107

10

20

30

## 【 0 0 2 2 】

## 表 I 脚注

\* 1 : 天然ゴム (TSR - 20)

\* 2 : 日本ゼオン (株) 製 Nipol 1502

\* 3 : 東海カーボン (株) 製 シースト N

\* 4 : ローディア (株) 製 Zeosil 165 GR (BET = 165 m<sup>2</sup>/g)

\* 5 : 日本製紙ケミカル (株) 製 サンエキス P201

\* 6 : 日本製紙ケミカル (株) 製 パニオール NDP

\* 7 : ヤスハラケミカル (株) 製 YSレジン TO - 125

\* 8 : 正同化学工業 (株) 製 酸化亜鉛 3 種

\* 9 : 日本油脂 (株) 製 ビーズステアリン酸

\* 10 : デグザ (株) 製 ビス - [ 3 - (トリエトキシシリル) - プロピル ] テトラスル  
フィド (Si69)

\* 11 : 鶴見化学工業 (株) 製 金華印油入微粉硫黄

\* 12 : 大内新興化学工業 (株) 製 N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェ

40

50

ンアミド（ノクセラーCZ-G）

【0023】

比較例1はリグニンスルホン酸塩を添加しない例であり、比較例2はシリカを配合せずにカーボンブラックのみを配合した例であり、比較例3はカーボンブラックのみの配合に、リグニンスルホン酸塩を添加した例であり、比較例4はリグニンスルホン酸塩は添加しないでテルペン樹脂を添加した配合である。

【産業上の利用可能性】

【0024】

本発明によれば、シリカを配合したゴム組成物に、リグニンスルホン酸塩又は変性リグニンスルホン酸塩を配合することにより、モジュラスの向上、転がり抵抗の低減及び加硫速度の改善が可能となり、空気入りタイヤ用、特にそのトレッド用ゴム組成物として有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC081 AC111 AH002 BA003 BB151 BB181 BK003  
CE003 DJ016 FD016 GN01