

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6161510号  
(P6161510)

(45) 発行日 平成29年7月12日(2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日(2017.6.23)

(51) Int. Cl. F I

CO8L 9/00	(2006.01)	CO8L 9/00
CO8L 15/00	(2006.01)	CO8L 15/00
CO8L 25/04	(2006.01)	CO8L 25/04
CO8L 57/02	(2006.01)	CO8L 57/02
CO8L 93/04	(2006.01)	CO8L 93/04

請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-222566 (P2013-222566)  
 (22) 出願日 平成25年10月25日(2013.10.25)  
 (65) 公開番号 特開2015-83649 (P2015-83649A)  
 (43) 公開日 平成27年4月30日(2015.4.30)  
 審査請求日 平成28年6月16日(2016.6.16)

(73) 特許権者 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  
 (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  
 (74) 代理人 100124707  
 弁理士 夫 世進  
 (74) 代理人 100163393  
 弁理士 有近 康臣

最終頁に続く

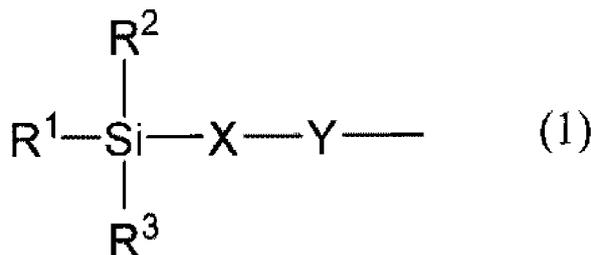
(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジエン系ゴム100質量部と、シリカ10～150質量部と、下記一般式(1)で表される基を分子中に少なくとも1つ有し且つ主鎖が数平均分子量4000～50000のジエン系ポリマー鎖からなる変性液状ジエン系ポリマー1～30質量部と、C5系の脂肪族系炭化水素樹脂、C5/C9系の脂肪族/芳香族共重合系炭化水素樹脂、及び、スチレン系モノマー/脂肪族系モノマー共重合体からなる群から選択される少なくとも1種の軟化点が80～140の樹脂1～30質量部と、を含有するゴム組成物。

【化1】



(式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、少なくとも1つはアルコキシ基である。Xは、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～18の炭化水素基を表し、Yは、ウレタン結合、アミド結合、イ

ミド結合又はウレア結合を表す。)

【請求項 2】

前記変性液状ジエン系ポリマーが、変性液状ポリブタジエン及び/又は変性液状ポリイソプレンである請求項 1 に記載のゴム組成物。

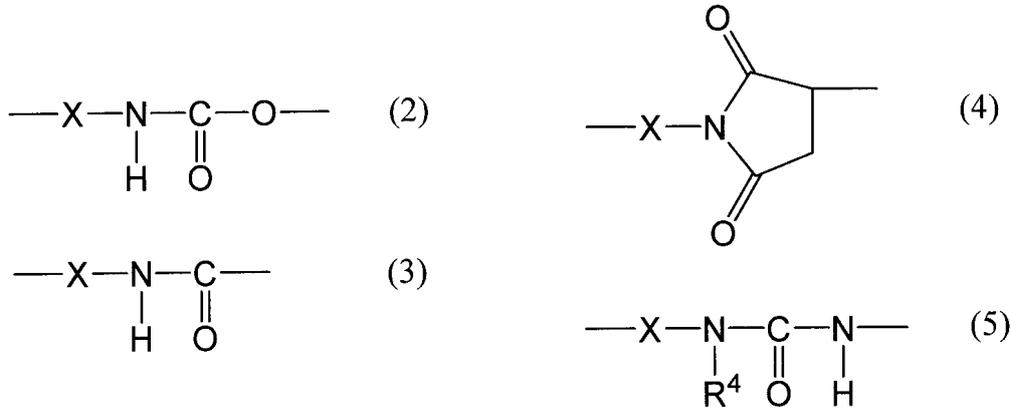
【請求項 3】

前記一般式(1)中の X が炭素数 1 ~ 18 のアルキレン基である請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】

前記一般式(1)中の - X - Y - が下記式(2) ~ (5)のいずれかで表される請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【化 2】



(式(2) ~ (5)中、R<sup>4</sup>は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。)

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物を用いてなる空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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】

最近のタイヤにおいては、低燃費化に対する要求が高く、転がり抵抗性能に優れること、即ち転がり抵抗が低いことが求められている。一方で、タイヤには、湿潤路面における制動性能、即ち湿潤路制動性能に優れることも要求されている。しかしながら、これらの性能は背反するため、両立することは一般に困難である。

【0003】

特許文献 1 には、加工性、転がり抵抗性能、ウェットスキッド性能、ウェットオンアイス性能、耐摩耗性を改良するために、質量平均分子量が 500 ~ 10,000 である低分子量ジエン系ゴムを、変性剤としてアルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物を用いて変性した変性ジエン系ゴムを用いることが開示されている。しかしながら、変性剤としては、ジエン系ゴムの二重結合に付加反応するシランカップリング剤等が開示されているにすぎず、樹脂との併用についても言及されていない。

【0004】

特許文献 2 には、未加硫物性、耐摩耗性、耐熱老化性、低発熱性を改良するために、ウレタン結合を介して有機ケイ素官能基を持つ変性液状ポリマーをゴム組成物に配合することが開示されている。また、特許文献 3 には、引張特性を損なうことなく、加工性、低発熱性、耐摩耗性を改良するために、有機ケイ素官能基を導入した変性液状ポリマーをゴム組成物に配合することが開示されている。これらの文献では、変性液状ポリマーの数平均分子量が 500 ~ 10000 であると記載されているものの、数平均分子量は 1000 ~

10

20

30

40

50

3000であることが好ましいと記載され、具体的に開示されている変性液状ポリマーの数平均分子量も2500程度であり、比較的分子量の変性液状ポリマーが開示されているにすぎない。また、変性液状ポリマーを樹脂と組み合わせて配合することも開示されておらず、湿潤路制動性能と転がり抵抗性能を両立することはできない。

【0005】

特許文献4には、低燃費性、加工性、粘着性、ゴム強度をバランスよく改善するために、可塑剤と芳香族系石油樹脂等の樹脂をゴム組成物に配合することが開示され、可塑剤として質量平均分子量が3000～150000のジエン系ポリマーが用いられること、及び、該ジエン系ポリマーがアミノアルキルトリアルコキシシラン等の変性剤で変性されたものであってもよいことが開示されている。このように、特許文献4には、可塑剤としてアルコキシシリル基を変性基として持つ変性ジエン系ポリマーは開示されているものの、該変性基はカルボニル基を含むものではなく、また、湿潤路制動性能と転がり抵抗性能のバランスについても言及されていない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-114874号公報

【特許文献2】特開2005-350603号公報

【特許文献3】特開2006-063209号公報

【特許文献4】特開2013-028650号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、湿潤路制動性能と転がり抵抗性能を両立することができるゴム組成物を提供することを目的とする。

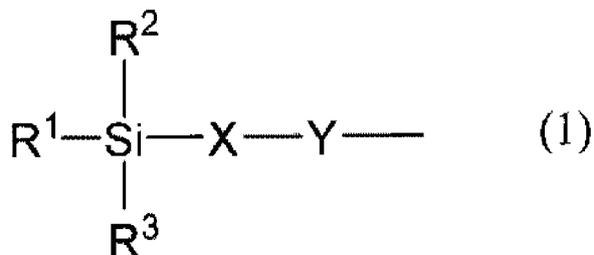
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係るゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部と、シリカ10～150質量部と、下記一般式(1)で表される基を分子中に少なくとも1つ有し且つ主鎖が数平均分子量4000～50000のジエン系ポリマー鎖からなる変性液状ジエン系ポリマー1～30質量部と、C5系の脂肪族系炭化水素樹脂、C5/C9系の脂肪族/芳香族共重合系炭化水素樹脂、及び、スチレン系モノマー/脂肪族系モノマー共重合体からなる群から選択される少なくとも1種の軟化点が80～140の樹脂1～30質量部と、を含有するものである。

30

【化1】



40

【0009】

式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、少なくとも1つはアルコキシ基である。Xは、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～18の炭化水素基を表し、Yは、ウレタン結合、アミド結合、イミド結合又はウレア結合を表す。

【0010】

本発明に係る空気入りタイヤは、該ゴム組成物を用いてなるものである。

50

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、分子量の高い特定の変性液状ジエン系ポリマーと上記樹脂とを併用することにより、引き裂き特性を維持しつつ、湿潤路制動性能と転がり抵抗性能を両立することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

## 【0013】

本実施形態に係るゴム組成物は、ゴム成分としてのジエン系ゴム(A)に、シリカ(B)と、分子量の高い特定の変性液状ジエン系ポリマー(C)と、樹脂(D)とを配合してなるものである。低分子量の変性液状ポリマーでは、該ポリマーあたりのシリカの反応点が多く、反応の進行によりシリカ同士の凝集が起こり、シリカの分散が悪化する傾向がある。そのため、引き裂き特性が悪化する傾向がある。これに対し、分子量の高い変性液状ジエン系ポリマーを用いることにより、引き裂き特性の悪化を防ぐことができる。また、該変性液状ジエン系ポリマーは、シリカと反応するアルコキシシリル基を有するため、ポリマーの運動性が低下し、転がり抵抗低減に寄与する。また、一般に湿潤路制動性能と転がり抵抗性能は背反物性であるが、本実施形態の変性液状ジエン系ポリマーは極性の高いウレタン結合、アミド結合、イミド結合、ウレア結合を有するため、樹脂との相互作用等によって樹脂の分散が良くなると考えられ、湿潤路制動性能の顕著な向上につながる。これらの効果が組み合わさることにより、引き裂き特性を維持しつつ、湿潤路制動性能の向上と転がり抵抗の低減という背反する物性をバランスよく両立することができる。

## 【0014】

上記(A)のゴム成分としてのジエン系ゴムとしては、特に限定されず、例えば、天然ゴム(NR)、イソpreneゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、スチレン-イソpreneゴム、ブタジエン-イソpreneゴム、スチレン-ブタジエン-イソpreneゴム、ニトリルゴム(NBR)、クロロpreneゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)などが挙げられ、これらはそれぞれ単独で、または2種以上混合して用いることができる。より好ましくは、NR、SBR、BR、又はこれらの2種以上のブレンドゴムである。また、これらの分子末端または分子鎖中において、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アルコキシ基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、及びカルボキシ基からなる群から選択された少なくとも1種の官能基で変性された変性ジエン系ゴム、あるいは、スズを含む化合物により変性された変性ジエン系ゴムも使用できる。なお、本発明においてジエン系ゴム(A)は、室温(23℃)で流動性を持たない固形状のゴムからなるものであり、変性液状ジエン系ポリマー(C)はゴム成分には含まれない。ジエン系ゴム(A)の数平均分子量(Mn)は通常10万以上であり、一実施形態としてMnは10万~120万であってもよい。本明細書において、数平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)、溶媒:THF(テトロヒドロフラン)、40℃で測定される値(ポリスチレン換算値)である。

## 【0015】

上記(B)のシリカとしては、特に限定されないが、湿式沈降法シリカや湿式ゲル法シリカなどの湿式シリカが好ましく用いられる。シリカのBET比表面積(JIS K6430に記載のBET法に準じて測定)は、例えば90~250m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、より好ましくは150~220m<sup>2</sup>/gである。

## 【0016】

シリカの配合量は、用途に応じて要求される補強性を得るべく適宜に設定され、通常は、ジエン系ゴム(A)100質量部に対して、10~150質量部であり、より好ましくは30~120質量部であり、更に好ましくは40~100質量部である。

## 【0017】

本実施形態に係るゴム組成物において、充填剤はシリカ単独でもよいが、シリカとともに

10

20

30

40

50

にカーボンブラックを併用してもよい。カーボンブラックとしては、特に限定されず、公知の種々の品種を用いることができる。例えば、タイヤトレッドゴムに用いる場合、窒素吸着比表面積 ( $N_2 SA$ ) (JIS K 6217-2) が  $70 \sim 150 m^2/g$  であるものが好ましく用いられる。具体的には、SAF級 (N100番台)、ISAF級 (N200番台)、HAF級 (N300番台) (ともにASTMグレード) のものが好ましく用いられる。カーボンブラックを併用する場合、その配合量は、シリカとの合計量で  $20 \sim 180$  質量部であることが好ましく、より好ましくは  $30 \sim 150$  質量部であり、更に好ましくは  $50 \sim 100$  質量部である。シリカとカーボンブラックを併用する場合、シリカの配合量がカーボンブラックの配合量以上であることが好ましい。

**【0018】**

上記(C)の変性液状ジエン系ポリマーは、室温(23)で流動性を持つ液状のポリマーであって、主鎖が数平均分子量  $4000 \sim 50000$  のジエン系ポリマー鎖からなるものである。そのため、数平均分子量が通常10万以上である上記ジエン系ゴム(A)とは明確に区別される。かかる変性液状ジエン系ポリマーは、オイルの一部又は全部を置換する成分として用いてもよいが、置換して配合する場合に限定されるものではない。

**【0019】**

該変性液状ジエン系ポリマー(C)は、主鎖を構成するジエン系ポリマー鎖の数平均分子量( $M_n$ )が  $4000 \sim 50000$  であり、液状ジエン系ポリマーとしては比較的分子量が高い。このような分子量の高い液状ジエン系ポリマーを変性して用いることにより、引き裂き特性の悪化を抑えることができる。該ジエン系ポリマー鎖の数平均分子量( $M_n$ )は、 $4000 \sim 35000$  であることが好ましく、より好ましくは  $4500 \sim 30000$  である。ジエン系ポリマー鎖の数平均分子量が大きすぎると、極性を有する上記Yが減り、樹脂(D)との相互作用が弱まるものと考えられ、湿潤路制動性能の改良幅が小さくなる。

**【0020】**

該ジエン系ポリマー鎖は、共役ジエンモノマーを構成ユニットとして含む重合体の分子鎖であり、1種類の共役ジエンモノマーからなる単独重合体でもよく、2種以上の共役ジエンモノマーの共重合体でもよく、また共役ジエンモノマーとビニルモノマーとの共重合体でもよい。かかるジエン系ポリマー鎖の具体例としては、例えば、ブタジエンユニットの繰り返し構造からなるポリブタジエン鎖、イソプレンユニットの繰り返し構造からなるポリイソプレン鎖、ブタジエンユニットとスチレンユニットからなるスチレンブタジエン共重合体鎖、イソプレンユニットとスチレンユニットからなるスチレンイソプレン共重合体鎖、ブタジエンユニットとイソプレンユニットからなるブタジエンイソプレン共重合体鎖などが挙げられる。好ましくは、ポリブタジエン鎖又はポリイソプレン鎖であり、そのため、好ましい変性液状ジエン系ポリマーは、変性液状ポリブタジエン及び/又は変性液状ポリイソプレンである。

**【0021】**

変性液状ジエン系ポリマー(C)は、上記一般式(1)で表される基(以下、変性基とすることがある。)を分子中に少なくとも1つ有するものである。かかる変性基は、主鎖の分子鎖の末端(両末端又は片末端)に導入されてもよく、あるいはまた分子鎖中の1箇所又は複数箇所に導入されてもよい。変性基の導入量は、特に限定されないが、1分子当たり、平均で  $1 \sim 20$  個であることが好ましく、より好ましくは  $2 \sim 15$  個である。該変性基は、主鎖のジエン系ポリマー鎖に直接結合してもよく、任意の連結基を介して結合されてもよい。

**【0022】**

式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ、炭素数  $1 \sim 6$  のアルキル基又はアルコキシ基を表し、少なくとも1つはアルコキシ基である。好ましくは、炭素数  $1 \sim 3$  のアルキル基又はアルコキシ基である。アルキル基としては、例えば、メチル基又はエチル基が好ましい。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基又はエトキシ基が好ましい。 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、好ましくは2つ以上がアルコキシ基であり、更に好ましくは3つとも

10

20

30

40

50

アルコキシ基である。すなわち、 $-SiR^1R^2R^3$  で表されるアルコキシシリル基は、アルキルジアルコキシシリル基又はトリアルコキシシリル基であることが好ましく、より好ましくは、トリエトキシシリル基又はトリメトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基である。

【0023】

式(1)中、Xは、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~18の2価の炭化水素基を表す。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、ハロゲン原子及び硫黄原子から選択される少なくとも1種が挙げられる。Xは、好ましくは炭素数1~18(より好ましくは炭素数1~6)のアルキレン基(即ち、アルカンジイル基)を示し、直鎖状でも分岐状でもよい。Xの好ましい具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、又はヘキサメチレン基等が挙げられる。一実施形態として、Xは $-(CH_2)_n-$ で表される直鎖のアルキレン基であり、ここで $n=1\sim6$ の整数(好ましくは $n=1\sim3$ の整数)である。

10

【0024】

式(1)中、Yは、ウレタン結合、アミド結合、イミド結合又はウレア結合を表す。これらはいずれも窒素原子とともにカルボニル基を含むものであり、樹脂(D)の分散性向上に有利と考えられる。このような官能基を有する変性液状ジエン系ポリマーは、市販の水酸基やカルボキシル基、酸無水物基などを有する液状ジエン系ポリマーから合成することができる。

【0025】

例えば、上記Yがウレタン結合の場合、水酸基を有する液状ジエン系ポリマーに、イソシアネート基とアルコキシ基を有するシラン化合物を反応させることにより、ウレタン結合を介してアルコキシシリル基を導入することができる。

20

【0026】

上記Yがアミド結合の場合、カルボシル基を有する液状ジエン系ポリマーに、イソシアネート基とアルコキシ基を有するシラン化合物を反応させることにより、アミド結合を介してアルコキシシリル基を導入することができる。

【0027】

上記Yがイミド結合の場合、酸無水物基を有する液状ジエン系ポリマーに、イソシアネート基とアルコキシ基を有するシラン化合物を反応させることにより、イミド結合を介してアルコキシシリル基を導入することができる。

30

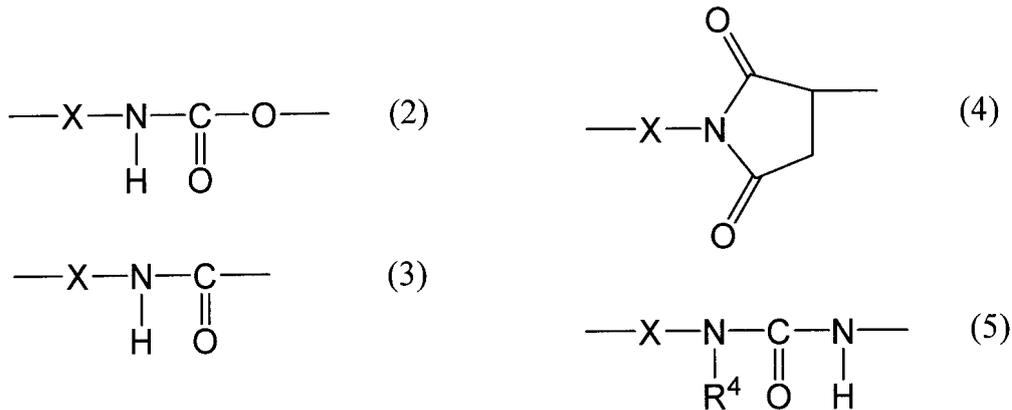
【0028】

上記Yがウレア結合の場合、水酸基を有する液状ジエン系ポリマーに、ジイソシアネート化合物を反応させて、ウレタン結合を介してイソシアネート基を導入した後、アミノ基とアルコキシ基を有するシラン化合物を反応させることにより、ウレア結合を介してアルコキシシリル基を導入することができる。

【0029】

このような導入法による場合、式(1)中の $-X-Y-$ は、下記式(2)~(5)のいずれかで表される。

## 【化2】



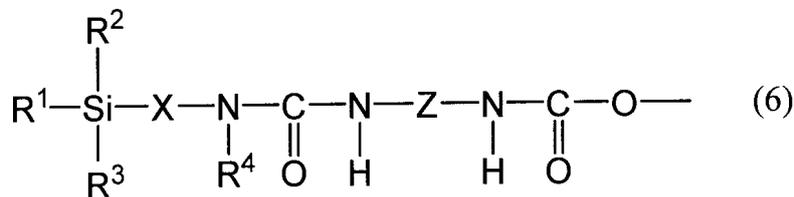
10

## 【0030】

式(2)~(5)中、R<sup>4</sup>は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子又はメチル基であり、更に好ましくは水素原子である。式(2)がウレタン結合の場合、式(3)がアミド結合の場合、式(4)がイミド結合の場合、式(5)がウレア結合の場合である。ウレア結合の場合、上記導入法によれば、ウレタン結合も導入されるので、より詳細には、下記式(6)が液状ジエン系ポリマーに導入される。

## 【化3】

20



## 【0031】

式(6)中のX、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、式(1)及び式(5)中のX、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>と同じである。Zは、上記Xと同様に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~18の2価の炭化水素基を表し、好ましい態様もXと同じである。

30

## 【0032】

以上列挙した変性液状ジエン系ポリマー(C)は、いずれか1種で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。変性液状ジエン系ポリマー(C)の配合量は、ジエン系ゴム(A)100質量部に対して、1~30質量部であることが好ましい。1質量部以上配合することで改良効果を高めることができる。また、配合量が30質量部以下であることにより、硬度低下を抑え、引き裂き特性の悪化や湿潤路制動性能の改良効果を高めることができる。変性液状ジエン系ポリマー(C)の配合量は、より好ましくは3~20質量部であり、更に好ましくは5~15質量部である。

## 【0033】

上記(D)の樹脂としては、石油樹脂、ロジン系樹脂、スチレン系樹脂が挙げられ、これらはいずれか1種用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの樹脂としては、軟化点が80~140のもの好ましく用いられる。ここで、軟化点は、JISK2207(環球式)に準拠して測定される値である。

40

## 【0034】

石油樹脂としては、例えば、C5系の脂肪族系炭化水素樹脂、C9系の芳香族系炭化水素樹脂、C5/C9系の脂肪族/芳香族共重合系炭化水素樹脂が挙げられる。脂肪族系炭化水素樹脂は、炭素数4~5個相当の石油留分(C5留分)であるイソプレンやシクロペンタジエンなどの不飽和モノマーをカチオン重合することにより得られる樹脂であり、水添したものであってもよい。芳香族系炭化水素樹脂は、炭素数8~10個相当の石油留分(C9留分)であるビニルトルエン、アルキルスチレン、インデンなどのモノマーをカチ

50

オン重合することにより得られる樹脂であり、水添したものであってもよい。脂肪族ノ芳香族共重合系炭化水素樹脂は、上記C5留分とC9留分とをカチオン重合により共重合して得られる樹脂であり、水添したものであってもよい。

【0035】

上記ロジン系樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどの原料ロジン、原料ロジンの不均化物、原料ロジンを水素添加処理した安定化ロジン、重合ロジンなどのロジン類や、ロジン類のエステル化物（ロジンエステル樹脂）、フェノール変性ロジン類、不飽和酸（マレイン酸など）変性ロジン類、ロジン類を還元処理したホルミル化ロジン類などの各種公知のものを使用できる。これらのなかでも、重合ロジン、フェノール変性ロジン類、不飽和酸変性ロジン類、ロジンエステル樹脂が好ましく、ロジン変性マレイン酸樹脂などの不飽和酸変性ロジン類がより好ましい。

10

【0036】

上記スチレン系樹脂としては、例えば、  
-メチルスチレン単独重合体、スチレンノ  
-メチルスチレン共重合体、スチレン系モノマーノ脂肪族系モノマー共重合体、  
-メチルスチレンノ脂肪族系モノマー共重合体、スチレン系モノマーノ  
-メチルスチレンノ脂肪族系モノマー共重合体を挙げることができる。

【0037】

以上列挙した樹脂(D)は、いずれか1種で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。樹脂(D)の配合量は、ジエン系ゴム(A)100質量部に対して、1~30質量部であることが好ましい。1質量部以上配合することで改良効果を高めることができる。また、配合量が30質量部以下であることにより、転がり抵抗性能の改良効果を高めることができる。樹脂(D)の配合量は、より好ましくは3~20質量部であり、更に好ましくは5~15質量部である。

20

【0038】

本実施形態に係るゴム組成物には、シリカの分散性をより高めるために、シランカップリング剤を配合してもよい。シランカップリング剤としては、特に限定されず、例えば、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)ジスルフィドなどのスルフィド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、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプトシランカップリング剤；3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、3-プロピオニルチオプロピルトリメトキシシランなどの保護化メルカプトシランカップリング剤などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。シランカップリング剤の配合量は、特に限定されないが、シリカ100質量部に対して2~25質量部であることが好ましい。

30

【0039】

本実施形態に係るゴム組成物には、プロセスオイルなどのオイルを配合してもよい。オイルの配合量は、特に限定されないが、例えば、ジエン系ゴム(A)100質量部に対して、上記変性液状ジエン系ポリマー(C)との合計量で、5~60質量部であることが好ましく、より好ましくは10~50質量部である。

【0040】

本実施形態に係るゴム組成物には、上記の各成分の他に、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤、ワックス、加硫剤、加硫促進剤など、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。上記加硫剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などの硫黄成分が挙げられ、特に限定するものではないが、その配合量は、ジエン系ゴム100質量部に対して0.1~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5~5質量部である。

40

【0041】

実施形態に係るゴム組成物は、通常に用いられるバンバリーミキサーやニーダー、ロール等の混合機を用いて、常法に従い混練し作製することができる。すなわち、第一混合段階で、ゴム成分に対し、フィラーとともに、加硫剤及び加硫促進剤を除く他の添加剤を添

50

加混合し、次いで、得られた混合物に、最終混合段階で加硫剤及び加硫促進剤を添加混合してゴム組成物を調製することができる。

【0042】

このようにして得られたゴム組成物は、タイヤ用、防振ゴム用、コンベアベルト用などの各種ゴム部材に用いることができる。好ましくは、タイヤ用として用いることであり、乗用車用、トラックやバスの大型タイヤなど各種用途、サイズの空気入りタイヤのトレッド部やサイドウォール部などタイヤの各部位に適用することができる。ゴム組成物は、常法に従い、例えば、押出加工によって所定の形状に成形され、他の部品と組み合わせた後、例えば140～180で加硫成形することにより、空気入りタイヤを製造することができる。これらの中でも、タイヤのトレッド用配合として用いることが特に好ましい。

10

【実施例】

【0043】

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。なお、下記実施例3～6は参考例である。

【0044】

バンパリーミキサーを使用し、下記表1に示す配合(質量部)に従って、まず、第一混合段階で、ジエン系ゴム成分に対し硫黄及び加硫促進剤を除く他の配合剤を添加し混練し(排出温度=160)、次いで、得られた混練物に、最終混合段階で、硫黄と加硫促進剤を添加し混練して(排出温度=90)、ゴム組成物を調製した。表1に記載の配合以外の共通配合として、各ゴム組成物には、ジエン系ゴム100質量部に対して、亜鉛華(三井金属鉱業(株)製「亜鉛華1号」)3.0質量部、老化防止剤(大内新興化学工業(株)製「ノクラック6C」)2.0質量部、ステアリン酸(花王株式会社製「ルナックS20」)2.0質量部、ワックス(日本精織(株)製「OZOACE0355」)2.0質量部を配合した。表1中の各成分の詳細は、以下の通りである。

20

【0045】

- ・変性SBR：アミノ基及びアルコキシ基末端変性溶液重合スチレンブタジエンゴム、JSR株式会社製「HPR350」(ガラス転移温度(Tg)=-35、スチレン量(St)=21質量%、ビニル量(Vi)=56モル%)
- ・BR：宇部興産(株)製「BR150B」
- ・シリカ：東ソー・シリカ(株)製「ニップシールAQ」(BET=205m<sup>2</sup>/g)
- ・シランカップリング剤：ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、エポニック・デグサ社製「Si69」
- ・カーボンブラック：三菱化学株式会社製「ダイアブラックN339」
- ・プロセスオイル：ジャパンエナジー(株)「JOMOプロセスNC140」
- ・硫黄：鶴見化学工業株式会社製「5%油入微粉末硫黄」
- ・加硫促進剤：住友化学(株)製「ソクシノールCZ」
- ・ロジン系樹脂：ロジン変性マレイン酸樹脂(軟化点：100～110)、ハリマ化成(株)製「ハリマックR100」
- ・石油樹脂：脂肪族/芳香族共重合体系石油樹脂(軟化点：95)、東ソー(株)製「ペトロタック90」
- ・スチレン系樹脂：スチレン系モノマー/脂肪族系モノマー共重合体(軟化点：125)、三井化学(株)製「FTR6125」
- ・イソシアネートシラン：3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業(株)製「KBE-9007」
- ・アミノシラン：3-アミノプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業(株)製「KBE-903」
- ・低分子量液状ポリマー：液状ポリブタジエン、クレイバレー製「Ricon130」(Mn：2500)
- ・高分子量液状ポリマー1：液状ポリブタジエン、(株)クラレ製「LBR307」(Mn：8000)

30

40

50

- ・高分子量液状ポリマー 2 : 水酸基末端液状ポリブタジエン、クレイバレー製「K r a s o l L B H 5 0 0 0」(Mn : 5 0 0 0)
- ・高分子量液状ポリマー 3 : カルボキシシル基含有液状ポリイソブレン、(株)クラレ製「L I R 4 1 0」(Mn : 3 0 0 0 0)
- ・高分子量液状ポリマー 4 : 無水マレイン酸基含有液状ポリイソブレン、(株)クラレ製「L I R 4 0 3」(Mn : 3 4 0 0 0)

## 【0046】

・変性低分子量液状ポリマー : 水酸基末端液状ポリブタジエン(出光興産(株)製「R - 4 5 H T」、Mn : 2 8 0 0) 1 0 0 g と、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製「K B E - 9 0 0 7」) 1 8 g を攪拌機能付き温調容器に入れ、混合しながら、ジブチル錫ジラウレート(共同薬品(株)製「K S - 1 2 6 0」) 0 . 5 g を加え、7 0 で 1 0 分間反応させた。これにより、液状ポリブタジエンの両末端の水酸基部位とイソシアネートシランのイソシアネート基が反応し、ウレタン結合を介してアルコキシシリル基が導入された(変性基の導入量は 1 分子当たり約 2 個)。

10

## 【0047】

・変性高分子量液状ポリマー 1 : 水酸基末端液状ポリブタジエン(クレイバレー製「K r a s o l L B H 5 0 0 0」、Mn : 5 0 0 0) 1 0 0 g と、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製「K B E - 9 0 0 7」) 1 0 g を攪拌機能付き温調容器に入れ、混合しながら、ジブチル錫ジラウレート(共同薬品(株)製「K S - 1 2 6 0」) 0 . 0 5 g を加え、9 0 で 4 0 分間反応させた。これにより、液状ポリブタジエンの両末端の水酸基部位とイソシアネートシランのイソシアネート基が反応し、ウレタン結合を介してアルコキシシリル基が導入された(変性基の導入量は 1 分子当たり約 2 個)。

20

## 【0048】

・変性高分子量液状ポリマー 2 : 水酸基末端液状ポリブタジエン(クレイバレー製「K r a s o l L B H 5 0 0 0」、Mn : 5 0 0 0) 1 0 0 g と、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI、三井化学(株)製「タケネート 7 0 0」) 7 g を攪拌機能付き温調容器に入れ、混合しながら、ジブチル錫ジラウレート(共同薬品(株)製「K S - 1 2 6 0」) 0 . 0 5 g を加え、1 2 0 で 1 時間反応させた。これにより、液状ポリブタジエンの両末端の水酸基部位と HDI のイソシアネート基が反応し、ウレタン結合を介してイソシアネート基が導入された。その後、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製「K B E - 9 0 3」) 1 0 g を加え、8 0 で 2 時間反応させた。これにより、末端のイソシアネート基とアミノシランのアミノ基が反応し、ウレア結合を介してアルコキシシリル基が導入された(変性基の導入量は 1 分子当たり約 2 個)。

30

## 【0049】

・変性高分子量液状ポリマー 3 : カルボキシシル基含有液状ポリイソブレン((株)クラレ製「L I R 4 1 0」、Mn : 3 0 0 0 0、1 分子当たりの官能基数 : 1 0 個) 1 0 0 g と、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製「K B E - 9 0 0 7」) 8 g を攪拌機能付き温調容器に入れ、混合しながら、ジブチル錫ジラウレート(共同薬品(株)製「K S - 1 2 6 0」) 0 . 0 5 g を加え、9 0 で 2 時間反応させた。これにより、液状ポリイソブレンの分子鎖中に組み込まれたカルボキシ基とイソシアネートシランのイソシアネート基が反応し、アミド結合を介してアルコキシシリル基が導入された(変性基の導入量は 1 分子当たり約 1 0 個)。

40

## 【0050】

・変性高分子量液状ポリマー 4 : 無水マレイン酸基含有液状ポリイソブレン((株)クラレ製「L I R 4 0 3」、Mn : 3 4 0 0 0、1 分子当たりの官能基数 : 3 個) 1 0 0 g と 3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製「K B E - 9 0 0 7」) 2 g を攪拌機能付き温調容器に入れ、混合しながら、ジブチル錫ジラウレート(共同薬品(株)製「K S - 1 2 6 0」) 0 . 0 5 g を加え、9 0 で 1 時間反応させた。これにより、液状ポリイソブレンの分子鎖中に組み込まれた無水マレイン酸部位とイソシ

50

アネートシランのイソシアネート基が反応し、イミド結合を介してアルコキシシリル基が導入された（変性基の導入量は1分子当たり約3個）。

【0051】

得られた各ゴム組成物について、160 で30分間加硫した所定形状の試験片を用いて、引き裂き特性、湿潤路制動性能及び転がり抵抗性能を評価した。各評価方法は以下の通りである。

【0052】

・引き裂き特性：JIS K6252規定のクレセント形で打ち抜き、くぼみ中央に $0.50 \pm 0.08$  mmの切れ込みを入れた試験用サンプルを作製し、該試験用サンプルについて、島津製作所製の引張り試験機によって500 mm/分の引張り速度で試験を行った。比較例1の値を100として指数で表示し、指数が大きいほど、引き裂き力が大きく、引裂性能に優れることを意味する。

10

【0053】

・湿潤路制動性能：JIS K6255に従い、リュブケ式反発弾性試験を行い、23での反発弾性率を測定した。反発弾性率の逆数を求め、比較例1の値を100とした指数で示した。値が大きいほど、反発弾性率が小さく、湿潤路制動性能が良好であることを意味する。

【0054】

・転がり抵抗性能：東洋精機（株）製の粘弾性試験機を使用し、周波数10 Hz、静歪み10%、動歪み1%、温度60 の条件で損失係数  $\tan$  を測定した。 $\tan$  の逆数を求め、比較例1の値を100とした指数で示した。値が大きいほど、転がり抵抗が小さく、転がり抵抗性能（低燃費性）が良好であることを意味する。

20

【0055】

【 表 1 】

	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4	比較 例5	比較 例6	比較 例7	比較 例8	比較 例9	比較 例10	比較 例11	比較 例12	比較 例13	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	
配合 (質量部)																				
変性SBR	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
BR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
シリカ	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
シランカップリング剤	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
カーボンブラック	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
プロセオイル	40.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	5.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
低分子量液状ポリマー	10.0																			
高分子量液状ポリマー1			10.0																	
高分子量液状ポリマー2				10.0						10.0	10.0									
高分子量液状ポリマー3												10.0								
高分子量液状ポリマー4													10.0							
変性低分子量液状ポリマー				10.0																
変性高分子量液状ポリマー1							10.0	35.0	10.0					10.0	10.0	10.0				
変性高分子量液状ポリマー2																	10.0			
変性高分子量液状ポリマー3																		10.0		
変性高分子量液状ポリマー4																			10.0	10.0
ロジン系樹脂		10.0	10.0		10.0	10.0		10.0	35.0	10.0	10.0	10.0	10.0			10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
石油樹脂																				
スチレン系樹脂										1.0		0.8	0.2							
イソシアネートシラン																				
アミノシラン																				
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
評価																				
引き裂き特性	100	95	102	86	90	102	95	95	97	104	105	104	100	102	101	102	100	107	115	115
湿潤路衝動性能	100	106	107	91	101	116	90	94	127	108	110	110	115	112	110	113	113	109	105	105
転がり抵抗性能	100	90	94	107	98	93	118	122	90	94	96	94	90	111	114	115	109	115	115	117

結果は表 1 に示す通りである。コントロールである比較例 1 に対し、未変性で低分子量の液状ジエン系ポリマーと樹脂を併用した比較例 2 では、湿潤路制動性能は向上したものの、引き裂き特性が低下し、転がり抵抗性能にも劣っていた。比較例 3 では、高分子量の液状ジエン系ポリマーを用いたことにより、引き裂き特性は改善されたが、湿潤路制動性能と転がり抵抗性能は両立しなかった。比較例 4 , 5 では、ウレタン結合を介してアルコキシシリル基を導入した変性液状ジエン系ポリマーを用いたものの、低分子量品であったため、湿潤路制動性能と転がり抵抗性能が両立せず、引き裂き特性にも劣っていた。比較例 6 では、液状ポリマーを配合せずに樹脂を配合しており、湿潤路制動性能には優れていたが、転がり抵抗性能に劣っていた。比較例 7 では、高分子量の変性液状ジエン系ポリマーをオイルと置換して用いており、転がり抵抗性能は改善したが、樹脂を配合していないため、湿潤路制動性能に劣っていた。比較例 8 では、高分子量の変性液状ジエン系ポリマーの配合量が多すぎたため、転がり抵抗性能には優れていたが、湿潤路制動性能が悪化しており、また、表 1 中には記載していないが、硬度の低下も見られた。比較例 9 では、樹脂の配合量が多すぎたため、湿潤路制動性能には優れていたが、転がり抵抗性能が悪化していた。

10

**【 0 0 5 7 】**

これに対し、高分子量の変性液状ジエン系ポリマーと樹脂を併用した実施例 1 ~ 6 では、引き裂き特性を維持しつつ、湿潤路制動性能と転がり抵抗性能が高度に両立していた。実施例 6 では、実施例 1 ~ 5 に比べて、湿潤路制動性能の改良幅が小さいが、これは、使用した変性液状ジエン系ポリマーの分子量が大きいことによるものと考えられる。

20

**【 0 0 5 8 】**

なお、比較例 1 0 ~ 1 3 は、実施例の変性液状ジエン系ポリマーを合成する際に用いた変性前の液状ジエン系ポリマーとともに、それらの変性剤を各実施例に対応する量で、ゴム組成物の混練時に添加した例である。これらの比較例 1 0 ~ 1 3 に示されたように、予め変性せずに混練時に添加しただけでは、実施例による優れた効果は得られなかった。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 K 3/36 (2006.01) C 0 8 K 3/36  
B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A

(74)代理人 100059225

弁理士 蔦田 璋子

(72)発明者 鷺谷 智

大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 3 5 0 6 0 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 0 6 3 2 0 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 2 1 3 7 7 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 2 8 4 6 4 5 ( J P , A )  
特表 2 0 0 9 - 5 1 3 8 0 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 0 9 9 0 0 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 0 2 8 6 5 0 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 0 9 6 2 4 8 ( U S , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 F 3 6 / 0 0 - 3 6 / 2 2