

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5289890号  
(P5289890)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 13/00 (2006.01)	CO8L 13/00
CO8L 15/00 (2006.01)	CO8L 15/00
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00

Z

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-275697 (P2008-275697)	(73) 特許権者	000003148
(22) 出願日	平成20年10月27日(2008.10.27)		東洋ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-100780 (P2010-100780A)		大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(43) 公開日	平成22年5月6日(2010.5.6)	(74) 代理人	100059225
審査請求日	平成23年6月30日(2011.6.30)		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	中村 典彦
			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】 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】

カルボキシル基が導入されたジエン系ゴムポリマー(A) 20~80重量部と、アミノ基と水酸基の少なくとも一種が導入されたジエン系ゴムポリマー(B) 80~20重量部と、を含むゴム成分 100重量部、を含有し、

前記ジエン系ゴムポリマー(A)及びジエン系ゴムポリマー(B)が、それぞれスチレン-ブタジエンゴム及びポリブタジエンゴムから選択される少なくとも一種である、

タイヤ用ゴム組成物。

【請求項2】

加硫剤として硫黄を含有する、請求項1記載のゴム組成物。

10

【請求項3】

シリカ及び/又はカーボンブラックからなるフィラーを含有する、請求項1又は2記載のゴム組成物。

【請求項4】

タイヤトレッド用である請求項1~3のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【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タイヤの少なくとも一部に使用した空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、発熱性を改良することができるゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車の低燃費化の要求は近年ますます高まり、タイヤの転がり抵抗を低減することが強く求められている。転がり抵抗は、ゴム組成物の発熱性と関係することが知られている。そのため、ゴム組成物のヒステリシスロス（ $\tan \delta$ ）を低く抑えることが、低燃費化には効果的である。

## 【0003】

かかる要求に応えるため、スチレン-ブタジエンゴムなどのジエン系合成ゴムにおいて、ポリマー製造時に変性基を添加して、変性ポリマーを作成することが知られている。変性ジエン系ゴムは、未変性ジエン系ゴムに対して、カーボンブラックやシリカ等のフィラーとの親和性を向上させ、反応性を高めることができる。そのため、発熱を抑えて低燃費性を向上させることができる。しかしながら、この手法は、一般にアニオン重合下でしか実施することができず、そのため、ポリマー種がスチレン-ブタジエンゴムやシス含量が低いブタジエンゴムに限定されてしまう。従って、低燃費性は改善することができるものの、補強性が低くなるというデメリットがある。

## 【0004】

下記特許文献1及び2には、天然ゴム系組成物においてフィラーの分散性を向上するため、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合してなる変性天然ゴムと、スチレン-ブタジエンゴム又はブタジエンゴムを3級アミノ基で変性してなる変性ジエン系合成ゴムとをブレンドして用いることが開示されている。これら文献では、上記極性基として種々列挙されているが、実際に実施例で用いられているのは3級アミノ基であり、従って、3級アミノ基で変性された変性天然ゴムと3級アミノ基で変性された変性ジエン系合成ゴムとの組み合わせを開示したにすぎない。また、下記特許文献3には、アミノ基が導入されたジエン系ゴムと、水酸基及びノ又はエポキシ基が導入されたジエン系ゴムとをブレンドして用いることが開示されている。

## 【0005】

しかしながら、これらの文献は、単にシリカやカーボンブラック等のフィラーの分散性を向上するために、フィラーと相互作用のある官能基を導入した変性ジエン系ゴムをブレンドして用いることを開示したにすぎないものである。

## 【0006】

一方、下記特許文献4には、セルフ架橋性を有するゴム組成物として、エポキシ化天然ゴムとクロロスルホン化ポリエチレンをブレンドすることが開示されているが、ジエン系ゴムポリマー同士の組み合わせではなく、また、低発熱性と補強性を両立させる点についても沈黙している。

【特許文献1】特開2006-152211号公報

【特許文献2】特開2006-152212号公報

【特許文献3】特開2006-036822号公報

【特許文献4】特開2001-329119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、以上の点に鑑み、補強性を損なうことなく低発熱性を改良することができるジエン系ゴムポリマーからなるゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いた空気入りタイヤ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、カルボキシル基が導入されたジエン系ゴムポリマー（A）

10

20

30

40

50

20～80重量部と、アミノ基と水酸基の少なくとも一種が導入されたジエン系ゴムポリマー(B)80～20重量部と、を含むゴム成分100重量部、を含有し、前記ジエン系ゴムポリマー(A)及びジエン系ゴムポリマー(B)が、それぞれスチレン-ブタジエンゴム及びポリブタジエンゴムから選択される少なくとも一種である、タイヤ用ゴム組成物である。

【0009】

また、本発明に係る空気入りタイヤは、該ゴム組成物をタイヤの少なくとも一部に使用してなるものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ゴム成分として、上記特定の官能基を有するジエン系ゴムポリマーを組み合わせる用いることにより、補強性を損なうことなく、低発熱性を改良することができる。これは、各官能基それぞれによるフィラーの分散性向上効果とともに、ジエン系ゴムポリマー(A)のカルボキシル基と、ジエン系ゴムポリマー(B)のアミノ基及び/又は水酸基とが、反応することにより、両ポリマーが架橋されて、変性ポリマーを用いることによる上記従来からの補強性の低下を補うことができるためと考えられる。このように補強性を損なうことなく低発熱性を改良することができるので、タイヤに用いた場合に、補強性を維持しつつ、転がり抵抗を低減して低燃費性を向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

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。

【0012】

本発明に係るゴム組成物は、ゴム成分として、カルボキシル基が導入されたジエン系ゴムポリマー(A)と、アミノ基と水酸基の少なくとも一種が導入されたジエン系ゴムポリマー(B)とを併用してなるものである。

【0013】

これらジエン系ゴムポリマー(A)及び(B)において、ベースとなるポリマー種類としては、ジエン系ポリマーである限り、特に限定されない。ジエン系ポリマーとしては、共役ジエン系単量体の重合体、又は、共役ジエン系単量体と芳香族ビニル系単量体との共重合体が挙げられる。共役ジエン系単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等が挙げられ、特に1,3-ブタジエン、イソプレンが好適である。また、芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、o-、m-又はp-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、特にスチレンが好適である。ポリマー種類として、具体的には、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソプレンゴム(IR)、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等が挙げられ、より好ましくはSBR、BRである。

【0014】

上記ジエン系ゴムポリマー(A)は、カルボキシル基(-COOH)を含有する変性ジエン系ポリマーである。このようなカルボキシル基を含有するジエン系ポリマー自体は公知であり、そのような公知の変性ジエン系ポリマーを使用することができる。該変性ジエン系ポリマーの製造方法等は限定されるものではない。例えば、アニオン重合で合成されたポリマーを変性剤で変性することで、カルボキシル基を導入してもよく、あるいはまた、乳化重合により合成されたポリマーを変性してもよく、更には、アクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体を用いて、ベースポリマーの単量体とともに共重合することでポリマー鎖に導入してもよい。より詳細には、例えば、特開平5-255408号公報等に開示されているように、炭化水素溶媒中、アルキルリチウム触媒を開始剤として共役ジエン系単量体を重合し、活性リビング末端と二酸化炭素を反応させることで、ポリマー末端にカルボキシル基を導入することができる。また、1,2-二重結合を有するポリブタジエンにチオグリコール酸を付加させる等により、ポリマー主鎖中にカルボキシル基を導入

10

20

30

40

50

してもよい。

【0015】

上記ジエン系ゴムポリマー(B)は、アミノ基及び/又は水酸基を含有する変性ジエン系ポリマーである。このようなカルボキシル基に対して反応性を有するアミノ基や水酸基を導入したジエン系ゴムポリマー(B)を上記ジエン系ゴムポリマー(A)に組み合わせることで、補強性を損なうことなく低発熱性を改良することができる。なお、ジエン系ゴムポリマー(B)としては、アミノ基を含有するジエン系ポリマー単独、水酸基を含有するジエン系ポリマー単独、アミノ基と水酸基を含有するジエン系ポリマー単独の他、アミノ基を含有するジエン系ポリマーと水酸基を含有するジエン系ポリマーとを併用してもよい。

10

【0016】

アミノ基や水酸基を含有するジエン系ポリマー自体は公知であり、その製造方法等は限定されるものではない。例えば、アニオン重合で合成されたポリマーを変性剤で変性することで、アミノ基や水酸基を導入してもよく、あるいはまた、乳化重合により合成されたポリマーを変性してもよく、更には、アミノ基や水酸基を有する単量体を用いて、ベースポリマーの単量体とともに共重合することでポリマー鎖に導入してもよい。

【0017】

上記アミノ基としては、1級アミノ基だけでなく、2級もしくは3級アミノ基でもよい。アミノ基変性ジエン系ゴムの製造方法としては、特に限定するものではないが、例えば、WO03/029299や特開平9-71687号公報等に開示された方法が挙げられる。水酸基変性ジエン系ゴムの製造方法としては、特に限定するものではないが、例えば、WO96/23027等が開示された方法が挙げられる。

20

【0018】

上記ジエン系ゴムポリマー(A)及び(B)は、ゴム成分100重量部中、ジエン系ゴムポリマー(A)20~80重量部と、ジエン系ゴムポリマー(B)80~20重量部であることが好ましい。いずれか一方のポリマーの配合量が20重量部未満では、他方のポリマーとの反応による補強性の改善効果が小さくなる。

【0019】

本発明のゴム組成物には、ゴム成分として、上記ジエン系ゴムポリマー(A)及び(B)以外の他のジエン系ゴムの、本発明の効果を損なわない範囲内でブレンドしてもよい。そのような他のジエン系ゴムとしては、未変性の各種ジエン系ゴムが挙げられ、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、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などである。

30

【0020】

本発明のゴム組成物には、シリカ及び/又はカーボンブラックからなるフィラーを配合してもよい。シリカとカーボンブラックはそれぞれ単独で用いても併用してもよい。フィラーの配合量は特に限定されないが、ゴム成分100重量部に対して20~200重量部であることが好ましく、より好ましくは50~100重量部である。

【0021】

カーボンブラックとしては、特に制限されず、例えば、窒素吸着比表面積(BET)が25~160m<sup>2</sup>/gのコロイダル特性を有するカーボンブラックを使用できる。ここで、カーボンブラックの窒素吸着比表面積はJIS K6217-2に準拠して測定される値である。このようなカーボンブラックとしては、ASTMナンバーのN110、N220、N330、N550、N660などの各種グレードが挙げられる。

40

【0022】

また、シリカとしては、例えば、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられるが、中でも破壊特性と低転がり抵抗の両立する湿式シリカが好ましく、また生産性に優れる点からも好ましい。コロイダル特性としては特に限定されないが、例えば、窒素吸着比表面積(BET)が100~300m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。なお、シリカのBETはISO 5794に記載

50

のBET法に記載の方法に準拠し測定される。

【0023】

シリカを用いる場合、前記シリカ量に対して2～20重量%のシランカップリング剤を使用することが好ましく、より好ましくは5～15重量%の範囲で使用される。シランカップリング剤としては、特に限定するものではないが、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、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド等のスルフィドシラン、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等の保護化メルカプトシランなどが挙げられる。

【0024】

本発明のゴム組成物には、上記成分の他に、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸、ワックス、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、樹脂類など、一般にゴム組成物において使用される各種添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で限定なく使用することができる。該ゴム組成物は、通常に用いられるバンパリーミキサーやロール、ニーダー等の混合機を用いて混練し作成することができる。

【0025】

ゴム組成物の用途は、特に限定されないが、トレッドやサイドウォール、ベルトやプライのトッピングゴム、ビードファイラー、リムストリップ等のタイヤ、コンベアベルト、防振ゴムなどの各種用途が挙げられる。該ゴム組成物をタイヤに用いる場合、常法に従い、例えば140～200で加硫成形することにより、各種空気入りタイヤのゴム部分(トレッドゴムなど)を構成することができる。

【実施例】

【0026】

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。

【0027】

容量1.7リットルの密閉式バンパリーミキサーを使用し、下記表1～4に示す配合に従い、実施例及び比較例のタイヤトレッド用ゴム組成物を調製した。表1～4中の各成分の詳細は、以下の通りである。

【0028】

- ・未変性SBR1：アニオン重合で合成された未変性のスチレン-ブタジエンゴム、ランクセス社製「VSL5025-2HM」(スチレン量=24重量%、ビニル含量=63重量%)、
- ・変性SBR1：アニオン重合で合成されたカルボキシル基を有する変性スチレン-ブタジエンゴム、ランクセス社製「PBR4003」(スチレン量=24重量%、ビニル含量=63重量%)、
- ・未変性SBR2：未変性のスチレン-ブタジエンゴム、日本ゼオン株式会社製「SBR1721」(スチレン量=40重量%、ビニル含量=18重量%)、
- ・変性SBR2：アミノ基を有する変性スチレン-ブタジエンゴム、日本ゼオン株式会社製「#9590」(スチレン量=40重量%、ビニル含量=18重量%)、
- ・未変性BR1：アニオン重合で合成された未変性のポリブタジエンゴム、旭化成株式会社製「ジエンNF35R」(シス1,4含量=32重量%)、
- ・変性BR1：アニオン重合で合成された水酸基を有する変性ポリブタジエンゴム、旭化成株式会社製「タフデンE40」(シス1,4含量=32重量%)。

【0029】

なお、未変性SBR1と変性SBR1、未変性SBR2と変性SBR2、及び、未変性BR1と変性BR1は、それぞれ、実質的に変性の有無だけが相違するポリマーである。

【0030】

各ゴム組成物には、共通配合として、ゴム成分100重量部に対し、シリカ(エボニック社製「ウルトラジル7000GR」、BET=170m<sup>2</sup>/g)75重量部、シランカップリング剤(エボニック社製「Si69」)5.6重量部、鉱物油(アロマオイル、J

10

20

30

40

50

OMO製「X-140」)30重量部、老化防止剤(N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業株式会社製「ノクラック6C」)2重量部、ステアリン酸(花王株式会社製「工業用ステアリン酸」)2重量部、酸化亜鉛(三井金属鉱業株式会社製「1号亜鉛華」)3重量部、パラフィンワックス(日本精蠟株式会社製「オゾエース0355」)2重量部、加硫促進剤(N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学工業株式会社製「ノクセラ-N S-P」)1.5重量部、硫黄(鶴見化学工業株式会社製「5%油処理粉末硫黄」)2重量部を配合した。

【0031】

得られた各ゴム組成物について、160 × 30分で加硫して所定形状の試験片を作製し、得られた試験片を用いて、低発熱性の指標としてtan と、補強性の指標として破断強度を下記方法により測定した。

【0032】

・tan : JIS K6394に準じて、周波数10Hz、動歪み2%、70 の条件でtan を測定し、表1では比較例1の値を、表2では比較例4の値を、表3では比較例7の値を、表4では比較例10の値を、それぞれ100とした指数で表示した。数値が小さいほど、tan が小さく、従って発熱しにくく良好である。

【0033】

・破断強度: JIS K6251に準じて、引張試験(ダンベル状3号形)を実施して引っ張り強さを測定し、表1では比較例1の値を、表2では比較例4の値を、表3では比較例7の値を、表4では比較例10の値を、それぞれ100とした指数で表示した。数値が大きいほど、破断強度が大きく、補強性に優れることを示す。

【0034】

結果は表1~4に示すとおりである。未変性ゴム同士を組み合わせた比較例1, 4, 7, 10に対して、いずれか一方を変性ゴムとした比較例2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12では、低発熱性は改良されたものの、補強性が低下していた。これに対し、変性ゴム同士を組み合わせた実施例1~4であると、比較例1, 4, 7, 10に対して、補強性を維持ないし向上しながら、低発熱性が大幅に改良されていた。

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
配合(重量部)				
未変性SBR1		50		50
変性SBR1(加硫キル変性)	50		50	
未変性SBR2		50	50	
変性SBR2(アミン変性)	50			50
tanδ(指数)	60	100	70	90
破断強度(指数)	105	100	90	95

【0035】

【表 2】

	実施例 2	比較例 4	比較例 5	比較例 6
配合 (重量部)				
未変性 SBR 1		75		75
変性 SBR 1 (カルキル変性)	75		75	
未変性 SBR 2		25	25	
変性 SBR 2 (アミン変性)	25			25
$\tan \delta$ (指数)	50	100	55	85
破断強度 (指数)	100	100	85	95

10

【 0 0 3 6 】

【表 3】

	実施例 3	比較例 7	比較例 8	比較例 9
配合 (重量部)				
未変性 SBR 1		25		25
変性 SBR 1 (カルキル変性)	25		25	
未変性 SBR 2		75	75	
変性 SBR 2 (アミン変性)	75			75
$\tan \delta$ (指数)	80	100	85	95
破断強度 (指数)	100	100	95	95

20

【 0 0 3 7 】

【表 4】

	実施例 4	比較例 10	比較例 11	比較例 12
配合 (重量部)				
未変性 SBR 1		75		75
変性 SBR 1 (カルキル変性)	75		75	
未変性 BR 1		25	25	
変性 BR 1 (水酸基変性)	25			25
$\tan \delta$ (指数)	65	100	80	85
破断強度 (指数)	100	100	90	90

30

40

---

フロントページの続き

審査官 米村 耕一

- (56)参考文献 特開2007-002176(JP,A)  
特開昭49-058136(JP,A)  
特開2009-007455(JP,A)  
特開2001-187841(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/14