

(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2012-246453

(P2012-246453A)

(43) 公開日 平成24年12月13日(2012.12.13)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C08L	9/00	(2006.01)	C08L	9/00	4 F 0 7 0
C08K	3/36	(2006.01)	C08K	3/36	4 J 0 0 2
C08L	1/08	(2006.01)	C08L	1/08	
C08J	3/28	(2006.01)	C08J	3/28	
B60C	1/00	(2006.01)	B60C	1/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2011-121492 (P2011-121492)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成23年5月31日 (2011.5.31)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	松村 和之
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
			越化学工業株式会社シリコン電子材料技
			術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 ジエン系ゴム100質量部、シリカ10～100質量部及びシリコン変性リグノセルロース1～30質量部を含んでなることを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

【効果】 本発明によれば、シリカを配合したゴム組成物中にシリコン変性リグノセルロースを配合することにより、ゴム組成物の加硫速度が改善され、加硫ゴムのモジュラスの向上、転がり抵抗の低減、タイヤの軽量化を可能とし、更に環境に優しい材料であるバイオマス材料残渣のリグノセルロースの有効利用にもつながる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジエン系ゴム 100 質量部、シリカ 10 ~ 100 質量部及びシリコン変性リグノセルロース 1 ~ 30 質量部を含んでなることを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 2】

前記シリコン変性リグノセルロースが、リグノセルロースを 20 ~ 300 で低温プラズマ処理した後に、シラン又はシリコン化合物を化学吸着させたものであることを特徴とする請求項 1 記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 3】

シラン又はシリコン化合物が Si - H 基含有化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 4】

前記シリコン変性リグノセルロースが、シラン又はシリコン化合物を化学吸着させた後、更に硫黄原子含有シランカップリング剤で化学吸着処理を行ったものであることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 5】

前記低温プラズマが、水蒸気、酸素又はアンモニアプラズマであることを特徴とする請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項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加硫速度を改善し、加硫ゴムのモジュラスの向上、転がり抵抗の低減、タイヤの軽量化を可能とし、更には環境に優しい材料を使用し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（非特許文献 1：日本接着学会誌第 37 巻 5 号 197 頁）。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】

そのようなことから、特許文献 1, 2（特開 2008 - 308615 号公報、特開 2010 - 248282 号公報）では、シリカ配合タイヤ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それらの改善を目指しているが、加硫速度が遅く、また軽量化には適しているがタイヤの強度がやや弱くなる傾向があった。

【0004】

一方、地球温暖化や化石燃料の枯渇などの環境問題の高まりから、石油由来の材料でなく、バイオマス材料を積極的に利用することが急務となっている。竹や森林の間伐材などを原料としてバイオマス燃料（例えばバイオエタノール）を生産するなどの動きも見られる。このとき、バイオマス燃料を抽出した際に「リグノセルロース」と呼ばれる残渣が大量に得られるが、今のところ有効な利用方法が見つかっていない。

なお、ここで言う「リグノセルロース」は、木材成分であるリグニン、セルロース等を総称した名称である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2008 - 308615 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 248282 号公報

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】日本接着学会誌第37巻5号197頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、シリカを配合したゴム組成物の加硫速度を改善し、加硫ゴムのモジュラスの向上、転がり抵抗の低減及びタイヤの軽量化を可能とし、更には環境に優しい材料を使用した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】

10

【0008】

本発明者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、シリコン変性リグノセルロースを配合することにより、ゴムのモジュラスを向上させ、転がり抵抗を低減させることができるゴム組成物が得られ、そしてゴム組成物の加硫速度を高めることにより生産性を向上させることに成功し、本発明をなすに至った。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たためと考えられる。

【0009】

従って、本発明は、下記のタイヤ用ゴム組成物を提供する。

請求項1：

ジエン系ゴム100質量部、シリカ10～100質量部及びシリコン変性リグノセルロース1～30質量部を含んでなることを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

20

請求項2：

前記シリコン変性リグノセルロースが、リグノセルロースを20～300で低温プラズマ処理した後に、シラン又はシリコン化合物を化学吸着させたものであることを特徴とする請求項1記載のタイヤ用ゴム組成物。

請求項3：

シラン又はシリコン化合物がSi-H基含有化合物であることを特徴とする請求項2記載のタイヤ用ゴム組成物。

請求項4：

前記シリコン変性リグノセルロースが、シラン又はシリコン化合物を化学吸着させた後、更に硫黄原子含有シランカップリング剤で化学吸着処理を行ったものであることを特徴とする請求項2又は3記載のタイヤ用ゴム組成物。

30

請求項5：

前記低温プラズマが、水蒸気、酸素又はアンモニアプラズマであることを特徴とする請求項2～4のいずれか1項記載のタイヤ用ゴム組成物。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、シリカを配合したゴム組成物中にシリコン変性リグノセルロースを配合することにより、ゴム組成物の加硫速度が改善され、加硫ゴムのモジュラスの向上、転がり抵抗の低減、タイヤの軽量化を可能とし、更に環境に優しい材料であるバイオマス材料残渣のリグノセルロースの有効利用にもつながる。

40

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム、シリカ、及びシリコン変性リグノセルロースを含むタイヤ用ゴム組成物である。

【0012】

本発明においては、ジエン系ゴム100質量部に対し、シリカを10～100質量部、好ましくは20～90質量部、そして、シリコン変性リグノセルロースを1～30質量部、好ましくは5～25質量部配合する。シリカの配合量が少ないとゴムの補強性が不十分となり、逆に多いと混合加工性が悪化し、転がり抵抗も悪化する。一方、シリコン変

50

性リグノセルロースの配合量が少ないと加硫速度が遅くなり、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。

【0013】

< ジエン系ゴム >

ここで、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）、ポリイソブレンゴム（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）等を１種単独で又は２種以上の任意のブレンドで用いることができる。

【0014】

< シリカ >

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 $20\sim178\text{ m}^2/\text{g}$ 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。このようなシリカとしては市販のものを用いることができ、例えばローディア（株）製 Zeosil 165GR、東ソー・シリカ社製 Nipsil ER等を挙げることができる。

【0015】

< シリコン変性リグノセルロース >

本発明によれば、シリカ系コンパウンドにおいて、シリコン変性リグノセルロースを配合することで、加硫コンパウンドのモジュラス向上、転がり抵抗の低減の効果、及びシリカの配合で遅くなる方向にあるコンパウンドの加硫速度を速める効果、更にタイヤの軽量化が達成される。

【0016】

ここで、本発明に使用するシリコン変性リグノセルロースについて説明する。

シリコン変性リグノセルロースに使用されるリグノセルロースは、バイオマス燃料を抽出した際に残渣として得られるものの総称であり、木材成分であるセルロース及び／又はリグニンを含んだものである。含有量としてはバイオマスにセルロースが使用されるので、リグニンリッチのものとなる。形状は茶色～褐色の粉末状のものである。ただし、これに限定されるものでなく、木材の廃材から取り出されたリグニン粉末でも構わない。

リグノセルロースの平均粒径は $0.01\sim100\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\sim80\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、特に好ましくは $1\sim50\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0017】

シリコン変性リグノセルロースは、上記リグノセルロースを使用し、まず低温プラズマ処理を行うことが好ましい。

プラズマとは気体が電離した状態をいい、プラズマ中では正と負の荷電粒子が高速で飛び回っており、且つ荷電粒子の間に大きなクーロン力が働くために粒子の持つ運動エネルギーは大きくなる。このため、高エネルギーの粒子によって結合を切られた原子や分子の存在により、プラズマ化した水蒸気や酸素は非常に強い酸化力や還元力を有する。このプラズマ処理を行うことにより、リグノセルロース表面に水酸基やカルボキシル基等が導入されるため、次のシリコン処理をより効果的に行うことができる。

【0018】

このようなプラズマは、その発生手法や発生装置等により限定されるものではないが、高周波誘導加熱により生じる水蒸気プラズマ、酸素プラズマ或いはアンモニアプラズマであることが好ましく、上記高周波の出力が $10\sim500\text{ kW}$ 、特に $20\sim200\text{ kW}$ であることが、安定したプラズマの供給には好ましい。また、周波数は $10\sim20\text{ kHz}$ とし、圧力は $0.01\sim10\text{ Torr}$ とすることが好ましい。

【0019】

また、上記プラズマの温度は処理の汎用性の観点とエネルギーコストの観点から、 20

10

20

30

40

50

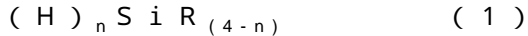
～ 300 の範囲が好ましく、より好ましくは 20 ～ 250 、更に好ましくは 25 ～ 150 である。プラズマの処理時間は 20 ～ 360 分間、特に 30 ～ 120 分間であることが好ましい。

【0020】

上記で得られた低温プラズマ処理されたりグノセルローズに、シラン或いはシリコーンを化学吸着させて表面を処理するのが好ましい。処理に使用するシラン、シリコーンに特に限定はないが、Si-H基含有シラン化合物又はSi-H基含有シリコーン(シロキサン)化合物が特に好ましい。本発明で使用するSi-H基含有シラン又はシリコーン化合物は、Si-H基を1個以上含有しているものであれば特に限定はないが、下記一般式(1)、(2)及び(3)で示されるものが好ましい。

10

【0021】



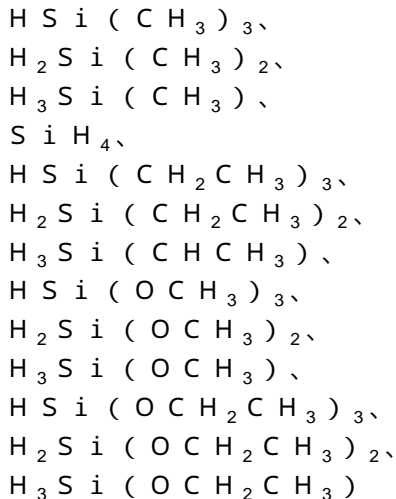
(式中、Rは同一もしくは異種の炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数1～4のアルコキシ基であり、n=1、2又は3の整数である。)

【0022】

ここで、式(1)のRは同一又は異種の炭素数1～20、特に1～10のアルキル基、又は炭素数1～4のアルコキシ基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。このようなシラン化合物としては以下のものが挙げられる。

20

【0023】

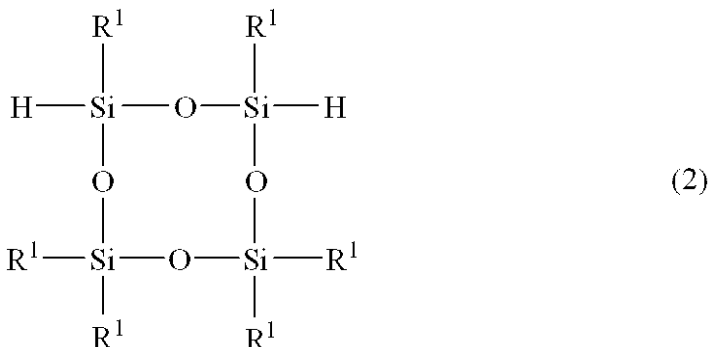


30

等が挙げられるが、好ましくは、 $HSi(OCH_3)_3$ 、 $HSi(OCH_2CH_3)_3$ である。

【0024】

【化1】



40

(式中、 R^1 は水素原子、同一もしくは異種の炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基である。)

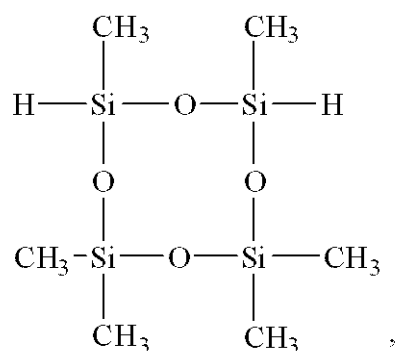
【0025】

ここで、式(2)の R^1 はそれぞれ独立に水素原子、同一もしくは異種の炭素数1～2

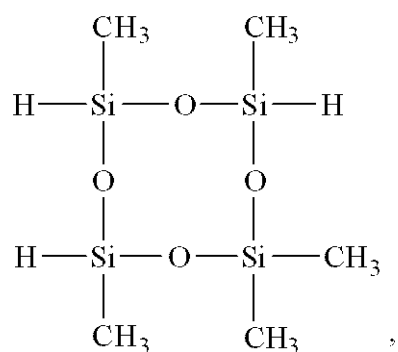
50

0、特に 1 ～ 10 のアルキル基、又は炭素数 6 ～ 20、特に 6 ～ 12 のアリール基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられるが、好ましくはメチル基である。このようなシロキサン化合物としての具体例としては下記のもの等が挙げられる。

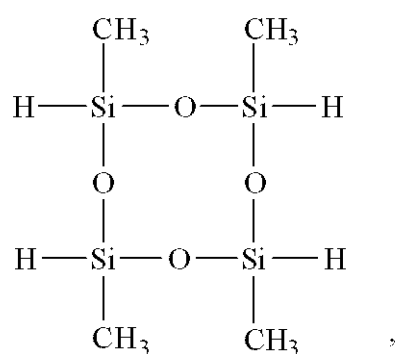
【化 2】



10

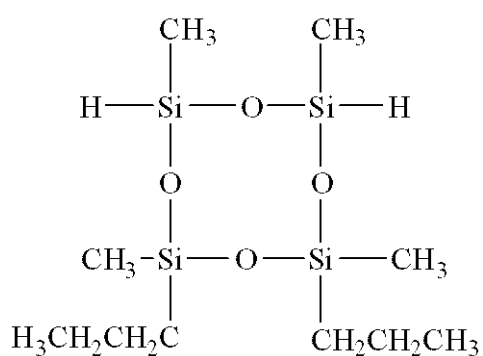


20



30

40

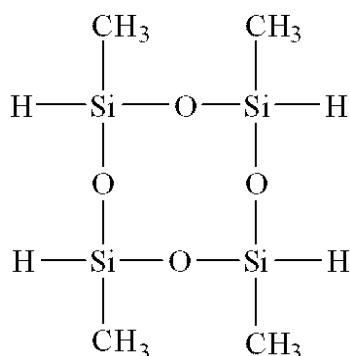


50

【 0 0 2 6 】

これらのなかでも好ましくは

【化 3】

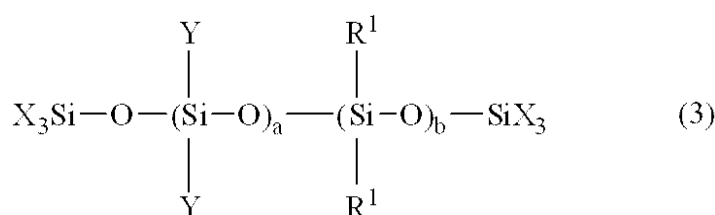


10

である。

【 0 0 2 7 】

【化 4】



20

(式中、 R^1 は上記と同じ、 X はそれぞれ独立に水素原子、同一もしくは異種の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、又はヒドロキシ基、 Y はそれぞれ独立に X 又は $-\text{[O-Si(X)}_2\text{]}_c-\text{X}$ で示される同一又は異種の基、 a は 0 ~ 1, 000 の整数、 b は 0 ~ 1, 000 の整数、 c は 1 ~ 1, 000 の整数であり、分子中に H-Si 基を 1 個以上含有する。)

【 0 0 2 8 】

ここで、式(3)の R^1 は式(2)における定義と同じである。 X はそれぞれ独立に水素原子、同一もしくは異種の炭素数 1 ~ 20、特に 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20、特に 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 20、特に 1 ~ 4 のアルコキシ基、又はヒドロキシ基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、テトラデシルオキシ基等が挙げられる。

30

【 0 0 2 9 】

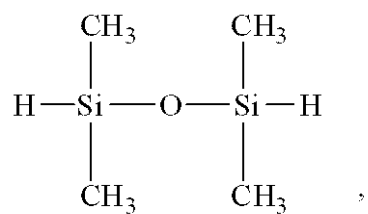
両末端の 3 つの X のうちの少なくとも 1 つが H であるものが好ましい。 Y はそれぞれ独立に X 又は $-\text{[O-Si(X)}_2\text{]}_c-\text{X}$ で示される同一又は異種の基であり、 a は 1, 000 より大きくなると得られるリグノセルロースへの浸透性が悪くなる場合があるので、0 ~ 1, 000 の整数、好ましくは 0 ~ 200 の整数である。また、 b もより大きくなると得られるリグノセルロースへの浸透性が悪くなる場合があるので、0 ~ 1, 000 の整数、好ましくは 0 ~ 200 の整数である。 c は 1 ~ 1, 000、特に 1 ~ 500 の整数とされる。

40

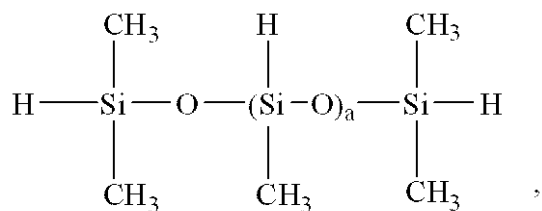
【 0 0 3 0 】

このようなシリコン化合物の具体例としては、下記のもの等が挙げられる。

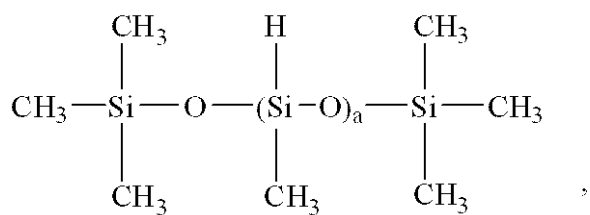
【化 5】



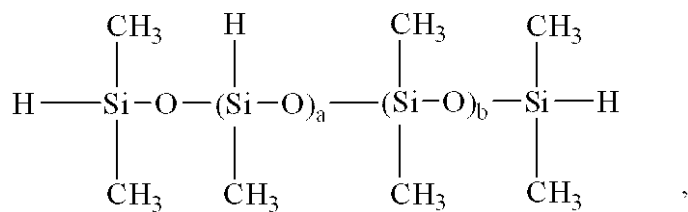
10



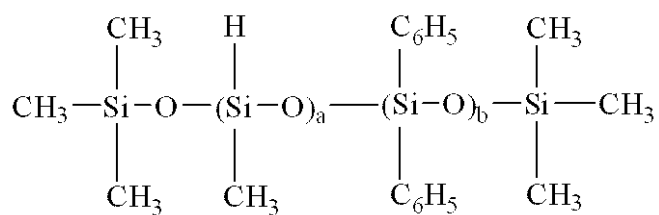
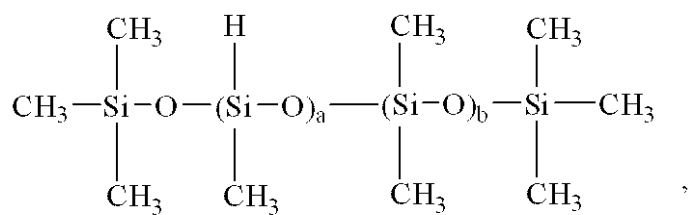
20



30

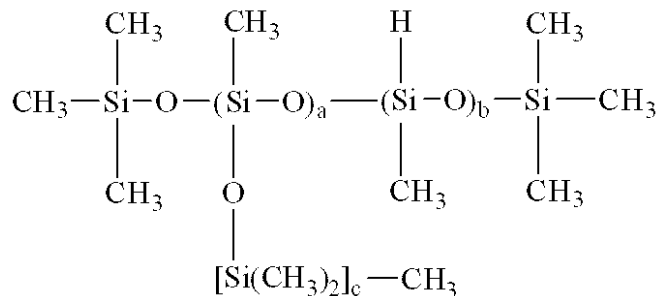
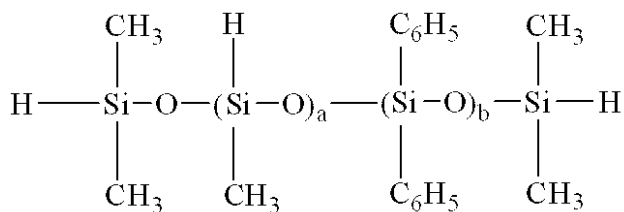


40



【 0 0 3 1 】

【化 6】



10

(a , b , c は上記の通り。)

【 0 0 3 2 】

これらの Si - H 基含有シラン又はシリコン化合物を低温プラズマ処理されたりゲノセルロースに処理する場合、より好ましくは気相で化学吸着する方法がよい。20 ~ 300、特に20 ~ 200 の温度範囲において、減圧により蒸気化した Si - H 基含有シラン又はシリコン化合物と接触させるのが好ましい。反応時間は1 ~ 48時間が好ましく、より好ましくは2 ~ 24時間で処理を行うのがよい。

20

【 0 0 3 3 】

Si - H 基含有シラン又はシリコン化合物の処理量は、上記低温プラズマ処理リゲノセルロースに対し、0.3 ~ 15 質量% の範囲で処理されるのがよい。より好ましくは2 ~ 10 質量% である。Si - H 基含有シラン又はシリコン化合物の処理量が0.3 質量% 未満では、コンパウンドのモジュラス向上化、転がり抵抗の低減効果が得られず、また混合性も悪くなる場合がある。逆に、15 質量% を超えた量を処理しても、更なる向上はみられず、コスト的に不利となる場合がある。

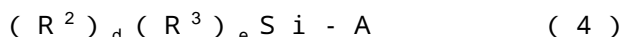
30

【 0 0 3 4 】

Si - H 基含有化合物を処理した後に更に強固に反応させるため、アンモニア蒸気等を接触処理してもよい。

【 0 0 3 5 】

これをそのまま構成成分として使用してもよいが、更に下記一般式 (4) に示されるような硫黄原子含有シランカップリング剤を処理してもよい。



(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、 R^3 は炭素数 1 ~ 40 のアルキル基、アルケニル基又はアルキルポリエーテル基、A は硫黄原子を含む官能基、d は 1 ~ 3 の数、d + e = 3 である。)

40

【 0 0 3 6 】

上記一般式 (4) で表される硫黄原子含有シランカップリング剤は、リゲノセルロース中の水酸基と反応しうる R^2 基と、更にジエン系ゴムと反応し得る硫黄原子を含む官能基 A とを有するものであり、これでリゲノセルロースを処理することにより、加硫速度を向上させたり、補強性を向上させることができる。

【 0 0 3 7 】

式 (4) 中、 R^2 としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられ、より好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。また、 R^3 は炭素数 1 ~ 40、特に 1 ~ 20 のアルキル基、アルケニル基又はアルキルポリエーテル基であり、

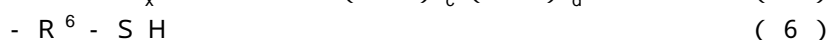
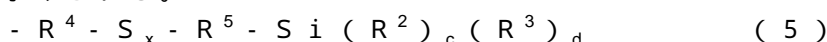
50

例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基が挙げられる。 R^3 は、炭素数1～4のアルキル基又はアルケニル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。 R^3 について、上記アルキルポリエーテル基とは、 $-O-(R^a-O)_k-R^b$ (ここで、 R^a は炭素数1～4のアルキレン基、 R^b は炭素数1～16、特に1～8のアルキル基、 k は1～20、特に1～15の数であることが好ましい。)で表される。 R^a としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられ、 R^b としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。アルキルポリエーテル基としては、 $-O-(CH_2CH_2-O)_5-(CH_2)_{10}CH_3$ 、 $-O-(CH_2CH_2-O)_5-(CH_2)_{11}CH_3$ 、 $-O-(CH_2CH_2-O)_5-(CH_2)_{12}CH_3$ 、 $-O-(CH_2CH_2-O)_5-(CH_2)_{13}CH_3$ 、 $-O-(CH_2CH_2-O)_5-(CH_2)_{14}CH_3$ 、 $-O-(CH_2CH_2-O)_3-(CH_2)_{12}CH_3$ 、 $-O-(CH_2CH_2-O)_4-(CH_2)_{12}CH_3$ 、 $-O-(CH_2CH_2-O)_6-(CH_2)_{12}CH_3$ 、 $-O-(CH_2CH_2-O)_7-(CH_2)_{12}CH_3$ 等が挙げられる。

10

【0038】

また、式(4)中の官能基Aとしては、下記一般式(5)～(7)が好ましいものとして挙げられる。



20

【0039】

式中、 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立に炭素数1～8のアルキレン基であり、より好ましくは、炭素数2～4のアルキレン基であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。 R^6 は、炭素数1～16のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数2～4のアルキレン基である。 R^7 は、炭素数1～5のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数2～4のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。 R^8 は、炭素数1～18のアルキル基であり、より好ましくは炭素数5～9のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。 x は2～8であり、より好ましくは2～4である。なお、 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。なお、 R^2 、 R^3 、 c 、 d は、上記式(3)の定義と同じである。

30

【0040】

官能基Aが上記式(5)で表されるスルフィドシランカップリング剤としては、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、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)ジスルフィド、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)ジスルフィド等が好ましいものとして挙げられる。

40

【0041】

官能基Aが上記式(6)で表されるメルカプトシランカップリング剤としては、例えば、 $-$ メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $-$ メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、メルカプトエチルトリエトキシシラン、及びエボニック社製のVP-Si363(R^2 : $-OC_2H_5$ 、 R^3 : $-O(C_2H_4O)_k-C_{13}H_{27}$ 、 R^6 : $-(CH_2)_3-$ 、 c =平均1、 d =平均2、 k =平均5)等が好ましいものとして挙げられる。

【0042】

官能基Aが上記式(7)で表される保護化メルカプトシランカップリング剤としては、例えば、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

50

オプロピルトリメトキシシラン等が好ましいものとして挙げられる。

【0043】

上記硫黄原子含有シランカップリング剤をシリコーン変性リグノセルロースに処理する場合、より好ましくは気相で化学吸着する方法がよい。20～300、特に20～200の温度範囲において、減圧により蒸気化した硫黄原子含有シランカップリング剤と接触させるのが好ましい。反応時間は1～48時間が好ましく、より好ましくは2～24時間、更に好ましくは5～20時間で処理を行うのがよい。硫黄原子含有シランカップリング剤の処理量は、上記シリコーン変性リグノセルロースに対し、0.5～15質量%の範囲で処理されるのがよい。より好ましくは2～10質量%である。硫黄原子含有シランカップリング剤の処理量が0.5質量%未満では、十分な補強性の向上や加硫速度の向上化が得られない場合があり、逆に、15質量%を超えた量を処理しても、補強性の更なる向上はみられず、却って低発熱性が損なわれることがある。

10

【0044】

本発明に係るゴム組成物には、前記した成分に加えて、カーボンブラック等の他の補強剤（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、可塑剤等のタイヤ用、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、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、従来の一般的な配合量とすることができる。

【0045】

20

本発明のゴム組成物は、上記各成分を常法により100～200で1～120分間混練して得ることができ、これに硫黄を添加して50～150で1～60分間加熱することで加硫ゴムを得ることができる。

【実施例】

【0046】

以下、製造例、実施例及び比較例を用いて本発明を具体的に説明する。なお、下記の実施例は、本発明を何ら制限するものではない。

【0047】

< 製造例 1 >

[シリコーン変性リグノセルロース(1)の調製]

30

あらかじめ乾燥させたリグノセルロース粉（バイオ燃料残渣、茶褐色粉末、平均粒子径30 μ m）を反応容器にセットし、高周波の出力を45W、周波数を13.56kHz、圧力0.6Torrに調整し、プラズマの温度を25に設定して酸素ガスを供給しながら70分処理を行った。

【0048】

プラズマ処理を行ったリグノセルロース粉を取り出し、減圧下（100mmHg）で1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキンを導入し、30で蒸気化させ、12時間気相処理を行った。その後脱気処理をして未反応のシランを除去し、そこにアンモニアガスを導入して更に反応を行い、シリコーン変性リグノセルロース(1)を得た。

シロキサン処理量は15質量%であった。

40

【0049】

< 製造例 2 >

[シリコーン変性リグノセルロース(2)の調製]

上記製造例1の酸素ガスを水蒸気に代えた以外は製造例1と同様に処理を行いシリコーン変性リグノセルロース(2)を得た。シロキサン処理量は11質量%であった。

【0050】

< 製造例 3 >

[シリコーン変性リグノセルロース(3)の調製]

上記製造例1の酸素ガスをアンモニアに代えた以外は製造例1と同様に処理を行いシリコーン変性リグノセルロース(3)を得た。シロキサン処理量は15質量%であった。

50

【 0 0 5 1 】

< 製造例 4 >

[シリコン変性リグノセルロース (4) の調製]

あらかじめ乾燥させたリグノセルロース粉 (バイオ燃料残渣、茶褐色粉末、平均粒子径 $30\text{ }\mu\text{m}$) を反応容器にセットし、高周波の出力を 45 W 、周波数を 13.56 kHz 、圧力 0.6 Torr に調整し、プラズマの温度を 25 に設定して酸素ガスを供給しながら 70 分処理を行った。

【 0 0 5 2 】

プラズマ処理を行ったリグノセルロース粉を取り出し、減圧下 (100 mmHg) で $1, 3, 5, 7$ -テトラメチルシクロテトラシロキンを導入し、 30 で蒸気化させ、 12 時間気相処理を行った。その後脱気処理をして未反応のシランを除去し、そこにアンモニアガスを導入して更に反応を行った。シロキサン処理量は 15 質量%であった。

10

その後減圧下 (5 mmHg)、 200 で γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランを導入し、気相処理を行い、その後脱気処理をして未反応のシランを除去し、そこにアンモニアガスを導入して更に反応を行った。 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン処理量は 5 質量%であった。

【 0 0 5 3 】

< 製造例 5 >

[シリコン変性リグノセルロース (5) の調製]

製造例 4 の γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランをビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィドに代えた以外は同様に処理した。ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィドの処理量は 3 質量%であった。

20

【 0 0 5 4 】

< 実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 4 >

サンプルの調製

表 1, 2 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 1, 2 に示す。

30

【 0 0 5 5 】

次に得られたゴム組成物を $15 \times 15 \times 0.2\text{ cm}$ 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 1, 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

(ゴム物性評価試験法)

加硫速度 : J I S K 6 3 0 0 - 2 に準拠してレオメータにより $T 95$ (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。

【 0 0 5 7 】

300% モジュラス : J I S K 6 2 5 1 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。

40

【 0 0 5 8 】

ウェット性能 (0 \tan) 及び転がり抵抗 (60 \tan) : J I S K 6 3 9 4 に準拠して 0 及び 60 での損失正接 (\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 $\pm 2\%$ 、周波数 20 Hz の条件で測定した。 0 \tan の値が大きいほどウェット性能が良好であり、 60 \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。

【 0 0 5 9 】

【表 1】

配合(質量部)	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
NR *1)	100	100		100	100	100	100	100
SBR *2)			100					
カーボンブラック *3)	5	5	5	5	5	5	5	5
シリカ *4)	50	50	50	50	50	50	50	50
シリコン変性リグノセルロス(1)	10	20	10					
シリコン変性リグノセルロス(2)				10				
シリコン変性リグノセルロス(3)					10			
シリコン変性リグノセルロス(4)						10		
シリコン変性リグノセルロス(5)							10	20
未処理リグノセルロス								
ZnO *5)	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸 *6)	2	2	2	2	2	2	1	1
シランカップリング剤 *7)	4	4	4	4	4	2	2	0
硫黄 *8)	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤 *9)	1	1	1	1	1	1	1	1
(合計)	(177)	(187)	(177)	(177)	(177)	(175)	(174)	(182)
評価物性								
加硫速度(T95)	90	91	92	93	81	83	81	80
300%モジュラス	108	115	112	112	121	120	122	123
ウェット性能(0°Ctan δ)	108	110	107	108	112	113	115	118
転がり抵抗(60°Ctan δ)	91	90	91	91	88	88	90	88

【 0 0 6 0 】

10

20

【表 2】

配合(質量部)	比較例			
	1	2	3	4
NR *1)	100	100	100	100
SBR *2)				
カーボンブラック *3)	5	5	55	55
シリカ *4)	50	50		
シリコン変性リグノセルロース(1)			10	
シリコン変性リグノセルロース(2)				
シリコン変性リグノセルロース(3)				10
シリコン変性リグノセルロース(4)				
シリコン変性リグノセルロース(5)				
未処理リグノセルロース		10		
ZnO *5)	3	3	3	3
ステアリン酸 *6)	2	2	2	2
シランカップリング剤 *7)	4	4	4	4
硫黄 *8)	2	2	2	2
加硫促進剤 *9)	1	1	1	1
(合計)	(167)	(177)	(177)	(177)
評価物性				
加硫速度(T95)	100	94	91	90
300%モジュラス	100	111	110	109
ウェット性能(0°Ctan δ)	100	119	112	113
転がり抵抗(60°Ctan δ)	100	107	106	108

【0061】

(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 m² / g)

* 5 : 正同化学工業(株)製 酸化亜鉛 3 種

* 6 : 日油(株)製 ビーズステアリン酸

* 7 : 信越化学工業(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 (KBE - 846)

* 8 : 鶴見化学工業(株)製 金華印油入微粉硫黄

* 9 : 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ン
アミド (ノクセラ-CZ - G)

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明によれば、シリカを配合したゴム組成物に、シリコン変性リグノセルロース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、軽量化が可能となり、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。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 6 0 C 1/00 Z

F ターム(参考) 4F070 AA02 AC52 AC92 HA06 HB02
4J002 AB012 AC011 AC031 AC061 AC081 BB151 BB181 BB241 DJ016 FD016
GN01