

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5198746号  
(P5198746)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 7/00 (2006.01)** CO8L 7/00  
**CO8L 91/00 (2006.01)** CO8L 91/00  
**B60C 1/00 (2006.01)** B60C 1/00

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-232011 (P2006-232011)	(73) 特許権者	000183233
(22) 出願日	平成18年8月29日 (2006.8.29)		住友ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2007-177209 (P2007-177209A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(43) 公開日	平成19年7月12日 (2007.7.12)	(74) 代理人	100098464
審査請求日	平成20年2月6日 (2008.2.6)		弁理士 河村 洸
(31) 優先権主張番号	特願2005-343418 (P2005-343418)	(74) 代理人	100149630
(32) 優先日	平成17年11月29日 (2005.11.29)		弁理士 藤森 洋介
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100154449
			弁理士 谷 征史
		(72) 発明者	服部 高幸
			兵庫県神戸市中央区筒井町2丁目1番1号
			S R I 研究開発株式会社内
		(72) 発明者	榊 俊明
			兵庫県神戸市中央区筒井町2丁目1番1号
			S R I 研究開発株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然ゴムおよび/またはエポキシ化天然ゴムを85重量%以上含有するゴム成分100重量部に対して、数平均分子量が700以下であり、ガラス転移温度が-60~-10であるテルペン系(共)重合体を0.5~50重量部含有するゴム組成物。

【請求項 2】

天然ゴムおよび/またはエポキシ化天然ゴムを85重量%以上含有するゴム成分100重量部に対して、数平均分子量が700以下であり、軟化点が30以下であるテルペン系(共)重合体を0.5~50重量部含有するゴム組成物。

【請求項 3】

テルペン系(共)重合体が30モル%以上の添加率で水素添加されている請求項1または2記載のゴム組成物。

【請求項 4】

テルペン系(共)重合体が95モル%以上の添加率で水素添加されている請求項1または2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用いた空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物および空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

タイヤ用ゴム組成物には、従来から可塑剤として、アロマオイルが一般的に用いられているが、アロマオイルはその発癌性の問題等から代替する必要があるとあり、現在では、日本国内でも類似の構造を有する各種石油由来のオイル（代替アロマオイル）に変更する方向で、タイヤ各社による対策がとられつつある。しかし、代替アロマオイルも依然として石油資源に依存している。さらに、石油系オイルをとくに天然ゴムを含有するゴム組成物に配合すると、タイヤの転がり抵抗が増大し（転がり抵抗特性が悪化し）、燃費が悪くなる傾向があり、また、アロマオイルや代替アロマオイルでも、とくに天然ゴムを含有するゴム組成物、とりわけ天然ゴムおよびシリカを含有するゴム組成物において、フィラー分散性、トレッド用途での耐摩耗性およびサイドウォール用途での耐クラック性において、未だ性能改善の余地がある。

10

【0003】

また、近年、地球環境問題が重視されるようになり、石油系オイルに代わる新しい可塑剤が求められているため、環境に優しい植物油等に変えることが好ましい。特許文献1には、大豆油やパーム油等の植物油脂を含有するゴム組成物が開示されている。これは、環境に配慮するという観点では優れているが、耐摩耗性、フィラーの分散性および耐クラック性がアロマオイルを配合した場合に比べて大きく劣るものであった。

20

【0004】

【特許文献1】特開2003-64222号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、石油外資源由来の可塑剤を使用し、高性能なゴム組成物およ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。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、天然ゴムおよび/または改質天然ゴムを50重量%以上含有するゴム成分、および数平均分子量が700以下のテルペン系（共）重合体を含有するゴム組成物に関する。

30

【0007】

前記テルペン系（共）重合体は、水素添加されていることが好ましい。

【0008】

また、本発明は、前記ゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、天然ゴムおよび/または改質天然ゴムを50重量%以上含有するゴム成分、および可塑剤として、石油系オイルに代えて数平均分子量が600以下のテルペン系（共）重合体を含有することにより、優れた加工性が得られ、さらにゴム硬度を維持し、フィラー（とくにシリカなどの白色フィラー）の分散性に優れたゴム組成物を提供することができる。

40

【0010】

とくに、本発明のゴム組成物をトレッドに用いることで、ウェットグリップ性能および転がり抵抗特性を維持しながら耐摩耗性を向上させることができ、また、本発明のゴム組成物をサイドウォールに用いることで、引裂強度および転がり抵抗特性を維持しながら耐クラック性能を向上させることができる。

【0011】

さらに、テルペン系（共）重合体は一般に石油外資源であり、石油資源由来の原料を削減することで、CO<sub>2</sub>排出による地球温暖化などの環境問題の解決に寄与することができる

50

る。

【 0 0 1 2 】

また、テルペン系（共）重合体の水添物を使用すれば、耐オゾン性も向上させることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 3 】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分およびテルペン系（共）重合体を含有する。

【 0 0 1 4 】

本発明で使用するゴム成分は、天然ゴム（NR）および/または改質天然ゴムを含有する。

【 0 0 1 5 】

改質していないNRを含有する場合、該NRの含有率は、ゴム成分中に85重量%以下が好ましく、80重量%以下がより好ましい。該NRの含有率が85重量%をこえると、耐屈曲亀裂成長性および耐オゾン性に問題が生じる傾向がある。なお、トレッド用ゴム組成物とする場合、該NRの含有率は80重量%以下が好ましく、サイドウォール用ゴム組成物とする場合、該NRの含有率は15～85重量%が好ましい。

【 0 0 1 6 】

改質天然ゴムとしては、たとえば、エポキシ化天然ゴム（ENR）、エピスルフィド化天然ゴム、水素添加天然ゴム（H-NR）などがあげられ、これらの改質天然ゴムは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。なかでも、トレッド用やサイドウォール用として、耐摩耗性、耐疲労特性および耐屈曲亀裂成長性に優れるという効果が得られ、さらに、環境に配慮でき、本発明で用いるテルペン系（共）重合体との親和性が高いことから、NR、ENRおよびH-NRからなる群から選ばれる1種以上のゴム成分が好ましく、トレッド用途で必要なグリップ性能を得ることができ、サイドウォール用途でNRと適度な大きさの海島構造をつくり、耐屈曲亀裂成長性を改善でき、他の改質天然ゴムに比べて比較的安価に入手できることから、ENRがより好ましい。

【 0 0 1 7 】

ENRとしては、市販のENRを用いてもよいし、NRをエポキシ化して用いてもよい。NRをエポキシ化する方法は、特に限定されるものではなくクロルヒドリン法、直接酸化法、過酸化水素法、アルキルヒドロペルオキシド法、過酸法などの方法を用いて行なうことができる。過酸法としては、たとえば、NRに過酢酸や過ギ酸などの有機過酸を反応させる方法などがあげられる。

【 0 0 1 8 】

ENRのエポキシ化率は3モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上がさらに好ましく、15モル%以上がとくに好ましい。エポキシ化率が3モル%未満では、改質の効果が小さくなる傾向がある。また、エポキシ化率は80モル%以下が好ましく、60モル%以下がより好ましい。エポキシ化率が80モル%をこえるとポリマーがゲル化する傾向がある。

【 0 0 1 9 】

改質天然ゴムを含有する場合、トレッド用途では、改質天然ゴムの含有率は、ゴム成分中に30重量%以上が好ましく、50重量%以上がより好ましく、60重量%以上がさらに好ましい。改質天然ゴムの含有率が30重量%未満では、改質天然ゴムの配合によるグリップ性能改善などの効果が充分ではない傾向がある。一方、サイドウォール用途では、改質天然ゴムの含有率は15～85重量%が好ましい。サイドウォール用途では、改質天然ゴムの含有率を前記範囲内に設定することでNR等の他のゴムと適切な海島構造をつくり、それによって耐クラック性を改善させることができる。

【 0 0 2 0 】

NRおよび/または改質天然ゴムの含有率は、ゴム成分中に50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは75重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上である。NRおよび/または改質天然ゴムの含有率が50重量%未満では、全体として石油

10

20

30

40

50

資源比率が高くなり、環境に配慮するという本発明の特徴を出せず、NRや改質天然ゴムとの相溶性がよいテルペン系(共)重合体の特徴を生かせない。

【0021】

本発明で使用するゴム成分は、NRおよび改質天然ゴム以外のゴムを含有してもよい。NRおよび改質天然ゴム以外のゴム成分としては、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソプレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)などがあげられ、これらのゴム成分は単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。なかでも、NRおよび/または改質天然ゴム以外のゴムとしては、SBRおよび/またはBRが好ましい。

10

【0022】

SBRの結合スチレン量は10%以上が好ましく、15%以上がより好ましい。結合スチレン量が10%未満では、トレッド用として用いた場合に十分なグリップ性能が得られにくくなる傾向がある。また、結合スチレン量は60%以下が好ましく、50%以下がより好ましい。結合スチレン量が60%をこえるとトレッド用として用いた場合に耐摩耗性が悪化する傾向がある。

【0023】

BRは、90%以上がシス1,4-結合である高シス含有率のBRが好ましい。該BRを配合することにより、特にトラック・バス用タイヤのトレッド用途や乗用車用も含めたサイドウォール用途において、耐屈曲亀裂成長性および耐老化性能を改善することができる傾向がある。

20

【0024】

本発明のゴム組成物中にNRおよび改質天然ゴム以外のゴム成分を含有する場合、SBRおよび/またはBRの含有率は、ゴム成分中に50重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましい。SBRおよび/またはBRの含有率が50重量%をこえると、全体として石油資源比率が高くなり、環境に配慮するという本発明の特徴を出しにくくなる傾向がある。とくに、本発明のゴム組成物をサイドウォール用ゴム組成物とする場合、通常SBRは使用できないため、BRの含有率を50重量%以下とすることが好ましく、30重量%以下とすることがより好ましい。

【0025】

本発明で使用するテルペン系(共)重合体は、リモネンなどのジペンテン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、3-カレン、ターピノーレン、ミルセンなどのモノテルペン、ロンギフォルン、カリオフィレンなどのセスキテルペンなどのテルペン類をモノマーとして(共)重合したものである。

30

【0026】

テルペン系(共)重合体は、テルペン類のモノマーのみからなる(共)重合体とすることもできるが、テルペン類のモノマーおよびテルペン類以外のモノマーを用いた(共)重合体とすることもできる。

【0027】

テルペン類以外のモノマーとしては、たとえば、ロジンなどの天然由来のテルペン以外のモノマー、イソプレンやフェノールなどの石油資源由来のモノマー、クマロン等の石炭由来のモノマーがあげられる。なかでも、環境に配慮する観点から、石油資源由来のモノマーおよび石炭由来のモノマーを用いないことが好ましい。

40

【0028】

テルペン系(共)重合体におけるテルペン類の(共)重合量は50重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましい。テルペン類の(共)重合量が50重量%未満では、フィラーの分散性向上、耐摩耗性の改善、耐クラック性の改善などの効果が小さくなるとともに、環境に配慮する観点から好ましくない傾向がある。

【0029】

50

テルペン系（共）重合体としては、NR、ENRなどの改質天然ゴムおよびSBRなどの合成ゴムとの相溶性が高いため、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、リモネンおよびターピノレンからなる群から選ばれる1種以上のモノマーを（共）重合したテルペン系（共）重合体が好ましく、 $\alpha$ -ピネンおよび/またはリモネンを（共）重合したテルペン系重合体により好ましい。とくに、 $\alpha$ -ピネンを主成分とするテルペン系（共）重合体は、ガラス転移温度が $-30 \sim -45$ であり、NRや改質天然ゴム、SBRなどとの相溶性にも優れ、好ましい。

#### 【0030】

この他、本発明で用いるテルペン系（共）重合体は、その耐熱老化性、耐候性、耐オゾン性などを改善するために水素添加処理されていることが好ましい。とくに、NRや改質天然ゴムを主成分とするゴム成分の系では、耐オゾン性を改善することができ、タイヤのライフに関する社会的要求にみあった改善をすることが可能となる。また、サイドウォール用途として使用した場合、耐オゾン性が向上するだけでなく、水素添加することによりSP値を小さくし、NRや改質天然ゴムなどとの相溶性を高めることができ、耐亀裂成長性、耐亀裂発生性などの耐クラック性を改善することもできる。

10

#### 【0031】

テルペン系（共）重合体がガラス転移温度（ $T_g$ ）を有する場合、テルペン系（共）重合体の $T_g$ は、 $-60$ 以上が好ましく、 $-50$ 以上がより好ましく、 $-45$ 以上がさらに好ましい。ガラス転移温度が $-60$ 未満では、ウェット性能に劣る傾向がある。また、 $T_g$ は $-10$ 以下が好ましく、 $-15$ 以下がより好ましく、 $-20$ 以下がさらに好ましい。ガラス転移温度が $-10$ をこえると、過剰に硬くなる、あるいは低温時にもろくなる傾向がある。

20

#### 【0032】

前述のような $T_g$ を有することにより、エポキシ化天然ゴムなどの改質天然ゴムの $T_g$ やSBRの $T_g$ （一般に、 $-55 \sim -10$ ）と近いため、テルペン系（共）重合体とゴムとのあいだに良好な相溶性を得ることができるとともに、低燃費性に関する $50 \sim 70$ 付近の $\tan \delta$ を低減させることができる。また、トレッド用途として使用した場合に、ウェットスキッド性能に関する $0$ 付近の $\tan \delta$ を上昇させ、低燃費性に関する $50 \sim 70$ 付近の $\tan \delta$ を低減させることもできる。

30

#### 【0033】

テルペン系（共）重合体の軟化点は $30$ 以下が好ましく、室温で液状のものがより好ましい。テルペン系（共）重合体の軟化点が $30$ をこえると、過剰に硬くなる、あるいは低温時にもろくなる傾向がある。

#### 【0034】

テルペン系（共）重合体の数平均分子量（ $M_n$ ）は、 $150$ 以上が好ましく、 $200$ 以上がより好ましく、 $250$ 以上がさらに好ましい。 $M_n$ が $150$ 未満では、単量体を含み、該単量体は、ゴムの加硫温度付近に沸点を有し、加硫時に揮発してゴムが発泡する傾向がある。また、テルペン系（共）重合体が有する二重結合のところで反応を起こし、安定性および耐熱老化性に欠ける傾向がある。さらに、 $T_g$ が上記の好ましい範囲内のテルペン系（共）重合体を作製するのが難しくなる。また、 $M_n$ は $700$ 以下、好ましくは $600$ 以下、より好ましくは $500$ 以下、さらに好ましくは $400$ 以下である。 $M_n$ が $700$ をこえると、粘度が上昇し、可塑剤として用いることが難しくなり、さらに、得られたゴム組成物の硬度が上昇する。なお、ここでいう数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によって測定されるポリスチレン換算の分子量を示す。本発明では、このように、低分子量のテルペン系（共）重合体を使用することで、シリカなどのフィラーの分散性を向上させることができる。これにより、より高い耐摩耗性を得ることもできる。また、サイドウォール用途では、耐亀裂成長性、耐亀裂発生性などの耐クラック性も改善される。

40

#### 【0035】

テルペン系（共）重合体の水素添加率は、もとの二重結合の数に対して、 $30$ モル%以

50

上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、70モル%以上がさらに好ましく、90モル%以上がとくに好ましく、95モル%以上が最も好ましい。テルペン系(共)重合体の水素添加率が30モル%未満では、水素添加による効果が十分に得られず、残存する二重結合が何らかの反応を起こしたりし、安定性や、耐熱老化性、耐オゾン性、耐酸化劣化性などにおいて、懸念が残る可能性がある。

#### 【0036】

前記条件を満たすテルペン系(共)重合体は、NRや改質天然ゴムとの相溶性に優れ、それにより、効果的に可塑化し、熱老化や経時変化に対して、より安定な特性を与えると  
いう効果が得られる。これにより、とくに、BRなどの合成ゴムを減量させ、NRや改質  
天然ゴムを主成分とした場合に問題となる耐クラック性の低下の問題を解決することがで  
きる。

10

#### 【0037】

本発明で用いるテルペン系(共)重合体は、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、  
芳香族系(アロマ系)オイル、種々の代替アロマオイル、大豆油、パーム油などの植物油  
、植物油から合成されるアルコール、魚油、牛脂などの動物油(脂)等と併用してもよい  
。併用するものとしては、価格が安いという観点ではアロマオイル、環境に配慮する観点  
では大豆油、パーム油などの植物油、植物油から合成されるアルコールおよび魚油などの  
動物油(脂)からなる群から選ばれる1種以上と併用することが好ましい。特にゴムとし  
てNRや改質天然ゴムをより多く含む系では、テルペン系(共)重合体と植物油等を併用  
することで、硬度を過度に上昇させることなく、転がり抵抗を低減し、粘着性および耐摩  
耗性を向上させることができる。

20

#### 【0038】

本発明で使用される植物油脂のヨウ素価は5~200が好ましく、30~150がより  
好ましく、40~140がさらに好ましい。ヨウ素価が5未満のものは安価に入手しにく  
い傾向がある。また、ヨウ素価が200をこえると、tan および硬度が上昇し、熱老  
化特性が悪化する傾向がある。

#### 【0039】

テルペン系(共)重合体の含有量は、ゴム成分100重量部に対して0.5重量部以上  
が好ましく、1.5重量部以上がより好ましく、2.5重量部以上がさらに好ましく、4  
重量部以上がとくに好ましい。テルペン系(共)重合体の含有量が0.5重量部未満では  
、フィラーの分散性向上、耐摩耗性の改善、耐クラック性の改善などの効果が小さくなる  
傾向がある。また、テルペン系(共)重合体の含有量は、50重量部以下が好ましく、4  
0重量部以下がより好ましく、20重量部以下がさらに好ましく、15重量部以下がと  
くに好ましい。テルペン系(共)重合体の含有量が50重量部をこえると、耐熱老化性が悪  
化する傾向がある。なお、トレッド用ゴム組成物とする場合、テルペン系(共)重合体の  
含有量は0.5~50重量部が好ましく、1.5~40重量部がより好ましい。また、サ  
イドウォール用ゴム組成物とする場合、テルペン系(共)重合体の含有量は0.5~20  
重量部が好ましく、1.5~15重量部がより好ましい。

30

#### 【0040】

本発明のゴム組成物は、テルペン系(共)重合体とともに植物油を配合することができ  
る。

40

#### 【0041】

テルペン系(共)重合体と植物油を併用する場合、植物油の含有量は、ゴム成分100  
重量部に対して2~40重量部が好ましく、4~15重量部がより好ましい。植物油の含  
有量が2重量部未満では、ゴムの硬度が高くなりすぎる傾向がある。また、植物油の含有  
量が40重量部をこえると、ゴムの強度が低下しすぎる傾向がある。

#### 【0042】

本発明のゴム組成物は、さらに、無機充填剤を含有することが好ましい。前記無機充填  
剤としては、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、セリサイト、アルミナ、炭酸  
マグネシウム、酸化チタン、クレー、タルク、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムな  
る。

50

どがあげられる。なかでも、環境に配慮でき、テルペン系（共）重合体による効果が大きくなりやすいことから、シリカ、炭酸カルシウム、セリサイト、アルミナ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、クレー、タルク、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましく、とくに、低分子量のテルペン系（共）重合体と併用することでゴムの補強性を確保するために、シリカが好ましい。

【0043】

無機充填剤としてシリカを用いる場合、シリカのBET比表面積は、 $20 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、 $40 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ がより好ましく、 $50 \sim 450 \text{ m}^2 / \text{g}$ がさらに好ましい。シリカのBET比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、補強性が劣る傾向がある。また、シリカのBET比表面積が $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ をこえると、分散性に劣り、凝集してしまうため、物性が低下する傾向がある。

10

【0044】

無機充填剤の含有量は、ゴム成分100重量部に対して5重量部以上が好ましく、30重量部以上がより好ましい。無機充填剤の含有量が5重量部未満では、補強性を十分に確保できない傾向がある。また、無機充填剤の含有量は、150重量部以下が好ましく、120重量部以下がより好ましく、100重量部以下がさらに好ましい。無機充填剤の含有量が150重量部をこえると、加工性に劣る傾向がある。なお、トレッド用ゴム組成物とする場合、無機充填剤の含有量は30～150重量部が好ましく、50～120重量部がより好ましい。また、サイドウォール用ゴム組成物とする場合、無機充填剤の含有量は5～80重量部が好ましく、15～65重量部がより好ましく、25～50重量部がさらに好ましい。

20

【0045】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分、テルペン系（共）重合体および無機充填剤の他に、シランカップリング剤、ステアリン酸、酸化亜鉛、老化防止剤、ワックスなどを適宜配合することができる。

【0046】

本発明のゴム組成物は、タイヤ用ゴム組成物とすることが好ましく、とくに、タイヤ中のゴム部材として、体積および重量が大きく、シリカの分散性向上、耐摩耗性向上、耐屈曲亀裂成長性向上などのメリットを活かせる点から、トレッド、サイドウォールに使用することが好ましい。

30

【0047】

本発明の空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物を用い通常の方法で製造される。すなわち、必要に応じて前記配合剤を配合した本発明のゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのトレッドまたはサイドウォールなどの形状にあわせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することにより本発明の空気入りタイヤを得る。

【0048】

このように、本発明のゴム組成物を使用することで、本発明の空気入りタイヤを、環境に配慮することも、将来の石油資源の供給量の減少に備えることもできるエコタイヤとすることができる。

40

【実施例】

【0049】

本発明を実施例に基づいて、詳細に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

【0050】

実施例および比較例で用いた薬品を以下に示す。  
 スチレンブタジエンゴム（SBR）：日本ゼオン（株）製のニッポール NS116（溶液重合SBR、スチレン含有率：21重量%、ガラス転移温度：-25）  
 天然ゴム（NR）：RSS 3  
 エポキシ化天然ゴム（ENR）：ガスリーポリマー社（Guthrie Polymer sdn. bhd）製の

50

ENR - 25 (エポキシ化率：25モル%、ガラス転移温度：41 )  
 シリカ：デグッサ・ヒュルス(株)製のウルトラシル VN3 (BET比表面積：175  
 $m^2/g$ )

シランカップリング剤：デグッサ・ヒュルス(株)製のSi-69 (ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド)

大豆油：日清製油(株)製の大豆白絞油(S) (ヨウ素価：131、炭素数18以上の脂肪酸成分：84.9重量%)

アロマオイル：(株)ジャパンエナジー製のプロセス X-140

テルペン系(共)重合体(1)：ヤスハラケミカル(株)製のダイマロン(数平均分子量：390、ガラス転移温度：-38、水添なし)

10

テルペン系(共)重合体(2)：ヤスハラケミカル(株)製のダイマロンの水添物(下記製造方法により製造、テルペン低重合体の水添物、数平均分子量：390、ガラス転移温度：-38、水添率：99モル%)

テルペン系(共)重合体(3)：ヤスハラケミカル(株)製のYSポリスターT30の水添物(下記製造方法により製造、テルペンフェノール共重合体の水添物、数平均分子量：540、軟化点：30以下、水添率：99モル%)

テルペン系(共)重合体(4)：ヤスハラケミカル(株)製のYSレジンLPの水添物(下記製造方法により製造、芳香族変性テルペン共重合体の水添物、数平均分子量：640、ガラス転移温度：-43、水添率：99モル%)

テルペン樹脂：ヤスハラケミカル(株)製のYSレジン PX300N ( - ピネンの重合体、数平均分子量：2500、重量平均分子量：4800、軟化点：30、水添なし)

20

ステアリン酸：日本油脂(株)製の桐

酸化亜鉛：三井金属鉱業(株)製の酸化亜鉛2種

老化防止剤：大内新興科学工業(株)製のノクラック6C (N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)

ワックス：日本精織(株)製のオゾエース0355

硫黄：鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

加硫促進剤BBS：大内新興化学工業(株)製のノクセラ-NS (N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

30

加硫促進剤DPG：大内新興化学工業(株)製のノクセラ-D (ジフェニルグアニジン) 【0051】

(テルペン系(共)重合体(2)の製造)

ヤスハラケミカル(株)製のダイマロン100~200gに対し、日揮化学(株)製のN-103(安定化ニッケル粉末)を1~5g添加し、純水素30kgf/cm<sup>2</sup>ゲージ圧で加圧下、200~300にて10~30時間攪拌することにより、テルペン系(共)重合体(2)を製造した。

【0052】

(テルペン系(共)重合体(3)の製造)

ヤスハラケミカル(株)製のダイマロンの代わりに、ヤスハラケミカル(株)製のYSポリスターT30を使用すること以外はテルペン系(共)重合体(2)と同様に、テルペン系(共)重合体(3)を製造した。

40

【0053】

(テルペン系(共)重合体(4)の製造)

ヤスハラケミカル(株)製のダイマロンの代わりに、ヤスハラケミカル(株)製のYSレジンLPを使用すること以外はテルペン系(共)重合体(2)と同様に、テルペン系(共)重合体(4)を製造した。

【0054】

実施例1~8および比較例1~2

(株)神戸製鋼所製の1.7Lのバンバリーミキサーを用いて、表1の工程1に示す配

50

合量の薬品を充填率が58%になるように添加して、回転数80rpmの条件下で、混練機の表示温度が140 になるまで3~8分間混練りした。さらに、いったん排出した後、工程1で得られた混練物および工程2に示す配合量のシリカおよびシランカップリング剤を充填剤が58%になるように添加して、混練機の表示温度が140 になるまで3~8分間混練りした。

【0055】

工程2により得られた混合物に対して、表1の工程3に示す配合量の硫黄ならびに加硫促進剤BBSおよびDPGを加え、オープンロールを用いて、50 of 的条件下で3分間混練りして未加硫ゴム組成物を得た。工程3で得られた未加硫ゴム組成物を、それぞれの評価に必要なサイズに成形し、160 で20分間プレス加硫することにより、実施例1~8および比較例1~2のゴム組成物を作製した。

10

【0056】

実施例9~16および比較例3~5

(株)神戸製鋼所製の1.7Lのパンバリーミキサーを用いて、表2の工程1に示す配合量の薬品を充填率が58%になるように投入して、回転数80rpmの条件下で、混練機の表示温度が140 になるまで3~8分間混練りした。なお、シリカについては、工程1中において2回にわけて投入した。

【0057】

工程1により得られた混合物に対して、表2の工程2に示す配合量の硫黄ならびに加硫促進剤BBSを加え、オープンロールを用いて、50 of 的条件下で3分間混練りして、未加硫ゴム組成物を得た。工程2で得られた未加硫ゴム組成物を、それぞれの評価に必要なサイズに成形し、160 で20分間プレス加硫することにより、実施例9~16および比較例3~5のゴム組成物を作製した。

20

【0058】

実施例17~28および比較例6~12

(株)神戸製鋼所製の1.7Lのパンバリーミキサーを用いて、表3~4の工程1に示す配合量の薬品を充填率が58%になるように投入して、回転数80rpmの条件下で、混練機の表示温度が140 になるまで3~8分混練りした。さらに、いったん排出した後、工程1で得られた混練物および工程2に示す配合量のエポキシ化天然ゴムを充填率が58%になるように加え、(株)神戸製鋼所製の1.7Lのパンバリーミキサーを用いて、70 、回転数80rpmの条件下で、3分間混練りして混合物を得た。

30

【0059】

その後、工程2により得られた混合物に対して、工程3に示す配合量の硫黄および加硫促進剤BBSを加え、オープンロールを用いて、50 of 的条件下で3分混練りして、未加硫ゴム組成物を得た。

【0060】

工程3で得られた未加硫ゴム組成物をそれぞれの評価に必要なサイズに成形し、160 で20分間プレス加硫することにより、実施例17~28および比較例6~12のゴム組成物を作製した。

【0061】

上記作製した未加硫ゴム組成物および加硫ゴム組成物を用い、以下に示す測定を行なった。

40

【0062】

なお、以下の各測定において、実施例1~28および比較例1~12のゴム組成物を用いて、転がり抵抗試験、フィラー分散および硬度測定をおこない、加硫前のゴム組成物を用いて粘着力測定をおこなった(表1~4)。また、実施例1~16および比較例1~5のゴム組成物を用いて、耐摩耗性およびウェットスキッド試験をおこない(表1~2)、実施例17~28および比較例6~9のゴム組成物を用いて、引裂試験、デマチャ屈曲亀裂成長試験および定伸張疲労試験をおこなった(表3~4)。なお、表1では比較例1を、表2では比較例3を、および表3~4では比較例6をそれぞれ基準配合とした。また、

50

耐オゾン性試験についても、実施例 1 ~ 28 および比較例 1 ~ 12 で行った。

【0063】

(転がり抵抗試験)

加硫ゴム組成物として、2mm×130mm×130mmのゴムスラブシートを作製し、そこから測定用試験片を切り出し、粘弾性スペクトロメーターVES((株)岩本製作所製)を用いて、温度70、初期歪10%、動歪2%、周波数10Hzの条件下で、各試験用ゴム組成物のtanδを測定し、基準配合の転がり抵抗指数を100として、下記計算式により、転がり抵抗特性をそれぞれ指数表示した。指数が大きいほど転がり抵抗が低く、優れることを示す。

$$(\text{転がり抵抗指数}) = (\text{基準配合のtan}\delta / \text{各配合のtan}\delta) \times 100$$

10

【0064】

(フィラーの分散)

加硫ゴム組成物として、2mm×130mm×130mmのゴムスラブシートを作製し、そこから測定用試験片を切り出し、JIS K 6812「ポリオレフィン管、継手及びコンパウンドの顔料分散又はカーボン分散の評価方法」に準じて、加硫ゴム組成物中のシリカの凝集塊をカウントして、分散率(%)をそれぞれ算出して、基準配合の分散率を100として、分散率をそれぞれ指数表示した。フィラー分散指数が大きいほどフィラーが分散し、優れることを示す。

【0065】

(硬度)

JIS K 6253「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの硬さ試験方法」に基づき、タイプAデュロメーターを用いて、加硫ゴム組成物の硬度を測定し、基準配合のゴム硬度指数を100として、下記計算式により、ゴム硬度を指数表示した。ゴム硬度指数が大きいほど硬度が大きくなる。この指数が100から大きくはなると好ましくない。

$$(\text{ゴム硬度指数}) = (\text{各配合のゴム硬度} / \text{基準配合のゴム硬度}) \times 100$$

20

【0066】

(耐オゾン性試験)

JIS K 6259「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - 耐オゾン性の求め方」に基づき、動的オゾン劣化試験を行い、往復運動の周波数0.5±0.025Hz、オゾン濃度50±5pphm、試験温度40、引張歪20±2%の条件下で、48時間試験した後の亀裂の状態を観察することで、耐オゾン性を評価した。なお、評価方法は、JISに記載の方式にしたがい、亀裂の数と大きさを表した。なお、アルファベット(A、BおよびC)は、Aが亀裂の数が少なく、Cが亀裂の数が大きいことを示し、数字は、大きいほど、亀裂の大きさが大きいことを示し、「なし」は、クラックが発生しなかったことを示す。

30

【0067】

(粘着力)

東洋精機製作所製PICMA・タックテスタを用いて、上昇スピード30mm/min、測定時間2.5秒の条件下で、温度23、湿度55%での未加硫ゴム組成物の粘着力[N]を測定し、基準配合の粘着力指数を100として、下記計算式により、粘着力を指数表示した。粘着力指数が大きいほど粘着力が大きく、優れていることを示す。

$$(\text{粘着力指数}) = (\text{各配合の粘着力} / \text{基準配合の粘着力}) \times 100$$

40

【0068】

(耐摩耗性)

ランボーン摩耗試験機にて、負荷荷重2.5kg、温度20、スリップ率40%、試験時間2分間の条件下で、各加硫ゴム組成物から得られたランボーン摩耗試験用加硫ゴム試験片を摩耗させて、ランボーン摩耗量を測定し、各配合の容積損失量をそれぞれ計算し、基準配合の耐摩耗性指数を100として、下記計算式により耐摩耗性をそれぞれ指数表示した。耐摩耗性指数が大きいほど耐摩耗性が優れることを示す。

$$(\text{耐摩耗性指数}) = (\text{基準配合の容積損失量} / \text{各配合の容積損失量}) \times 100$$

【0069】

50

(ウェットグリップ性能)

スタンレー社製のポータブルスキッドテスターを用いて、ASTM E303-83の方法にしたがって、各試験用ゴム組成物の最大摩擦係数を測定し、基準配合のウェットグリップ性能指数を100として、下記計算式で指数表示した。ウェットグリップ性能指数が大きいほどウェットグリップ性能が優れる。

$$(\text{ウェットグリップ性能指数}) = (\text{各配合の数値} / \text{基準配合の数値}) \times 100$$

【0070】

(引裂試験)

JIS K6252「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム - 引裂強さの求め方」に準じて、切り込みなしのアングル形の試験片を用いることにより、引裂強さ(N/mm)を求め、基準配合の引裂強さ指数を100として、以下の式により、引裂強さ指数を算出した。引裂強さ指数が大きいほど、引裂強さが大きく、優れていることを示す。

(引裂強さ指数)

$$= (\text{各配合の引裂強さ}) / (\text{比較例6の引裂強さ}) \times 100$$

【0071】

(デマチャ屈曲亀裂成長試験)

JIS K6260「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムのデマチャ屈曲亀裂試験方法」に準じて、温度23℃、相対湿度55%の条件下で、加硫ゴム組成物のサンプルに関して、100万回試験後の亀裂長さ、あるいは成長が1mmになるまでの回数を測定し、得られた回数および亀裂長さをもとに、加硫ゴム組成物のサンプルに1mmの亀裂が成長するまでの屈曲回数を常用対数値で表現する。なお、70%および110%とは、もとの加硫ゴム組成物のサンプルの長さに対する伸び率を表し、該常用対数値が大きいほど亀裂が成長しにくく、耐亀裂成長性が優れていることを示す。

【0072】

(定伸張疲労試験)

3号ダンベルを用いて、初期亀裂を入れずに、最大歪み50%、周波数5Hzの条件下で、定歪み繰り返し伸張試験を行なった。これを500万回繰り返し、破断したものを×、クラックや傷が入ったものを○、異常がないものを△とした。

【0073】

試験結果を表1～4に示す。

【0074】

10

20

30

【表 1】

表 1

		参考例								比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	
配合(重量部)	工程 1	SBR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		NR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		シリカ	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		シランカップリング剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
		大豆油	17.5	—	17.5	—	17.5	—	17.5	—	35	—
		アロマオイル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35
		テルペン系(共)重合体(1)	17.5	35	—	—	—	—	—	—	—	—
		テルペン系(共)重合体(2)	—	—	17.5	35	—	—	—	—	—	—
		テルペン系(共)重合体(3)	—	—	—	—	17.5	35	—	—	—	—
		テルペン系(共)重合体(4)	—	—	—	—	—	—	17.5	35	—	—
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	老化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	工程 2	シリカ	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
		シランカップリング剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	工程 3	硫黄	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	
	加硫促進剤BBS	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
	加硫促進剤DPG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	転がり抵抗指数	100	99	102	101	101	100	101	100	100	97	
	耐摩耗性指数	134	136	135	138	132	133	131	132	100	130	
	ウェットグリップ性能指数	104	107	105	108	108	111	107	110	100	106	
	フィラー分散指数	111	115	112	116	114	118	113	117	100	110	
	ゴム硬度指数	100	99	100	100	100	100	101	101	100	100	
	耐オゾン性試験	C-2	C-2	B-2	B-2	A-2	なし	B-2	B-2	C-2	C-2	
	粘着力指数	137	142	138	144	147	154	143	150	100	104	

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

			実施例								比較例		
			9	10	11	12	13	14	15	16	3	4	5
配合(重量部)	工程1	NR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		ENR	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
		シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
		シランカップリング剤	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
		大豆油	5	—	5	—	5	—	5	—	10	—	—
		アロマオイル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
		テルペン系(共)重合体(1)	5	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		テルペン系(共)重合体(2)	—	—	5	10	—	—	—	—	—	—	—
		テルペン系(共)重合体(3)	—	—	—	—	5	10	—	—	—	—	—
		テルペン系(共)重合体(4)	—	—	—	—	—	—	5	10	—	—	—
	テルペン樹脂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	老化防止剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	工程2	硫黄	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		加硫促進剤BBS	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
評価	転がり抵抗指数	99	98	101	101	100	99	100	99	100	97	83	
	耐摩耗性指数	110	111	112	113	108	108	107	107	100	106	77	
	ウェットグリップ性能指数	100	99	101	101	103	102	102	101	100	97	83	
	フィラー分散指数	112	115	113	117	115	118	114	117	100	111	91	
	ゴム硬度指数	100	100	100	100	100	101	101	102	100	100	111	
	耐オゾン性試験	C-3	C-3	C-2	B-2	B-2	A-2	C-2	B-2	C-3	C-3	B-2	
	粘着力指数	114	128	114	129	126	144	121	137	100	104	138	

10

20

30

【 0 0 7 6 】

【表 3】

表 3

			実施例											
			17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
配合(重量部)	工程1	NR	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		シリカ	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
		シランカップリング剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		テルペン系(共)重合体(1)	2.5	5	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		テルペン系(共)重合体(2)	—	—	—	2.5	5	10	—	—	—	—	—	—
		テルペン系(共)重合体(3)	—	—	—	—	—	—	2.5	5	10	—	—	—
		テルペン系(共)重合体(4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	5	10
		ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	ワックス	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	工程2	ENR	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
	工程3	硫黄	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	
加硫促進剤BBS		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
評価	転がり抵抗指数	99	100	101	101	103	105	98	98	98	98	98		
	引裂強さ指数	100	100	100	103	104	104	101	101	100	101	101		
	フィラー分散指数	111	112	113	113	116	118	114	115	116	113	114		
	ゴム硬度指数	98	97	96	98	97	96	98	97	96	99	98		
	耐オゾン性試験	C-3	C-3	C-3	C-2	C-2	C-2	B-2	B-2	B-2	C-2	C-2		
	粘着力指数	128	136	143	129	136	144	142	149	155	137	142		
	デマチャ屈曲亀裂成長試験													
	70%	6.3	6.4	6.5	6.5	6.6	6.7	6.4	6.5	6.6	6.3	6.4	6.4	
	110%	6.1	6.2	6.3	6.3	6.4	6.5	6.2	6.3	6.4	6.1	6.2	6.2	
	定伸張疲労試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

10

20

30

【 0 0 7 7 】

【表 4】

表 4

			比較例						
			6	7	8	9	10	11	12
配合(重量部)	工程1	NR	60	60	60	60	60	60	60
		シリカ	35	35	35	35	35	35	35
		シランカップリング剤	3	3	3	3	3	3	3
		大豆油	—	2.5	10	—	—	—	—
		アロマオイル	—	—	—	2.5	10	—	—
		テルペン樹脂	—	—	—	—	—	2.5	10
		ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3
		老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		ワックス	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
工程2	ENR	40	40	40	40	40	40	40	
工程3	硫黄	1.6	1.6	1.5	1.6	1.5	1.6	1.6	
	加硫促進剤BBS	1	1	1	1	1	1	1	
評価	転がり抵抗指数	100	98	95	97	94	99	96	
	引裂強さ指数	100	93	90	96	92	96	94	
	フィラー分散指数	100	101	101	106	108	106	106	
	ゴム硬度指数	100	98	94	100	95	98	97	
	耐オゾン性試験	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	B-2	B-2	
	粘着力指数	100	100	100	103	105	132	144	
	デマチャ屈曲亀裂成長試験								
		70%	5.7	5.5	5.2	6.0	5.7	5.9	6.0
	110%	5.6	5.3	5.0	5.8	5.5	5.5	5.6	
定伸張疲労試験	×	×	×	×	×	×	×		

## 【 0 0 7 8 】

アロマオイルや代替アロマオイル、大豆油やパーム油等の植物油脂に替えて、数平均分子量が700以下のテルペン系(共)重合体を用いることにより、転がり抵抗および硬度を維持し、シリカ等のフィラーの分散性および粘着性を向上させることができた。さらに、実施例1~16では、ウェットスキッド特性を維持し、耐摩耗性を大幅に向上させることができ、実施例17~28では、引裂強度を維持し、耐クラック性を向上させることができた。とくに、テルペン系(共)重合体の水添物を使用した実施例3~8、11~16および20~28では、耐オゾン性を向上させることもできた。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

- (72)発明者 市川 直哉  
兵庫県神戸市中央区筒井町2丁目1番1号 S R I 研究開発株式会社内
- (72)発明者 和田 孝雄  
兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 特開2005-187634(JP,A)  
特開2006-249324(JP,A)  
特表2008-518060(JP,A)  
特開平10-250307(JP,A)  
特開2000-119636(JP,A)  
特開2004-002584(JP,A)  
特開2000-233454(JP,A)  
特開2001-089597(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 7/00 - 21/02  
C08L 91/00 - 91/08