

(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2010-77257

(P2010-77257A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 7/00 (2006.01)</b>	CO8L 7/00	4J002
<b>CO8L 15/00 (2006.01)</b>	CO8L 15/00	
<b>CO8K 3/04 (2006.01)</b>	CO8K 3/04	
<b>CO8K 3/36 (2006.01)</b>	CO8K 3/36	
<b>CO8K 5/40 (2006.01)</b>	CO8K 5/40	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-246462 (P2008-246462)  
 (22) 出願日 平成20年9月25日 (2008.9.25)

(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 100068685  
 弁理士 斎下 和彦  
 (74) 代理人 100068685  
 弁理士 小川 信一  
 (74) 代理人 100068854  
 弁理士 野口 賢照  
 (72) 発明者 亀田 慶寛  
 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  
 Fターム(参考) 4J002 AC01W AC11X AE053 DA036 DJ017  
 EV168 EX089 FD017 FD023 FD146  
 FD158 GN01

(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】天然ゴムを主成分にしながら、ドライグリップ性能及びウェットグリップ性能を従来レベル若しくはそれ以上のレベルにするようにしたタイヤトレッド用ゴム組成物を提供する。

【解決手段】天然ゴム50～90重量%とエポキシ化天然ゴム10～50重量%とからなるゴム成分100重量部に対し、窒素吸着比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であるカーボンブラックを20重量部以下、シリカを60～120重量部、天然可塑剤を5～20重量部、テトラベンジルチウラムジスルフィドを0.05～2重量部配合すると共に、特定のメルカプトシランカップリング剤を前記シリカ配合量の1～20重量%配合したことを特徴とする。

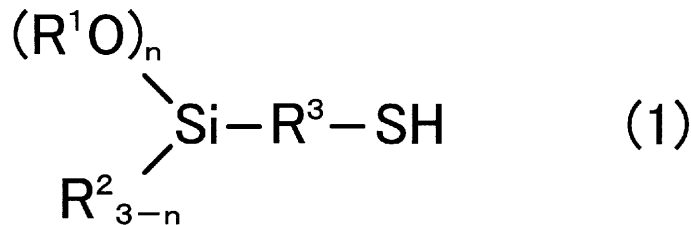
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

天然ゴム 50 ~ 90 重量% とエポキシ化天然ゴム 10 ~ 50 重量% とからなるゴム成分 100 重量部に対し、窒素吸着比表面積が  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であるカーボンブラックを 20 重量部以下、シリカを 60 ~ 120 重量部、天然可塑剤を 5 ~ 20 重量部、テトラベンジルチウラムジスルフィドを 0.05 ~ 2 重量部配合すると共に、下記式 (1) で表されるメルカプトシランカップリング剤を前記シリカ配合量の 1 ~ 20 重量% 配合したタイヤトレッド用ゴム組成物。

## 【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 18 のヘテロ原子を含む官能基を有していてもよいアルキル基であり、 $\text{R}^3$  はメチレン基又は炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基であり、 $n$  は 1 ~ 3 の整数である。)

## 【請求項 2】

前記天然可塑剤が、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、テルペン油、テルペン低重合体から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物によりトレッド部を構成した空気入りタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物に関し、更に詳しくは、天然ゴムを主成分にしながら、ドライグリップ性能及びウェットグリップ性能を従来レベル以上にするタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、乗用車用空気入りタイヤでは、トレッド部を構成するゴム組成物にスチレンブタジエンゴムを配合することにより、高速走行時における乾燥路面でのドライグリップ性能と湿潤路面でのウェットグリップ性能とを高いレベルで兼備させることが行なわれている。例えば、特許文献 1 は、ガラス転移温度が高いスチレンブタジエンゴムを主成分とするゴム成分に、カーボンブラック、シリカなどを配合したゴム組成物をタイヤトレッドに使用することにより、湿潤路面における制動距離を短くすることを提案している。

## 【0003】

一方、近年において、石油資源の枯渇問題が採り上げられるようになって、空気入りタイヤの製造に当たっても、石油資源以外から得られる原材料を使用することが検討されるようになり、石油資源から得られるスチレンブタジエンゴム等の代わりに、天然ゴムを使用することが試みられている。しかしながら、上述したトレッドゴム組成物において、スチレンブタジエンゴムを天然ゴムに置き換えると、ドライグリップ性能及びウェットグリップ性能が共に低下するという問題があった。

## 【特許文献 1】国際公開第 2006/028254 号パンフレット

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、天然ゴムを主成分にしながら、ドライグリップ性能及びウェットグリップ性能を従来レベル若しくはそれ以上のレベルにするようにしたタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することにある。

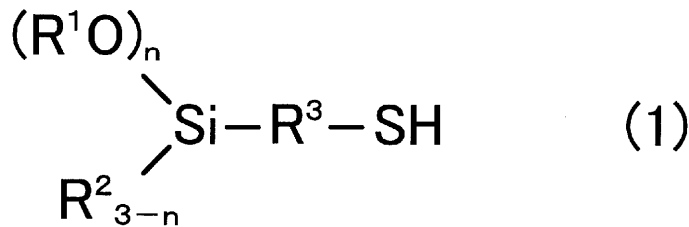
【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的を達成する本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、天然ゴム50～90重量%とエポキシ化天然ゴム10～50重量%とからなるゴム成分100重量部に対し、窒素吸着比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であるカーボンブラックを20重量部以下、シリカを60～120重量部、天然可塑剤を5～20重量部、テトラベンジルチウラムジスルフィドを0.05～2重量部配合すると共に、下記式(1)で表されるメルカプトシランカップリング剤を前記シリカ配合量の1～20重量%配合したことを特徴とする。

10

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～18のヘテロ原子を含む官能基を有していてもよいアルキル基であり、R<sup>3</sup>はメチレン基又は炭素数2～8のアルキレン基であり、nは1～3の整数である。)

20

【0006】

前記天然可塑剤は、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、テルペン油、テルペン低重合体から選ばれる少なくとも1種であるとよい。このタイヤトレッド用ゴム組成物は、空気入りタイヤのトレッド部を構成するのに好適である。

【発明の効果】

【0007】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、天然ゴム50～90重量%とエポキシ化天然ゴム10～50重量%とからなるゴム成分100重量部に対し、窒素吸着比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であるカーボンブラックを20重量部以下、シリカを60～120重量部、テトラベンジルチウラムジスルフィドを0.05～2重量部配合し、かつメルカプト基を有する特定のシランカップリング剤をシリカ配合量の1～20重量%配合すると共に、天然可塑剤を5～20重量部配合したことにより、天然ゴムからなるゴム成分と天然可塑剤との親和性が高いためゴム成分の混合性を改良することによりシリカの分散性を向上するので、非石油資源の天然ゴムを主成分にしながら、ドライグリップ性能とウェットグリップ性能とをスチレンブタジエンゴムを主成分とするゴム組成物のレベルとほぼ同等のレベル若しくはそれ以上にすることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物において、ゴム成分は天然ゴムとエポキシ化天然ゴムとからなる。したがって、スチレンブタジエンゴム等の石油資源から得られるゴムを配合しないようにすると共に、エポキシ化天然ゴムを共に配合することにより、ガラス転移温度を高くする作用によりウェットグリップ性能を向上し、かつゴム組成物の300%モジュラスが高くなり操縦安定性を向上することができる。

40

【0009】

ゴム組成物を構成するゴム成分は、天然ゴム50～90重量%とエポキシ化天然ゴム10～50重量%とを含むようにする。好ましくは天然ゴムが50～75重量%、エポキシ化天然ゴムが25～50重量%にするとよい。天然ゴムの配合量が50重量%未満であると、ドライグリップ性能が不足する。また、天然ゴムの配合量が90重量%を超えると、

50

ウェットグリップ性能が不足する。同様に、エポキシ化天然ゴムの配合量が10重量%未満であると、ウェットグリップ性能が不足する。また、エポキシ化天然ゴムの配合量が50重量%を超えると、ドライグリップ性能が不足する。

【0010】

本発明では、エポキシ化天然ゴムとしてエポキシ化率が、好ましくは10～60%、より好ましくは20～50%のものを使用するとよい。エポキシ化天然ゴムのエポキシ化率が10%より低いと、ウェットグリップ性能を向上することができない。また、エポキシ化天然ゴムのエポキシ化率が60%を超えると、天然ゴムとの相溶性が悪化すると共に、転がり抵抗が悪化する。

【0011】

本発明において、カーボンブラックを配合することによりゴム剛性を大きくすることによりドライグリップ性能を高くする。カーボンブラックの配合量は、ゴム成分100重量部に対し20重量部以下、好ましくは5～20重量部にする。カーボンブラック配合量が20重量部を超えると、ウェットグリップ性能が不足する。

【0012】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物で使用するカーボンブラックは、窒素吸着比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは100～150m<sup>2</sup>/gである。カーボンブラックの窒素吸着比表面積が100m<sup>2</sup>/g未満であると、ドライグリップ性能が不足する。また、耐摩耗性が低下する。本発明において、カーボンブラックの窒素吸着比表面積は、JIS K 6217-2に準拠して求めたものとする。

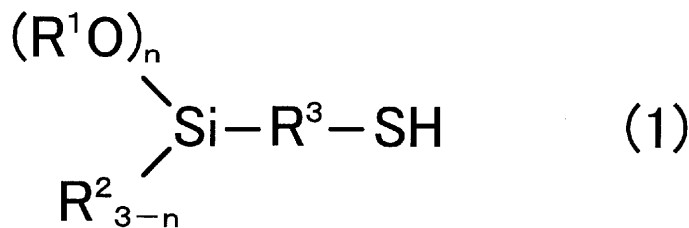
【0013】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、シリカを配合することによりウェットグリップ性能を向上させる。シリカの配合量は、ゴム成分100重量部に対し60～120重量部、好ましくは60～100重量部にする。シリカ配合量が60重量部未満であるとウェットグリップ性能が低下する。また、シリカ配合量が120重量部を超えると、ドライグリップ性能が低下すると共に、耐摩耗性が低下する。本発明で使用するシリカとしては、通常タイヤトレッド用ゴム組成物に配合されるシリカ、例えば湿式法シリカ、乾式法シリカあるいは表面処理シリカなどを使用することができる。

【0014】

また、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、シリカと共に下記式(1)で表されるメルカプトシランカップリング剤を配合することにより、シリカの分散性を向上させるのでウェットグリップ性能を一層向上することができる。

【化2】



式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～18のアルキル基であり、O、N、S等のヘテロ原子を含む官能基を有するアルキル基であってもよい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、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、オクチル基などから選ばれるとよい。R<sup>3</sup>はメチレン基又は炭素数2～8のアルキレン基であり、好ましくはエチレン基又はプロピレン基である。nは1～3の整数であり、好ましくは3である。

【0015】

上記式(1)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3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシランを例示す

10

20

30

40

50

ることができる。なかでも3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい。これらのメルカプトシランカップリング剤は、単独で配合してもよいし、複数を組合わせて配合してもよい。

【0016】

本発明において、メルカプトシランカップリング剤の配合量は、シリカ配合量の1~20重量%、好ましくは4~14重量%にする。メルカプトシランカップリング剤の配合量が1重量%未満では、ゴム成分に対するシリカの分散性を向上することができず、ウェットグリップ性能が不足する。また、メルカプトシランカップリング剤の配合量が20重量%を超えると、早期加硫を起こしやすくなり成形加工性が悪化する。

【0017】

本発明のタイヤレッド用ゴム組成物において、天然可塑剤を配合することにより、ゴム成分中のシリカの分散性を向上するので、ドライグリップ性能とウェットグリップ性能とを、スチレンブタジエンゴムを配合したゴム組成物とほぼ同等のレベル若しくはそれ以上のレベルにすることができる。これは、天然ゴムからなるゴム成分と天然可塑剤との親和性が高いためゴム成分の混合性が改良され、シリカがゴム成分中に分散しやすくなるためと考えられる。

【0018】

本発明において、天然可塑剤の配合量は、ゴム成分100重量部に対し5~20重量部、好ましくは5~18重量部にする。天然可塑剤の配合量が5重量部未満であると、シリカの分散性を向上する効果が得られない。また、天然可塑剤の配合量が20重量部を超えると、混合中にオイルスリップを起こし充填剤の分散性が悪化しやすくなる。

【0019】

本発明で使用する天然可塑剤とは、石油資源以外の原材料から得られた可塑剤であり、例えばテルペン樹脂、水添テルペン樹脂、テルペン油、テルペン低重合体等を例示することができる。これらの天然可塑剤は、単独で配合してもよいし、複数を組合わせて配合してもよい。

【0020】

また、天然可塑剤は、市販品の中から入手可能であり、テルペン樹脂としては、例えばヤスハラケミカル社製YSレジンを例示することができる。また、水添テルペン樹脂としては例えばヤスハラケミカル社製クリアロンを例示することができる。さらにテルペン油としてはヤスハラケミカル社製パインタール、テルペン低重合体としてはヤスハラケミカル社製ダイマロンを例示することができる。

【0021】

本発明のタイヤレッド用ゴム組成物は、テトラベンジルチウラムジスルフィドを加硫促進剤として配合することにより、ドライグリップ性能を向上可能にする。テトラベンジルチウラムジスルフィドの配合量は、ゴム成分100重量部に対し0.05~2重量部、好ましくは0.05~1.2重量部である。テトラベンジルチウラムジスルフィド配合量が0.05重量部未満であるとドライグリップ性能を向上することができない。また、テトラベンジルチウラムジスルフィドの配合量が2重量部を超えると、却ってウェットグリップ性能及びドライグリップ性能が低下する。また、成形加工時にゴム焼けが起こりやすくなる。

【0022】

本発明のタイヤレッド用ゴム組成物には、上述した成分に加えてクレー、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、マイカ、タルク等の無機充填剤、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、可塑剤などのゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤を配合することができる。これらの添加剤は一般的な方法で混練してゴム組成物とし、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。本発明のゴム組成物は、公知のゴム用混練機械、例えばバンパリーミキサー、ニーダー、ロール等を使用して、上記各成分を混合することによって製造することができる。

10

20

30

40

50

## 【0023】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、空気入りタイヤのトレッド部に使用するのが好適である。このタイヤトレッド用ゴム組成物を使用したトレッド部を備えた空気入りタイヤは、非石油資源である天然ゴムを主成分にしながら、ウェットグリップ性能とドライグリップ性能とを従来レベルとほぼ同等かそれ以上のレベルにすることができる。

## 【0024】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、これにより本発明の範囲が制限を受けるものではない。

## 【実施例】

## 【0025】

表1に示す配合からなる8種類のゴム組成物(実施例1~5、比較例1~3)を、それぞれ硫黄、加硫促進剤を除く配合成分を秤量し、1.7Lのパンバリーミキサーで5分間混練し、温度160でマスターバッチを放出し室温冷却した。このマスターバッチを1.7Lのパンバリーミキサーで、硫黄、加硫促進剤及びテトラベンジルチウラムジスルフィドを加え混合し、タイヤトレッド用ゴム組成物を調製した。

10

## 【0026】

得られた8種類のゴム組成物の加硫時間を下記に示す方法により測定した。また、8種類のゴム組成物をそれぞれ所定形状の金型中で、160、25分間加硫して試験片を作製し、300%モジュラス及び動的弾性率を下記に示す方法により測定した。

## 【0027】

## 加硫時間

得られたゴム組成物の加硫時間を、JIS K6300に準拠し、160で95%加硫度に達するまでの時間を測定した。得られた結果は、比較例1の値を100とする指数で表わし表1に示した。この指数が小さいほど加硫時間が短く、工業作業性が優れることを意味する。

20

## 【0028】

## 300%モジュラス

得られた試験片の300%モジュラスを、JIS K6251に準拠し、3号ダンベル型試験片、25、引張り速度500mm/分の条件で測定した。得られた結果は、比較例1の値を100とする指数で表わし表1に示した。この指数が大きいほど300%モジュラスが高く、操縦安定性に優れることを意味する。

30

## 【0029】

## 動的弾性率(ウェットグリップ性能及びドライグリップ性能)

得られた試験片の動的弾性率Eを、東洋精機製作所社製粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hzで、温度-10及び60の条件で測定した。得られた結果は、それぞれ比較例1の値を100とする指数で表わし、温度-10における動的弾性率Eの指数をウェットグリップ性能とし、温度60における動的弾性率Eの指数をドライグリップ性能として表1に示した。温度-10における動的弾性率Eの指数が大きいほどウェットグリップ性能が優れ、温度60における動的弾性率Eの指数が大きいほどドライグリップ性能が優れることを意味する。

40

## 【0030】

【表 1】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
NR	100	50	50	60	75	90	75	75
重量部								
ENR		50	50	40	25	10	25	25
重量部								
カーボンブラック	10	10	30	10	10	10	10	10
重量部								
シリカ	70	70	40	70	70	70	100	70
重量部								
カップリング剤 1	5.6	5.6						
重量部								
カップリング剤 2			3.2	5.6	5.6	5.6	9.0	5.6
重量部								
亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2
重量部								
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
重量部								
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
重量部								
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1
重量部								
アロマオイル	12	12	12					
重量部								
天然可塑剤 1				12	12	12	12	
重量部								
天然可塑剤 2								12
重量部								
加硫促進剤 1	2	2	2	2	2	2	2	2
重量部								
加硫促進剤 2	1	1						
重量部								
加硫促進剤 3			0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
重量部								
硫黄	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.5	1.7
重量部								
加硫時間	100	120	95	90	86	83	92	94
指数								
300%モジュラス	100	120	125	130	128	118	145	113
指数								
ウエットグリップ性	100	105	95	108	105	102	100	105
指数								
ドライグリップ性	100	90	100	103	107	105	135	110
指数								

なお、表 1 において使用した原材料の種類を下記に示す。

N R : 天然ゴム、R S S # 3

E N R : エポキシ化天然ゴム、エポキシ化率 2 5 %、クンブーランガスリー製 2 5 % エポキシ化天然ゴム

カーボンブラック : 東海カーボン社製シースト 6、窒素吸着比表面積 1 1 9 m<sup>2</sup> / g

シリカ : D e g u s s a 社製 V N - 3

カップリング剤 1 : ビス - ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) テトラスルフィド、D e g u s s a 社製 S i 6 9

カップリング剤 2 : 3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、D e g u s s a 社製 S i 2 6 3

亜鉛華 : 正同化学工業社製酸化亜鉛 3 種

ステアリン酸 : 日油社製ビーズステアリン酸 Y R

老化防止剤 : 大内新興化学工業社製ノクラック 6 C

ワックス : 大内新興化学工業社製パラフィンワックス

アロマオイル : 昭和シェル石油社製アロマ油 4 号

天然可塑剤 1 : テルペン低重合体、ヤスハラケミカル社製ダイマロン

天然可塑剤 2 : テルペン樹脂、ヤスハラケミカル社製 Y S レジン P X

加硫促進剤 1 : N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学工業社製ノクセラ - C Z - G

加硫促進剤 2 : ジフェニルグアニジン、大内新興化学工業社製ノクセラ - D - G

加硫促進剤 3 : テトラベンジルチウラムジスルフィド、F L E X S Y S 社製 P E R K A C I T T B z T D

硫黄 : 細井化学工業社製油処理硫黄

10

20

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<b>C 0 8 K</b>	<b>5/548</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 K</b>	<b>5/548</b>		
<b>B 6 0 C</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 6 0 C</b>	<b>1/00</b>	<b>A</b>	