

(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2014-185231

(P2014-185231A)

(43) 公開日 平成26年10月2日(2014.10.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 21/00 (2006.01)	CO8L 21/00	4J002
CO8L 61/14 (2006.01)	CO8L 61/14	4J033
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
CO8L 61/06 (2006.01)	CO8L 61/06	
CO8G 8/32 (2006.01)	CO8G 8/32	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-60497 (P2013-60497)
 (22) 出願日 平成25年3月22日 (2013.3.22)

(71) 出願人 000002141
 住友ベークライト株式会社
 東京都品川区東品川2丁目5番8号
 (72) 発明者 鮎田 梓
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住
 友ベークライト株式会社内
 Fターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081
 BB151 BB181 CC033 CC082 DA040
 DJ016 FD016 FD140 FD142 GN01
 4J033 CA37 HA13 HB01

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 ゴムに配合した場合、硬化性に優れ、靱性や伸びの低下を招くことなくゴム組成物に高い弾性率を付与することができるカシュー変性レゾール型フェノール樹脂をノボラック型フェノール樹脂の硬化剤として配合してなるゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明のゴム組成物は、ゴム、シリカ及びノボラック型フェノール樹脂を含むゴム組成物であって、シリカの含有量がゴム100質量部に対して30質量部以上、90質量部以下の範囲であり、ノボラック型フェノール樹脂の含有量がゴム100質量部に対して0.1質量部以上、30質量部以下の範囲であり、ノボラック型フェノール樹脂の硬化剤としてカシュー変性レゾール型フェノール樹脂を含み、カシュー変性レゾール型フェノール樹脂の含有量がノボラック型フェノール樹脂100質量部に対して20質量部以上、500質量部以下の範囲であることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム、シリカ及びノボラック型フェノール樹脂を含むゴム組成物であって、前記シリカの含有量が前記ゴム 100 質量部に対して 30 質量部以上、90 質量部以下の範囲であり、

前記ノボラック型フェノール樹脂の含有量が前記ゴム 100 質量部に対して 0.1 質量部以上、30 質量部以下の範囲であり、

前記ノボラック型フェノール樹脂の硬化剤としてカシュー変性レゾール型フェノール樹脂を含み、

前記カシュー変性レゾール型フェノール樹脂の含有量が前記ノボラック型フェノール樹脂 100 質量部に対して 20 質量部以上、500 質量部以下の範囲であることを特徴とするゴム組成物。

10

【請求項 2】

前記カシュー変性レゾール型フェノール樹脂のカシュー変性率が 5 質量%以上、80 質量%以下である請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

前記カシュー変性レゾール型フェノール樹脂の水分量が 5 質量%以下である請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】

前記カシュー変性レゾール型フェノール樹脂が前記シリカに担持されたものを含む請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

20

【請求項 5】

前記ゴム組成物がタイヤトレッド用である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物に関するものであり、とりわけ、カシュー変性レゾール型フェノール樹脂をノボラック型樹脂の硬化剤として配合したゴム組成物に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

フェノール樹脂は、土木・建築用材料、各種工業製品材料、汎用日用品など様々な種類の用途に用いられている。これらの中でも、ゴム材料には、原料ゴムにフェノール樹脂等の様々な添加剤を加えた複合材料が使用され、要求される耐摩耗性、耐クラック性、耐外傷性など種々の特性向上が試みられている。

【0003】

例えば、主原料であるゴムには、BR（ブタジエンゴム）、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）などの各種合成ゴムや天然ゴムが用いられるが、これらのゴム材料に、耐摩耗性能や機械的強度を与えるためには、フェノール樹脂のような弾性率の高い熱硬化性樹脂を配合したり、硫黄、加硫促進剤、カーボンブラック等の配合剤を多量に配合したりする方法などが実施されている。

40

【0004】

ゴム材料などの各種材料にフェノール樹脂を配合する場合、通常はノボラック型のフェノール樹脂を硬化剤であるヘキサメチレントラミン又はヘキサメトキシメチルメラミンとともに用いる（例えば、特許文献 1 参照。）が、シリカ配合系のゴム組成物では特性が向上しにくいという問題がある。この原因として、シリカ配合系では、フェノール樹脂の硬化が遅くなっている可能性が考えられる。

【0005】

フェノール樹脂をゴムの加硫時間内に十分に硬化させるため、フェノール樹脂の硬化促

50

進剤などを添加するなどして、硬化性の改善が試みられてきた。しかし、十分な効果がみられているとは言い難い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-195647号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、ゴムに配合した場合、硬化性に優れ、靱性や伸びの低下を招くことなくゴム組成物に高い弾性率を付与することができるカシュー変性レゾール型フェノール樹脂をノボラック型フェノール樹脂の硬化剤として配合してなるゴム組成物を提供するものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

このような目的は、以下の本発明により達成される。

【0009】

本発明のゴム組成物は、ゴム、シリカ及びノボラック型フェノール樹脂を含むゴム組成物であって、前記シリカの含有量が前記ゴム100質量部に対して30質量部以上、90質量部以下の範囲であり、前記ノボラック型フェノール樹脂の含有量が前記ゴム100質量部に対して0.1質量部以上、30質量部以下の範囲であり、前記ノボラック型フェノール樹脂の硬化剤としてカシュー変性レゾール型フェノール樹脂を含み、前記カシュー変性レゾール型フェノール樹脂の含有量が前記ノボラック型フェノール樹脂100質量部に対して20質量部以上、500質量部以下の範囲であることを特徴とする。

20

【0010】

本発明のゴム組成物は、前記カシュー変性レゾール型フェノール樹脂のカシュー変性率が5質量%以上、80質量%以下であることをもつとすることができる。

【0011】

本発明のゴム組成物は、前記カシュー変性レゾール型フェノール樹脂の水分量が5質量%以下であるものとするすることができる。

30

【0012】

本発明のゴム組成物は、前記カシュー変性レゾール型フェノール樹脂が前記シリカに担持されたものを含むものとするすることができる。

【0013】

本発明のゴム組成物は、前記ゴム組成物がタイヤトレッド用であるものとするすることができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明に従うと、硬化性に優れ、靱性や伸びの低下を招くことなく、高い弾性率を有するゴム組成物を得ることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下に、本発明について詳細に説明する。

まず、本発明のゴム組成物について説明する。

本発明のゴム組成物は、ゴム、シリカ及びノボラック型フェノール樹脂を含むゴム組成物であって、シリカの含有量がゴム100質量部に対して30質量部以上、90質量部以下の範囲、好ましくは40質量部以上、85質量部以下の範囲であり、ノボラック型フェノール樹脂の含有量がゴム100質量部に対して0.1質量部以上、30質量部以下の範囲、好ましくは5質量部以上、25質量部以下の範囲であり、ノボラック型フェノール樹脂の硬化剤としてカシュー変性レゾール型フェノール樹脂を含み、カシュー変性レゾー

50

ル型フェノール樹脂の含有量がノボラック型フェノール樹脂 100 質量部に対して 20 質量部以上、500 質量部以下の範囲、好ましくは 30 質量部以上、180 質量部以下であることを特徴とする。これにより、硬化性に優れ、靱性や伸びの低下を招くことなく、高い弾性率を有するゴム組成物を得ることができる。シリカの含有量が上記範囲より多いと作業性が悪くなる恐れがあり、上記範囲未満ではゴム組成物の強度が低下する恐れがある。また、ノボラック型フェノール樹脂及びカシュー変性レゾール型フェノール樹脂の含有量が上記範囲より多いと未加硫ゴムの粘度が高くなり、作業性が悪くなる恐れがあり、上記範囲未満では十分な補強性が得られない恐れがある。

【0016】

本発明のゴム組成物に用いるゴムに特に制限はないが、例えばスチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR)、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、イソブレンブタジエンゴム (IBR)、ブチルゴム (IIR)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム (NBR) などが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、又は任意に組み合わせて用いることができる。なかでも、ゴムの強度という点から、NR、SBR、IR、BRを用いるのが好ましい。

10

【0017】

本発明のゴム組成物に用いるシリカは特に制限はないが、窒素吸着比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。上記下限値未満では補強効果が小さくなる傾向がある。また、上記上限値を超えるとシリカの分散性が悪くなる傾向がある。市販されているシリカとしてはニップシール A Q (東ソー・シリカ (株) 製)、トクシール U ((株) トクヤマ製) などが挙げられる。

20

【0018】

本発明のゴム組成物に用いるノボラック型フェノール樹脂は、特に限定されないが、フェノール類とアルデヒド類を酸性触媒下で反応させて得ることができる。本発明のゴム組成物に用いるノボラック型フェノール樹脂に用いられるフェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のクレゾール類、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール等のキシレノール類、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール等のエチルフェノール類、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール等のブチルフェノール類、p-tert-アミルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-クミルフェノール等のアルキルフェノール類、フルオロフェノール、クロロフェノール、プロモフェノール、ヨードフェノール等のハロゲン化フェノール類、p-フェニルフェノール、アミノフェノール、ニトロフェノール、ジニトロフェノール、トリニトロフェノール等のフェノール置換体、及び、1-ナフトール、2-ナフトール等の 1 官能のフェノール類、レゾルシン dx、アルキルレゾルシノール、ピロガロール、カテコール、アルキルカテコール、ヒドロキノン、アルキルヒドロキノン、フロログルシン、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ジヒドロキシナフタリン等の多官能のフェノール類などが挙げられる。これらを単独あるいは 2 種以上を混合して使用することができる。

30

40

【0019】

これらのフェノール類の中でも、フェノール、クレゾール類から選ばれるものが好ましい。これらを用いたものは、硬化性に優れ、本発明のフェノール樹脂を用いたゴム組成物における機械的強度を高めることができる。

【0020】

また、本発明のゴム組成物に用いるノボラック型フェノール樹脂に用いられるアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド水溶液、パラホルムアルデヒド等、アルデヒドを発生させる物質が挙げられる。

【0021】

本発明のゴム組成物に用いるノボラック型フェノール樹脂に用いる酸性触媒としては、

50

例えば、例えば、蔞酸、塩酸、硫酸、ジエチル硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸類、酢酸亜鉛等の金属塩類を単独又は2種類以上併せて使用できる。上記酸性触媒の使用量としては、特に限定されないが、フェノール類1モルに対して、通常、0.001モル以上、0.1モル以下とすることができる。

【0022】

本発明のゴム組成物に用いるカシュー変性レゾール型フェノール樹脂は、カシューオイルによって変性されているものであって、その変性率が5質量%以上、80質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは10質量%以上、70質量%以下である。これにより、硬化性を向上させることができる。カシューオイルによる変性量が上記範囲より多いと、樹脂が固形状態を維持できないため、作業性が非常に悪くなる恐れがあり、上記範囲より少ないとゴムとの相溶性が悪化し、ゴム組成物の強度が低下する恐れがある。カシューオイルによって変性することにより、ゴムとの相溶性が向上し、効果的にゴム組成物を補強することができる。

10

【0023】

本発明のゴム組成物に用いるカシュー変性レゾール型フェノール樹脂に用いられるフェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のクレゾール類、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール等のキシレノール類、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール等のエチルフェノール類、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール等のブチルフェノール類、p-tert-アミルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-クミルフェノール等のアルキルフェノール類、フルオロフェノール、クロロフェノール、プロモフェノール、ヨードフェノール等のハロゲン化フェノール類、p-フェニルフェノール、アミノフェノール、ニトロフェノール、ジニトロフェノール、トリニトロフェノール等のフェノール置換体、及び、1-ナフトール、2-ナフトール等の1官能のフェノール類、レゾルシン、アルキルレゾルシノール、ピロガロール、カテコール、アルキルカテコール、ヒドロキノン、アルキルヒドロキノン、フロログルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシナフタリン等の多官能のフェノール類などが挙げられる。これらを単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。

20

30

【0024】

これらのフェノール類の中でも、フェノール、クレゾール類から選ばれるものが好ましい。これらを用いたものは、硬化性に優れ、本発明のカシュー変性レゾール型フェノール樹脂を用いたゴム組成物における機械的強度を高めることができる。

【0025】

また、本発明のゴム組成物に用いるカシュー変性レゾール型フェノール樹脂に用いられるホルムアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド水溶液、パラホルムアルデヒド等、ホルムアルデヒドを発生させる物質が挙げられる。

【0026】

本発明のゴム組成物に用いるカシュー変性レゾール型フェノール樹脂は、例えば、上述したフェノール類、及びカシューオイルを、酸性触媒の存在下で反応させた後、アルデヒド類をアルカリ性触媒存在下で反応させて得ることができる。

40

【0027】

上記酸性触媒としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、三弗化ほう素、塩化第二錫、塩化第二鉄、パーフロロメタンスルホン酸などのようなフリーデルクラフト形触媒を単独または2種類以上併せて使用できる。上記酸性触媒の使用量としては、フェノール類1モルに対して、通常、0.001-0.05モルとすることができる。

【0028】

本発明のゴム組成物に用いるカシュー変性レゾール型フェノール樹脂に用いるアルカリ

50

触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、アンモニア水、トリエチルアミンなどの第3級アミン、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどアルカリ土類金属の酸化物及び水酸化物、炭酸ナトリウム、ヘキサメチレンテトラミンなどのアルカリ性物質等を単独又は2種類以上併せて使用できる。上記アルカリ性触媒の使用量としては、特に限定されないが、フェノール類1モルに対して、通常、0.001モル以上、0.1モル以下とすることができる。

【0029】

本発明のゴム組成物に用いるカシュー変性レゾール型フェノール樹脂は、水分量が5質量%以下であることが好ましい。ゴム組成物中に水分が含まれると、加硫阻害を引き起こす可能性があり、さらに、加硫後のゴム組成物が金属等に接触して使用される場合、金属を腐食する可能性があるため、水分量はできるだけ少ない方が好ましい。カシュー変性レゾール型フェノール樹脂の合成時に十分脱水することにより、水分量を低減することができる。本発明のゴム組成物に用いるカシュー変性レゾール型フェノール樹脂中の水分量は、例えば、カールフィッシャー水分計にて測定することができる。

10

【0030】

本発明では、カシュー変性レゾール型フェノール樹脂として、上述したシリカに担持されたものを用いることができる。樹脂担持シリカの製造方法としては、シランカップリング剤処理されたシリカとカシュー変性レゾール型フェノール樹脂とを加熱しながら混合する方法、有機溶剤に溶解したカシュー変性レゾール型フェノール樹脂とシランカップリング剤処理されたシリカとを混合したのち有機溶剤を揮発させる方法などが挙げられるが、特に限定されるものではない。混合機としては、ミキサー、ニーダー、ロール類などを挙げることができる。

20

【0031】

本発明のゴム組成物を製造する方法は、ゴム、シリカ、ノボラック型及びカシュー変性レゾール型フェノール樹脂に加えて、その他の補強剤（フィラー）、老化防止剤、加硫促進剤、樹脂の硬化剤等を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。

【0032】

本発明のタイヤは、本発明のゴム組成物をタイヤのトレッドに用いて、通常の方法により製造される。すなわち、上記ゴム組成物を未加硫の段階でタイヤのトレッド部の形状に押し出し加工し、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り合わせて未加硫タイヤを成形する。該未加硫タイヤを加硫機中で加熱・加圧してタイヤを得ることができる。

30

【実施例】

【0033】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。ここに記載されている「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を示す。

【0034】

<カシュー変性レゾール型フェノール樹脂の合成>

(合成例1)

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を備えた反応装置に、フェノール1000部、カシューナットオイル1000部、パラトルエンスルホン酸1部を加え、120に昇温後、2時間反応させた。反応後、37%ホルムアルデヒド水溶液1379部、水酸化ナトリウム10部を仕込み後、60で2時間反応させた。冷却後、反応系を5000Paの真空度に減圧して60まで昇温して減圧蒸留を行い、カシュー変性レゾール型フェノール樹脂A2520部を得た。得られた樹脂のカシュー変性率は45%であり、水分量は2%であった。

40

【0035】

(合成例2)

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を備えた反応装置に、フェノール1000部、カシュー

50

ーナットオイル 225 部、パラトルエンスルホン酸 1 部を加え、120 に昇温後、2 時間反応させた。反応後、37%ホルムアルデヒド水溶液 1107 部、水酸化ナトリウム 10 部を仕込み後、60 で 2 時間反応させた。冷却後、反応系を 5000 Pa の真空度に減圧して 60 まで昇温して減圧蒸留を行い、カシュー変性レゾール型フェノール樹脂 B 1645 部を得た。得られた樹脂のカシュー変性率は 10%であり、水分量は 2%であった。

【0036】

(合成例 3)

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を備えた反応装置に、フェノール 1000 部、カシューナットオイル 1445 部、パラトルエンスルホン酸 1 部を加え、120 に昇温後、2 時間反応させた。反応後、37%ホルムアルデヒド水溶液 1490 部、水酸化ナトリウム 10 部を仕込み後、60 で 2 時間反応させた。冷却後、反応系を 5000 Pa の真空度に減圧して 60 まで昇温して減圧蒸留を行い、カシュー変性レゾール型フェノール樹脂 C 3006 部を得た。得られた樹脂のカシュー変性率は 65%であり、水分量は 1%であった。

10

【0037】

(合成例 4)

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を備えた反応装置に、フェノール 1000 部、カシューナットオイル 1778 部、パラトルエンスルホン酸 1 部を加え、120 に昇温後、2 時間反応させた。反応後、37%ホルムアルデヒド水溶液 1608 部、水酸化ナトリウム 10 部を仕込み後、60 で 2 時間反応させた。冷却後、反応系を 5000 Pa の真空度に減圧して 60 まで昇温して減圧蒸留を行い、カシュー変性レゾール型フェノール樹脂 D 3383 部を得た。得られた樹脂のカシュー変性率は 85%であり、水分量は 1%であった。

20

【0038】

(合成例 5)

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を備えた反応装置に、フェノール 1000 部、カシューナットオイル 1000 部、パラトルエンスルホン酸 1 部を加え、120 に昇温後、2 時間反応させた。反応後、37%ホルムアルデヒド水溶液 1379 部、水酸化ナトリウム 10 部を仕込み後、60 で 2 時間反応させた。冷却後、反応系を 5000 Pa の真空度に減圧して 60 まで昇温して減圧蒸留を行った後、水 40 部を添加してカシュー変性レゾール型フェノール樹脂 E 2600 部を得た。得られた樹脂のカシュー変性率は 45%であり、水分量は 10%であった。

30

【0039】

(合成例 6)

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を備えた反応装置に、フェノール 1000 部、37%ホルムアルデヒド水溶液 1031 部、水酸化ナトリウム 10 部を仕込み後、徐々に昇温し、60 で 1 時間反応させ、さらに 100 で 1 時間反応させた。冷却後、反応系を 5000 Pa の真空度に減圧して 60 まで昇温して減圧蒸留を行い、レゾール型フェノール樹脂 F 1392 部を得た。得られたレゾール型フェノール樹脂 F の水分量は 2%であった。

40

【0040】

合成例 1 ~ 6 にて合成したレゾール型フェノール樹脂におけるカシュー変性率と水分量について、表 1 に示した。

【0041】

【表 1】

表 1

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6
合成したレゾール型フェノール樹脂		A	B	C	D	E	F
カシュー変性率	%	45	10	65	85	45	0
水分量 [%]	%	2	2	1	1	10	2

【0042】

<樹脂担持シリカの作製>

アセトン250部、シランカップリング剤（Z-6011（3-アミノプロピルトリエトキシシラン）東レ・ダウコーニング（株）製）2部、シリカ（東ソー・シリカ（株）ニップシールAQ）100部をヘンシェルミキサーに仕込み、均一に混ざるまで十分攪拌した後、ヘンシェルミキサーの系内を5000Paの真空度で減圧蒸留してアセトンを除去し、カップリング剤処理を施したシリカを得た。続いて、合成例で合成したレゾール型フェノール樹脂を10部添加し、80 で均一に混ざるまで十分攪拌することで樹脂担持シリカを得た。

10

【0043】

(実験例1～18)

<ゴム組成物の製造>

以下に示した各種原料、ならびに、合成例1～6で得られたレゾール型フェノール樹脂A～F及び上述の樹脂担持シリカを用い、表2に示す配合割合（質量部）で、（株）東洋精機製作所製、ラボプラスミル10C100を用いて、100 で加熱混練し、ゴム組成物を得た。

20

天然ゴム：東知製、RSS3

シリカ：東ソー・シリカ（株）ニップシールAQ（窒素吸着比表面積205m²/g）

ノボラック型樹脂：住友ベークライト製 PR-50731

酸化亜鉛：堺化学工業（株）

ステアリン酸：日油（株）ピーズステアリン酸YR

硫黄：細井化学工業（株）微粉硫黄

加硫促進剤：大内新興化学工業（株）MSA-G

【0044】

30

<加硫ゴムシートの作製>

得られたゴム組成物を、油圧プレスにて160 、20分間加硫して、厚さ2mmの加硫ゴムシートを作製した。

【0045】

<評価項目>

作製した加硫ゴムシートについて、下記の評価を行った結果を表2に示した。尚、それぞれの特性は、フェノール樹脂を配合しなかった実験例18の値を100としたときの相対的な値で示した。

<加硫ゴムシートの評価>

硬度（タイプD）

40

JIS K 6253に準拠して、東洋精機（株）製のデュロメーターを用いて、硬度（タイプD）を測定した。フェノール樹脂を配合しなかった実験例18の値を100としたときの相対的な硬度の値は、111～130が好ましく、115～120が特に好ましい。

切断時伸び

JIS K 6251に準拠して、東洋精機（株）製のストログラフを用い、引張速度50mm/分で測定した。フェノール樹脂を配合しなかった実験例18の値を100としたときの相対的な切断時の伸びの値は、80～140が好ましく、85～120が特に好ましい。

貯蔵弾性率

50

ティー・エイ・インストゥルメント・ジャパン（株）製の動的粘弾性測定装置を用い、動的歪2%の条件下で、50における貯蔵弾性率を測定した。フェノール樹脂を配合しなかった実験例18の値を100としたときの相対的な貯蔵弾性率の値は、650～1200が好ましく、670～1100が特に好ましい。

【0046】

【表2】

表2

		実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6	実験例7	実験例8	実験例9
ゴ ム 組 成 物 [部]	天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	シリカ	70	0	70	70	30	85	85	70	70
	レゾール型 フェノール樹脂	A	A	B	C	A	A	A	A	D
	樹脂担持シリカ	10	0	10	10	10	10	15	5	10
	ノボラック型 フェノール樹脂	10	10	10	10	10	10	5	15	10
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	硫黄	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	加硫促進剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	特性	硬度	118	120	112	115	111	125	112	118
切断時伸び	92	98	82	110	113	86	83	92	135	
貯蔵弾性率	960	1065	725	896	713	1108	676	1008	597	

10

		実験例10	実験例11	実験例12	実験例13	実験例14	実験例15	実験例16	実験例17	実験例18
ゴ ム 組 成 物 [部]	天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	シリカ	70	70	0	20	95	70	70	70	70
	レゾール型 フェノール樹脂	E	F	F	A	A	A	A	A	—
	樹脂担持シリカ	10	10	0	10	10	10	1	55	0
	ノボラック型 フェノール樹脂	10	10	10	10	10	35	10	10	0
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	硫黄	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	加硫促進剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	特性	硬度	109	105	106	89	126	120	65	125
切断時伸び	93	83	86	138	58	71	131	65	100	
貯蔵弾性率	642	589	637	634	982	1121	476	1159	100	

20

【0047】

表2の結果から明らかなように、ゴム、シリカ及びノボラック型フェノール樹脂を含むゴム組成物であって、シリカの含有量がゴム100質量部に対して30質量部以上、90質量部以下の範囲であり、ノボラック型フェノール樹脂の含有量がゴム100質量部に対して0.1質量部以下、30質量部以下の範囲であり、ノボラック型フェノール樹脂の硬化剤としてカシュー変性レゾール型フェノール樹脂を含み、カシュー変性レゾール型フェノール樹脂の含有量がノボラック型フェノール樹脂100質量部に対して20質量部以上、500質量部以下の範囲である実験例1～10の加硫ゴムシートでは、フェノール樹脂を配合しなかった実験例18の加硫ゴムシートとの比較において、硬化性に優れることで硬度が十分に向上し、切断時の伸びの大幅な低下を招くことなく、貯蔵弾性率が顕著に向上する結果となった。

30

40

とりわけ、カシューオイルの変性率が5質量%以上、80質量%以下であり、かつ、水分量が5質量%以下である合成例1～3で合成されたカシュー変性レゾール型フェノール樹脂A～Cを配合した実験例1～8の加硫ゴムシートでは、硬度の向上、切断時伸びの維持及び貯蔵弾性率の向上におけるバランスが特に優れた結果となった。合成例1のカシュー変性レゾール型フェノール樹脂Aをシリカに担持した実験例2の加硫ゴムシートでは、さらにその傾向が顕著であった。変性率が高い合成例4のカシュー変性レゾール型フェノール樹脂Dを配合した実験例9の加硫ゴムシートでは、実験例1～8ほどには、硬度、貯蔵弾性率が向上しない結果となった。これは、カシュー成分が多くなることにより、ゴムが軟化し、ゴム組成物の補強が十分とは言えない状態にあったためと考えられる。また、水分量が多い合成例5で合成されたカシュー変性レゾール型フェノール樹脂Eを配合した

50

実験例 10 の加硫ゴムシートでも、実験例 1 ~ 8 の加硫ゴムシートほどには、硬度、貯蔵弾性率が向上しなかった。これは、水分が硬化を阻害し、加硫時間内での硬化が必ずしも十分とは言えない状態にあったためと考えられる。また、合成例 6 で合成された未変性のレゾール型フェノール樹脂 F を配合した実験例 11、12 の加硫ゴムシートでも、硬度、貯蔵弾性率が向上しなかった。これは樹脂とゴムの相溶性が悪くなり、ゴム組成物の補強効果が十分とは言えない常態であったためと考えられる。

【0048】

一方、シリカ量が少ない実験例 13 の加硫ゴムシートでは、硬度が低下するとともに、貯蔵弾性率の向上効果が劣る結果となった。シリカ量が多い実験例 14 の加硫ゴムシートでは、切断時伸びが大幅に低下する結果となった。また、ノボラック樹脂の配合量が多い実験例 15 の加硫ゴムシートでも、切断時伸びが大幅に低下した。さらに、レゾール型フェノール樹脂の配合量が少ない実験例 16 の加硫ゴムシートでは、硬度が顕著に低下するとともに、貯蔵弾性率が向上しない結果となった。逆に、レゾール型フェノール樹脂の配合量が多い実験例 17 の加硫ゴムシートでは、切断時伸びが顕著に劣る結果となった。

10

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明に従うと、硬化性に優れ、靱性や伸びの低下を招くことなく、高い弾性率を有するゴム組成物を得ることができるため、自動車用タイヤのトレッド等、靱性や伸びと高弾性の両立が求められる各種用途に好適に用いることができる。

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 6 0 C	1/00	(2006.01)	B 6 0 C	1/00	A	