

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5115874号
(P5115874)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl. F I

C O 8 L 9/00 (2006.01)

C O 8 L 45/00 (2006.01)

C O 8 K 3/04 (2006.01)

B 6 O C 1/00 (2006.01)

B 6 O C 9/18 (2006.01)

C O 8 L 9/00

C O 8 L 45/00

C O 8 K 3/04

B 6 O C 1/00 Z

B 6 O C 9/18 M

請求項の数 14 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-506168 (P2010-506168)	(73) 特許権者	512068547
(86) (22) 出願日	平成19年4月23日 (2007.4.23)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(65) 公表番号	特表2010-525139 (P2010-525139A)		スマン ミシュラン
(43) 公表日	平成22年7月22日 (2010.7.22)		フランス国 6 3 0 4 0 クレルモン フ
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/067199		ェラン クール サブロン 1 2
(87) 国際公開番号	W02008/133676	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開日	平成20年11月6日 (2008.11.6)		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
審査請求日	平成21年12月21日 (2009.12.21)		ク ソシエテ アノニム
前置審査			スイス ツェーハー 1 7 6 3 グランジュ
			パコ ルート ルイ ブレイウ 1 0
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トレッド再生用のゴム配合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タイヤトレッドをタイヤカーカスに接着させるクッションゴムにおいて、
上記クッションゴムが、元のジエン単位の含有率が 5 0 モル % よりも高いジエンゴムと、
3 0 ~ 7 0 p h r のカーボンブラックと、 5 ~ 6 0 p h r の、ガラス転移温度が 2 0 よ
り高く、且つ数平均分子量が 2 0 0 0 未満である可塑化用テルペン樹脂とを含むことを特
徴とするクッションゴム。

【請求項 2】

上記可塑化用テルペン樹脂がリモネン、 ピネン、 ピネンまたはこれらを組合せたもの
を重合して得られるテルペン樹脂である請求項 1 に記載のクッションゴム。

【請求項 3】

上記可塑化用テルペン樹脂が、テルペン / ジシクロペンタジエン、テルペン / スチレン、
テルペン / ビニル芳香族およびこれらの組合せの中から選択される請求項 1 に記載のクッ
ションゴム。

【請求項 4】

樹脂のガラス転移温度が 6 0 より高い、請求項 1 に記載のクッションゴム。

【請求項 5】

樹脂のガラス転移温度が 7 0 より高い、請求項 1 に記載のクッションゴム。

【請求項 6】

クッションゴムが 1 0 ~ 3 0 p h r の樹脂を含む請求項 1 に記載のクッションゴム。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のクッションゴムをトレッドバンドの接着表面、タイヤカーカスの外側接着表面またはこれらの両方に配置し、クッションゴムを間に挟んだ状態でトレッドバンドの接着表面をタイヤカーカスの外側接着表面上に配置することを特徴とするタイヤヘトレッドを接着する方法。

【請求項 8】

クッションゴムを間に挟んだ状態でトレッドバンドの接着表面をタイヤカーカスの外側接着表面上に配置する段階の後にクッションゴムを硬化させる段階をさらに含む請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 に記載のクッションゴムの層を介してタイヤカーカスに接着されたトレッドを有するタイヤ。

【請求項 10】

修理領域中に充填してタイヤを修理するのに用いられる修理用充填剤において、元のジエン単位の含有率が 50 モル% よりも高いジエンゴムと、30 ~ 70 phr のカーボンブラックと、5 ~ 60 phr の、ガラス転移温度が 20 より高く、且つ数平均分子量が 2000 未満である可塑化用テルペン樹脂とを含むことを特徴とする修理用充填剤。

【請求項 11】

ゴム製品の孔、溝、穴、割れ、切れ目または破断露出面であるゴム製品の損傷表面に修理用充填剤料を充填して行うゴム製品の修理方法において、
修理用充填剤料が元のジエン単位の含有率が 50 モル% よりも高いジエンゴムと、30 ~ 70 phr のカーボンブラックと、5 ~ 60 phr の、ガラス転移温度が 20 より高く、且つ数平均分子量が 2000 未満である可塑化用テルペンとを含むことを特徴とする方法。

【請求項 12】

ジエンゴムが 50 ~ 80 phr の天然ゴムおよび 20 ~ 30 phr のポリブタジエン、スチレン - ブタジエンゴムまたはこれらの組合せの中から選択される合成ゴムである請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

ゴム製品がタイヤである請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

クッションゴムが無機強化充填剤を含まない、請求項 1 に記載のクッションゴム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にゴム組成物、特にタイヤの修復およびトレッド再生 (retreading) に有用なゴム組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

トレッドを付け直したトレッド再生 (リトレッド) 空気タイヤのほぼ全ての市場はトラック輸送の分野である。トラック輸送業界ではタイヤカーカスは数百千マイルの距離使用することを考えており、新しいトレッドを付け替えて複数回修理できることが望まれている。すなわち、新品のトラックタイヤは高価であるが、その高い初期コストをカーカスの長い耐用年数とリトレディング (トレッド再生加工) の相対的に安いコストとで相殺することが求められている。

【0003】

空気入りタイヤのリキャッピング (recapping) またはリトレディングに用いる方法および機器は各種タイプのものが市販されている。擦り減ったタイヤをリトレディングする際の最初のステップはバフ掛けとして知られる研磨操作でタイヤカーカスから残ったトレッドを取り外す作業であり、次のステップは「クッションゴム」よばれる層をカーカス上

10

20

30

40

50

に付ける工程である。この工程では押出し成形された未加硫のゴム層をカーカスに縫い付けか、接着する。次に、クッションゴム層上にトレッド層を付ける。

【 0 0 0 4 】

コールドリキャッピングプロセスではトレッドは硬化済みゴムで、その外表面上にはトレッド模様が既に付けられている。タイヤをオートクレーブ中に入れ、適当な時間、圧力下に加熱してゴム層を硬化し、ゴム層をトレッドとカーカスへ結合させ、トレッドを固定する。

【 0 0 0 5 】

ホットリキャッピングプロセスではトレッドは未硬化ゴムで、トレッド模様は付いていない。この場合にはタイヤを型に入れ加圧下で適当な時間、加熱してゴム層とトレッドとを硬化させ、ゴム層をトレッドおよびカーカスに結合させてトレッドを固定する。「硬化(cure)」という用語はゴムコンパウンド中のエラストマー分子間に架橋を形成することを意味する。

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 非特許文献 1 】 D . G . ヤング「タイヤサイドウォールおよびモデル化合物の動的特性および疲労亀裂伝播の研究」ゴム化学技術、58、785、(1985年)

【 非特許文献 2 】 D . G . ヤング「破壊力学に基づく疲労方法のタイヤコンパウンド開発での利用」ゴム化学技術、63、567、(1990年)

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明の一つの具体例は、可塑化用炭化水素樹脂を含むジエンゴム組成物と、その使用方法と、このジエンゴム組成物を含むゴム製品とにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の一つの具体例は、タイヤトレッドをタイヤカーカスに接着させるためのクッションゴムであって、ジエンゴムと、5 ~ 60 phr (100重量部のゴム当りの重量部)のガラス転移温度が約20 より高く、且つ数平均分子量が2000 未満である可塑化用炭化水素樹脂とを含むクッションゴムにある。

特定実施例でのガラス転移温度は60 より高く、さらには70 より高くことができる。特定実施例ではクッションゴムは10 ~ 30 phrの樹脂を含むことができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

可塑化用炭化水素樹脂はリモネン、ピネン、ピネンまたはこれらを組合せたものを重合して得られる単位を含むテルペン樹脂；シクロペンタジエン(CPD)またはジシクロペンタジエン(DCPD)のホモポリマーまたはコポリマー、テルペンのホモポリマーまたはコポリマー、C₅カットのホモポリマーまたはコポリマーおよびこれらの混合物；および/または、(D)CPD/ビニル-芳香族、(D)CPD/テルペン、(D)CPD/C₅カット、テルペン/ビニル-芳香族、C₅カット/ビニル-芳香族のコポリマーおよびこれらの組合せにすることができる。

【 0 0 1 0 】

本発明の他の具体例は、上記可塑化用炭化水素樹脂を含むクッションゴムをトレッドバンドの接着表面、タイヤカーカスの外側接着表面またはこれらの両方に配置する段階を含むタイヤへのトレッドの接着方法にある。

本発明のさらに他の具体例は、上記方法を用いて接着されたトレッドを有するタイヤカーカスに接着されたタイヤトレッドを有するタイヤにある。

【 0 0 1 1 】

本発明のさらに他の具体例は、修理領域に充填してタイヤを修理するための修理用充填

10

20

30

40

50

剤と、その使用方法とにある。この修理用充填剤は上記の可塑化用炭化水素樹脂を含むゴム組成物である。特定実施例の修理用充填剤のジエンゴムは50～80 phrの天然ゴムおよび20～30 phrのポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴムまたはこれらの組合せの中から選択される合成ゴムである。

【0012】

本発明のさらに他の具体例は、パッチをゴム製品に接着するためのゴムベースの接着剤と、その使用方法とにある。このゴムベースの接着剤は上記の可塑化用炭化水素樹脂を含むゴム組成物である。

【0013】

本発明の上記および上記以外の対象、特徴および利点は本発明の特定実施例に関する以下の説明からより良く理解できよう。

10

【0014】

本発明の特定実施例は、タイヤのトレッドをタイヤカーカスに接着するためのクッションゴムにある。他の実施例は、例えば修理パッチを修理すべきタイヤの内部または別のゴム製品へ接着するためのゴムベースの接着剤と、タイヤ、その他のゴム製品の穴、その他の損傷領域を充填するための修理用充填剤とにある。ゴム組成物は未硬化または硬化済みの形態にすることができる。例えば、トレッド再生タイヤではトレッドとカーカスとの間のクッションゴム層を硬化した後にタイヤカーカスに正しく接着したトレッドが得られる。

【0015】

20

本発明の第1実施例は、タイヤトレッドをタイヤカーカスに接着するのに有用なクッションゴムを含む。一般に、タイヤカーカスへのタイヤトレッドの接着はリトレッディング工程の一部であるが、本発明は新しいタイヤカーカスへトレッドを接着するのにも用いることができる。本発明のクッションゴムはジエンゴムと、可塑化用炭化水素樹脂とを含む。可塑化用炭化水素樹脂は、可塑化油のような液体の可塑化用化合物とは違って、室温（例えば23℃）で固体の炭化水素化合物である。さらに、本発明の可塑化用炭化水素樹脂はゴム組成物と相溶性がある。すなわち、この樹脂が真の希釈剤の役目をするような濃度、例えば一般に少なくとも5 phr（100重量部のゴム当りの重量部）の濃度でゴム組成物と混合される。

【0016】

30

本発明の可塑化用炭化水素樹脂は脂肪族、芳香族またはこれらを組合せたポリマーにすることができる。すなわち、この樹脂のポリマーのベースを脂肪族および/または芳香族モノマーから形成できる。この樹脂は天然または合成材料にすることができ、石油をベースにしてもなくてもよい。石油ベースの場合、樹脂を石油可塑化用樹脂とよぶことができる。本発明の特定実施例ではこの樹脂は主として水素と炭素原子のみを含むことができるが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0017】

本発明の特定実施例では、下記物理的特徴の全部ではないが少なくとも一つの含む可塑化用炭化水素樹脂が使用される：ガラス転移温度（ T_g ）が20℃より高く、数平均分子量（ M_n ）が400～2000 g/molである、および/または、多分散指数（ I_p ）が3未満である（多分散指数 $I_p = M_w / M_n$ 、ここで、 M_w は重量平均分子量である）。本発明の他の実施例では、下記物理的特徴の少なくとも一つを含む可塑化用炭化水素樹脂を用いることができる： T_g が30℃より高く、数平均分子量が500～1500 g/mol、および/または、多分散指数が2未満である。本発明のさらに別の実施例では T_g が約50℃、60℃さらには70℃より高い樹脂を使用できる。

40

【0018】

T_g はASTM D3418（1999）に従って示差走査熱量計によって周知の方法で測定する。さらに、可塑化用炭化水素樹脂のマクロ構造（ M_w 、 M_n および I_p ）はサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）で求めることができる。サイズ排除クロマトグラフィーを用いるとマクロ分子を多孔性固定相を充填したカラム中で膨潤状態で寸法に応じ

50

て物理的に分離できる。すなわち、マクロ分子は流体力学的容量によって互いに分離され、容積が最大のものが最初に溶出される。絶対法ではないが樹脂の分子量分布をこの SEC で評価することができる。

【0019】

許容可能な SEC 法は以下の通りである。樹脂のサンプルをテトラヒドロフランに約 1 g / l の濃度で溶解させる。使用した装置はクロマトグラフ「WATERS モデル Alliance 2690」である。溶出溶媒はテトラヒドロフラン（移動相）で、流速は 1 ml / 分、系の温度は 35 °C、分析時間は 40 分にした。固定相としては商品名が「WATERS 型 STYRAGEL HR 4」（混合ベッドカラム）、「WATERS 型 STYRAGEL HR 1」（100 % の空隙率）および「WATERS 型 STYRAGEL HR 0.5」（50 % の空隙率）の 3 つのカラムからなるセットを用いた。各樹脂サンプル溶液の注入容量は 100 µl にした。検出計は「WATERS モデル 2410」の示差屈折計で、クロマトグラフデータ処理ソフトウェアは「WATERS MILLENNium」（バージョン 3 - 2）システムを用いた。

【0020】

本発明の特定実施例で有用な可塑化用炭化水素樹脂はシクロペンタジエン（CPD）またはジシクロペンタジエン（DCPD）のホモポリマーまたはコポリマー、テルペンのホモポリマーまたはコポリマー、C₅カットのホモポリマーまたはコポリマーおよびこれらの混合物を含む。

【0021】

「C₅カット」または例えば「C₈ ~ C₁₀ カット」という用語は石油化学プロセスまたは石油精製プロセスから得られる任意留分、例えば 5 個（または C₈ ~ C₁₀ カットの場合は 8 ~ 10 個）の炭素原子を有する化合物を主として含む任意の蒸留留分を意味する。これらのカットまたは留分は石油または石油化学工業で周知の任意の化学的方法によって得ることができる。例としてはナフサの水蒸気分解方法またはガソリン製造用原料の流体接触分解方法、これらの方法を各留分の変換、例えば水素添加および脱水素用の化学的処理と組み合わせたもの等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

コポリマー可塑化用炭化水素樹脂の例としては上述の（D）CPD / ビニル - 芳香族、（D）CPD / テルペン、（D）CPD / C₅ カット、テルペン / ビニル - 芳香族、C₅ カット / ビニル - 芳香族のコポリマーおよびこれらの組合せからなる樹脂が挙げられる。

【0023】

テルペンのホモポリマーおよびコポリマー樹脂に有用なテルペンモノマーの例としてはピネン、ピネンおよびリモネンが挙げられる。特定実施例では 3 つの異性体すなわち L - リモネン（左旋性鏡像異性体）、D - リモネン（右旋性鏡像異性体）またはジペンテン（右旋性と左旋性の鏡像異性体を含むラセミ混合物）を含むリモネンモノマーのポリマーを含む。

【0024】

ビニル芳香族モノマーの例としてはスチレン、*p*-メチルスチレン、オルト-、メタ-およびパラ-メチルスチレン、ビニル-トルエン、パラ-tert-ブチルスチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ビニル-メシチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、C₉ カット（または一般に C₈ ~ C₁₀ カット）由来の任意のビニル-芳香族モノマーが挙げられる。ビニル-芳香族コポリマーの含む特定実施例は、コポリマー中の少数（モル分率で表して）のモノマーにビニル芳香族を含む。

【0025】

本発明の特定実施例では、可塑化用炭化水素樹脂として（D）CPD ホモポリマー樹脂、（D）CPD / スチレンコポリマー樹脂、ポリリモネン樹脂、リモネン / スチレンコポリマー樹脂、リモネン / D（CPD）コポリマー樹脂、C₅ カット / スチレンコポリマー樹脂、C₅ カット / C₉ カットコポリマー樹脂およびこれらの混合物を含む。

【0026】

本発明で使用するのに適したテルペン樹脂を含む市販の可塑化用樹脂としては、デラウェア州、ウィルミントンのヘルキュール（Hercules）社から商品名「R 2 4 9 5 樹脂」で市販のポリ ピネン樹脂が挙げられる。R 2 4 9 5 樹脂は分子量が約 9 3 2 で、軟化点が約 1 3 5 で、ガラス転移温度が約 9 1 である。本発明で使用可能な別の市販製品の例としては、フランスのデーアルティー（DRT）社から商品名「D E R C O L Y T E L 1 2 0」で市販の樹脂が挙げられる。D E R C O L Y T E L 1 2 0 ポリテルペン - リモネン樹脂は数平均分子量が約 6 2 5 で、重量平均分子量が約 1 0 1 0 で、I p が約 1 . 6 で、軟化点が約 1 1 9 で、ガラス転移温度が約 7 2 である。本発明で使用可能なさらに別の市販のテルペン樹脂の例としては、フロリダ州、ジャクソンビルのアリゾナケミカル（Arizona Chemical）社から市販の S Y L V A R E S T R 7 1 2 5 および / または S Y L V A R E S T R 5 1 4 7 ポリリモネン樹脂が挙げられる。S Y L V A R E S 7 1 2 5 ポリリモネン樹脂は分子量が約 1 0 9 0 で、軟化点が約 1 2 5 で、ガラス転移温度が約 7 3 であり、S Y L V A R E S T R 5 1 4 7 ポリリモネン樹脂は分子量が約 9 4 5 で、軟化点が約 1 2 0 で、ガラス転移温度が約 7 1 である。

【 0 0 2 7 】

その他の適した市販の可塑化用炭化水素樹脂としては、C₅カット / ビニル - 芳香族スチレンコポリマー、特にネビルケミカル（Neville Chemical）社から商品名 S U P E R N E V T A C 7 8、S U P E R N E V T A C 8 5 および S U P E R N E V T A C 9 9；グッドイヤーケミカル（Goodyear Chemical）社から商品名 W I N G T A C K E X T R A；コロン（Kolon）社から商品名 H I K O R E Z T 1 0 9 5 および H I K O R E Z T 1 1 0 0；エクソン（Exxon）社から商品名 E S C O R E Z 2 1 0 1 および E C R 3 7 3 で市販の C₅カット / スチレンまたは C₅カット / C₉カットが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

市場で入手可能なリモネン / スチレンコポリマー樹脂であるさらに別の可塑化用炭化水素樹脂としてはフランスのDRT社の製品 D E R C O L Y T E T S 1 0 5、およびアリゾナケミカル（Arizona Chemical）社から商品名 Z T 1 1 5 L T および Z T 5 1 0 0 が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

クッションゴムおよび本発明に含まれる他のゴム組成物中に可塑化用炭化水素樹脂、例えばテルペン樹脂を入れる理由は種々ある。例えば、組成物の粘度を下げて組成物の加工性を改善し、および、タイヤまたはゴム製品で使用されるクッションゴム、修理材料およびゴムベースの接着剤として使用するのに適した組成物で一般的に使用されている可塑化オイルの少なくとも一部を置換する、等が挙げられるが、これらによって限定されるものではない。

【 0 0 3 0 】

驚くべきことに、本発明の可塑化用炭化水素樹脂、例えばテルペン樹脂をクッションゴム組成物中で用いることによって、引裂強度、欠陥疲労強度および耐疲労亀裂伝播性を含めた物理特性が大きく改善された低粘度のゴム組成物が得られた。可塑化オイルを減したゴム組成物で上記のような物理特性が改善するということは有利なことであり、且つ驚くべきことである。

本発明のクッションゴム、修理用充填剤および修理パッチ接着用ゴムベース接着剤の実施例では粘度は全て 1 0 0 で 1 5 ~ 5 0 ムーニー（1 + 4）である。

【 0 0 3 1 】

本発明の特定実施例ではかなり高いガラス転移温度を有するテルペン樹脂を含む。例えば、テルペン樹脂のガラス転移温度は約 5 0 より高く、約 6 0 より高く、さらには約 7 0 より高くすることができる。

【 0 0 3 2 】

テルペン樹脂、その他の可塑化用炭化水素樹脂は組成物中に含まれる他の材料の加工に適した軟化点をさらに有する必要がある。例えば、クッションゴムまたは修理材料として

10

20

30

40

50

の使用に適したエラストマー組成物を形成する場合、テルペン樹脂を組成物中の他の成分と一緒に混合、加熱、溶解するので、可塑化用炭化水素樹脂の軟化点は組成物中の他の成分、例えばエラストマーの分解／化学変化温度より低くしなければならず、さらに、確実に正しい混合ができるように温度を低くしなければならない。本発明を制限するものではないが、ゴム組成物で使用する一般的な最高軟化点は約 170 にすることができる。他の実施例では、テルペン樹脂を含めた可塑化用炭化水素樹脂の軟化点を 90 ~ 150 または 110 ~ 130 にすることができる。本明細書では、軟化点は A S T M E - 28 に記載の「環球法」によって測定する。

【0033】

本発明の実施例で使用する可塑化用炭化水素樹脂の量は使用状況および所望結果に依存する。一般に、可塑化用炭化水素樹脂は約 5 ~ 約 60 phr または約 5 ~ 約 30 phr の量で組成物中に存在することができる。例えば一つの実施例ではこの樹脂は約 5 ~ 約 20 phr、別の実施例では約 5 ~ 約 40 phr、さらに別の実施例では約 10 ~ 約 30 phr または約 10 ~ 約 60 phr の量で組成物中に存在することができる。

【0034】

本発明の実施例での使用に適したジエンゴムエラストマーとは、少なくとも一部がジエンモノマー（共役または非共役な 2 つの炭素 - 炭素二重結合を有するモノマー）から得られるホモポリマーまたはコポリマーを意味する。

【0035】

本発明の特定実施例は基本的に不飽和なジエンエラストマーを用いる。基本的に不飽和なジエンエラストマーとは、少なくとも一部が元のジエンメンバーまたは単位（共役ジエン）の含有率が 15 モル% より高い共役ジエンモノマーから得られるジエンエラストマーを意味する。基本的に不飽和なジエンエラストマーのカテゴリーの中で、高度に不飽和なジエンエラストマーとは、元のジエン単位（共役ジエン）の含有率が 50 モル% より高いジエンエラストマーを意味する。

【0036】

適切なジエンの例としてはポリブタジエン、ポリイソプレン、天然ゴム、ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマーおよびこれらの混合物が挙げられる。適切なコポリマーの例としてはブタジエン - スチレンコポリマー、ブタジエン - イソプレンコポリマー、イソプレン - スチレンコポリマー、イソプレン - ブタジエン - スチレンコポリマーが挙げられる。

【0037】

本発明の特定実施例は単一のジエンエラストマーまたは複数のジエンエラストマーの混合物を含むことができ、ジエンエラストマーはジエンエラストマー以外の任意のタイプの合成エラストマーまたはエラストマー以外のポリマー、例えば熱可塑性ポリマーと組合せて用いることができる。

【0038】

クッションゴムまたはパッチをゴム製品に接着するためのゴムベースの接着剤として有用な本発明の特定実施例は、80 ~ 100 phr の天然ゴムと 0 ~ 20 phr の合成ゴムとを含むことができる。合成ゴムは一般にポリブタジエン、スチレン - ブタジエンゴムまたはこれらの組合せの中から選択されるが、これらは本発明を制限するものではない。

【0039】

修理用充填剤として有用な本発明の特定実施例では 40 ~ 100 phr の天然ゴムまたは 50 ~ 80 phr の天然ゴムを含むことができる。この場合、天然ゴムは一般にポリブタジエン、スチレン - ブタジエンゴムまたはこれらの組合せ（これらは本発明を制限するものではない）の中から選択される合成ゴムと混合される。合成ゴムは修理用充填剤の 0 ~ 60 phr または 20 ~ 50 phr にすることができる。

【0040】

クッションゴム、修理用充填剤、ゴムベース接着剤および可塑化用炭化水素樹脂を含む他のゴム組成物として有用なゴム組成物である本発明の特定実施例では、強化充填剤、例

10

20

30

40

50

えばカーボンブラック、いわゆる白色または無機充填剤またはこれらの組合せをさらに含むことができる。強化充填剤として用いられる白色充填剤または無機充填剤が強化充填剤の全てまたは一部を構成することもできる。一部の場合には例えばカーボンブラックと一緒に用いることができる。

【 0 0 4 1 】

本明細書で「無機の強化充填剤」とは無機または鉱物の充填剤を意味し、色や起源（天然か合成か）には無関係であり、カーボンブラックとは対照的に「白色」充填剤とか「透明」充填剤ともよばれ、中間体カップリング剤以外の手段を全く用いずにそれのみでタイヤトレッド製造用ゴム組成物を強化できる。換言すれば強化機能においてタイヤグレードの通常の充填剤のカーボンブラックの全てまたは一部と置換できるものである。

10

【 0 0 4 2 】

このような充填剤は例えばシリカまたはアルミニウムタイプの充填剤またはこれら2つのタイプの充填剤の混合物である。無機の強化充填剤が存在する物理状態は粉末、マイクロビーズ、粒状、球状またはこれらの組合せの形にできるが、これらによって本発明は限定されない。「無機の強化充填剤」には互いに異なる無機の強化充填剤、特に上記のような高分散性シリカおよび/またはアルミニウム充填剤の混合物も含まれるということは理解できよう。

【 0 0 4 3 】

カーボンブラックを単独でまたは一種または複数の無機充填剤と組合せて用いることもできる。特定の用途に適している限り、全てのカーボンブラックが本発明のゴム組成物に有用である。本発明の特定実施例では、適切なカーボンブラックはタイヤ、特に、タイヤトレッド用で使用されている従来のHAF、ISAFおよびSAFタイプのカーボンブラックである。そうしたカーボンブラックの例にはN115、N134、N234、N339、N347、N375および600、N630、N650およびN660シリーズのカーボンブラックが含まれるが、これらに限定されるものではない。全強化充填剤中に存在するカーボンブラックの量は広範囲に変えることができ、例えば5～100 phrまたは20～80 phrまたは30～70 phrにすることができる。変形例では、周知のように、無機強化充填剤を添加せずに、カーボンブラックをゴム組成物に添加することができる。

20

【 0 0 4 4 】

ゴム組成物の特定実施例では、上記ゴムエラストマーおよび強化充填剤に加えて、クッションゴム、修理用充填剤、ゴムベースの接着剤またはその他のゴム含有製品として使用されるゴム組成物中で通常用いられる添加剤の全てまたは一部を含むことができる。このような添加剤の例としては可塑剤、エキステンダー油、顔料、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤型の保護剤が挙げられる。未硬化材料を含む実施例では、ゴム組成物は硫黄または硫黄および/または過氧化物および/またはビスマレイミド供与体をベースとした架橋系、加硫促進剤、加硫活性化剤等をさらに含むことができる。必要に応じて、無機の強化充填剤、通常为非強化白色充填剤、例えばクレー、ベントナイト、タルク、チョーク、カオリンまたは酸化チタンの粒子と組み合わせることもできる。

30

【 0 0 4 5 】

例えば、ゴム組成物の特定実施例はパラフィン系、芳香族系またはナフテン系の石油から抽出された少なくとも一種の可塑化油を0～60 phrまたは0～35 phrまたは0～30 phrまたは0～20 phrまたは0～15 phrまたは0～10 phrの量で含むことができる。ゴム組成物は石油から抽出された可塑化油を全く含まないようにするのが有利である。

40

【 0 0 4 6 】

可塑化用炭化水素樹脂を含むゴム組成物の特定実施例はタイヤの修理にも有用である。エラストマー表面を含むタイヤ、その他の製品は製品の孔、切れ目、溝、穴、その他の開口部を本明細書のゴム組成物をベースにした修理用充填剤で充填することによって修理できる。可塑化用炭化水素樹脂を含むゴム組成物をゴムベースの接着剤として用いて、タイ

50

ヤの内部や他のゴム製品へパッチを接着することができる。本明細書の可塑化用炭化水素樹脂を含むゴム組成物を用いることで乗用車用タイヤ、トラックタイヤ、オートバイタイヤ、オフロードタイヤ、その他のタイプのタイヤを修理することができ、タイヤにパッチをあてることができる。

【0047】

従って、本発明の特定実施例は、クッションゴム、修理用充填剤またはパッチ固定用のゴムベース接着剤を用いて接着および/または修理したエラストマー表面を有するタイヤ、その他の製品を含む。切れ目、亀裂、孔または穴を有するタイヤの場合には、一般に損傷領域とその周りの剥落表面材料を除去し、表面を洗浄して修理領域を準備する。この準備操作は穴、切れ目または亀裂の内側表面を通常の機器または処理によるバフ掛けで行うことができる。修理用充填剤を用いて例えばタイヤのサイドウォールに生じた切れ目、亀裂、孔または穴を充填する。同様に、ゴムベースの接着剤を用いてタイヤの修理領域にパッチを接着することができる。

10

【0048】

その後、タイヤの修理またはパッチあてに用いた可塑化用炭化水素樹脂を含むゴム組成物を公知の方法で硬化する。

【0049】

本発明のゴム組成物は適切なミキサーで当業者に公知の適当な方法を用いて製造できる。一般には高温で熱機械加工する第1フェーズと、低温度での第2フェーズの連続した2回のフェーズで製造できる。

20

【0050】

高温での熱機械加工による第1フェーズ(「非生産的」フェーズともよばれる)の目的は混練によって加硫系を用いずに組成物の各成分を十分に混合することにある。この操作は適当な混合装置、例えばインターナルミキサや押出機を用いて混合物に機械加工と高剪断力を加えて、一般に120~190、好ましくは130~160の間の最高温度に達するまで、実行される。

【0051】

この第1フェーズは一回の熱機械加工にするか、一回以上の中間の冷却ステージを介した複数の熱機械加工にすることができる。組成物の各種成分、エラストマー、可塑化用炭化水素樹脂、強化充填剤とそのカップリング剤、その他の成分(添加剤)は、第1回目の熱機械操作時または各熱機械操作時に、一回または複数回に分けて段階的に混合物中に添加できる。この熱機械加工の全持続時間(一般に1~20分間、例えば2~8分間)は、各操作条件、特に選択した最高温度、成分の種類と量に従って選択される。重要なことは、互いに反応する各種成分がエラストマーのマトリックス中に良好に分散し、組成物を未硬化状態で先ず良く加工し、硬化後に強化充填剤とその中間カップリング剤とによって十分なレベルの強化が得られるようにすることである。

30

【0052】

こうして得られた混合物を冷却した後、低温度での第2フェーズの機械加工を行う。この第2フェーズは「生産的」フェーズともよばれ、適当な装置、例えばオープンミル中で加硫(架橋)系(硫黄またはその他の加硫剤および促進剤)を混合して仕上げるフェーズである。このフェーズは早過ぎる加硫(スコーチ)から守るために、適当な時間(一般には1~30分間、例えば2~10分間)、いずれの場合も混合物の加硫温度以下の十分に低い温度(一般には120未満、例えば60~100)で実行される。この第2段階の混合はミルまたはバンブリーミキサーで実行できる。本発明ゴムコンパウンドは混合の上記第1段階または第2段階にゴム組成物中に添加することができる。

40

【0053】

本発明の特定実施例はゴム組成物と、このゴム組成物から作られた「未硬化」状態(すなわち硬化前)および「硬化」または加硫状態(すなわち架橋または加硫後)の製品の両方を含む。

【0054】

50

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、以下の実施例は本発明を説明するためのもので、本発明を限定するものではない。実施例で開示した組成物の特性は下記の方法で評価した。

【実施例】

【0055】

ムーニー可塑性 (ML1+4) :

ムーニー可塑性はASTM規格D1646-04に準じて測定した。一般に、未加硫状態の組成物を円筒形容器で成形し、100℃に加熱する。1分間予熱した後に円板を試験サンプル中で毎分2回転させ、この運動を維持するために用たるトルクを4分回転した後に測定する。ムーニー可塑性は「ムーニー単位」(MU、1MU=0.83ニュートン・メートル)で表される。

10

【0056】

破断強度 :

厚さが約2.5mmの硬化済みプレートから試験サンプルを切り出して破断強度を測定した。試験前にサンプルにノッチ(試験方向に対して直角)を形成した。破断力および破断点伸びをInstron 5565 Uniaxial Testing Systemを用いて測定した。クロスヘッド速度は500mm/分にした。サンプルを室温、60℃、100℃で試験した。結果は破断力(MPa)×破断点伸び(%)に等しい破断強度指数として計算した。材料の指数が高ければ高いほど、材料は破断しにくい。

【0057】

20

欠陥疲労 :

65mm×10mmの長方形の硬化済み試験サンプルに対して繰り返し欠陥疲労試験を行った。試験前に試験サンプルの中心に1mmの切れ目を入れた。試験は室温で試験片に0~60%の繰り返し歪みを与えて行った。各試験サンプル毎に破損までの総繰り返し数を欠陥疲労の測定値として記録した。

【0058】

疲労亀裂伝播 :

硬化済みのサンプルに対して繰り返し疲労亀裂伝播試験を行った。試験片は幅高さ比が約1.2と大きく、略純粋せん断サンプル形状を有する。実験装置はMTS 831エラストマー試験装置負荷フレーム、油圧装置、試料保持器を取り囲む環境室、応力および歪みデータをモニターするためのデジタルオシロスコープおよび亀裂長さを測定する光学顕微鏡を備える。試験中に、サンプルを半正矢形の波形を用いて励起した。最初に、収容されたサンプルを関連する全ての歪みレベルで励起して、負荷対歪みデータを作った。このデータを用いて関連する各歪みレベルでの歪みエネルギー放出率を求めた。次いで、試験サンプルの中心線に沿っていくつかの切れ目を入れた。これらの切れ目の長さを励起中にモニターして、平均亀裂成長率を求めた。この平均亀裂成長率を各サンプルごとに報告する。疲労亀裂伝播の説明に関しては非特許文献1、2を参照されたい。

30

【0059】

実施例 1

[表1]に示す各成分を用いて当業者に周知の手順に従ってエラストマー配合物を調製した。[表1]に示すエラストマー配合物を構成する各成分の量はエラストマーのゴム100重量部に対する重量部(phr)で表す。カーボンブラックはN347にした。テルペン樹脂はジョージア州サバナのアリゾナケミカル(Arizona Chemical)社から入手可能なSYLVARES TR-5147ポリリモネン樹脂を用いた。油はナフテン系にした。

40

【0060】

[表1]に示す各成分を、硫黄と促進剤を除き、パンバリーミキサーで55~65回転/分で155~170℃の温度に達するまで混合してエラストマー配合物を調製した。硫黄と促進剤はミルに添加した。加硫を125℃で40分間行った後、配合物の物理特性を測定する試験をした。

50

【表 1】

樹脂を含むゴム組成物の物理的特性

エラストマー組成物	対照	E1
天然ゴム	100	100
カーボンブラック N347, phr	55	55
油, phr	30	15
テルペン樹脂, phr	0	15
酸化亜鉛, phr	5	5
ステアリン酸, phr	1	1
分解防止剤, phr	3	3
硫黄, phr	2.8	2.8
粘着付与樹脂, phr	3	3
促進剤, phr	1.9	1.9
測定した特性		
破断強度指数, (室温)	182	299
破断強度指数, (60 °C)	100	166
破断強度指数, (100 °C)	94	121
欠陥疲労, 破損までの繰返し数	132,658	161,375
疲労亀裂伝播率 @ 400 J/m ² , nm/ 繰返し数	12.1	9.8
疲労亀裂伝播率 @ 1000 J/m ² , nm/ 繰返し数	415	167
粘度, 100 °Cでのムーニー (1+4)	31	34

【0061】

【表 1】に示す結果からわかるように、ポリテルペン樹脂を含むゴム組成物 E 1 は、驚くべきことに、破断、欠陥疲労および疲労亀裂伝播率に対する耐性に関する物理特性が、ポリテルペン樹脂を含まない対照ゴム組成物に比べて大幅に改善される。さらに、これらの結果はゴム組成物中の可塑化油の量を減して達成されたことも驚くべきことである。

【0062】

特許請求の範囲および明細書用いた「成る」、「含む」、「有する」という用語は明記していない他の要素を含むことができるオープンクレームを表すものと理解しなければならない。特許請求の範囲および明細書で「主として～から成る」の表現を用いた時は、本発明の基本的かつ新規な特徴を実質的に変えない限り、明記されていない他の要素を含むことができる部分的にオープンクレームを表すものと理解しなければならない。単数形の単語は複数の場合を含み、一つまたは複数を含むと理解しなければならない。「少なくとも一つ」および「一つまたは複数」の用語は同じ意味で使われる。「単一」という用語は唯一であることを意味するのに用いられ、同様に、他の特定の整数値、例えば「2つ」は特定の数 2 を意味するときに用いられる。「好ましくは」、「好ましい」、「好む」、「必要に応じて」、「～ことができる」等の用語はその要素、条件または段階が本発明に必須ではない任意の特徴であることを表すのに用いられる。「a～b」で表される範囲は「a」および「b」の値を含む。

【0063】

以上の説明から、本発明の精神を逸脱しない範囲で、本発明の実施例を種々変更、変形できるということは理解できよう。以上の説明は単なる説明のためのもので、限定的意味で解釈してはならない。本発明の範囲は特許請求の範囲によってのみ限定される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 6 0 C 9/20 (2006.01) B 6 0 C 9/20 L
B 2 9 C 73/02 (2006.01) B 2 9 C 73/02

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72)発明者 ヘッツェル, ピーター, ディー.

アメリカ合衆国 2 9 6 5 1 サウスカロライナ グリアー ゴールデンスター レーン 2 1 5

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開平 0 9 - 2 4 0 2 1 7 (J P , A)

特開昭 5 2 - 0 2 7 4 4 9 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 0 9 8 0 3 6 (J P , A)

特開平 0 5 - 0 0 1 1 7 6 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 1 3 8 4 0 8 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 0 4 3 6 4 0 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 2 7 2 0 2 2 (J P , A)

三羽忠広, 基礎 合成樹脂の化学, 日本, 技報堂出版株式会社 / 長祥隆, 2 0 0 0 年 3 月 1 5 日, 1 版 9 刷, 第 1 4 1 頁

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14