

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5373721号
(P5373721)

(45) 発行日 平成25年12月18日 (2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日 (2013.9.27)

(51) Int.Cl.		F 1	
C 0 8 C	19/25	(2006.01)	C 0 8 C 19/25
B 6 0 C	1/00	(2006.01)	B 6 0 C 1/00 Z

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2010-192660 (P2010-192660)	(73) 特許権者	000005278
(22) 出願日	平成22年8月30日 (2010.8.30)		株式会社ブリヂストン
(62) 分割の表示	特願2004-347080 (P2004-347080)		東京都中央区京橋1丁目10番1号
	の分割	(74) 代理人	100147485
原出願日	平成16年11月30日 (2004.11.30)		弁理士 杉村 憲司
(65) 公開番号	特開2011-17013 (P2011-17013A)	(74) 代理人	100119530
(43) 公開日	平成23年1月27日 (2011.1.27)		弁理士 富田 和幸
審査請求日	平成22年8月31日 (2010.8.31)	(72) 発明者	近藤 肇
			東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
			社ブリヂストン 技術センター内
		審査官	繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性天然ゴムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

天然ゴムカップランプに、アルコキシシリル基含有メルカプト化合物を機械的せん断力を与えて付加させることを特徴とする変性天然ゴムの製造方法。

【請求項2】

前記機械的せん断力を与える手段が、二軸押出混練装置又はドライブリブレーカーであることを特徴とする請求項1に記載の変性天然ゴムの製造方法。

【請求項3】

前記アルコキシシリル基含有メルカプト化合物の付加量が、前記天然ゴムカップランプ中の固形ゴム成分に対して0.01～5.0質量%であることを特徴とする請求項1に記載の変性天然ゴムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性天然ゴムの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

昨今、自動車の低燃費化に対する要求が強くなりつつあり、転がり抵抗の小さいタイヤが求められている。そのため、タイヤのトレッド等に使用するゴム組成物として、 $\tan \delta$ が低く（以下、低ロス性とする）、低発熱性に優れたゴム組成物が求められている。また

10

20

、トレッド用のゴム組成物においては、低ロス性に加え、耐摩耗性及び破壊特性に優れることが求められる。これに対して、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を改良するには、ゴム組成物中のカーボンブラックやシリカ等の充填剤とゴム成分との親和性を向上させることが有効である。

【0003】

例えば、ゴム組成物中の充填剤とゴム成分との親和性を向上させ、充填剤による補強効果を向上させるために、末端変性により充填剤との親和性を向上させた合成ゴムや、官能基含有単量体を共重合させて充填剤との親和性を向上させた合成ゴム等が開発されている。

【0004】

一方、天然ゴムは、その優れた物理特性を生かして多量に使用されているものの、天然ゴム自体を改良して充填剤との親和性を向上させ、充填剤による補強効果を大幅に向上させる技術はない。

【0005】

例えば、天然ゴムをエポキシ化する技術が提案されているが、該技術では天然ゴムと充填剤との親和性を十分に向上させることができないため、充填剤による補強効果を十分に向上させることができない。また、天然ゴムラテックスにビニル系単量体を添加してグラフト重合する技術（特許文献1～6参照）が知られており、該技術で得られたグラフト化天然ゴムは、MGラテックス等として既に生産されている。しかしながら、この方法で高いグラフト効率を達成するには、純度の高いラテックスを用いる必要があるため、遠心分離等の操作を別途行う必要があり、製造コストが高くなるという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平5-287121号公報

【特許文献2】特開平6-329702号公報

【特許文献3】特開平9-25468号公報

【特許文献4】特開2000-319339号公報

【特許文献5】特開2002-138266号公報

【特許文献6】特開2002-348559号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、安価に製造することが可能で、ゴム組成物のゴム成分として用いることで、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を向上させることが可能な変性天然ゴムの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、安価に入手可能な固形状天然ゴム原材料に極性基含有化合物を機械的せん断力を与えてグラフト重合又は付加させることで、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を向上させることが可能な変性天然ゴムが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

即ち、本発明の変性天然ゴムの製造方法は、天然ゴムカップランプに、アルコキシシリル基含有メルカプト化合物を機械的せん断力を与えて付加させることを特徴とする。

【0010】

本発明の変性天然ゴムの製造方法の好適例においては、前記機械的せん断力を与える手段が、二軸押出混練装置又はドライプリブレカーである。

【0011】

本発明の変性天然ゴムの製造方法の他の好適例においては、前記アルコキシシリル基含

10

20

30

40

50

有メルカプト化合物の付加量が、前記天然ゴムカップランプ中の固形ゴム成分に対して0.01～5.0質量%である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、安価に入手可能な固形状天然ゴム原材料にアルコキシシリル基含有メルカプト化合物を機械的せん断力を与えて付加させてなる、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を向上させることが可能な変性天然ゴムの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の変性天然ゴムの製造方法は、天然ゴムカップランプに、アルコキシシリル基含有メルカプト化合物を機械的せん断力を与えて付加させることを特徴とする。上記アルコキシシリル基含有メルカプト化合物のアルコキシシリル基は、カーボンブラックやシリカ等の種々の充填剤に対する親和性に優れるため、上記変性天然ゴムは、未変性の天然ゴムに比べて種々の充填剤に対する親和性が高い。そのため、上記変性天然ゴムをゴム成分として用いたゴム組成物は、ゴム成分に対する充填剤の分散性が高く、充填剤の補強効果が十分に発揮されて、破壊特性及び耐摩耗性に優れる上、低発熱性（低ロス性）も大幅に向上している。また、該ゴム組成物をタイヤ、特にタイヤのトレッドに用いることで、転がり抵抗を大幅に低減しつつ、耐破壊性及び耐摩耗性を著しく改善することができる。

【0017】

本発明の変性天然ゴムの製造方法の原材料としては、天然ゴムカップランプを用いる。本発明の変性天然ゴムの製造には、純度の高い天然ゴムラテックスを用いる必要がないため、比較的安価に変性天然ゴムを製造することができる。また、天然ゴムカップランプは、安価に入手できるため、コストの点でのメリットが大きい。なお、天然ゴムカップランプを原材料とした場合、天然ゴムの変性効率が多少落ちることがあるが、コストと変性効率とを総合的に見て、メリットの方が勝る。

【0019】

上記天然ゴムカップランプとアルコキシシリル基含有メルカプト化合物との混合物に機械的せん断力を与える手段としては、二軸押出混練装置及びドライブリーパーが好ましい。ここで、アルコキシシリル基含有メルカプト化合物を天然ゴムカップランプ中の天然ゴム分子に付加反応させる場合は、上記機械的せん断力を与えられる装置内に天然ゴムカップランプ及びアルコキシシリル基含有メルカプト化合物を投入し、必要に応じて有機過氧化物等を更に投入して、機械的せん断力を与えることで、天然ゴムカップランプ中の天然ゴム分子の主鎖の二重結合にアルコキシシリル基含有メルカプト化合物を付加反応させることができる。

【0044】

上記アルコキシシリル基を含有するメルカプト化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、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メチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、2-メルカプトエチ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、メルカプトメチルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン等が挙げられ、これらの中でも、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が好ましい。これらアルコキシシリル基含有メルカプト化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0045】

上述した各成分を機械的せん断力を与えられる装置内に仕込み、装置内で機械的せん断力を与えることで、天然ゴム分子に上記アルコキシシリル基含有メルカプト化合物が付加反応した変性天然ゴムが得られる。なお、この際、天然ゴム分子の変性反応を加温して行ってもよく、好ましくは30～160℃、より好ましくは50～130℃の温度で行うことで、十分

10

20

30

40

50

な付加効率で変性天然ゴムを得ることができる。

【0046】

本発明の変性天然ゴムの製造方法において、上記アルコキシシリル基含有メルカプト化合物の付加量は、上記天然ゴムカップランブ中の固形ゴム成分に対して0.01~5.0質量%の範囲が好ましく、0.02~3.0質量%の範囲が更に好ましく、0.03~2.0質量%の範囲がより一層好ましい。アルコキシシリル基含有メルカプト化合物の付加量が0.01質量%未満では、ゴム組成物の低ロス性及び耐摩耗性を十分に改良できないことがある。また、アルコキシシリル基含有メルカプト化合物の付加量が5.0質量%を超えると、粘弾性、S-S特性（引張試験機における応力-歪曲線）等の天然ゴム本来の物理特性を大きく変えてしまい、天然ゴム本来の優れた物理特性が損なわれると共に、ゴム組成物の加工性が大幅に悪化するおそれがある。

10

【0047】

本発明のゴム組成物は、上記変性天然ゴムを用いたことを特徴とし、更に充填剤を含有することが好ましい。ここで、充填剤の配合量は、特に限定されるものではないが、上記変性天然ゴム100質量部に対して5~100質量部の範囲が好ましく、10~70質量部の範囲が更に好ましい。充填剤の配合量が5質量部未満では、十分な補強性が得られない場合があり、100質量部を超えると、加工性が悪化する場合がある。

【0048】

本発明のゴム組成物に用いる充填剤としては、カーボンブラック及び無機充填剤が挙げられ、ここで、無機充填剤としては、シリカ及び下記式(I)：

20



〔式中、Mは、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり；n、x、y及びzは、それぞれ1~5の整数、0~10の整数、2~5の整数、及び0~10の整数である〕で表される無機化合物が挙げられる。これら充填剤は、一種単独で用いてもよし、二種以上を混合して用いてもよい。

【0049】

上記カーボンブラックとしては、GPF、FEF、SRF、HAF、ISAF、SAFグレードのもの等が挙げられ、また、上記シリカとしては、湿式シリカ、乾式シリカ及びコロイダルシリカ等が挙げられる。更に、上記式(I)の無機化合物としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ(Al_2O_3)；ペーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物($Al_2O_3 \cdot H_2O$)；ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$]；炭酸アルミニウム [$Al_2(CO_3)_3$]、水酸化マグネシウム [$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)、タルク($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白(TiO_2)、チタン黒(TiO_{2n-1})、酸化カルシウム(CaO)、水酸化カルシウム [$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム(Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム(Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム(Ca_2SiO_4 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、水酸化ジルコニウム [$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$]、炭酸ジルコニウム [$Zr(CO_3)_2$]、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等を挙げることができる。

30

40

【0050】

本発明のゴム組成物には、上記変性天然ゴム、充填剤の他に、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、老化防止剤、軟化剤、シランカップリング剤、ステアリン酸、亜鉛

50

華、加硫促進剤、加硫剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。本発明のゴム組成物は、変性天然ゴムに、必要に応じて適宜選択した各種配合剤を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

【0051】

本発明のタイヤは、上記ゴム組成物を用いたことを特徴とし、上記ゴム組成物をトレッドに用いることが好ましい。上記ゴム組成物をトレッドに用いたタイヤは、低燃費性、破壊特性及び耐摩耗性に優れる。なお、本発明のタイヤは、上述のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いる以外特に制限は無く、常法に従って製造することができる。また、該タイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

10

【実施例】

【0052】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0053】

<製造例1>

フィールドラテックスにギ酸を加えpHを4.7に調整し、該ラテックスを凝固させ、更に、得られた固形物をクレーパーで5回処理し、シュレッダーに通してクラム化した。次に、得られた凝固物の乾燥ゴム含有量を求め、乾燥ゴム量換算で600gの凝固物と、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0gと、tert-ブチルヒドロパーオキシド (t-BHP O) 1.2gとを混練機内で室温にて30rpmで2分間練り込み、均一に分散させた。次に、得られた混合物にテトラエチレンペンタミン (TEPA) 1.2gを均一に加えながら、神戸製鋼製二軸混練押出機 [同方向回転スクリー径=30mm, L/D=35, ベントホール3ヶ所] を用い、バレル温度120℃、回転数100rpmで機械的せん断力を加えながら押し出すことにより、乾燥した変性天然ゴムAを得た。

20

【0054】

また、得られた変性天然ゴムAの質量から、単量体として加えたN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートの転化率は、83%であった。更に、該変性天然ゴムAを石油エーテルで抽出し、更にアセトンとメタノールの2:1混合溶媒で抽出することによりホモポリマーの分離を試みたところ、ホモポリマーが仕込みモノマー量の7%検出された。従って、上記変性天然ゴムAにおけるN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートのグラフト量は、天然ゴム原材料中の固形ゴム成分に対して0.39質量%である。

30

【0055】

<製造例2~7>

N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート3.0gの代わりに、製造例2では2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2.1gを加え、製造例3では4-ビニルピリジン 1.7gを加え、製造例4ではメタクリル酸 1.4gを加え、製造例5ではアクリロニトリル 1.7gを加え、製造例6ではグリシジルメタクリレート 2.3gを加え、製造例7ではメタクリルアミド 2.8gを加え、それ以外は、上記製造例1と同様にして変性天然ゴムB~Gを得た。また、変性天然ゴムAと同様にして、変性天然ゴムB~Gにおける単量体として加えた極性基含有化合物のグラフト量を分析して、表1に示す結果を得た。

40

【0056】

<製造例8>

tert-ブチルヒドロパーオキシド (t-BHP O) 及びテトラエチレンペンタミン (TEPA) を添加せずに、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート3.0gに代えてN,N-ジメチルアミノエタンチオール 1.7gを用いる以外は、上記製造例1と同様にして変性天然ゴムHを得た。また、得られた変性天然ゴムHにおけるジメチルアミノメタンチオールの付加量を熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析装置を用いて分析したところ、天然ゴム原材料中の固形ゴム成分に対して0.22質量%であった。

50

【0057】

<製造例9～12>

N,N-ジメチルアミノエタントール1.7gの代わりに、製造例9では4-メルカプトピリジン1.8gを加え、製造例10ではメルカプトエタノール 1.3gを加え、製造例11ではメルカプト酢酸 1.5gを加え、製造例12では3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 3.3gを加え、それ以外は、上記製造例8と同様にして変性天然ゴムI～Lを得た。また、変性天然ゴムHと同様にして、変性天然ゴムI～Lにおけるメルカプト化合物の付加量を分析して、表1に示す結果を得た。

【0058】

<製造例13>

フィールドラテックスにギ酸を加えpHを4.7に調整し、該ラテックスを凝固させ、更に、得られた固形物をクレーパーで5回処理し、シュレッダーに通してクラム化した後、熱風式乾燥機により110℃で210分間乾燥して天然ゴムMを得た。

【0059】

<製造例14～26>

製造例1～13において、フィールドラテックスにギ酸を加えて得た凝固物に代えて、カップランプ（天然ゴムの木から得られたラテックスが自然凝固することで得られたもの）を天然ゴム原材料として用いる外は、製造例1～13と同様にして変性天然ゴムN～Y及び天然ゴムZを得た。また、また、変性天然ゴムA又は変性天然ゴムHと同様にして、変性天然ゴムN～Yにおける極性基含有化合物のグラフト量又は付加量を分析して、表1

【0060】

10

20

【表 1】

	生成物	天然ゴム原材料	極性基含有化合物				t-BHPO (g)	TEPA (g)
			種類	添加量	グラフト量 (質量%)	付加量 (質量%)		
製造例 1	変性天然ゴム A	ラテックス酸凝固物	N,N-ジエチルアミエチルメタクリレート	3.0	0.39	—	1.2	1.2
製造例 2	変性天然ゴム B	ラテックス酸凝固物	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	2.1	0.27	—	1.2	1.2
製造例 3	変性天然ゴム C	ラテックス酸凝固物	4-ヒドロキシエチルメタクリレート	1.7	0.22	—	1.2	1.2
製造例 4	変性天然ゴム D	ラテックス酸凝固物	メタクリル酸	1.4	0.18	—	1.2	1.2
製造例 5	変性天然ゴム E	ラテックス酸凝固物	アクリロニトリル	1.7	0.22	—	1.2	1.2
製造例 6	変性天然ゴム F	ラテックス酸凝固物	グリジンメタクリレート	2.3	0.30	—	1.2	1.2
製造例 7	変性天然ゴム G	ラテックス酸凝固物	メタクリルアミド	2.8	0.36	—	1.2	1.2
製造例 8	変性天然ゴム H	ラテックス酸凝固物	N,N-ジメチルアミエタンチオール	1.7	—	0.22	—	—
製造例 9	変性天然ゴム I	ラテックス酸凝固物	4-メルカプトヒンジ	1.8	—	0.23	—	—
製造例 10	変性天然ゴム J	ラテックス酸凝固物	メルカプトエタノール	1.3	—	0.17	—	—
製造例 11	変性天然ゴム K	ラテックス酸凝固物	メルカプト酢酸	1.5	—	0.19	—	—
製造例 12	変性天然ゴム L	ラテックス酸凝固物	3-メルカプトプロピルトリメチルシリラン	3.3	—	0.42	—	—
製造例 13	天然ゴム M	ラテックス酸凝固物	—	—	—	—	—	—
製造例 14	変性天然ゴム N	カップラング	N,N-ジエチルアミエチルメタクリレート	3.0	0.35	—	1.2	1.2
製造例 15	変性天然ゴム O	カップラング	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	2.1	0.24	—	1.2	1.2
製造例 16	変性天然ゴム P	カップラング	4-ヒドロキシエチルメタクリレート	1.7	0.20	—	1.2	1.2
製造例 17	変性天然ゴム Q	カップラング	メタクリル酸	1.4	0.16	—	1.2	1.2
製造例 18	変性天然ゴム R	カップラング	アクリロニトリル	1.7	0.20	—	1.2	1.2
製造例 19	変性天然ゴム S	カップラング	グリジンメタクリレート	2.3	0.26	—	1.2	1.2
製造例 20	変性天然ゴム T	カップラング	メタクリルアミド	2.8	0.32	—	1.2	1.2
製造例 21	変性天然ゴム U	カップラング	N,N-ジメチルアミエタンチオール	1.7	—	0.20	—	—
製造例 22	変性天然ゴム V	カップラング	4-メルカプトヒンジ	1.8	—	0.21	—	—
製造例 23	変性天然ゴム W	カップラング	メルカプトエタノール	1.3	—	0.15	—	—
製造例 24	変性天然ゴム X	カップラング	メルカプト酢酸	1.5	—	0.17	—	—
製造例 25	変性天然ゴム Y	カップラング	3-メルカプトプロピルトリメチルシリラン	3.3	—	0.38	—	—
製造例 26	天然ゴム Z	カップラング	—	—	—	—	—	—

次に、プラストミルで混練して表 2 に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、該ゴム組成物に対して、下記の方法でムーニー粘度、引張強さ (Tb)、 $\tan \delta$ 及び耐摩耗性を測定・評価した。配合 1 に従うゴム組成物の結果を表 3 に、配合 2 に従うゴム組成物の結果を表 4 に示す。

【0062】

(1) ムーニー粘度

J I S K 6 3 0 0 - 1 9 9 4 に準拠して、130℃にてゴム組成物のムーニー粘度 ML_{1+4} (130℃) を測定した。

【0063】

(2) 引張強さ

上記ゴム組成物を 145℃で 33 分間加硫して得た加硫ゴムに対し、J I S K 6 3 0 1 - 1 9 9 5 に準拠して引張試験を行い、引張強さ (Tb) を測定した。引張強さが大きい程、耐破壊性が良好であることを示す。

【0064】

(3) $\tan \delta$

上記ゴム組成物を 145℃で 33 分間加硫して得た加硫ゴムに対し、粘弾性測定装置 [レオメトリックス社製] を用い、温度 50℃、歪み 5%、周波数 15Hz で損失正接 ($\tan \delta$) を測定した。 $\tan \delta$ が小さい程、低ロス性に優れることを示す。

【0065】

(4) 耐摩耗性

上記ゴム組成物を 145℃で 33 分間加硫して得た加硫ゴムに対し、ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率 60% での摩耗量を測定し、表 3 の参考例 1 ~ 11 及び比較例 1 については比較例 1 の摩耗量の逆数を 100 とし、表 3 の参考例 12 ~ 22 及び比較例 2 については比較例 2 の摩耗量の逆数を 100 とし、表 4 の参考例 23 ~ 34 及び比較例 3 については比較例 3 の摩耗量の逆数を 100 とし、表 4 の参考例 35 ~ 45、実施例 46 及び比較例 4 については比較例 4 の摩耗量の逆数を 100 としてそれぞれ指数表示した。指数値が大きい程、摩耗量が少なく、耐摩耗性に優れることを示す。

【0066】

【表 2】

	配合量(質量部)	
	配合 1	配合 2
ゴム成分 *1	100	100
カーボンブラック N339	50	—
シリカ *2	—	55
シランカップリング剤 *3	—	5.5
アロマチックオイル	5	10
ステアリン酸	2	2
老化防止剤 6C *4	1	1
亜鉛華	3	3
加硫促進剤 DZ *5	0.8	—
加硫促進剤 DPG *6	—	1
加硫促進剤 DM *7	—	1
加硫促進剤 NS *8	—	1
硫黄	1	1.5

【0067】

- *1 使用したゴム成分の種類を表3及び表4中に示す。
 *2 日本シリカ工業製, 「ニブシルAQ」。
 *3 デグッサ製, 「Si69」, ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド。
 *4 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。
 *5 N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド。
 *6 ジフェニルグアニジン。
 *7 ジベンゾチアジルジスルフィド。
 *8 N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド。

【0068】

【表3】

10

	配合処方	ゴム成分	ムーニー粘度 ML ₁₊₄ (130°C)	Tb (MPa)	tan δ	耐摩耗性 (指数)
参考例 1	配合1	変性天然ゴム A	76	27.2	0.136	122
参考例 2		変性天然ゴム B	74	26.9	0.146	117
参考例 3		変性天然ゴム C	68	27.3	0.133	124
参考例 4		変性天然ゴム D	75	26.8	0.148	115
参考例 5		変性天然ゴム E	73	26.9	0.145	118
参考例 6		変性天然ゴム F	72	26.7	0.149	114
参考例 7		変性天然ゴム G	74	26.8	0.141	118
参考例 8		変性天然ゴム H	76	27.0	0.137	121
参考例 9		変性天然ゴム I	67	27.1	0.132	123
参考例 10		変性天然ゴム J	73	26.7	0.147	115
参考例 11		変性天然ゴム K	74	26.8	0.145	113
比較例 1		天然ゴム M	72	25.1	0.187	100
参考例 12		変性天然ゴム N	69	26.7	0.144	121
参考例 13		変性天然ゴム O	68	26.3	0.154	116
参考例 14		変性天然ゴム P	62	26.7	0.141	124
参考例 15		変性天然ゴム Q	68	26.2	0.156	114
参考例 16		変性天然ゴム R	66	26.2	0.154	117
参考例 17		変性天然ゴム S	65	26.1	0.157	114
参考例 18		変性天然ゴム T	68	26.2	0.149	117
参考例 19		変性天然ゴム U	69	26.5	0.145	120
参考例 20		変性天然ゴム V	61	26.5	0.139	123
参考例 21		変性天然ゴム W	66	26.1	0.155	113
参考例 22		変性天然ゴム X	67	26.2	0.153	114
比較例 2		天然ゴム Z	65	24.5	0.195	100

20

30

40

【0069】

【表 4】

	配合処方	ゴム成分	ムーニー粘度 ML ₁₊₄ (130°C)	Tb (MPa)	tan δ	耐摩耗性 (指数)
参考例 23	配合 2	変性天然ゴム A	89	25.5	0.100	122
参考例 24		変性天然ゴム B	87	25.2	0.102	120
参考例 25		変性天然ゴム C	80	25.6	0.097	125
参考例 26		変性天然ゴム D	88	25.1	0.105	114
参考例 27		変性天然ゴム E	85	25.2	0.108	116
参考例 28		変性天然ゴム F	85	24.9	0.106	118
参考例 29		変性天然ゴム G	88	25.1	0.105	118
参考例 30		変性天然ゴム H	89	25.3	0.102	121
参考例 31		変性天然ゴム I	79	25.4	0.099	122
参考例 32		変性天然ゴム J	86	25.1	0.108	116
参考例 33		変性天然ゴム K	87	25.1	0.109	114
参考例 34		変性天然ゴム L	89	25.4	0.102	119
比較例 3		天然ゴム M	85	23.4	0.134	100
参考例 35		変性天然ゴム N	82	24.9	0.106	121
参考例 36		変性天然ゴム O	80	24.7	0.111	119
参考例 37		変性天然ゴム P	74	25.1	0.099	125
参考例 38		変性天然ゴム Q	80	24.6	0.115	113
参考例 39		変性天然ゴム R	82	24.6	0.113	115
参考例 40		変性天然ゴム S	78	24.4	0.109	117
参考例 41		変性天然ゴム T	83	24.5	0.110	116
参考例 42		変性天然ゴム U	81	24.7	0.112	119
参考例 43		変性天然ゴム V	73	24.8	0.100	121
参考例 44		変性天然ゴム W	79	24.6	0.108	115
参考例 45		変性天然ゴム X	80	24.5	0.113	114
実施例 46		変性天然ゴム Y	82	24.8	0.104	118
比較例 4		天然ゴム Z	78	22.8	0.142	100

【0070】

表 4 の実施例 46 と比較例 4 の比較から、天然ゴムに代えてアルコキシシリル基含有メルカプト化合物で変性した変性天然ゴムを用いることで、ゴム組成物の破壊特性、低ロス性及び耐摩耗性を大幅に改善できることが分る。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-095243 (JP, A)
特開平08-127674 (JP, A)
特開昭50-000031 (JP, A)
特開2001-354704 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08C 19