

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5215532号  
(P5215532)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>CO8L</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	9/00	
<b>CO8K</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K	9/00	
<b>CO8K</b>	<b>5/31</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K	5/31	
<b>CO8K</b>	<b>5/44</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K	5/44	
<b>CO8K</b>	<b>3/36</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K	3/36	

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-91543 (P2006-91543)	(73) 特許権者	000183233 住友ゴム工業株式会社
(22) 出願日	平成18年3月29日(2006.3.29)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(65) 公開番号	特開2007-262307 (P2007-262307A)	(73) 特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社
(43) 公開日	平成19年10月11日(2007.10.11)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
審査請求日	平成21年2月6日(2009.2.6)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	岸本 浩通 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	村岡 清繁 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】

ジエン系ゴム成分100重量部に対して、  
平均一次粒子径が1 μm以下であるフッ素化カーボンを0.1～50重量部含有する空気入りタイヤ用ゴム組成物。

【請求項2】

さらに、ゴム成分100重量部に対して、グアニジン系加硫促進剤および/またはスルフェンアミド系加硫促進剤を0.1～10重量部配合する請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】

さらに、ゴム成分100重量部に対して、シリカを5～150重量部配合する請求項1または2記載のゴム組成物。

【請求項4】

請求項1、2または3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、ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

ゴム組成物の製造工程における加硫戻り(リバージョン)および早期加硫(スコーチ)

10

20

を抑制させるために、フッ化黒鉛のようなフッ素化カーボンを、ゴム組成物の混練り工程において配合することがおこなわれてきた（特許文献1参照）。そして、該フッ素化カーボンは、約2 μmの粒子径を有し、平均粒子径が約1～2 μmである石油コークスなどのカーボン系原材料をフッ素化する方法、または粒子径が約20 μmと、より大きい粒子径の石油コークスなどのカーボン系原材料をフッ素化した後、ジェットミルなどの粉砕器により粉砕する方法により得たものである。

【0003】

しかし、そのようなフッ素化カーボンを含有するゴム組成物は、依然として熱により老化しやすく、熱老化を抑制するために、フッ素化カーボンを多量にゴム組成物に配合する必要があった。そのため、コストがかかり、得られたゴム組成物を実用化することは困難であった。

10

【0004】

【特許文献1】特開2005-60452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、熱老化の抑制された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、ゴム成分100重量部に対して、平均一次粒子径が1 μm以下であるフッ素化カーボンを0.1～50重量部含有するゴム組成物に関する。

20

【0007】

さらに、ゴム成分100重量部に対して、遅効性加硫促進剤を0.1～10重量部配合することが好ましい。

【0008】

さらに、ゴム成分100重量部に対して、シリカを5～150重量部配合することが好ましい。

【0009】

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。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、平均一次粒子径の小さいフッ素化カーボンを配合することにより、熱老化の抑制された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ができる。

【0011】

また、前記フッ素化カーボンとともにシリカを配合することにより、熱老化が抑制されるとともに、耐摩耗性および耐発熱性に優れたゴム組成物を提供することができる。

【0012】

さらに、前記フッ素化カーボンとともに、遅効性加硫促進剤を配合することにより、熱老化が抑制されるとともに、早期加硫の抑制されたゴム組成物を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分およびフッ素化カーボンを含有する。

【0014】

ゴム成分としては、ジエン系ゴムおよび/または非ジエン系ゴムを用いる。

【0015】

ジエン系ゴムとしては、任意のものが用いられ、例えば、天然ゴム（NR）、エポキシ化天然ゴム（ENR）、イソプレンゴム（IR）、各種ブタジエンゴム（BR）、各種スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、ブ

50

チルゴム ( I I R )、ハロゲン化ブチルゴム、クロロプレングム ( C R ) などがあげられる。

【 0 0 1 6 】

非ジエン系ゴムとしては、例えば、エチレン - プロピレン共重合ゴム ( E P M、E M D M )、炭素数が 4 ~ 7 のイソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体をハロゲン化したゴムなどがあげられる。

【 0 0 1 7 】

フッ素化カーボンとは、カーボンをフッ素化したものをいう。

【 0 0 1 8 】

フッ素化する方法としては、とくに限定されるものではないが、カーボン材料をフッ素化する公知の方法を適用することができ、フッ素化剤を原料カーボンに接触させる方法を含む各種方法によってフッ素化することができる。

10

【 0 0 1 9 】

フッ素化剤としては、フッ素の他に、三フッ化窒素、四フッ化硫黄、一フッ化塩素、三フッ化塩素、三フッ化臭素、五フッ化臭素、七フッ化ヨウ素、五フッ化ヨウ素、五フッ化リン、フッ化銀、三フッ化コバルト、七フッ化ニッケル酸カリウムなどがあげられる。

【 0 0 2 0 】

フッ素化剤は、窒素、アルゴン、ヘリウム、空気、酸素、四フッ化炭素、フッ化水素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の気体により希釈して使用することができる。

【 0 0 2 1 】

フッ素化反応は、ニッケルなどの耐蝕性を有する容器中にて、常圧下、減圧下、加圧下にかかわらず実施可能であるが、操作性がよいという理由から、常圧下でフッ素化反応を行うことが一般的である。

20

【 0 0 2 2 】

フッ素化反応の反応温度は、とくに限定されるものではないが、 - 1 0 0 ~ 6 0 0 が好ましく、原料カーボンの種類にもよるが、 0 ~ 5 0 0 がより好ましい。

【 0 0 2 3 】

フッ素化カーボンの原料となるカーボンとしては、具体的に、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、石油コークス、木炭、活性炭、炭素繊維、活性炭素繊維、メソカーボンマイクロビーズ、ダイヤモンド粉末、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどがあげられる。また、合成樹脂などの含炭素化合物の粉末のように、加熱やフッ素化などによって結果的にフッ素化カーボンを生ずるものであってもよい。これらの原料のうち、平均一次粒子径が 1  $\mu$  m 以上のものは、ジェットミルなどを用いて、公知の方法により粉碎し、平均一次粒子径を 1  $\mu$  m 以下としてからフッ素化することができる。また、平均一次粒子径が 1  $\mu$  m 以上のものをそのまま粉碎し、フッ素化カーボンとしてからジェットミルなどを用いて、公知の方法により粉碎し、平均一次粒子径を 1  $\mu$  m 以下として使用することもできる。

30

【 0 0 2 4 】

フッ素化カーボンの原料となるカーボンのジブチルフタレート吸油量 ( D B P 吸油量 ) は 3 0  $\text{cm}^3 / 1 0 0 \text{g}$  以上であることが好ましく、 5 0  $\text{cm}^3 / 1 0 0 \text{g}$  以上であることがより好ましい。また、D B P 吸油量は 7 0 0  $\text{cm}^3 / 1 0 0 \text{g}$  以下であることが好ましく、 5 0 0  $\text{cm}^3 / 1 0 0 \text{g}$  以下であることがより好ましく、 2 0 0  $\text{cm}^3 / 1 0 0 \text{g}$  以下であることがさらに好ましい。ジブチルフタレート吸油量が 7 0 0  $\text{cm}^3 / 1 0 0 \text{g}$  をこえると、加工性が著しく悪化する傾向がある。

40

【 0 0 2 5 】

フッ素化カーボンの原料となるカーボンのチッ素吸着比表面積 (  $\text{N}_2 \text{S A}$  ) は 4 0 0  $\text{m}^2 / \text{g}$  以下であることが好ましい。  $\text{N}_2 \text{S A}$  が 4 0 0  $\text{m}^2 / \text{g}$  をこえると、加工性が悪い傾向がある。

【 0 0 2 6 】

フッ素化カーボンのフッ素化率は 1 % 以上が好ましく、 1 0 % 以上がより好ましく、 3

50

0%以上がさらに好ましく、50%以上が特に好ましい。フッ素化カーボンのフッ素化率が1%未満では、熱老化抑制効果が少ない傾向がある。また、フッ素化カーボンのフッ素化率は100%以下であることが好ましい。なお、フッ素化率とは、炭素原子に対するフッ素原子の比率をいい、炭素原子とフッ素原子のモル比が1対1をフッ素比率100%という。また、フッ素化率は、フッ素化カーボンを助燃剤である過酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}_2$ )とポリエチレンフィルムとともに酸素を充填したフラスコ内で燃焼させ、発生したフッ化水素(HF)を水に吸収させ、フッ化物イオンメータ(オリオン社製のイオンアナライザー901)を用いて、HF量を測定する。測定したHF量の値から、フッ化カーボンの残部をすべて炭素とみなすことにより、算出することができる。

【0027】

マイクロトラック粒度分布測定装置(日機装(株)製の9320HRA(X-100))を用いて測定したフッ素化カーボンの平均一次粒子径(体積平均粒子径)は1 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは800nm以下、より好ましくは600nm以下である。フッ素化カーボンの平均一次粒子径が1 $\mu\text{m}$ をこえると、十分に分散をさせないと効果が少ないという問題が生じる。

【0028】

フッ素化カーボンの含有量は、ゴム成分100重量部に対して0.1重量部以上、好ましくは0.3重量部以上であることがより好ましい。フッ素化カーボンの含有量が0.1重量部未満では、ゴム組成物の製造時において加硫が充分ではなく、製造されたゴム組成物が熱により老化するという問題が生じる。また、フッ素化カーボンの含有量は、ゴム成分100重量部に対して50重量部以下、好ましくは30重量部以下、より好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。フッ素化カーボンの含有量が50重量部をこえると、加工性が悪くなる。

【0029】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分、フッ素化カーボンとともに、シリカを含有することが好ましい。シリカをフッ素化カーボンと併用することにより、耐発熱性を維持しながら、耐摩耗性およびウェットグリップ性能を向上させ、さらに、熱老化性を向上させることができる。

【0030】

シリカの含有量は、ゴム成分100重量部に対して5重量部以上であることが好ましく、10重量部以上であることがより好ましい。シリカの含有量が5重量部未満では、十分な効果が得られない傾向がある。また、シリカの含有量は、ゴム成分100重量部に対して150重量部以下であることが好ましく、100重量部以下であることがより好ましく、70重量部以下であることがさらに好ましい。シリカの含有量が150重量部をこえると、加工性が悪くなる傾向がある。

【0031】

本発明のゴム組成物は、シランカップリング剤をシリカと併用することができる。

【0032】

本発明で好適に使用できるシランカップリング剤としては、従来からシリカと併用される任意のシランカップリング剤があげられる。具体的には、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)テトラスルフィド、ビス(3-メチルジエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-メチルジエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(4-メチルジエトキシシリルブチル)テトラスルフィド、ビス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-メチルジメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(4-メチルジメトキシシリルブチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)トリ

10

20

30

40

50

スルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)トリスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)トリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)ジスルフィド、ビス(4-トリエトキシシリルブチル)ジスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)ジスルフィド、ビス(4-トリメトキシシリルブチル)ジスルフィド、ビス(3-メチルジエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-メチルジエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(4-メチルジエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-メチルジメトキシシリルブチル)ジスルフィド、ビス(4-メチルジメトキシシリルブチル)ジスルフィド、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、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、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。なかでも、優れた添加効果が得られ、コストがかからないことから、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドなどが好適に用いられる。これらシランカップリング剤は1種、または2種以上組み合わせて用いてもよい。

10

20

#### 【0033】

シランカップリング剤の配合量は、シリカ100重量部に対して1重量部以上であることが好ましく、2重量部以上であることがより好ましい。シランカップリング剤の配合量が1重量部未満では、シランカップリング剤を配合することで得られる効果が充分ではない傾向がある。また、シランカップリング剤の配合量は、シリカ100重量部に対して20重量部以下であることが好ましく、15重量部以下であることがより好ましい。シランカップリング剤の配合量が20重量部をこえると、コストがかかる割にカップリング効果が得られず、補強性および耐摩耗性が低下するため好ましくない。

#### 【0034】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分、フッ素化カーボン、シリカおよびシランカップリング剤のほかに、カーボンブラックを配合することができる。

30

#### 【0035】

カーボンブラックとしては、一般的にタイヤ工業において使用しているものが好ましく、例えば、N220、N330、N110などがあげられる。

#### 【0036】

カーボンブラックの配合量は、ゴム成分100重量部に対して250重量部以下であることが好ましい。カーボンブラックの配合量が250重量部をこえると、加工性が悪くなる傾向がある。シリカとともに配合する場合、カーボンブラックの配合量は、1重量部以上であることが好ましく、150重量部以下であることが好ましい。

40

#### 【0037】

本発明のゴム組成物は、前記シリカおよびカーボンブラックのほかに、一般式  $mM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$  (Mは、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウムおよびジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これら金属の酸化物および水酸化物およびそれらの水和物、およびこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも1種であり、m、x、yおよびzは定数)で表される無機充填剤を配合することができる。

#### 【0038】

本発明のゴム組成物は、さらに加硫促進剤を配合することが好ましい。加硫促進剤としては、遅効性加硫促進剤、超促進性加硫促進剤を用いることができるが、とくに遅効性加硫促進剤が好ましい。

50

## 【 0 0 3 9 】

遅効性加硫促進剤としては、ジフェニルグアニジン (diphenyl guanidine)、ジオルト - トリルグアニジン (di-ortho-tolyl guanidine) などのグアニジン系、N, N' - ジシクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド (N,N'-dicyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide)、N - N' - ジイソプロピル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド (N,N'-di-isopropyl-2-benzothiazyl sulfenamide)、N - tert - ブチル - ジ (2 - ベンゾチアゾール) スルフェンアミド (N-tert-butyl-di (2-benzothiazole) sulfenamide) などのスルフェンアミド系があげられる。

## 【 0 0 4 0 】

また、超促進・準超促進性加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド、  
、テトラエチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系や ジエチルジチオカルバメート  
亜鉛、ジメチルジチオカルバメート亜鉛、ジベンジジチオカルバメート亜鉛などのジチオ  
カルバミン酸塩類系などがあげられる。

10

## 【 0 0 4 1 】

加硫促進剤として遅効性加硫促進剤を用いる場合、遅効性加硫促進剤の配合量は、ゴム成分 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 重量部以上であることが好ましい。遅効性加硫促進剤の配合量が 0 . 1 重量部未満では、十分な加硫促進効果が期待できない傾向がある。また、遅効性加硫促進剤の配合量は、ゴム成分 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部以下であることが好ましく、5 重量部以下であることがより好ましい。遅効性加硫促進剤の配合量が 1 0 重量部をこえると、コストに対し十分な促進効果が期待できない傾向がある。

20

## 【 0 0 4 2 】

本発明のゴム組成物は、加硫促進剤を配合する場合、早期加硫防止剤 (スコーチ防止剤) とともに配合することが好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

スコーチ防止剤としてはとくに限定はないが、CTP (東レ (株) 製)、サントガード PVI (N - シクロヘキシルチオフタルイミド)、N, N', N'' - トリフェニル・フォスフォリックトリアミド、(スミタードXL) などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。なかでもスコーチを抑制し、ゴム物性の影響が少ない点で、PVI を用いることが好ましい。混練の段階において、加硫促進剤とともに早期加硫防止剤をあわせて投入することで、架橋反応を抑制して、スコーチを防止できる。

30

## 【 0 0 4 4 】

スコーチ防止剤の配合量は、ゴム成分 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部以下であることが好ましい。また、スコーチ防止剤の配合量が 1 0 重量部をこえると、ゴム表面にブルームしてしまう傾向がある。

## 【 0 0 4 5 】

本発明のゴム組成物は、ほかに、タイヤ用または一般のゴム組成物用として配合される硫黄などの加硫剤、各種オイル、老化防止剤、軟化剤、可塑剤などの添加剤を配合することができ、配合量は一般的な量とすることができる。

## 【 0 0 4 6 】

本発明の空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物を用いて、通常の方法により製造される。すなわち、必要に応じて前記添加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各部材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空気入りタイヤを得る。

40

## 【 実施例 】

## 【 0 0 4 7 】

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

## 【 0 0 4 8 】

50

実施例において使用された各種薬品を以下に示す。

NR：テックピーハング社製のRSS # 3

BR：宇部興産（株）製のUBE POL - BR 150 B

SBR：JSR（株）製のSBR 150 2

フッ素化カーボンA：ダイキン工業（株）製のフッ素化カーボン（平均一次粒子径：約20 μm、フッ素化率：約100%、チッ素吸着比表面積が約15 m<sup>2</sup>/gのカーボンをフッ素化したもの）

フッ素化カーボンB：セントラル硝子（株）製のフッ素化カーボン（平均一次粒子径：約2 μm、フッ素化率：約100%のカーボンをフッ素化したもの）

フッ素化カーボンC：ダイキン工業（株）製のフッ素化カーボン（平均一次粒子径：約35 nm、フッ素化率：約100%、チッ素吸着比表面積が約68 m<sup>2</sup>/gのカーボンをフッ素化したもの）

フッ素化カーボンD：ダイキン工業（株）製のフッ素化カーボン（平均一次粒子径：約35 nm、フッ素化率：約50%、比表面積が約68 m<sup>2</sup>/gのカーボンをフッ素化したもの）

カーボンブラック：昭和キャボット（株）製のショウブラック N 2 2 0

シリカ：デグサジャパン（株）製のウルトラシル V N 3

シランカップリング剤：デグサジャパン（株）製のSi 6 9

オイル：（株）ジャパンエナジー製のJOMOプロセス X 1 4 0

ワックス：大内新興化学工業（株）製のサンノックワックス

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製のノクラック 6 C (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)

ステアリン酸：日本油脂（株）製のステアリン酸

亜鉛華：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華 1 号

イオウ：鶴見化学工業（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤 1：大内新興化学工業（株）製のノクセラ - C Z (N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド (N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamide)) (遅効性加硫促進剤)

加硫促進剤 2：大内新興化学工業（株）製のノクセラ - N S (N - tert - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (N-tert-butyl-2-benzothiazolyl-sulfenamide)) (遅効性加硫促進剤)

加硫促進剤 3：大内新興化学工業（株）製のノクセラ - D Z (N , N ' - ジシクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド (N,N'-dicyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide)) (遅効性加硫促進剤)

加硫促進剤 4：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 (diphenylguanidine)) (遅効性加硫促進剤)

スコーチ防止剤：モンサント (Monsanto) 社製のサントガード P V I ((N - シクロヘキシルチオ)フタルイミド ((N-cyclohexylthio)phthalimide))

【 0 0 4 9 】

(未加硫ゴムサンプルの作製)

イオウ、加硫促進剤を除く各種薬品を、表 1 ~ 3 に示す配合内容にしたがって、1 . 7 リットルの密閉型パンバリーミキサーにて 3 ~ 5 分間混練りし、混練温度が 1 5 0 に達した時点で混練物を排出し、ベースゴムを作製した。そして、ベースゴムに、イオウおよび加硫促進剤を表 1 ~ 3 に示す配合内容にしたがってオープンロールで混練りし、未加硫ゴムサンプルを作製した。

【 0 0 5 0 】

(ゴム試験片の作製)

前記未加硫ゴムサンプルを 1 7 0 にて 1 0 分間加硫することによりゴム試験片を作製した。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

作製した未加硫ゴムサンプルおよびゴム試験片を用いて、以下の測定試験をおこなった。

【0052】

実施例1～17および比較例1～5

(熱老化性試験)

JIS K 6251に準じ、実施例1～17および比較例1～5のゴム試験片を用いて引張り試験を実施し、熱老化前の100%伸び時のモジュラス(M100A)をそれぞれ測定した。また、温度80の恒温槽に200時間放置して、1日室温で放冷した実施例1～17および比較例1～5のゴム試験片を用いて、JIS K 6251に準じ、引張り試験を実施し、熱老化後の100%伸び時のモジュラス(M100B)をそれぞれ測定した。そして、下記式により熱老化特性を指数表示した(熱老化指数)。数値が小さいほど、熱による老化が抑制され、熱老化特性に優れることを示す。

$$(\text{熱老化指数}) = (M100B) / (M100A) \times 100$$

【0053】

(トルク試験)

JIS K 6300に基づき、実施例1～6および比較例1～3の未加硫ゴム組成物を180の温度条件にて、20分後のトルクを測定した。そして、下記式により、比較例1のトルクを100として、実施例1～6および比較例2～3のトルクを指数表示した(トルク指数)。指数が大きいほど、加硫特性に優れ、好ましいことを示す。

$$(\text{トルク指数}) =$$

$$(\text{実施例1～6および比較例2～3のトルク}) / (\text{比較例1のトルク}) \times 100$$

【0054】

(スコーチ試験)

JIS K 6300に基づき、130にて、実施例7～14および比較例4の未加硫ゴム組成物の粘度が10ポイント上昇する時間(スコーチ時間(分))を測定した。そして、下記式により、比較例4のスコーチ時間を100として、実施例7～14のスコーチ時間を指数表示した(スコーチ指数)。指数が小さいほど、早期加硫が生じ、好ましくないことを示す。

$$(\text{スコーチ指数}) =$$

$$(\text{実施例7～14のスコーチ時間}) / (\text{比較例4のスコーチ時間}) \times 100$$

【0055】

(耐発熱性能試験)

(株)上島製作所製のスペクトロメーターを用いて、動的歪振幅±2%、周波数10Hz、温度70の条件で、実施例15～17および比較例5のゴム試験片のtanを測定した。得られたtan値について逆数を取り、比較例5のtan値の逆数を100として、実施例15～17のtan値の逆数をそれぞれ指数表示した(耐発熱性指数)。耐発熱性指数が大きいほど、耐発熱性に優れることを示す。

【0056】

(耐摩耗性)

ランボーン摩耗試験機を用い、室温において負荷荷重2.5kgでスリップ率20%において、実施例15～17および比較例5の摩耗量を測定した。得られた摩耗量について逆数を取り、比較例5の摩耗量の逆数を100として、実施例15～17の摩耗量の逆数を指数で表わした。指数が大きいほど、耐摩耗性に優れることを示す。

【0057】

以上の測定結果を表1～3に示す。

【0058】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
NR	70	70	70	70	70	70	70	70	70
BR	30	30	30	30	30	30	30	30	30
フッ素化カーボンA	-	-	-	-	-	-	-	5	-
フッ素化カーボンB	-	-	-	-	-	-	-	-	5
フッ素化カーボンC	5	3	0.5	-	-	-	-	-	-
フッ素化カーボンD	-	-	-	5	3	0.5	-	-	-
カーボンブラック	10	10	10	10	10	10	10	10	10
オイル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2	2
イオウ	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
合計配合量	126	124	121.5	126	124	121.5	121	126	126
熱老化指数	125	127	133	123	129	137	172	157	142
トルク指数	147	140	117	153	144	121	100	102	136
評価結果									

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

【 表 2 】

表 2

	実施例										比較例	
	7	8	9	10	11	12	13	14	4			
NR	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
BR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
フッ素化カーボンC	3	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
カーボンブラック	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
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	1.5
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
イオウ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 2	1.5	1.5	1.5	1.5	—	—	—	—	—	—	—	1.5
加硫促進剤 3	—	—	—	—	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	—
スコーチ防止剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	—	—	—	—	—	0.3
合計配合量	165.3	163.3	162.8	163	163.6	163.3	163.3	163.3	167.3	162.3	162.3	162.3
評価結果	98	82	57	86	133	108	102	116	100	100	100	100
熟老化指数	119	124	121	115	128	125	135	114	158	158	158	158

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

		実施例			比較例
		1 5	1 6	1 7	5
配 合 量 ( 重 量 部 )	NR	30	30	30	30
	SBR	70	70	70	70
	フッ素化カーボンC	5	3	1	—
	カーボンブラック	30	30	30	30
	シリカ	25	27	29	35
	シランカップリング剤	2.5	2.5	2.5	2.9
	オイル	25	25	25	25
	ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2
	亜鉛華	2	2	2	2
	イオウ	0.5	0.5	0.8	1.5
	加硫促進剤 2	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤 4	0.5	0.5	0.5	0.5
合計配合量		197	197	197.3	203.4
評 価 結 果	耐摩耗性指数	115	121	117	100
	耐発熱性指数	96	100	103	100
	熱老化指数	125	131	128	163

10

20

30

---

フロントページの続き

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

(72)発明者 溝口 哲朗  
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 磯貝 智弘  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開平07-149448(JP,A)  
特開平09-324128(JP,A)  
国際公開第2004/063281(WO,A1)  
特開2005-225905(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 0