

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5453744号  
(P5453744)

(45) 発行日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(24) 登録日 平成26年1月17日 (2014. 1. 17)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 8 L 7/00 (2006. 01)

C O 8 L 7/00

C O 8 L 15/00 (2006. 01)

C O 8 L 15/00

C O 8 L 91/06 (2006. 01)

C O 8 L 91/06

C O 8 K 3/04 (2006. 01)

C O 8 K 3/04

B 6 0 C 1/00 (2006. 01)

B 6 0 C 1/00

A

請求項の数 3 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-193468 (P2008-193468)  
 (22) 出願日 平成20年7月28日 (2008. 7. 28)  
 (65) 公開番号 特開2010-31110 (P2010-31110A)  
 (43) 公開日 平成22年2月12日 (2010. 2. 12)  
 審査請求日 平成23年7月5日 (2011. 7. 5)

前置審査

(73) 特許権者 000006714  
 横浜ゴム株式会社  
 東京都港区新橋5丁目3番11号  
 (74) 代理人 100066005  
 弁理士 吉田 俊夫  
 (74) 代理人 100114351  
 弁理士 吉田 和子  
 (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  
 (72) 発明者 飛鳥井 俊文  
 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

審査官 小森 勇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然ゴムおよび/またはエポキシ化天然ゴム100重量部当り、非石油資源由来原料を用いて製造されたカーボンブラック10～130重量部およびモンタンワックスまたは蜜ろうワックス0.1～10重量部を配合してなり、非石油資源由来比率が90重量%以上のシリカ非含有タイヤ用ゴム組成物。

【請求項 2】

空気入りタイヤのキャップトレッド、アンダートレッド、サイドトレッド、カーカスコートまたはリムクッション用成形材料として用いられる請求項 1 記載のシリカ非含有タイヤ用ゴム組成物。

【請求項 3】

請求項 2 記載のシリカ非含有タイヤ用ゴム組成物から成形、加硫されたキャップトレッド、アンダートレッド、サイドトレッド、カーカスコートおよびリムクッションの少なくとも 1 つの部分を含む空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タイヤ用ゴム組成物に関する。さらに詳しくは、空気入りタイヤのキャップトレッド、アンダートレッド、サイドトレッド、カーカスコートまたはリムクッション用成形材料として有効に用いられるタイヤ用ゴム組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、石油資源の枯渇問題やCO<sub>2</sub>排出規制などの諸事情により、非石油資源由来原材料を用いた材料開発が求められている。非石油資源由来ゴムである天然ゴムは、スコーチ・タイムやグリップ性などの点で、石油資源由来原材料を用いた合成ゴムにみられるゴム性能の水準に達してはいない。

## 【0003】

下記特許文献1には、石油外資源の含有比率を高め、石油資源由来の原材料を主成分とするトレッド用ゴム組成物と比較しても、さらに耐候性、低燃費性、耐摩耗性をバランスよく得ることができるトレッド用ゴム組成物として、ジエン系ゴム100重量部に対して、シリカを20～100重量部および植物性ワックスを5～18重量部含有せしめたトレッド用ゴム組成物が記載されている。

10

【特許文献1】特開2007-308623号公報

## 【0004】

ジエン系ゴムとしては、NR、SBRおよびBRの少なくとも一種が選ばれると記載されており、各実施例ではこれら3種類のブレンドゴムが用いられている。また、植物性ワックスとしてカルナバワックスを3重量部用いた比較例3では、耐オゾン性試験におけるクラック発生までの日数がきわめて短いことが示され、植物性ワックスは5重量部以上用いられなければならないとされている。

20

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

タイヤトレッド用ゴム組成物中には、分散性が悪化するといった混合加工性や加硫時間遅延といった生産性の観点からシリカが含まれていないことが好ましく、本発明の目的は、シリカを含有しないタイヤ用ゴム組成物であって、耐オゾン性も石油資源由来の合成ゴムを用いたものと同等程度を示すタイヤ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】

## 【0006】

かかる本発明の目的は、天然ゴムおよび/またはエポキシ化天然ゴム100重量部当り、非石油資源由来原料を用いて製造されたカーボンブラック10～130重量部およびモンタンワックスまたは密ろうワックス0.1～10重量部を配合してなり、非石油資源由来比率が90重量%以上のシリカ非含有タイヤ用ゴム組成物によって達成される。

30

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明に係るタイヤ用ゴム組成物は、非石油資源由来比率を90重量%以上に保つことができ、ムーニー粘度およびスコーチ・タイムで示される加工性にすぐれ、100%モジュラスの老化/新品変化率で示されるように、老化時も新品時と比べて物性変化が小さい。耐オゾン性についても、石油資源由来の合成ゴムを用いたものと同等程度であり、またシリカを用いていないので、加工性や生産性といった問題もなく、タイヤトレッド用ゴム組成物等として問題なく使用することができる。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

ジエン系ゴムとしては、非石油資源由来比率を高めるという上からも、天然ゴムおよびエポキシ化天然ゴムの少なくとも一種が用いられる。エポキシ化天然ゴムとしては、75モル%以下エポキシ化したものが用いられ、好ましくはゴムの引張強度と破断伸びとの関係上20～55モル%のものが用いられる。

## 【0009】

カーボンブラックとしては、非石油資源由来比率を高める上から、例えば石炭系重質油、トール油といった非石油資源由来原料を用いたカーボンブラックが使用される。用いられるカーボンブラックは、窒素吸着比表面積N<sub>2</sub>SA(JIS K6217-2準拠)が20～200×10<sup>3</sup> m<sup>2</sup>/k

50

g、好ましくは $20 \sim 125 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ のものが用いられる。これよりも小さい $\text{N}_2\text{SA}$ 値を有するカーボンブラックを用いると、粘度は低くなるものの、ゴムの補強性、耐摩耗性の低下が著しくなる。

#### 【0010】

カーボンブラックは、ジエン系ゴム100重量部当り10～130重量部、好ましくは20～90重量部の割合で用いられる。これより少ない配合割合で用いられると、強度など必要な物性値を有する加硫物が得られなくなり、一方これよりも多い割合で用いられると、混合性が悪化し、分散不良が生じて、狙いのゴム物性が得られなくなる。

#### 【0011】

モンタンワックスおよび密ろうワックスは、ジエン系ゴム100重量部当り0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部、さらに好ましくは0.5～3重量部の割合で用いられる。モンタンワックスとしては、好ましくは褐炭の溶剤抽出で得られ、その組成が長鎖エステルその他、遊離の高級脂肪酸、アルコール、レジン質等よりなる複雑な組成を有するものが用いられる。

#### 【0012】

モンタンワックスおよび密ろうワックスの使用割合がこれよりも少ないと、ムーニー粘度、スコーチ・タイム、100%モジュラスの老化/新品変化率、オゾン試験での改善がみられず、一方これよりも多い割合で用いられると、100%モジュラスの低下、ブルーミングなどの外観の悪化がみられるようになる。

#### 【0013】

以上の各成分を必須成分とするジエン系ゴム組成物中には、ゴムの配合剤として一般的に用いられている配合剤、例えばジエン系ゴムの種類に応じて硫黄等の加硫剤、チアゾール系、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系等の加硫促進剤、ステアリン酸、アロマオイル等の加工助剤、老化防止剤、可塑剤などが必要に応じて適宜配合されて用いられる。

#### 【0014】

非石油資源由来比率を90重量%以上とするには、ジエン系ゴムとして天然ゴムおよびエポキシ化天然ゴムの少なくとも一種が、補強性充填剤としては非石油資源由来の石炭系重質油、トル油等を原料とするカーボンブラックが、またワックスとしてはモンタンワックスまたは密ろうワックスがそれぞれ用いられ、さらにそれ以外のゴム配合剤についても非石油資源由来の原料から得られるものを用いることが好ましい。

#### 【0015】

組成物の調製は、ニーダ、バンバリーミキサ等の混練機およびオープンロール等を用いる一般的な方法で混練することによって行われ、得られた組成物は、キャップトレッドの端部を覆うウィングチップ部を含めたキャップトレッド、アンダートレッド、サイドトレッド、カーカスコードを被覆するカーカスコート、リムクッション等の少なくとも1つの部分に用いられる。すなわち、このタイヤ用ゴム組成物を未加硫の状態空気入りタイヤのキャップトレッド、アンダートレッド、サイドトレッド、カーカスコートまたはリムクッションの形状に押出加工し、タイヤ成形機上で通常の方法によりケーシング部と貼り合せて未加硫タイヤを成形し、これを加硫機中で加熱・加圧して、タイヤ用ゴム組成物からキャップトレッド、アンダートレッド、サイドトレッド、カーカスコートおよびリムクッションの少なくとも1つの部分を有する空気入りタイヤを得ることができる。

#### 【実施例】

#### 【0016】

次に、実施例について本発明を説明する。

#### 【0017】

比較例1(標準例I)

天然ゴム(RSS#3)

100重量部

カーボンブラック(新日化カーボン製品ニテロン#55S; 石炭系重質油

50 "

を原料としたカーボンブラック、 $\text{N}_2\text{SA } 28 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ )

50

10

20

30

40

亜鉛華(正同化学工業製品酸化亜鉛3種)	3	〃
ステアリン酸(日油製品ビーズステアリン酸)	2	〃
老化防止剤(フレキシス社製品SANTOFLEX 6PPD)	2.5	〃
老化防止剤(同社製品SANTOFLEX RD)	1	〃
アロマオイル(昭和シェル石油製品エキストラクト4号S)	10	〃
硫黄(細井化学工業製品5%油処理硫黄)	1.5	〃
加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラーNS-P)	1	〃

以上の各成分の内、硫黄および加硫促進剤を除く各成分を、密閉式バンバリーミキサを用いて5分間混合し、これらの混合物を混合機外に放出して室温まで冷却させた後、オープンロールを用いて、硫黄および加硫促進剤を配合し、混合した。

10

#### 【0018】

このようにして得られたゴム組成物を150 で20分間加硫して所定の加硫ゴム試験片を得、ゴム組成物および加硫ゴム試験片について、次の各項目の測定を行った。

ムーニー粘度 $ML_{1+4}$ (100 )：標準例Iを100とする指数で示し、この値は小さい程よい  
JIS K6300準拠；100 で1分間保温した後L形ロータで測定

ムーニー・スコーチ(125 )：標準例Iを100とする指数で示し、この値は大きい程よい

JIS K6300準拠；125 で1分間保温した後L形ロータで  
5ムーニー単位上昇時間を測定

20

100%モジュラス(M100)：標準例Iを100とする指数で示し、この値は大きい程よい  
JIS K 6251準拠

老化M100 / 新品M100変化率：標準例Iを100とする指数で示し、架橋密度と相関性のあるこの値は小さい程よい

70 、96時間の熱老化試験を行った後のM100値を新品についてのM100値で割った値を変化率とし、指数で表示

オゾン試験：温度40 、オゾン濃度1ppm、伸長歪40%の条件下でオゾン試験を行った後の外観を目視で、亀裂の有無および亀裂の大きさで評価

JIS K 6259準拠

(亀裂の有無)

30

N：何も発生していない

A：亀裂が少数

B：亀裂が入っている

C：亀裂が無数に入っている

K：サンプルが破断

(亀裂の大きさ)

1：肉眼では確認できないが、10倍の拡大鏡では確認できる

2：肉眼で確認できる

3：亀裂が深く、比較的大きい

4：亀裂が深く、大きい

40

5：3mm以上の亀裂または切断を起こしそうな状態

サンプル外観：35 の恒温槽内に96時間静置した後のゴム表面の外観を目視で評価  
(評価)

：変化なし

：光沢がない

：一部白化している

×：全体的に白化している

なお、非石油資源由来比率とは、前記組成物の場合、天然ゴム、カーボンブラック、亜鉛華、ステアリン酸、硫黄が組成物合計量中に占める重量割合を示している。

#### 【0019】

50

## 比較例 2

比較例 1 において、さらに所定量の合成ワックスが追加して用いられた。

比較例 2 : 合成ワックス(大内新興化学工業製品サンノック)

2.5重量部

## 【 0 0 2 0 】

## 比較例 3、実施例 1 ~ 3

比較例 1 において、さらに所定量のモンタンワックスが追加して用いられた。

比較例 3 : モンタンワックス(三精産業製品)

12重量部

実施例 1 : " (同社製品)

1 "

" 2 : " (同社製品)

2.5 "

" 3 : " (同社製品)

8 "

10

## 【 0 0 2 1 】

## 実施例 4

比較例 1 において、さらに2.5重量部のモンタンワックス(三精産業製品)が用いられ、また天然ゴム100重量部中50重量部がエポキシ化天然ゴム(ENR25)で置き換えられて用いられた。

## 【 0 0 2 2 】

以上の実施例 1 ~ 4 および比較例 3 で得られた結果は、標準例 I である比較例 1、合成ワックスを用いた比較例 2 の結果と共に、次の表 1 に示される。

表 1

測定・評価項目	比較例			実施例			
	1	2	3	1	2	3	4
非石油資源由来比率 (%)	91.5	90.2	92.1	91.6	91.6	91.9	91.6
ムーニー粘度	100	98	80	98	95	82	94
スコーチ・タイム	100	100	109	103	108	111	112
M100	100	98	92	100	102	96	104
老化 / 新品変化率	100	98	93	97	95	93	96
オゾン試験	K	C4	B3	C4	C4	B3	C4
サンプル外観	~ x						

20

## 【 0 0 2 3 】

## 比較例 4、実施例 5 ~ 7

比較例 1 において、さらに所定量の蜜ろうワックスが追加して用いられた。

比較例 4 : 蜜ろうワックス(三精産業製品)

12重量部

実施例 5 : " (同社製品)

1 "

" 6 : " (同社製品)

2.5 "

" 7 : " (同社製品)

8 "

## 【 0 0 2 4 】

## 実施例 8

比較例 1 において、さらに3.5重量部の蜜ろうワックス(三精産業製品)が用いられ、また天然ゴム100重量部中50重量部がエポキシ化天然ゴム(ENR)で置き換えられて用いられた。

40

## 【 0 0 2 5 】

以上の実施例 5 ~ 8 および比較例 4 で得られた結果は、標準例 I である比較例 1、合成ワックスを用いた比較例 2 の結果と共に、次の表 2 に示される。

表 2

測定・評価項目	比較例			実施例			
	1	2	4	5	6	7	8
非石油資源由来比率 (%)	91.5	90.2	92.1	91.6	91.6	91.9	91.7
ムーニー粘度	100	98	80	94	92	90	97
スコーチ・タイム	100	100	109	102	105	106	108
M100	100	98	92	100	99	92	102

50

老化 / 新品変化率	100	98	93	94	93	91	88
オゾン試験	K	C4	B3	C4	C3	B4	B3
サンプル外観			x				

## 【 0 0 2 6 】

比較例 5 (標準例 II)

比較例 1 において、カーボンブラックとして石炭系重質油を原料とした新日化カーボン製品ニテロン#200IS( $N_2SA \ 95 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ )が同量(50重量部)用いられた。

## 【 0 0 2 7 】

実施例 9

比較例 5 において、さらに2.5重量部のモンタンワックス(三精産業製品)が用いられ、またカーボンブラックとして新日化カーボン製品ニテロン#200ISが同量(50重量部)用いられた。

10

## 【 0 0 2 8 】

実施例 10

比較例 5 において、さらに2.5重量部の蜜ろうワックス(三精産業製品)が用いられ、またカーボンブラックとして新日化カーボン製品ニテロン#200ISが同量(50重量部)用いられた。

## 【 0 0 2 9 】

以上の実施例 9 ~ 10 および比較例 5 で得られた結果は、次の表 3 に、標準例 II である比較例 5 で得られた結果を100とする指数として示される。

20

表 3

測定・評価項目	比較例	実施例	
	5	9	10
非石油資源由来比率(%)	91.5	91.6	91.6
ムーニー粘度	100	98	97
スコーチ・タイム	100	109	108
M100	100	107	100
老化 / 新品変化率	100	98	94
オゾン試験	K	C3	B3
サンプル外観			

30

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>B 6 0 C</b>	<b>11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	
		B 6 0 C	1/00 B
		B 6 0 C	1/00 C
		B 6 0 C	1/00 Z
		B 6 0 C	11/00 B

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 5 6 8 0 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L	7 / 0 0
B 6 0 C	1 / 0 0
B 6 0 C	1 1 / 0 0
C 0 8 K	3 / 0 4
C 0 8 L	1 5 / 0 0
C 0 8 L	9 1 / 0 6