

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5453736号  
(P5453736)

(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 I	
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	
CO8L 53/02 (2006.01)	CO8L 53/02	
CO8L 91/00 (2006.01)	CO8L 91/00	
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20	CEQZ
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A
請求項の数 7 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-140775 (P2008-140775)  
 (22) 出願日 平成20年5月29日(2008.5.29)  
 (65) 公開番号 特開2009-286897 (P2009-286897A)  
 (43) 公開日 平成21年12月10日(2009.12.10)  
 審査請求日 平成23年5月9日(2011.5.9)

(73) 特許権者 000006714  
 横浜ゴム株式会社  
 東京都港区新橋5丁目36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 北村 臣将  
 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 井上 政志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物およびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ジエン系ゴム100重量部当り、(B) 両末端の合計スチレン含量が15~25重量%および30~50重量%の2種類のスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体混合物1~30重量部および(C) 前記(B)成分に対し重量比で0.6~20となる量の可塑剤を配合してなるタイヤ用ゴム組成物。

【請求項2】

(A) 成分ジエン系ゴムが天然ゴム、ブタジエンゴムまたはこれらのブレンドゴムである請求項1記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項3】

(C) 成分可塑剤が石油系軟化剤または脂肪油系軟化剤である請求項1または2記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項4】

さらに硫黄および加硫促進剤を配合し、スタッドレスタイヤのトレッド部形成材料として用いられる請求項1、2または3記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項5】

請求項4記載のタイヤ用ゴム組成物から成形、加硫されたトレッド部を有するスタッドレスタイヤ。

【請求項6】

(A) ジエン系ゴム、(B) 両末端の合計スチレン含量が15~25重量%および30~50重量%の

2種類のスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体混合物および(C)可塑剤を混合機で混合した後、硫黄および加硫促進剤を混合機で混合することを特徴とする加硫性タイヤ用ゴム組成物の製造法。

【請求項7】

(C)可塑剤を予め吸収させた(B)両末端の合計スチレン含量が15~25重量%および30~50重量%の2種類のスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体混合物を、(A)ジエン系ゴムと混合機で混合した後、硫黄および加硫促進剤を混合機で混合することを特徴とする加硫性タイヤ用ゴム組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、タイヤ用ゴム組成物およびその製造法に関する。さらに詳しくは、スタッドレスタイヤのトレッド部形成材料等として好適に用いられるタイヤ用ゴム組成物およびその製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

下記特許文献1には、両末端に非晶質スチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体と低分子材料とを該共重合体の含有量が5~30重量%の割合となるように混合して得られるゲル状組成物とゴム材料とからなるゴム組成物が記載されており、このゴム組成物は、低分子材料である可塑剤等を多量に配合することができ、また低分子材料の保持性が良好であるため、弾性率を極めて低い範囲までコントロールすることができるので、低弾性率を利用した各種分野に応用が可能であるとされている。

20

【特許文献1】特開平8-73697号公報

【0003】

ここで用いられている両末端に非晶質スチレンブロックを有する熱可塑性ブロック共重合体は、熱可塑性ブロック共重合体における非晶質スチレンブロック含有量が15~70重量%、好ましくは20~60重量%であるとされ、その各実施例では21重量%、30重量%、35重量%のものがそれぞれ用いられている。そして、各実施例で得られたゴム組成物は、加工性が良好であるばかりではなく、滲み出しが非常に少ない加硫ゴムであると述べられている。

30

【0004】

また、本出願人は先に、ジエン系ゴム100重量部に対し溶液粘度(25 )が800~2500cpsで、スチレン含量が5~35重量%のスチレン-ブタジエン-スチレン三元ブロック共重合体5重量部以下を配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物を提案しており、このタイヤトレッド用ゴム組成物は、タイヤの耐チップカット性を改良すると共に、タイヤの摺動抵抗を少なくすることができることを見出している。

【特許文献2】特開2000-256509号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

40

本発明の目的は、スタッドレスタイヤのトレッド部成形材料等として好適に用いられ、可塑剤として配合されたオイル等のブリードを抑制し、経時的物性変化、特に老化硬度増加率の小さいタイヤ用ゴム組成物およびその製造法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、(A)ジエン系ゴム100重量部当り、(B)両末端の合計スチレン含量が15~25重量%および30~50重量%の2種類のスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体混合物1~30重量部、(C)前記(B)成分に対し重量比で0.6~20となる量の可塑剤を配合してなるタイヤ用ゴム組成物によって達成される。タイヤ用ゴム組成物は、上記(A)成分、(B)成分および(C)成分を混合機で混合した後、硫黄および加硫促進剤を混合機

50

で混合して加硫性組成物とする方法あるいは上記(C)成分を予め吸収させた(B)成分を、(A)成分と混合機で混合した後、硫黄および加硫促進剤を混合機で混合して加硫性組成物とする方法によって製造され、好ましくは後者の方法で製造される。

【発明の効果】

【0007】

本発明に係るタイヤ用ゴム組成物は、従来提案されたタイヤ用ゴム組成物では可塑剤として配合されたオイル等のブリードを防止できず、2シーズン目以降におけるタイヤ性能の低下を免れないという問題を有効に改善することができる。すなわち、タイヤ用ゴムに求められる性能として、経時変化の少ないことが挙げられる。経時的物性変化の要因としては、酸化、硫黄の再架橋、オイルのブリードなどがあり、本発明ではオイル等の可塑剤を吸収し、ゲル化させるトリブロック共重合体混合物を配合することで、オイル等のブリードを抑制し、経時的物性変化を低減させる。

10

【0008】

すなわち、 $\tan \delta$  (60)の値によって示される発熱性、転がり抵抗性を殆ど低下させることなく、氷上硬度増加率の低下によって示される老化硬度の上昇を抑制させている。このような効果は、(B)成分に対する(C)成分の重量比によっても大きく左右され、その値が0.6~20、好ましくは1~10の場合に十分に発揮される。

【0009】

また、タイヤ用ゴム組成物の調製に際し、可塑剤であるオイル等を予め吸収させた2種類のスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体混合物をジエン系ゴムと混合するといった方法をとった場合には、予め可塑剤をトリブロック共重合体混合物に吸収させることで吸収効率が上がり、経時的な物性変化、特に老化硬度の上昇をさらに抑制する効果が大きくなる。このようなトリブロック共重合体混合物を用いた場合には、例えば両末端の合計スチレン含量が25~30重量%のトリブロック共重合体を1種類のみ用いた場合と比較して、オイル等の可塑剤の吸収量を数倍程度に高めることができる。

20

【0010】

このような特徴を有する本発明のタイヤ用ゴム組成物は、さらに硫黄および加硫促進剤を混合した上で、スタッドレスタイヤのトレッド部形成材料等として好適に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

(A)成分のジエン系ゴムとしては、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、ニトリルゴム(NBR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)等が単独であるいはブレンドゴムとして用いられ、好ましくはNR、BRまたはこれらのブレンドゴムが用いられる。SBRとしては、乳化重合SBR(E-SBR)、溶液重合SBR(S-SBR)のいずれをも用いることができる。

30

【0012】

(B)成分のスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体としては、両末端の合計スチレン含量が15~25重量%および30~50重量%の2種類の混合物が用いられる。これら2種類の異なる割合でブロック共重合されたトリブロック共重合体は、トリブロック共重合体混合物中、15~25重量%の割合で両末端スチレンがブロック共重合されたものが20~40重量%、また30~50重量%の割合で両末端スチレンがブロック共重合されたものが80~60重量%の割合で用いられる。実際には、市販品がそのままトリブロック共重合体混合物として用いられ、例えばアルファジャパン製品 -Gel 1000等がそのまま用いられる。

40

【0013】

混合物を形成するそれぞれのスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体の数平均分子量 $M_n$ は、 $1 \times 10^4$ 以上、好ましくは $5 \times 10^4 \sim 40 \times 10^4$ のものが用いられる。 $M_n$ がこれよりも小さいものを用いると、必要以上にオイル等の可塑剤との親和力が高くなってゲルを形成せず、すなわち可塑剤の保持能力が弱まるようになる。

【0014】

また、(C)成分の可塑剤としては、石油系軟化剤または脂肪油系軟化剤が用いられる。

50

石油系軟化剤としては、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマオイル等のプロセスオイルが、また脂肪油系軟化剤としては、ひまし油、綿実油、大豆油、パーム油、落花生油、あまに油、ナタネ油、ヤシ油、オリーブ油、パインオイル、木ろう等が用いられる。

#### 【0015】

以上の各成分は、(A)成分のジエン系ゴム100重量部当り、(B)成分が1~30重量部、好ましくは2~20重量部、(C)成分は(B)成分に対し重量比で0.6~20、好ましくは1~20となる量で用いられる。

#### 【0016】

(B)成分がこれよりも多い割合で用いられると、 $\tan \delta$  (60℃)で示される発熱性、転がり抵抗性が大きくなり、一方これよりも少ない配合割合では、老化硬度の上昇を抑制させるという本発明の目的が十分に達成されない。また、(C)成分/(B)成分重量比がこれよりも小さくなると、発熱性が悪化するようになり、一方これよりも大きくなると、オイル等の可塑剤を吸収しきれず、オイル等のブリードが起こり易くなる。

#### 【0017】

ジエン系ゴム組成物中には、さらにジエン系ゴム100重量部当り加硫剤としての硫黄0.5~3重量部、好ましくは1~2重量部およびチアゾール系(MBT、MBTS、ZnMBT等)、スルフェンアミド系(CBS、DCBS、BBS等)、グアニジン系(DPG、DOTG、OTBG等)、チウラム系(TMTD、TMTM、TBzTD、TETD、TBDT等)、ジチオカルバミン酸塩系(ZTC、NaBDC等)、キサントゲン酸塩系(ZnBX等)等の加硫促進剤0.5~4重量部、好ましくは1~2.5重量部が用いられる。

#### 【0018】

以上の各成分よりなるタイヤ用ゴム組成物中には、さらにゴムの配合剤として一般的に用いられている配合剤、例えばタルク、クレー、グラファイト、珪酸カルシウム等の補強剤または充填剤、ステアリン酸等の加工助剤、酸化亜鉛、軟化剤、可塑剤、老化防止剤などが必要に応じて適宜配合されて用いられる。

#### 【0019】

カーボンブラックとしては、一般にはSAF、ISAF、HAF、FEF、GPF、SRF等のファーネスカーボンブラックが用いられ、これは一般にジエン系ゴム100重量部当り3~90重量部、好ましくは5~70重量部の割合で用いられる。カーボンブラックの配合割合がこれよりも少ないと、タイヤに必要とされる剛性を満足できず、一方これよりも多い配合割合で用いられると、発熱が高くなり、低発熱性が損なわれるようになる。

#### 【0020】

シリカとしては、一般にBET比表面積が30~200m<sup>2</sup>/g、好ましくは50~150m<sup>2</sup>/gのものが用いられる。これらは、ハロゲン化けい素または有機けい素化合物の熱分解法やけい砂を加熱還元し、気化したSiO<sub>2</sub>を空気酸化する方法などで製造される乾式法シリカやけい酸ナトリウムの熱分解法などで製造される湿式法シリカなどであり、コストおよび性能の面から、湿式法シリカが好んで用いられる。実際には、ゴム工業用として上市されている市販品をそのまま用いることができる。

#### 【0021】

その配合割合は、一般にジエン系ゴム100重量部当り5~20重量部である。シリカの配合割合がこれよりも少ないと、粘度が低下して加工性はよくなるものの、破断伸びが低下するようになり、一方これよりも多い配合割合で用いられると、加工性弾性率が悪化するようになる。ただし、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、この種のタイヤ用ゴム組成物に一般に用いられているシリカを用いなくとも、破断伸びの低下が抑制されるという効果もみられる。

#### 【0022】

このようにシリカに求められる特性およびジエン系ゴムとの分散性(シリカはゴムポリマーとの親和性に乏しく、またゴム中でシリカ同士がシランール基を通して水素結合を生成し、シリカのゴム中への分散性を低下させる性質を有する)を高めるために、シランカップリング剤がシリカ重量に対して2~15重量%、好ましくは5~10重量%の割合で用いら

10

20

30

40

50

れる。シランカップリング剤としては、シリカ表面のシラノール基と反応するアルコキシシリル基およびポリマーと反応するイオウ連鎖を有するポリスルフィド系シランカップリング剤、例えばビス(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(3-トリメ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)ジスルフィド等が好んで用いられる。シランカップリング剤の使用割合がこれよりも少ないと、シリカに求められる特性やジエン系ゴムとの分散性が十分に発揮されず、一方これよりも多い添加割合で用いられると、加工性が悪化するようになる。

#### 【0023】

組成物の調製は、ニーダ、バンバリーミキサ等の混練機または混合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、用いられたジエン系ゴム、加硫剤、加硫促進剤の種類およびその配合割合に応じた加硫温度で加硫され、スタッドレスタイヤのトレッド部等を形成させる。

10

#### 【0024】

加硫性組成物の調製は、硫黄、加硫促進剤以外の各成分、すなわちジエン系ゴム、トリブロック共重合体混合物、可塑剤および他の配合成分を密閉型バンバリーミキサ等を用いて混合し、これらの混合物を混合機外に放出させて室温迄冷却した後、バンバリーミキサやオープンロール等を用いて、硫黄、加硫促進剤をそこに配合し、バンバリーミキサやオープンロール等を用いて、混合することにより行われるが、この際オイル等の可塑剤を予めトリブロック共重合体混合物に吸収させた上で用いることが、老化硬度上昇をより抑制させる上で極めて好ましい方法であるといえる。

20

#### 【実施例】

#### 【0025】

次に、実施例について本発明を説明する。

#### 【0026】

比較例1(標準例1)

天然ゴム(RSS#3)	50	重量部	
ブタジエンゴム(日本ゼオン製品ニポールBR1220)	50	"	
カーボンブラック(東海カーボン製品シースト6)	35	"	
トリブロック共重合体混合物(アルファジャパン製品 -Gel 1000)	-		30
シリカ(日本シリカ工業製品ニップシールAQ)	25	"	
シランカップリング剤(デクサ製品SI69)	2	"	
酸化亜鉛(正同化学工業製品酸化亜鉛3種)	4	"	
ステアリン酸(日本油脂製品ピースステアリン酸)	2	"	
老化防止剤(フレキシス製品6PPD)	2	"	
アロマオイル(富士興産製品アロマオイル)	20	"	
硫黄(鶴見化学工業製品金華印油入微粉硫黄)	1.5	"	
加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラ-CZ-G)	1.5	"	

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迄冷却させた後、同じバンバリーミキサを用いて、硫黄および加硫促進剤を配合し、混合した。

40

#### 【0027】

このようにして得られた加硫性タイヤ用ゴム組成物を170℃で10分間加硫して所定の加硫ゴム試験片を得、得られた加硫ゴム試験片について、次の各項目の測定を行った。

老化硬化増加率：リュブケサンプルを、80℃、120時間の条件下で空気加熱老化試験を行い、老化試験前後における20℃での硬度をJIS K6253に準拠して測定して、硬度の増加率を算出し、標準例1または標準例2で得られた値を100とする指数で示した  
(この値の小さいもの程、空気加熱老化試験における硬度の増加率が少なく、経時的な老化硬度の上昇が抑制されていることを示して

50

いる)

発熱性：JIS K6394準拠、東洋精機製作所製粘弾性スペクトロメーターを用い、初期歪10%、振幅±2%、周波数20Hzの条件下で、60 におけるtan を測定し、標準例1または標準例2で得られた値を100とする指数として示した(この値が小さい程、発熱量が抑えられ、また転がり抵抗が良好であることを示している)

【0028】

比較例2

比較例1において、さらにトリブロック共重合体混合物(-Gel 1000)が0.5重量部用いられ、同様の測定が行われた。

10

【0029】

実施例1

比較例1において、さらにトリブロック共重合体混合物(-Gel 1000)が2重量部用いられ、同様の測定が行われた。

【0030】

実施例2

比較例1において、さらにトリブロック共重合体混合物(-Gel 1000)が10重量部用いられ、同様の測定が行われた。

【0031】

実施例3

比較例1において、さらにトリブロック共重合体混合物(-Gel 1000)が20重量部用いられ、同様の測定が行われた。

20

【0032】

比較例3

比較例1において、さらにトリブロック共重合体混合物(-Gel 1000)が40重量部用いられ、同様の測定が行われた。

【0033】

比較例4

比較例1において、さらにトリブロック共重合体(両末端の合計スチレン含量が24重量%の単体；JSR製品TR2827)が10重量部用いられ、同様の測定が行われた。

30

【0034】

以上の比較例1～2、実施例1～3、比較例3～4の測定結果は、標準例1を100とする指数で示した。

【0035】

比較例5(標準例2)、比較例6、実施例4～6、比較例7～8

比較例1～2、実施例1～3、比較例3～4において、それぞれアロマオイルの代わりにパラフィン系オイル(出光石油化学製品PW-380)が同量(20重量部)用いられ、同様の測定が行われた。測定結果は、標準例2を100とする指数で示した。

【0036】

以上の各実施例および比較例で得られた測定結果は、オイル/トリブロック共重合体混合物重量比と共に、次の表1に示される。

40

表1

例	オイル/共重合体 混合物(重量比)	老化硬度 増加率(%)	発熱性 (tan )
比較例1	-	100	100
" 2	40	100	100
実施例1	10	92	100
" 2	2	89	101
" 3	1	88	103
比較例3	0.5	88	111

50

" 4	2	9 9	1 0 2
比較例 5	-	1 0 0	1 0 0
" 6	4 0	9 9	1 0 0
実施例 4	1 0	8 7	1 0 1
" 5	2	8 1	1 0 2
" 6	1	8 0	1 0 4
比較例 7	0 . 5	7 9	1 1 3
" 8	2	9 8	1 0 3

## 【 0 0 3 7 】

10

以上の測定結果から、オイル/トリブロック共重合体混合物重量比を適切な範囲に設定することにより、発熱性の若干の悪化はみられるものの、老化硬度の上昇を大きく抑制し得ることが分かる。また、このような効果は、アロマオイルよりもパラフィン系オイルを可塑剤として用いた場合の方が大きい。この重量比を0.5とした比較例 3、比較例 7 では、老化硬度の上昇は大きく抑制されるものの、発熱性の悪化が著しくなる。

## 【 0 0 3 8 】

比較例 9、実施例 7 ~ 9、比較例 1 0 ~ 1 1

比較例 2、実施例 1 ~ 3、比較例 3 ~ 4 において、それぞれ同量のトリブロック共重合体混合物(40~0.5重量部)およびアロマオイル(20重量部)を用い、アロマオイルを予めトリブロック共重合体混合物に吸収させた後、同様に混合、加硫および測定を行った。測定結果は、標準例 1 (比較例 1) を100とする指数で示した。

20

## 【 0 0 3 9 】

比較例 1 2、実施例 1 0 ~ 1 2、比較例 1 3 ~ 1 4

比較例 9、実施例 7 ~ 9、比較例 1 0 ~ 1 1 において、それぞれアロマオイルの代わりにパラフィン系オイル(PW-380)が同量用いられ、同様の測定が行われた。測定結果は、標準例 2 (比較例 5) を100とする指数で示した。

## 【 0 0 4 0 】

以上の実施例 7 ~ 1 2、比較例 9 ~ 1 4 で得られた測定結果は、オイル/トリブロック共重合体混合物重量比、オイル吸収トリブロック共重合体混合物量(トリブロック共重合体混合物量は20重量部で一定であり、残部が吸収オイル量である；単位重量部)と共に、次の表 2 に示される。なお、比較さるべき標準例 1 (比較例 1) および標準例 2 (比較例 5) の値も併記されている。

30

表 2

例	オイル/共重合体 混合物(重量比)	オイル吸収共重合体 混合物量(部)	老化硬度 増加率(%)	発熱性 (tan )
比較例 1	-	-	1 0 0	1 0 0
" 9	4 0	2 0 . 5	9 9	1 0 0
実施例 7	1 0	2 2	8 7	9 9
" 8	2	3 0	7 9	1 0 0
" 9	1	4 0	7 5	1 0 3
比較例 10	0 . 5	6 0	7 4	1 1 0
" 11	2	3 0	9 7	1 0 1
比較例 5	-	-	1 0 0	1 0 0
" 12	4 0	2 0 . 5	9 8	1 0 0
実施例 10	1 0	2 2	8 2	1 0 1
" 11	2	3 0	7 1	1 0 1
" 12	1	4 0	6 7	1 0 3
比較例 13	0 . 5	6 0	6 6	1 1 2
" 14	2	3 0	9 6	1 0 2

40

50

## 【 0 0 4 1 】

以上の結果から、表 1 と同様の効果を指摘することができ、特に老化硬度の上昇を抑制し得る効果はさらに一段と改善されていることが分かる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 2 9 B 7/88 (2006.01) B 2 9 B 7/88

(56)参考文献 特開平09 - 278844 (JP, A)  
特開平08 - 073697 (JP, A)  
特開2004 - 002622 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 2  
C 0 8 L 5 3 / 0 2