

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5617040号
(P5617040)

(45) 発行日 平成26年10月29日 (2014. 10. 29)

(24) 登録日 平成26年9月19日 (2014. 9. 19)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 8 L 21/00 (2006. 01)	C O 8 L 21/00	
C O 8 L 47/00 (2006. 01)	C O 8 L 47/00	
C O 8 K 3/36 (2006. 01)	C O 8 K 3/36	
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	Z

請求項の数 14 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2013-529896 (P2013-529896)	(73) 特許権者	000001085
(86) (22) 出願日	平成25年2月18日 (2013. 2. 18)		株式会社クラレ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/053904		岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地
(87) 国際公開番号	W02013/125496	(73) 特許権者	510079008
(87) 国際公開日	平成25年8月29日 (2013. 8. 29)		アミリス, インコーポレイティド
審査請求日	平成25年7月9日 (2013. 7. 9)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4
(31) 優先権主張番号	特願2012-39413 (P2012-39413)		6 0 8, エメリービル, スイート 1 0 0
(32) 優先日	平成24年2月24日 (2012. 2. 24)		, ホリス ストリート 5 8 8 5
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100089185
(31) 優先権主張番号	特願2012-39414 (P2012-39414)		弁理士 片岡 誠
(32) 優先日	平成24年2月24日 (2012. 2. 24)	(72) 発明者	香田 大輔
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社ク ラレ内
早期審査対象出願			
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及びタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム成分 (A)、 - ファルネセンの単独重合体 (B)、及びシリカ (C) を含有する
ゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤ。

【請求項 2】

前記シリカ (C) の平均粒径が 0 . 5 ~ 2 0 0 n m である、請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 3】

前記重合体 (B) の熔融粘度 (3 8) が 0 . 1 ~ 3 , 0 0 0 P a ・ s である、請求項
1 又は 2 に記載のタイヤ。

【請求項 4】

前記重合体 (B) の重量平均分子量が 2 , 0 0 0 ~ 5 0 万である、請求項 1 ~ 3 のい
れかに記載のタイヤ。

【請求項 5】

前記ゴム成分 (A) 1 0 0 質量部に対し、前記重合体 (B) を 0 . 1 ~ 1 0 0 質量部、
前記シリカ (C) を 0 . 1 ~ 1 5 0 質量部含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のタイヤ
。

【請求項 6】

更に、カーボンブラック (D) を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のタイヤ。

【請求項 7】

前記カーボンブラック (D) の平均粒径が 5 ~ 1 0 0 n m である、請求項 6 に記載のタ

イヤ。

【請求項 8】

前記ゴム成分 (A) 100 質量部に対し、前記重合体 (B) を 0.1 ~ 100 質量部、前記シリカ (C) を 0.1 ~ 150 質量部、前記カーボンブラック (D) を 0.1 ~ 150 質量部含む、請求項 6 又は 7 に記載のタイヤ。

【請求項 9】

前記ゴム成分 (A) が、スチレンブタジエンゴム、天然ゴム、ブタジエンゴム及びイソプレンゴムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のタイヤ。

【請求項 10】

前記スチレンブタジエンゴムの重量平均分子量が 10 万 ~ 250 万である、請求項 9 に記載のタイヤ。

【請求項 11】

前記スチレンブタジエンゴムのスチレン含量が 0.1 ~ 70 質量%である、請求項 9 又は 10 に記載のタイヤ。

【請求項 12】

前記ブタジエンゴムの重量平均分子量が 9 万 ~ 200 万である、請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載のタイヤ。

【請求項 13】

前記ブタジエンゴムのビニル含量が 50 質量%以下である、請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載のタイヤ。

【請求項 14】

前記重合体 (B) の分子量分布が 1.0 ~ 8.0 である、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム成分、ファルネセンの重合体、及びシリカを含有するゴム組成物、及びこのゴム組成物を用いたタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、天然ゴムやスチレンブタジエンゴム等のゴム成分に対してカーボンブラックやシリカ等の補強剤を配合することにより機械強度を向上させたゴム組成物が、耐摩耗性や機械強度を必要とするタイヤ用途に広く使用されている。前記カーボンブラックやシリカとして、100 ~ 200 nm 程度の粒子径が大きいものを使用した場合には、一般的にゴム成分との相互作用が十分に得られないため、ゴム組成物の機械強度を十分に向上させることができない場合があった。また、当該ゴム組成物をタイヤとして用いた場合、硬度が低下し、操縦安定性が不十分となる場合があった。

【0003】

一方、5 ~ 100 nm 程度の小さい平均粒子径を有し、比表面積が大きいカーボンブラックやシリカを使用した場合、カーボンブラック等とゴム成分との相互作用が大きくなるためゴム組成物の機械強度及び耐摩耗性等の特性が向上する。また、当該ゴム組成物をタイヤとして用いた場合、硬度が高くなるため、操縦安定性が向上する。

しかしながら、この平均粒径が小さいカーボンブラックやシリカを使用した場合には、これらの高い凝集力により、ゴム組成物中の分散性が低下することが知られている。この分散性の低下は、混練工程の長時間化を招きゴム組成物の生産性に影響することがあった。また、分散性が低下するとゴム組成物が発熱しやすくなるため、転がり抵抗性能の悪化を招き、いわゆる低燃費タイヤの要求特性を満たすことができないことが多かった。さらに平均粒径が小さい場合、ゴムの粘度が高くなり加工性が低下するという問題もあった。

10

20

30

40

50

このように、タイヤ用ゴム組成物における機械強度及び硬度と、転がり抵抗性能及び加工性とは二律背反の関係にあり、両者をバランスよく改良することは困難とされている。

前記特性をバランスよく改良するためのゴム組成物として、特許文献1には変性スチレン-ブタジエン共重合体及び変性共役ジエン系重合体を含有するジエン系ゴムを含むゴム成分と、カーボンブラックやシリカ等の充填剤とを所定の割合で配合したタイヤが記載されている。

しかしながら、特許文献1に記載されるタイヤにおいても、機械強度及び硬度と、転がり抵抗性能及び加工性とを十分に高い水準で兼ね備えているとはいえず、更なる改善が望まれている。

また、特許文献2にはゴム成分とシリカ、特定の分子構造を有するシランカップリング剤を所定の割合で配合したゴム組成物が記載されている。

しかしながら、特許文献2のゴム組成物においても、加工性、転がり抵抗性能及び硬度を十分に高い水準で兼ね備えているとはいえず、更なる改善が望まれている。

なお、特許文献3, 4には、-ファルネセンの重合体が記載されているが、実用的な用途については十分に検討されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-209256号公報

【特許文献2】特開2009-120819号公報

【特許文献3】国際公開第2010/027463号パンフレット

【特許文献4】国際公開第2010/027464号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、配合時、成型時又は加硫時の加工性が良好であると共に、カーボンブラックやシリカの分散性を向上させることにより優れた転がり抵抗性能を備え、更に機械強度及び硬度の低下を抑制することができるゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いたタイヤを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特定の構造を有する共役ジエン系重合体を用いるとゴム組成物の加工性が向上し、また、カーボンブラック及びシリカの分散性が向上するため転がり抵抗を低減でき、更に、機械強度及び硬度の低下が抑制されることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明は、ゴム成分(A)、ファルネセンの重合体(B)、及びシリカ(C)を含有するゴム組成物に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、配合時、成型時又は加硫時の加工性が良好であると共に、カーボンブラック及びシリカの分散性を向上させることにより優れた転がり抵抗性能を備え、更に機械強度及び硬度の低下を抑制できるゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いたタイヤを提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

[ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、ゴム成分(A)、ファルネセンの重合体(B)、及びシリカ(C)を含有する。

【0010】

< ゴム成分 (A) >

ゴム成分 (A) としては、スチレンブタジエンゴム (以下、「SBR」ともいう。)、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリル共重合体ゴム、クロロプレンゴム等のゴムを挙げることができる。中でも、SBR、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴムがより好ましく、SBRが更に好ましい。これらのゴムは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0011】

〔合成ゴム〕

本発明においてゴム成分 (A) として合成ゴムを用いる場合、SBR、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリル共重合体ゴム、クロロプレンゴム等が好ましく、中でも、SBR、イソプレンゴム、ブタジエンゴムがより好ましく、SBRが更に好ましい。

【0012】

(SBR (A-I))

SBR (A-I) としては、タイヤ用途に用いられる一般的なものを使用できるが、具体的には、スチレン含量が0.1~70質量%のものが好ましく、5~50質量%のものがより好ましく、15~35質量%のものが更に好ましい。また、ビニル含量が0.1~60質量%のものが好ましく、0.1~55質量%のものがより好ましい。

SBRの重量平均分子量 (Mw) は、10万~250万であることが好ましく、15万~200万であることがより好ましく、20万~150万であることが更に好ましい。上記の範囲である場合、加工性と機械強度を両立することができる。

なお、本明細書における重量平均分子量は、後述の実施例に記載の方法により測定した値である。

本発明において使用するSBRの示差熱分析法により求めたガラス転移温度 (Tg) は、-95~0であることが好ましく、-95~-5であることがより好ましい。Tgを上記範囲にすることによって、粘度が高くなるのを抑えることができ取り扱いが容易になる。

【0013】

SBRの製造方法

本発明において用いることができるSBRは、スチレンとブタジエンとを共重合して得られる。SBRの製造方法について特に制限はなく、乳化重合法、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができ、特に乳化重合法、溶液重合法が好ましい。

【0014】

(i) 乳化重合スチレンブタジエンゴム (E-SBR)

E-SBRは、通常の乳化重合法により製造でき、例えば、所定量のスチレン及びブタジエン単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合する。

乳化剤としては、例えば炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩又はロジン酸塩が用いられる。具体例としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩が挙げられる。

分散剤としては通常、水が使用され、重合時の安定性が阻害されない範囲で、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を含んでもよい。

ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩、有機過酸化物、過酸化水素等が挙げられる。

得られるE-SBRの分子量を調整するため、連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、テルピネン、-メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

【0015】

乳化重合の温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類によって適宜選択できるが、通常、 $0 \sim 100$ が好ましく、 $0 \sim 60$ がより好ましい。重合様式は、連続重合、回分重合のいずれでもよい。重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。

重合停止剤としては、例えば、イソプロピルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン等のアミン化合物；ヒドロキノンやベンゾキノン等のキノン系化合物、亜硝酸ナトリウム等が挙げられる。

重合反応停止後、必要に応じて老化防止剤を添加してもよい。重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応単量体を除去し、次いで、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム等の塩を凝固剤とし、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加して凝固系の pH を所定の値に調整しながら重合体を凝固させた後、分散溶媒を分離することによって重合体をクラムとして回収できる。クラムを水洗、次いで脱水後、バンドドライヤー等で乾燥することで、E-SBR が得られる。なお、凝固の際に、必要に応じて予めラテックスと乳化分散液にした伸展油とを混合し、油展ゴムとして回収してもよい。

【0016】

(ii) 溶液重合スチレンブタジエンゴム (S-SBR)

S-SBR は、通常の溶液重合法により製造でき、例えば、溶媒中でアニオン重合可能な活性金属を使用して、所望により極性化合物の存在下、スチレン及びブタジエンを重合する。

アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属が特に好ましい。さらにアルカリ金属の中でも、有機アルカリ金属化合物がより好ましく用いられる。

溶媒としては、例えば、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は通常、単量体濃度が $1 \sim 50$ 質量% となる範囲で用いることが好ましい。

【0017】

有機アルカリ金属化合物としては、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。有機アルカリ金属化合物の使用量は、要求される S-SBR の分子量によって適宜決められる。

有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン等の第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

極性化合物としては、アニオン重合において、反応を失活させず、ブタジエン部位のミクロ構造やスチレンの共重合体鎖中の分布を調整するために通常用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物等が挙げられる。

【0018】

重合反応の温度は、通常、 $-80 \sim 150$ 、好ましくは $0 \sim 100$ 、更に好ましくは $30 \sim 90$ の範囲である。重合様式は、回分式あるいは連続式のいずれでもよい。また、スチレン及びブタジエンのランダム共重合性を向上させるため、重合系中のスチレン及びブタジエンの組成比が特定範囲になるように、反応液中にスチレン及びブタジエンを連続的あるいは断続的に供給することが好ましい。

重合反応は、重合停止剤としてメタノール、イソプロパノール等のアルコールを添加し

10

20

30

40

50

て、反応を停止できる。重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る四塩化錫、テトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラグリシジル - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、2, 4 - トリレンジイソシアネート等のカップリング剤や、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、N - ビニルピロリドン等の重合末端変性剤を添加してもよい。重合反応停止後の重合溶液は、直接乾燥やスチームストリッピング等により溶媒を分離して、目的の S - SBR を回収できる。なお、溶媒を除去する前に、予め重合溶液と伸展油とを混合し、油展ゴムとして回収してもよい。

【0019】

(iii) 変性スチレンブタジエンゴム(変性 SBR)

本発明においては、SBR に官能基が導入された変性 SBR を用いてもよい。官能基としては、例えばアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基等が挙げられる。

10

変性 SBR の製造方法としては、例えば、重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る四塩化錫、テトラクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、2, 4 - トリレンジイソシアネート等のカップリング剤や、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、N - ビニルピロリドン等の重合末端変性剤又は、特開 2011 - 132298 号公報に記載のその他の変性剤を添加する方法が挙げられる。

この変性 SBR において、官能基が導入される重合体の位置については重合末端であってもよく、ポリマー鎖の側鎖であってもよい。

20

【0020】

(イソプレングム(A-II))

イソプレングムとしては、例えば、四ハロゲン化チタン - トリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライド - コバルト系、トリアルキルアルミニウム - 三弗化ホウ素 - ニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライド - ニッケル系等のチーグラ系触媒；トリエチルアルミニウム - 有機酸ネオジウム - ルイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又は S - SBR と同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のイソプレングムを用いることができる。チーグラ系触媒により重合されたイソプレングムが、シス体含量が高く好ましい。また、ランタノイド系希土類金属触媒を用いて得られる超高シス体含量のイソプレングムを用いてもよい。

30

【0021】

イソプレングムのビニル含量は好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 40 質量%以下、更に好ましくは 30 質量%以下である。ビニル含量が 50 質量%を超えると転がり抵抗性能が悪化する傾向にある。ビニル含量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含量によって変化するが、-20 以下であることが好ましく、-30 以下であることがより好ましい。

イソプレングムの重量平均分子量は 9 万 ~ 200 万であることが好ましく、15 万 ~ 150 万であることがより好ましい。重量平均分子量が上記範囲にある場合、加工性と機械強度が良好となる。

40

上記イソプレングムは、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。

【0022】

(ブタジエンゴム(A-III))

ブタジエンゴムとしては、例えば、四ハロゲン化チタン - トリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライド - コバルト系、トリアルキルアルミニウム - 三弗化ホウ素 - ニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライド - ニッケル系等のチーグラ系触媒；トリエチルアルミニウム - 有機酸ネオジウム - ルイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又は S - SBR と同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のブ

50

タジエンゴムを用いることができる。チーグラー系触媒により重合されたブタジエンゴムが、シス体含量が高く好ましい。また、ランタノイド系希土類金属触媒を用いて得られる超高シス体含量のブタジエンゴムを用いてもよい。

ブタジエンゴムのビニル含量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。ビニル含量が50質量%を超えると転がり抵抗性能が悪化する傾向にある。ビニル含量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含量によって変化するが、-40以下であることが好ましく、-50以下であることがより好ましい。

ブタジエンゴムの重量平均分子量は9万～200万であることが好ましく、15万～150万であることがより好ましい。重量平均分子量が上記範囲にある場合、加工性と機械強度が良好となる。

上記ブタジエンゴムは、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。

【0023】

SBR、イソpreneゴム、及びブタジエンゴムの少なくとも1種と共に、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリル共重合体ゴム、クロロpreneゴム等を1種又は2種以上を使用することができる。また、これらの製造方法は特に限定されず、市販されているものを使用できる。

本発明において、SBR、イソpreneゴム、ブタジエンゴム及びその他の合成ゴムと後述するファルネセンの重合体(B)を併用することで、加工性やカーボンブラックの分散性、及び転がり抵抗性能を改良できる。

2種以上の合成ゴムを混合して用いる場合、その組み合わせは本発明の効果を損なわない範囲で任意に選択でき、またその組み合わせによって、転がり抵抗性能や耐摩耗性等の物性値を調整できる。

【0024】

〔天然ゴム〕

本発明のゴム成分(A)で用いる天然ゴムとしては、例えば、SMR、SIR、STR等のTSR；RSS；等のタイヤ工業において一般的に用いられる天然ゴム；高純度天然ゴム；エポキシ化天然ゴム、水酸化天然ゴム、水素添加天然ゴム、グラフト化天然ゴム等の改質天然ゴムが挙げられる。中でも、品質のばらつきが少ない点、及び入手容易性の点から、SMR20やRSS#3が好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0025】

なお、本発明のゴム成分(A)に用いるゴムの製造方法に特に制限はなく、市販のものを用いてもよい。

本発明において、ゴム成分(A)と後述するファルネセンの重合体(B)とを併用することで、加工性やカーボンブラックの分散性、及び転がり抵抗性能を改良できる。

【0026】

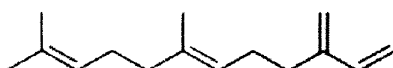
<ファルネセンの重合体(B)>

本発明のゴム組成物は、ファルネセンの重合体(B)(以下、重合体(B)という)を含有する。

本発明におけるファルネセンの重合体(B)としては、式(I)で示される - ファルネセンを後述の方法で重合して得られる重合体が好ましく、 - ファルネセンの単独重合体がより好ましい。

【0027】

【化1】



(I)

10

20

30

40

50

【0028】

重合体(B)の重量平均分子量は2,000~50万が好ましく、8,000~50万がより好ましく、15,000~45万が更に好ましく、15,000~30万が最も好ましい。重合体の重量平均分子量が前記範囲内であると、本発明のゴム組成物の加工性が良好となり、また得られるゴム組成物中のシリカ(C)及びカーボンブラック(D)の分散性が向上するため、転がり抵抗性能が良好となる。なお、本明細書において重合体(B)の重量平均分子量は、後述する実施例に記載した方法で求めた値である。

本発明においては、重量平均分子量が異なる2種類の重合体(B)を混合して用いてもよい。

【0029】

10

重合体(B)の熔融粘度(38)は、0.1~3,000 Pa・sが好ましく、0.6~3000 Pa・sがより好ましく、0.6~2800 Pa・sがより好ましく、1.5~2600 Pa・sが更に好ましく、1.5~800 Pa・sが最も好ましい。重合体(B)の熔融粘度が前記範囲内であると、得られるゴム組成物の混練が容易になると共に加工性が向上する。なお、本明細書において重合体(B)の熔融粘度は、後述する実施例に記載した方法で求めた値である。

【0030】

重合体(B)の分子量分布(Mw/Mn)は、1.0~8.0が好ましく、1.0~5.0がより好ましく、1.0~3.0が特に好ましい。分子量分布が前記範囲内であると、得られる重合体(B)の粘度のばらつきが小さく、より好ましい。

20

【0031】

重合体(B)のガラス転移温度は、ビニル含量や他のモノマー含量によって変化するが、-90~0が好ましく、-90~-10がより好ましい。前記範囲内であると、転がり抵抗性能が良好となる。重合体(B)のビニル含量は99質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましい。

【0032】

本発明においては、ゴム成分(A)100質量部に対し、重合体(B)を0.1~100質量部配合することが好ましく、0.5~50質量部配合することがより好ましく、1~30質量部配合することが更に好ましい。重合体(B)の配合量が前記範囲内であると、加工性と機械強度、転がり抵抗性能が良好となる。

30

【0033】

重合体(B)は、乳化重合法、又は国際公開第2010/027463号パンフレット、国際公開第2010/027464号パンフレットに記載の方法等により製造することができる。その中でも、乳化重合法又は溶液重合法が好ましく、溶液重合法が更に好ましい。

【0034】

(乳化重合法)

重合体(B)を得るための乳化重合法としては公知の方法を適用できる。例えば、所定量のファルネセン単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合する。

40

乳化剤としては、例えば炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩又はロジン酸塩が用いられる。具体例としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩が挙げられる。

分散剤としては通常、水が使用され、重合時の安定性が阻害されない範囲で、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。

ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウムのような過硫酸塩、有機過酸化化物、過酸化水素等が挙げられる。

得られる重合体(B)の分子量を調整するため、連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、

50

テルピネン、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

乳化重合温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類によって適宜選択できるが、通常、 $0 \sim 100$ が好ましく、 $0 \sim 60$ がより好ましい。重合様式は、連続重合、回分重合のいずれでもよい。重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。

重合停止剤としては、例えば、イソプロピルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノンやベンゾキノン等のキノン系化合物、亜硝酸ナトリウム等が挙げられる。

重合反応停止後、必要に応じて老化防止剤を添加してもよい。重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応単量体を除去し、次いで、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム等の塩を凝固剤とし、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加して凝固系のpHを所定の値に調整しながら、重合体(B)を凝固させた後、分散溶媒を分離することによって重合体(B)を回収する。次いで水洗、及び脱水後、乾燥することで、重合体(B)が得られる。なお、凝固の際に、必要に応じて予めラテックスと乳化分散液にした伸展油とを混合し、油展の重合体(B)として回収してもよい。

【0035】

(溶液重合法)

重合体(B)を得るための溶液重合法としては、公知の方法を適用できる。例えば、溶媒中で、チーグラ系触媒、メタロセン系触媒、アニオン重合可能な活性金属を使用して、所望により極性化合物の存在下、ファルネセン単量体を重合する。

アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属が特に好ましい。さらにアルカリ金属の中でも、有機アルカリ金属化合物がより好ましく用いられる。

溶媒としては、例えば、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

有機アルカリ金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、ジリチオナフタレン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。有機アルカリ金属化合物の使用量は要求されるファルネセン重合体の分子量によって適宜決められるが、ファルネセン100質量部に対して0.01~3質量部が好ましい。

有機アルカリ金属化合物はまた、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン等の第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

極性化合物は、アニオン重合において、反応を失活させず、ファルネセン部位のミクロ構造を調整するため用いられ、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物等が挙げられる。極性化合物は、有機アルカリ金属化合物に対して好ましくは0.01~1000モル等量の範囲で使用される。

【0036】

重合反応の温度は、通常、 $-80 \sim 150$ 、好ましくは $0 \sim 100$ 、更に好ましくは $10 \sim 90$ の範囲である。重合様式は回分式あるいは連続式のいずれでもよい。

重合反応は、重合停止剤としてメタノール、イソプロパノール等のアルコールを添加し

て、反応を停止できる。得られた重合反応液をメタノール等の貧溶媒に注いで重合体(B)を析出させるか、重合反応液を水で洗浄し、分離後、乾燥することにより重合体(B)を単離できる。

【0037】

(変性重合体)

前記重合体(B)は変性して用いてもよい。官能基としては、例えばアミノ基、アミド基、イミノ基、イミダゾール基、ウレア基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、エーテル基、カルボキシル基、カルボニル基、メルカプト基、イソシアネート基、ニトリル基、酸無水物等が挙げられる。

変性重合体の製造方法としては、例えば、重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る四塩化錫、ジブチル錫クロリド、テトラクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、2,4-トリレンジイソシアネート等のカップリング剤や、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、N-ビニルピロリドン、N-メチルピロリドン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、ジメチルイミダゾリジノン等の重合末端変性剤、又は特開2011-132298号公報に記載のその他の変性剤を添加する方法が挙げられる。また、単離後の重合体に無水マレイン酸等をグラフト化して用いることもできる。

この変性重合体において、官能基が導入される重合体の位置については重合末端であってもよく、ポリマー鎖の側鎖であってもよい。また上記官能基は1種又は2種以上で組み合わせることもできる。上記変性剤は、有機アルカリ金属化合物に対して好ましくは0.01~10モル等量の範囲で使用される。

【0038】

<シリカ(C)>

シリカ(C)としては、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等を挙げることができる。中でも、加工性、機械強度及び耐摩耗性を一層向上させる観点から、湿式シリカが好ましい。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

シリカ(C)の平均粒径は、加工性、転がり抵抗性能、機械強度、及び耐摩耗性を向上する観点から、0.5~200nmが好ましく、5~150nmがより好ましく、10~100nmが更に好ましい。

なお、シリカ(C)の平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定して、その平均値を算出することにより求めることができる。

【0039】

シリカ(C)は、ゴム成分(A)100質量部に対して、0.1~150質量部配合することが好ましく、0.5~130質量部配合することがより好ましく、5~100質量部配合することが更に好ましい。シリカの配合量が前記範囲内であると、加工性、転がり抵抗性能、機械強度及び耐摩耗性が向上する。

【0040】

<カーボンブラック(D)>

カーボンブラック(D)としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、及びケッチェンブラック等のカーボンブラックを用いることができる。これらの中では、加硫速度や機械強度向上の観点から、ファーネスブラックが好ましい。

前記カーボンブラック(D)の平均粒径としては、分散性、機械強度、及び硬度を向上させる観点から、5~100nmが好ましく、5~80nmがより好ましく、5~70nmが更に好ましい。

平均粒径が5~100nmであるカーボンブラック(D)として、ファーネスブラックの市販品としては、例えば、三菱化学株式会社「ダイヤブラック」、東海カーボン株式会社製「シースト」等が挙げられる。アセチレンブラックの市販品としては、例えば電気化

学工業株式会社製「デンカブラック」が挙げられる。ケッチェンブラックの市販品としては、例えばライオン株式会社製「ECP600JD」が挙げられる。

【0041】

上記したカーボンブラック(D)は、ゴム成分(A)及び重合体(B)への濡れ性や分散性を向上させる観点から、硝酸、硫酸、塩酸又はこれらの混合酸等による酸処理や、空気存在下での熱処理による表面酸化処理を行ってもよい。また、本発明のゴム組成物の機械強度向上の観点から、黒鉛化触媒の存在下に2,000~3,000で熱処理を行ってもよい。なお、黒鉛化触媒としては、ホウ素、ホウ素酸化物(例えば、 B_2O_2 、 B_2O_3 、 B_4O_3 、 B_4O_5 等)、ホウ素オキソ酸(例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等)及びその塩、ホウ素炭化物(例えば、 B_4C 、 B_6C 等)、窒化ホウ素(BN)、その他のホウ素化合物が好適に用いられる。

10

【0042】

カーボンブラック(D)は、粉碎等により粒度を調整することができる。カーボンブラック(D)の粉碎には、高速回転粉碎機(ハンマーミル、ピンミル、ケージミル)や各種ボールミル(転動ミル、振動ミル、遊星ミル)、攪拌ミル(ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニュラーミル)等が使用できる。

なお、カーボンブラック(D)の平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定してその平均値を算出することにより求めることができる。

【0043】

本発明のゴム組成物においては、ゴム成分(A)100質量部に対し、カーボンブラック(D)を0.1~150質量部配合することが好ましく、0.1~130質量部配合することがより好ましく、0.1~100質量部配合することが更に好ましい。カーボンブラック(D)の配合量が前記範囲内であると、機械強度、硬度及び加工性、ならびにカーボンブラック(D)の分散性が良好となる。

20

【0044】

<任意成分>

(シランカップリング剤)

本発明のゴム組成物では、シランカップリング剤を含有することが好ましい。シランカップリング剤としては、スルフィド系化合物、メルカプト系化合物、ビニル系化合物、アミノ系化合物、グリシドキシ系化合物、ニトロ系化合物、クロロ系化合物等が挙げられる。

30

スルフィド系化合物としては、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(2-トリメトキシシリルエチル)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(3-トリメトキシシリルプロピル)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(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリメトキシシリルエチル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド等が挙げられる。

40

メルカプト系化合物としては、例えば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等が挙げられる。

ビニル系化合物としては、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

アミノ系化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノ

50

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等が挙げられる。

グリシドキシ系化合物としては、例えば - 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等が挙げられる。

ニトロ系化合物としては、例えば3 - ニトロプロピルトリメトキシシラン、3 - ニトロプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

クロロ系化合物としては、例えば3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、2 - クロロエチルトリメトキシシラン、2 - クロロエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

これらのシランカップリング剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。中でも、添加効果が大きい観点及びコストの観点から、ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド、ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい。

【 0 0 4 5 】

前記シランカップリング剤の配合量は、シリカ (C) 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 3 0 重量部が好ましく、0 . 5 ~ 2 0 質量部がより好ましく、1 ~ 1 5 質量部が更に好ましい。シランカップリング剤の配合量が前記範囲内であると、分散性、カップリング効果、補強性、耐摩耗性が向上する。

【 0 0 4 6 】

(その他の充填剤)

本発明のゴム組成物は、機械強度の向上、耐熱性や耐候性等の物性の改良、硬度調整、増量剤を配合することによる経済性の改善等を目的として、必要に応じてシリカ (C) 及びカーボンブラック (D) 以外の充填剤を更に含有していてもよい。

【 0 0 4 7 】

上記シリカ (C) 及びカーボンブラック (D) 以外の充填剤としては、用途に応じて適宜選択されるが、例えば、有機充填剤や、クレー、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、ガラス繊維、繊維状フィラー、ガラスバルーン等の無機充填剤の 1 種又は 2 種以上を使用できる。本発明のゴム組成物に上記充填剤を配合する場合、その配合量は、ゴム成分 (A) 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 1 2 0 質量部が好ましく、5 ~ 9 0 質量部がより好ましく、1 0 ~ 8 0 質量部が更に好ましい。充填剤の配合量が前記範囲内であると、機械強度がより一層向上する。

【 0 0 4 8 】

本発明のゴム組成物は、発明の効果を阻害しない範囲で、加工性、流動性等の改良を目的とし、必要に応じてシリコンオイル、アロマオイル、T D A E (Treated Distilled Aromatic Extracts)、M E S (Mild Extracted Solvates)、R A E (Residual Aromatic Extracts)、パラフィンオイル、ナフテンオイル等のプロセスオイル、低分子量ポリブタジエン、低分子量ポリイソプレン、低分子量スチレンブタジエン共重合体、低分子量スチレンイソプレン共重合体等の液状重合体を軟化剤として含有していてもよい。なお、上記共重合体はブロック又はランダム等のいずれの重合形態であってもよい。液状重合体の重量平均分子量は 5 0 0 ~ 1 0 万であることが加工性の観点から好ましい。本発明のゴム組成物に上記プロセスオイル又は液状重合体を軟化剤として配合する場合、その量は、ゴム成分 (A) 1 0 0 質量部に対して 5 0 質量部より少ないことが好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明のゴム組成物は、発明の効果を阻害しない範囲で、耐候性、耐熱性、耐酸化性等の向上を目的として、必要に応じて老化防止剤、酸化防止剤、滑剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料等の添加剤を 1 種又は 2 種以上含有していてもよい。

酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物、ヒドロキシル系化合物等が挙げられる。

老化防止剤としては、例えばアミン・ケトン系化合物、イミダゾール系化合物、アミン系化合物、フェノール系化合物、硫黄系化合物及びリン系化合物等が挙げられる。

【0050】

本発明のゴム組成物は、架橋剤を添加して架橋させて用いることが好ましい。架橋剤としては、例えば、硫黄及び硫黄化合物、酸素、有機過酸化物、フェノール樹脂及びアミノ樹脂、キノン及びキノンジオキシム誘導体、ハロゲン化合物、アルデヒド化合物、アルコール化合物、エポキシ化合物、金属ハロゲン化合物及び有機金属ハロゲン化合物、シラン化合物等が挙げられる。中でも硫黄及び硫黄化合物が好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。架橋剤の配合量は、ゴム成分(A)100質量部に対して0.1～10質量部が好ましい。

10

【0051】

上記架橋剤として硫黄を使用する場合、加硫助剤や加硫促進剤等を併用するのが好ましい。

加硫助剤としては、例えばステアリン酸等の脂肪酸、亜鉛華等の金属酸化物が挙げられる。

加硫促進剤としては、例えば、グアニジン系化合物、スルフェンアミド系化合物、チアゾール系化合物、チウラム系化合物、チオウレア系化合物、ジチオカルバミン酸系化合物、アルデヒド・アミン系化合物又はアルデヒド・アンモニア系化合物、イミダゾリン系化合物、キサンテート系化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの加硫助剤、加硫促進剤の配合量は、ゴム成分(A)100質量部に対して、それぞれ0.1～15質量部が好ましい。

20

【0052】

本発明のゴム組成物の製造方法は特に限定されず、前記各成分を均一に混合すればよい。均一に混合する方法としては、例えばニーダー、ブレンダー、パンバリーミキサー、インターナルミキサー等の接線式もしくは嚙合式の密閉式混練機、単軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、ローラー等が挙げられ、通常70～270の温度範囲で行うことができる。

【0053】

[タイヤ]

本発明のタイヤは、本発明のゴム組成物を少なくとも一部に用いる。そのため、機械強度が良好であり、また優れた転がり抵抗性能を備える。

30

【実施例】

【0054】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本実施例及び比較例において使用した各成分は以下のとおりである。

【0055】

ゴム成分(A)

40

A-1: スチレンブタジエンゴム「JSR1500」

(JSR株式会社製)

重量平均分子量 = 45万

スチレン含有量 = 23.5質量%(乳化重合法で製造)

A-2: ブタジエンゴム「BR01」(JSR株式会社製)

重量平均分子量 = 55万

シス体含量 = 95質量%

A-3: 天然ゴム「SMR20」(マレーシア製天然ゴム)

重合体(B): 製造例1～4, 6～8で得られたポリファルネセン

(B-1)～(B-4)、(B-5)～(B-7)

50

シリカ (C)

C - 1 : U L T R A S I L 7 0 0 0 G R

(湿式シリカ：平均粒径 14 nm)

(エボニック デグサ ジャパン製)

C - 2 : アエロジル 3 0 0 (乾式シリカ：平均粒径 7 nm)

(日本アエロジル株式会社製)

C - 3 : ニップシール E - 7 4 P

(湿式シリカ：平均粒径 74 nm)

(東ソー・シリカ株式会社製)

カーボンブラック (D)

D - 1 : ダイヤブラック H (三菱化学株式会社製)

(平均粒径 30 nm)

D - 2 : ダイヤブラック E (三菱化学株式会社製)

(平均粒径 50 nm)

D - 3 : ダイヤブラック I (三菱化学株式会社製)

(平均粒径 20 nm)

D - 4 : シースト V (東海カーボン株式会社製)

(平均粒径 60 nm)

【0056】

任意成分

ポリイソブレン

：製造例 5 で得られたポリイソブレン (X - 1)

製造例 9 で得られたポリイソブレン (X - 2)

T D A E

：V i v a T e c 5 0 0 (H & R 製)

ステアリン酸

：ルナック S - 2 0 (花王株式会社製)

シランカップリング剤

：S i 7 5 (エボニック デグサ ジャパン製)

亜鉛華

：酸化亜鉛 (堺化学工業株式会社製)

老化防止剤 (1)

：ノクラック 6 C (大内新興化学工業株式会社製)

老化防止剤 (2)

：アンテージ R D (川口化学工業)

硫黄

：微粉硫黄 2 0 0 メッシュ

(鶴見化学工業株式会社製)

加硫促進剤 (1)

：ノクセラー C Z - G

(大内新興化学工業株式会社製)

加硫促進剤 (2)

：ノクセラー D

(大内新興化学工業株式会社製)

加硫促進剤 (3)

：ノクセラー T B T - N

(大内新興化学工業株式会社製)

加硫促進剤 (4)

：ノクセラー N S - P

(大内新興化学工業株式会社製)

【0057】

製造例 1 : ポリファルネセン (B - 1) の製造

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、ヘキサン 1070 g、n - ブチルリチウム (17 質量%ヘキサン溶液) 11.5 g を仕込み、50 に昇温した後、 - ファルネセン 1755 g を加えて 1 時間重合した。得られた重合反応液にメタノールを添加後、重合反応液を水で洗浄した。水を分離して、重合反応液を 70 で 12 時間乾燥することにより、表 1 に示す物性を有するポリファルネセン (B - 1) を得た。

【0058】

製造例 2 : ポリファルネセン (B - 2) の製造

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、シクロヘキサン 900 g、s e c - ブチルリチウム (10.5 質量%シクロヘキサン溶液) 164.4 g を仕込み、50 に昇温した後、 - ファルネセン 1785 g を加えて 1 時間重合した。得られた重合反応液にメタノール

10

20

30

40

50

を添加後、重合反応液を水で洗浄した。水を分離して、重合反応液を70 で12時間乾燥することにより、表1に示す物性を有するポリファルネセン(B-2)を得た。

【0059】

製造例3：ポリファルネセン(B-3)の製造

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、ヘキサン1370g、n-ブチルリチウム(17質量%ヘキサン溶液)5.8gを仕込み、50 に昇温した後、-ファルネセン1359gを加えて1時間重合した。得られた重合反応液にメタノールを添加後、重合反応液を水で洗浄した。水を分離して、重合反応液を70 で12時間乾燥することにより、表1に示す物性を有するポリファルネセン(B-3)を得た。

【0060】

製造例4：ポリファルネセン(B-4)の製造

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、ヘキサン313g、n-ブチルリチウム(17質量%シクロヘキサン溶液)0.7gを仕込み、50 に昇温した後、-ファルネセン226gを加えて1時間重合した。得られた重合反応液にメタノールを添加後、重合反応液を水で洗浄した。水を分離して、重合反応液を70 で12時間乾燥することにより、表1に示す物性を有するポリファルネセン(B-4)を得た。

【0061】

製造例5：ポリイソブレンの製造(X-1)

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、ヘキサン600g、n-ブチルリチウム(17質量%ヘキサン溶液)44.9gを仕込み、70 に昇温した後、イソブレン2050gを加えて1時間重合した。得られた重合反応液にメタノールを添加後、重合反応液を水で洗浄した。水を分離して、重合反応液を70 で12時間乾燥することにより、表1に示す物性を有するポリイソブレン(X-1)を得た。

【0062】

製造例6：ポリファルネセン(B-5)の製造

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてヘキサン274g、開始剤としてn-ブチルリチウム(17質量%ヘキサン溶液)1.2gを仕込み、50 に昇温した後、-ファルネセン272gを加えて1時間重合した。続いて、得られた重合反応液をメタノールで処理し、水を用いて重合反応液を洗浄した。洗浄後の重合反応液と水を分離して、70 で12時間乾燥することにより、ポリ-ファルネセン(B-5)を得た。得られたポリ-ファルネセン(B-5)の物性を表1に示す。

【0063】

製造例7：ポリファルネセン(B-6)の製造

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン240g、開始剤としてn-ブチルリチウム(17質量%ヘキサン溶液)1.7gを仕込み、50 に昇温した後、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン0.5g、更に-ファルネセン340gを加えて1時間重合した。続いて、得られた重合反応液をメタノールで処理し、水を用いて重合反応液を洗浄した。洗浄後の重合反応液と水を分離して、70 で12時間乾燥することにより、ポリ-ファルネセン(B-6)を得た。得られたポリ-ファルネセン(B-6)の物性を表1に示す。

【0064】

製造例8：ポリファルネセン(B-7)の製造

耐圧容器に製造例6の方法により得たポリファルネセンを500g、老化防止剤としてノクラック6Cを0.5g、及び無水マレイン酸を2.5g仕込み、窒素置換した後、170 まで昇温し10時間反応した。得られたポリ-ファルネセン(B-7)の物性を表1に示す。

【0065】

製造例9：ポリイソブレンの製造(X-2)

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、ヘキサン600g、n-ブチルリチウム(17質量%ヘキサン溶液)13.9gを仕込み、70 に昇温した後、イソブレン1370gを

10

20

30

40

50

加えて1時間重合した。得られた重合反応液にメタノールを添加後、重合反応液を水で洗浄した。水を分離して、重合反応液を70℃で12時間乾燥することにより、ポリイソブレン(X-2)を得た。得られたポリイソブレン(X-2)の物性を表1に示す。

【0066】

なお、重合体(B)、ポリイソブレンの重量平均分子量、及び溶融粘度の測定方法は以下のとおりである。

(重量平均分子量の測定方法)

重合体(B)及びポリイソブレンの重量平均分子量(M_w)及び分子量分布(M_w/M_n)はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により標準ポリスチレン換算分子量で求めた。測定装置及び条件は、以下の通りである。

- ・装置 : 東ソー株式会社製GPC装置「GPC8020」
- ・分離カラム : 東ソー株式会社製「TSKgelG4000HXL」
- ・検出器 : 東ソー株式会社製「RI-8020」
- ・溶離液 : テトラヒドロフラン
- ・溶離液流量 : 1.0ml/分
- ・サンプル濃度 : 5mg/10ml
- ・カラム温度 : 40℃

【0067】

(溶融粘度の測定方法)

重合体(B)の38℃における溶融粘度をブルックフィールド型粘度計(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)により測定した。

【0068】

(ビニル含量の測定方法)

重合体(B)50mgを1mlのCDCl₃に溶解した溶液を400MHzの¹H-NMRを用いて積算回数512回で測定した。測定により得られたチャートの4.94~5.22ppm部分をビニル構造由来のスペクトル、4.45~4.85ppmの部分をビニル構造と1,4結合の合成スペクトルとし、以下の式に基づきビニル含量を算出した。

{ビニル含量} = (4.94~5.22ppmの積分値 / 2) / {(4.94~5.22ppmの積分値 / 2) + (4.45~4.85ppmの積分値 - 4.94~5.22ppmの積分値) / 3}

【0069】

(ガラス転移温度の測定方法)

重合体(B)10mgをアルミパンに採取し、示差走査熱量測定(DSC)により10℃/分の昇温速度条件においてサーモグラムを測定し、DDSCのピークトップの値をガラス転移温度とした。

【0070】

10

20

30

【表 1】

表1

	重合体	重量平均分子量 ($\times 10^3$)	分子量分布 Mw/Mn	ビニル含量 (mol%)	ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熔融粘度(38 $^{\circ}\text{C}$) (Pa·s)
製造例1	ポリファルネセン (B-1)	100	1.2	7	-73	32
製造例2	ポリファルネセン (B-2)	9	1.1	8	-73	0.7
製造例3	ポリファルネセン (B-3)	180	1.2	7	-73	180
製造例4	ポリファルネセン (B-4)	430	1.5	7	-73	2200
製造例5	ポリイソプレン (X-1)	32	1.1	-	-	74
製造例6	ポリファルネセン (B-5)	140	1.1	7	-73	65
製造例7	ポリファルネセン (B-6)	100	1.1	50	-66	62
製造例8	ポリファルネセン (B-7)	140	1.2	7	-71	90
製造例9	ポリイソプレン (X-2)	60	1.1	-	-	480

10

【0071】

実施例1～5及び比較例1～3

表2に記載した配合割合(質量部)にしたがって、ゴム成分(A)、重合体(B)、シリカ(C)、カーボンブラック(D)、ポリイソプレン、シランカップリング剤、TDAE、ステアリン酸、亜鉛華及び老化防止剤を、それぞれ密閉式バンバリーミキサーに投入して開始温度75、樹脂温度が160となるように6分間混練した後、ミキサー外に取り出して室温まで冷却した。次いで、この混合物をミキシングロールに入れ、硫黄及び加硫促進剤を加えて60で6分間混練することでゴム組成物を得た。得られたゴム組成物のムーニー粘度を下記の方法により測定した。

20

また、得られたゴム組成物をプレス成形(145、20～40分)してシート(厚み2mm)を作製し、下記の方法に基づき転がり抵抗性能、硬度及び引張破断強度を評価した。結果を表2に示す。

なお、各評価の測定方法は以下のとおりである。

30

【0072】

(1) ムーニー粘度

ゴム組成物の加工性の指標として、JIS K6300に準拠し、加硫前のゴム組成物のムーニー粘度(ML1+4)を100で測定した。各実施例及び比較例の値は、比較例3の値を100とした際の相対値である。なお、数値が小さいほど加工性が良好である。

【0073】

(2) 転がり抵抗性能

実施例及び比較例で作製したゴム組成物のシートから縦40mm×横7mmの試験片を切り出し、GABO社製動的粘弾性測定装置を用いて、測定温度60、周波数10Hz、静的歪み10%、動的歪み2%の条件で、tanを測定し、転がり抵抗の指標とした。各実施例及び比較例の数値は、比較例3の値を100とした際の相対値である。なお、数値が小さいほどゴム組成物の転がり抵抗性能が良好である。

40

【0074】

(3) 硬度

実施例及び比較例で作製したゴム組成物のシートを用いて、JIS K6253に準拠して、タイプA硬度計により硬度を測定し、柔軟性の指標とした。なお、数値が50より小さい場合は、当該組成物をタイヤに用いた際にタイヤの変形が大きいため、操縦安定性が悪化する。

【0075】

(4) 引張破断強度

50

実施例及び比較例で作製したゴム組成物のシートから J I S 3 に準じてダンベル状試験片を打ち抜き、インストロン社製引張試験機を用いて、引張破断強度を測定した。各実施例及び比較例の数値は、比較例 3 の値を 1 0 0 とした際の相対値である。なお、数値が大きいほど、破断特性が良好である。

【 0 0 7 6 】

【 表 2 】

		実 施 例					比 較 例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
配合割合（質量部）	(A)成分	スチレンブタジエンゴム	100	100	100	100	100	100	100
	(B)成分	ポリファルネセン(B-1)	10			10			
		ポリファルネセン(B-2)		10					
		ポリファルネセン(B-3)			10				
		ポリファルネセン(B-4)				10			
	ポリイソプレン(X-1)						10		
	TDAE							10	
	(C)成分	シリカ(C-1)	25	25	25	25	25	25	25
		シリカ(C-2)							
		シリカ(C-3)							
	(D)成分	カーボンブラック(D-1)	25	25	25	25	25	25	25
		カーボンブラック(D-2)				25			
	任意成分	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
		シランカップリング剤	2	2	2	2	2	2	2
		亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		老化防止剤(1)	1	1	1	1	1	1	1
		老化防止剤(2)	1	1	1	1	1	1	1
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		加硫促進剤(1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		加硫促進剤(2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		加硫促進剤(3)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	物性	ムーニー粘度(相対値)	73	67	74	78	68	70	100
		転がり抵抗性能(60°Ctanδ)(相対値)	92	103	91	94	88	105	100
		硬度(タイプA)	65	60	64	67	61	60	67
		引張破断強度(相対値)	102	101	98	103	97	105	100

【 0 0 7 7 】

実施例 1 ～ 5 のゴム組成物は、ムーニー粘度が小さいため、加工性が良好である。更に、実施例 1、3、4、5 のゴム組成物は転がり抵抗性能が小さい。特に、実施例 1、3、4 のゴム組成物は、機械強度及び硬度の低減が抑制されており、タイヤ用のゴム組成物として好適に用いることができる。

【 0 0 7 8 】

実施例 6 ～ 26、比較例 4 ～ 16

表 3 ～ 5 に記載した配合割合（質量部）にしたがって、ゴム成分（A）、重合体（B）、シリカ（C）、カーボンブラック（D）、ポリイソプレン、シランカップリング剤、TDAE、ステアリン酸、亜鉛華及び老化防止剤を、それぞれ密閉式バンバリーミキサーに投入して開始温度 75、樹脂温度が 160 となるように 6 分間混練した後、ミキサー外に取り出して室温まで冷却した。次いで、この混合物をミキシングロールに入れ、硫黄及び加硫促進剤を加えて 60 で 6 分間混練することでゴム組成物を得た。得られたゴム組成物のムーニー粘度を上記の方法により測定した。

また、得られたゴム組成物をプレス成形（145、10～45分）してシート（厚み 2mm）を作製し、上記の方法に基づき転がり抵抗性能、及び硬度を評価した。結果を表 3 ～ 5 に示す。

なお、ムーニー粘度及び転がり抵抗性能の数値は、表 2 の比較例 3 の値を 100 とした際の相対値である。

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

50

【表 3】

		実施例																比較例							
		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	4	5	6	7	8	9							
(A)成分	スチレンブタジエンゴム	100	100	100	100	100	70	70	100	70	70	70	100	70	100	70	100	70							
	ブタジエンゴム						30			30	30	30		30			30	30							
	天然ゴム							30							30										
(B)成分	ポリファルネセン(B-1)	15	20	10	10	10	10	10	10	6	6	4													
	ポリファルネセン(B-2)					10																			
	ポリイソブレン(X-1)			10														4							
配合割合(質量部)					10								4	20	10	10	10	6							
任意成分	(C)成分	25	25	25	25	25	25	25	20	25	25	25	25	25	25	20	25	25							
	(D)成分	25	25	25	25	25	25	25	20	25	21	25	25	25	25	20	25	25							
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1							
	シランカップリング剤	2	2	2	2	2	2	2	1.6	2	2	2	2	2	2	1.6	2	2							
	亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5							
	老化防止剤(1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1							
	老化防止剤(2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1							
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5							
	加硫促進剤(1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4							
	加硫促進剤(2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3							
物性	加硫促進剤(3)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2							
	ムーニー粘度(相対値)	65	55	54	54	50	70	66	63	82	74	74	50	64	66	58	75	75							
	転がり抵抗性能(60℃tan δ)(相対値)	98	99	102	101	106	95	91	87	95	90	96	108	99	99	92	96	97							
		59	57	56	56	53	61	58	58	62	60	61	51	58	55	54	60	60							

【0080】

実施例6～13のゴム組成物は、ムーニー粘度が小さいため加工性が良好であり、硬度の低減も抑制されている。更に、転がり抵抗性能が小さくタイヤ用のゴム組成物として好適に用いることができる。

また、実施例8～10と比較例4とを比較すると、2種以上の重合体(B)を併用した場合、又は重合体(B)とその他の任意成分とを併用した場合においても、硬度の低下を招くことなく、転がり抵抗性能に優れたゴム組成物を得られることがわかる。

実施例11と比較例5、実施例12と比較例6、実施例14又は15と比較例8、実施

10

20

30

40

50

例 16 と比較例 9 をそれぞれ比較すると、2 種以上のゴム成分 (A) を併用した場合においても、硬度の低下を招くことなく、転がり抵抗性能に優れたゴム組成物を得られることがわかる。

【0081】

【表 4】

表 4	配合割合 (質量部)		実施例										比較例			
			17	18	19	20	21	22	23	10	11	12	13			
(A)成分	スチレンブタジエンゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	ポリファルネセン(B-1)															
(B)成分	1	3	10													
配合割合 (質量部)	ポリファルネセン(B-5)															
	ポリファルネセン(B-6)															
配合割合 (質量部)	ポリイソブレン(X-2)															
	TDAE															
配合割合 (質量部)	(C)成分	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25		
	(D)成分	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25		
任意成分	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
物性	94	90	75	77	80	75	76	92	86	71	74					

【0082】

実施例 17 と比較例 10、実施例 18 と比較例 11、実施例 19 と比較例 12 をそれぞれ比較すると、ゴム成分 (A) 100 質量部に対して重合体 (B) を 0.1 質量部以上用いることにより、加工性が良好であり、硬度の低下が抑制され、転がり抵抗性能が優れたゴム組成物を得られることがわかる。

実施例 20 又は 21 と比較例 12 又は 13 とを比較すると、変性あるいはビニル化した重合体 (B) を用いた場合においても、効果が発現することがわかる。

実施例 22 又は 23 より、シリカ (C) 100 質量部に対してシランカップリング剤の配合量 0.1 ~ 30 質量部において、硬度を低下することなく、転がり抵抗性能に優れたゴム組成物を得られることがわかる。

【0083】

【表 5】

表5

		実施例			比較例		
		24	25	26	14	15	16
配合割合（質量部）	(A)成分	スチレンブタジエンゴム	100	100	100	100	100
	(B)成分	ポリファルネセン(B-5)	50	30	10		
		TDAE				50	30
	(C)成分	シリカ(C-1)		80		80	
		シリカ(C-2)			5		5
		シリカ(C-3)	1			1	
	(D)成分	カーボンブラック(D-1)	80			80	
		カーボンブラック(D-2)					
		カーボンブラック(D-3)			45		45
		カーボンブラック(D-4)		1		1	
	任意成分	ステアリン酸	1	1	1	1	1
		シランカップリング剤	0.08	6.4	0.4	2	2
		亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		老化防止剤(1)	1	1	1	1	1
		老化防止剤(2)	1	1	1	1	1
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		加硫促進剤(1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		加硫促進剤(2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		加硫促進剤(3)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
物性	ムーニー粘度(相対値)	41	74	71	37	58	71
	転がり抵抗性能(60℃tan δ)(相対値)	158	127	107	165	133	123
	硬度(タイプA)	59	71	63	55	66	63

10

20

【0084】

実施例24と比較例14、実施例25と比較例15、実施例26と比較例16をそれぞれ比較すると、ゴム成分(A)100質量部に対し、重合体(B)の配合割合が100質量部以下、シリカ(C)の配合割合が0.1~150質量部、カーボンブラック(D)の配合割合が0.1~150質量部であると、硬度の低下が抑制され、転がり抵抗性能に優れたゴム組成物が得られることが分かる。また、平均粒子径が0.5~200nmであるシリカ(C)又は平均粒子径が5~100nmであるカーボンブラック(D)を用いる場合において、効果が発現されることが分かる。

【0085】

実施例27~30及び比較例17~19

表6に記載した配合にしたがって、ゴム成分(A)、重合体(B)、シリカ(C)、ポリイソブレン、シランカップリング剤、TDAE、ステアリン酸、亜鉛華及び老化防止剤を、それぞれ密閉式パンバリーミキサーに投入して開始温度75、樹脂温度が160となるように6分間混練した後、ミキサー外に取り出して室温まで冷却した。次いで、この混合物をミキシングロールに入れ、硫黄及び加硫促進剤を加えて60で6分間混練することでゴム組成物を得た。得られたゴム組成物のムーニー粘度を下記の方法により測定した。

また、得られたゴム組成物をプレス成形(145、20~40分)してシート(厚み2mm)を作製し、下記の方法に基づき、転がり抵抗性能、及び硬度を評価した。結果を表6に示す。

【0086】

(1) ムーニー粘度

ゴム組成物の加工性の指標として、JIS K6300に準拠し、加硫前のゴム組成物のムーニー粘度(ML1+4)を100で測定した。表6における各実施例及び比較例の値は、比較例19の値を100とした際の相対値である。なお、数値が小さいほど加工性が良好である。

【0087】

(2) 転がり抵抗性能

実施例及び比較例で作製したゴム組成物のシートから縦40mm×横7mmの試験片を

30

40

50

切り出し、G A B O社製の動的粘弾性測定装置を用いて、測定温度60、周波数10Hz、静的歪み10%、動的歪み2%の条件で、 $\tan \delta$ を測定し、転がり抵抗の指標とした。各実施例及び比較例の数値は、比較例19の値を100とした際の相対値である。なお、数値が小さいほどゴム組成物の転がり抵抗性能が良好である。

(3) 硬度

実施例及び比較例で作製したゴム組成物のシートを用いて、JIS K 6253に準拠して、タイプA硬度計により硬度を測定し、柔軟性の指標とした。なお、数値が50より小さい場合は、当該組成物をタイヤに用いた際にタイヤの変形が大きいため、操縦安定性が悪化する。

【0088】

【表6】

表6			実施例				比較例		
			27	28	29	30	17	18	19
配合割合 (質量部)	(A)成分	スチレンブタジエンゴム	100	100	100	100	100	100	100
	(B)成分	ポリファルネセン(B-1)	10						
		ポリファルネセン(B-2)		10					
		ポリファルネセン(B-3)			10				
		ポリファルネセン(B-4)				10			
	ポリイソブレン(X-1)						10		
	TDAE							10	
	(C)成分	シリカ(C-1)	50	50	50	50	50	50	50
	任意成分	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
		シランカップリング剤	4	4	4	4	4	4	4
		亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		老化防止剤(1)	1	1	1	1	1	1	1
		老化防止剤(2)	1	1	1	1	1	1	1
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		加硫促進剤(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
		加硫促進剤(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		加硫促進剤(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
物性	ムーニー粘度(相対値)		85	74	85	88	81	74	100
	転がり抵抗性能(60℃ $\tan \delta$)(相対値)		90	103	91	94	104	105	100
	硬度(タイプA)		67	62	67	68	63	61	68

【0089】

実施例27～30のゴム組成物は、ムーニー粘度が小さく、加工性が良好である。更に、実施例27～30のゴム組成物は、比較例17、18と比較しても、転がり抵抗性能が小さく、かつ硬度の低減が抑制されている。中でも、実施例27、29及び30のゴム組成物は、小さい転がり抵抗と高い硬度がバランスよく両立できており、タイヤ用のゴム組成物として好適に用いることができる。一方、比較例19のゴム組成物は、ムーニー粘度が高く加工性が不充分である。

【0090】

実施例31及び32、比較例20～22

表7に記載した配合割合(質量部)にしたがって、ゴム成分(A)、重合体(B)、シリカ(C)、ポリイソブレン、シランカップリング剤、TDAE、ステアリン酸、亜鉛華及び老化防止剤を、それぞれ密閉式パンバリーミキサーに投入して開始温度75、樹脂温度が160となるように6分間混練した後、ミキサー外に取り出して室温まで冷却した。次いで、この混合物をミキシングロールに入れ、硫黄及び加硫促進剤を加えて60で6分間混練することでゴム組成物を得た。得られたゴム組成物のムーニー粘度を上記の方法により測定した。

また、得られたゴム組成物をプレス成形(145、45分)してシート(厚み2mm)を作製し、上記の方法に基づき転がり抵抗性能、及び硬度を評価した。結果を表7に示す。

なお、ムーニー粘度、転がり抵抗性能及び引張破断強度の数値は、表7の比較例22の値を100とした際の相対値である。

【 0 0 9 1 】

【 表 7 】

表 7

			実 施 例		比 較 例		
			31	32	20	21	22
配合割合（質量部）	(A)成分	天然ゴム	100	100	100	100	100
	(B)成分	ポリファルネセン(B-5)	6				
		マレイン酸変性ポリファルネセン(B-7)		6			
		ポリイソブレン(X-2)			6		
		TDAE				6	
	(C)成分	シリカ(C-1)	50	50	50	50	50
	任意成分	ステアリン酸	2	2	2	2	2
		シランカップリング剤	4	4	4	4	4
		亜鉛華	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		老化防止剤(1)	1	1	1	1	1
		老化防止剤(2)	1	1	1	1	1
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		加硫促進剤(4)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	物性	ムーニー粘度(相対値)	86	94	87	90	100
		転がり抵抗性能(60℃tan δ)(相対値)	93	94	108	96	100
		硬度(タイプA)	56	56	57	54	61
		引張破断強度(相対値)	103	103	94	93	100

10

【 0 0 9 2 】

実施例 3 1 及び 3 2 のゴム組成物は、ムーニー粘度が小さく、加工性が良好である。更に、実施例 3 1 及び 3 2 のゴム組成物は、比較例 2 0 及び 2 1 と比較しても、転がり抵抗性能が小さく、かつ機械強度及び硬度の低減が抑制されており、タイヤ用のゴム組成物として好適に用いることができる。一方、比較例 2 2 のゴム組成物は、ムーニー粘度が高く加工性が不充分である。

20

フロントページの続き

(72)発明者 平田 恵
茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 国際公開第2013/115011(WO,A1)
国際公開第2013/115010(WO,A1)
特表2012-502135(JP,A)
特表2012-502136(JP,A)
国際公開第2011/032026(WO,A2)
国際公開第2013/047347(WO,A1)
国際公開第2013/047348(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/16
C08K 3/00 - 13/08
B60C 1/00
CAplus/REGISTRY(STN)