

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-242019

(P2010-242019A)

(43) 公開日 平成22年10月28日(2010.10.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 9/06 (2006.01)	CO8L 9/06	4J002
CO8L 101/12 (2006.01)	CO8L 101/12	
CO8L 61/12 (2006.01)	CO8L 61/12	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2009-94822 (P2009-94822)	(71) 出願人	000003148 東洋ゴム工業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(22) 出願日	平成21年4月9日(2009.4.9)	(74) 代理人	100059225 弁理士 蔦田 璋子
		(74) 代理人	100076314 弁理士 蔦田 正人
		(74) 代理人	100112612 弁理士 中村 哲士
		(74) 代理人	100112623 弁理士 富田 克幸
		(72) 発明者	山本 進弥 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】工程性や耐摩耗性の悪化を抑えつつ、硬度を維持しながら、乾燥路面でのグリップ性を大幅に向上する。

【解決手段】スチレンブタジエンゴムを含むジエン系ゴム成分100重量部に対して、軟化点80～120の粘着性樹脂(例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族/芳香族共重合系石油樹脂、クマロン系樹脂、テルペン系樹脂、フェノール系樹脂、ロジン系樹脂など)1～50重量部と、レゾルシン縮合物(例えば、レゾルシン-アルキルフェノール-ホルマリン樹脂)0.5～8重量部と、含有するタイヤトレッド用ゴム組成物である。また、該ゴム組成物を、タイヤ接地面を構成するトレッドゴムに用いた空気入りタイヤである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレンブタジエンゴムを含むジエン系ゴム成分 100 重量部に対して、軟化点 80 ~ 120 の粘着性樹脂 1 ~ 50 重量部と、レゾルシン縮合物 0.5 ~ 8 重量部と、含有するタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 2】

前記粘着性樹脂が、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族ノ芳香族共重合系石油樹脂、クマロン系樹脂、テルペン系樹脂、フェノール系樹脂及びロジン系樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 3】

前記レゾルシン縮合物が、レゾルシン - アルキルフェノール - ホルマリン樹脂である、請求項 1 又は 2 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物を、タイヤ接地面を構成するトレッドゴムに用いてなる空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気入りタイヤの接地面を構成するトレッドゴムに用いられるタイヤトレッド用ゴム組成物、及びそれを用いた空気入りタイヤに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車用空気入りタイヤのトレッドゴムにおいて、乾燥路面でのグリップ性を改良するために、粘着性樹脂を配合することが知られている（下記特許文献 1, 2 参照）。例えば、下記特許文献 1 では、ジエン系ゴムとポリノルボルネンのブレンドからなるゴム成分に対し、特定のカーボンブラックを配合するとともに、軟化点 80 ~ 160 の粘着性樹脂を配合することが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2006 - 348149 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 231209 号公報

【特許文献 3】特開平 06 - 322185 号公報

【特許文献 4】特開 2007 - 161900 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、粘着性樹脂を添加するとゴム硬度の低下を伴う。そのため、ゴム硬度を維持すべく、カーボンブラックの配合量を増やしたり、オイルの添加量を減らしたり、硫黄の添加量を増やしたりすることが考えられる。しかし、これらの手法では、ゴム混練時に未加硫ゴム粘度が上昇することにより工程性が悪化したり、耐摩耗性の悪化などの問題を伴う。

【0005】

なお、上記特許文献 3 には、乗用車用ラジアルタイヤのトレッドベースゴムを構成するゴム組成物に、レゾルシン及びノボラックタイプのアルキルフェノール樹脂と硬化剤を配合することが開示されている。しかしながら、この文献において、レゾルシン系樹脂を配合しているのは、接地面ではないトレッド内部のベースゴムを構成するゴム組成物であり、また、作用効果の点でも $\tan \delta$ の増加を小さく抑えつつ硬度を大きくするためであり、本発明の特徴は何ら開示されていない。また、同文献では、レゾルシンやノボラックタイプのアルキルフェノール樹脂は、硬化剤としてのメラミン誘導体と併用すること

10

20

30

40

50

で硬化樹脂を構成しており、このような硬化剤、即ちメチレン供与体を配合せずにレゾルシン縮合物と粘着性樹脂を併用する本発明を示唆するものではない。

【0006】

上記特許文献4には、二輪車モトクロスタイヤトレッド用ゴム組成物において、レゾルシン縮合物を所定量配合することが開示されている。しかしながら、この文献は、ムーニー粘度を上昇させることなく、弾性率、耐摩耗性及び耐チャンキング性をバランスよく向上させるものであり、粘着性樹脂との併用の点についても、またそれにより硬度を維持したまま、乾燥路面でのグリップ性を向上し得る点についても開示されていない。

【0007】

本発明は、工程性や耐摩耗性の悪化を抑えつつ、かつ硬度を維持しながら、乾燥路面でのグリップ性を大幅に向上することができるタイヤトレッド用ゴム組成物、及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】

【0008】

本発明者は、上記の点に鑑み鋭意検討した結果、レゾルシン縮合物を用いることで、粘着性樹脂を添加したことによる硬度低下を補いつつ、また工程性や耐摩耗性の悪化を抑えながら、乾燥路面でのグリップ性を大幅に改良し得ることを見だし本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、スチレンブタジエンゴムを含むジエン系ゴム成分100重量部に対して、軟化点80～120の粘着性樹脂1～50重量部と、レゾルシン縮合物0.5～8重量部と、含有するものである。

【0010】

また、本発明に係る空気入りタイヤは、該ゴム組成物を、タイヤ接地面を構成するトレッドゴムに用いてなるものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、特定の軟化点を持つ粘着性樹脂を配合することで乾燥路面でのグリップ性を向上することができ、それによる硬度低下分を、レゾルシン縮合物を配合することにより補うことができる。また、レゾルシン縮合物を配合することで、高温でのtanが向上するため乾燥路面での摩擦力改良が期待でき、上記特定の粘着性樹脂と併用することで、乾燥路面でのグリップ性の更なる改良が図られ、また工程性や耐摩耗性の悪化も防止できる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施に関連する事項について詳細に説明する。

【0013】

本発明のゴム組成物において、ゴム成分は、スチレンブタジエンゴム(SBR)を含むジエン系ゴムからなる。すなわち、ジエン系ゴム成分は、スチレンブタジエンゴム単独でも、スチレンブタジエンゴムと他のジエン系ゴムとのブレンドでもよい。ブレンドの場合、ジエン系ゴム成分中にスチレンブタジエンゴムを50重量%以上含有することが好ましく、より好ましくは70重量%以上含有することである。

【0014】

上記他のジエン系ゴムとしては、特に限定はなく、例えば、天然ゴム(NR)、イソブレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-イソブレン共重合体ゴム、ブタジエン-イソブレン共重合体ゴム、スチレン-イソブレン-ブタジエン共重合体ゴム、ニトリルゴムなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0015】

本発明に係るゴム組成物には、軟化点が80～120の粘着性樹脂が配合される。このような軟化点を持つ粘着性樹脂を配合することで、乾燥路面でのグリップ性を改良する

10

20

30

40

50

ことができる。軟化点が80未満であると、その性状がオイルに近くなり、グリップ性を改良できない。逆に軟化点が120を超えると、高温域ではまだ硬く、グリップを発揮しにくい。ここで、軟化点は、JIS K 6220に準拠した環球落下法にて測定される値である。

【0016】

上記粘着性樹脂としては、例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族/芳香族共重合系石油樹脂、クマロン系樹脂、テルペン系樹脂、フェノール系樹脂、ロジン系樹脂などが挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0017】

脂肪族系石油樹脂は、炭素数4~5個相当の石油留分(C5留分)であるイソブレンやシクロペンタジエンなどの不飽和モノマーをカチオン重合することにより得られる樹脂であり(C5系石油樹脂とも称される。)、水添したものであってもよい。

10

【0018】

芳香族系石油樹脂は、炭素数8~10個相当の石油留分(C9留分)であるビニルトルエン、アルキルスチレン、インデンなどのモノマーをカチオン重合することにより得られる樹脂であり(C9系石油樹脂とも称される。)、水添したものであってもよい。

【0019】

脂肪族/芳香族共重合系石油樹脂は、上記C5留分とC9留分を共重合することにより得られる樹脂であり(C5/C9系石油樹脂とも称される。)、水添したものであってもよい。

20

【0020】

クマロン系樹脂としては、クマロン樹脂、クマロン-インデン樹脂などが挙げられる。テルペン系樹脂としては、ポリテルペン、テルペン-フェノール樹脂などが挙げられる。フェノール系樹脂としては、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノールアセチレン樹脂などが挙げられる。ロジン系樹脂としては、例えば天然樹脂ロジン、それを水素添加、不均化、二量化、エステル化などで変性したロジン変性樹脂などを挙げるができる。

【0021】

上記粘着性樹脂の配合量は、ジエン系ゴム成分100重量部に対して1~50重量部であり、より好ましくは5~30重量部である。粘着性樹脂の配合量が多すぎると、ゴム硬度を維持することが難しくなる。

30

【0022】

本発明に係るゴム組成物には、レゾルシン縮合物が配合される。レゾルシン縮合物としては、レゾルシン-ホルマリン樹脂、レゾルシン-アルキルフェノール-ホルマリン樹脂などが挙げられ、特にレゾルシン-アルキルフェノール-ホルマリン樹脂が好ましく用いられる。

【0023】

レゾルシン縮合物の配合量は、ジエン系ゴム成分100重量部に対して0.5~8重量部であり、より好ましくは1~6重量部である。レゾルシン縮合物の配合量が多すぎると、粘度が上昇して工程性に劣り、また耐摩耗性も悪化してしまう。

40

【0024】

なお、一般にゴム組成物においてレゾルシン縮合物を硬化樹脂として用いる場合、レゾルシン縮合物をメチレン受容体として、これと反応するメチレン供与体としてヘキサメチレントラミン又はメラミン誘導体が配合される。しかしながら、本発明のゴム組成物においては、このようなメチレン供与体を配合しても更なる効果は得られないことから、メチレン供与体は必須ではなく、コストを抑えるためにはメチレン供与体を配合しないことが好ましい。

【0025】

本発明に係るゴム組成物には、充填剤として、カーボンブラック及び/又はシリカが通常配合される。該充填剤の配合量は、特に限定されないが、ジエン系ゴム成分100重量

50

部に対して50～200重量部であることが好ましく、より好ましくは60～100重量部である。

【0026】

上記カーボンブラックとしては、特に限定するものではないが、SAFクラス(N100番台)、ISAFクラス(N200番台)(ともにASTMグレード)のものが好ましく用いられる。

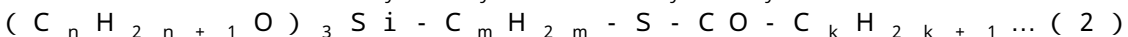
【0027】

上記シリカとしては、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカ、沈降シリカなどが挙げられ、特に含水珪酸を主成分とする湿式シリカを用いることが好ましい。

【0028】

充填剤としてシリカを配合する場合、シランカップリング剤を併用することが好ましい。シランカップリング剤は、例えば、スルフィド、アミノ基、メルカプト基、ビニル基、メタクリル基、エポキシ基などのポリマーと反応し得る有機部と、ハロゲンやアルコキシ基などを有する有機シラン化合物であり、公知の種々のシランカップリング剤を用いることができる。好ましくは、下記一般式(1)で表されるスルフィドシランや、下記一般式(2)で表される保護化メルカプトシランを用いることである。

【0029】



上記式(1)中、yは1～9の整数、好ましくは2～5であり、xは1～4、好ましくは2～4である。詳細には、xは通常分布を有しており、即ち、硫黄連鎖結合の数が異なるものの混合物として一般に市販されており、xはその平均値を表す。式(1)で表される好ましいスルフィドシランの具体例としては、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(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)テトラスルフィドなどが挙げられる。

【0030】

上記式(2)中、nは1～3の整数、mは1～5の整数、kは5～9の整数である。式(2)で表される保護化メルカプトシランの具体例としては、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、3-プロピオニルチオプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0031】

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2～25重量部であることが好ましく、より好ましくは5～15重量部である。

【0032】

本発明のゴム組成物には、上記の各成分の他に、オイル、亜鉛華、ステアリン酸、老化防止剤、ワックス、加硫剤、加硫促進剤など、タイヤのトレッド用ゴム組成物において一般に使用される各種添加剤を配合することができる。該ゴム組成物は、通常のパンバリーミキサーやニーダーなどのゴム用混練機を用いて、常法に従い混練することで調製される。

【0033】

以上よりなる本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、空気入りラジアルタイヤの接地面を構成するトレッドゴムのためのゴム組成物として用いられ、常法に従い加硫成形することにより、トレッド部を形成することができる。空気入りタイヤのトレッド部には、キャップゴムとベースゴムとの2層構造からなるものと、両者が一体の単層構造のものがあるが、本発明では、接地面を構成するゴムに上記ゴム組成物が用いられる。すなわち、単層構造のものであれば、当該トレッドゴムが上記ゴム組成物からなり、2層構造のものであれば、キャップゴムが上記ゴム組成物からなる。

【実施例】

【0034】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0035】

パンバリーミキサーを使用し、下記表1, 2に示す配合に従い、実施例及び比較例の各ゴム組成物を調製した。表1, 2中の各配合物の詳細は以下の通りである。

【0036】

- ・SBR：旭化成株式会社製「タフデン4850」（ガラス転移点 $T_g = -25$ 、スチレン含有量 = 39重量%、ビニル含有量 = 34重量%、50phr油展）
- ・カーボンブラック：三菱化学株式会社製「UX10」（SAF）、
- ・シリカ：東ソー・シリカ株式会社製「ニップシールAQ」、
- ・オイル：株式会社ジャパンエナジー製「プロセスNC140」、
- ・シランカップリング剤：デグサ社製「Si69」。

10

【0037】

- ・クマロン系樹脂1：神戸油化学株式会社製「プロセスレジジン60」（軟化点60）、
- ・マレイン酸樹脂：ハリマ化成株式会社製「ハリマック145P」（軟化点139）、
- ・C5系石油樹脂：EXXON製「エスコレッツ1102」（軟化点94~104）、
- ・C9系石油樹脂：新日本石油化学株式会社製「日石ネオポリマー100」（軟化点100）、
- ・クマロン系樹脂2：新日鐵化学株式会社製「エスクロンG90」（軟化点90）。

【0038】

- ・エポキシ樹脂：荒川化学工業株式会社製「コンポセランE102」、
- ・レゾルシン縮合物：レゾルシン-アルキルフェノール-ホルマリン樹脂、田岡化学工業株式会社製「スミカノール620」。

20

【0039】

- ・加硫促進剤DM：三新化学工業株式会社製「サンセラ-DM-G」、
- ・加硫促進剤CZ：住友化学株式会社製「ソクシノールCZ」、
- ・硫黄：鶴見化学株式会社製「粉末硫黄」。

【0040】

各ゴム組成物には、共通配合として、ジエン系ゴム成分100重量部に対し、ステアリン酸（花王株式会社製「ルナックS20」）2重量部、亜鉛華（三井金属鉱業株式会社製「亜鉛華1種」）3重量部、老化防止剤（住友化学工業株式会社製「アンチゲン6C」）2重量部、ワックス（大内新興化学工業株式会社製「サンノックN」）2重量部を配合した。

30

【0041】

各ゴム組成物について、ムーニー粘度を測定するとともに、160 で30分間加硫した所定形状の試験片を用いて、硬度、損失正接 \tan と耐摩耗性を測定した。各測定方法は以下の通りである。

【0042】

- ・硬度：JIS K6253に準拠して23 でのゴム硬度（デュロメータAタイプ）を測定し、比較例1の値を100とした指数で表示した。指数が大きいほど、硬度が高いことを示す。

【0043】

- ・ムーニー粘度：JIS K6300に準拠して、100 での未加硫ゴム組成物のムーニー粘度（ML1+4）を測定し、粘度の逆数について比較例1の値を100とした指数で表示した。指数が大きいほど、粘度が低く工程性に優れることを示す。

40

【0044】

- ・ \tan ：東洋精機製粘弾性試験機を用いて、静歪み10%、動歪み ± 1 %、周波数10Hz、温度100 の条件下で \tan を測定し、比較例1の値を100とした指数で表示した。指数が大きいほど、100 での \tan が大きく、従って、乾燥路面でのグリップ性に優れることを示す。

【0045】

- ・耐摩耗性：JIS K6264に準拠したランボーン摩耗試験（スリップ率30%、負

50

荷荷重40N、落砂量20g/分)により摩耗減量を測定し、摩耗減量の逆数について比較例1の値を100とした指数で表示した。値が大きいほど、耐摩耗性に優れる。

【0046】

【表1】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
配合	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
SBR	80	80	90	80	80	80	80	80	80	80
カーボンブラック										
シリカ	30	30	30	20	30	30	30	30	30	30
オイル										
シランカップリング剤										
クマロン系樹脂1(60℃)						10				
マレイン酸樹脂(139℃)							10			
C5系石油樹脂(94~104℃)	10	10	10	10	10			10		10
C9系石油樹脂(100℃)										
クマロン系樹脂2(90℃)										
エポキシ樹脂								2		
レゾルシン縮合物						2	2		2	10
加硫促進剤DM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤CZ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	3.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬度 @23℃ [指数]	100	92	100	100	100	99	106	98	107	121
ムニ一粘度 [指数]	100	115	97	99	111	111	107	109	95	82
tanδ @100℃ [指数]	100	114	119	107	78	100	108	104	112	134
耐摩耗性 [指数]	100	96	79	97	72	93	84	69	94	81

【0047】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
SBR	150	150	150	150	150
カーボンブラック	80	80	40	80	80
シリカ			40		
オイル	30	30	30	30	30
シランカップリング剤			4.0		
クマロン系樹脂 1 (60 °C)					
マレイン酸樹脂 (139 °C)					
C 5 系石油樹脂 (94~104 °C)	10	20	10	10	10
C 9 系石油樹脂 (100 °C)					
クマロン系樹脂 2 (90 °C)					
エポキシ樹脂					
レゾルシン縮合物	2	4	2	2	2
加硫促進剤 DM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤 CZ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬度 @23 °C [指数]	100	100	97	100	100
ムーニー粘度 [指数]	107	103	100	106	105
tan δ @100 °C [指数]	126	136	114	123	122
耐摩耗性 [指数]	96	98	102	97	98

配合 (重量部)

【0048】

結果は表 1, 2 に示す通りであり、コントロールである比較例 1 に対し、粘着性樹脂を配合した比較例 2 では乾燥路面でのグリップ性は向上したものの、硬度の低下がみられた。硬度低下を改良するために、カーボンブラックを増量した比較例 3 では、粘度上昇による工程性の悪化が見られ、また耐摩耗性が悪化した。オイルを減量した比較例 4 では、グリップ性が低下した。硫黄を増量した比較例 5 では、グリップ性と耐摩耗性が大幅に悪化した。

【0049】

粘着性樹脂とレゾルシン縮合物を併用したものの、粘着性樹脂の軟化点が低すぎる比較例 6 では、グリップ性の改良効果が得られず、逆に粘着性樹脂の軟化点が高すぎる比較例 7 では、グリップ性の改良効果が不十分であり、また耐摩耗性にも劣っていた。

【0050】

レゾルシン縮合物の代わりに硬化樹脂としてエポキシ樹脂を用いた比較例 8 では、グリップ性の改良効果が不十分であり、また耐摩耗性にも劣っていた。粘着性樹脂を配合せずにレゾルシン縮合物を配合した比較例 9 では、粘度上昇により工程性が悪化し、またグリップ性の改良効果も不十分であった。レゾルシン縮合物の配合量が多すぎる比較例 10 では、粘度が上昇して工程性に劣り、また耐摩耗性も悪化した。

【0051】

これに対し、所定の軟化点を持つ粘着性樹脂とレゾルシン縮合物とを所定量併用した実

10

20

30

40

50

施例 1 ~ 5 であると、粘着性樹脂を配合したことによる硬度低下分をレゾルシン縮合物で補うことができた。また、レゾルシン縮合物を配合することで、乾燥路面でのグリップ性の更なる改良効果が得られた。しかも、比較例 1 に対して粘度上昇による工程性の悪化も伴うことなく、また、耐摩耗性の悪化も抑えられていた。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 2 】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、乗用車、ライトトラック、トラック・バス等の各種空気入りタイヤに用いることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC012 AC032 AC072 AC081 AC082 AF023 BA013 BK003 CC043 CC053
CC054 CC064 FD010 GN01