

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5326402号
(P5326402)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl.

F 1

| | | | |
|-------------------|------------------|------------|---|
| C08L 9/00 | (2006.01) | C08L 9/00 | |
| C08L 91/06 | (2006.01) | C08L 91/06 | |
| B60C 1/00 | (2006.01) | B60C 1/00 | A |
| | | B60C 1/00 | B |
| | | B60C 1/00 | C |

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2008-193470 (P2008-193470)

(22) 出願日

平成20年7月28日(2008.7.28)

(65) 公開番号

特開2010-31112 (P2010-31112A)

(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)

(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 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

審査官 小森 勇

(56) 参考文献 特開2009-96956 (JP, A)

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】

ジエン系ゴム100重量部当り、補強性充填剤10~130重量部および植物性ワックス0.1~4.5重量部、あるいは鉱石系または動物性ワックス0.1~10重量部を用い、植物性ワックス-鉱石系ワックス、鉱石系ワックス-動物性ワックスまたは動物性ワックス-植物性ワックスの組合せで、植物性ワックス、鉱石系ワックスおよび動物性ワックスの中から選ばれた融点差が5以上の中なくとも2種類の天然ワックスを合計量で0.5~10.1重量部配合してなるタイヤ用ゴム組成物。

【請求項2】

低温側ワックスが68以下の融点を有し、高温側ワックスが73以上の融点を有する2種類の天然ワックスが用いられた請求項1記載のタイヤ用ゴム組成物。

10

【請求項3】

低温側ワックス50~95重量%に対し高温側ワックスが50~5重量%の割合で用いられた請求項2記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項4】

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成形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つの部分を形成させた空

20

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等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CO₂排出規制などの諸事情により、非石油由来原材料を用いた材料開発が求められている。非石油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。

【特許文献1】特開2007-308623号公報

10

【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。

【0005】

また、下記特許文献2には、イネ科植物から抽出される天然ワックスをゴム100重量部当たり0.1~10重量部配合されたゴム組成物が記載されており、かかる天然ワックスの範疇に含まれる米ぬかワックス(DSCにより昇温速度10 /分で50 から100 まで昇温させて測定したピーク温度が81.5)および砂糖きびワックス(同ピーク温度が77)各1重量部を配合したゴム組成物が記載されているが、かかる融点差の天然ワックス混合物を用いた場合には、特に静オゾン試験において劣っていることが確認された。

30

【特許文献2】特開平5-179071号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、耐オゾン性が石油資源由来の合成ワックスを用いたものと同等程度を示す天然ワックス含有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】

40

【0007】

かかる本発明の目的は、ジエン系ゴム100重量部当たり、補強性充填剤10~130重量部および植物性ワックス0.1~4.5重量部、あるいは鉱石系または動物性ワックス0.1~10重量部を用い、植物性ワックス - 鉱石系ワックス、鉱石系ワックス - 動物性ワックスまたは動物性ワックス - 植物性ワックスの組合せで、植物性ワックス、鉱石系ワックスおよび動物性ワックスの中から選ばれた融点差が5 以上の少なくとも2種類の天然ワックスを合計量で0.5~10.1重量部配合してなるタイヤ用ゴム組成物によって達成される。

【発明の効果】

【0008】

本発明に係るタイヤ用ゴム組成物は、ムーニー粘度およびスコーチ・タイムで示される

50

ように加工性にすぐれ、耐オゾン性についても、融点差5以上の少なくとも2種類の天然ワックスを用いているため、石油資源由来の合成ワックスを用いたものと同等程度であり、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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

ジエン系ゴムとしては、天然物由来比率を高めるという上からも、天然ゴムあるいはエポキシ化天然ゴムが好んで用いられる。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%エポキシ化したものが用いられる。この他、SBR、BR、IR、IIR、EPDM等も単体であるいはブレンドして用いることもできるが、例えば天然物由来比率を60%以上とするためには、これらのゴムのブレンド割合を天然ゴムまたはエポキシ化天然ゴムとのブレンドゴム中、約50重量%以下とすることが望ましい。

10

【0010】

補強性充填剤としては、シリカ、酸化チタン、クレー、タルク、炭酸カルシウム等も用いられるが、カーボンブラックが好んで用いられる。カーボンブラックは、窒素吸着比表面積N₂SA(JIS K6217-2準拠)が20~200×10³m²/kg、好ましくは20~150×10³m²/kg、さらに好ましくは25~120×10³m²/kgのものが用いられる。これらの補強性充填剤は、ジエン系ゴム100重量部当り10~130重量部、好ましくは20~100重量部の割合で用いられる。これよりも小さいN₂SA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、耐摩耗性の低下が著しくなる。また、配合割合についても、これより少ない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、伸びと強度とのバランスが悪化し、すなわち硬くて伸び難いゴム材料となる。

20

【0011】

なお、キャップトレッド用としては、シリカが存在することが好ましく、植物性ワックス、鉱石系ワックスおよび動物性ワックスの少なくとも2種類を配合したジエン系ゴムには、ジエン系ゴム100重量部当り20~120重量部、好ましくは30~100重量部のシリカが配合される。シリカとしては、その合成方法によって湿式と乾式との2種類があり、タイヤ用途には性能およびコストの面から、湿式シリカが好んで用いられる。乗用車用空気入りタイヤのトレッド配合にシリカを充填剤として用いることにより、耐摩耗性を犠牲にすることなく、低転がり抵抗とウェット路面でのタイヤ性能を高度に両立させることができる。

30

【0012】

充填剤として用いられるシリカは、ゴムポリマーとの親和性に乏しく、またゴム中ではシリカ同士がシラノ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能を有するので、シリカに求められる諸特性およびジエン系ゴムとの分散性を高めるために、シランカップリング剤がシリカ重量に対して2~18重量%、好ましくは5~10重量%の割合で用いられる。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。

40

【0013】

シランカップリング剤としては、一般式



R' : 炭素数1~3のアルキル基

R : 炭素数1~3のアルキル基

R : 炭素数1~5のアルキレン基

X : 2~4

n : 1~3

で表わされる、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が用いられる。具

50

体的には、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(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。

【0014】

ジエン系ゴム100重量部当り0.1~4.5重量部、好ましくは0.1~2.8重量部の割合で用いられる植物性ワックスとしては、ライスワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス、ジャパンワックス、ウルシろう、サトウキビろう、パームろう等が挙げられ、好ましくはライスワックスが用いられる。その使用割合がこれよりも少ないと、ムーニー粘度が上昇し、またスコーチ・タイムが短くなるばかりではなく、静オゾン試験での改善が行われず、一方これよりも多い割合で用いられると、ブルーミングなどの外観が悪化するようになる。10

【0015】

鉱石系ワックスおよび動物性ワックスは、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。鉱石系ワックスとしては、モンタンワックス、オゾケライトとセレシン、オイルシェルより得られるワックス等が用いられ、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モンタンワックスが用いられる。また動物性ワックスとしては、蜜ろうワックスが好んで用いられる。

【0016】

鉱石系ワックスおよび動物性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、静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、ブルーミングなどの外観の悪化がみられるようになる。20

【0017】

植物性ワックス - 鉱石系ワックス、鉱石系ワックス - 動物性ワックスまたは動物性ワックス - 植物性ワックスの組合せで、植物性ワックス、鉱石系ワックスおよび動物性ワックスの中から選ばれた2種類以上の天然ワックスの融点差は、5以上であることが必要である。ここで、融点とはDSC(自動示差走査熱量計)を用いて、5/分の昇温速度で-20から200まで測定して現われる示差熱曲線のピーク時の温度を指している。このような融点差を示す低温側ワックスとしては好ましくは融点が67以下であり、高温側ワックスとしては好ましくは融点が73以上のものであって、これら両者の合計量がゴム100重量部当り0.5~10.1重量部、好ましくは0.5~5重量部、さらに好ましくは1~3重量部、最も好ましくは1.5~3重量部の割合で用いられる。また、これらの混合割合は、低温側ワックス40~95重量%、好ましくは60~95重量%に対し、高温側ワックス60~5重量%、好ましくは40~5重量%とされる。30

【0018】

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、パラフィンワックス、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。40

【0019】

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イ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ド、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で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、カーカスコード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50

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つの部分を形成させた空気入りタイヤを得ることができる。

【実施例】

【0020】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0021】

参考例(標準例1)

| | 100重量部 | |
|--|--------|---|
| 天然ゴム(RSS#3) | 46 | " |
| カーボンブラック(新日化カーボン製品ニテロン#55S ; N ₂ SA 28 × 10 ³ m ² /kg) | 10 | |
| 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) | 1.5 | " |
| 老化防止剤(フレキシス社製品SANTOFLEX 6PPD) | 3 | " |
| 老化防止剤(同社製品SANTOFLEX RD) | 1 | " |
| 合成ワックス(大内新興化学工業製品サンノック；融点69) | 1.5 | " |
| 合成ワックス(精工化学製品サンタイトR；融点60) | 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) | 12 | " |
| 硫黄(細井化学工業製品5%油処理硫黄) | 1.54 | " |
| 加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラ-NS-P) | 0.9 | " |

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、密閉式バンパ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、オープントロールを用いて、硫黄および加硫促進剤を配合し、混合した。

【0022】

このようにして得られた加硫性天然ゴム組成物を150 で25分間加硫して所定の加硫ゴム試験片を得、天然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。なお、ワックスの融点は島津製作所製自動示差走査熱量計DSC-60Aを用いて、5 /分の昇温速度で-20 から200 まで測定して現れる示差熱曲線のピーク時の温度を融点とした。

ムーニー粘度ML₁₊₄(100) : 標準例1を100とする指数で示し、この値は小さい程よい

30

JIS K6300-1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1を100とする指数で示し、この値は大きい程よい

30

JIS K6300-1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

T95(160) : 標準例1を100とする指数で示し、この値は小さい程よい

JIS K6300-2準拠

常態物性 : 標準例1を100とする指数で示し、この値は大きい小さい程補強性能が高いことを示している

40

JIS K6251準拠；破断強度および破断伸びを測定

静オゾン試験 : JIS K6259準拠；オゾン濃度1ppm、伸長歪40%、下記雰囲気温度の条件下で96時間劣化させた後、ゴム表面の外観を目視で、亀裂の有無および亀裂の大きさで評価

低温静オゾン試験は0 で、また高温静オゾン試験は50 でそれぞれ測定した

(亀裂の有無)

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

50

C : 龜裂が無数に入っている

K : 龜裂がつながり、破断に至っている

(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

5 : 3mm以上の亀裂または切断を起こしそうな状態

【0023】

比較例 1

10

参考例において、2種類の合成ワックスが用いられなかった。

【0024】

比較例 2

参考例において、2種類の合成ワックスの代わりに、次の2種類の植物性ワックス(融点差1)が用いられた。

カルナバワックス(三精産業製品カルナバ2号；融点83) 1重量部

キャンデリラワックス(東亜化成製品TOWAX 132；融点84) 1.5 "

【0025】

比較例 3

参考例において、2種類の合成ワックスの代わりに、次の1種類の植物性ワックスが用いられた。

ライスワックス(東亜化成製品TOWAX 37F；融点78) 2.5 重量部

【0026】

比較例 4

参考例において、2種類の合成ワックスの代わりに、次の1種類の動物性ワックスが用いられた。

蜜ろうワックス(三精産業製品晒蜜ろう；融点60) 2.5 重量部

【0027】

実施例 1

参考例において、2種類の合成ワックスの代わりに、次の2種類の植物性および動物性ワックス(融点差18)が用いられた。

ライスワックス(TOWAX 37F) 1.5 重量部

蜜ろうワックス(晒蜜ろう) 1 "

【0029】

実施例 2

参考例において、2種類の合成ワックスの代わりに、次の2種類の動物性および植物性ワックス(融点差23)が用いられた。

蜜ろうワックス(晒蜜ろう) 1 重量部

カルナバワックス(カルナバ2号) 0.5 "

【0030】

40

実施例 3

参考例において、2種類の合成ワックスの代わりに、次の2種類の動物性および鉱物系ワックス(融点差23)が用いられた。

蜜ろうワックス(晒蜜ろう) 1 重量部

モンタンワックス(三精産業製品；融点83) 1.5 "

【0031】

以上の参考例、各比較例および各実施例で得られた結果は、次の表1に示される。

表 1

| 測定・評価項目 | 参考例 | 比較例 | | | | 実施例 | | | 50 |
|---------|-----|-----|---|---|---|-----|---|---|----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | |

| | | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ムーニー粘度 | 100 | 104 | 102 | 91 | 90 | 98 | 100 | 99 |
| ムーニー・スコート | 100 | 103 | 103 | 106 | 107 | 111 | 106 | 108 |
| T95(加硫時間) | 100 | 99 | 100 | 100 | 100 | 100 | 99 | 100 |
| 常態物性 | | | | | | | | |
| 破断強度 | 100 | 103 | 102 | 100 | 100 | 100 | 102 | 94 |
| 破断伸び | 100 | 98 | 100 | 102 | 100 | 102 | 100 | 95 |
| 静オゾン試験 | | | | | | | | |
| 低温時 | N | B4 | B3 | B3 | A4 | N | N | N |
| 高温時 | C4 | K | C3 | C2 | C3 | C2 | C2 | C2 |

【0032】

10

比較例5(標準例2)

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#300;
 $N_2SA 117 \times 10^3 m^2/kg$)

50 "

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)

1.5 "

老化防止剤(フレキシス社製品SANTOFLEX 6PPD)

3 "

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)

16 "

硫黄(細井化学工業製品5%油処理硫黄)

1.4 "

20

加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラ-NS-P)

0.9 "

以上の各成分を用い、参考例と同様に、混合、加硫および測定または評価が行われた。

【0033】

実施例4

比較例5において、さらに次の2種類の植物性および動物性ワックス(融点差18)が用いられた。ライスワックス(TOWAX 37F) 1 重量部
蜜ろうワックス(晒蜜ろう) 1.5 "

【0034】

30

比較例6(標準例3)

天然ゴム(RSS#3) 75重量部

エポキシ化天然ゴム(クランプーランスガリー社製品ENR25) 25 "

シリカ(ローディア社製品Zeosil 1165MP、

60 "

CTAB比表面積 $155 \times 10^3 m^2/kg$)

カーボンブラック(新日化カーボン製品ニテロン#300;

15 "

 $N_2SA 117 \times 10^3 m^2/kg$)

シランカップリング剤(ダイソー製品CABURAS4) 6 "

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)

1.5 "

老化防止剤(フレキシス社製品SANTOFLEX 6PPD)

3 "

40

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)

16 "

硫黄(細井化学工業製品5%油処理硫黄)

1.8 "

加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラ-CZ)

1.5 "

加硫促進剤(同社製品ノクセラ-D) 2 "

以上の各成分を用い、参考例と同様に、混合、加硫および測定または評価が行われた。

【0035】

実施例5

比較例6において、さらに次の2種類の動物性および鉱物系ワックス(融点差23)が用いられた。

50

蜜ろうワックス(晒蜜ろう)
モンタンワックス(三精産業製品)

1 重量部
1 "

【0036】

以上の実施例4～5および比較例5～6で得られた結果は、次の表2に示される。なお、実施例4は比較例5を標準例2とする指標で示され、また実施例5は比較例3を標準例3とする指標で示される。

表2

| 測定・評価項目 | <u>比較例5</u> | <u>実施例4</u> | <u>比較例6</u> | <u>実施例5</u> | |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|----|
| ムニ-粘度 | 100 | 96 | 100 | 100 | |
| ムニ-スコ-チ | 100 | 106 | 100 | 109 | 10 |
| T95(加硫時間) | 100 | 98 | 100 | 100 | |
| 常態物性 | | | | | |
| 破断強度 | 100 | 104 | 100 | 100 | |
| 破断伸び | 100 | 100 | 100 | 105 | |
| 静オゾン試験 | | | | | |
| 低温時 | C3 | B3 | K | B3 | |
| 高温時 | K | C4 | K | B3 | |

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 6 0 C 1/00

Z

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 9 / 0 0

B 6 0 C 1 / 0 0

C 0 8 L 9 1 / 0 6