

(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2010-116426

(P2010-116426A)

(43) 公開日 平成22年5月27日(2010.5.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 15/00 (2006.01)</b>	CO8L 15/00	4J002
<b>CO8K 3/36 (2006.01)</b>	CO8K 3/36	
<b>CO8K 3/04 (2006.01)</b>	CO8K 3/04	
<b>CO8L 13/00 (2006.01)</b>	CO8L 13/00	
<b>B60C 1/00 (2006.01)</b>	B60C 1/00	

Z  
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-288351 (P2008-288351)	(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20年11月11日(2008.11.11)	(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	中村 典彦 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】 ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】補強性を損なうことなく低発熱性を改良することができるジエン系ゴムポリマーからなるゴム組成物を提供する。

【解決手段】エポキシ化率が20～60モル%のエポキシ化天然ゴム(A)と、カルボキシル基、水酸基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一種の官能基が導入されたジエン系ゴムポリマー(B)と、を含有するゴム組成物である。また、該ゴム組成物をタイヤの少なくとも一部に使用してなる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】**

エポキシ化率が 20 ~ 60 モル% のエポキシ化天然ゴム (A) と、カルボキシル基、水酸基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一種の官能基が導入されたジエン系ゴムポリマー (B) と、を含有するゴム組成物。

**【請求項 2】**

ゴム成分 100 重量部が、前記エポキシ化天然ゴム (A) 20 ~ 80 重量部と、前記ジエン系ゴムポリマー (B) 80 ~ 20 重量部とからなる、請求項 1 記載のゴム組成物。

**【請求項 3】**

シリカ及び / 又はカーボンブラックからなるフィラーを含有する、請求項 1 又は 2 記載のゴム組成物。

10

**【請求項 4】**

前記ジエン系ゴムポリマー (B) が、スチレン - ブタジエンゴム及びポリブタジエンゴムから選択される少なくとも一種である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

**【請求項 5】**

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物をタイヤの少なくとも一部に使用した空気入りタイヤ。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

20

**【0001】**

本発明は、発熱性を改良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空気入りタイヤに関する。

**【背景技術】****【0002】**

自動車の低燃費化の要求は近年ますます高まり、タイヤの転がり抵抗を低減することが強く求められている。転がり抵抗は、ゴム組成物の発熱性と関係することが知られている。そのため、ゴム組成物のヒステリシスを低減すること、すなわち、損失係数 (tan δ) を低く抑えることが、低燃費化には効果的である。

**【0003】**

30

かかる要求に応えるため、スチレン - ブタジエンゴムなどのジエン系合成ゴムにおいて、ポリマー製造時に変性基を添加して、変性ポリマーを作成することが知られている。変性ジエン系ゴムは、未変性ジエン系ゴムに対して、カーボンブラックやシリカ等のフィラーとの親和性を向上させ、反応性を高めることができる。そのため、発熱を抑えて低燃費性を向上させることができる。しかしながら、この手法は、一般にアニオン重合下でしか実施することができず、そのため、ポリマー種がスチレン - ブタジエンゴムやシス含量が低いブタジエンゴムに限定されてしまう。従って、低燃費性は改善することができるものの、補強性が低くなるというデメリットがある。

**【0004】**

40

下記特許文献 1 及び 2 には、天然ゴム系組成物においてフィラーの分散性を向上するため、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合してなる変性天然ゴムと、スチレン - ブタジエンゴム又はブタジエンゴムを 3 級アミノ基で変性してなる変性ジエン系合成ゴムとをブレンドして用いることが開示されている。これら文献では、上記極性基として種々列挙されているが、実際に実施例で用いられているのは 3 級アミノ基であり、従って、3 級アミノ基で変性された変性天然ゴムと 3 級アミノ基で変性された変性ジエン系合成ゴムとの組み合わせを開示したにすぎない。

**【0005】**

50

また、下記特許文献 3 には、アミノ基が導入されたジエン系ゴムと、水酸基及び / 又はエポキシ基が導入されたジエン系ゴムとをブレンドして用いることが開示されている。しかしながら、この文献は、変性ジエン系ゴムとしてスチレン - ブタジエンゴムやブタジエ

ンゴムを対象としたものであり、エポキシ化天然ゴムとの組み合わせについては開示されていない。

【0006】

また、上記文献1～3はいずれも、単にシリカやカーボンブラック等のフィラーの分散性を向上するために、フィラーと相互作用のある官能基を導入した変性ジエン系ゴムをブレンドして用いることを開示したにすぎないものである。

【0007】

一方、下記特許文献4には、セルフ架橋性を有するゴム組成物として、エポキシ化天然ゴムとクロロスルホン化ポリエチレンをブレンドすることが開示されているが、ジエン系ゴムポリマー同士の組み合わせではなく、また、低発熱性と補強性を両立させる点についても沈黙している。

10

【特許文献1】特開2006-152211号公報

【特許文献2】特開2006-152212号公報

【特許文献3】特開2006-036822号公報

【特許文献4】特開2001-329119号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、以上の点に鑑み、補強性を損なうことなく低発熱性を改良することができるジエン系ゴムポリマーからなるゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係るゴム組成物は、エポキシ化率が20～60モル%のエポキシ化天然ゴム(A)と、カルボキシル基、水酸基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一種の官能基が導入されたジエン系ゴムポリマー(B)と、を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の少なくとも一部に使用してなるものである。

【発明の効果】

30

【0011】

本発明によれば、ゴム成分として、上記エポキシ化天然ゴム(A)と上記特定の官能基を有するジエン系ゴムポリマー(B)を組み合わせるにより、補強性を損なうことなく、低発熱性を改良することができる。これは、上記各ポリマーの官能基それぞれによるフィラーの分散性向上効果とともに、エポキシ化天然ゴム(A)のエポキシ基と、ジエン系ゴムポリマー(B)のカルボキシル基、水酸基又はアミノ基とが、反応することにより、両ポリマーが架橋されて、変性ポリマーを用いることによる上記従来補強性の低下を補うことができるためと考えられる。このように補強性を損なうことなく低発熱性を改良することができるので、タイヤに用いた場合に、補強性を維持しつつ、転がり抵抗を低減して低燃費性を向上することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【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】

本発明に係るゴム組成物は、ゴム成分として、エポキシ化率が20～60モル%のエポキシ化天然ゴム(A)と、カルボキシル基、水酸基およびアミノ基から選ばれる少なくとも一種の官能基が導入されたジエン系ゴムポリマー(B)とを併用してなるものである。

【0014】

エポキシ化天然ゴム(A)は、天然ゴムの主鎖の二重結合にエポキシ基が導入されたものであり、例えば、天然ゴムラテックスに過酢酸を反応させることにより得ることができ

50

る。

【0015】

エポキシ化天然ゴム(A)としては、エポキシ化率が20~60モル%のものが用いられる。エポキシ化率が20モル%未満では、シリカ等のフィラーとの親和性が不十分となるだけでなく、ジエン系ゴムポリマー(B)との反応による補強性と低発熱性の改良効果も不十分となる。エポキシ化率が60モル%を超えると、加工性が悪化する。エポキシ化率は、より好ましくは20~30モル%であり、これにより低発熱性の改良効果をより高めることができる。なお、エポキシ化率とは、エポキシ化前の天然ゴムの全二重結合に対する変性率をいう。

【0016】

上記ジエン系ゴムポリマー(B)は、カルボキシル基と水酸基とアミノ基のいずれかを有する変性ジエン系ポリマーである。このようなエポキシ基に対して反応性を有する官能基を導入したジエン系ゴムポリマー(B)を、上記エポキシ化天然ゴム(A)に組み合わせることにより、補強性を損なうことなく低発熱性を改良することができる。なお、ジエン系ゴムポリマー(B)としては、カルボキシル基を含有するジエン系ポリマー単独、水酸基を含有するジエン系ポリマー単独、アミノ基を含有するジエン系ポリマー単独の他、これら官能基を2種以上含有するジエン系ポリマー単独、更には、これら各ポリマーを2種以上併用してもよい。

【0017】

該ジエン系ゴムポリマー(B)において、ベースとなるポリマー種類としては、ジエン系ポリマーである限り、特に限定されず、種々のジエン系合成ポリマーが挙げられる。ジエン系合成ポリマーとしては、共役ジエン系単量体の重合体、又は、共役ジエン系単量体と芳香族ビニル系単量体との共重合体が挙げられる。共役ジエン系単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等が挙げられ、特に1,3-ブタジエン、イソプレンが好適である。また、芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、o-、m-又はp-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、特にスチレンが好適である。ポリマー種類として、具体的には、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソプレンゴム(IR)、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム等が挙げられ、より好ましくはSBR、BRである。

【0018】

カルボキシル基や水酸基、アミノ基を含有するジエン系ポリマー自体は公知であり、その製造方法等は限定されるものではない。例えば、アニオン重合で合成されたポリマーを変性剤で変性することで、カルボキシル基やアミノ基、水酸基を導入してもよく、あるいはまた、乳化重合によりカルボキシル基やアミノ基、水酸基を有する単量体を用いて、ベースポリマーの単量体とともに共重合することでポリマー鎖に導入してもよい。

【0019】

カルボキシル基(-COOH)を含有するカルボキシル基変性ジエン系ゴムポリマーの製造方法としては、特に限定するものではないが、例えば、特開平5-255408号公報等が開示されているように、炭化水素溶媒中、アルキルリチウム触媒を開始剤として共役ジエン系単量体を重合し、活性リビング末端と二酸化炭素を反応させることで、ポリマー末端にカルボキシル基を導入することができる。また、1,2-二重結合を有するポリブタジエンにチオグリコール酸を付加させる等により、ポリマー主鎖中にカルボキシル基を導入してもよい。

【0020】

水酸基を含有する水酸基変性ジエン系ゴムポリマーの製造方法としては、特に限定するものではないが、例えば、WO96/23027等が開示された方法が挙げられる。

【0021】

アミノ基を含有するアミノ基変性ジエン系ゴムポリマーの製造方法としては、特に限定するものではないが、例えば、WO03/029299や特開平9-71687号公報等

10

20

30

40

50

に開示された方法が挙げられる。該アミノ基としては、1級アミノ基だけでなく、2級もしくは3級アミノ基でもよい。

【0022】

ジエン系ゴムポリマー(B)の官能基は、上記の中でも、カルボキシル基及び/又は水酸基が、低発熱性の向上効果により優れるという点から好ましく、より好ましくはカルボキシル基である。

【0023】

上記エポキシ化天然ゴム(A)とジエン系ゴムポリマー(B)の配合比は、ゴム成分100重量部中、エポキシ化天然ゴム(A)20~80重量部と、ジエン系ゴムポリマー(B)80~20重量部であることが好ましい。いずれか一方のポリマーの配合量が20重量部未満では、他方のポリマーとの反応による補強性の改善効果が小さくなる。

【0024】

本発明のゴム組成物には、ゴム成分として、上記エポキシ化天然ゴム(A)とジエン系ゴムポリマー(B)以外の他のジエン系ゴムを、本発明の効果を損なわない範囲内でブレンドしてもよい。そのような他のジエン系ゴムとしては、未変性の各種ジエン系ゴムが挙げられ、例えば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴムなどである。

【0025】

本発明のゴム組成物には、シリカ及び/又はカーボンブラックからなるフィラーを配合してもよい。シリカとカーボンブラックはそれぞれ単独で用いても併用してもよい。フィラーの配合量は特に限定されないが、ゴム成分100重量部に対して20~200重量部であることが好ましく、より好ましくは50~100重量部である。

【0026】

カーボンブラックとしては、特に制限されず、例えば、窒素吸着比表面積(BET)が25~160m<sup>2</sup>/gのコロイダル特性を有するカーボンブラックを使用できる。ここで、カーボンブラックの窒素吸着比表面積はJIS K6217-2に準拠して測定される値である。このようなカーボンブラックとしては、ASTMナンバーのN110、N220、N330、N550、N660などの各種グレードが挙げられる。

【0027】

また、シリカとしては、例えば、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が挙げられるが、中でも破壊特性と低転がり抵抗の両立する湿式シリカが好ましく、また生産性に優れる点からも好ましい。コロイダル特性としては特に限定されないが、例えば、窒素吸着比表面積(BET)が100~300m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。なお、シリカのBETはISO 5794に記載のBET法に記載の方法に準拠し測定される。

【0028】

シリカを用いる場合、前記シリカ量に対して2~20重量%のシランカップリング剤を使用することが好ましく、より好ましくは5~15重量%の範囲で使用される。シランカップリング剤としては、特に限定するものではないが、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(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)テトラスルフィド等のスルフィドシラン、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等の保護化メルカプトシランなどが挙げられる。

【0029】

本発明のゴム組成物には、上記成分の他に、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸、ワックス、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、樹脂類など、一般にゴム組成物において使用される各種添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で限定なく使用することができる。該ゴム組成物は、通常に用いられるバンパーミキサーやロール、ニーダー等の混合機を用いて混練し作成することができる。

10

20

30

40

50

## 【0030】

ゴム組成物の用途は、特に限定されないが、トレッドやサイドウォール、ベルトやプライのトッピングゴム、ビードフィラー、リムストリップ等のタイヤ、コンベアベルト、防振ゴムなどの各種用途が挙げられる。該ゴム組成物をタイヤに用いる場合、常法に従い、例えば140～200で加硫成形することにより、各種空気入りタイヤのゴム部分（トレッドゴムなど）を構成することができる。

## 【実施例】

## 【0031】

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。

## 【0032】

容量1.7リットルの密閉式パンバリーミキサーを使用し、下記表1～4に示す配合に従い、実施例及び比較例のタイヤトレッド用ゴム組成物を調製した。表1～4中の各成分の詳細は、以下の通りである。

## 【0033】

- ・ENR25：エポキシ化率が25モル%のエポキシ化天然ゴム、クンブーランガスリー社製「ENR25」、
- ・ENR50：エポキシ化率が50モル%のエポキシ化天然ゴム、クンブーランガスリー社製「ENR50」、
- ・NR：未変性の天然ゴム、RSS#3、
- ・未変性SBR1：アニオン重合で合成された未変性のスチレン-ブタジエンゴム、ランクセス社製「VSL5025-2HM」（スチレン量=24重量%、ビニル含量=63重量%）、
- ・変性SBR1：アニオン重合で合成されたカルボキシル基を有する変性スチレン-ブタジエンゴム、ランクセス社製「PBR4003」（スチレン量=24重量%、ビニル含量=63重量%）、
- ・未変性SBR2：未変性のスチレン-ブタジエンゴム、日本ゼオン株式会社製「SBR1721」（スチレン量=40重量%、ビニル含量=18重量%）、
- ・変性SBR2：アミノ基を有する変性スチレン-ブタジエンゴム、日本ゼオン株式会社製「#9590」（スチレン量=40重量%、ビニル含量=18重量%）、
- ・未変性BR1：アニオン重合で合成された未変性のポリブタジエンゴム、旭化成株式会社製「ジエンNF35R」（シス1,4含量=32重量%）、
- ・変性BR1：アニオン重合で合成された水酸基を有する変性ポリブタジエンゴム、旭化成株式会社製「タフデンE40」（シス1,4含量=32重量%）。

## 【0034】

なお、未変性SBR1と変性SBR1、未変性SBR2と変性SBR2、及び、未変性BR1と変性BR1は、それぞれ、実質的に変性の有無だけが相違するポリマーである。

## 【0035】

各ゴム組成物には、共通配合として、ゴム成分100重量部に対し、シリカ（エボニック社製「ウルトラジル7000GR」、 $BET = 170 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）75重量部、シランカップリング剤（エボニック社製「Si69」）5.6重量部、鉱物油（アロマオイル、JOMO製「X-140」）30重量部、老化防止剤（N-フェニル-N'-（1,3-ジメチルブチル）-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業株式会社製「ノクラック6C」）2重量部、ステアリン酸（花王株式会社製「工業用ステアリン酸」）2重量部、酸化亜鉛（三井金属鉱業株式会社製「1号亜鉛華」）3重量部、パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製「オゾエース0355」）2重量部、加硫促進剤（N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学工業株式会社製「ノクセラ-N-S-P」）1.5重量部、硫黄（鶴見化学工業株式会社製「5%油処理粉末硫黄」）2重量部を配合した。

## 【0036】

得られた各ゴム組成物について、160 × 30分で加硫して所定形状の試験片を作製

10

20

30

40

50

し、得られた試験片を用いて、低発熱性の指標として  $\tan \delta$  と、補強性の指標として破断強度を下記方法により測定した。

【0037】

・  $\tan \delta$  : JIS K 6394 に準じて、周波数 10 Hz、動歪み 2%、70 の条件で  $\tan \delta$  を測定し、表 1 では比較例 1 の値を、表 2 では比較例 5 の値を、表 3 では比較例 8 の値を、表 4 では比較例 11 の値を、それぞれ 100 とした指数で表示した。数値が小さいほど、 $\tan \delta$  が小さく、従って発熱しにくく良好である。

【0038】

・ 破断強度: JIS K 6251 に準じて、引張試験(ダンベル状 3 号形)を実施して引張り強さを測定し、表 1 では比較例 1 の値を、表 2 では比較例 5 の値を、表 3 では比較例 8 の値を、表 4 では比較例 11 の値を、それぞれ 100 とした指数で表示した。数値が大きいほど、破断強度が大きく、補強性に優れることを示す。

【0039】

結果は表 1 ~ 4 に示すとおりである。未変性ゴム同士を組み合わせた比較例 1, 5, 8, 11 に対して、カルボキシル基や水酸基、アミノ基で変性したジエン系ゴムポリマーを未変性天然ゴムと組み合わせた比較例 2, 6, 9, 12 では、低発熱性は改良されたものの、補強性が低下していた。また、エポキシ化天然ゴムを未変性のジエン系ゴムポリマーと組み合わせた比較例 3, 4, 7, 10, 13 では、低発熱性と補強性の双方が低下していた。これに対し、エポキシ化天然ゴムと上記特定の官能基で変性したジエン系ゴムポリマーとを組み合わせた実施例 1 ~ 5 であると、比較例 1, 5, 8, 11 に対して、補強性を維持しながら、低発熱性が大幅に改良されていた。

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合 (重量部)						
ENR25	30				30	
ENR50		30				30
NR			30	30		
未変性 SBR1			70		70	70
変性 SBR1 (カルボキシル変性)	70	70		70		
$\tan \delta$ (指数)	75	95	100	70	105	125
破断強度 (指数)	100	100	100	90	95	95

【0040】

【表 2】

	実施例 3	比較例 5	比較例 6	比較例 7
配合 (重量部)				
ENR25	50			50
NR		50	50	
未変性 SBR1		50		50
変性 SBR1 (カルボキシル変性)	50		50	
$\tan \delta$ (指数)	90	100	85	105
破断強度 (指数)	105	100	95	95

【0041】

【表 3】

	実施例 4	比較例 8	比較例 9	比較例 10
配合 (重量部)				
ENR 25	70			70
NR		70	70	
未変性BR1		30		30
変性BR1 (水酸基変性)	30		30	
$\tan \delta$ (指数)	90	100	85	110
破断強度 (指数)	100	100	90	95

10

【0042】

【表 4】

	実施例 5	比較例 11	比較例 12	比較例 13
配合 (重量部)				
ENR 25	30			30
NR		30	30	
未変性SBR2		70		70
変性SBR2 (アミン変性)	70		70	
$\tan \delta$ (指数)	90	100	85	105
破断強度 (指数)	100	100	90	95

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC10X AC11W AC11X DA037 DJ016 FD016 FD017 GN01