

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年12月13日(13.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/225564 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 7/00 (2006.01) **C08L 17/00** (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01) **B60C 1/00** (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/020394

(22) 国際出願日: 2018年5月28日(28.05.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-114411 2017年6月9日(09.06.2017) JP

(71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 庄田 靖宏 (SHODA, Yasuhiro); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 角田 克彦 (TSUNODA, Katsuhiko); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION, RUBBER PRODUCT, AND TIRE

(54) 発明の名称: ゴム組成物、ゴム製品、及びタイヤ

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a rubber composition for obtaining a crosslinked rubber composition having excellent crack resistance, a high elongation at break, and a high strength at break; a rubber product; and a tire, the rubber product and the tire being obtained using said rubber composition. This rubber composition is characterized by being formed by mixing a rubber component (A) containing at least 30 mass% total of a natural rubber and a synthetic isoprene rubber, at least one (B) selected from among a recycled rubber and a powdery rubber, and a polyhydric alcohol (C) having three or more hydroxyl groups in one molecule.

(57) 要約: 本発明の目的は、耐亀裂性に優れ、破断伸び及び破断応力が高い架橋ゴム組成物が得られるゴム組成物を提供することである。更に、前記ゴム組成物を用いてなるゴム製品、及びタイヤを提供することである。本発明のゴム組成物は、天然ゴム及び合成イソプレンゴムを合計して30質量%以上含むゴム成分(A)、再生ゴム及び粉ゴムから選択される少なくとも1つ(B)、及び1分子中に3以上の水酸基を有する多価アルコール(C)を配合してなることを特徴とする。



WO 2018/225564 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物、ゴム製品、及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物、ゴム製品、及びタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境負荷低減の観点から、廃ゴム製品をリサイクルした再生原材料（再生ゴム、再生粉ゴム等）のタイヤ用途への活用が望まれている。しかし、単純に再生原材料を配合しただけでは、耐亀裂性が低下してしまうなどの問題点があった。

特許文献1には、再生ゴムを配合しながら破断強度の低下及び耐エッジ切れ性の悪化を可及的に小さくし、かつシュリンク防止性を向上するようにしたキャップトレッド用ゴム組成物を提供することを目的として、ジエン系ゴム成分100質量部に対して再生ゴムを1～10質量部、及びカーボンブラックを20質量部以上含む充填材を30～150質量部含有し、前記カーボンブラックが特定のCTAB吸着比表面積及び24M4DBP吸油量を有し、前記再生ゴムが特定のムーニー粘度及び天然ゴム再生比率を有することを特徴とするゴム組成物が開示されている。

また、特許文献2には、ゴム原材料の増量剤として再生ゴム及び炭酸カルシウムを配合しながら、ゴム組成物の破断強度を実用レベルに維持可能にしたアンダートレッド用ゴム組成物を提供することを目的として、特定のジエン系ゴム100質量部に対し、再生ゴムを10～30質量部、炭酸カルシウムを1～24質量部配合したアンダートレッド用ゴム組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-298910号公報

特許文献2：特開2010-65137号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、再生ゴム及び粉ゴムから選択される少なくとも1つが配合されており、ゴム組成物の全質量に占める再生原材料の比率が高く、かつ耐亀裂性に優れ、破断伸び及び破断応力が高い架橋ゴム組成物が得られるゴム組成物を提供することである。更に、本発明は、前記ゴム組成物を用いてなるゴム製品、及び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

[0005] 本発明者は鋭意検討した結果、ゴム成分と、再生ゴム及び粉ゴムから選ばれる少なくとも1つとを含有するゴム組成物に対して、特定の多価アルコールを配合することにより、上記の課題を解決しうることを見出した。

[0006] すなわち、本発明は、以下の<1>～<9>に関する。

<1> 天然ゴム及び合成イソプレンゴムを合計して30質量%以上含むゴム成分(A)、再生ゴム及び粉ゴムから選択される少なくとも1つ(B)、及び1分子中に3以上の水酸基を有する多価アルコール(C)を配合してなることを特徴とするゴム組成物。

<2> 前記多価アルコール(C)が直鎖脂肪族炭化水素に3以上の水酸基が置換した直鎖多価アルコールである、<1>に記載のゴム組成物。

<3> 前記多価アルコール(C)が1分子中に有する水酸基の数が、1分子中の炭素原子の数の半分より多い、<1>又は<2>に記載のゴム組成物。

<4> 前記多価アルコール(C)の融点が170℃以下である、<1>～<3>のいずれか1つに記載のゴム組成物。

<5> 前記ゴム成分(A)100質量部に対する多価アルコール(C)の含有量が1～6質量部である、<1>～<4>のいずれか1つに記載のゴム組成物。

<6> 前記ゴム成分(A)100質量部に対する再生ゴム及び粉ゴムから選択される少なくとも1つ(B)の含有量が10質量部以上である、<1>

>~<5>のいずれか1つに記載のゴム組成物。

<7> 前記ゴム成分(A)中の天然ゴム及び合成イソプレンゴムの合計含有量が50質量%以上である、<1>~<6>のいずれか1つに記載のゴム組成物。

<8> <1>~<7>のいずれか1つに記載のゴム組成物を用いてなるゴム製品。

<9> <1>~<7>のいずれか1つに記載のゴム組成物を用いてなるタイヤ。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、再生ゴム及び粉ゴムから選択される少なくとも1つが配合されていても、耐亀裂性に優れ、破断伸び及び破断応力が高い架橋ゴム組成物が得られるゴム組成物を提供することができる。更に、本発明によれば、前記ゴム組成物を用いてなるゴム製品、及びタイヤを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下に、本発明をその実施形態に基づき詳細に例示説明する。なお、以下の説明において、数値範囲を示す「A~B」の記載は、端点であるA及びBを含む数値範囲を表し、「A以上B以下」(A<Bの場合)、又は「A以下B以上」(A>Bの場合)を表す。

また、質量部及び質量%は、それぞれ、重量部及び重量%と同義である。

[0009] [ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、天然ゴム及び合成イソプレンゴムを合計して30質量%以上含むゴム成分(A)(以下、「成分A」ともいう。)、再生ゴム及び粉ゴムから選択される少なくとも1つ(B)(以下、「成分B」ともいう。)、及び1分子中に3以上の水酸基を有する多価アルコール(C)(以下、「成分C」ともいう。)を配合してなることを特徴とする。

従来、再生ゴム及び／又は粉ゴムを配合してなるゴム組成物を架橋させて得られる架橋ゴム組成物は、再生ゴム及び粉ゴムが配合されていないゴム組

成物に比べて、耐亀裂性や破断伸び及び破断応力等が劣化するという問題があり、その改善が望まれていた。特許文献１に記載の発明では、ゴム成分１００質量部に対する再生ゴムの含有量の上限が１０質量部であり、より多くの再生ゴムを配合可能なゴム組成物が求められている。また、特許文献２に記載の発明では、タイヤトレッドに適用できておらず、アンダーゴムへの適用に止まっている。

本発明者等は鋭意検討することによって、特定の多価アルコールを配合することで、再生ゴム及び／又は粉ゴムの配合による耐亀裂性や、破断伸び及び破断応力等の劣化が抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。その詳細な機構は不明であるが、一部は以下のように推定される。

すなわち、その理由は不明であるものの、天然ゴム及び合成イソプレングムを合計して３０質量％以上含むゴム成分と、再生ゴム及び／又は粉ゴムとを含有するゴム組成物に対して、特定の多価アルコールを配合すると、特定の多価アルコールがこれらの成分と相互作用することで、耐亀裂性や、破断伸び及び破断応力が向上したものと推定される。

以下、本発明について詳細に説明する。

[0010] <ゴム成分（Ａ）>

本発明のゴム組成物は、ゴム成分（Ａ）を含有し、ゴム成分（Ａ）は天然ゴム及び合成イソプレングムを合計して３０質量％以上含む。なお、ゴム成分（Ａ）は、再生ゴム及び粉ゴムを除くゴム成分である。

架橋ゴム組成物の耐亀裂性、破断伸び及び破断応力をより向上させる観点から、ゴム成分（Ａ）中の天然ゴム及び合成イソプレングムの合計含有量は、３０質量％以上であり、好ましくは５０質量％、より好ましくは７０質量％以上、更に好ましくは８０質量％以上、より更に好ましくは９０質量％以上、最も好ましくは天然ゴム及び合成イソプレングムのみからなることである。すなわち、天然ゴム及び合成イソプレングムの合計量がゴム成分の１００質量％であることが特に好ましい。

なお、ゴム成分として、天然ゴム及び合成イソプレングムの両方を含有し

ていてもよく、いずれか一方のみを含有していてもよく、特に限定されないが、少なくとも天然ゴムを含有することが好ましく、天然ゴム及び合成イソプレンゴムのうち、天然ゴムのみを含有することがより好ましい。

[0011] ゴム成分（A）として、上述した天然ゴム及び合成イソプレンゴムに加え、合成イソプレンゴムを除く、その他の合成ゴムを含有していてもよい。

その他の合成ゴムとしては特に限定されないが、合成ジエン系ゴムが好ましく例示される。合成ジエン系ゴムとしては、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、エチレンープロピレンージエン三元共重合体ゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム等が例示される。これらのその他の合成ゴムは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0012] 再生原材料としては、再生ゴムや粉ゴム等が挙げられる。これらの再生原材料を配合することで、環境負荷を低減することができる。環境負荷低減と耐亀裂性の両立の観点から、再生原材料の比率が1～25％であることが好ましく、4～20％であることがより好ましい。ここで、再生原材料の比率は、再生原材料の質量〔phr〕／ゴム組成物の全質量〔phr〕とする。

[0013] <再生ゴム及び粉ゴムから選択される少なくとも1つ（B）>

本発明のゴム組成物は、再生ゴム及び粉ゴムから選択される少なくとも1つ（B）を含有する。なお、成分Bとして、再生ゴムを単独で使用してもよく、粉ゴスを単独で使用してもよく、再生ゴムと粉ゴムとを併用してもよく、特に限定されない。これらの中でも、成分Bとして、少なくとも再生ゴムを含有することが好ましく、再生ゴムのみを含有することがより好ましい。

以下、再生ゴム及び粉ゴムのそれぞれについて詳述する。

[0014] [再生ゴム]

本発明で使用する再生ゴムとしては、市販の再生ゴムを使用することができる。再生ゴムとは、JIS K6313-2012に規定された自動車用タイヤ、チューブ及びその他のゴム製品の使用済みのゴムなどを再生したものの並びにこれと同等の性状を有するものとする。なお、粉状のものは除く。

また、再生ゴムは、脱硫処理が施される。

再生ゴムの種類は、チューブ再生ゴム、タイヤ再生ゴム、及びその他の再生ゴムよりなる群から選ばれるいずれでもよく、複数の種類を組み合わせることもできる。これらの中でも、タイヤ再生ゴムが好ましい。

再生ゴムの製造方法としては特に限定されず、オイルパン法、リクレメーター法など、公知の方法を採用すればよい。

[0015] また、再生ゴム中のゴム成分は、天然ゴム含有比率が好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは70質量%である。天然ゴム含有比率が上記範囲内であると、優れた耐亀裂性、破断伸び及び破断応力が得られる。なお、再生ゴム中の天然ゴム含有比率は、熱分解ガスクロマトグラフィー（PyGC）の測定により求められる値をいう。

[0016] [粉ゴム]

粉ゴムは、粉末ゴムとも呼ばれ、廃ゴム製品をリサイクルした加硫粉ゴム（再生粉ゴム）である。この粉ゴムの原料となる廃ゴムのゴム種は特に限定されるものではなく、天然ゴム及び合成ゴムの中から選択される少なくとも1種含むものであればよい。合成ゴムとしてはジエン系ゴムが好ましく、例えば、ポリイソプレングム、スチレンーブタジエン共重合体ゴム、高シスー1，4ーポリブタジエンゴム、低シスー1，4ーポリブタジエンゴム、エチレンープロピレンージエン三元共重合体、クロロプレングム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム等が挙げられる。

[0017] 本発明に用いられる粉ゴムの製造方法は、特に限定されないが、例えば、以下のようにして製造される。

具体的には、チップ状に処理されたゴム原材料を微粉碎手段によって、必要に応じて固着防止剤を添加しながら、荒粉碎、中粉碎、及び仕上げ粉碎によって荒粉碎ゴムから中粉碎ゴムを経て微粉碎ゴムに順次仕上げていく微粉碎工程（A）と、上記微粉碎ゴムを分級して少なくともその一部を微粉ゴム製品として回収する分級回収工程（B）を有する微粉碎ゴム処理方法が例示

される。

更に、詳細に説明すると、下記の3工程を備えていることが好ましい。

予備粉砕工程（Y）：ゴムチップを予備粉砕手段である予備粉砕機によって細粉砕ゴムに加工する。但し、予備粉砕工程は必要に応じて上記製法に組み込まれる、選択的な工程である。

微粉砕工程（A）：上記細粉砕ゴムを微粉砕手段である微粉砕機によって、必要に応じて固着防止剤を添加しながら段階的に粉砕して最終的に微粉砕ゴムに仕上げる。

分級回収工程（B）：分級手段である分級機により上記微粉砕ゴムを所定の粒径を有する粉ゴム（所定の粒径より小さい粒径を有する微粉ゴムを含む。）とそれ以外のものに分級（選別）して製品として回収する。分級に当たっては、所定の篩目開きのASTM D5603-01（2008）に規定されたメッシュの篩を用いればよい。

予備粉砕工程（Y）においては、例えば廃タイヤ（ビートワイヤ、スチールベルト及びプライなどタイヤ補強材除去処理済）を幾つかに切断したカットタイヤを所定の大きさに破砕したゴムチップ（タイヤチップ）をゴム原材料として予備粉砕機に投入し、粉砕室内に設けられている粉砕部によって細粉砕ゴムに加工する。予備粉砕機に供給するゴムチップは適宜であるが、1mm～8mm程度の大きさにカットしておくことが、細粉砕ゴムの粒径を小さくするのに役立つ。ゴムチップに対して予め加熱しておくことによって、予備粉砕機による細粉砕を円滑にするが、通常で温度で処理することになんらの問題はなく、予熱の付加作業をするか否かは適宜選択される。

またゴムチップを予備粉砕機で複数回繰り返して粉砕することにより、小さい粒径の細粉砕ゴムを生産することができる。

ゴムチップの大きさの範囲は1mm～8mmに限られないが、ゴムチップの大きさを上記範囲内にすることで、予備粉砕工程（Y）以前において粉砕加工に手間をかけることなく、予備粉砕工程（Y）における粉砕効率の低下が抑制される。

予備粉砕機としては、ゴムチップを攪拌粉砕する押出機、ロールによって粉砕するロール粉砕機など適宜のものが選択される。

[0018] 微粉砕工程（A）においては、予備粉砕機で処理された上記細粉砕ゴムは微粉砕機によって荒粉砕から中粉砕を経て仕上げ粉砕されて微粉砕ゴムに加工される。微粉砕機は荒粉砕部、中粉砕部及び仕上げ粉砕部を上段（又は上流）から下段（又は下流）に向けて連続的に配置しているロール粉砕手段が好ましい。仕上げ粉砕工程で処理された微粉砕ゴムは分級回収工程（B）における分級機へ送られる。

[0019] 微粉砕工程において、必要に応じて添加される固着防止剤は、荒粉砕部、中粉砕部及び仕上げ粉砕部の上部に配置してある攪拌器に供給され、攪拌器内で粉砕ゴムと均一に攪拌されて上記荒粉砕部、中粉砕部及び仕上げ粉砕部にそれぞれ投入される。

固着防止剤は、充填材（炭酸カルシウム、アルミナ、酸化亜鉛等）や補強材（カーボンブラック、タルク、シリカなど）が適当である。固着防止剤の種類は、製造コスト、微粉砕ゴムの用途などを考慮して適宜選択される。

固着防止剤を添加することによって粉砕ゴムの表面がコーティングされ、粉砕ゴム同士が再び付着結合することが抑制され、分級機による分級（選別）が効率的にかつ容易となる利点がある。この種の利点を確保しながらも、固着防止剤の添加量が少ないことがコストダウンに寄与し、タイヤの原材料として再利用するのに好都合である。

[0020] また、原料ゴムの粉砕方法は、上記の方法に限定されるものではなく、冷凍粉砕する方法、石臼式の粉砕方法、押出機による粉砕方法などを採用してもよい。冷凍粉砕する方法では、必要に応じて予めカッターミル等で細粉砕した後、液体窒素等を用いてゴムを冷凍（凍結）させた後に粉砕することが好ましい。

[0021] 本発明において、粉ゴムの粒径は、80メッシュ以上であることが好ましい。ここで、80メッシュの粉ゴムとは、ASTM D563-01（2008）に規定された80メッシュの篩を通過した粉ゴムをいう。

粉ゴムの粒径は、40～80メッシュであることがより好ましく、50～70メッシュであることが更に好ましい。

[0022] 本発明において、成分Bは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本発明のゴム組成物において、ゴム成分(A)100質量部に対する成分Bの含有量は、環境への配慮から、多いことが好ましく、合計して、より好ましくは10質量部以上である。

また、耐亀裂性、破断伸び、及び破断応力に優れる架橋ゴム組成物を得る観点から、ゴム成分100質量部に対する成分Bの含有量は、好ましくは100質量部以下、より好ましくは50質量部以下、更に好ましくは30質量部以下、より更に好ましくは15質量部以下である。

[0023] <多価アルコール(C)>

本発明のゴム組成物は、1分子中に3以上の水酸基を有する多価アルコール(C)（単に、「多価アルコール(C)」ともいう。）を含有する、多価アルコール(C)を含有することにより、耐亀裂性、破断伸び及び破断応力が向上する。

多価アルコール(C)は、1分子中に3以上の水酸基を有する。1分子中に有する水酸基の数は、耐亀裂性、破断伸び及び破断応力の観点からは、多いことが好ましく、好ましくは4以上、より好ましくは5以上である。また、ゴム組成物の良好な混練性が得られる融点とするためには、1分子中に有する水酸基の数は、好ましくは10以下であり、より好ましくは8以下である。

[0024] 多価アルコール(C)は、脂肪族多価アルコール、脂環式多価アルコール、芳香族多価アルコールのいずれでもよいが、効果及び所望の融点を得る観点から、脂肪族多価アルコール又は脂環式多価アルコールであることが好ましく、脂肪族多価アルコールであることがより好ましい。すなわち、多価アルコールは、鎖状の多価アルコールであることが好ましい。

多価アルコールが環状構造を有しないことにより、所望の融点を得られると共に、耐亀裂性により優れた架橋ゴム組成物が得られるので好ましい。

なお、脂肪族多価アルコールは、直鎖状又は分岐の脂肪族炭化水素に3以上の水酸基が置換した化合物であることが好ましく、直鎖脂肪族炭化水素に3以上の水酸基が置換した直鎖多価アルコールであることがより好ましい。前記脂肪族炭化水素は、飽和脂肪族炭化水素及び不飽和脂肪族炭化水素のいずれでもよいが、飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。

- [0025] 多価アルコール（C）が1分子中に有する水酸基の数は、多価アルコール（C）の1分子中の炭素原子の数の半分より多いことが好ましい。すなわち、多価アルコール（C）が1分子中に有する水酸基の数を N_{OH} 、1分子中の炭素原子の数を N_C としたとき、下記式（A）が成立することが好ましい。

$$N_{OH} > N_C / 2 \quad (A)$$

上記式（A）が成立すると、より耐亀裂性、破断伸び及び破断応力に優れた架橋ゴム組成物が得られるので好ましい。

なお、 N_{OH} / N_C は、0.5を超えることが好ましく、より好ましくは0.65以上、更に好ましくは0.8以上、より更に好ましくは0.9以上である。

- [0026] 多価アルコール（C）の融点は、混練中に多価アルコール（C）をゴム成分中に均一に分散させる観点から、好ましくは170℃以下、より好ましくは160℃以下、更に好ましくは145℃以下、より更に好ましくは130℃以下である。

- [0027] 多価アルコール（C）の沸点は、ゴム組成物の混練時及び架橋時に多価アルコール（C）の揮発を抑制する観点から、好ましくは160℃以上、より好ましくは180℃以上、更に好ましくは200℃以上である。また、特に上限は規定されないが、好ましくは500℃以下、より好ましくは400℃以下である。

- [0028] 多価アルコール（C）としては、糖アルコール類が例示され、具体的には、エリスリトール（沸点＝329～331℃、融点＝121℃）、トレイトール（沸点＝330℃、融点＝88～90℃）等のテトリオール類；アラビトール、キシリトール（沸点＝216℃、融点＝92～96℃）、リビトール

ル等のペンチトール類；ソルビトール（沸点＝296℃、融点＝95℃）、マンニトール（沸点＝290～295℃、融点＝166～168℃）、ガラクトース等のヘキシトール類；ボレミトール等のヘプチトール類；D-エリスロ-D-ガラクトオクチトール等のオクチトール類；ノニトール類；デシトール類が挙げられる。

これらの糖アルコール類の立体配置には制限はなく、D体でもL体でもよく、D体とL体を任意の比率で有するDL体であってもよい。

これらの中でも、本発明において、マンニトール、ガラクトース、キシリトール、ソルビトールが好ましく例示され、キシリトール、ソルビトールがより好ましく、ソルビトールが更に好ましい。

[0029] 本発明のゴム組成物中、ゴム成分（A）100質量部に対する多価アルコール（C）の含有量は好ましくは1～6質量部である。多価アルコール（C）の含有量が上記範囲内であると、耐き裂性、破断伸び、及び破断応力に優れた架橋ゴム組成物が得られるので好ましい。

ゴム組成物中のゴム成分（A）100質量部に対する多価アルコール（C）の含有量は、より好ましくは1.5～5.5質量部、更に好ましくは1.5～4.5質量部、より更に好ましくは1.5～4.0質量部である。

[0030] ＜その他の成分＞

本発明のゴム組成物は、上述した成分に加え、他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、特に限定されず、ゴム工業界で通常使用される添加剤、例えば、カーボンブラック、シリカ、水酸化アルミニウム等の充填材、軟化剤、老化防止剤、加硫促進剤、加硫剤（例えば、硫黄）、加硫促進剤、加硫促進助剤（例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸等の脂肪酸）、加硫遅延剤、シランカップリング剤、樹脂、オイル等を、本発明の目的を害しない範囲で適宜選択して配合してもよい。

[0031] ＜ゴム組成物の調製＞

本発明のゴム組成物は、上述した各成分を配合して、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を使用して混練りすることに

よって製造することができる。

ここで、成分A、成分B及び成分C等の配合量は、ゴム成分中の含有量として既述した量と同じである。

各成分の混練は、全一段階で行ってもよく、二段階以上に分けて行ってもよく、例えば、第一段階において、成分A～成分C、並びに加硫剤及び加硫促進剤以外のその他の配合成分を混練し、第二段階において、加硫剤及び加硫促進剤を混練する方法が挙げられる。

混練の第一段階の最高温度は、130～170℃とすることが好ましく、第二段階の最高温度は、90～120℃とすることが好ましい。

[0032] [架橋ゴム組成物]

本発明の架橋ゴム組成物は、上述した本発明のゴム組成物を架橋してなる。

ゴム組成物の架橋方法は特に限定されず、公知の架橋方法を適用することができる。なお、未加硫のゴム組成物を成形後に架橋してもよく、予備架橋工程等を経て、一旦未架橋のゴム組成物から半架橋のゴムを得た後、これを用いて成形後、更に本架橋して得てもよい。

[0033] [ゴム製品及びタイヤ]

なお、本発明のゴム組成物及び架橋ゴム組成物は、種々のゴム製品に使用され、タイヤのトレッド部材として好適であり、特に空気入りタイヤのトレッド部材として好適である。空気入りタイヤに充填する気体としては、通常の、又は酸素分圧を調整した空気他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスが例示される。

なお、本発明のゴム組成物又は架橋ゴム組成物をタイヤに使用する場合、タイヤのトレッド部材に限定されるものではなく、ベーストレッド、サイドウォール、サイド補強ゴム、ビードフィラー等に用いてもよい。

また、タイヤ用途以外にも、防振ゴム、免震ゴム、ベルト（コンベアベルト）、ゴムクローラ、各種ホース、モランなどに本発明のゴム組成物を使用することができる。

実施例

[0034] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0035] [ゴム組成物の配合成分]

各実施例及び比較例のゴム組成物に配合される成分は、以下の通りである。

<ゴム成分 (A)>

- ・天然ゴム：TSR20
- ・BR：BR 150L、宇部興産（株）製
- ・SBR：T2000、旭化成ケミカルズ（株）製

<再生ゴム及び粉ゴムから選択される少なくとも1つ (B)>

- ・再生ゴムA：村岡ゴム工業（株）製、天然ゴム：73%
- ・粉ゴム：米Lehigh社製、天然ゴム：67%

<多価アルコール (C)>

- ・多価アルコールA：ソルビトール（関東化学（株）製、水酸基数：6、水酸基数／炭素数=1）
- ・多価アルコールB：キシリトール（和光純薬工業（株）製、水酸基数：5、水酸基数／炭素数=1）
- ・アルコールa：1-ノナノール（和光純薬工業（株）製、水酸基数：1、水酸基数／炭素数=1／9）

[0036] <その他>

- ・カーボンブラック：SAF (ASAHI #105、旭カーボン（株）製)
- ・酸化亜鉛：ハクスイテック（株）製
- ・ワックス：マイクロクリスタリンワックス (Selected microcrystalline wax、精工化学（株）製)
- ・樹脂：DCPD resin、日本合成樹脂（株）製、
- ・老化防止剤6C：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（ノクラック6C、大内新興化学工業（株）製)

・加硫促進剤CZ：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（ノクセラーCZ-G（Nocceler CZ-G）、大内新興化学工業（株）製）

・加硫促進剤DPG：ジフェニルグアニジン（SOXINOLD、住友化学（株）製）

・加硫促進剤MBTS：ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド（ノクセラーDM-P、大内新興化学工業（株）製）

・加硫促進剤NS：N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（ノクセラーNS-P、大内新興化学工業（株）製）

ここで、表中の再生原材料比率は、再生原材料の質量 [phr] / ゴム組成物の全質量 [phr] として求めた。

[0037] [評価]

以下の実施例及び比較例における評価は、以下のように行った。

(1) 耐亀裂性

得られたそれぞれのゴム組成物のサンプルについて、加硫処理を施した後、引張試験装置（（株）島津製作所製）を使用し、JIS K6252に従い、トラウザ形で引き裂き強度を測定した。

実施例1～7、比較例1～6については、比較例1のサンプルの引き裂き強度を100としたときの指数比で表示し、表1に示す。当該値が大きい程、耐亀裂性に優れていることを示す。

[0038] (2) 破断伸び（切断時伸び、EB）、破断応力（切断時引張強さ、TB）

JIS K6251：2010に準じて、引張速度300mm/min、高温（100℃）にて測定した。

なお、評価については、比較例1の破断伸び及び破断応力を100としたときの指数として示した。数値が大きいほど、破断伸び及び破断応力が大きいことを示す。

[0039] （実施例1～7、及び比較例1～6）

表1に示す配合処方にて、バンバリーミキサーを用いて、上述したゴム組

成物の配合成分を混練し、サンプルとなるゴム組成物を調製した。なお、混練の最終段階において、加硫剤である硫黄、及び加硫促進剤を配合した。

得られたゴム組成物を、145℃にて20分間加硫し、架橋（加硫）ゴム組成物を作製し、該架橋ゴム組成物を用いて、上述の方法にて、耐亀裂性、破断伸び、及び破断応力を評価した。なお、比較例1の評価を100として評価した。

[0040]

[表1]

表1		実施例										比較例				比較例	比較例	比較例																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
		1	2	3	4	5	1	2	6	3	7	4	5	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
ゴム組成物	天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	10

[0041] 表1から明らかなように、特定の多価アルコールを含有することで、耐亀裂性に優れ、破断伸び及び破断応力が高い架橋ゴム組成物が得られるゴム組成物が得られた。

産業上の利用可能性

[0042] 本発明によれば、耐亀裂性に優れ、破断伸び及び破断応力が高い架橋ゴム組成物が得られるゴム組成物を提供することができる。更に、本発明によれば、優れた耐亀裂性、破断伸び及び破断応力を有するタイヤ等のゴム製品を提供することが期待される。

請求の範囲

- [請求項1] 天然ゴム及び合成イソプレンゴムを合計して30質量%以上含むゴム成分（A）、再生ゴム及び粉ゴムから選択される少なくとも1つ（B）、及び1分子中に3以上の水酸基を有する多価アルコール（C）を配合してなることを特徴とする
ゴム組成物。
- [請求項2] 前記多価アルコール（C）が直鎖脂肪族炭化水素に3以上の水酸基が置換した直鎖多価アルコールである、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記多価アルコール（C）が1分子中に有する水酸基の数が、1分子中の炭素原子の数の半分より多い、請求項1又は2に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 前記多価アルコール（C）の融点が170℃以下である、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] 前記ゴム成分（A）100質量部に対する多価アルコール（C）の含有量が1～6質量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項6] 前記ゴム成分（A）100質量部に対する再生ゴム及び粉ゴムから選択される少なくとも1つ（B）の含有量が10質量部以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項7] 前記ゴム成分（A）中の天然ゴム及び合成イソプレンゴムの合計含有量が50質量%以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のゴム組成物を用いてなるゴム製品。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれか1項に記載のゴム組成物を用いてなるタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/020394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L7/00 (2006.01)i, C08K5/053 (2006.01)i, C08L9/00 (2006.01)i,
C08L17/00 (2006.01)i, B60C1/00 (2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L7/00, C08K5/053, C08L9/00, C08L17/00, B60C1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2016-108421 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 20 June 2016, claims, paragraph [0026], examples 1-3, comparative example 4, etc. (Family: none)	1-4, 6-9 5
X A	JP 11-310009 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 09 November 1999, claims, table 4, etc. (Family: none)	1-2, 4-9 3
Y	JP 2013-213129 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 17 October 2013, claims, examples 1-4, etc. (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 August 2018 (17.08.2018)

Date of mailing of the international search report
28 August 2018 (28.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/020394

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104231345 A (ZHU, Qigui) 24 December 2014, claims, example 1, etc. (Family: none)	1-9
Y	JP 2-202934 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 13 August 1990, claims, examples 1-5, 7-8, etc. (Family: none)	1-9
Y	JP 7-118457 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 09 May 1995, claims, examples 1-5, etc. (Family: none)	1-9
Y	JP 56-10534 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 03 February 1981, claims (Family: none)	1-9
Y	JP 2008-266381 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 06 November 2008, claims (Family: none)	1-9
Y	JP 2007-217558 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 30 August 2007, claims (Family: none)	1-9
A	JP 2013-213125 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 17 October 2013 (Family: none)	1-9
A	JP 2015-218251 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 07 December 2015 (Family: none)	1-9
A	WO 2017/061441 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 13 April 2017 (Family: none)	1-9
A	WO 2017/061442 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 13 April 2017 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L7/00(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L17/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L7/00, C08K5/053, C08L9/00, C08L17/00, B60C1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2016-108421 A (株式会社ブリヂストン) 2016.06.20, 特許請求の範囲, [0026], 実施例 1-3, 比較例 4 等 (ファミリーなし)	1-4, 6-9 5
X A	JP 11-310009 A (横浜ゴム株式会社) 1999.11.09, 特許請求の範囲, 表 4 等 (ファミリーなし)	1-2, 4-9 3
Y	JP 2013-213129 A (横浜ゴム株式会社) 2013.10.17, 特許請求の範囲, 実施例 1-4 等 (ファミリーなし)	1-9

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.08.2018

国際調査報告の発送日

28.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

1202

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	CN 104231345 A (ZHU Qigui) 2014. 12. 24, 特許請求の範囲, 実施例 1 等 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2-202934 A (株式会社ブリヂストン) 1990. 08. 13, 特許請求の範囲, 実施例 1-5, 7-8 等 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 7-118457 A (住友化学工業株式会社) 1995. 05. 09, 特許請求の範囲, 実施例 1-5 等 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 56-10534 A (日本合成ゴム株式会社) 1981. 02. 03, 特許請求の範囲等 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2008-266381 A (住友ゴム工業株式会社) 2008. 11. 06, 特許請求の範囲等 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2007-217558 A (株式会社ブリヂストン) 2007. 08. 30, 特許請求の範囲等 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-213125 A (横浜ゴム株式会社) 2013. 10. 17, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2015-218251 A (横浜ゴム株式会社) 2015. 12. 07, (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2017/061441 A1 (株式会社ブリヂストン) 2017. 04. 13, (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2017/061442 A1 (株式会社ブリヂストン) 2017. 04. 13, (ファミリーなし)	1-9