

## (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

2012年11月1日(01.11.2012)

(10) 国際公開番号

WO 2012/147746 A1

## (51) 国際特許分類:

*C08J 3/20* (2006.01)      *C08K 5/40* (2006.01)  
*C08K 3/00* (2006.01)      *C08K 5/405* (2006.01)  
*C08K 3/04* (2006.01)      *C08K 5/44* (2006.01)  
*C08K 3/36* (2006.01)      *C08K 5/47* (2006.01)  
*C08K 5/31* (2006.01)      *C08K 5/54* (2006.01)  
*C08K 5/38* (2006.01)      *C08K 5/548* (2006.01)  
*C08K 5/39* (2006.01)      *C08L 21/00* (2006.01)

## (21) 国際出願番号:

PCT/JP2012/060979

## (22) 国際出願日:

2012年4月24日(24.04.2012)

## (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 2011-102366 2011年4月28日(28.04.2011) JP

## (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).

## (72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平田 成邦 (HIRATA, Narukuni) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 大場 丈司 (OBA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 渡辺 悟 (WATANABE, Satoru) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1

- 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 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 ブリヂストン虎ノ門ビル6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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), エヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## 添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

## (54) Title: METHOD FOR PRODUCING RUBBER COMPOSITION

## (54) 発明の名称: ゴム組成物の製造方法

(57) Abstract: The invention is a method for producing a rubber composition comprising a filler containing a rubber component (A) formed from at least one selected from natural rubbers and synthetic diene rubbers; a filler including an inorganic filler (B); a silane coupling agent (C); and a vulcanization promoter (D). By kneading the rubber composition in multiple steps such that during the first step of kneading, the rubber component (A), all or a portion of the inorganic filler (B), all or a portion of the silane coupling agent (C), and the vulcanization promoter (D) are added and kneaded and the specific energy of kneading in the first step (where the specific energy is found by dividing the amount of electricity consumed by the motor of the kneading unit in the first step of kneading by the total mass of the rubber composition) is 0.05 to 1.50 kWh/kg, it is possible to obtain a rubber composition with which coupling function activity is further increased, preferably the amount of heat generated is low, and abrasion resistance is good.

(57) 要約: 本発明は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムから選ばれる少なくとも1種からなるゴム成分(A)、無機充填材(B)を含む充填材、シランカップリング剤(C)及び加硫促進剤(D)を含むゴム組成物の製造方法であって、該ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階で該ゴム成分(A)と、該無機充填材(B)の全部又は一部と、該シランカップリング剤(C)の全部又は一部と、該加硫促進剤(D)とを加えて混練し、且つ該第一段階における混練の比エネルギー[比エネルギーは、混練の第一段階における混練装置の電動機消費電力量を該ゴム組成物全質量で除して求められる]が0.05~1.50 kWh/kgであることにより、カップリング機能の活性をさらに高めて、好適に低発熱となり、かつ耐摩耗性の良好なゴム組成物を得ることができる。

## 明 細 書

### 発明の名称：ゴム組成物の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、低発熱性を向上する、無機充填材を含むゴム組成物の製造方法に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出の規制の動きに関連して、自動車の低燃費化に関する要求が高まりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗の低減が求められている。従来、タイヤの転がり抵抗を減少する手法として、タイヤ構造を最適化する手法も検討されてきたが、タイヤに適用するゴム組成物としてより発熱性の低いゴム組成物を用いることが、現在、最も一般的な手法として行われている。

このような発熱性の低いゴム組成物を得る方法として、充填材としてシリカ等の無機充填材を使用する方法が知られている。

しかし、無機充填材配合ゴム組成物において、シリカ等の無機充填材を配合する際には、無機充填材、特にシリカはゴム組成物中で凝集してしまうため（シリカ表面の水酸基が原因で凝集してしまうため）、凝集を防止するためにシランカップリング剤が用いられる。

従って、シランカップリング剤を配合して上記問題を好適に解決するためには、シランカップリング剤のカップリング機能の活性を高める目的で種々の試みがなされている。

[0003] 例えば、特許文献1では、基本成分として、少なくとも、(i) 1種のジエンエラストマー、(ii) 補強性充填剤として白色充填剤、(iii) カップリング剤（白色充填剤／ジエンエラストマー）としてポリ硫化アルコキシシランを、(iv) エナミン及び(v) グアニジン誘導体と一緒に含むゴム組成物が提案されている。

また、特許文献2では、基本成分として、少なくとも、(i) 1種のジエンエラストマー、(ii) 補強性充填剤として白色充填剤、(iii) カップリング剤（白色充填剤／ジエンエラストマー）としてポリ硫化アルコキシランを、(iv) ジチオリン酸亜鉛及び(v) グアニジン誘導体と一緒に含むゴム組成物が開示されている。

特許文献3では、少なくとも、(i) ジエンエラストマー、(ii) 強化充填剤としての無機充填剤、(iii)（無機充填剤／ジエンエラストマー）カップリング剤としての多硫化アルコキシラン（P S A S）をベースとし、(iv) アルジミン（R—C H=N—R）及び(v) グアニジン誘導体とが併用されているゴム組成物が記載されている。

[0004] さらに、特許文献4では、少なくとも、(i) ジエンエラストマー、(ii) 補強フィラーとしての無機フィラー、(iii) カップリング剤としての多硫化アルコキシランに基づき、(iv) 1, 2-ジヒドロピリジン及び(v) グアニジン誘導体を伴うゴム組成物が提案されている。しかしながら、これらの発明は、混練条件についての考慮がなされていなかった。

また、混練条件を考慮して、シランカップリング剤のカップリング機能の活性を高める例としては、特許文献5が挙げられるが、シランカップリング剤のカップリング機能の活性を高める効果が他の配合剤により低減することを抑制する考慮がなされていなかった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特表2002-521515号公報

特許文献2：特表2002-521516号公報

特許文献3：特表2003-530443号公報

特許文献4：特表2003-523472号公報

特許文献5：国際公開2008/123306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

[0006] 本発明は、このような状況下で、カップリング機能の活性をさらに高めて、好適に低発熱となり、かつ耐摩耗性の良好なゴム組成物の製造方法を提供することを課題とするものである。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために、混練工程の第一段階において、ゴム成分と、無機充填材の全部又は一部と、シランカップリング剤の全部又は一部と、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選択される少なくとも一種の加硫促進剤とを配合し、種々実験を進めた結果、これらの加硫促進剤を配合した場合であっても、カップリング機能の活性を高める効果が高い場合と低い場合が存在することを見出した。そして、効果を高める要因を種々実験的に解析した結果、カップリング機能の活性を高めるようにするためには、混練工程の第一段階における混練の比エネルギーを特定の範囲内とすることにより本発明の課題を解決し得ることを見出した。

[0008] 即ち、本発明は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムから選ばれる少なくとも1種からなるゴム成分（A）、無機充填材（B）を含む充填材、シランカップリング剤（C）及び加硫促進剤（D）を含むゴム組成物の製造方法であって、該ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階で該ゴム成分（A）と、該無機充填材（B）の全部又は一部と、該シランカップリング剤（C）の全部又は一部と、該加硫促進剤（D）とを加えて混練し、且つ該第一段階における混練の比エネルギーが0.05～1.50 kWh/kgであることを見出したことの特徴とするゴム組成物の製造方法である。

比エネルギーは、混練の第一段階における混練装置の電動機消費電力量を該ゴム組成物全質量で除して求める。

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、シランカップリング剤のカップリング機能の活性をさらに高めて、好適に低発熱となり、かつ耐摩耗性の良好なゴム組成物の製造方

法を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の第1の発明のゴム組成物の製造方法は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムから選ばれる少なくとも1種からなるゴム成分（A）、無機充填材（B）を含む充填材、シランカップリング剤（C）及び加硫促進剤（D）を含むゴム組成物の製造方法であって、該ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階で該ゴム成分（A）と、該無機充填材（B）の全部又は一部と、該シランカップリング剤（C）の全部又は一部と、該加硫促進剤（D）とを加えて混練し、且つ該第一段階における混練の比エネルギーが0.05～1.50kWh/kgであることを特徴とする。

ここで、比エネルギーとは、混練の第一段階において加えられる原材料の合計量であるゴム組成物全質量に対し、混練の第一段階で行った仕事を単位ゴム組成物質量当たりで表した値である。比エネルギーは、混練の第一段階における混練装置の電動機消費電力量を該ゴム組成物全質量で除して求められる。

[0011] 本発明において、混練の第一段階で加硫促進剤（D）を加えて混練するのは、シランカップリング剤（C）のカップリング機能の活性を高めるためである。

また、第一段階における混練の比エネルギーが0.05kWh/kg以上であることを要するのは、0.05kWh/kg未満であるとフィラーが十分にゴム中に分散されず、エネルギーロス（tan δ）および摩耗が悪化してしまうからであり、1.50kWh/kg以下であることを要るのは、1.50kWh/kgを超えるとゴムが劣化し摩耗が悪化してしまうからである。これらの観点から、好ましい比エネルギーは0.07～1.00kWh/kgである。

[0012] 上記のシランカップリング剤（C）のカップリング機能の活性をより好適に高めるためには、混練の第一段階における混練装置のブレード回転速度が

、25～100 rpmであることが好ましい。混練装置のブレードは、混練装置のローターの回転翼とも呼称される。

本発明に係る混練装置は、特に限定されるものではないが、ロール、単軸および二軸混練機、インターナルミキサー及び加圧ニーダーが好ましく、インターナルミキサーが更に好ましい。

インターナルミキサーの代表的例として、米国ファーレル社のバンバリーミキサー（接線式）や英国フランシス・ショウ社のインターミックス（噛合式）が挙げられる。

インターナルミキサー及び加圧ニーダーのいずれにおいてもローターにブレード（回転翼）が設置されており、このブレード（回転翼）がゴム組成物を混練する。

ブレード回転速度が、25 rpm以上であれば、フィラーの分散が良好となるので好ましく、100 rpm以下であれば、ゴムの劣化をより好適に抑制できるので好ましい。

更に好ましい回転速度は、30～90 rpmである。

[0013] 上記のシランカップリング剤（C）のカップリング機能の活性をより好適に高めるためには、混練の第一段階における混練時間が、30秒～30分であることが好ましい。

混練時間が、30秒以上であれば、フィラーの分散が良好になるので好ましく、30分以下であればゴムの劣化をより好適に抑制できるので好ましい。更に好ましい混練時間は、1～20分である。

[0014] 上記のシランカップリング剤（C）のカップリング機能の活性をより好適に高めるためには、混練の第一段階におけるゴム組成物の最高温度が、120～190°Cであることが好ましく、130～180°Cであることがより好ましく、140～175°Cであることがさらに好ましい。

[0015] 第1の発明の第一段階において、前記ゴム成分（A）と、前記無機充填材（B）の全部又は一部と、前記シランカップリング剤（C）の全部又は一部とを混練した後に、該第一段階の途中で前記加硫促進剤（D）を加えて、さ

らに混練することが好ましい。

[0016] この場合、混練の第一段階で、該ゴム成分（A）、該無機充填材（B）の全部又は一部、及び該シランカップリング剤（C）の全部又は一部を加えた後、該第一段階の途中で該加硫促進剤（D）を加えるまでの時間を10～180秒とすることが好ましい。この時間の下限値は30秒以上であることがより好ましく、上限値は150秒以下であることがより好ましく、120秒以下であることが更に好ましい。この時間が10秒以上であれば（B）と（C）の反応を十分に進行させることができる。この時間が180秒を超えても（B）と（C）の反応は既に十分に進行しているので、更なる効果は享受しにくく、上限値を180秒とすることが好ましい。ただし、0秒、すなわち、（C）と（D）とを同時に投入しても本発明の効果はある。また、シランカップリング剤を事前にシリカをはじめとするフィラー表面に処理することで、より効率的に効果を発揮する。

[0017] 本発明におけるゴム組成物の混練工程は、加硫促進剤（D）を除くその他の加硫剤等を含まない混練の第一段階と、加硫剤等を含む混練の最終段階の少なくとも2つの段階を含むものであり、必要に応じ、加硫促進剤（D）を除くその他の加硫剤等を含まない混練の中間段階を含んでもよい。ここで、加硫剤等とは、加硫剤及び加硫促進剤をいう。

なお、通常、最終段階での最高温度は80～120℃程度であり、混練時間は50～120秒程度である。

また、本発明における混練の第一段階とは、ゴム成分（A）と無機充填材（B）とシランカップリング剤（C）とを混練する最初の段階をいい、最初の段階でゴム成分（A）と無機充填材（B）以外の充填材とを混練する場合やゴム成分（A）のみを予備練りする場合の段階は含まれない。

[0018] 本発明の第2の発明は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムから選ばれる少なくとも1種からなるゴム成分（A）、無機充填材（B）を含む充填材、シランカップリング剤（C）並びにグアニジン類、スルフェニアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサント

ゲン酸塩類から選ばれる少なくとも1種の加硫促進剤（D）を含むゴム組成物の製造方法であって、該ゴム組成物を3段階以上の混練段階で混練し、混練の第一段階で混練の比エネルギーが0.05～1.50kWh/kgの範囲内にて該ゴム成分（A）と、該無機充填材（B）の全部又は一部と、該シランカップリング剤（C）の全部又は一部とを混練し、混練の第二段階以後でかつ最終段階より前の段階で該加硫促進剤（D）を加えて混練し、混練の最終段階で加硫剤を加えて混練することを特徴とするゴム組成物の製造方法である。第1の発明と同様に、好ましい比エネルギーは0.07～1.00kWh/kgである。

第2の発明において、混練の第二段階以後でかつ最終段階より前の段階で加硫促進剤（D）を加えて混練するのは、シランカップリング剤（C）のカップリング機能の活性を高めるためである。

また、混練の第一段階における混練の比エネルギーが0.05～1.50kWh/kgの範囲内であることを要する理由、混練装置のブレード回転速度が25～100rpmであることが好ましく、30～90rpmであることが更に好ましい理由、混練の第一段階における混練時間が30秒～30分であることが好ましく、1～20分であることが更に好ましい理由及び混練の第一段階におけるゴム組成物の最高温度が120～190℃であることが好ましく、130～180℃であることがより好ましく、140～175℃であることが更に好ましい理由はいずれも第1の発明における理由と同じである。

以下、第1の発明及び第2の発明に共通する内容について詳述する。

#### [0019] [シランカップリング剤（C）]

本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるシランカップリング剤（C）は、下記一般式（I）～（IV）で表わされる化合物からなる群から1種以上選択される化合物であることが好ましい。

本発明方法に係るゴム組成物は、このようなシランカップリング剤（C）を用いることにより、ゴム加工時の作業性に更に優れると共に、より耐摩耗

性の良好な空気入りタイヤを与えることができる。

以下、下記一般式（I）～（IV）を順に説明する。

[0020] [化1]

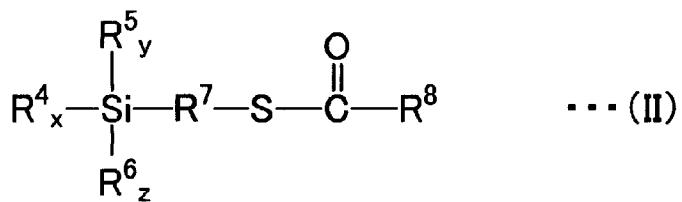


式中、R<sup>1</sup>は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々水素原子、炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2～8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基であり、R<sup>2</sup>は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、R<sup>3</sup>は同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～8の直鎖もしくは分枝のアルケン基であり、aは平均値として2～6であり、p及びrは同一でも異なっていてもよく、各々平均値として0～3である。但しp及びrの双方が3であることはない。

[0021] 上記一般式（I）で表わされるシランカップリング剤（C）の具体例として、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-トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-メチルジメ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、ビス（3-メチルジメ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）ジスルフィド、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-メチルジメトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-モノエトキシジメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-モノエトキシジメチルシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-モノエトキシジメチルシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（3-モノメトキシジメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-モノメトキシジメチルシリルプロピル）トリスルフィド、

) トリスルフィド、ビス（3-モノメトキシジメチルシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-モノエトキシジメチルシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（2-モノエトキシジメチルシリルエチル）トリスルフィド、ビス（2-モノエトキシジメチルシリルエチル）ジスルフィド等が挙げられる。

[0022] [化2]



式中、 $\text{R}^4$ は $-\text{C}\text{I}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $\text{R}^9\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{CNO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{N}-$ 及び $-(\text{OSiR}^9\text{R}^{10})_h(\text{OSiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11})$ から選択される一価の基（ $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{11}$ は同一でも異なっていてもよく、各々水素原子又は炭素数1～18の一価の炭化水素基であり、 $h$ は平均値として1～4である。）であり、 $\text{R}^5$ は $\text{R}^4$ 、水素原子又は炭素数1～18の一価の炭化水素基であり、 $\text{R}^6$ は $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、水素原子又は $-[\text{O}(\text{R}^{12}\text{O})_j]_{0.5-1}$ 基（ $\text{R}^{12}$ は炭素数1～18のアルキレン基、 $j$ は1～4の整数である）であり、 $\text{R}^7$ は炭素数1～18の二価の炭化水素基、 $\text{R}^8$ は炭素数1～18の一価の炭化水素基を示し、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、 $x+y+2z=3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たす数である。

[0023] 上記一般式（II）において、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{11}$ は同一でも異なっていてもよく、好ましくは各々炭素数1～18の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基からなる群から選択される基であることが好ましい。また、 $\text{R}^5$ が炭素数1～18の一価の炭化水素基である場合は、直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基からなる群から選択される基であることが好ましい。 $\text{R}^{12}$ は直鎖、環状又は分枝のアルキレン基であることが好ましく、特に直鎖状のものが好ましい。 $\text{R}^7$ は例えば炭素数1～18のアルキレン基、炭素数2～18のアルケニレン基、炭素数5～18のシクロアルキレン基、炭素数

6～18のシクロアルキルアルキレン基、炭素数6～18のアリーレン基、炭素数7～18のアラルキレン基を挙げることができる。前記アルキレン基及びアルケニレン基は、直鎖状、枝分かれ状のいずれであってもよく、前記シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基は、環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよい。このR<sup>7</sup>としては、炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、特に直鎖状アルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペントメチレン基、ヘキサメチレン基を好ましく挙げができる。

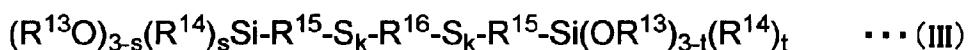
[0024] 上記一般式（Ⅱ）におけるR<sup>5</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>の炭素数1～18の一価の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

上記一般式（Ⅱ）におけるR<sup>12</sup>の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペントメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

[0025] 前記一般式（Ⅱ）で表されるシランカップリング剤（C）の具体例としては、3-ヘキサノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリエトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリエトキシシラン、3-ヘキサノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルト

リメトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらの内、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン（General Electric Silicones社製、商標：NXTシラン）が特に好ましい。

[0026] [化3]



式中、R<sup>13</sup>は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々水素原子、炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2～8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基であり、R<sup>14</sup>は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、R<sup>15</sup>は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基である。R<sup>16</sup>は一般式（-S-R<sup>17</sup>-S-）、（-R<sup>18</sup>-S<sub>m1</sub>-R<sup>19</sup>-）及び（-R<sup>20</sup>-S<sub>m2</sub>-R<sup>21</sup>-S<sub>m3</sub>-R<sup>22</sup>-）のいずれかの二価の基（R<sup>17</sup>～R<sup>22</sup>は各々炭素数1～20の二価の炭化水素基、二価の芳香族基、又は硫黄及び酸素以外のヘテロ元素を含む二価の有機基であり、m1、m2及びm3は各々平均値として1以上4未満である。）であり、複数あるkは同一でも異なっていてもよく、各々平均値として1～6であり、s及びtは各々平均値として0～3、但し s 及び t の双方が3であることはない。

[0027] 上記一般式（III）で表わされるシランカップリング剤（C）の具体例として、平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)

)<sub>3</sub>-S i (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>S i - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>4</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>4</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S i (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>S i - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S i (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>S i - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2.5</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S i (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>S i - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>3</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S i (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>S i - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>4</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S i (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

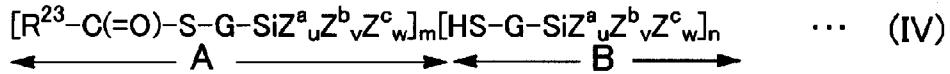
平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>S i - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S - (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-S<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-S - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S i (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>S i - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>4</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>4</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>4</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S i (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>S i - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S i (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

平均組成式 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>S i - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S i (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>等で表される化合物が好適に挙げられる。

[0028] [化4]

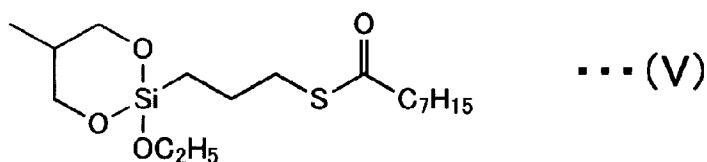


式中、R<sup>23</sup>は炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、複数あるGは同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～9のアルカンジイアル基又はアルケンジイル基であり、複数あるZ<sup>a</sup>は同一でも異なっていてもよく、各々二つの珪素原子と結合することのできる基であり、且つ[-O-]<sub>0.5</sub>、[-O-G-O-]<sub>0.5</sub>又は[-O-G-O-]<sub>0.5</sub>から選ばれる基であり、複数あ

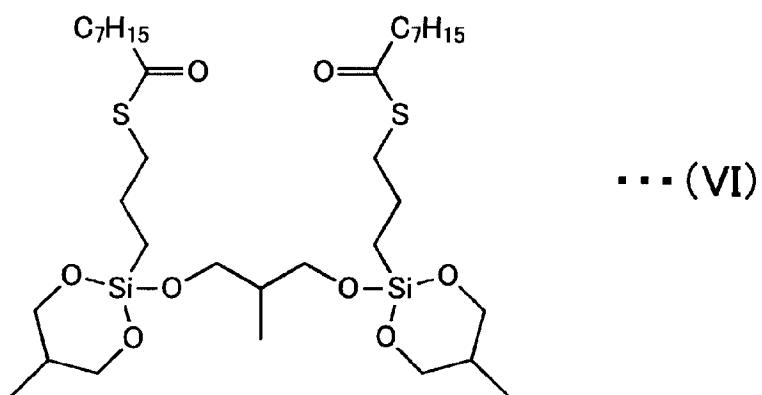
る $Z^b$ は同一でも異なっていてもよく、各々二つの珪素原子と結合することのできる基であり、且つ $[-O-G-O-]_{0.5}$ で表される官能基であり、複数ある $Z^c$ は同一でも異なっていてもよく、各々 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^e$ 、 $R^eC$  ( $=O$ ) $O-$ 、 $R^eR^fC=NO-$ 、 $R^eR^fN-$ 、 $R^e-$ 、 $HO-G-O-$  ( $G$ は上記表記と一致する) で表される官能基であり、 $R^e$ 及び $R^f$ は各々炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。 $m$ 、 $n$ 、 $u$ 、 $v$ 及び $w$ は、 $1 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、 $0 \leq u \leq 3$ 、 $0 \leq v \leq 2$ 、 $0 \leq w \leq 1$ であり、且つ $(u/2) + v + 2w = 2$ 又は3である。A部が複数である場合、複数のA部における $Z^a_u$ 、 $Z^b_v$ 及び $Z^c_w$ それぞれにおいて、同一でも異なっていてもよく、B部が複数である場合、複数のB部における $Z^a_u$ 、 $Z^b_v$ 及び $Z^c_w$ それぞれにおいて、同一でも異なってもよい。

[0029] 上記一般式(I～V)で表わされるシランカップリング剤(C)の具体例として、化学式(V)、化学式(VI)及び化学式(VII)が挙げられる。

[0030] [化5]

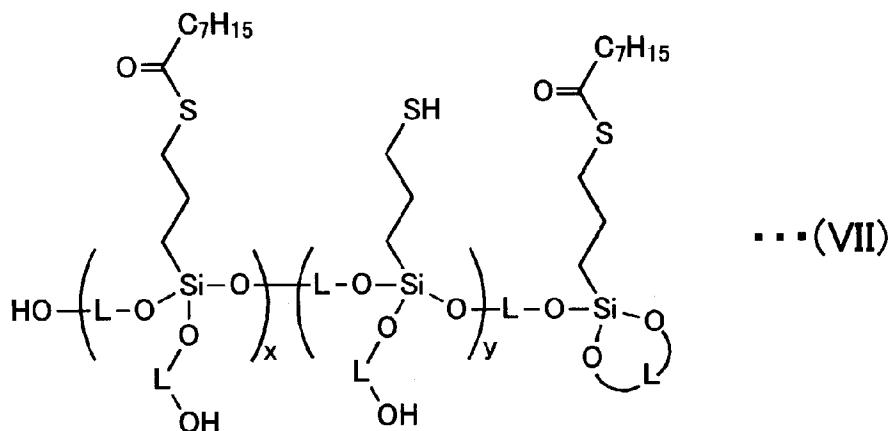


[0031] [化6]



[0032]

[化7]



式中、Lはそれぞれ独立して炭素数1～9のアルカンジイル基又はアルケンジイル基であり、 $x = m$ 、 $y = n$ である。

[0033] 化学式(V)で表されるシランカップリング剤としては、M o m e n t i v e P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s社製、商標「N X T L o w - V S i l a n e」、が市販品として入手できる。

また、化学式(VI)で表されるシランカップリング剤としては、M o m e n t i v e P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s社製、商標「N X T U l t r a L o w - V S i l a n e」、が同様に市販品として入手することができる。

更に、化学式(VII)で表されるシランカップリング剤としては、M o m e n t i v e P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s社製、商標、「N X T-Z」として挙げることができる。

[0034] 上記一般式(II)、化学式(V)及び化学式(VI)で得られるシランカップリング剤は、保護されたメルカプト基を有するので、加硫工程以前の工程での加工中に初期加硫(スコーチ)の発生を防止することができるため、加工性が良好となる。

また、化学式(V)、(VI)及び(VII)で得られるシランカップリング剤はアルコキシシラン炭素数が多いため、揮発性化合物V O C(特にアルコール)の発生が少なく、作業環境上好ましい。また、化学式(VII)

のシランカップリング剤はタイヤ性能として低発熱性を得ることから更に好ましい。

[0035] 本発明に係るシランカップリング剤（C）は、上記一般式（I）～（IV）で表わされる化合物の内、上記一般式（I）で表わされる化合物が特に好ましい。加硫促進剤（D）はゴム成分（A）と反応するポリスルフィド結合部位の活性化を起こし易いからである。

本発明においては、シランカップリング剤（C）は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明に係るゴム組成物のシランカップリング剤（C）の配合量は、無機充填材の1～20質量%であることが好ましい。1質量%未満ではゴム組成物の低発熱性向上の効果が発揮しにくくなり、20質量%を超えると、ゴム組成物のコストが過大となり、経済性が低下するからである。更には無機充填材の3～20質量%であることがより好ましく、無機充填材の4～10質量%であることが特に好ましい。

[0036] [加硫促進剤（D）]

本発明のゴム組成物の製造方法に用いられる加硫促進剤（D）として、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選択される少なくとも一種が好ましい。

本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるグアニジン類としては、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ- $\alpha$ -トリルグアニジン、1- $\alpha$ -トリルビグアニド、ジカテコールボレートのジ- $\alpha$ -トリルグアニジン塩、1,3-ジ- $\alpha$ -クメニルグアニジン、1,3-ジ- $\alpha$ -ビフェニルグアニジン、1,3-ジ- $\alpha$ -クメニル-2-プロピオニルグアニジン等が挙げられ、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ- $\alpha$ -トリルグアニジン及び1- $\alpha$ -トリルビグアニドは反応性が高いので好ましく、1,3-ジフェニルグアニジンは反応性がより高いので特に好ましい。

[0037] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるスルフェンアミド類としては

、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、N, N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-t e r t -ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-メチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-エチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-プロピル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ペンチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ペニチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オクチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-2-エチルヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-デシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ドデシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ステアリル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N-ジメチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N-ジエチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N-ジプロピル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N-ジブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N-ジペンチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N-ジヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N-ジペンチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N-ジオクチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N-ジドデシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N-ジステアリル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等が挙げられる。これらの内、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及びN-t e r t -ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドは、反応性が高いので好ましい。

[0038] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるチアゾール類としては2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、2-

メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシリアミン塩、2-(N,N-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、4-メチル-2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-(4-メチル-2-ベンゾチアゾリル)ジスルフィド、5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールナトリウム、2-メルカプト-6-ニトロベンゾチアゾール、2-メルカプトナフト[1,2-d]チアゾール、2-メルカプト-5-メトキシベンゾチアゾール、6-アミノ-2-メルカプトベンゾチアゾール等が挙げられる。これらの内、2-メルカプトベンゾチアゾール及びジ-(2-ベンゾチアゾリル)ジスルフィドは、反応性が高く好ましい。

[0039] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるチウラム類としては、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラプロピルチウラムジスルフィド、テトライソプロピルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラペンチルチウラムジスルフィド、テトラヘキシリチウラムジスルフィド、テトラヘプチルチウラムジスルフィド、テトラオクチルチウラムジスルフィド、テトラノニルチウラムジスルフィド、テトラデシルチウラムジスルフィド、テトラドデシルチウラムジスルフィド、テトラステアリルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシリ)チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムモノスルフィド、テトラプロピルチウラムモノスルフィド、テトライソプロピルチウラムモノスルフィド、テトラブチルチウラムモノスルフィド、テトラペンチルチウラムモノスルフィド、テトラヘキシリチウラムモノスルフィド、テトラヘプチルチウラムモノスルフィド、テトラオクチルチウラムモノスルフィド、テトラデシルチウラムモノスルフィド、テトラドデシルチウラムモノスルフィド、テトラステアリルチウラムモノスルフィド、テトラベンジルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチ

レンチウラムテトラスルフィド等が挙げられる。これらの内、テトラキス（2-エチルヘキシル）チウラムジスルフィド及びテトラベンジルチウラムジスルフィドから選ばれる少なくとも1種は、反応性が高いので好ましい。

- [0040] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるジチオカルバミン酸塩類としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジプロピルジチオカルバミン酸亜鉛、ジイソプロピルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジペンチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジヘプチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジオクチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ（2-エチルヘキシル）ジチオカルバミン酸亜鉛、ジデシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジドデシルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジイソプロピルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジペンチルジチオカルバミン酸銅、ジヘキシリジチオカルバミン酸銅、ジヘプチルジチオカルバミン酸銅、ジオクチルジチオカルバミン酸銅、ジ（2-エチルヘキシル）ジチオカルバミン酸銅、ジデシルジチオカルバミン酸銅、ジドデシルジチオカルバミン酸銅、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸銅、ジベンジルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジイソプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジヘキシリジチオカルバミン酸ナトリウム、ジヘプチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジオクチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジ（2-エチルヘキシル）ジチオカルバミン酸ナトリウム、ジデシルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジドデシルジチオカルバミン酸ナトリウム、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸ナトリウム、ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジエチ

ルジチオカルバミン酸第二鉄、ジプロピルジチオカルバミン酸第二鉄、ジイソプロピルジチオカルバミン酸第二鉄、ジブチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジペンチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジヘキシルジチオカルバミン酸第二鉄、ジヘプチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジオクチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン酸第二鉄、ジデシルジチオカルバミン酸第二鉄、ジドデシルジチオカルバミン酸第二鉄、N-ペニタメチレンジチオカルバミン酸第二鉄、ジベンジルジチオカルバミン酸第二鉄等が挙げられる。これらの内、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛及びジメチルジチオカルバミン酸銅は、反応性が高いため好ましい。

[0041] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるチオウレア類としては、チオ尿素、N, N'-ジフェニルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素、N, N'-ジメチルチオ尿素、N, N'-ジブチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、N, N'-ジイソプロピルチオ尿素、N, N'-ジシクロヘキシルチオ尿素、1, 3-ジ(o-トリル)チオ尿素、1, 3-ジ(p-トリル)チオ尿素、1, 1-ジフェニル-2-チオ尿素、2, 5-ジチオビ尿素、グアニルチオ尿素、1-(1-ナフチル)-2-チオ尿素、1-フェニル-2-チオ尿素、p-トリルチオ尿素、o-トリルチオ尿素等が挙げられる。これらの内、チオ尿酸、N, N'-ジエチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、N, N'-ジフェニルチオ尿素及びN, N'-ジメチルチオ尿素は、反応性が高いので好ましい。

[0042] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるキサントゲン酸塩類としては、メチルキサントゲン酸亜鉛、エチルキサントゲン酸亜鉛、プロピルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛、ペンチルキサントゲン酸亜鉛、ヘキシルキサントゲン酸亜鉛、ヘプチルキサントゲン酸亜鉛、オクチルキサントゲン酸亜鉛、2-エチルヘキシルキサントゲン酸亜鉛、デシルキサントゲン酸亜鉛、ドデシルキサントゲン酸亜

鉛、メチルキサントゲン酸カリウム、エチルキサントゲン酸カリウム、プロピルキサントゲン酸カリウム、イソプロピルキサントゲン酸カリウム、ブチルキサントゲン酸カリウム、ペンチルキサントゲン酸カリウム、ヘキシリキサントゲン酸カリウム、ヘプチルキサントゲン酸カリウム、オクチルキサントゲン酸カリウム、2-エチルヘキシリキサントゲン酸カリウム、デシルキサントゲン酸カリウム、ドデシルキサントゲン酸カリウム、メチルキサントゲン酸ナトリウム、エチルキサントゲン酸ナトリウム、プロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、ブチルキサントゲン酸ナトリウム、ペンチルキサントゲン酸ナトリウム、ヘキシリキサントゲン酸ナトリウム、ヘプチルキサントゲン酸ナトリウム、オクチルキサントゲン酸ナトリウム、2-エチルヘキシリキサントゲン酸ナトリウム、デシルキサントゲン酸ナトリウム、ドデシルキサントゲン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの内、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛は、反応性が高いので好ましい。

[0043] 本発明に係る混練の第一段階において、加硫促進剤（D）の分子数（モル数）がシランカップリング剤（C）の分子数（モル数）の0.1～10倍であることが好ましい。0.1倍以上であればシランカップリング剤（C）の活性化が十分に起こり、10倍以下であれば加硫速度に大きな影響は与えないからである。更に好ましくは、該加硫促進剤（D）の分子数（モル数）はシランカップリング剤（C）の分子数（モル数）の0.3～7.0倍である。

なお、加硫促進剤（D）は、硫黄加硫の促進剤としても用いられるので、混練の最終段階においても所望により適量を配合してもよい。

[0044] [有機酸化合物]

本発明における有機酸化合物としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、カプリル酸、エナント酸、カプロン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、ネルボン酸等の飽和脂肪酸及び不

飽和脂肪酸並びにロジン酸や変性ロジン酸等の樹脂酸などの有機酸、前記飽和脂肪酸及び前記不飽和脂肪酸並びに樹脂酸の金属塩又はエステル（特に、部分エステル）等が挙げられる。

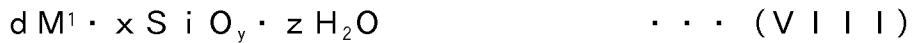
本発明においては、加硫促進助剤としての機能を十分に發揮する必要があることから有機酸化合物中の 50 モル%以上がステアリン酸であることが好ましい。

また、ゴム成分（A）の一部又は全部として乳化重合スチレンーブタジエン共重合体を用いる場合は、有機酸化合物中の 50 モル%以上が乳化重合スチレンーブタジエン共重合体に含まれるロジン酸（変性ロジン酸も含まれる。）及び／又は脂肪酸であることが、乳化重合スチレンーブタジエン共重合体を重合するのに必要な乳化剤の観点から好ましい。

#### [0045] [ゴム成分（A）]

本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるゴム成分（A）の合成ジエン系ゴムとしては、スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、ポリイソプレンゴム（IR）、ブチルゴム（IR）<sup>1</sup>、エチレンープロピレンージエン三元共重合体ゴム（EPDM）等を用いることができ、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムは、1種単独でも、2種以上のブレンドとして用いてもよい。

#### [0046] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられる無機充填材（B）は、シリカ及び下記一般式（VIII）で表される無機化合物を用いることができる。



ここで、一般式（VIII）中、M<sup>1</sup>は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム、及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり、d、x、y 及びz は、それぞれ 1～5 の整数、0～10 の整数、2～5 の整数、及び 0～10 の整数である。

なお、一般式（VIII）において、x、z がともに 0 である場合には、該無機化合物はアルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジル

コニウムから選ばれる少なくとも1つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物となる。

[0047] 本発明においては、上述の無機充填材（B）の内、低転がり性と耐摩耗性の両立の観点からシリカが好ましい。

シリカとしては市販のあらゆるものが使用でき、なかでも湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカを用いるのが好ましく、湿式シリカを用いるのが特に好ましい。シリカのBET比表面積（ISO 5794／1に準拠して測定する）は40～350m<sup>2</sup>/gであるのが好ましい。BET表面積がこの範囲であるシリカは、ゴム補強性とゴム成分中への分散性とを両立できるという利点がある。この観点から、BET表面積が80～350m<sup>2</sup>/gの範囲にあるシリカが更に好ましく、BET表面積が120～350m<sup>2</sup>/gの範囲にあるシリカが特に好ましい。このようなシリカとしては東ソーシリカ社製、商品名「ニプシルAQ」（BET比表面積=220m<sup>2</sup>/g）、「ニプシルKQ」、デグッサ社製商品名「ウルトラジルVN3」（BET比表面積=175m<sup>2</sup>/g）等の市販品を用いることができる。

[0048] 前記一般式（VIII）で表わされる無機化合物としては、 $\gamma$ -アルミナ、 $\alpha$ -アルミナ等のアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、ベーマイト、ダイアスボア等のアルミニー水和物（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O）、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム[Al(OH)<sub>3</sub>]、炭酸アルミニウム[Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、水酸化マグネシウム[Mg(OH)<sub>2</sub>]、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム(MgCO<sub>3</sub>)、タルク(3MgO·4SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)、アタパルジヤイト(5MgO·8SiO<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O)、チタン白(TiO<sub>2</sub>)、チタン黒(TiO<sub>2n-1</sub>)、酸化カルシウム(CaO)、水酸化カルシウム[Ca(OH)<sub>2</sub>]、酸化アルミニウムマグネシウム(MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、クレー(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)、カオリン(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)、パイロフィライト(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)、ベントナイト(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)、ケイ酸アルミニウム(Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>、Al<sub>4</sub>·3SiO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O等)、ケイ酸マグネシウム(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、MgSiO<sub>3</sub>等)、ケイ酸カルシウム(

$\text{Ca}_2 \cdot \text{SiO}_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム ( $\text{CaMgSiO}_4$ )、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、水酸化ジルコニウム [ $\text{ZrO(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ]、炭酸ジルコニウム [ $\text{Zr(CO}_3)_2$ ]、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等が使用できる。また、前記一般式 (VIII) 中の  $M^1$  がアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はアルミニウムの炭酸塩から選ばれる少なくとも一つである場合が好ましい。

一般式 (VIII) で表されるこれらの無機化合物は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。これらの無機化合物の平均粒径は、混練作業性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能のバランスなどの観点から、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲が好ましく、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲がより好ましい。

本発明における無機充填材 (B) は、シリカ単独で使用してもよいし、シリカと一般式 (VIII) で表される無機化合物の1種以上とを併用してもよい。

[0049] 本発明に係るゴム組成物の充填材は、所望により、上述の無機充填材 (B) に加えてカーボンブラックを含有してもよい。カーボンブラックを含有することにより、電気抵抗を下げて帶電を抑止する効果を享受できる。このカーボンブラックとしては、特に制限はなく、例えば高、中又は低ストラクチャーの SAF、ISAF、IISAF、N339、HAF、FEF、GPF、SRF グレードのカーボンブラック、特に SAF、ISAF、IISAF、N339、HAF、FEF グレードのカーボンブラックを用いるのが好ましい。窒素吸着比表面積 ( $N_2\text{SA}$ 、JIS K 6217-2:2001に準拠して測定する) が  $30 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$  であることが好ましい。このカーボンブラックは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明において、カーボンブラックは無機充填材 (B) に含まれな

い。

[0050] 本発明に係るゴム組成物の無機充填材（B）は、ゴム成分（A）100質量部に対して、20～120質量部使用することが好ましい。20質量部以上であれば、ウェット性能を確保する観点から好ましく、120質量部以下であれば、転がり抵抗低減の観点から好ましい。更には、30～100質量部使用することがより好ましい。

また、本発明に係るゴム組成物の充填材は、ゴム成分（A）100質量部に対して、20～150質量部使用することが好ましい。20質量部以上であれば、ゴム組成物の補強性向上の観点から好ましく、150質量部以下であれば、転がり抵抗低減の観点から好ましい。

前記充填材中、無機充填材（B）が40質量%以上であることがウェット性能と転がり抵抗の両立の観点から好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。

[0051] 本発明のゴム組成物の製造方法において、通常、ゴム組成物に配合される亜鉛華等の加硫活性剤、老化防止剤等の各種配合剤は、必要に応じ、混練の第一段階又は最終段階、あるいは第一段階と最終段階の中間段階において混練りされる。

[0052] 第1の発明において、混練の最終段階で有機酸化合物（E）を加えることが好ましい。有機酸化合物（E）に起因する、シランカップリング剤のカップリング機能の活性低減を好適に抑制するためである。

第1の発明において、混練の第一段階におけるゴム組成物中の有機酸化合物（E）の分子数Xが該加硫促進剤（D）の分子数Yに対して以下の式〔1〕の関係にあることが好ましい。

$$0 \leq X \leq 3.0 \times Y \quad \dots \quad [1]$$

混練の第一段階におけるゴム組成物中の有機酸化合物（E）の分子数（モル数）Xを加硫促進剤（D）の分子数（モル数）Yの3.0倍以下とするのは、加硫促進剤（D）配合によるカップリング機能の活性向上効果が低減するのを好適に抑制するためである。

## 実施例

[0053] 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。

なお、低発熱性 ( $\tan \delta$  指数) を下記の方法により評価した。

[0054] [低発熱性 ( $\tan \delta$  指数) ]

ゴム組成物を  $160^{\circ}\text{C}$  で 15 分間加硫して得た加硫ゴムに対して、粘弾性測定装置（レオメトリックス社製）を使用し、温度  $60^{\circ}\text{C}$ 、動歪み 5%、周波数  $15\text{ Hz}$  で  $\tan \delta$  を測定した。比較例 1 又は 19 の  $\tan \delta$  の逆数を 100 として下記式にて指数表示した。指数値が大きい程、低発熱性であり、ヒステリシスロスが小さいことを示す。低発熱性指数 =  $\{ (\text{比較例 1 の加硫ゴム組成物の } \tan \delta) / (\text{供試加硫ゴム組成物の } \tan \delta) \} \times 100$

[0055] [耐摩耗性]

ゴム組成物を  $160^{\circ}\text{C}$  で 15 分間加硫して得た加硫ゴムに対して、JIS K 6264-2 : 2005 に準拠したランボーン型摩耗試験を行い、比較例 1 の加硫ゴムの耐摩耗性を 100 として、以下の式により指数表示した。指数値が大きい程、耐摩耗性に優れることを示す。耐摩耗性指数 =  $\{ (\text{比較例 1 の摩耗量}) / (\text{供試サンプルの摩耗量}) \} \times 100$

[0056] 得られた耐摩耗性指数から以下の基準により耐摩耗性を評価した。

- A : 耐摩耗性指数が 105 以上である。
- B : 耐摩耗性指数が 100 以上 105 未満である。
- C : 耐摩耗性指数が 90 以上 100 未満である。
- D : 耐摩耗性指数が 90 未満である。

[0057] [実施例 1 ~ 22 及び比較例 1 ~ 3]

第 1 表に示す配合処方及び混練方法により、バンバリーミキサーで混練し、24 種類のゴム組成物を調製した。全てのゴム組成物の混練の第一段階において、ゴム成分 (A)、無機充填材 (B) の全部及びシランカップリング剤 (C) を混練した後 60 秒後、ただし、比較例 2 および実施例 1、2 については 10 秒後に、各種加硫促進剤 (D) を加えて、さらに混練した。得ら

れた24種類のゴム組成物の低発熱性( $\tan \delta$ 指数)及び耐摩耗性を上記の方法により評価した。結果を第1表に示す。

[0058] [表1]

(質量部)	実施例																		比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	1	2	3	
溶液重合SBR-1 *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック-1 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
シリカ *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ジブランカップリング剤 Si69 *4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
アロマティックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ステアリン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
老化防止剤 6PPD *5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,3-ジフェニルグアニジン *6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
N-ジクロヘキシル-2-ベンジルアミド *7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-メルカトベンゾチアソール *8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
テトラキス(2-エチルヘキシル) のウラムジヌルブайд *9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
第一ウラムジヌルブайд *10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
N,N'-ジエチルチオ尿素 *11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
トコトリチオ尿素 *12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
アオ尿素	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ジベンジルジオカルバミン酸亜鉛 *14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
カルバミン酸亜鉛 *15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ジメチルジオカルバミン酸亜鉛 *16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ジメチルジオカルバミン酸鋼 *17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ソブロビロルギサントナン酸亜鉛 *18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
老化防止剤 6PPD *5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
老化防止剤 TMDQ *19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
最終加硫促進剤 MBTS *20	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
第一段階の混練時の 比エネルギー(kWh/kg)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
第一段階の混練時の 時間(分)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
第二段階の混練時の 時間(分)	0.05	0.07	0.23	0.27	0.37	1.00	1.50	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	
加工条件 (単位:分)	65	40	65	80	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
加工条件 (単位:分)	1	(80)	4	4	20	30	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
低燃熱性( $\tan \delta$ 指数)	102	104	113	117	135	111	248	108	109	120	120	126	128	121	124	120	129	127	122	124	125	100	93	222	222	222
耐摩耗性	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	D	D	D	D	

[0059] [注]

\*1 : 旭化成株式会社製、無変性溶液重合SBR、商品名「タフテン20

〇〇」

\*2：旭カーボン株式会社製、商品名「#80」

\*3：東ソーシリカ株式会社製、ニップシールAQ、BET表面積220m<sup>2</sup>/g

\*4：ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、Evonik社製シランカップリング剤、商品名「S169」(登録商標)

\*5：N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクラック6C」

\*6：1,3-ジフェニルグアニジン、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーD」

\*7：大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーCZ」

\*8：大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーM」

\*9：大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーTOT」

\*10：三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーTBZTD」

\*11：大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーEUR」

\*12：大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーTMU」

\*13：大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーC」

\*14：三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーZ-BE」

\*15：三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーPX」

\*16：三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーPZ」

\*17：三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーTT-CU」

\*18：大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーZIX-O」

\*19：2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクラック224」

\*20：ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーDM」

\*21：N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラー NS」

[0060] 第1表から明らかなように、実施例1～22のゴム組成物は、比較例1～3中の対比すべきゴム組成物と比較して、いずれも低発熱性（tan δ指数）及び耐摩耗性が良好であった。

### 産業上の利用可能性

[0061] 本発明のゴム組成物の製造方法は、シランカップリング剤のカップリング機能の活性低減を好適に抑制し、カップリング機能の活性をさらに高めて、低発熱性に優れたゴム組成物を得ることができるので、乗用車用、小型トラック用、軽乗用車用、軽トラック用及び大型車両用（トラック・バス用、建設車両用等）等の各種空気入りタイヤの各部材、特に空気入りラジアルタイヤのトレッド用部材の製造方法として好適に用いられる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 天然ゴム及び合成ジエン系ゴムから選ばれる少なくとも1種からなるゴム成分(A)、無機充填材(B)を含む充填材、シランカップリング剤(C)及び加硫促進剤(D)を含むゴム組成物の製造方法であって、  
該ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階で該ゴム成分(A)と、該無機充填材(B)の全部又は一部と、該シランカップリング剤(C)の全部又は一部と、該加硫促進剤(D)とを加えて混練し、且つ該第一段階における混練の比エネルギーが0.05～1.50kWh/kgであることを特徴とするゴム組成物の製造方法。  
[比エネルギーは、混練の第一段階における混練装置の電動機消費電力量を該ゴム組成物全質量で除して求められる]
- [請求項2] 前記第一段階における混練装置のブレード回転速度が、25～100rpmである請求項1に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項3] 前記第一段階における混練時間が、30秒～30分である請求項1又は2に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項4] 前記加硫促進剤(D)が、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項5] 前記グアニジン類が、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ- $\alpha$ -トリルグアニジン及び1- $\alpha$ -トリルビグアニドから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項4に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項6] 前記スルフェンアミド類が、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及びN-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドのうち、いずれか又は両方である請求項4に記載のゴム組成物の製造方法。

- [請求項7] 前記チアゾール類が、2-メルカプトベンゾチアゾール及びジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィドのうち、いずれか又は両方である請求項4に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項8] 前記チウラム類が、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド及びテトラベンジルチウラムジスルフィドのうち、いずれか又は両方である請求項4に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項9] 前記チオウレア類が、チオ尿素、N,N'-ジエチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、N,N'-ジフェニルチオ尿素及びN,N'-ジメチルチオ尿素から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項4に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項10] 前記ジチオカルバミン酸塩類が、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛及びジメチルジチオカルバミン酸銅から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項4に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項11] 前記キサントゲン酸塩類が、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛である請求項4に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項12] 前記シランカップリング剤(C)が、下記一般式(I)～(IV)で表される化合物からなる群から1種以上選択される化合物である請求項1～11のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

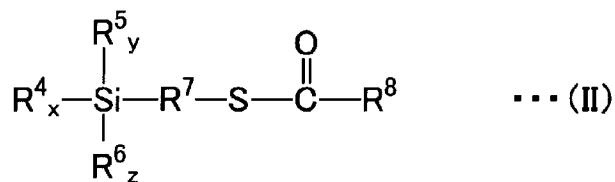
## [化1]



(式中、R<sup>1</sup>は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々水素原子、炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2～8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基であり、R<sup>2</sup>は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、R<sup>3</sup>は複数ある場

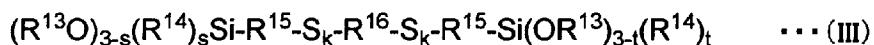
合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基であり、 $a$ は平均値として2～6であり、 $p$ 及び $r$ は同一でも異なっていてもよく、各々平均値として0～3である。但し $p$ 及び $r$ の双方が3であることはない。)

[化2]



{式中、 $R^4$ は $-C\text{I}$ 、 $-B\text{r}$ 、 $R^9\text{O}-$ 、 $R^9\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $R^9\text{R}^{10}\text{C}=\text{NO}-$ 、 $R^9\text{R}^{10}\text{CNO}-$ 、 $R^9\text{R}^{10}\text{N}-$ 、及び $-(\text{OSiR}^9\text{R}^{10})_h$   
 $(\text{OSiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11})$ から選択される一価の基 ( $R^9$ 、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は各々水素原子又は炭素数1～18の一価の炭化水素基であり、 $h$ は平均値として1～4である。) であり、 $R^5$ は $R^4$ 、水素原子又は炭素数1～18の一価の炭化水素基であり、 $R^6$ は $R^4$ 、 $R^5$ 、水素原子又は $-\text{[O}(\text{R}^{12}\text{O})_j]_{0.5}$ 一基 ( $R^{12}$ は炭素数1～18のアルキレン基、 $j$ は1～4の整数である。) であり、 $R^7$ は炭素数1～18の二価の炭化水素基であり、 $R^8$ は炭素数1～18の一価の炭化水素基である。 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、 $x+y+2z=3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たす数である。}

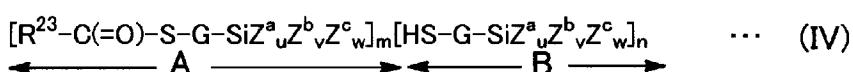
[化3]



{式中、 $R^{13}$ は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々水素原子、炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2～8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基であり、 $R^{14}$ は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、 $R^{15}$ は複数ある

場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基である。R<sup>16</sup>は一般式（-S-R<sup>17</sup>-S-）、（-R<sup>18</sup>-S<sub>m1</sub>-R<sup>19</sup>-）及び（-R<sup>20</sup>-S<sub>m2</sub>-R<sup>21</sup>-S<sub>m3</sub>-R<sup>22</sup>-）のいずれかの二価の基（R<sup>17</sup>～R<sup>22</sup>は各々炭素数1～20の二価の炭化水素基、二価の芳香族基、又は硫黄及び酸素以外のヘテロ元素を含む二価の有機基であり、m1、m2及びm3は各々平均値として1以上4未満である。）であり、複数あるkは同一でも異なっていてもよく、各々平均値として1～6であり、s及びtは各々平均値として0～3である。但し s 及び t の双方が3であることはない。}

〔化4〕



{式中、R<sup>23</sup>は炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、複数あるGは同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1～9のアルカンジイル基又はアルケンジイル基であり、複数あるZ<sup>a</sup>は同一でも異なっていてもよく、各々二つの珪素原子と結合することができる基であり、且つ[-O-]<sub>0.5</sub>、[-O-G-]<sub>0.5</sub>又は[-O-G-O-]<sub>0.5</sub>から選ばれる基であり、複数あるZ<sup>b</sup>は同一でも異なっていてもよく、各々二つの珪素原子と結合することができる基であり、且つ[-O-G-O-]<sub>0.5</sub>で表される官能基であり、複数あるZ<sup>c</sup>は同一でも異なっていてもよく、各々-CI、-Br、-OR<sup>e</sup>、R<sup>e</sup>C(=O)O-、R<sup>e</sup>R<sup>f</sup>C=N O-、R<sup>e</sup>R<sup>f</sup>N-、R<sup>e</sup>-、HO-G-O-（Gは上記表記と一致する）で表される官能基であり、R<sup>e</sup>及びR<sup>f</sup>は各々炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。m、n、u、v及びwは、1≤m≤20、0≤n≤20、0≤u≤3、0≤v≤2、0≤w≤1であり、且つ(u/2)+v+2w=2又は3である。A部が複数である場合、複数のA部におけるZ<sup>a</sup><sub>u</sub>、Z<sup>b</sup><sub>w</sub>及びZ<sup>c</sup><sub>w</sub>それぞれにおいて、同一でも異なっていてもよく、B部が複

数である場合、複数のB部における $Z^a_u$ 、 $Z^b_v$ 及び $Z^c_w$ それぞれにおいて、同一でも異なってもよい。}

- [請求項13] 前記シランカップリング剤（C）が、上記一般式（I）で表される化合物である請求項12に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項14] 前記無機充填材（B）がシリカである請求項1～13のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項15] 前記充填材がカーボンブラックを含む請求項1～14のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項16] 前記充填材中、前記無機充填材（B）が40質量%以上である請求項1～15のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項17] 混練の最終段階で有機酸化合物（E）を加える請求項1～16のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項18] ゴム組成物中の有機酸化合物（E）の分子数Xが前記加硫促進剤（D）の分子数Yに対して以下の式〔1〕の関係にあることを特徴とする請求項17に記載のゴム組成物の製造方法。
- $$0 \leq X \leq 3 . \quad 0 \times Y \quad \cdots \quad [1]$$
- [請求項19] 前記第一段階において、前記ゴム成分（A）、前記無機充填材（B）の全部又は一部及び前記シランカップリング剤（C）の全部又は一部を混練した後に該第一段階の途中で前記加硫促進剤（D）を加えて、さらに混練する請求項1～18のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項20] 天然ゴム及び合成ジエン系ゴムから選ばれる少なくとも1種からなるゴム成分（A）、無機充填材（B）を含む充填材、シランカップリング剤（C）並びにグアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも1種の加硫促進剤（D）を含むゴム組成物の製造方法であって、該ゴム組成物を3段階以上の混練段階で混練し、混練の第一段階で混練の比エネルギーが0.05～1.

50 kWh／kg の範囲内にて該ゴム成分（A）と、該無機充填材（B）の全部又は一部と、該シランカップリング剤（C）の全部又は一部とを混練し、混練の第二段階以降かつ最終段階より前の段階で該加硫促進剤（D）を加えて混練し、混練の最終段階で加硫剤を加えて混練することを特徴とするゴム組成物の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060979

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
See extra sheet.

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)  
C08J3/00-3/28, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
Y	WO 2008/123306 A1 (Bridgestone Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims; paragraphs [0008] to [0040]; examples & CN 101622303 A & EP 2128186 A1 & RU 2009135631 A & US 2010/0105805 A1	1-20
Y	JP 2011-26414 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims; paragraphs [0020] to [0022], [0033] to [0035], [0041] to [0044]; examples (Family: none)	1-20
Y	JP 11-286577 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 October 1999 (19.10.1999), claims; paragraph [0065]; examples (Family: none)	6-11

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
"T"	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  
30 July, 2012 (30.07.12)

Date of mailing of the international search report  
07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/060979

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-165991 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 27 June 1995 (27.06.1995), claims; paragraph [0016]; examples & DE 69414210 C & EP 643098 A1 & EP 643099 A1 & EP 646621 A1	19-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/060979

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

*C08J3/20(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i,  
C08K3/36(2006.01)i, C08K5/31(2006.01)i, C08K5/38(2006.01)i,  
C08K5/39(2006.01)i, C08K5/40(2006.01)i, C08K5/405(2006.01)i,  
C08K5/44(2006.01)i, C08K5/47(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i,  
C08K5/548(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i*

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

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 特別ページ参照

## 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. C08J3/00-3/28, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

## 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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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
Y	WO 2008/123306 A1 (株式会社ブリヂストン) 2008.10.16, 請求の範囲, [0008]-[0040], 実施例 & CN 101622303 A & EP 2128186 A1 & RU 2009135631 A & US 2010/0105805 A1	1-20
Y	JP 2011-26414 A (住友ゴム工業株式会社) 2011.02.10, 特許請求の範囲, [0020]-[0022], [0033]-[0035], [0041]-[0044], 実施例 (ファミリーなし)	1-20

 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

30.07.2012

## 国際調査報告の発送日

07.08.2012

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許序審査官（権限のある職員）

4S 9280

山本 昌広

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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	JP 11-286577 A (日本ゼオン株式会社) 1999.10.19, 特許請求の範囲, [0065], 実施例 (ファミリーなし)	6-11
Y	JP 7-165991 A (住友ゴム工業株式会社) 1995.06.27, 特許請求の範囲, [0016], 実施例 & DE 69414210 C & EP 643098 A1 & EP 643099 A1 & EP 646621 A1	19-20

## 発明の属する分野の分類

C08J3/20(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i,  
C08K5/31(2006.01)i, C08K5/38(2006.01)i, C08K5/39(2006.01)i, C08K5/40(2006.01)i,  
C08K5/405(2006.01)i, C08K5/44(2006.01)i, C08K5/47(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i,  
C08K5/548(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i