

(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6月14日(14.06.2018)



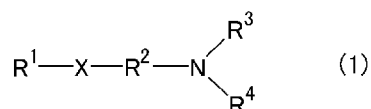
(10) 国際公開番号

WO 2018/105230 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 21/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 5/20* (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/036947
- (22) 国際出願日: 2017年10月12日(12.10.2017)
- (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 2016-238446 2016年12月8日(08.12.2016) JP
- (71) 出願人: 住友ゴム工業株式会社(SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 Hyogo (JP). 三洋化成工業株式会社(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 宮崎 達也 (MIYAZAKI, Tatsuya); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 橋本 直也(HASHIMOTO, Naoya); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 西本 剛(NISHIMOTO, Tsuyoshi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 若原 義幸(WAKAHARA, Yoshiyuki); 〒6050095 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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,

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: ゴム組成物、及び空気入りタイヤ



(57) Abstract: The present invention provides: a rubber composition which contains a white filler, but has a low rubber viscosity during kneading and therefore has excellent workability, and provides excellent fuel efficiency and wear resistance, and good vulcanization productivity; and a pneumatic tire using the rubber composition. The present invention pertains to a rubber composition containing a rubber component, a white filler, and a compound represented by formula (1), wherein the contained amount of the white filler is 5-200 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the rubber component. In formula (1), X represents -CONH-, R¹ represents an alkyl group having 7-23 carbon atoms or an alkenyl group having 7-23 carbon atoms, R² represents an alkylene group having 1-3 carbon atoms, R³ and R⁴ each independently represent a hydrogen atom, an alkyl group having 1-3 carbon atoms, or a hydroxyalkyl group having 1-3 carbon atoms, and at least one of R³ and R⁴ is said hydroxyalkyl group.

(57) 要約: 本発明は、白色充填剤を含有するにもかかわらず、混練り中のゴム粘度が低く加工性に優れ、低燃費性及び耐摩耗性に優れ、さらに、加硫生産性が良好なゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供する。本発明は、ゴム成分、白色充填剤、及び下記式(1)で表される化合物を含有し、前記ゴム成分100質量部に対する前記白色充填剤の含有量が5～200質量部であるゴム組成物に関する。式(1)中、Xは-CONH-を表す。R¹は炭素数7～23のアルキル基又は炭素数7～23のアルケニル基を表す。R²は炭素数1～3のアルキレン基を表す。R³とR⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数1～3のヒドロキシアルキル基を表し、少なくとも1つは前記ヒドロキシアルキル基である。



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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物、及び空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年の省エネルギーの社会的な要請に伴い、自動車の低発熱性（低燃費性）、耐摩耗性が求められるようになってきている。そして、この要請に沿って、タイヤ用ゴム組成物の低燃費性、耐摩耗性も要求されるようになってきている。このような状況下、タイヤ用ゴム組成物の低燃費性を改善するために、シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、硫酸マグネシウム等の白色充填剤が多用されている。

[0003] シリカや微粒子の水酸化アルミニウム等の白色充填剤は、混練り中、あるいは、混練り後の静置中に粒子同士が結合して凝集する傾向があり、配合粘度が高くなり過ぎる、押出し加工性や混練物のシート加工性が悪化するという問題がある。そのため、従来から白色充填剤を含有するゴム組成物の加工性の改良が求められている。

[0004] 一方、従来から、シリカ等の白色充填剤を含有するゴム組成物の加工性を改善する方法が報告されている。例えば、特許文献1には、ゴム組成物におけるシリカの分散を向上させる加工助剤として、シリカに対して弱い化学的反応性を示す極性末端と弾性重合体に対して弱い化学的反応性を示す非極性末端を有するアミド化合物が開示されており、該アミド化合物をシリカを含有するゴム組成物に添加する技術が記載されている。また、特許文献2～5には、脂肪酸モノエタノールアミド又は脂肪酸ジエタノールアミドをシリカ等の白色充填剤を含有するゴム組成物に添加する技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2003-533574号公報

特許文献2：国際公開第2013/070626号

特許文献3：特開2013-245265号公報

特許文献4：特開2014-167055号公報

特許文献5：特開2013-159653号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来から白色充填剤の分散性改善剤として使用されている脂肪酸アミドや、脂肪酸モノエタノールアミド又は脂肪酸ジエタノールアミドは、シリカ等の白色充填剤の凝集は抑制できるが、混練り中におけるゴム粘度を低減させる効果は低く、ゴム中への白色充填剤の分散性を向上させるという点では十分ではなかった。また、これら従来化合物は、ゴム組成物の低燃費性（ $\tan \delta$ ）や耐摩耗性等のゴム特性を改善する効果も十分ではなかった。

[0007] 本発明は、前記課題を解決し、白色充填剤を含有するにもかかわらず、混練り中のゴム粘度が低く加工性に優れ、低燃費性及び耐摩耗性に優れ、さらに、加硫生産性も良好なゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

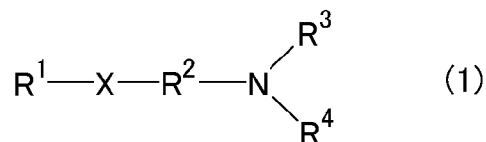
[0008] シリカ等の白色充填剤をゴム組成物中で良好に分散させるためには、白色充填剤を疎水化する必要がある。例えば、シリカの場合であれば、シランカップリング剤をシリカと結合させることでシリカを疎水化するという手法があるが、タイヤ用ゴム組成物に使用される高比表面積のシリカは、凝集性が高く、オクルードラバーと称されるゴムを内包した構造を形成しやすい傾向がある。

[0009] 本発明者らは、白色充填剤の疎水化向上のために、疎水基と白色充填剤への吸着基を共に有する化合物（例えば界面活性剤）の「白色充填剤への吸着性の改善」及び「吸着する化合物自身の疎水化力の改善」を図るという観点から、新たな白色充填剤の分散性改善剤を検討した結果、白色充填剤を含有す

るゴム組成物に、白色充填剤への吸着性が高い下記式（１）で表される化合物を配合することにより、混練り中のゴム粘度を低減して加工性を改善でき、また、白色充填剤の分散性が改善することから、低燃費性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能も改善でき、さらに、良好な加硫生産性も確保できることを見出し、本発明を完成した。なお、混練り中におけるゴム粘度を低減させ、かつ、低燃費性を改善した上でシリカを増量することにより、ウェットグリップ性能を改善できる。

すなわち、本発明は、ゴム成分、白色充填剤、及び下記式（１）で表される化合物を含有し、前記ゴム成分１００質量部に対する前記白色充填剤の含有量が５～２００質量部であるゴム組成物に関する。

[化１]



（式（１）中、Xは－CONH－を表す。R¹は炭素数７～２３のアルキル基又は炭素数７～２３のアルケニル基を表す。R²は炭素数１～３のアルキレン基を表す。R³とR⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～３のアルキル基又は炭素数１～３のヒドロキシアルキル基を表し、少なくとも１つは前記ヒドロキシアルキル基である。）

[0010] 前記式（１）で表される化合物が、脂肪酸アミドエチルアミノエタノールであることが好ましい。

[0011] 前記ゴム組成物は、硫黄を含有し、前記硫黄のうち、硫黄含有率が７０質量％以上の粉末硫黄に由来する硫黄分の含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して１．５質量部未満であることが好ましい。

[0012] 前記ゴム組成物は、前記白色充填剤としてシリカを含有することが好ましい。

[0013] 前記ゴム組成物は、タイヤ用ゴム組成物であることが好ましい。

[0014] 本発明はまた、前記ゴム組成物を用いて作製したタイヤ部材を有する空気入

リタイヤに関する。

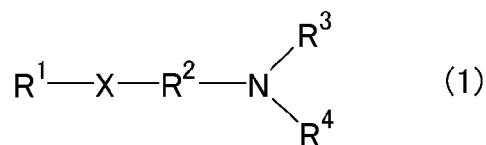
発明の効果

[0015] 本発明のゴム組成物によれば、白色充填剤を含有するゴム組成物であるにもかかわらず、混練り中のゴム粘度が低く加工性に優れ、低燃費性及び耐摩耗性に優れ、さらに、加硫生産性が良好なゴム組成物を提供することができ、低燃費性及び耐摩耗性に優れた空気入りタイヤを効率よく提供できる。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のゴム組成物は、ゴム成分、白色充填剤、及び下記式（１）で表される化合物を含有し、ゴム成分１００質量部に対する白色充填剤の含有量が５～２００質量部である。

[化2]



（式（１）中、Xは－CONH－を表す。R¹は炭素数７～２３のアルキル基又は炭素数７～２３のアルケニル基を表す。R²は炭素数１～３のアルキレン基を表す。R³とR⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～３のアルキル基又は炭素数１～３のヒドロキシアルキル基を表し、少なくとも１つは前記ヒドロキシアルキル基である。）

[0017] 前述のとおり、白色充填剤を含有するゴム組成物に、白色充填剤への吸着性が高い上記式（１）で表される化合物を配合することにより、前述のオクルードラバーが減少し、その結果、混練り中のゴム粘度を低減して加工性を改善でき、さらに、白色充填剤の分散性向上により、低燃費性、耐摩耗性及び加硫生産性も改善できる。

[0018] これは、以下のように推測される。上記式（１）で表される化合物は、分子末端に位置するR³及び／又はR⁴のヒドロキシ基、並びに分子中央付近に位置するXのCONH基の２箇所です適度な極性を発現し、白色充填剤表面（特に、白色充填剤表面のヒドロキシ基）と適度に吸着（相互作用）することが

可能である。そのため、白色充填剤の表面がこの化合物により覆われ、該化合物が白色充填剤の表面を疎水化することにより、白色充填剤の分散性の分散を促進し、また、白色充填剤同士の凝集を抑制すること、及び配合物の粘度を低減させることができるため、ゴム中での白色充填剤の分散性を効率的に向上させることができる。その結果、ゴム組成物の加工性、ウェットグリップ性能、低燃費性、耐摩耗性及び加硫生産性をも向上させることができる。

[0019] さらに、以下のように推測される。上記式（１）で表される化合物は、従来から白色充填剤の分散性改善剤として使用されている脂肪酸モノエタノールアミド及び脂肪酸ジエタノールアミドと比べ、 $-CONH-$ とアルカノール基との間にアミノ基を有することを特徴とする。分子鎖中に上記アミノ基を有することにより、白色充填剤表面（特に、シランカップリング剤がアクセスできないシリカ表面のヒドロキシ基）への吸着性が向上し、配合物の粘度の低減効果に優れ、ゴム中の白色充填剤の分散性をより向上させることができる。さらには、末端にアルキル基又はアルケニル基を有し、かつ分子鎖中に上記アミノ基及びヒドロキシ基を有することで、シリカに柔軟に吸着できるため、シランカップリング剤や変性ポリマーの変性基とシリカとの相互作用、シリカの分散性を相乗的に向上できる。

[0020] 前記ゴム成分としては特に限定されず、天然ゴム（NR）及びポリイソプレングム（IR）を含むイソプレン系ゴム、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）、スチレンーイソプレンーブタジエン共重合体ゴム（SI BR）、クロロプレングム（CR）、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム（NBR）等のジエン系ゴム成分やブチル系ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、ウレタンゴムが挙げられる。これらのゴム成分は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なかでも、低燃費性や耐摩耗性、耐久性、ウェットグリップ性能のバランスの観点からSBR及びBRを含有することが好ましい。

[0021] スチレンブタジエンゴム（SBR）としては、特に限定されず、乳化重合S

B R (E - S B R)、溶液重合 S B R (S - S B R) 等が挙げられ、油展されていても、油展されていなくてもよい。なかでも、グリップ性能の観点から、油展かつ高分子量の S B R が好ましい。また、フィラーとの相互作用力を高めた末端変性 S - S B R や、主鎖変性 S - S B R も使用可能である。これら S B R は、1 種を用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

- [0022] S B R のスチレン含量は、グリップ性能の観点から、16 質量%以上が好ましく、20 質量%以上がより好ましく、25 質量%以上が更に好ましく、30 質量%以上が特に好ましい。また、スチレン含量が多すぎると、スチレン基が隣接し、ポリマーが硬くなりすぎ、架橋が不均一となりやすく、高温走行時のブロー性が悪化するおそれがあることや、温度依存性が増大し、温度変化に対する性能変化が大きくなってしまい、走行中・後期の安定したグリップ性能が良好に得られない傾向があることから、60 質量%以下が好ましく、50 質量%以下がより好ましく、45 質量%以下が更に好ましい。

なお、本明細書において、S B R のスチレン含量は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により算出される。

- [0023] S B R のビニル含量は、ゴム組成物の H s、グリップ性能の観点から 10%以上が好ましく、15%以上がより好ましい。また、グリップ性能、E B (耐久性)、耐摩耗性の観点から、90%以下が好ましく、80%以下がより好ましく、70%以下が更に好ましく、60%以下が特に好ましい。

なお、本明細書において、S B R のビニル含量 (1, 2-結合ブタジエン単位量) は、赤外吸収スペクトル分析法によって測定できる。

- [0024] S B R はまた、ガラス転移温度 (T_g) が -45°C 以上であることが好ましく、 -40°C 以上であることがより好ましい。該 T_g は、 10°C 以下であることが好ましく、温帯冬期での脆化クラック防止の観点から 5°C 以下であることがより好ましい。

なお、本明細書において、S B R のガラス転移温度は、J I S K 7121 に従い、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で示差走査熱量測定 (D S C) を行って測定される値である。

[0025] SBRの重量平均分子量(M_w)は、低燃費性や耐摩耗性の観点から、20万以上が好ましく、25万以上がより好ましく、30万以上が更に好ましい。また、フィラーの分散性、すなわち、低燃費性、耐摩耗性の観点から、重量平均分子量は200万以下が好ましく、180万以下がより好ましい。

なお、本明細書において、SBRの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー(株)製GPC-8000シリーズ、検出器：示差屈折計、カラム：東ソー(株)製のTSKGEL SUPERMULTIPORE HZ-M)による測定値を基に標準ポリスチレン換算により求めることができる。

[0026] SBRを含有する場合の、SBRのゴム成分100質量%中の含有量は、十分なグリップ性能が得られるという理由から、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましい。上限は特に限定されないが、グリップ性能の観点からは100質量%が好ましい。

[0027] BRとしては、特に限定されず、例えば、日本ゼオン(株)製のBR1220、宇部興産(株)製のBR130B、BR150B等の高シス含有量のBR、日本ゼオン(株)製のBR1250H等の低シス含有量の変性BR、宇部興産(株)製のVCR412、VCR617等のシンジオタクチックポリブタジエン結晶を含有するBR、ランクセス(株)製のBUNA-CB25等の希土類元素系触媒を用いて合成される高シス含有量のBR等を使用できる。これらBRは、1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0028] BRのシス1,4-結合含有率(シス含量)は、耐久性や耐摩耗性の観点から、90質量%以上が好ましく、93質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましい。

[0029] BRのビニル含量は、耐久性や耐摩耗性の観点から、1.8質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、1.0質量%以下が更に好ましく、0.8質量%以下が特に好ましい。

なお、本明細書において、BRのビニル含量(1,2-結合ブタジエン単位量)及びシス含量(シス1,4-結合ブタジエン単位量)は、赤外吸収スペ

クトル分析法によって測定できる。

[0030] B Rを含有する場合の、ゴム成分100質量%中のB Rの含有量は、耐摩耗性、低燃費性の観点から、10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、20質量%以上が更に好ましい。また該含有量は、耐摩耗性、グリップ性能、低燃費性の観点から、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、グリップ性能が必要なタイヤでは40質量%以下が好ましい。

[0031] 本発明のゴム組成物では、S B R及びB Rの合計含有量がゴム成分100質量%中、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、100質量%であってもよい。80質量%未満では、本発明の効果が充分に得られないおそれがある。

[0032] 前記白色充填剤としては、シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ（酸化アルミニウム）、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられ、これらの白色充填剤を単独で用いることも、2種以上を組み合わせ用いることもできる。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、C O O基を有する白色充填剤が好ましく、そのなかでも、耐摩耗性、耐久性、ウェットグリップ性能及び低燃費性に優れるという理由から、シリカ及び／又は水酸化アルミニウムを含有することが好ましい。

[0033] シリカとしては特に限定されず、例えば、乾式法シリカ（無水ケイ酸）、湿式法シリカ（含水ケイ酸）等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。

[0034] シリカのB E T比表面積（窒素吸着比表面積、 $N_2 S A$ ）は、分散性、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能及び加工性の観点から、 $70 \sim 300 m^2/g$ が好ましく、 $80 \sim 280 m^2/g$ がより好ましく、 $90 \sim 250 m^2/g$ が更に好ましい。

なお、本明細書におけるシリカの $N_2 S A$ は、A S T M D 3 0 3 7 - 8 1 に準じてB E T法で測定される値である。

[0035] シリカを含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、ウェットグリップ性能の観点から、20質量部以上が好ましく、30質量部以上がより好ましく、40質量部以上が更に好ましい。また、シリカの含有量は、加工性、加硫後の冷却に伴うシュリンクを抑制する、破断抗力(TB)を確保するという理由から、160質量部以下が好ましく、150質量部以下がより好ましい。

[0036] 水酸化アルミニウムのBET比表面積(窒素吸着比表面積、 N_2SA)は、ウェットグリップ性能の観点から、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が更に好ましい。また、水酸化アルミニウムのBET比表面積は、水酸化アルミニウムの分散性、再凝集防止、耐摩耗性の観点から、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。

なお、本明細書における水酸化アルミニウムのBET比表面積は、ASTM D3037-81に準じてBET法で測定される値である。

[0037] 水酸化アルミニウムの平均粒子径(D50)は、水酸化アルミニウムの分散性、再凝集防止、耐摩耗性の観点から、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。また、水酸化アルミニウムの平均粒子径(D50)は、耐摩耗性の観点から、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

なお、本明細書における平均粒子径(D50)とは、粒子径分布測定装置により求めた粒子径分布曲線の積算質量値50%の粒子径である。

[0038] 水酸化アルミニウムを含有する場合のゴム成分100質量部に対する含有量は、グリップ性能の観点から、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、3質量部以上が更に好ましい。また、水酸化アルミニウムの含有量は、耐摩耗性の観点から、60質量部以下が好ましく、55質量部以下がより好ましく、50質量部以下が更に好ましい。

[0039] ゴム成分100質量部に対する白色充填剤の含有量は、ウェットグリップ性能の観点から、5質量部以上であり、好ましくは30質量部以上、更に好ま

しくは40質量部以上である。また、白色充填剤の含有量は、加工性、加硫後の冷却に伴うシュリンクを抑制する、破断抗力(TB)を確保するという理由から、200質量部以下であり、好ましくは180質量部以下、より好ましくは150質量部以下である。

[0040] 本発明では、式(1)で表される化合物を配合するため、白色充填剤の含有量を増量しても(80質量部以上としても)白色充填剤を好適にゴム組成物中で分散させることができ、より良好な加工性、低燃費性、耐摩耗性及び加硫生産性が得られる。

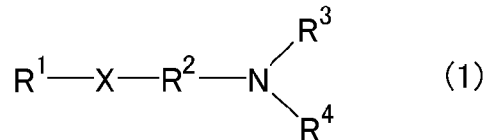
[0041] シリカは、シランカップリング剤と併用することが好ましい。シランカップリング剤としては、ゴム工業において、従来からシリカと併用される任意のシランカップリング剤を使用することができ、例えば、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド等のスルフィド系、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、Momentive社製のNEXT-Z100、NEXT-Z45、NEXT等のメルカプト系(メルカプト基を有するシランカップリング剤)、ビニルトリエトキシシラン等のビニル系、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ系、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のグリシドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン等のニトロ系、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロロ系等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、スルフィド系、メルカプト系がシリカとの結合力が強く、低燃費特性に優れるという点から好ましい。また、メルカプト系を使用すると、低燃費特性及び耐摩耗性を好適に向上できるという点からも好ましい。

[0042] シランカップリング剤を含有する場合のシリカ100質量部に対する含有量は、十分なフィラー分散性の改善効果や、粘度低減等の効果が得られるという理由から、4.0質量部以上であることが好ましく、6.0質量部以上であることがより好ましい。また、十分なカップリング効果、シリカ分散効果が得られず、補強性が低下するという理由から、シランカップリング剤の含

有量は、12質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましい。

[0043] 本発明のゴム組成物は、下記式(1)で表される化合物を含有する。

[化3]



(式(1)中、Xは $-CONH-$ を表す。 R^1 は炭素数7～23のアルキル基又は炭素数7～23のアルケニル基を表す。 R^2 は炭素数1～3のアルキレン基を表す。 R^3 と R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数1～3のヒドロキシアルキル基を表し、少なくとも1つは前記ヒドロキシアルキル基である。)

[0044] 式(1)中、Xは、分子中央部分の極性(電子吸引力)を高め、製造が容易であるという観点から、 $-CONH-$ を表す。

[0045] 式(1)中の R^1 は、白色充填剤への吸着性、式(1)で表される化合物自身の疎水化力の観点から、炭素数7～23のアルキル基又は炭素数7～23のアルケニル基であり、該アルキル基及びアルケニル基は、直鎖状、分枝鎖状及び環状の何れでもよいが、直鎖状が好ましい。例えば、オクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、ヘンイコシル基、トリコシル基等のアルキル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ヘプタデセニル基等のアルケニル基が挙げられる。また、該化合物の原料としては、好ましくは、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、ヤシ油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、パーム油脂肪酸、水添パーム油脂肪酸、牛脂脂肪酸、水添牛脂脂肪酸等の脂肪酸、それら脂肪酸のメチルエステル、及びヤシ油、パーム核油、パーム油、水添パーム油、牛脂、水添牛脂等の油脂等が挙げられる。

[0046] 式(1)における R^1 の炭素数が23を超える場合は、アミノ基等の極性基の密度が低くなり、極性が下がるため白色充填剤の表面への吸着性能が低下する傾向がある。一方、 R^1 の炭素数が7未満の場合は、上記吸着性能が過大となり、シランカップリング剤と白色充填剤(特に、シリカ)の結合を阻害する傾向がある。

本発明の効果がより好適に得られるという理由から、 R^1 のアルキル基及びアルケニル基の炭素数は、好ましくは9~21、より好ましくは11~19、更に好ましくは15~19である。

[0047] R^1 としては、特に良好な耐摩耗性が得られるという理由から、アルケニル基が好ましい。

[0048] 式(1)中の R^2 は、適度な疎水・親水の両性界面活性機能を上記式(1)で表される化合物に付与する観点から、炭素数1~3のアルキレン基であり、該アルキレン基は、直鎖状及び分枝鎖状の何れでもよいが、直鎖状が好ましい。

[0049] 炭素数1~3のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。

[0050] 式(1)における R^2 の炭素数が3を超える場合は、適度な疎水・親水の両性界面活性機能を上記式(1)で表される化合物に付与できなくなり、白色充填剤の表面への吸着性能が低下する傾向がある。

[0051] 式(1)中の R^3 及び R^4 は、式(1)で表される化合物の末端部における白色充填剤への吸着性の観点から、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~3のアルキル基又は炭素数1~3のヒドロキシアルキル基を表し、少なくとも1つは前記ヒドロキシアルキル基である。

[0052] 炭素数1~3のアルキル基は、直鎖状、分枝鎖状及び環状の何れでもよいが、直鎖状が好ましい。炭素数1~3のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。

[0053] アルキル基の炭素数が3を超える場合は、アミノ基やヒドロキシ基等の極性基の密度が低くなり、極性が下がるため白色充填剤の表面への吸着性能が低

下する傾向がある。

[0054] 炭素数 1 ～ 3 のヒドロキシアルキル基は、直鎖状、分枝鎖状及び環状の何れでもよいが、直鎖状が好ましい。炭素数 1 ～ 3 のヒドロキシアルキル基のアルキル基（すなわち、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基）としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。

[0055] ヒドロキシアルキル基の炭素数が 3 を超える場合は、アミノ基やヒドロキシ基等の極性基の密度が低くなり、極性が下がるため白色充填剤の表面への吸着性能が低下する傾向がある。

[0056] R^3 及び R^4 としては、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、一方が水素原子、もう一方がヒドロキシアルキル基であることが好ましい。これにより、分子鎖中のアミノ基が末端のヒドロキシ基と同じく白色充填剤表面（特に、白色充填剤表面のヒドロキシ基）に吸着しやすくなり、白色充填剤表面が生じさせる酸性を中和しやすくなるためと推測される。

[0057] 式（1）で表される具体的な化合物としては、例えば、オレイン酸アミドエチルアミノエタノール、ラウリン酸アミドエチルアミノエタノール、ステアリン酸アミドエチルアミノエタノール、カプリル酸アミドエチルアミノエタノール、ベヘン酸アミドエチルアミノエタノール等の脂肪酸アミドエチルアミノエタノール；オレイン酸アミドプロピルアミノプロパノール、ラウリン酸アミドプロピルアミノプロパノール、ステアリン酸アミドプロピルアミノプロパノール、カプリル酸アミドプロピルアミノプロパノール、ベヘン酸アミドプロピルアミノプロパノール等の脂肪酸アミドプロピルアミノプロパノール；オレイン酸アミド（Nメチル）エチルアミノエタノール、ラウリン酸アミド（Nメチル）エチルアミノエタノール、ステアリン酸アミド（Nメチル）エチルアミノエタノール、カプリル酸アミド（Nメチル）エチルアミノエタノール、ベヘン酸アミド（Nメチル）エチルアミノエタノール等の脂肪酸アミド（Nメチル）エチルアミノエタノール；オレイン酸アミドエチルアミノプロパノール、ラウリン酸アミドエチルアミノプロパノール、ステアリン酸アミドエチルアミノプロパノール、カプリル酸アミドエチルアミノプロ

パノール、ベヘン酸アミドエチルアミノプロパノール等の脂肪酸アミドエチルアミノプロパノール；オレイン酸アミドプロピルアミノエタノール、ラウリン酸アミドプロピルアミノエタノール、ステアリン酸アミドプロピルアミノエタノール、カプリル酸アミドプロピルアミノエタノール、ベヘン酸アミドプロピルアミノエタノール等の脂肪酸アミドプロピルアミノエタノール；ステアリン酸アミド（Nエタノール）エチルアミノエタノール、ラウリン酸アミドメチルアミノエタノール、ステアリン酸アミドメチルアミノエタノール、ラウリン酸アミドエチルアミノメタノール、ステアリン酸アミドエチルアミノメタノール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、脂肪酸アミドエチルアミノエタノールが好ましく、オレイン酸アミドエチルアミノエタノール、ラウリン酸アミドエチルアミノエタノール、ステアリン酸アミドエチルアミノエタノールがより好ましく、オレイン酸アミドエチルアミノエタノール、ステアリン酸アミドエチルアミノエタノールが更に好ましい。これらの化合物は、分子鎖中のアミノ基が末端のヒドロキシ基と同じく白色充填剤表面（特に、白色充填剤表面のヒドロキシ基）に吸着しやすく、白色充填剤表面が生じさせる酸性を中和しやすいためと推測される。

また、本発明の効果が良好に得られるという理由から、式（1）で表される化合物は、オレイン酸アミドエチルアミノエタノール等の不飽和脂肪酸アミドエチルアミノエタノールと、ステアリン酸アミドエチルアミノエタノール等の飽和脂肪酸アミドエチルアミノエタノールとの併用が好ましく、オレイン酸アミドエチルアミノエタノールとステアリン酸アミドエチルアミノエタノールとの併用がより好ましい。

[0058] 式（1）で表される化合物は公知の方法により合成でき、例えば、脂肪酸と2-（2-アミノエチルアミノ）エタノールを混合し、120℃～180℃で加熱し、生成した水又はメタノールを留去することで、脂肪酸アミドエチルアミノエタノールを得ることができる。

[0059] 式（１）で表される化合物のゴム成分１００質量部に対する含有量は、白色充填剤と適度に相互作用し、シランカップリング剤が配合されている場合はシランカップリング剤と白色充填剤（特に、シリカ）の反応を阻害することなく、すなわち、白色充填剤の表面に過度な滑性を与えることなく、粘度低減効果及び白色充填剤の分散性向上効果を発現するという理由から、０．５質量部以上が好ましく、１質量部以上がより好ましく、２質量部以上が更に好ましい。また、該化合物の含有量は、白色充填剤の表面に過度な滑性を与えることなく、低燃費性、ウェットグリップ性能、耐摩耗性を向上させるという理由から、１０質量部以下が好ましく、８質量部以下がより好ましく、６質量部以下が更に好ましい。

[0060] 式（１）で表される化合物は、脂肪酸アルコールアミドと併用してもよい。これにより、より良好な耐摩耗性が得られる。

[0061] 脂肪酸アルコールアミドとしては、ヤシ油脂肪酸Ｎメチルエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、ヤシ油脂肪酸Ｎメチルエタノールアミドが好ましい。

[0062] 脂肪酸アルコールアミドを含有する場合の、脂肪酸アルコールアミドの含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、０．１質量部以上が好ましく、０．５質量部以上がより好ましく、１質量部以上が更に好ましい。また、該含有量は、５質量部以下が好ましく、４質量部以下がより好ましく、３質量部以下が更に好ましい。上記範囲内であれば、本発明の効果がより好適に得られる。

同様の理由から、式（１）で表される化合物及び脂肪酸アルコールアミドの合計含有量は、０．３質量部以上が好ましく、０．５質量部以上がより好ましく、１質量部以上が更に好ましく、２質量部以上が特に好ましい。また、該合計含有量は、１０質量部以下が好ましく、８質量部以下がより好ましく、６質量部以下が更に好ましい。

- [0063] 本発明に係るゴム組成物には、前記成分以外にも、ゴム組成物の製造に一般的に使用される配合剤、例えば、カーボンブラック、樹脂成分、オイル、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤、ワックス、加硫剤、加硫促進剤等を適宜配合することができる。
- [0064] 前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積 (N_2SA) は、グリップ性能、耐摩耗性の観点から、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、 N_2SA は、良好なフィラー分散性を確保するという観点から、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。
- なお、カーボンブラックの N_2SA は、JIS K 6217-2:2001 に準拠してBET法で求められる。
- [0065] カーボンブラックを含有する場合の、カーボンブラックのゴム成分100質量部に対する含有量は、耐摩耗性、紫外線クラック防止性能を確保するという理由から3質量部以上である。好ましいカーボンブラックの含有量は、使用されるタイヤ部材や、タイヤに期待されるグリップ性能、耐摩耗性、低燃費性により異なる。汎用タイヤのトレッド部等、シリカによりウェットグリップ性能を確保するタイヤの場合は、ゴム成分100質量部に対するカーボンブラックの含有量は5～30質量部が好ましい。また、レース用タイヤのトレッド部等、カーボンブラックによりドライグリップ性能や耐摩耗性を確保するタイヤの場合は、ゴム成分100質量部に対するカーボンブラックの含有量は、40～180質量部が好ましい。
- [0066] 本発明のゴム組成物は加硫促進剤を含むことが好ましい。加硫促進剤の種類は特に制限はなく、通常用いられているものを用いることができる。加硫促進剤としては、例えば、チアゾール系、チウラム系、チオウレア系、グアニジン系、ジチオカルバミン酸系、アルデヒド-アミン系若しくはアルデヒド-アンモニア系、イミダゾリン系、又はキサンテート系加硫促進剤等が挙げられる。これら加硫促進剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、チアゾール系加硫促進剤が好ましく、チアゾール系加硫促

進剤とグアニジン系加硫促進剤を併用することがより好ましい。

[0067] チアゾール系加硫促進剤としては、例えば、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (TBBS)、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 (CBS)、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 (DCBS) 等のスルフェンアミド系加硫促進剤；N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンイミド (TBSI)、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド (DM)、2-メルカプトベンゾチアゾール (M) 等が挙げられる。なかでも、スルフェンアミド系加硫促進剤が好ましい。また、グアニジン系加硫促進剤としては、ジフェニルグアニジン、ジオルトトリグアニジン、トリフェニルグアニジン等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] 前記ゴム組成物が加硫促進剤を含有する場合、加硫促進剤の含有量は特に制限はなく、要望する加硫速度や架橋密度に合わせて自由に決めることが出来る。加硫促進剤を含有する場合の、加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5～10質量部である。

[0069] 本発明では、式(1)で表される化合物を配合するため、ゴム組成物の酸性度をアルカリ側にシフトさせることができる。その結果、グアニジン系加硫促進剤の配合量を低減できる。グアニジン系加硫促進剤は、ゴム組成物をアルカリ性へシフトさせ、スルフェンアミド系加硫促進剤と硫黄の反応を促進する一方、混練で生成したシリカとシランカップリング剤の結合を切断してしまうおそれがある。また、過剰なグアニジン系加硫促進剤は、単独で又はスルフェンアミド系加硫促進剤と結合して不溶性の白色ブルーム物となり、タイヤ外観を汚く汚染する場合がある。一方、本願発明では、グアニジン系加硫促進剤の配合量を低減できるため、より良好なタイヤ性能（例えば、低燃費性、耐摩耗性）が得られ、またタイヤの外観も向上する。

[0070] グアニジン系加硫促進剤を含有する場合の、グアニジン系加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0～3質量部、より好ま

しくは0.1～2.8質量部である。これにより、より良好なタイヤ性能（例えば、低燃費性、耐摩耗性）が得られ、またタイヤの外観も向上する。

[0071] また、通常、硫黄の配合量を低減した場合、加硫促進剤を増量したとしても、初期加硫速度 t_{10} が遅くなり過ぎて、加硫時間の延長が必要となり、タイヤの加硫生産性が悪化する傾向がある。一方、本願発明では、式（1）で表される化合物を配合することで、硫黄の配合量を低減しても、加硫促進剤の増量で H_s を確保しつつ、初期加硫速度 t_{10} を良好な範囲に維持することができる。

[0072] 硫黄としては、粉末硫黄、硫黄ポリマー、液状硫黄オリゴマー等が挙げられるが、シリカを含むトレッド用ゴム組成物において、通常、硫黄は、オイル処理した硫黄含有率70質量%以上の粉末硫黄が使用され、その含有量は、ゴム成分100質量部に対して0.3～2.0質量部とすることが一般的である。また、硫黄の含有量を0.3～1.4質量部とした場合、初期加硫速度 t_{10} が著しく遅くなるため、通常使用されているチアゾール系加硫促進剤やグアニジン系加硫促進剤の他に、TBZTDやZTCといったチウラム系加硫促進剤の併用が必要となるが、チウラム系加硫促進剤を配合すると、耐摩耗性が悪化する傾向がある。一方、本願発明では、式（1）で表される化合物により、シリカ表面を疎水化し、かつゴム組成物の酸性度をアルカリ側にシフトさせることができるため、チウラム系加硫促進剤を配合しなくても、適切な初期加硫速度 t_{10} が得られるとともに、適切な架橋密度、すなわち、適切な H_s も得られる。また、チウラム系加硫促進剤を配合しないことで、良好な耐摩耗性も得られる。

[0073] 粉末硫黄としては、硫黄含有率70質量%、80質量%、90質量%、95質量%のものが市販されている。

本発明の効果がより好適に得られるという理由から、粉末硫黄の硫黄含有率は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、また、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。

同様の理由から、粉末硫黄のオイル含有率は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

[0074] 耐摩耗性、硫黄の分散性の観点から、硫黄含有率が70質量%以上の粉末硫黄に由来する硫黄分の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1.5質量部未満、より好ましくは1.3質量部以下、更に好ましくは1.1質量部以下である。また、隣接するタイヤ部材との共架橋接着性の観点から、好ましくは0.3質量部以上、より好ましくは0.4質量部以上である。

[0075] 本発明のゴム組成物は、硫黄以外の架橋剤として、ハイブリッド架橋剤を使用してもよい。ハイブリッド架橋剤としては、1,6-ビス(N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン等のアルキルスルフィド架橋剤が好ましく、その含有量は、1～3質量部が好ましい。

[0076] 本発明のゴム組成物は、一般的な方法で製造できる。例えば、バンバリーミキサーやニーダー、オープンロール等の一般的なゴム工業で使用される公知の混練機で、前記各成分のうち、架橋剤及び加硫促進剤以外の成分を混練りした後、これに、架橋剤及び加硫促進剤を加えてさらに混練りし、その後加硫する方法等により製造できる。

[0077] 本発明のゴム組成物は、タイヤのトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード等のタイヤ部材を始め、靴底ゴム、防振ゴム、ベルト、ホース、その他のゴム製工業製品等にも用いることができる。特に、ウェットグリップ性及び耐摩耗性が改善できることから、タイヤ用ゴム組成物、靴底ゴム用ゴム組成物として用いることが好ましく、本発明のゴム組成物で構成されるトレッドを有するタイヤ、本発明のゴム組成物で構成される靴底ゴムを有する靴（スポーツ靴）とすることがより好ましい。

[0078] 本発明の空気入りタイヤは、前記ゴム組成物を用いて通常の方法で製造できる。すなわち、前記成分を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でトレッド等の形状にあわせて押出し加工し、他のタイヤ部材とともに、タイヤ成型機

上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを形成できる。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することによりタイヤが得られる。

[0079] 本発明の空気入りタイヤは、たとえば乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ、二輪車用タイヤ、高性能タイヤ等として用いられる。なお、本明細書における高性能タイヤとは、グリップ性能に特に優れたタイヤであり、競技車両に使用する競技用タイヤをも含む概念である。

実施例

[0080] 実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

[0081] 以下、実施例及び比較例で使用了各種薬品について、まとめて説明する。

＜SBR＞：後述のSBRの製造方法により調製（S-SBR、油展37.5部、スチレン量：41質量%、ビニル含量：40%、 T_g ：-29℃、重量平均分子量：119万）

＜BR＞：ランクセス（株）製のCB24（Nd系触媒を用いて合成したハイスBR、 T_g ：-110℃、シス含量：96質量%、ビニル含量：0.7質量%）

＜カーボンブラック＞：オリオンエンジニアドカーボonz社製のHP180（ N_2SA ：175m²/g、CTAB比表面積：181m²/g）

＜シリカ＞：エボニックデグサ社製のULTRASIL VN3（ N_2SA ：175m²/g）

＜水酸化アルミニウム＞：住友化学（株）製のAth#B（平均粒子径：0.6μm、 N_2SA ：15m²/g）

＜シランカップリング剤1＞：エボニックデグサ社製のSi75（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド）

＜シランカップリング剤2＞：Momentive社製のNEXT-Z45（メルカプト系シランカップリング剤）

＜ワックス＞：日本精蠟（株）製のオゾエース0355

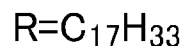
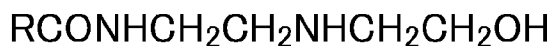
＜老化防止剤1＞：住友化学（株）製のアンチゲン6C（6PPD、N-（

1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)

<老化防止剤2>: 大内新興化学工業(株)製のノクラック224(TMQ、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体)

<化合物1>: 三洋化成工業(株)製の試作品(オレイン酸アミドエチルアミノエタノール、下記式で表される化合物(式(1)で表される化合物))

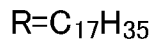
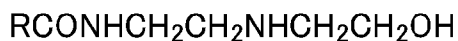
[化4]



<化合物2>: 三洋化成工業(株)製の試作品(ステアリン酸アミドエチルアミノエタノール、下記式で表される化合物(式(1)で表される化合物))

)

[化5]

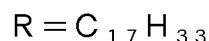


<化合物3>: 化合物1及び化合物2の混合物(混合比率(質量比)は化合物1:化合物2=50:50)

<化合物4>: 化合物1及び化合物2の混合物(混合比率(質量比)は化合物1:化合物2=75:25)

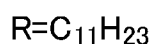
<化合物5>: 三洋化成工業(株)製の試作品(オレイン酸アミドプロピルアミノプロパノール、下記式で表される化合物(式(1)で表される化合物))

)



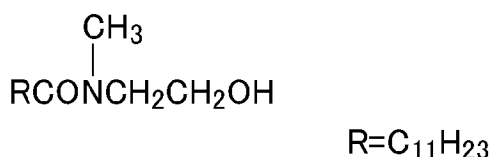
<化合物6>: 三洋化成工業(株)製のプロファンAB-20(ヤシ油脂脂肪酸モノエタノールアミド、下記式で表される化合物)

[化6]



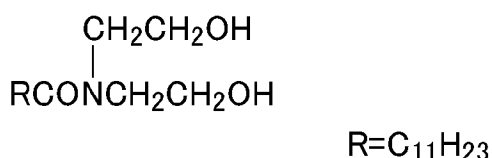
＜化合物 7＞三洋化成工業（株）製の試作品（ヤシ油脂肪酸 N メチルエタノールアミド、下記式で表される化合物）

[化7]



＜化合物 8＞：三洋化成工業（株）製の試作品（ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、下記式で表される化合物）

[化8]



＜化合物 9＞：ストラクトール社製の E F 4 4（脂肪酸亜鉛）

＜化合物 10＞：化合物 7 及び化合物 3 の混合物（混合比率（質量比）は化合物 7：化合物 3＝50：50）

＜プロセスオイル＞：H & R 社製の V i v a t e c 5 0 0（TDAE オイル、Tg：－58℃）

＜樹脂＞：ヤスハラケミカル（株）製の水添スチレンテルペン樹脂 M125（水添率：11％、軟化点：123℃、Tg：69℃、水酸基価：0mg KOH／g、SP 値：8.52）

＜酸化亜鉛＞：三井金属鉱業（株）製の酸化亜鉛 2 種

＜ステアリン酸＞：日油（株）製のステアリン酸「椿」

＜ハイブリッド架橋剤＞ランクセス社製の KA9188（1,6-ビス（N,N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ）ヘキサン）

＜硫黄＞：細井化学工業（株）製の HK-200-5（オイル含有率 5 質量％、硫黄含有率 95 質量％）

＜加硫促進剤 1＞：大内新興化学工業（株）製のノクセラー NS-G（TBBS、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）

<加硫促進剤 2> : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラー D (DPG、1, 3-ジフェニルグアニジン)

[0082] SBR の製造方法

(1) 末端変性剤の作製

窒素雰囲気化、250 mL メスフラスコに 3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン (アヅマックス (株) 製) を 20.8 g 入れ、さらに無水ヘキサン (関東化学 (株) 製) を加え、全量を 250 mL にして作製した。

(2) SBR の調製

十分に窒素置換した 30 L 耐圧容器に n-ヘキサンを 18 L、スチレン (関東化学 (株) 製) を 800 g、ブタジエンを 1200 g、テトラメチルエチレンジアミンを 1.1 mmol 加え、40℃ に昇温した。次に、1.6 M ブチルリチウム (関東化学 (株) 製) を 1.8 mL 加えた後、50℃ に昇温させ 3 時間攪拌した。次に前記末端変性剤を 4.1 mL 追加し、30 分間攪拌を行った。反応溶液にメタノール 15 mL 及び 2, 6-tert-ブチル-p-クレゾール (大内新興化学 (株) 製) 0.1 g を添加後、TDAE 1200 g を添加し 10 分間攪拌を行った。その後、スチームストリッピング処理によって重合体溶液から凝集体を回収した。得られた凝集体を 24 時間減圧乾燥させ、SBR 1 を得た。結合スチレン量は 41 質量%、ビニル含量は 40%、Tg : -29℃、Mw は 119 万であった。

[0083] 実施例及び比較例

表 1 及び 2 に示す配合処方にしたがって、1.7 L の密閉型バンバリーミキサーを用いて、硫黄、ハイブリッド架橋剤及び加硫促進剤以外の薬品を排出温度 170℃ で 5 分間混練りし、混練物を得た。さらに、得られた混練物を前記バンバリーミキサーにより、排出温度 150℃ で 4 分間混練りした (リミル)。次に、2 軸オープンロールを用いて、得られた混練物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、4 分間、105℃ になるまで練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を 170℃、12 分間、25 kgf/cm

m^2 の圧力で加硫成型することで、試験用ゴム組成物を作製した。

[0084] また、前記未加硫ゴム組成物を所定の形状の口金を備えた押し出し機で押し出し成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、 170°C の条件下で12分間プレス加硫することにより、試験用タイヤを製造した。得られた試験用ゴム組成物及び試験用タイヤについて下記の評価を行った。結果を表1及び2に示す。

[0085] <粘度指数>

各未加硫ゴム組成物について、JIS K 6300-1の「未加硫ゴム—物理特性—第1部：ムーニー粘度計による粘度及びスコーチタイムの求め方」に準じたムーニー粘度の測定方法に従い、 130°C の温度条件にて、ムーニー粘度（ML 1+4）を測定した。結果は比較例1のムーニー粘度を61として指数表示した。粘度指数が小さいほどムーニー粘度が低く、加工性に優れることを示す。なお、65以下を性能目標値とする。

[0086] <初期加硫速度 t_{10} >

各未加硫ゴム組成物について、JIS K 6300に記載されている振動式加硫試験機（キュラストメーター）を用い、測定温度 160°C で加硫試験を行って、時間とトルクとをプロットした加硫速度曲線を得た。加硫速度曲線のトルクの最小値をML、最大値をMH、その差（MH-ML）をMEとしたとき、 $ML + 0.1ME$ に到達する時間 t_{10} （分）を算出した。なお、2.0～3.6分を性能目標値とする。

[0087] <低燃費指数>

（株）岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータVESを用いて、温度 50°C 、周波数 10Hz 、初期歪10%及び動歪2%の条件下で、各試験用ゴム組成物の損失正接 $\tan \delta$ を測定した。 $\tan \delta$ が小さいほど発熱性が低く、低燃費性が優れることを示す。結果は比較例1の $\tan \delta$ の逆数を100として指数表示した。指数が大きいほど、低燃費性に優れることを示す。なお、低燃費指数は100以上を性能目標値とする。

[0088] <耐摩耗性指数>

各試験用タイヤを排気量2000ccの国産FR車に装着し、岡山国際サーキットで、ロングラン500km走行を行った。

走行モード：8の字急旋回を含む、20km走行でトレッド主溝が1mm削れる程度のシビアハンドリング。

走行後に、タイヤトレッドゴムの残溝量を計測し（新品時8.0mm）、耐摩耗性として評価した。主溝の平均残溝量が多いほど、耐摩耗性に優れる。

結果は比較例1の残溝量を100として指数表示した。指数が大きいほど、耐摩耗性に優れることを示す。なお、耐摩耗性指数は100以上を性能目標値とする。

[0089]

[表1]

実施例																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
配合量（質量部）	SBR	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3
	BR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	シリカ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	95	100	100
	水酸化アルミニウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—
	シランカップリング剤1	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	7.6	—	8
	シランカップリング剤2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	—
	ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	化合物1	3	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物2	—	3	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物3	—	—	3	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物4	—	—	—	3	—	—	—	3	3	—	1	6	3	3	3	—
	化合物5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—
	化合物6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
プロセスオイル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
樹脂	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	1	2	2	2	2	2
ハイブリッド架橋剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	—	—	—	—
評価結果	硫黄（5%オイル含有） （硫黄分）	1 0.95	1 0.95	1 0.95	1 0.95	1.6 1.52	1.6 1.52	1.6 1.52	1.6 1.52	1.6 1.52	1 0.95	1 0.95	0.5 0.48	1 0.95	1 0.95	1 0.95	1 0.95
	加硫促進剤1	3	3	3	3	2.44	2.44	2.44	2.44	1.8	2.44	3	3	3	3	3	3
	加硫促進剤2	2.7	2.7	2.7	2.7	1.1	1.1	1.1	1.1	2.7	1.1	2.7	1	2.7	1.7	2.7	2.7
	粘度指数	59	58	59	58	59	59	59	58	59	62	65	51	58	58	54	59
	初期加硫速度t10（分）	2.5	2.4	2.5	2.4	3.5	3.4	3.5	3.5	2.4	3.6	3.6	2.4	2.7	3.2	2.4	2.6
	低燃費指数	101	100	100	101	102	100	101	103	102	100	100	100	101	100	110	115
耐摩耗性指数	135	125	130	138	112	105	112	113	107	105	110	125	150	142	126	155	140

配合量 (質量部)

評価結果

[0090]

[表2]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配合量 (質量部)	SBR	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3
	BR	30	30	30	30	30	30	30	30
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5
	シリカ	100	100	100	100	100	100	100	100
	水酸化アルミニウム	—	—	—	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤1	8	8	8	8	8	8	8	8
	シランカップリング剤2	—	—	—	—	—	—	—	—
	ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤1	2	2	2	2	2	2	2	2
	老化防止剤2	1	1	1	1	1	1	1	1
	化合物1	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物2	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物3	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物4	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物5	—	—	—	—	—	—	—	—
	化合物6	—	—	—	—	—	—	3	—
	化合物7	—	—	—	—	—	3	—	—
	化合物8	—	—	—	—	3	—	—	—
	化合物9	3	3	6	—	—	—	—	3
	プロセスオイル	—	—	—	3	—	—	—	—
	樹脂	5	5	5	5	5	5	5	5
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
	ハイブリッド架橋剤	—	—	—	—	—	—	—	—
	硫黄(5%オイル含有)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1
	(硫黄分)	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	0.95
	加硫促進剤1	1.8	1.5	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	3
	加硫促進剤2	2.7	3.5	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
評価結果	粘度指数	61	62	56	71	62	56	61	63
	初期加硫速度t10(分)	4.8	3.5	5.7	3.4	3.8	3.9	3.8	5.7
	低燃費指数	100	93	90	104	94	99	100	98
	耐摩耗性指数	100	95	89	103	95	100	102	108

[0091] ゴム成分、白色充填剤、及び上記式(1)で表される化合物を含有する実施例では、白色充填剤を含有するゴム組成物であるにもかかわらず、混練り中のゴム粘度が低く加工性に優れ、かつ低燃費性、耐摩耗性及び加硫生産性に優れていた。

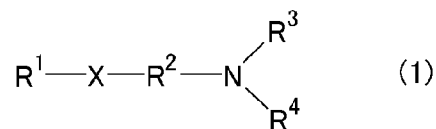
[0092] 比較例1、8の対比から、上記式(1)で表される化合物を含有しない配合では、硫黄を減量すると、加硫促進剤を増量しても適切な初期加硫速度 t 1

0を維持することはできなかった。一方、実施例1、5の対比から、上記式(1)で表される化合物を含有する場合、硫黄を減量しても、加硫促進剤を増量することで、適切なH s、低燃費性、耐摩耗性を確保しつつ、適切な初期加硫速度t 1 0を維持することができた。また、上記式(1)で表される化合物を含有する配合において、硫黄を減量することで、耐摩耗性が大きく改善された。

請求の範囲

- [請求項1] ゴム成分、白色充填剤、及び下記式（１）で表される化合物を含有し、
前記ゴム成分１００質量部に対する前記白色充填剤の含有量が５～２００質量部であるゴム組成物。

[化1]



（式（１）中、Xは—CONH—を表す。R¹は炭素数７～２３のアルキル基又は炭素数７～２３のアルケニル基を表す。R²は炭素数１～３のアルキレン基を表す。R³とR⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～３のアルキル基又は炭素数１～３のヒドロキシアルキル基を表し、少なくとも１つは前記ヒドロキシアルキル基である。）

- [請求項2] 前記式（１）で表される化合物が、脂肪酸アミドエチルアミノエタノールである請求項１記載のゴム組成物。
- [請求項3] 硫黄を含有し、
前記硫黄のうち、硫黄含有率が７０質量％以上の粉末硫黄に由来する硫黄分の含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して１．５質量部未満である請求項１又は２記載のゴム組成物。
- [請求項4] 前記白色充填剤としてシリカを含有する請求項１～３のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項5] タイヤ用ゴム組成物である請求項１～４のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製したタイヤ部材を有する空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L21/00 (2006.01) i, B60C1/00 (2006.01) i, C08K3/30 (2006.01) i,
C08K3/36 (2006.01) i, C08K5/20 (2006.01) i

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. C08L21/00, B60C1/00, C08K3/30, C08K3/36, C08K5/20

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	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2017/145480 A1 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 31 August 2017, full text & JP 6170270 B1	1-6
A	DE 873551 C1 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK) 16 April 1953, entire text, (Family: none)	1-6
A	JP 2016-183262 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 20 October 2016, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2014-031390 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 20 February 2014, entire text & WO 2012/070625 A1	1-6
A	JP 2015-086258 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 07 May 2015, entire text (Family: none)	1-6

☐ 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
13 December 2017 (13.12.2017)

Date of mailing of the international search report
26 December 2017 (26.12.2017)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L21/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/30(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i

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. C08L21/00, B60C1/00, C08K3/30, C08K3/36, C08K5/20

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
P, A	WO 2017/145480 A1 (住友ゴム工業株式会社) 2017.08.31, Full text & JP 6170270 B1	1-6
A	DE 873551 C1 (Badische Anilin- & Soda-Fabrik) 1953.04.16, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2016-183262 A (横浜ゴム株式会社) 2016.10.20, 全文 (ファミリーなし)	1-6

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

13.12.2017

国際調査報告の発送日

26.12.2017

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)

水野 明梨

4 J

5085

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
A	JP 2014-031390 A (株式会社ブリヂストン) 2014. 02. 20, 全文 & WO 2012/070625 A1	1-6
A	JP 2015-086258 A (株式会社ブリヂストン) 2015. 05. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-6