(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
2007 年9 月20 日 (20.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/105493 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 7/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 5/47* (2006.01)
B60C 9/00 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/053879

(22) 国際出願日: 2007 年3 月1 日 (01.03.2007)

(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2006-062592 2006 年3 月8 日 (08.03.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 和田 孝雄 (WADA, Takao) [JP/JP]; 〒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). 内田 守 (UCHIDA, Mamoru) [JP/JP]; 〒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). 平山 智朗 (HIRAYAMA, Tomoaki) [JP/JP]; 〒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).

(74) 代理人: 朝日奈 宗太 (ASAHINA, Sohta); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目２番２２号 ＮＳビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** RUBBER COMPOSITION FOR CARCASS PLIES AND/OR BELTS, CARCASS PLIES AND/OR BELTS MADE BY USING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF THE COMPOSITION

(54) 発明の名称: カーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物、該ゴム組成物を用いたカーカスプライおよび／またはベルトならびに該ゴム組成物の製造方法

(57) **Abstract:** A rubber composition for carcass plies and/or belts which comprises a rubber component comprising 30 to 90% by weight of natural rubber and 10 to 70% by weight of an epoxidized natural rubber and a filler comprising at least 80% by weight of silica and which is freed from the problems of concern for the environment and future reduction in petroleum supply and exhibits adhesiveness not inferior to that of a rubber composition containing a raw material resulting from petroleum as the main component; carcass plies and/or belts made by using the composition; and a process for the production of the composition. It is preferable that the process comprise the step (1) of kneading natural rubber and silica together and the step (2) of kneading the kneaded mixture discharged from the step (1) and an epoxidized natural rubber together.

(57) 要約: 天然ゴム３０～９０重量%およびエポキシ化天然ゴム１０～７０重量%を含むゴム成分と、シリカを８０重量%以上含む充填剤を含有することで、環境に配慮することも、将来の石油の供給量の減少に備えることもでき、石油資源由来の原材料を主成分とするゴム組成物と比較しても、遜色のない接着性を有するカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物、該ゴム組成物を用いたカーカスプライおよび／またはベルトならびに該ゴム組成物の製造方法を提供することができる。前記カーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物の製造方法としては、（１）天然ゴムおよびシリカを混練りする工程、ならびに（２）工程（１）で排出された混練り物およびエポキシ化天然ゴムを混練りする工程を含むことが好ましい。

WO 2007/105493 A1

明 細 書

カーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物、該ゴム組成物を用いたカーカスプライおよび／またはベルトならびに該ゴム組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物、該ゴム組成物を用いたカーカスプライおよび／またはベルトならびに該ゴム組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、自動車用タイヤには大きな荷重がかかるため、カーカスプライ層およびベルト層において、補強材としてスチールコードが用いられている。とくに走行中にタイヤが発熱することによって、ゴムとスチールコードとが剥離すると、致命的なタイヤ故障の原因となるため、強い接着性が要求される。

[0003] 従来、カーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物には、主としてスチレンブタジエンゴム(SBR)やカーボンブラックなどのような石油資源由来の原材料が使用されている。しかし近年、地球環境保全に対する関心が高まり、自動車においても例外ではなく、CO_2排出抑制の規制が強化され、さらに、石油資源は有限であって供給量が年々減少していることから、将来的に石油価格の高騰が予測され、カーボンブラックなどの石油資源由来の原材料の使用には限界がみられる。

[0004] また、一般に、低燃費性を向上させるために、補強剤としては、カーボンブラックの代わりにシリカを使用することが知られているが、この場合、カーカス被覆用ゴム組成物として必要なコードとの接着性が悪化するという問題がある。

[0005] 特開2003－63206号公報には、所定の石油外資源を用いるカーカスプライトッピングを有することで、タイヤ中の石油外資源比率を上昇させ、グリップ性能、耐久性および乗り心地に優れたエコタイヤが開示されているが、ゴム組成物とコードとの間の接着性を向上させるものではなかった。

発明の開示

[0006] 本発明は、環境に配慮することも、将来の石油の供給量の減少に備えることもでき

、石油資源由来の原材料を主成分とするゴム組成物と比較しても、遜色のない接着性を有するカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物、該ゴム組成物を用いたカーカスプライおよび／またはベルトならびに該ゴム組成物の製造方法を提供することを目的とする。

[0007] 本発明は、天然ゴム30～90重量%およびエポキシ化天然ゴム10～70重量%を含むゴム成分と、シリカを80重量%以上含む充填剤を含有するカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物に関する。

[0008] 前記カーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物は、さらに、ステアリン酸カルシウムを、エポキシ化天然ゴム100重量部に対して2～15重量部含有することが好ましい。

[0009] 前記カーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物は、さらに、シランカップリング剤ならびにポリエチレングリコールおよび／またはシラン化合物を含有することが好ましい。

[0010] 前記カーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物の製造方法としては、(1)天然ゴムおよびシリカを混練りする工程、ならびに(2)工程(1)で排出された混練り物およびエポキシ化天然ゴムを混練りする工程を含むことが好ましい。

[0011] また、本発明は、セルロース繊維を用いたカーカスコードおよび／またはベルトコードを前記カーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物で被覆したカーカスプライおよび／またはベルトを有するタイヤに関する。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物は、ゴム成分および充填剤を含有する。

[0013] 前記ゴム成分は、天然ゴム(NR)を含有する。

[0014] NRとしてはとくに制限はなく、TSR20、RSS＃3などの従来タイヤ工業で使用されるNRを使用することができる。

[0015] 前記ゴム成分中のNRの含有率は30重量%以上、好ましくは40重量%以上である。NRの含有率が30重量%未満では、ゴムの強度が低下する。また、NRの含有率は90重量%以下、好ましくは85重量%以下である。NRの含有率が90重量%をこえる

と、充分な接着性が得られない。

[0016] 前記ゴム成分には、接着性改善に有効な極性を持った天然系のポリマーであるという理由から、NRとともにエポキシ化天然ゴム(ENR)を併用する。

[0017] ENRとしては、市販のENRを用いてもよいし、NRをエポキシ化して用いてもよい。NRをエポキシ化する方法としては、とくに限定されるものではないが、クロルヒドリン法、直接酸化法、過酸化水素法、アルキルヒドロペルオキシド法、過酸法などの方法を用いて行うことができる。過酸法としてはたとえば、NRに過酢酸や過蟻酸などの有機過酸を反応させる方法などがあげられる。

[0018] ENRのエポキシ化率は4モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。ENRのエポキシ化率が4モル%未満であると、極性改良効果が少なく、ゴムとコードとの接着性の改良効果がなくなる傾向がある。また、ENRのエポキシ化率は60モル%以下が好ましく、50モル%以下がより好ましい。ENRのエポキシ化率が60モル%をこえると、低温脆化が悪化し、また、高温で加硫する際のゴムの加硫戻りが悪化する傾向がある。

[0019] ゴム成分中のENRの含有率は10重量%以上、好ましくは15重量%以上である。ENRの含有率が10重量%未満では、接着性の改善効果が少ない。また、ENRの含有率は70重量%以下、好ましくは60重量%以下である。ENRの含有率が70重量%をこえると、高温で加硫する際の加硫戻りが悪くなり、ゴムとコードとの接着力も低下する。

[0020] 前記ゴム成分としては、NRおよびENR以外にも、ブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、イソプレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム(X－IIR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、クロロプレンゴム(CR)、イソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとの共重合体のハロゲン化物などの合成ゴムを含むこともできるが、環境に配慮することも、将来の石油の枯渇に備えることもできるという理由から、合成ゴムを含まないことが好ましい。

[0021] 前記充填剤としては、たとえば、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、クレー、タルクなどがあげられ、これらの充填剤は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。なかでも、石油外資源由来の原材料であり、環境に配慮することも将来の石油の枯渇に備えることもできることから、シリカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、クレーおよびタルクからなる群から選ばれる少なくとも1種の充填剤が好ましく、所望のゴム強度を得ることができるという理由から、シリカがより好ましい。

[0022] シリカとしては、とくに制限はなく、一般的な方法により調製されたものを用いることができる。

[0023] シリカのBET比表面積(BET)は、充分なゴム強度を得られる点から、90m^2／g以上が好ましく、110m^2／g以上がより好ましい。また、シリカのBETは、適切な硬度を保ち、ゴムとコードとの境界面で破壊しにくい点から、380m^2／g以下が好ましく、250m^2／g以下がより好ましい。

[0024] 充填剤中のシリカの含有率は80重量%以上、好ましくは90重量%以上である。シリカの含有率が80重量%未満では、低発熱性が低下する。とくに、シリカの含有率は、100重量%が最も好ましい。

[0025] 充填剤の含有量は、充分なゴム強度が得られ、ゴムとコードとが剥離しにくい点から、ゴム成分100重量部に対して30重量部以上が好ましく、40重量部以上がより好ましい。また、充填剤の含有量は、ゴムが硬くなるのを抑制し、ゴムとコードとの境界面で破壊しにくい点から、60重量部以下が好ましく、55重量部以下がより好ましい。

[0026] シリカとともにシランカップリング剤を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特に制限はなく、従来、タイヤ工業においてシリカと併用して用いられるものとすることができ、たとえば、ビス(3－トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、ビス(2－トリエトキシシリルエチル)ポリスルフィド、ビス(3－トリメトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、ビス(2－トリメトキシシリルエチル)ポリスルフィド、ビス(4－トリエトキシシリルブチル)ポリスルフィド、ビス(4－トリメトキシシリルブチル)ポリスルフィドなどがあげられ、これらのシランカップリング剤は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。

[0027] シランカップリング剤の含有量は、充分な加工性が得られる点から、シリカ100重量部に対して6重量部以上が好ましく、8重量部以上がより好ましい。また、シランカップ

リング剤の含有量は、充分なゴム強度が得られる点から、16重量部以下が好ましく、12重量部以下がより好ましい。

[0028] シランカップリング剤を含有する場合、さらに、ポリエチレングリコール(PEG)および／またはシラン化合物を含有することが好ましい。

[0029] PEGの含有量は、接着力の充分な向上効果が得られる点から、シリカ100重量部に対して2重量部以上が好ましく、3重量部以上がより好ましい。また、PEGの含有量は、充分なゴム強度が得られる点から、50重量部以下が好ましく、40重量部以下がより好ましい。

[0030] シラン化合物としては、たとえば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3－イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどがあげられ、これらのシラン化合物は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。なかでも、ゴムとコードとの間の接着力が向上するという理由から、3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3－イソシアネートプロピルトリエトキシシランおよびフェニルトリエトキシシランからなる群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物が好ましく、フェニルトリエトキシシランがより好ましい。

[0031] シラン化合物の含有量は、ゴムとコードとの間の接着力を改善する効果が得られる点から、シリカ100重量部に対して2重量部以上が好ましく、3重量部以上がより好ましい。また、シラン化合物の含有量は、充分なゴム強度が得られる点から、20重量部以下が好ましく、15重量部以下がより好ましい。

[0032] 本発明のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物は、さらに、ステアリン酸カルシウムを含有することが好ましい。

[0033] ステアリン酸カルシウムの含有量は、エポキシ化天然ゴムの熱老化を改善できる点から、エポキシ化天然ゴム100重量部に対して2重量部以上が好ましく、3重量部以上がより好ましい。また、ステアリン酸カルシウムの含有量は、充分なゴム強度が得られる点から、15重量部以下が好ましく、10重量部以下がより好ましい。

[0034] 本発明のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物は、さらに、加硫促進剤を含有することが好ましい。

[0035] 前記加硫促進剤として用いられる化合物は多種にわたり、たとえば、スルフェンアミド系、グアニジン系、チアゾール系、アルデヒド・アンモニア系、アルデヒド・アミン系、チオウレア系、チウラム系、ジチオカルバミン酸塩系、キサントゲン酸塩系などがあげられ、これらの加硫促進剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、加硫における反応開始が早いという理由から、スルフェンアミド系が好ましい。

[0036] スルフェンアミド系促進剤としては、たとえば、N－tert－ブチル－2－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（大内新興化学工業（株）製のノクセラーNSなど）、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（大内新興化学工業（株）製のノクセラーCZなど）、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（大内新興化学工業（株）製のノクセラーDZ、三新化学工業（株）製のサンセラーDZなど）などがあげられるが、加硫における反応速度が比較的ゆるやかであり、接着力が向上するという理由から、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が好ましい。

[0037] 加硫促進剤の含有量は、加硫において、適切な加硫速度を保ち、充分なゴム強度が得られる点から、ゴム成分100重量部に対して0．5重量部以上が好ましく、1重量部以上がより好ましい。また、加硫促進剤の含有量は3重量部以下が好ましく、2重量部以下がより好ましい。

[0038] 本発明のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物は、さらに、軟化剤を含有することもできる。

[0039] 軟化剤としては、たとえば、アマニ油、大豆油、ひまし油、綿実油、ナタネ油、パーム油、やし油、落花生油、ロジン、パインオイル、パインタール、トール油、コーン油、こめ油、べに花油、ごま油、オリーブオイル、ひまわり油、パーム核油、椿油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、サフラワー油、桐油などの植物油脂、オレイルアルコール、魚油などの動物油脂、テルペン系樹脂などの植物油脂および動物油脂以外の石油外資源由来の可塑剤、アロマオイルなどの芳香族系プロセスオイル、パラフィン系プ

ロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの石油系オイル、石油系レジンなどがあげられる。

[0040] 軟化剤の含有量は、充分なゴム強度が得られる点から、15重量部以下が好ましく、12重量部以下がより好ましい。

[0041] 本発明のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物は、前記ゴム成分、充填剤、シランカップリング剤、PEG、シラン化合物、ステアリン酸カルシウム、加硫促進剤ならびに軟化剤以外にも、従来タイヤ工業で配合される配合剤、たとえば、各種老化防止剤、ステアリン酸、酸化亜鉛、硫黄などの加硫剤などを含有することもできる。

[0042] 本発明のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物は、NR、ENRやシリカを使用することにより石油外資源比率を大きくすることができ、とくにENRを使用することにより接着性を改善できることから、カーカスプライおよび／またはベルトとして使用するものである。

[0043] 本発明のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物の製造方法は、下記工程1および2を含む製造方法により得られることが好ましい。

[0044] 工程1では、NRおよびシリカを混練りする。

[0045] 工程2では、工程1で排出された混練り物およびENRを混練りする。

[0046] 工程1においては、シリカ以外の充填剤、シランカップリング剤、PEG、シラン化合物、ステアリン酸カルシウム、軟化剤、各種老化防止剤、ステアリン酸、酸化亜鉛などの配合剤も配合することができる。

[0047] また、ENRを工程1ではなく、工程2で混練りすることで、ゴムに対するシリカの分散性が向上するという効果が得られる。

[0048] 本発明のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物を用いて、必要に応じて前記配合剤を前記製造方法または通常の方法により配合した本発明のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物で、カーカスコードおよび／またはベルトコードを被覆し、未加硫の段階でタイヤのカーカスプライおよび／またはベルトの形状にあわせて押出し加工し、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する。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本発明

のタイヤを得る。

[0049] 本発明のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物で被覆するカーカスコードおよび／またはベルトコードは、スチールコードまたは繊維コードである。ここで、繊維コードとは、レーヨンなどのセルロース、ポリエステル、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、アラミドなどの原料により得られるものである。なかでも、繊維コードが好ましく、石油外資源由来の原材料であり、環境に配慮することも将来の石油の枯渇に備えることもできるという理由から、レーヨンを用いた繊維コードがさらに好ましい。

[0050] 本発明のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物を用いることで、本発明のタイヤを、環境に配慮することも、将来の石油の供給量の減少に備えることもできるエコタイヤとすることができる。

実施例

[0051] 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。

[0052] 次に、実施例および比較例で用いた各種薬品をまとめて示す。

天然ゴム(NR):TSR20

エポキシ化天然ゴム(ENR):クンプーランガスリー社製のENR25(エポキシ化率:25モル%)

スチレンブタジエンゴム(SBR):JSR(株)製のSBR1502

カーボンブラック:キャボットジャパン(株)製のショウブラックN330(N_2SA:79m^2／g)

シリカ:デグッサ社製のウルトラジルVN3(BET:175m^2／g)

シランカップリング剤:デグッサ社製のSi75((ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド))

ポリエチレングリコール(PEG):日本油脂(株)製のPEG4000(平均分子量:4000)

シラン化合物1:信越化学(株)製のKBE403(3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン)

シラン化合物2:信越化学(株)製のKBE9007(3－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン)

シラン化合物3:信越化学(株)製のKBE103(フェニルトリエトキシシラン)

アロマオイル:ジャパンエナジー製のJOMOプロセスX140

大豆油:日清オイリオグループ(株)製の大豆白絞油

ステアリン酸カルシウム:日本油脂(株)製のステアリン酸カルシウムGF－200

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

老化防止剤2:住友化学(株)製のアンチゲン6C(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))

ステアリン酸:日本油脂(株)製のステアリン酸「つばき」

酸化亜鉛:三井金属鉱業(株)製

硫黄:フレキシス社製のクリステックスHSOT20

加硫促進剤1:大内新興化学工業(株)製のノクセラーDZ(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)

加硫促進剤2:大内新興化学工業(株)製のノクセラー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)

[0053] 実施例1～9および比較例1～6

バンバリーミキサーを用いて、表1の配合処方にしたがい、表1の工程1に示す薬品を、140℃の条件下で4分間混練りし、混練り物1を得た(工程1)。いったん排出した後、バンバリーミキサーを用いて、得られた混練り物1に表1の工程2に示す薬品を添加し、130℃の条件下で4分間混練りし、混練り物2を得た(工程2)。次に、オープンロールを用いて、得られた混練り物2に表1の工程3に示す薬品を添加し、60℃の条件下で5分間混練りし、シート出しすることにより、厚さ0．7mmの未加硫ゴムシートを作製した(工程3)。なお、実施例1～5および比較例1～6では、工程2を行わなかった。

[0054] (剥離試験)

等間隔に並べたレーヨンコードまたはナイロンコードを前記未加硫ゴムシートで被覆し、150℃の条件下で30分間加硫し、25mm幅にカットし、接着剥離用試験片を作製した。これを、50mm／分の引っ張り速度で剥離し、剥離強度(kgf／25mm)を

測定し、さらに、剥離した後の剥離面において、ゴム組成物がレーヨンコードまたはナイロンコードを被覆している部分の割合（剥離評点）を5点満点で評価した。剥離強度が大きく、剥離評点が大きいほど接着性に優ることを示す。

[0055] 上記試験結果を表1に示す。

[0056] [表1]

表 1

			実施例									比較例					
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
配合量(重量部)	工程1	NR	80	80	80	80	80	80	60	80	80	70	100	100	100	100	100
		ENR	20	20	20	20	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		SBR	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—
		カーボンブラック	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45	—	—	—	—	—
		シリカ	50	50	50	50	50	50	50	50	50	—	50	50	50	50	50
		シランカップリング剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4	—	4	4	4	4	4
		PEG	—	10	—	—	—	—	—	10	—	—	—	10	—	—	—
		シラン化合物1	—	—	9.74	—	—	—	—	—	9.74	—	—	—	9.74	—	—
		シラン化合物2	—	—	—	8.34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.34	—
		シラン化合物3	—	—	—	—	8.34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.34
		アロマオイル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—	—	—
		大豆油	4	4	4	4	4	4	4	4	4	—	—	4	4	4	4
		ステアリン酸カルシウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2	—	—	—	—	—	—
		老化防止剤1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		老化防止剤2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	工程2	ENR	—	—	—	—	—	20	40	20	20	—	—	—	—	—	—
	工程3	硫黄	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
		加硫促進剤1	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	—	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
		加硫促進剤2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.03	—	—	—	—	—
評価結果	剥離試験	剥離強度(レーヨン)	240	310	200	230	230	290	240	330	240	260	330	330	250	270	260
		剥離評点(レーヨン)	3	3	3.5	3.3	2.9	2.9	3.3	3.2	3.2	3	1.5	2.8	3.2	3.1	2.8
		剥離強度(ナイロン)	260	320	—	—	—	—	—	—	—	300	310	310	—	—	—
		剥離評点(ナイロン)	3.7	4	—	—	—	—	—	—	—	4	2	3.4	—	—	—

産業上の利用可能性

[0057] 本発明によれば、天然ゴムおよび所定の充填剤を含有することで、環境に配慮することも、将来の石油の供給量の減少に備えることもでき、石油資源由来の原材料を主成分とするゴム組成物と比較しても、遜色のない接着性を有するカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物、該ゴム組成物を用いたカーカスプライおよび／またはベルトならびに該ゴム組成物の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

[1] 天然ゴム30～90重量%およびエポキシ化天然ゴム10～70重量%を含むゴム成分と、シリカを80重量%以上含む充填剤を含有するカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物。

[2] さらに、シランカップリング剤ならびにポリエチレングリコールおよび／またはシラン化合物を含有する請求の範囲第1項記載のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物。

[3] さらに、ステアリン酸カルシウムを、エポキシ化天然ゴム100重量部に対して2～15重量部含有する請求の範囲第1項または第2項記載のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物。

[4] (1)天然ゴムおよびシリカを混練りする工程、ならびに
(2)工程(1)で排出された混練り物およびエポキシ化天然ゴムを混練りする工程
を含む請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物の製造方法。

[5] セルロース繊維を用いたカーカスコードおよび／またはベルトコードを請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物で被覆したカーカスプライおよび／またはベルトを有するタイヤ。

補正書の請求の範囲
[2007年7月6日（06．07．2007）国際事務局受理]

条約第19条(1)に基づく補正書
請求の範囲

[1]（補正後） 天然ゴム30～90重量%およびエポキシ化天然ゴム10～70重量%を含むゴム成分と、シリカを80重量%以上含む充填剤を含有し、該エポキシ化天然ゴム100重量部に対して2～15重量部含有するカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物。

[2] さらに、シランカップリング剤ならびにポリエチレングリコールおよび／またはシラン化合物を含有する請求の範囲第1項記載のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物。

[3]（削除）

[4]（補正後）(1)天然ゴムおよびシリカを混練りする工程、ならびに
(2)工程(1)で排出された混練り物およびエポキシ化天然ゴムを混練りする工程
を含む請求の範囲第1項または第2項記載のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物の製造方法。

[5]（補正後） セルロース繊維を用いたカーカスコードおよび／またはベルトコードを請求の範囲第1項または第2項記載のカーカスプライおよび／またはベルト用ゴム組成物で被覆したカーカスプライおよび／またはベルトを有するタイヤ。

条約第１９条（１）に基づく簡単な説明

請求の範囲第１項は、出願当初の請求の範囲第３項および出願当初の明細書の段落番号［００３３］の記載に基づき、ステアリン酸カルシウムを配合することを組み込むことにより、文献１との相違点を明確にした。

文献１は、ステアリン酸カルシウムを配合することについては記載されていない。

本発明は、ステアリン酸カルシウムを配合することにより、耐熱老化特性に優れるものである。

請求の範囲第４項および第５項は、請求の範囲第１項を補正したことにしたがい、従属関係を明確にした。

以　上

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/053879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L7/00(2006.01)i, *B60C1/00*(2006.01)i, *B60C9/00*(2006.01)i, *C08K3/36*(2006.01)i, *C08K5/47*(2006.01)i, *C08L15/00*(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)
C08L7/00-15/00, B60C1/00, B60C9/00, C08K3/36, C08K5/47

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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 Y	JP 07-149955 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 13 June, 1995 (13.06.95), Claims; Par. Nos. [0020], [0026]	1,2,4 3,5
Y	JP 2006-008863 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 12 January, 2006 (12.01.06), Claims; examples	3
Y	JP 2005-272508 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 06 October, 2005 (06.10.05), Claims; examples	3

☒ 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	Date of mailing of the international search report
17 April, 2007 (17.04.07)	01 May, 2007 (01.05.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/053879

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 2004-066930 A (Bridgestone Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims (Family: none)	5
Y	JP 2002-307909 A (Hyosung Corp.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; Par. No. [0004]	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2007/053879

JP 07-149955 A	1995.06.13	US 5396940 A1	1995.03.14
		EP 644235 A1	1995.03.22
		ES 2113590 T	1998.05.01
		BR 9403484 A	1995.05.16
		CA 2112620 A	1995.03.18
JP 2006-008863 A	2006.01.12	US 2005-209390 A1	2005.09.22
		EP 1577341 A1	2005.09.21
JP 2005-272508 A	2005.10.06	US 2005-209390 A1	2005.09.22
		EP 1577341 A1	2005.09.21
JP 2002-307909 A	2002.10.23	US 2002-195185 A1	2002.12.26
		GB 2374326 A	2002.10.16
		DE 10215768 A	2002.10.17
		FR 2823509 A	2002.10.18
		CA 2379799 A	2002.10.11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５３８７９

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, B60C1/00(2006.01)i, B60C9/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/47(2006.01)i, C08L15/00(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.　C08L7/00-15/00, B60C1/00, B60C9/00, C08K3/36, C08K5/47

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP 07-149955 A（ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー）1995.06.13、【特許請求の範囲】、【００２０】、【００２６】	1,2,4 3,5
Y	JP 2006-008863 A（住友ゴム工業株式会社）2006.01.12、【特許請求の範囲】、【実施例】	3
Y	JP 2005-272508 A（住友ゴム工業株式会社）2005.10.06、【特許請求の範囲】、【実施例】	3

☑　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 １７．０４．２００７	国際調査報告の発送日 ０１．０５．２００７
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	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３７６６ 中川　淳子 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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2004-066930 A（株式会社ブリヂストン）2004.03.04、【特許請求の範囲】、（ファミリーなし）	5
Y	JP 2002-307909 A（株式会社暁星）2002.10.23、【特許請求の範囲】、【０００４】	5

JP 07-149955 A	1995.06.13	US 5396940 A1	1995.03.14
		EP 644235 A1	1995.03.22
		ES 2113590 T	1998.05.01
		BR 9403484 A	1995.05.16
		CA 2112620 A	1995.03.18
JP 2006-008863 A	2006.01.12	US 2005-209390 A1	2005.09.22
		EP 1577341 A1	2005.09.21
JP 2005-272508 A	2005.10.06	US 2005-209390 A1	2005.09.22
		EP 1577341 A1	2005.09.21
JP 2002-307909 A	2002.10.23	US 2002-195185 A1	2002.12.26
		GB 2374326 A	2002.10.16
		DE 10215768 A	2002.10.17
		FR 2823509 A	2002.10.18
		CA 2379799 A	2002.10.11