

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

7a (19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

(43) 国際公開日
2013年5月16日 (16.05.2013)

W O P C T

W O 2013/069359 A 1

- (51) 国際特許分類 :

C08L 21/00 (2006.01)	C08K 5/47 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)	C08K 9/00 (2006.01)
B60C 9/20 (2006.01)	C08L 61/10 (2006.01)
C 08K 3/36 (2006.01)	C08L 61/28 (2006.01)
C 08K 5/09 (2006.01)	C08L 91/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP2012/0721 14
- (22) 国際出願日 : 2012年8月31日 (3.1.08.2012)
- (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 2011-244712	2011年11月8日 (08.11.2011)	JP
特願 2012-172305	2012年8月2日 (02.08.2012)	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).
- (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, DK, DM, DO, 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, 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), ユーロパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- () 発明者 ;および
- () 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮崎 達也 (MIYAZAKI Tatsuya) [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).
- 添付公開書類 :
 - 国際調査報告 (条約第21条(3))
 - 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))
- (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).



2013 069359 A1

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TIRE CORD COATING, BREAKER EDGE STRIP, BREAKER CUSHION OR CORD-ADJOINING STRIP, AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称 : タイヤコード被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物、及び空気入りタイヤ

(57) Abstract: Provided are a rubber composition for tire cord coating, breaker edge strip, breaker cushion or cord-joining strip that can improve handling stability, fuel economy, durability, riding comfort and adhesiveness in a balanced manner, and a pneumatic tire using same. The invention relates to a rubber composition for tire cord coating, breaker edge strip, breaker cushion or cord-joining strip comprising isoprene rubber, phenol resin and/or alkyl phenol resin, partial hexamethoxymethylol melamine condensate and/or partial hexamethylol melamine pentamethyl ether condensate with a 60 mass% or higher isoprene rubber content in 100 mass% of the rubber components, wherein with respect to 100 parts by mass of the rubber components: the total content of phenol resin and alkyl phenol resin is 2 - 3.9 parts by mass; the total content of partial hexamethoxymethylol melamine condensate and partial hexamethylol melamine pentamethyl ether condensate is 0.5 - 5 parts by mass; and the silica content is 15 parts by mass or less.

(57) 要約 : 操縦安定性、低燃費性、耐久性、乗り心地性能、接着性をバランスよく改善できるタイヤコード被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供する。イソプレン系ゴムと、フェノール樹脂及び/又はアルキルフエノール樹脂と、ヘキサメトキシメチロールメラミンの部分縮合物及び/又はヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物とを含み、ゴム成分100質量%中の前記イソプレン系ゴムの含有量が60質量%以上であり、前記ゴム成分100質量部に対して、前記フェノール樹脂及び前記アルキルフエノール樹脂の合計含有量が2~3.9質量部、前記ヘキサメトキシメチロールメラミンの部分縮合物及び前記ヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物の合計含有量が0.5~5質量部、シリカの含有量が15質量部以下であるタイヤコード被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物に関する。

明 細 書

発明の名称 :

タイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション
又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物、及び空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] タイヤに使用されるゴム組成物には、操縦安定性、低燃費性、耐久性、乗り心地性能、タイヤコードとの接着性などの性能をバランスよく改善することが求められている。

[0003] このような性能の改善法として、例えば、変性レゾルシノール樹脂などを配合してゴムマトリックスを補強する方法が提案されているが、高 E^* 化が困難で、破断時伸びも低下するため、十分に満足できる性能バランスを得ることは難しい。

[0004] また、破断特性に優れた天然ゴムと、変性ブタジエンゴムや1,2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶を含有するブタジエンゴムなどの合成ゴムをブレンドする方法も提案されているが、ポリマーの分散性が悪い場合、破断時伸びやコード接着性が低下するおそれがある。特にプレーカートッピングゴムには、安全性や完全な耐久性が求められるが、合成ゴムにゴム焼けが生じたり、低分子成分が混入すると、これらの性能に不具合が発生する懸念もある。

[0005] 更に特許文献1には、フェノール樹脂などを使用することが記載されているが、良好な操縦安定性が得られるものの十分な乗り心地性能が得られない傾向があり、また、スチールコードとの接着性なども改善の余地がある。このように、操縦安定性、低燃費性、耐久性、乗り心地性能、接着性をバランス

よく改善する点については未だ検討の余地がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1 :特開2008_156418号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、前記課題を解決し、操縦安定性、低燃費性、耐久性、乗り心地性能、接着性をバランスよく改善できるタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物、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

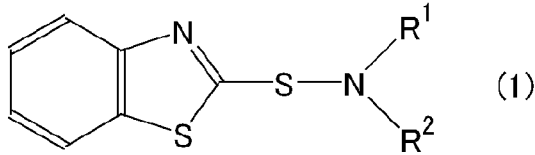
[0008] 本発明は、イソプレン系ゴムと、フェノール樹脂及び/又はアルキルフェノール樹脂と、ヘキサメトキシメチロールメラミンの部分縮合物及び/又はヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物とを含み、ゴム成分100質量 ρ_0 中の前記イソプレン系ゴムの含有量が60質量 ρ_0 以上であり、前記ゴム成分100質量部に対して、前記フェノール樹脂及び前記アルキルフェノール樹脂の合計含有量が2~3.9質量部、前記ヘキサメトキシメチロールメラミンの部分縮合物及び前記ヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物の合計含有量が0.5~5質量部、シリカの含有量が15質量部以下であるタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物に関する。

[0009] 前記ゴム成分100質量部に対して、プロセスオイル（不溶性硫黄のオイル分等、他の成分に予め添加されているオイルと別途配合されるもの）の含有量が2.5質量部以下であることが好ましい。前記フェノール樹脂は、変性又は非変性フェノール樹脂であることが好ましい。

[0010] 前記ゴム成分100質量部に対して、下記式（1）で表される化合物を0.

5 ~ 3 質量部含むことが好ましし。

[化 1]



(式中、 R^1 は炭素数2 ~ 16のアルキル基を表す。 R^2 は炭素数3 ~ 16のアルキル基、ベンゾチアゾリルスルフィド基又はシクロアルキル基を表す。

)

[001 1] (A) ステアリン酸、(B) ステアリン酸コバルト、及び (C) 脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。前記ゴム成分100質量部に対して、コバルトの含有量が0.05 ~ 0.2質量部であることが好ましい。

前記ゴム成分100質量部に対して、有機チオサルフェート化合物を0.1 ~ 2質量部含むことが好ましい。

[001 2] 本発明はまた、前記ゴム組成物を用いて作製したタイヤコード被覆部材、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップを有する空気入りタイヤに関する。

発明の効果

[001 3] 本発明によれば、イソプレン系ゴムと、フェノール樹脂及び/又はアルキルフェノール樹脂と、ヘキサメトキシメチロールメラミンの部分縮合物及び/又はヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物とを所定量含み、かつシリカの含有量が所定量以下であるタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物であるので、操縦安定性、低燃費性、耐久性、乗り心地性能、接着性をバランスよく改善した空気入りタイヤを提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 空気入りタイヤの部分断面図の一例である。

[図2] 空気入りタイヤの部分断面図の一例である。

[図3] 空気入りタイヤの部分断面図の一例である。

発明を実施するための形態

- [001 5] 本発明のタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物は、イソプレン系ゴムと、フェノール樹脂及び/又はアルキルフェノール樹脂と、ヘキサメチロールメラミンの部分縮合物及び/又はヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物とを所定量含み、かつシリカの含有量が所定量以下である。
- [001 6] 例えば、多量のフェノール樹脂などの成分による改善法を採用しても、 E^* が高くなりすぎるため、操縦安定性は良いものの、乗り心地が硬すぎるという問題がある。また、タイヤには、通常ステアリン酸ヤステアリン酸コバルトなどのステアリン酸成分、プロセスオイルが配合されているが、これらの成分を共に多量配合した場合、コード接着性や耐久性（破断時伸びなど）が劣るという問題もある。これに対し、本発明では、前述の特定成分を特定量で組み合わせて配合し、かつシリカを所定量以下に調整していることから、操縦安定性、低燃費性、耐久性、乗り心地性能、接着性（乾熱劣化後及び湿熱劣化後）を高次元でバランスよく改善でき、これらの性能バランスを相乗的に改善できる。
- [001 7] イソプレン系ゴムとしては、イソプレンゴム（IR）、天然ゴム（NR）、高純度化天然ゴム（HPNR）などが挙げられる。なかでも、耐久性、接着性などに優れるという理由から、NRが好ましい。NRとしては、例えば、SIR20、RSS#3、TSR20など、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。IRとしては特に限定されず、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。
- [001 8] ゴム成分100質量%中のイソプレン系ゴムの含有量は、60質量%以上、好ましくは90質量%以上、より好ましくは100質量%である。60質量%未満であると、十分な破断時伸び、接着性が得られないおそれがある。

- [0019] イソプレン系ゴムの他に使用できるゴム成分としては特に限定されず、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合ゴム (SIBR) などが挙げられる。なかでも、低燃費性を改善でき、前記性能バランスを相乗的に改善できるという理由から、変性BR、変性SBRが好ましく、変性SBRがより好ましい。
- [0020] 変性BRとしては特に限定されないが、良好な低燃費性が得られ、前記性能バランスを相乗的に改善できるという理由から、スズ変性ブタジエンゴム (スズ変性BR) が好ましい。
- [0021] スズ変性BRとしては特に限定されないが、リチウム開始剤により重合され、スズ原子の含有量が50~3000ppm、ビニル含量が5~50質量%、分子量分布が2以下のスズ変性BRが好ましい。
- [0022] スズ変性BRは、リチウム開始剤により1,3-ブタジエンの重合を行った後、スズ化合物を添加することにより得られ、更に該スズ変性BR分子の末端はスズ-炭素結合で結合されていることが好ましい。
- [0023] リチウム開始剤としては、アルキルリチウム、アリールリチウムなどのリチウム系化合物が挙げられる。スズ化合物としては、四塩化スズ、プチルスズトリクロライドなどが挙げられる。
- [0024] スズ変性BRのスズ原子の含有量は50ppm以上である。50ppm未満では、 $\tan \delta$ が増大する傾向がある。また、スズ原子の含有量は3000ppm以下、好ましくは300ppm以下である。3000ppmを超えると、加工性が悪化する傾向がある。
- [0025] スズ変性BRの分子量分布 (M_w/M_n) は2以下である。 M_w/M_n が2を超えると、 $\tan \delta$ が増大する傾向がある。分子量分布の下限は特に限定されないが、1以上であることが好ましい。
- なお、本明細書において、ゴム成分の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) (東ソー (株) 製GPC₈₀₀₀シリーズ、検出器 : 示差屈折計、カラム : 東ソー (株) 製のTSKGEL SUPERMALTPORE 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。

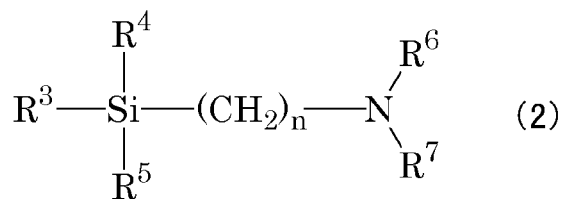
[0026] スズ変性BRのビニル含量は、5質量%以上である。5質量%未満では、スズ変性BRの製造が困難である。該ビニル含量は50質量%以下、好ましくは20質量%以下である。50質量%を超えると、低燃費性、引張強さが低下する傾向がある。

なお、本明細書において、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。

[0027] ゴム成分100質量%中のスズ変性BRの含有量は、好ましくは10質量%以上である。10質量%未満であると、低燃費性の改善効果が十分に得られないおそれがある。該含有量は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。40質量%を超えると、加工性、破断伸びが低下する傾向がある。

[0028] 変性SBRとしては特に限定されないが、シリカ又はカーボンブラックの分散性を改善できるものが好適である。なかでも、優れた低燃費性が得られ、前記性能バランスを相乗的に改善できるという点から、特開2010-111753号公報に記載されている下記式（2）で表される化合物で変性されたものを好適に使用できる。

[0029] [化2]



（式中、R³、R⁴及びR⁵は、同一若しくは異なって、アルキル基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは1～4のアルコキシ基）、シリルオキシ基、アセタール基、カルボキシル基（—COOH）、メルカプト基（—SH）又はこれらの誘導体を表す。R⁶及びR⁷は、同一若しくは異なって、水素原子又はアルキル基（好ましくは炭素数1～4のアルキル基）を表す。nは整数（好ましくは1～5、より好ましくは3）を表す。）

- [0030] R^3 、 R^4 及び R_5 としては、アルコキシ基が望ましく、 R^6 及び R^7 としては、水素原子が望ましい。これにより、優れた低燃費性、硬度が得られる。
- [0031] 上記式(2)で表される化合物の具体例としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、2-ジメチルアミノエチルトリメトキシシラン、3-ジェチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。
- [0032] 上記式(2)で表される化合物(変性剤)によるスチレンブタジエンゴムの変性方法としては、特公平6-53768号公報、特公平6-57767号公報、特表2003-514078号公報などに記載されている方法など、従来公知の手法を使用できる。例えば、スチレンブタジエンゴムと変性剤とを接触させることで変性でき、具体的には、アニオン重合によるスチレンブタジエンゴムの調製後、該ゴム溶液中に変性剤を所定量添加し、スチレンブタジエンゴムの重合末端(活性末端)と変性剤とを反応させる方法などが挙げられる。
- [0033] ゴム成分100質量 ρ_0 中の変性SBRの含有量は、好ましくは10質量 ρ_0 以上である。10質量%未満であると、低燃費性の改善効果が十分に得られないおそれがある。該含有量は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。40質量%を超えると、破断伸び、接着性が低下する傾向がある。
- [0034] フェノール樹脂としては、例えば、フェノールと、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラールなどのアルデヒド類とを酸又はアルカリ触媒で反応させることにより得られるものが挙げられる。なかでも、酸触媒で反応させることにより得られるもの(ノボラック型フェノール樹脂など)が好ましい。
- [0035] フェノール樹脂の軟化点は、好ましくは70℃以上、より好ましくは85℃以上である。また、該軟化点は、好ましくは140℃以下、より好ましくは

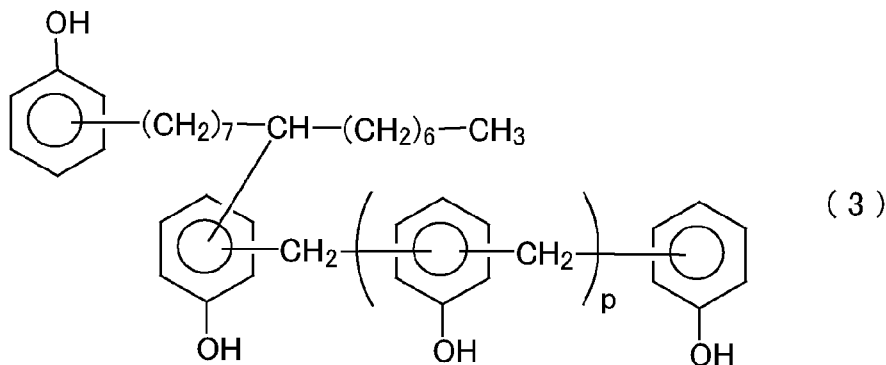
110℃以下である。

[0036] フェノール樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、好ましくは1000以上、より好ましくは4000以上である。Mwは、好ましくは10000以下、より好ましくは7000以下である。Mwが上記範囲内であると、本発明の効果がより好適に得られる。

[0037] フェノール樹脂としては、非変性のフェノール樹脂も使用可能であるが、カシューオイル、トルオイル、アマニ油、各種動植物油、不飽和脂肪酸、ロジン、アルキルベンゼン樹脂、アニリン、メラミンなどの化合物を用いて変性した変性フェノール樹脂をより好適に使用できる。

[0038] 変性フェノール樹脂としては、カシューオイル変性フェノール樹脂を好適に使用でき、なかでも、前記性能バランスを相乗的に改善できるという理由から、下記式 (3) で示されるものをより好適に使用できる。

[化3]



[0039] 式 (3) 中、p は、反応性が良く、分散性が向上する点で、1~9の整数であり、5~6が好ましい。

[0040] アルキルフェノール樹脂として、2_アルキルフェノール、3_アルキルフェノール及び4_アルキルフェノールからなる群より選択される少なくとも1種の化合物と、ホルムアルデヒドとから得られるものを好適に使用できる。これにより、優れた低燃費性、耐久性が得られる。なかでも、前記性能バランスを相乗的に改善でき、本発明の効果が良好に得られるという理由から、ノボラック型アルキルフェノール樹脂が好ましい。

[0041] アルキルフェノール (モノマー成分) としては、2_アルキルフェノール、

3 _ アルキルフエノール及び4 _ アルキルフエノールが挙げられるが、本発明の効果が好適に得られるという理由から、2 _ アルキルフエノール、3 _ アルキルフエノール及び4 _ アルキルフエノールからなる群より選択される少なくとも2種の化合物を使用することが好ましく、2 _ アルキルフエノール、3 - アルキルフエノール及び4 - アルキルフエノールの3種の化合物を使用することがより好ましい。

[0042] アルキルフエノールが有するアルキル基の炭素数は、特に限定されないが、本発明の効果が好適に得られるという理由から、1~10が好ましく、1~5がより好ましく、1~3が更に好ましく、1が特に好ましい。アルキルフエノールとしては、アルキル基の炭素数が異なるものを組み合わせて使用してもよい。

[0043] なかでも、上記2 _ アルキルフエノール、上記3 _ アルキルフエノール、上記4 _ アルキルフエノールとして、それぞれo _ クレゾール、m-クレゾール、p _ クレゾールを使用すること、すなわち、前記アルキルフエノール樹脂としてクレゾール樹脂を使用することが最も好ましい。これにより、前記性能バランスを相乗的に改善でき、本発明の効果が得られる。

[0044] 上記アルキルフエノール樹脂は、例えば、酸触媒を用いて、2 _ アルキルフエノール、3 _ アルキルフエノール及び4 _ アルキルフエノールからなる群より選択される少なくとも1種の化合物と、ホルムアルデヒドとを反応させることで得られる。

酸触媒としては、特に限定されず、例えば、三フッ化ホウ素・エーテル錯体、三フッ化ホウ素・フェノール錯体、三フッ化ホウ素・水錯体、三フッ化ホウ素・アルコール錯体、三フッ化ホウ素・アミン錯体、または、これらの混合物などが挙げられる。酸触媒の存在下、アルキルフエノールとホルムアルデヒドを反応させる方法は、特に限定されず、公知の方法により行うことができる。

[0045] 上記アルキルフエノール樹脂の軟化点は、好ましくは90℃以上、より好ましくは120℃以上、更に好ましくは125℃以上である。また、該軟化点

は、好ましくは 140℃以下、より好ましくは 135℃以下である。上記範囲内であると、操縦安定性、低燃費性、耐久性、乗り心地性能、接着性が良好に得られる。

[0046] 上記アルキルフエノール樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは 1000 以上、より好ましくは 1500 以上である。M_w は、好ましくは 3000 以下、より好ましくは 2500 以下、更に好ましくは 1900 以下である。上記範囲内であると、操縦安定性、低燃費性、耐久性、乗り心地性能、接着性が良好に得られる。

[0047] 上記アルキルフエノール樹脂中に含まれる遊離の 2 - アルキルフエノール、3 - アルキルフエノール及び 4 - アルキルフエノールの合計含有量 (遊離のアルキルフエノール総量) は、好ましくは 3 質量%以下、より好ましくは 2 質量%以下、更に好ましくは 1 質量%以下である。3 質量%を超えると、硬度が低下するおそれがある。

[0048] ここで、アルキルフエノール樹脂中に含まれる遊離のアルキルフエノール総量を特定量以下とする方法としては特に制限されず、例えば、溶剤に溶解させた後、再結晶、カラムクロマトグラフィー、蒸留などの精製操作を、アルキルフエノール樹脂中に含まれる遊離のアルキルフエノール総量が特定量以下となるまで行えばよい。なお、蒸留方法としては、特開 2011-74205 号公報などに記載の方法を好適に用いることができる。

[0049] なお、フェノール樹脂、アルキルフエノール樹脂の軟化点は、JIS K 6220 - 1 : 2001 に規定される軟化点を環球式軟化点測定装置で測定し、球が降下した温度である。これらの重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 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。また、遊離のアルキルフエノール総量もゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) により測定される値である。

[0050] 本明細書において、フェノール樹脂及びアルキルフエノール樹脂の GPC は、下記の条件 (1) ~ (8) で測定される。

- (1) 装置 : 東ソー社製 H L C — 8 0 2 0
- (2) 分離カラム : 東ソー社製 G M H — X L (2 本直列)
- (3) 測定温度 : 4 0 ℃
- (4) キャリア : テトラヒドロフラン
- (5) 流量 : 0 . 6 m L / 分
- (6) 注入量 : 5 μ L
- (7) 検出器 : 示差屈折
- (8) 分子量標準 : 標準ポリスチレン

[0051] フェノール樹脂及びアルキルフェノール樹脂の合計含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、2 質量部以上、好ましくは 2 . 5 質量部以上である。2 質量部未満であると、十分な硬度が得られないおそれがある。該合計含有量は、3 . 9 質量部以下、好ましくは 3 . 7 質量部以下である。3 . 9 質量部を超えると、十分な乾熱劣化耐久性及び湿熱劣化耐久性が得られないおそれがある。

[0052] 本発明のゴム組成物は、ヘキサメトキシメチロールメラミン (H M M M) の部分縮合物及び/又はヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテル (H M M P M E) の部分縮合物を含む。これにより、コードとゴム接着層を強化でき、前記性能バランスを相乗的に改善できる。なかでも、優れた接着性が得られるという理由から、H M M P M E の部分縮合物が好ましい。

[0053] H M M M の部分縮合物及び H M M P M E の部分縮合物の合計含有量は、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、0 . 5 質量部以上、好ましくは 1 質量部以上である。0 . 5 質量部未満では、メチレン供給量が少なく、複素弾性率 (E*) が低下するおそれがある。また、該合計含有量は、5 質量部以下、好ましくは 2 質量部以下である。5 質量部を超えると、耐久性が低下する傾向がある。

[0054] 本発明では、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、シリカの含有量が 1 5 質量部以下であり、好ましくは 1 0 質量部以下である。1 5 質量部を超えると、複素弾性率 (E*) が低下するおそれがある。また、ゴム粘度が上昇し、更に、

押し出し後のシュリンクにより、シート加工性が悪化するおそれがある。該含有量の下限は特に限定されないが、好ましくは1質量部以上、より好ましくは4質量部以上である。1質量部未満であると、シリカによる加硫遅延効果や、耐久性、接着性の改善効果が十分に得られないおそれがある。

[0055] 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）などが挙げられるが、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。

[0056] シリカの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $160\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、破断時伸びが低下する傾向がある。該 N_2SA は、好ましくは $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。 $220\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、低燃費性、加工性が低下する傾向がある。

なお、シリカの N_2SA は、ASTM D3037-93に準じてBET法で測定される値である。

[0057] 本発明のゴム組成物はカーボンブラックを含むことが好ましい。これにより、良好な補強性が得られ、前記性能バランスを相乗的に改善できることから、本発明の効果が良好に得られる。

[0058] カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、十分な破断時伸びが得られないおそれがある。該 N_2SA は $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。 $200\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、十分な低燃費性が得られないおそれがある。

なお、カーボンブラックの N_2SA は、JIS K 6217-2:2001によって求められる。

[0059] カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは40質量部以上である。また、カーボンブラックの含有量は、好ましくは70質量部以下、より好ましくは65質量部以下である。上記範囲内であると、前述の性能が良好に得られる。

- [0060] カーボンブラックを配合する場合、シリカ及びカーボンブラックの合計 100 質量 ρ_0 中のカーボンブラックの含有率は、好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 55 質量 ρ_0 以上、更に好ましくは 60 質量 ρ_0 以上である。また、該カーボンブラックの含有率の上限は特に限定されず、100 質量%でもよいが、好ましくは 75 質量%以下、より好ましくは 70 質量%以下である。上記範囲内であると、前記性能バランスに優れたゴム組成物が得られる。
- [0061] 本発明のゴム組成物において、プロセスオイルの含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 2.5 質量部以下、より好ましくは 2.0 質量部以下、更に好ましくは 1.5 質量部以下である。2.5 質量部を超えると、オイルがスチールコードのメッキ表面を被覆し、接着性が悪化する傾向がある。また、複素弾性率 (E^*) が低下するおそれがある。
- [0062] ここで、プロセスオイルとは、ゴムの加工性 (軟化効果、配合剤分散効果、潤滑効果など) を改善するために、ゴム成分などの他に別途配合する石油系油類をいい、HMMPME、不溶性硫黄、油展ゴムなどの他の成分に予め添加されているオイルは含まない。プロセスオイルとしては、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマ系オイルなどが挙げられる。
- [0063] また、本発明のゴム組成物は、オイルの合計含有量 (プロセスオイルと、他の配合剤成分に予め添加されているオイルなどの合計量) は、好ましくは 4.0 質量部以下、より好ましくは 3.5 質量部以下、更に好ましくは 3.0 質量部以下である。4.0 質量部を超えると、オイルがスチールコードのメッキ表面を被覆し、接着性が悪化する傾向がある。該合計含有量の下限は特に限定されないが、プロセスオイルの他に、他の成分に予め添加されているオイルを考慮すると、2.0 質量部程度が好ましい。
- [0064] 本発明のゴム組成物は、C5系石油樹脂を含むことが好ましい。これにより、良好な接着性、操縦安定性が得られ、前記性能バランスを相乗的に改善できる。C5系石油樹脂としては、ナフサ分解によって得られるC5留分中のオレフィン、ジオレフィン類を主原料とする脂肪族系石油樹脂などが挙げられる。

- [0065] C 5 系石油樹脂の軟化点は、好ましくは 50℃ 以上、より好ましくは 80℃ 以上である。また、該軟化点は、好ましくは 150℃ 以下、より好ましくは 120℃ 以下である。上記範囲内であると、前述の性能が良好に得られる。
- [0066] C 5 系石油樹脂の含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 0.5 質量部以上、より好ましくは 1.5 質量部以上である。また、該含有量は、好ましくは 5 質量部以下、より好ましくは 3 質量部以下である。上記範囲内であると、操縦安定性、低燃費性、耐久性、乗り心地性能、接着性が良好に得られる。
- [0067] 本発明のゴム組成物は、クマロンインデン樹脂を含むことが好ましい。これにより、接着性、耐久性が良好に得られ、前記性能バランスを相乗的に改善できる。
- [0068] クマロンインデン樹脂の軟化点は、好ましくは 20℃ 以上、より好ましくは 0℃ 以上である。また、該軟化点は、好ましくは 60℃ 以下、より好ましくは 35℃ 以下、更に好ましくは 15℃ 以下である。上記範囲内であると、前述の性能が良好に得られる。
- [0069] クマロンインデン樹脂の含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 0.5 質量部以上、より好ましくは 1.5 質量部以上である。また、該含有量は、好ましくは 6 質量部以下、より好ましくは 3.5 質量部以下である。上記範囲内であると、本発明の効果が良好に得られる。
- [0070] 本発明のゴム組成物は、有機チオサルフィド化合物を含むことが好ましい。これにより、良好な接着性が得られ、前記性能バランスを相乗的に改善できる。有機チオサルフィド化合物としては特に限定されないが、下記式 (4) で表される化合物及び/又はその水和物が好ましい。
- $$M O_3 S - S - (C H_2)_q - S - S O_3 M \quad (4)$$
- (式中、q は 3 ~ 10 の整数を表す。M は、同一若しくは異なって、リチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、ニッケル又はコバルトを表す。)
- [0071] 式 (4) 中、q は 3 ~ 10、好ましくは 3 ~ 6 の整数である。3 未満では、

破断時伸びを十分に改善できないおそれがあり、10を超えると、分子量が増大するわりに破断時伸びなどの改善効果が小さい傾向がある。

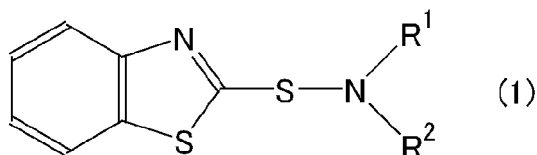
[0072] 式(4)中、Mはリチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、ニッケルまたはコバルトが好ましく、カリウムまたはナトリウムがより好ましい。また、式(4)で表される化合物の水和物としては、例えば、ナトリウム塩一水和物、ナトリウム塩二水和物などがあげられる。

[0073] 式(4)で表される化合物及びその水和物としては、チオ硫酸ナトリウム由来の誘導体、例えば、1,6-ヘキサメチレンジチオ硫酸ナトリウム-二水和物が好ましい。

[0074] 有機チオサルフェート化合物の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上である。0.1質量部未満では、接着性の改善効果が十分に得られないおそれがある。該含有量は、好ましくは2質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。2質量部を超えると、配合量に応じた改善効果が得られない傾向がある。

[0075] 本発明のゴム組成物は加硫促進剤を含むことが好ましく、なかでも下記式(1)で表される化合物を含むことがより好ましい。これにより、操縦安定性、低燃費性、耐久性が良好に得られ、前記性能バランスを相乗的に改善できる。

[化4]



(式中、R¹は炭素数2～16のアルキル基を表す。R²は炭素数3～16のアルキル基、ベンゾチアゾリルスルフィド基又はシクロアルキル基を表す。)

[0076] R¹のアルキル基としては、本発明の効果が良好に得られるという理由から、分岐構造を有するものが好ましい。分岐構造を有するアルキル基としては、

- $(\text{CH}_2)_k - \text{CH}_3$ (k は 1 ~ 14 の整数) で表される直鎖アルキル基における炭素鎖 $(\text{CH}_2)_k$ を構成する少なくとも 1 個の水素原子をアルキル基で置換した分岐構造を有するもの (分岐構造を有する直鎖アルキル基) が好ましい。

[0077] R^1 のアルキル基の炭素数は、3 ~ 16 が好ましく、4 ~ 16 がより好ましく、6 ~ 12 が更に好ましい。1 では、吸着してしまう傾向があり、17 以上では、硬度が低くなる傾向がある。

[0078] R^1 の好ましいアルキル基としては、エチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、2-エチルプロピル基、2-エチルブチル基、2-エチルペンチル基、2-エチルヘプチル基、2-エチルオクチル基などが挙げられる。

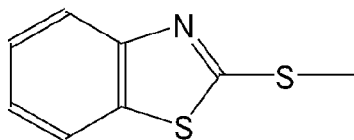
[0079] R^2 のアルキル基としては、本発明の効果が良好に得られるという理由から、分岐構造を有するものが好ましい。分岐構造を有するアルキル基としては、前述の R^1 の場合と同様のものが好ましい。

[0080] R^2 のアルキル基の炭素数は、4 ~ 16 が好ましく、6 ~ 12 がより好ましい。2 以下では、吸着してしまう傾向があり、17 以上では、硬度が低くなる傾向がある。

[0081] R^2 の好ましいアルキル基としては、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、2-エチルプロピル基、2-エチルブチル基、2-エチルペンチル基、2-エチルヘプチル基、2-エチルオクチル基などが挙げられる。

[0082] R^2 のベンゾチアゾリルスルフィド基は、下記式で表される基である。

[化5]



[0083] R^2 のシクロアルキル基の炭素数は、3 ~ 16 が好ましい。 R^2 の好ましいシクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などが挙げられる。

- [0084] なお、操縦安定性、低燃費性、耐久性、乗り心地性能、接着性が良好に得られるという点から、 R^1 がt-ブチル基の場合、 R^2 はベンゾチアゾリルスルフィド基であることが好ましい。
- [0085] 上記式(1)で表される化合物としては、川口化学工業(株)製のBEHZ(N,N-ジ(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)、川口化学工業(株)製のBMHZ(N,N-ジ(2-メチルヘキシル)-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)、フレキシス(株)製のサントキュアーTBSI(N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンイミド)、大内新興化学工業(株)製のETZ(N-エチル-N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド)などが挙げられる。
- [0086] 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質量部以上、より好ましくは1質量部以上である。0.5質量部未満では、操縦安定性の改善効果が十分に得られないおそれがある。該含有量は、好ましくは3質量部以下、より好ましくは2質量部以下である。3質量部を超えると、接着性が低下する傾向がある。
- [0087] 本発明のゴム組成物は、(A)ステアリン酸、(B)ステアリン酸コバルト、及び(C)脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。これにより、良好に加硫でき、前記性能バランスを相乗的に改善できることから、本発明の効果が良好に得られる。
- [0088] (A)ステアリン酸及び(B)ステアリン酸コバルトの合計含有量は、ステアリン酸量換算(ステアリン酸量と、ステアリン酸コバルト量から算出されるステアリン酸量との合計量)で、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは0.7質量部以上である。0.5質量部未満では、硬度、低燃費性が低下するおそれがある。該合計含有量は、好ましくは2.5質量部以下、より好ましくは2.0質量部以下である。2.5質量部を超えると、接着性が低下する傾向がある。
- [0089] なお、本発明のゴム組成物は、前述のとおり、ステアリン酸コバルトを配合

してもよいが、その他の有機酸コバルトを配合してもよい。これにより、コートとゴムとの接着性を向上できる。有機酸コバルトとしては、例えば、ナフテン酸コバルト、アビチエン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ホウ素3ネオデカン酸コバルトなどが挙げられる。なかでも、コート接着性に優れるという理由から、ホウ素含有有機酸コバルトが好ましい。

[0090] ここで、コバルトの含有量（ステアリン酸コバルト、他の有機酸コバルトなどに由来する全コバルト量）は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.08質量部以上である。該含有量は好ましくは0.2質量部以下、より好ましくは0.12質量部以下である。上記範囲内であると、良好な接着性が得られる。

[0091] (C) 脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物において、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩における脂肪族カルボン酸としては、やし油、パーム核油、ツバキ油、オリーブ油、アーモンド油、カノーラ油、落花生油、米糠油、カカオ脂、パーム油、大豆油、綿実油、胡麻油、亜麻仁油、ひまし油、菜種油などの植物油由来の脂肪族カルボン酸、牛脂などの動物油由来の脂肪族カルボン酸、石油などから化学合成された脂肪族カルボン酸などが挙げられるが、優れた操縦安定性が得られるという点から、植物油由来の脂肪族カルボン酸が好ましく、やし油、パーム核油又はパーム油由来の脂肪族カルボン酸がより好ましい。

[0092] 脂肪族カルボン酸の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましい。脂肪族カルボン酸の炭素数は16以下が好ましく、12以下がより好ましい。上記範囲内であると、優れた操縦安定性が得られる。

[0093] なお、脂肪族カルボン酸中の脂肪族としては、アルキル基などの鎖状構造でも、シクロアルキル基などの環状構造でもよい。

[0094] (C) 脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物において、芳香族カルボン酸の亜鉛塩における芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、フタル酸、メリト酸、ヘミメリト酸、トリメリト酸、ジフェン酸、トルイル酸、ナフトエ酸などが挙げられる。なかでも、優れた操縦

安定性が得られるという点から、安息香酸、フタル酸又はナフトエ酸が好ましい。

[0095] 前記混合物中の脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との含有比率（モル比率、脂肪族カルボン酸の亜鉛塩/芳香族カルボン酸の亜鉛塩、以下、含有比率とする）は1/20以上が好ましく、1/10以上がより好ましい。含有比率が1/20未満では、混合物の分散性及び安定性が悪化する傾向がある。また、含有比率は20/1以下が好ましく、10Z1以下がより好ましい。含有比率が20/1を超えると、操縦安定性の改善効果が十分に得られない傾向がある。

[0096] (C) 脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物中の亜鉛含有率は3質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。また、混合物中の亜鉛含有率は30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。上記範囲内であると、加工性、操縦安定性が良好に得られる。

[0097] (C) 脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.2質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上である。0.2質量部未満では、操縦安定性の改善効果が十分に得られないおそれがある。該混合物の含有量は、好ましくは2質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。2質量部を超えると、低燃費性が悪化する傾向がある。

[0098] (A) ステアリン酸と(B) ステアリン酸コバルト(ステアリン酸量換算)から算出されるステアリン酸成分量、及び(C) 脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物量の合計量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは0.7質量部以上である。該合計量は、好ましくは3.5質量部以下、より好ましくは3.0質量部以下である。上記範囲内であると、操縦安定性、耐久性、接着性が良好に得られる。

[0099] 本発明のゴム組成物は硫黄を含むことが好ましい。硫黄としては、粉末硫黄

、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などが挙げられる。硫黄の含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 2 質量部以上、より好ましくは 5 質量部以上である。2 質量部未満では、操縦安定性、接着性が低下するおそれがある。該含有量は好ましくは 8 質量部以下、より好ましくは 6 質量部以下である。8 質量部を超えると、酸化劣化後 EB、劣化耐久性、粘着加工性が悪化する傾向がある。

[01 00] 本発明のゴム組成物には、前記成分以外にも、ゴム組成物の製造に一般に使用される配合剤、例えば、各種老化防止剤、酸化亜鉛、1,3-ビス(シトラコンイミドメチル)ベンゼンなどを適宜配合できる。

[01 01] 本発明のゴム組成物の製造方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、前記各成分をオープンロール、バンバリーミキサーなどのゴム混練装置を用いて混練し、その後加硫する方法などにより製造できる。

[01 02] 本発明のゴム組成物は、タイヤコードを被覆するゴム組成物(トッピング用ゴム組成物)として使用され、なかでも、プレーカートツピング用ゴム組成物として好適に使用できる。タイヤコードとしては、繊維コード、スチールコードなどが挙げられ、本発明のゴム組成物はスチールコード被覆用として好適である。

[01 03] 本発明のゴム組成物は、プレーカーエッジストリップ用ゴム組成物、プレーカークッション用ゴム組成物又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物としても使用される。図 1~3 は、本発明の空気入りタイヤの部分断面図の一例であり、図 1 では、プレーカー 12 の端部近傍において、プレーカー 12 の内側層 44 と外側層 46 の間にプレーカーエッジストリップ 16 が設けられ、カーカスプライ 28 とプレーカークッション上ストリップ(ファーストプレーカー下ストリップ) 31 との間でプレーカー/プライ間ストリップ層(BP ストリップ層) 30 に隣接してプレーカークッション 32 が設けられた例が示されている。図 2 では、プレーカー 12 の端部近傍において、プレーカー 12 の外側層 46 の端部を覆うようにプレーカーエッジストリップ 16A が設けられ、プレーカー 12 の内側層 44 の端部を覆うようにプレーカーエ

ツジストリップ 16 B が設けられ、カーカスプライ 28 とプレーカー 12 の内側層 44 及びプレーカーエッジストリップ 16 B との間でプレーカー/ プライ間ストリップ層 (B P ストリップ層) 30 に隣接してプレーカークッション 32 が設けられた例が示されている。また、図 3 では、プレーカー 12 の端部近傍において、プレーカー 12 の外側層 46 とバンド 15 の間に、プレーカーエッジストリップ 16 A が設けられ、プレーカー 12 の内側層 44 と外側層 46 の間に、プレーカーエッジストリップ 16 B が設けられ、カーカスプライ 28 とプレーカークッション上ストリップ (ファーストプレーカー下ストリップ) 31 との間でプレーカー/ プライ間ストリップ層 (B P ストリップ層) 30 に隣接してプレーカークッション 32 が設けられた例が示されている。

[01 04] また、図 1 ~ 3 では、コード隣接ストリップとして、プレーカー 12 の内側層 44 とカーカスプライ 28 の間にプレーカー/ プライ間ストリップ層 (B P ストリップ層) 30 が設けられた例が示されている。また、図 1、3 では、コード隣接ストリップとして、プレーカー 12 の内側層 44 とプレーカークッション 32 の間にプレーカークッション上ストリップ (ファーストプレーカー下ストリップ) 31 が設けられた例が示されている。本発明のタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物は、タイヤコード被覆用ゴム組成物として使用されることが好ましい。

[01 05] 本発明の空気入りタイヤは、上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、未加硫の段階でプレーカーなどのタイヤコードを被覆する部材、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション、又はプレーカー/ プライ間ストリップ層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。

実施例

[01 06] 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。

[01 07] 以下、実施例及び比較例で使用した各種薬品について、まとめて説明する。

N R : T S R 2 0

I R : J S R (株)製の I R 2 2 0 0

変性 B R : 日本ゼオン (株)製の B R 1 2 5 0 H (リチウム開始剤を用いて重合したスズ変性 B R、ビニル含量 : 10 ~ 13 質量%、Mw/Mn : 1.5、スズ原子の含有量 : 250 ppm)

変性 S B R (H P R 3 4 0) : J S R (株)製の H P R 3 4 0 (変性 S — S B R、結合スチレン量 : 10 質量%、Tg : -64 °C、アルコキシシランでカップリングし末端に導入、式 (2) で表される化合物により変性 (R³ ~ R⁵ = メトキシ基、R⁶ ~ R⁷ = 水素原子、n = 3))

シリカ (V N 3) : エポニックデグツサ社製の U L T R A S I L V N 3 (N₂S A : 175 m²/g)

カーボンブラック (N 3 5 1 H) : キヤボットジャパン (株)製の ショウブラック N 3 5 1 H (N₂S A : 73 m²/g)

カーボンブラック (N 3 2 6) : 三菱化学 (株)製の ダイアブラック N 3 2 6 (N₂S A : 84 m²/g、DBP 吸油量 74 cm³/100 g)

シランカップリング剤 : エポニックデグツサ社製の S i 2 6 6 (ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド)

老化防止剤 (6 P P D) : 住友化学 (株)製の アンチゲン 6 C (N - フェニル - N' - (1,3 - ジメチルブチル) - p - フェニレンジアミン)

C 5 系石油樹脂 (T - 1 0 0 A S) : 丸善石油化学 (株)製の マルカレッツ T - 1 0 0 A S (C 5 系石油樹脂 : ナフサ分解によって得られる C 5 留分中のオレフィン、ジオレフィン類を主原料とする脂肪族系石油樹脂) (軟化点 : 100 °C)

クマロンインデン樹脂 : R u t g e r s C h e m i c a l s 社製の N O V

A R E S C 1 0 (クマロンインデン樹脂、軟化点 : 5 ~ 15 °C)

T D A E プロセスオイル : H & R 社製の *v i v a t e c 5 0 0*

酸化亜鉛 : 三井金属鉱業 (株) 製の亜鉛華 2 種

ステアリン酸 : 日油 (株) 製の椿

アクチベーター 7 3 A (脂肪族カルボン酸の亜鉛塩及び芳香族カルボン酸の亜鉛塩の混合物) : ストラクトール社製のアクチベーター 7 3 A ((i) 脂肪族カルボン酸亜鉛塩 : やし油由来の脂肪酸 (炭素数 : 8 ~ 12) の亜鉛塩、 (i i) 芳香族カルボン酸亜鉛塩 : 安息香酸亜鉛、含有モル比率 : 1 / 1、亜鉛含有率 : 17 質量%)

ステアリン酸コバルト : 大日本インキ化学工業 (株) 製の *c o s t - F* (コバルト含有量 : 9.5 質量%、ステアリン酸含有量 : 90.5 質量%)

ホウ素ネオデカン酸コバルト : 大日本インキ化学工業 (株) 製の *D i c n a t e N B C - 1 1* (ホウ素 3 ネオデカン酸コバルト、コバルト含有量 : 22.0 質量%)

H T S : フレキシス社製の *D U R A L I N K H T S (1 , 6 -*ヘキサメチレンジチオ硫酸ナトリウム'ニ水和物)

P K 9 0 0 : フレキシス社製の *P E R K A L I N K 9 0 0 (1 , 3 -*ビス (シトラコンイミドメチル) ベンゼン)

不溶性硫黄 : フレキシス (株) 製のクリステックス *H S O T 2 0* (硫黄 80 質量% 及びオイル分 20 質量% を含む不溶性硫黄)

加硫促進剤 (D C B S) : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラード Z (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 (T B S I) : フレキシス (株) 製のサントキュアード T B S I (N - t e r t - プチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンイミド)

加硫促進剤 (B E H Z) : 川口化学工業 (株) 製の B E H Z (N, N - ジ (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)

加硫促進剤 (T B B S) : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラード N S (N - t e r t - プチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

HMMPE の部分縮合物 : 住友化学工業 (株) 製のスミカノール 507A (変性エーテル化メチロールメラミン樹脂 (ヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテル (HMMPE) の部分縮合物)、(有効成分量 : 65 質量 ρ_0 、シリカ : 32 質量%、パラフィン系オイル : 3 質量 ρ_0))

HMMM の部分縮合物 : 田岡化学工業 (株) 製のスミカノール 508 (ヘキサメトキシメチロールメラミン (HMMM) の部分縮合物 (有効成分含量 : 100 質量%))

HMT : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラール H (ヘキサメチレンテトラミン)

変性フェノール樹脂 : 住友ベークライト (株) 製の PR12686 (カシューオイル変性フェノール樹脂、遊離のフェノール量 : 0.2 質量%、ノボラック型フェノール樹脂の含有量 : 99.8 質量%、軟化点 : 94 $^{\circ}$ C、Mw : 5330)

非変性フェノール樹脂 : 住友ベークライト (株) 製の PR53194 (ノボラック型フェノール樹脂、軟化点 : 93 $^{\circ}$ C、Mw : 1400)

高純度クレゾール樹脂 : 住友ベークライト (株) 製の PR-X11061 (アルキルフェノール成分 (モノマー成分) として、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾールを使用、遊離のアルキルフェノール総量 : 0.6 質量 ρ_0 、ノボラック型アルキルフェノール樹脂の含有量 : 99.4 質量%、軟化点 : 128 $^{\circ}$ C、Mw : 1800)

低純度クレゾール樹脂 : 住友化学工業 (株) 製のスミカノール 610 (メタクレゾール樹脂 (アルキルフェノール成分 (モノマー成分) として、m-クレゾールのみを使用 (樹脂の製造に使用したアルキルフェノール成分 100 質量%中の m-クレゾールの量は 100 質量%))、遊離のアルキルフェノール総量 : 8 質量%、ノボラック型アルキルフェノール樹脂の含有量 : 92 質量%、軟化点 : 100 $^{\circ}$ C、Mw : 2000)

変性レゾルシノール樹脂 : 田岡化学工業 (株) 製のスミカノール 620 (変性レゾルシノール樹脂 (変性レゾルシノール・ホルムアルデヒド縮合物))

[01 08] 表 1 ~ 3 に示す配合に従って、1. 7 L バンバリーミキサーを用いて、硫黄、加硫促進剤及び HTS 以外の薬品を混練りした。次に、ロールを用いて、得られた混練り物に硫黄、加硫促進剤及び HTS を添加して練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。

得られた未加硫ゴム組成物を用いてスチールコードを被覆し、プレーカーの形状に成形した後、他のタイヤ部材と貼り合わせて、未加硫タイヤを形成し、170℃で12分間プレス加硫することにより、試験用タイヤ（タイヤサイズ：195/65R15）を製造した。

また、得られた試験用タイヤの2枚のプレーカー層間から被覆ゴムを切り出し、試験片を得た。

[01 09] 未加硫ゴム組成物、試験片及び試験用タイヤを下記により評価し、結果を表1~3に示した。

[01 10] (粘弾性試験)

(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70℃、周波数10Hz、初期歪10%及び動歪2%の条件下で、上記試験片の複素弾性率 E^* (MPa)及び損失正接 $\tan \delta$ を測定した。 E^* が大きいほど剛性が高く、硬度が優れることを示し、 $\tan \delta$ 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。

なお、 E^* は乗り心地性能、操縦安定性の点から、9~11MPaが好ましい。なお、 E^* が12MPaを超えると、乗り心地性能、操縦安定性が充分でない傾向がある。

[01 11] (引張試験)

上記試験片からなる3号ダンベル型試験片を用いて、JIS K 6251「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方」に準じて、室温にて引張試験を実施し、破断時伸びEB(%)を測定した。EBが大きいほど、破断時伸びに優れることを示す。

[01 12] (接着試験 (剥離後ゴム付き評点) :コート接着性)

試験片 (剥離試験用サンプル) を用いて接着試験を行い、剥離後のゴム被覆

率（スチールコードとゴム間を剥離したときの剥離面のゴムの覆われている割合）を測定し、5点満点で表示した。5点は全面が覆われ、0点は全く覆われていない状態を示す。評点の大きい方がスチールコードとの接着性が良好である。

[01 13] （操縦応答性及び乗り心地性能）

試験用タイヤを車両（トヨタ社製 ヴイツ）の全輪に装着させ、棒状突起付加路面のテストコースにて、周回、ジグザグ旋回を行い、その際の操縦応答性（微小操舵角変化に対する車両の応答性）及び乗り心地性能をテストドライバーが6段階で官能評価した。なお、操縦応答性の数値が大きいほど操縦応答性が良好であり、乗り心地性能の数値が大きいほど乗り心地性能が良好である。

[01 14] （押し出し加工性）

各未加硫ゴム組成物について、押し出し後の各未加硫ゴム組成物をプレーカーの形状に成形した成形品のエッジ状態、ゴムの焼け度合い、平坦さを目視、触覚により評価し、5点満点で官能評価した。数値が大きいほど、押し出し加工性が優れることを示している。

なお、エッジ状態については、最もエッジが真っ直ぐで滑らかな状態を良好とし、ゴムの焼け度合いについては、上記成形品から切り出した15cm角の2mmシートにおいて、ピツツ焼けゴム塊による凹凸がない状態を良好とし、平坦さについては、該シートが平坦で平板に密着する状態を良好として評価した（シート端がシュリンクした場合、カールが生じ、平坦さが悪化する。）。

[01 15] （乾熱劣化耐久試験）

試験用タイヤを乾熱オープンにいれ、80℃で3週間劣化させた後、JIS規格の最大荷重（最大空気圧条件）に対して、140%である荷重オーバーロード条件で、タイヤをドラム走行させたときのトレッド部の膨れなどの異常発生までの走行距離を測定した。比較例1を100とし、各配合の走行距離を指数表示した。なお、指数が大きいほど耐久性（中近東などの高温地区

での耐久性)に優れることを示す。

[01 16] (湿熱劣化耐久試験)

試験用タイヤを相対湿度95%の湿熱オープンにいれ、80℃で4週間劣化させた点以外は、乾熱劣化耐久試験と同様の方法で試験を行った。比較例1を100とし、各配合の走行距離を指数表示した。なお、指数が大きいほど耐久性(東南アジア、日本南西部での耐久性)に優れることを示す。

[01 17] [表 1]

		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
配合 (質量部)	NR(TSR20)	100	100	100	100	100	100	100	90	100	90	100	100	100	100
	IR(IR2200)	-	-	-	-	-	-	-	10	-	10	-	-	-	-
	変性BR(BR1250H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	変性SBR(HPR340)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	シリカ(VN3)	5	5	5	5	5	5	5	-	5	12	5	5	5	5
	カーボンブラック(N351H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	カーボンブラック(N326)	55	55	55	55	55	55	55	60	55	48	55	55	55	55
	シランカップリング剤(Si266)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	老化防止剤(6PPD)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	G5系石油樹脂(T-100AS)	2	2	2	2	2	2	-	-	-	2	2	2	2	2
	クマロンインデン樹脂(C10)	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-
	TDAEプロセスオイル	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-
	酸化亜鉛	10	10	10	10	10	10	10	10	15	10	10	10	10	10
	ステアリン酸	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-	1.5	-	0.7
	アクチペーター-73A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	1.5
	ステアリン酸コバルト	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-
	ホウ素ネオデカン酸コバルト	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	-	0.44	0.44	0.44
	HTS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5
	PK900	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	不溶性硫黄 (純オイル量)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)
	加硫促進剤(DCBS)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	加硫促進剤(TBSI)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	加硫促進剤(BEHz)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	加硫促進剤(TBBS)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HMPMEの部分縮合物	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	3	1.5	1.5	1.5	1.5	4	1.5	1.5	1.5
	HMMMの部分縮合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HMT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
変性フェノール樹脂	3	2	3.9	-	-	-	3	3	3	3	3	3	3	3	
非変性フェノール樹脂	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
高純度クレゾール樹脂	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
低純度クレゾール樹脂	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	
変性レゾルシノール樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
評価	E*(70℃)	9.55	8.24	11.58	9.21	9.45	9.25	8.86	10.75	10.36	8.33	9.57	10.02	9.85	11.96
	tan δ (70℃)	0.135	0.128	0.148	0.131	0.127	0.139	0.129	0.137	0.137	0.126	0.127	0.136	0.139	0.148
	EB(%)	410	435	390	405	400	410	395	395	425	455	395	375	395	365
	コード接着性	5	5	5	5	5	5	4	4	5	5	4	4	5	5
	操縦応答性	6	5	6	6	6	6	5	6	6	5	6	6	6	6
	乗り心地	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	4	5	4
	押し出し加工性	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
	乾熱劣化耐久性指数	120	135	115	115	125	115	110	120	130	140	115	110	115	105
	湿熱劣化耐久性指数	130	130	120	130	130	130	110	120	135	130	115	110	135	115

[01 18]

[表 2]

		実施例													
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
配合 (質量部)	NR(TSR20)	80	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	IR(IR2200)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	変性BR(BR1250H)	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	変性SBR(HPR340)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	シリカ(VN3)	5	5	10	5	5	5	5	5	5	5	15	5	5	5
	カーボンブラック(N351H)	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	カーボンブラック(N326)	55	55	-	55	55	55	55	55	55	55	50	55	55	55
	シランカップリング剤(Si266)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-
	老化防止剤(6PPD)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	C5系石油樹脂(T-100AS)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	クマロンインデン樹脂(C10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	TDAEプロセスオイル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸化亜鉛	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ステアリン酸	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.7	0.7	0.7	-	-	0.7
	アクチベーター73A	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
	ステアリン酸コバルト	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.1	2.5	-
	ホウ素ネオデカン酸コバルト	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	-	-	0.22
	HTS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	1.0	0.5	1.0	-	-	0.5
	PK900	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
	不溶性硫黄 (純オイル量)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.1)	5.63 (1.25)	6.25 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)
	加硫促進剤(DCBS)	-	-	-	-	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	加硫促進剤(TBSI)	1.1	1.1	1.1	1.1	-	-	1.1	1.1	-	1.1	-	1.1	1.1	1.1
	加硫促進剤(BEHZ)	-	-	-	-	-	1.7	-	-	2.7	-	-	-	-	-
	加硫促進剤(TBBS)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.1	-	-	-
	HMPMEの部分縮合物	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	4	4	1.5
	HMMMの部分縮合物	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HMT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	変性フェノール樹脂	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3.9	3.9	3	3	3
非変性フェノール樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
高純度クレゾール樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
低純度クレゾール樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
変性レゾルシノール樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
評価	E*(70°C)	9.85	9.55	13.25	9.61	9.42	9.62	9.65	9.75	9.41	9.22	9.07	9.98	10.21	8.95
	tan δ (70°C)	0.115	0.105	0.137	0.136	0.144	0.133	0.131	0.128	0.136	0.144	0.122	0.124	0.135	0.141
	EB(%)	355	365	375	410	380	470	425	410	465	425	385	360	330	435
	コード接着性	4	4	5	5	5	5	4	5	4	5	4-	5	4	4-
	操縦応答性	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6-	6	6	5
	乗り心地	5	5	4-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	押し出し加工性	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4-	5
	乾熱劣化耐久性指数	105	105	110	120	110	140	125	125	140	125	105	105	100	125
湿熱劣化耐久性指数	105	110	110	130	110	135	115	135	130	120	105	105	100	100	

[0119]

[表 3]

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配合 (質量部)	NR(TSR20)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	IR(IR2200)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	変性BR(BR1250H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	変性SBR(HPR340)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	シリカ(VN3)	5	5	5	5	20	5	5	5	5	5
	カーボンブラック(N351H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	カーボンブラック(N326)	55	55	55	55	40	55	55	55	55	55
	シランカップリング剤(Si266)	-	-	-	-	1.6	-	-	-	-	-
	老化防止剤(6PPD)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	C5系石油樹脂(T-100AS)	-	2	2	-	2	2	2	2	2	2
	クマロンインデン樹脂(C10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	TDAEプロセスオイル	3.5	-	-	3.5	-	-	-	-	-	-
	酸化亜鉛	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ステアリン酸	-	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	アクチベーター73A	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ステアリン酸コバルト	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ホウ素ネオデカン酸コバルト	-	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
	HTS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	PK900	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	不溶性硫黄 (純オイル量)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)	7 (1.4)
	加硫促進剤(DCBS)	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	加硫促進剤(TBSI)	-	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	加硫促進剤(BEHZ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	加硫促進剤(TBBS)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HMPMEの部分縮合物	4	1.5	1.5	1.5	1.5	3	6	-	0.4	8
	HMMMの部分縮合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HMT	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-
変性フェノール樹脂	4	1.5	4.5	4.5	3	-	4.5	3	3	3	
非変性フェノール樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
高純度クレゾール樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
低純度クレゾール樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
変性レゾルシノール樹脂	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	
評価	E*(70°C)	10.45	7.55	12.98	11.45	7.24	8.11	14.5	11.22	7.98	10.34
	tan δ (70°C)	0.139	0.125	0.15	0.145	0.122	0.13	0.168	0.139	0.138	0.144
	EB (%)	325	495	355	335	485	345	295	345	485	295
	コード接着性	3	5	5	4-	5	5	5	2	5-	5
	操縦応答性	6	3	6	6	3	4	6	6	4	6
	乗り心地	4	6	3	4	6	6-	2	5	6	4
	押し出し加工性	5	5	3	5	3	4	3	3	5	5
	乾熱劣化耐久性指数	100	130	105	105	140	105	70	100	115	70
湿熱劣化耐久性指数	100	130	105	100	130	120	85	70	120	90	

[0120] 変性フェノール樹脂、プロセスオイル、アクチベーターを共に多量に配合した比較例 1 は、操縦安定性は優れるものの、乗り心地性能、コード接着性、

E B、耐久性などの性能が劣り、性能バランスが不十分であったが、イソプレレン系ゴム量、フェノール樹脂やアルキルフェノール樹脂量、HMMMやHMMPMEの部分縮合物量を所定量含み、かつシリカ量が所定量以下に調整した実施例では、操縦安定性、低燃費性、耐久性、乗り心地性能、接着性の性能/バランスが高次元で、かつ相乗的に改善された。

- [01 21] また、変性フェノール樹脂が少量使用した場合は操縦安定性が、変性フェノール樹脂を多量に使用した場合は乗り心地性能、加工性が、HMTを配合した場合は接着性、加工性が、シリカを多量使用した場合は操縦安定性、加工性が、劣る問題が生じた（比較例2、3、5、8など）。特定成分を組み合わせることで特定量配合し、かつシリカを所定量以下に調整した場合は、性能バランスを顕著、かつ相乗的に改善できることが明らかとなった。
- [01 22] また、同様の配合をプレーカーエッジストリップ、プレーカー/プライ間ストリップ層、プレーカークッションに適用した試験用タイヤでも前記と同様の効果が発揮されることが明らかとなった。

符号の説明

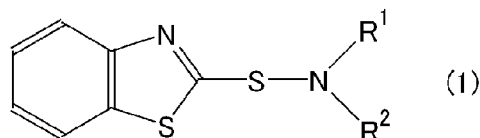
- [01 23] 2 空気入りタイヤ
- 4 トレッド部
- 12 プレーカー
- 14 インナーライナー
- 15 ノック
- 16 プレーカーエッジストリップ
- 16A プレーカーエッジストリップ
- 16B プレーカーエッジストリップ
- 28 カーカスプライ
- 30 プレーカー/プライ間ストリップ層
- 31 プレーカークッション上ストリップ
- 32 プレーカークッション
- 44 内側層

4 6 外側層

請求の範囲

- [請求項 1] イソプレン系ゴムと、フェノール樹脂及び/又はアルキルフェノール樹脂と、ヘキサメトキシメチロールメラミンの部分縮合物及び/又はヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物とを含み、
 ゴム成分 100 質量 ρ_0 中の前記イソプレン系ゴムの含有量が 60 質量% 以上であり、
 前記ゴム成分 100 質量部に対して、前記フェノール樹脂及び前記アルキルフェノール樹脂の合計含有量が 2 ~ 3.9 質量部、前記ヘキサメトキシメチロールメラミンの部分縮合物及び前記ヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物の合計含有量が 0.5 ~ 5 質量部、シリカの含有量が 15 質量部以下であるタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。
- [請求項 2] 前記ゴム成分 100 質量部に対して、プロセスオイルの含有量が 2.5 質量部以下である請求項 1 記載のタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。
- [請求項 3] 前記フェノール樹脂は、変性又は非変性フェノール樹脂である請求項 1 又は 2 記載のタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。
- [請求項 4] 前記ゴム成分 100 質量部に対して、下記式 (1) で表される化合物を 0.5 ~ 3 質量部含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。

[化 1]



(式中、 R^1 は炭素数2～16のアルキル基を表す。 R^2 は炭素数3～16のアルキル基、ベンゾチアゾリルスルフィド基又はシクロアルキル基を表す。)

[請求項5] (A) ステアリン酸、(B) ステアリン酸コバルト、及び(C) 脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項1～4のいずれかに記載のタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。

[請求項6] 前記ゴム成分100質量部に対して、コバルトの含有量が0.05～0.2質量部である請求項1～5のいずれかに記載のタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。

[請求項7] 前記ゴム成分100質量部に対して、有機チオサルフィド化合物を0.1～2質量部含む請求項1～6のいずれかに記載のタイヤコード被覆、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。

[請求項8] 請求項1～7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コード被覆部材、プレーカーエッジストリップ、プレーカークッション又はコード隣接ストリップを有する空気入りタイヤ。

補正された請求の範囲

[2013 年3月4日 (04.03.2013) 国際事務局受理]

[請求項 1]

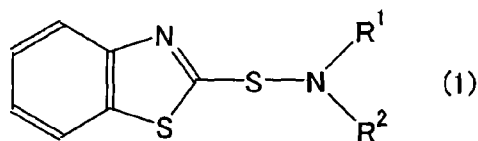
(補正後) イソプレン系ゴムと、フェノール樹脂及びノ又はアルキルフエノール樹脂と、ヘキサメトキシメチロールメラミンの部分縮合物及びノ又はヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物と、下記式 (1) で表される化合物とを含み、

ゴム成分 100 質量 % 中の前記イソプレン系ゴムの含有量が 60 質量 % 以上であり、

前記ゴム成分 100 質量部に対して、前記フェノール樹脂及び前記アルキルフエノール樹脂の合計含有量が 2 ～ 3.9 質量部、前記ヘキサメトキシメチロールメラミンの部分縮合物及び前記ヘキサメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物の合計含有量が 0.5 ～ 5 質量部、シリカの含有量が 15 質量部以下、下記式 (1) で表される化合物の含有量が 0.5 ～ 3 質量部であり、

前記フェノール樹脂が、フェノールとアルデヒド類とを酸又はアルカリ触媒で反応させることにより得られる非変性又は変性のフェノール樹脂であるタイヤコート被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコート隣接ストリップ用ゴム組成物。

[化 1]



(式中、R¹は炭素数 2 ～ 16 のアルキル基を表す。R²は炭素数 3 ～ 16 の分岐構造を有するアルキル基、又はベンゾチアゾリルスルフィド基を表す。)

[請求項 2]

前記ゴム成分 100 質量部に対して、プロセスオイルの含有量が 2.5 質量部以下である請求項 1 記載のタイヤコート被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコート隣接ストリップ用ゴム組成物。

- [請求項3] (削除)
- [請求項4] (削除)
- [請求項5] (削除)
- [請求項6] (削除)
- [請求項7] (削除)
- [請求項8] (削除)
- [請求項9] (追加) (A) ステアリン酸、(B) ステアリン酸コバルト、及び (C) 脂肪族カルボン酸の亜鉛塩と芳香族カルボン酸の亜鉛塩との混合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項1又は2記載のタイヤコード被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。
- [請求項10] (追加) 前記ゴム成分100質量部に対して、コバルトの含有量が0.05～0.2質量部である請求項1、2及び9のいずれかに記載のタイヤコード被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。
- [請求項11] (追加) 前記ゴム成分100質量部に対して、有機チオザルフェート化合物を0.1～2質量部含む請求項1、2、9及び10のいずれかに記載のタイヤコード被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。
- [請求項12] (追加) 前記ゴム成分100質量部に対して、シリカの含有量が4～15質量部である請求項1、2及び9～11のいずれかに記載のタイヤコード被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。
- [請求項13] (追加) 前記ゴム成分100質量部に対して、硫黄の含有量が5～8質量部である請求項1、2及び9～12のいずれかに記載のタイヤコード被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。
- [請求項14] (追加) 前記ゴム成分100質量部に対して、オイルの合計含有量が

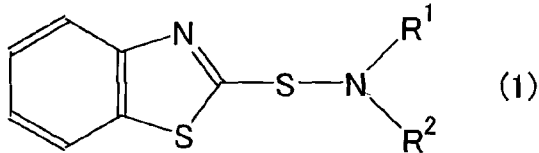
2. 0 ~ 4. 0 質量部である請求項 1、2 及び 9 ~ 13 のいずれかに記載のタイヤコード被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。

[請求項 15] (追加) C5 系石油樹脂及び／又はクマロンインデン樹脂を含む請求項 1、2 及び 9 ~ 14 のいずれかに記載のタイヤコード被覆、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコード隣接ストリップ用ゴム組成物。

[請求項 16] (追加) 請求項 1、2 及び 9 ~ 15 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コード被覆部材、ブレーカーエッジストリップ、ブレーカークッション又はコード隣接ストリップを有する空気入りタイヤ。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

請求項 1 : 「下記式 (1) で表される化合物とを含み、」、 「下記式 (1) で表される化合物の含有量が 0.5 ～ 3 質量部であり、」、 「[化1]



(式中、R¹は炭素数 2 ～ 16 のアルキル基を表す。R²は炭素数 3 ～ 16 の分岐構造を有するアルキル基、又はベンゾチアゾリルスルフィド基を表す。) 」との記載を追加した。この記載は、出願時の請求項 4、出願時の明細書の段落 [0079]、[0082]、[0084] に記載された事項に基づくものである。更に、前記フェノール樹脂が、フェノールとアルデヒド類とを酸又はアルカリ触媒で反応させることにより得られる非変性又は変性のフェノール樹脂である」との記載を追加した。この記載は、出願時の請求項 3、出願時の明細書の段落 [0034] に記載された事項に基づくものである。

請求項 3、4、5、6、7、8 :削除した。

請求項 9 : 出願時の請求項 5 を根拠に追加した。

請求項 10 : 出願時の請求項 6 を根拠に追加した。

請求項 11 : 出願時の請求項 7 を根拠に追加した。

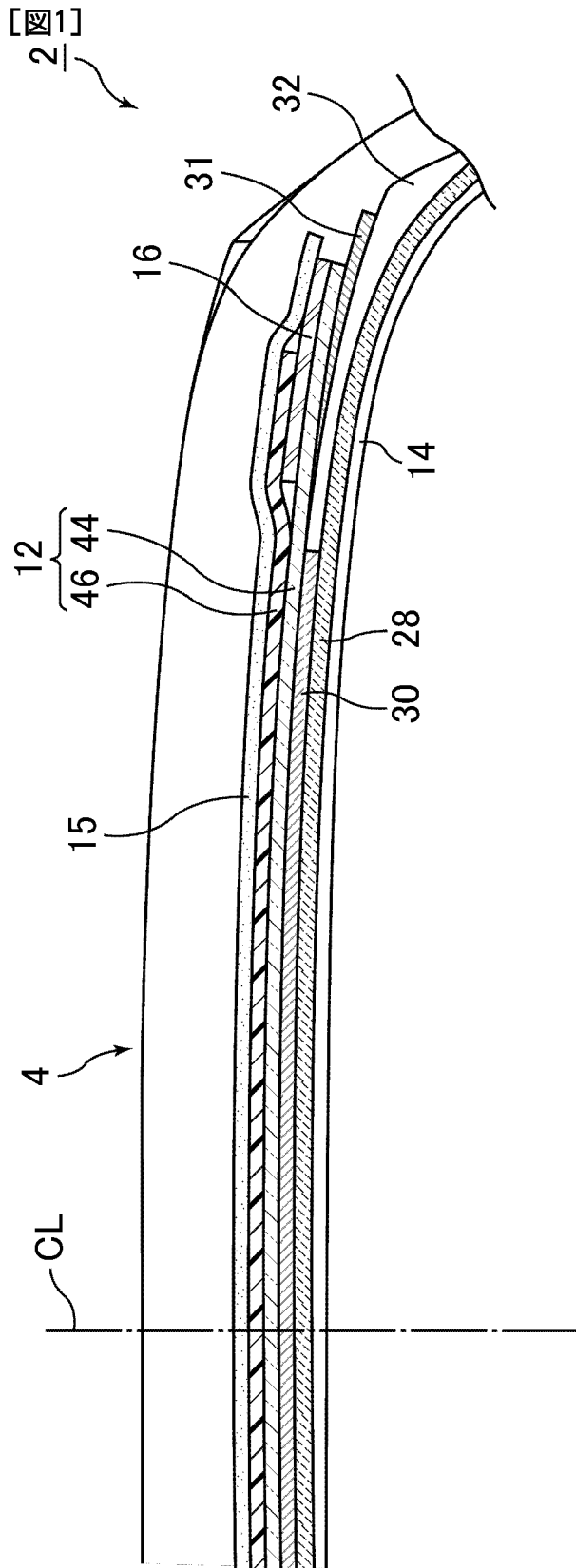
請求項 12 : 出願時の明細書の段落 [0054] を根拠に追加した。

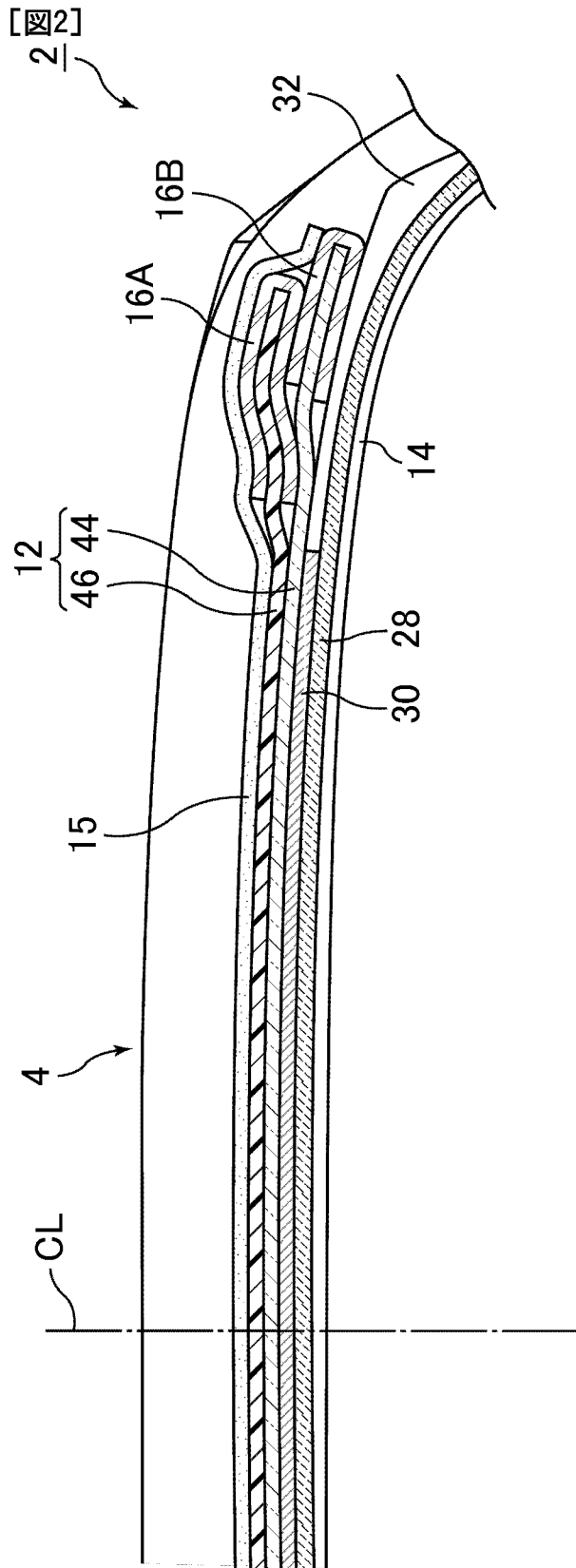
請求項 13 : 出願時の明細書の段落 [0099] を根拠に追加した。

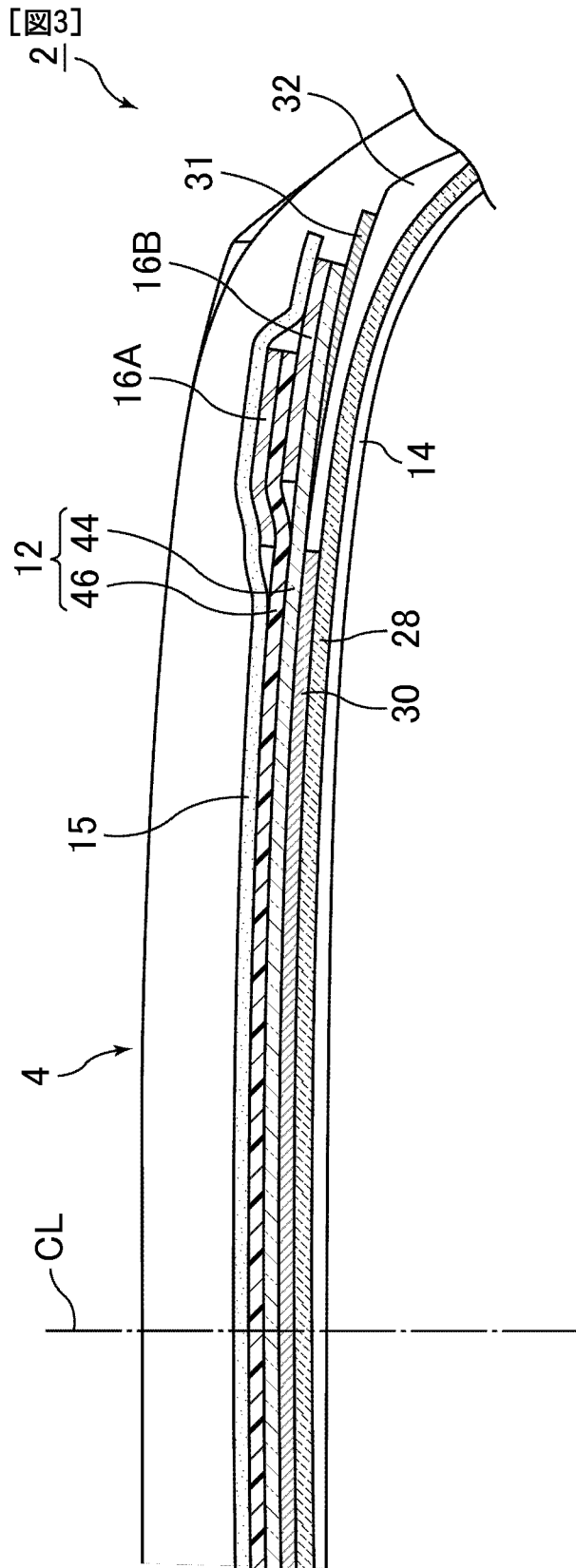
請求項 14 : 出願時の明細書の段落 [0063] を根拠に追加した。

請求項 15 : 出願時の明細書の段落 [0064]、[0067] を根拠に追加した。

請求項 16 : 出願時の請求項 8 を根拠に追加した。







INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072114

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>C08L21/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, B60C9/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/05(2006.01)i, C08K5/47(2006.01)i, C08K9/00(2006.01)i, C08L61/10(2006.01)i, C08L61/28(2006.01)i, C08L91/00(2006.01)i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>C08L21/00-21/02, B60C1/00, B60C9/00, C08K3/36, C08K5/09, C08K5/47, C08K9/00-9/15, C08L61/10, C08L61/28, C08L91/00-91/08</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table border="1"> <tr> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Toroku</td> <td>Koho</td> <td>1996-2012</td> </tr> <tr> <td>Kokai</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Koho</td> <td>1971-2012</td> <td>Toroku</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Koho</td> <td>1994-2012</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>		Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2012	Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2012	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2012
Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2012												
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2012	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2012											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>J P 2008-156418 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; comparative example 4 (Family: none)</td> <td>1, 3-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>J P 6-234824 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 August 1994 (23.08.1994), claims; paragraphs [0067], [0070]; examples & US 5717053 A</td> <td>1, 3-6, 8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>J P 2009-143486 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims; paragraph [0068]; examples (Family: none)</td> <td>1, 3-5, 8</td> </tr> </tbody> </table>		Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	J P 2008-156418 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; comparative example 4 (Family: none)	1, 3-8	X	J P 6-234824 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 August 1994 (23.08.1994), claims; paragraphs [0067], [0070]; examples & US 5717053 A	1, 3-6, 8	X	J P 2009-143486 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims; paragraph [0068]; examples (Family: none)	1, 3-5, 8							
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	J P 2008-156418 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; comparative example 4 (Family: none)	1, 3-8																		
X	J P 6-234824 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 August 1994 (23.08.1994), claims; paragraphs [0067], [0070]; examples & US 5717053 A	1, 3-6, 8																		
X	J P 2009-143486 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims; paragraph [0068]; examples (Family: none)	1, 3-5, 8																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																				
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>26 November, 2012 (26.11.12)</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>04 December, 2012 (04.12.12)</p>																			
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>	<p>Authorized officer</p>																			
<p>Facsimile No.</p>	<p>Telephone No.</p>																			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2 012/ 072114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-28684 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), claims; examples (Family: none)	1, 3-5, 8
X	JP 2004-148986 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 27 May 2004 (27.05.2004), claims; examples (Family: none)	1, 3-5, 8
X	JP 6-228374 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 August 1994 (16.08.1994), claims; paragraphs [0028], [0052]; examples & US 6310144 B1 & EP 610070 A1	1, 3-5, 8
X	JP 2005-272815 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims; paragraphs [0026], [0027]; examples (Family: none)	1-6, 8
X	JP 2010-52724 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; paragraphs [0030], [0031]; examples & US 2010/0024947 A1	1-6, 8
X	JP 2009-7549 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims; paragraphs [0025], [0028], [0029]; examples & US 2008/0300368 A1	1-8
X	JP 2004-217817 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 05 August 2004 (05.08.2004), claims; paragraphs [0022], [0023]; examples 6 US 2004/0144468 A1 & US 2006/0229396 A1 & EP 1439204 A2	1-3, 5, 6, 8

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>IntCl. C08L21/00 (2006. 01) i, B60C1/00 (2006. 01) i, B60C9/20 (2006. 01) i, C08K3/36 (2006. 01) i, C08K5/09 (2006. 01) i, C08K5/47 (2006. 01) i, C08K9/00 (2006. 01) i, C08L61/10 (2006. 01) i, C08L61/28 (2006. 01) i, C08L91/00 (2006. 01) i</p>														
<p>B. 一 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>IntCl. C08L21/00- 21/02, B60C1/00, B60C9/20, C08K3/36, C08K5/09, C08K5/47, C08K9/00-9/15, C08L61/10, C08L61/28, C08L91/00- 91/08</p>														
<p>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</p> <p>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</p>														
<p>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)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2008-156418 A (住友ゴム工業株式会社) 2008. 07. 10, 【特許請求の範囲】、比較例 4 (ファミリーなし)</td> <td>1, 3-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 6- 234824 A (住友化学工業株式会社) 1994. 08. 23, 【特許請求の範囲】、【0067】、【0070】、実施例 & US 5717053 A</td> <td>1, 3-6, 8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2009-143486 A (住友ゴム工業株式会社) 2009. 07. 02, 【特許請求の範囲】、【0068】、実施例 (ファミリーなし)</td> <td>1, 3-5, 8</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2008-156418 A (住友ゴム工業株式会社) 2008. 07. 10, 【特許請求の範囲】、比較例 4 (ファミリーなし)	1, 3-8	X	JP 6- 234824 A (住友化学工業株式会社) 1994. 08. 23, 【特許請求の範囲】、【0067】、【0070】、実施例 & US 5717053 A	1, 3-6, 8	X	JP 2009-143486 A (住友ゴム工業株式会社) 2009. 07. 02, 【特許請求の範囲】、【0068】、実施例 (ファミリーなし)	1, 3-5, 8
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2008-156418 A (住友ゴム工業株式会社) 2008. 07. 10, 【特許請求の範囲】、比較例 4 (ファミリーなし)	1, 3-8												
X	JP 6- 234824 A (住友化学工業株式会社) 1994. 08. 23, 【特許請求の範囲】、【0067】、【0070】、実施例 & US 5717053 A	1, 3-6, 8												
X	JP 2009-143486 A (住友ゴム工業株式会社) 2009. 07. 02, 【特許請求の範囲】、【0068】、実施例 (ファミリーなし)	1, 3-5, 8												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>IA」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 IE」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 I」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) Iθ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 IP」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 け」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつ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つて、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つて、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</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>26. 11. 2012</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>04. 12. 2012</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA / JP)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>赤澤 高之</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<p>4 J</p> <p>4 0 4 9</p>												

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
X	JP 2006-28684 A (住友ゴム工業株式会社) 2006. 02. 02, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1, 3-5, 8
X	JP 2004-148986 A (横浜ゴム株式会社) 2004. 05. 27, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1, 3-5, 8
X	JP 6-228374 A (住友化学工業株式会社) 1994. 08. 16, 【特許請求の範囲】、【0281】、【0052】、実施例 & US 6310144 B1 & EP 610070 A1	1, 3-5, 8
X	JP 2005-272815 A (住友ゴム工業株式会社) 2005. 10. 06, 【特許請求の範囲】、【0261】、【0027】、実施例 (ファミリーなし)	1-6, 8
X	JP 2010-52724 A (住友ゴム工業株式会社) 2010. 03. 11, の【特許請求の範囲】、【0301】、【0031】、実施例 & US 2010/0024947 A1	1-6, 8
X	JP 2009-7549 A (住友ゴム工業株式会社) 2009. 01. 15, 【特許請求の範囲】、【0251】、【00281】、【0029】、実施例 & US 2008/0300368 A1	1-8
X	JP 2004-217817 A (住友ゴム工業株式会社) 2004. 08. 05, 【特許請求の範囲】、【0221】、【0023】、実施例 & US 2004/0144468 A1 & US 2006/0229396 A1 & EP 1439204 A2	1-3, 5, 6, 8