

(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
2019年4月25日(25.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/077885 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 21/00 (2006.01) *C08K 5/05* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 91/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/031731

(22) 国際出願日: 2018年8月28日(28.08.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-200827 2017年10月17日(17.10.2017) JP
特願 2017-244751 2017年12月21日(21.12.2017) JP

(71) 出願人: 日本精蠟株式会社 (NIPPON SEIRO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋2丁目5-18 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中村 陽二 (NAKAMURA Yoji); 〒1040031 東京都中央区京橋2丁目5-18 京橋創生館10階 Tokyo (JP). 安東徹昭 (ANDO Tetsuaki); 〒1040031 東京都中央区京橋2丁目5-18 京橋創生館10階 Tokyo (JP). 田口 新 (TAGUCHI Arata); 〒1040031 東京都中央区京橋2丁目5-18 京橋創生館10階 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 續 成朗 (TSUZUKI Noriaki); 〒1010044 東京都千代田区鍛冶町1-10-4 丸石ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** SURFACE MODIFIER FOR RUBBER COMPOSITION, AND RUBBER COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物用表面改質剤及びこれを含有するゴム組成物

(57) **Abstract:** The present invention provides a surface modifier for rubber compositions which is able to improve the appearance of the rubber compositions without impairing the ozone resistance. The surface modifier for rubber compositions of the present invention contains a hydrocarbon-based wax (B) for preventing rubber aging and an appearance modifier (C), and contains linear monovalent primary alcohols in an amount exceeding 1.5 parts by weight but less than 35 parts by weight per 100 parts by weight of the surface modifier for rubber compositions. The primary alcohols comprise more than 35 parts by weight of a component having 30-38 carbon atoms, less than 25 parts by weight of a component having 12-26 carbon atoms, and less than 25 parts by weight of a component having 42-68 carbon atoms, per 100 parts by weight of the primary alcohols.

(57) 要約: 本発明は、ゴム組成物の耐オゾン性を損なうことなく、外観性を向上することのできるゴム組成物用表面改質剤を提供する。本発明のゴム組成物用表面改質剤は、炭化水素系のゴム老化防止用ワックス (B) と、外観改良剤 (C) を含有するゴム組成物用表面改質剤であって、前記ゴム組成物用表面改質剤 100重量部に占める直鎖である一価の第一級アルコールの含有量が1.5重量部を超え、35重量部未満であり、前記第一級アルコール 100重量部に占める炭素数が30から38の成分の含有量が35重量部を超え、炭素数が12から26の成分の含有量が25重量部未満であり、炭素数が42から68の成分の含有量が25重量部未満である。

WO 2019/077885 A1

明 細 書

発明の名称：

ゴム組成物用表面改質剤及びこれを含有するゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物用表面改質剤及びこれを含有するゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムを用いたゴム組成物では、オゾン劣化防止のために、炭化水素系のゴム老化防止用ワックスが配合されている。配合されたワックスはゴム表面に析出（ブルームもしくはブルーミングともいう）して薄膜（ブルーム被膜ともいう）を形成し、この薄膜がゴムとオゾンとの接触を遮断することでゴムの劣化防止が図られる。一方、過剰にブルームしたワックスは、ゴム組成物表面の外観を著しく損なう。この外観の悪化には、ワックスそのものによって引き起こされる白化変色と、ワックスと同時にブルームする老化防止剤の劣化によって引き起こされる茶化変色がある。このことから、ワックスの過剰なブルームを抑えることが望ましい。

[0003] 従来、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロプシュワックス、低分子ポリエチレンなどの炭化水素系の高融点ワックス、あるいは、動植物に由来する天然ワックス（動植物蠟ともいう）を配合することで、ゴム表面へのワックスの過剰なブルームや、ゴム組成物の外観の悪化を抑えることが提案されている（例えば、特許文献１～３参照）。

[0004] しかしながら、炭化水素系の高融点ワックスを配合しても、ゴム組成物の耐オゾン性を低下させたり、ワックスのブルーム抑制効果が不十分であったりする場合があり、ゴム組成物の外観の改善効果は満足できるものとは言えなかった。また、動植物蠟を配合すると、一定のブルーム抑制効果は得られるものの、ゴム表面のワックス結晶が微細化し、かえってゴム組成物の外観を悪化させる場合があることが懸念されていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-89098号公報

特許文献2：特許第5475579号公報

特許文献3：特許第5457492号公報

特許文献4：特開2002-60547号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本願の出願人は、これまでに、DSCピーク温度が60℃～105℃の高級アルコールをゴム老化防止用ワックスと併用することにより、ゴム組成物の耐オゾン性を損なうことなく、ワックスのブルーム量を低減させ、ゴム組成物の外観を改善させることを提案している（特許文献4）。

[0007] しかしながら、その後の研究において、DSCピーク温度が60℃～105℃の高級アルコールであっても、ゴム組成物の耐オゾン性を少なからず低下させる場合があることや、外観が改善されない場合があることがわかってきており、依然として、さらなる改良の余地があった。また、現在市販されている高級アルコールは高価であるため、経済性の観点からも改善の余地があった。

[0008] 本発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、ゴム組成物の耐オゾン性を損なうことなく、外観性を向上することのできるゴム組成物用表面改質剤を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の目的を達成するために、本発明者等は、高級アルコールの炭素数分布に着目し、鋭意研究を重ねた結果、高級アルコール中の比較的炭素数の小さなアルコール成分が耐オゾン性を低下させ、比較的炭素数の大きなアルコール成分が外観を悪化させることを見出し、耐オゾン性への影響を最小限に抑えつつ、外観を改良することのできるアルコール成分の炭素数を特定した

。また、植物蠟の一種であるライスワックスを加水分解して得られる高級アルコールが、所要の特性を有し、経済性の観点でも特に優れていることを見出した。

[0010] これらの新規な知見に基づき、本発明者等は、さらに研究を重ね、本発明を完成させるに至ったものである。

[0011] すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

(1) 炭化水素系のゴム老化防止用ワックス (B) と、外観改良剤 (C) を含有するゴム組成物用表面改質剤であって、前記ゴム組成物用表面改質剤 100 重量部に占める直鎖である一価の第一級アルコールの含有量が 1.5 重量部を超え、35 重量部未満であり、前記第一級アルコール 100 重量部に占める炭素数が 30 から 38 の成分の含有量が 35 重量部を超え、炭素数が 12 から 26 の成分の含有量が 25 重量部未満であり、炭素数が 42 から 68 の成分の含有量が 25 重量部未満であるゴム組成物用表面改質剤。

(2) 前記ゴム組成物用表面改質剤 100 重量部に占める前記第一級アルコールの含有量が 2 重量部を超え、25 重量部未満である項目 (1) に記載のゴム組成物用表面改質剤。

(3) 前記第一級アルコール 100 重量部に占める炭素数が 30 から 38 の成分の含有量が 70 重量部を超え、炭素数が 12 から 26 の成分の含有量が 15 重量部未満であり、炭素数が 42 から 68 の成分の含有量が 5 重量部未満である項目 (1) 又は (2) に記載のゴム組成物用表面改質剤。

(4) 植物蠟の加水分解物を含有する項目 (1) から (3) のいずれか一項に記載のゴム組成物用表面改質剤。

(5) 前記植物蠟がライスワックスである項目 4 に記載のゴム組成物用表面改質剤。

(6) ゴム成分 (A) と、項目 (1) から (5) のいずれか一項に記載のゴム組成物用表面改質剤を含有するゴム組成物であって、前記ゴム成分 (A) 100 重量部に対して、前記ゴム組成物用表面改質剤の前記第一級アルコールの炭素数が 12 から 26 の成分の含有量が 0.1 重量部以下であるゴム組

成物。

(7) 前記ゴム成分 (A) 100重量部に対して、前記ゴム組成物用表面改質剤の前記ゴム老化防止用ワックス (B) の含有量が0.1～10重量部であり、前記ゴム組成物用表面改質剤の前記第一級アルコールの含有量が0.03～1重量部である項目 (6) に記載のゴム組成物。

(8) 前記ゴム成分 (A) 100重量部に対して、前記ゴム組成物用表面改質剤の前記外観改良剤 (C) の含有量が0.03～5重量部である項目 (6) 又は (7) に記載のゴム組成物。

(9) 項目 (6) から (8) のいずれか一項に記載のゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、ゴム組成物の耐オゾン性を損なうことなく、外観性を向上することのできるゴム組成物用表面改質剤が提供される。

また、本発明によれば、所要の耐オゾン性を有し、かつ外観性に優れた、上記表面改質剤を含有するゴム組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について説明する。

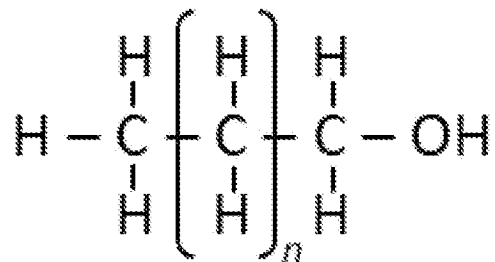
[0014] <ゴム組成物用表面改質剤>

本発明の一実施形態に係るゴム組成物用表面改質剤は、炭化水素系のゴム老化防止用ワックス (B) (以下、単に「ワックス」ともいう。) と、外観改良剤 (C) を含有するゴム組成物用表面改質剤であって、前記ゴム組成物用表面改質剤100重量部に占める直鎖である一価の第一級アルコールの含有量が1.5重量部を超え、35重量部未満であり、前記第一級アルコール100重量部に占める炭素数が30から38の成分の含有量が35重量部を超え、炭素数が12から26の成分の含有量が25重量部未満であり、炭素数が42から68の成分の含有量が25重量部未満であることを特徴としている。

[0015] 本明細書において、「直鎖である一価の第一級アルコール」(以下、単に

「第一級アルコール」ともいう。)とは、以下の構造式で表される化合物をいう。

[0016] [化1]



(式中、nは1以上の整数である)

[0017] 本実施形態に係るゴム組成物用表面改質剤（以下、単に「表面改質剤」ともいう。）では、表面改質剤100重量部に占める第一級アルコールの含有割合が1.5重量部を超え、3.5重量部未満であることが好ましく、2重量部を超え、2.5重量部未満であることがより好ましい。第一級アルコールの含有割合が1.5重量部未満であると、ゴム組成物に対する表面改質剤に含まれる第一級アルコールの効果が得られにくく、他の成分の影響が相対的に大きくなることにより望まない効果が表れる可能性がある。

[0018] 本実施形態に係る表面改質剤では、上記第一級アルコール100重量部に占める炭素数が30から38の成分の含有量が3.5重量部を超えることが好ましく、4.0重量部を超えることがより好ましく、6.0重量部を超えることが更に好ましく、7.0重量部を超えることが更に好ましい。炭素数が30から38の成分の含有量が3.5重量部以下であると、ゴム組成物に対して十分な外観改良効果が得られない可能性がある。

[0019] また、本実施形態に係る表面改質剤では、炭素数が12から26の成分の含有量が2.5重量部未満であることが好ましく、2.0重量部未満であることがより好ましく、1.5重量部未満であることが更に好ましい。炭素数が12から26の成分の含有量が2.5重量部以上であると、ワックスと一緒にブルームしたアルコール成分がブルーム被膜を乱し、ゴム組成物の耐オゾン性が低下する可能性がある。

- [0020] また、本実施形態に係る表面改質剤では、炭素数が42から68の成分の含有量が25重量部未満であることが好ましく、15重量部未満であることがより好ましく、5重量部未満であることが更に好ましい。炭素数が42から68の成分の含有量が25重量部以上であると、ゴム表面の白化変色を招き、ゴム組成物の外観を損なう可能性がある。
- [0021] 本実施形態に係る表面改質剤に含有される、上記のような炭素数分布と成分組成を有する第一級アルコールの物性として、示差走査熱量測定における融解ピーク温度が75℃以上90℃未満であるものが好ましく、80℃以上88℃未満であるものがより好ましい。また、上記第一級アルコールの融解開始温度としては65℃以上82℃未満であるものが好ましく、70℃以上82℃未満であるものがより好ましい。融解終了温度としては82℃以上96℃未満であるものが好ましく、84℃以上94℃未満であるものがより好ましい。
- [0022] また、上記表面改質剤の物性として、ヒドロキシル価が2以上であるものが好ましい。
- [0023] 本実施形態に係る表面改質剤に含まれる外観改良剤としては由来は特に限定されず、例えば、任意の方法で合成された合成高級アルコールを分子蒸留等で成分分割したもの、動植物蠟やモンタンワックスの一部又は全部を任意の方法で加水分解及び／又はエステル交換したもの、ワックスエステル及び／又は高級脂肪酸の一部又は全部を任意の方法で還元したもの等が挙げられる。これらの方法で得られた外観改良剤は、通常、直鎖である一価の第一級アルコール以外の成分として、アルカン、アルケン、アルキン、カルボン酸、ケトン、アルデヒド、直鎖でない及び／又は不飽和結合を含む第一級アルコール、第二級アルコール、第三級アルコール、二価以上の多価アルコール、樹脂、ワックスエステル等を含むが、積極的に除去する必要は無い。特に、動植物蠟を加水分解して得られる高級脂肪酸は、ゴム組成物において加硫助剤として機能するため、除去する必要性に乏しい。もちろん、任意の方法を用いて任意の成分を取り除いても構わない。具体例を挙げると、動植物蠟

の加水分解物であれば、含まれる脂肪酸を低級アルコールとのエステルとした後に、高級アルコールとエステルの低極性溶媒に対する溶解性の違いを利用して、高級脂肪酸エステルを除去し、高級アルコールを濃縮する方法が知られている（特開平6-212187号公報参照）。

[0024] 一方、本実施形態に係る表面改質剤に含まれる外観改良剤において、高融点の直鎖状アルカン（ノルマルアルカンともいう）が含有されていると、ゴム組成物の耐オゾン性を低下させる場合があることから、上記第一級アルコール100重量部に対して、炭素数が50から68の直鎖状アルカンの含有量が2重量部未満であることが好ましく考慮される。

[0025] また、本発明の表面改質剤のより具体的な実施形態として、動植物蠟及び／又はモンタンワックスの加水分解物を含有することが好ましく考慮される。動物蠟としては、例えば、蜜蠟、ラノリン、鯨蠟等が挙げられるが、これらに限定されない。植物蠟としては、例えば、カルナバワックス、キャンドリラワックス、木蠟、ヒマワリワックス、ライスワックス等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも、表面改質剤がライスワックスの加水分解物に含まれる高級アルコールを含有することにより、上述した炭素数分布と成分組成を有する第一級アルコールをより効率的に得ることができるため、経済性の観点からも特に好ましい。なお、動植物蠟を加水分解する手法としては、一般に公知の任意の方法を用いることができる。

[0026] 本実施形態に係る表面改質剤に含まれる炭化水素系のゴム老化防止用ワックス（B）は、組成として特に限定されず、一般的に用いられるパラフィンワックス、フィッシュートロブシュワックス、マイクロクリスタリンワックス又はそれらの混合物であり、ゴム組成物が使用される温度範囲によってワックスの種類及び組合せを選択する。これらのワックスにはブルーミング及び／又はブロッキングの防止を目的にポリエチレン等が配合されていてもよい。

[0027] <ゴム組成物>

本発明の一実施形態に係るゴム組成物は、ゴム成分（A）と、上記表面改

質剤を必須成分として含有する。

[0028] 本実施形態に係るゴム組成物に使用されるゴム成分（A）としては、特に限定されず、ジエン系合成ゴム、イソプレン系ゴム、及びこれらの混合物等が挙げられる。ジエン系合成ゴムとしては、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリルーブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）等が挙げられる。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）、改質天然ゴム等が挙げられる。ゴム成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0029] 本実施形態に係るゴム組成物において、上記表面改質剤の第一級アルコールの炭素数が12から26の成分の含有量は、ゴム成分（A）100重量部に対して、0.1重量部以下であることが好ましい。これにより、ゴム組成物の耐オゾン性を損なうことなく、外観改良効果を効率的に得ることができる。

[0030] すなわち、本実施形態に係るゴム組成物において、表面改質剤が上述した第一級アルコール以外の他の成分を含む場合は、ガスクロマトグラフ等の任意の方法を用いて、あらかじめ直鎖である一価の第一級アルコールの濃度（含有割合）を測定しておく必要がある。さもなければ、表面改質剤をゴム組成物に配合した際に、ゴム成分（A）に対する第一級アルコールの配合量が少なすぎるために外観改良効果を十分に得られないか、ゴム成分（A）に対する第一級アルコールの配合量が多すぎるために耐オゾン性が低下するか、第一級アルコール以外の他の成分の影響が無視できなくなる可能性がある。

[0031] 本実施形態に係るゴム組成物において、上記表面改質剤のゴム老化防止用ワックス（B）の含有量は、ゴム成分（A）100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましく、0.5～5重量部であることがより好ましい。

[0032] また、本実施形態に係るゴム組成物において、上記表面改質剤の第一級アルコールの含有量は、ゴム成分（A）100重量部に対して、0.03～1重量部であることが好ましく、0.1～1重量部であることがより好ましい。

。第一級アルコールの含有量が上記の範囲内であると、ゴム組成物における外観改良効果をより効率的に得ることができる。

[0033] また、本実施形態に係るゴム組成物において、上記表面改質剤の外観改良剤（C）の配合量は、ゴム成分（A）100重量部に対して、0.03～5重量部であることが好ましく、0.1～1.5重量部であることがより好ましい。外観改良剤（C）の配合量が0.03重量部未満であると、ゴム組成物における外観改良効果が不十分である場合がある。外観改良剤（C）の配合量が5重量部を超えると、ゴム成分（A）に対する添加剤としての配合量が多すぎるために耐オゾン性が低下し、またコスト面においても不利となる場合がある。

[0034] 本実施形態に係るゴム組成物には、上記必須成分に加えて、表面改質剤の作用を補う又は高める目的で、任意の補助改質剤（D）を配合することができる。このような補助改質剤（D）としては特に限定されないが、例えば、動植物蠟が挙げられ、より具体的には、ライスワックスが挙げられる。補助改質剤（D）を用いる場合、ゴム成分（A）100重量部に対する配合量は、ゴム組成物の用途、ゴム組成物が使用される温度範囲等に応じて、適宜調整することができる。例えば、ゴム成分（A）100重量部に対して、外観改良剤（C）と補助改質剤（D）の配合量の合計が、0.03～5重量部となるように調整することにより、ゴム組成物の耐オゾン性の低下を抑制し、かつ外観改良効果をより効率的に得ることができる。

[0035] また、本実施形態に係るゴム組成物には、上記必須成分に加え、本発明の目的を損なわない範囲で、充填剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤、軟化剤等の添加剤を適宜配合することができる。

[0036] 本実施形態で用いられる充填剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、クレー、酸化チタン、カーボンブラック、ホワイトカーボン、シリカ等が挙げられる。

[0037] 本実施形態で用いられる加硫剤及び加硫促進剤としては、硫黄、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラエチルチウラムジスルフィ

ド（T E T D）、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（D P T T）などの有機含硫黄化合物、ジクミルペルオキシド等の有機過酸化物等が挙げられる。

[0038] 本実施形態で用いられる老化防止剤としては、N－イソプロピル－N’－フェニル－p－フェニレンジアミン、N－オクチル－N’－フェニル－p－フェニレンジアミン、N，N’－ジアリル－p－フェニレンジアミン、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、N，N’－ビス（1，4－ジメチルペンチル）－p－フェニレンジアミン等のp－フェニレンジアミン系、6－エトキシ－2，2，4－トリメチル－1，2－ジヒドロキノリン等のケトン・アミン反応生成物等が挙げられる。

[0039] 本実施形態に係るゴム組成物の加硫方法及び加硫条件は、通常行われる方法及び条件によればよく、例えば、140℃～190℃、10～90分の条件でプレス加硫、蒸気加硫、温水加硫等の方法で加硫すればよい。

[0040] 本発明の一実施形態に係る空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて、通常の方法によって作製される。すなわち、上記ゴム組成物を未加硫の段階でタイヤのサイドウォール、トレッド等の形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成形機上で通常の方法で成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、未加硫タイヤを形成することができる。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧してタイヤを製造することができる。

実施例

[0041] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0042] ゴム成分（A）として表1に示す天然ゴムとブタジエンゴムを重量部で1：1の割合で配合した混合ゴム（NR／BR）、またはスチレンブタジエンゴム（SBR）と、各種添加剤と、表面改質剤として表2～表4に示す組成を有する材料を配合して、ゴム組成物を調製した。

[0043] 表2～表6に示す表面改質剤の各材料は以下のとおりである。

[ゴム老化防止用ワックス（B）]

・OZOACE-0355（炭化水素系ゴム老化防止剤）、日本精蠟(株)社製

・OZOACE-0015A（炭化水素系ゴム老化防止剤）、日本精蠟(株)社製

〔外観改良剤（C）〕

・Hi-Mic-1080：マイクロクリスタリンワックス、日本精蠟（株）社製

・SS-11：ライスワックス（高級アルコールと高級脂肪酸のモノエステル）、ボーソー油脂（株）社製。実験室で加水分解処理を行った。

・ECOSOLE-0001：ヒマワリワックス（高級アルコールと高級脂肪酸のモノエステル）、日本精蠟（株）社製。実験室で加水分解処理を行った。

・ユニリン700、ユニリン425：合成高級アルコール、米国ベーカーペトロライト社製。実験室で分子蒸留を行った後、カラム処理によりアルカンを取り除き、高級アルコール成分を得た。

・Acculino1700、Acculino1550、Acculino1425、Acculino1350：合成高級アルコール、IGI社製

〔補助改質剤（D）〕

・SS-11：ライスワックス（高級アルコールと高級脂肪酸のモノエステル）、ボーソー油脂（株）社製

[0044] なお、各実施例、比較例の表面改質剤100重量部に占める直鎖状の一価の第一級アルコールの含有量は、Agilent社製6890N GC又は7890B GCを用いて測定した。また、各表面改質剤試料に含まれる高級アルコールの成分（炭素数別の含有量）は、Agilent社製6890N GC又は7890B GCを用いて測定し、第一級アルコールを100重量部として換算した。また、表面改質剤試料の、ゴム成分（A）100重量部に対する第一級アルコールの添加量は、表面改質剤の添加量と、表面改質剤に含まれる第一級アルコールの重量割合から計算した。

[0045] 得られた各従来例、実施例、比較例のゴム組成物を用いて、以下の試験に

より特性評価を行った。結果を表2～表9に示す。

表2～5、7及び8に示す従来例1～3、実施例1～8、比較例1～11のゴム組成物では、ゴム成分(A)として混合ゴム(NR/BR)を用いた。

表6及び9に示す従来例4、実施例9～10、比較例12～15のゴム組成物では、ゴム成分(A)としてスチレンブタジエンゴム(SBR)を用いた。

[0046] <ゴム外観性評価：白化変色試験(屋内)>

ゴム組成物を加硫処理した加硫ゴムシート(145×145×2mm)を40℃又は30℃の恒温乾燥バス中に吊るし、45日間放置した後に取り出し、ゴムシートの表面を測色計(ミノルタ製CM2002)で測定した。白化変色の評価にはL*(SCE)を用いた。L*(SCE)の値が小さいほど、ゴム表面が黒く、外観は良好である。各実施例、比較例のゴム組成物の組成に応じて、従来例1、従来例3または従来例4の結果を基準とし、以下の指標を用いて評価した。

(評価指標)

S：従来例1、3、または4と比較して値が2.0以上小さい

A+：従来例1、3、または4と比較した値の差が-1.5以上から-2.0未満の範囲である

A：従来例1、3、または4と比較した値の差が-0.75以上から-1.5未満の範囲である

B：従来例1、3、または4と比較した値の差が-0.75未満から+1.0未満の範囲である

C：従来例1、3、または4と比較して値が1.0以上大きい

[0047] <ゴム外観性評価：屋外曝露試験>

上記と同様の方法で作製した加硫ゴムシートを屋外の日の当たる場所に保管し、三か月後にゴムシートの表面を測色計で測定した。白化変色の評価には上記と同様の指標を用いた。茶化変色の評価にはa*(SCE)とb*(

SCE) の和を用いた。値が大きいほど、ゴム表面が茶色く、外観が不良であるため、値は小さい方が望ましい。各実施例、比較例のゴム組成物の組成に応じて、従来例 1、従来例 3 または従来例 4 の結果を基準とし、以下の指標を用いて評価した。

(評価指標)

S : 従来例 1、3、または 4 と比較して値が 3.0 以上小さい

A+ : 従来例 1、3、または 4 と比較した値の差が -2.0 以上から -3.0 未満の範囲である

A : 従来例 1、3、または 4 と比較した値の差が -1.0 以上から -2.0 未満の範囲である

B : 従来例 1、3、または 4 と比較した値の差が -1.0 以上から 1.0 未満の範囲である

C : 従来例 1、3、または 4 と比較して値が 1.0 以上大きい

また目測でも茶化変色の評価を行った。評価指標は以下の通りである。

(評価指標)

good : 茶化変色は見られない。

fair : 茶色みがかっている。

bad : 明らかな茶化変色がみられる。

[0048] <耐オゾン性試験 : JIS K 6301>

加硫後のゴムシートをダンベル 1 号の形状に打ち抜き、スガ試験機 (株) 製のオゾンウェザーメーター OSM-1V にてオゾン雰囲気下 (オゾン濃度 100pphm、温度 40℃) にゴム片を 50% (NR/BR) または 60% (SBR) 伸長させた状態で 22 時間曝露し、亀裂の状態を調べた。ゴムシート表面の亀裂が小さく、また数が少ないほど耐オゾン性は良好である。対照試料の結果を基準とし、以下の指標を用いて評価した。本手法による評価では、臨界歪みを評価の基準とする手法と比較して性能差が顕著に現れやすい。

(評価指標)

g o o d : 対照試料と比較して亀裂の大きさが同等以下であり、亀裂の数が2倍未満である

b a d : 対照試料と比較して亀裂の大きさが大きい、及び／又は亀裂の数が2倍以上である

[0049] [表1]

成分	配合量 (重量部)
NR (RSS#1)	50
BR (BR01, JRS(株)製)	50
酸化亜鉛 (1号亜鉛華、白水化学工業(株)製)	3
ステアリン酸 (300、新日本理化(株)製)	2
アロマ系オイル (AH-16、出光興産(株)製)	7
FEFカーボン (シーストSO、東海カーボン(株)製)	50
加硫促進剤 (アクセルCZ、川口化学工業(株)製)	0.8
硫黄 (実験試薬、キシダ化学(株)製)	1.75
老化防止剤 (アンテージ6C、川口化学工業(株)製)	1.5

成分	配合量 (重量部)
SBR (1712, JSR(株)製)	137.5
酸化亜鉛 (1号亜鉛華、白水化学工業(株)製)	3
ステアリン酸 (300、新日本理化(株)製)	2
アロマ系オイル (AH-16、出光興産(株)製)	2.5
N339カーボン (シーストKH、東海カーボン(株)製)	80
加硫促進剤 (アクセルCZ、川口化学工業(株)製)	1.4
硫黄 (実験試薬、キシダ化学(株)製)	2
老化防止剤 (アンテージ6C、川口化学工業(株)製)	1

[0050]

[表2]

	サンプル名	従来例1	従来例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
		OZOACE-0355	OZOACE-0355	OZOACE-0355				
表面改質剤	ゴム老化防止用ワックス (B)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	外観改良剤(C)	-	Hi-Mic-1080	SS-II 加水分解物				
	添加量[phr]	0	0.1	0.21	1.03	0.1	0.1	0.5
	サンプル名	-	Hi-Mic-1080	ユニリン425 分子蒸留物2				
	添加量[phr]	0	0	0	0	0	0	0
	補助改質剤(D)	-	0	4.5	16.5	2.3	4.8	20.0
	表面改質剤100重量部に占める 第一級アルコールの含有量[重量部]	-	0	72.8	83.6	0.2	1.0	84.7
	炭素数30-38	-	0	12.4	0.0	0.1	0.1	0.5
	炭素数12-26	-	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	炭素数42-68	-	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ゴム組成物	融解ビーク温度[°C]	-	-	81.2	84.7	0.1	0.1	0.5
	ゴム成分(A)100重量部に対する 第一級アルコールの添加量[重量部]	-	0	0.1	0.5	0.048	0.048	0.048
	炭素数30-38	0	0	0.0728	0.364	0.08736	0.0836	0.418
	炭素数12-26	0	0	0.0124	0.062	0.01488	0.0002	0.001
	炭素数42-68	0	0	0	0	0	0.00102	0.0051
	第一級アルコール100重量部に対する 炭素数50から68の直鎖状アルコールの含有量[重量部]	-	-	0	0	0	0	0
	40°C外観 白化変色 L*(SCE)	基準	B	A	A+	B	A	S
	30°C外観 白化変色 L*(SCE)	基準	C	A	A	A	A	A
	耐オゾン性評価	reference	good	good	good	good	good	good
	JIS K 6301準拠	reference	good	good	good	good	good	good

[0051] [表3]

	サンプル名	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
		OZOACE-0355	OZOACE-0355	OZOACE-0355				
表面改質剤	ゴム老化防止用ワックス (B)	添加量[phr]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	外観改良剤(C)	サンプル名	ユニリン425 分子蒸留物3	ECOSOLE-0001 加水分解物	ユニリン700 分子蒸留物		ユニリン425 分子蒸留物3	
		添加量[phr]	0.1	0.25	0.21	1.03	0.1	0.5
	補助改質剤(D)	添加量[phr]	0	0.25	0	0	0	0
		表面改質剤100重量部に占める 第一級アルコールの含有量[重量部]	4.8	5.4	4.5	16.5	20.0	20.0
	第一級アルコール100重量部に占める炭素数別の含有量[重量部]	炭素数30-38	43.3	72.8	17.3		51.4	43.3
		炭素数12-26	24.0	12.4	65.6		0.8	24.0
		炭素数42-68	0.0	0.0	0.0		30.4	0.0
		融解ピーク温度[°C]	78.1	81.2	...		90.9	78.1
	ゴム成分(A)100重量部に占める 第一級アルコールの添加量[重量部]	炭素数30-38	0.1	0.12	0.1	0.5	0.1	0.5
		炭素数12-26	0.0433	0.08736	0.0173	0.0865	0.0514	0.257
		炭素数42-68	0.024	0.01488	0.0656	0.328	0.0008	0.004
		炭素数50から68の直鎖状アルコールの含有量[重量部]	0	0	0	0	0.03036	0.1518
ゴム組成物	外観評価	40°C外観 白化変色 L*(SCE)	A	B	B	A+	B	A+
		30°C外観 白化変色 L*(SCE)	B	A+	B	B	C	A
	耐オゾン性評価	JIS K 6301準拠	good	good	bad	bad	good	bad

[0052] [表4]

サンプル名	比較例6						比較例7						比較例8						比較例9						比較例10						比較例11					
	OZOACE-0355						OZOACE-0355						OZOACE-0355						OZOACE-0355						OZOACE-0355						OZOACE-0355					
添加量[phr]	2.0						2.0						2.0						2.0						2.0						2.0					
サンプル名	Acculimol700						Acculimol700						Acculimol550						Acculimol425						Acculimol425						Acculimol425					
添加量[phr]	0.115						0.573						0.113						0.113						0.113						0.113					
添加量[phr]	0						0						0						0						0						0					
表面改質剤100重量部に占める第一級アルコールの含有量[重量部]	4.7						19.4						4.7						19.5						4.7						19.5					
炭素数30-38	17.4						17.4						27.0						37.4						37.4						37.4					
炭素数12-26	2.3						2.3						8.5						39.2						39.2						39.2					
炭素数42-68	73.0						73.0						43.4						9.6						9.6						9.6					
融解ピーク温度[°C]	98.6						98.6						88.5						75.3						75.3						75.3					
ゴム成分(A)100重量部に対する第一級アルコールの添加量[重量部]	0.1						0.5						0.1						0.5						0.1						0.5					
炭素数30-38	0.0174						0.087						0.02897						0.13485						0.0374						0.187					
炭素数12-26	0.00225						0.01125						0.00851						0.04255						0.0392						0.196					
炭素数42-68	0.072997						0.364985						0.04336						0.0096						0.0096						0.048					
第一級アルコール100重量部に対する炭素数50から68の直鎖状アルコールの含有量[重量部]	5.06						5.06						2.41						1.22						1.22						1.22					
40°C外観 白化変色 L*(SCE)	A						C						B						B						A						B					
30°C外観 白化変色 L*(SCE)	A						C						B						B						A+						B					
耐オゾン性評価	bad						bad						bad						bad						bad						bad					

[0053]

[表5]

			従来例3	実施例8
表面改質剤	ゴム老化防止用ワックス (B)	サンプル名	OZOACE-0015A	
		添加量[phr]	2.0	2.0
	外観改良剤 (C)	サンプル名	-	SS-II 加水分解物
		添加量[phr]	0	0.45
	補助改質剤 (D)	添加量[phr]	0	0
	表面改質剤100重量部に占める 第一級アルコールの含有量[重量部]		-	9.6
	第一級アルコール100重量部に占める炭素数別の含有量[重量部]	炭素数30-38	-	72.8
		炭素数12-26	-	12.4
		炭素数42-68	-	0.0
		融解ピーク温度[°C]	-	81.2
	ゴム成分(A)100重量部に対する 第一級アルコールの添加量[重量部]		-	0.2
	ゴム成分(A)100重量部に対する第一級アルコールの炭素数別の添加量[重量部]	炭素数30-38	0	0.1456
		炭素数12-26	0	0.0248
		炭素数42-68	0	0
	第一級アルコール100重量部に対する 炭素数50から68の直鎖状アルカンの含有量[重量部]		-	0
ゴム組成物	外観評価	40°C外観 白化変色 L*(SCE)	基準	S
		30°C外観 白化変色 L*(SCE)	基準	A
	耐オゾン性評価	JIS K 6301準拠	reference	good

[0054]

[表6]

	サンプル名	従来例4				実施例9				実施例10				比較例12				比較例13				比較例14				比較例15			
		OZOACE-0355				OZOACE-0355				OZOACE-0355				OZOACE-0355				OZOACE-0355				OZOACE-0355				OZOACE-0355			
ゴム老化防止用ワックス (B)	添加量[phr]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	サンプル名	SS-II				SS-II				SS-II				SS-II				SS-II				SS-II				SS-II			
	添加量[phr]	0	0.42	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0.42	0.42
	補助改質剤(D)	0	0	0	0.2	0	0	0	0.2	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
外観改良剤(C)	表面改質剤100重量部に占める 第一級アルコールの含有量[重量部]	-	8.3	7.6	7.6	-	8.3	7.6	7.6	-	8.3	7.6	7.6	-	8.3	7.6	7.6	-	8.3	7.6	7.6	-	8.3	7.6	-	8.3	7.6	7.6	7.6
	炭素数30-38	-	72.8	72.8	72.8	-	72.8	72.8	72.8	-	72.8	72.8	72.8	-	72.8	72.8	72.8	-	72.8	72.8	72.8	-	72.8	72.8	-	72.8	72.8	72.8	72.8
	炭素数12-26	-	12.4	12.4	12.4	-	12.4	12.4	12.4	-	12.4	12.4	12.4	-	12.4	12.4	12.4	-	12.4	12.4	12.4	-	12.4	12.4	-	12.4	12.4	12.4	12.4
	炭素数42-68	-	0.0	0.0	0.0	-	0.0	0.0	0.0	-	0.0	0.0	0.0	-	0.0	0.0	0.0	-	0.0	0.0	0.0	-	0.0	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0
第一級アルコール100重量部に占める炭素数別の含有量[重量部]	融解ピーク温度[℃]	-	81.2	81.2	81.2	-	81.2	81.2	81.2	-	81.2	81.2	81.2	-	81.2	81.2	81.2	-	81.2	81.2	81.2	-	81.2	81.2	-	81.2	81.2	81.2	81.2
	添加量[phr]	0	0.42	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0	0.42	0.42	0.42	0.42
	アルコール換算添加量[phr]	0	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0.2
	アルコール100重量部に占める 第一級アルコールの添加量[重量部]	-	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2
ゴム成分(A)100重量部に占める第一級アルコールの炭素数別の添加量[重量部]	炭素数30-38	0	0.1456	0.1456	0.1456	0	0.1456	0.1456	0.1456	0	0.1456	0.1456	0.1456	0	0.1456	0.1456	0.1456	0	0.1456	0.1456	0.1456	0	0.1456	0.1456	0	0.1456	0.1456	0.1456	0.1456
	炭素数12-26	0	0.0248	0.0248	0.0248	0	0.0248	0.0248	0.0248	0	0.0248	0.0248	0.0248	0	0.0248	0.0248	0.0248	0	0.0248	0.0248	0.0248	0	0.0248	0.0248	0	0.0248	0.0248	0.0248	0.0248
	炭素数42-68	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	第一級アルコール100重量部に占める炭素数50から68の直鎖状アルコールの含有量[重量部]	-	0	0	0	-	0	0	0	-	0	0	0	-	0	0	0	-	0	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0
外観評価	40℃外観 白化変色 L*(SCE)	基準	S	S	S	基準	S	S	S	基準	S	S	S	基準	S	S	S	基準	S	S	S	基準	S	S	基準	S	S	S	S
	30℃外観 白化変色 L*(SCE)	基準	A+	A+	A+	基準	A+	A+	A+	基準	A+	A+	A+	基準	A+	A+	A+	基準	A+	A+	A+	基準	A+	A+	基準	A+	A+	A+	A+
	JIS K 6301準拠	reference	good	good	good	reference	good	good	good	reference	good	good	good	reference	good	good	good	reference	good	good	good	reference	good	good	reference	good	good	good	good
	耐オゾン性評価	reference	good	good	good	reference	good	good	good	reference	good	good	good	reference	good	good	good	reference	good	good	good	reference	good	good	reference	good	good	good	good

[0055]

[表7]

表面改質剤	ゴム老化防止用ワックス (B)	サンプル名	従来例1	従来例2	実施例1	実施例2	実施例4	実施例5	実施例6
			OZOACE-0355	OZOACE-0355	OZOACE-0355				
表面改質剤	外観改良剤(C)	添加量[phr]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		サンプル名	-	Hi-Mic-1080	SS-II 加水分解物		ユニリン425 分子蒸留物2		ユニリン425 分子蒸留物3
		添加量[phr]	0	0.1	0.21	1.03	0.1	0.5	0.1
		添加量[phr]	0	0	0	0	0	0	0
ゴム組成物	補助改質剤(D)	白化変色 L*(SCE)	基準	B	S	S	S	S	S
		茶化変色 a**b*(SCE)	基準	B	A+	S	A	S	S
		茶化変色 目測	bad	fair	good	good	good	good	good

[0056] [表8]

			従来例3	実施例8
表面改質剤	ゴム老化防止用ワックス (B)	サンプル名	OZOACE-0015A	
		添加量[phr]	2.0	2.0
	外観改良剤(C)	サンプル名	-	SS-II 加水分解物
		添加量[phr]	0	0.21
	補助改質剤(D)	添加量[phr]	0	0
ゴム組成物	外観評価 (屋外曝露試験)	白化変色 L*(SCE)	基準	S
		茶化変色 a*+b*(SCE)	基準	A+
		茶化変色 目測	bad	good

[0057]

[表9]

表面改質剤	ゴム老化防止用ワックス (B)	サンプル名	OZOACE-0355						
			従来例4	実施例9	実施例10	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
表面改質剤	外観改良剤(C)	添加量[phr]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		サンプル名	～	SS-II 加水分解物	ユニリン700 分子蒸留物	Acculinal700	Acculinal350	ECOSOLE-0001 加水分解物	
		添加量[phr]	0	0.42	0.42	0.2	0.229	0.224	0.41
	補助改質剤(D)	添加量[phr]	0	0	0.2	0	0	0	0
ゴム組成物	外観評価 (屋外曝露試験)	白化変色 L*(SCE)	基準	S	A	B	S	B	C
		茶化変色 a**b*(SCE)	基準	A	A	B	B	B	B
		茶化変色 目測	fair	good	good	fair	fair	bad	bad

[0058] 表2～表5の結果より、ゴム成分（A）として混合ゴム（NR／BR）を用いた場合について、次のことが理解される。

比較例1、2では、白化変色試験の結果は特に問題はなかったが、耐オゾン性が低下した。これは、第一級アルコール100重量部に占める炭素数が30から38の成分の含有量が好ましい範囲より少なく、炭素数が12から26の成分の含有量が好ましい範囲を超えているためであると考えられる。

[0059] 比較例3、4では、耐オゾン性試験の結果は良好であったが、30℃での白化変色試験の結果が非常に悪かった。これは、第一級アルコール100重量部に占める炭素数が42から68の成分の含有量が好ましい範囲を超えているためであると考えられる。なお、従来例2についても、耐オゾン性試験の結果は良好であったが、30℃での白化変色試験の結果が非常に悪かった。

[0060] 比較例5は、表面改質剤に含まれる第一級アルコール100重量部に占める炭素数別の成分の含有量が好ましい範囲内にあり、白化変色試験の結果は特に問題はなかったが、ゴム組成物において、ゴム成分（A）100重量部に対する第一級アルコールの炭素数が12から26の成分の含有量が0.1重量部を超えており、耐オゾン性試験の結果が非常に悪かった。

[0061] 比較例6～11は、いずれも市販の合成高級アルコールを用いた例であり、すべての例において耐オゾン性が低下した。

比較例6では、第一級アルコール100重量部に占める炭素数が30から38の成分の含有量が好ましい範囲より少なく、炭素数42から68の成分の含有量が好ましい範囲より多いにも関わらず、外観改良効果が得られた。これは、外観改良効果を持つ炭素数50以上のノルマルアルカンの含有量が比較的多いためであると理解される。一方、比較例7では炭素数が42から68の成分の含有量が好ましい範囲を超えており、ゴム成分（A）100重量部に対する第一級アルコールの添加量が0.5重量部であるので、ゴム組成物における炭素数が42から68の成分の添加量が多くなり、ゴム組成物の外観が大きく損なわれたと考えられる。また、炭素数が30から38の成

分の含有量が好ましい範囲より少ないため、ゴム組成物に対する外観改良効果が十分に得られなかったと考えられる。比較例 8、9 では、炭素数が 30 から 38 の成分の含有量が好ましい範囲より少なく、炭素数が 42 から 68 の成分の含有量が好ましい範囲より多かったため外観改良効果が得られなかったと理解される。比較例 6～9 で、炭素数が 12 から 26 の成分の含有量が好ましい範囲にあるにも関わらず、耐オゾン性試験の結果が悪かったのは、炭素数 50 以上のノルマルアルカンの含有量が多いためと考えられる。

比較例 10、11 では、第一級アルコール 100 重量部に占める炭素数が 30 から 38 の成分の含有量が好ましい範囲内にあるため、比較例 10 のようにゴム成分 (A) 100 重量部に対する第一級アルコールの添加量を 0.1 重量部とした場合に、ゴム組成物に対する一定の外観改良効果が得られたと理解される。一方、比較例 11 のようにゴム成分 (A) 100 重量部に対する第一級アルコールの添加量を 0.5 重量部とすると、ゴム組成物における炭素数が 42 から 68 の成分の添加量が多くなるため、ゴム組成物に対する外観改良効果が低下したと考えられる。比較例 10、11 とともに、炭素数が 12 から 26 の成分の含有量が好ましい範囲を超えているため、耐オゾン性が低下したと考えられる。

以上のように、市販の合成高級アルコールを用いた場合、いずれも耐オゾン性が低下し、また、外観改良効果が十分得られない場合があった。

[0062] これに対し、実施例 1～6 では、40℃及び30℃の両方の温度条件で白化変色試験の結果が良好であり、加えて、耐オゾン性にも優れていた。また、実施例 7 のように補助改質剤を添加した例においても、白化変色試験及び耐オゾン性試験の両方で優れた結果が得られた。このように、本発明の表面改質剤を含有させることにより、耐オゾン性を損なうことなく、ゴム組成物の外観性を向上することができることが確認された。

また、実施例 8 に示すように、表面改質剤に含有させるゴム老化防止用ワックス (B) を実施例 1～7 とは異なるものを用いた場合でも、ゴム組成物の耐オゾン性を損なうことなく、外観性を向上することができることが確認

された。

[0063] また、表 7 及び 8 の結果より、屋外曝露試験においても、実施例 1、2、4～6 及び 8 で白化変色及び茶化変色が抑制され、従来例 1、2、及び 3 より優れていることが確認された。

[0064] 次に、表 6 及び表 9 の結果より、ゴム成分（A）としてスチレンブタジエンゴム（SBR）を用いた場合について、次のことが理解される。

比較例 12 では、白化変色試験、耐オゾン性試験の結果は特に問題はなかったが、屋外曝露試験における目測での茶化変色評価において外観が茶色みがかっており、実用上好ましくない。これは、第一級アルコール 100 重量部に占める炭素数が 42 から 68 の成分の含有量が好ましい範囲を超えているためであると考えられる。

比較例 13、14 は、市販の合成高級アルコールを用いた例である。

比較例 13 では、白化変色試験の結果は特に問題はなかったが、屋外曝露試験における目測での茶化変色評価において外観が茶色みがかっていた。これは、第一級アルコール 100 重量部に占める炭素数が 30 から 38 の成分の含有量が好ましい範囲より少なく、炭素数が 42 から 68 の成分の含有量が好ましい範囲を超えているためであると考えられる。なお、耐オゾン性が低下し、かつ 40℃での白化変色試験及び屋外曝露試験における白化変色の評価結果が良好であったのは、炭素数 50 以上のノルマルアルカンの含有量が多いためであると理解される。

比較例 14 では、白化変色試験、耐オゾン性試験の結果は特に問題はなかったが、屋外曝露試験における目測での茶化変色評価において外観に明らかな茶化変色がみられた。これは、第一級アルコール 100 重量部に占める炭素数が 30 から 38 の成分の含有量が好ましい範囲より少なく、炭素数が 12 から 26 の成分の含有量が好ましい範囲を超えているためであると考えられる。

比較例 15 では、耐オゾン性試験の結果は良好であったが、30℃での白化変色試験の結果が非常に悪かった。また、屋外曝露試験における白化変色

及び目測での茶化変色の評価結果も非常に悪かった。これは、第一級アルコール 100 重量部に占める炭素数が 30 から 38 の成分の含有量が好ましい範囲より少なく、炭素数が 12 から 26 の成分の含有量が好ましい範囲を超えているためであると考えられる。

[0065] これに対し、実施例 9、10 では、40℃及び30℃の両方の温度条件で白化変色試験の結果が非常に良好であり、加えて、耐オゾン性にも優れていた。また、屋外曝露試験においても、白化変色及び茶化変色が抑制され、従来例 4 及び比較例 12～15 より優れていることが確認された。

[0066] なお、本実施例では、ゴム成分（A）として、天然ゴムとブタジエンゴムを重量部で 1：1 の割合で配合した混合ゴム（NR／BR）及びスチレンブタジエンゴム（SBR）を用いた例を示したが、配合比の異なる混合ゴム、あるいは、他の種類のゴムを用いた場合にも、同様の結果が得られることが期待される。

[0067] 以上、本発明の実施形態を詳述してきたが、具体的な形態はこれらの実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲における設計の変更等があっても本発明に含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素系のゴム老化防止用ワックス（Ｂ）と、外観改良剤（Ｃ）を含有するゴム組成物用表面改質剤であって、前記ゴム組成物用表面改質剤１００重量部に占める直鎖である一価の第一級アルコールの含有量が１．５重量部を超え、３．５重量部未満であり、前記第一級アルコール１００重量部に占める炭素数が３０から３８の成分の含有量が３．５重量部を超え、炭素数が１２から２６の成分の含有量が２．５重量部未満であり、炭素数が４２から６８の成分の含有量が２．５重量部未満であるゴム組成物用表面改質剤。
- [請求項2] 前記ゴム組成物用表面改質剤１００重量部に占める前記第一級アルコールの含有量が２重量部を超え、２．５重量部未満である請求項１に記載のゴム組成物用表面改質剤。
- [請求項3] 前記第一級アルコール１００重量部に占める炭素数が３０から３８の成分の含有量が７．０重量部を超え、炭素数が１２から２６の成分の含有量が１．５重量部未満であり、炭素数が４２から６８の成分の含有量が５重量部未満である請求項１又は２に記載のゴム組成物用表面改質剤。
- [請求項4] 植物蠟の加水分解物を含有する請求項１から３のいずれか一項に記載のゴム組成物用表面改質剤。
- [請求項5] 前記植物蠟がライスワックスである請求項４に記載のゴム組成物用表面改質剤。
- [請求項6] ゴム成分（Ａ）と、請求項１から５のいずれか一項に記載のゴム組成物用表面改質剤を含有するゴム組成物であって、前記ゴム成分（Ａ）１００重量部に対して、前記ゴム組成物用表面改質剤の前記第一級アルコールの炭素数が１２から２６の成分の含有量が０．１重量部以下であるゴム組成物。
- [請求項7] 前記ゴム成分（Ａ）１００重量部に対して、前記ゴム組成物用表面改質剤の前記ゴム老化防止用ワックス（Ｂ）の含有量が０．１～１．０

重量部であり、前記ゴム組成物用表面改質剤の前記第一級アルコールの含有量が0.03～1重量部である請求項6に記載のゴム組成物。

[請求項8] 前記ゴム成分(A)100重量部に対して、前記ゴム組成物用表面改質剤の前記外観改良剤(C)の含有量が0.03～5重量部である請求項6又は7に記載のゴム組成物。

[請求項9] 請求項6から8のいずれか一項に記載のゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08L21/00 (2006.01) i, B60C1/00 (2006.01) i, C08K5/05 (2006.01) i, C08L91/06 (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, C08K5/05, C08L91/06

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-227385 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 07 November 2013, claims, paragraphs [0053]-[0066] & CN 103374152 A	1-3, 6-9 4, 5
A	日本化学会誌 (化学と工業化学), 10 May 1972, vol. 1972, no. 5, pp. 951-957 (NIPPON KAGAKU KAISHI (Chemistry and Industrial Chemistry))	1-9
A	JP 2011-089098 A (NIPPON SEIRO KK) 06 May 2011, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2002-060547 A (NIPPON SEIRO KK) 26 February 2002, entire text (Family: none)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

“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
09.11.2018

Date of mailing of the international search report
20.11.2018

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2018/031731

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-138272 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 24 June 2010, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2004-217633 A (NOF CORP.) 05 August 2004, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 49-090739 A (KYODO CHEMICAL COMPANY LIMITED) 29 August 1974, entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L21/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K5/05(2006.01)i, C08L91/06(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, C08K5/05, C08L91/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2013-227385 A（住友ゴム工業株式会社）2013.11.07, 特許請求の範囲、[0053]～[0066] & CN 103374152 A	1-3, 6-9 4, 5
A	日本化学会誌（化学と工業化学），1972.05.10, 1972号 第5巻，第951頁～第957頁	1-9
A	JP 2011-089098 A（日本精蠟株式会社）2011.05.06，全文 （ファミリーなし）	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.11.2018

国際調査報告の発送日

20.11.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

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 2002-060547 A (日本精蠟株式会社) 2002. 02. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-138272 A (横浜ゴム株式会社) 2010. 06. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2004-217633 A (日本油脂株式会社) 2004. 08. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 49-090739 A (共同薬品株式会社) 1974. 08. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-9