

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年10月16日 (16.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/123306 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/22 (2006.01) C08K 5/16 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08L 7/00 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/055735
- (22) 国際出願日: 2008年3月26日 (26.03.2008)
- (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2007-081867 2007年3月27日 (27.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐坂 尚博 (SASAKA, Naohiro) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD

(54) 発明の名称: タイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a rubber composition for tire treads which includes: a masterbatch kneading step in which 100 parts by mass of a rubber ingredient (A) comprising at least one of natural rubber and synthetic diene rubbers is kneaded together with 20-150 parts by mass of silica (B), 1-30 parts by mass of a silane coupling agent (C), and a compound (D) accelerating the reaction between the silica and the silane coupling agent; and a final kneading step in which the resultant masterbatch, a vulcanizing agent, and a vulcanization accelerator are kneaded. The rubber composition obtained by the process gives a tire having improved wearing resistance and is improved in processability and productivity in kneading steps and an extrusion step.

(57) 要約: 本発明は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも1種からなるゴム成分(A) 100質量部に対して、シリカ(B)を20~150質量部、シランカップリング剤(C)を1~30質量部、及びシリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)を混練するマスターバッチ練り段階と、得られたマスターバッチ、加硫剤及び加硫促進剤を混練する最終練り段階とを含むタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法であり、この製造方法により得られるゴム組成物はタイヤの耐摩耗性を改良すると共に、混練工程及び押出工程の加工性及び生産性をも向上する。

WO 2008/123306 A1

明 細 書

タイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤの耐摩耗性を向上し、且つタイヤトレッド部材製造工程の作業性を大幅に改善するタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法に関するものである。

背景技術

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

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

通常、シリカ配合ゴム組成物においては、シリカの補強性を高め、低発熱性を確保すると共に耐摩耗性を高めるために、シランカップリング剤が配合される。

しかしながら、シランカップリング剤のシリカとの反応が不十分であるとシリカの補強性が高くないので耐摩耗性が低下してしまう。更に、ゴム組成物の混練工程で未反応のシランカップリング剤が後工程の押出工程中で反応し、ゴム組成物の押出物中にポーラス(多数の泡又は穴)が発生し押出成形物の寸度や重量の精度が悪くなり、押出工程の加工性が低下してしまうという問題があった。

これに対し、混練工程での混練段階の回数を増やすことにより、混練工程でシリカとシランカップリング剤との反応を完結することが出来るが、混練工程の生産性を著しく低下させることとなる。

[0003] また、特許文献1は、ゴム-シリカ予備混合工程において、シランカップリング剤として比較的高純度のオルガノシランジスルフィドを用い、シリカーシラン反応活性剤として(1)元素硫黄及び(2)約140℃～約190℃で硫黄の少なくとも一部を放出する性

質を有する硫黄含有ポリスルフィド系有機化合物としての少なくとも1種の硫黄供与体を用いることを提案している。

更に、シランカップリング剤の一部のアルコキシ基をアルキル基に置換して、エタノール等の揮発性アルコール成分を減らす試みもなされている。(特許文献2～5参照)

しかしながら、タイヤの耐摩耗性を改良すると共に、混練工程及び押出工程の加工性及び生産性を更に向上することが望まれている。

[0004] 特許文献1:特開平8-259739号公報

特許文献2:特開2002-275311号公報

特許文献3:特表2004-525230号公報

特許文献4:国際公開WO2004/000930パンフレット

特許文献5:特開2006-169538号公報

発明の開示

[0005] そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、タイヤの耐摩耗性を改良すると共に、混練工程及び押出工程の加工性及び生産性をも向上することが可能なタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法を提供することにある。

[0006] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、混練工程のマスターバッチ練り段階において、シリカとシランカップリング剤との反応促進化合物を配合することにより、上記目的を達成することを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも1種からなるゴム成分(A)100質量部に対して、シリカ(B)を20～150質量部、シランカップリング剤(C)を1～30質量部、及びシリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)を混練するマスターバッチ練り段階と、得られたマスターバッチ、加硫剤及び加硫促進剤を混練する最終練り段階とを含むタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法である。

[0007] 本発明によれば、タイヤの耐摩耗性を改良すると共に、混練工程及び押出工程の加工性及び生産性をも向上することが可能なタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも1種からなるゴム成分(A) 100質量部に対して、シリカ(B)を20～150質量部、シランカップリング剤(C)を1～30質量部、及びシリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)を混練するマスターバッチ練り段階と、得られたマスターバッチ、加硫剤及び加硫促進剤を混練する最終練り段階とを含むタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法である。

シリカ(B)の配合量を上記のように限定するのは、シリカ(B) 20質量部未満ではタイヤの転がり抵抗の低減及び湿潤路面での操縦性の改良効果が不十分であり、150質量部を超えると、タイヤ製造工程での加工性及び作業性が低下し転がり抵抗も悪化するからである。

また、シランカップリング剤(C)の配合量を上記のように限定するのは、シランカップリング剤(C) 1質量部未満ではタイヤの耐摩耗性を確保出来ず、30質量部を超えると、ポーラスの発生によりタイヤ押出工程での加工性が低下するからである。

[0009] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法に用いられるゴム成分(A)の合成ジエン系ゴムとしては、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)等を用いることができ、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムは、1種単独でも、2種以上のブレンドとして用いても良い。

[0010] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法に用いられるシリカ(B)は、湿式シリカ及び乾式シリカのいずれでも良いが、湿式シリカが好ましい。シリカのBET比表面積は40～350m²/gであるのが好ましい。BET表面積がこの範囲であるシリカは、ゴム補強性とゴム成分中への分散性とを両立できるという利点がある。この観点から、BET表面積が80～300m²/gの範囲にあるシリカが更に好ましい。このようなシリカとしては東ソー・シリカ(株)社製「ニプシルAQ」、「ニプシルKQ」、デグッサ社製「ウルトラジルVN3」等の市販品を用いることができる。

シリカ(B)は、充填材として単独に用いられても良いが、カーボンブラックや他の無機充填材と併用されても良い。

[0011] カーボンブラックとしては、市販のあらゆるものが使用でき、なかでもSAF、ISAF、I

ISAF、HAF、FEFグレードのカーボンブラック、特にHAF、IISAF、ISAF、SAFグレードのカーボンブラックを用いるのが好ましい。カーボンブラックは、DBP吸収量が好ましくは $80\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上、特に好ましくは $110\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上であり、窒素吸着比表面積が好ましくは $85\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $110\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

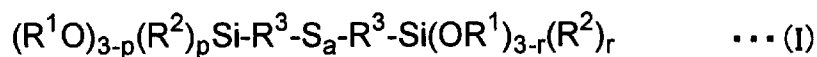
他の無機充填材としては、クレー($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、カオリン($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、パイロフィライト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ベントナイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ケイ酸アルミニウム(Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、ケイ酸マグネシウム(Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 等)、ケイ酸カルシウム(Ca_2SiO_4 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム(CaMgSiO_4)、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

[0012] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法に用いられるシランカップリング剤(C)は、下記一般式(I)～(V)で表わされる化合物からなる群から1種以上選択される化合物であることが好ましい。

本発明方法に係るゴム組成物は、このようなシランカップリング剤(C)を用いることにより、ゴム加工時の作業性に更に優れると共に、より耐摩耗性の良好な空気入りタイヤを与えることができる。

以下、下記一般式(I)～(V)を順に説明する。

[0013] [化1]

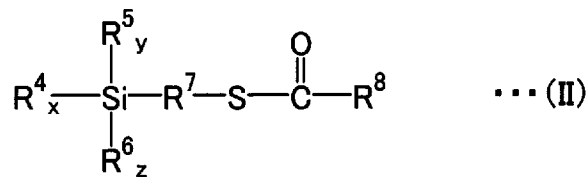


式中、 R^1 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2～8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアリル基、 R^2 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、 R^3 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1～8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基、 a は平均値として2～6であり、 p 及び r は同一でも異なっても良く、各々平均値として0～3、但し p 及び r の双方が3であることはない。

[0014] 上記一般式(I)で表わされるシランカップリング剤(C)の具体例として、ビス(3-トリ

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

[0015] [化2]



式中、 R^4 は $-Cl$ 、 $-Br$ 、 R^9O- 、 $R^9C(=O)O-$ 、 $R^9R^{10}C=NO-$ 、 $R^9R^{10}CNO-$ 、 $R^9R^{10}N-$ 及び $-(OSiR^9R^{10})_h$ ($OSiR^9R^{10}R^{11}$)から選択される一価の基(R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なっても良く、各々水素原子又は炭素数1~18の一価の炭化水素基であり、 h は平均値として1~4である。)であり、 R^5 は R^4 、水素原子又は炭素数1~18の一価の炭化水素基、 R^6 は R^4 、 R^5 、水素原子又は $-[O(R^{12}O)]_{j0.5}$ 基(R^{12} は炭素数1~18のアルキレン基、 j は1~4の整数である。)、 R^7 は炭素数1~18の二価の炭化水素基、 R^8 は炭素数1~18の一価の炭化水素基を示し、 x 、 y 及び z は、 $x+y+2z=3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たす数である。

[0016] 上記一般式(II)において、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なっても良く、好ま

しくは各々炭素数1~18の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基からなる群から選択される基であることが好ましい。また、 R^5 が炭素数1~18の一価の炭化水素基である場合は、直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基からなる群から選択される基であることが好ましい。 R^{12} は直鎖、環状又は分枝のアルキレン基であることが好ましく、特に直鎖状のものが好ましい。 R^7 は例えば炭素数1~18のアルキレン基、炭素数2~18のアルケニレン基、炭素数5~18のシクロアルキレン基、炭素数6~18のシクロアルキルアルキレン基、炭素数6~18のアリーレン基、炭素数7~18のアラルキレン基を挙げることができる。前記アルキレン基及びアルケニレン基は、直鎖状、枝分かれ状のいずれであっても良く、前記シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基は、環上に低級アルキル基等の置換基を有していても良い。この R^7 としては、炭素数1~6のアルキレン基が好ましく、特に直鎖状アルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基を好ましく挙げることができる。

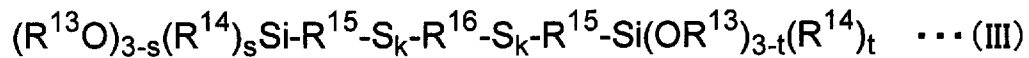
[0017] 上記一般式(II)における R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} の炭素数1~18の一価の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

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

[0018] 前記一般式(II)で表されるシランカップリング剤(C)の具体例としては、3-ヘキサノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリエトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-オクタノイルチオエチル

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

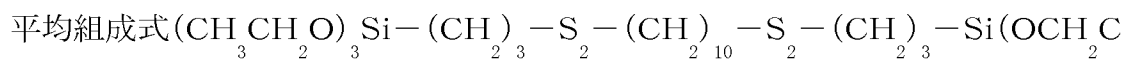
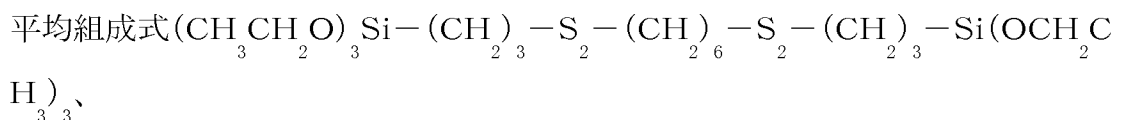
[0019] [化3]



式中、 R^{13} は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2~8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基、 R^{14} は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、 R^{15} は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基、 R^{16} は一般式

$(-S-R^{17}-S-)$ 、 $(-R^{18}-S_{m1}-R^{19}-)$ 及び $(-R^{20}-S_{m2}-R^{21}-S_{m3}-R^{22}-)$ のいずれかの二価の基($R^{17} \sim R^{22}$ は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~20の二価の炭化水素基、二価の芳香族基又は硫黄及び酸素以外のヘテロ元素を含む二価の有機基であり、 $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ は同一でも異なっても良く、各々平均値として1以上4未満である。)であり、 k は同一でも異なっても良く、各々平均値として1~6であり、 s 及び t は同一でも異なっても良く、各々平均値として0~3、但し s 及び t の双方が3であることはない。

[0020] 上記一般式(III)で表わされるシランカップリング剤(C)の具体例として、



H)_{3 3}、

平均組成式(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S₃-(CH₂)₆-S₃-(CH₂)₃-Si(OCH₂C

H)_{3 3}、

平均組成式(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S₄-(CH₂)₆-S₄-(CH₂)₃-Si(OCH₂C

H)_{3 3}、

平均組成式(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃

-Si(OCH₂CH₃)₃、

平均組成式(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₃-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃

-Si(OCH₂CH₃)₃、

平均組成式(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₄-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃

-Si(OCH₂CH₃)₃、

平均組成式(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₁₀-S₂-(CH₂)₁₀-S-(CH₂)₃

-Si(OCH₂CH₃)₃、

平均組成式(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S₄-(CH₂)₆-S₄-(CH₂)₆-S₄-(CH₂)₃

-Si(OCH₂CH₃)₃、

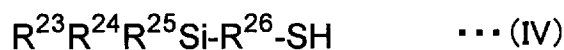
平均組成式(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S₂-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₃

-Si(OCH₂CH₃)₃、

平均組成式(CH₃CH₂O)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆

-S-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃等で表される化合物が好適に挙げられる

[0021] [化4]

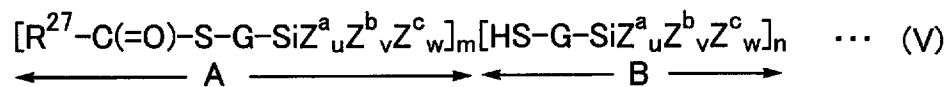


式中、R²³は炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝の、アルキル基又はアルコキシ基;R²⁴は炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルコキシ基又は-O-(Y-O)-X(Yは炭素数1～20の直鎖、環状もしくは分枝の飽和もしくは不飽和の二価の炭化水素基であり、Xは炭素数1～20の、好ましくは炭素数1～9の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、m4は1～40である。);R²⁵は炭素数1～8の直鎖、環状

もしくは分枝のアルキル基又は R^{24} ; R^{26} は炭素数1~12であり、直鎖、環状もしくは分枝の飽和もしくは不飽和のアルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アラルキレン基である。

[0022] 上記一般式(IV)で表わされるシランカップリング剤(C)の具体例として、3-ジメチルエトキシシリルプロピルメルカプタン、3-メチルジエトキシシリルプロピルメルカプタン、3-ジエチルエトキシシリルプロピルメルカプタン、3-エチルジエトキシシリルプロピルメルカプタン、3-ジメチルメトキシシリルプロピルメルカプタン、3-メチルジメトキシシリルプロピルメルカプタン、3-ジエチルメトキシシリルプロピルメルカプタン、3-エチルジメトキシシリルプロピルメルカプタン、3-メルカプトプロピル(トリエトキシシラン)(MPTES)等が好適に挙げられる

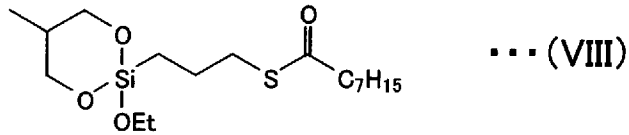
[0023] [化5]



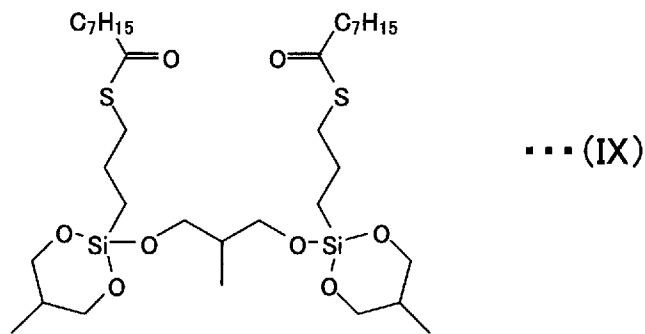
式中、 R^{27} は炭素数1~20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、Gは同一でも異なっても良く、各々炭素数1~9のアルカンジイル基又はアルケンジイル基であり、 Z^a は同一でも異なっても良く、各々二つの珪素原子と結合することのできる基で、且つ $[-O-]_{0.5}$ 、 $[-O-G-]_{0.5}$ 又は $[-O-G-O-]_{0.5}$ から選ばれる基であり、 Z^b は同一でも異なっても良く、各々二つの珪素原子と結合することのできる基で、且つ $[-O-G-O-]_{0.5}$ で表される官能基であり、 Z^c は同一でも異なっても良く、各々 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^a$ 、 $R^aC(=O)O-$ 、 $R^aR^bC=NO-$ 、 R^aR^bN- 、 R^a- 、 $HO-G-O-$ (Gは上記表記と一致する。)で表される官能基であり、 R^a 及び R^b は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。 m 、 n 、 u 、 v 、 w は同一でも異なっても良く、 $1 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、 $0 \leq u \leq 3$ 、 $0 \leq v \leq 2$ 、 $0 < w \leq 1$ であり、且つ $(u/2) + v + 2w = 2$ 又は 3 である。A部が複数である場合、複数のA部における Z^a_u 、 Z^b_v 及び Z^c_w それぞれにおいて、同一でも異なっても良く、Bが複数である場合、複数のB部における Z^a_u 、 Z^b_v 及び Z^c_w それぞれにおいて、同一でも異なっても良い。

[0024] 上記一般式(V)で表わされるシランカップリング剤(C)の具体例として、化学式(VII I)、化学式(IX)及び化学式(X)が挙げられる。

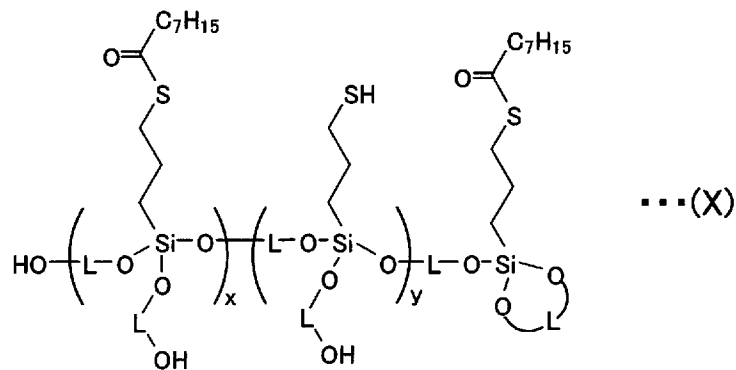
[0025] [化6]



[0026] [化7]



[0027] [化8]



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

[0028] 化学式(VIII)で表されるシランカップリング剤としては、Momentive Performance Materials社製、商標「NXT Low-V Silane」、が市販品として入手できる。

また、化学式(IX)で表されるシランカップリング剤としては、Momentive Performance Materials社製、商標「NXT Ultra Low-V Silane」、が同様に市販品として入手することができる。

更に、化学式(X)で表されるシランカップリング剤としては、Momentive Performance Materials社製、商標、「NXT Z」として挙げる事ができる。

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

また、化学式(VIII)、(IX)及び(X)で得られるシランカップリング剤はアルコキシシラン炭素数が多いため、揮発性化合物VOC(特にアルコール)の発生が少なく、作業環境上好ましい。特に、化学式(X)のシランカップリング剤はタイヤ性能として低発熱性を得ることから更に好ましい。

本発明においては、上述の(C)成分のシランカップリング剤は一種を単独で用いても良く、二種以上を組み合わせ用いても良い。

[0029] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法に用いられるシリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)(以下、単に「反応促進化合物(D)」という)としては、塩基性加硫促進剤、3級アミン化合物、無機塩水和物、1,2-ベンゼンジオール、イミダゾール化合物、有機スルホン酸及び水から1種以上選択される化合物が挙げられる。

反応促進化合物(D)は、アルコキシ基の反応触媒として働き、マスターバッチ練り段階において、シリカとシランカップリング剤との反応を促進する。この反応により発生するエタノール等のアルコール及びその他の揮発性有機成分を混練り中に揮発させ、後工程である押出工程におけるポーラスの発生を防止し、押出成形物の寸度や重量の精度を向上し、押出工程の加工性及び生産性を飛躍的に向上する。更に、シリカとシランカップリング剤との反応性が高まることにより、シリカの補強性及びゴム成分(A)への分散性が高まり、タイヤの耐摩耗性向上をも享受することとなる。

[0030] 塩基性加硫促進剤としては、ジフェニルグアニジン、1,3-ジオートリルグアニジン、1-オートリルビグアニド、ジブチルチオウレア、ジカテコールボレートのジオートリルグアニジン塩等が挙げられ、ジフェニルグアニジンが好ましい。塩基性加硫促進剤を反応促進化合物(D)として用いる場合は、マスターバッチ練り段階において、ゴム成分(A)100質量部に対して、該塩基性加硫促進剤を0.7~2.5質量部混練する

ことが好ましく、0.8～1.5質量部混練することが更に好ましい。0.7質量部以上であれば、シリカとシランカップリング剤との反応促進効果を享受でき、2.5質量部以下であれば未加硫ゴム組成物のスコーチ性が悪化しないからである。

なお、塩基性加硫促進剤は、硫黄加硫の促進剤としても用いられるので、最終練り段階においてもマスターバッチに適量を混練しても良い。

[0031] [化9]



反応促進化合物(D)として用いられる3級アミン化合物としては、上記一般式(VI)で表わされる3級アミン化合物が好ましい。式中、 R^{28} 、 R^{29} 及び R^{30} は同一でも異なっても良く、各々メチル基、炭素数2～36のアルキル基、炭素数8～36のアルケニル基、シクロヘキシル基及びベンジル基のいずれか一つである。ここで、 R^{28} 、 R^{29} 及び R^{30} の少なくとも1つが炭素数2～36のアルキル基、炭素数8～36アルケニル基、シクロヘキシル基又はベンジル基であることが更に好ましい。そして、式中の R^{28} 及び R^{29} がメチル基を、 R^{30} が炭素数12～36のアルキル基を表わすジメチルアルキルアミンであることが特に好ましく、例えば、ジメチルステアリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルオクタデセニルアミン、ジメチルヘキサデセニルアミン、ジメチルドデシルアミン等が挙げられる。

また、上記一般式(VI)で表わされる3級アミン化合物の分子量が180以上であると、室温で反応させることができるので好ましい。一方、上記3級アミン化合物の分子量が180未満であると、その3級アミン化合物の沸点が室温以下となるため、室温での反応ができなくなり作業性が悪くなる。

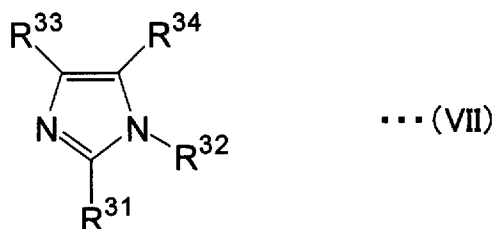
マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、上記3級アミン化合物を2～10質量部混練することが好ましく、2～6質量部混練することが更に好ましい。上記3級アミン化合物の配合量が2質量部以上では、目的である分散性及び耐摩耗性の向上を発揮することができ、また、10質量部以下では、シリカの分散改良効果が飽和することはなく、逆に上記3級アミン化合物が可塑剤として不利に働く

こともないので、耐摩耗性が確保でき好ましい。

[0032] 反応促進化合物(D)として用いられる無機塩水和物としては、ホウ酸ナトリウム水和物(含水硼酸ソーダ)が好ましく、ほう砂(ボラックス: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)が特に好ましい。マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、上記無機塩水和物を1~10質量部混練することが好ましく、1~4質量部混練することが更に好ましい。上記無機塩水和物の配合量が1質量部以上では、目的である分散性及び耐摩耗性の向上を発揮することができ、また、10質量部以下であれば、水分の発生による混練作業性の悪化を回避でき好ましい。

[0033] 反応促進化合物(D)として用いられる1, 2-ベンゼンジオールは、マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、0.3~4質量部混練することが好ましく、0.5~2質量部混練することが更に好ましい。上記1, 2-ベンゼンジオールの配合量が0.3質量部以上では、目的である分散性及び耐摩耗性の向上を発揮することができ、また、4質量部以下であれば、加硫速度が遅くならないので好ましい。

[0034] [化10]



反応促進化合物(D)として用いられるイミダゾール化合物は、上記一般式(VII)で表わされるイミダゾール化合物が好ましい。式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} は同一でも異なっても良く、各々水素原子又は一価の有機基である;但し、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} の2つ以上が結合して環を形成しても良い。上記イミダゾール化合物としては、イミダゾール、4-エチルアミノイミダゾール、2-メルカプト-1-メチルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等が挙げられ、イミダゾールが好ましい。

マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、上記イミダゾール化合物を0.3~4質量部混練することが好ましく、0.5~2質量部混練することが更に好ましい。上記イミダゾール化合物の配合量が0.3質量部以上では、目的である分散性及び耐摩耗性の向上を発揮することができ、また、4質量部以下であれば、スコーチ性を悪化させないので好ましい。

[0035] 反応促進化合物(D)として用いられる有機スルホン酸としては、例えば、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、上記有機スルホン酸を0.3~4質量部混練することが好ましく、0.5~2質量部混練することが更に好ましい。上記有機スルホン酸の配合量が0.3質量部以上では、目的である分散性及び耐摩耗性の向上を発揮することができ、また、4質量部以下であれば、加硫速度が遅くならないので好ましい。

[0036] 反応促進化合物(D)として用いられる水は、マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、0.5~8質量部混練することが好ましい。水の配合量が0.5質量部以上では、目的である分散性及び耐摩耗性の向上を発揮することができ、また、8質量部以下であれば、混練機の練り効率を低下させないので好ましい。

[0037] タイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分と充填材との混練りを主体とし、通常、加硫剤及び加硫促進剤を配合しない前工程のマスターバッチ練り段階と、最終的に加硫剤及び加硫促進剤を配合して、加硫性ゴム組成物を製造する最終練り段階とに分けて混練りされ製造される。また、必要に応じ、マスターバッチ練り段階と最終練り段階との間に、主としてマスターバッチの粘度を下げる目的で中間練り段階が設けられる場合もある。更に、1回のマスターバッチ練り段階だけでは、マスターバッチを製造することが困難な場合は、マスターバッチ練り段階を2回に分けて、第1マスターバッチ練り段階と第2マスターバッチ練り段階とを設ける場合もある。この場合、本発明におけるマスターバッチ練り段階とは、第1マスターバッチ練り段階及び／又は第2マスターバッチ練り段階をいう。

[0038] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法は、マスターバッチ練り段階にお

いて、ゴム成分(A)、シリカ(B)、シランカップリング剤(C)及び反応促進化合物(D)を混練りすることにより、シリカとシランカップリング剤との反応により生成するエタノール等のアルコール及びその他の揮発性有機成分を混練り中に揮発させ、後工程である押出工程においてアルコール等の揮発成分を発生しないようにして、押出成形物にポーラスが発生することを防止するものである。また、上述のように、タイヤの耐摩耗性を向上する効果もある。シリカ(B)及びシランカップリング剤(C)の混練り時に反応促進化合物(D)を併せて混練りすることにより初めて、これらの本発明の効果を奏するものである。

[0039] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法において、通常、ゴム組成物に配合されるステアリン酸、亜鉛華等の加硫活性剤、老化防止剤等の各種配合剤は、必要に応じ、マスターバッチ練り段階又は最終練り段階、あるいは上述の中間練り段階において混練りされる。

[0040] 本発明におけるタイヤトレッド用ゴム組成物は、バンバリーミキサー、ロール、インテンシブミキサー等を用いて混練りされ製造される。その後、押出工程でトレッド用部材に押し出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

本発明におけるトレッドとは、タイヤの接地部を構成するキャップ・トレッド及び／又はキャップ・トレッドの内側に配設されるベース・トレッドをいう。

実施例

[0041] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

なお、押出工程加工性及び耐摩耗性を下記の方法により評価した。

[0042] (1) 押出工程加工性

混練りしたゴムを押出機にて押し出した際のトレッド断面の泡の発生状況を目視にて観察した。供試サンプルにつき単位面積当たりの泡の数を数え、下記式により指数とした。

(比較例1のサンプルの泡の数) / (供試サンプルの泡の数) × 100

指数が高い程、泡の発生が少なく、加工性に優れる。

(2)耐摩耗性

対象タイヤを乗用車に装着し、1万km走行した時点でのタイヤの溝の減量を測定し、下記式により指数とした。

$$(\text{比較例1のサンプルの溝の減量}) / (\text{供試サンプルの溝の減量}) \times 100$$

指数が高い程、耐摩耗性に優れる。

[0043] 実施例1～6及び比較例1

表1に示す配合処方及び混練方法により、バンバリーミキサーで混練して、7種類のゴム組成物を調製した。これら7種類のゴム組成物をキャップ・トレッド及びベース・トレッドの双方に用いた7種類のタイヤサイズ225/45R17の空気入りタイヤを常法に従って試作し、押出工程加工性及び耐摩耗性を評価した。結果を表1に示す。

[0044] [表1]

表1

	比較例	実施例					
		1	1	2	3	4	5
マスターバッチ練り段階							
SBR-A * 1)	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
SBR-B * 2)	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
カーボンブラック * 3)	10	10	10	10	10	10	10
シリカ * 4)	80	80	80	80	80	80	80
シランカップリング剤-Si69 * 5)	6.5	6.5	6.5	—	—	—	—
シランカップリング剤-Si75 * 6)	—	—	—	6.5	—	—	—
シランカップリング剤-NXT * 7)	—	—	—	—	6.5	—	—
シランカップリング剤-A * 8)	—	—	—	—	—	6.5	—
シランカップリング剤-B * 9)	—	—	—	—	—	—	6.5
アロマオイル	5	5	5	5	5	5	5
加硫促進剤DPG * 10)	—	0.3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
最終練り段階							
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤6C * 13)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
加硫促進剤DPG * 10)	1.0	0.7	—	—	0.5	—	—
加硫促進剤CZ * 14)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤DM * 15)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
押出工程加工性(指数)	100	102	115	116	118	118	125
耐摩耗性(指数)	100	100	107	107	105	109	104

[注]

- *1: JSR(株)製、SBR 商品名「#1712」
- *2: 旭化成(株)製、SBR 商標「Tufdene3335」
- *3: ISAF-HS、東海カーボン(株)製、商標「シースト7HM」
- *4: 東ソウ・シリカ(株)製、商標「ニプシルAQ」
- *5: ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、デグサ社製シランカップリング剤、商標「Si69」
- *6: ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、デグサ社製シランカップリング剤、商標「Si75」
- *7: 3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、General Electric Silicons社製、商標「NXTシラン」
- *8: 平均組成式 $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2(\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_{2.5}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
- *9: ジメチルエトキシシリルプロピルメルカプタン
- *10: ジフェニルグアニジン、大内新興化学工業(株)製、商標「ノクセラード」
- *13: N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業(株)製、商標「ノクラック6C」
- *14: 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、商標「ノクセラードCZ」
- *15: ジベンゾチアジルジスルフィド、大内新興化学工業(株)製、商標「ノクセラードDM」

[0045] 実施例2、7～14及び比較例1

次に、表2に示す配合処方及び混練方法により、バンバリーミキサーで混練して、10種類のゴム組成物を調製した。これら10種類のゴム組成物をキャップ・トレッド及びベース・トレッドの双方に用いた10種類のタイヤサイズ225/45R17の空気入りタイヤを常法に従って試作し、押出工程加工性及び耐摩耗性を評価した。結果を表2に示す。

[0046] [表2]

表2

	比較例	実施例									
	1	2	7	8	9	10	11	12	13	14	
マスターバッチ練り段階											
SBR-A * 1)	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
SBR-B * 2)	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
カーボンブラック * 3)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
シリカ * 4)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
シランカップリング剤-Si69 * 5)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
アロマオイル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
加硫促進剤DPG * 10)	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0
3級アミン化合物 * 11)	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—	2.0	—
ホウ酸ナトリウム水和物 * 12)	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—
1, 2-ベンゼンジオール	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	1.0
イミダゾール	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—
p-トルエンスルホン酸	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—
水	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—
最終練り段階											
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤6C * 13)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
加硫促進剤DPG * 10)	1.0	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—
加硫促進剤CZ * 14)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤DM * 15)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
押出工程加工性(指数)	100	115	110	118	109	111	108	107	123	127	
耐摩耗性(指数)	100	107	102	105	106	104	103	104	109	109	

[注]

* 1、* 2、* 3、* 4、* 5、* 10、* 13、* 14及び* 15は表1と同じ。

* 11: ジメチルステアリアルアミン

* 12: ホウ酸ナトリウム10水和物($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

[0047] 実施例15~18及び比較例2~3

表3に示す配合処方及び混練方法により、バンパーミキサーで混練して、6種類のゴム組成物を調製した。これら6種類のゴム組成物をキャップ・トレッド及びベース・トレッドの双方に用いた6種類のタイヤサイズ225/45R17の空気入りタイヤを常法に従って試作し、押出工程加工性及び耐摩耗性を評価した。結果を表3に示す。

[0048] [表3]

表3

	比較例	実施例					比較例
		2	15	16	17	18	
マスターバッチ練り段階							
SBR-A * 1)	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	
SBR-B * 2)	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	
カーボンブラック * 3)	10	10	10	10	10	10	
シリカ * 4)	80	80	80	80	80	80	
シランカップリング剤-NXT * 7)	0.8	1.0	1.5	2.2	3.0	3.2	
アロマオイル	5	5	5	5	5	5	
加硫促進剤DPG * 10)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
最終練り段階							
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
老化防止剤6C * 13)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
加硫促進剤CZ * 14)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
加硫促進剤DM * 15)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
押出工程加工性(指数)	98	102	117	119	114	110	
耐摩耗性(指数)	98	100	105	107	107	107	

[注]

*1、*2、*3、*4、*7、*10、*13、*14及び*15のいずれも表1と同じ。

[0049] 実施例19～23及び比較例4～5

更に、表4に示す配合処方及び混練方法により、バンバリーミキサーで混練して、7種類のゴム組成物を調製した。これら7種類のゴム組成物をキャップ・トレッド及びベース・トレッドの双方に用いた7種類のタイヤサイズ225/45R17の空気入りタイヤを常法に従って試作し、押出工程加工性及び耐摩耗性を評価した。結果を表4に示す。

。

[0050] [表4]

表4

	比較例	実施例					比較例
	4	19	20	21	22	23	5
マスターパッチ練り段階							
SBR-A * 1)	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
SBR-B * 2)	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
カーボンブラック * 3)	10	10	10	10	10	10	10
シリカ * 4)	80	80	80	80	80	80	80
シランカップリング剤-NXT_Z * 8)	0.8	1.0	6.5	15	22	30	32
アロマオイル	5	5	5	5	5	5	5
加硫促進剤DPG * 10)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
最終練り段階							
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤6C * 13)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
加硫促進剤CZ * 14)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤DM * 15)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
押出工程加工性(指数)	100	104	109	119	121	116	112
耐摩耗性(指数)	99	101	103	106	109	109	109

[注]

*1、*2、*3、*4、*10、*13、*14及び*15のいずれも表1と同じ。

*8: 上記化学式(X)で表される、Momentive Performance Materials社製、商標、「NXT Z」

[0051] 表1及び2より明らかなように、実施例1～14のゴム組成物は、比較例1のゴム組成物と比較して、いずれも押出工程加工性及び耐摩耗性が良好であった。

そして、表3及び4より明らかなように、実施例15～18のゴム組成物は比較例2のゴム組成物と比較して、実施例19～23のゴム組成物は比較例4のゴム組成物と比較して、いずれも押出工程加工性及び耐摩耗性が良好であった。

また、実施例17～18と比較例2との比較により明らかなように、更に、実施例22～23と比較例4との比較により明らかなように、シランカップリング剤(C)を30質量部より多く配合すると押出工程加工性が低下していくため、シランカップリング剤(C)の配合量の上限は30質量部とすることが好ましいことがわかる。

産業上の利用可能性

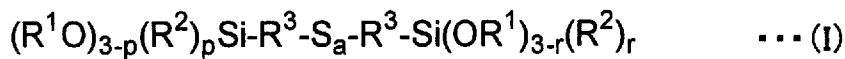
[0052] 本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法は、乗用車用、小型トラック用、軽

乗用車用、軽トラック用及び大型車両用(トラック・バス用、建設車両用等)等の各種空気入りタイヤ、特に空気入りラジアルタイヤのトレッド用部材の製造方法として好適に用いられる。

請求の範囲

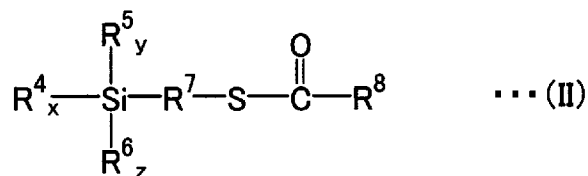
- [1] 天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも1種からなるゴム成分(A)100質量部に対して、シリカ(B)を20～150質量部、シランカップリング剤(C)を1～30質量部、及びシリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)を混練するマスターバッチ練り段階と、
得られたマスターバッチ、加硫剤及び加硫促進剤を混練する最終練り段階とを含むタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。
- [2] シランカップリング剤(C)が、下記一般式(I)～(V)で表わされる化合物からなる群から1種以上選択される化合物である請求項1に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。

[化1]



(式中、 R^1 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2～8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基、 R^2 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、 R^3 は同一でも異なっても良く、各々炭素数1～8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基、 a は平均値として2～6であり、 p 及び r は同一でも異なっても良く、各々平均値として0～3、但し p 及び r の双方が3であることはない。)

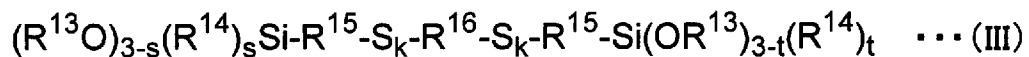
[化2]



{式中、 R^4 は $-Cl$ 、 $-Br$ 、 R^9O- 、 $R^9C(=O)O-$ 、 $R^9R^{10}C=NO-$ 、 $R^9R^{10}CNO-$ 、 $R^9R^{10}N-$ 及び $-(OSiR^9R^{10})_h(OSiR^9R^{10}R^{11})_h$ から選択される一価の基(R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は同一でも異なっても良く、各々水素原子又は炭素数1～18の一価の炭

化水素基であり、hは平均値として1~4である。)であり、 R^5 は R^4 、水素原子又は炭素数1~18の一価の炭化水素基、 R^6 は R^4 、 R^5 、水素原子又は $-[O(R^{12}O)]_{j0.5}$ 基(R^{12} は炭素数1~18のアルキレン基、jは1~4の整数である。)、 R^7 は炭素数1~18の二価の炭化水素基、 R^8 は炭素数1~18の一価の炭化水素基を示し、x、y及びzは、 $x+y+2z=3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たす数である。}

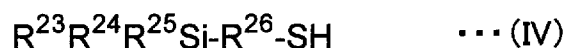
[化3]



{式中、 R^{13} は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又は炭素数2~8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基、 R^{14} は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、 R^{15} は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基、 R^{16} は一般式

$(-S-R^{17}-S-)$ 、 $(-R^{18}-S_{m1}-R^{19}-)$ 及び $(-R^{20}-S_{m2}-R^{21}-S_{m3}-R^{22}-)$ のいずれかの二価の基($R^{17} \sim R^{22}$ は同一でも異なっても良く、各々炭素数1~20の二価の炭化水素基、二価の芳香族基又は硫黄及び酸素以外のヘテロ元素を含む二価の有機基であり、 $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ は同一でも異なっても良く、各々平均値として1以上4未満である。)であり、kは同一でも異なっても良く、各々平均値として1~6であり、s及びtは同一でも異なっても良く、各々平均値として0~3、但しs及びtの双方が3であることはない。}

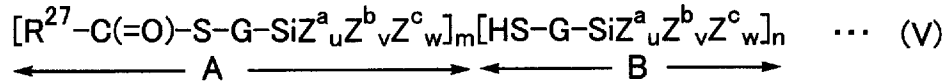
[化4]



{式中、 R^{23} は炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝の、アルキル基又はアルコキシ基; R^{24} は炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルコキシ基又は $-O-(Y-O)-X$ (Yは炭素数1~20の直鎖、環状もしくは分枝の飽和もしくは不飽和の二価の炭化水素基であり、Xは炭素数1~9の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、

m4は1～40である。) ; R²⁵は炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基又はR²⁴ ; R²⁶は炭素数1～12であり、直鎖、環状もしくは分枝の飽和もしくは不飽和のアルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アラルキレン基である。}

[化5]



{式中、R²⁷は炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、Gは同一でも異なっても良く、各々炭素数1～9のアルカンジイル基又はアルケンジイル基であり、Z^aは同一でも異なっても良く、各々二つの珪素原子と結合することのできる基で、且つ $[-\text{O}-]_{0.5}$ 、 $[-\text{O}-\text{G}-]_{0.5}$ 又は $[-\text{O}-\text{G}-\text{O}-]_{0.5}$ から選ばれる基であり、Z^bは同一でも異なっても良く、各々二つの珪素原子と結合することのできる基で、且つ $[-\text{O}-\text{G}-\text{O}-]_{0.5}$ で表される官能基であり、Z^cは同一でも異なっても良く、各々 -Cl、-Br、-OR^a、R^aC(=O)O-、R^aR^bC=NO-、R^aR^bN-、R^a-、HO-G-O- (Gは上記表記と一致する。) で表される官能基であり、R^a及びR^bは同一でも異なっても良く、各々炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。m、n、u、v、wは同一でも異なっても良く、1 ≤ m ≤ 20、0 ≤ n ≤ 20、0 ≤ u ≤ 3、0 ≤ v ≤ 2、0 < w ≤ 1であり、且つ (u/2) + v + 2w = 2又は3である。A部が複数である場合、複数のA部におけるZ^a、Z^b及びZ^cそれぞれにおいて、同一でも異なっても良く、Bが複数である場合、複数のB部におけるZ^a、Z^b及びZ^cそれぞれにおいて、同一でも異なっても良い。}

- [3] シリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)が、塩基性加硫促進剤であり、マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、該塩基性加硫促進剤を0.7～2.5質量部混練する請求項1又は2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。
- [4] 塩基性加硫促進剤がジフェニルグアニジンである請求項3に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。
- [5] シリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)が、下記一般式(VI)で表わさ

れる3級アミン化合物であり、マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、該3級アミン化合物を2～10質量部混練する請求項1又は2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。

[化6]

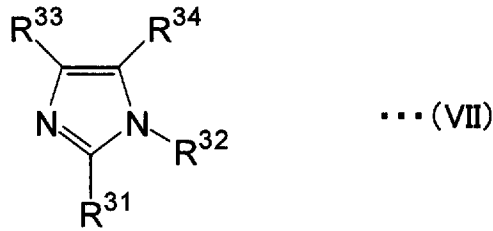


{式中、R²⁸、R²⁹及びR³⁰は同一でも異なっても良く、各々メチル基、炭素数2～36のアルキル基、炭素数8～36のアルケニル基、シクロヘキシル基及びベンジル基のいずれか一つである。}

- [6] 前記一般式(VI)で表わされる3級アミン化合物の分子量が180以上である請求項5記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。
- [7] 前記一般式(VI)で表わされる3級アミン化合物が、式中のR²⁸及びR²⁹がメチル基を、R³⁰が炭素数12～36のアルキル基を表わすジメチルアルキルアミンである請求項5に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。
- [8] シリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)が、無機塩水和物であり、マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、該無機塩水和物を1～10質量部混練する請求項1又は2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。
- [9] 無機塩水和物が、ホウ酸ナトリウム水和物である請求項8に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。
- [10] シリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)が、1,2-ベンゼンジオールであり、マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、1,2-ベンゼンジオールを0.3～4質量部混練する請求項1又は2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。
- [11] シリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)が、下記一般式(VII)で表わされるイミダゾール化合物であり、マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、該イミダゾール化合物を0.3～4質量部混練する請求項1又は2に

記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。

[化7]



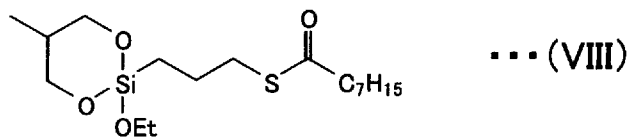
{式中、R³¹、R³²、R³³及びR³⁴は同一でも異なっても良く、各々水素原子又は一価の有機基である；但し、R³¹、R³²、R³³及びR³⁴の2つ以上が結合して環を形成しても良い。}

[12] シリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)が、有機スルホン酸であり、マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、該有機スルホン酸を0.3~4質量部混練する請求項1又は2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。

[13] シリカとシランカップリング剤との反応促進化合物(D)が、水であり、マスターバッチ練り段階においてゴム成分(A)100質量部に対して、該水を0.5~8質量部混練する請求項1又は2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。

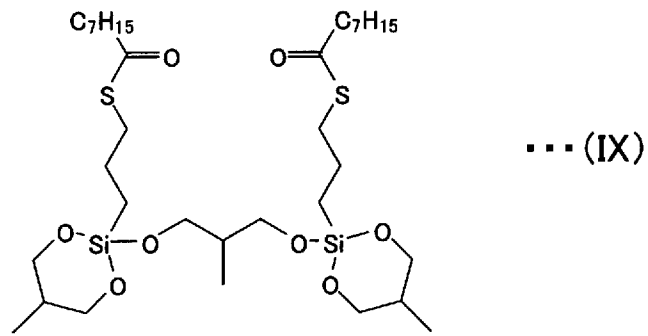
[14] 前記一般式(V)で表されるシランカップリング剤(C)が、化学式(VIII)、

[化8]



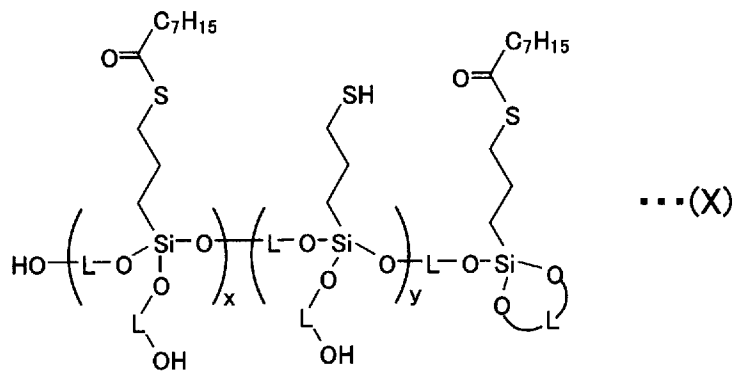
化学式(IX)、及び

[化9]



化学式(X)

[化10]



{式中、Lはそれぞれ独立して炭素数1～9のアルカンジイル基又はアルケンジイル基であり、 $x=m$ 、 $y=n$ である。}で表されるシランカップリング剤である請求項2に記載のゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/055735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/22(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08K5/16(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/00(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)
C08J3/00-28, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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	JP 2002-521515 A (Societe de Technologie Michelin), 16 July, 2002 (16.07.02), Claims; Par. Nos. [0019] to [0022], [0025] to [0027]; examples & US 6420488 B1 & EP 1115785 A & WO 2000/005300 A1 & AU 5038799 A & BR 9912334 A & CA 2338152 A & CN 1315983 A	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 30 May, 2008 (30.05.08)	Date of mailing of the international search report 10 June, 2008 (10.06.08)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/055735

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 2002-521516 A (Societe de Technologie Michelin), 16 July, 2002 (16.07.02), Claims; Par. Nos. [0025], [0035], [0036]; examples & US 2001/0034389 A1 & EP 1102812 A & WO 2000/005301 A1 & AU 5161699 A & BR 9912343 A & CA 2338150 A & CN 1318086 A	1-4
X A	JP 2002-275311 A (Bridgestone Corp.), 25 September, 2002 (25.09.02), Full text (Family: none)	1,2 3,4
X	JP 2004-525230 A (Societe de Technologie Michelin), 19 August, 2004 (19.08.04), Claims; examples & US 2004/0132880 A1 & EP 1392769 A & WO 2002/083782 A1 & FR 2823215 A & CA 2443137 A & BR 208413 A & CN 1501959 A	1-4
X	JP 2005-536575 A (Societe de Technologie Michelin), 02 December, 2005 (02.12.05), Claims; examples & US 2005/0032949 A1 & EP 1474475 A & WO 2003/054075 A1 & CN 1606593 A	1-4
X A	JP 8-53579 A (Bayer AG.), 27 February, 1996 (27.02.96), Claims; Par. No. [0039]; examples & US 5569721 A & EP 683203 A2 & DE 4417354 A & CA 2149377 A	1,3,4 2
X	JP 8-259739 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 08 October, 1996 (08.10.96), Claims; Par. Nos. [0055], [0059] & JP 10-182847 A & US 5580919 A & US 5674932 A & EP 732362 A1 & EP 845493 A1 & AU 4807096 A & BR 9600999 A & CA 2160637 A & AR 1218 A & CN 1138600 A & BR 9705755 A & CA 2209414 A	1-4
A	WO 2004/000930 A1 (Bridgestone Corp.), 31 December, 2003 (31.12.03), Full text & US 2005/0176861 A1 & EP 1514898 A1 & CN 1662595 A	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/055735

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 2006-169538 A (Degussa AG.), 29 June, 2006 (29.06.06), Full text & US 2006/0160935 A1 & EP 1672017 A2 & DE 102004061014 A & CA 2530346 A & KR 2006-0069787 A & CN 1789315 A & CA 2530346 A1	1-4
P,X	JP 2007-154130 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 21 June, 2007 (21.06.07), Full text (Family: none)	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/055735

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claim 1 and that part of claims 2-4 in which (C) is the formula (I).

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/055735

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(i) Classification of the subject matters

Invention 1: Claim 1, that part of claim 2 in which the silane coupling agent (C) is the general formula (I), and that part of claims 3-4 in which claim 2 in which the silane coupling agent (C) is the general formula (I) is cited

Invention 2: That part of claims 5-7 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (I)

Invention 3: That part of claims 8-9 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (I)

Invention 4: That part of claim 10 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (I)

Invention 5: That part of claim 11 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (I)

Invention 6: That part of claim 12 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (I)

Invention 7: That part of claim 13 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (I)

Invention 8: That part of claim 2 in which the silane coupling agent (C) is the general formula (II), and that part of claims 3-4 in which claim 2 in which the silane coupling agent (C) is the general formula (II) is cited

Invention 9: That part of claims 5-7 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (II)

Invention 10: That part of claims 8-9 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (II)

Invention 11: That part of claim 10 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (II)

Invention 12: That part of claim 11 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (II)

Invention 13: That part of claim 12 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (II)

Invention 14: That part of claim 13 in which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (II)

Invention 15: That part of claim 2 in which the silane coupling agent (C) is the general formula (III), and that part of claims 3-4 in which claim 2 in which the silane coupling agent (C) is the general formula (III) is cited

Inventions 16-21: That part of claims 5-7 (invention 16), that part of claims 8-9 (invention 17), that part of claim 10 (invention 18), that part of claim 11 (invention 19), that part of claim 12 (invention 20), and that part of claim 13 (invention 21) in each of which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (III)

Invention 22: That part of claim 2 in which the silane coupling agent (C) is the general formula (IV), and that part of claims 3-4 in which claim 2 in which the silane coupling agent (C) is the general formula (IV) is cited

Inventions 23-28: That part of claims 5-7 (invention 23), that part of claims 8-9 (invention 24), that part of claim 10 (invention 25), that part of claim 11 (invention 26), that part of claim 12 (invention 27), and that part of claim 13 (invention 28) in each of which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (IV)

(continued to the next sheet)

Invention 29: That part of claim 2 in which the silane coupling agent (C) is the general formula (V), that part of claims 3-4 in which claim 2 in which the silane coupling agent (C) is the general formula (V) is cited, and claim 14

Inventions 30-35: That part of claims 5-7 (invention 30), that part of claims 8-9 (invention 31), that part of claim 10 (invention 32), that part of claim 11 (invention 33), that part of claim 12 (invention 34), and that part of claim 13 (invention 35) in each of which the silane coupling agent (C) in claim 2 is the general formula (V)

Invention 36: That part of claims 3-4 in which claim 1 only is cited (that is, the case where the silane coupling agent (C) is none of the general formulae (I) to (V))

Invention 37: That part of claims 5-7 in which claim 1 only is cited

Invention 38: That part of claims 8-9 in which claim 1 only is cited

Invention 39: That part of claim 10 in which claim 1 only is cited

Invention 40: That part of claim 11 in which claim 1 only is cited

Invention 41: That part of claim 12 in which claim 1 only is cited

Invention 42: That part of claim 13 in which claim 1 only is cited

(ii)

The technical feature of the invention (1) (i.e., in producing a rubber composition for tire treads, a rubber ingredient is kneaded together with silica, a silane coupling agent represented by, e.g., the general formula (I), and a reaction-accelerating compound, e.g., diphenylguanidine, to produce a masterbatch and then a vulcanizer and a vulcanization accelerator are added to knead them) is not novel because it is disclosed in the following documents 1-7. It cannot hence be considered that that feature is a so-called "special technical feature."

In view of this, the subject matters of claims 1-14 in this international application are classified into the forty-two inventions shown above. There is no technical relationship among these inventions which involves one or more identical or corresponding special technical features. Consequently, they are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

Document 1: JP 2002-521515 A (Societe de Technologie Michelin), 16 July, 2002, Claims, [0019]-[0022], [0025]-[0027], Examples

Document 2: JP 2002-521516 A (Societe de Technologie Michelin), 16 July, 2002, Claims, [0025], [0035], [0036], Examples

Document 3: JP 2002-275311 A (Bridgestone Corp.), 25 September, 2002, the whole document

Document 4: JP 2004-525230 A (Societe de Technologie Michelin), 19 August, 2004, Claims, Examples

Document 5: JP 2005-536575 A (Societe de Technologie Michelin), 2 December, 2005, Claims, Examples

Document 6: JP 8-53579 A (Bayer AG.), 27 February, 1996, Claims, [0039], Examples

Document 7: JP 8-259739 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 8 October, 1996, Claims, [0055], [0059]

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J3/22(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08K5/16(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/00(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. C08J3/00-28, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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	JP 2002-521515 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2002.07.16, 特許請求の範囲, 【0019】 - 【0022】, 【0025】 - 【0027】, 実施例 & US 6420488 B1 & EP 1115785 A & WO 2000/005300 A1 & AU 5038799 A & BR 9912334 A & CA 2338152 A & CN 1315983 A	1-4
X	JP 2002-521516 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2002.07.16, 特許請求の範囲, 【0025】, 【0035】, 【0036】, 実施例	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.05.2008

国際調査報告の発送日

10.06.2008

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)

芦原 ゆりか

4 J

9 1 6 1

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
	& US 2001/0034389 A1 & EP 1102812 A & WO 2000/005301 A1 & AU 5161699 A & BR 9912343 A & CA 2338150 A & CN 1318086 A	
X A	JP 2002-275311 A (株式会社ブリヂストン) 2002.09.25, 全文 (ファミリーなし)	1, 2 3, 4
X	JP 2004-525230 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2004.08.19, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2004/0132880 A1 & EP 1392769 A & WO 2002/083782 A1 & FR 2823215 A & CA 2443137 A & BR 208413 A & CN 1501959 A	1-4
X	JP 2005-536575 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2005.12.02, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2005/0032949 A1 & EP 1474475 A & WO 2003/054075 A1 & CN 1606593 A	1-4
X A	JP 8-53579 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1996.02.27, 特許請求の範囲, 【0039】, 実施例 & US 5569721 A & EP 683203 A2 & DE 4417354 A & CA 2149377 A	1, 3, 4 2
X	JP 8-259739 A (ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カン パニー) 1996.10.08, 特許請求の範囲, 【0055】, 【0059】 & JP 10-182847 A & US 5580919 A & US 5674932 A & EP 732362 A1 & EP 845493 A1 & AU 4807096 A & BR 9600999 A & CA 2160637 A & AR 1218 A & CN 1138600 A & BR 9705755 A & CA 2209414 A	1-4
A	WO 2004/000930 A1 (株式会社ブリヂストン) 2003.12.31, 全文 & US 2005/0176861 A1 & EP 1514898 A1 & CN 1662595 A	1-4
A	JP 2006-169538 A (デグサ アクチエンゲゼルシャフト) 2006.06.29, 全文 & US 2006/0160935 A1 & EP 1672017 A2 & DE 102004061014 A & CA 2530346 A & KR 2006-0069787 A & CN 1789315 A & CA 2530346 A1	1-4
P, X	JP 2007-154130 A (横浜ゴム株式会社) 2007.06.21, 全文 (ファミリーなし)	1

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1, 2-4のうち (C) が式(I)である部分

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(i) 発明の区分

発明 1：請求の範囲 1、請求の範囲 2 のうちシランカップリング剤 (C) が一般式 (I) である部分、請求の範囲 3-4 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (I) である場合を引用する部分

発明 2：請求の範囲 5-7 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (I) である部分

発明 3：請求の範囲 8-9 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (I) である部分

発明 4：請求の範囲 10 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (I) である部分

発明 5：請求の範囲 11 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (I) である部分

発明 6：請求の範囲 12 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (I) である部分

発明 7：請求の範囲 13 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (I) である部分

発明 8：請求の範囲 2 のうちシランカップリング剤 (C) が一般式 (II) である部分、請求の範囲 3-4 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (II) である場合を引用する部分

発明 9：請求の範囲 5-7 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (II) である部分

発明 10：請求の範囲 8-9 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (II) である部分

発明 11：請求の範囲 10 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (II) である部分

発明 12：請求の範囲 11 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (II) である部分

発明 13：請求の範囲 12 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (II) である部分

発明 14：請求の範囲 13 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (II) である部分

発明 15：請求の範囲 2 のうちシランカップリング剤 (C) が一般式 (III) である部分、請求の範囲 3-4 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (III) である場合を引用する部分

発明 16-21：請求の範囲 5-7 のうち (発明 16)、請求の範囲 8-9 のうち (発明 17)、請求の範囲 10 のうち (発明 18)、請求の範囲 11 のうち (発明 19)、請求の範囲 12 のうち (発明 20)、請求の範囲 13 のうち (発明 21)、それぞれ、請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (III) である部分

発明 22：請求の範囲 2 のうちシランカップリング剤 (C) が一般式 (IV) である部分、請求の範囲 3-4 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (IV) である場合を引用する部分

発明 23-28：請求の範囲 5-7 のうち (発明 23)、請求の範囲 8-9 のうち (発明 24)、請求の範囲 10 のうち (発明 25)、請求の範囲 11 のうち (発明 26)、請求の範囲 12 のうち (発明 27)、請求の範囲 13 のうち (発明 28)、それぞれ、請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (IV) である部分

発明 29：請求の範囲 2 のうちシランカップリング剤 (C) が一般式 (V) である部分、請求の範囲 3-4 のうち請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (V) である場合を引用する部分、請求の範囲 14

発明 30-35：請求の範囲 5-7 のうち (発明 30)、請求の範囲 8-9 のうち (発明 31)、請求の範囲 10 のうち (発明 32)、請求の範囲 11 のうち (発明 33)、請求の範囲 12 のうち (発明 34)、請求の範囲 13 のうち (発明 35)、それぞれ、請求の範囲 2 のシランカップリング剤 (C) が一般式 (V) である部分

発明 36：請求の範囲 3-4 のうち請求の範囲 1 のみを引用する部分 (すなわち、シランカップリング剤 (C) が一般式 (I) ~ (V) のいずれでもない場合)

発明 37：請求の範囲 5-7 のうち請求の範囲 1 のみを引用する部分

発明 38：請求の範囲 8-9 のうち請求の範囲 1 のみを引用する部分

発明 39：請求の範囲 10 のうち請求の範囲 1 のみを引用する部分

発明 40：請求の範囲 11 のうち請求の範囲 1 のみを引用する部分

発明 41：請求の範囲 12 のうち請求の範囲 1 のみを引用する部分

発明 42：請求の範囲 13 のうち請求の範囲 1 のみを引用する部分

(i i)

上記発明 1 の技術的特徴(タイヤトレッド用ゴム組成物の製造において、ゴム成分に対して、シリカ、一般式 (I) 等のシランカップリング剤、及びジフェニルグアニジン等の反応促進化合物を混練してマスターバッチを製造した後、加硫剤及び加硫促進剤を加え混練する点)は、下記文献 1 - 7 にそれぞれ開示されており新規でないから、いわゆる「特別な技術的特徴」とはいえない。

とすると、本件国際出願の請求の範囲 1-14 に係る発明は、上記 42 の発明に区分され、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

文献 1：JP 2002-521515 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2002. 07. 16, 特許請求の範囲, 【0019】 - 【0022】, 【0025】 - 【0027】, 実施例

文献 2：JP 2002-521516 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2002. 07. 16, 特許請求の範囲, 【0025】, 【0035】, 【0036】, 実施例

文献 3：JP 2002-275311 A (株式会社ブリヂストン) 2002. 09. 25, 全文

文献 4：JP 2004-525230 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2004. 08. 19, 特許請求の範囲, 実施例

文献 5：JP 2005-536575 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2005. 12. 02, 特許請求の範囲, 実施例

文献 6：JP 8-53579 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1996. 02. 27, 特許請求の範囲, 【0039】, 実施例

文献 7：JP 8-259739 A (ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー) 1996. 10. 08, 特許請求の範囲, 【0055】, 【0059】