(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
2017 年 6 月 29 日(29.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/111019 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
B60C 11/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088383

(22) 国際出願日: 2016 年 12 月 22 日(22.12.2016)

(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 2015-251949 2015 年 12 月 24 日(24.12.2015) JP
特願 2015-252031 2015 年 12 月 24 日(24.12.2015) JP

(71) 出願人: 横浜ゴム株式会社(THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目３６番１１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中川 隆太郎(NAKAGAWA Ryutaro); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 田邊 祐介(TANABE Yusuke); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 友泉岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

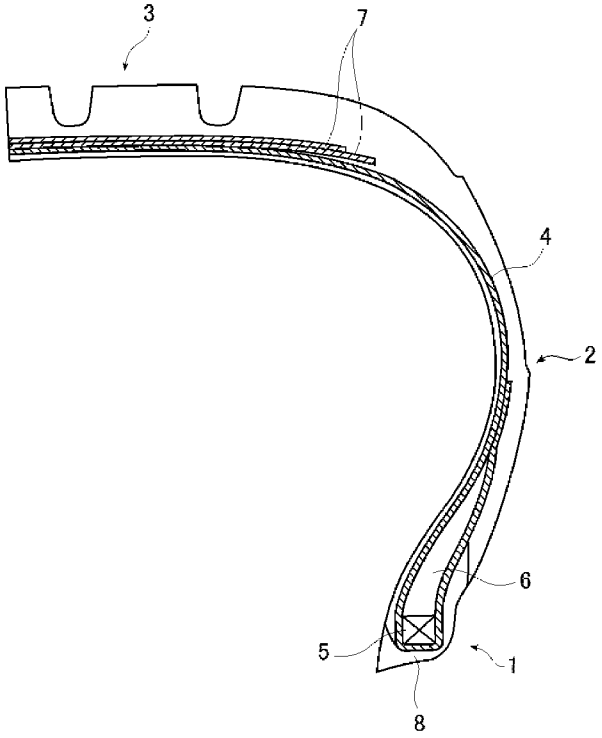
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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).

[続葉有]

(54) **Title**: RUBBER COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称 : ゴム組成物、その製造方法及び空気入りタイヤ



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide: a rubber composition which retains extremely low heat build-up properties and a high elongation at rupture and has an excellent modulus at 100% elongation; a process for producing the rubber composition; and a pneumatic tire. The rubber composition of the present invention comprises a diene-based rubber, a filler, and at least one acid-modified polyolefin-based polymer selected from the group consisting of acid-modified polyethylenes and acid-modified polypropylene-based polymers, the acid-modified polyethylenes each having a density of 0.94-0.98 g/cm3 and the acid-modified polypropylene-based polymers each having a melting point of 136-155ºC, wherein the content of the acid-modified polyolefin-based polymer is 1-30 parts by mass per 100 parts by mass of the diene-based rubber.

(57) 要約: 本発明は、高い低発熱性、破断伸びを維持しつつ、１００％伸長時のモジュラスに優れるゴム組成物、その製造方法及び空気入りタイヤの提供を目的とする。本発明は、ジエン系ゴムと、充填剤と、酸変性ポリエチレン及び酸変性ポリプロピレン系重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種の酸変性ポリオレフィン系重合体と、を含有し、上記酸変性ポリエチレンの密度が０．９４～０．９８ｇ／ｃｍ^{3}であり、上記酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が１３６～１５５℃であり、上記酸変性ポリオレフィン系重合体の含有量が上記ジエン系ゴム１００質量部に対して１～３０質量部である、ゴム組成物である。

WO 2017/111019 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ゴム組成物、その製造方法及び空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明はゴム組成物、その製造方法及び空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、空気入りタイヤには、高い強度、燃費を向上させる性能等が望まれている。

例えば、特許文献１には、ジエン系ゴム１００重量部に対し、ポリオレフィン系樹脂を不飽和カルボン酸で変性した変性重合体を１～５０重量部配合してなるゴム組成物が記載されている。

また、特許文献２には、ゴム成分１００重量部に対して、高密度ポリエチレンを２～７５重量部（うち架橋可能部分を有する高密度ポリエチレンを２０重量％以上含む）配合し、配合樹脂の融点より高い温度で混練されたゴム組成物が記載されている。また、特許文献２には、架橋可能部分を有する高密度ポリエチレンとしてシラン架橋性ポリマー（三菱化学社製、商品名：リンクロンＨＦ－７００Ｎ）が記載されている。なお、上記製品はシラン活性基が導入された未架橋ポリエチレンである。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平１０－８７９００号公報

特許文献2：特開平１０－６７８８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] このようななか、特許文献１を参考にして、ジエン系ゴムと酸変性ポリエチレン又は酸変性ポリプロピレンとを含有するゴム組成物を調製し評価したところ、このようなゴム組成物は、昨今要求されている１００％伸長時のモジュラス（Ｍ１００）のレベルを満足しない場合があることが明らかとなっ

た。

また、特許文献２を参考にして、ジエン系ゴムと高密度ポリエチレン又は変性されていないポリプロピレンとを含有するゴム組成物を調製し評価したところ、このようなゴム組成物は、破断伸び、低発熱性に劣る場合があることが明らかとなった。

そこで、本発明は高い低発熱性、破断伸びを維持しつつ、１００％伸長時のモジュラスに優れるゴム組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、上記ゴム組成物を製造するゴム組成物の製造方法、空気入りタイヤを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、

酸変性ポリエチレン及び酸変性ポリプロピレン系重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種の酸変性ポリオレフィン系重合体を含有し、

酸変性ポリエチレンの密度が０．９４～０．９８ｇ／ｃｍ^{3}であり、

酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が１３６～１５５℃であり、

酸変性ポリオレフィン系重合体の含有量がジエン系ゴム１００質量部に対して、１～３０質量部であることによって所望の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

本発明は上記知見等に基づくものであり、具体的には以下の構成により上記課題を解決するものである。

[0006] １． ジエン系ゴムと、

充填剤と、

酸変性ポリエチレン及び酸変性ポリプロピレン系重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種の酸変性ポリオレフィン系重合体と、を含有し、

上記酸変性ポリエチレンの密度が０．９４～０．９８ｇ／ｃｍ^{3}であり、

上記酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が１３６～１５５℃であり、

上記酸変性ポリオレフィン系重合体の含有量が、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、１～３０質量部である、ゴム組成物。

２．　上記酸変性ポリエチレンが、無水マレイン酸で変性されたポリエチレンである、上記１に記載のゴム組成物。

３．　上記酸変性ポリエチレンの融点が、１２５～１４５℃である、上記１又は２に記載のゴム組成物。

４．　上記酸変性ポリプロピレン系重合体の１９０℃、荷重２．１６ｋｇ条件下でのメルトマスフローレートが、１０ｇ／１０ｍｉｎ．以下である、上記１～３のいずれかに記載のゴム組成物。

５．　上記酸変性ポリプロピレン系重合体の主鎖が、プロピレンホモポリマー又はエチレンプロピレン共重合体である、上記１～４のいずれかに記載のゴム組成物。

６．　上記ジエン系ゴムと、上記充填剤と、上記酸変性ポリオレフィン系重合体とを、上記酸変性ポリオレフィン系重合体の融点以上の条件下において、混合することによって、上記１～５のいずれかに記載のゴム組成物を製造する、ゴム組成物の製造方法。

７．　上記１～５のいずれかに記載のゴム組成物で形成される空気入りタイヤ。

発明の効果

[0007] 本発明のゴム組成物は、高い低発熱性、破断伸びを維持しつつ、１００％伸長時のモジュラスに優れる。

また、本発明のゴム組成物の製造方法によれば、上記ゴム組成物を製造することができる。

本発明の空気入りタイヤは低燃費性、強靭性に優れる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、本発明の空気入りタイヤの実施態様の一例を表すタイヤの部分断面概略図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明について以下詳細に説明する。

なお、本明細書において、（メタ）アクリルとは、アクリルまたはメタク

リルを表す。

また、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、成分が２種以上の物質を含む場合、上記成分の含有量とは、２種以上の物質の合計の含有量を指す。

本明細書において、１００％伸長時のモジュラス（Ｍ１００）、破断伸び及び低発熱性のうちの少なくとも１つがより優れることを、本発明の効果がより優れるということがある。

[0010] ［ゴム組成物］

本発明のゴム組成物（本発明の組成物）は、

ジエン系ゴムと、

充填剤と、

酸変性ポリエチレン及び酸変性ポリプロピレン系重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種の酸変性ポリオレフィン系重合体と、を含有し、

上記酸変性ポリエチレンの密度が０．９４～０．９８ｇ／ｃｍ^{3}であり、

上記酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が１３６～１５５℃であり、

上記酸変性ポリオレフィン系重合体の含有量が、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、１～３０質量部である、ゴム組成物である。

[0011] 本発明の組成物はこのような構成をとるため、所望の効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

本発明のゴム組成物に含有される酸変性ポリオレフィン系重合体は酸で変性されており、充填剤と相互作用して充填剤を効果的に分散させることができるため、本発明のゴム組成物は低発熱性に優れると考えられる。

また、上記酸変性ポリオレフィン系重合体とジエン系ゴムとは主鎖が炭化水素であることが共通するため、酸変性ポリオレフィン系重合体はジエン系ゴムと絡み合うことが可能であり、上記のような絡み合いにより酸変性ポリオレフィン系重合体がジエン系ゴムに靭性を付与することによって、本発明

のゴム組成物は高い破断伸びを維持しつつ、１００％伸長時のモジュラスに優れると推測される。

また、本発明者らは、酸変性ポリエチレンの密度、又は、酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が所定の範囲である場合、１００％伸長時のモジュラスに優れることを知見した。

なお、本発明において、酸変性ポリエチレンの密度は０．９４～０．９８ｇ／ｃｍ^{3}であるので、上記酸変性ポリエチレンは高密度の酸変性ポリエチレンである。

以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

[0012] ＜ジエン系ゴム＞

本発明のゴム組成物が含有するジエン系ゴムは、主鎖に二重結合を有するものであれば特に限定されない。ジエン系ゴムとしては、例えば、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、芳香族ビニル－共役ジエン共重合ゴム、クロロプレンゴム（ＣＲ）、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体ゴム（ＥＰＤＭ）、スチレン－イソプレンゴム、イソプレン－ブタジエンゴム、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム等が挙げられる。

ジエン系ゴムはそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

なかでも、芳香族ビニル－共役ジエン共重合ゴム、ＮＲ、ＢＲが好ましい。

芳香族ビニル－共役ジエン共重合ゴムとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、スチレンイソプレンゴムが挙げられる。なかでもＳＢＲが好ましい。

[0013] ジエン系ゴムの重量平均分子量は特に限定されないが、加工性の観点から、５０，０００～３，０００，０００であることが好ましく、１００，０００～２，０００，０００がより好ましい。なお、ジエン系ゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションク

ロマトグラフィー（ＧＰＣ）による測定値をもとにした標準ポリスチレン換算値である。

[0014] ジエン系ゴムが、天然ゴムと、芳香族ビニル－共役ジエン共重合ゴム及びＢＲからなる群から選ばれる少なくとも1種とを含む場合、天然ゴムの含有量は、強靭性に優れるという観点から、ジエン系ゴムに対して、１５～８０質量％であることが好ましく、２０～８０質量％がより好ましい。

[0015] ＜充填剤＞

本発明のゴム組成物に含有される充填剤は、特に制限されない。例えば、カーボンブラック及び白色充填剤からなる群から選ばれる少なくとも１種とすることができる。

[0016] （カーボンブラック）

充填剤としてのカーボンブラックは特に制限されない。例えば、ゴム組成物に一般的に使用することができるカーボンブラックと同様のものが挙げられる。具体的には例えば、ＳＡＦ、ＩＳＡＦ、ＩＩＳＡＦ、Ｎ３３９、ＨＡＦ、ＦＥＦ、ＧＰＥ、ＳＲＦ等が挙げられる。なかでも、ＳＡＦ、ＩＳＡＦ、ＩＩＳＡＦ、Ｎ３３９、ＨＡＦ、ＦＥＦが好ましい。

[0017] 上記カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ）は、ゴム組成物の加工性により優れるという観点から、３０～２５０m^2／ｇであることが好ましく、４０～２４０m^2／ｇがより好ましい。

ここで、N_2ＳＡは、カーボンブラック表面への窒素吸着量をＪＩＳ　Ｋ６２１７－２：２００１「第２部：比表面積の求め方－窒素吸着法－単点法」にしたがって測定した値である。

カーボンブラックはそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0018] （白色充填剤）

充填剤としての白色充填剤は特に制限されない。例えば、ゴム組成物に一般的に使用することができるものと同様のものが挙げられる。具体的には例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、マイカ等が挙げられる。なかでも

、シリカが好ましい。

[0019] ・シリカ

シリカとしては、例えば、湿式シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉砕シリカ、溶融シリカ、コロイダルシリカ等が挙げられる。

[0020] シリカは、シリカの凝集を抑制する観点から、ＣＴＡＢ吸着比表面積が５０～３００m^2／ｇであることが好ましく、８０～２５０m^2／ｇがより好ましい。

ここで、ＣＴＡＢ吸着比表面積は、シリカ表面への臭化ｎ－ヘキサデシルトリメチルアンモニウムの吸着量をＪＩＳ　Ｋ６２１７－３：２００１「第３部：比表面積の求め方－ＣＴＡＢ吸着法」にしたがって測定した値である。

白色充填剤はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0021] 充填剤の含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、３～２００質量部であることが好ましい。

酸変性ポリオレフィン系重合体が酸変性ポリエチレンである場合、充填剤の含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、５～２００質量部であることが好ましく、１０～１５０質量部がより好ましい。

酸変性ポリオレフィン系重合体が酸変性ポリプロピレン系重合体である場合、充填剤の含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、３～２００質量部であることが好ましく、１０～１５０質量部がより好ましい。

[0022] カーボンブラックの含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、３～１５０質量部が好ましい。

酸変性ポリオレフィン系重合体が酸変性ポリエチレンである場合、カーボンブラックの含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、１０～１５０質量部が好ましく、３０～１２０質量部がより好ましい。

酸変性ポリオレフィン系重合体が酸変性ポリプロピレン系重合体である場合、カーボンブラックの含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、３

～１５０質量部が好ましく、１０～１２０質量部がより好ましい。

[0023] 白色充填剤の含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、５～１２０質量部が好ましい。

酸変性ポリオレフィン系重合体が酸変性ポリエチレンである場合、白色充填剤の含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、５～１２０質量部が好ましく、３０～１２０質量部がより好ましい。

酸変性ポリオレフィン系重合体が酸変性ポリプロピレン系重合体である場合、ジエン系ゴム１００質量部に対して、１０～１００質量部が好ましく、２０～１００質量部がより好ましい。

[0024] 充填剤としてカーボンブラック及び白色充填剤を併用する場合、カーボンブラックの含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、１～１００質量部であることが好ましい。

酸変性ポリオレフィン系重合体が酸変性ポリエチレンであり、充填剤としてカーボンブラック及び白色充填剤を併用する場合、カーボンブラックの含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、１～１００質量部であることが好ましく、２～８０質量部がより好ましい。

酸変性ポリオレフィン系重合体が酸変性ポリプロピレン系重合体であり、充填剤としてカーボンブラック及び白色充填剤を併用する場合、カーボンブラックの含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、３～１００質量部であることが好ましく、２～８０質量部がより好ましい。

[0025] また、充填剤としてカーボンブラック及び白色充填剤を併用する場合、白色充填剤の含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、５～１５０質量部であることが好ましい。

酸変性ポリオレフィン系重合体が酸変性ポリエチレンであり、充填剤としてカーボンブラック及び白色充填剤を併用する場合、白色充填剤の含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、５～１５０質量部であることが好ましく、１０～１４０質量部がより好ましい。

酸変性ポリオレフィン系重合体が酸変性ポリプロピレン系重合体であり、

充填剤としてカーボンブラック及び白色充填剤を併用する場合、白色充填剤の含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、１０～１５０質量部であることが好ましく、１０～１４０質量部がより好ましい。

[0026] ＜＜酸変性ポリオレフィン系重合体＞＞

本発明のゴム組成物は、酸変性ポリエチレン及び酸変性ポリプロピレン系重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種の酸変性ポリオレフィン系重合体を含有する。

[0027] ＜酸変性ポリエチレン＞

本発明のゴム組成物に含有されうる酸変性ポリエチレンは、変性基としてカルボキシ基又は酸無水物基を有し、主鎖がポリエチレンである重合体である。また酸変性ポリエチレンの密度は０．９４～０．９８ｇ／ｃｍ^{3}である。つまり、本発明のゴム組成物に含有されうる酸変性ポリエチレンは高密度の酸変性ポリエチレンである。

[0028] 酸変性ポリエチレンとしては、例えば、不飽和カルボン酸で変性されたポリエチレンが挙げられる。なかでも、酸変性ポリエチレンは、本発明の効果がより優れ、充填剤の分散に優れる点で、無水マレイン酸で変性されたポリエチレンが好ましい。

[0029] （主鎖）

酸変性ポリエチレンが主鎖として有するポリエチレンはエチレンの繰り返し単位を有するものであれば特に制限されない。主鎖はエチレンのホモポリマーであることが好ましい態様の１つとして挙げられる。

[0030] （変性基）

酸変性ポリエチレンが有する変性基はカルボキシ基又は酸無水物基であれば特に制限されない。

[0031] 変性基は不飽和カルボン酸によって形成されることが好ましい態様の１つとして挙げられる。

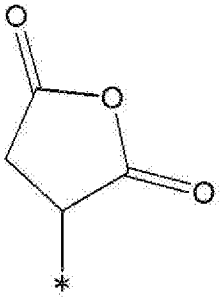
不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、または、これらの各酸の酸無水物など

が挙げられる。

これらのうち、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリル酸を用いることが好ましい。

[0032] 変性基としては、例えば、下記式（１）で表される基が挙げられる。

[化1]



(1)

式（１）中、＊は結合点を表す。

[0033] 変性基は主鎖と直接又は有機基を介して結合することができる。有機基は特に制限されない。

[0034] 酸変性ポリエチレンは、変性基を側鎖に有することが好ましい態様の１つとして挙げられる。

[0035] 本発明において、酸変性ポリエチレンの密度は、０．９４～０．９８ｇ／ｃｍ^{3}である。酸変性ポリエチレンの密度が上記範囲であることによって、本発明のゴム組成物はＭ１００及び破断伸びに優れる。

酸変性ポリエチレンの密度は、本発明の効果がより優れる点で、０．９５～０．９８ｇ／ｃｍ^{3}が好ましい。

本発明において、酸変性ポリエチレンの密度は、ＡＳＴＭ　Ｄ１５０５に準じて測定することができる。

[0036] 酸変性ポリエチレンの融点は、本発明の効果がより優れ、加工性（例えば、均一な組成物が得られやすい）に優れる点で、１２５～１４５℃であることが好ましく、１２５～１４０℃がより好ましい。

本発明において、融点は、ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に準じて示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により、１０℃／ｍｉｎの昇温速度で測定された。

[0037] ＜酸変性ポリプロピレン系重合体＞

本発明のゴム組成物に含有されうる酸変性ポリプロピレン系重合体は、変性基としてカルボキシ基又は酸無水物基を有し、主鎖がポリプロピレン系重合体である。

[0038] 酸変性ポリプロピレン系重合体としては、例えば、不飽和カルボン酸で変性されたポリプロピレン系重合体が挙げられる。なかでも、酸変性ポリプロピレン系重合体は、本発明の効果がより優れ、強靭性に優れる点で、無水マレイン酸で変性されたポリプロピレン系重合体が好ましい。

[0039] （主鎖）

酸変性ポリプロピレン系重合体が有する主鎖はプロピレンによる繰り返し単位を少なくとも有するものであれば特に制限されない。酸変性ポリプロピレン系重合体の主鎖は、プロピレンホモポリマー又はエチレンプロピレン共重合体が好ましく、エチレンプロピレン共重合体がより好ましい。酸変性ポリプロピレン系重合体の主鎖がエチレンプロピレン共重合体である場合、エチレンプロピレン共重合体はランダム共重合体であることが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0040] （変性基）

酸変性ポリプロピレン系重合体が有する変性基はカルボキシ基又は酸無水物基であれば特に制限されない。

[0041] 変性基は不飽和カルボン酸によって形成されることが好ましい態様の１つとして挙げられる。

不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、または、これらの各酸の酸無水物などが挙げられる。

これらのうち、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリル酸を用いることが好ましい。

[0042] 変性基としては、例えば、上記式（１）で表される基が挙げられる。

[0043] 変性基は主鎖と直接又は有機基を介して結合することができる。有機基は特に制限されない。

[0044] 酸変性ポリプロピレン系重合体は、変性基を側鎖に有することが好ましい態様の１つとして挙げられる。

[0045] 本発明において、酸変性ポリプロピレン系重合体の融点は１３６～１５５℃である。酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が上記範囲であることによって、本発明のゴム組成物はＭ１００、破断伸びに優れる。

また、本発明において、酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が１５５℃以下である場合、加工性（例えば、酸変性ポリプロピレン系重合体が溶け残りにくく、均一な組成物が得られやすい。）に優れる。

酸変性ポリプロピレン系重合体の融点は、本発明の効果がより優れる点で、１３７～１４１℃であることが好ましい。

本発明において、融点は、ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に準じて示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により、１０℃／ｍｉｎの昇温速度で測定された。

[0046] 酸変性ポリプロピレン系重合体のメルトマスフローレート（ＭＦＲ）は、本発明の効果がより優れ、硬度に優れる点で、１０ｇ／１０ｍｉｎ．（１０分）以下であることが好ましく、８～０．１ｇ／１０ｍｉｎ．がより好ましい。

本発明において、酸変性ポリプロピレン系重合体のＭＦＲは、ＡＳＴＭ Ｄ１２３８に準じてキャピラリーレオメーターにより、１９０℃、荷重２．１６ｋｇの条件下で測定された。

[0047] 酸変性ポリオレフィン系重合体はその製造について特に制限されない。酸変性ポリオレフィン系重合体はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0048] 本発明において、酸変性ポリオレフィン系重合体の含有量は、ジエン系ゴム１００質量部に対して、１～３０質量部である。酸変性ポリオレフィン系重合体の含有量が上記範囲である場合、Ｍ１００、破断伸び及び低発熱性に優れる。また加工性（例えば、均一な組成物が得られやすい。以下同様。）に優れる。

[0049] 酸変性ポリエチレンの含有量は、本発明の効果がより優れ、加工性に優れ

る点で、ジエン系ゴム１００質量部に対して、２～３０質量部であることが好ましく、２～２０質量部であることがより好ましい。

[0050] 酸変性ポリプロピレン系重合体の含有量は、本発明の効果がより優れ、加工性に優れる点で、ジエン系ゴム１００質量部に対して、２～２５質量部であることが好ましく、３～２０質量部がより好ましい。

[0051] （その他の成分）

本発明のゴム組成物は、目的、効果を損なわない範囲で必要に応じてその他の成分（添加剤）を更に含有することができる。添加剤としては、例えば、ジエン系ゴム及び上記酸変性ポリオレフィン系重合体以外の重合体；シランカップリング剤、加硫剤、架橋剤、加硫促進剤、酸化亜鉛、ステアリン酸のような加硫促進助剤、加硫遅延剤、オイル、老化防止剤、可塑剤などのゴム組成物に一般的に配合されうるものが挙げられる。添加剤の含有量は適宜選択することができる。

[0052] ・シランカップリング剤

本発明のゴム組成物は、本発明の効果がより優れるという観点から、更にシランカップリング剤を含有することが好ましい。

シランカップリング剤は特に制限されない。なかでも硫黄原子を有するシランカップリング剤（含硫黄シランカップリング剤）が好ましい態様の１つとして挙げられる。

含硫黄シランカップリング剤は、硫黄原子を有するシランカップリング剤であれば特に制限されない。例えば、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（エボニック・デグサ社製Ｓｉ６９）、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾー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）ジスルフィドのようなポリスルフィド系シランカップリング剤；γ－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－［エトキシビス（３，６，９，１２，１５－ペンタオキサオクタコサン－１－イルオキシ）シリル］－１－プロパンチオール（エボニック・デグサ社製Ｓｉ３６３）のようなメルカプト系

シランカップリング剤；３－オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランのようなチオカルボキシレート系シランカップリング剤；３－チオシアネートプロピルトリエトキシシランのようなチオシアネート系シランカップリング剤が挙げられる。

なかでも、ポリスルフィド系シランカップリング剤が好ましく、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－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィドがより好ましい。

シランカップリング剤はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

シランカップリング剤として、上記シランカップリング剤の１種又は２種以上を予め縮合したものを使用してもよい。シランカップリング剤を縮合する方法は特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

[0053] 本発明において、シランカップリング剤の含有量は、本発明の効果がより優れる点で、ジエン系ゴム１００質量部に対して、１～３０質量部であることが好ましく、１～２５質量部であることがより好ましい。

[0054] 本発明のゴム組成物はその製造について特に制限されない。例えば、ジエン系ゴム、充填剤、上記酸変性ポリオレフィン系重合体及び必要に応じて使用することができる添加剤を混合することによって製造することができる。なかでも好ましい製造方法を本発明のゴム組成物の製造方法として後述する。

[0055] 本発明のゴム組成物は例えば従来公知の加硫または架橋条件で加硫または架橋することができる。

[0056] 本発明のゴム組成物は、例えば、空気入りタイヤ用として使用することができる。

[0057] ［ゴム組成物の製造方法］

本発明のゴム組成物の製造方法は、

ジエン系ゴムと、充填剤と、酸変性ポリオレフィン系重合体とを、上記酸変性ポリオレフィン系重合体の融点以上の条件下において、混合することに

よって、本発明のゴム組成物を製造する、ゴム組成物の製造方法である。

[0058] 本発明のゴム組成物の製造方法に使用される、ジエン系ゴム、充填剤及び酸変性ポリオレフィン系重合体は本発明のゴム組成物と同様である。

本発明のゴム組成物の製造方法において、上記成分の他に更に添加剤を使用してもよい。添加剤も本発明のゴム組成物と同様である。

[0059] 混合する際の温度（混合温度）は、加工性に優れるという観点から、酸変性ポリオレフィン系重合体の融点以上であり、酸変性ポリオレフィン系重合体の融点を超える温度が好ましい。

混合する際の温度（混合温度）は、１８０℃以下とすることができる。

酸変性ポリオレフィン系重合体としての、酸変性ポリエチレン又は酸変性ポリプロピレン系重合体の融点は上記のとおりである。

[0060] また、加硫剤、加硫促進剤等のような加硫系成分以外の成分を予め混合し、これに加硫系成分を加えてもよい。

このとき、上記の予め混合する際の混合温度を、上記の混合温度と同様とすることが好ましい態様の１つとして挙げられる。上記の加硫系成分を加えた後混合する際の混合温度は特に制限されない。酸変性ポリオレフィン系重合体の融点未満であってもよい。

[0061] 上記予め混合する際の時間は１分以上２０分以下とすることができる。酸変性ポリオレフィン系重合体が酸変性ポリプロピレン系重合体である場合、上記予め混合する際の時間は１分以上１０分以下とすることができる。

加硫系成分を加えた後混合する時間は１分以上５分以下とすることができる。

[0062] 上記成分を混合する際に使用される装置は特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

本明細書において混合は混練を含むものとする。

[0063] ［空気入りタイヤ］

次に、本発明の空気入りタイヤについて説明する。

本発明の空気入りタイヤは、上述した本発明のゴム組成物で形成される空

気入りタイヤである。

本発明の空気入りタイヤに使用されるゴム組成物は本発明のゴム組成物であれば特に制限されない。

[0064] 上記ゴム組成物を空気入りタイヤを構成する構造部材に使用することができる。

構造部材としては、例えば、タイヤトレッド部、サイドウォール部、ビード部、カーカス層、ベルト層が挙げられる。

[0065] なかでも、タイヤトレッド部を本発明のゴム組成物で形成することが好ましく、キャップトレッド及びアンダートレッドからなる群から選ばれる少なくとも１種を本発明のゴム組成物で形成することがより好ましく、キャップトレッドがさらに好ましい。

[0066] 図１に、本発明の空気入りタイヤの実施態様の一例を表すタイヤの部分断面概略図を示す。なお本発明は添付の図面に限定されない。

図１において、空気入りタイヤは、ビード部１、サイドウォール部２及びタイヤトレッド部３を有する。左右一対のビード部１間においては、繊維コードが埋設されたカーカス層４が装架されており、カーカス層４の端部はビードコア５およびビードフィラー６の廻りにタイヤ内側から外側に折り返されて巻き上げられている。タイヤトレッド部３においては、カーカス層４の外側に、ベルト層７がタイヤ１周に亘って配置されている。ビード部１においては、リムに接する部分にリムクッション８が配置されている。

[0067] 本発明の空気入りタイヤは、例えば、従来公知の方法に従って製造することができる。また、タイヤに充填する気体としては、例えば、通常のまたは酸素分圧を調整した空気の他、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを用いることができる。

実施例

[0068] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれらに限定されない。

＜ゴム組成物の製造＞

下記各表の各成分を同表に示す組成（質量部）で用いてゴム組成物を製造した。

具体的には、まず、各表に示す成分のうち加硫系成分（硫黄および含硫黄加硫促進剤）を除く成分を、各表に示す混合温度１の条件下で接線式ミキサーで約３分３０秒間混練して混合物を得た。次に、上記混合物に加硫系成分を加え、これらを各表に示す混合温度２の条件下でオープンロールで混練し、ゴム組成物を製造した。

[0069] ＜評価＞

上記のとおり製造されたゴム組成物を用いて以下の評価を行った。結果を各表に示す。評価結果は、下記第１表では標準例Ｉの値を１００とする指数で表し、下記第２表では標準例ＩＩの値を１００とする指数で表し、下記第３表では標準例Ｉの値を１００とする指数で表し、下記第４表では標準例ＩＩの値を１００とする指数で表した。

[0070] （加硫ゴム試験片の調製）

上記のとおり製造されたゴム組成物を所定の金型中で１６０℃で１５分間プレス加硫して加硫ゴム試験片を調製した。

[0071] ・所定伸び引張応力（S_e）：（モジュラスの指標）

・切断時伸び（E_B）：（破断伸びの指標）

上記のとおり調製した加硫ゴム試験片からＪＩＳ３号ダンベル状の試験片を打ち抜き、引張速度５００ｍｍ／分での引張試験をＪＩＳ　Ｋ６２５１：２０１０に準拠して行い、１００％伸長時における引張応力（１００％モジュラス，以下「Ｍ１００」と略す。））、切断時伸び（E_B）［％］を室温にて測定した。

Ｍ１００の指数が大きいほど応力が大きく、モジュラスが高いことを意味する。

切断時伸びの指数が大きいほど破断伸びに優れることを意味する。

[0072] ・低発熱性：ｔａｎδ（６０℃）

上記のとおり調製した加硫ゴム試験片について、粘弾性スペクトロメータ

一（岩本製作所社製）を用いて、伸張変形歪率１０±２％、振動数２０Ｈｚ、温度６０℃の条件で、損失正接ｔａｎδ（６０℃）を測定した。

ｔａｎδ（６０℃）の指数が小さいほど、低発熱性に優れることを意味する。

[0073] [表1]

第1表	標準例 I	比較例 I			実施例 I		
配合量(phr)		1	2	3	1	2	3
NR	40	40	40	40	40	40	40
BR	60	60	60	60	60	60	60
酸変性ポリエチレン1				35	2.5	5	15
比較酸変性低密度ポリエチレン		15					
比較高密度ポリエチレン			15				
カーボンブラック	37	37	37	37	37	37	37
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
老化防止剤(S-13)	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25
ワックス	1	1	1	1	1	1	1
オイル	12	12	12	12	12	12	12
混合温度1 (上記NRからオイルまでの成分を混合する混合温度 :℃)	160	160	160	160	160	160	160
硫黄	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
含硫黄加硫促進剤(CZ)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
混合温度2 (NRからオイルまでの混合物に加硫系成分を加えた後の混合温度:℃)	70	70	70	70	70	70	70
M100	100	110	160	加工性 ×	120	140	185
破断伸び	100	100	90		100	100	105
tanδ (60℃)	100	110	165		98	103	110

[0074]

[表2]

第2表	標準例 II	比較例 II		実施例 II
配合量(phr)		1	2	1
NR	15	15	15	15
SBR	65	65	65	65
BR	20	20	20	20
酸変性ポリエチレン1				15
比較酸変性低密度ポリエチレン		15		
比較高密度ポリエチレン			15	
カーボンブラック	10	10	10	10
シリカ	60	60	60	60
シランカップリング剤	5	5	5	5
酸化亜鉛	3	3	3	3
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
老化防止剤(S-13)	3.25	3.25	3.25	3.25
ワックス	1	1	1	1
オイル	12	12	12	12
混合温度1 (上記NRからオイルまでの成分を混合する混合温度 :℃)	160	160	160	160
硫黄	1.54	1.54	1.54	1.54
含硫黄加硫促進剤(CZ)	0.8	0.8	0.8	0.8
混合温度2 (NRからオイルまでの混合物に加硫系成分を加えた後の混合温度:℃)	70	70	70	70
M100	100	108	170	205
破断伸び	100	100	90	120
tan δ (60℃)	100	109	155	109

[0075] 上記第１表及び第２表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

・ＮＲ：天然ゴム、ＮＵＳＩＲＡ　ＳＩＲ２０

・ＳＢＲ：スチレンブタジエンゴム、Ｎｉｐｏｌ　１５０２（日本ゼオン社製）

・ＢＲ：ブタジエンゴム、Ｎｉｐｏｌ　ＢＲ　１２２０（日本ゼオン社製）

[0076] ・酸変性ポリエチレン１：無水マレイン酸変性高密度ポリエチレン（アド

マーＨＥ８１０、三井化学社製）、密度０．９６ｇ／ｃｍ^3、融点１３０℃

[0077] ・比較酸変性低密度ポリエチレン：無水マレイン酸変性低密度ポリエチレン（アドマーＬＦ１２８、三井化学社製）、密度０．９ｇ／ｃｍ^3、融点１１０℃

・比較高密度ポリエチレン：高密度ポリエチレン（ノバテックＨＪ５６０、三井化学社製）、密度０．９６ｇ／ｃｍ^3、酸変性無、融点１３５℃

[0078] ・カーボンブラック：ショウブラックＮ５５０（昭和キャボット社製）、N_2ＳＡ４２ｍ^2／ｇ

・シリカ：湿式シリカ（ニップシールＡＱ、ＣＴＡＢ吸着比表面積１７０ｍ^2／ｇ、日本シリカ社製）

[0079] ・シランカップリング剤：Ｓｉ６９（エボニックデグッサ社製）

・酸化亜鉛：亜鉛華３種（正同化学工業社製）

・ステアリン酸：ステアリン酸（日本油脂社製）

・老化防止剤（Ｓ－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（アンチゲン６Ｃ、住友化学社製）

・ワックス：大内新興化学社製サンノック

・オイル：エクストラクト４号Ｓ（昭和シェル石油社製）

・硫黄：油処理硫黄（軽井沢精錬所社製）

・含硫黄加硫促進剤（ＣＺ）：Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド（サンセラーＣＭ－ＰＯ、三新化学工業社製）

[0080] 第１表に示す結果から明らかなように、酸変性ポリエチレンの密度が所定の範囲を外れる比較例Ｉ－１は、Ｍ１００が低かった。

酸変性されていない高密度ポリエチレンを含有する比較例Ｉ－２は、破断伸びが低く、低発熱性に劣った。

酸変性ポリオレフィン系重合体（酸変性ポリエチレン）の含有量が所定の範囲より多い比較例Ｉ－３は、加工性が悪く、均一なゴム組成物を得ることができなかった。このため比較例Ｉ－３について低発熱性等を評価できなかった。

[0081] これに対して、第１表において、本発明のゴム組成物は、高い低発熱性、破断伸びを維持しつつ、１００％伸長時のモジュラスに優れた。また本発明のゴム組成物は加工性に優れた。

実施例Ｉ－１～３を比較すると、酸変性ポリオレフィン系重合体（酸変性ポリエチレン）の含有量が多いほど、１００％伸長時のモジュラスにより優れた。

[0082] 第２表に示す結果から明らかなように、酸変性ポリエチレンの密度が所定の範囲を外れる比較例ＩＩ－１は、Ｍ１００が低かった。

酸変性されていない高密度ポリエチレンを含有する比較例ＩＩ－２は、破断伸びが低く、低発熱性に劣った。

[0083] これに対して、第２表において、本発明のゴム組成物は、高い低発熱性、破断伸びを維持しつつ、１００％伸長時のモジュラスに優れた。また本発明のゴム組成物は加工性に優れた。

[0084]

[表3]

第3表	標準例 I	比較例 I						実施例 I		
配合量(phr)		1	2	3	4	5	6	1	2	3
NR	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
BR	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
酸変性ポリプロピレン系重合体1						0.5	35	2.5	5	10
比較酸変性ポリプロピレン1		10								
比酸酸変性ポリプロピレン2			10							
比較酸変性ポリプロピレン3				10						
比較ポリプロピレン					10					
カーボンブラック	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
老化防止剤(S-13)	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オイル	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
混合温度1 (上記NRからオイルまでの成分を混合する混合温度 :℃)	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
硫黄	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
含硫黄加硫促進剤(CZ)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
混合温度2 (NRからオイルまでの混合物に加硫系成分を加えた後の混合温度:℃)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
M100	100	102	加工性 × 溶け残りあり	103	195	101	加工性 ×	133	162	208
破断伸び	100	100		95	75	100		100	100	102
tanδ(60℃)	100	97		100	150	100		102	106	110

[0085]

[表4]

第4表	標準例 II	比較例 II				実施例 II
配合量(phr)		1	2	3	4	1
NR	15	15	15	15	15	15
SBR	65	65	65	65	65	65
BR	20	20	20	20	20	20
酸変性ポリプロピレン系重合体1						10
比較酸変性ポリプロピレン1		10				
比酸酸変性ポリプロピレン2			10			
比較酸変性ポリプロピレン3				10		
比較ポリプロピレン					10	
カーボンブラック	10	10	10	10	10	10
シリカ	60	60	60	60	60	60
シランカップリング剤	5	5	5	5	5	5
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
老化防止剤(S-13)	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25
ワックス	1	1	1	1	1	1
オイル	12	12	12	12	12	12
混合温度1 (上記NRからオイルまでの成分を混合する混合温度 :℃)	160	160	160	160	160	160
硫黄	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
含硫黄加硫促進剤(CZ)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
混合温度2 (NRからオイルまでの混合物に加硫系成分を加えた後の混合温度:℃)	70	70	70	70	70	70
M100	100	104	加工性 × 溶け残りあり	105	160	155
破断伸び	100	97		91	85	125
tan δ(60℃)	100	97		96	165	96

[0086] 上記第３表及び第４表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

・ＮＲ：天然ゴム、ＮＵＳＩＲＡ　ＳＩＲ２０

・ＳＢＲ：スチレンブタジエンゴム、Ｎｉｐｏｌ　１５０２（日本ゼオン社製）

・ＢＲ：ブタジエンゴム、Ｎｉｐｏｌ　ＢＲ　１２２０（日本ゼオン社製）

[0087] ・酸変性ポリプロピレン系重合体１：無水マレイン酸で変性されたエチレンプロピレンランダム共重合体（アドマーＱＥ０６０、三井化学社製）、融点１４０℃、ＭＦＲ（１９０℃）７．０ｇ／１０ｍｉｎ．

[0088] ・比較酸変性ポリプロピレン１：無水マレイン酸変性ポリプロピレン（アドマーＱＦ５８０、三井化学社製）、融点１１１℃、ＭＦＲ（１９０℃）７．７ｇ／１０ｍｉｎ．

・比較酸変性ポリプロピレン２：無水マレイン酸変性ポリプロピレン（アドマーＱＦ５００、三井化学社製）、融点１６５℃、ＭＦＲ（１９０℃）３．０ｇ／１０ｍｉｎ．

・比較酸変性ポリプロピレン３：無水マレイン酸変性ポリプロピレン（ユーメックス１０１０、三井化学社製）、融点１３５℃（ＤＳＣ：Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ、示唆操作熱量分析）、ＭＦＲ（２３０℃、荷重２．１６ｋｇ）２８０ｇ／１０ｍｉｎ

・比較ポリプロピレン：変性されていないポリプロピレン（Ｅ－３３３ＧＶ、プライムポリマー社製）。融点１４６℃。

[0089] ・カーボンブラック：ショウブラックＮ５５０（昭和キャボット社製）、N_2ＳＡ４２m^2／ｇ

・シリカ：湿式シリカ（ニップシールＡＱ、ＣＴＡＢ吸着比表面積１７０m^2／ｇ、日本シリカ社製）

[0090] ・シランカップリング剤：Ｓｉ６９（エボニックデグッサ社製）

・酸化亜鉛：亜鉛華３種（正同化学工業社製）

・ステアリン酸：ステアリン酸（日本油脂社製）

・老化防止剤（Ｓ－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（アンチゲン６Ｃ、住友化学社製）

・ワックス：大内新興化学社製サンノック

・オイル：エクストラクト４号Ｓ（昭和シェル石油社製）

・硫黄：油処理硫黄（軽井沢精錬所社製）

・含硫黄加硫促進剤（ＣＺ）：Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾー

ルスルフェンアミド（サンセラーＣＭ－ＰＯ、三新化学工業社製）

[0091] 第３表に示す結果から明らかなように、酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が所定の範囲未満である比較例Ｉ－１は、Ｍ１００が低かった。酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が所定の範囲を超える比較例Ｉ－２は、比較酸変性ポリプロピレン２が溶け残り加工性が低かった。このため比較例Ｉ－２について低発熱性等を評価できなかった。酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が所定の範囲未満である比較例Ｉ－３は、Ｍ１００及び破断伸びが低かった。

酸変性されていないポリプロピレンを含有する比較例Ｉ－４は、破断伸びが低く、低発熱性に劣った。

酸変性ポリオレフィン系重合体（酸変性ポリプロピレン系重合体）の含有量が所定の範囲より少ない比較例Ｉ－５は、Ｍ１００が低かった。

酸変性ポリオレフィン系重合体（酸変性ポリプロピレン系重合体）の含有量が所定の範囲より多い比較例Ｉ－６は、加工性が悪く、均一なゴム組成物を得ることができなかった。このため比較例Ｉ－６について低発熱性等を評価できなかった。

[0092] これに対して、第３表において、本発明のゴム組成物は、高い低発熱性、破断伸びを維持しつつ、１００％伸長時のモジュラスに優れた。また本発明のゴム組成物は加工性に優れた。

実施例Ｉ－１～３を比較すると、酸変性ポリプロピレン系重合体の量が多いほど、１００％伸長時のモジュラスにより優れた。

[0093] 第４表に示す結果から明らかなように、酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が所定の範囲未満である比較例ＩＩ－１は、Ｍ１００及び破断伸びが低かった。酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が所定の範囲を超える比較例ＩＩ－２は、比較酸変性ポリプロピレン２が溶け残り加工性が低かった。このため比較例ＩＩ－２について低発熱性等を評価できなかった。酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が所定の範囲未満である比較例ＩＩ－３は、Ｍ１００及び破断伸びが低かった。

酸変性されていないポリプロピレンを含有する比較例ＩＩ－４は、破断伸びが低く、低発熱性に劣った。

[0094] これに対して、第４表において、本発明のゴム組成物は、高い低発熱性、破断伸びを維持しつつ、１００％伸長時のモジュラスに優れた。また本発明のゴム組成物は加工性に優れた。

符号の説明

[0095] １ ビード部

２ サイドウォール部

３ タイヤトレッド部

４ カーカス層

５ ビードコア

６ ビードフィラー

７ ベルト層

８ リムクッション

請求の範囲

[請求項1] ジエン系ゴムと、

充填剤と、

酸変性ポリエチレン及び酸変性ポリプロピレン系重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種の酸変性ポリオレフィン系重合体と、を含有し、

前記酸変性ポリエチレンの密度が０．９４～０．９８ｇ／ｃｍ^{3}であり、

前記酸変性ポリプロピレン系重合体の融点が１３６～１５５℃であり、

前記酸変性ポリオレフィン系重合体の含有量が、前記ジエン系ゴム１００質量部に対して、１～３０質量部である、ゴム組成物。

[請求項2] 前記酸変性ポリエチレンが、無水マレイン酸で変性されたポリエチレンである、請求項１に記載のゴム組成物。

[請求項3] 前記酸変性ポリエチレンの融点が、１２５～１４５℃である、請求項１又は２に記載のゴム組成物。

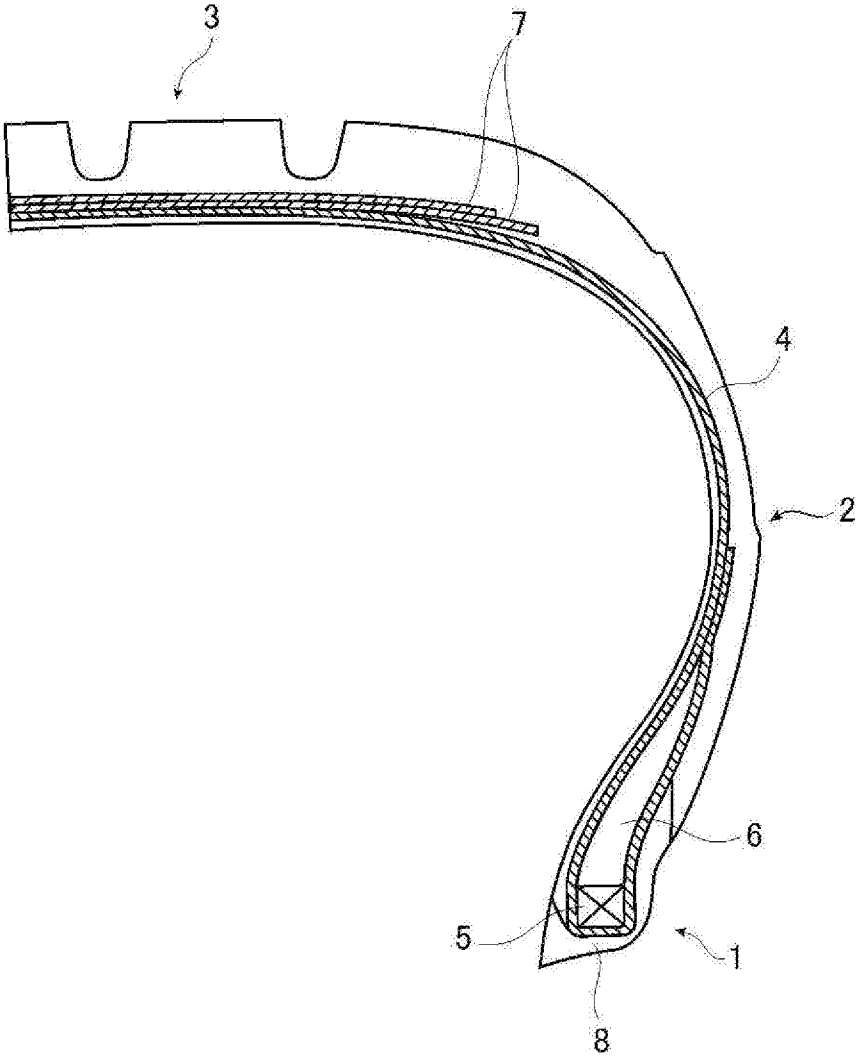
[請求項4] 前記酸変性ポリプロピレン系重合体の１９０℃、荷重２．１６ｋｇ条件下でのメルトマスフローレートが、１０ｇ／１０ｍｉｎ．以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項5] 前記酸変性ポリプロピレン系重合体の主鎖が、プロピレンホモポリマー又はエチレンプロピレン共重合体である、請求項１～４のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項6] 前記ジエン系ゴムと、前記充填剤と、前記酸変性ポリオレフィン系重合体とを、前記酸変性ポリオレフィン系重合体の融点以上の条件下において、混合することによって、請求項１～５のいずれか１項に記載のゴム組成物を製造する、ゴム組成物の製造方法。

[請求項7] 請求項１～５のいずれか１項に記載のゴム組成物で形成される空気入りタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/088383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L9/00(2006.01)i, *B60C1/00*(2006.01)i, *B60C11/00*(2006.01)i, *C08K3/00*(2006.01)i, *C08L23/26*(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)
C08L9/00, B60C1/00, B60C11/00, C08K3/00, C08L23/26

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-121326 A (Bridgestone Corp.), 23 April 2002 (23.04.2002), claims; paragraphs [0006] to [0009], [0019] to [0025] (Family: none)	1-3,7 1-7
X Y	JP 2012-46020 A (Bridgestone Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims; paragraphs [0011] to [0013], [0024] to [0049], [0059] to [0071], [0097] to [0098], [0214] to [0217] & US 2013/0206301 A1 claims; paragraphs [1115] to [1159] & US 2016/0303905 A1 & WO 2012/026547 A1 & EP 2610072 A1 & CN 103189215 A	1,4-7 1-7

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 February 2017 (06.02.17)	21 February 2017 (21.02.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/088383

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-28761 A (Aron Kasei Co., Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; paragraphs [0025], [0042], [0047], [0073] to [0087] (Family: none)	1,5,6 2-4,7
X A	JP 2007-169531 A (Nippon NSC Ltd.), 05 July 2007 (05.07.2007), claims; paragraphs [0039], [0047], [0056], [0063] (Family: none)	1,5,6 2-4,7
Y	JP 10-245452 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 14 September 1998 (14.09.1998), paragraph [0031] (Family: none)	6
Y	JP 2012-46622 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012), paragraph [0027] & US 2013/0146194 A1 paragraph [0036] & WO 2012/026166 A1 & EP 2610311 A1 & CN 102858878 A	6
P,X	JP 2016-172789 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 29 September 2016 (29.09.2016), claims (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８８３８３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, B60C11/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L23/26(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.　C08L9/00, B60C1/00, B60C11/00, C08K3/00, C08L23/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１７年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2002-121326 A (株式会社ブリヂストン) 2002.04.23, 特許請求の範囲、[0006]-[0009]、[0019]-[0025] (ファミリーなし)	1-3,7 1-7

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．０２．２０１７	２１．０２．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	８３８０
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	前田　孝泰 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
X Y	JP 2012-46020 A（株式会社ブリヂストン）2012.03.08, 特許請求の範囲、[0011]－[0013]、[0024]－[0049]、[0059]－[0071]、[0097] － [0098]、[0214] － [0217] & US 2013/0206301 A1 特許請求の範囲、[1115]-[1159] & US 2016/0303905 A1 & WO 2012/026547 A1 & EP 2610072 A1 & CN 103189215 A	1,4-7 1-7
X A	JP 2013-28761 A（アロン化成株式会社）2013.02.07, 特許請求の範囲、[0025]、[0042]、[0047]、[0073] － [0087] （ファミリーなし）	1,5,6 2-4,7
X A	JP 2007-169531 A（日本エヌエスシー株式会社）2007.07.05, 特許請求の範囲、[0039]、[0047]、[0056]、[0063] （ファミリーなし）	1,5,6 2-4,7
Y	JP 10-245452 A（横浜ゴム株式会社）1998.09.14, [0031] （ファミリーなし）	6
Y	JP 2012-46622 A（横浜ゴム株式会社）2012.03.08, [0027] & US 2013/0146194 A1 [0036] & WO 2012/026166 A1 & EP 2610311 A1 & CN 102858878 A	6
P,X	JP 2016-172789 A（横浜ゴム株式会社）2016.09.29, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-7