

(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
2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/043854 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 7/00 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) *C08K 5/548* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072790

(22) 国際出願日: 2011 年 10 月 3 日(03.10.2011)

(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 2010-224357 2010 年 10 月 1 日(01.10.2010) 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): 加藤 誠一 (KATOU, Seiichi) [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). 堀江 暁(HORIE, Satoshi) [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 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物の製造方法

(57) Abstract: The present invention is a method for manufacturing a rubber composition that contains: a rubber component (A) comprising at least one type of rubber selected from among natural rubbers and synthetic diene rubbers; a filler containing an inorganic filler (B); a silane coupling agent (C); and a vulcanization accelerator (D). Said manufacturing method is characterized in that: said rubber composition is kneaded in multiple stages; in the first kneading stage, after the rubber component (A), some or all of the inorganic filler (B), and some or all of the silane coupling agent (C) are kneaded together, the vulcanization accelerator(s) (D) is/are added midway through the first kneading stage and then further kneading is performed. This method for manufacturing a rubber composition is capable of suitably minimizing reductions in the coupling activity of the silane coupling agent, obtaining a rubber composition that generates less heat.

(57) 要約: 本発明は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムから選ばれる少なくとも 1 種からなるゴム成分 (A)、無機充填材 (B) を含む充填材、シランカップリング剤 (C) 並びに加硫促進剤 (D) を含むゴム組成物の製造方法であって、該ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階で、該ゴム成分 (A)、該無機充填材 (B) の全部又は一部、及び該シランカップリング剤 (C) の全部又は一部を混練した後、該第一段階の途中で該加硫促進剤 (D) を加えて更に混練することとを特徴とするゴム組成物の製造方法であり、シランカップリング剤のカップリング機能の活性低減を好適に抑制し、より低発熱となるゴム組成物を得ることが可能なゴム組成物の製造方法を提供する。

WO 2012/043854 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、低発熱性を向上する、無機充填材を含む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等の無機充填材を使用する方法が知られている。

しかし、無機充填材配合ゴム組成物において、シリカ等の無機充填材を配合する際には、無機充填材、特にシリカはゴム組成物中で凝集してしまうため（シリカ表面の水酸基が原因で凝集してしまうため）、凝集を防止するためにシランカップリング剤が用いられる。

従って、シランカップリング剤を配合して上記問題を好適に解決するために、シランカップリング剤のカップリング機能の活性を高める目的で種々の試みがなされている。

[0003] 例えば、特許文献1では、基本成分として、少なくとも(i)1種のジエンエラストマー、(ii)補強性充填剤として白色充填剤、(iii)カップリング剤(白色充填剤/ジエンエラストマー)としてポリ硫化アルコキシシランを、(iv)エナミン及び(v)グアニジン誘導体と一緒に含むゴム組成物が提案されている。

また、特許文献2では、基本成分として、少なくとも(i)1種のジエンエラ

ストマー、(ii)補強性充填剤として白色充填剤、(iii)カップリング剤(白色充填剤/ジエンエラストマー)としてポリ硫化アルコキシシランを、(iv)ジチオリン酸亜鉛及び(v)グアニジン誘導体と一緒に含むゴム組成物が開示されている。

特許文献3では、少なくとも、(i)ジエンエラストマー、(ii)強化充填剤としての無機充填剤、(iii)(無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング剤としての多硫化アルコキシシラン(P S A S)をベースとし、(iv)アルジミン($R-CH=N-R$)及び(v)グアニジン誘導体とが併用されているゴム組成物が記載されている。

さらに、特許文献4では、少なくとも:(i)ジエンエラストマー、(ii)補強フィラーとしての無機フィラー、(iii)カップリング剤としての多硫化アルコキシシランに基づき、(iv)1,2-ジヒドロピリジン及び(v)グアニジン誘導体を伴うゴム組成物が提案されている。

しかしながら、これらの発明は、混練条件についての考慮がなされていないかった。

また、混練条件を考慮して、シランカップリング剤のカップリング機能の活性を高める例としては、特許文献5が挙げられるが、シランカップリング剤のカップリング機能の活性を高める効果をさらに向上することが要請されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1: 特表2002-521515号公報

特許文献2: 特表2002-521516号公報

特許文献3: 特表2003-530443号公報

特許文献4: 特表2003-523472号公報

特許文献5: 国際公開2008/123306号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような状況下で、シランカップリング剤のカップリング機能の活性をさらに高めて、好適に低発熱となるゴム組成物を得ることが可能なゴム組成物の製造方法を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために、混練工程の第一段階において、ゴム成分と、無機充填材の全部又は一部と、シランカップリング剤の全部又は一部と、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも1種の加硫促進剤との混練り方法を種々検討した結果、カップリング機能の活性を高めるためには、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも1種の加硫促進剤を加える時を適正にすればよいことを実験的に知見して、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から選ばれる少なくとも1種からなるゴム成分（A）、無機充填材（B）を含む充填材、シランカップリング剤（C）並びに加硫促進剤（D）を含むゴム組成物の製造方法であって、該ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階で、該ゴム成分（A）、該無機充填材（B）の全部又は一部、及び該シランカップリング剤（C）の全部又は一部を混練りした後、該第一段階の途中で該加硫促進剤（D）を加えて更に混練することを特徴とするゴム組成物の製造方法である。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、シランカップリング剤のカップリング機能の活性をさらに高めて、低発熱性に優れたゴム組成物を得ることが可能である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形態

[0008] 以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明のゴム組成物の製造方法は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムから選ばれる少なくとも１種からなるゴム成分（Ａ）、無機充填材（Ｂ）を含む充填材、シランカップリング剤（Ｃ）並びに加硫促進剤（Ｄ）を含むゴム組成物の製造方法であって、該ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階で、該ゴム成分（Ａ）、該無機充填材（Ｂ）の全部又は一部、及び該シランカップリング剤（Ｃ）の全部又は一部を混練りした後、該第一段階の途中で該加硫促進剤（Ｄ）を加えて更に混練することを特徴とする。

本発明においては、加硫促進剤（Ｄ）が、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも１種の加硫促進剤であることが好ましい。

本発明において、混練の第一段階で、加硫促進剤（Ｄ）、好ましくはグアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも１種の加硫促進剤（Ｄ）を加えて混練するのは、シランカップリング剤（Ｃ）のカップリング機能の活性を高めるためである。また、混練の第一段階で、該ゴム成分（Ａ）、該無機充填材（Ｂ）の全部又は一部、及び該シランカップリング剤（Ｃ）の全部又は一部を混練りした後、該第一段階の途中で該加硫促進剤（Ｄ）を加えて更に混練するのは、加硫促進剤（Ｄ）配合によるカップリング機能の活性向上効果をさらに高めるためである。即ち、無機充填材（Ｂ）とシランカップリング剤（Ｃ）との反応が十分に進行した後に、シランカップリング剤（Ｃ）とゴム成分（Ａ）との反応を進行させることができるからである。

混練の第一段階で、該ゴム成分（Ａ）、該無機充填材（Ｂ）の全部又は一部、及び該シランカップリング剤（Ｃ）の全部又は一部を加えた後、該第一段階の途中で該加硫促進剤（Ｄ）を加えるまでの時間を１０～１８０秒とすることが好ましい。この時間の下限値は、３０秒以上であることがより好ま

しく、上限値は、１５０秒以下であることがより好ましく、１２０秒以下であることが更に好ましい。この時間が１０秒以上であれば（Ｂ）と（Ｃ）の反応を十分に進行させることができる。この時間が１８０秒を超えても（Ｂ）と（Ｃ）の反応は既に十分に進行しているので、更なる効果は享受しにくく、上限値を１８０秒とすることが好ましい。

[0009] 上記のシランカップリング剤（Ｃ）のカップリング機能の活性をより好適に高めるためには、混練の第一段階において、ゴム組成物の温度が１３０～１８０℃に到達したときに加硫促進剤（Ｄ）を加えることが好ましい。

[0010] 本発明におけるゴム組成物の混練工程は、加硫促進剤（Ｄ）を除くその他の加硫系薬品を含まない混練の第一段階と、加硫系薬品を含む混練の最終段階の少なくとも２つの段階を含むものであり、必要に応じ、加硫促進剤（Ｄ）を除くその他の加硫系薬品を含まない混練の中間段階を含んでもよい。ここで、加硫系薬品とは、加硫に関わる薬品を示し、具体的には加硫剤及び加硫促進剤を示す。

なお、本発明における混練の第一段階とは、ゴム成分（Ａ）と無機充填材（Ｂ）とシランカップリング剤（Ｃ）とを混練する最初の段階をいい、最初の段階でゴム成分（Ａ）と無機充填材（Ｂ）以外の充填材とを混練する場合やゴム成分（Ａ）のみを予備練りする場合の段階は含まれない。

本発明において、第一段階、中間段階などの最終段階より前の混練段階とは、ゴム成分、無機充填剤、カップリング剤などの、加硫系薬品（加硫剤や加硫促進剤）以外の原材料を配合し、混練する工程であり、無機充填剤のゴム組成物への分散を行い、ゴム成分を補強する為の工程である。本発明では第一段階にて加硫促進剤（Ｄ）を配合することにより無機充填剤のゴム組成物への分散をより良好にすることを特徴としたものである。なお、中間段階でゴム成分や充填剤等を配合し、混練してもよい。

混練の第一段階より後、かつ最終段階より前の中間段階を含む場合には、中間混練段階におけるゴム組成物の最高温度は１２０～１９０℃であることが好ましく、１３０～１７５℃であることがより好ましく、１４０～１７０

℃であることがさらに好ましい。なお、混練時間は１０秒から２０分であることが好ましく、１０秒から１０分であることがより好ましく、３０秒から５分であることがさらに好ましい。なお、中間段階を含む際には、第一段階の混練段階後、ゴム組成物の温度を第一段階の混練終了後の温度より１０℃以上低下させてから次の段階へ進むことが好ましい。

また、混練の最終段階とは、加硫系薬品（加硫剤、加硫促進剤）を配合し、混練する工程をいう。この最終段階におけるゴム組成物の最高温度は６０～１４０℃であることが好ましく、８０～１２０℃であることがより好ましく、１００～１２０℃であることがさらに好ましい。なお、混練時間は１０秒から２０分であることが好ましく、１０秒から１０分であることがより好ましく、２０秒から５分であることがさらに好ましい。

混練の第一段階、中間段階から最終段階に進む際には、ゴム組成物の温度を第一段階の混練終了後の温度より１０℃以上低下させてから次の段階へ進むことが好ましい。

[0011] シランカップリング剤（Ｃ）

本発明の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）～（Ⅳ）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）～（Ⅳ）を順に説明する。

[0012] [化1]



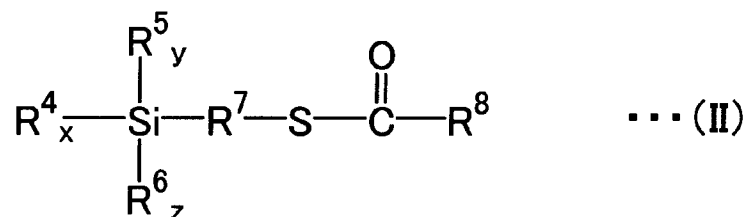
式中、 R^1 は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数１～８の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、炭素数２～８の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基又は水素原子であり、 R^2 は複数ある場合には同

一でも異なってもよく、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、 R^3 は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数1～8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基である。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よく、各々平均値として0～3である。但しp及びrの双方が3であることはない。

[0013] 上記一般式(1)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。

[0014]

[化2]



式中、 R^4 は $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $\text{R}^9\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{CNO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{N}-$ 、及び $-(\text{OSiR}^9\text{R}^{10})_h$ ($\text{OSiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}$) から選択される一価の基 (R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は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であり、 R^6 は R^4 、 R^5 、水素原子又は $-\text{[O(R}^{12}\text{O)]}_{j0.5}-$ 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。)であり、 R^7 は炭素数1～18の二価の炭化水素基であり、 R^8 は炭素数1～18の一価の炭化水素基である。 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。

[0015] 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よく、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よく、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よい。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。

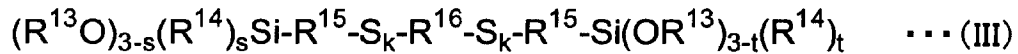
[0016] 上記一般式(II)における R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} の炭素数1～18の一価の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

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。

[0017] 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メトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリメトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリメ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 : N X T シラン) が特に好ましい。

[0018] [化3]



式中、 R^{13} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、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又は水素原子であり、 R^{14} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数1～8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、 R^{15} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数1～8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基である。 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、 $m1$ 、 $m2$ 及び $m3$ は各々平均値として1以上4未満である。) であり、複数ある k は同一でも異なってもよく、各々平均値として1～6であり、 s 及び t は各々平均値として0～3である。但し s 及び t の双方が3であることはない。

[0019] 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

、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_{10}-S_2-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_3-(CH_2)_6-S_3-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

平均組成式 $(CH_3CH_2O)_3Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_6-S_4-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 、

)₃-Si(OCH₂CH₃)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-S_{2.5}-(CH

)₂)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)

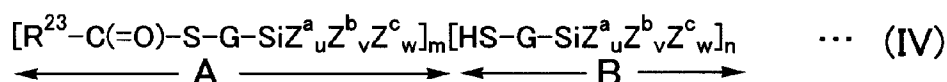
)₆-S₂-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃、

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

[0020] [化4]

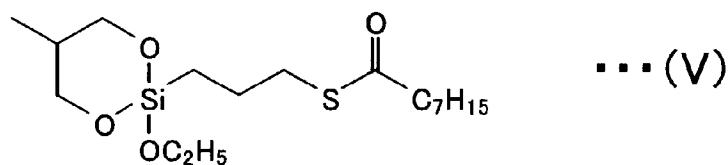


式中、R²³は炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、複数あるGは同一でも異なってもよく、各々炭素数1～9のアルカンジイル基又はアルケンジイル基であり、複数あるZ^aは同一でも異なってもよく、各々二つの珪素原子と結合することのできる官能基であり、且つ [-O-]_{0.5}、[-O-G-]_{0.5}及び[-O-G-O-]_{0.5}から選ばれる官能基であり、複数あるZ^bは同一でも異なってもよく、各々二つの珪素原子と結合することのできる官能基であり、且つ [-O-G-O-]_{0.5}で表される官能基であ

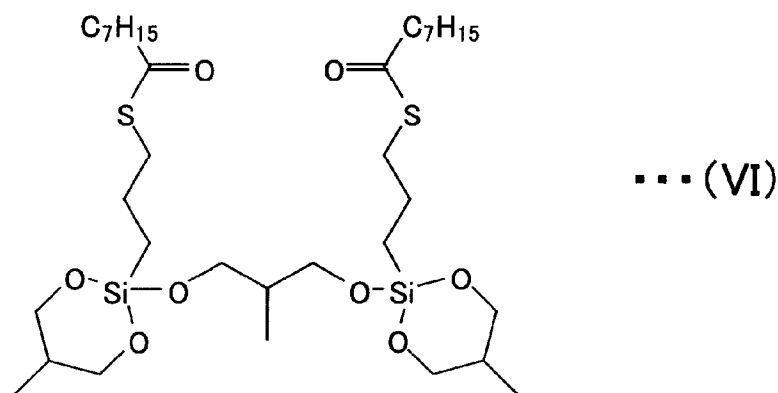
り、複数ある Z^c は同一でも異なってもよく、各々 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^a$ 、 $R^aC(=O)O-$ 、 $R^aR^bC=NO-$ 、 R^aR^bN- 、 R^a- 及び $HO-G-O-$ (G は上記表記と一致する。) から選ばれる官能基であり、 R^a 及び R^b は各々炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。 m 、 n 、 u 、 v 及び w は、 $1 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、 $0 \leq u \leq 3$ 、 $0 \leq v \leq 2$ 、 $0 \leq w \leq 1$ 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よく、 B 部が複数である場合、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よい。

[0021] 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、化学式 (V)、化学式 (VI) 及び化学式 (VII) が挙げられる。

[0022] [化5]

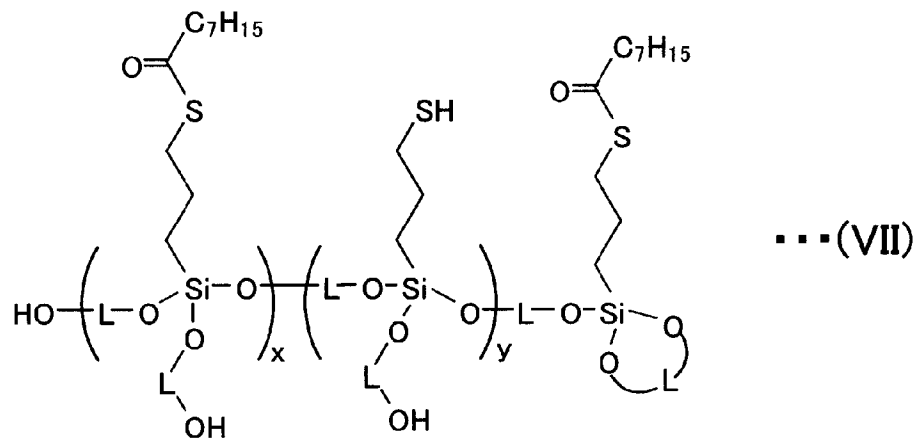


[0023] [化6]



[0024]

[化7]



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。

[0025] 化学式(V)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(VI)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(VII)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」として挙げることができる。

上記一般式(II)、化学式(V)及び化学式(VI)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(V)、(VI)及び(VII)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。また、化学式(VII)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。

[0026] 本発明に係るシランカップリング剤 (C) は、上記一般式 (I) ~ (IV) で表わされる化合物の内、上記一般式 (I) で表わされる化合物が特に好ましい。加硫促進剤 (D) はゴム成分 (A) と反応するポリスルフィド結合部位の活性化を起こし易いからである。

本発明においては、シランカップリング剤 (C) は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明に係るゴム組成物のシランカップリング剤 (C) の配合量は、質量比 {シランカップリング剤 (C) / 無機充填材 (B)} が (1 / 100) ~ (20 / 100) であることが好ましい。(1 / 100) 以上であれば、ゴム組成物の低発熱性向上の効果をより好適に発揮することとなり、(20 / 100) 以下であれば、ゴム組成物のコストが低減し、経済性が向上するからである。更には質量比 (3 / 100) ~ (20 / 100) であることがより好ましく、質量比 (4 / 100) ~ (10 / 100) であることが特に好ましい。

[0027] [加硫促進剤 (D)]

本発明のゴム組成物の製造方法に用いられる加硫促進剤 (D) として好ましく挙げられるグアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類について詳述する。

本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるグアニジン類としては、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン、1-*o*-トリルビグアニド、ジカテコールボレートのジ-*o*-トリルグアニジン塩、1,3-ジ-*o*-クメニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-ビフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-クメニル-2-プロピオニルグアニジン等が挙げられ、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン及び1-*o*-トリルビグアニドは反応性が高いので好ましい。

[0028] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるスルフェンアミド類としては

、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、N、N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-メチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-エチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-プロピル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ペンチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ペンチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オクチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-2-エチルヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-デシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ドデシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-ステアリル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N、N-ジメチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N、N-ジエチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N、N-ジプロピル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N、N-ジブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N、N-ジペンチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N、N-ジヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N、N-ジペンチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N、N-ジオクチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N、N-ジー-2-エチルヘキシルベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-デシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N、N-ジドデシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N、N-ジステアリル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等が挙げられる。これらの内、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及びN-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドは、反応性が高いので好ましい。

[0029] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるチアゾール類としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジー-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、2

ーメルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、2ーメルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2ー（N，Nージエチルチオカルバモイルチオ）ベンゾチアゾール、2ー（4'ーモルホリノジチオ）ベンゾチアゾール、4ーメチルー2ーメルカプトベンゾチアゾール、ジー（4ーメチルー2ーベンゾチアゾリル）ジスルフィド、5ークロロー2ーメルカプトベンゾチアゾール、2ーメルカプトベンゾチアゾールナトリウム、2ーメルカプトー6ーニトロベンゾチアゾール、2ーメルカプトーナフト[1，2ーd]チアゾール、2ーメルカプトー5ーメトキシベンゾチアゾール、6ーアミノー2ーメルカプトベンゾチアゾール等が挙げられる。これらの内、2ーメルカプトベンゾチアゾール及びジー2ーベンゾチアゾリルジスルフィドは、反応性が高く好ましい。

[0030] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるチウラム類としては、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラプロピルチウラムジスルフィド、テトライソプロピルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラペンチルチウラムジスルフィド、テトラヘキシルチウラムジスルフィド、テトラヘプチルチウラムジスルフィド、テトラオクチルチウラムジスルフィド、テトラノニルチウラムジスルフィド、テトラデシルチウラムジスルフィド、テトラドデシルチウラムジスルフィド、テトラステアリルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラキス（2ーエチルヘキシル）チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムモノスルフィド、テトラプロピルチウラムモノスルフィド、テトライソプロピルチウラムモノスルフィド、テトラブチルチウラムモノスルフィド、テトラペンチルチウラムモノスルフィド、テトラヘキシルチウラムモノスルフィド、テトラヘプチルチウラムモノスルフィド、テトラオクチルチウラムモノスルフィド、テトラノニルチウラムモノスルフィド、テトラデシルチウラムモノスルフィド、テトラドデシルチウラムモノスルフィド、テトラステアリルチウラムモノスルフィド、テトラベンジルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチ

レンチウラムテトラスルフィド等が挙げられる。これらの内、テトラキス（2-エチルヘキシル）チウラムジスルフィド及びテトラベンジルチウラムジスルフィドは、反応性が高いので好ましい。

[0031] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるチオウレア類としては、N，N'-ジフェニルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、N，N'-ジエチルチオ尿素、N，N'-ジメチルチオ尿素、N，N'-ジブチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、N，N'-ジイソプロピルチオ尿素、N，N'-ジシクロヘキシルチオ尿素、1，3-ジ（o-トリル）チオ尿素、1，3-ジ（p-トリル）チオ尿素、1，1-ジフェニル-2-チオ尿素、2，5-ジチオビ尿素、グアニルチオ尿素、1-（1-ナフチル）-2-チオ尿素、1-フェニル-2-チオ尿素、p-トリルチオ尿素、o-トリルチオ尿素等が挙げられる。これらの内、N，N'-ジエチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、N，N'-ジフェニルチオ尿素及びN，N'-ジメチルチオ尿素は、反応性が高いので好ましい。

[0032] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるジチオカルバミン酸塩類としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジプロピルジチオカルバミン酸亜鉛、ジイソプロピルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジペンチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジヘプチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジオクチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ（2-エチルヘキシル）ジチオカルバミン酸亜鉛、ジデシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジドデシルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジイソプロピルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジペンチルジチオカルバミン酸銅、ジヘキシルジチオカルバミン酸銅、ジヘプチルジチオカルバミン酸銅、ジオクチルジチオカルバミン酸銅、ジ（2-エチルヘキシル）ジチオカルバミン酸銅、ジデ

シルジチオカルバミン酸銅、ジドデシルジチオカルバミン酸銅、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸銅、ジベンジルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジイソプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジペンチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジヘキシルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジヘプチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジオクチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジ（2-エチルヘキシル）ジチオカルバミン酸ナトリウム、ジデシルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジドデシルジチオカルバミン酸ナトリウム、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸ナトリウム、ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジエチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジプロピルジチオカルバミン酸第二鉄、ジイソプロピルジチオカルバミン酸第二鉄、ジブチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジペンチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジヘキシルジチオカルバミン酸第二鉄、ジヘプチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジオクチルジチオカルバミン酸第二鉄、ジ（2-エチルヘキシル）ジチオカルバミン酸第二鉄、ジデシルジチオカルバミン酸第二鉄、ジドデシルジチオカルバミン酸第二鉄、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸第二鉄、ジベンジルジチオカルバミン酸第二鉄等が挙げられる。これらの内、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛及びジメチルジチオカルバミン酸銅は、反応性が高いため好ましい。

[0033] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられるキサントゲン酸塩類としては、メチルキサントゲン酸亜鉛、エチルキサントゲン酸亜鉛、プロピルキサントゲン酸亜鉛、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛、ペンチルキサントゲン酸亜鉛、ヘキシルキサントゲン酸亜鉛、ヘプチルキサントゲン酸亜鉛、オクチルキサントゲン酸亜鉛、2-エチルヘキシルキサントゲン酸亜鉛、デシルキサントゲン酸亜鉛、ドデシルキサントゲン酸亜鉛、メチルキサントゲン酸カリウム、エチルキサントゲン酸カリウム、プロ

ピルキサントゲン酸カリウム、イソプロピルキサントゲン酸カリウム、ブチルキサントゲン酸カリウム、ペンチルキサントゲン酸カリウム、ヘキシルキサントゲン酸カリウム、ヘプチルキサントゲン酸カリウム、オクチルキサントゲン酸カリウム、2-エチルヘキシルキサントゲン酸カリウム、デシルキサントゲン酸カリウム、ドデシルキサントゲン酸カリウム、メチルキサントゲン酸ナトリウム、エチルキサントゲン酸ナトリウム、プロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、ブチルキサントゲン酸ナトリウム、ペンチルキサントゲン酸ナトリウム、ヘキシルキサントゲン酸ナトリウム、ヘプチルキサントゲン酸ナトリウム、オクチルキサントゲン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルキサントゲン酸ナトリウム、デシルキサントゲン酸ナトリウム、ドデシルキサントゲン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの内、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛は、反応性が高いので好ましい。

[0034] 本発明に係る混練の第一段階におけるゴム組成物中の加硫促進剤（D）の分子数（モル数）がシランカップリング剤（C）の分子数（モル数）の0.1～1.0倍であることが好ましい。0.1倍以上であればシランカップリング剤（C）の活性化が十分に起こり、1.0倍以下であれば加硫速度に大きな影響は与えないからである。更に好ましくは、加硫促進剤（D）の分子数（モル数）はシランカップリング剤（C）の分子数（モル数）の0.2～0.6倍である。

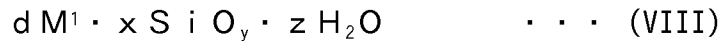
なお、加硫促進剤（D）は、硫黄加硫の促進剤としても用いられるので、混練の最終段階においても所望により適量を配合してもよい。混練の最終段階で加硫促進剤を配合する際には、本発明に係る加硫促進剤（D）に限定されず、公知の加硫促進剤を配合することもできる。

[0035] [ゴム成分（A）]

本発明の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ゴム（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ゴム（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よい。

[0036] 本発明のゴム組成物の製造方法に用いられる無機充填材（Ｂ）は、シリカ及び下記一般式（VIII）で表される無機化合物を用いることができる。



ここで、一般式（VIII）中、 M^1 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム、及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり、 d 、 x 、 y 及び z は、それぞれ１～５の整数、０～１０の整数、２～５の整数、及び０～１０の整数である。

尚、一般式（VIII）において、 x 、 z がともに０である場合には、該無機化合物はアルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも１つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物となる。

[0037] 本発明においては、上述の無機充填材（Ｂ）の内、低転がり性と耐摩耗性の両立の観点からシリカが好ましい。シリカとしては市販のあらゆるものが使用でき、なかでも湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカを用いるのが好ましく、湿式シリカを用いるのが特に好ましい。シリカのＢＥＴ比表面積（ＩＳＯ ５７９４／１に準拠して測定する）は４０～３５０ m^2/g であるのが好ましい。ＢＥＴ比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比表面積が８０～３５０ m^2/g の範囲にあるシリカがより好ましく、ＢＥＴ比表面積が１３０ m^2/g を超え、３５０ m^2/g 以下であるシリカが更に好ましく、ＢＥＴ比表面積が１３５～３５０ m^2/g の範囲にあるシリカが特に好ましい。このようなシリカとしては東ソー・シリカ株式会社製、商品名「ニップシールＡＱ」（ＢＥＴ比表面積＝２０５ m^2/g ）、「ニップシールＫＱ」（ＢＥＴ比表面積＝２４０ m^2/g ）、デグッサ社製商品名「ウルトラ

ジル VN 3」 (BET 比表面積 = 175 m²/g) 等の市販品を用いることができる。

[0038] 前記一般式 (VIII) で表わされる無機化合物としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ (Al_2O_3)、ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物 ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$]、炭酸アルミニウム [$Al_2(CO_3)_2$]、水酸化マグネシウム [$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$)、タルク ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白 (TiO_2)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム ($Ca_2 \cdot SiO_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム ($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム ($CaCO_3$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、水酸化ジルコニウム [$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$]、炭酸ジルコニウム [$Zr(CO_3)_2$]、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩などが使用できる。また、前記一般式 (VIII) 中の M^1 がアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はアルミニウムの炭酸塩から選ばれる少なくとも一つである場合が好ましい。

一般式 (VIII) で表されるこれらの無機化合物は、単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して使用してもよい。これらの無機化合物の平均粒径は、混練作業性、耐摩耗性及びウェットグリップ性能のバランスなどの観点から、0.01 ~ 10 μm の範囲が好ましく、0.05 ~ 5 μm の範囲がより

好ましい。

本発明における無機充填材（Ｂ）は、シリカ単独で使用してもよいし、シリカと一般式（VIII）で表される無機化合物の１種以上とを併用してもよい。

[0039] 本発明に係るゴム組成物の充填材は、所望により、上述の無機充填材（Ｂ）に加えてカーボンブラックを含有してもよい。カーボンブラックを含有することにより、電気抵抗を下げて帯電を抑止する効果を享受できる。このカーボンブラックとしては、特に制限はなく、例えば高、中又は低ストラクチャーのＳＡＦ、ＩＳＡＦ、ＩＩＳＡＦ、Ｎ３３９、ＨＡＦ、ＦＥＦ、ＧＰＦ、ＳＲＦグレードのカーボンブラック、特にＳＡＦ、ＩＳＡＦ、ＩＩＳＡＦ、Ｎ３３９、ＨＡＦ、ＦＥＦグレードのカーボンブラックを用いるのが好ましい。窒素吸着比表面積（ N_2SA 、ＪＩＳ Ｋ ６２１７－２：２００１に準拠して測定する）が $30 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。このカーボンブラックは１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明において、カーボンブラックは無機充填材（Ｂ）に含まれない。

[0040] 本発明に係るゴム組成物の無機充填材（Ｂ）は、ゴム成分（Ａ）１００質量部に対して、２０～１２０質量部使用することが好ましい。２０質量部以上であれば、ウェット性能を確保する観点から好ましく、１２０質量部以下であれば、転がり抵抗低減の観点から好ましい。更には、３０～１００質量部使用することがより好ましい。

また、本発明に係るゴム組成物の充填材は、ゴム成分（Ａ）１００質量部に対して、２０～１５０質量部使用することが好ましい。２０質量部以上であれば、ゴム組成物の補強性向上の観点から好ましく、１５０質量部以下であれば、転がり抵抗低減の観点から好ましい。

前記充填材中、無機充填材（Ｂ）が３０質量％以上であることがウェット性能と転がり抵抗の両立の観点から好ましく、４０質量％以上であることがより好ましく、７０質量％以上であることがさらに好ましい。

なお、無機充填材（B）としてシリカを使用する場合は、前記充填材中、シリカが30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることが更に好ましい。

[0041] [有機酸化合物]

本発明の製造方法においては、混練りの第一段階におけるゴム組成物中の有機酸化合物の分子数（モル数）が加硫促進剤（D）の分子数（モル数）の1.5倍以下であることが好ましい。加硫促進剤（D）配合によるカップリング機能の活性向上効果が低減するのを好適に抑制するためである。

本発明に係るゴム組成物に配合される有機酸化合物としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、カプリル酸、エナント酸、カプロン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、ネルボン酸等の飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸並びにロジン酸や変性ロジン酸等の樹脂酸などの有機酸、前記飽和脂肪酸及び前記不飽和脂肪酸並びに樹脂酸のエステルなどが挙げられる。

本発明においては、加硫促進剤としての機能を十分に発揮する必要があることから、混練の第一段階におけるゴム組成物に含まれる有機酸化合物中の50モル%以上がステアリン酸であることが好ましい。

また、ゴム成分（A）が乳化重合スチレンーブタジエン共重合体及び天然ゴムから選ばれる少なくとも1種を含む場合は、混練の第一段階におけるゴム組成物に含まれる有機酸化合物（E）中の50モル%以上が、該乳化重合スチレンーブタジエン共重合体及び該天然ゴムから選ばれる少なくとも1種に含まれる、ロジン酸及び脂肪酸から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。乳化重合スチレンーブタジエン共重合体に含まれるロジン酸（変性ロジン酸も包含される。）及び脂肪酸は、乳化重合スチレンーブタジエン共重合体を重合するのに必要な乳化剤に由来するものである。また、天然ゴムは、通常、脂肪酸を少量含んでいる。

[0042] 本発明の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

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、混練の第一段階又は最終段階、あるいは第一段階と最終段階の中間段階において混練りされる。

本発明の製造方法における混練装置として、バンバリーミキサー、ロール、インテンシブミキサー、ニーダー、二軸押出機等が用いられる。

実施例

[0043] 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、低発熱性（ $\tan \delta$ 指数）を下記の方法により評価した。

[0044] 低発熱性（ $\tan \delta$ 指数）

粘弾性測定装置（レオメトリックス社製）を使用し、温度 60°C 、動歪み 5%、周波数 15 Hz で $\tan \delta$ を測定した。比較例 1、10 又は 17 の $\tan \delta$ の逆数を 100 として下記式にて指数表示した。指数値が大きい程、低発熱性であり、ヒステリシスロスが小さいことを示す。

低発熱性指数 = { (比較例 1、8、15、45、51、57 又は 63 の加硫ゴム組成物の $\tan \delta$) / (供試加硫ゴム組成物の $\tan \delta$) } $\times 100$

[0045] 製造例 1 平均組成式

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_{2.5}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表されるシランカップリング剤の製造

窒素ガス導入管、温度計、ジムロート型コンデンサー及び滴下ロートを備えた 2 リットルのセパラブルフラスコに、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン 119 g (0.5 モル) を仕込み、攪拌下、有効成分 20 質量% のナトリウムエトキシドのエタノール溶液 151.2 g (0.45 モル) を加えた。その後、 80°C に昇温し、3 時間攪拌を続けた。その後冷却し、滴下ロートに移した。

次いで、上記と同様のセパラブルフラスコに、1,6-ジクロロヘキサンを 69.75 g (0.45 モル) 仕込み、 80°C に昇温した後、上記の 3-メルカプトプロピルトリエトキシシランとナトリウムエトキシドの反応物を

ゆっくり滴下した。滴下終了後、80℃で5時間攪拌を続けた。その後冷却し、得られた溶液中から塩を濾別し、さらにエタノール及び過剰の1,6-ジクロロヘキサンを減圧留去した。得られた溶液を減圧蒸留し、沸点148～150℃/0.005 torr (0.67 Pa)の無色透明の液体137.7 gを得た。IR分析、¹H-NMR分析及びマススペクトル分析(MS分析)を行った結果、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$ で表される化合物であった。また、ガスクロマトグラフ分析(GC分析)による純度は97.5%であった。

次いで、上記と同様の0.5リットルのセパラブルフラスコに、エタノール80 g、無水硫化ソーダ5.46 g (0.07モル)、硫黄3.36 g (0.105モル)を仕込み、80℃に昇温した。この溶液を攪拌しながら、上記 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$ を49.91 g (0.14モル)ゆっくり滴下した。滴下終了後、80℃にて10時間攪拌を続けた。攪拌終了後、冷却し、生成した塩を濾別した後、溶媒のエタノールを減圧蒸留した。

得られた赤褐色透明の溶液をIR分析、¹H-NMR分析及び超臨界クロマトグラフィー分析を行った結果、平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{S}-(\text{CH}_2)_6\text{-S}_{2.5}-(\text{CH}_2)_6\text{-S}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ で表される化合物であることを確認した。このもののGPC分析における純度は85.2%であった。

[0046] 実施例1～6及び比較例1～6

第1表に示す配合処方及び混練方法により、混練の第一段階において、ゴム成分等、シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、1,3-ジフェニルグアニジンを加えるまでの時間(秒)及び1,3-ジフェニルグアニジンを加えたときのゴム組成物の温度(℃)を第1表になるように調整して、又は混練の第一段階において1,3-ジフェニルグアニジンを加えないで、バンバリーミキサーで混練し、12種類のゴム組成物を調製した。得られた12種類のゴム組成物の低発熱性(tan δ指数)を上記の方法により評価し

た。結果を第1表に示す。

なお、第1～32表における「混練方法Aによる」とは、ゴム組成物の混練の第一段階において、ゴム成分（A）、無機充填材（B）及びシランカップリング剤（C）を混練した後、第一段階の途中で加硫促進剤（D）を加えて更に混練することをいう。また、「混練方法Bによる」とは、ゴム組成物の混練の第一段階において、無機充填材（B）、シランカップリング剤（C）及び加硫促進剤（D）を同時に加えて混練することをいう。

[0047] [表1]

質量部		実施例						比較例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-A *1											
		カーボンブラック N220 *2											
		シリカ *3											
		シランカップリング剤 Si75 *4											
		アロマトニックオイル											
		ステアリン酸											
		老化防止剤6PPD *5											
		混練方法Aによる 1, 3-ジフェニルグアニアジン *6											
		混練方法Bによる 1, 3-ジフェニルグアニアジン *6											
		ステアリン酸											
配合内容	混練の最終段階	老化防止剤6PPD *5											
		老化防止剤TMDQ *7											
		亜鉛華											
		1, 3-ジフェニルグアニアジン *6											
		加硫促進剤MBTS *8											
		加硫促進剤TBBS *9											
		硫黄											
		シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 1, 3-ジフェニルグアニアジンを加えるまでの 時間（秒）											
		1, 3-ジフェニルグアニアジンを加えたときの ゴム組成物の温度（℃）											
		加硫物性 低発熱性（tan δ 指数）											

[注]

- * 1 : J S R株式会社製、乳化重合スチレンーブタジエン共重合体ゴム (S B R)、商品名「# 1 5 0 0」
- * 2 : N 2 2 0 (I S A F)、旭カーボン株式会社製、商品名「# 8 0」
- * 3 : 東ソー・シリカ株式会社製、商品名「ニップシール A Q」、B E T 比表面積 $205 \text{ m}^2/\text{g}$
- * 4 : ビス(3-トリエトシキシリルプロピル) ジスルフィド (平均硫黄鎖長: 2.35)、Evonik社製シランカップリング剤、商品名「S i 7 5」
(登録商標)
- * 5 : 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式会社製、商品名「ノクラック 6 C」
- * 6 : 1, 3-ジフェニルグアニジン三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラー D」
- * 7 : 2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクラック 2 2 4」
- * 8 : ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラー DM」
- * 9 : N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラー NS」

[0048] 実施例 7 ~ 1 4 及び比較例 7

次に、第 2 表に示す配合処方及び混練方法により、混練の第一段階において、ゴム成分等、シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、1, 3-ジフェニルグアニジンを加えるまでの時間 (秒) 及び 1, 3-ジフェニルグアニジンを加えたときのゴム組成物の温度 (°C) を第 2 表になるように調整して、又は混練の第一段階において 1, 3-ジフェニルグアニジンを加えないで、バンバリーミキサーで混練し、9 種類のゴム組成物を調製した。得られた 9 種類のゴム組成物の低発熱性 ($\tan \delta$ 指数) を上記の方法により評価した。なお、比較のため、実施例 1 及び比較例 1 を再掲した。結果を第 2 表に示す。

[0049] [表2]

第2表

質量部		実施例														比較例	
		1	7	8	9	10	11	12	13	14	1	7					
配合内容	混練の第一段階	乳比重合SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		溶液重合SBR-B *10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		シリカ *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		シランカップリング剤 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		アロマティックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		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	2.0	2.0	2.0	2.0
		老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		混練方法Aによる 1, 3-ジフェニルグアニジン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		混練方法Bによる 1, 3-ジフェニルグアニジン *6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	混練の最終段階	ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		老化防止剤TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1, 3-ジフェニルグアニジン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 1, 3-ジフェニルグアニジンを加えるまでの 時間 (秒)	90	90	60	30	60	120	120	90	60	—	—	—	—	—	—
加硫物性	1, 3-ジフェニルグアニジンを加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)	130	145	120	95	130	130	145	130	120	—	—	—	—	—	—	
	低発熱性 (tan δ 指数)	138	144	130	125	135	132	138	145	135	100	102	100	102	100	102	

[注] *1～*9のいずれも第1表と同じである。

*10: 旭化成株式会社製、溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、商品名「タフデン2000」

[0050] 実施例15～21及び比較例8～14

第3表に示す配合処方及び混練方法により、混練の第一段階において、ゴム成分等、シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、1, 3-ジフェニルグアニジンを加えるまでの時間 (秒) 及び1, 3-ジフェニルグアニジンを加えたときのゴム組成物の温度 (°C) を第3表になるように調整して、又

は混練の第一段階において1, 3-ジフェニルグアニジンを加えないで、バンバリーミキサーで混練し、14種類のゴム組成物を調製した。得られた14種類のゴム組成物の低発熱性(tan δ指数)を上記の方法により評価した。結果を第3表に示す。

[0051] [表3]

第3表		質量部	実施例										比較例					
			15	16	17	18	19	20	21	8	9	10	11	12	13	14	配合内容	
			75	50	25	80	—	80	—	75	50	25	80	—	80	—		
混練の第一段階		乳化重合SBR-A *1	25	50	75	—	80	—	80	25	50	75	—	80	—	80		
		溶液重合SBR-B *10	—	—	—	20	20	—	—	—	—	—	20	20	—	—		
		天然ゴム *11	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	20		
		無変性BR *12	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
		カーボンブラック N220 *2	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
		シリカ *3	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0		
		シランカップリング剤 Si75 *4	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30		
		アロマティックオイル	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		
		ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
		老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—		
混練の最終段階		混練方法Aによる 1, 3-ジフェニルグアニジン *6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		混練方法Bによる 1, 3-ジフェニルグアニジン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—		
		老化防止剤TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
		1, 3-ジフェニルグアニジン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		
		加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
		加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
		シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 1, 3-ジフェニルグアニジンを加えるまでの 時間 (秒)	90	90	90	90	90	90	90	—	—	—	—	—	—	—		
		1, 3-ジフェニルグアニジンを加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)	130	130	130	130	130	130	130	—	—	—	—	—	—	—		
加硫物性		低発熱性 (tan δ 指数)	135	132	125	142	148	145	152	100	100	100	110	111	114	114		

[注]

* 2 ~ * 10 のいずれも第1表及び第2表と同じである。

[0052] 実施例 22～29 及び比較例 15～18

第 4 表に示す配合処方及び混練方法により、混練の第一段階において、ゴム成分等、シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、1, 3-ジフェニルグアニジンを加えるまでの時間（秒）及び 1, 3-ジフェニルグアニジンを加えたときのゴム組成物の温度（℃）を第 4 表になるように調整して、又は混練の第一段階において 1, 3-ジフェニルグアニジンを加えないで、バンバリーミキサーで混練し、12 種類のゴム組成物を調製した。得られた 12 種類のゴム組成物の低発熱性（ $\tan \delta$ 指数）を上記の方法により評価した。結果を第 4 表に示す。

[0053]

[表4]

第4表

配合内容	質量部	実施例								比較例			
		22	23	24	25	26	27	28	29	15	16	17	18
混練の第一段階	乳化重合SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	溶液重合SBR-D *14	68.75	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 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	シリカ *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	シランカップリング剤 Si75 *4	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—
	シランカップリング剤 NXT *15	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—
	シランカップリング剤 NXT-Z *16	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—
	シランカップリング剤 *17	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5
	アロマトニックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
	老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
	混練方法Aによる 1, 3-ジフェニルグアニジン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—
	混練方法Bによる 1, 3-ジフェニルグアニジン *6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ステアリン酸	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—
	老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—
混練の最終段階	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	3.0
	1, 3-ジフェニルグアニジン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	加硫促進剤CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 1, 3-ジフェニルグアニジンを加えるまでの 時間 (秒)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	—	—	—	—
	130	130	130	130	130	130	130	130	130	—	—	—	—
	130	125	122	138	138	126	124	145	100	115	110	112	

[注]

* 1 ~ * 9 のいずれも第 1 表と同じである。

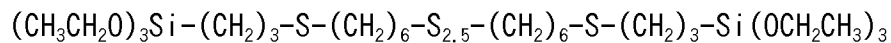
* 1 3 : J S R 株式会社製、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、商品名「# 1 7 1 2」

* 1 4 : 旭化成株式会社製、溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、商品名「タフデン 3 8 3 5」

* 1 5 : 3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン Momentive Performance Materials社製、商品名「NXTシラン」(登録商標)

* 1 6 : 上記化学式 (VII) で表されるシランカップリング剤、Momentive Performance Materials社製、商品名「NXT-Z」(登録商標)

* 1 7 : 製造例 1 で得られた下記平均組成式で表されるシランカップリング剤



* 1 8 : 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式会社製、商品名「ノクセラーCZ」

[0054] 実施例 30 及び 31 並びに比較例 19 ~ 21

第5表に示す配合処方及び混練方法により、混練の第一段階において、ゴム成分等、シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、グアニジン類を加えるまでの時間(秒)及びグアニジン類を加えたときのゴム組成物の温度(°C)を第5表になるように調整して、又は混練の第一段階においてグアニジン類を加えないで、バンバリーミキサーで混練し、5種類のゴム組成物を調製した。得られた5種類のゴム組成物の低発熱性(tan δ 指数)を上記の方法により評価した。なお、比較のため、実施例 22 及び比較例 15 を再掲した。結果を第5表に示す。

[0055]

[表5]

第5表

配合内容		質量部	実施例				比較例			
			22	30	31		15	19	20	21
混練の第一段階	乳化重合SBR-C *13		68.75	68.75	68.75		68.75	68.75	68.75	68.75
	溶液重合SBR-D *14		68.75	68.75	68.75		68.75	68.75	68.75	68.75
	カーボンブラック N220 *2		10	10	10		10	10	10	10
	シリカ *3		80	80	80		80	80	80	80
	シランカップリング剤 Si75 *4		6.5	6.5	6.5		6.5	6.5	6.5	6.5
	アロマトニックオイル		5.0	5.0	5.0		5.0	5.0	5.0	5.0
	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6PPD *5		1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0
	1, 3-ジフェニルジアニジン *6		1.0	—	—		—	—	—	—
	混練方法 Aによる		—	1.0	—		—	—	—	—
混練の最終段階	1-オ-トリルビグアニド *20		—	—	1.0		—	—	—	—
	1, 3-ジフェニルジアニジン *6		—	—	—		—	1.0	—	—
	1, 3-ジ-オ-トリルグアニジン *19		—	—	—		—	—	1.0	—
	1-オ-トリルビグアニド *20		—	—	—		—	—	—	1.0
	ステアリン酸		—	—	—		—	—	—	—
	老化防止剤6PPD *5		—	—	—		—	—	—	—
	亜鉛華		3.0	3.0	3.0		3.0	3.0	3.0	3.0
	1, 3-ジフェニルジアニジン *6		1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤MBTS *8		0.8	0.8	0.8		0.8	0.8	0.8	0.8
	加硫促進剤CBS *18		1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5
シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、グアニジン類を加えるまでの時間 (秒)	硫黄		1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5
			90	90	90		—	0	0	0
			130	130	130		—	65	65	65
加硫物性	グアニジン類を加えたときのゴム組成物の温度 (℃)		130	130	130		100	103	104	102
	低発熱性 (tan δ 指数)		130	128	124		—	—	—	—

[注]

*2～*8のいずれも第1表と同じであり、*13、*14及び*18は第4表と同じである。

*19： 大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーDT」

*20： 大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーBG」

[0056] 実施例32～195及び比較例22～68

第6表～第32表に示す配合処方及び混練方法により、実施例1～31及び比較例1～21と同様に、混練の第一段階において、ゴム成分等、シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、加硫促進剤(D)を加えるまでの時

間（秒）及び加硫促進剤（D）を加えたときのゴム組成物の温度（℃）を第6表～第32表になるように調整して、又は混練の第一段階において加硫促進剤（D）を加えないで、バンバリーミキサーで混練し、211種類のゴム組成物を調製した。得られた211種類のゴム組成物の低発熱性（ $\tan \delta$ 指数）を上記の方法により評価した。なお、比較のため、実施例及び比較例の一部を再掲した。結果を第6表～第32表に示す。

[0057] [表6]

第6表	質量部	実施例						比較例					
		32	33	34	35	36	37	1	2	3	22	23	6
配合内容	乳重合SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック N220 *2	10	10	10	—	10	10	10	10	10	10	10	—
	シリカ *3	50	50	50	60	50	50	50	50	50	50	50	60
	シランカップリング剤 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	—	4.0	4.0	4.0	4.8
	アロマティックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	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
	老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	1.0	1.0
	混練方法Aによる N-シクロヘキシル-2-ベンゾ チアゾリルスルフェニアミド *18	1.0	0.3	1.5	1.0	0.1	2.5	—	—	—	—	—	—
	混練方法Bによる N-シクロヘキシル-2-ベンゾ チアゾリルスルフェニアミド *18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	—
	ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	2.0	—	—
混練の最終段階	老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	—	—
	老化防止剤TMDQ *7	1.0	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	1,3-ジフェニルグアエジン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリル スルフェニアミドを加えるまでの時間（秒）	90	90	90	90	90	90	—	—	—	0	0	—
	1-N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリル スルフェニアミドを加えたときの ゴム組成物の温度（℃）	130	130	130	130	130	130	—	—	—	70	70	—
	加硫物性	130	127	131	135	117	129	100	101	104	105	104	102

[注]

*1～*18のいずれも第1表～第5表と同じである。

[0058]

[表7]

第7表

質量部		実施例												比較例	
		32	38	39	40	41	42	43	44	45	1	7			
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—	100	—	
		溶液重合SBR-B *10	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—	100	—	
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
		シリカ *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
		シランカップリング剤 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
		アロマティックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
		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	2.0	
		老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		混練方法Aによる N-シクロヘキシル-2-ベンゾ チアゾリルスルフェニアミド *18	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	
		混練方法Bによる N-シクロヘキシル-2-ベンゾ チアゾリルスルフェニアミド *18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
配合内容	混練の最終段階	ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		老化防止剤TMDQ *7	1.0	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
		1, 3-ジフェニルグアニジン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
		加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
		シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリル スルフェニアミドを加えるまでの時間 (秒)	90	90	60	30	60	120	120	90	60	—	—	—	
		N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリル スルフェニアミドを加えたときの ゴム組成物の温度 (℃)	130	145	120	95	130	130	145	130	120	—	—	—	
加硫物性	130	133	124	121	127	129	135	131	127	100	102	102			

[注]

* 1 ~ * 18 のいずれも第1表~第5表と同じである。

[0059]

[表8]

第8表

質量部	実施例										比較例				
	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	15	16	17	18	19
配合内容	乳化重合SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	溶液重合SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	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 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	シリカ *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	シランカップリング剤 Si75 *4	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—	6.5	—	—	—	—
	シランカップリング剤 NXT *15	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—	6.5	—	—	—
	シランカップリング剤 NXT-Z *16	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—	6.5	—	—
	シランカップリング剤 *17	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—	6.5	—
	アロマティックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
配合内容	老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	混練方法Aによる N-シクロヘキシル-2-ベンゾ チアゾリルスルフェニアミド *18	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—
	混練方法Bによる N-シクロヘキシル-2-ベンゾ チアゾリルスルフェニアミド *18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ステアリン酸	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	—
	老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	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	3.0	3.0	3.0
	1,3-ジブチルゲルゲン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	加硫促進剤CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫物性	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリル スルフェニアミドを加えるまでの時間 (秒)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	—	—	—	—	—
	1 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリル スルフェニアミドを加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	—	—	—	—	—
	低発熱性 (tan δ 指数)	124	125	120	134	130	128	124	139	139	100	115	110	112	112

[注]

* 1 ~ * 18 のいずれも第 1 表 ~ 第 5 表と同じである。

[0060]

[表9]

第9表

質量部		実施例		比較例			
		46	54	15	24	25	
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-C *13					
		68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	
		溶液重合SBR-D *14					
		68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	
		カーボンブラック N220 *2					
		10	10	10	10	10	
		シリカ *3					
		80	80	80	80	80	
		シランカップリング剤 Si75 *4					
		6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
		アロマティックオイル					
		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
		ステアリン酸					
		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
		老化防止剤6PPD *5					
		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェニアミド *18					
		1.0	—	—	—	—	
N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェニアミド *9							
—	1.0	—	—	—			
N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェニアミド *18							
—	—	—	1.0	—			
N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェニアミド *9							
—	—	—	—	1.0			
配合内容	混練の最終段階	ステアリン酸					
		—	—	—	—	—	
		老化防止剤6PPD *5					
		—	—	—	—	—	
		亜鉛華					
		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
		1, 3-ジフェニルグアニジン *6					
		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		加硫促進剤MBTS *8					
		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
		加硫促進剤CBS *18					
		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
		硫黄					
		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
		シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、スルフェニアミド類を加えるまでの時間 (秒)		90	90	—	0
		スルフェニアミド類を加えたときのゴム組成物の温度 (°C)		130	130	—	65
		加硫物性		124	123	100	103
		低発熱性 (tan δ 指数)		—	—	104	104

[注]

* 1 ~ * 1 8 のいずれも第 1 表 ~ 第 5 表と同じである。

[0061]

[表10]

第10表

質量部		実施例							比較例					
		55	56	57	58	59	60		1	2	3	26	27	6
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-A *1												
		カーボンブラック N220 *2												
		シリカ *3												
		シランカップリング剤 Si75 *4												
		アロマテックオイル												
		ステアリン酸												
		老化防止剤6PPD *5												
		混練方法Aによる 2-メルカプトベンゾチアゾール *21												
		混練方法Bによる 2-メルカプトベンゾチアゾール *21												
		ステアリン酸												
配合内容	混練の最終段階	老化防止剤6PPD *5												
		老化防止剤TMDQ *7												
		亜鉛華												
		1,3-ジフェニルグアニジン *6												
		加硫促進剤MBTS *8												
		加硫促進剤TBBS *9												
		硫黄												
		シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 2-メルカプトベンゾチアゾールを加えるまでの 時間 (秒)												
		2-メルカプトベンゾチアゾールを加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)												
		加硫物性 低発熱性 (tan δ 指数)												

[注]

* 1 ~ * 9 のいずれも第 1 表 ~ 第 5 表と同じである。

* 2 1 : 大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーM-P」

[0062]

[表11]

第11表

質量部		実施例										比較例	
		55	61	62	63	64	65	66	67	68	1	7	
配合内容	混練の第一段階	乳比重合SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		溶液重合SBR-B *10	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—	100
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		シリカ *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		シランカップリング剤 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		アロマティックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		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6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		混練方法Aによる 2-メルカプトベンゾチアゾール *21	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	—	—
		混練方法Bによる 2-メルカプトベンゾチアゾール *21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
配合内容	混練の最終段階	ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		老化防止剤TMDQ *7	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1, 3-ジフェニルグアニジン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 2-メルカプトベンゾチアゾールを加えるまでの 時間 (秒)	90	90	60	30	60	120	120	90	60	—	—
		2-メルカプトベンゾチアゾールを加えたときの ゴム組成物の温度 (℃)	130	145	120	95	130	130	145	130	120	—	—
加硫物性	126	128	124	121	125	127	130	127	125	100	102		

[注]

* 1 ~ * 9 のいずれも第 1 表 ~ 第 5 表と同じであり、* 2 1 は第 1 0 表と同じである。

[0063]

[表12]

第12表

質量部		実施例										比較例			
		69	70	71	72	73	74	75	76	15	16	17	18		
配合内容	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 2-メルカプトベンゾチアゾールを加えるまでの 時間 (秒)	乳化重合SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	
		溶液重合SBR-D *14	68.75	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 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
		シリカ *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
		シランカップリング剤 Si75 *4	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	
		シランカップリング剤 NXT *15	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	
		シランカップリング剤 NXT-Z *16	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	
		シランカップリング剤 *17	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	
		アロマトニックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
		ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	
配合内容	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 2-メルカプトベンゾチアゾールを加えるまでの 時間 (秒)	老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0		
		混練方法Aによる 2-メルカプトベンゾチアゾール *21	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	—	—	—		
		混練方法Bによる 2-メルカプトベンゾチアゾール *21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		ステアリン酸	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—		
		老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	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		
		1, 3-ジフェニルグアニジン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
		加硫促進剤MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8		
		加硫促進剤CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
加硫物性	低発熱性 (tan δ 指数)	90	90	90	90	90	90	90	90	—	—	—			
		130	130	130	130	130	130	130	130	—	—	—			
		125	127	124	138	126	127	125	139	100	115	110			

[注]

*1～*18のいずれも第1表～第5表と同じであり、*21は第10表と同じである。

[0064]

[表13]

第13表		質量部	実施例		比較例		
			69	77	15	28	29
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液重合SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	10	10
		シリカ *3	80	80	80	80	80
		シランカップリング剤 S175 *4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		アロマティックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		2-メルカプトベンゾチアゾール *21	0.6	—	—	—	—
		ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド *8	—	1.0	—	—	—
配合内容	混練の最終段階	2-メルカプトベンゾチアゾール *21	—	—	—	0.6	—
		ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド *8	—	—	—	—	1.0
		ステアリン酸	—	—	—	—	—
		老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—
		亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		1, 3-ジフェニルグアニジン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		加硫促進剤MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		加硫促進剤CRS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		シリカ及びシランカップリング和を加えた後、チアゾール類を加えるまでの時間 (秒)	90	90	—	0	0
加硫物性	低発熱性 (tan δ 指数)	チアゾール類を加えたときのゴム組成物の温度 (°C)	130	130	—	65	65
			125	122	100	105	103

[注]

*1～*18のいずれも第1表～第5表と同じであり、*21は第10表と同じである。

[0065]

[表14]

第14表

質量部	実施例							比較例					
	78	79	80	81	82	83		1	2	3	30	31	6
配合内容	混練の第一段階												
	乳化重合SBR-A *1												
	カーボンブラック N220 *2												
	シリカ *3												
	シランカップリング剤 Si75 *4												
	アロマティックオイル												
	ステアリン酸												
	老化防止剤6PPD *5												
	混練方法Aによる テトラキス(2-エチルヘキシル) チウラムジスルフイド *22												
	混練方法Bによる テトラキス(2-エチルヘキシル) チウラムジスルフイド *22												
配合内容	混練の最終段階												
	ステアリン酸												
	老化防止剤6PPD *5												
	老化防止剤TMDQ *7												
	亜鉛華												
	1,3-ジフェニルグアニジン *6												
	加硫促進剤MBTS *8												
	加硫促進剤TBBS *9												
	硫黄												
	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラム ジスルフイドを加えるまでの時間 (秒)												
加硫物性	テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラム ジスルフイドを加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)												
	低発熱性 (tan δ 指数)												

[注]

* 1 ~ * 9 のいずれも第 1 表 ~ 第 5 表と同じである。

* 2 2 : 大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラー T O T - N」

[0066]

[表15]

第15表

質量部		実施例											比較例	
		78	84	85	86	87	88	89	90	91	1	7		
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	—	—	—	100	—	
		溶液重合 SDR-B *10	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—	100	
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
		シリカ *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
		シランカップリング剤 S175 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
		アロマティックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
		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6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		混練方法Aによる テトラキス(2-エチルヘキシル) チウラムジスルフイド *22	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	
		混練方法Bによる テトラキス(2-エチルヘキシル) チウラムジスルフイド *22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
配合内容	混練の最終段階	ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		老化防止剤TMDQ *7	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
		1, 3-ジブチルアミン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
		加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
		シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラム ジスルフイドを加えるまでの時間 (秒)	90	90	60	30	60	120	120	90	60	—	—	
		テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラム ジスルフイドを加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)	130	145	120	95	130	130	145	130	120	—	—	
加硫物性	低発熱性 (tan δ 指数)	128	131	124	123	127	128	131	131	127	100	102		

[注]

*1 ~ *10 のいずれも第1表 ~ 第5表と同じであり、*22 は第14表と同じである。

[0067]

[表16]

第16表

配合内容	質量部	実施例								比較例			
		92	93	94	95	96	97	98	99	15	16	17	18
混練の第一段階	乳化重合SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	溶液重合SBR-D *14	68.75	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 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	シリカ *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	シランカップリング剤 Si75 *4	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—
	シランカップリング剤 NXT *15	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—
	シランカップリング剤 NXT-Z *16	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—
	シランカップリング剤 *17	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5
	アロマトニックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
混練の最終段階	老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
	混練方法Aによる テトラキス(2-エチルヘキシル) チウラムジスルフイド *22	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—
	混練方法Bによる テトラキス(2-エチルヘキシル) チウラムジスルフイド *22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ステアリン酸	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—
	老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	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	3.0
	1, 3-ジフェニルグアニジン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	加硫促進剤CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
配合内容	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラム ジスルフイドを加えるまでの時間 (秒)	90	90	90	90	90	90	90	90	—	—	—	—
	テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラム ジスルフイドを加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)	130	130	130	130	130	130	130	130	—	—	—	—
	加硫物性 低発熱性 (tan δ 指数)	130	128	126	140	133	130	126	143	100	115	110	112

[注]

*2～*18のいずれも第1表～第5表と同じであり、*22は第14表と同じである。

[0068]

[表17]

第17表 質量部		実施例		比較例			
		92	100	15	32	33	
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液重合SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	10	10
		シリカ *3	80	80	80	80	80
		シランカップリング剤 Si75 *4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		アロマティックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		混練方法 Aによる	1.0	—	—	—	—
		テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフイド *22	—	1.0	—	—	—
	混練の最終段階	テトラベンジルチウラムジスルフイド *23	—	—	—	1.0	—
		テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフイド *22	—	—	—	—	—
		テトラベンジルチウラムジスルフイド *23	—	—	—	—	1.0
		ステアリン酸	—	—	—	—	—
		老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—
シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、チウラム類を加えるまでの時間 (秒)	亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	1,3-ジブフェニルグアニジン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	加硫促進剤MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
チウラム類を加えたときのゴム組成物の温度 (°C)	加硫促進剤CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	90	90	—	0	0		
加硫物性	低発熱性 (tan δ 指数)	130	131	100	105	103	

[注]

*2～*18のいずれも第1表～第5表と同じであり、*22は第14表と同じである。

*23： 三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーTBZTD」

[0069]

[表18]

第18表

質量部		実施例						比較例						
		101	102	103	104	105	106	1	2	3	34	35	6	
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-A *1												
		カーボンブラック N220 *2												
		シリカ *3												
		シランカップリング剤 Si75 *4												
		アロマティックオイル												
	混練の第二段階	ステアリン酸												
		老化防止剤6PPD *5												
		混練方法Aによる N, N'-ジエチルチオ尿素 *24												
		混練方法Bによる N, N'-ジエチルチオ尿素 *24												
		ステアリン酸												
	混練の最終段階	老化防止剤6PPD *5												
		老化防止剤TMDQ *7												
		亜鉛華												
		1, 3-ジフェニルグアニジン *6												
		加硫促進剤MBTS *8												
加硫物性	加硫促進剤TBBS *9													
	硫黄													
	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 N, N'-ジエチルチオ尿素を加えるまでの 時間 (秒)													
加硫物性	N, N'-ジエチルチオ尿素を加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)													
	低発熱性 (tan δ 指数)													

[注]

* 1 ~ * 9 のいずれも第 1 表と同じである。

* 24 : 大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーE U R」

[0070]

[表19]

第19表

質量部		実施例												比較例	
		101	107	108	109	110	111	112	113	114	1	7			
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	100	—
		溶液重合SBR-B *10	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—	100	
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
		シリカ *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
		シランカップリング剤 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	混練の最終段階	アロマティックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
		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	2.0	
		老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		混練方法Aによる N、N'-ジエチルチオ尿素 *24	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—		
		混練方法Bによる N、N'-ジエチルチオ尿素 *24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
配合内容	混練の最終段階	ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		老化防止剤TMDQ *7	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
		1,3-ジフェニルグアニジン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		
	混練の最終段階	加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
		加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
		シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 N、N'-ジエチルチオ尿素を加えるまでの 時間 (秒)	90	90	60	30	60	120	120	90	60	—	—		
		N、N'-ジエチルチオ尿素を加えたときの ゴム組成物の温度 (℃)	130	145	120	95	130	130	145	130	120	—	—		
加硫物性	低発熱性 (tan δ 指数)	122	125	118	117	121	123	125	125	121	100	102			

[注]

*1～*10のいずれも第1表及び第2表と同じであり、*24は第18表と同じである。

[0071]

[表20]

第20表

質量部		実施例										比較例				
		115	116	117	118	119	120	121	122	15	16	17	18			
配合内容	乳化重合SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
	溶液重合SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	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 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	シリカ *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	シランカップリング剤 Si75 *4	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤 NXT *15	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—	6.5	—	—	—	—
	シランカップリング剤 NXT-Z *16	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—	6.5	—	—	—
	シランカップリング剤 *17	—	—	—	6.5	—	—	—	—	6.5	—	—	—	—	6.5	—
	アロマトニックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
	老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
	混練方法Aによる N, N'-ジエチルチオ尿素 *24	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—
	混練方法Bによる N, N'-ジエチルチオ尿素 *24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	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6PPD *5	—	—	—	—	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	3.0	3.0	3.0	3.0
	1, 3-ジフェニルグアニジン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	加硫促進剤CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 N, N'-ジエチルチオ尿素を加えるまでの 時間 (秒)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	—	—	—	—	
N, N'-ジエチルチオ尿素を加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	—	—	—	—	
加硫物性	124	125	122	128	126	125	124	130	130	130	130	100	115	110	112	
低発熱性 (tan δ 指数)																

[注]

*2～*18のいずれも第1表～第5表と同じであり、*24は第18表と同じである。

[0072]

[表21]

第21表

質量部	実施例				比較例			
	115	123	124		15	36	37	38
乳化重合SBR-C *13	68.75	68.75	68.75		68.75	68.75	68.75	68.75
溶液重合SBR-D *14	68.75	68.75	68.75		68.75	68.75	68.75	68.75
カーボンブラック N220 *2	10	10	10		10	10	10	10
シリカ *3	80	80	80		80	80	80	80
シランカップリング剤 Si75 *4	6.5	6.5	6.5		6.5	6.5	6.5	6.5
アロマトニックオイル	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0	5.0	5.0
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6PPD *5	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0
N,N'-ジエチルチオ尿素 *24	1.0	—	—		—	—	—	—
混練方法 Aによる	—	1.0	—		—	—	—	—
N,N'-ジフェニルチオ尿素 *26	—	—	1.0		—	—	—	—
N,N'-ジエチルチオ尿素 *24	—	—	—		—	1.0	—	—
混練方法 Bによる	—	—	—		—	—	1.0	—
N,N'-ジフェニルチオ尿素 *26	—	—	—		—	—	—	1.0
ステアリン酸	—	—	—		—	—	—	—
老化防止剤6PPD *5	—	—	—		—	—	—	—
亜鉛華	3.0	3.0	3.0		3.0	3.0	3.0	3.0
1,3-ジフェニルジアニジン *6	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤MBTS *8	0.8	0.8	0.8		0.8	0.8	0.8	0.8
加硫促進剤CBS *18	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5
シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 チオ尿素類を加えるまでの時間 (秒)	90	90	90		—	0	0	0
チオ尿素類を加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)	130	130	130		—	65	65	65
加硫 物性	124	121	125		100	105	103	103
低発熱性 (tan δ 指数)								

[注]

*2～*18のいずれも第1表～第5表と同じであり、*24は第18表と同じである。

*25： 三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーTMU」

*26： 大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーC」

[0073]

[表22]

第22表

質量部		実施例						比較例						
		125	126	127	128	129	130	1	2	3	39	40	6	
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	—	10	10	10	10	10	10	10	—
		シリカ *3	50	50	50	60	50	50	50	50	50	50	50	60
		シランカップリング剤 SI75 *4	4.0	4.0	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	—	4.0	4.0	4.0	4.8
		アロマトニックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		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
		老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	1.0
		混練方法Aによる ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 *27	1.0	0.5	2.0	1.0	0.1	3.0	—	—	—	—	—	—
		混練方法Bによる ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 *27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0
		ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	2.0	—
混練の最終段階	老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	—	—	
	老化防止剤TMDQ *7	1.0	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	1, 3-ジフェニルグアニジン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
加硫物性	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛を加えるまでの 時間（秒）	90	90	90	90	90	90	—	—	—	0	0	—	
	ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛を加えたときの ゴム組成物の温度（℃）	130	130	130	130	130	130	—	—	—	70	70	—	
	低発熱性（tan δ 指数）	133	129	132	136	124	132	100	101	104	105	105	102	

[注]

* 1 ~ * 9 のいずれも第 1 表と同じである。

* 2 7 : 大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラー Z T C」

[0074]

[表23]

第23表

配合内容	質量部	実施例	比較例									
		125	131	132	133	134	135	136	137	138	1	7
混練の第一段階	乳化重合SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	—	—	100	—
混練の第一段階	溶液重合SBR-B *10	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—	100
混練の第一段階	カーボンブラック N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
混練の第一段階	シリカ *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
混練の第一段階	シランカップリング剤 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
混練の第一段階	アロマティックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
混練の第一段階	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
混練の第一段階	老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
混練の第一段階	混練方法Aによる ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 *27	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—
混練の第一段階	混練方法Bによる ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 *27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
混練の最終段階	ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
混練の最終段階	老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
混練の最終段階	老化防止剤TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
混練の最終段階	亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
混練の最終段階	1, 3-ジフェニルグアニジン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
混練の最終段階	加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
混練の最終段階	加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
混練の最終段階	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛を加えるまでの 時間 (秒)		90	90	60	30	60	120	120	90	60	—	—
シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛を加えるまでの 時間 (秒)		130	145	120	95	130	130	145	130	120	—	—
加硫物性	低発熱性 (tan δ 指数)	133	136	126	125	131	136	140	138	130	100	102

[注]

*1～*10のいずれも第1表及び第2表と同じであり、*27は第22表と同じである。

[0075]

[表24]

第24表

質量部		実施例										比較例			
		139	140	141	142	143	144	145	146	15	16	17	18		
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液重合SBR-D *14	68.75	68.75	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 N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		シリカ *3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
		シランカップリング剤 Si75 *4	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—
		シランカップリング剤 NXT *15	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—
		シランカップリング剤 NXT-Z *16	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—
		シランカップリング剤 *17	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—
		アロマティックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
配合内容	混練の最終段階	老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		混練方法Aによるジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 *27	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—
		混練方法Bによるジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 *27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		ステアリン酸	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	—
		老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	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	3.0	3.0
		1,3-ジフェニルグアニジン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		加硫促進剤MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		加硫促進剤CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
配合内容	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛を加えるまでの時間 (秒)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	—	—	—	—	
		130	130	130	130	130	130	130	130	130	—	—	—	—	
		130	132	129	141	134	133	130	130	146	100	115	110	112	
加硫物性	低発熱性 (tan δ 指数)	130	132	129	141	134	133	130	130	146	100	115	110	112	

[注]

*2～*18のいずれも第1表～第5表と同じであり、*27は第22表と同じである。

[0076]

[表25]

第25表

質量部		実施例		比較例						
		139	147	148	149	15	41	42	43	44
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-C *13	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		溶液重合SBR-D *14	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10
		シリカ *3	80	80	80	80	80	80	80	80
		シランカップリング剤 Si75 *4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		アロマトイックオイル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 *27	1.0	—	—	—	—	—	—	—
		N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛 *28	—	1.0	—	—	—	—	—	—
	混練の第二段階	ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛 *29	—	—	1.0	—	—	—	—	—
		ジメチルジチオカルバミン酸銅 *30	—	—	—	1.0	—	—	—	—
		ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 *27	—	—	—	—	1.0	—	—	—
		N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛 *28	—	—	—	—	—	1.0	—	—
		ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛 *29	—	—	—	—	—	—	1.0	—
		ジメチルジチオカルバミン酸銅 *30	—	—	—	—	—	—	—	1.0
	混練の最終段階	ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—
		老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—	—	—	—
		亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		1, 3-ジフェニルグアニジン *6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		加硫促進剤MBTS *8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		加硫促進剤CBS *18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	配合内容	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、ジチオカルバミン酸塩類を加えるまでの時間 (秒)	90	90	90	90	—	0	0	0
		ジチオカルバミン酸塩類を加えたときのゴム組成物の温度 (°C)	130	130	130	130	—	65	65	65
		加硫物性	130	131	130	126	100	105	106	103
		低発熱性 (tan δ 指数)	—	—	—	—	—	—	—	—
		加硫物性	130	131	130	126	100	105	106	103

[注]

*2～*18のいずれも第1表～第5表と同じであり、*27は第22表と同じである。

*28： 三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーPX」

*29： 三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーPZ」

*30： 三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーTT-CU」

[0077]

[表26]

第26表

質量部	実施例							比較例					
	150	151	152	153	154	155		1	2	3	4	5	6
配合内容	乳化重合SBR-A *1												
	カーボンブラック N220 *2												
	シリカ *3												
	シランカップリング剤 SI75 *4												
	アロマテックオイル												
	ステアリン酸												
	老化防止剤6PPD *5												
	混練方法Aによる イソプロピルキサンテンゲン酸亜鉛 *31												
	混練方法Bによる イソプロピルキサンテンゲン酸亜鉛 *31												
	ステアリン酸												
混練の最終段階	老化防止剤6PPD *5												
	老化防止剤TMDQ *7												
	亜鉛華												
	1,3-ジフェニルグアニジン *6												
	加硫促進剤MBTS *8												
	加硫促進剤TBBS *9												
	硫黄												
	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 イソプロピルキサンテンゲン酸亜鉛を加えるまでの 時間 (秒)												
	イソプロピルキサンテンゲン酸亜鉛を加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)												
	加硫物性 低発熱性 (tan δ 指数)												

[注]

* 1 ~ * 9 のいずれも第 1 表と同じである。

* 3 1 : 大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラー Z I X-O」

[0078]

[表27]

第27表

質量部		実施例												比較例	
		150	156	157	158	159	160	161	162	163	1	7			
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	—	—	100	—			
		溶液重合SBR-B *10	—	—	—	—	—	—	100	100	—	100			
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10			
		シリカ *3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50			
		シランカップリング剤 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0			
	混練方法Aによる イソプロピルキサンテン酸亜鉛 *31	アロマティックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30			
		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			
		老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
		混練方法Aによる イソプロピルキサンテン酸亜鉛 *31	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—			
		混練方法Bによる イソプロピルキサンテン酸亜鉛 *31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
混練の最終段階	ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	老化防止剤TMDQ *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0				
	亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5				
	1, 3-ジブフェニルグアニジン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6				
加硫促進剤MBTS *8	加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0				
	加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6				
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5				
シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 イソプロピルキサンテン酸亜鉛を加えるまでの 時間（秒）		90	90	60	30	60	120	120	90	60	—				
イソプロピルキサンテン酸亜鉛を加えたときの ゴム組成物の温度（℃）		130	145	120	95	130	130	145	130	120	—				
加硫物性	低発熱性（tan δ 指数）	121	123	120	119	121	122	123	122	122	100				
											102				

[注]

*1 ~ *10のいずれも第1表及び第2表と同じであり、*31は第26表と同じである。

[0079]

[表28]

第28表

配合内容		質量部	実施例										比較例			
			164	165	166	167	168	169	170	171	15	16	17	18		
混練の第一段階	乳化重合SBR-C *13		68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	
	溶液重合SBR-D *14		68.75	68.75	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 N220 *2		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	シリカ *3		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	シランカップリング剤 Si75 *4		6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—	—	—	—	—	
	シランカップリング剤 NXT *15		—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—	—	—	—	
	シランカップリング剤 NXT-Z *16		—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—	—	—	
	シランカップリング剤 *17		—	—	—	6.5	—	—	—	6.5	—	—	—	—	6.5	
	アロマティックオイル		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	ステアリン酸		2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	
混練の最終段階	老化防止剤6PPD *5		1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	
	混練方法Aによる イソプロピルキサンテンゲン酸亜鉛 *31		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	
	混練方法Bによる イソプロピルキサンテンゲン酸亜鉛 *31		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ステアリン酸		—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	
	老化防止剤6PPD *5		—	—	—	—	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	3.0	3.0	
	1,3-ジフェニルグアニジン *6		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	加硫促進剤MBTS *8		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	加硫促進剤CBS *18		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
配合内容	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 イソプロピルキサンテンゲン酸亜鉛を加えるまでの 時間 (秒)		90	90	90	90	90	90	90	90	90	—	—	—	—	
	イソプロピルキサンテンゲン酸亜鉛を加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)		130	130	130	130	130	130	130	130	130	—	—	—	—	
	加硫物性		123	125	121	130	124	125	121	133	100	115	110	112	112	

[注]

*2～*18のいずれも第1表～第5表と同じであり、*31は第26表と同じである。

[0080]

[表29]

第29表

質量部		実施例							比較例						
		172	173	174	175	176	177	45	46	47	48	49	50		
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	—	10	10	10	10	10	10	10	—	
		シリカ *32	50	50	50	60	50	50	50	50	50	50	50	60	
		シランカップリング剤 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	—	4.0	4.0	4.0	4.8	
		アロマテックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
		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	
		老化防止剤6PPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	1.0	1.0	
		混練方法Aによる 1, 3-ジフェニルグアニジン *6	1.0	0.3	1.5	1.0	0.1	2.5	—	—	—	—	—	—	
		混練方法Bによる 1, 3-ジフェニルグアニジン *6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	
		ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—	
配合内容	混練の最終段階	老化防止剤6PPD *5	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	—	—		
		老化防止剤TMDQ *7	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
		1, 3-ジフェニルグアニジン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		
		加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
		加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
		シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 1, 3-ジフェニルグアニジンを加えるまでの 時間 (秒)	90	90	90	90	90	90	—	—	—	0	0	—	
		1, 3-ジフェニルグアニジンを加えたときの ゴム組成物の温度 (℃)	130	130	130	130	130	130	—	—	—	70	70	—	
		加硫物性	142	137	140	146	126	137	100	101	105	107	112	104	

[注]

* 1 ~ * 9 のいずれも第 1 表と同じである。

* 3 2 : 東ソー・シリカ株式会社製、商品名「ニップシール K Q」、BET 比表面積 $240 \text{ m}^2/\text{g}$

[0081]

[表30]

第30表		質量部	実施例						比較例					
			178	179	180	181	182	183	51	52	53	54	55	56
配合内容	混練の第一段階	乳化重合SBR-A *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		カーボンブラック N220 *2	10	10	10	—	10	10	10	10	10	10	10	—
		シリカ *33	50	50	50	60	50	50	50	50	50	50	50	60
		シランカップリング剤 Si75 *4	4.0	4.0	4.0	4.8	4.0	4.0	4.0	—	4.0	4.0	4.0	4.8
		アロマテックオイル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	混練の最終段階	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
		老化防止剤GPPD *5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	1.0	1.0
		混練方法Aによる 1, 3-ジフェニルグアアニジン *6	1.0	0.3	1.5	1.0	0.1	2.5	—	—	—	—	—	—
		混練方法Bによる 1, 3-ジフェニルグアアニジン *6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	—
		ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—
加硫物性	混練の第一段階	老化防止剤GPPD *5	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	—	—
		老化防止剤TMDQ *7	1.0	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1, 3-ジフェニルグアアニジン *6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		加硫促進剤MBTS *8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	混練の最終段階	加硫促進剤TBBS *9	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 1, 3-ジフェニルグアアニジンを加えるまでの 時間 (秒)	90	90	90	90	90	90	—	—	—	0	0	—
		1, 3-ジフェニルグアアニジンを加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)	130	130	130	130	130	130	—	—	—	70	70	—
		加硫物性 低発熱性 (tan δ 指数)	130	125	130	135	115	130	100	100	104	104	108	101

[注]

* 1 ~ * 9 のいずれも第 1 表と同じである。

* 3 3 : 東ソー・シリカ株式会社製、商品名「ニップシールNS」、BE
T比表面積 160 m²/g

[0082]

[表31]

第31表

質量部	実施例								比較例							
	184	185	186	187	188	189			57	58	59	60	61	62		
配合内容	混練の第一段階															
	乳化重合SBR-A *1															
	カーボンブラック N220 *2															
	シリカ *34															
	シランカップリング剤 SI75 *4															
	アロマティックオイル															
	ステアリン酸															
	老化防止剤6PPD *5															
	混練方法Aによる 1, 3-ジフェニルグアニジン *6															
	混練方法Bによる 1, 3-ジフェニルグアニジン *6															
配合内容	混練の最終段階															
	ステアリン酸															
	老化防止剤6PPD *5															
	老化防止剤TMDQ *7															
	亜鉛華															
	1, 3-ジフェニルグアニジン *6															
	加硫促進剤MBTS *8															
	加硫促進剤TBBS *9															
	硫黄															
	シリカ及びシランカップリング剤を加えた後、 1, 3-ジフェニルグアニジンを加えるまでの 時間 (秒)															
加硫物性	低発熱性 (tan δ 指数)															
	低発熱性 (tan δ 指数)															

[注]

* 1 ~ * 9 のいずれも第 1 表と同じである。

* 3 4 : 東ソー・シリカ株式会社製、商品名「ニップシールNA」、BE
T比表面積 135 m²/g

[0083]

[表32]

第32表

質量部		実施例		比較例																	
190	191	192	193	194	195	63	64	65	66	67	68										
配合内容		混練の第一段階																			
		乳重合SBR-A *1																			
		カーボンブラック N220 *2																			
		シリカ *35																			
		シランカップリング剤 Si75 *4																			
		アロマティックオイル																			
		ステアリン酸																			
		老化防止剤6PPD *5																			
		混練方法Aによる 1, 3-ジフェニルジアニジン *6																			
		混練方法Bによる 1, 3-ジフェニルジアニジン *6																			
混練の最終段階		ステアリン酸																			
		老化防止剤6PPD *5																			
		老化防止剤TMDQ *7																			
		亜鉛華																			
		1, 3-ジフェニルジアニジン *6																			
		加硫促進剤MBTS *8																			
		加硫促進剤TBBS *9																			
		硫黄																			
		シリカ及びジランカップリング剤を加えた後、 1, 3-ジフェニルジアニジンを加えるまでの 時間(秒)																			
		1, 3-ジフェニルジアニジンを加えたときの ゴム組成物の温度 (°C)																			
加硫物性		113	106	111	114	106	111	100	101	100	100										
低発熱性 (tan δ 指数)		90	90	90	90	90	90	—	—	70	70										
		130	130	130	130	130	130	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
		—	—	—	—																

[注]

* 1 ~ * 9 のいずれも第 1 表と同じである。

* 35: 東ソー・シリカ株式会社製、商品名「ニップシールER」、BET
比表面積 95 m²/g

[0084] 第 1 表 ~ 第 32 表より明らかなように、実施例 1 ~ 195 のゴム組成物の
それぞれは、比較例 1 ~ 68 中の対比すべきゴム組成物と比較して、いずれ

も低発熱性（ $\tan \delta$ 指数）が良好であった。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明のゴム組成物の製造方法は、シランカップリング剤のカップリング機能の活性低減を好適に抑制し、カップリング機能の活性をさらに高めて、低発熱性に優れたゴム組成物を得ることができるので、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の各部材、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

- [請求項1] 天然ゴム及び合成ジエン系ゴムから選ばれる少なくとも1種からなるゴム成分（A）、無機充填材（B）を含む充填材、シランカップリング剤（C）並びに加硫促進剤（D）を含むゴム組成物の製造方法であって、該ゴム組成物を複数段階で混練し、混練の第一段階で、該ゴム成分（A）、該無機充填材（B）の全部又は一部、及び該シランカップリング剤（C）の全部又は一部を混練りした後、該第一段階の途中で該加硫促進剤（D）を加えて更に混練することを特徴とするゴム組成物の製造方法。
- [請求項2] 前記加硫促進剤（D）が、グアニジン類、スルフェンアミド類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類、チオウレア類及びキサントゲン酸塩類から選ばれる少なくとも1種の加硫促進剤である請求項1に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項3] 前記第一段階において、前記ゴム組成物の温度が130～180℃に到達したときに前記加硫促進剤（D）を加える請求項1又は2に記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項4] 前記第一段階において、該ゴム成分（A）、該無機充填材（B）の全部又は一部、及び該シランカップリング剤（C）の全部又は一部を加えた後、該第一段階の途中で該加硫促進剤（D）を加えるまでの時間が10～180秒である請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。
- [請求項5] 前記シランカップリング剤（C）が、下記一般式（I）～（IV）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1～4のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

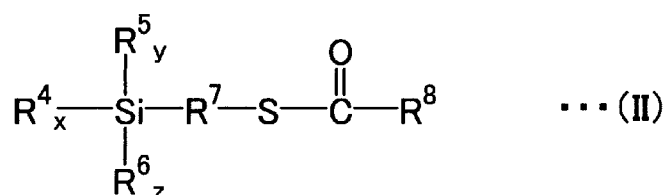
[化1]



（式中、R¹は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々

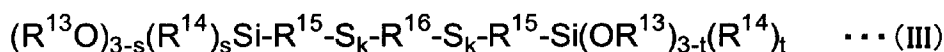
炭素数 1～8 の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、炭素数 2～8 の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基又は水素原子であり、 R^2 は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数 1～8 の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、 R^3 は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数 1～8 の直鎖もしくは分枝のアルキレン基である。 a は平均値として 2～6 であり、 p 及び r は同一でも異なってもよく、各々平均値として 0～3 である。但し p 及び r の双方が 3 であることはない。）

[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 $-(OSiR^9R^{10})_h$ ($OSiR^9R^{10}R^{11}$) から選択される一価の基 (R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は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であり、 R^6 は R^4 、 R^5 、水素原子又は $-[O(R^{12}O)_j]_{0.5}-$ 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。) であり、 R^7 は炭素数 1～18 の二価の炭化水素基であり、 R^8 は炭素数 1～18 の一価の炭化水素基である。 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]

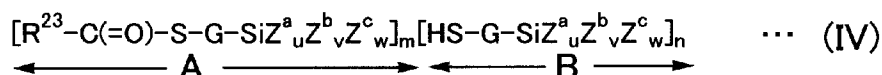


{式中、 R^{13} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々

炭素数 1 ～ 8 の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、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又は水素原子であり、 R^{14} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数 1 ～ 8 の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、 R^{15} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数 1 ～ 8 の直鎖もしくは分枝のアルキレン基である。 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、 $m1$ 、 $m2$ 及び $m3$ は各々平均値として 1 以上 4 未満である。) であり、複数ある k は同一でも異なってもよく、各々平均値として 1 ～ 6 であり、 s 及び t は各々平均値として 0 ～ 3 である。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 ～ 20 の直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、複数ある G は同一でも異なってもよく、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、複数ある Z^a は同一でも異なってもよく、各々二つの珪素原子と結合することのできる官能基であり、且つ $[-O-]_{0.5}$ 、 $[-O-G-]_{0.5}$ 及び $[-O-G-O-]_{0.5}$ から選ばれる官能基であり、複数ある Z^b は同一でも異なってもよく、各々二つの珪素原子と結合することのできる官能基であり、且つ $[-O-G-O-]_{0.5}$ で表される官能基であり、複数ある Z^c は同一でも異なってもよく、各々 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^a$ 、 $R^aC(=O)O-$ 、 $R^aR^bC=NO-$ 、 R^aR^bN- 、 R^a- 及び $HO-G-O-$ (G は上記表記と一致する。) から選ばれる官能基であり、 R

^a及びR^bは各々炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基である。m、n、u、v及びwは、 $1 \leq m \leq 20$ 、 $0 \leq n \leq 20$ 、 $0 \leq u \leq 3$ 、 $0 \leq v \leq 2$ 、 $0 \leq w \leq 1$ 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よく、B部が複数である場合、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よい。}

[請求項6] 前記シランカップリング剤(C)が、上記一般式(1)で表わされる化合物である請求項5に記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項7] 前記無機充填材(B)がシリカである請求項1～6のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項8] 前記充填材中、前記無機充填材(B)が30質量%以上である請求項1～7のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項9] 前記混練の第一段階におけるゴム組成物中の前記加硫促進剤(D)の分子数がシランカップリング剤(C)の分子数の0.1～1.0倍である請求項1～8のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項10] 前記グアニジン類が、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジオートリルグアニジン及び1-オートリルビグアニドから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～9のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項11] 前記スルフェンアミド類が、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及びN-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～9のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項12] 前記チアゾール類が、2-メルカプトベンゾチアゾール及び2-ベンゾチアゾリルジスルフィドから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～9のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項13] 前記チウラム類が、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジ

スルフィド及びテトラベンジルチウラムジスルフィドから選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～9のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項14] 前記チオウレア類が、N，N'－ジエチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、N，N'－ジフェニルチオ尿素及びN，N'－ジメチルチオ尿素から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～9のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項15] 前記ジチオカルバミン酸塩類が、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、N－エチル－N－フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛及びジメチルジチオカルバミン酸銅から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～9のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項16] 前記キサントゲン酸塩類が、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛である請求項1～9のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項17] 前記混練の第一段階におけるゴム組成物に含まれる有機酸化合物中の50モル%以上がステアリン酸である請求項1～16のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

[請求項18] 前記ゴム成分（A）が乳化重合スチレン－ブタジエン共重合体及び天然ゴムから選ばれる少なくとも1種を含み、前記混練の第一段階におけるゴム組成物に含まれる前記有機酸化合物中の50モル%以上が、該乳化重合スチレン－ブタジエン共重合体及び該天然ゴムから選ばれる少なくとも1種に含まれる、ロジン酸及び脂肪酸から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～16のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L7/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36
(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08K5/548(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)

C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08J3/20

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y A	JP 2002-521515 A (Societe de Technologie Michelin), 16 July 2002 (16.07.2002), claims 21, 27, 39; examples & US 6420488 B1 & EP 1115785 A1	1-17 18
Y A	JP 2002-521516 A (Societe de Technologie Michelin), 16 July 2002 (16.07.2002), claims 18, 24, 35; examples & US 2001/0034389 A1 & EP 1102812 A1	1-17 18
Y A	JP 2003-530443 A (Societe de Technologie Michelin), 14 October 2003 (14.10.2003), examples & US 2003/0105242 A1 & EP 1268650 A1	1-17 18



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
28 November, 2011 (28.11.11)

Date of mailing of the international search report
06 December, 2011 (06.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072790

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-523472 A (Societe de Technologie Michelin), 05 August 2003 (05.08.2003), examples & US 2003/0144394 A1 & EP 1268649 A1	1-17 18
Y A	WO 2008/123306 A1 (Bridgestone Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims 1, 2, 4; examples & US 2010/0105805 A1 & EP 2128186 A1	1-16, 18 17
Y A	WO 2008/102513 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), examples & US 2010/0048775 A1	1-17 18
Y	JP 7-165991 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 27 June 1995 (27.06.1995), paragraph [0017] & EP 0643098 A1	1-18
Y	JP 11-263882 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 28 September 1999 (28.09.1999), paragraph [0033] (Family: none)	1-18
Y	WO 1996/30419 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 October 1996 (03.10.1996), examples & EP 0818478 A1	1-18
A	JP 2002-348412 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 04 December 2002 (04.12.2002), entire text & US 2002/0188050 A1 & EP 1260544 A1	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L7/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08K5/548(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（I P C））

Int.Cl. C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08J3/20

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y A	JP 2002-521515 A（ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン） 2002.07.16, 請求項 21, 請求項 27, 請求項 39, 実施例 & US 6420488 B1 & EP 1115785 A1	1-17 18
Y A	JP 2002-521516 A（ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン） 2002.07.16, 請求項 18, 請求項 24, 請求項 35, 実施例 & US 2001/0034389 A1 & EP 1102812 A1	1-17 18

☒ 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

2 8 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

米村 耕一

4 J

3 7 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
Y A	JP 2003-530443 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2003. 10. 14, 実施例 & US 2003/0105242 A1 & EP 1268650 A1	1-17 18
Y A	JP 2003-523472 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2003. 08. 05, 実施例 & US 2003/0144394 A1 & EP 1268649 A1	1-17 18
Y A	WO 2008/123306 A1 (株式会社ブリヂストン) 2008. 10. 16, 請求項 1、請求項 2、請求項 4、実施例 & US 2010/0105805 A1 & EP 2128186 A1	1-16, 18 17
Y A	WO 2008/102513 A1 (横浜ゴム株式会社) 2008. 08. 28, 実施例 & US 2010/0048775 A1	1-17 18
Y	JP 7-165991 A (住友ゴム工業株式会社) 1995. 06. 27, 段落【0017】 & EP 0643098 A1	1-18
Y	JP 11-263882 A (住友ゴム工業株式会社) 1999. 09. 28, 段落【0033】 (ファミリーなし)	1-18
Y	WO 1996/30419 A1 (日本ゼオン株式会社) 1996. 10. 03, 実施例 & EP 0818478 A1	1-18
A	JP 2002-348412 A (住友ゴム工業株式会社) 2002. 12. 04, 全文 & US 2002/0188050 A1 & EP 1260544 A1	1-18