

(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/208537 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 23/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068260
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 20 日(20.06.2016)
- (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 2015-127249 2015 年 6 月 25 日(25.06.2015) 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 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 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, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

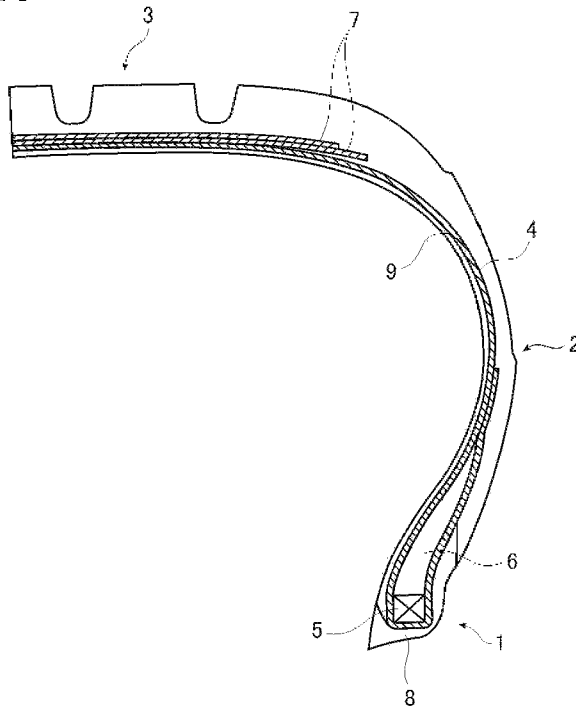
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE OBTAINED USING SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物およびそれを用いる空気入りタイヤ

【図1】



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a rubber composition that gives tires excellent in terms of low heat build-up property and comes to have a high hardness; and a pneumatic tire including a tire tread formed from the rubber composition. The rubber composition according to the present invention comprises a diene-based rubber, silica, and an acid-modified polyolefin having an average particle diameter less than 1,000 μm , the silica being contained in an amount of 1-150 parts by mass per 100 parts by mass of the diene-based rubber and the acid-modified polyolefin being contained in an amount of 1-30 parts by mass per 100 parts by mass of the diene-based rubber. [The average particle diameter is the opening size of a finest sieve through which 50% or more of the particles pass in a sieving method using sieves complying with JIS Z8801:2006.]

(57) 要約: 本発明は、タイヤにしたときに低発熱性に優れ、かつ、硬度が高いゴム組成物および上記ゴム組成物をタイヤトレッドに用いた空気入りタイヤを提供することを課題とする。本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴムと、シリカと、平均粒子径が 1000 μm 未満である酸変性ポリオレフィンとを含有し、上記シリカの含有量が、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して 1~150 質量部であり、上記酸変性ポリオレフィンの含有量が、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して 1~30 質量部である。[JIS Z8801:2006 に準拠した篩を用いたふるい分け法において、通過する粒子が 50 質量%以上となる最小の目開きを平均粒子径とする。]

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物およびそれを用いる空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物およびそれを用いる空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、車両走行時の燃費性能を向上するため、タイヤの転がり抵抗を低減することが求められている。このようななか、タイヤトレッドに使用される「ジエン系ゴムを含有するゴム組成物」にシリカを配合してヒステリシスロス（特に高温時の $\tan \delta$ ）を小さくすることにより低発熱性にし、タイヤの転がり抵抗を低減する方法が知られている。

しかし、シリカはジエン系ゴムとの親和性が低く、また、シリカ同士の凝集性が高いため、ジエン系ゴムに単にシリカを配合してもシリカが分散せず、タイヤの転がり抵抗を低減する効果が十分に得られないという問題があった。

これに対し、シリカと一緒にシランカップリング剤を配合することで、シリカの分散性（以下、「シリカの分散性」を単に「シリカ分散性」とも言う）を向上させる技術が知られている（例えば特許文献1）。なお、特許文献1の実施例では、シランカップリング剤として、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（Si 69：エボニック・デグッサ社製）が用いられている（[0027]）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-017107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、本発明者が特許文献1に開示されるゴム組成物に検討したところ、かかるゴム組成物により得られるタイヤは、低発熱性は改善され

るものの、シランカップリング剤を導入することによって硬度が低下する傾向があることを知見するに至った。すなわち、硬度においては、昨今求められるレベルを必ずしも満足しないことが明らかとなった。

[0005] そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、タイヤにしたときに低発熱性に優れ、かつ、硬度が高いゴム組成物、及び上記ゴム組成物をタイヤトレッドに用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、平均粒子径を特定値未満とした粉末状の酸変性ポリオレフィンを特定量含有させることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0007] (1) ジエン系ゴムと、シリカと、平均粒子径が $1000\mu\text{m}$ 未満である酸変性ポリオレフィンとを含有し、

上記シリカの含有量が、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して $1\sim150$ 質量部であり、

上記酸変性ポリオレフィンの含有量が、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して $1\sim30$ 質量部である、ゴム組成物。

[JIS Z8801:2006に準拠した篩を用いたふるい分け法において、通過する粒子が 50 質量%以上となる最小の目開きを平均粒子径とする。]

(2) 上記酸変性ポリオレフィンが、エチレンおよび α -オレフィンからなる群から選択されるモノマーから形成される繰り返し単位を 2 種以上有する共重合体である、(1)に記載のゴム組成物。

(3) 上記 α -オレフィンが、プロピレン、 1 -ブテンおよび 1 -オクテンからなる群から選択される少なくとも 1 種である、(2)に記載のゴム組成物。

(4) (1)～(3)のいずれかに記載のゴム組成物をタイヤトレッドに用いた空気入りタイヤ。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、タイヤにしたときに低発熱性に優れ、かつ、硬度が高いゴム組成物、及び上記ゴム組成物をタイヤトレッドに用いた空気入りタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]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模式的な部分断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明のゴム組成物、および本発明のゴム組成物を用いた空気入りタイヤについて説明する。

なお、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。

[0011] [ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴムと、シリカと、平均粒子径が1000 μ m未満である酸変性ポリオレフィンとを含有する。

本発明においては、酸変性ポリオレフィンの平均粒子径は、JIS Z 8801：2006に準拠した篩を用いたふるい分け法において、通過する粒子が50質量%以上となる最小の目開きの大きさをいう。

また、上記シリカの含有量は上記ジエン系ゴム100質量部に対して1～150質量部であり、上記酸変性ポリオレフィンの含有量は上記ジエン系ゴム100質量部に対して1～30質量部である。

本発明のゴム組成物は、このような構成をとるため、タイヤにしたときに低発熱性に優れ、かつ、硬度が高いゴム組成物を形成することができたものと考えられる。

[0012] これは、詳細には明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

すなわち、酸変性ポリオレフィンを平均粒子径1000 μ m未満と粒径を小さくして粉末状としたことで、酸変性ポリオレフィンのゴム成分への取り込みが良化し、これに伴い酸変性ポリオレフィンの酸性基と親和性の高いシ

リカもがゴム成分中により均質に分散されたことで、低発熱性（低転がり抵抗性）に優れつつ、高い硬度が得られたものと推測される。

上記効果は、特に酸変性ポリオレフィンを共重合体とした場合に顕著であり、低発熱性（低転がり抵抗性）により一層優れつつ、高い硬度が得られる。

以下に、本発明のゴム組成物が含有する各成分について詳細に説明する。

[0013] [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ず、その具体例としては、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリルーブタジエンゴム（NBR）、芳香族ビニル共役ジエン共重合ゴム〔例えば、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、スチレンーイソプレンゴム、スチレンーブタジエンーイソプレンゴム（SBIIR）、スチレンーイソプレンゴム（SIR）、スチレンーイソプレンーブタジエンゴム（SIBR）〕等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、上記ジエン系ゴムは、上述した各ゴムの末端や側鎖がアミノ基、アミド基、シリル基、アルコキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基等で変成（変性）された誘導体であってもよい。

[0014] 本発明においては、低発熱性とウェットグリップ性能のバランスの観点から、ジエン系ゴムとして芳香族ビニル共役ジエン共重合ゴム（特に、SBR）を10質量%以上含むのが好ましい。

ここで、上記芳香族ビニル共役ジエン共重合ゴムの重量平均分子量は特に限定されないが、上述した観点に加えて、耐摩耗性の観点から、90万～200万であるのが好ましく、100万～180万であるのがより好ましい。なお、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）により標準ポリスチレン換算により測定するものとする。

[0015] また、本発明においては、上記芳香族ビニル共役ジエン共重合ゴムは、

低発熱化を更に図ることができ、また、低発熱性とウェットグリップ性能のバランスの観点から、ジエン系ゴムに10～100質量%含まれていることが好ましく、20～90質量%含まれていることがより好ましい。

[0016] また、本発明においては、上記芳香族ビニルー共役ジエン共重合ゴムは、低発熱性とウェットグリップ性能のバランスの観点から、芳香族ビニルを20～50質量%含み、共役ジエン中のビニル結合量を10～65質量%含むことが好ましい。

[0017] [シリカ]

本発明のゴム組成物が含有するシリカは特に限定されず、タイヤ等の用途でゴム組成物に配合されている従来公知の任意のシリカを用いることができる。

上記シリカとしては、具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0018] また、上記シリカは、シリカの凝集を抑制する観点から、CTAB吸着比表面積が50～300 m²/gであるのが好ましく、80～250 m²/gであるのがより好ましい。

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。

[0019] 本発明においては、上記シリカの含有量は、上記ジエン系ゴム100質量部に対して1～150質量部であり、10～120質量部であるのが好ましく、20～100質量部であるのがより好ましい。

[0020] [酸変性ポリオレフィン]

本発明のゴム組成物が含有する酸変性ポリオレフィン、平均粒子径1000 μm未満の、ポリオレフィンを不飽和カルボン酸で変性した変性重合体である。

ここで、本発明においては、酸変性ポリオレフィンの平均粒子径は、JIS

S Z 8 8 0 1 : 2 0 0 6 に準拠した篩を用いたふるい分け法において、通過する粒子が50質量%以上となる最小の目開きの大きさをいう。

[0021] 本発明においては、低発熱性を良好としつつ、硬度がより良好となる理由から、酸変性ポリオレフィンの平均粒子径は、 $800\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $200\sim700\mu\text{m}$ であることがより好ましい。下限は特に制限されないが、 $100\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0022] 本発明においては、低発熱性により優れ、加工性にも優れるという観点から、エチレンおよび α -オレフィンからなる群から選択されるモノマーから形成される繰り返し単位を少なくとも1種有するポリオレフィンであるのが好ましく、上記 α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテンまたは1-オクテンが挙げられる。なお、ポリオレフィンは、これらの繰り返し単位を有する単独重合体（ホモポリマー）であっても共重合体であってもよい。

本発明においては、低発熱性により優れるとの観点から、エチレンおよび α -オレフィンからなる群から選択されるモノマーから形成される繰り返し単位を2種以上有する共重合体であることが好ましく、少なくともエチレンから形成される繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0023] （ポリオレフィン）

上記酸変性ポリオレフィンの骨格を構成するポリオレフィンとしては、例えば、

ポリプロピレン、ポリブテン、ポリオクテンなどの単独重合体（ホモポリマー）；

プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ヘキセン共重合体、プロピレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン・1-オクテン共重合体、プロピレン・1-デセン共重合体、プロピレン・1,4-ヘキサジエン共重合体、プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、プロピレン・2,5-ノルボルナジエン共重合体、プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、1-オクテン・エチレン共重合

体、１－ブテン・エチレン共重合体、１－ブテン・プロピレン共重合体、１－ブテン・１－ヘキセン共重合体、１－ブテン・４－メチル－１－ペンテン共重合体、１－ブテン・１－オクテン共重合体、１－ブテン・１－デセン共重合体、１－ブテン・１，４－ヘキサジエン共重合体、１－ブテン・ジシクロペンタジエン共重合体、１－ブテン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体、１－ブテン・２，５－ノルボルナジエン共重合体、１－ブテン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体などの２成分系の共重合体；

エチレン・プロピレン・１－ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・１－ヘキセン共重合体、エチレン・プロピレン・１－オクテン共重合体、エチレン・プロピレン・１－オクテン共重合体、エチレン・プロピレン・１，４－ヘキサジエン共重合体、エチレン・プロピレン・１，４－ヘキサジエン共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・５－エチリデンー２－ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・５－エチリデンー２－ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・２，５－ノルボルナジエン共重合体、エチレン・プロピレン・２，５－ノルボルナジエン共重合体、エチレン・プロピレン・５－エチリデンー２－ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・５－エチリデンー２－ノルボルネン共重合体、１－ブテン・エチレン・プロピレン共重合体、１－ブテン・エチレン・１－ヘキセン共重合体、１－ブテン・エチレン・１－オクテン共重合体、１－ブテン・プロピレン・１－オクテン共重合体、１－ブテン・エチレン・１，４－ヘキサジエン共重合体、１－ブテン・プロピレン・１，４－ヘキサジエン共重合体、１－ブテン・エチレン・ジシクロペンタジエン共重合体、１－ブテン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、１－ブテン・エチレン・５－エチリデンー２－ノルボルネン共重合体、１－ブテン・プロピレン・５－エチリデンー２－ノルボルネン共重合体、１－ブテン・エチレン・２，５－ノルボルナジエン共重合体、１－ブテン・プロピレン・２，５－ノルボルナジエン共重合体、１－ブテン・エチレン・５－エチリデンー２－

ルボルネン共重合体、１－ブテン・プロピレン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体のような多成分系の共重合体；などが挙げられる。

[0024] これらのうち、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリオクテン、プロピレン・エチレン共重合体、１－ブテン・エチレン共重合体、１－ブテン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・１－ブテン共重合体、１－オクテン・エチレン共重合体を用いるのが好ましい。

[0025] （不飽和カルボン酸）

一方、上述したポリオレフィンを変性す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、アクリル酸、クロトン酸、メタアクリル酸、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のが好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。

[0026] 上記酸変性ポリオレフィンにおける酸変性量（質量％）は特に限定されないが、通常０．１～１０質量％であり、０．２～５質量％であることが好ましい。

[0027] 上記酸変性ポリオレフィンは、通常行われる方法、例えば、上記ポリオレフィンに、通常行われる条件、例えば、加熱下での攪拌等により不飽和カルボン酸をグラフト重合させる方法で製造してもよく、また市販品を用いてもよい。

市販品としては、例えば、タフマーMA 8 5 1 0（三井化学社製）、MP 0 6 2 0（三井化学社製）などの無水マレイン酸変性プロピレン・エチレン共重合体；タフマーMH 7 0 2 0（三井化学社製）などの無水マレイン酸変性エチレン・１－ブテン共重合体；アドマーQE 0 6 0（三井化学社製）などの無水マレイン酸変性ポリプロピレン；モディックH 5 1 1（三菱化学社製）などの無水マレイン酸変性ポリエチレン；等が挙げられる。

[0028] 本発明においては、上記酸変性ポリオレフィンの含有量は、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して１～３０質量部であり、１～２５質量部であるのが好ましく、３～２０質量部であるのがより好ましい。

[0029] シランカップリング剤

本発明のゴム組成物は、シランカップリング剤を含んでいてもよい。

上記シランカップリング剤は特に限定されず、タイヤ等の用途でゴム組成物に配合されている従来公知の任意のシランカップリング剤を用いることができる。

上記シランカップリング剤としては、具体的には、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、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-トリエ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）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（2-トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、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、3-トリエ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、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス（3-ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの1種または2種以上を事前にオリゴマー化させたものを用いてもよい。

[0030] また、上記以外のシランカップリング剤としては、具体的には、例えば、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、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－プロパンチオールなどの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などの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な
どのチオシアネート系シランカップリング剤；等が挙げられ、これらを1種
単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの1種また
は2種以上を事前にオリゴマー化させたものを用いてもよい。

[0031] これらのうち、補強性改善効果の観点から、ビスー（3－トリエトキシシ
リルプロピル）テトラスルフィドおよび／またはビスー（3－トリエトキシ
シリルプロピル）ジスルフィドを使用することが好ましく、具体的には、例
えば、S i 69 [ビスー（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・デグッサ社製]、S i 75 [ビスー（3－トリエトキシ
シリルプロピル）ジスルフィド；エボニック・デグッサ社製]等が挙げられ
る。

[0032] 上記シランカップリング剤を含有させる場合、その含有量は、上記ジエン
系ゴム100質量部に対して1質量部以上であることが好ましく、1～10
質量部であるのがより好ましい。

また、上記シランカップリング剤の含有量は、上記シリカ100質量部
に対して0.1～20質量部であるのが好ましく、0.5～15質量部である
のがより好ましい。

[0033] [カーボンブラック]

本発明のゴム組成物は、カーボンブラックを含有しているのが好ましい。

上記カーボンブラックとしては、具体的には、例えば、SAF、ISAF
、HAF、FEF、GPE、SRF等のファーネスカーボンブラックが挙げ
られ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、上記カーボンブラックは、ゴム組成物の混合時の加工性等の観点か
ら、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が10～300 m^2/g であるのが好ましく
、20～200 m^2/g であるのがより好ましい。

ここで、 $N_2S A$ は、カーボンブラック表面への窒素吸着量をJIS K 6217-2:2001「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。

[0034] 上記カーボンブラックを含有する場合の含有量は、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、1～100質量部であるのが好ましく、5～80質量部であるのがより好ましい。

[0035] 〔その他の成分〕

本発明のゴム組成物は、上述した成分以外に、炭酸カルシウムなどのフィラー；中空ポリマーなどの化学発泡剤；硫黄等の加硫剤；スルフェンアミド系、グアニジン系、チアゾール系、チオウレア系、チウラム系などの加硫促進剤；酸化亜鉛、ステアリン酸などの加硫促進助剤；ワックス；アロマオイル；パラフェニレンジアミン類（例えば、 N, N' －ジ－2－ナフチル－ p －フェニレンジアミン、 N －1, 3－ジメチルブチル－ N' －フェニル－ p －フェニレンジアミン等）、ケトン－アミン縮合物（例えば、2, 2, 4－トリメチル－1, 2－ジヒドロキノリン等）などのアミン系老化防止剤；可塑剤；等のタイヤ用のゴム組成物に一般的に用いられている各種のその他添加剤を配合することができる。

これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。例えば、ジエン系ゴム100質量部に対して、硫黄は0.5～5質量部、加硫促進剤は0.1～5質量部、加硫促進助剤は0.1～10質量部、老化防止剤は0.5～5質量部、ワックスは1～10質量部、アロマオイルは5～30質量部、それぞれ配合してもよい。

[0036] 〔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、特に限定されず、例えば、上述した各成分を、公知の方法、装置（例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等）を用いて、混練する方法等が挙げられる。本発明のゴム組成物が硫黄または加硫促進剤を含有する場合は、硫黄および加硫促進剤以外の成分を先に高温で混合し、冷却してから、硫黄または加硫促進剤を混合するのが好ま

しい。

本発明においては、酸変性ポリオレフィンを実平均粒子径 1000 μm 未満の粉末状としているため、各成分を混合して混練する際に通常必要とされる酸変性ポリオレフィンの融点以上の温度での加熱を行う必要はない。ジエン系ゴムおよびシリカを混練する際の熱履歴で、他の添加成分と同様、上記粉末状の酸変性ポリオレフィンもゴム成分中に取り込むことができる。また、本発明においては、酸変性ポリオレフィンを実平均粒子径 1000 μm 未満の粉末状としているため、各成分を混合し、後から酸変性ポリオレフィンを混合することもできる。

本発明のゴム組成物は、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。

[0037] [空気入りタイヤ]

本発明の空気入りタイヤ（以下、単に「本発明のタイヤ」ともいう。）は、上述した本発明のゴム組成物を構成（ゴム）部材に用いた空気入りタイヤである。

ここで、本発明のゴム組成物を用いる構成部材は特に限定されないが、例えば、タイヤトレッド部、サイドウォール部、ビード部、ベルト層被覆用、カーカス層被覆用、インナーライナー等が挙げられ、中でも、タイヤトレッド部が好ましい。

図 1 に、本発明のタイヤの実施態様の一例を表すタイヤの模式的な部分断面図を示すが、本発明のタイヤは図 1 に示す態様に限定されるものではない。

[0038] 図 1 において、符号 1 はビード部を表し、符号 2 はサイドウォール部を表し、符号 3 は本発明のゴム組成物から構成されるトレッド部を表す。

また、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、このカーカス層 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。

また、タイヤトレッド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。

また、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。

また、タイヤの内面には、タイヤ内部に充填された空気がタイヤ外部に漏れるのを防止するために、インナーライナー9が配置されている。

[0039] 本発明のタイヤは、例えば、本発明のゴム組成物をタイヤトレッド部に用いた場合、優れた低発熱性と硬度の両立を図ることができ、操縦安定性に優れる。

また、本発明のタイヤは、例えば、本発明のゴム組成物に用いられたジエン系ゴム、加硫または架橋剤、加硫または架橋促進剤の種類およびその配合割合に応じた温度で加硫または架橋し、タイヤトレッド部を形成することにより製造することができる。

実施例

[0040] 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。

[0041] <酸変性ポリオレフィン1～3の調製>

粉碎機を用いて、平均粒子径 $2000\mu\text{m}$ のペレット状の酸変性ポリオレフィン4（タフマーMH7020（市販品）、三井化学社製）を粉碎することで、平均粒子径の異なる粉末状の酸変性ポリオレフィン1～3をそれぞれ調製した。

酸変性ポリオレフィン1～3の平均粒子径はそれぞれ $300\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ であった。平均粒子径の求め方は上述のとおりである。

[0042] <実施例1～4および比較例1～2：ゴム組成物の製造>

下記表に示す成分を同表に示す割合（質量部）で配合した。

具体的には、まず、下記表に示す成分のうち硫黄および加硫促進剤を除く成分を、1.7リットルの密閉式バンバリーミキサーを用いて5分間混練してから放出し、室温まで冷却してマスターバッチを得た。さらに、オープン

ロールを用いて、得られたマスターバッチに硫黄および加硫促進剤を混合して混練し、ゴム組成物を得た。

[0043] <加硫ゴムの製造>

上記のとおり製造したゴム組成物（未加硫）を金型（15 cm×15 cm×0.2 cm）中で、160℃で20分間プレス加硫して加硫ゴムシートを作製した。

得られた加硫ゴムシートについて、以下に示す試験法で物性を評価した。

[0044] <硬度>

作製した加硫ゴムシートについて、JIS K6253-3:2012に準じて、デュロメータ硬さ（タイプA）を20℃で測定して評価した。

測定結果は、比較例1の値を100とする指数で表し、下記表1に示した。この指数が大きいほど、硬度に優れることを意味する。

[0045] <低発熱性（tan δ（60℃））>

作製した加硫ゴムシートについて、粘弾性スペクトロメーター（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tan δ（60℃）を測定することにより低発熱性（転がり抵抗）を評価した。

測定結果は、比較例1の値を100とする指数で表し、下記表1に示した。この指数が小さいほど、低発熱性に優れることを意味する。

[0046]

[表1]

表1		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2	実施例4
S-SBR		80	80	80	80	80	80
BR		20	20	20	20	20	20
酸変性ポリオレフィン1 (共重合体)	平均粒子径: 300 μm		7.5				
酸変性ポリオレフィン2 (共重合体)	平均粒子径: 500 μm			7.5			
酸変性ポリオレフィン3 (共重合体)	平均粒子径: 800 μm				7.5		
酸変性ポリオレフィン4 (共重合体)	平均粒子径: 2000 μm					7.5	
酸変性ポリオレフィン5	平均粒子径: 500 μm						7.5
シラックプリング剤		6	6	6	6	6	6
シリカ		75	75	75	75	75	75
カーボンブラック		5	5	5	5	5	5
酸化亜鉛		3	3	3	3	3	3
ステアリン酸		1	1	1	1	1	1
老化防止剤		1	1	1	1	1	1
オイル		6	6	6	6	6	6
イオウ		2	2	2	2	2	2
含硫黄加硫促進剤(CZ)		1	1	1	1	1	1
加硫促進剤(DPG)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬度(20°C)		100	108	106	104	100	121
Tan δ (60°C)		100	90	86	88	92	100

[0047] 表1に示す各成分は下記のとおりである。

・ S-SBR : 溶液重合スチレンブタジエンゴム、ビニル量70重量%、非油展品 (Nipol NS116、日本ゼオン社製)

・ BR : Nipol BR 1220 (日本ゼオン社製)

・ 上記で調製した酸変性ポリオレフィン1 : 無水マレイン酸変性エチレン

・ 1-ブテン共重合体、平均粒子径300 μm (タフマーMH7020、三井化学社製)

・ 上記で調製した酸変性ポリオレフィン2 : 無水マレイン酸変性エチレン

・ 1-ブテン共重合体、平均粒子径500 μm (タフマーMH7020、三井化学社製)

・ 上記で調製した酸変性ポリオレフィン3 : 無水マレイン酸変性エチレン

・ 1-ブテン共重合体、平均粒子径800 μm (タフマーMH7020、三井化学社製)

・ 酸変性ポリオレフィン4 : 無水マレイン酸変性エチレン・1-ブテン共重合体、平均粒子径2000 μm (タフマーMH7020、三井化学社製)

・ 酸変性ポリオレフィン5 : 酸変性ポリエチレン、平均粒子径500 μm (モディックH511、三菱化学社製)

- ・ シランカップリング剤：S i 6 9（エボニック・デグッサ社製）
- ・ シリカ：湿式シリカ（ニップシールAQ、CTAB吸着比表面積170 m²/g、日本シリカ社製）
- ・ カーボンブラック：ショウブラックN339M（昭和キャボット社製）
- ・ 酸化亜鉛：亜鉛華3種（正同化学工業社製）
- ・ ステアリン酸：ビーズステアリン酸（日本油脂社製）
- ・ 老化防止剤：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）
- ・ オイル：エクストラクト4号S（昭和シェル石油社製）
- ・ イオウ：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）
- ・ 加硫促進剤（DPG）：1，3－ジフェニルグアニジン（サンセラーD－G、三新化学工業社製）

[0048] 表1から分かるように、比較例1、2と実施例1～4との対比から、酸変性ポリオレフィンを使用しない比較例1及び平均粒子径が1000 μ m以上の酸変性ポリオレフィンを使用する比較例2に比べて、平均粒子径が1000 μ m未満の酸変性ポリオレフィンを使用する実施例1～4は、高い硬度を示すことが確認された。

また、実施例1～3と実施例4との対比から、酸変性ポリオレフィンとして単独重合体（ホモポリマー）を用いた実施例4よりも、オレフィン共重合体を用いた実施例1～3の方が、より一層優れた低発熱化を達成できることが確認された。

符号の説明

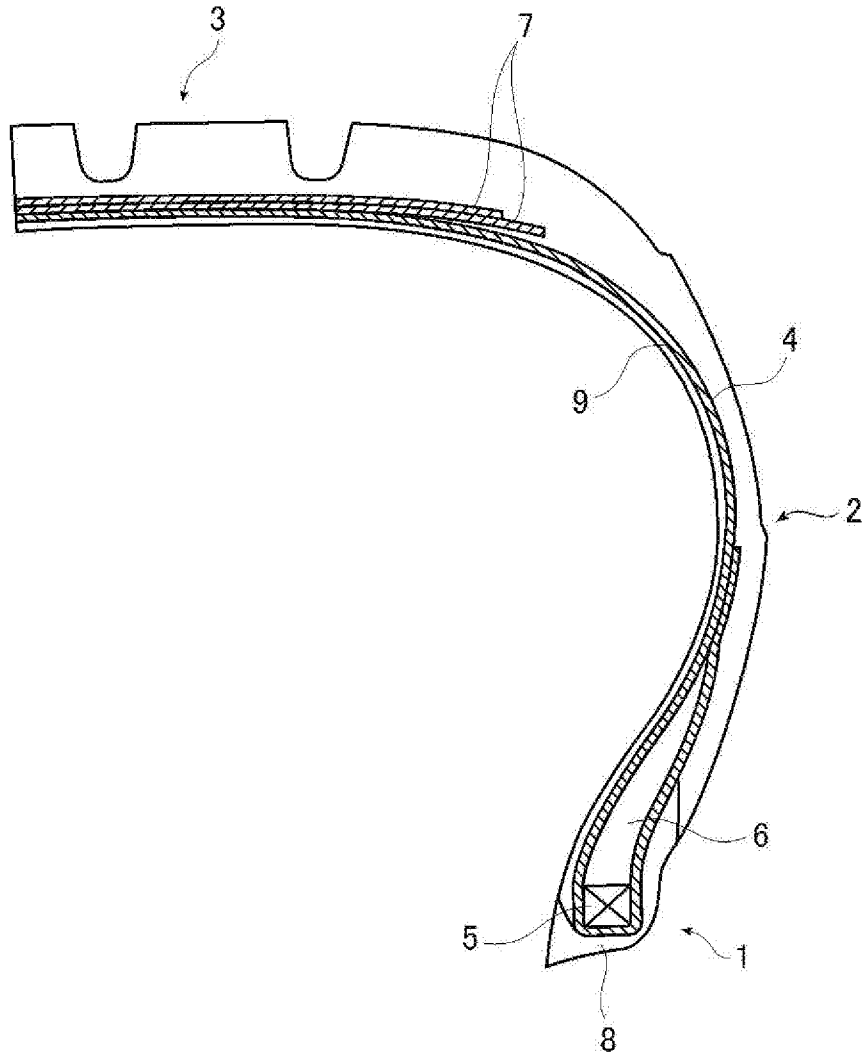
- [0049]
- 1 ビード部
 - 2 サイドウォール部
 - 3 タイヤトレッド部
 - 4 カーカス層

- 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
- 9 インナーライナー

請求の範囲

- [請求項1] ジエン系ゴムと、シリカと、平均粒子径が $1000\mu\text{m}$ 未満である酸変性ポリオレフィンとを含有し、
- 前記シリカの含有量が、前記ジエン系ゴム 100 質量部に対して $1\sim150$ 質量部であり、
- 前記酸変性ポリオレフィンの含有量が、前記ジエン系ゴム 100 質量部に対して $1\sim30$ 質量部である、ゴム組成物。
- [J I S Z 8 8 0 1 : 2 0 0 6 に準拠した篩を用いたふるい分け法において、通過する粒子が 50 質量%以上となる最小の目開きを平均粒子径とする。]
- [請求項2] 前記酸変性ポリオレフィンが、エチレンおよび α -オレフィンからなる群から選択されるモノマーから形成される繰り返し単位を 2 種以上有する共重合体である、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記 α -オレフィンが、プロピレン、 1 -ブテンおよび 1 -オクテンからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項2に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のゴム組成物をタイヤトレッドに用いた空気入りタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(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, C08K3/36, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-155164 A (Bridgestone Corp.), 28 May 2002 (28.05.2002), claims 1, 5, 6; paragraphs [0025], [0026], [0028] (Family: none)	1, 4 2, 3
A	JP 2002-121326 A (Bridgestone Corp.), 23 April 2002 (23.04.2002), claims 1, 6, 10; paragraphs [0019] to [0024] (Family: none)	1-4
A	JP 2001-335664 A (Bridgestone Corp.), 04 December 2001 (04.12.2001), claims 1, 10, 11; paragraph [0024] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 September 2016 (06.09.16)

Date of mailing of the international search report
20 September 2016 (20.09.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068260

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-173557 A (Ube Industries, Ltd.), 21 June 2002 (21.06.2002), claim 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2006-290986 A (Bridgestone Corp.), 26 October 2006 (26.10.2006), claims 1, 2, 4, 10 (Family: none)	1-4

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, C08K3/36(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, C08K3/36, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2002-155164 A (株式会社ブリヂストン) 2002.05.28, [請求項 1], [請求項 5], [請求項 6], 段落[0025], [0026], [0028] (ファミリーなし)	1, 4 2, 3
A	JP 2002-121326 A (株式会社ブリヂストン) 2002.04.23, [請求項 1], [請求項 6], [請求項 10], 段落[0019]-[0024] (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2001-335664 A (株式会社ブリヂストン) 2001.12.04,	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

06.09.2016

国際調査報告の発送日

20.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 勇

4 J

4770

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
	[請求項 1], [請求項 10], [請求項 11], 段落[0024] (ファミリーなし)	
A	JP 2002-173557 A (宇部興産株式会社) 2002. 06. 21, [請求項 1] (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2006-290986 A (株式会社ブリヂストン) 2006. 10. 26, [請求項 1], [請求項 2], [請求項 4], [請求項 10] (ファミリーなし)	1-4