

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



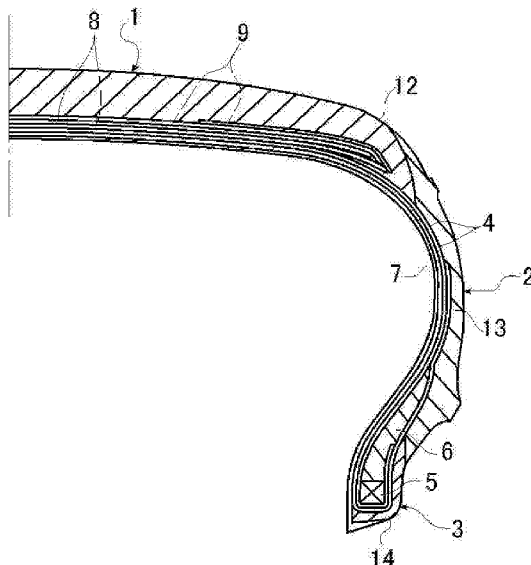
(10) 国際公開番号

WO 2015/147179 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) C08K 5/42 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 5/548 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) B60C 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059405
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 26 日(26.03.2015)
- (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 2014-067050 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014) 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 6 番 1 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 USING SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤ



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a rubber composition which is excellent in terms of the Paine effect and has high modulus, while maintaining high rubber hardness; and a pneumatic tire which uses this rubber composition. The present invention provides: a rubber composition which contains, per 100 parts by mass of a diene rubber, 1-100 parts by mass of carbon black and/or 10-150 parts by mass of a white filler, 0.1-10 parts by mass of a thiol compound having a mercapto group and a sulfonate group, and 1-50 parts by mass of a sulfur-containing compound (other than the thiol compound); and a pneumatic tire which is produced using this rubber composition.

(57) 要約: 本発明は高いゴム硬度を維持しつつ、ペイン効果に優れ、モジュラスが高い、ゴム組成物、これを用いた空気入りタイヤの提供を目的とする。本発明は、ジエン系ゴム 100 質量部に対して、カーボンブラック 1 ~ 100 質量部及び/又は白色充填剤 10 ~ 150 質量部と、メルカプト基及びスルホン酸塩基を有するチオール化合物 0.1 ~ 10 質量部と、含硫黄化合物 (前記チオール化合物を除く。) 1 ~ 50 質量部とを含有するゴム組成物、並びに当該ゴム組成物を用いて製造される空気入りタイヤである。

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物及びこ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及びこれを用いる空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来、ジエン系ゴム及び充填剤を含有するゴム組成物がタイヤ等に使用されている。このようなゴム組成物における充填剤（例えばシリカのような白色充填剤）の分散を高めるため、ポリスルフィド系シランカップリング剤のような含硫黄化合物を使用することが知られている（例えば特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-286897号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、白色充填剤及び含硫黄化合物を含むゴム組成物については、充填剤の分散を向上させペイン効果が低減すると、得られるゴムの硬度やモジュラスが悪化することがあり、高いゴム硬度を維持しつつ、モジュラスとペイン効果とを同時に改善する必要があることを本発明者は見出した。

よって、本発明は、高いゴム硬度を維持しつつ、ペイン効果に優れ、モジュラスが高いゴム組成物、これを用いた空気入りタイヤの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

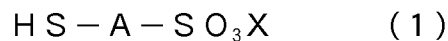
[0005] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ジエン系ゴム、カーボンプラック及び／又は白色充填剤と、含硫黄化合物とを特定の量で含有するゴム組成物に対して、メルカプト基及びスルホン酸塩基を有するチオール化合物を特定の量で使用することによって、高いゴム硬度を維持しつつ、ペイン効果に優れ、モジュラスが高いゴム組成物が得られることを見出し、

本発明を完成させた。

[0006] すなわち、本発明は下記ゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤを提供する。

1. ジエン系ゴム100質量部に対して、カーボンブラック1～100質量部及び／又は白色充填剤10～150質量部と、メルカプト基及びスルホン酸塩基を有するチオール化合物0.1～10質量部と、含硫黄化合物（前記チオール化合物を除く。）1～50質量部とを含有するゴム組成物。

2. 前記チオール化合物が、下記式（1）で表わされる化合物である、上記1に記載のゴム組成物。



[式中、Aは、置換基を有してもよい、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のオキシアルキレン基、又はこれらの組み合わせであり、Xはアルカリ金属である。]

3. 前記含硫黄化合物が、硫黄、含硫黄シランカップリング剤及び含硫黄加硫促進剤からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記1又は2に記載のゴム組成物。

4. 前記白色充填剤がシリカであり、前記含硫黄化合物が少なくとも含硫黄シランカップリング剤を含み、前記含硫黄シランカップリング剤の量が、前記ジエン系ゴム100質量部に対して1～15質量部である、上記1～3のいずれかに記載のゴム組成物。

5. 上記1～4のいずれかに記載のゴム組成物を用いて製造される空気入りタイヤ。

6. 前記ゴム組成物を、キャップトレッド、サイドウォール、ベルト、インナーライナー、カーカス及びビードからなる群から選ばれる少なくとも1種に使用する、上記5に記載の空気入りタイヤ。

発明の効果

[0007] 本発明のゴム組成物及び本発明の空気入りタイヤは、高いゴム硬度を維持しつつ、ペイン効果に優れ、モジュラスが高い。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は本発明の空気入りタイヤの実施形態の一例について、そのタイヤ子午線方向の部分断面を模式的に表す断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明について以下詳細に説明する。

本発明のゴム組成物は、

ジエン系ゴム100質量部に対して、カーボンブラック1～100質量部及び／又は白色充填剤10～150質量部と、メルカプト基及びスルホン酸塩基を有するチオール化合物0.1～10質量部と、含硫黄化合物（前記チオール化合物を除く。）1～50質量部とを含有するゴム組成物である。

[0010] 本発明では、分子内にメルカプト基及びスルホン酸塩基を有するチオール化合物を含有することによって、高いゴム硬度を維持しつつ、ペイン効果に優れ、モジュラスが高いゴム組成物を得ることを可能にした。なお、本発明において、モジュラスは、例えば、室温及び／又は高温でのモジュラスを含む。また、本願明細書において、ゴム硬度、ペイン効果、モジュラスの少なくともいずれかの効果がより優れることを以下「本願発明の効果により優れる」ということがある。

チオール化合物が有するメルカプト基はジエン系ゴムと反応可能であり、このため高いモジュラスが得られると考えられる。

チオール化合物が有するスルホン酸塩基は充填剤（例えばシリカ）への強力な相互作用が可能であり、このため、シランカップリング剤よりも速やかに充填剤と反応して、適度なサイズの充填剤凝集塊を作成することが可能となり、ペイン効果に優れる効果が発現したものと考えられる。また、スルホン酸塩基はスルホン酸基（スルホ基）より酸性が低いので、本願発明に含有されるチオール化合物は、メルカプト基及びスルホン酸基を有する化合物より、例えばジエン系ゴムをゲル化させにくく、ジエン系ゴムのカップリングを促進し、架橋密度を適度に高く保つことができ、高いモジュラスに寄与すると考えられる。なお上記メカニズムは本願発明者の推測であり上記メカニ

ズム以外であっても本願発明の範囲内である。

[0011] 本発明のゴム組成物に含有されるジエン系ゴムは硫黄架橋が可能なものであれば特に限定されない。その具体例としては、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル－ブタジエン共重合ゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（Br-IIR、Cl-IIR）、クロロプレンゴム（CR）などが挙げられる。

[0012] 本発明において、ジエン系ゴムとしては、低発熱性に優れる理由から、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴムを用いることが好ましい。

芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴムとしては、例えば、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、スチレン－イソプレン共重合体ゴムなどが挙げられる。なかでも、耐摩耗性に優れる理由から、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（SBR）であることが好ましい。

[0013] ジエン系ゴムの重量平均分子量は、本発明の効果により優れ、低発熱性に優れるという観点から、200,000～2,500,000であるのが好ましい。本発明において、ジエン系ゴムの重量平均分子量（Mw）は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算により測定するものとする。

ジエン系ゴムはその製造について特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

[0014] ジエン系ゴムはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

ジエン系ゴムの組み合わせは、耐摩耗性に優れるという観点から、SBRとBRとの組合せが好ましい。SBRとBRとの量比（SBR：BR、質量比）は、50～99：50～1とすることができる。

[0015] 本発明のゴム組成物が含有することができるカーボンブラックは特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。カーボンブラックはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

本発明において、カーボンブラックの量は、ジエン系ゴム 100 質量部に対して 1 ～ 100 質量部である。カーボンブラックの量は、本発明の効果により優れ、低発熱性に優れるという観点から、ジエン系ゴム 100 質量部に対して、3 ～ 90 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。

[0016] 本発明のゴム組成物が含有することができる白色充填剤は特に制限されない。例えば、シリカ、炭酸カルシウム、クレー、タルクが挙げられる。白色充填剤はシリカであるのが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

[0017] 本発明のゴム組成物に含有されるシリカは特に限定されない。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。

シリカとしては、例えば、湿式シリカ、乾式シリカ、ヒュームドシリカ、珪藻土などが挙げられる。シリカは、ゴムの補強性の観点から湿式シリカを含むことが好ましい。

[0018] シリカは、本発明の効果により優れ、低発熱性に優れるという観点から、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) 吸着比表面積が 100 ～ 300 m^2/g であることが好ましく、140 ～ 200 m^2/g であることがより好ましい。

ここで、CTAB 吸着比表面積は、シリカがシランカップリング剤との吸着に利用できる表面積の代用特性であり、シリカ表面への CTAB 吸着量を JIS K 6217-3:2001「第 3 部：比表面積の求め方—CTAB 吸着法」にしたがって測定した値である。

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

白色充填剤がシリカである場合、含硫黄化合物が少なくとも含硫黄シランカップリング剤を含むのが、本発明の効果により優れ、低発熱性に優れるという観点から、好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

[0019] 本発明において、白色充填剤の含有量は、ジエン系ゴム 100 質量部に対

して、10～150質量部であり、本発明の効果により優れ、低発熱性に優れるという観点から、20～120質量部であるのが好ましく、40～100質量部であるのがより好ましい。

[0020] 本発明に含有される含硫黄化合物は硫黄原子を有する化合物であれば特に制限されない。含硫黄化合物は、例えば、硫黄、含硫黄シランカップリング剤及び含硫黄加硫促進剤からなる群から選ばれる少なくとも1種であることができる。なお本発明において、含硫黄化合物は後述するチオール化合物を含まない。

[0021] 含硫黄化合物としての硫黄は特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

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

なかでも、本発明の効果により優れ、低発熱性に優れるという観点から、ポリスルフィド系シランカップリング剤が好ましく、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィドがより好ましい。

[0022] 含硫黄加硫促進剤は、硫黄原子を有し、ゴム組成物に使用することができる加硫促進剤であれば特に制限されない。ここで、含硫黄加硫促進剤は含硫

黄加硫促進助剤を含むものとする。含硫黄加硫促進剤としては、例えば、テトラメチ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のようなチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛のようなジチオカルバミン酸塩；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィドのようなチアゾール系化合物；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、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドのようなスルフェンアミド系化合物が挙げられる。

なかでも、本発明の効果により優れ、低発熱性に優れるという観点から、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が好ましい。

含硫黄化合物はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0023] 本発明において、含硫黄化合物の量は、ジエン系ゴム100質量部に対して1～50質量部である。本発明の効果により優れ、低発熱性に優れるという観点から、含硫黄化合物の量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、1.5～25質量部であるのが好ましく、2～20質量部であるのがより好ましく、5～15質量部であるのが更に好ましい。

硫黄の量はジエン系ゴム100質量部に対して0.1～10質量部であるのが好ましい。

含硫黄加硫促進剤の量はジエン系ゴム100質量部に対して0.1～10質量部であるのが好ましい。

含硫黄シランカップリング剤の量は、本発明の効果により優れ、低発熱性に優れるという観点から、ジエン系ゴム100質量部に対して、1～15質量部であるのが好ましく、3～12質量部であるのがより好ましく、4～10質量部であるのが更に好ましい。

[0024] 本発明のゴム組成物に含有されるチオール化合物は、メルカプト基及びスルホン酸塩基を有する化合物であれば特に制限されない。

チオール化合物1分子中のメルカプト基(—SH)は、1～3個であるの

が好ましい。

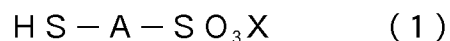
チオール化合物 1 分子中のスルホン酸塩基 ($-\text{SO}_3\text{X}$) は、1～3 個であるのが好ましい。スルホン酸塩基は例えば $-\text{SO}_3\text{X}$ で表される。X はアルカリ金属であるのが好ましい。アルカリ金属としては、例えば、ナトリウム、カリウムが挙げられる。

[0025] メルカプト基及びスルホン酸塩基は有機基を介して結合することができる。有機基としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子のようなヘテロ原子を有することができる炭化水素基が挙げられる。炭化水素基は、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、これらの組み合わせが挙げられ、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、不飽和結合を有してもよい。具体的には、例えば、置換基を有してもよい、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のオキシアルキレン基、これらの組み合わせが挙げられる。置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、ハロゲンなどが挙げられる。

[0026] 置換基を有してもよい、炭素数 1～20 の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、オクチレン基、デシレン基、ドデシレン基のようなアルキレン基；フェニレン基；これらの炭化水素基の水素原子の少なくとも 1 つが置換基に置換されたものが挙げられる。

置換基を有してもよい、炭素数 1～20 のオキシアルキレン基としては、例えば、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ (n は 1～20)；上記オキシアルキレン基の水素原子の少なくとも 1 つが置換基に置換されたものが挙げられる。

[0027] なかでも、チオール化合物は、本発明の効果により優れ、低発熱性に優れるという観点から、下記式 (1) で表わされる化合物であるのが好ましい。



[式中、A は、置換基を有してもよい、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のオキシアルキレン基、又はこれらの組み合わせであり、X はアルカリ金属である。]

置換基を有してもよい、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 の

オキシアルキレン基、アルカリ金属は上記と同様である。

[0028] チオール化合物としては、例えば、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸カリウム、4-メルカプト-1-ブタンスルホン酸ナトリウム、4-メルカプト-1-ブタンスルホン酸カリウムなどが挙げられる。

なかでも、本発明の効果により優れ、低発熱性に優れ、入手容易であるという観点から、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

チオール化合物はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。チオール化合物の製造は特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

[0029] 本発明において、チオール化合物の量は、ジエン系ゴム100質量部に対して、0.1～10質量部であり、本発明の効果により優れ、低発熱性に優れるという観点から、ジエン系ゴム100質量部に対して、0.3～8質量部であるのが好ましく、0.5～5質量部であるのがより好ましい。

[0030] 本発明のゴム組成物は、硫黄を含まないシランカップリング剤をさらに含有することができる。

また、白色充填剤がシリカである場合、本発明のゴム組成物が、硫黄を含まないシランカップリング剤をさらに配合するのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

硫黄を含まないシランカップリング剤は特に制限されない。例えば、アミノシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、ヒドロキシシランカップリング剤が挙げられる。

[0031] 本発明のゴム組成物には、必要に応じて、その効果や目的を損なわない範囲でさらに添加剤を含有することができる。

添加剤としては、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤、加工助剤、アロマオイル、液状ポリマー、テルペン系樹脂、熱硬化性樹脂、硫黄以外の加硫剤、硫黄原子を有さない加硫促進剤、硫黄原子を有さない加硫促進

助剤など、ゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤が挙げられる。

[0032] 本発明のゴム組成物はその製造について特に限定されない。具体的には、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、ロールなど）を用いて、混練する方法などが挙げられる。

また、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。

本発明のゴム組成物は例えば、タイヤ、ベルト、ホースなどに使用することができる。

[0033] 本発明の空気入りタイヤについて以下に説明する。

本発明の空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物を用いて製造される空気入りタイヤである。本発明の空気入りタイヤにおいて使用されるゴム組成物は本発明のゴム組成物であれば特に制限されない。

本発明の空気入りタイヤにおいて、ゴム組成物を、キャップトレッド、サイドウォール、ベルト、インナーライナー、カーカス及びビードからなる群から選ばれる少なくとも1種に使用するのが好ましい。

[0034] 本発明の空気入りタイヤについて添付の図面を用いて以下に説明する。本発明の空気入りタイヤは添付の図面に限定されるものではない。

図1は、本発明の空気入りタイヤの実施形態の一例について、そのタイヤ子午線方向の部分断面を模式的に表す断面図である。図1において、符号1はキャップトレッド、符号2はサイドウォール、符号3はビードである。

[0035] 図1において、左右のビード3間にタイヤ径方向に延在する補強コードをタイヤ周方向に所定の間隔で配列してゴム層に埋設した2層のカーカス4が延設され、その両端部がビード3に埋設したビードコア5の周りにビードフィラー6を挟み込むようにしてタイヤ軸方向内側から外側に折り返されている。カーカス4の内側にはインナーライナー7が配置されている。キャップトレッド1のカーカス4の外周側には、タイヤ周方向に傾斜して延在する補強コードをタイヤ軸方向に所定の間隔で配列してゴム層に埋設した2層のベルト8が配設されている。この2層のベルト8の補強コードは層間でタイヤ

周方向に対する傾斜方向を互いに逆向きにして交差している。ベルト 8 の外周側には、ベルトカバー 9 が配置されている。このベルトカバー 9 の外周側に、キャップトレッド 1 がキャップトレッドゴム層 1 2 により形成される。各サイドウォール 2 のカーカス 4 の外側にはサイドゴム層 1 3 が配置され、各ビード 3 のカーカス 4 の折り返し部外側にはリムクッションゴム層 1 4 が設けられている。

[0036] 本発明の空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物を空気入りタイヤに用いる以外特に制限はなく、例えば従来公知の方法に従って製造することができる。また、タイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

実施例

[0037] 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。

＜未加硫ゴム組成物の製造＞

表 1 に示す配合（質量部）において、加硫系（含硫黄加硫促進剤、加硫促進剤、硫黄）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で 5 分間混練した後、ミキサー外に放出させて室温冷却した。続いて、該組成物をオープンロールで、加硫系を加えて混練し、未加硫ゴム組成物を得た。

＜加硫ゴムの製造＞

上述のとおり製造された未加硫ゴム組成物を所定の金型中で 160℃で 20 分間プレス加硫して加硫ゴムを製造した。

[0038] ＜評価＞

上述のとおり製造された、未加硫ゴム組成物、加硫ゴムについて以下に示す試験法で物性を測定した。結果を表 1 に示す。結果は比較例 1 の値を 100 とする指数で示される。

・バウンドラバー

未加硫のゴム組成物 0.5 g を金網かごに入れ、室温で 300 mL のトル

エン中に72時間浸漬した後取り出して乾燥し、サンプルの質量を測定して、バウンドラバー量を下記式から算出した。

バウンドラバー量 = [(トルエン浸漬、乾燥後のサンプル質量) - (カーボンブラック及び／又はシリカの質量)] / (ゴム成分質量)

なおカーボンブラックとシリカとを併用した場合は、上記式において、カーボンブラック及び／又はシリカの質量は両者の合計量となる。

バウンドラバーの指数が大きいほどバウンドラバー（カーボンブラック及び／又はシリカと反応したゴム）が多く、カーボンブラック及び／又はシリカの凝集を防いでカーボンブラック及び／又はシリカの分散性が、混合後の段階で向上していることを意味する。

[0039] ・ペイン効果

上記のとおり製造した加硫ゴムを用いて、ASTM D6204に準拠してRPA2000（α-テクノロジー社製歪せん断応力測定機）で、歪0.56%の歪せん断応力 G' （0.56%）と、歪100%の歪せん断応力 G' （100%）を測定し、 G' （0.56%）と G' （100%）の差（絶対値）を算出した。

指数が小さいほどペイン効果の低減が抑制されシリカの分散性が良好であることを示す。

[0040] ・硬度（20℃）：JIS K 6253に準拠して20℃の条件下で硬度（HS）を測定した（JIS硬度A）。指数が大きいほどゴム硬度が高く、良好である。

[0041] ・モジュラスの測定

上記のとおり製造した加硫ゴムからJIS 3号ダンベル状の試験片を打ち抜き、引張速度500mm/分での引張試験をJIS K6251に準拠して行い、試験片のモジュラス（M100@室温）を20℃の条件下にて測定した。また、モジュラス（M100@高温）は100℃の条件下である以外はM100@室温と同様に測定された。

指数が高いほど、モジュラスが良好であり、架橋密度が高いことを示す。

[0042] ・ $\tan \delta$ (60℃) の測定

岩本製作所（株）製の粘弾性スペクトロメーターを用い、伸張変形歪率 $10 \pm 2\%$ 、振動数 20 Hz 、温度 60°C の条件にて加硫ゴムについて $\tan \delta$ (60℃) を測定した。

指数が小さいほど低発熱性であることを示す。

[0043] [表1]

表1 配合量(phr)	比較例1	実施例			比較例2	比較例3
		1	2	3		
E-SBR	80	80	80	80	80	80
BR	20	20	20	20	20	20
チオール化合物		1	3	5	12	
γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン						5
シリカ	50	50	50	50	50	50
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
含硫黄シランカップリング剤	4	4	4	4	4	4
オイル	6	6	6	6	6	6
硫黄	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
未加硫物性						
バウンドラバー	100	132	168	178	215	116
加硫物性						
ペイン効果 $\Delta G'$	100	59	35	35	40	52
硬度(20℃)	100	99	100	99	91	89
M100@室温	100	110	122	178	211	118
M100@高温	100	125	183	232	242	111
$\tan \delta$ (60℃)	100	120	100	91	102	94

[0044] 表1に示す各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・ E-SBR : 乳化重合SBR Nipol 1502、日本ゼオン社製
- ・ BR : 日本ゼオン社製Nipol BR 1220
- ・ チオール化合物 : 3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、旭化学工業社製 3-MPSソーダ

- ・ γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン：信越化学工業社製 K B M-803
- ・ シリカ：湿式シリカ、日本シリカ社製ニップシール A Q、C T A B 吸着比表面積 $170 \text{ m}^2/\text{g}$
- ・ カーボンブラック：昭和キャボット社製ショウブラック N 3 3 9 M
- ・ 酸化亜鉛：正同化学社製亜鉛華 3 号
- ・ ステアリン酸：日本油脂社製ステアリン酸
- ・ 老化防止剤：老化防止剤（S-13）、住友化学社製アンチゲン 6 C
- ・ 含硫黄シランカップリング剤：ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド。エボニック・デグサ社製 S i 6 9
- ・ オイル：昭和シェル石油社製エクストラクト 4 号 S
- ・ 硫黄：軽井沢精錬所社製油処理硫黄
- ・ 含硫黄加硫促進剤（C Z）：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、三新化学社製サンセラー C M-P O
- ・ 加硫促進剤（D P G）：ジフェニルグアニジン、三新化学社製サンセラー D-G

[0045] 表 1 に示す結果から明らかなように、チオール化合物を含有しない比較例 1 を基準として、メルカプト系シランカップリング剤（スルホン酸塩基を有さない。）を含有する比較例 3 は、モジュラスについては改善が見られるものの、ゴム硬度の低下が顕著であった。チオール化合物の量が 10 質量部より多い比較例 2 は、ゴム硬度の低下が顕著となり、尚且つ低発熱性も悪化していた。

[0046] これに対して、実施例 1～3 は、高いゴム硬度を維持したまま、ペイン効果に優れ、モジュラスが高かった。

実施例 1～3 を比較すると、チオール化合物の量が多いほど、未加硫物性として、バウンドラバー量が多くなった。これは、チオール化合物がシランカップリング剤と同様の速さで及び／又はこれより先にカーボンブラック及び／又はシリカと反応していることを示すと考えられる。

また、チオール化合物の量が多いほど、加硫物性として、モジュラスが高くなり、低発熱性に優れた。高温でのモジュラスは室温でのモジュラスに比較して、チオール化合物の量が多くなるほど、その向上が顕著であった。

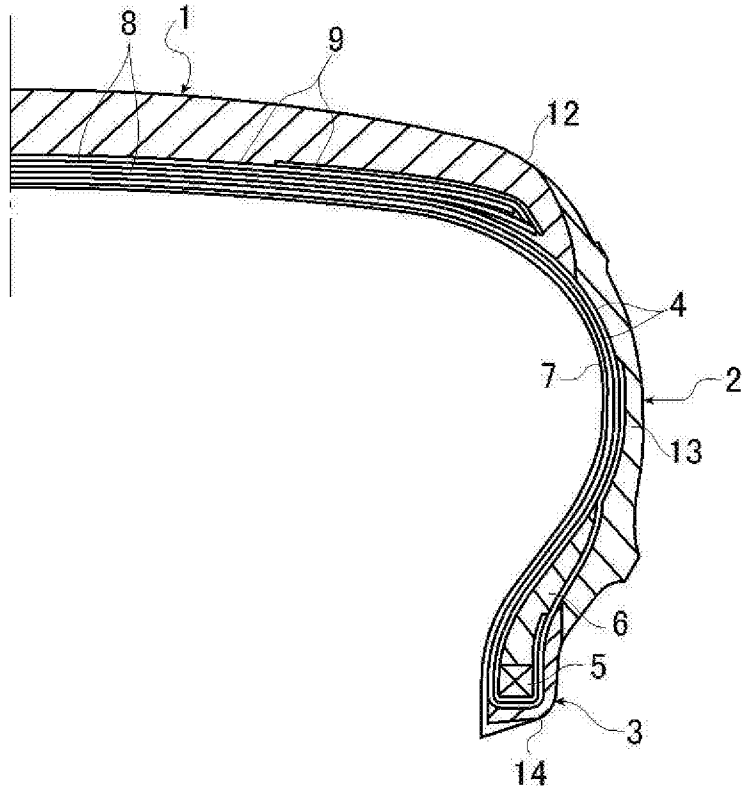
符号の説明

[0047]	1	キャップトレッド
	2	サイドウォール
	3	ビード
	4	カーカス
	5	ビードコア
	6	ビードフィラー
	7	インナーライナー
	8	ベルト
	9	ベルトカバー
1 2		キャップトレッドゴム層
1 3		サイドゴム層
1 4		リムクッションゴム層

請求の範囲

- [請求項1] ジエン系ゴム100質量部に対して、カーボンブラック1～100質量部及び／又は白色充填剤10～150質量部と、メルカプト基及びスルホン酸塩基を有するチオール化合物0.1～10質量部と、含硫黄化合物（前記チオール化合物を除く。）1～50質量部とを含有するゴム組成物。
- [請求項2] 前記チオール化合物が、下記式（1）で表わされる化合物である、請求項1に記載のゴム組成物。
- $$\text{HS}-\text{A}-\text{SO}_3\text{X} \quad (1)$$
- [式中、Aは、置換基を有してもよい、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のオキシアルキレン基、又はこれらの組み合わせであり、Xはアルカリ金属である。]
- [請求項3] 前記含硫黄化合物が、硫黄、含硫黄シランカップリング剤及び含硫黄加硫促進剤からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 前記白色充填剤がシリカであり、前記含硫黄化合物が少なくとも含硫黄シランカップリング剤を含み、前記含硫黄シランカップリング剤の量が、前記ジエン系ゴム100質量部に対して1～15質量部である、請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム組成物を用いて製造される空気入りタイヤ。
- [請求項6] 前記ゴム組成物を、キャップトレッド、サイドウォール、ベルト、インナーライナー、カーカス及びビードからなる群から選ばれる少なくとも1種に使用する、請求項5に記載の空気入りタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/06(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, B60C5/14(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)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B60C1/00, B60C5/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 1998/018860 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 May 1998 (07.05.1998), claims & JP 4049819 B	1-6
A	WO 1998/042758 A1 (BASF AG), 01 October 1998 (01.10.1998), claims & DE 19712248 A1	1-6
A	WO 1997/007143 A1 (BASF AG), 27 February 1997 (27.02.1997), claims & DE 19529599 A1	1-6

☒ 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
12 June 2015 (12.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/06(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, B60C5/14(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. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B60C1/00, B60C5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 1998/018860 A1（日本ゼオン株式会社）1998.05.07, 特許請求の 範囲 & JP 4049819 B	1-6
A	WO 1998/042758 A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1998.10.01, claims & DE 19712248 A1	1-6
A	WO 1997/007143 A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1997.02.27, claims & DE 19529599 A1	1-6

☒ 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

1 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

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）

前田 孝泰

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

4 J

9 4 5 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2007/0167562 A1 (Bing Zhou, Changkun Liu, Clementine Reyes) 2007.07.19, claims & WO 2007/084904 A2	1-6
A	JP 58-17132 A (モンサント・ヨーロッパ・ソシエテ・アノニム) 1983.02.01, 特許請求の範囲 & US 4417012 A & EP 70143 A1	1-6