

(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1月21日(21.01.2016)

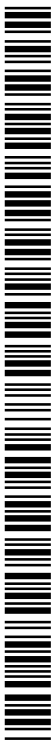


(10) 国際公開番号
WO 2016/009775 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/20 (2006.01) *C08K 5/375* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067356
- (22) 国際出願日: 2015年6月16日(16.06.2015)
- (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 2014-145303 2014年7月15日(15.07.2014) JP
- (71) 出願人: 住友ゴム工業株式会社 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 服部 高幸 (HATTORI, Takayuki); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 石野 崇 (ISHINO, Soh); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人朝日奈特許事務所 (ASAHI-INA & CO.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (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, JP, 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))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))



WO 2016/009775 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RUBBER COMPOSITION FOR TIRES, AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: タイヤ用ゴム組成物の製造方法および空気入りタイヤ

(57) Abstract: Provided is a method for producing a rubber composition for tires, the composition comprising a rubber component (A) containing natural rubber and/or synthetic diene rubber, an inorganic filler (B) containing at least silica, a silane-coupling agent (C) and a mastication promoter (D). According to this method, it is possible to provide a rubber composition for tires with balanced improvements in workability, wear resistance and fuel economy, in addition to a pneumatic tire using said rubber composition for tires.

(57) 要約: 本発明の、天然ゴムまたは／および合成ジエン系ゴムを含むゴム成分(A)、シリカを少なくとも含む無機充填材(B)を含む充填材、シランカップリング剤(C)並びに素練り促進剤(D)を含んでなるタイヤ用ゴム組成物の製造方法によれば、加工性、耐摩耗性および燃費特性をバランスよく向上させたタイヤ用ゴム組成物、および、該タイヤ用ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤを提供することができる。

明 細 書

発明の名称：

タイヤ用ゴム組成物の製造方法および空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤ用ゴム組成物の製造方法および該製造方法により製造されたタイヤ用ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、省資源、省エネルギー、加えて、環境保護の立場から、排出炭酸ガスを低減することについての社会的要求が強まっている。自動車においては、排出炭酸ガスの低減を目的として、自動車の軽量化・電気エネルギーの利用等の様々な対応策が検討されている。そのため、自動車用タイヤにおいても、転がり抵抗改善による燃費性能の向上が必要とされており、さらに、耐摩耗性や耐久性への要求も強まっている。

[0003] これらタイヤの特性は、タイヤの構造、使用材料等種々の要素に左右されるが、特に、路面に接するトレッド部分に用いるゴム組成物の性能により大きく影響を受けるので、トレッドを中心に、タイヤ用ゴム組成物の技術的改良が数多く検討、提案され、実用化されている。例えば、低燃費性と耐摩耗性能のバランスを向上させるために、シリカや各種シランカップリング剤を使用することが検討されているが、この場合には、加工性が悪化するという問題がある。また、特許文献1には、特定のポリスルフィド化合物を用いて、特定のシランカップリング剤との反応性を向上させ、上記課題を解決しようとしているが、用いるポリスルフィド化合物が特殊な薬品のため、コストが高いという課題がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-47324号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、加工性、耐摩耗性および燃費特性をバランスよく向上させたタイヤ用ゴム組成物の製造方法、および、該製造方法により製造されたタイヤ用ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題解決のため、鋭意検討を重ねた結果、天然ゴムまたは合成ジエン系ゴムを含むゴム成分を、シリカを少なくとも含む充填剤およびシランカップリング剤と混練りするに際し、通常はゴムの素練りに使用される素練り促進剤（しゃっ解剤）を所定の時期に添加することで、上記課題を解決できることを見出し、さらに検討を重ねて本発明を完成した。

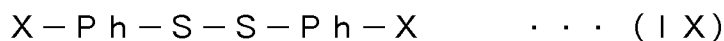
[0007] すなわち、本発明は、

[1] 天然ゴムまたは／および合成ジエン系ゴムを含むゴム成分（A）、シリカを少なくとも含む無機充填材（B）を含む充填材、シランカップリング剤（C）並びに素練り促進剤（D）を含んでなるゴム組成物の製造方法であって、

混練り工程が、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二つの段階から構成されるものであり、

混練の第一段階は、ゴム成分（A）、無機充填材（B）の全部または一部を混練りしたのと同時乃至その後に、シランカップリング剤（C）の全部または一部を加えて混練し、さらに該シランカップリング剤（C）の全部または一部を加えたのと同時乃至その後に、該素練り促進剤（D）を加えてさらに混練する工程を含んでなるものである、タイヤ用ゴム組成物の製造方法、

[2] 素練り促進剤（D）が、下記一般式（IX）および（X）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である、上記[1]記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法、



（式中、Phはフェニル基またはその誘導体、Xは炭素と水素とを含む、ま

たは、炭素と水素と窒素とを含む官能基を表す。)

[3] 混練の第一段階において、ゴム組成物の温度が75～180℃、好ましくは90～170℃、より好ましくは105～165℃、さらに好ましくは120～155℃、さらに好ましくは125～140℃に到達したときに素練り促進剤(D)を加える、上記[1]または[2]記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法、

[4] 混練の第一段階において、ゴム成分(A)にシランカップリング剤(C)を添加し終えた後、素練り促進剤(D)を添加するまでの時間が、180秒以内、好ましくは10～180秒、より好ましくは30～150秒、さらに好ましくは30～120秒である、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法、

[5] 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選択される少なくとも1種である上記[1]～[4]のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法、

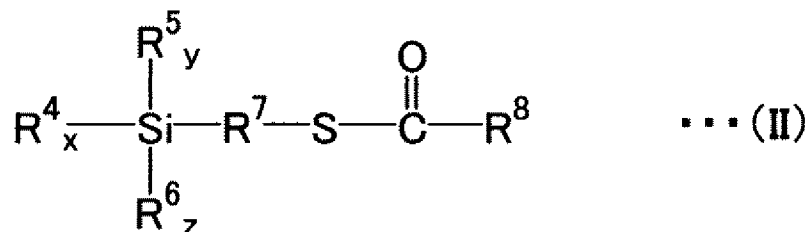
[化1]



(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または水素原子であり、R²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、R³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。

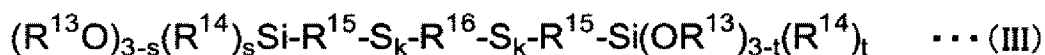
aは平均値として2～6であり、pおよびrは同一でも異なってもよく、各々平均値として0～3である。但しpおよびrの双方が3であることはない。)

[化2]



(式中、 R^4 は $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $\text{R}^9\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{CNO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{N}-$ 、および $-(\text{OSiR}^9\text{R}^{10})_h(\text{OSiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11})$ から選択される一価の基(R^9 、 R^{10} および R^{11} は各々水素原子または炭素数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 、水素原子または炭素数1~18の一価の炭化水素基であり、 R^6 は R^4 、 R^5 、水素原子または $-\text{[O}(\text{R}^{12}\text{O})_j]_{0.5}$ で示される一価の基(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 および 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]



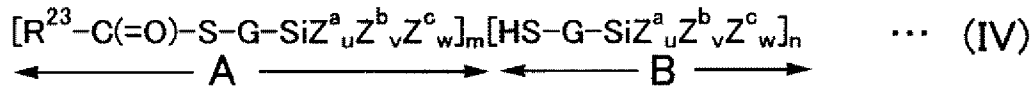
(式中、 R^{13} は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、炭素数2~8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基または水素原子であり、 R^{14} は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、 R^{15} は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1~8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基である。

R^{16} は一般式

$(-\text{S}-\text{R}^{17}-\text{S}-)$ 、 $(-\text{R}^{18}-\text{S}_{m1}-\text{R}^{19}-)$ および $(-\text{R}^{20}-\text{S}_{m2}-\text{R}^{21}-\text{S}_{m3}-\text{R}^{22}-)$ のいずれかの二価の基($\text{R}^{17} \sim \text{R}^{22}$ は各々炭素数1~20の二価の炭化水素基、二価の芳香族基、または硫黄および酸素以外のヘテロ元素を

含む二価の有機基であり、 m_1 、 m_2 および m_3 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いてもよく、各々平均値として1~6であり、 s および t は各々平均値として0~3である。但し s および 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、分岐また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いてもよく、各々炭素数1~9のアルカンジイル基また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いてもよく、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 $[-O-]_{0.5}$ 、 $[-O-G-]_{0.5}$ および $[-O-G-O-]_{0.5}$ 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いてもよく、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いてもよく、各々 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^a$ 、 $R^aC(=O)O-$ 、 $R^aR^bC=NO-$ 、 R^aR^bN- 、 R^a- および $HO-G-O-$ (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 および R^b は各々炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基である。 m 、 n 、 u 、 v および 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 $(u/2) + v + 2w = 2$ または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 および Z^c_w それぞれにおいて、同一でも異なっていてもよく、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 および Z^c_w それぞれにおいて、同一でも異なってもよい。)

[6] シランカップリング剤(C)が、一般式(1)で表わされる化合物である、上記[5]記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法、

[7] 充填材中の無機充填材(B)の含有量が30質量%以上、好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上である上記[1]~[6]

] のいずれか 1 項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法、

[8] 混練の第一段階におけるゴム組成物中の素練り促進剤 (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、好ましくは 0. 2 ~ 0. 8 倍、より好ましくは 0. 3 ~ 0. 7 倍である、上記 [1] ~

[7] のいずれか 1 項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法、

[9] 混練の第一段階におけるゴム組成物が有機酸化合物を含むものであり、該有機酸化合物中の 5 0 モル%以上が、ステアリン酸である、上記 [1] ~ [8] のいずれか 1 項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法、

[1 0] 上記 [1] ~ [9] のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造されたタイヤ用ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ、

に関する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、未加硫時の加工性並びに加硫後の耐摩耗性および燃費特性をバランスよく向上させたタイヤ用ゴム組成物の製造方法、および、該製造方法により製造されたタイヤ用ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の構成について詳述する。

[0010] <製造方法>

本発明のゴム組成物の製造方法は、天然ゴムまたは／および合成ジエン系ゴムを含むゴム成分 (A) 、シリカを少なくとも含む無機充填材 (B) を含む充填材、シランカップリング剤 (C) 並びに素練り促進剤 (D) を含むゴム組成物の製造方法であって、

混練り工程が、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二つの段階から構成されるものであり、

混練の第一段階は、ゴム成分 (A) 、無機充填材 (B) の全部または一部を混練りしたのと同様乃至その後に、シランカップリング剤 (C) の全部または一部加えて混練し、さらに該シランカップリング剤 (C) の全部または一

部を加えたのと同時乃至その後に、該素練り促進剤（D）を加えてさらに混練する工程を含んでなるものであることを特徴とする。

[0011] （混練の第一段階）

混練の第一段階とは、ゴム成分（A）に、無機充填材（B）およびシランカップリング剤（C）を添加して混練する、いわゆる加硫系薬品を含まない混練段階であって、本発明においては、該第一段階で、素練り促進剤（D）を添加して混練りする点に特徴がある。本発明において、混練の第一段階で、素練り促進剤（D）を添加するのは、シランカップリング剤（C）のカップリング活性を高め、これにより、無機充填剤のゴム組成物への分散をより良好にするためである。また、素練り促進剤（D）を添加するタイミングを、「シランカップリング剤（C）の全部または一部を加えたのと同時乃至その後」とするのは、素練り促進剤（D）の配合によるカップリング活性の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。よって、混練の第一段階が「ゴム成分（A）、無機充填材（B）の一部を混練りしたのと同時乃至その後に、シランカップリング剤（C）の一部加えて混練し、さらに該シランカップリング剤（C）の一部を加えたのと同時乃至その後に、該素練り促進剤（D）を加えてさらに混練する工程を含んでなるもの」である場合においては、素練り促進剤（D）を加える時点では、無機充填剤（B）およびシランカップリング剤（C）はその全部を添加し終えていることが好ましい。すなわち、無機充填剤（B）およびシランカップリング剤（C）はその一部がより以前の工程で既に添加されていることが好ましい。なお、混練の第一段階は、ゴム成分（A）と無機充填材（B）とシランカップリング剤（C）とを混練する段階であって、例えば、これより以前の段階で、ゴム成分（A）と無機充填材（B）以外の充填材とを混練する段階や、ゴム成分（A）のみを予備練り（素練り）する段階は含まない趣旨である。ここで、加硫系薬品とは、加硫に係る薬品を示し、具体的には、例えば、加硫

剤および加硫促進剤を指す。

[0012] 混練の第一段階で、素練り促進剤（D）を加えるタイミングは、シランカップリング剤（C）（好ましくは、その全部）を添加し終えるのと同様、または、それから一定時間経過以内である。該一定時間の範囲としては、例えば、180秒以内であることが好ましい。また、素練り促進剤（D）を加えるタイミングとしては、シランカップリング剤（C）（好ましくは、その全部）を添加し終えてから10～180秒とすることがより好ましい。さらに、下限値としては30秒以上がより好ましく、上限値としては150秒以下がより好ましく、120秒以下がさらに好ましい。この時間が10秒以上であれば、（B）と（C）の反応を予め進行させておくことができるので好ましい。一方、この時間が180秒を超えると、（B）と（C）の反応が進行し過ぎてしまい、（D）を加えることによる更なる効果が享受しにくい傾向がある。

[0013] 上記のシランカップリング剤（C）のカップリング活性をより高めるためには、混練の第一段階において、素練り促進剤（D）を添加するときのゴム組成物の温度が75～180℃であることが好ましい。該温度が75℃未満ではカップリング活性を高めるのが難しくなる傾向があり、180℃超では高温のためゴムが劣化するおそれがある。該温度の下限値は、より好ましくは90℃、さらに好ましくは105℃、さらに好ましくは120℃、さらに好ましくは125℃である。一方、該温度の上限値は、より好ましくは170℃、さらに好ましくは165℃、さらに好ましくは155℃、さらに好ましくは140℃である。

[0014] 混練の第一段階は、さらに複数の段階に分割することもできる。例えば、ゴム成分（A）に、最初に、無機充填材（B）の一部および／またはシランカップリング剤（C）の一部を添加して混練し、これを一旦排出して混練物を得る段階を実施し、次に、該混練物に無機充填材（B）の残部および／またはシランカップリング剤（C）の残部および素練り促進剤（D）を加えて混練して混練物を得る段階を実施する場合などである。この場合において、

(B) ~ (D) の各薬品は、それぞれの段階で一度に添加してもよいし、(B) ~ (D) の順番に従って、順次、間隔をあけて添加してもよい。ここにおいて、(D) を加えるタイミングは、上述のとおり、シランカップリング剤 (C) の全部を添加し終えるのと同時、または、それから一定時間経過以内である。

[0015] (混練の最終段階)

本発明において、混練の最終段階とは、加硫系薬品を添加して混練りする、混練の最終段階をいう。

[0016] (混練の中間段階)

本発明におけるゴム組成物の混練工程は、混練の第一段階と混練の最終段階の間に、必要に応じ、さらに、混練の中間段階を含むものであってもよい。ここで、混練の中間段階とは、ゴム組成物に配合する薬品であって、上記 (A) ~ (D) や加硫系薬品以外の薬品、例えば、無機充填剤 (B) 以外の充填剤などを添加して混練する段階である。

[0017] (混練時間・温度)

混練の第一段階において、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、30秒から10分であることがより好ましく、60秒から5分であることがさらに好ましい。

[0018] 混練の中間段階を含む場合において、該中間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、30秒から10分であることがより好ましく、60秒から5分であることがさらに好ましい。

[0019] また、混練の最終段階において、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。

[0020] なお、ある段階から次の段階に進む際には、ゴム組成物の温度を、その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。

[0021] 本発明の製造方法は、上記薬品以外にも、この分野で通常配合される他の薬品を適宜混練することにより、実施することができる。

[0022] <ゴム成分(A)>

本発明のゴム組成物の製造方法において、ゴム成分(A)は、天然ゴム(NR)または/および合成ジエン系ゴムを含むゴム成分であって、ここに、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る。天然ゴムおよび合成ジエン系ゴムは、1種単独で用いてもよく、2種以上のブレンドとして用いてもよい。

[0023] <シランカップリング剤(C)>

本発明におけるシランカップリング剤(C)としては、ゴム工業において、従来からシリカと併用されるシランカップリング剤を使用することができ、例えば、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-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、Evonik Degussa社製のSi75(一分子中のSの数が平均2.4であるビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド)等のスルフィド系、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、EVONIK-DEGUSSA社製のSi363、Momentive Performance Materials社製のNXT、NXT-Z30、NXT-Z45、NXT-Z60などのメルカプト系、ビニルトリエトキシシランなどのビニル系、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ系、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランのグリ

シドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシランなどのニトロ系、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどのクロロ系等のものが挙げられる。これらのうち、シリカの分散性の観点から、スルフィド系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤が好ましい。

[0024] また、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選択される少なくとも1種であることが好ましい。本発明においては、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優れ、耐摩耗性の良好なタイヤ用ゴム組成物を得ることができる。以下、下記一般式 (I) ~ (IV) を順に説明する。

[0025] [化5]

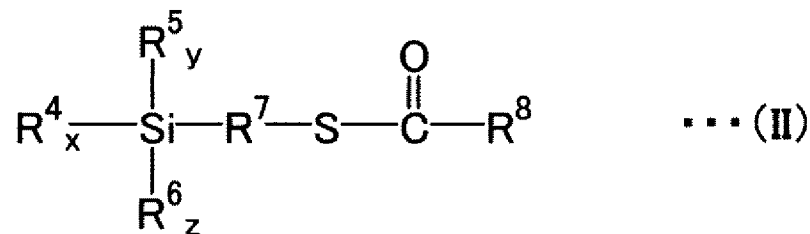


(式中、R¹は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、炭素数2~8の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基または水素原子であり、R²は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1~8の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、R³は複数ある場合には同一でも異なっていてもよく、各々炭素数1~8の直鎖もしくは分枝のアルキレン基である。aは平均値として2~6であり、pおよびrは同一でも異なっていてもよく、各々平均値として0~3である。但しpおよびrの双方が3であることはない。)

[0026] 上記一般式 (I) で表わされるシランカップリング剤 (C) の具体例としては、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)

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。

[0027] [化6]



(式中、 R^4 は $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $\text{R}^9\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{CNO}-$ 、 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{N}-$ 、および $-(\text{OSiR}^9\text{R}^{10})_h(\text{OSiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11})$ から選択される一価の基 (R^9 、 R^{10} および R^{11} は各々水素原子または炭素数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 、水素原子または炭素数1~18の一価の炭化水素基であり、 R^6 は R^4 、 R^5 、水素原子または $-\text{[O}(\text{R}^{12}\text{O})_j]_{0.5}$ で示される一価の基 (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 および 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。)

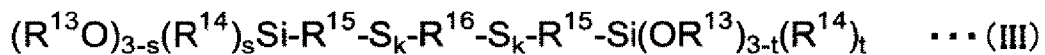
[0028] 上記一般式(II)において、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は同一でも異なって

いてもよく、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、アリール基およ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、アリール基およ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、環状また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。前記アルキレン基およ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、アリーレン基およ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。

[0029] 上記一般式(11)における R^5 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および 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(11)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。

[0030] 前記一般式(11)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：NXTシラン)が特に好ましい。

[0031] [化7]



(式中、 R^{13} 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または水素原子であり、 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であり、 R^{15} 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 $(-S-R^{17}-S-)$ 、 $(-R^{18}-S_{m1}-R^{19}-)$ および $(-R^{20}-S_{m2}-R^{21}-S_{m3}-R^{22}-)$ 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、または硫黄および酸素以外のヘテロ元素を含む二価の有機基であり、 $m1$ 、 $m2$ および $m3$ 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いてもよく、各々

平均値として1～6であり、sおよびtは各々平均値として0～3である。
但しsおよびtの双方が3であることはない。

[0032] 上記一般式(111)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 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S}_4 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_4 - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_{2.5} - (\text{CH}_2)_6 - \text{S} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_4 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{S} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

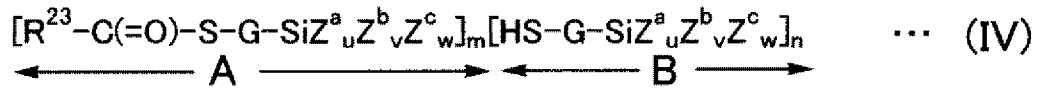
平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S}_4 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_4 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_4 - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

平均組成式 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{S} - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{S} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 等で表される化

化合物が好適に挙げられる。

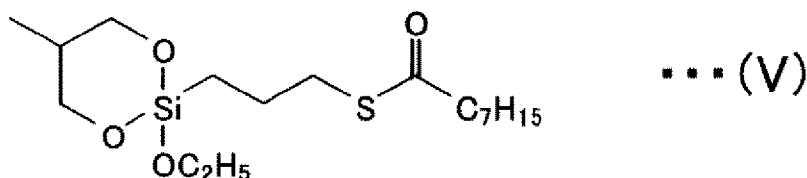
[0033] [化8]



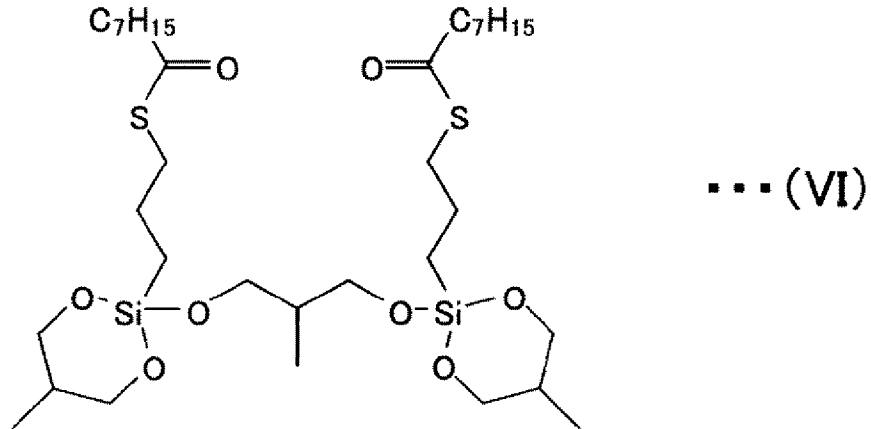
(式中、 R^{23} は炭素数1～20の直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、複数あるGは同一でも異なってもよく、各々炭素数1～9のアルカンジイル基またはアルケンジイル基であり、複数ある Z^a は同一でも異なってもよく、各々二つの珪素原子と結合することのできる官能基であり、且つ $[-O-]_{0.5}$ 、 $[-O-G-]_{0.5}$ および $[-O-G-O-]_{0.5}$ から選ばれる官能基であり、複数ある Z^b は同一でも異なってもよく、各々二つの珪素原子と結合することのできる官能基であり、且つ $[-O-G-O-]_{0.5}$ で表される官能基であり、複数ある Z^c 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- および $HO-G-O-$ (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 および R^b は各々炭素数1～20の直鎖、分岐または環状のアルキル基である。 m 、 n 、 u 、 v および 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 $(u/2) + v + 2w = 2$ または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 および 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 および Z^c_w それぞれにおいて、同一でも異なってもよい。

[0034] 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)および化学式(VII)が挙げられる。

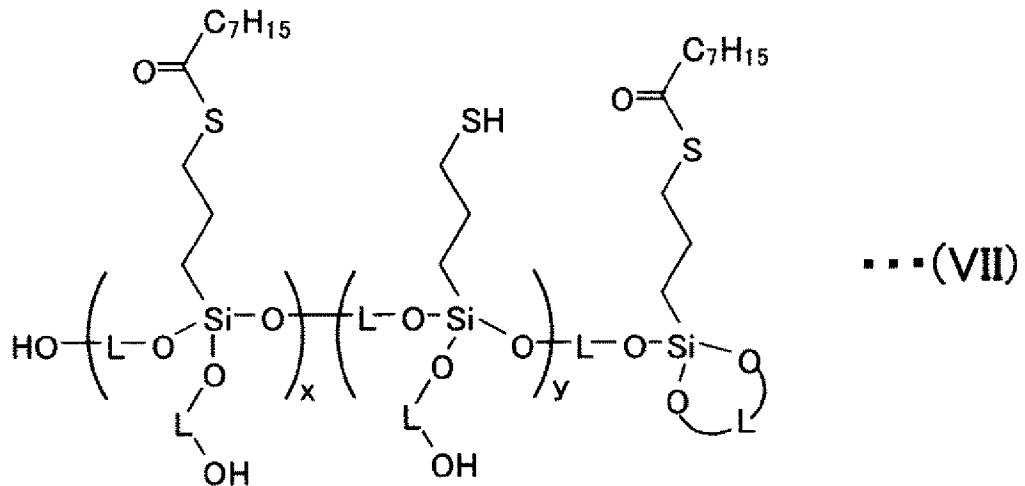
[0035] [化9]



[0036] [化10]



[0037] [化11]



(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またはアルケンジイル基であり、 $x=m$ 、 $y=n$ である。)

[0038] 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。さらに、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、「NEXT-Z」として挙げるができる。

[0039] 上記一般式(11)、化学式(V)および化学式(V1)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)、(V1)および(V11)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(V11)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さらに好ましい。

[0040] 本発明に係るシランカップリング剤(C)は、上記一般式(1)~(1V)で表わされる化合物の内、上記一般式(1)で表わされる化合物が特に好ましい。これらを用いることにより、ゴム成分(A)と反応する素練り促進剤(D)のポリスルフィド結合部位の活性化が起こり易くなるからである。

[0041] 本発明に係るシランカップリング剤(C)は、硫黄の含有量の少ないものが好ましい。例えば、一般式(1)中のaは、平均値として2~6であるが、2~5が好ましく、2~4がより好ましく、2~3がさらに好ましく、2~2.5が特に好ましい。また、一般式(111)中のkは各々平均値として1~6であるが、1~5が好ましく、1~4がより好ましく、1~3がさらに好ましく、1~2.5が特に好ましい。

[0042] 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て用いてもよい。

[0043] 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。さらには質量比(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。

[0044] <充填剤>

本発明のゴム組成物の製造方法に用いられる充填剤は、シリカを少なくとも含む無機充填剤（B）を含む充填剤である。

[0045] （無機充填剤（B））

無機充填剤（B）において、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。本発明においては、無機充填材（B）としてシリカを必須としているのは、シリカが、低燃費特性（転がり抵抗特性）と耐摩耗性の両立の観点から好ましいからである。

[0046] シリカのBET比表面積（ISO 5794/1に準拠して測定する）は40～350 m²/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 m²/gの範囲にあるシリカがより好ましく、BET比表面積が130 m²/gを超え、350 m²/g以下であるシリカがさらに好ましく、BET比表面積が135～350 m²/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）製、商品名「ニップシールAQ」（BET比表面積＝205 m²/g）、「ニップシールKQ」（BET比表面積＝240 m²/g）、デグッサ社製商品名「ウルトラジルVN3」（BET比表面積＝175 m²/g）等の市販品を用いることができる。

[0047] シリカ以外の無機充填材（B）としては、下記一般式（V111）で表される無機化合物を用いることができる。



（式中、M¹は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム、およ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または水酸化物、およびそれらの水和物、また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およびzは、それぞれ1～5の整数、0

～10の整数、2～5の整数、および0～10の整数である。但し、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、カルシウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属、金属酸化物または金属水酸化物である。）

[0048] 前記一般式(V I I I)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($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジヤイト($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、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、アルカリ金属また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(V I I I)中のM¹がアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物または水酸化物、およびそれらの水和物、また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(V I I I)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、耐摩耗性およびウェット

グリップ性能のバランスなどの観点から、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

[0049] 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 (V I I I) で表される無機化合物の1種以上とを併用してもよい。

[0050] 本発明における充填材は、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楽しむことができる。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、中また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。

[0051] 本発明において、無機充填材 (B) は、ゴム成分 (A) 100質量部に対して、 $20 \sim 120$ 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。さらには、 $30 \sim 100$ 質量部使用することがより好ましい。

[0052] また、本発明において、充填材は、ゴム成分 (A) 100質量部に対して、 $20 \sim 150$ 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。

[0053] 本発明の充填材中、無機充填材 (B) は、 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%以上であることがさらに好ましい。

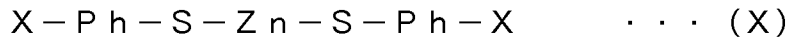
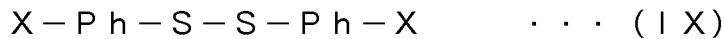
[0054] <素練り促進剤（D）>

本発明において、素練り促進剤（D）は、しゃっ解剤とも呼ばれ、従来より、天然ゴムの素練りにおいて、素練りを促進し、素練り時間を短縮するために利用されているものである。本発明において、素練り促進剤は、従来から使用されているものを特に限定なく使用することができるが、とりわけ、硫黄原子を含むものであることが好ましく、より好ましくは、一分子中に、2個以上の硫黄原子を含むものであることが好ましい。

[0055] 素練り促進剤（D）の例としては、例えば、 \circ 、 \circ -ジベンズアミドジフェニルジスルフィド、ジキシリルジスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、ジ（ペンタクロロフェニル）などのジスルフィド類、2-チオナフトール、キシレンチオール、ペンタクロロチオフェノール、4-tert-ブチル- \circ -チオクレゾール、4-tert-ブチル-p-チオクレゾール、4-ブチル- \circ -チオクレゾール、2-ベンズアミドチオフェノールなどのチオフェノール類、チオ安息香酸などのチオカルボン酸が挙げられる。また、2-ベンズアミドチオフェノール亜鉛塩、ペンタクロロチオフェノールの亜鉛塩、4-tert-ブチル- \circ -チオクレゾールの亜鉛塩、チオ安息香酸亜鉛などの、これらの金属塩または非金属塩を用いることができる。また、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類、ジクミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類、その他の有機過酸化物等を用いることもできる。その他の例としては、4,4'-ジチオモルホリン、混合ジキシリル・ジスルフィド、チオ安息香酸亜鉛、ジベンズアミドチオフェニルジスルフィド、ジベンズアミドチオフェニルジスルフィドとステアリン酸の混合物、アルキル化フェノール・スルフィド、芳香族硫黄化合物、有機錯化合物、ジニトロソ・レゾルシノール、高分子量の油溶性スルホン酸等が挙げられ、また、ジベンズアミドジフェニルジスルフィドとステアリン酸との混合物も挙げ

られる。上記金属塩を構成する金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、セシウム、亜鉛などが挙げられ、このうち、亜鉛が好ましい。上記非金属塩としては、例えば、アンモニウム塩が挙げられる。これら塩のうち、亜鉛塩が最も好ましい。

[0056] 素練り促進剤 (D) として、好ましい例としては、下記一般式 (IX) および (X) で表される化合物が挙げられる。



(式中、Phはフェニル基またはその誘導体を表し、Xは炭化水素基、少なくとも窒素原子を含む官能基を有する炭化水素基、またはハロゲン原子を表す。)

[0057] 上記一般式 (IX) および (X) において、Phに係る「フェニル基またはその誘導体」としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の6～10員のアリール基が挙げられ、このうち、フェニル基が好ましい。また、Xに係る「炭化水素基」としては、例えば、脂肪族炭化水素基（アルキル基等）、脂環式炭化水素基（フェニル基、ナフチル基等）等が挙げられ、このうちアルキル基が好ましい。また、「少なくとも窒素原子を含む官能基を有する炭化水素基」としては、例えば、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。さらに、「ハロゲン原子」としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられる。

[0058] 本発明において、素練り促進剤は、1種類単独で使用することも2種以上を併用することもできる。

[0059] 本発明で用いる素練り促進剤の配合量は、ゴム成分100質量部に対して、0.05～10質量部であることが好ましく、0.1～6質量部であることがより好ましく、0.2～2質量部であることがさらに好ましい。添加量が、0.05質量部より少ないと本発明で目的とする効果が得られにくく、また、10質量部を超えるとゴムが劣化したり、不必要にコストが上昇したりする傾向がある。

[0060] 本発明において、混練の第一段階におけるゴム組成物中の素練り促進剤（D）の分子数（モル数）は、シランカップリング剤（C）の分子数の0.1～1.0倍であることが好ましく、より好ましくは0.2～0.8倍、さらに好ましくは0.3～0.7倍である。素練り促進剤（D）の分子数（モル数）の0.1倍未満であると、本発明の所定の効果が得られにくい傾向があり、1.0倍超であると、増量による効果が見られず不必要にコストが上昇する、または、素練り促進剤が多すぎてゴムが劣化する可能性がある。

[0061] <その他の薬品>

本発明の製造方法においては、上記薬品以外に、この分野で通常配合される薬品、例えば、オイル、ワックス、老化防止剤、ステアリン酸などの有機酸化合物、酸化亜鉛などの他、硫黄や加硫促進剤などの加硫系薬品を、適宜配合することができる。

[0062] （有機酸化合物（E））

本発明に係るゴム組成物に配合される有機酸化合物（E）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およ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、前記飽和脂肪酸およ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）が素練り促進剤（D）の分子数（モル数）の1.5倍以下であることが好ましい。素練り促進剤（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。本発明においては、加硫促進助剤としての有機酸化合物の機能を十分に発揮させ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およ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-ブタジエン共重合体および該天然ゴムから選ばれる少なくとも1種に含まれる、ロジン酸およ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-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。）および脂肪酸は、乳化重合スチレン-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。

[0063] 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、混練の第一段階または最終段階、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は、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。

[0064] <空気入りタイヤ>

本発明のゴム組成物は、タイヤに使用される場合には、通常の方法により、タイヤとして製造することができる。すなわち、必要に応じて前記成分を適宜配合した混合物を混練りし、未加硫の段階でタイヤの各部材の形状に合わせて押出し加工し、タイヤ成形機上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することによりタイヤを得ることができ、これに空気を入れ、空気入りタイヤとすることができる。

[0065] 本明細書において、炭化水素基（アルキル基、アルケニル基、アルキニル等）の炭素数は、特に断りのない限り、1～20が好ましく、より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～4、最も好ましくは1である。

実施例

[0066] 本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は、実施例にのみ限定されるものではない。

[0067] 以下に、本明細書において使用した各種薬品をまとめて示す。各種薬品は必要に応じて常法に従い精製を行った。

[0068] <ゴム組成物の製造に用いた各種薬品>

NR (天然ゴム) : RSS # 3

SBR 1 (スチレンブタジエンゴム) : 日本ゼオン (株) 製の Nipol

NS 116R (溶液重合 SBR、結合スチレン量 : 22 質量%、ビニル結合量 : 65 質量%、 $T_g = -25^\circ\text{C}$)

SBR 2 (スチレンブタジエンゴム) : ダウ社製の SLR 6430 (高スチレン、リニア、高分子タイプ非変性 SBR。結合スチレン量 : 40 質量%、ビニル含量 : 14 質量%、 $M_w : 200$ 万、 $M_n : 190$ 万、 $M_w/M_n = 1.05$)

BR 1 (ブタジエンゴム) : 宇部興産 (株) の BR 150B (Cis 1, 4 結合量 = 97 質量%、 $ML_{1+4} (100^\circ\text{C}) = 40$ 、 25°C における 5%トルエン溶液粘度 = 48、 $M_w/M_n = 3.3$)

BR 2 (ブタジエンゴム) : JSR (株) 製の BR 730 (Nd 触媒にて合成した高分子量高シス BR。シス含量 : 97 質量%、トランス含量 : 2 質量%、ビニル含量 : 1 質量%。 $M_w = 60$ 万、 $M_n = 30$ 万、 $T_{cp} = 190$ 、 $ML_{1+4} (100^\circ\text{C}) = 51$)

BR 3 (ブタジエンゴム) : 宇部興産 (株) の BR 150L (Cis 1, 4 結合量 = 98 質量%、 $ML_{1+4} (100^\circ\text{C}) = 43$ 、 $M_w = 60 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 4.3$)

シリカ 1 : Evonik Degussa 社製の Ultrasil VN3 ($N_2SA : 170 \text{ m}^2/\text{g}$)

シリカ 2 : Rhodia 社製の Zeosil Premium 200 MP (CTAB 比表面積 : $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET 比表面積 : $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均 1 次粒子径 : 10 nm、アグリゲートサイズ : 65 nm)

シランカップリング剤 1 : Evonik Degussa 社製の Si 75 (一分子中の S の数が平均 2.4 であるビス (3-トリエトキシシリルプロピ

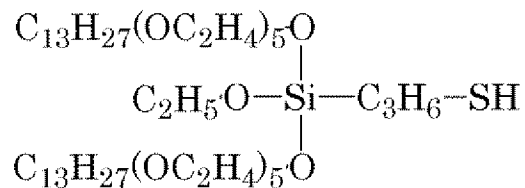
ル) ポリスルフィド)

シランカップリング剤2 : Momentive Performance Materials社製のNEXT Low-V Silane (上記一般式 (V) で表される化合物)

シランカップリング剤3 : Momentive Performance Materials社製のNEXT-Z45 (上記一般式 (VII) において、x : yのモル比が55 : 45である化合物)

シランカップリング剤4 : Evonik Degussa社製のSi363 (下式で示される化合物)

[0069] [化12]



[0070] シランカップリング剤5 : Evonik Degussa社製のSi69 (ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド。分子量=539)

カーボンブラック : 昭和キャボット (株) 製のN110 (N₂SA : 130 m² / g)

オイル : (株) ジャパンエナジー製のX-140

ワックス : 大内新興化学工業 (株) 製のサンノックワックス

老化防止剤 : 住友化学 (株) 製のアンチゲン6C (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)

ステアリン酸 : 日油 (株) 製の桐

酸化亜鉛 : 三井金属工業 (株) 製の亜鉛華1号

素練り促進剤1 : 大内新興化学工業 (株) 製のノクタイザーSS (o, o'-ジベンズアミドジフェニルジスルフィド 分子量=456.58)

素練り促進剤2 : 大内新興化学工業 (株) 製のノクタイザーSZ (o-ベン

ズアミドチオフェノールの亜鉛塩 分子量 = 521.97)

素練り促進剤3 : 大内新興化学工業 (株) 製のノクタイザーSD (o, o'-ジベンズアミドジフェニルジスルフィド : ステアリン酸 = 22 : 78の混合物)

素練り促進剤4 : ジキシリルジスルフィド

素練り促進剤5 : 2-チオナフトール

素練り促進剤6 : ジクミルパーオキサイド

硫黄 : 鶴見化学工業 (株) 製の粉末硫黄

加硫促進剤1 : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラ-NS (N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド)

加硫促進剤2 : 大内新興化学工業 (株) 製のノクセラ-D (N, N'-ジフェニルグアニジン)

[0071] <タイヤ用ゴム組成物の製造>

(混練の第一段階)

各薬品を、各表のX練りに示す配合処方 (配合量の単位はすべて質量部) に従い、(株) 神戸製鋼所製の1.7Lバンバリーミキサーを用いて、5分間混練りし、排出温度を160℃として、混練り物を得た。

次に、実施例1~13、17~21、比較例1~2以外については、得られた混練り物に、各表のY練りに示す配合処方に従い、各薬品を添加し、(株) 神戸製鋼所製の1.7Lバンバリーミキサーを用いて4分間練り込み、排出温度を155℃として、混練り物を得た。

なお、各表において、「シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (S)」および「素練り促進剤を加えたときのゴム組成物の温度 (℃)」とは、実施例1~13および17~21については、X練りにおけるこれら時間および温度を表し、実施例14~16および22~57については、Y練りにおけるこれら時間および温度を表す。

[0072] (混練の最終段階)

さらに、得られた混練り物に、各表の最終段階 (仕上げ練り) に示す配合

処方に従い、各薬品を添加し、オープンロールを用いて、80℃の条件下で5分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。

得られた未加硫ゴム組成物を、170℃で20分間、0.5mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

[0073] (加工性指数)

各未加硫ゴム組成物について、ロール加工後のゴムシートの平滑度を、目視にて官能評価した。評価は、下記項目に関して、基準比較例（基準比較例については後記参照）の評価値を3として、5段階にて実施した。数字が大きい方が優れていることを示す。

評価項目：表面・エッジの平滑度

[0074] (低燃費性指数)

各加硫ゴム組成物からの試験片を切り出し、(株)上島製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪10%、動歪み2%、周波数10Hzの条件下で、30℃における加硫ゴムシートの損失正接($\tan \delta$)を測定し、基準比較例の低燃費性指数を100とし、以下の計算式により、各配合の $\tan \delta$ をそれぞれ指数表示した。低燃費性指数が大きいほど、低燃費性に優れることを示す。

$$(\text{低燃費性指数}) = (\text{基準比較例の } \tan \delta) \div (\text{各配合の } \tan \delta) \times 100$$

[0075] (耐摩耗指数)

各加硫ゴム組成物から試験片を切り出し、LAT試験機(Laboratory Abrasion and Skid Tester)を用い、荷重50N、速度20km/h、スリップアングル5°の条件にて、各加硫ゴム組成物の容積損失量を測定した。基準比較例の耐摩耗性指数を100とし、以下の計算式により、各配合の容積損失量をそれぞれ指数表示した。耐摩耗性指数が大きいほど耐摩耗性に優れている。

$$(\text{耐摩耗性指数}) = (\text{基準比較例の容積損失量}) \div (\text{各配合の容積損失量}) \times 100$$

[0076] なお、表 1（実施例 1～21、比較例 1～6）においては比較例 1 を、表 2（実施例 22～24、比較例 7～11）においては比較例 7 を、表 3（実施例 25～28、比較例 12～17）においては比較例 12 を、表 4（実施例 29～31、比較例 18～21）においては比較例 18 を、表 5（実施例 32～34、比較例 22～26）においては比較例 22 を、表 6（実施例 35～39、比較例 27～32）においては比較例 27 を、表 7（実施例 40～42、比較例 33～36）においては比較例 33 を、表 8（実施例 43～45、比較例 37～41）においては比較例 37 を、表 9（実施例 46～48、比較例 42～46）においては比較例 42 を、表 10（実施例 49～51、比較例 47～50）においては比較例 47 を、表 11（実施例 52～54、比較例 51～55）においては比較例 51 を、表 12（実施例 55～57、比較例 56～60）においては比較例 56 を、各々基準比較例とした。

[0077] 以上の結果を、表 1～12 に示す。

[0078]

[表1]

表 1

配合内容	実施例																				比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	1	2	3	4	5	6
NR	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
SBR1	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
BR1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
シリカ1	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	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1	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
オイル	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ステアリン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
酸化亜鉛	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	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
素練り促進剤1	2	-	0.1	0.3	1	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
素練り促進剤2	-	2	-	-	-	-	0.1	0.3	1	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	4	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
シリカ1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	30	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	30
シランカップリング剤1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.4	2.4	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.4	6.4
素練り促進剤1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
素練り促進剤2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
老化防止剤	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	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
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	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (s)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	150	120	60	30	0	-	-	-	-	-
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度 (°C)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	165	150	115	95	75	-	-	-	-	-
加工性指数	4	4	3	3	4	5	3	3	4	4	3	4	5	4	4	4	3	3	4	3	3	2	3	3	3	3	3
低燃費性指数	135	130	107	114	124	136	105	111	120	133	116	122	124	137	132	124	116	126	128	121	114	100	102	103	103	102	102
耐摩耗性指数	106	104	102	102	103	105	102	102	103	106	102	103	104	108	106	104	101	103	104	102	100	100	101	101	101	101	101

[0079]

[表2]

表 2

		実施例			比較例							
		22	23	24	7	8	9	10	11			
配合内容	第一段階	X練り	NR	25	25	25	25	25	25	25	25	
			SBR1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			SBR2	45	45	45	45	45	45	45	45	45
			BR1	30	30	30	30	30	30	30	30	30
			BR2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			BR3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			シリカ1	50	50	50	50	50	50	50	50	50
			シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			シランカップリング剤1	4	4	4	4	4	-	-	-	-
			カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15	15	15
			オイル	25	25	25	25	25	25	25	25	25
			ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1
			老化防止剤	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-
			ステアリン酸	-	-	-	2	-	-	-	-	-
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
	素練り促進剤1	-	-	-	-	-	2	-	-	-		
	素練り促進剤2	-	-	-	-	-	-	2	-	-		
	素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	-	4	-		
	第二段階	Y練り	シリカ1	30	30	30	30	30	30	30	30	
			シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-	
			シランカップリング剤1	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	6.4	6.4	6.4	
			素練り促進剤1	2	-	-	-	-	-	-	-	
			素練り促進剤2	-	2	-	-	-	-	-	-	
			素練り促進剤3	-	-	4	-	-	-	-	-	
	最終段階	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5		
		ステアリン酸	2	2	2	-	2	2	2	2		
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
加硫促進剤1		2	2	2	2	2	2	2	2			
加硫促進剤2		1	1	1	1	1	1	1	1			
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (S)		90	90	90	-	-	-	-	-			
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度 (°C)		130	130	130	-	-	-	-	-			
評価	加工性指数	5	4	5	3	2	4	3	4			
	低燃費性指数	139	134	126	100	101	102	101	102			
	耐摩耗性指数	109	107	105	100	101	101	101	101			

[0080]

[表3]

表 3

		実施例				比較例									
		25	26	27	28	12	13	14	15	16	17				
配合内容	第一段階	NR	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		SBR1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		SBR2	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
		BR1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		BR2	30	30	30	-	30	30	30	30	30	30	30	30	-
		BR3	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	30
		シリカ1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		X練り	シランカップリング剤1	4	4	4	4	4	4	-	-	-	-	-	-
		カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		オイル	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		老化防止剤	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-
		ステアリン酸	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
	酸化亜鉛	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	
	素練り促進剤1	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	2	-	
	素練り促進剤2	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	
	素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	
	Y練り	シリカ1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
		シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		シランカップリング剤1	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	
		素練り促進剤1	2	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	
		素練り促進剤2	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		素練り促進剤3	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	最終段階	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
		ステアリン酸	2	2	2	2	-	2	2	2	2	2	2	2	
		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	
		加硫促進剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
加硫促進剤2		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (S)		90	90	90	90	-	-	-	-	-	-	-	-		
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度 (°C)		130	130	130	130	-	-	-	-	-	-	-	-		
評価	加工性指数	4	4	4	3	3	3	3	2	3	3	3	3		
	低燃費性指数	140	135	127	138	100	100	101	100	102	102	102	102		
	耐摩耗性指数	110	108	106	108	100	100	101	100	101	101	101	101		

[0081]

[表4]

表 4

		実施例			比較例				
		29	30	31	18	19	20	21	
配合内容	X練り 第一段階	NR	25	25	25	25	25	25	25
		SBR1	45	45	45	45	45	45	45
		SBR2	-	-	-	-	-	-	-
		BR1	30	30	30	30	30	30	30
		BR2	-	-	-	-	-	-	-
		BR3	-	-	-	-	-	-	-
		シリカ1	-	-	-	-	-	-	-
		シリカ2	50	50	50	50	50	50	50
		シランカップリング剤1	4	4	4	4	-	-	-
		カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15
		オイル	25	25	25	25	25	25	25
		ワックス	1	1	1	1	1	1	1
		老化防止剤	-	-	-	1.5	-	-	-
		ステアリン酸	-	-	-	2	-	-	-
		酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	素練り促進剤1	-	-	-	-	2	-	-	
	素練り促進剤2	-	-	-	-	-	2	-	
	素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	4	
	Y練り 第二段階	シリカ1	-	-	-	-	-	-	-
		シリカ2	30	30	30	30	30	30	30
		シランカップリング剤1	2.4	2.4	2.4	2.4	6.4	6.4	6.4
		素練り促進剤1	2	-	-	-	-	-	-
		素練り促進剤2	-	2	-	-	-	-	-
		素練り促進剤3	-	-	4	-	-	-	-
	最終段階	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5
		ステアリン酸	2	2	2	-	2	2	2
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤1		2	2	2	2	2	2	2	
加硫促進剤2		1	1	1	1	1	1	1	
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (S)		90	90	90	-	-	-	-	
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度 (°C)		130	130	130	-	-	-	-	
評価	加工性指数	4	4	4	3	2	2	3	
	低燃費性指数	140	135	127	100	101	101	102	
	耐摩耗性指数	110	108	106	100	101	101	101	

[0082]

[表5]

表 5

		実施例			比較例							
		32	33	34	22	23	24	25	26			
配合内容	第一段階	X練り	NR	25	25	25	25	25	25	25	25	
			SBR1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			SBR2	45	45	45	45	45	45	45	45	45
			BR1	30	30	30	30	30	30	30	30	30
			BR2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			BR3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			シリカ1	50	50	50	50	50	50	50	50	50
			シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			シランカップリング剤1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			シランカップリング剤2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-	-	-
			カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15	15	15
			オイル	25	25	25	25	25	25	25	25	25
			ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1
			老化防止剤	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-
			ステアリン酸	-	-	-	2	-	-	-	-	-
			酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
			素練り促進剤1	-	-	-	-	-	2	-	-	-
			素練り促進剤2	-	-	-	-	-	-	2	-	-
	素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	4		
	第二段階	Y練り	シリカ1	30	30	30	30	30	30	30	30	
			シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-	
			シランカップリング剤2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	4	4	4	
			素練り促進剤1	2	-	-	-	-	-	-	-	
			素練り促進剤2	-	2	-	-	-	-	-	-	
			素練り促進剤3	-	-	4	-	-	-	-	-	
	最終段階	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5		
		ステアリン酸	2	2	2	-	2	2	2	2		
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
加硫促進剤1		2	2	2	2	2	2	2	2			
加硫促進剤2		1	1	1	1	1	1	1	1			
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (S)		90	90	90	-	-	-	-	-			
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度 (°C)		130	130	130	-	-	-	-	-			
評価	加工性指数	5	4	5	3	2	4	3	4			
	低燃費性指数	138	133	125	100	101	102	101	102			
	耐摩耗性指数	108	106	104	100	100	102	101	101			

[0083]

[表6]

表 6

			実施例					比較例						
			35	36	37	38	39	27	28	29	30	31	32	
配合内容	第一段階	X練り	NR	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
			SBR1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			SBR2	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
			BR1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			BR2	30	30	30	-	30	30	30	30	30	30	-
			BR3	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	30
			シリカ1	50	50	50	50	50	50	50	50	80	80	80
			シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			シランカップリング剤1	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-
			シランカップリング剤2	2.5	2.5	2.5	2.5	-	2.5	2.5	-	-	-	-
	カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15		
	オイル	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25		
	ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	老化防止剤	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-		
	ステアリン酸	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-		
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		
	素練り促進剤1	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	2		
	素練り促進剤2	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-		
	素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-		
	第二段階	Y練り	シリカ1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
シリカ2			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
シランカップリング剤2			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	4	4	4		
素練り促進剤1			2	-	-	2	2	-	-	-	-	-		
素練り促進剤2			-	2	-	-	-	-	-	-	-	-		
素練り促進剤3			-	-	4	-	-	-	-	-	-	-		
最終段階	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	-	2	2	2	2	2		
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
	加硫促進剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	加硫促進剤2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間(S)			90	90	90	90	90	-	-	-	-	-		
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度(°C)			130	130	130	130	130	-	-	-	-	-		
評価	加工性指数	4	4	4	3	3	3	3	3	2	3	3		
	低燃費性指数	139	134	126	137	142	100	100	101	101	102	101		
	耐摩耗性指数	109	107	105	107	111	100	101	101	101	101	101		

[0084]

[表7]

表 7

				実施例			比較例			
				40	41	42	33	34	35	36
配合内容	第一段階	X練り	NR	25	25	25	25	25	25	25
			SBR1	45	45	45	45	45	45	45
			SBR2	-	-	-	-	-	-	-
			BR1	30	30	30	30	30	30	30
			BR2	-	-	-	-	-	-	-
			BR3	-	-	-	-	-	-	-
			シリカ1	-	-	-	-	-	-	-
			シリカ2	50	50	50	50	50	50	50
			シランカップリング剤1	-	-	-	-	-	-	-
			シランカップリング剤2	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-	-
			カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15
			オイル	25	25	25	25	25	25	25
			ワックス	1	1	1	1	1	1	1
			老化防止剤	-	-	-	1.5	-	-	-
			ステアリン酸	-	-	-	2	-	-	-
			酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
			素練り促進剤1	-	-	-	-	2	-	-
			素練り促進剤2	-	-	-	-	-	2	-
	素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	4		
	第二段階	Y練り	シリカ1	-	-	-	-	-	-	-
			シリカ2	30	30	30	30	30	30	30
			シランカップリング剤2	1.5	1.5	1.5	1.5	4	4	4
			素練り促進剤1	2	-	-	-	-	-	-
			素練り促進剤2	-	2	-	-	-	-	-
			素練り促進剤3	-	-	4	-	-	-	-
	最終段階	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	
		ステアリン酸	2	2	2	-	2	2	2	
硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
加硫促進剤1		2	2	2	2	2	2	2		
加硫促進剤2		1	1	1	1	1	1	1		
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (S)			90	90	90	-	-	-	-	
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度 (°C)			130	130	130	-	-	-	-	
評価	加工性指数	4	4	4	3	2	2	3		
	低燃費性指数	140	135	127	100	101	101	101		
	耐摩耗性指数	110	108	106	100	100	101	101		

[0085]

[表8]

表 8

			実施例			比較例						
			43	44	45	37	38	39	40	41		
配合内容	第一段階	X練り	NR	25	25	25	25	25	25	25	25	
			SBR1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			SBR2	45	45	45	45	45	45	45	45	45
			BR1	30	30	30	30	30	30	30	30	30
			BR2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			BR3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			シリカ1	50	50	50	50	50	50	50	50	50
			シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			シランカップリング剤3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-	-	-
			シランカップリング剤4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			シランカップリング剤5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15	15	15
			オイル	25	25	25	25	25	25	25	25	25
			ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1
			老化防止剤	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-
			ステアリン酸	-	-	-	2	-	-	-	-	-
			酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
			素練り促進剤1	-	-	-	-	-	2	-	-	-
	素練り促進剤2	-	-	-	-	-	-	2	-	-		
	素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	-	4	-		
	第二段階	Y練り	シリカ1	30	30	30	30	30	30	30	30	
			シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-	
			シランカップリング剤3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	4	4	4	
			シランカップリング剤4	-	-	-	-	-	-	-	-	
			シランカップリング剤5	-	-	-	-	-	-	-	-	
			素練り促進剤1	2	-	-	-	-	-	-	-	
			素練り促進剤2	-	2	-	-	-	-	-	-	
			素練り促進剤3	-	-	4	-	-	-	-	-	
最終段階	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5			
	ステアリン酸	2	2	2	-	2	2	2	2			
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
	加硫促進剤1	2	2	2	2	2	2	2	2			
	加硫促進剤2	1	1	1	1	1	1	1	1			
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (S)			90	90	90	-	-	-	-			
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度 (°C)			130	130	130	-	-	-	-			
評価	加工性指数	5	4	5	3	2	4	3	4			
	低燃費性指数	136	129	124	100	101	102	101	101			
	耐摩耗性指数	107	106	103	100	100	101	101	101			

[0086]

[表9]

表 9

		実施例			比較例					
		46	47	48	42	43	44	45	46	
配合内容	第一段階	NR	25	25	25	25	25	25	25	25
		SBR1	-	-	-	-	-	-	-	-
		SBR2	45	45	45	45	45	45	45	45
		BR1	30	30	30	30	30	30	30	30
		BR2	-	-	-	-	-	-	-	-
		BR3	-	-	-	-	-	-	-	-
		シリカ1	50	50	50	50	50	50	50	50
		シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤3	-	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤4	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-	-
		シランカップリング剤5	-	-	-	-	-	-	-	-
		カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15	15
		オイル	25	25	25	25	25	25	25	25
		ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤	-	-	-	1.5	-	-	-	-	
	ステアリン酸	-	-	-	2	-	-	-	-	
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	素練り促進剤1	-	-	-	-	-	2	-	-	
	素練り促進剤2	-	-	-	-	-	-	2	-	
	素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	-	4	
	第二段階	シリカ1	30	30	30	30	30	30	30	30
		シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤3	-	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	4	4	4
		シランカップリング剤5	-	-	-	-	-	-	-	-
		素練り促進剤1	2	-	-	-	-	-	-	-
		素練り促進剤2	-	2	-	-	-	-	-	-
	素練り促進剤3	-	-	4	-	-	-	-	-	
最終段階	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5	
	ステアリン酸	2	2	2	-	2	2	2	2	
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	加硫促進剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	
	加硫促進剤2	1	1	1	1	1	1	1	1	
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (S)		90	90	90	-	-	-	-	-	
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度 (°C)		130	130	130	-	-	-	-	-	
評価	加工性指数	4	3	4	3	2	4	3	4	
	低燃費性指数	133	126	121	100	101	102	101	102	
	耐摩耗性指数	105	103	101	100	100	101	100	101	

[0087]

[表10]

表 10

		実施例			比較例				
		49	50	51	47	48	49	50	
配合内容	第一段階	NR	25	25	25	25	25	25	25
		SBR1	-	-	-	-	-	-	-
		SBR2	45	45	45	45	45	45	45
		BR1	30	30	30	30	30	30	30
		BR2	-	-	-	-	-	-	-
		BR3	-	-	-	-	-	-	-
		シリカ1	-	-	-	-	-	-	-
		シリカ2	50	50	50	50	50	50	50
		シランカップリング剤3	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-	-
		シランカップリング剤4	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤5	-	-	-	-	-	-	-
		カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15
		オイル	25	25	25	25	25	25	25
		ワックス	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤	-	-	-	1.5	-	-	-	
	ステアリン酸	-	-	-	2	-	-	-	
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	素練り促進剤1	-	-	-	-	2	-	-	
	素練り促進剤2	-	-	-	-	-	2	-	
	素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	4	
	第二段階	シリカ1	-	-	-	-	-	-	-
		シリカ2	30	30	30	30	30	30	30
		シランカップリング剤3	1.5	1.5	1.5	1.5	4	4	4
		シランカップリング剤4	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤5	-	-	-	-	-	-	-
		素練り促進剤1	2	-	-	-	-	-	-
		素練り促進剤2	-	2	-	-	-	-	-
素練り促進剤3	-	-	4	-	-	-	-		
最終段階	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	
	ステアリン酸	2	2	2	-	2	2	2	
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	加硫促進剤1	2	2	2	2	2	2	2	
	加硫促進剤2	1	1	1	1	1	1	1	
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (S)		90	90	90	-	-	-	-	
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度 (°C)		130	130	130	-	-	-	-	
評価	加工性指数	4	4	4	3	2	2	3	
	低燃費性指数	140	135	127	100	100	101	101	
	耐摩耗性指数	110	108	106	100	100	101	101	

[0088]

[表11]

表 11

		実施例			比較例					
		52	53	54	51	52	53	54	55	
配合内容	第一段階	NR	25	25	25	25	25	25	25	25
		SBR1	-	-	-	-	-	-	-	-
		SBR2	45	45	45	45	45	45	45	45
		BR1	30	30	30	30	30	30	30	30
		BR2	-	-	-	-	-	-	-	-
		BR3	-	-	-	-	-	-	-	-
		シリカ1	50	50	50	50	50	50	50	50
		シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤3	-	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤4	-	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤5	4	4	4	4	4	-	-	-
		カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15	15
		オイル	25	25	25	25	25	25	25	25
		ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤	-	-	-	1.5	-	-	-	-	
	ステアリン酸	-	-	-	2	-	-	-	-	
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	素練り促進剤1	-	-	-	-	-	2	-	-	
	素練り促進剤2	-	-	-	-	-	-	2	-	
	素練り促進剤3	-	-	-	-	-	-	-	4	
	第二段階	シリカ1	30	30	30	30	30	30	30	30
		シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤3	-	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤4	-	-	-	-	-	-	-	-
		シランカップリング剤5	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	6.4	6.4	6.4
		素練り促進剤1	2	-	-	-	-	-	-	-
		素練り促進剤2	-	2	-	-	-	-	-	-
	素練り促進剤3	-	-	4	-	-	-	-	-	
最終段階	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5	
	ステアリン酸	2	2	2	-	2	2	2	2	
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	加硫促進剤1	2	2	2	2	2	2	2	2	
	加硫促進剤2	1	1	1	1	1	1	1	1	
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (S)		90	90	90	-	-	-	-	-	
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度 (°C)		130	130	130	-	-	-	-	-	
評価	加工性指数	5	4	5	3	2	4	3	4	
	低燃費性指数	112	110	108	100	101	102	101	102	
	耐摩耗性指数	102	102	101	100	101	101	100	101	

[0089]

[表12]

表 12

		実施例			比較例						
		55	56	57	56	57	58	59	60		
配合内容	第一段階	X練り	NR	25	25	25	25	25	25	25	25
			SBR1	-	-	-	-	-	-	-	-
			SBR2	45	45	45	45	45	45	45	45
			BR1	30	30	30	30	30	30	30	30
			BR2	-	-	-	-	-	-	-	-
			BR3	-	-	-	-	-	-	-	-
			シリカ1	50	50	50	50	50	50	50	50
			シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-
			シランカップリング剤1	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-	-
		シランカップリング剤2	-	-	-	-	-	-	-	-	
		シランカップリング剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	
		カーボンブラック	15	15	15	15	15	15	15	15	
		オイル	25	25	25	25	25	25	25	25	
		ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	
		老化防止剤	-	-	-	1.5	-	-	-	-	
		ステアリン酸	-	-	-	2	-	-	-	-	
		酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
		素練り促進剤4	-	-	-	-	-	2	-	-	
	素練り促進剤5	-	-	-	-	-	-	2	-		
	素練り促進剤6	-	-	-	-	-	-	-	0.2		
	Y練り	シリカ1	30	30	30	30	30	30	30	30	
		シリカ2	-	-	-	-	-	-	-	-	
		シランカップリング剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	4	4	4	
		シランカップリング剤2	-	-	-	-	-	-	-	-	
		シランカップリング剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	
		素練り促進剤4	2	-	-	-	-	-	-	-	
		素練り促進剤5	-	2	-	-	-	-	-	-	
		素練り促進剤6	-	-	0.2	-	-	-	-	-	
最終段階	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5		
	ステアリン酸	2	2	2	-	2	2	2	2		
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
	加硫促進剤1	2	2	2	2	2	2	2	2		
	加硫促進剤2	1	1	1	1	1	1	1	1		
シランカップリング剤を加えた後、素練り促進剤を加えるまでの時間 (S)		90	90	90	-	-	-	-	-		
素練り促進剤を加えた時のゴム組成物の温度 (°C)		130	130	130	-	-	-	-	-		
評価	加工性指数	4	3	3	3	2	3	3	3		
	低燃費性指数	110	108	106	100	101	102	101	101		
	耐摩耗性指数	102	102	101	100	101	101	100	101		

産業上の利用可能性

[0090] 本発明によれば、加工性、耐摩耗性および燃費特性をバランスよく向上させたタイヤ用ゴム組成物の製造方法、および、該製造方法により製造されたタイヤ用ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤを提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 天然ゴムまたは／および合成ジエン系ゴムを含むゴム成分（A）、シリカを少なくとも含む無機充填材（B）を含む充填材、シランカップリング剤（C）並びに素練り促進剤（D）を含んでなるゴム組成物の製造方法であって、
- 混練り工程が、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二つの段階から構成されるものであり、
- 混練の第一段階は、ゴム成分（A）、無機充填材（B）の全部または一部を混練りしたのと同時乃至その後に、シランカップリング剤（C）の全部または一部加えて混練し、さらに該シランカップリング剤（C）の全部または一部を加えたのと同時乃至その後に、該素練り促進剤（D）を加えてさらに混練する工程を含んでなるものである、タイヤ用ゴム組成物の製造方法。
- [請求項2] 素練り促進剤（D）が、下記一般式（IX）および（X）で表される化合物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1記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。
- $$\text{X-Ph-S-S-Ph-X} \quad \dots \quad (\text{IX})$$
- $$\text{X-Ph-S-Zn-S-Ph-X} \quad \dots \quad (\text{X})$$
- （式中、Phはフェニル基またはその誘導体、Xは炭素と水素とを含む、または、炭素と水素と窒素とを含む官能基を表す。）
- [請求項3] 混練の第一段階において、ゴム組成物の温度が75～180℃に到達したときに素練り促進剤（D）を加える、請求項1または2記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。
- [請求項4] 混練の第一段階において、ゴム成分（A）にシランカップリング剤（C）を添加し終えた後、素練り促進剤（D）を添加するまでの時間が、180秒以内である、請求項1～3のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。

[請求項5] 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選択される少なくとも1種である、請求項1~4のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。

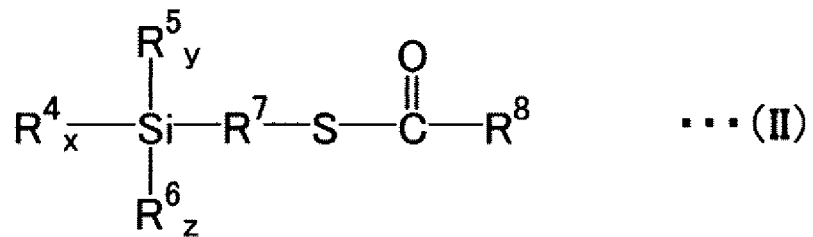
[化1]



(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または水素原子であり、R²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であり、R³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およびrは同一でも異なっていてもよく、各々平均値として0~3である。但しpおよびrの双方が3であることはない。)

[化2]



(式中、R⁴は-CI、-Br、R⁹O-、R⁹C(=O)O-、R⁹R¹⁰C=NO-、R⁹R¹⁰CNO-、R⁹R¹⁰N-、および-(OSiR⁹R¹⁰)_n(OSiR⁹R¹⁰R¹¹)から選択される一価の基(R⁹、R¹⁰およびR¹¹は各々水素原子または炭素数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、R⁵はR⁴、水素原子または炭素数1~18の一価の炭化水素基であり、R⁶はR⁴、R⁵、水素原子または-[O(R¹²O)]_j_{0.5}で示される一価の基(R¹²は炭素数1

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 $[-O-]_{0.5}$ 、 $[-O-G-]_{0.5}$ および $[-O-G-O-]_{0.5}$ 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- および $HO-G-O-$ (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 および R^b は各々炭素数 1~20 の直鎖、分岐または環状のアルキル基である。 m 、 n 、 u 、 v および 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 $(u/2) + v + 2w = 2$ または 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 および 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 および 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] シランカップリング剤 (C) が、一般式 (1) で表わされる化合物である、請求項5記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。
- [請求項7] 充填材中の無機充填材 (B) の含有量が30質量%以上である請求項1~6のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。
- [請求項8] 混練の第一段階におけるゴム組成物中の素練り促進剤 (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1~7のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。
- [請求項9] 混練の第一段階におけるゴム組成物が有機酸化合物を含むものであり、該有機酸化合物中の50モル%以上が、ステアリン酸である、請求項1~8のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。
- [請求項10] 請求項1~9のいずれか1項に記載の製造方法により製造されたタイヤ用ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ。

補正された請求の範囲
[2015年11月4日(04.11.2015)国際事務局受理]

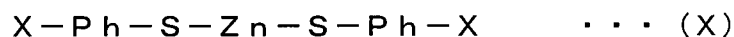
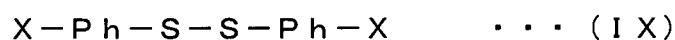
[請求項1] (補正後) 天然ゴムまたは／および合成ジエン系ゴムを含むゴム成分 (A)、シリカを少なくとも含む無機充填材 (B) を含む充填材、シランカップリング剤 (C) 並びに素練り促進剤 (D) を含んでなるゴム組成物の製造方法であって、

混練り工程が、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二つの段階から構成されるものであり、

混練の第一段階は、ゴム成分 (A)、無機充填材 (B) の全部または一部を混練りしたのと同時乃至その後に、シランカップリング剤 (C) の全部または一部を加えて混練し、さらに該シランカップリング剤 (C) の全部または一部を加えたのと同時乃至その後に、該素練り促進剤 (D) を加えてさらに混練する工程を含んでなるものであって、

混練の第一段階において、ゴム組成物の温度が75～180℃に到達したときに素練り促進剤 (D) を加えるものであって、かつ、ゴム成分 (A) にシランカップリング剤 (C) を添加し終えた後素練り促進剤 (D) を添加するまでの時間が180秒以内である、タイヤ用ゴム組成物の製造方法。

[請求項2] 素練り促進剤 (D) が、下記一般式 (IX) および (X) で表される化合物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1記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。



(式中、Phはフェニル基またはその誘導体、Xは炭素と水素とを含む、または、炭素と水素と窒素とを含む官能基を表す。)

[請求項3] (削除)

[請求項4] (削除)

[請求項5] (補正後) 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選択される少なくとも1種である、請求項1または2記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。

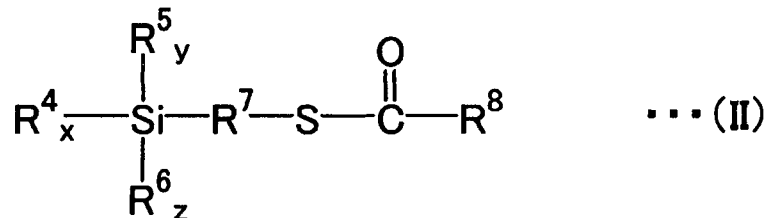
[化1]



(式中、 R^1 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または水素原子であり、 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 および 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 および 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- 、 $R^9C(=O)O-$ 、 $R^9R^{10}C=NO-$ 、 $R^9R^{10}CNO-$ 、 $R^9R^{10}N-$ 、および $-(OSiR^9R^{10})_h$ ($OSiR^9R^{10}R^{11}$) から選択される一価の基 (R^9 、 R^{10} および R^{11} は各々水素原子または炭素数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 、水素原子または炭素数1~18の一価の炭化水素基であり、 R^6 は R^4 、 R^5 、水素原子または $-[O(R^{12}O)_j]_{0.5}$ で示される一価の基 (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 および 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]

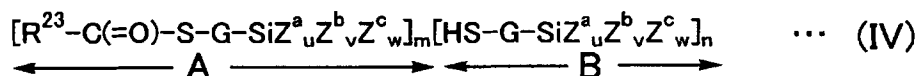


(式中、 R^{13} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数 1 ~ 8 の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基、炭素数 2 ~ 8 の直鎖もしくは分枝のアルコキシアルキル基または水素原子であり、 R^{14} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数 1 ~ 8 の直鎖、環状もしくは分枝のアルキル基であり、 R^{15} は複数ある場合には同一でも異なってもよく、各々炭素数 1 ~ 8 の直鎖もしくは分枝のアルキレン基である。

R^{16} は一般式

($-S-R^{17}-S-$)、($-R^{18}-S_{m1}-R^{19}-$) および ($-R^{20}-S_{m2}-R^{21}-S_{m3}-R^{22}-$) 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、または硫黄および酸素以外のヘテロ元素を含む二価の有機基であり、 $m1$ 、 $m2$ および $m3$ 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 および t は各々平均値として 0 ~ 3 である。但し s および 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、分岐また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また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 $[-O-]_{0.5}$ 、 $[-O-G-]_{0.5}$ および $[-O-G-O-]_{0.5}$ 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- および $HO-G-O-$ (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 および R^b は各々炭素数 $1 \sim 20$ の直鎖、分岐または環状のアルキル基である。 m 、 n 、 u 、 v および 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 $(u/2) + v + 2w = 2$ または 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 および 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 および 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] シランカップリング剤 (C) が、一般式 (I) で表わされる化合物である、請求項5記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。

[請求項7] (補正後) 充填材中の無機充填材 (B) の含有量が 30 質量%以上である請求項 1 \sim 2 および 5 \sim 6 のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。

[請求項8] (補正後) 混練の第一段階におけるゴム組成物中の素練り促進剤 (D) の分子数が、シランカップリング剤 (C) の分子数の $0.1 \sim 1.0$ 倍である、請求項 1 \sim 2 および 5 \sim 7 のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。

[請求項9] (補正後) 混練の第一段階におけるゴム組成物が有機酸化合物を含むものであり、該有機酸化合物中の 50 モル%以上が、ステアリン酸である、請求項 1 \sim 2 および 5 \sim 8 のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物の製造方法。

[請求項10] (補正後) 請求項 1 \sim 2 および 5 \sim 9 のいずれか1項に記載の製造方法により製

造されたタイヤ用ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ。

条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項は、出願当初の請求の範囲第3項および同第4項の内容で限定した。この補正により、文献1～4との相違点を明確にした。

すなわち、本発明は、「通常は素練り促進剤として使用するものを、混練の第一段階において、所定のタイミング（すなわち、シランカップリング剤を添加してから所定の時間内、かつ、ゴム組成物の温度が所定の範囲内であるとき）で添加する」点に特徴を有するものである。また、このような本発明の効果については、表1に示されている。

上記補正に伴い、請求の範囲第3項および同第4項は削除した。また、請求の範囲第3項および同第4項の削除に伴い、請求の範囲第5項および同第7項～同第10項の従属先から、請求の範囲第3項および同第4項を除いた。

以 上

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/20(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/375
(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J3/00-28, C08K, C08L

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-29883 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 12 February 2009 (12.02.2009), claims; paragraph [0012]; examples; table 1 (Family: none)	1-10
X	JP 2008-138081 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims; paragraphs [0009], [0012]; examples; tables 1 to 3 & US 2008/0132608 A1 & EP 1939014 A2 & CN 101190978 A	1-10

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 02 September 2015 (02.09.15)	Date of mailing of the international search report 15 September 2015 (15.09.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067356

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-525459 A (Dow Corning Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; paragraphs [0064], [0065], [0075], [0077], [0082]; examples 1, 10 & US 2012/0059121 A1 & WO 2010/125123 A1 & EP 2424740 A1 & CN 102414033 A & KR 10-2012-0100704 A	1-10
X A	JP 2003-519270 A (Societe de Technologie Michelin), 17 June 2003 (17.06.2003), claims; paragraphs [0038], [0039], [0044] to [0046]; examples; particularly, paragraphs [0047] to [0051]; table 1 & US 2004/0249048 A1 & WO 2001/049781 A1 & EP 1265956 A1 & AU 2843901 A & CN 1414993 A	1,3-10 2
A	WO 2013/062648 A1 (Bridgestone Americas Tire Operations, LLC), 02 May 2013 (02.05.2013), claims & JP 2014-530949 A & US 2015/0031792 A1 & EP 2771398 A1 & CN 103890075 A	1-10
A	JP 2010-18706 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), claims; examples; comparative example 6 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08J3/20(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/375(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08J3/00-28, C08K, C08L

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 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015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	JP 2009-29883 A（横浜ゴム株式会社）2009.02.12, 特許請求の範囲、【0012】、実施例、表1（ファミリーなし）	1-10
X	JP 2008-138081 A（横浜ゴム株式会社）2008.06.19, 特許請求の範囲、【0009】、【0012】、実施例、表1～3 & US 2008/0132608 A1 & EP 1939014 A2 & CN 101190978 A	1-10
X	JP 2012-525459 A（ダウ コーニング コーポレーション）2012.10.22, 特許請求の範囲、【0064】、【0065】、【0075】、【0077】、	1-10

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.09.2015	国際調査報告の発送日 15.09.2015
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 芦原 ゆりか 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	4F	9161
--	--	----	------

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
	【0082】、実施例 1、実施例 10 & US 2012/0059121 A1 & WO 2010/125123 A1 & EP 2424740 A1 & CN 102414033 A & KR 10-2012-0100704 A	
X A	JP 2003-519270 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2003.06.17, 特許請求の範囲、【0038】、【0039】、【0044】～【0046】、 実施例、特に【0047】～【0051】、表 1 & US 2004/0249048 A1 & WO 2001/049781 A1 & EP 1265956 A1 & AU 2843901 A & CN 1414993 A	1, 3-10 2
A	WO 2013/062648 A1 (ブリヂストン アメリカズ タイヤ オペレイシ ョンズ エルエルシー) 2013.05.02, 請求の範囲 & JP 2014-530949 A & US 2015/0031792 A1 & EP 2771398 A1 & CN 103890075 A	1-10
A	JP 2010-18706 A (東洋ゴム工業株式会社) 2010.01.28, 特許請求の範囲、実施例、比較例 6 (ファミリーなし)	1-10