

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2009年4月9日 (09.04.2009)

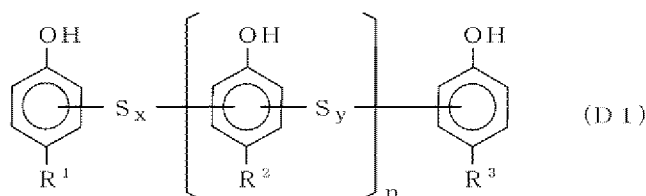
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/044652 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 23/22* (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)  
*B60C 5/14* (2006.01) *C08K 5/375* (2006.01)  
*C08K 3/04* (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)  
*C08K 3/34* (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/067174
- (22) 国際出願日: 2008年9月24日 (24.09.2008)
- (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2007-262608 2007年10月5日 (05.10.2007) JP  
 特願2008-236343 2008年9月16日 (16.09.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮崎 達也 (MIYAZAKI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒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: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
 — 国際調査報告書

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR INNER LINER AND TIRE HAVING INNER LINER MADE OF THE SAME

(54) 発明の名称: インナーライナー用ゴム組成物およびそれからなるインナーライナーを有するタイヤ



an alkyl group having 5-12 carbon atoms; x and y each represents an integer of 2-4; and n represents an integer of 0-10.)

(57) Abstract: Disclosed is a rubber composition for inner liner, which enables to improve air permeation resistance, low heat generation properties and breaking strength. Specifically disclosed is a rubber composition for inner liner, which contains a specific rubber component (A), a specific mica (B), carbon black and/or silica (C) and an alkylphenol-sulfur chloride condensate (D) represented by the following formula (D1). (In the formula,  $R^1$ - $R^3$  each represents

(57) 要約: 本発明は、耐空気透過性、低発熱性および破断強度を向上させることを目的として (A) 特定のゴム成分に対して、(B) 特定のマイカ、(C) カーボンブラックおよび/またはシリカ、ならびに (D) 式 (D1): (式中、 $R^1$ ~ $R^3$ は炭素数5~12のアルキル基; x、yは2~4の整数; nは0~10の整数である) で示されるアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物を含有するインナーライナー用ゴム組成物を提供する。

## 明 細 書

インナーライナー用ゴム組成物およびそれからなるインナーライナーを有するタイヤ

### 技術分野

[0001] 本発明は、インナーライナー用ゴム組成物およびそれからなるインナーライナーを有するタイヤに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、車の低燃費化に対する強い社会的要請から、タイヤの低発熱化や軽量化が図られており、タイヤ部材のなかでも、タイヤの内部に配され、空気入りタイヤ内部から外部への空気の漏れの量(空気透過量)を低減して空気保持性を向上させるはたらしきをもつインナーライナーにおいても、軽量化などが行なわれるようになってきた。

[0003] 現在、インナーライナー用ゴム組成物としては、ブチル系ゴムを高配合することで、タイヤの空気保持性を向上させることがおこなわれている。しかし、ブチル系ゴムは、空気透過量の低減効果は優れるが、硫黄が溶解しにくいいため、架橋密度が低く、十分な強度が得られないという問題があった。そのため、たとえば、特開2006-328193号公報に記載されているように、マイカを含むインナーライナー用ゴム組成物に、ゴム成分として、ブチル系ゴム、天然ゴムまたはイソプレンゴムに加えて、ブタジエンゴムを配合することで、耐亀裂成長性を向上させていた。しかしながら、ブタジエンゴムの配合比率を増やすと、空気透過量が増大するという問題があった。

[0004] また、車の低燃費性を向上させるため、天然ゴムの配合比率を増やした場合にも、空気透過量が増大するという問題があった。

[0005] このように、インナーライナー用ゴム組成物において、耐空気透過性、低発熱性および破断強度といった特性をすべて向上させることは困難であった。

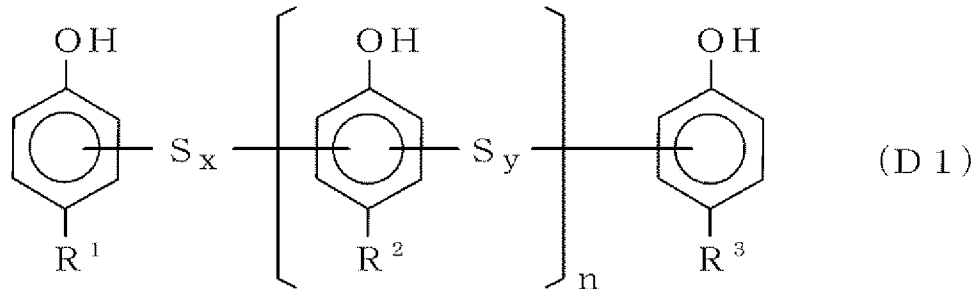
### 発明の開示

[0006] 本発明は、耐空気透過性、低発熱性および破断強度を向上させることができるインナーライナー用ゴム組成物を提供することを目的とする。

[0007] 本発明は、(A)ブチル系ゴム30～80重量%ならびに天然ゴム、イソプレンゴムおよ

びブタジエンゴムよりなる群から選択される少なくとも1種のジエン系ゴム20～70重量%からなるゴム成分100重量部に対して、(B)アスペクト比が25～100であり、かつ平均粒子径が25～100  $\mu\text{m}$ であるマイカを10～50重量部、(C)カーボンブラックおよび／またはシリカを20～39重量部、ならびに(D)式(D1)：

[化1]



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は同じかまたは異なり、いずれも炭素数5～12のアルキル基； $x$ および $y$ は同じかまたは異なり、いずれも2～4の整数； $n$ は0～10の整数である)

で示されるアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物を0.2～10重量部含有するインナーライナー用ゴム組成物に関する。

[0008] 前記ゴム成分(A)中のブタジエンゴムが、1,2-シンジオタクチック結晶を含むブタジエンゴムであることが好ましい。

[0009] また、本発明は、前記インナーライナー用ゴム組成物を用いたインナーライナーを有するタイヤに関する。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明のインナーライナー用ゴム組成物は、特定のゴム成分(A)、マイカ(B)、カーボンブラックおよび／またはシリカ(C)、およびアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)を含有する。

[0011] 前記ゴム成分(A)は、ブチル系ゴムならびに、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)およびブタジエンゴム(BR)よりなる群から選ばれる少なくとも1種のジエン系ゴムを含有する。

[0012] ブチル系ゴムとしては、たとえば、ブチルゴム(IIR)、臭素化ブチルゴム(Br-IIR)、塩素化ブチルゴム(Cl-IIR)などがあげられる。なかでも、チェーファーやクリンチ

等の隣接部材との加硫速度が異なると接着不良を引き起こすので、加硫速度が隣接部材と同程度であり隣接部材との接着不良を抑えられるという点から、臭素化ブチルゴムまたは塩素化ブチルゴムが好ましい。

- [0013] ゴム成分(A)中のブチル系ゴムの含有率は、十分な耐空気透過性が得られ、生じた亀裂が成長しにくく(耐亀裂成長性に優れ)、さらに使用中の劣化を抑えられるという点から、30重量%以上であり、好ましくは40重量%以上である。また、ゴム成分(A)中のブチル系ゴムの含有率は $\tan \delta$ の増加を抑制することで、インナーライナーの発熱性を抑えることができ、加工性および破断強度に優れるNRも配合することができるという点から、80重量%以下であり、好ましくは75重量%以下である。
- [0014] NRとしては、とくに制限はなく、タイヤ工業において一般的に使用されるRSS #3、TSR20などがあげられる。また、IRとしても同様に、タイヤ工業において一般的に使用されるものがあげられる。なかでも、安価に破断特性を確保できることから、TSR20が好ましい。
- [0015] ゴム成分(A)中にNRおよび／またはIRを配合する場合には、破断強度、加工性および粘着性に優れるという点から、ゴム成分(A)中のNRおよび／またはIRの含有率は20重量%以上であり、好ましくは25重量%以上である。また、耐空気透過性に優れるという点から、ゴム成分(A)中のNRおよび／またはIRの含有率は、70重量%以下であり、好ましくは65重量%以下である。
- [0016] BRとしては、たとえば、タイヤ工業などにおいて一般的に使用される宇部興産(株)製のBR150B、BR130Bなどがあげられる。また、他にも、1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶を含むブタジエンゴム(SPB含有BR)があげられる。
- [0017] ゴム成分(A)中にBRを配合する場合には、耐亀裂成長性に優れるという点から、ゴム成分(A)中のBRの含有率は、好ましくは10重量%以上であり、より好ましくは20重量%以上であり、さらに好ましくは25重量%以上である。また、耐空気透過性およびロールへの巻きつき易さ(加工性)に優れるという点から、ゴム成分(A)中のBR含有率は70重量%以下であり、好ましくは65重量%以下である。
- [0018] ゴム成分(A)中に、ブタジエンゴムとしてSPB含有BRを使用すると、シートの平坦性やエッジのスムーズさといった加工性および耐亀裂成長性に優れる。

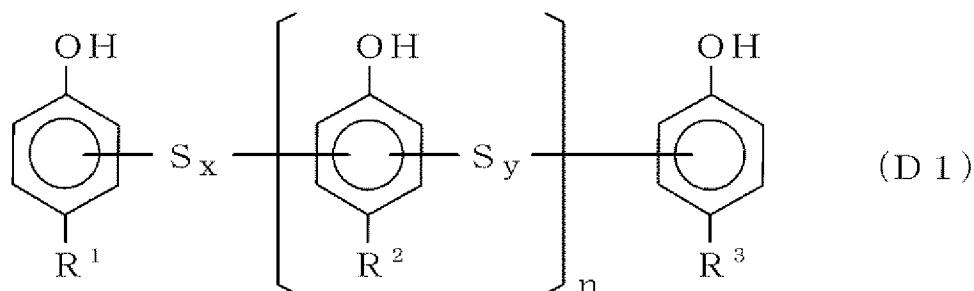
- [0019] SPB含有BRを使用する場合、宇部興産(株)製のVCR412のように、高シス含有量のBRと高結晶性の1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶を複合化したものが好ましい。
- [0020] SPB含有BR中の1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶(SPB)の含有量は3重量%以上が好ましく、5重量%以上がより好ましい。SPBの含有量が3重量%未満では、SPBの割合が小さいため、粘度が低く、練り時の生産性の十分な改善効果が得られない傾向がある。また、SPBの含有量は25重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましい。SPBの含有量が25重量%をこえると、ポリブタジエン結晶の分散性が低下し、耐亀裂成長性が低下する傾向がある。
- [0021] ゴム成分(A)中にSPB含有BRを配合する場合には、耐亀裂成長性および加工性に優れるという点から、ゴム成分(A)中のSPB含有BRの含有率は、好ましくは10重量%以上であり、より好ましくは20重量%以上であり、さらに好ましくは25重量%以上である。また、耐空気透過性に優れるという点から、ゴム成分(A)中のSPB含有BRの含有率は70重量%以下であり、好ましくは65重量%以下である。
- [0022] マイカ(雲母)(B)としては、マスコバイト(白雲母)、フロゴバイト(金雲母)、バイオタイト(黒雲母)などがあげられ、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。なかでも、他のマイカよりアスペクト比(扁平率)が大きく、空気遮断効果に優れることから、フロゴバイトが好ましい。
- [0023] マイカ(B)の平均粒子径は、十分な耐空気透過性が得られるという点から、25  $\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは27  $\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは30  $\mu\text{m}$ 以上である。また、マイカ(B)の平均粒子径は、マイカが起点となる亀裂の発生を抑え、インナーライナーの屈曲疲労による割れを抑えるという点から、100  $\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは60  $\mu\text{m}$ 以下である。ここで、マイカの平均粒子径とは、マイカの長径の平均値のことをいう。
- [0024] マイカ(B)のアスペクト比は、十分な耐空気透過性が得られるという点から、25以上であり、30以上が好ましい。また、マイカ(B)のアスペクト比は、マイカの強度を維持してマイカの割れを抑えるという点から、100以下であり、好ましくは60以下である。ここでアスペクト比とは、マイカにおける最大長径と厚さの比(最大長径/厚さ)のことをいう。

- [0025] 本発明で使用するマイカ(B)は、湿式粉碎、乾式粉碎などの粉碎方法によって得ることができる。湿式粉碎はきれいな表面ができ、耐空気透過性の改善効果がやや高い。また、乾式粉碎は製造工程が簡単でコストが安いというそれぞれの特徴がある。それぞれのケースにより、使い分けることが好ましい。
- [0026] マイカ(B)の配合量は、耐空気透過性、シート平坦性やエッジ凹凸といった加工性に優れるという点から、ゴム成分(A)100重量部に対して10重量部以上、好ましくは20重量部以上である。また、マイカ(B)の配合量は、十分な引き裂き強度を維持してクラックの発生を抑え、良好なマイカ(B)の分散を確保するという点から、ゴム成分(A)100重量部に対して50重量部以下、好ましくは45重量部以下、より好ましくは40重量部以下である。
- [0027] カーボンブラックおよび／またはシリカ(C)としては、破断強度および紫外線劣化防止作用に優れるという点から、カーボンブラックが好ましい。
- [0028] カーボンブラックのチッ素吸着比表面積( $N_2$ SA)は、十分な補強性が得られ、耐亀裂成長性に優れるという点から、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、カーボンブラックの $N_2$ SAは、ゴムの硬度を抑え、低発熱性に優れるという点から、 $70\text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。
- [0029] シリカとしては、湿式法で調製されたものや、乾式法で調製されたものがあげられるが、とくに制限はない。
- [0030] シリカのチッ素吸着比表面積( $N_2$ SA)は、補強性、破断強度に優れるという点から、 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、シリカの $N_2$ SAは、ゴム硬度を抑え、低発熱性に優れるという点から、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。
- [0031] カーボンブラックおよび／またはシリカ(C)の配合量は、ポリマーとマイカが充分に分散し、シート加工性に優れるという点から、ゴム成分(A)100重量部に対して20重量部以上、好ましくは23重量部以上である。また、カーボンブラックおよび／またはシリカ(C)の配合量は、低発熱性に優れるという点から、ゴム成分(A)100重量部に対して、39重量部以下、好ましくは35重量部以下である。
- [0032] カーボンブラックとシリカを併用する場合、シリカの分散性とカーボンブラックの低発

熱性(低 $\tan \delta$ )を両立させるという理由、およびカーボンブラックを配合することにより紫外線劣化を防止できるという理由から、カーボンブラックの配合量は5～35重量部およびシリカの配合量は5～20重量部が好ましく、カーボンブラックの配合量は10～30重量部およびシリカの配合量は7～15重量部がより好ましい。

[0033] アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)とは、式(D1)：

[化2]



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は同じかまたは異なり、いずれも炭素数5～12のアルキル基； $x$ および $y$ は同じかまたは異なり、いずれも2～4の整数； $n$ は0～10の整数である)  
で示されるものである。

[0034] 式(D1)で表わされるアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)は、ゴム成分(A)中のブチル系ゴムとNRおよびIRの両方に溶解するので、架橋を均一に生成する効果がある。

[0035]  $n$ は、アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)のゴム成分(A)中への分散性が良い点から、0～10の整数であり、1～9の整数が好ましい。

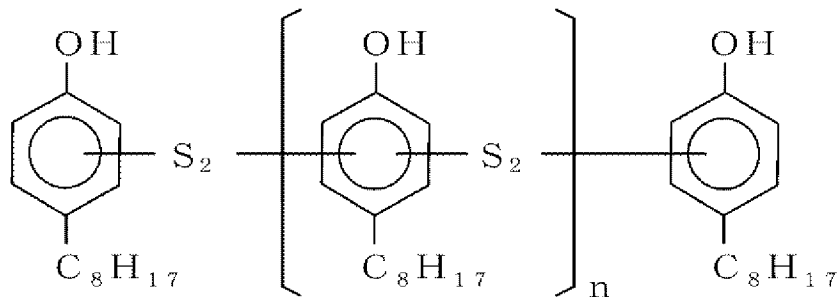
[0036]  $x$ および $y$ は、高硬度を効率よく発現させることができる(リバージョン抑制)点から、同じかまたは異なり、いずれも2～4の整数であり、ともに2が好ましい。

[0037]  $R^1 \sim R^3$ は、アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)のゴム成分(A)中への分散性が良い点から、いずれも炭素数5～12のアルキル基であり、炭素数6～9のアルキル基が好ましい。

[0038] このアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)は、公知の方法で調製することができる、とくに制限されるわけではないが、たとえば、アルキルフェノールと塩化硫黄とを、たとえば、モル比1:0.9～1.25で反応させる方法などがあげられる。

[0039] アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)の具体例として、nが0～10、xおよびyが2、Rが $C_8H_{17}$ （オクチル基）であり、硫黄含有率が24重量%である田岡化学工業（株）製のタッキロールV200:

[化3]



（式中、nは0～10の整数である）

などがあげられる。

[0040] アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)の配合量は、ゴム成分(A)100重量部に対して0.2重量部以上、好ましくは0.3重量部以上である。アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)の配合量が0.2重量部未満では、転がり抵抗特性向上の効果が十分に得られない。つまり、アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)の配合量が0.2重量部未満では、 $\tan \delta$ が低減せず、発熱性を抑えることができない。また、アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)の配合量は、ゴム成分(A)100重量部に対して10重量部以下、好ましくは8重量部以下である。アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)の配合量が10重量部をこえると、ゴム焼けが生じやすい。

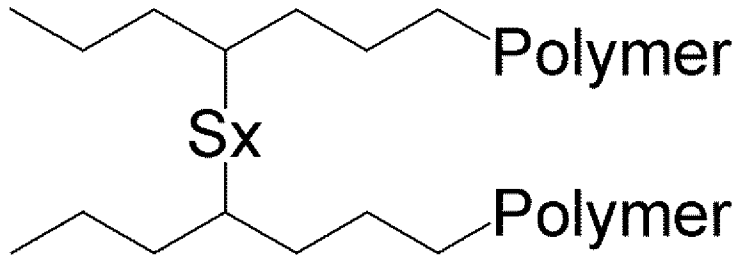
[0041] アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)添加による作用効果として、以下のような機構が考えられる。

[0042] アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)の中に含まれる硫黄がゴム配合中に放出される。たとえば、前記タッキロールV200には24重量%の硫黄が含まれており、タッキロールV200を10重量部配合すると2.4重量部の硫黄を配合することになる。通常、ブチルゴムは、天然ゴム(NR)やブタジエンゴム(BR)等のジエン系ゴムに比べて、硫黄を溶解し難く、配合した硫黄はブチルゴム表面に塊となって析出し易い。硫黄がゴム表面に析出するとゴム焼けし易く、加工性が悪化する傾向がある。参考ま

で、硫黄の可溶量は、NR／BR100重量部に対しては2.0重量部程度であるが、ブチルゴム100重量部に対しては0.8重量部程度に留まる。

[0043] 通常のゴム成分と硫黄の硫黄架橋構造は、

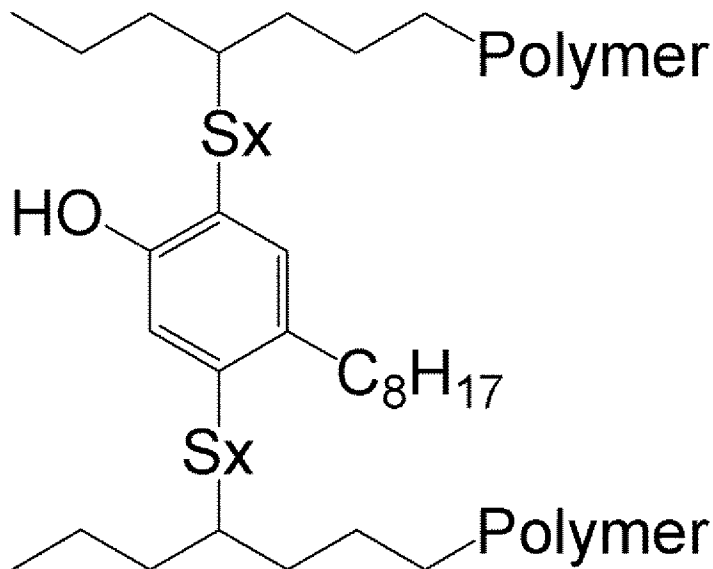
[化4]



のように示される。Polymerとはゴム成分を表し、Sxのxは硫黄の数を表す。

[0044] ゴム成分(A)にアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)を配合すると、

[化5]



のようにゴム成分(A)とアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)のハイブリッド硫黄架橋構造が作られる。

[0045] ゴム成分(A)とアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)のハイブリッド硫黄架橋構造では、通常の硫黄架橋に比べて、熱的に安定な架橋構造を形成する。

[0046] そのため、加硫中も架橋部の崩壊やゴムポリマーの切断(リバージョン)が生じ難く、得られるゴム組成物の低発熱性(低 $\tan \delta$ )、破断強度(TB)および破断時伸び(EB)が優れる。

- [0047] 本発明のインナーライナー用ゴム組成物は、さらに、硫黄を含有することが好ましい。
- [0048] 硫黄の配合量は、補強性および適度な硬度が得られるという点から、ゴム成分(A) 100重量部に対して0.2重量部以上が好ましく、0.25重量部以上がより好ましい。また、硫黄の配合量は、走行中の熱硬化の抑えることにより、耐亀裂成長性に優れ、シート加工時のブルームを抑制するという点から、ゴム成分(A) 100重量部に対して1.2重量部以下が好ましく、1.0重量部以下がより好ましい。なお、硫黄として不溶性硫黄を配合する場合、硫黄の含有量とは、オイル分を除いた純硫黄分の含有量のことをいう。
- [0049] 本発明のインナーライナー用ゴム組成物には、ポリマー(ゴム成分)同士の分散性を良くし、さらにゴム成分とマイカの間の空隙を少なくすることができることから、さらに、相溶化剤を配合することができる。相溶化剤としては、ポリマーとフィラー間や異種ポリマー間の界面の離反エネルギーを小さくし、相互に入り混じるのを助けるという特性を有するものがよい。相溶化剤の具体例としては、ストラクトール社製のストラクトール40MS(芳香族炭化水素系樹脂および脂肪族炭化水素系樹脂混合物)やHT324(ナフテン・芳香族系樹脂)などがあげられる。
- [0050] 相溶化剤の配合量は、マイカ100重量部に対して5重量部以上が好ましく、7重量部以上がより好ましい。相溶化剤の配合量が5重量部未満では、耐空気透過性の向上効果が少ない傾向がある。また、相溶化剤の配合量は35重量部以下が好ましく、30重量部以下がより好ましい。相溶化剤の含有量が35重量部をこえると、 $\tan \delta$ が大きくなってしまう傾向がある。
- [0051] 本発明のインナーライナー用ゴム組成物には、ハロゲン化ブチルゴムとの相溶性に優れるという点から、さらに、ミネラルオイルを配合することができる。ミネラルオイルの具体例としては、出光興産(株)製のダイアナプロセスPA32、ジャパンエナジー(株)製のミネラルオイル、新日本石油(株)製のスーパーオイルM32があげられる。
- [0052] ミネラルオイルの配合量は、シート加工性および粘着性に優れるという点から、ゴム成分(A) 100重量部に対して、4重量部以上が好ましく、5重量部以上がより好ましい。また、ミネラルオイルの配合量は、耐空気透過性に優れ、隣接部材へのオイルの

移行を防ぐという点から、ゴム成分(A)100重量部に対して、20重量部以下が好ましく、16重量部以下がより好ましい。

[0053] 本発明のインナーライナー用ゴム組成物は、前記ゴム成分(A)、マイカ(B)、カーボンブラックおよび／またはシリカ(C)、アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)および相溶化剤以外にも、タイヤ工業において一般的に使用される配合剤、たとえば、加硫促進剤、酸化亜鉛、老化防止剤、ミネラルオイル、ステアリン酸などを適宜配合することができる。

[0054] 本発明のゴム組成物は、一般的な方法で調製される。すなわち、バンバリーミキサーやニーダー、オープンロールなどでゴム成分(A)、マイカ(B)、カーボンブラックおよび／またはシリカ(C)、必要に応じて他の配合剤を混練りしたのち、アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物(D)、硫黄、加硫促進剤および酸化亜鉛を配合して最終練りをし、加硫することにより、本発明のゴム組成物を調製することができる。

[0055] 本発明のタイヤは、本発明のインナーライナー用ゴム組成物をインナーライナーに用いて、通常の方法によって製造される。すなわち、本発明のインナーライナー用ゴム組成物を、未加硫の段階でインナーライナーの形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上で他のタイヤ部材とともに貼りあわせ、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って本発明のタイヤを製造できる。

## 実施例

[0056] 実施例にもとづいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

[0057] 実施例および比較例で使用した各種薬品について、まとめて説明する。

ブチル系ゴム:エクソンモービル(有)製のエクソクロブチル1068(クロブチルゴム)

天然ゴム(NR):RSS #3

1, 2-シンジオタクチック結晶を含むブタジエンゴム(SPB含有BR):宇部興産(株)製のVCR412(1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン結晶を含むブタジエンゴム、1, 2-シンジオタクチックブタジエン結晶の含有率:12重量%)

マイカ1:(株)レプコ製のマイカ(雲母)S-200HG(フロゴバイト、平均粒子径:50  $\mu$ m)

m、アスペクト比:55)

マイカ2:(株)レブコ製のマイカ(雲母)S-325(フロゴバイト、平均粒子径: $27\mu\text{m}$ 、アスペクト比:30)

マイカ3:(株)レブコ製のマイカ(雲母)S-XF(フロゴバイト、平均粒子径: $3\mu\text{m}$ 、アスペクト比:15)

マイカ4:コープケミカル(株)製のソマシフME-100(親水性膨潤性雲母、平均粒子径: $5\sim 7\mu\text{m}$ 、アスペクト比:20)

ミネラルオイル:出光興産(株)製のダイアナプロセスPA32

カーボンブラック:東海カーボン(株)製のシートV(N660、 $N_2\text{SA}:27\text{m}^2/\text{g}$ )

シリカ:ローディア社製のZ115GR( $N_2\text{SA}:112\text{m}^2/\text{g}$ )

酸化亜鉛:東邦亜鉛(株)製の銀嶺R

ステアリン酸:日本油脂(株)製の椿

相溶化剤1(分散向上剤):ストラクトール社製のストラクトール40MS(芳香族炭化水素系樹脂および脂肪族炭化水素系樹脂混合物)

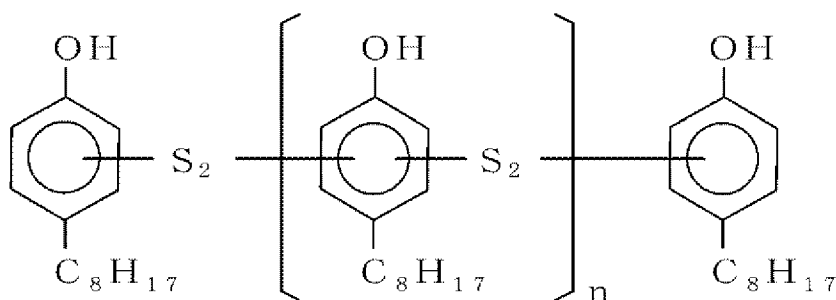
相溶化剤2(分散向上剤):ストラクトール社製のストラクトールHT324(ナフテン・芳香族系樹脂)

粉末硫黄:鶴見化学工業(株)製の5%オイル処理粉末硫黄

加硫促進剤DM:大内新興化学工業(株)製のノクセラーDM(ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド)

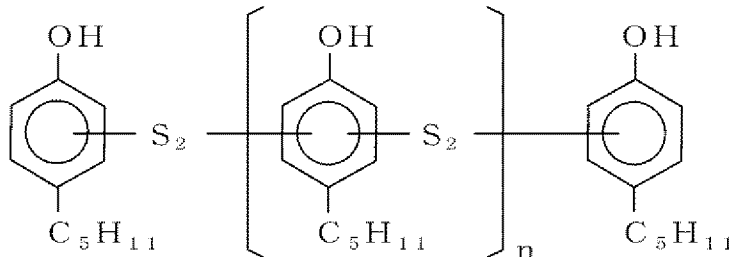
V200:田岡化学工業(株)製のタッキロールV200(アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、 $n:0\sim 10$ 、 $x$ および $y:2$ 、 $R:\text{C}_8\text{H}_{17}$ のアルキル基、硫黄含有率:24重量%)

[化6]



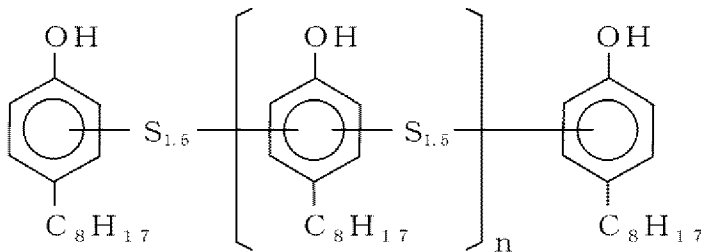
アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物2: 田岡化学工業(株)製の試作品(アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、 $n: 0 \sim 10$ 、 $x$ および $y: 2$ 、 $R: C_5H_{11}$ のアルキル基)

[化7]



アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物3: 田岡化学工業(株)製の試作品(アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、 $n: 0 \sim 10$ 、 $x$ および $y: 1.5$ 、 $R: C_8H_{17}$ のアルキル基)

[化8]



[0058] 実施例1～26および比較例1～11

表1および2に示す配合処方にしたがって、バンバリーミキサーを用いて、アルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、硫黄、加硫促進剤および酸化亜鉛以外の薬品を添加し、最高温度150℃の条件下で4分間混練りし、混練り物を得た。その後、得られた混練物にアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物、硫黄、加硫促進剤および酸化亜鉛を添加し、2軸オープンロールを用いて、最高温度95℃の条件下で4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金型にてシート状に圧延し、170℃の条件下で12分間プレス加硫することにより、実施例1～10および比較例1～11の加硫ゴムシートを作製した。

[0059] (空気透過性試験)

ASTM D-1434-75M法にしたがい、加硫ゴムシートの空気透過量を測定し、それぞれ逆数をとった。そして、比較例1の耐空気透過性指数を100とし、下記計算

式により、各配合の空気透過量の逆数を指数表示した。なお、耐空気透過性指数が大きいほど、加硫ゴムシートの空気透過量が小さく、加硫ゴムシートの耐空気透過性が向上し、好ましいことを示す。

$$\begin{aligned} (\text{耐空気透過性指数}) &= (\text{比較例1の空気透過量}) \\ &\div (\text{各配合の空気透過量}) \times 100 \end{aligned}$$

[0060] (粘弾性試験)

(株)岩本製作所製の粘弾性スペクトロメータを用いて、周波数10Hz、初期歪10%、動歪2%の条件下で、70℃における加硫ゴムシートの損失正接 $\tan \delta$ の測定を行った。なお、 $\tan \delta$ が小さいほど、発熱が小さく、低発熱性に優れることを示す。

[0061] (引張試験)

JIS K 6251「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方」に準じて、実施例1～10および比較例1～11の前記加硫ゴムシートからなる3号ダンベル型試験片を用いて、破断強度(TB(MPa))および破断時伸び(EB(%))を測定した。なお、TBおよびEBともに、大きいほどゴム強度に優れることを示す。

[0062] 前記未加硫ゴム組成物をタイヤ成型機上にてインナーライナー形状に成形し、他のタイヤ部材と貼り合わせて得られた未加硫タイヤを、170℃および25kgfの条件で12分間プレス加硫することにより、実施例1～10および比較例1～11の試験用タイヤを作製した(タイヤサイズ:195/65 R15)。作製した試験用タイヤを用いて以下の試験をおこなった。

[0063] (マシン耐久性指数)

温度80℃のオープン内に1週間入れた試験用タイヤを、内圧200kPa、荷重340kgf(3334.261N)および速度80km/hの条件で、走行中に空気圧を補填せずに走行させ、タイヤから空気が漏れはじめるまでの走行距離を求めた。検出精度5kPa以下で測定し、タイヤの内圧が初期状態の95%(190kPa)となったときをエアリー漏れの発生とした。タイヤの内圧が低下すると、タイヤの耐久性も低下する。比較例1のタイヤで亀裂が発生し、空気漏れが発生するまでの走行距離を100とし、下記計算式により、各配合のマシン耐久性を指数表示した。なお、マシン耐久性指数が大きいほど、インナーライナーの耐久性が優れている。

(マシン耐久性指数)

= (各配合の亀裂発生によるエアリー漏れが発生するまでの走行距離)

÷ (比較例1の亀裂発生によるエアリー漏れが発生するまでの走行距離)

× 100

[0064] 以上の評価結果を表1～7に示す。

[0065] [表1]

表 1

|              |              | 実施例   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              |              | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
| 配合量<br>(重量部) | ブチル系ゴム       | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
|              | NR           | 50    | 50    | 50    | 50    | 35    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
|              | SPB含有BR      | —     | —     | —     | —     | 15    | —     | —     | —     | —     | —     |
|              | マイカ1         | 35    | 35    | 35    | 35    | 35    | —     | 35    | 35    | 35    | 35    |
|              | マイカ2         | —     | —     | —     | —     | —     | 35    | —     | —     | —     | —     |
|              | マイカ3         | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
|              | マイカ4         | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
|              | 相溶化剤1        | 8     | 8     | 8     | 4     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | —     |
|              | 相溶化剤2        | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 8     |
|              | ミネラルオイル      | 6     | 6     | 6     | 10    | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     |
|              | カーボンブラック     | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 32    | 20    | 15    | 25    |
|              | シリカ ZI15Gr   | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 10    | —     |
|              | ステアリン酸       | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
|              | 酸化亜鉛         | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     |
|              | 不溶性硫黄        | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   |
|              | 加硫促進剤DM      | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
|              | V200         | 1.0   | 2.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   |
| 評価結果         | 空気透過指数       | 102   | 105   | 109   | 90    | 91    | 90    | 109   | 102   | 102   | 110   |
|              | tan δ (70℃)  | 0.124 | 0.115 | 0.101 | 0.095 | 0.108 | 0.103 | 0.118 | 0.097 | 0.109 | 0.100 |
|              | 破断時伸びEB(%)   | 630   | 620   | 600   | 620   | 595   | 615   | 530   | 610   | 640   | 600   |
|              | 破断時抗力TB(MPa) | 10.1  | 11.5  | 12.3  | 13.5  | 11.3  | 12.9  | 13.9  | 10.2  | 13.5  | 12.7  |
|              | マシン耐久指数      | 115   | 135   | 145   | 150   | 120   | 130   | 105   | 130   | 155   | 145   |

[0066] [表2]

表 2

|              |                     | 比較例   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              |                     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    |
| 配合量<br>(重量部) | ブチル系ゴム              | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
|              | NR                  | 50    | 50    | 50    | 35    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
|              | SPB含有BR             | —     | —     | —     | 15    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
|              | マイカ1                | 35    | 35    | 35    | 35    | —     | 35    | 35    | 35    | —     | —     | —     |
|              | マイカ2                | —     | —     | —     | —     | 35    | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
|              | マイカ3                | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 35    |
|              | マイカ4                | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 35    | 35    | —     |
|              | 相溶化剤1               | 8     | 8     | 4     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | —     | 8     |
|              | 相溶化剤2               | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     |
|              | ミネラルオイル             | 6     | 6     | 10    | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     |
|              | カーボンブラック            | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 40    | 15    | 5     | 25    | 25    | 25    |
|              | シリカ Z115Gr          | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 10    | —     | —     | —     |
|              | ステアリン酸              | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
|              | 酸化亜鉛                | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     |
|              | 不溶性硫黄               | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   |
|              | 加硫促進剤DM<br>V200     | 1.2   | 2.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
|              |                     | —     | —     | —     | —     | —     | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   |
| 評価結果         | 空気透過指数              | 100   | 102   | 87    | 86    | 79    | 102   | 88    | 95    | 35    | 33    | 35    |
|              | $\tan \delta$ (70℃) | 0.130 | 0.127 | 0.122 | 0.135 | 0.128 | 0.138 | 0.096 | 0.097 | 0.090 | 0.086 | 0.092 |
|              | 破断時伸びEB(%)          | 640   | 580   | 615   | 590   | 635   | 420   | 640   | 660   | 680   | 670   | 610   |
|              | 破断時抗力TB(MPa)        | 8.1   | 8.8   | 8.5   | 8.5   | 8.4   | 13.0  | 8.3   | 9.5   | 13.0  | 13.2  | 13.4  |
|              | マシン耐久指数             | 100   | 105   | 95    | 95    | 85    | 80    | 60    | 75    | 40    | 40    | 40    |

[0067] [表3]

表 3

|              |                     | 実施例   |       |       |       |       |
|--------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              |                     | 3     | 11    | 12    | 13    | 14    |
| 配合量<br>(重量部) | ブチル系ゴム              | 50    | 30    | 40    | 60    | 75    |
|              | NR                  | 50    | 70    | 60    | 40    | 25    |
|              | マイカ1                | 35    | 35    | 35    | 35    | 35    |
|              | 相溶化剤1               | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     |
|              | ミネラルオイル             | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     |
|              | カーボンブラック            | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    |
|              | ステアリン酸              | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
|              | 酸化亜鉛                | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     |
|              | 不溶性硫黄               | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   |
|              | 加硫促進剤DM             | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
|              | V200                | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   |
| 評価結果         | 空気透過指数              | 109   | 72    | 91    | 122   | 142   |
|              | $\tan \delta$ (70℃) | 0.101 | 0.090 | 0.096 | 0.132 | 0.170 |
|              | 破断時伸びEB(%)          | 600   | 620   | 600   | 580   | 570   |
|              | 破断時抗力TB(MPa)        | 12.3  | 12.8  | 11.7  | 11.5  | 11.4  |
|              | マシン耐久指数             | 145   | 80    | 115   | 155   | 170   |

[0068] [表4]

表 4

|              |                      | 実施例   |       |       |
|--------------|----------------------|-------|-------|-------|
|              |                      | 5     | 15    | 16    |
| 配合量<br>(重量部) | ブチル系ゴム               | 50    | 50    | 40    |
|              | NR                   | 35    | 20    | 0     |
|              | SPB含有BR              | 15    | 30    | 60    |
|              | マイカ1                 | 35    | 35    | 35    |
|              | 相溶化剤1                | 8     | 8     | 8     |
|              | ミネラルオイル              | 6     | 6     | 6     |
|              | カーボンブラック             | 25    | 25    | 25    |
|              | ステアリン酸               | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
|              | 酸化亜鉛                 | 3     | 3     | 3     |
|              | 不溶性硫黄                | 0.6   | 0.6   | 0.6   |
|              | 加硫促進剤DM              | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
|              | V200                 | 4.0   | 4.0   | 4.0   |
| 評価結果         | 空気透過指数               | 91    | 90    | 86    |
|              | $\tan \delta$ (70°C) | 0.108 | 0.113 | 0.123 |
|              | 破断時伸びEB(%)           | 595   | 550   | 420   |
|              | 破断時抗力TB(MPa)         | 11.3  | 11.9  | 10.0  |
|              | マシン耐久指数              | 120   | 110   | 115   |

[0069] [表5]

表 5

|              |                     | 実施例   |       |       |       |
|--------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|
|              |                     | 3     | 17    | 18    | 19    |
| 配合量<br>(重量部) | ブチル系ゴム              | 50    | 50    | 50    | 50    |
|              | NR                  | 50    | 50    | 50    | 50    |
|              | マイカ1                | 35    | 20    | 30    | 45    |
|              | 相溶化剤1               | 8     | 8     | 8     | 8     |
|              | ミネラルオイル             | 6     | 6     | 6     | 6     |
|              | カーボンブラック            | 25    | 25    | 25    | 25    |
|              | ステアリン酸              | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
|              | 酸化亜鉛                | 3     | 3     | 3     | 3     |
|              | 不溶性硫黄               | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   |
|              | 加硫促進剤DM             | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
|              | V200                | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   |
| 評価結果         | 空気透過指数              | 109   | 93    | 106   | 118   |
|              | $\tan \delta$ (70℃) | 0.101 | 0.094 | 0.098 | 0.107 |
|              | 破断時伸びEB(%)          | 600   | 640   | 630   | 570   |
|              | 破断時抗力TB(MPa)        | 12.3  | 13.8  | 12.8  | 11.5  |
|              | マシン耐久指数             | 145   | 145   | 150   | 130   |

[0070] [表6]

表 6

|              |                     | 実施例   |       |       |       |       |       |       |
|--------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              |                     | 3     | 9     | 20    | 21    | 22    | 23    | 24    |
| 配合量<br>(重量部) | ブチル系ゴム              | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
|              | NR                  | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
|              | マイカ1                | 35    | 35    | 35    | 35    | 35    | 35    | 35    |
|              | 相溶化剤1               | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     |
|              | ミネラルオイル             | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     |
|              | カーボンブラック            | 25    | 15    | —     | 5     | 10    | 25    | 25    |
|              | シリカ Z115Gr          | —     | 10    | 25    | 20    | 15    | 7     | 7     |
|              | ステアリン酸              | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
|              | 酸化亜鉛                | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     |
|              | 不溶性硫黄               | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.2   |
|              | 加硫促進剤DM             | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
|              | V200                | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   |
| 評価結果         | 空気透過指数              | 109   | 102   | 106   | 108   | 108   | 113   | 113   |
|              | $\tan \delta$ (70℃) | 0.101 | 0.109 | 0.122 | 0.120 | 0.115 | 0.109 | 0.120 |
|              | 破断時伸びEB(%)          | 600   | 640   | 700   | 690   | 660   | 640   | 730   |
|              | 破断時抗力TB(MPa)        | 12.3  | 13.5  | 14.9  | 14.8  | 14.0  | 13.7  | 15.1  |
|              | マシン耐久指数             | 145   | 155   | 150   | 160   | 150   | 165   | 170   |

[0071] [表7]

表 7

|              |                         | 実施例   |       |       |
|--------------|-------------------------|-------|-------|-------|
|              |                         | 3     | 25    | 26    |
| 配合量<br>(重量部) | ブチル系ゴム                  | 50    | 50    | 50    |
|              | NR                      | 50    | 50    | 50    |
|              | マイカ1                    | 35    | 35    | 35    |
|              | 相溶化剤1                   | 8     | 8     | 8     |
|              | ミネラルオイル                 | 6     | 6     | 6     |
|              | カーボンブラック                | 25    | 25    | 25    |
|              | ステアリン酸                  | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
|              | 酸化亜鉛                    | 3     | 3     | 3     |
|              | 不溶性硫黄                   | 0.6   | 0.6   | 0.6   |
|              | 加硫促進剤DM                 | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
|              | V200                    | 4.0   | —     | —     |
|              | アルキルフェノール<br>・塩化硫黄縮合物 2 | —     | 4.0   | —     |
|              | アルキルフェノール<br>・塩化硫黄縮合物 3 | —     | —     | 4.0   |
| 評価結果         | 空気透過指数                  | 109   | 109   | 109   |
|              | $\tan \delta$ (70℃)     | 0.101 | 0.103 | 0.101 |
|              | 破断時伸びEB(%)              | 600   | 580   | 630   |
|              | 破断時抗力TB(MPa)            | 12.3  | 12.1  | 12.1  |
|              | マシン耐久指数                 | 145   | 140   | 145   |

## 産業上の利用可能性

[0072] 本発明によれば、特定のゴム成分、特定のマイカ、特定量のカーボンブラックおよび／またはシリカおよび特定量のアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物を含有することで、耐空気透過性、低発熱性および破断強度を向上させることができるインナーライナー用ゴム組成物を提供することができる。

## 請求の範囲

[1] (A) ブチル系ゴム30～80重量%ならびに

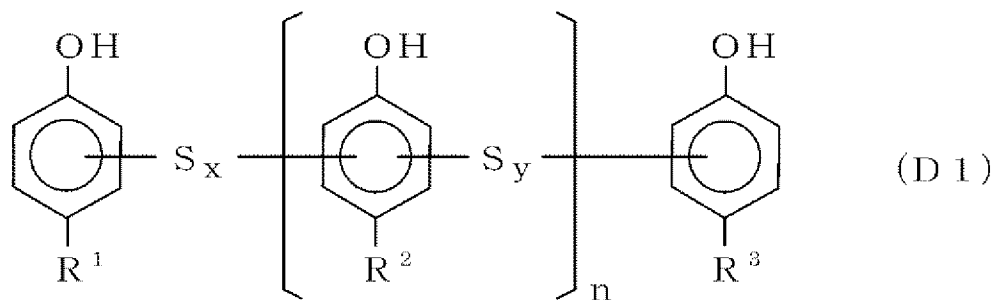
天然ゴム、イソプレンゴムおよびブタジエンゴムよりなる群から選択される少なくとも1種のジエン系ゴム20～70重量%からなるゴム成分100重量部に対して、

(B) アスペクト比が25～100であり、かつ平均粒子径が25～100  $\mu\text{m}$ であるマイカを10～50重量部、

(C) カーボンブラックおよび／またはシリカを20～39重量部、ならびに

(D) 式(D1):

[化1]



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は同じかまたは異なり、いずれも炭素数5～12のアルキル基; $x$ および $y$ は同じかまたは異なり、いずれも2～4の整数; $n$ は0～10の整数である)

で示されるアルキルフェノール・塩化硫黄縮合物を0.2～10重量部含有するインナーライナー用ゴム組成物。

[2] ゴム成分(A)中のブタジエンゴムが1,2-シンジオタクチック結晶を含むブタジエンゴムである請求の範囲第1項記載のインナーライナー用ゴム組成物。

[3] 請求の範囲第1項または第2項記載のインナーライナー用ゴム組成物からなるインナーライナーを有するタイヤ。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/067174

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/22(2006.01)i, B60C5/14(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/34(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)

C08L23/22, B60C5/14, C08K3/04, C08K3/34, C08K3/36, C08K5/375, C08L7/00, C08L9/00

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 | 1996-2008 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2008 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2008 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2006-328193 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.),<br>07 December, 2006 (07.12.06),<br>Claims; Par. No. [0019]; examples<br>& US 2006/0270775 A1 & EP 1726620 A1                            | 1-3                   |
| Y         | JP 58-013648 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>26 January, 1983 (26.01.83),<br>Claims; page 1, left column, 7th line from the<br>bottom to right column, line 1; examples<br>(Family: none) | 1-3                   |

☒ 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  
21 October, 2008 (21.10.08)

Date of mailing of the international search report  
04 November, 2008 (04.11.08)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/067174

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 02-088658 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.),<br>28 March, 1990 (28.03.90),<br>Claims; page 3, upper right column, line 12 to lower left column, line 2; examples<br>& US 4873290 A & US 4929688 A<br>& US 4997889 A | 1-3                   |
| Y         | US 3992362 A (Pennwalt Corp.),<br>16 November, 1976 (16.11.76),<br>Full text<br>& US 3919171 A                                                                                                                          | 1-3                   |
| A         | JP 2006-199792 A (Bridgestone Corp.),<br>03 August, 2006 (03.08.06),<br>Full text<br>(Family: none)                                                                                                                     | 1-3                   |
| A         | JP 08-511050 A (Akzo Nobel N.V.),<br>19 November, 1996 (19.11.96),<br>Full text<br>& US 5872188 A & EP 703943 A<br>& WO 1994/029380 A1                                                                                  | 1-3                   |
| A         | JP 61-051041 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>13 March, 1986 (13.03.86),<br>Full text<br>(Family: none)                                                                                                              | 1-3                   |
| A         | JP 51-128342 A (Taoka Chemical Co., Ltd.),<br>09 November, 1976 (09.11.76),<br>Full text<br>(Family: none)                                                                                                              | 1-3                   |
| A         | JP 47-031092 B1 (Bridgestone Tire Co., Ltd.),<br>11 August, 1972 (11.08.72),<br>Full text<br>(Family: none)                                                                                                             | 1-3                   |
| A         | US 3968062 A (Fairfield Chemical Services),<br>06 July, 1976 (06.07.76),<br>Full text<br>(Family: none)                                                                                                                 | 1-3                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L23/22(2006.01)i, B60C5/14(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/34(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（I P C））

Int.Cl. C08L23/22, B60C5/14, C08K3/04, C08K3/34, C08K3/36, C08K5/375, C08L7/00, C08L9/00

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 0 8 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 8 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 8 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<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y               | JP 2006-328193 A（住友ゴム工業株式会社）2006.12.07, 特許請求の範囲、【0019】、実施例 & US 2006/0270775 A1 & EP 1726620 A1 | 1-3              |
| Y               | JP 58-013648 A（住友化学工業株式会社）1983.01.26, 特許請求の範囲、第1頁左欄下から第7行ー右欄第1行、実施例（ファミリーなし）                    | 1-3              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 1 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 1 . 2 0 0 8

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）

阪野 誠司

4 J

9 2 8 6

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<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP 02-088658 A (ザ・グツドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー) 1990.03.28, 特許請求の範囲、第3頁右上欄第12行ー左下欄第2行、実施例 & US 4873290 A & US 4929688 A & US 4997889 A | 1-3              |
| Y                     | US 3992362 A (Pennwalt Corporation) 1976.11.16, 全文 & US 3919171 A                                                                  | 1-3              |
| A                     | JP 2006-199792 A (株式会社ブリヂストン) 2006.08.03, 全文 (ファミリーなし)                                                                             | 1-3              |
| A                     | JP 08-511050 A (アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシヤップ) 1996.11.19, 全文 & US 5872188 A & EP 703943 A & WO 1994/029380 A1                         | 1-3              |
| A                     | JP 61-051041 A (住友化学工業株式会社) 1986.03.13, 全文 (ファミリーなし)                                                                               | 1-3              |
| A                     | JP 51-128342 A (田岡化学工業株式会社) 1976.11.09, 全文 (ファミリーなし)                                                                               | 1-3              |
| A                     | JP 47-031092 B1 (ブリヂストンタイヤ株式会社) 1972.08.11, 全文 (ファミリーなし)                                                                           | 1-3              |
| A                     | US 3968062 A (Fairfield Chemical Services) 1976.07.06, 全文 (ファミリーなし)                                                                | 1-3              |