(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3604237号

(P3604237)

(45)発行日　平成16年12月22日(2004.12.22)　(24)登録日　平成16年10月8日(2004.10.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08K 9/06	C08K 9/06
C08L 21/00	C08L 21/00
C08L 23/16	C08L 23/16
C09C 3/12	C09C 3/12

請求項の数 4　(全 15 頁)

(21)出願番号	特願平8-200596
(22)出願日	平成8年7月30日(1996.7.30)
(65)公開番号	特開平10-25364
(43)公開日	平成10年1月27日(1998.1.27)
審査請求日	平成14年10月1日(2002.10.1)
(31)優先権主張番号	特願平8-7643
(32)優先日	平成8年1月19日(1996.1.19)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願平8-116763
(32)優先日	平成8年5月10日(1996.5.10)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　000006714
横浜ゴム株式会社
東京都港区新橋５丁目３６番１１号
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100088269
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也
(72)発明者　石川　和憲
神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内
(72)発明者　八柳　史
神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリシロキサン表面処理金属酸化物及びそれを用いたゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

式：

≡Ｓｉ－ＯＲ[1]　　（Ｉ）

≡Ｓｉ－ＯＣＯＲ[2]　　（II）

（式中、Ｒ[1]は炭素数１～１８の置換または非置換の１価の炭化水素基もしくはエーテル結合含有有機基であり、Ｒ[2]は水素または炭素数１～１８の炭化水素基である）で表わされるアルコキシシリル基（Ｉ）またはアシロキシシリル基（II）を有する数平均分子量が２００～３００，０００のポリシロキサン０．１～５０重量部及びポリシロキサン使用量の０．０５～５０重量％のチタン触媒を用いて、金属酸化物１００重量部を表面処理して成るポリシロキサン表面処理金属酸化物。

【請求項２】

金属酸化物がSiO_2又はSiO_2含有金属酸化物である請求項１に記載の金属酸化物。

【請求項３】

原料ゴム１００重量部に対し、請求項１又は２に係るポリシロキサン表面処理金属酸化物５～１００重量部を配合して成るゴム組成物。

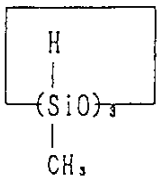
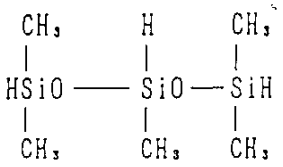
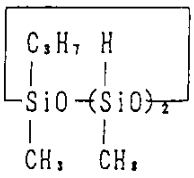
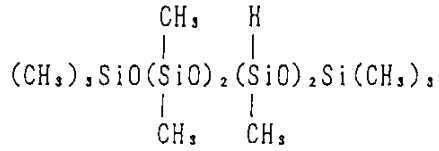
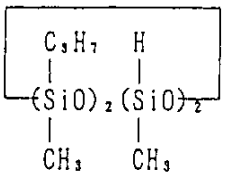
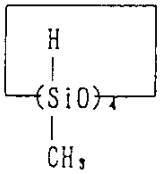
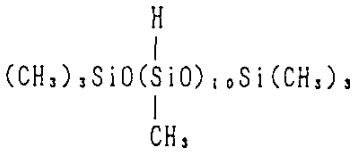
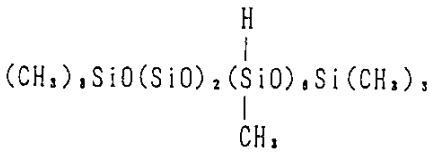
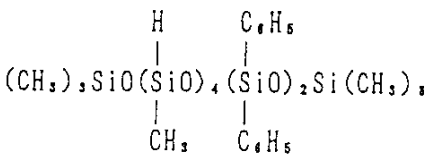
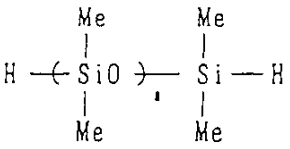
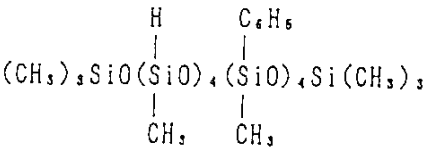
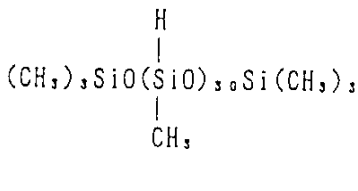
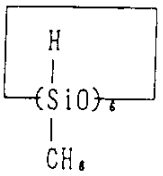
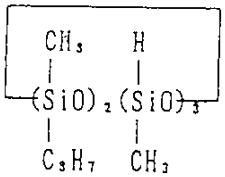
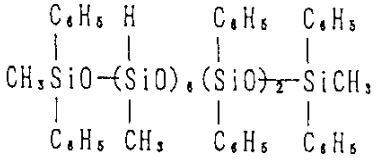
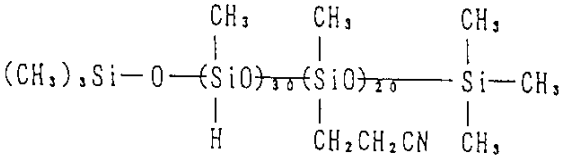
【請求項４】

金属酸化合物がシリカであり、そのシリカ配合量の１～４０重量％のシランカップリング剤を更に含む請求項３に記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は表面処理金属酸化物及びそれを用いたゴム組成物に関し、更に詳しくはゴムに配合した場合に補強性が増大し、モジュラス及び耐摩耗性を改良したゴム組成物を与えることができる表面処理金属酸化物及びそれを配合したゴム組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
各種金属酸化物は、ゴム、化粧品、合成樹脂、塗料、接着剤、磁気テープ等の多くの分野で使用されている。多くの場合、有機材料に金属酸化物を添加することにより使用されているため、有機材料への金属酸化物の分散が問題になる。このような問題に対し、金属酸化物を表面処理剤で処理し使用することが知られている。特開平８－０４８９１０号公報には、金属酸化物をメチルハイドロジェンポリシロキサンで処理する方法が提示されている。この方法では、金属酸化物をあらかじめ高温処理する必要がある。特開平８－０５３６３０号公報には、アルコキシシランで処理する方法が提示されているが、十分な処理法とは言えない。
【０００３】
一方、各種ゴムにシリカ、クレー、タルク類などの金属酸化物を配合したゴム組成物は知られており、例えば低発熱性で耐摩耗性などに優れたタイヤトレッド用ゴム組成物として使用されている。しかしながら、金属酸化物を配合したゴム組成物は、カーボンブラックに比べて、モジュラスが低く、また耐摩耗性に劣るという欠点があった。かかる問題を解決すべく、従来から種々の提案があるが、いずれも実用上満足のいくものとは言えないのが実状である。
【０００４】
その一例として、特開平６－２４８１１６号公報には、シリカを有機ケイ素化合物からなるシリコーンオイルなどの疎水性化剤で加熱表面処理（例えば２５０℃×１時間）することが提案されているが、この方法には高温で加熱するためスコーチタイムが短くなるという欠点があり、その効果もまだ実用上充分な方法とは言えない。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
従って、本発明は、前述の従来技術の問題点を排除して、ゴムに配合した場合に補強性が増大し、モジュラス及び耐摩耗性などを改良することができ、かつ前記金属酸化物の表面処理反応を効率的に行わせることができる、表面処理金属酸化物及びそれを配合したゴム組成物を提供することを目的とする。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明に従えば、式：
≡Ｓｉ－ＯＲ^{1}　　（Ｉ）
≡Ｓｉ－ＯＣＯＲ^{2}　　（II）
（式中、Ｒ^{1} は炭素数１～１８の置換または非置換の１価の炭化水素基もしくはエーテル結合含有有機基であり、Ｒ^{2} は水素または炭素数１～１８の炭化水素基である）で表わされるアルコキシシリル基（Ｉ）またはアシロキシシリル基（II）を有する数平均分子量が２００～３００，０００のポリシロキサン０．１～５０重量部及びポリシロキサン使用量の０．０５～５０重量％のチタン触媒を用いて、金属酸化物１００重量部を表面処理して成るポリシロキサン表面処理金属酸化物が提供される。
【０００７】
（削除）
【０００８】
本発明に従えば、更に、前記表面処理金属酸化物を原料ゴム１００重量部に対して５～１００重量部配合して成るゴム組成物が提供される。
【０００９】

【発明の実施の形態】
以下、本発明の構成及び作用効果について詳しく説明する。
本発明に従って、金属酸化物表面を処理するアルコキシシリル基（Ｉ）またはアシロキシシリル基（II）を有するポリシロキサンは、前述の如く、シラノール基と反応するアルコキシシリル基（Ｉ）又はアシロキシシリル基（II）を有し、シリカ粒子の表面を覆って潤滑効果を示す大きさ、即ち数平均分子量が２００～３００，０００、好ましくは５００～５０，０００のポリマー（又はオリゴマー）である必要がある。従って、本発明のポリシロキサンにおいては≡Ｓｉ－Ｏ－R^1 基又は≡Ｓｉ－ＯＣＯR^2 基の存在が必須であり、これらの基は主鎖、側鎖、末端のいずれにあってもよい。さらに水素基や他の有機基があってもよい。かかるポリシロキサンは公知物質であり、例えば一般的には以下のようにして製造することができる。アルコキシシリルまたはアシロキシシリル基を有するポリシロキサンはＳｉ－Ｈ基含有ポリシロキサンとアルコール又はカルボン酸とを触媒の存在下に反応させることによって合成することができる。
【００１０】
前記≡Ｓｉ－Ｈ基含有ポリシロキサンとしては以下のものを例示できる。
【００１１】
【化１】

【００１２】

前記アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、オクタデカノール、フェノール、ベンジルアルコール、の他に、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなど酸素原子を有するアルコールを例示することができる。

【００１３】

前記カルボン酸としては酢酸、プロピオン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸などを例示することができる。

【００１４】

更に前記触媒としては、塩化白金酸、白金－エーテル錯体、白金－オレフィン錯体、$PdCl_2(PPh_3)_2$，$RhCl_2(PPh_3)_2$ オクチル酸錫、オクチル酸亜鉛、又は

酸、塩基触媒が使用できる。相当する≡Ｓｉ－Ｈ基含有ポリシロキサンとアルコールまたはカルボン酸とを触媒存在下反応させることより合成することができる。

【００１５】

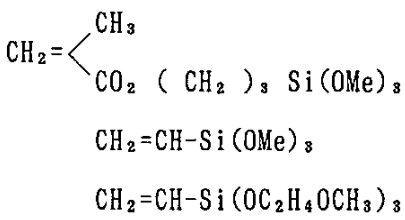
有機基を導入する方法としては、≡Ｓｉ－Ｈと二重結合を有する有機化合物を上記触媒を用いて反応させることにより容易に導入される。二重結合を有する化合物としては、イソオクチン、スチレン、α－メチルスチレン、α－メチルスチレンダイマー、リモネン、ビニルシクロヘキセン等を例示することができる。

【００１６】

別の方法としては、相当する≡Ｓｉ－Ｈ基含有ポリシロキサンと、以下に示すような二重結合含有アルコキシシランとを、前記した触媒の存在下に反応させることにより合成することができる。

【００１７】

【化２】



$$CH_2=\begin{cases} CH_3 \\ CO_2(CH_2)_3Si(OMe)_3 \end{cases}$$

$$CH_2=CH\text{-}Si(OMe)_3$$

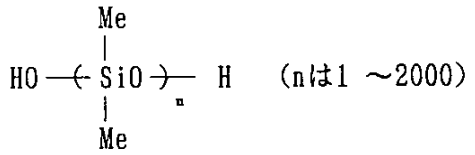
$$CH_2=CH\text{-}Si(OC_2H_4OCH_3)_3$$

【００１８】

更に別の方法として、本発明において使用するポリシロキサンは、シラノール末端ポリシロキサンとアルコキシシランとを２価のスズ化合物などの触媒の存在下に反応させることにより合成することができる。このようなシラノール末端ポリシロキサンとしては以下のものを例示することができる。

【００１９】

【化３】



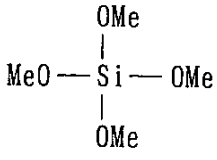
$$HO-\left(\begin{array}{c} Me \\ | \\ SiO \\ | \\ Me \end{array}\right)_n-H \quad (n\text{は}1\sim2000)$$

【００２０】

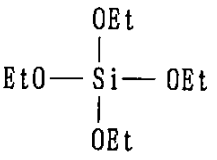
前記アルコキシシランとしては以下のアルコキシシランをあげることができ、更に表Ｉに示すシランカップリング剤をあげることができる。

【００２１】

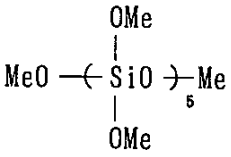
【化４】

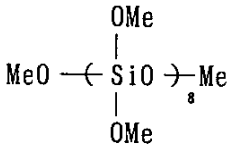


,



,





【００２２】
【表１】

表Ｉ

化学名	構造式
ビニルトリメトキシシラン	$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$
ビニルトリエトキシシラン	$CH_2=CHSi(OCH_2CH_3)_3$
ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン	$CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$
N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	$H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_2$ $\quad\quad\quad

本発明において使用されるポリシロキサンの表面処理量は、金属酸化物１００重量部に対し、０．１～５０重量部、好ましくは１～２０重量部である。ポリシロキサンの配合量が少な過ぎると所望の効果が得られず、逆に多過ぎると金属酸化物と結合しない該物質が加硫物からしみ出す場合があるので好ましくない。この表面処理金属酸化物は原料ゴム１００重量部に対し、５～１００重量部、好ましくは１０～８０重量部添加することにより補強効果を示す。５重量部未満では本発明の効果が薄く、１００重量部を超えると、加工性が劣るという問題を生じることがあるので好ましくない。

【００２６】

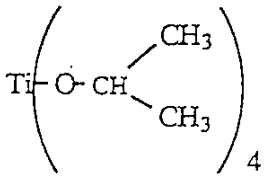
本発明に係る金属酸化物としては、例えば酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミ、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化セリウムなどの単一の金属よりなる金属酸化物、または、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ゼオライト、長石、カオリナイト、クレー、タルクなどの複合酸化物が使用できる。ここで、ゴム配合用に用いられる金属酸化物としては、特に、無水ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カオリン、タルク、などのケイ酸系充填剤が好ましい。

【００２７】

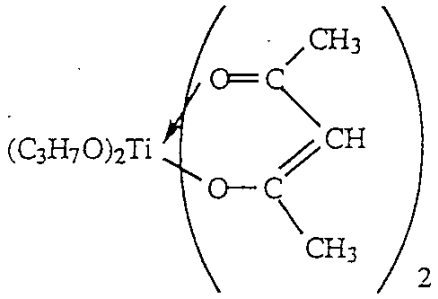
本発明に従って金属酸化物を表面処理する際に用いるチタン触媒としては例えばアルコキシチタン、チタンキレート、チタンアシレート、複合チタネートと呼ばれるチタン化合物を用いることができる。具体例としては例えば以下の実施例で使用した下記構造のチタン化合物ＴＡ－１０及びＴＣ－１００（共にマツモト交商（株）製）を効果的に用いることができる。

【００２８】

【化５】



TA-10



TC-100

【００２９】

本発明では前記チタン触媒を金属酸化物の表面処理に際し、ポリシロキサンの使用量の０．０５～５０重量％、好ましくは０．１～１０重量％併用する。この使用量が少な過ぎる場合には目的とする表面処理の効率化が達成できず、逆に多過ぎるとゴム組成物などにした場合に加工性等に影響を与えることがあるので好ましくない。

【００３０】

本発明に係る加硫性ゴム組成物に主成分として配合されるゴムは従来から各種ゴム組成物に一般的に配合されている任意のゴム、例えば天然ゴム（ＮＲ）、ポリイソプレンゴム（ＩＲ）、各種スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、各種ポリブタジエンゴム（ＢＲ）、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体ゴム（ＮＢＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）などのジエン系ゴムやエチレン－プロピレン共重合体ゴム（ＥＰＲ，ＥＰＤＭ）などを単独又は任意のブレンドとして使用することができる。なお、ここで「加硫」とは通常の硫黄による加硫のほかに、過酸化物などによる架橋も含むものとする。

【００３１】

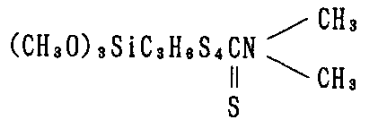
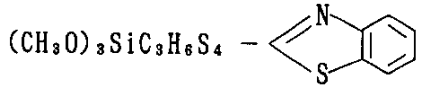
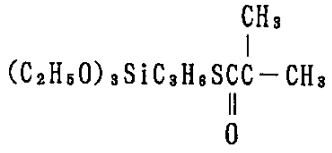
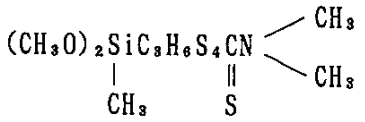
本発明の好ましい態様に係る加硫性ゴム組成物は更にシランカップリング剤を含むことが

できる。本発明において使用されるシランカップリング剤は従来からシリカ充填材と併用される任意のシランカップリング剤とすることができ、典型例としては前記表Ｉに示したものをあげることができる。また表IIに示した硫黄含有の特殊なシランカップリング剤も使用される。このうち、ビス－〔３－（トリエトキシシリル）－プロピル〕テトラスルフィドが加工性の面から最も好ましい。

【００３２】

【表２】

表II

化合物名	構造式
３－トリメトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイル－テトラスルフィド	
トリメトキシシリルプロピル－メルカプトベンゾチアゾールテトラスルフィド	
トリエトキシシリルプロピル－メタクリレート－モノスルフィド	
ジメトキシメチルシリルプロプル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイル－テトラスルフィド	

【００３３】

本発明に係る加硫性ゴム組成物にシランカップリング剤を配合すると、耐摩耗性を更に改良することができる。本発明におけるシランカップリング剤の好ましい使用量は組成物中の金属酸化物の配合量に対し、１～２０重量％、更に好ましくは２～１０重量％である。シランカップリング剤の配合量が少な過ぎると所望の効果が得られず、逆に多過ぎると混合や押出工程での焼け（スコーチ）が生じやすくなるので好ましくない。

【００３４】

本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、通常の無処理シリカ、カーボンブラック、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、可塑性剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【００３５】

【実施例】

以下、標準例、実施例及び比較例に従って本発明を更に詳しく説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【００３６】

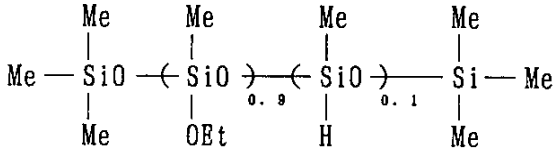
製造例１：処理剤ポリメチルエトキシシロキサンの製造

エタノール７５ｇ、１％塩化白金酸イソプロピル溶液１００マイクロリットルにポリメチ

ルハイドロジエンシロキサン１００ｇ（ＫＦ９９、信越化学工業）を７０℃で１時間滴下、滴下終了後８０℃で８時間反応させて下記式に示すポリメチルエトキシシロキサンを得た。反応率９０％。

【００３７】

【化６】



【００３８】

参考例１～６及び比較例１

３％アセトン溶液を表III に示す各金属酸化物に接触させ、８０℃で乾燥させることによってポリシロキサン表面処理金属酸化物を得た。このポリシロキサン表面処理金属酸化物の疎水性を以下のようにして測定した。

水に投入した時に、金属酸化物が全て水に浮いたものを○、ほぼ全部が水に沈むものを×とした。結果を表III に示す。表III に示すように参考例１～６では、充分な疎水性を示し、原料ゴム中の分散性が良好であることがわかる。

【００３９】

【表３】

表 III

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6	比較例 1
シリカ 1)	100	—	—	—	—	100	100
酸化チタン 2)	—	100	—	—	—	—	—
クレー 3)	—	—	100	—	—	—	—
カオリン 3)	—	—	—	100	—	—	—
ベントナイト 3)	—	—	—	—	100	—	—
ポリシロキサン14)	5	8	5	5	5	3	—
KF995)	—	—	—	—	—	—	5
疎水性	○	○	○	○	○	○	×

1) ニップシールAQ（日本シリカ）
2) R820（石原産業）
3) 関東化学試薬
4) 参考例1で合成したポリシロキサン
5) メチルハイドロジェンポリシロキサン（信越化学）

【００４０】

参考例７～１１、標準例１～２及び比較例２～３

加硫促進剤と硫黄を除く表IVに示す各成分を１．８リットルの密閉型ミキサーで３～５分間混練し、１６５±５℃に達したときに放出したマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を８インチのオープンロール混練し、ゴム組成物を得た。得られたゴム組成物の未加硫加工性を測定した。次に、この組成物を１５×１５×０．２cmの金型中で１６０℃で２０分間プレス加硫して目的とする試験片（ゴムシート）を調製し、加硫物性を評価した。

【００４１】

各例において得られた組成物の未加硫加工性及び加硫物性の試験方法は以下の通りである。

未加硫加工性

１）スコーチ時間：ＪＩＳ　Ｋ　６３００に基づき１２５℃にて粘度が５ポイント上昇す

る時間を測定した。

【００４２】

加硫物性

１）３００％変形応力、破断強度、破断伸度：ＪＩＳ　Ｋ　６２５１（ダンベル状３号形）に準拠して測定

２）耐摩耗性：ランボーン型試験機で測定し、摩耗減量を指数表示

耐摩耗性（指数）＝〔（標準例（例１又は７）の減量）／（サンプルの減量）〕×１００

【００４３】

標準例１、参考例７～１０及び比較例２

これらの例はカーボンブラックを含まない系におけるポリシロキサン表面処理シリカの評価結果を示す例である。結果を表IVに示した。

【００４４】

なお、使用した表面処理シリカ－１，２，３及び４は、それぞれ、シリカ（日本シリカ製ニプシルＡＱ）の表面をシリカ１００重量部当り、５，１０，２０及び３０重量部の参考例１で製造したポリメチルエトキシシロキサンで表面処理したもので、表面処理方法は３％アセトン溶液としたポリメチルエトキシシロキサンとシリカを室温で接触させ、１２０℃で乾燥させたものである。

【００４５】

標準例２、参考例１１及び比較例３

これらの例は油展ＳＢＲ及びカーボンブラックを含む系におけるポリメチルエトキシシロキサンの評価結果を示す例である。結果は表IVに示す通りである。

【００４６】

【表４】

表IV

例No.	標準例1	参考例7	参考例8	参考例9	参考例10	比較例2	標準例2	参考例11	比較例3
配合内容（重量部）									
天然ゴム(SMR5L)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	—	—	—
SBR(注1)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	—	—	—
SBR(注2)	—	—	—	—	—	—	150.0	150.0	150.0
カーボンブラック(SAF)	—	—	—	—	—	—	70.0	70.0	70.0
シリカ(注3)	50.0	—	—	—	—	50.0	20.0	—	20.0
表面処理シリカ-1	—	52.50	—	—	—	—	—	21.0	—
表面処理シリカ-2	—	—	55.00	—	—	—	—	—	—
表面処理シリカ-3	—	—	—	60.00	—	—	—	—	—
表面処理シリカ-4	—	—	—	—	65	—	—	—	—
ポリメチルエトキシシロキサン	—	—	—	—	—	2.50	—	—	1.00
シランカップリング剤（注4）	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	1.00	1.00	1.00
ジエチレングリコール	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	1.00	1.00	1.00
ZnO	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
ステアリン酸	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	2.00	2.00
老化防止剤(6C)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	3.00	3.00	3.00
ジクリスタリンワックス	—	—	—	—	—	—	1.00	1.00	1.00
粉末イオウ(5%油処理)	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	2.00	2.00	2.00
加硫促進剤(DPG)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	—	—	—
加硫促進剤(CZ)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	2.00	2.00	2.00
未加硫加工性									
スコーチ時間（分）	7.8	14.4	12.3	12.0	9.9	13.0	24.9	30.3	28.2
加硫物性									
300%引張応力	8.9	10.2	12.9	12.1	9.8	9.9	11.0	11.8	11.5
破断強度(MPa)	23.4	26.4	22.5	21.3	20.2	24.6	22.2	23.7	22.8
破断伸度(%)	570	580	460	470	540	570	566	575	569
耐摩耗性（指数）	100	130	152	122	109	126	100	115	112

（注1）ニポールNS116(日本ゼオン)
（注2）ニポール9528（日本ゼオン、33.33 %油展）
（注3）ニプシルAQ（日本シリカ）
（注4）Si69（デグサ）

【００４７】

実施例１～５及び標準例３

シリカ（日本シリカ製ニプシルＡＱ）の表面を表Ｖに示すような配合でポリシロキサン（前記製造例１で製造したポリメチルエトキシシロキサン）及びチタン触媒（実施例）で１００℃で１時間静置表面処理した。得られた混合物をアセトンを用いてソックスレー抽出し、その重量から反応率と求め表Ｖに示した。

【００４８】

【表５】

表Ｖ

（重量部）

	標準例１	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
シリカ	１００	１００	１００	１００	１００	１００
ポリシロキサン	２０	２０	２０	２０	２０	２０
チタン触媒１*1	－	０．２	０．５	１	－	－
チタン触媒２*2	－	－	－	－	０．５	１
反応率（％）	６５	９１	９９	９９	９９	９９

*1：ＴＡ－１０（前記構造参照）

*2：ＴＣ－１００（前記構造参照）

【００４９】

表Ｖの結果より明らかな通り、チタン触媒を使用しない標準例３に比較してチタン触媒を用いた実施例１～５はいずれも高い反応率を示した。なお、このようにして得られた表面処理シリカはすべて、参考例７～１０と同様に試験したところ、未加硫ゴム組成物の加工性並びに加硫物の引張応力及び耐衝撃性が改良された。

【００５０】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明に従えば、ゴム組成物にアルコキシシリル基（Ｉ）またはアシロキシシリル基（II）を有するポリシロキサン及びチタン触媒を用いて表面処理した金属酸化物を配合することにより、また実施例１～５のゴム組成物はポリシロキサンの表面処理効率を高めることができる。参考例７～１０に示すのと同様に、未加硫ゴム組成物の加工性（スコーチ時間）を改良することができ、また３００％引張応力及び耐摩耗性が改良される。更に、参考例１１に示すのと同様に、カーボンブラックと表面処理シリカを配合した場合も未加硫加工性（スコーチ時間）が更に改良されると共に耐摩耗性が良好となる。

フロントページの続き

(72)発明者　海藤　博幸
神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内

審査官　森川　聡

(56)参考文献　特開昭６２－０４８７４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08K 9/06
C08L 7/00- 21/02
C08L 23/16