

(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 2016/010143 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) C08K 5/5415 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 5/548 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08L 25/08 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070564
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 17 日(17.07.2015)
- (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 2014-147301 2014 年 7 月 18 日(18.07.2014) JP
特願 2014-251499 2014 年 12 月 12 日(12.12.2014) JP
特願 2015-041986 2015 年 3 月 4 日(04.03.2015) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋 5 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 築島 新(TSUKISHIMA, Shin); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 岡 美幸(OKA, Miyuki); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 村瀬 慶介(MURASE, Keisuke); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 杉本 洋樹(SUGIMOTO, Hiroki); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2
- 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 野田 茂(NODA, Shigeru); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂 4 丁目 2 番地 山本ビル 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

(57) Abstract: Provided are a rubber composition which enhances silica dispersibility, improves rolling resistance properties and exhibits excellent workability; and a pneumatic tire using same. The rubber composition is obtained by blending the following: (A) 100 parts by mass of a diene-based rubber with (B) 5-200 parts by mass of silica; (C) a sulfur-containing silane coupling agent at a quantity of 1-20 mass % relative to the silica; (D) for example, n-octyltriethoxysilane at a quantity of 1-20 mass % relative to the silica; and (E) a glycerin mono-fatty acid ester, which is derived from a fatty acid having 8-24 carbon atoms, at a quantity of 1-20 mass % relative to the silica (B).

(57) 要約: シリカの分散性を高め、転がり抵抗性を向上させ、かつ加工性に優れるゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供すること。(A) ジエン系ゴム 100 質量部に対し、(B) シリカを 5~200 質量部、(C) 硫黄含有シランカップリング剤を前記シリカに対し 1~20 質量%、(D) 例えば n-オクチルトリエトキシシランを前記シリカに対し 1~20 質量%、および (E) 炭素数 8~24 の脂肪酸を由来とするグリセリンモノ脂肪酸エステルを前記 (B) シリカの質量に対し 1~20 質量%配合してなるゴム組成物。

WO 2016/010143 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関するものであり、詳しくは、シリカの分散性を高め、転がり抵抗性を向上させ、かつ加工性に優れるゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] 近年益々厳しくなるタイヤ高性能化への要求に伴い、例えば低転がり抵抗性を獲得するために、タイヤにシリカを配合する手法が知られている。しかしながらシリカは、その粒子表面に存在するシラノール基による水素結合の形成のために凝集する傾向を有し、混練時にゴム組成物のムーニー粘度が高くなり、加工性を悪化させるという問題点があった。

シリカの分散性を高めるためには、反応性の高い硫黄含有シランカップリング剤を添加するのが有利である。しかし、このような硫黄含有シランカップリング剤は、未加硫ゴムのヤケ等、加工上の問題があるため多量に配合することができず、シリカの十分な分散性が得られず、良好な低転がり抵抗性が得られないという課題があった。

[0003] なおシリカ配合ゴム組成物の加工性を高める従来技術として、例えば下記特許文献1には、添加剤として脂肪酸およびトリメチロールプロパンをゴムに添加する技術が開示されている。しかしながら従来技術ではいずれも、ゴム組成物における前記問題点を解決するには至っていない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-52407号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] したがって本発明の目的は、シリカの分散性を高め、転がり抵抗性を向上させ、かつ加工性に優れるゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供することにある。

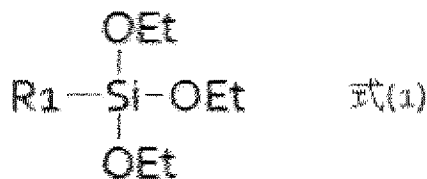
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ジエン系ゴムに対し、シリカ、硫黄含有シランカップリング剤、特定の（Ｄ）成分および特定のグリセリンモノ脂肪酸エステルを特定量でもって配合することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成することができた。

すなわち本発明は以下の通りである。

- [0007] １．（Ａ）ジエン系ゴム１００質量部に対し、
 （Ｂ）シリカを５～２００質量部、
 （Ｃ）硫黄含有シランカップリング剤を前記シリカに対し１～２０質量％、
 、
 （Ｄ）（Ｄ－１）下記式（１）で表されるアルキルトリエトキシシランを前記シリカに対し１～２０質量％、（Ｄ－２）脂肪酸金属塩を前記ジエン系ゴム１００質量部に対し１～２０質量部、または（Ｄ－３）チウラム系加硫促進剤を前記ジエン系ゴム１００質量部に対し０．１～５．０質量部、および
 （Ｅ）炭素数８～２４の脂肪酸を由来とするグリセリンモノ脂肪酸エステルを前記（Ｂ）シリカの質量に対し１～２０質量％配合してなることを特徴とするゴム組成物。

[0008] [化１]



[0009] （式（１）中、 R_1 は炭素数１～２０のアルキル基を表し、 Et はエチル基を表す。）

[0010] 2. 下記(1)～(3)の共重合体および下記(4)の水素添加物のうち少なくとも1種をさらに配合してなることを特徴とする前記1に記載のゴム組成物。

(1) α -ピネン-芳香族ビニル共重合体

(2) β -ピネン-芳香族ビニル共重合体

(3) α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテンからなる群のうち少なくとも2種と芳香族ビニルとの共重合体

(4) 上記(1)～(3)の共重合体の水素添加物。

[0011] 3. 前記(E)グリセリンモノ脂肪酸エステルが、前記(D)式(1)で表されるアルキルトリエトキシシランに対して10～1000質量%であることを特徴とする前記1に記載のゴム組成物。

4. 前記(E)グリセリンモノ脂肪酸エステルが不飽和結合を含むことを特徴とする前記1～3のいずれかに記載のゴム組成物。

5. 前記1～4のいずれかに記載のゴム組成物をトレッドに使用した空気入りタイヤ。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、(A)ジエン系ゴムに対し、(B)シリカ、(C)硫黄含有シランカップリング剤、特定の(D)成分および特定の(E)グリセリンモノ脂肪酸エステルを特定量でもって配合したので、(B)シリカの分散性を高め、転がり抵抗性を向上させ、かつ加工性に優れるゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供することができる。

[0013] とくに、(D-1)アルキルトリエトキシシランは、加工性を損なうことなくシリカの高い分散性を提供できるが、アルキルトリエトキシシランは、シリカーポリマー間に結合を生成しないためゴムの補強性を低下させてしまい、これにより破断特性が低下し耐摩耗性を悪化させることが懸念される。この理由としては、シリカ表面のシラノール基に対する、硫黄含有シランカップリング剤とアルキルトリエトキシシランの反応速度が両者間で等しいため、硫黄含有シランカップリング剤の反応量が相対的に減少するためである。

と考えられる。そこで本発明では、特定の（E）グリセリンモノ脂肪酸エステルを配合している。（E）グリセリンモノ脂肪酸エステルの持つ2つのOH基が（B）シリカ表面のシラノール基に吸着し、脂肪酸の炭素鎖が疎水化部位として作用し分散性が向上し、シリカ凝集塊がより細くなる。この作用によってシリカの表面積が増加するため、カップリング剤との反応点も増加する。一方で（E）グリセリンモノ脂肪酸エステルはシリカ表面には水素結合を介して吸着しているのみで脱離可能であり、シランカップリング剤の反応を阻害しない。そのため、（D-1）アルキルトリエトキシシラン存在下でも破断特性は悪化しない。

[0014] また、（D-2）脂肪酸金属塩は、シリカの分散性を向上できるものの、ゴムに対する可塑化効果が高く、硬度が低下し、タイヤの操縦安定性が悪化してしまう。すなわち、脂肪酸金属塩は、ゴム中でミセルのような会合体を形成し、変形時にこの会合体が崩壊することで可塑効果を発揮すると考えられるが、このような系に（E）グリセリンモノ脂肪酸エステルを配合すると、脂肪酸金属塩の会合時に該エステルが共存し、会合体の形成を阻害することで可塑効果を抑制し、ゴムの低硬度化を抑制することができる。シリカ多量配合による加工性の悪化も避けることができる。

[0015] また、（D-3）チウラム系加硫促進剤は、シリカの表面に吸着され易く、加硫速度を遅らせるという問題点があったが、（E）グリセリンモノ脂肪酸エステルは、シリカ表面への加硫促進剤の吸着量を減少させる効果を奏し、加硫速度の低下を抑制し得る。また、加硫促進剤を増量する必要がないので、スコーチの悪化や耐屈曲疲労性の悪化も避けられる。

[0016] 特に、（E）グリセリンモノ脂肪酸エステルのアルキル鎖が不飽和である場合、不飽和結合が硫黄との反応点となり、ポリマーの架橋密度を相対的に低下させ、余分な架橋を抑制する事で破断強度・破断伸びを向上させる事が可能である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0018] (A) ジエン系ゴム

本発明で使用される (A) ジエン系ゴムは、通常のゴム組成物に配合することができる任意のジエン系ゴムを用いることができ、例えば、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレンーブタジエン共重合体ゴム (SBR)、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム (NBR) 等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、その分子量やミクロ構造はとくに制限されず、アミン、アミド、シリル、アルコキシシリル、カルボキシル、ヒドロキシル基等で末端変性されていても、エポキシ化されていてもよい。

これらのジエン系ゴムの中でも、本発明の効果の点からジエン系ゴムは SBR、BR が好ましい。

[0019] (B) シリカ

本発明で使用されるシリカとしては、乾式シリカ、湿式シリカ、コロイダルシリカおよび沈降シリカなど、従来からゴム組成物において使用することが知られている任意のシリカを単独でまたは 2 種以上組み合わせて使用できる。

なお本発明では、本発明の効果がさらに向上するという観点から、シリカの窒素吸着比表面積 (N_2SA) は $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、 $150 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのがさらに好ましい。窒素吸着比表面積 (N_2SA) は JIS K 6217-2 に準拠して求めた値である。

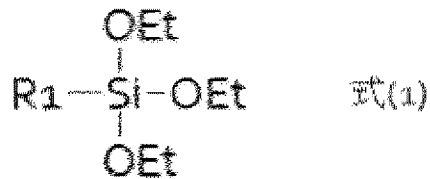
[0020] (C) 硫黄含有シランカップリング剤

本発明で使用される硫黄含有シランカップリング剤は、シリカ配合のゴム組成物に使用可能なものであればよく、例えばビスー (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、γ-メルカプト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等を例示することができる。

[0021] (D-1) アルキルトリエトキシシラン

本発明で使用されるアルキルトリエトキシシランは、下記式（１）で表される化合物である。

[0022] [化2]



[0023] （式（１）中、R １は炭素数１～２０のアルキル基を表し、E tはエチル基を表す。）

シラン化合物である。

[0024] ここで、R １の炭素数１～２０のアルキル基としては、中でも、炭素数７～２０のアルキル基が好ましく、具体的には、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。これらのうち、ジエン系ゴムとの相溶性の観点から、炭素数８～１０のアルキル基がさらに好ましく、オクチル基、ノニル基であるのがとくに好ましい。

（Ｄ－１）アルキルトリエトキシシランを用いることにより、シリカの凝集や粘度上昇を抑制する効果を奏する。

[0025] （Ｄ－２）脂肪酸金属塩

本発明で使用される脂肪酸金属塩としては、例えば炭素数３～３０の飽和または不飽和脂肪酸の金属塩が挙げられる。脂肪酸としては好ましいものとして、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等が挙げられる。また、これらの脂肪酸の塩を形成する金属としては、K、C a、N a、M g、Z n、C o、N i、B a、F e、A l、C uおよびM nから選ばれた少なくとも１種の金属が挙げられ、とくにZ n、K、C aが好ましい。

[0026] （Ｄ－３）チウラム系加硫促進剤

本発明で使用されるチウラム系加硫促進剤としては、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラキ

ス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等が挙げられ、中でも好ましくは、テトラメチルチウラムジスルフィドである。

[0027] (E) グリセリンモノ脂肪酸エステル

本発明で使用される(E) グリセリンモノ脂肪酸エステルは、炭素数８～２４の脂肪酸を由来とするモノグリセリドである。

脂肪酸としては、具体的には、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸等の直鎖脂肪酸類が挙げられる。

グリセリンモノ脂肪酸エステルは、１種類を使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

本発明の効果が向上するという観点から、前記脂肪酸は、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸が好ましい。

[0028] (ゴム組成物の配合割合)

本発明のゴム組成物は、

(A) ジエン系ゴム１００質量部に対し、

(B) シリカを５～２００質量部、

(C) 硫黄含有シランカップリング剤を前記シリカに対し１～２０質量%

、

(D) (D-1) 下記式(1)で表されるアルキルトリエトキシシランを前記シリカに対し１～２０質量%、(D-2) 脂肪酸金属塩を前記ジエン系ゴム１００質量部に対し１～２０質量部、または(D-3) チウラム系加硫促進剤を前記ジエン系ゴム１００質量部に対し０．１～５．０質量部、および

(E) 炭素数８～２４の脂肪酸を由来とするグリセリンモノ脂肪酸エステルを前記(B) シリカの質量に対し１～２０質量%配合してなることを特徴とする。

[0029] (B) シリカの配合量が5質量部未満であると、補強性が悪化し、200質量部を超えると加工性が悪化する。

(C) 硫黄含有シランカップリング剤の配合量が(B) シリカに対し1質量%未満であると、配合量が少な過ぎて本発明の効果を奏することができない。逆に20質量%を超えるとスコーチが悪化する。

(D-1) アルキルトリエトキシシランの配合量が(B) シリカに対し1質量%未満であると、配合量が少な過ぎて本発明の効果を奏することができない。逆に20質量%を超えると破断強度・破断伸びが悪化する。

(D-2) 脂肪酸金属塩の配合量が1質量部未満であると、シリカの分散性が悪化する。逆に20質量部を超えると加工性が悪化する。

(D-3) チウラム系加硫促進剤の配合量が0.1質量部未満であると、配合量が少な過ぎて本発明の効果を奏することができない。逆に5.0質量部を超えると耐スコーチ性・耐屈曲疲労性が悪化する。

(E) グリセリンモノ脂肪酸エステル配合量が(B) シリカに対し1質量%未満であると、配合量が少な過ぎて本発明の効果を奏することができない。逆に20質量%を超えると破断強度・破断伸びが悪化する。

[0030] (B) シリカのさらに好ましい配合量は、(A) ジエン系ゴム100質量部に対し、50～150質量部である。

(C) 硫黄含有シランカップリング剤のさらに好ましい配合量は、(B) シリカに対し、2～15質量%である。

(D-1) アルキルトリエトキシシランのさらに好ましい配合量は、(B) シリカに対し、2～10質量%である。

(D-2) 脂肪酸金属塩のさらに好ましい配合量は、ジエン系ゴム100質量部に対し、1～10質量部である。

(D-3) チウラム系加硫促進剤のさらに好ましい配合量は、(A) ジエン系ゴム100質量部に対し、0.1～3質量部である。

(E) グリセリンモノ脂肪酸エステル配合量のさらに好ましい配合量は、(B) シリカに対し、1～10質量%である。

[0031] ここで本発明では、(E)グリセリンモノ脂肪酸エステルの配合量が、(D-1)アルキルトリエトキシシランに対して10~1000質量%であることが未加硫ゴムのヤケ防止、破断特性の向上の観点から好ましい。さらに好ましい上記割合は、20~500質量%である。

[0032] また本発明では、破断特性をさらに向上させることを目的として、下記(1)~(3)の共重合体および下記(4)の水素添加物のうち少なくとも1種をさらに配合してなることが好ましい。

(1) α -ピネン-芳香族ビニル共重合体

(2) β -ピネン-芳香族ビニル共重合体

(3) α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテンからなる群のうち少なくとも2種と芳香族ビニルとの共重合体

(4) 上記(1)~(3)の共重合体の水素添加物。

上記共重合体を構成する芳香族ビニルは、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンが挙げられ、スチレンを用いるのが好ましい。

上記共重合体の配合量は、(A)ジエン系ゴム100重量部に対し3~30重量部であるのが好ましい。

[0033] (その他成分)

本発明におけるゴム組成物には、前記した成分に加えて、加硫又は架橋剤；加硫又は架橋促進剤；酸化亜鉛、カーボンブラック、クレー、タルク、炭酸カルシウムのような各種充填剤；老化防止剤；可塑剤などのゴム組成物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、かかる添加剤は一般的な方法で混練して組成物とし、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。

[0034] また本発明のゴム組成物は従来の空気入りタイヤの製造方法に従って空気入りタイヤを製造するのに適しており、トレッドに適用するのがよい。

実施例

[0035] 以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明するが、本発明は下

記例に制限されるものではない。

[0036] 標準例 1、実施例 1～2 および比較例 1～7

サンプルの調製

表 1 に示す配合（質量部）において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 1.7 リットルの密閉式バンバリーミキサーで 5 分間混練した後、混練物をミキサー外に放出させて質量冷却させ、同バンバリーミキサーにて加硫促進剤および硫黄を加えてさらに混練し、ゴム組成物を得た。次に得られたゴム組成物を所定の金型中で 160℃、20 分間プレス加硫して加硫ゴム試験片を得、以下に示す試験法で未加硫のゴム組成物および加硫ゴム試験片の物性を測定した。

[0037] ムーニービス：JIS K 6300 に従い、100℃における未加硫ゴムの粘度を測定した。結果は標準例 1 の値を 100 として指数表示した。この値が低いほど粘度が低く、加工性が良好であることを示す。

ムーネースコーチ：JIS K 6300 に従い、125℃で試験した。結果は標準例 1 の値を 100 として指数表示した。この値が高いほど、ヤケ性に優れることを示す。

破断強度：JIS K 6251 に従い、室温で試験した。結果は標準例 1 の値を 100 として指数表示した。この値が高いほど、補強性に優れることを示す。

破断伸び：JIS K 6251 に従い、室温で試験した。結果は標準例 1 の値を 100 として指数表示した。この値が高いほど、耐摩耗性に優れることを示す。

結果を表 1 に併せて示す。

[0038]

[表1]

	標準例1	比較例1	実施例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	実施例2	比較例6	比較例7
SBR *1	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
SBR *2	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
シリカ *3	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
カーボンブラック *4	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
シランカップリング剤 *5	7.2	7.2	7.2	7.2	132	---	---	7.2	7.2	7.2
アルキルトリエトキシシラン *6	---	2.7	2.7	---	---	7.2	---	2.7	2.7	2.7
酸化亜鉛 *7	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ステアリン酸 *8	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
老化防止剤 *9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
プロセソイル *10	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
化合物-1 *11	---	---	60	60	---	60	132	---	---	---
化合物-2 *12	---	---	---	---	---	---	---	60	---	---
化合物-3 *13	---	---	---	---	---	---	---	---	60	---
化合物-4 *14	---	---	---	---	---	---	---	---	---	60
硫黄 *15	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
加硫促進剤-1 *16	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤-2 *17	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
測定結果										
ムーニービス	100	90	80	105	80	110	120	75	100	100
ムーニースコーチ	100	100	105	100	75	150	195	110	80	100
破断強度	100	95	105	110	110	60	50	110	105	90
破断伸び	100	105	110	110	90	180	190	120	95	105

[0039] *1 : SBR (旭化成 (株) 製タフデン3830、油展量=SBR100質

量部に対し 37.5 質量部)

*2: BR (日本ゼオン (株) 製 N i p o l B R 1 2 2 0)

*3: シリカ (ローディア社製 Zeosil 1165MP、窒素吸着比表面積 (N_2SA) = $165 m^2/g$)

*4: カーボンブラック (キャボットジャパン (株) 製 ショウブラック N 339、窒素吸着比表面積 (N_2SA) = $90 m^2/g$)

*5: シランカップリング剤 (エボニックデグッサ社製 S i 69、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド)

*6: アルキルトリエトキシシラン (信越化学 (株) 製 K B E - 3 0 8 3、 n -オクチルトリエトキシシラン)

*7: 酸化亜鉛 (正同化学工業 (株) 製 酸化亜鉛 3 種)

*8: ステアリン酸 (日油 (株) 製 ステアリン酸 Y R)

*9: 老化防止剤 (Solutia Europe 社製 Santoflex 6PPD)

*10: プロセスオイル (昭和シェル石油 (株) 製 エキストラクト 4 号 S)

*11: 化合物-1 (シグマアルドリッチ社製 モノステアリン酸グリセロール)

*12: 化合物-2 (シグマアルドリッチ社製 モノオレイン酸グリセロール)

*13: 化合物-3 (シグマアルドリッチ社製 グリセリン)

*14: 化合物-4 (シグマアルドリッチ社製 トリステアリン酸グリセリン)

*15: 硫黄 (軽井沢精錬所社製 油処理イオウ)

*16: 加硫促進剤-1 (大内新興化学工業 (株) 製 ノクセラー C Z - G)

*17: 加硫促進剤-2 (Flexsys 社製 Perkacit DPG)

[0040] 上記の表 1 の結果から明らかなように、実施例 1 および 2 で得られたゴム組成物は、(A) ジエン系ゴムに対し、(B) シリカ、(C) 硫黄含有シランカップリング剤、(D-1) アルキルトリエトキシシランおよび特定の (E) グリセリンモノ脂肪酸エステルを特定量でもって配合したので、前記 (

D) および (E) を配合していない標準例 1 に対し、(B) シリカの分散性が高まり、破断特性が向上し、硫黄のヤケの問題も防止されていることが分かる。

比較例 1 は、標準例 1 に記載のゴム組成物に、(D-1) アルキルトリエトキシシランを配合した例であるが、破断強度が悪化した。

比較例 2 は、標準例 1 に記載のゴム組成物に、(E) グリセリンモノ脂肪酸エステルを配合した例であるが、ムーニービスが悪化した。

比較例 3 は、標準例 1 に記載のゴム組成物における (C) 硫黄含有シランカップリング剤を増量した例であるが、破断伸びおよびスコーチが悪化した。

比較例 4 は、(C) 硫黄含有シランカップリング剤を配合していないので、破断強度およびムーニービスが悪化した。

比較例 5 は、(C) 硫黄含有シランカップリング剤および (D-1) アルキルトリエトキシシランを配合せず、(E) グリセリンモノ脂肪酸エステルを増量した例であるので、破断強度およびムーニービスが悪化した。

比較例 6 は、(E) グリセリンモノ脂肪酸エステルを配合せず、その代わりにグリセリンを配合した例であるので、破断伸びおよびスコーチが悪化した。

比較例 7 は、(E) グリセリンモノ脂肪酸エステルを配合せず、その代わりにトリステアリン酸グリセリンを配合した例であるので、破断強度が悪化した。

[0041] 実施例 3～7 および比較例 8～11

(B) シリカに対する (E) グリセリンモノ脂肪酸エステルの配合量を種々変更する以外は、上記例を繰り返した。結果を表 2 に示す。なお、前掲の標準例 1、実施例 1、比較例 1 の結果も併せて表 2 に記載した。

[0042] 実施例 8～9 および比較例 12

樹脂を添加した系において、(E) グリセリンモノ脂肪酸エステルの配合の効果を調べた。それ以外は、上記例を繰り返した。結果を表 2 に併せて示

[0044] 樹脂：（ヤスハラケミカル（株）製テルペンスチレン樹脂ＴＯ－１２５）

[0045] 表２の結果から、比較例１、８、１０は、（Ｅ）グリセリンモノ脂肪酸エステルを配合していないか、配合量が本発明で規定する下限未満であるので、破断強度が悪化した。

これに対し、実施例３、５は、（Ｅ）グリセリンモノ脂肪酸エステルの配合量が本発明で規定する範囲内であるので、スコーチを悪化させずにムーニービスおよび破断伸びが向上している。実施例４、６、７は、（Ｅ）グリセリンモノ脂肪酸エステルの配合量を増加させた例であり、各物性がさらに向上している。

比較例９、１１は、（Ｅ）グリセリンモノ脂肪酸エステルの配合量が本発明で規定する上限を超えているので、破断強度が悪化した。

比較例１２は、（Ｅ）グリセリンモノ脂肪酸エステルを配合せずに、樹脂を配合した例であるが、破断伸びおよびムーニービスが悪化した。

これに対し、実施例８、９は、（Ｅ）グリセリンモノ脂肪酸エステルを本発明で規定する範囲内で配合したので、比較例１２の結果に比べ、すべての物性が向上した。

[0046] 実施例１０～１５および比較例１３～１６

（Ｄ－１）アルキルトリエトキシシランに対する（Ｅ）グリセリンモノ脂肪酸エステルの配合量を種々変更する以外は、上記例を繰り返した。結果を表３に示す。なお、前掲の標準例１の結果も併せて表３に記載した。

[0047]

[表3]

	標準値1	実施例10	実施例11	実施例12	比較例13	実施例14	実施例13	実施例14	実施例15	比較例15	比較例16
SBR *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
BR *2	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
シリカ *3	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
カーボンブラック *4	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
シランカップリング剤 *5	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72
アルキルトリエトキシシラン *6	—	10	40	50	0.1	5.9	1.0	4.0	5.0	0.1	5.9
酸化亜鉛 *7	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ステアリン酸 *8	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
酸化防止剤 *9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
フボセオイル *10	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
化合物-1 *11	50	50	50	50	5.9	0.1	—	—	—	—	—
化合物-1のアルキルトリエトキシシランに対する比率(質量%)	—	—	—	—	5900	2	—	—	—	—	—
化合物-2 *12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物-2のアルキルトリエトキシシランに対する比率(質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫黄 *15	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
加硫促進剤-1 *16	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
加硫促進剤-2 *17	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
測定結果											
ムーニービス	100	100	100	95	105	95	95	90	105	100	100
ムーニースコーチ	100	100	100	105	100	100	105	105	110	105	100
破断強度	100	110	105	100	100	95	115	115	105	95	95
破断伸び	100	105	105	105	100	100	120	110	115	95	95

[0048] 表3の結果から、実施例10～15は、(E)グリセリンモノ脂肪酸エス

テルの配合量が、(D-1) アルキルトリエトキシシランに対して10~1000質量%の範囲内であるので、各種物性が良化している。

比較例13、15は、(D-1) アルキルトリエトキシシランの配合量が本発明で規定する下限未満であるので、ムーニービスが悪化し、その他の物性も良化しなかった。

比較例14、16は、(E) グリセリンモノ脂肪酸エステル配合量が本発明で規定する下限未満であり、(E) グリセリンモノ脂肪酸エステル配合量が、(D-1) アルキルトリエトキシシランに対して約2質量%であるので、破断強度が悪化した。

[0049] 標準例2、実施例16~24および比較例17~24

サンプルの調製

表4に示す配合(質量部)において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.7リットルの密閉式バンバリーミキサーで5分間混練し、ゴムをミキサー外に放出して室温冷却した。次いで、該ゴムを同ミキサーに再度入れ、加硫促進剤および硫黄を加えてさらに混練し、ゴム組成物を得た。次に得られたゴム組成物を所定の金型中で160℃、20分間プレス加硫して加硫ゴム試験片を得、以下に示す試験法で未加硫のゴム組成物および加硫ゴム試験片の物性を測定した。

[0050] ムーニー粘度：上記ゴム組成物を用い、JIS K6300に従い、100℃における未加硫ゴムの粘度を測定した。結果は標準例2の値を100として指数表示した。指数が小さいほど粘度が低く、加工性が良好であることを示す。なお、ゴム組成物を調製後、室温で1週間保管した後、これを用いて上記ムーニー粘度を測定した実験も行った。

タイヤ転がり抵抗性：JIS D 4324:2009、乗用車用条件に従って80km/hで試験した。結果は、標準例2の値を100として指数で示した。指数が小さいほど、低転がり抵抗性であることを示す。

タイヤ操縦安定性：加硫ゴム試験片をトレッドに組み込んだ実車を用意し、テストドライバーによる官能評価を行い、下記の評価基準により評価した。

。 A : 優、 B : 良、 C : 可。

ペイン効果：未加硫の組成物を用いてASTM P 6 2 0 4 に準拠してR P A 2 0 0 0 においてG'（0. 5 6 %歪）を測定した。結果は、標準例 2 の値を 1 0 0 として指数表示した。指数が小さいほどシリカの分散性が高いことを意味する。

結果を表 4 に併せて示す。

[0051]

質量部に対し 37.5 質量部)

* 19 : BR (日本ゼオン (株) 製 N i p o l B R 1 2 2 0)

* 20 : シリカ (ローディア社製 Z e o s i l 1 1 6 5 G R、窒素吸着比表面積 ($N_2 S A$) = $165 m^2 / g$)

* 21 : カーボンブラック (キャボットジャパン (株) 製 ショウブラック N 3 3 9、窒素吸着比表面積 ($N_2 S A$) = $90 m^2 / g$)

* 22 : シランカップリング剤 (Evonik Degussa社製 S i 6 9、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド)

* 23 : 酸化亜鉛 (正同化学工業 (株) 製 酸化亜鉛 3 種)

* 24 : ステアリン酸 (日油 (株) 製 ビーズステアリン酸 Y R)

* 25 : 老化防止剤 (Solutia Europe社製 Santoflex 6PPD)

* 26 : プロセスオイル (昭和シェル石油 (株) 製 エキストラクト 4 号 S)

* 27-1 : ステアリン酸亜鉛 (東京化成工業 (株) 製)

* 27-2 : ステアリン酸カリウム

* 27-3 : ステアリン酸カルシウム

* 27-4 : ステアリン酸ナトリウム

* 27-5 : ステアリン酸マグネシウム

* 28-1 : グリセリンモノ脂肪酸エステル-1 (シグマアルドリッチ製 モノステアリン酸グリセロール)

* 28-2 : グリセリンモノ脂肪酸エステル-2 (モノオレイン酸グリセロール)

* 28-3 : グリセリンモノ脂肪酸エステル-3 (モノベヘン酸グリセロール)

* 29-1 : 比較脂肪酸エステル-1 (シグマアルドリッチ製 グリセリン)

* 29-2 : 比較脂肪酸エステル-2 (モノ酪酸グリセロール)

* 30 : 硫黄 (軽井沢精錬所社製 油処理イオウ)

* 31 : 加硫促進剤-1 (大内新興化学工業 (株) 製 ノクセラー C Z - G)

* 32 : 加硫促進剤-2 (Flexsys社製 Perkacit DPG)

[0053] 上記の表4の結果から、標準例2と比較例17とを比較すると、比較例17の組成物は、ステアリン酸亜鉛からなる加工助剤を配合しているので、加工性は良化しているものの、硬度が低下し、タイヤ操縦安定性が悪化している。

これに対し、実施例16～24では、ジエン系ゴムに対し、特定の比表面積を有するシリカ、シランカップリング剤、特定のグリセリンモノ脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩を特定量でもって配合したので、良好な加工性を示し、またシリカの高分散化により優れた低転がり抵抗性を示している。さらに硬度の低下が抑制され、優れたタイヤ操縦安定性を確保している。

比較例18は、脂肪酸金属塩を配合していないので、加工性が悪化した。

比較例19は、グリセリンモノ脂肪酸エステルの代わりにグリセリンを使用した例であるので、加工性、転がり抵抗性が悪化し、タイヤ操縦安定性に改善が見られなかった。

比較例20は、モノ酪酸グリセロールを使用した例であるので、ペイン効果が悪化した。また、転がり抵抗性、タイヤ操縦安定性に改善が見られなかった。

比較例21は、脂肪酸金属塩の配合量が本発明で規定する下限未満であるので、加工性が悪化した。

比較例22は、脂肪酸金属塩の配合量が本発明で規定する上限を超えているので、タイヤ操縦安定性に改善が見られなかった。

比較例23は、グリセリンモノ脂肪酸エステルの配合量が本発明で規定する下限未満であるので、転がり抵抗性、タイヤ操縦安定性、ペイン効果に改善が見られなかった。

比較例24は、グリセリンモノ脂肪酸エステルの配合量が本発明で規定する上限を超えているので、加工性、転がり抵抗性が悪化した。

[0054] 標準例3、実施例25～26、28～34および比較例25～35

サンプルの調製

表5および6に示す配合（質量部）において、加硫促進剤と硫黄を除く成

分を1.7リットルの密閉式バンバリーミキサーで5分間混練し、ゴムをミキサー外に放出して室温冷却した。次いで、該ゴムを同ミキサーに再度入れ、加硫促進剤および硫黄を加えてさらに混練し、ゴム組成物を得た。次に得られたゴム組成物を所定の金型中で160℃、20分間プレス加硫して加硫ゴム試験片を得、以下に示す試験法で未加硫のゴム組成物および加硫ゴム試験片の物性を測定した。

[0055] 加硫速度：JIS 6300に準拠して、振動式ディスク加硫試験機にて、振幅1度、160℃で95%の加硫度に達する時間（T95、分）を測定した。結果は、標準例3の値を100として指数で示した。この値が小さいほど、加硫速度が速く、生産性に優れることを示す。

耐屈曲疲労性：JIS K6251に準拠して、JIS 3号ダンベル状サンプルを用いて、歪率60%にて繰返し歪を与え、破断に至るまでの回数を測定した。結果は、標準例3の値を100として指数表示した。指数が大きいほど耐屈曲疲労性に優れることを示す。

硬度：JIS K6253に従い、20℃で試験した。結果は標準例3の値を100として指数表示した。指数が大きいほど、硬度が高いことを示す。

$\tan \delta$ (60℃)：JIS K6394に準拠して60℃で試験した。結果は、標準例3の値を100として指数で示した。指数が小さいほど、低発熱性であることを示す。

結果を表5および6に併せて示す。

[0056]

[表5]

	標準例3	比較例25	比較例26	比較例27	実施例25	実施例26	比較例28	比較例29	比較例30	実施例27
SBR *33	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
BR *34	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
シリカ-1 *35	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	50.0	90.0
シリカ-2 *36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
カーボンブラック *37	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
シランカップリング剤-1 *38	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
酸化亜鉛 *39	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ステアリン酸 *40	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤 *41	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
プロセソイル *42	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	20.0	10.0	30.0
グリセリンモノ脂肪酸エステル-1 *43	—	—	—	6.0	6.0	6.0	—	6.0	6.0	6.0
グリセリンモノ脂肪酸エステル-2 *43'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
グリセリンモノ脂肪酸エステル-3 *43''	—	—	—	—	—	—	6.0	—	—	—
比較脂肪酸エステル-1 *44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較脂肪酸エステル-2 *44'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫黄 *45	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
加硫促進剤-1(CZ) *46	2.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤-2(DPG) *47	—	0.8	1.0	—	0.8	—	0.8	0.8	0.8	0.8
加硫促進剤-3(TQ1-N) *48	—	0.2	0.4	—	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
加硫促進剤-4(T1) *48'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
加硫促進剤-5(TBzID) *48''	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
加硫促進剤-6(Vulcuren) *48'''	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シランカップリング剤-2 *49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0
測定結果										
T95	100	95	90	105	85	80	90	85	85	80
耐屈曲疲労性	100	95	85	105	105	105	95	105	105	110
硬度(20℃)	100	100	105	100	100	105	85	85	80	105
tan δ (60℃)	100	95	90	95	85	85	110	90	90	70

[0057]

[表6]

	標準例3	実施例28	比較例29	実施例30	比較例31	実施例32	比較例33	実施例34	比較例35
SBR *33	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
BR *34	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
シカ-1 *35	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
シカ-2 *36	—	—	—	—	—	—	—	—	—
カーボンプラック *37	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
シランカップリング剤-1 *38	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
酸化亜鉛 *39	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ステアリン酸 *40	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
過化防止剤 *41	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
プロセソイル *42	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
グリセリンモノ脂肪酸エステル-1 *43	—	—	—	—	—	—	—	—	—
グリセリンモノ脂肪酸エステル-2 *43	—	—	—	—	—	—	—	—	—
グリセリンモノ脂肪酸エステル-3 *43	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例32	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例33	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例34	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
加硫促進剤-1(CZ) *46	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
加硫促進剤-2(DPG) *47	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤-3(TOT-N) *48	—	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
加硫促進剤-4(TT) *48	—	0.2	0.2	—	—	0.2	0.2	0.05	0.5
加硫促進剤-5(TBzID) *48	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—
加硫促進剤-6(Vulcurem) *48	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—
シランカップリング剤-2 *49	—	—	—	—	—	—	—	—	—
測定結果	—	—	—	—	—	—	—	—	—
T95	100	80	90	90	90	85	70	105	45
耐屈曲疲労性	100	110	105	105	105	105	90	110	40
硬度(20℃)	100	105	100	100	100	105	100	95	110
tan δ(60℃)	100	80	85	105	80	80	105	80	75

[0058] *33 : SBR (旭化成 (株) 製タフデン3830、油展量 = SBR100

質量部に対し 37.5 質量部)

*34: BR (日本ゼオン (株) 製 N i p o l B R 1 2 2 0)

*35: シリカー 1 ((Evonik Degussa社製 Ultrasil 9000GR、BET 比表面積 = $235 \text{ m}^2/\text{g}$)

*36: シリカー 2 (ローディア社製 Zeosil 1165GR、窒素吸着比表面積 (N_2SA) = $165 \text{ m}^2/\text{g}$)

*37: カーボンブラック (キャボットジャパン (株) 製 ショウブラック N 339、窒素吸着比表面積 (N_2SA) = $90 \text{ m}^2/\text{g}$)

*38: シランカップリング剤-1 (Evonik Degussa社製 Si 69、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド)

*39: 酸化亜鉛 (正同化学工業 (株) 製 酸化亜鉛 3 種)

*40: ステアリン酸 (日油 (株) 製 ビーズステアリン酸 YR)

*41: 老化防止剤 (Solutia Europe社製 Santoflex 6PPD)

*42: プロセスオイル (昭和シェル石油 (株) 製 エキストラクト 4 号 S)

*43: グリセリンモノ脂肪酸エステル-1 (シグマアルドリッチ製 モノステアリン酸グリセロール)

*43': グリセリンモノ脂肪酸エステル-2 (モノオレイン酸グリセロール)

*43'': グリセリンモノ脂肪酸エステル-3 (モノベヘン酸グリセロール)

*44: 比較脂肪酸エステル-1 (シグマアルドリッチ製 グリセリン)

*44': 比較脂肪酸エステル-2 (モノ酪酸グリセロール)

*45: 硫黄 (軽井沢精錬所社製 油処理イオウ)

*46: 加硫促進剤-1 (大内新興化学工業 (株) 製 ノクセラー CZ-G、スルフェンアミド系)

*47: 加硫促進剤-2 (Flexsys社製 Perkacit DPG、ジフェニルグアニジン系)

*48: 加硫促進剤-3 (大内新興化学工業 (株) 製 ノクセラー TOT-N

、チウラム系)

* 4 8' : 加硫促進剤-4 (大内新興化学工業(株)製ノクセラーTT、チウラム系)

* 4 8' ' : 加硫促進剤-5 (大内新興化学工業(株)製ノクセラーTBzTD、チウラム系)

* 4 8' ' ' : 加硫促進剤-6 (Lanxess社製Vulcuren、チウラム系)

* 4 9 : シランカップリング剤-2 (n-オクチルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製KBE-3083))

[0059] 下記の表5および6の結果から、実施例25~26、28~34のゴム組成物は、ジエン系ゴムに対し、特定の比表面積を有するシリカ、シランカップリング剤、特定のグリセリンモノ脂肪酸エステルおよびチウラム系加硫促進剤を特定量でもって配合したので、標準例に比べて、高比表面積のシリカを多量に配合しても、その分散性を高め、加硫速度を低下させず、耐屈曲疲労性に優れ、硬度および発熱性を維持し、あるいは向上していることが分かる。

これに対し、比較例25~26は特定のグリセリンモノ脂肪酸エステルを配合していないので、耐屈曲疲労性に劣る結果となった。

比較例27は、チウラム系加硫促進剤を配合していないので、加硫速度が悪化した。

比較例28は、グリセリンモノ脂肪酸エステルの代わりにグリセリンを使用した例であるので、耐屈曲疲労性、硬度および発熱性がいずれも損なわれた。

比較例29は、シリカの窒素吸着比表面積(N_2SA)が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるので、硬度が低下した。

比較例30は、シリカの配合量が本発明で規定する下限未満であるので、硬度が低下した。

比較例31は、グリセリンモノ酪酸エステルを配合した例であるので、硬度が低下した。

比較例 3 2 は、グリセリンモノ脂肪酸エステル配合量が本発明で規定する下限未満であるので、耐屈曲疲労性が悪化した。

比較例 3 3 は、グリセリンモノ脂肪酸エステル配合量が本発明で規定する上限を超えているので、耐屈曲疲労性および発熱性が悪化した。

比較例 3 4 は、チウラム系加硫促進剤配合量が本発明で規定する下限未満であるので、加硫速度、硬度および発熱性が悪化した。

比較例 3 5 は、チウラム系加硫促進剤配合量が本発明で規定する上限を超えているので、耐屈曲疲労性が悪化した。

[0060] 実施例 2 7

実施例 2 5 において、*n*-オクチルトリエトキシシラン（信越化学工業（株）製 K B E - 3 0 8 3）を 3. 0 質量部さらに配合し、実施例 2 5 を繰り返した。

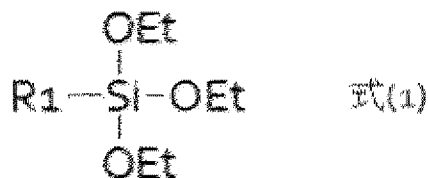
その結果を併せて表 5 に示す。加硫速度および発熱性がさらに良化したことが分かる。

請求の範囲

[請求項1]

- (A) ジエン系ゴム100質量部に対し、
- (B) シリカを5～200質量部、
- (C) 硫黄含有シランカップリング剤を前記シリカに対し1～20質量%、
- (D) (D-1) 下記式(1)で表されるアルキルトリエトキシシランを前記シリカに対し1～20質量%、(D-2) 脂肪酸金属塩を前記ジエン系ゴム100質量部に対し1～20質量部、または(D-3) チウラム系加硫促進剤を前記ジエン系ゴム100質量部に対し0.1～5.0質量部、および
- (E) 炭素数8～24の脂肪酸を由来とするグリセリンモノ脂肪酸エステルを前記(B)シリカの質量に対し1～20質量%配合してなることを特徴とするゴム組成物。

[化1]



(式(1)中、R1は炭素数1～20のアルキル基を表し、Etはエチル基を表す。)

[請求項2]

下記(1)～(3)の共重合体および下記(4)の水素添加物のうち少なくとも1種をさらに配合してなることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

- (1) α -ピネン-芳香族ビニル共重合体
- (2) β -ピネン-芳香族ビニル共重合体
- (3) α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテンからなる群のうち少なくとも2種と芳香族ビニルとの共重合体
- (4) 上記(1)～(3)の共重合体の水素添加物。

- [請求項3] 前記（E）グリセリンモノ脂肪酸エステルが、前記（D）式（1）で表されるアルキルトリエトキシシランに対して10～100質量%であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 前記（E）グリセリンモノ脂肪酸エステルが不飽和結合を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物をトレッドに使用した空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08K5/5415(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, C08L25/08(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L9/00, B60C1/00, C08K3/36, C08K5/103, C08K5/5415, C08K5/548, C08L25/08

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.
Y A	JP 2011-52090 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims 1, 7; paragraphs [0004], [0041], [0042] (Family: none)	1-3, 5 4
Y	JP 2013-133401 A (Bridgestone Corp.), 08 July 2013 (08.07.2013), claim 1; paragraphs [0009], [0039], [0041], [0044], [0045], [0078] to [0083] (Family: none)	1-3, 5
Y	JP 9-309978 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 02 December 1997 (02.12.1997), claims 1 to 4; paragraphs [0005], [0013] (Family: none)	2

☐ 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
03 August 2015 (03.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08K5/5415(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, C08L25/08(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. C08L9/00, B60C1/00, C08K3/36, C08K5/103, C08K5/5415, C08K5/548, C08L25/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

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
Y A	JP 2011-52090 A (横浜ゴム株式会社) 2011.03.17, [請求項 1], [請求項 7], 段落[0004], [0041], [0042] (ファミリーなし)	1-3, 5 4
Y	JP 2013-133401 A (株式会社ブリヂストン) 2013.07.08, [請求項 1], 段落[0009], [0039], [0041], [0044], [0045], [0078]- [0083] (ファミリーなし)	1-3, 5

☒ 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

0 3 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 勇

4 J

4 7 7 0

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

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
Y	JP 9-309978 A (横浜ゴム株式会社) 1997. 12. 02, [請求項 1]-[請求項 4], 段落[0005], [0013] (ファミリーなし)	2