

(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
2012 年 1 月 19 日(19.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/008471 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/20 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 7/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/065921
- (22) 国際出願日: 2011 年 7 月 13 日(13.07.2011)
- (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 2010-160109 2010 年 7 月 14 日(14.07.2010) 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): 古川 剛志 (FURUKAWA Tsuyoshi) [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: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 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, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (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, 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: METHOD FOR PRODUCING RUBBER COMPOSITION FOR SIDEWALL, RUBBER COMPOSITION FOR SIDEWALL, AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: サイドウォール用ゴム組成物の製造方法、サイドウォール用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) Abstract: Provided is a method for producing a rubber composition for a sidewall, which comprises: a step (1) for kneading a natural rubber, silica, and a silane coupling agent; a step (2) for kneading a kneaded product (1) obtained by step (1), stearic acid, and zinc oxide; and a step (3) for kneading a kneaded product (2) obtained by step (2) and an epoxidized natural rubber.

(57) 要約: 本発明は、天然ゴム、シリカ及びシランカップリング剤を混練りする工程 1 と、上記工程 1 で得られた混練物 1、ステアリン酸及び酸化亜鉛を混練りする工程 2 と、上記工程 2 で得られた混練物 2 及びエポキシ化天然ゴムを混練りする工程 3 とを含むサイドウォール用ゴム組成物の製造方法に関する。



WO 2012/008471 A1

明 細 書

発明の名称：

サイドウォール用ゴム組成物の製造方法、サイドウォール用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、サイドウォール用ゴム組成物の製造方法、サイドウォール用ゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来より、タイヤのサイドウォールに用いられるゴム組成物としては、優れた引き裂き強度を示す天然ゴムに加えて、耐屈曲亀裂性能を改善するためにブタジエンゴムをブレンドし、さらに耐候性、補強性を改善するためにカーボンブラックが配合されたものが汎用されていた。

[0003] しかし、近年、環境問題が重視されるようになり、CO₂排出規制が強化され、また、石油資源は有限であることから、将来的に石油価格の高騰が予測され、ブタジエンゴムやカーボンブラックなどの石油資源からなる原材料の使用には限界がある。そのため、天然ゴムやシリカ、炭酸カルシウムなどの白色充填剤のような石油外資源を使用することが望ましく、その場合においても石油資源を用いたゴム組成物と同等以上の性能（耐屈曲亀裂性能、補強性など）を付与することが必要である。

[0004] 特許文献1には、天然ゴム及びシリカを混練りし、次いでエポキシ化天然ゴムを混練りするゴム組成物の製法、特許文献2には、原料ゴム、シリカ、シランカップリング剤を密閉式ゴム混合機で混練りし、次いで2軸混練機で所定温度の時間をかけて混練りする混練方法が開示されている。しかし、より優れた耐屈曲亀裂性能、引き裂き強度を有するゴム組成物の製法が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-70093号公報

特許文献2：特開2010-84057号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記課題を解決し、石油外資源の含有比率を高めることで地球に優しく、将来の石油の供給量の減少に備えることができるとともに、優れた耐屈曲亀裂性能、引き裂き強度を示すサイドウォール用ゴム組成物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、天然ゴム、シリカ及びシランカップリング剤を混練りする工程1と、上記工程1で得られた混練物1、ステアリン酸及び酸化亜鉛を混練りする工程2と、上記工程2で得られた混練物2及びエポキシ化天然ゴムを混練りする工程3とを含むサイドウォール用ゴム組成物の製造方法に関する。

[0008] 工程1が、天然ゴム、及びシリカをシランカップリング剤で処理した表面処理シリカを混練りする工程であることが好ましい。

工程2が、更に老化防止剤及びワックスを混練りする工程であることが好ましい。

[0009] 本発明はまた、ゴム成分100質量%中の天然ゴムの含有量が30～90質量%、エポキシ化天然ゴムの含有量が10～70質量%である上記製造方法により得られたサイドウォール用ゴム組成物に関する。

シリカの窒素吸着比表面積が30～500m²/gであり、ゴム成分100質量部に対して、シリカの含有量が15～60質量部であることが好ましい。

[0010] 本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製したサイドウォールを有する空気入りタイヤに関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、特定の工程1～3を含むサイドウォール用ゴム組成物の製造方法であるので、石油外資源の含有比率を高めることで地球に優しく、将

来の石油の供給量の減少に備えられるとともに、優れた耐屈曲亀裂性能、引き裂き強度を示すサイドウォール用ゴム組成物が得られる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のサイドウォール用ゴム組成物の製造方法は、天然ゴム、シリカ及びシランカップリング剤を混練りする工程１と、上記工程１で得られた混練物１、ステアリン酸及び酸化亜鉛を混練りする工程２と、上記工程２で得られた混練物２及びエポキシ化天然ゴムを混練りする工程３とを含む。これらの工程を順次行うことで耐屈曲亀裂性能及び引き裂き強度を改善したゴム組成物を製造できる。

[0013] このような効果を奏する理由は明らかではないが、以下の作用機能によると推察される。

先ず、ステアリン酸及び酸化亜鉛を混練りする前に、予め天然ゴム（NR）、シリカ及びシランカップリング剤を混練りする工程１を行うと、ステアリン酸などによりシランカップリング剤の反応が阻害されることがない。そのため、これらの成分を同一工程で混練りする方法に比べて、反応率が高められ、シリカ及びNR間のシランカップリング剤を介した反応（結合）を促進できる。また、エポキシ化天然ゴム（ENR）に先立ってNRが混練りされているため、ENR側へのシリカ及びシランカップリング剤の偏在も抑制できる。続いて、得られた混練物１、ステアリン酸、酸化亜鉛を混練りした後に、ENRを混練りすることで（工程２～３）、ENRよりもNRに対するシランカップリング剤の反応が促進される。そのため、混練物１とENRを混練りした後にステアリン酸などを混練りする方法に比べて反応率が高められる。以上のように反応率促進効果が発揮され、シリカの分散性が高まることで、耐屈曲亀裂性能及び引き裂き強度が改善されると推察される。

[0014] （工程１）

工程１では、NR、シリカ及びシランカップリング剤が混練りされる。

NRとしては特に限定されず、例えば、SIR20、RSS#3、TSR20など、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

[0015] 前記工程 1 における NR の配合量は、全工程において用いられる全 NR の配合量の 40～100 質量%であることが好ましい。配合量が 40 質量%未満では、NR に対するシリカ量の比率が高くなるため、混練物の粘度が非常に高くなり、加工しにくい傾向がある。配合量は 100 質量%であることが最も好ましい。

[0016] シリカとしては、特に制限はないが、乾式法シリカ（無水ケイ酸）、湿式法シリカ（含水ケイ酸）などが挙げられ、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。シリカは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0017] シリカの BET 法による窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が更に好ましい。 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、補強効果が小さい傾向がある。該 N_2SA は、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。 $500\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、シリカの分散性が低下するおそれがある。

なお、シリカの N_2SA は、ASTM-D-4820-93 に準拠した BET 法により測定することができる。

[0018] 工程 1 におけるシリカの配合量は、全工程において用いられる全シリカの配合量の 80～100 質量%であることが好ましい。配合量が 80 質量%未満では、工程 3 において ENR 中にシリカが多く配合されて硬い層ができるため、耐屈曲亀裂性能が劣る傾向がある。配合量は 100 質量%であることが最も好ましい。

[0019] シランカップリング剤としては特に限定されず、従来からタイヤ分野において汎用されているものを使用でき、例えば、スルフィド系、メルカプト系、ビニル系、アミノ系、グリシドキシ系、ニトロ系、クロロ系シランカップリング剤などが挙げられる。なかでも、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（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（2-

ートリエトキシシリルエチル) ジスルフィドなどのスルフィド系を好適に使用できる。

[0020] 工程 1 におけるシランカップリング剤の配合量は、全工程において用いられる全シランカップリング剤の配合量の 80～100 質量%であることが好ましい。配合量が 80 質量%未満では、工程 3 において ENR 中にシランカップリング剤が多く配合されて硬い層ができるため、耐屈曲亀裂性能が劣る傾向がある。配合量は 100 質量%であることが最も好ましい。

[0021] 前記工程 1 は、天然ゴム、及びシリカをシランカップリング剤で処理した表面処理シリカを混練りする工程であること、すなわちシリカ及びシランカップリング剤として、シリカをシランカップリング剤で処理した表面処理シリカを用いることが好ましい。これにより、シランカップリング剤の反応率を向上でき、耐屈曲亀裂性能を一層改善でき、熱老化による引き裂き強度の劣化も防止できる。

[0022] 表面処理シリカの作製方法としては、シリカの表面の全部又は一部を被覆できる方法であれば特に制限はなく、たとえば、溶媒の非存在下でシリカ及びシランカップリング剤を混合する方法や、溶媒の存在下でシリカ及びシランカップリング剤を混合してから、該溶媒を除去する方法などが挙げられる。なお、表面処理シリカの好ましい N₂S A は前述のシリカと同様である。

[0023] シリカをシランカップリング剤で処理する場合、シランカップリング剤の配合量は、シリカ 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上、より好ましくは 1.5 質量部以上である。1 質量部未満では、シリカを十分に処理できないおそれがある。該配合量は、好ましくは 20 質量部以下、より好ましくは 15 質量部以下である。20 質量部を超えると、コストがあがる割に性能改善効果が小さいだけでなく、シリカ表面に未反応のシランカップリング剤が残存し、加工性が低下する傾向がある。

[0024] 上記処理を行う場合、処理温度は、好ましくは 120℃以上、より好ましくは 125℃以上である。120℃未満では、シリカとシランカップリング剤が十分に反応できず、加工性や性能に悪影響を及ぼす可能性がある。また、

該処理温度は、好ましくは180℃以下、より好ましくは175℃以下である。180℃を超えると、シランカップリング剤中の硫黄部分の安定性が失われ、性能に悪影響を及ぼす可能性がある。

[0025] 前記工程1では、シランカップリング剤の反応率が高いという理由から、NR、シリカ、及びシランカップリング剤のみを混練りすることが好ましい。

[0026] 工程1の混練り方法としては、温度を制御しながら各成分を混練りできる方法であれば特に限定されないが、例えば、バンバリーミキサーなどの密閉式混練機を好適に用いることができる。

[0027] 工程1の混練り温度は135～145℃、混練り時間は3～4分であることが好ましい。下限未満であると、シリカの分散や、シランカップリング剤の反応が不十分となるおそれがある。上限を超えると、混練り時にNRが損傷し易くなり、耐屈曲亀裂性能、引き裂き強度が悪化する傾向がある。

[0028] (工程2)

前記工程2では、前記混練物1、ステアリン酸及び酸化亜鉛を混練りする。工程1のNRの混練り後で、かつ工程3のENRの混練り前にステアリン酸及び酸化亜鉛を混練りすることで、シランカップリング剤の反応率を向上できる。

[0029] 前記工程2におけるステアリン酸、酸化亜鉛の配合量は、それぞれ全工程において用いられる全ステアリン酸、酸化亜鉛の配合量の80質量%以上が好ましく、100質量%が最も好ましい。

[0030] 前記工程2では、ステアリン酸及び酸化亜鉛とともに、老化防止剤、ワックスを混練りすることが好ましい。工程2でこれらの成分も混練りすることで、良好な反応率向上効果が得られる。

[0031] 老化防止剤としては、ジフェニルアミン系（p-（p-トルエンスルホニルアミド）-ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミンなど）、p-フェニレンジアミン系（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（6PPD）、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン（IPPD）、N,N'-ジ-2-ナフチル-p

ーフェニレンジアミンなど)などが挙げられる。ワックスとしては、従来から公知のものを用いることができ、たとえば、従来から公知の天然系ワックス、石油系ワックスなどを用いることができる。

[0032] 前記工程 2 では、混練物 1 及び前記成分（ステアリン酸、酸化亜鉛、老化防止剤、ワックス）以外にも、他の成分を適宜配合してもよく、これらの成分のみを配合してもよい。

[0033] 工程 2 の混練り方法としては、工程 1 と同様の方法が挙げられる。

工程 2 の混練り温度は 125～135℃、混練り時間は 2～4 分であることが好ましい。下限未満であると、シリカの分散や、シランカップリング剤の反応が不十分となるおそれがある。上限を超えると、混練り時に NR が損傷し易くなり、耐屈曲亀裂性能、引き裂き強度が悪化する傾向がある。

[0034] (工程 3)

前記工程 3 では、前記工程 2 で得られた混練物 2 及び ENR を混練りする。工程 2 の後に工程 3 が行われるため、耐屈曲亀裂性能を顕著に改善できる。

[0035] ENR としては、市販の ENR（ENR 25、ENR 50（クンブーランガスリー社製）など）を用いてもよいし、天然ゴム（NR）をエポキシ化して用いてもよい。NR をエポキシ化する方法としては特に限定されるものではなく、クロルヒドリン法、直接酸化法、過酸化水素法、アルキルヒドロペルオキシド法、過酸法などの方法を用いて行うことができる。過酸法としては、例えば、NR に過酢酸や過蟻酸などの有機過酸を反応させる方法などが挙げられる。なお、エポキシ化を施す NR としては、ゴム工業において一般的なものを使用できる。また、ENR は、単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0036] ENR のエポキシ化率は、好ましくは 12 モル%以上である。12 モル%未満では、ENR が NR と相溶化するため本発明の効果が少なくなる傾向がある。ENR のエポキシ化率は、好ましくは 50 モル%以下である。50 モル%を超えると、得られたゴム組成物のゴム強度が充分ではない傾向がある。なお、エポキシ化率とは、エポキシ化前の天然ゴム成分中の炭素間二重結合

の全数のうちエポキシ化された数の割合を意味し、例えば、滴定分析や核磁気共鳴（NMR）分析などにより求められる。

[0037] 工程3におけるENRの配合量は、全工程において用いられる全ENRの配合量の50～100質量%であることが好ましい。50質量%未満では、ENR中にシリカが多く配合されて硬い層ができるため、耐屈曲亀裂性能が劣る傾向がある。また、ENRの配合量は100質量%であることが最も好ましい。

[0038] 前記工程3では、ENR以外の他の成分を本発明の効果を阻害しない範囲で適宜配合できるが、シランカップリング剤の反応率が高いという理由から、ENRのみを配合することが好ましい。

[0039] 工程3の混練り方法としては、工程1と同様の方法が挙げられる。工程3の混練り温度は125～135℃、混練り時間は2～4分であることが好ましい。下限未満であると、シリカの分散や、シランカップリング剤の反応が不充分となるおそれがある。上限を超えると、混練り時にNRが損傷し易くなり、耐屈曲亀裂性能、引き裂き強度が悪化する傾向がある。

[0040] （工程4）

本発明では前記工程1～3によりベース練りを行った後、通常、仕上げ練り工程、例えば、工程3で得られた混練物3、硫黄などの加硫剤、加硫促進剤などを75～85℃、2～4分の条件で混練りする工程が行われ、その後加硫工程を行うことで加硫ゴム組成物が得られる。

[0041] 前述の製造法により得られたサイドウォール用ゴム組成物において、ゴム成分100質量%中のNRの含有量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上である。30質量%未満であると、十分なゴム強度が得られない傾向がある。該含有量は、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。90質量%を超えると、耐屈曲亀裂性能が悪化する傾向がある。

[0042] 上記ゴム組成物において、ゴム成分100質量%中のENRの含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。10質量

%未満であると、耐屈曲亀裂性能が悪化する傾向がある。該含有量は、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。70質量%を超えると、十分なゴム強度が得られない傾向がある。

[0043] なお、ゴム成分として、NR及びENR以外にもポリブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、イソブチレンとp-メチルスチレンとの共重合体のハロゲン化物などのゴムを用いることができるが、石油外資源の使用という点から、NR及びENRのみを使用することが好ましい。

[0044] 上記ゴム組成物において、シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して好ましくは15質量部以上、より好ましくは20質量部以上である。15質量部未満では、引き裂き強度が低く、走行中に突起物と接触したときに、切れが発生する可能性がある。該含有量は好ましくは60質量部以下、より好ましくは50質量部以下である。60質量部を超えると、耐屈曲亀裂性能が劣る傾向がある。

[0045] シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して4質量部以上が好ましく、6質量部以上がより好ましい。該含有量は、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。該含有量を上記範囲内とすることにより、良好な耐屈曲亀裂性能が得られる。

[0046] また、ゴム成分100質量部に対して、ステアリン酸の含有量は1～5質量部が好ましく、酸化亜鉛の含有量は1～5質量部が好ましい。

[0047] 上記ゴム組成物において、脂肪酸金属塩の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下、特に好ましくは0質量部である。脂肪酸金属塩を使用しないことで、シランカップリング剤の反応率の向上に起因する耐熱老化性効果が得られ、優れた耐熱老化性が発揮される。また、初期の耐屈曲亀裂性能も改善できる。

[0048] なお、脂肪酸金属塩としては、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウムなどのステアリ

ン酸金属塩、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸マグネシウム、オレイン酸カルシウム、オレイン酸バリウムなどのオレイン酸金属塩などが挙げられる。

[0049] 本発明の空気入りタイヤは、上記サイドウォール用ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、上記製造方法により得られたゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのサイドウォールなどの形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、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してタイヤを製造できる。

実施例

[0050] 実施例に基づいて、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。

[0051] 以下、実施例及び比較例で用いた各種薬品について説明する。

NR : TSR 20

BR : 宇部興産（株）製のBR 150B（シス含量：97質量%）

ENR 25 : クンプーランガスリー社（Kumpulan Guthrie Berhad）（マレーシア）製のENR 25（エポキシ化率：25モル%）

ENR 50 : クンプーランガスリー社（Kumpulan Guthrie Berhad）（マレーシア）製のENR 50（エポキシ化率：50モル%）

カーボンブラック : 三菱化学（株）製のダイアブラックE（FEF、 $N_2SA : 41 m^2/g$ ）

シリカ : EVONIK-DEGUSSA社製のウルトラシルVN3（ $N_2SA : 175 m^2/g$ ）

表面処理シリカ（1） : EVONIK-DEGUSSA社製のCOUP SIL 8113（シリカ : Ultra sil VN3（ $N_2SA : 175 m^2/g$ ））、シランカップリング剤 : Si 69、シリカ100質量部に対してシラン

カップリング剤 12.7 質量部を反応させたもの)

表面処理シリカ (2) : EVONIK-DEGUS SA 社製の COUP SIL 6109 (シリカ : Ultra sil VN2 (N₂SA : 125 m²/g)、シランカップリング剤 : Si 69、シリカ 100 質量部に対してシランカップリング剤 9 質量部を反応させたもの)

シランカップリング剤 : EVONIK-DEGUS SA 社製の 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)

アロマオイル : (株) ジャパンエナジー製の プロセス X-140

ステアリン酸 : 日油 (株) 製のステアリン酸「椿」

酸化亜鉛 : 三井金属鉱業 (株) 製

老化防止剤 : 住友化学工業 (株) 製の アンチゲン 6C (6PPD) (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)

ワックス : 日本精蠟 (株) 製の オゾエース 0355

ステアリン酸カルシウム : 日油 (株) 製の GF200

硫黄 : 鶴見化学工業 (株) 製の粉末硫黄

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

[0052] (ゴム組成物の製造)

工程 1 : 表 1、2 の配合処方に従い、充填率が 58% になるように (株) 神戸製鋼製の 1.7 L バンバリーミキサーに充填し、80 rpm で 140℃ に到達するまで混練りし、混練物を得た。

工程 2 : 工程 1 で得られた混練物に、工程 2 に示す成分を配合してバンバリーミキサーを用いて 70 rpm で 3 分間混練りした。比較例 1~7、10 では、工程 2 を行わなかった。

工程 3 : 工程 1 又は工程 2 で得られた混練物に対して、工程 3 に示す成分を配合して、工程 2 と同じ条件下で混練りした。比較例 5~10 では工程 3 を行わなかった。

工程 4 : 工程 3 で得られた混練物に対して、工程 4 に示す成分を配合して工

程 2 と同じ条件下で混練りした。比較例 3、4 以外は工程 4 を行わなかった。

仕上げ練り工程：工程 1 ～ 4 で得られた混練物に対して、仕上げ練り工程に示す硫黄及び加硫促進剤を添加し、80℃の条件下で3分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。さらに、得られた未加硫ゴム組成物を160℃の条件下で20分間プレス加硫し、加硫ゴム組成物を作製した。

[0053] 得られた加硫ゴム組成物を用いて、以下の評価を行った。その結果を表 1 ～ 2 に示す。なお、表 2 の熱老化後の評価は、サンプルを空気雰囲気下において80℃で3日間保持した後に行った。

[0054] (硬度)

JIS-K6253の「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの硬さ試験方法」に従い、タイプAデュロメーターにてゴム硬度を測定した。

[0055] (引き裂き試験)

JIS-K6252の「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴム—引き裂き強度の求め方」に準じて、切り込み無しのアングル形試験片（加硫ゴム組成物）を使用して、引き裂き強度（N/mm）を測定した。引き裂き強度が大きいほど、耐クラック性に優れることを示す。

[0056] (耐亀裂成長性評価)

加硫ゴム組成物を用いて、1mm×50mm×20mmのゴムスラブシートを作製し、サンプル幅の2mmまでカミソリにてカットして初期亀裂を入れ、長辺方向（カット方向に垂直な方向）に繰り返し歪みを加えた。歪み率は5%、周波数は5Hz、サンプル温度は70℃とした。

繰り返し歪みを加えてから亀裂成長長さが1mm程度になるまでの、初期の亀裂成長速度 dc/dn (m/cycle) を測定した。亀裂成長速度 dc/dn が小さいほど、耐亀裂成長性に優れることを示す。なお、表 1 ～ 2 では、比較例 5 又は比較例 9 を 100 とし、各配合の亀裂成長速度 dc/dn を指数表示した。耐亀裂成長性評価指数が小さいほど、耐亀裂成長性に優れることを示す。なお、データは $N=4$ の平均とした。

[0057] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
工程1	NIR	50	50	30	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	BR	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
	ENR25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
	ENR50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
	カーボンブラック	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
	シリカ	35	35	35	20	55	35	35	35	35	35	35	—
	シランカップリング剤	2.8	2.8	2.8	1.6	4.4	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—
	アロマオイル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
	ステアリン酸	—	—	—	—	—	2.5	2.5	—	—	2.5	2.5	2.5
	酸化亜鉛	—	—	—	—	—	3	3	—	—	3	3	3
工程2	老化防止剤	—	—	—	—	—	2	2	—	—	2	2	2
	ワックス	—	—	—	—	—	1.2	1.2	—	—	1.2	1.2	1.2
	ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	—	—	—	—	—	—	—
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3	—	—	—	—	—	—	—
工程3	老化防止剤	2	2	2	2	2	—	—	—	—	—	—	—
	ワックス	1	1	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—
	ENR25	50	—	30	70	50	50	—	50	—	—	—	—
工程4	ENR50	—	50	—	—	—	—	50	—	50	—	—	—
	ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	2.5	2.5	—	—	—
	酸化亜鉛	—	—	—	—	—	—	—	3	3	—	—	—
	老化防止剤	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—	—
仕上げ 練り工 程	ワックス	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—	—
	硫黄	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	加硫促進剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硬度	41	44	44	39	35	48	44	41	43	39	42	60
評価	引き裂き強さ(N/mm)	54	58	58	53	45	62	50	51	56	54	57	57
	耐亀裂成長性評価(指数)	38	62	225	79	32	73	77	88	117	100	146	24

配合(質量部)

[0058] [表2]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 8	比較例 9	比較例 10
NR	50	70	30	50	50	50	50	50	50	50
BR	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
ENR25	—	—	—	—	—	—	—	50	50	—
カーボンブラック	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
表面処理シリカ(1)	37	37	37	20	45	—	37	—	—	—
表面処理シリカ(2)	—	—	—	—	—	37	—	—	—	—
シリカ	—	—	—	—	—	—	—	35	35	—
シランカップリング剤	—	—	—	—	—	—	—	2.8	2.8	—
アロマオイル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
ステアリン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5
酸化亜鉛	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3
老化防止剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
ワックス	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2
ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	—
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	—
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	—
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—
ステアリン酸カルシウム	—	—	—	—	—	—	2	—	2	—
ENR25	50	30	70	50	50	50	50	—	—	—
ステアリン酸カルシウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫黄	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
加硫促進剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬度	40	39	42	36	44	43	41	41	43	60
引き裂き強さ(N/mm)	50	53	44	44	53	54	42	42	44	57
耐亀裂成長性評価(指数)	33	48	45	31	40	52	47	94	100	39
硬度	42	42	44	41	47	46	43	49	47	62
引き裂き強さ(N/mm)	56	57	49	49	58	59	54	59	58	58
耐亀裂成長性評価(指数)	36	68	59	34	47	75	43	91	100	48
配合 (質量部)										評価
工程1										
工程2										
工程3										
仕上げ 練り工 程										
熱老化 前										
熱老化 後										

[0059] 表1、2から、比較例7、10では、耐亀裂成長性は良好ではあるが、ゴムとして合成ゴムであるブタジエンゴムを用い、充填剤として化石資源由来であるカーボンブラックを用いていることから、環境に対して配慮する点で好ましくない。

[0060] 実施例1～2は、比較例1～2、5～6と比べ引き裂き強度は同等であるが、耐亀裂成長性評価結果において、 d_c/d_n の値が小さく、改善され良好

な結果であった。

[0061] 実施例 7 は、比較例 8、9 と比べ引き裂き強度が大きく、耐亀裂成長性評価結果においても d_c / d_n の値が小さく、改善され良好な結果であった。また、熱老化後の引き裂き強度、耐亀裂成長性評価における耐熱老化性も改善された。

請求の範囲

- [請求項1] 天然ゴム、シリカ及びシランカップリング剤を混練りする工程1と、前記工程1で得られた混練物1、ステアリン酸及び酸化亜鉛を混練りする工程2と、
前記工程2で得られた混練物2及びエポキシ化天然ゴムを混練りする工程3とを含むサイドウォール用ゴム組成物の製造方法。
- [請求項2] 工程1が、天然ゴム、及びシリカをシランカップリング剤で処理した表面処理シリカを混練りする工程である請求項1記載のサイドウォール用ゴム組成物の製造方法。
- [請求項3] 工程2が、更に老化防止剤及びワックスを混練りする工程である請求項1又は2記載のサイドウォール用ゴム組成物の製造方法。
- [請求項4] ゴム成分100質量%中の天然ゴムの含有量が30～90質量%、エポキシ化天然ゴムの含有量が10～70質量%である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法により得られたサイドウォール用ゴム組成物。
- [請求項5] シリカの窒素吸着比表面積が30～500 m²/gであり、
ゴム成分100質量部に対して、シリカの含有量が15～60質量部である請求項4記載のサイドウォール用ゴム組成物。
- [請求項6] 請求項4又は5記載のゴム組成物を用いて作製したサイドウォールを有する空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/20(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L15/00(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)

C08J3/20, B60C1/00, C08K3/22, C08K3/36, C08K5/09, C08L7/00, C08L15/00

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 2007-246710 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), paragraphs [0009] to [0041] (Family: none)	1-6
Y	JP 2002-220492 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), paragraphs [0007] to [0010], [0031] to [0044] (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 October, 2011 (11.10.11)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2011 (25.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

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. C08J3/20(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L15/00(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. C08J3/20, B60C1/00, C08K3/22, C08K3/36, C08K5/09, C08L7/00, C08L15/00			
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 1 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	JP 2007-246710 A（住友ゴム工業株式会社）2007.09.27, [0009]-[0041]（ファミリーなし）	1-6	
Y	JP 2002-220492 A（横浜ゴム株式会社）2002.08.09, [0007]-[0010], [0031]-[0044]（ファミリーなし）	1-6	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 1 . 1 0 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 2 5 . 1 0 . 2 0 1 1	
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） 橋本 憲一郎 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 3 0 3 1