

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日

2014 年 11 月 13 日 (3.11.2014)

W O I P C T

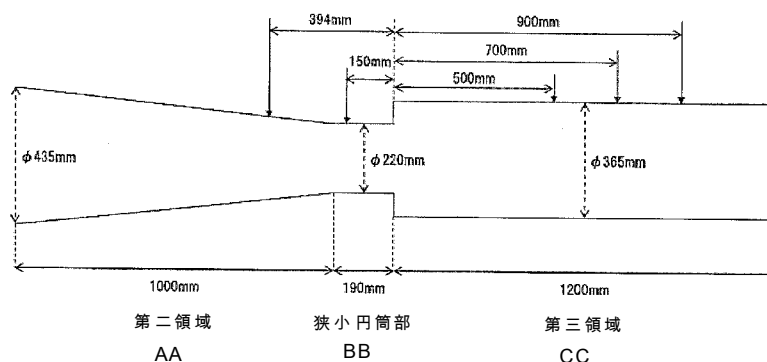
(10) 国際公開番号

W O 2014/181776 A 1

- (51) 国際特許分類 :
C08L 9/06 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 14/062 187
- (22) 国際出願日 : 2014 年 5 月 2 日 (02.05.2014)
- (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 2013-097622 2013 年 5 月 7 日 (07.05.2013) JP
- (71) 出願人 : 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 斉藤 孝一 (SAITO Koichi); 〒187853 1 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人 : 藤本 英介, 外 (FUJIMOTO Eisuke et al.); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町一丁目1番1号 K A 1 1 1 ビル 5 階 藤本特許法律事務所内 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, JP, KE, KG, 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, 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, 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 TIRE USING SAME

(54) 発明の名称 : ゴム組成物及びそれを用いたタイヤ



AA Second zone
BB Narrow cylindrical section
CC Third zone

(57) Abstract: Provided are a rubber composition for a low fuel consumption tire having excellent wet grip performance and wear resistance and low rolling resistance, and a tire using the same. The rubber composition comprises 2-200 parts by mass of carbon black per 100 parts by mass of a rubber component comprising styrene-butadiene rubber or styrene-butadiene rubber and butadiene rubber, the carbon black serving as a reinforcing filler having at least a hydrogen release rate of 0.2 mass% or higher, and/or a nitrogen adsorption specific area (N_2SA)/cetyl tributyl ammonium bromide adsorption specific area (CTAB) ratio ($N_2SA/CTAB$) of 1.2-1.5, and an N_2SA of 160-300 m^2/g .

(57) 要約 : ウエツトグリップ性能および耐摩耗性に優れ、転がり抵抗の小さい低燃費性のタイヤ用ゴム組成物及びそれを用いたタイヤを提供するもので、ゴム組成物をスチレン-ブタジエンゴム、またはスチレン-ブタジエンゴムとブタジエンゴムからなるゴム成分 100 質量部に対して、補強用充填剤として少なくとも水素放出率が 0.2 質量% 以上及びノ又は窒素吸着比表面積 N_2SA とセチルトリブチルアンモニウムブロミド吸着比表面積 CTAB の比 $N_2SA/CTAB$ が 1.2 ~ 1.5、かつ、 N_2SA が 160 ~ 300 m^2/g であるカーボンブラックを 2 ~ 200 質量部配合したゴム組成物とする。

明 細 書

発 明 の 名 称 ： ゴム組 成 物 及 び そ れ を 用 い た タ イ ヤ

技 術 分 野

[0001] 本発明は、ゴム組成物に関し、特にウェットグリップ性能および耐摩耗性に優れ、転がり抵抗の小さいタイヤ用のゴム組成物及びそれを用いたタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車の安全性への関心の高まりに伴い、低燃費性のみならず、操縦安定性についても要求が高まってきた。これに対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗を減らした低発熱性ならびに湿潤路面及び乾燥路面での操縦安定性、耐摩耗性を高度に満足するタイヤが求められてきている。また、このような要求に対して、補強用充填剤を改良すること及びゴム成分を改良することが行われている。

従来から、ゴム補強用充填剤としては、カーボンブラックが使用されている。これは、カーボンブラックがゴム組成物に高い耐摩耗性を付与し得るからであるが、カーボンブラックの単独使用でウェットグリップ性能、耐摩耗性、低燃費性が高いレベルでバランスしたゴム組成物を得ることは困難であり、その改良法としてカーボンブラックの代わりにシリカを配合することが行われている。しかしながら、シリカを充填剤として用いた場合、カーボンブラックの配合量が相対的に減少するため、ゴム組成物の破壊強度、耐摩耗性が低下することは免れないことが分かっている。また、シリカはゴムへの分散性が悪く、混練りを行う際のゴム組成物のムーニー粘度が高くなり、押出しなどの加工性に劣るという問題がある。

[0003] 特許文献1～3には、耐摩耗性を低下させることなく低燃費性およびウェットグリップ性能に優れるゴム組成物を得る目的で、ゴム成分と充填剤としてカーボンブラック、シリカの外、無機化合物粉体を含むタイヤトレッド用ゴム組成物が提案されている。

[0004] しかしながら、特許文献 1～3 に記載されるゴム組成物は、ウェットグリップ性能および燃費の改善効果を十分得るためには無機化合物粉体を比較的多く配合する必要がある、その場合、耐摩耗性が低下し易い傾向があるため、ウェットグリップ性能、耐摩耗性および低燃費性のバランスにさらに優れたタイヤ用ゴム組成物は得られていない。

[0005] また、特許文献 4 には、ジェン系ゴム成分、シリカと共にアグリゲートの二次元投影画像解析から算出した特性や DBP、 $N_2S A$ 等の性状を特定したカーボンブラックを使用することによってウェットグリップ性能、耐摩耗性を向上させたタイヤトレッド用ゴム組成物が提案されているが、ウェットグリップ性能、耐摩耗性に加えて低燃費性を十分に満足するものではない。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献 1 : 特開 2 0 0 2 - 3 3 8 7 5 0 号公報
特許文献 2 : 特開 2 0 0 3 - 5 5 5 0 3 号公報
特許文献 3 : 特開 2 0 0 5 - 2 1 3 3 5 3 号公報
特許文献 4 : 特開 2 0 1 2 - 1 5 8 6 6 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、かかる実情に鑑みなされたもので、補強用充填剤として特定性状のカーボンブラックを使用したウェットグリップ性能および耐摩耗性に優れ、転がり抵抗の小さい低燃費性のタイヤ用のゴム組成物及びそれを用いたタイヤを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、鋭意検討した結果、タイヤ用ゴム組成物において、スチレンーブタジエンゴム (SBR) 又はスチレンーブタジエンゴム (SBR) とブタジエンゴム (BR) からなるゴム成分に表面活性の高い微粒径のカーボンブラックを特定量配合することにより、上記目的を達成することができるこ

とを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、スチレンーブタジエンゴム (S B R) 又はスチレンーブタジエンゴム (S B R) とブタジエンゴム (B R) からなるゴム成分 100 質量部に対して、補強用充填剤として少なくとも水素放出率が 0.2 質量%以上及び/又は窒素吸着比表面積 (N_2SA) とセチルトリブチルアンモニウムプロミド吸着比表面積 (C T A B) の比 $N_2SA/C T A B$ 比が 1.2 ~ 1.5 で、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $160 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であるカーボンプラックを 2 ~ 200 質量部配合したゴム組成物およびそれを用いたタイヤである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、ウェットグリップ性能および耐摩耗性に優れ、転がり抵抗の小さい低燃費性のタイヤ用のゴム組成物及びそれを用いたタイヤが得られる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 実施例で使用了カーボンプラックの製造炉の概略を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

本発明のゴム組成物は、スチレンーブタジエンゴム (S B R) 又はスチレンーブタジエンゴム (S B R) とブタジエンゴム (B R) からなるゴム成分に表面活性の高い微粒径のカーボンプラックをゴム成分 100 質量部に対して 2 ~ 200 質量部配合してなることを特徴とするものである。

本発明に用いられるゴム成分としては、スチレンーブタジエンゴム (S B R)、ブタジエンゴム (B R) が挙げられ、ブタジエンゴム (B R) が 40 質量%以下のスチレンーブタジエンゴム (S B R) とブタジエンゴム (B R) からなることが好ましい。さらに、ブタジエンゴムは分子内の活性部位にカーボンプラックとの反応性の高い官能基が導入された変性ブタジエンゴムであることがより好ましい。変性ブタジエンゴムとは、例えば重合活性末端、重合開始末端及び重合鎖中のいずれかにケイ素原子、スズ原子、硫黄原子

、酸素原子及びチタン原子から選ばれる少なくとも1つを含む変性基及び/
又は一級アミン、二級アミン、三級アミン及び環状アミンから選ばれる構造
を含む変性基を有するブタジエンゴムである。

[001 2] 本発明のゴム組成物では、特定の特性を有する新規のカーボンブラックを
配合することにより、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性を向上することが
できる。カーボンブラックの配合量は、ゴム成分100質量部に対し2〜2
00質量部、好ましくは5〜100質量部、さらに好ましくは5〜50質量
部である。カーボンブラックの配合量が2質量部未満であると、耐摩耗性が
悪化する。またカーボンブラックの配合量が200質量部を超えると、低燃
費性が悪化する。

[001 3] 本発明で使用するカーボンブラックは、次のような特性を有する新規のカ
ーボンブラックである。

1. 水素放出率が0.2質量%以上、または

2. $N_2SAZCTAB$ の比が1.2〜1.5

さらに好ましくは、次のような特性のうち少なくとも1つの特性を有する
新規のカーボンブラックである。

3. 窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $160 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$

4. ジブチルフタレート (DBP) 吸収量は、 $100 \sim 150 \text{ ml} / 100$
9

5. 沃素吸着比表面積 (IA) は、 $180 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$

6. 比着色力が $120 \sim 150$

7. トルエン着色透過度が90以上

[0014] 上記の水素放出率は、 105°C の恒温乾燥器中で1時間乾燥したカーボン
ブラックをデシケータ中で室温まで冷却した後、スズ製のチューブ状のサン
プル容器に入れて圧着、密栓し水素分析装置でアルゴン気流下、 200°C
で15分加熱した時の水素ガス発生量を測定し、質量分率で表したものであ
る。水素放出量が多いと耐摩耗性が向上する。

窒素吸着比表面積 (N_2SA) は、JIS K 6217_2に準拠して、測

定する。

窒素吸着比表面積 (N_2SA) は、 $160 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、さらに $180 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。 N_2SA が $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、耐摩耗性が悪化し、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると転がり抵抗が悪化する。

[001 5] $CTAB$ 吸着比表面積は、JIS K 6 2 1 7 — 3 に準拠して、測定する。

$N_2SA/CTAB$ 比表面積の比は、 $1.2 \sim 1.5$ が好ましく、 $N_2SA/CTAB$ 比表面積の比が 1.2 未満では耐摩耗性が悪化し、 1.5 より大きいと転がり抵抗が悪化する。

[001 6] 上記の水素放出率及び窒素吸着比表面積 (N_2SA) と $CTAB$ 吸着比表面積の比 $N_2SA/CTAB$ がカーボンブラックの表面活性特性を表す指標となる。本発明で使用するカーボンブラックは、これらの値が上記範囲のものである。

[001 7] さらに、DBP 吸収量は、JIS K 6 2 1 7 _ 4 吸油量 A 法に準拠して、測定する。

DBP 吸収量が、 $100 \sim 150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であり、好ましくは $110 \sim 140 \text{ ml}/100 \text{ g}$ である。DBP 吸収量が $100 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 未満であると耐摩耗性が不足する。またゴム組成物の成形加工性が低下し、カーボンブラックの分散性が悪化するのでカーボンブラックの補強性能が十分に得られない。DBP 吸収量が $150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ を超えると、粘度が高くなり加工性が悪化する。

[001 8] 沃素吸着比表面積 (IA) は、JIS K 6 2 1 7 — 1 で測定する。

IA は、 $180 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200 \sim 270 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

また、本発明で使用するカーボンブラックの比着色力は、JIS K 6 2 1 7 - 5 に記載のフォークトロン法で測定し、 $120 \sim 150$ であり、好ましくは、 $130 \sim 140$ である。

そして、トルエン着色透過度は、JIS K 6 2 1 8 _ 4 に記載の方法で測

定し、90以上が好ましく、90未満の場合転がり抵抗が悪化する恐れがある。

[0019] 上述した特性を有するカーボンブラックは、通常のカーボンブラックの製造装置を用いて、原料供給箇所、原料供給量、原料供給温度、燃料油供給量、燃料霧化空気供給量、燃焼用空気供給量、燃焼用空気温度、反応停止箇所などの製造条件を調整して製造することができる。

[0020] 本発明のゴム組成物において、シリカを配合することによりウエットグリップ性能を改良する。シリカとしては、市販のあらゆるものが使用でき、なかでも湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカを用いるのが好ましく、湿式シリカを用いるのが特に好ましい。シリカのBET比表面積（ISO 5794／1に準拠して測定する）としては50～300 m²/g、好ましくは100～230 m²/gのものを使用する。シリカのBET比表面積が50 m²/g未満であると、充填剤としての補強性が不十分になり、耐摩耗性が低下する。また、シリカのBET比表面積が300 m²/gを超えると、シリカを良好に分散させるのが困難になり、ウエットグリップ性能を改良する効果が十分に得られない。

このようなシリカとしては東ソーシリカ社製、商品名「ニプシルAQ」（BET比表面積＝190 m²/g）、デグサ社製商品名「ウルトラジルVN3」（BET比表面積＝175 m²/g）等の市販品を用いることができる。シリカは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明のタイヤに使用されるゴム組成物において、低発熱性、耐摩耗性を満足させるためには、シリカの配合量は、ジェン系ゴム100質量部に対し20～130質量部、好ましくは50～130質量部にする。シリカの配合量が20質量部未満では、ウエットグリップ性能を改良する効果が十分に得られない。またシリカの配合量が130質量部を超えると、耐摩耗性が低下する。

[0021] また、シリカと共にシランカップリング剤を配合することにより、ジェン系ゴムに対するシリカの分散性を改良することができ、好ましい。シランカ

ップリング剤の配合量は、シリカの配合量に対し、好ましくは3～15質量%、より好ましくは4～10質量%にする。シランカップリング剤の配合量が3質量%未満であると、シリカの分散性を十分に改良することができない。また、シランカップリング剤の配合量が15質量%を超えると、シランカップリング剤同士が凝集・縮合してしまい、所望の効果を得ることができなくなる。

[0022] シランカップリング剤の種類としては、特に制限されるものではないが、硫黄含有シランカップリング剤が好ましい。硫黄含有シランカップリング剤としては、例えば、ビスー(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジサルファイド、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サルファイド、アー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。

[0023] 本発明では、シリカとカーボンブラックとを共に使用することにより、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性を兼備する。シリカ及びカーボンブラックの配合量の合計は、ジェン系ゴム100質量部に対し60～160質量部、好ましくは70～140質量部にする。シリカ及びカーボンブラックの合計が60質量部未満であると、十分なウェットグリップ性能が得られない。またシリカ及びカーボンブラックの合計が160質量部を超えると、ウェットグリップ性能の持続性が悪化すると共に、耐摩耗性が悪化する。

[0024] 本発明のゴム組成物には、加硫剤又は架橋剤、加硫促進剤、各種無機充填剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用ゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤を配合することができ、これらの添加剤は一般的な方法で混練してゴム組成物とし、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は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。

本発明のゴム組成物は、通常のゴム用混練機械、例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等を使用して、上記各成分を混合することによって

製造することができる。

- [0025] 本発明のタイヤ用ゴム組成物を使用した空気入りタイヤは、ウェットグリップ性能、耐摩耗性及び低燃費性を従来レベル以上に向上することができ、各種車両用の空気入りタイヤとして好適に使用することができる。

実施例 1

- [0026] 以下、実施例を挙げて本発明を詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

- [0027] 製造例 1～6

カーボンブラック C B 1～6 の製造

図 1 に示す上流部より、第一領域（図示せず）：燃料導入部（内側直径 680 mm、長さ 900 mm）、第二領域：原料導入部（上流端内側直径 435 mm、下流端内側直径 220 mm、長さ 1000 mm、テーパ角 6.1。）、狭小円筒部（内側直径 220 mm、長さ 190 mm）、第三領域：反応停止用急冷水圧噴霧装置を備えた反応継続兼冷却室（内側直径 365 mm、長さ 1200 mm）を有するカーボンブラック製造炉を用い、原料油として表 1 に示した重質油を使用し、表 2 に示した操作条件により C B 1～6 のカーボンブラックを製造した。

- [0028] [表 1]

比重 (JIS K2249) (15/4℃)		1.0833
動粘度 (JIS K2283) (mm ² /s at 50℃)		120.5
水分 (JIS K2275) (%)		0.1
残留炭素 (JIS K2210) (%)		6.91
硫黄分 (JIS K2213) (%)		0.94
炭素含有量 (%)		90.4
水素含有量 (%)		7.6
BMCI*1		131
蒸留特性 (℃)	I. B. P. *2	213
	10%留分点	310
	30%留分点	371
	50%留分点	381

*1 BMCI : Bureau of Mines Correlation Index (米国鉱山局指数)

*2 I. B. P. : Initial Boiling Point (初留点)

[0029] [表2]

	CB 1	CB 2	CB 3	CB 4	CB 5	CB 6
燃焼用空気供給量(kg/hr)	14000	14700	14700	14700	14500	14500
燃焼用空気温度(°C)	767	759	702	707	762	711
燃料油供給量(kg/hr)	755	785	785	785	775	785
原料油供給量(kg/hr)	3050	1950	2000	1950	2000	2000
原料油予熱温度(°C)	313	322	315	282	297	322
吐出圧(MPa)	2.75	1.35	1.84	1.56	1.40	2.08
カリウム添加量(ppm)	1.0	2.9	0	7.1	2.8	0
原料供給箇所 (狭小円筒部下流端から上流側 への距離 mm)	150	394	394	394	394	394
反応停止箇所 (狭小円筒部下流端から下流側 への距離 mm)	700	900	700	500	900	500

[0030] 製造例 7

変性 ブタジエンゴム (変性 B R) の製造

乾燥し、窒素置換された800 mLの耐圧ガラス容器に、1,3-ブタジエン60 gのシクロヘキサン溶液(20質量%)、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.70 mmolを加え、さらに、n-ブチルリチウム(BuLi) 0.70 mmolを加えた後、50°Cの温水浴中で1.5時間重合反応を行った。この重合転化率はほぼ100%である。

その後、重合系に、四塩化スズ(SnCl₄) 0.20 mmolを加えて30分変性反応を行った。最後に重合反応系に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5質量%溶液2 mLを添加し、反応を停止させた。その後、真空乾燥して変性BRを得た。

得られた共重合体は、重量平均分子量10万である。

[0031] 実施例、比較例で使用したカーボンブラックCBの性状の測定及び得られたゴム組成物の特性の評価は下記の方法で行った。

C B の測定

1. 沃素吸着比表面積

J I S K 6 2 1 7 - 1 に準拠して測定し、カーボンプラック単位質量当たりのヨウ素の吸着量 mg/g で表示する。

2. $\text{N}_2\text{S A}$ 吸着比表面積

J I S K 6 2 1 7 — 2 に準拠して、測定し、カーボンプラック単位質量当たりの比表面積 m^2/g で表示する。

3. C T A B 吸着比表面積、

J I S K 6 2 1 7 — 3 に準拠して、測定し、カーボンプラック単位質量当たりの比表面積 m^2/g で表示する。

4. D B P 吸収量

J I S K 6 2 1 7 _ 4 吸油量 A 法に準拠して、測定し、カーボンプラック 100 g 当たりに吸収されるジブチルフタレート (D B P) の体積 m l で表示する。

[0032] 5. 比着色力

J I S K 6 2 1 7 _ 5 に記載のフォークトロン法で測定する。

6. トルエン着色透過度

J I S K 6 2 1 8 — 4 に記載の方法で測定し、純粋なトルエンと比較した百分率で表される。

7. 水素放出率

1) カーボンプラック試料を 105°C の恒温乾燥器中で 1 時間乾燥し、デシケータ中で室温まで冷却する。

2) スズ製のチューブ状サンプル容器に約 10mg を精秤し、圧着、密栓する。

3) 水素分析装置 (堀場製作所 E M G A 6 2 1 W) でアルゴン気流下、 200°C で 15 分加熱した時の水素ガス発生量を測定し、質量分率を求める。

[0033] 耐摩耗性

実車にて、舗装路面を 1 万 km 走行後、残溝を測定し、トレッドが 1mm

摩耗するのに要する走行距離を相対比較し、比較例のタイヤを100 (8000 km/mmに相当) として、指数表示した。数値が大きい程、耐摩耗性が良好なことを示す。

[0034] 低燃費性

サイズ195Z65R15のタイヤを作製し、回転ドラムにより、80 km/hの速度で回転させ、荷重4.4 kNとして、転がり抵抗を測定した。比較例のタイヤの転がり抵抗の逆数を100として、指数表示した。数値が大きい程、転がり抵抗が低く、低燃費性であることを示す。

[0035] ウエットダリップ性能 (0℃、 $\tan \delta$)

粘弾性測定装置 (レオメトリックス社製) を使用し、温度0℃、歪み1%、周波数15 Hzで損失正接 $\tan \delta$ を測定した。比較例の数値を100として指数表示した。数値が大きい程、ウエットダリップ性能が良好なことを示す。

[0036] 実施例、比較例で使用したカーボンブラックCB1～6の性状を上記の測定方法により測定した結果を表3に示す。

[0037] [表3]

		CB1	CB2	CB3	CB4	CB5	CB6
IA	mg/g	142	251	252	240	221	247
DBP吸収量	ml/100g	125	136	127	123	135	135
N ₂ SA	m ² /g	147	226	225	221	200	219
比着色力		134	139	142	140	135	137
放出水素	%	0.332	0.184	0.207	0.243	0.214	0.256
N ₂ SA/CTAB		1.06	1.30	1.30	1.27	1.27	1.35
トルエン着色透過度		86	100	100	100	100	100

[0038] 実施例1～4、比較例1～2

表3に示す6種類のカーボンブラックを用いて、表4に従う配合処方でゴム成分としてSBRのみを使用したゴム組成物をバンバリーミキサーにて混練して調製した。

得られた各ゴム組成物を上記の評価方法により評価した。結果を表4に示す。

[0039] [表4]

	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
SBR*1	100	100	100	100	100	100
CB種	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5	CB6
CB	15	15	15	15	15	15
シリカ*4	60	60	60	60	60	60
シランカップリング剤*5	6	6	6	6	6	6
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
老化防止剤6C*6	1	1	1	1	1	1
亜鉛華	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤DPG*7	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤DM*8	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤NS*9	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
耐摩耗性	100	102	103	102	103	102
低燃費性	100	96	96	97	97	98
ウェットグリップ性能	100	99	100	100	101	100

[0040] 実施例5～8、比較例3～4

表3に示す6種類のカーボンプラックを用いて、表5に従う配合処方でゴム成分としてSBRと市販のブタジエンゴムを使用したゴム組成物をバンバリーミキサーにて混練して調製した。

得られた各ゴム組成物を上記の評価方法により評価した。結果を表5に示す。

[0041]

[表5]

	比較例3	比較例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
SBR*1	80	80	80	80	80	80
BR*2	20	20	20	20	20	20
CB種	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5	CB6
CB	15	15	15	15	15	15
シリカ*4	60	60	60	60	60	60
シランカップリング剤*5	6	6	6	6	6	6
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
老化防止剤6C*6	1	1	1	1	1	1
亜鉛華	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤DPG*7	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤DM*8	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤NS*9	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
耐摩耗性	100	102	105	106	105	105
低燃費性	100	98	99	98	99	100
ウェットグリップ性能	100	100	100	99	100	101

[0042] 実施例9～13、比較例5～6

表3に示す6種類のカーボンブラックを用いて、表6に従う配合処方でゴム成分としてSBRと製造例7で製造した変性ブタジエンゴムを使用したゴム組成物をバンバリーミキサーにて混練して調製した。

得られた各ゴム組成物を上記の評価方法により評価した。結果を表6に示す。

。

[0043]

[表6]

	比較例5	比較例6	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
SBR*1	80	80	80	80	80	80	80
変性BR*3	20	20	20	20	20	20	20
CB種	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5	CB6	CB6
CB	15	15	15	15	15	15	30
シリカ*4	60	60	60	60	60	60	50
シランカップリング剤*5	6	6	6	6	6	6	6
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤6C*6	1	1	1	1	1	1	1
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤DPG*7	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤DM*8	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤NS*9	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
耐摩耗性	100	105	112	110	110	111	121
低燃費性	100	98	99	100	100	102	95
ウェットグリップ性能	100	100	100	101	100	101	99

[0044] 注 (表4_6)

- 1 : SBR# 1500 (JSR社製)
- 2 : BR NF35R (旭化成社製)
- 3 : 製造例7で製造したもの
- 4 : ニプシルAQ (東ソーシリカ社製)
- 5 : Si69 (ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、EVONIK Industries社製)
- 6 : ノックラック6C (N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業社製)
- 7 : ノックセラーD (ジフェニルグアニジン、大内新興化学工業社製)
- 8 : ノックセラーDM-P (ベンゾチアジルスルフィド、大内新興化学工業社製)

9 : ノックセラー NS — P (N - t — プチル — 2 — ベンゾチアジルスルフェンアミド、大内新興化学工業社製)

[0045] 表 4 - 6 から明らかなように、水素放出率が本発明の範囲内のカーボンブラックを使用した本発明のゴム組成物は、従来のカーボンブラック又は水素放出率が本発明の範囲外のものを使用したゴム組成物に比べて低燃費性は若干低下するものの、耐摩耗性が向上することが分かる。特に、ゴム成分に BR、さらに変性 BR を SBR と併用すると低燃費性も低下せず、耐摩耗性が大幅に向上している。

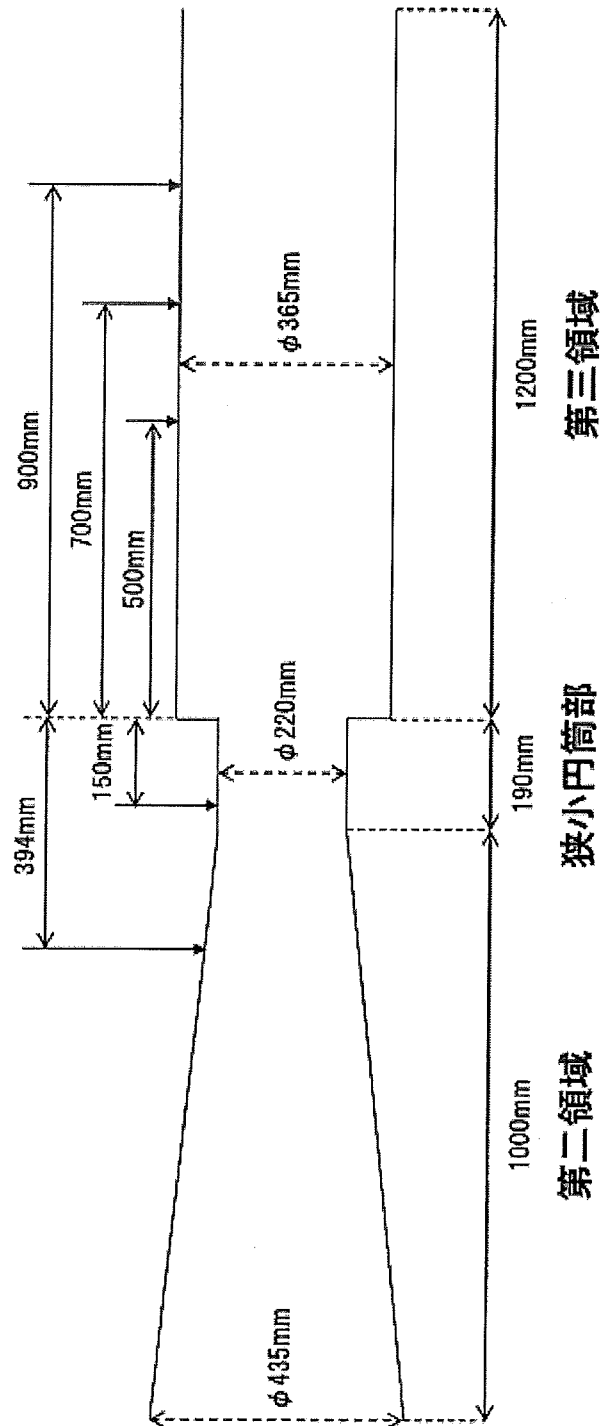
産業上の利用可能性

[0046] 本発明のゴム組成物は、自動車のタイヤ用に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] スチレンーブタジエンゴム、またはスチレンーブタジエンゴムとブタジエンゴムからなるゴム成分100質量部に対して、補強用充填剤として少なくとも水素放出率が0.2質量%以上、かつ窒素吸着比表面積 N_2SA が160～300 m^2/g であるカーボンブラックを2～200質量部配合したことを特徴とするゴム組成物。
- [請求項2] スチレンーブタジエンゴム、またはスチレンーブタジエンゴムとブタジエンゴムからなるゴム成分100質量部に対して、補強用充填剤として少なくとも窒素吸着比表面積 N_2SA とセチルトリブチルアンモニウムプロミド吸着比表面積 $CTAB$ の比 $N_2SA/CTAB$ が1.2～1.5、かつ窒素吸着比表面積が160～300 m^2/g であるカーボンブラックを2～200質量部配合したことを特徴とするゴム組成物。
- [請求項3] カーボンブラックの水素放出率が0.2質量%以上および窒素吸着比表面積 N_2SA とセチルトリブチルアンモニウムプロミド吸着比表面積 $CTAB$ の比 $N_2SA/CTAB$ 比が1.2～1.5である請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項4] ゴム成分におけるブタジエンゴムの含有量が40質量%以下である請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項5] ゴム成分におけるブタジエンゴムが変性ブタジエンゴムである請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項6] カーボンブラックの配合量がゴム成分100質量部に対し2～50質量部である請求項1～5のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載のゴム組成物を用いたタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 062187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/06 (2006.01)i, B60C1/00 (2006.01)i, C08K3/04 (2006.01)i, C08L9/00 (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)

C08L9/06, B60C1/00, C08K3/04, C08L9/00, 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	1996-2014
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2014	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-139230 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 02 June 2005 (02.06.2005), claims 1, 3; paragraph [0019]; examples & US 2005/0096424 A1	2 1, 3-7
Y A	JP 2011-116920 A (Bridge Stone Corp.), 16 June 2011 (16.06.2011), paragraph [0052]; examples (Family: none)	1, 3, 4, 6, 7 2, 5
Y A	WO 2012/043829 A1 (Bridge Stone Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), examples 6 US 2013/0274375 A1 & EP 2623559 A1 & CN 103189443 A	5 1-4, 6, 7



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
07 July, 2014 (07.07.14)

Date of mailing of the international search report
12 August, 2014 (12.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 062187

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007- 112983 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 10 May 2007 (10.05.2007), entire text (Family : none)	1-7
A	JP 2009- 040904 A (Bridge stone Corp.), 26 February 2009 (26.02.2009), entire text (Family : none)	1-7
A	JP 2011- 079876 A (Bridge stone Corp.), 21 April 2011 (21.04.2011), entire text (Family : none)	1-7
A	JP 2003- 261795 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 September 2003 (19.09.2003), entire text (Family : none)	1-7

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (2009年7月)

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
A	JP 2007-112983 A (住友ゴム工業株式会社) 2007. 05. 10, 全文 (フ アミリーなし)	1-7
A	JP 2009-040904 A (株式会社ブリヂストン) 2009. 02. 26, 全文 (フ アミリーなし)	1-7
A	JP 2011-079876 A (株式会社ブリヂストン) 2011. 04. 21, 全文 (フ アミリーなし)	1-7
A	JP 2003-261795 A (三菱化学株式会社) 2003. 09. 19, 全文 (フアミ リーなし)	1-7