

(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 11 月 24 日(24.11.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/186006 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064188
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 12 日(12.05.2016)
- (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 2015-100753 2015 年 5 月 18 日(18.05.2015) JP
特願 2015-149447 2015 年 7 月 29 日(29.07.2015) 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 6 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 土方 健介 (HIJIKATA, Kensuke); 〒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). 釜堀綾子 (KAMAHORI, Ayako); 〒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: 清流国際特許業務法人, 外 (SEIRYU Patent Professional Corporation et al.); 〒1040045 東京

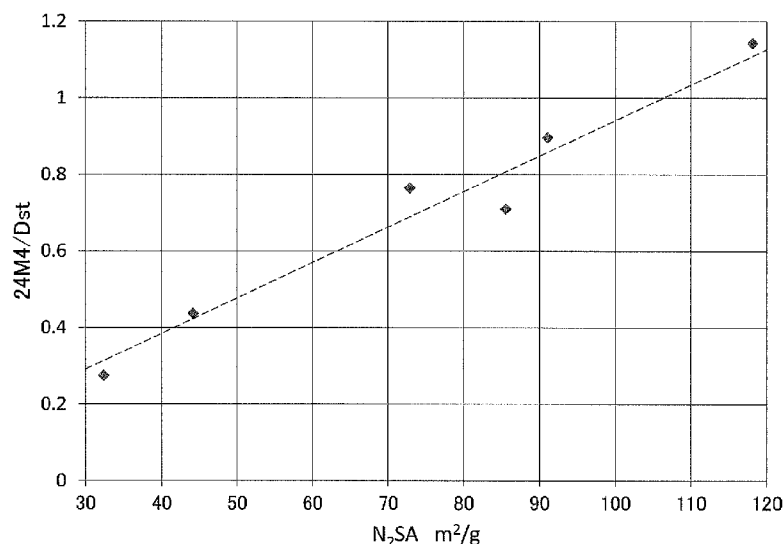
都中央区築地 1 丁目 4 番 5 号 第 3 7 興和ビル Tokyo (JP).

- (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, 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 FOR TIRE

(54) 発明の名称: タイヤ用ゴム組成物



(57) Abstract: A rubber composition for tires is provided into which a carbon black having specific colloidal properties has been incorporated to maintain or improve the mechanical properties while reducing the heat buildup. The rubber composition for tires is characterized in that a carbon black having a nitrogen-adsorption specific surface area N_2SA of 90 m²/g or smaller and a compressed-sample DBP absorption (24M4) of 95-120 ml/100 g has been incorporated in an amount of 5-120 parts by mass per 100 parts by mass of a diene-based rubber, that aggregates of the carbon black give a Stokes-diameter mass distribution curve in which the ratio of the mode diameter D_{st} (nm) and the half-value width thereof ΔD_{st} (nm), $\Delta D_{st}/D_{st}$, is 0.65 or higher, and that the N_2SA , (24M4), and D_{st} satisfy the relationship $(24M4)/D_{st} < 0.0093 \times N_2SA - 0.06$.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/186006 A1



特定のコロイダル特性を有するカーボンブラックを配合して発熱性を低減しながら、機械的特性を維持・向上するようにしたタイヤ用ゴム組成物を提供する。ジェン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積 N_2SA が $90\text{m}^2/\text{g}$ 以下、圧縮DBP吸収量(24M4)が $95\sim 120\text{ml}/100\text{g}$ のカーボンブラックを5～120質量部を配合すると共に、前記カーボンブラックの凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} (nm)およびその半値幅 ΔD_{st} (nm)の比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ が0.65以上であり、前記 N_2SA 、(24M4)および D_{st} が次式； $(24M4)/D_{st} < 0.0093 \times N_2SA - 0.06$ を満たすことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： タイヤ用ゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、特定のコロイダル特性を有するカーボンブラックを配合することにより発熱性を低減しながら機械的特性を維持・向上するようにしたタイヤ用ゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 空気入りタイヤに求められる性能として、操縦安定性が優れることに加えて、転がり抵抗がより小さく、かつ耐摩耗性が高いことが挙げられる。タイヤにしたときの転がり抵抗を小さくするため空気入りタイヤを構成するゴム組成物の発熱性を抑制することが行われている。ゴム組成物の発熱性の指標としては一般に動的粘弾性測定による60℃の $\tan \delta$ が用いられ、ゴム組成物の $\tan \delta$ (60℃)が小さいほど発熱性が小さくなる。

[0003] ゴム組成物の $\tan \delta$ (60℃)を小さくする方法として、例えばカーボンブラックの配合量を少なくしたり、カーボンブラックの粒径を大きくしたりすること、またカーボンブラックの代わりにシリカを配合することが挙げられる。しかし、このような方法では、引張り破断強度、引張り破断伸び、ゴム硬度などの機械的特性が低下し、タイヤにしたとき操縦安定性、耐摩耗性、耐久性が低下するという問題がある。

[0004] また最近、転がり抵抗を更に小さくしながら耐摩耗性を改良するため、シリカだけでなくカーボンブラックの性能を向上させることが望まれている。

[0005] 例えば特許文献1は、主に比表面積(BET比表面積、CTAB比表面積、沃素吸着指数IA)、DBP構造値、ストークス直径 d_{st} 等を調整したカーボンブラックを配合することにより、ゴム組成物を低発熱化することを提案している。しかし、このゴム組成物では、機械的強度や耐摩耗性を確保する作用が必ずしも十分ではなく、更なる改良が求められていた。

[0006] 一方、採石場や大規模な建設作業場で稼働する大型ダンプなどの建設車両

は、重荷重積載の状態で長時間稼働する。このような建設車両に装着される重荷重用大型タイヤは、耐カット性に優れることと共に、発熱性を抑えタイヤが過熱状態になるのを抑制すること（耐発熱性）によりタイヤ故障を防ぐことが要求されている。耐カット性は、タイヤが障害物や外部の物体に接触又は衝突したときタイヤの損傷を起き難くする特性であり、発熱性は、このような物理的な衝撃によりタイヤに負荷されたエネルギーを熱に換えてゴムを発熱させて衝撃を緩和する特性である。このためタイヤの耐カット性を優れたものにするためにはゴムの発熱性が大きいことが求められる。一方、タイヤの過熱及びこれに伴う故障を防ぐためにはゴムの発熱性が小さいことが求められるので、耐カット性と低発熱性とはトレードオフの関係にある。

[0007] ゴム組成物の発熱性を小さくする方法として、例えばカーボンブラックの配合量を少なくしたり、カーボンブラックの粒径を大きくしたりすること、またカーボンブラックの代わりにシリカを配合することが挙げられる。しかし、このような方法では、引張り破断強度、ゴム硬度などの機械的特性が低下し、タイヤにしたとき耐カット性や、耐摩耗性が低下するという問題がある。

[0008] 特許文献2は、大型車両タイヤの発熱性を小さくするため、天然ゴムに、シリカ、カーボンブラック、シランカップリング剤、硫黄およびスルフェンアミド促進剤を特定の割合で配合することを提案している。しかし、このゴム組成物では、耐カット性を改良する効果が必ずしも十分ではなかった。したがって耐発熱性および耐カット性を両立するように更なる改良が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特表2004-519552号公報

特許文献2：国際公開番号WO2010/077232号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、特定のコロイダル特性を有するカーボンブラックを配合することにより発熱性を低減しながら機械的特性、耐カット性を維持・向上するようにしたタイヤ用ゴム組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成する第1の本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積 N_2SA が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、圧縮DBP吸収量(24M4)が $95\sim 120\text{ ml}/100\text{ g}$ のカーボンブラックを $5\sim 120$ 質量部を配合すると共に、前記カーボンブラックの凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 $D_{st}\text{ (nm)}$ およびその半値幅 $\Delta D_{st}\text{ (nm)}$ の比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ が 0.65 以上であり、前記 N_2SA 、(24M4)および D_{st} が下記の式(1)を満たすことを特徴とする。

$$(24M4)/D_{st} < 0.0093 \times N_2SA - 0.06 \quad (1)$$

(ただし、 D_{st} は凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径(nm)、 N_2SA は窒素吸着比表面積(m^2/g)、(24M4)は圧縮DBP吸収量($\text{ml}/100\text{ g}$)である。)

[0012] 第2の本発明の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物は、天然ゴムを60質量%以上含むジエン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積 N_2SA が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、圧縮DBP吸収量(24M4)が $95\sim 120\text{ ml}/100\text{ g}$ のカーボンブラックを含む無機充填剤を $30\sim 80$ 質量部配合すると共に、前記カーボンブラックの凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 $D_{st}\text{ (nm)}$ およびその半値幅 $\Delta D_{st}\text{ (nm)}$ の比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ が 0.65 以上であり、前記 N_2SA 、(24M4)および D_{st} が下記の式(1)を満たすことを特徴とする。

$$(24M4)/D_{st} < 0.0093 \times N_2SA - 0.06 \quad (1)$$

(ただし、 D_{st} は凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径(nm)、 N_2SA は窒素吸着比表面積(m^2/g)、(24M4)は圧縮DBP吸収量($\text{ml}/100\text{ g}$)である。)

発明の効果

- [0013] 第1の本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積 N_2SA が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、圧縮DBP吸収量（24M4）が $95\sim120\text{ ml}/100\text{ g}$ 、カーボンブラック凝集体のストークス径の質量分布曲線における比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ が0.65以上、かつ前記式（1）の関係を満たすカーボンブラックを5～120質量部配合するようにしたので、ゴム組成物の $\tan\delta$ （60℃）を小さくしながら、引張り破断強度、引張り破断伸び、ゴム硬度などの機械的特性を維持・向上することができる。
- [0014] 前記カーボンブラックの D_{st} は、160nm以上であることが好ましい。またカーボンブラックの N_2SA が、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。
- [0015] 第1の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、転がり抵抗を小さくし燃費性能を改良しながら、従来レベル以上に操縦安定性、耐磨耗性、耐久性を維持・向上することができる。
- [0016] 第2の本発明の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物は、天然ゴムを60質量%以上含むジエン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積 N_2SA が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、圧縮DBP吸収量（24M4）が $95\sim120\text{ ml}/100\text{ g}$ 、カーボンブラック凝集体のストークス径の質量分布曲線における比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ が0.65以上、かつ前記式（1）の関係を満たすカーボンブラックを含む無機充填剤を30～80質量部配合するようにしたので、ゴム組成物の発熱性を小さくしながら、耐カット性を維持・向上することができる。
- [0017] 第2の本発明において、前記カーボンブラックの D_{st} は、160nm以上であることが好ましい。またカーボンブラックの N_2SA が、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。
- [0018] 第2の本発明において、前記無機充填剤として、シリカを5～25質量部配合することが好ましく、また前記カーボンブラックを30質量部超配合す

ることが好ましい。

[0019] 第2の本発明の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物をトレッド部に使用した建設車両向け空気入りタイヤは、発熱性を小さくし連続走行時に過熱状態になるのを抑制しながら、従来レベル以上に耐カット性を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、ASTMグレードのカーボンブラックについて、 $N_2S A$ に対する $(24M4)/D_{st}$ の関係を示すグラフである。

[図2]図2は、本発明のタイヤ用ゴム組成物で使用するカーボンブラックについて、 $N_2S A$ に対する $(24M4)/D_{st}$ の関係を示すグラフの一例である。

[図3]図3は、本明細書の実施例および比較例で使用したカーボンブラックの $N_2S A$ に対する $(24M4)/D_{st}$ の関係を示すグラフである。

[図4]図4は、空気入りタイヤの実施形態の一例を示すタイヤ子午線方向の断面図である。

[図5]図5は、建設車両向け空気入りタイヤの実施形態の一例を示す子午線方向の断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 第1の本発明のタイヤ用ゴム組成物および第2の本発明の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物では、特定の窒素吸着比表面積 $N_2S A$ 及び圧縮DBP吸収量 $(24M4)$ を有し、かつ凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} およびその半値幅 ΔD_{st} の比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ 並びに $D_{st}/(24M4)$ と $N_2S A$ との関係を限定した新規のカーボンブラックを配合することにより、粒子径が大きいカーボンブラックを用いてゴム組成物の $\tan \delta$ (60°C) を小さくしながら、引張り破断強度、引張り破断伸び、ゴム硬度、耐摩耗性、耐カット性などの機械的特性を悪化させることがない。

[0022] 本発明で使用するカーボンブラックは、窒素吸着比表面積 $N_2S A$ が 90 m^2

／g以下である。 $N_2S A$ が $90\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、 $\tan \delta$ （ 60°C ）が大きくなる。 $N_2S A$ は、好ましくは $87\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $86\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $85\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるとよい。 $N_2S A$ は、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $53\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるとよい。 $N_2S A$ は、好ましくは $50\sim 90\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $55\sim 85\text{ m}^2/\text{g}$ であるとよい。本明細書においてカーボンブラックの $N_2S A$ は、JIS K6217-7に準拠して、測定するものとする。

[0023] また、カーボンブラックの圧縮DBP吸収量（ 24 M4 ）は、 $95\sim 120\text{ ml}/100\text{ g}$ であり、好ましくは $100\sim 115\text{ ml}/100\text{ g}$ である。圧縮DBP吸収量が $95\text{ ml}/100\text{ g}$ 未満であると $\tan \delta$ （ 60°C ）が大きくなると共に、耐摩耗性が低下する。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。圧縮DBP吸収量が $120\text{ ml}/100\text{ g}$ を超えると、引張り破断強度、引張り破断伸び、および耐カット性が悪化する。また粘度の上昇により加工性が悪化する。圧縮DBP吸収量は、JIS K6217-4に準拠し附属書Aに記載された圧縮試料を用いて測定するものとする。

[0024] 本発明で使用するカーボンブラックは、上述した窒素吸着比表面積 $N_2S A$ および圧縮DBP吸収量（ 24 M4 ）を有すると共に、凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} およびその半値幅 ΔD_{st} に関し以下の関係を有する。

[0025] 本発明において、カーボンブラックの凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} （nm）に対する前記質量分布曲線の半値幅 ΔD_{st} （nm）の比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ が0.65以上、好ましくは0.70以上である。比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ を0.65以上にすることにより、発熱を小さくすることができる。本明細書において、凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} は、カーボンブラックを遠心沈降させ、光学

的に得た凝集体のストークス径の質量分布曲線における最大頻度のモード径をいう。また半値幅 ΔD_{st} は凝集体質量分布曲線において、その頻度が最大点の半分の高さのときの分布の幅をいう。本発明において、 D_{st} および ΔD_{st} はJIS K 6217-6ディスク遠心光沈降法による凝集体分布の求め方に準拠して、測定するものとする。

[0026] 本発明のタイヤ用ゴム組成物は、窒素吸着比表面積 N_2SA 、圧縮DBP吸収量（24M4）および D_{st} が下記の式（1）を満たす。

$$(24M4) / D_{st} < 0.0093 \times N_2SA - 0.06 \quad (1)$$

（ただし、 D_{st} は凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径（nm）、 N_2SA は窒素吸着比表面積（ m^2/g ）、（24M4）は圧縮DBP吸収量（ $ml/100g$ ）である。）

[0027] カーボンブラックが上述した特定された範囲内の N_2SA 、圧縮DBP吸収量および比 $\Delta D_{st} / D_{st}$ を有し、かつ（24M4）/ D_{st} および N_2SA が前記式（1）を満たすことにより、ゴム組成物の $\tan \delta$ （60℃）を小さくしながら、引張り破断強度、引張り破断伸び、ゴム硬度、耐摩耗性および耐カット性などの機械的特性を維持・向上することができる。前記式（1）の右辺の切片は、好ましくは-0.10、より好ましくは-0.12であるとよい。

[0028] 図1は、ASTM規格番号を有する代表的なカーボンブラックであるASTMグレードについて、その（24M4）/ D_{st} と N_2SA の関係を示すグラフである。図1において、横軸は N_2SA （ m^2/g ）、縦軸は（24M4）/ D_{st} （ $ml/100g/nm$ ）である。図1に示す通り、従来の規格化されたカーボンブラックの（24M4）/ D_{st} は N_2SA に対し概ね1次直線（図1の破線）で表され、その傾きは約0.0093、切片は0.0133である。

[0029] これに対し、本発明で使用するカーボンブラックでは、 N_2SA に対し、アグリゲート特性の比（24M4）/ D_{st} の上限が、前記式（1）により制限されている。この境界線（前記式（1）の不等号を等号にした一次直線）

を図2に実線で記載した。また本願明細書の実施例で使用するカーボンブラックを○印でプロットした。なお図2の破線はASTMグレードのカーボンブラックから求められた1次直線である。アグリゲート特性の比(24M4)/D_{st}およびN₂SAがこの関係を満たすことにより、引張り破断強度および引張り破断伸びを優れたものにすることができる。

[0030] 本発明において、前記式(1)で特定されるカーボンブラックは、上述した範囲のN₂SA、圧縮DBP吸収量(24M4)および比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ を有するとき、ゴム組成物のtan δ (60℃)を小さくしながら、引張り破断強度、引張り破断伸び、ゴム硬度、耐摩耗性などの機械的特性を維持・向上することができる。またタイヤにしたとき耐カット性を優れたものにすることができる。

[0031] 本発明で使用するカーボンブラックのD_{st}は、特に制限されるものではないが、好ましくは160nm以上、より好ましくは165nm以上、さらに好ましくは170nm以上であるとよい。D_{st}が160nm未満であると、発熱が悪化する虞がある。

[0032] 上述した特性を有するカーボンブラックは、例えば、カーボンブラック製造炉における原料油導入条件、全空気の供給量、燃料油及び原料油の導入量、反応時間(最終原料油導入位置から反応停止までの燃焼ガスの滞留時間)などの製造条件を調整して製造することができる。

[0033] 本発明において、カーボンブラックとしては、上述した特性を有するカーボンブラックと、その他のカーボンブラックを共に使用することができる。このとき、特定のコロイダル特性を有するカーボンブラックが占める割合が50質量%を超えるものとする。その他のカーボンブラックを共に配合することにより、ゴム組成物のtan δ と機械的特性とのバランスを調整することができる。

[0034] 図4は、第1の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の実施形態を例示するものである。空気入りタイヤは、トレッド部1、サイドウォール部2及びビード部3を有し、左右のビード部3、3間にカーカス層

4 が装架され、その両端部がビードコア 5 の周りにタイヤ内側から外側に折り返されている。トレッド部 1 におけるカーカス層 4 のタイヤ径方向外側にはベルト層 6 が配置され、このベルト層 6 の外側にトレッドゴム 7 が配置される。なお、図 4 に示された空気入りタイヤは、乗用車や小型トラック（ライトトラック）などに使用される空気入りタイヤの一例であるが、本発明のタイヤ用ゴム組成物はこの実施形態のほか、例えばトラック、バスなどの重荷重用空気入りタイヤにも好適に使用することができる。

[0035] 第 1 の本発明のタイヤ用ゴム組成物は、空気入りタイヤのキャップトレッド部、アンダートレッド部、サイドウォール部、ビードフィラー部を構成するゴム、カーカス層、ベルト層、ベルトカバー層などのコード用被覆ゴム、ランフラットタイヤにおける断面三日月型のサイド補強ゴム層、リムクッション部を構成するゴムなどに好適に使用することができる。第 1 の本発明のタイヤ用ゴム組成物は、トレッドゴム 7 やサイドウォール部 2 に、好適に使用することができる。なかでもトレッドゴム 7 に使用するとよい。これらの部材に本発明のゴム組成物を使用した空気入りタイヤは、走行時の発熱性が小さくなるので、転がり抵抗を小さくし燃費性能を改良することができる。同時に、ゴム組成物の機械的特性の改良により、操縦安定性、耐摩耗性、耐久性を従来レベル以上に維持・向上することができる。

[0036] 第 1 の本発明のタイヤ用ゴム組成物において、ジエン系ゴムは、タイヤ用ゴム組成物に通常用いられる天然ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム等が挙げられる。なかでも天然ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴムが好ましい。これらジエン系ゴムは、単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

[0037] タイヤ用ゴム組成物において、カーボンブラックの配合量は、ジエン系ゴム 100 質量部に対し 5 ～ 120 質量部、好ましくは 20 ～ 100 質量部にする。カーボンブラックの配合量が 5 質量部未満であると、ゴム組成物の引張り破断強度、ゴム硬度、耐摩耗性が悪化する。またカーボンブラックの配

合量が120質量部を超えると、 $\tan \delta$ (60℃)が大きくなると共に、引張り破断伸びが低下する。また耐摩耗性が却って悪化する。また、上述した特性を有するカーボンブラックおよびその他のカーボンブラックを共に使用するときカーボンブラックの合計をジエン系ゴム100質量部に対し、5～120質量部にする。このようにその他のカーボンブラックを共に配合することにより、ゴム組成物の $\tan \delta$ と機械的特性とのバランスを調整することができる。

[0038] タイヤ用ゴム組成物には、加硫又は架橋剤、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、かかる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。本発明のタイヤ用ゴム組成物は、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。

[0039] 図5は、第2の本発明の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物を使用した建設車両用空気入りタイヤの実施形態を例示する説明図である。なお本明細書において、建設車両用空気入りタイヤは、採石場や大規模な建設作業場で稼働する大型ダンプなどの建設車両に用いられる大型の重荷重用空気入りタイヤである。さらに建設車両用空気入りタイヤは、1本あたり2トンから100トンの荷重がかかる大型車両に装着される大型タイヤをいうものとする。

[0040] 図5において、建設車両用空気入りタイヤは、トレッド部11、サイドウォール部12、ビード部13からなる。左右一対のビード部13、13間にはタイヤ径方向に延びる複数本の補強コードを含むカーカス層14が装架され、そのカーカス層14の端部がビードコア15の廻りにタイヤ内側から外側に折り返されている。

[0041] トレッド部11におけるカーカス層14の外周側には複数層のベルト層16が埋設されている。これらベルト層16はタイヤ周方向に対して傾斜する

複数本の補強コードを含み、かつ層間で補強コードが互いに交差するように配置されている。更に、ベルト層 16 の外周側には複数層のベルト保護層 17 が埋設されている。ベルト層 16 がトレッド部 11 を補強するのに対して、ベルト保護層 17 はベルト層 16 を保護する目的で配設されている。これらベルト保護層 17 はタイヤ周方向に対して傾斜する複数本の補強コードを含み、かつ層間で補強コードが互いに交差するように配置されている。

[0042] トレッド部 11 におけるベルト保護層 17 の外周側には、アンダートレッド 19 の層が配置されている。さらにアンダートレッド 19 の層の外側にキャップトレッド 18 の層が積層されトレッド部を形成する。第 2 の本発明の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物は、建設車両向けタイヤのキャップトレッド部、アンダートレッド部、ベルトクッション部を構成するゴムなどに好適に使用することができる。特に好ましくは建設車両向け空気入りタイヤのキャップトレッド 18、アンダートレッド 19 などのトレッド部 11 に好適に用いることができる。これらのタイヤトレッド部 11 に本発明の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物を使用した建設車両向け空気入りタイヤは、走行時の発熱性が小さくなるので、過熱状態になるのを抑制し、タイヤ耐久性を改良することができる。同時に、ゴム組成物の耐カット性およびゴム硬度の改良により、空気入りタイヤの耐摩耗性、耐久性を従来レベル以上に維持・向上することができる。

[0043] 第 2 の本発明の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物において、ジエン系ゴムは、天然ゴムを必ず含む。天然ゴムの含有量は、ジエン系ゴム 100 質量%中、60 質量%以上、好ましくは 65～100 質量%である。天然ゴムの含有量が 60 質量%未満であると耐カット性を確保することができない。また発熱性を小さくする効果も十分には得られない。

[0044] 第 2 の本発明の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴムとして天然ゴム以外の他のジエン系ゴムを配合することができる。他のジエン系ゴムとしては、例えばイソプレングム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチ

ルゴム等を例示することができる。なかでもイソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ハロゲン化ブチルゴムがよい。これらジエン系ゴムは、単独又は任意のブレンドとして使用することができる。他のジエン系ゴムの含有量は、ジエン系ゴム100質量%中、40質量%以下、好ましくは0～35質量%である。

[0045] 第2の本発明のゴム組成物において、カーボンブラックを含む無機充填剤を、ジエン系ゴム100質量部に対し30～80質量部、好ましくは38～78質量部配合する。無機充填剤の配合量が30質量部未満であると、耐カット性が不足する。また無機充填剤の配合量が80質量部を超えると、発熱性が過大になり連続走行時に過熱状態になる虞がある。

[0046] カーボンブラックの配合量は、ジエン系ゴム100質量部に対し好ましくは30質量部超、より好ましくは30質量部を超え75質量部以下にするとよい。カーボンブラックの配合量が30質量部未満であると、ゴム組成物の引張り破断強度、ゴム硬度、耐カット性が悪化する虞がある。またカーボンブラックの配合量が75質量部を超えると、発熱性が大きくなる虞がある。

[0047] カーボンブラックとしては、上述した特性を有するカーボンブラックと、その他のカーボンブラックを共に使用することができる。このとき、特定のコロイダル特性を有するカーボンブラックが占める割合が50質量%を超えるものとし、カーボンブラックの合計をジエン系ゴム100質量部に対し、好ましくは30質量部超、75質量部以下にする。このようにその他のカーボンブラックを共に配合することにより、ゴム組成物の発熱性と、耐カット性およびゴム硬度とのバランスを調整することができる。

[0048] 第2の本発明では、カーボンブラック以外の無機充填剤として、シリカ、クレー、タルク、マイカ、炭酸カルシウム等を配合することができる。とりわけシリカを配合することにより、発熱性を小さくすることができる。

[0049] シリカの配合量はジエン系ゴム100質量部に対し5～25質量部、好ましくは8～23質量部である。シリカの配合量をこのような範囲にすることにより、ゴム組成物の低発熱性と、耐カット性を両立することができる。シ

リカの配合量が5質量部未満であると発熱性を十分に小さくすることができない。シリカの配合量が25質量部を超えると耐摩耗性が低下する。なお本発明においてシリカは任意成分である。無機充填剤をカーボンブラックのみ、またはシリカ以外の無機充填剤で構成することにより、建設車両向けタイヤ用ゴム組成物のゴム硬度を高くすることができる。このようなゴム組成物は、アンダートレッド部を構成するのに好適である。

[0050] シリカとしては窒素吸着比表面積が好ましくは150～250 m²/gにするとよい。シリカの窒素吸着比表面積が150 m²/g未満であると、ゴム組成物に対する補強性が不十分となり耐カット性が不足する。またシリカの窒素吸着比表面積が250 m²/gを超えると、発熱性が大きくなる。なおシリカの窒素吸着比表面積は、ISO 9277に準拠して求めるものとする。

[0051] 本発明で使用するシリカは、上述した特性を有するシリカであればよく、製品化されたもののなかから適宜選択してもよいし、通常の方法で上述した特性を有するように製造してもよい。シリカの種類としては、例えば湿式法シリカ、乾式法シリカあるいは表面処理シリカなどを使用することができる。

[0052] 本発明のゴム組成物において、シリカと共にシランカップリング剤を配合することが好ましく、シリカの分散性を向上しゴム成分との補強性をより高くすることができる。シランカップリング剤は、シリカ配合量に対して好ましくは3～20質量%、より好ましくは5～15質量%配合するとよい。シランカップリング剤の配合量がシリカ質量の3質量%未満の場合、シリカの分散性を向上する効果が十分に得られない。また、シランカップリング剤の配合量が20質量%を超えると、シランカップリング剤同士が縮合してしまい、所望の効果を得ることができなくなる。

[0053] シランカップリング剤としては、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く、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、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。

[0054] 建設車両向けタイヤ用ゴム組成物には、加硫又は架橋剤、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、かかる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、従来一般的な配合量とすることができる。本発明の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物は、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。

[0055] 以下、実施例によって本発明をさらに説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0056] 実施例 1～4

11種類のカーボンブラック（CB-1～CB-11）を使用して11種類のゴム組成物（実施例1～4、標準例1、比較例1～6）を調製した。このうち3種類のカーボンブラック（CB-1～CB-3）は市販グレード、8種類のカーボンブラック（CB-4～CB-11）は試作品であり、それぞれのコロイダル特性を表1に示した。また図3において、各カーボンブラックCB-1～CB-11の $(24M4)/D_{st}$ と N_2SA の関係をプロットすると共に、それぞれのカーボンブラックを参照する番号を付した。なお図3において実線は式（1）を等号にしたときの直線、破線はカーボンブラックのASTMグレードに相当する1次直線である。

[0057]

[表1]

カーボンブラックの種類		CB-1	CB-2	CB-3	CB-4	CB-5	CB-6	CB-7	CB-8	CB-9	CB-10	CB-11
N ₂ SA	m ² /g	91	86	44	74	77	84	75	52	57	99	113
24M4	ml/100g	102	75	82	100	96	105	111	100	94	104	107
Dst	nm	98	100	165	148	177	212	187	251	189	110	125
ΔDst	nm	61	74	116	125	159	172	136	202	124	92	116
ΔDst/Dst	—	0.62	0.74	0.70	0.84	0.90	0.81	0.73	0.80	0.66	0.84	0.93
式(1)左辺 24M4/Dst	—	1.04	0.75	0.50	0.67	0.54	0.50	0.59	0.40	0.50	0.95	0.86
式(1)右辺 0.0093×N ₂ SA-0.06	—	0.79	0.74	0.35	0.63	0.66	0.72	0.64	0.42	0.47	0.86	0.99
式(1)の成否	○/×	×	×	×	×	○	○	○	○	×	×	○

[0058] 表1において、各略号はそれぞれ下記のコロイダル特性を表わす。

- ・ N_2SA : JIS K 6 2 1 7 - 7 に基づいて測定された窒素吸着比表面積
- ・ $24M4$: JIS K 6 2 1 7 - 4 (圧縮試料) に基づいて測定された圧縮DBP吸収量
- ・ Dst : JIS K 6 2 1 7 - 6 に基づいて測定されたディスク遠心光沈降法による凝集体のストークス径の質量分布曲線の最大値であるモード径
- ・ ΔDst : JIS K 6 2 1 7 - 6 に基づいて測定されたディスク遠心光沈降法による凝集体のストークス径の質量分布曲線において、その質量頻度が最大点の半分の高さのときの分布の幅 (半値幅)
- ・ $\Delta Dst / Dst$: 比 $\Delta Dst / Dst$ の値
- ・ 式 (1) の左辺 $(24M4) / Dst$ の計算値
- ・ 式 (1) の右辺 $0.0093 \times N_2SA - 0.06$ の計算値
- ・ 式 (1) の成否 : 左辺 < 右辺 が成立するときが○、成立しないときを×で表す。

[0059] また表 1 において、カーボンブラック CB 1 ~ CB 3 は、それぞれ以下の市販グレードを表わす。

- ・ CB 1 : 新日化カーボン社製ニテロン # 2 0 0 I S、N 3 3 9
- ・ CB 2 : 東海カーボン社製シースト 3 0 0、N 3 2 6
- ・ CB 3 : 新日化カーボン社製ニテロン # 1 0 N、N 5 5 0

[0060] カーボンブラック CB 4 ~ CB 1 1 の製造

円筒反応炉を使用して、表 2 に示すように全空気供給量、燃料油導入量、原料油導入量、反応時間を変えて、カーボンブラック CB 4 ~ CB 1 1 を製造した。

[0061]

[表2]

製造条件	CB-4	CB-5	CB-6	CB-7	CB-8	CB-9	CB-10	CB-11
全空気供給量	Nm ³ /H	1325	1375	1325	1050	1100	1450	1550
燃料油導入量	Nm ³ /H	65	62	60	60	70	75	72
原料油導入量	Nm ³ /H	320	315	295	310	305	320	335
反応時間	ミリ秒	230	245	250	260	240	200	205

[0062] タイヤ用ゴム組成物の調製及び評価

上述した11種類のカーボンブラック（CB1～CB11）を用いて、表4の配合剤を共通に添加した、表3に示す配合からなる11種類のゴム組成物（実施例1～4、標準例1、比較例1～6）を調製するに当たり、それぞれ硫黄及び加硫促進剤を除く成分を秤量し、55Lのニーダーで15分間混練した後、そのマスターバッチを放出し室温冷却した。このマスターバッチ

を55Lのニーダーに供し、硫黄及び加硫促進剤を加え、混合しタイヤ用ゴム組成物を得た。なお、表4に記載の配合剤の量は、表3に記載のSBR100質量部に対する質量部で記載した。

[0063] 得られた11種類のゴム組成物を、それぞれ所定形状の金型中で、160℃、20分間加硫して試験片を作製し、下記に示す方法によりゴム硬度、引張り特性、および60℃の $\tan \delta$ の評価を行った。

[0064] ゴム硬度

ゴム硬度は、得られた試験片を用いてJIS K6253に準拠しデュロメータのタイプAにより温度20℃で測定した。得られた結果は、標準例1の値を100とする指数として表3の「ゴム硬度」の欄に示した。この指数が大きいほどゴム硬度が小さく、タイヤにしたとき操縦安定性が優れることを意味する。

[0065] 引張り特性

得られた試験片から、JIS K6251に準拠してJIS 3号ダンベル型試験片（厚さ2mm）を打ち抜き、温度20℃、500mm/分の引張り速度で試験を行い、引張り破断強度および引張り破断伸びを測定した。得られた結果は、標準例1のそれぞれの値を100とする指数として表3の「引張り破断強度」および「引張り破断伸び」の欄に示した。これら指数が大きいほど引張り破断強度及び引張り破断伸びが大きく機械的特性が優れることを意味する。

[0066] 60℃の $\tan \delta$

得られた試験片をJIS K6394に準拠して、東洋精機製作所社製粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hzの条件で、温度60℃における損失正接 $\tan \delta$ を測定した。得られた $\tan \delta$ の結果は、標準例1の値を100とする指数として表3の「 $\tan \delta$ (60℃)」の欄に示した。 $\tan \delta$ (60℃)の指数が小さいほど発熱性が小さく、タイヤにしたとき転がり抵抗が小さく燃費性能が優れることを意味する。

[0067] [表3]

	標準例	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例4	比較例5	比較例6
SBR	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック	質量部	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
種類		CB-1	CB-2	CB-3	CB-4	CB-5	CB-6	CB-7	CB-8	CB-9	CB-10
N ₂ SA	m ² /g	91	86	44	74	77	84	75	52	57	99
24M4	ml/100g	102	75	82	100	96	105	111	100	94	104
△Dst/Dst	—	0.62	0.74	0.70	0.84	0.90	0.81	0.73	0.80	0.66	0.84
Dst	nm	98	100	165	148	177	212	187	251	189	110
式(1)の成否	×	×	×	×	×	○	○	○	○	×	×
硬度(20℃)	指数	100	93	94	101	101	100	103	110	99	101
引張り破断強度	指数	100	100	88	94	103	104	106	100	97	101
引張り破断伸び	指数	100	118	98	92	106	121	105	100	96	92
Tan δ (60℃)	指数	100	94	75	86	79	80	72	86	75	91
											103

[0068] 表3において使用した原材料の種類を下記に示す。

- ・ S B R : スチレンブタジエンゴム、日本ゼオン社製 N i p o l 1 5 0 2
- ・ C B 1 ~ C B 1 1 : 上述した表 1 に示したカーボンブラック

[0069] [表4]

タイヤ用ゴム組成物の共通配合	
ステアリン酸	5.0 質量部
酸化亜鉛	3.0 質量部
オイル	6.0 質量部
加硫促進剤	0.8 質量部
硫黄	2.2 質量部

[0070] 表 4 において使用した原材料の種類を下記に示す。

- ・ ステアリン酸：日油社製ビーズステアリン酸
- ・ 酸化亜鉛：正同化学工業社製酸化亜鉛 3 種
- ・ オイル：昭和シェル石油株式会社製エキストラクト 4 号 S
- ・ 加硫促進剤：大内新興化学工業社製ノクセラー N S - P
- ・ 硫黄：鶴見化学工業社製油処理硫黄

[0071] 表 3 から明らかなように実施例 1 ~ 4 のタイヤ用ゴム組成物は、ゴム硬度、引張り破断強度、引張り破断伸びおよび $\tan \delta$ (60℃) が従来レベル以上に維持・向上することが確認された。

[0072] 表 3 から明らかなように、比較例 1 のゴム組成物は、カーボンブラック C B - 2 の圧縮 D B P 吸収量 (24 M4) が 95 ml / 100 g 未満、かつ式 (1) を満たさないため、ゴム硬度が劣る。

[0073] 比較例 2 のゴム組成物は、カーボンブラック C B - 3 の圧縮 D B P 吸収量 (24 M4) が 95 ml / 100 g 未満、かつ式 (1) を満たさないため、ゴム硬度、引張り破断強度、および引張り破断伸びが劣る。

[0074] 比較例 3 のゴム組成物は、カーボンブラック C B - 4 が式 (1) を満たさないため、引張り破断強度、および引張り破断伸びが劣る。

[0075] 比較例 4 のゴム組成物は、カーボンブラック C B - 9 の圧縮 D B P 吸収量 (24 M4) が 95 ml / 100 g 未満、かつ式 (1) を満たさないため、

引張り破断強度、および引張り破断伸びが劣る。

[0076] 比較例 5 のゴム組成物は、カーボンブラック CB-10 の窒素吸着比表面積 N_2SA が $90 \text{ m}^2/\text{g}$ を超え、かつ式 (1) を満たさないため、引張り破断伸びが劣る。

[0077] 比較例 6 のゴム組成物は、カーボンブラック CB-11 の窒素吸着比表面積 N_2SA が $90 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるので、 $\tan \delta (60^\circ\text{C})$ が大きくなる。

[0078] 実施例 5 ~ 12

11 種類のカーボンブラック (CB-1 ~ CB-11) を使用して 23 種類のゴム組成物 (実施例 5 ~ 12、標準例 2、3、比較例 7 ~ 19) を調製した。このうち 3 種類のカーボンブラック (CB-1 ~ CB-3) は市販グレード、8 種類のカーボンブラック (CB-4 ~ CB-11) は試作品であり、それぞれのコロイダル特性を表 1 に示した。表 1 におけるコロイダル特性、市販グレード名および製造方法は前述の通りであり、説明を省略する。

[0079] タイヤ用ゴム組成物の調製及び評価

上述した 11 種類のカーボンブラック (CB-1 ~ CB-11) を用いて、表 8 の配合剤を共通に添加した、表 5、6、7 に示す配合からなる 23 種類のゴム組成物 (実施例 5 ~ 12、標準例 2、3、比較例 7 ~ 19) を調製するに当たり、それぞれ硫黄及び加硫促進剤を除く成分を秤量し、55 L のニーダーで 15 分間混練した後、そのマスターバッチを放出し室温冷却した。このマスターバッチを 55 L のニーダーに供し、硫黄及び加硫促進剤を加え、混合し建設車両向けタイヤ用ゴム組成物を得た。なお、表 8 に記載の配合剤の量は、表 5 ~ 7 に記載のジエン系ゴム 100 質量部に対する質量部で記載した。

[0080] 上記で得られたゴム組成物のうち、15 種類の建設車両向けタイヤ用 (実施例 5 ~ 9、標準例 2、比較例 7 ~ 15) をキャップトレッドに使用して、タイヤサイズ 2700R49 の建設車両用空気入りタイヤを製造した。製造された 15 種類の建設車両用空気入りタイヤを使用し、以下の方法で発熱性及び耐カット性の試験を行った。

[0081] 発熱性

得られた建設車両用空気入りタイヤを大型ダンプに装着して、一定時間走行後のトレッド内部温度（オーバーヘッドカバー上5 mm）を測定、指数化した。得られた結果は、標準例2の値を100とする指数として表5，6の「耐発熱性」の欄に示した。耐発熱性の指数が小さいほど建設車両用空気入りタイヤの温度上昇を抑制することができることを意味する。なお耐発熱性の指数は、許容範囲が101以下、好ましくは98以下であるとよい。

[0082] 耐カット性

得られた建設車両用空気入りタイヤを大型ダンプに装着して、オフロードを1500時間走行した時のカットキズの大小・数を目視で判定した。得られた結果は、標準例2の値を100とする指数として表5，6の「耐カット性」の欄に示した。耐カット性の指数が大きいほど耐カット性が優れ、タイヤ耐久性が優れることを意味する。なお耐カット性の指数は、許容範囲が99以上、好ましくは102以上であるとよい。

[0083]

[表5]

	標準例2	比較例7	比較例8	比較例9	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
NR	質量部 100	100	100	100	100	100	100	100
BR	質量部 —	—	—	—	—	—	—	—
シリカ	質量部 10	10	10	10	10	10	10	10
カップリング剤	質量部 0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
カーボンブラック	質量部 50	50	50	50	50	50	50	50
カーボンブラックの種類	CB-2	CB-1	CB-3	CB-4	CB-5	CB-6	CB-7	CB-8
N ₂ SA	m ² /g 86	91	44	74	77	84	75	52
24M4	ml/100g 75	102	82	100	96	105	111	100
△Dst/Dst	— 0.74	0.62	0.70	0.84	0.90	0.81	0.73	0.80
Dst	nm 100	98	165	148	177	212	187	251
式(1)の成否	×	×	×	×	○	○	○	○
耐カット性	指数 100	102	75	93	116	117	115	108
耐発熱性	指数 100	110	80	105	90	85	80	78

[0084]

[表6]

	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	実施例9
NR	質量部 100	100	100	50	100	100	100
BR	質量部 —	—	—	50	—	—	—
シリカ	質量部 10	10	10	10	10	10	5
カップリング剤	質量部 0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4
カーボンブラック	質量部 50	50	50	50	90	10	55
カーボンブラックの種類	CB-9	CB-10	CB-11	CB-7	CB-7	CB-7	CB-7
N ₂ SA	57	99	113	75	75	75	75
24M4	94	104	107	111	111	111	111
△Dst/Dst	0.66	0.84	0.93	0.73	0.73	0.73	0.73
Dst	189	110	125	187	187	187	187
式(1)の成否	×	×	○	○	○	○	○
耐カット性	指数 95	117	120	85	120	70	117
耐発熱性	指数 78	110	112	98	105	80	83

[0085] 表5, 6において使用した原材料の種類を下記に示す。

- ・NR：天然ゴム、STR20
- ・BR：ポリブタジエン、日本ゼオン社製Nipol BR1220
- ・シリカ：SOLVAY社製ZEOSIL 1165MP、窒素吸着比表面積が165 m²/g
- ・カップリング剤：硫黄含有シランカップリング剤、ビス（3-トリエトキ

シシリルプロピル) テトラスルフィド、デクサ社製 S i 6 9

・ C B 1 ~ C B 1 1 : 上述した表 1 に示したカーボンブラック

- [0086] 表 5, 6 から明らかなように実施例 5 ~ 9 の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物は、耐カット性および耐発熱性が従来レベル以上に維持・向上することが確認された。
- [0087] 表 5 から明らかなように、比較例 7 のゴム組成物は、カーボンブラック C B - 1 の窒素吸着比表面積 $N_2 S A$ が $90 \text{ m}^2/\text{g}$ を超え、圧縮 D B P 吸収量 (24 M4) が $95 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 未満、かつ式 (1) を満たさないため、耐発熱性が劣る。
- [0088] 比較例 8 のゴム組成物は、カーボンブラック C B - 3 の圧縮 D B P 吸収量 (24 M4) が $95 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 未満、かつ式 (1) を満たさないため、耐カット性が劣る。
- [0089] 比較例 9 のゴム組成物は、カーボンブラック C B - 4 が式 (1) を満たさないため、耐発熱性、耐カット性が劣る。
- [0090] 表 6 から明らかなように、比較例 10 のゴム組成物は、カーボンブラック C B - 9 の圧縮 D B P 吸収量 (24 M4) が $95 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 未満、かつ式 (1) を満たさないため、耐カット性が劣る。
- [0091] 比較例 11 のゴム組成物は、カーボンブラック C B - 10 の窒素吸着比表面積 $N_2 S A$ が $90 \text{ m}^2/\text{g}$ を超え、かつ式 (1) を満たさないため、耐発熱性が劣る。
- [0092] 比較例 12 のゴム組成物は、カーボンブラック C B - 11 の窒素吸着比表面積 $N_2 S A$ が $90 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるので、耐発熱性が劣る。
- [0093] 比較例 13 のゴム組成物は、天然ゴムの含有量が 60 質量%未満であるので、耐カット性が劣る。
- [0094] 比較例 14 のゴム組成物は、カーボンブラックの配合量が 80 質量部を超えるので、耐発熱性が劣る。
- [0095] 比較例 15 のゴム組成物は、カーボンブラックを含む無機充填剤の配合量が 30 質量部未満であるので、耐カット性が劣る。

[0096] 上記で得られたゴム組成物のうち、8種類の建設車両向けタイヤ用（実施例10～12、標準例3、比較例16～19）を、それぞれ所定形状の金型中で、160℃、20分間加硫して試験片を作製し、下記に示す方法によりゴム硬度、60℃の $\tan \delta$ および引張り破断強度の評価を行った。

[0097] ゴム硬度

ゴム硬度は、得られた試験片を用いてJIS K6253に準拠しデュロメータのタイプAにより温度20℃で測定した。得られた結果は、標準例3の値を100とする指数として表7の「ゴム硬度」の欄に示した。この指数が大きいほどゴム硬度が大きく、タイヤにしたとき操縦安定性が優れることを意味する。

[0098] 60℃の $\tan \delta$

得られた試験片をJIS K6394に準拠して、東洋精機製作所社製粘性スペクトロメータを用いて、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hzの条件で、温度60℃における損失正接 $\tan \delta$ を測定した。得られた $\tan \delta$ の結果は、標準例3の値を100とする指数として表7の「耐発熱性」の欄に示した。耐発熱性の指数が小さいほど発熱性が小さく、建設車両用タイヤにしたとき過熱状態になるのを抑制することを意味する。

[0099] 引張り破断強度

得られた試験片を使用し、JIS K6251に準拠して、ダンベルJIS 3号形試験片を作製し、室温（20℃）で500mm/分の引張り速度で引張り試験を行い、破断したときの引張り破断強度を測定した。得られた結果は、標準例3の値を100にする指数として表7の「耐カット性」の欄に記載した。この指数が大きいほど引張破断強度が強く耐カット性が優れることを意味する。

[0100]

[表7]

	標準例3	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	実施例10	実施例11	実施例12
NR	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック 質量部	45	45	45	45	45	45	45	45
カーボンブラックの種類	CB-2	CB-1	CB-3	CB-4	CB-11	CB-6	CB-7	CB-8
N ₂ SA m ² /g	86	91	44	74	113	84	75	52
24M4 ml/100g	75	102	82	100	107	105	111	100
△Dst/Dst	0.74	0.62	0.70	0.84	0.93	0.81	0.73	0.80
Dst nm	100	98	165	148	125	212	187	251
式(1)の成否	×	×	×	×	○	○	○	○
ゴム硬度 指数	100	105	70	94	118	115	113	106
耐発熱性 指数	100	108	82	103	110	87	87	86
耐カット性 指数	100	105	68	95	117	113	115	105

[0101]

[表8]

タイヤ用ゴム組成物の共通配合	
ステアリン酸	1.5 質量部
酸化亜鉛	3.0 質量部
加硫促進剤	1.5 質量部
硫黄	2.5 質量部

[0102] 表8において使用した原材料の種類を下記に示す。

- ・ステアリン酸：日油社製ビーズステアリン酸
- ・酸化亜鉛：正同化学工業社製酸化亜鉛3種
- ・加硫促進剤：FLEXSYS社製SANTOCURE CBS
- ・硫黄：鶴見化学工業社製金華印油入微粉硫黄（硫黄の含有量95.24重量％）

[0103] 表7から明らかなように実施例10～12の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物は、ゴム硬度、耐カット性および耐発熱性が従来レベル以上に維持・向上することが確認された。これらのゴム組成物は、建設車両用タイヤのアンダートレッド部を構成するのに好適である。

[0104] 表7から明らかなように、比較例16のゴム組成物は、カーボンブラックCB-1の窒素吸着比表面積 N_2SA が $90\text{ m}^2/\text{g}$ を超え、圧縮DBP吸収量（24M4）が $95\text{ ml}/100\text{ g}$ 未満、かつ式（1）を満たさないため、耐発熱性が劣る。

[0105] 比較例17のゴム組成物は、カーボンブラックCB-3の圧縮DBP吸収量（24M4）が $95\text{ ml}/100\text{ g}$ 未満、かつ式（1）を満たさないため、耐カット性が劣る。

[0106] 比較例18のゴム組成物は、カーボンブラックCB-4が式（1）を満たさないため、耐発熱性、耐カット性が劣る。

[0107] 比較例19のゴム組成物は、カーボンブラックCB-11の窒素吸着比表面積 N_2SA が $90\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるので、耐発熱性が劣る。

符号の説明

- [0108] 1 : トレッド部
2 : サイドウォール部
3 : ビード部
4 : カーカス層
5 : ビードコア
6 : ベルト層
7 : トレッドゴム
1 1 : トレッド部
1 2 : サイドウォール部
1 3 : ビード部
1 4 : カーカス層
1 5 : ビードコア
1 6 : ベルト層
1 7 : ベルト保護層
1 8 : キャップトレッド
1 9 : アンダートレッド

請求の範囲

- [請求項1] ジェン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積 N_2SA が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、圧縮DBP吸収量(24M4)が $95\sim120\text{ ml}/100\text{ g}$ のカーボンプラックを $5\sim120$ 質量部を配合すると共に、前記カーボンプラックの凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} (nm)およびその半値幅 ΔD_{st} (nm)の比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ が0.65以上であり、前記 N_2SA 、(24M4)および D_{st} が下記の式(1)を満たすことを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。
- $$(24M4)/D_{st} < 0.0093 \times N_2SA - 0.06$$
- (1)
- (ただし、 D_{st} は凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径(nm)、 N_2SA は窒素吸着比表面積(m^2/g)、(24M4)は圧縮DBP吸収量($\text{ml}/100\text{ g}$)である。)
- [請求項2] 前記 D_{st} が、 160 nm 以上であることを特徴とする請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項3] 前記 N_2SA が、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項4] 請求項1、2または3に記載のタイヤ用ゴム組成物を使用した空気入りタイヤ。
- [請求項5] 天然ゴムを60質量%以上含むジェン系ゴム100質量部に対し、窒素吸着比表面積 N_2SA が $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、圧縮DBP吸収量(24M4)が $95\sim120\text{ ml}/100\text{ g}$ のカーボンプラックを含む無機充填剤を30～80質量部配合すると共に、前記カーボンプラックの凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 D_{st} (nm)およびその半値幅 ΔD_{st} (nm)の比 $\Delta D_{st}/D_{st}$ が0.65以上であり、前記 N_2SA 、(24M4)および D_{st} が下記の式(1)を満たすことを特徴とする建設車両向けタイヤ用ゴム組成物

。

$$(24M4) / Dst < 0.0093 \times N_2SA - 0.06$$

(1)

(ただし、 Dst は凝集体のストークス径の質量分布曲線におけるモード径 (nm)、 N_2SA は窒素吸着比表面積 (m^2/g)、 $(24M4)$ は圧縮DBP吸収量 ($ml/100g$)である。)

[請求項6] 前記 Dst が、160nm以上であることを特徴とする請求項5に記載の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物。

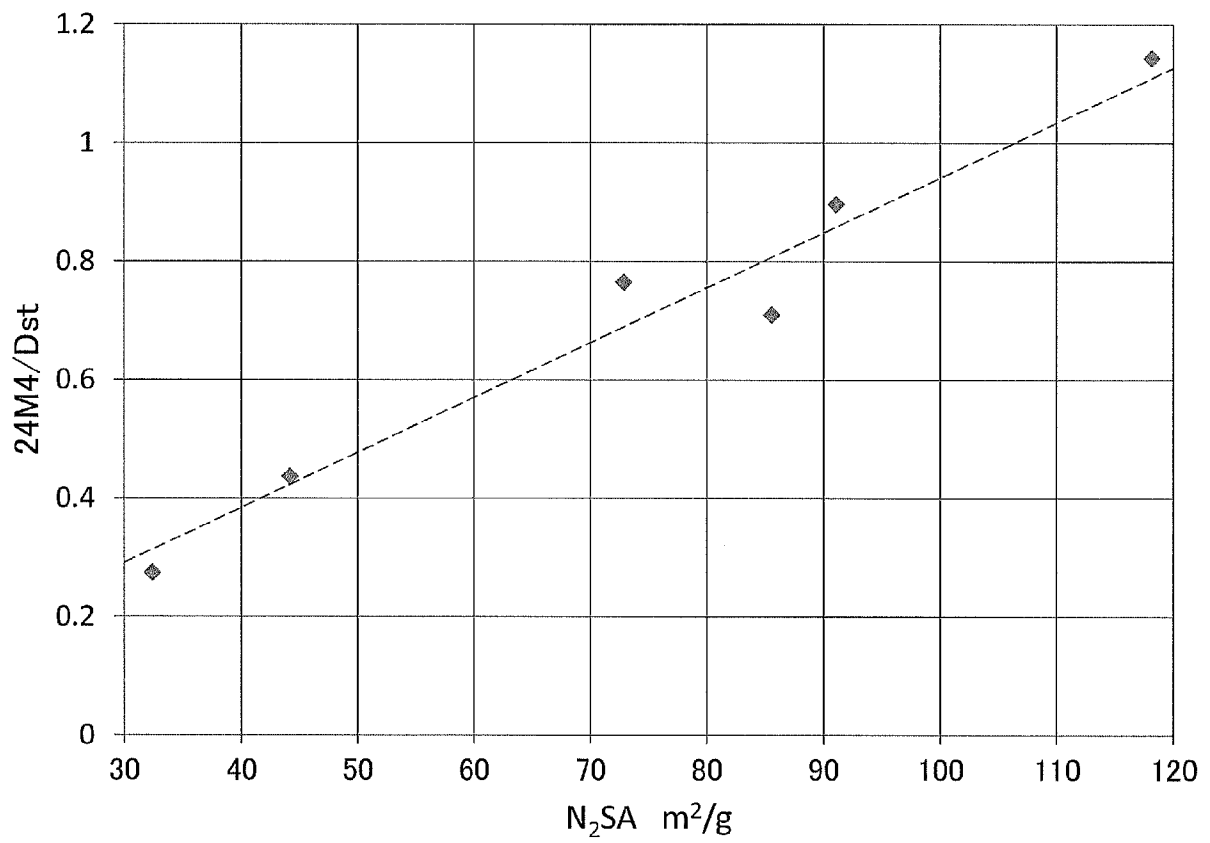
[請求項7] 前記 N_2SA が、 $50m^2/g$ 以上であることを特徴とする請求項5または6に記載の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物。

[請求項8] 前記無機充填剤として、シリカを5～25質量部配合したことを特徴とする請求項5、6または7に記載の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物。

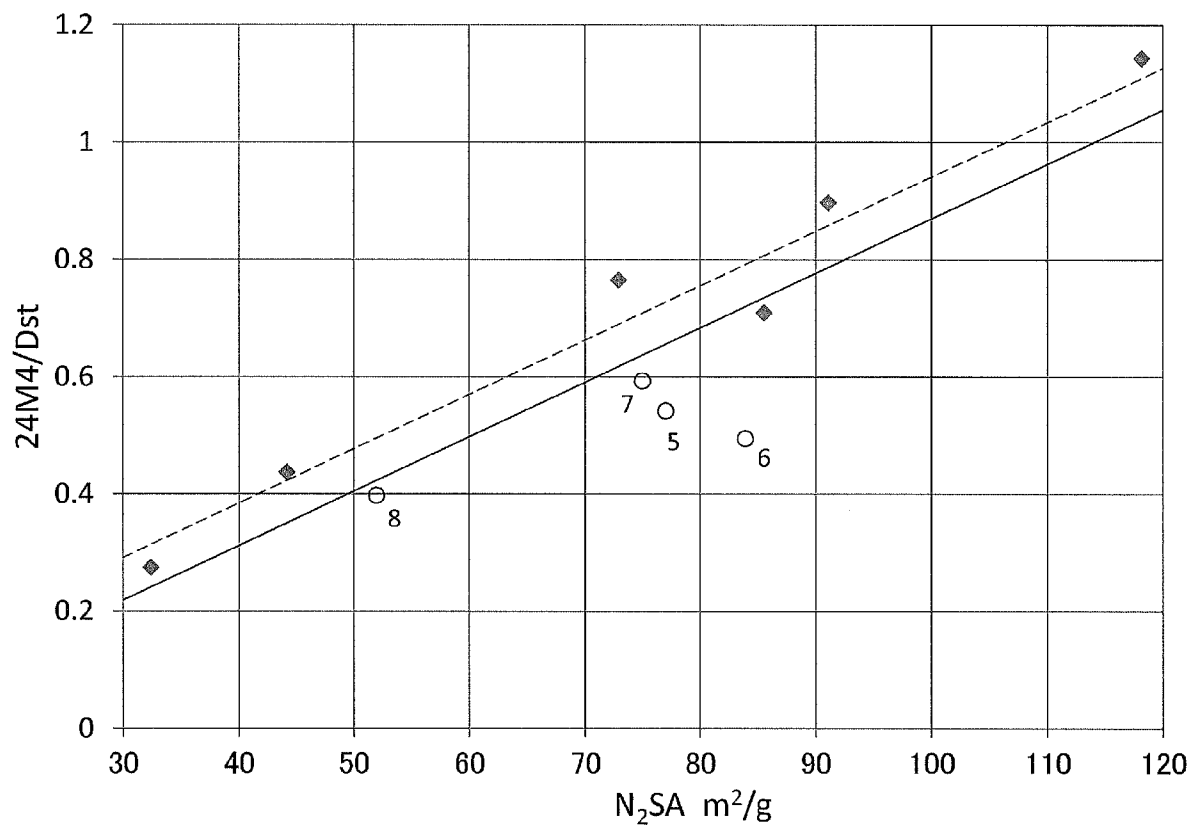
[請求項9] 前記カーボンブラックを30質量部超配合したことを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の建設車両向けタイヤ用ゴム組成物。

[請求項10] 請求項5～9のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物をトレッド部に使用した建設車両向け空気入りタイヤ。

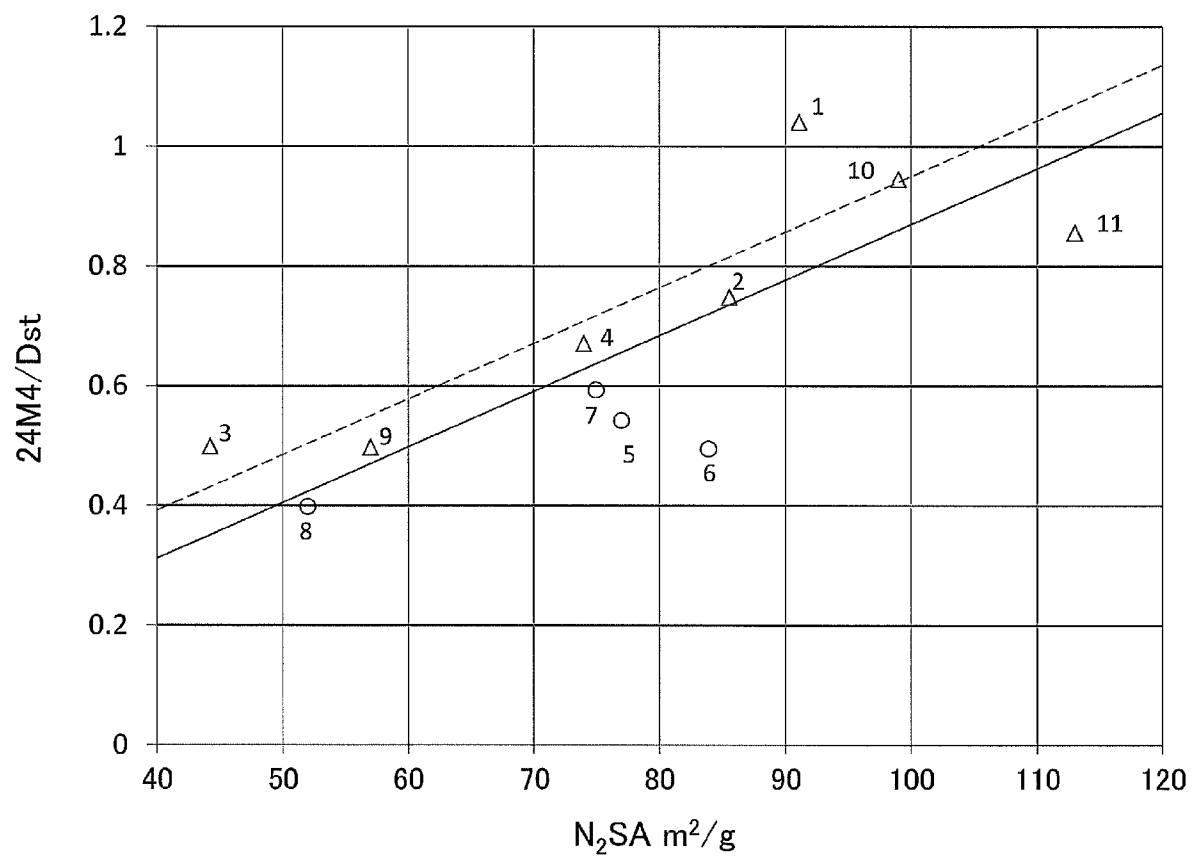
[図1]



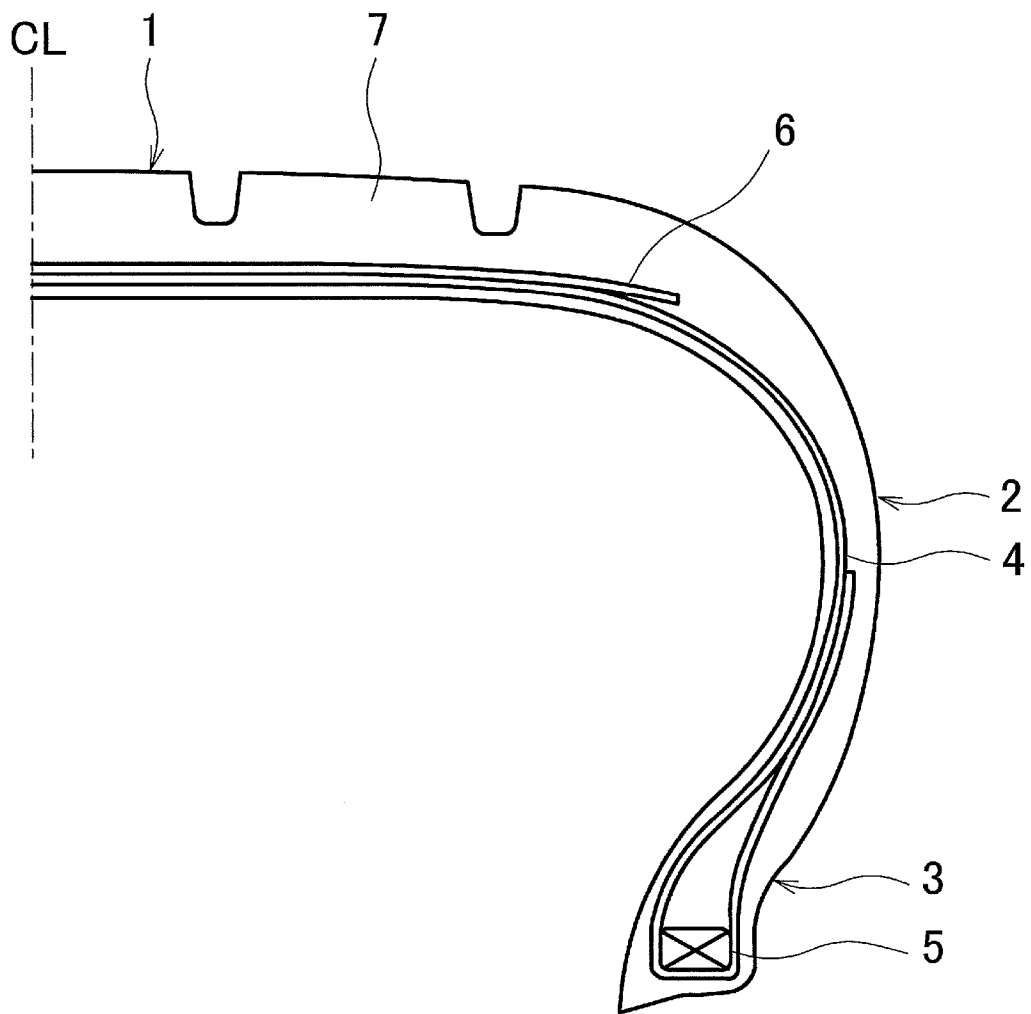
[図2]



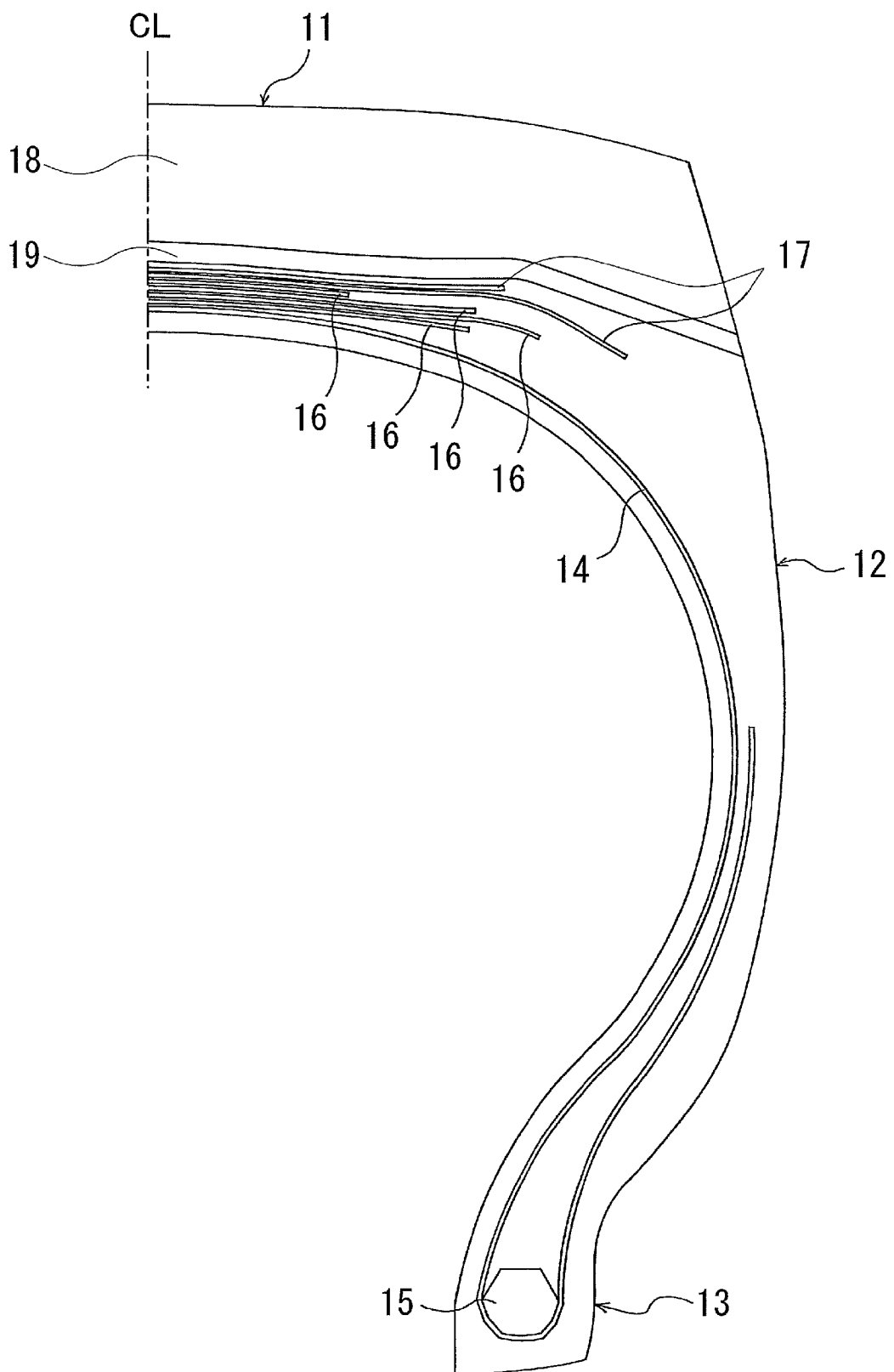
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L7/00(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)

C08L9/00, B60C1/00, C08K3/04, C08L7/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2-24335 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 26 January 1990 (26.01.1990), claims; page 1, lower right column, lines 9 to 11; page 2, lower right column, lines 10 to 19; page 3, table 1; upper right column, lines 1 to 2 (Family: none)	1-4 5-10
Y	WO 2014/103876 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims 1, 2; paragraphs [0006], [0044] & US 2015/0336423 A1 claims 1, 2; paragraph [0005]; table 1 & EP 2940071 A1 & CN 104968723 A	5-10

☐ 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
10 June 2016 (10.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

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 (IPC))

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L7/00(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 (IPC))

Int.Cl. C08L9/00, B60C1/00, C08K3/04, C08L7/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y	JP 2-24335 A (東洋ゴム工業株式会社) 1990.01.26, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第9-11行, 第2頁右下欄第10-19行, 第3頁第1表, 右上欄第1-2行 (ファミリーなし)	1-4 5-10
Y	WO 2014/103876 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014.07.03, [請求項1], [請求項2], 段落[0006], [0044] & US 2015/0336423 A1, 請求項1, 2, 段落[0005], 表1 & EP 2940071 A1 & CN 104968723 A	5-10

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

10.06.2016

国際調査報告の発送日

28.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457