

(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  
2018年12月13日(13.12.2018)

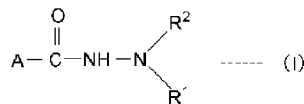


(10) 国際公開番号  
**WO 2018/225478 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 9/00* (2006.01)      *C08K 3/36* (2006.01)  
*B60C 1/00* (2006.01)      *C08K 5/10* (2006.01)  
*C08K 3/04* (2006.01)      *C08K 5/25* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2018/019184
- (22) 国際出願日:                        2018年5月17日(17.05.2018)
- (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 2017-112979    2017年6月7日(07.06.2017)    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: 松井 貴彦 (MATSUI Takahiko); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3 6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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TIRE AND TIRE

(54) 発明の名称: タイヤ用ゴム組成物及びタイヤ



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a rubber composition that has good low exothermic properties and excellent wear resistance. To solve this problem, the present invention is characterized by comprising a rubber component including a diene rubber, a compound represented by formula (I), and carbon black having a CTAB adsorption specific surface area of 120 m<sup>2</sup>/g or more. (In the formula, A is an aryl group, the aryl group having at least two polar groups, the polar groups being the same or different. R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each independently at least one substituent selected from the group consisting of a hydrogen atom, an acyl group, an amide group, an alkyl group, a cycloalkyl group, and an aryl group, wherein the substituent may include one or more of an O, S, and N atom, and R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> may be one substituent having C forming a double bond with N.)

(57) 要約: 良好な低発熱性を有しつつ、耐摩耗性に優れたゴム組成物を提供することを目的とする。上記課題を解決するべく、本発明は、ジエン系ゴムを含有するゴム成分と、下記式(1)で表される化合物と、CTAB吸着比表面積(CTAB)が120m<sup>2</sup>/g以上であるカーボンブラックとを含むことを特徴とする。(式中、Aは、アリアル基であり、該アリアル基は少なくとも2つの極性基を有し、該極性基は同じであっても、異なってもよい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、アシル基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基及びアリアル基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基であり、該置換基は、O、S及びN原子のうちの一つ以上を含んでもよく、また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、Nと二重結合を形成したCを有する一つの置換基であってもよい。)

WO 2018/225478 A1

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称： タイヤ用ゴム組成物及びタイヤ

### 技術分野

[0001] 本発明は、タイヤ用ゴム組成物及びタイヤに関する。

### 背景技術

[0002] 昨今、自動車の低燃費化に対する要求が強くなっており、転がり抵抗の小さいタイヤが求められている。そのため、タイヤのトレッド等に使用されるゴム組成物としては、 $\tan \delta$ が低く、低発熱性に優れたゴム組成物が望まれている。一方で、タイヤに使用されるゴム組成物は、タイヤのロングライフの観点から、耐摩耗性の向上についても望まれている。これらの性能は、二律背反の関係にあることから、高いレベルで両立させることができる技術の開発が望まれている。

[0003] 例えば、上述した耐摩耗性の改善は、カーボンブラック等の補強性充填材の含有量を増やすことや、粒径を小さくすることによって実現することが可能である。ただし、その場合には、ゴム組成物の低発熱性が悪化する、という問題があった。

そのため、低発熱性を低下させることなく耐摩耗性の改善を図った技術として、例えば特許文献1には、イソプレン系ゴムに、微粒径且つ凝集体の分布を広げた（凝集体径分布の最頻値（Dst）を小さくするとともに、凝集体径分布の半値幅（ $\Delta D50$ ）を広げた）カーボンブラックを配合したゴム組成物が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-209515号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に開示された技術によって、低発熱性及び耐摩耗性の両立につ

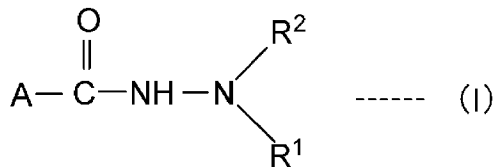
いて一定の効果が得られることとなった。しかしながら、耐摩耗性については、さらなる改善が望まれていた。

[0006] そのため、本発明の目的は、良好な低発熱性を有しつつ、耐摩耗性に優れたタイヤ用ゴム組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、低発熱性及び耐摩耗性に優れた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

[0007] 本発明のタイヤ用ゴム組成物（以下、単に「ゴム組成物」ということもある。）は、ジエン系ゴムを含有するゴム成分と、下記式（I）で表される化合物と、CTAB吸着比表面積（CTAB）が120m<sup>2</sup>/g以上であるカーボンブラックとを含むことを特徴とする。

[化1]



（式中、Aは、アリール基であり、該アリール基は少なくとも2つの極性基を有し、該極性基は同じであっても、異なってもよい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、アシル基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基であり、該置換基は、O、S及びN原子のうち一種以上を含んでいてもよく、また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、Nと二重結合を形成した一つの置換基であってもよい。）

上記構成を具えることによって、良好な低発熱性を有しつつ、優れた耐摩耗性を実現できる。

[0008] また、本発明のタイヤ用ゴム組成物については、前記式（I）で表される化合物中のAの有する極性基の少なくとも1つが、ヒドロキシル基、アミノ基又はニトロ基であることが好ましく、当該極性基の少なくとも1つがヒドロキシル基であることがより好ましく、当該極性基の少なくとも2つがヒド

ロキシル基であることが特に好ましい。より優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現できるためである。

[0009] さらに、本発明のタイヤ用ゴム組成物については、前記式(1)で表される化合物中のAが、フェニル基又はナフチル基であることが好ましい。より優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現でき、実用性の点でも優れるためである。

[0010] また、本発明のタイヤ用ゴム組成物については、前記式(1)で表される化合物中の $R^1$ 及び $R^2$ が、いずれも水素原子であることが好ましい。より優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現できるためである。

[0011] さらに、本発明のタイヤ用ゴム組成物については、前記式(1)で表される化合物の分子量が、200以下であることが好ましい。より優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現できるためである。

[0012] さらにまた、本発明のタイヤ用ゴム組成物については、前記式(1)で表される化合物の融点が、80°C以上、250°C未満であることが好ましい。より優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現できるためである。

[0013] また、本発明のタイヤ用ゴム組成物については、前記カーボンブラックは、ストークス相当径の分布曲線の最多頻度値(Dst)が、60nm以下であることが好ましく、前記分布曲線における前記Dstのピークの半値幅が60nm以下であることがより好ましい。また、前記Dstに対する前記 $\Delta D50$ の比( $\Delta D50/Dst$ )が0.95以下であることもより好ましい。より優れた耐摩耗性を実現できるためである。

[0014] さらに、本発明のタイヤ用ゴム組成物については、シリカを含むことが好ましく、前記カーボンブラック及び前記シリカの合計含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、50質量部以上であることがより好ましい。さらにまた、前記シリカのCTAB吸着比表面積(CTAB)が120m<sup>2</sup>/g以上であることもより好ましい。より優れた耐摩耗性及び低発熱性を実現できるためである。

[0015] さらにまた、本発明のタイヤ用ゴム組成物については、シランカップリング剤をさらに含むことが好ましい。加工性や耐熱性等の諸性能を向上させる

ことができるためである。

[0016] また、本発明のタイヤ用ゴム組成物については、グリセリン脂肪酸エステルをさらに含むことが好ましい。より優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現できるためである。

[0017] さらにまた、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、タイヤトレッド用ゴム組成物であることが好ましい。良好な低発熱性及び優れた耐摩耗性を、より効果的に発揮できるためである。

[0018] 本発明のタイヤは、上述した本発明のタイヤ用ゴム組成物を用いたことを特徴とする。

上記構成を具えることによって、良好な低発熱性を有しつつ、優れた耐摩耗性を実現できる。

[0019] また、本発明のタイヤは、重荷重用タイヤであることが好ましい。良好な低発熱性及び優れた耐摩耗性を、より効果的に発揮できるためである。

### 発明の効果

[0020] 本発明によれば、良好な低発熱性を有しつつ、耐摩耗性に優れたタイヤ用ゴム組成物を提供することができる。また、本発明によれば、低発熱性及び耐摩耗性に優れたタイヤを提供することができる。

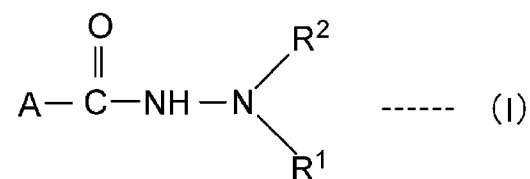
### 発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明の実施形態を具体的に例示説明する。

<タイヤ用ゴム組成物>

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分と、下記式(1)で表される化合物と、を含むゴム組成物である。

[化2]



(式中、Aは、アリール基であり、少なくとも2つの極性基を有し、該極性

基は同じであっても、異なってもよい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、アシル基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基であり、さらに、該置換基は、O、S及びN原子のうち一種以上を含んでいてもよい。また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、Nと二重結合を形成したCを有する一つの置換基であってもよい。）

[0022] (ゴム成分)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ジエン系ゴムを含有するゴム成分を含む。

該ゴム成分の構成については、ジエン系ゴムを含有するものであれば特に限定はされず、要求される性能に応じて適宜選択することができる。例えば、優れた耐亀裂進展性や耐摩耗性を得ることができる観点からは、天然ゴム若しくはジエン系合成ゴムを単独で、又は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムを併用した形で、含有することができる。

また、前記ゴム成分は、前記ジエン系ゴム100%から構成することもできるが、本発明の目的を損なわない範囲であれば、ジエン系以外のゴムを含有することもできる。なお、優れた耐亀裂進展性や耐摩耗性を得ることができる観点から、前記ゴム成分におけるジエン系ゴムの含有量は、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

[0023] ここで、前記ジエン系合成ゴムとしては、ポリブタジエンゴム (BR)、イソプレンゴム (IR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、スチレンイソプレンブタジエンゴム (SIBR)、クロロプレンゴム (CR)、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) 等が挙げられる。

また、非ジエン系ゴムについては、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、エチレンプロピレンゴム (EPM)、ブチルゴム (IIR) 等が挙げられる。

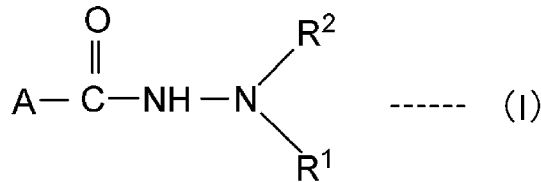
なお、これらの合成ゴムについては、1種単独で用いてもよいし、2種以

上のブレンドとして用いてもよい。

[0024] (式(1)で表される化合物)

そして、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、上述したゴム成分に加えて、式(1)で表される化合物を含む。

[化3]



式(1)の、Aは、アリール基である。ここで、該アリール基は、任意の位置に少なくとも2つの極性基を有し、該極性基は同じであっても、異なってもよく、前記極性基の位置については、前記芳香環中のどこであってもよい。

また、式(1)のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、アシル基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基であり、該置換基は、O、S及びN原子のうち的一种以上を含んでいてもよい。また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、Nと二重結合を形成したCを有する一つの置換基であってもよい。

[0025] 上記式(1)で表される化合物については、Aで示されたアリール基がカーボンブラック等の充填材と高い親和性を有し、且つ、ヒドラジド骨格を有する部分がゴム成分と高い親和性を有するため、ゴム組成物中に配合されることで、ゴム成分と充填材との化学的相互作用を大きく向上させることができる。それによって、補強性充填材として、粒径の小さなカーボンブラック(CTABが大きなカーボンブラック)を含む場合であっても、充填材同士の擦れ合いに起因したヒステリシスを低減できる結果、低発熱性の低下を効果的に抑制できる。加えて、充填材の分散性向上によって、補強性についてもより向上できる。

さらに、ゴム成分とカーボンブラック等の充填材との化学的相互作用が大

きく向上した結果、ゴム組成物の低発熱性を維持しつつ、スコーチ性が高まるため（スコーチ時間が長くなるため）、加工性についても向上させることができる。

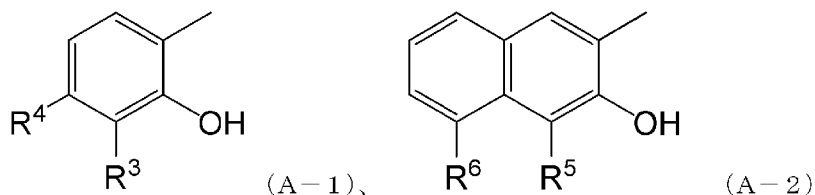
[0026] ここで、前記式（1）で表される化合物中のAで示したアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基等の芳香族炭化水素基が挙げられる。その中でも、前記アリール基は、フェニル基又はナフチル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。カーボンブラック等の充填材と優れた親和性を示すため、より優れた低発熱性を実現でき、芳香環の数を減らせるため、コスト的にも有利であり、実用性の点でも優れるためである。

[0027] また、前記式（1）で表される化合物中のAで示したアリール基の有する極性基の数は、2つ以上である。芳香環中に2つ以上の極性基を有することで、カーボンブラック等の充填材と高い親和性を得ることができるためであり、2つ未満の場合には、充填材との親和性が十分に得られず、ゴム組成物の低発熱性を低下させるおそれがある。

また、前記極性基の種類については、特に限定はされず、例えば、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、スズ含有基、アルコキシシリル基、アルキルアミノ基、ニトロ基等が挙げられる。それらの中でも、前記極性基は、ヒドロキシル基、アミノ基及び／又はニトロ基であることが好ましく、ヒドロキシル基及び／又はアミノ基であることがより好ましい。さらに優れた充填材との親和性を示し、ゴム組成物の低発熱性をより向上できるためである。

[0028] さらに、前記式（1）で表される化合物中のAで示したアリール基については、前記極性基が、Aにつながるヒドラジド骨格の位置に対して、一方がオルト位にあることが好ましい。この場合、該アリール基は、例えば以下の式（A-1）又は式（A-2）のように示すことができる。

[化4]



ここで、式 (A-1) 及び式 (A-2) の、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は、上述したアリール基が有する極性基と同様である。

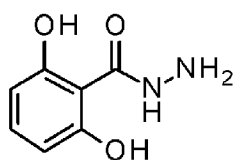
[0029] また、前記式 (1) で表される化合物において A につながるヒドラジド基については、 $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ独立して、水素原子、アシル基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基である。なお、これらの置換基は、O、S 及び N 原子のうち的一种以上を含むものであってもよい。また、 $R^1$  及び  $R^2$  は、N と二重結合を形成した C を有する一つの置換基であってもよい。

[0030] さらに、 $R^1$  及び  $R^2$  については、上述した置換基の中でも、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、 $R^1$  及び  $R^2$  がいずれも水素原子であることがより好ましい。 $R^1$  及び  $R^2$  の置換基がゴム成分と高い親和性を有し、より優れた低発熱性が得られるためである。

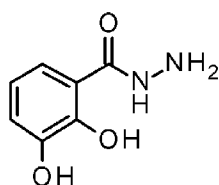
[0031] ここで、上述した式 (1) で表される化合物のいくつかの代表例を、以下に示す。

[化5]

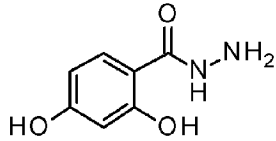
2, 6-ジヒドロキシベンゾヒドラジド



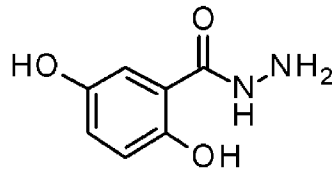
2, 3-ジヒドロキシベンゾヒドラジド



2, 4-ジヒドロキシベンゾヒドラジド

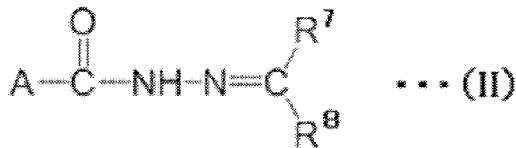


2, 5-ジヒドロキシベンゾヒドラジド



[0032] なお、前記式 ( I ) の  $R^1$  及び  $R^2$  については、N と二重結合を形成した C を有する一つの置換基であってもよい。この場合、式 ( I ) で表される化合物は、以下の ( I I ) のように表すことができる。

[化6]



ここで、式 ( I I ) 中の  $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアルケニル基を示し、A は、上述した内容と同様である。

[0033] また、前記  $R^7$  及び  $R^8$  のアルキル基としては、例えば、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、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、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等の炭素数 1 ~ 16 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が挙げられる。これらの中でも炭素数 1 ~ 12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が特に好ましい。

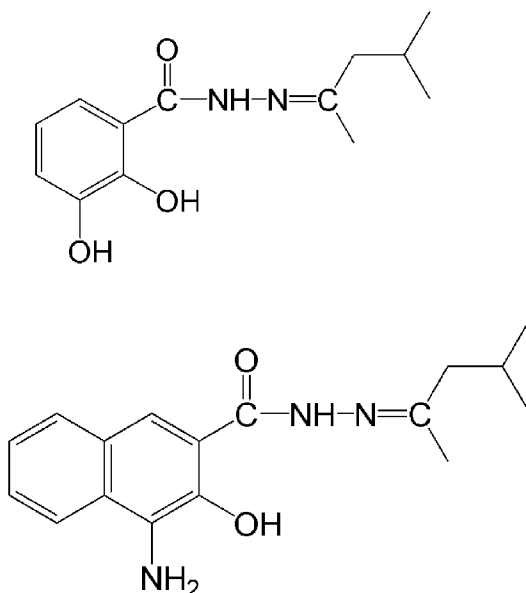
[0034] さらに、前記  $R^7$  及び  $R^8$  のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、3-メチル-2-プロペニル基、

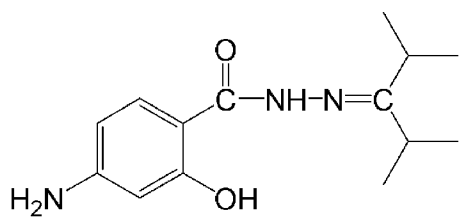
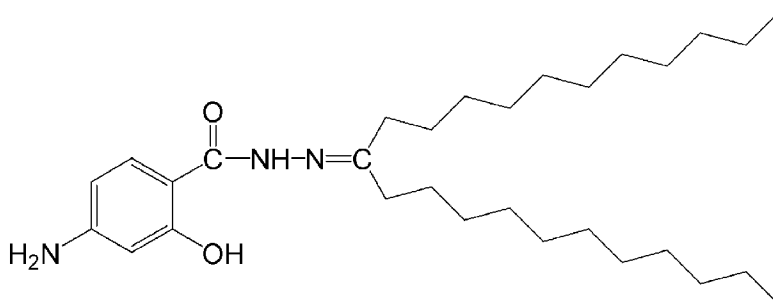
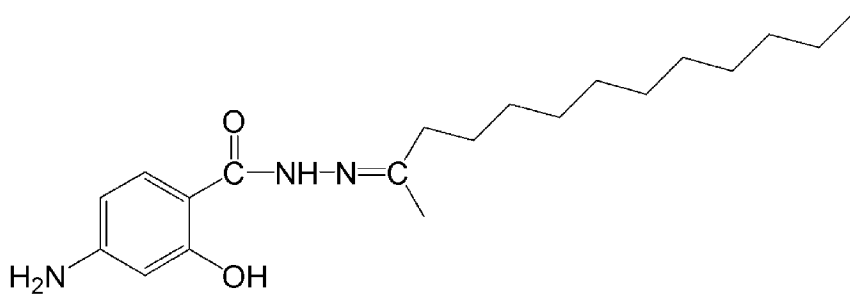
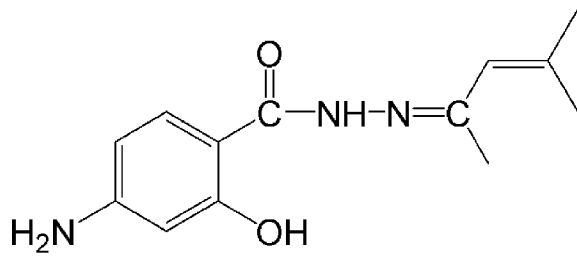
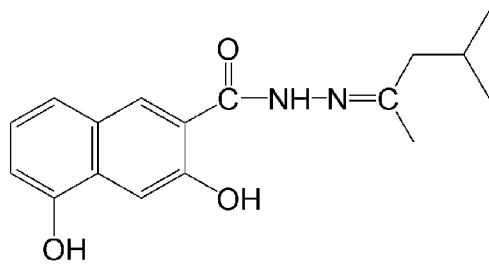
1, 3-ブタジエニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-エチル-2-プロペニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1, 1-ジメチル-2-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基等の任意の位置に少なくとも1つの二重結合を有する炭素数2~6の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基が挙げられる。これらの中でも炭素数3~5の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基が好ましく、炭素数3~5の分岐鎖状アルケニル基が特に好ましい。

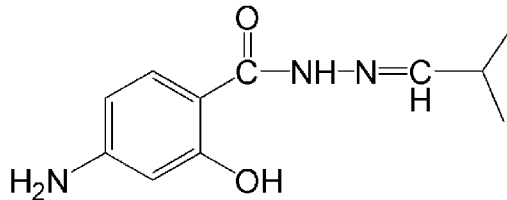
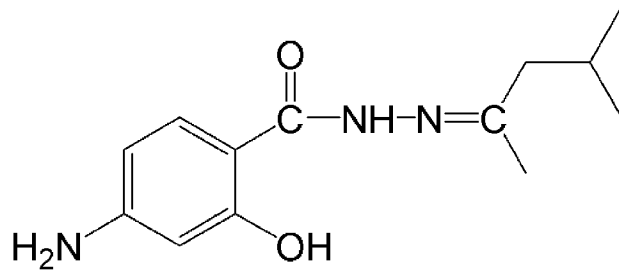
[0035] さらにまた、式(11)で表される化合物のうち、 $R^7$ が水素原子であるときに、 $R^8$ がイソプロピル基であることが好ましく、 $R^7$ がメチル基であるときに、 $R^8$ が2-メチルプロピル基、ウンデシル基又は2-メチルプロペニル基であることが好ましい。また、 $R^7$ 及び $R^8$ のいずれか一方が、イソプロピル基又はウンデシル基であることが好ましく、 $R^7$ がメチル基であるときに、 $R^8$ が2-メチルプロピル基であることが特に好ましい。得られるゴム組成物により優れた低発熱性及び加工性を付与できるためである。

[0036] ここで、上述した式(11)で表される化合物のいくつかの代表例を、以下に示す。

[化7]







[0037] また、前記式（１）で表される化合物の分子量については、200以下であることが好ましく、180以下であることがより好ましい。ゴム成分の各分子との親和性が高くなり、より優れた低発熱性を得ることができ、耐摩耗性についてもより高めることができるからである。

[0038] また、前記式（１）で表される化合物の融点については、80℃以上、250℃未満であることが好ましく、80～200℃であることがより好ましい。前記式（１）で表される化合物の融点を低くすることで、ゴム成分の各分子との親和性が高くなり、より優れた低発熱性を得ることができ、耐摩耗性についても高めることができるからである。

[0039] なお、本発明のタイヤ用ゴム組成物における前記式（１）で表される化合物の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して、0.05～30質量部であることが好ましく、0.05～10質量部であることがより好ましく、0.05～5.0質量部であることが特に好ましく、0.1～2.0質量部であることが最も好ましい。前記含有量を前記ゴム成分100質量部に対して0.05質量部以上とすることで、所望の低発熱性及び加工性が得られ、30質量部以下とすることで、耐摩耗性や、強度等の他の物性を良好に維持できるためである。

[0040] また、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、前記式（１）で表される化合物や、式（１１）で表される化合物を、一種の化合物のみ含むこともできるし、

複数種の化合物を含むこともできる。

[0041] (カーボンブラック)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、上述したゴム成分及び式(1)で表される化合物に加えて、カーボンブラックをさらに含む。

ここで、前記カーボンブラックについては、窒素吸着比表面積(CTAB)が $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

CTABが $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上であるような、粒径の小さなカーボンブラックを用いることで、ゴム組成物の補強性が向上し、優れた耐摩耗性を得ることができる。前記CTABが $120\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合、十分な耐摩耗性を得ることができない。同様の観点から、前記カーボンブラックのCTABは、 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。なお、前記カーボンブラックのCTABの上限値については、特に限定はされないが、良好な低発熱性を維持するという観点からは、 $160\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

なお、前記カーボンブラックのCTABについては、カーボンブラックの微細孔を含まない外部表面積を、カーボンブラックにCTAB(セチルトリメチルアンモニウムブロミド)を吸着させたときの比表面積で示したものであり、JIS K 6217-3(2001年)に準拠して測定することができる。

[0042] また、前記カーボンブラックについては、圧縮DBP(ジブチルフタレート)吸収量(24M4DBP)が $80\sim 110\text{cm}^3/100\text{g}$ であることが好ましく、 $85\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。カーボンブラックのストラクチャ(球状のカーボンブラックの一次粒子がそれぞれ融着し、繋がった結果、形成された構造体)について、さらに適正化を図ることができるため、低発熱性及び耐摩耗性のさらなる改善が可能となる。

なお、前記カーボンブラックの24M4DBPについては、ISO 6894に準拠し、 $24000\text{psi}$ の圧力で4回繰り返し圧力を加えた後、DBP(ジブチルフタレート)吸収量を測定した値のことである。

また、前記24M4DBPの値については、例えば、製造条件におけるKOH量を制御することによって、調整することができる。

[0043] さらに、前記カーボンブラックは、ストークス相当径の分布曲線の最多頻度値 (Dst) が、60nm以下であることが好ましく、55nm以下であることがより好ましい。前記カーボンブラックの粒径を確実に小さくでき、より優れた耐摩耗性を実現できるためである。

[0044] ここで、前記カーボンブラックのDstについては、JIS K 6217-6に準拠して遠心沈降法によって測定される。遠心沈降法では、まず、乾燥したカーボンブラックを精秤し、少量の界面活性剤を含む20%エタノール水溶液と混合して、カーボンブラック濃度50mg/lの分散液を作成し、これを超音波で十分に分散させ、これを試料溶液とする。装置については、例えば、ジョイス・レーブル社製ディスク・セントリフュージを使用し、ディスク・セントリフュージの回転数を6000rpmに設定し、スピン液 (2%グリセリン水溶液) を10ml加えたのち、1mlのバッファー液 (エタノール水溶液) を注入する。ついで試料0.5mlを注射器で加えたのち、一斉に遠心沈降を開始させ、光電沈降法により、形成させた凝集体分布曲線を描かせ、その曲線のピークに相当するストークス相当径をもってDst (nm) とする。

なお、Dstや、後述する $\Delta D50$ の値の調整については、例えば製造条件のうち、反応温度と空気率を制御することで調整することができる。

[0045] また、前記カーボンブラックのDstについては、その分布曲線におけるDstのピークの半値幅 ( $\Delta D50$ ) が、60nm以下であることが好ましく、55nm以下であることがより好ましい。前記カーボンブラックのストラクチャ分布をシャープにすることができるため、微粒径のカーボンブラックが多くなり、より優れた耐摩耗性を実現できる。

ここで、前記 $\Delta D50$ は、上述したDst (nm) の頻度 (ピーク) (wt%) の50%の位置の分布曲線の幅 (半値幅) のことであり、分布曲線から導出することができる。

[0046] さらにまた、前記カーボンブラックは、前記Dstに対する前記 $\Delta D50$ の比 ( $\Delta D50/Dst$ ) が0.95以下であることがより好ましく、0.90以下であることがさらに特に好ましい。記カーボンブラックのストラクチャ分布をシャープに

することができるため、さらに優れた耐摩耗性を実現できる。

[0047] さらに、前記カーボンブラックの種類については、上述したCTABを有すること以外は、特に限定はされない。例えば、オイルファーネス法により製造された任意のハードカーボンを用いることができる。これらの中でも、より優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現する観点からは、HAF、ISAF、IISAF、SAFグレードのカーボンブラックを用いることが好ましい。

[0048] また、前記カーボンブラックの含有量については、前記ゴム成分100質量部に対して、25～70質量部であることが好ましく、30～60質量部であることがより好ましく、30～50質量部であることが特に好ましい。前記カーボンブラックの含有量を、前記ゴム成分100質量部に対して、30質量部以上とすることで、より優れた耐摩耗性を得ることができ、50質量部以下とすることで、低発熱性のさらなる改善を図ることができる。

[0049] (その他の成分)

本発明のタイヤ用ゴム組成物は、上述したゴム成分、式(1)で表される化合物及びカーボンブラックの他にも、その他の成分を、発明の効果を損なわない程度に含むことができる。

その他の成分としては、例えば、前記カーボンブラック以外の充填材、老化防止剤、架橋促進剤、架橋剤、架橋促進助剤、シランカップリング剤、オゾン劣化防止剤、界面活性剤等のゴム工業で通常使用されている添加剤を適宜含むことができる。

[0050] 前記充填材としては、例えば、シリカ、その他の無機充填材等が挙げられる。

その中でも、前記充填材として、シリカを含むことが好ましい。より優れた低発熱性及び耐摩耗性が得られるためである。

[0051] 前記シリカとしては、例えば、湿式シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられる。

上述した中でも、前記シリカは、湿式シリカであることが好ましく、該湿式シリカの中でも沈降シリカであることがより好ましい。これらのシリカは

、分散性が高く、ゴム組成物の低発熱性及び耐摩耗性をより向上できるためである。なお、沈降シリカとは、製造初期に、反応溶液を比較的高温、中性～アルカリ性のpH領域で反応を進めてシリカ一次粒子を成長させ、その後酸性側へ制御することで、一次粒子を凝集させる結果得られるシリカのことである。

[0052] また、前記シリカのCTAB吸着比表面積（CTAB）については、優れた耐摩耗性を実現する観点から、 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることが好ましく、同様の観点から、 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。

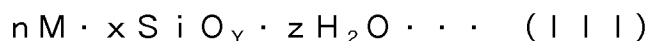
なお、前記CTAB吸着比表面積については、ASTM D3765-92に準拠して測定された値を意味する。ただし、シリカ表面に対するセチルトリメチルアンモニウムブロミド1分子当たりの吸着断面積を $0.35\text{nm}^2$ として、CTABの吸着量から算出される比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）をCTAB吸着比表面積とする。

[0053] さらに、前記シリカの吸油量は、 $160\sim 260\text{ml}/100\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $200\text{ml}/100\text{g}$ 以上であることがより好ましい。より優れた補強性及び低ロス性を実現できる。

なお、該吸油量は、ASTM D2414-93に準拠して測定することができる。

[0054] 前記シリカの含有量については、特に限定はされない。ただし、ゴム組成物の優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現する観点からは、前記カーボンブラック及び前記シリカの合計含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、50質量部以上であることが好ましく、55質量部以上であることがより好ましい。

[0055] なお、前記その他の無機充填材としては、例えば下記式（I I I）で表される無機化合物を用いることも可能である。



（式中、Mは、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、並びに、これらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり；n、x、y及びzは、それぞれ1～5の整数、0～10の

整数、2～5の整数、及び0～10の整数である。)

- [0056] 上記式(111)の無機化合物としては、 $\gamma$ -アルミナ、 $\alpha$ -アルミナ等のアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )；ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )；ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ；炭酸アルミニウム $[\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3]$ 、水酸化マグネシウム $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、炭酸マグネシウム( $\text{MgCO}_3$ )、タルク( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、アタパルジャイト( $5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、チタン白( $\text{TiO}_2$ )、チタン黒( $\text{TiO}_{2n-1}$ )、酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )、水酸化カルシウム $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、酸化アルミニウムマグネシウム( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )、クレー( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、カオリン( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、パイロフィライト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、ベントナイト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、水酸化ジルコニウム $[\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 、炭酸ジルコニウム $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2]$ 、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等を挙げることができる。
- [0057] 前記老化防止剤としては、公知のものを用いることができ、特に制限されない。例えば、フェノール系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、アミン系老化防止剤等を挙げることができる。これら老化防止剤は、1種又は2種以上を併用することができる。
- [0058] 前記架橋促進剤としては、公知のものを用いることができ、特に制限されるものではない。例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド等のチアゾール系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤；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、テトラドデシルチウラムジスルフィド、テトラオク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、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛等のジ

チオカルバミン酸塩系加硫促進剤；ジアルキルジチオリン酸亜鉛等が挙げられる。

[0059] 前記架橋剤についても、特に制限はされない。例えば、硫黄、ビスマレイミド化合物等が挙げられる。

前記ビスマレイミド化合物の種類については、例えば、N, N' - o - フェニレンビスマレイミド、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド、N, N' - p - フェニレンビスマレイミド、N, N' - (4, 4' - ジフェニルメタン) ビスマレイミド、2, 2 - ビス - [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス (3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニル) メタンなどを例示することができる。本発明では、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド及びN, N' - (4, 4' - ジフェニルメタン) ビスマレイミド等を好適に用いることができる。

[0060] 前記架橋促進剤については、例えば、亜鉛華 (ZnO) や脂肪酸等が挙げられる。脂肪酸としては、飽和若しくは不飽和、直鎖状若しくは分岐状のいずれの脂肪酸であってもよく、脂肪酸の炭素数も特に制限されないが、例えば炭素数1~30、好ましくは15~30の脂肪酸、より具体的にはシクロヘキサン酸 (シクロヘキサンカルボン酸)、側鎖を有するアルキルシクロペンタン等のナフテン酸；ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸 (ネオデカン酸等の分岐状カルボン酸を含む)、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸 (ステアリン酸) 等の飽和脂肪酸；メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸；ロジン、トール油酸、アビエチン酸等の樹脂酸などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明においては、亜鉛華及びステアリン酸を好適に用いることができる。

[0061] また、前記充填材としてシリカを含有する場合には、シランカップリング剤をさらに含有することが好ましい。加工性や、シリカによる耐摩耗性及び低発熱性の効果をさらに向上させることができるからである。なお、シランカップリング剤は、公知のものを適宜使用することができる。好ましいシラ

ンカップリング剤の含有量については、シランカップリング剤の種類などにより異なるが、シリカに対して、好ましくは0.5~20質量%の範囲であることが好ましく、1~15質量%の範囲であることがより好ましく、1~12質量%であることが特に好ましい。含有量が0.5質量%未満ではカップリング剤としての効果が十分に発揮されにくく、また、20質量%を超えるとゴム成分のゲル化を引き起こすおそれがある。

[0062] 前記シランカップリング剤については、特に限定はされず、公知のものを用いることが可能である。

例えば、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(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、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-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、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、3-トリエ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、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチ

ルシラン、3-ニトロプロピルジメトキシメチルシラン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等が挙げられる。なお、シランカップリング剤は、一種単独で用いても良いし、複数を含んでも良い。

また、上述したシランカップリング剤の中でも、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシランを含有することが好ましい。

[0063] また、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、加工性を向上させる観点から、グリセリン脂肪酸エステルをさらに含むことが好ましい。

さらに、前記グリセリン脂肪酸エステル組成物については、特に限定はされないが、脂肪酸の炭素数が8~28であり、グリセリン脂肪酸モノエステルとグリセリン脂肪酸ジエステルとを含み、グリセリン脂肪酸モノエステルの含有量が40~100質量%となることがより好ましい。このようなグリセリン脂肪酸エステル組成物を配合することにより、シュリンクとゴム焼けを抑制し、加硫速度も遅延させることなく、シリカ配合未加硫ゴムの粘度の低減による加工性の向上と、耐熱性などの諸性能を高度に達成することができるためである。

前記グリセリン脂肪酸エステル組成物の含有量については、特に限定はされないが、低発熱性、加工性をより高いレベルで両立できる観点から、前記グリセリン脂肪酸モノエステルの含有量を前記ゴム成分100質量部に対して、0.05~10質量部とすることが好ましい。

[0064] なお、本発明のタイヤ用ゴム組成物の製造方法は、特に限定はされない。例えば、ジエン系ゴムを含有するゴム成分と、前記式(1)で表される化合物と、前記カーボンブラックと、前記その他の成分とを、公知の方法で、配合し、混練することで得ることができる。

[0065] また、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、タイヤトレッド用ゴム組成物として用いることが好ましい。タイヤトレッド用ゴム組成物とすることで、良好な低発熱性及び優れた耐摩耗性をより効果的に発揮できる。

なお、「タイヤトレッド用ゴム組成物」とは、タイヤのトレッドゴムに用いられるためのゴム組成物のことであり、基本的な成分については、上述した本発明のタイヤ用ゴム組成物と同様である。

[0066] <タイヤ>

本発明のタイヤは、上述した本発明のタイヤ用ゴム組成物を用いてなることを特徴とする。本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物をトレッドゴムに用いることで、優れた低発熱性及び耐摩耗性を実現できる。

なお、本発明のタイヤは、上述した本発明のトレッド用ゴム組成物を用いる以外、特に制限はされず、常法に従って製造することが可能である。なお、前記タイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

### 実施例

[0067] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

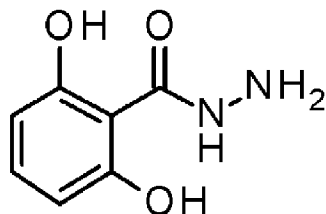
[0068] (化合物 a ~ d)

化合物 a ~ d の種類、製造方法、融点、 $^1\text{H-NMR}$ 測定 (条件: 300 MHz、DMSO- $d_6$ 、 $\delta$  ppm) の結果についても以下に示す。

[0069] ・化合物 a : 2, 6-ジヒドロキシベンゾヒドラジド

2, 6-ジヒドロキシ安息香酸メチル 5.29 g、100%ヒドラジーン水和物 3.30 g を 1-ブタノール 32 mL に添加し、117°C で 15 時間攪拌した。反応液を冷却後、析出している固体を濾過し、イソプロピルアルコールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥し、以下の化学式を有する、淡黄色固体 2, 6-ジヒドロキシベンゾヒドラジド 2.85 g (収率 54%) を得た。

[化8]

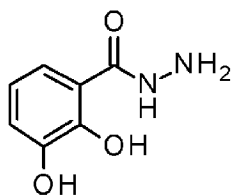


(融点：198℃、 $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 6.3 (d, 2H), 7.1 (t, 1H), NH (3H) 及びOH (2H) は不検出)

・化合物b：2, 3-ジヒドロキシベンゾヒドラジド

2, 3-ジヒドロキシ安息香酸メチル 2.75 g、100%ヒドラジーン水和物 7.00 g を水 1.5 mL に添加し、100℃で3時間攪拌した。反応液を濃縮後、析出している固体にイソプロピルアルコールを加えて濾過し、イソプロピルアルコールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥し、以下の化学式を有する、淡黄色固体 2, 3-ジヒドロキシベンゾヒドラジド 2.00 g (収率73%) を得た。

[化9]



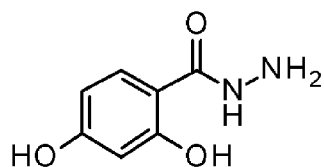
(融点：223℃、 $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 4.7 (b r - s, 2H), 6.7 (m, 1H), 6.9 (m, 1H), 7.2 (m, 1H), 10.1 (b r - s, 1H), OH (2H) は不検出)

・化合物c：2, 4-ジヒドロキシベンゾヒドラジド

2, 4-ジヒドロキシ安息香酸メチル 5.50 g、100%ヒドラジーン

水和物 13.4 g を水 3 mL に添加し、100℃で3時間攪拌した。反応液を濃縮後、析出している固体にイソプロピルアルコールを加えて濾過し、イソプロピルアルコールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥し、以下の化学式を有する、淡黄色固体 2,4-ジヒドロキシベンゾヒドラジド 4.82 g (収率 88%) を得た。

[化10]

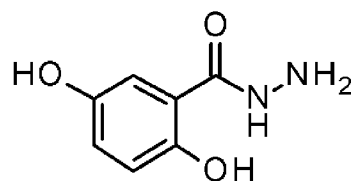


(融点：237℃、 $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  ppm) :  
6.2 (m, 2H), 7.6 (m, 1H), NH (3H) 及びOH (2H) は不検出)

・化合物 d : 2,5-ジヒドロキシベンゾヒドラジド

2,5-ジヒドロキシ安息香酸メチル 5.39 g、100%ヒドラジノー水和物 3.29 g を1-ブタノール 32 mL に添加し、117℃で15時間攪拌した。反応液を冷却後、析出している固体を濾過し、イソプロピルアルコールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥し、以下の化学式を有する、淡黄色固体 2,5-ジヒドロキシベンゾヒドラジド 4.26 g (収率 79%) を得た。

[化11]



(融点：210℃、 $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  ppm) : 4.6 (br-s, 2H), 6.7 (m, 1H), 6.8 (m, 1H)

, 7.2 (m, 1H), 9.0 (b r - s, 1H), 9.9 (b r - s, 1H), 11.5 (b r - s, 1H) )

[0070] (カーボンブラックA～F)

表1に示す条件のカーボンブラックA～Eを準備した。ここで、カーボンブラックA～Fについては、HAF級カーボンブラック(旭カーボン社製)を用い、反応温度、空気率、KOH量、反応時間を調整することにより、作製した。

表1に、CTAB、24M4DBP、Dst及び $\Delta D50$ について示す。なお、Dst及び $\Delta D50$ については、ジョイス・レーブル社製のディスク・セントリフュージを使用し、遠心沈降法によって測定した。

[0071] [表1]

|                            | カーボンブラック |      |      |      |      |      |
|----------------------------|----------|------|------|------|------|------|
|                            | A        | B    | C    | D    | E    | F    |
| CTAB<br>( $m^2/g$ )        | 122      | 145  | 130  | 138  | 121  | 116  |
| 24M4DBP<br>( $cm^3/100g$ ) | 93       | 90   | 95   | 101  | 100  | 100  |
| Dst<br>(nm)                | 57       | 50   | 65   | 54   | 64   | 82   |
| $\Delta D50$<br>(nm)       | 69       | 60   | 60   | 46   | 49   | 63   |
| $\Delta D50/Dst$           | 1.21     | 1.20 | 0.92 | 0.85 | 0.77 | 0.77 |

[0072] <実施例1～9、比較例1～9>

表2に示す配合内容に基づき、各サンプルのゴム組成物を調製した。その後、調製した各サンプルのゴム組成物を、トレッドゴムとして使用し、通常の加硫条件に従い、供試タイヤ(オフザロードタイヤ:4000R57)をそれぞれ作製し、各供試タイヤについて、以下に示す各性能試験を実施した。

[0073] (1) 低発熱性

各供試タイヤについて、一定速度、ステップロード条件のドラム試験を実施し、トレッド部内側の定位置で温度測定を行った。

評価については、比較例1の供試タイヤの測定温度を100として場合の指数値として表示した。なお、測定温度は、数値が小さいほど発熱温度が低く

、低発熱性に優れることを示す。

[0074] (2) 耐摩耗性

各供試タイヤについて、2000時間走行後の残った後の溝の深さ（残溝深さ）を、数カ所測定し、測定値の平均を算出した。その後、以下の式によって耐摩耗性を求めた。

耐摩耗性 = [ ( 各供試タイヤの残溝深さ ) / ( 比較例 1 のタイヤの残溝深さ ) ] × 100

評価については、計算結果（耐摩耗性）の数値が大きいほど、耐摩耗性優れることを示す。

[0075]

[表2]

|                 | 比較例 |     |     |     |     |     |     |     |     | 実施例 |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                 | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |
| 天然ゴム            | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| カーボンブラックA       | 50  | 40  | 40  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 50  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| カーボンブラックB       | -   | -   | -   | 40  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| カーボンブラックC       | -   | -   | -   | -   | 50  | -   | -   | 40  | -   | -   | 50  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| カーボンブラックD       | -   | -   | -   | -   | -   | 50  | -   | -   | 40  | -   | -   | 40  | 40  | 40  | 40  | 40  | 40  | 40  |
| カーボンブラックE       | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 40  |
| カーボンブラックF       | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 50  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| シリカA *1         | -   | 10  | 20  | -   | -   | -   | -   | 10  | 10  | -   | -   | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 20  | 20  |
| シリカB *2         | -   | -   | -   | 10  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| 化合物 a           | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 0.3 | -   | -   | 0.3 | 0.3 | 0.3 | -   | -   | -   | -   | 0.3 | 0.3 |
| 化合物 b           | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 0.3 | -   | -   | -   | -   | -   |
| 化合物 c           | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 0.3 | -   | -   | -   |
| 化合物 d           | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 0.3 | -   | -   |
| 老化防止剤 *3        | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| ステアリン酸          | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |
| ワックス *4         | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |
| 亜鉛華             | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| シランカップリング剤 *6   | -   | 0.5 | 1   | 0.5 | -   | -   | -   | 0.5 | 0.5 | -   | -   | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1   | 1   |
| グリセリン脂肪酸エステル *7 | -   | 1   | 2   | 1   | -   | -   | -   | 1   | 1   | -   | -   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 2   | 2   |
| 加硫促進剤 *5        | 1   | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1   | 1   | 1   | 1.1 | 1.1 | 1   | 1   | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 硫黄              | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 発熱性             | 100 | 103 | 113 | 111 | 102 | 104 | 94  | 104 | 106 | 95  | 96  | 96  | 98  | 101 | 101 | 88  | 103 | 102 |
| 耐摩耗性            | 100 | 117 | 122 | 115 | 107 | 111 | 92  | 124 | 129 | 102 | 108 | 131 | 132 | 129 | 130 | 133 | 136 | 138 |
| 評価              |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |

配合成分（質量部）

[0076] \*1: 東ソー・シリカ（株）製 「ニップシールKQ」、CTAB比表面積（ASTM

D3765-92による測定値) : 230m<sup>2</sup>/g、吸油量 (JIS K 5101による測定値) : 230ml/100g

\*2 : 東ソー・シリカ (株) 製 「ニプシールVN3」、CTAB比表面積 (ASTM D3765-92による測定値) : 170m<sup>2</sup>/g、吸油量 (JIS K 5101による測定値) : 160ml/100g

\*3 : N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業社製「ノクラック6C」

\*4 : 日本精蠟 (株) 製 「マイクロクリスタリンワックス、オゾエース0701」

\*5 : N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、大内新興化学工業株式会社製 「ノクセラー CZ」

\*6 : モメンティブパフォーマンスマテリアルズ社製 「NXT シラン」

\*7 : グリセリン脂肪酸エステルは、国際公開第2014/098155号の製造例1に記載の方法に従い、脂肪酸をオクタン酸から同モル量のパーム由来硬化脂肪酸に変えて合成し、さらに分子蒸留することで調製したもの (グリセリン脂肪酸エステル組成物) を用いた。なお、得られたグリセリン脂肪酸エステル組成物のグリセリン脂肪酸モノエステル含有量は97質量%であった。

[0077] 表1の結果から、各実施例の供試タイヤは、いずれも、良好な低発熱性及び耐摩耗性を示すことがわかった。

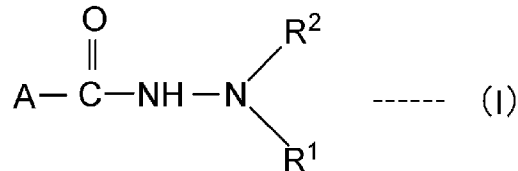
### 産業上の利用可能性

[0078] 本発明によれば、良好な低発熱性を有しつつ、耐摩耗性に優れたタイヤ用ゴム組成物を提供することができる。また、本発明によれば、低発熱性及び耐摩耗性に優れたタイヤを提供することができる。

## 請求の範囲

[請求項1] ジエン系ゴムを含有するゴム成分と、下記式（1）で表される化合物と、CTAB吸着比表面積（CTAB）が $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上であるカーボンプラックとを含むことを特徴とする、タイヤ用ゴム組成物。

[化1]



（式中、Aは、アリール基であり、該アリール基は少なくとも2つの極性基を有し、該極性基は同じであっても、異なってもよい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、アシル基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基であり、該置換基は、O、S及びN原子のうち的一种以上を含んでいてもよく、また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、Nと二重結合を形成したCを有する一つの置換基であってもよい。）

[請求項2] 前記式（1）で表される化合物中のAの有する極性基の少なくとも1つが、ヒドロキシル基、アミノ基又はニトロ基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] 前記式（1）で表される化合物中のAの有する極性基の少なくとも1つが、ヒドロキシル基であることを特徴とする、請求項2に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項4] 前記式（1）で表される化合物中のAの有する極性基の少なくとも2つが、ヒドロキシル基であることを特徴とする、請求項3に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項5] 前記式（1）で表される化合物中のAが、フェニル基又はナフチル基であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。

- [請求項6] 前記式(1)で表される化合物中の $R^1$ 及び $R^2$ が、いずれも水素原子であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項7] 前記式(1)で表される化合物の分子量が、200以下であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項8] 前記式(1)で表される化合物の融点が、 $80^{\circ}\text{C}$ 以上、 $250^{\circ}\text{C}$ 未満であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項9] 前記カーボンブラックは、ストークス相当径の分布曲線の最多頻度値(Dst)が、60nm以下であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項10] 前記カーボンブラックは、前記分布曲線における前記Dstのピークの半値幅( $\Delta D50$ )が、60nm以下であることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項11] 前記カーボンブラックは、前記Dstに対する前記 $\Delta D50$ の比( $\Delta D50/Dst$ )が0.95以下であることを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項12] さらにシリカを含むことを特徴とする、請求項1～11のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項13] 前記カーボンブラック及び前記シリカの合計含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、50質量部以上であることを特徴とする、請求項12に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項14] 前記シリカのCTAB吸着比表面積(CTAB)が $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする、請求項12又は13に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項15] シランカップリング剤をさらに含むことを特徴とする、請求項1～14のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項16] グリセリン脂肪酸エステルをさらに含むことを特徴とする、請求項

1～15のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項17] 前記タイヤ用ゴム組成物がタイヤトレッド用ゴム組成物であることを特徴とする、請求項1～16のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項18] 請求項1～17のいずれか1項に記載のタイヤ用ゴム組成物を用いたことを特徴とする、タイヤ。

[請求項19] 重荷重用タイヤであることを特徴とする、請求項18に記載のタイヤ。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/019184

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C08L9/00 (2006.01) i, B60C1/00 (2006.01) i, C08K3/04 (2006.01) i,  
C08K3/36 (2006.01) i, C08K5/10 (2006.01) i, C08K5/25 (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)

Int.Cl. C08L9/00, B60C1/00, C08K3/04, C08K3/36, C08K5/10, C08K5/25

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|  |           |
|--|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2018 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2018 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2018 |

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.     |
|-------------|--|---------------------------|
| X<br>Y<br>A | JP 2009-221262 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 01<br>October 2009, entire text, in particular, claims<br>1-6, paragraphs [0001], [0018], [0028], examples<br>2, 3 (Family: none) | 1-5, 17-19<br>9-19<br>6-8 |
| Y<br>A      | JP 2007-131730 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES,<br>LTD.) 31 May 2007, entire text, in particular,<br>paragraphs [0015], [0019]-[0021] (Family: none)                           | 1-5, 9-19<br>6-8          |
| Y<br>A      | JP 2016-6153 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 14<br>January 2016, claims 1-16, paragraphs [0003]-<br>[0006] (Family: none)  | 12-19<br>1-11             |

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

"I" 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  
13 July 2018 (13.07.2018)

Date of mailing of the international search report  
24 July 2018 (24.07.2018)

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

Authorized officer  
  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/019184

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y<br>A    | JP 11-292834 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 26<br>October 1999, entire text, in particular, claim 1,<br>paragraphs [0007]-[0010], [0024] (Family: none)                                | 1-5, 9-19<br>6-8      |
| A         | JP 2006-290838 A (UENO TECHNOLOGY KK) 26 October<br>2006, paragraph [0004], examples & US 2006/0231589<br>A1 paragraph [0004], examples & EP 1712546 A1 & CN<br>1847218 A             | 1-19                  |
| A         | JP 51-14885 A (ADEKA ARGUS CHEMICAL CO., LTD.) 05<br>February 1976, reference example 4-2 (Family:<br>none)   | 1-19                  |
| A         | JP 51-14886 A (ADEKA ARGUS CHEMICAL CO., LTD.) 05<br>February 1976, reference example 2-4 (Family:<br>none)   | 1-19                  |
| A         | JP 2013-144761 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 25 July<br>2013, paragraph [0029] & US 2014/0329946 A1<br>paragraphs [0142]-[0144] & WO 2013/058390 A1 & EP<br>2770022 A1 & CN 103890074 A | 1-19                  |
| A         | JP 2003-238736 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 27<br>August 2003, paragraph [0012] & US 2005/0176858 A1<br>paragraph [0032] & WO 2003/068857 A1 & EP 1475408<br>A1                        | 1-19                  |
| P, A      | WO 2018/025966 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 08<br>February 2018, claims 1-16, examples (Family:<br>none)  | 1-19                  |
| E, A      | WO 2018/101368 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 07<br>June 2018, claims 1-9, examples (Family: none)  | 1-19                  |

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, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08K5/25(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, C08K3/36, C08K5/10, C08K5/25

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 1971-2018年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2018年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2018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）  
 CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号            |
|-----------------|---|---------------------------|
| X<br>Y<br>A     | JP 2009-221262 A（株式会社ブリヂストン）2009.10.01,<br>全文, 特に, 請求項 1-6, [0001], [0018], [0028], 実施例 2, 3<br>(ファミリーなし) | 1-5, 17-19<br>9-19<br>6-8 |
| Y<br>A          | JP 2007-131730 A（住友ゴム工業株式会社）2007.05.31,<br>全文, 特に, [0015], [0019]-[0021]<br>(ファミリーなし)                     | 1-5, 9-19<br>6-8          |

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   | の日の後に公表された文献   |
| 「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                                | 「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     |
| 「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                        | 「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                     |
| 「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） | 「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 |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」同一パテントファミリー文献   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |  |

|                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| 国際調査を完了した日<br>13.07.2018 | 国際調査報告の発送日<br>24.07.2018 |
|--------------------------|--------------------------|

|  |  |     |         |
|--|--|-----|---------|
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ISA/J P）<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>長岡 真<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | 4 J | 5 2 7 7 |
|--|--|-----|---------|

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号   |
| Y<br>A                | JP 2016-6153 A (株式会社ブリヂストン) 2016. 01. 14,<br>請求項 1-16, [0003]-[0006]<br>(ファミリーなし)   | 12-19<br>1-11    |
| Y<br>A                | JP 11-292834 A (大塚化学株式会社) 1999. 10. 26,<br>全文, 特に, 請求項 1, [0007]-[0010], [0024]<br>(ファミリーなし)  | 1-5, 9-19<br>6-8 |
| A                     | JP 2006-290838 A (株式会社ウエノテクノロジー) 2006. 10. 26,<br>[0004], 実施例<br>& US 2006/0231589 A1 [0004], Examples<br>& EP 1712546 A1 & CN 1847218 A            | 1-19             |
| A                     | JP 51-14885 A (アデカ・アーガス化学株式会社) 1976. 02. 05,<br>参考例 4-2<br>(ファミリーなし)  | 1-19             |
| A                     | JP 51-14886 A (アデカ・アーガス化学株式会社) 1976. 02. 05,<br>参考例 2-4<br>(ファミリーなし)  | 1-19             |
| A                     | JP 2013-144761 A (株式会社ブリヂストン) 2013. 07. 25,<br>[0029]<br>& US 2014/0329946 A1 [0142]-[0144]<br>& WO 2013/058390 A1 & EP 2770022 A1 & CN 103890074 A | 1-19             |
| A                     | JP 2003-238736 A (株式会社ブリヂストン) 2003. 08. 27,<br>[0012]<br>& US 2005/0176858 A1 [0032]<br>& WO 2003/068857 A1 & EP 1475408 A1                         | 1-19             |
| P, A                  | WO 2018/025966 A1 (株式会社ブリヂストン) 2018. 02. 08,<br>請求項 1-16, 実施例<br>(ファミリーなし)  | 1-19             |
| E, A                  | WO 2018/101368 A1 (株式会社ブリヂストン) 2018. 06. 07,<br>請求項 1-9, 実施例<br>(ファミリーなし)   | 1-19             |