

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年7月23日 (23.07.2009)

PCT

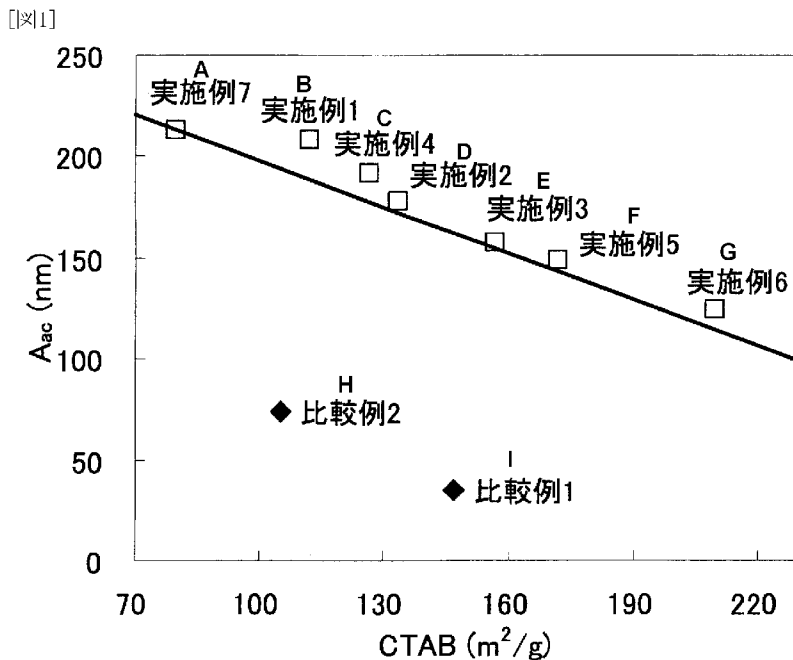
(10) 国際公開番号
WO 2009/091057 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 21/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋1丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/050612
- (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2009年1月19日 (19.01.2009)
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 星野 佑太 (HOSHINO, Yuuta) [JP/JP]; 〒1878531 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). 宮崎 貴子 (MIYAZAKI, Takako) [JP/JP]; 〒1878531 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). 金田 一則 (KANEDA, Kazunori) [JP/JP]; 〒1878531 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).
- (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2008-009419 2008年1月18日 (18.01.2008) JP

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND TIRE

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びタイヤ



- A EXAMPLE 7
- B EXAMPLE 1
- C EXAMPLE 4
- D EXAMPLE 2
- E EXAMPLE 3
- F EXAMPLE 5
- G EXAMPLE 6
- H COMPARATIVE EXAMPLE 2
- I COMPARATIVE EXAMPLE 1

(57) Abstract: Provided are a rubber composition and a tire made with the composition. The rubber composition has satisfactory silica dispersion therein and is suitable for use as a tread rubber member improved in wearing resistance and reduced in heat buildup. The rubber composition contains hydrous silicic acid and is characterized in that the specific surface area as determined based on the adsorption of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) (m^2/g) and the modal diameter of primary aggregates as determined by acoustic particle size distribution analysis (A_{ac}) (nm) satisfy the following relationship. $A_{ac} \geq -0.76 \cdot CTAB + 274$ The ignition loss (loss in mass (%) through 3-hour heating at 750°C) and the heating loss (loss in mass (%) through 2-hour heating at 105°C) preferably satisfy the following relationship. (ignition loss) - (heating loss) ≤ 3

(57) 要約: ゴム組成物へのシリカの分散がよく、耐摩耗

性と低発熱性を共に改善したトレッドゴム部材として好適なゴム組成物及びそれを用いたタイヤを提供する。含水ケイ酸を配合し

[続葉有]

WO 2009/091057 A1



(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,

SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

てなるゴム組成物において、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積 (CTAB) (m^2/g) と音響式粒度分布測定によって求められる一次凝集体の直径の最頻値 A_{a_0} (nm) とが式 $A_{a_0} \geq -0.76 \times (\text{CTAB}) + 274$ を満たすことを特徴とする。さらに灼熱減量 (750°Cで3時間加熱した時の質量減少%) と加熱減量 (105°Cで2時間加熱した時の質量減少%) が式 (灼熱減量) - (加熱減量) ≤ 3 を満たすことが好ましい。

明 細 書

ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤのトレッド用部材として好適なゴム組成物に関し、さらに詳しくは補強用充填剤として特定構造の含水ケイ酸を用いた低発熱性、耐摩耗性が改良された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] 従来、ゴム用補強充填剤としては、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。近年、省資源、省エネルギーの社会的な要請に伴い、自動車の燃料消費節約を目的として、タイヤゴムの低発熱も同時に求められるようになってきた。カーボンブラックの単独使用で低発熱化を図ろうとする場合、カーボンブラックの充填量を減らす、あるいは、粒径の大きいものを使用することが考えられるが、いずれの場合も補強、耐摩耗性、湿潤路面でのグリップ性が低下するのを避けられないことが知られている。一方、低発熱性を向上させるために充填剤としてシリカが知られているが(例えば、特許文献1~4)、シリカはその表面官能基であるシラノール基の水素結合により粒子同士が凝集する傾向にあり、また、シラノール基は親水性を有する-OH基のためにゴム分子とのぬれ性が良くなく、ゴム中へのシリカの分散は悪い。これをよくするためには混練時間を長くする必要がある。また、ゴム中へのシリカの分散が不十分のため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などの欠点を有していた。さらに、シリカ粒子の表面が酸性であることから、ゴム組成物を加硫する際に、加硫促進剤として使用される塩基性物質を吸着し、加硫が十分行われず、弾性率が上がらないという欠点も有していた。

[0003] これらの欠点を改良するために、シランカップリング剤が開発されたが、依然としてシリカの分散は十分なレベルには達しておらず、特に工業的に良好なシリカ粒子の分散を得ることは困難であった。そこで、疎水化剤で表面を処理したシリカを混練してシランカップリング剤の反応を促進することが行われている(特許文献5)。

[0004] また、特許文献6には、疎水性沈降ケイ酸を用いることが開示されているが、完全疎水化処理した沈降ケイ酸を用いているので、シランカップリング剤が反応する表面シラノール基が存在しなくなるため、ゴムの補強が十分にとれないという欠点があった。さらに、低発熱性を高めるため、シリカを大粒径化することが行われているが、大粒径化することでシリカの比表面積が低下し、補強性が悪くなる。特許文献7には、特殊形状のシリカを用いることが開示されているが、ゴム組成物の低発熱性、耐摩耗性が十分ではない。

特許文献1:特開平6-248116号公報

特許文献2:特開平7-70369号公報

特許文献3:特開平8-245838号公報

特許文献4:特開平3-252431号公報

特許文献5:特開平6-248116号公報

特許文献6:特開平6-157825号公報

特許文献7:特開2006-37046号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、ゴム組成物への含水ケイ酸の分散を改良し、耐摩耗性と低発熱性を共に改善したトレッドゴム部材として好適な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

[0006] 本発明者らは、含水ケイ酸含有ゴム組成物において、含水ケイ酸に特定構造を持たせることで、低発熱性が得られる一方、ゴム組成物の耐摩耗性、補強性が改善されることを見出し本発明を完成した。

[0007] 本発明のゴム組成物は、天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムに構造的な含水ケイ酸、特定構造のシランカップリング剤、カーボンブラックを配合混練してなるゴム組成物である。

[0008] 本発明で使用する含水ケイ酸は、次のような指標で表すことができる構造(一次凝集)を持つことが特徴である。

即ち、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(CTAB) (m^2/g)と音響式粒度分布測定によって求められる一次凝集体の直径(nm)の最頻値 A_{ac} とが下記式(I)

$$A_{ac} \geq -0.76 \times (\text{CTAB}) + 274 \dots \text{(I)}$$

を満たし、さらに灼熱減量(750°Cで3時間加熱した時の質量減少%)と加熱減量(105°Cで2時間加熱した時の質量減少%)とが下記式(II)

$$(\text{灼熱減量}) - (\text{加熱減量}) \leq 3 \dots \text{(II)}$$

を満たすことが好ましく、このような含水ケイ酸を含有するゴム組成物は、低発熱性と耐摩耗性が両立できる。

[0009] 本発明で使用する含水ケイ酸は、ケイ酸ナトリウム等のケイ酸アルカリ塩水溶液を硫酸等の鉱酸で中和することにより含水ケイ酸を析出、沈殿させる方法、いわゆる沈殿法含水ケイ酸の製造方法に準じた方法により得られる。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、低発熱性に優れたゴム組成物が得られ、これをタイヤトレッド部材として用いるとき、従来二律背反事象であった低発熱性と耐摩耗性が共に優れ、低燃費で省エネルギーに大きく寄与することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]は、実施例、比較例で使用した含水ケイ酸のCTABと A_{ac} の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のゴム組成物に用いられるゴム成分は、天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムである。ジエン系合成ゴムの具体例は、合成ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等が挙げられる。これらのゴム成分は、単独でも2種以上混合して用いてもよい。

[0013] 本発明で用いる構造的な含水ケイ酸は、シリカやカーボンブラックなどで一般に測定されている方法で測定した特性値が、次のよう関係を満たすことで確認できる。

[0014] 即ち、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(CTAB) (m^2/g)と音響式粒度分布測定によって求められる一次凝集体の数の最頻値の直径 A_{ac} (nm)とが

下記式(I)

$$A_{ac} \geq -0.76 \times (\text{CTAB}) + 274 \dots \text{(I)}$$

を満たし、好ましくは灼熱減量(750°Cで3時間加熱した時の質量減少%)と加熱減量(105°Cで2時間加熱した時の質量減少%)とが下記式(II)

$$(\text{灼熱減量}) - (\text{加熱減量}) \leq 3 \dots \text{(II)}$$

を満たす含水ケイ酸である。

[0015] セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(CTAB)は、含水ケイ酸表面に対するセチルトリメチルアンモニウムブロミドの吸着量から算出した含水ケイ酸の比表面積(m^2/g)である。

CTABの測定は、ASTM D3765-92記載の方法に準拠して行うことができる。ASTM D3765-92記載の方法は、カーボンブラックのCTABを測定する方法であるので、若干の修正を加える。即ち、カーボンブラックの標準品を使用せず、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(以下、CE-TRABと略記する)標準液を調製し、これによって含水ケイ酸OT(ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム)溶液の標定を行い、含水ケイ酸表面に対するCE-TRAB1分子当たりの吸着断面積を 0.35nm^2 としてCE-TRABの吸着量から、比表面積を算出する。

[0016] 本発明で用いる含水ケイ酸は、CTABが $50 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ であることが望ましい。CTABが $50\text{m}^2/\text{g}$ 未満であるとゴム組成物の貯蔵弾性率が著しく低下し、 $250\text{m}^2/\text{g}$ より大きいと未加硫時のゴム組成物の粘度が上昇するおそれがある。

[0017] 含水ケイ酸の粒子径として、音響式粒度分布測定装置によって測定した径(音響式粒度分布径)が構造的な発達の指標になる。含水ケイ酸の粒子は、微粒径の粒子が一次凝集したものと、僅かに二次凝集しているものも含んでいる。

音響式粒度分布測定装置による測定は、含水ケイ酸の0.01M KCl水溶液を超音波で5分間分散処理し、泡を除去して二次凝集体を破壊した後、測定する。含水ケイ酸の一次凝集体の粒径と粒子数の分布が得られ、このうち、最も頻度が多く現われた粒子の直径を A_{ac} (nm)とすると、

$$A_{ac} \geq -0.76 \times (\text{CTAB}) + 274 \dots \text{(I)}$$

を満足するとき、ゴム組成物の低発熱性と耐摩耗性が共に改善される。 A_{ac} が、この条件を満たさない時、低発熱性と耐摩耗性のどちらか又は両方が低下する。さらに、 A_{ac} は、 $1 \mu m$ 以下であることが好ましい。 $1 \mu m$ より大きいと含水ケイ酸が破壊核となり、ゴム組成物の力学的特性が損なわれる虞がある。

[0018] さらに、本発明で用いる含水ケイ酸を加熱した時の質量の減少(%)と灼熱した時の質量減少(%)の差が、

$$(\text{灼熱減量}) - (\text{加熱減量}) \leq 3 \cdots \text{(II)}$$

であることが好ましい。

加熱減量及び灼熱減量は、JIS K6220-1ゴム用配合剤の試験方法に準じて行い、加熱減量は通常 $105 \pm 2^\circ C$ で2時間加熱した時の質量の減少%、灼熱減量は通常 $750 \pm 25^\circ C$ で3時間強熱した時の質量の減少%である。

[0019] 本発明で用いる含水ケイ酸の使用量は、好ましくはゴム成分100質量部に対して、10~150質量部である。

[0020] 本発明で使用する含水ケイ酸は、沈殿法含水ケイ酸の製造方法に準じて製造される。例えば、予め一定量の温水を張り込んだ反応容器中に、pH、温度を制御しながらケイ酸ナトリウムおよび硫酸を入れ、一定時間して含水ケイ酸スラリーを得る。

続いて、該含水ケイ酸スラリーをフィルタープレス等のケーキ洗浄が可能なる過機により濾別、洗浄して副生電解質を除去した後、得られた含水ケイ酸ケーキをスラリー化し、噴霧乾燥機等の乾燥機を用いて乾燥し製造される。

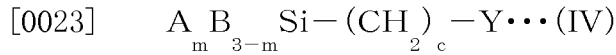
[0021] 本発明では、シランカップリング剤を用いることが好ましい。シランカップリング剤は含水ケイ酸表面に残存するシラノール基とゴム成分ポリマーと反応して、含水ケイ酸とゴムとの結合橋として作用し補強相を形成する。

本発明で用いられるシランカップリング剤は、好ましくは下記一般式で表される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種である。

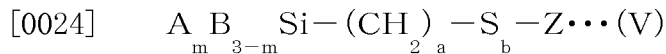
[0022] $A \text{---} B \text{---} Si \text{---} (CH_2)_{2a} \text{---} S \text{---} (CH_2)_{2a} \text{---} Si \text{---} A \text{---} B \text{---} \cdots \text{(III)}$

[式中、Aは $C_n H_{2n+1} O$ (nは1~3の整数)又は塩素原子であり、Bは炭素数1~3のアルキル基であり、mは1~3の整数、aは1~9の整数、bは1以上の整数で分布を有していてもよい。但し、mが1の時、2つのBは同一でも異なってもよく、mが2又は3の時

、2つ又は3つのAは同一でも異なってもよい。]



[式中、Aは $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{O}$ (nは1~3の整数) 又は塩素原子であり、Bは炭素数1~3のアルキル基であり、Yはメルカプト基、ビニル基、アミノ基、グリシドキシ基又はエポキシ基であり、mは1~3の整数、cは0~9の整数である。但し、mが1の時、2つのBは同一でも異なってもよく、mが2又は3の時、2つ又は3つのAは同一でも異なってもよい。]



[式中、Aは $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{O}$ (nは1~3の整数) 又は塩素原子であり、Bは炭素数1~3のアルキル基であり、Zはベンゾチアゾリル基、N, N-ジメチルチオカルバモイル基又はメタクリロイル基であり、mは1~3の整数、aは1~9の整数、bは1以上の整数で分布を有していてもよい。但し、mが1の時、2つのBは同一でも異なってもよく、mが2又は3の時、2つ又は3つのAは同一でも異なってもよい。]

[0025] 具体的には、一般式(III)で表されるシランカップリング剤としては、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-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス-(3-メチルジメ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エチル)テトラスルフィド、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス-(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、

[0026] 一般式(IV)で表されるシランカップリング剤としては、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、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、

[0027] 一般式(V)で表されるシランカップリング剤としては、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-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリロイルモノスルフィドが挙げられる。

[0028] シランカップリング剤の使用量は、含水ケイ酸の量に対して、1～20質量%が好ましい。使用量が1質量%未満では、十分なカップリング効果が得られないことがあり、20質量%を超えると、ポリマーのゲル化を引き起こすことがある。

[0029] 本発明のゴム組成物では、含水ケイ酸と共にカーボンブラックを補強用充填剤として用いることができる。カーボンブラックを配合することによって、ゴム組成物の耐摩耗性を向上することができる。

カーボンブラックの使用量は、好ましくはゴム成分100質量部に対して80質量部以下で、カーボンブラックと含水ケイ酸を合わせた総配合量が120質量部以下であることが好ましい。総配合量をゴム成分100質量部に対して120質量部以下とすることで、低発熱性及び耐摩耗性を十分に向上させることができる。

[0030] 本発明のゴム組成物には、必要に応じて、ゴム工業で通常使用される配合剤、例えば、他の補強性充填剤、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤等を適宜配合することができる。

[0031] 本発明のゴム組成物は、ロール等の開放式混練機やバンバリーミキサー等の密閉式混練機等を用いて混練することにより得られ、成形加工後に加硫を行い、各種ゴム製品に適用可能である。

[0032] 本発明のタイヤは、上記ゴム組成物をトレッド部材に適用することを特徴とする。該ゴム組成物をトレッド部材に用いたタイヤは、ゴム組成物が低発熱性であるため転がり抵抗が低く、耐摩耗性に優れている。本発明のタイヤに充填する気体としては、通常の又は酸素分圧を変えた空気、又は窒素等の不活性ガスも使用できる。

実施例

[0033] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

以下の実施例、比較例において、含水ケイ酸の物性及びゴム組成物の低発熱性、耐摩耗性を下記の方法により測定、評価した。

[0034] 含水ケイ酸の物性

(1) 音響式粒度分布径の測定

各含水ケイ酸の0.01M KCl水溶液を超音波で5分間分散処理し、泡を除去した

後、超音波式粒度分布測定装置DT1200(Dispersion Technology社製)を用いて、含水ケイ酸の1次凝集体の直径の最頻値 A_{ac} (nm)を測定した。

[0035] (2)CTABの測定

ASTM D3765-92記載の方法に準拠して実施した。ASTM D3765-92記載の方法は、カーボンブラックのCTABを測定する方法であるので、若干の修正を加えた。すなわち、カーボンブラックの標準品であるIRB # 3(83.0 m^2/g)を使用せず、別途セチルトリメチルアンモニウムブロミド(以下、CE-TRABと略記する)標準液を調製し、これによって含水ケイ酸OT(ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム)溶液の標定を行い、含水ケイ酸表面に対するCE-TRAB1分子当たりの吸着断面積を0.35 nm^2 としてCE-TRABの吸着量から、比表面積(m^2/g)を算出した。これは、カーボンブラックと含水ケイ酸とでは表面が異なるので、同一表面積でもCE-TRABの吸着量に違いがあると考えられるからである。

[0036] (3)加熱減量及び灼熱減量の測定

含水ケイ酸サンプルを秤量し、加熱減量の場合は $105 \pm 2^\circ C$ でサンプルを2時間加熱し、灼熱減量の場合は $750 \pm 25^\circ C$ でサンプルを3時間加熱した後、質量を測定し、加熱前のサンプル質量との差を加熱前の質量に対して%で表した。

[0037] (4)低発熱性

粘弾性スペクトロメーター(東洋精機株式会社製)を使用し、温度 $60^\circ C$ 、歪1%、周波数50Hzで $\tan \delta$ を測定した。比較例1の値を100として指数で表示した。この数値が大きい程、低発熱性に優れる。

[0038] (5)耐摩耗性

ランボーン型摩耗試験機を用い、JIS K6264に従い、室温におけるスリップ率60%の摩耗量を測定し、摩耗量の逆数を比較例1を100として指数で表示した。この数値が大きい程、耐摩耗性が良好である。

[0039] 含水ケイ酸の製造

製造例A

攪拌機を備えた容量180Lのジャケット付ステンレス製反応槽に、水93Lとケイ酸ナトリウム水溶液(SiO_2 160 g/L 、 SiO_2/Na_2O モル比3.3)0.6Lを入れ $96^\circ C$ に加

熱した。得られた溶液中の Na_2O 濃度は、 0.005mol/L であった。

この溶液の温度を 96°C に維持しながら、上記と同じケイ酸ナトリウム水溶液を 540ml/分 、硫酸(18mol/L)を 24ml/分 の流量で同時に滴下した。流量を調整しながら、反応溶液中の Na_2O 濃度を $0.00\sim 0.01\text{mol/L}$ の範囲に維持して中和反応を行なった。反応途中から白濁をはじめ、47分目に粘度が上昇してゲル状溶液となった。さらに添加を続けて90分で反応を停止した。反応停止後、反応液温度を 96°C に30分間維持した。生じた溶液中のシリカ濃度は 55g/L であった。引き続き、上記濃度の硫酸を溶液のpHが3になるまで添加してケイ酸スラリーを得た。得られたケイ酸スラリーをフィルタープレスで濾過、水洗を行なって湿潤ケーキを得た。次いで、湿潤ケーキを乳化装置を用いてスラリーとして、噴霧式乾燥機で乾燥して湿式法含水ケイ酸Aを得た。

[0040] 製造例B

製造例Aと同じ容器および原料を使用し、水 93L とケイ酸ナトリウム水溶液 0.6L を入れ、 90°C に加熱した。得られた溶液中の Na_2O 濃度は 0.005mol/L であった。

この溶液の温度を 90°C に維持しながら、上記と同じケイ酸ナトリウム水溶液を 540ml/分 、硫酸(18mol/L)を 24ml/分 の流量で同時に滴下した。流量を調整しながら、反応溶液中の Na_2O 濃度を $0.00\sim 0.01\text{mol/L}$ の範囲に維持して中和反応を行なった。反応途中から白濁をはじめ、47分目に粘度が上昇してゲル状溶液となった。さらに添加を続けて90分で反応を停止した。反応停止後、反応液温度を 90°C に30分間維持した。生じた溶液中のシリカ濃度は 55g/L であった。引き続き、上記濃度の硫酸を溶液のpHが3になるまで添加してケイ酸スラリーを得た。以下製造例Aと同様な方法で湿式法含水ケイ酸Bを得た。

[0041] 製造例C

製造例Aと同じ容器および原料を使用し、水 93L とケイ酸ナトリウム水溶液 0.6L を入れ、 84°C に加熱した。得られた溶液中の Na_2O 濃度は 0.005mol/L であった。

この溶液の温度を 84°C に維持しながら、上記と同じケイ酸ナトリウム水溶液を 540ml/分 、硫酸(18mol/L)を 24ml/分 の流量で同時に滴下した。流量を調整しながら、反応溶液中の Na_2O 濃度を $0.00\sim 0.01\text{mol/L}$ の範囲に維持して中和反応

を行なった。反応途中から白濁をはじめ、48分目に粘度が上昇してゲル状溶液となった。さらに添加を続けて90分で反応を停止した。反応停止後、反応液温度を84°Cに30分間維持した。生じた溶液中のシリカ濃度は55g/Lであった。引き続いて、上記濃度の硫酸を溶液のpHが3になるまで添加してケイ酸スラリーを得た。以下製造例Aと同様な方法で湿式法含水ケイ酸Cを得た。

[0042] 製造例D

製造例Aと同じ容器および原料を使用し、水93Lとケイ酸ナトリウム水溶液0.6Lを入れ、90°Cに加熱した。得られた溶液中の Na_2O 濃度は0.005mol/Lであった。

この溶液の温度を90°Cに維持しながら、上記と同じケイ酸ナトリウム水溶液を540ml/分、硫酸(18mol/L)を24ml/分の流量で同時に滴下した。流量を調整しながら、反応溶液中の Na_2O 濃度を0.00~0.01mol/Lの範囲に維持して中和反応を行なった。反応途中から白濁をはじめ、47分目に粘度が上昇してゲル状溶液となった。さらに添加を続けて90分で反応を停止した。反応停止後、反応液温度を90°Cに60分間維持した。生じた溶液中のシリカ濃度は55g/Lであった。引き続いて、上記濃度の硫酸を溶液のpHが3になるまで添加してケイ酸スラリーを得た。以下製造例Aと同様な方法で湿式法含水ケイ酸Dを得た。

[0043] 製造例E

製造例Aと同じ容器および原料を使用し、水93Lとケイ酸ナトリウム水溶液0.6Lを入れ、78°Cに加熱した。得られた溶液中の Na_2O 濃度は0.005mol/Lであった。

この溶液の温度を78°Cに維持しながら、上記と同じケイ酸ナトリウム水溶液を540ml/分、硫酸(18mol/L)を24ml/分の流量で同時に滴下した。流量を調整しながら、反応溶液中の Na_2O 濃度を0.00~0.01mol/Lの範囲に維持して中和反応を行なった。反応途中から白濁をはじめ、49分目に粘度が上昇してゲル状溶液となった。さらに添加を続けて90分で反応を停止した。反応停止後、反応液温度を78°Cに60分間維持した。生じた溶液中のシリカ濃度は55g/Lであった。引き続いて、上記濃度の硫酸を溶液のpHが3になるまで添加してケイ酸スラリーを得た。以下製造例Aと同様な方法で湿式法含水ケイ酸Eを得た。

[0044] 製造例F

製造例Aと同じ容器および原料を使用し、水93Lとケイ酸ナトリウム水溶液0.6Lを入れ、65°Cに加熱した。得られた溶液中の Na_2O 濃度は0.005mol/Lであった。

この溶液の温度を65°Cに維持しながら、上記と同じケイ酸ナトリウム水溶液を540ml/分、硫酸(18mol/L)を24ml/分の流量で同時に滴下した。流量を調整しながら、反応溶液中の Na_2O 濃度を0.00~0.01mol/Lの範囲に維持して中和反応を行なった。反応途中から反応溶液は白濁をはじめ、50分目に粘度が上昇してゲル状溶液となった。さらに添加を続けて90分で反応を停止した。反応停止後、反応液温度を65°Cに60分間維持した。生じた溶液中のシリカ濃度は55g/Lであった。引き続き、上記濃度の硫酸を溶液のpHが3になるまで添加してケイ酸スラリーを得た。以下製造例Aと同様な方法で湿式法含水ケイ酸Fを得た。

[0045] 製造例G

製造例Aと同じ容器および原料を使用し、水86Lとケイ酸ナトリウム水溶液0.5Lを入れ、96°Cに加熱した。得られた溶液中の Na_2O 濃度は0.005mol/Lであった。

この溶液の温度を96°Cに維持しながら、上記と同じケイ酸ナトリウム水溶液を615ml/分、硫酸(18mol/L)を27ml/分の流量で同時に滴下した。流量を調整しながら、反応溶液中の Na_2O 濃度を0.00~0.01mol/Lの範囲に維持して中和反応を行なった。反応途中から反応溶液は白濁をはじめ、40分目に粘度が上昇してゲル状溶液となった。さらに添加を続けて90分で反応を停止した。反応停止後、反応液温度を96°Cに30分間維持した。生じた溶液中のシリカ濃度は62g/Lであった。引き続き、上記濃度の硫酸を溶液のpHが3になるまで添加してケイ酸スラリーを得た。以下製造例Aと同様な方法で湿式法含水ケイ酸Gを得た。

[0046] 実施例1~7及び比較例1~2

実施例1~7においては、それぞれ製造例A~Gで製造した含水ケイ酸A~Gを、比較例1においては東ソー・シリカ社製Nipsil AQを、比較例2ではDegussa社製ULTRASIL VN2を使用し、表1に示す種類と量のゴム成分及び配合剤をからなるゴム組成物を常法により調製した。

各実施例、比較例において使用した含水ケイ酸の物性及び加硫ゴムの物性は表2に示した。

[0047] [表1]

配合組成	質量部
SBR*1	96.25
BR*2	30
カーボンブラック*3	15
含水ケイ酸*4	65
有機珪素*5	5.2
ステアリン酸	2
老化防止剤6C*6	1.5
亜鉛華	3
加硫促進剤DPG*7	0.5
加硫促進剤NS*8	1
硫黄	1.5

注

- 1) SBR # 120 [JSR社製] ゴム成分100質量部に対して37.5質量部のアロマ油で油展
- 2) BR 150L [宇部興産製]
- 3) シーストKH(N339) [東海カーボン社製]
- 4) 含水ケイ酸の製造例A~Gに記載
- 5) シランカップリング剤Si75 [Degussa社製]
- 6) 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
- 7) ジフェニルグアニジン
- 8) N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

[0048] [表2]

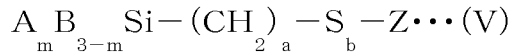
含水ケイ酸の種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
	A	B	C	D	E	F	G	NipsilAQ	ULTRASIL
C T A B (m ² /g)	112	134	157	127	172	210	80	147	105
粒度分布径 A ₀ (nm)	208	178	158	192	149	125	213	35	74
-0.76×CTAB+274	189	172	155	177	143	114	212	162	194
灼熱減量-加熱減量(質量%)	2.6	2.6	2.1	2.2	2.9	2.9	2.8	2.3	3.3
低発熱性(指数)	125	116	113	118	117	111	128	100	117
耐摩耗性(指数)	112	109	109	114	116	123	101	100	85

[0049] 図1に実施例、比較例で使用した含水ケイ酸のCTABと音響式粒度分布径 A_{ac} の関係をグラフで示す。実施例で用いた含水ケイ酸は、 A_{ac} が $Y(A_{ac}) = -0.76 \times (CTAB) + 274$ の直線より上にあつて、前記の式(I)を満たしているのに対して、比較例で使用した含水ケイ酸は、 A_{ac} が小さいことが分かる。また、表2から実施例の含水ケイ酸は、灼熱減量と加熱減量の差が前記式(II)をも満たしている。

これらの含水ケイ酸を使用することで低発熱性と耐摩耗性がバランスよく向上したゴム組成物が得られた。

ルキル基であり、Yはメルカプト基、ビニル基、アミノ基、グリシドキシ基又はエポキシ基であり、mは1～3の整数、cは0～9の整数である。但し、mが1の時、2つのBは同一でも異なってもよく、mが2又は3の時、2つ又は3つのAは同一でも異なってもよい。]

および下記一般式(V)で表される化合物:

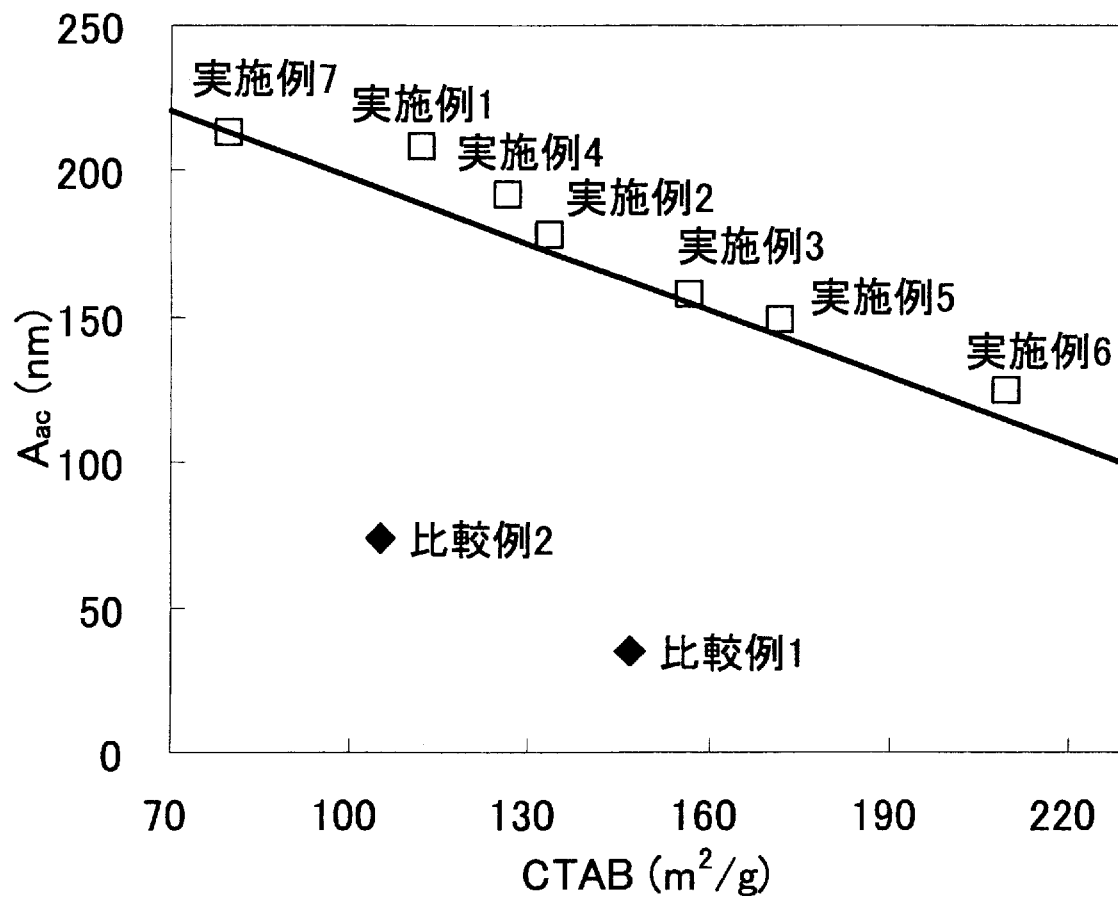


[式中、Aは $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{O}$ (nは1～3の整数)又は塩素原子であり、Bは炭素数1～3のアルキル基であり、Zはベンゾチアゾリル基、N, N-ジメチルチオカルバモイル基又はメタクリロイル基であり、mは1～3の整数、aは1～9の整数、bは1以上の整数で分布を有していてもよい。但し、mが1の時、2つのBは同一でも異なってもよく、mが2又は3の時、2つ又は3つのAは同一でも異なってもよい。]

からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項6に記載のゴム組成物。

- [8] 補強用充填剤としてカーボンブラックをゴム成分100質量部に対して80質量部以下含有し、カーボンブラックと含水ケイ酸との総配合量が120質量部以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のゴム組成物。
- [9] 請求項1～8のいずれかに記載のゴム組成物をタイヤのゴム部材のいずれかに適用したタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/050612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L21/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/54(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)
C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B60C1/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 2005-500420 A (Societe de Technologie Michelin), 06 January, 2005 (06.01.05), Claims; Par. Nos. [0004], [0010], [0018], [0042] to [0044]; examples & US 2005/0004297 A1 & EP 1423459 A & WO 2003/016387 A1 & DE 60225300 D & BR 211898 A & CN 1541245 A & AT 387471 T	1, 3-9 2
Y A	JP 2007-138069 A (Bridgestone Corp.), 07 June, 2007 (07.06.07), Claims; Par. Nos. [0005], [0017], [0020]; examples (Family: none)	2 1, 3-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 April, 2009 (07.04.09)	Date of mailing of the international search report 21 April, 2009 (21.04.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/050612

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 2003-155383 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 27 May, 2003 (27.05.03), Claims; Par. Nos. [0007], [0033]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 11-124474 A (Compagnie Generale des Etablissements Michelin-Michelin et Co.), 11 May, 1999 (11.05.99), Full text & US 6191205 B1 & EP 881252 A1 & EP 1186629 A2 & DE 69833279 D & DE 69833279 T & FR 2763593 A & AU 6806998 A & CA 2238393 A & AU 737043 B & CN 1219552 A & CN 1431245 A & AU 6806998 A1	1-9
A	JP 2005-500238 A (Rhodia Chimie), 06 January, 2005 (06.01.05), Full text & US 2005/0032965 A1 & EP 1419106 A & WO 2003/016215 A1 & BR 211703 A & CA 2457769 A & TW 247725 B & CN 1541186 A & RU 2270167 C	1-9
A	JP 10-182878 A (Bridgestone Corp.), 07 July, 1998 (07.07.98), Full text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08L21/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/54(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. C08L1/00 - 101/16, C08K3/00 - 13/08, B60C1/00

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 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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	JP 2005-500420 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン)	1, 3-9
Y	2005.01.06, 特許請求の範囲, 【0004】, 【0010】, 【0018】, 【0042】 - 【0044】, 実施例 & US 2005/0004297 A1 & EP 1423459 A & WO 2003/016387 A1 & DE 60225300 D & BR 211898 A & CN 1541245 A & AT 387471 T	2

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07.04.2009	国際調査報告の発送日 21.04.2009
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) 中村 浩 (NAKAMURA, Hiroshi) 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-138069 A (株式会社ブリヂストン) 2007.06.07, 特許請求の範囲, 【0005】, 【0017】, 【0020】, 実施例 (ファミリーなし)	2
A		1, 3-9
A	JP 2003-155383 A (東洋ゴム工業株式会社) 2003.05.27, 特許請求の範囲, 【0007】, 【0033】, 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 11-124474 A (コンパニー ゼネラル デ エタブリッスマン ミシュラン-ミシュラン エ コムパニー) 1999.05.11, 文献全体 & US 6191205 B1 & EP 881252 A1 & EP 1186629 A2 & DE 69833279 D & DE 69833279 T & FR 2763593 A & AU 6806998 A & CA 2238393 A & AU 737043 B & CN 1219552 A & CN 1431245 A & AU 6806998 A1	1-9
A	JP 2005-500238 A (ロディア・シミ) 2005.01.06, 文献全体 & US 2005/0032965 A1 & EP 1419106 A & WO 2003/016215 A1 & BR 211703 A & CA 2457769 A & TW 247725 B & CN 1541186 A & RU 2270167 C	1-9
A	JP 10-182878 A (株式会社ブリヂストン) 1998.07.07, 文献全体 (ファミリーなし)	1-9