

(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
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



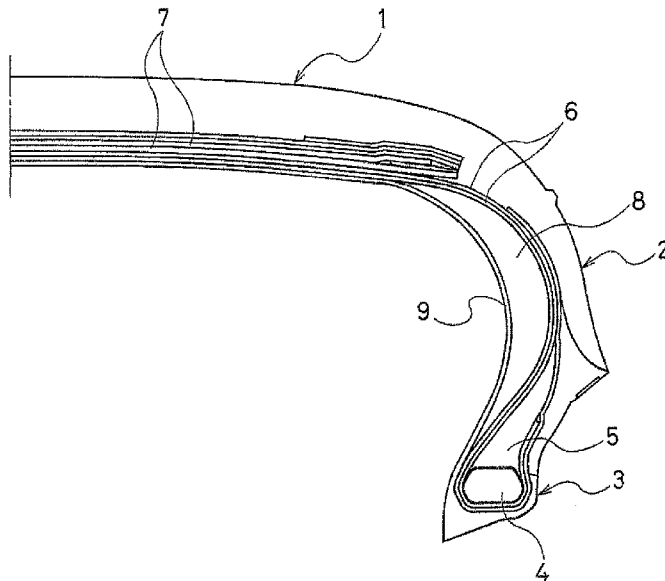
(10) 国際公開番号

WO 2014/069358 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)
B60C 17/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078952
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 25 日(25.10.2013)
- (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 2012-239194 2012 年 10 月 30 日(30.10.2012) 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 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 亀田 慶寛 (KAMEDA, Yoshihiro); 〒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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR RUN-FLAT TIRE

(54) 発明の名称: ランフラットタイヤ用ゴム組成物



(57) Abstract: Provided is a rubber composition for a run-flat tire made to improve the ride comfort and steering stability during normal travel over the conventional level while reducing rolling resistance when a tire is made by adding carbon black having controlled colloidal properties. A rubber composition for a tire in which is added 20-100 parts by weight of reinforcing filler per 100 parts by weight of diene rubber containing 10-80 wt% butadiene rubber and 10-40 wt% natural rubber, the composition characterized in that the reinforcing filler contains 50 wt% or more carbon black, the mode diameter (Dst) in the mass distribution curve of the Stokes diameter of aggregates of the carbon black is 145 nm or higher, the nitrogen adsorption specific surface area (N_2SA) is 45-70 m^2/g , and the ratio (N_2SA/IA) of the nitrogen adsorption specific surface area (N_2SA) to the iodine adsorption (IA) (unit: mg/g) is 1.00-1.40.

(57) 要約: コロイダル特性を制御したカーボンブラックを配合してタイヤにしたときの転がり抵抗を小さくしながら、通常走行時の乗心地性及び操縦安定性を従来レベル以上に向上するようにしたランフラットタイヤ用ゴム組成物を提供する。

る。ブタジエンゴムを 10~80 重量%、天然ゴムを 10~40 重量%含むジエン系ゴム 100 重量部に
対し、補強性充填剤を 20~100 重量部配合したタイヤ用ゴム組成物であって、前記補強性充填剤が
カーボンブラックを 50 重量%以上含有し、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} が 145 nm 以上、窒素吸着比表面積 N_2SA が 45~70 m^2/g 、沃素吸着
量 IA (単位 mg/g) に対する前記窒素吸着比表面積 N_2SA の比 N_2SA/IA が 1.00~1.40
であることを特徴とするランフラットタイヤ用ゴム組成物。

WO 2014/069358 A1

明 細 書

発明の名称：ランフラットタイヤ用ゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、コロイダル特性を制御したカーボンブラックを配合してタイヤにしたときの転がり抵抗を小さくしながら、通常走行時の乗心地性及び操縦安定性を従来レベル以上に向上するようにしたランフラットタイヤ用ゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、ランフラット走行性能を有する空気入りタイヤとして、サイドウォール部に断面三日月状の硬質ゴムからなるサイドゴム補強層を設け、このサイドゴム補強層の剛性に基づいてパンクして空気圧が低くなっても一定の走行距離を確保するようにすることが行われている（例えば、特許文献1参照）。このサイドゴム補強層は、ランフラット走行時の発熱を抑制し剛性を高いレベルで確保するため、低発熱性かつ高剛性であることが求められている。

[0003] また、地球環境問題への関心の高まりに伴い、通常走行時の燃費性能を向上することも強く求められている。燃費性能を向上するためには走行時の発熱を抑制し、タイヤの転がり抵抗を低減することが必要である。この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え、タイヤにしたときの転がり抵抗を小さく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。

[0004] ゴム組成物の $\tan \delta$ （60℃）を小さくする方法として、特許文献2は変性ブタジエンを含むゴム成分にシリカ及びシランカップリング剤を配合することを提案している。しかし近年の転がり抵抗を更に低減する要望や、低転がり抵抗と通常走行時の乗心地性及び操縦安定性とを高次にバランスさせる要望が強く、シリカ配合系だけでなくカーボンブラックからも上述した性

能を向上させることが望まれている。

[0005] カーボンブラックによりゴム組成物の $\tan \delta$ (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比表面積を大きくしたり、アグリゲート（凝集体）のサイズを小さくしたり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、タイヤにしたときの乗心地性や操縦安定性が低下するという問題がある。

[0006] このため特許文献3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、ゴム組成物の低発熱性と通常走行時の乗心地性及び操縦安定性とを両立する効果が必ずしも十分ではなく更なる改良が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2004-268714号公報

特許文献2：日本国特開2010-132872号公報

特許文献3：日本国特表2004-519552号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、コロイダル特性を制御したカーボンブラックを配合してタイヤにしたときの転がり抵抗を小さくしながら、通常走行時の乗心地性及び操縦安定性を従来レベル以上に向上するようにしたランフラット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

[0009] 上記目的を達成する本発明のランフラットタイヤ用ゴム組成物は、ブタジエンゴムを10～80重量%、天然ゴムを10～40重量%含むジエン系ゴ

ム 100 重量部に対し、補強性充填剤を 20～100 重量部配合したタイヤ用ゴム組成物であって、前記補強性充填剤がカーボンブラックを 50 重量%以上含有し、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} が 145 nm 以上、窒素吸着比表面積 N_2SA が 45～70 m^2/g 、沃素吸着量 IA (単位 mg/g) に対する前記窒素吸着比表面積 N_2SA の比 N_2SA/IA が 1.00～1.40 であることを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明のタイヤ用ゴム組成物は、ブタジエンゴムを 10～80 重量%、天然ゴムを 10～40 重量%含むジエン系ゴム 100 重量部に対し、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モード径 D_{st} が 145 nm 以上、窒素吸着比表面積 N_2SA が 45～70 m^2/g 、沃素吸着量 IA (単位 mg/g) に対する窒素吸着比表面積 N_2SA の比 N_2SA/IA が 1.00～1.40 であるカーボンブラックを 50 重量%以上含有する補強性充填剤を 20～100 重量部配合するようにしたので、ゴム組成物の $\tan \delta$ (60℃) を小さくしタイヤにしたときの転がり抵抗を小さくしながら、通常走行時の乗心地性及び操縦安定性を従来レベル以上に向上することができ。

[0011] 前記カーボンブラックの DBP 吸収量は、100～160 $ml/100g$ であることが好ましい。

[0012] 前記カーボンブラックのストークス径のモード径 D_{st} の上限としては、 N_2SA が 55 m^2/g 以下のとき D_{st} が 180 nm 以下であり、 N_2SA が 55 m^2/g を超えるとき D_{st} が下記の式 (1) の関係を満たすことが好ましい。

$$D_{st} < 1979 \times (N_2SA)^{-0.61} \quad (1)$$

(式中、 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) である。)

[0013] 前記ブタジエンゴムとして、シンジオタクチック 1, 2-ポリブタジエン

成分を含むブタジエンゴムを、前記ジエン系ゴム中10～40重量%含有することが好ましく、ゴム組成物の補強性をより高くすることができる。

- [0014] 本発明のランフラットタイヤ用ゴム組成物で空気入りタイヤの左右のサイドウォール部に断面三日月形のゴム補強層を配置したランフラットタイヤは、通常の走行時に転がり抵抗を小さくし燃費性能を改良しながら、通常走行時の乗心地性及び操縦安定性を従来レベル以上に向上することができる。またランフラット走行時には、ランフラット走行性能に優れると共に、サイドウォール部の断面三日月形のサイドゴム補強層の発熱が抑制されるため耐久性性能にも優れる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]図1は本発明のランフラットタイヤ用ゴム組成物を用いたランフラット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。

発明を実施するための形態

- [0016] 本発明のランフラットタイヤ用ゴム組成物を適用するタイヤとしては、左右のサイドウォール部に断面三日月形のゴム補強層を配置したサイド補強方式のランフラットタイヤが挙げられる。図1は、サイド補強方式のランフラットタイヤの一例を示すタイヤ子午線方向の半断面図である。

- [0017] 図1において、ランフラットタイヤは、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、その内側に2プライのカーカス6が左右一対のビードコア4、4間に、ビードコア4及びビードフィラー5を包み込むように内側から外側に折り返されるように装架され、トレッド部1のカーカス6の外周側に、複数プライ（図では2プライ）からなるベルト層7がタイヤ1周にわたって配置されたラジアル構造になっている。タイヤの最内周側には、インナーライナー層9が配置されている。また、左右のサイドウォール部2、2には、それぞれカーカス6の内側に断面三日月状のゴム補強層8、8が内挿されている。なお、このサイドゴム補強層を内挿する位置は図示の例に限定されるものではなく、2枚のカーカス6の間に内挿するものであってもよい。

- [0018] 本発明のランフラットタイヤ用ゴム組成物は、断面三日月状のゴム補強層 8 に好適に使用することができる。
- [0019] 本発明のランフラットタイヤ用ゴム組成物において、ジエン系ゴムは、天然ゴム及びブタジエンゴムを必ず含む。天然ゴムを含有することにより、その分子量の高さから引張り破断強度、引張り破断伸びが大きくなる。またブタジエンゴムを含有することにより、その脆化温度の低さから硬さの温度依存性が低下し耐久性能に優れるようになる。
- [0020] 天然ゴムの含有量は、ジエン系ゴム 100 重量%中 10～40 重量%、好ましくは 20～40 重量%である。天然ゴムの含有量が 10 重量%未満であると、引張り破断強度が低くなりランフラットタイヤの断面三日月状のゴム補強層に不適となる。天然ゴムの含有量が 40 重量%を超えると、引張り破断強度、引張り破断伸びは十分で強度の高い断面三日月状のゴム補強層になるが、繰返し疲労性が不十分になり耐久性に劣る。
- [0021] またブタジエンゴムの含有量は、ジエン系ゴム 100 重量%中 10～80 重量%、好ましくは 20～80 重量%である。ブタジエンゴムの含有量が 10 重量%未満であると、繰返し疲労性が悪化する。ブタジエンゴムの含有量が 80 重量%を超えると、ゴム組成物のゴム強度が過度に低下する。
- [0022] なお、ブタジエンゴムとしては、その一部がシンジオタクチックー 1， 2ーポリブタジエン成分を含むブタジエンゴムであることが好ましい。シンジオタクチックー 1， 2ーポリブタジエン成分は、結晶性が高い樹脂であり、ブタジエンゴム中に微分散している。このシンジオタクチックー 1， 2ーポリブタジエン成分を含むブタジエンゴムを配合することで、ゴム組成物の硬度と引張り応力を大きくし、ゴムの変形量を最適なものに改良することができる。
- [0023] シンジオタクチックー 1， 2ーポリブタジエン成分を含むブタジエンゴムの含有量は、好ましくはジエン系ゴム 100 重量%中 10～40 重量%にするとよい。シンジオタクチックー 1， 2ーポリブタジエン成分を含むブタジエンゴムの含有量が 10 重量%未満であると、ゴム組成物の補強性が十分に

得られない。またこのブタジエンゴムの含有量が40重量%を超えると、転がり抵抗が悪化する。

[0024] 本発明で好適に使用するシンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン成分を含むブタジエンゴム中のシンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン成分の含有量は好ましくは1~50重量%、より好ましくは3~25重量%である。シンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン成分の含有量が1重量%未満であると、十分な補強性能向上が得られないことがある。またシンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン成分の含有量が50重量%を超えると、ゴム組成物が硬くなり過ぎて引張り破断伸びが低下し好ましくない。

[0025] このようなシンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエンを含むブタジエンゴムとしては、市販のものを使用することができ、例えば、宇部興産社製 UBEPOL VCR412、VCR617、VCR450、VCR800等を例示することができる。

[0026] 本発明において、ジエン系ゴムをブタジエンゴムおよび天然ゴムで構成することができる。またジエン系ゴムとしてブタジエンゴムおよび天然ゴム以外の他のジエン系ゴムを含むことができる。他のジエン系ゴムとしては、例えばイソプレングム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等が挙げられる。なかでもイソプレングム、スチレン-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。

[0027] 本発明のランフラットタイヤ用ゴム組成物では、補強性充填剤をジエン系ゴム100重量部に対し20~100重量部、好ましくは30~90重量部配合する。補強性充填剤の配合量が20重量部未満であると、ゴム組成物の補強性が十分に得られない。また補強性充填剤の配合量が100重量部を超えるとタイヤにしたときの転がり抵抗が大きくなる。

[0028] 補強性充填剤としては、例えばカーボンブラック、シリカ、クレイ、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、活性亜鉛華等を例示することができる。なかでもカーボンブラック、シリカ、クレイが

好ましい。

[0029] 本発明では、補強性充填剤として、下記の特定のカーボンブラックを必ず含む。すなわち、本発明のタイヤ用ゴム組成物では、特定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} 、DBP吸収量、窒素吸着比表面積 N_2SA 及び沃素吸着量 IA に対する窒素吸着比表面積の比 N_2SA/IA を限定した新規のカーボンブラックを必ず配合する。これにより、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℃）を小さくしながら、タイヤにしたときの操縦安定性、乗心地性を維持・向上することができる。カーボンブラックの配合量は、上述した補強性充填剤100重量%中50重量%以上、好ましくは補強性充填剤100重量%中50～100重量%にする。カーボンブラックの配合量が50重量%未満であると、所望の効果が得られない。

[0030] 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_2SA が45～70 m^2/g 、好ましくは48～62 m^2/g である。 N_2SA が45 m^2/g 未満であると、タイヤにしたときの操縦安定性が低下する。 N_2SA が70 m^2/g を超えると、 $\tan\delta$ （60℃）が大きくなる。 N_2SA は、JIS K6217-2に準拠して、測定するものとする。

[0031] またカーボンブラックの沃素吸着量 IA （単位 mg/g ）に対する窒素吸着比表面積 N_2SA の比 N_2SA/IA は1.00～1.40、好ましくは1.01～1.27にする。このコロイダル特性の比 N_2SA/IA が1.00未満であると、ゴム組成物の $\tan\delta$ （60℃）を小さくすることができない。また比 N_2SA/IA が1.40を超えると、表面活性が高過ぎて混合性が悪化する。沃素吸着量 IA は、JIS K6217-1に準拠して、測定するものとする。

[0032] また、カーボンブラックのDBP吸収量は、好ましくは100～160 $ml/100g$ 、より好ましくは110～150 $ml/100g$ にするとよい。DBP吸収量が100 $ml/100g$ 未満であるとゴム組成物の補強性能が低下してしまい、操縦安定性、乗心地性が低下する。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。DBP吸収量が160ml/100gを超えると、操縦安定性が却って悪化する。また粘度の上昇により加工性が悪化する。DBP吸収量は、JIS K6217-4吸油量A法に準拠して、測定するものとする。

[0033] 本発明で使用するカーボンブラックは、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 D_{st} （以下「ストークス径 D_{st} 」ということがある。）が、145nm以上、好ましくは150nm以上である。ストークス径 D_{st} を145nm以上にすることにより、ゴム組成物の $\tan\delta$ （60℃）を小さくしながら、操縦安定性、乗心地性を維持・向上することができる。本発明において、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} とは、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。本発明において、 D_{st} はJIS K6217-6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。

[0034] またストークス径 D_{st} の上限は特に限定されるものではないが、カーボンブラックの窒素吸着比表面積 N_2SA との関係で決めることができる。すなわちカーボンブラックの N_2SA が45m²/g以上55m²/g以下のとき、ストークス径 D_{st} は、好ましくは180nm以下であるとよい。またカーボンブラックの N_2SA が55m²/gを超え70m²/g以下のとき、ストークス径 D_{st} は、好ましくは下記の式（1）の関係を満たすとよい。

$$D_{st} < 1979 \times (N_2SA)^{-0.61} \quad (1)$$

（式（1）中、 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（m²/g）である。）

[0035] カーボンブラックのストークス径 D_{st} の上限を上述した範囲にすることにより、カーボンブラックの生産性、コストの両立ができる。

[0036] すなわち本発明では、 N_2SA が45～70m²/gの範囲において、比 N_2SA/IA を1.00～1.40、ストークス D_{st} を145nm以上にした

特定のカーボンブラックを使用する。このようなカーボンブラックは、凝集体のストークス径が大きく、ゴム組成物の $\tan \delta$ (60℃) を小さくすると共に、ゴムに対する補強性能を高くするため、ゴム組成物の耐摩耗性を従来レベル以上に向上することができる。

[0037] 上述したコロイダル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、燃料油及び原料油の供給量、燃料油燃焼率、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。

[0038] 本発明において、上述した特定のコロイダル特性を有するカーボンブラック以外の補強性充填剤を配合することができ、ゴム組成物の $\tan \delta$ とゴム硬度や強度などの機械的特性とのバランスを調整することができる。特に、上述した特定のコロイダル特性を有するカーボンブラック以外の補強性充填剤としてシリカを配合することが好ましい。上述した特定のコロイダル特性を有するカーボンブラックと共に、シリカを配合することにより、ゴム組成物の発熱性を一層小さくしタイヤにしたときの転がり抵抗をさらに低減することができる。シリカの配合量は、ゴム成分 100 重量部に対し 0～50 重量部、より好ましくは 10～50 重量部にすると良い。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タイヤにしたときの操縦安定性及び乗心地性とを両立する。シリカの配合量が 50 重量部を超えるとタイヤにしたときの操縦安定性及び乗心地性が低下する。

[0039] シリカとしては C T A B 比表面積が好ましくは 70～250 m²/g にするとよい。シリカの C T A B が 70 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操縦安定性が不足する。またシリカの C T A B が 250 m²/g を超えると、転がり抵抗が大きくなる。なおシリカの C T A B 比表面積は、I S O 9277 に準拠して求めるものとする。

[0040] 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。

[0041] 本発明のゴム組成物において、シリカを使用するときは、シリカと共にシランカップリング剤を配合してもよく、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を配合する場合は、シリカ配合量に対して好ましくは3～20重量%、より好ましくは5～15重量%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重量の3重量%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重量%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、所望の効果を達成することができなくなる。

[0042] 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、ビスー（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。

[0043] 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。

[0044] 本発明のランフラットタイヤ用ゴム組成物は、ランフラットタイヤにおける断面三日月形のサイドゴム補強層に好適に使用することができる。サイドゴム補強層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、ゴム組成物のゴム硬度、弾性率の改良により、タイヤにしたときの操縦安定性及び乗心地性を従来レベル以上に向上することができる。またランフラット走行時には、ランフラット走行性能に優れると共に、サイドウォール部の断面三日月形のサイドゴム補強層の発熱が抑制されるため耐久性能にも優れる。

[0045] 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

[0046] 9種類のカーボンブラック（CB1～CB9）を使用して27種類のゴム組成物（実施例1～15、比較例1～12）を調製した。このうち4種類のカーボンブラック（CB1～CB4）は市販グレード、5種類のカーボンブラック（CB5～CB9）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。

[0047]

[表1]

カーボンブラックの種類	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5	CB6	CB7	CB8	CB9
N ₂ SA m ² /g	77	68	59	41	55	57	54	50	52
IA mg/g	72	68	65	44	47	53	52	45	47
CTAB m ² /g	81	73	69	43	57	70	66	61	64
DBP ml/100g	125	124	154	116	162	133	138	123	120
24M4 ml/100g	105	102	100	83	114	99	100	90	88
Dst nm	113	131	139	176	157	146	150	155	179
ΔD50 nm	88	86	92	115	97	99	101	116	138
α -	1600	1714	1665	1685	1807	1705	1700	1677	1993
N ₂ SA/IA -	1.06	1.00	0.90	0.92	1.18	1.07	1.03	1.09	1.11

[0048] 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 : J I S K 6 2 1 7 - 2 に基づいて測定された窒素吸着比表面積
- ・ IA : J I S K 6 2 1 7 - 1 に基づいて測定された沃素吸着量
- ・ $CTAB$: J I S K 6 2 1 7 - 3 に基づいて測定された $CTAB$ 吸着比表面積
- ・ DBP : J I S K 6 2 1 7 - 4 (非圧縮試料) に基づいて測定された DBP 吸収量
- ・ $24M4$: J I S K 6 2 1 7 - 4 (圧縮試料) に基づいて測定された $24M4-DBP$ 吸収量
- ・ Dst : J I S 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
- ・ $\Delta D50$: J I S 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)
- ・ α : 上述した Dst 及び N_2SA を下記式 (2) の関係に当てはめたときの係数 α

$$Dst = \alpha \times (N_2SA)^{-0.61} \quad (2)$$

(式中、 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) である。)

- ・ N_2SA/IA : 窒素吸着比表面積 N_2SA と沃素吸着量 IA の比

[0049] 表1において、カーボンブラック $CB1 \sim CB4$ は、それぞれ以下の市販グレードを表わす。またカーボンブラック $CB5 \sim CB9$ は以下の製造方法により調製した。

- ・ $CB1$: 東海カーボン社製シースト KHP
- ・ $CB2$: 東海カーボン社製シースト NH
- ・ $CB3$: 東海カーボン社製シースト $116HM$
- ・ $CB4$: 東海カーボン社製シースト F

[0050] カーボンブラック $CB5 \sim CB9$ 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、燃料油燃焼率、原料油導入量、反応時間を変えて、カーボンブラック C B 5 ～ C B 9 を製造した。

[0051] [表2]

製造条件		CB5	CB6	CB7	CB8	CB9
全空気供給量	Nm ³ /H	1000	1050	980	950	980
燃料油導入量	Nm ³ /H	77	63	65	58	59
燃料油燃焼率	%	180	185	160	220	200
原料油導入量	Nm ³ /H	280	310	320	320	300
反応時間	ミリ秒	235	210	205	190	195

[0052] タイヤ用ゴム組成物の調製及び評価

上述した 9 種類のカーボンブラック (C B 1 ～ C B 9) を用いて、表 3 ～ 5 に示す配合からなる 2 7 種類のゴム組成物 (実施例 1 ～ 1 5、比較例 1 ～ 1 2) 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、5 5 L のニーダーで 1 5 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 5 5 L 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。

[0053] 得られた 2 7 種類のゴム組成物を使用して図 1 に示した断面三日月形のサイドゴム補強層を構成するようにして、タイヤサイズが 1 9 5 / 6 5 R 1 5 のランフラットタイヤを加硫成形した。得られた 2 7 種類の空気入りタイヤの転がり抵抗、操縦安定性及び乗心地性を下記に示す方法により評価した。

[0054] 転がり抵抗

得られたタイヤを標準リム (サイズ 1 5 × 6 J のホイール) に組み付け、J I S D 4 2 3 0 に準拠する室内ドラム試験機 (ドラム径 1 7 0 7 m m) に取り付け、J I S D 4 2 3 0 の「6. 4 高速性能試験 A」に記載される高速耐久性の試験に準拠して高速耐久性試験を実施し、試験荷重 2. 9 4 k N、速度 5 0 k m / 時の抵抗力を測定し、転がり抵抗とした。得られた結果

は、比較例 1 の値の逆数を 100 とする指数として表 3～5 の「転がり抵抗」の欄に示した。この指数が大きいほど転がり抵抗が小さく燃費性能が優れていることを意味する。

[0055] 操縦安定性

得られたタイヤを標準リム（サイズ 15×6 J のホイール）に組み付け、国産 2.0 リットルクラスの試験車両に装着し、空気圧 230 kPa の条件で乾燥路面からなる 1 周 2.6 km のテストコースを実車走行させ、そのときの操縦安定性を専門パネラー 3 名による感応評価により採点した。得られた結果は、比較例 1 の値を 100 とする指数として表 3～5 の「操縦安定性」の欄に示した。この指数が大きいほど操縦安定性能が優れていることを意味する。

[0056] 乗心地性

得られたタイヤを標準リム（サイズ 15×6 J のホイール）に組み付け、国産 2.0 リットルクラスの試験車両に装着し、空気圧 230 kPa の条件で乾燥路面からなる 1 周 2.6 km のテストコースを実車走行させ、そのときの乗り心地性能を専門パネラー 3 名による感応評価により採点した。得られた結果は、比較例 1 の値を 100 にする指数として表 3～5 の「乗心地性」の欄に示した。この指数が大きいほど乗心地性が優れていることを意味する。

[0057]

[表3]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
NR 重量部	30	30	30	30	30	30	30	30	30
SBR 重量部									
BR 重量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40
VCR 重量部	30	30	30	30	30	30	30	30	30
カーボンブラックの種類 及び配合量	CB1 60	CB2 60	CB3 60	CB4 60	CB5 60	CB6 60	CB7 60	CB8 60	CB9 60
シリカ 重量部									
シランカップリング剤 重量部									
アロマオイル 重量部	5	5	5	5	5	5	5	5	5
亜鉛華 重量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸 重量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤 重量部	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硫黄 重量部	5	5	5	5	5	5	5	5	5
転がり抵抗 指数	100	102	94	118	105	107	109	111	109
操縦安定性 指数	100	95	102	75	110	110	105	105	107
乗心地性 指数	100	105	95	110	105	105	105	105	107

[0058]

[表4]

	比較例 5	比較例 6	実施例 6	実施例 7	比較例 7	比較例 8	比較例 9	実施例 8	実施例 9	比較例 10	比較例 11
NR 重量部	30	30	30	20	10		5	10	40	50	
SBR 重量部	70	65	60			30	25	20			100
BR 重量部		3	5	50	50	40	40	40	40	30	
VCR 重量部		2	5	30	40	30	30	30	20	20	
カーボンブラックの種類 及び配合量 重量部	CB5 60	CB5 60	CB5 60	CB5 60	CB5 60	CB5 60	CB5 60	CB5 60	CB5 60	CB5 60	CB5 60
シリカ 重量部											
シランカップリング剤 重量部											
アロマオイル 重量部	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
亜鉛華 重量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸 重量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤 重量部	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硫黄 重量部	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
転がり抵抗 指数	90	95	101	108	108	98	98	101	110	110	85
操縦安定性 指数	91	100	105	102	95	112	112	112	103	99	105
乗心地性 指数	105	100	110	105	105	100	100	105	110	110	95

[0059]

[表5]

	比較例 12	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
NR 重量部	30	30	30	30	30	30	30
SBR 重量部							
BR 重量部	40	40	40	40	70	60	30
VCR 重量部	30	30	30	30		10	40
カーボンブラックの種類 及び配合量	CB6 20	CB6 30	CB6 40	CB6 60	CB6 60	CB6 60	CB6 60
シリカ 重量部	40	30	20	25			
シランカップリング剤 重量部	3.2	2.4	1.6	2.0			
アロマオイル 重量部	5	5	5	5	5	5	5
亜鉛華 重量部	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸 重量部	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤 重量部	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硫黄 重量部	5	5	5	5	5	5	5
転がり抵抗 指数	125	120	115	101	130	120	110
操縦安定性 指数	99	103	110	120	101	103	115
乗心地性 指数	115	113	110	105	120	110	102

[0060] なお、表3～5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、RSS # 3

BR：ブタジエンゴム、日本ゼオン社製Nipol BR1220

SBR：スチレンーブタジエンゴム、日本ゼオン社製Nipol 1502

VCR：シンジオタクチック1，2ーポリブタジエン成分を12重量%含む
ブタジエンゴム、宇部興産社製UBE POL VCR412

CB1～CB9：上述した表1に示したカーボンブラック

シリカ：エボニックデグサ社製VN-3

シランカップリング剤：３－トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド
ダイソー社製カブラス４

アロマオイル：ジャパンエナジー社製プロセスＸ－１４０

亜鉛華：正同化学工業社製酸化亜鉛３種

ステアリン酸：日油社製ビーズステアリン酸

加硫促進剤：大内新興化学工業社製ノクセラーＣＺ－Ｇ

硫黄：アクゾノーベル社製クリステックスＨＳＯＴ２０

[0061] 表３～５から明らかなように実施例１～１５のタイヤ用ゴム組成物は、低転がり抵抗、操縦安定性及び乗心地性が従来レベル以上に向上することが確認された。

[0062] 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ＣＢ１の N_2SA が $70\text{ m}^2/\text{g}$ を超え、かつストークス径 D_{st} が 145 nm 未満であるため、実施例１～５のタイヤ用ゴム組成物に比べ、低転がり抵抗及び耐摩耗性のバランスが劣る。比較例２のゴム組成物は、カーボンブラックＣＢ２のストークス径 D_{st} が 145 nm 未満であるため、操縦安定性が悪化する。比較例３のゴム組成物は、カーボンブラックＣＢ３のストークス径 D_{st} が 145 nm 未満、比 N_2SA/IA が 1.00 未満であるため、低転がり抵抗及び乗心地性が悪化する。比較例４のゴム組成物は、カーボンブラックＣＢ４の N_2SA が $45\text{ m}^2/\text{g}$ 未満を超え、かつ比 N_2SA/IA が 1.00 未満であるため、操縦安定性が悪化する。

[0063] 表４から明らかなように、比較例５のゴム組成物は、ブタジエンゴム（ＢＲ及びＶＣＲ）を含まないので転がり抵抗、操縦安定性が悪化する。比較例６のゴム組成物は、ブタジエンゴム（ＢＲ及びＶＣＲ）の配合量が 10 重量部未満であるので転がり抵抗性が悪化する。比較例７のゴム組成物は、ブタジエンゴム（ＢＲ及びＶＣＲ）の配合量が 80 重量部を超えるので操縦安定性が悪化する。比較例８のゴム組成物は、天然ゴム（ＮＲ）を含まないので転がり抵抗性が悪化する。比較例９のゴム組成物は、天然ゴム（ＮＲ）の配合量が 10 重量部未満であるので転がり抵抗性が悪化する。比較例１０のゴ

ム組成物は、天然ゴム（NR）の配合量が40重量部を超えるので操縦安定性が悪化する。比較例11のゴム組成物は、天然ゴム（NR）及びブタジエンゴム（BR及びVCR）を含まないので転がり抵抗及び乗心地性が悪化する。

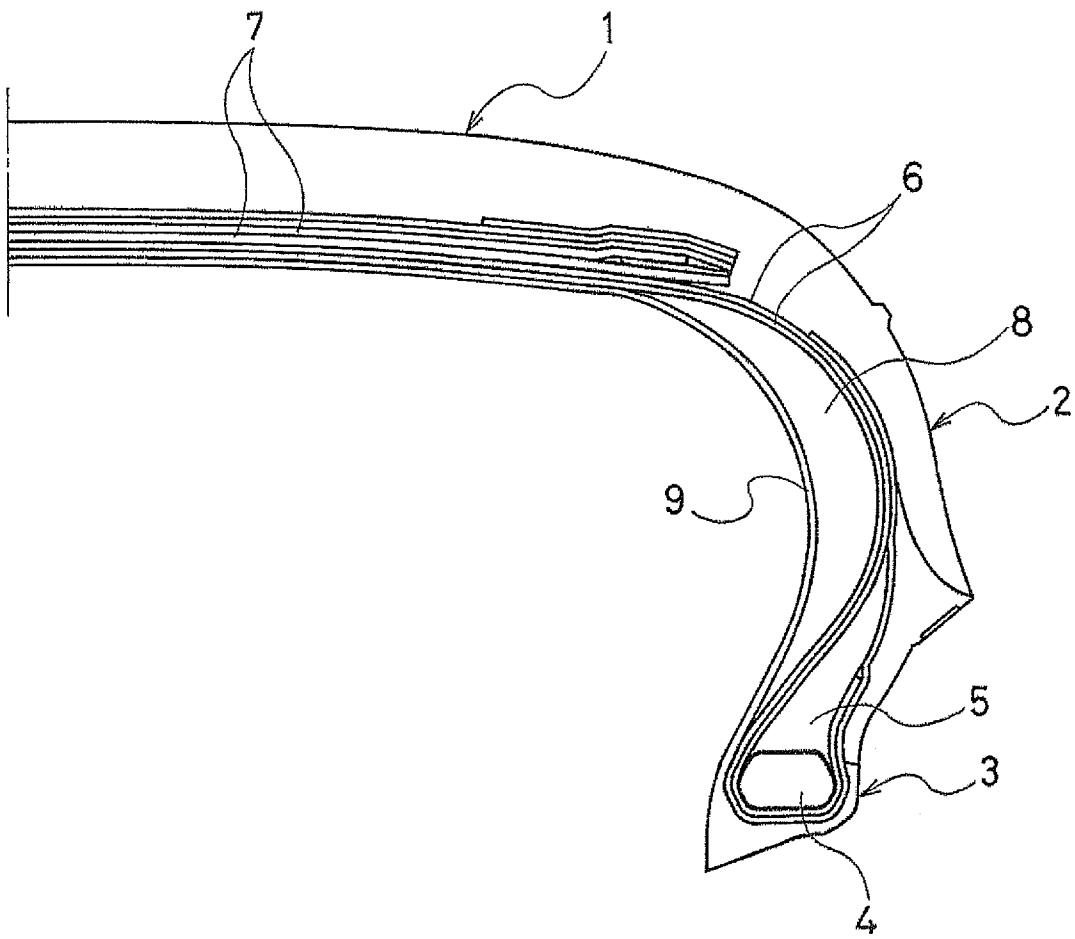
[0064] 比較例12のゴム組成物は、補強性充填剤中のカーボンブラックの割合が50%未満であるので操縦安定性能が悪化する。

請求の範囲

- [請求項1] ブタジエンゴムを10～80重量%、天然ゴムを10～40重量%含むジエン系ゴム100重量部に対し、補強性充填剤を20～100重量部配合したタイヤ用ゴム組成物であって、前記補強性充填剤がカーボンブラックを50重量%以上含有し、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} が145nm以上、窒素吸着比表面積 N_2SA が45～70m²/g、沃素吸着量 I_A （単位mg/g）に対する前記窒素吸着比表面積 N_2SA の比 N_2SA/I_A が1.00～1.40であることを特徴とするランフラットタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項2] 前記カーボンブラックのDBP吸収量が100～160ml/100gであることを特徴とする請求項1に記載のランフラットタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項3] 前記カーボンブラックの N_2SA が55m²/g以下のとき、前記ストークス径のモード径 D_{st} が180nm以下であり、前記カーボンブラックの N_2SA が55m²/gを超えると、前記ストークス径のモード径 D_{st} が下記の式（1）
- $$D_{st} < 1979 \times (N_2SA)^{-0.61} \quad (1)$$
- （式中、 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（m²/g）である。）
- の関係を満たすことを特徴とする請求項1又は2に記載のランフラットタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項4] 前記ブタジエンゴムとして、シンジオタクチック1，2-ポリブタジエン成分を含むブタジエンゴムを、前記ジエン系ゴム中10～40重量%含有することを特徴とする請求項1，2又は3に記載のランフラットタイヤ用ゴム組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のランフラットタイヤ用ゴム組成物で、ランフラットタイヤの左右のサイドウォール部の断面三日月形の

ゴム補強層を構成したことを特徴とする空気入りタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, B60C17/00(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, B60C17/00, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2012-207185 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 25 October 2012 (25.10.2012), claims; paragraph [0024]; table 1, CB3; comparative example 3 (Family: none)	1-5
A	JP 2007-031523 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; examples (Family: none)	1-5

☒ 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
09 December, 2013 (09.12.13)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2013 (24.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078952

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 2005-263893 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), claims; examples & US 2005/0209393 A1 & EP 1577339 A1 & DE 602005000843 D & CN 1670063 A	1-5
A	JP 2000-080302 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 21 March 2000 (21.03.2000), claims; examples (Family: none)	1-5
A	JP 06-172587 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 21 June 1994 (21.06.1994), claims; examples (Family: none)	1-5
E,X E,A	JP 2013-227424 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims; paragraph [0032]; table 1, CB5 to CB9; examples (Family: none)	1-3, 5 4
P,X	JP 2012-251021 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; table 1, CB6, CB7; examples 3 to 7 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, B60C17/00(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（I P C））

Int.Cl. C08L9/00, B60C1/00, B60C17/00, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2012-207185 A（横浜ゴム株式会社）2012. 10. 25, 特許請求の範囲、[0024]、【表 1】の CB3、比較例 3（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2007-031523 A（東洋ゴム工業株式会社）2007. 02. 08, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2005-263893 A（住友ゴム工業株式会社）2005. 09. 29, 特許請求の範囲、実施例 & US 2005/0209393 A1 & EP 1577339 A1 & DE 602005000843 D & CN 1670063 A	1-5

☒ 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

0 9 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

岩田 行剛

4 J

2 9 3 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-080302 A (東海カーボン株式会社) 2000. 03. 21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 06-172587 A (東海カーボン株式会社) 1994. 06. 21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5
E, X E, A	JP 2013-227424 A (横浜ゴム株式会社) 2013. 11. 07, 特許請求の範囲、[0032]、【表 1】CB5-CB9、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5 4
P, X	JP 2012-251021 A (横浜ゴム株式会社) 2012. 12. 20, 特許請求の範囲、【表 1】CB6, CB7、実施例 3-7 (ファミリーなし)	1-5