

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5899050号
(P5899050)

(45) 発行日 平成28年4月6日(2016.4.6)

(24) 登録日 平成28年3月11日(2016.3.11)

| | | |
|-------------------|------------------|------------|
| (51) Int. Cl. | | F I |
| CO8L 21/00 | (2006.01) | CO8L 21/00 |
| CO8L 15/00 | (2006.01) | CO8L 15/00 |
| CO8K 3/00 | (2006.01) | CO8K 3/00 |
| CO8K 5/548 | (2006.01) | CO8K 5/548 |
| CO8F 8/42 | (2006.01) | CO8F 8/42 |

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-124121 (P2012-124121)
 (22) 出願日 平成24年5月31日(2012.5.31)
 (65) 公開番号 特開2013-249359 (P2013-249359A)
 (43) 公開日 平成25年12月12日(2013.12.12)
 審査請求日 平成27年3月5日(2015.3.5)

(73) 特許権者 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋三丁目1番1号
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100119530
 弁理士 富田 和幸
 (72) 発明者 幸村 憲明
 東京都小平市小川東町3丁目1番1号 株
 式会社ブリヂストン内
 (72) 発明者 米元 真希子
 東京都小平市小川東町3丁目1番1号 株
 式会社ブリヂストン内

審査官 上前 明梨

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及びタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

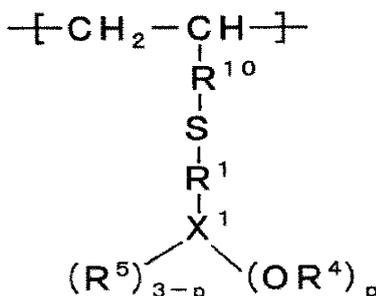
【請求項1】

ゴム成分に、少なくとも無機充填材、無機充填材用分散剤及びシランカップリング剤を配合したゴム組成物であって、

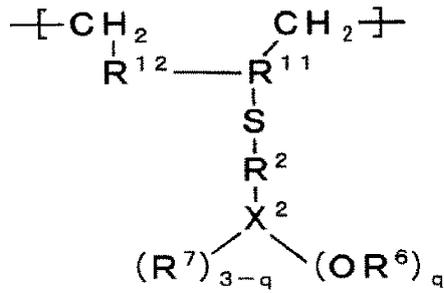
無機充填材用分散剤が、分子中に1, 2結合の構成単位を85モル%以上有する共役ジエン系重合体中に下記の化1で示される構成単位、化2で示される構成単位及び化3で示される構成単位から選ばれる構成単位の一つ又は二つ以上を導入した改質共役ジエン系重合体から成るものであり、

ゴム成分100質量部当たりシランカップリング剤を0.5~50質量部の割合で配合したことを特徴とするゴム組成物。

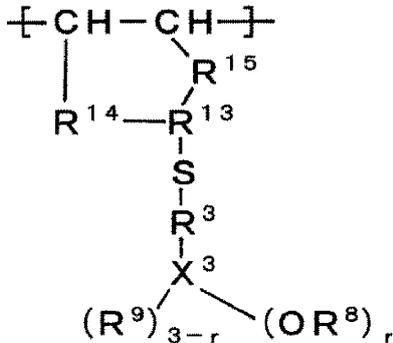
【化1】



【化 2】



【化 3】



(化 1、化 2 及び化 3 において、

R¹ ~ R¹⁰, R¹⁴, R¹⁵: 炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基R¹¹ ~ R¹³: 炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基X¹ ~ X³: Si、Sn 又は Ge

p, q, r: 1 ~ 3 の整数)

【請求項 2】

ゴム成分が天然ゴム及びジエン系ゴムから選ばれるものである請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 3】

ゴム成分 100 質量部当たり無機充填材を 5 ~ 200 質量部の割合で配合した請求項 1 又は 2 記載のゴム組成物。

【請求項 4】

無機充填材 100 質量部当たり無機充填材用分散剤を 1 ~ 40 質量部の割合で配合した請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの項記載のゴム組成物。

【請求項 5】

シランカップリング剤が、下記の化 5 で示される化合物、下記の化 6 で示される化合物、下記の化 7 で示される化合物及び下記の化 8 で示される化合物から選ばれる一つ又は二つ以上である請求項 1 記載のゴム組成物。

【化 5】



(化 5 において、

R¹⁶: R²¹O -、R²¹C(=O)O -、R²¹R²²C=NO -、R²¹R²²NO -、R²¹R²²N - 又は -(OSiR²¹R²²)_n(OSiR²¹R²²R²³) で示される有機基 (但し、R²¹ ~ R²³ はいずれも独立して炭素数 1 ~ 18 且つ n = 0 ~ 10 の整数であるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又はアリール基

R¹⁷: 水素原子、いずれも炭素数 1 ~ 18 であるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又はアリール基

R¹⁸: -[O(R²⁴O)_m]_{0.5}- で示される有機基 (但し、R²⁴ はいずれも炭素数 1 ~ 18 且つ m = 1 ~ 4 の整数であるアルキレン基又はシクロアルキレン基

10

20

30

40

50

x, y, z : いずれも $x + y + 2z = 3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たす整数

R^{19} : いずれも炭素数 1 ~ 18 であるアルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基

R^{20} : いずれも炭素数 1 ~ 18 であるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基又はアラルキル基)

【化 6】



(化 6 において、

A : 塩素原子又は $C_n H_{2n+1} O -$ で示される有機基 (但し、 n は 1 ~ 3 の整数)

B : 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基

m : 1 ~ 3 の整数

a : 1 ~ 9 の整数

b : 1 以上の整数

但し、 m が 1 のとき、B は互いに同一であっても異なってもよく、また m が 2 又は 3 のとき、A は互いに同一であっても異なってもよい。)

【化 7】



(化 7 において、

A : 塩素原子又は $C_n H_{2n+1} O -$ で示される有機基 (但し、 n は 1 ~ 3 の整数)

B : 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基

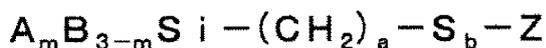
Y : メルカプト基、ビニル基、アミノ基、グリシドキシ基又はエポキシ基

m : 1 ~ 3 の整数

c : 0 ~ 9 の整数

但し、 m が 1 のとき、B は互いに同一であっても異なってもよく、また m が 2 又は 3 のとき、A は互いに同一であっても異なってもよい。)

【化 8】



(化 8 において、

A : 塩素原子又は $C_n H_{2n+1} O -$ で示される有機基 (但し、 n は 1 ~ 3 の整数)

B : 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基

Z : 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

m : 1 ~ 3 の整数

a : 1 ~ 9 の整数

b : 1 以上の整数

但し、 m が 1 のとき、B は互いに同一であっても異なってもよく、また m が 2 又は 3 のとき、A は互いに同一であっても異なってもよい。)

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一つの項記載のゴム組成物を用いて成形加工して成ることを特徴とするタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はゴム組成物及びタイヤに関する。不活性有機溶媒中で有機アルカリ金属触媒の存在下に共役ジエン系化合物を重合したゴム成分が広く使用されている。またかかるゴム成分の機械的強度や耐摩耗性等を改良するため、ゴム成分にシリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の無機充填材を配合したゴム組成物も広く使用されている。本発明は、ゴム成分に無機充填材を均一分散したゴム組成物及びこれを用いたタイヤに関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

従来、前記のようなゴム組成物として、ゴム成分に湿式シリカを配合したものが知られている（例えば、特許文献1～4参照）。しかし、湿式シリカは、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があつて、ゴム成分への分散性が悪く、ゴム成分にシリカを分散させるためには混練時間を長くする必要があるという問題がある。しかも、それでもなおゴム成分へのシリカの分散が不十分となり易く、得られるゴム組成物のムーニー粘度が高くなって、加工性に劣るという問題があり、またシリカ粒子の表面が酸性であることから、加硫促進剤として使用される塩基性物質を吸着するため、ゴム組成物の加硫が充分に行なわれないという問題もある。

10

【0003】

そのため従来から、シリカのような無機充填材をゴム成分に均一分散させる種々の方法が試みられている。これには例えば、1) 共役ジエン系重合体の末端をハロゲン化アルコキシシラン誘導体で変性する方法（例えば、特許文献5参照）、2) 共役ジエン系重合体をアミノシラン化合物と反応させて変性する方法（例えば、特許文献6参照）、3) 共役ジエン系重合体の末端を -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等で変性する方法（例えば、特許文献7参照）、4) 共役ジエン系重合体中にアルコキシシラン構造を導入する方法（例えば、特許文献8参照）等が提案されている。しかし、これらの従来法では、無機充填材をゴム成分に充分に均一分散させることができず、結果としてそのようなゴム組成物から得られる成形品の機械的強度や耐摩耗性等が不十分という問題がある。

20

【0004】

以上のような問題を改善するため、シランカップリング剤と共に疎水性化剤で表面を処理したシリカを用いる方法（例えば、特許文献9参照）、シランカップリング剤と共に疎水性沈降ケイ酸を用いる方法（例えば、特許文献10参照）、シランカップリング剤と共に特殊形状のシリカを用いる方法（例えば、特許文献11参照）等が提案されているが、いずれの従来法も依然としてその効果が不十分という問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平06-248116号公報

30

【特許文献2】特開平07-070369号公報

【特許文献3】特開平08-245838号公報

【特許文献4】特開平03-252431号公報

【特許文献5】特開昭62-227908号公報

【特許文献6】特開昭63-186748号公報

【特許文献7】特開平09-087426号公報

【特許文献8】特開2010-202769号公報

【特許文献9】特開平06-248116号公報

【特許文献10】特開平06-157825号公報

【特許文献11】特開2006-37046号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、ゴム成分にシリカやカーボンブラック等の無機充填材を充分に均一分散させることにより優れた低発熱性、耐摩耗性及び加工性を有するものとなるゴム組成物、及びかかるゴム組成物を用いることにより優れた低燃費性及び操縦安定性を有するものとなるタイヤを提供する処にある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記の課題を解決するべく研究した結果、ゴム成分に無機充填材と共に

50

配合する無機充填材用分散剤として、共役ジエン系重合体中に無機充填材との相互作用に優れる特定の構造を導入したものをを用いることが正しく好適であることを見出した。

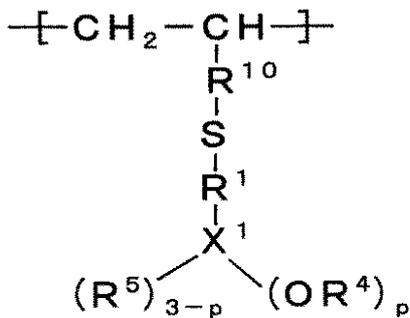
【0008】

すなわち本発明は、ゴム成分に、少なくとも無機充填材、無機充填材用分散剤及びシランカップリング剤を配合したゴム組成物であって、無機充填材用分散剤が、分子中に1, 2結合の構成単位を85モル%以上有する共役ジエン系重合体中に下記の化1で示される構成単位、下記の化2で示される構成単位及び下記の化3で示される構成単位から選ばれる構成単位の一つ又は二つ以上を導入した改質共役ジエン系重合体から成るものであり、ゴム成分100質量部当たりシランカップリング剤を0.5～50質量部の割合で配合したことを特徴とするゴム組成物に係る。

10

【0009】

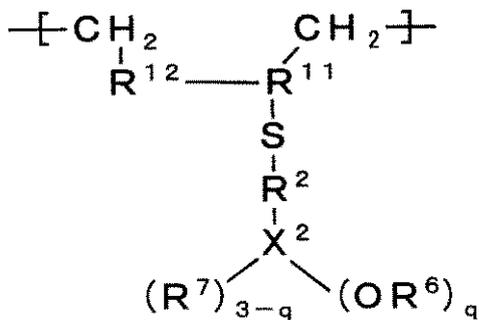
【化1】



20

【0010】

【化2】

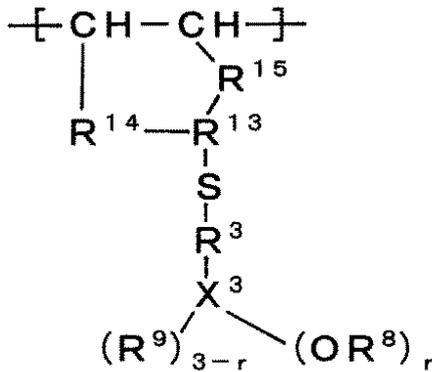


30

【0011】

40

【化3】



10

【0012】

化1、化2及び化3において、

R¹ ~ R¹⁰, R¹⁴, R¹⁵ : 炭素数1 ~ 20の炭化水素基R¹¹ ~ R¹³ : 炭素数1 ~ 10の炭化水素基X¹ ~ X³ : Si, Sn又はGe

p, q, r : 1 ~ 3の整数

【0013】

また本発明は、前記の本発明に係るゴム組成物を用いて成形加工して成ることを特徴とするタイヤに係る。

20

【0014】

本発明に係るゴム組成物は、ゴム成分に少なくとも無機充填材及び無機充填材用分散剤を配合したものである。先ず、本発明に係るゴム組成物に供する無機充填材用分散剤（以下、本発明の分散剤という）について説明する。本発明の分散剤は、ゴム成分に無機充填材を均一分散させるためのもので、共役ジエン系重合体中に化1で示される構成単位、化2で示される構成単位及び化3で示される構成単位から選ばれる構成単位の一つ又は二つ以上を導入した改質共役ジエン系重合体から成るものであるが、共役ジエン系重合体中に化1で示される構成単位及び化2で示される構成単位を導入した改質共役ジエン系重合体から成るものが好ましく、また更に化3で示される構成単位を加えたこれらの構成単位の

30

【0015】

化1で示される構成単位、化2で示される構成単位及び化3で示される構成単位において、R¹ ~ R³は炭素数1 ~ 20の炭化水素基である。なかでも、炭素数1 ~ 11の炭化水素基が好ましく、これには、1)メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキチレン、ヘプチレン、オクタチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン等のアルキレン基、2)エテン、プロペン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン等のアルケニル基、3)エチン、プロピン、ブチン、ペンチン、ヘキシリン、ヘプチン、オクチン等のアルキニル基、4)ベンゼン、メチルベンゼン、エチルベンゼン、スチレン等の芳香族炭化水素化合物から2個の水素を除いた炭化水素基が挙げられる。

40

【0016】

化1で示される構成単位、化2で示される構成単位及び化3で示される構成単位において、R⁴ ~ R⁹は炭素数1 ~ 20の炭化水素基である。なかでも、炭素数1 ~ 4の炭化水素基が好ましく、これには、1)メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2)エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、3)エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等が挙げられる。

【0017】

化1で示される構成単位において、R¹⁰は、炭素数1 ~ 20の炭化水素基である。なかでも、炭素数1 ~ 4の炭化水素基が好ましい。

【0018】

50

化2で示される構成単位及び化3で示される構成単位において、 $R^{11} \sim R^{13}$ は炭素数1～10の炭化水素基である。

【0019】

化3で示される構成単位において、 R^{14} 及び R^{15} は炭素数1～20の炭化水素基である。

【0020】

化1で示される構成単位、化2で示される構成単位及び化3で示される構成単位において、 $X^1 \sim X^3$ はSi、Sn又はGeである。使用する無機充填材にもよるが、無機充填材がシリカの場合には、 $X^1 \sim X^3$ はSiが好ましい。

【0021】

本発明の分散剤に供する共役ジエン系重合体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、シクロペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2-メチル-1,3-ヘプタジエン、3-メチル-1,4-ヘプタジエン、1,3,5-ヘプタトリエン、5-メチル-1,3,6-ヘプタトリエン、シクロヘプタトリエン、1,7-オクタジエン、1,3-オクタジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、7,7-ジメチル-2,5-オクタジエン、1,2-シクロオクタジエン、1,5-シクロオクタジエン及び1,3,5-シクロオクタトリエンから選ばれる一つ又は二つ以上の単量体を(共)重合したものが挙げられるが、これらの単量体以外の単量体としてスチレンやアクリロニトリルを共重合したものでよい。

【0022】

なかでも、本発明の分散剤に供する共役ジエン系重合体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン及び2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンから選ばれる一つ又は二つ以上の単量体を(共)重合したものが好ましい。なお、本発明の分散剤に供する共役ジエン系重合体は、分子中に1,2結合の構成単位を85モル%以上有するものである。

【0023】

また本発明の分散剤に供する共役ジエン系重合体の数平均分子量は特に制限されないが、数平均分子量200～100000であるものが好ましく、なかでも数平均分子量500～10000であるものがより好ましい。尚、本発明において数平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法によるポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0024】

本発明の分散剤として用いる改質共役ジエン系重合体の数平均分子量も特に制限されないが、数平均分子量300～200000であるものが好ましく、なかでも数平均分子量700～20000であるものがより好ましい。

【0025】

本発明の分散剤は、共役ジエン系重合体中に化1で示される構成単位、化2で示される構成単位及び化3で示される構成単位から選ばれる構成単位の一つ又は二つ以上を導入する方法で得ることができる。共役ジエン系重合体と反応して、該共役ジエン系重合体中に化1で示される構成単位、化2で示される構成単位及び化3で示される構成単位から選ばれる構成単位を導入するためには、分子中にメルカプト基を有する下記の化4で示される化合物を使用することができる。

【0026】

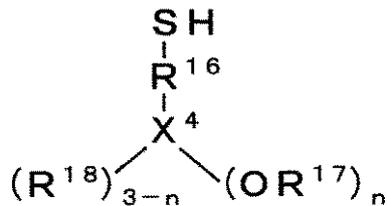
10

20

30

40

【化4】



【0027】

化4において、

$\text{R}^{16} \sim \text{R}^{18}$: 炭素数1~20の炭化水素基

X^4 : Si、Sn又はGe

n : 1~3の整数

10

【0028】

化4中の $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{18}$ は化1~化3中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$ について前記したことと同様であり、また X^4 は $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ について前記したことと同様である。なかでも、 R^{16} としては炭素数1~11の炭化水素基が好ましく、また R^{17} 及び R^{18} としては炭素数1~4の炭化水素基が好ましい。

【0029】

分子中にメルカプト基を有する化4で示される化合物としては、分子中にメルカプト基を有するシラン化合物、分子中にメルカプト基を有するスズ化合物、分子中にメルカプト基を有するゲルマニウム化合物が挙げられる。なかでも、分子中にメルカプト基を有するシラン化合物及び分子中にメルカプト基を有するスズ化合物が好ましく、分子中にメルカプト基を有するシラン化合物がより好ましい。

20

【0030】

分子中にメルカプト基を有するシラン化合物としては、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、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-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン、3-メルカプトジメトキシエチルシラン、3-メルカプトジエトキシエチルシラン、3-3-メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、3-メルカプトプロピルエトキシジメチルシラン、メルカプトメチレンメチルジエトキシシラン、メルカプトメチレントリエトキシシラン、2-メルカプトエチルメトキシジメチルシラン、2-メルカプトエチルエトキシジメチルシラン、11-メルカプトウンデシルトリメトキシシラン、11-メルカプトウンデシルジメトキシメチルシラン、11-メルカプトウンデシルメトキシジメチルシラン、11-メルカプトウンデシルトリエトキシシラン、11-メルカプトウンデシルジエトキシメチルシランなどが挙げられる。これらのシラン化合物は、一つを単独で又は二つ以上を組合せて使用することができる。

30

【0031】

共役ジエン系重合体と分子中にメルカプト基を有する化4で示される化合物との反応比率は特に制限されないが、共役ジエン系重合体/化4で示される化合物=99/1~10/90(重量比)で反応させるのが好ましく、なかでも反応時間の点から、共役ジエン系重合体/化4で示される化合物=95/5~15/85(重量比)で反応させるのがより好ましい。

40

【0032】

本発明の分散剤としての改質共役ジエン系重合体は、共役ジエン系重合体に前記のような化4で示される化合物を、触媒が存在しない不活性気体雰囲気下に熱で反応させることにより得ることができる。具体的には例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン及び2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンから選ばれる一つ又は二つ以上の単量体を(共)重合した共役ジエン系重合体を120~250に加熱し、前記した分子中にメルカプト基を

50

有する化4で示される化合物を滴下して反応させることにより得ることができる。反応温度は140～200とするのが好ましい。反応温度が200超では得られる分散剤が着色し易くなり、逆に140未満では反応が進行し難くなる。共役ジエン系重合体に対する化4で示される化合物の比率をあげて反応させる場合には、反応時間及び反応率の点から、オートクレイブを使用して、加圧条件下でジエン系重合体と化4で示される化合物とを反応させることがより好ましい。

【0033】

以上説明したように共役ジエン系重合体に化4で示される化合物を反応させて、本発明の分散剤としての改質共役ジエン系重合体を得る。双方を反応させる際の反応率は特に制限されないが、85%以上となるようにするのが好ましく、90%以上となるようにするのがより好ましい。

10

【0034】

本発明に係るゴム組成物に供するゴム成分としては、天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン- -オレフィン共重合ゴム、エチレン- -オレフィン-ジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム及びハロゲン化メチル基を持つスチレン系化合物とイソプレンの共重合体から選ばれる一つ又は二つ以上が挙げられる。なかでも、天然ゴム及びジエン系ゴムから選ばれるものが好ましい。

【0035】

20

本発明に係るゴム組成物に供する無機充填材としては、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及びアルミナから選ばれる一つ又は二つ以上が挙げられる。なかでもシリカ及びカーボンブラックから選ばれるものが好ましい。

【0036】

本発明に係るゴム組成物は、以上説明したように、ゴム成分に少なくとも無機充填材及び本発明の分散剤を配合し、更にシランカップリング剤を配合したものである。

【0037】

本発明に係るゴム組成物に供するシランカップリング剤の種類は特に制限されないが、かかるシランカップリング剤としては、下記の化5で示される化合物、下記の化6で示される化合物、下記の化7で示される化合物及び下記の化8で示される化合物から選ばれる一つ又は二つ以上が好ましい。

30

【0038】

【化5】



【0039】

化5において、

R^{16} : $R^{21}O-$ 、 $R^{21}C(=O)O-$ 、 $R^{21}R^{22}C=NO-$ 、 $R^{21}R^{22}NO-$ 、 $R^{21}R^{22}N-$ 又は $-(OSiR^{21}R^{22})_n(OSiR^{21}R^{22}R^{23})$ で示される有機基(但し、 $R^{21} \sim R^{23}$ はいずれも独立して炭素数1～18且つ $n=0 \sim 10$ の整数であるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又はアリール基)

40

R^{17} : 水素原子、いずれも炭素数1～18であるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又はアリール基

R^{18} : $-[O(R^{24}O)_m]_{0.5}-$ で示される有機基(但し、 R^{24} はいずれも炭素数1～18且つ $m=1 \sim 4$ の整数であるアルキレン基又はシクロアルキレン基)

x, y, z : いずれも $x+y+2z=3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たす整数

R^{19} : いずれも炭素数1～18であるアルキレン基、シクロアルキレン基、シクロア

50

ルキルアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基

R²⁰ : いずれも炭素数 1 ~ 18 であるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基又はアラルキル基

【0040】

【化6】



【0041】

化6において、

A : 塩素原子又は C_nH_{2n+1}O - で示される有機基 (但し、n は 1 ~ 3 の整数)

B : 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基

m : 1 ~ 3 の整数

a : 1 ~ 9 の整数

b : 1 以上の整数

但し、m が 1 のとき、B は互いに同一であっても異なってもよく、また m が 2 又は 3 のとき、A は互いに同一であっても異なってもよい。

【0042】

【化7】



【0043】

化7において、

A : 塩素原子又は C_nH_{2n+1}O - で示される有機基 (但し、n は 1 ~ 3 の整数)

B : 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基

Y : 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

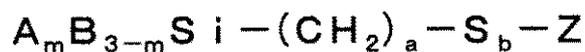
m : 1 ~ 3 の整数

c : 0 ~ 9 の整数

但し、m が 1 のとき、B は互いに同一であっても異なってもよく、また m が 2 又は 3 のとき、A は互いに同一であっても異なってもよい。

【0044】

【化8】



【0045】

化8において、

A : 塩素原子又は C_nH_{2n+1}O - で示される有機基 (但し、n は 1 ~ 3 の整数)

B : 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基

Z : 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

m : 1 ~ 3 の整数

a : 1 ~ 9 の整数

b : 1 以上の整数

但し、m が 1 のとき、B は互いに同一であっても異なってもよく、また m が 2 又は 3 のとき、A は互いに同一であっても異なってもよい。

【0046】

本発明に係るゴム組成物は、ゴム成分に少なくとも無機充填材及び本発明の分散剤を、更にシランカップリング剤を混練することにより調製できる。本発明に係るゴム組成物を調製するに際して、ゴム成分 100 質量部当たり、無機充填材を通常は 5 ~ 200 質量部

10

20

30

40

50

、好ましくは10～100質量部の割合で混練し、また本発明の分散剤を通常は1～40質量部、好ましくは3～20質量部の割合で混練し、更にシランカップリング剤を0.5～50質量部、好ましくは2～25質量部の割合で混練する。これらの混練は、ロール等の開放式混練機やパンバリーミキサー等の密閉式混練機等、通常使用される混練機により行なうことができる。

【0047】

本発明に係るゴム組成物は、本発明の分散剤の効果が損なわれない範囲内で、通常ゴム工業会で用いられているような各種の薬品、例えば硫黄以外の加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、可塑剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂等と併用することができる。

10

【0048】

本発明に係るタイヤは、以上説明した本発明に係るゴム組成物を用いて、常法により成形加工したものである。成形加工手段としては、シート状成形材料(SMC)を用いる圧縮成形法、塊状成形材料(BMC)を用いる射出成形法、液状成形材料を用いる樹脂移送成形法(RTM)、樹脂注入成形法、反応射出成形法(RIM)及び引抜成形法等が挙げられる。通常は成形後に加硫すると、タイヤ、代表的には自動車用タイヤを得ることができる。

【発明の効果】

【0049】

本発明によると、ゴム成分にシリカやカーボンブラック等の無機充填材を均一分散したゴム組成物を得ることができ、かかるゴム組成物は低発熱性、耐摩耗性及び加工性に優れたものとなり、かかるゴム組成物からは低燃費性及び操縦安定性に優れたタイヤを得ることができる。

20

【実施例】

【0050】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるというものではない。尚、以下の実施例及び比較例において、別に記載しない限り、部は質量部であり、また%は質量%である。

【0051】

試験区分1(無機充填材用分散剤の合成)

30

無機充填材用分散剤P-1の合成

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計及び滴下ロートを備えた1.5Lの4口フラスコに、共役ジエン系重合体として900gの液状の1,2-ポリブタジエン(日本曹達社製、商品名日曹PB-B-1000、数平均分子量1000)を仕込み、よく窒素置換した後、攪拌しながら内温を150℃まで上げ、シランカップリング剤として100gの3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、商品名A-1891、分子量238.4)を徐々に滴下した。滴下終了後、更に150℃で5時間熟成した。熟成後、室温まで冷却して、無色透明な粘調液状の改質共役ジエン系重合体を得た。この改質共役ジエン系重合体は、GPCチャートより、出発物質であるシランカップリング剤のピークが消失していたことから、その反応率は98%超であり、数平均分子量は1600であった。ここで得られた改質共役ジエン系重合体を無機充填材用分散剤P-1とした。

40

【0052】

無機充填材用分散剤P-11の合成

耐圧容器、攪拌装置、圧力計、安全弁を備えた2Lのオートクレーブに、共役ジエン系重合体として334gの液状の1,2-ポリブタジエン(日本曹達社製、商品名日曹PB-B-3000、数平均分子量3000)と、化4で示される化合物として666gの3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、商品名A-1891、分子量238.4)を仕込み、窒素で充分置換した後、窒素にて2kg/cm²の圧力をかけた。その後、攪拌しながら内温を150℃まで上げ、

50

最終的に窒素にて 4 kg/cm^2 の圧力をかけた状態で、18時間反応させた。反応後、室温まで冷却して、無色透明な粘調液状の改質共役ジエン系重合体を得た。この改質共役ジエン系重合体は、GPCチャートより、その反応率は98%超であり、数平均分子量は9500であった。ここで得た改質共役ジエン系重合体を無機充填材用分散剤P-11とした。

【0053】

無機充填材用分散剤P-2～P-10及びP-12～P-34の合成

無機充填材用分散剤P-1の場合と同様にして、無機充填材用分散剤P-2、P-7、P-8、P-15を得た。また無機充填材用分散剤P-11と同様にして、他の無機充填材用分散剤を得た。これらの内容を表1にまとめて示した。

【0054】

【表1】

| 区分 | 無機充填材用分散剤の種類 | (a)ジエン系重合体 | | | (b)化4で示される化合物 | | a/b (質量比) | *1 | 反応温度 (°C) | 反応率 (%) | 数平均分子量 (Mn) |
|-----|--------------|------------|----------|---------|---------------|---------|-----------|-------|-----------|---------|-------------|
| | | 種類 | 分子量 (Mn) | 使用量 (部) | 種類 | 使用量 (部) | | | | | |
| 合成例 | P-1 | A-1 | 1000 | 90 | B-1 | 10 | 90/10 | 0.5 | 150 | >98 | 1600 |
| | P-2 | A-1 | 1000 | 98 | B-1 | 2 | 98/2 | 0.1 | 150 | >98 | 1250 |
| | P-3 | A-1 | 1000 | 50 | B-1 | 50 | 50/50 | 4.2 | 150 | >98 | 2100 |
| | P-4 | A-1 | 1000 | 22 | B-3 | 78 | 22/78 | 18.1 | 150 | >98 | 4800 |
| | P-5 | A-2 | 2000 | 50 | B-3 | 50 | 50/50 | 10.2 | 150 | >98 | 4300 |
| | P-6 | A-2 | 2000 | 30 | B-4 | 70 | 30/70 | 25.9 | 150 | >98 | 7200 |
| | P-7 | A-3 | 3000 | 92.6 | B-1 | 7.4 | 92.6/7.4 | 1 | 150 | >98 | 3800 |
| | P-8 | A-3 | 3000 | 90 | B-2 | 10 | 90/10 | 1.6 | 150 | >98 | 3900 |
| | P-9 | A-3 | 3000 | 71.6 | B-1 | 28.4 | 71.6/28.4 | 5 | 150 | >98 | 4400 |
| | P-10 | A-3 | 3000 | 50 | B-1 | 50 | 50/50 | 12.6 | 150 | >98 | 6500 |
| | P-11 | A-3 | 3000 | 33.4 | B-1 | 66.6 | 33.4/66.6 | 25.1 | 150 | >98 | 9500 |
| | P-12 | A-3 | 3000 | 24 | B-1 | 76 | 24/76 | 39.9 | 150 | >98 | 15000 |
| | P-13 | A-3 | 3000 | 19 | B-1 | 81 | 19/81 | 53.7 | 150 | >98 | 19500 |
| | P-14 | A-3 | 3000 | 20 | B-5 | 80 | 20/80 | 34.2 | 150 | >98 | 18800 |
| | P-15 | A-4 | 1000 | 70 | B-6 | 30 | 70/30 | 1.2 | 140 | >98 | 1600 |
| | P-16 | A-4 | 1000 | 50 | B-6 | 50 | 50/50 | 5.6 | 150 | >98 | 2300 |
| | P-17 | A-5 | 2000 | 50 | B-3 | 50 | 50/50 | 10.2 | 150 | >98 | 4400 |
| | P-18 | A-6 | 3000 | 30 | B-1 | 70 | 30/70 | 29.4 | 150 | >98 | 12000 |
| | P-19 | A-7 | 1000 | 70 | B-2 | 30 | 70/30 | 2.1 | 150 | >98 | 1850 |
| | P-20 | A-8 | 5200 | 50 | B-3 | 50 | 50/50 | 26.5 | 150 | >98 | 13500 |
| | P-21 | A-9 | 8000 | 80 | B-3 | 20 | 80/20 | 9.6 | 180 | >95 | 13000 |
| | P-22 | A-9 | 8000 | 20 | B-1 | 80 | 20/80 | 134.2 | 160 | >96 | 45500 |
| | P-23 | A-10 | 26000 | 50 | B-3 | 50 | 50/50 | 132.4 | 160 | >96 | 56000 |
| | P-24 | A-11 | 44000 | 50 | B-5 | 50 | 50/50 | 12.5 | 180 | >95 | 110000 |
| | P-25 | A-12 | 8000 | 40 | B-6 | 60 | 40/60 | 66.6 | 170 | >96 | 26000 |
| | P-26 | A-13 | 28000 | 50 | B-5 | 50 | 50/50 | 79.9 | 200 | >95 | 59000 |
| | P-27 | A-13 | 28000 | 50 | B-3 | 50 | 50/50 | 142.6 | 180 | >93 | 61000 |
| | P-28 | A-14 | 54000 | 90 | B-1 | 10 | 90/10 | 25.2 | 180 | >95 | 71000 |
| | P-29 | A-14 | 54000 | 40 | B-3 | 60 | 40/60 | 412.5 | 200 | >92 | 165000 |
| | P-30 | A-15 | 2500 | 60 | B-6 | 40 | 60/40 | 9.3 | 150 | >96 | 4600 |
| | P-31 | A-16 | 8500 | 30 | B-1 | 70 | 30/70 | 83.2 | 150 | >95 | 32000 |
| | P-32 | A-13 | 28000 | 30 | B-1 | 70 | 30/70 | 274.0 | 180 | >92 | 112000 |
| | P-33 | A-11 | 44000 | 25 | B-1 | 75 | 25/75 | 553.6 | 200 | >92 | 192000 |
| | P-34 | A-14 | 54000 | 60 | B-2 | 40 | 60/40 | 172.7 | 200 | >92 | 123000 |

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

表 1 において、

* 1 : 共役ジエン系重合体 1 モル当たりの化 4 で示される化合物の付加モル数

A - 1 : 液状の 1 , 2 - ポリブタジエン、数平均分子量 1 0 0 0、1 , 2 結合の構成単位の割合 8 5 % 以上 (日本曹達社製、商品名 P B - B - 1 0 0 0)

A - 2 : 液状の 1 , 2 - ポリブタジエン、数平均分子量 2 0 0 0、1 , 2 結合の構成単位の割合 9 0 % 以上 (日本曹達社製、商品名 P B - B - 2 0 0 0)

A - 3 : 液状の 1 , 2 - ポリブタジエン、数平均分子量 3 0 0 0、1 , 2 結合の構成単位の割合 9 0 % 以上 (日本曹達社製、商品名 P B - B - 3 0 0 0)

A - 4 : 液状の両末端グリコール 1 , 2 - ポリブタジエン、数平均分子量 1 0 0 0、1 , 2 結合の構成単位の割合 8 5 % 以上 (日本曹達社製、商品名 P B - G - 1 0 0 0)

10

A - 5 : 液状の両末端グリコール 1 , 2 - ポリブタジエン、数平均分子量 2 0 0 0、1 , 2 結合の構成単位の割合 8 5 % 以上 (日本曹達社製、商品名 P B - G - 2 0 0 0)

A - 6 : 液状の両末端グリコール 1 , 2 - ポリブタジエン、数平均分子量 3 0 0 0、1 , 2 結合の構成単位の割合 9 0 % 以上 (日本曹達社製、商品名 P B - G - 3 0 0 0)

A - 7 : 液状の両末端カルボン酸 1 , 2 - ポリブタジエン、数平均分子量 1 0 0 0、1 , 2 結合の構成単位の割合 8 5 % 以上 (日本曹達社製、商品名 P B - C - 1 0 0 0)

A - 8 : 液状の 1 , 2 - ポリブタジエン、数平均分子量 5 2 0 0、1 , 2 結合の構成単位の割合 9 0 % 以上 (サートマー社製、商品名 R i c o n 1 5 4)

A - 9 : 液状の 1 , 4 - ポリブタジエン、数平均分子量 8 0 0 0、1 , 4 結合の構成単位の割合の構成単位の割合 9 0 % (クラレ社製、商品名 L B R - 3 0 7)

20

A - 1 0 : 液状の 1 , 4 - ポリブタジエン、数平均分子量 2 6 0 0 0、1 , 4 結合の構成単位の割合の構成単位の割合 9 0 % (クラレ社製、商品名 L B R - 3 0 5)

A - 1 1 : 液状の 1 , 4 - ポリブタジエン、数平均分子量 4 4 0 0 0、1 , 4 結合の構成単位の割合の構成単位の割合 9 0 % (クラレ社製、商品名 L B R - 3 0 0)

A - 1 2 : 液状の 1 , 2 - ポリブタジエン、数平均分子量 8 0 0 0、1 , 2 結合の構成単位の割合 2 8 % (サートマー社製、商品名 R i c o n 1 3 4)

A - 1 3 : 液状のポリイソブレン、数平均分子量 2 8 0 0 0 (クラレ社製、商品名 L I R - 3 0)

A - 1 4 : 液状のポリイソブレン、数平均分子量 5 4 0 0 0 (クラレ社製、商品名 L I R - 5 0)

30

A - 1 5 : 液状の両末端グリコールポリイソブレン、数平均分子量 2 5 0 0 (出光興産社製、商品名 P o l y . i p)

A - 1 6 : 液状のスチレン - ブタジエンコーポリマー、数平均分子量 8 5 0 0 (クラレ社製、商品名 L - S B R - 8 2 0)

【 0 0 5 6 】

B - 1 : 3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、分子量 2 3 8 . 4 2 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の商品名 A - 1 8 9 1)

B - 2 : 3 - メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、分子量 2 0 8 . 4 2 (東京化成工業社製)

40

B - 3 : 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、分子量 1 9 6 . 3 4 (信越化学工業社製の商品名 K B M - 8 0 3)

B - 4 : 3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、分子量 1 8 0 . 3 4 (信越化学工業社製の商品名 K B M - 8 0 2)

B - 5 : 1 1 - メルカプトウンデシルトリメトキシシラン、分子量 3 5 0 . 6 3 (G e l e s t , I n c . 社製の商品名 S I M 6 4 8 0 . 0)

B - 6 : メルカプトメチレンメチルジエトキシシラン、分子量 1 8 0 . 2 8 (G e l e s t , I n c . 社製の商品名 S I M 6 4 7 3 . 0)

【 0 0 5 7 】

試験区分 2 (ゴム組成物の調製、成形及び評価)

50

表2に記載した割合で、天然ゴム（品種RSS3号）、ブタジエンゴム（JSR社製の商品名BR01）、無機充填材としてのシリカ（東ソー・シリカ社製、商品名ニブシルAQ）、表3に記載の割合の混合物及び試験区分1で得た無機充填材用分散剤を配合し、密閉式パンバリーミキサーで混練して、ゴム組成物を調製した。これらのゴム組成物を板状に成形し、各成形品について、シリカの分散状態を下記のように評価した。また破断時引張強度及び破断時伸びをJIS-K6301に準拠して測定し、更に耐摩耗指数を、ランボーン型磨耗試験機を用いて室温におけるスリップ率60%の磨耗量を測定し、比較例1のゴム組成物の成形品の耐摩耗性を100として比較することにより求めた。この数値は大きい方が良好である。結果を表2にまとめて示した。尚、表2中、比較例1は、無機充填材用分散剤を用いていないブランクである。

10

【0058】

成形品のシリカの分散状態は次のように評価した。

シリカの分散状態の評価：成形品をマイクロトームで切断し、切断面のシリカの分散状態をEDX付きSEM（エネルギー分散型X線分析装置付き走査型電子顕微鏡）により観察し、以下の基準で評価した。

○：ほぼ一次粒子に近い状態に分散している。

△：凝集粒子が少し観察される。

×：ほぼ凝集粒子ばかりで、一次粒子が観察されない。

尚、一次粒子の粒子径は、レーザー散乱・回折型粒度分布計のメジアン径を採用した。

【0059】

20

【表2】

| 区分 | ゴム組成物 | | | | | | ゴム組成物の成形品 | | | |
|------|-----------|--------|--------|---------|--------|--------|-----------|-----------------------------|----------|-------|
| | 無機充填材用分散剤 | | 天然ゴム | ブタジエンゴム | シリカ | 表3の混合物 | シリカの分散状態 | 破断時引張強度(N/mm ²) | 破断時伸び(%) | 耐摩耗指数 |
| | 種類 | 使用量(部) | 使用量(部) | 使用量(部) | 使用量(部) | 使用量(部) | | | | |
| 参考例1 | P-1 | 5 | 60 | 40 | 50 | 16.3 | ○ | 222 | 456 | 121 |
| 参考例2 | P-8 | 5 | 60 | 40 | 50 | 16.3 | ○ | 226 | 428 | 131 |
| 参考例3 | P-21 | 5 | 60 | 40 | 50 | 16.3 | ○ | 238 | 445 | 118 |
| 参考例4 | P-15 | 5 | 60 | 40 | 50 | 16.3 | ○ | 247 | 420 | 117 |
| 参考例5 | P-26 | 5 | 60 | 40 | 50 | 16.3 | ○ | 258 | 416 | 128 |
| 参考例6 | P-28 | 5 | 60 | 40 | 50 | 16.3 | ○ | 221 | 461 | 120 |
| 比較例1 | — | — | 60 | 40 | 50 | 16.3 | × | 187 | 500 | 100 |

30

【0060】

【表3】

| 種類 | 使用量(部) |
|--------|--------|
| 鉱物油 | 5 |
| 老化防止剤 | 1 |
| ステアリン酸 | 2 |
| 亜鉛華 | 3 |
| ワックス | 2 |
| 加硫促進剤 | 1.5 |
| 硫黄 | 1.8 |

40

【0061】

表2及び表3において、

シリカ：東ソー・シリカ社製の商品名ニブシルAQ

鉱物油：アロマオイル（ジャパンエナジー社製の商品名JOMO X140）

老化防止剤：N-フェニル-N-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミ

50

ン（大内新興化学工業社製の商品名ノクラック6C）

ステアリン酸：花王社製の商品名工業用ステアリン酸

亜鉛華：三井金属鉱業社製の商品名亜鉛華1号

ワックス：パラフィンワックス（日本精蠟社製の商品名オゾエース0355）

加硫促進剤：N - t e r t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（大内新興化学工業社製の商品名ノクセラ-NS-P）

【0062】

表2の結果からも明らかなように、本発明の分散剤を用いた各実施例のゴム組成物では、ゴム成分にシリカを均一分散させることができ、その結果、得られるゴム成形品の機械的強度や耐磨耗指数を十分に向上している。

10

【0063】

試験区分3（ゴム組成物の調製及び試験）

表4に記載した配合内容で各使用材料をバンバリーミキサーにて混練し、ゴム組成物を調製した。これらのゴム組成物について下記のように動的粘弾性試験を行ない、tan及び粘度（共に指数）を求め、結果を表4にまとめて示した。尚、表4中、比較例2は、無機充填材用分散剤を用いていないブランクである。

【0064】

動的粘弾性試験：各例のゴム組成物について、上島製作所社製のスペクトロメーター（動的粘弾性測定試験機）を用い、周波数52Hz、初期歪10%、測定温度60、動歪1%でtan及び粘度の数値を求め、試験例15のゴム組成物の数値を100としたときの指数で表示した。尚、tanの指数値は小さいほど低発熱性であることを示している。

20

【0065】

【表4】

| 区分 | 比較例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 参考例 | 実施例 | 実施例 | 実施例 |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 用いた材料の種類 | 2 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 溶液重合SBR | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| カーボン | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| シリカ | 50.00 | 50.00 | 50.00 | 50.00 | 50.00 | 50.00 | 50.00 | 50.00 |
| シラン化合物 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| 無機充填材用分散剤P-1 | | 5.00 | 10.00 | | | | | |
| P-8 | | | | 5.00 | | | | |
| P-21 | | | | | 5.00 | | | |
| P-15 | | | | | | 5.00 | | |
| P-26 | | | | | | | 5.00 | |
| P-28 | | | | | | | | 5.00 |
| アロマティックオイル | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 |
| ステアリン酸 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 老化防止剤1 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 老化防止剤2 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 亜鉛華 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 |
| 加硫促進剤1 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 |
| 加硫促進剤2 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 加硫促進剤3 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | 0.60 |
| 硫黄 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 |
| Tan δ (指数) | 100 | 89 | 85 | 90 | 89 | 88 | 89 | 90 |
| 粘度(指数) | 100 | 78 | 70 | 77 | 80 | 81 | 80 | 79 |

30

40

【0066】

表4において、

表中の数値：Tan及び粘度を除き、用いた材料の質量部

50

溶液重合 SBR：旭化成社製の 商品名 T 2 0 0 0

カーボン：旭カーボン社製の 商品名 8 0 番カーボン

シリカ：日本シリカ工業社製の 商品名 ニップシール A Q、B E T 表面積 = 2 2 0 m² /

g

シラン化合物：ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド

老化防止剤 1：大内新興化学工業社製の 商品名 ノクラック 6 C

老化防止剤 2：大内新興化学工業社製の ノクラック 2 2 4

加硫促進剤 1：三新化学工業社製の 商品名 サンセラー D

加硫促進剤 2：三新化学工業社製の 商品名 サンセラー D M

加硫促進剤 3：三新化学工業社製の 商品名 サンセラー N S

10

【 0 0 6 7 】

表 4 の結果からも明らかなように、本発明の分散剤を用いたゴム組成物では、低発熱性と粘度の低減を両立できることを示している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 Z

(56)参考文献 特開2000-344949(JP,A)
特開2002-114874(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8