

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

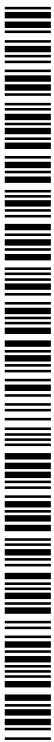
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年11月14日(14.11.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/168424 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 21/00 (2006.01) *C08J 3/20* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C09C 3/08* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C01B 33/193 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/002970
- (22) 国際出願日: 2013年5月8日(08.05.2013)
- (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 2012-107066 2012年5月8日(08.05.2012) 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1丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 斉藤 孝一(SAITOU, Kouichi); 〒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).
- (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36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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2013/168424 A1

(54) Title: RUBBER COMPOSITION, CROSSLINKED RUBBER COMPOSITION AND TIRE

(54) 発明の名称: ゴム組成物、架橋ゴム組成物及びタイヤ

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a rubber composition that does not cause deterioration in rolling resistance has excellent wear resistance when used in a tire member such as a tread. The abovementioned problem is solved by this rubber composition, which is obtained by combining a rubber component, hydrated silicic acid, and a surfactant. The rubber composition is characterized in that the hydrated silicic acid is modified by the surfactant before being kneaded with the rubber component.

(57) 要約: トレッドのようなタイヤ用部材に適用した際、転がり抵抗の悪化を招くことなく、優れた耐摩耗性が図られたゴム組成物を提供することを課題とする。上記課題と解決するべく、本発明は、ゴム成分と、含水ケイ酸と、界面活性剤とを配合してなるゴム組成物であって、前記含水ケイ酸は、前記ゴム成分との混練に先立って、前記界面活性剤によって修飾されることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物、架橋ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤ用部材に適用した際、従来技術に比べて優れた耐摩耗性を有するゴム組成物及びそれらを用いたタイヤに関する。

背景技術

[0002] 一般に、空気入りタイヤは、複数の性能を同時に満たし得る高い性能を有することが要求される。なかでも、トレッドのようなタイヤ用部材には、タイヤの転がり抵抗を抑えつつ、耐摩耗性に優れることが強く望まれる。ただし、これらの性質は二律背反の関係にあることから、現在まで多くの試行錯誤が行われている。

[0003] タイヤのトレッドに適用するゴム組成物においては、補強用充填剤の一つとして含水ケイ酸が用いられているが、一般に含水ケイ酸の配合量を増加させると、タイヤの耐摩耗性はある程度向上できるものの転がり抵抗は悪化するおそれがある。また、場合によっては、未加硫ゴムの粘度が必要以上に上昇して加工性が悪化するおそれもある。

[0004] こうした中、上記問題点を解決すべく、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。

[0005] そのため、シリカの分散性のさらなる向上を図るべく、特許文献1では、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技術が開示されている。

[0006] また、特許文献2には、特定構造を有する含水ケイ酸を、ゴム組成物中に含有させることで、ゴム組成物の耐摩耗性及び補強性を改善する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平6－248116号公報

特許文献2：国際公開第2009／091057（A1）号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1及び2の技術では、一定のシリカの分散性を得られるものの、いずれも十分でなく、ゴム組成物の耐摩耗性を向上させるべく、さらなる改善が望まれていた。

[0009] そのため、本発明は、トレッドのようなタイヤ用部材に適用した際、転がり抵抗等の性能の悪化を招くことなく、優れた耐摩耗性を実現できるゴム組成物、該ゴム組成物を架橋してなる架橋ゴム組成物、及び、それらを材料として用いたタイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ゴム組成物中に、含水ケイ酸とともに界面活性剤を配合するとともに、前記ゴム成分との混練に先立って、あらかじめ前記界面活性剤を前記含水ケイ酸に添加し、修飾することによって、従来技術に比べて高い含水ケイ酸の分散性が得られ、転がり抵抗等の性能低下を招くことなく、優れた耐摩耗性が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] 本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その要旨は以下の通りである。

1. ゴム成分と、含水ケイ酸と、界面活性剤とを配合してなるゴム組成物であって、

前記含水ケイ酸は、前記ゴム成分との混練に先立って、前記界面活性剤によって修飾されることを特徴とするゴム組成物。

[0012] 2. 前記含水ケイ酸の炭素含有量が1質量%以下であることを特徴とする上記1に記載のゴム組成物。

[0013] 3. 前記界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤であることを特徴とする上記1に記載のゴム組成物。

- [0014] 4. 前記界面活性剤は、カチオン性界面活性剤であることを特徴とする上記 1 に記載のゴム組成物。
- [0015] 5. 前記含水ケイ酸を修飾するための前記界面活性剤の配合量は、該含水ケイ酸100質量部に対して、0.05~1.0質量部であることを特徴とする上記 1 に記載のゴム組成物。
- [0016] 6. 前記含水ケイ酸のセチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）吸着比表面積が、50~300m²/gの範囲であることを特徴とする上記 1 に記載のゴム組成物。
- [0017] 7. 前記含水ケイ酸の配合量は、前記ゴム成分100質量部に対して、10~150質量部であることを特徴とする上記 1 に記載のゴム組成物。
- [0018] 8. 前記ゴム成分は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選択される少なくとも 1 種のゴムであることを特徴とする上記 1 に記載のゴム組成物。
- [0019] 9. 上記 1 に記載のゴム組成物を架橋してなることを特徴とする架橋ゴム組成物。
- [0020] 10. 上記 1 に記載のゴム組成物又は上記 9 に記載の架橋ゴム組成物を、材料として用いることを特徴とするタイヤ。

発明の効果

- [0021] 本発明のゴム組成物によれば、転がり抵抗の悪化を招くことなく、優れた耐摩耗性が図られたゴム組成物、該ゴム組成物を架橋してなる架橋ゴム組成物を提供できる。そのため、かかるゴム組成物又は架橋ゴム組成物をタイヤ材料として用いることにより、従来技術に比べて耐摩耗性に優れた高性能の空気入りタイヤを提供できる。

発明を実施するための形態

- [0022] 以下、本発明について具体的に説明する。

(ゴム組成物)

本発明のゴム組成物は、ゴム成分と、含水ケイ酸とを配合してなるゴム組成物である。

- [0023] ・ゴム成分

前記ゴム組成物に配合されるゴム成分については、特に限定はされない。優れた耐摩耗性を得る点からは、天然ゴム又はジエン系合成ゴムを単独で、或いは天然ゴムとジエン系合成ゴムを併用して用いることが好ましい。かかるジエン系合成ゴムとしては、ポリイソプレンゴム（IR）、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）等が挙げられる。なかでも、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム（SBR）が好ましい。なお、これらジエン系合成ゴムは、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] ・含水ケイ酸

また、前記含水ケイ酸についても、特に限定はされない。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。その中でも、前記含水ケイ酸は、湿式シリカであることが好ましい。湿式シリカは分散改良効果が大きいからである。

[0025] さらに、前記含水ケイ酸のセチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）吸着比表面積は50～300m²/gの範囲であることが好ましい。前記CTAB吸着比表面積が50 m²/g未満の場合、ゴム組成物の貯蔵弾性率が著しく低下するおそれがあり、一方、前記CTAB吸着比表面積が300 m²/gを超えると、未加硫時のゴム組成物の粘度が上昇するおそれがあるからである。

ここで、前記セチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）吸着比表面積とは、含水ケイ酸表面に対するCTABの吸着量から算出した含水ケイ酸の比表面積（m²/g）である。CTAB吸着比表面積の測定は、ASTM D 3765-92記載の方法に準拠して行うことができる。ASTM D 3765-92記載の方法は、カーボンブラックのCTAB吸着比表面積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、CTAB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CTAB 1分子当たりの吸着断面積を0.35nm²としてCTABの吸着量から、比表面積を算出する。

[0026] 前記含水ケイ酸の配合量は、前記ゴム成分100質量部に対して、10～150質量部であることが好ましく、30～100質量部の量であることがより好ましい。含水ケイ酸の配合量が10質量部未満であると、得られるタイヤの耐摩耗性が悪化するおそれがある。一方、前記含水ケイ酸の配合量が150質量部を超えると、ゴムの加工性が低下するとともにゴム組成物の低発熱性が損なわれ、転がり抵抗が悪化するおそれがある。

[0027] なお、前記ゴム成分と前記含水ケイ酸とを混練する方法については特に限定されない。例えば、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、両者を混練することが可能である。

[0028] ・界面活性剤

そして本発明のゴム組成物は、さらに界面活性剤を配合し、前記ゴム成分との混練に先立って、該界面活性剤によって前記含水ケイ酸を修飾することを特徴とする。

前記界面活性剤をゴム組成物中に配合することによって、ゴム組成物中の前記含水ケイ酸の分散性を向上できる結果、転がり抵抗の悪化を招くことなく、優れた耐摩耗性の実現が可能となる。

[0029] ここで、前記ゴム成分との混練に先立って、前記含水ケイ酸を前記界面活性剤によって修飾させる理由としては、少量の界面活性剤によって効果的に含水ケイ酸の分散性を向上できるからである。

なお、界面活性剤を投入するタイミングとしては例えば、反応槽中で含水ケイ酸を生成する工程、フィルタープレスで濾過・水洗を行う工程、湿潤ケーキを乳化装置によってスラリー化する工程、又は、乾燥した含水ケイ酸をスラリー化する工程等が挙げられ、ゴム組成物中への配合に先立ち界面活性剤を投入することができれば良い。

前記ゴム成分との混練段階で前記界面活性剤を添加した場合、ゴム成分やその他添加材が、含水ケイ酸表面への界面活性剤吸着を阻害し、分散改良に多量の界面活性剤を必要とするからである。前記ゴム成分との混練段階で多量の界面活性剤を添加すると、ゴム組成物の低ロス性能が悪化してしまう。

前記界面活性剤による前記含水ケイ酸の修飾の方法については特に限定はされず、例えば、前記含水ケイ酸の製造プロセスにおいて、前記界面活性剤を添加することによって行うことができる。

[0030] ここで、前記含水ケイ酸を修飾するために用いられる前記界面活性剤の配合量は、該含水ケイ酸100質量部に対して、0.05~1.0質量部の範囲であることが好ましく、0.1~0.8質量部の範囲であることがより好ましい。前記界面活性剤の配合量が0.05質量部未満の場合、配合量が少なすぎるため、十分に含水ケイ酸の分散性を向上できないおそれがあり、一方、前記配合量が1.0質量部を超えると、配合ゴムのスコーチタイムが早まり、加工性が悪化するからである。

[0031] また、前記界面活性剤については、特に限定はされず、例えば、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を用いることが可能である。その中でも、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤を用いることが好ましい。含水ケイ酸表面への修飾が容易であり、含水ケイ酸の高い分散性改良効果が得られるからである。

[0032] 前記ノニオン性界面活性剤は、水に溶けたとき、イオン化しない親水基を持っている界面活性剤であり、例えば、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、脂肪酸アルカノールアミド、グリセリン脂肪酸エステル、アルキルグリセリルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等が挙げられる。

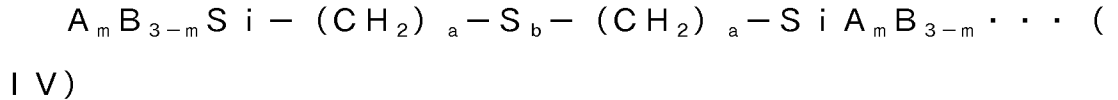
[0033] 前記カチオン性界面活性剤は、水に溶けたとき、プラスイオンとなる界面活性剤であり、例えば、第一級アミン塩、第二級アミン塩、第三級アミン塩、第四級アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。

[0034] ・カップリング剤

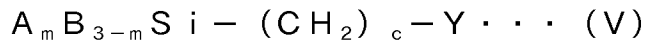
本発明のゴム組成物は、上記含水ケイ酸100質量部に対し、さらにカップリング剤を1~20質量部、好ましくは3~16質量部、より好ましくは5~12質量部の量で配合されてなるのが望ましい。カップリング剤を含水ケイ酸100質量部

に対して1質量部以上の量で配合することで、含水ケイ酸配合の効果をさらに向上させ、ゴム組成物の低発熱性及び貯蔵弾性率等の物性をさらに向上させることができる一方、20質量部を超えた量で配合しても、低発熱性及び貯蔵弾性率等をさらに向上させることができず、コスト高となるおそれがある。

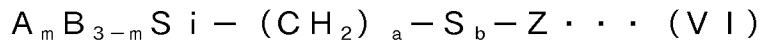
[0035] 上記カップリング剤としては、次式 (IV) ;



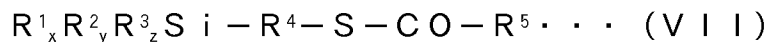
[式 (IV) 中、A、B、m、a、及びbは上記で定義した通りである] で表される化合物、次式 (V) ;



[式 (V) 中、A、B、Y、m、及びcは上記で定義した通りである] で表される化合物、次式 (VI) ;



[式 (VI) 中、A、B、Z、m、a、及びbは上記で定義した通りである] で表される化合物、及び次式 (VII) ;



[式 (VII) 中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、x、y及びzは上記で定義した通りである] で表される化合物が好ましく、これらカップリング剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0036] 上記式(IV)で表される化合物としては、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)トリスルフィド等が挙げられる。

[0037] また、上記式 (V) で表される化合物としては、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、ビニル

トリエトキシシラン、ビニ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、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 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等が挙げられる。これらの市販品としては、例えば、エボニック・デグッサ社製の商品名「VPS i 363」が挙げられる。

[0038] さらに、上記式(V I)で表される化合物としては、3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチル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等が挙げられる。

[0039] また、上記式(V I I)で表される化合物については、式(V I I)中、 R^2 、 R^5 、 R^6 及び R^7 において、アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。また、アルケニル基も、直鎖状でも分岐状でもよく、該アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メタニル基等が挙げられる。さらに、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等が、シクロアルケニル基としては、シクロヘキセニル基、エチルシクロヘキセニル基等が、アリール基としては、フェニル基、トリル基等が挙げられる。またさらに、 R^5 において、アラルキル基としては、フェネチル基等が挙げられる。

[0040] 上記式(V I I)中、 R^4 及び R^8 において、アルキレン基は、直鎖状でも分岐状でもよく、該アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等が挙げられる。また、シクロアルキレン基としては、シクロヘキシレン基等が挙げられる。またさらに、 R^4 において、アルケニレン基は、直鎖状でも分岐状でもよく、該アルケニレン基としては、ビニレン基、プロペニレン基等が挙げられる。また、シクロアルキルアルキレン基としては、シクロヘキシルメチレン基等が、アリーレン基としては、フェニレン基等が、アラルキレン基としては、キシリレン基等が挙げられる。

[0041] また、上記式 (V I I) 中、 R^3 において、 $-[O(R^8O)_m]_{0.5}$ -基としては、1,2-エタンジオキシ基、1,3-プロパンジオキシ基、1,4-ブタンジオキシ基、1,5-ペンタンジオキシ基、1,6-ヘキサジオキシ基等が挙げられる。

上記式 (V I I) で表される化合物は、特表2001-505225号に記載の方法と同様に合成することができ、また、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「NEXT」(式 (V I I) の $R^1=C_2H_5O$ 、 $R^4=C_3H_6$ 、 $R^5=C_7H_{15}$ 、 $x=3$ 、 $y=0$ 、 $z=0$: 3-オクタノイルチオオプロピルトリエトキシシラン)等の市販品を利用することもできる。

なかでも、上記式 (I V)、(V)、(V I) 又は (V I I) で表される化合物のうち、上記式 (V) で表される化合物、又は上記式 (V I I) で表される化合物が好ましい。

[0042] なお、前記含水ケイ酸は、ゴム配合に先立ってシランカップリング剤によって修飾されていても、されていなくても良い。

[0043] ・その他成分

本発明のゴム組成物には、さらに補強用充填剤としてカーボンブラックを配合することが好ましく、該カーボンブラックの配合量は、前記ゴム成分100質量部に対して80質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましい。カーボンブラックの配合量が前記ゴム成分100質量部に対して80質量部を超えると、ゴム組成物の低発熱性が悪化するおそれがある。

また、前記カーボンブラックを配合する場合、該カーボンブラックと上記含水ケイ酸との総配合量は、上記ゴム成分100質量部に対して150質量部以下であることが好ましく、100質量部以下であることがより好ましい。カーボンブラックと含水ケイ酸との総配合量を上記ゴム成分100質量部に対して150質量部以下とすることで、ゴム組成物の低発熱性を実現して転がり抵抗性をより向上させることができるからである。

[0044] 本発明のゴム組成物には、通常のゴム組成物に配合する添加剤を本発明の効果を損なわない程度に配合することができ、例えば、ゴム工業で通常使用

されている老化防止剤、加硫促進剤、硫黄、酸化亜鉛、ステアリン酸、オゾン劣化防止剤等の添加剤を適宜配合することができる。

[0045] (架橋ゴム組成物)

なお、本発明による架橋ゴム組成物は、上述した本発明のゴム組成物を架橋してなることを特徴とする。

架橋の条件については、特に限定はされず、例えば公知の加硫条件によって加硫処理を行うことができる。該加硫処理の条件としては、例えば、100℃以上、好ましくは125～200℃、より好ましくは130～180℃の温度で加硫処理が行われる。

[0046] (タイヤ)

本発明のタイヤは、上述したゴム組成物又は架橋ゴム組成物を、タイヤ材料として、いずれかの部材に適用することを特徴とする。かかるタイヤ用部材のなかでもトレッドが特に好ましく、上記ゴム組成物又は架橋ゴム組成物をトレッドに用いたタイヤは、転がり抵抗の悪化がなく、耐摩耗性に優れる。なお、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が挙げられる。

実施例

[0047] 以下、本発明について、実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0048] ○製造例1：含水ケイ酸Aの製造及び界面活性剤による修飾

攪拌機を備えた180L（リットル）のジャケット付きステンレス反応槽に、水65Lとケイ酸ナトリウム水溶液（ SiO_2 ：160g/L、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比：3.3）1.25Lを入れて96℃に加熱した。生成した溶液中の Na_2O 濃度は0.015mol/Lであった。

この溶液の温度を96℃に維持しながら、上記と同様のケイ酸ナトリウム水溶液を750mL/分、硫酸（18mol/L）を33mL/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0.005～0.035mol/Lの範囲に維持しながら中和反応を行った。反応途中から反応溶液は白濁をはじめ、30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100分で反応を停止した。生じた溶液中のシリカ濃度は85g/Lであった。その後、上記と同様の硫酸を溶液の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、水洗を行って湿式法含水ケイ酸Aの湿潤ケーキを得た。次いで、湿潤ケーキを乳化装置によってスラリー化し、このスラリーに各種の界面活性剤を添加、攪拌混合した後に、噴霧式乾燥機により乾燥させることにより、界面活性剤により修飾された湿式法含水ケイ酸を得た。

なお、得られた含水ケイ酸AのCTAB吸着比表面積は100m²/gである。

[0049] ○製造例2：含水ケイ酸Bの製造

攪拌機を備えた180L（リットル）のジャケット付きステンレス反応槽に、水89Lとケイ酸ナトリウム水溶液（SiO₂：160g/L、SiO₂/Na₂Oモル比：3.3）1.70Lを入れて82℃に加熱した。生成した溶液中のNa₂O濃度は0.015mol/Lであった。

この溶液の温度を82℃に維持しながら、上記と同様のケイ酸ナトリウム水溶液を520mL/分、硫酸（18mol/L）を23mL/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Na₂O濃度を0.005～0.035mol/Lの範囲に維持しながら中和反応を行った。反応途中から反応溶液は白濁をはじめ、46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100分で反応を停止した。生じた溶液中のシリカ濃度は60g/Lであった。その後、上記と同様の硫酸を溶液の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、水洗を行って湿式法含水ケイ酸Bの湿潤ケーキを得た。次いで、湿潤ケーキを乳化装置によってスラリー化し、このスラリーに各種の界面活性剤を添加、攪拌混合した後に、噴霧式乾燥機により乾燥させることにより、界面活性剤により修飾された湿式法含水ケイ酸を得た。

なお、得られた含水ケイ酸BのCTAB吸着比表面積は150 m²/gである。

[0050] ○製造例3：含水ケイ酸Cの製造

攪拌機を備えた180L（リットル）のジャケット付きステンレス反応槽に、水89Lとケイ酸ナトリウム水溶液（ SiO_2 ：160g/L、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比：3.3）1.70Lを入れて75°Cに加熱した。生成した溶液中の Na_2O 濃度は0.015mol/Lであった。

この溶液の温度を75°Cに維持しながら、上記と同様のケイ酸ナトリウム水溶液を520mL/分、硫酸（18mol/L）を23mL/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0.005～0.035mol/Lの範囲に維持しながら中和反応を行った。反応途中から反応溶液は白濁をはじめ、46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100分で反応を停止した。生じた溶液中のシリカ濃度は60g/Lであった。その後、上記と同様の硫酸を溶液の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、水洗を行って湿式法含水ケイ酸Cの湿潤ケーキを得た。次いで、湿潤ケーキを乳化装置によってスラリー化し、このスラリーに各種の界面活性剤を添加、攪拌混合した後に、噴霧式乾燥機により乾燥させることにより、界面活性剤により修飾された湿式法含水ケイ酸を得た。

なお、得られた含水ケイ酸CのCTAB吸着比表面積は200 m²/gである。

また、炭素含有量は、酸素気流中で含有する有機物を燃焼させ、発生するCO₂量を赤外線検出器で検出することにより炭素量を測定する、固体炭素分析装置（Horiba社製EMIA-110）にて測定した。具体的には、サンプル0.05gを、炉内温度1250°Cに設定した該炭素分析装置を用いて炭素量を測定した。

[0051] ○配合A～C

表1～3に示す配合を、配合A～Cとした。

[0052]

[表1]

配合A (質量部)		
SBR	*1	100
カーボンブラック	*2	15
含水ケイ酸	*3	75
有機ケイ素	*4	7
アロマオイル		36
ステアリン酸		2
老化防止剤6C	*5	1
亜鉛華		3
加硫促進剤DPG	*6	1
加硫促進剤DM	*7	1
加硫促進剤NS	*8	1
硫黄		1.5

[0053] [表2]

配合B (質量部)		
SBR	*1	100
含水ケイ酸	*3	50
有機ケイ素	*4	5
アロマオイル		10
ステアリン酸		2
老化防止剤6C	*5	1
亜鉛華		3
加硫促進剤DPG	*6	1
加硫促進剤DM	*7	1
加硫促進剤NS	*8	1
硫黄		1.5

[0054] [表3]

配合C (質量部)		
SBR	*1	100
含水ケイ酸	*3	85
有機ケイ素	*9	5
アロマオイル		20
ステアリン酸		2
老化防止剤6C	*5	1
亜鉛華		3
加硫促進剤DPG	*6	1
加硫促進剤DM	*7	1
加硫促進剤NS	*8	1
硫黄		1.5

[0055] *1 スチレンブタジエンゴム、#1500、JSR社製

- * 2 登録商標シーストKH(N339)、東海カーボン社製
- * 3 上記製造例によって製造された含水ケイ酸A～Cのうちのいずれか
- * 4 N X T (登録商標)、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製
- * 5 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、ノラック6C、大内新興化学工業製
- * 6 ジフェニルグアニジン、ノクセラード、大内新興化学工業製
- * 7 ベンゾチアジルジスルフィド、ノクセラードM - P、大内新興化学工業製
- * 8 N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド、ノクセラードNS - P、大内新興化学工業製
- * 9 ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、Si 69、エボニック・デグッサ社製

[0056] (実施例1: サンプルA 1～A 6、B 1～B 6及びC 1～C 6)

配合A～Cのうちのいずれかに従って、常法で配合、混練することで、サンプルとなるゴム組成物を作製した。その後、作製した各ゴム組成物をタイヤのトレッドゴムとして適用し、加硫処理を施した。

ここで、各サンプルにおいて、含水ケイ酸については含水ケイ酸Aを用いた。ノニオン性界面活性剤についてはエマルゲン705(花王(株)製)、アニオン性界面活性剤についてはOSソープ(花王(株)製)、カチオン性界面活性剤についてはコータミン60W(花王(株)製)を用いた。サンプルA 1～A 4、B 1～B 4及びC 1～C 4については、ゴム成分との混練に先立って、界面活性剤の配合を行い、サンプルA 5、B 5及びC 5については、ゴム成分との混練時に界面活性剤を配合した。また、界面活性剤のゴム成分100質量部に対する配合量は表4に示す。

[0057] (実施例2: サンプルA 7～A 12、B 7～B 12及びC 7～C 12)

配合A～Cのうちのいずれかに従って、常法で配合、混練することで、サンプルとなるゴム組成物を作製した。その後、作製した各ゴム組成物をタイ

ヤのトレッドゴムとして適用し、加硫処理を施した。

ここで、各サンプルにおいて、含水ケイ酸については含水ケイ酸Bを用いた。ノニオン性界面活性剤についてはエマルゲンLS-110（花王（株）製）、アニオン性界面活性剤についてはネオペレックスG-15（花王（株）製）、カチオン性界面活性剤についてはアセタミン24（花王（株）製）を用いた。サンプルA7～A10、B7～B10及びC7～C10については、ゴム成分との混練に先立って、界面活性剤の配合を行い、サンプルA12、B12及びC12については、ゴム成分との混練時に界面活性剤を配合した。また、界面活性剤のゴム成分100質量部に対する配合量は表5に示す。

[0058]（実施例3：サンプルA13～A18、B13～B18及びC13～C18）

配合A～Cのうちのいずれかに従って、常法で配合、混練することで、サンプルとなるゴム組成物を作製した。その後、作製した各ゴム組成物をタイヤのトレッドゴムとして適用し、加硫処理を施した。

ここで、各サンプルにおいて、含水ケイ酸については含水ケイ酸Bを用いた。ノニオン性界面活性剤についてはエマルゲン705（花王（株）製）、アニオン性界面活性剤についてはラテムルWX、カチオン性界面活性剤についてはコータミン60Wを用いた。サンプルA13～A16、B13～B16及びC13～C16については、ゴム成分との混練に先立って、界面活性剤の配合を行い、サンプルA18、B18及びC18については、ゴム成分との混練時に界面活性剤を配合した。また、界面活性剤のゴム成分100質量部に対する配合量は表6に示す。

[0059]（評価）

ゴム組成物の各サンプルを用い、常法によって空気入りタイヤを試作した。供試タイヤのサイズは、195/65R15である。

作製した各供試タイヤについて、以下の性能試験を行った。

[0060]（1）耐摩耗性

各供試タイヤを車両に装着した状態で、2万km走行した後の残溝量を測

定することで、耐摩耗性の評価を行った。評価については、表4ではサンプルA5、B5、C5の残溝量を100としたときの指数値、表5ではサンプルA11、B11、C11の残溝量を100としたときの指数値で表示し、表6ではサンプルA17、B17、C17の残溝量を100としたときの指数値で表示し、指数値が大きい程、耐摩耗性に優れることを示す。

[0061] (2) 転がり抵抗

各供試タイヤに対し、室内の一軸転がり抵抗測定ドラム試験機により、80km/hでの転がり抵抗の評価を行った。評価については、表4ではサンプルA5、B5、C5の転がり抵抗100としたときの指数値、表5ではサンプルA11、B11、C11の転がり抵抗を100としたときの指数値で表示し、表6ではサンプルA17、B17、C17の転がり抵抗を100としたときの指数値で表示し、指数値が大きい程、転がり抵抗が小さく、良好な結果であることを示す。

[0062]

[表4]

配合	配合A						配合B						配合C					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	B5	B6	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	本発明例						本発明例						比較例					
界面活性剤	ノニチ系	ノニチ系	ノニチ系	好粒系	添加なし	ノニチ系 (コア組成物へ直接添加)	ノニチ系	ノニチ系	ノニチ系	好粒系	添加なし	ノニチ系 (コア組成物へ直接添加)	ノニチ系	ノニチ系	ノニチ系	好粒系	添加なし	ノニチ系 (コア組成物へ直接添加)
配合量	—	—	—	—	—	0.5wt%	—	—	—	—	—	0.5wt%	—	—	—	—	—	0.5wt%
炭素量	0.4wt.%	0.7wt.%	0.3wt.%	0.4wt.%	—	—	0.4wt.%	0.7wt.%	0.3wt.%	0.4wt.%	—	—	0.4wt.%	0.7wt.%	0.3wt.%	0.4wt.%	—	—
耐摩耗性	112	113	107	116	100	99	120	119	107	116	100	101	120	120	110	118	100	99
tanD	100	101	100	101	100	98	102	100	101	100	100	98	98	99	100	100	100	99

[0063]

[表5]

配合	本発明例												比較例					
	配合A				配合B				配合C				比較例					
	A7	A8	A9	A10	A11	A12	B7	B8	B9	B10	B11	B12	C7	C8	C9	C10	C11	C12
界面活性剤	ノニシ系	ノニシ系	ノニシ系	ノニシ系	添加なし	ノニシ系 (コム組成物へ直接添加)	ノニシ系	ノニシ系	ノニシ系	ノニシ系	ノニシ系	ノニシ系 (コム組成物へ直接添加)	ノニシ系	ノニシ系	ノニシ系	ノニシ系	ノニシ系	ノニシ系 (コム組成物へ直接添加)
配合量	—	—	—	—	—	0.5wt%	—	—	—	—	—	0.5wt%	—	—	—	—	—	0.5wt%
炭素量	0.4wt.%	0.7wt.%	0.3wt.%	0.4wt.%	—	0.4wt.%	0.7wt.%	0.3wt.%	0.4wt.%	—	—	0.4wt.%	0.7wt.%	0.3wt.%	0.4wt.%	—	—	—
耐摩耗性	115	115	107	115	100	101	118	119	106	116	100	102	119	116	111	117	100	101
tanD	98	101	97	100	100	98	102	99	101	102	100	102	100	101	99	102	100	103

[0064]

[表6]

配合	本発明例				比較例				本発明例				比較例					
	A13	A14	A15	A16	A17	A18	B13	B14	B15	B16	B17	B18	C13	C14	C15	C16	C17	C18
界面活性剤	ノニシ系	ノニシ系	アニオン系	非イオン系	添加なし	ノニシ系 (ゴム組成物へ直接添加)	ノニシ系	ノニシ系	アニオン系	非イオン系	添加なし	ノニシ系 (ゴム組成物へ直接添加)	ノニシ系	ノニシ系	アニオン系	非イオン系	添加なし	ノニシ系 (ゴム組成物へ直接添加)
配合量	—	—	—	—	—	0.5wt%	—	—	—	—	—	0.5wt%	—	—	—	—	—	0.5wt%
皮素量	0.4wt.%	0.7wt.%	0.3wt.%	0.4wt.%	—	—	0.4wt.%	0.7wt.%	0.3wt.%	0.4wt.%	—	—	0.4wt.%	0.7wt.%	0.3wt.%	0.4wt.%	—	—
耐摩耗性	114	116	108	114	100	101	117	120	110	115	100	99	116	115	112	114	100	98
tanD	101	100	101	100	100	98	102	100	99	98	100	101	100	97	101	101	100	99

[0065] 表4～6の結果から、本発明例の各サンプルは、比較例の各サンプルにくらべて、特に耐摩耗性について高い値を示すことがわかった。これは、ゴム

組成物中に界面活性剤を配合し、炭素含有量を1質量%以下の範囲とすることで含水ケイ酸の分散性が向上し、より優れた耐摩耗性が得られたと考えられる。

また、A 6、B 6、C 6、A 1 2、B 1 2、C 1 2、A 1 8、B 1 8、C 1 8はゴム成分と含水ケイ酸の混練時に各界面活性剤を添加した比較例であるが、耐摩耗性向上が見られないことが確認されており、ゴム成分と含水ケイ酸の混練に先立って含水ケイ酸が界面活性剤によって修飾することが重要であることがわかる。

産業上の利用性

[0066] 本発明のゴム組成物によれば、転がり抵抗の悪化を招くことなく、優れた耐摩耗性が図られたゴム組成物、該ゴム組成物を架橋してなる架橋ゴム組成物を提供できる。そのため、かかるゴム組成物又は架橋ゴム組成物をタイヤ材料として用いることにより、従来技術に比べて耐摩耗性に優れた高性能の空気入りタイヤを提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] ゴム成分と、含水ケイ酸と、界面活性剤とを配合してなるゴム組成物であって、
前記含水ケイ酸は、前記ゴム成分との混練に先立って、前記界面活性剤によって修飾されることを特徴とするゴム組成物。
- [請求項2] 前記含水ケイ酸の炭素含有量が1質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 前記界面活性剤は、カチオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項5] 前記含水ケイ酸を修飾するための前記界面活性剤の配合量は、該含水ケイ酸100質量部に対して、0.05～1.0質量部であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項6] 前記含水ケイ酸のセチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）吸着比表面積が、50～300m²/gの範囲であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項7] 前記含水ケイ酸の配合量は、前記ゴム成分100質量部に対して、10～150質量部であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項8] 前記ゴム成分は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選択される少なくとも1種のゴムであることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項9] 請求項1に記載のゴム組成物を架橋してなることを特徴とする架橋ゴム組成物。
- [請求項10] 請求項1に記載のゴム組成物又は請求項9に記載の架橋ゴム組成物を、材料として用いることを特徴とするタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/002970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L21/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C01B33/193(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C09C3/08(2006.01)i, B60C1/00(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)
C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C01B33/00-33/46, C08J3/20-3/22, C09C3/00-3/12, 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	1996-2013
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)
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	WO 2006/110424 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims; paragraphs [0001], [0022] to [0029]; examples & US 2006/0229386 A1 & US 2006/0228632 A1 & US 2006/0225615 A1 & US 2006/0281009 A1	1-10
P,A	JP 2012-107211 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), claims (Family: none)	1-10
A	KR 96-007760 B1 (KUMHO CO., LTD.), 12 June 1996 (12.06.1996), specification (Family: none)	1-10

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 06 August, 2013 (06.08.13)	Date of mailing of the international search report 20 August, 2013 (20.08.13)
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/002970

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 2007-238682 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), claims (Family: none)	1-10
A	JP 11-130908 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 18 May 1999 (18.05.1999), claims (Family: none)	1-10
A	JP 2005-502753 A (Bridgestone Corp.), 27 January 2005 (27.01.2005), claims & WO 2003/022914 A1	1-10

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, C08K3/36(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C01B33/193(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C09C3/08(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C01B33/00-33/46, C08J3/20-3/22, C09C3/00-3/12, 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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 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	WO 2006/110424 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 2006. 10. 19, claims, [0001], [0022]~[0029], [EXAMPLES]欄 & US 2006/0229386 A1 & US 2006/0228632 A1 & US 2006/0225615 A1 & US 2006/0281009 A1	1-10
PA	JP 2012-107211 A (住友ゴム工業株式会社) 2012. 06. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	KR 96-007760 B1 (KUMHO CO., LTD) 1996. 06. 12, 明細書 (ファミリーなし)	1-10

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

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 06.08.2013	国際調査報告の発送日 20.08.2013
--------------------------	--------------------------

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) 前田 孝泰	4 J	9 4 5 6
	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
A	JP 2007-238682 A (東洋ゴム工業株式会社) 2007.09.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 11-130908 A (住友ゴム工業株式会社) 1999.05.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-502753 A (株式会社ブリヂストン) 2005.01.27, 特許請求の範囲 & WO 2003/022914 A1	1-10