

(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
2024年3月28日(28.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/063027 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 7/00 (2006.01) *C08K 5/19* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 13/02* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/033780
- (22) 国際出願日: 2023年9月15日(15.09.2023)
- (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 2022-150093 2022年9月21日(21.09.2022) JP
- (71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者:和田 由季(WADA Yuki); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3 6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) Title: CROSSLINKED RUBBER AND TIRE USING SAME

(54) 発明の名称: 架橋ゴム及びこれを用いたタイヤ

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a crosslinked rubber in which the amount of metal oxide is reduced while also suppressing vulcanization reversion due to over-vulcanization; and a tire using said crosslinked rubber. Provided as a solution is a crosslinked rubber obtained by crosslinking a rubber composition that includes: a rubber component which includes not less than 65 mass% of a rubber that has an isoprene skeleton; a filler; at least one compound (A) selected from among quaternary ammonium salts, phosphates, guanidine-based compounds, sulfonium salts, and amine-based compounds; and a metal oxide. The filler is at least one selected from among carbon black and silica. The contained amount of silica is not less than 0 parts by mass but less than 20 parts by mass per 100 parts by mass of rubber component. The contained amount of the compound (A) is more than 0.5 parts by mass but not more than 2 parts by mass per 100 parts by mass of rubber component. The contained amount of metal oxide is not more than 4 parts by mass per 100 parts by mass of rubber component.

(57) 要約: 本発明の課題は、金属酸化物の配合量を低減しつつ、過加硫による加硫戻りが抑制された架橋ゴム、及び、該架橋ゴムを用いたタイヤを提供することであり、その解決手段は、イソプレン骨格を有するゴムを65質量%以上含むゴム成分と、充填剤と、4級アンモニウム塩、リン酸塩、グアニジン系化合物、スルホニウム塩、及び、アミン系化合物の中から選択される少なくとも1種の化合物(A)と、金属酸化物と、を含むゴム組成物を架橋してなる架橋ゴムであって、前記充填剤が、カーボンブラック及びシリカから選択される少なくとも1種であり、前記シリカの含有量が、ゴム成分100質量部に対して0質量部以上20質量部未満であり、前記化合物(A)の含有量が、ゴム成分100質量部に対して0.5質量部より多く2質量部以下であり、前記金属酸化物の含有量が、ゴム成分100質量部に対して4質量部以下である。

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 架橋ゴム及びこれを用いたタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、架橋ゴム、及び、該架橋ゴムを用いたタイヤに関する。

背景技術

[0002] 金属酸化物、特に酸化亜鉛は、ゴムの硫黄加硫に一般に使用されている。しかしながら、環境負荷低減の観点から、また、酸化亜鉛については資源枯渇の懸念の観点から、ゴム組成物中の金属酸化物の配合量を低減することが求められている。また、ゴム組成物中の金属酸化物の配合量を低減すると、加硫ゴム中に金属酸化物の凝集塊が生成されにくくなり、凝集塊を起点とした破壊が抑制されて耐破壊性が向上することが期待されている。

[0003] 一方で、ゴム組成物中の金属酸化物の配合量を低減すると、過加硫による加硫戻り（リバージョン）が発生しやすくなる。特に、イソプレン骨格を有するゴムを主たるゴム成分として用いた架橋ゴムでは、加硫戻りが起こりやすいことが知られている。

[0004] 加硫戻り性を改善するために、特許文献1～3では、ゴム成分に共晶化合物を配合したゴム組成物を提案している。特に、特許文献3は、ポリイソプレンゴムに対して4質量部を超える金属酸化物を配合するとともに、オニウム塩と水素結合供与体の混合生成物である共晶化合物を配合したゴム組成物を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2019/089788号

特許文献2：国際公開第2020/218358号

特許文献3：特開2021-91830号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1～3で用いられている共晶化合物は、加熱混合により共晶化合物を調製する必要があり、工程が煩雑になるという問題があった。また、イソプレン骨格を有するゴムを主たるゴム成分とする架橋ゴムに関しては、金属酸化物の配合量を低減しつつ、加硫戻りを抑制することができる最適な配合は提案されていなかった。

[0007] 特に、飛行機用タイヤやORR（オフロードラジアル）タイヤについては、長時間加硫する必要があるため、加硫戻りを起こしやすい傾向にある。このため、過加硫を起こさずに内部での十分な加硫反応を確保することが求められている。

[0008] 本発明は、金属酸化物の配合量を低減しつつ、過加硫による加硫戻りが抑制された架橋ゴム、及び、該架橋ゴムを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

[0009] 上記課題を解決するために、本発明は、以下の<1>～<12>を提供する。

<1> イソプレン骨格を有するゴムを65質量%以上含むゴム成分と、
充填剤と、

4級アンモニウム塩、リン酸塩、グアニジン系化合物、スルホニウム塩、
及び、アミン系化合物の中から選択される少なくとも1種の化合物（A）と
、

金属酸化物と、

を含むゴム組成物を架橋してなる架橋ゴムであって、

前記充填剤が、カーボンブラック及びシリカから選択される少なくとも1
種であり、

前記シリカの含有量が、ゴム成分100質量部に対して0質量部以上20
質量部未満であり、

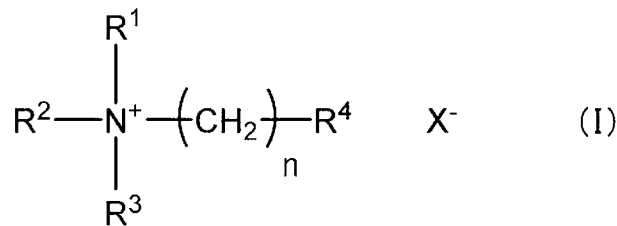
前記化合物（A）の含有量が、ゴム成分100質量部に対して0.5質量
部より多く2質量部以下であり、

前記金属酸化物の含有量が、ゴム成分 100 質量部に対して 4 質量部以下である、架橋ゴム。

- [0010] <2> 前記金属酸化物が酸化亜鉛である、<1>に記載の架橋ゴム。
- [0011] <3> 前記ゴム成分中のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムの割合が、30 質量%以下である、<1>または<2>に記載の架橋ゴム。
- [0012] <4> 前記ゴム成分中のブタジエンゴムの割合が、15 質量%未満である、<1>~<3>のいずれか 1 つに記載の架橋ゴム。
- [0013] <5> 前記ゴム成分が、イソプレン骨格を有するゴムを 90 質量%以上含む、<1>~<4>のいずれか 1 つに記載の架橋ゴム。
- [0014] <6> 前記化合物 (A) の含有量が、ゴム成分 100 質量部に対して 1.5 質量部以下である、<1>~<5>のいずれか 1 つに記載の架橋ゴム。
- [0015] <7> 前記化合物 (A) として、少なくとも第 4 級アンモニウム塩を含み、

前記 4 級アンモニウム塩が、下記式 (I) で表される化合物である、<1>~<6>のいずれか 1 つに記載の架橋ゴム。

[化1]



ただし、R¹、R²、及び R³はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1~36 の炭化水素基であり、R⁴は、ヒドロキシル基、炭素数 1~36 のアルキル基、炭素数 1~36 のオキシアルキル基、及び炭素数 1~36 のオキシカルボニルアルキル基から選ばれるいずれか 1 つであり、n は、1~36 までの整数である。また、X⁻は、無機酸イオン、有機酸イオン及びハロゲンイオンのいずれか 1 つである。

- [0016] <8> 前記 4 級アンモニウム塩が塩化コリンである、<7>に記載の架橋ゴム。

- [0017] <9> チウラム系化合物を更に含み、
前記チウラム系化合物の含有量が、ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上0.5質量部以下である、<1>~<8>のいずれか1つに記載の架橋ゴム。
- [0018] <10> 全スルフィド結合中のモノスルフィド結合の割合が、5.0%以上25.0%以下である、<1>~<9>のいずれか1つに記載の架橋ゴム。
- [0019] <11> 前記全スルフィド結合中のポリスルフィド結合の割合が、55.0%以上75.0%以下である、<1>~<10>のいずれか1つに記載の架橋ゴム。
- [0020] <12> <1>~<11>のいずれか1つに記載の架橋ゴムを用いたタイヤ。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、金属酸化物の配合量を低減しつつ、過加硫による加硫戻りが抑制された架橋ゴム、及び、該架橋ゴムを用いたタイヤを得ることができる。

発明を実施するための形態

- [0022] 以下の説明において、数値範囲を示す「A~B」の記載は、端点であるA及びBを含む数値範囲を表し、「A以上B以下」（A<Bの場合）、又は「A以下B以上」（A>Bの場合）を表す。

また、質量部及び質量%は、それぞれ、重量部及び重量%と同義である。

本明細書に記載されている化合物は、部分的に、又は全てが化石資源由来であってもよく、植物資源等の生物資源由来であってもよく、使用済タイヤ等の再生資源由来であってもよい。また、化石資源、生物資源、再生資源のいずれか2つ以上の混合物由来であってもよい。

- [0023] [架橋ゴム]

本発明の架橋ゴムは、
イソプレン骨格を有するゴムを65質量%以上含むゴム成分と、
充填剤と、

4級アンモニウム塩、リン酸塩、グアニジン系化合物、スルホニウム塩、及び、アミン系化合物の中から選択される少なくとも1種の化合物（A）と、

金属酸化物と、

を含むゴム組成物を架橋してなる架橋ゴムであって、

前記充填剤が、カーボンブラック及びシリカから選択される少なくとも1種であり、

前記シリカの含有量が、ゴム成分100質量部に対して0質量部以上20質量部未満であり、

前記化合物の含有量が、ゴム成分100質量部に対して0.5質量部より多く2質量部以下であり、

前記金属酸化物の含有量が、ゴム成分100質量部に対して4質量部以下である。

[0024] 金属酸化物と上記化合物（A）とでは、加硫反応中の挙動が相違することから、架橋ゴムを構成する網目構造の形成に与える影響が異なると考えられる。架橋ゴムが金属酸化物を含む場合、系内で発生する金属イオンにより、過度のラジカル発生を抑制すると考えられる。そのため、金属酸化物の配合量を削減した場合は、過度のラジカルが放出されることになり、架橋ゴム中のスルフィド結合が切断され、加硫戻りが起こりやすくなると考えられる。これに対し、上記化合物（A）の場合は、加硫反応中にイオン性中間体が生成される。これらのイオン性中間体は、ゴム中のスルフィド結合の切断に寄与することなく、加硫による網目構造の形成を促進する効果を発揮する。

一般に、ゴム成分がイソプレン骨格を有するゴムを主成分とする場合、金属酸化物の含有量を低減させると加硫戻りが起こりやすくなることが知られている。本発明の架橋ゴムは、イソプレン骨格を有するゴムを主成分とするゴム成分を含み、金属酸化物が4質量部以下と低い含有量であるが、上述した化合物（A）が加硫を補助する活性剤としての役割を果たす。このため、本発明の架橋ゴムは、金属酸化物の含有量が低減されても、過加硫による加硫戻

りが抑制されたものとなる。

[0025] 以下では、本発明の架橋ゴムの各成分について詳細に説明する。

<ゴム成分>

本発明におけるゴム成分は、イソプレン骨格を有するゴムの65質量%以上含むことを要件とする。後述する金属酸化物が過加硫により及ぼす影響は、ゴム成分によっても異なる。イソプレン骨格を有するゴムの主成分とするゴム組成物を用いる場合にあっては、金属酸化物の含有量が低くなるほど、加硫戻りが発生しやすい傾向にある。

イソプレン骨格を有するゴムは、イソプレン単位を主たる骨格とするゴムであり、具体的には、天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）等が挙げられる。

[0026] ゴム成分は、イソプレン骨格を有するゴム以外のゴムを含んでいても良い。イソプレン骨格を有するゴム以外のゴムとしては、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（NBR）等が挙げられる。

本発明において、ゴム成分がスチレン-ブタジエン共重合体ゴムを含む場合、その割合は、ゴム成分中30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。

また、ゴム成分がブタジエンゴムを含む場合、その割合は、ゴム成分中15質量%未満であることが好ましく、12質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。

[0027] 本発明において、イソプレン骨格を有するゴムの割合は、ゴム成分中90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることが更に好ましい。

[0028] <金属酸化物>

本発明の架橋ゴムに含まれる金属酸化物は、ゴムの加硫を補助するための

活性剤としての役割を果たす。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が挙げられ、これらの中でも酸化亜鉛が好ましい。また、金属酸化物は、有機酸（例えば、ステアリン酸などの脂肪酸）との間の反応又は相互作用によって *in situ* で形成される有機酸金属であってもよい。有機酸金属としては、有機酸亜鉛が好適に挙げられる。本発明においては、金属酸化物と有機酸金属とを併用してもよい。

[0029] 本発明において、金属酸化物の含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して 4 質量部以下であることを要する。金属酸化物の含有量を 4 質量部以下とすることにより、耐破壊性や耐摩耗性などの架橋ゴムの機械的強度を確保することができる。金属酸化物の含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して 3.5 質量部以下であることが好ましく、3 質量部以下であることがより好ましい。なお、本発明は架橋ゴムが金属酸化物を含有しない場合も含むが、加硫速度の観点から、金属酸化物の含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して 1 質量部以上であることが好ましい。

[0030] <化合物 (A)>

本発明の架橋ゴムは、4 級アンモニウム塩、リン酸塩、グアニジン系化合物、スルホニウム塩、及び、アミン系化合物の中から選択される少なくとも一種の化合物 (A) を含む。これらの化合物は、加硫反応中にイオン性中間体を生成し、このイオン性中間体がゴムの加硫を補助する機能を有する。イソプレン骨格を有するゴムの割合が 65 質量%と高く、且つ、金属酸化物の含有量が低い場合においても、上記化合物 (A) から生成されるイオン性中間体がゴムの加硫反応に寄与するため、十分な加硫反応を確保しつつ、過加硫による加硫戻りを抑制することができる。

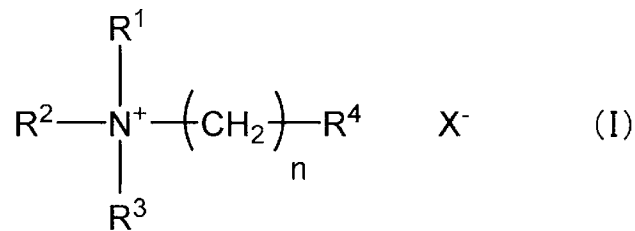
[0031] 本発明において、上記化合物 (A) の含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して 0.5 質量部より多く 2 質量部以下であることを要する。上記化合物 (A) の含有量が 0.5 質量部以下であると、架橋に寄与するイオン性中間体の生成量が少なくなるため、十分な機械的強度を得ることができない。また、上記化合物 (A) の含有量が 2 質量部を超えると、化合物の分散不良に

より、架橋ゴムの破断強度が低下する。上記化合物（A）の含有量は、ゴム成分100質量部に対して1.5質量部以下であることが好ましく、1質量部以下であることがより好ましい。また、上記化合物（A）の含有量は、ゴム成分100質量部に対して0.6質量部以上であることが好ましく、0.7質量部以上であることがより好ましい。

[0032] (4級アンモニウム塩)

本発明において、4級アンモニウム塩は、下記式（I）で表される化合物であることが好ましい。

[0033] [化2]

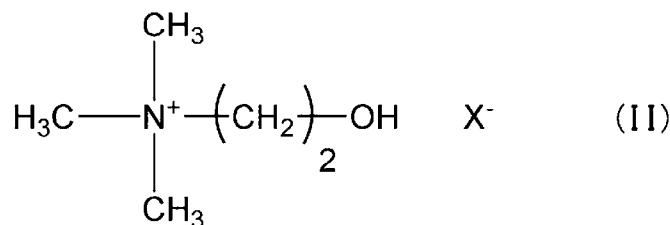


[0034] ただし、R¹、R²、及びR³はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～36の炭化水素基であり、R⁴は、ヒドロキシル基、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のオキシアルキル基、及び炭素数1～36のオキシカルボニルアルキル基の中から選ばれるいずれか1つであり、nは、1～36までの整数である。また、X⁻は、無機酸イオン、有機酸イオン及びハロゲンイオンのいずれか1つである。

[0035] 上記式（I）で表される4級アンモニウム塩のなかでも、次のものが好ましい。

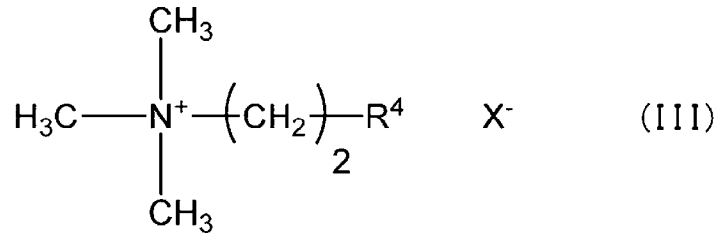
(1) R¹、R²及びR³が全てメチル基であり、R⁴がヒドロキシル基であり、nが2である化合物（式（II））。

[0036] [化3]



[0037] (2) R¹, R²及びR³が全てメチルであり、R⁴が炭素数1～36のオキシカルボニルアルキル基であり、nが2である化合物(式(III))。

[0038] [化4]



[0039] さらに、式(I)～(III)におけるXは、ハロゲン元素、SO₃H及びCH₃COOから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

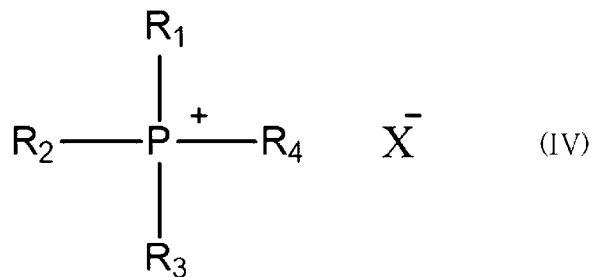
これらのなかでも、Xがハロゲン元素であることが好ましく、とりわけ塩素であると、架橋剤として硫黄を用いた場合に架橋促進剤として有用であるため、好ましい。

[0040] 4級アンモニウム塩としては、塩化コリン、塩化アセチルコリン、塩化ラウロイルコリン、β-メチル塩化コリン、カルバミル塩化コリン、メタ塩化コリン、トリメチルアセトヒドラジドアンモニウムクロリド、ベンゾイル塩化コリン等が挙げられる。特に、4級アンモニウム塩としては、塩化コリンが好ましい。

[0041] (リン酸塩)

本発明において、リン酸塩は、下記式(IV)で表される化合物であることが好ましい。

[0042] [化5]



[0043] ただし、R¹、R²、R³、及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～36の炭化水素基、フェニル基、炭素数1～36のオキシアルキル基、及び

炭素数 1 ～ 36 のオキシカルボニルアルキル基の中から選ばれるいずれか 1 つである。また、X⁻は、無機酸イオン、有機酸イオン及びハロゲンイオンのいずれか 1 つである。

[0044] リン酸塩としては、4 級リン酸塩が好ましい。4 級リン酸塩の具体例としては、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラヘキシルホスホニウムクロリド、テトラオクチルホスホニウムクロリド、トリエチルメチルホスホニウムクロリド、トリブチルエチルホスホニウムクロリド、トリメチルデシルホスホニウムクロリド、トリブチル（2-メトキシエチル）ホスホニウムクロリド、トリフェニル（テトラデシル）ホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラヘキシルホスホニウムブロミド、テトラオクチルホスホニウムブロミド、トリエチルメチルホスホニウムブロミド、トリブチルエチルホスホニウムブロミド、トリメチルデシルホスホニウムブロミド、トリブチル（2-メトキシエチル）ホスホニウムブロミド、トリフェニル（テトラデシル）ホスホニウムブロミド等が挙げられる。

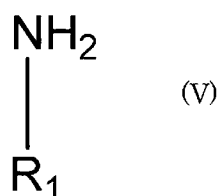
[0045] (グアニジン系化合物)

グアニジン系化合物としては、ジフェニルグアニジン (DPG)、1,3-ジ-*o*-トリルグアニジン (DOTG)、1-*o*-トリルビグアニド (OTBG) 等が挙げられる。特に、グアニジン系化合物としては、ジフェニルグアニジンが好ましい。

[0046] (アミン系化合物)

本発明において、アミン系化合物は、下記式 (V) で表される化合物であることが好ましい。式 (V) で表される化合物がイオン性中間体になり得る形態として、ゴム組成物に含まれる脂肪酸等と反応した場合や、硫黄に求核反応をした場合等が想定されうる。

[0047] [化6]



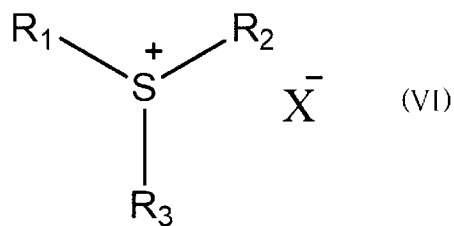
[0048] ただし、 R_1 は炭素数1～36の炭化水素基、炭素数1～36のオキシアルキル基、及び炭素数1～36のアミノアルキル基の中から選ばれるいずれか1つである。

[0049] アミン系化合物の具体例としては、1,5-ジアミノペンタン、2-メチル-5-ジアミノペンタン、1-アミノノナン、ドデシルアミン等が挙げられる。

[0050] (スルホニウム塩)

本発明において、スルホニウム塩は、下記式(VI)で表される化合物であることが好ましい。

[0051] [化7]



[0052] ただし、 R_1 、 R_2 、及び R_3 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～36の炭化水素基、炭素数1～36のオキシアルキル基、及び炭素数1～36のオキシカルボニルアルキル基の中から選ばれるいずれか1つである。また、 X^- は、無機酸イオン、有機酸イオン及びハロゲンイオンのうちのいずれか1つである。

[0053] スルホニウム塩としては、3級スルホニウム塩が好ましい。スルホニウム塩の具体例としては、トリブチルスルホニウムクロリド、トリヘキシルスルホニウムクロリド、ジエチルメチルスルホニウムクロリド、ジブチルエチルスルホニウムクロリド、ジメチルデシルスルホニウムクロリド、トリブチルスルホニウムブロミド、トリヘキシルスルホニウムブロミド、ジエチルメチルスルホニウムブロミド、ジブチルエチルスルホニウムブロミド、ジメチルデシルスルホニウムブロミド等が挙げられる。

[0054] <充填剤>

本発明の架橋ゴムは、カーボンブラック及びシリカから選択される少なく

とも1種である充填剤を含む。本発明では、カーボンブラック及びシリカ以外の無機充填剤を含んでいてもよい。

[0055] (カーボンブラック)

カーボンブラックとしては、ゴム工業に通常用いられるものが使用できる。カーボンブラックは、例えば、SAF、HAF、ISAF、FEF、SRF、GPFなど種々のグレードのカーボンブラックを単独または混合して使用することができる。

[0056] カーボンブラックの窒素吸着比表面積 (N_2SA 、JIS K 6217-2:2001に準拠して測定する) は、耐破壊性の観点から、 $110\sim145\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $115\sim140\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $120\sim135\text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。また、カーボンブラックは、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) が、耐破壊性の観点から、 $110\sim140\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $115\sim135\text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $120\sim130\text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。カーボンブラックは、上述したものから1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] カーボンブラックの含有量は、カーボンブラックによる補強性を維持する観点から、ゴム成分100質量部に対して、30質量部以上であることが好ましく、35質量部以上であることがより好ましく、38質量部以上であることが更に好ましい。また、低発熱性の観点から、カーボンブラックの含有量は、60質量部以下であることが好ましく、55質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることが更に好ましい。

[0058] (シリカ)

本発明で使用できるシリカとしては特に限定されず、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカなどを使用することができる。これらは、単独で又は混合して使用することができる。

[0059] シリカのBET法によって測定された比表面積 (BET比表面積) は、耐破壊性の観点から、 $180\sim290\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $200\sim$

270 m²/gであることがより好ましい。なお、シリカのBET比表面積については、JIS K 6430：2008年の方法に準拠して測定することができる。

[0060] 本発明において、シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0質量部以上20質量部未満である。すなわち、本発明の架橋ゴムは、シリカを含まない場合があり得る。シリカの含有量を上記範囲とすることにより、多量のシリカの表面に、上述した化合物が吸着されることを防ぐことができる。シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0質量部以上であることが好ましく、1.5質量部以上であることがより好ましい。また、シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、14質量部以下であることが好ましく、12質量部以下であることがより好ましい。

[0061] (無機充填剤)

本発明で使用できるカーボンブラック及びシリカ以外の無機充填材として、下記一般式(VII)で表される無機化合物を挙げることができる。



[0062] 式(VII)中、Mは、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり、n、x、y及びzは、それぞれ1~5の整数、0~10の整数、2~5の整数及び0~10の整数である。これら充填材は、一種を単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。

式(VII)で表される無機化合物としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ(AI₂O₃)、ペーサイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物(AI₂O₃·H₂O)、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム[AI(OH)₃]、炭酸アルミニウム[AI₂(CO₃)₃]、水酸化マグネシウム[Mg(OH)₂]、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム(MgCO₃)、タルク(3MgO·4SiO₂·H₂O)、アタパルジャイト(5MgO·8SiO₂·9H₂O)、チタン白(TiO₂)、チタン黒(TiO_{2n-1})、酸

化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、クレー ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、カオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ベントナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 等)、ケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム (CaMgSiO_4)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、水酸化ジルコニウム [$\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]、炭酸ジルコニウム [$\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$]、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩などが使用できる。

また、一般式 (VII) で表される無機化合物としては、Mがアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの水和物、及びアルミニウムの炭酸塩から選ばれる少なくとも一種のものが好ましい。

[0063] <その他の各種成分>

本発明に用いられるゴム組成物は、本発明の効果が損なわれない範囲で、必要に応じて、ゴム工業界で通常使用される各種成分、例えば、ステアリン酸、老化防止剤、加硫促進剤、加硫剤、樹脂、プロセスオイル等を含有していてもよい。これら各種成分としては、市販品を好適に使用することができる。

[0064] (加硫剤)

本発明においては、加硫剤として硫黄が配合されていることが好ましい。硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して1質量部以上であることが好ましく、1.5質量部以上であることがより好ましい。なお、架橋ゴムの硬度を考慮すると、硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して3質量部以下であることが好ましく、2質量部以下であることがより好ましい。

[0065] (加硫促進剤)

本発明において、公知である種々の加硫促進剤を用いることができる。

加硫促進剤の中でも、本発明の架橋ゴムは、加硫促進剤として、チウラム系化合物を含むことが好ましい。チウラム系化合物としては、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド等が挙げられる。チウラム系化合物は、市販品を用いてもよい。

[0066] チウラム系化合物の含有量は、ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上0.5質量部以下であることが好ましい。チウラム系化合物は、モノスルフィド結合やジスルフィド結合といった、短いスルフィド結合を生成しやすい傾向がある。後述するように、モノスルフィド結合は結合が切れにくいいため、モノスルフィド結合が多い程加硫戻りが抑制される傾向がある。チウラム系化合物を上記割合で含むことにより、上記化合物との相乗効果により、加硫戻りを更に効果的に抑制することが可能となる。チウラム系化合物の含有量は、ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上0.3質量部以下であることがより好ましい。

[0067] 本発明において、架橋ゴムは、加硫促進剤としてスルフェンアミド系化合物を含んでもよい。スルフェンアミド系化合物としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等が挙げられる。

[0068] スルフェンアミド系化合物は、加硫反応中にスルフィド結合を生成しつつ、長時間加硫においては形成されたスルフィド結合を再切断する効果を有する。スルフェンアミド系化合物と金属酸化物との配合バランスは、加硫戻りの起こりやすさに影響を与える。本発明においてスルフェンアミド系化合物を含む場合、架橋ゴム中の金属イオン(金属酸化物に由来する金属イオン)

のモル量 (M_m) とスルフェンアミド系化合物のモル量 (M_b) との比 (M_m/M_b) が 10 以下であることにより、加硫戻りを効果的に抑制することができるので好ましい。M_m/M_b は、5 以上であることがより好ましく、7 以上であることが更に好ましい。

なお、金属酸化物に由来する金属イオンのモル量は、下記の式 (1) により求められる。

$$M_m / M_b = (N_m / L_m + N_f / L_f) / (N_b / L_b) \quad \dots (1)$$

式 (1) 中、N_b は架橋ゴム中のスルフェンアミド系化合物の配合量、L_b は当該スルフェンアミド系化合物の分子量、N_m は架橋ゴム中の金属酸化物の配合量、L_m は当該金属酸化物の分子量、N_f は架橋ゴム中の脂肪酸金属量、L_f は当該脂肪酸金属の分子量である。

[0069] [架橋構造]

架橋ゴム中には、スルフィド結合としてモノスルフィド結合、ジスルフィド結合、ポリスルフィド結合が存在する。モノスルフィド結合は、硫黄原子が 1 個連なるスルフィド結合であり、ジスルフィド結合は、硫黄原子が 2 個連なるスルフィド結合であり、ポリスルフィド結合は、硫黄原子が 3 個以上連なるスルフィド結合である。

本発明の架橋ゴムは、全スルフィド結合中のモノスルフィド結合の割合が、5.0% 以上 25.0% 以下であることが好ましい。本明細書において、「全スルフィド結合」とは、モノスルフィド結合、ジスルフィド結合、ポリスルフィド結合の合計である。

モノスルフィド結合は強固な結合であるため、過加硫状態であっても結合が切れにくい。これに対し、ジスルフィド結合及びポリスルフィド結合は、過加硫により結合が切れやすい傾向がある。すなわち、モノスルフィド結合が多い方が、内部まで加硫反応を促進するために長時間加硫を行っても、加硫戻りが起こりにくくなる傾向がある。一方で、モノスルフィド結合が多いと、耐衝撃性は向上するが、耐亀裂性が低下する傾向がある。加硫戻りの抑

制と、架橋ゴムが有する機械的強度のバランスとを考慮すると、全スルフィド結合中のモノスルフィド結合の割合は、5.0%以上22.0%以下であることが好ましく、10.0%以上20.0%以下であることがより好ましい。

[0070] 特に、架橋ゴムは、モノスルフィド結合の割合が上記範囲であるとともに、全スルフィド結合中のポリスルフィド結合の割合が、55.0%以上75.0%以下であることがより好ましい。ポリスルフィド結合の割合を上記範囲とすることにより、加硫戻りを抑制しやすくなる。

[0071] 全スルフィド結合中のモノスルフィド結合、ジスルフィド結合及びポリスルフィド結合の各割合は、膨潤圧縮法により求めることができる。本発明においては、日本ゴム協会誌、第75巻第2号(2002)、73ページに記載の膨潤圧縮法に準拠し、以下の手順により算出した値を、各結合の割合とする。

[0072] チオールに対して過剰量のピペリジンを混合した溶液は、架橋ゴム中のジスルフィド結合とポリスルフィド結合を選択的に切断し、モノスルフィド結合は切断しない。一方、チオールとピペリジンとを等モル量で混合した溶液は、反応速度論的にポリスルフィド結合のみを切断する。このことから、試薬の作用の違いを利用することで、各スルフィド結合の量・割合を求めることができる。

なお、チオールとして2-プロパンチオールを用いた分析例が広く報告されているが、2-プロパンチオールに代えて、各種のアルカンチオールを、チオール基が2-プロパンチオールと等モル量となるよう置換して用いることができることを確認している。本発明では、以下に記載のように、チオールとして1-デカンチオールを用いた。これを用いた理由は、臭気及び秤量の容易さなど、実験作業の平易さを考慮してのものである。

[0073] 全スルフィド結合量を ν_T 、全スルフィド結合中のモノスルフィド結合量を ν_M 、全スルフィド結合中のジスルフィド結合量を ν_D 、全スルフィド結合中のポリスルフィド結合量を ν_P と称する。

全スルフィド結合量 (ν_T) は、試薬を含まない同一溶媒で架橋ゴムを膨潤させることで求めることができる。

ν_M と ($\nu_M + \nu_D$) は以下の方法で直接測定する。 ν_D は ($\nu_M + \nu_D$) - ν_M から算出することができ、 ν_P は $\nu_T - (\nu_M + \nu_D)$ から算出することができる。

[0074] ν_T の測定には、トルエン及びTHF（テトラヒドロフラン）の混合溶媒（体積比でトルエン／THF＝1／1）を用いる。ただし、溶媒種は、試料である架橋ゴムを十分に膨潤させることができ、かつ、副反応を起こすものでない限りは、限定されるものではない。

($\nu_M + \nu_D$) の測定には、1-デカンチオール及びピペリジンを含む混合液を用いる。なお、この混合液は、溶媒として上述したトルエン及びTHFの混合溶媒を用い、ピペリジンおよび1-デカンチオールそれぞれの濃度が約0.4 mol/Lとなるように調整したものである。

ν_M の測定には、1-デカンチオールに対するピペリジンのモル比が約8.73となるよう調整した混合液を用いる。溶媒としては上述したトルエン及びTHFの混合溶媒を用いる。

架橋ゴムから試料（各辺約2 mmの立方体状）を切り取り、各辺の長さを精測する。この試料を、上述したトルエン及びTHFの混合溶媒、及び、各混合液にそれぞれ浸漬し、30℃で20時間放置し、試料を膨潤させる。次いで、浸漬した試料を上述の混合溶媒で洗浄する。

この膨潤試料について、TMA装置を用いて、圧縮応力とひずみの関係を求める。得られた応力とひずみの値を、Floryの膨潤圧縮と網目構造の理論式に代入し、 ν_T 、($\nu_M + \nu_D$) 及び ν_M を求める。 $(\nu_M + \nu_D)$ 及び ν_T から、既述の計算式により ν_P を求める。

[0075] モノスルフィド結合、ジスルフィド結合、ポリスルフィド結合の各割合は、架橋ゴムを形成するためのゴム組成物の各成分の配合量、加硫条件などによって調整することができる。

例えば、硫黄の配合量に対して加硫促進剤の配合量が多いと、総架橋量が増えるため、モノスルフィドの割合が高くなる傾向にある。また、チウラム

系化合物を含む場合、チウラム系化合物の含有量が多いと、モノスルフィド結合の割合が高くなる傾向がある。

[0076] [架橋ゴムの用途]

本発明の架橋ゴムは、タイヤ、コンベアベルトなどに適用することができる。中でも、本発明の架橋ゴムは、タイヤに適用されることが好ましい。

本発明の架橋ゴムは、タイヤの中でも厚みが要求される部位に使用されることが好ましい。具体的に、本発明の架橋ゴムは、ORR（オフロードラジアル）タイヤ、トラック用タイヤなどの大型車両用のタイヤ、さらには飛行機用タイヤへ好適に使用される。本発明の架橋ゴムは、加硫戻りが抑制できるので、大型車両用タイヤなど厚いゴム（例えば、厚さ70mm以上）を形成する場合において、十分な架橋反応を確保するために長時間加硫を行うことが可能である。

[0077] [架橋ゴムの製造方法]

本発明の架橋ゴムは、以下の方法により製造することができる。

まず、本発明の架橋ゴムを構成する各成分（具体的に、少なくとも、ゴム成分、金属酸化物、充填剤、上記化合物）を配合し、混練して、ゴム組成物を調製する。混練には、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練機を使用することができる。各成分の混練は、全一段階で行ってもよく、二段階以上に分けて行ってもよい。

その後、得られたゴム組成物を加硫して架橋ゴムを得る。本発明のゴム物品がタイヤに適用される場合、本発明のゴム物品を他のゴム部材とともに積層して生タイヤを成形し、当該生タイヤを加硫することで、タイヤを製造する。加硫温度は、130～150℃で行うことが好ましい。

実施例

[0078] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は、本発明の例示を目的とするものであり、本発明を何ら限定するものではない。

[0079] [実施例1～4、比較例1～3]

下記表 1 に示す配合組成で各成分を混練し、ゴム組成物を調製した。表 1 中の配合処方の数値の単位は質量部である。表 1 における配合量は、有効数字 2 桁で表記した。

調製したゴム組成物を、145℃で加硫して、実施例及び比較例の架橋ゴムを得た。

なお、表 1 中の成分の詳細は以下のとおりである。

NR：天然ゴム、RSS # 1

カーボンブラック：旭カーボン株式会社製、旭 # 100L

シリカ：東ソー・シリカ株式会社製、ニップシールKQ

シランカップリング剤：信越化学工業株式会社製、ABC-865

塩化コリン：関東化学株式会社製

ジフェニルグアニジン：大内新興化学工業株式会社製、「ノクセラード」

加硫促進剤 1：テトラベンジルチウラムジスルフィド、三新化学工業株式会社製、「サンセラーTBZTD」

加硫促進剤 2：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学工業株式会社製「ノクセラードCZ」)

硫黄：細井化学工業株式会社製、HK200-5

脂肪酸亜鉛：ランクセス株式会社製、アクチプラストPP

亜鉛華：正同化学工業株式会社製

[0080] 表 1 における亜鉛合計量は、下記の式 (2) により算出した。式 (2) において、Nz は亜鉛華の配合量、Nf は脂肪酸亜鉛の配合量である。式 (2) は、脂肪酸亜鉛をステアリン酸亜鉛とし、脂肪酸亜鉛中の亜鉛量を酸化亜鉛に換算して、亜鉛華配合量と合計するものである。

$$\text{亜鉛華換算量} = Nf \times 81.41 / 632.32 + Nz \quad \dots (2)$$

[0081] 実施例及び比較例について、下記の評価を行った。

1. トルク上昇率、耐加硫戻り性

各実施例及び比較例のゴム組成物を用いて、キュラストメータ（東洋精機製「型式RLR-4 ロータレスレオメータ」）により、JIS K630

0-2に準拠して、145℃における最大トルク時間（ $t_{c(max)}$ ）、単位：分）、最大トルク値（ F_{max} 、単位： $dN \cdot m$ ）、最小トルク値（ F_{min} 、単位： $dN \cdot m$ ）、最大トルク時間から45分後におけるトルク値（ F_x 、単位： $dN \cdot m$ ）を測定した。

インダクションタイムとリバージョン（加硫戻り）は、以下のように定義した。

$$\text{トルク上昇量} = F_{max} - F_{min}$$

$$\text{リバージョン} = (F_{max} - F_x) / (F_{max} - F_{min})$$

比較例1のトルク上昇量を100として、各実施例及び比較例のトルク上昇量を指数表示した。結果を表1に示す。指数値が大きい程、網目構造の形成量が多いことを示す。

比較例1のリバージョンを100として、各実施例及び比較例のリバージョンを指数表示した。指数値が小さい程、リバージョン（加硫戻り）が小さく、耐加硫戻り性に優れることを示す。

[0082] 2. スルフィド結合の割合

実施例1、3及び比較例1～3の架橋ゴムについて、上記の方法により、全スルフィド結合中のモノスルフィド結合量 ν_M 、ジスルフィド結合量 ν_D 、ポリスルフィド結合量 ν_P を算出した。結果を表1に示す。

$$\text{モノスルフィド結合割合} = \nu_M \times 100 / (\nu_M + \nu_D + \nu_P)$$

$$\text{ジスルフィド結合割合} = \nu_D \times 100 / (\nu_M + \nu_D + \nu_P)$$

$$\text{ポリスルフィド結合割合} = \nu_P \times 100 / (\nu_M + \nu_D + \nu_P)$$

[0083]

[表1]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
NR	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック	38	38	38	38	38	38	38
シリカ	12	12	12	12	12	12	12
シランカップリング剤	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
塩化コリン	-	-	-	0.70	0.70	-	-
ジフェニルグアニジン	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.75	0.75
加硫促進剤 1	-	-	0.10	-	0.10	-	0.10
加硫促進剤 2	1.3	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
硫黄	1.9	1.9	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
脂肪酸亜鉛類	3.5	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
亜鉛華	3.6	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
亜鉛合計量 (酸化亜鉛換算)	4.1	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
トルク上昇率 (Fmax-Fmin)	100	97	88	105	112	100	108
Fmax-Fx	100	155	95	108	84	126	104
リバージョン	100	160	108	103	75	125	96
モノスルフィド結合割合(%)	19.9	15.7	22.4	17.4	-	19.1	-
ジスルフィド結合割合(%)	18.2	17.5	18.6	18.2	-	18.5	-
ポリスルフィド結合割合(%)	61.9	66.8	59.0	64.4	-	62.4	-

[0084] 比較例 2, 3 は、比較例 1 に対して酸化亜鉛量を低減させた例である。比較例 2, 3 はいずれも、トルク上昇率が低いことから網目構造が十分に形成されていないことが判る。また、比較例 2, 3 は、リバージョンの値が大きく、加硫戻りが起こりやすいことが示されている。

実施例 1, 3 は、比較例 2 と対比すると、トルク上昇率が向上し、リバージョンの値が低下している。また、実施例 1, 3 は、比較例 2 に対して、モノスルフィド結合の割合が高く、ポリスルフィド結合の割合が低い。この結果は、酸化亜鉛量を低減した場合でも、ジフェニルグアニジンのみ、あるいは塩化コリンおよびジフェニルグアニジンを添加することによって、網目構造の形成が促進され、加硫戻りが抑制されることを示している。

更に、加硫促進剤としてテトラベンジルチウラムジスルフィドを添加することにより、添加していない場合に比べてトルク上昇率及びリバージョンが改善している。特に、実施例 2, 4 では、比較例 1 よりもリバージョンの値が低下している。比較例 1, 2 と比較例 3 との対比においても、テトラベンジルチウラムジスルフィドを添加することによって、モノスルフィド結合及

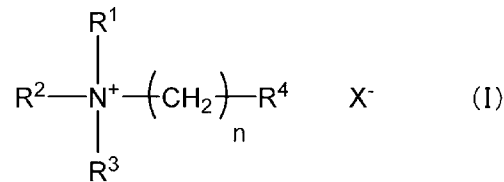
びジスルフィド結合の割合が高くなり、ポリスルフィド結合の割合が低くなる傾向が見られている。すなわち、実施例 2、4 の結果は、更にチウラム系化合物を添加することにより、短い架橋構造が形成された結果、加硫戻りをより効果的に抑制することができることを示している。

請求の範囲

- [請求項1] イソプレン骨格を有するゴムを65質量%以上含むゴム成分と、
充填剤と、
4級アンモニウム塩、リン酸塩、グアニジン系化合物、スルホニウム塩、及び、アミン系化合物の中から選択される少なくとも1種の化合物（A）と、
金属酸化物と、を含むゴム組成物を架橋してなる架橋ゴムであって、
前記充填剤が、カーボンブラック及びシリカから選択される少なくとも1種であり、
前記シリカの含有量が、ゴム成分100質量部に対して0質量部以上20質量部未満であり、
前記化合物（A）の含有量が、ゴム成分100質量部に対して0.5質量部より多く2質量部以下であり、
前記金属酸化物の含有量が、ゴム成分100質量部に対して4質量部以下である、架橋ゴム。
- [請求項2] 前記金属酸化物が酸化亜鉛である、請求項1に記載の架橋ゴム。
- [請求項3] 前記ゴム成分中のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムの割合が、30質量%以下である、請求項1または請求項2に記載の架橋ゴム。
- [請求項4] 前記ゴム成分中のブタジエンゴムの割合が、15質量%未満である、請求項1または請求項2に記載の架橋ゴム。
- [請求項5] 前記ゴム成分が、イソプレン骨格を有するゴムを90質量%以上含む、請求項3に記載の架橋ゴム。
- [請求項6] 前記ゴム成分が、イソプレン骨格を有するゴムを90質量%以上含む、請求項4に記載の架橋ゴム。
- [請求項7] 前記化合物（A）の含有量が、ゴム成分100質量部に対して1.5質量部以下である、請求項1または請求項2に記載の架橋ゴム。
- [請求項8] 前記化合物（A）として、少なくとも4級アンモニウム塩を含み、

前記4級アンモニウム塩が、下記式(1)で表される化合物である、請求項1または請求項2に記載の架橋ゴム。

[化1]



ただし、R¹、R²、及びR³はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～36の炭化水素基であり、R⁴は、ヒドロキシル基、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のオキシアリル基、及び炭素数1～36のオキシカルボニルアルキル基から選ばれるいずれか1つであり、nは、1～36までの整数である。また、X⁻は、無機酸イオン、有機酸イオン及びハロゲンイオンのいずれか1つである。

[請求項9] 前記4級アンモニウム塩が塩化コリンである、請求項8に記載の架橋ゴム。

[請求項10] チウラム系化合物を更に含み、
前記チウラム系化合物の含有量が、ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上0.5質量部以下である、請求項1または請求項2に記載の架橋ゴム。

[請求項11] 全スルフィド結合中のモノスルフィド結合の割合が、5.0%以上25.0%以下である、請求項1または請求項2に記載の架橋ゴム。

[請求項12] 前記全スルフィド結合中のポリスルフィド結合の割合が、55.0%以上75.0%以下である、請求項11に記載の架橋ゴム。

[請求項13] 請求項1または請求項2に記載の架橋ゴムを用いたタイヤ。

[請求項14] 請求項3に記載の架橋ゴムを用いたタイヤ。

[請求項15] 請求項4に記載の架橋ゴムを用いたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 7/00</i> (2006.01)i; <i>B60C 1/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/22</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/19</i> (2006.01)i; <i>C08K 13/02</i> (2006.01)i FI: C08L7/00; C08K13/02; C08K3/22; C08K5/19; B60C1/00 Z		
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) C08L1/00-101/14; B60C1/00-19/12; C08K3/00-13/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 2015/159934 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 22 October 2015 (2015-10-22) claims, example 1, comparative examples 5, 7, 10, 11	1-7, 10-15
A	claims, example 1, comparative examples 5, 7, 10, 11	8-9
X	JP 2-227444 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 10 September 1990 (1990-09-10) claims, example 8	1-8, 10-15
A	claims, example 8	9
X	JP 2020-105269 A (OTSUKA CHEM. COMPANY, LIMITED) 09 July 2020 (2020-07-09) claims, paragraph [0001], examples 2, 3	1-7, 10-15
A	claims, paragraph [0001], examples 2, 3	8-9
X	JP 2022-530060 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 27 June 2022 (2022-06-27) claims, paragraphs [0002], [0105]-[0107], samples 6-7	1-9, 11-15
A	claims, paragraphs [0002], [0105]-[0107], samples 6-7	10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 17 October 2023		Date of mailing of the international search report 31 October 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033780

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-501244 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 14 January 2021 (2021-01-14) claims, paragraphs [0103]-[0105], T7, T8	1-9, 11-15
A	claims, paragraphs [0103]-[0105], T7, T8	10
X	CN 103304860 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 18 September 2013 (2013-09-18) claims 1-3, example 3	1-6, 8, 11-15
A	claims 1-3, example 3	7, 9-10
X	JP 3-287640 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 18 December 1991 (1991-12-18) claims, examples 26-29	1-8, 11-15
A	claims, examples 26-29	9-10
A	JP 60-004541 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 11 January 1985 (1985-01-11) claims, production example 5	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/033780

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/159934	A1	22 October 2015	(Family: none)	
JP	2-227444	A	10 September 1990	US 4861842 A claims, example 8	
				EP 378041 A1	
				KR 10-1990-0009702 A	
JP	2020-105269	A	09 July 2020	(Family: none)	
JP	2022-530060	A	27 June 2022	WO 2020/220010 A1 claims, paragraphs [0002], [00105]-[00107], samples 7-8	
				US 2022/0235203 A1	
				EP 3959263 A1	
				CN 113874434 A	
JP	2021-501244	A	14 January 2021	WO 2019/089788 A1 claims, paragraphs [00103]- [00105], T7, T8	
				US 2021/0198459 A1	
				EP 3704162 A1	
				CN 111315786 A	
CN	103304860	A	18 September 2013	(Family: none)	
JP	3-287640	A	18 December 1991	(Family: none)	
JP	60-004541	A	11 January 1985	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 7/00(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 5/19(2006.01)i; C08K 13/02(2006.01)i FI: C08L7/00; C08K13/02; C08K3/22; C08K5/19; B60C1/00 Z		
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）） C08L1/00-101/14; B60C1/00-19/12; C08K3/00-13/08 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 2015/159934 A1 (株式会社ブリヂストン) 22.10.2015 (2015-10-22) 請求の範囲、実施例1、比較例5、7、10、11	1-7, 10-15
A	請求の範囲、実施例1、比較例5、7、10、11	8-9
X	JP 2-227444 A (ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー) 10.09.1990 (1990-09-10) 特許請求の範囲、実施例8	1-8, 10-15
A	特許請求の範囲、実施例8	9
X	JP 2020-105269 A (大塚化学株式会社) 09.07.2020 (2020-07-09) 特許請求の範囲、[0001]、実施例2、3	1-7, 10-15
A	特許請求の範囲、[0001]、実施例2、3	8-9
X	JP 2022-530060 A (株式会社ブリヂストン) 27.06.2022 (2022-06-27) [特許請求の範囲]、[0002]、[0105] - [0107]、サンプル6 - 7	1-9, 11-15
A	[特許請求の範囲]、[0002]、[0105] - [0107]、サンプル6 - 7	10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 17.10.2023		国際調査報告の発送日 31.10.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 南 宏樹 4J 6288 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2021-501244 A (株式会社ブリヂストン) 14.01.2021 (2021 - 01 - 14) [特許請求の範囲]、[0103] - [0105]、T7、T8	1-9, 11-15
A	[特許請求の範囲]、[0103] - [0105]、T7、T8	10
X	CN 103304860 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 18.09.2013 (2013 - 09 - 18) 請求項1 - 3、実施例3	1-6, 8, 11-15
A	請求項1 - 3、実施例3	7, 9-10
X	JP 3-287640 A (ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー) 18.12.1991 (1991 - 12 - 18) 特許請求の範囲、実施例26 - 29	1-8, 11-15
A	特許請求の範囲、実施例26 - 29	9-10
A	JP 60-004541 A (株式会社ブリヂストン) 11.01.1985 (1985 - 01 - 11) 特許請求の範囲、製造例5	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/033780

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2015/159934 A1	22.10.2015	(ファミリーなし)	
JP 2-227444 A	10.09.1990	US 4861842 A Claims, Example 8 EP 378041 A1 KR 10-1990-0009702 A	
JP 2020-105269 A	09.07.2020	(ファミリーなし)	
JP 2022-530060 A	27.06.2022	WO 2020/220010 A1 Claims, [0002], [00105]- [00107], Samples 7-8 US 2022/0235203 A1 EP 3959263 A1 CN 113874434 A	
JP 2021-501244 A	14.01.2021	WO 2019/089788 A1 Claims, [00103]-[00105], T7, T8 US 2021/0198459 A1 EP 3704162 A1 CN 111315786 A	
CN 103304860 A	18.09.2013	(ファミリーなし)	
JP 3-287640 A	18.12.1991	(ファミリーなし)	
JP 60-004541 A	11.01.1985	(ファミリーなし)	