(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
2021年4月8日(08.04.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/066072 A1

(51) 国際特許分類:
*C08L 21/00* (2006.01)　*C08K 5/098* (2006.01)
*B60C 1/00* (2006.01)　*C08K 5/52* (2006.01)
*B62D 55/253* (2006.01)　*C08K 5/521* (2006.01)
*B65G 15/34* (2006.01)　*C08K 5/55* (2006.01)
*C08K 3/105* (2018.01)　*F16L 11/08* (2006.01)
*C08K 3/11* (2018.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/037325

(22) 国際出願日：　2020年9月30日(30.09.2020)

(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 2019-180395　2019年9月30日(30.09.2019)　JP
特願 2019-180382　2019年9月30日(30.09.2019)　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: 鉄 谷　尚 史 (**TETSUTANI Hisashi**); 〒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). 高橋 祐和(**TAKAHASHI Yuwa**); 〒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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

(54) **Title:** RUBBER COMPOSITION, RUBBER/METAL COMPOSITE, CONVEYOR BELT, HOSE, CRAWLER, AND TIRE

(54) 発明の名称： ゴム組成物、ゴム－金属複合体、コンベヤベルト、ホース、クローラ及びタイヤ

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a rubber composition which has excellent adhesiveness to metallic members even without containing any cobalt salt. This rubber composition comprises a rubber ingredient, a bismuth-containing rubber/metal adhesion promotor, and an organic acid salt of a non-bismuth metal, and is characterized in that the molar ratio of the content of non-bismuth metallic elements to the content of bismuth element in the rubber composition, (content of non-bismuth metallic elements)/(content of bismuth element), exceeds 14 but not greater than 100, the rubber/metal adhesion promotor is contained in an amount exceeding 1.5 parts by mass per 100 parts by mass of the rubber ingredient, and the amount of the non-bismuth metallic element contained in the organic acid salt of a non-bismuth metal in the rubber composition is 0.01 mol or larger.

(57) 要約：コバルト塩を含有しなくとも、優れた金属部材との接着性を有するゴム組成物を提供することを目的とする。 上記課題を解決するべく、本発明は、ゴム成分と、Ｂｉを含有するゴム－金属接着促進剤と、Ｂｉ以外の金属の有機酸塩と、を含むゴム組成物であって、前記ゴム組成物中の、Ｂｉ元素の含有量に対するＢｉ以外の金属元素の含有量（Ｂｉ以外の金属元素の含有量／Ｂｉ元素の含有量）が、モル比率で１４超え且つ１００以下であり、前記ゴム－金属接着促進剤の含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して１．５質量部超えであり、前記ゴム組成物中の前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩に含まれる、Ｂｉ以外の金属元素の物質量が０．０１ｍｏｌ以上であることを特徴とする。

WO 2021/066072 A1

［続葉有］

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 ：

# ゴム組成物、ゴム－金属複合体、コンベヤベルト、ホース、クローラ及びタイヤ

## 技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物、ゴム－金属複合体、コンベヤベルト、ホース、クローラ及びタイヤに関するものである。

## 背景技術

[0002] 自動車用タイヤ、コンベヤベルト等の性能を高めるために、例えば真ちゅうでめっきされたスチールコード等の補強材を、ゴムによって被覆したものを使用している。また、上述した補強材と天然ゴムや合成ゴムとの接着力を向上させるため、ゴム中に接着促進剤を含有させることが知られている。この接着促進剤としては、スチールコード等の金属部材と、ゴムとの接着性を向上できる点から、有機酸コバルト塩（ 例えば、ステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、トール油脂肪酸コバルト、コバルトホウ素金属石鹸等）等が一般的に使用されている。

[0003] しかしながら、近年、欧州の「化学物質の登録、評価、認可および制限」に関する規則（ＲＥＡＣＨ規則）のように、環境規制の動きがあり、上述した接着促進剤として使用されている有機酸コバルト塩についても、ＲＥＡＣＨ規則等の規制の候補に挙がっている。

そのため、非コバルト系の接着促進剤の開発が望まれている。

[0004] 例えば、特許文献１では、コバルトを含有せずとも、ゴム－金属間に高い接着力を奏することができる接着促進剤や、この接着促進剤を用いたゴム組成物及びタイヤに関する技術が開示されている。

特許文献１の技術によれば、コバルトを含有しない場合でも、ある程度のゴム－金属間の接着性を実現することが可能となった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１６／０３９３７５号

## 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に開示された促進剤を、タイヤ、コンベヤベルト等のゴム－金属複合体へ用いた場合、コバルトを使用した場合に比べると、ゴム－金属間の接着性が十分ではなく、より優れたゴム－金属間の接着性を実現できる技術の開発が望まれていた。

[0007] そのため、本発明の目的は、コバルト塩を含有しなくとも、優れた金属部材との接着性を有するゴム組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、コバルト塩を含有しなくとも、優れたゴム－金属間の接着性を有する、ゴム－金属複合体、コンベヤベルト、ホース、クローラ及びタイヤを提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0008] 上述した課題を解決するための、本発明の要旨は以下の通りである。

本発明のゴム組成物は、ゴム成分と、Ｂｉを含有するゴム－金属接着促進剤と、Ｂｉ以外の金属の有機酸塩と、を含むゴム組成物であって、

前記ゴム組成物中の、Ｂｉ元素の含有量に対するＢｉ以外の金属元素の含有量（Ｂｉ以外の金属元素の含有量／Ｂｉ元素の含有量）が、モル比率で１４超え且つ１００以下であり、

前記ゴム－金属接着促進剤の含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して１．５質量部超えであり、前記ゴム組成物中の前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩に含まれる、Ｂｉ以外の金属元素の物質量が０．０１ｍｏｌ以上であることを特徴とする。

上記構成を具えることによって、コバルト塩を含有しなくとも、金属部材との優れた接着性を実現できる。

[0009] また、本発明のゴム組成物では、前記ゴム－金属接着促進剤は、（１）炭

素数が２～２５の脂肪族カルボン酸Ｂｉ塩、及び、（２）下記式（Ａ）で表される化合物、のうちから選択される少なくとも一種を含有すること好ましい。より優れた金属部材との接着性を実現できるためである。

[0010] さらに、本発明のゴム組成物では、前記Ｂｉ以外の金属は、Ｚｎ、Ａｌ、Ｍｏ、Ｆｅ、Ｔｉ及びＣｕからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましく、Ｚｎであることがより好ましい。より優れた金属部材との接着性を実現できるためである。

[0011] さらにまた、本発明のゴム組成物では、前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩の含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して０．０５質量部以上且つ１５質量部以下であることが好ましい。より優れた金属部材との接着性を実現しつつ、ゴム組成物の劣化を抑制できるためである。

[0012] また、本発明のゴム組成物では前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩が、２－エチルヘキサン酸亜鉛及びジメタクリル酸亜鉛のうちから選択される少なくとも一種であることが好ましい。より優れた金属部材との接着性を実現できるためである。

[0013] さらに、本発明のゴム組成物では、前記ゴム組成物中の前記Ｂｉ元素の物質量が、０．００７ｍｏｌ超え且つ０．０２ｍｏｌ未満であることが好ましい。より優れた金属部材との接着性を実現しつつ、ゴム組成物の劣化を抑制できるためである。

[0014] さらにまた、本発明のゴム組成物では、前記ゴム－金属接着促進剤の含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して１．５質量部超え且つ２５質量部以下であることが好ましい。より優れた金属部材との接着性を実現しつつ、ゴム組成物の劣化を抑制できるためである。

[0015] また、本発明のゴム組成物では、金属有機酸塩以外の亜鉛化合物をさらに含み、該亜鉛化合物と前記Ｚｎの有機酸塩との合計含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して１７質量部以上且つ３０質量部以下であることが好ましい。より優れた金属部材との接着性を実現しつつ、ゴム組成物の劣化を抑制できるためである。

[0016] また、本発明のゴム組成物では、前記（１）炭素数が２～２５の脂肪族カルボン酸Ｂｉ塩におけるカルボン酸が、脂肪族モノカルボン酸又は脂肪族ジカルボン酸であることが好ましく、炭素数２～２０の飽和の脂肪族モノカルボン酸であることがより好ましく、２－エチルヘキサン酸、ネオデカン酸又はオクタデカン酸であることが特に好ましい。より優れた金属部材との接着性を実現できるためである。

[0017] さらに、本発明のゴム組成物では、前記（２）式（Ａ）で表される化合物におけるＺが、前記式（ｚ－１）の構造であることが好ましい。より優れた金属部材との接着性を実現できるためである。

[0018] さらにまた、本発明のゴム組成物では、前記（２）式（Ａ）で表される化合物における（ＲＣＯＯ）が、炭素原子数２～２０の飽和の脂肪族モノカルボン酸の残基であることが好ましく、２－エチルヘキサン酸の残基、ネオデカン酸の残基、ヘキサデカン酸の残基又はオクタデカン酸の残基であることがより好ましい。より優れた金属部材との接着性を実現できるためである。

[0019] 本発明のゴム－金属複合体は、上述した本発明のゴム組成物と、金属部材と、を備えたことを特徴とする。

上記構成を具えることによって、コバルト塩を含有しなくとも、優れたゴム－金属間の接着性を実現できる。

[0020] また、本発明のゴム－金属複合体では、前記金属部材は、亜鉛めっきが施されていることが好ましい。より優れたゴム－金属間の接着性を実現できる。

[0021] 本発明のコンベヤベルトは、上述した本発明のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする。

上記構成を具えることによって、コバルト塩を含有しなくとも、優れたゴム－金属間の接着性を実現できる。

[0022] 本発明のホースは、上述した本発明のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする。

上記構成を具えることによって、コバルト塩を含有しなくとも、優れたゴ

ム－金属間の接着性を実現できる。

[0023] 本発明のクローラは、上述した本発明のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする。

上記構成を具えることによって、コバルト塩を含有しなくとも、優れたゴム－金属間の接着性を実現できる。

[0024] 本発明のタイヤは、上述した本発明のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする。

上記構成を具えることによって、コバルト塩を含有しなくとも、優れたゴム－金属間の接着性を実現できる。

## 発明の効果

[0025] 本発明によれば、コバルト塩を含有しなくとも、優れた金属部材との接着性を有するゴム組成物を提供できる。

また、本発明によれば、コバルト塩を含有しなくとも、優れたゴム－金属間の接着性を有する、ゴム－金属複合体、コンベヤベルト、ホース、クローラ及びタイヤを提供できる。

## 発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施形態について説明する。これらの記載は、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。また、本発明では、２以上の実施形態を任意に組み合わせることができる。

[0027] ＜ゴム組成物＞

本発明のゴム組成物は、ゴム成分と、Ｂｉを含有するゴム－金属接着促進剤と、Ｂｉ以外の金属の有機酸塩と、を含むゴム組成物である。

そして本発明は、前記ゴム組成物中の、Ｂｉ元素の含有量に対するＢｉ以外の金属元素の含有量（Ｂｉ以外の金属元素の含有量／Ｂｉ元素の含有量）が、モル比率で１４超え且つ１００以下であり、前記ゴム－金属接着促進剤の含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して１．５質量部超えであり、前記ゴム組成物中の前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩に含まれる、Ｂｉ以外の金属元素の物質量が０．０１ｍｏｌ以上であることを特徴とする。

[0028] 本発明では、スチールコード等の金属部材と接着させるゴム組成物について、コバルト塩を含有しなくとも、優れた接着性を実現できる技術について、鋭意研究を重ねた結果、ビスマスを含有するゴム－金属接着促進剤に加えて、ビスマス以外の金属の有機酸塩を特定量含有させ、Ｂｉ元素の含有量に対するＢｉ以外の金属の有機酸塩の含有量を適正化することによって、ゴム－金属接着促進剤と有機酸亜鉛を含むＢｉ以外の金属の有機酸塩との相乗効果によって、極めて優れた金属部材との接着性向上を可能にした。

[0029] また、前記ゴム組成物中の、Ｂｉ元素の含有量に対するＢｉ以外の金属元素の含有量が、モル比率で１４超え且つ１００以下となることを要する理由としては、Ｂｉ以外の金属元素の含有量／Ｂｉ元素の含有量が１４以下の場合には、Ｂｉ含有量に対してＢｉ以外の金属の含有量が少なくなるため、十分な相乗効果が得られず、一方、Ｂｉ以外の金属元素の含有量／Ｂｉ元素の含有量が１００を超える場合には、Ｂｉの含有量が少なくなるため、金属部材との接着促進作用が得られないことから、いずれの場合も十分な金属との接着性が得られない。

同様の観点から、前記ゴム組成物中の、Ｂｉ元素の含有量に対するＢｉ以外の金属元素の含有量がモル比率で、２７～３８であることが好ましい。

[0030] なお、前記ゴム組成物中の、Ｂｉ元素の含有量及びＢｉ以外の金属元素の含有量については、ゴム組成物に含まれる全成分から得られるＢｉ元素の合計量及びＢｉ以外の金属元素の合計含有量のことである。そのため、前記ゴム－金属接着促進剤や前記Ｂｉ以外の金属化合物以外の成分中に、Ｂｉ及びＢｉ以外の金属が含有している場合には、これらのＢｉ及びＢｉ以外の金属の含有量を加えた合計量となる。

[0031] 以下、本発明のゴム組成物成分について例示説明する。

（ゴム成分）

本発明のゴム組成物は、ゴム成分を含む。

前記ゴム成分については、特に限定されず、従来ゴム組成物において用いられるゴム成分を用いることができる。例えば、前記ゴム成分として、天然

ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、スチレンイソプレンブタジエンゴム（ＳＩＢＲ）、エチレンプロピレンジエンゴム（ＥＰＤＭ）、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、これらの変性体等を用いることができる。これらのゴム成分は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0032] その中でも、前記トレッド用ゴム組成物では、伸長結晶化し易く、破壊特性に優れる観点から、前記ゴム成分が少なくとも天然ゴムを含有することが好ましい。

前記ゴム成分中の天然ゴムの含有量は、特に限定はされないが、１０質量％以上であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましい。

[0033] また、前記ゴム成分は、破壊特性や、加工性に優れる観点からは、前記天然ゴム及び前記スチレンブタジエンゴムを含有することが好ましい。これらのゴムを含有することによって、ゴム組成物の成形加工性と強度とのバランスを向上できる。

さらに、前記ゴム成分は、前記天然ゴム及び前記スチレンブタジエンゴムに加えて、ブタジエンゴムを含むこともできる。

[0034]（ゴム－金属接着促進剤）

本発明のゴム組成物は、上述したゴム成分に加えて、Ｂｉを含有するゴム－金属接着促進剤を含む。

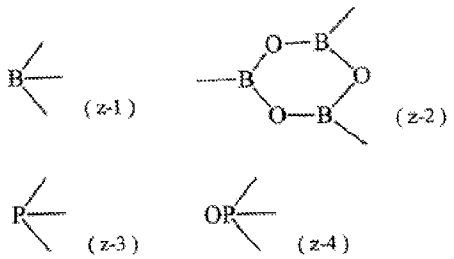
前記ゴム－金属接着促進剤として、Ｂｉを含有するゴム－金属接着促進剤を、後述するＢｉ以外の金属の有機酸金属塩と共に用いることによって、金属部材との接着性を大きく向上させることができる。

[0035] ここで、前記ゴム－金属接着促進剤は、Ｂｉを含有するものであれば特に限定はされないが、より優れた金属部材との接着性を得る観点からは、（１）炭素数が２～２５の脂肪族カルボン酸Ｂｉ塩、及び、（２）下記式（Ａ）で表される化合物、のうちから選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。

$[(RCOO)_xBiO]_3Z$ ・・・（A）

ここで、（ＲＣＯＯ）は、炭素数２～２５の脂肪族カルボン酸の残基であり、ｘは、（Ｍの価数－１）の整数であり、Ｚは、下記式（ｚ－１）～（ｚ－４）から選択される構造である。

[化1]




[0036] また、本発明のゴム組成物では、ゴム組成物に含まれるＢｉ元素の物質量が、０．００５ｍｏｌ以上０．０２ｍｏｌ未満であることが好ましい。

前記ゴム組成物に含まれるＢｉ元素の物質量が０．００５ｍｏｌ以上であることによって、金属部材との優れた接着性を実現できる。同様の観点から、前記ゴム組成物に含まれるＢｉ元素の物質量は、０．００７ｍｏｌ超えであることがより好ましく、０．０１ｍｏｌ以上であることがさらに好ましい。一方、ゴム組成物に含まれるＢｉ元素の物質量が０．０２ｍｏｌ未満であることによって、過剰な添加による金属部材との接着性の低下を抑制できる。

なお、前記ゴム組成物中の、Ｂｉ元素の物質量については、ゴム組成物に含まれる全成分から得られるビスマス金属の合計量のことである。そのため、前記ゴム－金属接着促進剤以外の成分中に、Ｂｉ元素が含有している場合には、これらのＢｉの物質量を加えた合計量となる。

[0037] ここで、前記（１）の炭素数が２～２５の脂肪族カルボン酸のＢｉ塩（以下、単に「（１）のカルボン酸Ｂｉ塩」ということがある。）は、炭素数２～２５の脂肪族カルボン酸とＢｉとの化学反応によって形成される金属塩である。ゴム－金属間接着促進剤として、カルボン酸Ｂｉ塩を用いることによって、スチールコード等の金属部材との接着性、特に湿熱条件下での接着性

を高めることができる。

[0038] 前記（１）のカルボン酸Ｂｉ塩の脂肪族カルボン酸は、炭素数２～２５の脂肪族カルボン酸である。（１）のカルボン酸Ｂｉ塩と前記ゴム成分との相溶性や、ゴム組成物と金属材料との接着性の観点から、前記脂肪族カルボン酸の炭素数は、２以上である。また、（１）のカルボン酸Ｂｉ塩の合成の容易さや、ゴム組成物と金属材料との接着性の観点から、脂肪族カルボン酸の炭素数は、２５以下である。ここで、本発明において、脂肪族カルボン酸の炭素数とは、脂肪族カルボン酸のカルボキシル基の炭素を含む数をいう。

[0039] また、前記（１）のカルボン酸Ｂｉ塩の脂肪族カルボン酸の炭素数は、２以上、３以上、４以上、５以上、６以上、７以上、８以上、９以上、１０以上、１１以上、１２以上、１３以上、１４以上、１５以上、１６以上、１７以上、１８以上、１９以上、２０以上、２１以上、２２以上、２３以上または２４以上とすることができる。

また、前記（１）のカルボン酸Ｂｉ塩の脂肪族カルボン酸の炭素数は、２５以下、２４以下、２３以下、２２以下、２１以下、２０以下、１９以下、１８以下、１７以下、１６以下、１５以下、１４以下、１３以下、１２以下、１１以下、１０以下、９以下、８以下、７以下、６以下、５以下、４以下または３以下である。

さらに、ゴム組成物と金属材料との接着性の観点から、前記（１）のカルボン酸Ｂｉ塩の脂肪族カルボン酸の炭素数は、８～１８であることが好ましい。

[0040] 前記（１）のカルボン酸Ｂｉ塩における炭素数２～２５の脂肪族カルボン酸としては、特に限定されず、例えば、脂肪族モノカルボン酸又は脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

[0041] ここで、前記脂肪族モノカルボン酸については、例えば、飽和又は不飽和の脂肪族モノカルボン酸が挙げられる。

前記飽和の脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、２－エチルヘキサン酸、ヘプタン

酸、オクタン酸、ノナン酸、イソノナン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、エイコサン酸、ドコサン酸、テトラコサン酸、ナフテン酸等が挙げられる。

また、前記不飽和の脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、９－ヘキサデセン酸、ｃｉｓ－９－オクタデセン酸、１１－オクタデセン酸、ｃｉｓ，ｃｉｓ－９，１２－オクタデカジエン酸、９，１２，１５－オクタデカトリエン酸、６，９，１２－オクタデカトリエン酸、９，１１，１３－オクタデカトリエン酸、エイコサン酸、８，１１－エイコサジエン酸、５，８，１１－エイコサトリエン酸、５，８，１１，１４－エイコサテトラエン酸、桐油酸、アマニ油酸、大豆油酸、樹脂酸、トール油脂肪酸、ロジン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、ピマール酸、デヒドロアビエチン酸等が挙げられる。

[0042] ここで、前記脂肪族ジカルボン酸については、例えば、飽和または不飽和の脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

前記飽和の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等が挙げられる。

また、前記不飽和の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

[0043] 前記（１）炭素数が２～２５の脂肪族カルボン酸Ｂｉ塩におけるカルボン酸は、飽和のモノカルボン酸及び不飽和の脂肪族モノカルボン酸、並びに、飽和の脂肪族ジカルボン酸及び不飽和の脂肪族ジカルボン酸からなる群より選択される一種以上である。

また、前記（１）炭素数が２～２５の脂肪族カルボン酸Ｂｉ塩におけるカルボン酸は、これらの中でも、ゴムの硫黄架橋に影響を及ぼしにくく、タイヤや、ベルトコンベヤ等に用いた際のゴム物性に悪影響が少ないゴム硬化物が得られることから、飽和の脂肪族モノカルボン酸であることが好ましい。さらに、前記飽和の脂肪族モノカルボン酸の中でも、炭素原子数２～２０の

飽和の脂肪族モノカルボン酸であることがより好ましく、２－エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、ヘキサデカン酸又はオクタデカン酸が特に好ましい。

[0044] そして、前記（１）炭素数が２～２５の脂肪族カルボン酸Ｂｉ塩としては、例えば、２－エチルヘキサン酸Ｂｉ、ネオデカン酸Ｂｉ、ヘキサデカン酸Ｂｉ、オクタデカン酸Ｂｉ等が挙げられる。

[0045] なお、前記（１）のカルボン酸Ｂｉ塩を得る方法については、特に限定されず、製造しても良いし、購入することも可能である。

前記（１）のカルボン酸Ｂｉ塩の製造方法としては、例えば、以下の製法１又は製法２が挙げられる。

[0046] 製法１：炭素原子数２～２５の脂肪族カルボン酸と、Ｂｉの酸化物（ｂ－１）、Ｂｉの水酸化物（ｂ－２）及びＢｉの炭酸塩（ｂ－３）から選ばれる一種以上とを、直接反応させる方法。

なお、製法１における、炭素原子数２～２５の脂肪族カルボン酸と、Ｂｉ化合物（ｂ－１）～（ｂ－３）とを反応させる際の反応温度は、５０～１５０℃程度とすることができる。また、反応時間は１～２０時間程度とすることができる。

[0047] 製法２：炭素原子数２～２５の脂肪族カルボン酸と水酸化ナトリウムとを水の存在下で反応させて脂肪族カルボン酸のナトリウム塩を得た後、該脂肪族カルボン酸のナトリウム塩とＢｉの硫酸塩（ｃ－１）、Ｂｉの塩化物（ｃ－２）及びＢｉの硝酸塩（ｃ－３）から選ばれる一種以上とを反応させる方法。

なお、製法２における、炭素原子数２～２５の脂肪族カルボン酸と水酸化ナトリウムとを有機溶剤の存在下で反応させる際の反応温度は、２０～１００℃程度とすることができ、反応時間は１～５時間程度とすることができる。また、製法２における、脂肪族カルボン酸のナトリウム塩と、Ｂｉ化合物（ｃ－１）～（ｃ－３）とを反応させる際の反応温度は、２０～１００℃程度とすることができ、反応時間は、１～５時間程度とすることができる。

さらに、製法２においては、脂肪族カルボン酸のナトリウム塩と、Ｂｉ化

合物（ｃ－１）～（ｃ－３）とを反応させた後、反応系にある水層を分離し、その後、油層内に存在する溶剤を減圧蒸留により除去することで、前記（１）のカルボン酸Ｂｉ塩を得ることができる。

[0048] また、（２）の化合物は、式（Ａ）：［（ＲＣＯＯ）$_x$ＢｉＯ］$_3$Ｚで表される構造を有するものである。ゴム－金属間接着促進剤として、（２）式（Ａ）で表される化合物を用いることによって、スチールコード等の金属部材との接着性を高めることができる。

[0049] 前記（２）の式（Ａ）で表される化合物中の（ＲＣＯＯ）は、炭素数２～２５の脂肪族カルボン酸の残基である。

前記式（Ａ）で表される化合物とゴム成分との相溶性、及び、ゴム組成物と金属材料との接着性の観点から、前記脂肪族カルボン酸の残基における脂肪族カルボン酸の炭素数は、２以上である。また、前記式（Ａ）で表される化合物の合成の容易さや、ゴム組成物と金属材料との接着性の観点から、前記脂肪族カルボン酸の残基における脂肪族カルボン酸の炭素数は、２５以下である。

なお、前記脂肪族カルボン酸の炭素数とは、脂肪族カルボン酸のカルボキシル基の炭素を含む数をいう。

[0050] なお、前記（２）式（Ａ）で表される化合物中の（ＲＣＯＯ）における炭素数２～２５の脂肪族カルボン酸については、上述した（１）炭素数が２～２５の脂肪族カルボン酸Ｂｉ塩の脂肪族カルボン酸と同様である。また、前記（１）のカルボン酸Ｂｉ塩の脂肪族カルボン酸の中で説明した各実施形態も、残基（ＲＣＯＯ）を形成する炭素数２～２５の脂肪族カルボン酸へ同様に適用し得る。

[0051] さらに、前記（２）式（Ａ）で表される化合物における（ＲＣＯＯ）が、炭素原子数２～２０の飽和の脂肪族モノカルボン酸の残基であることが好ましく、２－エチルヘキサン酸の残基、ネオデカン酸の残基、ヘキサデカン酸の残基又はオクタデカン酸の残基であることがより好ましい。

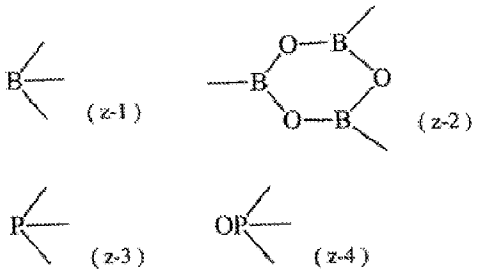
ゴムの硫黄架橋に影響を及ぼしにくく、タイヤや、ベルトコンベヤ等に用

いた際のゴム物性に悪影響が少ないゴム硬化物が得られるためである。

[0052] なお、前記（２）式（Ａ）で表される化合物におけるｘは、（Ｍの価数－１）の整数である。

[0053] また、前記（２）式（Ａ）で表される化合物におけるＺは、下記式（ｚ－１）～式（ｚ－４）から選択される構造である。

[化2]




[0054] 上記式（ｚ－１）～式（ｚ－４）の４つの構造の中でも、ゴム組成物と金属材料との高い接着性が得られる観点からは、式（ｚ－１）で表される構造であることが好ましい。

[0055] ここで、前記（２）式（Ａ）で表される化合物については、例えば、ホウ素２－エチルヘキサン酸Ｂｉ、ホウ素ネオデカン酸Ｂｉ、ホウ素ヘキサデカン酸Ｂｉ、ホウ素オクタデカン酸Ｂｉ等が挙げられる。これらの化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用することもできる。

[0056] なお、前記（２）式（Ａ）で表される化合物を得る方法については、特に限定はされない。

例えば、炭素原子数２～２５の脂肪族カルボン酸と、炭素原子数１～５の低級アルコールのホウ酸エステル（ｄ－１）、炭素原子数１～５の低級アルコールのメタホウ酸エステル（ｄ－２）、炭素原子数１～５の低級アルコールのリン酸エステル（ｄ－３）又は炭素原子数１～５の低級アルコールの亜リン酸エステル（ｄ－４）と、該エステル（ｄ－１）～（ｄ－４）中に存在している炭素原子数１～５の低級アルコール残基との揮発性エステルを生成可能な酸（ｅ）と、金属源であるＢｉ化合物（ｆ）とを混合、加熱し、得られる揮発性エステルを除去する方法により製造することができる。

[0057] なお、前記低級アルコールのホウ酸エステル（ｄ－１）としては、例えば、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチル等が挙げられる。前記低級アルコールのメタホウ酸エステル（ｄ－２）としては、例えば、メタホウ酸トリメチル、メタホウ酸トリエチル、メタホウ酸トリプロピル、メタホウ酸トリブチル等が挙げられる。前記低級アルコールのリン酸エステル（ｄ－３）としては、例えば、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸プロピル、リン酸ブチル等が挙げられる。前記低級アルコールの亜リン酸エステル（ｄ－４）としては、例えば、亜リン酸メチル、亜リン酸エチル、亜リン酸プロピル、亜リン酸ブチル等が挙げられる。

また、前記金属源であるＢｉ化合物（ｆ）としては、例えば、上述したＢｉの酸化物（ｂ－１）、水酸化物（ｂ－２）、炭酸塩（ｂ－３）等を使用することができる。

さらに、前記酸（ ｅ ） としては、例えば、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸等が挙げられる。

[0058] 前記金属源であるＢｉ化合物（ｆ）の使用割合としては、例えば、炭素原子数２～２５の脂肪族カルボン酸（ａ）１００質量部あたり２０～１００質量部である。また、前記（ｄ）の使用割合としては、例えば、炭素原子数２～２５の脂肪族カルボン酸（ａ）１００質量部あたり１０～５０質量部である。そして、前記酸（ｅ）の使用割合としては、例えば、炭素原子数２～２５の脂肪族カルボン酸（ａ）１００質量部あたり１０～５０質量部である。

[0059] また、前記（２）式（Ａ）で表される化合物を得る方法の中でも、炭素原子数２～２５の脂肪族カルボン酸（ａ）と、エステル（ｄ）中に存在している炭素原子数１～５の低級アルコール残基との揮発性エステルを生成可能な酸（ｅ）と、Ｂｉ化合物（ｆ）とを混合し・加熱して反応物を得る第一工程の後、該反応物を含む反応系から水を除去した後、この水を除去した反応系に前記エステル（ｄ－１）～（ｄ－４）を加え、該反応物と該エステル（ｄ－１）～（ｄ－４）とを反応させる第二工程を含む製造方法が、第一工程で生成する水によるエステル（ｄ－１）～（ｄ－４）の加水分解を防止でき、

その結果として、効率よく前記（２）式（Ａ）で表される化合物を製造することができることから好ましい。

[0060] なお、前記製造方法において、炭素原子数２～２５の脂肪族カルボン酸（ａ）と、前記エステル（ｄ－１）～（ｄ－４）と、前記酸（ｅ）と、前記Ｂｉ化合物（ｆ）とを反応させる温度は、例えば、１００～２５０℃とすることができ、好ましくは、１５０～２２０℃である。また、反応させる時間は、例えば、１～２０時間とすることができ、好ましくは、１～５時間である。

[0061] また、本発明のゴム組成物における前記ゴム－金属接着促進剤の含有量は、金属部材とのより優れた接着性を得る点からは、前記ゴム成分１００質量部に対して１．５質量部超えであることを要する。同様の観点から、前記ゴム－金属接着促進剤の含有量は、前記ゴム成分１００質量部に対して、２．０質量部以上であることが好ましく、３．５質量部以上であることがより好ましく、４．６質量部以上であることがさらに好ましく、６．０質量部以上であることが特に好ましい。また、過剰な前記ゴム－金属接着促進剤は接着性の低下が生じることから、前記ゴム－金属接着促進剤の含有量は、前記ゴム成分１００質量部に対して、２５質量部以下であることが好ましく、１６質量部以下であることがより好ましく、１０質量部以下が特に好ましい。

[0062] （Ｂｉ以外の金属の有機酸塩）

本発明のゴム組成物は、上述したゴム成分及びゴム－金属接着促進剤に加えて、Ｂｉ以外の金属の有機酸塩をさらに含む。

Ｂｉ以外の金属の有機酸塩をゴム組成物中に含有させることで、上述したゴム－金属接着促進剤との相乗効果によって、金属部材との接着性を大きく向上できる。

[0063] また、本発明のゴム組成物では、前記ゴム組成物中の前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩に含まれる、Ｂｉ以外の金属元素の物質量が０．０１ｍｏｌ以上であることを要する。

前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩に含まれるＢｉ以外の金属元素の物質量が

０．０１ｍｏｌ以上であることによって、金属部材との優れた接着性を実現できる。同様の観点から、前記ゴム組成物に含まれるＢｉ以外の金属元素の物質量は、０．０２ｍｏｌ以上であることが好ましい。一方、ゴム組成物に含まれるＢｉ元素の物質量は、０．０４ｍｏｌ以下であることによって、過剰な添加による金属部材との接着性の低下を抑制できる点で好ましい。

なお、前記ゴム組成物中の、Ｂｉ以外の金属元素の物質量については、前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩中に含まれるＢｉ以外の金属の合計量のことである。そのため、前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩を複数含有する場合には、これらに含まれる金属の合計量となる。ただし、ジメタクリル酸亜鉛については、本発明での「Ｂｉ以外の金属の有機酸塩」には含まれないものとなる。また、有機酸塩以外の成分として、金属元素が含有している場合（例えば、亜鉛華等）には、その金属元素の物質量は含まれない。

[0064] ここで、前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩とは、Ｂｉ以外の金属と有機酸との化学反応によって形成される金属塩である。

前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩の金属については、Ｂｉ以外の金属であれば特に限定はされない。ゴム組成物と金属部材との接着性をより高める観点からは、前記金属として、Ｚｎ、Ａｌ、Ｍｏ、Ｆｅ、Ｔｉ及びＣｕからなる群より選択される少なくとも一種を用いることが好ましく、Ｚｎ、Ａｌ及びＭｏからなる群より選択される少なくとも一種を用いることがより好ましい。

[0065] 前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩に用いられる有機酸としては、例えば、カルボン酸やスルホン酸が挙げられ、カルボン酸を用いることが好ましい。

また、前記カルボン酸については、脂肪族カルボン酸であることが好ましく、炭素数２～２５の脂肪族カルボン酸であることがより好ましい。ゴム組成物と金属材料との接着性の観点から、前記脂肪族カルボン酸の炭素数は、２以上である。また、カルボン酸金属塩の合成の容易さや、ゴム組成物と金属材料との接着性の観点から、脂肪族カルボン酸の炭素数は、２５以下である。なお、前記脂肪族カルボン酸の炭素数とは、脂肪族カルボン酸のカルボ

キシル基の炭素を含む数をいう。

[0066] また、前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩に用いられる脂肪族カルボン酸の炭素数は、２以上、３以上、４以上、５以上、６以上、７以上、８以上、９以上、１０以上、１１以上、１２以上、１３以上、１４以上、１５以上、１６以上、１７以上、１８以上、１９以上、２０以上、２１以上、２２以上、２３以上または２４以上とすることができる。

また、前記（１）のカルボン酸Ｂｉ塩の脂肪族カルボン酸の炭素数は、２５以下、２４以下、２３以下、２２以下、２１以下、２０以下、１９以下、１８以下、１７以下、１６以下、１５以下、１４以下、１３以下、１２以下、１１以下、１０以下、９以下、８以下、７以下、６以下、５以下、４以下または３以下である。

[0067] 前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩に用いられる脂肪族カルボン酸としては、特に限定されず、例えば、脂肪族モノカルボン酸や脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

[0068] ここで、前記脂肪族モノカルボン酸については、例えば、飽和又は不飽和の脂肪族モノカルボン酸が挙げられる。

前記飽和の脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、２－エチルヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、イソノナン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、エイコサン酸、ドコサン酸、テトラコサン酸、ナフテン酸等が挙げられる。

また、前記不飽和の脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、メタクリル酸、９－ヘキサデセン酸、ｃｉｓ－９－オクタデセン酸、１１－オクタデセン酸、ｃｉｓ，ｃｉｓ－９，１２－オクタデカジエン酸、９，１２，１５－オクタデカトリエン酸、６，９，１２－オクタデカトリエン酸、９，１１，１３－オクタデカトリエン酸、エイコサン酸、８，１１－エイコサジエン酸、５，８，１１－エイコサトリエン酸、５，８，１１，１４－エイコサテト

ラエン酸、桐油酸、アマニ油酸、大豆油酸、樹脂酸、トール油脂肪酸、ロジン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、ピマール酸、デヒドロアビエチン酸等が挙げられる。

[0069] ここで、前記脂肪族ジカルボン酸については、例えば、飽和または不飽和の脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

前記飽和の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等が挙げられる。

また、前記不飽和の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、ジメタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

[0070] また、前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩に用いられる脂肪族カルボン酸は、上述した中でも、ゴムの硫黄架橋に影響を及ぼしにくく、タイヤや、ベルトコンベヤ等に用いた際のゴム物性に悪影響が少ないゴム硬化物が得られることから、炭素原子数２～２０の脂肪族カルボン酸であることが好ましく、２－エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸又はジメタクリル酸であることが特に好ましい。

[0071] そして、前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩としては、例えば、２－エチルヘキサン酸亜鉛、２－エチルヘキサン酸アルミニウム、２－エチルヘキサン酸モリブデン、２－エチルヘキサン酸鉄、２－エチルヘキサン酸銅、ネオデカン酸亜鉛、ネオデカン酸アルミニウム、ネオデカン酸モリブデン、ネオデカン酸鉄、ネオデカン酸銅、ヘキサデカン酸亜鉛、ヘキサデカン酸アルミニウム、ヘキサデカン酸モリブデン、ヘキサデカン酸鉄、ヘキサデカン酸銅、オクタデカン酸亜鉛、オクタデカン酸アルミニウム、オクタデカン酸モリブデン、オクタデカン酸鉄、オクタデカン酸銅、ジメタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸アルミニウム、ジメタクリル酸モリブデン、ジメタクリル酸鉄、ジメタクリル酸銅等が挙げられる。

[0072] なお、前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩を得る方法については、特に限定されず、製造しても良いし、購入することも可能である。

前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩の製造方法としては、例えば、上述した（

１）のカルボン酸Ｂｉ塩の製法１又は製法２が挙げられる。

[0073] また、本発明のゴム組成物における前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩の含有量は、特に限定はされない。例えば、金属部材とのより優れた接着性を得る点からは、前記ゴム成分１００質量部に対して０．０５質量部以上であることが好ましく、３質量部以上であることがより好ましく、７．５質量部以上であることがさらに好ましく、１０質量部以上であることが特に好ましい。また、ゴム組成物の劣化を抑制する観点からは、前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩の含有量は、前記ゴム成分１００質量部に対して１５質量部以下であることが好ましい。

[0074] （充填剤）

本発明のゴム組成物は、上述した、ゴム成分、Ｂｉを含有するゴム－金属接着促進剤及び亜鉛化合物に加えて、カーボンブラックやシリカ等の充填剤を含むこともできる。

前記充填剤を含むことによって、ゴム組成物の補強性を高めることができる。

[0075] ここで、前記カーボンブラックの種類については、特に限定はされない。例えば、オイルファーネス法により製造された任意のハードカーボンを用いることができる。カーボンブラックの種類については、特に限定はされず、例えば、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＳＲＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＩＩＳＡＦ、ＳＡＦグレード等のカーボンブラックを、一種以上用いることができる。

[0076] 前記充填剤としてカーボンブラックを含む場合、その含有量は、前記ゴム成分１００質量部に対して２０～１００質量部であることが好ましく、３０～９０質量部であることがより好ましく、４０～８０質量部であることが特に好ましい。前記カーボンブラックの含有量が記ゴム成分１００質量部に対して、２０質量部以上とすることで、ゴム組成物のより優れた補強性が得られ、前記カーボンブラックの含有量が記ゴム成分１００質量部に対して、１００質量部以下の場合には、低発熱性の悪化や、グリップ力の低下を抑えることができる。

[0077] また、前記シリカの種類については、特に限定はされない。例えば、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等を用いることができる。また、これらの中でも、湿式シリカを用いることが好ましい。

さらに、前記湿式シリカのＢＥＴ比表面積（ＩＳＯ ５７９４／１に基づき測定する）は４０～３５０$m^2$／ｇであることが好ましい。BET比表面積がこの範囲であるシリカは、ゴム補強性とゴム成分中への分散性とを両立できるという利点がある。この観点から、BET比表面積が８０～３００$m^2$／ｇであるシリカがより好ましい。このようなシリカとして、例えば、東ソー・シリカ（株）社製「ニプシルＡＱ」、「ニプシルＫＱ」、エボニック社製「Ｕｌｔｒａｓｉｌ ＶＮ３」等の市販品を用いることもできる。なお、前記シリカは一種類を用いてもよく二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0078] 前記充填剤としてシリカを含む場合、その含有量は、前記ゴム成分１００質量部に対して０．１～４０質量部であることが好ましく、１～３０質量部であることがより好ましく、５～２０質量部であることが特に好ましい。前記カーボンブラックの含有量が記ゴム成分１００質量部に対して、２０質量部以上とすることで、ゴム組成物のより優れた補強性が得られ、前記カーボンブラックの含有量が記ゴム成分100質量部に対して、１００質量部以下の場合には、低発熱性の悪化や、グリップ力の低下を抑えることができる。

[0079] また、前記カーボンブラック及び前記シリカ以外の充填剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、クレー、アルミナ、タルク、マイカ、カオリン、ガラスバルーン、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム等が挙げられる。

[0080] （その他の成分）

本発明に係るゴム組成物には、上述した、ゴム成分、Ｂｉを含有するゴム－金属接着促進剤、Ｂｉ以外の金属の有機酸塩、及び、任意成分としての充填剤に加えて、ゴム組成物に配合される公知の添加剤を適宜配合してもよい

。

このような添加剤としては、例えば、亜鉛化合物、樹脂、加硫剤（架橋剤）、加硫促進剤、加硫遅延剤、老化防止剤、補強剤、加硫助剤、着色剤、難燃剤、滑剤、発泡剤、可塑剤、加工助剤、酸化防止剤、スコーチ防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、着色防止剤およびオイルなどが挙げられる。これらは、それぞれ、一種単独で、または二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0081] また、本発明に係るゴム組成物は、さらに有機酸塩ではない亜鉛化合物を含むことができる。この場合、ゴム組成物の金属部材との接着性をより高めることができる。

なお、前記亜鉛化合物については、亜鉛を含有する化合物のうち上述したＢｉ以外の金属であるＺｎの有機酸塩に該当する化合物を除いたものである。例えば、亜鉛金属単体や、亜鉛華、ジメタクリル酸亜鉛等が挙げられる。

さらに、前記亜鉛化合物を含む場合には、前記亜鉛化合物と前記Ｚｎの有機酸塩との合計含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して１７質量部以上且つ３０質量部以下であることが好ましい。

[0082] 前記樹脂を含むことによって、ゴムの柔軟性を高めることができ、ゴム組成物の金属部材との接着性をより向上できる。

前記樹脂については、特に限定はされず、種々の天然樹脂及び合成樹脂を使用することができる。

ゴム組成物の金属部材との接着性をより向上できる点からは、石油系樹脂、石炭系樹脂、フェノール系樹脂、ロジン系樹脂及びテルペン系樹脂、からなる群より選択される少なくとも一種を用いることが好ましく、フェノール系樹脂を用いることがより好ましい。

[0083] 前記フェノール系樹脂については、フェノール、ナフトール、クレゾール、キシレノール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ｐ－オクチルフェノール、ｐ－ノニルフェノール等のアルキルフェノール類を使用できる。これらの水酸基を有する化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよ

い。これらの中でも、フェノール又はβ－ナフトールを少なくとも含有することが好ましい。

[0084] また、前記フェノール系樹脂を用いる場合には、硬化剤として、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ペンタメトキシメチロールメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサキス？（メトキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’？トリメチル？Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’？トリメチロールメラミン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’？トリメチロールメラミン、Ｎ？メチロールメラミン、Ｎ，Ｎ’？（メトキシメチル）メラミン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’？トリブチル？Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’？トリメチロールメラミン等のメラミン誘導体をさらに用いることができる。これらのメラミン誘導体の中でも、ヘキサメトキシメチルメラミンを用いることが好ましい。

[0085] なお、本発明のゴム組成物は、環境に配慮した規制に対応する点から、コバルトが添加されていないこと、具体的には、コバルト化合物の含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して０．０１質量部以下であることが好ましく、不可避不純物を除いて、コバルト化合物を含まないことがより好ましい。

[0086] 本発明のゴム組成物の調製方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

例えば、ゴム成分と、ゴム－金属間接着促進剤と、亜鉛化合物と、その他の任意成分とを、同時にまたは任意の順序で添加して、バンバリーミキサー、ロール又はインターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られる。

[0087] 本発明に係るゴム組成物の用途は、特に限定されず、例えば、ホース、コンベヤベルト、クローラ、タイヤ及び靴底など任意のゴム物品に用いることができる。

[0088] ＜ゴム－金属複合体＞

本発明のゴム－金属複合体は、上述した本発明のゴム組成物と、金属部材と、を備えたことを特徴とする。

本発明のゴム組成物を備えることによって、本発明の本発明のゴム－金属複合体は、ゴム－金属間の接着性に優れる。

[0089] 本発明のゴム－金属複合体は、上述した本発明のゴム組成物と金属部材とが接していればよく、例えば、金属部材である金属ワイヤーの、一部又は全部をゴム組成物によって被覆していてもよいし、金属ワイヤーからなる層の少なくとも一面側にゴム組成物からなるゴム層が積層されるような実施形態でもよい。

[0090] 前記金属部材については、金属から構成された部品のことであり、例えば、金属ワイヤーや、金属のバネ、金属の板、金属のリング等、種々の形態を有することができる。

また、前記金属部材の金属種については、特に限定はされず、スチール、鉄、銅、金等、用途に応じて適宜選択することができる。

[0091] 前記金属部材については、めっきされていてもよいし、めっきされていなくてもよい。めっきの種類は特に限定されず、ブラスめっき、亜鉛めっき、クロムめっき、ニッケルめっきなど公知のめっきを適宜採用することができる。

前記金属部材が、金属ワイヤーである場合には、ブラスめっき及び亜鉛めっきからなる群より選択される１種以上のめっきがされていることが好ましく、亜鉛めっきが施されていることがより好ましい。ゴム－金属間の接着性のより優れた接着性が得られるためである。

[0092] 本発明のゴム－金属複合体の製造方法は、特に限定されず、公知の方法を適宜採用することができる。例えば、金属ワイヤーをゴム組成物が被覆している複合体では、金属ワイヤーをゴム組成物で被覆した状態でゴム組成物を加硫することで複合体を得ることができる。また、例えば、金属ワイヤーからなる層の少なくとも一面側にゴム組成物からなるゴム層が積層されている複合体では、例えば、国際公開第２０１７／０５６４１４号に記載の積層体の製造方法によって複合体を得ることができる。

[0093] ＜コンベヤベルト＞

本発明のコンベヤベルトは、上述した本発明のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする。これにより、コバルト塩を含有するゴム組成物を用いた場合と同等以上のゴム－金属間の接着性を有する。

[0094] なお、本発明のコンベヤベルトは、上記いずれかのゴム組成物または複合体を用いたこと以外は特に限定されず、公知のコンベヤベルトの構成や製造方法を採用し得る。

一実施形態においては、本発明のゴム－金属複合体を、コンベヤベルトのうち、少なくとも、スチールコード等からなる金属補強材（金属１）の下側の、駆動プーリー、従動プーリー、保形ローター等と接触する内周側の表層ゴム（下面カバーゴム）に用いることができ、また、金属補強材の上側の、輸送物品と接触する外周側の表層ゴム（上面カバーゴム）に用いることもできる。

[0095] ＜ホース＞

本発明のホースは、上述した本発明のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする。これにより、コバルト塩を含有するゴム組成物を用いた場合と同等以上のゴム－金属間の接着性を有する。

[0096] なお、本発明のホースは、上記いずれかのゴム組成物または複合体を用いたこと以外は特に限定されず、公知のホースの構成や製造方法を採用し得る。

一実施形態において、ホースは、径方向内側に位置する内面ゴム層（内管ゴム）と、径方向外側に位置する外面ゴム層と、上記内面ゴム層及び上記外面ゴム層の間に位置する金属補強層と、を備える。そして、一実施形態においては、上述のゴム用のゴム組成物を、内面ゴム層及び外面ゴム層の少なくともいずれかに用いることができる。

[0097] ＜クローラ＞

本発明のクローラは、上述した本発明のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする。これにより、コバルト塩を含有するゴム組成物を用いた場合と同等以上のゴム－金属間の接着性を有する。

[0098] なお、本発明のクローラは、上記いずれかのゴム組成物または複合体を用いたこと以外は特に限定されず、公知のクローラの構成や製造方法を採用し得る。

一実施形態において、クローラは、スチールコードと、該スチールコードを被覆する中間ゴム層と、該中間ゴム層の上に配置された芯金と、前記中間ゴム層と芯金とを囲む本体ゴム層とを備え、更に、本体ゴム層の接地面側に複数のラグを有している。ここで、上述のゴム用のゴム組成物は、ゴムクローラのいずれの部位に用いてもよい。

[0099] ＜タイヤ＞

本発明のタイヤは、上述した本発明のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする。これにより、コバルト塩を含有するゴム組成物を用いた場合と同等以上のゴム－金属間の接着性を有する。

[0100] 本発明のタイヤは、上述した本発明のゴム－金属複合体を用いたこと以外は特に限定されず、公知のタイヤの構成や製造方法を採用し得る。

タイヤにおける本発明の金属－ゴム複合体の適用部位としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カーカス、ベルト、ビードコア等が挙げられる。

前記タイヤを製造する方法としては、慣用の方法を用いることができる。例えば、タイヤ成形用ドラム上に、未加硫ゴム組成物及び金属コードからなるカーカス及びベルト（金属－ゴム複合体）、未加硫ゴム組成物からなるトレッド等の通常タイヤ製造に用いられる部材を順次貼り重ね、ドラムを抜き去ってグリーンタイヤとする。次いで、このグリーンタイヤを常法に従って加熱加硫することにより、所望のタイヤ（例えば、空気入りタイヤ）を製造することができる。

## 実施例

[0101] 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。実施例において、配合量は、特に断らない限り、質量部を意味する。

[0102] （実施例１～５、比較例１～９、参考例）

表１及び２に示す配合に従い、通常のバンバリーミキサーを用いて混練し、ゴム組成物の各サンプルを得た。

[0103] （評価）

得られたゴム組成物の各サンプルについて、以下の評価を行った。評価結果は、表２に示す。

[0104] （１）試験片の作成

直径０．３９ｍｍの亜鉛メッキスチールコードを、表１に示す配合により得られたゴム組成物の１ｍｍシートでサンドイッチし、１５５℃で３０分間加圧加硫を行い、試験片を作成した。

[0105] （２）ゴム－金属間の接着性（引抜力、ゴム被覆率）

上記（１）で作成した試験片から亜鉛メッキスチールコードを引き抜き、引抜力（Ｎ）とゴム被覆率（％）を測定した。なお、引抜試験の条件は、ＤＩＮ２２１３１に準拠して行った。

ゴム被覆率は、亜鉛メッキスチールコードの表面積に対する引き抜き後のスチールコード表面に残存するゴムの被覆面積の割合（％）として算出した。評価については、参考例のサンプル（コバルトを含有するサンプル）の引抜力、被覆率を、それぞれ１００としたときの指数値とし表示し、数値が大きいほど接着力が大きく、良好なことを示す。

[0106]

[表1]

| 配合成分 | 配合量（ゴム成分100に対する質量部） |
|---|---|
| 天然ゴム *1 | 30 |
| スチレンブタジエンゴム *2 | 70 |
| CB１ *3 | 30 |
| CB２ *4 | 25 |
| オイル *5 | 5 |
| 老化防止剤 *6 | 2 |
| 亜鉛華 *7 | 10 |
| ジメタクリル酸亜鉛 *8 | 1.5 |
| 変性フェノール樹脂 *9 | 3 |
| β-ナフトール *10 | 2 |
| HMMM *11 | 4.9 |
| 金属有機酸塩 | 表２に記載 |
| 硫黄 | 3 |
| 加硫促進剤 *16 | 0.6 |

[表2]

| | | 比較例1 | 比較例2 | 実施例1 | 実施例2 | 比較例3 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 | 比較例9 | 参考例 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 金属有機酸塩の配合量（ゴム成分100に対する質量部） | 有機酸コバルト *12 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 3.6 |
| | 有機酸ビスマス *13 | 6.6 | – | 8.5 | 8.5 | 7.8 | 6.2 | 4.5 | 3.1 | 1.5 | 1.9 | 0.7 | 15.6 | 23.4 | 7.8 | – |
| | 有機酸亜鉛 *14 | – | 3.6 | 10.3 | – | – | 7.5 | 10.1 | 10.7 | 11.3 | 0.1 | 3.2 | 5.9 | 3.0 | 3.0 | – |
| | 有機酸モリブデン *15 | – | – | – | 28 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| ビスマス元素の物質量（mol） | | 0.0100 | – | 0.0100 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0086 | 0.0067 | 0.0040 | 0.0020 | 0.0026 | 0.0010 | 0.0216 | 0.0300 | 0.0100 | – |
| 金属有機酸塩に含まれるビスマス以外の金属の物質量（mol） | | – | 0.0100 | 0.0300 | 0.0300 | – | 0.0214 | 0.0333 | 0.0360 | 0.0380 | 0.0003 | 0.0090 | 0.0168 | 0.0100 | 0.0100 | – |
| 亜鉛化合物と有機酸亜鉛の合計含有量（ゴム成分100に対する質量部） | | 11.5 | 15.1 | 21.8 | 11.5 | 11.5 | 19.0 | 21.6 | 22.2 | 22.8 | 11.6 | 14.7 | 17.4 | 14.5 | 14.5 | 11.5 |
| ビスマス以外の金属元素の含有量／ビスマス元素の含有量（モル比率） | | 13 | – | 15 | 15 | 15 | 19 | 27 | 38 | 79 | 51 | 139 | 8 | 5 | 14 | – |
| 評価 | 金属ワイヤー引抜力 | 27 | 5 | 94 | 45 | 51 | 88 | 73 | 71 | 45 | 40 | 31 | 55 | 32 | 58 | 100 |
| | ゴム被覆率 | 0 | 0 | 110 | 25 | 0 | 99 | 39 | 44 | 11 | 0 | 0 | 3 | 1 | 3 | 100 |

[0107] ＊１：ＲＳＳ＃３（天然ゴム各種等級品の国際品質包装標準による分類）

＊２：ＪＳＲ（株）製「ＪＳＲ １５００」

＊３：ＧＰＦ級カーボンブラック、旭カーボン（株）製 「旭＃５５」、DBP吸収量：87cm$^3$／100g、窒素吸着比表面積：26m$^2$／g

＊４：ＨＡＦ級カーボンブラック、旭カーボン（株）製 「旭＃７０Ｌ」、DBP吸収量：75cm$^3$／100g、窒素吸着比表面積：84m$^2$／g

＊５：Ａ／Ｏ ＭＩＸ、三共油化工業（株）製

＊６：Ｎ－フェニル－Ｎ’－（１，３－ジメチルブチル）－ｐ－フェニレンジアミン、大内新興化学工業（株）製「ノクラック ６Ｃ」

＊７：ハクスイテック（株）製、商品名「３号亜鉛華」

＊８： ジメタクリル酸亜鉛： 川口化学工業（株）製「アクターＺＭＡ」

＊９：住友ベークライ製「スミライトレジン ＰＲ－１２６８７」

＊１０：三井化学ファイン（株）製「βナフトール」

＊１１：ヘキサメトキシメチルメラミン、日本サイテックインダストリー（株）製「ＣＹＲＥＺ９６４ＲＰＣ」

＊１２：有機酸のコバルト塩中の有機酸の一部をホウ酸で置き換えた複合塩、ＯＭ Ｇｒｏｕｐ Ｉｎｃ．製「マノボンドＣ２２．５」、コバルト含有量：２２．５質量％

＊１３：２－エチルヘキサン酸ビスマス、ビスマス含有量：２７．２質量％

＊１４：２－エチルヘキサン酸亜鉛、亜鉛含有量：２２．１質量％

＊１５：２－エチルヘキサン酸モリブデン、モリブデン：１０．０質量％

＊１６：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、商品名「ノクセラーＣＺ－Ｇ」

[0108] 表２の結果からわかるように、従来接着プロモーターとして用いられてきたコバルト塩を含まない場合であっても、ゴム－金属接着促進剤と、Ｂｉ以外の金属の有機酸塩を配合したゴム組成物を用いてスチールコードを被覆した実施例１～５のサンプルについては、ゴム組成物中にゴム－金属接着促進剤のみを配合した比較例１及び２のサンプルに比べて、金属ワイヤー引抜後

のゴム付き及び金属ワイヤー引き抜き力のいずれについても高い効果を示すことがわかる。

## 産業上の利用可能性

[0109] 本発明によれば、コバルト塩を含有しなくとも、優れた金属部材との接着性を有するゴム組成物を提供できる。

また、本発明によれば、コバルト塩を含有しなくとも、優れたゴム－金属間の接着性を有する、ゴム－金属複合体、コンベヤベルト、ホース、クローラ及びタイヤを提供できる。

# 請求の範囲

[請求項1] ゴム成分と、Ｂｉを含有するゴム－金属接着促進剤と、Ｂｉ以外の金属の有機酸塩と、を含むゴム組成物であって、

前記ゴム組成物中の、Ｂｉ元素の含有量に対するＢｉ以外の金属元素の含有量（Ｂｉ以外の金属元素の含有量／Ｂｉ元素の含有量）が、モル比率で１４超え且つ１００以下であり、

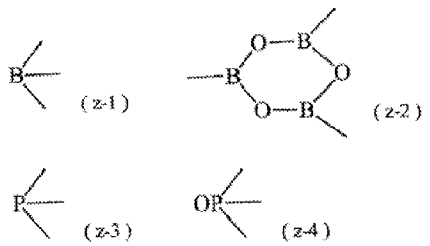
前記ゴム－金属接着促進剤の含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して１．５質量部超えであり、前記ゴム組成物中の前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩に含まれる、Ｂｉ以外の金属元素の物質量が０．０１ｍｏｌ以上であることを特徴とする、ゴム組成物。

[請求項2] 前記ゴム－金属接着促進剤は、（１）炭素数が２～２５の脂肪族カルボン酸Ｂｉ塩、及び、（２）下記式（Ａ）で表される化合物、のうちから選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする、請求項１に記載のゴム組成物。

$[(RCOO)_xBiO]_3Z$ ・・・（Ａ）

（式中、（ＲＣＯＯ）は、炭素数２～２５の脂肪族カルボン酸の残基であり、ｘは、（Ｍの価数－１）の整数であり、Ｚは、下記式（ｚ－１）～（ｚ－４）：

[化1]




から選択される構造である。）

[請求項3] 前記Ｂｉ以外の金属は、Ｚｎ、Ａｌ、Ｍｏ、Ｆｅ、Ｔｉ及びＣｕからなる群より選択される少なくとも一種であることを特徴とする、請求項１又は２に記載のゴム組成物。

[請求項4] 前記Ｂｉ以外の金属は、Ｚｎであることを特徴とする、請求項３に記載のゴム組成物。

[請求項5] 前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩の含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して０．０５質量部以上且つ１５質量部以下であることを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項6] 前記Ｂｉ以外の金属の有機酸塩が、２－エチルヘキサン酸亜鉛及びジメタクリル酸亜鉛のうちから選択される少なくとも一種であることを特徴とする、請求項４に記載のゴム組成物。

[請求項7] 前記ゴム組成物中の前記Ｂｉ元素の物質量が、０．００７ｍｏｌ超え且つ０．０２ｍｏｌ未満であることを特徴とする、請求項１～６のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項8] 前記ゴム－金属接着促進剤の含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して１．５質量部超え且つ２５質量部以下であることを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項に記載のゴム組成物。

[請求項9] 有機酸塩ではない亜鉛化合物をさらに含み、該亜鉛化合物と前記Ｚｎの有機酸塩との合計含有量が、前記ゴム成分１００質量部に対して１７質量部以上且つ３０質量部以下であることを特徴とする、請求項４に記載のゴム組成物。

[請求項10] 前記（１）炭素数が２～２５の脂肪族カルボン酸Ｂｉ塩におけるカルボン酸が、脂肪族モノカルボン酸又は脂肪族ジカルボン酸であることを特徴とする、請求項２に記載のゴム組成物。

[請求項11] 前記（１）炭素数が２～２５の脂肪族カルボン酸Ｂｉ塩におけるカルボン酸が、炭素数２～２０の飽和の脂肪族モノカルボン酸であることを特徴とする、請求項１０に記載のゴム組成物。

[請求項12] 前記（１）炭素数が２～２５の脂肪族カルボン酸Ｂｉ塩におけるカルボン酸が、２－エチルヘキサン酸、ネオデカン酸又はオクタデカン酸であることを特徴とする、請求項１１に記載のゴム組成物。

[請求項13] 前記（２）式（Ａ）で表される化合物におけるＺが、前記式（ｚ－

１）の構造であることを特徴とする、請求項２に記載のゴム組成物。

[請求項14] 前記（２）式（Ａ）で表される化合物における（ＲＣＯＯ）が、炭素原子数２～２０の飽和の脂肪族モノカルボン酸の残基であることを特徴とする、請求項２に記載のゴム組成物。

[請求項15] 前記（２）式（Ａ）で表される化合物における（ＲＣＯＯ）が、２－エチルヘキサン酸の残基、ネオデカン酸の残基、ヘキサデカン酸の残基又はオクタデカン酸の残基であることを特徴とする、請求項１４に記載のゴム組成物。

[請求項16] 請求項１～１５のいずれか１項に記載のゴム組成物と、金属部材と、を備えたことを特徴とする、ゴム－金属複合体。

[請求項17] 前記金属部材は、亜鉛めっきが施されていることを特徴とする、請求項１６に記載のゴム－金属複合体。

[請求項18] 請求項１６又は１７に記載のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする、コンベヤベルト。

[請求項19] 請求項１６又は１７に記載のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする、ホース。

[請求項20] 請求項１６又は１７に記載のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする、クローラ。

[請求項21] 請求項１６又は１７に記載のゴム－金属複合体を用いたことを特徴とする、タイヤ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/037325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L 21/00(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; B62D 55/253(2006.01)i; B65G 15/34(2006.01)i; C08K 3/105(2018.01)i; C08K 3/11(2018.01)i; C08K 5/098(2006.01)i; C08K 5/52(2006.01)i; C08K 5/521(2006.01)i; C08K 5/55(2006.01)i; F16L 11/08(2006.01)i
FI: C08L21/00; C08K5/098; C08K5/55; C08K5/52; C08K5/521; C08K3/105; C08K3/11; B65G15/34; F16L11/08 A; B62D55/253; B60C1/00 C
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)
C08L21/00; B60C1/00; B62D55/253; B65G15/34; C08K3/105; C08K3/11; C08K5/098; C08K5/52; C08K5/521; C08K5/55; F16L11/08

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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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. |
|---|---|---|
| A | JP 2016-515149 A (NITROCHEMIE ASCHAU GMBH) 26 May 2016 (2016-05-26) | 1-21 |
| A | JP 2011-219507 A (KANEKA CORP.) 04 November 2011 (2011-11-04) | 1-21 |
| A | WO 2010/039375 A1 (DIC CORP./IWATE UNIVERSITY) 17 March 2016 (2016-03-17) | 1-21 |

☐ 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
02 December 2020 (02.12.2020)

Date of mailing of the international search report
15 December 2020 (15.12.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/037325

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| JP 2016-515149 A | 26 May 2016 | US 2016/0024258 A1<br>EP 2964381 A1<br>KR 10-2015-0126879 A<br>CN 105026040 A<br>WO 2014/135262 A1 | |
| JP 2011-219507 A | 04 Nov. 2011 | (Family: none) | |
| WO 2016/039375 A1 | 17 Mar. 2016 | US 2017/0253722 A1<br>EP 3196243 A1<br>KR 10-2017-0056528 A<br>CN 106687518 A<br>TW 201615645 A | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/037325

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 21/00(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; B62D 55/253(2006.01)i; B65G 15/34(2006.01)i; C08K 3/105(2018.01)i; C08K 3/11(2018.01)i; C08K 5/098(2006.01)i; C08K 5/52(2006.01)i; C08K 5/521(2006.01)i; C08K 5/55(2006.01)i; F16L 11/08(2006.01)i

FI: C08L21/00; C08K5/098; C08K5/55; C08K5/52; C08K5/521; C08K3/105; C08K3/11; B65G15/34; F16L11/08 A; B62D55/253; B60C1/00 C

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））

C08L21/00; B60C1/00; B62D55/253; B65G15/34; C08K3/105; C08K3/11; C08K5/098; C08K5/52; C08K5/521; C08K5/55; F16L11/08

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 | １９７１－２０２０年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２０年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２０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 |
|---|---|---|
| A | JP 2016-515149 A (ニトロヘミー、アッシヤウ、ゲーエムベーハー) 26.05.2016 (2016-05-26) | 1-21 |
| A | JP 2011-219507 A (株式会社カネカ) 04.11.2011 (2011-11-04) | 1-21 |
| A | WO 2016/039375 A1 (ＤＩＣ株式会社／国立大学法人岩手大学) 17.03.2016 (2016-03-17) | 1-21 |

☐ 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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 02.12.2020 | 15.12.2020 |

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）
横山　法緒 4J 6191
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2020/037325

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2016-515149 A | 26.05.2016 | US 2016/0024258 A1 | |
| | | EP 2964381 A1 | |
| | | KR 10-2015-0126879 A | |
| | | CN 105026040 A | |
| | | WO 2014/135262 A1 | |
| JP 2011-219507 A | 04.11.2011 | （ファミリーなし） | |
| WO 2016/039375 A1 | 17.03.2016 | US 2017/0253722 A1 | |
| | | EP 3196243 A1 | |
| | | KR 10-2017-0056528 A | |
| | | CN 106687518 A | |
| | | TW 201615645 A | |