

(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
2017 年 3 月 9 日(09.03.2017)

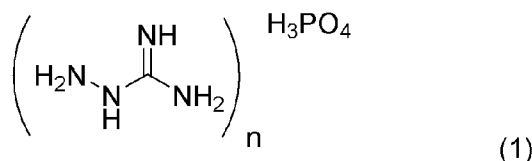


(10) 国際公開番号
WO 2017/038474 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 7/00 (2006.01) *C08K 5/31* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 5/51* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 5/54* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074050
- (22) 国際出願日: 2016 年 8 月 17 日(17.08.2016)
- (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 2015-174391 2015 年 9 月 4 日(04.09.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩田 智希(IWATA, Tomoki); 〒1258601 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 影山 拓哉(KAGEYAMA, Takuya); 〒1258601 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 上等 和良(UEHA, Kazuyoshi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木 6-10-1 六本木ヒルズ森タワー 23 階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND TIRE

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びタイヤ



(57) Abstract: A rubber composition comprising a compound (A) represented by formula (1), a natural rubber and/or a synthetic rubber (B), an inorganic filler material (C), and a silane coupling agent (D). (In the formula, n is 1 or 2.)

(57) 要約: 下記式 (1) で表される化合物 (A) と、天然ゴム及び／又は合成ゴム (B) と、無機充填材 (C) と、シランカップリング剤 (D) と、を含有する、ゴム組成物。 (n は 1 又は 2 である。)

WO 2017/038474 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及び当該ゴム組成物を含むタイヤに関する。

背景技術

[0002] 充填材は、ゴムに混合して、ゴムの補強、増量や特殊機能を付与するなどの目的で用いられる配合剤である。代表的な充填材であるカーボンブラックは、ゴムの弾性率及び破断強度などの力学特性の向上（補強効果）に寄与しているのみならず、導電性を付与するなどの機能も有する。

[0003] カーボンブラックと同様にゴムの補強効果が得られ、発熱性の低い、即ち低ロス性のゴム組成物を得ることができる方法として、シリカ等の無機充填材を使用する方法が知られており、環境性に配慮した低燃費タイヤ向けのゴム組成物などに応用されている。

[0004] 無機充填材配合ゴム組成物において、無機充填材を配合する際、無機充填材、特に、表面にシラノール基を有する親水性のシリカは、疎水性のゴムとの親和性が低く、ゴム組成物中で凝集してしまうため、シリカによる補強性を高め、低発熱化効果を得るには、シリカとゴムの親和性を高める必要がある。その方法として、極性基で末端変性することにより無機充填材との親和性を向上させた合成ゴムや（特許文献1参照）、極性基含有単量体を共重合させて無機充填材との親和性を向上させた合成ゴム（特許文献2参照）等が知られている。天然ゴムを変性して極性基を導入する方法としては、天然ゴムを酸化した後、極性基を有するヒドラジド化合物で変性する方法（特許文献3参照）、極性基を導入した変性天然ゴムとシリカを含むゴム組成物にシランカップリング剤を添加することにより、シリカの分散性を更に向上させる方法（特許文献4参照）が知られている。

[0005] このように、シリカの分散性を向上させる検討とともに、シリカは酸性であるため、シリカへの加硫促進剤の吸着による加硫遅延を抑制する検討も行

われている。例えば、特許文献5においては、ポリエチレングリコールやアミンを加えることにより加硫遅延の抑制を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-209253号公報

特許文献2：特開2011-38009号公報

特許文献3：特開2009-108204号公報

特許文献4：特開2011-246513号公報

特許文献5：特開2001-139727号報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、ポリエチレングリコールやアミンは成形時間を短くする副作用があり、これにより加工性が低下してしまうという問題もある。

[0008] 今後、大気中の二酸化炭素濃度、大気汚染など、環境問題に対する世の中の関心はますます高くなることが予想され、シリカ等の無機充填材を添加しても生産性を低下させずに、タイヤの転がり抵抗を抑え、自動車の低燃費化につながる、低ロス性に優れたゴム組成物及びタイヤを提供する技術が求められている。

[0009] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、無機充填材を含有するゴム組成物において、低ロス性及び破断強度に優れ、更に成形時間の確保と加硫時間の短縮を両立したゴム組成物及び当該ゴム組成物を含む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

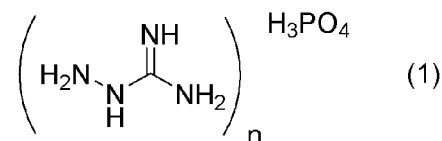
[0010] 本発明者等は、鋭意検討した結果、天然ゴム及び／又は合成ゴム、無機充填材を含む充填材、シランカップリング剤に式(1)で表される化合物を添加し、混合することにより得られるゴム組成物が上記課題を解決することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1]

下記式（１）で表される化合物（Ａ）と、
天然ゴム及び／又は合成ゴム（Ｂ）と、
無機充填材（Ｃ）と、
シランカップリング剤（Ｄ）と、を含有する、
ゴム組成物。

[化1]



（ n は１又は２である。）

[2]

前記無機充填材（Ｃ）が、シリカを含む、
〔１〕に記載のゴム組成物。

[3]

前記無機充填材（Ｃ）が、カーボンブラックを含む、
〔１〕又は〔２〕に記載のゴム組成物。

[4]

前記化合物（Ａ）、前記天然ゴム及び／又は前記合成ゴム（Ｂ）、前記無機充填材（Ｃ）、並びに前記シランカップリング剤（Ｄ）を、 $20 \sim 180$ ℃で混合して得られる、

〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のゴム組成物。

[5]

前記化合物（Ａ）の含有量が、前記天然ゴム及び／又は前記合成ゴム（Ｂ）
１００質量部に対して、 $0.01 \sim 10$ 質量部である、

〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載のゴム組成物。

[6]

亜鉛化合物（E）をさらに含有する、

〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のゴム組成物。

〔７〕

トレッドに〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載のゴム組成物を含む、
タイヤ。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、無機充填材を含有するゴム組成物において、低ロス性及び破断強度に優れ、更に成形時間の確保と加硫時間の短縮を両立したゴム組成物及び当該ゴム組成物を含むタイヤを提供することができる。

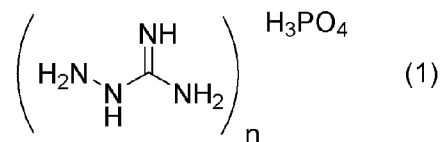
発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0014] 〔ゴム組成物〕

本実施形態のゴム組成物は、下記式（１）で表される化合物（A）と、天然ゴム及び／又は合成ゴム（B）（以下、単に「ゴム成分（B）」ともいう。）と、無機充填材（C）と、シランカップリング剤（D）と、を含有する。

[化2]



（nは1又は2である。）

[0015] 〔化合物（A）〕

上記式（１）で表される化合物（A）は、アミノグアニジンとリン酸から成る塩である。化合物（A）のアミノグアニジンに含まれるヒドラジン部位とゴム成分（B）が混合中に反応することにより、ゴム成分（B）に極性基が導入され得る。ゴム成分（B）に導入される極性基と、無機充填材（C）

が有し得る極性基（特にシリカの場合はシリカ表面のシラノール基）との親和性が向上するため、ゴム成分（B）－無機充填材（C）間の密着性が向上する。そして、本実施形態のゴム組成物を用いて得られるタイヤ等のゴム成形体は、低ロス性に優れるものとなる。

[0016] 理由は定かではないが、アミノグアニジンのカウンターアニオンがリン酸の場合にのみ、ゴム組成物の成形時間の長期化と加硫時間の短縮を両立することができ、加工性が向上する。一方で、炭酸等の酸性度の低い酸とアミノグアニジンが塩を形成したアミノグアニジン塩は加硫促進剤として作用するため、加硫時間は短縮できるが加硫工程中の成形時間も短くなり加工性が低下する。また、塩酸等の酸性度の高い酸とアミノグアニジンが塩を形成したアミノグアニジン塩は塩基性の加硫促進剤と反応して加硫促進剤を失活させるため、ゴム組成物の成形時間が長くなるが加硫時間も長くなり生産性が低下する。

[0017] 化合物（A）は通常、1分子のリン酸と1分子のアミノグアニジンから成る塩（ $n=1$ ）であるが、1分子のリン酸と2分子のアミノグアニジンから成る塩（ $n=2$ ）であってもよい。

[0018] 化合物（A）は、公知の方法で得ることができ、例えば重炭酸アミノグアニジンとリン酸を混合することにより得ることができる。このような製造方法は、製造コストの点から好ましい。リン酸は、公知の化合物であり市販品として入手することができる。

[0019] 化合物（A）の含有量は、ゴム成分（B）100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部であり、より好ましくは0.1～5質量部であり、さらに好ましくは0.1～3質量部である。化合物（A）の含有量が上記範囲内であることにより、合成ゴム（B）が有し得る二重結合部位にまんべんなく少量の極性基（化合物（A）に由来する基）が導入される傾向にある。これにより、ゴム組成物の加工性がより向上し、ゴム成分（B）と無機充填材（C）との親和性がより向上し、得られるゴム成形体の低ロス性がより優れる傾向にある。

[0020] [ゴム成分 (B)]

ゴム成分 (B) としては、ゴムの樹から得られる天然ゴム及び／又は石油等から工業的に製造される合成ゴムを用いることができる。また、天然ゴムは引き裂き効力が大きく、耐疲労性に優れており、合成ゴムは耐摩耗性に優れていることから、両ゴム種を目的に併せて任意に混合することが出来る。なお、本実施形態において、少なくとも一部のゴム成分 (B) には、少なくとも一部の化合物 (A) が、共有結合又は非共有結合を介して結合しているもよい。

[0021] (天然ゴム)

天然ゴムとしては、特に限定されないが、例えば、天然ゴムラテックス、天然ゴムラテックスを凝固及び乾燥して得られるシートゴム、ブロックゴムいずれの形状も原料として用いることができる。天然ゴムの主成分としては、ポリイソプレンが挙げられる。

[0022] シートゴムとしては、特に限定されないが、例えば、「天然ゴム各種等級品の国際品質包装基準」(通称グリーンブック)に記載されたものが挙げられる。より具体的には、シートを煙で燻しながら乾燥させたリブドスモークドシート(RSS)、シートを熱風乾燥させたエアドライシート(ADS)、凝固物を十分に水洗し熱風で乾燥させたクレープ、TCラバー(Technically Classified Rubber)、SPラバー(Super Processing Rubber)、MGラバー、PPクレープ、軟化剤、しゃく解剤添加ゴム等が挙げられる。

[0023] ブロックゴムとしては、特に限定されないが、例えば、マレーシア産のStandard Malaysian Rubber(SMR)、インドネシア産のStandard Indonesian Rubber(SIR)、タイ産のStandard Thai Rubber(STR)、スリランカ産のSri Lanka Rubber(SLR)、シンガポール産のStandard Singapore Rubber(SSR)、ベトナム産のStandard Vietnamese Rubber(SVR)

）、インド産の Indian Standard Natural Rubber (ISNR)、中国産の Standard China Rubber (SCR) などが挙げられる。

[0024] また、天然ゴムラテックスを酸化処理した後に凝固させたゴムを用いてもよく、天然ゴムラテックスの酸化は公知の方法で行うことができる。例えば、特開平 8-81505 号公報に従って、有機溶剤に 1~30 質量%の割合で溶解した天然ゴムラテックスを金属系酸化触媒の存在下で空気酸化することによって天然ゴムラテックスの酸化を行うことができる。また、特開平 9-136903 号公報に記載されているように、天然ゴムラテックスにカルボニル化合物を添加して、酸化を行うこともできる。酸化方法として空気酸化を行う場合は、特開平 9-136903 号公報に記載されているように、空気酸化を促進するためにラジカル発生剤の存在下で空気酸化を行ってもよい。ラジカル発生剤としては、例えば過酸化物系ラジカル発生剤、レドックス系ラジカル発生剤、アゾ系ラジカル発生剤等が好適に用いられる。

[0025] これら天然ゴムは、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0026] (合成ゴム)

合成ゴムとしては、特に限定されないが、例えば、1,4-ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリイソプレン、3,4-ポリイソプレン、イソブチレンゴム、イソプレン-イソブチレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム、末端変性スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、プロピレン-ブチレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムなど、分子内に二重結合を有するジエン系ゴムが挙げられる。

[0027] ゴム成分 (B) の含有量は、ゴム組成物の総量に対して、好ましくは 35~80 質量%であり、より好ましくは 40~70 質量%であり、さらに好ましくは 40~60 質量%である。ゴム成分 (B) の含有量が上記範囲内であることにより、低ロス性及び破断強度がより優れる傾向にある。

[0028] 〔無機充填材（C）〕

無機充填材（C）としては、当業界で用いられる無機充填材であれば特に限定されないが、例えば、ケイ素、典型金属、若しくは遷移金属の酸化物；ケイ素、典型金属、若しくは遷移金属の水酸化物；それらの水和物；ケイ素、典型金属、若しくは遷移金属の炭酸塩；及び、カーボンブラック等からなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

[0029] また、無機充填材（C）は、補強性を高める目的で使用される補強性充填剤；及び、増量の目的や圧延性、押出性などの加工性を改善する目的で使用される非補強性充填剤に分類することもできる。

[0030] 補強性充填剤としては、特に限定されないが、例えば、表面が活性なシリカ、表面処理クレー、カーボンブラック、マイカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン等が挙げられる。

[0031] また、非補強性充填材としては、特に限定されないが、例えば、炭酸カルシウム、クレー、タルク、けいそう土、粉碎石英、熔融石英、アルミノケイ酸、有機酸表面処理炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ケイ酸カルシウム、酸化第二鉄等が挙げられる。

[0032] 上記のなかでも、補強性充填材が好ましく、シリカ及びカーボンブラックがより好ましい。このような無機充填材（C）を用いることにより、ゴム組成物の補強性がより向上するとともに、ゴム成分（B）と無機充填材（C）との親和性がより向上し、得られるゴム成形体の低ロス性がより優れる傾向にある。

[0033] なお、シリカとしては、特に限定されないが、例えば、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）等を使用することができる。また、シリカのBET比表面積は、好ましくは $40 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $150 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ である。シリカのBET表面積が上記範囲であることにより、シリカの粒子径が適切となり、引張り強度がより向上し、ヒステリシスロスがより低下する傾向にある。

[0034] また、カーボンブラックとしては、特に限定されないが、例えば、General Purpose Furnace (GPF)、Fast Extruding Furnace (FEF)、Semi-Reinforcing Furnace (SRF)、High Abrasion Furnace (HAF)、Intermediate Super Abrasion Furnace (ISAF)、Super Abrasion Furnace (SAF) グレードのもの等が挙げられる。

[0035] 無機充填材 (C) の含有量は、ゴム成分 (B) 100 質量部に対して、好ましくは 5～120 質量部であり、より好ましくは 20～100 質量部であり、さらに好ましくは 30～100 質量部である。無機充填材 (C) の含有量が上記範囲内であることにより、ゴム組成物の加工性及び補強性がより向上し、得られるゴム成形体の低ロス性がより優れる傾向にある。

[0036] [シランカップリング剤 (D)]

シランカップリング剤 (D) としては、特に限定されないが、例えば、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 (2-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、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオ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のスルフィド系シランカップリング剤；3-ヘキサノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリエトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-

ラウロイルチオエチルトリエトキシシラン、3-ヘキサノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリエトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリエトキシシラン等のチオ系シランカップリング剤；3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプト系シランカップリング剤；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エトキシシラン等のアミノシラン系シランカップリング剤； γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシラン系シランカップリング剤等が挙げられる。

[0037] このなかでも、スルフィド系シランカップリング剤が好ましい。このようなシランカップリング剤（D）を用いることにより、ゴム成分（B）と無機充填材（C）の親和性がより向上する傾向にある。

[0038] シランカップリング剤（D）の含有量は、無機充填材（C）100質量部に対して、好ましくは1～20質量部であり、より好ましくは3～15質量部であり、さらに好ましくは6～10質量部である。シランカップリング剤（D）の含有量が上記範囲内であることにより、ゴム成分（B）と無機充填材（C）の親和性がより向上する傾向にある。

[0039] （亜鉛化合物（E））

本実施形態のゴム組成物は、亜鉛化合物（E）をさらに含むことが好ましい。なお、亜鉛化合物（E）としては、特に限定されないが、例えば、酸化亜鉛が挙げられる。また、亜鉛化合物（E）は、アミン系分散剤や湿潤剤で表面処理したものなどを用いることもできる。

[0040] 亜鉛化合物（E）の含有量は、ゴム成分（B）100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部であり、より好ましくは0.5～8質量部であ

り、さらに好ましくは0.8～5質量部である。亜鉛化合物（E）の含有量が上記範囲内にあることにより、ゴム組成物の成形時間や引張強度などの特性が高度にバランスされる傾向にある。

[0041] [その他の成分]

本実施形態のゴム組成物は、上記成分の他に、必要に応じて、ゴム工業界で通常使用される配合剤を含んでもよい。このような配合剤としては、特に限定されないが、例えば、老化防止剤、軟化剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加硫剤等が挙げられる。これらの配合剤は、市販品を好適に使用することができる。

[0042] (老化防止剤)

老化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、ナフチルアミン系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、ヒドロキノン誘導体、ビスフェノール系化合物、トリスフェノール系化合物、ポリフェノール系化合物、ジフェニルアミン系化合物、キノリン系化合物、モノフェノール系化合物、チオビスフェノール系化合物、ヒンダードフェノール系化合物などを挙げることができる。このなかでも、更なる老化防止効果の点から、アミン系老化防止剤が好ましく、p-フェニレンジアミン系化合物、ジフェニルアミン系化合物がより好ましい。

[0043] ジフェニルアミン系化合物としては、特に限定されないが、例えば、4, 4'- (α -メチルベンジル) ジフェニルアミン、4, 4'- (α , α -ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、p- (p-トルエンスルホニルアミド) ジフェニルアミン、4, 4'-ジオクチルジフェニルアミンなどが挙げられ、これらの中で、更に高い老化防止効果の点で4, 4'- (α -メチルベンジル) ジフェニルアミンが最も好ましい。

[0044] また、p-フェニレンジアミン系化合物としては、特に限定されないが、例えば、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニ

レンジアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1, 4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、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などが挙げられ、これらの中で、更に高い老化防止効果及びコスト面から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が最も好ましい。

[0045] 老化防止剤の含有量は、ゴム成分(B) 100質量部に対して、好ましくは0.1~5質量部である。

[0046] (軟化剤)

軟化剤としては、特に限定されないが、例えば、石油やコールタール由来の鉱物油系軟化剤；脂肪油や松樹由来の植物油系軟化剤；及び合成樹脂系軟化剤などが挙げられる。これら軟化剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] (加硫促進剤)

加硫促進剤としては、特に限定されないが、例えば、メルカプトベンゾチアゾール、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド等のチアゾール系化合物；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, N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N'-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェンアミド系化合物；ジフェニルグアニジン等のグアニジン系化合物が挙げられる。これら加硫促進剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0048] 加硫促進剤の含有量は、ゴム成分(B) 100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部である。

[0049] (加硫促進助剤)

さらに、本実施形態においては加硫促進剤の効果をさらに向上させるため

、加硫促進助剤を用いることが好ましい。加硫促進助剤としては、特に限定されないが、例えば、ステアリン酸等の高級脂肪酸が挙げられる。また、上記亜鉛化合物（E）も加硫促進助剤として用いることができる。

[0050] （加硫剤）

加硫剤としては、通常当業界で用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、硫黄、過酸化物などが挙げられる。このなかでも、硫黄が好ましい。

[0051] 加硫剤の含有量は、ゴム成分（B）100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部であり、より好ましくは0.5～3質量部である。加硫剤の含有量が0.1質量部以上であることにより、十分に加硫が進行する。また、加硫剤の含有量が5質量部以下であることにより、いわゆるスコーチ時間が長くなり、混練り中にゴムが焦げてしまうことを抑制できる傾向にある。

[0052] 本実施形態のゴム組成物は、化合物（A）、ゴム成分（B）、無機充填材（C）、並びにシランカップリング剤（D）を、20～180℃で混合して得られるものであることが好ましい。混合温度は、好ましくは20～180℃であり、より好ましくは50～160℃であり、さらに好ましくは80～160℃である。このようなゴム組成物は、化合物（A）の分解が抑制されつつ、ゴム成分（B）への化合物（A）の反応がより適切に進行する傾向にある。したがって、ゴム成分（B）と無機充填材（C）との親和性がより向上し、得られるゴム成形体の低ロス性がより優れる傾向にある。

[0053] 〔ゴム組成物の製造方法〕

次に、本実施形態のゴム組成物の製造方法について述べる。本実施形態のゴム組成物は、化合物（A）、ゴム成分（B）、無機充填材（C）、及びシランカップリング剤（D）を混合する方法であれば特に限定されない。

[0054] 混合に際しては、ミキサー、押出機及び混練機等を用いることができる。このなかでも、分散性向上の観点から、混練機で混合することが好ましい。化合物（A）をミキサー、押出機、又は混練機等に添加する方法としては、特に限定されないが、例えば、粉体をそのまま添加する方法、溶媒に溶解さ

せて溶液として添加する方法、エマルジョン溶液として添加する方法が挙げられる。

[0055] 混合温度は、好ましくは20～180℃であり、より好ましくは50～160℃であり、さらに好ましくは80～160℃である。混合温度が20～180℃であることにより、化合物（A）とゴム成分（B）とがより均質に混合され、これらの反応をより適切に進行させることができ、更に化合物（A）の熱分解を抑えることができる傾向にある。

[0056] 混練時間は、好ましくは0.5～30分間であり、より好ましくは2～10分間であり、さらに好ましくは2～7分間である。混練時間が0.5～30分間であることにより、生産性を維持しつつ、化合物（A）とゴム成分（B）とを十分に反応させることができる傾向にある。

[0057] 反応の雰囲気としては、空気下など酸素存在下で行うことが好ましい。酸素は化合物（A）とゴム成分（B）とのラジカル反応を促進する傾向にある。

[0058] 化合物（A）の反応性を調整する目的で、重合開始（反応促進）剤や重合防止（反応遅延）剤を用いることができる。重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス（2-ジアミノプロパン）ヒドロクロライド、2,2-アゾビス（2-ジアミノプロパン）ジヒドロクロライド、2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。なお、反応温度を低下させるためには、レドックス系の重合開始剤を用いることが好ましい。かかるレドックス系重合開始剤において、過酸化物と組み合わせる還元剤としては、例えば、テトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0059] 重合防止剤としては、ジフェニルピクリルヒドラジル、ガルビノキシル、

フェルダジルなどの安定なラジカル物質や、酵素、フェノール誘導体、ベンゾキノン誘導体、ニトロ化合物のようにラジカルと付加して安定ラジカルを生じやすいものなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0060] [タイヤ]

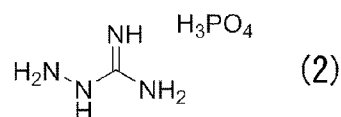
本実施形態のタイヤは、上記ゴム組成物を含み、特にトレッドに上記ゴム組成物を含むものが好ましい。これにより、本実施形態のタイヤは、低燃費性に優れるものとなる。上記ゴム組成物が含まれるよう製造する方法であれば、本実施形態のタイヤの製造方法は、特に限定されず、常法に従って製造することができる。なお、該タイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

実施例

[0061] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0062] (合成例1) アミノグアニジンリン酸塩(2)の合成

[化3]



50 mL ナスフラスコにアミノグアニジン炭酸塩(東京化成工業(株)製) 4.03 g (30 mmol)を加え、水4 gを加えた後、磁気攪拌子を用い攪拌させた。次いで85%リン酸3.43 g (30 mmol)を滴下した。その後、反応溶液をメタノール150 mLに滴下した。直ちに白色固体が析出した。析出した白色固体をろ取、メタノールで洗浄した後、50℃で18時間真空乾燥させ、白色固体3.74 g (22 mmol)を得た。

[0063] 得られた固体を炭素、水素、窒素同時定量装置CHNコーダーMT-6(ヤナコ分析工業(株))を用いて元素分析を行ったところ、計算値C, 6.

9.8 ; H, 5.27 ; N, 32.56 に対し、実測値 C, 6.82 ; H, 5.25 ; N, 32.13 であり、アミノグアニジンリン酸塩であることを確認した。モル収率は 73 % であった。また、微量融点測定器 BY-1 ((株) 矢沢科学製) を用いて融点を測定したところ、143 ~ 144 °C であった。

[0064] [実施例 1]

表 1 の組成に従い、最初に天然ゴム凝固体 (商品名「RSS # 1」、加藤産商 (株) 製)、シリカ (商品名「ニップシール AQ」、東ソー・シリカ (株) 製、BET 表面積 = 207 m²/g)、シランカップリング剤 (ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、エボニック ジャパン (株) 製)、酸化亜鉛 (和光純薬工業 (株) 製)、ステアリン酸 (和光純薬工業 (株) 製)、合成例 1 で得られたアミノグアニジンリン酸塩をラボプラストミル ((株) 東洋精機製作所製) にて、145 °C で 5 分間混練した。その後、得られた混練物を 55 °C に冷却し、これに硫黄 (細井化学工業 (株) 製、250 μm) と、加硫促進剤として CBS (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、和光純薬工業 (株) 製) 及び DPG (ジフェニルグアニジン、和光純薬工業 (株) 製) を投入し、90 °C で 3 分間混練して未加硫ゴム組成物を調製した。

[0065] 続いて、プレス機 (北川精機 (株) 製) を用いて 145 °C、10 MPa で t₉₀ 値 (分) の 1.5 倍の時間 (27 ~ 41 分間) 加硫することにより加硫ゴム組成物を得た。t₉₀ は、加硫試験機による評価でのトルクの最大値と最小値の差の 90 % + 最小値に達するまでの時間とした。

[0066] [比較例 1]

アミノグアニジンリン酸塩を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様の操作により未加硫ゴム組成物を調製し、加硫ゴム組成物を得た。

[0067] [比較例 2]

アミノグアニジンリン酸塩に代えてアミノグアニジン塩酸塩 (東京化成工業 (株) 製) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により未加硫ゴム

組成物を調製し、加硫ゴム組成物を得た。

[0068] 〔比較例 3〕

アミノグアニジンリン酸塩に代えてアミノグアニジン炭酸塩（東京化成工業（株）製）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により未加硫ゴム組成物を調製し、加硫ゴム組成物を得た。

[0069] 得られた加硫ゴム組成物を用いて、下記の方法で発熱性（低ロス性）、引張り破断強度、成形時間、及び加硫時間を測定、評価した。結果を表 1 に示す。

[0070] （１）発熱性

上記加硫ゴム組成物に対し、動的粘弾性測定装置（セイコーインスツル（株）製 DMS 6100）を用い、温度 50℃、歪み 0.5%、周波数 10 Hz で損失正接（ $\tan \delta$ ）を測定し、表 1 の比較例 1 の値を 100 としてそれぞれ指数表示した。指数値が小さい程、 $\tan \delta$ が低く、ゴム組成物が低発熱性であることを示す。

[0071] （２）引張り破断強度

上記加硫ゴム組成物に対し、JIS K 6251：2010 に準拠して引張り試験を行い、引張り破断強度を測定し、表 1 の比較例 1 の値を 100 としてそれぞれ指数表示した。指数値が大きい程、引張り破断強度が大きいことを示す。

[0072] （３）成形時間（加工性）

上記未加硫ゴム組成物に対し、加硫試験機（（株）東洋精機製作所製ローターレス・レオメータ RLR-4）を用い、JIS K 6300-2：2001 ダイ加硫試験 A 法に準拠して、温度 145℃、振幅角 $\pm 1^\circ$ 、振動数 100 cpm で t_{10} を測定し、表 1 の比較例 1 の値を 100 としてそれぞれ指数表示した。 t_{10} はトルクの最大値と最小値の差の 10% + 最小値に達するまでの時間とし、加硫成形時の流動時間の長さ、すなわち成形時間の指標として用いられている。この時間が長い程、加工性に優れることを示す。

[0073] (4) 加硫時間

上記未加硫ゴム組成物に対し、加硫試験機（（株）東洋精機製作所製ローターレス・レオメータRLR-4）を用い、JIS K 6300-2:2001ダイ加硫試験A法に準拠して、温度145℃、振幅角 $\pm 1^\circ$ 、振動数100cpmでt90を測定し、表1の比較例1の値を100としてそれぞれ指数表示した。t90はトルクの最大値と最小値の差の90%+最小値に達するまでの時間とし、加硫時間の指標として用いられている。この時間が短い程、生産性に優れることを示す。

[0074] [表1]

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
天然ゴム	100	100	100	100
シリカ	50	50	50	50
シランカップリング剤	5	5	5	5
酸化亜鉛	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75
加硫促進剤(CBS)	1	1	1	1
加硫促進剤(DPG)	0.5	0.5	0.5	0.5
アミノグアニジンリン酸塩	1.0	—	—	—
アミノグアニジン塩酸塩	—	—	1.0	—
重炭酸アミノグアニジン	—	—	—	1.0
発熱性	75	100	73	72
引張り破断強度	107	100	104	112
成形時間	109	100	172	95
加硫時間	74	100	114	77

表1中、配合処方各成分は質量部を示す。

[0075] 表1から、アミノグアニジンリン酸塩、天然ゴム、シリカ及びシランカップリング剤を混合したゴム組成物は、低発熱性に優れ、引張り破断強度が大きくなり、更に成形時間の確保と加硫時間の短縮を両立できることが分かる。

[0076] 本出願は、2015年9月4日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2015-174391）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

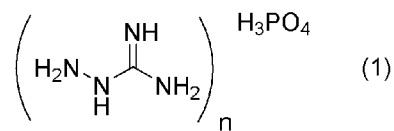
産業上の利用可能性

[0077] 本発明のゴム組成物は、タイヤの材料等として、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 下記式（１）で表される化合物（Ａ）と、
 天然ゴム及び／又は合成ゴム（Ｂ）と、
 無機充填材（Ｃ）と、
 シランカップリング剤（Ｄ）と、を含有する、
 ゴム組成物。

[化1]



（nは1又は2である。）

- [請求項2] 前記無機充填材（Ｃ）が、シリカを含む、
 請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記無機充填材（Ｃ）が、カーボンブラックを含む、
 請求項1又は2に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 前記化合物（Ａ）、前記天然ゴム及び／又は前記合成ゴム（Ｂ）、
 前記無機充填材（Ｃ）、並びに前記シランカップリング剤（Ｄ）を、
 20～180℃で混合して得られる、
 請求項1～3のいずれか一項に記載のゴム組成物。
- [請求項5] 前記化合物（Ａ）の含有量が、前記天然ゴム及び／又は前記合成ゴ
 ム（Ｂ）100質量部に対して、0.01～10質量部である、
 請求項1～4のいずれか一項に記載のゴム組成物。
- [請求項6] 亜鉛化合物（Ｅ）をさらに含有する、
 請求項1～5のいずれか一項に記載のゴム組成物。
- [請求項7] トレッドに請求項1～6のいずれか一項に記載のゴム組成物を含む
 、
 タイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L7/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/31(2006.01)i, C08K5/51(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L21/00(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)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2010-248334 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraphs [0029] to [0032]; examples (Family: none)	1-7
A	EP 1420044 A2 (BRIDGESTONE CORP.), 19 May 2004 (19.05.2004), claims; paragraphs [0060], [0125], [0131]; table 5; Synthetic example 17; example 33 & WO 1998/044040 A1 & EP 909788 A1 & DE 69827906 D & DE 69835841 D & ES 2232938 T & AT 338744 T & ES 2271710 T	1-7

☒ 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
07 November 2016 (07.11.16)

Date of mailing of the international search report
15 November 2016 (15.11.16)

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

International application No.

PCT/JP2016/074050

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2015/190519 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 17 December 2015 (17.12.2015), claims; example 5 & TW 201602198 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L7/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/31(2006.01)i, C08K5/51(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 2010-248334 A（三菱瓦斯化学株式会社）2010.11.04, [特許請求の範囲], [0029]-[0032], [実施例]（ファミリーなし）	1-7
A	EP 1420044 A2（BRIDGESTONE CORPORATION）2004.05.19, 請求の範囲, [0060], [0125], [0131], Table5, Synthetic Example17, Example33 & WO 1998/044040 A1 & EP 909788 A1 & DE 69827906 D & DE 69835841 D & ES 2232938 T & AT 338744 T & ES 2271710 T	1-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

今井 督

4 J

5 8 1 2

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P X	WO 2015/190519 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2015. 12. 17, 請求の範囲, 実施例 5 & TW 201602198 A	1-7