

(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
2015年11月19日(19.11.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/173992 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 7/00 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) D07B 1/06 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083762
- (22) 国際出願日: 2014年12月19日(19.12.2014)
- (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 2014-102240 2014年5月16日(16.05.2014) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目3番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加藤 学(KATO Manabu); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 Kanagawa (JP). 高橋 亮太(TAKAHASHI Ryota); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 Kanagawa (JP). 岡松 隆裕(OKAMATSU Takahiro);

〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 桐野美昭(KIRINO Yoshiaki); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

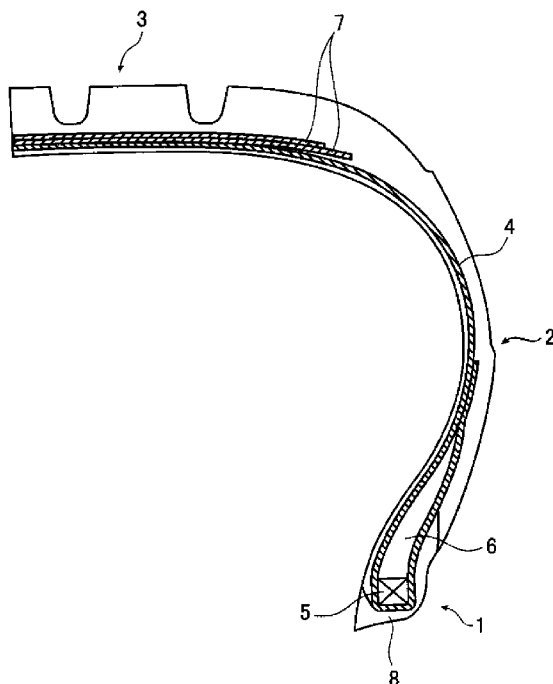
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR COATING FIBER CORD, AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: 繊維コード被覆用ゴム組成物および空気入りタイヤ

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a rubber composition that is for coating a fiber cord, that has excellent low heat generation properties when configured as a tire, and that has excellent adhesion with a carcass cord; and a pneumatic tire that uses the rubber composition. This rubber composition for coating a fiber cord comprises a diene rubber, a carbon black, and a nitrone compound that comprises a carboxy group. The diene rubber comprises: natural rubber; and a styrene-butadiene rubber and/or a butadiene rubber. The content of the natural rubber in the total of the diene rubber and the nitrone compound is 65 mass% or less, the content of the carbon black is 40-67 parts by mass with respect to a total of 100 parts by mass of the diene rubber and the nitrone compound, and the content of the nitrone compound is 0.1-10 parts by mass with respect to a total of 100 parts by mass of the diene rubber and the nitrone compound.

(57) 要約: 本発明は、タイヤにしたときの低発熱性に優れ、カーカスコードとの接着性にも優れた繊維コード被覆用ゴム組成物、および、上記ゴム組成物を使用した空気入りタイヤを提供することを目的とする。本発明の繊維コード被覆用ゴム組成物は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックと、カルボキシ基を有するニトロン化合物とを含有し、上記ジエン系ゴムが、天然ゴムとスチレンブタジエンゴムおよび/またはブタジエンゴムとを含み、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計中の上記天然ゴムの含有量が65質量%以下であり、上記カーボン

ブラックの含有量が、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計100質量部に対して40~67質量部であり、上記ニトロン化合物の含有量が、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計100質量部に対して0.1~10質量部である。



ロシア (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))

明 細 書

発明の名称： 繊維コード被覆用ゴム組成物および空気入りタイヤ 技術分野

[0001] 本発明は、繊維コード被覆用ゴム組成物および空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] タイヤに使用されるタイヤコード、特にタイヤの骨格を形成するカーカスコードを被覆するゴム組成物は、高い破断特性およびカーカスコードとの接着性が要求されることが知られている。

[0003] このようなゴム組成物として、例えば、特許文献1には、「(a)天然ゴム50質量部以上、(b)スチレン-ブタジエン共重合体ゴム20～50質量部、(c)ブタジエンゴム0～20質量部(ただし、前記(a)成分、(b)成分および(c)成分の合計は100質量部である)、(d)窒素吸着比表面積が20～100m²/gのカーボンブラックを30～70質量部、(e)硫黄を下記規定量および(f)ジチオジカプロラクタムを0.5～4.0質量部含有し、前記(e)成分および(f)成分の質量比が、(e)/(f)として0.2～0.8であることを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。」が記載されている(請求項1～3)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-016924号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、特許文献1に記載されたゴム組成物を調製し、タイヤを製造したところ、得られるタイヤの低発熱性も昨今要求されるレベルを必ずしも満たすものではなく、また、カーカスコードとの接着性も改善の余地があることを明らかとした。

[0006] そこで、本発明は、タイヤにしたときの低発熱性に優れ、カーカスコード

との接着性にも優れた繊維コード被覆用ゴム組成物、および、上記ゴム組成物を使用した空気入りタイヤを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、ゴム組成物中にカルボキシ基を有するニトロン化合物を配合するか、ゴム組成物中の所定の共役ジエン重合体を上記ニトロン化合物により変性することで、上記課題が解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0008] [1] ジエン系ゴムと、カーボンブラックと、カルボキシ基を有するニトロン化合物とを含有し、

上記ジエン系ゴムが、天然ゴムとスチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムとを含み、

上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計中の上記天然ゴムの含有量が65質量%以下であり、

上記カーボンブラックの含有量が、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計100質量部に対して40～67質量部であり、

上記ニトロン化合物の含有量が、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計100質量部に対して0.1～10質量部である、繊維コード被覆用ゴム組成物。

[2] 上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計中の上記スチレンブタジエンゴムおよび上記ブタジエンゴムの含有量が10～60質量%である、[1]に記載の繊維コード被覆用ゴム組成物。

[3] ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有し、

上記ジエン系ゴムが、天然ゴムと、スチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシ基を有するニトロン化合物を反応させることで得られる変性ゴムとを含み、

上記ジエン系ゴム中の上記天然ゴムの含有量が65質量%以下であり、

上記カーボンブラックの含有量が、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して 40～67 質量部であり、

上記変性ゴムの合成に使用された上記ニトロ化合物の量が、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して 0.1～10 質量部である、繊維コード被覆用ゴム組成物。

[4] 上記ジエン系ゴム中の上記変性ゴムの合成に使用された上記スチレンブタジエンゴムおよび上記ブタジエンゴムの量が 10～60 質量%である、[3]に記載の繊維コード被覆用ゴム組成物。

[5] 上記ニトロ化合物が、N-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル)ニトロ、N-フェニル- α -(3-カルボキシフェニル)ニトロ、N-フェニル- α -(2-カルボキシフェニル)ニトロ、N-(4-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロ、N-(3-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロおよびN-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロからなる群より選択される化合物である、[1]～[4]のいずれかに記載の繊維コード被覆用ゴム組成物。

[6] 上記カーボンブラックの窒素吸着比表面積が、20～60 m²/g である、[1]～[5]のいずれかに記載の繊維コード被覆用ゴム組成物。

[7] [1]～[6]のいずれかに記載の繊維コード被覆用ゴム組成物を用いて被覆したカーカスコードを有する空気入りタイヤ。

発明の効果

[0009] 以下に示すように、本発明によれば、タイヤにしたときの低発熱性に優れ、カーカスコードとの接着性にも優れた繊維コード被覆用ゴム組成物、および、上記ゴム組成物を使用した空気入りタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の空気入りタイヤの実施態様の一例を表すタイヤの部分断面概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明の繊維コード被覆用ゴム組成物、および、本発明の空気入

リタイヤについて説明する。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0012] [繊維コード被覆用ゴム組成物]

本発明の繊維コード被覆用ゴム組成物（以下、「本発明のゴム組成物」ともいう。）の第1の態様は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックと、カルボキシ基を有するニトロ化合物（以下、「カルボキシニトロ」ともいう。）とを含有する。

ここで、上記ジエン系ゴムは、天然ゴムとスチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムとを含み、上記ジエン系ゴムと上記ニトロ化合物との合計中の上記天然ゴムの含有量は65質量%以下である。また、上記ジエン系ゴムと上記ニトロ化合物との合計中の上記スチレンブタジエンゴムおよび上記ブタジエンゴムの含有量は10～60質量%であるのが好ましい。

また、上記カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴムと上記ニトロ化合物との合計100質量部に対して40～67質量部である。

また、上記ニトロ化合物の含有量は、上記ジエン系ゴムと上記ニトロ化合物との合計100質量部に対して0.1～10質量部である。

[0013] 同様に、本発明のゴム組成物の第2の態様は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有する。

ここで、上記ジエン系ゴムは、天然ゴムと、スチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシ基を有するニトロ化合物を反応させることで得られる変性ゴム（以下、「カルボキシニトロ変性ゴム」ともいう。）とを含み、上記ジエン系ゴム中の上記天然ゴムの含有量は65質量%以下である。また、上記ジエン系ゴム中の上記変性ゴムの合成に使用された上記スチレンブタジエンゴムおよび上記ブタジエンゴムの量が10～60質量%であるのが好ましい。

また、上記カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴム100質量部

に対して40～67質量部である。

また、上記変性ゴムの合成に使用された上記ニトロ化合物の量が、上記ジエン系ゴム100質量部に対して0.1～10質量部である。

このように、本発明のゴム組成物の第2の態様は、上述した本発明のゴム組成物の第1の態様において、カルボキシニトロンを配合する代わりに、ジエン系ゴム中のスチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムをカルボキシニترونによって変性した態様に相当するものである。

[0014] 本発明のゴム組成物（第1の態様および第2の態様）は上記構成をとるため、タイヤにしたときの低発熱性に優れ、カーカスコードとの接着性にも優れると考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

[0015] 上述のとおり、本発明のゴム組成物は、カルボキシニترون、または、カルボキシニترون変性ゴムを含有する。

ここで、カルボキシニترون（または変性後のカルボキシニترون）に由来するカルボキシ基が繊維コードと親和し、優れた接着性を示すものと考えられる。

また、このカルボキシ基が組成物中のカーボンブラックと相互作用するため、カーボンブラックの分散性が向上する。結果として、ペイン効果が低下し、優れた低発熱性を示すものと考えられる。

すなわち、第1の態様と第2の態様は同様のメカニズムにより所望の効果を発現するものと考えられる。

以下、本発明のゴム組成物の第1の態様および第2の態様それぞれについて詳述する。

[0016] 〔第1の態様〕

上述のとおり、本発明のゴム組成物の第1の態様（以下、単に「第1の態様」ともいう。）は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックと、カルボキシ基を有するニترون化合物（カルボキシニترون）とを含有する。ここで、上記ジエン系ゴムは天然ゴムとスチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジ

エンゴムとを含む。

以下、第1の態様に含有される各成分について詳述する。

[0017] <ジエン系ゴム>

第1の態様に含有されるジエン系ゴムは、天然ゴムとスチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムとを含む。

上記ジエン系ゴムは、天然ゴム、スチレンブタジエンゴムおよびブタジエンゴム以外のゴム成分を含んでいてもよい。

そのようなゴム成分としては特に制限されないが、イソプレングム（IIR）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（Br-IIR、Cl-IIR）、クロロプレングム（CR）などが挙げられる。

[0018] （天然ゴム）

上記ジエン系ゴムに含まれる天然ゴムは特に制限されない。

上記ジエン系ゴムと後述するカルボキシニトロンの合計中の天然ゴムの含有量は、65質量%以下であれば特に限定されないが、耐候性が向上し、接着性がより良好となる観点から、40～65質量%であるのが好ましく、45～60質量%であるのがより好ましい。

なお、ジエン系ゴムとカルボキシニトロンの合計中の天然ゴムの含有量とは、ジエン系ゴムとカルボキシニトロンの合計を100質量%としたときの天然ゴムの含有量（質量%）であり、例えば、組成物が、天然ゴム50質量部、スチレンブタジエンゴム34質量部およびブタジエンゴム15質量部からなるジエン系ゴムとカルボキシニロン1質量部とを含有する場合、ジエン系ゴムとカルボキシニトロンの合計中の天然ゴムの含有量は50質量%（ $= 50 / (50 + 34 + 15 + 1) \times 100$ ）となる。

[0019] （スチレンブタジエンゴム）

上記ジエン系ゴムに含まれるスチレンブタジエンゴムは特に制限されない。

上記スチレンブタジエンゴムの製造に使用されるスチレン単量体としては

特に制限されないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、およびジメチルアミノエチルスチレンなどを挙げることができる。これらの中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、および4-メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。これらのスチレン単量体は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記スチレンブタジエンゴムの製造に使用されるブタジエン単量体としては特に制限されないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン（2-メチル-1,3-ブタジエン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの中でも、1,3-ブタジエン、またはイソプレンを用いることが好ましく、1,3-ブタジエンを用いることがより好ましい。これらのブタジエン単量体は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0020] 上記スチレンブタジエンゴムのスチレン単位含有量は特に制限されないが、10質量%以上であることが好ましい。なかでも、15～30質量%であることがより好ましい。なお、スチレンブタジエンゴムのスチレン単位含有量とは、スチレンブタジエンゴム中のスチレン単量体単位の割合（質量%）を表す。

[0021] 上記スチレンブタジエンゴムの重量平均分子量（Mw）は、取扱い性の観点から、100,000～1,500,000であることが好ましく、300,000～1,300,000であることがより好ましい。なお、本明細書において、重量平均分子量（Mw）は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算により測定したものとする。

[0022] （ブタジエンゴム）

上記スチレンブタジエンゴムに代えて、または、上記スチレンブタジエンゴムとともに上記ジエン系ゴムに含まれるブタジエンゴムは特に制限されない。

上記ブタジエンゴムとしては、例えば、四ハロゲン化チタノートリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライドーコバルト系、トリアルキルアルミニウムー三弗化ホウ素ーニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライドーニッケル系等のチーグラ系触媒；トリエチルアルミニウムー有機酸ネオジウムールイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒；溶液重合スチレンブタジエンゴムと同様に有機アルカリ金属化合物；を用いて重合された、市販のブタジエンゴムを用いることができる。

また、上記ブタジエンゴムは、その一部が多官能型変性剤、例えば、四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、アミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより分岐構造または極性官能基を有していてもよい。

[0023] 上記ブタジエンゴムの重量平均分子量（Mw）は、上記スチレンブタジエンゴムと同様、取扱い性の観点から、100,000～1,500,000であることが好ましく、300,000～1,300,000であることがより好ましい。

[0024] 上記ジエン系ゴムと後述するカルボキシニトロンの合計中のスチレンブタジエンゴムおよびブタジエンゴムの含有量は、10～60質量%であるのが好ましく、35～60質量%であるのがより好ましく、40～55質量%であるのが更に好ましい。

なお、「スチレンブタジエンゴムおよびブタジエンゴムの含有量」とは、これらのゴムをいずれも含む場合は合計の含有量をいい、いずれか一方のみ含む場合はいずれか一方の含有量をいう。

[0025] <カーボンブラック>

第1の態様に含有されるカーボンブラックは、特に限定されず、例えば、SAF-HS、SAF、ISAF-HS、ISAF、ISAF-LS、II

SAF-HS、HAF-HS、HAF、HAF-LS、FEF、GPF、SRF等の各種グレードのものを使用することができる。

カーボンブラックの窒素吸着比表面積 (N_2SA) は特に制限されないが、 $20 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $30 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

ここで、窒素吸着比表面積 (N_2SA) は、カーボンブラック表面への窒素吸着量を JIS K 6217-2:2001「第2部：比表面積の求め方—窒素吸着法—単点法」にしたがって測定した値である。

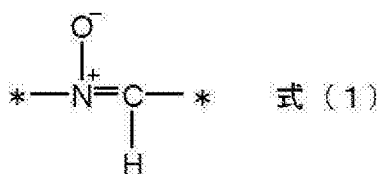
[0026] 第1の態様において、カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴムと後述するカルボキシニトロンの合計100質量部に対して40～67質量部であり、45～65質量部であるのが好ましい。

[0027] <カルボキシ基を有するニترون化合物>

上述のとおり、第1の態様はカルボキシ基を有するニترون化合物（カルボキシニترون）を含有する。

カルボキシニترونは少なくとも1個のカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) を有するニترونであれば特に限定されない。ここで、ニترونとは、下記式(1)で表されるニترون基を有する化合物を指す。

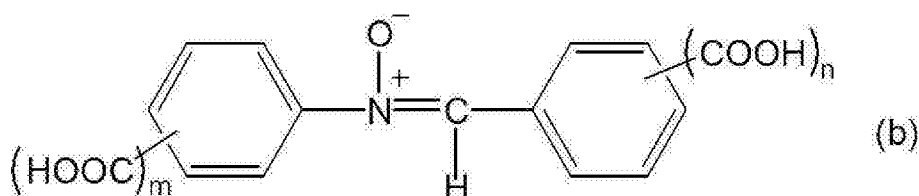
[0028] [化1]



[0029] 上記式(1)中、*は結合位置を表す。

[0030] カルボキシニترونは、下記式(b)で表される化合物であることが好ましい。

[0031] [化2]



[0032] 式 (b) 中、 m および n は、それぞれ独立に、0～5の整数を示し、 m と n との合計が1以上である。

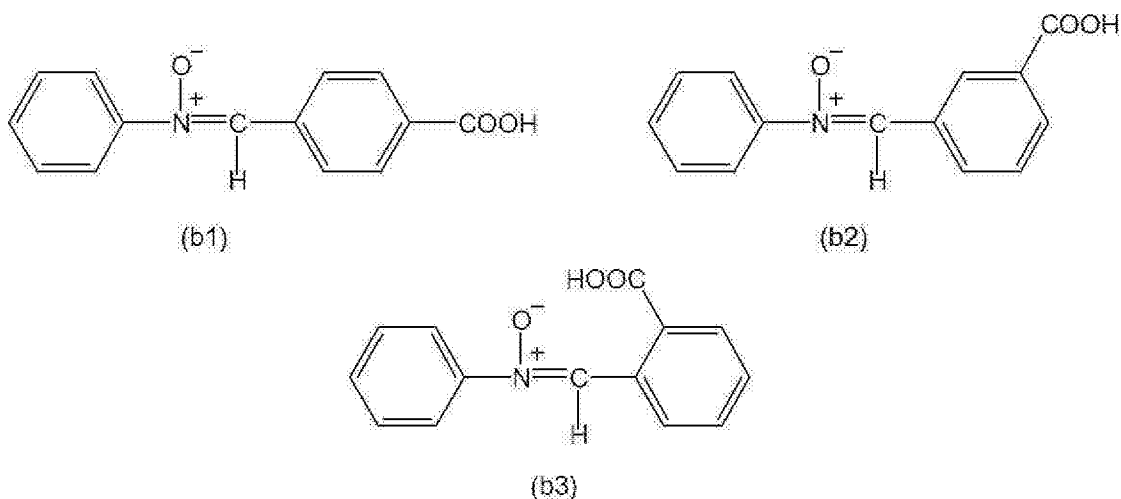
m が示す整数としては、カルボキシニトロンを合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、0～2の整数が好ましく、0～1の整数がより好ましい。

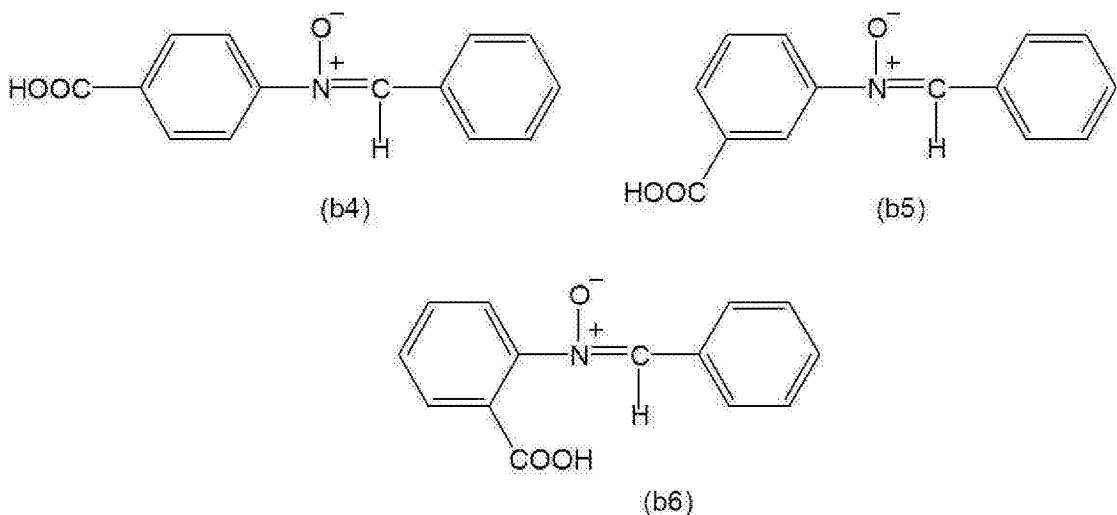
n が示す整数としては、カルボキシニトロンを合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、0～2の整数が好ましく、0～1の整数がより好ましい。

また、 m と n との合計 ($m+n$) は、1～4が好ましく、1～2がより好ましい。

[0033] このような式 (b) で表されるカルボキシニトロンとしては特に制限されないが、下記式 (b1) で表される N -フェニル- α -(4-カルボキシフェニル)ニトロン、下記式 (b2) で表される N -フェニル- α -(3-カルボキシフェニル)ニトロン、下記式 (b3) で表される N -フェニル- α -(2-カルボキシフェニル)ニトロン、下記式 (b4) で表される N -(4-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロン、下記式 (b5) で表される N -(3-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロン、および、下記式 (b6) で表される N -(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロンからなる群より選択される化合物であることが好ましい。

[0034] [化3]





[0035] カルボキシニトロンの合成方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、ヒドロキシアミノ基（ -NHOH ）を有する化合物と、アルデヒド基（ -CHO ）およびカルボキシ基を有する化合物とを、ヒドロキシアミノ基とアルデヒド基とのモル比（ $\text{-NHOH} / \text{-CHO}$ ）が 1.0～1.5 となる量で、有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン等）下で、室温で 1～24 時間攪拌することにより、両基が反応し、カルボキシ基とニترون基とを有する化合物（カルボキシニترون）を与える。

[0036] 第 1 の態様において、カルボキシニトロンの含有量は、上記ジエン系ゴムと上記カルボキシニترونとの合計 100 質量部に対して、0.1～10 質量部である。カルボキシニトロンの含有量が上記範囲から外れると、低発熱性または接着性が不十分となる。

カルボキシニトロンの含有量は、上記ジエン系ゴムと上記カルボキシニترونとの合計 100 質量部に対して、0.5～4 質量部であることが好ましい。

[0037] [第 2 の態様]

上述のとおり、本発明のゴム組成物の第 2 の態様（以下、単に「第 2 の態様」ともいう。）は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有する。

ここで、上記ジエン系ゴムは、天然ゴムと、スチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシ基を有するニトロ

ン化合物を反応させることで得られる変性ゴム（カルボキシニトロン変性ゴム）とを含む。

また、第２の態様において含有するカーボンブラックの具体例および好適な態様は、上述した第１の態様に含有されるカーボンブラックと同じである。

[0038] <ジエン系ゴム>

上述のとおり、第２の態様に含有されるジエン系ゴムは、天然ゴムと、スチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシ基を有するニトロン化合物を反応させることで得られる変性ゴム（カルボキシニトロン変性ゴム）とを含む。

上記ジエン系ゴムは、天然ゴムおよびカルボキシニトロン変性ゴム以外のゴム成分を含んでいてもよい。そのようなゴム成分としては特に制限されないが、イソプレングム（ＩＲ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム（ＮＢＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、ハロゲン化ブチルゴム（Ｂｒ－ＩＩＲ、Ｃｌ－ＩＩＲ）、クロロプレングム（ＣＲ）などが挙げられる。

[0039] （天然ゴム）

上記ジエン系ゴムに含まれる天然ゴムは特に制限されない。

上記ジエン系ゴム中の天然ゴムの含有量は、６５質量％以下であれば特に限定されないが、耐候性が向上し、接着性がより良好となる観点から、４０～６５質量％であるのが好ましく、４５～６０質量％であるのがより好ましい。

[0040] （変性ゴム）

上述のとおり、上記ジエン系ゴムには、スチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシ基を有するニトロン化合物を反応させることで得られる変性ゴム（カルボキシニトロン変性ゴム）が含まれる。

ここで、カルボキシニトロン変性ゴムの合成に使用されるスチレンブタジ

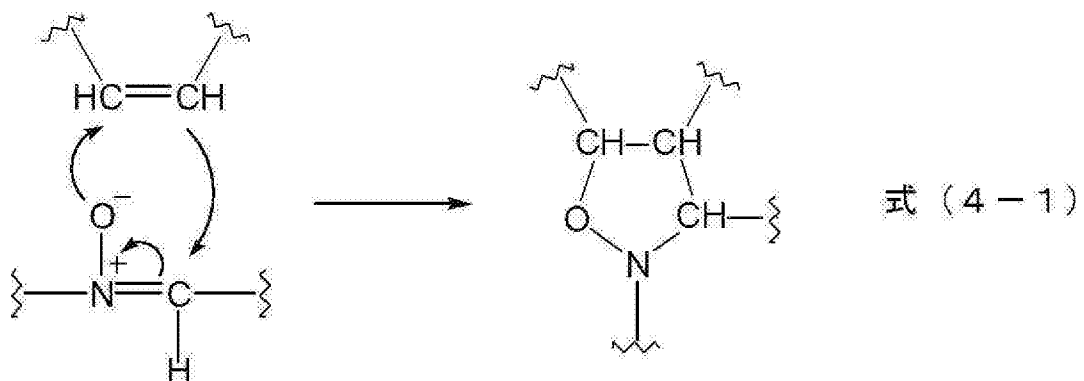
エンゴムおよびブタジエンゴムの具体例および好適な態様は、それぞれ、上述した第１の態様に含有されるスチレンブタジエンゴムおよびブタジエンゴムと同じである。

また、カルボキシニトロンの変性ゴムの合成に使用されるカルボキシ基を有するニترون化合物（カルボキシニترون）の定義、具体例および好適な態様は上述した第１の態様に含有されるカルボキシニترونと同じである。

[0041] スチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシニトロンを反応させることで変性ゴム（カルボキシニترون変性ゴム）を製造する方法は特に制限されないが、例えば、上記スチレンブタジエンゴムおよび／または上記ブタジエンゴムと上記カルボキシニترونとを、１００～２００℃で１～３０分間混合する方法が挙げられる。

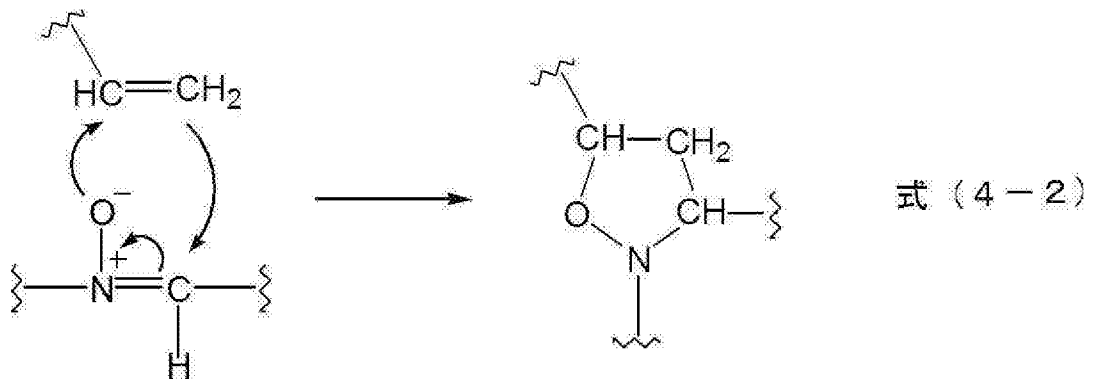
このとき、下記式（４－１）または下記式（４－２）に示すように、上記スチレンブタジエンゴムまたは上記ブタジエンゴムが有するブタジエンに由来する二重結合と上記カルボキシニترونが有するニترون基との間で、環化付加反応が起こり、五員環を与える。なお、下記式（４－１）は１，４－結合とニترون基との反応を表し、下記式（４－２）は１，２－ビニル結合とニترون基との反応を表す。また、式（４－１）および（４－２）はブタジエンが１，３－ブタジエンの場合の反応を表すものであるが、ブタジエンが１，３－ブタジエン以外の場合も同様の反応により五員環を与える。

[0042] [化４]



[0043]

[化5]



[0044] 上記ジエン系ゴム100質量部に対する、上記変性ゴム（カルボキシニトロン変性ゴム）の合成に使用された上記ニトロン化合物（カルボキシニトロン）の量（以下、「CPN量換算値」ともいう。）は、0.1～10質量部である。なかでも、0.5～4質量部であることが好ましい。CPN量換算値が0.1～10質量部の範囲から外れると、低発熱性または接着性が不十分となる。

なお、例えば、100質量部のジエン系ゴム中に30質量部のカルボキシニトロン変性ゴムが含まれ、上記カルボキシニトロン変性ゴムが100質量部のスチレンブタジエンゴムと1質量部のカルボキシニトロンとを反応させることで得られたものである場合、30質量部のカルボキシニトロン変性ゴムのうち、カルボキシニトロン変性ゴムの合成に使用されたカルボキシニトロンは0.30質量部（ $=30 \times (1/101)$ ）であるので、CPN量換算値は0.30質量部である。

[0045] カルボキシニトロン変性ゴムの合成において、スチレンブタジエンゴムまたはブタジエンゴム100質量部に対するカルボキシニトロンの量は特に制限されないが、0.1～20質量部であることが好ましく、1～5質量部であることがより好ましい。

[0046] カルボキシニトロン変性ゴムの変性率は特に制限されないが、0.02～4.0mol%であることが好ましく、0.10～2.0mol%であることがより好ましい。

ここで、変性率とは、上記スチレンブタジエンゴムまたは上記ブタジエン

ゴムが有するブタジエンに由来する全ての二重結合のうち、カルボキシニトロンによって変性された割合（ $m \circ 1\%$ ）を表し、例えばブタジエンが1，3-ブタジエンであれば、カルボキシニトロンによる変性によって上記式（4-1）または上記式（4-2）の構造が形成された割合（ $m \circ 1\%$ ）を表す。変性率は、例えば、変性前後のスチレンブタジエンゴムまたはブタジエンゴムのNMR測定を行うことで求めることができる。

なお、本明細書において、変性率が100 $m \circ 1\%$ のカルボキシニトロン変性ゴムもジエン系ゴムに該当するものとする。

[0047] 上記ジエン系ゴム中のカルボキシニトロン変性ゴムの含有量は特に制限されないが、10～60質量%であることが好ましく、10～40質量%であることがより好ましい。

[0048] 上記ジエン系ゴムに対する、上記変性ゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムおよびブタジエンゴムの量は、10～60質量%であるのが好ましく、35～60質量%であるのがより好ましく、40～55質量%であるのが更に好ましい。

なお、「スチレンブタジエンゴムおよびブタジエンゴムの量」とは、これらのゴムをいずれも含む場合は合計量をいい、いずれか一方のみ含む場合はいずれか一方の量をいう。

なお、例えば、ジエン系ゴムが天然ゴム50質量部と未変性のスチレンブタジエンゴム35質量部とカルボキシニトロン変性ゴム15質量部からなり、カルボキシニトロン変性ゴムが100質量部のスチレンブタジエンゴムと1質量部のカルボキシニトロンとを反応させることで得られたものである場合、15質量部のカルボキシニトロン変性ゴムのうち、カルボキシニトロン変性ゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムは14.85質量部（ $= 15 \times (100 / 101)$ ）であるので、ジエン系ゴムに対する、変性ゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムの量は、14.85質量%である。

[0049] 〔任意成分〕

本発明のゴム組成物は、必要に応じて、その効果や目的を損なわない範囲でさらに添加剤を含有することができる。

上記添加剤としては、例えば、シリカ、シランカップリング剤、酸化亜鉛（亜鉛華）、ステアリン酸、接着用樹脂、素練り促進剤、老化防止剤、ワックス、加工助剤、プロセスオイル、液状ポリマー、テルペン系樹脂、熱硬化性樹脂、粘着付与剤樹脂、加硫剤（例えば、硫黄）、加硫促進剤などのゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤が挙げられる。

[0050] 〔繊維コード被覆用ゴム組成物の製造方法〕

本発明のゴム組成物は特に限定されず、その具体例としては、例えば、上述した各成分を、公知の方法、装置（例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなど）を用いて、混練する方法などが挙げられる。本発明のゴム組成物が硫黄または加硫促進剤を含有する場合は、硫黄および加硫促進剤以外の成分を先に高温（好ましくは60～120℃）で混合し、冷却してから、硫黄または加硫促進剤を混合するのが好ましい。

また、本発明のゴム組成物は、従来公知の加硫または架橋条件で加硫または架橋することができる。

[0051] 〔用途〕

本発明のゴム組成物は空気入りタイヤの繊維コード（特にカーカスコード）を被覆するゴム組成物として好適に使用される。

[0052] 〔空気入りタイヤ〕

本発明の空気入りタイヤは、上述した本発明の組成物を用いて被覆した繊維コード（特にカーカスコード）を有するタイヤである。

図1に、本発明の空気入りタイヤの実施態様の一例を表すタイヤの部分断面概略図を示すが、本発明の空気入りタイヤは図1に示す態様に限定されるものではない。

[0053] 図1において、符号1はビード部を表し、符号2はサイドウォール部を表し、符号3はタイヤトレッド部を表す。

また、左右一対のビード部1間においては、繊維コードが埋設されたカー

カスコード4が装架されており、このカーカスコード4の端部はビードコア5およびビードフィラー6の廻りにタイヤ内側から外側に折り返されて巻き上げられている。

また、タイヤトレッド3においては、カーカスコード4の外側に、ベルト層7がタイヤ1周に亘って配置されている。

また、ビード部1においては、リムに接する部分にリムクッション8が配置されている。

[0054] 本発明の空気入りタイヤは、例えば、従来公知の方法に従って製造することができる。また、タイヤに充填する気体としては、通常のまたは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを用いることができる。

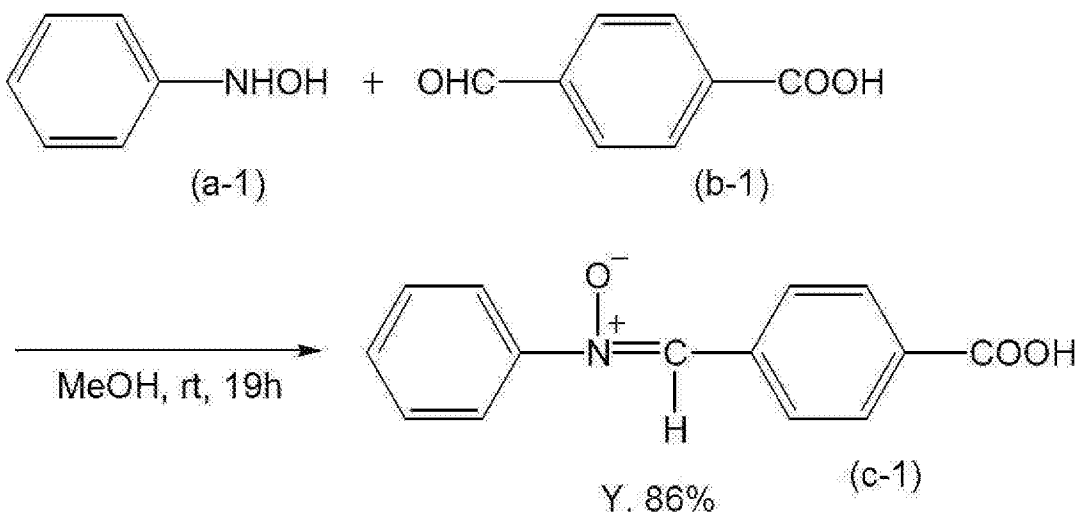
実施例

[0055] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0056] <カルボキシニトロンの合成>

2 Lナスフラスコに、40℃に温めたメタノール（900 mL）を入れ、ここに、下記式（b-1）で表されるテレフタルアルデヒド酸（30.0 g）を加えて溶かした。この溶液に、下記式（a-1）で表されるフェニルヒドロキシアミン（21.8 g）をメタノール（100 mL）に溶かしたものを加え、室温で19時間攪拌した。攪拌終了後、メタノールからの再結晶により、下記式（c-1）で表されるカルボキシ基を有するニترون化合物（カルボキシニترون）を得た（41.7 g）。収率は86%であった。

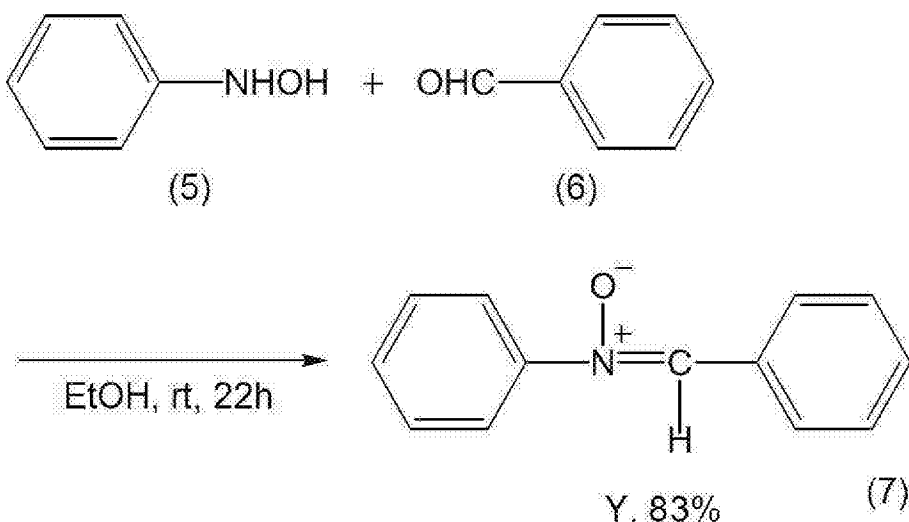
[化6]



[0057] <ジフェニルニトロンの合成>

300 mLナスフラスコに、下記式(6)で表されるベンズアルデヒド(42.45 g)およびエタノール(10 mL)を入れ、ここに、下記式(5)で表されるフェニルヒドロキシアミン(43.65 g)をエタノール(70 mL)に溶かしたものを加え、室温で22時間攪拌した。攪拌終了後、エタノールからの再結晶により、下記式(7)で表されるカルボキシ基を有さないニロン化合物(ジフェニルニロン)を白色の結晶として得た(65.40 g)。収率は83%であった。

[0058] [化7]



[0059] <カルボキシニロン変性SBR(変性SBR)の合成>

120℃のバンバリーミキサーにSBR（Nipol 1502、日本ゼオン社製）を投入して2分間素練りを行った。

その後、上述のとおり合成したカルボキシニトロンをSBR100質量部に対して1質量部投入し、150℃で6分間混合することで、SBRをカルボキシニトロンによって変性した。得られたカルボキシニトロン変性SBRを「変性SBR」とする。

変性前後のSBRについて¹H-NMRスペクトルを測定し（CDCl₃、400MHz、TMS）、8.08ppm付近（カルボキシ基に隣接する2つのプロトンに帰属する）のピークの面積から変性率を求めたところ、変性SBR1の変性率は0.19mol%であった。

[0060] <カルボキシニトロン変性BR（変性BR）の合成>

120℃のバンバリーミキサーにブタジエンゴム（Nipol BR1220、日本ゼオン）を投入して2分間素練りを行った。

その後、上述のとおり合成したカルボキシニトロンをBR100質量部に対して1質量部投入し、150℃で5分間混合することで、BRをカルボキシニトロンによって変性した。得られたカルボキシニトロン変性BRを「変性BR」とする。

変性前後のBRについて¹H-NMRスペクトルを測定し（CDCl₃、400MHz、TMS）、8.08ppm付近（カルボキシ基に隣接する2つのプロトンに帰属する）のピークの面積から変性率を求めたところ、変性BRの変性率は0.19mol%であった。

[0061] <ジフェニルニトロン変性SBR（比較変性SBR）の合成>

カルボキシニトロンを使用する代わりに上述のとおり合成したジフェニルニトロンを使用した以外は、変性SBR1と同様の手順に従って、SBRをジフェニルニトロンによって変性した。得られたジフェニルニトロン変性SBRを「比較変性SBR」とする。

変性前後のSBRについて¹H-NMRスペクトルを測定し（CDCl₃、400MHz、TMS）、フェニル基に由来するピーク面積から変性率を求

めたところ、比較変性SBRの変性率は0.21mol%であった。

[0062] [比較例1～2および実施例1～4]

＜繊維コード被覆用ゴム組成物の調製＞

下記第1表に示される成分を、下記第1表に示される割合（質量部）で配合した。

具体的には、まず、下記第1表に示される成分のうち硫黄および加硫促進剤を除く成分を、80℃のバンバリーミキサーで5分間混合した。次に、ロールを用いて、硫黄および加硫促進剤を混合し、各繊維コード被覆用ゴム組成物を得た。

なお、実施例1～3は上述した第2の態様に相当し、実施例4は上述した第1の態様に相当する。

[0063] ＜加硫ゴムシートの作製＞

得られた各ゴム組成物（未加硫）を、金型（15cm×15cm×0.2cm）中、160℃で15分間プレス加硫して、加硫ゴムシートを作製した。

[0064] ＜発熱性の評価＞

得られた各加硫ゴムシートについて、粘弾性スペクトロメーター（東洋精機製作所社製）により、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hz、温度60℃の条件で、損失正接（ $\tan \delta$ （60℃））を測定した。結果を下記第1表に示す（発熱性）。

結果は、比較例1の $\tan \delta$ （60℃）を100とする指数で表した。値が小さいほど、低発熱性に優れる。

[0065] ＜剛性の評価＞

得られた各加硫ゴムシートについて、粘弾性スペクトロメーター（東洋精機製作所社製）により、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hz、温度20℃の条件で、貯蔵弾性率（ E' ）を測定した。結果を下記第1表に示す（剛性）。

結果は、比較例1の貯蔵弾性率（ E' ）を100とする指数で表した。値が

大きいほど、弾性率が高く、剛性に優れる。

[0066] <接着性の評価>

カーカス部材として用いる圧延材を作製し、これを2枚貼り合わせて加硫した後、幅25mm、長さ200mmの短冊状のピースを切り出して、サンプルとした。

サンプルの一方端面において、2枚の圧延材の境界面に25mmの全幅にわたりスライス切り込みを入れ、切り込みを入れた端部をそれぞれを引張り試験機の上下のクランプで把持し、引張り速度50.0mm±2.5mm/分で引張り、それら2層を徐々に剥離した。

ゴム被覆率は、剥離面の両面において、繊維コード上のゴム残余面積と剥離させた総面積から下記式で求めた。測定は、サンプル3個の平均値を小数点以下1ケタまで四捨五入により求めた。算出したゴムの被覆率から、下記の基準に従って評価を行った。

ゴム被覆率(%) = { (コード上のゴム面積) / (剥離させたコードの総面積) } × 100

5 : 破壊面に繊維コードが露出している面積は1%未満

4 : 破壊面に繊維コードが露出している面積は1%以上5%未満

3 : 破壊面に繊維コードが露出している面積は5%以上10%未満

2 : 破壊面に繊維コードが露出している面積は10%以上20%未満

1 : 破壊面に繊維コードが露出している面積は20%以上

[0067] なお、下記第1表中、ニトロノ量換算値は、実施例1～3については、上述したCPN量換算値を表し、実施例4については、ジエン系ゴムとカルボキシニトロンの合計100質量部に対する、カルボキシニトロンの質量部を表し、比較例2については、ジエン系ゴム100質量部に対する、比較変性SBRの合成に使用されたジフェニルニトロンの質量部を表す。

また、下記第1表中、変性率は、上述した変性率を表す。ただし、ジフェニルニロンを使用した例については、SBRが有するブタジエンに由来する全ての二重結合のうち、ジフェニルニロンによって変性された割合(m

o l %) を表す。

[0068] [表1]

第1表	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
天然ゴム	50	50	50	50	50	50
SBR	35	5	5	35	20	34
BR	15	15	15	—	—	15
変性SBR	—	—	30	—	15	—
変性BR	—	—	—	15	15	—
比較変性SBR	—	30	—	—	—	—
カルボキシニトリロン	—	—	—	—	—	1
カーボンブラック	55	55	55	55	55	55
酸化亜鉛	4	4	4	4	4	4
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
タッキファイア	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	1	1	1	1	1	1
プロセスオイル	5	5	5	5	5	5
加硫促進剤	1	1	1	1	1	1
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ニトリロン量換算値 (質量部)	—		0.30	0.15	0.30	1.00
変性条件	—	150℃ 6分間	150℃ 6分間	150℃ 6分間	150℃ 6分間	—
変性率 (mol %)	—	0.21	0.19	0.19	0.43	—
発熱性	100	102	92	92	88	97
剛性	100	97	108	103	109	103
接着性	3	3	4	4	4	4

[0069] 上記第1表に示されている各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・天然ゴム：TSR20
- ・SBR：Nipol 1502（スチレン単位含有量：23.5質量%、Mw：45万、日本ゼオン社製）
- ・BR：Nipol BR1220（日本ゼオン社製）
- ・変性SBR：上述のとおり合成した変性SBR
- ・変性BR：上述のとおり合成した変性BR
- ・比較変性SBR：上述のとおり合成した比較変性SBR

- ・カルボキシニトロソ：上述のとおり合成したカルボキシニトロソ
- ・カーボンブラック：G P F 級カーボンブラック（ダイアブラック G、窒素吸着比表面積：29 m²/g、三菱化学社製）
- ・酸化亜鉛：亜鉛華 3 号（正同化学社製）
- ・ステアリン酸：ステアリン酸 Y R（日油社製）
- ・タッキファイア：パラオクチルフェノール樹脂 ヒタノール（1502 Z）
- ・老化防止剤：SANTOFLEX 6PPD（Solitia Europe 社製）
- ・プロセスオイル：エキストラクト 4 号 S（昭和シェル石油社製）
- ・加硫促進剤：ノクセラー CZ-G（大内新興化学工業社製）
- ・硫黄：油処理硫黄（軽井沢精錬所社製）

[0070] 上記第 1 表から分かるように、カルボキシニトロソおよびカルボキシニトロソ変性ゴムのいずれも含有しない比較例 1 と比較して、カルボキシニトロソを含有する実施例 4 やカルボキシニトロソ変性ゴムを含有する実施例 1 ～ 3 は、低発熱性に優れ、カーカスコードとの接着性も良好であり、また、剛性も高くなることが分かった。一方、ジフェニルニトロソで変性させた比較変性 S B R を含有する比較例 2 は、比較例 1 よりも却って効果が劣ることが分かった。

符号の説明

- [0071]
- 1 ビード部
 - 2 サイドウォール部
 - 3 タイヤトレッド部
 - 4 カーカスコード
 - 5 ビードコア
 - 6 ビードフィラー
 - 7 ベルト層
 - 8 リムクッション

請求の範囲

- [請求項1] ジエン系ゴムと、カーボンブラックと、カルボキシ基を有するニトロン化合物とを含有し、
前記ジエン系ゴムが、天然ゴムとスチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムとを含み、
前記ジエン系ゴムと前記ニトロン化合物との合計中の前記天然ゴムの含有量が65質量%以下であり、
前記カーボンブラックの含有量が、前記ジエン系ゴムと前記ニトロン化合物との合計100質量部に対して40～67質量部であり、
前記ニトロン化合物の含有量が、前記ジエン系ゴムと前記ニトロン化合物との合計100質量部に対して0.1～10質量部である、繊維コード被覆用ゴム組成物。
- [請求項2] 前記ジエン系ゴムと前記ニトロン化合物との合計中の前記スチレンブタジエンゴムおよび前記ブタジエンゴムの含有量が10～60質量%である、請求項1に記載の繊維コード被覆用ゴム組成物。
- [請求項3] ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有し、
前記ジエン系ゴムが、天然ゴムと、スチレンブタジエンゴムおよび／またはブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシ基を有するニトロン化合物を反応させることで得られる変性ゴムとを含み、
前記ジエン系ゴム中の前記天然ゴムの含有量が65質量%以下であり、
前記カーボンブラックの含有量が、前記ジエン系ゴム100質量部に対して40～67質量部であり、
前記変性ゴムの合成に使用された前記ニトロン化合物の量が、前記ジエン系ゴム100質量部に対して0.1～10質量部である、繊維コード被覆用ゴム組成物。
- [請求項4] 前記ジエン系ゴム中の前記変性ゴムの合成に使用された前記スチレンブタジエンゴムおよび前記ブタジエンゴムの量が10～60質量%

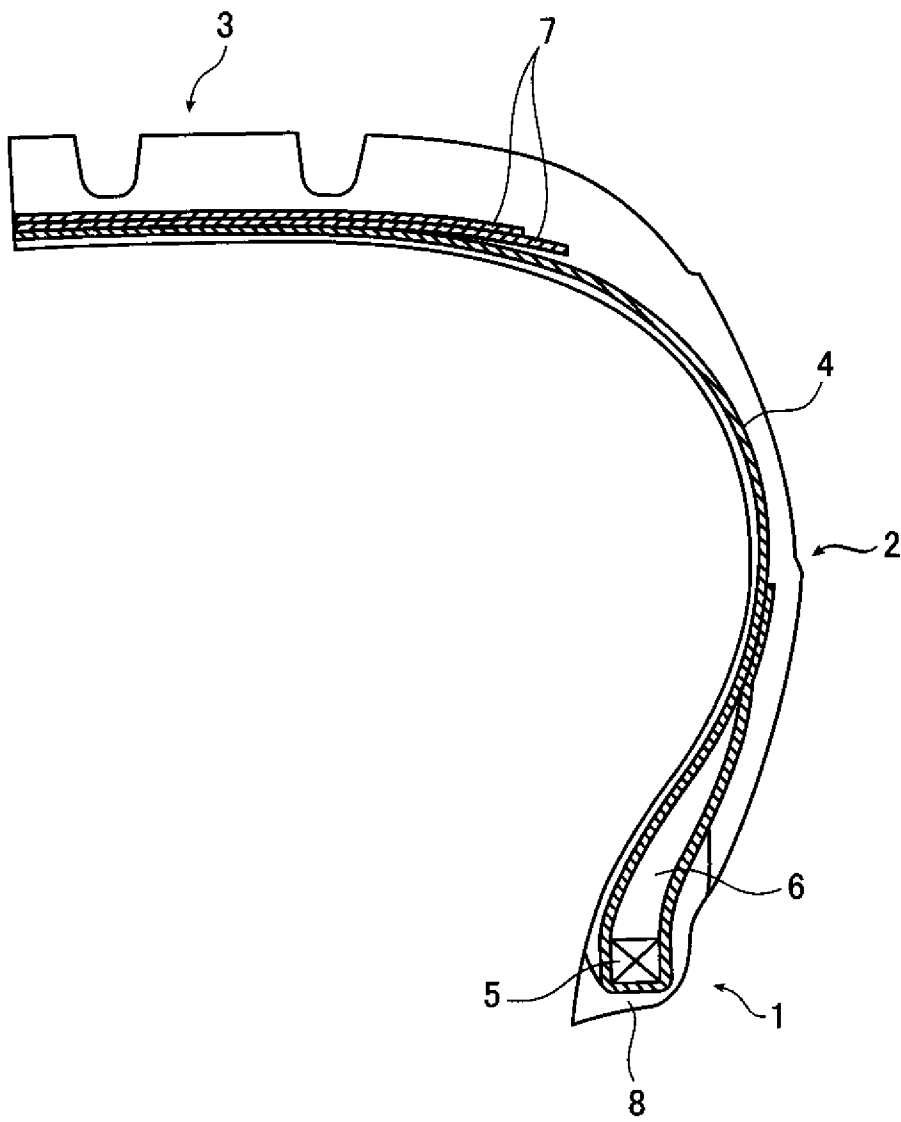
である、請求項3に記載の繊維コード被覆用ゴム組成物。

[請求項5] 前記ニトロ化合物が、N-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル)ニトン、N-フェニル- α -(3-カルボキシフェニル)ニトン、N-フェニル- α -(2-カルボキシフェニル)ニトン、N-(4-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトン、N-(3-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトンおよびN-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトンからなる群より選択される化合物である、請求項1～4のいずれかに記載の繊維コード被覆用ゴム組成物。

[請求項6] 前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積が、 $20 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1～5のいずれかに記載の繊維コード被覆用ゴム組成物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の繊維コード被覆用ゴム組成物を用いて被覆したカーカスコードを有する空気入りタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L7/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/32(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, D07B1/06(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)

C08L7/00, B60C1/00, C08K3/04, C08K3/32, C08L9/00, C08L15/00, D07B1/06

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2010-241898 A (Bridgestone Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2008-127464 A (Bridgestone Corp.), 05 June 2008 (05.06.2008), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2013-159717 A (Bridgestone Corp.), 19 August 2013 (19.08.2013), entire text (Family: none)	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
16 January 2015 (16.01.15)

Date of mailing of the international search report
03 February 2015 (03.02.15)

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/JP2014/083762

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-543516 A (BASF SE), 05 December 2013 (05.12.2013), entire text & US 2013/0207043 A1 & EP 2630137 A1 & WO 2012/052377 A1 & CN 103153985 A & MX 2013003960 A & IL 225572 D & CO 6700850 A & MA 34669 B & KR 10-2013-0130718 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, C08K3/32(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, D07B1/06(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. C08L7/00, B60C1/00, C08K3/04, C08K3/32, C08L9/00, C08L15/00, D07B1/06

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2010-241898 A（株式会社ブリヂストン）2010.10.28, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2008-127464 A（株式会社ブリヂストン）2008.06.05, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2013-159717 A（株式会社ブリヂストン）2013.08.19, 全文（ファミリーなし）	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

1 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 2 . 2 0 1 5

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）

上前 明梨

4 J

5 0 8 5

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
A	JP 2013-543516 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2013.12.05, 全文 & US 2013/0207043 A1 & EP 2630137 A1 & WO 2012/052377 A1 & CN 103153985 A & MX 2013003960 A & IL 225572 D & CO 6700850 A & MA 34669 B & KR 10-2013-0130718 A	1-7