

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/140304 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 7/00 (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056578
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 3 日(03.03.2016)
- (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 2015-041160 2015 年 3 月 3 日(03.03.2015) 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 1 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, 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, TIRE, AND INDUSTRIAL CONVEYOR BELT

(54) 発明の名称: ゴム組成物、タイヤおよび工業用コンベアベルト

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a rubber composition having excellent ozone resistance, toughness, and rigidity after vulcanization, and a tire and industrial conveyor belt produced using said rubber composition. This rubber composition contains a diene rubber and carbon black, said diene rubber including a modified polymer, which is obtained by reacting a nitron compound with a double bond of a conjugated diene polymer, and natural rubber, wherein the nitron compound has at least one type of group selected from the group consisting of fluoro groups and trifluoromethyl groups, the modified polymer content in the diene rubber is 8-70 mass%, and the carbon black content is 30-80 parts by mass relative to 100 parts by mass of the diene rubber.

(57) 要約: 本発明は、加硫後の剛性、靱性および耐オゾン性に優れたゴム組成物、ならびに、そのゴム組成物を用いて製造したタイヤおよび工業用コンベアベルトを提供することを目的とする。本発明のゴム組成物は、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共役ジエン重合体の二重結合に対してニトロ化合物を反応させることで得られる変性ポリマーと、天然ゴムとを含み、上記ニトロ化合物がフルオロ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選択される少なくとも 1 種の基を有し、上記ジエン系ゴム中の上記変性ポリマーの含有量が 8～70 質量%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 30～80 質量部である。

WO 2016/140304 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物、タイヤおよび工業用コンベアベルト
技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物、タイヤおよび工業用コンベアベルトに関する。

背景技術

[0002] 従来、タイヤ等のゴム部材に用いられるゴム組成物として、ニトロロン基を有する化合物（ニトロロン化合物）を変性剤として用いた変性ポリマーを含有するゴム組成物が知られている。

例えば、特許文献1には、窒素含有複素環を分子中に有するニトロロン化合物で変性したブタジエンゴムを含有するゴム組成物が開示されている（請求項等）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-32471号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 昨今、タイヤや工業用コンベアベルト等のゴム部材に対する耐久性の要求水準が高まるなか、ゴム組成物に対して、加硫後の剛性や靱性のさらなる向上が求められている。

また、上記ゴム部材は太陽光に曝される環境下で使用される場合があり、そのような場合、紫外線を強く受けてオゾンクラックと言われる亀裂が発生する場合がある。そのため、ゴム組成物に対して、加硫後の耐オゾン性のさらなる向上も求められている。

[0005] そこで、本発明は、加硫後の剛性、靱性および耐オゾン性に優れたゴム組成物、ならびに、そのゴム組成物を用いて製造したタイヤおよび工業用コンベアベルト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

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、フルオロ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有するニトロ化合物を変性剤として使用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。

[0007] (1) 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、共役ジエン重合体の二重結合に対してニトロ化合物を反応させることで得られる変性ポリマーと、天然ゴムとを含み、

上記ニトロ化合物が、フルオロ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有し、

上記ジエン系ゴム中の上記変性ポリマーの含有量が、8～70質量%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、30～80質量部である、ゴム組成物。

(2) 上記ニトロ化合物が、N-フェニル- α -(4-フルオロフェニル)ニトロ、N-フェニル- α -(3-フルオロフェニル)ニトロ、N-フェニル- α -(2-フルオロフェニル)ニトロ、N-(4-フルオロフェニル)- α -フェニルニトロ、N-(3-フルオロフェニル)- α -フェニルニトロ、N-(2-フルオロフェニル)- α -フェニルニトロ、N-フェニル- α -(4-トリフルオロメチルフェニル)ニトロ、N-フェニル- α -(3-トリフルオロメチルフェニル)ニトロ、N-フェニル- α -(2-トリフルオロメチルフェニル)ニトロ、N-(4-トリフルオロメチルフェニル)- α -フェニルニトロ、N-(3-トリフルオロメチルフェニル)- α -フェニルニトロおよびN-(2-トリフルオロメチルフェニル)- 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、上記(1)に記載のゴム組成物。

(3) 上記変性ポリマーの変性率が、0.02～4.0mol%である、

上記（１）または（２）に記載のゴム組成物。ここで、変性率は、上記共役ジエン重合体が有する共役ジエンに由来する全ての二重結合のうち、上記ニトロ化合物によって変性された割合（mol%）を表す。

（４） 上記共役ジエン重合体の二重結合に対して反応させる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、上記（１）～（３）のいずれかに記載のゴム組成物。

（５） 上記変性ポリマーが、ブタジエンゴムの二重結合に対してニトロ化合物を反応させることで得られる変性ポリマーである、上記（１）～（４）のいずれかに記載のゴム組成物。

（６） 上記（１）～（５）のいずれかに記載のゴム組成物を用いて製造したタイヤ。

（７） 上記（１）～（５）のいずれかに記載のゴム組成物を用いて製造した工業用コンベアベルト。

発明の効果

[0008] 以下に示すように、本発明によれば、加硫後の剛性、靱性および耐オゾン性に優れたゴム組成物、ならびに、そのゴム組成物を用いて製造したタイヤおよび工業用コンベアベルトを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の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

[0010] 以下に、本発明のゴム組成物、および、本発明のゴム組成物を用いて製造したタイヤ等について説明する。

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。

[0011] [ゴム組成物]

本発明のゴム組成物（以下、本発明の組成物とも言う）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、共役ジエン重合体の二重結合に対してニトロン化合物を反応させることで得られる変性ポリマーと天然ゴムとを含む。また、上記ニトロン化合物は、フルオロ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する。また、上記ジエン系ゴム中の上記変性ポリマーの含有量は、8～70質量%である。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30～80質量部である。

本発明の組成物はこのような構成をとるため、加硫後の剛性、靱性および耐オゾン性に優れるものと考えられる。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。

[0012] 本発明の組成物は、上述のとおり、共役ジエン重合体の二重結合に対してニトロン化合物を反応させることで得られる変性ポリマーを含有する。そのため、変性ポリマー中のニトロン残基（変性後のニトロン基）が組成物中のカーボンブラックと相互作用し、カーボンブラックとポリマーとの緻密かつ均質なネットワークが形成され、結果として、剛性および靱性が向上するものと考えられる。また、上述のとおり、均質な構造が形成されるため、応力集中が緩和され、耐オゾン性も向上するものと考えられる。

ここで、ニトロン化合物とカーボンブラックとの相互作用が強すぎると、剛性と靱性のバランスが低下してしまうところ、本発明では上記ニトロン化合物としてフルオロ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有するニトロン化合物を使用するため、ニトロン化合物中の上記基によって相互作用が適度な大きさに調整され、結果として、剛性と靱性のバランスが担保されているものと考えられる。

[0013] [ジエン系ゴム]

本発明の組成物に含有されるジエン系ゴムは、共役ジエン重合体の二重結合に対してニトロン化合物を反応させることで得られる変性ポリマーと、天然ゴムとを含む。ここで、上記ニトロン化合物はフルオロ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する。また

、上記ジエン系ゴム中の上記変性ポリマーの含有量は8～70質量%である。

なお、上記ジエン系ゴムは上記変性ポリマーおよび天然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、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、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）、クロロプレンゴム（CR）などが挙げられる。なかでも、ブタジエンゴム（BR）が好ましい。

[0014] <変性ポリマー>

変性ポリマーは、共役ジエン重合体の二重結合に対して、フルオロ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有するニトロ化合物（以下、「フルオロニトロ」とも言う）を反応させることで得られる変性ポリマーである。

[0015] （共役ジエン重合体）

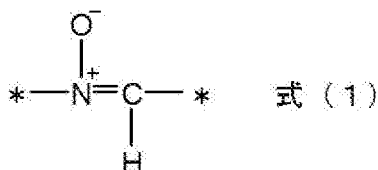
変性ポリマーの製造に使用される共役ジエン重合体としては特に制限されず、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、芳香族ビニル共役ジエン共重合ゴム（例えば、SBR）、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（Br-IIR、Cl-IIR）、クロロプレンゴム（CR）などが挙げられる。なかでも、ブタジエンゴム（BR）が好ましい。すなわち、変性ポリマーは、ブタジエンゴムの二重結合に対してニトロ化合物を反応させることで得られる変性ポリマーであるのが好ましい。

[0016] （ニトロ化合物）

変性ポリマーの製造に使用されるニトロ化合物は、フルオロ基（-F）およびトリフルオロメチル基（-CF₃）からなる群より選択される少なくとも1種の基を有するニトロ化合物（フルオロニトロ）であれば特に制限されない。ここで、ニトロ化合物とは、下記式（1）で表されるニトロ

基を有する化合物を指す。

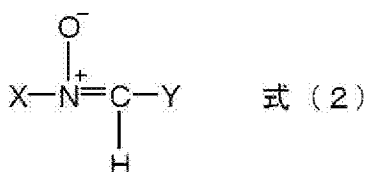
[0017] [化1]



[0018] 上記式 (1) 中、*は結合位置を表す。

[0019] フルオロニトロンは、下記式 (2) で表される化合物であることが好ましい。

[0020] [化2]



[0021] 上記式 (2) 中、XおよびYは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または、芳香族複素環基を表す。ただし、XおよびYのうち少なくとも一方は、上記置換基として、フルオロ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する。

上記脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基などが挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基などが挙げられ、なかでも、炭素数1~18のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましい。シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、なかでも、炭素数3~10のシクロアルキル基が好ましく、炭素数3~6のシクロアルキル基がより好まし

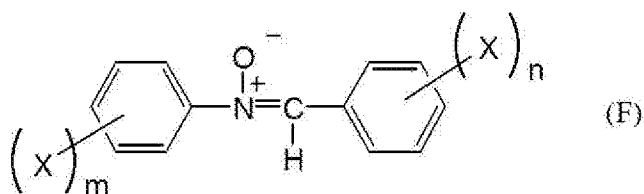
い。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基などが挙げられ、なかでも、炭素数2～18のアルケニル基が好ましく、炭素数2～6のアルケニル基がより好ましい。

上記芳香族炭化水素基としては、例えば、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基などが挙げられ、なかでも、炭素数6～14のアリール基が好ましく、炭素数6～10のアリール基がより好ましく、フェニル基、ナフチル基がさらに好ましい。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基などが挙げられ、なかでも、炭素数7～13のアラルキル基が好ましく、炭素数7～11のアラルキル基がより好ましく、ベンジル基がさらに好ましい。

上記芳香族複素環基としては、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基（イミダゾール基）、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、ピリジル基（ピリジン基）、フラン基、チオフェン基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基等が挙げられる。

[0022] フルオロニトロンは、下記式（F）で表される化合物であることが好ましい。

[0023] [化3]



[0024] 上記式（F）中、Xは、フルオロ基またはトリフルオロメチル基を表す。

上記式（F）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との合計は1以上である。

mが示す整数としては、フルオロ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。

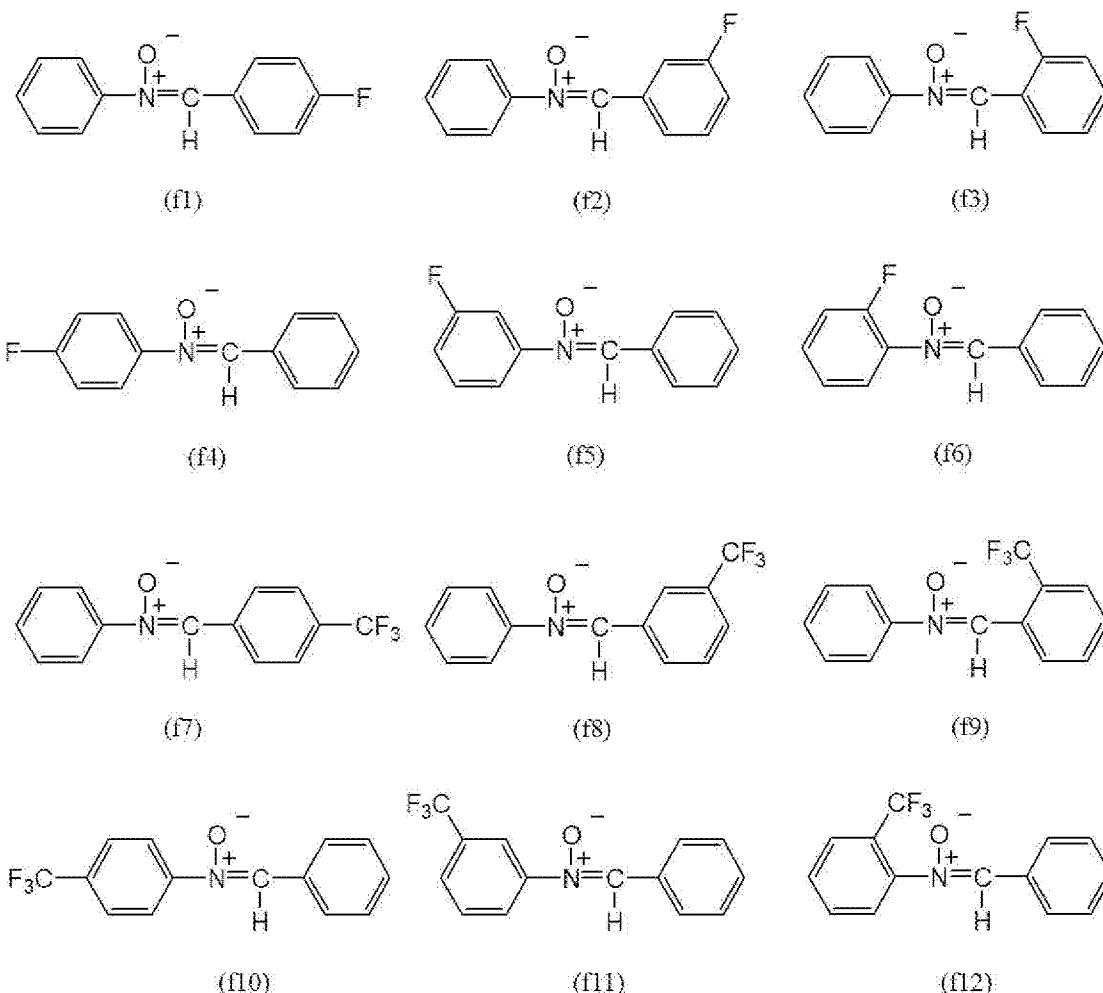
nが示す整数としては、フルオロニトロンを合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、0～2の整数が好ましく、0～1の整数がより好ましい。

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。

[0025] フルオロニトロンは、下記式(f 1)で表されるN-フェニル- α -(4-フルオロフェニル)ニトロン、下記式(f 2)で表されるN-フェニル- α -(3-フルオロフェニル)ニトロン、下記式(f 3)で表されるN-フェニル- α -(2-フルオロフェニル)ニトロン、下記式(f 4)で表されるN-(4-フルオロフェニル)- α -フェニルニトロン、下記式(f 5)で表されるN-(3-フルオロフェニル)- α -フェニルニトロン、下記式(f 6)で表されるN-(2-フルオロフェニル)- α -フェニルニトロン、下記式(f 7)で表されるN-フェニル- α -(4-トリフルオロメチルフェニル)ニトロン、下記式(f 8)で表されるN-フェニル- α -(3-トリフルオロメチルフェニル)ニトロン、下記式(f 9)で表されるN-フェニル- α -(2-トリフルオロメチルフェニル)ニトロン、下記式(f 10)で表されるN-(4-トリフルオロメチルフェニル)- α -フェニルニトロン、下記式(f 11)で表されるN-(3-トリフルオロメチルフェニル)- α -フェニルニトロンおよび下記式(f 12)で表されるN-(2-トリフルオロメチルフェニル)- 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。

[0026]

[化4]



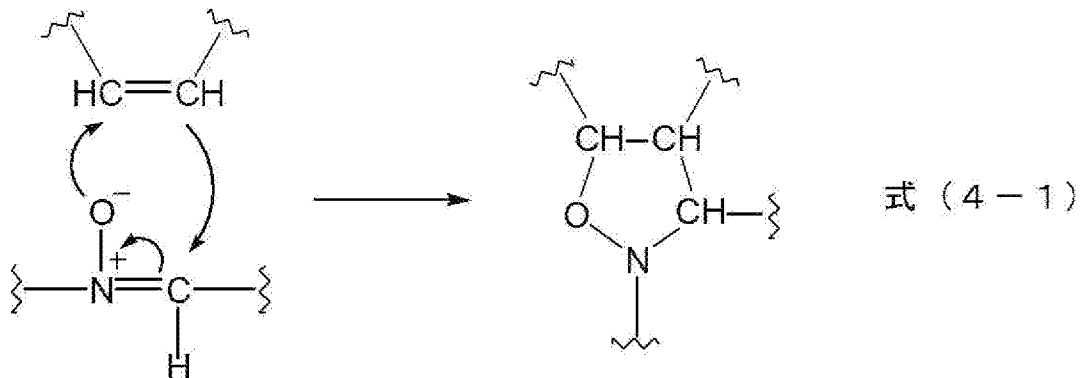
[0027] フルオロニトロンの合成方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、ヒドロキシアミノ基（ -NHOH ）を有する化合物と、アルデヒド基（ -CHO ）ならびにフルオロ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物とを、ヒドロキシアミノ基とアルデヒド基とのモル比（ $\text{-NHOH} / \text{-CHO}$ ）が1.0～1.5となる量で、有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン等）下で、室温で1～24時間攪拌することにより、両基が反応し、フルオロ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選択される少なくとも1種の基とニترون基とを有する化合物（フルオロニترون）を与える。

[0028] （変性ポリマーの製造方法）

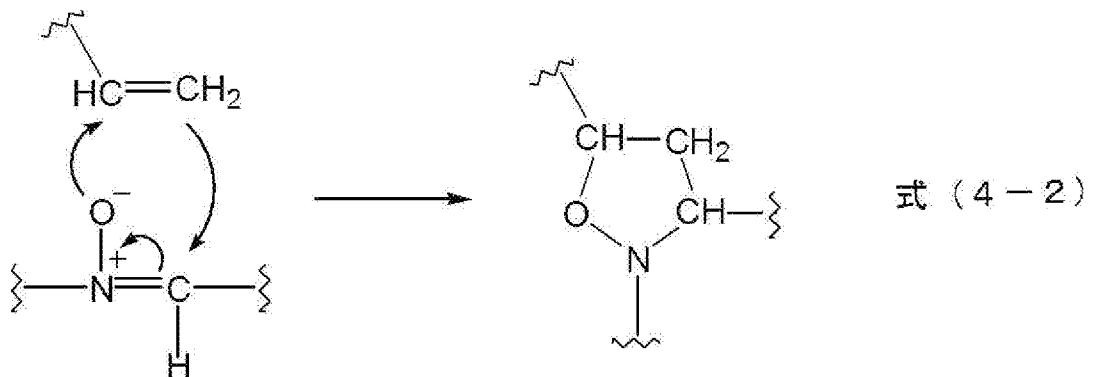
共役ジエン重合体の二重結合に対してフルオロニトロンを反応させることで変性ポリマーを製造する方法は特に制限されないが、例えば、上述した共役ジエン重合体と上述したニトロ化合物とを、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ で $1\sim 30$ 分間混合する方法が挙げられる。

このとき、下記式(4-1)または下記式(4-2)に示すように、上記共役ジエン重合体が有する共役ジエンに由来する二重結合とフルオロニトロンの有するニトロ基との間で、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-結合とニトロ基との反応を表し、下記式(4-2)は1,2-ビニル結合とニトロ基との反応を表す。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。

[0029] [化5]



[0030] [化6]



[0031] 上記共役ジエン重合体の二重結合に対して反応させるフルオロニトロンの量は、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して、 $0.1\sim 10$ 質量部である

のが好ましく、0.3～5質量部であるのがより好ましく、1～3質量部であるのがさらに好ましい。

[0032] (変性率)

変性ポリマー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。上記変性率は0.20mol%以上であることが好ましい。

ここで、変性率とは、上記共役ジエン重合体が有する共役ジエン（共役ジエンジエン単位）に由来する全ての二重結合のうち、ニトロ化合物によって変性された割合（mol%）を表し、例えば共役ジエンがブタジエン（1,3-ブタジエン）であれば、ニトロ化合物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（mol%）を表す。変性率は、例えば、上記共役ジエン重合体および変性ポリマー（すなわち、変性前後のポリマー）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100mol%の変性ポリマーもジエン系ゴムに該当するものとする。

[0033] ジエン系ゴム中の変性ポリマーの含有量は、8～70質量%である。なかでも、20～60質量%であることがより好ましく、そのなかでも、40質量%以上であることがより好ましい。

[0034] <天然ゴム>

上述のとおり、本発明の組成物に含有されるジエン系ゴムには、天然ゴムが含まれる。

ジエン系ゴム中の天然ゴムの含有量は、ジエン系ゴム中の変性ポリマーの含有量が8～70質量%であれば特に制限されないが、20～60質量%であることが好ましく、30～50質量%であることがより好ましく、30～40質量%であることがさらに好ましい。

[0035] [カーボンブラック]

本発明の組成物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、

IIISAF-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、 $20 \sim 60 [m^2/g]$ であることが好ましい。

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 K6217-2:2001「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。

[0036] 本発明の組成物における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、 $30 \sim 80$ 質量部である。なかでも、 $40 \sim 60$ 質量部であることが好ましい。

[0037] [任意成分]

本発明の組成物は、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、カーボンブラック以外の充填剤（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、アロマオイル、液状ポリマー、テルペン系樹脂、熱硬化性樹脂、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。

[0038] [ゴム組成物の製造方法]

本発明の組成物の製造方法は特に限定されず、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 $80 \sim 140^\circ C$ ）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。

[0039] [用途]

本発明の組成物はタイヤ（好ましくは、サイドウォール部）、工業用コンベアベルトなどのゴム部材の製造に好適に用いられる。

[0040] [タイヤ]

本発明のタイヤは、上述した本発明の組成物を用いて製造したタイヤである。なかでも、本発明の組成物をサイドウォール部に使用した空気入りタイヤであることが好ましい。

図1に、本発明の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、本発明のタイヤは図1に示す態様に限定されるものではない。

[0041] 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、左右一对のビード部1間においては、繊維コードが埋設されたカーカス層4が装架されており、このカーカス層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、タイヤトレッド部3においては、カーカス層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。

なお、サイドウォール部2は上述した本発明の組成物により形成されている。

[0042] 本発明のタイヤは、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。

[0043] [工業用コンベアベルト]

本発明の工業用コンベアベルトは、上述した本発明の組成物を用いて製造した工業用コンベアベルトである。

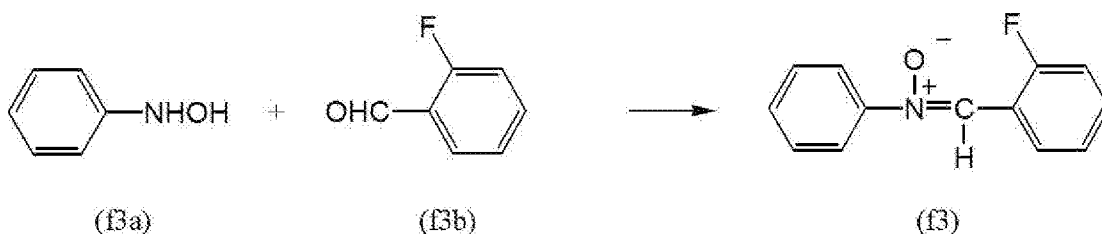
実施例

[0044] 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。

[0045] <フルオロニトロソ（フルオロニトロソ1）の合成>

300 mLナスフラスコに、下記式（f3b）で表されるフルオロベンズアルデヒド（21.7 g）およびエタノール（20 mL）を入れ、ここに、下記式（f3a）で表されるフェニルヒドロキシアミン（15.8 g）をエタノール（30 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（f3）で表されるニトロソ化合物（フルオロニトロソ）を白色の結晶として得た（30.1 g）。得られたフルオロニトロソをフルオロニトロソ1とする。収率は96%であった。

[0046] [化7]

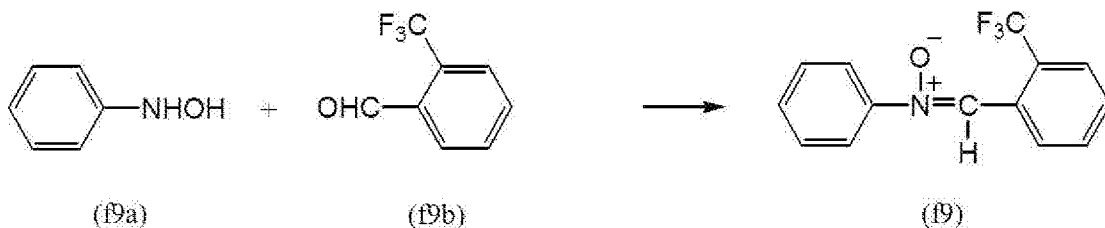


[0047] <フルオロニトロソ（フルオロニトロソ2）の合成>

300 mLナスフラスコに、下記式（f9b）で表されるトリフルオロメチルベンズアルデヒド（23.5 g）およびエタノール（20 mL）を入れ、ここに、下記式（f9a）で表されるフェニルヒドロキシアミン（14.8 g）をエタノール（30 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（f9）で表されるニトロソ化合物（フルオロニトロソ）を白色の結晶として得た（34.7 g）。得られたフルオロニトロソをフルオロニトロソ2とする。収率は97%であった。

[0048]

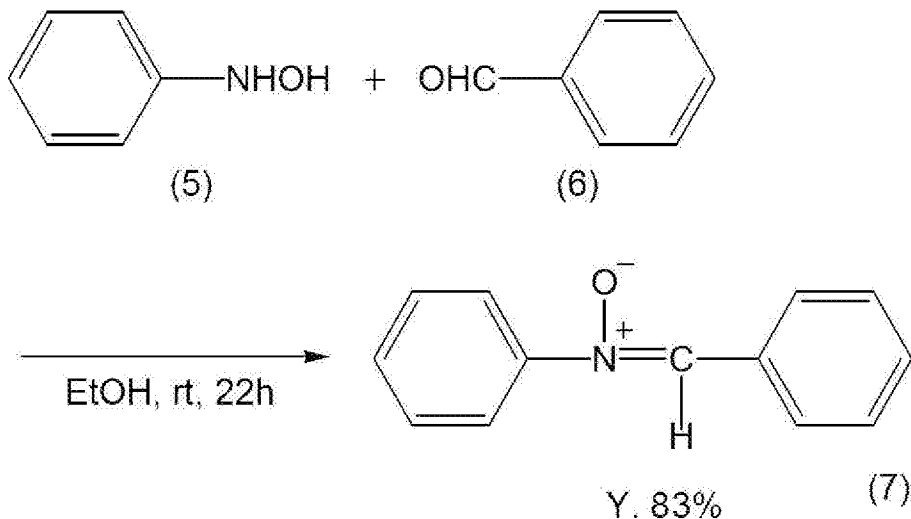
[化8]



[0049] <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。

[0050] [化9]

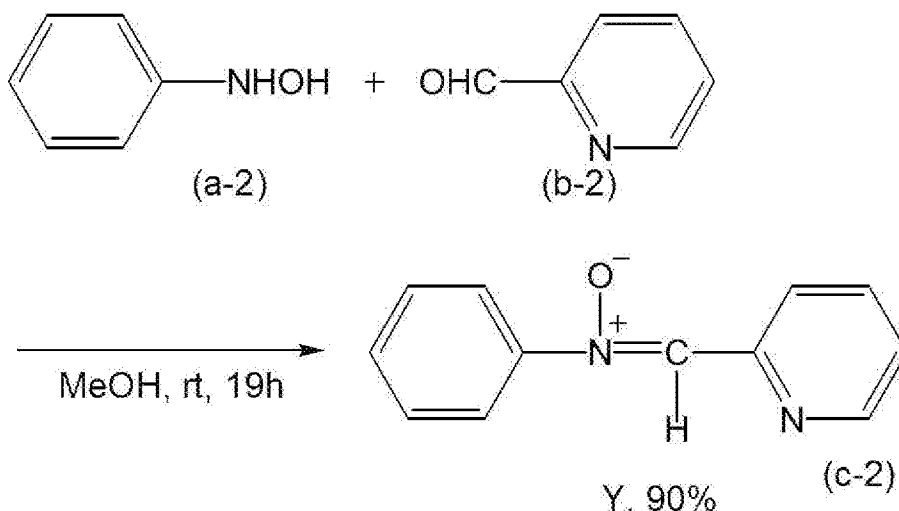


[0051] <ピリジルニトロンの合成>

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-2) で表される2-ピリジんカルボキシアルデヒド (21.4 g) を加えて溶かした。この溶液に、下記式 (a-2) 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-2）で表されるニトロソ化合物（ピリジルニトロソ）を得た（39.0g）。収率は90%であった。

[0052] [化10]



[0053] <変性ポリマー（変性ポリマー1）の合成>

120℃のバンバリーミキサーにブタジエンゴム（日本ゼオン社製NIPOL BR1220）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フルオロニトロソ1をブタジエンゴム100質量部に対して2質量部投入し、160℃で5分間混合することで、ブタジエンゴムをフルオロニトロソ（フルオロニトロソ1）によって変性した。得られた変性ポリマーを変性ポリマー1とする。

得られた変性ポリマー1についてNMR測定を行い、変性率を求めたところ、変性ポリマー1の変性率は0.30mol%であった。

[0054] <変性ポリマー（変性ポリマー2）の合成>

フルオロニトロソ1の代わりに上述のとおり合成したフルオロニトロソ2を2質量部投入する以外は変性ポリマー1と同様の手順に従って、ブタジエンゴムをフルオロニトロソ（フルオロニトロソ2）によって変性した。得られた変性ポリマーを変性ポリマー2とする。

得られた変性ポリマー2についてNMR測定を行い、変性率を求めたところ、変性ポリマー2の変性率は0.24mol%であった。

[0055] <比較変性ポリマー1の合成>

フルオロニトロン 1 の代わりに上述のとおり合成したジフェニルニトロンを 2 質量部投入する以外は変性ポリマー 1 と同様の手順に従って、ブタジエンゴム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によって変性されたブタジエンゴムを比較変性ポリマー 1 とする。

得られた比較変性ポリマー 1 について NMR 測定を行い、変性率を求めたところ、比較変性ポリマー 1 の変性率は 0.49 mol % であった。

[0056] <比較変性ポリマー 2 の合成>

フルオロニトロン 1 の代わりに上述のとおり合成したピリジルニトロンを 2 質量部投入する以外は変性ポリマー 1 と同様の手順に従って、ブタジエンゴムをピリジルニトロンによって変性した。得られた、ピリジルニトロンによって変性されたブタジエンゴムを比較変性ポリマー 2 とする。

得られた比較変性ポリマー 2 について NMR 測定を行い、変性率を求めたところ、比較変性ポリマー 2 の変性率は 0.35 mol % であった。

[0057] <ゴム組成物の調製>

下記表 1 に示される成分を、下記表 1 に示される割合（質量部）で配合した。

具体的には、まず、下記表 1 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、ゴム組成物を得た。

[0058] <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（15 cm × 15 cm × 0.2 cm）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。

[0059] <評価>

（モジュラス）

作製した加硫ゴムシートを厚さ 2 mm のダンベル状（ダンベル状 3 号形）に切り出して試験片とした。

得られた試験片について、JIS K6251:2010 に準じ、100

%モジュラス（100%伸長時の応力）[MPa]を測定した。結果を表1に示す（M100）。結果は、比較例1を100とする指数で表した。M100が大きい方が剛性に優れる。

[0060]（破断伸び）

作製した加硫ゴムシートを厚さ2mmのダンベル状（ダンベル状3号形）に切り出して試験片とした。

得られた試験片について、JIS K6251:2010に準じ、温度20℃、引張り速度500mm/分の条件で破断伸び（＝破断時の伸び率）を測定した。結果を表1に示す。結果は、比較例1を100とする指数で表した。破断伸びが大きい方が靱性に優れる。

[0061]（耐オゾン性の評価）

作製した加硫ゴムシートをオゾン槽（50℃、100pphm）に入れ、40%伸張の状態で48時間静置した。その後、加硫ゴムシートを観察し、表面に存在する長さ1mm以上の亀裂の個数を数えた。そして、以下の基準により評価した。結果を表1に示す（耐オゾン性）。実用上、3～5であることが好ましい。

- 1：加硫ゴムシートが破断
- 2：1mm以上の亀裂が21個以上
- 3：1mm以上の亀裂が10個以上20個以下
- 4：1mm以上の亀裂が1個以上10個未満
- 5：1mm以上の亀裂が無い

[0062] 表1中、ニトロトン量換算値は、ジエン系ゴム100質量部に対する、変性ポリマーまたは比較変性ポリマーの合成に使用したニトロトン化合物の質量部を表す。

また、表1中、変性率は、上述した変性ポリマーの変性率[mol%]を表す。

[0063]

[表1]

表1	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2	比較例3
天然ゴム	40	40	40	40	40	40
ブタジエンゴム	60	30		30	30	30
変性ポリマー1		30	60			
変性ポリマー2				30		
比較変性ポリマー1					30	
比較変性ポリマー2						30
カーボンブラック	50	50	50	50	50	50
亜鉛華	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	3	3	3	3	3	3
ワックス	1	1	1	1	1	1
オイル	12	12	12	12	12	12
加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1	1	1	1	1	1
ニトロ量換算値	—	0.60	1.20	0.60	0.60	0.60
変性率	—	0.30	0.30	0.24	0.49	0.35
M100	100	104	105	103	95	104
破断伸び	100	106	110	107	103	96
耐オゾン性	2	3	3	3	2	2

[0064] 上記表1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
- ・ブタジエンゴム：NIPOL BR1220（日本ゼオン社製）
- ・変性ポリマー1：上述のとおり合成した変性ポリマー1
- ・変性ポリマー2：上述のとおり合成した変性ポリマー2
- ・比較変性ポリマー1：上述のとおり合成した比較変性ポリマー1
- ・比較変性ポリマー2：上述のとおり合成した比較変性ポリマー2
- ・カーボンブラック：シーストF（窒素吸着比表面積：42 [m²/g]、東海カーボン社製）
- ・亜鉛華：亜鉛華3号（正同化学社製）
- ・ステアリン酸：ステアリン酸YR（日油社製）
- ・老化防止剤：SANTOFLEX 6PPD（Soltia Europe社製）
- ・ワックス：サンノック（大内新興化学工業社製）
- ・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）

[0065] 表 1 から分かるように、共役ジエン重合体の二重結合に対してフルオロニトロンを反応させることで得られる変性ポリマーを含有しない比較例 1 ～ 2 と比較して、共役ジエン重合体の二重結合に対してフルオロニトロンを反応させることで得られる変性ポリマーを含有する実施例 1 ～ 3 は、優れた剛性、靱性および耐オゾン性を示した。なかでも、上記フルオロニトロンがフルオロ基を有するニトロン化合物である実施例 1 ～ 2 は、より優れた剛性を示した。そのなかでも、ジエン系ゴム中の上記変性ポリマーの含有量が 40 質量％以上である実施例 2 は、さらに優れた剛性および靱性を示した。

符号の説明

- [0066]
- 1 ビード部
 - 2 サイドウォール部
 - 3 タイヤトレッド部
 - 4 カーカス層
 - 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を含有し、

前記ジエン系ゴムが、共役ジエン重合体の二重結合に対してニトロ化合物を反応させることで得られる変性ポリマーと、天然ゴムとを含み、

前記ニトロ化合物が、フルオロ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有し、

前記ジエン系ゴム中の前記変性ポリマーの含有量が、8～70質量%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、30～80質量部である、ゴム組成物。

[請求項2]

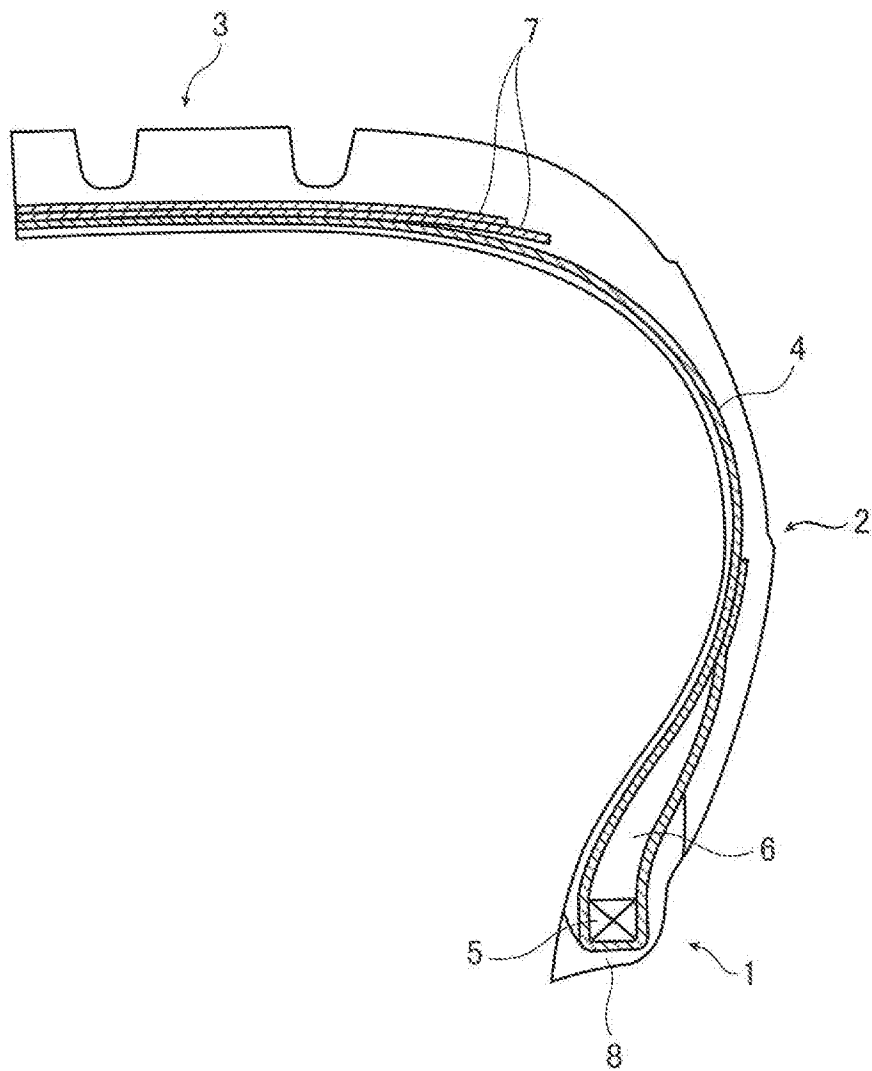
前記ニトロ化合物が、N-フェニル- α -(4-フルオロフェニル)ニトロ、N-フェニル- α -(3-フルオロフェニル)ニトロ、N-フェニル- α -(2-フルオロフェニル)ニトロ、N-(4-フルオロフェニル)- α -フェニルニトロ、N-(3-フルオロフェニル)- α -フェニルニトロ、N-(2-フルオロフェニル)- α -フェニルニトロ、N-フェニル- α -(4-トリフルオロメチルフェニル)ニトロ、N-フェニル- α -(3-トリフルオロメチルフェニル)ニトロ、N-フェニル- α -(2-トリフルオロメチルフェニル)ニトロ、N-(4-トリフルオロメチルフェニル)- α -フェニルニトロ、N-(3-トリフルオロメチルフェニル)- α -フェニルニトロおよびN-(2-トリフルオロメチルフェニル)- 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、請求項1に記載のゴム組成物。

[請求項3]

前記変性ポリマーの変性率が、0.02～4.0mol%である、請求項1または2に記載のゴム組成物。ここで、変性率は、前記共役ジエン重合体が有する共役ジエンに由来する全ての二重結合のうち、前記ニトロ化合物によって変性された割合(mol%)を表す。

- [請求項4] 前記共役ジエン重合体の二重結合に対して反応させる前記ニトロ化合物の量が、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、請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項5] 前記変性ポリマーが、ブタジエンゴムの二重結合に対してニトロ化合物を反応させることで得られる変性ポリマーである、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] 請求項1～5のいずれか1項に記載のゴム組成物を用いて製造したタイヤ。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載のゴム組成物を用いて製造した工業用コンベアベルト。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L7/00(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

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.
X A	JP 2013-159717 A (Bridgestone Corp., Otsuka Chemical Co., Ltd.), 19 August 2013 (19.08.2013), claims; paragraphs [0022], [0023], [0025], [0031], [0033] (Family: none)	1, 3-7 2
A	JP 2014-101400 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims; paragraphs [0020], [0027], [0034], [0036] & US 2015/0322190 A1 claims; paragraphs [0034], [0044], [0053], [0054], [0057] & WO 2014/077364 A1 & EP 2921506 A1 & CN 104781284 A	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
31 March 2016 (31.03.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

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/JP2016/056578

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 2013-032471 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 14 February 2013 (14.02.2013), claims; paragraph [0035] (Family: none)	1-7
A	JP 2008-208163 A (Bridgestone Corp.), 11 September 2008 (11.09.2008), claims; paragraphs [0030], [0032] (Family: none)	1-7
A	JP 2008-163232 A (Bridgestone Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims; paragraphs [0030], [0031] (Family: none)	1-7
P, A	JP 2015-218184 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 07 December 2015 (07.12.2015), claims; paragraph [0026] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L1/00-101/14, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	JP 2013-159717 A (株式会社ブリヂストン、大塚化学株式会社) 2013.08.19, 特許請求の範囲, [0022], [0023], [0025], [0031], [0033] (ファミリーなし)	1, 3-7 2
A	JP 2014-101400 A (横浜ゴム株式会社) 2014.06.05, 特許請求の範囲, [0020], [0027], [0034], [0036] & US 2015/0322190 A1 特許請求の範囲, [0034], [0044], [0053], [0054], [0057] & WO 2014/077364 A1 & EP 2921506 A1 & CN 104781284 A	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

31.03.2016

国際調査報告の発送日

12.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉江 渉

4 J

6191

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-032471 A (横浜ゴム株式会社) 2013.02.14, 特許請求の範囲, [0035] (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2008-208163 A (株式会社ブリヂストン) 2008.09.11, 特許請求の範囲, [0030], [0032] (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2008-163232 A (株式会社ブリヂストン) 2008.07.17, 特許請求の範囲, [0030], [0031] (ファミリーなし)	1 - 7
P, A	JP 2015-218184 A (横浜ゴム株式会社) 2015.12.07, 特許請求の範囲, [0026] (ファミリーなし)	1 - 7