

(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
2020年7月30日(30.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/153067 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 3/24 (2006.01) *C08L 61/14* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) *C08L 61/28* (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01) *C08J 5/06* (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050120

(22) 国際出願日: 2019年12月20日(20.12.2019)

添付公開書類:

(25) 国際出願の言語: 日本語

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-009604 2019年1月23日(23.01.2019) JP

(71) 出願人: バ ン ド ー 化 学 株 式 会 社
(**BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.**) [JP/
JP]; 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南
町4丁目6番6号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 進 藤 昌 宏 (**SHINDO Masahiro**);
〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町4丁目
6番6号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特 許 業 務 法 人 前 田 特 許 事 務 所
(**MAEDA & PARTNERS**); 〒5300004 大阪府大
阪市北区堂島浜1丁目2番1号 新ダ
イビル23階 Osaka (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, JO, JP, 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,
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,

(54) **Title:** CROSSLINKED RUBBER COMPOSITION AND RUBBER PRODUCT USING SAME

(54) 発明の名称: 架橋ゴム組成物及びそれを用いたゴム製品

(57) **Abstract:** This crosslinked rubber composition contains: a rubber component mainly including hydrogenated nitrile rubber; a bismaleimide compound; a methylene donor compound; a methylene acceptor compound; and a hydrous silica.

(57) 要約: 架橋ゴム組成物は、水素化ニトリルゴムを主体とするゴム成分と、ビスマレイミド化合物と、メチレンドナー化合物と、メチレンアクセプター化合物と、含水シリカとを含有する。

WO 2020/153067 A1

明 細 書

発明の名称： 架橋ゴム組成物及びそれを用いたゴム製品

技術分野

[0001] 本発明は、架橋ゴム組成物及びそれを用いたゴム製品に関する。

背景技術

[0002] 水素化ニトリルゴム（以下「H-NBR」という。）をゴム成分とした架橋ゴム組成物が種々の分野で用いられている。例えば、特許文献1及び2には、歯付ベルトのベルト本体を形成する架橋ゴム組成物として、ゴム成分のH-NBRにビスマレイミド化合物及びシリカを配合したものを用いることが開示されている。また、特許文献1及び2には、歯付ベルトの歯部表面を被覆する歯布のコーティングゴムを形成する架橋ゴム組成物として、ゴム成分のH-NBRにヘキサメチレンテトラミン、レゾルシノール、及びシリカを配合したものを用いることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平07-208556号公報

特許文献2：特開平07-208558号公報

発明の概要

[0004] 本発明は、H-NBRを主体とするゴム成分と、ビスマレイミド化合物と、メチレンドナー化合物と、メチレンアクセプター化合物と、含水シリカとを含有する架橋ゴム組成物である。

図面の簡単な説明

[0005] [図1]心線剥離接着力測定用の接着試験用試験片の斜視図である。

[図2]補強布剥離接着力測定用の接着試験用試験片の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0006] 以下、実施形態について詳細に説明する。

[0007] 実施形態に係る架橋ゴム組成物は、H-NBRを主体とするゴム成分と、

ビスマレイミド化合物と、メチレンドナー化合物と、メチレンアクセプター化合物と、含水シリカとを含有する。実施形態に係る架橋ゴム組成物は、H-NBRを主体とするゴム成分に、ビスマレイミド化合物、メチレンドナー化合物、メチレンアクセプター化合物、及び含水シリカを含むゴム配合剤が配合されて混練されることにより調製される未架橋ゴム組成物が加熱等されてゴム成分の分子間が架橋されたものである。

[0008] 実施形態に係る架橋ゴム組成物によれば、H-NBRを主体とするゴム成分と、ビスマレイミド化合物と、メチレンドナー化合物と、メチレンアクセプター化合物と、含水シリカとを含有することにより、RFL処理が施された繊維部材との優れた接着性を得ることができる。

[0009] ゴム成分はH-NBRを主体とする。ゴム成分におけるH-NBRの含有量は50質量%よりも多く、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、最も好ましくは100質量%である。H-NBR以外のゴム成分としては、例えば、エチレン- α -オレフィンエラストマーやクロロプレンゴム等が挙げられる。

[0010] H-NBRの結合アクリロニトリル量は、RFL処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、好ましくは30質量%以上45質量%以下、より好ましくは35質量%以上39質量%以下である。

[0011] H-NBRのヨウ素価は、RFL処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、好ましくは10mg/100mg以上60mg/100mg以下、より好ましくは25mg/100mg以上30mg/100mg以下である。

[0012] H-NBRの100℃におけるムーニー粘度は、RFL処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、好ましくは50ML₁₊₄(100℃)以上100ML₁₊₄(100℃)以下、より好ましくは70ML₁₊₄(100℃)以上80ML₁₊₄(100℃)以下である。このムーニー粘度は、JIS K6300に基づいて測定されるものである。

[0013] ビスマレイミド化合物は、RFL処理が施された繊維部材との優れた接着

性を得る観点から、分子内に2個以上のビスマレイミド基を有する化合物を含むことが好ましい。かかるビスマレイミド化合物としては、例えば、N, N' - m-フェニレンビスマレイミド、N, N' - 1, 2-エチレンビスマレイミド、N, N' - 1, 2-プロピレンビスマレイミド、4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン、N, N' - (4, 4'-ジフェニル-メタン)ビスマレイミド、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、2, 2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、m-フェニレンビス(メチレン)ビスマレイミド、m-フェニレンビス(メチレン)ビスシトラコンイミド、1, 1'-(メチレンジ-4, 1-フェニレン)ビスマレイミド等が挙げられる。ビスマレイミド化合物は、これらのうちの1種又は2種以上を含むことが好ましく、N, N' - m-フェニレンビスマレイミドを含むことがより好ましい。ビスマレイミド化合物は、ゴム成分の分子にビスマレイミド基が結合した状態で存在するものを含んでいてもよく、分子内に2個以上のビスマレイミド基を有する場合には、ゴム成分の分子間を架橋した状態で存在するものを含んでいてもよい。

[0014] 実施形態に係る架橋ゴム組成物におけるビスマレイミド化合物の含有量(A)は、RFL処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上10質量部以下、より好ましくは3質量部以上7質量部以下である。

[0015] メチレンドナー化合物としては、例えば、メラミン重合物のメチル化物、ヘキサメチレンテトラミン、メラミン誘導体等が挙げられる。メラミン誘導体としては、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、ヘキサキスー(メトキシメチル)メラミン等が挙げられる。メチレンドナー化合物は、これらのうちの1種又は2種以上を含むことが好ましく、メラミン重合物のメチル化物及び／又はヘキサメチレンテトラミンを含むことがより好ましい。

[0016] 実施形態に係る架橋ゴム組成物におけるメチレンドナー化合物の含有量(

B) は、R F L 処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 1 5 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以上 8 質量部以下である。

[0017] このメチレンドナー化合物の含有量 (B) は、R F L 処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、ビスマレイミド化合物の含有量 (A) よりも多いことが好ましい。メチレンドナー化合物の含有量 (B) のビスマレイミド化合物の含有量 (A) に対する比 (B/A) は、同様の観点から、好ましくは 1. 1 以上 2. 0 以下、より好ましくは 1. 1 以上 1. 5 以下である。

[0018] メチレンアクセプター化合物としては、例えば、フェノール、レゾルシノール、レゾルシン、クレゾール等のフェノール性水酸基を有する化合物及びその誘導体、レゾルシン系樹脂、クレゾール系樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。フェノール樹脂としては、例えば、これらのフェノール化合物及びその誘導体と、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどのアルデヒド化合物との縮合物等が挙げられる。メチレンアクセプター化合物は、これらのうちの 1 種又は 2 種以上を含むことが好ましく、変性レゾルシンホルムアルデヒド樹脂及び／又はレゾルシンを含むことがより好ましい。

[0019] 実施形態に係る架橋ゴム組成物におけるメチレンアクセプター化合物の含有量 (C) は、R F L 処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 2 0 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以上 1 5 質量部以下である。

[0020] このメチレンアクセプター化合物の含有量 (C) は、R F L 処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、ビスマレイミド化合物の含有量 (A) よりも多いことが好ましい。メチレンアクセプター化合物の含有量 (C) のビスマレイミド化合物の含有量 (A) に対する比 (C/A) は、同様の観点から、好ましくは 1. 1 以上 2. 5 以下、より好ましくは 1. 8 以上 2. 2 以下である。

[0021] このメチレンアクセプター化合物の含有量 (C) は、R F L 処理が施され

た繊維部材との優れた接着性を得る観点から、メチレンドナー化合物の含有量（B）よりも多いことが好ましい。メチレンアクセプター化合物の含有量（C）のメチレンドナー化合物の含有量（B）に対する比（ C/B ）は、同様の観点から、好ましくは1.1以上2.0以下、より好ましくは1.3以上1.7以下である。

[0022] 含水シリカは、沈降法によって製造される沈降シリカであって、二酸化ケイ素に水が結合した粉状の含水ケイ酸である。実施形態に係る架橋ゴム組成物における含水シリカの含有量（D）は、RFL処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上25質量部以下、より好ましくは10質量部以上20質量部以下である。

[0023] この含水シリカの含有量（D）は、RFL処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、ビスマレイミド化合物の含有量（A）よりも多いことが好ましい。含水シリカの含有量（D）のビスマレイミド化合物の含有量（A）に対する比（ D/A ）は、同様の観点から、好ましくは2.5以上3.5以下、より好ましくは2.8以上3.2以下である。

[0024] この含水シリカの含有量（D）は、RFL処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、メチレンドナー化合物の含有量（B）よりも多いことが好ましい。含水シリカの含有量（D）のメチレンドナー化合物の含有量（B）に対する比（ D/B ）は、同様の観点から、好ましくは2.0以上3.0以下、より好ましくは2.1以上2.5以下である。

[0025] この含水シリカの含有量（D）は、RFL処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、メチレンアクセプター化合物の含有量（C）よりも多いことが好ましい。含水シリカの含有量（D）のメチレンアクセプター化合物の含有量（C）に対する比（ D/C ）は、同様の観点から、好ましくは1.1以上2.0以下、より好ましくは1.3以上1.7以下である。

[0026] 実施形態に係る架橋ゴム組成物は、架橋剤として硫黄が用いられてゴム成分が架橋していてもよく、また、架橋剤として有機過酸化物が用いられてゴ

ム成分が架橋していてもよく、さらに、架橋剤として硫黄及び有機過酸化物が併用されてゴム成分が架橋していてもよい。実施形態に係る架橋ゴム組成物は、R F L 処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、架橋剤として少なくとも硫黄が用いられてゴム成分が架橋していることが好ましい。この場合、架橋前の未架橋ゴム組成物における架橋剤の硫黄の配合量は、同様の観点から、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 5 質量部以下である。

[0027] 実施形態に係る架橋ゴム組成物は、その他に、カーボンブラック、粘着剤、液状有機シラン、可塑剤、加工助剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等を含有していてもよい。

[0028] 実施形態に係る架橋ゴム組成物がカーボンブラックを含有する場合、その含有量 (E) は、R F L 処理が施された繊維部材との優れた接着性を得る観点から、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 20 質量部以上 40 質量部以下、より好ましくは 25 質量部以上 35 質量部以下である。このカーボンブラックの含有量 (E) は、同様の観点から、含水シリカの含有量 (D) よりも多いことが好ましい。カーボンブラックの含有量 (E) の含水シリカの含有量 (D) に対する比 (E/D) は、同様の観点から、好ましくは 1.5 以上 2.5 以下、より好ましくは 1.7 以上 2.1 以下である。

[0029] 実施形態に係る架橋ゴム組成物は、R F L 処理が施された繊維部材と複合してゴム製品を構成することにより、繊維部材との優れた接着性能を得ることができる。

[0030] 繊維部材としては、実施形態に係る架橋ゴム組成物に分散される短繊維、実施形態に係る架橋ゴム組成物に埋設される心線、実施形態に係る架橋ゴム組成物に埋設又は貼設される補強布が挙げられる。ゴム製品としては、例えば、伝動ベルト、タイヤ、ホース等が挙げられる。

[0031] R F L 処理は、レゾルシン (R) 及びホルマリン (F) の縮合物 (R F) と、ゴムラテックス (L) とを混合した R F L 水溶液に繊維部材を浸漬して引き上げた後に加熱することにより、繊維表面に R F L 被膜を形成させる接

着処理である。ゴムラテックス（L）としては、例えば、ビニルピリジンスチレンブタジエンゴムラテックス（Vp・SBR）、ニトリルゴムラテックス（NBR）、H-NBRラテックス、クロロプレンゴムラテックス（CR）、クロロスルホン化ポリエチレンゴムラテックス（CSM）等が挙げられる。

- [0032] 繊維表面に形成されるRFL被膜の組成は、RFL水溶液の組成が反映される。レゾルシン（R）とホルマリン（F）とのモル比（R/F）は、例えば1/2以上1/1以下である。レゾルシン（R）及びホルマリン（F）の縮合物（RF）と、ゴムラテックス（L）の固形分との質量比（RF/L）は、例えば1/20以上1/5以下である。

実施例

- [0033] （接着試験用試験片）

以下の実施例及び比較例1～4の接着試験用試験片を作製した。それぞれのゴム配合について表1にも示す。

- [0034] <実施例>

密閉式のバンバリーミキサーのチャンバーにゴム成分としてのH-NBR（Zetpol 2020 日本ゼオン社製、結合アクリロニトリル量：36.2質量%、ヨウ素価：28mg/100mg、ムーニー粘度：78.0ML₁₊₄（100℃））を投入して素練りし、次いで、このゴム成分100質量部に対して、ビスマレイミド化合物（バルノックPM 大内新興化学工業社製、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド）5質量部、メチレンドナー化合物（スミカノール507AP 田岡化学工業社製、活性成分：65質量%）10質量部（活性成分6.5質量部）、メチレンアクセプター化合物（スミカノール620 田岡化学工業社製）10質量部、含水シリカ（ウルトラジルVN3 エボニック社製）15質量部、FEFカーボンブラック（シーストSO 東海カーボン社製）28質量部、粘着剤の脂肪族系炭化水素樹脂（クイントンA100 日本ゼオン社製）5質量部、液状有機シラン（シラノグランSI-69/GR ケトリッツ社製）3質量部、アジピン酸エー

テルエステル系可塑剤（アデカサイザーRS-107 ADEKA社製）7.5質量部、加工助剤のステアリン酸5質量部、加硫促進助剤の酸化亜鉛5質量部、加硫促進剤（ノクセラーCZ-G 大内新興化学工業社製）1.5質量部、及び架橋剤の硫黄（セイミOT 日本乾溜工業社製、純度：90質量%）3.0質量部（活性成分2.7質量部）を配合して混練することにより未架橋ゴム組成物を調製した。

[0035] ゴムラテックス（L）がVp・SBRラテックス、レゾルシン（R）とホルマリン（F）とのモル比（R/F）が1/1.5、及びレゾルシン（R）及びホルマリン（F）の縮合物（RF）と、ゴムラテックス（L）の固形分との質量比（RF/L）が1/10であるRFL水溶液を作製した。このRFL水溶液に3本のEガラスのガラス繊維のストランドを束ねたものを浸漬して引き上げた後に加熱し、それを一方向に撚って下撚り糸とし、その下撚り糸を13本集めて下撚り糸とは反対方向に撚り合わせるにより3/13構成の心線径が1.2mmの心線を調製した。

[0036] ゴムラテックス（L）がNBRラテックス、レゾルシン（R）とホルマリン（F）とのモル比（R/F）が1/1.5、及びレゾルシン（R）及びホルマリン（F）の縮合物（RF）と、ゴムラテックス（L）の固形分との質量比（RF/L）が1/10であるRFL水溶液を作製した。このRFL水溶液にポリアミド繊維製の2/2構成の綾織り織布を浸漬して引き上げた後に加熱することにより補強布を調製した。

[0037] 上記未架橋ゴム組成物、心線、及び補強布を用い、図1に示すように、補強布13の上に、間隔をおかずに複数本の心線12を並行に敷き詰め、その上に未架橋ゴム組成物を架橋させた板状の架橋ゴム組成物11を一体に設けた長さが150mm及び幅が25mmの心線剥離接着力測定用の接着試験用試験片10Aを作製した。

[0038] 上記未架橋ゴム組成物及び補強布を用い、図2に示すように、補強布13の上に未架橋ゴム組成物を架橋させた板状の架橋ゴム組成物11を一体に設けた長さが150mm及び幅が25mmの補強布剥離接着力測定用の接着試

験用試験片 10B を作製した。

[0039] これらの接着試験用試験片 10A 及び B を実施例とした。

[0040] <比較例 1>

ビスマレイミド化合物、メチレンドナー化合物、及びメチレンアクセプター化合物を配合せず、FEFカーボンブラックの配合量をゴム成分 100 質量部に対して 46 質量部としたことを除いて実施例と同様の操作により未架橋ゴム組成物を調製した。そして、それを用いて実施例と同様の接着試験用試験片を作製し、それを比較例 1 とした。

[0041] <比較例 2>

メチレンドナー化合物及びメチレンアクセプター化合物を配合せず、FEFカーボンブラックの配合量をゴム成分 100 質量部に対して 44 質量部とした未架橋ゴム組成物を調製したことを除いて実施例と同様の操作により未架橋ゴム組成物を調製した。そして、それを用いて実施例と同様の接着試験用試験片を作製し、それを比較例 2 とした。

[0042] <比較例 3>

ビスマレイミド化合物を配合せず、FEFカーボンブラックの配合量をゴム成分 100 質量部に対して 30 質量部としたことを除いて実施例と同様の操作により未架橋ゴム組成物を調製した。そして、それを用いて実施例と同様の接着試験用試験片を作製し、それを比較例 3 とした。

[0043] <比較例 4>

ビスマレイミド化合物を配合せず、メチレンドナー化合物、メチレンアクセプター化合物、及び FEFカーボンブラックの配合量を、ゴム成分 100 質量部に対してそれぞれ 20 質量部、20 質量部（活性成分：13 質量部）、及び 20 質量部としたことを除いて実施例と同様の操作により未架橋ゴム組成物を調製した。そして、それを用いて実施例と同様の接着試験用試験片を作製し、それを比較例 4 とした。

[0044]

[表1]

	実施例	比較例			
		1	2	3	4
H-NBR	100	100	100	100	100
ビスマレイミド化合物 (A)	5		5		
メチレンター化合物 (65質量%) (B)	10 (6.5)			10 (6.5)	20 (13)
メチレンアセテター化合物 (C)	10			10	20
含水シリカ (D)	15	15	15	15	15
FEFカーボンブラック (E)	28	46	44	30	20
粘着剤 脂肪族系炭化水素樹脂	5	5	5	5	5
液状有機シラン	3	3	3	3	3
アジピン酸エーテルエステル系可塑剤	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
加工助剤 ステアリン酸	1	1	1	1	1
加硫促進助剤 酸化亜鉛	5	5	5	5	5
加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
架橋剤 硫黄 (90質量%)	3 (2.7)	3 (2.7)	3 (2.7)	3 (2.7)	3 (2.7)
B/A	1.3	—	—	—	—
C/A	2.0	—	—	—	—
C/B	1.5	—	—	1.5	1.5
D/A	3.0	—	3.0	—	—
D/B	2.3	—	—	2.3	1.2
D/C	1.5	—	—	1.5	1.3
E/D	1.9	3.1	2.9	2.0	1.3

[0045] (試験方法)

<心線剥離接着力測定>

実施例及び比較例1～4のそれぞれの心線剥離接着力測定用の接着試験用試験片10Aについて、万能引張試験機を用い、試験雰囲気温度25℃の下、JIS K6256-1:2013に準じ、幅25mm分の心線12及び補

強布 13 を 50 mm/min の速度で剥離し、そのときの剥離強さの中央値を心線剥離接着力とした。また、剥離した心線 12 表面の破壊状態、つまり、ゴムの付着の有無を目視観察で評価した。次いで、試験雰囲気温度 100℃として同様の試験を行った。

[0046] <補強布剥離接着力測定>

実施例及び比較例 1～4 のそれぞれの補強布剥離接着力測定用の接着試験用試験片 10B について、万能引張試験機を用い、試験雰囲気温度 25℃の下、JIS K6256-1:2013 に準じ、幅 25 mm 分の補強布 13 を 50 mm/min の速度で剥離し、そのときの剥離強さの中央値を補強布剥離接着力とした。次いで、試験雰囲気温度 100℃として同様の試験を行った。

[0047] (試験結果)

試験結果を表 2 に示す。

[0048] [表2]

			実施例	比較例			
				1	2	3	4
心線／ゴム剥離	25℃	接着力 N	364	135	271	156	163
		破壊状態 ゴム有無	有	無	有	無	有
	120℃	接着力 N	64	43	39	33	50
		破壊状態 ゴム有無	有	無	無	無	僅有
補強布／ゴム剥離	25℃	接着力 N	569	390	320	439	367
	120℃	接着力 N	73	58	71	61	72

[0049] 表 2 によれば、実施例は、25℃及び100℃のいずれの試験雰囲気温度においても、心線剥離接着力及び補強布剥離接着力が比較例 1～4 よりも高いことが分かる。

[0050] また、実施例では、25℃及び100℃のいずれの試験雰囲気温度におい

ても、心線の剥離表面にゴムの付着が有り、したがって、ゴム凝集破壊であった。これに対し、比較例１～４では、２５℃の試験雰囲気温度においては、ゴムの付着が有ったものも含まれるが、１００℃の試験雰囲気温度においては、ゴムの付着が無い乃至僅かに有る程度であった。

[0051] これらのことから、実施例は、比較例１～４よりも、ＲＦＬ処理が施された繊維部材の心線及び補強布との優れた接着性を得ることができることが分かる。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明は、架橋ゴム組成物及びそれを用いたゴム製品の技術分野について有用である。

符号の説明

[0053] １０Ａ，１０Ｂ 接着試験用試験片

１１ 架橋ゴム組成物

１２ 心線

１３ 補強布

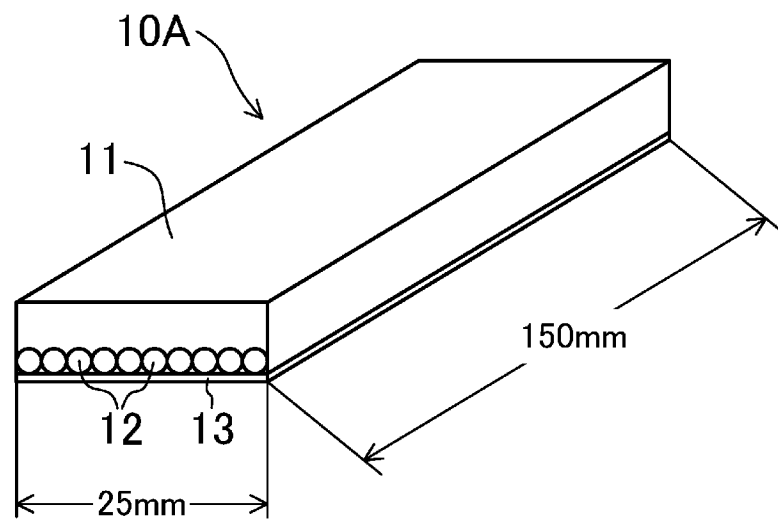
請求の範囲

- [請求項1] 水素化ニトリルゴムを主体とするゴム成分と、ビスマレイミド化合物と、メチレンドナー化合物と、メチレンアクセプター化合物と、含水シリカと、を含有する架橋ゴム組成物。
- [請求項2] 請求項1に記載された架橋ゴム組成物において、
前記ビスマレイミド化合物が、分子内に2個以上のビスマレイミド基を有する化合物を含む架橋ゴム組成物。
- [請求項3] 請求項2に記載された架橋ゴム組成物において、
前記ビスマレイミド化合物が、N, N' - m - フェニレンビスマレイミドを含む架橋ゴム組成物。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
前記ビスマレイミド化合物の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して1質量部以上10質量部以下である架橋ゴム組成物。
- [請求項5] 請求項1乃至4のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
前記メチレンドナー化合物が、メラミン重合物のメチル化物及び／又はヘキサメチレンテトラミンを含む架橋ゴム組成物。
- [請求項6] 請求項1乃至5のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
前記メチレンドナー化合物の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して1質量部以上15質量部以下である架橋ゴム組成物。
- [請求項7] 請求項1乃至6のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
前記メチレンドナー化合物の含有量が、前記ビスマレイミド化合物の含有量よりも多い架橋ゴム組成物。
- [請求項8] 請求項1乃至7のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
前記メチレンアクセプター化合物が、変性レゾルシンホルムアルデヒド樹脂及び／又はレゾルシンを含む架橋ゴム組成物。
- [請求項9] 請求項1乃至8のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
前記メチレンアクセプター化合物の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して1質量部以上20質量部以下である架橋ゴム組成物。

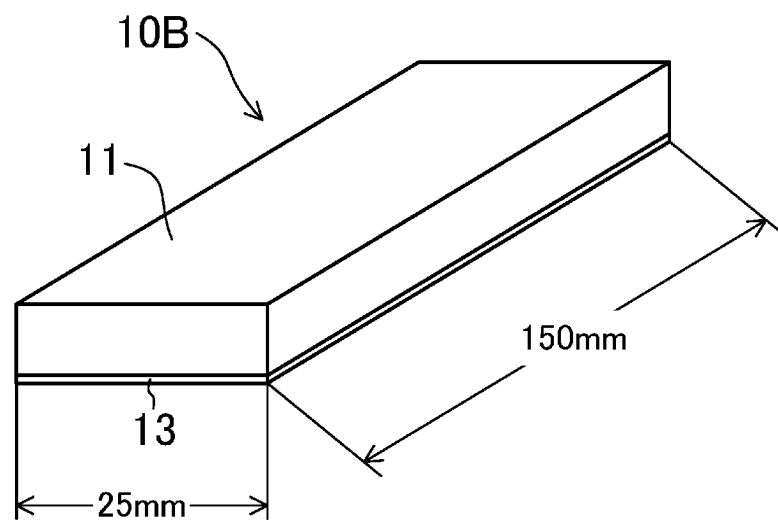
- [請求項10] 請求項1乃至9のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
前記メチレンアクセプター化合物の含有量が、前記ビスマレイミド化合物の含有量よりも多い架橋ゴム組成物。
- [請求項11] 請求項1乃至10のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
、
前記メチレンアクセプター化合物の含有量が、前記メチレンドナー化合物の含有量よりも多い架橋ゴム組成物。
- [請求項12] 請求項1乃至11のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
、
前記含水シリカの含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して5質量部以上25質量部以下である架橋ゴム組成物。
- [請求項13] 請求項1乃至12のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
、
前記含水シリカの含有量が、前記ビスマレイミド化合物の含有量よりも多い架橋ゴム組成物。
- [請求項14] 請求項1乃至13のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
、
前記の含水シリカの含有量が、前記メチレンドナー化合物の含有量よりも多い架橋ゴム組成物。
- [請求項15] 請求項1乃至14のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
、
前記含水シリカの含有量が、前記メチレンアクセプター化合物の含有量よりも多い架橋ゴム組成物。
- [請求項16] 請求項1乃至15のいずれかに記載された架橋ゴム組成物において、
、
前記ゴム成分が、架橋剤として硫黄が用いられて架橋している架橋ゴム組成物。
- [請求項17] 請求項1乃至16のいずれかに記載された架橋ゴム組成物とRFL

処理が施された繊維部材とが複合したゴム製品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/24(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08K 5/3415(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i; C08L 61/14(2006.01)i; C08L 61/28(2006.01)i; C08J 5/06(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i

FI: C08L15/00; C08K5/3415; C08K5/13; C08L61/14; C08L61/28; C08K3/36; C08J3/24 Z; C08J5/06 CEQ

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)

C08J3/24; C08K5/13; C08K5/3415; C08L15/00; C08L61/14; C08L61/28; C08J5/06; C08K3/36

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.
X	JP 2016-223057 A (MITSUBOSHI BELTING LTD.) 28.12.2016 (2016-12-28) claims, paragraphs [0083], [0086], [0092], [0117]-[0149], table 3	1-17
Y	claims, paragraphs [0083], [0086], [0092], [0117]-[0149], table 3	1-17
Y	JP 11-241275 A (NIPPON GLASS FIBER CO., LTD.) 07.09.1999 (1999-09-07) claims, paragraphs [0008], [0022], example 1	1-17
A	JP 2008-223005 A (MITSUBOSHI BELTING LTD.) 25.09.2008 (2008-09-25)	1-17
A	JP 2005-48112 A (KURARAY CO., LTD.) 24.02.2005 (2005-02-24)	1-17



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

"I" 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
30 January 2020 (30.01.2020)

Date of mailing of the international search report
10 February 2020 (10.02.2020)

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

International application No.

PCT/JP2019/050120

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 2018-62657 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 19.04.2018 (2018-04-19)	1-17
A	JP 2013-133433 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 08.07.2013 (2013-07-08)	1-17
A	JP 2007-83733 A (NOK CORPORATION) 05.04.2007 (2007-04-05)	1-17
A	JP 2005-299823 A (NOK CORPORATION) 27.10.2005 (2005-10-27)	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/050120

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-223057 A	28 Dec. 2016	(Family: none)	
JP 11-241275 A	07 Sep. 1999	US 6106943 A claims, column 2, lines 14-17, column 4, lines 5-11 EP 937740 A1	
JP 2008-223005 A	25 Sep. 2008	(Family: none)	
JP 2005-48112 A	24 Feb. 2005	(Family: none)	
JP 2018-62657 A	19 Apr. 2018	(Family: none)	
JP 2013-133433 A	08 Jul. 2013	(Family: none)	
JP 2007-83733 A	05 Apr. 2007	(Family: none)	
JP 2005-299823 A	27 Oct. 2005	EP 1588839 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/24(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08K 5/3415(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i; C08L 61/14(2006.01)i; C08L 61/28(2006.01)i; C08J 5/06(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i FI: C08L15/00; C08K5/3415; C08K5/13; C08L61/14; C08L61/28; C08K3/36; C08J3/24 Z; C08J5/06 CEQ		
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）） C08J3/24; C08K5/13; C08K5/3415; C08L15/00; C08L61/14; C08L61/28; C08J5/06; C08K3/36 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 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） 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	JP 2016-223057 A (三ツ星ベルト株式会社) 28.12.2016 (2016-12-28) 請求の範囲、[0083]、[0086]、[0092]、[0117]-[0149]、表 3	1-17
Y	請求の範囲、[0083]、[0086]、[0092]、[0117]-[0149]、表 3	1-17
Y	JP 11-241275 A (日本硝子繊維株式会社) 07.09.1999 (1999-09-07) 請求の範囲、[0008]、[0022]、実施例 1	1-17
A	JP 2008-223005 A (三ツ星ベルト株式会社) 25.09.2008 (2008-09-25)	1-17
A	JP 2005-48112 A (株式会社クラレ) 24.02.2005 (2005-02-24)	1-17
A	JP 2018-62657 A (日本製紙株式会社) 19.04.2018 (2018-04-19)	1-17
A	JP 2013-133433 A (横浜ゴム株式会社) 08.07.2013 (2013-07-08)	1-17
A	JP 2007-83733 A (NOK株式会社) 05.04.2007 (2007-04-05)	1-17
A	JP 2005-299823 A (NOK株式会社) 27.10.2005 (2005-10-27)	1-17
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30.01.2020		国際調査報告の発送日 10.02.2020
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） 岡部 佐知子 4J 4149 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/JP2019/050120

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-223057	A	28.12.2016	(ファミリーなし)	
JP	11-241275	A	07.09.1999	US 6106943 A	
				Claims, column 2, lines	
				14 to 17, column 4, lines	
				5 to 11	
				EP 937740 A1	
JP	2008-223005	A	25.09.2008	(ファミリーなし)	
JP	2005-48112	A	24.02.2005	(ファミリーなし)	
JP	2018-62657	A	19.04.2018	(ファミリーなし)	
JP	2013-133433	A	08.07.2013	(ファミリーなし)	
JP	2007-83733	A	05.04.2007	(ファミリーなし)	
JP	2005-299823	A	27.10.2005	EP 1588839 A1	