

(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 7 月 28 日(28.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/117494 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)
B65G 15/32 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
B65H 5/02 (2006.01) C08L 13/00 (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051260
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 18 日(18.01.2016)
- (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 2015-007722 2015 年 1 月 19 日(19.01.2015) 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 6 番 1 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, AND PNEUMATIC TIRE AND CONVEYOR BELT EACH PRODUCED USING SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物、これを使用する空気入りタイヤ及びコンベアベルト

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a rubber composition which has excellent wet grip performance and can exhibit excellent wear resistance while keeping the elongation thereof at a high level; and a pneumatic tire and a conveyor belt each of which is produced using the rubber composition. The present invention provides: a rubber composition which comprises a polymer containing 10 to 90% by mass of a modified diene rubber having a carboxy group and an epoxy compound having multiple epoxy groups per molecule, wherein the amount of the epoxy compound is 0.1 to 5 parts by mass relative to 100 parts by mass of the polymer; and a pneumatic tire and a conveyor belt each of which is produced using the rubber composition.

(57) 要約: 本発明は、ウェットグリップ性能に優れ、高い伸びを維持しつつ耐摩耗性に優れるゴム組成物、これを使用する空気入りタイヤ及びコンベアベルトの提供を目的とする。本発明は、カルボキシ基を有する変性ジエン系ゴムを 10～90 質量%含むポリマーと、1 分子中に複数のエポキシ基を有するエポキシ化合物とを含有し、前記エポキシ化合物の含有量が前記ポリマー 100 質量部に対して 0.1～5 質量部である、ゴム組成物、これを使用する空気入りタイヤ及びコンベアベルトである。



WO 2016/117494 A1

明 細 書

発明の名称：

ゴム組成物、これを使用する空気入りタイヤ及びコンベアベルト

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物、これを使用する空気入りタイヤ及びコンベアベルトに関する。

背景技術

[0002] 従来、ニトロ化合物で変性された変性ポリマーが提案されている。

例えば、特許文献1には、少なくとも1個のカルボキシ基を有するニトロソ（A）と、カルボキシ基を有しないニトロソ（B）とを含む2種以上のニトロソで変性された変性ポリマーが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-101400号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 昨今のタイヤについては車両走行時のウェットグリップ性能のさらなる向上が求められている。

また、タイヤを軽量化するためキャップトレッド部のボリュームを減らすと、キャップトレッド部の耐摩耗性を向上させる必要がある。

このようななか、本発明者らが特許文献1をもとにゴム組成物を調製したところ、ウェットグリップ性能、耐摩耗性についてさらなる改善の余地があることが明らかとなった。

また、本発明者らは、ニトロソで変性された、カルボキシ基を有するポリマーに対して、カルボキシ基と反応可能な官能基を有する化合物を加えた場合、伸び及び耐摩耗性からなる群から選ばれる少なくとも1種が小さくなる場合があることを見出した。このように、優れた伸びを維持しながら耐摩耗

性を向上させることは非常に困難であった。

そこで、本発明は、ウェットグリップ性能に優れ、高い伸びを維持しつつ耐摩耗性に優れるゴム組成物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

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、

カルボキシ基を有する変性ジエン系ゴムを10～90質量%含むポリマーと、

1分子中に複数のエポキシ基を有するエポキシ化合物とを含有し、

前記エポキシ化合物の含有量が前記ポリマー100質量部に対して0.1～5質量部である、ゴム組成物によれば所定の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

本発明は上記知見等に基づくものであり、具体的には以下の構成により上記課題を解決するものである。

[0006] 1. カルボキシ基を有する変性ジエン系ゴムを10～90質量%含むポリマーと、

1分子中に複数のエポキシ基を有するエポキシ化合物とを含有し、

前記エポキシ化合物の含有量が前記ポリマー100質量部に対して0.1～5質量部である、ゴム組成物。

2. 前記変性ジエン系ゴムの骨格が、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム及びニトリルブタジエンゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記1に記載のゴム組成物。

3. 前記変性ジエン系ゴムが、原料としてのジエン系ゴムとカルボキシ基及びニトロ基を有するニロン化合物とを反応させることによって製造される、上記1又は2に記載のゴム組成物。

4. 前記原料としてのジエン系ゴムが有する全二重結合に対する、前記カルボキシ基への変性率が、0.02～4モル%である、上記3に記載のゴム組成物。

5. 前記ニロン化合物が、

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 -フェニルニトロ及び
N-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロからなる群から選
ばれる少なくとも1種のカルボキシ基含有ニトロ化合物である、上記3又
は4に記載のゴム組成物。

6. 前記エポキシ化合物の分子量が3,000以下である、上記1～5
のいずれか1つに記載のゴム組成物。

7. 更に、硬化剤を含有し、前記硬化剤がアミン系化合物であり、
前記アミン系化合物は、1分子中に、 $-NH_2$ と、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 及び炭
素窒素二重結合からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する
、上記1～6のいずれか1つに記載のゴム組成物。

8. 前記硬化剤の含有量が、前記ポリマー100質量部に対して、0.
05～3.00質量部である、上記7に記載のゴム組成物。

9. 前記ポリマーが更にジエン系ゴムを含む、上記1～8のいずれか1
つに記載のゴム組成物。

10. 上記1～9のいずれか1つに記載のゴム組成物を使用する空気入
りタイヤ。

11. 上記1～9のいずれか1つに記載のゴム組成物を使用するコンベ
アベルト。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、ウェットグリップ性能に優れ、高い伸びを維持しつつ耐
摩耗性に優れるゴム組成物、これを使用する空気入りタイヤ及びコンベアベ
ルトを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [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

[0009] 本発明について以下詳細に説明する。

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值および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、成分が2種以上の物質を含む場合、上記成分の含有量とは、2種以上の物質の含有量の合計を指す。

本明細書において、ウェットグリップ性能、伸び及び耐摩耗性もうちの少なくとも1つより優れる場合を所定の効果により優れるということがある。

[0010] [ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、

カルボキシ基を有する変性ジエン系ゴムを10～90質量%含むポリマーと、

1分子中に複数のエポキシ基を有するエポキシ化合物とを含有し、

前記エポキシ化合物の含有量が前記ポリマー100質量部に対して0.1～5質量部である、ゴム組成物である。

[0011] 本発明のゴム組成物は上記構成をとるため、所定の効果が得ら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。

本発明のゴム組成物は、1分子中に複数のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含有し、上記1つのエポキシ化合物が有する複数のエポキシ基が変性ジエン系ゴムが有するカルボキシ基と反応することによって、硫黄による架橋とは異なる別の架橋を形成することができ、架橋点が所定のエポキシ化合物を含まない場合よりも多くなる。特にエポキシ化合物1分子中のエポキシ基の数が3個以上である場合、3次元の網目の架橋を形成することができる。

このようなエポキシ化合物による架橋をゴムに導入することは、コンパウンド物性を強靱化し、ゴムのガラス転移温度を上昇させて、よって、所定の

効果を得ることができる」と本発明者らは推察する。

[0012] また、本発明者らは、ゴム組成物がエポキシ化合物を含有する場合、耐セット性が悪化する場合があることを知見した。耐セット性の悪化は、系内の未反応のエポキシ化合物に起因すると本発明者らは推察した。

これに対して、本発明者らは、本発明のゴム組成物が更に硬化剤を含有する場合、耐セット性の悪化を改善することができ、さらに強靱化を実現することができることを見出した。

耐セット性の改善は、硬化剤とエポキシ化合物との反応によってより強固な架橋構造をゴムに導入することができるためであると本発明者らは推測する。

以下、本発明のゴム組成物に含有される各成分について詳述する。

[0013] <変性ジエン系ゴム>

本発明のゴム組成物に含有される変性ジエン系ゴムは、カルボキシ基を有し、共役ジエンを少なくとも含むモノマーから形成された骨格を有するジエン系ゴムである。

[0014] (変性ジエン系ゴムの主鎖)

変性ジエン系ゴムの主鎖(骨格)を形成する上記共役ジエンは特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。上記モノマーが共役ジエン以外の単量体を含む場合、上記単量体は特に制限されない。例えば、ビニル系官能基を有する化合物が挙げられる。

[0015] 変性ジエン系ゴムは、カルボキシ基を有し、骨格としてジエン系ゴムを有する重合体であることが好ましい態様の1つとして挙げられる。

変性ジエン系ゴムの骨格は、ジエン系ゴムであれば特に制限されない。ジエン系ゴムの具体例としては、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴム(例えばスチレンブタジエンゴム(SBR))、ニトリルブタジエンゴム(NBR、アクリロニトリルブタジエンゴム)、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(

C R) などが挙げられる。

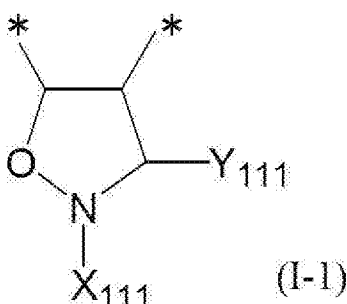
[0016] なかでも、変性ジエン系ゴムの骨格は、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム及びニトリルブタジエンゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

変性ジエン系ゴムは、カルボキシ基の他に更に二重結合を有することが好ましい態様の1つとして挙げられる。二重結合は変性ジエン系ゴムの、主鎖、側鎖及び末端のうちのいずれにあってもよい。

[0017] <カルボキシ基>

変性ジエン系ゴムにおいて、カルボキシ基は主鎖と直接又は有機基を介して結合することができる。カルボキシ基を有する有機基としては、例えば、下記式(1-1)で表される基、下記式(1-2)で表される基が挙げられる。

[化1]



[0018] 上記式(1-1)中、 X_{111} および Y_{111} は、それぞれ独立に、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基又はこれらの組合せを表し、 X_{111} および Y_{111} のうちの少なくとも一方又は両方がカルボキシ基を有することができる。上記カルボキシ基は上記の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基又はこれらの組合せに結合することができる。

X_{111} 又は Y_{111} としての、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基又はこれらの組合せは、後述する式(2)のX又はYとしての脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基又はこれらの組合せと同様である。

X_{111} および Y_{111} のうちの少なくとも一方又は両方が芳香族炭化水素基である

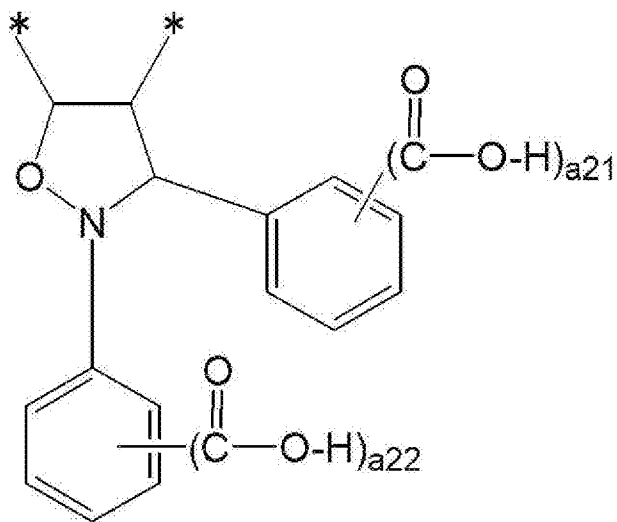
ことが好ましい態様の1つとして挙げられる。

式(1-1)で表される基が有するカルボキシ基の数は1個以上であり、1～4個が好ましく、1～2個がより好ましい。

式(1-1)中、*は結合位置を表す。式(1-1)において、*—CH—CH—*の部分は変性ジエン系ゴムの主鎖の一部を形成することができる。

[0019] 式(1-1)で表される基としては、例えば、下記式(11)で表される基が挙げられる。

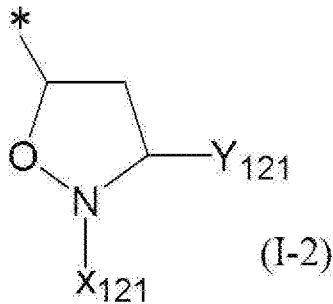
[化2]



(II)

[0020] 上記式(11)中、 a_{21} 、 a_{22} 、はそれぞれ独立に0又は1以上であり、1～5個が好ましい。 $a_{21} + a_{22}$ は1以上であり、1～4個が好ましく、1～2個がより好ましい。*は結合位置を表す。式(11)において、*—CH—CH—*の部分は変性ジエン系ゴムの主鎖の一部を形成することができる。

[化3]



[0021] 上記式（１－２）中、 X_{121} および Y_{121} は、それぞれ独立に、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基又はこれらの組合せを表し、 X_{121} および Y_{121} のうちの少なくとも一方又は両方がカルボキシ基を有することができる。上記カルボキシ基は上記の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基又はこれらの組合せに結合することができる。

X_{121} 又は Y_{121} としての、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基又はこれらの組合せは、後述する式（２）の X 又は Y としての脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基又はこれらの組合せと同様である。

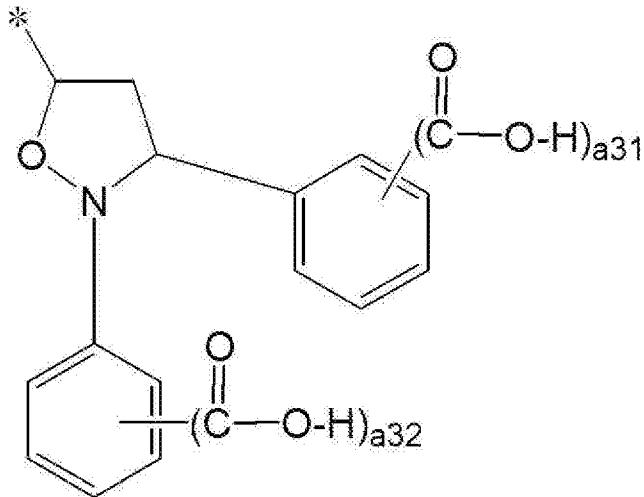
X_{121} および Y_{121} のうちの少なくとも一方又は両方が芳香族炭化水素基であることが好ましい態様の１つとして挙げられる。

式（１－２）で表される基が有するカルボキシ基の数は１個以上であり、１～４個が好ましく、１～２個がより好ましい。

式（１－２）中、*は結合位置を表す。式（１－２）で表される基は変性ジエン系ゴムの側鎖として又は末端に結合することができる。

[0022] 式（１－２）で表される基としては、例えば、下記式（１１１）で表される基が挙げられる。

[化4]



(III)

[0023] 上記式 (I I I) 中、 a_{31} 、 a_{32} 、はそれぞれ独立に 0 又は 1 以上であり、1～5 個が好ましい。 $a_{31} + a_{32}$ は 1 以上であり、1～4 個が好ましく、1～2 個がより好ましい。 $*$ は結合位置を表す。式 (I I I) で表される基は変性ジエン系ゴムの側鎖として又は末端に結合することができる。

[0024] 変性ジエン系ゴムが有するカルボキシ基の量は、変性ジエン系ゴムが有する二重結合と変性ジエン系ゴムが有するカルボキシ基との合計モル数に対して、0.02～4 モル% が好ましく、0.05～4 モル% であることがより好ましく、0.1～4 モル% であることがさらに好ましい。

[0025] 変性ジエン系ゴムの重量平均分子量は特に制限されない。例えば、100,000～2,000,000 とすることができ、200,000～1,500,000 が好ましく、300,000～1,300,000 がより好ましい。変性ジエン系ゴムの重量平均分子量 (M_w) 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) による標準ポリスチレン換算値である。

[0026] 変性ジエン系ゴムの骨格が芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴムである場合、上記変性ジエン系ゴムの芳香族ビニル含有量は、上記変性ジエン系ゴム中の 10 質量% 以上とすることができ、26～80 質量% が好ましく、2

6～70質量%がより好ましい。変性ジエン系ゴムのマイクロ構造は、JIS K 6239:2007（原料ゴム—溶液重合SBRのマイクロ構造の求め方（定量））に準じて測定することができる。

[0027] （変性ジエン系ゴムの製造方法）

変性ジエン系ゴムは、例えば、原料としてのジエン系ゴムとカルボキシ基及びニトロン基を有するニトロン化合物とを反応させることによって製造することができる。

上記反応によって、原料としてのジエン系ゴムが有する二重結合をカルボキシ基に変性することができる。具体的にはジエン系ゴムが有する二重結合と上記ニトロン化合物が有するニトロン基とが反応し、 $-O-N-$ を含む5員環を形成することによって、ジエン系ゴムにカルボキシ基を導入し、変性ジエン系ゴムの製造することができる。

変性ジエン系ゴムの製造方法としては具体的には例えば、原料としてのジエン系ゴムとニトロン化合物とを、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ で1～30分間混合する方法が挙げられる。

[0028] （原料としてのジエン系ゴム）

変性ジエン系ゴムの製造する際に使用される、原料としてのジエン系ゴムは特に制限されない。例えば、上記変性ジエン系ゴムの骨格として例示されているものと同様のものが挙げられる。

[0029] （ニトロン化合物）

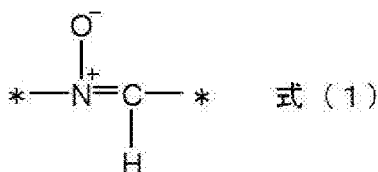
変性ジエン系ゴムの製造する際に使用することができるニトロン化合物は、カルボキシ基及び下記式（1）で表されるニトロン基を有する化合物である。

ニトロン化合物1分子が有するカルボキシ基の数は1個以上であり、1～4個が好ましい。

ニトロン化合物1分子が有するニトロン基の数は1個以上であり、1～4個が好ましい。

[0030]

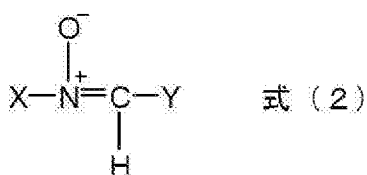
[化5]



[0031] 上記式(1)中、*は結合位置を表す。

[0032] 上記ニトロソ化合物は、下記式(2)で表される化合物であることが好ましい。

[0033] [化6]



[0034] 上記式(2)中、XおよびYは、それぞれ独立に、脂肪族炭化水素基(直鎖状、分岐状、環状を含む。)、芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基又はこれらの組合せを表し、X及びYのうちの少なくとも一方又は両方がカルボキシ基を有する。上記カルボキシ基は上記の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは芳香族複素環基又はこれらの組合せに結合することができる。

式(2)で表される化合物1分子が有するカルボキシ基の数は1個以上であり、1～4個が好ましい。

[0035] XまたはYで表される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。

[0036] XまたはYで表される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。

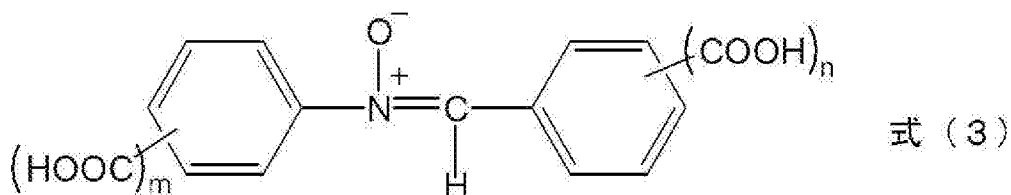
[0037] XまたはYで表される芳香族複素環基としては、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基（イミダゾール基）、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、ピリジル基（ピリジン基）、フラン基、チオフェン基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基等が挙げられる。なかでも、ピリジル基が好ましい。

[0038] ニトロ化合物はニトロ基及びカルボキシ基とは別の置換基を有してもよい。このような置換基としては、特に限定されず、例えば、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、スルホニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。このような置換基は上記X及びYからなる群から選ばれる少なくとも1種に結合することができる。

[0039] ニトロ化合物は、下記式（3）で表される化合物（カルボキシニトロ

)であることが好ましい。

[0040] [化7]



[0041] 式 (3) 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、ニトロ化合物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。

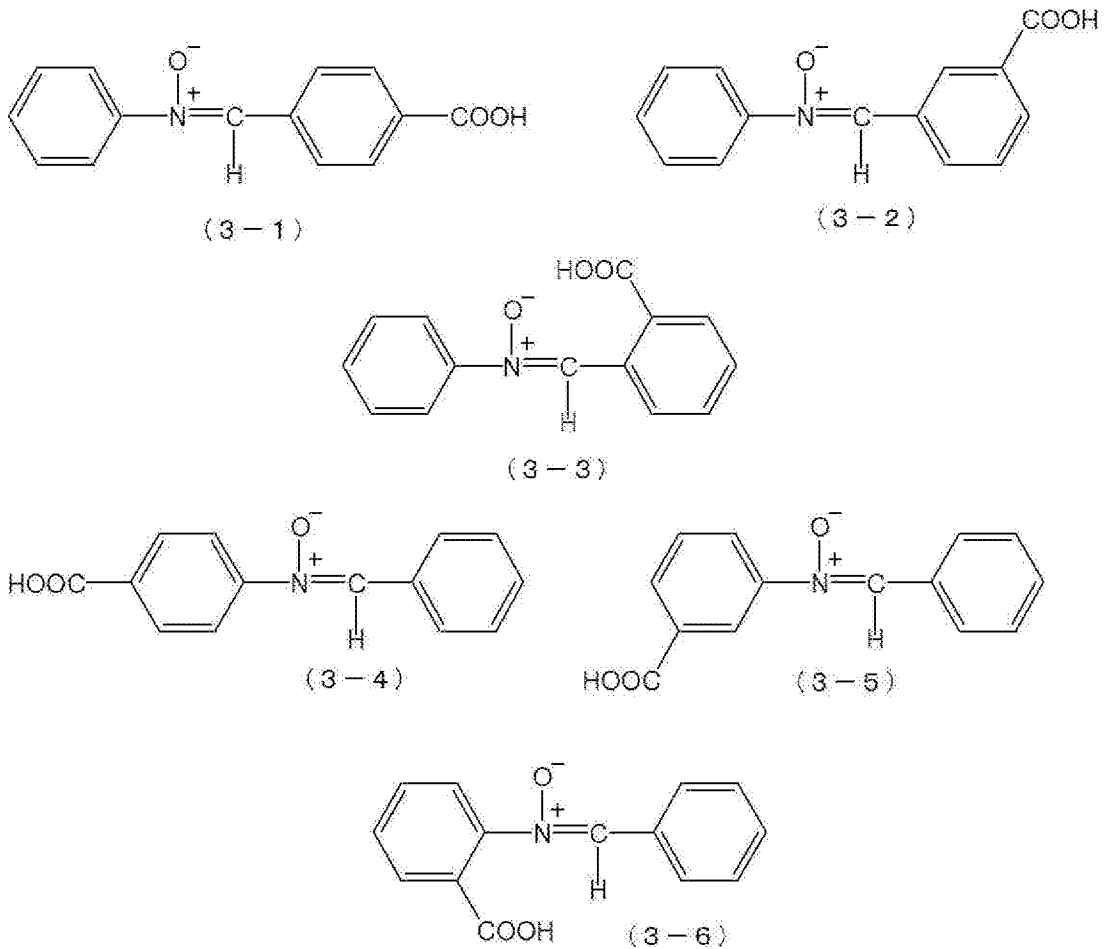
n が示す整数としては、ニトロ化合物を合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、0～2の整数が好ましく、0～1の整数がより好ましい。

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。

[0042] 式 (3) で表される化合物は、下記式 (3-1) で表される N-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル) ニトロ、下記式 (3-2) で表される N-フェニル- α -(3-カルボキシフェニル) ニトロ、下記式 (3-3) で表される N-フェニル- α -(2-カルボキシフェニル) ニトロ、下記式 (3-4) で表される N-(4-カルボキシフェニル)- α -フェニル ニトロ、下記式 (3-5) で表される N-(3-カルボキシフェニル)- α -フェニル ニトロ、および、下記式 (3-6) で表される N-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニル ニトロからなる群から選ばれる少なくとも1種のカルボキシ基含有ニトロ化合物であることが好ましい。

[0043]

[化8]



[0044] ニトロン化合物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 ）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、ニトロン基を有するニトロン化合物を与えることができる。ヒドロキシアミノ基を有する化合物と、アルデヒド基を有する化合物とのうちの一方又は両方がカルボキシ基を有することができる。

[0045] ニトロン化合物の使用量は、原料としてのジエン系ゴム100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、0.2～5質量部であることがより好ましい。

[0046] 原料としてのジエン系ゴムが有する全二重結合に対するカルボキシ基への変性率（カルボキシ基／原料ジエン系ゴムが有する全二重結合。これを「二重結合の変性率」ともいう。）が、0.02～4モル％が好ましく（この場合、上記ジエン系ゴムが有する全二重結合に対して、そのうちの0.02～4モル％が、上記ニトロ化合物によってカルボキシ基に変性される。）、0.05～4モル％であることがより好ましく、0.1～4モル％であることがさらに好ましい。

上記ニトロ化合物によって原料としてのジエン系ゴムを変性する場合、原料としてのジエン系ゴムが有する全二重結合に対する、ニトロ化合物が有するカルボキシ基への変性率は、0.02～4モル％が好ましく、0.05～4モル％であることがより好ましく、0.1～4モル％であることがさらに好ましい。

[0047] 変性率は、原料ジエン系ゴムが有する全ての二重結合のうち、例えばニトロ化合物による変性によって、カルボキシ基に変性された二重結合の割合（mol％）を表すことができる。変性率は、例えば、原料ジエン系ゴムおよび変性ジエン系ゴム（すなわち、変性前後のジエン系ゴム）のNMR（核磁気共鳴分光法：Nuclear Magnetic Resonance）測定を行うことで求めることができる。

[0048] 変性ジエン系ゴムが有するニトロ化合物の含有量は、原料としてのジエン系ゴム100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、0.2～5質量部であることがより好ましい。

変性ジエン系ゴムが有するニトロ化合物の含有量は、上記変性ジエン系ゴムを所定の量で含む上記ポリマー100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、0.05～5質量部であることがより好ましい。

変性ジエン系ゴムは未反応の変性剤（例えばニトロ化合物）を含んでもよい。

変性ジエン系ゴムはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用す

ることができる。

[0049] <ポリマー>

本発明において、ポリマーは、変性ジエン系ゴムと、上記変性ジエン系ゴム以外のポリマーを含む。

ポリマーに含まれる、変性ジエン系ゴム以外のポリマーは、ジエン系ゴムであることが好ましい態様の1つとして挙げられる。ジエン系ゴムとしては、例えば、上記変性ジエン系ゴムの骨格として例示されたものと同様のものが挙げられる。

変性ジエン系ゴム以外のジエン系ゴムは、なかでも、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム及びブタジエンゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種又は全部であることが好ましい。

[0050] 本発明のゴム組成物に含有されるポリマーは、上記変性ジエン系ゴムの10～90質量%含む。変性ジエン系ゴムの含有量は、所定の効果により優れ、加工時の取扱い性に優れるという観点から、上記ポリマーに対して、15～80質量%であることが好ましく、20～70質量%がより好ましい。

[0051] <エポキシ化合物>

本発明のゴム組成物に含有されるエポキシ化合物は、1分子中に複数のエポキシ基を有する化合物である。

エポキシ基は、置換基を有してもよい炭化水素基に結合することができる。

炭化水素基は特に制限されない。例えば、脂肪族炭化水素基（直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。）、芳香族炭化水素基、これらの組合せが挙げられる。炭化水素基は不飽和結合を有してもよい。

[0052] エポキシ化合物が1分子中に有するエポキシ基の数は、所定の効果により優れるという観点から、2～6個が好ましく、2～4個がより好ましい。

[0053] エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂のようなエポキシ樹脂が挙げられる。

[0054] エポキシ化合物の分子量は3,000以下であることが好ましく、400～700であることがより好ましい。なお、エポキシ化合物が重合体である場合、エポキシ化合物の分子量は数平均分子量とすることができる。本発明において、エポキシ化合物の数平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）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値である。

エポキシ化合物はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0055] 本発明において、エポキシ化合物の含有量は、上記ポリマー（本発明のゴム組成物に含有される、変性ジエン系ゴムを所定の量で含むポリマー。以下同様。）100質量部に対して、0.1～5質量部である。エポキシ化合物の含有量は、所定の効果により優れるという観点から、上記ポリマー100質量部に対して、0.3～5質量部であることが好ましく、0.5～3質量部であることがより好ましい。

[0056] 本発明において、変性ジエン系ゴムが有するカルボキシ基に対する、エポキシ化合物が有するエポキシ基のモル比（エポキシ基／カルボキシ基）は、1.5～18であることが好ましく、この範囲であれば、エポキシ基／カルボキシ基のモル比が大きくなるほど、ウェットグリップ性能により優れる。

エポキシ基／カルボキシ基のモル比は、6～15がより好ましく、10～14が更に好ましい。

[0057] 本発明のゴム組成物は、その効果や目的を損なわない範囲で更に添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、シリカ、カーボンブラック、シランカップリング剤（例えば、エボニックデグサ社製Si69、エボニックデグサ社製Si363）、酸化亜鉛（亜鉛華）、ステアリン酸、老化防止剤、加工助剤、ワックス、オイル、液状ポリマー、テルペン樹脂、熱硬化性樹脂、加硫剤（例えば、硫黄）、加硫促進剤、硬化剤などが挙げられる。

[0058] （硬化剤）

本発明のゴム組成物は更に硬化剤を含有することが好ましい。

本発明のゴム組成物は更に硬化剤を含有することによって、所定の効果により優れ、耐セット性を優れたものとすることができる。

[0059] 硬化剤は、エポキシ基と反応することができる官能基を2個以上有する化合物であることが好ましい態様の1つとして挙げられる。硬化剤は変性ジエン系ゴムが有するカルボキシ基と反応してもよい。

上記官能基としては、例えば、アミノ基 ($-NH_2$)、 $-NH-$ 、 $-N=C<$ (炭素窒素二重結合) のようなアミン系官能基；ヒドロキシ基；カルボキシ基が挙げられる。なかでもアミン系官能基が好ましい。なお硬化剤が官能基としてカルボキシ基を含む場合、官能基としてカルボキシ基を含む硬化剤は上記変性ジエン系ゴムを含まない。

[0060] ((アミン系化合物))

本発明のゴム組成物が硬化剤として更に含有することができるアミン系化合物は、アミン系官能基を2個以上有する化合物である。アミン系官能基は上記と同様である。

1分子のアミン系化合物が有するアミン系官能基の数は2～10個であることが好ましい。

[0061] アミン系官能基は、ヘテロ原子を有してもよい炭化水素基に結合することができる。

炭化水素基は特に制限されない。例えば、脂肪族炭化水素基 (直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。) 、芳香族炭化水素基、これらの組合せが挙げられる。炭化水素基は不飽和結合を有してもよい。

ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン、これらの組合せが挙げられる。ヘテロ原子の組合せによって形成される基としては、例えば、スルホニル基、エステル結合、ウレタン結合、ウレア結合が挙げられる。

[0062] アミン系化合物は、1分子中に、 $-NH_2$ (第1の $-NH_2$) と、 $-NH_2$ (第2の $-NH_2$)、 $-NH-$ 及び炭素窒素二重結合からなる群から選ばれる少な

くとも1種の官能基とを有することが好ましい態様の1つとして挙げられる。
。

[0063] アミン系化合物としては、例えば、1分子中に、第1の $-NH_2$ と、上記官能基としての第2の $-NH_2$ とを少なくとも有する化合物I；

1分子中に、第1の $-NH_2$ と、 $-NH-$ 及び炭素窒素二重結合からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する化合物IIが挙げられる。

[0064] ・化合物I

化合物Iは、1分子中に、第1の $-NH_2$ と、上記官能基としての第2の $-NH_2$ とを少なくとも有する化合物である。

化合物Iは $-NH_2$ を2個以上有するポリアミン化合物であることが好ましい。

化合物Iにおいて、 $-NH_2$ は芳香族炭化水素基に結合することが好ましい態様の1つとして挙げられる。

化合物Iは、 $-NH_2$ が結合した芳香族炭化水素基を2つ有し、上記芳香族炭化水素基がスルホニル基を介して結合することが好ましい態様の1つとして挙げられる。

化合物Iとしては、例えば、芳香族ポリアミンが挙げられる。具体的には例えば、ジアミノジフェニルスルホン（DD S）、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミンが挙げられる。

なかでも、ジアミノジフェニルスルホンが好ましい。

[0065] ・化合物II

化合物IIは、1分子中に、第1の $-NH_2$ と、 $-NH-$ 及び炭素窒素二重結合からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する化合物である。

炭素窒素二重結合（ $N=C$ ）の窒素原子には例えば水素原子が結合することができる。

化合物IIはさらにシアノ基を有することができる。

化合物IIとしては、例えば、ジシアンジアミドが挙げられる。

[0066] 硬化剤はその製造について特に制限されない。硬化剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0067] 硬化剤の含有量は、ポリマー100質量部に対して、0.05～3.00質量部が好ましく、0.20～1.50質量部がより好ましい。

[0068] エポキシ化合物と硬化剤との質量比（エポキシ化合物／硬化剤）は、耐セット性の改善に優れるという観点から、0.5～3であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。

[0069] （シリカ）

本発明のゴム組成物は更にシリカを含有することが好ましい。

上記シリカは特に制限されないが、タイヤ等の用途でゴム組成物に配合されている従来公知の任意のシリカを用いることができる。

シリカ的具体例としては、湿式シリカ、乾式シリカ、ヒュームドシリカ、珪藻土などが挙げられる。上記シリカは、1種のシリカを単独で用いても、2種以上のシリカを併用してもよい。

上記シリカは、ゴムの補強性の観点から、湿式シリカであることが好ましい。

[0070] 上記シリカの含有量は特に制限されないが、上記ポリマー（本発明のゴム組成物に含有される、変性ジエン系ゴムを所定の量で含むポリマー。）100質量部に対して、20～130質量部であることが好ましく、25～95質量部であることがより好ましい。

[0071] （カーボンブラック）

本発明のゴム組成物はカーボンブラックを更に含有することが好ましい。

上記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、IISAF-HS、HAF-HS、HAF、HAF-LS、FEF等の各種グレードのものが挙げられる。

[0072] 上記カーボンブラックの含有量は特に制限されないが、上記ポリマー100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、3～60質量

部であることがより好ましい。

[0073] (ゴム組成物の製造方法)

本発明のゴム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、例えば60～160℃の条件下で先に混合して混合物を得て、上記混合物を冷却してから、上記混合物に硫黄または加硫促進剤を加えてこれらを混合することが好ましい。

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。

[0074] [空気入りタイヤ]

本発明の空気入りタイヤは、上述した本発明のゴム組成物を使用する空気入りタイヤである。なかでも、本発明のゴム組成物をタイヤトレッド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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] [コンベアベルト]

本発明のコンベアベルトは、上述した本発明のゴム組成物を使用するコンベアベルトである。

本発明のコンベアベルトとしては例えば、カバーゴム層と、補強層とを少なくとも有するものが挙げられる。カバーゴム層は、上面カバーゴム層と下面カバーゴム層とに分かれていてもよい。この場合、例えば、上面カバーゴム層と下面カバーゴム層との間に補強層を配置することができる。

本発明のゴム組成物をカバーゴム層及び補強層からなる群から選ばれる少なくとも1種に使用することができる。

[0078] 本発明のコンベアベルトは、本発明のゴム組成物を用いる以外は特に制限されない。

本発明のコンベアベルトの製造方法としては、例えば、従来公知のものが挙げられる。

本発明のコンベアベルトが搬送できるものは特に制限されない。

実施例

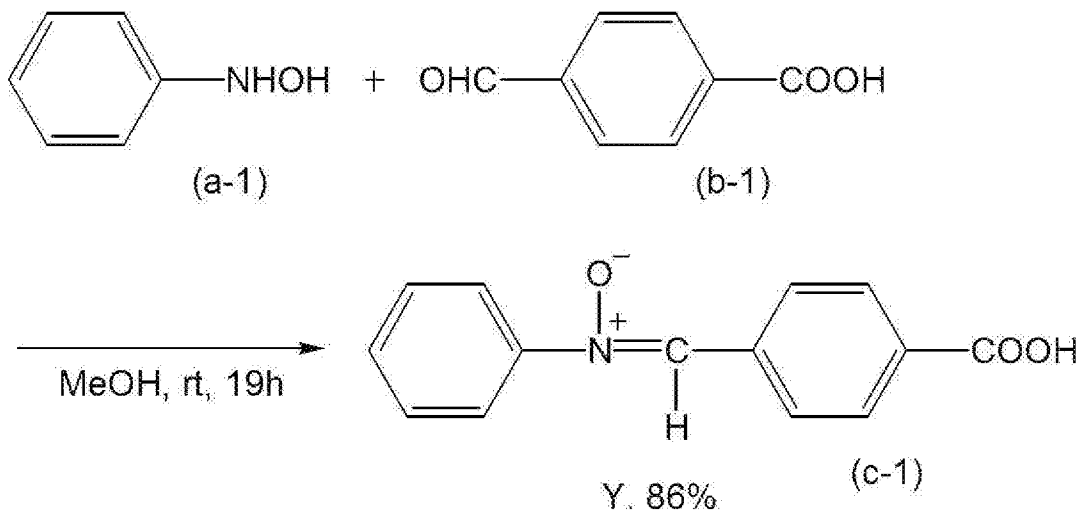
[0079] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれらに限定されない。

[0080] <ニトロ化合物1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）で表されるニトロ化合物（カルボキシニロン、

C P N) を得た (41.7 g)。収率は86%であった。得られたニトロソ化合物をニトロソ化合物1とする。ニトロソ化合物1の分子量は241である。

[0081] [化9]

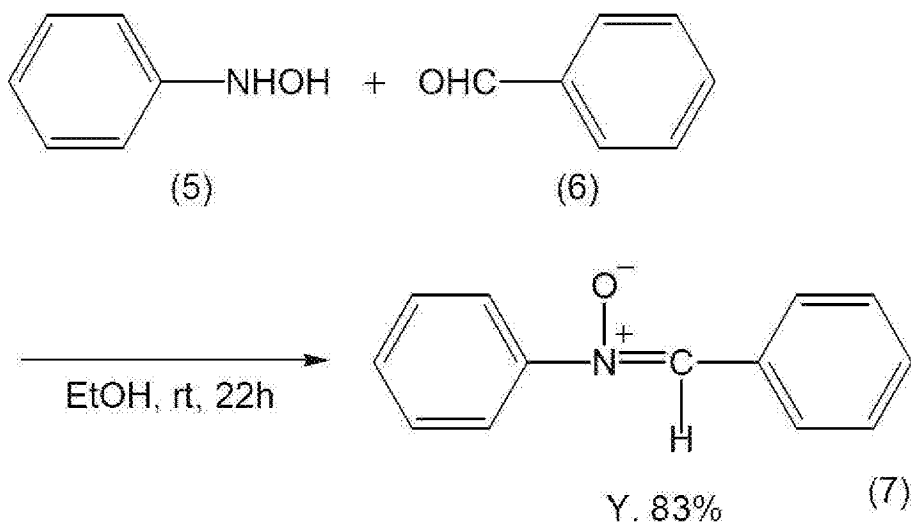


[0082] <ニトロソ化合物2の合成>

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)で表されるジフェニルニトロソを白色の結晶として得た(65.40 g)。収率は83%であった。得られたニトロソ化合物をニトロソ化合物2とする。

[0083]

[化10]



[0084] <変性ジエン系ゴム1の製造>

スチレンブタジエンゴム137.5質量部（E580、スチレン量37質量%、重量平均分子量800,000、旭化成ケミカルズ社製、油展品、油展量は正味のスチレンブタジエンゴムの量の37.5質量%）とニトロ化合物1（0.85質量部）とをミキサー（160℃）で160℃の条件下で5分間混合することで、上記SBRをニトロ化合物1で変性した変性ジエン系ゴム1を得た。

上記SBRが有する二重結合の0.18モル%がニトロ化合物1によってカルボキシ基に変性された（二重結合の変性率0.18モル%）。

使用されたニトロ化合物1の変性効率は80%であった。

上記変性率（0.18モル%）は以下のとおり求められた。

[0085] ・変性ジエン系ゴム1の変性率

上記のとおり得られた変性ジエン系ゴム1についてNMR測定を行い、変性率を求めた。具体的には、上述のとおり製造したニトロ化合物1を使用した例については、変性前後のポリマー（原料としてのジエン系ゴム及び変性ジエン系ゴム）について、 $CDCl_3$ を溶媒とした 1H -NMR測定（ $CDCl_3$ 、400MHz、標準物質TMS：テトラメチルシラン）により、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）のピーク面積を測定し、変性率を算出した。

なお、変性ジエン系ゴムの ^1H -NMR測定は、変性後の生成物をトルエンに溶解して、メタノールに沈殿させる精製を2回繰り返した後に、減圧下で乾燥したサンプルを用いて測定した。

[0086] <変性ジエン系ゴム2の製造>

ニトロ化合物1をニトロ化合物2に代えた他は変性ポリマー1と同様にして製造を行い、上記SBRをニトロ化合物2で変性した変性ジエン系ゴム2を得た。上記SBRが有する二重結合の0.22モル%がニトロ化合物2によって変性された。変性ジエン系ゴム2はカルボキシ基は有さない。上記変性率(0.22モル%)は以下のとおり求められた。

[0087] ・変性ジエン系ゴム2の変性率

示唆操作熱量測定(DSC)(METTLER TOLEDO社製 DSC 823e)を用いて、変性ジエン系ゴム2及び原料として使用されたジエン系ゴムを昇温速度 10℃/分で-130℃から40℃まで加熱してガラス転移温度(単位:℃)を測定した。

[0088] 本発明者らは変性ジエン系ゴムの変性率(単位:モル%)とガラス転移温度(T_g)の変化率との間に比例関係が成り立つことを見出した。この知見に基づいて、下記式から変性ジエン系ゴム2の変性率(モル%)を求めた。

$$\text{変性率} = \Delta T_g / 3.6$$

上記式中、 ΔT_g は以下のとおり求められる。

$$\Delta T_g = \text{変性ジエン系ゴムの } T_g - \text{原料として使用されたジエン系ゴムの } T_g$$

[0089] <ゴム組成物の調製>

下記第1表に示す各成分を同表に示す量(質量部)で用いてこれらを配合しゴム組成物を製造した。具体的には、まず、下記第1表に示す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分間混合して混合物を得た。次に、ロールを用いて、上記混合物に硫黄および加硫促進剤を加えて混合し、ゴム組成物を得た。

第3表についても第1表と同様にしてゴム組成物を製造した。

[0090] なお、第1表において使用された変性ジエン系ゴム1は、正味の変性ジエン系ゴム1を35.6質量部含有する。35.6質量部の正味の変性ジエン系ゴム1は0.3質量部のニトロ化合物1を含有する。第3表も同様である。

[0091] また、比較例において、カルボキシ基を有さない変性ジエン系ゴム2が使用された場合、または、エポキシ化合物が使用されなかった場合は、エポキシ基／カルボキシ基を計算できないので、第1表のエポキシ基／カルボキシ基の欄に「－」と表記した。

エポキシ基／カルボキシ基は、エポキシ化合物が有するエポキシ基と変性ジエン系ゴムが有するカルボキシ基とのモル比を意味する。

[0092] <加硫ゴムシートの作製>

上記のとおり調製したゴム組成物（未加硫）を、金型（15cm×15cm×0.2cm）中、160℃で20分間プレス加硫して、加硫ゴムシートを作製した。

[0093] <評価>

上記のとおり作製された加硫ゴムシートを用いて以下の評価を行った。結果を第1表、第3表に示す。なお耐セット性の結果を第3表に示す。各評価結果は比較例1の結果を100とする指数で表示された。

[0094] <伸び（破断時伸び）>

本発明において、伸びは破断時伸びによって評価された。

上記のとおり作製された加硫ゴムシートから3号ダンベル状の試験片を打ち抜き、上記試験片を用いて引張試験をJIS K6251に準拠して引張速度500mm／分の条件で行い、切断時伸び（ E_b ）を室温にて測定した。

指数が大きいほど破断時伸びが良好であることを示す。

[0095] <耐摩耗性>

上述のとおり作製された加硫ゴムシートについて、JIS K6264-1、2：2005に準拠し、ランボーン摩耗試験機（岩本製作所製）を用いて、温度20℃、スリップ率50%の条件で摩耗減量を測定した。

なお、耐摩耗性の評価結果は、各例の摩耗量を逆数とし、比較例 1 の摩耗量の逆数を「100」とする指数で表示された。指数が大きいほど摩耗量が小さく、タイヤにしたときに耐摩耗性に優れる。

[0096] <ウェットグリップ性能： $\tan \delta$ (0℃)>

上記のとおり作製された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）を用いて、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hzの条件下で、温度0℃の損失正接 $\tan \delta$ (0℃)を測定した。

指数が大きいほど、 $\tan \delta$ (0℃)の値が大きく、ウェットグリップ性能が優れるものとして評価できる。

[0097] <耐セット性>

上記のとおり得られた加硫ゴムシートについて、JIS K6262に準拠して、70℃×22時間、初期歪25%の条件で負荷除去後の歪量を測定した。

耐セット性の評価結果は、各例の負荷除去後の歪量を逆数とし、比較例 1 の結果の逆数を「100」とする指数で表示された。

指数が大きいほど、耐セット性（圧縮変形を受けてもゴムが永久変形し難い性質）に優れることを示す。

[0098]

[表1]

第1表(その1)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
成分	配合[質量部]				
NR	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00
SBR	98.00	98.00	98.00	98.00	49.00
BR	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
変性ジエン系ゴム1					49.00
変性ジエン系ゴム2(比較)					
カーボンブラック	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
シリカ	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
ステアリン酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加工助剤	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
老化防止剤	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
ワックス	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
カップリング剤	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
オイル	16.17	16.17	16.17	16.17	16.17
亜鉛華	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
硫黄	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
加硫促進剤(CZ)	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
加硫促進剤(DPG)	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
エポキシ化合物1		3.00			
エポキシ化合物2			1.20		
エポキシ化合物3				1.20	
エポキシ化合物4					
エポキシ基/カルボキシ基 (モル比)	-	-	-	-	-
伸び	100	104	106	97	102
耐摩耗性	100	99	97	99	103
ウェットグリップ性能	100	104	106	104	93

[0099]

[表2]

第1表(その2)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
成分	配合[質量部]			
NR	16.00	16.00	16.00	16.00
SBR	49.00	49.00	49.00	49.00
BR	13.00	13.00	13.00	13.00
変性ジエン系ゴム1	49.00	49.00	49.00	49.00
変性ジエン系ゴム2(比較)				
カーボンブラック	20.00	20.00	20.00	20.00
シリカ	60.00	60.00	60.00	60.00
ステアリン酸	2.00	2.00	2.00	2.00
加工助剤	2.00	2.00	2.00	2.00
老化防止剤	3.00	3.00	3.00	3.00
ワックス	1.00	1.00	1.00	1.00
カップリング剤	4.80	4.80	4.80	4.80
オイル	16.17	16.17	16.17	16.17
亜鉛華	3.00	3.00	3.00	3.00
硫黄	1.85	1.85	1.85	1.85
加硫促進剤(CZ)	2.30	2.30	2.30	2.30
加硫促進剤(DPG)	0.65	0.65	0.65	0.65
エポキシ化合物1	1.20	3.00		
エポキシ化合物2			1.20	
エポキシ化合物3				1.20
エポキシ化合物4				
エポキシ基/カルボキシ基 (モル比)	4	10	12	5
伸び	105	100	101	103
耐摩耗性	125	143	135	138
ウェットグリップ性能	108	109	114	108

[0100]

[表3]

第1表(その3)	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
成分	配合[質量部]				
NR	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00
SBR	49.00	49.00	49.00	49.00	49.00
BR	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
変性ジエン系ゴム1	49.00	49.00	49.00		49.00
変性ジエン系ゴム2(比較)				49.00	
カーボンブラック	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
シリカ	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
ステアリン酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加工助剤	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
老化防止剤	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
ワックス	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
カップリング剤	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
オイル	16.17	16.17	16.17	16.17	16.17
亜鉛華	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
硫黄	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
加硫促進剤(CZ)	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
加硫促進剤(DPG)	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
エポキシ化合物1	6.00			1.20	
エポキシ化合物2		6.00			
エポキシ化合物3			6.00		
エポキシ化合物4					1.20
エポキシ基/カルボキシ基 (モル比)	19	60	25	—	5
伸び	95	88	83	98	96
耐摩耗性	110	92	94	102	104
ウェットグリップ性能	107	102	109	99	104

[0101] 第1表に示す各成分の詳細は以下のとおりである。

[表4]

第2表		
成分	製造元	化合物名／製品名
NR	NATURAL RUBBER	天然ゴム、TSR20
SBR	ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION	スチレンブタジエンゴム、E581、溶液重合SBR (St 37%, Vi 43%, 37.5phr油展)
BR	日本ゼオン	ブタジエンゴム、NIPOL BR 1220
変性ジエン系ゴム1	上記のとおり製造したもの	—
変性ジエン系ゴム2(比較)	上記のとおり製造したもの	—
カーボンブラック	東海カーボン株式会社	シート9M
シリカ	Rhodia Silica Korea, Co., Ltd.	ZEOSIL 165GR
ステアリン酸	日油	ステアリン酸YR
加工助剤	Rhein Chemie (Qingdao) Ltd.	アケブラスT ST
老化防止剤	Soltia Europe	SANTOFLEX 6PPD
ワックス	大内新興化学工業株式会社	サンノック
カップリング剤	エボニック・デグサ	Si69
オイル	昭和シェル石油	エキストラクト4号S
亜鉛華	正同化学	亜鉛華3号
硫黄	軽井沢精錬所	油処理硫黄
加硫促進剤(CZ)	大内新興化学工業	ノクセラー CZ-G
加硫促進剤(DPG)	住友化学	ソクシノール D-G
エポキシ化合物1	新日鐵化学株式会社	エポトードYD-128 (2官能、分子量:628) ビスフェノールA型エポキシ樹脂
エポキシ化合物2	住友化学工業(株)	ELM434 (4官能、分子量:402) ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂
エポキシ化合物3	DIC株式会社	Hp7200 (3官能、分子量:712) ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂
エポキシ化合物4	三光株式会社	OPP-G (1官能、分子量:226) グリシジルエーテル型エポキシ樹脂

[0102] 第1表に示す結果から明らかなように、所定の変性ジエン系ゴムを含有しない比較例2～4は、比較例1よりも少なくとも耐摩耗性に劣った。また比較例4は比較例1よりも伸びが低かった。

エポキシ化合物を含有しない比較例5は、比較例1よりもウェットグリップ性能に劣った。

エポキシ化合物の含有量が所定の範囲ではない比較例6～8は、比較例1よりも少なくとも伸びに劣った。比較例7、8は比較例1よりも耐摩耗性に劣った。

所定の変性ジエン系ゴムを含まず代わりにカルボキシ基を有さない変性ジエン系ゴムを含む比較例9は、比較例1と比較して、高い伸びを維持することができず、耐摩耗性についてさらなる向上が必要であり、ウェットグリップ性能が低下した。

所定のエポキシ化合物を含有せず代わりに1官能のエポキシ化合物を含有する比較例10は、比較例1と比較して、高い伸びを維持することができず、耐摩耗性についてさらなる向上が必要であった。

[0103] これに対して、実施例1～4は、ウェットグリップ性能に優れ、高い伸びを維持しつつ耐摩耗性に優れた。

また、実施例1、4、3を比較すると、エポキシ化合物が1分子中に有するエポキシ基の数が多い場合、ウェットグリップ性能に優れることが分かった。また、エポキシ化合物が1分子中に有するエポキシ基の数が3個である場合、耐摩耗性により優れることが分かった。

実施例1、2を比較すると、エポキシ化合物の含有量が多いほど、耐摩耗性、ウェットグリップ性能により優れることが分かった。

実施例1～4を比較すると、エポキシ基／カルボキシ基のモル比が大きくなるほど、ウェットグリップ性能に優れることが分かった。また、実施例2は、実施例1、3、4よりも耐摩耗性により優れるので、エポキシ基／カルボキシ基のモル比が6～11である場合、耐摩耗性により優れることが分かった。

[0104]

[表5]

第3表 成分	比較例1	実施例5	実施例6	実施例7
	配合[質量部]			
NR	16.00	16.00	16.00	16.00
SBR	98.00	49.00	49.00	49.00
BR	13.00	13.00	13.00	13.00
変性ジエン系ゴム1		49.00	49.00	49.00
カーボンブラック	20.00	20.00	20.00	20.00
シリカ	60.00	60.00	60.00	60.00
ステアリン酸	2.00	2.00	2.00	2.00
加工助剤	2.00	2.00	2.00	2.00
老化防止剤	3.00	3.00	3.00	3.00
ワックス	1.00	1.00	1.00	1.00
カップリング剤	4.80	4.80	4.80	4.80
オイル	16.17	16.17	16.17	16.17
亜鉛華	3.00	3.00	3.00	3.00
硫黄	1.85	1.85	1.85	1.85
加硫促進剤(CZ)	2.30	2.30	2.30	2.30
加硫促進剤(DPG)	0.65	0.65	0.65	0.65
エポキシ化合物2		1.27	1.27	1.90
硬化剤1			0.70	1.40
エポキシ基/カルボキシ基(モル比)		10	10	15
エポキシ基/(変性ジエン系ゴムのカルボキシ基+硬化剤の基)(モル比)			1.9	1.3
伸び	100	104	104	106
耐摩耗性	100	110	122	138
耐セット性	100	93	109	108
ウェットグリップ性能	100	107	112	116

[0105] 第3表で使用された各成分の詳細は、硬化剤1以外は第2表と同じである。
。硬化剤1の詳細は以下のとおりである。

硬化剤1：4，4'-ジアミノジフェニルスルホン（4，4'-DDS）
、和歌山精化工業株式会社製

[0106] 第3表に示す結果から明らかなように、実施例5は、ウェットグリップ性能に優れ、高い伸びを維持しつつ耐摩耗性に優れたが、耐セット性が比較例1よりも低くなった。

[0107] これに対して、更に硬化剤を含有する実施例 6、7 は、実施例 5 よりも、ウェットグリップ性能により優れ、高い伸びを維持しつつ耐摩耗性により優れ、耐セット性が比較例 1 よりも優れた。

符号の説明

- [0108]
- 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] カルボキシ基を有する変性ジエン系ゴムを10～90質量%含むポリマーと、
- 1分子中に複数のエポキシ基を有するエポキシ化合物とを含有し、前記エポキシ化合物の含有量が前記ポリマー100質量部に対して0.1～5質量部である、ゴム組成物。
- [請求項2] 前記変性ジエン系ゴムの骨格が、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム及びニトリルブタジエンゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記変性ジエン系ゴムが、原料としてのジエン系ゴムとカルボキシ基及びニトロ基を有するニロン化合物とを反応させることによって製造される、請求項1又は2に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 前記原料としてのジエン系ゴムが有する全二重結合に対する、前記ニロン化合物が有する前記カルボキシ基への変性率が、0.02～4モル%である、請求項3に記載のゴム組成物。
- [請求項5] 前記ニロン化合物が、
- N-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル)ニロン、
- N-フェニル- α -(3-カルボキシフェニル)ニロン、
- N-フェニル- α -(2-カルボキシフェニル)ニロン、
- N-(4-カルボキシフェニル)- α -フェニルニロン、
- N-(3-カルボキシフェニル)- α -フェニルニロン及び
- N-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニロンからなる群から選ばれる少なくとも1種のカルボキシ基含有ニロン化合物である、請求項3又は4に記載のゴム組成物。
- [請求項6] 前記エポキシ化合物の分子量が3,000以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項7] 更に、硬化剤を含有し、前記硬化剤がアミン系化合物であり、前記アミン系化合物は、1分子中に、 $-NH_2$ と、 $-NH_2$ 、 $-NH$

ー及び炭素窒素二重結合からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する、請求項1～6のいずれか1項に記載のゴム組成物。

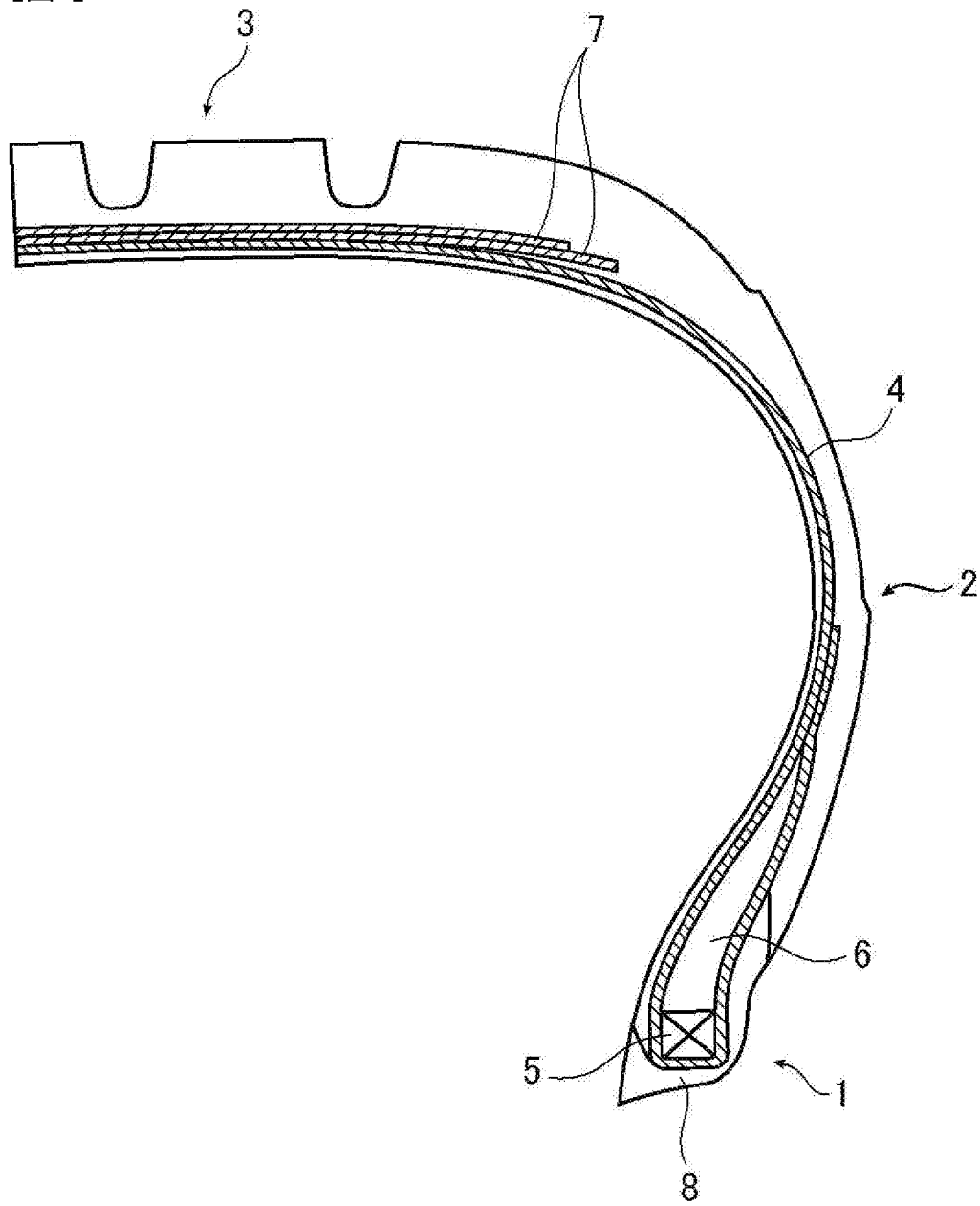
[請求項8] 前記硬化剤の含有量が、前記ポリマー100質量部に対して、0.05～3.00質量部である、請求項7に記載のゴム組成物。

[請求項9] 前記ポリマーが更にジエン系ゴムを含む、請求項1～8のいずれか1項に記載のゴム組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載のゴム組成物を使用する空気入りタイヤ。

[請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載のゴム組成物を使用するコンベアベルト。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, B65G15/32(2006.01)i, B65H5/02(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L13/00(2006.01)i, C08L63/00(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, B65G15/32, B65H5/02, C08C19/22, C08G59/40

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 (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 48-016996 A (Shell International Research Maatschappij N.V.), 03 March 1973 (03.03.1973), claims; page 3, lower right column, line 6 to page 4, upper right column, line 8; examples & US 3792031 A claims; 4th paragraph, line 66 to 5th paragraph, line 62; examples & GB 1343554 A & DE 2230351 A & FR 2143182 A	1-11
A	WO 98/044039 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 October 1998 (08.10.1998), claims; page 19, line 19 to page 20, line 5; example 26 (Family: none)	1-11

☒ 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
04 March 2016 (04.03.16)

Date of mailing of the international search report
22 March 2016 (22.03.16)

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/JP2016/051260

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 2014-101400 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims & US 2015/0322190 A1 claims & WO 2014/077364 A1 & EP 2921506 A1 & CN 104781284 A	1-11
A	JP 07-118445 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 09 May 1995 (09.05.1995), claims (Family: none)	1-11
A	JP 2012-149222 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 August 2012 (09.08.2012), claims; paragraph [0044]; example 5 & US 2013/0280459 A1 claims; paragraph [0057]; example 5 & WO 2012/090941 A1 & EP 2660285 A1 & CN 103380173 A	1-11

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, B65G15/32(2006.01)i, B65H5/02(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L13/00(2006.01)i, C08L63/00(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, B60C1/00, B65G15/32, B65H5/02, C08C19/22, C08G59/40

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 (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 48-016996 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・エヌ・ウイ) 1973.03.03, [特許請求の範囲]、[第3頁右下欄第6行-第4頁右上欄第8行]、[実施例] & US 3792031 A, [特許請求の範囲]、[第4段第6行-第5段第6行]、[実施例] & GB 1343554 A & DE 2230351 A & FR 2143182 A	1-11
A	WO 98/044039 A1 (日本ゼオン株式会社) 1998.10.08, [特許請求の範囲]、[第19頁第19行-第20頁第5行]、[実施例26] (ファミリーなし)	1-11

❏ 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

04.03.2016

国際調査報告の発送日

22.03.2016

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)

井津 健太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

6191

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 2014-101400 A (横浜ゴム株式会社) 2014. 06. 05, [特許請求の範囲] & US 2015/0322190 A1, [特許請求の範囲] & WO 2014/077364 A1 & EP 2921506 A1 & CN 104781284 A	1-11
A	JP 07-118445 A (住友ゴム工業株式会社) 1995. 05. 09, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2012-149222 A (日本ゼオン株式会社) 2012. 08. 09, [特許請求の範囲]、[0044]、[実施例5] & US 2013/0280459 A1, [特許請求の範囲]、[0057]、[実施例5] & WO 2012/090941 A1 & EP 2660285 A1 & CN 103380173 A	1-11