

(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8月6日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/114997 A1

- (51) 国際特許分類:
C08C 19/22 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083980
- (22) 国際出願日: 2014年12月22日(22.12.2014)
- (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 2014-016763 2014年1月31日(31.01.2014) JP
特願 2014-016820 2014年1月31日(31.01.2014) 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1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 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). 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). 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).

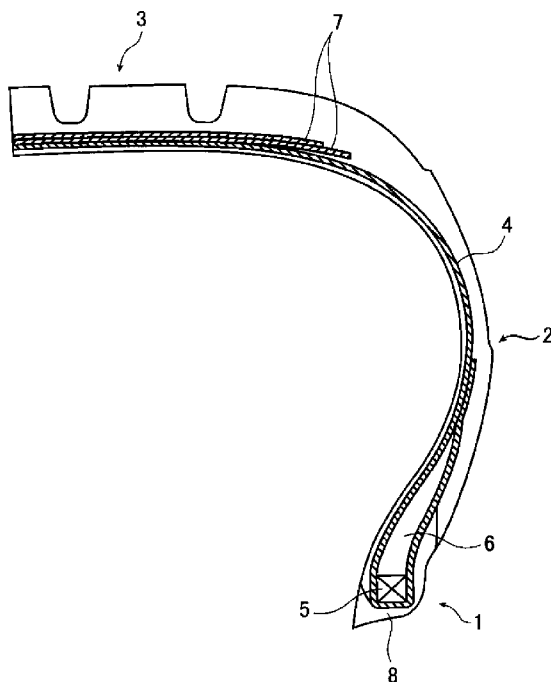
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,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

(54) 発明の名称: 変性ポリマーおよびゴム組成物並びに空気入りタイヤ

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a modified polymer which provides a rubber composition that is greatly reduced in heat generation due to the modification; a rubber composition which contains this modified polymer; and a pneumatic tire which uses this rubber composition. A modified polymer according to the present invention can be obtained by modifying (A) a styrene-conjugated diene copolymer with (B) a nitron compound. The content of styrene units in the styrene-conjugated diene copolymer (A) is 10% by mass or more; and the ratio of vinyl bonds in all the double bonds contained in the styrene-conjugated diene copolymer (A) is 5 mol% or more.

(57) 要約: 本発明は、ゴム組成物としたときの発熱性が変性により大幅に低減された変性ポリマー、および、その変性ポリマーを含有するゴム組成物、並びに、そのゴム組成物を使用した空気入りタイヤの提供を目的とし、本発明の変性ポリマーは、スチレン-共役ジエン共重合体(A)を、ニトロン化合物(B)によって変性することで得られる変性ポリマーであって、上記スチレン-共役ジエン共重合体(A)中のスチレン単位の含有量が、10質量%以上であり、上記スチレン-共役ジエン共重合体(A)に含まれる全ての二重結合のうちビニル結合が占める割合が、5mol%以上である、変性ポリマーである。



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：

変性ポリマーおよびゴム組成物並びに空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、変性ポリマー、および、その変性ポリマーを含有するゴム組成物、並びに、そのゴム組成物を使用した空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来、タイヤ等に用いられるゴム組成物に含まれるポリマーとして、ニトロン基を有する化合物（ニトロン化合物）で変性された変性ポリマーが知られている。

例えば、特許文献１の請求項１には、「変性ブタジエンゴムを５～１００重量％含むジエン系ゴム１００重量部にシリカを１０～１２０重量部配合したゴム組成物であって、前記変性ブタジエンゴムが、シス含量が９０％以上のブタジエンゴムを、窒素含有複素環を分子中に有するニトロン化合物で変性したものであることを特徴とするゴム組成物。」が開示されている。特許文献１には、ニトロン化合物により変性することで発熱性が低減することが示されている。

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、環境問題などの観点から、車両走行時の燃費性能のさらなる向上が求められ、それに伴い、変性によるさらなる発熱性の低減が要求されている。

このようななか、本発明者らが特許文献１をもとにニトロン化合物により変性したポリマーを使用してゴム組成物を調製したところ、変性による発熱

性の低減が小さい場合があり、必ずしも昨今要求されるレベルを満たすものではないことが明らかとなった。

[0005] そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、ゴム組成物としたときの発熱性が変性により大幅に低減された変性ポリマー、および、その変性ポリマーを含有するゴム組成物、並びに、その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。

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、ニトロ化合物で変性するポリマーとして特定の構造を有するスチレンー共役ジエン共重合体を使用することで、ゴム組成物としたときの発熱性が変性により大幅に低減することを見出し、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) スチレンー共役ジエン共重合体 (A) を、ニトロ化合物 (B) によって変性することで得られる変性ポリマーであって、

上記スチレンー共役ジエン共重合体 (A) 中のスチレン単位の含有量が、10質量%以上であり、

上記スチレンー共役ジエン共重合体 (A) に含まれる全ての二重結合のうちビニル結合が占める割合が、5mol%以上である、変性ポリマー。

(2) 上記ニトロ化合物 (B) が、カルボキシ基を有する、上記 (1) に記載の変性ポリマー。

(3) 上記ニトロ化合物 (B) 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 -フェニルニトロまたはN-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロである、上記 (1) または (2) に記載の変性ポリマー。

(4) 上記スチレンー共役ジエン共重合体 (A) が、スチレンブタジエンゴムである、上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の変性ポリマー。

(5) 上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の変性ポリマーを含有するゴム組成物。

(6) 更に、上記変性ポリマー以外のジエン系ゴムを含有する、上記 (5) に記載のゴム組成物。

(7) 上記変性ポリマー以外のジエン系ゴムが、ブタジエンゴム、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体及び天然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 (6) に記載のゴム組成物。

(8) 上記変性ポリマーと上記ブタジエンゴムの質量比 (変性ポリマー / ブタジエンゴム) が、 $95/5 \sim 68/32$ である、上記 (7) に記載のゴム組成物。

(9) 上記変性ポリマーと上記芳香族ビニルー共役ジエン共重合体の質量比 [(変性ポリマー) / (芳香族ビニルー共役ジエン共重合体)] が、 $(10 \text{ 以上}) / (90 \text{ 以下})$ である、上記 (7) 又は (8) に記載のゴム組成物。

(10) 上記ブタジエンゴムと上記天然ゴムの質量比 (ブタジエンゴム / 天然ゴム) が、 $20/80 \sim 70/30$ である、上記 (7) ~ (9) のいずれかに記載のゴム組成物。

(11) 上記変性ポリマーの含有量が、上記変性ポリマーと上記変性ポリマー以外のジエン系ゴムとの合計 100 質量部に対して、10 質量部以上である、上記 (6) ~ (10) のいずれかに記載のゴム組成物。

(12) 更にシリカを含有する、上記 (5) ~ (11) のいずれかに記載のゴム組成物。

(13) 上記シリカの含有量が、上記変性ポリマーと上記変性ポリマー以外のジエン系ゴムとの合計 100 質量部に対して、8 ~ 130 質量部である、上記 (12) に記載のゴム組成物。

(14) 上記 (5) ~ (13) のいずれかに記載のゴム組成物を使用した

空気入りタイヤ。

[0008] また、本発明者らは、上記のニトロ化合物（B）（ニトロ基を有する変性剤）で変性されたスチレンブタジエンゴムとブタジエンゴムとシリカとを含有する、以下の〔1〕～〔10〕のゴム組成物、〔11〕の空気入りタイヤが、破断伸びが高く、低発熱性に優れることを見出した。

[0009] 〔1〕 スチレンブタジエンゴムが有する二重結合に対してニトロ化合物（B）（ニトロ基を有する変性剤）を反応させて製造される変性ポリマー、及びブタジエンゴムを含むジエン系ゴムと、

シリカとを含有し、

前記変性ポリマーと前記ブタジエンゴムの質量比（変性ポリマー／ブタジエンゴム）が、95／5～68／32である、ゴム組成物。

〔2〕 前記変性剤が、更にカルボキシ基を有する、上記〔1〕に記載のゴム組成物。

〔3〕 前記変性剤が、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より選択される少なくとも1種の化合物である、上記〔1〕又は〔2〕に記載のゴム組成物。

〔4〕 前記変性剤の量が、前記スチレンブタジエンゴムが有する二重結合の0.01～2.0モル％である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のゴム組成物。

〔5〕 前記変性ポリマーに導入された変性剤の量が、前記ジエン系ゴム100質量部中の0.1質量部以上10質量部以下である、上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のゴム組成物。

〔6〕 前記スチレンブタジエンゴムが有するスチレン量が前記スチレンブタジエンゴム中の10質量％（重量％）以上である、上記〔1〕～〔5〕

のいずれかに記載のゴム組成物。

[7] 前記ジエン系ゴムが更に芳香族ビニル共役ジエン共重合体（前記変性ポリマーを除く。）を含み、前記変性ポリマーと前記芳香族ビニル共役ジエン共重合体の質量比〔（変性ポリマー）／（芳香族ビニル共役ジエン共重合体）〕が、（10以上）／（90以下）である、上記[1]～[6]のいずれかに記載のゴム組成物。

[8] 前記ジエン系ゴムが更に天然ゴムを含み、前記ブタジエンゴムと前記天然ゴムの質量比（ブタジエンゴム／天然ゴム）が、20／80～70／30である、上記[1]～[7]のいずれかに記載のゴム組成物。

[9] 前記変性ポリマーの量が、前記ジエン系ゴム100質量部中、10質量部以上である、上記[1]～[8]のいずれかに記載のゴム組成物。

[10] 前記シリカの量が、前記ジエン系ゴム100質量部に対して、8～130質量部である、上記[1]～[9]のいずれかに記載のゴム組成物。

[11] 上記[1]～[10]のいずれかに記載のゴム組成物を使用した空気入りタイヤ。

発明の効果

[0010] 以下に示すように、本発明によれば、ゴム組成物としたときの発熱性が変性により大幅に低減された変性ポリマー、および、その変性ポリマーを含有するゴム組成物、並びに、その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

[0011] [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

[0012] 以下に、本発明の変性ポリマー、および、その変性ポリマーを含有するゴム組成物、並びに、そのゴム組成物を使用した空気入り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。

[0013] [変性ポリマー]

本発明の変性ポリマーは、スチレンー共役ジエン共重合体（A）を、ニトロ化合物（B）によって変性することで得られる変性ポリマーである。ここで、上記スチレンー共役ジエン共重合体（A）中のスチレン単位の含有量は、10質量%以上であり、上記スチレンー共役ジエン共重合体（A）に含まれる全ての二重結合のうちビニル結合が占める割合は、5mol%以上である。

本発明の変性ポリマーはこのような構成をとるため、ゴム組成物としたときの発熱性が変性により大幅に低減されたものになると考えられる。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。

[0014] 上述のとおり、本発明の変性ポリマーでは、ニトロ化合物（B）で変性するポリマーとして特定の構造を有するスチレンー共役ジエン共重合体を使用する。具体的には、スチレン単位の含有量が10質量%以上であり、また、全ての二重結合のうちビニル結合が占める割合が5mol%以上であるスチレンー共役ジエン共重合体を使用する。ここで、ビニル結合に由来する二重結合は立体障害が少ないためにニトロ化合物（B）で変性されやすい。また、スチレン単位はニトロ化合物（B）との相溶性向上に寄与する。そのため、本発明の変性ポリマーは、スチレンー共役ジエン共重合体（A）が極めて均質にニトロ化合物（B）で変性された構造を有するものと考えられる。結果として、変性による発熱性の低減効果が効率良く発揮され、ゴム組成物としたときの発熱性が変性により大幅に低減されたものになると考えられる。

このことは後述する比較例が示すように、特定の構造を有さないスチレンー共役ジエン共重合体を使用した場合（比較例1および2）には、変性による発熱性の低減が小さいことから推測される。

[0015] 本発明の変性ポリマーが、スチレンブタジエンゴムをニトロ化合物（B

）で変性した変性ポリマー（スチレンブタジエンゴムが有する二重結合に対してニトロ基を有する変性剤を反応させて製造される変性ポリマー）である場合、このような変性ポリマーとブタジエンゴムとシリカとを含有するゴム組成物は、破断伸びが高く、低発熱性に優れるゴム組成物となると考えられる。

共役ジエン系ゴム（例えば、スチレンブタジエンゴム及びブタジエンゴムの配合系）にニトロ化合物（変性剤）を導入する場合、変性後の共役ジエン系ゴム（変性された、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム）はフィラー（例えばシリカ）との相互作用が増すことによって、これを含有するコンパウンドの低発熱化が優れると考えられる。

また、ブタジエンゴムは通常フィラーの取り込みが悪いが、このようなブタジエンゴムがニトロ化合物で変性される場合、ブタジエンゴムにおいてフィラーとの疑似架橋点が増加することによって、破断伸びが低下する傾向が見られることを本願発明者らは見出した。

このため、フィラーの取り込みがブタジエンゴムよりも比較的多いスチレンブタジエンゴムをニトロ化合物（B）（変性剤）で変性してスチレンブタジエンゴムにおいてフィラーとの疑似架橋点を増加させ、これとブタジエンゴムの併用することによって、ブタジエンゴムにおけるフィラーとの疑似架橋点の増加を抑制して破断伸びの低下を抑制し、優れた低発熱性との両立を図ることができると考えられる。

[0016] 以下、スチレンー共役ジエン共重合体（A）、および、ニトロ化合物（B）、並びに、本発明の変性ポリマーの製造方法について詳述する。

[0017] <スチレンー共役ジエン共重合体（A）>

本発明の変性ポリマーに使用されるスチレンー共役ジエン共重合体（A）は、スチレンー共役ジエン共重合体（A）中のスチレン単位の含有量が10質量%以上であり、スチレンー共役ジエン共重合体（A）に含まれる全ての二重結合のうちビニル結合が占める割合が5mol%以上である、スチレンー共役ジエン共重合体であれば特に制限されない。

[0018] スチレンー共役ジエン共重合体（A）を製造する際に使用される共役ジエンは特に制限されず、その具体例としては、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、1，3－ペンタジエンなどが挙げられる。なかでも、1，3－ブタジエンが好ましい。すなわち、スチレンー共役ジエン共重合体（A）は、スチレンブタジエンゴム（SBR）であることが好ましい。

[0019] 上述のとおり、スチレンー共役ジエン共重合体（A）中のスチレン単位の含有量（以下、スチレン単位含有量又はスチレン量とも言う）は10質量%以上である。なかでも、変性によるウェットグリップ性能の向上が大きくなる理由から、26質量%以上であることが好ましい。上限は特に制限されないが、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。

[0020] スチレンー共役ジエン共重合体（A）中のスチレン単位の含有量（スチレン量）は、スチレンー共役ジエン共重合体（A）を構成する全構成単位中において、スチレン単位が占める割合（質量%）をいう。

本発明において、スチレンー共役ジエン共重合体（A）のミクロ構造は、JIS K 6239：2007（原料ゴム－溶液重合SBRのミクロ構造の求め方（定量））に準じて測定することができる。

[0021] 上述のとおり、スチレンー共役ジエン共重合体（A）に含まれる全ての二重結合のうちビニル結合が占める割合（以下、ビニル結合量又はビニル量とも言う）は5mol%以上である。なかでも、10mol%以上であることが好ましく、20mol%以上であることがより好ましく、35mol%以上であることがさらに好ましく、変性による発熱性の低減がより大きくなる理由から、50mol%以上であることが特に好ましい。上限は特に制限されず、100mol%以下であり、80mol%以下であることが好ましい。

ここで、「スチレンー共役ジエン共重合体（A）に含まれる全ての二重結

合のうちビニル結合が占める割合」とは、スチレンー共役ジエン共重合体（A）に含まれる共役ジエンに由来する全ての二重結合のうちビニル結合が占める割合（m o l %）を表す。より具体的には、共役ジエンの結合様式であるシスー1，4ー結合、トランスー1，4ー結合および1，2ービニル結合のうち1，2ービニル結合が占める割合（m o l %）を表す。

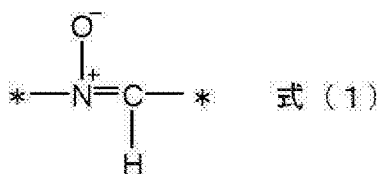
[0022] スチレンー共役ジエン共重合体（A）に含まれる全ての二重結合のうち1，4ー結合が占める割合は特に制限されない。95 m o l %以下とすることができ、破断伸びが高くなり、低発熱性により優れ、強度特性に優れるという観点から、二重結合全量中の20～90モル%が好ましく、20～80モル%がより好ましく、25～65モル%であるのが更に好ましく、25～50モル%が特に好ましい。

[0023] 上記スチレンー共役ジエン共重合体（A）の重量平均分子量は、取扱い性の観点から、100，000～1，500，000であることが好ましく、100，000～1，400，000であることがより好ましく、300，000～1，300，000であることが更に好ましい。スチレンー共役ジエン共重合体（A）の重量平均分子量（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するものとする。

[0024] <ニトロ化合物（B）>

本発明の変性ポリマーに使用されるニトロ化合物（B）は、下記式（1）で表されるニトロ基を有する化合物であれば特に制限されない。

[0025] [化1]

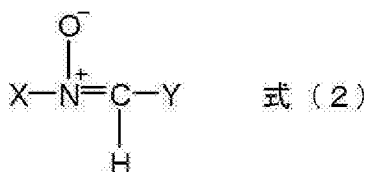


[0026] 上記式（1）中、*は結合位置を表す。

ニトロ化合物（B）が1分子当たり有するニトロ基の数は1～3個であるのが好ましい。

[0027] 上記ニトロ化合物（B）は、下記式（2）で表される化合物であることが好ましい。

[0028] [化2]



[0029] 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。

[0030] 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る。

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。

[0031] 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る。

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。

[0032] 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る。

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。

[0033] 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る。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る。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。

[0034] 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。

[0035] XまたはYで表される基が有してもよい置換基としては、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、カルボキシ基、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。なかでも、カルボキシ基が好ましい。置換基は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または、芳香族複素環基に直接又は有機基を介して結合することができる。有機基は特に制限されない。

なお、このような置換基を有する芳香族炭化水素基としては、例えば、トリル基、キシリル基などの、アルキル基を有するアリール基；カルボキシフェニル基のような、カルボキシ基を有するアリール基；メチルベンジル基、エチルベンジル基、メチルフェネチル基などの、置換基を有するアラルキル基等が挙げられる。

[0036] 上記式（2）で表される化合物は、下記式（3）で表される化合物であることが好ましい。

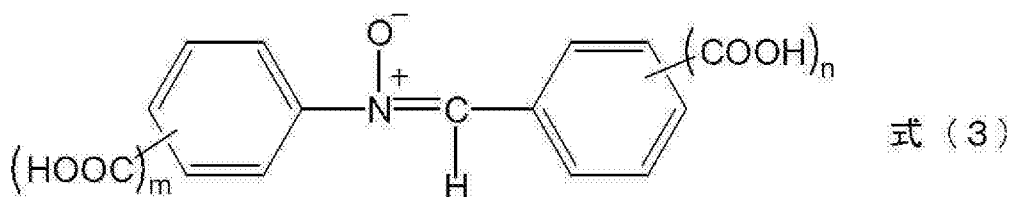
[0037] ニトロ化合物（B）は、更に置換基としてカルボキシ基を有する化合物

であるのが好ましい。

ニトロ化合物（B）が1分子当たり有するカルボキシ基の数は1個以上であるのが好ましく、10個以下とすることができ、1～4個であるのがより好ましく、1～2個であるのがさらに好ましい。

更にカルボキシ基を有するニトロ化合物は、スチレンー共重合体共重合ゴム（例えば、スチレンブタジエンゴム）との相溶性、反応性に優れ、破断伸びが高く、低発熱性により優れるという観点から、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。

[0038] [化3]



[0039] 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（B）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。

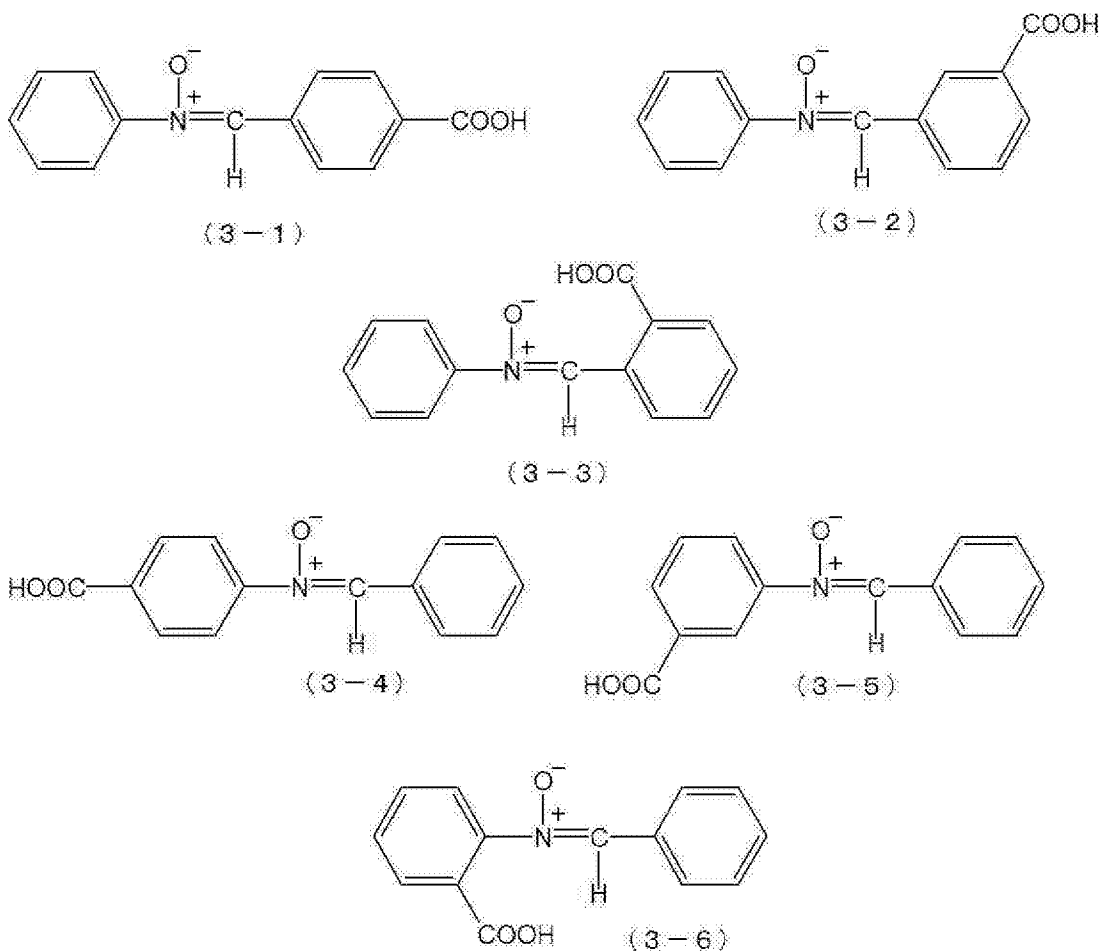
nが示す整数としては、ニトロ化合物（B）を合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、0～2の整数が好ましく、0～1の整数がより好ましい。

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。

[0040] このような式（3）で表されるカルボキシニトロとしては特に制限されないが、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 -フェニルニトロソ、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 -フェニルニトロソからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物であることが好ましい。

[0041] [化4]



[0042] ニトロソ化合物 (B) 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 ($-NHOH/-CHO$) 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、ニトロソ基を有するニトロソを製造することができる。ニトロソ化合物 (B) が更にカルボキシ基等を有する場合、ヒドロキシアミノ基を有する化合物と、

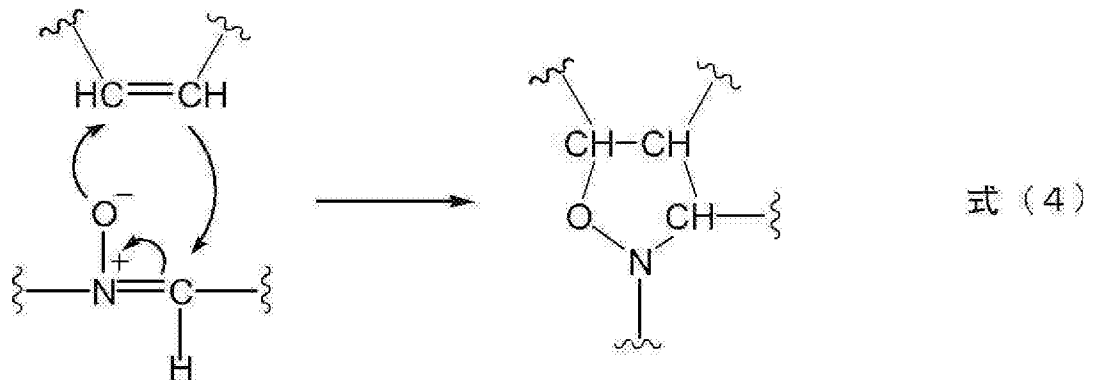
アルデヒド基を有する化合物とのいずれか一方又は両方がカルボキシ基等を有すればよい。

[0043] <変性ポリマーの製造方法>

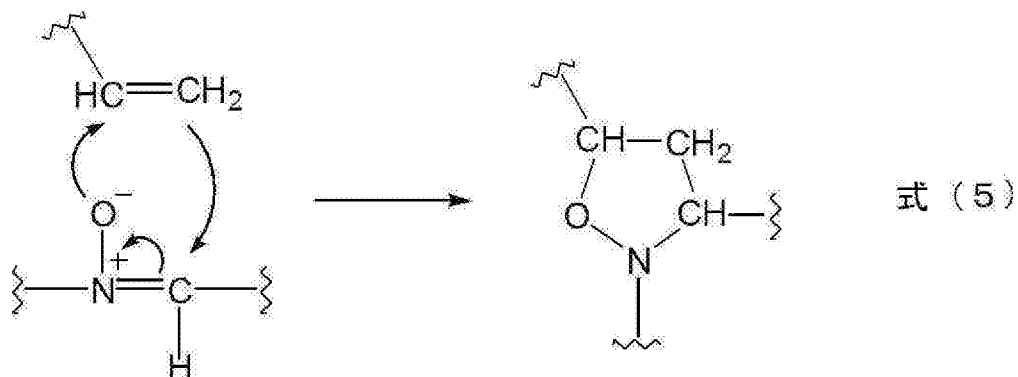
本発明の変性ポリマーの製造方法としては特に制限されないが、上述したスチレンー共役ジエン共重合体（A）とニトロ化合物（B）とを、例えば 100～200℃で 1～30 分間混合する方法が挙げられる。

このとき、下記式（4）または下記式（5）に示すように、上記スチレンー共役ジエン共重合体（A）が有する共役ジエンに由来する二重結合とニトロ化合物（B）が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）は 1，4－結合とニトロ化合物との反応を表し、下記式（5）は 1，2－ビニル結合とニトロ化合物との反応を表す。

[0044] [化5]



[0045] [化6]



[0046] 上記スチレンー共役ジエン共重合体（A）に反応させるニトロ化合物（B）の量は、上記スチレンー共役ジエン共重合体（A）100質量部に対し

て、0.1～10質量部が好ましく0.3～5質量部がより好ましい。

[0047] また、変性ポリマーを製造する際に使用されるニトロ化合物（B）の量は、破断伸びが高くなり、低発熱性により優れ、取り扱い性に優れるという観点から、上記スチレンー共役ジエン共重合体（A）（例えば、スチレンブタジエンゴム）が有する二重結合の0.01～2.0モル%とすることができ、0.02～1.5モル%であるのが好ましい。

[0048] 本発明の変性ポリマーの変性率は特に制限されないが、0.10mol%以上であることが好ましく、変性による発熱性の低減がより大きくなる理由から、0.20mol%以上であることがより好ましい。変性率の上限は特に制限されないが、3.0mol%以下であることが好ましく、2.0mol%以下であることがより好ましい。

ここで、変性率とは、上記スチレンー共役ジエン共重合体（A）が有する共役ジエンに由来する全ての二重結合のうち、ニトロ化合物（B）によって変性された割合（mol%）を表し、より具体的には、ニトロ化合物（B）による変性によって上記式（4）または上記式（5）の構造が形成された割合（mol%）を表す。変性率は、例えば、上記スチレンー共役ジエン共重合体（A）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。

[0049] [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、本発明の変性ポリマーを含有するゴム組成物である。

[0050] 本発明の変性ポリマーについては上述のとおりである。変性ポリマー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。

本発明の組成物が変性ポリマー以外のジエン系ゴム（以下変性ポリマー以外のジエン系ゴムを単にジエン系ゴムということがある。）を含有する場合、変性ポリマー以外のジエン系ゴムと本発明の変性ポリマーとの合計に対する変性ポリマーの含有量は特に制限されないが、10～100質量%であることが好ましく、100質量%未満とすることができ、10～60質量%であ

ることがより好ましい。なお、上記変性ポリマーの上記含有量が100質量％である場合、本発明の組成物は変性ポリマー以外のジエン系ゴム（以下変性ポリマー以外のジエン系ゴムを単にジエン系ゴムということがある。）を含有しない。

[0051] 本発明の組成物は、その効果や目的を損なわない範囲で本発明の変性ポリマー以外の成分を更に含有してもよい。そのような成分としては、本発明の変性ポリマー以外のジエン系ゴム；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、オイル、液状ポリマー、ワックス、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。

[0052] <ジエン系ゴム>

本発明の組成物は、上述した変性ポリマー以外のジエン系ゴムをさらに含有するのが好ましい。

上記ジエン系ゴムは特に限定されず、その具体例としては、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴム、アクリロニトリルー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。上記ジエン系ゴム（A）は、1種のジエン系ゴムを単独で用いても、2種以上のジエン系ゴムを併用してもよい。

[0053] 変性ポリマー以外のジエン系ゴムは、ブタジエンゴム、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体及び天然ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

本発明のゴム組成物は、変性ポリマー及びブタジエンゴムを含有するのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

また、本発明のゴム組成物は、変性ポリマー、ブタジエンゴム、並びに、

芳香族ビニルー共役ジエン共重合体及び／又は天然ゴムを含有するのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0054] (ブタジエンゴム)

ブタジエンゴムについて以下に説明する。本発明のゴム組成物が変性ポリマー以外のジエン系ゴムとしてさらに含有することができるブタジエンゴム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。

ブタジエンゴムの重量平均分子量は、取扱い性の観点から、100,000～1,000,000であることが好ましく、300,000～800,000であることがより好ましい。ブタジエン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)により標準ポリスチレン換算により測定するものとする。

ブタジエンゴムはその製造について特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。ブタジエン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。

なお、ブタジエンゴムは上記のニトロ化合物(B)によって変性されていないものであるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0055] 本発明において、変性ポリマーとブタジエンゴムの質量比(変性ポリマー／ブタジエンゴム)は、破断伸びが高くなり、低発熱性により優れ、取り扱い性に優れるという観点から、95／5～68／32であるのが好ましく、90／10～70／30がより好ましい。

[0056] (天然ゴム)

天然ゴムについて以下に説明する。本発明のゴム組成物が変性ポリマー以外のジエン系ゴムとしてさらに含有することができる天然ゴム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。

ブタジエンゴムと天然ゴムの質量比(ブタジエンゴム／天然ゴム)は、破断伸びが高くなり、低発熱性により優れ、取り扱い性に優れるという観点から、20／80～70／30が好ましく、20／80～60／40がより好ましい。

[0057] (芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴム)

芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴムについて以下に説明する。本発明のゴム組成物が変性ポリマー以外のジエン系ゴムとしてさらに含有することができる特に制限されない。

本発明において、上記ジエン系ゴムとしては、得られるタイヤの耐摩耗性の観点から、芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴムを用いることが好ましく、芳香族ビニル共役ジエン共重合体とともにブタジエンゴム（BR）を併用することがより好ましい。

また、上記芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴムとしては、例えば、スチレンブタジエン共重合体ゴム（スチレンブタジエンゴム、SBR）、スチレンイソプレン共重合体ゴムなどが挙げられる。なかでも、得られるタイヤの耐摩耗性に優れ、破断伸びが高くなり、低発熱性により優れる観点から、スチレンブタジエン共重合体ゴム（SBR）であることが好ましい。スチレンブタジエンゴムは、例えば、上記変性ポリマーを製造する際に使用されるスチレンブタジエンゴムと同様のものであってもよい。

[0058] 上記芳香族ビニル共役ジエン共重合体中の芳香族ビニル単位含有量は、得られるタイヤの耐摩耗性と靱性のバランスの観点から、20～80質量%であることが好ましく、26～70質量%であることがより好ましい。

また、上記芳香族ビニル共役ジエン共重合体に含まれる全ての二重結合のうちビニル結合が占める割合は、20～80mol%であることが好ましく、25～65mol%であることがより好ましい。ここで、ビニル結合の割合とは、芳香族ビニル共役ジエン共重合体に含まれる共役ジエンに由来する全ての二重結合のうちビニル結合が占める割合（mol%）を表し、より具体的には、共役ジエンの結合様式であるシス-1,4-結合、トランス-1,4-結合および1,2-ビニル結合のうち1,2-ビニル結合が占める割合を表す。

[0059] 上記芳香族ビニル共役ジエン共重合体の重量平均分子量は、加工性と得られるタイヤの靱性とのバランスの観点から、100,000～1,500

， 000であることが好ましく、100，000～1，400，000であることがより好ましく、600，000～1，300，000であることがさらに好ましい。重量平均分子量の測定方法は上述したスチレンー共役ジエン共重合体（A）と同じである。

[0060] 上記芳香族ビニルー共役ジエン共重合体は、その製造方法について特に限定されず、従来公知の方法で製造することができる。

また、上記芳香族ビニルー共役ジエン共重合体を製造する際に使用される単量体としての、芳香族ビニルおよび共役ジエンは特に限定されない。

共役ジエン単量体の具体例は、上述したスチレンー共役ジエン共重合体（A）と同じである。

また、芳香族ビニル単量体としては、例えば、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、 α -メチルスチレン、2，4-ジメチルスチレン、2，4-ジイソプロピルスチレン、4-*tert*-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、*tert*-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、（4-ビニルベンジル）ジメチルアミノエチルエーテル、N，N-ジメチルアミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。

[0061] 本発明において、上記芳香族ビニルー共役ジエン共重合体を用いる場合の含有量は特に制限されないが、得られるタイヤの耐摩耗性の観点から、ジエン系ゴムと上述した変性ポリマーとの合計に対して、0～90質量%であることが好ましく、40～90質量%であることがより好ましい。

また、上記芳香族ビニルー共役ジエン共重合体とともに上記ブタジエンゴム（BR）を併用する場合、上記ブタジエンゴム（BR）の含有量は特に制限されないが、ジエン系ゴムと上述した変性ポリマーとの合計に対して、10～50質量%であることが好ましく、20～40質量%であることがより好ましい。

[0062] 本発明において、変性ポリマーと芳香族ビニルー共役ジエン共重合体の質量比（変性ポリマー／芳香族ビニルー共役ジエン共重合体）は、破断伸びが

高くなり、低発熱性により優れ、取り扱い性に優れるという観点から、100/0~10/90が好ましく、100/0~40/60より好ましい。

また、変性ポリマーと芳香族ビニル共役ジエン共重合体の質量比（変性ポリマー／芳香族ビニル共役ジエン共重合体）は、上記と同様の理由から、（10以上）／（90以下）が好ましく（この場合上記質量比は（10／90）以上となる。）、（40以上）／（60以下）がより好ましい（この場合上記質量比は（40／60）以上となる）。当該質量比の上限は100未満とすることができる。

[0063] 本発明のゴム組成物が変性ポリマーと、ブタジエンゴム、天然ゴム及び芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種とを含有する場合、変性ポリマーの量は、破断伸びが高くなり、低発熱性により優れ、取り扱い性に優れるという観点から、変性ポリマーと変性ポリマー以外のジエン系ゴムとの合計100質量部に対して、10質量部以上が好ましく、30~80質量部であるのがより好ましく、50~80質量部であるのが更に好ましい。

[0064] また、本発明のゴム組成物が、変性ポリマー、ブタジエンゴム、並びに、天然ゴム及び／又は芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴムを含む場合、変性ポリマーの量は、破断伸びが高くなり、低発熱性により優れ、取り扱い性に優れるという観点から、変性ポリマーと変性ポリマー以外のジエン系ゴムとの合計100質量部に対して、10質量部以上が好ましく、30~80質量部であるのがより好ましく、50~80質量部であるのが更に好ましい。

[0065] 変性ポリマーに導入されたニトロ化合物（B）の量は、破断伸びが高くなり、低発熱性により優れ、取り扱い性に優れるという観点から、変性ポリマーと変性ポリマー以外のジエン系ゴムとの合計100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下が好ましく、0.1~5.0質量部であるのがより好ましい。

変性ポリマー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。

[0066] <シリカ>

本発明の組成物はシリカを更に含有するのが好ましい。

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。

シリカの具体例としては、例えば、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。

本発明において、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。

[0067] 上記シリカの含有量は特に制限されないが、上記変性ポリマーと上記ジエン系ゴム（変性ポリマー以外のジエン系ゴム）との合計100質量部（なお本発明の組成物が変性ポリマー以外のジエン系ゴムを含有しない場合、基準となる上記100質量部は変性ポリマー100質量部となる。以下同様。）に対して、8～130質量部であることが好ましく、20～100質量部であることがより好ましく、25～95質量部であることがさらに好ましい。

[0068] <カーボンブラック>

本発明の組成物はカーボンブラックを更に含有するのが好ましい。

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を使用することができる。

[0069] 上記カーボンブラックの含有量は特に制限されないが、上記変性ポリマーと上記ジエン系ゴムとの合計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。

[0070] <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混合し（例えば、60～160℃で混合し）、冷却してから、硫黄または加硫促進剤を更に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。

[0071] [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使用した空気入りタイヤである。なかでも、本発明の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。

[0072] 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。

[0073] 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

[0074] 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

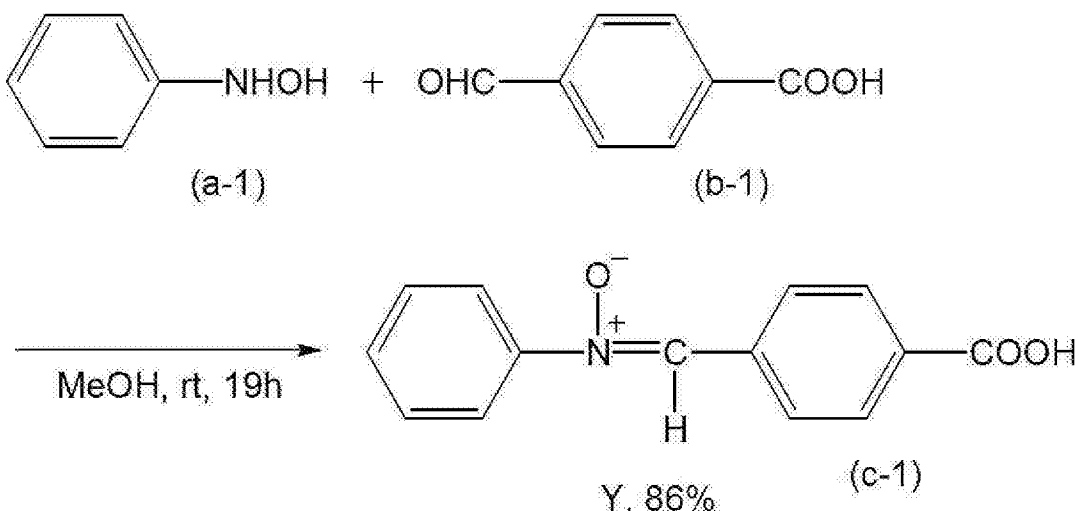
これらに限定されるものではない。

[0075] [表 1 に示す実施例 1 ～ 11、比較例 1、2]

＜ニトロン化合物（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）で表されるニトロン化合物（カルボキシニトロン、N-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル)ニトロン、mp 243℃、分子量 241）を得た（41.7 g）。収率は86%であった。得られたニトロン化合物を化合物 1 とする。

[0076] [化7]

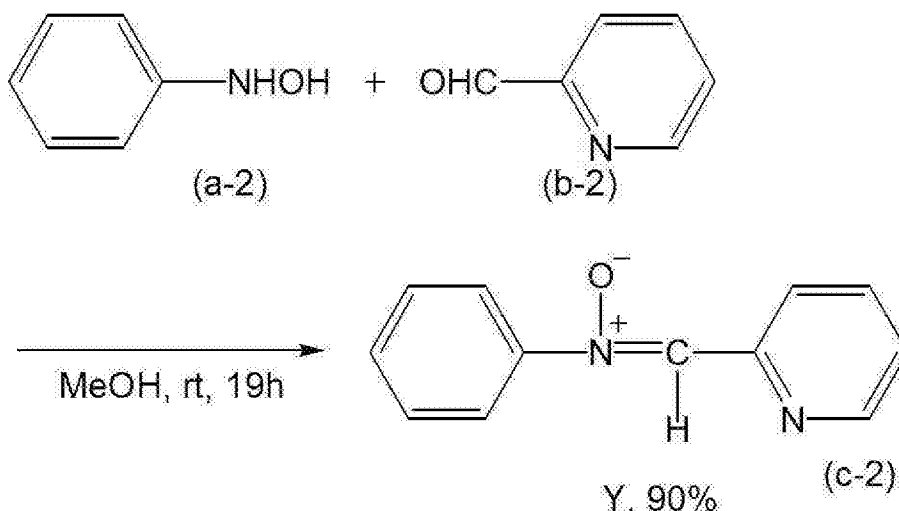


[0077] ＜ニトロン化合物（化合物 2）の合成＞

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-ピリジンカルボキシアリド（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）で表されるニトロン化合物（ピリジルニ

トロン)を得た(39.0g)。収率は90%であった。得られたニトロン化合物を化合物2とする。

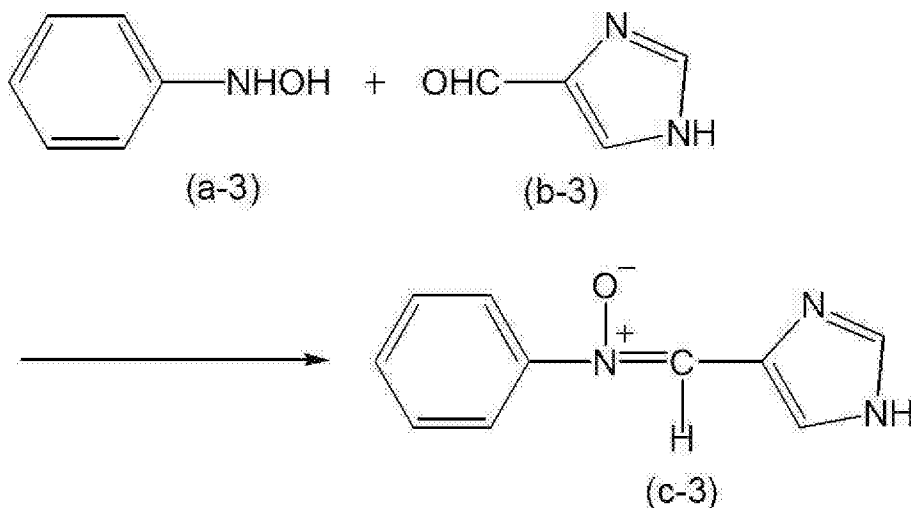
[0078] [化8]



[0079] <ニトロン化合物(化合物3)の合成>

300 mLナスフラスコに、下記式(b-3)で表されるイミダゾール-4-カルボキシアルデヒド(35g)およびエタノール(10 mL)を入れ、ここに、下記式(a-3)で表されるフェニルヒドロキシアミン(43.65g)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(c-3)で表されるニトロン化合物(イミダゾールニトロン)を得た。得られたニトロン化合物を化合物3とする。

[0080] [化9]



[0081] <変性ポリマーの製造>

下記表 1 に示される「変性前の SBR のスチレン単位含有量」および「変性前の SBR のビニル結合量」を有する SBR (100 質量部 (油展品の場合は、SBR の正味の量として 100 質量部)) と下記表 1 に示されるニトロン化合物 (上述のとおり合成した化合物 1 ~ 3) (1 質量部、実施例 8 のみ: 7 質量部、実施例 9 のみ: 0.5 質量部) とをミキサー (160℃) で 5 分間混合することで、SBR をニトロン化合物 (B) で変性した変性ポリマー (実施例および比較例の変性ポリマー) を得た。

[0082] (スチレン単位含有量)

ここで、スチレン単位含有量とは、上述した「スチレンー共役ジエン共重合体中のスチレン単位の含有量」を表す。

(ビニル結合量)

また、ビニル結合量とは、上述した「スチレンー共役ジエン共重合体に含まれる全ての二重結合のうちビニル結合が占める割合」を表す。

[0083] (変性率)

また、得られた変性ポリマーについて NMR 測定を行い、変性率を求めた。具体的には、ニトロン化合物 (B) として化合物 1 (後述する変性剤 1) を使用した例については、変性前後のポリマーについて、CDCl₃ を溶媒とした ¹H-NMR 測定 (CDCl₃、400 MHz、TMS) により、8.08 ppm 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。

また、ニトロン化合物 (B) として化合物 2、3、後述する変性剤 2 を使用した例についても、それぞれピリジル基またはイミダゾリル基に由来するピーク面積を測定した以外は同様に変性率を算出した。

なお、変性後のポリマー (変性ポリマー) 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。結果を各表に示す。

[0084] なお、表 1 に示す実施例 1 ~ 11 で変性ポリマーの製造に用いた SBR の

詳細は以下のとおりである。

- ・実施例1：タフデン 1000（旭化成ケミカルズ社製）
- ・実施例2：タフデン 2000R（旭化成ケミカルズ社製）
- ・実施例3：NIPOL 1502（日本ゼオン社製）
- ・実施例4：NIPOL NS460（日本ゼオン社製、油展品（油展量：37.5質量%））
- ・実施例5：NIPOL 9548（日本ゼオン社製、油展品（油展量：37.5質量%））
- ・実施例6：タフデン3835（旭化成ケミカルズ社製、油展品（油展量：37.5質量%））
- ・実施例7：NIPOL NS522（日本ゼオン社製）
- ・実施例8：NIPOL NS460（日本ゼオン社製、油展品（油展量：37.5質量%））
- ・実施例9：タフデン 1000（旭化成ケミカルズ社製）
- ・実施例10：タフデン3835（旭化成ケミカルズ社製、油展品（油展量：37.5質量%））
- ・実施例11：タフデン3835（旭化成ケミカルズ社製、油展品（油展量：37.5質量%））

[0085] <ゴム組成物の調製>

下記表1のゴム組成物の欄に示される成分を同表に示される割合（質量部）で配合した。具体的には、まず、下記表1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分間混合し混合物を得た。次に、ロールを用いて、上記の混合物に硫黄および加硫促進剤を混合し、ゴム組成物を得た。

[0086] <評価用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、評価用加硫ゴムシートを作製した。

[0087] $\tan \delta (0^{\circ}\text{C})$

上述のとおり作製した評価用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 $\tan \delta (0^{\circ}\text{C})$ を測定した。

結果を表1に示す。なお、結果は、各変性ポリマー（30質量部）の代わりに変性前の各SBR（30質量部）を使用した場合の値を100%とするパーセンテージで表した。

$\tan \delta (0^{\circ}\text{C})$ の値が大きいほど、ウェットグリップ性能が優れる。

[0088] $\tan \delta (60^{\circ}\text{C})$

上述のとおり作製し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60℃の損失正接 $\tan \delta (60^{\circ}\text{C})$ を測定した。

結果を表1に示す。なお、結果は、各変性ポリマー（30質量部）の代わりに変性前の各SBR（30質量部）を使用した場合の値を100%とするパーセンテージで表した。

$\tan \delta (60^{\circ}\text{C})$ が小さいほど、発熱性が低く、好ましい。

[0089]

[表1]

表1		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
変性 ポリマー	変性前のSBRの スチレン単位含有量(質量%)	7.0	15	18	25	25	27	35	35	40	27	18	35	35
	変性前のSBRの ビニル結合量(mol%)	16	4.2	11	10	15	69	15	45	41	69	11	45	45
	ニトロ化化合物 変性率(%)	化合物1 0.12	化合物1 0.11	化合物1 0.22	化合物1 0.26	化合物1 0.26	化合物1 0.31	化合物1 0.30	化合物1 0.28	化合物1 0.32	化合物1 2.00	化合物1 0.11	化合物2 0.29	化合物3 0.27
ゴム 組成物	BR	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
	SBR	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
	変性ポリマー	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	シリカ	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00
	カーボンブラック	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	亜鉛華	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	ステアリン酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	老化防止剤	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	シランカップリング剤	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60
	プロセソイル	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	硫黄	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	加硫促進剤(CZ)	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
	加硫促進剤(DPG)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
tan δ (0°C)		99%	100%	98%	94%	97%	103%	101%	103%	102%	102%	99%	105%	108%
tan δ (60°C)		95%	96%	87%	86%	84%	81%	82%	84%	86%	81%	90%	90%	86%

[0090] 上記表1に示されているゴム組成物の各成分の詳細は以下のとおりである

。

- ・BR：ブタジエンゴム（NIPOL BR 1220、日本ゼオン社製）
- ・SBR：スチレンブタジエンゴム（E580（旭化成ケミカルズ社製、油展品（油展量：37.5質量%））
- ・変性ポリマー：上述のとおり合成した各変性ポリマー（各実施例および比較例の変性ポリマー）
- ・シリカ：ZEOSIL 165GR（ロディアシリカコリア社製）
- ・カーボンブラック：ショウブラックN339（キャボットジャパン社製）
- ・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）
- ・シランカップリング剤：Si69（エボニック・デグサ社製）
- ・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）
- ・硫黄：油処理硫黄（軽井沢精錬所社製）
- ・加硫促進剤（CZ）：ノクセラー CZ-G（大内振興化学工業社製）
- ・加硫促進剤（DPG）：ソクシノール D-G：（住友化学社製）

[0091] <表1の実施例1～11について>

表1から分かるように、変性するポリマーとして特定の構造（スチレン単位含有量、ビニル結合の割合）を有するスチレンー共役ジエン共重合体を使用した実施例1～11は、いずれも変性により発熱性が大幅に低減されていた。

実施例1～9の対比から、変性ポリマーの変性率が0.20mol%以上である実施例1～8は、変性による発熱性の低減がより大きかった。

実施例1～8の対比から、スチレン単位含有量が26質量%以上である実施例4～8は、変性によるウェットグリップ性能の向上が大きかった。なかでも、ビニル結合の割合が50mol%以上である実施例4および8は、変性による発熱性の低減がより大きかった。

実施例6と10と11との対比から、ニトロ化合物（B）として上述した式（3）で表される化合物（カルボキシニトロ）を使用した実施例6は、変性による発熱性の低減がより大きかった。

一方、変性するポリマーとして特定の構造を有するスチレンー共役ジエン共重合体以外のスチレンー共役ジエン共重合体を使用した比較例1および2は、いずれも変性による発熱性の低減が小さかった。

[0092] [表2、3に示す実施例1～11、標準例1、2]

＜ニトロ化合物（B）としての変性剤1の合成＞

上記のニトロ化合物（化合物1）の合成と同様にしてニトロ化合物を合成した。得られたニトロ化合物を以下変性剤1とする。

[0093] ＜ニトロ化合物（B）としての変性剤2の合成＞

塩化アンモニウム38.513g（0.72mol）を水200ml、エタノール200mlの混合溶媒に溶かし、更にニトロベンゼン123.11g（1mol）を加えた。その後、垂鉛をゆっくり、1%塩酸水溶液に投入し、水で2、3回置換した。氷浴中で冷却した状態を維持したままその垂鉛をゆっくり加えた。その後、氷浴を継続して12時間攪拌した。次に、垂鉛をろ過した後、氷浴下でろ液にp-ピリジルアルデヒド107.1g（1mol）をゆっくり添加し、さらに12時間攪拌した。反応終了後、水とエタノールを減圧留去後、エタノールから再結晶することにより、4-ピリジル-N-フェニルニトロ（淡黄色粉末固体）を得た。得られた4-ピリジル-N-フェニルニトロを変性剤2とする。

[0094] ＜変性ポリマーの製造＞

下記各表の変性ポリマーの製造の欄の原料スチレンブタジエンゴム1又は原料スチレンブタジエンゴム2と、上述のとおり合成した変性剤1又は変性剤2とを同表に示す量（質量部）で用いて、これらをミキサーで160℃の条件下で5分間混合することで、上記原料スチレンブタジエンゴムを上記変性剤で変性した変性ポリマー（変性SBR1～5、P変性ポリマー）を製造した。

[0095] 表2の変性ポリマーの製造の欄の原料スチレンブタジエンゴム1は、日本ゼオン社製NIPOL NS522（溶液重合スチレンブタジエンゴム、重量平均分子量1,360,000、スチレン量40質量%、ビニル（1,2単位）量41モル%、1,4単位量59モル%、37.5質量%油展）である。

[0096] 表3の変性ポリマーの製造の欄の原料スチレンブタジエンゴム2は、旭化成ケミカルズ社製E580（溶液重合スチレンブタジエンゴム、重量平均分子量800,000、スチレン量37質量%、ビニル（1,2単位）量45モル%、37.5質量%油展）である。

[0097] <変性率>

上記のとおり得られた各変性ポリマーについて、上記と同様にNMR測定を行い、変性率を求めた。結果を各表に示す。

[0098] <ゴム組成物の製造>

下記各表のゴム組成物の欄に示す成分を同表に示す割合（質量部）で配合した。具体的には、まず、下記各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、120℃のバンバリーミキサーで5分間混合し混合物を得た。次に、ロールを用いて、上記の混合物に硫黄および加硫促進剤を混合し、ゴム組成物を得た。

なおゴム組成物の製造に使用されたゴムが油展されたゴムである場合、下記各表において上記のゴムの量を上下2段に示した。上段の数値は油展品の量を示し、下段の数値はゴムの正味の量を示す。

また、表2、3において、「ジエン系ゴム100質量部中の・・・変性剤の量」のジエン系ゴムは、変性ポリマー及び変性ポリマー以外のジエン系ゴムを意味する。

[0099] <評価用加硫ゴムシートの作製>

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

[0100] [評価]

上述のとおり製造した評価用加硫ゴムシートを用いて以下の評価を行った。結果を各表に示す。各評価の結果は、各表の標準例 1 又は標準例 2 の値を 100 とする指数で表す。

[0101] <発熱性>

上述のとおり作製した評価用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 20 Hz の条件下で、温度 60℃ の損失正接 $\tan \delta$ (60℃) を測定した。 $\tan \delta$ (60℃) についてはその指数が小さいほど、発熱性が低く、摩擦が低く、好ましい。

[0102] <破断伸び>

上述のとおり作製した評価用加硫ゴムシートについて、JIS K6251 : 2010 に準拠し、JIS 3 号ダンベル型試験片を打ち抜き、室温、引張速度 500 mm/分の条件で、破断伸び (EB) (単位：%) を測定した。破断伸びについてはその指数が大きいほど、破断伸びが大きく、好ましい。

[0103]

[表2]

表2(その1)		標準例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
変性ポリマーの製造	原料スチレンブタジエンゴム1(油展)	-	137.5 100	← ←	← ←	← ←	← ←
	変性剤1	-	0.42	0.83	1.39	5.56	0.83
	変性剤2	-					
	変性温度	-	160°C	160°C	160°C	160°C	160°C
	製造された変性ポリマー(油展)	-	変性SBR1	変性SBR2	変性SBR3	変性SBR4	変性SBR2
	変性ポリマーの二重結合変性率(モル%)	-	0.17	0.33	0.55	1.93	0.33
ゴム組成物	溶液重合SBR1(St 40%, Vi 41%, 37.5wt%油展)	49.50 36					
	溶液重合SBR2(St 35%, Vi 45%, 37.5wt%油展)	68.00 48	← 48	← 48	← 48	← 48	77.00 56.00
	BR	16.00	←	←	←	←	8.00
	変性SBR1		49.50 36				
	変性SBR2			49.50 36			49.50 36.00
	変性SBR3				49.50 36		
	変性SBR4					49.50 36	
	P変性SBR						
	シリカ	70.00	←	←	←	←	←
	カーボンブラック(カーボン)	10.00	←	←	←	←	←
	加工助剤	2.00	←	←	←	←	←
	老化防止剤	3.00	←	←	←	←	←
	ステアリン酸	2.00	←	←	←	←	←
	ワックス	1.00	←	←	←	←	←
	亜鉛華	2.00	←	←	←	←	←
	シランカップリング剤	9.00	←	←	←	←	←
	オイル	5.00	←	←	←	←	←
	加硫促進剤1(CZ)	2.00	←	←	←	←	←
	加硫促進剤2(DPG)	1.50	←	←	←	←	←
	硫黄	1.00	←	←	←	←	←
	ジエン系ゴム100質量部中の、変性ポリマーに導入された変性剤の量(質量部)	0.00	0.15	0.30	0.50	2.00	0.3
発熱性(index)		100	95	92	89	83	93
破断伸び(index)		100	101	108	103	103	101

[0104]

[表3]

表2(その2)		実施例6	実施例7	実施例8
変性ポリマーの製造	原料スチレンブタジエンゴム1(油展)	137.5 100	← ←	← ←
	変性剤1		0.83	←
	変性剤2	5.56		
	変性温度	160℃	160℃	160℃
	製造された変性ポリマー(油展)	P変性SBR	変性SBR2	変性SBR2
	変性ポリマーの二重結合変性率(モル%)	1.96	0.33	0.33
ゴム組成物	溶液重合SBR 1(St 40%,Vi 41%,37.5wt%油展)			
	溶液重合SBR2 (St 35%,Vi 45%,37.5wt%油展)	66.00 48	86.35 62.80	60.50 44.00
	BR		1.20	20.00
	変性SBR1			
	変性SBR2		49.50 36.00	49.50 36.00
	変性SBR3			
	変性SBR4			
	P変性SBR	49.50 36		
	シリカ	70.00	←	←
	カーボンブラック(カーボン)	10.00	←	←
	加工助剤	2.00	←	←
	老化防止剤	3.00	←	←
	ステアリン酸	2.00	←	←
	ワックス	1.00	←	←
	亜鉛華	2.00	←	←
	シランカップリング剤	9.00	←	←
	オイル	5.00	←	←
	加硫促進剤1(CZ)	2.00	←	←
	加硫促進剤2(DPG)	1.50	←	←
	硫黄	1.00	←	←
	ジエン系ゴム100質量部中の、変性ポリマーに導入された変性剤の量(質量部)	2.00	0.3	0.3
発熱性(index)		92	94	92
破断伸び(index)		94	89	93

[0105] 上記表 2 に示すゴム組成物の各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・溶液重合 SBR 1 : 日本ゼオン社製 NIPOL NS522、溶液重合スチレンブタジエンゴム、重量平均分子量 1,360,000、スチレン量 40 質量%、ビニル量 41 モル%、37.5 質量%油展

- ・溶液重合 SBR 2 : 旭化成社製、タフデン 3835、溶液重合スチレンブタジエンゴム、重量平均分子量 790,000、スチレン量 35 質量%、ビニル量 45 モル%、37.5 質量%油展

- ・BR : 日本ゼオン社製 NIPOL BR 1220、ブタジエンゴム、重量平均分子量 600,000

- ・変性 SBR 1~4、P 変性 SBR : 上記のとおり製造したもの

- ・シリカ : ロディアシリカコリア社製 ZEOSIL 165GR

- ・カーボンブラック (カーボン) : 東海カーボン社製 シースト 9M、カーボンブラック

- ・加工助剤 : SCHILL & SEILACHER GMBH & CO.、STRUKTOL EF44

- ・老化防止剤 : Solitia Europe SANTOFLEX 6P PD

- ・ステアリン酸 : 日油社製 ビーズステアリン酸 YR

- ・ワックス : 大内新興化学工業社製 サンノック

- ・亜鉛華 : 酸化亜鉛、正同化学社製 亜鉛華 3 号

- ・シランカップリング剤 : エボニック・デグサ社製 Si69、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド

- ・オイル : 昭和シェル石油社製 エキストラクト 4 号 S

- ・加硫促進剤 1 (CZ) : 大内振興化学工業社製 ノクセラー CZ-G

- ・加硫促進剤 2 (DPG) : 住友化学社製 ソクシノール D-G

- ・硫黄 : 軽井沢精錬所社製 油処理硫黄

[0106] <表 2 について>

表 2 に示す結果から明らかなように、実施例 1~8 は、変性ポリマーを含

有しない標準例 1 よりも低発熱性に優れた。

また、低発熱性について実施例 1 ～ 5 を比較すると、変性ポリマーの変性率が高いほど低発熱性により優れた。

[0107] 実施例 1 ～ 5 は、標準例 1 よりも、低発熱性に優れ、かつ、破断伸びを高くすることができた。実施例 2 ～ 4 は高い破断強度を維持しつつ低発熱性とのバランスに優れた。

一方、ブタジエンゴムを含有しない実施例 6 は標準例 1 よりも破断伸びが低下した。

変性ポリマー／ブタジエンゴムが（95／5）を超える〔（95を超え）／（5未満である）〕実施例 7、変性ポリマー／ブタジエンゴムが（68／32）未満である〔（68未満）／（32を超える）〕実施例 8 は標準例 1 よりも破断伸びが低下した。

[0108]

[表4]

表3		標準例2	実施例9	実施例10	実施例11
変性ポリマーの製造	原料スチレンブタジエンゴム2 (油展)	—	137.5 100	← ←	← ←
	変性剤1	—	0.8	←	←
	変性温度	—	160℃	←	←
	製造された変性ポリマー (油展)	—	変性SBR5	←	←
	変性ポリマーの二重結合変性率 (モル%)	—	0.18	←	←
ゴム組成物	NR	16.00	←	←	←
	溶液重合SBR3 (St 37%, 37.5phr油展)	98.00 71	57.75 42	49.00 36	
	BR	13.00	13.00	←	←
	変性SBR5		39.90 29	48.00 35	98.00 71
	カーボンブラック (CB)	20.00	←	←	←
	シリカ	60.00	←	←	←
	ステアリン酸	2.00	←	←	←
	加工助剤	2.00	←	←	←
	老化防止剤 (老防)	3.00	←	←	←
	ワックス	1.00	←	←	←
	シランカップリング剤 (Si69)	4.80	←	←	←
	オイル	16.17	←	←	←
	亜鉛華	3.00	←	←	←
	硫黄	1.85	←	←	←
	加硫促進剤1 (CZ)	2.30	←	←	←
	加硫促進剤2 (DPG)	0.65	←	←	←
	ジエン系ゴム100質量部中の、変性ポリマーに導入された変性剤の量 (質量部)	0.00	0.25	0.3	0.6
発熱性 (index)		100	95	91	83
破断伸び (index)		100	102	104	101

[0109] 上記表3に示すゴム組成物の各成分の詳細は以下のとおりである。

・NR：天然ゴム TSR20

・溶液重合SBR3 (St 37%, 37.5wt%油展)：旭化成ケミカルズ社製E580、溶液重合スチレンブタジエンゴム、重量平均分子量800,000、スチレン量37質量%, 37.5質量%油展

・BR：表2と同様。

- ・変性SBR5：上記のとおり製造したもの
- ・カーボンブラック（CB）から加硫促進剤2（DPG）までの各成分：
加工助剤以外表2と同様。
- ・表3の加工助剤：Rhein Chemie（Qingdao）社製
アクチプラスT

[0110] <表3について>

表3に示す結果から明らかなように、実施例9～11は変性ポリマーを含有しない標準例2と比較して、低発熱性に優れた。

実施例9～11は破断伸びを標準例2よりも高くすることができた。

実施例9～11を比較すると、変性ポリマーの量が多いほど低発熱性に優れた。実施例9～10は高い破断強度を維持しつつ低発熱性とのバランスに優れた。

符号の説明

- [0111]
- 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] スチレンー共役ジエン共重合体（A）を、ニトロ化合物（B）によって変性することで得られる変性ポリマーであって、
前記スチレンー共役ジエン共重合体（A）中のスチレン単位の含有量が、10質量%以上であり、
前記スチレンー共役ジエン共重合体（A）に含まれる全ての二重結合のうちビニル結合が占める割合が、5mol%以上である、変性ポリマー。
- [請求項2] 前記ニトロ化合物（B）が、カルボキシ基を有する、請求項1に記載の変性ポリマー。
- [請求項3] 前記ニトロ化合物（B）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少なくとも1種の化合物である、請求項1または2に記載の変性ポリマー。
- [請求項4] 前記スチレンー共役ジエン共重合体（A）が、スチレンブタジエンゴムである、請求項1～3のいずれか1項に記載の変性ポリマー。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の変性ポリマーを含有するゴム組成物。
- [請求項6] 更に、前記変性ポリマー以外のジエン系ゴムを含有する、請求項5に記載のゴム組成物。
- [請求項7] 前記変性ポリマー以外のジエン系ゴムが、ブタジエンゴム、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体及び天然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6に記載のゴム組成物。
- [請求項8] 前記変性ポリマーと前記ブタジエンゴムの質量比（変性ポリマー／

ブタジエンゴム) が、 $95/5 \sim 68/32$ である、請求項7に記載のゴム組成物。

[請求項9] 前記変性ポリマーと前記芳香族ビニル共役ジエン共重合体の質量比 $[(\text{変性ポリマー}) / (\text{芳香族ビニル共役ジエン共重合体})]$ が、 $(10 \text{以上}) / (90 \text{以下})$ である、請求項7又は8に記載のゴム組成物。

[請求項10] 前記ブタジエンゴムと前記天然ゴムの質量比 (ブタジエンゴム/天然ゴム) が、 $20/80 \sim 70/30$ である、請求項7～9のいずれか1項に記載のゴム組成物。

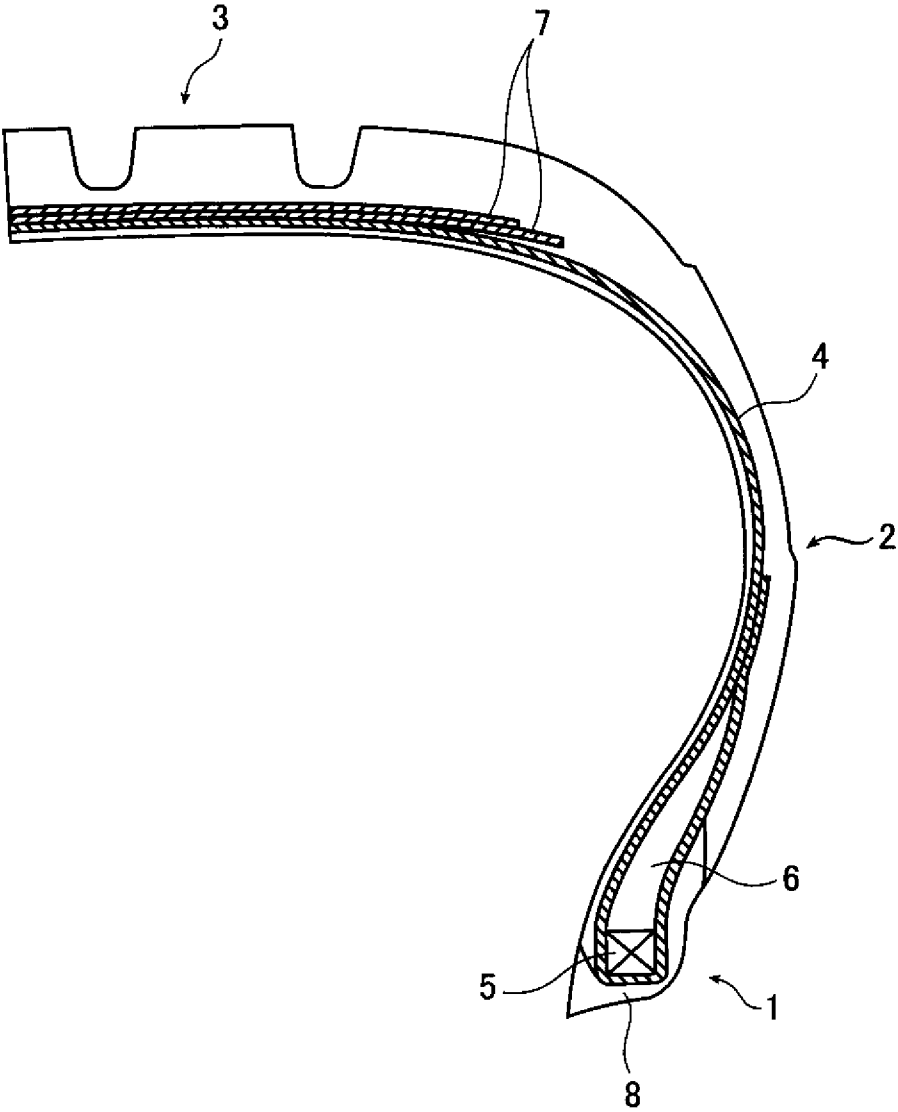
[請求項11] 前記変性ポリマーの含有量が、前記変性ポリマーと前記変性ポリマー以外のジエン系ゴムとの合計100質量部に対して、10質量部以上である、請求項6～10のいずれか1項に記載のゴム組成物。

[請求項12] 更にシリカを含有する、請求項5～11のいずれか1項に記載のゴム組成物。

[請求項13] 前記シリカの含有量が、前記変性ポリマーと前記変性ポリマー以外のジエン系ゴムとの合計100質量部に対して、8～130質量部である、請求項12に記載のゴム組成物。

[請求項14] 請求項5～13のいずれか1項に記載のゴム組成物を使用した空気入りタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08C19/22(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L15/00(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)

C08C19/22, C08F8/30, B60C1/00, C08K3/00-13/08, C08L9/00-9/10, C08L15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-517071 A (Bridgestone Corp.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; examples 5 to 7 & US 2006/0084730 A1 & EP 1802593 A2 & WO 2006/045088 A2 & CN 101084202 A	1, 4-14
X	JP 2007-70439 A (Bridgestone Corp.), 22 March 2007 (22.03.2007), claims; examples 1 to 4 (Family: none)	1, 4, 5, 12-14
A	JP 47-25712 B1 (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 12 July 1972 (12.07.1972), claims; column 4, line 33 to column 5, line 12; examples 8, 9 (Family: none)	1-14

☒ 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
05 February 2015 (05.02.15)

Date of mailing of the international search report
17 February 2015 (17.02.15)

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/JP2014/083980

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 48-16996 A (Shell International Research Maatschappij N.V.), 03 March 1973 (03.03.1973), claims; page 3, lower right column, lines 9 to 20; examples (Family: none)	1-14
P,A	WO 2014/077364 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 22 May 2014 (22.05.2014), claims; paragraph [0023]; examples & JP 2014-101400 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08C19/22(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08C19/22, C08F8/30, B60C1/00, C08K3/00-13/08, C08L9/00-9/10, C08L15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 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）

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 2008-517071 A（株式会社ブリヂストン）2008.05.22, 特許請求の範囲, 実施例 5-7 & US 2006/0084730 A1 & EP 1802593 A2 & WO 2006/045088 A2 & CN 101084202 A	1, 4-14
X	JP 2007-70439 A（株式会社ブリヂストン）2007.03.22, 特許請求の範囲, 実施例 1-4 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 12-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 5 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 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）

藤本 保

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

4 J

9 5 5 2

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 47-25712 B1 (東洋ゴム工業株式会社) 1972. 07. 12, 特許請求の範囲, 第 4 欄 33 行-第 5 欄 12 行, 実施例 8, 9 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 48-16996 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチヤツピイ・エヌ・ウイ) 1973. 03. 03, 特許請求の範囲, 第 3 頁右下欄 9-20 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-14
PA	WO 2014/077364 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014. 05. 22, 特許請求の範囲, [0023], 実施例 & JP 2014-101400 A	1-14