(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 11 月 19 日(19.11.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/173994 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 7/00 (2006.01)　*C08K 5/32* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)　*C08L 9/06* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)　*C08L 15/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083770

(22) 国際出願日: 2014 年 12 月 19 日(19.12.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-102237 2014 年 5 月 16 日(16.05.2014) JP

(71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目３６番１１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加藤　学(KATO Manabu); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内 Kanagawa (JP). 高橋　亮太(TAKAHASHI Ryota); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内 Kanagawa (JP). 岡松　隆裕(OKAMATSU Takahiro); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内 Kanagawa (JP). 桐野　美昭(KIRINO Yoshiaki); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号　横浜ゴム株式会社　平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡辺　望稔，外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号　友泉岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

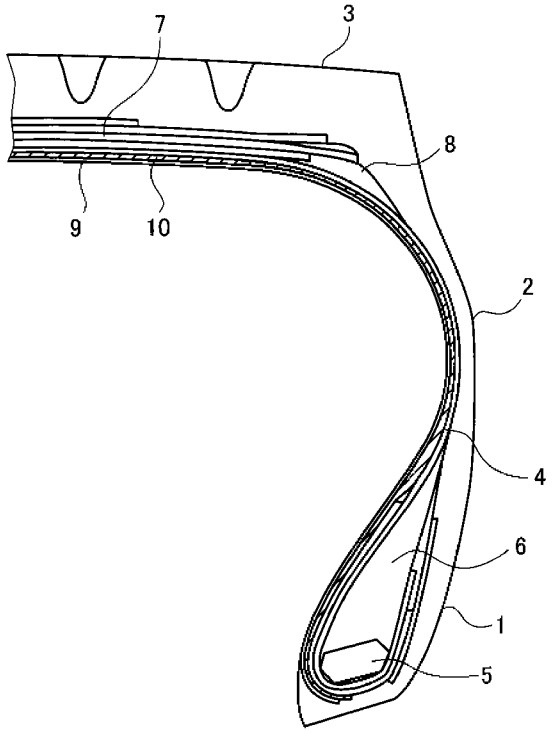
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title**: BEAD FILLER RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称 : ビードフィラー用ゴム組成物および空気入りタイヤ

[図1]



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide: a bead filler rubber composition that has excellent low heat generation properties after vulcanization and that has a high modulus; and a pneumatic tire that is produced using the rubber composition. This bead filler rubber composition comprises a diene rubber, a carbon black, and a nitrone compound that has a carboxy group. The diene rubber comprises natural rubber and a styrene-butadiene rubber. The content of the natural rubber in the total of the diene rubber and the nitrone compound is 60 mass% or more. The content of the styrene-butadiene rubber in the total of the diene rubber and the nitrone compound is 40 mass% or less. The content of the carbon black is 40-80 parts by mass with respect to a total of 100 parts by mass of the diene rubber and the nitrone compound. The content of the nitrone compound is 0.1-10 parts by mass with respect to a total of 100 parts by mass of the diene rubber and the nitrone compound.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/173994 A1

(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)）

本発明は、加硫後に低発熱性に優れ、かつ、モジュラスが高い、ビードフィラー用ゴム組成物、および、上記ゴム組成物を用いて製造した空気入りタイヤを提供することを目的とする。本発明のビードフィラー用ゴム組成物は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックと、カルボキシ基を有するニトロン化合物とを含有し、上記ジエン系ゴムが天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとを含み、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計中の上記天然ゴムの含有量が６０質量%以上であり、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計中の上記スチレンブタジエンゴムの含有量が４０質量%以下であり、上記カーボンブラックの含有量が、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計１００質量部に対して、４０～８０質量部であり、上記ニトロン化合物の含有量が、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計１００質量部に対して、０．１～１０質量部である。

明　細　書

発明の名称 ： ビードフィラー用ゴム組成物および空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ビードフィラー用ゴム組成物および空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 一般に、空気入りタイヤは、左右一対のビード部およびサイドウォール部と、両サイドウォール部に連なるタイヤトレッド部からなり、ビード部間には繊維コードが埋設されたカーカス層が装架され、カーカス層の端部はビードコアおよびビードフィラーの廻りに内側から外側に折り返されて巻き上げられている。

ここで、上記ビードフィラーは、一般に、ビード部およびカーカスの端部の動きを抑える観点から高いモジュラスを有することが求められる。また、燃費の観点から低発熱性も求められる。

[0003] ビードフィラーに用いられるゴム組成物としては、例えば特許文献１に、天然ゴムおよびスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）を含むゴム成分とカーボンブラックとを含有するタイヤビードフィラー用ゴム組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－３４６２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、タイヤの耐久性の要求水準が高まるなか、ビードフィラーのモジュラスに対してさらなる向上が求められている。

また、昨今、環境問題などの観点から、燃費の向上が求められ、それに伴い、ビードフィラーに対しても低発熱性の向上が求められている。

[0006] このようななか、本発明者が特許文献１を参考に天然ゴムとスチレンブタ

ジエンゴムとカーボンブラックとを含有するゴム組成物について検討したところ、将来の耐久性に対する要求レベルの向上を考慮すると、加硫後のモジュラスをさらに向上させる必要があることが明らかになった。また、加硫後の低発熱性も昨今要求されるレベルを必ずしも満たすものではないこと明らかになった。

[0007] そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、加硫後に低発熱性に優れ、かつ、モジュラスが高い、ビードフィラー用ゴム組成物、および、上記ゴム組成物を用いて製造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

[0008] 本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、カルボキシ基を有するニトロン化合物を配合するか、組成物中のＳＢＲを上記ニトロン化合物により変性することで、上記課題が解決できることを見出し、本発明に至った。

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

[0009] （１） ジエン系ゴムと、カーボンブラックと、カルボキシ基を有するニトロン化合物とを含有し、

上記ジエン系ゴムが天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとを含み、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計中の上記天然ゴムの含有量が６０質量％以上であり、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計中の上記スチレンブタジエンゴムの含有量が４０質量％以下であり、

上記カーボンブラックの含有量が、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計１００質量部に対して、４０～８０質量部であり、

上記ニトロン化合物の含有量が、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計１００質量部に対して、０．１～１０質量部である、ビードフィラー用ゴム組成物。

（２） ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有し、

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

性スチレンブタジエンゴムとを含み、

上記ジエン系ゴム中の、天然ゴムの含有量が、６０質量％以上であり、

上記ジエン系ゴムに対する、上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムの量が、４０質量％以下であり、

上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用された上記ニトロン化合物の量が、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、０．１～１０質量部であり、

上記カーボンブラックの含有量が、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、４０～８０質量部である、ビードフィラー用ゴム組成物。

（３）　ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有し、

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

上記ジエン系ゴム中の、天然ゴムの含有量が、６０質量％以上であり、

上記ジエン系ゴムに対する、上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムと、上記ジエン系ゴム中のスチレンブタジエンゴムとの合計の量が、４０質量％以下であり、

上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用された上記ニトロン化合物の量が、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、０．１～１０質量部であり、

上記カーボンブラックの含有量が、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、４０～８０質量部である、ビードフィラー用ゴム組成物。

（４）　上記変性スチレンブタジエンゴムの変性率が、０．０２～４．０ｍｏｌ％である、上記（２）または（３）に記載のビードフィラー用ゴム組成物。ここで、変性率は、スチレンブタジエンゴムが有するブタジエンに由来する全ての二重結合のうち、上記ニトロン化合物によって変性された割合（ｍｏｌ％）を表す。

（５）　上記スチレンブタジエンゴムのスチレン単位含有量が、１０質量％

以上である、上記（１）～（４）のいずれかに記載のビードフィラー用ゴム組成物。

（６）　上記ニトロン化合物が、Ｎ－フェニル－α－（４－カルボキシフェニル）ニトロン、Ｎ－フェニル－α－（３－カルボキシフェニル）ニトロン、Ｎ－フェニル－α－（２－カルボキシフェニル）ニトロン、Ｎ－（４－カルボキシフェニル）－α－フェニルニトロン、Ｎ－（３－カルボキシフェニル）－α－フェニルニトロンおよびＮ－（２－カルボキシフェニル）－α－フェニルニトロンからなる群より選択される化合物である、上記（１）～（５）のいずれかに記載のビードフィラー用ゴム組成物。

（７）　上記カーボンブラックの窒素吸着比表面積が、４０～１５０m^2／ｇである、上記（１）～（６）のいずれかに記載のビードフィラー用ゴム組成物。

（８）　上記（１）～（７）のいずれかに記載のビードフィラー用ゴム組成物を用いて製造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、加硫後に低発熱性に優れ、かつ、モジュラスが高い、ビードフィラー用ゴム組成物、および、上記ゴム組成物を用いて製造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、本発明のビードフィラー用ゴム組成物、および、本発明の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] ［ビードフィラー用ゴム組成物］

本発明のビードフィラー用ゴム組成物（以下、本発明の組成物ともいう）

の第１の態様は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックと、カルボキシ基を有するニトロン化合物（以下、カルボキシニトロンとも言う）とを含有する。ここで、上記ジエン系ゴムは天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとを含み、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計中の上記天然ゴムの含有量は６０質量％以上であり、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計中の上記スチレンブタジエンゴムの含有量は４０質量％以下であり、上記カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計１００質量部に対して、４０～８０質量部であり、上記ニトロン化合物の含有量は、上記ジエン系ゴムと上記ニトロン化合物との合計１００質量部に対して、０．１～１０質量部である。

[0014] また、本発明の組成物の第２の態様は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有する。ここで、上記ジエン系ゴムは、天然ゴムと、スチレンブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシ基を有するニトロン化合物を反応させることで得られる変性スチレンブタジエンゴム（以下、カルボキシニトロン変性ＳＢＲとも言う）とを含み、上記ジエン系ゴム中の、天然ゴムの含有量は、６０質量％以上であり、上記ジエン系ゴムに対する、上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムの量は、４０質量％以下であり、上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用された上記ニトロン化合物の量は、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、０．１～１０質量部であり、上記カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、４０～８０質量部である。

[0015] また、本発明の組成物の第３の態様は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有する。ここで、上記ジエン系ゴムは、天然ゴムと、スチレンブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシ基を有するニトロン化合物を反応させることで得られる変性スチレンブタジエンゴムと、スチレンブタジエンゴムとを含み、上記ジエン系ゴム中の、天然ゴムの含有量は、６０質量％以上であり、上記ジエン系ゴムに対する、上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムと、上記ジエン系ゴム中のスチレ

ンブタジエンゴムとの合計の量は、４０質量％以下であり、上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用された上記ニトロン化合物の量は、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、０．１～１０質量部であり、上記カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、４０～８０質量部である。

[0016] 本発明の組成物の第２の態様と第３の態様は、上述した本発明の組成物の第１の態様において、カルボキシニトロンを配合する代わりに、ジエン系ゴム中のＳＢＲの全部または一部をカルボキシニトロンによって変性した態様に相当する。

[0017] 本発明の組成物（第１～３の態様）は上記構成をとるため、加硫後に優れた低発熱性および高いモジュラスを示すものと考えらえる。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。

[0018] 上述のとおり、本発明の組成物は、カルボキシニトロン、または、カルボキシニトロン変性ＳＢＲを含有する。ここで、カルボキシニトロン（または変性後のカルボキシニトロン）に由来するカルボキシ基が組成物中のカーボンブラックと相互作用するため、ゴム成分とカーボンブラックとの強固な三次元構造が形成される。結果として、高いモジュラスを示すものと考えられる。また、上述のとおり、カルボキシ基が組成物中のカーボンブラックと相互作用するため、カーボンブラックの分散性が向上する。結果として、ペイン効果が低下し、優れた低発熱性を示すものと考えられる。すなわち、第１～３の態様は同様のメカニズムにより所望の効果を発現するものと考えられる。

[0019] 以下、本発明の組成物の第１～３の態様それぞれについて詳述する。

[0020] 〔第１の態様〕

上述のとおり、本発明の組成物の第１の態様（以下、単に第１の態様とも言う）は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックと、カルボキシ基を有するニトロン化合物（カルボキシニトロン）とを含有する。ここで、上記ジエン系ゴムは天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとを含む。

以下、第１の態様に含有される各成分について詳述する。

[0021] ＜ジエン系ゴム＞

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

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

[0022] （天然ゴム）

上記ジエン系ゴムに含まれる天然ゴムは特に制限されない。

上記ジエン系ゴムと後述するカルボキシニトロンとの合計中の天然ゴムの含有量は、６０質量％以上である。天然ゴムの含有量が６０質量％未満であると、モジュラスや破断強度が不十分となる。

上記ジエン系ゴムと後述するカルボキシニトロンとの合計中の天然ゴムの含有量は、６０～９０質量％であることが好ましい。

なお、ジエン系ゴムとカルボキシニトロンとの合計中の天然ゴムの含有量とは、ジエン系ゴムとカルボキシニトロンとの合計を１００質量％としたときの天然ゴムの含有量（質量％）であり、例えば、組成物が、天然ゴム６５質量部およびスチレンブタジエンゴム３４質量部からなるジエン系ゴムとカルボキシニトロン１質量部とを含有する場合、ジエン系ゴムとカルボキシニトロンとの合計中の天然ゴムの含有量は６５質量％（＝６５／（６５＋３４＋１）×１００）となる。

[0023] （スチレンブタジエンゴム）

上記ジエン系ゴムに含まれるスチレンブタジエンゴムは特に制限されない。

上記スチレンブタジエンゴムの製造に使用されるスチレン単量体としては

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

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

[0024] 上記スチレンブタジエンゴムのスチレン単位含有量は特に制限されないが、１０質量％以上であることが好ましい。なかでも、１５～３０質量％であることがより好ましい。なお、スチレンブタジエンゴムのスチレン単位含有量とは、スチレンブタジエンゴム中のスチレン単量体単位の割合（質量％）を表す。

[0025] 上記スチレンブタジエンゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）は、取扱い性の観点から、１００，０００～１，５００，０００であることが好ましく、３００，０００～１，３００，０００であることがより好ましい。なお、本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により標準ポリスチレン換算により測定したものとする。

[0026] 上記ジエン系ゴムと後述するカルボキシニトロンとの合計中のスチレンブ

タジエンゴムの含有量は、４０質量％以下である。スチレンブタジエンゴムの含有量が４０質量％を超えると、モジュラスや破断強度が不十分となる。

上記ジエン系ゴムと後述するカルボキシニトロンとの合計中のスチレンブタジエンゴムの含有量は、１０～４０質量％であることが好ましい。

[0027] 上記ジエン系ゴム中の天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとの合計の含有量は特に制限されないが、９０質量％以上であることが好ましく、１００質量％であることが特に好ましい。

[0028] ＜カーボンブラック＞

第１の態様に含有されるカーボンブラックは、特に限定されず、例えば、ＳＡＦ－ＨＳ、ＳＡＦ、ＩＳＡＦ－ＨＳ、ＩＳＡＦ、ＩＳＡＦ－ＬＳ、ＩＩＳＡＦ－ＨＳ、ＨＡＦ－ＨＳ、ＨＡＦ、ＨＡＦ－ＬＳ、ＦＥＦ、ＧＰＦ、ＳＲＦ等の各種グレードのものを使用することができる。

カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2SA）は特に制限されないが、４０～１５０［m^2/g］であることが好ましく、５０～１００［m^2/g］であることがより好ましく、なかでも、６０［m^2/g］超であることがさらに好ましい。

ここで、窒素吸着比表面積（N_2SA）は、カーボンブラック表面への窒素吸着量をＪＩＳ　Ｋ６２１７－２：２００１「第２部：比表面積の求め方－窒素吸着法－単点法」にしたがって測定した値である。

[0029] 第１の態様において、カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴムと後述するカルボキシニトロンとの合計１００質量部に対して、４０～８０質量部である。カーボンブラックの含有量が上記範囲から外れると、モジュラスや破断強度が不十分となる。

カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴムと後述するニトロン化合物との合計１００質量部に対して、６０～８５質量部であることが好ましい。

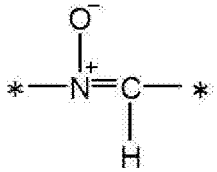
[0030] ＜カルボキシ基を有するニトロン化合物＞

上述のとおり、第１の態様はカルボキシ基を有するニトロン化合物（カル

ボキシニトロン）を含有する。

カルボキシニトロンは少なくとも１個のカルボキシ基（－ＣＯＯＨ）を有するニトロンであれば特に限定されない。ここで、ニトロンとは、下記式（１）で表されるニトロン基を有する化合物を指す。

[0031] [化1]

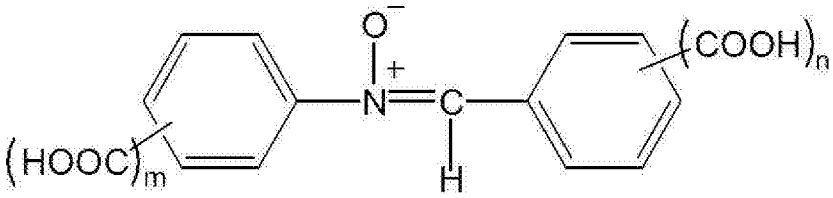


式（１）

[0032] 上記式（１）中、＊は結合位置を表す。

[0033] カルボキシニトロンは、下記式（ｂ）で表される化合物であることが好ましい。

[0034] [化2]



(b)

[0035] 式（ｂ）中、ｍおよびｎは、それぞれ独立に、０～５の整数を示し、ｍとｎとの合計が１以上である。

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

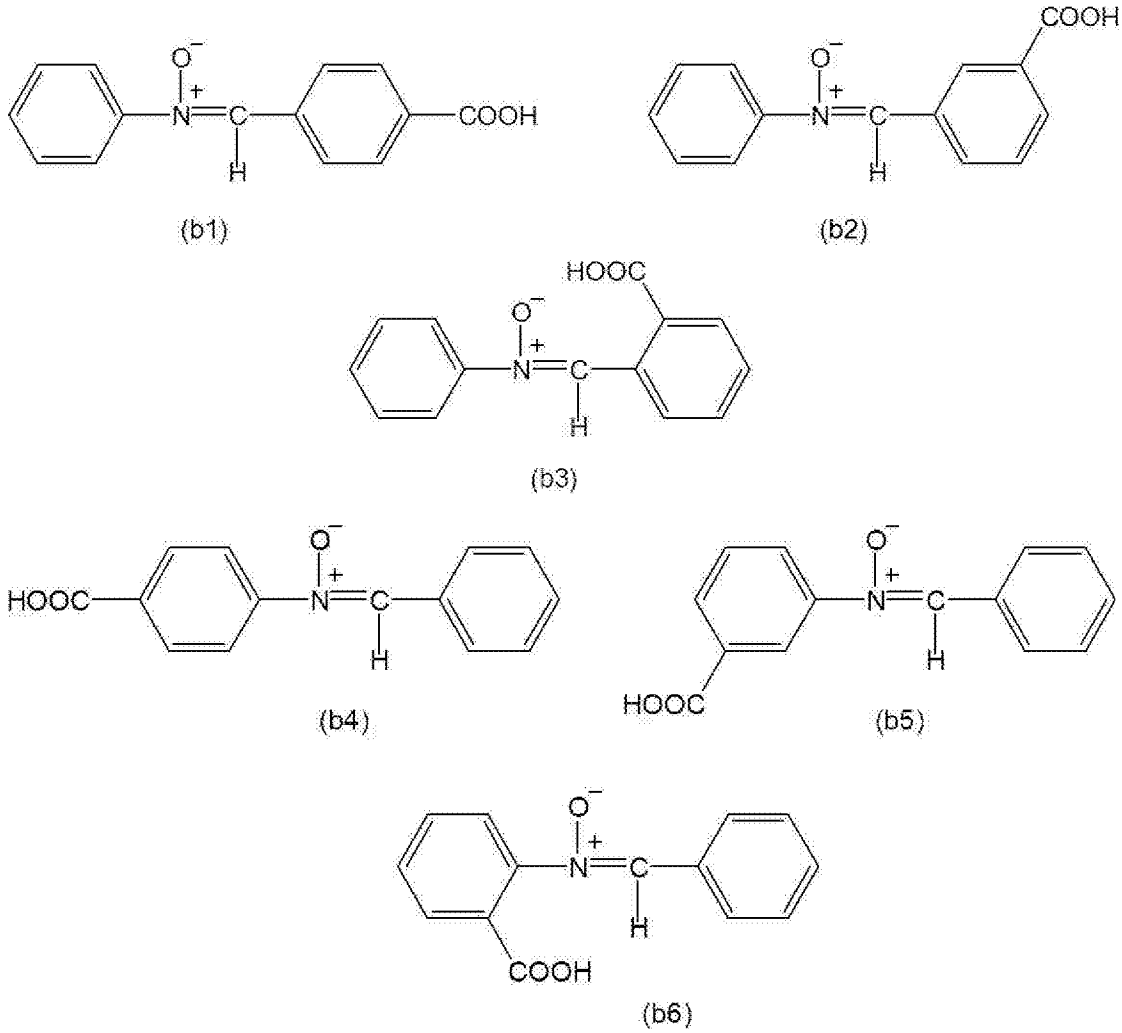
ｎが示す整数としては、カルボキシニトロンを合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、０～２の整数が好ましく、０～１の整数がより好ましい。

また、ｍとｎとの合計（ｍ＋ｎ）は、１～４が好ましく、１～２がより好ましい。

[0036] このような式（ｂ）で表されるカルボキシニトロンとしては特に制限されないが、下記式（ｂ１）で表されるＮ－フェニル－α－（４－カルボキシフェニル）ニトロン、下記式（ｂ２）で表されるＮ－フェニル－α－（３－カ

ルボキシフェニル）ニトロン、下記式（ｂ３）で表されるＮ－フェニル－α－（２－カルボキシフェニル）ニトロン、下記式（ｂ４）で表されるＮ－（４－カルボキシフェニル）－α－フェニルニトロン、下記式（ｂ５）で表されるＮ－（３－カルボキシフェニル）－α－フェニルニトロン、および、下記式（ｂ６）で表されるＮ－（２－カルボキシフェニル）－α－フェニルニトロンからなる群より選択される化合物であることが好ましい。

[0037] [化3]



[0038] カルボキシニトロンの合成方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、ヒドロキシアミノ基（－ＮＨＯＨ）を有する化合物と、アルデヒド基（－ＣＨＯ）およびカルボキシ基を有する化合物とを、ヒドロキシアミノ基とアルデヒド基とのモル比（－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時間撹拌することにより、両基が反応し、カルボキシ基とニトロン基とを有する化合物（カルボキシニトロン）を与える。

[0039] 第１の態様において、カルボキシニトロンの含有量は、上記ジエン系ゴムと上記カルボキシニトロンとの合計１００質量部に対して、０．１～１０質量部である。カルボキシニトロンの含有量が上記範囲から外れると、低発熱性またはモジュラスが不十分となる。

カルボキシニトロンの含有量は、上記ジエン系ゴムと上記カルボキシニトロンとの合計１００質量部に対して、０．３～３質量部であることが好ましい。

[0040] 〔第２の態様〕

上述のとおり、本発明の組成物の第２の態様（以下、単に第２の態様とも言う）は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有する。ここで、上記ジエン系ゴムは、天然ゴムと、スチレンブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシ基を有するニトロン化合物を反応させることで得られる変性スチレンブタジエンゴム（カルボキシニトロン変性ＳＢＲとも言う）とを含む。

上述のとおり、第２の態様は、上述した第１の態様において、カルボキシニトロンを配合する代わりに、ジエン系ゴム中のＳＢＲをカルボキシニトロンによって変性した態様に相当する。

[0041] ＜ジエン系ゴム＞

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

上記ジエン系ゴムは天然ゴムおよびカルボキシニトロン変性ＳＢＲ以外のゴム成分を含んでいてもよい。そのようなゴム成分としては特に制限されないが、イソプレンゴム（ＩＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、アクリロニトリル－ブタジエン共重合ゴム（ＮＢＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、ハロゲン化

ブチルゴム（Ｂｒ－ＩＩＲ、ＣＩ－ＩＩＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）などが挙げられる。

[0042]（天然ゴム）

上記ジエン系ゴムに含まれる天然ゴムは特に制限されない。

上記ジエン系ゴム中の天然ゴムの含有量は、６０質量％以上である。天然ゴムの含有量が６０質量％未満であると、モジュラスや破断強度不十分となる。

上記ジエン系ゴム中の天然ゴムの含有量は、６０～９０質量％であることが好ましい。

[0043]（変性スチレンブタジエンゴム）

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

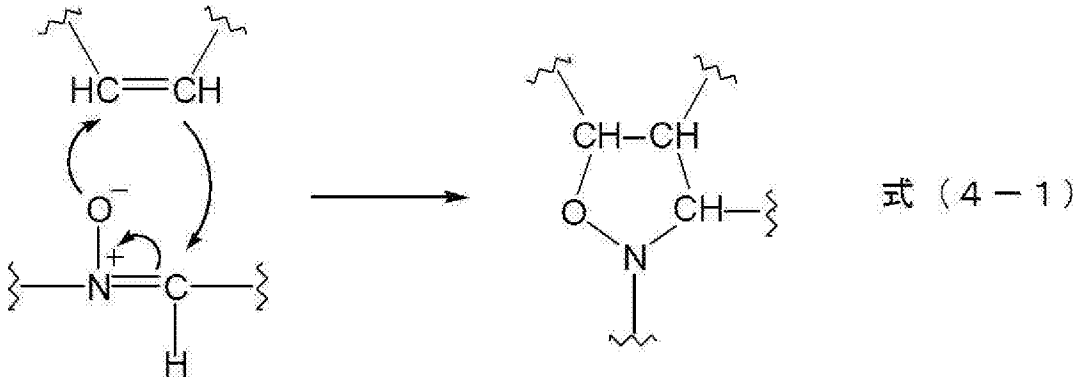
カルボキシニトロン変性ＳＢＲの合成に使用されるスチレンブタジエンゴムの具体例および好適な態様は上述した第１の態様に含有されるスチレンブタジエンゴムと同じである。また、カルボキシニトロン変性ＳＢＲの合成に使用されるカルボキシ基を有するニトロン化合物（カルボキシニトロン）の定義、具体例および好適な態様は上述した第１の態様に含有されるカルボキシニトロンと同じである。

[0044] スチレンブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシニトロンを反応させることで変性スチレンブタジエンゴム（カルボキシニトロン変性ＳＢＲ）を製造する方法は特に制限されないが、例えば、上記スチレンブタジエンゴムと上記カルボキシニトロンとを、１００～２００℃で１～３０分間混合する方法が挙げられる。

このとき、下記式（４－１）または下記式（４－２）に示すように、上記スチレンブタジエンゴムが有するブタジエンに由来する二重結合と上記カルボキシニトロンが有するニトロン基との間で、環化付加反応が起こり、五員

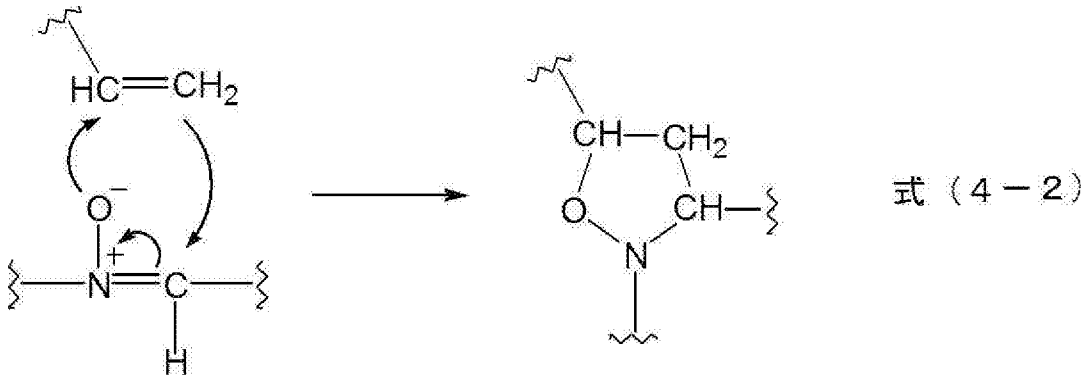
環を与える。なお、下記式（４－１）は１，４－結合とニトロン基との反応を表し、下記式（４－２）は１，２－ビニル結合とニトロン基との反応を表す。また、式（４－１）および（４－２）はブタジエンが１，３－ブタジエンの場合の反応を表すものであるが、ブタジエンが１，３－ブタジエン以外の場合も同様の反応により五員環を与える。

[0045] [化4]



式（４－１）

[0046] [化5]



式（４－２）

[0047] 上記ジエン系ゴム１００質量部に対する、上記変性スチレンブタジエンゴム（カルボキシニトロン変性ＳＢＲ）の合成に使用された上記ニトロン化合物（カルボキシニトロン）の量（以下、ＣＰＮ量換算値とも言う）は、０．１～１０質量部である。なかでも、０．３～３質量部であることが好ましい。ＣＰＮ量換算値が０．１～１０質量部の範囲から外れると、低発熱性またはモジュラスが不十分となる。

なお、例えば、１００質量部のジエン系ゴム中に３５質量部のカルボキシニトロン変性ＳＢＲが含まれ、上記カルボキシニトロン変性ＳＢＲが１００質量部のＳＢＲと１質量部のカルボキシニトロンとを反応させることで得ら

れたものである場合、３５質量部のカルボキシニトロン変性ＳＢＲのうち、カルボキシニトロン変性ＳＢＲの合成に使用されたカルボキシニトロンは０．３５質量部（＝３５×（１／１０１））であるので、ＣＰＮ量換算値は０．３５質量部である。

[0048] カルボキシニトロン変性ＳＢＲの合成において、ＳＢＲ１００質量部に対するカルボキシニトロンの量は特に制限されないが、０．１～２０質量部であることが好ましく、１～５質量部であることがより好ましい。なかでも、２質量部以上であることが好ましい。

[0049] カルボキシニトロン変性ＳＢＲの変性率は特に制限されないが、０．０２～４．０ｍｏｌ％であることが好ましく、０．１０～２．００ｍｏｌ％であることがより好ましい。なかでも、０．２０ｍｏｌ％以上であることが好ましい。

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

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

[0050] 上記ジエン系ゴム中のカルボキシニトロン変性ＳＢＲの含有量は特に制限されないが、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。

[0051] 上記ジエン系ゴム中の天然ゴムとカルボキシニトロン変性ＳＢＲとの合計の含有量は特に制限されないが、９０質量％以上であることが好ましく、１００質量％であることが特に好ましい。

[0052] 上記ジエン系ゴムに対する、上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使

用されたスチレンブタジエンゴムの量は、４０質量％以下である。上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムの量が４０質量％を超えると、モジュラスや破断強度が不十分となる。

上記ジエン系ゴムに対する、上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムの量は、１０～４０質量％であることが好ましい。

なお、例えば、ジエン系ゴムが天然ゴム６５質量部とカルボキシニトロン変性ＳＢＲ３５質量部からなり、カルボキシニトロン変性ＳＢＲが１００質量部のＳＢＲと１質量部のカルボキシニトロンとを反応させることで得られたものである場合、３５質量部のカルボキシニトロン変性ＳＢＲのうち、カルボキシニトロン変性ＳＢＲの合成に使用されたＳＢＲは３４．６５質量部（＝３５×（１００／１０１））であるので、ジエン系ゴムに対する、変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムの量は、３４．６５質量％である。

[0053] ＜カーボンブラック＞

第２の態様に含有されるカーボンブラックは特に限定されず、その具体例は上述した第１の態様に含有されるカーボンブラックと同じである。また、カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ）は特に制限されず、その好適な態様は上述した第１の態様に含有されるカーボンブラックと同じである。

[0054] 第２の態様において、カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、４０～８０質量部である。カーボンブラックの含有量が上記範囲から外れると、モジュラスや破断強度が不十分となる。

カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して、６０～８５質量部であることが好ましい。

[0055] 〔第３の態様〕

上述のとおり、本発明の組成物の第３の態様（以下、単に第３の態様とも言う）は、ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有する。ここで、上記

ジエン系ゴムは、天然ゴムと、スチレンブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシ基を有するニトロン化合物を反応させることで得られる変性スチレンブタジエンゴム（カルボキシニトロン変性ＳＢＲ）と、スチレンブタジエンゴム（未変性スチレンブタジエンゴム）とを含む。

上述のとおり、第３の態様は、上述した第１の態様において、カルボキシニトロンを配合する代わりに、ジエン系ゴム中のＳＢＲをカルボキシニトロンによって変性した態様に相当する。

第３の態様に含有されるカーボンブラックは上述した第２の態様と同じであるので、以下では、第３の態様におけるジエン系ゴムについて詳述する。

[0056] ＜ジエン系ゴム＞

上述のとおり、第３の態様に含有されるジエン系ゴムは、天然ゴムと、スチレンブタジエンゴムの二重結合に対してカルボキシ基を有するニトロン化合物を反応させることで得られる変性スチレンブタジエンゴム（カルボキシニトロン変性ＳＢＲ）と、スチレンブタジエンゴム（未変性スチレンブタジエンゴム）とを含む。

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

ジエン系ゴムに含まれる天然ゴムおよびカルボキシニトロン変性ＳＢＲの定義、具体例および好適な態様は、上述した第２の態様に含有されるジエン系ゴムに含まれる天然ゴムおよびカルボキシニトロン変性ＳＢＲと同じである。

ジエン系ゴムに含まれるスチレンブタジエンゴム（未変性スチレンブタジエンゴム）の具体例および好適な態様は、上述した第１の態様に含有されるスチレンブタジエンゴムと同じである。

[0057] 上記ジエン系ゴムに対する、上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムと、上記ジエン系ゴム中のスチレンブタジエンゴムとの合計の量は、４０質量％以下である。上記合計の量が４０質量％を超えると、モジュラスや破断強度が不十分となる。

上記ジエン系ゴムに対する、上記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムと、上記ジエン系ゴム中のスチレンブタジエンゴムとの合計の量は、１０～４０質量％であることが好ましい。

なお、例えば、ジエン系ゴムが天然ゴム６５質量部とカルボキシニトロン変性ＳＢＲ１８質量部とスチレンブタジエンゴム（未変性スチレンブタジエンゴム）１７質量部からなり、カルボキシニトロン変性ＳＢＲが１００質量部のＳＢＲと２質量部のカルボキシニトロンとを反応させることで得られたものである場合、１８質量部のカルボキシニトロン変性ＳＢＲのうち、カルボキシニトロン変性ＳＢＲの合成に使用されたＳＢＲは１７．６５質量部（＝１８×（１００／１０２））であるので、ジエン系ゴム（１００質量部）に対する、変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴム（１７．６５質量部）と、上記ジエン系ゴム中のスチレンブタジエンゴム（未変性スチレンブタジエンゴム）（１７質量部）との合計の量（３４．６５質量部）は、３４．６５質量％である。

[0058] 〔任意成分〕

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

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

[0059] 〔ビードフィラー用ゴム組成物の製造方法〕

本発明の組成物は特に限定されず、その具体例としては、例えば、上述し

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

また、本発明の組成物は、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。

[0060] 〔用途〕

本発明の組成物は空気入りタイヤのビードフィラーに好適に使用される。

[0061] ［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タイヤ（好ましくはビードフィラー）に使用した空気入りタイヤである。

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

[0062] 図１において、空気入りタイヤは左右一対のビード部１およびサイドウォール部２と、両サイドウォール部２に連なるタイヤトレッド部３からなり、左右一対のビード部１間にスチールコードが埋設されたカーカス層４が装架され、カーカス層４の端部がビードコア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。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。ベルト層７の両端部には、ベルトクッション８が配置されている。空気入りタイヤの内面には、タイヤ内部に充填された空気がタイヤ外部に漏れるのを防止するために、インナーライナー９が設けられ、インナーライナー９を接着するためのタイゴム１０が、カーカス層４とインナーライナー９との間に積層されている。ビードフィラー６は上述した本発明の組成物から形成されている。

[0063] 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。

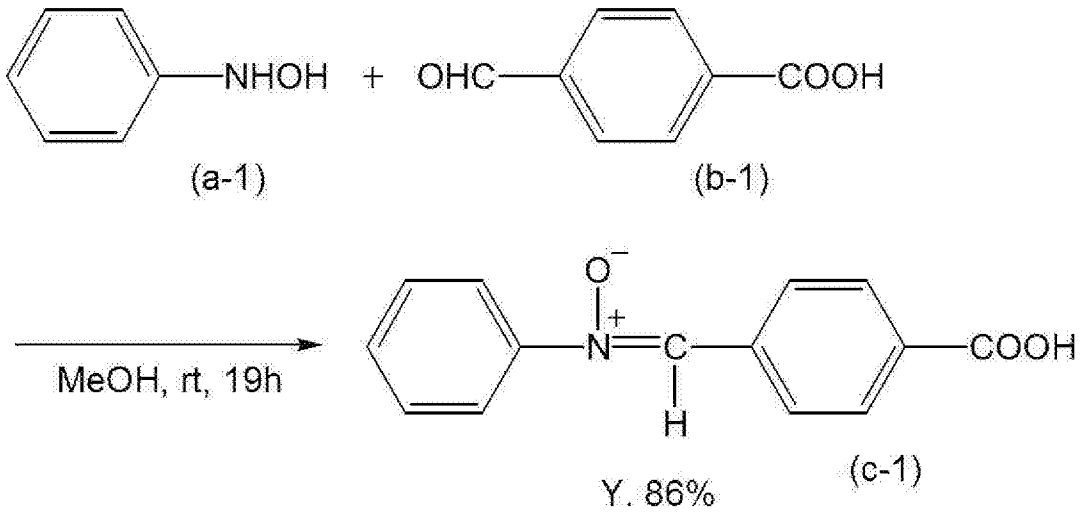
実施例

[0064] 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。

[0065] ＜カルボキシニトロンの合成＞

２Ｌナスフラスコに、４０℃に温めたメタノール（９００ｍＬ）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（３０．０ｇ）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（２１．８ｇ）をメタノール（１００ｍＬ）に溶かしたものを加え、室温で１９時間撹拌した。撹拌終了後、メタノールからの再結晶により、下記式（ｃ－１）で表されるカルボキシ基を有するニトロン化合物（カルボキシニトロン）を得た（４１．７ｇ）。収率は８６％であった。

[化6]

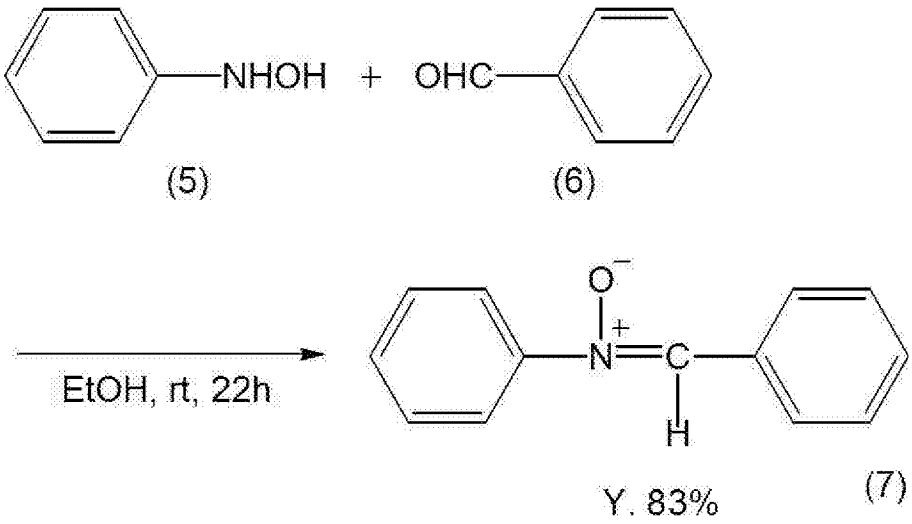


[0066] ＜ジフェニルニトロンの合成＞

３００ｍＬナスフラスコに、下記式（６）で表されるベンズアルデヒド（４２．４５ｇ）およびエタノール（１０ｍＬ）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（４３．６５ｇ）をエタノール（７０ｍＬ）に溶かしたものを加え、室温で２２時間撹拌した。撹拌終了後、エ

タノールからの再結晶により、下記式（７）で表されるカルボキシ基を有さないニトロン化合物（ジフェニルニトロン）を白色の結晶として得た（６５．４０ｇ）。収率は８３％であった。

[0067] [化7]



[0068] ＜カルボキシニトロン変性ＳＢＲ（変性ＳＢＲ１）の合成＞

１２０℃のバンバリーミキサーにＳＢＲ（日本ゼオン社製ＮＩＰＯＬ　１５０２）を投入して２分間素練りを行った。その後、上述のとおり合成したカルボキシニトロンをＳＢＲ１００質量部に対して１質量部投入し、１５０℃で６分間混合することで、ＳＢＲをカルボキシニトロンによって変性した。得られたカルボキシニトロン変性ＳＢＲを変性ＳＢＲ１とする。

変性前後のＳＢＲについて^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを測定し（ＣＤＣｌ$_{3}$、４００ＭＨｚ、ＴＭＳ）、８．０８ｐｐｍ付近（カルボキシ基に隣接する２つのプロトンに帰属する）のピークの面積から変性率を求めたところ、変性ＳＢＲ１の変性率は０．１９ｍｏｌ％であった。

[0069] ＜カルボキシニトロン変性ＳＢＲ（変性ＳＢＲ２）の合成＞

カルボキシニトロンの配合量を１質量部から２質量部に変更した以外は、変性ＳＢＲ１と同様の手順に従って、ＳＢＲをカルボキシニトロンによって変性した。得られたカルボキシニトロン変性ＳＢＲを変性ＳＢＲ２とする。

変性前後のＳＢＲについて^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを測定し（ＣＤＣｌ$_{3}$、４００ＭＨｚ、ＴＭＳ）、８．０８ｐｐｍ付近（カルボキシ基に隣接する２

つのプロトンに帰属する）のピークの面積から変性率を求めたところ、変性ＳＢＲ２の変性率は０．４３ｍｏｌ％であった。

[0070] ＜ジフェニルニトロン変性ＳＢＲ（比較変性ＳＢＲ）の合成＞

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

変性前後のＳＢＲについて^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを測定し（ＣＤＣｌ$_{3}$、４００ＭＨｚ、ＴＭＳ）、フェニル基に由来するピーク面積から変性率を求めたところ、比較変性ＳＢＲの変性率は０．２１ｍｏｌ％であった。

[0071] ＜ビードフィラー用ゴム組成物の調製＞

下記表１に示される成分を、下記表１に示される割合（質量部）で配合した。

具体的には、まず、下記表１に示される成分のうち硫黄および加硫促進剤を除く成分を、８０℃のバンバリーミキサーで５分間混合した。次に、ロールを用いて、硫黄および加硫促進剤を混合し、各ビードフィラー用ゴム組成物（以下、「ビードフィラー用ゴム組成物」を単に「ゴム組成物」とも言う）を得た。

表１中、変性ＳＢＲ１については、上段が変性ＳＢＲ１の質量部であり、下段（カッコ内）は、上段に示される質量部の変性ＳＢＲ１のうち、変性ＳＢＲ１の合成に使用されたＳＢＲの質量部を表す。変性ＳＢＲ２および比較変性ＳＢＲについても同様である。

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

[0072] ＜加硫ゴムシートの作製＞

得られた各ゴム組成物（未加硫）を、金型（１５ｃｍ×１５ｃｍ×０．２ｃｍ）中、１６０℃で１５分間プレス加硫して、加硫ゴムシートを作製した。

[0073] ＜発熱性の評価＞

得られた各加硫ゴムシートについて、粘弾性スペクトロメーター（東洋精機製作所社製）により、初期歪み１０％、振幅±２％、周波数２０Ｈｚ、温度６０℃の条件で、損失正接（ｔａｎδ（６０℃））を測定した。結果を表１に示す（発熱性）。結果は、比較例１のｔａｎδ（６０℃）を１００とする指数で表した。値が小さいほど、低発熱性に優れる。

[0074] ＜モジュラスの評価＞

上述した発熱性の評価と同様に加硫ゴムシートを調製し、調製した加硫ゴムシートを厚さ２ｍｍのダンベル状（ダンベル状３号形）に切り出して試験片とした。

得られた試験片について、ＪＩＳ　Ｋ６２５１：２０１０に準じ、１００％モジュラス（１００％伸長時の応力）［ＭＰａ］を測定した。結果を表１に示す（モジュラスＭ１００）。結果は、比較例１の１００％モジュラスを１００とする指数で表した。指数が大きいほどモジュラスが高いことを示す。

[0075] なお、表１中、ニトロン量換算値は、実施例１～３については、上述したＣＰＮ量換算値を表し、実施例４については、ジエン系ゴムとカルボキシニトロンとの合計１００質量部に対する、カルボキシニトロンの質量部を表し、比較例２については、ジエン系ゴム１００質量部に対する、比較変性ＳＢＲの合成に使用されたジフェニルニトロンの質量部を表す。

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

[0076]

[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
天然ゴム	65	65	65	65	65	65
SBR	35			17		34
変性SBR1			35 (34.65)			
変性SBR2				18 (17.65)	35 (34.31)	
比較変性SBR		35 (34.65)				
カルボキシニトロン						1
カーボンブラック	70	70	70	70	70	70
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1	1	1
プロセスオイル	5	5	5	5	5	5
加硫促進剤	1	1	1	1	1	1
硫黄	3	3	3	3	3	3
ニトロン量換算値 [質量部]	—	0.35	0.35	0.35	0.69	1.00
変性条件	—	150℃ 6分間	150℃ 6分間	150℃ 6分間	150℃ 6分間	—
変性率	—	0.21	0.19	0.19	0.43	—
発熱性(index)	100	103	92	93	85	97
モジュラスM100 (index)	100	96	107	108	112	104

[0077] 上記表１に示されている各成分の詳細は以下のとおりである。

・天然ゴム：ＴＳＲ２０

・ＳＢＲ：ＮＩＰＯＬ　１５０２（スチレン単位含有量：２３．５質量%、Ｍｗ：４５万、日本ゼオン社製）

・変性ＳＢＲ１：上述のとおり合成した変性ＳＢＲ１

・変性ＳＢＲ２：上述のとおり合成した変性ＳＢＲ２

・比較変性ＳＢＲ：上述のとおり合成した比較変性ＳＢＲ

・カルボキシニトロン：上述のとおり合成したカルボキシニトロン

・カーボンブラック：シーストＮ（N_2ＳＡ：７４［m^2／ｇ］、東海カーボン社製）

・酸化亜鉛：亜鉛華３号（正同化学社製）

・ステアリン酸：ステアリン酸ＹＲ（日油社製）

・老化防止剤：ＳＡＮＴＯＦＬＥＸ　６ＰＰＤ（Ｓｏｌｔｉａ　Ｅｕｒｏｐ

ｅ社製）

・プロセスオイル：エキストラクト４号Ｓ（昭和シェル石油社製）

・加硫促進剤：ノクセラー　ＣＺ－Ｇ（大内新興化学工業社製）

・硫黄：油処理硫黄（軽井沢精錬所社製）

[0078] 表１から分かるように、カルボキシニトロンおよびカルボキシニトロン変性ＳＢＲのいずれも含有しない比較例１や２と比較して、カルボキシニトロンを含有する実施例４やカルボキシニトロン変性ＳＢＲを含有する実施例１～３は低発熱性に優れ、かつ、モジュラスが高かった。なかでも、カルボキシ変性ＳＢＲを含有する実施例１～３は低発熱性により優れ、かつ、モジュラスがより高かった。

実施例１と３との対比から、カルボキシニトロン変性ＳＢＲの変性率が０．３０ｍｏｌ％以上である実施例３は低発熱性により優れ、かつ、モジュラスがより高かった。

実施例２と３との対比から、ジエン系ゴム中のカルボキシニトロン変性ＳＢＲの含有量が２０質量％以上である実施例３は低発熱性により優れ、かつ、モジュラスがより高かった。

符号の説明

[0079] 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　ベルトクッション

９　インナーライナー

１０　タイゴム

請求の範囲

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

前記ジエン系ゴムが天然ゴムとスチレンブタジエンゴムとを含み、前記ジエン系ゴムと前記ニトロン化合物との合計中の前記天然ゴムの含有量が６０質量％以上であり、前記ジエン系ゴムと前記ニトロン化合物との合計中の前記スチレンブタジエンゴムの含有量が４０質量％以下であり、

前記カーボンブラックの含有量が、前記ジエン系ゴムと前記ニトロン化合物との合計１００質量部に対して、４０～８０質量部であり、

前記ニトロン化合物の含有量が、前記ジエン系ゴムと前記ニトロン化合物との合計１００質量部に対して、０．１～１０質量部である、ビードフィラー用ゴム組成物。

[請求項2] ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有し、

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

前記ジエン系ゴム中の、天然ゴムの含有量が、６０質量％以上であり、

前記ジエン系ゴムに対する、前記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムの量が、４０質量％以下であり、

前記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用された前記ニトロン化合物の量が、前記ジエン系ゴム１００質量部に対して、０．１～１０質量部であり、

前記カーボンブラックの含有量が、前記ジエン系ゴム１００質量部に対して、４０～８０質量部である、ビードフィラー用ゴム組成物。

[請求項3] ジエン系ゴムと、カーボンブラックとを含有し、

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

前記ジエン系ゴム中の、天然ゴムの含有量が、６０質量％以上であり、

前記ジエン系ゴムに対する、前記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用されたスチレンブタジエンゴムと、前記ジエン系ゴム中のスチレンブタジエンゴムとの合計の量が、４０質量％以下であり、

前記変性スチレンブタジエンゴムの合成に使用された前記ニトロン化合物の量が、前記ジエン系ゴム１００質量部に対して、０．１～１０質量部であり、

前記カーボンブラックの含有量が、前記ジエン系ゴム１００質量部に対して、４０～８０質量部である、ビードフィラー用ゴム組成物。

[請求項4] 前記変性スチレンブタジエンゴムの変性率が、０．０２～４．０ｍｏｌ％である、請求項２または３に記載のビードフィラー用ゴム組成物。ここで、変性率は、スチレンブタジエンゴムが有するブタジエンに由来する全ての二重結合のうち、前記ニトロン化合物によって変性された割合（ｍｏｌ％）を表す。

[請求項5] 前記スチレンブタジエンゴムのスチレン単位含有量が、１０質量％以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載のビードフィラー用ゴム組成物。

[請求項6] 前記ニトロン化合物が、Ｎ－フェニル－α－（４－カルボキシフェニル）ニトロン、Ｎ－フェニル－α－（３－カルボキシフェニル）ニトロン、Ｎ－フェニル－α－（２－カルボキシフェニル）ニトロン、Ｎ－（４－カルボキシフェニル）－α－フェニルニトロン、Ｎ－（３－カルボキシフェニル）－α－フェニルニトロンおよびＮ－（２－カルボキシフェニル）－α－フェニルニトロンからなる群より選択され

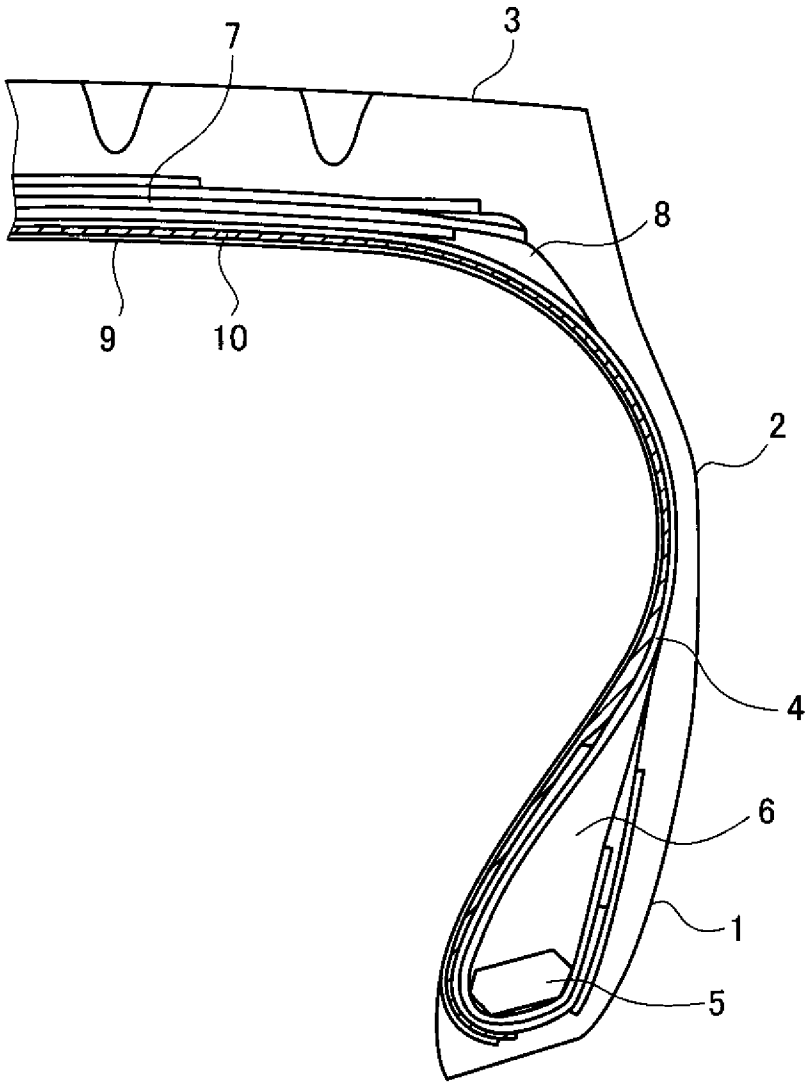
る化合物である、請求項１～５のいずれか１項に記載のビードフィラー用ゴム組成物。

[請求項7] 前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積が、４０～１５０m^2／ｇである、請求項１～６のいずれか１項に記載のビードフィラー用ゴム組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載のビードフィラー用ゴム組成物を用いて製造した空気入りタイヤ。

WO 2015/173994 PCT/JP2014/083770

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/083770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L7/00(2006.01)i, *B60C1/00*(2006.01)i, *C08K3/04*(2006.01)i, *C08K5/32*(2006.01)i, *C08L9/06*(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)
C08L7/00, B60C1/00, C08K3/04, C08K5/32, C08L9/06, 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)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-241898 A (Bridgestone Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2008-127464 A (Bridgestone Corp.), 05 June 2008 (05.06.2008), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2013-159717 A (Bridgestone Corp.), 19 August 2013 (19.08.2013), entire text (Family: none)	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
16 January 2015 (16.01.15)	03 February 2015 (03.02.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/083770

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-543516 A (BASF SE), 05 December 2013 (05.12.2013), entire text & US 2013/0207043 A1 & EP 2630137 A1 & WO 2012/052377 A1 & CN 103153985 A & MX 2013003960 A & IL 225572 D & CO 6700850 A & MA 34669 B & KR 10-2013-0130718 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８３７７０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L7/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K5/32(2006.01)i, C08L9/06(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L7/00, B60C1/00, C08K3/04, C08K5/32, C08L9/06, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-241898 A (株式会社ブリヂストン) 2010.10.28, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-127464 A (株式会社ブリヂストン) 2008.06.05, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-159717 A (株式会社ブリヂストン) 2013.08.19, 全文 (ファミリーなし)	1-8

☑　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 １６．０１．２０１５	国際調査報告の発送日 ０３．０２．２０１５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　５０８５ 上前　明梨 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2013-543516 A (ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア) 2013.12.05, 全文 & US 2013/0207043 A1 & EP 2630137 A1 & WO 2012/052377 A1 & CN 103153985 A & MX 2013003960 A & IL 225572 D & CO 6700850 A & MA 34669 B & KR 10-2013-0130718 A	1-8