

(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
2013 年 11 月 7 日(07.11.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/164912 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 253/00 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 51/04* (2006.01)
C08C 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/002907
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 1 日(01.05.2013)
- (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 2012-104877 2012 年 5 月 1 日(01.05.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 拓(YAMAMOTO, Taku); 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 美濃島 春樹(MINOJIMA, Haruki); 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 笠井 豪(KASAI, Takeshi); 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

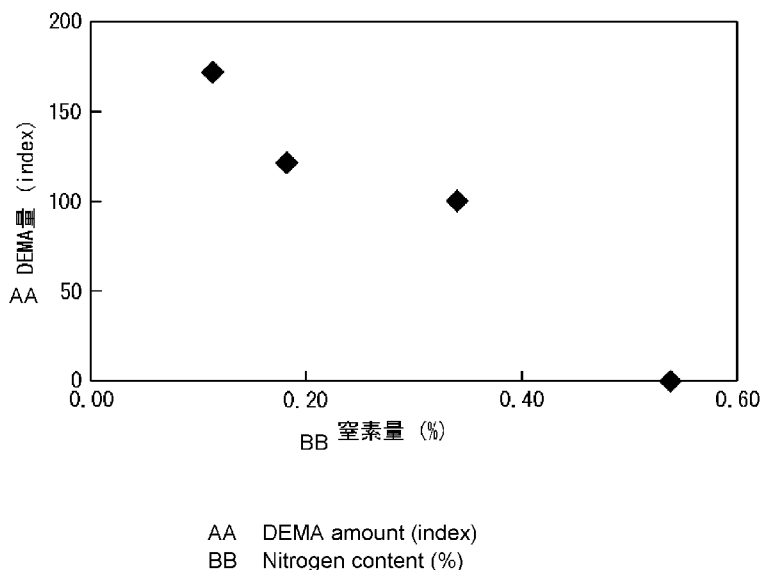
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MODIFIED NATURAL RUBBER, METHOD FOR PRODUCING SAME, RUBBER COMPOSITION, AND TIRE

(54) 発明の名称: 変性天然ゴム及びその製造方法、並びにゴム組成物及びタイヤ

FIG. 1



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a modified natural rubber which has excellent graft polymerization efficiency or addition efficiency with respect to a polar group-containing compound, while having low loss tangent, excellent wear resistance and excellent fracture resistance when used in a rubber composition; a rubber composition which uses the modified natural rubber; and a tire which uses the rubber composition. In order to achieve the above-mentioned purpose, the present invention is characterized by graft polymerizing or adding a polar group-containing compound to a natural rubber material that has a nitrogen content of 0.4% by mass or less by applying a mechanical shear force to the natural rubber material.

(57) 要約: 極性基含有化合物のグラフト重合や付加の効率に優れ、ゴム組成物として用いられた際の、低ロス性、耐摩耗性及び耐破壊性に優れた変性天然ゴム、該変性天然ゴムを用いたゴム組成物、並びに、該ゴム組成物を用いたタ

イヤを提供することを目的とする。上記課題を解決すべく、本発明は、窒素含有量: 0.4 質量%以下である天然ゴム原材料に、機械的せん断力を与えて極性基含有化合物をグラフト重合又は付加させることを特徴とする。

WO 2013/164912 A1

明 細 書

発明の名称：

変性天然ゴム及びその製造方法、並びにゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、変性天然ゴム及びその製造方法、並びに該変性天然ゴムを用いたゴム組成物及びタイヤに関し、特に、極性基含有化合物のグラフト重合や付加の効率が高く、ゴム組成物として用いられた際の、低ロス性、耐摩耗性及び耐破壊性に優れた変性天然ゴム及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 昨今、自動車の低燃費化に対する要求が強くなりつつあり、転がり抵抗の小さいタイヤが求められている。そのため、タイヤのトレッド等に使用するゴム組成物として、 $\tan \delta$ が低く（以下、「低ロス性」という。）、低発熱性に優れたゴム組成物が求められている。また、トレッド用のゴム組成物においては、低ロス性に加え、耐摩耗性及び破壊特性に優れることが求められる。これに対して、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を改良するには、ゴム組成物中のカーボンブラックやシリカ等の充填剤とゴム成分との親和性を向上させることが有効である。

[0003] 例えば、ゴム組成物中の充填剤とゴム成分との親和性を向上させ、充填剤による補強効果を向上させるために、末端変性により充填剤との親和性を向上させた合成ゴムや、官能基含有単量体を共重合させて充填剤との親和性を向上させた合成ゴム等が開発されている。

[0004] 一方、天然ゴムは、その優れた物理特性を生かして多量に使用されているものの、天然ゴム自体を改良して充填剤との親和性を向上させ、充填剤による補強効果を大幅に向上させる技術はない。

[0005] 例えば、天然ゴムをエポキシ化する技術が提案されているが、該技術では天然ゴムと充填剤との親和性を十分に向上させることができないため、充填剤による補強効果を十分に向上させることができない。また、天然ゴムラテ

ックスにビニル系単量体を添加してグラフト重合する技術（特許文献１～３を参照。）が知られており、該技術で得られたグラフト化天然ゴムは、ＭＧラテックス等として既に生産されている。しかしながら、この方法で高いグラフト効率を達成するには、純度の高いラテックスを用いる必要があるため、遠心分離等の操作を別途行う必要があり、製造コストが高くなるという問題がある。

[0006] そのため、充填材との補強性及び親和性を向上させるとともに、製造コストの低減を図ることを目的として、特許文献４には、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合し、凝固、乾燥してなる変性天然ゴムと、カーボンプラックまたはシリカとを配合してなるゴム組成物が開示されている。

また、さらに製造コストの低減が図られた技術として、特許文献５には、天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に、極性基含有化合物を機械的せん断力を与えてグラフト重合又は付加させてなる変性天然ゴム が開示されている。

[0007] 特許文献４及び５の技術を用いれば、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を向上させることが可能な変性天然ゴムを、安価に製造することが可能となる。しかしながら、特許文献４及び５の技術は、天然ゴム原材料と極性基含有化合物とのグラフト重合及び付加反応の効率向上の点についてさらなる改良が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献１：特開平５－２８７１２１号公報

特許文献２：特開平６－３２９７０２号公報

特許文献３：特開平９－２５４６８号公報

特許文献４：特開２００４－２６２９７３号公報

特許文献５：特開２００６－１５２１７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] そこで、本発明の目的は、前記従来技術の改良を行い、天然ゴム原材料の適正化を図ることで、極性基含有化合物のグラフト重合や付加の効率に優れ、ゴム組成物として用いられた際の、低ロス性、耐摩耗性及び耐破壊性に優れた変性天然ゴム及びその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかる変性天然ゴムを用いたゴム組成物、及び、該ゴム組成物を用いたタイヤを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、安価に入手可能な固形状天然ゴム原材料に極性基含有化合物を機械的せん断力を与えてグラフト重合又は付加させることで、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を向上させることが可能な変性天然ゴムが得られるとともに、前記天然ゴム原材料について、従来製品に比べてたんぱく質の低いものを用いることで、極性基含有化合物と原材料中のたんぱく質との反応を低減し、グラフト重合及び付加の効率を向上できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] 即ち、本発明の変性天然ゴムは、天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に、機械的せん断力を与えて極性基含有化合物をグラフト重合又は付加させてなる変性天然ゴムであって、前記天然ゴム原材料は、窒素含有量が0.4質量%以下であることを特徴とする。

[0012] 本発明の変性天然ゴムの他の好適例においては、前記極性基含有化合物のグラフト量又は付加量が、前記天然ゴム原材料中の固形ゴム成分100質量部に対して0.01～5.0質量部である。

[0013] 本発明の変性天然ゴムの他の好適例においては、前記極性基含有化合物の極性基がアミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基

、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、スズ含有基及びアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも一つである。

[0014] また、変性天然ゴムの他の好適例においては、前記極性基含有化合物をグラフト重合させてなり、前記天然ゴム原材料が、共役系ではなく、１点でラジカル開裂して少なくとも一方のラジカルになる原子から延びたアルキル鎖中の炭素数が５～１０である構造を有する重合開始剤を含む。

さらに、前記重合開始剤が、ｔ－ブチルヒドロパーオキシド、１，１，３，３－テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート及びｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートのうちから選択される少なくとも一種であることがより好適であり、ｔ－ブチルヒドロパーオキシド及び／又はｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートであることが特に好適である。

[0015] また、本発明の変性天然ゴムの製造方法は、天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に、機械的せん断力を与えて極性基含有化合物をグラフト重合又は付加させる変性天然ゴムの製造方法であって、前記天然ゴム原材料の、窒素含有量を０.４質量％以下であることを特徴とする。

[0016] さらに、変性天然ゴムの製造方法の他の好適例においては、前記変性天然ゴムは前記極性基含有化合物をグラフト重合させてなり、前記天然ゴム原材料に、共役系ではなく、１点でラジカル開裂して少なくとも一方のラジカルになる原子から延びたアルキル鎖中の炭素数が５～１０である構造を有する重合開始剤を添加する。

[0017] 更に、本発明のゴム組成物は、前記変性天然ゴムを用いたことを特徴とし、本発明のタイヤは、該ゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とする。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、極性基含有化合物のグラフト重合や付加の効率に優れ、ゴム組成物として用いられた際の、低ロス性、耐摩耗性及び耐破壊性に優れた変性天然ゴム及びその製造方法を提供することができる。また、該変性天然ゴムを用いた、低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性に優れたゴム組成物及びタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、実施例及び比較例において、天然ゴム原材料中の窒素含有量と、DEMA量との関係を示したグラフである。

[図2]図2は、実施例及び比較例において、天然ゴム原材料中の窒素含有量と、低ロス性との関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] (変性天然ゴム、ゴム組成物)

以下に、本発明の実施形態を具体的に説明する。

本発明の変性天然ゴムは、天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に、機械的せん断力を与えて極性基含有化合物をグラフト重合又は付加させてなる。

前記極性基含有化合物の極性基は、カーボンブラックやシリカ等の種々の充填剤に対する親和性に優れるため、前記変性天然ゴムは、未変性の天然ゴムに比べて種々の充填剤に対する親和性が高い。そのため、前記変性天然ゴムをゴム成分として用いた本発明のゴム組成物は、ゴム成分に対する充填剤の分散性が高く、充填剤の補強効果が十分に発揮されて、破壊特性及び耐摩耗性に優れる上、低発熱性（低ロス性）も大幅に向上している。

[0021] そして、本発明の変性天然ゴムに用いられる天然ゴム原材料は、窒素含有量：0.4質量%以下であることを特徴とする。

窒素含有量：0.4質量%以下と、従来の天然ゴム原材料に比べてたんぱく質の低いものを用いることによって、極性基含有化合物と該原材料中に含有するたんぱく質との反応を抑えることが可能となり、天然ゴム主鎖に対する極

性基含有化合物のグラフト重合及び付加の効率を向上できる。

[0022] 前記天然ゴム原材料としては、乾燥後の各種固形天然ゴム、各種天然ゴムラテックス凝固物（アンスモークドシートを包含する）又は天然ゴムカップランプを用いることができ、これら天然ゴム原材料は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の変性天然ゴムの製造には、純度の高い天然ゴムラテックスを用いる必要がないため、比較的安価に変性天然ゴムを製造することができる。また、前記天然ゴム原材料の中でも、カップランプ等は、安価に入手できるため、コストの点でのメリットが大きい。なお、カップランプ等を原材料とした場合、天然ゴムの変性効率が多少落ちることがあるが、コストと変性効率とを総合的に見てメリットがある。

[0023] 本発明の変性天然ゴムは、前記天然ゴム材料に、天然ゴム原材料に極性基含有化合物をグラフト重合又は付加させてなる。

ここで、前記極性基含有化合物とは、その名の通り、任意の極性基を有する化合物のことであり、その種類については、変性ゴムの種類や用途によって適宜選択できる。

[0024] 前記極性基含有化合物を天然ゴム原材料中の天然ゴム分子にグラフト重合させる場合、該極性基含有化合物は、分子内に炭素－炭素二重結合を有することが好ましく、極性基含有ビニル系単量体であることが好ましい。一方、極性基含有化合物を天然ゴム原材料中の天然ゴム分子に付加反応させる場合、該極性基含有化合物は、分子内にメルカプト基を有することが好ましく、極性基含有メルカプト化合物であることが好ましい。

[0025] 前記天然ゴム原材料と極性基含有化合物との混合物に機械的せん断力を与える手段としては、二軸押出混練装置又はドライプリブレーカーを用いることが好ましい。ここで、極性基含有化合物を天然ゴム原材料中の天然ゴム分子にグラフト重合させる場合は、前記機械的せん断力を与えられる装置内に天然ゴム原材料及び極性基含有化合物（好ましくは、極性基含有ビニル系単量体）と共に重合開始剤を投入し、機械的せん断力を与えることで、天然ゴ

ム原材料中の天然ゴム分子に極性基含有化合物をグラフト重合により導入することができる。また、極性基含有化合物を天然ゴム原材料中の天然ゴム分子に付加反応させる場合は、前記機械的せん断力を与えられる装置内に天然ゴム原材料及び極性基含有化合物（好ましくは、極性基含有メルカプト化合物）を投入し、必要に応じて有機過酸化物等を更に投入して、機械的せん断力を与えることで、天然ゴム原材料中の天然ゴム分子の主鎖の二重結合に極性基含有化合物を付加反応させることができる。

[0026] 前記天然ゴム原材料中の天然ゴム分子にグラフト重合させるのに好適な極性基含有ビニル系単量体の極性基の具体例としては、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、スズ含有基及びアルコキシシリル基等を好適に挙げることができる。これら極性基含有ビニル系単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] 前記アミノ基を含有するビニル系単量体としては、1分子中に第1級、第2級及び第3級アミノ基から選ばれる少なくとも1つのアミノ基を含有する重合性単量体が挙げられる。該アミノ基を有する重合性単量体の中でも、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート等の第3級アミノ基含有ビニル系単量体が特に好ましい。これらアミノ基含有ビニル系単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] ここで、第1級アミノ基含有ビニル系単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、4-ビニルアニリン、アミノメチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0029] また、第2級アミノ基含有ビニル系単量体としては、(1) アニリノスチレン、 β -フェニル-p-アニリノスチレン、 β -シアノ-p-アニリノスチレン、 β -シアノ- β -メチル-p-アニリノスチレン、 β -クロロ-p-アニリノスチ

レン、 β -カルボキシ-p-アニリノスチレン、 β -メトキシカルボニル-p-アニリノスチレン、 β -(2-ヒドロキシエトキシ)カルボニル-p-アニリノスチレン、 β -ホルミル-p-アニリノスチレン、 β -ホルミル- β -メチル-p-アニリノスチレン、 α -カルボキシ- β -カルボキシ- β -フェニル-p-アニリノスチレン等のアニリノスチレン類、(2) 1-アニリノフェニル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-メチル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-クロロ-1,3-ブタジエン、3-アニリノフェニル-2-メチル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-2-クロロ-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-メチル-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-クロロ-1,3-ブタジエン等のアニリノフェニルブタジエン類、(3) N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド等のN-モノ置換(メタ)アクリルアミド類等が挙げられる。

[0030] 更に、第3級アミノ基含有ビニル系単量体としては、N,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリレート及びN,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

[0031] 前記N,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリレートとしては、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N,N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジオクタイルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン等のア

クリル酸又はメタクリル酸のエステル等が挙げられる。これらの中でも、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が特に好ましい。

[0032] また、前記N, N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリルアミドとしては、N, N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド化合物又はメタクリルアミド化合物等が挙げられる。これらの中でも、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が特に好ましい。

[0033] 前記ニトリル基を含有するビニル系単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。これらニトリル基含有ビニル系単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] 前記ヒドロキシル基を含有するビニル系単量体としては、1分子中に少なくとも1つの第1級、第2級及び第3級ヒドロキシル基を有する重合性単量体が挙げられる。かかる単量体としては、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシル基含有ビニルエーテル系単量体、ヒドロキシル

基含有ビニルケトン系単量体等が挙げられる。ここで、ヒドロキシル基含有ビニル系単量体の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアシル(メタ)アクリレート類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール（アルキレングリコール単位数は、例えば、2～23である）のモノ(メタ)アクリレート類；N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシメチル)(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシル基含有不飽和アミド類；o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ビニルベンジルアルコール等のヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物類等が挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシアシル(メタ)アクリレート類、ヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物が好ましく、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体が特に好ましい。ここで、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエステル、アミド、無水物等の誘導体が挙げられ、これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸等のエステルが特に好ましい。これらヒドロキシル基含有ビニル系単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0035] 前記カルボキシル基を含有するビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸類；フタル酸、コハク酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、(メタ)アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有不飽和化合物とのモノエステルのような遊離カルボキシル基含

有エステル類及びその塩等が挙げられる。これらの中でも、不飽和カルボン酸類が特に好ましい。これらカルボキシル基含有ビニル系単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0036] 前記エポキシ基を含有するビニル系単量体としては、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらエポキシ基含有ビニル系単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] 前記含窒素複素環基を含有するビニル系単量体において、該含窒素複素環としては、ピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。なお、該含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。ここで、含窒素複素環基としてピリジル基を含有するビニル系単量体としては、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等が挙げられ、これらの中でも、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が特に好ましい。これら含窒素複素環基含有ビニル系単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0038] 前記スズ含有基を有するビニル系単量体としては、アリルトリ-*n*-ブチルスズ、アリルトリメチルスズ、アリルトリフェニルスズ、アリルトリ-*n*-オクチルスズ、(メタ)アクリルオキシ-*n*-ブチルスズ、(メタ)アクリルオキシトリメチルスズ、(メタ)アクリルオキシトリフェニルスズ、(メタ)アクリルオキシ-*n*-オクチルスズ、ビニルトリ-*n*-ブチルスズ、ビニルトリメチルスズ、ビニルトリフェニルスズ、ビニルトリ-*n*-オクチルスズ等のスズ含有単量体を挙げることができる。これらスズ含有ビニル系単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] 前記アルコキシシリル基を含有するビニル系単量体としては、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジメ

トキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジベンジロキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルベンジロキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、6-トリメトキシシリル-1,2-ヘキセン、p-トリメトキシシリルスチレン等が挙げられる。これらアルコキシシリル基含有ビニル系単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

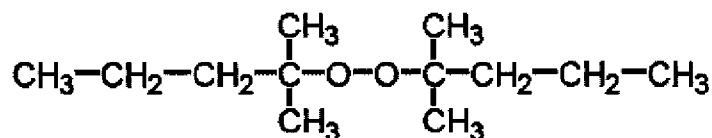
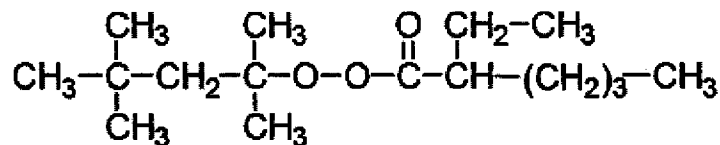
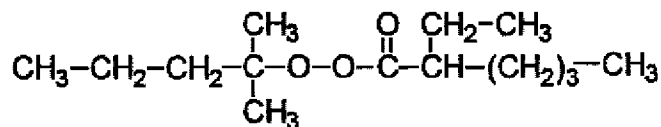
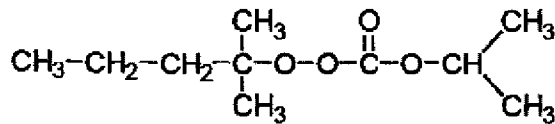
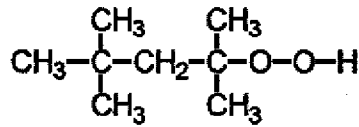
[0040] 前記極性基含有化合物を天然ゴム原材料中の天然ゴム分子にグラフト重合させるために用いる重合開始剤としては、特に制限はなく、種々の乳化重合用の重合開始剤を用いることができ、その添加方法についても特に制限はない。一般に用いられる重合開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ヒドロクロライド、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム

等が挙げられる。なお、重合温度を低下させるためには、レドックス系の重合開始剤を用いることが好ましい。かかるレドックス系重合開始剤において、過酸化物と組み合わせる還元剤としては、例えば、テトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸等が挙げられる。レドックス系重合開始剤における過酸化物と還元剤との好ましい組み合わせとしては、tert-ブチルハイドロパーオキシドとテトラエチレンペンタミンとの組み合わせ等が挙げられる。

[0041] また、グラフト重合された変性天然ゴムのゲル化を抑制する点からは、前記重合開始剤として、共役系ではなく、1点でラジカル開裂して少なくとも一方のラジカルになる原子から延びたアルキル鎖中の炭素数が5~10である構造を有するものを用いることが好ましい。共役系の場合には十分なゲル化抑制効果が得られず、2点で開裂する構造を有する場合には前記天然ゴムを架橋するためゲル化が促進されるおそれがある。なお、前記ラジカルになる原子とは、開裂した部分の共有結合が切断された原子のことであり、該原子から延びるアルキル鎖とは、ラジカル開裂前に該原子から延びるアルキル鎖のことをいう。該アルキル鎖中の炭素数を5~10に限定した理由としては、炭素数が5未満の場合には十分なゲル化抑制効果を奏することができず、一方、炭素数が10を超えるとアルキル鎖が長くなり開裂温度が低くなるため、使用が困難となるからである。

[0042] 上述した重合開始剤としては、例えば以下の構造を有するものが挙げられる。

[化1]



[0043] ここで、本発明の変性天然ゴムにおいて、重合開始剤の適正化を図りゲル化を抑制する理由としては、ゲル化が一定量を超える場合、加工性が悪化するためである。

[0044] 前記変性天然ゴムにカーボンブラックやシリカ等の充填剤を配合して、ゴム組成物の加工性を低下させることなく低ロス性及び耐摩耗性を向上させるには、各天然ゴム分子に前記極性基含有化合物が少量且つ均一に導入されることが重要であるため、前記重合開始剤の添加量は、前記極性基含有化合物に対し1~100mol%の範囲が好ましく、10~100mol%の範囲が更に好ましい。

[0045] 上述した各成分を機械的せん断力を与えられる装置内に仕込み、機械的せ

ん断力を与えることで、天然ゴム分子に前記極性基含有化合物がグラフト共重合した変性天然ゴムが得られる。なお、この際、天然ゴム分子の変性反応を加温して行ってもよく、好ましくは30～160℃、より好ましくは50～130℃の温度で行うことで、十分な反応効率で変性天然ゴムを得ることができる。

[0046] 一方、前記天然ゴム原材料中の天然ゴム分子に付加反応させるのに好適な極性基含有メルカプト化合物の極性基の具体例としては、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、スズ含有基及びアルコキシシリル基等を好適に挙げることができる。これら極性基含有メルカプト化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] 前記アミノ基を含有するメルカプト化合物としては、1分子中に第1級、第2級及び第3級アミノ基から選ばれる少なくとも1つのアミノ基を有するメルカプト化合物が挙げられる。該アミノ基を有するメルカプト化合物の中でも、第3級アミノ基含有メルカプト化合物が特に好ましい。ここで、第1級アミノ基含有メルカプト化合物としては、4-メルカプトアニリン、2-メルカプトエチルアミン、2-メルカプトプロピルアミン、3-メルカプトプロピルアミン、2-メルカプトブチルアミン、3-メルカプトブチルアミン、4-メルカプトブチルアミン等が挙げられる。また、第2級アミノ基含有メルカプト化合物としては、N-メチルアミノエタントール、N-エチルアミノエタントール、N-メチルアミノプロパントール、N-エチルアミノプロパントール、N-メチルアミノブタントール、N-エチルアミノブタントール等が挙げられる。更に、第3級アミノ基含有メルカプト化合物としては、N,N-ジメチルアミノエタントール、N,N-ジエチルアミノエタントール、N,N-ジメチルアミノプロパントール、N,N-ジエチルアミノプロパントール、N,N-ジメチルアミノブタントール、N,N-ジエチルアミノブタントール等のN,N-ジ置換アミノアルキルメルカプタン等が挙げら

れる。これらアミノ基含有メルカプト化合物の中でも、2-メルカプトエチルアミン及びN,N-ジメチルアミノエタントール等が好ましい。これらアミノ基含有メルカプト化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0048] 前記ニトリル基を有するメルカプト化合物としては、2-メルカプトプロパニトリル、3-メルカプトプロパニトリル、2-メルカプトブタニトリル、3-メルカプトブタニトリル、4-メルカプトブタニトリル等が挙げられ、これらニトリル基含有メルカプト化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049] 前記ヒドロキシル基を含有するメルカプト化合物としては、1分子中に少なくとも1つの第1級、第2級又は第3級ヒドロキシル基を有するメルカプト化合物が挙げられる。該ヒドロキシル基含有メルカプト化合物の具体例としては、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1-プロパノール、3-メルカプト-2-プロパノール、4-メルカプト-1-ブタノール、4-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-1-ブタノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-1-ヘキサノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、2-メルカプトベンジルアルコール、2-メルカプトフェノール、4-メルカプトフェノール等が挙げられ、これらの中でも、2-メルカプトエタノール等が好ましい。これらヒドロキシル基含有メルカプト化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] 前記カルボキシル基を含有するメルカプト化合物としては、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、チオサリチル酸、メルカプトマロン酸、メルカプトコハク酸、メルカプト安息香酸等が挙げられ、これらの中でも、メルカプト酢酸等が好ましい。これらカルボキシル基含有メルカプト化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0051] 前記含窒素複素環基を含有するメルカプト化合物において、該含窒素複素環としては、ピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キ

ノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。なお、該含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。ここで、含窒素複素環基としてピリジル基を含有するメルカプト化合物としては、2-メルカプトピリジン、3-メルカプトピリジン、4-メルカプトピリジン、5-メチル-2-メルカプトピリジン、5-エチル-2-メルカプトピリジン等が挙げられ、また、他の含窒素複素環基を含有するメルカプト化合物としては、2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、2-メルカプト-1-メチルイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトイミダゾール等が挙げられ、これらの中でも、2-メルカプトピリジン、4-メルカプトピリジン等が好ましい。これら含窒素複素環基含有メルカプト化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] 前記スズ含有基を有するメルカプト化合物としては、2-メルカプトエチルトリ-n-ブチルスズ、2-メルカプトエチルトリメチルスズ、2-メルカプトエチルトリフェニルスズ、3-メルカプトプロピルトリ-n-ブチルスズ、3-メルカプトプロピルトリメチルスズ、3-メルカプトプロピルトリフェニルスズ等のスズ含有メルカプト化合物を挙げることができる。これらスズ含有メルカプト化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

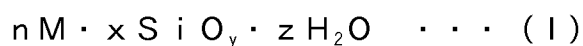
[0053] 前記アルコキシシリル基を含有するメルカプト化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、メルカプトメチルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン等が挙げられ、これらの中でも、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が好ましい。これらアルコキシシリル基含有メルカプト化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0054] 機械的せん断力を与えられる装置内に上述した各成分を仕込み、装置内で機械的せん断力を与えることで、天然ゴム分子に前記極性基含有化合物が付加反応した変性天然ゴムが得られる。なお、この際、天然ゴム分子の変性反応を加温して行ってもよく、好ましくは30～160℃、より好ましくは50～130℃の温度で行うことで、十分な付加効率で変性天然ゴムを得ることができる。

[0055] 本発明の変性天然ゴムにおいて、前記極性基含有化合物のグラフト量又は付加量は、前記天然ゴム原材料中の固形ゴム成分100質量部に対して0.01～5.0質量部の範囲が好ましく、0.05～2.0質量部の範囲が更に好ましく、0.10～1.0質量部の範囲がより一層好ましい。極性基含有化合物のグラフト量又は付加量が0.01質量部未満では、ゴム組成物の低ロス性及び耐摩耗性を十分に改良できないことがある。また、極性基含有化合物のグラフト量又は付加量が5.0質量部を超えると、粘弾性、S－S特性（引張試験機における応力－歪曲線）等の天然ゴム本来の物理特性を大きく変えてしまい、天然ゴム本来の優れた物理特性が損なわれると共に、ゴム組成物の加工性が大幅に悪化するおそれがある。

[0056] 本発明のゴム組成物は、前記変性天然ゴムを用いたことを特徴とし、更に充填剤を含有することが好ましい。ここで、充填剤の配合量は、特に限定されるものではないが、前記変性天然ゴム100質量部に対して5～100質量部の範囲が好ましく、10～70質量部の範囲が更に好ましい。充填剤の配合量が5質量部未満では、十分な補強性が得られない場合があり、100質量部を超えると、加工性が悪化する場合がある。

[0057] 本発明のゴム組成物に用いる充填剤としては、カーボンブラック及び無機充填剤が挙げられ、ここで、無機充填剤としては、シリカ及び下記式（1）：



[式中、Mは、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物

、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり； n 、 x 、 y 及び z は、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である]で表される無機化合物が挙げられる。これら充填剤は、一種単独で用いてもよし、二種以上を混合して用いてもよい。

[0058] 前記カーボンブラックとしては、GPF、FEF、SRF、HAF、ISAF、SAFグレードのもの等が挙げられ、また、前記シリカとしては、湿式シリカ、乾式シリカ及びコロイダルシリカ等が挙げられる。更に、前記式(I)の無機化合物としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ (Al_2O_3)；ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナ-水和物 ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)；ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$]；炭酸アルミニウム [$Al_2(CO_3)_3$]、水酸化マグネシウム [$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$)、タルク ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白 (TiO_2)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム ($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム ($CaCO_3$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、水酸化ジルコニウム [$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$]、炭酸ジルコニウム [$Zr(CO_3)_2$]、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等を挙げることができる。

[0059] 本発明のゴム組成物には、前記変性天然ゴム、充填剤の他に、ゴム工業界

で通常使用される配合剤、例えば、老化防止剤、軟化剤、シランカップリング剤、ステアリン酸、亜鉛華、加硫促進剤、加硫剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。本発明のゴム組成物は、変性天然ゴムに、必要に応じて適宜選択した各種配合剤を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

[0060] (タイヤ)

本発明のタイヤは、前記ゴム組成物を用いたことを特徴とし、前記ゴム組成物をトレッドに用いることが好ましい。前記ゴム組成物をトレッドに用いたタイヤは、低燃費性、破壊特性及び耐摩耗性に優れる。なお、本発明のタイヤは、上述のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いる以外特に制限は無く、常法に従って製造することができる。また、該タイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

実施例

[0061] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0062] <製造例 1>

乾燥ゴム量換算で600gのRSS (Ribbed Smoked Sheets : 燻煙乾燥ゴム) と、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 1.8gと、tert-ブチルヒドロパーオキサイド (t-BHP O) 0.7gとを混練機内で室温にて30rpmで2分間練り込み、均一に分散させた。次に、得られた混合物にテトラエチレンペンタミン (TEPA) 0.7gを均一に加えながら、神戸製鋼製二軸混練押出機 [同方向回転スクリー径=30mm, L/D=35, ベントホール3ヶ所] を用い、バレル温度120℃、回転数100rpmで機械的せん断力を加えながら押し出すことにより、変性天然ゴムA-aを得た (表1-1)。

また、得られた変性天然ゴムA-aにおけるN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートのグラフト量を、未反応モノマーの抽出後熱分解ガスクロマトグ

ラフー質量分析装置を用いて分析したところ、天然ゴム原材料中の固形ゴム成分100質量部に対して0.01質量部であった。

[0063] <製造例 2～7>

N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 1.8gの代わりに、製造例 2 では2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1.2.gを加え、製造例 3 では4-ビニルピリジン 0.9gを加え、製造例 4 ではメタクリル酸 0.8gを加え、製造例 5 ではアクリロニトリル 0.9gを加え、製造例 6 ではグリシジルメタクリレート 1.3gを加え、製造例 7 ではメタクリルアミド 1.5gを加え、それ以外は、前記製造例 1 と同様にして変性天然ゴムA-b～A-gを得た。また、変性天然ゴムA-aと同様にして、変性天然ゴムA-b～A-gにおける単量体として加えた極性基含有化合物のグラフト量を分析して、表 1 に示す結果を得た（表 1-1）。

[0064] <製造例 8>

tert-ブチルハイドロパーオキサイド（t-BHP O）及びテトラエチレンペンタミン（TEPA）を添加せずに、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 1.8gに代えてN,N-ジメチルアミノエタンチオール 0.9gを用いる以外は、前記製造例 1 と同様にして変性天然ゴムA-hを得た（表 1-1）。また、得られた変性天然ゴムA-hにおけるジメチルアミノメタンチオールの付加量を熱分解ガスクロマトグラフー質量分析装置を用いて分析したところ、天然ゴム原材料中の固形ゴム成分100質量部に対して0質量部であった。

[0065] <製造例 9～12>

N,N-ジメチルアミノエタンチオール 0.9gの代わりに、製造例 9 では4-メルカプトピリジン 1.0gを加え、製造例 10 ではメルカプトエタノール 0.6gを加え、製造例 11 ではメルカプト酢酸 0.7gを加え、製造例 12 では3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 1.7gを加え、それ以外は、前記製造例 8 と同様にして変性天然ゴムA-i～A-lを得た（表 1-1）。また、変性天然ゴムA-hと同様にして、変性天然ゴムA-i～A-lにおけるメルカプト化合物の付加量を分析して、表 1-1 に示す結果を得た。

[0066] <製造例 13>

上述したRSSを、混練機内で室温にて30rpmで2分間練り込み、均一に分散させた。次に、神戸製鋼製二軸混練押出機〔同方向回転スクリー径=30mm, L/D=35, ベントホール3ヶ所〕を用い、バレル温度120℃、回転数100rpmで機械的せん断力を加えながら押し出すことにより、天然ゴムA-mを得た（表1-1）。

[0067] <製造例14~26>

製造例1~13のRSSに代えて、次に示す天然ゴムを天然ゴム原材料として用いたこと以外は、製造例1~13と同様にして、変性天然ゴムB-a~B-l及び天然ゴムB-mを得た（表1-1）。

天然ゴム原材料としての天然ゴムは、アンモニア0.4質量%を添加した天然ゴムラテックス（CT-1）を、ラテックスセパレーターSLP-3000（斉藤遠心機工業製）を用いて回転数7500rpmで15分間の遠心分離することにより濃縮した。濃縮したラテックスをさらに回転数7500rpmで15分間の遠心分離した。得られた濃縮ラテックスを固形分として約20%に希釈した後、蟻酸を添加し一晩放置後、凝固して得られたゴム分を、110℃で210分の条件で乾燥した天然ゴム。また、変性天然ゴムA-a又は変性天然ゴムA-hと同様にして、変性天然ゴムB-a~B-lにおける極性基含有化合物のグラフト量又は付加量を分析して、表1-1に示す結果を得た。

[0068] <製造例27~39>

製造例1~13のRSSに代えて、次に示す天然ゴムを天然ゴム原材料として用いたこと以外は、製造例1~13と同様にして、変性天然ゴムC-a~C-l及び天然ゴムC-mを得た（表1-1）。

天然ゴム原材料としての天然ゴムは、水136gにアニオン系界面活性剤〔花王（株）製「デモール」、界面活性剤濃度は2.5重量%〕24.7ml、プロテアーゼ（ノボザイムズ製「アルカラーゼ2.5L、タイプDX」）の0.06gを加えて混合し、溶液を調製した。次に、固形分20重量%の天然ゴムラテックス1000gをウォーターバス中にて40℃の恒温とし、攪拌しながら、該溶液を滴下し、5時間同温度で攪拌を続け、得られた天

然ゴムラテックスを得た。上記天然ゴムラテックスを酸凝固して得られたゴム分を、130℃に設定されたドラムドライヤーを5回通過させ、その後真空乾燥機にて40℃で8時間乾燥して得られる天然ゴム。また、変性天然ゴムA-a又は変性天然ゴムA-hと同様にして、変性天然ゴムC-a～C-lにおける極性基含有化合物のグラフト量又は付加量を分析して、表1-1に示す結果を得た。

[0069] <製造例40～52>

製造例1～13のRSSに代えて、USS (Un Smoked Sheet) を天然ゴム原材料として用い、変性後に乾燥させたこと以外は、製造例1～13と同様にして変性天然ゴムD-a～D-l及び天然ゴムD-mを得た(表1-2)。また、変性天然ゴムA-a又は変性天然ゴムA-hと同様にして、変性天然ゴムD-a～D-lにおける極性基含有化合物のグラフト量又は付加量を分析して、表1-2に示す結果を得た。

[0070] <製造例53～65>

製造例1～13のRSSに代えて、次に示す天然ゴムを天然ゴム原材料として用い、変性後に乾燥させたこと以外は、製造例1～13と同様にして、変性天然ゴムE-a～E-l及び天然ゴムE-mを得た(表1-2)。

天然ゴム原材料としての天然ゴムは、アンモニア0.4質量%を添加した天然ゴムラテックス(C T-1)を、ラテックスセパレーターSLP-3000(斉藤遠心機工業製)を用いて回転数7500rpmで15分間の遠心分離することにより濃縮した。濃縮したラテックスをさらに回転数7500rpmで15分間の遠心分離した。得られた濃縮ラテックスを固形分として約20%に希釈した後、蟻酸を添加し一晩放置後、凝固して得られたゴム分である。また、変性天然ゴムA-a又は変性天然ゴムA-hと同様にして、変性天然ゴムE-a～E-lにおける極性基含有化合物のグラフト量又は付加量を分析して、表1-2に示す結果を得た。

[0071] <製造例66～78>

製造例1～13のRSSに代えて、次に示す天然ゴムを天然ゴム原材料として

用い、変性後に乾燥させたこと以外は、製造例 1 ～ 13 と同様にして、変性天然ゴムF-a～F-l及び天然ゴムF-mを得た（表 1 － 2）。

天然ゴム原材料としての天然ゴムは、水 136 g にアニオン系界面活性剤〔花王（株）製「デモール」、界面活性剤濃度は 2.5 重量％〕 24.7 ml、プロテアーゼ（ノボザイムズ製「アルカラーゼ 2.5 L、タイプDX」）の 0.06 g を加えて混合し、溶液を調製した。次に、固形分 20 重量％の天然ゴムラテックス 1000 g をウォーターバス中にて 40℃の恒温とし、攪拌しながら、該溶液を滴下し、5 時間同温度で攪拌を続け、得られた天然ゴムラテックスを得た。上記天然ゴムラテックスを酸凝固して得られたゴム分である。また、変性天然ゴムA-a又は変性天然ゴムA-hと同様にして、変性天然ゴムF-a～F-lにおける極性基含有化合物のグラフト量又は付加量を分析して、表 1 － 2 に示す結果を得た。

[0072]

[表1-1]

No.	生成物	天然ゴム原材料		種性基含有化合物				t-BHPO	TEPA
		種類	窒素量	種類	添加量	グラフト量	付加量		
製造例1	変性天然ゴムA-a	RSS	0.48	NN-ジエチルアミノエチルメタクリレート	1.8	0.01	—	0.7	0.7
製造例2	変性天然ゴムA-b	RSS	0.48	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1.2	0	—	0.7	0.7
製造例3	変性天然ゴムA-c	RSS	0.48	4-ピニルピリジン	0.9	0	—	0.7	0.7
製造例4	変性天然ゴムA-d	RSS	0.48	メタクリル酸	0.8	0	—	0.7	0.7
製造例5	変性天然ゴムA-e	RSS	0.55	アクリロニトリル	0.9	0	—	0.7	0.7
製造例6	変性天然ゴムA-f	RSS	0.55	グリジメチルメタクリレート	1.3	0	—	0.7	0.7
製造例7	変性天然ゴムA-g	RSS	0.55	メタクリルアミド	1.5	0.02	—	0.7	0.7
製造例8	変性天然ゴムA-h	RSS	0.48	NN-ジメチルアミノエタニチオール	0.9	—	0	0.7	0.7
製造例9	変性天然ゴムA-i	RSS	0.48	4-メルカプトピリジン	1	—	0	0.7	0.7
製造例10	変性天然ゴムA-j	RSS	0.55	メルカプトエタノール	0.6	—	0	0.7	0.7
製造例11	変性天然ゴムA-k	RSS	0.55	メルカプト酢酸	0.7	—	0	0.7	0.7
製造例12	変性天然ゴムA-l	RSS	0.55	3-メルカプトプロピルトリメチルシラン	1.7	—	0.02	0.7	0.7
製造例13	天然ゴムA-m	RSS	0.48	天然ゴム	—	—	—	—	—
製造例14	変性天然ゴムB-a	低窒素1	0.38	NN-ジエチルアミノエチルメタクリレート	1.8	0.2	—	0.7	0.7
製造例15	変性天然ゴムB-b	低窒素1	0.38	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1.2	0.2	—	0.7	0.7
製造例16	変性天然ゴムB-c	低窒素1	0.38	4-ピニルピリジン	0.9	0.17	—	0.7	0.7
製造例17	変性天然ゴムB-d	低窒素1	0.38	メタクリル酸	0.8	0.14	—	0.7	0.7
製造例18	変性天然ゴムB-e	低窒素1	0.2	アクリロニトリル	0.9	0.21	—	0.7	0.7
製造例19	変性天然ゴムB-f	低窒素1	0.2	グリジメチルメタクリレート	1.3	0.23	—	0.7	0.7
製造例20	変性天然ゴムB-g	低窒素1	0.2	メタクリルアミド	1.5	0.27	—	0.7	0.7
製造例21	変性天然ゴムB-h	低窒素1	0.31	NN-ジメチルアミノエタニチオール	0.9	—	0.2	0.7	0.7
製造例22	変性天然ゴムB-i	低窒素1	0.31	4-メルカプトピリジン	1	—	0.21	0.7	0.7
製造例23	変性天然ゴムB-j	低窒素1	0.38	メルカプトエタノール	0.6	—	0.13	0.7	0.7
製造例24	変性天然ゴムB-k	低窒素1	0.38	メルカプト酢酸	0.7	—	0.14	0.7	0.7
製造例25	変性天然ゴムB-l	低窒素1	0.38	3-メルカプトプロピルトリメチルシラン	1.7	—	0.22	0.7	0.7
製造例26	天然ゴムB-m	低窒素1	0.2	天然ゴム	—	—	—	—	—
製造例27	変性天然ゴムC-a	低窒素2	0.12	NN-ジエチルアミノエチルメタクリレート	1.8	0.3	—	0.7	0.7
製造例28	変性天然ゴムC-b	低窒素2	0.12	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1.2	0.28	—	0.7	0.7
製造例29	変性天然ゴムC-c	低窒素2	0.12	4-ピニルピリジン	0.9	0.27	—	0.7	0.7
製造例30	変性天然ゴムC-d	低窒素2	0.12	メタクリル酸	0.8	0.22	—	0.7	0.7
製造例31	変性天然ゴムC-e	低窒素2	0.12	アクリロニトリル	0.9	0.24	—	0.7	0.7
製造例32	変性天然ゴムC-f	低窒素2	0.12	グリジメチルメタクリレート	1.3	0.26	—	0.7	0.7
製造例33	変性天然ゴムC-g	低窒素2	0.12	メタクリルアミド	1.5	0.31	—	0.7	0.7
製造例34	変性天然ゴムC-h	低窒素2	0.12	NN-ジメチルアミノエタニチオール	0.9	—	0.25	0.7	0.7
製造例35	変性天然ゴムC-i	低窒素2	0.12	4-メルカプトピリジン	1	—	0.27	0.7	0.7
製造例36	変性天然ゴムC-j	低窒素2	0.12	メルカプトエタノール	0.6	—	0.18	0.7	0.7
製造例37	変性天然ゴムC-k	低窒素2	0.12	メルカプト酢酸	0.7	—	0.2	0.7	0.7
製造例38	変性天然ゴムC-l	低窒素2	0.12	3-メルカプトプロピルトリメチルシラン	1.7	—	0.32	0.7	0.7
製造例39	天然ゴムC-m	低窒素2	0.12	天然ゴム	—	—	—	—	—

[表1-2]

No.	生成物	天然ゴム原材料		極性基含有化合物				t-BHPD	TEPA
		種類	窒素量	種類	添加量	グラフト量	付加量		
製造例40	変性天然ゴムD-a	USS	0.55	NN-ジエチルアミノエチルメタクリレート	1.8	0.01	—	0.7	0.7
製造例41	変性天然ゴムD-b	USS	0.55	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1.2	0	—	0.7	0.7
製造例42	変性天然ゴムD-c	USS	0.55	4-ピニルピリジン	0.9	0	—	0.7	0.7
製造例43	変性天然ゴムD-d	USS	0.55	メタクリル酸	0.8	0	—	0.7	0.7
製造例44	変性天然ゴムD-e	USS	0.48	アクリロニトリル	0.9	0	—	0.7	0.7
製造例45	変性天然ゴムD-f	USS	0.48	グリジメチルメタクリレート	1.3	0	—	0.7	0.7
製造例46	変性天然ゴムD-g	USS	0.48	メタクリルアミド	1.5	0.03	—	0.7	0.7
製造例47	変性天然ゴムD-h	USS	0.55	NN-ジメチルアミノエタンチオール	0.9	—	0	0.7	0.7
製造例48	変性天然ゴムD-i	USS	0.55	4-メルカプトピリジン	1	—	0	0.7	0.7
製造例49	変性天然ゴムD-j	USS	0.48	メルカプトエタノール	0.6	—	0	0.7	0.7
製造例50	変性天然ゴムD-k	USS	0.48	メルカプト酢酸	0.7	—	0	0.7	0.7
製造例51	変性天然ゴムD-l	USS	0.48	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	1.7	—	0.01	0.7	0.7
製造例52	天然ゴムD-m	USS	0.55	NR	—	—	—	—	—
製造例53	変性天然ゴムE-a	低窒素素原料1	0.2	NN-ジエチルアミノエチルメタクリレート	1.8	0.22	—	0.7	0.7
製造例54	変性天然ゴムE-b	低窒素素原料2	0.2	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1.2	0.19	—	0.7	0.7
製造例55	変性天然ゴムE-c	低窒素素原料3	0.2	4-ピニルピリジン	0.9	0.2	—	0.7	0.7
製造例56	変性天然ゴムE-d	低窒素素原料4	0.2	メタクリル酸	0.8	0.15	—	0.7	0.7
製造例57	変性天然ゴムE-e	低窒素素原料5	0.38	アクリロニトリル	0.9	0.23	—	0.7	0.7
製造例58	変性天然ゴムE-f	低窒素素原料6	0.38	グリジメチルメタクリレート	1.3	0.21	—	0.7	0.7
製造例59	変性天然ゴムE-g	低窒素素原料7	0.38	メタクリルアミド	1.5	0.25	—	0.7	0.7
製造例60	変性天然ゴムE-h	低窒素素原料8	0.31	NN-ジメチルアミノエタンチオール	0.9	—	0.18	0.7	0.7
製造例61	変性天然ゴムE-i	低窒素素原料9	0.31	4-メルカプトピリジン	1	—	0.21	0.7	0.7
製造例62	変性天然ゴムE-j	低窒素素原料10	0.38	メルカプトエタノール	0.6	—	0.14	0.7	0.7
製造例63	変性天然ゴムE-k	低窒素素原料11	0.38	メルカプト酢酸	0.7	—	0.16	0.7	0.7
製造例64	変性天然ゴムE-l	低窒素素原料12	0.38	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	1.7	—	0.23	0.7	0.7
製造例65	天然ゴムE-m	低窒素素原料13	0.2	NR	—	—	—	—	—
製造例66	変性天然ゴムF-a	低窒素素原料2	0.12	NN-ジエチルアミノエチルメタクリレート	1.8	0.31	—	0.7	0.7
製造例67	変性天然ゴムF-b	低窒素素原料3	0.12	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1.2	0.3	—	0.7	0.7
製造例68	変性天然ゴムF-c	低窒素素原料4	0.12	4-ピニルピリジン	0.9	0.28	—	0.7	0.7
製造例69	変性天然ゴムF-d	低窒素素原料5	0.12	メタクリル酸	0.8	0.22	—	0.7	0.7
製造例70	変性天然ゴムF-e	低窒素素原料6	0.12	アクリロニトリル	0.9	0.25	—	0.7	0.7
製造例71	変性天然ゴムF-f	低窒素素原料7	0.12	グリジメチルメタクリレート	1.3	0.25	—	0.7	0.7
製造例72	変性天然ゴムF-g	低窒素素原料8	0.12	メタクリルアミド	1.5	0.31	—	0.7	0.7
製造例73	変性天然ゴムF-h	低窒素素原料9	0.12	NN-ジメチルアミノエタンチオール	0.9	—	0.27	0.7	0.7
製造例74	変性天然ゴムF-i	低窒素素原料10	0.12	4-メルカプトピリジン	1	—	0.29	0.7	0.7
製造例75	変性天然ゴムF-j	低窒素素原料11	0.12	メルカプトエタノール	0.6	—	0.19	0.7	0.7
製造例76	変性天然ゴムF-k	低窒素素原料12	0.12	メルカプト酢酸	0.7	—	0.23	0.7	0.7
製造例77	変性天然ゴムF-l	低窒素素原料13	0.12	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	1.7	—	0.31	0.7	0.7
製造例78	天然ゴムF-m	低窒素素原料14	0.12	NR	—	—	—	—	—

[0073] (実施例1～96、比較例1～60)

次に、プラストミルで混練して表2に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、該ゴム組成物に対して、下記の方法で μ - η -粘度、引張強さ(Tb)、 $\tan \delta$ 及び耐摩耗性を測定・評価した。配合1に従うゴム組成物の結果を表3-1及び3-2に、配合2に従うゴム組成物の結果を表4-1及び4-2に示す。

[0074] (1) μ - η -粘度

J I S K 6 3 0 0 - 1 9 9 4 に準拠して、130℃にてゴム組成物のムーニー粘度 $ML_{1+4}(130^{\circ}C)$ を測定した。

評価結果を、表 3 及び表 4 に示す。

[0075] (2) 引張強さ

前記ゴム組成物を145℃で33分間加硫して得た加硫ゴムに対し、J I S K 6 3 0 1 - 1 9 9 5 に準拠して引張試験を行い、引張強さ (T_b) を測定した。引張強さが大きい程、耐破壊性が良好であることを示す。

評価結果を、表 3 及び表 4 に示す。

[0076] (3) 低ロス性 ($\tan \delta$)

前記ゴム組成物を145℃で33分間加硫して得た加硫ゴムに対し、粘弾性測定装置 [レオメトリックス社製] を用い、温度50℃、歪み5%、周波数15Hzで損失正接 ($\tan \delta$) を測定した。 $\tan \delta$ が小さい程、低ロス性に優れることを示す。

また、(別添) に、製造例 1 ~ 3 9 のサンプルについて、天然ゴム原材料中の窒素含有量とグラフト量若しくは付加量との関係をプロットした。

また、(別添) に、実施例 1 及び 1 3、比較例 1 のサンプルについて、天然ゴム原材料中の窒素含有量と低ロス性との関係をプロットした。

評価結果を、表 3 及び表 4 に示す。

[0077] (4) 耐摩耗性

前記ゴム組成物を145℃で33分間加硫して得た加硫ゴムに対し、ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率60%での摩耗量を測定し、比較例 1 ~ 1 3 については比較例 1 3 の摩耗量の逆数を100とし、実施例 1 ~ 1 2 及び比較例 1 4 については比較例 1 4 の摩耗量の逆数を100とし、実施例 1 3 ~ 2 4 及び比較例 1 5 については比較例 1 5 の摩耗量の逆数を100とし、比較例 1 6 ~ 2 8 については比較例 2 8 の摩耗量の逆数を100とし、実施例 2 5 ~ 3 6 及び比較例 2 9 については比較例 2 9 の摩耗量の逆数を100とし、実施例 3 7 ~ 4 8 及び比較例 3 0 については比較例 3 0 の摩耗量の逆数を100とし、比較例 3 1 ~ 4 3 については比較例 4 3 の摩耗量の逆数を100とし、実施例

49～60及び比較例44については比較例44の摩耗量の逆数を100とし、実施例61～72及び比較例45については比較例45の摩耗量の逆数を100とし、比較例46～58については比較例58の摩耗量の逆数を100とし、実施例73～84及び比較例59については比較例59の摩耗量の逆数を100とし、実施例85～96及び比較例60については比較例60の摩耗量の逆数を100としてそれぞれ指数表示した。指数値が大きい程、摩耗量が少なく、耐摩耗性に優れることを示す。評価結果を、表3及び表4に示す。

[0078] [表2]

	配合量(質量部)	
	配合1	配合2
ゴム成分 *1	100	100
カーボンブラック N339	50	—
シリカ *2	—	55
シランカップリング剤 *3	—	5.5
アロマチックオイル	5	10
ステアリン酸	2	2
老化防止剤6C *4	1	1
亜鉛華	3	3
加硫促進剤DZ *5	0.8	—
加硫促進剤DPG *6	—	1
加硫促進剤DM *7	—	1
加硫促進剤NS *8	—	1
硫黄	1	1.5

[0079] *1 使用したゴム成分の種類を表3-1及び表3-2、並びに、表4-1及び表4-2中に示す。

*2 日本シリカ工業製, 「ニプシルAQ」。

*3 デグッサ製, 「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。

*4 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン。

*5 N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド。

*6 ジフェニルグアニジン。

*7 ジベンゾチアジルスルフィド。

*8 N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド。

[0080] [表3-1]

No.	配合処方	ゴム成分	配合1			
			物性			
			ムーニー粘度 $M_{L,1+4}(130^{\circ}\text{C})$	Tb(Mpa)	$\tan\delta$	耐摩耗性(指数)
比較例1	配合1	変性天然ゴムA-a	79	28.6	0.19	101
比較例2		変性天然ゴムA-b	79	28.6	0.194	100
比較例3		変性天然ゴムA-c	73	28.5	0.19	100
比較例4		変性天然ゴムA-d	80	28.2	0.184	100
比較例5		変性天然ゴムA-e	76	28.3	0.191	100
比較例6		変性天然ゴムA-f	77	28.6	0.191	100
比較例7		変性天然ゴムA-g	78	28.4	0.184	102
比較例8		変性天然ゴムA-h	79	28.4	0.196	100
比較例9		変性天然ゴムA-i	71	28.7	0.186	100
比較例10		変性天然ゴムA-j	77	28.5	0.196	100
比較例11		変性天然ゴムA-k	78	28.7	0.193	100
比較例12		変性天然ゴムA-l	78	28.3	0.185	102
比較例13		天然ゴムA-m	76	28.4	0.191	100
実施例1		変性天然ゴムB-a	67	27	0.136	116
実施例2		変性天然ゴムB-b	66	27.2	0.151	117
実施例3		変性天然ゴムB-c	60	27	0.154	113
実施例4		変性天然ゴムB-d	68	26.9	0.149	113
実施例5		変性天然ゴムB-e	65	27.2	0.145	114
実施例6		変性天然ゴムB-f	64	27.1	0.128	113
実施例7		変性天然ゴムB-g	66	27.1	0.12	115
実施例8		変性天然ゴムB-h	69	27.4	0.137	112
実施例9		変性天然ゴムB-i	60	27.2	0.145	114
実施例10		変性天然ゴムB-j	65	26.3	0.152	109
実施例11		変性天然ゴムB-k	66	27	0.146	112
実施例12		変性天然ゴムB-l	67	26.8	0.146	113
比較例14		天然ゴムB-m	64	25.7	0.183	100
実施例13		変性天然ゴムC-a	69	29	0.102	120
実施例14		変性天然ゴムC-b	69	28.2	0.108	126
実施例15		変性天然ゴムC-c	62	28.2	0.107	123
実施例16		変性天然ゴムC-d	70	27.7	0.121	113
実施例17		変性天然ゴムC-e	66	28	0.134	122
実施例18		変性天然ゴムC-f	66	28.3	0.119	116
実施例19		変性天然ゴムC-g	68	28.3	0.104	123
実施例20		変性天然ゴムC-h	70	29	0.116	118
実施例21		変性天然ゴムC-i	62	29	0.115	127
実施例22		変性天然ゴムC-j	67	27.7	0.137	113
実施例23		変性天然ゴムC-k	67	28.3	0.12	119
実施例24		変性天然ゴムC-l	68	29.9	0.103	130
比較例15		天然ゴムC-m	66	26.9	0.161	100

[表3-2]

No.	配合処方	ゴム成分	配合2			
			物性			
			Δ一二粘度 $M_{L1+4}(130^{\circ}\text{C})$	Tb(Mpa)	tanδ	耐摩耗性(指数)
比較例16	配合2	変性天然ゴムA-a	86	26.5	0.145	101
比較例17		変性天然ゴムA-b	83	26.5	0.142	100
比較例18		変性天然ゴムA-c	73	26.3	0.146	100
比較例19		変性天然ゴムA-d	83	26.6	0.143	100
比較例20		変性天然ゴムA-e	83	26.1	0.146	100
比較例21		変性天然ゴムA-f	79	26.3	0.152	100
比較例22		変性天然ゴムA-g	82	26.2	0.137	102
比較例23		変性天然ゴムA-h	84	26.3	0.141	100
比較例24		変性天然ゴムA-i	73	26.4	0.152	100
比較例25		変性天然ゴムA-j	79	26.5	0.143	100
比較例26		変性天然ゴムA-k	83	26.1	0.147	100
比較例27		変性天然ゴムA-l	84	26.2	0.145	101
比較例28		天然ゴムA-m	79	26.3	0.145	100
実施例25		変性天然ゴムB-a	78	26.2	0.097	111
実施例26		変性天然ゴムB-b	73	26.3	0.099	113
実施例27		変性天然ゴムB-c	66	25.5	0.104	110
実施例28		変性天然ゴムB-d	74	25.9	0.114	109
実施例29		変性天然ゴムB-e	73	25.9	0.1	113
実施例30		変性天然ゴムB-f	70	26.2	0.101	123
実施例31		変性天然ゴムB-g	77	26.2	0.088	125
実施例32		変性天然ゴムB-h	76	25.6	0.107	118
実施例33		変性天然ゴムB-i	66	26.1	0.093	120
実施例34		変性天然ゴムB-j	74	25.3	0.115	107
実施例35		変性天然ゴムB-k	72	25.7	0.113	109
実施例36		変性天然ゴムB-l	75	26	0.1005	114
比較例29		天然ゴムB-m	71	24.7	0.129	100
実施例37		変性天然ゴムC-a	80	27.4	0.086	119
実施例38		変性天然ゴムC-b	75	26.6	0.079	127
実施例39		変性天然ゴムC-c	72	26.9	0.086	124
実施例40		変性天然ゴムC-d	75	27.2	0.088	112
実施例41		変性天然ゴムC-e	75	27.7	0.091	123
実施例42		変性天然ゴムC-f	76	27.7	0.073	125
実施例43		変性天然ゴムC-g	79	27.1	0.07	116
実施例44		変性天然ゴムC-h	79	27.8	0.074	122
実施例45		変性天然ゴムC-i	70	27.3	0.078	119
実施例46		変性天然ゴムC-j	77	26.9	0.085	113
実施例47		変性天然ゴムC-k	75	26.9	0.089	112
実施例48		変性天然ゴムC-l	79	27.7	0.063	127
比較例30		天然ゴムC-m	74	25.5	0.11	100

[0081]

[表4-1]

No.	配合処方	ゴム成分	配合1			
			物性			
			ムーニー粘度 $M_{1+4}(130^{\circ}\text{C})$	Tb(Mpa)	tan δ	耐摩耗性(指数)
比較例31	配合1	変性天然ゴムD-a	79	28.5	0.185	101
比較例32		変性天然ゴムD-b	79	28.6	0.197	100
比較例33		変性天然ゴムD-c	72	28.4	0.189	100
比較例34		変性天然ゴムD-d	80	28.6	0.194	100
比較例35		変性天然ゴムD-e	76	28.2	0.184	100
比較例36		変性天然ゴムD-f	76	28.6	0.185	100
比較例37		変性天然ゴムD-g	78	28.9	0.189	102
比較例38		変性天然ゴムD-h	79	28.2	0.199	100
比較例39		変性天然ゴムD-i	72	28.3	0.185	100
比較例40		変性天然ゴムD-j	76	28.7	0.186	100
比較例41		変性天然ゴムD-k	77	28.6	0.197	100
比較例42		変性天然ゴムD-l	80	28.3	0.185	101
比較例43		天然ゴムD-m	76	28.4	0.191	100
実施例49		変性天然ゴムE-a	68	27.7	0.155	122
実施例50		変性天然ゴムE-b	67	27.5	0.156	114
実施例51		変性天然ゴムE-c	60	26.8	0.149	117
実施例52		変性天然ゴムE-d	67	26.7	0.168	108
実施例53		変性天然ゴムE-e	64	26.6	0.16	115
実施例54		変性天然ゴムE-f	65	27.1	0.143	115
実施例55		変性天然ゴムE-g	66	28	0.14	120
実施例56		変性天然ゴムE-h	68	27.4	0.158	113
実施例57		変性天然ゴムE-i	60	27.1	0.143	119
実施例58		変性天然ゴムE-j	66	26.7	0.158	112
実施例59		変性天然ゴムE-k	66	26.9	0.153	109
実施例60		変性天然ゴムE-l	67	26.7	0.149	116
比較例44		天然ゴムE-m	64	25.7	0.192	100
実施例61		変性天然ゴムF-a	68	28.2	0.103	127
実施例62		変性天然ゴムF-b	66	28.2	0.132	118
実施例63		変性天然ゴムF-c	60	28.1	0.122	123
実施例64		変性天然ゴムF-d	66	28	0.133	119
実施例65		変性天然ゴムF-e	66	27.1	0.132	125
実施例66		変性天然ゴムF-f	64	28.3	0.133	116
実施例67		変性天然ゴムF-g	66	29	0.119	129
実施例68		変性天然ゴムF-h	68	27.6	0.129	119
実施例69		変性天然ゴムF-i	60	28.1	0.129	123
実施例70		変性天然ゴムF-j	65	27.2	0.128	110
実施例71		変性天然ゴムF-k	66	27.2	0.122	115
実施例72		変性天然ゴムF-l	67	28.1	0.101	127
比較例45		天然ゴムF-m	64	26.1	0.168	100

[表4-2]

No.	配合処方	ゴム成分	配合2			
			物性			
			ムーニー粘度 $M_{L+4}(130^{\circ}\text{C})$	Tb(Mpa)	tan δ	耐摩耗性(指数)
比較例46	配合2	変性天然ゴムD-a	85	26.1	0.144	101
比較例47		変性天然ゴムD-b	83	26.1	0.143	100
比較例48		変性天然ゴムD-c	75	26	0.143	100
比較例49		変性天然ゴムD-d	80	26	0.149	100
比較例50		変性天然ゴムD-e	80	26.2	0.145	100
比較例51		変性天然ゴムD-f	81	26.4	0.14	100
比較例52		変性天然ゴムD-g	85	26.5	0.142	102
比較例53		変性天然ゴムD-h	83	26.5	0.145	100
比較例54		変性天然ゴムD-i	73	26.3	0.144	100
比較例55		変性天然ゴムD-j	79	26.6	0.137	100
比較例56		変性天然ゴムD-k	83	26.1	0.143	100
比較例57		変性天然ゴムD-l	83	26.2	0.147	101
比較例58		天然ゴムD-m	79	26.3	0.145	100
実施例73		変性天然ゴムE-a	79	25.9	0.112	118
実施例74		変性天然ゴムE-b	72	26.3	0.1	117
実施例75		変性天然ゴムE-c	68	25.9	0.103	111
実施例76		変性天然ゴムE-d	74	25.5	0.102	109
実施例77		変性天然ゴムE-e	73	25.5	0.095	117
実施例78		変性天然ゴムE-f	72	26.3	0.107	118
実施例79		変性天然ゴムE-g	76	25.7	0.091	124
実施例80		変性天然ゴムE-h	74	25.9	0.105	109
実施例81		変性天然ゴムE-i	65	26.4	0.1	112
実施例82		変性天然ゴムE-j	74	25.7	0.107	111
実施例83		変性天然ゴムE-k	73	25.5	0.116	113
実施例84		変性天然ゴムE-l	77	26.1	0.098	121
比較例59		天然ゴムE-m	71	24.7	0.129	100
実施例85		変性天然ゴムF-a	77	26.8	0.071	121
実施例86		変性天然ゴムF-b	76	26	0.091	129
実施例87		変性天然ゴムF-c	68	27.1	0.08	127
実施例88		変性天然ゴムF-d	73	26.8	0.084	111
実施例89		変性天然ゴムF-e	75	27	0.094	118
実施例90		変性天然ゴムF-f	71	26.3	0.087	117
実施例91		変性天然ゴムF-g	75	27.2	0.066	122
実施例92		変性天然ゴムF-h	76	26.8	0.082	117
実施例93		変性天然ゴムF-i	66	26.3	0.077	125
実施例94		変性天然ゴムF-j	74	26	0.096	114
実施例95		変性天然ゴムF-k	75	25.7	0.077	118
実施例96		変性天然ゴムF-l	76	27.6	0.088	130
比較例60		天然ゴムF-m	72	24.8	0.113	100

[0082] 表3及び表4における、各実施例及び比較例の比較から、天然ゴムに代えて極性基含有化合物で変性した変性天然ゴムを用いることで、ゴム組成物の破壊特性、低ロス性及び耐摩耗性を大幅に改善できることが分る。

また、図1から、天然ゴム原材料中の窒素量が低いほど、DEMA量が高くなっており、グラフト反応の効率が向上していることがわかった。さらに、図2から、天然ゴム原材料中の窒素量が低いほど、得られたゴム組成物の低ロス性が良好となることがわかった。

[0083] (実施例97～103、比較例61～63)

・比較例 6 1 ～ 6 3

製造例 1 の重合開始剤に代えて、重合開始剤として、表 5 に示した重合開始剤を用いたこと以外は、製造例 1 と同様の条件によって、比較例 6 1 に係る変性天然ゴムを得た。

さらに、製造例 1 の重合開始剤に代えて、重合開始剤として、表 5 に示した重合開始剤を用いたこと、及び、テトラエチレンペンタミン (TEPA) を加えることなく混合物の押し出しを行ったこと以外は、製造例 1 と同様の条件によって、比較例 6 2 及び 6 3 に係る変性天然ゴムを得た。

・実施例 9 7 ～ 9 9

また、製造例 1 4 の重合開始剤に代えて、重合開始剤として、表 5 に示した重合開始剤を用いたこと以外は、製造例 1 と同様の条件によって、実施例 9 7 に係る変性天然ゴムを得た。

さらにまた、製造例 1 4 の重合開始剤に代えて、重合開始剤として、表 5 に示した重合開始剤を用いたこと、及び、テトラエチレンペンタミン (TEPA) を加えることなく混合物の押し出しを行ったこと以外は、製造例 1 4 と同様の条件によって、実施例 9 8 及び 9 9 に係る変性天然ゴムを得た。

・実施例 1 0 0 ～ 1 0 3

また、製造例 2 7 の重合開始剤に代えて、重合開始剤として、表 5 に示した重合開始剤を用いたこと以外は、製造例 1 と同様の条件によって、実施例 1 0 0 に係る変性天然ゴムを得た。

さらにまた、製造例 2 7 の重合開始剤に代えて、重合開始剤として、表 5 に示した重合開始剤を用いたこと、及び、テトラエチレンペンタミン (TEPA) を加えることなく混合物の押し出しを行ったこと以外は、製造例 2 7 と同様の条件によって、実施例 1 0 1 ～ 1 0 3 に係る変性天然ゴムを得た。

[0084] (1) 変性天然ゴム中のゲル量

得られた変性天然ゴムの各サンプル 200mg を、トルエンに溶かして一晩 (10 時間) 放置した後、遠心分離処理 (回転数 : 3500rpm、時間 : 1.5H) を行った。その後、処理によって生じた上澄液を除去し、残ったゲルを乾燥させた後

に質量を測定したものを、変性天然ゴム中のゲル量とした。グラフト量（D E M A 付加量）に対するゲル量の値（D E M A 付加量／ゲル増加量×100）を表5に示す。

[0085] （2）低ロス性

得られた各変性天然ゴムをプラストミルで混練して、表2の配合1に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、該ゴム組成物に対して、損失正接（ $\tan \delta$ ）を粘弾性測定装置〔レオメトリックス社製〕を用い、温度50℃、歪み5%、周波数15Hzの条件で測定した。得られた結果を表5に示す。

[0086] （3）加工性

得られた各変性天然ゴムについて、J I S - K 6 3 0 0 - 1 : 2 0 0 1 に準拠して、ムーニー粘度計（モンサント社製RPA）によって、L型ローターを用い、130℃の条件下で、未加硫ゴム組成物のムーニー粘度〔M L 1+4（130℃）〕を測定した。

得られた未加硫ゴム組成物のムーニー粘度の値は、比較例1の値を100として指数表示し、表5に示す。なお、指数値が大きいほど、未加硫ゴム組成物の流れ性が良く、加工性に優れる。

[0087]

[表5]

	重合開始剤		素原料	DEMA付加量／ ゲル増加量	低ロス性	加工性
	種類	商品名				
実施例97	t-ブチルハイドロパーオキサイド	パーブチルH-69	低窒素1	115	85	88
実施例98	1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド	パーオクタH	低窒素1	140	84	81
実施例99	1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	パーオクタO	低窒素1	151	86	83
実施例100	t-ブチルハイドロパーオキサイド	パーブチルH-69	SIR20	100	90	99
実施例101	1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド	パーオクタH	SIR20	120	86	90
実施例102	1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	パーオクタO	SIR20	128	87	85
実施例103	t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	パーヘキシルO	SIR20	107	94	93
比較例61	t-ブチルハイドロパーオキサイド	パーブチルH-69	RSS	10	48	120
比較例62	1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド	パーオクタH	RSS	42	64	108
比較例63	1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	パーオクタO	RSS	51	69	107

産業上の利用可能性

[0088] 本発明によれば、極性基含有化合物のグラフト重合や付加の効率に優れ、ゴム組成物として用いられた際の、低ロス性、耐摩耗性及び耐破壊性に優れた変性天然ゴム及びその製造方法を提供することができる。また、該変性天然ゴムを含むゴム組成物を用いたタイヤは、低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性に優れる点で産業上有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に、機械的せん断力を与えて極性基含有化合物をグラフト重合又は付加させてなる変性天然ゴムであって、
- 前記天然ゴム原材料は、窒素含有量が0.4質量%以下であることを特徴とする変性天然ゴム。
- [請求項2] 前記極性基含有化合物のグラフト量又は付加量が、前記天然ゴム原材料中の固形ゴム成分100質量部に対して、0.01～5.0質量部の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の変性天然ゴム。
- [請求項3] 前記極性基含有化合物の極性基がアミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、スズ含有基及びアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項1に記載の変性天然ゴム。
- [請求項4] 前記変性天然ゴムは、前記極性基含有化合物をグラフト重合させてなり、前記天然ゴム原材料は、共役系ではなく、1点でラジカル開裂して少なくとも一方のラジカルになる原子から延びたアルキル鎖中の炭素数が5～10である構造を有する重合開始剤を含むことを特徴とする請求項1に記載の変性天然ゴム。
- [請求項5] 前記重合開始剤が、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート及び*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートのうちから選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項4に記載の変性天然ゴム。
- [請求項6] 前記重合開始剤が、*t*-ブチルヒドロパーオキシド及び／又は

t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートであることを特徴とする請求項5に記載の変性天然ゴム。

[請求項7] 天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物からなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に、機械的せん断力を与えて極性基含有化合物をグラフト重合又は付加させる変性天然ゴムの製造方法であって、

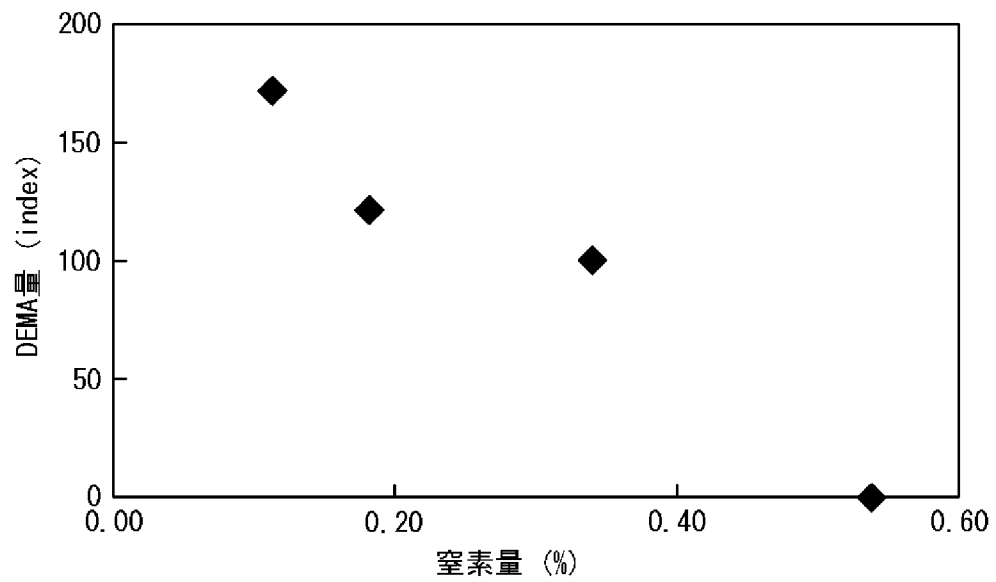
前記天然ゴム原材料の、窒素含有量を0.4質量%以下とすることを特徴とする変性天然ゴムの製造方法。

[請求項8] 前記変性天然ゴムは前記極性基含有化合物をグラフト重合させてなり、前記天然ゴム原材料に、共役系ではなく、1点でラジカル開裂して少なくとも一方のラジカルになる原子から延びたアルキル鎖中の炭素数が5~10である構造を有する重合開始剤を添加することを特徴とする請求項7に記載の変性天然ゴムの製造方法。

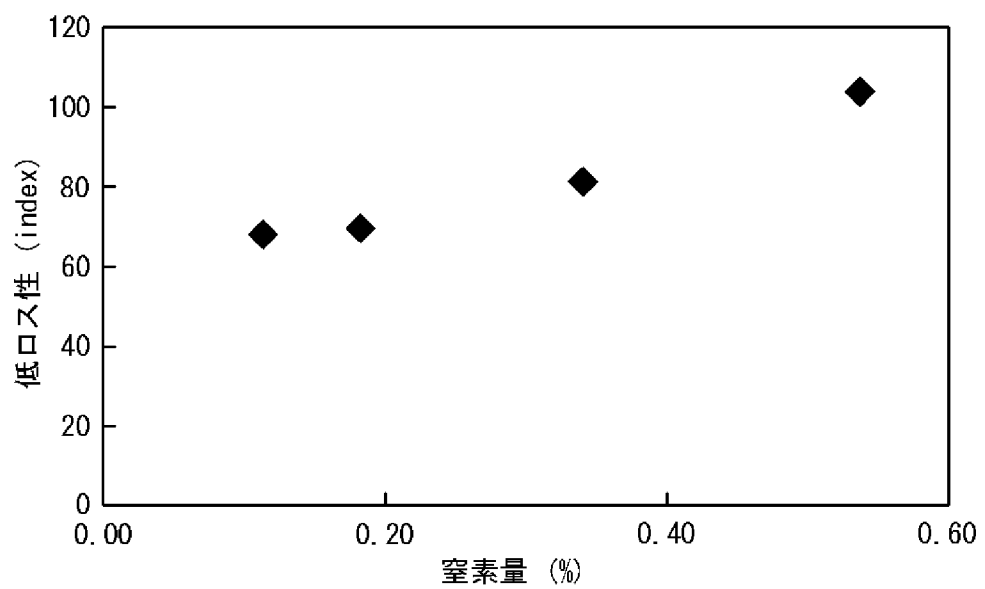
[請求項9] 請求項1~6のいずれかに記載の変性天然ゴムを用いたゴム組成物。

[請求項10] 請求項9に記載のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とするタイヤ。

[図1]

FIG. 1

[図2]

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/002907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F253/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/00(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, C08L51/04(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)

C08F253/00, B60C1/00, C08C19/00, C08L15/00, C08L51/04

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2010-138360 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), claim 1; paragraphs [0002], [0027] to [0029], [0032] to [0034], [0041] to [0062] & US 2011/0253285 A1 & EP 2377892 A1 & WO 2010/071106 A1 & CN 102245644 A	1-10
X	JP 2006-152171 A (Bridgestone Corp.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims 1 to 7; paragraphs [0047], [0053] to [0070] (Family: none)	1-10

☒ 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
10 July, 2013 (10.07.13)

Date of mailing of the international search report
23 July, 2013 (23.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/002907

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 06-329702 A (Kao Corp., Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 29 November 1994 (29.11.1994), claim 5; paragraphs [0017] to [0019], [0025] to [0038] (Family: none)	1-9 10
X A	JP 2002-060714 A (Regitex Co., Ltd.), 26 February 2002 (26.02.2002), claims 1, 2; paragraphs [0017], [0022], [0030] to [0046] (Family: none)	1-9 10
X A	JP 09-025468 A (Kao Corp., Sumitomo Rubber Industries, Ltd., Fuji Latex Co., Ltd., Nitto Denko Corp.), 28 January 1997 (28.01.1997), claims 1, 2; paragraphs [0020] to [0022], [0025], [0032] to [0034] & WO 1997/003097 A1	1-9 10
A	JP 2011-225792 A (Techno Polymer Co., Ltd., Nagaoka University of Technology), 10 November 2011 (10.11.2011), claim 1; paragraphs [0001], [0004], [0019]; paragraphs [0049] to [0071], table 1 & WO 2011/132795 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F253/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/00(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, C08L51/04(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. C08F253/00, B60C1/00, C08C19/00, C08L15/00, C08L51/04

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2010-138360 A (住友ゴム工業株式会社) 2010. 06. 24 請求項 1、【0002】、【0027】 - 【0029】、【0032】 - 【0034】、【0041】 - 【0062】 & US 2011/0253285 A1 & EP 2377892 A1 & WO 2010/071106 A1 & CN 102245644 A	1-10
X	JP 2006-152171 A (株式会社ブリヂストン) 2006. 06. 15 請求項 1-7、【0047】、【0053】 - 【0070】 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

1 0 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 7 . 2 0 1 3

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)

中村 英司

4 J

4 7 7 2

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

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
X A	JP 06-329702 A (花王株式会社、住友ゴム工業株式会社) 1994. 11. 29 請求項 5、【0017】－【0019】、【0025】－【0038】 (ファミリーなし)	1-9 10
X A	JP 2002-060714 A (株式会社レヂテックス) 2002. 02. 26 請求項 1、2、【0017】、【0022】、【0030】－【0046】 (ファミリーなし)	1-9 10
X A	JP 09-025468 A (花王株式会社、住友ゴム工業株式会社、不二ラテ ックス株式会社、日東電工株式会社) 1997. 01. 28 請求項 1、2、【0020】－【0022】、【0025】、【0032】－【0034】 & WO 1997/003097 A1	1-9 10
A	JP 2011-225792 A (テクノポリマー株式会社、国立大学法人長岡技 術科学大学) 2011. 11. 10 請求項 1、【0001】、【0004】、【0019】、【0049】－【0071】表 1 & WO 2011/132795 A1	1-10