

(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
2023年1月5日(05.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/277057 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 7/00 (2006.01) C08K 5/30 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
C08K 5/24 (2006.01)

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/025932

(22) 国際出願日: 2022年6月29日(29.06.2022)

(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 2021-107298 2021年6月29日(29.06.2021) JP

(71) 出願人: 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪府中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).

(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))

(72) 発明者: 植野 真布夕 (UENO, Mifuyu); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 岡部 祐貴 (OKABE, Yuki); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 篠崎 真也 (SHINOZAKI, Shinya); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪府中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND TIRE

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びタイヤ

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a rubber composition having an excellent low-exothermic property. Provided is a rubber composition which comprises a diene rubber component, at least one compound selected from the group consisting of a compound represented by formula (1) and a compound represented by formula (2), and a filler.

(57) 要約: 本発明の目的は、優れた低発熱性を有するゴム組成物を提供する事である。ゴム組成物であって、ジエン系ゴム成分、式(1)で表される化合物、及び式(2)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物、並びに充填材を含む、ゴム組成物。



WO 2023/277057 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及びタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、世界的に二酸化炭素排出規制が厳しくなる中、自動車の低燃費化への要求は高くなっている。その解決策の一つとして、タイヤの転がり抵抗を小さくし、燃費性能を向上させる事が求められている。

[0003] 特許文献1は、天然ゴム及び合成ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種のゴムから成るゴム成分と、ヒドラジド化合物群から選ばれる少なくとも1種とを配合してなるゴム組成物を開示している。

[0004] 特許文献2は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選ばれた少なくとも1種からなるゴム成分と、カーボンブラックと、ヒドラジド系化合物とを含有するゴム組成物で形成された空気入りタイヤを開示している。

[0005] 従来技術は、低発熱性と加工性（ムーニー粘度）とは一般的に二律背反の関係にあり、両方の性能をバランス良く改善する事は困難である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第98/044040号

特許文献2：特開2001-191720号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、優れた低発熱性を有するゴム組成物を提供する事である。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、所定の化合物、及び充填材を使用する事に依り、優れた低発熱性を発揮するゴム組成物を

提供出来る事を見出した。

[0009] 本発明者らは、また、優れた加工性を発揮するゴム組成物を提供出来る事を見出した。

[0010] 本発明者らは、かかる知見に基づき、更に研究を重ね、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明は、以下のゴム組成物を提供する。

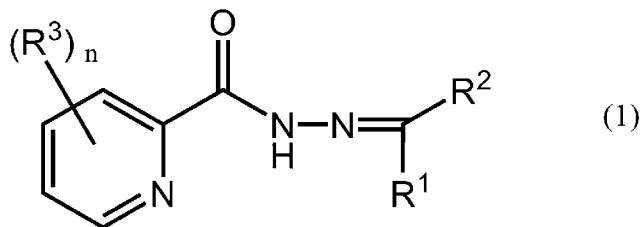
[0012] 項 1.

ゴム組成物であって、

ジエン系ゴム成分、下記式 (1) で表される化合物、及び下記式 (2) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物、並びに
充填材

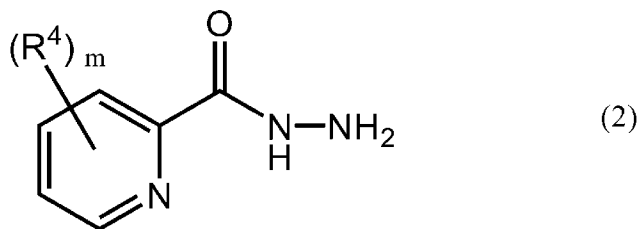
を含む、ゴム組成物。

[0013] [化1]



[0014] [式 (1) 中、R¹、及びR²は、同一、又は異なって、各々、水素原子、又は炭化水素基であり、該炭化水素基は、更に、任意の置換基を有していても良い。R¹、及びR²は、互いに結合していても良い。R³は、同一、又は異なって、任意の置換基であり、nは、0~4の整数を示す。]

[0015] [化2]



[0016] [式 (2) 中、R⁴は、同一、又は異なって、任意の置換基であり、mは、0~4の

整数を示す。]

[0017] 項 2.

前記式 (1) 中、 R^1 は、水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基である、前記項1に記載の組成物。

[0018] 項 3.

前記式 (1) 中、 R^2 は、炭素数1~18のアルキル基である、前記項1、又は2に記載の組成物。

[0019] 項 4.

前記式 (1) 中、 $n=0$ である、前記項1~3の何れか1項に記載の組成物。

[0020] 項 5.

前記式 (2) 中、 $m=0$ である、前記項1~4の何れか1項に記載の組成物。

[0021] 項 6.

前記充填剤は、少なくともシリカを含み、
当該シリカを、前記ジエン系ゴム成分100質量部に対して、5質量部以上含む、前記項1~5の何れか1項に記載のゴム組成物。

[0022] 項 7.

前記ジエン系ゴム成分は、少なくとも天然ゴムを含み、
当該天然ゴムを、前記ジエン系ゴム成分100質量%中、40質量%以上含む、前記項1~6の何れか1項に記載のゴム組成物。

[0023] 項 8.

前記項1~7の何れか1項に記載のゴム組成物を使用したタイヤ用トレッド、
又はタイヤ用サイドウォール。

発明の効果

[0024] 本発明のゴム組成物は、優れた低発熱性を発揮する。

[0025] 本発明のゴム組成物は、更に、優れた加工性を発揮する。

発明を実施するための形態

[0026] 1. ゴム組成物

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム成分、式 (1) で表される化合物、及

び式 (2) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物、並びに充填材を含む。

[0027] 本発明のゴム組成物を使用して得られるゴム材料は、優れた低発熱性を発揮する。

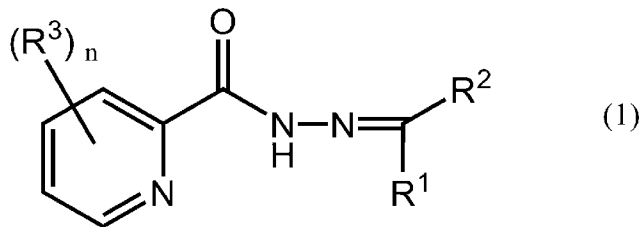
[0028] 本発明のゴム組成物を使用して得られるゴム材料は、更に、優れた加工性を発揮する。

[0029] 本発明のゴム組成物を使用して得られるゴム材料は、好ましくは、タイヤ等に使用する事が可能である。

[0030] 1-1. 式 (1) で表される化合物

式 (1) で表される化合物は、下記式の構造式により表される。

[0031] [化3]



[0032] [式 (1) 中、R¹、及びR²は、同一、又は異なって、各々、水素原子、又は炭化水素基であり、該炭化水素基は、更に、任意の置換基を有していても良い。R¹、及びR²は、互いに結合していても良い。R³は、同一、又は異なって、任意の置換基であり、nは、0~4の整数を示す。]

[0033] R¹、及びR²は、同一、又は異なって、各々、水素原子、又は炭化水素基である。

[0034] 炭化水素基は、好ましくは、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基などである。脂肪族炭化水素基は、好ましくは、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基等であり、直鎖状、分岐状、環状等の脂肪族炭化水素基である。

[0035] R¹、及びR²は、好ましくは、各々、水素原子、又は直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基である。

[0036] R¹がアルキル基である場合、R¹の炭素数は、好ましくは、1~4であり、より好ましくは、1、又は2であり、更に好ましくは、1である。

- [0037] R²がアルキル基である場合、R²の炭素数は、好ましくは、1~18であり、より好ましくは、1~11である。
- [0038] R¹、及びR²は、任意に、互いに結合してアルキレン基を形成しても良い。
- [0039] R¹、及びR²が有する炭化水素基は、任意に、各々、1個以上の、同一、又は異なる置換基を有していても良い。
- [0040] R³は、任意の、1個以上の、同一、又は異なる置換基である。
- [0041] nは、0~4の整数を示す。
- [0042] 前記置換基は、特に限定は無い。置換基は、好ましくは、ハロゲン原子、アミノ基、アミノアルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、カルボキシル基、カルボキシアルキル基、ホルミル基、ニトリル基、ニトロ基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、水酸基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、チオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基等である。
- [0043] 置換基は、置換可能な位置に、好ましくは、1~4個、より好ましくは、1~3個有していても良い。
- [0044] 前記アミノ基は、好ましくは、-NH₂で表されるアミノ基である。
- [0045] 前記アミノ基は、好ましくは、メチルアミノ、エチルアミノ、n-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、n-ブチルアミノ、イソブチルアミノ、s-ブチルアミノ、t-ブチルアミノ、1-エチルプロピルアミノ、n-ペンチルアミノ、ネオペンチルアミノ、n-ヘキシルアミノ、イソヘキシルアミノ、3-メチルペンチルアミノ基等の炭素数1~6の直鎖状、又は炭素数1~6の分岐状のモノアルキルアミノ基（置換アミノ基）である。
- [0046] 前記アミノ基は、好ましくは、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジエチルアミノ基等の炭素数1~6の直鎖状、又は分岐状のアルキル基を2つ有するジアルキルアミノ基（置換アミノ基）である。
- [0047] これらの置換基の中でも、アミノ基、水酸基が好ましく、水酸基がより好ましい。また、置換位置としては3位であるのが特に好ましい。
- [0048] 式(1)で表される化合物は、好ましくは、N' - (1-メチルエチリデン) ピ

コリン酸ヒドラジド、N' - (1,3-ジメチルブチリデン) ピコリン酸ヒドラジド、N' - (1,3-ジメチルブチリデン) 3-ヒドロキシピコリン酸ヒドラジド、N' - (1-メチルドデシリデン) ピコリン酸ヒドラジド、N' - オクチリデンピコリン酸ヒドラジド、N' - デシリデンピコリン酸ヒドラジド、N' - ドデシリデンピコリン酸ヒドラジド、N' - (1,3-ジメチルブチリデン) -4-クロロピコリン酸ヒドラジド、N' - (1,3-ジメチルブチリデン) -4-メトキシピコリン酸ヒドラジド、N' - (1,3-ジメチルブチリデン) -3-メチルピコリン酸ヒドラジド、N' - (1,3-ジメチルブチリデン) -3-ヒドロキシピコリン酸ヒドラジド等である。

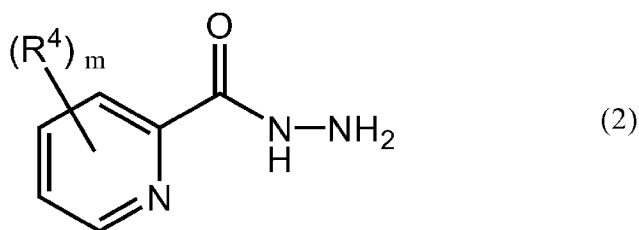
[0049] 本発明の好ましい態様は、加工性の観点からも前記式 (1) 中、 $n=0$ である化合物である。

[0050] より好ましい化合物は、N' - (1,3-ジメチルブチリデン) ピコリン酸ヒドラジドである。

[0051] 1-2. 式 (2) で表される化合物

式 (2) で表される化合物は、下記式の構造式により表される。

[0052] [化4]



[0053] [式 (2) 中、 R^4 は、同一、又は異なって、任意の置換基であり、 m は、 $0\sim 4$ の整数を示す。]

[0054] R^4 は、任意の、1個以上の、同一、又は異なる置換基である。

[0055] m は、 $0\sim 4$ の整数を示す。

[0056] 前記置換基は、特に限定は無い。置換基は、好ましくは、ハロゲン原子、アミノ基、アミノアルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、カルボキシル基、カルボキシアルキル基、ホルミル基、ニトリル基、ニトロ基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、水酸基、ア

ルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、チオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基等である。

[0057] 置換基は、置換可能な位置に、好ましくは、1~4個、より好ましくは、1~3個有していても良い。

[0058] 前記アミノ基は、好ましくは、 $-NH_2$ で表されるアミノ基である。

[0059] 前記アミノ基は、好ましくは、メチルアミノ、エチルアミノ、*n*-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、*n*-ブチルアミノ、イソブチルアミノ、*s*-ブチルアミノ、*t*-ブチルアミノ、1-エチルプロピルアミノ、*n*-ペンチルアミノ、ネオペンチルアミノ、*n*-ヘキシルアミノ、イソヘキシルアミノ、3-メチルペンチルアミノ基等の炭素数1~6の直鎖状、又は炭素数1~6の分岐状のモノアルキルアミノ基（置換アミノ基）である。

[0060] 前記アミノ基は、好ましくは、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジエチルアミノ基等の炭素数1~6の直鎖状、又は分岐状のアルキル基を2つ有するジアルキルアミノ基（置換アミノ基）である。

[0061] これらの置換基の中でも、アミノ基、水酸基が好ましく、水酸基がより好ましい。また、置換位置としては3位であるのが特に好ましい。

[0062] 式(2)で表される化合物は、好ましくは、ピコリン酸ヒドラジド、3-ヒドロキシピコリン酸ヒドラジド、4-ヒドロキシピコリン酸ヒドラジド、5-ヒドロキシピコリン酸ヒドラジド、6-ヒドロキシピコリン酸ヒドラジド、3-アミノピコリン酸ヒドラジド、4-アミノピコリン酸ヒドラジド、5-アミノピコリン酸ヒドラジド、6-アミノピコリン酸ヒドラジド等である。

[0063] 本発明の好ましい態様は、加工性の観点からも前記式(2)中、ピコリン酸ヒドラジド ($m=0$ である化合物) である。

[0064] 1-3. ジエン系ゴム成分

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム成分を含む。

[0065] ジエン系ゴム成分は、好ましくは、天然ゴム(NR)、合成ジエン系ゴム、天然ゴムと合成ジエン系ゴムとの混合物等である。

[0066] ゴム組成物の耐久性を改善する観点で、好ましくは、天然ゴムを使用する

。ジエン系ゴム成分100質量%中に、天然ゴムは、好ましくは、40質量%以上含まれ、より好ましくは、50質量%以上含まれ、更に好ましくは、60質量%以上含まれ、特に好ましくは、70質量%~100質量%含まれる。

[0067] 天然ゴムは、好ましくは、天然ゴムラテックス、技術的格付けゴム (TSR)、スモークドシート (RSS)、ガタパーチャ、杜仲由来天然ゴム、グアユール由来天然ゴム、ロシアタンポポ由来天然ゴム等の天然ゴムである。天然ゴムは、好ましくは、エポキシ化天然ゴム、メタクリル酸変性天然ゴム、スチレン変性天然ゴム等の変性天然ゴムである。

[0068] 合成ジエン系ゴムは、好ましくは、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR)、イソプレングム (IR)、ニトリルゴム (NBR)、クロロプレングム (CR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム (EPDM)、スチレン-イソプレ-スチレン三元ブロック共重合体 (SIS)、スチレン-ブタジエン-スチレン三元ブロック共重合体 (SBS) 等、これらの変性合成ジエン系ゴム等である。

[0069] 変性合成ジエン系ゴムは、好ましくは、主鎖変性、片末端変性、両末端変性等の変性手法によるジエン系ゴムである。

[0070] 変性合成ジエン系ゴムの変性官能基は、好ましくは、エポキシ基、アミノ基、アルコキシ基、水酸基等のヘテロ原子を含有する官能基であり、好ましくは、これら官能基を1種類以上含む。

[0071] ジエン部分のシス/トランス/ビニルの比率については、特に制限はなく、何れの比率も好ましい。

[0072] ジエン系ゴムの重量平均分子量、及び分子量分布は、特に制限はなく、好ましくは、重量平均分子量15万から140万である。

[0073] 合成ジエン系ゴムの製造方法は、特に制限はなく、好ましくは、乳化重合、溶液重合、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等で合成方法である。

[0074] 合成ジエン系ゴムは、好ましくは、IR、SBR、BR、又はこれらから選ばれる2種以上の混合物であり、より好ましくは、SBR、BR、又はこれらから選ばれ

る2種以上の混合物である。合成ジエン系ゴムは、特に好ましくは、1,3-ブタジエンを重合した構造を含むジエン系ゴムである。

[0075] 合成ジエン系ゴム（好ましくは、1,3-ブタジエンを重合した構造を含むジエン系ゴム）のガラス転移点は、耐摩耗性と制動特性の両立の観点から、好ましくは、 -110°C から -20°C の範囲のもの、より好ましくは、 -70°C から -20°C の範囲のものである。

[0076] 本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム中で、好ましくは、10質量%から60質量%、より好ましくは、50質量%から60質量%が、好ましくは、ガラス転移点が -110°C から -20°C の範囲（より好ましくは、 -70°C から -20°C の範囲）にあるジエン系ゴムである。

[0077] ジエン系ゴム成分に対する、式(1)で表される化合物、及び式(2)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物の配合割合は、ジエン系ゴム成分100質量部に対し、好ましくは、0.1質量部～50質量部であり、より好ましくは、0.1質量部～10質量部であり、更に好ましくは、0.15質量部～5質量部であり、特に好ましくは、0.2質量部～4質量部である。

[0078] 本発明の好ましい態様は、ジエン系ゴム成分は、少なくとも天然ゴムを含み、当該天然ゴムを、前記ジエン系ゴム成分100質量%中、40質量%以上含むゴム組成物である。

[0079] ジエン系ゴム成分に対する、式(1)で表される化合物、及び式(2)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物の配合割合は、前記比率で配合する事に依り、優れた低発熱性を発揮する。また、前記比率で配合する事に依り、更に、優れた加工性を発揮する。

[0080] 1-4. 充填材

本発明のゴム組成物は、充填材（補強材）を含む。

[0081] 充填材は、好ましくは、ゴム工業界で使用される従来公知の充填材を使用する。

[0082] 充填剤は、好ましくは、シリカ、カーボンブラック等の無機充填材である。充填剤は、低発熱性の効果向上を目的として、より好ましくは、シリカを

使用する事が好ましい。

[0083] 無機充填材は、好ましくは、ゴム工業界で使用される従来公知の無機化合物である。

[0084] 無機化合物は、好ましくは、シリカ、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ (Al_2O_3) である。

[0085] 無機化合物は、好ましくは、ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) である。

[0086] 無機化合物は、好ましくは、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム [$\text{Al}(\text{OH})_3$] である。

[0087] 無機化合物は、好ましくは、炭酸アルミニウム [$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$]、水酸化マグネシウム [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、タルク ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、アタパルジャイト ($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、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 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、クレー ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、カオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ベントナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 等)、ケイ酸カルシウム ($\text{Ca}_2 \cdot \text{SiO}_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 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 [$\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]、炭酸ジルコニウム [$\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$]、各種ゼオライトの様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である。

[0088] 無機充填材は、ゴム成分との親和性を向上させる為に、好ましくは、無機充填材の表面が有機処理されているものである。

[0089] 無機充填材は、制動特性の観点から、好ましくは、シリカである。

[0090] シリカのBET比表面積は、特に制限はなく、好ましくは、 $40\text{m}^2/\text{g}$ から $350\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である。BET比表面積がこの範囲であるシリカは、ゴム補強性、及

びゴム成分中への分散性を両立出来るという利点がある。

[0091] BET比表面積は、ISO 5794-1に準拠して測定する。

[0092] シリカのBET比表面積の範囲は、好ましくは、 $40\text{m}^2/\text{g}$ から $350\text{m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは、 $100\text{m}^2/\text{g}$ から $270\text{m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは、 $110\text{m}^2/\text{g}$ から $\sim 270\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0093] シリカの市販品は、例えば、Quechen Silicon Chemical Co., Ltd.製の商品名「HD165MP」（BET比表面積= $165\text{m}^2/\text{g}$ ）、「HD115MP」（BET比表面積= $115\text{m}^2/\text{g}$ ）、「HD200MP」（BET比表面積= $200\text{m}^2/\text{g}$ ）、「HD250MP」（BET比表面積= $250\text{m}^2/\text{g}$ ）、東ソー・シリカ株式会社製の商品名「ニップシールAQ」（BET比表面積= $205\text{m}^2/\text{g}$ ）、「ニップシールKQ」（BET比表面積= $240\text{m}^2/\text{g}$ ）、デグッサ社製の商品名「ウルトラジルVN3」（BET比表面積= $175\text{m}^2/\text{g}$ ）等である。

[0094] カーボンブラックは、特に制限はなく、例えば、市販品のカーボンブラック、Carbon-Silica Dual phase filler等である。

[0095] カーボンブラックは、好ましくは、高、中又は低ストラクチャーのSAF、ISAF、IISAF、N110、N134、N220、N234、N330、N339、N375、N550、HAF、FEF、GPF、SRFグレードのカーボンブラック等である。

[0096] カーボンブラックは、好ましくは、SAF、ISAF、IISAF、N134、N234、N330、N339、N375、HAF、FEFグレードのカーボンブラックである。

[0097] カーボンブラックのDBP吸収量の範囲は、特に制限はなく、好ましくは、 $60\text{cm}^3/100\text{g}$ から $200\text{cm}^3/100\text{g}$ であり、より好ましくは、 $70\text{cm}^3/100\text{g}$ から $180\text{cm}^3/100\text{g}$ であり、特に好ましくは、 $80\text{cm}^3/100\text{g}$ から $160\text{cm}^3/100\text{g}$ である。

[0098] カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N2SA、JIS K 6217-2：2001に準拠して測定する）の範囲は、好ましくは、 $30\text{m}^2/\text{g}$ から $200\text{m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは、 $40\text{m}^2/\text{g}$ から $180\text{m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは、 $50\text{m}^2/\text{g}$ から $160\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0099] 充填材の配合量は、ジエン系ゴム成分100質量部に対して、好ましくは、30質量部から120質量部であり、より好ましくは、30質量部から100質量部であ

り、更に好ましくは、40質量部から90質量部である。

[0100] 充填材としてシリカを使用する場合、ジエン系ゴム成分100質量部に対して、シリカの配合量は、好ましくは、5質量部から120質量部であり、より好ましくは、5質量部から100質量部であり、更に好ましくは、10質量部から90質量部であり、特に好ましくは、10質量部から50質量部であり、最も好ましくは、10質量部から30質量部である。

[0101] 本発明の好ましい態様は、充填剤は、少なくともシリカを含み、当該シリカを、前記ジエン系ゴム成分100質量部に対して、5質量部以上含むゴム組成物である。

[0102] 1-5. その他の成分

本発明のゴム組成物は、前記化合物、ゴム成分、及び充填材以外に、好ましくは、ゴム工業界で通常使用される配合剤を配合する。

[0103] 配合剤は、好ましくは、老化防止剤、オゾン防止剤、軟化剤、加工助剤、ワックス、樹脂、発泡剤、オイル、ステアリン酸、亜鉛華 (ZnO)、加硫促進剤、加硫遅延剤、加硫剤 (硫黄) 等であり、適宜選択して配合する。

[0104] 充填材としてシリカを使用する場合、シリカによるゴム組成物の補強性を高める目的、ゴム組成物の低発熱性と共に耐摩耗性を高める目的で、好ましくは、シランカップリング剤を配合する。

[0105] シリカと併用可能なシランカップリング剤は、は特に制限されず、好ましくは、市販品を使用する。

[0106] シランカップリング剤は、好ましくは、スルフィド系、ポリスルフィド系、チオエステル系、チオール系、オレフィン系、エポキシ系、アミノ系、アルキル系のシランカップリング剤である。

[0107] スルフィド系のシランカップリング剤は、好ましくは、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (3-メチルジメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (2-トリエトキシシリルエチル) テトラスルフィド、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド、ビス (3-トリメトキシ

シリルプロピル) ジスルフィド、ビス (3-メチルジメトキシシリルプロピル) ジスルフィド、ビス (2-トリエトキシシリルエチル) ジスルフィド、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) トリスルフィド、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) トリスルフィド、ビス (3-メチルジメトキシシリルプロピル) トリスルフィド、ビス (2-トリエトキシシリルエチル) トリスルフィド、ビス (3-モノエトキシジメチルシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (3-モノエトキシジメチルシリルプロピル) トリスルフィド、ビス (3-モノエトキシジメチルシリルプロピル) ジスルフィド、ビス (3-モノメトキシジメチルシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (3-モノメトキシジメチルシリルプロピル) トリスルフィド、ビス (3-モノメトキシジメチルシリルプロピル) ジスルフィド、ビス (2-モノエトキシジメチルシリルエチル) テトラスルフィド、ビス (2-モノエトキシジメチルシリルエチル) トリスルフィド、ビス (2-モノエトキシジメチルシリルエチル) ジスルフィド等である。

[0108] スルフィド系のシランカップリング剤は、より好ましくは、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィドである。

[0109] チオエステル系のシランカップリング剤は、好ましくは、3-ヘキサノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリエトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリエトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリエトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリエトキシシラン、3-ヘキサノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-オクタノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-デカノイルチオプロピルトリメトキシシラン、3-ラウロイルチオプロピルトリメトキシシラン、2-ヘキサノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-オクタノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-デカノイルチオエチルトリメトキシシラン、2-ラウロイルチオエチルトリメトキシシラン等である。

[0110] チオール系のシランカップリング剤は、好ましくは、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- [エトキシビス (3,6,9,12,15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ) シリル] -1-プロパンチオール等である。

[0111] オレフィン系のシランカップリング剤は、好ましくは、ジメトキシメチルビニルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルエトキシビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3- (ジメトキシメチルシリル) プロピルアクリレート、3- (トリメトキシシリル) プロピルアクリレート、3- [ジメトキシ (メチル) シリル] プロピルメタクリレート、3- (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート、3- [ジメトキシ (メチル) シリル] プロピルメタクリレート、3- (トリエトキシシリル) プロピルメタクリレート、3- [トリス (トリメチルシロキシ) シリル] プロピルメタクリレート等である。

[0112] エポキシ系のシランカップリング剤は、好ましくは、3-グリシジルオキシプロピル (ジメトキシ) メチルシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシ (3-グリシジルオキシプロピル) メチルシラン、トリエトキシ (3-グリシジルオキシプロピル) シラン、2- (3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等である。

[0113] エポキシ系のシランカップリング剤は、より好ましくは、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランである。

[0114] アミノ系のシランカップリング剤は、好ましくは、N-2- (アミノエチル) -3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2- (アミノエチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-エトキシシリル-N- (1,3-ジメチルブチリデン) プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- (ビニルベンジル) -2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシ

ラン等である。

- [0115] アミノ系のシランカップリング剤は、より好ましくは、3-アミノプロピルトリエトキシシランである。
- [0116] アルキル系のシランカップリング剤は、好ましくは、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン等である。
- [0117] アルキル系のシランカップリング剤は、より好ましくは、メチルトリエトキシシランである。
- [0118] シランカップリング剤は、より好ましくは、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3-[エトキシビス(3,6,9,12,15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ)シリル]-1-プロパンチオール等である。
- [0119] シランカップリング剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。
- [0120] シランカップリング剤の配合量は、シリカ100質量部に対して、好ましくは、2質量部から20質量部とする事が好ましく、3質量部から15質量部とする事がより好ましい。
- [0121] シランカップリング剤の配合量を、シリカ100質量部に対して、2質量部以上とする事に依り、ゴム組成物の低発熱性の効果をより好適に発現する事が出来る。シランカップリング剤の配合量を、シリカ100質量部に対して、20質量部以下とする事に依り、ゴム組成物のコストを低減する事が可能であり、経済性が向上する。
- [0122] 2. タイヤ
本発明のゴム組成物を使用してタイヤを製造する事に依り、機械的特性、

中でも引き裂き強度に優れたタイヤを得る事が出来る。本発明のタイヤは、本発明のゴム組成物を使用する点以外については、常法により製造する事が可能である。

[0123] タイヤとして、好ましくは、トラック・バス用・重荷重用・冬用タイヤ等である。

[0124] 本発明のタイヤにおいて、前記ゴム組成物は、好ましくは、トレッド部、サイドウォール部、ビードエリア部、ベルト部、カーカス部、及びショルダ一部から選ばれる少なくとも1つの部材に用いられる。

[0125] 本発明のタイヤ（空気入りタイヤ）において、より好ましくは、トレッド部、サイドウォール部等の部材を本発明のゴム組成物で形成する。

[0126] トレッド部は、トレッドパターンを有し、路面と直接接する部分で、カーカスを保護すると共に、摩耗、及び外傷を防ぐタイヤの外皮部分である。トレッド部は、タイヤの接地部を構成するキャップトレッド及び／又はキャップトレッドの内側に配設されるベーストレッドをいう。

[0127] 本発明のタイヤにおいて、前記ゴム組成物は、特に好ましくは、トレッド部に用いられる。

[0128] サイドウォール部は、空気入りラジアルタイヤにおけるショルダ一部の下側からビード部に至るまでの部分である。サイドウォール部は、カーカスを保護するとともに、走行する際に最も屈曲の激しい部分である。

[0129] 本発明のタイヤにおいて、前記ゴム組成物は、特に好ましくは、サイドウォール部に用いられる。

[0130] ビードエリア部は、カーカスコードの両端を固定し、同時にタイヤをリムに固定させる役目を負っている部分である。ビードは、高炭素鋼を束ねた構造である。

[0131] ベルト部は、ラジアル構造のトレッドとカーカスとの間に円周方向に張られた補強帯である。カーカスを桶のたがの様に強く締付けトレッドの剛性を高めている。

[0132] カーカス部は、タイヤの骨格を形成するコード層の部分であり、タイヤの

受ける荷重、衝撃、及び充填空気圧に耐える役割を果たしている。

[0133] ショルダー部は、タイヤの肩の部分で、カーカスを保護する役目を果たす。

[0134] 本発明のタイヤは、タイヤの分野において、好ましくは、公知の方法に従って製造する。

[0135] タイヤに充填する気体は、好ましくは、通常の又は酸素分圧を調整した空気、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いる。

[0136] 本発明の好ましい態様は、前記ゴム組成物を使用したタイヤ用トレッド、又はタイヤ用サイドウォールである。

[0137] 3. ゴム組成物の製造方法

本発明のゴム組成物の製造方法は、特に限定は無く、好ましくは、前記化合物、ゴム成分、充填材、そして必要に応じてその他の成分を、混合する事に依り得る。また、前記化合物は、公知の方法により製造する。

[0138] 混合方法は、特に限定は無く、好ましくは、公知の方法を採用する。好ましくは、前記化合物、そして必要に応じてその他の成分を、混練機等を使用して混練する。

[0139] 本発明の実施形態について説明したが、本発明はこうした例に何ら限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々なる形態で実施し得る。

実施例

[0140] 製造例及び実施例に基づき、本発明の実施形態をより具体的に説明する。

[0141] 本発明は、これらに限定されるものではない。

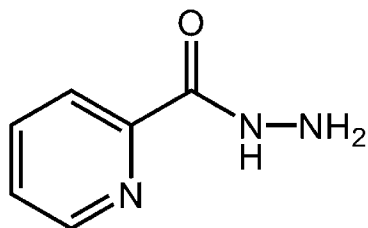
[0142] 製造例1：ピコリン酸ヒドラジド（化合物a）の製造

ピコリン酸メチル25.3g、メタノール20mLに、ヒドラジン-水和物9.71gを加え、18時間加熱還流した。室温に冷却して反応液を濾過し、得られた固体をイソプロピルアルコール20mLで解砕洗浄し、減圧乾燥して目的物22.9g（収率90%）を得た。

[0143] 融点：100℃

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 4.57 (s, 2H) , 7.58 (m, 1H) , 7.99 (m, 2H) , 8.62 (m, 1H) , 9.87 (s, 1H)

[0144] [化5]



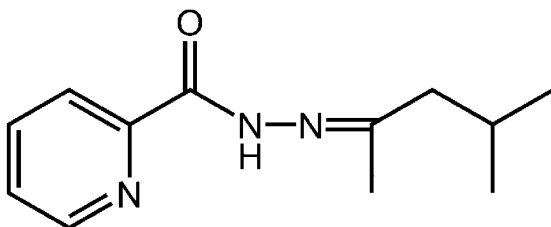
[0145] 製造例2 : N' - (1,3-ジメチルブチリデン) ピコリン酸ヒドラジド (化合物b) の製造

ピコリン酸ヒドラジド10g、メタノール20mLに、メチルイソブチルケトン14.6gを加え18時間加熱還流させた。溶媒を減圧留去し、得られた残渣にイソプロピルアルコール20mLを加えて氷冷下で攪拌すると結晶が析出した。結晶を濾過し、イソプロピルアルコールで洗浄後、得られた固体を減圧乾燥して目的物15.6g (収率98%) を得た。

[0146] 融点 : 84°C

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 0.91-0.96 (m, 6H) , 1.97-2.04 (m, 4H) , 2.21-2.29 (m, 2H) , 7.64-7.67 (m, 1H) , 8.03-8.11 (m, 2H) , 8.68-8.69 (m, 1H) , 10.75-10.85 (m, 1H)

[0147] [化6]



[0148] 製造例3 : 3-ヒドロキシピコリン酸ヒドラジド (化合物c) の製造

3-ヒドロキシピコリン酸5.00gのメタノール75mLに、濃硫酸2.8gを加え36時間加熱還流した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣に氷冷下で炭酸カリウム水溶液を加えpH8まで調整した。生成物をジクロロメタンで抽出し、硫酸ナト

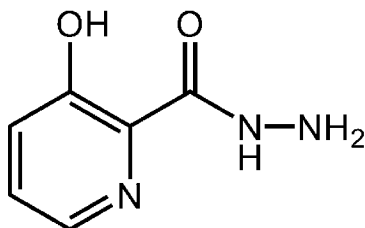
リウムで乾燥後に溶媒を減圧留去し、メチルエステル4.36g (収率74%) を得た。

[0149] 得られたメチルエステル4.31gのメタノール40mLに、ヒドラジンー水和物2.13gを加え18時間50°Cで攪拌した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣に少量のメタノールを加えて攪拌すると結晶が析出した。結晶を濾過し、メタノールで洗浄後、得られた固体を減圧乾燥して目的物3.17g (収率74%) を得た。

[0150] 融点：143°C

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 4.70 (br-s, 2H) , 7.38-7.42 (m, 1H) , 7.47-7.50 (m, 1H) , 8.11-8.13 (m, 1H) , 10.61 (br-s, 1H)

[0151] [化7]



[0152] 製造例4：N' - (1,3-ジメチルブチリデン) 3-ヒドロキシピコリン酸ヒドラジド (化合物d) の製造

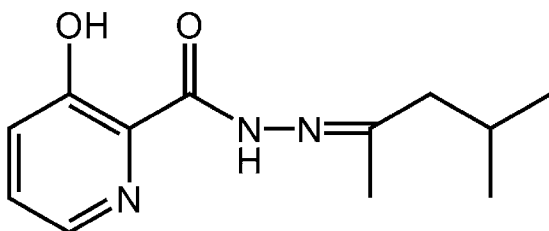
3-ヒドロキシピコリン酸ヒドラジド3.10gのメタノール40mLに、メチルイソブチルケトン8.00gを加え18時間加熱還流させた。溶媒を減圧留去し、得られた残渣にヘキサン20mLを加えて攪拌すると結晶が析出した。結晶を濾過し、ヘキサンで洗浄後、得られた固体を減圧乾燥して目的物5.80g (収率92%) を得た。

[0153] 融点：93°C

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 0.91-0.94 (m, 6H) , 1.96-2.04 (m, 4H) , 2.05-2.26 (m, 2H) , 7.46-7.48 (m, 1H) , 7.55-7.59 (m, 1H) , 8.20-8.21 (m, 1H) , 10.92 (s, 1H)

[0154]

[化8]

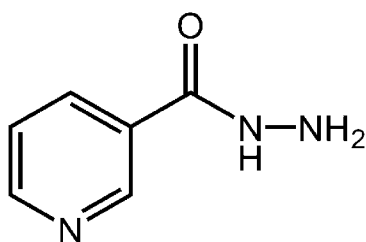
[0155] 製造例5：ニコチン酸ヒドラジド（化合物e）の製造

ニコチン酸メチル13.7g、イソプロピルアルコール26mLに、ヒドラジンー水和物5.50gを加え、18時間加熱還流した。室温に冷却して反応液を濾過し、得られた固体をイソプロピルアルコール20mLで解砕洗浄し、減圧乾燥して目的物12.2g（収率88%）を得た。

[0156] 融点：162℃

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 4.57 (s, 2H) , 7.50 (m, 1H) , 8.15 (m, 1H) , 8.70 (m, 1H) , 8.97 (m, 1H) , 9.97 (s, 1H)

[0157] [化9]

[0158] 製造例6：N' - (1,3-ジメチルブチリデン) ニコチン酸ヒドラジド（化合物f）の製造

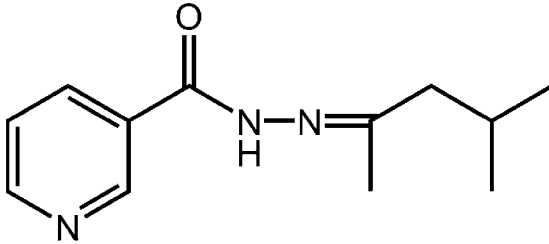
ニコチン酸ヒドラジド10g、メタノール100mLに、メチルイソブチルケトン14.6gを加え18時間加熱還流させた。溶媒を減圧留去し、得られた残渣にヘキサン50mLを加えて攪拌し、上澄みのヘキサン層を除いた後、更にヘキサン50mLを加え攪拌すると結晶が析出した。結晶を濾過し、ヘキサンで洗浄後、得られた固体を減圧乾燥して目的物15.3g（収率96%）を得た。

[0159] 融点：72℃

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 0.92 (d, 6H) , 1.94 (s, 3H) , 1.9

6-2.00 (m, 1H) , 2.18 (d, 2H) , 7.52 (dd, 1H) , 8.17 (d, 1H) , 8.72 (d, 1H) , 8.98 (s, 1H) , 10.63 (s, 1H)

[0160] [化10]



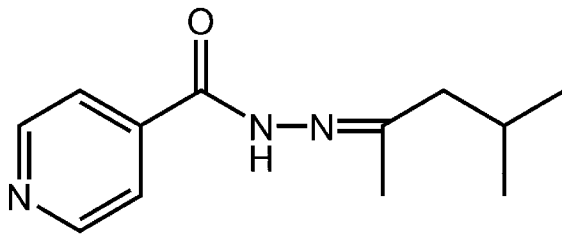
[0161] 製造例7：N' - (1,3-ジメチルブチリデン) イソニコチン酸ヒドラジド (化合物h) の製造

イソニコチン酸ヒドラジド10g、メタノール100mLに、メチルイソブチルケトン14.6gを加え18時間加熱還流させた。溶媒を減圧留去し、得られた残渣にヘキサン100mLを加えて攪拌すると結晶が析出した。結晶を濾過し、ヘキサンで洗浄後、得られた固体を減圧乾燥して目的物15.8g (収率97%) を得た。

[0162] 融点：96℃

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 0.82-0.91 (m, 6H) , 1.91-2.50 (m, 6H) , 7.50-7.74 (m, 2H) , 8.63-8.72 (m, 2H) , 10.69 (s, 1H)

[0163] [化11]



[0164] 実施例1~8、並びに比較例1~12：ゴム組成物の製造

表1の工程 (I) に記載の各成分をその割合(質量部)で混合し、バンバリーミキサーで混練した。

[0165] 混合物の温度が80℃以下になるまで養生させた後、表1の工程 (II) に記載の各成分を各割合 (質量部) で投入し、混合物の最高温度が110℃以下になるよう調整しながら混練して、未加硫ゴム組成物を製造した。

[0166] 得られた未加硫ゴム組成物を、加硫プレス機を用いて、150℃×25分で加熱する事に依り、各ゴム組成物を得た。

[0167]

[表1]

表 1	実施例												比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
工程 (I)																								
天然ゴム ^{*1}	100	100	100	100	100	100	70	70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	70	70	70	70			
ブタジエンゴム ^{*2}	-	-	-	-	-	-	30	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	30	30	30			
化合物 a	1	-	-	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
化合物 b	-	1	-	-	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
化合物 c	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
化合物 d	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
化合物 e	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-			
化合物 f	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1			
化合物 g ^{*3}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
化合物 h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-			
化合物 i ^{*4}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-			
シリカ ^{*5}	10	10	10	10	20	20	20	20	10	10	10	10	10	10	20	20	20	20	20	20	20			
シランカップリング剤 ^{*6}	0.8	0.8	0.8	0.8	1.6	1.6	1.6	1.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6			
カーボンブラック ^{*7}	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40			
老化防止剤 ^{*8}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
ワックス ^{*9}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
ステアリン酸 ^{*10}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
酸化亜鉛 ^{*11}	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
工程 (II)																								
加硫促進剤 ^{*12}	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2			
硫黄 ^{*13}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			

[0168] ※1 : GUANGKEN RUBBER社製、TSR-20

※2 : Sinopec Qilu Petrochemical Co., Ltd. 製、商品名「BR9000」

※3 : 東京化成工業社製、イソニコチン酸ジヒドラジド

※4 : 大塚化学社製、イソフタル酸ジヒドラジド

※5 : Quechen Silicon Chemical Co., Ltd. 製、商品名「HD165MP」

※6 : エボニック社製、商品名「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)

※7 : カーボンブラック、東海カーボン社製、Seast 7HM

※8 : 大内新興化学工業社製、商品名「ノクラック6C」

※9 : Rhein Chemie Rheinau社製、商品名「Antilux 111」

※10 : Sichuan Tianyu Grease社製

※11 : Dalian Zinc Oxide Co., Ltd. 製

※12 : 大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラ-CZ-G」

※13 : Shanghai Jinghai Chemical Co., Ltd. 製

[0169] 低発熱性 (Tan δ 値指数) 試験

各実施例及び比較例のゴム組成物について、粘弾性測定装置 (Metravib社製) を使用し、温度25℃、動歪5%、周波数15Hzでtan δ 値を測定した。比較する為に、化合物を添加しない以外は、各実施例と同じ配合内容及び同じ製法でゴム組成物 (比較例1、7、10) を作製し、そのTan δ 値を100とした指数により表し、下記式に基づいて低発熱性指数を算出した。

[0170] 低発熱性指数の値が小さい程、低発熱性であり、ヒステリシロスが小さい事を示す。

[0171] 式：低発熱性指数

$$= (\text{各実施例1~4、並びに比較例2~6のゴム組成物のTan } \delta \text{ 値}) \times 100 / (\text{比較例1のTan } \delta \text{ 値})$$

式：低発熱性指数

$$= (\text{実施例5、6、並びに比較例8、9のゴム組成物のTan } \delta \text{ 値}) \times 100 / (\text{比較例7のTan } \delta \text{ 値})$$

式：低発熱性指数

$$= (\text{実施例7、8、並びに比較例11、12のゴム組成物のTan } \delta \text{ 値}) \times 100 / (\text{比較例10のTan } \delta \text{ 値})$$

[0172] 結果を表2に示す。

[0173] [表2]

表 2	実施例								比較例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12
低発熱性指数	83	84	81	81	81	85	82	84	100	93	95	91	96	100	90	92	100	93	92

[0174] ムーニー粘度測定（加工性）

JIS K6300-1（ムーニー粘度計による粘度及びスコーチタイムの求め方；ML 1+4，100℃）に準じて測定した。比較する為に、化合物を添加しない以外は、各実施例と同じ配合内容及び同じ製法でゴム組成物（比較例1）を作製し、そのムーニー粘度値を100とした指数により表し、下記式に基づいて加工性指数を算出した。

[0175] 加工性指数の値が小さい程、加工性が良好であることを示す。

[0176] 式：加工性指数

$$= (\text{各実施例1、2、並びに比較例6のゴム組成物のムーニー粘度値}) \times 100 / (\text{比較例1のムーニー粘度値})$$

[0177] 結果を表3に示す。

[0178] [表3]

表 3	実施例		比較例
	1	2	6
加工性指数	98	90	191

産業上の利用可能性

[0179] 本発明のゴム組成物は、式（1）で表される化合物、及び式（2）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物、及び充填材をゴム成分に含ませてゴム材料を調製したゴム組成物とする事に依り、式（1）で表される化合物、及び式（2）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物の添加剤を含むにも関わらず、優れた低発熱性を発揮する。

[0180] 本発明のゴム組成物は、更に、優れた加工性を発揮する。

[0181] 本発明のゴム組成物は、タイヤ、特に、タイヤ用トレッド、又はタイヤ用サイドウォールの材料として好適に使用出来る。

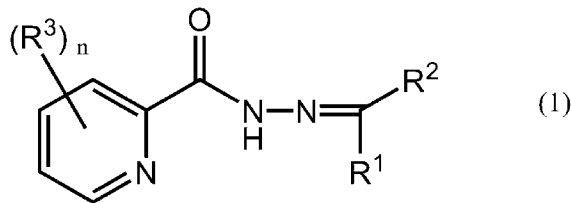
請求の範囲

[請求項1] ゴム組成物であって、
ジエン系ゴム成分、下記式 (1) で表される化合物、及び下記式 (2) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物、並びに

充填材

を含む、ゴム組成物。

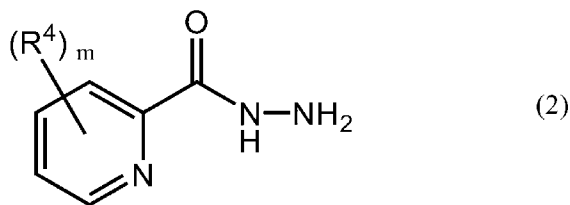
[化1]



[式 (1) 中、R¹、及びR²は、同一、又は異なって、各々、水素原子、又は炭化水素基であり、該炭化水素基は、更に、任意の置換基を有していても良い。R¹、及びR²は、互いに結合していても良い。R³は、同一、又は異なって、任意の置換基であり、nは、0~4の整数を示す。

]

[化2]



[式 (2) 中、R⁴は、同一、又は異なって、任意の置換基であり、mは、0~4の整数を示す。]

[請求項2] 前記式 (1) 中、R¹は、水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基である、請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 前記式 (1) 中、R²は、炭素数1~18のアルキル基である、請求項1、又は2に記載の組成物。

- [請求項4] 前記式 (1) 中、 $n=0$ である、請求項1～3の何れか1項に記載の組成物。
- [請求項5] 前記式 (2) 中、 $m=0$ である、請求項1～4の何れか1項に記載の組成物。
- [請求項6] 前記充填剤は、少なくともシリカを含み、
当該シリカを、前記ジエン系ゴム成分100質量部に対して、5質量部以上含む、請求項1～5の何れか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項7] 前記ジエン系ゴム成分は、少なくとも天然ゴムを含み、
当該天然ゴムを、前記ジエン系ゴム成分100質量%中、40質量%以上含む、請求項1～6の何れか1項に記載のゴム組成物。
- [請求項8] 請求項1～7の何れか1項に記載のゴム組成物を使用したタイヤ用トレッド、又はタイヤ用サイドウォール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/025932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 7/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/36</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/24</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/30</i> (2006.01)i; <i>C08L 9/00</i> (2006.01)i FI: C08L7/00; C08L9/00; C08K5/30; C08K3/36; C08K5/24		
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; C08K3/36; C08K5/24; C08K5/30; C08L9/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 2008-189911 A (BRIDGESTONE CORP.) 21 August 2008 (2008-08-21) claims, examples	1-8
A	JP 53-036539 A (DAINICHI-NIPPON CABLES, LTD.) 04 April 1978 (1978-04-04) claims, examples	1-8
P, X	JP 2021-152104 A (OTSUKA CHEM. CO., LTD.) 30 September 2021 (2021-09-30) claims, examples 1-4	1-8
P, X	JP 2022-040828 A (OTSUKA CHEM. CO., LTD.) 11 March 2022 (2022-03-11) claims, examples 2-4	1-3, 5-8
P, A	entire text	4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 30 August 2022		Date of mailing of the international search report 13 September 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/025932

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2008-189911 A	21 August 2008	(Family: none)	
JP 53-036539 A	04 April 1978	(Family: none)	
JP 2021-152104 A	30 September 2021	(Family: none)	
JP 2022-040828 A	11 March 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 7/00(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08K 5/24(2006.01)i; C08K 5/30(2006.01)i; C08L 9/00(2006.01)i FI: C08L7/00; C08L9/00; C08K5/30; C08K3/36; C08K5/24		
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）） C08L7/00; C08K3/36; C08K5/24; C08K5/30; C08L9/00 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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 2008-189911 A (株式会社ブリヂストン) 21.08.2008 (2008 - 08 - 21) 特許請求の範囲、実施例	1-8
A	JP 53-036539 A (大日本電線株式会社) 04.04.1978 (1978 - 04 - 04) 特許請求の範囲、実施例	1-8
P, X	JP 2021-152104 A (大塚化学株式会社) 30.09.2021 (2021 - 09 - 30) 特許請求の範囲、実施例 1 - 4	1-8
P, X	JP 2022-040828 A (大塚化学株式会社) 11.03.2022 (2022 - 03 - 11) 特許請求の範囲、実施例 2 - 4	1-3, 5-8
P, A	全文	4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	30.08.2022	国際調査報告の発送日 13.09.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 北田 祐介 4J 4868 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/025932

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2008-189911 A	21.08.2008	(ファミリーなし)	
JP 53-036539 A	04.04.1978	(ファミリーなし)	
JP 2021-152104 A	30.09.2021	(ファミリーなし)	
JP 2022-040828 A	11.03.2022	(ファミリーなし)	