

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/167289 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 13/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 5/541 (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061919
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 13 日(13.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-082443 2015 年 4 月 14 日(14.04.2015) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目 3 6 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加藤 学(KATO Manabu); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 Kanagawa (JP). 高橋 亮太(TAKAHASHI Ryota); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

Kanagawa (JP). 岡松 隆裕(OKAMATSU Takahiro); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 Kanagawa (JP). 桐野美昭(KIRINO Yoshiaki); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 Kanagawa (JP).

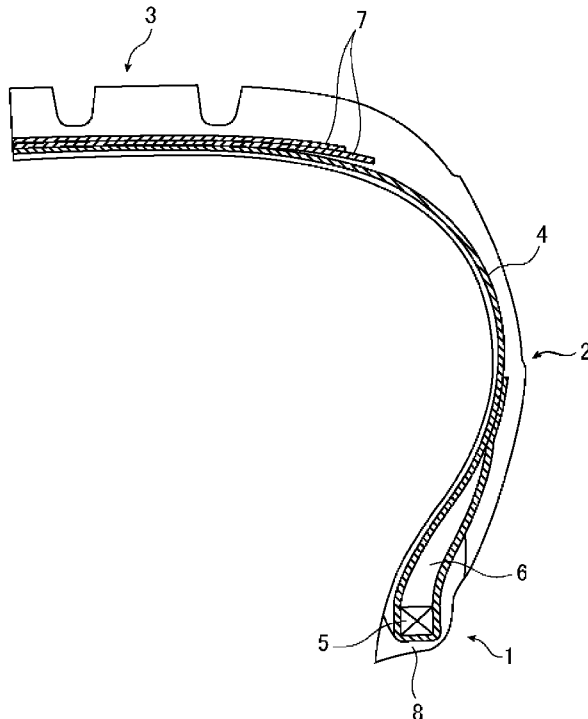
(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).

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

[続葉有]

(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 that has excellent low heat generation and excellent wear resistance. The present invention is a rubber composition that is for a tire tread and that contains: a rubber component that includes at least a modified diene rubber wherein 0.02-4 mol% of the total double bonds of a source-material diene rubber have been carboxy-group modified; a silica 1 that has a nitrogen-adsorption specific surface area of 155 m²/g or higher; a silica 2 that has a nitrogen-adsorption specific surface area of 125 m²/g or lower; and a silane coupling agent. The modified diene rubber content is 10-100 parts by mass per 100 parts by mass of the rubber component, the total content of the silica 1 and the silica 2 is 55-200 parts by mass per 100 parts by mass of the rubber component, and the silane coupling agent content is 2-16 mass% of said total content. The present invention is also a tire that has a tire tread that uses the rubber composition.

(57) 要約: 本発明は、低発熱性、耐摩耗性に優れたゴム組成物の提供を目的とし、本発明は、原料ジエン系ゴムが有する二重結合全量のうちの 0.02 ~ 4 モル% がカルボキシ基に変性された変性ジエン系ゴムを少なくとも含むゴム成分と、窒素吸着比表面積が 155 m²/g 以上のシリカ 1 と、窒素吸着比表面積が 125 m²/g 以下のシリカ 2 と、シランカップリング剤とを含有し、変性ジエン系ゴムの含有量がゴム成分 100 質量部に対して 10 ~ 100 質量部であり、シリカ 1 とシリカ 2 の合計含有量がゴム成分 100 質量部に対して 55 ~ 200 質量部であり、シランカップリング剤の含有量が上記合計含有量の 2 ~ 16 質量% で

ある、タイヤトレッド用のゴム組成物、および、これをタイヤトレッドに用いるタイヤである。

WO 2016/167289 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))

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] 従来、タイヤにはウェット性能、低発熱性、耐摩耗性等に優れることが要求されている。しかし、ウェット性能や低発熱性が優れると、耐摩耗性が犠牲となる場合がある。

このため、低転がり抵抗性、ウェットグリップ性および耐摩耗性を従来レベルよりも向上させることを目的として、例えば、特許文献1が提案されている。

特許文献1には、ビニル単位含有量が25重量%以上、ガラス転移温度が -50°C 以下の末端変性溶液重合スチレンブタジエンゴム（変性S-SBR）を5～50重量%含むジエン系ゴム100重量部に対し、軟化点が 100°C 以上の芳香族変性テルペン樹脂を2～50重量部、2種類のシリカX及びシリカYを合計で60～130重量部配合してなり、前記変性S-SBRの官能基がシリカ表面のシラノール基と反応性があり、前記シリカ及びカーボンプラックを含む補強性充填剤の総量に対するシリカの比率が85重量%以上であり、前記シリカXの窒素吸着比表面積が $140\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、前記シリカYの窒素吸着比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ を超え $140\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、かつ前記ジエン系ゴム100重量部に対するシリカXの配合量を x 重量部、シリカYの配合量を y 重量部とすると、 $x/7 < y \leq x$ の関係を満たすことを特徴とするタイヤ用ゴム組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-227375号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らは、特許文献1をもとに、窒素吸着比表面積が異なる2種のシリカを含有するゴム組成物を調製し評価したところ、このようなゴム組成物は、耐摩耗性が低下する場合があります、低発熱性について改善の余地があることが明らかとなった。

本発明は、上記実情を鑑みて、低発熱性、耐摩耗性に優れるゴム組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、タイヤを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ゴム組成物が特定範囲の変性率でカルボキシ基に変性された変性ジエン系ゴムを含有することによって所定の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

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

[0006] 1. 原料ジエン系ゴムが有する二重結合全量のうちの0.02～4モル％がカルボキシ基に変性された変性ジエン系ゴムを少なくとも含むゴム成分と、

窒素吸着比表面積が $155\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ1と、

窒素吸着比表面積が $125\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のシリカ2と、

シランカップリング剤とを含有し、

上記変性ジエン系ゴムの含有量が、上記ゴム成分100質量部に対して、10～100質量部であり、

上記シリカ1と上記シリカ2の合計含有量が、上記ゴム成分100質量部に対して、55～200質量部であり、

上記シランカップリング剤の含有量が、上記合計含有量の2～16質量％である、タイヤトレッド用のゴム組成物。

2. 上記シリカ2の含有量に対する上記シリカ1の含有量の比率（シリカ1／シリカ2）が、2～10である、上記1に記載のゴム組成物。

3. 上記変性ジエン系ゴムが、上記原料ジエン系ゴムとカルボキシ基及びニトロ基を有するニトロ化合物とを反応させて製造される、上記1又は2に記載のゴム組成物。

4. 上記ニトロ化合物が、
N-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル)ニトロ、
N-フェニル- α -(3-カルボキシフェニル)ニトロ、
N-フェニル- α -(2-カルボキシフェニル)ニトロ、
N-(4-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロ、
N-(3-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロ及び
N-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記3に記載のゴム組成物。

5. 上記変性ジエン系ゴムに導入された上記ニトロ化合物の含有量が、上記ゴム成分100質量部に対して、0.3質量部以上10質量部以下である、上記3又は4に記載のゴム組成物。

6. 二重結合及びカルボキシ基を有し、上記カルボキシ基の含有量が上記二重結合及び上記カルボキシ基の合計の0.2～4モル%である変性ジエン系ゴムを少なくとも含むゴム成分と、

窒素吸着比表面積が155 m²/g以上のシリカ1と、

窒素吸着比表面積が125 m²/g以下のシリカ2と、

シランカップリング剤とを含有し、

上記変性ジエン系ゴムの含有量が、上記ゴム成分100質量部に対して、10～100質量部であり、

上記シリカ1と上記シリカ2の合計含有量が、上記ゴム成分100質量部に対して、55～200質量部であり、

上記シランカップリング剤の含有量が、上記合計含有量の2～16質量%である、タイヤトレッド用のゴム組成物。

7. 上記1～6のいずれかに記載のゴム組成物をタイヤトレッドに使用するタイヤ。

[0007] なお、本発明において、上記 6 に記載のゴム組成物に含有される変性ジエン系ゴムは、上記 1 に記載のゴム組成物に含有される変性ジエン系ゴムに対応する。本発明において、変性ジエン系ゴムは、上記 6 に記載のゴム組成物に含有される変性ジエン系ゴム、及び、上記 1 に記載のゴム組成物に含有される変性ジエン系ゴムのうちのいずれかであればよい。

また、上記 6 に記載のゴム組成物における、変性ジエン系ゴム以外の成分は、上記 1 に記載のゴム組成物における、変性ジエン系ゴム以外の成分とそれぞれ同じである。

発明の効果

[0008] 本発明のゴム組成物は、低発熱性、耐摩耗性に優れる。

本発明のタイヤは、低発熱性、耐摩耗性に優れる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の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

[0010] 本発明について以下詳細に説明する。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

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

[0011] 本発明のゴム組成物は、

原料ジエン系ゴムが有する二重結合全量のうちの 0.02～4 モル%がカルボキシ基に変性された変性ジエン系ゴムを少なくとも含むゴム成分と、

窒素吸着比表面積が 155 m²/g 以上のシリカ 1 と、

窒素吸着比表面積が 125 m²/g 以下のシリカ 2 と、

シランカップリング剤とを含有し、

上記変性ジエン系ゴムの含有量が、上記ゴム成分 100 質量部に対して、10～100 質量部であり、

上記シリカ 1 と上記シリカ 2 の合計含有量が、上記ゴム成分 100 質量部に対して、55～200 質量部であり、

上記シランカップリング剤の含有量が、上記合計含有量の 2～16 質量%である、タイヤトレッド用のゴム組成物である。

[0012] 本発明のゴム組成物はこのような構成をとるため、所望の効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

窒素吸着比表面積が大きいシリカと窒素吸着比表面積が小さいシリカとを併用する場合、窒素吸着比表面積が小さいシリカはゴムと相互作用しにくい。そのため、シリカがゴム成分に分散しにくく、低発熱性等の効果が得られにくい。

これに対して、特定の変性率でカルボキシ基に変性された変性ジエン系ゴムは、シリカと相互作用及び／又は結合することができる。上記変性ジエン系ゴムは窒素吸着比表面積が異なり補強性が異なる 2 種のシリカに対しても強く相互作用等する事ができるため、変性ジエン系ゴムとシランカップリング剤とを併用することによって、シリカを、さらに分散させることができる。

そのため、変性ジエン系ゴムを用いることで、さらなる低発熱性、耐摩耗性を向上させることができたと考えられる。

[0013] [ゴム組成物]

以下、本発明のゴム組成物に含有される各成分について詳述する。

<<ゴム成分>>

本発明のゴム組成物に含有されるゴム成分は、変性ジエン系ゴムを少なくとも含む。

[0014] <変性ジエン系ゴム>

ゴム成分に少なくとも含まれる変性ジエン系ゴムは、原料ジエン系ゴムが有する二重結合全量のうちの 0.02～4 モル%がカルボキシ基に変性された変性ジエン系ゴムである。なお、本明細書において、原料ジエン系ゴムが

有する二重結合全量（モル）に対する、変性ジエン系ゴムが有するカルボキシ基（モル）の割合、又は、変性ジエン系ゴムが有する、二重結合及びカルボキシ基の合計（モル）に対するカルボキシ基（モル）の割合を、変性率とすることがある。つまり、本発明において変性率は0.02～4モル%である。

[0015] また、本発明において、変性ジエン系ゴムは、二重結合及びカルボキシ基を有し、カルボキシ基の含有量が二重結合及びカルボキシ基の合計の0.2～4モル%である。

本発明において変性ジエン系ゴムは、変性基としてカルボキシ基を有する。

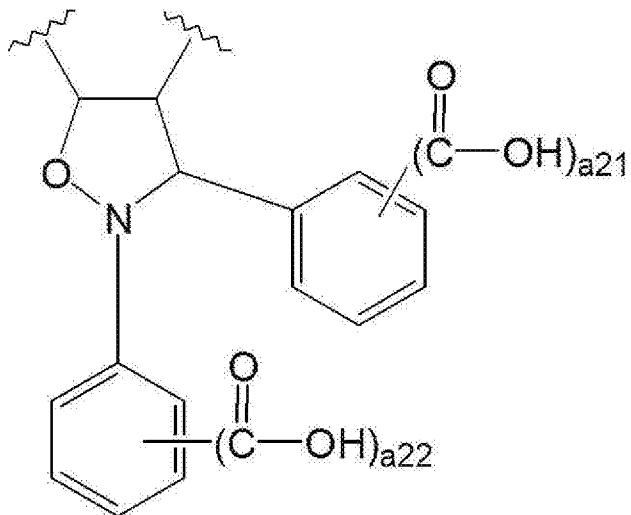
[0016] （変性基）

変性ジエン系ゴムは、主鎖及び側鎖のうちの少なくともいずれかに変性基としてカルボキシ基を有することができる。また、変性ジエン系ゴムの主鎖の少なくとも一部又は側鎖の少なくとも一部に変性基としてカルボキシ基を有することができる。

[0017] 主鎖における変性基としては、例えば、下記式（I）で表される基が挙げられる。

側鎖における変性基としては、例えば、下記式（II）で表される基が挙げられる。

[化1]



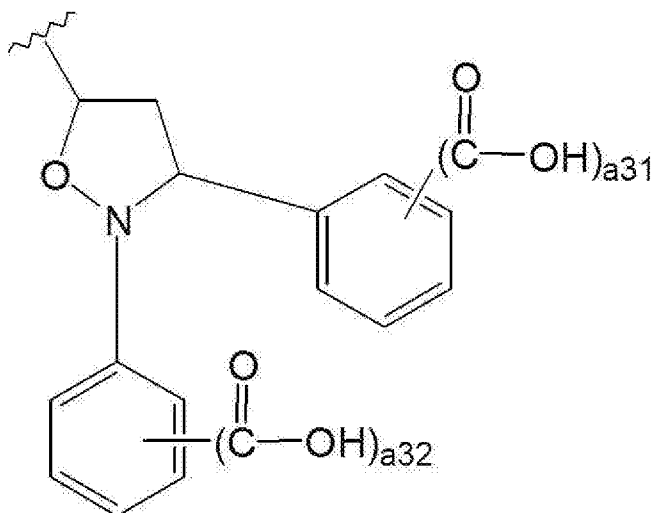
(I)

[0018] 上記式 (I) 中、 a_{21} 、 a_{22} はそれぞれ独立に 0～5 が好ましく、0、1 又は 2 がより好ましい。

$a_{21} + a_{22}$ は 1 以上が好ましく、1～4 がより好ましく、1～2 が更に好ましい。

[0019] 式 (I) の、 a_{21} 、 a_{22} 、 $a_{21} + a_{22}$ は、それぞれ、後述する式 (3) の、 n 、 m 、 $m + n$ と同様である。

[0020] [化2]



(II)

[0021] 上記式 (II) 中、 a_{31} 、 a_{32} はそれぞれ独立に 0～5 が好ましく、0、1 又は 2 がより好ましい。

$a_{31} + a_{32}$ は 1 以上が好ましく、1～4 がより好ましく、1～2 が更に好ましい。

[0022] 式 (11) の、 a_{31} 、 a_{32} 、 $a_{31} + a_{32}$ は、それぞれ、後述する式 (3) の、 n 、 m 、 $m + n$ と同様である。

[0023] 変性ジエン系ゴムの主鎖は、例えば、後述する、原料ジエン系ゴムとして使用されるジエン系ゴムと同様のものが挙げられる。なかでも、低発熱性により優れ、強度特性に優れるという観点から、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴムが好ましく、スチレンブタジエンゴムがより好ましい。

[0024] (変性ジエン系ゴムの製造方法)

変性ジエン系ゴムは、低発熱性、耐摩耗性のうちの少なくとも 1 つがより優れる (以下これを本発明の効果がより優れるという) 点から、原料ジエン系ゴムとカルボキシ基を有する変性剤とを反応させて製造されるものが好ましい。

[0025] 変性ジエン系ゴムは、主鎖及び側鎖のうちの一方又は両方において、カルボキシ基に変性されることが好ましい。

[0026] ・原料ジエン系ゴム

原料ジエン系ゴムとして使用されるジエン系ゴムは特に限定されない。例えば、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル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 (例えば、Br-IIR、Cl-IIR)、クロロプレンゴム (CR) が挙げられる。なかでも、低発熱性により優れ、強度特性に優れるという観点から、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴムが好ましく、スチレンブタジエンゴムがより好ましい。

[0027] 原料ジエン系ゴムとして使用できるスチレンブタジエンゴム (SBR) はスチレンとブタジエンとの共重合体であれば特に制限されない。スチレンブタジエンゴムはブタジエンに由来する不飽和結合における立体障害が小さいことから、変性剤との反応性に優れる。

[0028] スチレンブタジエンゴムが有するスチレン量は、変性剤との相溶性に優れ

るという観点から、スチレンブタジエンゴムを構成する全構成単位の10質量%以上が好ましく、26～70質量%であることがより好ましい。

ここで、スチレンブタジエンゴムが有するスチレン量とは、スチレンブタジエンゴムを構成する全構成単位中において、スチレン単位が占める割合（質量%又は重量%）をいう。

本発明において、スチレンブタジエンゴムのミクロ構造は、JIS K 6239：2007（原料ゴム—溶液重合SBRのミクロ構造の求め方（定量））に準じて測定された。

[0029] 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しては、1,4-結合（シス-1,4-結合、トランス-1,4-結合）および1,2-結合が挙げられる。

スチレンブタジエンゴムが有する二重結合のうち1,4-結合が占める割合は、二重結合全量中の20～80モル%が好ましく、25～65モル%であることがより好ましい。

ここで、スチレンブタジエンゴムが有する二重結合のうち1,4-結合が占める割合とは、スチレンブタジエンゴムが有する全ての二重結合（ブタジエン成分のトランス-1,4単位、シス-1,4単位及び1,2単位。以下同様。）のうちの1,4単位（1,4-結合）の割合（モル%）をいう。

[0030] スチレンブタジエンゴムが有する二重結合のうち1,2-結合が占める割合（ビニル量又はビニル結合量）は、二重結合全量中の20～80モル%が好ましく、35～75モル%であることがより好ましい。

ここで、スチレンブタジエンゴムが有する二重結合のうち1,2-結合が占める割合とは、スチレンブタジエンゴムが有する全ての二重結合のうちの1,2単位（1,2-結合）が占める割合（モル%）をいう。

[0031] 原料ジエン系ゴムのガラス転移温度は特に制限されない。例えば、耐磨耗性により優れるという観点から、-20℃以下であることが好ましい。

原料ジエン系ゴムが芳香族ビニル-共役ジエン共重合体ゴムである場合、-20℃以下-80℃以上であることが好ましい。

原料ジエン系ゴムが芳香族ビニル-共役ジエン共重合体ゴム以外である場合、 $-50 \sim -80^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

ガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）を用いて、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定し、中点法にて算出したものである。

[0032] 原料ジエン系ゴムの重量平均分子量は、取扱い性の観点から、 $100,000 \sim 1,500,000$ であることが好ましく、 $100,000 \sim 1,400,000$ であることがより好ましく、 $300,000 \sim 1,300,000$ であることが更に好ましい。原料ジエン系ゴムの重量平均分子量（ M_w ）は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算により測定するものとする。

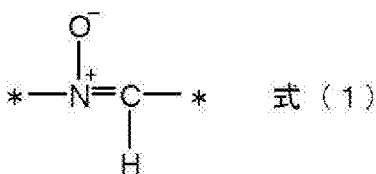
[0033] ・変性剤

変性ジエン系ゴムを製造する際に使用できる変性剤について以下に説明する。変性剤は、少なくともカルボキシ基を有する化合物であることが好ましく、カルボキシ基及びニトロ基を有するニロン化合物であることがより好ましい。

[0034] 変性剤が1分子当たり有するカルボキシ基の数は1個以上であることが好ましく、10個以下とすることができ、1～4個であることがより好ましく、1～2個であることがさらに好ましい。

[0035] ニトロ基は下記式（1）で表される基である。

[化3]



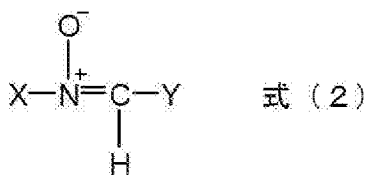
[0036] 上記式（1）中、*は結合位置を表す。

変性剤が1分子当たり有するニトロ基の数は1～3個であることが好ましい。

[0037] 変性剤は、下記式（2）で表される化合物であることが好ましい。

[0038]

[化4]



[0039] 上記式(2)中、XおよびYは、それぞれ独立に、置換基を有してもよい、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、または、芳香族複素環基を表す。カルボキシ基はX及びYのうち的一方又は両方に結合することができる。

[0040] XまたはYで表される脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基などが挙げられる。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基などが挙げられる。

なかでも、炭素数1~18のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましい。

[0041] シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

なかでも、炭素数3~10のシクロアルキル基が好ましく、炭素数3~6のシクロアルキル基がより好ましい。

[0042] アルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基などが挙げられる。

なかでも、炭素数2~18のアルケニル基が好ましく、炭素数2~6のアルケニル基がより好ましい。

[0043] XまたはYで表される芳香族炭化水素基としては、例えば、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、

フェナントリル基、ビフェニル基などが挙げられ、なかでも、炭素数6～14のアリール基が好ましく、炭素数6～10のアリール基がより好ましく、フェニル基、ナフチル基がさらに好ましい。

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基などが挙げられ、なかでも、炭素数7～13のアラルキル基が好ましく、炭素数7～11のアラルキル基がより好ましく、ベンジル基がさらに好ましい。

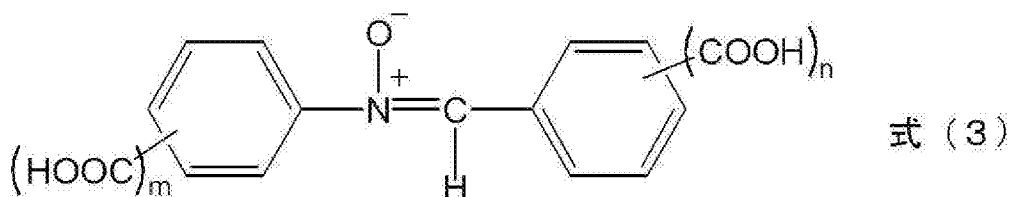
[0044] XまたはYで表される芳香族複素環基としては、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基（イミダゾール基）、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、ピリジル基（ピリジン基）、フラン基、チオフェン基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基等が挙げられる。なかでも、ピリジル基が好ましい。

[0045] XまたはYで表される基が有してもよい、カルボキシ基以外の置換基としては、特に限定されず、例えば、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、スルホニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

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

[0046] 変性剤は、原料ジエン系ゴムとの相溶性、反応性に優れるという観点から、下記式（3）で表される化合物であることが好ましい。

[0047] [化5]



[0048] 式（3）中、mおよびnは、それぞれ独立に、0～5の整数を示し、mと

n との合計が 1 以上である。

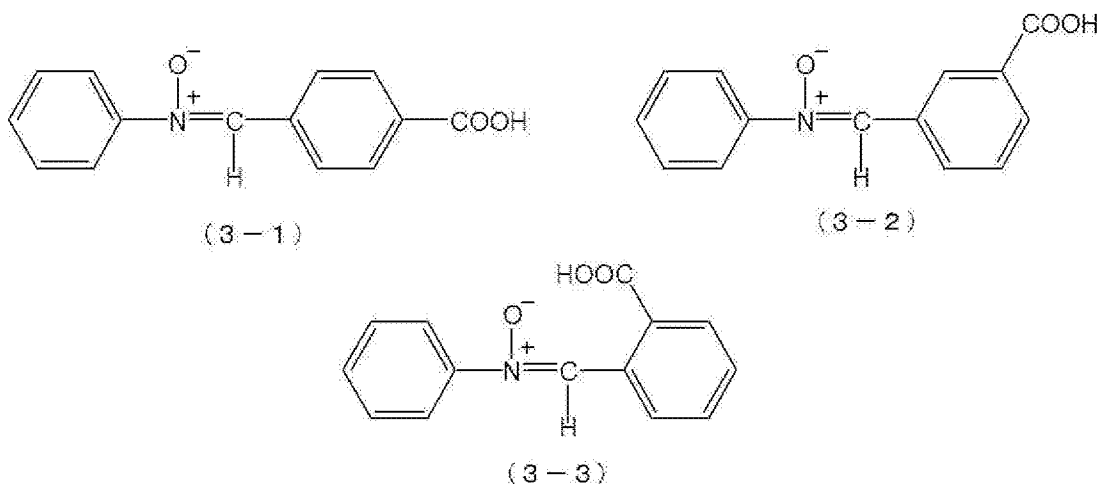
m が示す整数としては、変性剤を合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、0～2 の整数が好ましく、0～1 の整数がより好ましい。

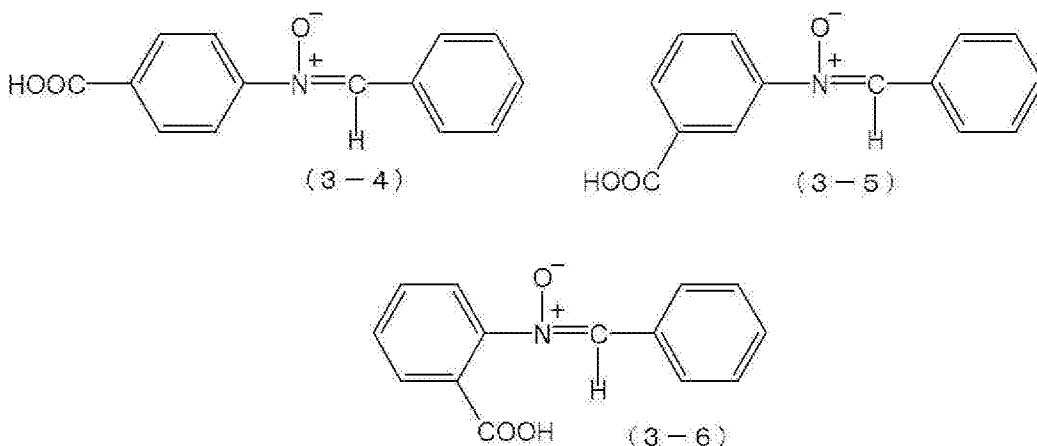
n が示す整数としては、変性剤を合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、0～2 の整数が好ましく、0～1 の整数がより好ましい。

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。

[0049] 変性剤は、下記式 (3-1) で表される N-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル) ニトロソ、下記式 (3-2) で表される N-フェニル- α -(3-カルボキシフェニル) ニトロソ、下記式 (3-3) で表される N-フェニル- α -(2-カルボキシフェニル) ニトロソ、下記式 (3-4) で表される N-(4-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロソ、下記式 (3-5) で表される N-(3-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロソ、および、下記式 (3-6) で表される N-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロソからなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

[0050] [化6]





[0051] 変性剤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 ($-\text{NHOH}$) を有する化合物と、アルデヒド基 ($-\text{CHO}$) を有する化合物とを、ヒドロキシアミノ基とアルデヒド基とのモル比 ($-\text{NHOH}/-\text{CHO}$) が 1.0～1.5 となる量で、有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン等）下で、室温で 1～24 時間攪拌することにより、両基が反応し、ニトロソ基を有する化合物を製造することができる。上記においてヒドロキシアミノ基を有する化合物と、アルデヒド基を有する化合物とのいずれか一方又は両方がカルボキシ基を有すればよい。変性剤がカルボキシ基以外の置換基を更に有する場合、ヒドロキシアミノ基を有する化合物と、アルデヒド基を有する化合物とのいずれか一方又は両方が上記置換基を有することができる。

[0052] 変性ジエン系ゴムの製造方法としては特に制限されないが、原料ジエン系ゴムと変性剤とを、例えば 100～200℃で 1～30 分間混合する方法が挙げられる。

[0053] 変性ジエン系ゴムを製造する際に使用される変性剤（例えばニトロソ化合物）の量は、原料ジエン系ゴム 100 質量部に対して、0.3～10 質量部であることが好ましく、0.5～3 質量部であることがより好ましい。

[0054] <変性率>

本発明において、変性ジエン系ゴムは、原料ジエン系ゴムが有する二重結合全量のうちの 0.02～4 モル%がカルボキシ基に変性された変性ジエン系ゴム、又は、二重結合及びカルボキシ基を有しカルボキシ基の含有量が二

重結合及びカルボキシ基の合計の0.2～4モル％である変性ジエン系ゴムである。

本発明において変性率は0.02～4モル％である。上記変性率は、所定の効果により優れる点から、0.10～3モル％であることが好ましく、0.15～2モル％であることがより好ましい。

[0055] 本発明において、変性率は、例えば、原料ジエン系ゴムおよび変性ジエン系ゴムのNMR（核磁気共鳴：nuclear magnetic resonance）測定を行うことで求めることができる。具体的には、原料ジエン系ゴム及び変性ジエン系ゴムについて、 CDCl_3 を溶媒とした ^1H -NMR測定（ CDCl_3 、400MHz、TMS：テトラメチルシラン）を行い、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。具体的には、カルボキシ基がベンゼン環に結合する場合、カルボキシ基が結合する炭素原子に隣接する炭素原子に結合する2つのプロトンに帰属する。）のピーク面積を測定して、変性率を算出した。

[0056] 変性ジエン系ゴムに導入された変性剤（例えば、ニトロ化合物）の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、ゴム成分100質量部に対して、0.3質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.3～5質量部であることがより好ましい。

[0057] 変性ジエン系ゴムはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0058] <変性ジエン系ゴムの含有量>

本発明において、変性ジエン系ゴムの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、10～100質量部である。変性ジエン系ゴムの含有量は、本発明の効果がより優れる点から、ゴム成分100質量部に対して、20～80質量部であることが好ましく、25～70質量部であることがより好ましい。

[0059] 本発明において、ゴム成分はさらに変性ジエン系ゴム以外のゴムを含むことができる。変性ジエン系ゴム以外のゴムとしては、例えば、ジエン系ゴムが挙げられる。ジエン系ゴムは特に制限されない。例えば、変性ジエン系ゴ

ムを製造する際に使用できる原料ジエン系ゴムと同様のものが挙げられる。

なかでも、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム及びブタジエンゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

天然ゴム、スチレンブタジエンゴム及びブタジエンゴムは特に制限されない。例えば、上記原料ジエン系ゴムと同様とすることができる。

[0060] ゴム成分の平均ガラス転移温度は、低温時においてもタイヤの硬度を低く保つことができ、タイヤの氷上性能が良好となる理由から、 -50°C 以下であることが好ましく、 $-50\sim-80^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。平均ガラス転移温度は、ガラス転移温度の平均値である。ゴム成分として変性ジエン系ゴムを1種のみ用いる場合は、その変性ジエン系ゴムのガラス転移温度をいう。ゴム成分として変性ジエン系ゴムを2種以上使用する、又は、変性ジエン系ゴムとそれ以外のゴムとを併用する場合は、ゴム成分全体のガラス転移温度の平均値をいう。この場合、各ゴムのガラス転移温度と各ゴムの配合割合から、平均ガラス転移温度を算出することができる。

[0061] <シリカ1>

本発明のゴム組成物に含有されるシリカ1は、その窒素吸着比表面積(N_2SA)が $155\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば特に限定されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

[0062] 本発明において、シリカの窒素吸着比表面積はJIS K6430に準拠して測定したものである。

[0063] シリカ1の窒素吸着比表面積は、本発明の効果がより優れる点から、 $155\sim250\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $160\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。

[0064] シリカ1としては、具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ、コロイダルシリカ等が挙げられる。

シリカ1はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0065] <シリカ2>

本発明のゴム組成物に含有されるシリカ 2 は、その窒素吸着比表面積が $125 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば特に限定されない。

[0066] シリカ 2 の窒素吸着比表面積 (N_2SA) は、本発明の効果がより優れる点から、 $80 \sim 125 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $100 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。

[0067] シリカとしては、具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ、コロイダルシリカ等が挙げられる。

[0068] <シリカ 1 とシリカ 2 の合計含有量>

本発明において、シリカ 1 とシリカ 2 の合計含有量が、ゴム成分 100 質量部に対して、 $55 \sim 200$ 質量部である。シリカ 1 とシリカ 2 の合計含有量は、本発明の効果がより優れる点から、ゴム成分 100 質量部に対して、 $55 \sim 180$ 質量部であることが好ましく、 $55 \sim 160$ 質量部であることがより好ましい。

[0069] (シリカ 1 / シリカ 2)

シリカ 2 の含有量に対するシリカ 1 の含有量の比率 (シリカ 1 / シリカ 2。質量比) は、本発明の効果がより優れる点から、 $2 \sim 10$ であることが好ましく、 $2.2 \sim 5$ であることがより好ましく、 $2.4 \sim 2.8$ であることが更に好ましい。

[0070] <シランカップリング剤>

本発明のゴム組成物に含有されるシランカップリング剤は特に制限されない。

シランカップリング剤としては、具体的には例えば、メルカプトシラン、スルフィドシランのような硫黄原子を含有するシランカップリング剤が挙げられる。

メルカプトシランとしては、例えば、 $C_{13}H_{27}O - (CH_2CH_2O)_5]_2 (CH_2CH_2O)Si(CH_2)_2SH$ 、 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のようなメルカプト基を有するシランカップリング剤が挙げられる。

スルフィドシランとしては、例えば、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（２－トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２－トリメ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）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－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）ジスルフィドのような（ポリ）スルフィド結合を有するシランカップリング剤が挙げられる。

シランカップリング剤は、それぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせで使用することができる。

[0071] <シランカップリング剤の含有量>

本発明において、シランカップリング剤の含有量は、シリカ１とシリカ２との合計含有量の２～１６質量％である。シランカップリング剤の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、シリカ１とシリカ２との合計含有量の２～１４質量％であることが好ましく、３～１２質量％であることがより好ましい。

[0072] （そのほかの成分）

本発明のゴム組成物は、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。添加剤としては、例えば、ジエン系ゴム以外のゴム、上記シリカ以外の充填剤（例えば、シリカ１、２以外のシリカ（例えば、窒素吸着比表面積が $125\text{ m}^2/\text{g}$ を超え $155\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるシリカ）、カーボンブラック、クレー、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン）、加硫促進剤、テルペン系樹脂のような樹脂、酸化亜鉛、ステアリン酸、老化防止剤、加工助剤、オイル（例えば、アロマオイル、プロセスオイル）、液状ポリマー、熱硬化性樹脂、硫黄のような加硫剤などのタイヤ用ゴム組成物に一般的に使用されるものが挙げられる。添加剤の含有量は適宜選択することができる。

[0073] ・カーボンブラック

本発明のゴム組成物はカーボンブラックを更に含有することが好ましい。
上記カーボンブラックは、特に限定されず、例えば、SAF (Super Abrasion Furnace。以下同様) -HS (High Structure。以下同様)、SAF、ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace。以下同様) -HS、ISAF、ISAF-LS (Low Structure。以下同様)、IISAF (Intermediate ISAF) -HS、HAF (High Abrasion Furnace。以下同様) -HS、HAF、HAF-LS、FEF (Fast Extruding Furnace) 等の各種グレードのものを使用することができる。

[0074] カーボンブラックのCTAB (臭化n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムの略) 吸着比表面積は特に制限されない。カーボンブラックのCTAB吸着比表面積は、本発明の効果がより優れる点から、 $60 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $90 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。ここで、カーボンブラックのCTAB吸着比表面積は、JIS K 6217-3に記載されたCTAB吸着法に従って測定したものである。

[0075] カーボンブラックの含有量は特に制限されないが、ゴム成分100質量部に対して、5～70質量部であることが好ましく、8～20質量部であることがより好ましい。

[0076] ・テルペン系樹脂

本発明のゴム組成物はさらにテルペン系樹脂を含有することができる。テルペン系樹脂は、モノマーとして少なくともテルペン系単量体を使用する重合体であればよく、単独重合体、共重合体のいずれでもよい。またテルペン系樹脂は例えば芳香族化合物によって変性されていてもよい。

テルペン系単量体としては、例えば α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、リモネン、これらの誘導体が挙げられる。

芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルト

ルエン、インデン、フェノール類が挙げられる。

[0077] テルペン系樹脂としては、芳香族変性テルペン樹脂が挙げられる。テルペン系樹脂は、芳香族変性テルペン樹脂が好ましい。

テルペン系樹脂（特に芳香族変性テルペン樹脂）の軟化点は、60～150℃であることが好ましく、70～130℃であることがより好ましい。

テルペン系樹脂はその製造について特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。テルペン系樹脂はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0078] テルペン系樹脂の量は、ゴム成分100質量部に対して、1～30質量部であることが好ましく、3～20質量部であることがより好ましい。

[0079] （ゴム組成物の製造方法）

本発明のゴム組成物の製造方法は特に限定されず、その具体例としては、例えば、上述した各成分を、公知の方法、装置（例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなど）を用いて、混練する方法などが挙げられる。

また、本発明のゴム組成物は、従来公知の加硫または架橋条件で加硫または架橋することができる。

本発明のゴム組成物を用いてタイヤを製造することができる。本発明のゴム組成物をタイヤトレッドに使用する。本発明のゴム組成物をタイヤのタイヤトレッド以外の部分に使用してもよい。

[0080] [タイヤ]

本発明のタイヤは、本発明のゴム組成物をタイヤトレッドに使用するタイヤである。

本発明のタイヤは、タイヤトレッドが本発明のゴム組成物を使用して製造（形成）されたものであれば特に制限されない。

タイヤトレッドに使用されるゴム組成物は本発明のゴム組成物であれば特に制限されない。

[0081] ゴム組成物を適用するタイヤトレッド以外のタイヤの部位は特に制限されない。本発明のゴム組成物を、タイヤトレッド、ビード部、サイドウォール

部等に使用してもよい。

[0082] 本発明のタイヤは空気入りタイヤであることが好ましい態様の1つとして挙げられる。

以下添付の図面を用いて本発明のタイヤを説明する。なお本発明のタイヤは添付の図面に限定されない。

[0083] 図1は本発明の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。図1に示されるタイヤは空気入りタイヤである。

図1において、符号1はビード部を表し、符号2はサイドウォール部を表し、符号3はタイヤトレッドを表す。タイヤトレッド3は本発明のゴム組成物を使用して製造される。

また、左右一对のビード部1間においては、繊維コードが埋設されたカーカス層4が装架されており、このカーカス層4の端部はビードコア5およびビードフィラー6の廻りにタイヤ内側から外側に折り返されて巻き上げられている。

また、タイヤトレッド3においては、カーカス層4の外側に、ベルト層7がタイヤ1周に亘って配置されている。

また、ビード部1においては、リムに接する部分にリムクッション8が配置されている。

[0084] 本発明のタイヤは、例えば、従来公知の方法に従って製造することができる。

本発明のタイヤが空気入りタイヤである場合、空気入りタイヤに充填する気体としては、通常のまたは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを用いることができる。

実施例

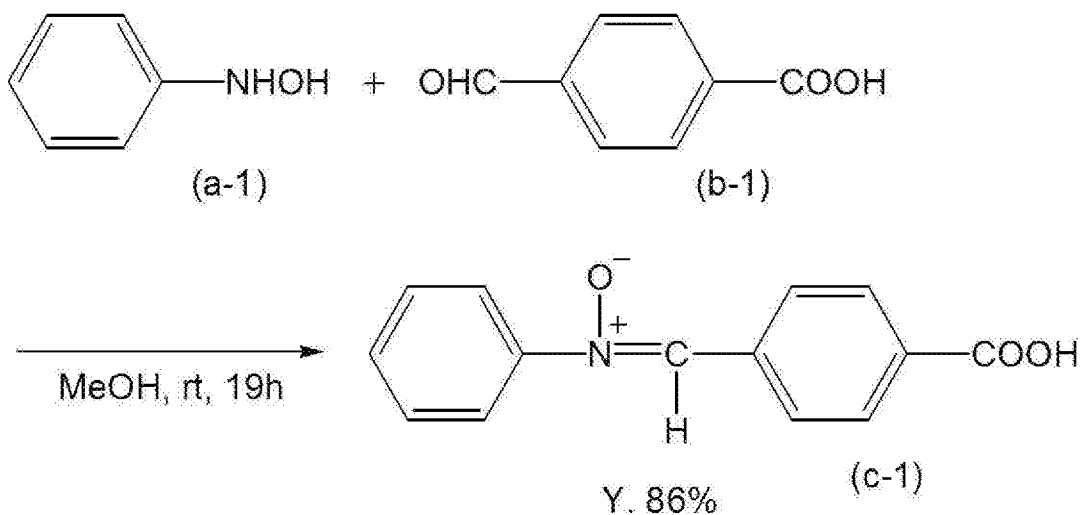
[0085] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれらに限定されない。

[0086] <ニトロ化合物1の合成>

2 L ナスフラスコに、40℃に温めたメタノール（900 mL）を入れ、

ここに、下記式（b-1）で表されるテレフタルアルデヒド酸（30.0 g）を加えて溶かした。この溶液に、下記式（a-1）で表されるフェニルヒドロキシアミン（21.8 g）をメタノール（100 mL）に溶かしたものを加え、室温で19時間攪拌した。攪拌終了後、メタノールからの再結晶により、下記式（c-1）で表されるニトロ化合物（カルボキシニトロ、CPN）を得た（41.7 g）。収率は86%であった。得られたニトロ化合物をニトロ化合物1とする。ニトロ化合物1の分子量は241である。

[0087] [化7]



[0088] <変性ジエン系ゴム1の製造>

原料SBR137.5質量部〔スチレンブタジエンゴム、商品名E581、正味のSBR100質量部に対する油展量：37.5質量部、重量平均分子量：1,200,000、スチレン量：37質量%、ビニル結合量：43%、ガラス転移温度 -27°C 、旭化成ケミカル社製〕とニトロ化合物1（1質量部）とをミキサーで 160°C の条件下で5分間混合することで、上記原料SBRをニトロ化合物1で変性した変性ジエン系ゴム1を得た。

[0089] 上記製造において、原料SBRが有する二重結合全量のうちの0.22モル%がニトロ化合物1によってカルボキシ基に変性された。

変性ジエン系ゴム1は、二重結合及びカルボキシ基を有し、カルボキシ基の含有量が二重結合及びカルボキシ基の合計の0.22モル%であった。

変性ジエン系ゴム 1 の変性率は 0.22 モル%であった。

[0090] <ゴム組成物の製造>

下記第 1 表に示す各成分を同表に示す量（質量部）で用いてこれらを配合しゴム組成物を製造した。具体的には、まず、下記第 1 表に示す成分のうち硫黄および加硫促進剤（CZ）を除く成分を、80℃のバンバリーミキサーで 5 分間混合して混合物を得た。次に、上記混合物に上記硫黄および上記加硫促進剤を加え、これらをロールを用いて混合し、ゴム組成物を得た。

[0091] なお、第 1 表において使用された変性ジエン系ゴム 1 の使用量が 40 質量部である場合、これに含まれる正味の変性ジエン系ゴムの含有量は、29 質量部である。

[0092] 正味 29 質量部の変性ジエン系ゴム 1 に含有されるニトロ化合物 1 の含有量（CPN 量）は 0.32 質量部である。

[0093] 第 1 表において使用された SBR の使用量が 28.75 質量部である場合、これに含まれる正味のスチレンブタジエンゴムの含有量は、約 21 質量部である。

[0094] <加硫ゴムシートの作製>

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

[0095] <評価>

上記のとおり作製された、加硫ゴムシートを用いて以下の評価を行った。結果を第 1 表に示す。

[0096] （低発熱性）

上記のとおり作製された加硫ゴムシートについて、JIS K6394：2007 に準じて、東洋精機製作所社製粘弾性スペクトロメーターを用いて、初期歪み 10%、振幅±2%、周波数 20Hz の条件下で、温度 60℃の条件で、上記加硫ゴムシートの $\tan \delta$ （60℃）を、測定した。

得られた結果は、比較例 1 の値の逆数を 100 とする指数として表示され

た。

指数が大きいほど $\tan \delta$ (60℃) が小さく低発熱で、タイヤにしたときの転がり抵抗が低く、燃費性能が優れることを意味する。

[0097] (耐摩耗性)

上記のとおり作製された加硫ゴムシートの耐摩耗性を、JIS K 6264 に準拠して、ランボーン摩耗試験機（岩本製作所社製）を使用して、温度 20℃、荷重 15 N、スリップ率 50%、時間 10 分の条件で摩耗量を測定した。

耐摩耗性の評価結果は、各例の摩耗量を逆数とし、比較例 1 の摩耗量の逆数を「100」とする指数で表示された。

指数が大きいほど摩耗量が小さく、タイヤにしたときに耐摩耗性に優れる。

[0098] [表1]

第1表	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
天然ゴム	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
SBR	68.75	68.75	68.75	68.75	28.75	28.75	28.75	28.75	28.75
BR	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
変性ジエン系ゴム1					40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
シリカ1-I	58.00	50.00	42.00	34.00	34.00	40.00	42.00	45.00	50.00
シリカ2-I		8.00	16.00	24.00	24.00	18.00	16.00	13.00	8.00
CB	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
シランカップリング剤	4.64	4.64	4.64	4.64	4.64	4.64	4.64	4.64	4.64
ステアリン酸	2.50	2.50	2.50	2.50	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
老化防止剤	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
オイル	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
亜鉛華	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
硫黄	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
CZ	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
CPN量	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
シリカ1とシリカ2の合計含有量	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00
シリカ1/シリカ2		6.25	2.63	1.4	1.4	2.22	2.63	3.46	6.25
シランカップリング剤/(シリカ1とシリカ2の合計含有量)(質量%)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
低発熱性	100	103	107	112	136	138	133	131	127
耐摩耗性	100	96	94	91	99	106	109	110	104

[0099] 第1表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

[表2]

第2表	各成分の詳細	
天然ゴム	TSR(技術的格付けゴム)	
SBR	旭化成ケミカル社製、E581	E581、溶液重合によって製造されたスチレンブタジエンゴム、正味のSBR100質量部に対する油展量:37.5質量部、重量平均分子量:1,200,000、スチレン量:37質量%、ビニル結合量:43%、ガラス転移温度-27°C
BR	日本ゼオン社製	Nipol BR1220
変性ジエン系ゴム1	上記のとおり製造した変性ジエン系ゴム1	
シリカ1-1	Rhodia社製	Zeosil 1165MP、窒素吸着比表面積が160m ² /g
シリカ2-1	Rhodia社製	Zeosil 115GR、窒素吸着比表面積が110m ² /g
CB	キャボットジャパン社	ショウブラックN339、カーボンブラック、CTAB吸着比表面積90m ² /g
シランカップリング剤	エポニックデグussa社製	Si69
ステアリン酸	日油社製	ステアリン酸YR
老化防止剤	フレキシス社	サントフレックス6PPD(N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン)
オイル	昭和シェル石油社製	エキストラクト4号S
亜鉛華	正同化学社製	亜鉛華3号
硫黄	軽井沢精錬所製	油処理硫黄
CZ	大内振興化学工業製	ノクセラー CZ-G

[0100] 第1表に示すように、変性ジエン系ゴムを含有しない比較例2～4は、比較例1と比べて、耐摩耗性が低く、低発熱性について改善の余地があった。

[0101] これに対して、本発明のゴム組成物は、所望の効果が得られることが確認された。

シリカ1／シリカ2について実施例1～5を比較すると、シリカ1／シリカ2が5以下である実施例1～4は実施例5よりも低発熱性により優れた。また、シリカ1／シリカ2が2以上である実施例2～5は実施例1よりも耐摩耗性により優れた。以上から、シリカ1／シリカ2が2以上5以下である場合、耐摩耗性と低発熱性とのバランスに優れた効果が得られることが確認された。

シリカ2の含有量について実施例1～5を比較すると、シリカ2の含有量

が多くなるほど低発熱性により優れる効果が得られることが確認された。

符号の説明

- [0102]
- 1 ビード部
 - 2 サイドウォール部
 - 3 タイヤトレッド
 - 4 カーカス層
 - 5 ビードコア
 - 6 ビードフィラー
 - 7 ベルト層
 - 8 リムクッション

請求の範囲

- [請求項1] 原料ジエン系ゴムが有する二重結合全量のうちの0.02～4モル％がカルボキシ基に変性された変性ジエン系ゴムを少なくとも含むゴム成分と、
- 窒素吸着比表面積が155 m²/g以上のシリカ1と、
- 窒素吸着比表面積が125 m²/g以下のシリカ2と、
- シランカップリング剤とを含有し、
- 前記変性ジエン系ゴムの含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、10～100質量部であり、
- 前記シリカ1と前記シリカ2の合計含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、55～200質量部であり、
- 前記シランカップリング剤の含有量が、前記合計含有量の2～16質量％である、タイヤトレッド用のゴム組成物。
- [請求項2] 前記シリカ2の含有量に対する前記シリカ1の含有量の比率（シリカ1／シリカ2）が、2～10である、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記変性ジエン系ゴムが、前記原料ジエン系ゴムとカルボキシ基及びニトロ基を有するニトロ化合物とを反応させて製造される、請求項1又は2に記載のゴム組成物。
- [請求項4] 前記ニトロ化合物が、
- N-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル)ニトロ、
- N-フェニル- α -(3-カルボキシフェニル)ニトロ、
- N-フェニル- α -(2-カルボキシフェニル)ニトロ、
- N-(4-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロ、
- N-(3-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロ及び
- N-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項3に記載のゴム組成物。
- [請求項5] 前記変性ジエン系ゴムに導入された前記ニトロ化合物の含有量が

、前記ゴム成分 100 質量部に対して、0.3 質量部以上 10 質量部以下である、請求項 3 又は 4 に記載のゴム組成物。

[請求項 6] 二重結合及びカルボキシ基を有し、前記カルボキシ基の含有量が前記二重結合及び前記カルボキシ基の合計の 0.2～4 モル%である変性ジエン系ゴムを少なくとも含むゴム成分と、

窒素吸着比表面積が $155 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ 1 と、

窒素吸着比表面積が $125 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のシリカ 2 と、

シランカップリング剤とを含有し、

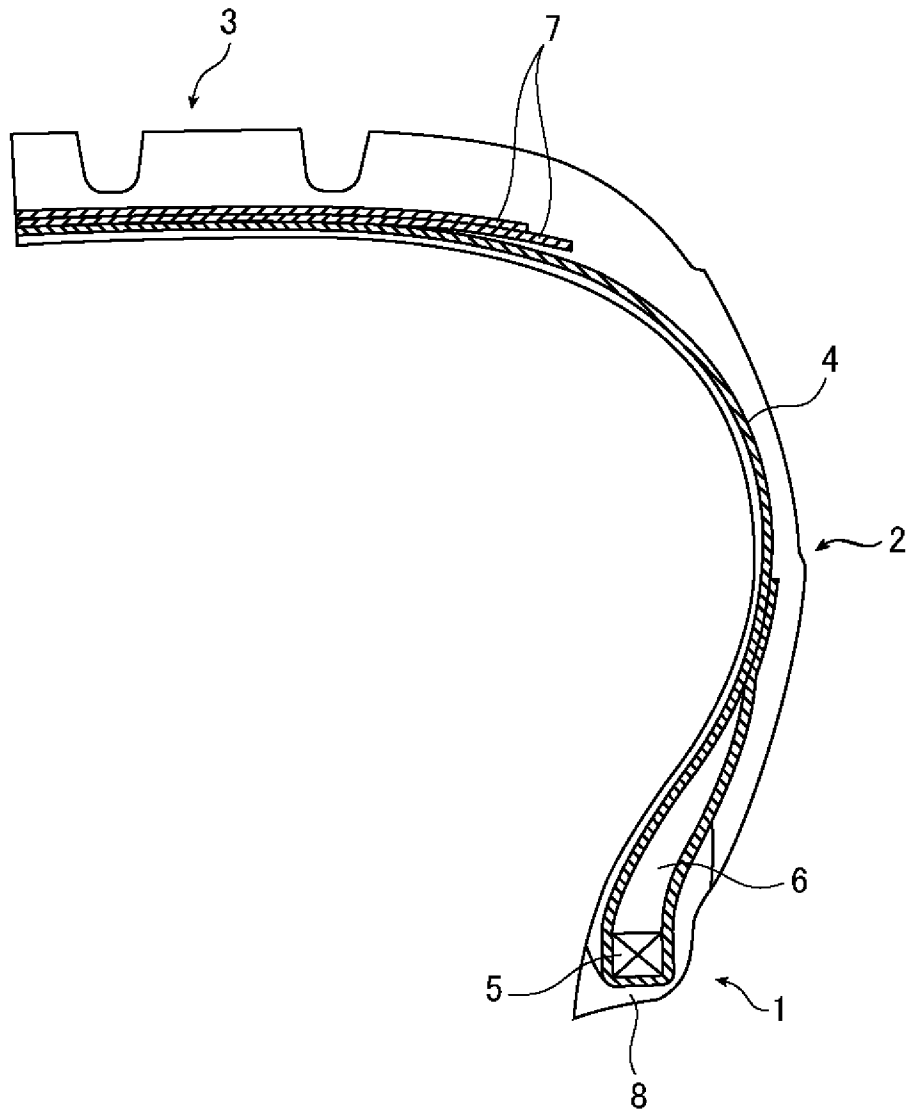
前記変性ジエン系ゴムの含有量が、前記ゴム成分 100 質量部に対して、10～100 質量部であり、

前記シリカ 1 と前記シリカ 2 の合計含有量が、前記ゴム成分 100 質量部に対して、55～200 質量部であり、

前記シランカップリング剤の含有量が、前記合計含有量の 2～16 質量%である、タイヤトレッド用のゴム組成物。

[請求項 7] 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物をタイヤトレッドに使用するタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L13/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/541(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)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-227375 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims; paragraphs [0006], [0013], [0027], [0034] & US 2015/0148447 A1 claims; paragraphs [0005], [0017], [0031], [0038] & WO 2013/161876 A1 & DE 112013002176 T & CN 104245817 A & KR 10-2014-0130568 A	1-2, 6-7 3-5



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

14 June 2016 (14.06.16)

Date of mailing of the international search report

28 June 2016 (28.06.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061919

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2013/157545 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 24 October 2013 (24.10.2013), claims; paragraphs [0008], [0016], [0030], [0037] & US 2015/0099844 A1 claims; paragraphs [0011], [0019], [0034], [0041] & DE 112013002047 T & KR 10-2014-0117691 A & CN 104220509 A	1-2, 6-7 3-5
Y	JP 48-016996 A (Shell International Research Maatschappij N.V.), 03 March 1973 (03.03.1973), claims; the entire specification & US 3792031 A claims; the entire specification & GB 1343554 A & DE 2230351 A & FR 2143182 A & BE 784829 A2 & NL 7108691 A & AU 4372372 A & ES 404096 A & CA 985832 A & IT 959883 A & ZA 7204283 A & AU 468377 B & IT 959883 B	3-5
A	JP 2013-036025 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims; paragraphs [0006], [0012], [0026], [0033] & US 2014/0155520 A1 claims; paragraphs [0005], [0014], [0028], [0035] & WO 2013/008927 A1 & DE 112012002960 T & CN 103649202 A	1-7
P, A	JP 5700161 B1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 15 April 2015 (15.04.2015), claims; paragraphs [0038] to [0039], [0058] & JP 2015-218236 A & WO 2015/173991 A	1-7
P, A	JP 5716850 B1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 13 May 2015 (13.05.2015), claims; paragraphs [0029], [0031], [0033] to [0038] & JP 2015-143296 A & WO 2015/114845 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L13/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/541(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. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

CAplus/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
X Y	JP 2013-227375 A (横浜ゴム株式会社) 2013.11.07, 特許請求の範囲、[0006]、[0013]、[0027]、[0034] & US 2015/0148447 A1, 特許請求の範囲、[0005]、[0017]、[0031]、[0038] & WO 2013/161876 A1 & DE 112013002176 T & CN 104245817 A & KR 10-2014-0130568 A	1-2, 6-7 3-5
X Y	WO 2013/157545 A1 (横浜ゴム株式会社) 2013.10.24, 特許請求の範囲、[0008]、[0016]、[0030]、[0037] & US 2015/0099844 A1, 特許請求の範囲、[0011]、[0019]、[0034]、[0041] & DE 112013002047 T & KR 10-2014-0117691 A & CN 104220509 A	1-2, 6-7 3-5

☒ 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

14.06.2016

国際調査報告の発送日

28.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

6191

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 48-016996 A (シエル インターナショナル リサーチ マー チャツピイ エヌ ウイ) 1973.03.03, 特許請求の範囲、明細書全 体 & US 3792031 A, 特許請求の範囲、明細書全体 & GB 1343554 A & DE 2230351 A & FR 2143182 A & BE 784829 A2 & NL 7108691 A & AU 4372372 A & ES 404096 A & CA 985832 A & IT 959883 A & ZA 7204283 A & AU 468377 B & IT 959883 B	3-5
A	JP 2013-036025 A (横浜ゴム株式会社) 2013.02.21, 特許請求の範 囲、[0006]、[0012]、[0026]、[0033] & US 2014/0155520 A1, 特許 請求の範囲、[0005]、[0014]、[0028]、[0035] & WO 2013/008927 A1 & DE 112012002960 T & CN 103649202 A	1-7
P, A	JP 5700161 B1 (横浜ゴム株式会社) 2015.04.15, 特許請求の範囲、 [0038]-[0039]、[0058] & JP 2015-218236 A & WO 2015/173991 A	1-7
P, A	JP 5716850 B1 (横浜ゴム株式会社) 2015.05.13, 特許請求の範囲、 [0029]、[0031]、[0033]-[0038] & JP 2015-143296 A & WO 2015/114845 A	1-7