

(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
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104248 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 327/26 (2006.01) C08F 8/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/080604
- (22) 国際出願日: 2016年10月14日(14.10.2016)
- (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 2015-245106 2015年12月16日(16.12.2015) JP
特願 2016-151323 2016年8月1日(01.08.2016) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目3番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 張 迪(ZHANG Di); 〒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). 秋山 寿江(AKIYAMA Hisae); 〒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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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))

(54) Title: THIOESTER NITRONE COMPOUND, METHOD FOR PRODUCING SAME, MODIFIER COMPOSITION, MODIFIED POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: チオエステルニترون化合物、その製造方法、変性剤組成物、変性ポリマー及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a nitron compound having excellent productivity of a modified polymer, a method for producing said compound, a modifier composition, a modified polymer and a method for producing said polymer. The present invention is a thioester nitron compound having a thioester group and a nitron bond (where the thioester nitron compound does not have a hydrolyzable silyl group or silanol group) and a method for producing the same, a modifier composition containing the thioester nitron compound and a synthetic zeolite, and a modified polymer having a group modified by the thioester nitron compound and a method for producing the same.

(57) 要約: 本発明は、変性ポリマーの生産性に優れるニترون化合物、その製造方法、変性剤組成物、変性ポリマー及びその製造方法の提供を目的とし、本発明は、チオエステル基とニترون結合とを有するチオエステルニترون化合物 (ただしチオエステルニترون化合物は加水分解性シリル基又はシラノール基を有さない) 及びその製造方法、上記チオエステルニترون化合物と合成ゼオライトとを含有する変性剤組成物、並びに、チオエステルニترون化合物による変性基を有する変性ポリマー及びその製造方法である。

WO 2017/104248 A1

明 細 書

発明の名称：

チオエステルニトロ化合物、その製造方法、変性剤組成物、変性ポリマー及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はチオエステルニトロ化合物、その製造方法、変性剤組成物、変性ポリマー及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、タイヤ等に用いられるゴム組成物に含まれるポリマーとして、各種のニトロで変性された変性ポリマーが知られている（例えば特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-101400号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] このようななか、特許文献1を参考にニトロ化合物でジエン系ゴムを変性したところ、変性する際の温度が低いと変性率が低い場合があることが明らかとなった。

また、従来のニトロ化合物で天然ゴムを変性することは困難であることが明らかとなった。

そこで、本発明は変性ポリマーの生産性に優れるニトロ化合物を提供することを目的とする。

また、本発明はニトロ化合物の製造方法、変性剤組成物、変性ポリマー及び変性ポリマーの製造方法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

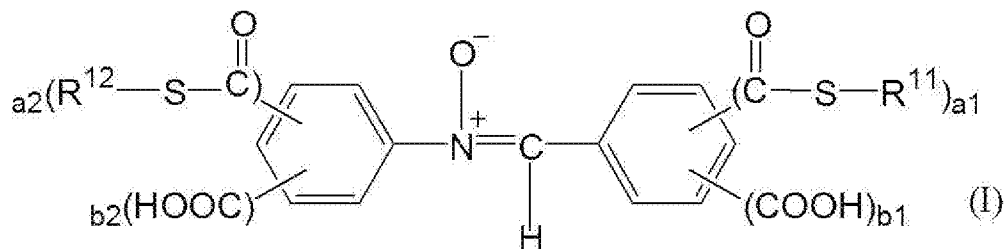
[0005] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、チオエステル基を有するチオエステルニトロ化合物によって所定の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

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. チオエステル基とニトロ結合とを有するチオエステルニトロ化合物。ただし上記チオエステルニトロ化合物は加水分解性シリル基又はシラノール基を有さない。

2. 下記式(1)で表される化合物である、上記1に記載のチオエステルニトロ化合物。

[化1]



上記式(1)中、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ独立に炭化水素基であり、 a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 はそれぞれ独立に0以上であり、 $a_1 + a_2$ は1以上であり、 $b_1 + b_2$ は0以上である。

3. 1分子中、上記ニトロ結合の数が1個である、上記1又は2に記載のチオエステルニトロ化合物。

4. 1分子中、上記チオエステル基の数が1個である、上記1～3のいずれかに記載のチオエステルニトロ化合物。

5. 上記チオエステル基が、カルボキシ基とニトロ結合とを有するカルボキシニトロ化合物とチオールとによって形成される、上記1～4のいずれかに記載のチオエステルニトロ化合物。

[0007] 6. カルボキシ基とニトロ結合とを有するカルボキシニトロ化合物とチオールとを反応させることによって上記1～5のいずれかに記載のチオエステルニトロ化合物を製造する、チオエステルニトロ化合物の製造方法

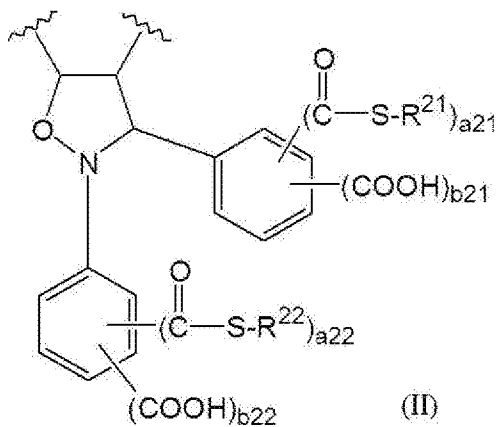
。

[0008] 7. 上記1～5のいずれかに記載のチオエステルニトロ化合物と合成ゼオライトとを含有し、不飽和結合を有するポリマーを変性する、変性剤組成物。

[0009] 8. 上記1～5のいずれかに記載のチオエステルニトロ化合物による変性基を有する変性ポリマー。

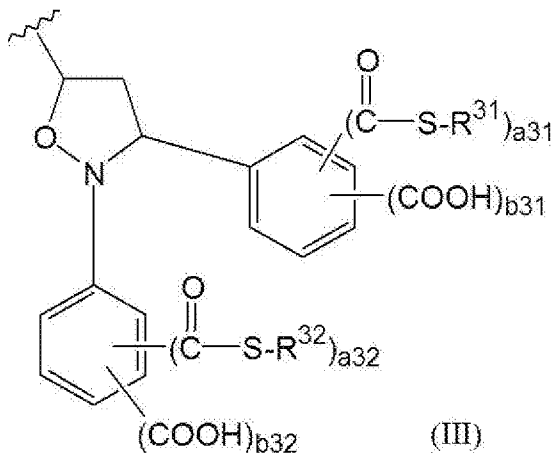
9. 主鎖及び側鎖からなる群から選ばれる少なくとも1種に上記変性基を有し、上記主鎖の変性基が下記式(II)で表される基であり、上記側鎖の変性基が下記式(III)で表される基である、上記8に記載の変性ポリマー。

[化2]



上記式(II)中、 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ独立に炭化水素基であり、 a_{21} 、 a_{22} 、 b_{21} 、 b_{22} はそれぞれ独立に0以上であり、 $a_{21} + a_{22}$ は1以上であり、 $b_{21} + b_{22}$ は0以上である。

[化3]



上記式 (I I I) 中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に炭化水素基であり、 a_{31} 、 a_{32} 、 b_{31} 、 b_{32} はそれぞれ独立に0以上であり、 $a_{31} + a_{32}$ は1以上であり、 $b_{31} + b_{32}$ は0以上である。

10. 主鎖が、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリルブタジエンゴム及び天然ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記8又は9に記載の変性ポリマー。

11. 更に不飽和結合を有する、上記8～10のいずれかに記載の変性ポリマー。

12. 上記変性基の含有量が、上記変性基と上記不飽和結合との合計量に対して、0.01～2モル%である、上記11に記載の変性ポリマー。

[0010] 13. 不飽和結合を有する原料ポリマーと上記1～5のいずれかに記載のチオエステルニトロ化合物又は上記7に記載の変性剤組成物とを反応させることによって上記8～12のいずれかに記載の変性ポリマーを製造する、変性ポリマーの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明のチオエステルニトロ化合物は、変性ポリマーの生産性に優れる。

本発明によれば、チオエステルニトロ化合物の製造方法、変性剤組成物、変性ポリマー及びその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 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、(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはメタクリレートを表し、(メタ)アクリロイルとは、アクリロイルまたはメタクリロイルを表し、(メタ)アクリルとは、アクリルまたはメタクリルを表す。

また、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。

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。

本明細書において、変性ポリマーの生産性により優れることを「本発明の効果より優れる」という場合がある。

[0013] [チオエステルニトロ化合物]

本発明のチオエステルニトロ化合物（以下これを「本発明の化合物」とも称する。）は、チオエステル基とニトロ結合とを有するチオエステルニトロ化合物である。ただし本発明の化合物は加水分解性シリル基又はシラノール基を有さない。

[0014] (変性)

本発明の化合物は、不飽和結合を有するポリマーを変性（具体的にはチオエステル変性）することができる。つまり、本発明の化合物は、上記ポリマーにチオエステル基を導入することができる。

(不飽和結合を有するポリマーと本発明の化合物との反応)

本発明において、不飽和結合を有するポリマーと本発明の化合物とを反応させると、上記ポリマーが有する不飽和結合と本発明の化合物が有するニトロ結合とが反応することによって、上記ポリマーにチオエステル基を導入することができる。上記チオエステル基は本発明の化合物に由来する。

(変性基)

本発明において、上記不飽和結合と上記ニトロ結合との反応によって、

不飽和結合を有するポリマーに例えば環構造（例えば、イソオキサゾリジン環のような5員環）を有する変性基を形成することができる。上記変性基は上記環構造の他にチオエステル基を有する。上記チオエステル基は本発明の化合物に由来する。

（変性ポリマー）

本発明において、本発明の変性ポリマーは本発明の化合物で形成される変性基（例えば、上記のような環構造及びチオエステル基を有する変性基）を有する。

本発明の化合物と不飽和結合を有するポリマーとを反応させることによって、本発明の変性ポリマーを得ることができる。

（不飽和結合）

本発明において、不飽和結合を有する原料ポリマー又は不飽和結合を更に有する変性ポリマーにおける不飽和結合は不飽和炭素炭素結合を意味する。不飽和結合としては、二重結合（ $C=C$ ）、三重結合（ $C\equiv C$ ）が挙げられ、二重結合が好ましい態様の1つとして挙げられる。二重結合としては $-C=C-$ 又は $-C=C$ （端部の二重結合）が挙げられる。二重結合を構成する炭素原子はそれぞれ独立に水素原子又は置換基と結合することができる。上記炭素原子はそれぞれ水素原子と結合することが好ましい。

[0015] 本発明の化合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。

従来、ジフェニルニトロンのようなニترون結合以外の官能基を有さないニترون化合物は変性率が低かった。

一方、ニترون結合以外の官能基を更に有するニترون化合物による変性率は低い場合があった。これは、上記官能基を更に有する従来のニترون化合物は融点が高く、変性温度を高くしなければ上記ニترون化合物が系内に溶融せず原料ポリマーと反応しにくいこと、また、変性温度を高くすることによって原料ポリマーがゲル化する場合があることが原因と考えられた。

[0016] これに対して本発明の化合物は変性ポリマーの生産性に優れた。これは、ニトロ化合物にチオエステル基を導入することによってニトロ化合物の融点を大幅に下げることができたためであると推測された。このため、従来と同じ程度の変性温度（１７０℃程度）において、本発明の化合物は従来のニトロ化合物よりも系内で溶解しやすく、原料ポリマーとの変性率が高くなったと考えられる。また、本発明の化合物を用いれば変性温度１３０℃の条件下で、１７０℃の条件下での変性と同様な変性率を得ることができることが検証された。

[0017] さらに、天然ゴムは従来のニトロ化合物では変性しにくかった。本発明においては天然ゴムと本発明の化合物とを反応させることによって、天然ゴムの変性を効率的に実現させることができた。

[0018] また、本発明の化合物は加水分解性シリル基又はシラノール基のような自己縮合官能基を含まないことによってゲル化が発生しないため、生産性に優れると考えられる。

[0019] このように、本発明の化合物は所定の官能基（チオエステル基）を有し、チオエステル基を有することによって本発明の化合物は融点が低くなるため、変性ポリマーの生産性（例えば、変性温度を低くしても変性率に優れる。天然ゴムを効率的に変性することができる。等）に優れると考えられる。

[0020] <チオエステル基>

本発明の化合物はチオエステル基を有する。チオエステル基は $-CO-S-$ で表される基である。

[0021] チオエステル基はチオエステル基が有する硫黄原子において有機基（R）と結合することができる。

（R：有機基）

チオエステル基の硫黄原子に結合する有機基は特に制限されない。例えば、炭化水素基が挙げられる。

炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基（直鎖状、分岐状、環状を含む。）、芳香族炭化水素基、又はこれらの組合せが挙げられる。炭化水

素基は不飽和結合を有してもよい。炭化水素基の炭素数は1～20とすることができる。

[0022] Rとしての炭化水素基は脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状の脂肪族炭化水素基がより好ましい。脂肪族炭化水素基は飽和脂肪族炭化水素基が好ましい。

Rとしての炭化水素基の炭素数は20以下が好ましく、5～15がより好ましい。

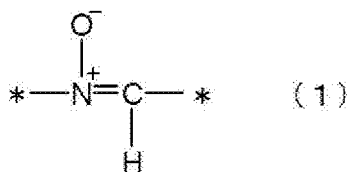
[0023] Rとしての炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基が挙げられる。

[0024] 本発明の化合物は1分子中にチオエステル基を1～4個有することができる。本発明の化合物1分子中のチオエステル基の数は本発明の効果により優れるという観点から1個が好ましい。

[0025] <ニトロロン結合>

本発明の化合物はニトロロン結合を有する。ニトロロン結合は下記式(1)で表される基である。

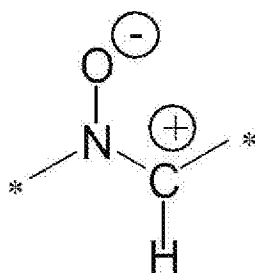
[0026] [化4]



式(1)中、*は結合位置を表す。

なお、本発明において、ニトロロン結合は下記式で表される場合がある。*は結合位置を表す。

[化5]



[0027] 本発明の化合物は1分子中にニトロ結合を1～3個有することができる。本発明の化合物1分子中のニトロ結合の数は本発明の効果により優れるという観点から1個が好ましい。

[0028] (チオエステル基とニトロ結合とを介する有機基)

チオエステル基とニトロ結合とは有機基を介して結合することができる。

有機基は特に制限されない。例えば、ヘテロ原子を有してもよい、炭化水素基が挙げられる。

[0029] 炭化水素基は上記と同様である。なかでも、芳香族炭化水素基が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

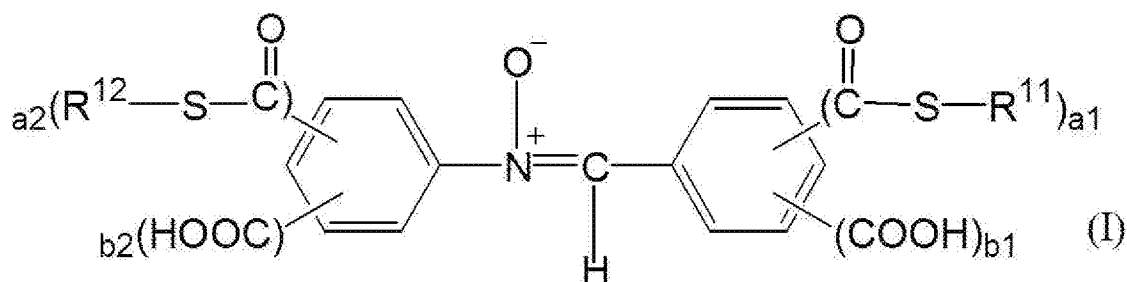
[0030] 有機基が有してもよいヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン等が挙げられる。ヘテロ原子は別のヘテロ原子、炭素原子又は水素原子と結合して官能基を構成してもよい。このような官能基としては、例えば、カルボキシ基が挙げられる。

本発明の化合物は上記官能基を有さないことが好ましい態様の1つとして挙げられる。

本発明の化合物が更に上記官能基を有する場合、官能基の数は、チオエステルニトロ化合物1分子中、1～6個とすることができる。

[0031] 本発明の化合物としては、例えば、下記式(Ⅰ)で表される化合物が挙げられる。

[化6]



式(Ⅰ)中、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ独立に炭化水素基である。 R^{11} 、 R^{12} としての炭化水素基は上記Rと同様である。

a 1、a 2、b 1、b 2はそれぞれ独立に0以上である。

[0032] a 1、a 2はそれぞれ独立に3以下が好ましい。

a 1 + a 2は1以上であり、4以下とすることができ、1が好ましい。

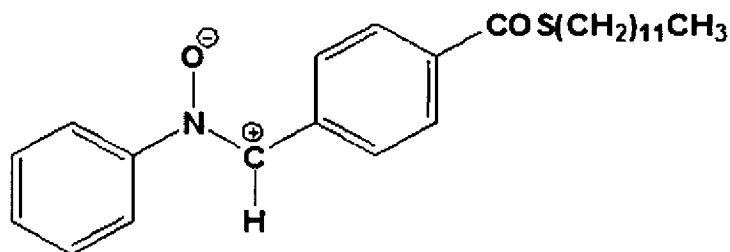
a 1が1であり、a 2が0であることが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0033] b 1、b 2はそれぞれ独立に6以下とすることができ、1以下が好ましい。
b 1、b 2が同時に0であることが好ましい態様の1つとして挙げられる。

b 1 + b 2は0以上であり、6以下とすることができ、0が好ましい。

[0034] チオエステルニトロ化合物としては、具体的には例えば、下記式 (I V) で表される化合物が挙げられる。

[化7]



(I V)

[0035] 本発明の化合物は、加水分解性シリル基又はシラノール基を有さない。

本発明の化合物は、加水分解性シリル基又はシラノール基のような自己縮合官能基を有さないことによって、原料ポリマーを変性する際、ゲル化を抑制することができ、生産性に優れる。

[0036] (加水分解性シリル基)

加水分解性シリル基は、ケイ素原子に加水分解性基が結合した基である。

加水分解性基としては、例えば、 $-OR^{51}$ で表される基が挙げられる。 R^{51} は炭化水素基である。炭化水素基はチオエステル基が有するRと同様である。 $-OR^{51}$ としては例えば、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基；フェニノキシ基が挙げられる。

加水分解性シリル基としては、例えば、アルコキシシリル基、フェノキシシリル基が挙げられる。

[0037] 1個の加水分解性シリル基が有する加水分解性基は1～3個とできる。

1個の加水分解性シリル基が有する加水分解性基が1～2個である場合、上記ケイ素原子に結合する、加水分解性基以外の基は特に制限されない。例えば、炭化水素基が挙げられる。

[0038] (シラノール基)

シラノール基は、ケイ素原子にヒドロキシ基が結合した基である。

1個のシラノール基が有するヒドロキシ基は1～3個とできる。

1個のシラノール基が有するヒドロキシ基が1～2個である場合、上記ケイ素原子に結合する、ヒドロキシ基以外の基は特に制限されない。例えば、炭化水素基が挙げられる。

[0039] 本発明の化合物の融点は80～230℃が好ましい。チオエステルニトロ化合物の融点はJIS 0064-1992（目視による融点測定方法）に準じて測定することができる。

本発明の化合物は、不飽和結合を有するポリマーを変性することができる。

[0040] 本発明の化合物が有するチオエステル基は、カルボキシ基とニトロ結合とを有するカルボキシニトロ化合物とチオールとによって形成されることが好ましい態様の1つとして挙げられる。カルボキシニトロ化合物、チオールについては後述する。

[0041] [チオエステルニトロ化合物の製造方法]

本発明のチオエステルニトロ化合物の製造方法は、カルボキシ基とニトロ結合とを有するカルボキシニトロ化合物とチオールとを反応させることによって、本発明のチオエステルニトロ化合物を製造する、チオエステルニトロ化合物の製造方法である。

なお、本明細書の「チオエステルニトロ化合物の製造方法」において、上記カルボキシニトロ化合物とチオールとの反応を「上記反応」と称する

場合がある。

[0042] <カルボキシニトロ化合物>

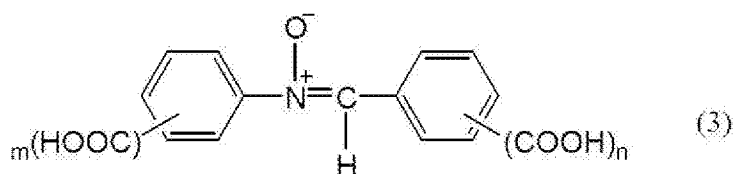
本発明のチオエステルニトロ化合物の製造方法に使用されるカルボキシニトロ化合物は、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）とニトロ結合とを有する化合物である。

[0043] カルボキシ基とニトロ結合とは有機基を介して結合することができる。

有機基は特に制限されない。例えば、上述の、チオエステル基とニトロ結合とを介する有機基と同様である。

[0044] カルボキシニトロ化合物としては、例えば、下記式（3）で表される化合物が挙げられる。

[化8]

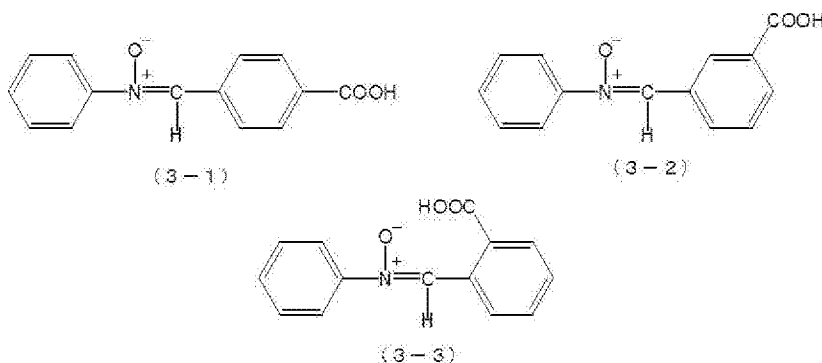


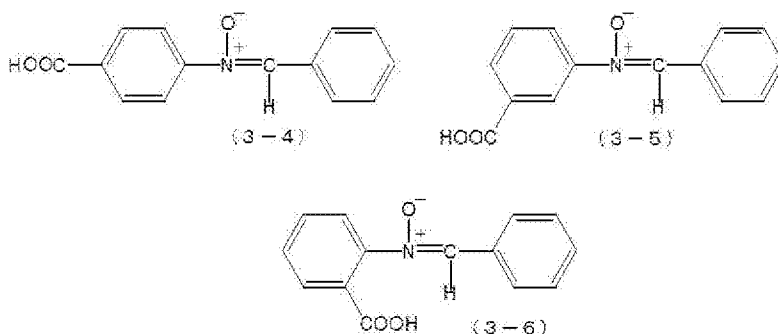
式（3）中、 m および n はそれぞれ独立に0以上である。 m および n はそれぞれ独立に4以下とすることができ、2以下が好ましい。

m と n との合計は1以上である。 m と n との合計は10以下とすることができ、4以下が好ましく、1がより好ましい。

[0045] カルボキシニトロ化合物としては、具体的には例えば、下記式（3-1）～式（3-6）で表される化合物が挙げられる。

[化9]





[0046] <チオール>

本発明のチオエステルニトロ化合物の製造方法に使用されるチオールは、メルカプト基を有する化合物である。

メルカプト基が結合する基は特に制限されない。例えば、有機基が挙げられる。上記有機基は、上述のチオエステル基の硫黄原子に結合できるRと同様である。

[0047] 1分子のチオールが有するメルカプト基の数は特に制限されない。チオール1分子が有するメルカプト基の数は1個であることが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0048] チオールとしては、例えば、例えば、メタンチオール、エタンチオール、ブタンチオール、ヘキサンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオールのようなアルキルチオールが挙げられる。

[0049] カルボキシニトロ化合物とチオールとの使用量は、カルボキシニトロ化合物が有するカルボキシ基に対する、チオールが有するメルカプト基のモル比 (SH/COOH) が0.2～1.2となる量とすることができる。

[0050] カルボキシニトロ化合物とチオールとの反応には、例えば、N, N-ジメチル-4-アミノピリジンのような触媒を更に用いることが好ましい態様の1つとして挙げられる。触媒の使用量は特に制限されない。

上記反応の温度は、0～30℃とすることができる。

[0051] また、上記反応は溶媒中で行うことができる。溶媒は上記反応に不活性であれば特に制限されない。例えば、ジクロロメタンのような有機溶媒を用いることができる。

[0052] カルボキシニトロ化合物とチオールとの反応には、例えば、ジシクロヘ

キシルカルボジイミドのようなカルボジイミドを更に用いることが好ましい態様の1つとして挙げられる。カルボキシニترون化合物とカルボジイミドがカップリング反応してエステルを形成し、上記エステルとチオールとが反応してチオエステルニترون化合物を生成することができる。

カルボジイミドの使用量は、カルボキシニترون化合物が有するカルボキシ基1モルに対して、0.8～1.5モルとすることができる。

上記反応が完了した後、精製によって本発明のチオエステルニترون化合物を得ることができる。精製の方法は特に制限されない。

[0053] (本発明の化合物を適用することができる原料ポリマー)

本発明の化合物を適用することができる、不飽和結合（例えば二重結合）を有するポリマー（原料ポリマー）は特に制限されない。

[0054] 不飽和結合を有する原料ポリマーとしては、例えば、ジエン系ゴムが挙げられる。その具体例としては例えば、天然ゴム（NR）（NRは脱タンパクされた天然ゴムを含む。）、イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴム（例えばスチレンブタジエンゴム（SBR））、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（Br-IIR、Cl-IIR）、クロロプレングム（CR）などが挙げられる。

なかでも、ブタジエンゴム、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴム、天然ゴムが好ましい。

[0055] [変性剤組成物]

本発明の変性剤組成物は、本発明の化合物と合成ゼオライトとを含有し、不飽和結合を有するポリマーを変性する、変性剤組成物である。

本発明の変性剤組成物は、本発明の化合物を含有するため、不飽和結合を有するポリマーを変性することができる。なお、上記不飽和結合を有するポリマーは上記原料ポリマーと同義である。

[0056] 本発明の化合物又は本発明の変性剤組成物を適用する原料ポリマーは、不純物を含有する場合がある。原料ポリマーが天然ゴムである場合、天然ゴム

に含有される不純物としては例えばタンパク質が挙げられる。本発明者らは、上記のような不純物が本発明の化合物を分解し、これによって、変性ポリマーの生産性を低下させる場合があることを知見した。

このような問題に対し、本発明者らは、本発明の変性剤組成物が合成ゼオライトを含有することによって、合成ゼオライトが原料ポリマーに含有される不純物を吸着することを見出した。このように、原料ポリマーに含有される不純物を合成ゼオライトで不活性化し、本発明の化合物が不純物によって分解されることを抑制することによって、本発明の化合物の反応効率を高くし、変性ポリマーをより効率的に生産できるようになったと推測される。

[0057] <チオエステルニトロ化合物>

本発明の変性剤組成物に含有されるチオエステルニトロ化合物は本発明の化合物であれば特に制限されない。

[0058] <合成ゼオライト>

本発明の変性剤組成物に含有される合成ゼオライトは、特に制限されない。

合成ゼオライトの具体例としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot s\text{H}_2\text{O}$ ($2 \leq s \leq 7$)、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot s\text{H}_2\text{O}$ ($2 \leq s \leq 7$)、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot s\text{H}_2\text{O}$ ($2 \leq s \leq 7$) のようなアルミノケイ酸塩が挙げられる。

[0059] 合成ゼオライトは粉末であることが好ましい。

合成ゼオライトの平均粒子径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

本発明において、合成ゼオライトの平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて体積基準の粒度分布を測定して求めることができる、累積50%における粒子径（50%体積累積径）をいう。このようなレーザー回折式粒度分布測定装置としては、例えば、堀場製作所製のLA-500（商品名）に準ずる装置が挙げられる。

[0060] 合成ゼオライトはその製造方法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。合成ゼオライト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。

[0061] 本発明の化合物に対する合成ゼオライトの質量比（合成ゼオライト／本発明の化合物）は1.5～30が好ましく、2～15がより好ましく、3～10が更に好ましい。

[0062] 本発明の変性剤組成物は、更に、添加剤を含有することができる。添加剤としては例えば、本発明の化合物以外の変性剤、合成ゼオライト以外の無機物が挙げられる。上記添加剤の含有量は本発明の変性剤組成物全量に対して、0～1質量%とすることができる。

また、本発明の変性剤組成物は、本発明の化合物と合成ゼオライトとだけを含むものとすることができる。

[0063] 本発明の変性剤組成物はその製造方法について特に制限されない。例えば、本発明の化合物と、合成ゼオライトと、必要に応じて使用することができる添加剤とを混合することによって製造することができる。

[0064] 本発明の変性剤組成物を適用することができる原料ポリマーは不飽和結合を有するものであれば特に制限されない。例えば、上記と同様のものが挙げられる。なかでも天然ゴムが好ましい態様の1つとして挙げられる。

本発明の変性剤組成物を適用することができる原料ポリマーは、合成ゼオライトが原料ポリマーに含まれる不純物（例えば、天然ゴムに由来するタンパク質）を除去することができるという観点から、不純物として例えばタンパク質を含んでもよい天然ゴムが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0065] [変性ポリマー]

本発明の変性ポリマーは、本発明のチオエステルニトロ化合物（本発明の化合物）による変性基を有する変性ポリマーである。

[0066] <変性基>

本発明の変性ポリマーは、本発明の化合物による変性基を有する。上記変性基は、環構造（例えばイソオキサゾリジン環のような5員環）及びチオエステル基を有する。

本発明の変性ポリマーは、主鎖及び側鎖からなる群から選ばれる少なくとも

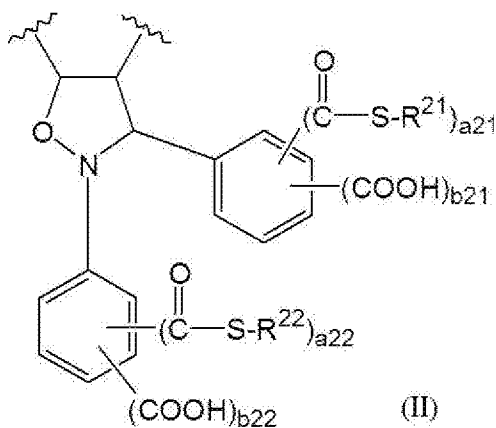
も 1 種に変性基を有することが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

また、本発明の変性ポリマーの主鎖の少なくとも一部又は側鎖の少なくとも一部が変性基を有することが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

[0067] 主鎖が有する変性基としては、例えば、下記式 (I I) で表される基が挙げられる。

側鎖が有する変性基としては、例えば、下記式 (I I I) で表される基が挙げられる。

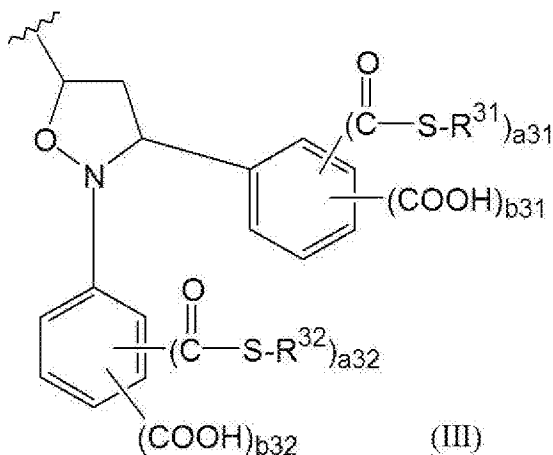
[化10]



式 (I I) 中、 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ独立に炭化水素基であり、 a_{21} 、 a_{22} 、 b_{21} 、 b_{22} はそれぞれ独立に 0 以上であり、 $a_{21} + a_{22}$ は 1 以上であり、 $b_{21} + b_{22}$ は 0 以上である。

式 (I I) の、 R^{21} 、 R^{22} 、 a_{21} 、 a_{22} 、 b_{21} 、 b_{22} 、 $a_{21} + a_{22}$ 、 $b_{21} + b_{22}$ は、それぞれ、式 (I) の、 R^{11} 、 R^{12} 、 a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 、 $a_1 + a_2$ 、 $b_1 + b_2$ と同様である。

[化11]



式(III)中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に炭化水素基であり、 a_{31} 、 a_{32} 、 b_{31} 、 b_{32} はそれぞれ独立に0以上であり、 $a_{31} + a_{32}$ は1以上であり、 $b_{31} + b_{32}$ は0以上である。

式(III)の、 R^{31} 、 R^{32} 、 a_{31} 、 a_{32} 、 b_{31} 、 b_{32} 、 $a_{31} + a_{32}$ 、 $b_{31} + b_{32}$ は、それぞれ、式(I)の、 R^{11} 、 R^{12} 、 a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 、 $a_1 + a_2$ 、 $b_1 + b_2$ と同様である。

[0068] (変性ポリマーの主鎖)

本発明の変性ポリマーの主鎖(主鎖骨格)は、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、アクリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム及び天然ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0069] 本発明の変性ポリマーは、更に不飽和結合(例えば、二重結合)を有することが好ましい。上記不飽和結合は主鎖及び側鎖うちのいずれにあってもよい。

[0070] (変性基の含有量：変性率)

変性基の含有量(変性率)は、本発明の変性ポリマーが有する、変性基と不飽和結合(例えば、二重結合)との合計量に対して、0.01～2モル%であることが好ましく、0.05～1.5モル%がより好ましい。

変性ポリマーの主鎖が天然ゴムである場合、変性基の含有量は、変性ポリマーが有する、変性基と不飽和結合(例えば、二重結合)との合計量に対し

て、0.01～2モル%であることが好ましく、0.03～1.5モル%がより好ましく、0.05～1.5モル%が更に好ましい。

変性ポリマーの主鎖が天然ゴム以外である場合、変性基の含有量は、変性ポリマーが有する、変性基と不飽和結合（例えば、二重結合）との合計量に対して、0.01～2モル%であることが好ましく、0.05～1.5モル%がより好ましく、0.1～1.5モル%が更に好ましい。

なお、本発明において、変性率は、変性ポリマーが有する変性基と不飽和結合（例えば二重結合）との合計量に対する上記変性基の含有量（モル%）を意味する。変性率を、変性ポリマーの変性率、または、上記のように変性基の含有量と称する場合がある。

[0071] [変性ポリマーの製造方法]

本発明の変性ポリマーの製造方法は、不飽和結合を有する原料ポリマーと本発明のチオエステルニトロ化合物又は本発明の変性剤組成物とを反応させることによって、本発明の変性ポリマーを製造する、変性ポリマーの製造方法である。本発明の変性ポリマーの製造方法において使用される、本発明の化合物又は本発明の変性剤組成物を「変性剤等」と称する場合がある。また本発明の変性剤組成物に含有されるチオエステルニトロ化合物は本発明の化合物と同義である。

[0072] <原料ポリマー>

本発明の変性ポリマーの製造方法に使用される原料ポリマーは不飽和結合（例えば二重結合）を有する重合体であれば特に制限されない。例えば、ジエン系ゴムが挙げられる。

なかでも、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、アクリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム及び天然ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

原料ポリマーの重量平均分子量は特に制限されない。

原料ポリマーはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0073] (チオエステルニトロ化合物)

本発明の変性ポリマーの製造方法に使用されるチオエステルニトロ化合物は本発明のチオエステルニトロ化合物（本発明の化合物）であれば特に制限されない。

チオエステルニトロ化合物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。

[0074] チオエステルニトロ化合物の使用量は、原料ポリマー100質量部に対して、0.1～5.0質量部であることが好ましく、1.0～3.0質量部がより好ましい。

[0075] (変性剤組成物)

本発明の変性ポリマーの製造方法に使用することができる変性剤組成物は本発明の変性剤組成物であれば特に制限されない。

変性剤組成物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。

[0076] 変性剤組成物の使用量は、原料ポリマー100質量部に対して、0.5～25質量部が好ましく、0.5～20質量部がより好ましく、1～15質量部が更に好ましい。

[0077] 上記反応によって、原料ポリマーが有する不飽和結合（例えば二重結合）はチオエステルニトロ化合物で変性される。上記不飽和結合（例えば二重結合）とチオエステルニトロ化合物とによって、変性基を形成することができる。

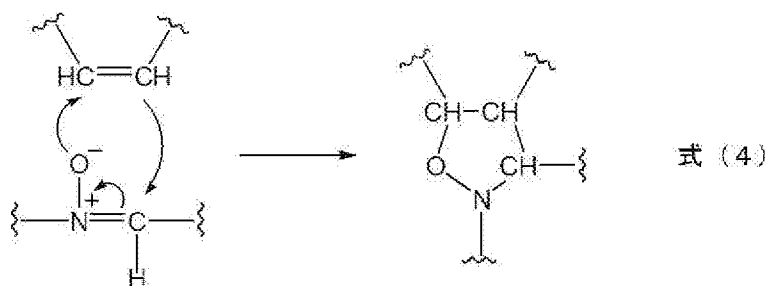
原料ポリマーが有する不飽和結合（例えば二重結合）のうちの0.01～2モル%がチオエステルニトロ化合物で変性されることが好ましく、0.05～1.5モル%がより好ましい。

原料ポリマーが天然ゴムである場合、原料ポリマーが有する不飽和結合（例えば二重結合）のうちの0.01～2モル%がチオエステルニトロ化合物で変性されることが好ましく、0.03～1.5モル%がより好ましく、0.05～1.5モル%が更に好ましい。

原料ポリマーが天然ゴム以外である場合、原料ポリマーが有する不飽和結合（例えば二重結合）のうちの0.01～2モル％がチオエステルニトロ化合物で変性されることが好ましく、0.05～1.5モル％がより好ましく、0.1～1.0モル％が更に好ましい。

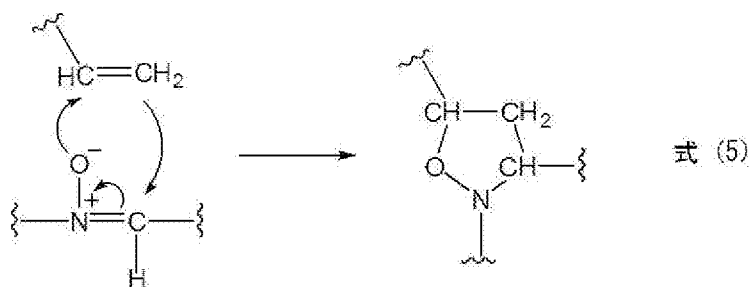
[0078] 原料ポリマーが有する不飽和結合が例えば —CH=CH— である場合、上記不飽和結合はチオエステルニトロ化合物が有するニトロ結合と下記式（4）で表される反応をすることができる。

[化12]



[0079] 原料ポリマーが有する不飽和結合が例えば —CH=CH_2 である場合、上記不飽和結合はチオエステルニトロ化合物が有するニトロ結合と下記式（5）で表される反応をすることができる。

[化13]



[0080] 原料ポリマーと上記変性剤等を混合して加熱することによって、原料ポリマーが有する不飽和結合（例えば二重結合）を変性し、本発明の変性ポリマーを製造することができる。原料ポリマーが有する不飽和結合と本発明の変性剤との反応によって、チオエステル基を有する変性基を形成することができる。

変性する際の温度（変性温度）は、通常、130～200℃とすることが

でき、150℃以上が好ましい。

原料ポリマーがスチレンブタジエンゴムである場合、変性温度は160～170℃が好ましい。

原料ポリマーが天然ゴムである場合、変性温度は170℃以下が好ましい。

本発明の変性ポリマーは未反応のチオエステルニトロ化合物を含んでもよい。

[0081] 本発明の変性ポリマーの用途は特に制限されない。例えば、ゴム組成物に使用することができる。

実施例

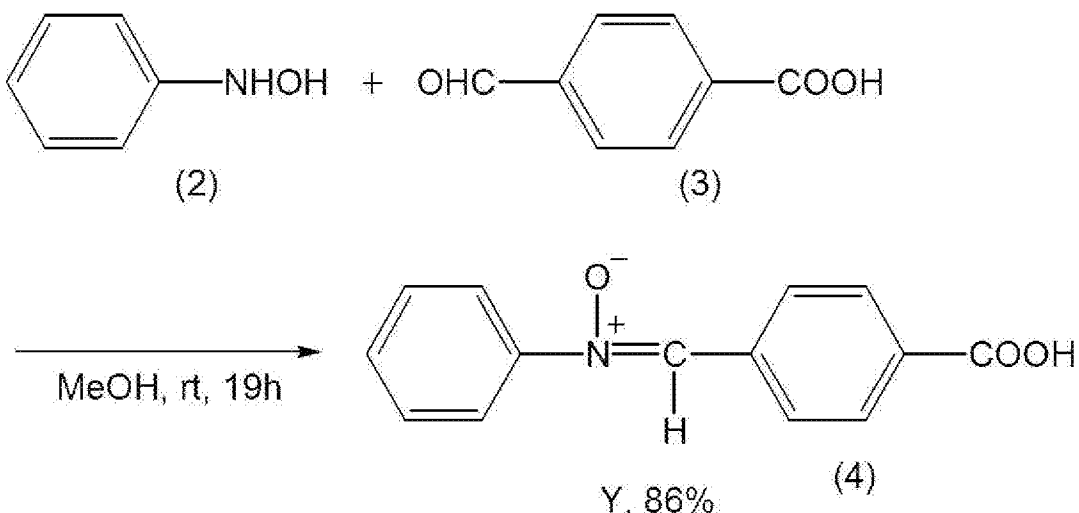
[0082] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれらに限定されない。

(カルボキシニトロ化合物の合成)

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(3)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(2)で表されるフェニルヒドロキシアミン(21.8 g)をメタノール(100 mL)に溶かしたものを加え、室温で19時間攪拌した。攪拌終了後、メタノールからの再結晶により、下記式(4)で表されるカルボキシニトロ化合物(N-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル)ニトロ)を得た(41.7 g)。収率は86%であった。

[0083]

[化14]



[0084] <チオエステルニترون化合物の製造>

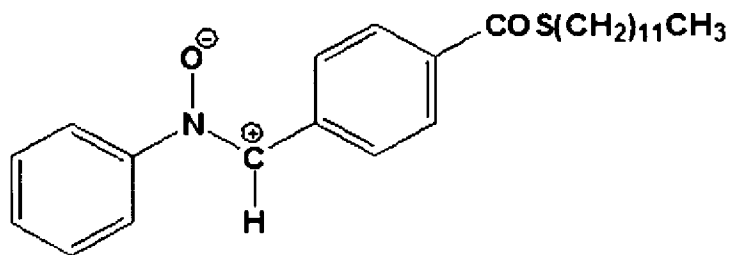
まず、200 mL のナスフラスコ内で、上記のとおり合成されたカルボキシニترون化合物 12 g、ジメチルアミノピリジン（東京化成社製）0.72 g 及び1-ドデカンチオール（東京化成社製）11 g を CH_2Cl_2 （関東化学社製）120 mL に溶かし混合液とした。

次に、上記混合液を攪拌しながら、上記混合液にジシクロヘキシルカルボジイミド（関東化学社製）13.2 g を少量ずつ5分かけて加えた。その後、常温で3日間攪拌してN-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル)ニترونと1-ドデカンチオールとを反応させた。

反応完了後、反応液をシリカゲルでろ過して、ろ過によって得られた固体を酢酸エチルで洗浄し、最後に溶媒を留去して、目的のチオエステルニترون化合物（ニترونチオエステル。下記式（IV）で表される化合物。）を得た（15 g、収率70%）。

[0085]

[化15]



(IV)

[0086] 式(IV)で表される化合物の $^1\text{H-NMR}$ (nuclear magnetic resonance) の化学シフトは以下のとおりであった。

δ (ppm) (溶媒 CDCl_3 、400MHz、標準物質TMS：テトラメチルシラン)：8.45 (2H, d)、8.09 (2H, d)、8.00 (1H, s)、7.80 (2H, m)、7.52 (1H, m)、3.15 (2H, t)、1.78 (2H, m)、1.27 (18H, m)、0.87 (3H, t)

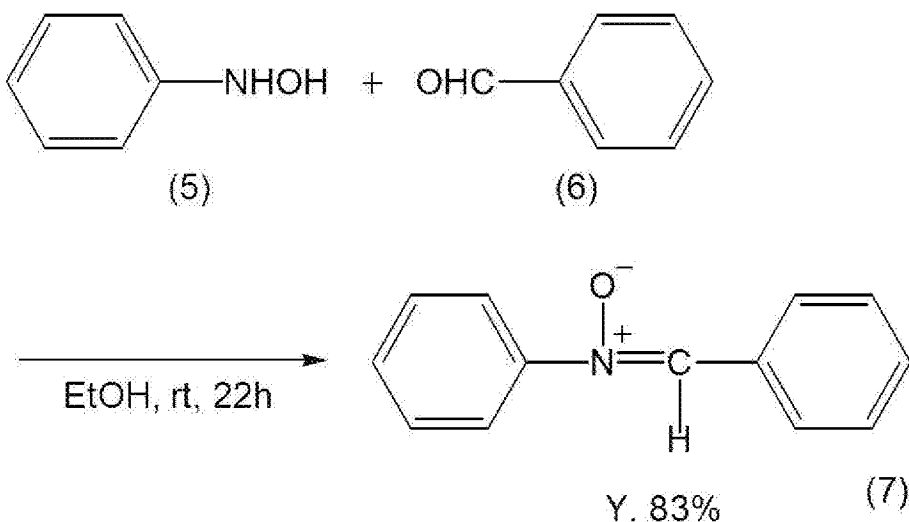
[0087] 式(IV)で表される化合物の融点は 92°C であった。

[0088] <比較ニトロ化合物1 (ジフェニルニトロ) の合成>

300mLナスフラスコに、下記式(6)で表されるベンズアルデヒド (42.45g) およびエタノール (10mL) を入れ、ここに、下記式(5)で表されるフェニルヒドロキシアミン (43.65g) をエタノール (70mL) に溶かしたものを加え、室温で22時間攪拌した。攪拌終了後、エタノールからの再結晶により、下記式(7)で表されるジフェニルニトロを白色の結晶として得た (65.40g)。ジフェニルニトロの融点は 114°C であった。

[0089]

[化16]



[0090] <変性ポリマーの製造>

下記各表において、各表に示す各成分を同表に示す組成（質量部）で用いて、これらをミキサーで混合し、同表に示す変性温度、変性時間で反応させて、各変性ポリマーを製造した。

なお、下記各表において使用されたチオエステルニトロ化合物と比較ニトロ化合物とのモル数は同じである。

[0091] <評価>

上記のとおり製造された各変性ポリマーについて以下の評価を行った。結果を各表に示す。

[0092] ・変性ポリマーの変性率（モル％）

実施例で得られた各変性ポリマーの変性率は、具体的には以下のとおり求めた。すなわち、原料ポリマー及び変性ポリマーの $^1\text{H-NMR}$ （nuclear magnetic resonance spectroscopy）を測定した（溶媒 CDCl_3 、 400MHz 、標準物質TMS：テトラメチルシラン）。

上記測定により、本発明の化合物又は比較ニトロ化合物2について、 8.08ppm 付近（カルボニル基に隣接する2つのプロトンに帰属する）のピーク面積を測定し、その結果から変性ポリマーの変性率を求めた。上記のとおり求められた変性率を各表において「変性率」として示す。

[0093] 比較例で得られた、比較ニトロ化合物 1 による各変性ポリマーの変性率について、本出願人は以前、変性ポリマーの変性率（単位：モル％）と T_g （ガラス転移温度）の変化率との間に比例関係が成り立つことを見出した。本明細書においてはこの知見に基いて、下記式から、比較例で得られた、比較ニトロ化合物 1 による各変性ポリマーの変性率（単位：モル％）を求めた。

$$\text{変性率} = \Delta T_g / 3.6$$

$$\Delta T_g = (\text{比較例で得られた、比較ニトロ化合物 1 による各変性ポリマーの } T_g) - (\text{未変性ポリマーの } T_g)$$

なお、示唆操作熱量測定（DSC）装置（METTLER TOLEDO 社製 DSC 823e）を用いて、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で -130°C から 40°C まで加熱して、比較ニトロ化合物 1 による各変性ポリマー、又は、未変性ポリマー（原料ポリマー）のガラス転移温度（単位： $^\circ\text{C}$ ）を測定した。

[0094] ・ニトロ化合物反応率（モル％）

ニトロ化合物反応率（ニトロ化合物の反応効率）は、原料ポリマーと反応させたニトロ化合物に対する、変性ポリマーに導入されたニトロ化合物のモル％である。

[0095] [表1]

第1表	比較例		比較例		実施例		比較例	比較例	実施例	
	1	2	4	5	1	2	3	6	3	4
原料ポリマー1(SBR)[phr]	102.32	102.32	102.32	102.32	102.32	102.32				
原料ポリマー2(BR)[phr]	25.58	25.58	25.58	25.58	25.58	25.58				
原料ポリマー3(NR)[phr]							100	100	100	100
チオエステルニトロ化合物[phr]					1.8	1.8			1.8	1.8
比較ニトロ化合物1(DPN)[phr]	0.8	0.8					0.8			
比較ニトロ化合物2(CPN)[phr]			1.0	1.0				1.0		
変性温度($^\circ\text{C}$)	170	130	170	130	170	130	170	170	170	130
変性時間(min)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5.0	5.0	5.0	5.0
変性率[モル％]	0.16	0.09	0.19	0.11	0.13	0.14	0.02	0.02	0.05	0.030
ニトロ化合物反応率[モル％]	50	29	60	35	43	44	3	4	17	9.0

[0096]

[表2]

第2表	実施例				
	3	5	6	7	8
原料ポリマー3 (NR)	100		100	100	100
原料ポリマー4 (脱タンパクNR)		100			
チオエステルニトロ化合物	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
合成ゼオライト1			3.0	5.0	10.0
合成ゼオライト1/チオエステル ニトロ化合物 (質量比)			1.7	2.8	5.6
変性温度(°C)	170	170	170	170	170
変性時間(min)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
変性率[モル%]	0.05	0.08	0.07	0.09	0.09
ニトロ反応率[モル%]	17	27	26	29	29

[0097] 第1表及び第2表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

・原料ポリマー1 (SBR) : 溶液重合によって製造されたスチレンブタジエンゴム。商品名E581、旭化成ケミカルズ社製。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。

・原料ポリマー2 (BR) : ブタジエンゴム。商品名UBE POL VCR 412、宇部興産社製。重量平均分子量850,000。

[0098] ・原料ポリマー3 (NR) ; 天然ゴム。PT.NUSIRA (SAD) 社製。タンパク質が除去されていない。

・原料ポリマー4 (脱タンパクNR) ; タンパク質が除去された天然ゴム。商品名Pureprene、The Malaysian Rubber Board (MRB) 社製

[0099] ・チオエステルニトロ化合物 : 上記のとおり製造したチオエステルニトロ化合物。融点92°C

[0100] ・比較ニトロ化合物1 (DNP) : 上記のとおり製造したジフェニルニトロ。ジフェニルニトロはニトロ結合以外に官能基を有さない。融点114°C

・比較ニトロ化合物 2：上記のとおり製造した上記式（4）で表されるカルボキシニトロ化合物。チオエステル基を有さない。上記カルボキシニトロ化合物は 240℃以上で分解した。

[0101] ・合成ゼオライト 1：商品名モレキュラーシーブ 5A、巴工業社製、平均粒子径 10 μm 以下、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot s\text{H}_2\text{O}$ ($2 \leq s \leq 7$)

[0102] 第 1 表に示す結果から明らかなように、天然ゴム以外のジエン系ゴムの変性において本発明の化合物以外のニトロ化合物を使用する場合（比較例 1、2）、変性温度が 170℃から 130℃に下がると、これに伴って、変性率、ニトロ反応率が大きく低下した。比較例 4、5 も同様の結果であった。

[0103] これに対して、天然ゴム以外のジエン系ゴムの変性において本発明の化合物を使用する実施例 1、2 は高い変性率を維持することができ、変性ポリマーの生産性に優れた。

また、実施例 1、2 を比較すると、実施例 2 は実施例 1 よりも変性温度が低いものの、実施例 2 の変性率、ニトロ反応率は実施例 1 とほぼ同等であった。

[0104] 次に、天然ゴムの変性において本発明の化合物以外の比較ニトロ化合物 1 又は 2 を使用する比較例 3、6 は変性率が低かった。

[0105] これに対して、天然ゴムの変性において本発明の化合物を使用する実施例 3、4 及び第 2 表の実施例 5～8（なお第 2 表の実施例 3 は第 1 表の実施例 3 と同じである。）は天然ゴムを効率的に変性することができ、変性ポリマーの生産性に優れた。

第 1 表において実施例 3、4 を比較すると、実施例 4 は実施例 3 よりも変性温度が低くとも、天然ゴムをより効率的に変性することができ、変性ポリマーの生産性により優れた。

以上のとおり、本発明の化合物は変性ポリマーの生産性に優れる。

[0106] また、第 2 表に示す結果から明らかなように、合成ゼオライトがない条件において、脱タンパクされた天然ゴムを本発明の化合物で変性する実施例 5

は、脱タンパクされていない天然ゴムを変性する実施例3よりも変性ポリマーの生産性により優れた。

このことは、原料ポリマーに含有されるタンパク質のような不純物によって本発明の化合物が分解される可能性を示唆すると考えられた。

[0107] これに対して、本発明の変性剤組成物を使用する場合（実施例6～8）、合成ゼオライトを使用しない実施例3よりも変性ポリマーの生産性により優れた。

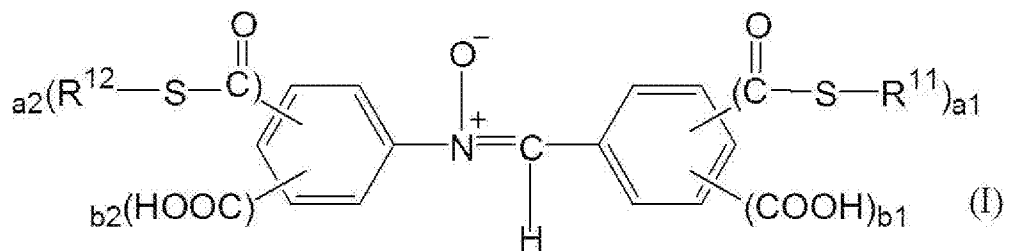
このように、本発明の変性剤組成物を使用することによって、変性ポリマー（特に原料ポリマーが天然ゴムである場合）の生産性により優れた。

請求の範囲

【請求項1】 チオエステル基とニトロソ結合とを有するチオエステルニトロソ化合物。ただし請求項1のチオエステルニトロソ化合物は加水分解性シリル基又はシラノール基を有さない。

【請求項2】 下記式（I）で表される化合物である、請求項1に記載のチオエステルニトロソ化合物。

【化1】



上記式（I）中、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ独立に炭化水素基であり、 a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 はそれぞれ独立に0以上であり、 $a_1 + a_2$ は1以上であり、 $b_1 + b_2$ は0以上である。

【請求項3】 1分子中、前記ニトロソ結合の数が1個である、請求項1又は2に記載のチオエステルニトロソ化合物。

【請求項4】 1分子中、前記チオエステル基の数が1個である、請求項1～3のいずれか1項に記載のチオエステルニトロソ化合物。

【請求項5】 前記チオエステル基が、カルボキシ基とニトロソ結合とを有するカルボキシニトロソ化合物とチオールとによって形成される、請求項1～4のいずれか1項に記載のチオエステルニトロソ化合物。

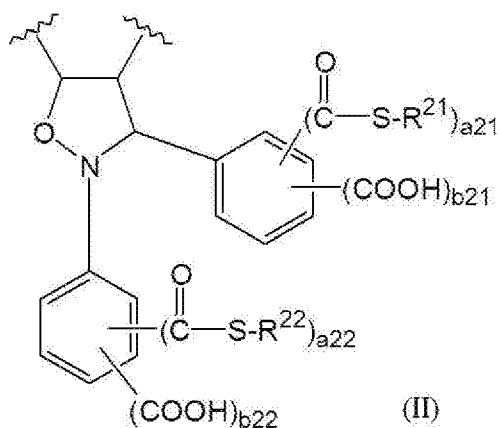
【請求項6】 カルボキシ基とニトロソ結合とを有するカルボキシニトロソ化合物とチオールとを反応させることによって請求項1～5のいずれか1項に記載のチオエステルニトロソ化合物を製造する、チオエステルニトロソ化合物の製造方法。

【請求項7】 請求項1～5のいずれか1項に記載のチオエステルニトロソ化合物と合成ゼオライトとを含有し、不飽和結合を有するポリマーを変性する、変性剤組成物。

[請求項8] 請求項1～5のいずれか1項に記載のチオエステルニトロ化合物による変性基を有する変性ポリマー。

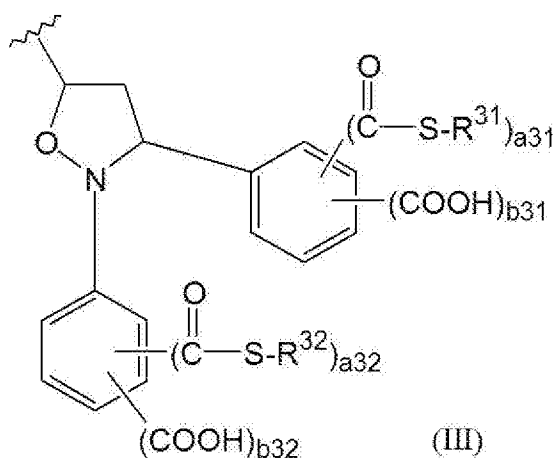
[請求項9] 主鎖及び側鎖からなる群から選ばれる少なくとも1種に前記変性基を有し、前記主鎖の変性基が下記式(II)で表される基であり、前記側鎖の変性基が下記式(III)で表される基である、請求項8に記載の変性ポリマー。

[化2]



上記式(II)中、 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ独立に炭化水素基であり、 a_{21} 、 a_{22} 、 b_{21} 、 b_{22} はそれぞれ独立に0以上であり、 $a_{21} + a_{22}$ は1以上であり、 $b_{21} + b_{22}$ は0以上である。

[化3]



上記式(III)中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に炭化水素基であり、 a_{31} 、 a_{32} 、 b_{31} 、 b_{32} はそれぞれ独立に0以上であり、 $a_{31} + a_{32}$ は1以上であり、 $b_{31} + b_{32}$ は0以上である。

- [請求項10] 主鎖が、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、アクリルブタジエンゴム及び天然ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項8又は9に記載の変性ポリマー。
- [請求項11] 更に不飽和結合を有する、請求項8～10のいずれか1項に記載の変性ポリマー。
- [請求項12] 前記変性基の含有量が、前記変性基と前記不飽和結合との合計量に対して、0.01～2モル%である、請求項11に記載の変性ポリマー。
- [請求項13] 不飽和結合を有する原料ポリマーと請求項1～5のいずれか1項に記載のチオエステルニトロ化合物又は請求項7に記載の変性剤組成物とを反応させることによって請求項8～12のいずれか1項に記載の変性ポリマーを製造する、変性ポリマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/080604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C327/26(2006.01) i, C08F8/30(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)

C07C327/26, C08F8/30

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)

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.
X A	Jinjun Liu, et al., The Pictet-Spengler Reaction of Nb-Hydroxytryptamines and Cysteinals. II. Temperature Effects, Stereochemistry and Mechanism, Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1991, 39(7), pp. 1672-6, Compounds 3c-3e, 3g, 3h	1, 3-6 2, 7-13
X A	Jinjun Liu, et al., The Pictet-Spengler Reaction of Nb-Hydroxytryptamines and Cysteinals. I. Isolation of Tetracyclic Intermediates and Formation of Optically Active Nb-Hydroxytetrahydro-β-Carbolines, Tetrahedron, 1989, 45(24), pp. 7729-42, Compounds 9f, 9h, 9i	1, 3-6 2, 7-13

☒ 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
08 December 2016 (08.12.16)

Date of mailing of the international search report
20 December 2016 (20.12.16)

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/JP2016/080604

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	Masako Nakagawa, et al., Total Synthesis of (-)-Eudistomin L and (-)-Debromoeudistomin L, Journal of the American Chemical Society, 1989, 111(7), pp. 2721-2, Compounds 4b, 4c, 4f, 4g, 4h	1,3-6 2,7-13
A	JP 2014-101400 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), & US 2015/0322190 A1 & WO 2014/077364 A1 & EP 2921506 A1	1-13
A	JP 2008-163125 A (Bridgestone Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), (Family: none)	1-13
A	JP 2008-163283 A (Bridgestone Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), (Family: none)	1-13
A	WO 2009/044697 A1 (Bridgestone Corp.), 09 April 2009 (09.04.2009), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C327/26(2006.01)i, C08F8/30(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. C07C327/26, C08F8/30

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 A	Jinjun Liu, et al., The Pictet-Spengler Reaction of Nb-Hydroxytryptamines and Cysteinals. II. Temperature Effects, Stereochemistry and Mechanism, Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1991, 39(7), pp. 1672-6, Compounds 3c-3e, 3g, 3h	1, 3-6 2, 7-13

☒ 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

08.12.2016

国際調査報告の発送日

20.12.2016

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)

井上 千弥子

4 H

9 3 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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	Jinjun Liu, et al., The Pictet-Spengler Reaction of Nb-Hydroxytryptamines and Cysteinals. I. Isolation of Tetracyclic Intermediates and Formation of Optically Active Nb-Hydroxytetrahydro- β -Carbolines, Tetrahedron, 1989, 45(24), pp. 7729-42, Compounds 9f, 9h, 9i	1, 3-6 2, 7-13
X A	Masako Nakagawa, et al., Total Synthesis of (-)-Eudistomin L and (-)-Debromoeudistomin L, Journal of the American Chemical Society, 1989, 111(7), pp. 2721-2, Compounds 4b, 4c, 4f, 4g, 4h	1, 3-6 2, 7-13
A	JP 2014-101400 A (横浜ゴム株式会社) 2014.06.05, & US 2015/0322190 A1 & WO 2014/077364 A1 & EP 2921506 A1	1-13
A	JP 2008-163125 A (株式会社ブリヂストン) 2008.07.17, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2008-163283 A (株式会社ブリヂストン) 2008.07.17, (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2009/044697 A1 (株式会社ブリヂストン) 2009.04.09, (ファミリーなし)	1-13