

(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8月11日(11.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/125596 A1

- (51) 国際特許分類:
C08C 19/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051740
- (22) 国際出願日: 2016年1月21日(21.01.2016)
- (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 2015-022612 2015年2月6日(06.02.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 浦田 智裕(URATA, Tomohiro); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門E Sビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 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.
- (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))



WO 2016/125596 A1

(54) Title: MODIFIED CONJUGATED DIENE-BASED POLYMER AND RUBBER COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 変性共役ジエン系重合体及びそれを含むゴム組成物

(57) Abstract: The present invention provides: a modified conjugated diene-based polymer in which a phenoxy group in a polar group-containing phenoxy compound is obtained by bonding to at least one of a terminal, main chain, or side chain of a conjugated diene-based polymer, and which can further improve low heat build-up properties and abrasion resistance of a rubber composition; and a rubber composition in which the modified conjugated diene-based polymer is used.

(57) 要約: 本発明は、極性基含有フェノキシ化合物のフェノキシ基が、共役ジエン系重合体の末端、主鎖及び側鎖の少なくともいずれかに結合してなる変性共役ジエン系重合体であり、ゴム組成物の低発熱性及び耐摩耗性を更に改良し得る変性共役ジエン系重合体、及びそれを用いたゴム組成物を提供するものである。

明 細 書

発明の名称：変性共役ジエン系重合体及びそれを含むゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、低発熱性及び耐摩耗性を向上し得る変性共役ジエン系重合体及びそれを含むゴム組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 昨今、省エネルギーの観点から、転がり抵抗の小さいタイヤが求められている。そのため、タイヤのトレッド等に使用するゴム組成物として、 $\tan \delta$ が低く、低発熱性に優れたゴム組成物が求められている。また、トレッド用のゴム組成物においては、低発熱性に加え、耐摩耗性に優れることが求められている。これに対して、ゴム組成物の低発熱性及び耐摩耗性を改良するためには、ゴム組成物中のカーボンブラックやシリカ等の充填材とゴム成分との親和性を向上させる種々の試みがなされている。

例えば、特許文献1では、天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原料に、極性基含有化合物を加え機械的せん断力を与えてグラフト重合又は付加させてなる変性天然ゴムが提案されている。

また、特許文献2では、天然ゴムラテックスに極性基含有メルカプト化合物を添加し、該極性基含有メルカプト化合物を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子に付加させてなる変性天然ゴムラテックスが開示されている。

さらに、特許文献3～6では、天然ゴムラテックスに種々の極性基含有単量体をグラフト重合してなる変性天然ゴムが提案されている。

しかしながら、カーボンブラック及び／又はシリカからなる補強性充填材との親和性を更に向上させ、ゴム組成物の低発熱性及び耐摩耗性を更に改良し得るゴム成分を得るべく、変性共役ジエン系重合体を更に改良する余地があった。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2006-152171号公報
特許文献2：特開2006-152045号公報
特許文献3：特開2004-359716号公報
特許文献4：特開2004-359717号公報
特許文献5：特開2004-359713号公報
特許文献6：特開2004-359714号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、このような状況下で、ゴム組成物の低発熱性及び耐摩耗性を更に改良し得る変性共役ジエン系重合体、及びそれを用いたゴム組成物を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者は、上記課題を解決するために、種々の化合物で共役ジエン系重合体を変性することを試みて、特定の化合物で変性することにより、本発明の課題を解決し得ることを見出して、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、極性基含有フェノキシ化合物のフェノキシ基が、共役ジエン系重合体の末端、主鎖及び側鎖の少なくともいずれかに結合してなる変性共役ジエン系重合体、及びその変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物である。

発明の効果

- [0006] 本発明によれば、ゴム組成物の低発熱性及び耐摩耗性を更に改良し得る変性共役ジエン系重合体、及びそれを用いたゴム組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0007] [変性共役ジエン系重合体]

本発明は、極性基含有フェノキシ化合物のフェノキシ基が、共役ジエン系

重合体の末端、主鎖及び側鎖の少なくともいずれかに結合してなる変性共役ジエン系重合体である。

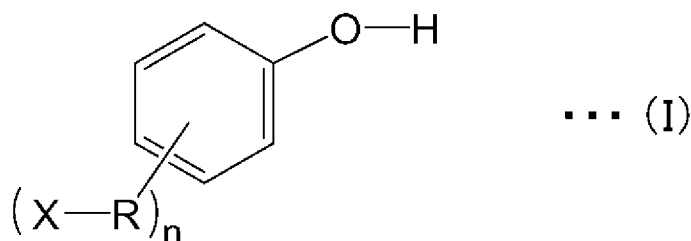
本発明の変性共役ジエン系重合体に用いられる共役ジエン系重合体は、モノマー単位成分（共重合体の一部）として非共役オレフィンを含まない重合体（ポリマー）を意味する。なお、スチレンは、非共役オレフィンに含まれないものとする。

前記共役ジエン系重合体としては、特に制限はなく、ジエン系単独重合体及びジエン系共重合体のいずれでも良く、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、天然ゴム（NR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）、合成ポリイソプレンゴム（IR）、各種スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、スチレンーイソプレン共重合体ゴム（SIR）、スチレンーイソプレンーブタジエン三元共重合体ゴム、イソプレンーブタジエン共重合体ゴム（IBR）、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム（NBR）、クロロプレンゴムなどが挙げられる。これらの内、天然ゴム及び乳化重合スチレンーブタジエン共重合体ゴムから選択される少なくとも1種が好ましく、天然ゴムが特に好ましい。

[0008] [極性基含有フェノキシ化合物]

本発明に係る極性基含有フェノキシ化合物は、下記一般式（I）で表される極性基含有フェノール化合物であることが好ましい。

[0009] [化1]



[0010] 一般式（I）において、Rは単結合又は炭素数1～10の炭化水素基であり、Xは極性基である。nは1以上5以下である。-R-Xが複数存在する場合は、同じでもよいし、異なってもよい。また、1つのRに複数のXが結合していてもよく、この場合、Xは同じでもよいし、異なってもよい。

い。

本発明において、「Rが単結合である。」とは、一般式(1)のRに隣接するXが芳香環に直接単結合で結合することをいう。

[0011] 本発明に係る極性基含有フェノキシ化合物の極性基としては、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、スズ含有基及びアルコキシシリル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの内、極性基が、アミノ基及びカルボキシル基から選択される少なくとも1種であることが特に好ましい。この場合において、アミノ基及びカルボキシル基から選択される少なくとも1種が芳香環に直接結合していてもよいし、芳香環に直接結合する1つの炭化水素基にアミノ基及びカルボキシル基から選択される少なくとも1種が結合していてもよい。また、アミノ基及びカルボキシル基から選択される少なくとも1種が芳香環に直接結合し、その他が芳香環に直接結合する1つの炭化水素基に結合していてもよい。アミノ基及びカルボキシル基から選択される少なくとも1種がペプチド由来の一価の基及びタンパク質由来の一価の基からなる群より選択される少なくとも1種中に存在していてもよい。

本発明の変性共役ジエン系重合体は、極性基として、アミノ基及びカルボキシル基の両方を有することが好ましい。

[0012] 本発明に係る極性基含有フェノキシ化合物としては、チロシン、アミドール、4-アミノフェノール、4-(アミノメチル)フェノール、4-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシベンジルアルコール、4-トリエトキシシリルフェノール、4-[(2-トリエトキシシリル)エチル]フェノール及び4-[(2-トリエトキシシリル)エチルチオ]フェノールからなる群より選択される少なくとも1種の極性基含有(チオ)フェノール化合物、並びにチロシンを有するペプチド及びチロシンを有するタンパク質からなる群より

選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの内、極性基含有フェノキシ化合物が、チロシン、チロシンを有するペプチド及びチロシンを有するタンパク質からなる群より選択される少なくとも1種であることが更に好ましい。

[0013] 本発明の変性共役ジエン系重合体は、極性基含有フェノキシ化合物のフェノキシ基が、ラッカーゼ等のフェノールオキシダーゼによりフェノキシ・ラジカルとなり、このラジカルが、共役ジエン系重合体の、末端、主鎖の二重結合、側鎖の二重結合、主鎖の二重結合の α 位及び側鎖の二重結合の α 位から選ばれる少なくとも1つの部位に付加して形成されることが好ましい。

フェノールオキシダーゼとしては、ラッカーゼが好ましい。ラッカーゼはフェノール類を酸化する能力を持つ酸化酵素である。

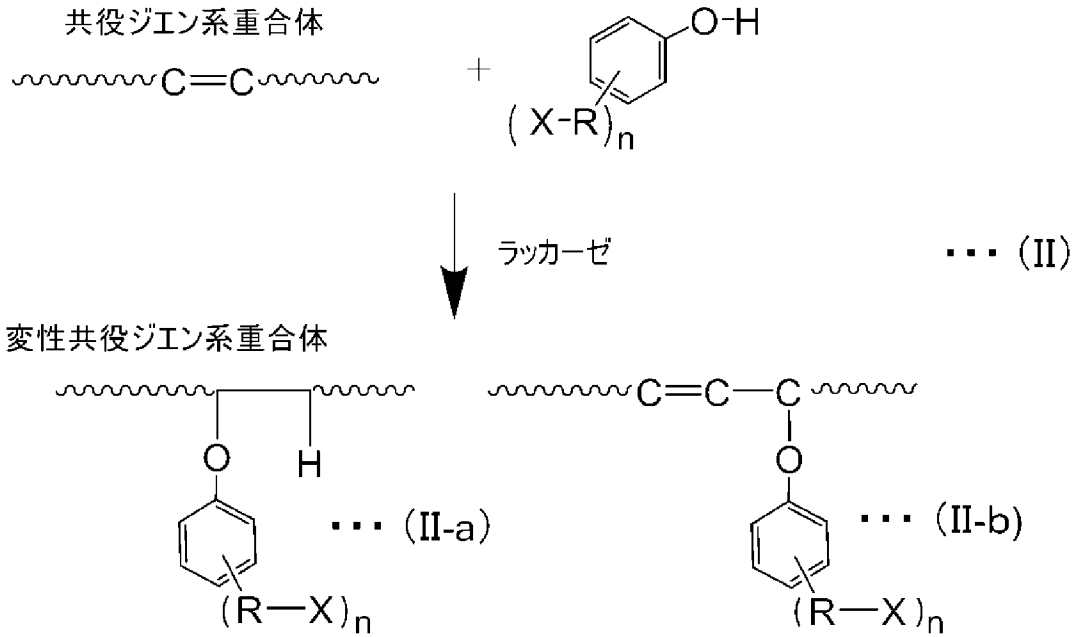
共役ジエン系重合体が極性基含有フェノキシ化合物と反応して、本発明の変性共役ジエン系重合体を形成する反応例として、以下の反応式(11)及び反応式(111)を示す。反応式(11)は共役ジエン系重合体の主鎖と反応する場合を示す。変性共役ジエン系重合体(11-a)は、共役ジエン系重合体の主鎖の二重結合に極性基含有フェノキシ化合物が付加した場合を示し、変性共役ジエン系重合体(11-b)は、共役ジエン系重合体の主鎖の二重結合の α 位に極性基含有フェノキシ化合物が付加した場合を示す。

反応式(111)は共役ジエン系重合体の側鎖又は側鎖の二重結合の α 位と反応する場合を示す。変性共役ジエン系重合体(111-a)及び(111-b)は、共役ジエン系重合体の主鎖の二重結合に極性基含有フェノキシ化合物が付加した場合を示し、変性共役ジエン系重合体(111-c)は、共役ジエン系重合体の主鎖の二重結合の α 位に極性基含有フェノキシ化合物が付加した場合を示す。

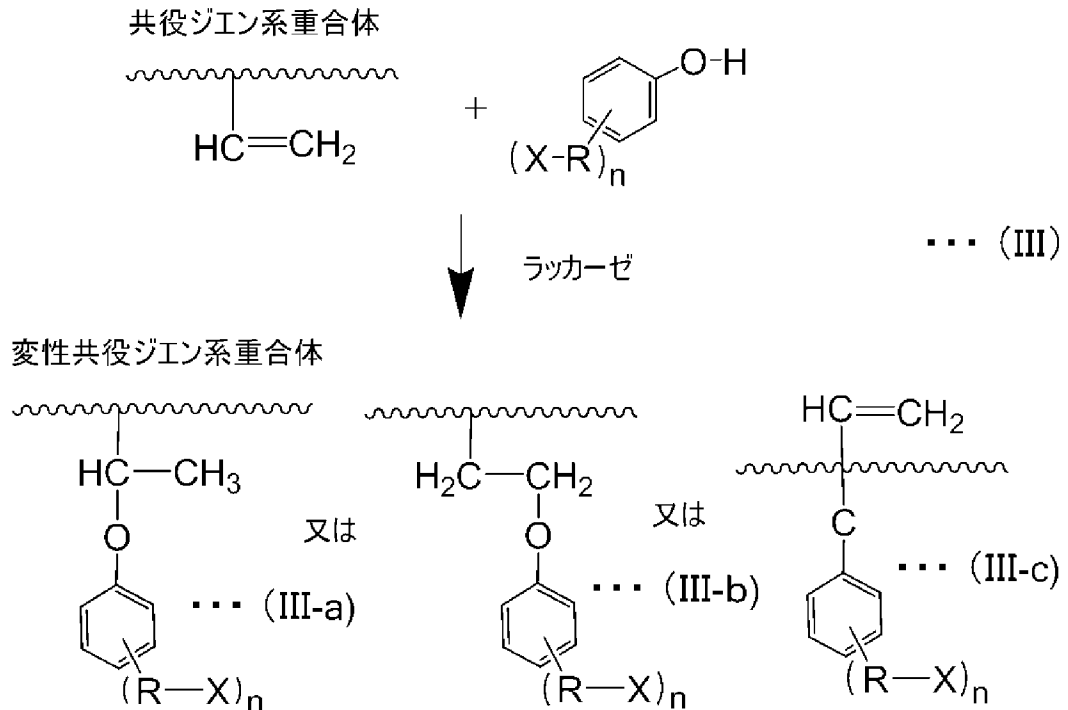
但し、本発明の変性共役ジエン系重合体を形成する反応は、反応式(11)及び反応式(111)に限定されるものではない。

[0014]

[化2]



[0015] [化3]



[0016] 本発明において、変性度（ミリモル）とは、変性共役ジエン系重合体100g中の極性基含有フェノキシ化合物の結合量 [mmol（ミリモル）]をいう。本発明において、変性共役ジエン系重合体100g中の前記極性基含有フェノキシ化合物の結合量が0.005～55mmolであることが好ま

しく、0.01～27 mmolであることがより好ましく、0.05～16 mmolであることが更に好ましい。

また、付加量とは、変性共役ジエン系重合体100質量部に結合した極性基含有フェノキシ化合物の結合量（質量部）を意味する。

[0017] 本発明における変性度（変性共役ジエン系重合体100g中の極性基含有フェノキシ化合物の結合量 [mmol（ミリモル）]）は、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）により定量する。但し、極性基含有フェノキシ化合物が、ペプチド由来の一価の基、タンパク質由来の一価の基又はアミノ酸由来の一価の基を含有している場合（例えば、アミノ酸由来の一価の基を含有する極性基含有フェノキシ化合物としてチロシンが挙げられる。）は、供試サンプルを6N塩酸中に、110℃、24時間浸漬し、含有タンパク質又はペプチドを加水分解反応させ、再沈によって非共有結合のアミノ酸を除去する。それによりポリマーに共有結合しているアミノ酸のみを残して、それを熱分解GC-MSで定量する。この変性共役ジエン系重合体に共有結合しているアミノ酸量を極性基含有フェノキシ化合物の結合量とする。

[0018] また、本発明の変性共役ジエン系重合体は、例えば、以下のようにして製造される。

本発明においては、一般に、天然ゴム及び合成共役ジエン系重合体から選ばれる少なくとも1種の共役ジエン系重合体の、ラテックス、水乳化状物又は水分散物に水及び必要に応じて乳化剤を加えた溶液中に、上記極性基含有フェノキシ化合物を加え、所定の温度で攪拌することで、上記極性基含有フェノキシ化合物を共役ジエン系重合体のラテックス、水乳化状物又は水分散物中の共役ジエン系重合体分子の主鎖及び側鎖の少なくとも一方の二重結合又は二重結合の α 位に付加反応させる。これにより、極性基含有フェノキシ化合物のフェノキシ基が、共役ジエン系重合体の末端、主鎖及び側鎖の少なくともいずれかに結合、特に共有結合して、変性共役ジエン系重合体が得られる。なお、共役ジエン系重合体のラテックス、水乳化状物又は水分散物へ

の、上記極性基含有フェノキシ化合物の添加においては、予め共役ジエン系重合体のラテックス、水乳化状物又は水分散物中にフェノールオキシダーゼ（好ましくは、ラッカーゼ）及び所望により乳化剤を加えてもよいし、極性基含有フェノキシ化合物を乳化剤で乳化した後に共役ジエン系重合体のラテックス、水乳化状物又は水分散物に、フェノールオキシダーゼ（好ましくは、ラッカーゼ）と共に加えてもよい。また、必要に応じて、更に有機過酸化物を添加することもできる。なお、共役ジエン系重合体のラテックス、水乳化状物又は水分散物及び／又は極性基含有フェノキシ化合物の乳化に使用できる乳化剤としては、特に限定されず、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のノニオン系の界面活性剤が挙げられる。

[0019] 本発明の変性共役ジエン系重合体にカーボンブラックやシリカ等の充填材を配合して、ゴム組成物の加工性を低下させることなく低発熱性及び耐摩耗性を向上させるには、各共役ジエン系重合体分子に上記極性基含有フェノキシ化合物が少量且つ均一に導入されることが重要であるため、上記変性反応は、攪拌しながら行うことが好ましく、例えば、共役ジエン系重合体のラテックス、水乳化状物又は水分散物、及び極性基含有フェノキシ化合物等の上記成分を反応容器に仕込み、30～80℃で10分～24時間反応させることで、共役ジエン系重合体分子に上記極性基含有フェノキシ化合物が付加した変性共役ジエン系重合体のラテックス、水乳化状物又は水分散物が得られる。このようにして得た変性共役ジエン系重合体のラテックス、水乳化状物又は水分散物は、そのままラテックス、水乳化状物又は水分散物の状態で使用してもよいし、さらに凝固及び乾燥することにより固形状態にして使用してもよい。なお、ゴム組成物に使用する場合は、固形ゴムとして用いることが好ましい。固形ゴムとして使用する場合は、上記変性共役ジエン系重合体のラテックス、水乳化状物又は水分散物を凝固し、洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー、二軸押出機等の乾燥機を用いて乾燥することで、固形状態の変性共役ジエン系重合体を得られる。ここで、変性共役ジエン系重合体のラテックス、水乳化状物又は水分散物を凝固するのに用い

る凝固剤としては、特に限定されるものではないが、ギ酸、硫酸等の酸や、塩化ナトリウム等の塩が挙げられる。

[0020] 本発明の変性共役ジエン系重合体の変性天然ゴムである場合においては、天然ゴムラテックスに含まれる、チロシンを含むタンパク質も反応するので、極性基含有フェノキシ化合物の添加量が0質量部であっても、変性天然ゴムが生成することがある。従って、変性前の共役ジエン系重合体への極性基含有フェノキシ化合物の添加量は、共役ジエン系重合体100質量部に対して、極性基含有フェノキシ化合物0～10質量部を添加することが好ましく、0～7質量部を添加することがより好ましく、0～5質量部を添加することが更に好ましく、0～3質量部であることが特に好ましい。極性基含有フェノキシ化合物3質量部以下であれば、粘弾性、S-S特性（引張試験機における応力-歪曲線）等の共役ジエン系重合体本来の物理特性を大きく変えることはなく、共役ジエン系重合体本来の優れた物理特性を確保すると共に、ゴム組成物の加工性を維持又は向上することが特に好適に可能となる。

また、天然ゴム以外の変性合成共役ジエン系重合体における、合成共役ジエン系重合体への極性基含有フェノキシ化合物の添加量は、合成共役ジエン系重合体100質量部に対して、極性基含有フェノキシ化合物0.01～10質量部を添加することが好ましく、0.05～5質量部を添加することがより好ましく、0.1～3質量部を添加することが更に好ましい。極性基含有フェノキシ化合物の添加量が0.1質量部以上であれば、ゴム組成物の低発熱性及び耐摩耗性を特に好適に改良することができる。また、極性基含有フェノキシ化合物の添加量が3質量部以下であれば、共役ジエン系重合体本来の物理特性を大きく変えることはなく、共役ジエン系重合体本来の優れた物理特性を確保すると共に、ゴム組成物の加工性を維持又は向上することが特に好適に可能となる。

[0021] 本発明に係るゴム組成物のゴム成分は、上記変性共役ジエン系重合体に加えて、他のジエン系ゴムを本発明の目的を逸脱しない範囲で含むことができる。例えば、ゴム成分中、変性共役ジエン系重合体50～100質量%及び

他のジエン系ゴム50～0質量%が好ましい。他のジエン系ゴムとしては、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム（C l - l l R、B r - l l R等）、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム（EPDM）、エチレン-ブタジエン共重合体ゴム（EBR）、プロピレン-ブタジエン共重合体ゴム（PBR）、及びクロロプレンゴムからなる群より選択される少なくとも1種等を用いることができる。変性共役ジエン系重合体は1種単独でも、2種以上のブレンドとして用いてもよく、他のジエン系ゴムも1種単独でも、2種以上のブレンドとして用いてもよい。

[0022] 本発明に係るゴム組成物は、上記変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分に加えて、更に充填材を含有することが好ましい。ここで、充填材の配合量は、特に限定されるものではないが、上記変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して5～150質量部の範囲が好ましく、10～100質量部の範囲が更に好ましい。充填材の配合量が5質量部以上であれば、好適に補強性を得ることができ、150質量部以下であれば、加工性の悪化を防ぐことができる。

[0023] 本発明に係るゴム組成物に配合される充填材としては、カーボンブラック及び無機充填材から選ばれる少なくとも1種が用いられる。

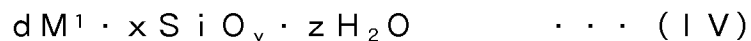
カーボンブラックとしては、特に制限はなく、例えば高、中又は低ストラクチャーのSAF、ISAF、IISAF、N339、HAF、FEF、GPF及びSRFグレードからなる群より選択される少なくとも1種のカーボンブラック、特にSAF、ISAF、IISAF、N339、HAF、FEFグレードからなる群より選択される少なくとも1種のカーボンブラックを用いるのが好ましい。窒素吸着比表面積（ N_2 SA、JISK 6217-2：2001に準拠して測定する）が30～250 m^2/g であることが好ましい。

このカーボンブラックは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ

せて用いてもよい。本発明において、カーボンブラックは無機充填材に含まれない。

[0024] 本発明に係るゴム組成物に配合される無機充填材としては、低発熱性と耐摩耗性の両立の観点からシリカが好ましい。シリカとしては市販のあらゆるものが使用でき、なかでも湿式沈殿法（沈降法）シリカ、湿式ゲル化法シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカを用いるのが好ましく、湿式沈殿法シリカを用いるのが特に好ましい。シリカのBET比表面積（ISO 5794／1に準拠して測定する）は40～350 m²／gであるのが好ましい。BET表面積がこの範囲であるシリカは、ゴム補強性とゴム成分中への分散性とを両立できるという利点がある。この観点から、BET表面積が80～350 m²／gの範囲にあるシリカが更に好ましく、BET表面積が120～350 m²／gの範囲にあるシリカが特に好ましい。このようなシリカとしては東ソー・シリカ株式会社製、商品名「Nipsil AQ」（BET比表面積 = 205 m²／g）、「Nipsil KQ」、デグッサ社製商品名「ウルトラジルVN3」（BET比表面積 = 175 m²／g）等の市販品を用いることができる。

[0025] 本発明に係るゴム組成物に配合される無機充填材として、シリカ以外に、又はシリカに加えて下記一般式（IV）で表される無機化合物を用いることができる。



ここで、一般式（IV）中、M¹は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム、及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり、d、x、y及びzは、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である。

尚、一般式（IV）において、x、zがともに0である場合には、該無機化合物はアルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物となる。

また、前記一般式（ⅠⅤ）中のM¹がアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、又はアルミニウムの炭酸塩から選ばれる少なくとも一つである場合が好ましく、水酸化アルミニウム [Al(OH)₃] が特に好ましい。

本発明における無機充填材は、シリカ単独であっても良いし、シリカと一般式（ⅠⅤ）で表される無機化合物の1種以上とを併用しても良い。

[0026] 本発明に係るゴム組成物において、通常、ゴム組成物に配合されるステアリン酸、樹脂酸、亜鉛華等の加硫活性剤、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤等の各種配合剤は、必要に応じ、混練の第一段階又は最終段階、あるいは第一段階と最終段階の中間段階において混練りされる。

本発明における混練装置として、バンバリーミキサー、噛合い式インターナルミキサー、ロール、インテンシブミキサー、ニーダー、二軸押出機等が用いられる。

実施例

[0027] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

なお、付加量、変性度、低発熱性（tan δ 指数）及び耐摩耗性（指数）を下記の方法により評価した。

[0028] 1. 付加量

付加量は、変性共役ジエン系重合体100g中の極性基含有フェノキシ化合物の結合量 [mmol (ミリモル)] であり、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) により定量した。

2. 変性度

変性度は、変性共役ジエン系重合体100g中の極性基含有フェノキシ化合物の結合量 [mmol (ミリモル)] であり、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) により定量した。但し、極性基含有フェノキシ化合物がペプチド由来の一価の基、タンパク質由来の一価の基及びアミノ酸由来の一価の基を含有している場合は、供試サンプルを6N塩酸中に、110

℃、24時間浸漬し、含有タンパク質又はペプチドを加水分解反応させ、再沈によって非共有結合のアミノ酸を除去する。それによりポリマーに共有結合しているアミノ酸のみを残して、それを熱分解GC-MSで定量し、この変性共役ジエン系重合体に共有結合しているアミノ酸量を極性基含有フェノキシ化合物の結合量とした。

3. 低発熱性 (tan δ 指数)

上島製作所製スペクトロメーター (動的粘弾性測定試験機) を用い、周波数52Hz、初期歪10%、測定温度60℃、動歪1%で $(E'' / E') = \tan \delta$ を測定し、比較例1の加硫ゴム組成物1での $\tan \delta$ を100として下記式にて指数表示した。指数値が小さい程、低発熱性であり、ヒステリシスロスが小さいことを示す。

低発熱性指数 = { (供試加硫ゴム組成物の $\tan \delta$) / (比較例1の加硫ゴム組成物1の $\tan \delta$) } × 100

[0029] 4. 耐摩耗性 (指数)

JIS K6264-2:2005に準拠し、ランボーン型摩耗試験機を用いて、室温でスリップ率25%の条件で試験を行い、摩耗量の逆数を、比較例1の加硫ゴム組成物1又は2の値を100として下記式にて指数表示した。数値が大きいほど、耐摩耗性が良好である。

耐摩耗性指数 = { (比較例1の加硫ゴム組成物1又は2の摩耗量) / (供試加硫ゴム組成物の摩耗量) } × 100

[0030] 製造例1

(天然ゴムラテックスの変性反応工程)

天然ゴムのフィールドラテックスに水を添加して、乾燥ゴム濃度30質量%のラテックスを得た。このラテックス2000gを、攪拌機及び温調ジャケットを備えたステンレス製反応容器に投入し、予め10mLの水と90mgの乳化剤 [エマルゲン1108, 花王株式会社製] をチロシン10.8g (天然ゴム成分100質量部に対して、1.8質量部) 及びラッカーゼ (ノボザイムズ製、商品名「NS81268」) 0.6gに加えて乳化したもの

を添加し、攪拌しながら60℃で8時間反応させることにより、変性天然ゴムラテックスを得た。

[0031] (凝固及び乾燥工程)

次に、上記変性天然ゴムラテックスにギ酸を加えpHを4.7に調整し、変性天然ゴムラテックスを凝固させた。このようにして得られた固形物をクレーパーで5回処理し、シュレッダーに通してクラム化した後、熱風式乾燥機により110℃で210分間乾燥して変性天然ゴムである変性共役ジエン系重合体Aを得た。また、得られた変性共役ジエン系重合体Aにおけるチロシンの付加量(天然ゴムに結合した結合量)を分析したところ、変性前の天然ゴムラテックス中のゴム成分100質量部に対して0.24質量部であった。変性度は、1.3mmol(ミリモル)であった。

[0032] 製造例2～8

極性基含有フェノキシ化合物としてチロシン10.8g(1.8質量部)の代わりに、表1に示す極性基含有フェノキシ化合物を表1に示す量添加する以外は、上記製造例1と同様にして変性共役ジエン系重合体B～Hを得た。また、変性共役ジエン系重合体Aと同様にして、変性共役ジエン系重合体B～Hの付加量及び変性度を分析して、表1に示す結果を得た。

[0033] 製造例9

まず、シェレンクフラスコにビニルトリエトキシシランと4-ヒドロキシベンゼンチオールとを等モルで入れ、さらにアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1/100モル量を入れ、攪拌しながら170℃で10時間反応させ、生成物を減圧蒸留(140-143℃、0.1tor以下)し、質量スペクトル解析により、4-[(2-トリエトキシシリル)エチルチオ]フェノールが生成していることを確認した。得られた4-[(2-トリエトキシシリル)エチルチオ]フェノールを極性基含有フェノキシ化合物としてチロシン10.8g(1.8質量部)の代わりに、表1に示す量添加する以外は、上記製造例1と同様にして変性共役ジエン系重合体Iを得た。また、変性共役ジエン系重合体Aと同様にして、変性共役ジエン系重合体Iの付加量

及び変性度を分析して、表1に示す結果を得た。

[0034] 製造例10

上記天然ゴムラテックスを、変性反応工程を経ずに、直接、凝固及び乾燥させて無変性共役ジエン系重合体を調製した。

[0035] [表1]

表1

	生成物	極性基含有フェノキシ化合物種	添加量 (質量部)	付加量 (質量部)	変性度 (ミリモル)
製造例1	変性共役ジエン系重合体A	チロシン *1	1.8	0.24	1.3
製造例2	変性共役ジエン系重合体B	チロシンを末端に有する ペプチド *2	2.0	0.20	0.15
製造例3	変性共役ジエン系重合体C	チロシンを末端に有する タンパク質 *3	2.0	0.16	0.06
製造例4	変性共役ジエン系重合体D	アミドール *4	2.0	0.26	1.3
製造例5	変性共役ジエン系重合体E	4-アミノフェノール *5	1.1	0.14	1.3
製造例6	変性共役ジエン系重合体F	4-(アミノメチル)フェノール *6	1.2	0.16	1.3
製造例7	変性共役ジエン系重合体G	4-ヒドロキシ安息香酸 *7	1.4	0.18	1.3
製造例8	変性共役ジエン系重合体H	4-ヒドロキシベンジルアルコール *8	1.2	0.16	1.3
製造例9	変性共役ジエン系重合体I	4-[(2-トリエトキシシリル) エチルチオ]フェノール *9	2.6	0.34	1.3
製造例10	無変性共役ジエン系重合体	なし	0	0	0

[0036] {注}

添加量は、未変性の共役ジエン系重合体100質量部に対する極性基含有フェノキシ化合物の添加量(質量部)である。

付加量は、変性共役ジエン系重合体100質量部に結合した極性基含有フェノキシ化合物の結合量(質量部)である。

変性度は、変性共役ジエン系重合体100g中の極性基含有フェノキシ化合物の結合量[mmol(ミリモル)]である。

*1: L-チロシン、東京化成工業株式会社製

*2: チロシンを末端に有するペプチド(10AA)、シグマアルドリッチ社製

*3: チロシンを末端に有するタンパク質、シグマアルドリッチ社製

*4: アミドール、東京化成工業株式会社製

- *5 : 4-アミノフェノール、東京化成工業株式会社製
- *6 : 4-(アミノメチル)フェノール、東京化成工業株式会社製
- *7 : 4-ヒドロキシ安息香酸、東京化成工業株式会社製
- *8 : 4-ヒドロキシベンジルアルコール、東京化成工業株式会社製
- *9 : 製造例9で得られた4-[(2-トリエトキシシリル) エチルチオ] フェノール

[0037] 実施例1～9及び比較例1

表2に示す配合内容のゴム組成物1及び2により、密閉混練機であるバンバリーミキサーで混練して実施例1～9及び比較例1の20種類のゴム組成物を調製した。これらの20種類のゴム組成物を145℃、40分の条件で加硫した後、低発熱性(tanδ指数)及び耐摩耗性(指数)を評価した。結果を表3に示す。

[0038]

[表2]

表2

ゴム組成物の配合内容	配合量(質量部)	
	ゴム組成物1	ゴム組成物2
ゴム成分 *11	100	100
カーボンブラック N339 *12	50	—
シリカ *13	—	55
シランカップリング剤 *14	—	5.5
軟化剤 *15	5	10
ステアリン酸	2	2
老化防止剤 6C *16	1	1
亜鉛華	3	3
加硫促進剤 DZ *17	0.8	—
加硫促進剤 DPG *18	—	1
加硫促進剤 DM *19	—	1
加硫促進剤 NS *20	—	1
硫黄	1	1.5

[0039] [注]

*11： 製造例1～12において調製された、変性共役ジエン系重合体A～K及び無変性共役ジエン系重合体

*12： 東海カーボン株式会社製N339、商品名「シーストKH」

*13： 東ソー・シリカ株式会社製湿式沈殿法シリカ、商品名「Nipsil A Q」

*14： ビス(3-トリエトシキシリルプロピル)ジスルフィド(平均硫黄鎖長：2.35)、Evonik社製シランカップリング剤、商品名「Si75」
(登録商標)

*15： 三共油化工業株式会社製プロセスオイル、商品名「A/Oミック

ス」

*16: N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクラック6C」

*17: N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクセラーDZ」

*18: 1,3-ジフェニルグアニジン、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーD」

*19: ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーDM」

*20: N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーNS」

[0040] [表3]

表3

		実施例									比較例 1
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
変性共役ジエン系 重合体A~I又は 無変性共役ジエン系 重合体の種類		A	B	C	D	E	F	G	H	I	無変性 共役 ジエン系 重合体
ゴム組成物 1での 評価結果	低発熱性 (指数)	81	85	90	82	88	82	98	99	98	100
	耐摩耗性 (指数)	119	115	110	118	112	118	102	101	102	100
ゴム組成物 2での 評価結果	低発熱性 (指数)	53	63	67	54	60	54	70	71	54	72
	耐摩耗性 (指数)	123	111	106	122	114	122	103	101	122	100

[0041] 表3から明らかなように、実施例1~9のゴム組成物は、比較例1のゴム組成物と比較して、カーボンブラック配合ゴム組成物であるゴム組成物1及びシリカ配合ゴム組成物であるゴム組成物2のいずれにおいても、低発熱性(tanδ指数)及び耐摩耗性(指数)が良好であった。

[0042] 製造例11

(スチレン-ブタジエン共重合体ゴムの変性反応工程)

スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR、JSR社製、商品名「#1500」）100質量部を1mm角に細断し、チロシン1.8質量部と共に100質量部の酢酸バッファー（20mM、pH4.7）に添加し、ラッカーゼ（Novozymes A/S社製、商品名「NS81268」、酵素活性：1000（Unit/g）、酸化還元電位：480mV）をスチレンーブタジエン共重合体ゴム100質量部に対して100（Unit/g×phr）の添加ユニット量で添加したものを、1時間攪拌した。次いで、温風式乾燥機を用いて、130℃の温度条件で10分間乾燥させて、変性共役ジエン系重合体J（変性スチレンーブタジエン共重合体ゴムJ）を得た。ここで、phrは、質量部と同義である。

[0043] 製造例12

（スチレンーブタジエン共重合体ゴムの変性反応工程）

ラッカーゼを添加しなかった以外は製造例11と同様にして、変性共役ジエン系重合体K（スチレンーブタジエン共重合体ゴムK）を得た。

製造例11及び12のチロシン付加量及び変性度を表4に示す。

[0044] [表4]

表4

	生成物	極性基含有 フェノキシ化合物種	チロシン 添加量 (質量部)	チロシン 付加量 (質量部)	変性度 (ミリモル)
製造例11	変性共役ジエン系 重合体J	チロシン *1、 ラッカーゼ添加した。	1.8	0.12	0.65
製造例12	変性共役ジエン系 重合体K	チロシン *1、 ラッカーゼ添加せず。	1.8	0	0

[0045] *1： L-チロシン、東京化成工業株式会社製

[0046] 実施例10及び比較例2

表2に示す配合内容のゴム組成物1及び2により、密閉混練機であるバンバリーミキサーで混練して実施例10及び比較例2の2種類のゴム組成物を調製した。これらの2種類のゴム組成物を145℃、40分の条件で加硫した後、低発熱性（tanδ指数）及び耐摩耗性（指数）を評価した。結果を表5に示す。

[0047] [表5]

表5

		実施例	比較例
		10	2
変性共役ジエン系重合体の種類		変性共役ジエン系重合体J	変性共役ジエン系重合体K
ゴム組成物1での評価結果	低発熱性(指数)	90	106
	耐摩耗性(指数)	110	105
ゴム組成物2での評価結果	低発熱性(指数)	60	74
	耐摩耗性(指数)	120	106

[0048] 表5から明らかなように、実施例10のゴム組成物は、比較例2のゴム組成物と比較して、カーボンブラック配合ゴム組成物であるゴム組成物1及びシリカ配合ゴム組成物であるゴム組成物2のいずれにおいても、低発熱性（ $\tan \delta$ 指数）及び耐摩耗性（指数）が良好であった。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明の変性共役ジエン系重合体をゴム組成物のゴム成分として用いることにより、低発熱性及び耐摩耗性に優れたゴム組成物を得ることができるので、乗用車用、小型トラック用、軽乗用車用、軽トラック用及び大型車両用（トラック・バス用、オフロードタイヤ用（建設車両用、鉱山用車両用等））等の各種タイヤ（特に、各種空気入りラジアルタイヤ）の各部材、特に各種空気入りラジアルタイヤのトレッド用部材（特にトレッド接地部用部材）のゴム組成物として好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 極性基含有フェノキシ化合物のフェノキシ基が、共役ジエン系重合体の末端、主鎖及び側鎖の少なくともいずれかに結合してなる変性共役ジエン系重合体。
- [請求項2] 前記極性基が、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、スズ含有基及びアルコキシシリル基からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [請求項3] 前記極性基として、アミノ基及びカルボキシル基の両方を有する請求項2に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [請求項4] 前記極性基含有フェノキシ化合物が、チロシン、チロシンを有するペプチド及びチロシンを有するタンパク質からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [請求項5] 前記変性共役ジエン系重合体100g中の前記極性基含有フェノキシ化合物の結合量が、0.005～55mmolであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [請求項6] 前記共役ジエン系重合体が天然ゴムであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体を含むことを特徴とするゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/051740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08C19/00(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)
C08C19/00, C08L15/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-045761 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 31 March 1980 (31.03.1980), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 51-054520 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 13 May 1976 (13.05.1976), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2004-359716 A (Bridgestone Corp.), 24 December 2004 (24.12.2004), entire text & US 2007/0010610 A1 & WO 2004/106397 A1 & EP 1629021 A1 & BR PI0410907 A & ES 2383250 T & MY 146353 A	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 26 February 2016 (26.02.16)	Date of mailing of the international search report 22 March 2016 (22.03.16)
--	--

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/JP2016/051740

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-008403 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 14 January 1988 (14.01.1988), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08C19/00(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. C08C19/00, C08L15/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016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		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 55-045761 A（住友化学工業株式会社）1980.03.31, 全文 （ファミリーなし）	1-7
A	JP 51-054520 A（三菱油化株式会社）1976.05.13, 全文 （ファミリーなし）	1-7
A	JP 2004-359716 A（株式会社ブリヂストン）2004.12.24, 全文 & US 2007/0010610 A1 & WO 2004/106397 A1 & EP 1629021 A1 & BR PI0410907 A & ES 2383250 T & MY 146353 A	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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 26.02.2016	国際調査報告の発送日 22.03.2016	
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） 上前 明梨 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 5085

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 63-008403 A (日本合成ゴム株式会社) 1988.01.14, 全文 (ファミリーなし)	1-7