

(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 13 日(13.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/163477 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 7/00 (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01) C08L 9/06 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061437
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)
- (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 2015-078331 2015 年 4 月 7 日(07.04.2015) 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(TAKA-

HASHI 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).

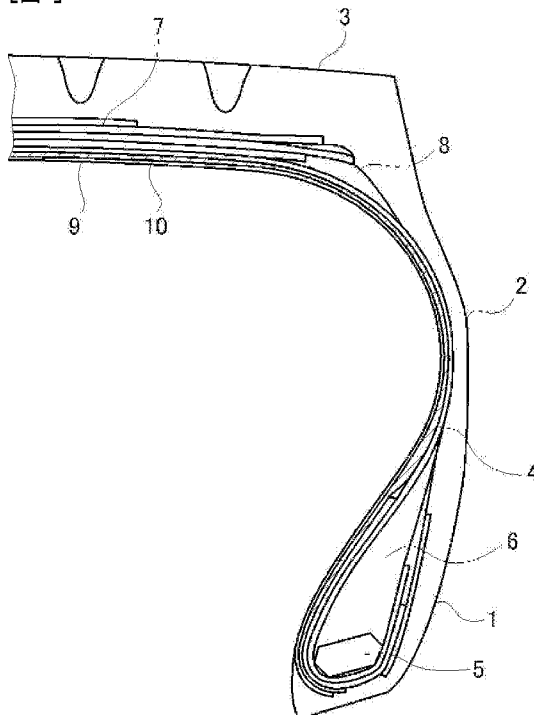
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD, AND PNEUMATIC TIRE OBTAINED USING SAME

(54) 発明の名称: タイヤトレッド用ゴム組成物およびそれをを用いた空気入りタイヤ

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of improving the silica-dispersing properties of a rubber composition which includes a styrene/butadiene rubber produced by emulsion polymerization and natural rubber and of providing: a rubber composition for tire treads which gives tires excellent in terms of compression set resistance, fuel efficiency performance, and grip performance; and a pneumatic tire obtained using the rubber composition. The rubber composition for tire treads according to the present invention comprises diene-based rubbers, silica, and a silane coupling agent, wherein the diene-based rubbers comprise natural rubber and a modified polymer obtained by modifying an emulsion-polymerization styrene/butadiene rubber with a carboxylated nitro compound, the degree of modification thereof being 0.02-4.0 mol%, the content of the modified polymer in the diene-based rubbers being 10-90 mass% and the content of the natural rubber in the diene-based rubbers being 10-90 mass%, and the silica is contained in an amount of 60-140 parts by mass per 100 parts by mass of the diene-based rubbers.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/163477 A1



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))

本発明は、乳化重合法により重合されたスチレンブタジエンゴムと天然ゴムとを含むゴム組成物のシリカ分散性を改善し、タイヤにしたときに耐セット性、燃費性能およびグリップ性能に優れるタイヤトレッド用ゴム組成物、および、上記ゴム組成物を使用した空気入りタイヤを提供することを課題とする。本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、ジエン系ゴムと、シリカと、シランカップリング剤と、を含有し、上記ジエン系ゴムが、天然ゴムと、乳化重合スチレンブタジエンゴムをカルボキシ基含有ニトロ化合物によって変性することにより得られ、その変性率が 0.02~4.0mol% の変性ポリマーと、を含み、上記ジエン系ゴム中の上記変性ポリマーの含有量が 10~90 質量% であり、上記ジエン系ゴム中の上記天然ゴムの含有量が 10~90 質量% であり、上記シリカの含有量が、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して 60~140 質量部である。

明 細 書

発明の名称：

タイヤトレッド用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] トラックやバスなどの重荷重車輛のタイヤ（重荷重タイヤ）には、特に低発熱性や耐摩耗性を高いレベルで両立させるため、一般的に天然ゴムとスチレンブタジエンゴム等のジエン系合成ゴムとをベースとし、補強用充填剤としてシリカやカーボンプラックを配合することが行われている。

特に、近年の研究に伴い、シリカはカーボンプラックと比較して、発熱性が少なく、低燃費性が高いこと、また温度による硬さの変化が小さいことが明らかとなっており、非特許文献1に記載されるように、トレッドゴムにシリカを配合したタイヤは近年増加傾向にある。しかしながら、その性能はシリカの反応性や分散性に影響され、ゴムの混合時にシリカをいかに分散させるかが重要である。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：日本接着学会法 37巻5号（2001）197頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、スチレンブタジエンゴムは、その重合方法によって、得られるゴム特性が異なる傾向にある。スチレンブタジエンゴムは乳化重合法と溶液重合法で主に重合され、乳化重合法により重合されたスチレンブタジエンゴムは、溶液重合法で重合されたものと比較して、分子鎖が長く、またポリマー中のビニル基が比較的少ない、つまり、シリカの分散性を向上させるために添

加されるカップリング剤（例えば、シリカカップリング剤）との反応性が低いという特徴がある。このため、乳化重合法により重合されたスチレンブタジエンゴムと天然ゴムとを含むゴム組成物にシリカを多量に添加すると、カップリング剤添加の本来の目的であるゴム成分に対するシリカの分散性向上効果が機能し難く、シリカがゴム中で凝集してしまい、シリカを添加することで通常発現されることが期待される耐セット性、燃費性能、グリップ性能等の諸特性をむしろ損ねてしまうことが問題となっていた。

しかしながら、乳化重合法により重合されたスチレンブタジエンゴムは加工性に優れるとともに安価という利点があり、したがって、この乳化重合法により重合されたスチレンブタジエンゴムと天然ゴムとを含むゴム組成物に多量のシリカを分散させる手法の開発が望まれていた。

[0005] そこで、本発明は、乳化重合法により重合されたスチレンブタジエンゴムと天然ゴムとを含むゴム組成物のシリカ分散性を改善し、タイヤにしたときに耐セット性、燃費性能およびグリップ性能に優れるタイヤトレッド用ゴム組成物、および、上記ゴム組成物を使用した空気入りタイヤを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ジエン系ゴムと、シリカと、シランカップリング剤とを含有するゴム組成物において、上記ジエン系ゴムとして、天然ゴムと、乳化重合スチレンブタジエンゴムをカルボキシ基含有ニトロ化合物によって変性することにより得られ、その変性率が0.02～4.0mol%の変性ポリマーと、を所定量配合することで、シリカを比較的多量に配合してもシリカの分散性が良好であり、タイヤにしたときに耐セット性、燃費性能およびグリップ性能に優れることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0007] (1) ジエン系ゴムと、シリカと、シランカップリング剤と、を含有し、

上記ジエン系ゴムが、天然ゴムと、乳化重合スチレンブタジエンゴムをカルボキシ基含有ニトロ化合物によって変性することにより得られ、その変性率が0.02～4.0mol%の変性ポリマーと、を含み、

上記ジエン系ゴム中の上記変性ポリマーの含有量が10～90質量%であり、上記ジエン系ゴム中の上記天然ゴムの含有量が10～90質量%であり、

上記シリカの含有量が、上記ジエン系ゴム100質量部に対して60～140質量部である、タイヤトレッド用ゴム組成物。

ここで、変性率は、上記乳化重合スチレンブタジエンゴムが有するブタジエン（ブタジエン単位）に由来する全ての二重結合のうち、上記カルボキシ基含有ニトロ化合物によって変性された割合（mol%）を表す。

(2) 上記カルボキシ基含有ニトロ化合物が、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 -フェニルニトロおよびN-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロからなる群より選択される化合物である、上記(1)に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

(3) さらに、溶液重合スチレンブタジエンゴムを含有し、上記ジエン系ゴム中の上記溶液重合スチレンブタジエンゴムの含有量が5～80質量%である、上記(1)または(2)に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

(4) 上記乳化重合スチレンブタジエンゴムを変性する際に使用する上記カルボキシ基含有ニトロ化合物の量が、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、0.1～10質量部である、上記(1)～(3)のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物を用いて製造した空気入りタイヤ。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、乳化重合法により重合されたスチレンブタジエンゴムと天然ゴムとを含むゴム組成物のシリカ分散性を改善し、タイヤにしたときに耐セツト性、燃費性能およびグリップ性能に優れるタイヤトレッド用ゴム組成物、並びに上記ゴム組成物を使用した空気入りタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の空気入りタイヤの実施態様の一例を表すタイヤの模式的な部分断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物、および、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を用いて製造した空気入りタイヤについて説明する。

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。

[0011] [タイヤトレッド用ゴム組成物]

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物（以下、本発明の組成物ともいう）は、ジエン系ゴムと、シリカと、シランカップリング剤とを含有する。

ここで、上記ジエン系ゴムは、天然ゴムと、乳化重合スチレンブタジエンゴムをカルボキシ基含有ニトロ化合物によって変性することにより得られ、その変性率が0.02～4.0mol%の変性ポリマー（以下、「カルボキシニロン変性ポリマー」ともいう）と、を含み、上記ジエン系ゴム中の上記カルボキシニロン変性ポリマーの含有量は10～90質量%であり、上記ジエン系ゴム中の上記天然ゴムの含有量は10～90質量%である。

本発明の組成物は、上述した通り、ジエン系ゴムとして、天然ゴムと、カルボキシニロン変性ポリマーとを所定量配合することで、ゴム組成物へのシリカの配合量を飛躍的に増加させ、かつ、優れた分散性をも両立させることができるものと推測される。

さらに、上記シリカの含有量を、上記ジエン系ゴム100質量部に対して60～140質量部とすることにより、タイヤにしたときに耐セツト性、燃

費性能およびグリップ性能に優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。

[0012] 本発明の組成物は、乳化重合スチレンブタジエンゴムをカルボキシ基含有ニトロン化合物によって変性することにより得られ、その変性率が0.02～4.0mol%の変性ポリマー（カルボキシニトロン変性ポリマー）を含有する。従来技術では一般にポリマーとシリカの界面の相互作用はシランカップリング剤を介して形成するが、上記変性ポリマーはカルボキシ基を介して直接シリカと相互作用を形成する。つまり、本発明の組成物は、カップリング剤による相互作用およびカルボキシ基による相互作用をいずれも発現させることにより、シリカの配合量を増加させつつ、その分散性を高めることができるものと考えられる。

本発明の組成物は、上述の構成とすることで、後述する実施例1と2が示す通り、ジエン系ゴム100質量部に対して60～140質量部とシリカを多量に配合してもペイン効果が低下する。また、シリカが上記数値範囲にあれば、タイヤにしたときに耐セット性、燃費性能およびグリップ性能に優れるものとなる。

[0013] 以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

[0014] [ジエン系ゴム]

本発明の組成物に含有されるジエン系ゴムは、天然ゴムと、カルボキシニトロン変性ポリマーとを含む。ここで、ジエン系ゴム中の天然ゴムの含有量は10～90質量%であり、ジエン系ゴム中のカルボキシニトロン変性ポリマーの含有量は10～90質量%である。

また、上記ジエン系ゴムは天然ゴムおよびカルボキシニトロン変性ポリマー以外のゴム成分を含んでいてもよい。そのようなゴム成分としては特に制限されないが、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ゴム（例えば、溶液重合スチレンブタジエンゴム（SBR））、アクリロニトリルー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）

、クロロプレンゴム（ＣＲ）などが挙げられる。なかでも、溶液重合ＳＢＲが好ましい。溶液重合ＳＢＲは一般にビニル基が多くカップリング剤との反応効率が高く、乳化重合ＳＢＲとも相溶するため、物性向上に相乗的な効果が得られやすい。この効果をより高める観点から、本発明の組成物が溶液重合ＳＢＲを含む場合には、その含有量は５～８０質量％であることが好ましく、１０～４０質量％であることがより好ましい。

[0015] ＜天然ゴム＞

上述のとおり、本発明の組成物に含有されるジエン系ゴムには、天然ゴムが含まれる。

ジエン系ゴム中の天然ゴムの含有量は１０～９０質量％である。なかでも、１０～５０質量％であることが好ましく、１０～３０質量％であることがより好ましい。ジエン系ゴム中の天然ゴムの含有量が１０～９０質量％であれば、本発明による効果を十分に得ることが出来る。

[0016] ＜カルボキシニトロ変性ポリマー＞

本発明におけるカルボキシニトロ変性ポリマーは、カルボキシ基を含有するニトロ化合物によって乳化重合スチレンブタジエンゴムを変性することで得られる。

上記ジエン系ゴム中のカルボキシニトロ変性ポリマーの含有量は、１０～９０質量％であり、２０～７０質量％であることが好ましく、３０～６０質量％であることがより好ましい。カルボキシニトロ変性ポリマーの含有量が上記範囲内にあることで、シリカを比較的多量に配合してもシリカの分散性が改善され、タイヤにしたときに耐セット性、燃費性能およびグリップ性能に優れる。

[0017] （乳化重合スチレンブタジエンゴム）

上記のカルボキシニトロ変性ポリマーは、上述のように、乳化重合スチレンブタジエンゴムを変性することで得られる。

このような乳化重合スチレンブタジエンゴムは、スチレン単量体およびブタジエン単量体を用いて製造することができる。

スチレンブタジエンゴムの製造に使用されるスチレン単量体としては、特に制限されないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、およびジメチルアミノエチルスチレンなどを挙げることができる。これらの中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、および4-メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。これらのスチレン単量体は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記乳化重合スチレンブタジエンゴムの製造に使用されるブタジエン単量体としては、特に制限されないが、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン（2-メチル-1, 3-ブタジエン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエン、またはイソプレンを用いることが好ましく、1, 3-ブタジエンを用いることがより好ましい。これらのブタジエン単量体は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0018] 上記乳化重合スチレンブタジエンゴムの製造方法（重合方法）としては、特に制限されないが、例えば、スチレンモノマーとブタジエンモノマーとを、不均化ロジン酸ナトリウムなどの界面活性剤を乳化剤として水中に分散させ、ラジカル開始剤、触媒、連鎖移動剤等を加え、低温での重合温度（例えば5℃）において、一般的なコールド重合法により得ることができる。

[0019] 上記乳化重合スチレンブタジエンゴムのスチレン単位の含有量は、20～60質量%以上であり、20～40質量%であることが好ましい。スチレン単位の含有量が上記範囲にあることで、グリップ性がより向上する。

なお、本発明において、乳化重合スチレンブタジエンゴムのスチレン単位の含有量（スチレン量）とは、乳化重合スチレンブタジエンゴム中のスチレン単量体単位の割合（質量%）を表す。

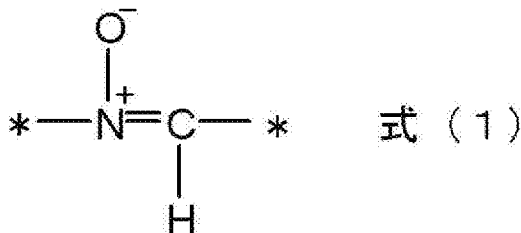
[0020] 上記乳化重合スチレンブタジエンゴムの重量平均分子量（Mw）は、取扱い性などの観点から、100,000～2,000,000であることが好ましい。なお、本明細書において、重量平均分子量（Mw）は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算により測定したものとする。

[0021] （カルボキシ基を含有するニトロソ化合物）

本発明におけるカルボキシニトロソ変性ポリマーは、上述のとおり、カルボキシ基を含有するニトロソ化合物（以下、単に「カルボキシニトロソ」ともいう。）を用いて変性されたものである。

カルボキシニトロソは少なくとも1個のカルボキシ基（-COOH）を有するニトロソであれば特に限定されない。ここで、ニトロソとは、下記式（1）で表されるニトロソ基を有する化合物を指す。

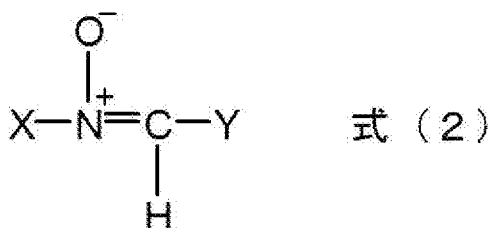
[0022] [化1]



[0023] 上記式（1）中、*は結合位置を表す。

[0024] 上記カルボキシニトロソは、下記一般式（2）で表される化合物であることが好ましい。

[0025] [化2]



[0026] 上記一般式（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。ただし、XおよびYの少なくとも一方は、置換基としてカルボキシ基を

有する。

[0027] 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、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。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、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。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、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。

[0028] 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。

[0029] 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。

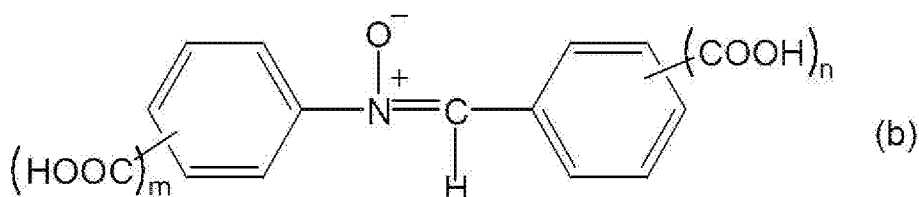
[0030] XおよびYで表される基は、上述したように少なくとも一方が置換基としてカルボキシ基を有していれば、カルボキシ基以外の置換基（以下、「他の置換基」ともいう。）を有していてもよい。

XまたはYで表される基が有してもよい他の置換基としては、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、キシリル基などの置換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。

[0031] 上記一般式（2）で表される化合物は、下記一般式（b）で表される化合物であることが好ましい。

[0032] [化3]



[0033] 一般式（b）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。

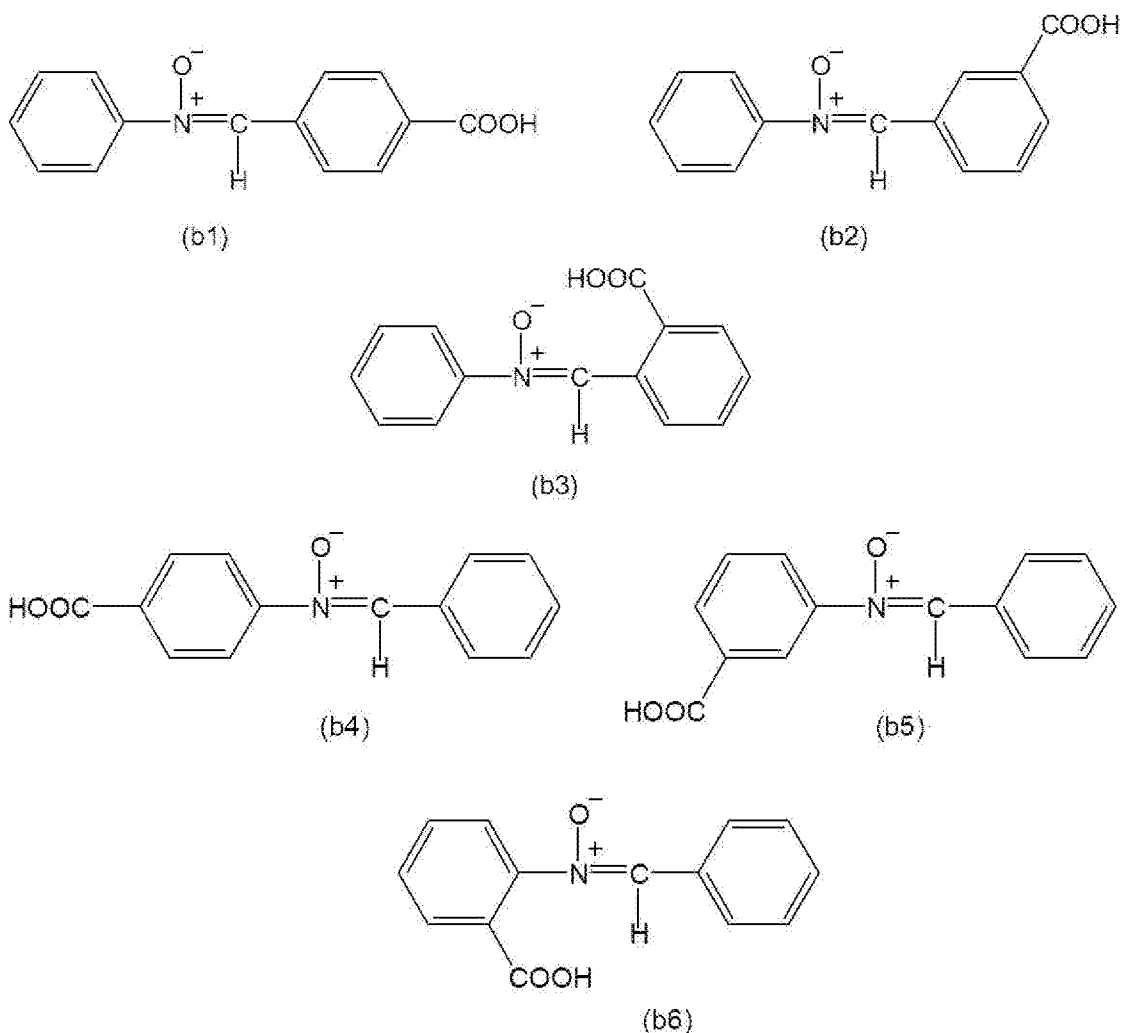
mが示す整数としては、カルボキシニトロンを合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、0～2の整数が好ましく、0～1の整数がより好ましい。

nが示す整数としては、カルボキシニトロン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。

[0034] このような一般式 (b) で表されるカルボキシニトロンとしては特に制限されないが、下記式 (b1) で表されるN-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル)ニトロン、下記式 (b2) で表されるN-フェニル- α -(3-カルボキシフェニル)ニトロン、下記式 (b3) で表されるN-フェニル- α -(2-カルボキシフェニル)ニトロン、下記式 (b4) で表されるN-(4-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロン、下記式 (b5) で表されるN-(3-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロン、および、下記式 (b6) で表されるN-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロンからなる群より選択される化合物であることが好ましい。

[0035] [化4]



[0036] カルボキシニトロン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（ -NHOH ）を有する化合物と、アルデヒド基（ -CHO ）およびカルボキシ基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、カルボキシ基とニترون基とを有する化合物（カルボキシニترون）を与える。

[0037] （カルボキシニترون変性ポリマーの製造方法）

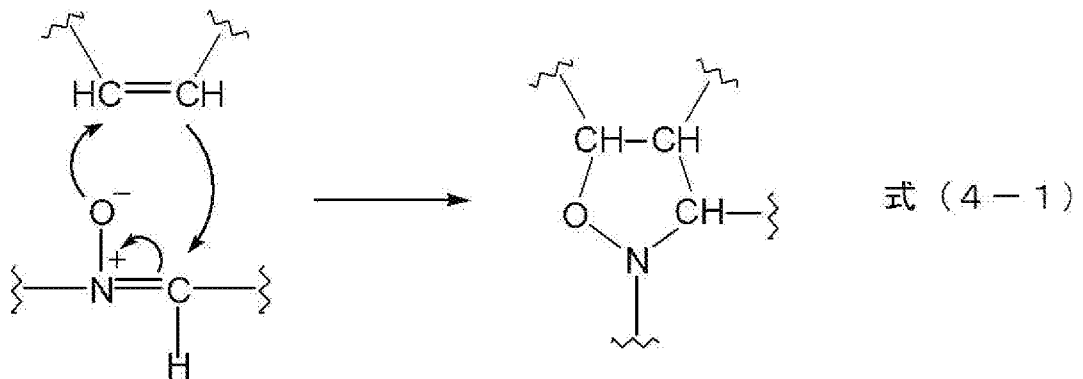
本発明におけるカルボキシニترون変性ポリマーは、上述の通り、乳化重合スチレンブタジエンゴムを、カルボキシ基を含有するニترون化合物で変性することにより得られる。

[0038] カルボキシニترون変性ポリマーの製造時の反応機構は、乳化重合スチレンブタジエンゴムの二重結合に対して、カルボキシニترونを反応させるものである。カルボキシニترون変性ポリマーを製造する方法は特に制限されないが、例えば、上記乳化重合スチレンブタジエンゴムと上記カルボキシニترونとを、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ で 1～30 分間混合する方法が挙げられる。

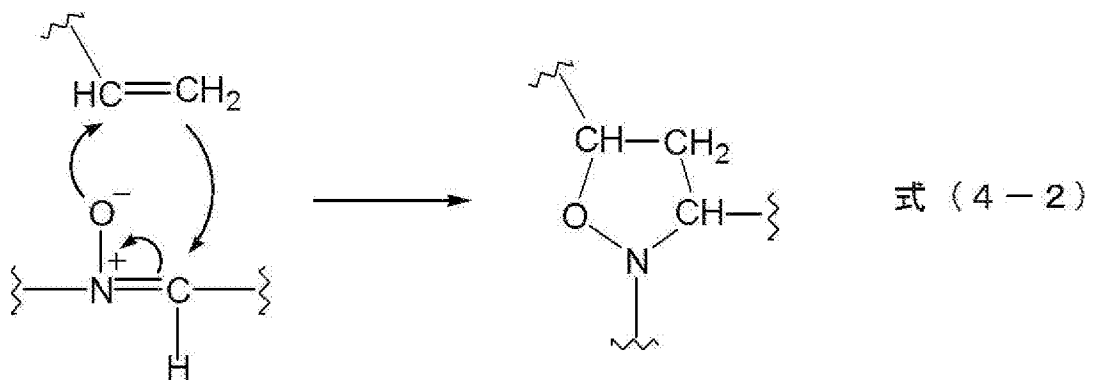
このとき、下記式（4-1）または下記式（4-2）に示すように、上記乳化重合スチレンブタジエンゴムが有するブタジエンに由来する二重結合と上記カルボキシニترونが有するニترون基との間で、環化付加反応が起こり、五員環を与える。なお、下記式（4-1）は 1,4-結合とニترون基との反応を表し、下記式（4-2）は 1,2-ビニル結合とニترون基との反応を表す。また、式（4-1）および（4-2）はブタジエンが 1,3-ブタジエンの場合の反応を表すものであるが、ブタジエンが 1,3-ブタジエン以外の場合も同様の反応により五員環を与える。

[0039]

[化5]



[0040] [化6]



[0041] 上記乳化重合スチレンブタジエンゴムを変性して、上記カルボキシニトロン変性ポリマーを合成するために使用する上記カルボキシニトロンの量（以下、「CPN量換算値」ともいう。）は、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、0.3～3質量部であることが好ましい。CPN量換算値が上記範囲内にあることで、変性を効率的に行う事ができる。

なお、例えば、100質量部のジエン系ゴム中に35質量部のカルボキシニトロン変性ポリマーが含まれ、カルボキシニトロン変性ポリマーが100質量部の乳化重合SBRと1質量部のカルボキシニトロンとを反応させることで得られたものである場合、35質量部のカルボキシニトロン変性ポリマーのうち、カルボキシニトロン変性ポリマーの合成に使用されたカルボキシニトロンは、0.35質量部（ $= 35 \times (1 / 101)$ ）であるので、CPN量換算値は0.35質量部である。

[0042] カルボキシニトロン変性ポリマーの合成において、カルボキシニトロンの

仕込み量（添加量）は特に制限されないが、乳化重合スチレンブタジエンゴム100質量部に対して、0.1～20質量部であることが好ましく、1～5質量部であることがより好ましい。

[0043] （変性率）

カルボキシニトロン変性ポリマーの変性率は、0.02～4.0mol%であり、0.10～2.0mol%であることがより好ましい。また、上記変性率の下限値は、0.20mol%以上であることが好ましい。

ここで、変性率とは、上記乳化重合スチレンブタジエンゴムが有するブタジエン（ブタジエン単位）に由来する全ての二重結合のうち、カルボキシニトロンによって変性された割合（mol%）を表し、例えばブタジエンが1,3-ブタジエンであれば、カルボキシニトロンによる変性によって上記式（4-1）または上記式（4-2）の構造が形成された割合（mol%）を表す。変性率は、例えば、変性前後の乳化重合SBRのNMR測定を行うことで求めることができる。

なお、本明細書において、変性率が100mol%のカルボキシニトロン変性ポリマーもジエン系ゴムに該当するものとする。

[0044] （シリカ）

本発明の組成物はシリカを含有する。

上記シリカは特に限定されず、タイヤ等の用途でゴム組成物に配合されている従来公知の任意のシリカを用いることができる。

シリカ的具体例としては、湿式シリカ、乾式シリカ、ヒュームドシリカ、珪藻土などが挙げられる。シリカは、1種のシリカを単独で用いても、2種以上のシリカを併用してもよい。

また、上記シリカは、シリカの凝集を抑制する観点から、CTAB吸着比表面積が50～300m²/gであるのが好ましく、80～250m²/gであるのがより好ましい。

ここで、CTAB吸着比表面積は、シリカ表面への臭化n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムの吸着量をJIS K6217-3:2001「第3

部：比表面積の求め方「C T A B 吸着法」にしたがって測定した値である。

[0045] 本発明の組成物におけるシリカの含有量は、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して、60～140 質量部であり、70～130 質量部であることが好ましく、80～120 質量部であるのがより好ましい。シリカを上記範囲で含有することにより、分散性を悪化させず、タイヤにしたときに耐セット性、燃費性能およびグリップ性能に優れる。

[0046] [シランカップリング剤]

本発明の組成物は、シランカップリング剤を含有する。

上記シランカップリング剤としては、具体的には、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（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリエ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）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、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、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス（3-ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0047] これらのうち、補強性改善効果の観点から、ビスー（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドおよび／またはビスー（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィドを使用することが好ましく、具体的には、例えば、S i 6 9 [ビスー（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド；エボニック・デグッサ社製]、S i 7 5 [ビスー（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド；エボニック・デグッサ社製]等が挙げられる。

[0048] シランカップリング剤の含有量は、上記シリカ１００質量部に対して２～１６質量部であるのが好ましく、４～１２質量部であるのがより好ましい。シランカップリング剤を上記範囲で含有することにより、より十分な耐セット性を確保できる。

[0049] [任意成分]

本発明の組成物は、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。

上記添加剤としては、例えば、シリカ以外の充填剤（例えば、カーボンブラック）、酸化亜鉛（亜鉛華）、ステアリン酸、熱可塑性樹脂、接着用樹脂、素練り促進剤、老化防止剤、ワックス、加工助剤、アロマオイル、液状ポリマー、テルペン系樹脂、熱硬化性樹脂、加硫剤（例えば、硫黄）、加硫促進剤などのゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤が挙げられる。

[0050] <カーボンブラック>

本発明の組成物はカーボンブラックを含有するのが好ましい。

上記カーボンブラックは、特に限定されず、例えば、S A F－H S、S A F、I S A F－H S、I S A F、I S A F－L S、I I S A F－H S、H A F－H S、H A F、H A F－L S、F E F等の各種グレードのものを使用することができ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

また、上記カーボンブラックは、ゴム組成物の混合時の加工性等の観点から、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が１０～３００ m^2/g であるのが好ましく

、 $20 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのがより好ましい。

ここで、 N_2SA は、カーボンブラック表面への窒素吸着量をJIS K 6217-2:2001「第2部：比表面積の求め方—窒素吸着法—単点法」にしたがって測定した値である。

[0051] 上記カーボンブラックの含有量は特に制限されないが、上記カルボキシニトロン変性ポリマーと上記ジエン系ゴムとの合計100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、3～60質量部であることがより好ましい。

[0052] <テルペン系樹脂>

本発明の組成物は、テルペン系樹脂を含有してもよい。

本発明の組成物は、テルペン類と芳香族化合物とを重合することにより得られる芳香族変性テルペン樹脂を含有することが好ましい。

テルペン類としては、具体的には、例えば、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、リモネン、カンフェンなどが挙げられる。

芳香族化合物としては、具体的には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、フェノール、インデンなどが挙げられる。

これらのうち、芳香族変性テルペン樹脂としては、芳香族化合物としてスチレン化合物を用いるスチレン変性テルペン樹脂が好ましい。

芳香族変性テルペン樹脂を含有する場合の含有量は、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、10～30質量部であることが好ましく、10～20質量部であることがより好ましい。

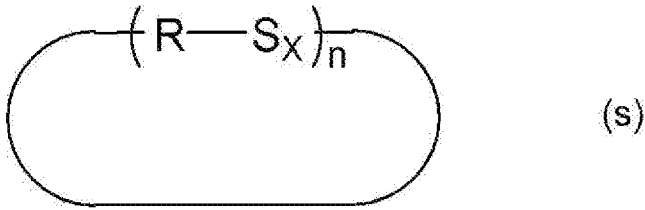
[0053] 本発明においては、芳香族変性テルペン樹脂は、軟化点が $60 \sim 180^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ であるのがより好ましい。なお芳香族変性テルペン樹脂の軟化点はJIS K 6220-1（環球法）に基づき測定するものとする。

[0054] <環状ポリスルフィド>

本発明の組成物は、加硫剤として、環状ポリスルフィドを含有してもよい。環状ポリスルフィドとしては、下記一般式（s）で表される環状ポリスル

フィドを用いることが好ましい。

[0055] [化7]



[0056] 上記式 (s) 中、R は、置換もしくは非置換の炭素数 4～8 のアルキレン基、置換もしくは非置換の炭素数 4～8 のオキシアルキレン基（「 $-R_1-O-$ 」、 R_1 は炭素数 4～8 のアルキレン基を表す。）または、 $-R_2-O-R_3-$ （ R_2 および R_3 は、それぞれ独立に、炭素数 1～7 のアルキレン基を表す。）を表す。また、 x は平均 3～5 の数を表す。また、 n は 1～5 の整数を表す。

[0057] 上記式 (s) において、R の炭素数は、4～8 であることが好ましく、4～7 であることがより好ましい。

また、上記式 (s) の R における置換基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、メチル基、エポキシ基、イソシアネート基、ビニル基、シリル基などが挙げられる。

なお、上記式 (s) において、S は、硫黄を表す。

x は、平均 3～5 の数であり、平均 3.5～4.5 の数であることが好ましい。

n は、1～5 の整数であり、1～4 の整数であることが好ましい。

[0058] 一般式 (s) で表される環状ポリスルフィドは、通常の方法で製造することができ、例えば、特開 2007-92086 号公報に記載の製造方法が挙げられる。

[0059] [タイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法]

本発明の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。本発明

の組成物が硫黄または加硫促進剤を含有する場合は、硫黄および加硫促進剤以外の成分を先に高温（好ましくは60～120℃）で混合し、冷却してから、硫黄または加硫促進剤を混合するのが好ましい。

また、本発明の組成物は、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。

[0060] [用途]

本発明の組成物はタイヤトレッドに用いられ、重荷重タイヤのタイヤトレッドに用いられることが好適である。

[0061] [空気入りタイヤ]

本発明の空気入りタイヤは、上述した本発明の組成物を用いて製造した空気入りタイヤである。なかでも、タイヤトレッドに用いて製造した空気入りタイヤであることが好ましい。

図1に、本発明の空気入り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を示すが、本発明の空気入りタイヤは図1に示す態様に限定されるものではない。

[0062] 図1において、空気入りタイヤは左右一対のビード部1およびサイドウォール部2と、両サイドウォール部2に連なるタイヤトレッド部3からなり、左右一対のビード部1間にスチールコードが埋設されたカーカス層4が装架され、カーカス層4の端部がビードコア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。タイヤトレッド部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。ベルト層7の両端部には、ベルトクッション8が配置されている。空気入りタイヤの内面には、タイヤ内部に充填された空気がタイヤ外部に漏れるのを防止するために、インナーライナー9が設けられ、インナーライナー9を接着するためのタイゴム10が、カーカス層4とインナーライナー9との間に積層されている。

[0063] 本発明の空気入りタイヤは、例えば従来公知の方法に従って製造することができる。また、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

[0064] 以下、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るものではない。

[0065] <カルボキシニトロ変性ポリマー（変性E-SBR）の調製>

120℃のバンバリーミキサーに乳化重合スチレンブタジエンゴム（日本ゼオン社 Nipol 1502）を投入して2分間素練りを行った後、CPN（N-フェニル- α -4-カルボキシフェニルニトロ）をゴム100質量部に対して1質量部投入し160℃5分の変性温度・時間で混合し、変性E-SBRを作製した。

得られた変性E-SBRについてNMR測定を行い、変性率を求めたところ、カルボキシニトロ変性ポリマーの変性率は0.20mol%であった。変性率は、具体的には以下のとおり求めた。すなわち、変性前後のポリマーについて、CDCl₃を溶媒とした¹H-NMR測定（CDCl₃、400MHz、TMS）により、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）のピーク面積を測定し、変性率を求めた。なお、カルボキシニトロ変性ポリマーの¹H-NMR測定は、カルボキシニトロ変性ポリマーをトルエンに溶解して、メタノールに沈殿させる精製を2回繰り返した後に、減圧下で乾燥したサンプルを用いて測定した。

[0066] <カルボキシニトロ変性ポリマー（変性S-SBR）の調製>

また、上記変性E-SBRと同様の調製方法により、溶液重合スチレンブタジエンゴム（旭化成社製 E581）をCPN（N-フェニル- α -4-カルボキシフェニルニトロ）で変性し、変性S-SBRを作製した。得られた変性S-SBRについてNMR測定を行い、変性率を求めたところ、カルボキシニトロ変性ポリマーの変性率は0.24mol%であった。

[0067] <タイヤトレッド用ゴム組成物の調製>

下記表1に示される成分を、下記表1に示される割合（質量部）で配合し

た。

具体的には、まず、下記表 1 に示される成分のうち硫黄および加硫促進剤を除く成分を、80℃のバンバリーミキサーで4分間混合した。次に、ロールを用いて、硫黄および加硫促進剤を混合し、各タイヤトレッド用ゴム組成物（以下、「タイヤトレッド用ゴム組成物」を単に「ゴム組成物」とも言う）を得た。

また、同様の方法により、下記表 2 に示される成分を、下記表 2 に示される割合（質量部）で配合した。

[0068] <燃費性（発熱性）の評価>

得られた各ゴム組成物（未加硫）を、金型（15cm×15cm×0.2cm）中、160℃20分間プレス加硫して、加硫ゴムシートを作製した。

次いで、得られた各加硫ゴムシートについて、粘弾性スペクトロメーター（東洋精機製作所社製）により、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hz、温度60℃の条件で、損失正接（ $\tan \delta$ （60℃））を測定し、燃費性（発熱性）を評価した。結果を表 1 および表 2 に示す。結果は、得られた数値の逆数を指数化したもので、値が大きいほど、タイヤにしたときに低発熱性に優れる。実施例 1、2 および比較例 2 については比較例 1 の損失正接を100とする指数で表し（表 1 参照）、比較例 4 については比較例 3 の損失正接を100とする指数で表した（表 2 参照）。

[0069] <グリップ性の評価>

得られた各ゴム組成物（未加硫）を、金型（15cm×15cm×0.2cm）中、160℃20分間プレス加硫して、加硫ゴムシートを作製した。

得られた各加硫ゴムシートについて、粘弾性スペクトロメーター（東洋精機製作所社製）により、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hz、温度60℃における貯蔵弾性率（ E' ）を測定し、グリップ性を評価した。結果を表 1 および表 2 に示す。結果は、実施例 1、2 および比較例 2 については比較例 1 の貯蔵弾性率（ E' ）を100とする指数で表し（表 1 参照）、比較例 4 については比較例 3 の貯蔵弾性率（ E' ）を100とする指数で表し

た（表1参照）。この値が大きいほど、タイヤにしたときのグリップ性に優れるものとして評価できる。

[0070] <耐セット性評価>

得られた各ゴム組成物（未加硫）を、金型（15cm×15cm×0.2cm）中、160℃20分間プレス加硫して、加硫ゴムシートを作製した。

得られた加硫ゴムシートについて、JIS K6262に準拠して、70℃×22時間、初期歪25%の条件でコンプレッションセット性を測定した。結果を表1および表2に示す。結果は、得られた数値の逆数を指数化し、耐セット性の指数が大きいほど、耐コンプレッションセット性が優れ、タイヤの操縦安定性および耐久性が良好であることを意味する。実施例1、2および比較例2については比較例1の耐セット性を100とする指数で表し（表1参照）、比較例4については比較例3の耐セット性を100とする指数で表した（表2参照）。

[0071] <ペイン効果>

得られたタイヤトレッド用ゴム組成物（未加硫）を160℃20分間加硫して、タイヤトレッド用ゴム組成物（加硫）を調製した。調製したタイヤトレッド用ゴム組成物（加硫）について、歪せん断応力測定機（RPA2000、 α -テクノロジー社製）により、歪0.28%の歪せん断弾性率 G' と歪30.0%の歪せん断弾性率 G' とを測定し、その差 $G' 0.28$ (MPa) - $G' 30.0$ (MPa)をペイン効果として算出した。結果を表1および表2に示す。結果は、得られた数値の逆数を指数化したもので、値が大きいほど指数が大きいほどペイン効果が小さく、シリカの分散性に優れる。実施例1、2および比較例2については比較例1のペイン効果を100とする指数で表し（表1参照）、比較例4については比較例3のペイン効果を100とする指数で表した（表2参照）。

[0072] 表1および表2中、CPN量換算値は、ジエン系ゴム100質量部に対する、カルボキシニトロ変性ポリマーの合成に使用されたニトロ化合物の質量部を表す。

[0073] [表1]

表1	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2
天然ゴム	20.0	20.0	20.0	20.0
S-SBR (St 36%, Vi 64%, Tg -13°C, 37.5phr油展)	27.50	27.50	27.50	27.50
E-SBR (St 25%, Vi 16%, Tg -55°C、非油展)	60.00	30.00	—	30.00
変性E-SBR	—	30.00	60.00	30.00
CB	10.00	10.00	10.00	10.00
シリカ	90.00	90.00	90.00	90.00
シランカップリング剤	5.00	5.00	5.00	0.00
ステアリン酸	2.00	2.00	2.00	2.00
テルペン樹脂	10.00	10.00	10.00	10.00
オイル	15.00	15.00	15.00	15.00
亜鉛華	3.00	3.00	3.00	3.00
硫黄	1.50	1.50	1.50	1.50
環状ポリスルフィド	0.50	0.50	0.50	0.50
CZ	1.50	1.50	1.50	1.50
CPN量換算値	0.00	0.3	0.6	0.3
変性ポリマー	—	E-SBR	E-SBR	E-SBR
変性温度	—	160°C	160°C	160°C
変性ポリマーの二重結合変性率	—	0.20	0.20	0.20
燃費性能	100	105	111	103
グリップ性能	100	109	108	89
耐セツ性	100	118	137	60
ペイン効果	100	106	110	91

[0074] [表2]

表2	比較例3	比較例4
天然ゴム	20.0	20.0
E-SBR (St 25%, Vi 16%, Tg -55°C、非油展)	27.50	27.50
S-SBR (St 36%, Vi 64%, Tg -13°C, 37.5phr油展)	60.00	—
変性S-SBR	—	60.00
CB	10.00	10.00
シリカ	90.00	90.00
シランカップリング剤	5.00	5.00
ステアリン酸	2.00	2.00
テルペン樹脂	10.00	10.00
オイル	15.00	15.00
亜鉛華	3.00	3.00
硫黄	1.50	1.50
環状ポリスルフィド	0.50	0.50
CZ	1.50	1.50
CPN量換算値	0.00	0.6
変性ポリマー	—	S-SBR
変性温度	—	160°C
変性ポリマーの二重結合変性率	—	0.24
燃費性能	100	108
グリップ性能	100	107
耐セツ性	100	102
ペイン効果	100	105

[0075] 上記表 1 および表 2 に示されているゴム組成物の各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・天然ゴム T S R 2 0
- ・S－S B R：溶液重合スチレンブタジエンゴム、E 5 8 1（旭化成社製）、ゴム成分 1 0 0 重量部に対しオイル分 3 7. 5 重量部を含む油展品（S－S B R 中の S－S B R の正味は 7 2. 7 質量%）
- ・E－S B R：乳化重合スチレンブタジエンゴム、N i p o l 1 5 0 2（日本ゼオン社製）
- ・変性 E－S B R：上述のとおり合成した、カルボキシ基で変性された乳化重合スチレンブタジエンゴム（C P N 変性；1 p h r）
- ・変性 S－S B R：上述のとおり合成した、カルボキシ基で変性された溶液重合スチレンブタジエンゴム（C P N 変性；1 p h r）
- ・カーボンプラック（C B）：東海カーボン社製「シースト 9 M」、窒素吸着比表面積：1 4 2 m²/g
- ・シリカ：Z e o s i l 1 1 6 5 M P（C T A B 吸着比表面積：1 5 2 m²/g、ローディア社製）
- ・シランカップリング剤：S i 6 9（ビス（3－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、エボニックデグサ社製）
- ・ステアリン酸：ステアリン酸 Y R（日油社製）
- ・テルペン樹脂：Y S レジン T O 1 2 5（ヤスハラケミカル社製）
- ・オイル：エキストラクト 4 号 S（昭和シェル石油社製）
- ・亜鉛華：亜鉛華 3 号（正同化学社製）
- ・硫黄：油処理硫黄（軽井沢精錬所社製）
- ・環状ポリスルフィド：上述の式（S）において、R＝－（C H₂）₂O（C H₂）₂－、x（平均）＝4、n＝2～3 の環状ポリスルフィド。
- ・加硫促進剤（C Z）：ノクセラー C Z－G（大内振興化学工業社製）

[0076] 表 1 から明らかなように、実施例 1 および 2 は、シリカを 9 0 質量部と多量に配合しているにもかかわらず、カルボキシニロン変性ポリマーを含有

しない比較例 1 と比較してペイン効果が低く、タイヤにしたときに燃費性能、グリップ性能および耐セット性のいずれにも優れていた。

また、実施例 1 と比較例 2 とを比較すると、比較例 2 は、シランカップリング剤を含まないため、ペイン効果が高く、タイヤにしたときに燃費性能、グリップ性能および耐セット性のいずれにも劣ることが確認された。

一方、表 2 に示すように、溶液重合法により重合された溶液重合スチレンブタジエンゴムを変性させて用いた比較例 4 と、乳化重合法により重合された乳化重合スチレンブタジエンゴムを変性させて用いた実施例 2 とを比較すると、乳化重合スチレンブタジエンゴムを変性させて用いた実施例 2 の方が、各々の基準例（比較例 1 および比較例 3）からのペイン効果の改善度合いが大きく、さらにタイヤにしたときに燃費性能、グリップ性能および耐セット性のいずれにも顕著に優れていた。

符号の説明

- [0077]
- 1 ビード部
 - 2 サイドウォール部
 - 3 タイヤトレッド部
 - 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 ベルトクッション
 - 9 インナーライナー
 - 10 タイゴム

請求の範囲

- [請求項1] ジエン系ゴムと、シリカと、シランカップリング剤と、を含有し、
前記ジエン系ゴムが、天然ゴムと、乳化重合スチレンブタジエンゴムをカルボキシ基含有ニトロ化合物によって変性することにより得られ、その変性率が0.02～4.0mol%の変性ポリマーと、を含み、
前記ジエン系ゴム中の前記変性ポリマーの含有量が10～90質量%であり、前記ジエン系ゴム中の前記天然ゴムの含有量が10～90質量%であり、
前記シリカの含有量が、前記ジエン系ゴム100質量部に対して60～140質量部である、タイヤトレッド用ゴム組成物。
ここで、変性率は、前記乳化重合スチレンブタジエンゴムが有するブタジエン（ブタジエン単位）に由来する全ての二重結合のうち、前記カルボキシ基含有ニトロ化合物によって変性された割合（mol%）を表す。
- [請求項2] 前記カルボキシ基含有ニトロ化合物が、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 -フェニルニトロおよびN-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロからなる群より選択される化合物である、請求項1に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。
- [請求項3] さらに、溶液重合スチレンブタジエンゴムを含有し、前記ジエン系ゴム中の前記溶液重合スチレンブタジエンゴムの含有量が5～80質量%である、請求項1または2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。
- [請求項4] 前記乳化重合スチレンブタジエンゴムを変性する際に使用する前記

カルボキシ基含有ニトロ化合物の量が、前記ジエン系ゴム 100 質量部に対して、0.1～10 質量部である、請求項 1～3 のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[請求項5] 請求項 1～4 のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物を用いて製造した空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/06(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, B60C1/00, C08C19/22, C08K3/36, C08K5/54

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.
P, A	JP 2015-098591 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 28 May 2015 (28.05.2015), claims; paragraphs [0007], [0012], [0027]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2014-101400 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims; paragraphs [0023], [0034]; examples & US 2015/0322190 A1 claims; paragraphs [0039], [0053]; examples & WO 2014/077364 A1 & EP 2921506 A1 & CN 104781284 A	1-5

☒ 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
24 May 2016 (24.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

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/JP2016/061437

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 2008-163283 A (Bridgestone Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims; paragraph [0011]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2007-039499 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/06(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, B60C1/00, C08C19/22, C08K3/36, C08K5/54

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
P, A	JP 2015-098591 A (横浜ゴム株式会社) 2015.05.28, 特許請求の範囲、[0007]、[0012]、[0027]、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2014-101400 A (横浜ゴム株式会社) 2014.06.05, 特許請求の範囲、[0023]、[0034]、実施例 & US 2015/0322190 A1, 特許請求の範囲、[0039]、[0053]、実施例 & WO 2014/077364 A1 & EP 2921506 A1 & CN 104781284 A	1-5

☑ 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

24.05.2016

国際調査報告の発送日

07.06.2016

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

4 J

6191

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	JP 2008-163283 A (株式会社ブリヂストン) 2008.07.17, 特許請求の範囲、[0011]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2007-039499 A (横浜ゴム株式会社) 2007.02.15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 5