

(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9月22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/148277 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01) C08C 19/22 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058697
- (22) 国際出願日: 2016年3月18日(18.03.2016)
- (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 2015-056656 2015年3月19日(19.03.2015) 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番11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, 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))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREADS, AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: タイヤトレッド用ゴム組成物および空気入りタイヤ

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a rubber composition for tire treads which, when used to make a tire, exhibits an excellent 300% modulus and excellent rubber hardness at high temperatures, and excellent dry grip characteristics; and a pneumatic tire using said rubber composition. This rubber composition for tire treads includes carbon black, and a diene rubber including a carboxyl-modified polymer. The carbon black content is 80-150 parts by mass per 100 parts by mass of the diene rubber. The carboxyl-modified polymer is obtained by using a nitron compound (B) having carboxyl groups to modify a styrene-butadiene rubber (A). The content of the carboxyl-modified polymer in the diene rubber is 10-100 mass%. The content of styrene units in the styrene-butadiene rubber (A) is at least 36 mass%. The modification ratio of the carboxyl-modified polymer is 0.02-4.0 mol%.

(57) 要約: 本発明の課題は、タイヤにしたときに、高温時のゴム硬度および300%モジュラス、ならびにドライグリップ性に優れるタイヤトレッド用ゴム組成物、およびこれを使用した空気入りタイヤを提供することである。本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、カーボンブラックと、カルボキシ変性ポリマーを含むジエン系ゴムと、を含有する。上記カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、80~150質量部である。上記カルボキシ変性ポリマーは、スチレン-ブタジエンゴム(A)を、カルボキシ基を有するニトロン化合物(B)によって変性することで得られ、上記ジエン系ゴム中の上記カルボキシ変性ポリマーの含有量が10~100質量%である。上記スチレン-ブタジエンゴム(A)中のスチレン単位の含有量は、36質量%以上である。上記カルボキシ変性ポリマーの変性率は、0.02~4.0mol%である。

WO 2016/148277 A1

明 細 書

発明の名称： タイヤトレッド用ゴム組成物および空気入りタイヤ
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空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 空気入りタイヤは、例えば、タイヤトレッド部、ビード部、サイドウォール部など種々の部材から構成されており、空気入りタイヤを構成する各部材は、カーボンブラックやゴム成分等を含有するゴム組成物を用いて形成される。

このようなゴム組成物として、特許文献1には、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、カーボンブラック、N, N' -ジフェニル-p-フェニレンジニトロソ（ニトロソ化合物）などを含有するゴム組成物が示されている（実施例2参照）。

[0003] ところで、上記の空気入りタイヤは、一般車両に用いられるだけでなく、競技車両に用いられる場合がある。

このような競技車両に用いられるタイヤ（以下、単に「競技用タイヤ」または「レース用タイヤ」ともいう。）の形成に用いられるタイヤトレッド用ゴム組成物として、特許文献2には、特定の性質をもつ2種類の溶液重合スチレンブタジエンゴム100重量部と、特定の性質を持つカーボンブラック80～150重量部と、を配合したものが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-70439号公報

特許文献2：特許第5088456号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のようなレース用タイヤは、一般車両の走行に使用する空気入りタイ

ヤと比較して、より厳密に路面状態に適した性能を有することが求められる。例えば、競技時に路面が乾燥している場合には（ドライな路面である場合）、ドライな路面に適したグリップ性能を有する（ドライグリップ性に優れる）レース用タイヤが使用される。

[0006] また、レース用タイヤをサーキット走行向けに適用する場合には、ドライグリップ性能を短時間で発揮できるように、競技車両の走行開始後、タイヤトレッド部を構成するゴムが迅速に高温状態（例えば80～120℃程度）に達することができることを要求される。

そのため、特許文献2で示されているように、レース用タイヤのタイヤトレッドの形成に使用されるゴム組成物には、一般車両用のタイヤトレッド部に使用されるゴム組成物よりも、カーボンブラックの配合量を多くする場合がある。

このようななか、本発明者らが、特許文献2に記載のゴム組成物について検討したところ、ドライグリップ性や高温時のゴム硬度は十分であったが、高温時の300%モジュラスが不十分となる場合があることが明らかになった。

[0007] 本発明者らは、特許文献2に記載されているカーボンブラックの含有量が高いタイヤトレッド用ゴム組成物について、さらにその性能を向上させるべく、特許文献1に記載されているようなニトロ化合物（N，N'－ジフェニル－p－フェニレンジニロン）で変性したスチレン－ブタジエンゴムを用いることを検討した。

しかしながら、得られるゴム組成物は、タイヤにしたときに、ドライグリップ性が不十分となる場合があった。また、高温時のゴム硬度や300%モジュラスが低いものとなる場合があった。

[0008] そこで、本発明は、タイヤにしたときに、ドライグリップ性に優れ、かつ、高温時のゴム硬度および300%モジュラスが高いタイヤトレッド用ゴム組成物、およびこれを使用した空気入りタイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、カルボキシ基を有するニトロン化合物でスチレンーブタジエンゴムを変性したカルボキシ変性ポリマーを用いることにより、ドライグリップ性に優れ、かつ、高温時のゴム硬度および300%モジュラスが優れたものとなることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者は、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。

[0010] [1]

カーボンブラックと、カルボキシ変性ポリマーを含むジエン系ゴムと、を含有し、

前記カーボンブラックの含有量が、前記ジエン系ゴム100質量部に対して、80～150質量部であり、

前記カルボキシ変性ポリマーが、スチレンーブタジエンゴム(A)を、カルボキシ基を有するニトロン化合物(B)によって変性することで得られ、前記ジエン系ゴム中の前記カルボキシ変性ポリマーの含有量が10～100質量%であり、

前記スチレンーブタジエンゴム(A)中のスチレン単位の含有量が、36質量%以上であり、

前記スチレンーブタジエンゴム(A)の有するブタジエンに由来する全ての二重結合のうち、前記カルボキシ基を有するニトロン化合物(B)によって変性された割合(mol%)を変性率とした場合、前記カルボキシ変性ポリマーの変性率が0.02～4.0mol%である、タイヤトレッド用ゴム組成物。

[2]

前記カルボキシ基を有するニトロン化合物(B)が、N-フェニル- α -(4-カルボキシフェニル)ニトロン、N-フェニル- α -(3-カルボキシフェニル)ニトロン、N-フェニル- α -(2-カルボキシフェニル)ニ

トロン、N－（４－カルボキシフェニル）－ α －フェニルニトロン、N－（３－カルボキシフェニル）－ α －フェニルニトロンおよび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、上記〔１〕に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

〔３〕

前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積が、 $150 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 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〕

前記スチレンーブタジエンゴム（Ａ）を変性する際に使用する前記カルボキシ基を有するニトロン化合物（Ｂ）の量が、前記ジエン系ゴム１００質量部に対して、 $0.1 \sim 10$ 質量部である、上記〔１〕～〔３〕のいずれか１つ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１つに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物をタイヤトレッドに使用した空気入りタイヤ。

発明の効果

[0011] 以下に示すように、本発明によれば、タイヤにしたときに、ドライグリップ性に優れ、かつ、高温時のゴム硬度および３００％モジュラスが高いタイヤトレッド用ゴム組成物、およびこれを用いて得られる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

[0012] [図１]本発明の空気入りタイヤの実施形態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

[0013] 以下に、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物、および、空気入りタイヤについて説明する。

なお、本発明において「～」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。

[0014] [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、単に「ゴム組成物」ともいう。）は、カーボンブラックと、カルボキシ変性ポリマーを含むジエン系ゴムと、を含有する。

ここで、上記カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴム 100 質量部に対して、80～150 質量部である。

また、上記カルボキシ変性ポリマーは、スチレンーブタジエンゴム（A）を、カルボキシ基を有するニトロ化合物（B）によって変性することで得られ、上記ジエン系ゴム中の上記カルボキシ変性ポリマーの含有量が 10～100 質量％である。

また、上記スチレンーブタジエンゴム（A）中のスチレン単位の含有量が、36 質量％以上である。

さらに、上記スチレンーブタジエンゴム（A）の有するブタジエンに由来する全ての二重結合のうち、上記カルボキシ基を有するニトロ化合物（B）によって変性された割合（mol％）を変性率とした場合、上記カルボキシ変性ポリマーの変性率が 0.02～4.0 mol％である。

本発明のゴム組成物は、このような構成をとるために、高温時のゴム硬度および 300％モジュラスに優れ、かつドライグリップ性にも優れたタイヤトレッドを形成できる。

この理由の詳細は明らかになっていないが、以下の理由がその一因となっているものと推測される。

[0015] すなわち、本発明のゴム組成物は、スチレンーブタジエンゴム（A）を、カルボキシ基を有するニトロ化合物（B）によって変性することで得られるカルボキシ変性ポリマーを含有する。そのため、カルボキシ変性ポリマー中のニトロ変性部位におけるカルボキシ基がゴム組成物中のカーボンブラックと相互作用し、カーボンブラックの分散性を高めたもの考えられる。その結果、カーボンブラックのドライグリップ性を向上する作用が高まったものと考えられる。

また、カルボキシ変性ポリマー中のニトロ変性部位におけるカルボキシ基が組成物中のカーボンブラックと相互作用することにより、ゴム成分とカーボンブラックとの強固な結合が形成されて架橋点が増加することで、架橋密度が増加する結果、高温時においても、ゴム硬度に優れ、高い300%モジュラスを発揮できるものと考えられる。

[0016] 以下、本発明のゴム組成物に含まれる成分、および含まれ得る成分について詳述する。

[0017] [ジエン系ゴム]

本発明のゴム組成物に含有されるジエン系ゴムは、カルボキシ変性ポリマーを含む。

[0018] <カルボキシ変性ポリマー>

カルボキシ変性ポリマーは、カルボキシ基を有するニトロ化合物（B）によってスチレンーブタジエンゴム（A）を変性することで得られる。

[0019] 上記ジエン系ゴム中のカルボキシ変性ポリマーの含有量は、10～100質量%であり、50～90質量%であることが好ましく、60～80質量%であることがより好ましい。カルボキシ変性ポリマーの含有量が上記範囲内にあることで、ドライグリップ性に優れ、かつ、高温時のゴム硬度および300%モジュラスに優れたものとなる。一方、カルボキシ変性ポリマーの含有量が10質量%未満であると、ドライグリップ性が低下したり、高温時のゴム硬度および300%モジュラスが低下したりする。

[0020] (スチレンーブタジエンゴム（A）)

上記のカルボキシ変性ポリマーは、上述のように、スチレンーブタジエンゴム（A）を変性することで得られる。

このようなスチレンーブタジエンゴム（A）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。

スチレンーブタジエンゴム（A）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。

上記スチレン-ブタジエンゴム(A)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。

[0021] 上記スチレン-ブタジエンゴム(A)の製造方法(重合方法)としては、特に制限されず、例えば溶液重合や乳化重合等が挙げられる。上記スチレン-ブタジエンゴム(A)としては、溶液重合スチレン-ブタジエンゴムおよび乳化重合スチレン-ブタジエンゴムのいずれを用いてもよいが、ドライグリップ性を向上するという観点から、溶液重合スチレン-ブタジエンゴムを用いることが好ましい。

[0022] 上記スチレン-ブタジエンゴム(A)のスチレン単位の含有量は、36質量%以上であり、36~50質量%であることが好ましく、36~40質量%であることがより好ましい。スチレン単位の含有量が上記範囲にあることで、ドライグリップ性、ならびに高温時のゴム硬度および300%モジュラスが向上する。一方、スチレン単位の含有量が36質量%未満であると、高温時のゴム硬度や高温時の300%モジュラスが低下したり、ドライグリップ性が低下したりする。

なお、本発明において、スチレン量(スチレン単位の含有量)は赤外分光

分析（ハンプトン法）により測定するものとする。

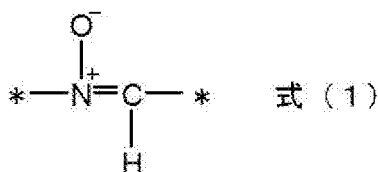
[0023] 上記スチレンーブタジエンゴム（A）の重量平均分子量（M_w）は、取扱い性などの観点から、100,000～1,800,000であることが好ましく、300,000～1,500,000であることがより好ましい。なお、本明細書において、重量平均分子量（M_w）は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算により測定したものとする。

[0024] （カルボキシ基を有するニトロソ化合物（B））

本発明のカルボキシ変性ポリマーは、上述のとおり、カルボキシ基を有するニトロソ化合物（B）（以下、単に「カルボキシニトロソ」または「カルボキシニトロソ（B）」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。

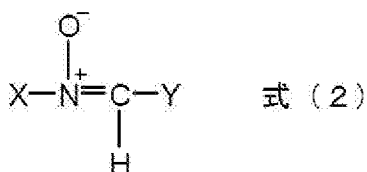
[0025] [化1]



[0026] 上記式（1）中、*は結合位置を表す。

[0027] 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。

[0028] [化2]



[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

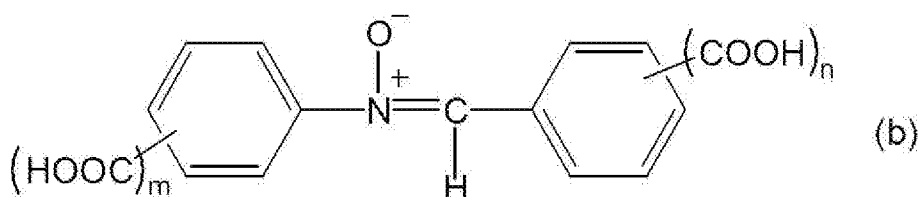
[0033] XおよびYで表される基は、上述したように少なくとも一方が置換基としてカルボキシ基を有していれば、カルボキシ基以外の置換基（以下、「他の置換基」ともいう。）を有していてもよい。

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。

[0034] 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。

[0035] [化3]



[0036] 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。

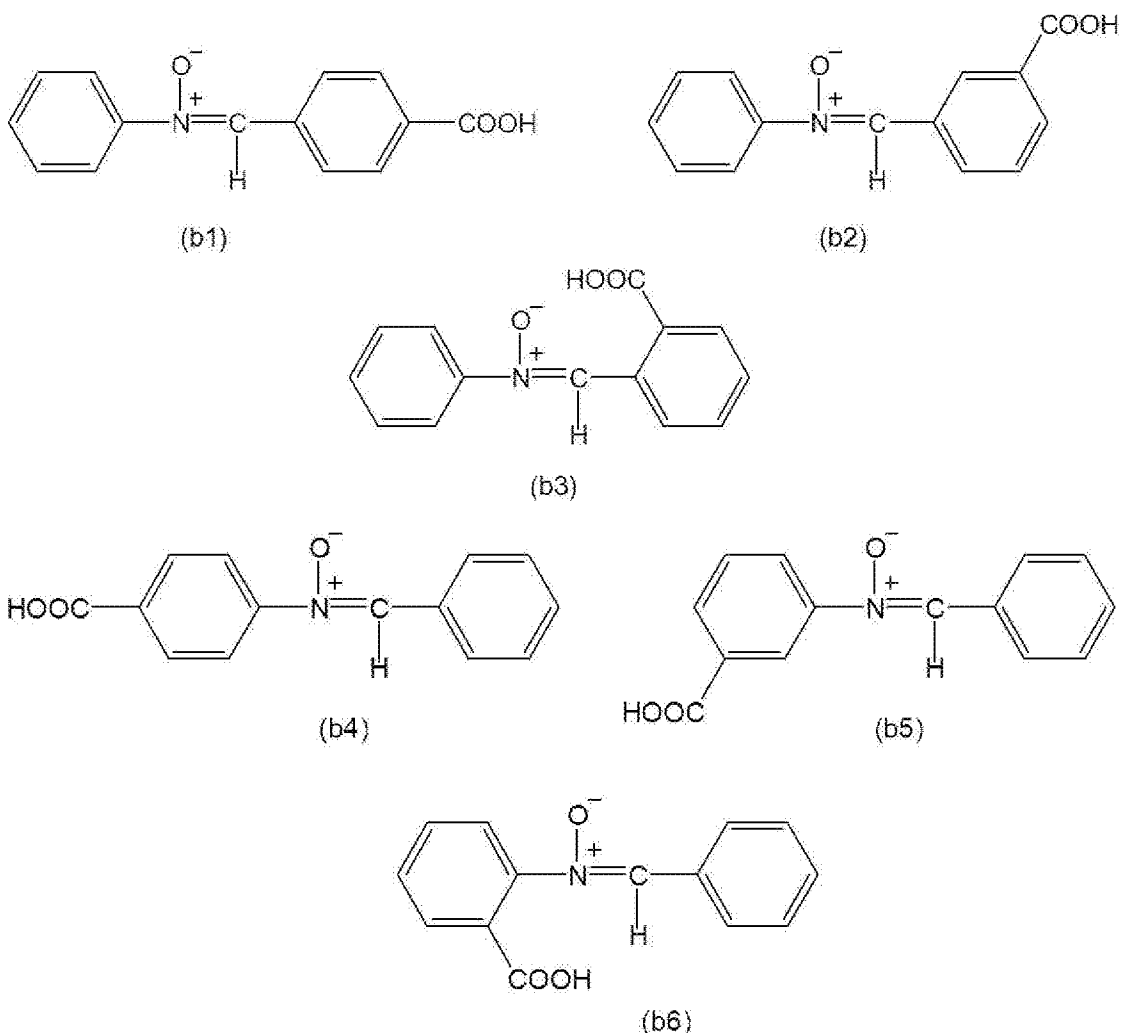
mが示す整数としては、カルボキシニトロンを合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、0～2の整数が好ましく、0～1の整数がより好ましい。

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。

[0037] 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。

[0038] [化4]



[0039] 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。

[0040] （カルボキシ変性ポリマーの製造方法）

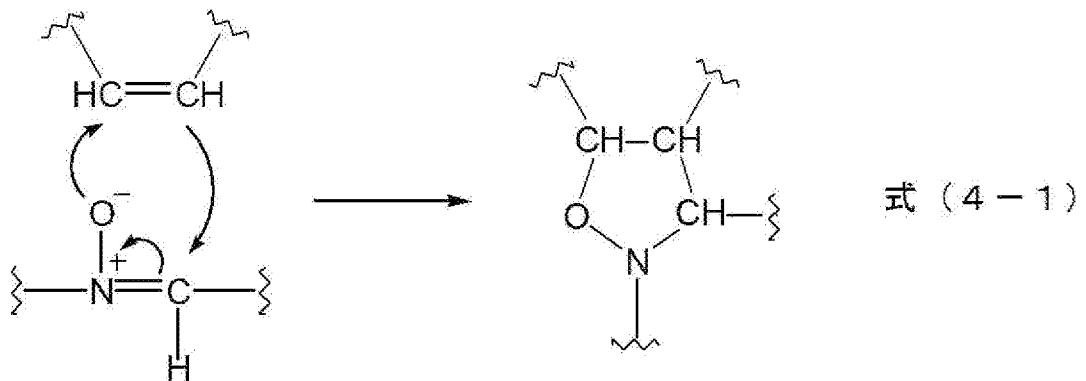
本発明のカルボキシ変性ポリマーは、上述の通り、スチレンーブタジエンゴム（A）を、カルボキシ基を有するニترون化合物（B）で変性することにより得られる。

[0041] カルボキシ変性ポリマーの製造時の反応機構は、スチレンーブタジエンゴム（A）の二重結合に対して、カルボキシニترون（B）を反応させるものである。カルボキシ変性ポリマー（カルボキシニترون変性 SBR）を製造する方法は特に制限されないが、例えば、上記スチレンーブタジエンゴム（A）と上記カルボキシニترون（B）とを、100～200℃で 1～30 分間混合する方法が挙げられる。

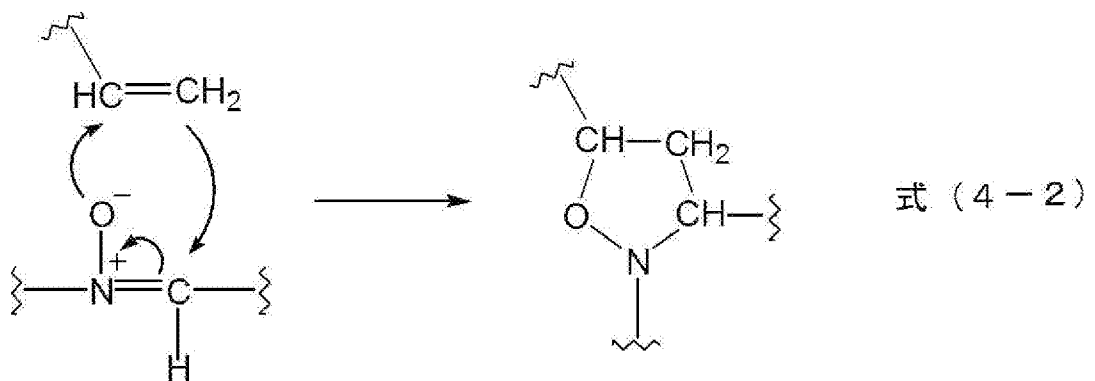
このとき、下記式（4-1）または下記式（4-2）に示すように、上記スチレンーブタジエンゴム（A）が有するブタジエンに由来する二重結合と上記カルボキシニترون（B）が有するニترون基との間で、環化付加反応が起こり、五員環を与える。なお、下記式（4-1）は 1,4-結合とニترون基との反応を表し、下記式（4-2）は 1,2-ビニル結合とニترون基との反応を表す。また、式（4-1）および（4-2）はブタジエンが 1,3-ブタジエンの場合の反応を表すものであるが、ブタジエンが 1,3-ブタジエン以外の場合も同様の反応により五員環を与える。

[0042]

[化5]



[0043] [化6]



[0044] 上記スチレンーブタジエンゴム (A) を変性して、上記カルボキシ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ソ (B) 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、高温時の変形応力がより向上する傾向にある。

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変性ポリマーが含まれ、カルボキシ変性ポリマーが 100 質量部の SBR と 1 質量部のカルボキシニトロソ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変性ポリマーのうち、カルボキシ変性ポリマーの合成に使用されたカルボキシニトロソ (B) 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。

[0045] カルボキシ変性ポリマーの合成において、カルボキシニトロソ (B) の仕込み量 (添加量) は特に制限されないが、スチレンーブタジエンゴム (A)

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。

[0046] (変性率)

カルボキシ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、上記スチレンーブタジエンゴム(A)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、カルボキシニトロソ(B)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、カルボキシニトロソ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%のカルボキシ変性ポリマーもジエン系ゴムに該当するものとする。

[0047] (その他のジエン系ゴム)

上記ジエン系ゴムは、カルボキシ変性ポリマー以外のゴム成分(以下、「その他のジエン系ゴム」ともいう。)を含んでいてもよい。その他のジエン系ゴムとしては特に制限されないが、天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、芳香族ビニル共役ジエン共重合ゴム(例えば、未変性のSBR(スチレンーブタジエンゴム)、カルボキシ基を有するニトロソ化合物(B)以外によって変性された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)、クロロプレングム(CR)などが挙げられる。これらの中でも、未変性のSBRを用いることが好ましい。このような未変性のSBRの好ましい態様は、上述したスチレンーブタジエンゴム(A)と同様である。

[0048] [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含有する。

カーボンブラックの含有量は、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、80～150質量部であり、90～140質量部であることが好ましい。カーボンブラックの含有量が上記範囲内にあることで、タイヤトレッド部が迅速に高温状態（例えば100℃程度）に達することができるため、ドライグリップ性が良好に発揮される。一方、カーボンブラックの含有量が上記範囲未満であると、ドライグリップ性が低下する。また、カーボンブラックの含有量が上記範囲を超えると、耐摩耗性が低下したり、高温時のゴムの機械的特性（ゴム硬度や300%モジュラス）が低下したりする。

[0049] カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は特に制限されないが、150～400 [m^2/g]であることが好ましく、200～400 [m^2/g]であることがより好ましく、250～390 [m^2/g]であることがさらに好ましい。

ここで、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、カーボンブラック表面への窒素吸着量をJIS K6217-2：2001「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。

[0050] 〔任意成分〕

本発明のゴム組成物は、テルペン系樹脂を含有してもよい。テルペン系樹脂としては、ドライグリップ性がより向上するという観点から、芳香族変性テルペン樹脂を用いることが好ましい。

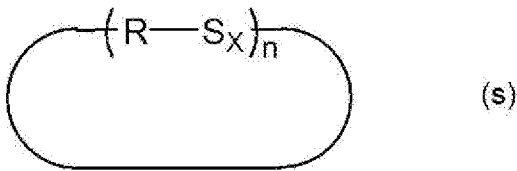
芳香族変性テルペン樹脂を含有する場合の含有量は、ドライグリップ性をより一層向上するという点から、上記ジエン系ゴム100質量部に対して、10～50質量部であることが好ましく、20～45質量部であることがより好ましい。

[0051] 芳香族変性テルペン樹脂は、テルペンと芳香族化合物とを重合することにより得られる。テルペンとしては、例えば α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、リモネンなどが例示される。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、インデンなどが例示される。なか

でも芳香族変性テルペン樹脂としてスチレン変性テルペン樹脂が好ましい。

[0052] 本発明のゴム組成物は、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、高温時のゴム硬度および300%モジュラスをより向上したり、耐摩耗性を向上したりするという観点から、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。

[0053] [化7]



[0054] 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(「-R₁-O-」、R₁は炭素数4～8のアルキレン基を表す。)、または、-R₂-O-R₃- (R₂およびR₃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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

上記添加剤としては、例えば、カーボンブラック以外の充填剤（例えば、シリカ）、シランカップリング剤、酸化亜鉛（亜鉛華）、ステアリン酸、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、芳香族テルペン樹脂以外のテルペン系樹脂、熱硬化性樹脂、環状ポリスルフィド以外の加硫剤（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。

[0058] ＜タイヤトレッド用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。本発明のゴム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80～140℃）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。

[0059] [用途]

本発明のゴム組成物は空気入りタイヤの製造に用いられる。なかでも、空気入りタイヤ（好ましくは、競技用（レース用）の空気入りタイヤ）のタイヤトレッドに好適に用いられる。

[0060] [空気入りタイヤ]

本発明の空気入りタイヤは、上述した本発明のゴム組成物をタイヤトレッドに使用して製造した空気入りタイヤである。

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。

[0061] 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はタイヤトレッド部を表す。

左右一対のビード部 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。

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。

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。

なお、タイヤトレッド部 3 は上述した本発明のゴム組成物により形成されている。

[0062] 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使用できる。

[0063] 本発明の空気入りタイヤは、ドライグリップ性、ならびに高温時のゴム硬度および 300%モジュラスに優れるため、競技用タイヤ（レース用タイヤ）、特にドライな路面に対して使用される競技用タイヤに好適である。

実施例

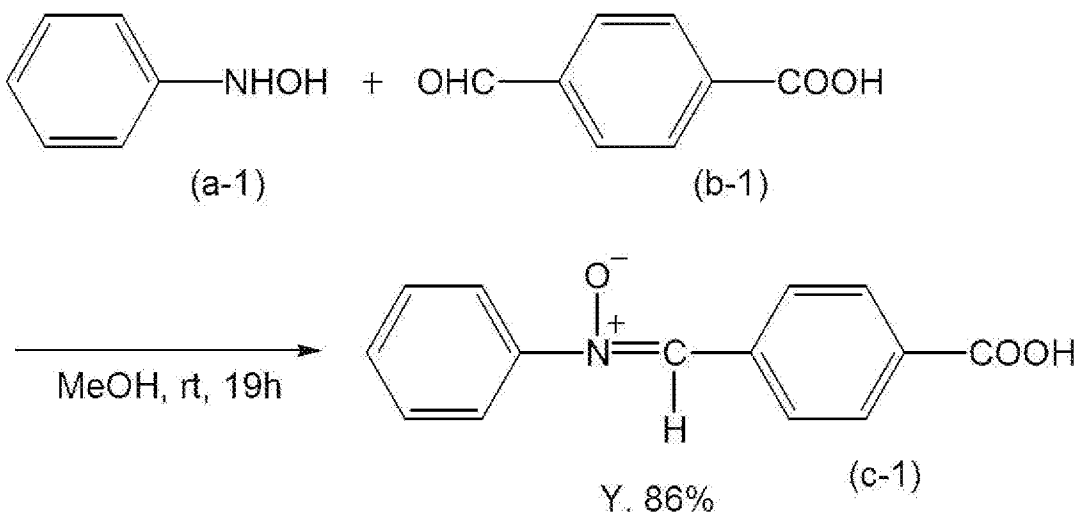
[0064] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0065] <カルボキシニトロンの合成>

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ترون化合物（カルボキシニترون）を得た（41.7 g）。収率は86%であった。

[0066]

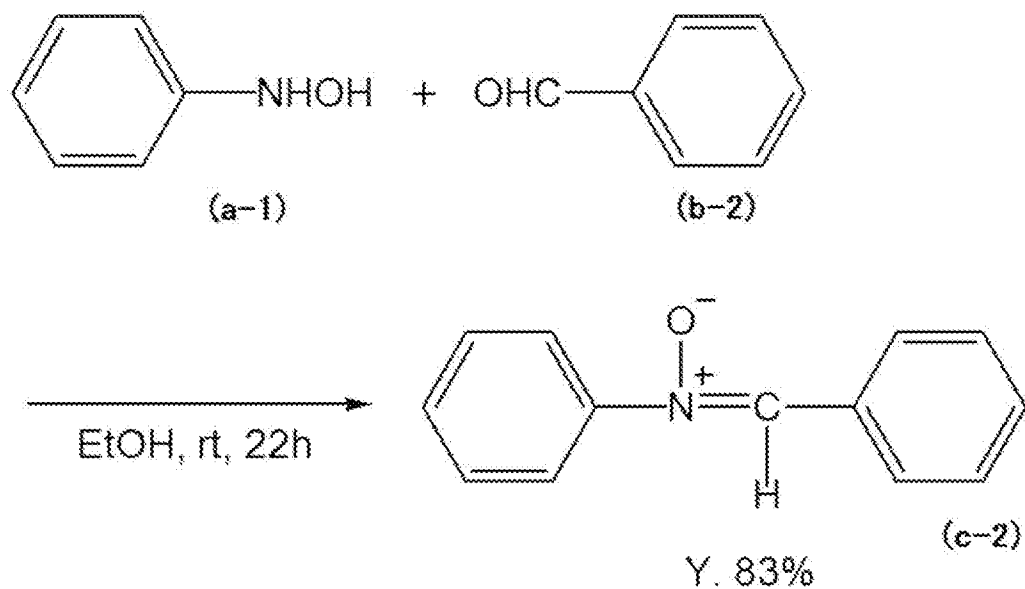
[化8]



<ジフェニルニトロンの合成>

300 mLナスフラスコに、下記式 (b-2) で表されるベンズアルデヒド (42.45 g) およびエタノール (10 mL) を入れ、ここに、下記式 (a-1) で表されるフェニルヒドロキシアミン (43.65 g) をエタノール (70 mL) 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 (c-2) で表されるジフェニルニトロンを白色の結晶として得た (65.40 g)。収率は83%であった。

[0067] [化9]



[0068] <カルボキシニترون変性SBR（変性SBR1）の合成>

120℃のバンバリーミキサーにSBR（旭化成ケミカルズ社製「タフデンE581」）を投入して2分間素練りを行った。その後、上述のとおり合成したカルボキシニترونをSBR100質量部に対して1質量部投入し、160℃で5分間混合することで、SBRをカルボキシニترونによって変性した。得られたカルボキシニترون変性SBRを変性SBR1とする。

なお、使用したSBR（旭化成ケミカルズ社製「タフデンE581」）は、後述する「S-SBR2」に相当し、スチレン単位の含有量（スチレン量）が37質量%である。

得られた変性SBR1についてNMR測定を行い、変性率を求めたところ、変性SBR1の変性率は0.21mol%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SBR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、変性SBR1の¹H-NMR測定は、変性SBR1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。

[0069] <ジフェニルニترون変性SBR（変性SBR2）の合成>

120℃のバンバリーミキサーにSBR（旭化成ケミカルズ社製「タフデンE581」）を投入して2分間素練りを行った。その後、上述のとおり合成したジフェニルニترونをSBR100質量部に対して1質量部投入し、160℃で5分間混合することで、SBRをジフェニルニترونによって変性した。得られたジフェニルニترون変性SBRを変性SBR2とする。

なお、使用したSBR（旭化成ケミカルズ社製「タフデンE581」）は、後述する「S-SBR2」に相当し、スチレン単位の含有量（スチレン量）が37質量%である。

得られた変性SBR2についてNMR測定を行い、変性率を求めたところ、変性SBR2の変性率は0.23mol%であった。変性率の求め方は上

述のとおりである。

[0070] <タイヤトレッド用ゴム組成物の調製>

下記第1表に示される成分を、下記第1表に示される割合（質量部）で配合した。

具体的には、まず、下記第1表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5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」ともいう。）を得た。

[0071] <加硫ゴムシートの作製>

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

[0072] <ゴム硬度の評価>

得られた各加硫ゴムシートについて、JIS K6253に準拠し、デュロメータのタイプAにより温度100℃で測定した。結果を第1表に示す（ゴム硬度）。結果は、比較例1の値を100とする指数で表した。この値が大きいほど、ゴム硬度が高く機械的特性が優れること、また、空気入りタイヤを長時間高速走行させたときの操縦安定性、グリップ性能に優れるものとして評価できる。

[0073] <ドライグリップ性の評価>

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20℃の条件で、損失正接（ $\tan \delta$ （20℃））を測定した。結果を第1表に示す（ドライグリップ性）。結果は、比較例1の $\tan \delta$ （20℃）を100とする指数で表した。この値が大きいほど、タイヤにしたときのドライグリップ性に優れるものとして評価できる。

[0074] <300%モジュラスの評価>

得られた各加硫ゴムシートから3号ダンベル状の試験片を打ち抜き、引張速度500mm/分での引張試験をJIS K6251に準拠して行い、100℃における300%モジュラス(M_{300})を測定した。結果を第1表に示す(300%モジュラス)。結果は、比較例1の300%モジュラスを100とする指数で表した。この値が大きいほど、高温状態での引張り破断強度および剛性が大きく機械的特性が優れること、タイヤにしたときの操縦安定性、グリップ性能及び耐摩耗性に優れるものとして評価できる。

[0075] 第1表中、ニトロノ量換算値は、ジエン系ゴム100質量部に対する、変性ポリマー(変性SBR1または変性SBR2)の合成に使用されたニトロノ化合物の質量部を表す。なお、変性にカルボキシニトロノを用いた場合には、ニトロノ量換算値は、上述したCPN量換算値と同義である。

また、変性率は、上述した変性ポリマー(変性SBR1または変性SBR2)の変性率を表す。変性効率は、ニトロノ化合物の仕込み量に対する、反応に使用されたニトロノ化合物の割合を表す。

また、第1表中、S-SBR1、S-SBR2、変性SBR1、変性SBR2における数値は、オイル分を含む含有量(質量部)であり、括弧内の数値は、ゴム成分の含有量(質量部)を表す。

[0076]

[表1]

第1表		比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3
ジエン系ゴム	S-SBR1	50.00 (36.36)	50.00 (36.36)	50.00 (36.36)	50.00 (36.36)	50.00 (36.36)	50.00 (36.36)
	S-SBR2	87.5 (63.64)	43.75 (31.82)		43.75 (31.82)		73.40 (53.37)
	変性SBR1 (カルボキシニトロ変性SBR)				43.75 (31.82)	87.5 (63.64)	14.10 (10.27)
	変性SBR2 (ジフェニルニトロ変性SBR)		43.75 (31.82)	87.5 (63.64)			
カーボンブラック		120.00	120.00	120.00	120.00	120.00	120.00
その他の成分	ステアリン酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	テルペン樹脂	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
	オイル	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
	亜鉛華	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	硫黄	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	加硫促進剤	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
変性ポリマーの 特性	ニトロ量換算値		0.31	0.63	0.31	0.63	0.10
	変性効率		82%	82%	76%	76%	76%
	変性ポリマーの変性率(mol%)		0.23	0.23	0.21	0.21	0.21
評価結果	ゴム硬度(100°C)	100	96	97	101	100	100
	ドライグリップ性(tan δ(20°C))	100	99	100	101	103	101
	300%モジュラス(100°C)	100	92	95	109	117	104

[0077] 上記第1表に示されている各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・ S-SBR1 : 溶液重合スチレンブタジエンゴム、スチレン量 : 36質量%、重量平均分子量(Mw) : 147万、Tg : -13°C、ゴム成分100質量部に対しオイル分37.5質量部を含む油展品、旭化成ケミカルズ社製「タフデンE680」
- ・ S-SBR2 : 溶液重合スチレンブタジエンゴム、スチレン量 : 37質量%、重量平均分子量(Mw) : 126万、Tg : -27°C、ゴム成分100質量部に対しオイル分37.5質量部を含む油展品、旭化成ケミカルズ社製「タフデンE581」
- ・ 変性SBR1 : 上述の通り合成した変性SBR1 (カルボキシニトロ変性SBR)、ゴム成分100質量部に対しオイル分37.5質量部を含む油展品
- ・ 変性SBR2 : 上述の通り合成した変性SBR2 (ジフェニルニトロ変

性SBR)、ゴム成分100質量部に対しオイル分37.5質量部を含む油
展品

- ・カーボンブラック：東海カーボン社製「トーカブラック#5500」、窒
素吸着比表面積225 m²/g
- ・ステアリン酸：ステアリン酸YR（日油社製）
- ・テルペン樹脂：YSレジンTO125（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）
- ・加硫促進剤：ノクセラー CZ-G（大内新興化学工業社製）

[0078] 第1表から分かるように、カルボキシニロン変性SBRを含有する実施
例1～3はいずれも、ドライグリップ性、ならびに高温時のゴム硬度および
300%モジュラスに優れていた。

また、実施例1および2との対比において、ジエン系ゴム中におけるカル
ボキシニロン変性SBRの含有量が50質量%以上であるものを用いると
（実施例2）、高温時の300%モジュラスがより優れたものとなることが
示された。

一方、カルボキシニロン変性SBRを含有せず、ジフェニルニロン変
性SBRを含有する比較例2は、ドライグリップ性、ならびに高温時のゴム
硬度および300%モジュラスが不十分であった。

また、カルボキシニロン変性SBRを含有せず、ジフェニルニロン変
性SBRを含有する比較例3は、高温時のゴム硬度および300%モジュラ
スが不十分であった。

符号の説明

- [0079]
- 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 リムクッション

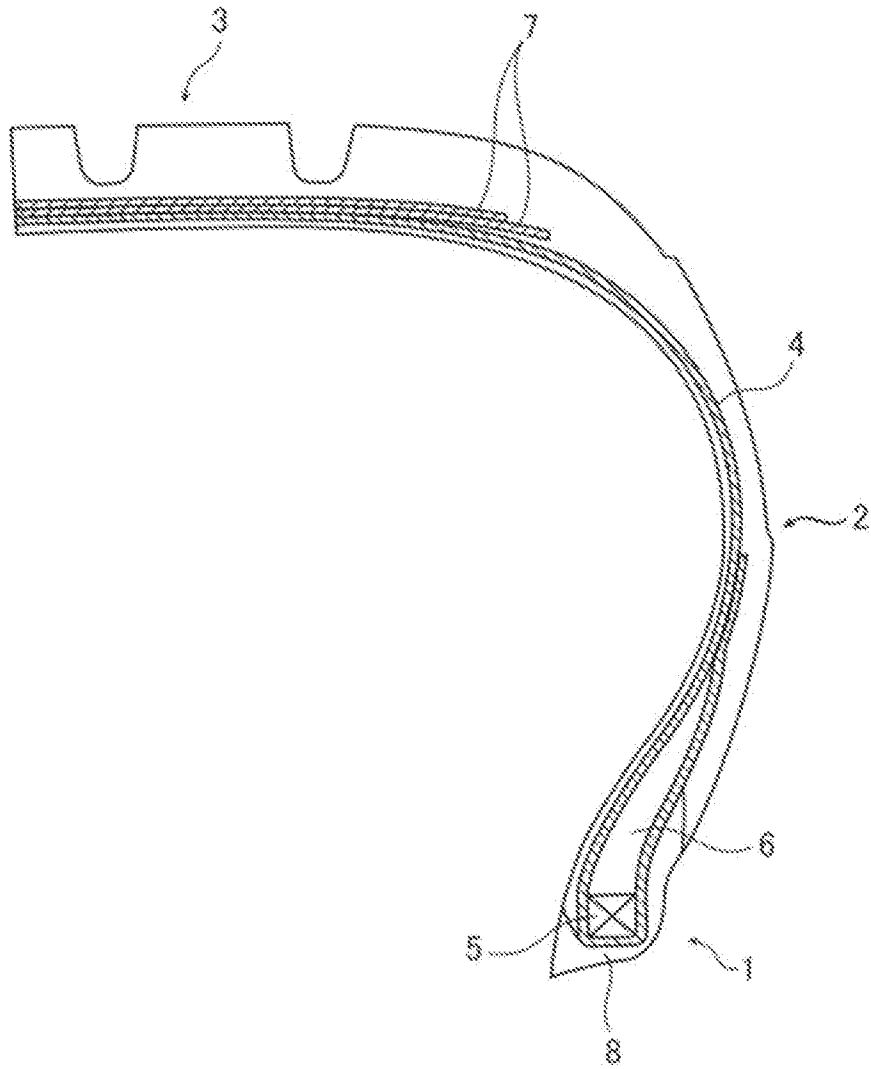
請求の範囲

- [請求項1] カーボンブラックと、カルボキシ変性ポリマーを含むジエン系ゴムと、を含有し、
- 前記カーボンブラックの含有量が、前記ジエン系ゴム100質量部に対して、80～150質量部であり、
- 前記カルボキシ変性ポリマーが、スチレンーブタジエンゴム（A）を、カルボキシ基を有するニトロ化合物（B）によって変性することで得られ、前記ジエン系ゴム中の前記カルボキシ変性ポリマーの含有量が10～100質量％であり、
- 前記スチレンーブタジエンゴム（A）中のスチレン単位の含有量が、36質量％以上であり、
- 前記スチレンーブタジエンゴム（A）の有するブタジエンに由来する全ての二重結合のうち、前記カルボキシ基を有するニトロ化合物（B）によって変性された割合（mol％）を変性率とした場合、前記カルボキシ変性ポリマーの変性率が0.02～4.0mol％である、タイヤトレッド用ゴム組成物。
- [請求項2] 前記カルボキシ基を有するニトロ化合物（B）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] 前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積が、150～400m²/g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] 前記スチレンーブタジエンゴム（A）を変性する際に使用する前記

カルボキシ基を有するニトロ化合物（B）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1項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1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物をタイヤトレッドに使用した空気入りタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08K3/04(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, C08K3/04

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 5812155 B1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 11 November 2015 (11.11.2015), claims & WO 2015/173989 A1	1-4
P, A	JP 2015-098591 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 28 May 2015 (28.05.2015), claims; paragraph [0022] (Family: none)	1, 4

☒ 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
26 April 2016 (26.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

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/JP2016/058697

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 2014-101400 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims; paragraphs [0032], [0036] & US 2015/0322190 A1 claims; paragraphs [0049], [0057] & WO 2014/077364 A1 & EP 2921506 A1 & CN 104781284 A	1-5
A	JP 5088456 B1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 December 2012 (05.12.2012), claims (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, C08K3/04(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, C08K3/04

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 5812155 B1 (横浜ゴム株式会社) 2015. 11. 11, [特許請求の範囲] & WO 2015/173989 A1	1 - 4
P, A	JP 2015-098591 A (横浜ゴム株式会社) 2015. 05. 28, [特許請求の範囲], [0022] (ファミリーなし)	1, 4
A	JP 2014-101400 A (横浜ゴム株式会社) 2014. 06. 05, [特許請求の範囲], [0032], [0036] & US 2015/0322190 A1, [特許請求の範囲], [0049], [0057] & 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

26. 04. 2016

国際調査報告の発送日

17. 05. 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 5088456 B1 (横浜ゴム株式会社) 2012. 12. 05, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1、5