

(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
2015 年 8 月 6 日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/114998 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01) C08L 45/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083981
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 22 日(22.12.2014)
- (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 2014-016821 2014 年 1 月 31 日(31.01.2014) 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 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 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). 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). 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 AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: ゴム組成物および空気入りタイヤ

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a rubber composition which enables the production of a pneumatic tire that is capable of having a good balance between excellent wet grip performance and low rolling resistance; and a pneumatic tire which uses this rubber composition. A rubber composition according to the present invention contains an aromatic modified terpene resin and a diene rubber that contains 10% by mass or more of a modified diene polymer. The modified diene polymer is a modified polymer that is obtained by modifying (A) an unmodified diene polymer with (B) a nitron compound having a carboxy group. The content of the aromatic modified terpene resin is 0.1-50 parts by mass relative to 100 parts by mass of the diene rubber.

(57) 要約: 本発明の目的は、優れた低転がり抵抗性およびウェットグリップ性能を両立することができる空気入りタイヤを作製することができるゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供することである。本発明のゴム組成物は、変性ジエン系ポリマーを 10 質量%以上含むジエン系ゴムと、芳香族変性テルペン樹脂とを含有し、変性ジエン系ポリマーが、未変性ジエン系ポリマー (A) をカルボキシ基を有するニトロ化合物 (B) によって得られる変性ポリマーであり、芳香族変性テルペン樹脂の含有量が、ジエン系ゴム 100 質量部に対して 0.1~50 質量部である、ゴム組成物である。



WO 2015/114998 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物および空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物および空気入りタイヤに関する。

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、ニトロ基を有する化合物（ニトロ化合物）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には、「変性ブタジエンゴムを５～１００重量％含むジエン系ゴム１００重量部にシリカを１０～１２０重量部配合したゴム組成物であって、前記変性ブタジエンゴムが、シス含量が９０％以上のブタジエンゴムを、窒素含有複素環を分子中に有するニトロ化合物で変性したものであることを特徴とするゴム組成物。」が開示されている（〔請求項１〕）。また、特許文献１には、ニトロ化合物により変性することで発熱性が低減することが示されている（〔０００６〕など）。なお、損失正接（損失係数）である $\tan \delta$ （６０℃）は、値が小さいほど、低発熱で、低転がり抵抗であると評価できる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１３－３２４７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 昨今、環境問題などの観点から、車両走行時の燃費性能のさらなる向上が求められ、それに伴い、変性によるさらなる低転がり抵抗性が要求されており、また、安全性などの観点から、高いレベルのウェットグリップ性能も要求されている。

このようななか、本発明者らが特許文献１に記載された「窒素含有複素環

を分子中に有するニトロ化合物で変性した変性ブタジエンゴム」を含有するゴム組成物を検討したところ、変性剤であるニトロ化合物の種類によっては、高いレベルで低転がり抵抗性およびウェットグリップ性能の両立を図ることが困難となる場合があることが明らかとなった。

[0005] そこで、本発明は、優れた低転がり抵抗性およびウェットグリップ性能を両立することができる空気入りタイヤを作製することができるゴム組成物およびそれを用い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化合物を用いて変性した変性ジエン系ポリマーとともに芳香族変性テルペン樹脂を特定量配合したゴム組成物を用いることで、優れた低転がり抵抗性およびウェットグリップ性能を両立することができる空気入りタイヤを作製することができることを見出し、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。

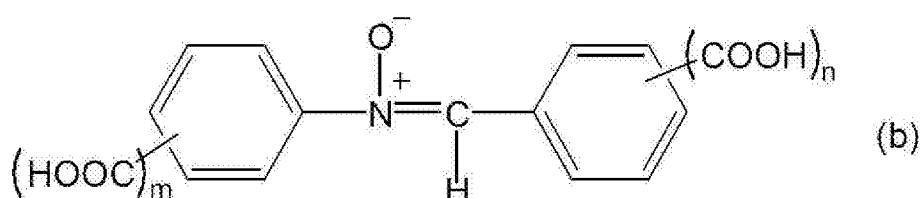
[0007] [1] 変性ジエン系ポリマーを10質量%以上含むジエン系ゴムと、芳香族変性テルペン樹脂とを含有し、

上記変性ジエン系ポリマーが、未変性ジエン系ポリマー(A)を、カルボキシ基を有するニトロ化合物(B)によって得られる変性ポリマーであり、

上記芳香族変性テルペン樹脂の含有量が、上記ジエン系ゴム100質量部に対して0.1～50質量部である、ゴム組成物。

[2] 上記ニトロ化合物(B)が、下記式(b)で表されるニトロ化合物である、[1]に記載のゴム組成物。

[化1]



(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。)

[3] 上記ニトロ化合物 (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、[1] または [2] に記載のゴム組成物。

[4] 上記変性ジエン系ポリマーの変性率が、0.01～2.0mol% である、[1]～[3] のいずれかに記載のゴム組成物。

[5] 更に、白色充填剤を含有する [1]～[4] のいずれかに記載のゴム組成物。

[6] [1]～[5] のいずれかに記載のゴム組成物を用いた空気入りタイヤ。

発明の効果

[0008] 以下に示すように、本発明によれば、優れた低転がり抵抗性およびウェットグリップ性能を両立することができる空気入りタイヤを作製することができるゴム組成物およびそれを用い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部分断面概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明のゴム組成物、および、そのゴム組成物を用い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] [ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、変性ジエン系ポリマーを10質量%以上含むジエン系ゴムと、芳香族変性テルペン樹脂とを含有し、上記変性ジエン系ポリマーが、未変性ジエン系ポリマー（A）を、カルボキシ基を有するニトロ化合物（B）によって得られる変性ポリマーであり、上記芳香族変性テルペン樹脂の含有量が、上記ジエン系ゴム100質量部に対して0.1～50質量部である、ゴム組成物である。

本発明のゴム組成物は、このような変性ジエン系ポリマーおよび芳香族変性テルペン樹脂を特定量含有しているため、空気入りタイヤとしたときに優れた低転がり抵抗性およびウェットグリップ性能を両立することができる。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] まず、カルボキシ基を有するニトロ化合物により変性した変性ジエン系ポリマーを用いることにより、コンパウンドの調製の際に白色充填剤（特にシリカ）や他の充填剤（特にカーボンブラック）の取り込みが改善され、その結果、これらの充填剤の分散が良好となるため、低転がり抵抗性が良好となり、ウェットグリップ性が良好になると考えられる。

このことは、後述する比較例8が示すように、カルボキシ基と比較して極性の低いピリジン環を有するニトロ化合物で変性した変性スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）を使用した場合には、低転がり抵抗性が劣ることからも推察される。

[0013] 以下、ジエン系ゴム、変性ジエン系ポリマーおよびその調製方法、芳香族変性テルペン樹脂、ならびに、白色充填剤および他の添加剤について詳述する。

[0014] [ジエン系ゴム]

本発明のゴム組成物が含有するジエン系ゴムは、後述する変性ジエン系ポリマーを10質量%以上含み、主鎖に二重結合を有するものであれば特に限定されず、その具体例としては、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴム、ア

クリロニトリル－ブタジエン共重合体ゴム（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）等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0015] 本発明においては、ジエン系ゴムにおける後述する変性ジエン系ポリマーの含有量は、10～100質量%であるのが好ましく、30～100質量%であるのがより好ましい。なお、含有量について「100質量%」とは、ジエン系ゴムとして変性ジエン系ポリマーのみを配合した場合をいう。

また、変性ジエン系ポリマーとともにジエン系ゴムを併用する場合、このようなジエン系ゴムとしては、天然ゴム（NR）および／または芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴム（特に、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（SBR））であるのが好ましい。

[0016] 〔変性ジエン系ポリマー〕

本発明のゴム組成物が含有する変性ジエン系ポリマーは、未変性ジエン系ポリマー（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変性ポリマーである。

[0017] <未変性ジエン系ポリマー（A）>

上記未変性ジエン系ポリマー（A）は、炭素－炭素不飽和結合を有するポリマーである。

ここで、「炭素－炭素不飽和結合」とは、炭素－炭素二重結合（C=C）および／または炭素－炭素三重結合（C≡C）を含む概念である。

また、「未変性」とは、後述するニトロ化合物（B）により変性されていないことを意味するものであり、他の成分により変性（特に末端変性）されたポリマーを排除するものではない。

[0018] このような未変性ジエン系ポリマー（A）としては、例えば、加硫可能なジエン系ゴム成分が挙げられ、その具体例としては、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、芳香族ビニル共役ジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体ゴム（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）、水素化ニトリルゴム（HNBR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）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。

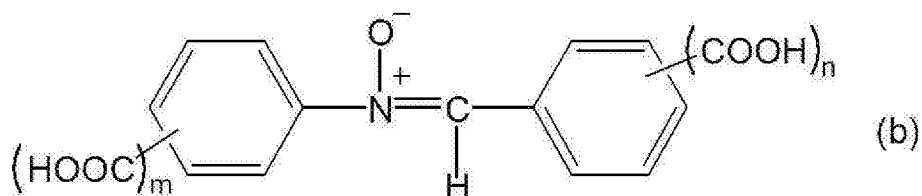
これらのうち、後述するニトロ化合物（B）との相溶性が高く、反応性に優れるという理由から、芳香族ビニル-共役ジエン共重合体ゴムであるのが好ましい。

また、上記芳香族ビニル-共役ジエン共重合体ゴムとしては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、スチレン-イソプレン共重合体ゴムなどが挙げられる。なかでも、得られるタイヤの耐摩耗性の観点から、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）であることが好ましい。

[0019] <ニトロ化合物（B）>

上記ニトロ化合物（B）としては、少なくとも1個のカルボキシ基（-COOH）を有するニトロ（以下、便宜的に「カルボキシニトロ」ともいう。）であれば特に限定されないが、例えば、下記式（b）で表されるカルボキシニトロが好適に用いられる。なお、ニトロとは、酸素原子がシッフ塩基の窒素原子に結合した化合物の総称である。

[0020] [化2]



[0021] 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、ニトロ化合物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。

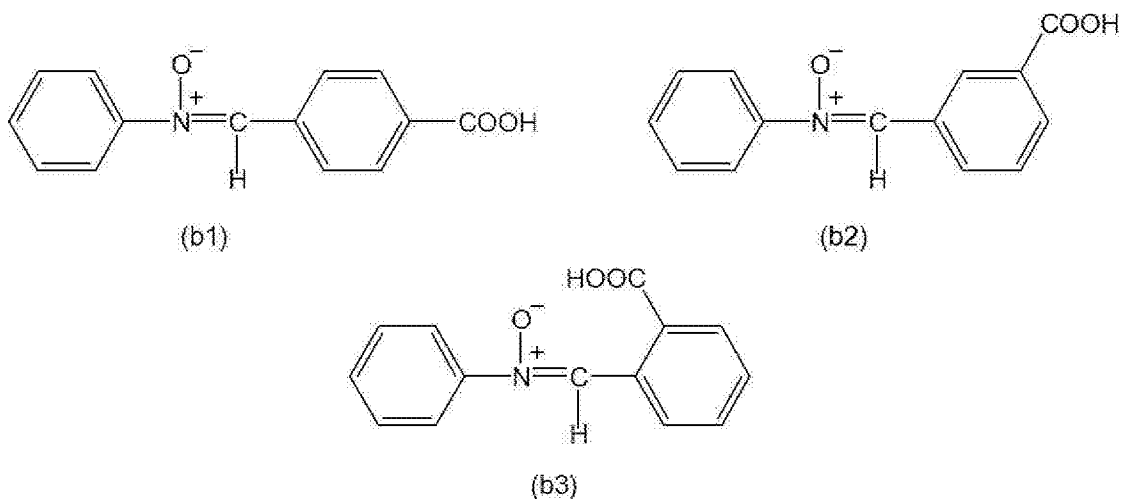
nが示す整数としては、ニトロ化合物を合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、0～2の整数が好ましく、0

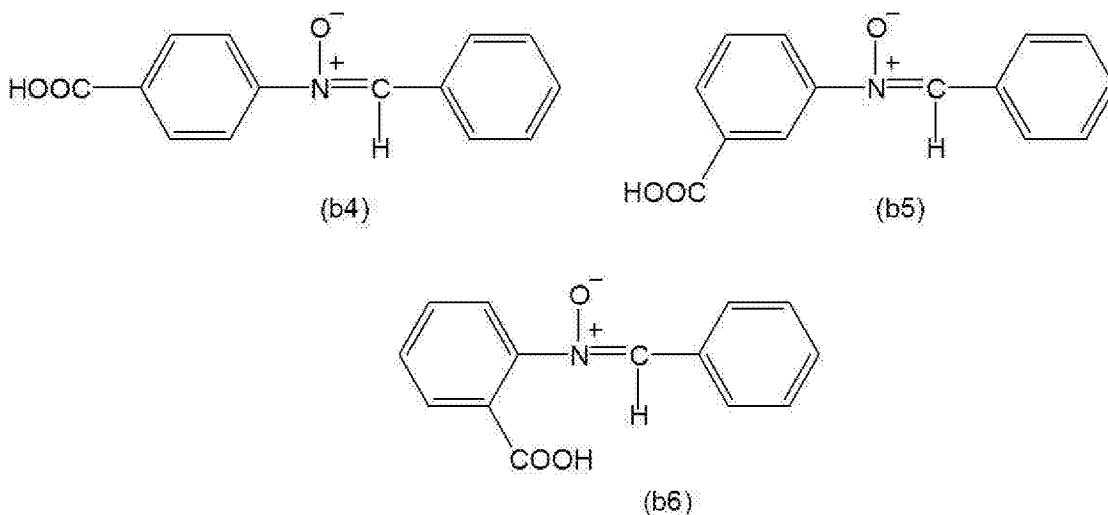
～1の整数がより好ましい。

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。

[0022] このような式（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。

[0023] [化3]





[0024] ニトロン化合物（B）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 ）を有する化合物とを、ヒドロキシアミノ基とアルデヒド基とのモル比（ $\text{—NHOH} / \text{—CHO}$ ）が1.0～1.5となる量で、有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン等）下で、室温で1～24時間攪拌することにより、両基が反応し、ニトロン基を有するニトロンを与える。

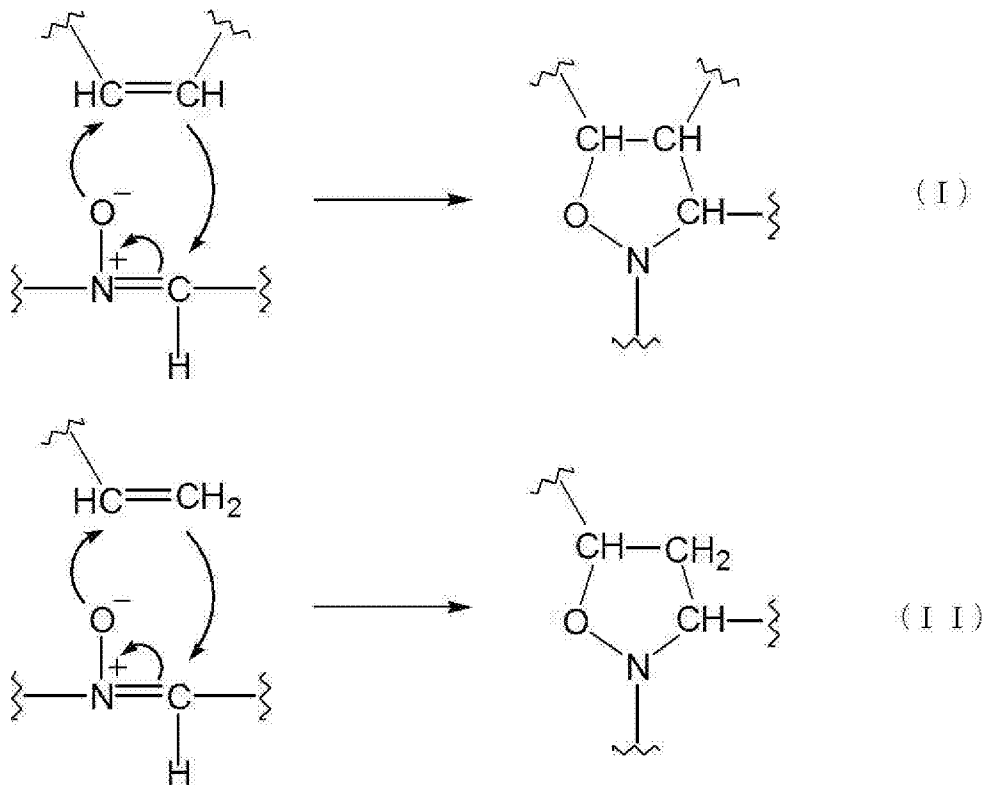
[0025] <変性ジエン系ポリマーの調製方法>

変性ジエン系ポリマーの製造方法としては特に制限されないが、上述した未変性ジエン系ポリマー（A）とニトロン化合物（B）とを、例えば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（I）または下記式（II）に示すように、未変性ジエン系ポリマー（A）が有する共役ジエンに由来する二重結合とニトロン化合物（B）が有するニトロン基との間で、環化付加反応が起こり、五員環を与える。なお、下記式（I）は1,4-結合とニトロン化合物との反応を表し、下記式（II）は1,2-ビニル結合とニトロン化合物との反応を表す。

[0026]

[化4]



[0027] ここで、未変性ジエン系ポリマー（A）に反応させるニトロ化合物（B）の量は、未変性ジエン系ポリマー（A）100質量部に対して、0.01～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましい。

[0028] 本発明においては、このようにして調製される変性ジエン系ポリマーの変性率は特に制限されないが、低転がり抵抗性がより向上する理由から、0.01～2.0mol%であることが好ましく、0.02～1.5mol%であることがより好ましい。

ここで、変性率とは、未変性ジエン系ポリマー（A）が有する共役ジエンに由来する全ての二重結合のうち、ニトロ化合物（B）によって変性された割合（mol%）を表し、より具体的には、ニトロ化合物（B）による変性によって上記式（I）または上記式（II）の構造が形成された割合（mol%）を表す。変性率は、例えば、未変性ジエン系ポリマー（A）および変性ジエン系ポリマー（すなわち、変性前後のポリマー）のNMR測定を行うことで求めることができる。

[0029] 〔芳香族変性テルペン樹脂〕

本発明のゴム組成物が含有する芳香族変性テルペン樹脂は、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。

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。

[0030] 本発明においては、芳香族変性テルペン樹脂は、軟化点が60～180℃であるのが好ましく、100～130℃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 K6220-1（環球法）に基づき測定するものとする。

[0031] このような芳香族変性テルペン樹脂としては、例えば、ヤスハラケミカル社製YSレジンTO-125，同社製TO-115，同社製TO-105，同社製TR-105などの市販品を用いることができる。

[0032] 上記芳香族変性テルペン樹脂の含有量は、上記ジエン系ゴム100質量部に対して0.10～50質量部であるのが好ましく、1～40質量部であるのがより好ましい。

[0033] 〔白色充填剤〕

本発明のゴム組成物は、タイヤのウェットグリップ性能がより向上する理由から、白色充填剤を含有するのが好ましい。

上記白色充填剤としては、具体的には、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸カルシウム等が挙げられ、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。

これらのうち、シリカが好ましい。

[0034] シリカとしては、具体的には、例えば、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式

シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられ、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。

[0035] 上記白色充填剤の含有量は特に制限されないが、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して８～１３０質量部であるのが好ましく、２５～９５質量部であるのがより好ましい。

[0036] 〔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、ＳＡＦ－ＨＳ、ＳＡＦ、ＩＳＡＦ－ＨＳ、ＩＳＡＦ、ＩＳＡＦ－ＬＳ、ＩＩＳＡＦ－ＨＳ、ＨＡＦ－ＨＳ、ＨＡＦ、ＨＡＦ－ＬＳ、ＦＥＦ等の各種グレードのものを使用することができる。

[0037] 上記カーボンブラックの含有量は特に制限されないが、上記ジエン系ゴム１００質量部に対して２５～８０質量部であることが好ましく、４０～６０質量部であることがより好ましい。

[0038] 〔シランカップリング剤〕

本発明のゴム組成物は、上述した白色充填剤（特に、シリカ）を含有する場合、タイヤの補強性能を向上させる理由から、シランカップリング剤を含有するのが好ましい。

上記シランカップリング剤を配合する場合の含有量は、上記白色充填剤１００質量部に対して、２～１６質量部であるのが好ましく、４～１０質量部であるのがより好ましい。

[0039] 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。

[0040] これらのうち、補強性改善効果の観点から、ビス-(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-(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、Si 69 [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・デグッサ社製]、Si 75 [ビス-(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。

[0041] [他の添加剤]

本発明のゴム組成物は、上記ジエンゴム（上記変性ジエン系ポリマーを含む）および上記芳香族変性テルペン樹脂ならびに上記白色充填剤、上記カーボンプラックおよび上記シランカップリング剤以外に、炭酸カルシウムなどのフィラー；硫黄等の加硫剤；スルフェンアミド系、グアニジン系、チアゾール系、チオウレア系、チウラム系などの加硫促進剤；酸化亜鉛、ステアリン酸などの加硫促進助剤；ワックス；アロマオイル；老化防止剤；可塑剤；等のタイヤ用ゴム組成物に一般的に用いられている各種のその他添加剤を配

合することができる。

これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。例えば、ジエン系ゴム 100 質量部に対して、硫黄は 0.5 ～ 5 質量部、加硫促進剤は 0.1 ～ 5 質量部、加硫促進助剤は 0.1 ～ 10 質量部、老化防止剤は 0.5 ～ 5 質量部、ワックスは 1 ～ 10 質量部、アロマオイルは 5 ～ 30 質量部、それぞれ配合してもよい。

[0042] [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混合し（例えば、60 ～ 160℃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。

[0043] [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使用した空気入りタイヤである。なかでも、本発明の組成物をタイヤトレッドに使用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。

[0044] 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。

また、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。

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

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

[0045] 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。

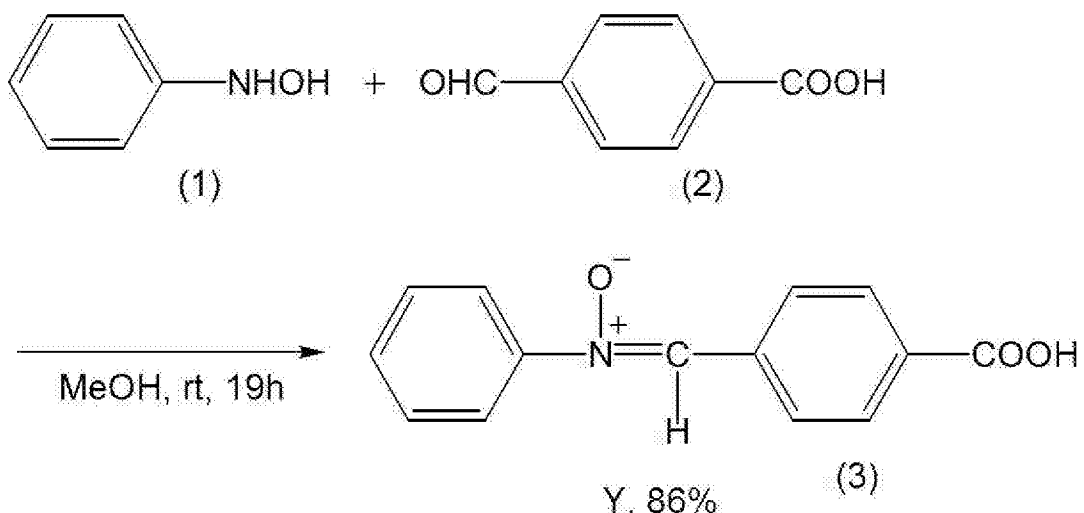
実施例

[0046] 以下に、実施例を挙げ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。

[0047] <ニトロ化合物（カルボキシニロン）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（2）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（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（3）で表されるニトロ化合物を得た（41.7 g）。収率は86%であった。

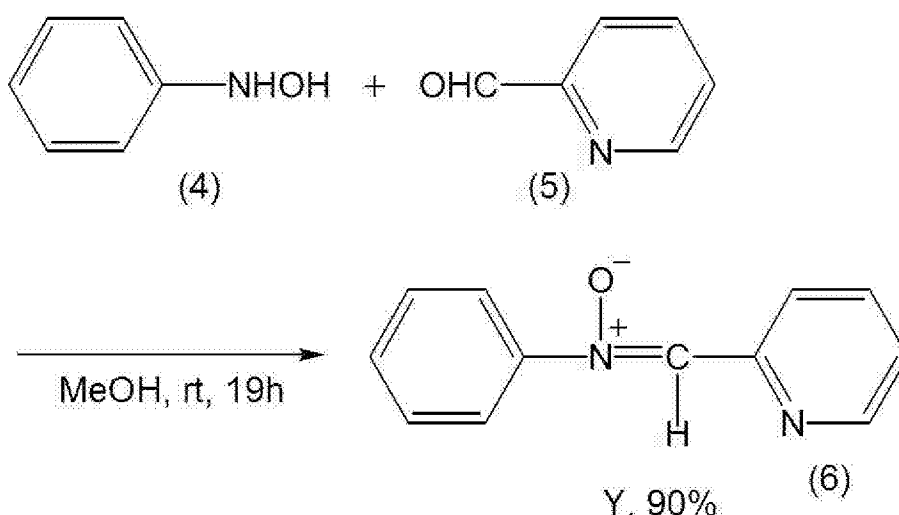
[0048] [化5]



[0049] <ニトロ化合物（ピリジルニトロ）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（5）で表されるピリジルアルデヒド酸（21.4 g）を加えて溶かした。この溶液に、下記式（4）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（6）で表されるピリジルニトロを得た（39.0 g）。収率は90%であった。

[0050] [化6]



[0051] <変性ジエン系ポリマー（変性SBR）の調製>

160℃のバンバリーミキサーに未変性のSBR（NIPOL 1739、日本ゼオン社製）を投入して2分間の素練りを行った後、先に合成したカルボキシニトロまたはピリジルニトロを下記第1表に示す割合（質量部）で配合し、5分間で混合し、変性SBR 1～5を調製した。なお、下記第1表中、モル比（ニトロ／SBR）とは、未変性のSBRにおけるブタジエン骨格が有する二重結合とニトロ化合物とのモル比を表す。

得られた変性SBR 1～5についてNMR測定を行い、変性率を求めた。具体的には、カルボキシニトロを使用した例については、変性前後のポリマーについて、 CDCl_3 を溶媒とした ^1H -NMR測定（ CDCl_3 、400 MHz、TMS）により、8.08 ppm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、変性率を算出した。また、ピリジルニトロンを使用した例についても、ピリジル基に由来するピーク面積を測定した以外は同様に変性率を算出した。なお、変性後のポリマー(変性ブタジエンゴム)の ^1H -NMR測定は、変性後の生成物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。結果を下記第1表に示す。

[0052] [表1]

第1表	変性ジエン系ポリマー(変性SBR)				
	1	2	3	4	5
SBR(未変性)	137.50	137.50	137.50	137.50	137.50
カルボキシニトロン	0.50	1.00	3.00	7.00	—
ピリジルニトロン	—	—	—	—	1.00
モル比 (ニトロン/SBR)	0.19	0.38	1.13	2.61	0.47
変性率[mol%]	0.19	0.38	1.13	2.50	0.46

[0053] <比較例1～11および実施例1～9>

下記第2表に示す成分を、下記第2表に示す割合(質量部)で配合した。

具体的には、まず、下記第2表に示す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、ゴム組成物を得た。

[0054] <評価用加硫ゴムシートの作製>

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

[0055] <ウェットグリップ性能： $\tan \delta$ (0℃)>

上述のとおり作製した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)を用いて、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hzの条件下で、温度0℃の損失正接 $\tan \delta$ (0℃)を測定した。

結果を第2表に示す。なお、結果は、変性SBRおよび芳香族変性テルペン樹脂を配合せずに調製した比較例1の結果を100%とするパーセンテージ

ジで表した。また、 $\tan \delta$ (0°C) の値が大きいほど、ウェットグリップ性能が優れる。

[0056] <低転がり抵抗性： $\tan \delta$ (60°C)>

上述のとおり作製した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）を用いて、初期歪み10%、振幅±2%、周波数20Hzの条件下で、温度 60°C の損失正接 $\tan \delta$ (60°C)を測定した。

結果を第2表に示す。なお、結果は、変性SBRおよび芳香族変性テルペン樹脂を配合せずに調製した比較例1の結果を100%とするパーセンテージで表した。また、 $\tan \delta$ (60°C) の値が小さいほど、低転がり抵抗性が優れる。

[0057]

[表2]

第2表 (その1)	比較例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SBR	137.50	137.50							137.50	137.50	137.50
変性SBR 1			138.00								
変性SBR 2				138.50							
変性SBR 3					140.50						
変性SBR 4						144.50					
変性SBR 5							138.50	138.50			
シリカ	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00
カーボンブラック	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
酸化亜鉛	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
ステアリン酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
老化防止剤	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
芳香族変性テルペン樹脂		20.00						20.00	5.00	10.00	40.00
シランカップリング剤	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60
硫黄	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
加硫促進剤 (CZ)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加硫促進剤 (DPG)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
ウェットグリップ性能 tan δ (0℃)	100%	172%	101%	103%	107%	108%	106%	189%	112%	129%	247%
低転がり抵抗性 tan δ (60℃)	100%	117%	85%	79%	67%	60%	94%	105%	103%	105%	130%

[0058]

[表3]

第2表 (その2)	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SBR					116.87	68.75			
変性SBR1	138.00								
変性SBR2		138.50			20.78	69.25	138.50	138.50	138.50
変性SBR3			140.50						
変性SBR4				144.50					
変性SBR5									
シリカ	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00
カーボンブラック	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
酸化亜鉛	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
ステアリン酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
老化防止剤	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
芳香族変性テルペン樹脂	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	5.00	10.00	40.00
シランカップリング剤	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60
硫黄	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
加硫促進剤 (CZ)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加硫促進剤 (DPG)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
ウェットグリップ性能 tan δ (0℃)	178%	186%	193%	192%	175%	186%	130%	134%	258%
低転がり抵抗性 tan δ (60℃)	93%	85%	80%	65%	98%	95%	80%	80%	92%

[0059] 上記第2表に示されている各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・ SBR : Nippon 1739 [ゴム分100質量部に対する油展量 : 37.5質量部、スチレン量 : 40質量%、日本ゼオン社製]
- ・ 変性SBR1～5 : 上記第1表に記載された変性SBR

- ・シリカ：Z E O S I L 1 6 5 G R（ロディアシリカコリア社製）
- ・カーボンブラック：ショウブラック N 3 3 9（キャボットジャパン社製）
- ・酸化亜鉛：亜鉛華 3 号（正同化学社製）
- ・ステアリン酸：ステアリン酸 Y R（日油社製）
- ・老化防止剤：S A N T O F L E X 6 P P D（S o l t i a E u r o p e 社製）
- ・芳香族変性テルペン樹脂：Y S レジン T O - 1 2 5（ヤスハラケミカル社製）
- ・シランカップリング剤：S i 6 9（エボニック・デグサ社製）
- ・硫黄：油処理硫黄（軽井沢精錬所社製）
- ・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）
- ・加硫促進剤（D P G）：ソクシノール D - G（住友化学社製）

[0060] 上記第 2 表に示す結果から明らかなように、変性ジエン系ポリマーおよび芳香族変性テルペン樹脂の少なくとも一方を配合していないゴム組成物は、低転がり抵抗性が改善してもウェットグリップ性能が比較例 1 と同程度（110%程度以下）となるか（比較例 3～7）、ウェットグリップ性能が改善しても低転がり抵抗性に劣ることが分かった（比較例 2 および 9～11）。

また、変性ジエン系ポリマーおよび芳香族変性テルペン樹脂を配合する場合であっても、ピリジルニトロンで変性した変性ジエン系ポリマーを用いると、ウェットグリップ性能は良好となるが、低転がり抵抗性に劣ることが分かった（比較例 8）。

これに対し、カルボキシニトロンで変性した変性ジエン系ポリマーおよび芳香族変性テルペン樹脂を配合したゴム組成物は、いずれもウェットグリップ性能および低転がり抵抗性が良好となることが分かった（実施例 1～9）。

特に、実施例 1～4 の対比から、カルボキシニトロンによる変性率の高い変性ジエン系ポリマーの方がウェットグリップ性能および低転がり抵抗性が

より良好となることが分かった。

また、実施例 2、5 および 6 の対比から、ジエン系ゴムにおける変性ジエン系ポリマーの含有量が 30 質量%以上であると、低転がり抵抗性がより良好となることが分かった。

更に、実施例 7～9 の対比から、芳香族変性テルペン樹脂の配合量が多い方が、ウェットグリップ性能がより良好となることが分かった。

符号の説明

- [0061]
- 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

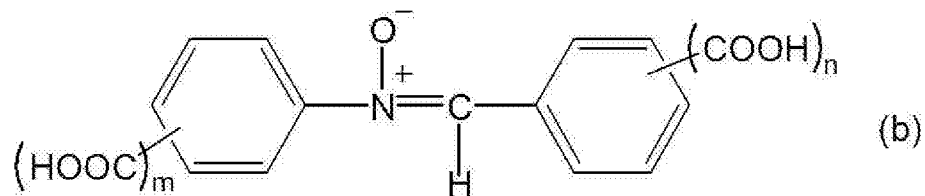
【請求項1】 変性ジエン系ポリマーを10質量%以上含むジエン系ゴムと、芳香族変性テルペン樹脂とを含有し、

前記変性ジエン系ポリマーが、未変性ジエン系ポリマー（A）を、カルボキシ基を有するニトロ化合物（B）によって得られる変性ポリマーであり、

前記芳香族変性テルペン樹脂の含有量が、前記ジエン系ゴム100質量部に対して0.1～50質量部である、ゴム組成物。

【請求項2】 前記ニトロ化合物（B）が、下記式（b）で表されるニトロ化合物である、請求項1に記載のゴム組成物。

【化1】



（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。）

【請求項3】 前記ニトロ化合物（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または2に記載のゴム組成物。

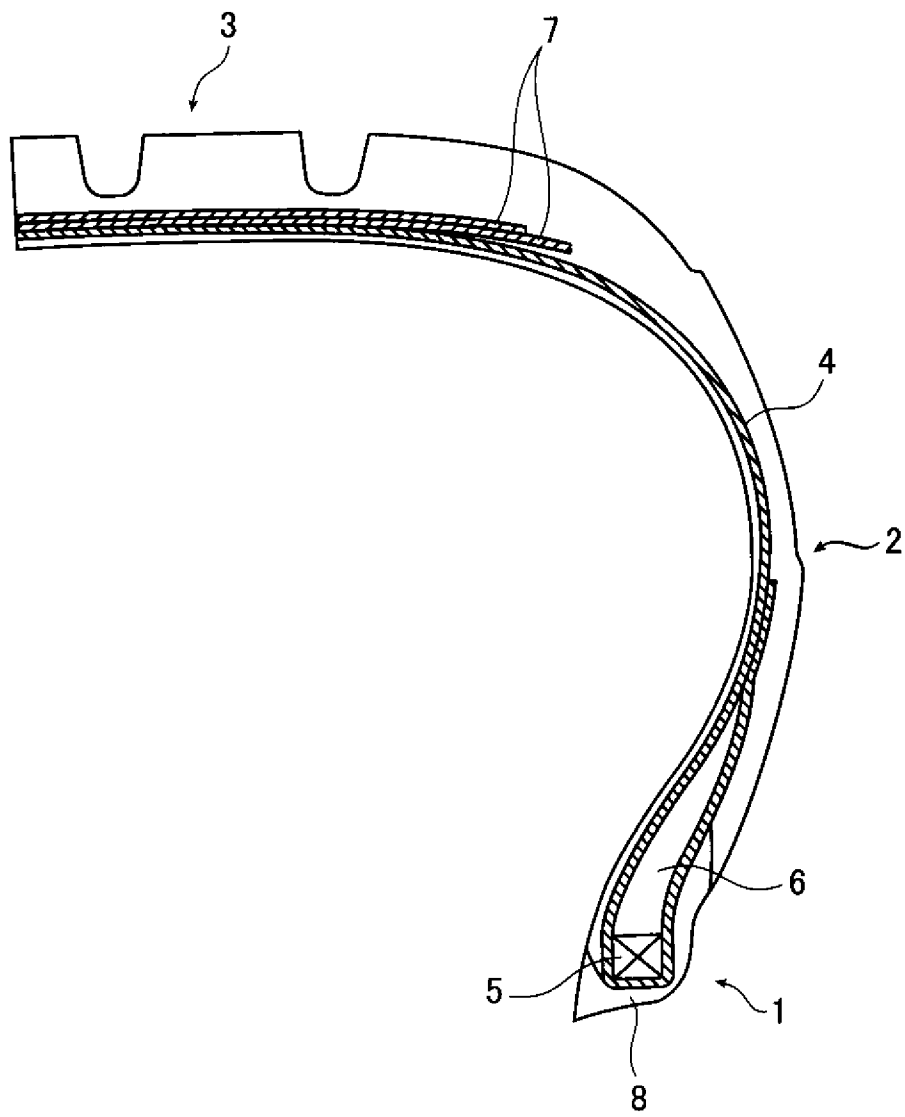
【請求項4】 前記変性ジエン系ポリマーの変性率が、0.01～2.0mol%である、請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項5】 更に、白色充填剤を含有する請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のゴム組成物を用いた空気入りタイ

ヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, C08L45/00(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)

C08L7/00-21/02, B60C1/00, C08C19/22, C08K3/04, C08K3/36

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 2013-32471 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 14 February 2013 (14.02.2013), claims; paragraphs [0013], [0032], [0035], [0037]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2008-517071 A (Bridgestone Corp.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; paragraphs [0003], [0009], [0025] to [0028], [0063] to [0069]; examples & US 2006/0084730 A1 & EP 1802593 A2 & WO 2006/045088 A2	1-6

☒ 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
20 March 2015 (20.03.15)

Date of mailing of the international search report
14 April 2015 (14.04.15)

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/JP2014/083981

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 2008-208163 A (Bridgestone Corp.), 11 September 2008 (11.09.2008), claims; paragraphs [0010], [0011], [0016], [0020], [0030], [0032]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 47-25712 B1 (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 12 July 1972 (12.07.1972), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 48-016996 A (Shell International Research Maatschappij N.V.), 03 March 1973 (03.03.1973), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L9/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/22(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i,
C08L15/00(2006.01)i, C08L45/00(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（I P C））

Int.Cl. C08L7/00-21/02, B60C1/00, C08C19/22, C08K3/04, C08K3/36

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	JP 2013-32471 A（横浜ゴム株式会社）2013.02.14, 【特許請求の範囲】、【0013】、【0032】、【0035】、【0037】、実施例（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2008-517071 A（株式会社ブリヂストン）2008.05.22, 【特許請求の範囲】、【0003】、【0009】、【0025】－【0028】、【0063】－【0069】、実施例 & US 2006/0084730 A1 & EP 1802593 A2 & WO 2006/045088 A2	1-6

☒ 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

2 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

赤澤 高之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 0 4 9

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 2008-208163 A (株式会社ブリヂストン) 2008.09.11, 【特許請求の範囲】、【0010】、【0011】、【0016】、【0020】、【0030】、【0032】、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 47-25712 B1 (東洋ゴム工業株式会社) 1972.07.12, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 48-016996 A (シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・マーチャツビイ・エヌ・ウイ) 1973.03.03, 全文 (ファミリーなし)	1-6