

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6560607号
(P6560607)

(45) 発行日 令和1年8月14日(2019.8.14)

(24) 登録日 令和1年7月26日(2019.7.26)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L	21/00	(2006.01)
CO8L	7/00	(2006.01)
CO8K	5/25	(2006.01)
CO8K	3/04	(2006.01)
B60C	1/00	(2006.01)
		Z
請求項の数 8 (全 13 頁) 最終頁に続く		

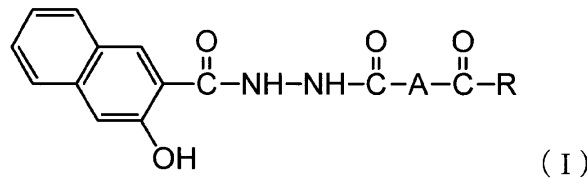
(21) 出願番号	特願2015-243617 (P2015-243617)	(73) 特許権者	000005278
(22) 出願日	平成27年12月14日 (2015.12.14)		株式会社ブリヂストン
(65) 公開番号	特開2017-110052 (P2017-110052A)		東京都中央区京橋三丁目1番1号
(43) 公開日	平成29年6月22日 (2017.6.22)	(73) 特許権者	000206901
審査請求日	平成30年7月10日 (2018.7.10)		大塚化学株式会社
			大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
		(74) 代理人	100096714
			弁理士 本多 一郎
		(74) 代理人	100124121
			弁理士 杉本 由美子
		(74) 代理人	100176566
			弁理士 渡未 巧
		(74) 代理人	100180253
			弁理士 大田黒 隆
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ゴム用添加剤、ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(I)、



(式中、Rは水酸基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示し、Aは炭素数1～4のアルキレン基、または炭素数2～4のアルケニレン基を示す。) 10
で表されるヒドラジド化合物を含有してなることを特徴とするゴム用添加剤。

【請求項2】

低ロス剤として用いられる請求項1記載のゴム用添加剤。

【請求項3】

ジエン系ゴム成分100質量部に対して、充填材を10～160質量部と、請求項1または2記載のゴム用添加剤を0.01～30質量部と、を配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項4】

ジエン系ゴム成分が天然ゴムを含む請求項3記載のゴム組成物。

【請求項5】

充填剤がカーボンブラックを含む請求項 3 記載のゴム組成物。

【請求項 6】

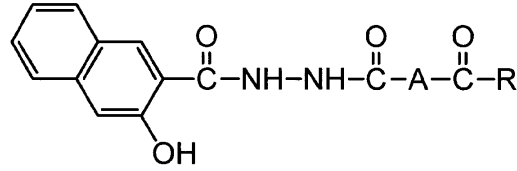
請求項 3 ~ 5 のうちいずれか一項に記載のゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項 7】

前記ゴム組成物をトレッド部、サイドウォール部、ビード部、インナーライナーおよびその他の補強ゴム部の少なくとも一つの部材に用いた請求項 6 記載の空気入りタイヤ。

【請求項 8】

下記式 (I)、



10

(式中、Rは炭素数1~4のアルコキシ基を示し、Aは炭素数2~4のアルケニレン基を示す。)で表されることを特徴とするヒドラジド化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム用添加剤、ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関し、詳しくは、低発熱性と作業性に優れたゴム組成物を提供することができるゴム用添加剤、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。

20

【背景技術】

【0002】

空気入りタイヤにおいては、転がり抵抗を低減して省燃費化を図るために、空気入りタイヤのゴム組成物の低発熱性を向上させること、すなわち、 $\tan \delta$ を低下させる研究が長年にわたり行われている。しかし、低発熱性を向上させるために特定化合物をゴム組成物に配合すると、加硫前のゴム組成物の粘度を上昇させ、作業性を損なう等の問題があった。

【0003】

30

このような問題を解消するために、例えば特許文献1では、低発熱性を維持しながら粘度増加を抑制して作業性を向上させるべく、ゴム組成物にヒドラジド骨格を有する特定の化合物を配合することが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平10-330549号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

40

特許文献1記載のトレッド用ゴム組成物により低発熱性を維持しながら粘度上昇の抑制を図ることが可能となったが、その一方で、スコーチ性能の低下を招き、成型加工性等の作業性の面においてなお改善の余地があった。

【0006】

そこで、本発明の目的は、低発熱性と作業性に優れたゴム組成物を提供することができるゴム用添加剤、該ゴム用添加剤を含む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にある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

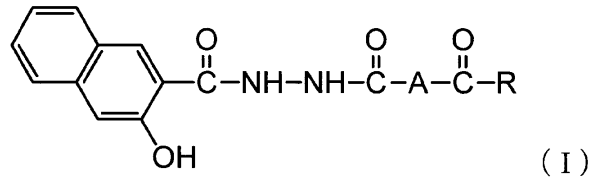
本発明者らは、前記課題を解消するために鋭意検討した結果、ゴム組成物に、所定量の

50

充填材とともにヒドラジド骨格を有する特定の化合物をゴム用添加剤として所定量配合することにより前記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明のゴム用添加剤は、下記式（I）、



（式中、Rは水酸基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示し、Aは炭素数1～4のアルキレン基、または炭素数2～4のアルケニレン基を示す。）で表されるヒドラジド化合物を含有してなることを特徴とするものである。 10

【0009】

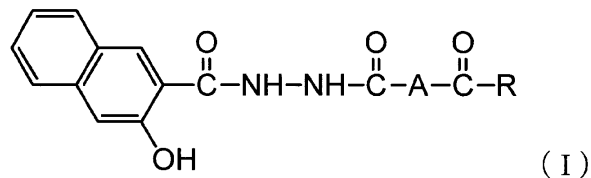
また、本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム成分100質量部に対して、充填材を10～160質量部と、前記本発明のゴム用添加剤を0.01～30質量部と、を配合してなることを特徴とするものである。

【0010】

さらに、本発明の空気入りタイヤは、前記本発明のゴム組成物を用いたことを特徴とするものである。

【0011】

さらにまた、本発明は、下記式（I）、



（式中、Rは炭素数1～4のアルコキシ基を示し、Aは炭素数2～4のアルケニレン基を示す。）で表されるヒドラジド化合物である。 20

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、低発熱性と作業性に優れたゴム組成物を提供することができるゴム用添加剤を提供することができる。さらに、本発明によれば、低発熱性と作業性に優れた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。 30

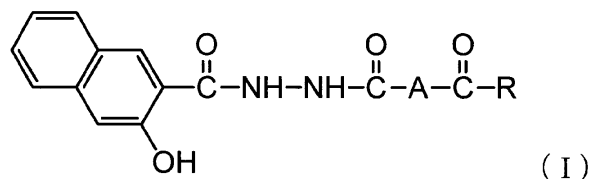
【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、本発明の実施の形態について具体的に説明する。

【0014】

本発明のゴム用添加剤は、下記式（I）、



（式中、Rは水酸基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示し、Aは炭素数1～4のアルキレン基、または炭素数2～4のアルケニレン基を示す。）で表されるヒドラジド化合物を含有してなるものである。 40

【0015】

前記式（I）で表されるヒドラジド化合物を含有してなるゴム用添加剤をジエン系ゴム成分に添加することによって、得られたゴム組成物に優れた低発熱性と作業性を付与することができる。 50

【 0 0 1 6 】

即ち、本発明のゴム用添加剤は、低ロス剤として使用することができることから、換言すれば、本発明のゴム用添加剤は、ジエン系ゴム成分に添加することを特徴とする、前記式(I)で表されるヒドラジド化合物を含有してなる低ロス剤を包含する。

【 0 0 1 7 】

炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、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、sec - ブチル基、tert - ブチル基等の直鎖状または分岐鎖状の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基等の直鎖状または分岐鎖状の炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が挙げられる。

10

【 0 0 1 9 】

炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状の炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を挙げることができる。

【 0 0 2 0 】

炭素数 2 ~ 4 のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、1 - プロペニレン基、2 - プロペニレン基、1 - ブテニレン基、2 - ブテニレン基等の直鎖状又は分岐鎖状の炭素数 2 ~ 4 のアルケニレン基を挙げることができる。

20

【 0 0 2 1 】

前記式(I)で表されるヒドラジド化合物は、その構造式中に炭素 - 炭素二重結合に由来する幾何異性体が存在する場合があるが、その場合には、本発明は各々の幾何異性体及びそれらが任意の割合で含まれる混合物をも全て包含するものである。

【 0 0 2 2 】

なお、前記式(I)で表されるヒドラジド化合物のうち、R が炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、A が炭素数 2 ~ 4 のアルケニレン基で表される化合物は文献未記載の新規化合物である。

【 0 0 2 3 】

本発明のゴム用添加剤は、前記式(I)で表されるヒドラジド化合物のうち、A がメチレン基、エチレン基、またはビニレン基である化合物を含有してなるゴム用添加剤であることが好ましい。

30

【 0 0 2 4 】

また、本発明のゴム用添加剤は、前記式(I)で表されるヒドラジド化合物のうち、R が水酸基、メチル基またはメトキシ基である化合物を含有してなるゴム用添加剤であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明のゴム用添加剤は、前記式(I)で表されるヒドラジド化合物のうち、A がビニレン基、R が水酸基又はメトキシ基である化合物がより好ましく、A がビニレン基、R が水酸基である化合物を含有してなるゴム用添加剤であることがさらに好ましい。

40

【 0 0 2 6 】

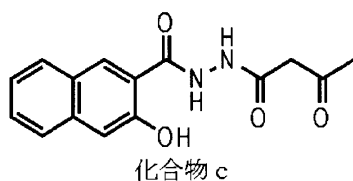
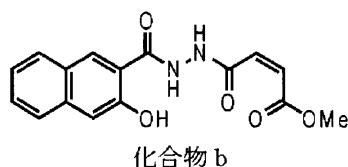
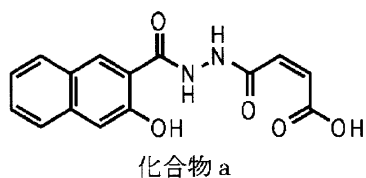
本発明のゴム用添加剤は、式(I)で表されるヒドラジド化合物のうち、A がメチレン基、R がメチル基である化合物を含有してなるゴム用添加剤であることがより好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明のゴム用添加剤をジエン系ゴム成分に添加又は配合することで、得られるゴム組成物により優れた低発熱性及び作業性を付与できる。

【 0 0 2 8 】

以下に本発明の好適な具体的化合物を列挙する。



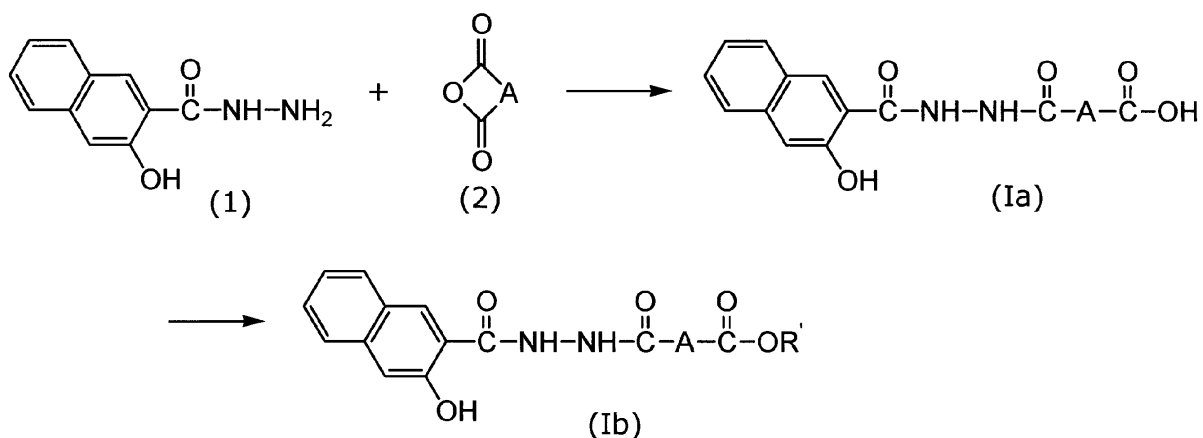
10

【 0 0 2 9 】

前記式 (I) で表されるヒドラジド化合物は、例えば、以下の反応式 - 1 及び 2 に示す方法により製造することができる。

【 0 0 3 0 】

反応式 - 1



20

(反応式中、A は前記に同じ。R ' は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

【 0 0 3 1 】

30

反応式 - 1 によれば、前記式 (1) で表される化合物と前記式 (2) で表される環状酸無水物を溶媒中で作用させることで、前記式 (I a) で表されるヒドラジド化合物を製造できる (第 1 工程) 。更に、得られた前記式 (I a) で表されるヒドラジド化合物のカルボン酸部分を通常のエステル化反応、例えば、アルコールと反応させることにより前記式 (I b) で表されるヒドラジド化合物を製造することができる (第 2 工程) 。

【 0 0 3 2 】

第 1 工程

本工程において使用する溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert - ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、1、2 - ジメトキシエタン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン類、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、tert - ブタノール等のアルコール類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、N - メチル - 2 - ピロリドン、N、N - ジメチルホルムアミド、N、N - ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類を挙げることができる。これらの溶媒は、1 種を単独で使用でき、又は必要に応じて 2 種以上を混合して使用することができる。

40

【 0 0 3 3 】

50

これらの溶媒は、前記式(1)で表される化合物1質量部に対して、通常1~100質量部程度、好ましくは1~20質量部程度使用すればよい。

【0034】

本工程で使用する環状酸無水物としては、こはく酸無水物、グルタル酸無水物、アジピン酸無水物、マレイン酸無水物等を挙げることができる。

【0035】

これらの環状酸無水物は、前記式(1)で表される化合物に対して、通常1.0~10.0当量、好ましくは1.0~2.0当量使用すればよい。

【0036】

本工程の反応は、0 から使用する溶媒の沸点温度までの範囲内で行うことができるが、通常25~100 程度で行い、使用する溶媒、反応試薬等に応じて調整すればよい。

10

【0037】

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常0.5~24時間程度で本反応は完結する。

【0038】

第2工程

本工程は、通常行われるカルボン酸のアルキルエステル化反応を適用すればよく、例えば、エステル化剤としてアルキルアルコールを用いる方法を挙げることができる。

【0039】

使用する溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り、公知の溶媒を広く使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン類、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン等の芳香族炭化水素類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類を挙げることができる。反応させるメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類を溶媒として使用してもよい。

20

30

【0040】

これらの溶媒は、前記式(Ia)で表されるヒドラジド化合物1質量部に対して、通常1~100質量部程度、好ましくは1~20質量部程度使用すればよい。

【0041】

本工程は触媒として酸を用いることが好ましく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のスルホン酸を挙げることができ、1種での単独使用、又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。

【0042】

このような酸触媒は、前記式(Ia)で表されるヒドラジド化合物に対して通常0.01~50当量、好ましくは0.01~1.0当量となるような量で使用すればよい。

40

【0043】

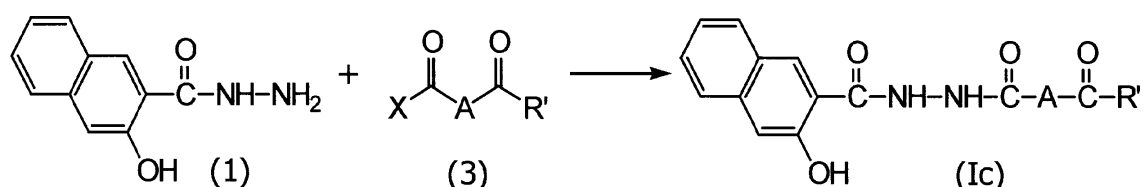
本工程の反応は、0 から使用する溶媒の沸点温度までの範囲内で行うことができるが、通常20~100 程度で行い、使用する溶媒、反応試薬を考慮して調整すればよい。

【0044】

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常0.5~24時間程度で本反応は完結する。

【0045】

反応式 - 2



(式中、A及びR'は前記に同じ。Xはハロゲン原子を示す。)

【0046】

反応式-2によれば、前記式(1)で表される化合物に前記式(3)で表されるカルボン酸ハライドを作用させることで、前記式(Ic)で表されるヒドラジド化合物を製造することができる。

10

【0047】

本反応は、溶媒中で行われ、使用される溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で使用でき、又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。

20

【0048】

これらの溶媒は、前記式(1)で表される化合物1質量部に対して、通常1~500質量部程度、好ましくは5~100質量部程度使用すればよい。

【0049】

前記式(3)で表されるカルボン酸ハライドとしては、例えば、3-オキソヘキサン酸、3-オキソヘプタン酸、レブリン酸、3-オキソペンタン酸、4-オキソヘキサン酸、4-オキソヘプタン酸、5-オキソヘキサン酸等のカルボン酸のハロゲン化物を挙げることができる。

【0050】

本反応で使用する前記式(1)で表される化合物の使用量は、前記式(3)で表されるカルボン酸ハライドに対して通常0.8~5.0当量、好ましくは1.0~3.0当量、より好ましくは1.2~2.0当量となるような量で使用すればよい。

30

【0051】

本反応は塩基の存在下で行うのが好ましい。使用する塩基としては、例えば、ピリジン、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン、ピラジン、2,6-ルチジン等の芳香族アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルピロリジン等の三級脂肪族アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の苛性類を挙げることができる。これらの塩基は、前記式(1)で表される化合物に対して、通常0.8~5.0当量、好ましくは1.0~3.0当量、より好ましくは1.2~2.0当量となるような量で使用すればよい。

40

【0052】

本反応は、-78 から使用する溶媒の沸点温度までの範囲内で行うことができるが、通常-10~50 程度、好ましくは室温付近とすればよい。

【0053】

反応時間は反応温度等により異なり一概には言えないが、通常0.5~24時間程度で本反応は完結する。

【0054】

また、前記式(Ic)で表されるヒドラジド化合物のAがメチレン基、R'がメチル基である場合、前記式(1)で表される化合物に4-メチレンオキセタン-2-オンを作用させることで製造することができる。

50

【0055】

本反応で使用する溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒である限り公知の溶媒を広く使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、1、2-ジメトキシエタン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン類、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン等の芳香族炭化水素類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で

10

【0056】

これらの溶媒は、前記式(1)で表される化合物1質量部に対して、通常1~100質量部程度、好ましくは1~20質量部程度使用すればよい。

【0057】

本反応で使用する4-メチレンオキセタン-2-オンは、前記式(1)で示されるヒドラジド化合物に対して通常1.0~10当量、好ましくは1.0~2.0当量となるような量で使用すればよい。

【0058】

また、本発明のゴム用添加剤をジエン系ゴム成分に添加する際の添加量は、前記ジエン系ゴム成分100質量部に対して、0.01~30質量部であることが好ましく、0.1~10質量部であることがより好ましい。

20

【0059】

本発明のゴム用添加剤のジエン系ゴム成分への添加は、ミキサー、押出機、混練機又は噴霧によって行われることが好ましい。

【0060】

なお、本明細書中において、「含有してなる」との表現については、「含む」、「実質的にのみからなる」及び「のみからなる」という概念を含む。

【0061】

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム成分100質量部に対して、充填材を10~160質量部と、本発明のゴム用添加剤を0.01~30質量部と、を配合してなる。

30

【0062】

これにより、ゴム組成物中において充填材とゴム成分との化学的相互作用が向上し、充填材の分散性および補強効果が向上する。特に、充填材をカーボンブラックとする場合、カーボンブラックの分散性および補強効果が向上し、これに伴い、充填材同士の擦れ合いによるヒステリシスロスが低減し、結果として低いtan δ が得られることになる。また、低いtan δ を維持したまま、これまでになくスコーチ性能の向上、すなわちスコーチタイムの延長を可能にすることができる。

【0063】

次に、本発明のゴム組成物に配合される充填材について説明する。

40

本発明のゴム組成物においては、充填材は、ジエン系ゴム成分100質量部に対して、10~160質量部、好ましくは30~100質量部配合される。充填材としては、カーボンブラックが好ましいが、カーボンブラックと無機充填材とを併用してもよい。無機充填材と併用する場合には、ジエン系ゴム成分100質量部に対して、無機充填材を80質量部以下で併用することが好ましい。カーボンブラックを単独配合すれば、カーボンブラックのより強固な補強効果が得られることになる。

【0064】

本発明のゴム組成物に用いられる充填材としてのカーボンブラックは、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、SRFグレードのカーボンブラック、特にSAF、ISAF、I

50

ISAF、N339、HAF、FEFグレード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(N₂SA、JIS K 6217-2:2001に準拠して測定する)が30~250m²/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用いてもよい。

【0065】

本発明のゴム組成物に用いられるカーボンブラック以外の無機充填材としては、シリカが好ましい。このシリカとしては、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、湿式シリカを用いるのが特に好ましい。

【0066】

本発明のゴム組成物に、シリカなどの無機充填材を配合する場合は、シランカップリング剤を配合することが、無機充填材の補強効果を高める観点から好ましく、ゴム加工時の作業性に更に優れると共に、より耐摩耗性の良好な空気入りタイヤを与えることができる。本発明のゴム組成物に用いられるシランカップリング剤は、特に限定されず、一般に広く用いられているものを使用することができる。

【0067】

本発明のゴム組成物に用いられるゴム成分は、ジエン系ゴム50質量%以上からなることを要し、ジエン系ゴム100質量%であることが好ましい。ジエン系ゴムとしては、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムから選ばれる少なくとも1種からなることが好ましい。上記の合成ジエン系ゴムとしては、ゴムを構成するモノマーの少なくとも一部としてジエンモノマーを含有するゴムであればよく、それ以外には特に限定されない。具体的には、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソプレンゴム(IR)、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{塩素化ブチルゴム(CI-IIR)、臭素化ブチルゴム(Br-IIR)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)等を用いることができ、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムは、1種単独でも、2種以上のブレンドとして用いてもよい。ジエン系ゴム以外のゴム成分としては、エチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPM)、アクリルゴム(ACM)、塩素化ポリエチレン(CM)、エピクロルヒドリンゴム(CO、ECO)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)などが挙げられる。

【0068】

本発明のゴム組成物には、その他任意成分として、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、軟化剤、老化防止剤、シランカップリング剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加硫剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。本発明のゴム組成物は、各種配合剤を配合して、バンパリーミキサー、ロール、インテンシブミキサー、二軸押出機等による混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

【0069】

本発明の空気入りタイヤは、本発明のゴム組成物を用いてなるものであり、本発明のゴム組成物を、トレッド部、サイドウォール部、ビード部、インナーライナーおよびその他の補強ゴム部の少なくとも一つの部材に好適に用いることができる。なお、本発明の空気入りタイヤは、上述のゴム組成物を用いる以外特に制限は無く、常法に従って製造することができる。また、該空気入りタイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

【実施例】

【0070】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【0071】

製造例1 (Z)-4-[N'-(3-ヒドロキシ-2-ナフトイル)ジアザニル]-4

10

20

30

40

50

- オキソブタ - 2 - エン酸 (化合物 a) の製造

3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸ヒドラジド 30 g をトルエン 300 mL に懸濁させ、マレイン酸無水物 16 g を加えて 60 で 2 時間攪拌した。反応液をろ過し、得られた結晶をトルエンで洗浄後、減圧乾燥により (Z) - 4 - [N' - (3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトイル) ジアザニル] - 4 - オキソブタ - 2 - エン酸 44.4 g (収率 99%) を得た。

性状：黄色固体

融点：241

¹H - NMR (300 MHz, DMSO - D₆, ppm) : 6.4 (s, 2H), 7.3 (s, 1H), 7.4 (t, 1H), 7.5 (t, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.9 (d, 1H), 8.6 (s, 1H), 11.0 (br - s, 1H), 11.4 (br - s, 2H), 13.3 (br - s, 1H)

10

【0072】

製造例 2 (Z) - 4 - [N' - (3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトイル) ジアザニル] - 4 - オキソブタ - 2 - エン酸メチル (化合物 b) の製造

製造例 1 で製造した (Z) - 4 - [N' - (3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトイル) ジアザニル] - 4 - オキソブタ - 2 - エン酸 10 g をメタノール 150 mL に懸濁させ、硫酸 0.44 mL を加えて還流下にて 7 時間攪拌した。トリエチルアミンを加えた後に減圧濃縮して溶媒を留去し、残渣にアセトンを加えてろ過した。得られた固体を熱アセトンで再結晶し、(Z) - 4 - [N' - (3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトイル) ジアザニル] - 4 - オキソブタ - 2 - エン酸メチル 2.6 g (収率 25%) を得た。

20

性状：白色固体

融点：191

¹H - NMR (300 MHz, DMSO - D₆, ppm) : 3.7 (s, 3H), 6.4 (d, 1H), 6.5 (d, 1H), 7.3 (s, 1H), 7.4 (t, 1H), 7.5 (t, 1H), 7.8 (d, 1H), 7.9 (d, 1H), 8.5 (s, 1H), 11.0 (br - s, 1H), 11.1 (s, 1H), 11.5 (br - s, 1H)

【0073】

製造例 3 N' - (3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトイル) - N - (3 - オキソブタノ) ヒドラジド (化合物 c) の製造

30

4 - メチレンオキセタン - 2 - オン 17.5 g にテトラヒドロフラン 350 mL を加え、3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸ヒドラジド 35 g を室温で少量ずつ加えた後に、N, N - ジメチルホルムアミド 210 mL を加えた。室温で 2 時間攪拌した後に、35 で一晩加熱攪拌した。反応液をろ過し、ろ紙上の固体をテトラヒドロフランで洗浄 (目的物を溶解させる) し、ろ液に水 460 mL を加えた。析出した結晶をろ過してとり、含水テトラヒドロフランで洗浄した後に減圧乾燥によって N' - (3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトイル) - N - (3 - オキソブタノ) ヒドラジド 11.6 g (収率 23%) を得た。

性状：薄茶色固体

融点：210

¹H - NMR (300 MHz, DMSO - D₆, ppm) : 2.2 (s, 3H), 3.5 (s, 2H), 7.3 (t, 2H), 7.5 (t, 1H), 7.7 (d, 1H), 7.9 (d, 1H), 8.5 (s, 1H), 10.7 (s, 1H), 10.8 (br - s, 1H), 11.5 (br - s, 1H)

40

【0074】

(実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 2)

下記の表 1 に示す配合処方により、各種供試ゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物に対し、tan、スコーチタイムおよびムーニー粘度を測定した。測定方法は下記の通りである。

【0075】

(tan)

50

粘弾性測定装置（レオメトリックス社製）を使用し、温度50、歪み5%、周波数15 Hzでtan δを測定し、比較例1の値を100として夫々指数表示した。この値が小さい程、低発熱性が良好であることを示す。

【0076】

（スコーチタイムおよびムーニー粘度）

未加硫ゴム粘度、スコーチタイムの測定は、JIS K 6300-1:2001（ムーニー粘度、ムーニースコーチタイム）に準拠して行った。夫々比較例1の値を100として指数表示した。スコーチ指数は数値が大きいほどスコーチ性能が良好で、作業性が良好であることを示す。また、ムーニー粘度指数は数値が小さいほど粘度が小さく、作業性が良好であることを示す。

【0077】

【表1】

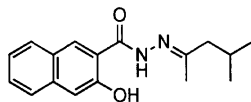
		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
配合内容 (質量部)	天然ゴム*1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	カーボンブラックN220*2	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	化合物 a	1.0				
	化合物 b		1.0			
	化合物 c			1.0		
	化合物 d*3				1.0	
	化合物 e*4					1.0
	アロマティックオイル*5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	老化防止剤6PPD*6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	老化防止剤TMQ*7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	加硫促進剤CBS*8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	物性	tan δ 指数	88	96	93	100
スコーチ指数		147	151	135	100	102
ムーニー粘度指数		102	100	103	100	103

【0078】

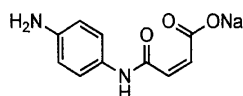
*1 RSS # 1

*2 旭カーボン(株)製「80」

*3 3-ヒドロキシ-N'- (1,3-ジメチルブチリデン) - 2-ナフトエ酸ヒドラジド



*4 特開2014-84312号公報記載の下記化合物



*5 富士興産(株)製「アロマックス#3」

*6 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」

10

20

30

40

50

* 7 2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン重合体、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクラック 2 2 4」

* 8 N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド、三新化学工業（株）製「サンセラー CM」

【 0 0 7 9 】

表 1 より明らかなように、本発明のゴム用添加剤を配合した実施例 1 ~ 3 のゴム組成物は、比較例 1 ~ 2 のゴム組成物と比較して、いずれも作業性および低発熱性の双方において良好であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<i>B 6 0 C</i>	<i>5/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 6 0 C</i>	<i>1/00</i>	A
<i>B 6 0 C</i>	<i>15/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 6 0 C</i>	<i>1/00</i>	B
<i>C 0 7 C</i>	<i>243/38</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 6 0 C</i>	<i>5/14</i>	A
			<i>B 6 0 C</i>	<i>15/06</i>	B
			<i>B 6 0 C</i>	<i>15/06</i>	C
			<i>C 0 7 C</i>	<i>243/38</i>	

(72)発明者 吉澤 孝弘
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

(72)発明者 中島 慎也
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内

(72)発明者 阿部 正樹
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内

(72)発明者 兒玉 和博
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開平11-231462(JP,A)
特開平10-330549(JP,A)
特開平08-027315(JP,A)
特開2010-053256(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 2
C 0 8 K 3 / 0 4
C 0 8 K 5 / 2 5
B 6 0 C 1 / 0 0
B 6 0 C 5 / 1 4
B 6 0 C 1 5 / 0 6
C 0 7 C 2 4 3 / 3 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)