

(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
2017 年 3 月 2 日(02.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/033693 A1

- (51) 国際特許分類:
C08C 19/22 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072815
- (22) 国際出願日: 2016 年 8 月 3 日(03.08.2016)
- (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 2015-164094 2015 年 8 月 21 日(21.08.2015) 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: 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). 張 迪 (ZHANG Di); 〒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).

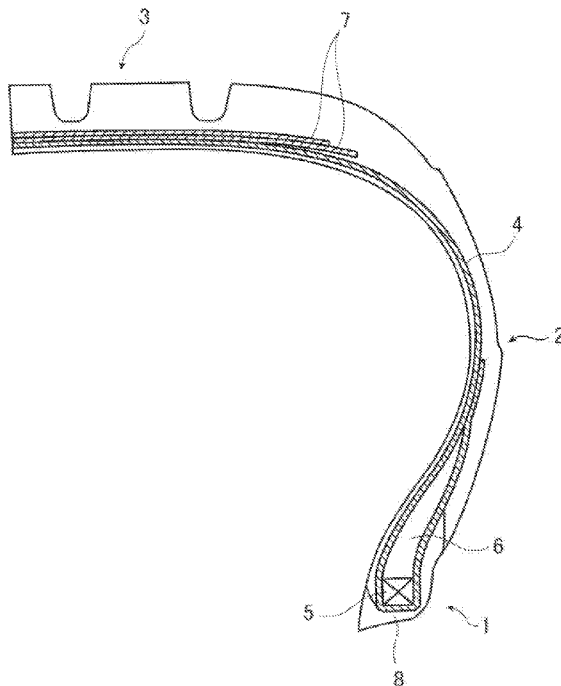
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MODIFIED POLYMER, MODIFIED POLYMER, RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: 変性ポリマーの製造方法、変性ポリマー、ゴム組成物および空気入りタイヤ

[図1]



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: a method for producing a modified polymer which is capable of reducing the heat generation of a tire; a modified polymer which is obtained by this production method; a rubber composition which contains this modified polymer; and a pneumatic tire which uses this rubber composition. A method for producing a modified polymer according to the present invention is a production method of a modified polymer which is obtained by modifying a conjugated diene polymer (A) with a nitron compound (B) having a carboxy group. In this method for producing a modified polymer, the nitron compound (B) is in the form of particles that have an average length in the long side direction of 50 μm or less.

(57) 要約: 本発明は、タイヤの発熱性の低減を図ることができる変性ポリマーの製造方法、ならびに、その製造方法により得られる変性ポリマー、その変性ポリマーを含有するゴム組成物、および、その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。本発明の変性ポリマーの製造方法は、共役ジエン重合体 (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る変性ポリマーの製造方法であって、上記ニトロン化合物 (B) が、長辺方向の平均長さが 50 μm 以下の粒子状である、変性ポリマーの製造方法である。



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

変性ポリマーの製造方法、変性ポリマー、ゴム組成物および空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、変性ポリマーの製造方法、変性ポリマー、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ترون化合物）で変性された変性ポリマーが知られている。

[0003] 例えば、特許文献1には、「4置換オレフィン及び／又は3置換オレフィンを含まない共役ジエン重合体に対して、ニトロ基及びカルボキシ基を有する変性剤を反応させることによって得られる変性ポリマー。」が記載されており（[請求項1]）、また、この変性ポリマーを用いることによりタイヤの発熱性が低下することが示されている（[0005]）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5716850号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 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、さらなる発熱性の低減が要求されている。

このようななか、本発明者らが特許文献1に記載された変性ポリマーを使用してゴム組成物を調製したところ、変性剤としてのニترون化合物の種類や調製方法によっては、発熱性の低減に改善の余地があることが明らかとな

った。

[0006] そこで、本発明は、タイヤの発熱性の低減を図ることができる変性ポリマーの製造方法、ならびに、その製造方法により得られる変性ポリマー、その変性ポリマーを含有するゴム組成物、および、その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

[0007] 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ン化合物を所定サイズの粒子状に分散させて用いることにより、得られる変性ポリマーがタイヤの発熱性の低減を十分に図ることができることを見出し、本発明を完成させた。

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。

[0008] [1] 共役ジエン重合体（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る変性ポリマーの製造方法であって、

上記ニトロン化合物（B）が、長辺方向の平均長さが $50\mu\text{m}$ 以下の粒子状である、変性ポリマーの製造方法。

[2] 上記ニトロン化合物（B）が、後述する式（1）で表されるニトロン化合物である、[1]に記載の変性ポリマーの製造方法。

[3] 上記ニトロン化合物（B）が、後述する式（2）で表されるニトロン化合物である、[1]または[2]に記載の変性ポリマーの製造方法。

[4] 上記ニトロン化合物（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、[1]～[3]のいずれかに記載の変性ポリマーの製造方法。

〔５〕 上記共役ジエン重合体（Ａ）に反応させる上記ニトロ化合物（Ｂ）の量が、上記共役ジエン重合体（Ａ）１００質量部に対して０．１～１０質量部である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の変性ポリマーの製造方法。

〔６〕 〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の変性ポリマーの製造方法により得られる変性ポリマー。

〔７〕 〔６〕に記載の変性ポリマーを含有するゴム組成物。

〔８〕 〔７〕に記載のゴム組成物を使用した空気入りタイヤ。

発明の効果

〔０００９〕 以下に示すように、本発明によれば、タイヤの発熱性の低減を図ることができる変性ポリマーの製造方法、ならびに、その製造方法により得られる変性ポリマー、その変性ポリマーを含有するゴム組成物、および、その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

〔００１０〕 〔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

〔００１１〕 以下に、本発明の変性ポリマーの製造方法、ならびに、その製造方法により得られる変性ポリマー、その変性ポリマーを含有するゴム組成物、および、そのゴム組成物を使用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。

〔００１２〕 〔変性ポリマーの製造方法〕

本発明の変性ポリマーの製造方法（以下、「本発明の製造方法」とも略す。）は、共役ジエン重合体（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の製造方法である。

また、本発明の製造方法においては、上記ニトロ化合物（Ｂ）を、長辺方向の平均長さが５０μｍ以下の粒子状物として用いる。

[0013] 本発明の変性ポリマーの製造方法は、上記ニトロ化合物（B）が、長辺方向の平均長さが50 μm 以下の粒子状であるため、得られる変性ポリマーがタイヤの発熱性の低減を十分に図ることができる。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。

まず、特許文献1に記載された変性剤、すなわち、カルボキシ基およびニトロ基を有するニトロ化合物は、融点が高いため、共役ジエン重合体との反応においては、粉体として反応系内に存在するニトロ化合物の粉体表面において反応が進行していると考えられる。

これに対し、本発明の製造方法では、カルボキシ基を有するニトロ化合物が長辺方向の平均長さが50 μm 以下の粒子状であるため、粉体として反応系内に存在しているニトロ化合物の反応部位（粉体の表面積）が増加し、共役ジエン重合体との反応が進行し易くなり、変性率が増加したため、タイヤの発熱性の低減を十分に図ることができたと考えられる。

[0014] 以下、共役ジエン重合体（A）、カルボキシ基を有するニトロ化合物（B）、および、これらの反応条件などについて詳述する。

[0015] <共役ジエン重合体（A）>

変性ポリマーの製造に使用される共役ジエン重合体（A）は特に制限されず、例えば、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、SBR）、アクリロニトリル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）などを用いることができる。

これらのうち、タイヤの発熱性をより低減できる理由から、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）であるのが好ましい。

上記共役ジエン重合体（A）の重量平均分子量（Mw）は特に制限されないが、取扱い性の観点から、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（G

P C) 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。

[0016] <ニトロン化合物 (B)>

変性ポリマーの製造に使用されるニトロン化合物 (B) は、少なくとも 1 個のカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) を有するニトロンであり、かつ、長辺方向の平均長さが $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子状である。

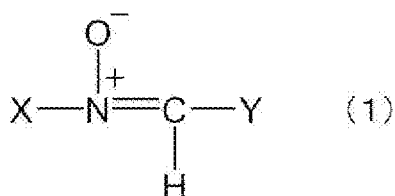
ここで、ニトロンとは、酸素原子がシッフ塩基の窒素原子に結合した化合物の総称である。

また、長辺方向の平均長さとは、デジタルマイクロスコープ (KH-7700、ハイロックス社製) を用い、倍率 350 倍で観察される任意の 100 個の各粒子について、平面方向の長さが最大となる直線距離を測定し、その平均値を算出した値をいう。

[0017] 本発明の製造方法においては、得られる変性ポリマーがゴム組成物の引張特性を向上させ、また、タイヤの発熱性のより低減できる理由から、ニトロン化合物 (B) が、長辺方向の平均長さが $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の粒子状であるのが好ましく、 $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の粒子状であるのがより好ましい。

[0018] 上記ニトロン化合物 (B) は、下記式 (1) で表される化合物であることが好ましい。

[0019] [化1]



[0020] 上記式 (1) 中、X および Y は、それぞれ独立に、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し、X および Y の少なくとも一方が、置換基としてカルボキシ基を有する。

[0021] 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、

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。

[0022] 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。

[0023] 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。

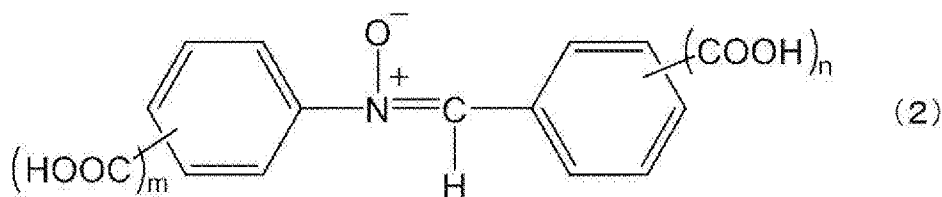
[0024] XおよびYの少なくとも一方は、置換基としてカルボキシ基を有する。

カルボキシ基以外に有していてもよい置換基としては、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。

[0025] 上記式（１）で表される化合物は、下記式（２）で表される化合物であることが好ましい。

[0026] [化2]



[0027] 上記式（２）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、ニトロン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。

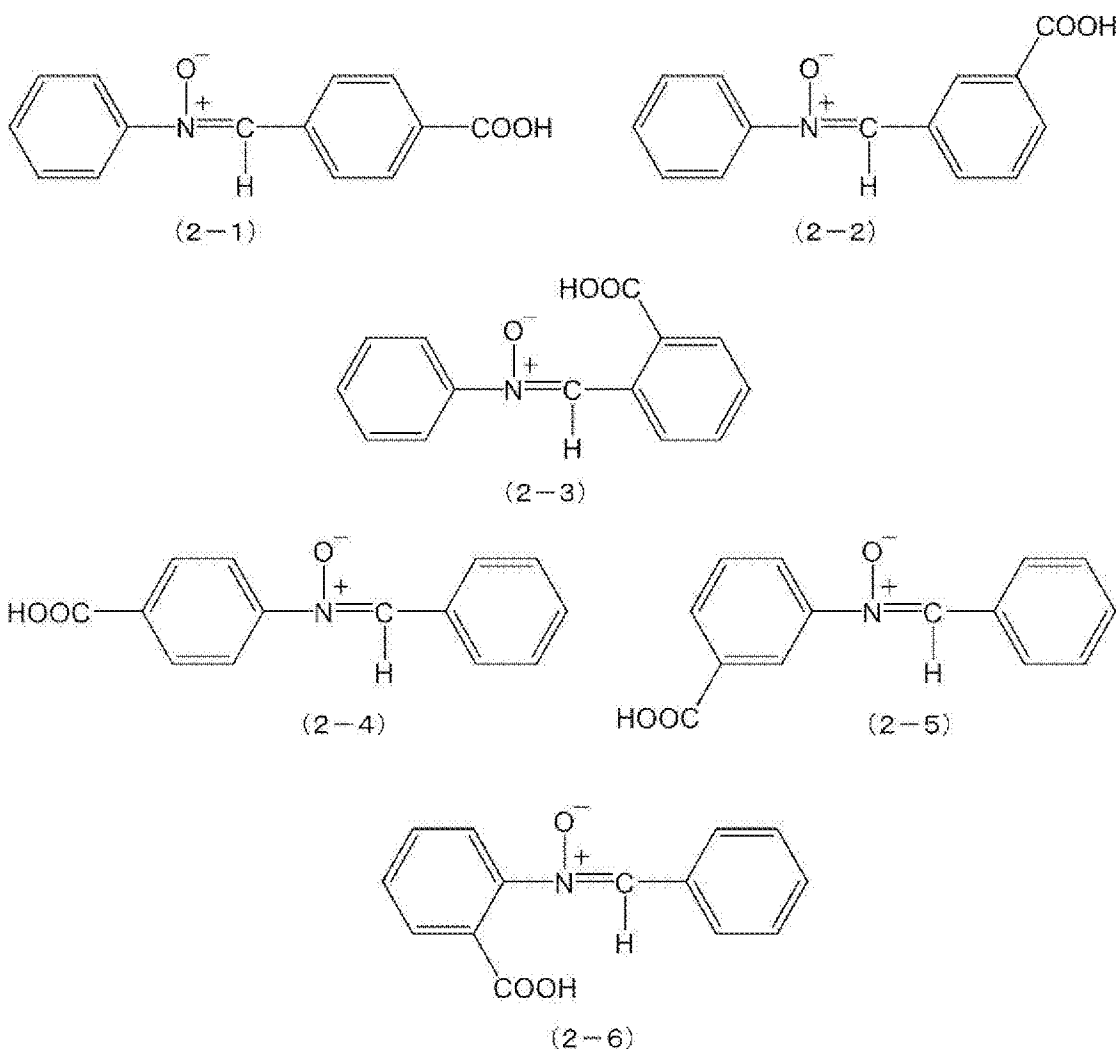
n が示す整数としては、ニトロン化合物を合成する際の溶媒への溶解度が良好になり合成が容易になるという理由から、0～2の整数が好ましく、0～1の整数がより好ましい。

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。

[0028] このような式（２）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（２－１）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（２－２）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（２－３）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（２－４）で表され

るN-(4-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロソ、下記式(2-5)で表されるN-(3-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロソ、および、下記式(2-6)で表されるN-(2-カルボキシフェニル)- α -フェニルニトロソ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。

[0029] [化3]



[0030] 上記ニトロソ化合物(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(-NHOH/-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。

[0031] また、上記ニトロン化合物(B)を長辺方向の平均長さが50 μ m以下の粒子状に調製する方法は特に限定されず、上述た方法等により合成したニトロン化合物を、例えば、乳鉢、ボールミル、ハンマーミル、CFミル、アトマイザーミル、パルペライザーなどを用いて機械的に粉砕する手段；ジェットミルなどの風力を利用して粉砕する手段；再結晶処理により微粒子化する方法；およびこれらの方法を組み合わせた方法；等により調製することができる。

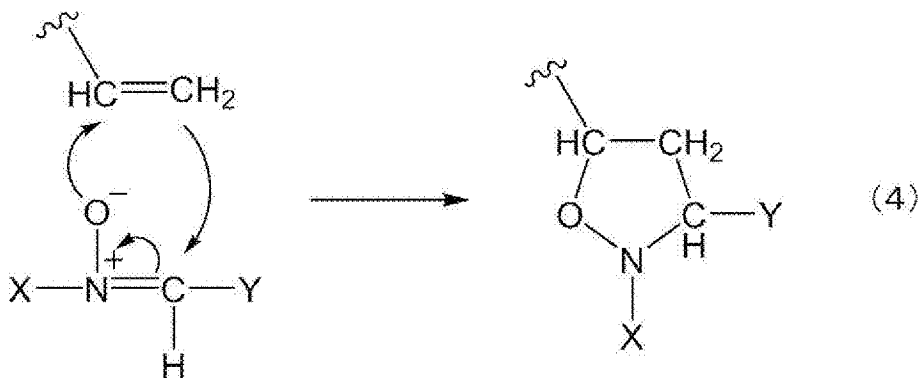
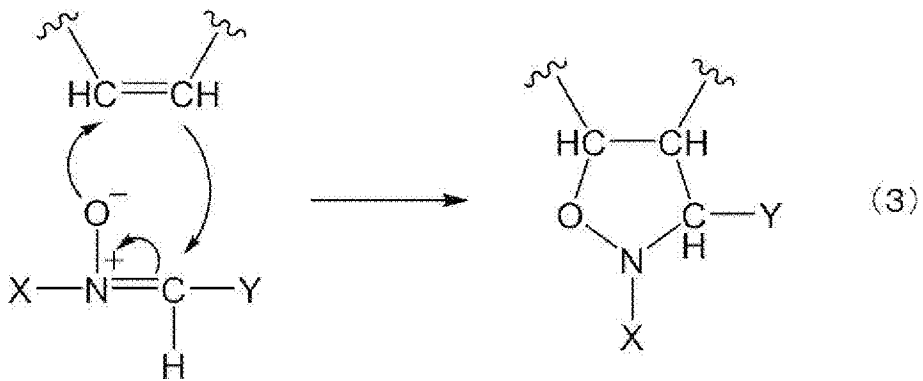
[0032] <反応条件など>

本発明の製造方法においては、上述した共役ジエン重合体(A)とニトロン化合物(B)との反応条件は特に限定されず、例えば、これらを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(3)または下記式(4)に示すように、上記共役ジエン重合体(A)が有する共役ジエンに由来する二重結合と、上記ニトロン化合物(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(3)は1,4-結合とニトロン化合物との反応を表し、下記式(4)は1,2-ビニル結合とニトロン化合物との反応を表す。また、式(3)および(4)は共役ジエンがブタジエン(1,3-ブタジエン)の場合の反応を表すものであるが、共役ジエンが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。

[0033]

[化4]



[0034] 上記共役ジエン重合体 (A) に反応させる上記ニトロ化合物 (B) の量は、上記共役ジエン重合体 (A) 100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく0.3~5質量部がより好ましい。

[0035] [変性ポリマー]

本発明の変性ポリマーは、上述した本発明の製造方法により得られる変性ポリマーである。

本発明の変性ポリマーの変性率は特に制限されないが、0.10mol%以上であることが好ましく、変性による発熱性の低減がより大きくなる理由から、0.20mol%以上であることがより好ましい。変性率の上限は特に制限されないが、2.0mol%以下であることが好ましい。

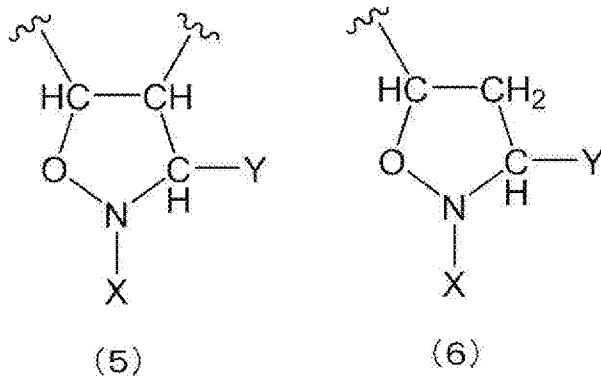
ここで、変性率とは、上記共役ジエン重合体 (A) が有する共役ジエンに由来する全ての二重結合のうち、上記ニトロ化合物 (B) によって変性された割合 (mol%) を表し、より具体的には、上記ニトロ化合物 (B) による変性によって上記式 (3) または上記式 (4) の構造が形成された割

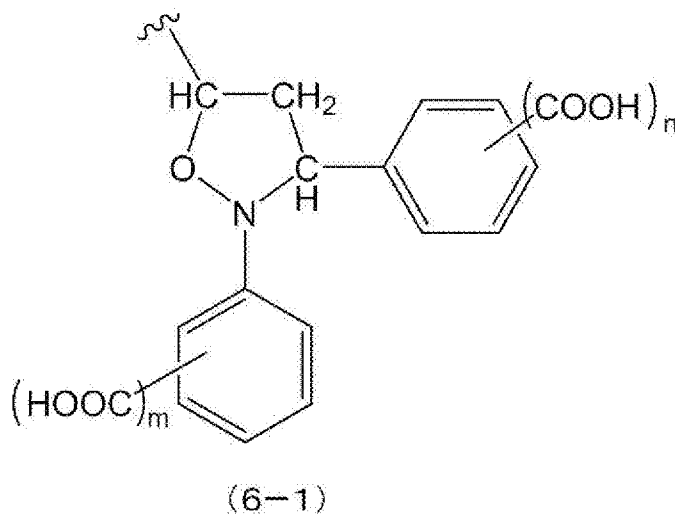
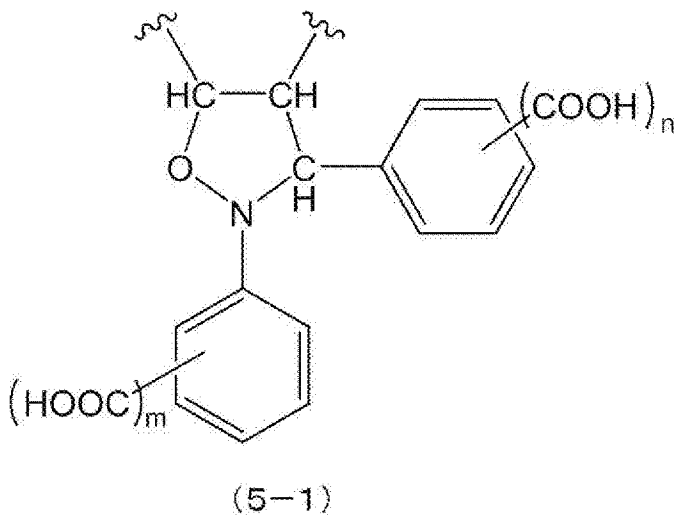
合（mol%）を表す。変性率は、例えば、上記共役ジエン重合体（A）および変性ポリマー（すなわち、変性前後のポリマー）のNMR測定を行うことで求めることができる。

[0036] 本発明の変性ポリマーは、上述した式（3）および式（4）を用いて説明したように五員環構造を与える。

そのため、本発明の変性ポリマーは、上記ニトロソ化合物（A）に由来する下記式（5）で表される五員環構造、および／または、上記ニトロソ化合物（A）に由来する下記式（6）で表される五員環構造を有しているのが好ましく、下記式（5-1）で表される五員環構造、および／または、下記式（6-1）で表される五員環構造を有しているのがより好ましい。なお、下記式（5）および（6）ならびに下記式（5-1）および（6-1）中、XおよびYは、上述した式（1）中のXおよびYと同義である。

[0037] [化5]





[0038] [ゴム組成物]

本発明のゴム組成物（以下、「本発明の組成物」ともいう。）は、本発明の変性ポリマーを含有するゴム組成物である。

[0039] 本発明の変性ポリマーについては上述のとおりである。

本発明の組成物が変性ポリマー以外のジエン系ゴムを含有する場合、変性ポリマー以外のジエン系ゴムと本発明の変性ポリマーとの合計に対する変性ポリマーの含有量は特に制限されないが、10～100質量%であることが好ましく、10～60質量%であることがより好ましい。

[0040] 本発明の組成物は、その効果や目的を損なわない範囲で本発明の変性ポリマー以外の成分を含有してもよい。

そのような成分としては、本発明の変性ポリマー以外のジエン系ゴム、シ

リカ、カーボンブラック、シランカップリング剤（例えば、エボニックデグサ社製 S i 6 9、エボニックデグサ社製 S i 3 6 3）、酸化亜鉛（亜鉛華）、ステアリン酸、老化防止剤、加工助剤、オイル、液状ポリマー、テルペン樹脂、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。

[0041] <ジエン系ゴム>

本発明の組成物は、上述した変性ポリマー以外のジエン系ゴムを含有するのが好ましい。

上記ジエン系ゴムは特に限定されず、その具体例としては、天然ゴム（N R）、イソプレングム（I R）、ブタジエンゴム（B R）、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム（N B R）、ブチルゴム（I I R）、ハロゲン化ブチルゴム（B r - I I R、C l - I I R）、クロロプレングム（C R）などが挙げられる。上記ジエン系ゴムは、1種のジエン系ゴムを単独で用いても、2種以上のジエン系ゴムを併用してもよい。

[0042] 本発明において、上記ジエン系ゴムとしては、天然ゴム（N R）、ブタジエンゴム（B R）、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴムを用いることが好ましく、これらを2以上組み合わせて併用することがより好ましい。

また、上記芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴムとしては、例えば、スチレンーブタジエン共重合体ゴム（S B R）、スチレンー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、スチレンーブタジエン共重合体ゴム（S B R）であることが好ましい。

[0043] <シリカ>

本発明の組成物はシリカを含有するのが好ましい。

上記シリカは特に制限されないが、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。

シリカの具体例としては、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。上記シリカは、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。

本発明において、上記シリカは、ゴムの補強性の観点から、湿式シリカであることが好ましい。

[0044] 上記シリカの含有量は特に制限されないが、上記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、20～130質量部であることが好ましく、25～95質量部であることがより好ましい。

[0045] <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、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。

[0046] 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。

[0047] <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。

[0048] [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。

[0049] 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。

[0050] 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

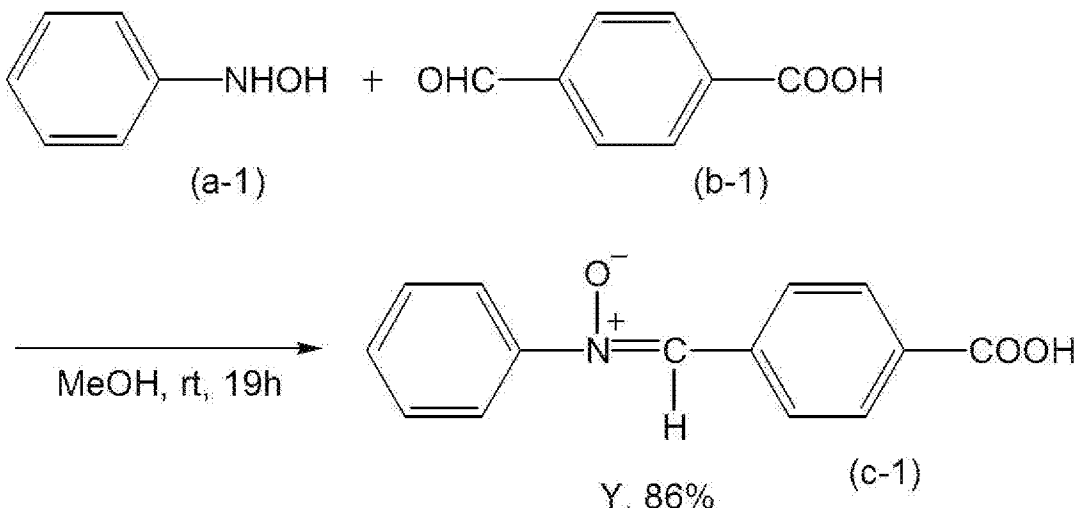
[0051] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0052] <ニトロ化合物（化合物 1）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）で表されるニトロ化合物（カルボキシニトロ）を得た（41.7 g）。収率は86%であった。

得られたカルボキシニトロンを化合物 1 とする。また、化合物 1 の粒子の長辺方向の平均長さをデジタルマイクロスコプ（KH-7700、ハイロックス社製）を用いて測定したところ、 $120\mu\text{m}$ であった。

[0053] [化6]



[0054] <ニトロン化合物の粒子調整>

化合物 1 を以下の方法で粉砕し、粒子の長辺方向の平均長さを調整した。

[0055] (1) ボールミルによる粉砕

化合物 1 を遊星型ボールミル（PULVERISETTE 6、フリッチュ社製、ジルコニア製容器）を用いて回転数 500rpm で 10 分間粉砕した。

粉砕後のカルボキシニトロンを化合物 2 とする。また、化合物 2 の粒子の長辺方向の平均長さをデジタルマイクロスコプ（KH-7700、ハイロックス社製）を用いて測定したところ、 $55\mu\text{m}$ であった。

[0056] (2) ジェットミルによる粉砕

化合物 1 をジェットミル（JOM-mini、セイシン企業製）を用いて吐出空気圧 0.4MPa にて粉砕した。

粉砕後のカルボキシニトロンを化合物 3 とする。また、化合物 3 の粒子の長辺方向の平均長さをデジタルマイクロスコプ（KH-7700、ハイロックス社製）を用いて測定したところ、 $15\mu\text{m}$ であった。

[0057] (3) ジェットミルによる粉砕

吐出空気圧を0.6 MPaとした以外は、化合物3と同様の方法により化合物1を粉砕した。

粉砕後のカルボキシニトロンを化合物4とする。また、化合物4の粒子の長辺方向の平均長さをデジタルマイクロスコプ（KH-7700、ハイロックス社製）を用いて測定したところ、10 μmであった。

[0058] (4) 乳鉢による粉砕

化合物1を磁製乳鉢を用いて粉砕した。

粉砕後のカルボキシニトロンを化合物5とする。また、化合物5の粒子の長辺方向の平均長さをデジタルマイクロスコプ（KH-7700、ハイロックス社製）を用いて測定したところ、5 μmであった。

[0059] <変性SBRの調製>

120℃のバンバリーミキサーに未変性の乳化重合スチレンブタジエンゴム（Nipol 1739、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、日本ゼオン社製）を投入して2分間の素練りを行った後、先に合成および調整したカルボキシニトロン（化合物1～5）を下記第1表に示す割合で配合（質量部）し、下記第1表に示す変性条件（温度・時間）で混合し、変性SBR1～5を調製した。

得られた変性SBR1～5についてNMR測定を行い、変性率を求めた。具体的には、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、8.08 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。なお、変性後のポリマー（変性SBR）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。結果を第1表に示す。

[0060]

[表1]

第1表		変性SBR				
		1	2	3	4	5
SBR (未変性)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
カルボキシ ニトロソ	化合物1 (平均長さ: 120 μ m)	1.00				
	化合物2 (平均長さ: 55 μ m)		1.00			
	化合物3 (平均長さ: 15 μ m)			1.00		
	化合物4 (平均長さ: 10 μ m)				1.00	
	化合物5 (平均長さ: 5 μ m)					1.00
変性条件		160℃ 5分	160℃ 5分	160℃ 5分	160℃ 5分	160℃ 5分
変性率 [mol %]		0.162	0.168	0.213	0.226	0.257
備考		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3

[0061] [標準例、比較例1～2および実施例1～3]

<ゴム組成物の調製>

下記第2表のゴム組成物の欄に示される成分を同表に示される割合（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。

[0062] <引張特性の評価>

調製したゴム組成物（未加硫）を150℃で15分間加硫し、加硫ゴム組成物を調製した。

次いで、調製した加硫ゴム組成物を厚さ2mmのダンベル状（ダンベル状3号形）に切り出して試験片とした。

得られた試験片について、JIS K6251に準じ、500mm/分の引張り速度で試験を行い、引張強さ（TB）（単位：MPa）、および、切断時伸び（EB）（単位：%）を、室温にて測定した。

結果を下記第2表に示す。なお、下記第2表では、標準例の測定結果を「100」として、指数表示した。指数表示の値が大きいほど、引張特性に優れるものとして評価できる。

[0063] <tan δ (60℃)>

調製したゴム組成物（未加硫）を、金型（15cm×15cm×0.2cm）

m) 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。

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℃の損失正接 $\tan \delta$ (60℃) を測定した。

結果を下記第2表に示す。なお、下記第2表では、標準例の測定結果を「100」として指数表示した。指数表示の値が小さいほど（つまり、 $\tan \delta$ (60℃) の値が小さいほど）、発熱性が低く、好ましい。

[0064] [表2]

第2表	標準例	比較例		実施例		
		1	2	1	2	3
天然ゴム	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
SBR 1 (ゴム分)	82.5 (60.0)	47.5 (34.5)	47.5 (34.5)	47.5 (34.5)	47.5 (34.5)	47.5 (34.5)
BR 1	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
変性SBR 1 (ゴム分)	—	35 (25.5)	—	—	—	—
変性SBR 2 (ゴム分)	—	—	35 (25.5)	—	—	—
変性SBR 3 (ゴム分)	—	—	—	35 (25.5)	—	—
変性SBR 4 (ゴム分)	—	—	—	—	35 (25.5)	—
変性SBR 5 (ゴム分)	—	—	—	—	—	35 (25.5)
シリカ	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
カーボンブラック	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
シランカップリング剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
加硫促進剤 2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TB (MPa)	100	96	91	122	120	125
EB (%)	100	93	86	108	106	111
$\tan \delta$ (60℃)	100	84	84	76	73	70

[0065] 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。

- ・天然ゴム：TSR20
- ・SBR1：乳化重合スチレンブタジエンゴム（Nipol 1739、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、日本ゼオン社製）
- ・BR1：NIPOL BR 1220（日本ゼオン社製）
- ・変性SBR1～5：上記第1表に記載された変性ブタジエンゴム
- ・シリカ：ZEOSIL 165GR（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N339（キャボットジャパン社製）
- ・亜鉛華：亜鉛華3号（正同化学社製）
- ・ステアリン酸：ステアリン酸YR（日油社製）
- ・老化防止剤：SANTOFLEX 6PPD（Solitia Europe社製）
- ・シランカップリング剤：Si69（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1：ノクセラー CZ-G（大内振興化学工業社製）
- ・加硫促進剤2：ソクシノール D-G：（住友化学社製）

[0066] 上記第1表および第2表に示す結果から明らかなように、長辺方向の平均長さが $50\mu\text{m}$ より大きい粒子状態でニトロ化合物を用いた場合には、変性率が低く、発熱性の低減効果が十分ではないことが分かった（比較例1および2）。

これに対し、長辺方向の平均長さが $50\mu\text{m}$ 以下の粒子状態でニトロ化合物を用いた場合には、変性率が十分に低く、また、意外にも引張特性も向上することが分かった（実施例1～3）。

符号の説明

- [0067] 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

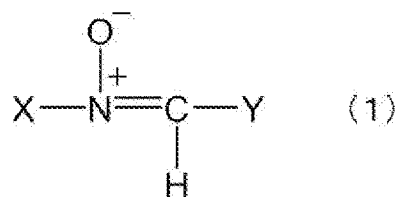
請求の範囲

【請求項1】 共役ジエン重合体（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の製造方法であって、

前記ニトロ化合物（B）が、長辺方向の平均長さが50 μm以下の粒子状である、変性ポリマーの製造方法。

【請求項2】 前記ニトロ化合物（B）が、下記式（1）で表されるニトロ化合物である、請求項1に記載の変性ポリマーの製造方法。

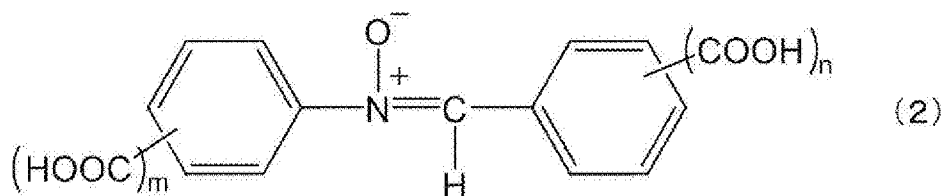
【化1】



（式（1）中、XおよびYは、それぞれ独立に、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し、XおよびYの少なくとも一方が、置換基としてカルボキシ基を有する。）

【請求項3】 前記ニトロ化合物（B）が、下記式（2）で表されるニトロ化合物である、請求項1または2に記載の変性ポリマーの製造方法。

【化2】



（式（2）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4】 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、請求項１～３のいずれかに記載の変性ポリマーの製造方法。

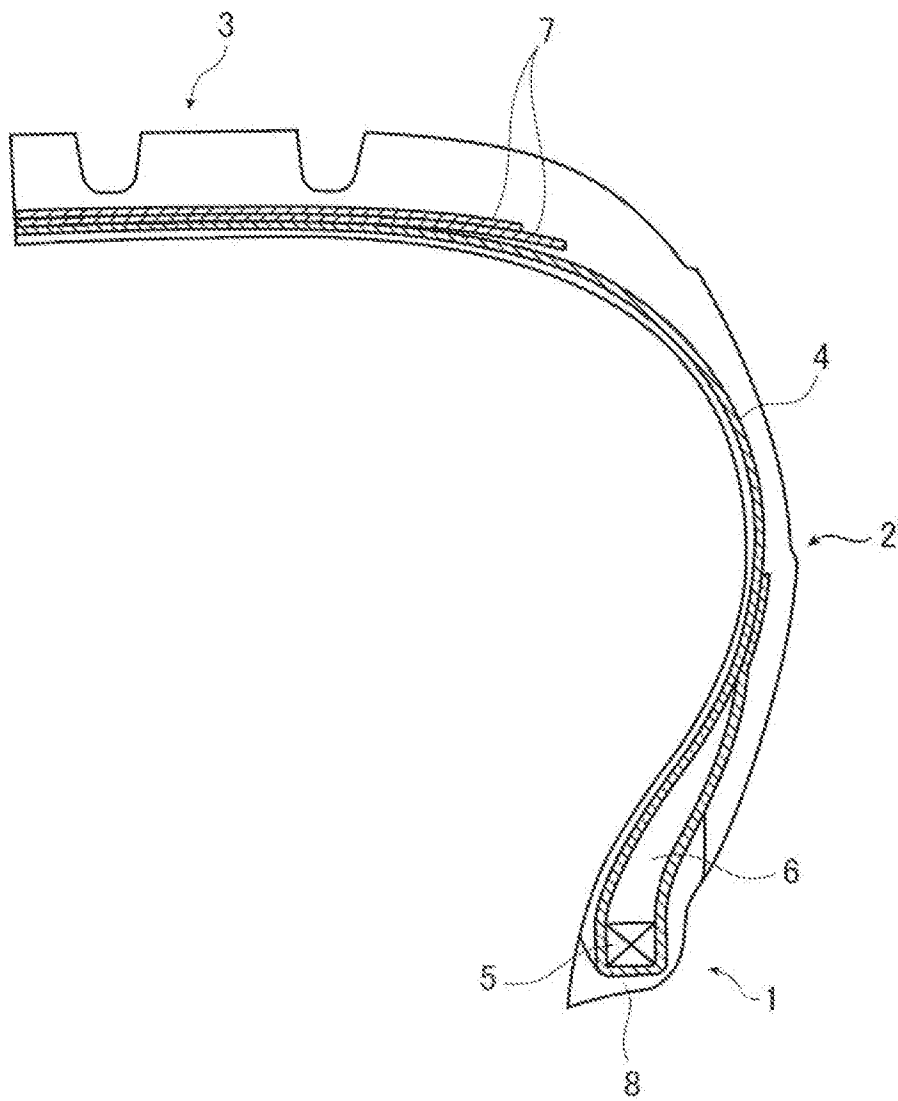
[請求項5] 前記共役ジエン重合体（A）に反応させる前記ニトロン化合物（B）の量が、前記共役ジエン重合体（A）１００質量部に対して０．１～１０質量部である、請求項１～４のいずれかに記載の変性ポリマーの製造方法。

[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載の変性ポリマーの製造方法により得られる変性ポリマー。

[請求項7] 請求項６に記載の変性ポリマーを含有するゴム組成物。

[請求項8] 請求項７に記載のゴム組成物を使用した空気入りタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08C19/22, B60C1/00, C08L15/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5716850 B1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 13 May 2015 (13.05.2015), claims; paragraphs [0044] to [0060] & WO 2015/114845 A1	1-8
Y	WO 2006/095640 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 14 September 2006 (14.09.2006), claims; paragraph [0050] (Family: none)	1-8
Y	JP 2010-077299 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraph [0023] (Family: none)	1-8

☒ 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 October 2016 (20.10.16)

Date of mailing of the international search report
01 November 2016 (01.11.16)

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/JP2016/072815

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-046636 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), claims; paragraph [0030] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08C19/22(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08C19/22, B60C1/00, C08L15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で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）

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
Y	JP 5716850 B1（横浜ゴム株式会社）2015.05.13, 特許請求の範囲、 [0044]～[0060] & WO 2015/114845 A1	1-8
Y	WO 2006/095640 A1（旭化成ケミカルズ株式会社）2006.09.14, 請求の範囲、[0050]（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 2010-077299 A（東海ゴム工業株式会社）2010.04.08, 特許請求の範囲、[0023]（ファミリーなし）	1-8

☒ 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

20.10.2016

国際調査報告の発送日

01.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

上前 明梨

4 J

5085

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
Y	JP 2009-046636 A (横浜ゴム株式会社) 2009.03.05, 特許請求の範囲、[0030] (ファミリーなし)	1-8