

(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 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/046575 A1

- (51) 国際特許分類:
C08C 19/20 (2006.01) C08F 36/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08C 19/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076127
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 30 日(30.09.2014)
- (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 2013-203668 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP
特願 2013-203923 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) 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: 田邊 祐介 (TANABE Yusuke); 〒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, JP, 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: METHOD FOR PRODUCING MODIFIED POLYMER, RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE USING SAME

(54) 発明の名称: 変性ポリマーの製造方法、ゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤ

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a method for producing a modified polymer, which enables easy production of the polymer and is capable of forming a monosulfide and/or disulfide crosslinking; a rubber composition which contains a modified polymer; and a pneumatic tire which uses this rubber composition. The present invention provides: a method for producing a modified polymer, wherein a modified polymer is obtained by reacting a thioester-containing polymer, wherein some or all of double bonds in the main chain and/or side chains of a diene polymer are hydrothio-esterified, with an amine and/or imine having at least one nitrogen-hydrogen bond; a rubber composition which contains a modified polymer; and a pneumatic tire which uses this rubber composition.

(57) 要約: 本発明は、容易に製造することができ、モノスルフィド及び／又はジスルフィド架橋を生成することができる、変性ポリマーの製造方法、変性ポリマーを含有するゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤの提供を目的とする。本発明は、ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオエステル化されたチオエステル含有ポリマーに対して、少なくとも一つの窒素-水素結合を有する、アミン及び／又はイミンを反応させることによって得られる変性ポリマーの製造方法、変性ポリマーを含有するゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤを提供する。



WO 2015/046575 A1

明 細 書

発明の名称：

変性ポリマーの製造方法、ゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤ
技術分野

[0001] 本発明は変性ポリマーの製造方法、ゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来、空気入りタイヤ用ゴムには、車が高速走行する際、車両による重荷重や摩耗に耐えうるように、天然ゴムやブタジエンゴム等のジエン系ゴムが使用される。

ジエン系ゴム組成物は、強度等の観点から、一般的に例えば、カーボンブラック等が配合され、硫黄等によって加硫される。

本願出願人はこれまでにシリカ、メルカプト系シランカップリング剤等を含有するゴム組成物を提案している（例えば特許文献１）。

一方、ジエン系ポリマーをスルフィド化する方法については、例えば、硫黄を使用する方法（例えば特許文献２）が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１０－２７０２４７号公報

特許文献２：特開２０１０－１００８６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、硫黄を用いてジエン系ポリマーをスルフィド化する方法においては、スルフィド結合が有する硫黄原子の数の制御が困難である。

また、ジエン系ポリマーのスルフィド化には、チオール化されたジエン系ポリマーを原料とする方法が考えられ、チオール化されたジエン系ポリマーは例えばジエン系ポリマーと硫化水素との反応によって製造することができ

る。また低分子化合物のチオール化については、チオールーエン反応等による方法が考えられる。

しかし、硫化水素によるチオール化は安全性の観点から容易ではなく、チオールーエン反応等によるチオール化は特別な光源、不活性雰囲気条件が必要であった。

[0005] また、ゴム組成物における硫黄によるスルフィド架橋は、スルフィド結合が有する硫黄原子の数の制御が困難であり、高温下での引張応力、破断強度、破断伸びについて改善の余地があった。

また、メルカプト系シランカップリング剤を含有するゴム組成物については、ムーニー粘度、硬度等に改善の余地があった。

[0006] そこで、本発明は、容易に製造することができ、モノスルフィド及び／又はジスルフィド架橋を確実に生成することができる、変性ポリマー及びその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、加工性を悪化させることなく、高温下での加硫物性、硬度に優れ、生産性、耐熱性、強靱性に優れるゴムコンパウンドとなりうるゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤの提供を別の目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオエステル化されたチオエステル含有ポリマーについて電子スピン共鳴（ESR）分析によるラジカル検出を検討した結果、当該ポリマーを200℃程度まで加熱しても当該ポリマーからラジカルが発生しないことを確認した。この結果から、上記のようなチオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合は単純な熱分解によってラジカルを発生しないことが判明した。

そして、本発明者は、上記課題を解決すべくさらに鋭意研究した結果、ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオエステル化されたチオエステル含有ポリマーに対して、少なくとも一つの窒素－水素結合を有する、アミン及び／又はイミンを反応させることに

よって得られる変性ポリマーの製造方法において、チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合を化学的に切断してチオール（メルカプト基）を発生させることができ、当該製造方法が非常に簡便であること、また、当該製造方法によって製造される変性ポリマーは分子内で及び／又は分子間でスルフィド架橋反応を例えば大気中で容易に起こしてモノスルフィド及び／又はジスルフィド架橋を確実に生成することができることを見出した。

[0008] また、本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオール化されることによって得られる、チオール及び／又はその塩を有する、チオール変性ポリマーを含有するゴム組成物は、ムーニー粘度が適切であり、高温下での加硫物性、硬度に優れることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、下記 1 ～ 15（変性ポリマーの製造方法）を提供する。

1. ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオエステル化されたチオエステル含有ポリマーに対して、少なくとも一つの窒素－水素結合を有する、アミン（第 3 級アミンを除く。）及び／又はイミンを反応させることによって得られる変性ポリマーの製造方法。

2. 前記チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合の一部または全部が、前記反応によってチオール及び／又はその塩となる、上記 1 に記載の変性ポリマーの製造方法。

3. 前記塩が、前記アミンの未反応物、前記イミンの未反応物及び前記反応によって当該変性ポリマーと共に生成するアミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種によって形成される、上記 2 に記載の変性ポリマーの製造方法。

4. 前記アミンが、第 1 級または第 2 級のアルキルアミンである、上記 1 ～ 3 に記載の変性ポリマーの製造方法。

5. 前記イミンが、窒素－炭素二重結合を有する化合物である、上記 1 ～ 4 のいずれかに記載の変性ポリマーの製造方法。

6. 前記イミンが、アルジミン型化合物、ケチミン型化合物、窒素－炭素二重結合における炭素原子がヘテロ元素と結合する化合物及びイミノエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記1～5のいずれかに記載の変性ポリマーの製造方法。

7. 前記チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合が、チオ酢酸エステル及び／又はチオ安息香酸エステルである、上記1～6のいずれかに記載の変性ポリマーの製造方法。

8. 上記1～7のいずれかに記載の変性ポリマーの製造方法によって得られる変性ポリマー。

9. 上記8に記載の変性ポリマーがその主鎖及び／又は側鎖にチオール及び／又はその塩を有し、前記チオール及び／又は前記その塩が同一分子内で及び／又は分子間で酸化することによって得られるジスルフィド架橋ポリマーの製造方法。

10. 前記酸化が空気酸化である、上記9に記載のジスルフィド架橋ポリマーの製造方法。

11. 上記9又は10に記載のジスルフィド架橋ポリマーの製造方法によって得られるジスルフィド架橋ポリマー。

12. 上記8に記載の変性ポリマーがその主鎖及び／又は側鎖にチオール及び／又はその塩を有し、前記チオール及び／又は前記その塩が、同一の又は異なる変性ポリマーがその主鎖及び／又は側鎖に有する二重結合に付加反応することによって得られるモノスルフィド架橋ポリマーの製造方法。

13. 上記12に記載のモノスルフィド架橋ポリマーの製造方法によって得られるモノスルフィド架橋ポリマー。

14. 上記11に記載のジスルフィド架橋ポリマーがその主鎖及び／若しくは側鎖に、チオール及び／若しくはその塩、並びに、二重結合を有し、同一分子の若しくは分子間において、前記チオール及び／若しくは前記その塩と前記二重結合とが付加反応してモノスルフィド架橋を形成することによって得られる、又は

上記 1 1 に記載のジスルフィド架橋ポリマーがその主鎖及び／若しくは側鎖に、チオール及び／若しくはその塩、若しくは、二重結合を有し、上記 8 に記載の変性ポリマーがその主鎖及び／若しくは側鎖に、チオール及び／若しくはその塩、若しくは、二重結合を有し、当該ジスルフィド架橋ポリマーと当該変性ポリマーとにおいて、前記チオール及び／若しくは前記その塩と前記二重結合とが付加反応してモノスルフィド架橋を形成することによって得られる、モノ・ジスルフィド架橋ポリマーの製造方法。

1 5. 上記 1 3 に記載のモノスルフィド架橋ポリマーがその主鎖及び／若しくは側鎖に、チオール及び／若しくはその塩を有し、同一分子内で若しくは分子間で、前記チオール及び／若しくは前記その塩が酸化してジスルフィド架橋を形成することによって得られる、又は

上記 1 3 に記載のモノスルフィド架橋ポリマーがその主鎖及び／若しくは側鎖に、チオール及び／若しくはその塩を有し、上記 8 に記載の変性ポリマー若しくは上記 1 4 に記載のモノ・ジスルフィド架橋ポリマーの製造方法によって製造されるモノ・ジスルフィド架橋ポリマーがその主鎖及び／若しくは側鎖にチオール及び／若しくはその塩を有し、当該モノスルフィド架橋ポリマーが有するチオール及び／若しくはその塩と、当該変性ポリマー若しくは当該モノ・ジスルフィド架橋ポリマーが有するチオール及び／若しくはその塩とが、酸化して、ジスルフィド架橋を形成することによって得られる、モノ・ジスルフィド架橋ポリマーの製造方法。

[0010] また、下記 1 ～ 1 1（ゴム組成物、空気入りタイヤ）を提供する。

1. ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオール化されることによって得られる、チオール及び／又はその塩を有する、チオール変性ポリマー x 質量部（ $x = 0.1 \sim 100$ ）と、

ジエン系ゴム（ $100 - x$ ）質量部と、

前記チオール変性ポリマーと前記ジエン系ゴムの合計量 100 質量部に対して、カーボンブラック 1 ～ 100 質量部及び／又は無機充填剤（但しカー

ボンブラックを除く。) 10～150質量部と、を配合してなるゴム組成物。

2. 前記チオール変性ポリマーが、前記ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオエステル化されたチオエステル含有ポリマーに対して、少なくとも一つの窒素－水素結合を有する、アミン（第3級アミンを除く。）及び／又はイミンを反応させることによって得られる、上記1に記載のゴム組成物。

3. 前記塩が、前記アミンの未反応物、前記イミンの未反応物及び前記反応によって前記チオール変性ポリマーと共に生成するアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種によって形成される、上記1又は2に記載のゴム組成物。

4. 前記アミンが、第1級または第2級のアルキルアミンである、上記2又は3に記載のゴム組成物。

5. 前記イミンが、窒素－炭素二重結合を有する化合物である、上記2～4のいずれかに記載のゴム組成物。

6. 前記イミンが、アルジミン型化合物、ケチミン型化合物、窒素－炭素二重結合における炭素原子がヘテロ元素と結合する化合物及びイミノエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記2～5のいずれかに記載のチオール変性ポリマーの製造方法。

7. 前記チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合が、チオ酢酸エステル及び／又はチオ安息香酸エステルである、上記2～6のいずれかに記載のゴム組成物。

8. 前記チオール及び／又は前記その塩が、同一分子内で及び／又は分子間で酸化することによって、ジスルフィド架橋を形成する、上記1～7のいずれかに記載のゴム組成物。

9. 前記チオール変性ポリマーがその主鎖及び／又は側鎖に二重結合を有し、前記チオール及び／又は前記その塩が、分子内及び／又は分子間において、前記二重結合に付加反応することによって、モノスルフィド架橋を形

成する、上記 1 ～ 8 のいずれかに記載のゴム組成物。

10. 上記 1 ～ 9 のいずれかに記載のゴム組成物を用いて製造される空気入りタイヤ。

11. 上記 1 ～ 9 のいずれかに記載のゴム組成物を、キャップトレッド、サイドウォール、ベルト、インナーライナー、カーカス及びビードからなる群から選ばれる少なくとも 1 種に使用する上記 9 に記載の空気入りタイヤ。

発明の効果

[0011] 本発明の変性ポリマーの製造方法は簡便であり、容易に変性ポリマーを製造することができる。

本発明の変性ポリマーは、モノスルフィド及び／又はジスルフィド架橋を生成することができる。

本発明のジスルフィド架橋ポリマー、本発明のモノスルフィド架橋ポリマー、本発明のモノ・ジスルフィド架橋ポリマーは、耐熱性及び／又は強靱性に優れる。

本発明のジスルフィド架橋ポリマー（その製造方法）、本発明のモノスルフィド架橋ポリマー（その製造方法）、本発明のモノ・ジスルフィド架橋ポリマー（その製造方法）によれば、スルフィド架橋反応が容易に及び／又は経時的に若しくは加熱等によって起きて、架橋反応のステップを特に設けることなく、耐熱性及び／又は強靱性に優れるモノ及び／又はジスルフィド架橋ポリマーを製造することができる。

[0012] 本発明のゴム組成物は、加工性を悪化させることなく、高温下での加硫物性、硬度に優れる。

本発明の空気入りタイヤは、生産性、耐熱性、強靱性に優れる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図 1 は、本発明の空気入りタイヤの実施態様の一例を模式的に表す部分断面図である。

[図2]図 2 は、本発明の変性ポリマー等の一例について、その¹H-NMR スペ

クトルの測定結果を示すチャートである。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明について以下詳細に説明する。

まず、本発明の変性ポリマーの製造方法は、

ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオエステル化されたチオエステル含有ポリマーに対して、少なくとも一つの窒素－水素結合を有する、アミン及び／又はイミンを反応させることによって得られる変性ポリマーの製造方法である。

[0015] 上記反応において、チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合に対して、アミン等が求核攻撃することによって、チオエステル結合が化学的に切断されてチオールが生成し（当該反応はアミド化反応あるいはエステル交換反応の一種と考えられる。）、主鎖及び／又は側鎖にチオール（メルカプト基）及び／又はその塩を有する変性ポリマーが、共生成物であるアミドと共に得られると考えられる。なお上記メカニズムは本発明者の推察であり、メカニズムが異なっても本発明の範囲内である。

[0016] 本発明の変性ポリマーの製造方法は、ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオエステル化されたチオエステル含有ポリマーに対して、少なくとも一つの窒素－水素結合を有する、アミン及び／又はイミンを反応させる、エステル交換工程を少なくとも有する。

本発明の変性ポリマーの製造方法によれば、チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合の一部または全部を、チオール及び／又はその塩にすることができる。

[0017] 本発明の製造方法によって製造される変性ポリマーは、チオール及び／又はその塩を有することができる。

エステル交換工程（アミン等との反応）直後の変性ポリマーは、チオール（チオール基、－SH）を有する。しかし上記チオールは反応しやすい。例えば、上記チオールは、経時的に系内において酸化反応、付加反応（チオー

ルーエン反応)等のスルフィド化反応する場合又は塩を形成する場合がある。

このようなスルフィド化反応及び／又はチオール塩の形成は、チオールの反応性に由来して、本発明において付随的に起こりうる。

本発明において、変性ポリマーは、エステル交換工程直後のチオール及び／又はその塩を有する変性ポリマーが系内において反応して生成した生成物（モノスルフィド架橋ポリマー、ジスルフィド架橋ポリマー、モノ・ジスルフィド架橋ポリマー等）を含むことができる。変性ポリマーは混合物であってもよい。

本発明の製造方法によって製造された変性ポリマーは、チオールを有する変性ポリマーである場合のほか、エステル交換工程直後の変性ポリマーが有するチオールが反応又は塩を形成して混合物となった場合を含む。また、チオールを有する変性ポリマーにおいて、チオールがすべて反応又は塩を形成して系内からチオールが消失し、モノスルフィド架橋、ジスルフィド架橋及びチオール塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する化合物（チオールは有さない）となった場合も、上記の生成した化合物は、本発明の製造方法によって製造された変性ポリマーに含まれる。

[0018] 変性ポリマーは、原料（チオエステル含有ポリマー）に由来する炭素炭素二重結合をさらに有してもよいし、有さなくともよい。

変性ポリマーは、原料（チオエステル含有ポリマー）に由来するチオエステル結合をさらに有してもよいし、有さなくともよい。

変性ポリマーは、チオール及び／又はその塩同士が反応することによってさらにジスルフィド結合を有してもよい。

変性ポリマーは、チオール及び／又はその塩と、上記炭素炭素二重結合とが反応することによって、さらにモノスルフィド結合を有してもよい。

[0019] チオエステル含有ポリマーについて以下に説明する。

本発明の変性ポリマーの製造方法に使用されるチオエステル含有ポリマーは、ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部

がヒドロチオエステル化された、チオエステル結合を含有するポリマーであれば特に制限されない。

[0020] チオエステル含有ポリマーとしては、例えば、ジエン系ポリマー（例えばジエン系モノマーを少なくとも含有するモノマーを用いて付加重合されたポリマー）と $-CO-SH$ を有する化合物とを反応させることによって得られるポリマーが挙げられる。当該反応において、ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部が、 $-CO-SH$ を有する化合物と付加反応して、ヒドロチオエステル化される。

チオエステル含有ポリマーは、ジエン系ポリマーと $-CO-SH$ を有する化合物とを反応させるチオエステル化工程によって得ることができる。チオエステル化工程は本発明の製造方法の前に行われる工程である。

ジエン系ポリマーは、その主鎖が共役ジエン系ポリマー（例えば共役ジエン系モノマーを少なくとも含有するモノマーを用いて付加重合されたポリマー）であるのが好ましい。また、ジエン系ポリマーの主鎖のミクロ構造は特に制限されない。ミクロ構造は、シス型、トランス型、1, 2-ビニル結合、3, 4-ビニル結合、これらの組合わせのいずれであってもよい。

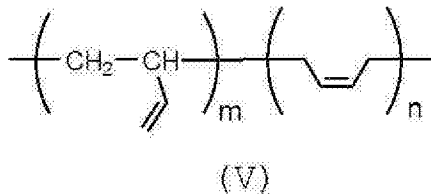
ジエン系ポリマーは側鎖に炭素炭素二重結合（例えば共役ジエンモノマー由来の1, 2-ビニル結合、3, 4-ビニル結合）を有することができる。炭素炭素二重結合としては、例えば、ビニル基、アリル基が挙げられる。炭素炭素二重結合は主鎖と直接又は有機基を介して結合することができる。有機基は特に制限されない。

[0021] ジエン系ポリマーとしては、例えば、芳香族ビニル-共役ジエン共重合体（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）、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、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）、クロロプレンゴム（CR）が挙げられる。なかでも、汎用性、低発熱性に優れるという観点から、ブタジエンゴム、芳香族ビニル-共役ジエン

共重合体、天然ゴム（NR）、アクリロニトリル－ブタジエン共重合ゴム（NBR）などが好ましい。

[0022] ジエン系ポリマーは、例えば、下記式（V）で表されるポリマーが挙げられる。

[化1]



式中、 m は0以上の整数であり、 n は10以上の整数とすることができる。 $m+n$ は後述するジエン系ポリマーの重量平均分子量に応じた値とすることができる。

[0023] ジエン系ポリマーの重量平均分子量は特に制限されない。ジエン系ポリマーの重量平均分子量は後述する変性ポリマーの重量平均分子量が得られるように適宜選択することができる。ジエン系ポリマーの重量平均分子量は、強度に優れる理由から、10,000～3,000,000であることが好ましく、50,000～2,000,000であることがより好ましい。本発明において、ジエン系ポリマーの重量平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）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で換算された。

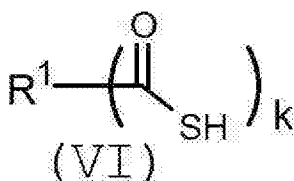
ジエン系ポリマーはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。ジエン系ポリマーはその製造について特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

[0024] $-\text{COSH}$ を有する化合物について以下に説明する。

チオエステル含有ポリマーを製造する際に使用される、 $-\text{COSH}$ を有する化合物は、 $-\text{COSH}$ を有する炭化水素化合物であれば特に制限されない。

$-\text{COSH}$ を有する化合物は、例えば、下記式（VI）で表される化合物が挙げられる。

[化2]



式中、 R^1 は、例えば酸素原子、窒素原子、硫黄原子のようなヘテロ原子を有してもよい炭化水素基であり、 k は1以上の整数である。炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、これらの組合わせが挙げられる。炭化水素基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、不飽和結合を有することができる。 k は1～3の整数であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0025] $-\text{COSH}$ を有する化合物は、入手の容易さに優れるという観点から、 O -チオ酢酸及び／又は O -チオ安息香酸であるのが好ましい。

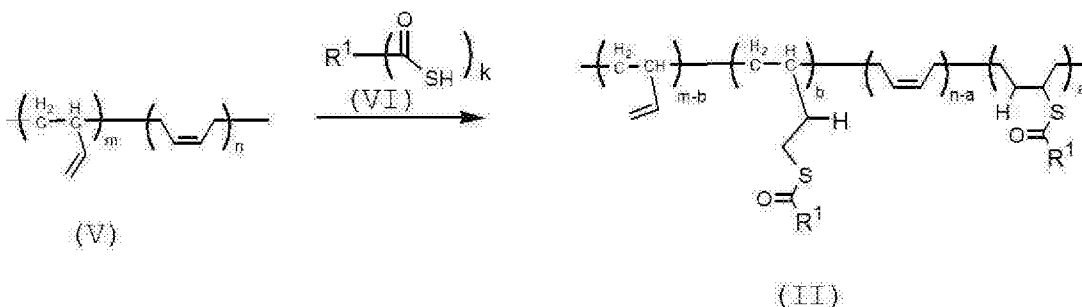
$-\text{COSH}$ を有する化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。当該化合物はその製造について特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

[0026] $-\text{COSH}$ を有する化合物の量（化合物を併用する場合はその合計量）は、作業性に優れるという観点から、ジエン系ポリマー100質量部に対して、0.1～50質量部であるのが好ましく、0.3～30質量部であるのがより好ましい。

[0027] ジエン系ポリマーと $-\text{COSH}$ を有する化合物との反応（チオエステル化工程）は、例えば、下記反応式で表すことができる。反応式中、式(V)で表されるポリマーはジエン系ポリマーの一例であり、式(VI)で表される化合物は $-\text{COSH}$ を有する化合物の一例である。式(V)、式(VI)は上記と同義である。

[0028]

[化3]



[0029] チオエステル含有ポリマーとしては、例えば、上記式 (I I) で表されるポリマーが挙げられる。

式 (I I) 中、 m 、 n は式 (V) と同義であり、 R^1 は式 (V I) と同義であり、 a は 0 以上 n 以下の整数であり、 b は 0 以上 m 以下の整数であり、 $a + b$ は 1 以上の整数である。

$m + n$ は、チオエステル含有ポリマーの製造に使用されるジエン系ポリマーの重量平均分子量に対応する値とすることができる。

$a + b$ は、チオエステル含有ポリマーの製造に使用される $-COSH$ を有する化合物の量に応じた値とすることができ、1～300,000 の整数であるのが好ましい。

a は 1～200,000 の整数であるのが好ましい。

b は 0～100,000 の整数であるのが好ましい。

[0030] チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合は、入手の容易さ、汎用性に優れるという観点から、チオ酢酸エステル及び／又はチオ安息香酸エステルであるのが好ましい。

[0031] ジエン系ポリマーと $-COSH$ を有する化合物との反応（チオエステル化工程）は、具体的には例えば、ジエン系ポリマーをトルエンのような有機溶媒に加え、ここに $-COSH$ を有する化合物を 0～150℃ の条件下で滴下し、その後 0～150℃ の条件下で攪拌しながら行うことができる。反応後、反応溶液から有機溶媒を留去して、適宜精製し、チオエステル含有ポリマーを製造することができる。この反応は、有機溶媒を用いずに、混合ミキサー中で変性を行っても製造することができる。

[0032] チオエステル含有ポリマーは、その重量平均分子量が、強度に優れるという観点から、10,000～3,000,000であるのが好ましく、50,000～2,000,000であるのがより好ましい。本発明において、チオエステル含有ポリマーの重量平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）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で換算された。なお、チオエステル含有ポリマーの重量平均分子量は、その原料のジエン系ポリマーの重量平均分子量より大きくなりうる。

チオエステル含有ポリマーはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0033] アミン及びイミンについて以下に説明する。

本発明の変性ポリマーの製造方法において使用される、アミン及び／又はイミンは、少なくとも一つの窒素－水素結合を有する化合物であれば特に制限されない。アミン、イミンは、1分子中に1個以上の窒素－水素結合を有することができる。窒素－水素結合は炭化水素基に結合することができる。ただし、本発明において、アミンから第3級アミン及びイミンは除かれる。なお第3級アミンとは、1分子中に1個以上の窒素原子を有し、すべての窒素原子が第3級アミンを形成する化合物をいう。1分子中に、第3級アミンを形成する窒素原子以外に、第1級アミン及び／又は第2級アミンを形成する窒素原子を有する化合物は、アミンに含まれる。

[0034] アミンについて以下に説明する。アミンは、少なくとも一つの窒素－水素結合及び前記窒素に結合する少なくとも一つの炭化水素基を有する化合物であれば特に制限されない。アミンとしては、例えば、第1級アミンまたは第2級アミンが挙げられる。

第1級アミンは少なくとも1つの $-NH_2$ を有する。第2級アミンは少なくとも1つの $-NH-$ を有する。アミンは1分子中 $-NH_2$ 及び／又は $-NH-$ を1～6個有することができる。

アミンに結合する炭化水素基は特に制限されない。例えば上記と同様のも

のが挙げられる。炭化水素基としてはアルキル基が好ましい態様の1つとして挙げられる。

また、チオカルボニル基への反応性に優れるという観点から、アミンが、第1級または第2級のアルキルアミンであるのが好ましい。

[0035] アミンとしては、例えば、下記式で表される化合物が挙げられる。

[化4]



式中、Rは $-NH_2$ 及び／又は $-NH-$ を有してもよい炭化水素基であり、 x は1又は2であり、 y は1又は2であり、 $x+y$ は3である。

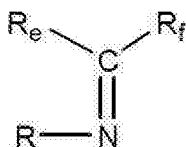
[0036] 第1級アルキルアミンとしては、例えば、エチルアミン、1-エチルブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ステアシルアミン、ラウリルアミン、1,6-ヘキサンジアミンなどが挙げられる。

第2級アルキルアミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジヘキシルアミン、メチルステアシルアミンなどが挙げられる。

[0037] イミンについて以下に説明する。イミンは、窒素-炭素二重結合を有する化合物であれば特に制限されない。本発明において、イミン($C=N$)は窒素原子として第2級アミン($C-NH-C$: 1つの窒素に2つの炭素が結合する。)を形成する窒素原子のみを有する化合物を含まない。当該窒素に結合する原子は、炭素原子、ヘテロ原子とすることができる。イミンとしては、例えば、アルジミン型化合物、ケチミン型化合物、窒素-炭素二重結合における炭素原子がヘテロ原子(例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子のようなヘテロ原子)と結合する化合物及びイミノエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。窒素-炭素二重結合における窒素原子、炭素原子は、直接又は有機基を介して炭化水素基と結合することができる。炭化水素基は特に制限されない。イミンは、さらに $-NH_2$ 、 $-NH-$ 又は第3級アミンとなる窒素原子(ヘテロ原子)を有してもよい。

[0038] イミンとしては、例えば、下記式で表される化合物が挙げられる。

[化5]



式中、Rは水素原子、又は、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 若しくは第3級アミンとなる窒素原子（ヘテロ原子）を有してもよい炭化水素基であり、 R_e は水素原子、ヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子のようなヘテロ原子が挙げられる。以下同様。）又は $-NH_2$ 及び／若しくは $-NH-$ を有してもよい炭化水素基であり、 R_f はヘテロ原子又は $-NH_2$ 及び／若しくは $-NH-$ を有してもよい炭化水素基である。 R_e 及び／又は R_f がヘテロ原子を有してもよい炭化水素基である場合、窒素炭素二重結合における炭素原子がヘテロ原子と結合してもよい。 R_e はR及び／又は R_f と結合して環構造を形成することができる。

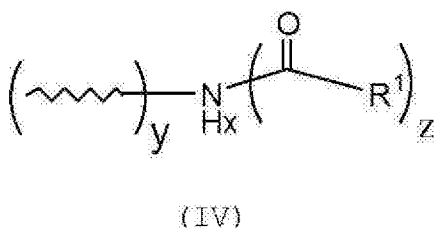
[0039] アミン及びイミンのうち、なかでも、チオカルボニル基への反応性に優れるという観点から、第1級アルキルアミン；第2級アルキルアミン；窒素－炭素二重結合における炭素原子がヘテロ元素（ヘテロ原子）と結合する化合物が好ましい。

窒素－炭素二重結合における炭素原子がヘテロ元素（ヘテロ原子）と結合する化合物としては、例えば、ジフェニルグアニジンのようなグアニジン系化合物；ジアザビシクロウンデセン（DBU）のようなアミジン系化合物が挙げられる。

[0040] アミン及び／又はイミンの量（併用の場合はその合計量。以下同様。）は、チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合のモル数に対して適宜調整することができ、チオエステル結合のモル数より少ない量又はモル当量以上とすることができる。例えば、アミン及び／又はイミンのモル数は、チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合のモル数の0.5～3倍とすることができる。

[0041] アミン及び／又はイミンの量は、チオエステル含有ポリマー100質量部

[化8]



式(IV)中、 R^1 は式(II)における R^1 と同義であり、 x は0又は1であり、 y は1又は2であり、 z は1又は2であり、 $x + y + z$ は3である。式中の窒素原子に結合する残基はアミン又はイミン由来の残基である。アミンを使用した場合、残基としては例えば、上記 $\text{R}_y - \text{NH}_x$ 中の R と同様のものが挙げられる。

[0047] 変性ポリマーは、その主鎖及び／又は側鎖に、チオール及び／又はその塩を有することができる。

チオールの塩は、変性ポリマーを製造する際に使用された、アミンの未反応物、イミンの未反応物及び反応によって当該変性ポリマーと共に生成するアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種によって形成することができる。また、反応後アミン及び／又はイミンを新たに系内に添加してもよい。

[0048] 変性ポリマーは、その重量平均分子量が、強度に優れるという観点から、10,000～3,000,000であるのが好ましく、30,000～2,500,000であるのがより好ましい。本発明において、変性ポリマーの重量平均分子量は、テトラヒドロフラン(THF)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で換算された。

変性ポリマーはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0049] 変性ポリマーは、変性ポリマーが更に反応して生成した化合物を含むことができる。上記反応としては、例えば、付加反応(チオール-エン反応)、チオールの酸化反応が挙げられる。

チオール-エン反応は、チオール又はその塩と二重結合との付加反応であ

る。この反応によって、モノスルフィド架橋が形成される。

チオール酸の酸化反応は、2つのチオール又はその塩が酸化する反応である。この反応によって、ジスルフィド架橋が形成される。

このように、上記のチオールから、モノスルフィド結合、ジスルフィド結合が、例えば経時的に生成することができる。チオール酸の塩は、例えば経時的にチオールから生成してもよい。チオール酸の塩から、モノスルフィド結合、ジスルフィド結合が、例えば経時的に生成してもよい。

[0050] 本発明において、変性ポリマーは、例えば、チオール及び／又はその塩を有する変性ポリマー（これを以下チオール変性ポリマーということがある。）、並びに、チオール及び／又はその塩を経由した、モノスルフィド結合及び／又はジスルフィド結合を少なくとも1種又は2種以上有するポリマー（モノスルフィド架橋ポリマー、ジスルフィド架橋ポリマー、モノ・ジスルフィド架橋ポリマー等）のうちのいずれかを、少なくとも2つを含む混合物であってもよい。

[0051] 次に、本発明の製造方法によって製造される変性ポリマーが含むことができる、モノスルフィド架橋ポリマー、ジスルフィド架橋ポリマー、モノ・ジスルフィド架橋ポリマーについて説明する。

本発明のジスルフィド架橋ポリマーについて以下に説明する。

本発明のジスルフィド架橋ポリマーは、

本発明の製造方法によって製造される変性ポリマーがその主鎖及び／又は側鎖にチオール及び／又はその塩を有し、前記チオール及び／又は前記その塩が同一分子内で及び／又は分子間で酸化し、ジスルフィド架橋を形成することによって得られるジスルフィド架橋ポリマーである。

2つのチオール及び／又はその塩が酸化反応して、ジスルフィド架橋を形成することができる。

[0052] 上記に使用される変性ポリマーは本発明の製造方法によって製造される変性ポリマーであれば特に制限されない。この場合、原料となる変性ポリマーはその主鎖及び／又は側鎖にチオール及び／又はその塩を有する。

[0053] ジスルフィド架橋ポリマーの製造において、酸化は例えば空気酸化とすることができる。空気酸化は例えば、室温条件下（例えば、 $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ）で、経時的に（例えば貯蔵中）及び／又は加熱（例えば、混練、加硫の際の発熱、加温）によって起こることができる。

[0054] ジスルフィド架橋ポリマーの重量平均分子量は、強度に優れるという観点から、 $10,000 \sim 5,000,000$ であるのが好ましく、 $30,000 \sim 3,000,000$ であるのがより好ましい。本発明において、ジスルフィド架橋ポリマーの重量平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）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で換算された。

[0055] 本発明のモノスルフィド架橋ポリマーについて以下に説明する。

本発明のモノスルフィド架橋ポリマーは、

本発明の製造方法によって製造される変性ポリマーがその主鎖及び／又は側鎖にチオール及び／又はその塩を有し、前記チオール及び／又は前記その塩が、同一の又は異なる変性ポリマーがその主鎖及び／又は側鎖に更に有する二重結合に付加反応し、モノスルフィド架橋を形成することによって得られるモノスルフィド架橋ポリマーである。

チオール及び／又はその塩と二重結合とが付加反応（チオール－エン反応）して、モノスルフィド架橋を形成することができる。

[0056] 上記に使用される変性ポリマーは本発明の製造方法によって製造される変性ポリマーであれば特に制限されない。この場合、変性ポリマーはその主鎖及び／又は側鎖にチオール及び／又はその塩を有する。

[0057] 本発明のモノスルフィド架橋ポリマーにおいて、付加反応は、室温条件下（例えば、 $10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ）で、経時的に（例えば貯蔵中）及び／又は加熱（例えば、混練、加硫の際の発熱、加温）などにおいて、ポリマー鎖中の分子切断などにより発生するラジカルを開始剤とした、エン・チオール型の付加反応が進行し、当該モノスルフィド架橋ポリマーを得ることが出来る。

[0058] モノスルフィド架橋ポリマーの重量平均分子量は、強度に優れるという観

点から、10,000～5,000,000であるのが好ましく、30,000～3,000,000であるのがより好ましい。本発明において、モノスルフィド架橋ポリマーの重量平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）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で換算された。

[0059] 変性ポリマーは、更に、ジスルフィド架橋及びモノスルフィド架橋を有するモノ・ジスルフィド架橋ポリマーを含むことができる。

モノ・ジスルフィド架橋ポリマーとしては、例えば、ジスルフィド架橋ポリマーが、同一分子内で、又は、チオール及び／又はその塩を有する変性ポリマー、ジスルフィド架橋ポリマー及びモノスルフィド架橋ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種とチオール－エン反応し、モノスルフィド架橋を形成することによって得られる、モノ・ジスルフィド架橋ポリマーが挙げられる。

[0060] また、モノ・ジスルフィド架橋ポリマーとしては、例えば、モノスルフィド架橋ポリマーが、同一分子内で、又は、チオール及び／又はその塩を有する変性ポリマー、ジスルフィド架橋ポリマー及びモノスルフィド架橋ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種と酸化反応し、ジスルフィド架橋を形成することによって得られる、モノ・ジスルフィド架橋ポリマーが挙げられる。

[0061] なおモノ・ジスルフィド架橋ポリマーの原料となる、チオール変性ポリマー、ジスルフィド架橋ポリマー、モノスルフィド架橋ポリマーの組み合わせは特に制限されない。酸化反応、チオール－エン反応に必要な基を上記原料が適宜有していればよい。

[0062] モノ・ジスルフィド架橋ポリマーの重量平均分子量は、強度に優れるという観点から、10,000～5,000,000であるのが好ましく、30,000～3,000,000であるのがより好ましい。本発明において、モノ・ジスルフィド架橋ポリマーの重量平均分子量は、テトラヒドロフラン（THF）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）

C) により標準ポリスチレンで換算された。

[0063] 本発明の製造方法によって製造された変性ポリマー（例えば、チオール及び／又はその塩を有する変性ポリマー、モノスルフィド架橋ポリマー、ジスルフィド架橋ポリマー及びモノ・ジスルフィド架橋ポリマーからなる群から選ばれる１種又は２種以上の混合物）をゴム組成物とすることができる。

また、変性ポリマーは有機溶媒等が除去され乾燥された状態であるのが好ましい態様の１つとして挙げられる。

[0064] 変性ポリマー等を含有するゴム組成物の用途としては、例えば、トレッドやサイドウォール等のタイヤ；コンベアベルト；免震／防振ゴム；ゴム支承が挙げられる。

[0065] 次に本発明のゴム組成物について以下詳細に説明する。

まず、本発明のゴム組成物は、

ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオール化されることによって得られる、チオール及び／又はその塩を有する、チオール変性ポリマー×質量部（ $x = 0.1 \sim 100$ ）と、ジエン系ゴム（ $100 - x$ ）質量部と、

前記チオール変性ポリマーと前記ジエン系ゴムの合計量１００質量部に対して、カーボンプラック１～１００質量部及び／又は無機充填剤（但しカーボンプラックを除く。）１０～１５０質量部と、を配合してなるゴム組成物である。

[0066] 本発明のゴム組成物に含有されるチオール変性ポリマーは、チオール（チオール基、 $-SH$ ）及び／又はその塩を有する。

本発明の製造方法によって製造された変性ポリマーを、本発明のゴム組成物に含有されるチオール変性ポリマーとして使用することができる。

[0067] また、チオール変性ポリマーがチオール変性ポリマーの分子内及び／又は分子間で上記反応した生成物である又は上記生成物を含有する混合物（チオールがすべて消失する場合を含む。）である場合、上記生成物又は混合物の量をチオール変性ポリマーの量（×質量部）とする。

本発明のゴム組成物に含有される成分の量を規定する際、チオール変性ポリマーの量が基準となる場合もこれと同様とする。

[0068] 本発明では、ジエン系ゴムの一部又は全てとしてチオール変性ポリマーをゴム組成物に配合することで、高温（例えば、50～150℃）におけるTB、EB、M100、M300を顕著に高め、耐熱性及び強靱性に優れるコンパウンドを、その他の加硫物性、加工性を悪化させることなく得ることを可能にした。

従来の硫黄等によって形成されるポリスルフィド架橋（ $C-S_x-C$ 、 $X=4\sim 8$ ）の場合の硫黄部分のS-S結合解離エネルギーは32～36 kcal/molであることが知られている。一方、モノスルフィド架橋（ $C-S-C$ ）の硫黄部分の結合解離エネルギーは72～73 kcal/molであり、上記のポリスルフィド架橋の約2倍の安定性を有する（大養著「有機硫黄化学 合成反応編」「有機硫黄化学 反応機構編」）。

このため、上記のポリスルフィド架橋は約100℃程度の高温条件下においてポリスルフィド結合が切れ、これが破断の起点となると考えられる。

これに対して、モノスルフィド架橋やジスルフィド架橋である場合、高温条件下においてスルフィド結合が切れにくく、破断が起こりにくいと考えられる。なお上記メカニズムは本発明者の推察であり、メカニズムが異なっても本発明の範囲内である。

[0069] ジエン系ゴムについて以下に説明する。本発明のゴム組成物に含有されるジエン系ゴムは、ゴム組成物に一般的に配合できるゴムであれば特に制限されない。例えば、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴム（例えば、スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、スチレンーイソプレン共重合体ゴム）、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（Br-IIR、Cl-IIR）、クロロプレンゴム（CR）が挙げられる。なかでも、加工性を悪化させることなく、高温下での加硫物性、硬度により優れ、生産性、耐熱性、強靱性により優れ

るコンパウンドとなることができ、汎用性に優れるという観点から、芳香族ビニルー共役ジエン共重合体ゴム、天然ゴム（NR）、ブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム（NBR）などが好ましい。

なお、本発明において、ジエン系ゴムからチオール変性ポリマーは除かれる。

[0070] ジエン系ゴムの重量平均分子量は、加工性を悪化させることなく、高温下での加硫物性、硬度により優れ、生産性、耐熱性、強靱性により優れるコンパウンドとなることができ、強度に優れるという観点から、10,000～5,000,000であることが好ましく、30,000～3,000,000であることがより好ましい。

ジエン系ゴムはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。ジエン系ゴムはその製造について特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

[0071] カーボンプラックについて以下に説明する。本発明のゴム組成物が含有することができるカーボンプラックは特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。カーボンプラックはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

本発明において、カーボンプラックの量は、チオール変性ポリマー及びジエン系ゴムの合計量100質量部に対して1～100質量部とすることができる。カーボンプラックの量は、加工性を悪化させることなく、高温下での加硫物性、硬度により優れ、生産性、耐熱性、強靱性により優れるコンパウンドとなることができ、低発熱性に優れるという観点から、チオール変性ポリマーとジエン系ゴムの合計量100質量部に対して、3～90質量部であるのが好ましく、5～80質量部であるのがより好ましい。

[0072] 本発明のゴム組成物に配合することができる無機充填剤は特に制限されない。例えば、シリカ、炭酸カルシウム、クレー、タルクが挙げられる。無機充填剤はシリカであるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。本発明に

において、無機充填剤からカーボンブラックは除かれる。

[0073] シリカは特に限定されない。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。シリカとしては、例えば、湿式シリカ、乾式シリカ、ヒュームドシリカ、珪藻土などが挙げられる。シリカは、ゴムの補強性の観点から湿式シリカを含むことが好ましい。

[0074] シリカは、加工性を悪化させることなく、高温下での加硫物性、硬度により優れ、生産性、耐熱性、強靱性により優れるコンパウンドとなることができ、低発熱性に優れるという観点から、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド（CTAB）吸着比表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $140 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

ここで、CTAB吸着比表面積は、シリカがシランカップリング剤との吸着に利用できる表面積の代用特性であり、シリカ表面へのCTAB吸着量をJIS K 6217-3:2001「第3部：比表面積の求め方—CTAB吸着法」にしたがって測定した値である。

無機充填剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

本発明において、無機充填剤がシリカである場合、本発明のゴム組成物が更に含硫黄シランカップリング剤を含むのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0075] 本発明において、無機充填剤の量は、チオール変性ポリマーとジエン系ゴムの合計量100質量部に対して、 $10 \sim 150$ 質量部とすることができ、加工性を悪化させることなく、高温下での加硫物性、硬度により優れ、生産性、耐熱性、強靱性により優れるコンパウンドとなることができ、低発熱性に優れるという観点から、 $15 \sim 120$ 質量部であるのが好ましく、 $20 \sim 100$ 質量部であるのがより好ましい。

[0076] チオール変性ポリマーについて以下に説明する。本発明のゴム組成物に含まれるチオール変性ポリマーは、ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオール化されることによって得ら

れ、チオール（メルカプト基）及び／又はその塩を有する変性ポリマーである。

チオール変性ポリマーは、その主鎖及び／又は側鎖に、チオール及び／又はその塩を有する。

チオール変性ポリマーは、原料（例えば、チオエステル含有ポリマー）に由来するチオエステル結合をさらに有してもよいし、有さなくともよい。

チオール変性ポリマーは、原料（例えば、チオエステル含有ポリマー）に由来する炭素炭素二重結合をさらに有してもよいし、有さなくともよい。

チオール変性ポリマーは、チオール及び／又はその塩同士が反応することによってさらにジスルフィド結合を有してもよい。

チオール変性ポリマーは、チオール及び／又はその塩と、上記炭素炭素二重結合とが反応することによって、さらにモノスルフィド結合を有してもよい。

[0077] チオール変性ポリマーの製造方法としては、例えば、ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオエステル化されたチオエステル含有ポリマーに対して、少なくとも一つの窒素－水素結合を有する、アミン（第3級アミンを除く。）及び／又はイミンを反応させる方法が挙げられる。

チオール変性ポリマーの製造方法は、本発明の変性ポリマーの製造方法と同様とすることができる。

また、チオール変性ポリマーの製造方法は、ジエン系ポリマーと－C O S Hを有する化合物とを反応させて、ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオエステル化し、チオエステル含有ポリマーを得るチオエステル化工程と、チオエステル化工程の後、チオエステル含有ポリマーに対して、少なくとも一つの窒素－水素結合を有する、アミン及び／又はイミンを反応させる、エステル交換工程とを少なくとも有する製造方法が好ましい態様の1つとして挙げられる。チオエステル化工程は上記と同様である。エステル交換工程は本発明の変性ポリマーの製造方法

と同様である。

[0078] 本発明において、チオール変性ポリマーの量は、ジエン系ゴム（ $100-x$ ）質量部に対して、 x 質量部（ $x=0.1\sim100$ ）である。チオール変性ポリマーの量（ x ）は、加工性を悪化させることなく、高温下での加硫物性、硬度により優れ、生産性、耐熱性、強靱性により優れるコンパウンドとなることができ、加工性に優れるという観点から、ジエン系ゴム（ $100-x$ ）質量部に対して、 $0.3\sim80$ 質量部であるのが好ましく、 $0.5\sim60$ 質量部であるのがより好ましい。

[0079] チオール変性ポリマーが、チオール及び／又はその塩を有する変性ポリマー以外の変性ポリマー（例えば、モノスルフィド架橋ポリマー、ジスルフィド架橋ポリマー、モノ・ジスルフィド架橋ポリマーが挙げられる。）を含む場合、チオール及び／又はその塩を有する変性ポリマー以外の変性ポリマーの量は、チオール変性ポリマーの一部又は全部とすることができる。

[0080] 本発明のゴム組成物は更に、硫黄、含硫黄シランカップリング剤及び含硫黄加硫促進剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することができる。

[0081] 硫黄は特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。

含硫黄シランカップリング剤は、硫黄原子を少なくとも1個有するシランカップリング剤であれば特に制限されない。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、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のような硫黄原子が3個以上のポリスルフィド結合を有するポリスルフィド系シランカップリング剤；ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィドのようなジスルフィド系シランカップリング剤； γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-[エトキシビス（3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ）シリル]-1-プロパンチオールのようなメルカプト系シランカップリング剤；3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシランのようなチオカルボキシレート系シランカップリング剤；3-チオシアネートプロピルトリ

エトキシシランのようなチオシアネート系シランカップリング剤が挙げられる。

含硫黄シランカップリング剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0082] 含硫黄加硫促進剤は、硫黄原子を有し、ゴム組成物に使用することができる加硫促進剤であれば特に制限されない。ここで、含硫黄加硫促進剤は含硫黄加硫促進助剤を含むものとする。含硫黄加硫促進剤としては、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィドのようなチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛のようなジチオカルバミン酸塩；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィドのようなチアゾール系化合物；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、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドのようなスルフェンアミド系化合物が挙げられる。

含硫黄加硫促進剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0083] 本発明において、硫黄の量はチオール変性ポリマーとジエン系ゴムの合計量100質量部に対して0.1～10質量部であるのが好ましい。

含硫黄加硫促進剤の量はチオール変性ポリマーとジエン系ゴムの合計量100質量部に対して0.1～10質量部であるのが好ましい。

含硫黄シランカップリング剤の量は、チオール変性ポリマーとジエン系ゴムの合計量100質量部に対して、1～20質量部であるのが好ましく、1～15質量部であるのより好ましく、3～12質量部であるのがさらに好ましい。

[0084] 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用いて、更に添加剤を使用することができる。添加剤としては、例えば、酸化亜鉛（亜鉛華）、ステアリン酸、老化防止剤、加工助剤、アロマオイル、プロセスオイル、液状ポリマー、テルペン樹脂、熱硬化性樹脂、加硫剤、加硫促進剤などが挙げられる。

また、チオール変性ポリマーは有機溶媒等が除去され乾燥された状態で使用されるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0085] 本発明のゴム組成物はその製造方法について特に限定されず、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。

また、本発明において、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。

本発明のゴム組成物に含有されるチオール変性ポリマーは、ジエン系ゴムと、付加反応（チオールーエン反応）してモノスルフィド架橋を形成してもよい。

[0086] 本発明の空気入りタイヤについて以下に説明する。

本発明の空気入りタイヤは、本発明のタイヤ用ゴム組成物を使用することによって製造される空気入りタイヤである。

本発明の空気入りタイヤにおいて、ゴムで形成される何れの部分にも本発明のタイヤ用ゴム組成物を使用することができる。なかでも、キャップトレッド、サイドウォール、ベルト、インナーライナー、カーカス及びビードからなる群から選ばれる少なくとも1種に本発明のタイヤ用ゴム組成物を使用するのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0087] 図1は、本発明の空気入りタイヤの実施態様の一例を模式的に表す部分断面図である。本発明の空気入りタイヤは添付の図面に限定されない。

[0088] 図1において、符号1はビードを表し、符号2はサイドウォールを表し、符号3はキャップトレッドを表す。

また、左右一対のビード1間においては、繊維コードが埋設されたカーカス4が装架されており、このカーカス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、キャップトレッド3においては、カーカス4の外側に、ベルト7が

配置されている。

また、ビード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。

また、タイヤ内部にインナーラナー（図示せず）を配置することができる。

[0089] 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、例えば、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

[0090] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれらに限定されない。

[0091] 《変性ポリマーの実施例》

（製造例1）チオ安息香酸エステル化ポリブタジエン（1）の合成

1000mLの一口ナスフラスコ中にNipol BR 1220（日本ゼオン（株）製、シス含有量97%以上、重量平均分子量46万、100g）、トルエン（関東化学社製；200mL）を室温で加えた。その溶液にチオ安息香酸（東京化成工業社製；5.0g、0.36mol）を滴下し、室温で2時間攪拌した。その後、反応溶液からトルエンを留去し、チオ安息香酸変性ポリブタジエン1（淡黄色ゴム状）を定量的に得た。反応生成物の¹Hおよび¹³C-NMRスペクトルから、チオ安息香酸の消失と、投入したチオ安息香酸の90%以上がBR 1220に反応して、チオ安息香酸変性エステル化ポリブタジエン（1）が得られたことを確認した。

[0092] チオ安息香酸エステル化ポリブタジエン（1）の¹H-NMR（CDCl₃, 20°C), d=8.0-7.9 (br), 7.6-7.5 (br), 7.5-7.3 (br), 5.7-5.2 (br), 5.1-4.9 (br), 3.9-3.7 (br), 2.4-1.8 (br), 1.8-1.2 (br).
チオ安息香酸エステル化ポリブタジエン（1）の重量平均分子量：48万

[0093] <実施例 1>

(製造例 2) チオール化ポリブタジエン (1) の合成 (チオ安息香酸エステル化ポリブタジエン (1) とステアリルアミンの反応)

100 mL の一口ナスフラスコ中に、上述のとおり製造したチオ安息香酸エステル化ポリブタジエン (1) 10.0 g、トルエン (関東化学社製; 20 mL) を室温で加えた。その溶液にステアリルアミン (東京化成工業社製; 0.98 g) を滴下し、150℃で2時間攪拌した。その後、反応溶液からトルエンを留去し、チオール化ポリブタジエン (1) (淡黄色ゴム) を得た。反応生成物の¹Hおよび¹³C-NMRスペクトルから、N-ステアリル安息香酸アミドと、チオール化ポリブタジエン (1) の生成を確認した。チオ安息香酸エステル化ポリブタジエン (1) が有するチオエステル結合の約30%がチオールに変換された。

[0094] チオール化ポリブタジエン (1) の¹H-NMR (CDCl₃, 20℃), d = 5.7–5.2 (br), 5.1–4.9 (br), 3.9–3.7 (br), 3.5–3.4 (br), 2.4–1.8 (br), 1.8–1.2 (br).

チオール化ポリブタジエン (1) の重量平均分子量: 48万

[0095] <実施例 2>

(製造例 3) チオール化ポリブタジエン (2) の合成 (チオ安息香酸エステル化ポリブタジエン (1) とラウリルアミンの反応)

100 mL の一口ナスフラスコ中に、上述のとおり製造したチオ安息香酸エステル化ポリブタジエン (1) 10.0 g、トルエン (関東化学社製; 20 mL) を室温で加えた。その溶液にラウリルアミン (東京化成工業社製; 0.67 g) を滴下し、150℃で2時間攪拌した。その後、反応溶液からトルエンを留去し、チオール化ポリブタジエン (2) (淡黄色ゴム) を定量的に得た。反応生成物の¹Hおよび¹³C-NMRスペクトルから、N-ラウリル安息香酸アミドと、チオール化ポリブタジエン (2) の生成を確認した。

チオール化ポリブタジエン (2) の重量平均分子量: 48万

[0096] <実施例 3>

(製造例 4) チオール化ポリブタジエン (3) の合成 (チオ安息香酸エステル化ポリブタジエン (1) とジヘキシルアミンの反応)

100 mL の一口ナスフラスコ中に、上述のとおり製造したチオ安息香酸エステル化ポリブタジエン (1) 10.0 g、トルエン (関東化学社製; 20 mL) を室温で加えた。その溶液にジヘキシルアミン (東京化成工業社製; 0.67 g) を滴下し、150℃で2時間攪拌した。その後、反応溶液からトルエンを留去し、チオール化ポリブタジエン (3) (淡黄色ゴム) を定量的に得た。反応生成物の¹Hおよび¹³C-NMRスペクトルから、N, N-ジヘキシル安息香酸アミドと、チオール化ポリブタジエン (3) の生成を確認した。

チオール化ポリブタジエン (3) の重量平均分子量: 48万

[0097] <実施例 4>

(製造例 5) チオール化ポリブタジエン (4) の合成 (チオ安息香酸エステル化ポリブタジエン (1) とジフェニルグアニジンの反応)

100 mL の一口ナスフラスコ中に、上述のとおり製造したチオ安息香酸エステル化ポリブタジエン (1) 10.0 g、トルエン (関東化学社製; 20 mL) を室温で加えた。その溶液にジフェニルグアニジン (三新化学社製 サンセラー D-G; 0.77 g) を滴下し、150℃で2時間攪拌した。その後、反応溶液からトルエンを留去し、チオール化ポリブタジエン (4) (淡黄色ゴム) を定量的に得た。反応生成物の¹Hおよび¹³C-NMRスペクトルから、N-ベンゾイル-N', N'-ジフェニルグアニジンと、チオール化ポリブタジエン (4) の生成を確認した。

チオール化ポリブタジエン (4) の重量平均分子量: 48万

[0098] <比較例 1>

(製造例 6) チオ安息香酸エステル化ポリブタジエン (1) と N, N-ジメチルステアリルアミン (第3級アミン) の反応

100 mL の一口ナスフラスコ中に、上述のとおり製造したチオ安息香酸

エステル化ポリブタジエン（１）１０．０ｇ、トルエン（関東化学社製；２０ｍＬ）を室温で加えた。その溶液にＮ，Ｎ－ジメチルステアリルアミン（東京化成工業社製；１．０８ｇ）を滴下し、１５０℃で２時間攪拌した。その後、反応溶液からトルエンを留去した。反応生成物の¹Hおよび¹³C－NMRスペクトルから、チオール化ポリブタジエンが生成していないことを確認した。

[0099] 本発明の変性ポリマーについて添付の図面を用いて以下に説明する。

図２は、本発明の変性ポリマー等の一例について、その¹H－NMRスペクトルの測定結果を示すチャートである。

詳細には、下段が製造例１において使用されたブタジエンゴム（Nippon BR 1220）、中段が製造例１で製造されたチオ安息香酸エステル化ポリブタジエン（１）、上段が製造例２で製造されたチオール化ポリブタジエン（１）の¹H－NMRスペクトルの測定結果である。

図２において、ブタジエンゴム（下段）とチオ安息香酸エステル化ポリブタジエン（１）（中段）を比較すると、中段のチャートでは３．９－３．７ppm付近にピークＡが確認された。このピークはチオエステル化ブタジエンゴムのチオエステル結合がついたＣ－Ｈ基によるものと考えられる。

また、チオ安息香酸エステル化ポリブタジエン（１）（中段）とチオール化ポリブタジエン（１）（上段）を比較すると、チオエステル結合による３．９－３．７ppm付近のピークＡの他に、３．５－３．４ppm付近にピークＢが新たに確認された。このピークはチオール化ポリブタジエンのチオールの付け根のＣ－Ｈ基によるものと考えられる。

[0100] また、チオール化ポリブタジエン（１）について、その製造直後及びその後にIR測定を行った（結果は図示せず。）。その結果、製造直後のIR測定において２５５７cm⁻¹にＳＨ基の伸縮振動に由来すると思われるピークを確認し、時間経過と共にこのピークがほとんど消失することを確認した。このピークは微弱ながら、この領域のピークはＳＨ基由来以外はほとんど観測されないと考えられることから、製造直後においてチオール化ポリブタジエ

ン（１）はＳＨ基を有し、時間経過と共に、ＳＨ基がアミン等と塩になった、あるいは、ＳＨ基が反応してモノスルフィド架橋、ジスルフィド架橋ポリマーが得られたと考えられる。

[0101] 《ゴム組成物の実施例》

＜ゴム組成物の製造＞

表１に示す配合（質量部）において、加硫系（加硫促進剤、硫黄）を除く成分を１．７リットルの密閉式バンバリーミキサーで５分間混練した後、ミキサー外に放出させて室温冷却した。続いて、該組成物をオープンロールで、加硫系を加えて混練し、ゴム組成物を得た。表２についても同様である。

＜加硫ゴムの製造＞

次に、上述のとおり得られたゴム組成物を所定の金型中で１６０℃で２０分間プレス加硫して加硫ゴムを調製した。得られた加硫ゴムについて以下に示す試験法で硬度以外の加硫物性を測定した。

[0102] ＜評価＞

ムーニー粘度、硬度、高温での、引張応力、破断強度、破断伸びを以下の方法で評価した。結果を各表に示す。各評価項目に関する評価結果を、表１では比較例１の結果を、表２では比較例４の結果を、１００とする指数で表示する。

[0103] ・ビスの測定

上述のとおり製造したゴム組成物を用いて、ＪＩＳ Ｋ６３００に準拠して、Ｌ形ローターを使用し、ムーニー粘度ＭＬ（１＋４）１００℃を求めた。指数の値の小さいほど未加硫のゴム組成物の粘度が良好なことを示す。

[0104] ・硬度の測定

ＪＩＳ Ｋ ６２５５に従い、厚さ１２．５ｍｍ、直径２９ｍｍの円柱状の加硫ゴムサンプルを作製して評価した。得られた加硫ゴムサンプルを用いてＪＩＳＫ６２５３に準じて２０℃の条件下でリュブケＪＩＳ硬度を測定した。指数の値の大きいほど加硫ゴムの硬度が良好なことを示す。

[0105] ・高温下（１００℃）での引張応力（Ｍ１００、Ｍ３００）、破断強度（Ｔ

B)、破断伸び (EB) の測定

上述のとおり製造した加硫ゴムを用いて、JIS K-6251に準拠して測定した。指数の値の大きいほど各加硫物性が良好なことを示す。

[0106] [表1]

表1	比較例1	実施例			比較例2	比較例3
配合量(phr)		1	2	3		
NR	40	40	40	40	40	40
BR	60	59.9	50		50	60
チオール変性BR1		0.1	10	60		
チオエステル変性BR					10	
シランカップリング剤1						4
カーボンブラック	50	50	50	50	50	50
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1	1	1
オイル	6	6	6	6	6	6
イオウ	2	2	2	2	2	2
含硫黄加硫促進剤(CZ)	1	1	1	1	1	1
未加硫物性						
ビス	100	100	101	105	101	110
加硫物性						
硬度	100	100	101	99	99	94
M100@100℃	100	102	108	113	101	99
M300@100℃	100	102	104	105	101	94
TB(破断強度)@100℃	100	103	118	124	102	101
EB(破断伸び)@100℃	100	105	116	120	100	104

[0107]

[表2]

表2 配合量(phr)	比較例4	実施例				比較例5
		4	5	6	7	
SBR	80	80	80	80	80	80
BR	20	19	15	10		10
チオール変性BR1		1	5	10	20	
チオエステル変性BR						10
シリカ	60	60	60	60	60	60
シランカップリング剤2	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1	1	1
オイル	6	6	6	6	6	6
イオウ	2	2	2	2	2	2
含硫黄加硫促進剤(CZ)	1	1	1	1	1	1
未加硫物性						
ビス	100	101	102	103	105	101
加硫物性						
硬度	100	100	102	101	100	99
M100@100°C	100	102	104	108	111	98
M300@100°C	100	103	106	109	114	101
TB(破断強度)@100°C	100	106	114	118	124	104
EB(破断伸び)@100°C	100	105	112	116	120	101

[0108] 表1、表2に示す成分の詳細は以下のとおりである。

- ・NR：天然ゴム（NR RSS #3）
- ・BR：ブタジエンゴム（日本ゼオン社製Nipol BR1220）
- ・SBR：溶液重合SBR（日本ゼオン製品Nipol 1502）
- ・チオール変性BR1：上述のとおり製造したチオール化ポリブタジエン（1）
- ・チオエステル変性BR：上述のとおり製造したチオ安息香酸エステル化ポリブタジエン（1）
- ・シリカ：日本シリカ製品ニップシールAQ、湿式シリカ、CTAB吸着比表面積170m²/g
- ・シランカップリング剤1：信越化学工業（株）製KBE803、γ-メル

カプトプロピルトリメトキシシラン

- ・シランカップリング剤 2 : エポニック・デグサ社製品 S i 6 9
- ・カーボンブラック : 昭和キャボット ショウブラック N 3 3 9 M
- ・酸化亜鉛 : 正同化学工業社製亜鉛華 3 号
- ・ステアリン酸 : 日油社製ステアリン酸
- ・老化防止剤 : 老化防止剤 (S - 1 3) 、住友化学社製 アンチゲン 6 C
- ・オイル : 昭和シェル石油社製エクストラクト 4 号 S
- ・イオウ : 軽井沢精錬所製 油処理硫黄
- ・含硫黄加硫促進剤 (C Z) : 三新化学 サンセラー C M - P O

[0109] ゴム組成物の実施例、比較例について、表 1 に示す結果から明らかなように、チオール変性ポリマーを含有せず代わりにチオエステル変性ポリマーを含有する比較例 2 は比較例 1 と略同じ結果であった。チオール変性ポリマーを含有せず代わりにメルカプト系シランカップリング剤を含有する比較例 3 はムーニー粘度、硬度、高温条件下での M 3 0 0 が比較例 1 より劣った。

[0110] これに対して、実施例 1 ~ 3 は、ムーニー粘度が比較例 1 とほぼ同等程度に維持され、硬度が比較例 1 とほぼ同等又はそれよりも高く、高温における T B、E B、M 1 0 0、M 3 0 0 が比較例 1 よりも顕著に高かった。

[0111] 表 2 に示す結果から明らかなように、チオール変性ポリマーを含有せず代わりにチオエステル変性ポリマーを含有する比較例 5 は、硬度、高温条件下での M 1 0 0 が比較例 4 より劣った。

[0112] これに対して、実施例 4 ~ 7 は、ムーニー粘度が比較例 4 とほぼ同等程度に維持され、硬度が比較例 4 と同等又はそれよりも高く、高温における T B、E B、M 1 0 0、M 3 0 0 が比較例 4 よりも顕著に高かった。

[0113] 以上の結果から、本発明のゴム組成物は、その加工性を悪化させることなく、高温下での加硫物性（引張応力、破断伸び、破断強度）、硬度を優れたものとすることができ、耐熱性、強靱性に優れるゴムコンパウンドとなることができる。

また、本発明の空気入りタイヤは、生産性、耐熱性、強靱性に優れる。

符号の説明

- [0114]
- | | |
|-----|----------|
| 1 | ビード |
| 2 | サイドウォール |
| 3 | キャップトレッド |
| 4 | カーカス |
| 5 | ビードコア |
| 6 | ビードフィラー |
| 7 | ベルト |
| 8 | リムクッション |
| (A) | ピーク A |
| (B) | ピーク B |

請求の範囲

- [請求項1] ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオエステル化されたチオエステル含有ポリマーに対して、少なくとも一つの窒素－水素結合を有する、アミン及び／又はイミンを反応させることによって得られる変性ポリマーの製造方法。
- [請求項2] 前記チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合の一部または全部が、前記反応によってチオール及び／又はその塩となる、請求項1に記載の変性ポリマーの製造方法。
- [請求項3] 前記塩が、前記アミンの未反応物、前記イミンの未反応物及び前記反応によって当該変性ポリマーと共に生成するアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種によって形成される、請求項2に記載の変性ポリマーの製造方法。
- [請求項4] 前記アミンが、第1級または第2級のアルキルアミンである、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] 前記チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合が、チオ酢酸エステル及び／又はチオ安息香酸エステルである、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製造方法によって製造される変性ポリマーがその主鎖及び／又は側鎖にチオール及び／又はその塩を有し、前記チオール及び／又は前記その塩が同一分子内で及び／又は分子間で酸化し、ジスルフィド架橋を形成することによって得られるジスルフィド架橋ポリマー。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法によって製造される変性ポリマーがその主鎖及び／又は側鎖にチオール及び／又はその塩を有し、前記チオール及び／又は前記その塩が、同一の又は異なる変性ポリマーがその主鎖及び／又は側鎖に更に有する二重結合に付加反応し、モノスルフィド架橋を形成することによって得られるモノスルフィド架橋ポリマー。

- [請求項8] 請求項6に記載のジスルフィド架橋ポリマーが、同一分子内で、又は、請求項1～5のいずれかに記載の製造方法によって製造される変性ポリマー、請求項6に記載のジスルフィド架橋ポリマー及び請求項7に記載のモノスルフィド架橋ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種とチオール－エン反応し、モノスルフィド架橋を形成することによって得られる、モノ・ジスルフィド架橋ポリマー。
- [請求項9] 請求項7に記載のモノスルフィド架橋ポリマーが、同一分子内で、又は、請求項1～5のいずれかに記載の製造方法によって製造される変性ポリマー、請求項6に記載のジスルフィド架橋ポリマー及び請求項7に記載のモノスルフィド架橋ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種と酸化反応し、ジスルフィド架橋を形成することによって得られる、モノ・ジスルフィド架橋ポリマー。
- [請求項10] ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオール化されることによって得られる、チオール及び／又はその塩を有する、チオール変性ポリマー×質量部（ $x = 0, 1 \sim 100$ ）と、
ジエン系ゴム（ $100 - x$ ）質量部と、
前記チオール変性ポリマーと前記ジエン系ゴムの合計量100質量部に対して、カーボンブラック1～100質量部及び／又は無機充填剤（但しカーボンブラックを除く。）10～150質量部と、を配合してなるゴム組成物。
- [請求項11] 前記チオール変性ポリマーが、前記ジエン系ポリマーの主鎖及び／又は側鎖中の二重結合の一部または全部がヒドロチオエステル化されたチオエステル含有ポリマーに対して、少なくとも一つの窒素－水素結合を有する、アミン及び／又はイミンを反応させることによって得られる、請求項10に記載のゴム組成物。
- [請求項12] 前記塩が、前記アミンの未反応物、前記イミンの未反応物及び前記反応によって前記チオール変性ポリマーと共に生成するアミドからな

る群から選ばれる少なくとも１種によって形成される、請求項１０又は１１に記載のゴム組成物。

[請求項13] 前記アミンが、第１級または第２級のアルキルアミンである、請求項１１又は１２に記載のゴム組成物。

[請求項14] 前記チオエステル含有ポリマーが有するチオエステル結合が、チオ酢酸エステル及び／又はチオ安息香酸エステルである、請求項１１～１３のいずれかに記載のゴム組成物。

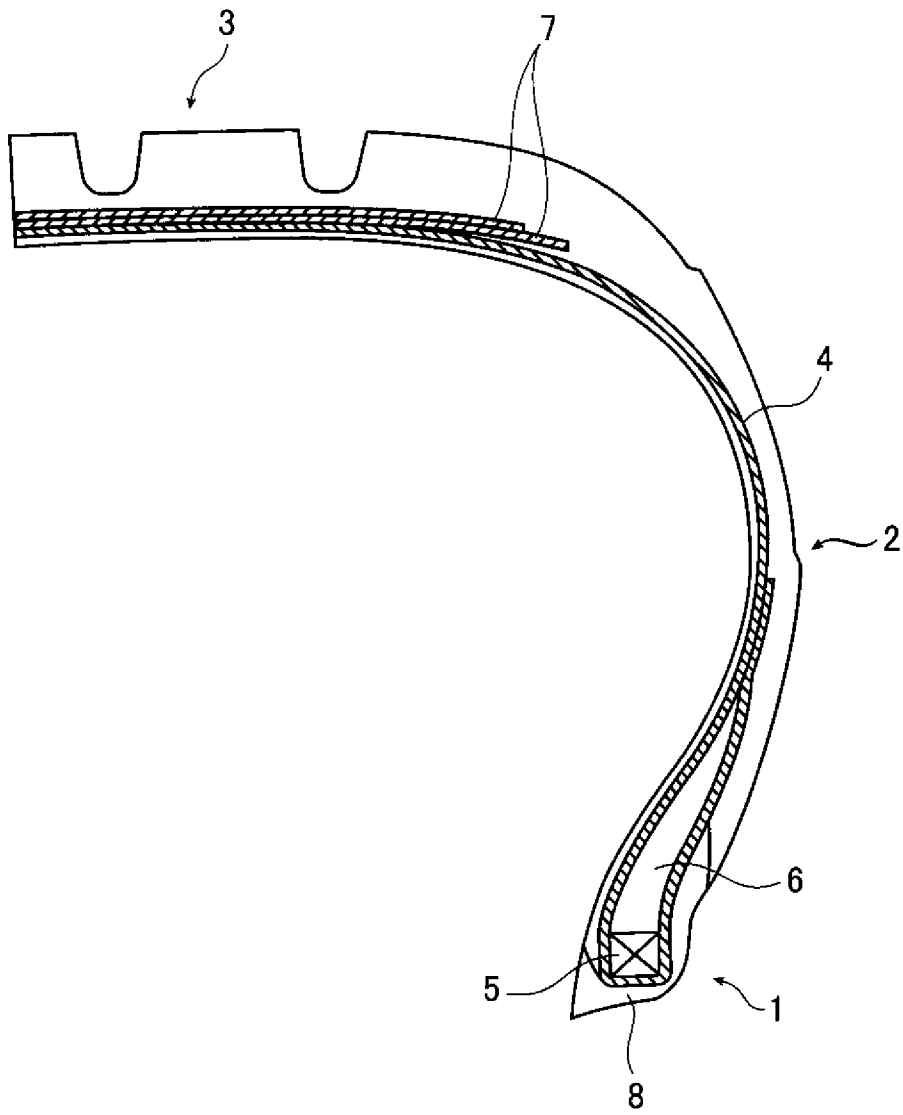
[請求項15] 前記チオール及び／又は前記その塩が、同一分子内で及び／又は分子間で酸化することによって、ジスルフィド架橋を形成する、請求項１０～１４のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項16] 前記チオール変性ポリマーがその主鎖及び／又は側鎖に二重結合を有し、前記チオール及び／又は前記その塩が、同一分子内及び／又は分子間において、前記二重結合に付加反応することによって、モノスルフィド架橋を形成する、請求項１０～１５のいずれかに記載のゴム組成物。

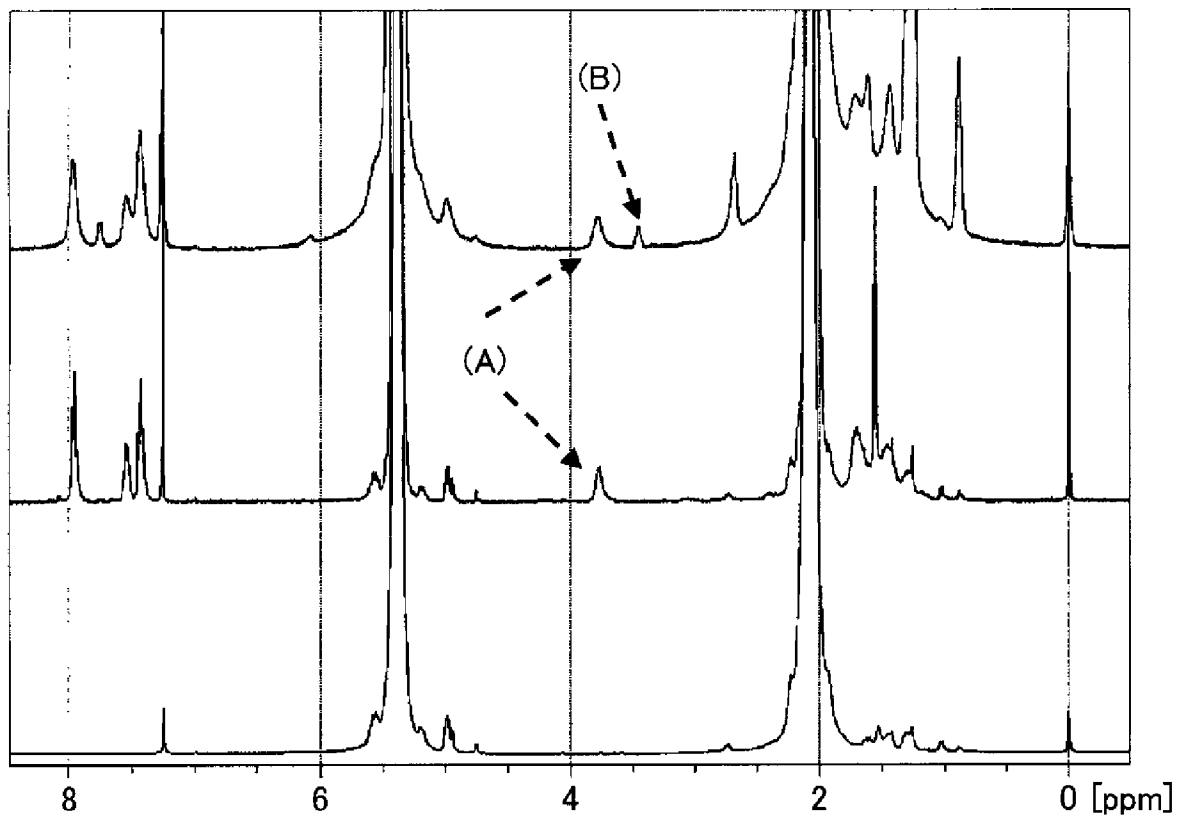
[請求項17] 請求項１０～１６のいずれかに記載のゴム組成物を用いて製造される空気入りタイヤ。

[請求項18] 前記ゴム組成物を、キャップトレッド、サイドウォール、ベルト、インナーライナー、カーカス及びビードからなる群から選ばれる少なくとも１種に使用する請求項１７に記載の空気入りタイヤ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08C19/20(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/00(2006.01)i, C08F36/00(2006.01)i, C08K3/04(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)

C08C19/00-19/44, B60C1/00, C08F8/00-8/50, C08F36/00, C08K3/00-13/08, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X A	JP 48-7496 B1 (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd., Nippon Zeon Co., Ltd., Nippon Soda Co., Ltd.), 06 March 1973 (06.03.1973), claims; column 2, line 28 to column 4, line 42; examples (Family: none)	6-18 1-5
A	JP 2005-54016 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), claims; paragraphs [0015] to [0017], [0021]; examples (Family: none)	1-18

☒ 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
16 December, 2014 (16.12.14)

Date of mailing of the international search report
22 December, 2014 (22.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076127

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 50-10917 B1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 25 April 1975 (25.04.1975), claims; column 2, line 34 to column 5, line 20; examples & US 3551394 A & GB 1145715 A & DE 1720980 A & FR 1551894 A	1-18
A	JP 10-251222 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 22 September 1998 (22.09.1998), claims; paragraphs [0016], [0030], [0033]; examples (Family: none)	1-18
A	JP 9-278745 A (T. Hasegawa Co., Ltd.), 28 October 1997 (28.10.1997), claims; examples (Family: none)	1-5
P,A	WO 2014/088091 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 12 June 2014 (12.06.2014), claims; paragraphs [0007] to [0017]; examples (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08C19/20(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/00(2006.01)i, C08F36/00(2006.01)i, C08K3/04(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（I P C））

Int.Cl. C08C19/00-19/44, B60C1/00, C08F8/00-8/50, C08F36/00, C08K3/00-13/08, 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	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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X A	JP 48-7496 B1（大内新興化学工業株式会社；日本ゼオン株式会社；日本曹達株式会社）1973.03.06, 特許請求の範囲, 第2欄28行-第4欄42行, 実施例 (ファミリーなし)	6-18 1-5
A	JP 2005-54016 A（新日本石油化学株式会社）2005.03.03, 特許請求の範囲, [0015]-[0017], [0021], 実施例 (ファミリーなし)	1-18

☒ 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

1 6 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 1 4

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）

藤本 保

4 J

9 5 5 2

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

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 50-10917 B1 (日本ゼオン株式会社) 1975. 04. 25, 特許請求の範囲, 第 2 欄 34 行-第 5 欄 20 行, 実施例 & US 3551394 A & GB 1145715 A & DE 1720980 A & FR 1551894 A	1-18
A	JP 10-251222 A (日本石油化学株式会社) 1998. 09. 22, 特許請求の範囲, [0016], [0030], [0033], 実施例 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 9-278745 A (長谷川香料株式会社) 1997. 10. 28, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
PA	WO 2014/088091 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014. 06. 12, 特許請求の範囲, [0007]-[0017], 実施例 (ファミリーなし)	1-18