(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
2009 年5 月7 日 (07.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/057418 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/JP2008/068023

(22) 国際出願日: 2008 年10 月3 日 (03.10.2008)

(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 2007-282316
2007 年10 月30 日 (30.10.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋１丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 米元 真希子 (YONEMOTO, Makiko) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１ 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 , 外(SUGIMURA, Kenji et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 霞が関コモンゲート西館３６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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** MODIFIED NATURAL RUBBER, PROCESS FOR PRODUCTION OF THE SAME, AND RUBBER COMPOSITION AND TIRE EACH COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 変性天然ゴム及びその製造方法、並びにそれを用いたゴム組成物及びタイヤ

(57) **Abstract:** Disclosed are: a modified natural rubber which can be produced at a lower cost compared with conventional modified natural rubbers, and which can be used as a rubber component in a rubber composition to improve low loss properties, wear resistance and fracture properties of the rubber composition; and a process for producing the modified natural rubber. Specifically disclosed are: a modified natural rubber which comprises a hydrazide compound having a polar group and at least one natural rubber raw material selected from the group consisting of a natural rubber, a natural rubber latex agglutination and a natural rubber cup lump and attached to the hydrazide compound; a rubber composition comprising the modified natural rubber; and a tire in which the rubber composition is used for any one of tire members.

(57) 要約: 本発明は、従来より安価に製造することが可能で、ゴム組成物のゴム成分として用いることでゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を向上させることが可能な変性天然ゴムと、該変性天然ゴムの製造方法を提供するものである。本発明は、天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に極性基含有ヒドラジド化合物を付加させてなることを特徴とする変性天然ゴムと、該変性天然ゴムを用いたゴム組成物と、該ゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたタイヤである。

WO 2009/057418 A1

明 細 書

変性天然ゴム及びその製造方法、並びにそれを用いたゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、変性天然ゴム及びその製造方法、並びに該変性天然ゴムを用いたゴム組成物及びタイヤに関し、特に従来より安価に製造でき、低ロス性、耐摩耗性及び耐破壊性に優れたゴム組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 昨今、自動車の低燃費化に対する要求が強くなりつつあり、転がり抵抗の小さいタイヤが求められている。そのため、タイヤのトレッド等に使用するゴム組成物として、tan δが低く(以下、低ロス性とする)、低発熱性に優れたゴム組成物が求められている。また、トレッド用のゴム組成物においては、低ロス性に加え、耐摩耗性及び破壊特性に優れることが求められる。これに対して、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を改良するには、ゴム組成物中のカーボンブラックやシリカ等の充填剤とゴム成分との親和性を向上させることが有効である。

[0003] 例えば、ゴム組成物中の充填剤とゴム成分との親和性を向上させ、充填剤による補強効果を向上させるために、末端変性により充填剤との親和性を向上させた合成ゴムや、官能基含有単量体を共重合させて充填剤との親和性を向上させた合成ゴム等が開発されている。

[0004] 一方、天然ゴムに関しては、例えば、天然ゴムラテックスにビニル系単量体を添加してグラフト重合する技術(特開平5－287121号公報、特開平6－329702号公報、特開平9－25468号公報、特開2000－319339号公報、特開2002－138266号公報、特開2002－348559号公報参照)が知られており、該技術で得られたグラフト化天然ゴムは、接着剤用途等で実用化されている。また、国際公開第2004／106397号には、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、該極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子にグラフト重合させ、更に凝固及び乾燥してなる変性天然ゴムをゴム成分として使用することで、ゴム成分と充填剤との親和性を

向上させてゴム組成物の補強性を改善し、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を向上させる技術が開示されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述の天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、グラフト重合させる方法においては、高いグラフト効率を達成するには純度の高いラテックスを用いる必要があるため遠心分離等のラテックスの濃縮操作を別途行う必要があるのに加えて、変性反応工程が必要であり、製造コストが高くなる。

[0006] そこで、本発明の目的は、従来より安価に製造することが可能で、ゴム組成物のゴム成分として用いることで、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を向上させることが可能な変性天然ゴムと、該変性天然ゴムの製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかる変性天然ゴムを用いたゴム組成物と、該ゴム組成物を用いた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] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、安価に入手可能な固形状天然ゴム原材料に極性基含有ヒドラジド化合物を添加し、直接反応させることによって、極性基を該天然ゴム原材料の天然ゴム分子の主鎖中に簡便に導入することができることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明の変性天然ゴムは、天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に極性基含有ヒドラジド化合物を添加し、該極性基含有ヒドラジド化合物を該天然ゴム原材料中の天然ゴム分子に付加させてなることを特徴とする。

[0009] 本発明の変性天然ゴムの好適例においては、前記極性基含有ヒドラジド化合物の付加量が、前記天然ゴム原材料中の固形ゴム成分に対して0．01～5．0質量％であることを特徴とする。

[0010] 本発明の変性天然ゴムの他の好適例においては、前記極性基含有ヒドラジド化合物の極性基がアミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ

基、オキシカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、スズ含有基及びアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする。

[0011] また、本発明の変性天然ゴムの製造方法は、天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に極性基含有ヒドラジド化合物を添加し、該極性基含有ヒドラジド化合物を該天然ゴム原材料中の天然ゴム分子に付加させることを特徴とする。

[0012] 本発明の変性天然ゴムの製造方法の好適例においては、前記極性基含有ヒドラジド化合物の添加をミキサー、押出機又は混練機を用いて行うことを特徴とする。

[0013] また、本発明のゴム組成物は、上記変性天然ゴムを用いたことを特徴とし、本発明のタイヤは該ゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、従来より安価に製造でき、ゴム組成物のゴム成分として用いることでゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性を向上させることが可能な変性天然ゴムと、該変性天然ゴムの製造方法を提供できるという有利な効果を奏する。また、該変性天然ゴムを用いた低ロス性、耐摩耗性及び破壊特性に優れたゴム組成物及びタイヤを提供することができるという有利な効果を奏する。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の変性天然ゴムは、天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に極性基含有ヒドラジド化合物を添加し、該極性基含有ヒドラジド化合物を該天然ゴム原材料中の天然ゴム分子に付加させてなることを特徴とする。上記極性基含有ヒドラジド化合物の極性基は、カーボンブラックやシリカ等の種々の充填剤に対する親和性に優れるため、上記変性天然ゴムは、未変性の天然ゴムに比べて種々の充填剤に対する親和性が高い。そのため、上記変性天然ゴムをゴム成分として用いた本発明のゴム組成物は、ゴム成分に対する充填剤の分散性が高く、充填剤の補強効果が十分に発揮されて、破壊特性及び耐摩耗性に優れる上、低発熱性(低ロス性)も大幅に向上している。また、該ゴム組成物をタイヤ、特にタイヤのトレッドに用いることで、転がり抵抗を大幅に低減しつつ、耐破壊性及び耐摩耗性を著

しく改善することができる。

[0016] 本発明の変性天然ゴムの原材料としては、乾燥後の各種固形天然ゴム、各種天然ゴムラテックス凝固物(アンスモークドシートを包含する)又は天然ゴムカップランプを用いることができ、これら天然ゴム原材料は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合せて用いてもよい。本発明の変性天然ゴムの製造には、純度の高い天然ゴムラテックスを用いる必要がないため、比較的安価に変性天然ゴムを製造することができる。また、上記天然ゴム原材料の中でも、カップランプ等は、安価に入手できるため、コストの点でのメリットが大きい。なお、カップランプ等を原材料とした場合、天然ゴムの変性効率が多少落ちることがあるが、コストと変性効率とを総合的に見て、メリットの方が勝る。

[0017] また、上記極性基含有ヒドラジド化合物は高い反応性を有する。そのため、単に該極性基含有ヒドラジド化合物を上記天然ゴム原材料に添加するだけで、該ヒドラジド化合物が該天然ゴム原材料の天然ゴム中のアルデヒド基と反応し、その結果、極性基を天然ゴム主鎖中に簡便に導入することができる。

[0018] 上記極性基含有ヒドラジド化合物としては、分子内に少なくとも一つの極性基を有するヒドラジド化合物であれば特に制限されない。具体的には、例えば、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボ二ル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、スズ含有基、アルコキシシリル基などを好適に挙げることができる。これらの極性基含有ヒドラジド化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0019] 上記アミノ基含有ヒドラジド化合物としては、1分子中に第1級、第2級及び第3級アミノ基から選ばれる少なくとも1つのアミノ基を有するヒドラジド化合物が挙げられる。これらのアミノ基含有ヒドラジド化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0020] 第1級アミノ基含有ヒドラジド化合物としては、例えば、2－アミノアセトヒドラジド、3－アミノプロパンヒドラジド、4－アミノブタンヒドラジド、2－アミノベンゾヒドラジド、4－アミノベンゾヒドラジド等が挙げられる。

[0021] 第2級アミノ基含有ヒドラジド化合物としては、例えば、2－(メチルアミノ)アセトヒドラジド、2－(エチルアミノ)アセトヒドラジド、3－(メチルアミノ)プロパンヒドラジド、3－(エチルアミノ)プロパンヒドラジド、3－(プロピルアミノ)プロパンヒドラジド、3－(イソプロピルアミノ)プロパンヒドラジド、4－(メチルアミノ)ブタンヒドラジド、4－(エチルアミノ)ブタンヒドラジド、4－(プロピルアミノ)ブタンヒドラジド、4－(イソプロピルアミノ)ブタンヒドラジド、2－(メチルアミノ)ベンゾヒドラジド、2－(エチルアミノ)ベンゾヒドラジド、2－(プロピルアミノ)ベンゾヒドラジド、2－(イソプロピルアミノ)ベンゾヒドラジド、4－(メチルアミノ)ベンゾヒドラジド、4一(エチルアミノ)ベンゾヒドラジド、4－(プロピルアミノ)ベンゾヒドラジド、4－(イソプロピルアミノ)ベンゾヒドラジド等が挙げられる。

[0022] 第3級アミノ基含有ヒドラジド化合物としては、例えば、N, N－ジ置換アミノアルキルヒドラジド化合物、N, N－ジ置換ベンゾヒドラジド化合物等が挙げられる。これらの化合物としては、例えば、2－(ジメチルアミノ)アセトヒドラジド、2－(ジエチルアミノ)アセトヒドラジド、3－(ジメチルアミノ)プロパンヒドラジド、3－(ジエチルアミノ)プロパンヒドラジト、3－(ジプロピルアミノ)プロパンヒドラジド、3－(ジイソプロピルアミノ)プロパンヒドラジド、4－(ジメチルアミノ)ブタンヒドラジド、4－(ジエチルアミノ)ブタンヒドラジド、4－(ジプロピルアミノ)ブタンヒドラジド、4－(ジイソプロピルアミノ)ブタンヒドラジド、2－(ジメチルアミノ)ベンゾヒドラジド、2－(ジエチルアミノ)ベンゾヒドラジド、2－(ジプロピルアミノ)ベンゾヒドラジド、2－(ジイソプロピルアミノ)ベンゾヒドラジド、4－(ジメチルアミノ)ベンソヒドラジド、4－(ジエチルアミノ)ベンゾヒドラジド、4－(ジプロピルアミノ)ベンゾヒドラジド、4－(ジイソプロピルアミノ)ベンゾヒドラジド等が挙げられる。

[0023] また、アミノ基の代わりに含窒素複素環基であってもよく、その含窒素複素環基としては、例えば、ピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。なお、合窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。ここで、含窒素複素環基としてピリジル基を有するヒドラジド化合物としては、例えば、イソニコチノヒドラジド、ピコリノヒドラジドが挙げられる。これら含窒素複素環基含有ヒドラジド化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合せて

用いてもよい。

[0024] 上記ニトリル基を有するヒドラジド化合物としては、2－ニトロアセトヒドラジド、3－ニトロプロパンヒドラジド、4－ニトロブタンヒドラジド、2－ニトロベンゾヒドラジド、4－ニトロベンゾヒドラジド等が挙げられる。これらのニトリル基含有ヒドラジド化合物は一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合せて用いてもよい。

[0025] 上記ヒドロキシル基含有ヒドラジド化合物としては、1分子中に少なくとも1個の第1級、第2級又は第3級ヒドロキシル基を含有するヒドラジド化合物が挙げられる。このようなヒドロキシル基含有ヒドラジド化合物としては、例えば、2－ヒドロキシアセトヒドラジド、3－ヒドロキシプロパンヒドラジド、4－ヒドロキシブタンヒドラジド、2－ヒドロキシベンゾヒドラジド、4－ヒドロキシベンゾヒドラジドが挙げられる。これらのヒドロキシル基含有ヒドラジド化合物は一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合せて用いてもよい。

[0026] 上記カルボキシル基を含有するヒドラジド化合物としては、3－カルボキシプロパンヒドラジド、4－カルボキシブタンヒドラジド、2－安息香酸ヒドラジド、4－安息香酸ヒドラジド等が挙げられる。これらカルボキシル基含有ヒドラジド化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合せて用いてもよい。

[0027] 上記エポキシ基を有するヒドラジド化合物としては、2－(オキシラン－2－イル)アセトヒドラジド、3－(オキシラン－2－イル)プロパンヒドラジド、3－(テトラヒドロ－2H－ピラン－4－イル)プロパンヒドラジド等が挙げられる。これらエポキシ基含有ヒドラジド化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合せて用いてもよい。

[0028] 上記スズ含有基を有するヒドラジド化合物としては、3－(トリブチルスズ)プロパンヒドラジド、3－(トリメチルスズ)プロパンヒドラジド、3－(トリフェニルスズ)プロパンヒドラジド、3－(トリオクチルスズ)プロパンヒドラジド、4－(トリブチルスズ)ブタンヒドラジド、4－(トリメチルスズ)ブタンヒドラジド、4－(トリフェニルスズ)ブタンヒドラジド、4－(トリオクチルスズ)ブタンヒドラジド、2－(トリブチルスズ)ベンゾヒドラジド、4－(トリブチルスズ)ベンゾヒドラジド、2－(トリメチルスズ)ベンゾヒドラジド、4－(トリメチルスズ)ベンゾヒドラジド、2－(トリオクチルスズ)ベンゾヒドラジド、4－(トリオクチルスズ)ベンゾヒドラジド等のスズ含有ヒドラジド化合物を挙げることができる。これらスズ含有ヒドラジド化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合せて用いてもよい。

[0029] 上記アルコキシシリル基を含有するヒドラジド化合物としては、2－(トリメトキシシリル)アセトヒドラジド、2－(トリエトキシシリル)アセトヒドラジド、3－(トリメトキシシリル)プロパンヒドラジド、3－(トリエトキシシリル)プロパンヒドラジド、4－(トリメトキシシリル)ブタンヒドラジド、4－(トリエトキシシリル)ブタンヒドラジド、2－(トリメトキシシリル)ベンゾヒドラジド、2－(トリエトキシシリル)ベンゾヒドラジド、4－(トリメトキシシリル)ベンゾヒドラジド、4－(トリエトキシシリル)ベンゾヒドラジド等が挙げられる。これらアルコキシシリル基含有ヒドラジド化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合せて用いてもよい。

[0030] 上記極性基含有ヒドラジド化合物の添加工程としては、例えば、乾燥後の固形天然ゴム原材料への極性基含有ヒドラジド化合物溶液の添加をミキサー、押出機、混練機等により行う工程が挙げられ、好ましくは、分散性向上の点から混練機で混合することが好ましい。さらに、混練後、ストレーナー処理をしてもよい。これにより、分子量が高く、さらにゴミ分のない変性天然ゴムが得られる。ここでいう「ストレーナー処理」とは、メッシュ状部材を用いて変性天然ゴム中に含まれるゴミ分を除去する処理をいう。

[0031] 上記極性基含有ヒドラジド化合物を添加する工程では、そのまま前記極性基含有ヒドラジド化合物を添加してもよいし、溶媒で希釈した極性基含有ヒドラジド化合物溶液又はエマルジョン溶液として添加してもよい。天然ゴム中への分散性向上の点から、ヒドラジド化合物溶液又はエマルジョン溶液として添加するのが好ましい。

[0032] 極性基含有ヒドラジド化合物溶液は、ヒドラジド化合物を溶媒で希釈したものであり、ヒドラジド化合物の種類により好適な溶媒種が設定される。溶媒種として、水(精製水、イオン交換水、純水等)を用いることができる。また、極性基含有ヒドラジド化合物エマルジョンは、乳化剤と、必要に応じて親和剤を用い、通常の方法で得ることができる。ここで、上記極性基含有ヒドラジド化合物の水溶液の濃度は20～80質量%であることが好ましく、上記極性基含有ヒドラジド化合物エマルジョンの濃度は3～50質量%であることが好ましい。上記水溶液又は上記エマルジョンにおける極性基含有ヒドラジド化合物の濃度が低すぎると(上記水溶液の濃度が20質量%又は上記エマルジョンの濃度が3質量%未満であると)、所望量の極性基含有ヒドラジド化合物を添加するのに必要となる水溶液又はエマルジョンの量が多くなりすぎ、また、極性基含有ヒ

ドラジド化合物の濃度が高すぎると(上記水溶液の濃度が80質量%又は上記エマルジョンの濃度が50質量%を越えると)、溶液の安定性が低下し、また、極性基含有ヒドラジド化合物の分散性が低下するなどの不具合を生じることがある。

[0033] 上記極性基含有ヒドラジド化合物水溶液の添加量は、天然ゴム全量に対して0.05～30質量%の範囲が好ましく、1～10質量%の範囲が更に好ましく、上記極性基含有ヒドラジド化合物エマルジョンの添加量は、天然ゴム全量に対して0.05～30質量%の範囲が好ましく、1～10質量%の範囲が更に好ましい。また、極性基含有ヒドラジド化合物の添加量は、上記天然ゴム原材料中の固形ゴム成分100質量部に対して、0.01～8.0質量部の範囲が好ましい。なお、上記変性天然ゴムを、カーボンブラックやシリカ等の充填剤と配合したとき、加工性を低下させずに低ロス特性や耐摩耗性を向上させるという目的を考えると、天然ゴムの各分子にまんべんなく少量の極性基が導入されることが重要であるため、上記変性天然ゴムにおいて極性基含有ヒドラジド化合物の付加量は、上記天然ゴム原材料中の固形ゴム成分に対し0.01～5.0質量%が好ましく、0.01～2.0質量%がより好ましい。

[0034] 本発明のゴム組成物は、上記変性天然ゴムを用いたことを特徴とし、更に充填剤を含有することが好ましい。ここで、充填剤の配合量は、特に限定されるものではないが、上記変性天然ゴム100質量部に対して5～100質量部の範囲が好ましく、10～70質量部の範囲が更に好ましい。充填剤の配合量が5質量部未満では、充分な補強性が得られない場合があり、100質量部を超えると、加工性が悪化する場合がある。

[0035] 本発明のゴム組成物に用いる充填剤としては、カーボンブラック及び無機充填剤が挙げられ、ここで、無機充填剤としては、シリカ及び下記式(I):

$$nM\cdot xSiO_y\cdot zH_2O \quad \cdots (I)$$

[式中、Mは、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり;n、x、y及びzは、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である]で表される無機化合物が挙げられる。これら充填剤は、一種単独で用いてもよし、二種

以上を混合して用いてもよい。

[0036] 上記カーボンブラックとしては、GPF、FEF、SRF、HAF、ISAF、SAFグレードのもの等が挙げられ、また、上記シリカとしては、湿式シリカ、乾式シリカ及びコロイダルシリカ等が挙げられる。更に、上記式(I)の無機化合物としては、γ-アルミナ、α-アルミナ等のアルミナ(Al_2O_3);ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナ一水和物($Al_2O_3 \cdot H_2O$);ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム[$Al(OH)_3$];炭酸アルミニウム[$Al_2(CO_3)_3$]、水酸化マグネシウム[$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)、タルク($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白($TiO_2$)、チタン黒($Ti_{2n-1}O_{2n}$)、酸化カルシウム($CaO$)、水酸化カルシウム[$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム($Al_2SiO_5$、$Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$等)、ケイ酸マグネシウム($Mg_2SiO_4$、$MgSiO_3$等)、ケイ酸カルシウム($Ca_2SiO_4$等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、酸化ジルコニウム($ZrO_2$)、水酸化ジルコニウム[$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$]、炭酸ジルコニウム[$Zr(CO_3)_2$]、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等を挙げることができる。

[0037] 本発明のゴム組成物には、上記変性天然ゴム、充填剤の他に、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、老化防止剤、軟化剤、シランカップリング剤、ステアリン酸、亜鉛華、加硫促進剤、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、変性天然ゴムに、必要に応じて適宜選択した各種配合剤を配合して、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。

[0038] 本発明のタイヤは、上記ゴム組成物を用いたことを特徴とし、上記ゴム組成物をトレッドに用いることが好ましい。上記ゴム組成物をトレッドに用いたタイヤは、低燃費性、破壊特性及び耐摩耗性に優れる。なお、本発明のタイヤは、上述のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに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。

[0039] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

実施例

[0040] ＜製造例1＞

フィールドラテックスにギ酸を加えることでpHを4．7に調整し凝固させた。この固形物をクレーパーで5回処理し、シュレッダーを通してクラム化した。この凝固物の乾燥ゴム含有量を求めた後、乾燥ゴム量換算で600gの凝固物とイソニコチノヒドラジド3．0gのエマルジョン溶液を混練機（プレブレーカー）内で室温にて30rpmで2分間練りこみ、均一に分散させ、乾燥した変性天然ゴムAを得た。また、該変性天然ゴムAを石油エーテルで抽出し、さらにアセトンとメタノールの2：1混合溶媒で抽出することにより、未反応のヒドラジド化合物の分離を行ったところ、抽出物の分析から未反応のヒドラジド化合物は検出されず、よって該変性天然ゴムAにおけるイソニコチノヒドラジドの付加量は天然ゴム原材料中の固形ゴム成分に対して0．5質量％であった。

[0041] ＜製造例2～7＞

イソニコチノヒドラジド3．0gの代わりに、製造例2では3－（ジメチルアミノ）プロパンヒドラジド3．0g、製造例3では4－（ジメチルアミノ）ベンゾヒドラジド3．9g、製造例4では4－ヒドロキシベンゾヒドラジド3．3g、製造例5では4－安息香酸ヒドラジド3．9g、製造例6では4－（トリブチルスズ）ブタンヒドラジド8．5g、製造例7では4－（トリメトキシシリル）ベンゾヒドラジド5．6gを加え、それ以外は上記製造例1と同様にして変性天然ゴムB～Gを得た。また、変性天然ゴムAと同様にして、変性天然ゴムB～Gにおける極性基含有ヒドラジド化合物の付加量を分析して、表1に示す結果を得た。

[0042] ＜製造例8＞

イソニコチノヒドラジドを添加しなかったこと以外は製造例1と同様にして天然ゴムHを得た。

[0043] ＜製造例9～16＞

製造例1～8においてフィールドラテックスにギ酸を加えて得た凝固物を使用する代

わりに、製造例9～16ではカップランプ（天然ゴムの木から得られたラテックスが自然凝固することで得られたもの）を用いること以外は製造例1～8と同様にして、変性天然ゴムI～O、天然ゴムPを得た。また、変性天然ゴムAと同様にして、変性天然ゴムI～Oにおける極性基含有ヒドラジド化合物の付加量を分析して、表1に示す結果を得た。

[0044] [表1]

	生成物	天然ゴム原材料	極性基含有ヒドラジド化合物		
			種類	添加量（g）	付加量（質量%）
製造例1	変性天然ゴムA	ラテックス酸凝固品	イソニコチノヒドラジド	3.0	0.50
製造例2	変性天然ゴムB	ラテックス酸凝固品	3－（ジメチルアミノ）プロパンヒドラジド	3.0	0.50
製造例3	変性天然ゴムC	ラテックス酸凝固品	4－（ジメチルアミノ）ベンゾヒドラジド	3.9	0.65
製造例4	変性天然ゴムD	ラテックス酸凝固品	4－ヒドロキシベンゾヒドラジド	3.3	0.55
製造例5	変性天然ゴムE	ラテックス酸凝固品	4－安息香酸ヒドラジド	3.9	0.65
製造例6	変性天然ゴムF	ラテックス酸凝固品	4－（トリブチルスズ）ブタンヒドラジド	8.5	1.41
製造例7	変性天然ゴムG	ラテックス酸凝固品	4－（トリメトキシシリル）ベンゾヒドラジド	5.6	0.93
製造例8	天然ゴムH	ラテックス酸凝固品	－	－	0
製造例9	変性天然ゴムI	カップランプ	イソニコチノヒドラジド	3.0	0.48
製造例10	変性天然ゴムJ	カップランプ	3－（ジメチルアミノ）プロパンヒドラジド	3.0	0.48
製造例11	変性天然ゴムK	カップランプ	4－（ジメチルアミノ）ベンゾヒドラジド	3.9	0.62
製造例12	変性天然ゴムL	カップランプ	4－ヒドロキシベンゾヒドラジド	3.3	0.52
製造例13	変性天然ゴムM	カップランプ	4－安息香酸ヒドラジド	3.9	0.61
製造例14	変性天然ゴムN	カップランプ	4－（トリブチルスズ）ブタンヒドラジド	8.5	1.33
製造例15	変性天然ゴムO	カップランプ	4－（トリメトキシシリル）ベンゾヒドラジド	5.6	0.88
製造例16	天然ゴムP	カップランプ	－	－	0

[0045] 次に、プラストミルで混練して表2に示す配合処方のゴム組成物を調製し、該ゴム組成物に対して、下記の方法でムーニー粘度、引張強さ(Tb)、tan δ及び耐摩耗性を測定・評価した。配合1に従うゴム組成物の結果を表3に、配合2に従うゴム組成物の結果を表4に示す。

[0046] (1)ムーニー粘度

JIS K6300－1:2001に準拠して、130℃にてゴム組成物のムーニー粘度ML_{1+4}(130℃)を測定した。ムーニー粘度が小さい程、加工性に優れることを示す。

[0047] (2)引張強さ

上記ゴム組成物を145℃で33分間加硫して得た加硫ゴムに対し、JIS K6251-2004に準拠して引張試験を行い、引張強さ(Tb)を測定した。引張強さが大きい程、耐破壊性が良好であることを示す。

[0048] (3)tan δ

上記ゴム組成物を145℃で33分間加硫して得た加硫ゴムに対し、粘弾性測定装置[レオメトリックス社製]を用い、温度50℃、歪み5%、周波数15Hzで損失正接(tan δ)を測定した。tan δ が小さい程、低ロス性に優れることを示す。

[0049] (4)耐摩耗性

上記ゴム組成物を145℃で33分間加硫して得た加硫ゴムに対し、ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率60%での摩耗量を測定し、実施例1～6及び比較例1においては比較例1の摩耗量の逆数を100として指数表示し、実施例7～12及び比較例2においては比較例2の摩耗量の逆数を100として指数表示し、実施例13～18及び比較例3においては比較例3の摩耗量の逆数を100として指数表示し、実施例19～24及び比較例4においては比較例4の摩耗量の逆数を100として指数表示した。指数値が大きい程、摩耗量が少なく、耐摩耗性に優れることを示す。

[0050] [表2]

	配合量（質量部）	
	配合１	配合２
ゴム成分　*1	100	100
カーボンブラック N339	50	-
シリカ　*2	-	55
シランカップリング剤　*3	-	5.5
アロマチックオイル	5	10
ステアリン酸	2	2
老化防止剤 6C　*4	1	1
亜鉛華	3	3
加硫促進剤 DZ　*5	0.8	-
加硫促進剤 DPG　*6	-	1
加硫促進剤 DM　*7	-	1
加硫促進剤 NS　*8	-	1
硫黄	1	1.5

[0051] *1 使用したゴム成分の種類を表3及び4に示す.

*2 東ソー・シリカ(株)製, 商標:ニプシルAQ.

*3 デグッサ社製, 商標Si69, ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド.

*4 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.

*5 N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド.

*6 ジフェニルグアニジン.

*7 ジベンゾチアジルジスルフィド.

*8 N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド.

[0052] [表3]

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６	比較例１
配合処方	配合１						
ゴム成分	A	B	C	D	E	F	H
ムーニー粘度（ML1+4, 130℃）	68	72	74	76	75	77	72
Ｔｂ（ＭＰａ）	27.3	26.8	27.2	26.5	26.2	27.5	25.1
tanδ	0.133	0.148	0.136	0.151	0.155	0.128	0.187
耐摩耗性（指数）	127	115	122	112	115	124	100

[0053] [表4]

	実施例７	実施例８	実施例９	実施例１０	実施例１１	実施例１２	比較例２
配合処方	配合１						
ゴム成分	I	J	K	L	M	N	P
ムーニー粘度（ML1+4, 130℃）	62	68	69	73	73	75	65
Ｔｂ（ＭＰａ）	26.7	26.3	26.5	26	25.5	26.5	24.5
tanδ	0.141	0.154	0.144	0.157	0.160	0.138	0.194
耐摩耗性（指数）	124	112	121	115	110	121	100

[0054] [表5]

	実施例１３	実施例１４	実施例１５	実施例１６	実施例１７	実施例１８	比較例３
配合処方	配合２						
ゴム成分	A	B	C	D	E	G	H
ムーニー粘度（ML1+4, 130℃）	89	92	91	87	88	90	85
Ｔｂ（ＭＰａ）	25.5	25.4	25.2	25.2	25	26	23.4
tanδ	0.105	0.110	0.109	0.103	0.105	0.100	0.134
耐摩耗性（指数）	122	120	118	118	120	122	100

[0055] [表6]

	実施例１９	実施例２０	実施例２１	実施例２２	実施例２３	実施例２４	比較例４
配合処方	配合２						
ゴム成分	I	J	K	L	M	O	P
ムーニー粘度（ML1+4，130℃）	82	84	82	80	85	88	78
Ｔｂ（MPａ）	25.2	24.5	24.6	24.7	25	25.2	22.8
Tan δ	0.115	0.120	0.121	0.111	0.115	0.116	0.142
耐摩耗性（指数）	121	118	120	119	122	120	100

[0056] 表3～表6のそれぞれにおける実施例と比較例の比較から、天然ゴムに代えて極性基含有ヒドラジド化合物で変性した変性天然ゴムを用いることで、ゴム組成物の破壊特性、低ロス性及び耐摩耗性を大幅に改善できることが分かる。

請求の範囲

[1] 天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に極性基含有ヒドラジド化合物を添加し、該極性基含有ヒドラジド化合物を該天然ゴム原材料中の天然ゴム分子に付加させてなることを特徴とする変性天然ゴム。

[2] 前記極性基含有ヒドラジド化合物の付加量が、前記天然ゴム原材料中の固形ゴム成分に対して0．01～5．0質量％であることを特徴とする請求項1記載の変性天然ゴム。

[3] 前記極性基含有ヒドラジド化合物の極性基がアミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、含窒素複素環基、含酸素複素環基、スズ含有基及びアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項1記載の変性天然ゴム。

[4] 天然ゴム、天然ゴムラテックス凝固物及び天然ゴムカップランプからなる群から選択される少なくとも一種の天然ゴム原材料に極性基含有ヒドラジド化合物を添加し、該極性基含有ヒドラジド化合物を該天然ゴム原材料中の天然ゴム分子に付加させることを特徴とする変性天然ゴムの製造方法。

[5] 前記極性基含有ヒドラジド化合物の添加をミキサー、押出機又は混練機を用いて行うことを特徴とする請求項4記載の製造方法。

[6] 請求項1～3のいずれか1項に記載の変性天然ゴムを用いたゴム組成物。

[7] 請求項6記載のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/068023

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)
C08C19/00-19/44, B60C1/00, C08L7/00-21/02

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 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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	JP 8-27315 A (Bridgestone Corp.), 30 January, 1996 (30.01.96), Full text (Family: none)	1-7
X	JP 2001-172435 A (Bridgestone Corp.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claim 1; Par. No. [0006] (Family: none)	1-7
X	JP 2002-226630 A (Bridgestone Corp.), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims 1 to 12; Par. No. [0011]; table 1 (Family: none)	1-4,6,7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
04 December, 2008 (04.12.08)	16 December, 2008 (16.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/068023

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 10-330549 A (Bridgestone Corp.), 15 December, 1998 (15.12.98), Claims 1 to 3; Par. No. [0016] & US 6380288 B1 & EP 909788 A1 & EP 1420044 A2 & WO 1998/044040 A1 & DE 69827906 T & DE 69835841 T & ES 2232938 T & AT 338744 T & ES 2271710 T	1-7
A	JP 2001-213112 A (Bridgestone Corp.), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims 1 to 3; Par. No. [0022] (Family: none)	1-7
A	JP 10-139934 A (Bridgestone Corp.), 26 May, 1998 (26.05.98), Claims 1, 2; Par. Nos. [0022], [0027] (Family: none)	1-7
A	JP 2002-69103 A (Bridgestone Corp.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims 1, 5, 6; Par. No. [0010] & US 2002/0035195 A1 & ID 30534 A & CN 1330083 A	1-7
A	JP 2001-354703 A (Bridgestone Corp.), 25 December, 2001 (25.12.01), Claims 1 to 5; Par. No. [0016] & US 2002/0035195 A1 & ID 30534 A & CN 1330083 A	1-7
A	JP 2006-213752 A (Bridgestone Corp.), 17 August, 2006 (17.08.06), Claims 1, 3, 5; Par. Nos. [0017], [0018] (Family: none)	1-7
A	JP 2007-204637 A (Bridgestone Corp.), 16 August, 2007 (16.08.07), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2006-152171 A (Bridgestone Corp.), 15 June, 2006 (15.06.06), Full text (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６８０２３

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.　C08C19/00-19/44, B60C1/00, C08L7/00-21/02

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	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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	関連する請求の範囲の番号
X	JP 8-27315 A (株式会社ブリヂストン) 1996.01.30, 全文 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2001-172435 A (株式会社ブリヂストン) 2001.06.26, 請求項1,[0006]　(ファミリーなし)	1-7
X	JP 2002-226630 A (株式会社ブリヂストン) 2002.08.14, 請求項1-12,[0011],[表1]　(ファミリーなし)	1-4,6,7

☑　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 ０４．１２．２００８	国際調査報告の発送日 １６．１２．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　３１３０ 武貞　亜弓 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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 10-330549 A (株式会社ブリヂストン) 1998.12.15, 請求項 1-3,[0016]　& US 6380288 B1 & EP 909788 A1 & EP 1420044 A2 & WO 1998/044040 A1 & DE 69827906 T & DE 69835841 T & ES 2232938 T & AT 338744 T & ES 2271710 T	1-7
A	JP 2001-213112 A (株式会社ブリヂストン) 2001.08.07, 請求項 1-3,[0022]　(ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-139934 A (株式会社ブリヂストン) 1998.05.26, 請求項 1,2,[0022],[0027]　(ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-69103 A (株式会社ブリヂストン) 2002.03.08, 請求項 1,5,6,[0010] & US 2002/0035195 A1 & ID 30534 A & CN 1330083 A	1-7
A	JP 2001-354703 A (株式会社ブリヂストン) 2001.12.25, 請求項 1-5,[0016] & US 2002/0035195 A1 & ID 30534 A & CN 1330083 A	1-7
A	JP 2006-213752 A (株式会社ブリヂストン) 2006.08.17, 請求項 1,3,5,[0017],[0018]　(ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-204637 A (株式会社ブリヂストン) 2007.08.16, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-152171 A (株式会社ブリヂストン) 2006.06.15, 全文 (ファミリーなし)	1-7