(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
2022年10月27日(27.10.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/224469 A1

(51) 国際特許分類:
B60C 1/00 (2006.01)　*C08F 36/04* (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01)　*C08L 15/00* (2006.01)
C08C 19/42 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/039219

(22) 国際出願日：　2021年10月25日(25.10.2021)

(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 2021-070484　2021年4月19日(19.04.2021)　JP

(71) 出願人：住友ゴム工業株式会社 (**SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]；〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町３丁目６番９号 Hyogo (JP).

(72) 発明者：姜 嵐 (**JIANG, Lan**)；〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町３丁目６番９号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP).

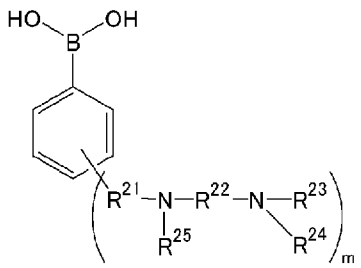
(74) 代理人：弁理士法人ＷｉｓｅＰｌｕｓ (**WISEPLUS IP FIRM**)；〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

WO 2022/224469 A1

(54) **Title:** PHENYLBORONIC ACID COMPOUND, MODIFIED POLYMER, POLYMER COMPOSITION, AND TIRE

(54) 発明の名称： フェニルボロン酸化合物、変性ポリマー、ポリマー組成物及びタイヤ



(1-1)

(57) **Abstract:** Provided are a phenylboronic acid compound that can impart to a polymer the ability to reversibly change physical properties when exposed to water, a polymer that exhibits reversible changes in physical properties when exposed to water, and a polymer composition and tire that use said polymer. The present invention relates to a phenylboronic acid compound represented by the following formula (1-1). (R^{21} and R^{22} are the same or different and are divalent hydrocarbon groups which may have a substituent, and may contain a heteroatom. R^{23}– R^{25} are the same or different and are hydrogen atoms or monovalent hydrocarbon groups which may have a substituent, and may contain a heteroatom. m is an integer of 1–5.)

(57) 要約：ポリマーに対し、水により可逆的な物性変化をする機能を付与できるフェニルボロン酸化合物、水により可逆的な物性変化を発揮するポリマー、並びに、該ポリマーを用いたポリマー組成物及びタイヤを提供する。下記式（１－１）で表されるフェニルボロン酸化合物に関する。（R^{21}及びR^{22}は、同一又は異なって、置換基を有してもよい２価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。R^{23}～R^{25}は、同一若しくは異なって、水素原子、又は置換基を有してもよい１価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。ｍは、１～５の整数である。）

［続葉有］

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

— 補正された請求の範囲及び説明書(条約第19条(1))

明　細　書

発明の名称 ：

フェニルボロン酸化合物、変性ポリマー、ポリマー組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本開示は、フェニルボロン酸化合物、変性ポリマー、ポリマー組成物及びタイヤに関する。

背景技術

[0002] タイヤなどの製品には各種ポリマーが用いられ、ポリマーによる種々の性能の付与が望まれている。

発明の概要

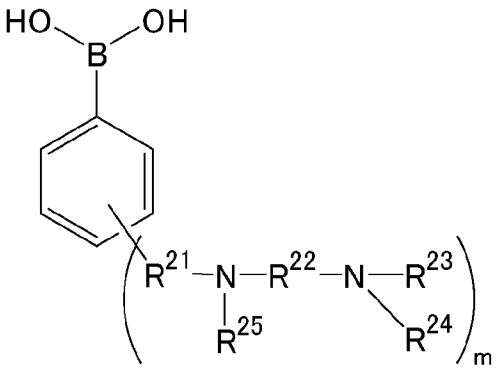
発明が解決しようとする課題

[0003] 本開示は、前記課題を解決し、ポリマーに対し、水により可逆的な物性変化をする機能を付与できるフェニルボロン酸化合物、水により可逆的な物性変化を発揮するポリマー、並びに、該ポリマーを用いたポリマー組成物及びタイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0004] 本開示は、下記式（１－１）で表されるフェニルボロン酸化合物に関する。

[化1]



(1-1)

（R^{21}及びR^{22}は、同一又は異なって、置換基を有してもよい２価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。R^{23}～R^{25}は、同一若しくは異なって、水素原子、又は置換基を有してもよい１価炭化水素基であり、ヘテロ原

子を含んでもよい。ｍは、１～５の整数である。）

発明の効果

[0005] 本開示によれば、前記式（１－１）で表されるフェニルボロン酸化合物であるので、ポリマーに対し、水により可逆的な物性変化をする機能を付与できる。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物が合成される合成例の一例である。

[図2]合成物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの一例である。

[図3]フェニルボロン酸化合物とポリマーとが反応し、変性ポリマーが合成される経路を示す合成例の一例である。

[図4]合成物などのＩＲスペクトル、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの一例である。

発明を実施するための形態

[0007] ＜変性ポリマー＞

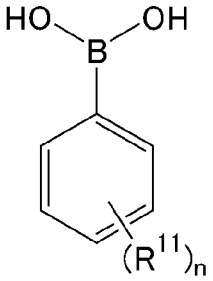
本開示は、下記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーである。前記変性ポリマーは、水による可逆的な物性変化を発揮できる。

[0008] 前記作用効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、以下のようなメカニズムによるものと推察される。

ポリマーに式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物を反応させた変性ポリマーを乾燥すると、可逆的に３分子で脱水縮合し、ボロキシン（ボロキシン架橋）が生成し、次いで、水に触れると、生成したボロキシン架橋点が分解する。よって、乾燥時には、ボロキシン架橋点を持つポリマーが形成される一方で、水膨潤時には、ボロキシン架橋点が分解し、前記変性ポリマーが形成される。従って、前記変性ポリマーは、水により可逆的な物性変化を発揮することができる。また、例えば、前記変性ポリマーをタイヤに用いると、水接触時に弾性率が低下し、ウェット路面でのロスが増え、ウェットグリップ性能が向上すると推察される。

[0009] 前記変性ポリマーは、下記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性されたポリマーである。

[化2]



(1)

（R^{11}は、同一又は異なって、置換基を有してもよい１価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。ｎは、１～５の整数である。）

[0010] 式（１）において、R^{11}の骨格を構成する１価炭化水素基としては、直鎖、環状若しくは分枝のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、特にアルキル基が好ましい。R^{11}の炭素数は、好ましくは１以上、より好ましくは２以上、更に好ましくは３以上であり、また、好ましくは３０以下、より好ましくは２０以下、更に好ましくは１０以下、特に好ましくは６以下である。具体的には、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、ｉｓｏ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

[0011] 前記式（１）において、R^{11}における置換基は、R^{11}の骨格を構成する１価炭化水素基の骨格に付加しても、骨格中に導入してもよい。置換基としては特に限定されず、公知の基が挙げられる。例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４のアルコキシ基、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の炭素数６～１２のアリール基、オキソ基（＝Ｏ）、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アセチル基、アミド基、イミド基などの極性基などが例示される。該置換基は、ポリマーとの反応性の観点からは、カルボキシル基、アミノ基、チオール基などが好ましい。

[0012] 該置換基は、水による可逆的な物性変化の機能がより得られる観点からは、窒素原子を有する基が好ましく、アミノ基がより好ましい。

[0013] 前記作用効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、以下のようなメカニズムによるものと推察される。

前記のとおり、式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物を反応させた変性ポリマーを乾燥すると、可逆的に３分子で脱水縮合し、ボロキシン（ボロキシン架橋）が生成し、次いで、水に触れると、生成したボロキシン架橋点が分解することで、水による可逆的な物性変化の機能が得られると考えられる。そして、通常のフェニルボロキシンは水分解すると、３分子の脱水再縮合に加熱が必要となるが、窒素原子を有するフェニルボロン酸化合物、特に窒素原子がフェニルボロキシン基の近傍に存在するフェニルボロン酸化合物の場合、３分子の脱水再縮合が室温でも可能となる。従って、前記変性ポリマーを用いることで、水による可逆的な物性変化の機能をより良好に付与できると推察される。

[0014] 前記式（１）において、R^{11}が窒素原子を有する場合、水による可逆的な物性変化の機能が得られる観点から、該窒素原子と、式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物のホウ素原子とは、１～６個の炭素原子を介して結合していることが好ましい。介する炭素原子数は、好ましくは２～５個、より好ましくは２～４個、更に好ましくは２～３個である。例えば、後述の図１に示されているフェニルボロン酸化合物Ｃは、窒素原子とホウ素原子とが３個の炭素原子を介して結合している化合物である。

[0015] R^{11}における置換基のアミノ基としては、例えば、第１級アミノ基（$-NH_2$）、第２級アミノ基（$-NHR^1$）、第３級アミノ基（$-NR^1R^2$）が挙げられる。前記R^1とR^2は、アルキル基、フェニル基、アラルキル基等が例示され、該R^1、R^2の炭素数は好ましくは１～８である。アミノ基は、アンモニウム塩基を形成したものでもよく、例えば、第３級アンモニウム塩基、第４級アンモニウム塩基等が例示される。また、アミノ基は、２価アミノ基も挙げられる。前記２価アミノ基としては、－Ｎ（Ｈ）－、－Ｎ（R^3）－が挙げ

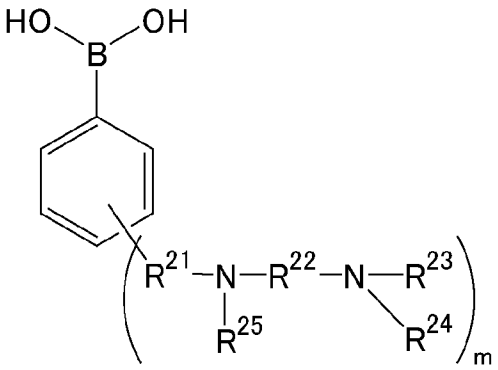
られる。前記R^3は、アルキル基、フェニル基、アラルキル基等が例示され、該R^3の炭素数は好ましくは１～８である。２価アミノ基の場合、例えば、R^{11}の骨格中に導入される。

[0016] R^{11}におけるヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。なかでも、より効果が得られる観点から、窒素原子が好ましい。

[0017] 式（１）において、ｎは、より効果が得られる観点から、１～４が好ましく、１～３がより好ましく、１～２が更に好ましく、１が特に好ましい。

[0018] より効果が得られる観点から、前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物のなかでも、下記式（１－１）で表される化合物が好適である。

[化3]



(1-1)

（R^{21}及びR^{22}は、同一又は異なって、置換基を有してもよい２価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。R^{23}～R^{25}は、同一若しくは異なって、水素原子、又は置換基を有してもよい１価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。ｍは、１～５の整数である。）

[0019] 前記作用効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、以下のようなメカニズムによるものと推察される。

前記のとおり、通常のフェニルボロキシンは水分解すると、３分子の脱水再縮合に加熱が必要となるが、特に式（１－１）で示されるフェニルボロン酸化合物の場合、３分子の脱水再縮合が室温でも可能となる。従って、前記変性ポリマーを用いることで、水による可逆的な物性変化の機能をより良好に付与できると推察される。

[0020] 式（１－１）において、R^{21}及びR^{22}の骨格を構成する２価炭化水素基とし

ては、直鎖、環状若しくは分枝のいずれでもよく、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基等が挙げられる。R^{21}及びR^{22}の炭素数は、好ましくは１～３０、より好ましくは１～１５、更に好ましくは１～８、特に好ましくは１～５である。具体的には、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、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などが挙げられる。

[0021] R^{21}及びR^{22}における置換基は、R^{21}及びR^{22}の骨格を構成する２価炭化水素基の骨格に付加しても、骨格中に導入してもよい。置換基としては特に限定されず、例えば、前記R^{11}の置換基と同様のものが挙げられる。R^{21}及びR^{22}におけるヘテロ原子についても、例えば、前記R^{11}のヘテロ原子と同様のものが挙げられる。

[0022] R^{23}～R^{25}の骨格を構成する１価炭化水素基としては、例えば、前記R^{11}の骨格を構成する１価炭化水素基と同様のものが挙げられる。R^{23}～R^{25}における置換基は、R^{23}～R^{25}の骨格を構成する１価炭化水素基の骨格に付加しても、骨格中に導入してもよい。置換基としては特に限定されず、例えば、前記R^{11}の置換基と同様のものが挙げられる。R^{23}～R^{25}におけるヘテロ原子についても、例えば、前記R^{11}のヘテロ原子と同様のものが挙げられる。

[0023] なかでも、R^{23}は、より効果が得られる観点から、水素原子、１価炭化水素基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R^{24}は、より効果が得られる観点から、水素原子、１価炭化水素基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R^{25}は、より効果が得られる観点から、水素原子、１価炭化水素基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0024] 式（１－１）において、ｍは、より効果が得られる観点から、１～４が好ましく、１～３がより好ましく、１～２が更に好ましく、１が特に好ましい。

[0025] 前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物は、公知の方法に準拠することで合成可能である。以下、前記フェニルボロン酸化合物の合成法の一例

について説明するが、該フェニルボロン酸化合物は、このような合成法により得られるものに限定されるものではなく、合成が可能な任意の合成法により得られる化合物を含む。

[0026] 例えば、所定のフェニルボロン酸化合物と、前記R^{11}で示される基の導入が可能な化合物とを反応させることで、式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物を合成できる。

[0027] 前記反応は、通常溶媒中で行われる。

反応に用いられる溶媒としては特に限定されず、反応進行が可能なものを適宜選択すればよい。例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル類、トルエン等の芳香族炭化水素類、水及びこれらの混合物が挙げられる。反応には、適宜、公知の触媒を使用でき、例えば、パラジウム触媒等があげられる。反応に用いられる触媒の量は、適宜選択すればよい。反応に用いられるフェニルボロン酸化合物と、前記R^{11}で示される基の導入が可能な化合物との混合割合は、反応が進行な範囲で適宜選択すればよい。反応温度は、通常５０～１１０℃の範囲であり、反応時間は、通常１～２４時間の範囲である。反応終了後、適宜、反応混合物を有機溶媒抽出し、有機層を濃縮する等の後処理操作を行うことにより、目的物を単離でき、必要に応じて再結晶、クロマトグラフィー等により更に精製できる。

[0028] 具体的な化合物の合成例を説明すると、例えば、図１で示される合成経路により、フェニルボロン酸化合物Ｃを合成できる。

[0029] 図１に示されるように、例えば、溶媒（メタノール）中で、フェニルボロン酸化合物Ｂと、アミン化合物とを、室温で終夜反応させて、水素化ホウ素ナトリウム（$NaBH_4$）で還元させて、塩酸（ＨＣｌ）でＢｏｃ（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基）脱保護させることで、フェニルボロン酸化合物Ｃが合成される。

[0030] 前記変性ポリマーの骨格を構成するポリマーは特に限定されず、任意のポリマーを使用できる。

[0031] 前記ポリマーは、非変性ポリマーでもよいし、変性ポリマーでもよい。

変性ポリマーとしては、官能基を有するポリマーであればよく、例えば、ポリマーの少なくとも一方の末端を、上記官能基を有する化合物（変性剤）で変性された末端変性ポリマー（末端に上記官能基を有する末端変性ポリマー）や、主鎖に上記官能基を有する主鎖変性ポリマーや、主鎖及び末端に上記官能基を有する主鎖末端変性ポリマー（例えば、主鎖に上記官能基を有し、少なくとも一方の末端を上記変性剤で変性された主鎖末端変性ポリマー）や、分子中に２個以上のエポキシ基を有する多官能化合物により変性（カップリング）され、水酸基やエポキシ基が導入された末端変性ポリマー等が挙げられる。

[0032] 上記官能基としては、例えば、アミノ基、アミド基、シリル基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、イミノ基、イミダゾール基、ウレア基、エーテル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、アンモニウム基、イミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、カルボキシル基、ニトリル基、ピリジル基、アルコキシ基、水酸基、オキシ基、エポキシ基等が挙げられる。なお、これらの官能基は、置換基を有していてもよい。なかでも、前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物との反応性などの観点から、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基などが好ましい。

[0033] 上記ポリマーとしては、例えば、炭素－炭素二重結合を持つポリマー等が挙げられる。

炭素－炭素二重結合を持つポリマーとしては、例えば、ジエン系ゴムなどのポリマーなどが挙げられる。ジエン系ゴムとしては、イソプレン系ゴム、ブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、スチレンイソプレンブタジエンゴム（ＳＩＢＲ）、エチレンプロピレンジエンゴム（ＥＰＤＭ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）などが挙げられる。また、ブチル系ゴム、フッ素ゴムなどのポリマーも挙げられる。なかでも、前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物

との反応性などの観点から、イソプレン系ゴム、ＮＢＲ、ＢＲ、ＳＢＲが好ましく、イソプレン系ゴム、ＮＢＲ、ＳＢＲがより好ましい。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0034] イソプレン系ゴムとしては、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、改質ＮＲ、変性ＮＲ、変性ＩＲ等が挙げられる。ＮＲとしては、例えば、ＳＩＲ２０、ＲＳＳ＃３、ＴＳＲ２０等、ゴム工業において一般的なものを使用できる。ＩＲとしては、特に限定されず、例えば、ＩＲ２２００等、ゴム工業において一般的なものを使用できる。改質ＮＲとしては、脱タンパク質天然ゴム（ＤＰＮＲ）、高純度天然ゴム（ＵＰＮＲ）等、変性ＮＲとしては、エポキシ化天然ゴム（ＥＮＲ）、水素添加天然ゴム（ＨＮＲ）、グラフト化天然ゴム等、変性ＩＲとしては、エポキシ化イソプレンゴム、水素添加イソプレンゴム、グラフト化イソプレンゴム等が挙げられる。イソプレン系ゴムは、これらの例示のとおり、非変性イソプレン系ゴムでもよいし、変性イソプレン系ゴム（ＥＮＲなど）でもよい。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0035] 前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物との反応性などの観点から、イソプレン系ゴムは、変性イソプレン系ゴムが好ましい。変性イソプレン系ゴム中に付与される官能基としては、前記官能基などが挙げられ、なかでも、エポキシ基、カルボキシル基が好ましい。

[0036] ＢＲは特に限定されず、例えば、高シス含量のハイシスＢＲ、シンジオタクチックポリブタジエン結晶を含有するＢＲ、希土類系触媒を用いて合成したＢＲ（希土類ＢＲ）等を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なかでも、耐摩耗性が向上するという理由からは、シス含量が９０質量％以上のハイシスＢＲが好ましい。ＢＲは、非変性ＢＲでもよいし、変性ＢＲ（カルボン酸変性ＢＲなど）でもよい。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0037] 前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物との反応性などの観点から、ＢＲは、変性ＢＲが好ましい。変性ＢＲ中に付与される官能基としては、

前記官能基などが挙げられ、なかでも、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基が好ましい。

[0038] ＢＲとしては、例えば、宇部興産（株）、ＪＳＲ（株）、旭化成（株）、日本ゼオン（株）等の製品を使用できる。

[0039] ＳＢＲとしては特に限定されず、例えば、乳化重合スチレンブタジエンゴム（Ｅ－ＳＢＲ）、溶液重合スチレンブタジエンゴム（Ｓ－ＳＢＲ）等を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。ＳＢＲは、非変性ＳＢＲでもよいし、変性ＳＢＲ（カルボン酸変性ＳＢＲなど）でもよい。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0040] 前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物との反応性などの観点から、ＳＢＲは、変性ＳＢＲが好ましい。変性ＳＢＲ中に付与される官能基としては、前記官能基などが挙げられ、なかでも、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基が好ましい。

[0041] ＳＢＲのスチレン量は、好ましくは３質量％以上、より好ましくは５質量％以上、更に好ましくは７質量％以上である。また、該スチレン量は、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５５質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下である。上記範囲内であると、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能がより良好に得られる傾向がある。

なお、本明細書において、ＳＢＲのスチレン含量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により算出される。

[0042] ＳＢＲのビニル量は、好ましくは３質量％以上、より好ましくは５質量％以上、更に好ましくは７質量％以上である。上記ビニル量は、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５５質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下である。上記範囲内であると、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能がより良好に得られる傾向がある。

なお、ビニル含有量（１，２－結合ブタジエン単位量）は、赤外吸収スペクトル分析法によって測定できる。

[0043] ＳＢＲとしては、例えば、住友化学（株）、ＪＳＲ（株）、旭化成（株）、

日本ゼオン（株）等により製造・販売されているＳＢＲを使用できる。

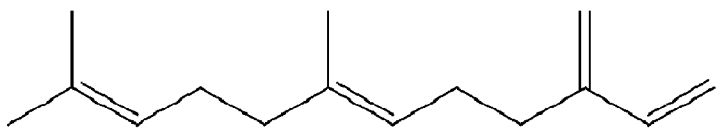
[0044] 上記ポリマーとしては、前述のジエン系ゴム、ブチル系ゴム、フッ素ゴムなどのポリマーの他、常温（２５℃）で液体状態の液状ポリマー（液状樹脂、液状ジエン系ポリマー、液状ファルネセン系ポリマーなど）も使用できる。

[0045] 液状樹脂としては、テルペン系樹脂（テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂を含む）、ロジン樹脂、スチレン系樹脂、Ｃ５系樹脂、Ｃ９系樹脂、Ｃ５／Ｃ９系樹脂、ジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）樹脂、クマロンインデン系樹脂（クマロン、インデン単体樹脂を含む）、フェノール樹脂、オレフィン系樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。また、これらの水素添加物も使用可能である。

[0046] 液状ジエン系ポリマーとしては、２５℃で液体状態の液状スチレンブタジエン共重合体（液状ＳＢＲ）、液状ブタジエン重合体（液状ＢＲ）、液状イソプレン重合体（液状ＩＲ）、液状スチレンイソプレン共重合体（液状ＳＩＲ）、液状スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体（液状ＳＢＳブロックポリマー）、液状スチレンイソプレンスチレンブロック共重合体（液状ＳＩＳブロックポリマー）、液状ファルネセン重合体、液状ファルネセンブタジエン共重合体等が挙げられる。これらは、末端や主鎖が極性基で変性されていても構わない。また、これらの水素添加物も使用可能である。

[0047] 液状ファルネセン系ポリマーとは、ファルネセンを重合することで得られる重合体であり、ファルネセンに基づく構成単位を有する。ファルネセンには、α－ファルネセン（（３Ｅ，７Ｅ）－３，７，１１－トリメチル－１，３，６，１０－ドデカテトラエン）やβ－ファルネセン（７，１１－ジメチル－３－メチレン－１，６，１０－ドデカトリエン）などの異性体が存在するが、以下の構造を有する（Ｅ）－β－ファルネセンが好ましい。

[化4]



[0048] 液状ファルネセン系ポリマーは、ファルネセンの単独重合体（ファルネセン単独重合体）でも、ファルネセンとビニルモノマーとの共重合体（ファルネセン－ビニルモノマー共重合体）でもよい。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、ファルネセンとビニルモノマーとの共重合体が好ましい。

[0049] ビニルモノマーとしては、スチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、α－メチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、２，４－ジイソプロピルスチレン、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、５－ｔ－ブチル－２－メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、（４－ビニルベンジル）ジメチルアミノエチルエーテル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルスチレン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノメチルスチレン、２－エチルスチレン、３－エチルスチレン、４－エチルスチレン、２－ｔ－ブチルスチレン、３－ｔ－ブチルスチレン、４－ｔ－ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、３級アミノ基含有ジフェニルエチレンなどの芳香族ビニル化合物や、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物などが挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。なかでも、ブタジエンが好ましい。すなわち、ファルネセン－ビニルモノマー共重合体としては、ファルネセンとブタジエンとの共重合体（ファルネセン－ブタジエン共重合体）が好ましい。

[0050] ファルネセン－ビニルモノマー共重合体において、ファルネセンとビニルモノマーとの質量基準の共重合比（ファルネセン／ビニルモノマー）は、４０／６０～９０／１０が好ましい。

[0051] 液状ファルネセン系ポリマーは、重量平均分子量（Ｍｗ）が３０００～３０万のものを好適に使用できる。液状ファルネセン系ポリマーのＭｗは、好ましくは８０００以上、より好ましくは１００００以上であり、また、好ましくは１０万以下、より好ましくは６万以下、更に好ましくは５万以下である

。

[0052] なお、本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）（東ソー（株）製ＧＰＣ－８０００シリーズ、検出器：示差屈折計、カラム：東ソー（株）製のＴＳＫＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＭＵＬＴＩＰＯＲＥ　ＨＺ－Ｍ）による測定値を基に標準ポリスチレン換算により求めることができる。

[0053] 上記ポリマーとしてはまた、樹脂（常温（２５℃）で固体状態の樹脂）も使用できる。

上記樹脂（常温（２５℃）で固体状態の樹脂）としては、例えば、常温（２５℃）で固体状態の芳香族ビニル重合体、クマロンインデン樹脂、クマロン樹脂、インデン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂、石油樹脂、テルペン系樹脂、アクリル系樹脂などが挙げられる。また、樹脂は、水添されていてもよい。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0054] 上記樹脂の軟化点は、５０℃以上が好ましく、５５℃以上がより好ましく、６０℃以上が更に好ましい。上限は、１６０℃以下が好ましく、１５０℃以下がより好ましく、１４５℃以下が更に好ましい。上記範囲内であると、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能がより良好に得られる傾向がある。なお、上記樹脂の軟化点は、ＪＩＳ　Ｋ６２２０－１：２００１に規定される軟化点を環球式軟化点測定装置で測定し、球が降下した温度である。

[0055] 上記芳香族ビニル重合体は、芳香族ビニルモノマーを構成単位として含むポリマーである。例えば、α－メチルスチレン及び／又はスチレンを重合して得られる樹脂が挙げられ、具体的には、スチレンの単独重合体（スチレン樹脂）、α－メチルスチレンの単独重合体（α－メチルスチレン樹脂）、α－メチルスチレンとスチレンとの共重合体、スチレンと他のモノマーの共重合体などが挙げられる。

[0056] 上記クマロンインデン樹脂は、樹脂の骨格（主鎖）を構成する主なモノマー成分として、クマロン及びインデンを含む樹脂である。クマロン、インデン

以外に骨格に含まれるモノマー成分としては、スチレン、α－メチルスチレン、メチルインデン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

[0057] 上記クマロン樹脂は、樹脂の骨格（主鎖）を構成する主なモノマー成分として、クマロンを含む樹脂である。

[0058] 上記インデン樹脂は、樹脂の骨格（主鎖）を構成する主なモノマー成分として、インデンを含む樹脂である。

[0059] 上記フェノール樹脂としては、例えば、フェノールと、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラールなどのアルデヒド類とを酸又はアルカリ触媒で反応させることにより得られるポリマー等の公知のものを使用できる。なかでも、酸触媒で反応させることにより得られるもの（ノボラック型フェノール樹脂など）が好ましい。

[0060] 上記ロジン樹脂としては、天然ロジン、重合ロジン、変性ロジン、これらのエステル化合物、これらの水素添加物に代表されるロジン系樹脂等が挙げられる。

[0061] 上記石油樹脂としては、Ｃ５系樹脂、Ｃ９系樹脂、Ｃ５／Ｃ９系樹脂、ジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）樹脂、これらの水素添加物などが挙げられる。なかでも、ＤＣＰＤ樹脂、水添ＤＣＰＤ樹脂が好ましい。

[0062] 上記テルペン系樹脂は、テルペンを構成単位として含むポリマーであり。例えば、テルペン化合物を重合して得られるポリテルペン樹脂、テルペン化合物と芳香族化合物とを重合して得られる芳香族変性テルペン樹脂などが挙げられる。芳香族変性テルペン樹脂としては、テルペン化合物及びフェノール系化合物を原料とするテルペンフェノール樹脂や、テルペン化合物及びスチレン系化合物を原料とするテルペンスチレン樹脂、テルペン化合物、フェノール系化合物及びスチレン系化合物を原料とするテルペンフェノールスチレン樹脂も使用できる。なお、テルペン化合物としては、α－ピネン、β－ピネンなど、フェノール系化合物としては、フェノール、ビスフェノールＡなど、芳香族化合物としては、スチレン系化合物（スチレン、α－メチルスチレンなど）が挙げられる。

[0063] 上記アクリル系樹脂は、アクリル系モノマーを構成単位として含むポリマーである。例えば、カルボキシル基を有し、芳香族ビニルモノマー成分とアクリル系モノマー成分とを共重合して得られる、スチレンアクリル樹脂等のスチレンアクリル系樹脂などが挙げられる。なかでも、無溶剤型カルボキシル基含有スチレンアクリル系樹脂を好適に使用できる。

[0064] 前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物と、前記ポリマーとの反応過程は、特に限定されず、公知の方法を使用でき、水中有機溶媒中などの溶媒中で行ってもよいし、無溶媒で行ってもよい。溶媒としては、特に限定されないが、前記フェニルボロン酸化合物及び前記ポリマーが共に溶解し易いものであることが好ましい。溶媒の具体例としては、例えば、前述のものが挙げられる。反応温度、時間は、前記フェニルボロン酸化合物、前記ポリマーに応じて、反応が進行する温度、時間を適宜設定すればよい。

[0065] 具体的な化合物の合成例を説明すると、例えば、図３で示される合成経路により、変性ポリマーＡ～Ｄを合成できる。

[0066] 具体的には、例えば、図３のフェニルボロン酸化合物Ａ又はＣと、エポキシ化天然ゴム（ＥＮＲ）、アミノ基を有するＮＢＲ（アミン変性ＮＢＲ）、カルボキシル基を有するＳＢＲ（カルボン酸変性ＳＢＲ）又はカルボキシル基で変性された液状ポリイソプレンとを溶媒に溶解し、作製された溶液を適切な温度条件下で撹拌して反応させ、反応終了後、生成物を含む溶液をメタノールに沈殿して、乾燥し、目的物の反応物（式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性されたポリマー（変性ポリマーＡ～Ｄ））を得る。

[0067] 前記変性ポリマーは、２５℃で固体状態の変性ポリマー、２５℃で液体状態の変性ポリマーのいずれでもよい。

２５℃で固体状態の変性ポリマーとしては、前述のジエン系ゴム、ブチル系ゴム、フッ素ゴムなどの常温（２５℃）で固体状態のポリマーの変性ポリマーなどが挙げられる。なかでも、２５℃で固体状態で、かつ重量平均分子量（Ｍｗ）が１００００以上の変性ポリマーであることが望ましい。

２５℃で液体状態の変性ポリマーとしては、前述の液状樹脂、液状ジエン系

ポリマー、液状ファルネセン系ポリマーなどの常温（２５℃）で液体状態の液状ポリマーの変性ポリマーなどが挙げられる。

[0068] ＜ポリマー組成物＞

前記ポリマー組成物は、前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーを含む。該ポリマー組成物を用いた場合、水による可逆的な物性変化の機能が付与される。前記ポリマー組成物は、前述の変性ポリマーのいずれかの形態のものを含むものであればよい。すなわち、前記ポリマー組成物としては、前述のジエン系ゴム、ブチル系ゴム、フッ素ゴムなどの常温（２５℃）で固体状態のポリマーの変性ポリマーや、前述の液状樹脂、液状ジエン系ポリマー、液状ファルネセン系ポリマーなどの常温（２５℃）で液体状態の液状ポリマーの変性ポリマー、の少なくとも１種を含む組成物などが挙げられる。例えば、前記ポリマー組成物をタイヤ用部材に用いた場合、水接触時に弾性率が低下し、ウェット路面でのロスが増えるため、ウェットグリップ性能が向上する。

[0069] 前記ポリマー組成物において、ポリマー成分１００質量％中の前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーの含有量は、特に限定されないが、１質量％以上が好ましく、３質量％以上がより好ましく、５質量％以上が更に好ましい。上限は特に限定されないが、７０質量％以下が好ましく、５０質量％以下がより好ましく、３０質量％以下が更に好ましい。上記範囲内であると、効果が好適に得られる傾向がある。

[0070] 前記ポリマー組成物は、前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマー以外の他のポリマーを含んでもよい。他のポリマーとしては、例えば、前述のジエン系ゴム、ブチル系ゴム、フッ素ゴムなどが挙げられる。

[0071] 前記ポリマー組成物が前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマー以外の他のポリマーを含む場合、ポリマー成分１００質量％中の他のポリマーの含有量は、特に限定されないが、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、１５質量％以上が更に好ましい

。上限は特に限定されないが、９５質量％以下が好ましく、９０質量％以下がより好ましく、８５質量％以下が更に好ましい。上記範囲内であると、効果が好適に得られる傾向がある。

[0072] なお、前記ポリマー組成物において、前記「ポリマー成分」とは、架橋に寄与する成分であり、一般的に、重量平均分子量（Ｍｗ）が１万以上のポリマーで、アセトンにより抽出されないポリマーがポリマー成分に該当する。
そして、前記「ポリマー成分１００質量％中の前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーの含有量」及び前記「ポリマー成分１００質量％中の他のポリマーの含有量」とは、このようなポリマー成分１００質量％中の、当該ポリマー成分に該当する「前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーの含有量」及び「他のポリマーの含有量」を意味する。

[0073] 前記ポリマー組成物は、フィラー（充填材）を含むことが好ましい。フィラーとしては、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、アルミナ、クレイ、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、マイカなどの無機フィラー；難分散性フィラー；等のゴム分野で公知のものを使用できる。タイヤ部材に適用した場合のタイヤ性能の観点からは、シリカ、カーボンブラックが好ましい。

[0074] 前記ポリマー組成物において、フィラーの総量は、ポリマー成分１００質量部に対して、好ましくは５質量部以上、より好ましくは１０質量部以上、更に好ましくは１５質量部以上である。上限は、好ましくは２００質量部以下、より好ましくは１８０質量部以下、更に好ましくは１６０質量部以下である。上記範囲内であると、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能がより良好に得られる傾向がある。

[0075] 使用可能なシリカとしては、例えば、乾式法シリカ（無水シリカ）、湿式法シリカ（含水シリカ）などが挙げられる。なかでも、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。シリカとしては、例えば、デグッサ社、ローディア社、東ソー・シリカ（株）、ソルベイジャパン（株）、（

株）トクヤマ等の製品を使用できる。

[0076] シリカの窒素吸着比表面積（N_2SA）は、好ましくは１０m^2／ｇ以上、より好ましくは２０m^2／ｇ以上、更に好ましくは３０m^2／ｇ以上である。また、シリカのN_2SAの上限は特に限定されないが、好ましくは３００m^2／ｇ以下、より好ましくは２７５m^2／ｇ以下、更に好ましくは２５０m^2／ｇ以下である。上記範囲内であると、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能がより良好に得られる傾向がある。

なお、本明細書において、シリカのN_2SAは、ＡＳＴＭ　Ｄ３０３７－９３に準じてＢＥＴ法で測定される値である。

[0077] 前記ポリマー組成物において、シリカの含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して、好ましくは５質量部以上、より好ましくは１０質量部以上、更に好ましくは１５質量部以上である。上限は、好ましくは２００質量部以下、より好ましくは１８０質量部以下、更に好ましくは１６０質量部以下である。上記範囲内であると、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能がより良好に得られる傾向がある。

[0078] シリカを含有する場合、シリカとともにシランカップリング剤を配合してもよい。

使用可能なシランカップリング剤としては、ゴム工業において、従来からシリカと併用される任意のシランカップリング剤を使用することができ特に限定されず、例えば、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２－トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（４－トリエトキシシリルブチル）テトラスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２－トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（２－トリエトキシシリルエチル）トリスルフィド、ビス（４－トリメトキシシリルブチル）トリスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（２－トリエトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（４－トリエトキシシリルブチル）ジスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（２－ト

リメトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（４－トリメトキシシリルブチル）ジスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、２－トリエトキシシリルエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、などのスルフィド系、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、２－メルカプトエチルトリエトキシシラン、Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ社製のＮＸＴ、ＮＸＴ－Ｚなどのメルカプト系、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのビニル系、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ系、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、などのグリシドキシ系、３－ニトロプロピルトリメトキシシラン、３－ニトロプロピルトリエトキシシランなどのニトロ系、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシランなどのクロロ系などが挙げられる。市販品としては、デグッサ社、Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ社、信越シリコーン（株）、東京化成工業（株）、アヅマックス（株）、東レ・ダウコーニング（株）等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なかでも、スルフィド系、メルカプト系が好ましい。

[0079] 前記ポリマー組成物において、シランカップリング剤の含有量は、シリカ１００質量部に対して、３質量部以上が好ましく、６質量部以上がより好ましい。また、上記含有量は、２０質量部以下が好ましく、１５質量部以下がより好ましい。

[0080] 使用可能なカーボンブラックとしては、Ｎ１３４、Ｎ１１０、Ｎ２２０、Ｎ２３４、Ｎ２１９、Ｎ３３９、Ｎ３３０、Ｎ３２６、Ｎ３５１、Ｎ５５０、Ｎ７６２などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。市販品としては、例えば、旭カーボン（株）、キャボットジャパン（株）、東海カーボン（株）、三菱化学（株）、ライオン（株）、新日化カーボン（株）、コロンビアカーボン社等の製品を使用できる。

[0081] カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2SA）は、好ましくは１０m^2／ｇ以上、より好ましくは２０m^2／ｇ以上、更に好ましくは３０m^2／ｇ以上である。また、シリカのN_2SAの上限は特に限定されないが、好ましくは３００m^2／ｇ以下、より好ましくは２７５m^2／ｇ以下、更に好ましくは２５０m^2／ｇ以下である。上記範囲内であると、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能がより良好に得られる傾向がある。

なお、本明細書において、カーボンブラックの窒素吸着比表面積は、ＪＩＳＫ６２１７－２：２００１によって求められる。

[0082] 前記ポリマー組成物において、カーボンブラックの含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して、好ましくは５質量部以上、より好ましくは１０質量部以上、更に好ましくは１５質量部以上である。上限は、好ましくは２００質量部以下、より好ましくは１８０質量部以下、更に好ましくは１６０質量部以下である。上記範囲内であると、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能がより良好に得られる傾向がある。

[0083] 前記ポリマー組成物は、可塑剤を含んでもよい。ここで、可塑剤とは、ポリマー成分に可塑性を付与する材料であり、例えば、液体可塑剤（常温（２５℃）で液体状態の可塑剤）、樹脂（常温（２５℃）で固体状態の樹脂）等が挙げられる。

[0084] ポリマー組成物において、可塑剤の含有量（可塑剤の総量）は、ポリマー成分１００質量部に対して、好ましくは３質量部以上、より好ましくは５質量部以上、更に好ましくは７質量部以上である。上限は、好ましくは１２０質量部以下、より好ましくは１００質量部以下、更に好ましくは９０質量部以下である。上記範囲内であると、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能がより良好に得られる傾向がある。

[0085] ポリマー組成物に使用可能な液体可塑剤（常温（２５℃）で液体状態の可塑剤）としては特に限定されず、オイル、液状ポリマー（前述の液状樹脂、液状ジエン系ポリマー、液状ファルネセン系ポリマーなど）などが挙げられる。ここで、液状ポリマーとしては、前述の液状樹脂、液状ジエン系ポリマー

、液状ファルネセン系ポリマー以外に、このような液状樹脂などに前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物を反応させた変性ポリマーも挙げられる。これらの液体可塑剤は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0086] ポリマー組成物において、液体可塑剤の含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して、好ましくは３質量部以上、より好ましくは５質量部以上、更に好ましくは７質量部以上である。上限は、好ましくは１２０質量部以下、より好ましくは１００質量部以下、更に好ましくは９０質量部以下である。上記範囲内であると、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能がより良好に得られる傾向がある。なお、液体可塑剤の含有量には、油展ゴムに含まれるオイルの量も含まれる。

[0087] オイルとしては、例えば、プロセスオイル、植物油、又はその混合物が挙げられる。プロセスオイルとしては、例えば、パラフィン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどを用いることができる。植物油としては、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、ロジン、パインオイル、パインタール、トール油、コーン油、こめ油、べに花油、ごま油、オリーブ油、ひまわり油、パーム核油、椿油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、桐油等が挙げられる。市販品としては、出光興産（株）、三共油化工業（株）、（株）ジャパンエナジー、オリソイ社、Ｈ＆Ｒ社、豊国製油（株）、昭和シェル石油（株）、富士興産（株）、日清オイリオグループ（株）等の製品を使用できる。なかでも、プロセスオイル（パラフィン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等）、植物油が好ましい。

[0088] ポリマー組成物に使用可能な上記樹脂（常温（２５℃）で固体状態の樹脂）としては、例えば、前述の常温（２５℃）で固体状態の芳香族ビニル重合体、クマロンインデン樹脂、クマロン樹脂、インデン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂、石油樹脂、テルペン系樹脂、アクリル系樹脂などが挙げられる。また、上記樹脂としては、前述の常温（２５℃）で固体状態の芳香族ビニ

ル重合体、クマロンインデン樹脂、クマロン樹脂、インデン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂、石油樹脂、テルペン系樹脂、アクリル系樹脂以外に、このような芳香族ビニル重合体などに前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物を反応させた変性ポリマーも使用可能である。上記樹脂は、水添されていてもよい。これらの樹脂は単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、芳香族ビニル重合体、石油樹脂、テルペン系樹脂が好ましい。

[0089] ポリマー組成物において、上記樹脂の含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して、好ましくは３質量部以上、より好ましくは５質量部以上、更に好ましくは７質量部以上である。上限は、好ましくは１２０質量部以下、より好ましくは１００質量部以下、更に好ましくは９０質量部以下である。上記範囲内であると、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能がより良好に得られる傾向がある。

[0090] 可塑剤としては、例えば、丸善石油化学（株）、住友ベークライト（株）、ヤスハラケミカル（株）、東ソー（株）、ＲｕｔｇｅｒｓＣｈｅｍｉｃａｌｓ社、ＢＡＳＦ社、アリゾナケミカル社、日塗化学（株）、（株）日本触媒、ＥＮＥＯＳ（株）、荒川化学工業（株）、田岡化学工業（株）等の製品を使用できる。

[0091] 前記ポリマー組成物は、耐クラック性、耐オゾン性等の観点から、老化防止剤を含有することが好ましい。

[0092] 老化防止剤としては特に限定されないが、フェニル－α－ナフチルアミン等のナフチルアミン系老化防止剤；オクチル化ジフェニルアミン、４，４′－ビス（α，α′－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン等のジフェニルアミン系老化防止剤；Ｎ－イソプロピル－Ｎ′－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン、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、Ｎ，Ｎ′－ジ－２－ナフチル－ｐ－フェニレンジアミン等のｐ－フェニレンジアミン系老化防止剤；２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリンの重合物等のキノリン系老化防止剤；２，６－ジ－ｔ－ブチル

－４－メチルフェノール、スチレン化フェノール等のモノフェノール系老化防止剤；テトラキス－［メチレン－３－（３′，５′－ジ－ｔ－ブチル－４′－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン等のビス、トリス、ポリフェノール系老化防止剤などが挙げられる。なかでも、ｐ－フェニレンジアミン系老化防止剤、キノリン系老化防止剤が好ましく、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、２，２，４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリンの重合物がより好ましい。市販品としては、例えば、精工化学（株）、住友化学（株）、大内新興化学工業（株）、フレクシス社等の製品を使用できる。

[0093] 前記ポリマー組成物において、老化防止剤の含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して、好ましくは０．２質量部以上、より好ましくは０．５質量部以上である。該含有量は、好ましくは７．０質量部以下、より好ましくは４．０質量部以下である。

[0094] 前記ポリマー組成物は、ステアリン酸を含んでもよい。前記ポリマー組成物において、ステアリン酸の含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して、好ましくは０．５～１０質量部以上、より好ましくは０．５～５質量部である。

[0095] なお、ステアリン酸としては、従来公知のものを使用でき、例えば、日油（株）、花王（株）、富士フイルム和光純薬（株）、千葉脂肪酸（株）等の製品を使用できる。

[0096] 前記ポリマー組成物は、酸化亜鉛を含んでもよい。前記ポリマー組成物において、酸化亜鉛の含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して、好ましくは０．５～１０質量部、より好ましくは１～５質量部である。

[0097] なお、酸化亜鉛としては、従来公知のものを使用でき、例えば、三井金属鉱業（株）、東邦亜鉛（株）、ハクスイテック（株）、正同化学工業（株）、堺化学工業（株）等の製品を使用できる。

[0098] 前記ポリマー組成物には、ワックスを配合してもよい。前記ポリマー組成物において、ワックスの含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して、好ま

しくは０．５～１０質量部、より好ましくは１～５質量部である。

[0099] ワックスとしては特に限定されず、石油系ワックス、天然系ワックスなどが挙げられ、また、複数のワックスを精製又は化学処理した合成ワックスも使用可能である。これらのワックスは、単独で使用しても、２種類以上を併用してもよい。

[0100] 石油系ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。天然系ワックスとしては、石油外資源由来のワックスであれば特に限定されず、例えば、キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ライスワックス、ホホバろうなどの植物系ワックス；ミツロウ、ラノリン、鯨ろうなどの動物系ワックス；オゾケライト、セレシン、ペトロラクタムなどの鉱物系ワックス；及びこれらの精製物などが挙げられる。市販品としては、例えば、大内新興化学工業（株）、日本精蝋（株）、精工化学（株）等の製品を使用できる。

[0101] 前記ポリマー組成物には、硫黄を配合してもよい。

前記ポリマー組成物において、硫黄の含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して、好ましくは０．１質量部以上、より好ましくは０．５質量部以上、更に好ましくは０．７質量部以上である。該含有量は、好ましくは６．０質量部以下、より好ましくは４．０質量部以下、更に好ましくは３．０質量部以下である。

[0102] 硫黄としては、ゴム工業において一般的に用いられる粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄、可溶性硫黄などが挙げられる。市販品としては、鶴見化学工業（株）、軽井沢硫黄（株）、四国化成工業（株）、フレクシス社、日本乾溜工業（株）、細井化学工業（株）等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0103] 前記ポリマー組成物は、加硫促進剤を含んでもよい。

前記ポリマー組成物において、加硫促進剤の含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して、通常、０．３～１０質量部、好ましくは０．５～７質量部である。

[0104] 加硫促進剤の種類は特に制限はなく、通常用いられているものを使用可能である。加硫促進剤としては、２－メルカプトベンゾチアゾール、ジ－２－ベンゾチアゾリルジスルフィド、Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアジルスルフェンアミド等のチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムジスルフィド（ＴＭＴＤ）、テトラベンジルチウラムジスルフィド（ＴＢｚＴＤ）、テトラキス（２－エチルヘキシル）チウラムジスルフィド（ＴＯＴ－Ｎ）等のチウラム系加硫促進剤；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－ｔ－ブチル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、Ｎ－オキシエチレン－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド、Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なかでも、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤が好ましい。

[0105] 前記ポリマー組成物には、上記成分以外にも、離型剤や顔料等の応用分野に従って、それらの使用に使われる通常の添加物を適宜配合してもよい。

[0106] 前記ポリマー組成物の製造方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、各成分をオープンロール、バンバリーミキサーなどのゴム混練装置を用いて混練し、必要に応じて架橋する方法などにより製造できる。なお、混練条件としては、混練温度は、通常５０～２００℃、好ましくは８０～１９０℃であり、混練時間は、通常３０秒～３０分、好ましくは１分～３０分である。

[0107] 前記ポリマー組成物は、タイヤ、靴底、床材、防振材、免震材、ブチル枠材、ベルト、ホース、パッキン、薬栓、その他のゴム製工業製品等に用いることができる。特に、ウェットグリップ性能などのタイヤ性能に優れることから、タイヤ用ポリマー組成物として用いることが好ましい。

[0108] 前記ポリマー組成物を適用するタイヤ部材としては特に限定されず、キャップトレッド、サイドウォール、ベーストレッド、ビードエイペックス、クリ

ンチエイペックス、インナーライナー、アンダートレッド、ブレーカートッピング、プライトッピング等、任意のタイヤの各部材が挙げられる。なかでも、ウェットグリップ性能などに優れることから、キャップトレッドに好適に適用できる。

[0109] ＜タイヤ＞

前記ポリマー組成物は、タイヤに好適に使用できる。タイヤとしては、空気入りタイヤ、非空気入りタイヤなどが挙げられるが、なかでも、空気入りタイヤが好ましい。特に、夏用タイヤ（サマータイヤ）、冬用タイヤ（スタッドレスタイヤ、スノータイヤ、スタッドタイヤなど）、オールシーズンタイヤ、等として好適に使用できる。タイヤは、乗用車用タイヤ、大型乗用車用、大型ＳＵＶ用タイヤ、トラック、バスなどの重荷重用タイヤ、ライトトラック用タイヤ、二輪自動車用タイヤ、レース用タイヤ（高性能タイヤ）などに使用可能である。なかでも、乗用車用タイヤ、ライトトラック用タイヤに好適に使用できる。

[0110] タイヤは、前記ポリマー組成物を用いて通常の方法により製造される。例えば、各種材料を配合したポリマー組成物を、未加硫の段階でタイヤ部材の形状に合わせて押し出し加工し、他のタイヤ部材とともに、タイヤ成型機上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを形成した後、加硫機中で加熱加圧してタイヤを製造することができる。

実施例

[0111] 実施例に基づいて、本開示を具体的に説明するが、本開示はこれらのみに限定されるものではない。

[0112] ＜フェニルボロン酸化合物の合成＞

図１に示されている合成経路により、フェニルボロン酸化合物Ｃ（式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物）を合成した。

具体的には、以下の方法で合成した。

[0113] メタノール中で、フェニルボロン酸化合物Ｂと、アミン化合物とを、室温で終夜反応させて、水素化ホウ素ナトリウム（$NaBH_4$）で還元させて、塩酸

（ＨＣｌ）でＢｏｃ（ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基）脱保護させてフェニルボロン酸化合物Ｃを合成した。

[0114] 図２に示されている合成物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから、フェニルボロン酸化合物Ｃ（式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物）が合成されていることが分かった。

[0115] ＜変性ポリマーの合成＞

図３に示されている合成経路により、変性ポリマーＡ～Ｄ（式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマー）を合成する。

具体的には、以下の方法で合成する。

[0116] （変性ポリマーＡの合成）

三口フラスコに撹拌子、ＥＮＲ２５、ＴＨＦを加え、攪拌して溶解する。フェニルボロン酸化合物Ａを加えて、７０℃で２４ｈ反応させ、メタノールで沈殿する。ドラフトで風乾させ、７０℃乾燥させて、変性ポリマーＡが得られる。

[0117] （変性ポリマーＢの合成）

三口フラスコに撹拌子、ＥＮＲ２５、ＴＨＦを加え、攪拌して溶解する。フェニルボロン酸化合物Ｃを加えて、７０℃で２４ｈ反応させ、メタノールで沈殿する。ドラフトで風乾させ、７０℃乾燥させて、変性ポリマーＢが得られる。

[0118] （変性ポリマーＣの合成）

ビーカーにフェニルボロン酸化合物Ｃ、ＤＭＴＭＭを別々に水に溶解し、カルボン酸変性ＳＢＲラテックスに加える。室温で４８ｈ撹拌させ、１％硫酸水溶液で凝固させる。固形分を乾燥させ、変性ポリマーＣが得られる。

[0119] （変性ポリマーＤの合成）

クロロホルム中に、カルボキシル基で変性された液状ポリイソプレン、フェニルボロン酸化合物Ｃを加え、ＥＤＣ／ＨＯＢｔを用いて脱水縮合反応を進行させ、変性ポリマーＤが得られた。変性ポリマーＤの精製は、メタノールを用い洗浄することにより行った。

[0120] なお、図１、３のフェニルボロン酸化合物Ｂ、変性ポリマーＡ～Ｄの合成には、以下の材料を用いた。

フェニルボロン酸化合物Ｂ：Ｂｏｒｏｎ　Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｐｔｙ　Ｌｉｍｉｔｅｄ製（図１の化合物Ｂ）

アミン化合物：Ｃｏｍｂｉ－Ｂｌｏｃｋｓ製（図１のアミン化合物）

フェニルボロン酸化合物Ａ：Ｃｏｍｂｉ－Ｂｌｏｃｋｓ製（図３の化合物Ａ）

水素化ホウ素ナトリウム（ＮａＢＨ４）：富士フイルム和光純薬（株）製

塩酸（ＨＣｌ）：富士フイルム和光純薬（株）製

ＥＮＲ：ＧＵＴＨＲＩＥ　ＰＯＬＹＭＥＲ　ＳＤＮ　ＢＨＤ社製のＥＮＲ２５（エポキシ化率２５質量％）

カルボン酸変性ＳＢＲ：旭化成（株）、ＪＳＲ、日本エイアンドエル製のカルボン酸変性ＳＢＲラテックス

カルボキシル基で変性された液状ポリイソプレン（クラレ社製のＬＩＲ－４１０、分子量３万、一分子当たりのカルボキシル基数１０個、ガラス転移温度－５９℃）

ＥＤＣ：１－（３－ジメチルアミノプロピル）－３－エチルカルボジイミド（ＴＣＩ製）

ＨＯＢｔ：１－ヒドロキシベンゾトリアゾール（ＴＣＩ製）

[0121] 図４に示されているＩＲスペクトル、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから、フェニルボロン酸化合物Ｃ（式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物）、カルボキシル基で変性された液状ポリイソプレン、フェニルボロン酸化合物Ｃで変性された液状ポリイソプレン（変性ポリマーＤ）が合成されていることが分かった。

[0122] また、変性ポリマーＡ～Ｃ（式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマー）が合成されていると考えられる。

[0123] 以上のとおり、前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物の合成が可能であることが判明し、また、前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化

合物で変性されたポリマーの合成が可能であると考えられる。

[0124] 得られた変性ポリマーＡ～Ｄについて、常温、常圧の条件で恒量になるまで乾燥すること、水に浸漬して水湿潤させることを繰り返すと、可逆的に３分子で脱水縮合し、ボロキシン（ボロキシン架橋）が生成し、次いで、水に触れると、生成したボロキシン架橋点が分解すると考えられる。よって、変性ポリマーＡ～Ｄが、水による可逆的な物性変化の機能を有していると考えられる。

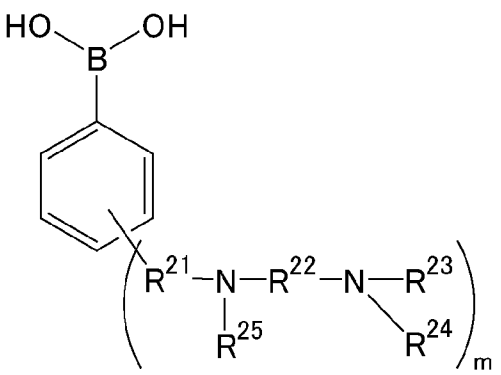
[0125] 特に、変性ポリマーＤは、透明かつ流動性が消失したゲル状となり、架橋が進行したことが確認された。また、このゲルから溶媒を除去して得られたエラストマーは、１００℃で成形が可能なことから、熱的に可逆な架橋であることが示唆された。

[0126] また、このような水による可逆的な物性変化の機能を持つ変性ポリマーをタイヤ用ゴム組成物に用いた場合、ウェット路面に接触すると、弾性率が低下し、ウェット路面の走行時において、路面との接触面積が増加して摩擦が高まってロスが向上し、ウェットグリップ性能が向上すると考えられる。

[0127] 更に、前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物は反応性が高く、種々のポリマーとの反応が可能であると考えられ、種々の前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性されたポリマーの提供が可能であると考えられる。

[0128] 本開示（１）は、下記式（１－１）で表されるフェニルボロン酸化合物である。

[化5]

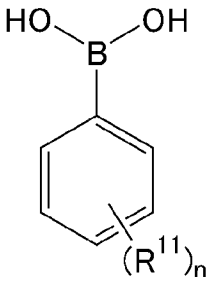


(1-1)

（R^{21}及びR^{22}は、同一又は異なって、置換基を有してもよい２価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。R^{23}～R^{25}は、同一若しくは異なって、水素原子、又は置換基を有してもよい１価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。ｍは、１～５の整数である。）

[0129] 本開示（２）は、下記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーである。

[化6]



(1)

（R^{11}は、同一又は異なって、置換基を有してもよい１価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。ｎは、１～５の整数である。）

[0130] 本開示（３）は、前記変性ポリマーの骨格を構成するポリマーが、イソプレン系ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブタジエンゴム及びスチレンブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも１種である本開示（２）記載の変性ポリマーである。

[0131] 本開示（４）は、２５℃で固体状態で、かつ重量平均分子量が１００００以上である本開示（２）又は（３）記載の変性ポリマーである。

[0132] 本開示（５）は、２５℃で液体状態である本開示（２）記載の変性ポリマーである。

[0133] 本開示（６）は、本開示（２）～（５）のいずれかに記載の変性ポリマーを含むポリマー組成物である。

[0134] 本開示（７）は、ゴム成分を含み、

前記ゴム成分が、２５℃で固体状態である前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーを含む本開示（６）記載のポリマー組成物である。

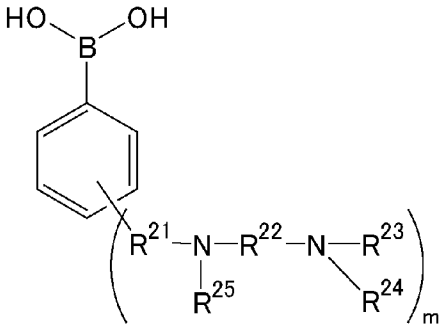
[0135] 本開示（８）は、液状ポリマーを含み、
前記液状ポリマーが、２５℃で液体状態である前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーを含む本開示（６）記載のポリマー組成物である。

[0136] 本開示（９）は、本開示（６）～（８）のいずれかに記載のポリマー組成物で構成されたタイヤ部材を有するタイヤである。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１－１）で表されるフェニルボロン酸化合物。

[化1]

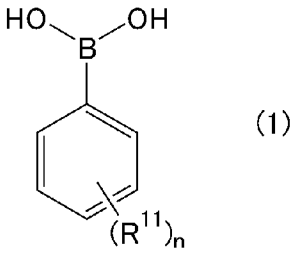


(1-1)

（R^{21}及びR^{22}は、同一又は異なって、置換基を有してもよい２価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。R^{23}～R^{25}は、同一若しくは異なって、水素原子、又は置換基を有してもよい１価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。ｍは、１～５の整数である。）

[請求項2] 下記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマー。

[化2]



(1)

（R^{11}は、同一又は異なって、置換基を有してもよい１価炭化水素基であり、ヘテロ原子を含んでもよい。ｎは、１～５の整数である。）

[請求項3] 前記変性ポリマーの骨格を構成するポリマーは、イソプレン系ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブタジエンゴム及びスチレンブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも１種である請求項２記載の変性ポリマー。

[請求項4] ２５℃で固体状態で、かつ重量平均分子量が１００００以上である請求項２又は３記載の変性ポリマー。

[請求項5] ２５℃で液体状態である請求項２記載の変性ポリマー。

[請求項6] 請求項２～５のいずれかに記載の変性ポリマーを含むポリマー組成物。

[請求項7] ゴム成分を含み、
前記ゴム成分は、２５℃で固体状態である前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーを含む請求項６記載のポリマー組成物。

[請求項8] 液状ポリマーを含み、
前記液状ポリマーは、２５℃で液体状態である前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーを含む請求項６記載のポリマー組成物。

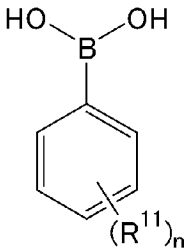
[請求項9] 請求項６～８のいずれかに記載のポリマー組成物で構成されたタイヤ部材を有するタイヤ。

補正された請求の範囲
[2022年8月10日 (10.08.2022) 国際事務局受理]

[請求項1] （削除）

[請求項2] （補正後）下記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマー。

[化2]



(1)

（Ｒ１１は、同一又は異なって、窒素原子を有する基を有する１価炭化水素基である。ｎは、１～５の整数である。）

[請求項3] 前記変性ポリマーの骨格を構成するポリマーは、イソプレン系ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブタジエンゴム及びスチレンブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも１種である請求項２記載の変性ポリマー。

[請求項4] ２５℃で固体状態で、かつ重量平均分子量が１００００以上である請求項２又は３記載の変性ポリマー。

[請求項5] ２５℃で液体状態である請求項２記載の変性ポリマー。

[請求項6] 請求項２～５のいずれかに記載の変性ポリマーを含むポリマー組成物。

[請求項7] ゴム成分を含み、
前記ゴム成分は、２５℃で固体状態である前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーを含む請求項６記載のポリマー組成物。

[請求項8] 液状ポリマーを含み、
前記液状ポリマーは、２５℃で液体状態である前記式（１）で表されるフェニルボロン酸化合物で変性された変性ポリマーを含む請求項６記載のポリマー組成物。

補正された用紙（条約第19条）

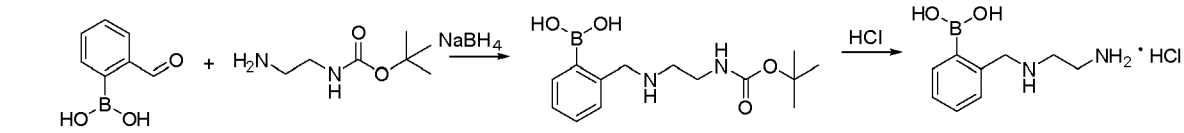
[請求項9] 請求項６～８のいずれかに記載のポリマー組成物で構成されたタイヤ部材を有するタイヤ。

条約第１９条（１）に基づく説明書

請求項１：削除した。

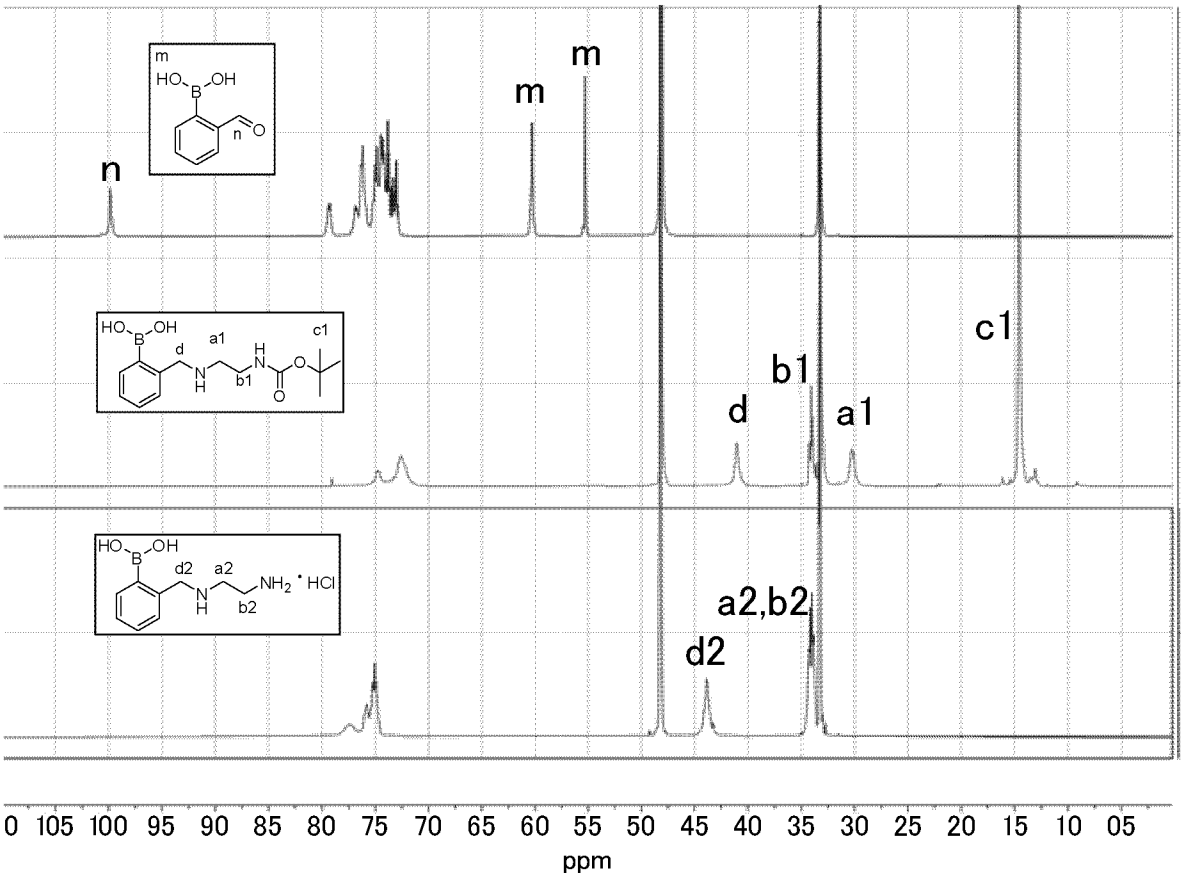
請求項２：出願時明細書段落［００１２］を根拠に、式（１）中のR^{11}を、同一又は異なって、窒素原子を有する基を有する１価炭化水素基に限定する補正を行った。

[図1]

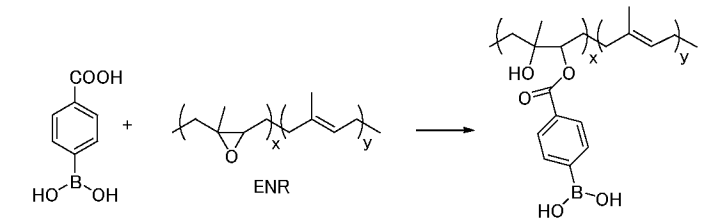


フェニルボロン酸化合物B　Boc保護フェニルボロン酸化合物C　フェニルボロン酸化合物C

[図2]

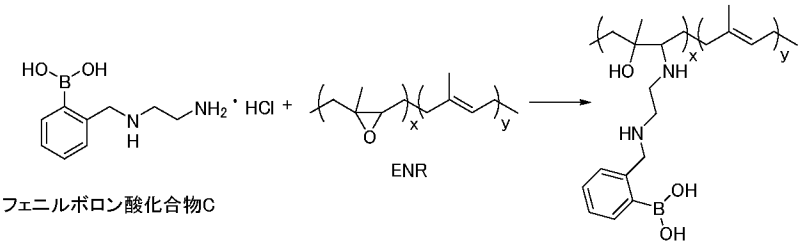


[図3]



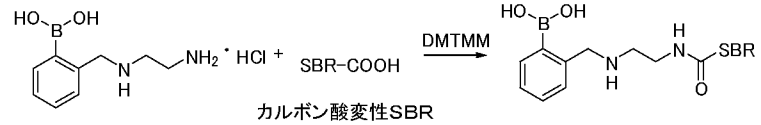
フェニルボロン酸化合物A

変性ポリマーA



フェニルボロン酸化合物C

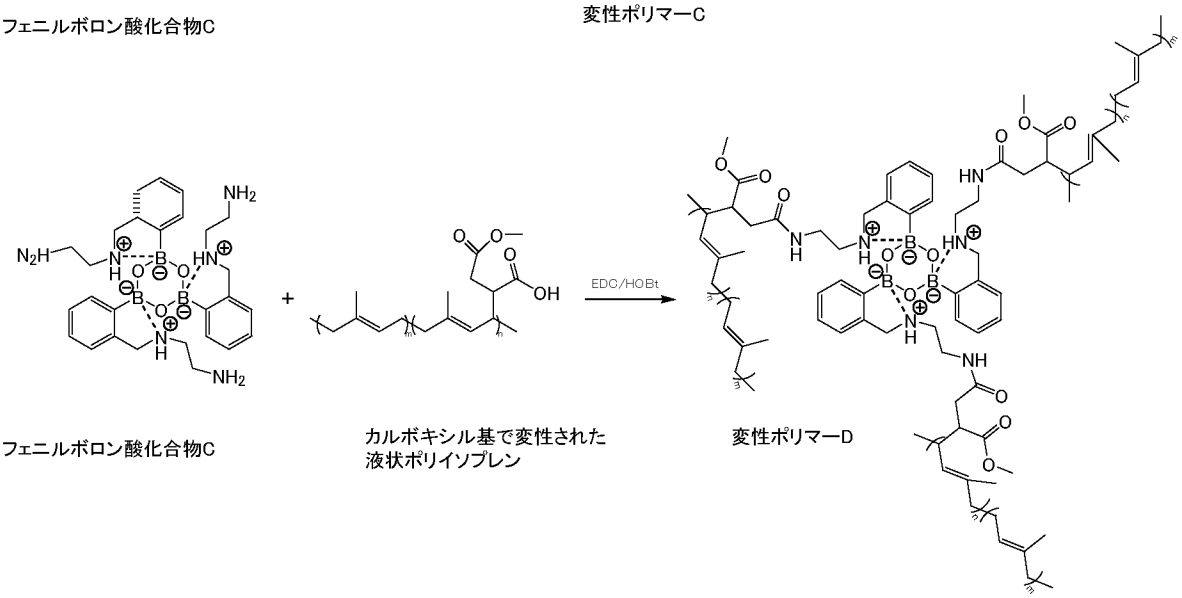
変性ポリマーB



カルボン酸変性SBR

フェニルボロン酸化合物C

変性ポリマーC

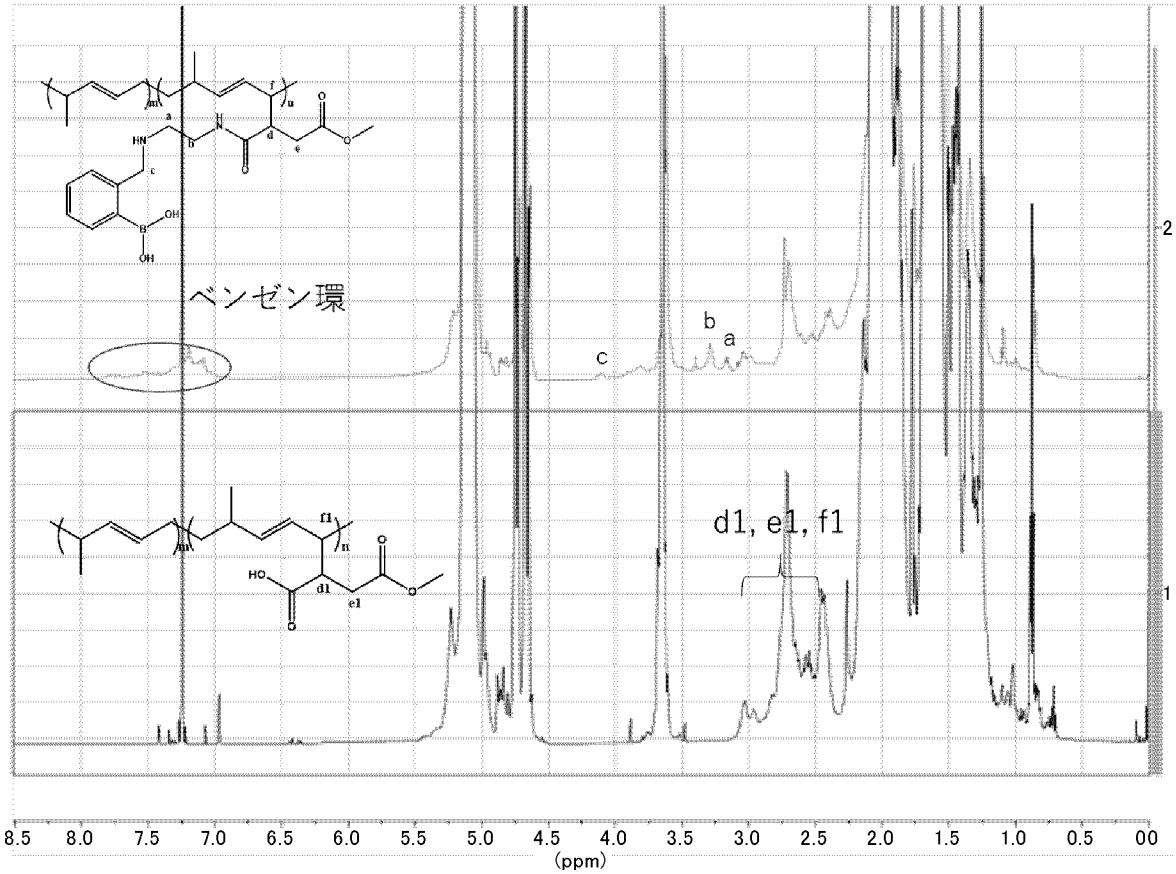


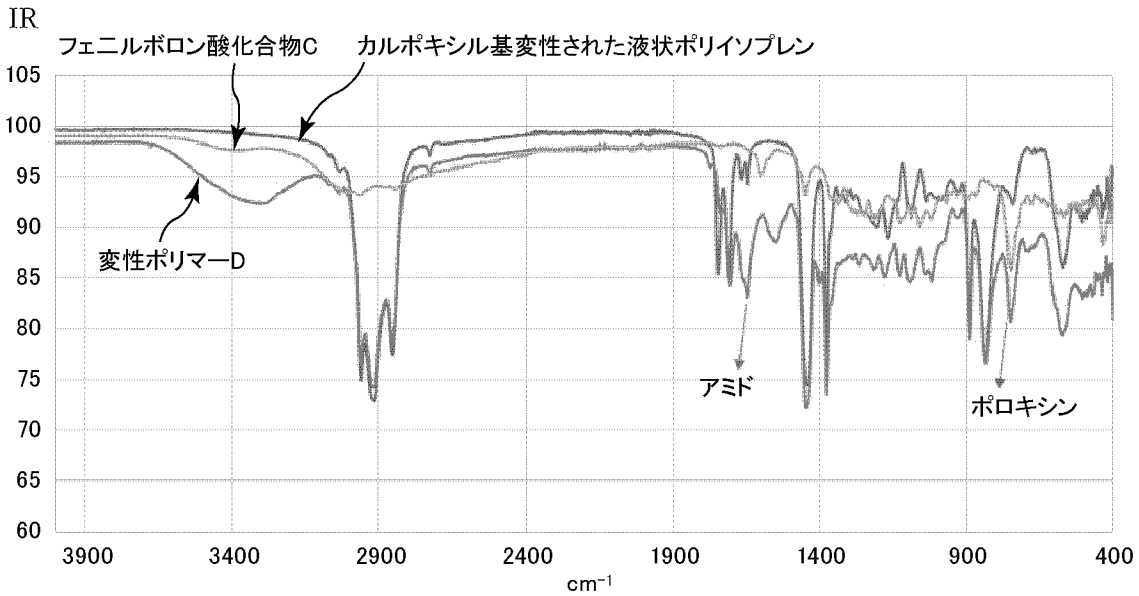
フェニルボロン酸化合物C

カルボキシル基で変性された
液状ポリイソプレン

変性ポリマーD

[図4]


ベンゼン環
c
b
a
d1, e1, f1
2
1
8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 00
(ppm)


IR
フェニルボロン酸化合物C
カルボキシル基変性された液状ポリイソプレン
変性ポリマーD
アミド
ポロキシン
105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
3900 3400 2900 2400 1900 1400 900 400
cm⁻¹

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/039219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C 1/00(2006.01)i; ***C07F 5/02***(2006.01)i; ***C08C 19/42***(2006.01)i; ***C08F 36/04***(2006.01)i; ***C08L 15/00***(2006.01)i
FI: C08C19/42; C08F36/04; C08L15/00; B60C1/00 Z; C07F5/02 C CSP

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)

B60C1; C07F5; C08C19; C08F36; C08L15

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SUN, Xiaolong et al. Arresting Loose Bolt Internal Conversion from -B(OH)2 Groups is the Mechanism for Emission Turn-On in ortho-Aminomethylphenylboronic Acid-Based Saccaride Sensors, J.Am.Chem.Soc., 23 January 2018, 140, 2348-2354, ISSN:0002-7863 fig. 1, pp. 2348, 2352	1
X	HE, Chunxian et al. Structural Simplification of Bedaquiline : the Discovery of 3-(4-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenyl)quinoline-Derived Antitubercular Lead Compounds, ChemMedChem, 2017, 12, 106-119, ISSN:1860-7187 scheme 7, Table 5	1
X	US 2013/0157926 A1 (ENGBERSEN et al.) 20 June 2013 (2013-06-20) example 3	1
X	CN 106167464 A (INSTITUTE OF MATERIA MEDICA, CHINESE ACADEMY OF MEDICAL SCIENCES) 30 November 2016 (2016-11-30) example 8	1
X	US 2012/0004148 A1 (OGLE, James W.) 05 January 2012 (2012-01-05) example 7	1

☑ 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
17 December 2021	**11 January 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-186350 A (SAITAMA UNIVERSITY) 20 August 2009 (2009-08-20) example 1	1
X	JP 5291930 B2 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 18 September 2013 (2013-09-18) example 5	1
X	JP 2014-227458 A (BRIDGESTONE CORP.) 08 December 2014 (2014-12-08) claims	2-9
X	JP 48-32384 B1 (RICOH COMPANY, LTD.) 05 October 1973 (1973-10-05) claims, column 3, lines 11-14	2-8
X	JP 2015-530994 A (CHD BIOSCIENCE, INC.) 29 October 2015 (2015-10-29) paragraph [0057], fig. 17, example 9	2, 5, 6
X	CN 105646872 A (WENG, Qiumei) 08 June 2016 (2016-06-08) claims, paragraphs [0008], [0080], [0128], example 13	2-8
X	CN 108610486 A (WENG, Qiumei) 02 October 2018 (2018-10-02) claim 2, paragraphs [0044], [0046], [0077], [0221], [0293], example 19	2-8
A	CN 105732981 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 06 July 2016 (2016-07-06) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/039219

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2013/0157926 A1	20 June 2013	WO 2011/159161 A2 EP 2582741 A2	
CN 106167464 A	30 November 2016	(Family: none)	
US 2012/0004148 A1	05 January 2012	WO 2013/039620 A1 EP 2598597 A1	
JP 2009-186350 A	20 August 2009	(Family: none)	
JP 5291930 B2	18 September 2013	US 2011/0165089 A1 example 5 WO 2006/095771 A1 EP 1864968 A1	
JP 2014-227458 A	08 December 2014	(Family: none)	
JP 48-32384 B1	05 October 1973	(Family: none)	
JP 2015-530994 A	29 October 2015	US 2013/0330397 A1 paragraph [0074], fig. 17, example 9 WO 2014/028633 A1 EP 2885046 B1 AU 2013302680 A KR 10-2015-0041047 A	
CN 105646872 A	08 June 2016	(Family: none)	
CN 108610486 A	02 October 2018	(Family: none)	
CN 105732981 A	06 July 2016	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/039219

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B60C 1/00(2006.01)i; C07F 5/02(2006.01)i; C08C 19/42(2006.01)i; C08F 36/04(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i
FI: C08C19/42; C08F36/04; C08L15/00; B60C1/00 Z; C07F5/02 C CSP

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））

B60C1; C07F5; C08C19; C08F36; C08L15

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	SUN Xiaolong et al., Arresting "Loose Bolt" Internal Conversion from -B(OH)2 Groups is the Mechanism for Emission Turn-On in ortho-Aminomethylphenylboronic Acid-Based Saccaride Sensors, J.Am.Chem.Soc., 2018.01.23, 140, 2348-2354, ISSN:0002-7863 Fig.1,p.2348,p.2352	1
X	HE Chunxian et al., Structural Simplification of Bedaquiline : the Discovery of 3-(4-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenyl)quinoline-Derived Antitubercular Lead Compounds, ChemMedChem, 2017, 12, 106-119, ISSN:1860-7187 Scheme7, Table5	1
X	US 2013/0157926 A1 (ENGBERSEN et al.) 20.06.2013 (2013-06-20) 実施例３	1
X	CN 106167464 A (INSTITUTE OF MATERIA MEDICA, CHINESE ACADEMY OF MEDICAL SCIENCES) 30.11.2016 (2016-11-30) 実施例８	1
X	US 2012/0004148 A1 (OGLE JAMES W.) 05.01.2012 (2012-01-05) 実施例７	1

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
17.12.2021	11.01.2022

名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	渡辺　陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 2009-186350 A (国立大学法人埼玉大学) 20.08.2009 (2009-08-20) 実施例１	1
X	JP 5291930 B2 (独立行政法人科学技術振興機構) 18.09.2013 (2013-09-18) 実施例５	1
X	JP 2014-227458 A (株式会社ブリヂストン) 08.12.2014 (2014-12-08) 特許請求の範囲	2-9
X	JP 48-32384 B1 (株式会社リコー) 05.10.1973 (1973-10-05) 特許請求の範囲、第３欄の１１－１４行	2-8
X	JP 2015-530994 A (シーエイチディー・バイオサイエンス, インコーポレーテッド) 29.10.2015 (2015-10-29) [0057]、図１７、実施例９	2,5,6
X	CN 105646872 A (WENG QIUMEI) 08.06.2016 (2016-06-08) 特許請求の範囲、[0008][0080][0128]、実施例１３	2-8
X	CN 108610486 A (WENG QIUMEI) 02.10.2018 (2018-10-02) 請求項２、[0044][0046][0077][0221][0293]、実施例１９	2-8
A	CN 105732981 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 06.07.2016 (2016-07-06) 全文	1-9

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/039219

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2013/0157926 A1	20.06.2013	WO 2011/159161 A2 EP 2582741 A2	
CN 106167464 A	30.11.2016	（ファミリーなし）	
US 2012/0004148 A1	05.01.2012	WO 2013/039620 A1 EP 2598597 A1	
JP 2009-186350 A	20.08.2009	（ファミリーなし）	
JP 5291930 B2	18.09.2013	US 2011/0165089 A1 Example5 WO 2006/095771 A1 EP 1864968 A1	
JP 2014-227458 A	08.12.2014	（ファミリーなし）	
JP 48-32384 B1	05.10.1973	（ファミリーなし）	
JP 2015-530994 A	29.10.2015	US 2013/0330397 A1 [0074], Fig.17, Example9 WO 2014/028633 A1 EP 2885046 B1 AU 2013302680 A KR 10-2015-0041047 A	
CN 105646872 A	08.06.2016	（ファミリーなし）	
CN 108610486 A	02.10.2018	（ファミリーなし）	
CN 105732981 A	06.07.2016	（ファミリーなし）	