

(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
2018年12月20日(20.12.2018)



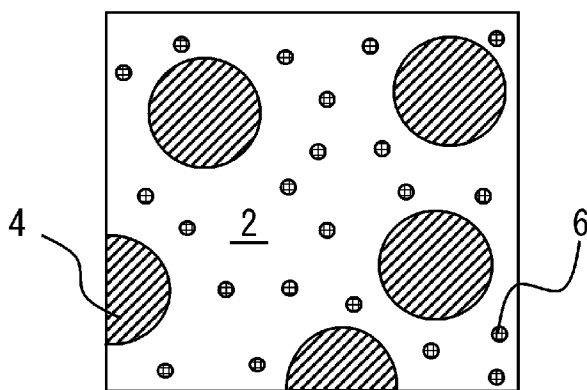
(10) 国際公開番号

WO 2018/230221 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/018324
- (22) 国際出願日: 2018年5月11日(11.05.2018)
- (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 2017-115282 2017年6月12日(12.06.2017) JP
特願 2017-115284 2017年6月12日(12.06.2017) JP
- (71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者:曾根 遼大(SONE, Ryota); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人:大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TREAD, TREAD MEMBER, AND TIRE

(54) 発明の名称: トレッド用ゴム組成物、トレッド部材、およびタイヤ



(57) Abstract: Provided is a rubber composition for tread which has a continuous phase 2 and at least one discontinuous phase 4 and is obtained by vulcanizing an unvulcanized rubber composition containing a diene polymer-containing rubber component, wherein the elastic modulus E_1 at 0°C of a rubber composition constituting the continuous phase 2 and the elastic modulus E_2 at 0°C of a rubber composition constituting the discontinuous phase 4 satisfy $2 \leq (E_1/E_2) \leq 10$. The rubber composition for tread exhibits excellent wet grip performance without damaging low heat generation performance. The rubber composition for tread also contains a filler 6. The filler 6 is preferably localized in the continuous phase 2.

(57) 要約: ジエン系重合体を含有するゴム成分を含む未加硫ゴム組成物を加硫した、連続相2と1相以上の非連続相4とを有するトレッド用ゴム組成物であって、連続相2を構成するゴム組成物の 0°C における弾性率 E_1 と、非連続相4を構成するゴム組成物の 0°C での弾性率 E_2 とが、 $2 \leq (E_1/E_2) \leq 10$ を満たすトレッド用ゴム組成物。前記トレッド用ゴム組成物は、低発熱性能を損ねずにウェットグリップ性能に優れる。また、充填剤6を含み、充填剤6が連続相2に局在していることが好ましい。



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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

トレッド用ゴム組成物、トレッド部材、およびタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、トレッド用ゴム組成物、トレッド部材、およびタイヤに関する。

背景技術

[0002] タイヤ用ゴム組成物では、ゴムの補強の観点からカーボンブラックが用いられている。

近年、タイヤ用ゴム組成物に広く一般的に配合されるカーボンブラックに代え、シリカを配合することによりウェットグリップ性能が向上することが知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] また、例えば、ガラス転移温度（ T_g ）の異なるゴムをブレンドして、ウェットグリップ性能を向上する検討もなされている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-27730号公報

特許文献2：特開平8-27313号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、上記開示の技術をもってしても、タイヤの転がり抵抗を低くする（低ロス性能を高くする）ことと、ウェットグリップ性能を高くすることとのバランスが十分ではなく、依然としてゴム組成物のウェットグリップ性能と低発熱性能には改善の余地があった。

[0006] 本発明は、低発熱性能を損ねずにウェットグリップ性能に優れるトレッド用ゴム組成物、並びに、低ロス性能を損ねずにウェットグリップ性能に優れ

るトレッド部材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

- [0007] <1> ジエン系重合体を含有するゴム成分を含む未加硫ゴム組成物を加硫した、連続相と1相以上の非連続相とを有するトレッド用ゴム組成物であって、該連続相を構成するゴム組成物の0℃における弾性率 E_1 と、該非連続相を構成するゴム組成物の0℃での弾性率 E_2 とが、 $2 \leq (E_1 / E_2) \leq 10$ を満たすトレッド用ゴム組成物である。
- [0008] <2> 前記連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g1} と、前記非連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g2} が、 $T_{g1} > T_{g2}$ である<1>に記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0009] <3> 前記連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g1} と、前記非連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g2} が、 $T_{g1} - T_{g2} \geq 20^\circ\text{C}$ を満たす<1>又は<2>に記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0010] <4> 充填剤を含み、該充填剤が前記連続相に局在している<1>~<3>のいずれか1つに記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0011] <5> 液状ポリマーを含み、該液状ポリマーが前記非連続相に局在している<1>~<4>のいずれか1つに記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0012] <6> 樹脂を含み、該樹脂が前記連続相に局在している<1>~<5>のいずれか1つに記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0013] <7> ジエン系重合体を含有するゴム成分を含む未加硫ゴム組成物を加硫した、連続相と1相以上の非連続相とを有するトレッド用ゴム組成物であって、充填剤を含み、該充填剤が前記連続相に局在しており、前記連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g1} と、前記非連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g2} が、 $T_{g1} > T_{g2}$ であるトレッド用ゴム組成物である。
- [0014] <8> 前記連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g1} と、前記非連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g2} が、 $T_{g1} - T_{g2} \geq 20^\circ\text{C}$ を満たす<7>に記載のトレッド用ゴム組成物である。

- [0015] < 9 > 液状ポリマーを含み、該液状ポリマーが前記非連続相に局在している< 7 >又は< 8 >に記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0016] < 1 0 > 樹脂を含み、該樹脂が前記連続相に局在している< 7 >～< 9 >のいずれか1つに記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0017] < 1 1 > 前記連続相を構成するゴム組成物の0℃における弾性率E 1と、該非連続相を構成するゴム組成物の0℃での弾性率E 2とが、 $2 \leq (E 1 / E 2) \leq 10$ を満たす< 7 >～< 1 0 >のいずれか1つに記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0018] < 1 2 > 前記非連続相のドメイン径が5 0～5 0 0 n mである< 1 >～< 1 1 >のいずれか1つに記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0019] < 1 3 > 全充填剤のうち前記連続相に含まれる充填剤の比率が、全ジエン系重合体のうち連続相に含まれるジエン系重合体の比率よりも多い< 4 >～< 1 2 >のいずれか1つに記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0020] < 1 4 > 前記液状ポリマー全質量中、前記非連続相に含まれる前記液状ポリマーの量が5 0質量%を超え1 0 0質量%以下である< 5 >、< 6 >及び< 9 >～< 1 3 >のいずれか1つに記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0021] < 1 5 > 前記樹脂全質量中、前記連続相に含まれる前記樹脂の量が5 0質量%を超え1 0 0質量%以下である< 6 >及び< 1 0 >～< 1 4 >のいずれか1つに記載のトレッド用ゴム組成物である。
- [0022] < 1 6 > < 1 >～< 1 5 >のいずれか1つに記載のトレッド用ゴム組成物を用いたトレッド部材である。
- [0023] < 1 7 > < 1 6 >に記載のトレッド部材を用いたタイヤである

発明の効果

- [0024] 本発明によれば、低発熱性能を損ねずにウェットグリップ性能に優れたトレッド用ゴム組成物、並びに、低ロス性能を損ねずにウェットグリップ性能に優れたトレッド部材及びタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0025] [図1]図1は、連続相と非連続相とを含む本発明のトレッド用ゴム組成物の海

(連続相)－島(非連続相)構造を表す模式図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施形態について説明する。これらの記載は、本発明の例示を目的とするものであり、本発明を何ら限定するものではない。

なお、本発明において、単に「ゴム組成物」と称するときは、加硫済みのゴム組成物を意味し、加硫前のゴム組成物は「未加硫ゴム組成物」と称する。更に、トレッド用ゴム組成物を単に「ゴム組成物」と称することがある。

本発明において、「ゴム成分」とは、少なくともジエン系重合体を含有し、充填剤を含有しない(充填剤の含有量が0質量%である)成分である。

ゴム成分には、ジエン系重合体のほか、必要に応じて、ワックス、老化防止剤、亜鉛化合物、硫黄等を含んでいてもよい。ゴム成分は未加硫ゴム組成物に含まれ、加硫済みのゴム組成物には含まれない。

[0027] <トレッド用ゴム組成物>

本発明のトレッド用ゴム組成物は、第1の本発明のトレッド用ゴム組成物と、第2の本発明のトレッド用ゴム組成物を含む。以下、単に「本発明のトレッド用ゴム組成物」と記載する事項は、第1の本発明のトレッド用ゴム組成物と、第2の本発明のトレッド用ゴム組成物に共通する事項である。

[0028] 第1の本発明のトレッド用ゴム組成物は、ジエン系重合体を含有するゴム成分を含む未加硫ゴム組成物を加硫した、連続相と1相以上の非連続相とを有するトレッド用ゴム組成物であって、該連続相を構成するゴム組成物の0℃における弾性率E1と、該非連続相を構成するゴム組成物の0℃での弾性率E2とが、 $2 \leq (E1 / E2) \leq 10$ を満たす。

つまり、第1の本発明のゴム組成物は、ゴム成分を含む未加硫ゴム組成物を加硫した加硫ゴム組成物であり、加硫ゴム組成物の連続相と非連続相について、各相を構成するゴム組成物の0℃での弾性率Eが上記式を満たす。

第1の本発明のトレッド用ゴム組成物を構成する未加硫ゴム組成物は充填剤を含んでもよいが、その場合、未加硫ゴム組成物は、ゴム成分と充填剤とからなる。

[0029] 第1の本発明のゴム組成物の相構造の一例を、図1に示す模式図により説明する。

第1の本発明のゴム組成物は、非相溶のゴム組成物を含み、図1に示すように、互いに相溶しない連続相2と非連続相4とが、海（連続相2）－島（非連続相4）構造をなしている。非連続相4は、連続相2中に分散していることから、分散相と称することがある。

第1の本発明のゴム組成物は、連続相2を構成するゴム組成物の0℃における弾性率 E_1 と、非連続相4を構成するゴム組成物の0℃での弾性率 E_2 とが、 $2 \leq (E_1 / E_2) \leq 10$ を満たす。すなわち、連続相2が非連続相4よりも、 E_1 / E_2 が2～10となる範囲で硬く、非連続相4が柔らかく、硬い連続相2の中に、ミクロの柔らかい非連続相4を含む構造を有する。トレッド用ゴム組成物が、弾性率の差がある海島構造を有することで、歪みが大きくなり、ウェットグリップ性能が向上すると考えられる。

また、後述するように、第1の本発明のゴム組成物は、充填剤6を含んでいることが好ましく、更に、充填剤6が連続相2に局在していることが好ましい。

ここで、「充填剤6が連続相2に局在」とは、全充填剤のうち連続相2中の充填剤の量の割合が、全ジエン系重合体のうち連続相2中のジエン系重合体の割合よりも多いことを意味する。

[0030] 第1の本発明のトレッド用ゴム組成物において、連続相を構成するゴム組成物の0℃における弾性率 E_1 と非連続相を構成するゴム組成物の0℃での弾性率 E_2 との比（ E_1 / E_2 ）は、2～10である。より低発熱性能を高め、ウェットグリップ性能を向上する観点から、 E_1 / E_2 は3～10であることが好ましい。

[0031] 第2の本発明のトレッド用ゴム組成物は、ジエン系重合体を含有するゴム成分を含む未加硫ゴム組成物を加硫した、連続相と1相以上の非連続相とを有するトレッド用ゴム組成物であって、充填剤を含み、該充填剤が前記連続相に局在しており、前記連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_g 1

と、前記非連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g2} が、 $T_{g1} > T_{g2}$ である。

本発明において、「連続相を構成するゴム成分」とは、連続相を構成するゴム組成物が未加硫ゴム組成物であるときに、当該未加硫ゴム組成物に含まれるゴム成分である。同様に、「非連続相を構成するゴム成分」とは、非連続相を構成するゴム組成物が未加硫ゴム組成物であるときに、当該未加硫ゴム組成物に含まれるゴム成分である。

以下、連続相を構成するゴム成分を「ゴム成分 R 1」と称することがあり、非連続相を構成するゴム成分を「ゴム成分 R 2」と称することがある。

つまり、第 2 の本発明においては、ゴム成分 R 1 のガラス転移温度 (T_{g1}) がゴム成分 R 2 のガラス転移温度 (T_{g2}) よりも大きい。

[0032] 第 2 の本発明のゴム組成物の相構造の一例を、図 1 に示す模式図により説明する。

第 2 の本発明のゴム組成物は、非相溶のゴム組成物を含み、図 1 に示すように、互いに相溶しない連続相 2 と非連続相 4 とが、海（連続相 2）－島（非連続相 4）構造をなしている。非連続相 4 は、連続相 2 中に分散していることから、分散相と称することがある。

第 2 の本発明のゴム組成物は、ゴム成分を含む未加硫ゴム組成物を加硫した、連続相 2 と 1 相以上の非連続相 4 とを有するトレッド用ゴム組成物であって、充填剤 6 を含み、充填剤 6 が連続相 2 に局在しており、連続相 2 を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g1} と、非連続相 4 を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g2} が、 $T_{g1} > T_{g2}$ である。

[0033] 連続相 2 を構成するゴム成分のガラス転移温度を、連続相 4 を構成するゴム成分のガラス転移温度よりも大きくすることで、連続相 2 が非連続相 4 よりも硬くなり、本発明のゴム組成物は、硬い連続相 2 の中に、ミクロの柔らかい非連続相 4 を含む構造を有する。

また、第 2 の本発明のゴム組成物は充填剤 6 を含み、かつ、充填剤 6 が連続相 2 に局在している。充填剤 6 が連続相 2 に局在することで、連続相 2 と

非連続相 4 との間に、ゴム成分の剛性に起因する弾性差に加えて、充填剤 6 に起因する弾性差が生じる。

ここで、「充填剤 6 が連続相 2 に局在」とは、全充填剤のうち連続相 2 中の充填剤の量の割合が、全ジエン系重合体のうち連続相 2 中のジエン系重合体の割合よりも多いことを意味する。

[0034] このように、第 2 の本発明のゴム組成物の連続相 2 と非連続相 4 が、弾性差のある海島構造を有することで、歪みが大きくなり、ウェットグリップ性能が向上すると考えられる。

以下、符号を省略して説明する。

[0035] 連続相を非連続相よりも硬くする観点から、連続相を構成するゴム組成物の 0℃における弾性率 E_1 と非連続相を構成するゴム組成物の 0℃での弾性率 E_2 との比 (E_1 / E_2) は、2～10 であることが好ましい。 E_1 / E_2 をかかる範囲として弾性率差をつけることで、第 2 の本発明のゴム組成物の低発熱性能をより高め、ウェットグリップ性能をより向上することができる。 E_1 / E_2 は 3～10 であることが好ましい。

[0036] 第 1 及び第 2 の本発明において、各相を構成するゴム組成物の 0℃における弾性率は、例えば、ミクロトームによりゴム組成物を切削して試料を得、得られた試料の平滑面を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、測定範囲 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ で測定することで測定することができる。

具体的には、0℃で固定台に固定した試料を、カンチレバーを用いて押し込み、フォースカーブを測定する。測定から得られた曲線から、Hertz の理論に基づき解析を行い、ヤング率として、各相の弾性率 E を測定する。

原子間力顕微鏡は、例えばASYLUM RESEARCH社製MFP-3Dを用いることができる。

試料の平滑面のうち、どこが連続相で、どこが非連続相であるかの区別は、各相を構成するゴム組成物を、ミクロトームにより切削して試料を得、得られた試料の平滑面を、原子間力顕微鏡により観察し、原子間力顕微鏡の3値化した画像観察により、全体にわたってドメインが繋がっている相を連続

相、そうでない相を非連続相として判断することができる。

なお、各相の弾性率 E は、連続相については、測定範囲 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 中で無雑作に選んだ任意の5箇所について測定した値を平均して求める。非連続相については、測定範囲 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 中で無雑作に選んだ任意の5のドメインについて、1つのドメインあたり1箇所測定し、得られた5つの値を平均して求める。

[0037] 非連続相のドメイン径は、 $50 \sim 500\text{nm}$ であることが好ましい。

非連続相のドメイン径が 50nm 以上あることで、歪のかかる島部分の領域が確保され、ウェットグリップ性能が向上し易い。一方、非連続相のドメイン径が 500nm 以下であることで、ゴム組成物全体の硬さを維持し易く、低発熱性能を維持し易い。

ウェットグリップ性能と低発熱性能をより向上する観点から、非連続相のドメイン径は、 $80 \sim 400\text{nm}$ であることがより好ましく、 $100 \sim 300\text{nm}$ であることが更に好ましい。

[0038] 非連続相のドメイン径（領域幅）は、各相を構成するゴム組成物を、マイクロトームにより切削して試料を得、得られた試料の平滑面を、原子間力顕微鏡により観察することにより測定することができる。

原子間力顕微鏡により得られた画像を3値化後、ドメインが円形の場合は、円の直径をドメイン径として測定し、ドメインがまだら模様などの不定形の場合は、各ドメインの長手方向（一つのドメイン中の端間の直線距離が最も長い方向）と直交する方向の当該ドメインの最大の長さをドメイン径として測定する。

[0039] 後述するように、本発明のゴム組成物は、充填剤を含んでいることが好ましく、ゴム組成物が充填剤を含んでいる場合は、次のように非連続相の範囲を判断する。

原子間力顕微鏡により得られた画像において、非連続相と連続相との境界線上に充填剤が存在する場合は、非連続相から充填剤部分を抜き出した範囲を非連続相の範囲と判断する。一方、非連続相の境界線の内側に充填剤が含

まれている場合は、充填剤の存在を考慮せずに、非連続相と連続相との境界線の、非連続相内を非連続相の範囲として、ドメイン径を測定する。

更に、非連続相は、ドメイン径が $5\mu\text{m}$ 以上となるドメインを含まないことが好ましい。

[0040] [ゴム成分]

既述のように、第1の本発明のゴム組成物は、連続相と非連続相の各相を構成するゴム組成物の 0°C での弾性率 E の比(E_1/E_2)を $2\sim 10$ として、連続相と非連続相との弾性率差をつけることで、低発熱性能とウェットグリップ性能のバランスをとることができる。

ここで、第1の本発明のゴム組成物は、ゴム成分を含む未加硫ゴム組成物を加硫した加硫ゴム組成物であり、連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g1} と、非連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g2} が、 $T_{g1} > T_{g2}$ であることで、加硫後のゴム組成物の連続相と非連続相の弾性率差をつけ易い。

[0041] 第2の本発明のゴム組成物は、充填剤を含み、充填剤が連続相に局在しており、連続相を構成するゴム成分 R_1 のガラス転移温度 T_{g1} が、非連続相を構成するゴム成分 R_2 のガラス転移温度 T_{g2} よりも大きく、それにより連続相と非連続相との弾性差がつき、低発熱性能とウェットグリップ性能のバランスをとることができる。

[0042] 更に、ゴム組成物の連続相と非連続相の弾性率差をより大きくし、低発熱性能とウェットグリップ性能を向上する観点から、連続相を構成するゴム成分 R_1 のガラス転移温度 T_{g1} と、非連続相を構成するゴム成分 R_2 のガラス転移温度 T_{g2} は、 $T_{g1} - T_{g2} \geq 20^{\circ}\text{C}$ を満たすことが好ましい。「 $T_{g1} - T_{g2}$ 」を ΔT_g と称することがある。

第1の本発明のゴム組成物において、低発熱性能とウェットグリップ性能を向上する観点から、 ΔT_g は 80°C 以下であることが好ましく、 $25\sim 75^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $30\sim 70^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。

第2の本発明のゴム組成物において、低発熱性能とウェットグリップ性能

を向上する観点から、 ΔT_g は 75°C 以下であることが好ましく、 $25\sim 70^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $30\sim 67^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。

[0043] 本発明のゴム組成物において、ゴム成分は、ジエン系重合体を含有する。

ジエン系重合体は、ジエン系モノマーの単独重合体であってもよいし、ジエン系モノマーと他のモノマーとの共重合体であってもよい。

ジエン系重合体としては、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）及びこれらを変性したもの等が挙げられる。

連続相を構成するゴム成分R1と非連続相を構成するゴム成分R2とは、互いにサブミクロンオーダーで非相溶であり、未加硫ゴム組成物を調製する際に、ゴム成分R1とゴム成分R2とを混合すると相分離する。ゴム成分R1とR2は、互いにサブミクロンオーダーで非相溶であればよく、肉眼での観察で相溶していてもよい。サブミクロンオーダーで非相溶であることを観察するためには、例えば、FIB/SEMを用いて、ゴム組成物の $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ の領域を観察し、染色具合の違いがあれば非相溶と判断する方法が挙げられる。

[0044] また、互いに相溶しないゴム成分を選択する手法の一例として、ゴム成分の溶解性パラメータ（SP値；Solubility Parameter）の差を用いることが挙げられる。SP値の差が大きいほど、互いに相溶しないゴム成分といえ、通常、未加硫ゴム組成物中の含有量が50体積%を超えるゴム成分が連続相となる。

SP値差は、ゴム成分R1のSP値（SP1）と、ゴム成分R2のSP値（SP2）との差（ $|SP1 - SP2|$ ）が0.15以上であることが好ましい。

ゴム成分のSP値は、Fedors法に従って算出することができる。なお、SP値の単位は $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ である。

[0045] （連続相を構成するゴム成分R1）

ゴム成分R1としては、未加硫ゴム組成物に含み得るゴム成分として挙げ

た成分であって、加硫後に $E1/E2$ が $2 \sim 10$ の範囲に入る連続相を構成し得るものであれば、特に制限されず、1種であってもよいし2種以上を用いてもよい。例えば、既述のガラス転移温度 $Tg1$ 、 $Tg2$ の関係を考慮して選択することができる。

ただし、ゴム成分 $R1$ 中、2種以上のジエン系重合体（変性ジエン系重合体を含む；以下同じ）を用いる場合は互いに相溶し、かつ非連続相を構成するゴム成分 $R2$ 中のジエン系重合体とは非相溶のジエン系重合体を用いる。ゴム成分 $R2$ 中のジエン系重合体が2種以上のジエン系重合体であるときは、ゴム成分 $R1$ 中のジエン系重合体のいずれもが、ゴム成分 $R2$ 中のジエン系重合体のいずれにも非相溶であるジエン系重合体を用いる。

[0046] 連続相は、非連続相よりも硬い相であることが求められることから、ゴム成分 $R1$ のガラス転移温度 $Tg1$ は $-70 \sim -10^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $-65 \sim -15^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $-64 \sim -20^\circ\text{C}$ であることが更に好ましい。

なお、ゴム成分 $R1$ 、後述するゴム成分 $R2$ 及び液状ポリマーのガラス転移温度（ Tg ）は、示差走査熱量測定（DSC）により測定することができる。例えば、TAインスツルメント社製の示差走査熱量計を用いて、 $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ の掃引速度の条件で測定することができる。

[0047] 既述のように、第1の本発明のゴム組成物は、充填剤を含むことが好ましく、連続相をより硬くし、非連続相との弾性率差を大きくする観点から、充填剤が連続相に局在していることが好ましい。

第2の本発明のゴム組成物は、充填剤を含んでおり、充填剤が連続相に局在していることから、連続相は硬く、非連続相との弾性差が大きい。

本発明において、充填剤を連続相に局在させる手法としては、ジエン系重合体と充填剤との極性を利用したり、ジエン系重合体として、充填剤に対して相互作用性を有する変性官能基を有するジエン系重合体（変性ジエン系重合体という）を用いることが挙げられる。中でも、連続相に存在する充填剤の割合を高める観点から、ジエン系重合体として変性ジエン系重合体を用い

ることが好ましい。

[0048] 変性ジエン系重合体における変性官能基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。変性官能基としては、例えば、後述する充填剤に対して相互作用性を有する変性官能基などが好適に挙げられる。充填剤に対する相互作用性を高めて、充填剤を連続相に局在し易くする。

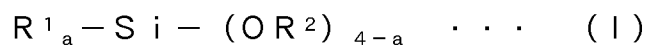
ここで、「充填剤に対して相互作用性を有する変性官能基」とは、変性官能基と充填剤（例えば、シリカ）表面との間で、例えば、共有結合；分子間力（イオンー双極子相互作用、双極子ー双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力などの分子間力）を形成することが可能な官能基を意味する。充填剤（例えば、シリカ）との相互作用性の高い変性官能基としては、特に制限はなく、例えば、含窒素官能基、含ケイ素官能基、含酸素官能基などが好適に挙げられる。

[0049] 変性ジエン系重合体を得るための変性剤としては、上述した変性官能基を有する公知の変性剤から適宜選択して用いることができる。

[0050] 変性剤は、ケイ素原子、窒素原子および酸素原子から選ばれる少なくとも1つの原子を有する変性剤であることが好ましい。

[0051] 充填剤（例えば、シリカ）に対して高い相互作用性を有するため、変性剤は、アルコキシシラン化合物、ヒドロカルビルオキシシラン化合物およびこれらの組み合わせからなる群より選択される1種以上であることが好ましい。

[0052] 上記アルコキシシラン化合物は、特に限定されないが、下記一般式（1）で表されるアルコキシシラン化合物であることがより好ましい。



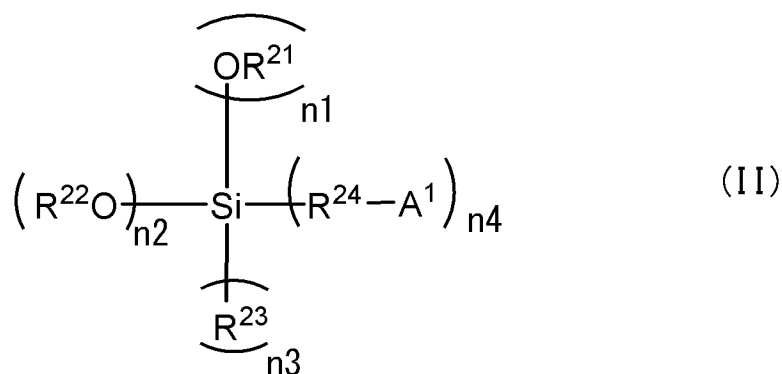
一般式（1）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～20の一価の脂肪族炭化水素基または炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基を示し、 a は0～2の整数であり、 OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、また分子中には活性プロトンは含まれない。

[0053] 一般式（1）で表されるアルコキシシラン化合物の具体例としては、N－

(1, 3-ジメチルブチリデン) - 3-トリエトキシシリル - 1-プロパンアミン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトリジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジビニルジエトキシシランなどが挙げられる。これらの中でも、N-(1, 3-ジメチルブチリデン) - 3-(トリエトキシシリル) - 1-プロパンアミン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好適である。アルコキシシラン化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0054] 上記ヒドロカルビルオキシシラン化合物は、下記一般式（II）で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物であることが好ましい。

[0055] [化1]



一般式 (II) 中、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$ (但し、 n_2 は 1 ~ 4 の整

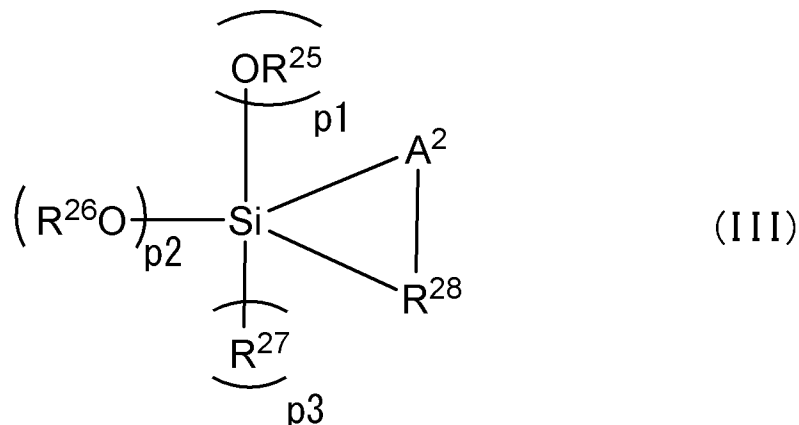
数であり、 n_1 、 n_3 および n_4 は0～3の整数である）であり、 A^1 は、飽和環状3級アミン化合物残基、不飽和環状3級アミン化合物残基、ケチミン残基、ニトリル基、（チオ）イソシアナート基、（チオ）エポキシ基、イソシアヌル酸トリヒドロカルビルエステル基、炭酸ジヒドロカルビルエステル基、ニトリル基、ピリジン基、（チオ）ケトン基、（チオ）アルデヒド基、アミド基、（チオ）カルボン酸エステル基、（チオ）カルボン酸エステルの金属塩、カルボン酸無水物残基、カルボン酸ハロゲン化合物残基、並びに加水分解性基を有する第一もしくは第二アミノ基またはメルカプト基の中から選択される少なくとも1種の官能基であり、 n_4 が2以上の場合には同一でも異なってもよく、 A^1 は、 S_i と結合して環状構造を形成する二価の基であってもよく、 R^{21} は、炭素数1～20の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、 n_1 が2以上の場合には同一でも異なってもよく、 R^{23} は、炭素数1～20の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基またはハロゲン原子であり、 n_3 が2以上の場合には同一でも異なってもよく、 R^{22} は、炭素数1～20の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、いずれも窒素原子および／またはケイ素原子を含有していてもよく、 n_2 が2以上の場合には、互いに同一もしくは異なってもよく、あるいは、一緒になって環を形成しており、 R^{24} は、炭素数1～20の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の二価の芳香族炭化水素基であり、 n_4 が2以上の場合には同一でも異なってもよい。

[0056] 加水分解性基を有する第一もしくは第二アミノ基または加水分解性基を有するメルカプト基における加水分解性基として、トリメチルシリル基またはtert-ブチルジメチルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基が特に好ましい。

[0057] 一般式（II）で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物は、下記一般式（III）で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物であることが好まし

い。

[0058] [化2]

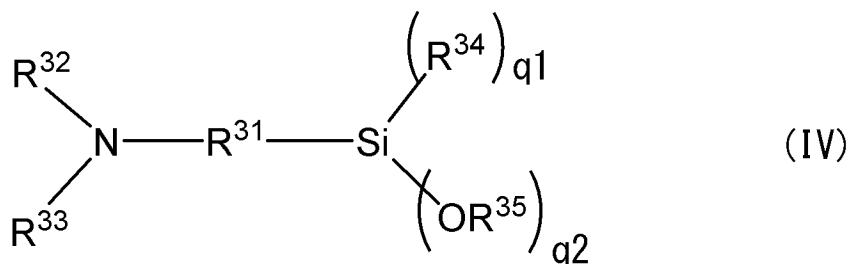


[0059] 一般式 (III) 中、 $p_1 + p_2 + p_3 = 2$ (但し、 p_2 は 1 ~ 2 の整数であり、 p_1 および p_3 は 0 ~ 1 の整数である) であり、 A^2 は、 NR^a (R^a は、一価の炭化水素基、加水分解性基または含窒素有機基である)、あるいは、硫黄であり、 R^{25} は、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基であり、 R^{27} は、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基またはハロゲン原子であり、 R^{26} は、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基または含窒素有機基であり、いずれも窒素原子および／またはケイ素原子を含有していてもよく、 p_2 が 2 の場合には、互いに同一でも異なっているとしてもよく、あるいは、一緒になって環を形成しており、 R^{28} は、炭素数 1 ~ 20 の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6 ~ 18 の二価の芳香族炭化水素基である。加水分解性基として、トリメチルシリル基または *tert*-ブチルジメチルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基が特に好ましい。

[0060] 一般式 (II) で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物は、下記一般式 (IV) または (V) で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物であることが好ましい。

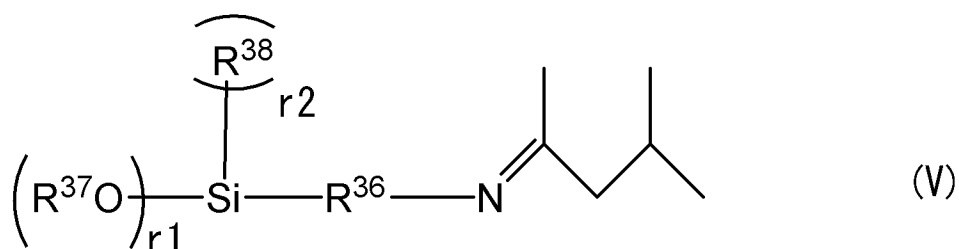
[0061]

[化3]



[0062] 一般式 (IV) 中、 $q_1 + q_2 = 3$ (但し、 q_1 は 0~2 の整数であり、 q_2 は 1~3 の整数である) であり、 R^{31} は炭素数 1~20 の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6~18 の二価の芳香族炭化水素基であり、 R^{32} および R^{33} はそれぞれ独立して加水分解性基、炭素数 1~20 の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6~18 の一価の芳香族炭化水素基であり、 R^{34} は炭素数 1~20 の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6~18 の一価の芳香族炭化水素基であり、 q_1 が 2 の場合には同一でも異なってもよく、 R^{35} は炭素数 1~20 の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6~18 の一価の芳香族炭化水素基であり、 q_2 が 2 以上の場合には同一でも異なってもよい。

[0063] [化4]

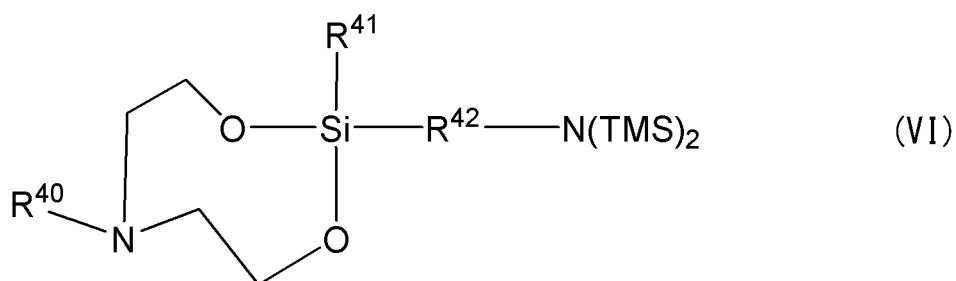


[0064] 一般式 (V) 中、 $r_1 + r_2 = 3$ (但し、 r_1 は 1~3 の整数であり、 r_2 は 0~2 の整数である) であり、 R^{36} は炭素数 1~20 の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6~18 の二価の芳香族炭化水素基であり、 R^{37} はジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノメチル基、ジエチルアミノエチル基、メチルシリル (メチル) アミノメチル基、メチルシリル (メチル) アミノエチル基、メチルシリル (エチル) アミノメチル基、メチルシリル (エチル) アミノエチル基、ジメチルシリル

ルアミノメチル基、ジメチルシリルアミノエチル基、炭素数1～20の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、 r_1 が2以上の場合には同一でも異なってもよく、 R^3 は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1～20の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、 r_2 が2の場合には同一でも異なってもよい。

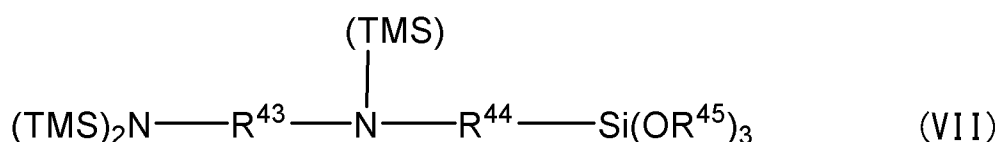
[0065] 一般式 (II) で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物は、下記一般式 (VI) または (VII) で表される2つ以上の窒素原子を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物であることが好ましい。これにより充填剤が連続相に局在し易くなり、低発熱性能とウェットグリップ性能をより向上することができる。

[0066] [化5]



[0067] 一般式 (VI) 中、TMSはトリメチルシリル基であり、 R^{40} はトリメチルシリル基、炭素数1～20の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、 R^{41} は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、炭素数1～20の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、 R^{42} は炭素数1～20の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の二価の芳香族炭化水素基である。

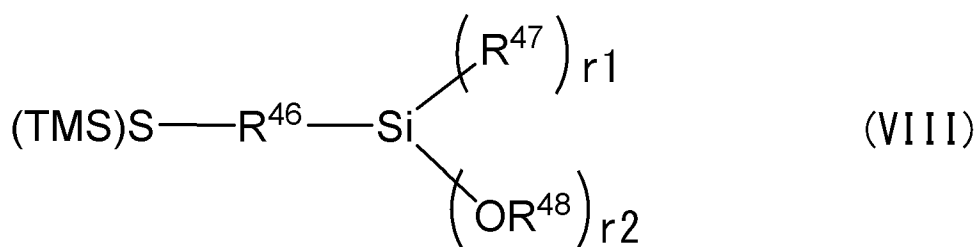
[0068] [化6]



[0069] 一般式 (VII) 中、TMSはトリメチルシリル基であり、 R^{43} および R^{44} はそれぞれ独立して炭素数1～20の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の二価の芳香族炭化水素基であり、 R^{45} は炭素数1～20の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基であり、各 R^{45} は、同一でも異なってもよい。

[0070] 一般式 (II) で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物は、下記一般式 (VIII) で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物であることが好ましい。

[0071] [化7]

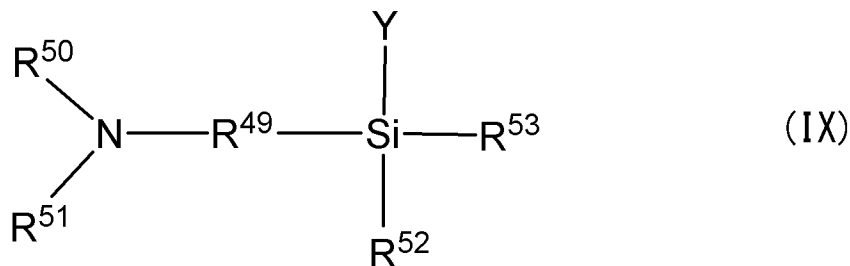


[0072] 一般式 (VIII) 中、 $r1 + r2 = 3$ (但し、 $r1$ は0～2の整数であり、 $r2$ は1～3の整数である) であり、TMSはトリメチルシリル基であり、 R^{46} は炭素数1～20の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の二価の芳香族炭化水素基であり、 R^{47} および R^{48} はそれぞれ独立して炭素数1～20の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数6～18の一価の芳香族炭化水素基である。複数の R^{47} または R^{48} は、同一でも異なってもよい。

[0073] 一般式 (II) で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物は、下記一般式 (IX) で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物であることが好ましい。

[0074]

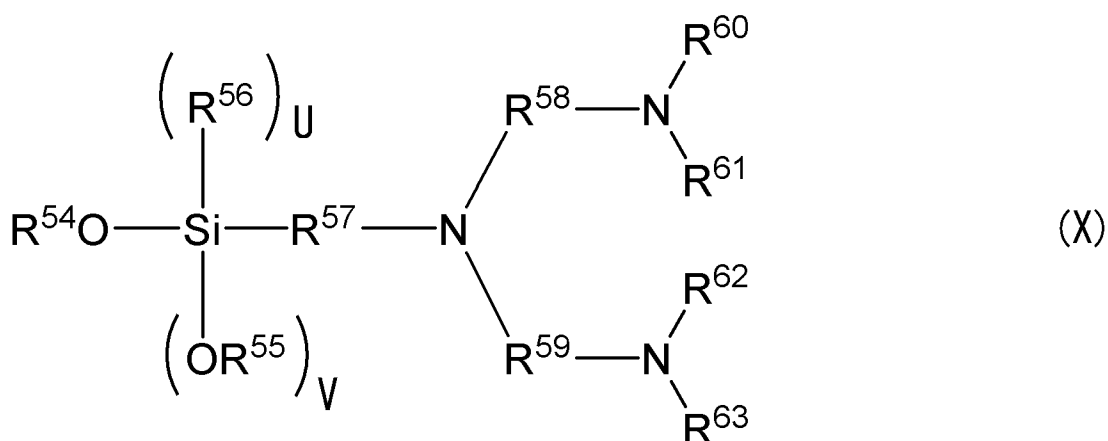
[化8]



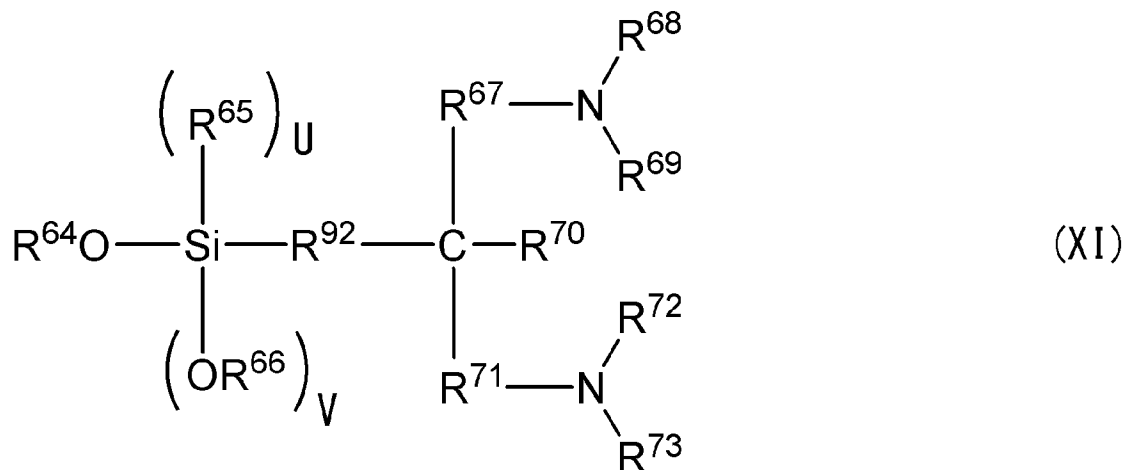
[0075] 一般式 (IX) 中、Y はハロゲン原子であり、R⁴⁹ は炭素数 1 ～ 20 の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6 ～ 18 の二価の芳香族炭化水素基であり、R⁵⁰ および R⁵¹ はそれぞれ独立して加水分解性基、炭素数 1 ～ 20 の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6 ～ 18 の一価の芳香族炭化水素基であるか、あるいは、R⁵⁰ および R⁵¹ は結合して二価の有機基を形成しており、R⁵² および R⁵³ はそれぞれ独立してハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基、炭素数 1 ～ 20 の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6 ～ 18 の一価の芳香族炭化水素基である。R⁵⁰ および R⁵¹ としては、加水分解性基であることが好ましく、加水分解性基として、トリメチルシリル基または tert-ブチルジメチルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基が特に好ましい。

[0076] 一般式 (II) で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物は、下記一般式 (X) ～ (XIII) で表される構造を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物であることが好ましい。

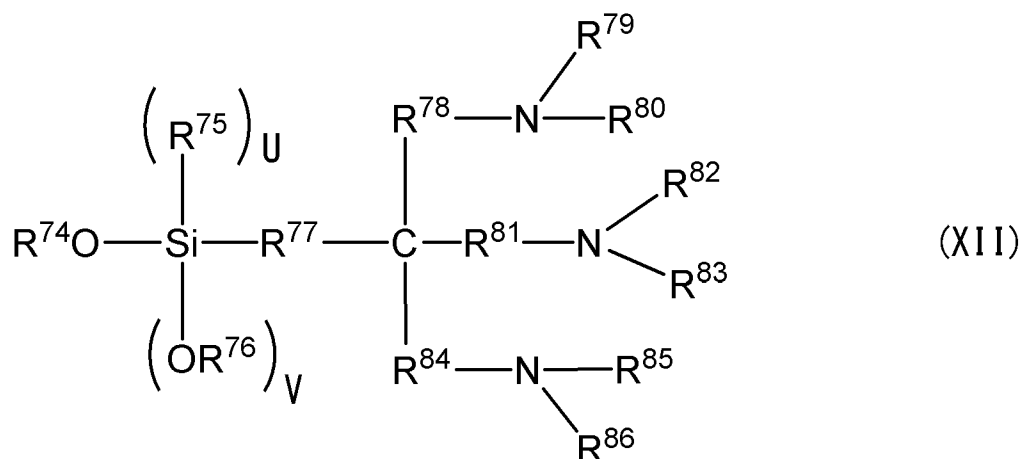
[0077] [化9]



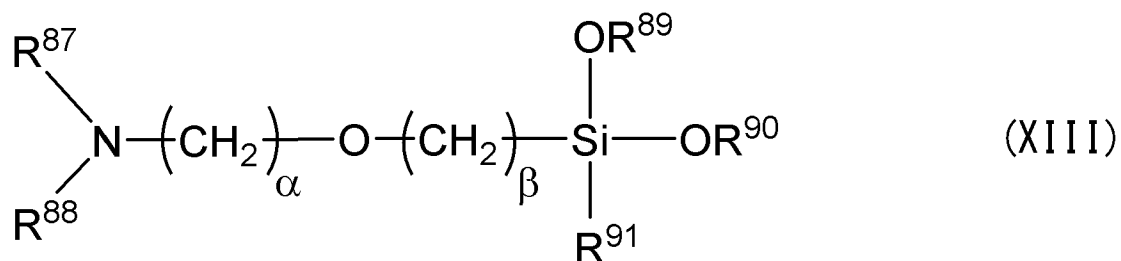
[0078] [化10]



[0079] [化11]



[0080] [化12]



[0081] 一般式 (X) ~ (XIII) 中、記号 U、V はそれぞれ 0 ~ 2 かつ $U + V = 2$ を満たす整数である。一般式 (X) ~ (XIII) 中の $\text{R}^{54} \sim \text{R}^{56}$ 、 $\text{R}^{60} \sim \text{R}^{66}$ 、 $\text{R}^{68} \sim \text{R}^{70}$ 、 $\text{R}^{72} \sim \text{R}^{76}$ 、 R^{79} 、 R^{80} 、 R^{82} 、 R^{83} 、及び $\text{R}^{85} \sim \text{R}^{91}$ は同一でも異なっても良く、炭素数 1 ~ 20 の一価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6 ~ 18 の一価の芳香族炭化水素基である。一般

式 (X) ~ (XIII) 中の $R^{57} \sim R^{59}$ 、 R^{67} 、 R^{71} 、 R^{77} 、 R^{78} 、 R^{81} 、 R^{84} 、及び R^{92} は同一でも異なっても良く、炭素数 1 ~ 20 の二価の脂肪族もしくは脂環式炭化水素基または炭素数 6 ~ 18 の二価の芳香族炭化水素基である。一般式 (XIII) 中の α および β は 0 ~ 5 の整数である。

[0082] 一般式 (X) ~ (XII) の化合物の中でも、N1, N1, N7-テトラメチル-4-((トリメトキシシリル)メチル)-1,7-ヘプタン、2-((ヘキシルジメトキシシリル)メチル)-N1, N1, N3, N3-2-ペンタメチルプロパン-1,3-ジアミン、N1-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-N3, N3-ジメチル-N1-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)プロパン-1,3-ジアミン、4-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-N1, N1, N7, N7-テトラメチル-4-((トリメトキシシリル)メチル)ヘプタン-1,7-ジアミンが好ましい。

[0083] 一般式 (XIII) の化合物の中でも、N, N-ジメチル-2-(3-(ジメトキシメチルシリル)プロポキシ)エタンアミン、N, N-ビス(トリメチルシリル)-2-(3-(トリメトキシシリル)プロポキシ)エタンアミン、N, N-ジメチル-2-(3-(トリメトキシシリル)プロポキシ)エタンアミン、N, N-ジメチル-3-(3-(トリメトキシシリル)プロポキシ)プロパン-1-アミンが好ましい。

[0084] 上記一般式 (II) ~ (XIII) で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物は、ゴム成分 R1 の変性剤として用いることが好ましいが、ゴム成分 R2 及び任意のその他のゴム成分又はポリマー成分の変性剤として用いてもよい。

[0085] 一般式 (II) ~ (XIII) で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物は、アルコキシシラン化合物であることが好ましい。

[0086] 変性ジエン系重合体をアニオン重合によって得る場合に好適な変性剤としては、例えば、3,4-ビス(トリメチルシリルオキシ)-1-ビニルベンゼン、3,4-ビス(トリメチルシリルオキシ)ベンズアルデヒド、3,4-ビス(tert-ブチルジメチルシリルオキシ)ベンズアルデヒド、2-

シアノピリジン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンおよび1-メチル-2-ピロリドンから選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

[0087] 上記変性剤は、アニオン重合における重合開始剤として用いられるリチウムアミド化合物のアミド部分であることが好ましい。このようなリチウムアミド化合物としては、例えば、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミドおよびこれらの組み合わせが挙げられる。例えば、リチウムヘキサメチレンイミドのアミド部分となる変性剤はヘキサメチレンイミンであり、リチウムピロリジドのアミド部分となる変性剤はピロリジンであり、リチウムピペリジドのアミド部分となる変性剤はピペリジンである。

[0088] 変性ジエン系重合体を配位重合によって得る場合に好適な変性剤としては、例えば、2-シアノピリジンおよび3, 4-ジトリメチルシリルオキシベンズアルデヒドから選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

[0089] 変性ジエン系重合体を乳化重合によって得る場合に好適な変性剤としては、例えば、3, 4-ジトリメチルシリルオキシベンズアルデヒドおよび4-ヘキサメチレンイミノアルキルスチレンから選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。乳化重合において好ましく用いられるこれらの変性剤は、窒素原子および／またはケイ素原子を含むモノマーとして、乳化重合時に共重合されることが好ましい。

[0090] 変性ジエン系重合体における変性率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。変性率は、例えば、30%以上が好ましく、35%以上がより好ましく、70%以上が特に好ましい。これにより、充

填剤（特に、シリカ）が連続相により選択的に存在するようになり、低発熱性能とウェットグリップ性能を向上することができる。

[0091] ゴム成分R 1としての変性ジエン系重合体の一例を説明する。

まず、スチレンと1, 3-ブタジエンとの共重合体（ミクロ構造：スチレン10質量%/1, 3-ブタジエン由来のビニル結合量40質量%、ベース分子量（ポリスチレン換算）：180, 000）であるポリマーを作製し、末端をアニオンとした状態で、N, N-ビス（トリメチルシリル）-3-ジエトキシ（メチル）シリル] プロピルアミンを用いて変性して、変性ジエン系重合体（変性率：70%、重量平均分子量（Mw）：200, 000）を得る。

[0092] （非連続相を構成するゴム成分R 2）

ゴム成分R 2としては、未加硫ゴム組成物に含み得るゴム成分として挙げた成分であって、加硫後にE 1/E 2が2～10の範囲に入る非連続相を構成し得るものであれば、特に制限されず、1種であってもよいし2種以上を用いてもよい。例えば、既述のガラス転移温度T_g 1、T_g 2の関係を考慮して選択することができる。

ただし、ゴム成分R 2中、2種以上のジエン系重合体（変性ジエン系重合体を含む；以下同じ）を用いる場合は互いに相溶し、かつ連続相を構成するゴム成分R 1中のジエン系重合体とは非相溶のジエン系重合体を用いる。ゴム成分R 1中のジエン系重合体が2種以上のジエン系重合体であるときは、ゴム成分R 2中のジエン系重合体のいずれもが、ゴム成分R 1中のジエン系重合体のいずれにも非相溶であるジエン系重合体を用いる。

非連続相は、連続相よりも柔らかい相であることが求められることから、ゴム成分R 2のガラス転移温度T_g 2は-110～-60℃であることが好ましく、-100～-65℃であることがより好ましく、-100～-67℃であることが更に好ましい。

[0093] 本発明のゴム組成物では、ゴム製組成物の弾性率比（E 1/E 2）を2～10とし易く、ウェットグリップ性能と低発熱性能をより向上する観点から

、ゴム成分 R 1 が、変性ジエン系重合体を含み、ゴム成分 R 2 が、天然ゴム、イソプレンゴムまたはブタジエンのジエン系重合体を含むことが好ましい。

[0094] 〔樹脂〕

本発明におけるゴム成分は、樹脂を含んでいてもよい。

樹脂は、連続相と非連続相のいずれか一方に含まれていてもよいし、両方に含まれていてもよいが、連続相をより硬く、非連続相をより柔らかくして、ゴム組成物の低発熱性能とウェットグリップ性能をより向上する観点から、樹脂は、連続相に局在していることが好ましい。

「樹脂が連続相に局在している」とは、本発明のゴム組成物に含まれる樹脂全質量中、連続相に含まれる樹脂の量が、非連続相に含まれる樹脂の量よりも多いことを意味する。樹脂全質量中、連続相に含まれる樹脂の量（樹脂の連続相への局在度合）は 50 質量%を超え 100 質量%以下であることが好ましく、60 質量%以上がより好ましい。

樹脂の連続相への局在度合（分配率）は、例えば、樹脂添加後のゴム成分のガラス転移温度（ T_g ）を用い、FOXの式から各相に含まれる樹脂の重量を算出することにより求めることができる。

また、本発明のゴム組成物中の樹脂の含有量は、未加硫ゴム組成物中の全ジエン系重合体 100 質量部に対して、0～30 質量部とすることができ、25 質量部以下であることが好ましい。

[0095] 樹脂としては、例えば、テルペンフェノール樹脂、ロジン変性石油樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂等を挙げることができる。

樹脂は、ゴム組成物の連続相の弾性率をより高める観点から、ガラス転移温度（ T_g ）が 50℃以上であり、数平均分子量（ M_n ）が 5,000 以下である高分子化合物であることが好ましい。使用する樹脂は 1 種類であっても 2 種類以上であってもよい。

[0096] ロジン変性石油樹脂としては、大社松精油社のハイロジン S；

芳香族炭化水素樹脂C9樹脂としては、新日本石油化学社のネオポリマーL90、ネオポリマー120、ネオポリマーE130、ネオポリマー140、ネオポリマー170S、日石ネオレジンD-145；

脂肪族炭化水素樹脂C5樹脂としては、トーネックス社のESCOREZ1102、三井化学社のハイレッツT500X；

脂環族系炭化水素樹脂としては、日本ゼオン社のクイントン1500、クイントン1700、クイントン1525L；

テルペンフェノール樹脂としては、ヤスハラケミカル社のYSポリスターT80、YS90L、YSポリスターT115、YSポリスターU115、マイティエースG125等を挙げることができる。

また、C5C9樹脂として、東燃化学社のT-REZのRシリーズ、例えばRD104等を用いることもできる。

[0097] 樹脂を連続相に局在させる方法は特に制限されないが、例えば、未加硫ゴム組成物を調製するときに、連続相を構成するゴム成分R1のSP値に近いSP値を有する樹脂を用いればよい。具体的には、ゴム成分R1のSP値（SP1）と樹脂のSP値（SP3）との差（ $|SP1 - SP3|$ ）が0.15未満となる樹脂を選択すればよい。なお、SP値の単位は（cal/cm³）^{0.5}である。

[0098] [液状ポリマー]

本発明におけるゴム成分は、液状ポリマーを含むことが好ましい。

液状ポリマーは、連続相と非連続相のいずれか一方に含まれていてもよいし、両方に含まれていてもよいが、連続相をより硬く、非連続相をより柔らかくして、ゴム組成物の低発熱性能とウェットグリップ性能をより向上する観点から、液状ポリマーは、非連続相に局在していることが好ましい。

「液状ポリマーが非連続相に局在している」とは、本発明のゴム組成物に含まれる液状ポリマー全質量中、非連続相に含まれる液状ポリマーの量が、連続相に含まれる液状ポリマーの量よりも多いことを意味する。液状ポリマー全質量中、非連続相に含まれる液状ポリマーの量（液状ポリマーの非連続

相への局在度合)は50質量%を超え100質量%以下であることが好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましい。

[0099] 液状ポリマーの非連続相への局在度合(分配率)は、例えば、ゴム成分について、DSCから測定したガラス転移温度(T_g)のシフト温度量から求めることができる。液状ポリマー添加後のゴム成分のガラス転移温度(T_g)を用い、FOXの式から各相に含まれる液状ポリマーの重量を算出する。

[0100] 本発明のゴム組成物中の液状ポリマーの含有量は、未加硫ゴム組成物のゴム成分中の全ジエン系重合体100質量部に対して、0質量部を超え50質量部以下であることが好ましく、5～45質量部であることがより好ましい。

また、ゴム組成物の過度の軟化を抑制する観点から、本発明のゴム組成物は、プロセスオイル等の軟化剤を含む場合は、ゴム組成物は液状ポリマーを含まないことが好ましい。

[0101] 液状ポリマーは、特に制限されず、例えば、液状ポリイソプレン、液状ポリブタジエン、液状スチレン-ブタジエン共重合体等のジエン系液状ポリマー、液状ポリブテン、液状シリコンポリマー、シラン系液状ポリマー等が挙げられる。

液状ポリマーは、市販品を用いてもよく、例えば、サートマー(クレイバレー)社製のRicon134〔液状BR(1,4-ポリブタジエン構造)、数平均分子量=8000、ブタジエン部分のビニル結合含量=28質量%〕、Ricon142〔液状BR(1,4-ポリブタジエン構造)、数平均分子量=3900、結合スチレン含量=0質量%、ブタジエン部分のビニル結合含量=55%、25℃において液状のポリブタジエン〕、Ricon150〔液状BR(1,4-ポリブタジエン構造)、数平均分子量=3900、ブタジエン部分のビニル結合含量=70質量%〕、Ricon154〔液状BR(1,3-ブタジエンホモポリマー)、数平均分子量=5200〕、Ricon181〔液状SBR(ブタジエン・スチレン・ランダムコポリマー)、数平均分子量=3200、ブタジエン部分のビニル結合含量=30%〕

、結合スチレン含量＝28質量％]などが挙げられる。

[0102] 液状ポリマーは、ゴム組成物の非連続相をより柔らかくする観点から、ガラス転移温度 (T_g) が $-100 \sim 20^\circ\text{C}$ であり、数平均分子量 (M_n) が $1,000 \sim 50,000$ である高分子化合物であることが好ましい。液状ポリマーのガラス転移温度は $-100 \sim 0^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $-100 \sim -20^\circ\text{C}$ であることが更に好ましい。液状ポリマーの数平均分子量は $3,000 \sim 30,000$ であることがより好ましく、 $5,000 \sim 20,000$ であることが更に好ましい。

使用する液状ポリマーは1種類であっても2種類以上であってもよい。

[0103] 液状ポリマーを非連続相に局在させる方法は特に制限されないが、例えば、未加硫ゴム組成物を調製するときに、非連続相を構成するゴム成分R2のSP値に近いSP値を有する液状ポリマーを用いればよい。具体的には、ゴム成分R2のSP値 (SP_2) と液状ポリマーのSP値 (SP_4) との差 ($|SP_2 - SP_4|$) が 0.15 未満となる液状ポリマーを選択すればよい。SP値の単位は $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ である。

[0104] [充填剤]

第1の本発明のゴム組成物は、充填剤を含むことが好ましい。充填剤は、連続相と非連続相のいずれか一方に含まれていてもよいし、両方に含まれていてもよいが、連続相をより硬く、非連続相をより柔らかくして、ゴム組成物の低発熱性能とウェットグリップ性能をより向上する観点から、充填剤は、連続相に局在していることが好ましい。

一方、第2の本発明のゴム組成物は、充填剤を含む。連続相を硬く、非連続相を柔らかくして、ゴム組成物の低発熱性能とウェットグリップ性能を向上する観点から、充填剤は、連続相に局在している。なお、第2の本発明において、充填剤は、連続相のみに含まれていてもよいし、更に非連続相に含まれていてもよい。

本発明において、「充填剤が連続相に局在している」とは、全充填剤のうち前記連続相に含まれる充填剤の比率（充填剤の連続相への局在度合）が、

全ジエン系重合体のうち連続相に含まれるジエン系重合体の比率よりも多いことを意味する。このことは、下記式により表される。

$$X_{\text{filler(連続相)}} = S_{\text{filler(連続相)}} / [S_{\text{filler(連続相)}} + S_{\text{filler(非連続相)}}] > M_{\text{ジエン系重合体(連続相)}} / [M_{\text{ジエン系重合体(連続相)}} + M_{\text{ジエン系重合体(非連続相)}}]$$

上記式において、

$X_{\text{filler(連続相)}}$ は充填剤の連続相への局在度合、

$S_{\text{filler(連続相)}}$ は連続相に含まれる充填剤面積 (AFMから測定)、

$S_{\text{filler(非連続相)}}$ は非連続相に含まれる充填剤面積 (AFMから測定)、

$M_{\text{ジエン系重合体(連続相)}}$ は連続相に含まれるジエン系重合体の質量、

$M_{\text{ジエン系重合体(非連続相)}}$ は非連続相に含まれるジエン系重合体の質量を、それぞれ表す。

充填剤の連続相への局在度合は、全ジエン系重合体のうち連続相中のジエン系重合体の比率×1.1以上」であることが好ましい。

[0105] 充填剤の連続相への局在度合（分配率；質量％）は、例えば、ミクロトームにより切削された試料の平滑面を、低温（例えば、0℃）にした原子間力顕微鏡（例えば、ASYLUM RESEARCH社製MFP-3D）を用いて、測定範囲2μm×2μmで測定することにより求めることができる。

2成分に分かれた系を測定する場合、ゴム組成物の2μm×2μmの領域を観察し、得られた画像をヒストグラムより、弾性率の違いから2種のゴム成分と充填剤部分とに3値化し、2種の各ゴム成分の相に含まれる充填剤面積を求め、測定領域内の充填剤総量から連続相に存在する充填剤の割合を算出する。

充填剤が2種のゴム成分の境界面にある場合は、各ゴム成分と充填剤との3成分が接している2点を結び、充填剤の面積を分割する。

[0106] また、本発明のゴム組成物中の充填剤の含有量は、未加硫ゴム組成物のゴム成分中の全ジエン系重合体100質量部に対して、50～130質量部であることが好ましく、60～120質量部であることがより好ましい。

[0107] 充填剤は、特に制限されず、例えば、ゴム組成物を補強する補強性充填剤

が用いられる。補強性充填剤としては、例えば、シリカ、カーボンブラック等が挙げられ、シリカ及びカーボンブラックのいずれか一方を単独で用いてもよいし、シリカ及びカーボンブラックの両方を用いてもよい。ウェットグリップ性能向上の観点から、シリカを含むことが好ましい。

充填剤の平均凝集塊面積は、特に限定されないが、 2100 nm^2 以下であることが好ましく、 1800 nm^2 以下であることがより好ましい。これにより、低発熱性能およびウェットグリップ性能を両立し易い。

[0108] 充填剤の平均凝集塊面積は、例えば、FIB-SEMより、測定範囲 $4\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ }\mu\text{m}$ で得られた画像よりフィラー部分の凝集塊面積を求め、フィラー部分の全凝集塊表面積と凝集塊の個数から、単位面積（ $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ ）あたりのフィラー部分の平均凝集塊面積を数平均（相加平均）により算出することができる。算出に当たり、画像の端（辺）に接している粒子はカウントせず、20ピクセル以下の粒子は、ノイズと見做しカウントしない。

[0109] （シリカ）

シリカは特に限定されず、一般グレードのシリカ、シランカップリング剤などで表面処理を施した特殊シリカなど、用途に応じて使用することができる。シリカは、例えば、湿式シリカを用いることが好ましい。

[0110] （カーボンブラック）

カーボンブラックは、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。カーボンブラックは、例えば、FEF、SRF、HAF、ISAF、SAFグレードのものが好ましく、HAF、ISAF、SAFグレードのものがより好ましい。

[0111] 〔その他の成分〕

本発明におけるゴム成分は、ゴム工業界で通常使用される配合剤（充填剤を除く）を適宜選択して配合することができる。このような配合剤としては、例えば、老化防止剤、シランカップリング剤、ステアリン酸等の加硫促進剤、亜鉛華等の加硫促進助剤、硫黄等の加硫剤等が挙げられる。配合剤は、市販品を好適に使用することができる。

[0112] <トレッド用ゴム組成物の調製方法>

本発明のゴム組成物の調製方法は、特に限定されず、未加硫ゴム組成物を、公知の加硫方法で加硫することで、ゴム組成物を得ることができる。

また、本発明のゴム組成物の原料となる未加硫ゴム組成物の調製方法は、特に限定されず、公知の未加硫ゴム組成物の調製方法を用いることができる。

[0113] 未加硫ゴム組成物の調製方法としては、例えば、

(a) 連続相を構成するゴム成分 R 1 中のジエン系重合体と、非連続相を構成するゴム成分 2 中のジエン系重合体とを、別々に混練りし、両者を混合する方法；

(b) 連続相を構成するゴム成分 R 1 中のジエン系重合体と、非連続相を構成するゴム成分 2 中のジエン系重合体とを、同時に混合し、混練する方法等が挙げられる。

[0114] 未加硫ゴム組成物の構成成分のうち、酸化亜鉛、老化防止剤、ワックス、加硫促進剤、硫黄等の、ジエン系重合体を加硫し、またジエン系重合体の加硫を促進する成分を成分 C という。未加硫ゴム組成物の構成成分のうち、成分 C とジエン系重合体を除く成分を成分 D という。

(a) の方法としては、より具体的には、

(a 1) ゴム成分 R 1 中のジエン系重合体と、連続相を構成するのに必要な成分 D (D 1) とを混練りして未加硫ゴム組成物 1 を得、別途、ゴム成分 R 2 中のジエン系重合体と、非連続相を構成するのに必要な成分 D (D 2) とを混練りして未加硫ゴム組成物 2 を得、それぞれを混練りし、最後に成分 C を加えて混練りする方法；

(a 2) ゴム成分 R 1 中のジエン系重合体と、連続相を構成するのに必要な成分 D (D 1) とを混練りして未加硫ゴム組成物 1 を得、次いで、ゴム成分 R 2 中のジエン系重合体と、非連続相を構成するのに必要な成分 D (D 1) とを加えて混練りし、最後に成分 C を加えて混練りする方法等が挙げられる。

[0115] (b)の方法としては、より具体的には、ゴム成分R 1中のジエン系重合体とゴム成分R 2中のジエン系重合体と成分D (D 1及びD 2)とを混練りし、次いで成分Cを混練する方法が挙げられる。

[0116] 成分D 1としては、充填剤、樹脂、液状ポリマー及びその他の成分が挙げられ、充填剤、樹脂、及びその他の成分を含むことが好ましい。各成分の含有量は、連続相を構成するゴム組成物中の含有量として説明した量とすればよい。

成分D 2としては、充填剤、樹脂、液状ポリマー及びその他の成分が挙げられ、液状ポリマー、及びその他の成分を含むことが好ましい。各成分の含有量は、非連続相を構成するゴム組成物中の含有量として説明した量とすればよい。

[0117] 以上の中でも、(b)による方法でゴム成分等を混練りし、ゴム組成物を調製することが好ましい。(b)の方法を用いることで、非連続相のドメイン径を50～500nmとし易くなる。また、(b)の方法を用いることで、ドメイン径が5μm以上となるドメインが生成されにくくなる。

[0118] ゴム成分中のジエン系重合体に、充填剤と、必要に応じて適宜選択した各種配合剤とを配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより、各未加硫ゴム組成物を調製することができる。

[0119] <トレッド部材、タイヤ>

本発明のトレッド部材は、既述の本発明のトレッド用ゴム組成物を用いてなる。また、本発明のタイヤは、本発明のトレッド部材を用いてなる。

これにより、トレッド部材及びタイヤは、ウェットグリップ性能と低ロス性能に優れる。トレッド部材としては、例えば、トレッドゴムが挙げられるがこれに限定されない。

本発明のタイヤは、本発明のトレッド用ゴム組成物をトレッド部材のいずれかに用いること以外は、特に制限はなく、常法に従って製造することができる。

実施例

[0120] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は、本発明の例示を目的とするものであり、本発明を何ら限定するものではない。

[0121] 実施例で用いた材料の詳細は以下のとおりである。

〔変性剤〕

変性剤 1 :

N, N-ビス(トリメチルシリル)-3-[ジエトキシ(メチル)シリル]プロピルアミン、一般式(IV)のヒドロカルビルオキシシラン化合物に相当

変性剤 2 :

N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-トリエトキシシリル-1-プロパンアミン、一般式(V)のヒドロカルビルオキシシラン化合物に相当

[0122] 〔液状ポリマー〕

液状ポリマー A :

Ricon 134〔液状BR1(1, 4-ポリブタジエン構造)、サートマー社(クレイバレー社)製、数平均分子量=8000(ポリスチレン換算分子量=15100)、ブタジエン部分のビニル結合含量=28%〕

液状ポリマー B :

Ricon 150〔液状BR2(1, 4-ポリブタジエン構造)、サートマー社(クレイバレー社)製、数平均分子量=3900(ポリスチレン換算分子量=7600)、ブタジエン部分のビニル結合含量=70%〕

液状ポリマー C :

Ricon 181〔液状SBR(ブタジエン・スチレン・ランダムコポリマー)、サートマー社(クレイバレー社)製、数平均分子量=3200(ポリスチレン換算分子量=8300)、ブタジエン部分のビニル結合含量=30%、結合スチレン含量=28質量%〕

[0123] 〔樹脂〕

樹脂 A : 三井化学社、ハイレッツ T500X (C5樹脂)

樹脂B：東燃化学社、T-R E Z RD104 (C5C9樹脂)

樹脂C：JX日鉱日石エネルギー社、日石ネオポリマー140 (C9樹脂)

[0124] [充填剤]

シリカ：東ソー・シリカ株式会社製の商品名Nip Sil AQ

カーボンプラック：旭カーボン株式会社、#80

[0125] [各種成分]

オイル（プロセスオイル）：出光興産社、ダイアナプロセスNH-70S

シランカップリング剤：信越化学工業社、ABC-856

老化防止剤：住友化学社、アンチゲン6C

ワックス：精工化学社、サントイトA

ステアリン酸：日油社、桐印ステアリン酸

亜鉛華：ハクスイテック社、酸化亜鉛2種

硫黄：細井化学工業社、HK200-5

加硫促進剤：住友化学社、ソクシノールD-G

[0126] [ジエン系重合体]

実施例及び比較例で用いたジエン系重合体は、以下の方法で合成し、又は下記製品を用いた。

[0127] (ジエン系重合体B：変性低T_g-SBR)

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、1,3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液およびスチレンのシクロヘキサン溶液を、1,3-ブタジエン67.5gおよびスチレン7.5gになるように加え、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.6mmolを加え、0.8mmolのn-ブチルリチウムを加えた後、50℃で1.5時間重合を行った。この際の重合転化率がほぼ100%となった重合反応系に対し、変性剤として変性剤1を0.72mmol添加し、50℃で30分間変性反応を行ない、ジエン系重合体Bを得た。示差走査熱量測定によりガラス転移温度を測定したところ、-62℃であった。

[0128] (ジエン系重合体A：無変性低T_g-SBR)

ジエン系重合体Bの合成において、重合反応までを行い、変性反応を行わず、イソプロピルアルコール（IPA）で停止反応を行った以外は、ジエン系重合体Bの重合反応と同様にして、ジエン系重合体Aを得た。得られたジエン系重合体Aのミクロ構造を測定した結果、結合スチレン量が10質量%、ブタジエン部分のビニル結合量が40%、ピーク分子量が200,000であった。示差走査熱量測定によりガラス転移温度を測定したところ、 -62°C であった。

[0129]（ジエン系重合体D：変性高 T_g -SBR）

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、1,3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液およびスチレンのシクロヘキサン溶液を、1,3-ブタジエン45gおよびスチレン30gになるように加え、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.16mmolを加え、0.8mmolのn-ブチルリチウムを加えた後、 50°C で1.5時間重合を行った。この際の重合転化率がほぼ100%となった重合反応系に対し、変性剤として変性剤2を0.72mmol添加し、 50°C で30分間変性反応を行ない、ジエン系重合体Dを得た。示差走査熱量測定によりガラス転移温度を測定したところ、 -32°C であった。

[0130] ジエン系重合体C：JSR社製、JSR 0202（無変性高 T_g -SBR、 $T_g = -23^{\circ}\text{C}$ ）

ジエン系重合体E：宇部興産社製、UBE 150（BR、 $T_g = -95^{\circ}\text{C}$ ）

ジエン系重合体F：TSR20（NR、 $T_g = -70^{\circ}\text{C}$ ）

[0131] <実施例1-1～1-16、1-18、及び比較例1-1～1-4>

〔トレッド用ゴム組成物の製造〕

表1～3に示す成分のうち、酸化亜鉛（亜鉛華）、老化防止剤、ワックス、加硫促進剤、硫黄以外の成分について、表1～3に示す配合に基づき、バンバリーミキサーを用いて開始温度 100°C 、回転速度70rpmで5分間混練りした。その後、酸化亜鉛、老化防止剤、ワックス、加硫促進剤、硫黄

を、表 1 ～ 3 に示す配合に基づき最終練り工程にて混練りし、未加硫ゴム組成物を調製した。

得られた各未加硫ゴム組成物を 160℃、20 分で加硫してトレッド用ゴム組成物を製造した。

[0132] <実施例 1-17>

表 3 に示す配合の、ジエン系重合体 D、ステアリン酸、充填剤（シリカ）、及びシランカップリング剤を、バンバリーミキサーを用いて開始温度 100℃、回転速度 70 rpm で 3 分間混練りした（マスターバッチ練り工程）。マスターバッチ練り工程を行った後、ジエン系重合体 E と液状ポリマーを配合して 5 分間混練りし、酸化亜鉛（亜鉛華）、老化防止剤、ワックス、加硫促進剤、硫黄を最終練り工程にて混練りし、実施例 1-17 の未加硫ゴム組成物を調製した。

得られた未加硫ゴム組成物を 160℃、20 分で加硫して、実施例 1-17 のトレッド用ゴム組成物を製造した。

[0133] <実施例 2-1～2-19、比較例 2-1～2-3>

〔トレッド用ゴム組成物の製造〕

表 4 ～ 6 に示す成分のうち、酸化亜鉛（亜鉛華）、老化防止剤、ワックス、加硫促進剤、硫黄以外の成分について、表 4 ～ 6 に示す配合に基づき、バンバリーミキサーを用いて開始温度 100℃、回転速度 70 rpm で 5 分間混練りした。その後、酸化亜鉛、老化防止剤、ワックス、加硫促進剤、硫黄を、表 4 ～ 6 に示す配合に基づき最終練り工程にて混練りし、未加硫ゴム組成物を調製した。

得られた各未加硫ゴム組成物を 160℃、20 分で加硫してトレッド用ゴム組成物を製造した。

[0134] 製造した各ゴム組成物について、以下の（1）～（8）の測定を行った。

- （1）連続相を構成するゴム組成物の弾性率（E）E1
- （2）非連続相を構成するゴム組成物の弾性率（E）E2
- （3）連続相を構成するゴム成分の T_g（T_g1）

(4) 非連続相を構成するゴム成分の T_g (T_{g2})

(5) 充填剤の連続相への局在度合

(6) 液状ポリマーの非連続相への局在度合

(7) 樹脂の連続相への局在度合

(8) $5\mu m$ 以上のドメイン有無の確認

[0135] (1) ~ (8) の測定は、上述した方法により行った。また、(1) 及び (2) の結果に基づき E_1/E_2 を算出し、(3) 及び (4) の結果に基づき各相のゴム成分の T_g 差 ($T_{g1} - T_{g2}$) ($^{\circ}C$) を算出した。また、各ゴム組成物について、ウェットグリップ性能と低ロス性能（低発熱性能）を評価した。

[0136] 1. ウェットグリップ性能の評価

室温でブリティッシュ・ポータブル・スキッド・テスター (BPST) にて、湿潤コンクリート路面上を各ゴム組成物の試験片でこすって測定した際の抵抗値を測定した。

表1の実施例1-1~1-3及び比較例1-1~1-3においては、比較例1-1を100として指数表示した。また、表2及び3の実施例1-4~1-18及び比較例1-4においては、比較例1-4を100として指数表示した。

表4~6においては、比較例2-1を100として指数表示した。

結果を表1~6に示す。

指数値は大きい程、抵抗値が大きく、ウェットグリップ性能に優れることを示す。

[0137] 2. 低ロス性能（低発熱性能）の評価

各ゴム組成物について、損失正接 ($\tan \delta$) を、粘弾性測定装置（レオメトリックス社製）を用いて、温度 $50^{\circ}C$ 、歪み 5%、周波数 15 Hz の条件で測定した。

得られた $\tan \delta$ の値は、表1の実施例1-1~1-3及び比較例1-1~1-3においては、比較例1-1の値を100として、それぞれの逆数に

ついて指数表示した。また、表 2 及び 3 の実施例 1-4 ～ 1-18 及び比較例 1-4 においては、比較例 1-4 を 100 として指数表示した。

表 4 ～ 6 においては、比較例 2-1 を 100 として指数表示した。

結果を表 1 ～ 6 に示す。

指数値が大きいほど低ロス性能に優れる。

[0138] 3. 合計指数

「1. ウェットグリップ性能の評価」で算出した指数と、「2. 低ロス性能（低発熱性能）の評価」で算出した指数との合計（合計指数）を表 1 ～ 6 に示した。指数値が大きいほど、ウェットグリップ性能と低ロス性能（低発熱性能）のバランスに優れることを示す。

[0139]

[表1]

表1

		比較例 1-1	比較例 1-2	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例 1-3
ゴム成分	ジエン系重合体A	70	—	—	—	—	—
	ジエン系重合体B	—	—	70	—	—	35
	ジエン系重合体C	—	70	—	—	—	65
	ジエン系重合体D	—	—	—	70	70	—
	ジエン系重合体E	—	30	—	—	30	—
	ジエン系重合体F	30	—	30	30	—	—
	オイル	20	20	20	20	20	20
	ワックス	2	2	2	2	2	2
充填剤(シリカ)		90	90	90	90	90	90
ゴム成分	シランカップリング剤	9	9	9	9	9	9
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華	2	2	2	2	2	2
	硫黄	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
連続相を構成するゴム組成物のE (E1)		3.3	9.8	4.4	7.8	8	7.3
非連続相を構成するゴム組成物のE (E2)		2.5	0.9	2	1.8	1	3.8
E1 / E2		1.3	10.9	2.2	4.3	8	1.9
各相のゴム成分のT _g 差 (T _{g1} -T _{g2})		8	72	8	38	63	38
充填剤の連続相への局在度合		20%	80%	90%	80%	90%	10%
液状ポリマーの非連続相への局在度合		—	—	—	—	—	—
樹脂の連続相への局在度合		—	—	—	—	—	—
5 μm以上のドメイン有無		無	無	無	無	無	無
ウェットグリップ性能		100	95	103	111	109	103
低ロス性能(低発熱性能)		100	91	110	107	109	98
合計指数		200	186	213	218	218	201

[0140]

[表2]

表2

		比較例 1-4	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8
ゴム成分	ジエン系重合体B	30	—	—	—	—	—
	ジエン系重合体C	70	—	—	—	—	—
	ジエン系重合体D	—	70	70	70	70	70
	ジエン系重合体E	—	30	30	30	30	30
	液状ポリマーA	—	20	—	—	—	—
	液状ポリマーB	—	—	20	—	—	—
	液状ポリマーC	20	—	—	—	—	—
	樹脂A	—	—	—	20	—	—
	樹脂B	—	—	—	—	20	—
	樹脂C	—	—	—	—	—	20
	ワックス	2	2	2	2	2	2
充填剤(シリカ)		90	90	90	90	90	90
ゴム成分	シランカップリング剤	9	9	9	9	9	9
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華	2	2	2	2	2	2
	硫黄	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
連続相を構成するゴム組成物のE (E1)		7.2	7.9	8	8.2	8.4	8.8
非連続相を構成するゴム組成物のE (E2)		3.8	0.9	1.4	1.4	1.5	1.7
E1 / E2		1.9	8.8	5.7	5.9	5.6	5.2
各相のゴム成分のT _g 差 (T _{g1} -T _{g2})		38	61	57	53	59	67
充填剤の連続相への局在度合		20%	90%	80%	80%	80%	80%
液状ポリマーの非連続相への局在度合		25%	80%	90%	—	—	—
樹脂の連続相への局在度合		—	—	—	40%	60%	80%
5 μm以上のドメイン有無		無	無	無	無	無	無
ウェットグリップ性能		100	119	118	102	109	111
低ロス性能(低発熱性能)		100	104	105	105	103	100
合計指数		200	223	223	207	212	211

[0141]

[表3]

表3

		実施例 1-9	実施例 1-10	実施例 1-11	実施例 1-12	実施例 1-13	実施例 1-14	実施例 1-15	実施例 1-16	実施例 1-17	実施例 1-18
ゴムの成分	ジェン系重合体D	80	60	70	70	70	70	70	70	70	70
	ジェン系重合体E	20	40	30	30	30	30	30	30	30	30
	液状ポリマーA	20	20	10	30	40	20	20	20	20	20
	ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
充填剤(シリカ)		90	90	90	90	90	70	110	—	90	70
充填剤(カーボンブラック)		—	—	—	—	—	—	—	90	—	20
ゴムの成分	シランカップリング剤	9	9	9	9	9	7	11	—	9	7
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	連続相を構成するゴム組成物のE (E1)	7.8	8	7.9	7.8	7.6	6.5	8.6	7.7	8.4	7.8
非連続相を構成するゴム組成物のE (E2)		0.9	0.9	0.95	0.85	0.8	0.9	0.9	1	0.9	1
E1/ E2		8.7	8.9	8.3	9.2	9.5	7.2	9.6	7.7	9.3	7.8
各相のゴム成分のT _g 差 (T _{g1} -T _{g2})		58	60	62	59	58	61	61	61	60	61
充填剤の連続相への局在度合		90%	80%	90%	90%	90%	95%	85%	80%	95%	85%
液状ポリマーの非連続相への局在度合		80%	90%	80%	80%	70%	90%	90%	80%	90%	80%
樹脂の連続相への局在度合		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 μm以上のドメイン有無		無	無	無	無	無	無	無	無	有	無
ウェットグリップ性能		118	115	111	121	123	113	118	110	101	116
低ロス性能(低発熱性能)		101	104	106	101	100	105	102	102	103	105
合計指数		219	219	217	222	223	218	220	212	204	221

[0142] [表4]

表4

	比較例 2-1	比較例 2-2	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	比較例 2-3	実施例 2-6	実施例 2-7
ゴム成分	ジエン系重合体A	70	—	—	—	—	—	—	—	—
	ジエン系重合体B	—	70	—	—	70	—	30	—	—
	ジエン系重合体C	—	30	—	—	—	—	70	—	—
	ジエン系重合体D	—	—	—	70	—	70	—	70	70
	ジエン系重合体E	—	—	—	—	—	30	—	—	30
	ジエン系重合体F	30	—	30	30	30	—	—	30	—
充填剤(シリカ)										
ゴム成分	オイル	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	シランカップリング剤	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	連続相を構成するゴム組成物のE (E1)	3.3	4.4	4.4	7.8	8	4.4	7.5	7.8	8
	非連続相を構成するゴム組成物のE (E2)	2.5	3.7	2	1.8	1	2	3.6	1.8	1
E1 / E2										
各相のゴム成分のTg差 (Tg1-Tg2)										
充填剤の連続相への局在度合										
液状ポリマーの非連続相への局在度合										
樹脂の連続相への局在度合										
5 μm以上のドメイン有無										
ウェットグリップ性能										
低ロス性能(低発熱性能)										
合計指数										

[0143]

[表5]

表5

		実施例 2-8	実施例 2-9	実施例 2-10	実施例 2-11
ゴム成分	ジエン系重合体D	70	70	70	70
	ジエン系重合体E	30	30	30	30
充填剤(シリカ)		90	90	90	90
ゴム成分	液状ポリマーA	20	—	—	—
	液状ポリマーB	—	20	—	—
	樹脂B	—	—	20	—
	樹脂C	—	—	—	20
	シランカップリング剤	9	9	9	9
	老化防止剤	2	2	2	2
	ワックス	2	2	2	2
	ステアリン酸	1	1	1	1
	亜鉛華	2	2	2	2
	硫黄	2	2	2	2
	加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5
連続相を構成するゴム組成物のE (E1)		7.9	8	8.4	8.8
非連続相を構成するゴム組成物のE (E2)		0.9	1.4	1.5	1.7
E1/ E2		8.8	5.7	5.6	5.2
各相のゴム成分のT _g 差 (T _{g1} -T _{g2})		61	57	59	67
充填剤の連続相への局在度合		90%	80%	80%	80%
液状ポリマーの非連続相への局在度合		80%	90%	—	—
樹脂の連続相への局在度合		—	—	60%	80%
5 μm以上のドメイン有無		無	無	無	無
ウェットグリップ性能		115	114	106	108
低ロス性能(低発熱性能)		104	105	103	100
合計指数		219	219	209	208

[0144]

[表6]

表6		実施例 2-12	実施例 2-13	実施例 2-14	実施例 2-15	実施例 2-16	実施例 2-17	実施例 2-18	実施例 2-19
ゴム成分	ジエン系重合体D	80	60	70	70	70	70	70	70
	ジエン系重合体E	20	40	30	30	30	30	30	30
充填剤(シリカ)		90	90	90	90	90	70	110	—
充填剤(カーボンブラック)		—	—	—	—	—	—	—	90
ゴム成分	液状ポリマーA	20	20	10	30	40	20	20	20
	シランカップリング剤	9	9	9	9	9	7	11	—
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2
	ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
連続相を構成するゴム組成物のE (E1)		7.8	8	7.9	7.8	7.6	6.5	8.6	7.7
非連続相を構成するゴム組成物のE (E2)		0.9	0.9	0.95	0.85	0.8	0.9	0.9	1
E1 / E2		8.7	8.9	8.3	9.2	9.5	7.2	9.6	7.7
各相のゴム成分のTg差 (Tg1-Tg2)		58	60	62	59	58	61	61	61
充填剤の連続相への局在度合		90%	80%	90%	90%	90%	95%	85%	80%
液状ポリマーの非連続相への局在度合		80%	90%	80%	80%	70%	90%	90%	80%
樹脂の連続相への局在度合		—	—	—	—	—	—	—	—
5μm以上のドメイン有無		無	無	無	無	無	無	無	無
ウェットグリップ性能		114	112	108	117	119	110	114	107
低ロス性能(低発熱性能)		101	104	106	101	100	105	102	102
合計指数		215	216	214	218	219	215	216	209

[0145] 表1～3に示すように、連続相を構成するゴム組成物の0℃における弾性率E1と、非連続相を構成するゴム組成物の0℃での弾性率E2とが、 $2 \leq (E1 / E2) \leq 10$ を満たすトレッド用ゴム組成物は、低発熱性能を損ね

ずにウェットグリップ性能に優れることがわかった。従って、このようなトレッド用ゴム組成物を用いたトレッド部材及びタイヤは、低ロス性能を損ねずにウェットグリップ性能に優れると考えられる。

[0146] また、表4～6に示すように、充填剤が連続相に局在し（「充填剤の連続相への局在度合」が70%超）、かつ、連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_g1 と、非連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_g2 が、 $T_g1 > T_g2$ 、すなわち、「各相のゴム成分の T_g 差（ $T_g1 - T_g2$ ）（℃）」がプラスの値となるトレッド用ゴム組成物は、ウェットグリップ性能と低発熱性能の両方に優れることがわかった。従って、このようなトレッド用ゴム組成物を用いたトレッド部材及びタイヤは、ウェットグリップ性能と低ロス性能に優れると考えられる。

産業上の利用可能性

[0147] 本発明によれば、低発熱性能を損ねずにウェットグリップ性能に優れるトレッド用ゴム組成物を提供することができる。また、本発明によれば、低ロス性能を損ねずにウェットグリップ性能に優れるトレッド部材及びタイヤを提供することができる。

符号の説明

- [0148] 2 連続相
4 非連続相
6 充填剤

請求の範囲

- [請求項1] ジエン系重合体を含有するゴム成分を含む未加硫ゴム組成物を加硫した、連続相と1相以上の非連続相とを有するトレッド用ゴム組成物であって、
- 該連続相を構成するゴム組成物の0℃における弾性率 E_1 と、該非連続相を構成するゴム組成物の0℃での弾性率 E_2 とが、 $2 \leq (E_1 / E_2) \leq 10$ を満たすトレッド用ゴム組成物。
- [請求項2] 前記連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g1} と、前記非連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g2} が、 $T_{g1} > T_{g2}$ である請求項1に記載のトレッド用ゴム組成物。
- [請求項3] 前記連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g1} と、前記非連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g2} が、 $T_{g1} - T_{g2} \geq 20^\circ\text{C}$ を満たす請求項1又は2に記載のトレッド用ゴム組成物。
- [請求項4] 充填剤を含み、該充填剤が前記連続相に局在している請求項1～3のいずれか1項に記載のトレッド用ゴム組成物。
- [請求項5] 液状ポリマーを含み、該液状ポリマーが前記非連続相に局在している請求項1～4のいずれか1項に記載のトレッド用ゴム組成物。
- [請求項6] 樹脂を含み、該樹脂が前記連続相に局在している請求項1～5のいずれか1項に記載のトレッド用ゴム組成物。
- [請求項7] ジエン系重合体を含有するゴム成分を含む未加硫ゴム組成物を加硫した、連続相と1相以上の非連続相とを有するトレッド用ゴム組成物であって、
- 充填剤を含み、該充填剤が前記連続相に局在しており、
- 前記連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g1} と、前記非連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g2} が、 $T_{g1} > T_{g2}$ であるトレッド用ゴム組成物。
- [請求項8] 前記連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g1} と、前記非連続相を構成するゴム成分のガラス転移温度 T_{g2} が、 $T_{g1} - T_{g2}$

2 ≥ 20℃を満たす請求項7に記載のトレッド用ゴム組成物。

[請求項9] 液状ポリマーを含み、該液状ポリマーが前記非連続相に局在している請求項7又は8に記載のトレッド用ゴム組成物。

[請求項10] 樹脂を含み、該樹脂が前記連続相に局在している請求項7～9のいずれか1項に記載のトレッド用ゴム組成物。

[請求項11] 前記連続相を構成するゴム組成物の0℃における弾性率E1と、該非連続相を構成するゴム組成物の0℃での弾性率E2とが、 $2 \leq (E1 / E2) \leq 10$ を満たす請求項7～10のいずれか1項に記載のトレッド用ゴム組成物。

[請求項12] 前記非連続相のドメイン径が50～500nmである請求項1～11のいずれか1項に記載のトレッド用ゴム組成物。

[請求項13] 全充填剤のうち前記連続相に含まれる充填剤の比率が、全ジエン系重合体のうち連続相に含まれるジエン系重合体の比率よりも多い請求項4～12のいずれか1項に記載のトレッド用ゴム組成物。

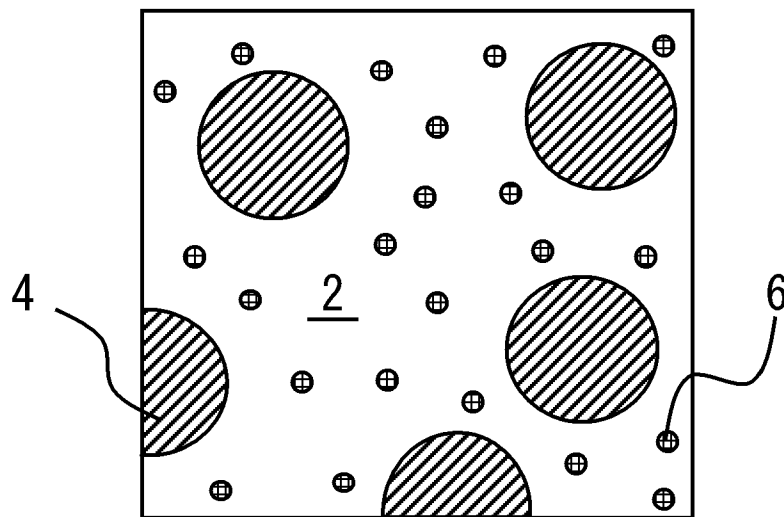
[請求項14] 前記液状ポリマー全質量中、前記非連続相に含まれる前記液状ポリマーの量が50質量%を超え100質量%以下である請求項5、6及び9～13のいずれか1項に記載のトレッド用ゴム組成物。

[請求項15] 前記樹脂全質量中、前記連続相に含まれる前記樹脂の量が50質量%を超え100質量%以下である請求項6及び10～14のいずれか1項に記載のトレッド用ゴム組成物。

[請求項16] 請求項1～15のいずれか1項に記載のトレッド用ゴム組成物を用いたトレッド部材。

[請求項17] 請求項16に記載のトレッド部材を用いたタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/018324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L15/00 (2006.01) i, B60C1/00 (2006.01) i, C08K3/04 (2006.01) i,
C08K3/36 (2006.01) i, C08L9/00 (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)

Int.Cl. C08L7/00-21/02, B60C1/00, C08K3/00-13/08

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2014-145061 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 14 August 2014, claims, paragraphs [0012]-[0016], [0030]-[0039], [0061]-[0066], [0074]-[0075], examples 1, 3, 4 (Family: none)	1-5, 7-9, 11-14, 16-17
X	JP 2015-54862 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 23 March 2015, claims, paragraphs [0001]-[0007], [0110]-[0112], [0123]-[0132], examples, fig. 2, 3, 5, 6 (Family: none)	1-4, 7-8, 11-13, 16-17
X	JP 2013-112731 A (TOYO TIRE AND RUBBER CO., LTD.) 10 June 2013, claims, paragraphs [0001]-[0009], [0028]-[0032], examples (Family: none)	1-4, 7-8, 11-13, 16-17



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

"I" 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
27 July 2018 (27.07.2018)

Date of mailing of the international search report
07 August 2018 (07.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/018324

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-83649 A (TOYO TIRE AND RUBBER CO., LTD.) 30 April 2015, claims, paragraphs [0001]-[0007], [0042], examples 1-6, comparative example 2 (Family: none)	1-17
X	JP 2011-122057 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 23 June 2011, claims, examples & US 2011/0144236 A1, claims, examples & CN 102093606 A	1-4, 6-9, 11- 14, 16-17
X	JP 2013-213179 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 17 October 2013, claims, examples 9, 10 & US 2015/0126643 A1, claims, examples 9, 10 & WO 2013/133432 A1 & CN 104302696 A	1-4, 6-9, 11- 14, 16-17
X	JP 11-189616 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 13 July 1999, claims, examples 15-26 (Family: none)	1-4, 7-8, 11- 13, 16-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L9/00(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. C08L7/00-21/02, B60C1/00, C08K3/00-13/08

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	JP 2014-145061 A（住友ゴム工業株式会社）2014.08.14, 特許請求の範囲, [0012]-[0016], [0030]-[0039], [0061]-[0066], [0074]-[0075], 実施例 1, 3, 4 (ファミリーなし)	1-5, 7-9, 11-14, 16-17
X	JP 2015-54862 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2015.03.23, 特許請求の範囲, [0001]-[0007], [0110]-[0112], [0123]-[0132], 実施例, 図 2, 3, 5, 6 (ファミリーなし)	1-4, 7-8, 11-13, 16-17

☒ 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

27.07.2018

国際調査報告の発送日

07.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-112731 A (東洋ゴム工業株式会社) 2013. 06. 10, 特許請求の範囲, [0001]-[0009], [0028]-[0032], 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 7-8, 11-13, 16-17
X	JP 2015-83649 A (東洋ゴム工業株式会社) 2015. 04. 30, 特許請求の範囲, [0001]-[0007], [0042], 実施例 1-6, 比較例 2 (ファミリーなし)	1-17
X	JP 2011-122057 A (横浜ゴム株式会社) 2011. 06. 23, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2011/0144236 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 102093606 A	1-4, 6-9, 11-14, 16-17
X	JP 2013-213179 A (横浜ゴム株式会社) 2013. 10. 17, 特許請求の範囲, 実施例 9, 10 & US 2015/0126643 A1, 特許請求の範囲, 実施例 9, 10 & WO 2013/133432 A1 & CN 104302696 A	1-4, 6-9, 11-14, 16-17
X	JP 11-189616 A (株式会社ブリヂストン) 1999. 07. 13, 特許請求の範囲, 実施例 15-26 (ファミリーなし)	1-4, 7-8, 11-13, 16-17