

(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
2020年6月25日(25.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/129821 A1

(51) 国際特許分類:
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/048809

(22) 国際出願日: 2019年12月12日(12.12.2019)

(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 2018-235436 2018年12月17日(17.12.2018) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者:香田 大輔(KODA, Daisuke); 〒3140197
茨城県神栖市東和田3 6 番地 株式会社クラレ
内 Ibaraki (JP). 上野 慶和(UENO, Yoshikazu);
〒3140197 茨城県神栖市東和田3 6 番地 株
式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T
(SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都
品川区西五反田七丁目1 3 番 6 号 五反
田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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,
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))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物

(57) Abstract: Provided are: a rubber composition that is a crosslinked product having an improved tensile strength; and a pneumatic tire using the rubber composition at a portion thereof. This rubber composition contains a solid rubber (A), a hydrogenated aromatic vinyl-conjugated diene random copolymer (B), and a filler (C), wherein the random copolymer (B) satisfies (i)-(iv). (i) The contained amount of the aromatic vinyl unit is 10-70 mass%; (ii) the vinyl content of the conjugated diene unit of the random copolymer (B) before hydrogenation is 10-70 mol%; (iii) the hydrogenation rate of the conjugated diene unit is 10 mol% or more; and (iv) the weight-average molecular weight thereof is 3,000-100,000.

(57) 要約: 引張強度が向上された架橋物となるゴム組成物、これを一部に用いた空気入りタイヤを提供する。固形ゴム(A)、水添芳香族ビニル共役ジエンランダム共重合体(B)、およびフィラー(C)を含むゴム組成物であり、ランダム共重合体(B)が下記(i)~(iv)を満たす、ゴム組成物。(i)芳香族ビニル単位の含有量が10~70質量%;(ii)水添前のランダム共重合体(B)の共役ジエン単位のビニル含有量が10~70モル%;(iii)共役ジエン単位の水素添加率が10モル%以上;(iv)重量平均分子量が3,000~100,000

WO 2020/129821 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物、該ゴム組成物の架橋物、該ゴム組成物を少なくとも一部に用いた空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来から、固形ゴムの加工性等を改善しつつ、架橋物の物性を改善する目的で、共役ジエン単位を含む低分子量の重合体を添加することが検討されてきている。例えば、タイヤ用途に用いるゴム組成物では、両立することが困難な物性の向上等を目的に種々の検討が行われている。

[0003] 例えば、特許文献1及び3では、タイヤの破壊特性を低下させることなく、操縦安定性を向上させることを目的とし、特定の高分子量の部分水添ジエン系重合体に、低分子量のジエン系重合体を組み合わせたゴム組成物等を検討している。

[0004] 特許文献2では、グリップ性能、グリップ性能の持続性、及び耐摩耗性の向上を目的とし、スチレンブタジエンゴムを含むゴム成分と、特定の酸化亜鉛と、特定の重量平均分子量の液状スチレンブタジエンゴムを含むゴム組成物等を検討している。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2007/081026号
特許文献2：特開2011-153219号公報
特許文献3：特開2006-213807号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1～3に記載されたゴム組成物の架橋物の引張強度の向上は十分とはいえず、更なる改善が望まれている。

本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、引張強度が向上された架橋物となるゴム組成物、これを一部に用いた空気入りタイヤを提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが、鋭意検討を行った結果、特定の水添芳香族ビニル共役ジエンランダム共重合体等をゴム組成物に含有させることにより、その組成物の架橋物は引張強度に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下〔1〕～〔3〕に関する。

〔1〕固形ゴム（A）、水添芳香族ビニル共役ジエンランダム共重合体（B）、およびフィラー（C）を含むゴム組成物であり、ランダム共重合体（B）が下記（i）～（iv）を満たす、ゴム組成物。

（i）芳香族ビニル単位の含有量が10～70質量%

（ii）水添前のランダム共重合体（B）の共役ジエン単位のビニル含有量が10～70モル%

（iii）共役ジエン単位の水素添加率が10モル%以上

（iv）重量平均分子量が3,000～100,000

〔2〕〔1〕に記載のゴム組成物を架橋させた架橋物。

〔3〕〔1〕に記載のゴム組成物を少なくとも一部に用いた空気入りタイヤ。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、架橋物の引張強度に優れるゴム組成物が得られる。

発明を実施するための形態

[0010] [固形ゴム（A）]

本発明のゴム組成物で用いる固形ゴム（A）とは、水添芳香族ビニル共役ジエンランダム共重合体（B）以外のゴムであって、20℃において固形状で取り扱うことができるゴムをいい、固形ゴム（A）の100℃におけるムーニー粘度 ML_{1+4} は20～200の範囲であってもよく、合成ゴム及び天然ゴムの少なくとも1種から選ばれるものであってもよい。

- [0011] 上記固形ゴム（A）としては、例えば、スチレンブタジエンゴム（以下、「SBR」ともいう。）、ブタジエンゴム（以下、「BR」ともいう。）、イソプレングム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリル共重合体ゴム、クロロプレングム、アクリルゴム、フッ素ゴム、及びウレタンゴム等の合成ゴム；天然ゴムなどが挙げられる。これら固形ゴム（A）の中でも、天然ゴム、SBR、ブタジエンゴム、及びイソプレングムが好ましく、天然ゴム、ブタジエンゴム、及びSBRがさらに好ましく、SBRが特に好ましい。これら固形ゴム（A）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0012] SBRとしては、例えば、タイヤ用途に用いられる一般的なものを使用できるが、具体的には、スチレン含有量が0.1～70質量%のものが好ましく、5～60質量%のものがより好ましく、5～50質量%のものがさらに好ましく、5～40質量%のものがよりさらに好ましく、5～30質量%のものが特に好ましく、5～25質量%のものが最も好ましい。また、ビニル含有量が0.1～80モル%のものが好ましく、5～70モル%のものがより好ましい。
- [0013] なお、本明細書におけるSBRのビニル含有量とは、SBRに含まれる全ブタジエンに由来する単位のうち、ビニル基を有する単量体単位の含有量を表す。以下同様に、固形ゴム（A）のビニル含有量は、結合形態によりビニル基を有しうる単量体単位の全量に対し、実際にビニル基を有する単量体単位の含有量を表す。
- [0014] SBRの重量平均分子量（Mw）は、好ましくは100,000～2,500,000、より好ましくは150,000～2,000,000、さらに好ましくは150,000～1,500,000である。SBRの重量平均分子量（Mw）が上記範囲である場合、ゴム組成物の加工性が向上すると共に、得られる架橋物では、機械強度、及び耐摩耗性に優れ、ゴム組成物を例えばタイヤに用いた場合には、操縦安定性及びウェットグリップ性能が向上する。なお、本明細書における重量平均分子量とは、ゲルパーミエーショ

ンクロマトグラフィー（GPC）の測定から求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

[0015] SBRの示差熱分析法により求めたガラス転移温度（ T_g ）は -10°C 以下であってもよく、好ましくは -20°C 以下、より好ましくは -30°C 以下、さらに好ましくは -40°C 以下、よりさらに好ましくは -45°C 以下、特に好ましくは -50°C 以下、最も好ましくは -55°C 以下である。ガラス転移温度が前記範囲内であると、ゴム組成物から得られる架橋物の低温での柔軟性が向上し、例えばアイスグリップ性能が向上する。

[0016] 本発明において用いることができるSBRは、スチレンとブタジエンとを共重合して得られる。SBRの製造方法について特に制限はなく、乳化重合法、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができるが、これら製造方法の中でも、乳化重合法、溶液重合法が好ましい。

[0017] 乳化重合スチレンブタジエンゴム（以下、E-SBRともいう。）は、公知又は公知に準ずる通常の乳化重合法により製造できる。例えば、所定量のスチレン及びブタジエン単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合することにより得られる。

[0018] 乳化剤としては、例えば、炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩又はロジン酸塩が用いられる。具体例としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩が挙げられる。

[0019] 分散媒としては通常、水が使用され、重合時の安定性が阻害されない範囲で、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。

ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩、有機過酸化物、過酸化水素等が挙げられる。

[0020] 得られるE-SBRの分子量を調整するため、連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤としては、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、 γ -テルピネン、 α -メチルスチレンダイ

マー等が挙げられる。

[0021] 乳化重合の温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類によって適宜選択できるが、通常、0～100℃が好ましく、0～60℃がより好ましい。重合様式は、連続重合、回分重合のいずれでもよい。重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。

[0022] 重合停止剤としては、例えば、イソプロピルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン等のアミン化合物；ヒドロキノンやベンゾキノン等のキノン系化合物、亜硝酸ナトリウム等が挙げられる。

[0023] 重合反応停止後、必要に応じて老化防止剤を添加してもよい。重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応単量体を除去し、次いで、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム等の塩を凝固剤とし、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加して凝固系のpHを所定の値に調整しながら重合体を凝固させた後、分散媒を分離することによって重合体をクラムとして回収できる。クラムを水洗、次いで脱水後、バンドドライヤー等で乾燥することで、E-SBRが得られる。なお、凝固の際に、必要に応じて予めラテックスと乳化分散液にした伸展油とを混合し、油展ゴムとして回収してもよい。なお、本明細書のゴム組成物中の組成において伸展油は固形ゴム(A)には含めない。

E-SBRの市販品としては、JSR株式会社製、油展スチレンブタジエンゴム「JSR1723」等が挙げられる。

[0024] 溶液重合スチレンブタジエンゴム（以下、S-SBRともいう。）は、通常の溶液重合法により製造でき、例えば、溶媒中でアニオン重合可能な活性金属を使用して、所望により極性化合物の存在下、スチレン及びブタジエンを重合する。

[0025] 溶媒としては、例えば、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は通常、単量

体濃度が1～50質量%となる範囲で用いることが好ましい。

[0026] アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。これら活性金属の中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。さらにアルカリ金属の中でも、有機アルカリ金属化合物がより好ましく用いられる。

[0027] 有機アルカリ金属化合物としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。有機アルカリ金属化合物の使用量は、要求されるS-SBRの分子量によって適宜決められる。有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン等の第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

[0028] 極性化合物としては、アニオン重合において、反応を失活させず、ブタジエン単位のミクロ構造やスチレンの共重合体鎖中の分布を調整するために通常用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物等が挙げられる。

[0029] 重合反応の温度は、通常-80～150℃、好ましくは0～100℃、さらに好ましくは30～90℃の範囲である。重合様式は、回分式あるいは連続式のいずれでもよい。また、スチレン及びブタジエンのランダム共重合性

を向上させるため、重合系中のスチレン及びブタジエンの組成比が特定範囲になるように、反応液中にスチレン及びブタジエンを連続的あるいは断続的に供給することが好ましい。

[0030] 重合反応は、重合停止剤としてメタノール、イソプロパノール等のアルコールを添加して停止できる。重合反応停止後の重合溶液から直接乾燥やスチームストリッピング等により溶媒を分離して、目的のS-SBRが回収できる。なお、溶媒を除去する前に、予め重合溶液と伸展油とを混合し、油展ゴムとして回収してもよい。

[0031] 上記SBRとしては、本発明の効果を損ねない範囲であれば、SBRに官能基が導入された変性SBRを用いてもよい。官能基としては、例えばアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基等が挙げられる。

[0032] 変性SBRの製造方法としては、例えば、重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る四塩化錫、テトラクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、2, 4-トリレンジイソシアネート等のカップリング剤や、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、N-ビニルピロリドン等の重合末端変性剤、又は特開2011-132298号公報に記載のその他の変性剤を添加する方法が挙げられる。この変性SBRにおいて、官能基が導入される重合体の位置については重合末端であってもよく、重合体鎖の側鎖であってもよい。

[0033] 上記イソプレングムとしては、例えば、四ハロゲン化チタノートリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライド-コバルト系、トリアルキルアルミニウム-三弗化ホウ素-ニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライド-ニッケル系等のチーグラ-系触媒；トリエチルアルミニウム-有機酸ネオジムールイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又はS-SBRと同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のイソプレ

ンゴムを用いることができる。チーグラ系触媒により重合されたイソプレ
ンゴムが、シス体含有量が高く好ましい。また、ランタノイド系希土類金属
触媒を用いて得られる超高シス体含有量のイソプレンゴムを用いてもよい。

[0034] イソプレンゴムのビニル含有量は好ましくは50モル%以下、より好まし
くは40モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。ビニル含有
量が50モル%を超えると転がり抵抗性能が悪化する傾向にある。ビニル含
有量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含有量によっ
て変化するが、 -20°C 以下であることが好ましく、 -30°C 以下であるこ
とがより好ましい。

[0035] イソプレンゴムの重量平均分子量 (M_w) は90,000~2,000,0
00であることが好ましく、150,000~1,500,000であるこ
とがより好ましい。 M_w が上記範囲にある場合、加工性と機械強度が良好と
なる。

[0036] 上記イソプレンゴムは、本発明の効果を損ねない範囲であれば、その一部
が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有
するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤
を用いることにより分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。

[0037] 上記ブタジエンゴムとしては、例えば、四ハロゲン化チタン-トリアルキ
ルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライド-コバルト系、トリア
ルキルアルミニウム-三弗化ホウ素-ニッケル系、ジエチルアルミニウムク
ロライド-ニッケル系等のチーグラ系触媒；トリエチルアルミニウム-有
機酸ネオジムールイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又はS-S
BRと同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のブタジエ
ンゴムを用いることができる。チーグラ系触媒により重合されたブタジエ
ンゴムが、シス体含有量が高く好ましい。また、ランタノイド系希土類金属
触媒を用いて得られる超高シス体含有量（例えばシス体含有量95%以上）
のブタジエンゴムを用いてもよい。

[0038] ブタジエンゴムのビニル含有量は、好ましくは50モル%以下、より好ま

しくは40モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。ビニル含有量が50モル%を超えると転がり抵抗性能（低燃費性能）、耐摩耗性が悪化する傾向にある。ビニル含有量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含有量によって変化するが、 -40°C 以下であることが好ましく、 -50°C 以下であることがより好ましい。

[0039] ブタジエンゴムの重量平均分子量（ M_w ）は好ましくは90,000~2,000,000、より好ましくは150,000~1,500,000である。 M_w が上記範囲にある場合、ゴム組成物の加工性が向上すると共に、例えばそのゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤのアイスグリップ性能、耐摩耗性及び操縦安定性も向上する。

[0040] 上記ブタジエンゴムは、本発明の効果を損ねない範囲であれば、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより形成された分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。

[0041] なお、SBR、イソプレンゴム、及びブタジエンゴムの少なくとも1種と共に、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリル重合体ゴム、クロロプレンゴム等を1種又は2種以上を使用することができる。また、これらの製造方法は特に限定されず、市販されているものを使用できる。

[0042] 上記天然ゴムとしては、例えばSMR（マレーシア産TSR）、SIR（インドネシア産TSR）、STR（タイ産TSR）等のTSR（Technically Specified Rubber）やRSS（Ribbed Smoked Sheet）等のタイヤ工業において一般的に用いられる天然ゴム、高純度天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、水酸化天然ゴム、水素添加天然ゴム、グラフト化天然ゴム等の改質天然ゴムが挙げられる。中でも、品質のばらつきが少ない点、及び入手容易性の点から、SMR20、STR20やRSS#3が好ましい。これら天然ゴムは1種単独で用いてもよ

く、2種以上を併用してもよい。なお、本発明においては合成ゴムと天然ゴムとを併用してもよい。

[0043] [水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B)]

本発明のゴム組成物で用いる水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B) (以下、単にランダム共重合体 (B) ともいう。) とは、共役ジエンと芳香族ビニルとのランダム共重合体の水添体であり、その重量平均分子量 (Mw) が3,000~100,000の範囲、芳香族ビニル単位の含有量が10~70質量%、水添前のランダム共重合体 (B) の共役ジエン単位のビニル含有量が10~70モル%、共役ジエン単位の水素添加率が10モル%以上であるものをいう。本発明のゴム組成物において、ランダム共重合体 (B) が含まれると、同程度の重量平均分子量の共役ジエン単位を含む他の重合体と比較して、得られる架橋物の引張強度が向上する。

[0044] ランダム共重合体 (B) の原料となる未水添の芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B') は、その重合体を構成する単量体単位として共役ジエン単位を含む。共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン ; 2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1,3-オクタジエン、1,3,7-オクタトリエン、ミルセン、及びクロロプレン等のブタジエン及びイソプレン以外の共役ジエン (b1) が挙げられる。未水添のランダム共重合体 (B') に含まれる共役ジエン単位としては、ブタジエン及び/又はイソプレンの単量体単位が含まれていることが好ましい。

[0045] ランダム共重合体 (B) の原料となる未水添の芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B') は、その重合体を構成する単量体単位として芳香族ビニル化合物 (b2) 単位を含む。芳香族ビニル化合物 (b2) としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2,4-

ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N, N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、4-メトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、及びジビニルベンゼンなどが挙げられる。これら芳香族ビニル化合物の中では、スチレン、 α -メチルスチレン、及び4-メチルスチレンが好ましい。

[0046] 未水添のランダム共重合体(B')は、共役ジエン単位、芳香族ビニル化合物(b2)単位以外の他の単量体単位を含んでいてもよい。

[0047] 上記未水添のランダム共重合体(B')としては、共役ジエン、芳香族ビニル化合物及び必要に応じて含まれる他の単量体を、例えば、乳化重合法、又は溶液重合法等により重合して得られる重合体が好ましい。

[0048] 上記乳化重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、所定量の共役ジエンを含む単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合する。

[0049] 乳化剤としては、例えば炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩及びロジン酸塩などが挙げられる。長鎖脂肪酸塩としては、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩などが挙げられる。

[0050] 分散媒としては通常、水が使用され、重合時の安定性が阻害されない範囲で、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。

ラジカル重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウムのような過硫酸塩、有機過酸化物、過酸化水素等が挙げられる。

[0051] 得られる未水添のランダム共重合体(B')の分子量を調整するため、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、 γ -テルピネン、 α -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。

- [0052] 乳化重合の温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類などにより適宜設定できるが、通常0～100℃の範囲、好ましくは0～60℃の範囲である。重合様式は、連続重合、回分重合のいずれでもよい。
- [0053] 重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、イソプロピルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノンやベンゾキノン等のキノン系化合物、亜硝酸ナトリウム等が挙げられる。
- [0054] 重合反応停止後、必要に応じて老化防止剤を添加してもよい。重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応単量体を除去し、次いで、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム等の塩を凝固剤とし、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加して凝固系のpHを所定の値に調整しながら、上記未水添のランダム共重合体(B')を凝固させた後、分散媒を分離することによって重合体を回収する。次いで水洗、及び脱水後、乾燥することで、上記未水添のランダム共重合体(B')が得られる。なお、凝固の際に、必要に応じて予めラテックスと乳化分散液にした伸展油とを混合し、油展した未水添のランダム共重合体(B')として回収してもよい。
- [0055] 上記溶液重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、溶媒中で、チーグラ系触媒、メタロセン系触媒、アニオン重合可能な活性金属又は活性金属化合物を使用して、必要に応じて極性化合物の存在下で、共役ジエンを含む単量体を重合する。
- [0056] 溶媒としては、例えば、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。
- [0057] アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。アニオン重合可能な活性金属の中で

もアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。

[0058] アニオン重合可能な活性金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、ジリチオナフタレン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。これら有機アルカリ金属化合物の中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。

[0059] 有機アルカリ金属化合物の使用量は、未水添のランダム共重合体（B'）及び水添芳香族ビニル-共役ジエンランダム共重合体（B）の熔融粘度、分子量などに応じて適宜設定できるが、共役ジエンを含む全単量体100質量部に対して、通常0.01～3質量部の量で使用される。

[0060] 上記有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミンなどの第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

[0061] 極性化合物は、アニオン重合において、通常、反応を失活させず、共役ジエン単位のみクロ構造（例えば、ビニル含有量）を調整するため用いられる。極性化合物としては、例えば、2,2-ジ（2-テトラヒドロフリル）プロパン（DTHFP）、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物などが挙げられる。極性化合物は、有機アルカリ金属化合物1モルに対して、通常0.01～1000モルの量で使用される。

有機アルカリ金属化合物に対して、極性化合物の添加量を増加することで、共重合体のランダム性を高めることができる。

[0062] 溶液重合の温度は、通常 $-80\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲、より好ましくは $10\sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合様式は回分式あるいは連続式のいずれでもよい。

[0063] 重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、メタノール、イソプロパノール等のアルコールが挙げられる。得られた重合反応液をメタノール等の貧溶媒に注いで、未水添のランダム共重合体(B')を析出させるか、重合反応液を水で洗浄し、分離後、乾燥することにより上記未水添のランダム共重合体(B')を単離できる。

上記未水添のランダム共重合体(B')の製造方法としては、上記方法の中でも、溶液重合法が好ましい。

[0064] 未水添のランダム共重合体(B')に含まれる共役ジエン単位に由来する炭素-炭素二重結合の水素添加反応は、公知の方法又は公知に準ずる方法により行うことができる。例えば、未水添のランダム共重合体(B')を水素添加触媒に対して不活性な溶媒に溶解した溶液に、水素添加触媒の存在下、水素と反応させることにより水素添加反応を行うことができる。

[0065] 水素添加触媒としては、例えばラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Niなどの金属をカーボン、アルミナ、珪藻土などの担体に担持させた不均一系触媒；遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物、アルキルリチウム化合物などとの組み合わせからなるチーグラ系触媒；メタロセン系触媒などが挙げられる。水素添加反応は、共役ジエン化合物に由来する炭素-炭素二重結合の水素添加率を所望の範囲、例えば10モル%以上に調整できれば特に制限されるものではないが、触媒量、水素圧及び反応温度を適切に選択し反応速度を制御することで、水素添加率を調整することが好ましい。一般的に、触媒量は少なくするほど、水素圧と反応温度は低くするほど、反応速度は小さくなる。水素圧力としては $0.1\sim 20\text{MPa}$ が好ましく、 $0.1\sim 10\text{MPa}$ がより好ましい。反応温度としては $20\sim 250^{\circ}\text{C}$ が好ま

しく、20～150℃がより好ましく、20～120℃がさらに好ましい。水素添加触媒として遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒を用いる場合、水素添加触媒の使用量としては、前記共役ジエン単位に含まれる炭素-炭素二重結合のモル数に対して、水素添加触媒構成成分としての遷移金属化合物の量が 1.0×10^{-6} ～ 1.0×10^{-1} 倍モルとなる範囲で用いるのが好ましい。また、水素添加触媒の活性を調整する目的で極性化合物を添加してもよい。添加する極性化合物としては、例えばN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン化合物や、アルコール類などが挙げられる。反応時間としては、通常0.1～100時間である。

[0066] 水添後のランダム共重合体(B)中に含まれる水素添加触媒の濃度は、保存安定性や透明性の観点から、中心金属元素の濃度として500ppm未満が好ましく、100ppm未満がさらに好ましく、20ppm未満がよりさらに好ましく、10ppm未満が特に好ましい。試料中の金属元素の濃度を測定する方法としては、例えば原子吸光分析法や、ICP発光分光分析法などが挙げられる。一般的に、水素添加触媒は極性化合物で失活させた後、必要に応じて酸や塩を洗浄剤として添加し、水洗することで除去する。

[0067] ランダム共重合体(B)を構成する共役ジエン単位の水素添加率は10モル%以上であり、水素添加率は20モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましく、50モル%以上であることがさらに好ましく、70モル%以上であることがよりさらに好ましい。また、引張破断強度向上の観点からは、ランダム共重合体(B)を構成する共役ジエン単位の水素添加率は、99モル%以下であることが好ましく、95モル%以下であることがより好ましく、90モル%以下であることがさらに好ましく、80モル%以下であることがよりさらに好ましい。

[0068] 一方、ランダム共重合体(B)と固形ゴム(A)との相溶性を良好にし、ブリードアウトによる力学物性やグリップ性能の経時的な劣化を抑制する観点からは、ランダム共重合体(B)を構成する共役ジエン単位の水素添加率は99モル%以下が好ましく、90モル%以下がより好ましく、80モル%

以下がさらに好ましく、70モル%以下がよりさらに好ましい。

- [0069] グリップ性能の向上及びランダム共重合体(B)と固形ゴム(A)との相容性向上などの観点からは、ランダム共重合体(B)の水素添加率は、20%以上90%以下であることが好ましく、30%以上80%以下であることがより好ましく、50%以上70%以下であることがさらに好ましい。
- [0070] ランダム共重合体(B)を構成する全単量体単位のうち、芳香族ビニル化合物(b2)単位の含有量は10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がより好ましく、39質量%以上がさらに好ましく、45質量%以上がよりさらに好ましい。また、芳香族ビニル化合物(b2)単位の含有量は70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、55質量%以下であることがさらに好ましい。ランダム共重合体(B)に含まれる芳香族ビニル化合物(b2)単位の含有量は、例えば、未水添のランダム共重合体(B')の重合体に含まれる芳香族ビニル化合物(b2)単位の含有量を上記所望の範囲とすることにより、制御することができる。
- [0071] ランダム共重合体(B)を構成する全単量体単位のうち、共役ジエン単位の含有量は30~90質量%であってもよく、40~85質量%であることが好ましく、60~80質量%であることがより好ましい。ランダム共重合体(B)に含まれる共役ジエン単位の含有量は、例えば、未水添のランダム共重合体(B')の重合体に含まれる共役ジエン単位の含有量を上記所望の範囲とすることにより、制御することができる。
- [0072] 水添前のランダム共重合体(B')における、共役ジエン単位のビニル含有量は10~70モル%であり、30~65モル%であることが好ましく、40~60モル%であることがより好ましい。本発明において、「ビニル含有量」とは、水添前のランダム共重合体(B')に含まれる、イソプレン単位、ブタジエン単位、及びイソプレン単位とブタジエン単位以外の共役ジエン(b1)単位の合計100モル%中、1,2-結合又は3,4-結合で結合をしている共役ジエン単位(1,4-結合以外で結合をしている共役ジエ

ン単位)の合計モル%を意味する。ビニル含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて1, 2-結合又は3, 4-結合で結合をしている共役ジエン単位由来のピークと1, 4-結合で結合をしている共役ジエン単位に由来するピークの面積比から算出することができる。

[0073] なお、ランダム共重合体(B)のビニル含有量は、例えば、未水添のランダム共重合体(B')を製造する際に使用する溶媒の種類、必要に応じて使用される極性化合物、重合温度などを制御することにより所望の値とすることができる。

[0074] ランダム共重合体(B)の重量平均分子量(M_w)は3,000以上であり、5,000以上が好ましく、5,500以上がより好ましく、6,000以上がさらに好ましく、7,000以上がよりさらに好ましく、7,500以上が特に好ましい。また、ランダム共重合体(B)の重量平均分子量(M_w)は100,000以下であり、50,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、20,000以下がさらに好ましい。本発明において水添芳香族ビニル-共役ジエンランダム共重合体(B)の M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定から求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。 M_w が低すぎるとゴムの補強効果(例えば、引張り強度向上)が得られなくなる場合、著しい場合には悪化する場合、があり、 M_w が高すぎると、ゴム組成物の加工性向上効果が得られなくなる場合、著しい場合には悪化する場合、がある。

[0075] ランダム共重合体(B)の分子量分布(M_w/M_n)は1.0~20.0が好ましく、1.0~15.0がより好ましく、1.0~10.0がさらに好ましく、1.0~5.0がよりさらに好ましく、1.0~2.0が特に好ましく、1.0~1.3がより特に好ましく、1.0~1.1がとりわけ好ましい。 M_w/M_n が前記範囲内であると、得られる水添芳香族ビニル-共役ジエンランダム共重合体(B)の粘度のばらつきが小さく、より好ましい。なお、分子量分布(M_w/M_n)は、GPCの測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比を

意味する。

[0076] 上記ランダム共重合体 (B) の 38℃ で測定した溶融粘度は、0.1~2,000 Pa・s が好ましく、0.1~1500 Pa・s がより好ましく、0.1~1000 Pa・s がさらに好ましく、0.1~500 Pa・s がよりさらに好ましく、0.1~250 Pa・s が特に好ましく、0.1~100 Pa・s がより特に好ましく、0.1~50 Pa・s が最も好ましい。ランダム共重合体 (B) の溶融粘度が前記範囲内であると、得られるゴム組成物の柔軟性が向上するため、加工性が向上する。なお、本発明においてランダム共重合体 (B) の溶融粘度は、38℃ においてブルックフィールド型粘度計により測定した値である。

[0077] ランダム共重合体 (B) のガラス転移温度 (T_g) は 20℃ 以下であることが好ましい。該ガラス転移温度 (T_g) はイソプレン単位、ブタジエン単位及び共役ジエン (b1) 単位のビニル含有量、共役ジエン (b1) の種類、共役ジエン以外の単量体に由来する単位の含有量などによって変化し得るが、耐摩耗性、アイスグリップ性能、転がり抵抗性能の観点から、10℃ 以下がより好ましく、0℃ 以下がさらに好ましく、-10℃ 以下がよりさらに好ましい。

上記ランダム共重合体 (B) は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0078] 上記ランダム共重合体 (B) は、その製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量が、金属換算で 0~200 ppm の範囲にあることが好ましい。例えば、ランダム共重合体 (B) の原料となる未水添のランダム共重合体 (B') を製造するための重合触媒として有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属を用いた場合には、触媒残渣量の基準となる金属は、リチウム等のアルカリ金属になる。触媒残渣量が上記範囲にあることにより、加工等する際にタックが低下せず、また本発明のゴム組成物から得られる架橋物の耐熱性、タイヤの転がり抵抗性能が向上する。ランダム共重合体 (B) の製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量としては、金属換算で、より好ましくは 0~

150 ppm、さらに好ましくは0~100 ppmである。なお、触媒残渣量は、例えば偏光ゼーマン原子吸光分光光度計を用いることにより測定できる。

[0079] ランダム共重合体の触媒残渣量をこのような特定の量とする方法としては、ランダム共重合体(B)又は原料となる未水添のランダム共重合体(B')を精製し、触媒残渣を十分に除去する方法などが挙げられる。精製する方法としては、水若しくは温水、又はメタノール、アセトンなどに代表される有機溶媒若しくは超臨界流体二酸化炭素による洗浄が好ましい。洗浄回数としては、経済的な観点から1~20回が好ましく、1~10回がより好ましい。また、洗浄温度としては、20~100℃が好ましく、40~90℃がより好ましい。また重合反応前に、重合の阻害を行うような不純物を蒸留や吸着剤により除去し、単量体の純度を高めた後に重合を行うことによっても、必要な重合触媒量が少なくすむため、触媒残渣量を低減することができる。また、上記と同様の観点から、本発明の固形ゴム(A)、ランダム共重合体(B)及びフィラー(C)を含有するゴム組成物中の触媒残渣量が、金属換算で0~200 ppmであることが好ましく、0~150 ppmがより好ましく、0~100 ppmがさらに好ましい。この場合の触媒残渣量は固形ゴム(A)、ランダム共重合体(B)及び/又は該ゴム組成物中に含まれるその他任意成分の製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量であってもよい。

[0080] 本発明のゴム組成物において、固形ゴム(A)100質量部に対するランダム共重合体(B)の含有量は、0.1~50質量部であることが好ましく、0.1~45質量部がより好ましく、0.5~40質量部がさらに好ましい。ランダム共重合体(B)の含有量が上記範囲内であると、ゴム組成物中のフィラー(C)の分散性、得られる架橋物の耐摩耗性の向上が見られ、例えばタイヤ等のドライグリップ性能が十分であり、ウェットグリップ性能及びアイスグリップ性能が優れ、操縦安定性などが良好となる。

[0081] [フィラー(C)]

本発明のゴム組成物で用いるフィラー（C）としては、ゴム組成物に一般的に用いるものであれば特に制限はなく、機械強度の向上等の物性の改善、例えばそのゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤのドライグリップ性能、ウェットグリップ性能、操縦安定性能及び低燃費性能を向上させるなどの観点からは、上記フィラー（C）の中でも、カーボンブラック及びシリカから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0082] 上記カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックなどが挙げられる。架橋速度向上、得られる架橋物の機械強度向上、例えばそのゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤのドライグリップ性能、ウェットグリップ性能、操縦安定性能及び低燃費性能を向上させるなどの観点からは、これらカーボンブラックの中でも、ファーネスブラックが好ましい。これらカーボンブラックは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0083] カーボンブラックの平均粒径は、例えばそのゴム組成物を一部に用いたタイヤのドライグリップ性能、ウェットグリップ性能、及び低燃費性能を向上させる観点から、好ましくは5 nm以上、より好ましくは10 nm以上、さらに好ましくは15 nm以上であり、そして、好ましくは100 nm以下、より好ましくは80 nm以下、さらに好ましくは70 nm以下、よりさらに好ましくは60 nm以下である。なお、カーボンブラックの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により粒子の直径を測定してその平均値を算出することにより求めることができる。

[0084] 上記ファーネスブラックの市販品としては、例えば、三菱化学株式会社「ダイアブラック」、東海カーボン株式会社製「シースト」などが挙げられる。アセチレンブラックの市販品としては、例えば、電気化学工業株式会社製「デンカブラック」などが挙げられる。ケッチェンブラックの市販品としては、例えば、ライオン株式会社製「ECP600JD」などが挙げられる。

[0085] 上記カーボンブラックは、固形ゴム（A）への濡れ性、分散性などを向上

させる観点から、硝酸、硫酸、塩酸又はこれらの混合酸等による酸処理や、空気存在下での熱処理による表面酸化処理を行ってもよい。また、本発明のゴム組成物及びこの組成物から得られる架橋物の機械強度向上の観点から、黒鉛化触媒の存在下に2,000~3,000℃で熱処理を行ってもよい。なお、黒鉛化触媒としては、ホウ素、ホウ素酸化物（例えば、 B_2O_2 、 B_2O_3 、 B_4O_3 、 B_4O_5 等）、ホウ素オキソ酸（例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等）及びその塩、ホウ素炭化物（例えば、 B_4C 、 B_6C 等）、窒化ホウ素（BN）、その他のホウ素化合物が好適に用いられる。

[0086] 上記カーボンブラックは、粉碎等により粒度を調整した後、用いることもできる。カーボンブラックの粉碎には、高速回転粉碎機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、攪拌ミル（ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニユラーミル）等が使用できる。

[0087] 上記シリカとしては、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等を挙げることができる。これらシリカの中でも、加工性、得られる架橋物の機械強度及び耐摩耗性を一層向上させ、例えばそのゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤのドライグリップ性能、ウェットグリップ性能、操縦安定性能及び低燃費性能を一層向上させる観点から、湿式シリカが好ましい。これらシリカは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0088] シリカの平均粒径は、ゴム組成物の加工性、例えばそのゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤのドライグリップ性能、ウェットグリップ性能、及び低燃費性能を向上させる観点から、好ましくは0.5nm以上、より好ましくは2nm以上、さらに好ましくは5nm以上、よりさらに好ましくは8nm以上、特に好ましくは10nm以上であり、そして、好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下、さらに好ましくは100nm以下、よりさらに好ましくは50nm以下、特に好ましくは30nm以下、最も好ましくは20nm以下である。なお、シリカの平均粒径は、透過型電

子顕微鏡により粒子の直径を測定して、その平均値を算出することにより求めることができる。

[0089] これらカーボンブラック及びシリカの中でも、得られるゴム組成物及びその架橋物の転がり抵抗性能向上等の観点からは、フィラー（C）としてはシリカを含むことがより好ましい。

[0090] 本発明においては、ゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤの機械強度を向上させること、及びフィラーを増量剤として配合することによる製造コストの改善等を目的として、シリカ及びカーボンブラック以外のフィラーを含有していてもよい。

[0091] シリカ及びカーボンブラック以外のフィラーとしては、例えば、有機充填剤や、クレー、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、ガラス繊維、繊維状フィラー、及びガラスバルーン等の無機充填剤を使用できる。これらのフィラーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0092] 固形ゴム（A）100質量部に対するフィラー（C）の量は20～200質量部であることが好ましい。フィラー（C）の量が前記範囲内であると、例えばそのゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤのドライグリップ性能、ウェットグリップ性能、及び低燃費性能が向上する。前述の観点から、固形ゴム（A）100質量部に対するフィラー（C）の量は、より好ましくは30質量部以上、さらに好ましくは40質量部以上、よりさらに好ましくは50質量部以上、特に好ましくは60質量部以上であり、そして、好ましくは150質量部以下、より好ましくは120質量部以下、さらに好ましくは100質量部以下、よりさらに好ましくは90質量部以下、特に好ましくは80質量部以下、より特に好ましくは70質量部以下である。

[0093] また、フィラー（C）としてシリカを用いる場合、固形ゴム（A）100質量部に対するシリカの量は、例えばそのゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤのドライグリップ性能、ウェットグリップ性能、及び低燃費性能を向上させる観点から、好ましくは20質量部以上、より好ましくは25質

量部以上、さらに好ましくは30質量部以上、よりさらに好ましくは35質量部以上、特に好ましくは40質量部以上、最も好ましくは45質量部以上であり、そして、好ましくは100質量部以下、より好ましくは90質量部以下、さらに好ましくは80質量部以下、よりさらに好ましくは70質量部以下、特に好ましくは65質量部以下、より特に好ましくは60質量部以下、最も好ましくは55質量部以下である。

[0094] さらに、フィラー（C）としてカーボンブラックを用いる場合、固形ゴム（A）100質量部に対するカーボンブラックの量は、例えばそのゴム組成物を少なくとも一部に用いたタイヤのドライグリップ性能、ウェットグリップ性能、及び低燃費性能を向上させる観点から、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、よりさらに好ましくは30質量部以上、特に好ましくは40質量部以上であり、そして、好ましくは120質量部以下、より好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは80質量部以下、よりさらに好ましくは70質量部以下、特に好ましくは60質量部以下、より特に好ましくは55質量部以下、最も好ましくは50質量部以下である。

[0095] シリカ及びカーボンブラックを併用する場合、シリカとカーボンブラックの割合（質量比＝シリカ／カーボンブラック）は、1／99～99／1が好ましく、10／90～90／10がより好ましく、30／70～80／20がよりさらに好ましい。

[0096] [その他の成分]

本発明のゴム組成物では、フィラー（C）としてシリカなどを含有する場合は、シランカップリング剤を含有することが好ましい一態様である。シランカップリング剤としては、例えば、スルフィド系化合物、メルカプト系化合物、ビニル系化合物、アミノ系化合物、グリシドキシ系化合物、ニトロ系化合物、クロロ系化合物等が挙げられる。

[0097] スルフィド系化合物としては、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（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（３－トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）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（３－トリメトキシシリルプロピル）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、３－トリエ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－トリメ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－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、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、３－トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、３－オクタノイルチオ－１－プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0098] メルカプト系化合物としては、例えば、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、２－メルカプトエチ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などが挙げられる。

[0099] ビニル系化合物としては、例えば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が挙げられる。

アミノ系化合物としては、例えば、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、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0100] グリシドキシ系化合物としては、例えば、 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、 γ －グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ －グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

[0101] ニトロ系化合物としては、例えば、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等が挙げられる。

クロロ系化合物としては、例えば、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、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

その他の化合物としては、例えば、オクチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0102] これらシランカップリング剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらシランカップリング剤の中でも、補強効果が大きい観点から、スルフィド系化合物及びメルカプト系化合物等の硫黄を含有するシランカップリング剤が好ましく、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランがより好ましい。

[0103] 上記シランカップリング剤は、フィラー(C)100質量部に対して好ましくは0.1~30質量部、より好ましくは0.5~20質量部、さらに好ましくは1~15質量部含有される。シランカップリング剤の含有量が前記範囲内であると、分散性、カップリング効果、補強性、耐摩耗性が向上する。

[0104] 本発明のゴム組成物は、そのゴムを架橋するために、さらに加硫剤(D)を含有していてもよい。加硫剤(D)としては、例えば、硫黄、硫黄化合物などが挙げられる。硫黄化合物としては、例えば、モルホリンジスルフィド、及びアルキルフェノールジスルフィドなどが挙げられる。これら加硫剤(D)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記加硫剤(D)は、架橋物の力学物性の観点から、固形ゴム(A)100質量部に対し、通常0.1~10質量部、好ましくは0.5~10質量部、より好ましくは0.8~5質量部含有される。

[0105] 本発明のゴム組成物は、例えばゴムを架橋(加硫)するための加硫剤(D)が含まれている場合には、さらに加硫促進剤(E)を含有していてもよい。

。加硫促進剤（E）としては、例えば、グアニジン系化合物、スルフェンアミド系化合物、チアゾール系化合物、チウラム系化合物、チオウレア系化合物、ジチオカルバミン酸系化合物、アルデヒド−アミン系化合物、アルデヒド−アンモニア系化合物、イミダゾリン系化合物、及びキサンテート系化合物などが挙げられる。これら加硫促進剤（E）は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記加硫促進剤（E）は、固形ゴム（A）100質量部に対し、通常0.1〜15質量部、好ましくは0.1〜10質量部含有される。

[0106] 本発明のゴム組成物は、例えばゴムを架橋（加硫）するための加硫剤（D）として硫黄、硫黄化合物等が含まれている場合には、さらに加硫助剤（F）を含有していてもよい。加硫助剤（F）としては、例えば、ステアリン酸等の脂肪酸、亜鉛華等の金属酸化物、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩が挙げられる。これら加硫助剤（F）は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記加硫助剤（F）は、固形ゴム（A）100質量部に対し、通常0.1〜15質量部、好ましくは1〜10質量部含有される。

[0107] ゴム組成物は加硫剤の他に架橋剤を含有してもよい。架橋剤としては、例えば、酸素、有機過酸化物、フェノール樹脂、アミノ樹脂、キノン及びキノンジオキシム誘導体、ハロゲン化合物、アルデヒド化合物、アルコール化合物、エポキシ化合物、金属ハロゲン化物、有機金属ハロゲン化物、及びシラン化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。架橋剤の量は、固形ゴム（A）100質量部に対して、好ましくは0.1〜10質量部である。

[0108] 本発明のゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、加工性、流動性等の改良を目的とし、必要に応じてシリコンオイル、アロマオイル、TDAE (Treated Distilled Aromatic Extracts)、MES (Mild Extracted Solvates)、RAE (Residual Aromatic Extracts)、パラフィンオイル、ナフテンオイル等のプロセスオイル、脂肪族炭化水素樹脂

、脂環族炭化水素樹脂、C9系樹脂、ロジン系樹脂、クマロン・インデン系樹脂、フェノール系樹脂等の樹脂成分を軟化剤として含有していてもよい。本発明のゴム組成物が上記プロセスオイルを軟化剤として含有する場合には、その含有量は、耐ブリード性の観点から、固形ゴム（A）100質量部に対して好ましくは50質量部以下、より好ましくは30質量部以下、さらに好ましくは15質量部以下である。

[0109] 本発明のゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、耐候性、耐熱性、耐酸化性等の向上を目的として、必要に応じて老化防止剤、酸化防止剤、ワックス、滑剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料等の添加剤を含有してもよい。

[0110] 酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物、ヒドロキシル系化合物等が挙げられる。

老化防止剤としては、例えば、アミンケトン系化合物、イミダゾール系化合物、アミン系化合物、フェノール系化合物、硫黄系化合物及びリン系化合物等が挙げられる。これら添加剤は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0111] [ゴム組成物の製造方法]

本発明のゴム組成物の製造方法は、上記各成分を均一に混合できれば特に限定されない。ゴム組成物の製造に用いる装置としては、例えば、ニーダー、ラバーミキサー、ブラベンダー、バンバリーミキサー、インターナルミキサー等の接線式又は噛合式の密閉式混練機、単軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、及びローラーなどが挙げられる。上記ゴム組成物を製造は、通常50～270℃の温度範囲で行うことができる。

[0112] 本発明のゴム組成物は架橋することにより架橋物（加硫ゴム）として用いることが好ましい。加硫の条件及び方法に特に制限はないが、加硫金型を用いて加硫温度120～200℃及び加硫圧力0.5～20MPaの条件で行

うことが好ましい。

- [0113] 架橋物中からの、ランダム共重合体（B）の抽出率は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

なお、上記抽出率は、架橋物2gをトルエン400mL中に浸漬し、23℃で48時間後にトルエン中に抽出されたランダム共重合体（B）の量から算出することができる。

- [0114] [空気入りタイヤ]

本発明のタイヤは、前記ゴム組成物を少なくとも一部に用いたものであり、特に前記タイヤを用いた空気入りタイヤが好ましい。本発明の空気入りタイヤは、前記ゴム組成物を少なくとも一部に用いているため、ドライグリップ性能が十分であり、優れたウェットグリップ性能及びアイスグリップ性能を兼ね備え、操縦安定性が向上しており、耐摩耗性にも優れる。そのため、空気入りタイヤとしては、ウインタータイヤ、スタッドレスタイヤ等の冬用タイヤ、オールシーズンタイヤ、夏用タイヤ、レースタイヤ等の競技用タイヤとして好適である。

- [0115] 上記ゴム組成物及び該ゴム組成物の架橋物を使用できるタイヤの部位としては、例えば、トレッド（キャップトレッド、アンダートレッド）、サイドウォール、ランフラットタイヤ用ゴム補強層（ライナーなど）、リムクッション、ビードフィラー、ビードインシュレーション、ビードエイペックス、クリンチエイペックス、ベルト、ベルトクッション、ブレーカー、ブレーカークッション、チェーフアー、チェーフアーパッド、ストリップエイペックスなどが挙げられる。

実施例

- [0116] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本実施例及び比較例において使用した各成分は以下のとおりである。

<（A）成分>

SBR (1) : 油展乳化重合スチレンブタジエンゴム (乳化重合SBR)、
JSR1723 (JSR株式会社製)、
重量平均分子量48万、スチレン含有量23.5質量%、
ガラス転移温度-53℃
オイル37.5質量部

SBR (2) : 油展溶液重合スチレンブタジエンゴム (溶液重合SBR)、
タフデンE580 (旭化成株式会社製)
重量平均分子量170万、スチレン含有量35.5質量%、
ガラス転移温度-31℃
オイル37.5質量部

BR:ブタジエンゴム、

BR01 (JSR株式会社製、高シスタイプ [1, 4-シス結合95
%])、

重量平均分子量52万、

ガラス転移温度 -103℃

<(B)成分>

後述する製造例3、5~10で得られた水添芳香族ビニル-共役ジエンラ
ンダム共重合体

<(C)成分>

シリカ : エボニック社製 ULTRASIL7000GR (湿式
シリカ)、

平均粒径14nm

カーボンブラック : 三菱化学株式会社製 ダイアブラックN234、

平均粒径22nm

<(X)成分>

(B)成分の比較用の一例に下記(X)成分を用いた。

TDAE : H&R社製 VivaTec500

<その他の成分>

シランカップリング剤：エポニック社製 Si75

硫黄：鶴見化学工業株式会社製 微粉硫黄200メッシュ

加硫促進剤(1)：大内新興化学工業株式会社製 ノクセラ-CZ-G

加硫促進剤(2)：大内新興化学工業株式会社製 ノクセラ-D

加硫促進剤(3)：大内新興化学工業株式会社製 ノクセラ-TBT-N

ステアリン酸：花王株式会社製 ルナックS-20

亜鉛華：堺化学工業株式会社製 酸化亜鉛

老化防止剤(1)：大内新興化学工業株式会社製 ノクラック6C

老化防止剤(2)：川口化学工業株式会社製 アンテージRD

ワックス：精工化学株式会社製 サンタイトS

[0117] なお、下記製造例で得られた芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体、水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体等の各物性の測定方法及び算出方法は以下の通りである。

[0118] (重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)の測定方法)

重合体の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により標準ポリスチレン換算分子量で求め、これら値から分子量分布(Mw/Mn)を算出した。測定装置及び条件は、以下の通りである。

- ・装置：東ソー株式会社製GPC装置「GPC8020」
- ・分離カラム：東ソー株式会社製「TSKgelG4000HXL」
- ・検出器：東ソー株式会社製「RI-8020」
- ・溶離液：テトラヒドロフラン
- ・溶離液流量：1.0mL/分
- ・サンプル濃度：5mg/10mL
- ・カラム温度：40℃

[0119] (芳香族ビニル単位の含有量)

芳香族ビニル単位の含有量を、日本電子株式会社製¹H-NMR(500M

H z) を使用し、サンプル／重クロロホルム = 50 mg / 1 mL の濃度、積算回数 1024 回で測定した。得られたスペクトルの 6.00 ~ 7.95 ppm を芳香族ビニル由来のピークとして、ジエン化合物由来の二重結合のピークとの面積比から、芳香族ビニル単位の含有量を算出した。また、該芳香族ビニル単位の含有量から、共役ジエン単位の含有量を算出した。

[0120] (水添前のビニル含有量)

水添前のランダム共重合体について、共役ジエン単位のビニル含有量を、日本電子株式会社製¹H-NMR (500 MHz) を使用し、サンプル／重クロロホルム = 50 mg / 1 mL の濃度、積算回数 1024 回で測定した。得られたスペクトルのビニル化されたジエン化合物由来の二重結合のピークと、ビニル化されていないジエン化合物由来の二重結合のピークとの面積比から、ビニル含有量 (モル%) を算出した。

例えば、ブタジエン単位のビニル含有量については、以下のようにして算出できる。上述の測定により得られたチャートの 4.85 ~ 4.94 ppm 部分をビニル構造由来のスペクトル、5.22 ~ 5.65 ppm の部分をビニル構造と 1,4 結合の合成スペクトルとし、以下の式に基づきビニル含有量を算出した。

$$\{\text{ビニル含有量 (ブタジエン単位)}\} = 4.85 \sim 4.94 \text{ ppm の積分値} / 2 / \{4.85 \sim 4.94 \text{ ppm の積分値} / 2 + [5.22 \sim 5.65 \text{ ppm の積分値} - (4.85 \sim 4.94 \text{ ppm の積分値} / 2)] / 2\}$$

すなわち、表 1 中の水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B-2), (B-3-1) ~ (B-3-5) のビニル含有量は水添前の共役ジエン単位のビニル含有量であり、水添を行わない芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B'-1) ~ (B'-3) はそれ自体の共役ジエン単位のビニル含有量である。

[0121] (水素添加率)

日本電子株式会社製¹H-NMR (500 MHz) を使用し、サンプル／重クロロホルム = 100 mg / 1 mL の濃度、積算回数 512 回、測定温度 5

0℃で測定した。得られたスペクトルの未水添共役ジエン化合物由来の二重結合に由来するピークと、水添又は未水添共役ジエン化合物由来の飽和炭化水素に由来するピークとの面積比から、水素添加率（モル％）を算出した。

[0122] （ガラス転移温度）

重合体10mgをアルミパンに採取し、示差走査熱量測定（DSC）により10℃/分の昇温速度条件においてサーモグラムを測定し、DDSCのピークトップの値をガラス転移温度（T_g）とした。

[0123] 製造例1：芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体（B'-1）の製造

窒素置換し乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン750g、重合開始剤としてsec-ブチルリチウム（10.5質量%シクロヘキサン溶液）62.9g、極性化合物としてN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン5.9gを仕込み、50℃に昇温した後、予め調製した105gのスチレンと395gのブタジエンの混合液を5mL/分で加えて2.5時間重合した。得られた重合反応液にメタノール4gを添加して重合を停止した後、水2Lを用いて重合反応液を洗浄した。洗浄後の重合反応液と水とを分離して、70℃で12時間減圧乾燥することにより、芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体（B'-1）を得た。製造例1で得られた芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体（B'-1）の物性を表1にまとめる。

[0124] 製造例2：芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体（B'-2）の製造

窒素置換し乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン750g、重合開始剤としてsec-ブチルリチウム（10.5質量%シクロヘキサン溶液）47.5g、極性化合物としてN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン5.2gを仕込み、50℃に昇温した後、予め調製した200gのスチレンと300gのブタジエンの混合液を5mL/分で加えて2.3時間重合した。得られた重合反応液にメタノール3gを添加して重合を停止した後、水2Lを用いて重合反応液を洗浄した。洗浄後の重合反応液と水とを分

離して、70℃で12時間減圧乾燥することにより、芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B'-2) を得た。製造例2で得られた芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B'-2) の物性を表1にまとめる。

- [0125] 製造例3：水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B-2)
製造例2で得た芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B'-2) 500gと、溶媒であるシクロヘキサン500gとをオートクレーブ中で混合し、50℃まで昇温した。続いて、トリイソブチルアルミニウムと2-エチルヘキサン酸ニッケルとを3：1のモル比で混合したものを水素添加触媒として、重合体が含有する全不飽和結合のモル数に対し、水素添加触媒を構成しているニッケル金属として 1.5×10^{-3} 倍モル加え、80℃まで昇温した。水素圧力を1.0MPaに保つように随時水素を供給しながら攪拌を続け3時間反応し、水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B-2) を得た。製造例3で得られた水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B-2) の物性を表1にまとめる。

- [0126] 製造例4：芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B'-3) の製造

窒素置換し乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン1167g、重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)49.3g、極性化合物としてテトラヒドロフラン10.4gを仕込み、50℃に昇温した後、予め調製した255gのスチレンと245gのブタジエンの混合液を5mL/分で加えて2.5時間重合した。得られた重合反応液にメタノール3.2gを添加して重合を停止した後、水2Lを用いて重合反応液を洗浄した。洗浄後の重合反応液と水とを分離して、70℃で12時間減圧乾燥することにより、芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B'-3) を得た。製造例4で得られた芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B'-3) の物性を表1にまとめる。

- [0127] 製造例5～10：水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B-3-1)～(B-3-6)

製造例4で得た芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B'-3) 500gと、溶媒であるシクロヘキサン500gとをオートクレーブ中で混合し、50℃まで昇温した。続いて、トリイソブチルアルミニウムと2-エチルヘキサン酸ニッケルとを3:1のモル比で混合したものを水素添加触媒として、重合体が含有する全不飽和結合のモル数に対し、水素添加触媒を構成しているニッケル金属として 1.5×10^{-3} 倍モル加え、80℃まで昇温した。水素圧力を1.0MPaに保つように随時水素を供給しながら攪拌を続け、適宜水素供給を止めて反応を終了することで、水素添加量の異なる、水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B-3-1) ~ (B-3-6) を得た。得られた水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B-3-1) ~ (B-3-6) の物性を表1にまとめる。

[0128]

[表1]

		製造例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		B'-1	B'-2	B-2	B'-3	B-3-1	B-3-2	B-3-3	B-3-4	B-3-5	B-3-6
芳香族ビニル単位の含有量(質量%)	スチレン由来の単量体単位	21	40	40	51	51	51	51	51	51	51
共役ジエン単位の含有量(質量%)	ブタジエン由来の単量体単位	79	60	60	49	49	49	49	49	49	49
	重量平均分子量(Mw)	8,400	10,000	11,000	9,300	9,100	9,100	9,500	9,300	9,500	9,500
	分子量分布(Mw/Mn)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Tg (°C)	-14	-6	-14	-15	-13	-15	-14	-15	-15	-14
	水添前のビニル含有量(モル%)	65	55	55	37	37	37	37	37	37	37
	水素添加率(モル%)	0	0	96	0	29	52	66	70	81	99

[0129] 実施例 1 及び比較例 1 ~ 3

上記で得られた水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B) 及び芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B') の内、(B-2)、(B'-1) 及び (B'-2) をそれぞれ用いて以下のようにゴム組成物を作製し、各物性を評価した。なお、比較例3では水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体 (B) は用いていない。

表2に示した配合割合(質量部)にしたがって、固形ゴム(A)、ランダム共重合体(B)(または、ランダム共重合体(B'))(比較例3では用いず)、フィラー(C)、加硫助剤、シランカップリング剤及びその他の成分を、それぞれ密閉式バンバリーミキサーに投入して開始温度60℃、樹脂温度が140℃となるように6分間混練した後、ミキサー外に取り出して室温まで冷却した。次いで、この混合物を再度密閉式バンバリーミキサーに投入し、加硫剤(硫黄)及び加硫促進剤を加えて開始温度50℃、到達温度100℃となるように75秒間混練することでゴム組成物を得た。結果を表2に示す。

[0130] 得られたゴム組成物をプレス成形(プレス条件:160℃、20~25分)して架橋物(加硫ゴム)の加硫シート(2mm厚)を作製し、下記の方法に基づき、各物性を測定し、性能を評価した。

[0131] (引張破断強度)

実施例1及び比較例1~3で作製した加硫シートからJIS3号ダンベル状試験片を打ち抜き、インストロン社製引張試験機を用いて、JIS K6251に準じて引張破断強度(MPa)を測定した。数値が大きいほど、破断特性が良好である。

[0132] (操縦安定性)

実施例1及び比較例1~3で作製した加硫シートから縦40mm×横5mmの試験片を切り出し、GABO社製動的粘弾性測定装置を用いて、測定温度25℃、周波数10Hz、静的歪み10%、動的歪み2%の条件で、E'貯蔵弾性率(MPa)を測定し、操縦安定性の指標とした。数値が大きいほどゴム組成物の剛性が高く、変形が小さいため操縦安定性が良好であることを

示す。

[0133] (ウェットグリップ性能)

実施例1及び比較例1～3で作製した加硫シートから縦40mm×横5mmの試験片を切り出し、GABO社製動的粘弾性測定装置を用いて、測定温度0℃、周波数10Hz、静的歪み10%、動的歪み2%の条件で、tanδを測定し、ウェットグリップ性能の指標とした。数値が大きいほどゴム組成物のウェットグリップ性能が良好であることを示す。なお、表2には、比較例3の数値を100とした際の相対値を示す。

[0134] [表2]

			実施例	比較例		
			1	1	2	3
配合割合 (質量部)	(A)成分	乳化重合SBR	68.5	68.5	68.5	68.5
		溶液重合SBR	68.5	68.5	68.5	68.5
	(B)成分	重合体(B-2)	10			
		重合体(B'-1)		10		
		重合体(B'-2)			10	
	(C)成分	シリカ	45	45	45	45
		カーボンブラック	45	45	45	45
	任意成分	シランカップリング剤	3.6	3.6	3.6	3.6
		硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
		亜鉛華	3	3	3	3
		ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
		加硫促進剤(1)	0.35	0.35	0.35	0.35
		加硫促進剤(2)	0.5	0.5	0.5	0.5
		加硫促進剤(3)	1.5	1.5	1.5	1.5
		老化防止剤(1)	1	1	1	1
		老化防止剤(2)	1	1	1	1
		ワックス	1	1	1	1
	(X)成分	TDAE	-	-	-	10
	引張破断強度	MPa	22.0	20.9	21.6	20.9
	操縦安定性 貯蔵弾性率(25℃)	MPa	7.13	6.82	7.10	6.54
ウェットグリップ性能 tanδ(0℃)	相対値	105	106	105	100	

[0135] 実施例1は、加工性改良のために、ランダム共重合体(B)に替えてTDAEを添加した比較例3、未水添のランダム共重合体(B')を含む比較例1

および2と比較して、引張強度が向上する。また、実施例1は25℃の貯蔵弾性率が高く、操縦安定性にも優れる。さらに、実施例1は比較例3と比較して、0℃で測定した $\tan \delta$ が向上し、ウェットグリップ性能にも優れる。

[0136] 実施例2～7及び比較例4

上記で得られた水添芳香族ビニル-共役ジエンランダム共重合体(B)の内、(B-3-1)～(B-3-6)をそれぞれ用いて以下のようにゴム組成物を作製し、各物性を評価した。なお、比較例4では水添芳香族ビニル-共役ジエンランダム共重合体(B)は用いていない。

表3に示した配合割合(質量部)にしたがって、固形ゴム(A)、ランダム共重合体(B)(比較例4では用いず)、フィラー(C)、加硫助剤、シランカップリング剤及びその他の成分を、それぞれ密閉式バンバリーミキサーに投入して開始温度60℃、樹脂温度が140℃となるように6分間混練した後、ミキサー外に取り出して室温まで冷却した。次いで、この混合物を再度密閉式バンバリーミキサーに投入し、加硫剤(硫黄)及び加硫促進剤を加えて開始温度50℃、到達温度100℃となるように75秒間混練することでゴム組成物を得た。

[0137] 得られたゴム組成物をプレス成形(プレス条件:160℃、20～25分)して架橋物(加硫ゴム)の加硫シート(2mm厚)を作製し、実施例1と同様の方法に基づき、引張破断強度、操縦安定性、ウェットグリップ性能の各物性を測定し、性能を評価した。結果を表3に示す。なお、ウェットグリップ性能については、比較例4の数値を100とした際の相対値を示す。

[0138]

[表3]

		実施例						比較例	
		2	3	4	5	6	7	4	
配合割合 (質量部)	(A)成分	溶液重合SBR	80	80	80	80	80	80	80
		BR	20	20	20	20	20	20	20
	(B)成分	重合体(B-3-1)	30						
		重合体(B-3-2)		30					
		重合体(B-3-3)			30				
		重合体(B-3-4)				30			
		重合体(B-3-5)					30		
		重合体(B-3-6)						30	
	(C)成分	シリカ	100	100	100	100	100	100	100
	任意成分	シランカップリング剤	8	8	8	8	8	8	8
		硫黄	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
		亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3
		ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		加硫促進剤(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
		加硫促進剤(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤(3)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
老化防止剤(1)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
ワックス		2	2	2	2	2	2	2	
TDAE		10	10	10	10	10	10	40	
引張破断強度	MPa	22.7	21.0	21.9	22.2	20.4	18.1	21.3	
操縦安定性 貯蔵弾性率(25°C)	MPa	6.07	6.33	5.96	6.17	6.05	5.84	5.45	
ウェットグリップ性能 tan δ(0°C)	相対値	117	114	114	113	112	112	100	

[0139] 実施例2～7は、加工性改良のために、ランダム共重合体(B)に替えてTDAEを添加した比較例1と比較して、25°Cの貯蔵弾性率が高く操縦安定性に優れる。また、0°Cで測定したtan δが向上し、ウェットグリップ性能にも優れる。また、実施例2～7は引張破断強度にも優れる。実施例7は、水添率が高く、引張破断強度が比較例1と比較して悪くはなっているが、操縦安定性とウェットグリップ性能を向上できる。実施例2～6では、引張破断強度、操縦安定性、ウェットグリップ性能がいずれも向上する。

産業上の利用可能性

[0140] 本発明のゴム組成物は加工性に優れるだけでなく、架橋剤を加えるなどして架橋性のゴム組成物とした場合、引張強度の向上等が見られる優れた架橋物を与えることからタイヤ用途などに好適に用いることができる。特に、タイヤトレッド等に架橋物を用いた場合には、操縦安定性が十分で、優れたウェットグリップ性能を有するため有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 固形ゴム（A）、水添芳香族ビニル-共役ジエン ランダム共重合体（B）、およびフィラー（C）を含むゴム組成物であり、ランダム共重合体（B）が下記（i）～（iv）を満たす、ゴム組成物。
- (i) 芳香族ビニル単位の含有量が10～70質量%
 - (ii) 水添前のランダム共重合体（B）の共役ジエン単位のビニル含有量が10～70モル%
 - (iii) 共役ジエン単位の水素添加率が10モル%以上
 - (iv) 重量平均分子量が3,000～100,000
- [請求項2] 請求項1に記載のゴム組成物を架橋させた架橋物。
- [請求項3] 請求項1に記載のゴム組成物を少なくとも一部に用いた空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int. Cl. B60C1/00 (2006.01) i, C08L9/06 (2006.01) i, C08L21/00 (2006.01) i,
 C08K3/013 (2018.01) i
 FI: C08L21/00, C08L9/06, C08K3/013, B60C1/00 Z
 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. B60C1/00, C08L9/06, C08L21/00, C08K3/013

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 1971-2020
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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 2005-225946 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 25 August 2005, claims, paragraphs [0026], [0030], example 1	1-3
X	JP 2018-177920 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 15 November 2018, claims, paragraph [0051], examples	1-3
X	JP 2008-274120 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 13 November 2008, claims, paragraphs [0032], [0033], [0042], [0045], examples, comparative examples 3-4	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 29.01.2020	Date of mailing of the international search report 10.02.2020
---	--

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/JP2019/048809

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 2007-161817 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 28 June 2007, claims, paragraphs [0022]-[0025], [0027], [0030], example 2	1-3
X	JP 2008-184517 A (BRIDGESTONE CORP.) 14 August 2008, claims, paragraphs [0030], [0037], examples	1-3
X	JP 2006-213809 A (BRIDGESTONE CORP.) 17 August 2006, claims, paragraphs [0030], [0034], examples	1-3
X	JP 2008-231207 A (BRIDGESTONE CORP.) 02 October 2008, claims, paragraphs [0025], [0069], examples	1-3
A	JP 7-238187 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 12 September 1995	1-3
A	JP 9-227723 A (TOYO TIRE AND RUBBER CO., LTD.) 02 September 1997	1-3
A	WO 2015/064646 A1 (JSR CORP.) 07 May 2015	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/048809

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2005-225946 A	25.08.2005	US 2005/0119399 A1 claims, paragraphs [0090], [0095], examples EP 1535959 A2 CN 1629214 A	
JP 2018-177920 A	15.11.2018	(Family: none)	
JP 2008-274120 A	13.11.2008	(Family: none)	
JP 2007-161817 A	28.06.2007	(Family: none)	
JP 2008-184517 A	14.08.2008	(Family: none)	
JP 2006-213809 A	17.08.2006	US 2006/0173134 A1 claims, paragraphs [0031], [0035], examples	
JP 2008-231207 A	02.10.2008	(Family: none)	
JP 7-238187 A	12.09.1995	(Family: none)	
JP 9-227723 A	02.09.1997	(Family: none)	
WO 2015/064646 A1	07.05.2015	US 2016/0215127 A1 EP 3064545 A1 CN 105705568 A KR 10-2016-0079764 A	

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; C08L 9/06(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i FI: C08L21/00; C08L9/06; C08K3/013; B60C1/00 Z		
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）） B60C1/00; C08L9/06; C08L21/00; C08K3/013 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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 2005-225946 A（住友ゴム工業株式会社）25.08.2005（2005-08-25） [特許請求の範囲]、[0026]、[0030]、実施例1	1-3
X	JP 2018-177920 A（住友ゴム工業株式会社）15.11.2018（2018-11-15） [特許請求の範囲]、[0051]、実施例	1-3
X	JP 2008-274120 A（住友ゴム工業株式会社）13.11.2008（2008-11-13） [特許請求の範囲]、[0032]-[0033]、[0042]、[0045]、実施例、比較例3-4	1-3
X	JP 2007-161817 A（住友ゴム工業株式会社）28.06.2007（2007-06-28） [特許請求の範囲]、[0022]-[0025]、[0027]、[0030]、実施例2	1-3
X	JP 2008-184517 A（株式会社ブリヂストン）14.08.2008（2008-08-14） [特許請求の範囲]、[0030]、[0037]、実施例	1-3
X	JP 2006-213809 A（株式会社ブリヂストン）17.08.2006（2006-08-17） [特許請求の範囲]、[0030]、[0034]、実施例	1-3
X	JP 2008-231207 A（株式会社ブリヂストン）02.10.2008（2008-10-02） [特許請求の範囲]、[0025]、[0069]、実施例	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
29.01.2020	10.02.2020	
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	山▲崎▼ 真奈 4J 7884 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
A	JP 7-238187 A (旭化成工業株式会社) 12.09.1995 (1995 - 09 - 12)	1-3
A	JP 9-227723 A (東洋ゴム工業株式会社) 02.09.1997 (1997 - 09 - 02)	1-3
A	WO 2015/064646 A1 (J S R株式会社) 07.05.2015 (2015 - 05 - 07)	1-3

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/JP2019/048809

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-225946 A	25.08.2005	US 2005/0119399 A1 Claims, [0090], [0095], Example1 EP 1535959 A2 CN 1629214 A	
JP 2018-177920 A	15.11.2018	(ファミリーなし)	
JP 2008-274120 A	13.11.2008	(ファミリーなし)	
JP 2007-161817 A	28.06.2007	(ファミリーなし)	
JP 2008-184517 A	14.08.2008	(ファミリーなし)	
JP 2006-213809 A	17.08.2006	US 2006/0173134 A1 Claims, [0031], [0035], Examples	
JP 2008-231207 A	02.10.2008	(ファミリーなし)	
JP 7-238187 A	12.09.1995	(ファミリーなし)	
JP 9-227723 A	02.09.1997	(ファミリーなし)	
WO 2015/064646 A1	07.05.2015	US 2016/0215127 A1 EP 3064545 A1 CN 105705568 A KR 10-2016-0079764 A	