

(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9月3日(03.09.2020)



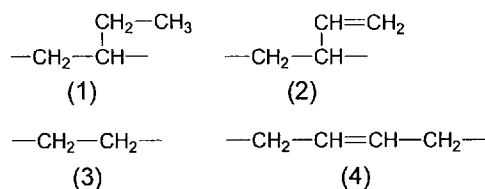
(10) 国際公開番号

WO 2020/175258 A1

- (51) 国際特許分類:
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08C 19/02 (2006.01) *C08L 23/28* (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006403
- (22) 国際出願日: 2020年2月19日(19.02.2020)
- (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 2019-032123 2019年2月25日(25.02.2019) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 井上 昌章(INOUE, Masaaki); 〒1058640
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山 田 強 (YAMADA, Tsuyoshi);
〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号 第一はせ川ビル6階 あいぎ特許事務所 Aichi (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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: RUBBER COMPOSITION, CROSS-LINKED BODY, AND TIRE

(54) 発明の名称: ゴム組成物、架橋体及びタイヤ



(57) Abstract: A rubber composition according to present invention contains: (A) a polymer having a carbon-carbon unsaturated bond wherein, defining p, q, r, and s as the respective compositional ratios (molar) of a structural unit represented by formula (1), a structural unit represented by formula (2), a structural unit represented by formula (3), and a structural unit represented by formula (4) in the polymer, the value of α as represented by numerical formula (i) is 0.60 or higher, and the polystyrene-standard Mw as measured via GPC is 1.0×10^5 to 2.0×10^6 ; and a halogenated rubber (B) that is a halogen compound of a copolymer of an isoolefin and a conjugated diene compound or an aromatic vinyl compound.

$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \quad (i)$$

(57) 要約: (A) 重合体として、式(1)で表される構造単位、式(2)で表される構造単位、式(3)で表される構造単位、及び式(4)で表される構造単位の重合体中の構成比(モル比)をそれぞれ p、q、r、s としたとき、数式(i)で表される値 α が 0.60 以上であり、GPC で測定したポリスチレン換算の Mw が $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ であり、炭素-炭素不飽和結合を有する重合体と、(B) ハロゲン化ゴムとして、イソオレフィンと、共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物との共重合体のハロゲン化物であるハロゲン化ゴムと、を含有するゴム組成物とする。 $\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \cdots (i)$

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： ゴム組成物、架橋体及びタイヤ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2019年2月25日に出願された日本特許出願番号2019-32123号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、ゴム組成物、架橋体及びタイヤに関し、詳細にはタイヤ用として好適なゴム組成物等に関する。

背景技術

[0003] 共役ジエン系重合体をはじめとする、炭素-炭素不飽和結合を有する重合体は、ゴム材料として広く使用されている。このうち、共役ジエン系重合体（例えば、スチレン-ブタジエン共重合体等）は、耐熱性、耐摩耗性、機械的強度、成形加工性等の各種特性が良好であることから、空気入りタイヤや防振ゴム、ホース等の各種工業製品に広く使用されている。また、共役ジエン系重合体が有する不飽和結合の一部を水素化した水添共役ジエン系重合体を使用することにより、高強度かつ低摩耗な架橋ゴムを得ることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2015/064646号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 高飽和のジエン系重合体を用いることによって低摩耗な架橋ゴムを得ることが可能である一方、重合体の結晶性が高くなることによりゴム組成物の加工性が低下することが懸念される。そこで、高飽和のジエン系重合体を用いて架橋ゴムを形成した場合の耐摩耗性を損なわないようにしつつ、ゴム組成物の加工性を改善することが求められている。また、昨今における環境事情

や、省資源・省エネルギーに対する消費者意識の向上等により、自動車タイヤ用途においては、従来にも増して低燃費性に優れた材料が望まれている。

[0006] 本開示は、以上を鑑みてなされたものであり、架橋ゴムとした場合の耐摩耗性及び低燃費性を良好に維持しながら、加工性に優れたゴム組成物を提供することを主たる目的とする。

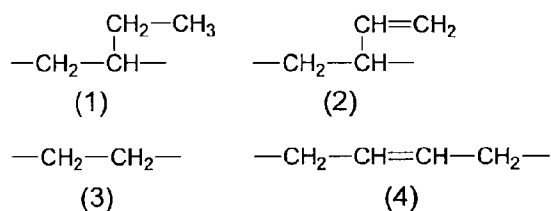
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記のような従来技術の課題を解決するべく鋭意検討した結果、高飽和ジエン系重合体と共にハロゲン化ゴムを配合することにより、上記課題を解決可能であることを見出した。具体的には、本開示により以下の手段が提供される。

[0008] [1] (A) 下記式(1)で表される構造単位、下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で表される構造単位、及び下記式(4)で表される構造単位の重合体中の構成比(モル比)をそれぞれp、q、r、sとしたとき、下記数式(i)で表される値 α が0.60以上であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)が、 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ であり、炭素-炭素不飽和結合を有する重合体と、(B) イソオレフィンと、共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物との共重合体のハロゲン化物であるハロゲン化ゴムと、を含有する、ゴム組成物。

$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \quad \dots (i)$$

[化1]



[2] 上記(A)重合体と、上記(B)ハロゲン化ゴムとを含有するゴム組成物を用いて得られる架橋体。

〔３〕上記〔２〕の架橋体によりトレッド及びサイドウォールの一方又は両方が形成されたタイヤ。

発明の効果

〔０００９〕 本開示によれば、高飽和ジエン系重合体とハロゲン化ゴムとを配合したゴム組成物とすることにより、当該ゴム組成物を用いて得られる架橋ゴムの耐摩耗性及び低燃費性を良好に維持しながら、ゴム組成物の加工性を改善することができる。

発明を実施するための形態

〔００１０〕 以下、本開示の実施に関連する事項について詳細に説明する。

《ゴム組成物》

本開示のゴム組成物は、高飽和ジエン系重合体とハロゲン化ゴムとを含有する。

〔００１１〕 ＜高飽和ジエン系重合体＞

本開示に係る高飽和ジエン系重合体（以下、（Ａ）重合体ともいう。）は、炭素－炭素不飽和結合を有する重合体である。（Ａ）重合体は、上記式（１）で表される構造単位、上記式（２）で表される構造単位、上記式（３）で表される構造単位、及び上記式（４）で表される構造単位の重合体中の構成比（モル比）をそれぞれ p 、 q 、 r 、 s としたとき、下記数式（ i ）で表される値 α が ０．６０以上である。

$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \quad \dots (i)$$

〔００１２〕 （Ａ）重合体は、例えば、ブタジエンを含有するモノマーを重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る工程（重合工程）、及び共役ジエン系重合体を水添する工程（水添工程）を含む方法により製造することができる。また、当該方法は、任意に、重合工程により得られた共役ジエン系重合体の末端を変性する工程（変性工程）を含んでいてもよい。具体的には、国際公開第 ２０１４／１３３０９７ 号に記載の方法に従って、使用目的に合う様に、分子量、芳香族ビニル化合物量、ビニル結合の含有量、水添率、変

性剤の種類等を適宜変更して製造することができる。また、国際公開第2015/190073号に記載の方法に従い、1,3-ブタジエン等のジエン系モノマーと、非共役オレフィンとを共重合することにより製造することもできる。以下、水添共役ジエン系重合体を例にとり、(A)重合体及びその製造方法について詳細に説明する。

[0013] (重合工程)

(A)重合体が水添共役ジエン系重合体である場合、水添前の共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する重合体である。水添前の共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する共重合体であることが好ましい。本重合工程は、共役ジエン化合物、好ましくは共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含むモノマーを重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る工程である。

[0014] 上記重合に際し、共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエンを好ましく用いることができる。また、上記重合では、1,3-ブタジエンの他、1,3-ブタジエン以外の共役ジエン化合物を用いてもよい。このような共役ジエン化合物は、1,3-ブタジエン及び芳香族ビニル化合物と共重合可能であることが好ましい。1,3-ブタジエン以外の共役ジエン化合物の具体例としては、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらの中でもイソプレンが好ましい。なお、共役ジエン化合物は、1種の化合物が単独で使用されてもよく、又は2種以上の化合物が組み合わせられて使用されてもよい。

[0015] 芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、ジフェニルエチレン等が挙げられる。芳香族ビニル化合物は、これらの中でも、スチレン及び α -メチルスチレンから選ばれる1種以上の化合物であることが特に好ましい。なお、芳香族ビニル化合物としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することがで

きる。

[0016] 本重合工程により得られる共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体であってもよいし、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であってもよい。好ましくは、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である。また、共役ジエン化合物として、1, 3-ブタジエンと1, 3-ブタジエン以外の共役ジエン化合物とを用いた共重合体であってもよい。アニオン重合におけるリビング性が高い点で、当該共役ジエン系重合体は、中でも1, 3-ブタジエンとスチレンとの共重合体であることが好ましい。

[0017] 共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体において、芳香族ビニル化合物の使用量は、架橋ゴムの低ヒステリシスロス特性を良好にする観点から、重合に使用するモノマーの全体量に対して、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましい。また、芳香族ビニル化合物の使用量は、重合に使用するモノマーの全体量に対し、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、35質量%以下であることが更に好ましい。芳香族ビニル化合物の含量を上記範囲内にすることで、生産性と強度の両立が可能となる。水添前の共役ジエン系重合体の製造に使用されるモノマーは、当該モノマー100質量部に対し、好ましくは、ブタジエンを50～90質量部、芳香族ビニル化合物を10～50質量部、及び、ブタジエン以外の共役ジエン化合物を0～40質量部含む。こうした配合量とすることにより、架橋ゴムの生産性と強度の両立を図る点で好ましい。

[0018] なお、上記で例示した共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物は、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることが可能である点において、いずれも同様の作用を有するものである。したがって、後述の実施例に記載されていないものであっても、本開示において使用することが可能である。

[0019] 重合に際しては、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外の他のモノマーを使用することができる。他のモノマーとしては、例えばアクリロニ

トリル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等を挙げることができる。他のモノマーの使用量は、重合に使用するモノマーの全体量に対して、40質量%以下とすることが好ましく、30質量%以下とすることがより好ましく、20質量%以下とすることが更に好ましい。

[0020] 本開示に係る共役ジエン系重合体を得るための重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよいが、溶液重合法が特に好ましい。また、重合形式としては、回分式及び連続式のいずれを用いてもよい。溶液重合法を用いる場合、具体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、共役ジエン化合物を含むモノマーを、重合開始剤及び必要に応じて用いられるランダムマイザーの存在下、重合を行う方法が挙げられる。

[0021] 重合開始剤としては、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物のうち少なくともいずれかを用いることができる。アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物としては、アニオン重合の開始剤として通常用いるものを使用することができ、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、1,4-ジリチオブタン、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカリウム、ステアリン酸カルシウム等を挙げることができる。これらの中でも、リチウム化合物が好ましい。

[0022] また、重合反応は、上記のアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物のうち少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（以下、化合物（C1）ともいう。）とを混合して得られる化合物（以下、化合物（R）ともいう。）の存在下で行ってもよい。化合物（R）の存在下で重合を行うことにより、共役ジエン系重合体の重合開始末端に、シリカと相互作用を有する官能基を導入することができる。なお、本明細書において「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、又は共有結合よりも弱

い分子間力（例えば、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等といった分子間に働く電磁気学的な力）を形成することを意味する。また、「シリカと相互作用する官能基」は、窒素原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子などのシリカと相互作用する原子を少なくとも1つ有する基を示す。

[0023] 上記化合物（R）としては、中でもアルキルリチウム等のリチウム化合物と、第2級アミン化合物などの窒素含有化合物との反応生成物であることが好ましい。当該窒素含有化合物の具体例としては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ドデカメチレンイミン、N，N'ージメチルーN'ートリメチルシリルー1，6ージアミノヘキサン、ピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、Nーメチルベンジルアミン、ジー（2ーエチルヘキシル）アミン、ジアリルアミン、モルホリン、Nー（トリメチルシリル）ピペラジン、Nー（tertーブチルジメチルシリル）ピペラジン、1，3ージトリメチルシリルー1，3，5ートリアジナン等が挙げられる。なお、化合物（R）の存在下で重合を行う場合、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物のうち少なくともいずれかと、化合物（C1）とを予め混合することにより化合物（R）を調製し、その調製した化合物（R）を重合系中に添加して重合を行ってもよい。あるいは、重合系中に、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物のうち少なくともいずれかと、化合物（C1）とを添加し、重合系中で両者を混合することにより化合物（R）を調製して重合を行ってもよい。

[0024] ランダマイザーは、ビニル結合の含有率（ビニル含量）の調整等を目的として用いることができる。ランダマイザーの例としては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2，2ージ（テトラヒドロフリル）プロパン、2ー（2ーエトキシエトキシ）ー2ーメチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、Nーメチルモルホリン、テトラメチル

エチレンジアミン等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0025] 重合に使用する有機溶媒としては、反応に不活性な有機溶剤であればよく、例えば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。中でも、炭素数3～8の炭化水素が好ましく、その具体例としては、例えばn-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンチン、2-ペンチン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、シクロヘキセン等を挙げることができる。なお、有機溶媒としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0026] 溶液重合を用いる場合、反応溶媒中のモノマー濃度は、生産性と重合コントロールの容易性のバランスを維持する観点から、5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。重合反応の温度は、-20～150℃であることが好ましく、0～120℃であることがより好ましく、20～100℃であることが特に好ましい。また、重合反応は、モノマーを実質的に液相に保つのに十分な圧力の下で行うことが好ましい。このような圧力は、重合反応に対して不活性なガスによって、反応器内を加圧する等の方法によって得ることができる。

[0027] 上記重合により得られる共役ジエン系重合体の1,2-ビニル含量は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることが更に好ましく、25質量%以上であることがより更に好ましい。また、1,2-ビニル含量は、70質量%以下であることが好ましく、68質量%以下であることがより好ましく、65質量%以下であることが更に好ましい。1,2-ビニル含量が5質量%未満であると、グリップ特性が低くなる傾向があり、70質量%を超えると、耐摩耗性が悪化しやすくなる傾向にある。なお、1,2-ビニル含量は、¹H-NMRに

よって測定した値である。

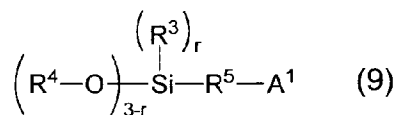
[0028] 本開示に係る水添前の共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とのランダム共重合体であることが好ましい。この場合、フィラーの分散性をより良好にすることができる点で好適である。なお、当該ランダム共重合体は、片末端又は両末端に、共役ジエン化合物からなるブロック部分を有していてもよい。

[0029] (変性工程)

変性工程は、上記重合工程により得られた共役ジエン系重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（以下、化合物（C2）ともいう。）と、を反応させる工程である。この工程により、共役ジエン系重合体の重合終了末端に、シリカと相互作用する官能基を導入することができる。なお、本明細書において活性末端とは、分子鎖の端に存在する、炭素－炭素二重結合を有するモノマーに由来する構造以外の部分（より具体的には金属末端）を意味する。

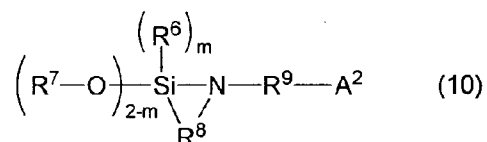
[0030] 本工程における変性反応（以下、末端変性反応ともいう。）に用いる共役ジエン系重合体は、活性末端を有している限り、重合開始末端が未変性のものでもよいし、変性されたものでもよい。化合物（C2）としては、共役ジエン系重合体の活性末端と反応し得る化合物であれば特に限定されない。本開示のゴム組成物を用いて得られる架橋ゴムの低燃費性を良好にできる点で、化合物（C2）は、アミノ基、炭素－窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、エポキシ基、チオエポキシ基、保護された水酸基、保護されたチオール基及びヒドロカルビルオキシシリル基よりなる群から選ばれる1種以上の官能基を有し、かつ重合活性末端と反応し得る化合物であることが好ましい。なお、アミノ基は、保護された1級アミノ基、保護された2級アミノ基及び3級アミノ基を含む。具体的には、化合物（C2）として、下記式（9）で表される化合物、下記式（10）で表される化合物、下記式（11）で表される化合物、及び下記式（12）で表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を好ましく用いることができる。

[化2]



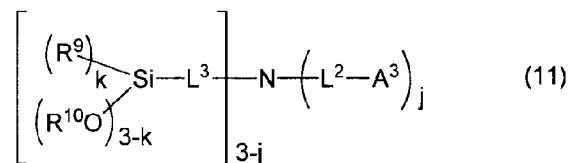
(式(9)中、A¹は、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、かつR⁵に対して窒素原子、リン原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子若しくはカルボニル基に含まれる炭素原子で結合する1価の官能基であるか、又は(チオ)エポキシ基である。R³及びR⁴はヒドロカルビル基であり、R⁵はヒドロカルビレン基であり、rは0～2の整数である。ただし、R³が複数存在する場合、複数のR³は同一の基又は異なる基である。R⁴が複数存在する場合、複数のR⁴は同一の基又は異なる基である。)

[化3]



(式(10)中、A²は窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、活性水素を有さず、かつR⁹に対して窒素原子、リン原子、酸素原子、硫黄原子若しくはケイ素原子で結合する1価の官能基であるか、又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立してヒドロカルビル基であり、R⁸はヒドロカルビレン基であり、R⁹は単結合又はヒドロカルビレン基であり、mは0又は1である。ただし、R⁷が複数存在する場合、複数のR⁷は同一の基又は異なる基である。)

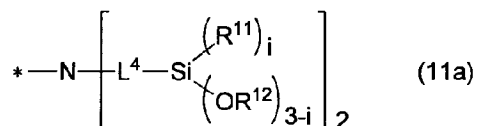
[化4]



(式(11)中、A³は、イミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基、(チ

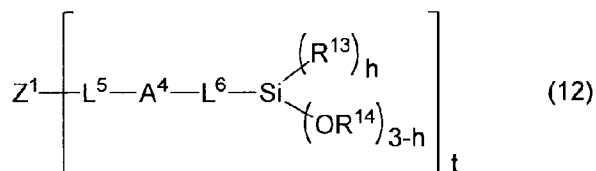
オ) カルボニルオキシ基、スルフィド基、若しくはポリスルフィド基で L^2 と結合する1価の基であるか、又は、保護された1級アミノ基、保護された2級アミノ基、3級アミノ基、ニトリル基、ピリジル基、(チオ)エポキシ基、(チオ)イソシアネート基、(チオ)ホルミル基、(チオ)カルボン酸エステル基、(チオ)カルボン酸エステル基の金属塩、 $-COX^1$ (X^1 はハロゲン原子)、イミダゾリル基、若しくは下記式(11a)で表される基である。 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数1~20のヒドロカルビルン基であり、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立にヒドロカルビル基である。 k は0~2の整数であり、 j は0又は1である。 R^9 、 R^{10} 及び L^3 の各記号につき、同一の記号が式中に複数個存在する場合、その記号が表す基は、互いに同一の基又は異なる基である。 k が式中に複数個存在する場合、複数の k は、同一の数及び異なる数である。)

[化5]



(式(11a)中、 L^4 は、単結合又は炭素数1~20のヒドロカルビルン基であり、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立にヒドロカルビル基である。 i は0~3の整数である。「*」は L^2 と結合する部位を示す。 R^{11} 、 R^{12} 及び L^4 の各記号につき、その記号が表す基は、互いに同一の基又は異なる基である。式中の複数の i は、同一の数及び異なる数である。)

[化6]



(式(12)中、 A^4 はイミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基又は(チオ)カルボニルオキシ基であり、 Z^1 は窒素原子を含む又は含まない炭素数1~20の t 価の基であり、 L^5 は単結合又は炭素数1~20のヒドロカルビレ

ン基であり、 L^6 は炭素数1～20のヒドロカルビレン基であり、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立にヒドロカルビル基である。 h は0又は1であり、 t は2又は3である。 R^{14} 、 L^5 、 L^6 及び A^4 の各記号につき、その記号が表す基は、互いに同一の基又は異なる基である。式中の複数の h は、同一の数及び異なる数である。)

[0031] 上記式(9)及び式(10)において、 R^3 、 R^4 、 R^6 及び R^7 のヒドロカルビル基は、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。

R^5 及び R^9 は、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基、炭素数3～20のシクロアルキレン基又は炭素数6～20のアリーレン基が好ましい。

r 及び m は、共役ジエン系重合体との反応性を高める観点から、0又は1が好ましい。

A^1 が上記1価の官能基である場合において A^1 が有する、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素からなる群より選択される少なくとも1種の原子、並びに A^2 が有する、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素からなる群より選択される少なくとも1種の原子は、活性水素に結合していないことが好ましく、保護基(例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等)で保護されていることがより好ましい。なお、本明細書において活性水素とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素-水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。保護基とは、 A^1 、 A^2 を重合活性末端に対して不活性な官能基に変換しておく官能基である。(チオ)エポキシ基とは、エポキシ基及びチオエポキシ基を包含する意味である。

[0032] A^1 は、オニウム塩生成剤によってオニウムイオンになり得る基であってもよい。化合物(C2)がこのような基(A^1)を有することにより、水添共役ジエン系重合体に対して優れた形状保持性を付与することができる。 A^1 の具体例としては、例えば1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によっ

て置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、エポキシ基、水酸基の水素原子が保護基によって保護された基、チオエポキシ基、チオール基の水素原子が保護基によって置換されてなる硫黄含有基、ヒドロカルビルオキシカルボニル基等を含む基が挙げられる。これらの中でも、シリカとの親和性が良好である観点から、窒素原子を有する基であることが好ましく、3級アミノ基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、又は1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基を含む基であることがより好ましい。

[0033] 上記式(11)において、 L^2 及び L^3 の炭素数1~20のヒドロカルビルン基としては、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基、炭素数3~20のシクロアルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基等が挙げられる。 R^9 及び R^{10} のヒドロカルビル基としては、炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素数3又は4のシクロアルキル基が挙げられる。なお、(チオ)カルボニル基はカルボニル基及びチオカルボニル基を包含し、(チオ)カルボニルオキシ基はカルボニルオキシ基及びチオカルボニルオキシ基を包含し、(チオ)イソシアネート基はイソシアネート基及びチオイソシアネート基を包含し、(チオ)ホルミル基はホルミル基及びチオホルミル基を包含し、(チオ)カルボン酸エステル基はカルボン酸エステル基及びチオカルボン酸エステル基を包含する意味である。

[0034] 上記式(12)において、 Z^1 は、窒素原子を含んでもよい炭素数1~20の2価若しくは3価の基であり、窒素原子を含んでいることが好ましい。 L^5 及び L^6 の炭素数1~20のヒドロカルビルン基としては、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基、炭素数3~20のシクロアルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基等が挙げられる。 R^{13} 及び R^{14} のヒドロ

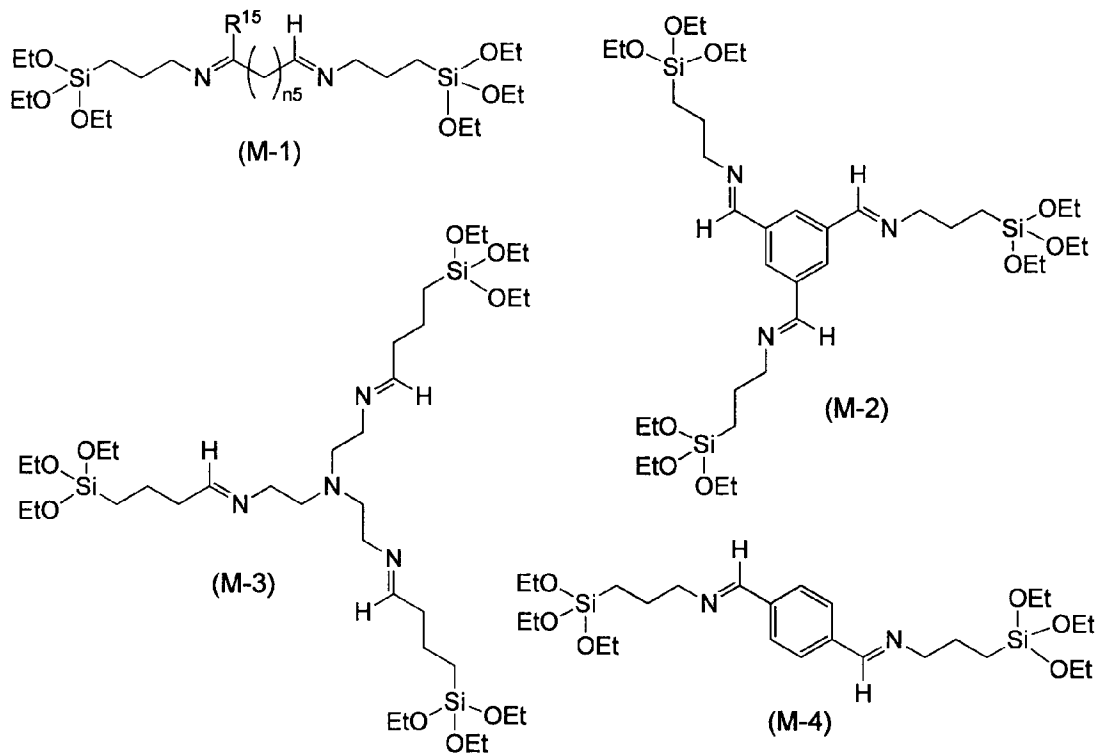
カルビル基としては、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素数 3 又は 4 のシクロアルキル基が挙げられる。

[0035] 化合物 (C 2) の好ましい具体例としては、上記式 (9) で表される化合物として、例えば、N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N, N', N'-トリス (トリメチルシリル) -N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3- (4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ) プロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等を；上記式 (10) で表される化合物として、例えば、2, 2-ジメトキシ-1- (3-トリメトキシシリルプロピル) -1, 2-アザシロリジン、2, 2-ジエトキシ-1- (3-トリメトキシシリルプロピル) -1, 2-アザシロリジン、2, 2-ジメトキシ-1-フェニル-1, 2-アザシロリジン、1-トリメチルシリル-2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2- (2, 2-ジメトキシ-1, 2-アザシロリジン-1-イル) -N, N-ジエチルエタン-1-アミン、2- (2, 2-ジメトキシ-1, 2-アザシロリジン-1-イル) -N, N-ジメチルエタン-1-アミン、3- (2, 2-ジメトキシ-1, 2-アザシロリジン-1-イル) -N, N-ジエチルプロパン-1-アミン等を、それぞれ挙げるができる。

[0036] また、化合物 (C 2) の好ましい具体例としては、上記式 (11) で表される化合物として、例えば、N, N-ビス (トリメトキシシリルプロピル) アミノプロピル-3- (1-イミダゾール)、N, N-ビス (トリエトキシシリルプロピル) アミノプロピル-3- (1-イミダゾール)、N, N-ビス (トリメトキシシリルプロピル) アミノプロピルメチルジエチルシラン、N, N, N-トリス (トリエトキシシリルプロピル) アミン、N, N, N', N'-テトラキス (3-トリエトキシシリルプロピル) -1, 3-ジアミノプロパン等を；上記式 (12) で表される化合物として、例えば、下記式

(M-1) ~ (M-4)

[化7]



(式 (M-1) 中、 R^{15} は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 n_5 は 1 ~ 10 の整数である。)

で表される化合物等を；上記以外の化合物として、2, 2-ジメトキシ-8-(4-メチルピペラジニル)メチルー1, 6-ジオキサー2-シラシクロオクタン等を、それぞれ挙げることができる。化合物 (C 2) は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

[0037] 上記の末端変性反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、上記重合工程における重合反応の終了後の未反応モノマーを含む溶液を用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる共役ジエン系重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。また、末端変性反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、化合物 (C 2) の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法などが挙げられる。

[0038] 末端変性反応に使用する化合物 (C 2) の量は、反応に使用する化合物の

種類に応じて適宜設定すればよいが、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子に対し、好ましくは0.1モル当量以上、より好ましくは0.3モル当量以上である。化合物(C2)の使用量を0.1モル当量以上とすることにより、変性反応を十分に進行させることができ、シリカの分散性を好適に改良することができる。

末端変性反応の温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。変性反応の温度が低いと、変性共役ジエン系重合体の粘度が上昇する傾向がある。一方、変性反応の温度が高いと、重合活性末端が失活しやすくなる。変性反応の反応時間は、好ましくは1分～5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

[0039] (水添反応)

本開示に係る水添共役ジエン系重合体は、上記で得られた変性又は未変性の共役ジエン系重合体を水添することにより得ることができる。水添反応の方法及び条件は、所望の水添率の共役ジエン系重合体を得られるのであれば、いずれの方法及び条件を用いることも可能である。それらの水添方法の例としては、チタンの有機金属化合物を主成分とする触媒を水添触媒として使用する方法、鉄、ニッケル、コバルトの有機化合物とアルキルアルミニウム等の有機金属化合物からなる触媒を使用する方法、ルテニウム、ロジウム等の有機金属化合物の有機錯体を使用する方法、パラジウム、白金、ルテニウム、コバルト、ニッケル等の金属を、カーボン、シリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒を使用する方法などがある。各種の方法の中では、チタンの有機金属化合物単独、又はチタンの有機金属化合物とリチウム、マグネシウム、アルミニウムの有機金属化合物とから成る均一触媒（特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報）を用い、低圧、低温の穏和な条件で水添する方法は工業的に好ましく、またブタジエンの二重結合への水添選択性も高く本開示の目的に適している。

[0040] 変性共役ジエン系重合体の水添は、触媒に不活性であって、かつ共役ジエ

ン系重合体が可溶な溶剤中で実施される。好ましい溶媒としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタンのような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類の単独又はそれらを主成分とする混合物である。

[0041] 水添反応は、一般には共役ジエン系重合体を水素又は不活性雰囲気下、所定の温度に保持し、攪拌下又は不攪拌下にて水添触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによって実施される。不活性雰囲気とは、水添反応の関与体と反応しない雰囲気を意味し、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等が挙げられる。空気や酸素は、触媒を酸化等して触媒の失活を招くので好ましくない。また、窒素は、水添反応時に触媒毒として作用し、水添活性を低下させるので好ましくない。特に、水添反応器内は水素ガス単独の雰囲気であることが最も好適である。

[0042] 水添共役ジエン系重合体を得る水添反応プロセスは、バッチプロセス、連続プロセス、それらの組合せのいずれでも用いることができる。また、水添触媒としてチタノセンジアリール系化合物を用いる場合は、単独でそのまま反応溶液に加えてもよいし、不活性有機溶媒の溶液として加えてもよい。触媒を溶液として用いる場合に使用する不活性有機溶媒は、水添反応の関与体と反応しない各種溶媒を用いることができる。好ましくは水添反応に用いる溶媒と同一の溶媒である。また、触媒の添加量は、水添前の共役ジエン系重合体100g当り0.02～20ミリモルである。

[0043] 本開示に係る水添共役ジエン系重合体は、下記数式(i)：

$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \quad \cdots (i)$$

により特定される値 α が0.60以上である。 α を0.60以上とすることにより、優れた加工性を示すゴム組成物としつつ、耐摩耗性に優れた架橋ゴムを得ることができる。この様な理由から、 α は0.65以上であることが好ましく、0.75以上であることがより好ましく、0.80以上であることが更に好ましく、0.85以上であることが特に好ましい。また、 α は、

0.99以下であることが好ましい。

[0044] なお、上記数式 (i) により規定される値 α は、水添共役ジエン系重合体の水添率に相当する。例えば、 α が 0.60 の場合、水添共役ジエン系重合体の水添率は 60% である。水添共役ジエン系重合体中の水添率は、水添反応の時間等により調整することができる。この水添率は $^1\text{H-NMR}$ により測定することができる。なお、(A) 重合体が、ジエン系モノマーと非共役オレフィンとを共重合して得られる重合体である場合、 α の値は、共重合させるモノマー比率を変更することにより調整することができる。

[0045] 本開示に係る水添共役ジエン系重合体を得る好ましい方法は、ブタジエンを含むモノマーをアルカリ金属化合物の存在下で溶液重合し、得られた重合体溶液をそのまま用いて変性工程を行い、次いで水添工程に供することであり、工業的に有用である。この場合、水添共役ジエン系重合体は、上記で得られた溶液から溶媒を除去し、重合体を単離して得られる。重合体の単離は、例えばスチームストリッピング等の公知の脱溶媒方法及び熱処理等の乾燥の操作によって行うことができる。

[0046] (A) 重合体は、ゴム組成物を用いて得られる架橋体の低燃費性能をより高くできる点で、アミノ基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、水酸基、チオール基及びヒドロカルビルオキシシリル基よりなる群から選ばれる 1 種以上の官能基を有していることが好ましく、アミノ基、窒素含有複素環基及びヒドロカルビルオキシシリル基よりなる群から選ばれる 1 種以上の官能基を有していることがより好ましい。これらの官能基は、低燃費性能の改善効果をより高くできる点で、(A) 重合体の末端に導入されていることが特に好ましい。

[0047] (A) 重合体の重量平均分子量 (M_w) は、 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ である。 M_w が 1.0×10^5 よりも小さいと、得られる架橋ゴムの耐摩耗性及び低燃費性能が低下しやすく、 2.0×10^6 よりも大きいと、加工性が低下しやすい。こうした観点から、 M_w は、好ましくは 1.1×10^5 以上であり、より好ましくは 1.2×10^5 以上であり、更に好ましくは 1.5×1

10^5 以上である。また、 M_w は、好ましくは 1.5×10^6 以下であり、より好ましくは 1.0×10^6 以下である。 M_w の範囲は、好ましくは $1.0 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、より好ましくは $1.1 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、更に好ましくは $1.2 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ であり、より更に好ましくは $1.5 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ である。なお、本明細書において重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した、ポリスチレン換算の値である。

[0048] <ハロゲン化ゴム>

本開示のゴム組成物には、イソオレフィンと、共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物との共重合体をハロゲン化（好ましくは、塩素化又は臭素化）することにより得られるゴム（以下、（B）ハロゲン化ゴムともいう。）が配合される。（B）ハロゲン化ゴムの主骨格を構成するイソオレフィンは、炭素数4～6であることが好ましく、イソブチレンであることが特に好ましい。また、（B）ハロゲン化ゴムの主骨格を構成する共役ジエン化合物は、炭素数4～6であることが好ましく、イソプレンであることが特に好ましい。芳香族ビニル化合物は、芳香環が炭素数1～4のアルキル基で置換された芳香族ビニル化合物であることが好ましく、p-メチルスチレンが特に好ましい。

[0049] （B）ハロゲン化ゴムにおいて、イソオレフィンに由来する構造単位の含有割合は、好ましくは90.0～99.9質量%であり、共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合は、好ましくは0.1～10.0質量%である。（B）ハロゲン化ゴムのハロゲン含量は、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～5質量%であることがより好ましい。

[0050] （B）ハロゲン化ゴムは、これらのうち、ハロゲン化イソブチレンーイソプレン共重合体（以下、ハロゲン化ブチルゴムともいう。）、及びハロゲン化イソブチレンーp-メチルスチレン共重合体の少なくとも一方であることが好ましく、塩素化ブチルゴム及び臭素化ブチルゴムの少なくとも一方であ

ることが特に好ましい。なお、(B)ハロゲン化ゴムとして、塩素化ブチルゴムや臭素化ブチルゴム等のハロゲン化ゴムと共役ジエン系重合体とのグラフト共重合体をゴム組成物に含有させてもよい。

(B)ハロゲン化ゴムは、ムーニー粘度ML 1+8 (125℃)が20～60であることが好ましく、30～60であることがより好ましい。なお、ムーニー粘度ML 1+8 (125℃)は、JIS K-6300-1:2001に準拠し、温度125℃において、L形ローターの余熱時間を1分、ローターの回転時間を8分として測定した値である。

[0051] (B)ハロゲン化ゴムの具体例としては、塩素化ブチルゴム(CI-IR)の市販品として、JSR社製 JSR CHLOROBUTYL 1066等を；臭素化ブチルゴム(Br-IR)の市販品として、JSR BROMOBUTYL 2222、JSR BROMOBUTYL 2244、JSR BROMOBUTYL 2255、JSR BROMOBUTYL 2266(以上、JSR社製)等を；臭素化イソブチレン-p-メチルスチレン共重合体(BIMS)として、エクソンモービル社製 EXXPRO 90-10等を、それぞれ挙げることができる。なお、(B)ハロゲン化ゴムとしては、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0052] (B)ハロゲン化ゴムの配合割合は、ゴム組成物に含まれるゴム成分100質量部に対して、1質量部以上とすることが好ましい。(B)ハロゲン化ゴムを1質量部以上配合することにより、当該ゴム組成物を用いて得られる架橋ゴムにおいて、(B)ハロゲン化ゴムの添加によるゴム組成物の加工性の改善効果を十分に高くでき好適である。(B)ハロゲン化ゴムの配合割合は、ゴム成分100質量部に対して、より好ましくは3質量部以上であり、更に好ましくは7質量部以上である。また、(B)ハロゲン化ゴムの配合割合は、架橋ゴムの耐摩耗性、低燃費性及びウェットグリップ性が良好に維持されるようにする観点から、ゴム組成物に含まれるゴム成分100質量部に対して、好ましくは50質量部以下であり、より好ましくは40質量部以下

であり、更に好ましくは30質量部以下である。本明細書において、ゴム組成物に含まれる「ゴム成分」とは、熱硬化によりゴム弾性を示す硬化物を得ることが可能な重合体をいう。当該硬化物は、室温において小さな力で大きな変形（例えば、室温で伸ばすと2倍以上に伸びる変形）を起こし、力を取り除くと急速にほぼ元の形状に戻る性質を示す。

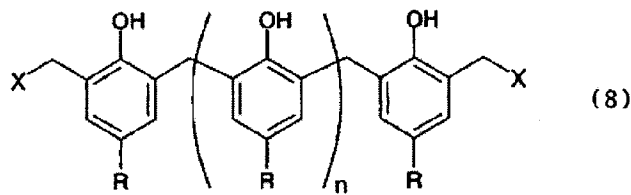
[0053] <架橋剤>

本実施形態に係る架橋ゴムは、熱処理されてなるものである。その熱処理のためにゴム組成物に含有される架橋剤の種類は特に限定されない。架橋剤の具体例としては、有機過酸化物、フェノール樹脂、硫黄、硫黄化合物、p-キノン、p-キノンジオキシムの誘導体、ビスマレイミド化合物、エポキシ化合物、シラン化合物、アミノ樹脂、ポリオール、ポリアミン、トリアジン化合物、金属石鹼等を挙げることができる。これらのうち、有機過酸化物、フェノール樹脂及び硫黄よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。架橋剤は1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0054] 有機過酸化物としては、例えば1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキセン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-イソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド等を挙げることができる。

[0055] フェノール樹脂としては、例えば、下記一般式(8)で表されるp-置換フェノール系化合物、o-置換フェノール・アルデヒド縮合物、m-置換フェノール・アルデヒド縮合物、臭素化アルキルフェノール・アルデヒド縮合物等を挙げることができる。なかでも、p-置換フェノール系化合物が好ましい。

[化8]



[0056] 上記式(8)中、Xはヒドロキシル基、ハロゲン化アルキル基、又はハロゲン原子であり、Rは炭素数1～15の飽和炭化水素基であり、nは0～10の整数である。なお、p-置換フェノール系化合物は、アルカリ触媒の存在下における、p-置換フェノールとアルデヒド（好ましくはホルムアルデヒド）との縮合反応により得ることができる。

[0057] フェノール樹脂の市販品としては、商品名「タッキロール201」（アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製）、商品名「タッキロール250-1」（臭素化率4%の臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製）、商品名「タッキロール250-111」（臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業社製）、商品名「PR-4507」（群栄化学工業社製）、商品名「ST137X」（ローム&ハース社製）、商品名「スミライトレジンPR-22193」（住友デュレズ社製）、商品名「タマノル531」（荒川化学工業社製）、商品名「SP1059」、商品名「SP1045」、商品名「SP1055」、商品名「SP1056」（以上、スケネクタディ社製）、商品名「CRM-0803」（昭和ユニオン合成社製）を挙げることができる。これらの中でも、「タッキロール201」が好ましく使用される。

[0058] 架橋剤の使用量は、架橋ゴムを製造するためのゴム組成物に含まれるゴム成分の合計100質量部に対して、0.01～20質量部とすることが好ましく、0.1～15質量部とすることがより好ましく、1～10質量部とすることが更に好ましい。

[0059] 架橋剤として有機過酸化物を使用する場合において、有機過酸化物の使用量は、架橋ゴムを製造するためのゴム組成物に含まれるゴム成分の合計100質量部に対して、0.05～10質量部とすることが好ましく、0.1～

5質量部とすることがより好ましい。有機過酸化物の使用量が10質量部を超えると、架橋度が過度に高くなり、成形加工性が低下し、得られる架橋ゴムの機械的物性が低下する傾向にある。一方、有機過酸化物の使用量が0.05質量部未満であると、架橋度が不足し、得られる架橋ゴムのゴム弾性及び機械的強度が低下する傾向にある。

[0060] また、架橋剤としてフェノール樹脂を使用する場合において、フェノール樹脂の使用量は、架橋ゴムを製造するためのゴム組成物に含まれるゴム成分の合計100質量部に対して、0.2～10質量部とすることが好ましく、0.5～5質量部とすることがより好ましい。フェノール樹脂の使用量が10質量部超であると、成形加工性が低下する傾向にある。一方、フェノール樹脂の使用量が0.2未満であると、架橋度が不足し、得られる架橋ゴムのゴム弾性及び機械的強度が低下する傾向にある。

架橋剤として硫黄を使用する場合において、硫黄の使用量は、架橋ゴムを製造するためのゴム組成物に含まれるゴム成分の合計100質量部に対して、0.1～5質量部とすることが好ましく、0.5～3質量部とすることがより好ましい。

[0061] 架橋剤とともに、架橋助剤及び架橋促進剤の少なくともいずれかを用いると、架橋反応を穏やかに行うことができ、均一な架橋を形成することができるため好ましい。架橋剤として有機過酸化物を用いる場合には、架橋助剤として、硫黄、硫黄化合物（粉末硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、表面処理硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等）、オキシム化合物（*p*-キノンオキシム、*p*, *p'*-ジベンゾイルキノンオキシム等）、多官能性モノマー類（エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、*N*, *N'*-*m*-フェニレンビスマレイミド、

N, N' - トルイレンビスマレイミド、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、ジ（メタ）アクリル酸亜鉛等）等を用いることが好ましい。なかでも、p, p' - ジベンゾイルキノンオキシム、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド、ジビニルベンゼンが好ましい。これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。なお、N, N' - m - フェニレンビスマレイミドは、架橋剤としての作用を示すものであるため、架橋剤として単独で使用することもできる。

[0062] 架橋剤として有機過酸化物を使用する場合における、架橋助剤の使用量は、混合物に含まれるゴム成分の合計100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましく、0.2～5質量部とすることが更に好ましい。架橋助剤の使用量が10質量部超であると、架橋度が過度に高くなり、成形加工性が低下し、得られる架橋ゴムの機械的物性が低下する傾向にある。

[0063] 架橋剤としてフェノール樹脂を用いる場合には、架橋促進剤として、金属ハロゲン化物（塩化第一スズ、塩化第二鉄等）、有機ハロゲン化物（塩素化ポリプロピレン、臭化ブチルゴム、クロロプレングム等）等を用いると、架橋速度を調節することができるために好ましい。また、架橋促進剤の他に、酸化亜鉛等の金属酸化物やステアリン酸等の分散剤を使用することが更に望ましい。

[0064] 本開示に係るゴム組成物には、ゴム成分として（A）重合体及び（B）ハロゲン化ゴムに加えて、本開示の効果を損なわない範囲において、（A）重合体及び（B）ハロゲン化ゴムとは異なるゴム成分（以下、他のゴム成分ともいう。）が配合されてもよい。かかる他のゴム成分の種類は、特に限定されないが、ブタジエンゴム（BR。例えば、シス-1,4結合90%以上のハイシスBR、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン（SPB）含有BRなど）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、スチレンイソプレン共重合体ゴム、ブタジエンイソプレン共重合体ゴム等が挙げられ、より好ましくはNR、BR及びSBRよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。他のゴム成分の配合割合は、

ゴム組成物に含まれるゴム成分（（Ａ）重合体、（Ｂ）ハロゲン化ゴム及び他のゴム成分）の合計量１００質量部に対して、好ましくは５０質量部以下であり、より好ましくは３０質量部以下である。

[0065] また、本開示に係るゴム組成物には、ゴム成分と共に樹脂成分が配合されてもよい。樹脂成分の種類としては特に限定されないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。樹脂成分の配合割合は、ゴム組成物に含まれるゴム成分の全体量１００質量部に対して、好ましくは１～５０質量部、より好ましくは５～４０質量部である。

[0066] 本開示に係るゴム組成物において、フィラーとして、カーボンブラック、シリカ、クレイ、炭酸カルシウムなどの各種の補強性充填剤を用いることができる。好ましくは、カーボンブラック、シリカ、又は、カーボンブラックとシリカの併用である。シリカは静動比の点から好ましく、カーボンブラックはゴム組成物及び架橋ゴムの強度の点から好ましい。シリカとしては、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、コロイダルシリカ等が挙げられ、中でも湿式シリカが好ましい。カーボンブラックとしては、例えばファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト等が挙げられ、中でもファーネスブラックが好ましい。

フィラーの配合量は、使用目的に応じて適宜決定すればよいが、例えば、ゴム組成物に配合されるゴム成分１００質量部に対し、５～１５０質量部である。ゴム組成物中におけるシリカ及びカーボンブラックの合計量は、ゴム組成物に含まれるゴム成分の全体量１００質量部に対して、好ましくは２０～１３０質量部、より好ましくは２５～１１０質量部である。

[0067] 本開示に係るゴム組成物には、上記した成分の他に、例えばタイヤ用、ホース用、防振用、ベルト用等の各種用途の架橋ゴムを得るためのゴム組成物において一般に使用される各種添加剤を配合することができる。当該添加剤としては、例えば老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤、硫黄、加硫促進剤などが挙げられる。それらの配合割合は、本開示の効果を損なわない

範囲において、添加剤の種類に応じて適宜選択することができる。

[0068] 《架橋体及びタイヤ》

＜架橋工程＞

本開示に係るゴム組成物をゴム成形品とする場合、通常、ゴム組成物を所定形状に成形した後、架橋処理を行う。ゴム成形品の製造は、常法に従い行うことができる。例えばタイヤの製造は、上記ゴム組成物を、ロールやミキサー等の混合機で混合し、所定の形状に成形にしたものを、常法に従い外側に配して加硫成形することにより、トレッド及びサイドウォールの一方又は両方が形成され、空気入りタイヤが得られる。なお、ゴム成形品を得る際、架橋剤、架橋助剤としては、上述の架橋剤及び架橋助剤を用いることができる。

[0069] 以上よりなる架橋ゴムは、良好な耐摩耗性、低燃費性及びウェットグリップ性を示しながら、加工性に優れているため、各種ゴム成型品に適用することができる。具体的には、タイヤのトレッド、サイドウォール用の材料；産業機械用や設備用などの防振ゴム類；ダイヤフラム、ロール、ラジエータホース、エアーホース等の各種ホース及びホースカバー類；パッキン、ガスケット、ウェザーストリップ、オーリング、オイルシール等のシール類；動力伝達用ベルトなどのベルト類；ライニング、ダストブーツ、等の材料として用いることができる。これらの中でも、タイヤ用部材、防振用部材及びベルト用部材として好適に用いることができ、特にタイヤ用部材として好適に用いることができる。

実施例

[0070] 以下、本開示を実施例に基づいて具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「％」は、特に断らない限り質量基準である。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0071] [結合スチレン含量(％)]：500MHzの¹H-NMRによって求めた。

[1, 2-ビニル含量(％)]：500MHzの¹H-NMRによって求めた。

。

〔変性前分子量〕：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（HLC-8120GPC（商品名（東ソー社製）））を使用して得られたGPC曲線の最大ピークの頂点に相当する保持時間から、ポリスチレン換算で求めた。

（GPCの条件）

カラム；商品名「GMHXL」（東ソー社製）2本

カラム温度；40℃

移動相；テトラヒドロフラン

流速；1.0 ml / 分

サンプル濃度；10 mg / 20 ml

〔ムーニー粘度〕：JIS K6300-1：2013に準拠し、ローターを使用して、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃の条件で求めた。

〔水添率（％）〕及び〔 α 〕：500 MHzの¹H-NMRによって求めた。

[0072] <高飽和ジエン系重合体の製造>

<水添触媒の製造>

〔製造例1：触媒Aの合成〕

攪拌機、滴下漏斗を備えた1 L容量の三つ口フラスコを乾燥窒素で置換し、無水テトラヒドロフラン200 ml及びテトラヒドロフルフリルアルコール0.2モルを加えた。その後、n-ブチルリチウム／シクロヘキサン溶液（0.2モル）を三つ口フラスコ中に15℃にて滴下して反応を行い、テトラヒドロフルフリルオキシリチウムのテトラヒドロフラン溶液を得た。

次に、攪拌機、滴下漏斗を備えた1 L容量の三つ口フラスコを乾燥窒素で置換し、ビス（ η 5-シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライド49.8 g（0.2モル）及び無水テトラヒドロフラン250 mlを加えた。そして、上記記載の方法により得られたテトラフルフリルオキシリチウムのテトラヒドロフラン溶液を室温攪拌下にて約1時間で滴下した。約2時間後、

赤褐色液を濾過し、不溶部をジクロロメタンで洗浄した。

その後、ろ液及び洗浄液を合わせて減圧下にて溶媒を除去することにより、触媒 A [ビス (η 5 -シクロペンタジエニル) チタニウム (テトラヒドロフルフリルオキシ) クロライド] (「[クロロビス (2, 4 -シクロペンタジエニル) チタン (IV) テトラヒドロフルフリルアルコキシド]」ともいう。) を得た。なお、収率は 95 % であった。

[0073] 〈水添共役ジエン系重合体の製造〉

〔製造例 2 : 水添共役ジエン系ゴム A の合成〕

窒素置換された内容積 10 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 5000 g、テトラヒドロフラン 50.0 g、スチレン 300 g、1, 3 -ブタジエン 680 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 10℃ に調整した後、 n -ブチルリチウム (11.60 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85℃ に達した。

重合転化率が 99 % に達した時点で、ブタジエン 20 g を追加し、更に 5 分重合させ、重合体を含む反応液を得た。得られた反応液に N, N -ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン 8.5 g を加え、30 分間反応させた。

次いで、反応液を 80℃ 以上にして系内に水素を導入した後、上記触媒 A 0.32 g、テトラクロロシラン 0.39 g を加え、水素圧 1.0 MPa を保つようにして 1 時間反応させた。反応後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。

次いで、pH 調整剤であるアンモニアにより pH 8.5 (ガラス電極法による、80℃ における pH) に調整した水溶液 (温度 : 80℃) を脱溶媒槽に入れ、更に上記重合体溶液を加え (重合体溶液 100 質量部に対して、上記水溶液 200 質量部の割合)、脱溶媒槽の液相の温度 : 95℃ で、2 時間スチームストリッピング (スチーム温度 : 190℃) により脱溶媒を行い、110℃ に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、水添共役ジエン系

ゴム A を得た。得られた水添共役ジエン系ゴム A の性質を下記表 1 に示す。

[0074] <共役ジエン系重合体の製造>

[製造例 3：共役ジエン系ゴム S の合成]

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2750 g、テトラヒドロフラン 25.0 g、スチレン 150 g、1,3-ブタジエン 340 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 10℃ に調整した後、n-ブチルリチウム (5.80 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85℃ に達した。

重合転化率が 99% に達した時点で、ブタジエン 10 g を追加し、更に 5 分重合させ、重合体を含む反応液を得た。得られた反応液に N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン 4.25 g を加え、30 分間反応させた。得られた重合体溶液に 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 2.0 g を添加した。次いで、水酸化ナトリウムで pH=9 に調整した熱水を用いてスチームストリッピングを行うことにより脱溶媒を行い、110℃ に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、共役ジエン系ゴム S を得た。得られた共役ジエン系ゴム S の性質を下記表 1 に示す。

[0075] [表1]

	製造例 2	製造例 3
(水添)共役ジエン系ゴムの種類	A	S
結合スチレン含量 (質量%)	25	25
1,2-ビニル含量 (質量%)	58	56
重量平均分子量 (万)	19	20
ムーニー粘度(ML1+4,100℃)	65	63
水添率 (%)	91	0
α	0.91	0

[0076] <ゴム組成物の製造及び特性評価>

[実施例 1～4 及び比較例 1～3]

温度制御装置を付属したプラストミル (内容量 250 cc) を使用し、一段目の混練として、充填率 72%、回転数 60 rpm の条件で、下記表 2 の

配合処方により、水添共役ジエン系ゴムA、共役ジエン系ゴムS、天然ゴム、ハロゲン化ゴム、シリカ、カーボンブラック、TDAEプロセス油、シランカップリング剤、ステアリン酸、老化防止剤、酸化亜鉛を混練した。次いで、二段目の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、硫黄及び加硫促進剤を加えて混練した。これを成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫した。加硫前のゴム組成物又は加硫ゴムを用い、以下の(1)～(4)の特性評価を実施した。

[0077] (1) ムーニー粘度：加硫前のゴム組成物を測定用試料とし、JIS K 6300-1:2013に準拠し、ローターを使用して、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃の条件で測定した。数値が小さいほど、ゴム組成物の加工性が良好である。

(2) 耐摩耗性：加硫ゴムを測定用試料とし、DIN摩耗試験機（東洋精機社製）を使用し、JIS K 6264-2:2005に準拠し、荷重10Nで25℃にて測定した。比較例1を100とした指数で表示し、数値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

(3) ウェットグリップ性（0℃tanδ）：加硫ゴムを測定用試料として、ARES-RDA（TA Instruments社製）を使用し、剪断歪0.14%、角速度100ラジアン毎秒、0℃の条件で、損失係数（tanδ（0℃））を測定した。比較例1を100とした指数で示し、数値が大きいほどウェットグリップ性が良好であることを示す。

(4) 低燃費性（50℃tanδ）：加硫ゴムを測定用試料として、ARES-RDA（TA Instruments社製）を使用し、剪断歪0.7%、角速度100ラジアン毎秒、50℃の条件で、損失係数（tanδ（50℃））を測定した。比較例1を100とした指数で示し、数値が大きいほどエネルギーロスが小さく、低ヒステリシスロス特性が良好であることを示す。

実施例1～4及び比較例1～3の特性評価の結果を下記表2に示す。

[0078]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
[配合処方(phr)]							
ゴム成分:							
水添SBR	90	80	70	80	100	80	80
SBR	—	—	—	—	—	20	—
NR	—	—	—	—	—	—	20
臭素化ブチルゴム	10	20	30	—	—	—	—
塩素化ブチルゴム	—	—	—	20	—	—	—
その他成分:							
シリカ	80	80	80	80	80	80	80
カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5
TDAEプロセス油	22	22	22	22	22	22	22
シランカップリング剤	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤CZ	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤D	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
[ゴム組成物の物性]							
ムーニー粘度	134	126	119	124	141	127	123
耐摩耗性 (指数)	100	99	97	98	100	85	83
0°C tan δ (指数)	100	100	98	98	100	100	93
50°C tan δ (指数)	99	99	102	100	100	102	95

[0079] 表2中、使用した各成分の詳細は以下のとおりである。

水添SBR：水添共役ジエン系ゴムA

SBR：共役ジエン系ゴムS

NR：RSS3号

臭素化ブチルゴム：JSR社製 BROMOBUTYL2222

塩素化ブチルゴム：JSR社製 CHLOROBUTYL1066

シリカ：東ソー・シリカ社製 ニプシルAQ

カーボンブラック：三菱ケミカル社製 ダイアブラックN339

シランカップリング剤：エボニック社製 Si69

TDAEプロセス油：H&R Wasag AG社製 Vivatec 500

老化防止剤：大内新興化学工業社製 ノクラック810NA

加硫促進剤CZ：大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ

加硫促進剤D：大内新興化学工業社製 ノクセラーD

表2中、「－」は、該当する欄の化合物を使用しなかったことを表す。

[0080] 表2に示すように、高飽和ジエン系重合体を含み、ハロゲン化ゴムを含まないゴム組成物（比較例1）は、ゴム組成物のムーニー粘度の値が最も高く、ゴム組成物の加工性が十分でなかった。これに対し、高飽和ジエン系重合体とハロゲン化ゴムとを含有するゴム組成物（実施例1～4）は、比較例1と対比すると、加硫ゴムの耐摩耗性、ウェットグリップ特性及び低燃費性を維持しながらゴム組成物の加工性を改善できた。

一方、ハロゲン化ゴムに代えてSBRを配合した比較例2では、加硫ゴムの耐摩耗性が大きく低下した。また、ハロゲン化ゴムに代えてNRを配合した比較例3では、加硫ゴムの耐摩耗性、ウェットグリップ性及び低燃費性が大きく低下した。

以上のことから、高飽和ジエン系重合体とハロゲン化ゴムとを含有する本開示のゴム組成物によれば、架橋ゴムとした場合の耐摩耗性、ウェットグリップ性及び低燃費性を良好に維持しながら、加工性に優れたゴム組成物を得ることができることが分かった。

請求の範囲

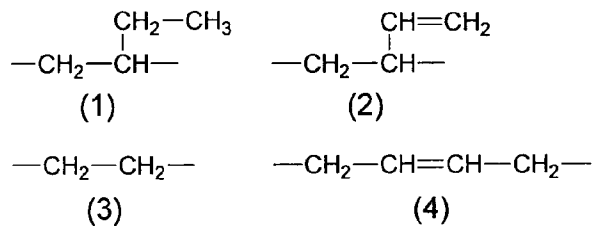
[請求項1]

(A) 下記式(1)で表される構造単位、下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で表される構造単位、及び下記式(4)で表される構造単位の重合体中の構成比(モル比)をそれぞれp、q、r、sとしたとき、下記数式(i)で表される値 α が0.60以上であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が、 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ であり、炭素-炭素不飽和結合を有する重合体と、

(B) イソオレフィンと、共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物との共重合体のハロゲン化物であるハロゲン化ゴムと、
を含有する、ゴム組成物。

$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \quad \dots (i)$$

[化1]



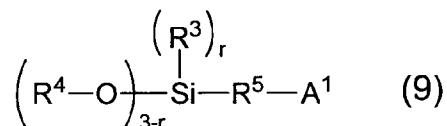
[請求項2]

前記(A)重合体は、アミノ基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、水酸基、チオール基及びヒドロカルビルオキシシリル基よりなる群から選ばれる一種以上の官能基を有する、請求項1に記載のゴム組成物。

[請求項3]

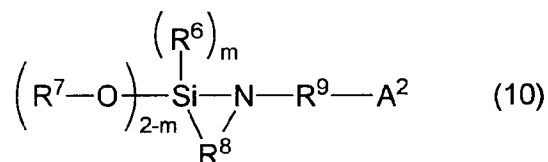
前記(A)重合体は、下記式(9)で表される化合物、下記式(10)で表される化合物、下記式(11)で表される化合物、及び下記式(12)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも一種に由来する部分構造を有する、請求項1又は2に記載のゴム組成物。

[化2]



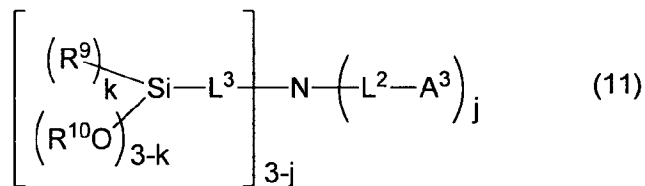
(式(9)中、A¹は、窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、かつR⁵に対して窒素原子、リン原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子、若しくはカルボニル基に含まれる炭素原子で結合する1価の官能基であるか、又は(チオ)エポキシ基である。R³及びR⁴はヒドロカルビル基であり、R⁵はヒドロカルビレン基であり、rは0～2の整数である。ただし、R³が複数存在する場合、複数のR³は同一の基又は異なる基である。R⁴が複数存在する場合、複数のR⁴は同一の基又は異なる基である。)

[化3]



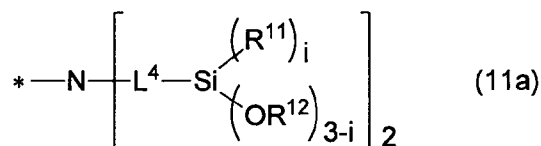
(式(10)中、A²は窒素、リン、酸素、硫黄及びケイ素からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、活性水素を有さず、かつR⁹に対して窒素原子、リン原子、酸素原子、硫黄原子若しくはケイ素原子で結合する1価の官能基であるか、又は炭素数1～20のヒドロカルビル基である。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立してヒドロカルビル基であり、R⁸はヒドロカルビレン基であり、R⁹は単結合又はヒドロカルビレン基であり、mは0又は1である。ただし、R⁷が複数存在する場合、複数のR⁷は同一の基又は異なる基である。)

[化4]



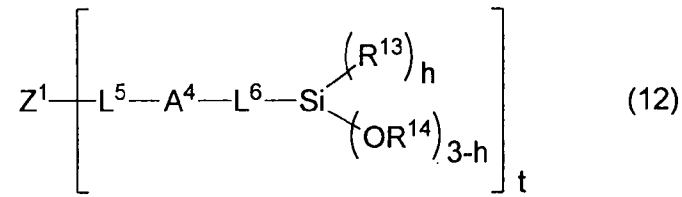
(式(11)中、 A^3 は、イミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基、(チオ)カルボニルオキシ基、スルフィド基、若しくはポリスルフィド基で L^2 と結合する1価の基であるか、又は、保護された1級アミノ基、保護された2級アミノ基、3級アミノ基、ニトリル基、ピリジル基、(チオ)エポキシ基、(チオ)イソシアネート基、(チオ)ホルミル基、(チオ)カルボン酸エステル基、(チオ)カルボン酸エステル基の金属塩、 $-COX^1$ (X^1 はハロゲン原子)、イミダゾリル基、若しくは下記式(11a)で表される基である。 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立に、単結合又は炭素数1～20のヒドロカルビレン基であり、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立にヒドロカルビル基である。 k は0～2の整数であり、 j は0又は1である。 R^9 、 R^{10} 及び L^3 の各記号につき、同一の記号が式中に複数個存在する場合、その記号が表す基は、互いに同一の基又は異なる基である。 k が式中に複数個存在する場合、複数の k は、同一の数及び異なる数である。)

[化5]



(式(11a)中、 L^4 は、単結合又は炭素数1～20のヒドロカルビレン基であり、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立にヒドロカルビル基である。 i は0～3の整数である。「*」は L^2 と結合する部位を示す。 R^{11} 、 R^{12} 及び L^4 の各記号につき、その記号が表す基は、互いに同一の基又は異なる基である。式中の複数の i は、同一の数及び異なる数である。)

[化6]



(式(12)中、 A^4 はイミノ基、アミド基、(チオ)カルボニル基又は(チオ)カルボニルオキシ基であり、 Z^1 は窒素原子を含む又は含まない炭素数1～20のt価の基であり、 L^5 は単結合又は炭素数1～20のヒドロカルビレン基であり、 L^6 は炭素数1～20のヒドロカルビレン基であり、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立にヒドロカルビル基である。hは0又は1であり、tは2又は3である。 R^{14} 、 L^5 、 L^6 及び A^4 の各記号につき、その記号が表す基は、互いに同一の基又は異なる基である。式中の複数のhは、同一の数及び異なる数である。)

[請求項4] 更に架橋剤を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載のゴム組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のゴム組成物を用いて得られる架橋体。

[請求項6] 請求項5の架橋体によりトレッド及びサイドウォールの一方又は両方が形成されたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C 1/00(2006.01)i; C08C 19/02(2006.01)i; C08F 36/06(2006.01)i; C08L 9/00(2006.01)i; C08L 23/28(2006.01)i

FI: C08L9/00; C08L23/28; C08C19/02; C08F36/06; B60C1/00 A; B60C1/00 B

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C1/00; C08C19/02; C08F36/06; C08L9/00; C08L23/28

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)

STN (REGISTRY, CAplus)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-145342 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 24.08.2017 (2017-08-24) claims, paragraphs [0045]-[0056], [0085], [0090], example 4	1-6
X	JP 2019-26685 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 21.02.2019 (2019-02-21) claims, paragraphs [0021], [0029]-[0030], examples 5-7	1-6
A	JP 2018-39899 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 15.03.2018 (2018-03-15) claims, examples 1-3	1-6
A	JP 2019-6846 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 17.01.2019 (2019-01-17) claims, example 1	1-6
A	WO 2015/064646 A1 (JSR CORPORATION) 07.05.2015 (2015-05-07) claims, examples 1-3	1-6
A	WO 2014/133097 A1 (JSR CORPORATION) 04.09.2014 (2014-09-04) claims, examples 1-5	1-6



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

01 May 2020 (01.05.2020)

Date of mailing of the international search report

19 May 2020 (19.05.2020)

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/JP2020/006403

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/150645 A1 (JSR CORPORATION) 08.09.2017 (2017-09-08) claims, examples 1-2	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006403

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-145342 A	24 Aug. 2017	US 2017/0240731 A1 claims, paragraphs [0051]-[0074], [0108], [0113], example 4 CN 107090111 A EP 3208107 A1 (Family: none)	
JP 2019-26685 A	21 Feb. 2019	(Family: none)	
JP 2018-39899 A	15 Mar. 2018	(Family: none)	
JP 2019-6846 A	17 Jan. 2019	(Family: none)	
WO 2015/064646 A1	07 May 2015	US 2016/0215127 A1 claims, examples 1-3 US 2017/0233561 A1 CN 105705568 A EP 3064545 A1 KR 10-2016-0079764 A	
WO 2014/133097 A1	04 Sep. 2014	US 2015/0361210 A1 claims, examples 1-5 CN 105026484 A EP 2963087 A1 KR 10-2015-0122138 A	
WO 2017/150645 A1	08 Sep. 2017	US 2019/0062539 A1 claims, examples 1-2 CN 108495872 A EP 3424961 A1 KR 10-2018-0104068 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; C08C 19/02(2006.01)i; C08F 36/06(2006.01)i; C08L 9/00(2006.01)i; C08L 23/28(2006.01)i FI: C08L9/00; C08L23/28; C08C19/02; C08F36/06; B60C1/00 A; B60C1/00 B		
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; C08C19/02; C08F36/06; C08L9/00; C08L23/28 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） STN (REGISTRY, Cplus)		
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 2017-145342 A (住友ゴム工業株式会社) 24.08.2017 (2017-08-24) 特許請求の範囲, 段落[0045]-[0056], [0085], [0090], 実施例4	1-6
X	JP 2019-26685 A (横浜ゴム株式会社) 21.02.2019 (2019-02-21) 特許請求の範囲, 段落[0021], [0029]-[0030], 実施例5-7	1-6
A	JP 2018-39899 A (横浜ゴム株式会社) 15.03.2018 (2018-03-15) 特許請求の範囲, 実施例1-3	1-6
A	JP 2019-6846 A (株式会社ブリヂストン) 17.01.2019 (2019-01-17) 特許請求の範囲, 実施例1	1-6
A	WO 2015/064646 A1 (JSR株式会社) 07.05.2015 (2015-05-07) 請求の範囲, 実施例1-3	1-6
A	WO 2014/133097 A1 (JSR株式会社) 04.09.2014 (2014-09-04) 請求の範囲, 実施例1-5	1-6
A	WO 2017/150645 A1 (JSR株式会社) 08.09.2017 (2017-09-08) 請求の範囲, 実施例1-2	1-6
☐ 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 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.05.2020		国際調査報告の発送日 19.05.2020
名称及びあて先 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		権限のある職員（特許庁審査官） 江間 正起 4J 4048 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2020/006403

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-145342	A	24.08.2017	US 2017/0240731 A1 請求の範囲, 段落[0051]- [0074], [0108], [0113], 実施例4 CN 107090111 A EP 3208107 A1	
JP	2019-26685	A	21.02.2019	(ファミリーなし)	
JP	2018-39899	A	15.03.2018	(ファミリーなし)	
JP	2019-6846	A	17.01.2019	(ファミリーなし)	
WO	2015/064646	A1	07.05.2015	US 2016/0215127 A1 請求の範囲, 実施例1-3 US 2017/0233561 A1 CN 105705568 A EP 3064545 A1 KR 10-2016-0079764 A	
WO	2014/133097	A1	04.09.2014	US 2015/0361210 A1 請求の範囲, 実施例1-5 CN 105026484 A EP 2963087 A1 KR 10-2015-0122138 A	
WO	2017/150645	A1	08.09.2017	US 2019/0062539 A1 請求の範囲, 実施例1-2 CN 108495872 A EP 3424961 A1 KR 10-2018-0104068 A	