

(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10月18日(18.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/190430 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 9/06 (2006.01) *C08K 5/3477* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 25/04* (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/015569

(22) 国際出願日: 2018年4月13日(13.04.2018)

(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 2017-080970 2017年4月14日(14.04.2017) JP

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

(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))

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

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: 空気入りタイヤ

(57) Abstract: The present invention provides a pneumatic tire having an improved balance of fuel economy, wear resistance, and wet grip performance. The present invention relates to a pneumatic tire having a tread produced from a rubber composition for tread that contains 80-150 mass parts of silica, 0.1-3.0 mass parts of a tetrazine compound represented by general formula (1), and 50 mass parts or less of a hydrocarbon resin having an SP value of 7.5-10.5 per 100 mass parts of a rubber component having a styrene-butadiene rubber content of 30 mass% or greater, in which the styrene content of the styrene-butadiene rubber is 23 mass% or greater.

(57) 要約: 本発明は、低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能がバランスよく改善された空気入りタイヤを提供する。本発明は、スチレンブタジエンゴムの含有量が30質量%以上であるゴム成分100質量部に対して、シリカを80~150質量部、上記一般式(1)で表されるテトラジン系化合物を0.1~3.0質量部、SP値が7.5~10.5の炭化水素樹脂を50質量部以下含有し、上記スチレンブタジエンゴムのスチレン含量が23質量%以上であるトレッド用ゴム組成物から作製したトレッドを有する空気入りタイヤに関する。



WO 2018/190430 A1

明 細 書

発明の名称：空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、タイヤのトレッドに用いられるゴム組成物には良好な低燃費性能を得るために、カーボンブラックよりもシリカを用いることが多くなっており、その配合量も増加してきている（例えば、特許文献1）。しかし、シリカはゴムとの親和性が低いため、シリカの配合量が多くなるほどゴム中での分散性が悪化し、シリカ配合による本来の性能が得られず、従来技術では、低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能をバランスよく改善するという点では改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2013-544936号公報

発明の概要

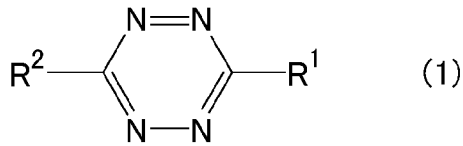
発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能がバランスよく改善された空気入り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

[0005] 本発明は、スチレンブタジエンゴムの含有量が30質量%以上であるゴム成分100質量部に対して、シリカを80～150質量部、下記一般式(1)で表されるテトラジン系化合物を0.1～3.0質量部、SP値が7.5～10.5の炭化水素樹脂を50質量部以下含有し、上記スチレンブタジエンゴムのスチレン含量が23質量%以上であるトレッド用ゴム組成物から作製したトレッドを有する空気入りタイヤに関する。

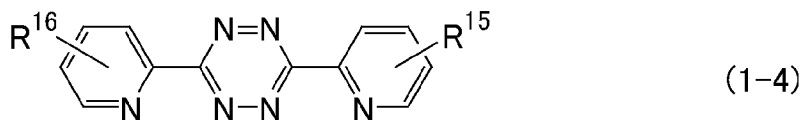
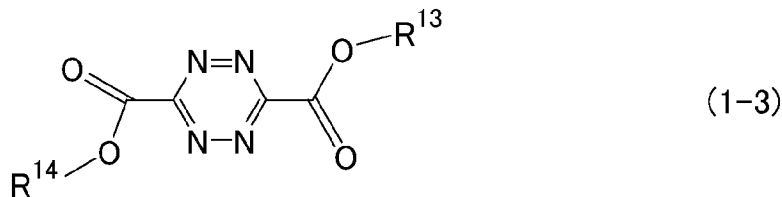
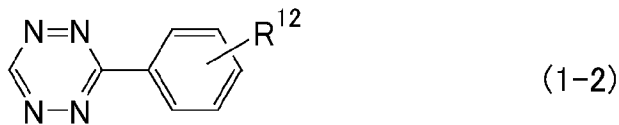
[化1]



[式中、 R^1 及び R^2 は同一でも異なっても良く、各々水素原子、 $-COOR^3$ (R^3 は水素原子またはアルキル基を示す) 又は炭素数1~11の一価の炭化水素基を示し、該炭化水素基はヘテロ原子を有してもよい。また、 R^1 及び R^2 は塩を形成してもよい。]

[0006] 上記テトラジン系化合物が、下記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)、又は(1-4)で表される化合物であることが好ましい。

[化2]



[式(1-1)中、 R^{11} は、水素原子、 $-COOR^{17}$ (R^{17} は水素原子又はアルキル基を示す) 又は炭素数1~11の一価の炭化水素基を示し、該炭化水素基はヘテロ原子を有してもよい。また、 R^{11} は塩を形成してもよい。]

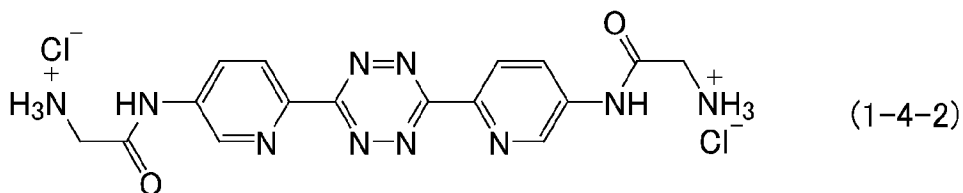
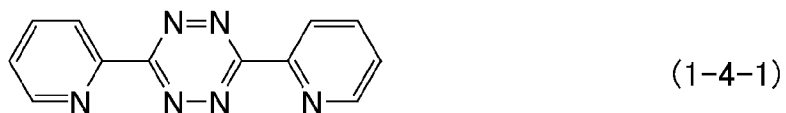
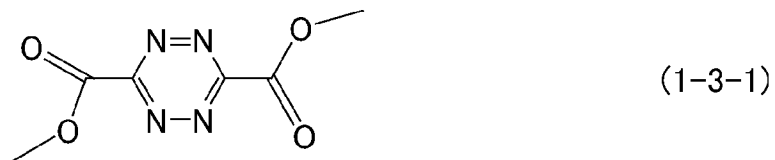
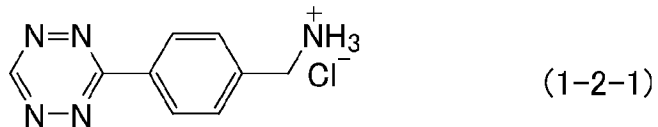
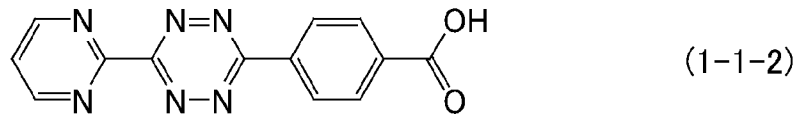
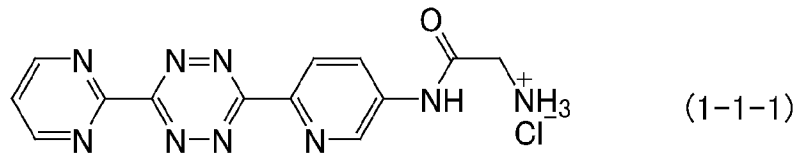
[式(1-2)中、 R^{12} は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子およびケイ素原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含む官能基を示す。また、 R^{12} は塩を形成してもよい。]

[式(1-3)中、 R^{13} 及び R^{14} は同一でも異なっても良く、各々水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{13} 及び R^{14} は塩を形成してもよい。]

[式(1-4)中、 R^{15} 及び R^{16} は同一でも異なっても良く、各々水素原子、 $-COOR^{18}$ (R^{18} は水素原子又はアルキル基を示す)、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子およびケイ素原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含む官能基を示す。また、 R^{15} 及び R^{16} は塩を形成してもよい。]

[0007] 上記テトラジン系化合物が、下記式(1-1-1)、(1-1-2)、(1-2-1)、(1-3-1)、(1-4-1)又は(1-4-2)で表される化合物であることが好ましい。

[化3]



[0008] 上記炭化水素樹脂の重量平均分子量が300～1400であることが好ましい。

[0009] 上記炭化水素樹脂が、スチレン系樹脂であることが好ましい。

[0010] ゴム成分100質量%中のブタジエンゴムの含有量が5～50質量%であることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明は、スチレンブタジエンゴムの含有量が30質量%以上であるゴム成分100質量部に対して、シリカを80～150質量部、下記一般式(1)で表されるテトラジン系化合物を0.1～3.0質量部、SP値が7.5～10.5の炭化水素樹脂を50質量部以下含有し、上記スチレンブタジエンゴムのスチレン含量が23質量%以上であるトレッド用ゴム組成物から作製したトレッドを有する空気入りタイヤであるので、低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能がバランスよく改善されている。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の空気入りタイヤは、スチレンブタジエンゴムの含有量が30質量%以上であるゴム成分100質量部に対して、シリカを80～150質量部、下記一般式(1)で表されるテトラジン系化合物を0.1～3.0質量部、SP値が7.5～10.5の炭化水素樹脂を50質量部以下含有し、上記スチレンブタジエンゴムのスチレン含量が23質量%以上であるトレッド用ゴム組成物から作製したトレッドを有する。

[0013] 本発明では、以下の作用効果により、低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能がバランスよく改善されるものと推察される。

スチレンブタジエンゴム(SBR)、特に、スチレン含量が特定量以上の高スチレンSBRは、シリカとの親和性が低く、この傾向はシリカの配合量が多くなるにつれてより顕著となり、高スチレンSBRに多量のシリカを配合した場合、シリカを十分に分散できないという問題があった。

一方、本発明では、スチレンブタジエンゴムと、テトラジン系化合物とが反応することにより、具体的には、スチレンブタジエンゴムの2重結合に、テ

トラジ系化合物を反応させることにより、スチレンブタジエンゴムの側鎖が増え、この側鎖とシリカとの作用により、元々はシリカとの親和性が低いスチレンブタジエンゴムであっても、シリカとの親和性が向上し、スチレンブタジエンゴム近傍にもシリカを分散させることが可能となり、ゴム組成物中において、シリカをより均一に分散させることが可能となる。この効果は、高スチレンSBRを用いた場合により顕著に得られ、シリカの配合量が多い場合に更に顕著に得られる。

そして、本発明では、比較的高スチレンSBRの含有量が特定量以上のゴム成分に対して、特定量（多量）のシリカを配合し、さらに、特定量の上記一般式（1）で表されるテトラジ系化合物及び特定の炭化水素樹脂を配合することで、スチレンブタジエンゴムの側鎖を十分に増加させ、スチレンブタジエンゴムのシリカとの親和性を向上させた上で、多量のシリカによる補強効果を十分に得ることができると共に側鎖の増加により、高スチレンSBRと特定の炭化水素樹脂との親和性も向上すると考えられるため、低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能をバランスよく改善できたものと予想される。すなわち、高スチレンSBRが配合されたゴム組成物において、多量のシリカによる補強効果を十分に得ることができると共に側鎖の増加により、高スチレンSBRと特定の炭化水素樹脂との親和性も向上し、低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能をバランスよく改善できたと考えられる。このように、本発明では、スチレンブタジエンゴムとテトラジ系化合物とシリカと特定の炭化水素樹脂の相互作用により、低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能の性能バランスを相乗的に改善できる。

[0014] 以下において、本発明に係るトレッド用ゴム組成物について説明する。

[0015] 本発明では、ゴム成分100質量%中のスチレンブタジエンゴム（SBR）の含有量が30質量%以上である。該含有量は、本発明の効果がより好適に得られ、低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能がよりバランスよく改善できるという理由から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。上限は100質量%であってもよいが、好ましくは

90質量%以下、より好ましくは85質量%以下である。

[0016] ここで、本発明では、ゴム成分は、重量平均分子量 (Mw) が30万以上 (好ましくは35万以上) のゴムを意味する。Mwの上限は特に限定されないが、好ましくは150万以下、より好ましくは100万以下である。

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

[0017] SBRとしては特に限定されず、例えば、乳化重合スチレンブタジエンゴム (E-SBR)、溶液重合スチレンブタジエンゴム (S-SBR) 等を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0018] SBRのスチレン含量は、23質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、特に好ましくは40質量%以上である。下限以上にするすることで、本発明の効果が好適に得られる。また、該スチレン含量は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。上限以下にするすることで、より優れた耐摩耗性能、低燃費性能が得られる傾向がある。

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

[0019] SBRのビニル量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上である。また、上記ビニル量は、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは50質量%以下、特に好ましくは30質量%以下である。上記数値範囲内であると、本発明の効果がより良好に得られる傾向がある。

なお、本明細書において、ビニル量 (1, 2-結合ブタジエン単位量) は、赤外吸収スペクトル分析法によって測定できる。

[0020] SBRの重量平均分子量 (Mw) は、好ましくは30万以上、より好ましく

は35万以上、更に好ましくは80万以上である。上記Mwは、好ましくは150万以下、より好ましくは130万以下である。上記Mwが上記範囲内であると、本発明の効果がより好適に得られる。

[0021] また、SBRとしては、非変性SBRでもよいし、変性SBRでもよい。変性SBRとしては、シリカ等の充填剤と相互作用する官能基を有するSBRであればよく、例えば、SBRの少なくとも一方の末端を、上記官能基を有する化合物（変性剤）で変性された末端変性SBR（末端に上記官能基を有する末端変性SBR）や、主鎖に上記官能基を有する主鎖変性SBRや、主鎖及び末端に上記官能基を有する主鎖末端変性SBR（例えば、主鎖に上記官能基を有し、少なくとも一方の末端を上記変性剤で変性された主鎖末端変性SBR）や、分子中に2個以上のエポキシ基を有する多官能化合物により変性（カップリング）され、水酸基やエポキシ基が導入された末端変性SBR等が挙げられる。

[0022] 上記官能基としては、例えば、アミノ基、アミド基、シリル基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、イミノ基、イミダゾール基、ウレア基、エーテル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、アンモニウム基、イミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、カルボキシル基、ニトリル基、ピリジル基、アルコキシ基、水酸基、オキシ基、エポキシ基等が挙げられる。なお、これらの官能基は、置換基を有していてもよい。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、アミノ基（好ましくはアミノ基が有する水素原子が炭素数1～6のアルキル基に置換されたアミノ基）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基）、アルコキシシリル基（好ましくは炭素数1～6のアルコキシシリル基）が好ましい。

[0023] SBRとしては、例えば、住友化学（株）、JSR（株）、旭化成（株）、日本ゼオン（株）等により製造・販売されているSBRを使用できる。

[0024] 上記SBR以外に使用できるゴム成分としては、イソプレン系ゴム、ブタジ

エンゴム（BR）、スチレン含量が23質量%未満のスチレンブタジエンゴム（SBR）、スチレンイソプレンブタジエンゴム（SIBR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、クロロプレングム（CR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）などのジエン系ゴムの他、ブチル系ゴムなどが挙げられる。イソプレン系ゴムとしては、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、改質NR、変性NR、変性IR等が挙げられる。NRとしては、例えば、SIR20、RSS#3、TSR20等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。IRとしては、特に限定されず、例えば、IR2200等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。改質NRとしては、脱タンパク質天然ゴム（DPNR）、高純度天然ゴム（UPNR）等、変性NRとしては、エポキシ化天然ゴム（ENR）、水素添加天然ゴム（HNR）、グラフト化天然ゴム等、変性IRとしては、エポキシ化イソプレングム、水素添加イソプレングム、グラフト化イソプレングム等、が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、BRが好ましい。

[0025] BRとしては特に限定されず、例えば、日本ゼオン（株）製のBR1220、宇部興産（株）製のBR130B、BR150B等の高シス含量のBR、宇部興産（株）製のVCR412、VCR617等のシンジオタクチックポリブタジエン結晶を含有するBR、希土類系触媒を用いて合成したBR（希土類BR）等を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、耐摩耗性能が向上するという理由から、BRのシス含量は97質量%以上が好ましい。

[0026] BRの重量平均分子量（Mw）は、好ましくは30万以上、より好ましくは35万以上である。上記Mwは、好ましくは55万以下、より好ましくは50万以下、更に好ましくは45万以下である。上記Mwが上記範囲内であると、本発明の効果がより好適に得られる。

[0027] また、BRとしては、非変性BRでもよいし、変性BRでもよい。変性BR

としては、変性SBRと同様の官能基が導入された変性BRが挙げられる。

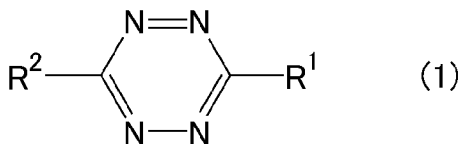
[0028] BRとしては、例えば、宇部興産（株）、JSR（株）、旭化成（株）、日本ゼオン（株）等の製品を使用できる。

[0029] BRを含有する場合、ゴム成分100質量%中のBRの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。また、上記BRの含有量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。上記範囲内にすることで、本発明の効果がより良好に得られる傾向がある。

[0030] SBR（スチレン含量が23質量%以上のSBR）、BRの合計含有量は、ゴム成分100質量%中、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0031] 本発明に係るゴム組成物は、下記一般式（1）で表されるテトラジン系化合物を含む。

[化4]



[式中、R¹及びR²は同一でも異なっていても良く、各々水素原子（-H）、-COOR³（R³は水素原子（-H）またはアルキル基を示す）又は炭素数1～11の一価の炭化水素基を示し、該炭化水素基はヘテロ原子を有してもよい。また、R¹及びR²は塩を形成してもよい。]

[0032] 上記ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

R¹及びR²の炭化水素基の炭素数は1～11であり、好ましくは2～9、より好ましくは4～7である。

[0033] R¹及びR²としては、補強性充填剤（特に、カーボンブラック、シリカ）との相互作用が生じやすいと考えられ、より良好な低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られるという理由から、-COOR³又はヘテロ原子を有する炭化水素基が好ましく、R¹及びR²が共にヘテロ原子を有する炭

化水素基であることがより好ましい。

[0034] R¹及びR²の炭化水素基としては、特に限定されないが、補強性充填剤（特に、カーボンブラック、シリカ）との相互作用が生じやすいと考えられ、より良好な低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られるという理由から、単素環基、複素環基が好ましく、少なくとも一方が複素環基であることがより好ましく、双方が複素環基であることが更に好ましい。

なお、本明細書において、単素環基とは、環構造が炭素原子のみによって構成される基を意味し、複素環基とは、環構造が炭素原子を含む2種類以上の元素によって構成される基を意味する。

[0035] 単素環基としては、例えば、アリール基、シクロアルキル基等が挙げられる。なかでも、アリール基が好ましい。

[0036] アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。なかでも、フェニル基が好ましい。

[0037] シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

[0038] 複素環基としては、環を構成するヘテロ原子として窒素原子を含有する含窒素複素環基が好ましく、環を構成するヘテロ原子として窒素原子のみを含有する含窒素複素環基がより好ましい。

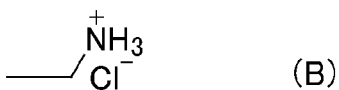
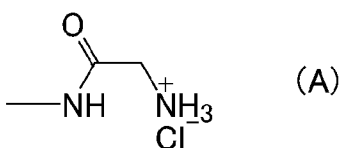
[0039] 含窒素複素環基としては、例えば、アジリジニル基、アゼチジニル基、ピロリジニル基、ペペリジニル基、ヘキサメチレンイミノ基、イミダゾリジニル基、ピペラジニル基、ピラゾリジニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等が挙げられる。なかでも、ピリジニル基、ピリミジニル基が好ましく、ピリジニル基が更に好ましい。

[0040] 上記単素環基、上記複素環基が有する水素原子は、置換基により置換されていてもよい。補強性充填剤（特に、カーボンブラック、シリカ）との相互作用が生じやすいと考えられ、より良好な低燃費性能、耐摩耗性能、ウェット

グリップ性能が得られるという理由から、置換基により置換されていることが好ましい。

[0041] 置換基としては、アミノ基、アミド基、シリル基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、イミノ基、イミダゾール基、ウレア基、エーテル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、アンモニウム基、イミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、カルボキシル基、ニトリル基、ピリジル基、アルコキシ基、水酸基、オキシ基、エポキシ基、スルホン酸基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。なお、これらの置換基は、更に上記置換基を有していてもよく、上記置換基以外にも例えば、アルキレン基、アルキル基等を有していてもよい。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、カルボキシル基、上記-COOR³、アミノ基（好ましくは下式（A）で表される基、下式（B）で表される基）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基）、アルコキシシリル基（好ましくは炭素数1～6のアルコキシシリル基）が好ましい。

[化5]



[0042] なお、置換基は、上式（A）、（B）で表される基のように、塩を形成してもよい。塩を形成する例としては、例えば、アミノ基とハロゲン原子との塩、カルボキシル基とNa、K等の1価の金属との塩、スルホン酸基と上記1価の金属との塩等が挙げられる。

[0043] 上記-COOR³のR³は水素原子又はアルキル基を示す。該アルキル基の炭素数は、好ましくは1～8、より好ましくは1～3である。

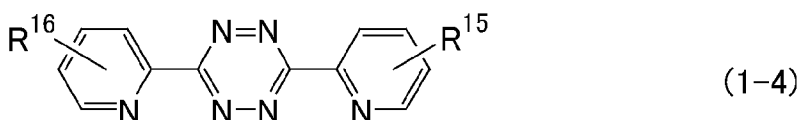
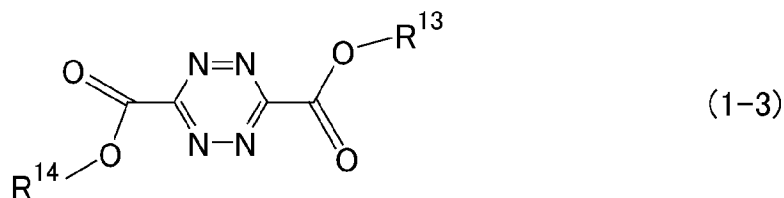
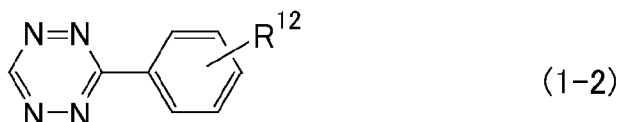
アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

R³としては、アルキル基が好ましい。

[0044] 上記一般式(1)で表されるテトラジン系化合物としては、ジエン系ゴムと反応可能なものであれば特に限定されない。テトラジン系化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、下記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)、又は(1-4)で表される化合物(特に、下記一般式(1-1)又は(1-4)で表される化合物)が好ましく、下記式(1-1-1)、(1-1-2)、(1-2-1)、(1-3-1)、(1-4-1)又は(1-4-2)で表される化合物(特に、下記式(1-1-1)又は(1-4-1)で表される化合物)がより好ましい。

上記一般式(1)で表されるテトラジン系化合物は、市販品を用いてもよく、公知の方法により合成してもよい。

[化6]



[式(1-1)中、R¹¹は、水素原子(-H)、-COOR¹⁷(R¹⁷は水素

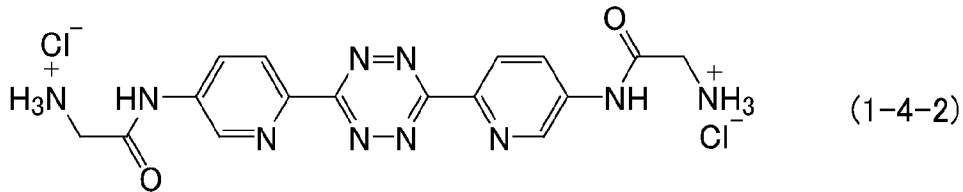
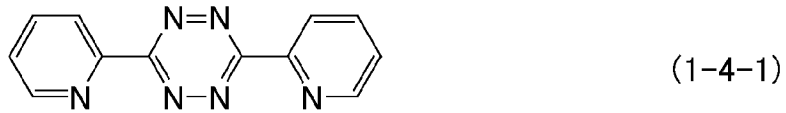
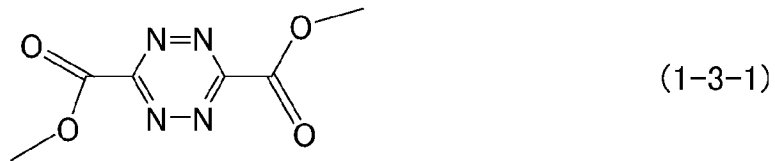
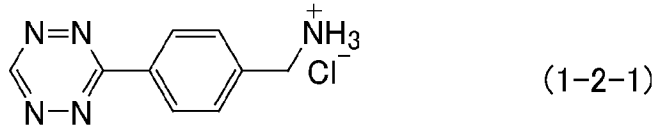
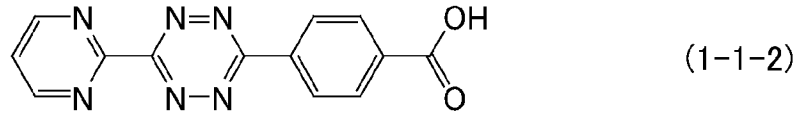
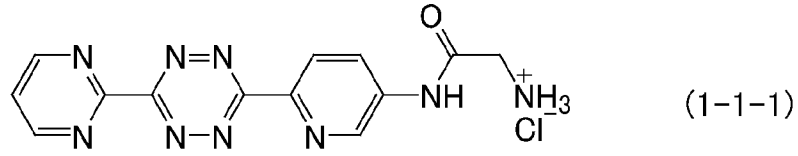
原子（-H）又はアルキル基を示す）又は炭素数1～11の一価の炭化水素基を示し、該炭化水素基はヘテロ原子を有してもよい。また、R¹¹は塩を形成してもよい。]

[式（1-2）中、R¹²は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子およびケイ素原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含む官能基を示す。また、R¹²は塩を形成してもよい。]

[式（1-3）中、R¹³及びR¹⁴は同一でも異なっても良く、各々水素原子（-H）又はアルキル基を示す。また、R¹³及びR¹⁴は塩を形成してもよい。]

[式（1-4）中、R¹⁵及びR¹⁶は同一でも異なっても良く、各々水素原子（-H）、-COOR¹⁸（R¹⁸は水素原子（-H）又はアルキル基を示す）、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子およびケイ素原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含む官能基を示す。また、R¹⁵及びR¹⁶は塩を形成してもよい。]

[化7]



[0045] R¹¹のヘテロ原子としては、R¹及びR²のヘテロ原子と同様の原子が挙げられる。

R¹¹の炭化水素基の炭素数はR¹及びR²の炭化水素基と同様であり、好適な態様も同様である。

[0046] R¹¹としては、補強性充填剤（特に、カーボンブラック、シリカ）との相互作用が生じやすいと考えられ、より良好な低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られるという理由から、-COOR¹⁷又はヘテロ原子を有する炭化水素基が好ましい。

[0047] R¹¹の炭化水素基としては、R¹及びR²の炭化水素基と同様の基が挙げられ、好適な態様も同様である。

- [0048] 上記-COOR¹⁷のR¹⁷は水素原子又はアルキル基を示す。該アルキル基としては、R³のアルキル基と同様の基が挙げられ、好適な態様も同様である。R¹⁷としては、アルキル基が好ましい。
- [0049] R¹²の窒素原子、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子およびケイ素原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含む官能基としては、上記置換基と同様の基が挙げられ、好適な態様も同様である。
- [0050] R¹²は、オルト位、メタ位、パラ位のいずれの位置であってもよいが、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、パラ位が好ましい。
- [0051] R¹³及びR¹⁴のアルキル基は、R³のアルキル基と同様の基が挙げられ、好適な態様も同様である。R¹³及びR¹⁴としては、アルキル基が好ましい。
- [0052] R¹⁵及びR¹⁶としては、より良好な低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られるという理由から、水素原子、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子およびケイ素原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含む官能基が好ましい。
- [0053] -COOR¹⁸のR¹⁸は水素原子又はアルキル基を示す。該アルキル基としては、R³のアルキル基と同様の基が挙げられ、好適な態様も同様である。R¹⁸としては、アルキル基が好ましい。
- [0054] R¹⁵及びR¹⁶の窒素原子、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子およびケイ素原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含む官能基としては、上記置換基と同様の基が挙げられ、好適な態様も同様である。
- [0055] R¹⁵及びR¹⁶は、オルト位、メタ位、パラ位のいずれの位置であってもよいが、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、パラ位が好ましく、R¹⁵及びR¹⁶共にパラ位がより好ましい。
- [0056] 上記テトラジン系化合物の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.1質量部以上、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは0.8質量部以上である。下限以上にするすることで、本発明の効果が良好に得られる傾向がある。また、上記含有量は、3.0質量部以下、好ましくは2.5質量部以下、より好ましくは1.5質量部以下である。上限以下にするすることで、本発

明の効果が良好に得られる傾向がある。

ここで、本明細書において、上記一般式（１）で表されるテトラジン系化合物の含有量とは、２種以上のテトラジン系化合物を含有する場合はその合計含有量を意味する。

[0057] 本発明に係るゴム組成物は、補強性充填剤としてシリカを含む。

シリカ以外の補強性充填剤としては、特に限定されないが、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、アルミナ、クレー、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、マイカなどが挙げられる。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、カーボンブラックが好ましい。

[0058] 補強性充填剤の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは８０質量部以上、より好ましくは１００質量部以上、更に好ましくは１２０質量部以上である。下限以上にするこで、十分な補強性を得ることができ、より良好な耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られる傾向がある。また、上記含有量は、好ましくは２５０質量部以下、より好ましくは２００質量部以下、更に好ましくは１８０質量部以下、特に好ましくは１６０質量部以下である。上限以下にするこで、より良好な低燃費性能が得られる傾向がある。

[0059] シリカとしては、例えば、乾式法シリカ（無水シリカ）、湿式法シリカ（含水シリカ）などが挙げられるが、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。

[0060] シリカの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、好ましくは $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。下限以上にするこで、より良好な耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られる。上記 N_2SA は、好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。上限以下にするこで、より良好な低燃費性能が得られる。

なお、シリカの窒素吸着比表面積は、ASTM D3037-81に準じてBET法で測定される値である。

- [0061] シリカとしては、例えば、デグッサ社、ローディア社、東ソー・シリカ（株）、ソルベイジャパン（株）、（株）トクヤマ等の製品を使用できる。
- [0062] シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、80質量部以上、好ましくは100質量部以上、より好ましくは120質量部以上である。下限以上にするこで、より良好な低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られる。また、上記含有量は、150質量部以下、好ましくは130質量部以下である。上限以下にするこで、ゴム組成物中において、シリカが均一に分散することが容易となり、より良好な低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られる。
- [0063] 補強性充填剤100質量%中のシリカの含有量は50質量%以上であり、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上であり、100質量%であってもよい。
- [0064] カーボンブラックとしては、特に限定されないが、N134、N110、N220、N234、N219、N339、N330、N326、N351、N550、N762等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0065] カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が更に好ましい。下限以上にするこで、より良好な耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られる傾向がある。また、上記 N_2SA は、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。上限以下にするこで、カーボンブラックの良好な分散が得られやすく、より良好な耐摩耗性能、ウェットグリップ性能、低燃費性能が得られる傾向がある。
- なお、カーボンブラックの窒素吸着比表面積は、JIS K6217-2:2001によって求められる。
- [0066] カーボンブラックとしては、例えば、旭カーボン（株）、キャボットジャパ

ン（株）、東海カーボン（株）、三菱化学（株）、ライオン（株）、新日化カーボン（株）、コロンビアカーボン社等の製品を使用できる。

[0067] カーボンブラックを含有する場合、カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは3質量部以上、より好ましくは5質量部以上である。下限以上にする事で、十分な補強性を得ることができ、より良好な耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られる傾向がある。また、上記含有量は、好ましくは50質量部以下、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。上限以下にする事で、より良好な低燃費性能が得られる傾向がある。

[0068] カーボンブラック及びシリカの合計含有量は、本発明の効果がより良好に得られるという理由から、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは80～200質量部、より好ましくは90～180質量部、更に好ましくは100～160質量部である。

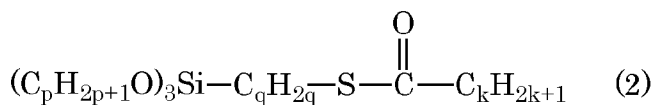
[0069] 本発明に係るゴム組成物は、シリカと共にシランカップリング剤を含むことが好ましい。

シランカップリング剤としては、特に限定されず、例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）トリスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）ジスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N、N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N、N-ジメチルチオカルバモイルテト

ラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、などのスルフィド系、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、Momentive社製のNEXT、NEXT-Zなどのメルカプト系、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのビニル系、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ系、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、などのグリシドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシランなどのニトロ系、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシランなどのクロロ系などがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、本発明の効果がより良好に得られるという理由から、スルフィド系又はメルカプト系が好ましい。

[0070] シランカップリング剤としては、式(2)で表されるシランカップリング剤を使用することが好ましい。これにより、より良好な低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られる。

[化8]



(式(2)中、pは1～3の整数、qは1～5の整数、kは5～12の整数である。)

[0071] 式(2)において、pは1～3の整数であるが、2が好ましい。pが3以下であると、カップリング反応が速い傾向がある。

qは1～5の整数であるが、2～4が好ましく、3がより好ましい。qが1～5であると合成が容易である傾向がある。

kは5～12の整数であるが、5～10が好ましく、6～8がより好ましく、7が更に好ましい。

[0072] 式(2)で表されるシランカップリング剤としては、例えば、3-オクタノ

イルチオー 1-プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

- [0073] シランカップリング剤としては、例えば、デグッサ社、Momentive社、信越シリコン（株）、東京化成工業（株）、アヅマックス（株）、東レ・ダウコーニング（株）等の製品を使用できる。
- [0074] シランカップリング剤を含有する場合、シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、3質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。3質量部以上であると、シランカップリング剤を配合したことによる効果が得られる傾向がある。また、上記含有量は、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。20質量部以下であると、配合量に見合った効果が得られ、良好な混練時の加工性が得られる傾向がある。
- [0075] 本発明では、SP値が7.5～10.5の炭化水素樹脂を含有する。
- [0076] 本明細書において、炭化水素樹脂とは、炭化水素系単量体を構成モノマーとして用いたポリマーであり、炭化水素系単量体を主成分（50質量%以上）として重合させたポリマー等が挙げられる。炭化水素系単量体とは、炭化水素により構成される単量体を意味する。
- [0077] 炭化水素樹脂のSP値は7.5～10.5であり、好ましくは8.0以上、より好ましくは8.3以上、更に好ましくは8.5以上、特に好ましくは8.7以上であり、好ましくは10.0以下、より好ましくは9.8以下、更に好ましくは9.6以下、特に好ましくは9.4以下である。
- なお、本明細書において、SP値は、化合物の構造に基づいてHoy法によって算出される溶解度パラメーター（Solubility Parameter）を意味する。Hoy法とは、例えば、K. L. Hoy “Table of Solubility Parameters”, Solvent and Coatings Materials Research and Development Department, Union Carbites Corp. (1985)に記載された計算方法である。
- [0078] 炭化水素樹脂の重量平均分子量（Mw）は好ましくは300以上、より好ましくは600以上である。また、炭化水素樹脂のMwは、好ましくは140

0以下、より好ましくは1200以下である。Mwが上記範囲内であると、本発明の効果（特に、ウェットグリップ性能の改善効果）がより好適に得られる。

[0079] 炭化水素樹脂の軟化点は、30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80℃以上が更に好ましい。30℃以上であると、より良好な耐摩耗性能、ウェットグリップ性能が得られる傾向がある。また、上記軟化点は、160℃以下が好ましく、140℃以下がより好ましく、120℃以下が更に好ましい。160℃以下であると、樹脂の分散性が良好となり、より良好な耐摩耗性能、ウェットグリップ性能、低燃費性能が得られる傾向がある。なお、本発明において、樹脂の軟化点は、JIS K 6220-1:2001に規定される軟化点を環球式軟化点測定装置で測定し、球が降下した温度である。

[0080] 炭化水素樹脂としては、上記SP値を満たす限り特に限定されないが、例えば、スチレン系樹脂、クマロンインデン樹脂、テルペン系樹脂、p-tert-ブチルフェノールアセチレン樹脂、アクリル系樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂（DCPD系樹脂）、C5系石油樹脂、C9系石油樹脂、C5C9系石油樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、スチレン系樹脂が好ましい。

[0081] スチレン系樹脂は、スチレン系単量体を構成モノマーとして用いたポリマーであり、スチレン系単量体を主成分（50質量%以上）として重合させたポリマー等が挙げられる。具体的には、スチレン系単量体（スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン等）をそれぞれ単独で重合した単独重合体、2種以上のスチレン系単量体を共重合した共重合体の他、スチレン系単量体及びこれと共重合し得る他の単量体のコポリマーも挙げられる。

[0082] 前記他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのアクリロニトリル類、アクリル類、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸類、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和カルボン酸エステル類、クロロプレン、ブタジエンイソプレンなどのジエン類、1-ブテン、1-ペンテンのようなオレフィン類；無水マレイン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物；等が例示できる。

[0083] なかでも、前記性能バランスの観点から、 α -メチルスチレン系樹脂（ α -メチルスチレン単独重合体、 α -メチルスチレンとスチレンとの共重合体等）が好ましい。

[0084] クマロンインデン樹脂は、樹脂の骨格（主鎖）を構成するモノマー成分として、クマロン及びインデンを含む樹脂である。クマロン、インデン以外に骨格に含まれるモノマー成分としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルインデン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

[0085] テルペン系樹脂としては、ポリテルペン、テルペンフェノール、芳香族変性テルペン樹脂などが挙げられる。

ポリテルペンは、テルペン化合物を重合して得られる樹脂及びそれらの水素添加物である。テルペン化合物は、 $(C_5H_8)_n$ の組成で表される炭化水素及びその含酸素誘導体で、モノテルペン（ $C_{10}H_{16}$ ）、セスキテルペン（ $C_{15}H_{24}$ ）、ジテルペン（ $C_{20}H_{32}$ ）などに分類されるテルペンを基本骨格とする化合物であり、例えば、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、リモネン、ミルセン、アロオシメン、オシメン、 α -フェランドレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、テルピノレン、1,8-シネオール、1,4-シネオール、 α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 γ -テルピネオールなどが挙げられる。

[0086] ポリテルペンとしては、上述したテルペン化合物を原料とする α -ピネン樹脂、 β -ピネン樹脂、リモネン樹脂、ジペンテン樹脂、 β -ピネン／リモネン樹脂などのテルペン樹脂の他、該テルペン樹脂に水素添加処理した水素添加テルペン樹脂も挙げられる。

テルペンフェノールとしては、上記テルペン化合物とフェノール系化合物とを共重合した樹脂、及び該樹脂に水素添加処理した樹脂が挙げられ、具体的には、上記テルペン化合物、フェノール系化合物及びホルマリンを縮合させた樹脂が挙げられる。なお、フェノール系化合物としては、例えば、フェノール、ビスフェノールA、クレゾール、キシレノールなどが挙げられる。

芳香族変性テルペン樹脂としては、テルペン樹脂を芳香族化合物で変性して得られる樹脂、及び該樹脂に水素添加処理した樹脂が挙げられる。なお、芳香族化合物としては、芳香環を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、フェノール、アルキルフェノール、アルコキシフェノール、不飽和炭化水素基含有フェノールなどのフェノール化合物；ナフトール、アルキルナフトール、アルコキシナフトール、不飽和炭化水素基含有ナフトールなどのナフトール化合物；スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、不飽和炭化水素基含有スチレンなどのスチレン誘導体；クマロン、インデンなどが挙げられる。

- [0087] p-tert-ブチルフェノールアセチレン樹脂としては、p-tert-ブチルフェノールとアセチレンとを縮合反応させて得られる樹脂が挙げられる。
- [0088] アクリル系樹脂としては特に限定されないが、不純物が少なく、分子量分布がシャープな樹脂が得られるという点から、無溶剤型アクリル系樹脂を好適に使用できる。
- [0089] 無溶剤型アクリル系樹脂は、副原料となる重合開始剤、連鎖移動剤、有機溶媒などを極力使用せずに、高温連続重合法（高温連続塊重合法）（米国特許第4,414,370号明細書、特開昭59-6207号公報、特公平5-58005号公報、特開平1-313522号公報、米国特許第5,010,166号明細書、東亜合成研究年報TREND2000第3号p42-45等に記載の方法）により合成された（メタ）アクリル系樹脂（重合体）が挙げられる。なお、本発明において、（メタ）アクリルは、メタクリル及びアクリルを意味する。
- [0090] 上記アクリル系樹脂は、実質的に副原料となる重合開始剤、連鎖移動剤、有

機溶媒などを含まないことが好ましい。また、上記アクリル系樹脂は、連続重合により得られる組成分布や分子量分布が比較的狭いものが好ましい。

[0091] 上述のように、上記アクリル系樹脂としては、実質的に副原料となる重合開始剤、連鎖移動剤、有機溶媒などを含まないもの、すなわち、純度が高いものが好ましい。上記アクリル系樹脂の純度（該樹脂中に含まれる樹脂の割合）は、好ましくは95質量%以上、より好ましくは97質量%以上である。

[0092] 上記アクリル系樹脂を構成するモノマー成分としては、例えば、（メタ）アクリル酸や、（メタ）アクリル酸エステル（アルキルエステル、アリールエステル、アラルキルエステルなど）、（メタ）アクリルアミド、及び（メタ）アクリルアミド誘導体などの（メタ）アクリル酸誘導体が挙げられる。

[0093] また、上記アクリル系樹脂を構成するモノマー成分として、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸誘導体と共に、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの芳香族ビニルを使用してもよい。

[0094] 上記アクリル系樹脂は、（メタ）アクリル成分のみで構成される樹脂であっても、（メタ）アクリル成分以外の成分をも構成要素とする樹脂であっても良い。

また、上記アクリル系樹脂は、水酸基、カルボキシル基、シラノール基等を有してよい。

[0095] スチレン系樹脂、クマロンインデン樹脂等の樹脂としては、例えば、丸善石油化学（株）、住友ベークライト（株）、ヤスハラケミカル（株）、東ソー（株）、Rutgers Chemicals社、BASF社、アリゾナケミカル社、日塗化学（株）、（株）日本触媒、JXエネルギー（株）、荒川化学工業（株）、田岡化学工業（株）等の製品を使用できる。

[0096] 上記炭化水素樹脂を含有する場合、上記炭化水素樹脂の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、更に好ましくは5質量部以上である。また、上記含有量は、好ましくは50質量部以下、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは20質

量部以下である。上記含有量が上記範囲内であると、本発明の効果（特に、ウェットグリップ性能の改善効果）がより好適に得られる。

- [0097] 本発明では、重量平均分子量が20万以下の低分子量ジエン系ポリマーを含有することが好ましい。ゴム成分と架橋しうる低分子量のジエン系ポリマーを配合することにより、テトラジン系化合物とシリカとの親和性を阻害せずに、ゴム成分を構成する分子間の距離を開き、ウェットグリップ性能がさらに向上するものと考えられる。
- [0098] 低分子量ジエン系ポリマーを構成するモノマー成分としては、ジエン系モノマーであれば特に限定されず、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエンなどの共役ジエン化合物、ミルセン、ファルネセンなどの分枝共役ジエン化合物が挙げられる。また、ジエン系モノマーと共に、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -ビニルナフタレン、 β -ビニルナフタレンなどのビニル化合物がモノマー成分として使用されてもよい。
- [0099] 低分子量ジエン系ポリマーとしては、例えば、スチレンブタジエン共重合体、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、アクリロニトリルブタジエン共重合体、ミルセン重合体、ファルネセン重合体、ミルセンブタジエン共重合体、ミルセンスチレン共重合体、ファルネセンブタジエン共重合体、ファルネセンスチレン共重合体等が挙げられる。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、スチレンブタジエン共重合体、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、ミルセン重合体、ファルネセン重合体、ミルセンブタジエン共重合体、ミルセンスチレン共重合体、ファルネセンブタジエン共重合体、ファルネセンスチレン共重合体が好ましい。
- [0100] 低分子量ジエン系ポリマーとしては、25℃で液体状態の低分子量ジエン系ポリマーが好ましい。また、低分子量ジエン系ポリマーの共役ジエン部の二重結合は、水素添加されていてもよい。
- [0101] 低分子量ジエン系ポリマーの重量平均分子量（Mw）は好ましくは1000以上、より好ましくは1500以上である。また、低分子量ジエン系ポリマ

一のMwは、好ましくは15万以下、より好ましくは10万以下、更に好ましくは5万以下、特に好ましくは2万以下、最も好ましくは1.5万以下である。Mwが上記範囲内であると、本発明の効果（特に、ウェットグリップ性能の改善効果）がより好適に得られる。

[0102] 低分子量ジエン系ポリマーを含有する場合、低分子量ジエン系ポリマーの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは5質量部以上である。また、上記含有量は、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、更に好ましくは30質量部以下である。上記含有量が上記範囲内であると、本発明の効果（特に、ウェットグリップ性能の改善効果）がより好適に得られる。

[0103] 本発明に係るゴム組成物は、オイルを含んでもよい。

オイルとしては、例えば、プロセスオイル、植物油脂、又はその混合物が挙げられる。プロセスオイルとしては、例えば、パラフィン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどを用いることができる。植物油脂としては、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生湯、ロジン、パインオイル、パインタール、トール油、コーン油、こめ油、べに花油、ごま油、オリーブ油、ひまわり油、パーム核油、椿油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、桐油等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0104] オイルとしては、例えば、出光興産（株）、三共油化工業（株）、（株）ジャパンエナジー、オリソイ社、H&R社、豊国製油（株）、昭和シェル石油（株）、富士興産（株）等の製品を使用できる。

[0105] オイルを含有する場合、オイルの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは10質量部以上である。また、上記含有量は、好ましくは60質量部以下、より好ましくは40質量部以下である。なお、オイルの含有量には、ゴム（油展ゴム）に含まれるオイルの量も含まれる。

[0106] 本発明に係るゴム組成物は、ワックスを含むことが好ましい。

ワックスとしては、特に限定されず、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス；植物系ワックス、動物系ワックス等の天然系ワックス；エチレン、プロピレン等の重合物等の合成ワックスなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0107] ワックスとしては、例えば、大内新興化学工業（株）、日本精蠟（株）、精工化学（株）等の製品を使用できる。

[0108] ワックスを含有する場合、ワックスの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上である。また、上記含有量は、好ましくは10質量部以下、より好ましくは7質量部以下である。

[0109] 本発明に係るゴム組成物は、老化防止剤を含むことが好ましい。

老化防止剤としては、例えば、フェニル- α -ナフチルアミン等のナフチルアミン系老化防止剤；オクチル化ジフェニルアミン、4,4'-ビス(α , α' -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン等のジフェニルアミン系老化防止剤；N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン等のp-フェニレンジアミン系老化防止剤；2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合物等のキノリン系老化防止剤；2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール等のモノフェノール系老化防止剤；テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等のビス、トリス、ポリフェノール系老化防止剤などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、p-フェニレンジアミン系老化防止剤、キノリン系老化防止剤が好ましく、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合物がより好ましい。

[0110] 老化防止剤としては、例えば、精工化学（株）、住友化学（株）、大内新興

化学工業（株）、フレクシス社等の製品を使用できる。

[0111] 老化防止剤を含有する場合、老化防止剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上である。また、上記含有量は、好ましくは10質量部以下、より好ましくは7質量部以下である。

[0112] 本発明に係るゴム組成物は、ステアリン酸を含むことが好ましい。

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

[0113] ステアリン酸を含有する場合、ステアリン酸の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上である。また、上記含有量は、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。上記数値範囲内であると、本発明の効果が良好に得られる傾向がある。

[0114] 本発明に係るゴム組成物は、酸化亜鉛を含むことが好ましい。

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

[0115] 酸化亜鉛を含有する場合、酸化亜鉛の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上である。また、上記含有量は、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。上記数値範囲内であると、本発明の効果がより良好に得られる傾向がある。

[0116] 本発明に係るゴム組成物は、硫黄を含むことが好ましい。

硫黄としては、ゴム工業において一般的に用いられる粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄、可溶性硫黄などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0117] 硫黄としては、例えば、鶴見化学工業（株）、軽井沢硫黄（株）、四国化成

工業（株）、フレクシス社、日本乾溜工業（株）、細井化学工業（株）等の製品を使用できる。

[0118] 硫黄を含有する場合、硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは0.8質量部以上である。また、上記含有量は、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下である。上記数値範囲内であると、本発明の効果が良好に得られる傾向がある。

[0119] 本発明に係るゴム組成物は、加硫促進剤を含むことが好ましい。

加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラベンジルチウラムジスルフィド（TBzTD）、テトラキス（2-エチルヘキシル）チウラムジスルフィド（TOT-N）等のチウラム系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤が好ましい。

[0120] 加硫促進剤を含有する場合、加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上である。また、上記含有量は、好ましくは10質量部以下、より好ましくは7質量部以下である。上記数値範囲内であると、本発明の効果が良好に得られる傾向がある。

- [0121] 前記ゴム組成物には、前記成分の他、タイヤ工業において一般的に用いられている添加剤を配合することができ、可塑剤、滑剤などの加工助剤；硫黄以外の加硫剤（例えば、有機架橋剤、有機過酸化物）；等を例示できる。
- [0122] 本発明に係るゴム組成物は、一般的な方法で製造される。すなわち、バンバリーミキサーやニーダー、オープンロールなどで前記各成分を混練りし、その後加硫する方法等により製造できる。本発明のテトラジン系化合物は補強性充填剤（特に、カーボンブラック、シリカ）との相互作用や分散性への寄与が期待されるため、補強性充填剤（特に、カーボンブラック、シリカ）よりも前に、もしくは補強性充填剤（特に、カーボンブラック、シリカ）とともにゴム成分（特に、スチレン含量が23質量%以上のSBR）と混練を行い、ゴム成分中にテトラジン系化合物を分散させておくことが好ましい。
- [0123] スチレン含量が23質量%以上のSBRとテトラジン系化合物との反応を充分に行うために、スチレン含量が23質量%以上のSBRとテトラジン系化合物とを混練することによりマスターバッチを調製し、該マスターバッチを、シリカと混練することが好ましい。すなわち、本発明の空気入りタイヤは、スチレン含量が23質量%以上のSBRとテトラジン系化合物とを混練することによりマスターバッチを調製するマスターバッチ調製工程と、マスターバッチ調製工程により得られたマスターバッチとシリカとを混練する混練工程とを含む製造方法により製造されることが好ましい。ここで、スチレン含量が23質量%以上のSBRとテトラジン系化合物との反応を充分に行うことができ、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、マスターバッチ調製工程において混練されるゴム成分100質量%中スチレン含量が23質量%以上のSBRの含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であり、最も好ましくは100質量%（マスターバッチ調製工程において混練されるゴム成分がスチレン含量が23質量%以上のSBRのみ）である。また、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、マスターバッチ調製工程においてシリカは混練されないことが好ましく、マスターバッチ調製工程において混練

されるゴム成分100質量部に対して、マスターバッチ調製工程において混練されるシリカの含有量は、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下、更に好ましくは1質量部以下、特に好ましくは0.5質量部以下、最も好ましくは0質量部である。また、本発明の効果がより好適に得られるという理由から、マスターバッチ調製工程において混練されるゴム成分100質量部に対して、マスターバッチ調製工程において混練されるテトラジン系化合物の含有量は、0.1質量部以上、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは0.8質量部以上であり、3.0質量部以下、好ましくは2.5質量部以下、より好ましくは1.5質量部以下である。

[0124] 混練条件としては、加硫剤及び加硫促進剤以外の添加剤を配合する場合、混練温度は、通常50～200℃であり、好ましくは80～190℃であり、混練時間は、通常30秒～30分であり、好ましくは1分～30分である。加硫剤、加硫促進剤を配合する場合、混練温度は、通常100℃以下であり、好ましくは室温～80℃である。また、加硫剤、加硫促進剤を配合した組成物は、通常、プレス加硫などの加硫処理が施される。加硫温度としては、通常120～200℃、好ましくは140～180℃である。

[0125] 本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法で製造される。

すなわち、前記成分を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でトレッドなどの各タイヤ部材の形状にあわせて押出し加工し、他のタイヤ部材とともに、タイヤ成型機上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することによりタイヤを得る。

[0126] 本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、大型乗用車用、大型SUV用タイヤ、トラック、バスなどの重荷重用タイヤ、ライトトラック用タイヤ、二輪自動車用タイヤ、ランフラットタイヤに好適に使用可能である。

実施例

[0127] 実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらだけに限

定されるものではない。

以下、実施例及び比較例で使用した各種薬品について、まとめて説明する。

SBR (1) : スチレンブタジエンゴム (スチレン含量 : 40 質量%、ビニル量 : 15 質量%、Mw : 120 万)

SBR (2) : スチレンブタジエンゴム (スチレン含量 : 20 質量%、ビニル量 : 50 質量%、Mw : 30 万)

BR : ハイシスBR (シス含量 : 97 質量%、Mw : 40 万)

カーボンブラック : キャボットジャパン (株) 製のショウブラック N220 (N220、N₂SA : 111 m²/g)

シリカ : デグッサ社製の Ultrasil VN3 (N₂SA : 175 m²/g)

シランカップリング剤 : モメンティブ社製の NXT (3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン)

テトラジン系化合物 A : 上記式 (1-1-1) で表される化合物

テトラジン系化合物 B : 上記式 (1-2-1) で表される化合物

テトラジン系化合物 C : 上記式 (1-3-1) で表される化合物

テトラジン系化合物 D : 上記式 (1-4-1) で表される化合物

オイル : 出光興産 (株) 製のダイアナプロセス P523

樹脂 (1) : テルペン系樹脂 (軟化点 : 100°C、Mw : 900、SP 値 : 8.2)

樹脂 (2) : α-メチルスチレンとスチレンとの共重合体 (軟化点 : 85°C、Mw : 700、SP 値 : 9.1)

樹脂 (3) : アクリル系樹脂 (軟化点 : 90°C、Mw : 1000、SP 値 : 10.0)

ステアリン酸 : 日油 (株) 製のステアリン酸「椿」

酸化亜鉛 : 三井金属鉱業 (株) 製の亜鉛華 1 号

老化防止剤 : 精工化学 (株) 製のオゾノン 6C (N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)

ワックス：日本精蠟（株）製のオゾエース0355

硫黄：鶴見化学（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤（1）：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-NS（N-tert-butyl-2-benzothiazylsulfenamide）

加硫促進剤（2）：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-D（ジフェニルグアニジン）

[0128] <実施例及び比較例>

表1に示す配合内容に従い、各材料を混練し、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、加圧加熱を行って、試験用タイヤ（サイズ：195/65R15）を製造した。得られた試験用タイヤを用いて下記の評価を行い、結果を表1に示した。

[0129] （シリカの分散性）

トレッドから切り出したゴムから、測定用試験片を切り出し、JIS K 6812「ポリオレフィン管、継手及びコンパウンドの顔料分散又はカーボン分散の評価方法」に準じて、各試験片中のシリカの凝集塊をカウントして、分散率（%）をそれぞれ算出して、比較例1の分散率を100として、各配合のシリカ分散率を指数表示した。シリカ分散指数が大きいほどシリカが分散し、優れることを示す。

[0130] （低燃費性能）

転がり抵抗試験機を用い、試験用タイヤを、リム（15×6JJ）、内圧（230kPa）、荷重（3.43kN）、速度（80km/h）で走行させたときの転がり抵抗を測定し、比較例1を100とした時の指数で表示した（低燃費性能指数）。指数が大きいほど、低燃費性能に優れることを示す。

[0131] （耐摩耗性能）

各試験用タイヤを国産FF車に装着し、走行距離8000km後のタイヤトレッド部の溝深さを測定し、タイヤ溝深さが1mm減るときの走行距離を算出し、比較例1を100とした時の指数で表示した（耐摩耗性能指数）。指

数が大きいほど、タイヤ溝深さが1 mm減るときの走行距離が長く、耐摩耗性能に優れることを示す。

[0132] (ウェットグリップ性能)

各試験用タイヤを車両(国産FF2000cc)の全輪に装着して、湿潤アスファルト路面にて初速度100 km/hからの制動距離を求め、基準例を100とした時の指数で表示した(ウェットグリップ性能指数)。指数が大きいほど制動距離が短く、ウェットグリップ性能に優れることを示す。

[0133]

[表1]

	実施例						比較例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
SBR (1)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	-	-
SBR (2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	80
BR	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
カーボンブラック	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
シリカ	100	100	100	100	100	100	100	150	100	150	150	150
シリカカップリング剤	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	12.0	8.0	12.0	12.0	12.0
テトラジン系化合物A	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	-	1.0	4.0	1.0	-
テトラジン系化合物B	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
テトラジン系化合物C	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
テトラジン系化合物D	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
オイル	-	-	-	-	-	-	20	20	20	20	20	20
樹脂 (1)	20	-	-	20	20	20	-	-	-	-	-	-
樹脂 (2)	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
樹脂 (3)	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
酸化亜鉛	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
老化防止剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤 (1)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤 (2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
シリカ分散指数	110	110	110	105	105	110	100	90	110	110	110	100
低燃費性能指数 (a)	110	110	110	105	105	110	100	90	110	110	110	100
耐摩耗性能指数 (b)	100	100	100	100	100	100	100	90	100	90	95	95
フットグリップ性能指数 (c)	105	110	105	105	105	110	100	120	90	90	95	100
(a)-(c)の合計指数	315	320	315	310	310	320	300	300	290	300	295	295

配合量 (質量部)

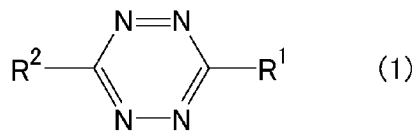
評価結果

[0134] 表 1 から、スチレンブタジエンゴムの含有量が 30 質量%以上であるゴム成分 100 質量部に対して、シリカを 80～150 質量部、下記一般式 (1) で表されるテトラジン系化合物を 0.1～3.0 質量部、SP 値が 7.5～10.5 の炭化水素樹脂を 50 質量部以下含有し、上記スチレンブタジエンゴムのスチレン含量が 23 質量%以上であるトレッド用ゴム組成物から作製したトレッドを有する実施例の空気入りタイヤは、低燃費性能、耐摩耗性能、ウェットグリップ性能がバランスよく改善されていた。

請求の範囲

[請求項1] スチレンブタジエンゴムの含有量が30質量%以上であるゴム成分100質量部に対して、シリカを80～150質量部、下記一般式(1)で表されるテトラジン系化合物を0.1～3.0質量部、SP値が7.5～10.5の炭化水素樹脂を50質量部以下含有し、前記スチレンブタジエンゴムのスチレン含量が23質量%以上であるトレッド用ゴム組成物から作製したトレッドを有する空気入りタイヤ。

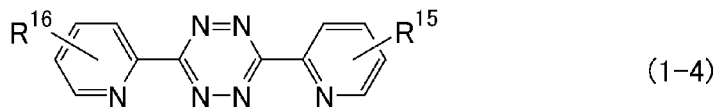
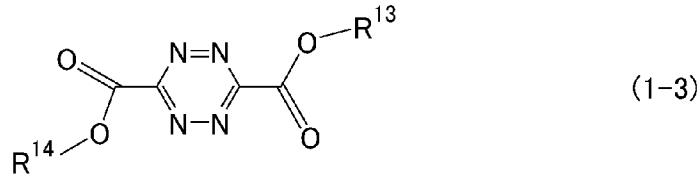
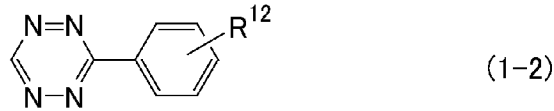
[化1]



[式中、R¹及びR²は同一でも異なっても良く、各々水素原子、-COOR³(R³は水素原子またはアルキル基を示す)又は炭素数1～11の一価の炭化水素基を示し、該炭化水素基はヘテロ原子を有してもよい。また、R¹及びR²は塩を形成してもよい。]

[請求項2] 前記テトラジン系化合物が、下記一般式(1-1)、(1-2)、(1-3)、又は(1-4)で表される化合物である請求項1記載の空気入りタイヤ。

[化2]



[式(1-1)中、 R^{11} は、水素原子、 $-COOR^{17}$ (R^{17} は水素原子又はアルキル基を示す) 又は炭素数1~11の一価の炭化水素基を示し、該炭化水素基はヘテロ原子を有してもよい。また、 R^{11} は塩を形成してもよい。]

[式(1-2)中、 R^{12} は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子およびケイ素原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含む官能基を示す。また、 R^{12} は塩を形成してもよい。]

[式(1-3)中、 R^{13} 及び R^{14} は同一でも異なっても良く、各々水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{13} 及び R^{14} は塩を形成してもよい。]

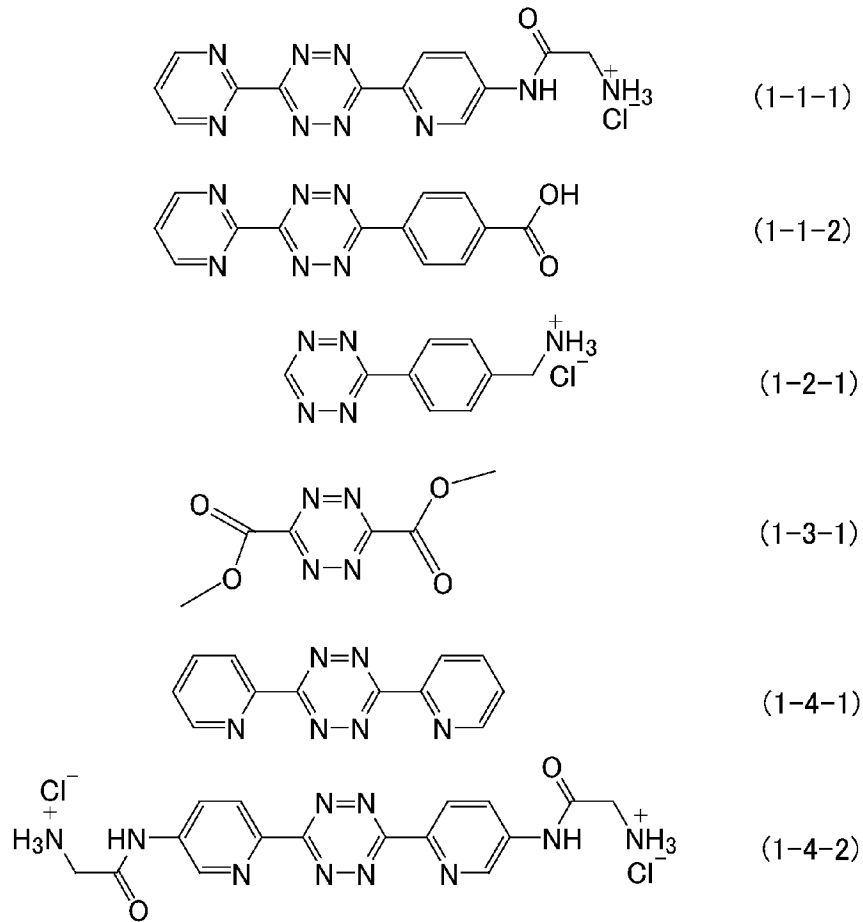
[式(1-4)中、 R^{15} 及び R^{16} は同一でも異なっても良く、各々水素原子、 $-COOR^{18}$ (R^{18} は水素原子又はアルキル基を示す)、又は窒素原子、酸素原子、硫黄原子、フッ素原子およびケイ素原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含む官能基を示す。また、 R^{15} 及び R^{16} は塩を形成してもよい。]

[請求項3]

前記テトラジン系化合物が、下記式(1-1-1)、(1-1-2)、(1-2-1)、(1-3-1)、(1-4-1)又は(1-4-

2) で表される化合物である請求項1記載の空気入りタイヤ。

[化3]



[請求項4] 前記炭化水素樹脂の重量平均分子量が300～1400である請求項1～3のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項5] 前記炭化水素樹脂が、スチレン系樹脂である請求項1～4のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項6] ゴム成分100質量%中のブタジエンゴムの含有量が5～50質量%である請求項1～5のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L9/06(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i,
C08K5/3477(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i,
C08L25/04(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. C08L9/06, B60C1/00, C08K3/36, C08K5/3477, C08L9/00, C08L25/04

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/057758 A1 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 06 April 2017, claims 1, 2, paragraphs [0039], [0117], [0155], [0163], [0194], [0201], table 5 & JP 2017-179376 A	1-6
A	JP 2015-163681 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 10 September 2015, paragraph [0070] & US 2016/0340446 A1, paragraph [0211] & CN 105899545 A	1-6

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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 27 June 2018 (27.06.2018)	Date of mailing of the international search report 10 July 2018 (10.07.2018)
--	---

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/JP2018/015569

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/021002 A1 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 06 February 2014, paragraphs [0098], [0105], [0106], table 1 & CN 104487506 A	1-6
Y	JP 2014-173062 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 22 September 2014, claim 1, paragraphs [0006], [0028], [0029] (Family: none)	1-6
Y	WO 2011/158509 A1 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 22 December 2011, paragraphs [0022], [0026] & CN 102947379 A	1-6
A	JP 63-114641 A (HUELS AG.) 19 May 1988, page 7, upper right column, lines 9-14 & US 4835063 A, column 7, lines 13-17 & EP 268754 A2	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L9/06(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/3477(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L25/04(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. C08L9/06, B60C1/00, C08K3/36, C08K5/3477, C08L9/00, C08L25/04			
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） CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y	WO 2017/057758 A1（大塚化学株式会社）2017.04.06, 請求項1, 2, [0039], [0117], [0155], [0163], [0194], [0201], [表5] & JP 2017-179376 A	1-6	
A	JP 2015-163681 A（横浜ゴム株式会社）2015.09.10, [0070] & US 2016/0340446 A1, [0211] & CN 105899545 A	1-6	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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 「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 27.06.2018		国際調査報告の発送日 10.07.2018	
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） 楠 祐一郎	4 J 6 2 8 9
		電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 5 7

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
Y	WO 2014/021002 A1 (住友ゴム工業株式会社) 2014. 02. 06, [0098], [0105], [0106], [表 1] & CN 104487506 A	1-6
Y	JP 2014-173062 A (住友ゴム工業株式会社) 2014. 09. 22, 請求項 1, [0006], [0028], [0029] (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 2011/158509 A1 (横浜ゴム株式会社) 2011. 12. 22, [0022], [0026] & CN 102947379 A	1-6
A	JP 63-114641 A (ヒュールス・アクチエンゲゼルシャフト) 1988. 05. 19, p7 右上欄 9~14 行 & US 4835063 A, column7 line13-17 & EP 268754 A2	1-6