

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月22日(22.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/195977 A1

(51) 国際特許分類:
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/044784

(22) 国際出願日: 2021年12月6日(06.12.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-046551 2021年3月19日(19.03.2021) JP

(71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者:曾根 遼大(SONE Ryota); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3 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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND TIRE

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びタイヤ

(57) Abstract: Provided is a rubber composition with which excellent on-ice performance and maneuvering stability can be realized when the composition is applied to a tire. To solve this problem, the present invention is characterized by comprising: a rubber component containing isoprene rubber and a modified conjugated diene polymer, which is a reaction product of a conjugated diene polymer having an active end and a compound [M] having a total of two or more of at least one of a group $^{\text{--}}\text{CR}^1\text{=N--A}^1$ and a group $^{\text{--}}\text{N=CR}^1\text{--A}^1$ (R^1 is a hydrogen atom or a hydrocarbyl group, and A^1 is a monovalent group having an alkoxysilyl group); a filler containing at least silica; and a thermoplastic resin in the amount of 5 parts by mass or more with respect to 100 parts by mass of the rubber component.

(57) 要約: タイヤへ適用した際に、優れた氷上性能及び操縦安定性を実現できるゴム組成物を提供する。上記課題を解決するべく、本発明は、イソプレン系ゴム、並びに、活性末端を有する共役ジエン系重合体と、基「 $\text{--CR}^1\text{=N--A}^1$ 」及び基「 $\text{--N=CR}^1\text{--A}^1$ 」(ただし、 R^1 は水素原子又はヒドロカルビル基であり、 A^1 はアルコキシシリル基を有する1価の基である。)のうちの少なくとも1つを合計2個以上有する化合物[M]との反応生成物である変性共役ジエン系重合体、を含むゴム成分と、少なくともシリカを含む充填剤と、前記ゴム成分100質量部に対して5質量部以上の熱可塑性樹脂と、を含むことを特徴とする。

WO 2022/195977 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及びタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、通常の路面上に加え、氷上でも安全に走行するためのタイヤとして、トレッドゴムを柔らかくしたスタッドレスタイヤが使用されており、トレッドゴムを柔らかくすることで、タイヤの氷上性能が向上することが知られている。しかしながら、一般に柔らかいトレッドゴムを具えるタイヤは、通常の路面における操縦安定性が悪化するという問題があり、タイヤの氷上性能と操縦安定性は二律背反の関係にある。

[0003] このような問題を解決するタイヤとして、特許文献1には、天然ゴム及びブタジエンゴムからなるゴム成分100重量部に対して、チタン酸カリウム繊維を0.5～20重量部、ならびにヨウ素吸着量が100～300mg/gであるカーボンブラックを5～200重量部配合したゴム組成物が提案されており、該ゴム組成物を、キャップトレッド及びベーストレッドからなる2層構造のトレッドのキャップトレッドに使用することで、耐摩耗性の低下を抑制しつつ、氷上性能（冰雪上性能）が向上する技術が開示されている。

[0004] また、特許文献2には、少なくとも二種のジエン系重合体と、シリカと、カーボンブラックと、を含み、前記ジエン系重合体の配合量や、変性状態を制御することによって、耐摩耗性の低下を抑制しつつ、氷上性能との両立を図る技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-303334号公報

特許文献2：国際公開第2017/221943号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 及び 2 に開示された技術は、いずれも、氷上性能を高める効果はあるものの、操縦安定性の点については、さらなる改善が望まれていた。

[0007] そこで、本発明は、タイヤへ適用した際に、優れた氷上性能及び操縦安定性を実現できるゴム組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、氷上性能及び操縦安定性に優れた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

[0008] 上記課題を解決する本発明の要旨構成は、以下の通りである。

本発明のゴム組成物は、イソプレン系ゴム、並びに、活性末端を有する共役ジエン系重合体と、基「 $-C R^1=N-A^1$ 」及び基「 $-N=C R^1-A^1$ 」（ただし、 R^1 は水素原子又はヒドロカルビル基であり、 A^1 はアルコキシシリル基を有する 1 価の基である。）のうちの少なくとも 1 つを合計 2 個以上有する化合物 [M] との反応生成物である変性共役ジエン系重合体、を含むゴム成分と、

少なくともシリカを含む充填剤と、

前記ゴム成分 100 質量部に対して 5 質量部以上の熱可塑性樹脂と、を含むことを特徴とする。

上記構成を具えることで、タイヤへ適用した際に、優れた氷上性能及び操縦安定性を実現できる。

[0009] また、本発明のタイヤは、上述した本発明のゴム組成物を用いたことを特徴とする。

上記構成を具えることで、優れた氷上性能及び操縦安定性を実現できる。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、タイヤへ適用した際に、優れた氷上性能及び操縦安定性を実現できるゴム組成物を提供することができる。また、本発明によれば、氷上性能及び操縦安定性に優れたタイヤを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明のゴム組成物及びタイヤの一実施形態について、例示説明する。

[0012] <ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、ゴム成分と、充填剤と、熱可塑性樹脂と、を含む。

以下、本発明のゴム組成物を構成する各成分について説明する。

[0013] (ゴム成分)

本発明のゴム組成物に含まれるゴム成分は、イソプレン系ゴム、並びに、活性末端を有する共役ジエン系重合体と、基「 $-C R^1=N-A^1$ 」及び基「 $-N=C R^1-A^1$ 」(ただし、 R^1 は水素原子又はヒドロカルビル基であり、 A^1 はアルコキシシリル基を有する1価の基である。)のうちの少なくとも1つを合計2個以上有する化合物[M]との反応生成物である変性共役ジエン系重合体、を含む。

[0014] 前記ゴム成分中に、イソプレン系ゴム及び特定の変性共役ジエン系重合体を含むことによって、ゴム成分に後述する充填剤と反応できる部位を形成できるため、充填剤の分散性が改良され、また、ゴム成分の柔軟性と強度とのバランスを高めることができる結果、タイヤへ適用した際の優れた氷上性能及び操縦安定性を実現できる。

[0015] ここで、前記イソプレン系ゴムとは、イソプレン骨格を有するゴムのことである。例えば、天然ゴムや、合成イソプレンゴムが挙げられる。これらのイソプレン系ゴムについては、1種単独で含有してもよいし、2種以上のブレンドとして含有してもよい。

前記ゴム成分中にイソプレン系ゴムを含有することによって、ゴム組成物の氷上性能及び操縦安定性を高めることができる。

[0016] なお、前記イソプレン系ゴムについては、後述する変性共役ジエン系重合体と区別するため、無変性のイソプレン系ゴムである。

[0017] 前記ゴム成分における前記イソプレン系ゴムの含有比率は、特に限定はさ

れないが、ゴム組成物のタイヤへ適用した際の氷上性能及び操縦安定性バランスを改善できる観点から、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましく、また、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることがさらに好ましい。

[0018] そして、前記ゴム成分は、活性末端を有する共役ジエン系重合体と、基「 $-CR^1=N-A^1$ 」及び基「 $-N=CR^1-A^1$ 」（ただし、 R^1 は水素原子又はヒドロカルビル基であり、 A^1 はアルコキシシリル基を有する1価の基である。）のうちの少なくとも1つを合計2個以上有する化合物[M]との反応生成物である変性共役ジエン系重合体を含有することを特徴とする。

前記変性共役ジエン系重合体が、後述する充填剤と反応できる部位を多く有するため、充填剤の分散性が改良され、また、該変性共役ジエン系重合体は、柔軟性と強度とのバランスが高度に両立できているため、タイヤへ適用した際の優れた氷上性能及び操縦安定性を実現できる。

[0019] 前記変性共役ジエン系重合体を構成する前記共役ジエン系重合体は、共役ジエン系化合物を含むモノマーを重合することで得られる。

この重合に用いられる前記共役ジエン系化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、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、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。これらの化合物の中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレン及び2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンのうちの少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0020] また、前記共役ジエン系重合体は、タイヤへ適用した際の優れた氷上性能及び操縦安定性のバランスの観点から、ビニル結合量が10～60質量%であることが好ましく、20～60質量%であることがより好ましい。

[0021] 前記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く、共役ジエン化合物の共重合体とすることもできる。

また、前記ゴム成分の強度を高める観点から、前記変性共役ジエン系重合体を構成する前記共役ジエン系重合体は、芳香族ビニル単位及び共役ジエン系単位を有する共重合体であることが好ましい。

[0022] 前記重合に使用する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、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、*t*-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、N,N-ジメチルアミノメチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-*t*-ブチルスチレン、3-*t*-ブチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、3級アミノ基含有ジフェニルエチレン（例えば、1-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレンなど）等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、これらの中でもスチレン、 α -メチルスチレンを用いることが好ましい。

[0023] また、共役ジエン系重合体が、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場合、アニオン重合におけるリビング性が高い点で、中でも、1,3-ブタジエンとスチレンとをモノマー単位として含む共重合体であることが好ましい。さらに、この共重合体は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との分布が不規則なランダム共重合部分を有することが好ましく、共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物からなるブロック部分をさらに有することもできる。

[0024] さらに、共役ジエン系重合体が、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場合、前記共役ジエン系重合体における前記芳香族ビニル単位の割合は、10質量%以下であることが好ましく、7質量%以下であることがより好ましい。

前記芳香族ビニル単位の割合が10質量%を超えると、タイヤに適用した際の氷雪性能を十分に得られないおそれがあるためである。

[0025] 前記重合に際しては、モノマーとして、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外の化合物（以下、「他のモノマー」ともいう。）を使用してもよい。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が挙げられる。他のモノマーの使用割合は、重合に使用するモノマーの全体量に対して、10質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とすることがより好ましい。

[0026] なお、共役ジエン系重合体を得るための重合法としては、特に限定はされず、例えば、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法等を用いることができるが、溶液重合法を用いることが好ましい。

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単量体を、重合開始剤、及び必要に応じて用いられるラングマイザーの存在下で重合する方法が挙げられる。

[0027] 重合の際に用いる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少なくともいずれかを用いることができる。これらの具体例としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*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、1,3-ビス（1-リチオ-1,3-ジメチルペンチル）ベンゼン、1,3-フェニレンビス（3-メチル-1-フェニルペンチリデン）ジリチウム、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が挙げられる。これらの中でもリチウム化合物が好ましい。

さらに、前記重合開始剤の合計の使用量は、重合に使用するモノマー100gに対して、0.2～20mmolとすることが好ましい。

[0028] また、前記重合反応は、開始剤として、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の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との混合物を用いて行ってもよい。当該混合物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を、シリカと相互作用を有する官能基で変性することができる。

なお、本明細書において「シリカと相互作用する官能基」とは、窒素、硫黄、リン、酸素等のシリカと相互作用する元素を有する基を意味する。「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。

[0029] また、前記重合開始末端の変性に用いる、シリカと相互作用する官能基を有する化合物としては、中でも、第2級アミン化合物などの窒素含有化合物が好ましい。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。

[0030] なお、前記混合物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とを予め混合しておき、その混合物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とを添加し、重合系中で両者を混合して重合を行ってもよい。

。これらいずれの場合も、「アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくとも一方を含む開始剤の存在下、共役ジエン化合物を含むモノマーを重合」する態様に含まれる。

[0031] また、前記重合に用いるランダムイザーは、重合体中におけるビニル結合の含有率を表すビニル結合含量の調整等を目的として用いることができる。ランダム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-ジ（テトラヒドロフリル）プロパン、2-（2-エトキシエトキシ）-2-メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-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できる。

[0032] さらに、前記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、例えばプロパン、n-ブタン、イソブタン、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、シクロヘキセン等が挙げられる。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。

[0033] なお、溶液重合とする場合、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い。また、重合反応は、単量体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。

[0034] また、得られた前記共役ジエン系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が、好ましくは $5.0 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^6$ である。Mwが 5.0×10^4 よりも小さいと、架橋重合体の引張強度、低発熱性及び耐摩耗性が低下しやすい傾向にあり、 2.0×10^6 よりも大きいと、変性重合体を用いて得られるゴム組成物の加工性が低下しやすい傾向にある。より好ましくは、 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ である。

[0035] そして、前記変性共役ジエン系重合体は、上述した共役ジエン系重合体を、基「 $-CR^1=N-A^1$ 」及び基「 $-N=CR^1-A^1$ 」（ただし、 R^1 は水素原子又はヒドロカルビル基であり、 A^1 はアルコキシシリル基を有する1価の基である。）のうちの少なくとも1つ（以下、「特定イミノ基」ともいう。）を合計2個以上有する化合物[M]と反応させて得られる。

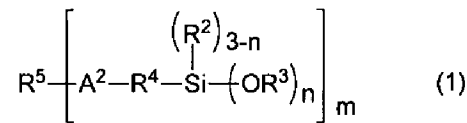
前記特定イミノ基を合計2個以上有する化合物を変性剤として用いることで、当該変性工程によって重合体鎖の分岐数が多く、シリカ等の充填剤と相互作用する基で変性された変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

[0036] 前記特定イミノ基において、 R^1 のヒドロカルビル基としては、例えば炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基等が挙げられる。 A^1 は、アルコキシシリル基を有していればその余の構造は特に限定されないが、メチレン基又はポリメチレン基をさらに有する基であることが好ましく、メチレン基又はポリメチレン基とアルコキシシリル基とを有し、且つ、メチレン基又はポリメチレン基で、炭素-窒素二重結合を構成する窒素原子又は炭素原子に結合していることがより好ましい。化合物[M]が有する特定イミノ基の数は2個以上であればよく、2～6個が好ましい。なお、化合物[M]が有する複数の R^1 、 A^1 は同一でも異なってもよい。

[0037] 前記化合物[M]としては、中でも下記式（1）で表される化合物が好ま

しい。

[化1]



(式(1)中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 R^4 は、炭素数1～20のアルカンジイル基であり、 A^2 は、基「 $*-C(R^1)=N-$ 」又は基「 $*-N=C(R^1)-$ 」(ただし、 R^1 は水素原子又はヒドロカルビル基であり、「 $*$ 」は R^5 に結合する結合手であることを示す。)である。 R^5 は、炭素数1～20の m 価のヒドロカルビル基、又は窒素原子、酸素原子及び硫黄原子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、かつ活性水素を有さない炭素数1～20の m 価の基である。 n は1～3の整数であり、 m は2～10の整数である。式中、複数の R^2 、 R^3 、 R^4 、 A^2 、 n は、同一でも異なってもよい。)

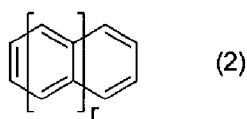
[0038] 上記式(1)において、 R^2 、 R^3 のヒドロカルビル基は、例えば炭素数1～20のアルキル基、アリル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基等が挙げられる。 R^4 のヒドロカルビレン基としては、例えば炭素数1～20のアルカンジイル基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基等が挙げられる。 R^4 は、好ましくは直鎖状である。

[0039] A^2 が有する R^1 については上記の説明が適用される。 n は、シリカ分散性の改善効果が高い点で、2又は3が好ましく、3がより好ましい。

R^5 の m 価のヒドロカルビル基としては、炭素数1～20の鎖状炭化水素、炭素数3～20の脂環式炭化水素又は炭素数6～20の芳香族炭化水素から m 個の水素原子を取り除いた基等が挙げられる。得られる加硫ゴムの耐摩耗性の改善効果が高い点で、好ましくは、芳香族炭化水素の環部分から m 個の水素原子を取り除いた基(芳香族環基)である。当該芳香族炭化水素の具体例としては、例えば下記式(2)で表される環構造、当該環構造が2個以上

連結してなる多環構造（例えばビフェニル基等）が挙げられる。

[化2]



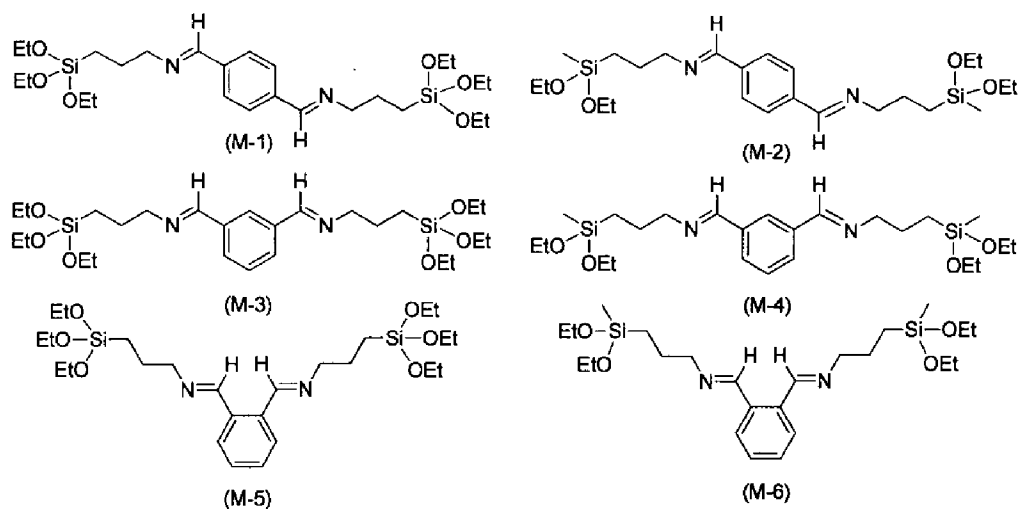
（式（２）中、 r は０～５の整数である。）

[0040] R^5 が、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子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、かつ活性水素を有さない炭素数１～２０の m 価の基である場合の好ましい具体例としては、 m 価の複素環基、３級アミン構造を有する m 価の基等が挙げられる。複素環基は、共役系であることが好ましく、例えばピリジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、ナフタリジン、フラン、チオフェン等の単環若しくは縮合環、又は当該単環若しくは縮合環が複数個連結してなる構造の環部分から m 個の水素原子を取り除いた基等が挙げられる。

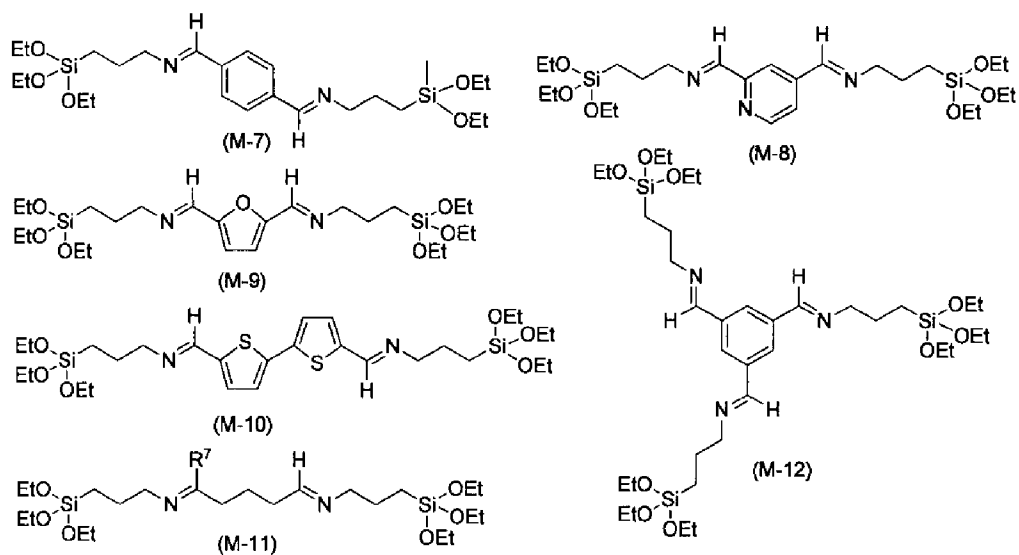
m は２～１０の整数である。 m は、ゴム組成物の加工性の観点から、２～６が好ましい。なお、本明細書において「活性水素」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素－水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。

[0041] 前記化合物〔Ｍ〕の具体例としては、例えば下記式（Ｍ－１）～式（Ｍ－２３）のそれぞれで表される化合物等が挙げられる。なお、化合物〔Ｍ〕は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせ使用してもよい。なお、式（Ｍ－１１）中の R^7 は水素原子又はアルキル基を表す。

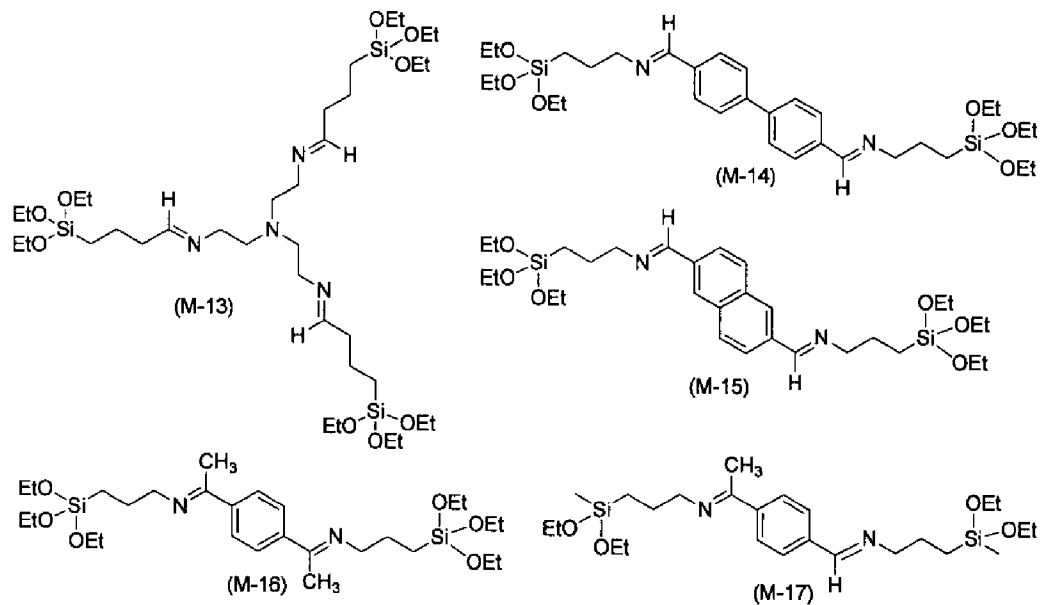
[化3]



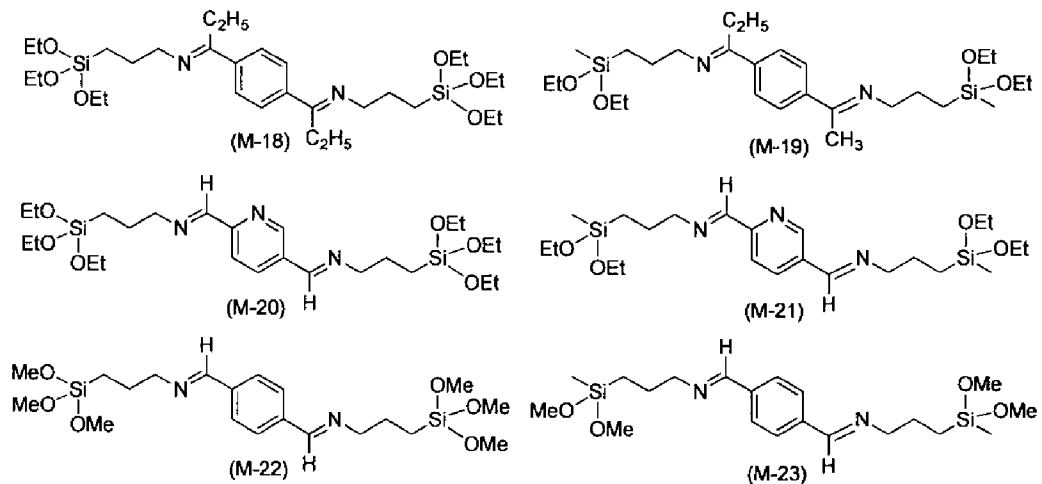
[化4]



[化5]



[化6]



[0042] 前記化合物 [M] は、有機化学の定法を適宜組み合わせることによって合成することができる。例えば、上記式 (1) で表される化合物を得る方法の一例としては、(i) アルコキシシリル基及び R^4 を有する単官能アミン化合物 (例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等) と、 R^5 を有する多官能アルデヒド化合物 (例えば、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、フタルジアルデヒド、2,4-ピリジンジカルボキシアレヒド等) とを脱水縮合させる方法、

(i i) R 5 を有する多官能アミン化合物（例えば、トリス（２－アミノエチル）アミン、N, N'－ビス（２－アミノエチル）メチルアミン等）と、アルコキシシリル基及びR 4 を有する単官能型の水酸基含有化合物（例えば、４－（トリエトキシシリル）ブタナール等）とを脱水縮合させる方法、等が挙げられる。これらの合成反応は、好ましくは適当な有機溶媒中、必要に応じて適当な触媒の存在下で行われる。ただし、化合物〔M〕の合成方法は上記の方法に限定されるものではない。

[0043] 前記活性末端を有する共役ジエン系重合体と化合物〔M〕との反応は、例えば溶液反応として行うことができる。化合物〔M〕の使用割合（２種以上使用する場合にはその合計量）は、変性反応を十分に進行させる観点から、重合開始剤が有する重合に関与する金属原子１モルに対して、０．０１モル以上とすることが好ましく、０．０５モル以上とすることがより好ましい。また、上限値については、過剰な添加を避けるため、重合開始剤が有する重合に関与する金属原子１モルに対して、２．０モル未満とすることが好ましく、１．５モル未満とすることがより好ましい。

[0044] 前記変性反応の温度は、通常、重合反応と同じであり、－２０℃～１５０℃とすることが好ましく、０～１２０℃とすることがより好ましい。反応温度が低いと、変性後の重合体の粘度が上昇する傾向があり、反応温度が高いと重合活性末端が失活しやすくなる。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。

[0045] 前記活性末端を有する共役ジエン系重合体と化合物〔M〕との反応に際しては、化合物〔M〕と共にその他の変性剤又はカップリング剤を用いてもよい。その他の変性剤又はカップリング剤としては、上記重合により得られる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ず、共役ジエン系重合体の変性剤又はカップリング剤として公知の化合物を用いることができる。その他の変性剤又はカップリング剤を使用する場合、その使用割合は、１０モル％以下とすることが好ましく、５モル％以下とすることがより好ましい。

[0046] 前記反応溶液に含まれる変性共役ジエン系重合体を単離するには、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。前記変性共役ジエン系重合体の、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量は、ムーニー粘度が十分に高く、形状安定性が良好な変性共役ジエン系重合体を得ることと、加工性に優れたゴム組成物を得ることとを両立させる観点から、好ましくは $1.0 \times 10^5 \sim 4.0 \times 10^6$ である。より好ましくは $1.8 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ であり、さらに好ましくは $2.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ である。なお、変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、活性末端を有する共役ジエン系重合体と化合物[M]との反応後にGPCにより測定されるGPC曲線の最大ピーク分子量から求めた値である。

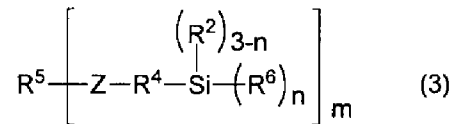
[0047] また、得られた前記変性共役ジエン系重合体は、GPCにより測定される、分子量が最も小さいピークのピークトップ分子量は、 1.0×10^6 未満であることが好ましい。タイヤへ適用した際の氷上性能をより改善することができるためである。

[0048] 得られた前記変性共役ジエン系重合体は、化合物[M]が有する複数の反応点（炭素－窒素二重結合（C=N基）、アルコキシシリル基）に、変性又は未変性の共役ジエン系重合体鎖が結合された分岐構造を有する。

前記変性共役ジエン系重合体1分子当たりの重合体鎖の分岐数は、得られる変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度を十分に高く、且つ、コールドフローを良好にできる観点から、好ましくは3以上であり、より好ましくは3～20の範囲である。なお、C=N基はアルコキシシリル基よりも反応性が高く、共役ジエン系重合体の活性末端と優先的に反応するため、残アルコキシシリル基数が多くなり、得られる変性共役ジエン系重合体とシリカとの相互作用が向上し、これにより優れた低発熱性を示したことが考えられる。

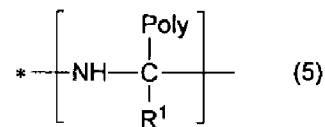
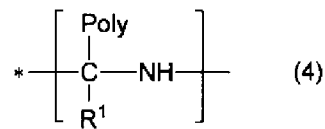
[0049] また、前記変性共役ジエン系重合体は、下記式（3）で表されることが好ましい。

[化7]



(式(3)中、 R^2 は炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 R^6 は、炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、又は変性若しくは未変性の共役ジエン系重合体鎖であり、 R^4 は、炭素数1～20のアルカンジイル基であり、 Z は、下記式(4)又は式(5)で表される基である。 R^5 は、炭素数1～20の m 価のヒドロカルビル基、又は窒素原子、酸素原子及び硫黄原子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、かつ活性水素を有さない炭素数1～20の m 価の基である。 n は1～3の整数であり、 m は2～10の整数である。式中、複数の R^2 、 R^4 、 R^6 、 Z 、 n は、同一でも異なってもよい。)

[化8]



(式(4)及び式(5)中、 R^1 は水素原子又はヒドロカルビル基であり、Polyは、変性又は未変性の共役ジエン系重合体鎖である。「*」は R^5 に結合する結合手であることを示す。)

[0050] なお、上記式(3)、式(4)及び式(5)において、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 については、上記式(1)の説明と同様である。また、 R^6 のヒドロカルビルオキシ基は、エトキシ基又はメトキシ基が好ましい。 R^6 の共役ジエン系重合体鎖、並びに式(4)及び式(5)中の共役ジエン系重合体鎖Polyは、上記重合工程で得られる活性末端を有する共役ジエン系重合体に対応する構造である。これら共役ジエン系重合体鎖は、端部にシリカと相互作用

する官能基を有していてもよい。

[0051] 前記ゴム成分における前記変性共役ジエン系重合体の含有比率は、特に限定はされないが、ゴム組成物のタイヤへ適用した際の氷上性能及び操縦安定性バランスを改善できる観点から、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。また、同様の観点から、前記ゴム成分における前記変性共役ジエン系重合体の含有比率は、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることがさらに好ましい。

[0052] (充填剤)

本発明のゴム組成物は、前記ゴム成分に加えて、少なくともシリカを含む充填剤をさらに含む。

前記ゴム組成物中に、一定量のシリカを含むことによって、低発熱性等を良好に維持しつつ、タイヤに適用した際の操縦安定性及び氷上性能を高めることができる。

[0053] ここで、前記シリカの種類については、特に限定はされない。例えば、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用いることができ、これらの中でも、湿式シリカを用いることが好ましい。これらシリカは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、前記湿式シリカは、沈降シリカを用いることができる。なお、沈降シリカとは、製造初期に、反応溶液を比較的高温、中性～アルカリ性のpH領域で反応を進めてシリカ一次粒子を成長させ、その後酸性側へ制御することで、一次粒子を凝集させる結果得られるシリカのことである。

[0054] 前記シリカの条件については、特に限定されないが、例えばCTAB比表面積（セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積）を、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることができる。なお、前記CTAB比表面積は、ASTMD 3765-92に準拠して測定された値を意味する。ただ

し、シリカ表面に対するセチルトリメチルアンモニウムブロミド 1 分子当たりの吸着断面積を 0.35 nm^2 として、CTAB の吸着量から算出される比表面積 (m^2/g) を CTAB 比表面積とする。

また、前記シリカの BET 比表面積を、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることもできる。なお、前記 BET 比表面積は、BET 法により求めた比表面積のことであり、本発明では、ASTMD 4820-93 に準拠して測定することができる。

[0055] 前記シリカの含有量については、特に限定はされず、要求される性能に応じて適宜設定することができる。例えば、前記シリカの含有量を、前記ゴム成分 100 質量部に対して 10～160 質量部とすることが好ましく、30～120 質量部とすることがより好ましい。

前記シリカの含有量が、前記ゴム成分 100 質量部に対して 10 質量部以上であれば、ゴム組成物をタイヤに適用した際の氷上性能や操縦安定性をより確実に向上させることができ、160 質量部以下であれば、ゴム組成物の加工性悪化やタイヤへ適用した後の転がり抵抗の悪化をより確実に抑えることができる。

[0056] また、前記充填剤については、上述したシリカに加えて、カーボンブラックをさらに含むこともできる。カーボンブラックを含むことで、タイヤの耐摩耗性をより向上できる。

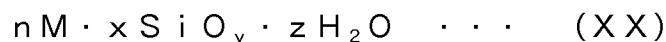
前記カーボンブラックとしては、特に限定されるものではなく、例えば、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF グレードのカーボンブラックが挙げられる。これらの中でも、ゴム組成物の耐摩耗性を向上させる観点から、ISAF、SAF グレードのカーボンブラックが好ましい。これらカーボンブラックは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0057] ゴム組成物中の前記カーボンブラックの含有量については、前記ゴム成分 100 質量部に対して、0.5 質量部以上であることが好ましく、1 質量部以上であることがより好ましく、2 質量部以上であることがさらに好ましい。また、タイヤの低ロス性を向上させる観点からは、ゴム組成物中の前記カ

ーボンブラックの含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、15 質量部以下であることが好ましく、12 質量部以下であることがより好ましい。

[0058] さらに、ゴム組成物をタイヤに適用した際の転がり抵抗の悪化を抑えつつ、氷上性能及び操縦安定性をより高めることができる観点から、前記シリカの含有量に対する前記カーボンブラックの含有量の割合（カーボンブラックの含有量／シリカの含有量）は、0.05～1.2であることが好ましく、0.07～1.0であることがより好ましく、0.08～0.7であることが特に好ましい。前記カーボンブラックの含有量の割合を、0.05以上とすることで、ゴムの強度を高め、タイヤに適用した際の操縦安定性をより向上でき、前記カーボンブラックの含有量の割合を、1以下とすることで、カーボンブラックが多くなることによる低発熱性の悪化を抑え、タイヤに適用した際の転がり抵抗を良好に維持できる。

[0059] なお、前記充填剤は、上述したシリカ及びカーボンブラックの他にも、下記一般式（XX）：



[式中、Mは、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり；n、x、y及びzは、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である]で表されるような無機化合物を含むこともできる。

前記無機化合物としては、例えば、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ（ Al_2O_3 ）、ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物（ $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ）、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$]、炭酸アルミニウム [$Al_2(CO_3)_3$]、水酸化マグネシウム [$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム（ MgO ）、炭酸マグネシウム（ $MgCO_3$ ）、タルク（ $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ）、アタパルジャイト（ $5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$ ）、チタン白（ TiO_2 ）、チタン黒（ TiO_{2n-1} ）、

酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、クレー ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、カオリン ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ベントナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 等)、ケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム (CaMgSiO_4)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、水酸化ジルコニウム [$\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]、炭酸ジルコニウム [$\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$]、各種ゼオライトのように、電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等が挙げられる。

[0060] (熱可塑性樹脂)

また、本発明のゴム組成物は、上述したゴム成分及び充填剤に加えて、特定量の熱可塑性樹脂を含む。

ゴム組成物中に特定量の熱可塑性樹脂を含むことによって、タイヤに適用した際の氷上性能を高めることができる。

[0061] ここで、前記熱可塑性樹脂の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して、5質量部以上であることを要し、7質量部以上であることが好ましい。前記熱可塑性樹脂の含有量が前記ゴム成分100質量部に対して5質量部以上であれば、氷上性能をより向上できるためである。また、前記熱可塑性樹脂の含有量は、ゴム組成物の弾性率の低下による操縦安定性の悪化を抑える観点から、前記ゴム成分100質量部に対して70質量部以下とすることが好ましく、50質量部以下とすることがより好ましい。

[0062] 前記熱可塑性樹脂としては、 C_5 系樹脂、 C_5 — C_9 系樹脂、 C_9 系樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、ロジン樹脂、アルキルフェノール樹脂等が挙げられ、これらの中でも、 C_5 系樹脂、 C_5 — C_9 系樹脂、 C_9 系樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、テルペンフェノー

ル樹脂、テルペン樹脂、ロジン樹脂、及び、アルキルフェノール樹脂から選択される少なくとも一種であることが好ましい。前記熱可塑性樹脂として、 C_5 系樹脂、 C_5-C_9 系樹脂、 C_9 系樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、ロジン樹脂、及び、アルキルフェノール樹脂の少なくとも一種を含む場合、タイヤの氷上性能を更に向上させることができる。なお、前記熱可塑性樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0063] 前記 C_5 系樹脂とは、 C_5 系合成石油樹脂を指し、該 C_5 系樹脂としては、例えば、石油化学工業のナフサの熱分解によって得られる C_5 留分を、 $AlCl_3$ 、 BF_3 等のフリーデルクラフツ型触媒を用いて重合して得られる脂肪族系石油樹脂が挙げられる。前記 C_5 留分には、通常、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、3-メチル-1-ブテン等のオレフィン系炭化水素、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,2-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,2-ブタジエン等のジオレフィン系炭化水素等が含まれる。なお、前記 C_5 系樹脂としては、市販品を利用することができ、例えば、エクソンモービルケミカル社製脂肪族系石油樹脂である「エスコレッツ（登録商標）1000シリーズ」、日本ゼオン株式会社製脂肪族系石油樹脂である「クイントン（登録商標）1000シリーズ」の内「A100、B170、M100、R100」、東燃化学社製「T-REZ RA100」等が挙げられる。

[0064] 前記 C_5-C_9 系樹脂とは、 C_5-C_9 系合成石油樹脂を指し、該 C_5-C_9 系樹脂としては、例えば、石油由来の C_5 留分と C_9 留分とを、 $AlCl_3$ 、 BF_3 等のフリーデルクラフツ型触媒を用いて重合して得られる固体重合体が挙げられ、より具体的には、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、インデン等を主成分とする共重合体等が挙げられる。該 C_5-C_9 系樹脂としては、 C_9 以上の成分の少ない樹脂が、ゴム成分との相溶性の観点から好ましい。ここで、「 C_9 以上の成分が少ない」とは、樹脂全量中の C_9 以上の成分が50質量%未満、好ましくは40質量%以下であることを言うものとする。

。前記C₅－C₉系樹脂としては、市販品を利用することができ、例えば、商品名「クイントン（登録商標）G100B」（日本ゼオン株式会社製）、商品名「ECR213」（エクソンモービルケミカル社製）、商品名「T－REZERD104」（東燃化学社製）等が挙げられる。

[0065] 前記C₉系樹脂は、例えば、石油化学工業のナフサの熱分解により、エチレン、プロピレン等の石油化学基礎原料と共に副生するC₉留分である、ビニルトルエン、アルキルスチレン、インデンを主要なモノマーとする炭素数9の芳香族を重合した樹脂である。ここで、ナフサの熱分解によって得られるC₉留分の具体例としては、ビニルトルエン、 α －メチルスチレン、 β －メチルスチレン、 γ －メチルスチレン、 α －メチルスチレン、 p －メチルスチレン、インデン等が挙げられる。該C₉系樹脂は、C₉留分と共に、C₈留分であるスチレン等、C₁₀留分であるメチルインデン、1,3－ジメチルスチレン等、更にはナフタレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、*para*－tert－ブチルスチレン等をも原料として用い、これらのC₈～C₁₀留分等を混合物のまま、例えばフリーデルクラフツ型触媒により共重合して得ることができる。また、前記C₉系樹脂は、水酸基を有する化合物、不飽和カルボン酸化合物等で変性された変性石油樹脂であってもよい。なお、前記C₉系樹脂としては、市販品を利用することができ、例えば、未変性C₉系石油樹脂としては、商品名「日石ネオポリマー（登録商標）L－90」、「日石ネオポリマー（登録商標）120」、「日石ネオポリマー（登録商標）130」、「日石ネオポリマー（登録商標）140」（JX日鉱日石エネルギー株式会社製）等が挙げられる。

[0066] 前記ジシクロペンタジエン樹脂は、シクロペンタジエンを二量体化して得られるジシクロペンタジエンを主原料に製造された石油樹脂である。前記ジシクロペンタジエン樹脂としては、市販品を利用することができ、例えば、日本ゼオン株式会社製脂環式系石油樹脂である商品名「クイントン（登録商標）1000シリーズ」の内「1105、1325、1340」等が挙げられる。

[0067] 前記テルペンフェノール樹脂は、例えば、テルペン類と種々のフェノール類とを、フリーデルクラフツ型触媒を用いて反応させたり、又はさらにホルマリンで縮合する方法で得ることができる。原料のテルペン類としては特に制限はなく、 α -ピネンやリモネン等のモノテルペン炭化水素が好ましく、 α -ピネンを含むものがより好ましく、特に α -ピネンであることが好ましい。該テルペンフェノール樹脂としては、市販品を利用することができ、例えば、商品名「タマノル803L」、「タマノル901」（荒川化学工業株式会社製）、商品名「YSポリスター（登録商標）U」シリーズ、「YSポリスター（登録商標）T」シリーズ、「YSポリスター（登録商標）S」シリーズ、「YSポリスター（登録商標）G」シリーズ、「YSポリスター（登録商標）N」シリーズ、「YSポリスター（登録商標）K」シリーズ、「YSポリスター（登録商標）TH」シリーズ（ヤスハラケミカル株式会社製）等が挙げられる。

[0068] 前記テルペン樹脂は、マツ属の木からロジンを得る際に同時に得られるテレピン油、或いは、これから分離した重合成分を配合し、フリーデルクラフツ型触媒を用いて重合して得られる固体状の樹脂であり、 β -ピネン樹脂、 α -ピネン樹脂等が挙げられる。該テルペン樹脂としては、市販品を利用することができ、例えば、ヤスハラケミカル株式会社製の商品名「YSレジン」シリーズ（PX-1250、TR-105等）、ハーキュリーズ社製の商品名「ピコライト」シリーズ（A115、S115等）等が挙げられる。

[0069] 前記ロジン樹脂は、マツ科の植物の樹液である松脂（松ヤニ）等のバルサム類を集めてテレピン精油を蒸留した後に残る残留物で、ロジン酸（アビエチン酸、パラストリン酸、イソピマール酸等）を主成分とする天然樹脂、及びそれらを変性、水素添加等で加工した変性樹脂、水添樹脂である。例えば、天然樹脂ロジン、その重合ロジンや部分水添ロジン；グリセリンエステルロジン、その部分水添ロジンや完全水添ロジンや重合ロジン；ペンタエリスリトールエステルロジン、その部分水添ロジンや重合ロジン等が挙げられる。天然樹脂ロジンとして、生松ヤニやトール油に含まれるガムロジン、トー

ル油ロジン、ウッドロジン等がある。前記ロジン樹脂としては、市販品を利用することができ、例えば、商品名「ネオトール105」（ハリマ化成株式会社製）、商品名「SNタック754」（サンノブコ株式会社製）、商品名「ライムレジンNo. 1」、「ペンセルA」及び「ペンセルAD」（荒川化学工業株式会社製）、商品名「ポリペール」及び「ペントリンC」（イーストマンケミカル株式会社製）、商品名「ハイロジン（登録商標）S」（大社松精油株式会社製）等が挙げられる。

[0070] 前記アルキルフェノール樹脂は、例えば、アルキルフェノールとホルムアルデヒドとの触媒下における縮合反応によって得られる。該アルキルフェノール樹脂としては、市販品を利用することができ、例えば、商品名「ヒタノール1502P」（アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、日立化成株式会社製）、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、田岡化学工業株式会社製）、商品名「タッキロール250ー1」（臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業株式会社製）、商品名「タッキロール250ー111」（臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、田岡化学工業株式会社製）、商品名「R7521P」、「SP1068」、「R7510PJ」、「R7572P」及び「R7578P」（S I GROUP INC. 製）等が挙げられる。

[0071] （その他の成分）

本発明のゴム組成物は、上述した各成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、目的ないし必要に応じて、その他の成分を適宜に選択して配合することができる。その他の成分としては、例えば、ゴム工業で通常使用されている、老化防止剤、架橋促進剤、架橋剤、架橋促進助剤、シランカップリング剤、軟化剤、ステアリン酸、オゾン劣化防止剤、界面活性剤等の添加剤を適宜配合することができる。

[0072] 前記老化防止剤としては、公知のものをを用いることができ、特に制限されない。例えば、フェノール系老化防止剤、イミダゾール系老化防止剤、アミン系老化防止剤等を挙げることができる。これら老化防止剤は、1種又は2

種以上を併用することができる。

[0073] 前記架橋促進剤としては、公知のものを用いることができ、特に制限されるものではない。例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド等のチアゾール系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-*t*-ブチル-2-ベンゾチアジ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等のグアニジン系加硫促進剤；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラドデシルチウラムジスルフィド、テトラオクチルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛等のジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤；ジアルキルジチオリン酸亜鉛等が挙げられる。

[0074] 前記架橋剤についても、特に制限はされない。例えば、硫黄が挙げられる。

前記架橋促進剤についても、公知のものを用いることができ、特に制限されるものではない。例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド等のチアゾール系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-*t*-ブチル-2-ベンゾチアジ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等のグアニジン系加硫促進剤；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラドデシルチウラムジスルフィド、テトラオクチルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛等のジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤；ジアルキルジチオリン酸亜鉛等が挙げられる。

[0075] 前記架橋促進助剤については、例えば、亜鉛華（ZnO）や脂肪酸等が挙

げられる。脂肪酸としては、飽和若しくは不飽和、直鎖状若しくは分岐状のいずれの脂肪酸であってもよく、脂肪酸の炭素数も特に制限されないが、例えば炭素数1～30、好ましくは15～30の脂肪酸、より具体的にはシクロヘキサン酸（シクロヘキサンカルボン酸）、側鎖を有するアルキルシクロペンタン等のナフテン酸；ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸（ネオデカン酸等の分岐状カルボン酸を含む）、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸（ステアリン酸）等の飽和脂肪酸；メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸；ロジン、トール油酸、アビエチン酸等の樹脂酸などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明においては、亜鉛華及びステアリン酸を好適に用いることができる。

[0076] 前記シランカップリング剤については、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（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）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、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、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-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリ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リ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、ビス（3-ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル

ルーN, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-オクタノイルチオプロピルトリエトキシシラン、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、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、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-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、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、3-[エトキシビス(3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ)シリル]-1-プロパンチオール(エボニック・デグッサ社製の商品名「Si363」)等が挙げられる。なお、これらのシランカップリング剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0077] 前記軟化剤としては、例えば、ナフテン系ベースオイル、パラフィン系ベースオイル、アロマ系ベースオイル等が挙げられる。ここで、前記軟化剤の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対し、2~30質量部配合することが好ましい。前記軟化剤の含有量がゴム成分100質量部に対して30質量部を超える場合、軟化剤がゴム製品の表面に滲み出るおそれや、耐摩耗性が低下したりするおそれがある。また、変性したゴム成分中のテトラジン部位と相互作用し、遮蔽してしまうため反応性が落ち、低ロス性能や耐摩耗性が低下するおそれもある。

さらに、上述した軟化剤の中でも、ナフテン系ベースオイル又はパラフィン系ベースオイルを用いることが好ましく、ナフテン系ベースオイルを用いることが最も好ましい。アロマオイルは、芳香族成分が多いため、芳香族化合物である当該薬品との親和性が高く、ポリマーとの反応をより阻害するため好ましくないためである。一方で、ナフテン系ベースオイルやパラフィン系ベースオイルは、ポリマー中に拡散し反応することを助ける効果があり、流動点が低いオイルの方がよくポリマー中に拡散するためである。

なお、前記ナフテン系ベースオイル、前記パラフィン系ベースオイル、前

記アロマ系ベースオイルという分類については、CA値、CP値、CN値により決定される。例えば、前記ナフテン系ベースオイル前記分類されるのは、TDAE、SRAE、RAE、Black Oil等である。また、前記パラフィン系ベースオイルとして分類されるのは、スピンドルオイルやパラフィンオイルである。

さらにまた、前記ナフテン系ベースオイルと前記ナフテン系アスファルトを混合した混合油でも好ましい効果が得られる。

これらの潤滑油を配合するタイミングについては特に限定はされず、例えば、前記ゴム成分の製造の段階で油展させてもよいし、ゴム組成物を混練する際に、添加させてもよい。

[0078] (ゴム組成物の製造)

本発明のゴム組成物は、前記ゴム成分に、前記充填剤及び前記熱可塑性樹脂を配合し、さらに、適宜に選択したその他成分を混練りして、押出或いは圧延した後、加硫することにより製造することができる。

[0079] 前記混練りの条件としては、特に制限はなく、混練り装置の投入体積やローターの回転速度、ラム圧等、及び混練り温度や混練り時間、混練り装置の種類等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。混練り装置としては、通常、ゴム組成物の混練りに用いるバンバリーミキサーやインターミックス、ニーダー、ロール等が挙げられる。

[0080] また、前記熱入れの条件についても、特に制限はなく、熱入れ温度や熱入れ時間、熱入れ装置等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。

該熱入れ装置としては、通常、ゴム組成物の熱入れに用いる熱入れロール機等が挙げられる。

[0081] さらに、上記押出の条件についても、特に制限はなく、押出時間や押出速度、押出装置、押出温度等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。押出装置としては、通常、タイヤ用ゴム組成物の押出に用いる押出機等が挙げられる。押出温度は、適宜に決定することができる。

[0082] さらにまた、前記加硫を行う装置や方式、条件等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜に選択することができる。加硫を行う装置としては、通常、タイヤ用ゴム組成物の加硫に用いる金型による成形加硫機などが挙げられる。加硫の条件として、その温度は、例えば100～190℃程度である。

[0083] <タイヤ>

本発明のタイヤは、上述した本発明のゴム組成物を用いたことを特徴とする。本発明のゴム組成物をタイヤ材料として含むことで、優れた氷上性能及び操縦安定性を実現できる。

[0084] なお、本発明のタイヤは、上述した本発明のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いること以外、特に制限はなく、常法に従って製造することができる。

前記タイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気の他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

[0085] また、本発明のタイヤでは、上述した本発明のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いるが、タイヤ部材の中でも、トレッドゴムに用いることが好ましい。本発明のゴム組成物をトレッドゴムに適用することで、上述した氷上性能及び操縦安定性の向上効果をより顕著に発揮できるからである。

実施例

[0086] 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0087] <実施例1、比較例1>

表1に示す配合に従い、各成分を配合し、バンバリーミキサーを用いて混練りすることで、ゴム組成物のサンプルを作製する。なお、表1中の配合量については、ゴム成分100質量部に対する質量部で示している。

得られるゴム組成物の各サンプルに対して、生産加硫工程（加硫時の温度：150℃）を実施し、加硫ゴム組成物のサンプルを得る。

なお、上記ゴム組成物のサンプル中に含まれる変性共役ジエン系重合体A及

びBについては、以下の方法に従って作製する。

[0088] (変性共役ジエン系重合体Aの作製)

乾燥し、窒素置換した800ミリリットルの耐圧ガラス容器に、1, 3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液、及び、スチレンのシクロヘキサン溶液を、1, 3-ブタジエン67.5g及びスチレン7.5gになるように加え、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.6ミリモルを加え、0.8ミリモルのn-ブチルリチウムを加えた後、50℃で1.5時間重合を行った。この際の重合転化率がほぼ100%となった重合反応系に対し、[N, N-ビス(トリメチルシリル)-(3-アミノ-1-プロピル)](メチル)(ジエトキシ)シランを0.72ミリモル添加し、50℃で30分間変性反応を行った。その後、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5質量%溶液2ミリリットルを加えて反応を停止させ、常法に従い乾燥して変性共役ジエン系重合体Aを得た。

また、得られた変性共役ジエン系重合体Aの、ビニル含量が40質量%、結合スチレン含量は10質量%、ピークトップ分子量(M_p)が215×10³である。

[0089] (変性共役ジエン系重合体Bの作製方法)

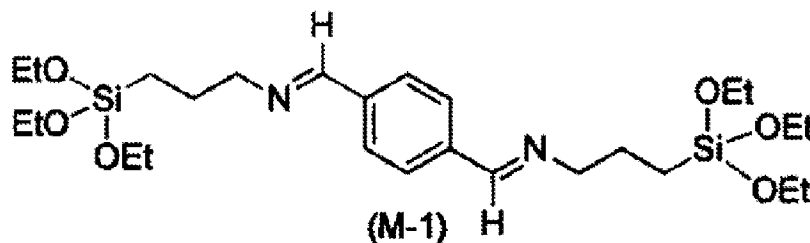
(i) まず、以下の条件で、変性剤化合物(M-1)を得る。

100mLのナスフラスコに、トルエン溶媒80mL、テレフタルアルデヒド4.55g(33.92mmol)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン15.02g(67.84mmol)を仕込み、ディーン・スターク装置を用いて120℃で還流を行う。水が出切ってから更に2時間還流を続けた後、フィルター濾過し、トルエン溶媒を減圧留去する。生成物の純度を¹H-NMRスペクトル分析とGC/MS分析により見積もった上で、変性共役ジエン系重合体Bの変性剤化合物(M-1)として使用する。

¹H-NMR(溶媒:CDCl₃)化学シフトδ: 8.26ppm(N=C_H-Ph, 2H)、7.73ppm(ベンゼン環上水素、4H)、3.80ppm(CH₃-CH₂-O-, 12H)、3.61ppm(Si-CH₂-C

$\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ 、4 H)、1.83 ppm ($\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ 、4 H)、1.20 ppm ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$ 、18 H)、0.67 ppm ($\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ 、4 H)

[化9]



(i i) 次に、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2,000g、テトラヒドロフラン30.3g、スチレン23g及び1,3-ブタジエン420gを仕込む。反応器の内容物の温度を10℃に調整した後、重合開始剤としてn-ブチルリチウム6.26mmolを添加し、更にシリカと相互作用する官能基を有する化合物としてN-(トリメチルシリル)ピペラジン6.26mmolを添加して、重合を開始する。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達する。重合転化率が99%に達した時点で(重合開始から20分経過後に)、1,3-ブタジエン10gを2分間かけて追加し、その後、変性剤化合物(M-1)を2.79mmol加えて15分間反応を行う。

その後、変性共役ジエン系重合体を含む重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを3.96g添加し、次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールで乾燥することにより変性共役ジエン系重合体Bを得る。

得られる変性共役ジエン系重合体Bは、結合スチレン量が5質量%、ブタジエン部分のビニル結合量が40質量%、ピークトップ分子量(Mp)が 120×10^3 である。

[0090] <評価>

得られたゴム組成物の各サンプルについては、加硫ゴム組成物のサンプル

を得た後、以下の評価を行う。評価結果を表 1 に示す。

[0091] (1) 氷上性能

実施例 1 の加硫ゴム組成物のサンプルについては、動的機械分析機 (T A 社) を使用して、 -20°C 、歪 1 %、周波数 10 Hz の条件で、貯蔵せん断弾性係数 G' (Pa) を測定する。

比較例 1 の加硫ゴム組成物のサンプルについては、動的機械分析機 (T A 社) を使用して、 -20°C 、歪 1 %、周波数 10 Hz の条件で、貯蔵せん断弾性係数 G' (Pa) を測定した。

得られた G' の値は、比較例 1 の値を 100 としたときの指数として表示し、表 1 に示す。なお、 G' の指数値は、大きい程、タイヤへ適用した際の氷上性能に優れることを示す。

[0092] (2) 操縦安定性

実施例 1 の加硫ゴム組成物のサンプルについては、Met r a v i b 社製の高周波数用動的粘弾性測定装置を用い、 30°C 、歪み 72 %、周波数 15 Hz の条件で、貯蔵せん断弾性係数 G' (Pa) を測定する。

比較例 1 の加硫ゴム組成物のサンプルについては、Met r a v i b 社製の高周波数用動的粘弾性測定装置を用い、 30°C 、歪み 72 %、周波数 15 Hz の条件で、貯蔵せん断弾性係数 G' (Pa) を測定した。

得られた G' の値は、比較例 1 の値を 100 としたときの指数として表示し、表 1 に示す。なお、 G' の指数値は、大きい程、タイヤへ適用した際の操縦安定性に優れることを示す。

[0093] (3) 氷上性能と操縦安定性のバランス

実施例 1 について、上記 (1) 及び (2) の評価結果 (指数値) を平均したものを、氷上性能と操縦安定性のバランス評価の指標として用いる。

比較例 1 について、上記 (1) 及び (2) の評価結果 (指数値) を平均したものを、氷上性能と操縦安定性のバランス評価の指標として用いた。

それぞれ、上記 (1) 及び (2) の評価結果 (指数値) を平均したものを、氷上性能と操縦安定性のバランス評価の指標として用いる。

得られた指標値は、大きいほど氷上性能と操縦安定性が高いレベルで両立できていることを示す。

[0094] [表1]

		比較例1	実施例1
配合成分 (質量部)	天然ゴム *1	50	50
	変性共役ジエン系重合体A	50	—
	変性共役ジエン系重合体B	—	50
	カーボンブラック *2	7	7
	シリカ *3	66	66
	樹脂 *4	10	10
	亜鉛華 *5	2.5	2.5
	老化防止剤A *6	1.82	1.82
	シランカップリング剤 *7	6.6	6.6
	老化防止剤B *8	1.82	1.82
	加硫促進剤A *9	0.8	0.8
	加硫促進剤B *10	0.75	0.75
	加硫促進剤C *11	1.65	1.65
	硫黄	1.75	1.75
	その他 *12	8.21	8.21
評価	氷上性能	100	154
	操縦安定性	100	101
	バランス評価	100	128

[0095] *1 天然ゴム：RSS # 3

*2 カーボンブラック：旭カーボン社製「旭 # 80」

*3 シリカ：CTAB比表面積 $195 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ

*4 樹脂：芳香族系炭化水素樹脂、東燃化学社製「T-REZ RD104」

*5 亜鉛華：ハクスイテック社製「酸化亜鉛 2 種」

*6 老化防止剤A：住友化学社製「アンチゲン 6C」

*7 シランカップリング剤：信越化学工業社製「ABC-856」

*8 老化防止剤B：精工化学社製「ノンフレックス RD-S」

*9 加硫促進剤A：住友化学社製「ソクシノール D-G」

*10 加硫促進剤B：三新化学工業社製「サンセラー DM-TG」

*11 加硫促進剤C：大内新興化学工業社製「ノクセラー NS-P」

*12 その他：ステアリン酸、オイル、ワックス、脂肪酸金属塩、加工助剤の合計量、各成分の配合量は実施例1と比較例1で同じ

[0096] 表 1 の結果から、実施例に該当するゴム組成物の各サンプルは、氷上性能及び操縦安定性のいずれについても、バランスよく優れた効果を示すことがわかる。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明によれば、タイヤへ適用した際に、優れた氷上性能及び操縦安定性を実現できるゴム組成物を提供することができる。また、本発明によれば、氷上性能及び操縦安定性に優れたタイヤを提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] イソプレン系ゴム、並びに、活性末端を有する共役ジエン系重合体と、基「 $-CR^1=N-A^1$ 」及び基「 $-N=CR^1-A^1$ 」（ただし、 R^1 は水素原子又はヒドロカルビル基であり、 A^1 はアルコキシシリル基を有する1価の基である。）のうちの少なくとも1つを合計2個以上有する化合物[M]との反応生成物である変性共役ジエン系重合体、を含むゴム成分と、

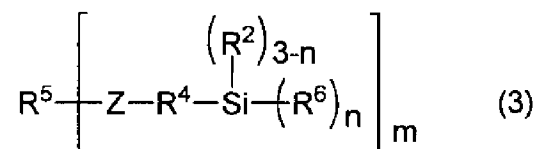
 少なくともシリカを含む充填剤と、

 前記ゴム成分100質量部に対して5質量部以上の熱可塑性樹脂と、

 を含むことを特徴とする、ゴム組成物。

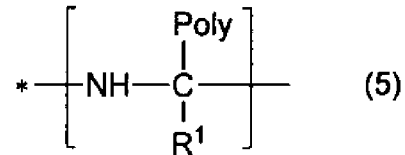
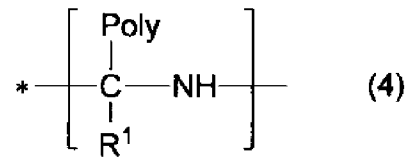
[請求項2] 前記変性共役ジエン系重合体が、下記式(3)で表されることを特徴とする、請求項1に記載のゴム組成物。

[化1]



(式(3)中、 R^2 は炭素数1～20のヒドロカルビル基であり、 R^6 は、炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、又は変性若しくは未変性の共役ジエン系重合体鎖であり、 R^4 は、炭素数1～20のアルカンジイル基であり、Zは、下記式(4)又は式(5)で表される基である。 R^5 は、炭素数1～20のm価のヒドロカルビル基、又は窒素原子、酸素原子及び硫黄原子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、かつ活性水素を有さない炭素数1～20のm価の基である。nは1～3の整数であり、mは2～10の整数である。式中、複数の R^2 、 R^4 、 R^6 、Z、nは、同一でも異なってもよい。)

[化2]



(式(4)及び式(5)中、 R^1 は水素原子又はヒドロカルビル基であり、Polyは、変性又は未変性の共役ジエン系重合体鎖である。

「*」は R^5 に結合する結合手であることを示す。)

[請求項3] 前記共役ジエン系重合体が、芳香族ビニル単位及び共役ジエン系単位を有し、前記共役ジエン系重合体における前記芳香族ビニル単位の割合が10質量%以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のゴム組成物。

[請求項4] 前記変性共役ジエン系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される、分子量が最も小さいピークのピークトップ分子量が 1.0×10^6 未満であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム組成物を用いたことを特徴とする、タイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C 1/00(2006.01)i; **C08C 19/25**(2006.01)i; **C08L 9/00**(2006.01)i; **C08L 101/00**(2006.01)i; **C08K 3/36**(2006.01)i
 FI: C08L9/00; C08L101/00; C08K3/36; C08C19/25; B60C1/00 A

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; C08C19/25; C08L9/00; C08L101/00; C08K3/36

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2017/221943 A1 (JSR CORP) 28 December 2017 (2017-12-28) claims, paragraphs [0015], [0027]-[0042], examples	1-5
Y	WO 2019/235075 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 12 December 2019 (2019-12-12) claims, paragraphs [0019], [0068]-[0073]	1-5
A	WO 2017/014283 A1 (JSR CORP) 26 January 2017 (2017-01-26) entire text	1-5
A	WO 2018/190429 A1 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 18 October 2018 (2018-10-18) entire text	1-5
A	JP 2019-524736 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC) 05 September 2019 (2019-09-05) entire text	1-5
A	WO 2020/196899 A1 (JSR CORP) 01 October 2020 (2020-10-01) entire text	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2022

Date of mailing of the international search report

01 February 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044784**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/255823 A1 (JSR CORP) 24 December 2020 (2020-12-24) entire text	1-5
A	WO 2021/020189 A1 (JSR CORP) 04 February 2021 (2021-02-04) entire text	1-5
A	WO 2021/039985 A1 (JSR CORP) 04 March 2021 (2021-03-04) entire text	1-5
P, A	JP 2021-120448 A (ASAHI KASEI CORP) 19 August 2021 (2021-08-19) entire text	1-5
P, A	JP 2021-165356 A (ASAHI KASEI CORP) 14 October 2021 (2021-10-14) entire text	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/044784

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/221943	A1	28 December 2017	US 2019/0194430 A1 claims, paragraphs [0019], [0031]-[0049], examples EP 3476866 A1 KR 10-2018-0087380 A CN 108473599 A TW 201809025 A	
WO	2019/235075	A1	12 December 2019	(Family: none)	
WO	2017/014283	A1	26 January 2017	US 2018/0201065 A1 entire text CN 107735412 A KR 10-2018-0033459 A TW 201704268 A	
WO	2018/190429	A1	18 October 2018	US 2020/0048437 A1 entire text EP 3597695 A1 CN 110506075 A	
JP	2019-524736	A	05 September 2019	(Family: none)	
WO	2020/196899	A1	01 October 2020	(Family: none)	
WO	2020/255823	A1	24 December 2020	(Family: none)	
WO	2021/020189	A1	04 February 2021	(Family: none)	
WO	2021/039985	A1	04 March 2021	(Family: none)	
JP	2021-120448	A	19 August 2021	(Family: none)	
JP	2021-165356	A	14 October 2021	(Family: none)	

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 19/25(2006.01)i; C08L 9/00(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i FI: C08L9/00; C08L101/00; C08K3/36; C08C19/25; B60C1/00 A														
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; C08C19/25; C08L9/00; C08L101/00; C08K3/36 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 国際調査で利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)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
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 2017/221943 A1 (J S R株式会社) 28.12.2017 (2017-12-28) 特許請求の範囲, [0015], [0027] ~ [0042], 実施例	1-5												
Y	WO 2019/235075 A1 (株式会社ブリヂストン) 12.12.2019 (2019-12-12) 特許請求の範囲, [0019], [0068] ~ [0073]	1-5												
A	WO 2017/014283 A1 (J S R株式会社) 26.01.2017 (2017-01-26) 全文	1-5												
A	WO 2018/190429 A1 (住友ゴム工業株式会社) 18.10.2018 (2018-10-18) 全文	1-5												
A	JP 2019-524736 A (モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ インコーポレイ テッド) 05.09.2019 (2019-09-05) 全文	1-5												
A	WO 2020/196899 A1 (J S R株式会社) 01.10.2020 (2020-10-01) 全文	1-5												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 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	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 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													
"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	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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 17.01.2022		国際調査報告の発送日 01.02.2022												
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） 藤井 勲 4J 9121 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	W0 2020/255823 A1 (J S R株式会社) 24.12.2020 (2020 - 12 - 24) 全文	1-5
A	W0 2021/020189 A1 (J S R株式会社) 04.02.2021 (2021 - 02 - 04) 全文	1-5
A	W0 2021/039985 A1 (J S R株式会社) 04.03.2021 (2021 - 03 - 04) 全文	1-5
P, A	JP 2021-120448 A (旭化成株式会社) 19.08.2021 (2021 - 08 - 19) 全文	1-5
P, A	JP 2021-165356 A (旭化成株式会社) 14.10.2021 (2021 - 10 - 14) 全文	1-5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/044784

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/221943	A1	28.12.2017	US 2019/0194430 A1 特許請求の範囲, [0019], [0031] ~ [0049], 実施例 EP 3476866 A1 KR 10-2018-0087380 A CN 108473599 A TW 201809025 A	
WO	2019/235075	A1	12.12.2019	(ファミリーなし)	
WO	2017/014283	A1	26.01.2017	US 2018/0201065 A1 全文 CN 107735412 A KR 10-2018-0033459 A TW 201704268 A	
WO	2018/190429	A1	18.10.2018	US 2020/0048437 A1 全文 EP 3597695 A1 CN 110506075 A	
JP	2019-524736	A	05.09.2019	(ファミリーなし)	
WO	2020/196899	A1	01.10.2020	(ファミリーなし)	
WO	2020/255823	A1	24.12.2020	(ファミリーなし)	
WO	2021/020189	A1	04.02.2021	(ファミリーなし)	
WO	2021/039985	A1	04.03.2021	(ファミリーなし)	
JP	2021-120448	A	19.08.2021	(ファミリーなし)	
JP	2021-165356	A	14.10.2021	(ファミリーなし)	