

(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  
2025年1月23日(23.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/018210 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 9/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)  
B60C 1/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)  
C08F 8/34 (2006.01) C08L 7/00 (2006.01)  
C08F 8/42 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/024599

(22) 国際出願日: 2024年7月8日(08.07.2024)

(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 2023-116219 2023年7月14日(14.07.2023) JP

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

(72) 発明者:金子 周平 (KANEKO, Shuhei);  
〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式  
会社クラレ内 Ibaraki (JP). 神原 浩(KANBARA,  
Hiroshi); 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6  
番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 上原 陽介  
(UEHARA, Yosuke); 〒3140197 茨城県神栖市東  
和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人:弁理士法人エスエス国際特許事務  
所(SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京  
都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五  
反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,  
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,  
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,  
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,  
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR SIDEWALLS, AND SIDEWALL

(54) 発明の名称: サイドウォール用ゴム組成物およびサイドウォール

(57) Abstract: The present invention provides: a rubber composition for sidewalls, the rubber composition being capable of producing a sidewall that has excellent flex fatigue resistance and is capable of improving low fuel consumption performance; and a sidewall which uses this rubber composition for sidewalls in at least a part thereof. This rubber composition for sidewalls contains, with respect to 100 parts by mass of a solid rubber (A) that contains natural rubber and/or an isoprene rubber (A1) and a butadiene rubber (A2), 0.1-30 parts by mass of a modified liquid diene rubber (B) that has a functional group derived from a silane compound satisfying a specific condition, and 5-80 parts by mass of a filler (C) that contains a specific silica (C1).

(57) 要約: 耐屈曲疲労特性に優れ、しかも低燃費性能向上が可能なサイドウォールを製造できるサイドウォール用ゴム組成物、これを少なくとも一部に用いたサイドウォールを提供する。天然ゴム及び/又はイソプレングム(A1)とブタジエンゴム(A2)とを含む固形ゴム(A)100質量部に対して、特定の条件を満たすシラン化合物に由来する官能基を有する変性液状ジエン系ゴム(B)を0.1~30質量部、及び特定のシリカ(C1)を含むフィラー(C)を5~80質量部含有するサイドウォール用ゴム組成物。



WO 2025/018210 A1

## 明 細 書

発明の名称： サイドウォール用ゴム組成物およびサイドウォール

### 技術分野

[0001] 本発明はサイドウォール用ゴム組成物、これを少なくとも一部に用いたサイドウォールに関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、固形ゴム、液状ジエン系ゴム、およびフィラーを含むゴム組成物は、加工性を向上しながら、種々の特性を維持ないし、向上し得ることから、トレッド、サイドウォールをはじめとする種々のタイヤ部材に用いる材料として検討されてきている。

近年、環境負荷削減の観点から、タイヤにおいても低燃費性能の向上が求められている。この低燃費性能の向上の観点から、タイヤのトレッドに用いる材料として、固形ゴムとシリカを含むゴム組成物が検討されている。例えば、バス、トラックなど、タイヤに高荷重がかかる重荷重タイヤのトレッドに好適に用いることができるゴム組成物として、固形ゴム、特定の変性液状ジエン系ゴム、フィラーを含むゴム組成物が検討されている（特許文献1参照）。

[0003] タイヤは、上述したトレッドに加え、種々の部材から構成されており、それぞれの部材に応じた特性が望まれる。例えば、タイヤ部材の一例であるサイドウォールでは、耐候性、耐屈曲疲労特性など、トレッドとは異なる特性の向上が求められる。

例えば、耐候性と外観性を両立したサイドウォールを得るために、ジエン系ゴム成分、補強性充填剤及び特定の液状ジエン系ゴムを含むゴム組成物が検討されている（特許文献2参照）。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開2019/044892号

特許文献2：特開2008-120895号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] タイヤの低燃費性能の向上に関しては、主として、トレッドの低燃費性能の向上が検討されてきている。しかし、タイヤは、上述したトレッドに加え、種々の部材から構成されている。そのため、タイヤの低燃費性能をさらに向上させるためには、トレッド以外のタイヤ部材、例えば、サイドウォールにおいても低燃費性能の向上が望まれる。

一般に、タイヤの低燃費性能を向上し得るゴム組成物としては、固形ゴムとフィラー（典型的にはシリカ）とを含むゴム組成物が挙げられる。特に、サイドウォールとしてこのようなゴム組成物を用いる場合、エネルギーロスを抑えるため、エネルギーロスの主な原因であるフィラー粒子同士の摩擦を減らすことが考えられる。摩擦を減らすため、摩擦が発生する表面積が小さい、つまり大粒径のフィラー（典型的にはシリカ）と固形ゴムとを含むゴム組成物が有用と考えられる。しかし、固形ゴムに単に大粒径のフィラー（典型的にはシリカ）を含ませただけでは、固形ゴムとフィラーとの親和性が十分ではないことを一因として、そのゴム組成物を用いて得られるサイドウォールは、耐屈曲疲労特性が必ずしも十分ではなかった。そのため、サイドウォールに求められる特性を保持しながら、低燃費性能の向上が可能なゴム組成物が求められていた。

[0006] 本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、耐屈曲疲労特性に優れ、しかも低燃費性能の向上が可能なサイドウォールを製造できるサイドウォール用ゴム組成物、これを少なくとも一部に用いたサイドウォールを提供する。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが、鋭意検討を行った結果、特定の固形ゴム、特定の変性液状ジエン系ゴム、およびフィラーを含むゴム組成物を少なくとも一部に用いてサイドウォールを作製することにより、そのゴム組成物から得られたサイド

ウォールは耐屈曲疲労特性に優れ、さらに低燃費性能が向上していることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下〔1〕～〔6〕に関する。

〔1〕 天然ゴム及び／又はイソプレンゴム（A1）とブタジエンゴム（A2）とを含む固形ゴム（A）100質量部に対して、下記式（1）で表されるシラン化合物に由来する官能基を有する変性液状ジエン系ゴム（B）を0.1～30質量部、及びフィラー（C）を5～80質量部含有するサイドウォール用ゴム組成物であり、

前記フィラー（C）が、シリカ（C1）を含み、そのシリカ（C1）のBET比表面積が170（m<sup>2</sup>/g）未満であり、

前記変性液状ジエン系ゴム（B）が、下記(i)～(iii)

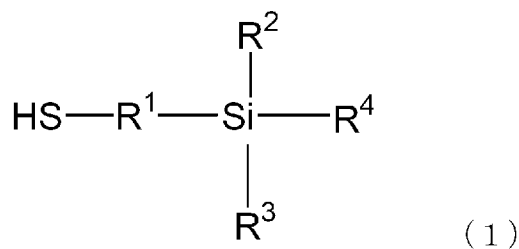
(i) 重量平均分子量（Mw）が3,000以上120,000以下、

(ii) ビニル含有量が70モル%以下、

(iii) 変性液状ジエン系ゴム（B）一分子当たりの前記シラン化合物に由来する官能基の平均官能基数が1～20個、である、

サイドウォール用ゴム組成物。

[0009] [化1]



（式（1）中、R<sup>1</sup>は炭素数1から6の2価のアルキレン基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチル基、エチル基又はフェニル基を示す。ただし、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つはメトキシ基、エトキシ基又はフェノキシ基である。）

[0010] 〔2〕 前記変性液状ジエン系ゴム（B）の38℃における熔融粘度が0.1～4,000Pa・sである、〔1〕に記載のサイドウォール用ゴム組成

物。

〔3〕 前記フィラー（C）が、さらにカーボンブラック（C2）を含む、〔1〕又は〔2〕に記載のサイドウォール用ゴム組成物。

〔4〕 前記固形ゴム（A）に含まれる、天然ゴム及び／又はイソプレンゴム（A1）とブタジエンゴム（A2）との質量比（A1）／（A2）が、20／80以上60／40以下である、〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載のサイドウォール用ゴム組成物。

〔5〕 〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載のサイドウォール用ゴム組成物を架橋させた架橋物。

〔6〕 〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載のサイドウォール用ゴム組成物を少なくとも一部に用いたサイドウォール。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、耐屈曲疲労特性に優れ、しかも低燃費性能の向上が可能なサイドウォールを製造できるサイドウォール用ゴム組成物、これを少なくとも一部に用いたサイドウォールを提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0012] [固形ゴム（A）]

本発明のサイドウォール用ゴム組成物で用いる固形ゴム（A）とは、20℃において固形状で取り扱うことができるゴムをいう。固形ゴム（A）の100℃におけるムーニー粘度 $ML_{1+4}$ は通常20～200の範囲にあり、通常合成ゴム及び天然ゴムの少なくとも1種から選ばれるものである。

本発明のサイドウォール用ゴム組成物に含まれる固形ゴム（A）は、天然ゴム及び／又はイソプレンゴム（A1）とブタジエンゴム（A2）とを含む。

[0013] [天然ゴム及び／又はイソプレンゴム（A1）]

天然ゴム及び／又はイソプレンゴム（A1）（以下、成分（A1）とも称する）となり得る天然ゴムとしては、例えばSMR（マレーシア産TSR）、SIR（インドネシア産TSR）、STR（タイ産TSR）等のTSR（

Technically Specified Rubber) やRSS (Ribbed Smoked Sheet) 等のタイヤ工業において一般的に用いられる天然ゴム、高純度天然ゴムなどの未改質天然ゴム；エポキシ化天然ゴム、水酸化天然ゴム、水素添加天然ゴム、グラフト化天然ゴム等の改質天然ゴムが挙げられる。中でも、加工性の点から、未改質天然ゴムが好ましく、品質のばらつきが少ない点、及び入手容易性の点から、SMR20、STR20やRSS#3がより好ましい。

これら天然ゴムは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0014] 成分(A1)となり得るイソプレンゴムとしては、例えば、四ハロゲン化チタートリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライドーコバルト系、トリアルキルアルミニウムー三弗化ホウ素ーニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライドーニッケル系等のチーグラ系触媒；トリエチルアルミニウムー有機酸ネオジムールイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又はS-SBR(溶液重合スチレンブタジエンゴム)と同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のイソプレンゴムなどが挙げられる。これらの中でもチーグラ系触媒を用いて重合されたイソプレンゴムが、シス体含有量が高いため、好ましい。また、イソプレンゴムとして、ランタノイド系希土類金属触媒を用いて得られる超高シス体含有量のイソプレンゴムを用いてもよい。

[0015] 上記イソプレンゴムのビニル含有量は好ましくは50モル%以下、より好ましくは40モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。ビニル含有量が50モル%を超えると転がり抵抗性能が悪化する傾向にある。ビニル含有量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含有量によって変化するが、-20℃以下であることが好ましく、-30℃以下であることがより好ましい。ビニル含有量は、イソプレンゴムに含まれる、イソプレン由来の構造単位の合計100モル%中、1,2-結合又は3,4-結合由来の構造単位(1,4-結合以外の構造単位)の合計の割合(モル%)を意味する。

[0016] 上記イソプレンゴムの重量平均分子量 (Mw) は 90,000~2,000,000 であることが好ましく、150,000~1,500,000 であることがより好ましい。Mw が上記範囲にある場合、加工性と機械強度が良好となる。

[0017] 上記イソプレンゴムは、本発明の効果を損ねない範囲であれば、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。加工性の点からは上記イソプレンゴムは極性官能基を有していないことが好ましい。

これらイソプレンゴムは 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0018] 成分 (A1) は、天然ゴム単独又はイソプレンゴム単独で用いられてもよく、もしくは天然ゴムとイソプレンゴムの混合物として用いられてよい。機械強度の点からは、成分 (A1) としては天然ゴムが好ましい。

[0019] [ブタジエンゴム (A2)]

上記ブタジエンゴム (A2) としては、例えば、四ハロゲン化チタノートリアルキルアルミニウム系、ジエチルアルミニウムクロライドーコバルト系、トリアルキルアルミニウム-三弗化ホウ素-ニッケル系、ジエチルアルミニウムクロライドーニッケル系等のチーグラ-系触媒；トリエチルアルミニウム-有機酸ネオジムールイス酸系等のランタノイド系希土類金属触媒、又は S-SBR と同様に有機アルカリ金属化合物を用いて重合された、市販のブタジエンゴムなどが挙げられる。これらの中でもチーグラ-系触媒を用いて重合されたブタジエンゴムが、シス体含有量が高いため、好ましい。また、ブタジエンゴム (A2) として、ランタノイド系希土類金属触媒を用いて得られる超高シス体含有量 (例えばシス体含有量 95% 以上) のブタジエンゴムを用いてもよい。

[0020] ブタジエンゴム (A2) のビニル含有量は、好ましくは 50 モル% 以下、より好ましくは 40 モル% 以下、さらに好ましくは 30 モル% 以下である。

ビニル含有量が50モル%を超えると転がり抵抗性能（低燃費性能）が悪化する傾向にある。ビニル含有量の下限は特に限定されない。またガラス転移温度はビニル含有量によって変化するが、 $-40^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましい。ビニル含有量は、ブタジエンゴムに含まれる、ブタジエン由来の構造単位の合計100モル%中、1, 2-結合の構造単位（1, 4-結合以外の構造単位）の合計の割合（モル%）を意味する。

[0021] ブタジエンゴム（A2）の重量平均分子量（Mw）は好ましくは90,000~2,000,000、より好ましくは150,000~1,500,000である。Mwが上記範囲にある場合、サイドウォール用ゴム組成物の加工性が向上すると共に、サイドウォール用ゴム組成物を一部に用いたサイドウォールの耐屈曲疲労特性も向上する。

[0022] 上記ブタジエンゴム（A2）は、本発明の効果を損ねない範囲であれば、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化錫、四塩化珪素、エポキシ基を分子内に有するアルコキシシラン、又はアミノ基含有アルコキシシランのような変性剤を用いることにより形成された分岐構造又は極性官能基を有していてもよい。加工性の点からは上記ブタジエンゴム（A2）は極性官能基を有していないことが好ましい。

これらブタジエンゴム（A2）は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0023] 耐屈曲疲労特性により優れ、低燃費性能をより向上したサイドウォールを作製できるようにする点から、上記固形ゴム（A）100質量%中の成分（A1）及びブタジエンゴム（A2）の合計含有量は80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。また同様の観点から、上記固形ゴム（A）100質量%中の成分（A1）及びブタジエンゴム（A2）の合計含有量は100質量%であること、すなわち固形ゴム（A）が成分（A1）及びブタジエンゴム（A2）のみからなることが好ましい。

[0024] 耐屈曲疲労特性により優れ、低燃費性能をより向上したサイドウォールを作製できるようにする点から、固形ゴム（A）に含まれる、成分（A1）とブタジエンゴム（A2）との質量比（A1）／（A2）は、20／80以上60／40以下であることが好ましく、25／75以上55／45以下であることがより好ましく、30／70以上50／50以下であることがさらに好ましく、40／60以上50／50以下であることがよりさらに好ましい。

[0025] 上記固形ゴム（A）には、本発明の効果を損なわない範囲で、成分（A1）及びブタジエンゴム（A2）以外の固形ゴムが含まれていてもよい。成分（A1）及びブタジエンゴム（A2）以外の固形ゴムとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム（以下、「SBR」ともいう。）、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリル共重合体ゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、及びウレタンゴム等などが挙げられる。

固形ゴム（A）に成分（A1）及びブタジエンゴム（A2）以外の固形ゴムが含まれる場合、固形ゴム（A）100質量%中の成分（A1）及びブタジエンゴム（A2）以外の固形ゴムの含有量は、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

[0026] [変性液状ジエン系ゴム（B）]

本発明のサイドウォール用ゴム組成物で用いる変性液状ジエン系ゴム（B）とは、液状の重合体であり、後述する式（1）で表されるシラン化合物（以下、シラン化合物（1）とも称する。）に由来する官能基を有する。また、その重量平均分子量（Mw）が3,000以上120,000以下（要件（i））であり、ビニル含有量が70モル%以下（要件（ii））であり、変性液状ジエン系ゴム（B）一分子当たりのシラン化合物（1）に由来する官能基の平均官能基数が1～20個である（要件（iii））ものをいう。本発明のサイドウォール用ゴム組成物において、変性液状ジエン系ゴム（B）が含まれることにより、ゴム組成物中のフィラー（C）の分散性、フィラー（C）

と固形ゴム（A）間の相互作用が良好になる。また、そのゴム組成物を少なくとも一部に用いたサイドウォールは耐屈曲疲労特性が良好で、低燃費性能が向上する。

[0027] 変性液状ジエン系ゴム（B）の原料となる未変性の液状ジエン系ゴム（B'）は、その重合体を構成する単量体単位として共役ジエン単位を含む。共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン；2，3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、1，3-ペンタジエン、2-メチル-1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエン、1，3-オクタジエン、1，3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1，3-オクタジエン、1，3，7-オクタトリエン、ミルセン、ファルネセン（ $\alpha$ -ファルネセン、 $\beta$ -ファルネセン）及びクロロプレン等のブタジエン及びイソプレン以外の共役ジエン（b1）が挙げられる。未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に含まれる共役ジエン単位としては、ブタジエン単位、イソプレン単位及び $\beta$ -ファルネセン単位からなる群から選ばれる少なくとも1種が含まれていることが好ましく、ブタジエン単位及びイソプレン単位からなる群から選ばれる少なくとも1種が含まれていることが好ましく、ブタジエン単位およびイソプレン単位からなる群から選ばれる少なくとも1種のみが含まれていることがより好ましく、ブタジエン単位のみが含まれていることがさらに好ましい。

[0028] 変性液状ジエン系ゴム（B）の原料となる未変性の液状ジエン系ゴム（B'）は、その重合体を構成する全単量体単位100質量%のうち、共役ジエン単位の含有量が50質量%以上であることが好ましく、60~100質量%であることがより好ましく、70~100質量%であることがさらに好ましい。また、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）は、その単量体単位が共役ジエン単位のみを含むこと（全単量体単位100質量%のうち共役ジエン単位が100質量%であること）も好ましい一形態である。

[0029] また、変性液状ジエン系ゴム（B）の原料となる未変性の液状ジエン系ゴム（B'）は、その重合体を構成する全単量体単位100質量%のうち、50質量%以上が、ブタジエン及びイソプレンからなる群より選ばれる少なく

とも1つの共役ジエン（b1）の単量体単位であることが好ましい。ブタジエン及びイソプレンからなる群より選ばれる少なくとも1つの共役ジエン（b1）の単量体単位の含有量は、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）の全単量体単位に対して60～100質量%であることが好ましく、70～100質量%であることがより好ましい。

[0030] 上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に含まれ得る共役ジエン単位以外の他の単量体単位としては、芳香族ビニル化合物（b2）単位などが挙げられる。

[0031] 芳香族ビニル化合物（b2）としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、4-メトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、及びジビニルベンゼンなどが挙げられる。これら芳香族ビニル化合物の中では、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、及び4-メチルスチレンから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0032] 上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に含まれる単量体単位が2種以上の場合、その結合様式はランダム共重合体でもよく、ブロック共重合体でもよい。未変性の液状ジエン系ゴム（B'）がブロック共重合体である場合には、そのブロック共重合体は、ブタジエン単位のみからなる重合体ブロックとイソプレン単位のみからなる重合体ブロックを含むことが好ましく、このブロック共重合体の場合、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に含まれる全単量体単位100質量%におけるブタジエン単位の含有量は50質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。

- [0033] 上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）における、芳香族ビニル化合物（b2）などの共役ジエン以外の単量体単位の含有量は、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に含まれる全単量体単位100質量%に対し50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。例えば、芳香族ビニル化合物（b2）単位が上記範囲以下であると、ゴム組成物の加工性が向上する傾向にある。
- [0034] 上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）としては、共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体を、例えば、乳化重合法、又は溶液重合法等により重合して得られる重合体が好ましい。
- [0035] 上記乳化重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、所定量の共役ジエンを含む単量体を乳化剤の存在下に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合する。
- [0036] 乳化剤としては、例えば炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩及びロジン酸塩などが挙げられる。長鎖脂肪酸塩としては、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩などが挙げられる。
- [0037] 分散媒としては通常、水が使用され、重合時の安定性が阻害されない範囲で、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。  
ラジカル重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウムのような過硫酸塩、有機過酸化物、過酸化水素等が挙げられる。
- [0038] 得られる未変性の液状ジエン系ゴム（B'）の分子量を調整するため、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、 $\gamma$ -テルピネン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。
- [0039] 乳化重合の温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類などにより適宜設定できるが、通常0～100℃の範囲、好ましくは0～60℃の範囲である。重合様式は、連続重合、回分重合のいずれでもよい。

- [0040] 重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、イソプロピルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノンやベンゾキノン等のキノン系化合物、亜硝酸ナトリウム等が挙げられる。
- [0041] 重合反応停止後、必要に応じて老化防止剤を添加してもよい。重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応の単量体を除去し、次いで、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム等の塩を凝固剤とし、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加して凝固系のpHを所定の値に調整しながら、上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）を凝固させた後、分散媒を分離することによって重合体を回収する。次いで水洗、及び脱水後、乾燥することで、上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）が得られる。なお、凝固の際に、必要に応じて予めラテックスと乳化分散液にした伸展油とを混合し、油展した未変性の液状ジエン系ゴム（B'）として回収してもよい。
- [0042] 上記溶液重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、溶媒中で、チーグラ系触媒、メタロセン系触媒、アニオン重合可能な活性金属又は活性金属化合物を使用して、必要に応じて極性化合物の存在下で、共役ジエンを含む単量体を重合する。
- [0043] 溶媒としては、例えば、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。
- [0044] アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。アニオン重合可能な活性金属の中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。
- [0045] アニオン重合可能な活性金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物が

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

[0046] 有機アルカリ金属化合物の使用量は、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）及び変性液状ジエン系ゴム（B）の熔融粘度、分子量などに応じて適宜設定できる。例えば、共役ジエンを含む全単量体100質量部に対して、通常0.01～3質量部の量で使用される。

[0047] 上記有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミンなどの第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

[0048] 極性化合物は、アニオン重合において、通常、反応を失活させず、共役ジエン単位のみクロ構造（例えばビニル含有量）を調整するため用いられる。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物などが挙げられる。極性化合物は、有機アルカリ金属化合物1モルに対して、通常0.01～1000モルの量で使用される。

[0049] 溶液重合の温度は、通常-80～150℃の範囲、好ましくは0～100℃の範囲、より好ましくは10～90℃の範囲である。重合様式は、連続重合、回分重合のいずれでもよい。

[0050] 重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、

例えば、メタノール、イソプロパノール等のアルコールが挙げられる。得られた重合反応液をメタノール等の貧溶媒に注いで、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）を析出させるか、重合反応液を水で洗浄し、分離後、乾燥することにより上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）を単離できる。

上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）の製造方法としては、上記方法の中でも、溶液重合法が好ましい。

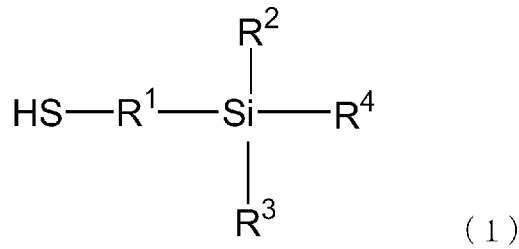
[0051] このようにして得られた未変性の液状ジエン系ゴム（B'）は、耐屈曲疲労特性に優れ、しかも低燃費性能向上が可能なサイドウォールをより製造しやすくするためには、そのまま（水素添加されない状態で）後述する式（1）で表されるシラン化合物に由来する官能基による変性が行われることが好ましい。

[0052] また、上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）は、後述する式（1）で表されるシラン化合物に由来する官能基の特性をより好ましい状態で発揮させる点から、後述する式（1）で表されるシラン化合物に由来する官能基以外の官能基（例えば、水酸基など）で変性されていないことが好ましい。未変性の液状ジエン系ゴム（B'）が他の官能基で変性されていないことにより、得られる変性液状ジエン系ゴム（B）の安定性がより優れる傾向にある。また、得られる変性液状ジエン系ゴム（B）の式（1）で表されるシラン化合物に由来する官能基のフィラー（C）（例えばシリカ）への相互作用（例えば反応性）がより優れる傾向にある。

[0053] 上記未変性の液状ジエン系ゴム（B'）は下記式（1）で表されるシラン化合物（以下、シラン化合物（1）とも称する。）に由来する官能基により変性され、変性液状ジエン系ゴム（B）として用いられる。つまり、変性液状ジエン系ゴム（B）は、下記式（1）で表されるシラン化合物（シラン化合物（1））に由来する官能基を有する。

[0054]

[化2]

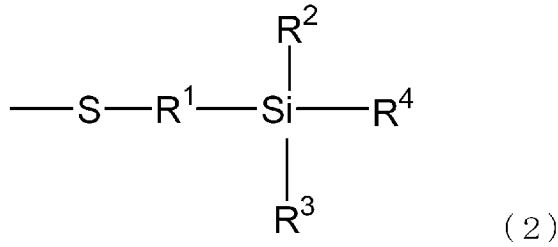


上記式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1から6の2価のアルキレン基である。二価の炭素数1～6のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が挙げられる。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチル基、エチル基又はフェニル基を示す。ただし、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つはメトキシ基、エトキシ基又はフェノキシ基である。

[0055] 上記シラン化合物(1)としては、例えば、メルカプトメチレンメチルジエトキシシラン、メルカプトメチレン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、2-メルカプトエチルメトキシジメチルシラン、2-メルカプトエチルエトキシジメチルシラン、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、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシエチルシラン、3-メルカプトプロピルジエトキシエチルシラン、3-メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、3-メルカプトプロピルエトキシジメチルシランなどが挙げられる。これらシラン化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0056] シラン化合物(1)のメルカプト基(-SH)が、未変性の液状ジエン系ゴム(B')に含まれる炭素-炭素不飽和結合にラジカル付加反応することにより、シラン化合物(1)に由来する官能基、具体的には下記式(2)で示される部分構造を官能基として有する変性液状ジエン系ゴム(B)が得られる。

[0057] [化3]



上記式(2)中の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の定義及び具体例等は、式(1)中の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の定義及び具体例等と同一である。

[0058] シラン化合物(1)に由来する官能基を有する変性液状ジエン系ゴム(B)一分子当たりの平均官能基数は1~20個である(要件(iii))。前記平均官能基数が1個未満である場合には、フィラー(C)との親和性が低く、ゴム組成物中のフィラー分散性を改善することができず、耐屈曲疲労特性に優れ、しかも低燃費性能向上が可能なサイドウォールを製造することが困難である。一方前記平均官能基数が20個を超える場合には、そのゴム組成物から得られるサイドウォールでは耐屈曲疲労特性に優れたサイドウォールを製造することが困難である。得られるサイドウォールの耐屈曲疲労特性がより優れる傾向、低燃費性能がより向上する傾向にあることから、シラン化合物(1)に由来する官能基を有する変性液状ジエン系ゴム(B)一分子当たりの平均官能基数は1~15個が好ましく、1~12個がより好ましく、1~9個がさらに好ましく、1~5個がよりさらに好ましく、1~4個が特に好ましく、2~4個がより特に好ましい。

[0059] 変性液状ジエン系ゴム(B)一分子当たりの平均官能基数は、変性液状ジエン系ゴム(B)の官能基の当量(g/e q)とスチレン換算の数平均分子量 $M_n$ を用いて下記式により求めることができる。

$$\text{(一分子当たりの平均官能基数)} = [(\text{数平均分子量 } M_n) \div (\text{スチレン単位の分子量}) \times (\text{共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体単位の平均分子量})] / (\text{官能基の当量})$$

[0060] なお、変性液状ジエン系ゴム(B)の官能基の当量は、官能基1個当たり

に結合しているブタジエン及び必要に応じて含まれるブタジエン以外の他の単体の質量を意味する。当該官能基の当量は、 $^1\text{H-NMR}$ 又は $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて、変性液状ジエン系ゴム（B）の官能基由来のピークと変性液状ジエン系ゴム（B）の主鎖に由来するピークの面積比から算出することができる。なお、官能基由来のピークとは、変性液状ジエン系ゴム（B）に含まれるシラン化合物（1）に由来する基に含まれるアルコキシ基由来のピークを指す。

[0061] 変性液状ジエン系ゴム（B）におけるシラン化合物（1）の付加量は、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）100質量部に対し1～60質量部が好ましく、1～50質量部がより好ましく、1～40質量部がさらに好ましい。付加量が60質量部より多い場合には、得られるサイドウォールの耐屈曲疲労性の向上効果が損なわれる傾向にある。1質量部より低い場合には、フィラー（C）の分散効果に乏しく、得られるサイドウォールの耐屈曲疲労特性に優れない傾向にある。なお、変性液状ジエン系ゴム（B）中におけるシラン化合物（1）の付加量は、例えば、NMR等の各種分析機器を用いて求めることができる。

[0062] シラン化合物（1）を、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に付加させる方法は特に限定されない。例えば、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）にシラン化合物（1）、さらに必要に応じてラジカル発生剤を加えて、有機溶媒の存在下又は非存在下に加熱する方法を採用することができる。使用するラジカル発生剤には特に制限はなく、通常市販されている有機過酸化物、アゾ系化合物、過酸化水素等が使用できる。シラン化合物（1）を未変性の液状ジエン系ゴム（B'）に付加する反応を、ラジカル発生剤を使用せずに加熱のみによって行うことは望ましくない。例えば、加熱温度が低すぎる場合には付加する反応が十分に起こらず、一分子当たりの平均官能基数が所望の範囲とならない場合がある。また、加熱温度を高くした場合には、付加反応が進行する場合があるが、ポリマー主鎖上にラジカルが発生することによりポリマーの多量化反応も同時に進行する場合があるため、変性液状ジエン系ゴ

ムのMwが所望の範囲とならない場合、変性液状ジエン系ゴムの粘度が所望の範囲とならない場合がある。付加反応時の温度が高いこれらの場合には、変性液状ジエン系ゴムの取扱い性が悪化する場合、得られるサイドウォール用ゴム組成物の物性への悪影響が出る場合がある。一方で、ラジカル発生剤を加えて加熱する方法で付加反応を行うと、比較的低い加熱温度でも多量化反応等の副反応を十分に抑制しつつ、付加する反応が十分に進行する。

[0063] 上記変性液状ジエン系ゴム (B) のGPC測定から求めたポリスチレン換算の最大ピーク分子量を $M_t$ としたとき、変性液状ジエン系ゴム (B) のGPC測定により得られるGPCクロマトグラムの変性液状ジエン系ゴム (B) 由来の全面積を100%として、分子量が $M_t \times 1.45$ 以上の領域にある変性液状ジエン系ゴム (B) の割合が0~30%の範囲にあることが好ましく、0~20%の範囲にあることがより好ましく、0~18%の範囲にあることがさらに好ましく、0~15%の範囲であることがよりさらに好ましく、0~10%の範囲であることが特に好ましく、0~8%の範囲であることがより特に好ましい。このような変性液状ジエン系ゴム (B) をゴム組成物に配合することにより、ゴム組成物の加工性が良好となり、また得られるゴム組成物中の後述するフィラー (C) との相互作用が向上するため、ゴム組成物中のフィラー (C) などの分散状態が優れ、得られるサイドウォールの物性向上 (例えば、低燃費性能向上、耐屈曲疲労特性向上) のためには理想的になると推定される。

[0064] 上記有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイ

ドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン2, 5-ジハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ $t$ -ブチルパーオキサイド、 $t$ -ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、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-ジ( $t$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル及びその置換体、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタトルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、 $t$ -ブチル-2-エチルヘキサノエート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、 $t$ -ブチルパーオキシアセテート、 $t$ -ブチルパーオキシピバレート、 $t$ -ブチルパーオキシネオデカノエート、 $t$ -ブチルパーオキシオクタノエート、 $t$ -ブチルパーオキシ3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、 $t$ -ブチルパーオキシラウレート、 $t$ -ブチルパーオキシカーボネート、 $t$ -ブチルパーオキシベンゾエート、 $t$ -ブチルパーオキシイソブチレート等が挙げられる。

[0065] 上記アゾ系化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオンニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等が挙げら

れる。

[0066] 上記方法で使用される有機溶媒としては、一般的には炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒が挙げられる。これら有機溶媒の中でも、*n*-ブタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒が好ましい。

[0067] さらに、上記方法によりシラン化合物(1)を付加する反応を行う時には、副反応を抑制する観点等から老化防止剤を添加してもよい。

この時に用いる好ましい老化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)(AO-40)、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(AO-80)、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-6-メチルフェノール(Irganox 1520L)、2, 4-ビス[(ドデシルチオ)メチル]-6-メチルフェノール(Irganox 1726)、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート(Sumilizer GS)、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(Sumilizer GM)、6-*t*-ブチル-4-[3-(2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-6-イルオキシ)プロピル]-2-メチルフェノール(Sumilizer GP)、亜りん酸トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)(Irgafos 168)、ジオクタデシル3, 3'-ジチオビスプロピオネート、ヒドロキノン、*p*-メトキシフェノール、*N*-フェニル-*N'*-(1, 3-ジメチルブチル)-*p*-フェニレンジアミン(ノクラック6C)、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(LA-77Y

）、N，N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン（IrgastabFS042）、ビス(4-tert-オクチルフェニル)アミン（Irganox5057）などが挙げられる。上記老化防止剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] 老化防止剤の添加量は、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）100質量部に対して0～10質量部が好ましく、0～5質量部がより好ましい。

この変性液状ジエン系ゴム（B）において、導入される官能基の位置は重合末端であってもよく、重合鎖の側鎖であってもよい。複数の官能基を容易に導入できるという観点で、重合鎖の側鎖であることが好ましい。また上記官能基は1種単独で含まれていてもよく2種以上含まれていてもよい。したがって、変性液状ジエン系ゴム（B）は、シラン化合物（1）1種により変性されたものであってもよく、また2種以上の化合物で変性されていてもよい。

[0069] 未変性の液状ジエン系ゴム（B'）とシラン化合物（1）との混合割合は、例えば、変性液状ジエン系ゴム（B）一分子当たりの平均官能基数が所望の値となるように適宜設定すればよい。例えば、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）とシラン化合物（1）との質量比（B'）／（1）が0.3～300となるように混合すればよい。

[0070] 特定の性状を有する変性液状ジエン系ゴム（B）を製造する手法としては、シラン化合物（1）をラジカル付加する反応を適切な反応温度において、十分な反応時間で反応させることが有効である。例えば、未変性の液状ジエン系ゴム（B'）にシラン化合物（1）を付加させる反応における温度は10℃～200℃が好ましく、50℃～180℃がより好ましく、50℃～140℃がさらに好ましい。また反応時間は1～200時間が好ましく、1～100時間がより好ましく、1～50時間がさらに好ましく、1～25時間がよりさらに好ましい。

[0071] 変性液状ジエン系ゴム（B）の重量平均分子量（Mw）は3,000以上120,000以下である（要件（i））。本発明において変性液状ジエン系

ゴム（B）のMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定から求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。変性液状ジエン系ゴム（B）のMwが前記範囲内であると、製造時の工程通過性に優れ、経済性が良好となる。また、本発明のゴム組成物の加工性が良好となり、フィラー（C）の分散性に優れ、得られるサイドウォールの物性向上（例えば、低燃費性能向上、耐屈曲疲労特性向上）が可能となる。

[0072] 得られるサイドウォールの低燃費性能向上、耐屈曲疲労特性向上の観点からは、変性液状ジエン系ゴム（B）のMwは4,000以上80,000以下であることが好ましく、4,500以上60,000以下であることがより好ましく、5,000以上40,000以下であることがさらに好ましく、5,500以上35,000以下であることがよりさらに好ましく、5,500以上12,000以下であることがよりさらに好ましく、5,500以上9,000以下であることが特に好ましい。変性液状ジエン系ゴム（B）のMwは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により標準ポリスチレン換算分子量で求められる。具体的には実施例に記載の方法で求めることができる。

[0073] 変性液状ジエン系ゴム（B）の分子量分布（Mw/Mn）は1.0～20.0が好ましく、1.0～15.0がより好ましく、1.0～10.0がさらに好ましく、1.0～5.0がよりさらに好ましく、1.0～2.0が特に好ましい。Mw/Mnが前記範囲内であると、得られる変性液状ジエン系ゴム（B）の粘度のばらつきが小さく、より好ましい。なお、分子量分布（Mw/Mn）は、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）の比を意味する。

[0074] 変性液状ジエン系ゴム（B）のビニル含有量は70モル%以下である（要件(ii)）。ビニル含有量が70モル%を超えると、低燃費性が悪化する傾向にある。

低燃費性の観点からは、変性液状ジエン系ゴム（B）のビニル含有量は、65モル%以下であることが好ましく、60モル%以下であることがより好

ましく、50モル%以下であることがさらに好ましく、45モル%以下であることがよりさらに好ましく、40モル%以下であることが特に好ましく、30モル%以下がより特に好ましい。変性液状ジエン系ゴム(B)のビニル含有量は、3モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることがより好ましく、7モル%以上であることがさらに好ましく、10モル%以上がよりさらに好ましい。変性液状ジエン系ゴム(B)のビニル含有量の好ましい数値範囲は上述の上限と下限を適宜組み合わせて設定することができる。

本発明において、変性液状ジエン系ゴム(B)の「ビニル含有量」とは、変性液状ジエン系ゴム(B)に含まれる、共役ジエン単位の合計100モル%に対して、1,2-結合、3,4-結合(ファルネセン以外の場合)、及び3,1,3-結合(ファルネセンの場合)で結合をしている共役ジエン単位(つまり、1,4-結合(ファルネセン以外の場合)及び1,1,3-結合(ファルネセンの場合)以外で結合をしている共役ジエン単位)の合計モル%を意味する。ビニル含有量は、変性液状ジエン系ゴム(B)を<sup>1</sup>H-NMRを用いて分析し、1,2-結合、3,4-結合(ファルネセン以外の場合)、及び3,1,3-結合(ファルネセンの場合)で結合をしている共役ジエン単位由来のピークと1,4-結合(ファルネセン以外の場合)及び1,1,3-結合(ファルネセンの場合)で結合をしている共役ジエン単位に由来するピークの面積比から算出する。

[0075] なお、変性液状ジエン系ゴム(B)のビニル含有量は、例えば、未変性の液状ジエン系ゴム(B')を製造する際に使用する溶媒の種類、必要に応じて使用される極性化合物、重合温度などを制御することにより所望の値とすることができる。

[0076] 上記変性液状ジエン系ゴム(B)の38℃で測定した熔融粘度は、0.1~4,000Pa·sが好ましく、0.1~2,000Pa·sがより好ましく、0.1~1,000Pa·sがさらに好ましく、0.1~500Pa·sがよりさらに好ましく、0.1~200Pa·sが特に好ましい。変性

液状ジエン系ゴム（B）の熔融粘度が前記範囲内であると、得られるゴム組成物の柔軟性が向上するため、加工性が向上する。なお、本発明において液状ジエン系ゴム（B）の熔融粘度は、38℃においてブルックフィールド型粘度計により測定した値である。

[0077] 変性液状ジエン系ゴム（B）のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、共役ジエン単位のビニル含有量、共役ジエンの種類、共役ジエン以外の単量体に由来する単位の含有量などによって変化し得るが、 $-150\sim 50^\circ\text{C}$ が好ましく、 $-130\sim 50^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $-130\sim 30^\circ\text{C}$ がさらに好ましく、 $-100\sim 0^\circ\text{C}$ がよりさらに好ましい。 $T_g$ が上記範囲であると、例えば、ゴム組成物から得られるサイドウォールの耐屈曲疲労特性が良好となる。また粘度が高くなるのを抑えることができ取り扱いが容易になる。

[0078] 上記変性液状ジエン系ゴム（B）は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記変性液状ジエン系ゴム（B）は、その製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量が、金属換算で $0\sim 200\text{ ppm}$ の範囲にあることが好ましい。例えば、変性液状ジエン系ゴム（B）の原料となる未変性の液状ジエン系ゴム（B'）を製造するための重合触媒として有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属を用いた場合には、触媒残渣量の基準となる金属は、リチウム等のアルカリ金属になる。触媒残渣量が上記範囲にあることにより、加工等する際にタックが低下せず、また本発明のゴム組成物から得られる架橋物の耐熱性、タイヤの転がり抵抗性能が向上する。変性液状ジエン系ゴム（B）の製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣量としては、金属換算で、より好ましくは $0\sim 150\text{ ppm}$ 、さらに好ましくは $0\sim 100\text{ ppm}$ である。なお、触媒残渣量は、例えば偏光ゼーマン原子吸光分光光度計を用いることにより測定できる。

[0079] 液状ジエン系ゴムの触媒残渣量をこのような特定の量とする方法としては、変性液状ジエン系ゴム（B）又は原料となる未変性の液状ジエン系ゴム（B'）を精製し、触媒残渣を十分に除去する方法などが挙げられる。精製す

る方法としては、水若しくは温水、又はメタノール、アセトンなどに代表される有機溶媒若しくは超臨界流体二酸化炭素による洗浄が好ましい。洗浄回数としては、経済的な観点から1～20回が好ましく、1～10回がより好ましい。また、洗浄温度としては、20～100℃が好ましく、40～90℃がより好ましい。また重合反応前に、重合の阻害を行うような不純物を蒸留や吸着剤により除去し、単量体や溶媒の純度を高めた後に重合を行うことによっても、必要な重合触媒量が少なくすむため、触媒残渣量を低減することができる。また、上記と同様の観点から、本発明の固形ゴム（A）、変性液状ジエン系ゴム（B）及びフィラー（C）を含有するサイドウォール用ゴム組成物中の触媒残渣量が、金属換算で0～200ppmであることが好ましく、0～150ppmがより好ましく、0～100ppmがさらに好ましい。この場合の触媒残渣は、固形ゴム（A）、変性液状ジエン系ゴム（B）、および本発明のサイドウォール用ゴム組成物に含まれるその他任意成分のうち、いずれか単独または複数の製造に用いる重合触媒に由来する触媒残渣であればよい。

[0080] 本発明のゴム組成物において、固形ゴム（A）100質量部に対する変性液状ジエン系ゴム（B）の含有量は、0.1～30質量部であり、0.5～25質量部が好ましく、1～25質量部がより好ましく、2～25質量部がさらに好ましく、5～20質量部がよりさらに好ましく、5～15質量部がよりさらに好ましい。変性液状ジエン系ゴム（B）の含有量が上記範囲内であると、ゴム組成物中でのフィラー（C）の分散性が向上し、得られるサイドウォールで耐屈曲疲労特性が良好で、低燃費性能が向上する。

[0081] [フィラー（C）]

本発明のサイドウォール用ゴム組成物で用いるフィラー（C）としては、サイドウォール用ゴム組成物に一般的に用いるものであれば特に制限なく用いることができるが、サイドウォールの低燃費性能向上の観点からは、フィラー（C）はシリカ（C1）を含む。

[0082] 上記シリカ（C1）としては、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水

ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等を挙げることができる。これらシリカの中でも、加工性、得られるサイドウォールの低燃費性能を一層向上させる観点から、湿式シリカが好ましい。

[0083] サイドウォールとして耐屈曲疲労特性の観点からは、上記シリカ (C1) のBET比表面積は、170 (m<sup>2</sup>/g) 未満である。シリカ (C1) のBET比表面積は、130 (m<sup>2</sup>/g) 未満であることが好ましく、110 (m<sup>2</sup>/g) 未満であることがより好ましい。なお、シリカ (C1) のBET比表面積は、50 (m<sup>2</sup>/g) 以上であることが好ましく、80 (m<sup>2</sup>/g) 以上であることがより好ましく、90 (m<sup>2</sup>/g) 以上であることがさらに好ましい。BET比表面積は、ASTM D3037-81に準拠してBET法で得られる値である。

[0084] 上記シリカ (C1) の平均粒径は、サイドウォール用ゴム組成物の加工性、サイドウォールの低燃費性能の向上の観点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは15nm以上、さらに好ましくは20nm以上、よりさらに好ましくは25nm以上である。そして、好ましくは100nm以下、より好ましくは80nm以下、さらに好ましくは60nm以下、よりさらに好ましくは40nm以下である。なお、シリカの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により観察した視野における各粒子の直径を測定して、その平均値を算出することにより求めることができる。

これらシリカ (C1) は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0085] 本発明のサイドウォール用ゴム組成物で用いるフィラー (C) としては、サイドウォールの機械強度、耐候性の向上等の物性の改善の観点からは、フィラー (C) がカーボンブラック (C2) を含むことが好ましい。つまり、本発明のサイドウォール用ゴム組成物で用いるフィラー (C) として、シリカ (C1) およびカーボンブラック (C2) を含むことが好ましい。

[0086] 上記カーボンブラック (C2) としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、及びケッチ

エンブラックなどが挙げられる。架橋速度向上、得られるサイドウォールの機械強度向上などの観点からは、これらカーボンブラックの中でも、ファーネスブラックが好ましい。

[0087] カーボンブラック（C2）の平均粒径は、サイドウォール用ゴム組成物を少なくとも一部に用いたサイドウォールの機械強度、及び低燃費性能を向上させる観点から、好ましくは5 nm以上、より好ましくは10 nm以上、さらに好ましくは15 nm以上である。そして、前記平均粒径は、好ましくは100 nm以下、より好ましくは80 nm以下、さらに好ましくは70 nm以下、よりさらに好ましくは60 nm以下である。なお、カーボンブラックの平均粒径は、透過型電子顕微鏡により観察した視野における各粒子の直径を測定してその平均値を算出することにより求めることができる。

[0088] 上記ファーネスブラックの市販品としては、例えば、三菱化学株式会社製「ダイアブラック」、東海カーボン株式会社製「シースト」などが挙げられる。アセチレンブラックの市販品としては、例えば、電気化学工業株式会社製「デンカブラック」などが挙げられる。ケッチエンブラックの市販品としては、例えば、ライオン株式会社製「ECP600JD」などが挙げられる。

[0089] 上記カーボンブラック（C2）は、固形ゴム（A）への濡れ性、分散性などを向上させる観点から、硝酸、硫酸、塩酸又はこれらの混合酸等による酸処理や、空気存在下での熱処理による表面酸化処理を行ってもよい。また、本発明のサイドウォール用ゴム組成物及びこの組成物から得られるサイドウォールの機械強度向上の観点から、黒鉛化触媒の存在下に2,000～3,000℃で熱処理を行ってもよい。なお、黒鉛化触媒としては、ホウ素、ホウ素酸化物（例えば、 $B_2O_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $B_4O_3$ 、 $B_4O_5$ 等）、ホウ素オキソ酸（例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等）及びその塩、ホウ素炭化物（例えば、 $B_4C$ 、 $B_6C$ 等）、窒化ホウ素（BN）、その他のホウ素化合物が好適に用いられる。

[0090] 上記カーボンブラック（C2）は、粉碎等により粒度を調整した後、用い

ることできる。カーボンブラックの粉碎には、高速回転粉碎機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、攪拌ミル（ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニユラーミル）等が使用できる。

これらカーボンブラック（C2）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0091] 本発明においては、サイドウォール用ゴム組成物は、得られるサイドウォールの機械強度向上などの特性の改善、フィラーを増量剤として配合することによる製造コストの改善等を目的として、フィラー（C）として、シリカ（C1）及びカーボンブラック（C2）以外のフィラーを含有していてもよい。

[0092] シリカ（C1）及びカーボンブラック（C2）以外のフィラーとしては、例えば、有機充填剤や、クレー、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、ガラス繊維、繊維状フィラー、及びガラスバルーン等の無機充填剤を使用できる。これらのフィラーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0093] 固形ゴム（A）100質量部に対するフィラー（C）の量は、5～80質量部であり、好ましくは20～60質量部である。フィラー（C）の量が前記範囲内であると、本発明のサイドウォール用ゴム組成物から得られるサイドウォールの耐屈曲疲労特性、および低燃費性能が向上する。

[0094] また、フィラー（C）としてシリカ（C1）を用いる場合、固形ゴム（A）100質量部に対するシリカ（C1）の量は、サイドウォール用ゴム組成物から得られるサイドウォールの低燃費性能を向上させる観点から、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上、よりさらに好ましくは25質量部以上、特に好ましくは30質量部以上である。そして、好ましくは60質量部以下、より好ましくは50質量部以下、さらに好ましくは40質量部以下である。上記から、固形ゴ

ム (A) 100質量部に対するシリカ (C1) の量は、10質量部以上60質量部以下が好ましく、15質量部以上50質量部以下がより好ましく、20質量部以上40質量部以下がさらに好ましく、25質量部以上40質量部以下がさらにより好ましい。

[0095] さらに、フィラー (C) としてカーボンブラック (C2) を用いる場合、固形ゴム (A) 100質量部に対するカーボンブラック (C2) の量は、本発明のサイドウォール用ゴム組成物から得られるサイドウォールの機械強度、耐候性を向上させる観点から、好ましくは1質量部以上、より好ましくは1.5質量部以上、よりさらに好ましくは2質量部以上である。そして、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下である。

[0096] フィラー (C) としてシリカ (C1) 及びカーボンブラック (C2) を併用する場合、シリカ (C1) とカーボンブラック (C2) の割合 (質量比 = (C1) / (C2)) は、本発明のサイドウォール用ゴム組成物から得られるサイドウォールの耐屈曲疲労特性をより良好とし、低燃費性能をより向上させる点から、1/99~99/1が好ましく、10/90~97/3がより好ましく、30/70~95/5がさらに好ましく、50/50~95/5がよりさらに好ましく、70/30~95/5が特に好ましい。

[0097] [その他の成分]

本発明のサイドウォール用ゴム組成物では、フィラー (C) としてシリカ (C1) を含有するため、シランカップリング剤を含有することが好ましい。シランカップリング剤としては、例えば、スルフィド系化合物、メルカプト系化合物、ビニル系化合物、アミノ系化合物、グリシドキシ系化合物、ニトロ系化合物、クロロ系化合物等が挙げられる。

[0098] スルフィド系化合物としては、例えば、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (2-トリエトキシシリルエチル) テトラスルフィド、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (2-トリメトキシシリルエチル) テトラスルフィド、ビス (3-トリ

エトキシシリルプロピル) トリスルフィド、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) トリスルフィド、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリメトキシシリルエチル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0099] メルカプト系化合物としては、例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0100] ビニル系化合物としては、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

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

[0101] グリシドキシ系化合物としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

[0102] ニトロ系化合物としては、例えば、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

クロロ系化合物としては、例えば、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0103] その他の化合物としては、例えば、オクチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0104] これらシランカップリング剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらシランカップリング剤の中でも、補強効果が大きい観点から、スルフィド系化合物及びメルカプト系化合物等の硫黄を含有するシランカップリング剤が好ましく、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランがより好ましい。

[0105] 上記シランカップリング剤は、シリカ(C1)100質量部に対して好ましくは0.1~30質量部、より好ましくは0.5~20質量部、さらに好ましくは1~15質量部含有される。シランカップリング剤の含有量が前記範囲内であると、フィラーの分散性、カップリング効果、補強性、耐屈曲疲労特性などが向上する。

[0106] 本発明のサイドウォール用ゴム組成物は、そのゴムを架橋するために、さらに加硫剤(D)を含有してもよい。加硫剤(D)としては、例えば、硫黄、硫黄化合物などが挙げられる。硫黄化合物としては、例えば、モルホリンジスルフィド、及びアルキルフェノールジスルフィドなどが挙げられる。これら加硫剤(D)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記加硫剤(D)は、得られる架橋物の力学物性などの観点から、固形ゴム(A)100質量部に対し、通常0.1~10質量部、好ましくは0.5~10質量部、より好ましくは0.8~5質量部含有される。

[0107] 本発明のサイドウォール用ゴム組成物は、例えばゴムを架橋(加硫)するための加硫剤(D)が含まれている場合には、さらに加硫促進剤(E)を含有してもよい。加硫促進剤(E)としては、例えば、グアニジン系化合

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

[0108] 本発明のサイドウォール用ゴム組成物は、例えばゴムを架橋（加硫）するための加硫剤（D）として硫黄、硫黄化合物等が含まれている場合には、さらに加硫助剤（F）を含有していてもよい。加硫助剤（F）としては、例えば、ステアリン酸等の脂肪酸、亜鉛華等の金属酸化物、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩が挙げられる。これら加硫助剤（F）は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記加硫助剤（F）は、固形ゴム（A）100質量部に対し、通常0.1～15質量部、好ましくは1～10質量部含有される。

[0109] サイドウォール用ゴム組成物は加硫剤（D）の他に架橋剤を含有してもよい。そのような架橋剤としては、例えば、酸素、有機過酸化物、フェノール樹脂、アミノ樹脂、キノン及びキノンジオキシム誘導体、ハロゲン化合物、アルデヒド化合物、アルコール化合物、エポキシ化合物、金属ハロゲン化物、有機金属ハロゲン化物、及びシラン化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。架橋剤の量は、固形ゴム（A）100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部である。

[0110] 本発明のサイドウォール用ゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、加工性、流動性等の改良を目的とし、必要に応じてシリコンオイル、アロマオイル、TDAE (Treated Distilled Aromatic Extracts)、MES (Mild Extracted Solvents)、RAE (Residual Aromatic Extracts)、パラフィンオイル、ナフテンオイル等のプロセスオイル、脂肪族炭化水素

樹脂、脂環族炭化水素樹脂、C9系樹脂、ロジン系樹脂、クマロン・インデン系樹脂、フェノール系樹脂等の樹脂成分、低分子量ポリブタジエン、低分子量ポリイソプレン、低分子量スチレンブタジエン共重合体、及び低分子量スチレンイソプレン共重合体等の液状重合体を軟化剤として含有していてもよい。本発明のサイドウォール用ゴム組成物が上記プロセスオイル、樹脂、液状重合体を軟化剤として含有する場合には、その含有量は、耐ブリード性の観点から、固形ゴム（A）100質量部に対して好ましくは50質量部以下、より好ましくは30質量部以下、さらに好ましくは15質量部以下である。

[0111] 本発明のサイドウォール用ゴム組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、耐候性、耐熱性、耐酸化性等の向上を目的として、必要に応じて老化防止剤、酸化防止剤、ワックス、滑剤、光安定剤、スコーチ防止剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料等の添加剤を含有してもよい。

[0112] 酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ラクトン系化合物、ヒドロキシル系化合物等が挙げられる。

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

[0113] [サイドウォール用ゴム組成物の製造方法]

本発明のサイドウォール用ゴム組成物の製造方法は、上記各成分を均一に混合できれば特に限定されない。サイドウォール用ゴム組成物の製造に用いる装置としては、例えば、ニーダールダー、ブラベンダー、バンバリーミキサー、インターナルミキサー等の接線式又は噛合式の密閉式混練機、単軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、及びローラーなどが挙げられる。上記ゴム組成物を製造は、通常70～270℃の温度範囲で行うことができ

る。

[0114] 本発明のサイドウォール用ゴム組成物は架橋することにより架橋物（加硫ゴム）として用いることが好ましい。加硫の条件及び方法に特に制限はないが、加硫金型を用いて加硫温度120～200℃及び加硫圧力0.5～20MPaの条件で行うことが好ましい。

[0115] 架橋物中からの、変性液状ジエン系ゴム（B）の抽出率は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

なお、上記抽出率は、架橋物2gをトルエン400mL中に浸漬し、23℃で48時間後にトルエン中に抽出された変性液状ジエン系ゴム（B）の量から算出することができる。

[0116] [サイドウォール]

本発明のサイドウォールは、前記サイドウォール用ゴム組成物を少なくとも一部に用いたものであり、耐屈曲疲労特性に優れ、低燃費性能が向上するものである。また、前記サイドウォール用ゴム組成物は耐屈曲疲労特性に優れることから、サイドウォールを薄肉化（サイドウォールの軽量化）することができ、タイヤの重量を軽減することで低燃費性に優れるタイヤを得ることができる。

本発明のサイドウォールは、上述のようにして得られたサイドウォール用ゴム組成物から、押出機などを用いて所定断面形状のサイドウォールゴムを成形し、このサイドウォールゴムを用いて、通常の方法（一般に架橋工程を含む）により乗用車用タイヤ、トラック・バス用の大型タイヤ、2輪車用タイヤなど各種のタイヤ（空気入りタイヤ）を製造することにより、本発明のサイドウォールを含むタイヤとして得ることができる。

本発明のサイドウォールの構造は特に制限されず、一層構造であっても多層構造であってもよいが、多層構造とする場合は、最外層に前記サイドウォール用ゴム組成物を適用することが好ましい。

## 実施例

[0117] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本実施例及び比較例において使用した各成分は以下のとおりである。

〈固形ゴム (A)〉

天然ゴム : STR20 (タイ産天然ゴム)

ブタジエンゴム : BR01 (株式会社ENEOSマテリアル製、Mw : 55万、シス体含有量95質量%)

〈変性液状ジエン系ゴム (B)〉

後述の製造例1-2~4-2で得られた変性液状ジエン系ゴム

比較例では、製造例1-1~4-1で得られた未変性液状ジエン系ゴム

〈フィラー (C)〉

シリカ1 : Nipsiler-R (東ソー・シリカ株式会社製、湿式シリカ、BET比表面積92m<sup>2</sup>/g)

なお、上記のシリカのBET比表面積は、ASTM D3037-81に準拠してBET法で得られた値である。

カーボンブラック : ダイアブラックH (三菱化学株式会社製、平均粒径31nm、比表面積79m<sup>2</sup>/g)

上記のカーボンブラックの比表面積は、JIS K 6217-2:2001に準拠して得られた値である。

〈加硫剤 (D)〉

硫黄 : ミュークロンOT-20 (四国化成工業株式会社製、不溶性硫黄、油分18~22%)

〈加硫促進剤 (E)〉

加硫促進剤 (1) : サンセラーNS-G (三新化学工業株式会社製)

加硫促進剤 (2) : ノクセラーCZ-G (大内新興化学工業株式会社製)

加硫促進剤 (3) : ノクセラーD (大内新興化学工業株式会社製)

〈加硫助剤 (F)〉

ステアリン酸 : ルナックS-20 (花王株式会社製)

亜鉛華 : 酸化亜鉛 (堺化学工業株式会社製)

〈任意成分〉

TDAE : VivaTec 500 (H&R社製)

シランカップリング剤 : Si-69 (エボニック デグサ ジャパン製)

老化防止剤 : ノクラック 6C (大内新興化学工業株式会社製)

[0118] 製造例 1-1 : 未変性液状ジエン系ゴム (B'-1) の製造

十分に乾燥した 5 L オートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン 1280 g 及び *n*-ブチルリチウム (10.5 質量%シクロヘキサン溶液) 66 g を仕込み、50°C に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を 50°C となるように制御しながら、ブタジエン 1350 g を逐次添加して、1 時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を 70°C で 24 時間真空乾燥することにより、未変性液状ジエン系ゴム (B'-1) を得た。

[0119] 製造例 1-2 : 変性液状ジエン系ゴム (B-1) の製造

容量 1 L のオートクレーブ中に、製造例 1-1 で得られた未変性液状ジエン系ゴム (B'-1) 700 g を仕込み、60°C で 3 時間攪拌をしながら窒素脱気をした。1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン 1.0 g と (3-メルカプトプロピル) トリエトキシシラン 50 g を添加し、105°C で 8 時間反応させて、変性液状ジエン系ゴム (B-1) を得た。

[0120] 製造例 2-1 : 未変性液状ジエン系ゴム (B'-2) の製造

十分に乾燥した 5 L オートクレーブを窒素置換し、ヘキサン 1150 g 及び *n*-ブチルリチウム (17 質量%ヘキサン溶液) 154 g を仕込み、50°C に昇温し、攪拌条件下、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン 10 g を添加した後、重合温度を 50°C となるように制御しながら、ブタジエン 1250 g を逐次添加して、1 時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水

を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性液状ジエン系ゴム(B'-2)を得た。

[0121] 製造例2-2: 変性液状ジエン系ゴム(B-2)の製造

容量1Lのオートクレーブ中に、製造例2-1で得られた未変性液状ジエン系ゴム(B'-2)700gを仕込み、60℃で3時間攪拌をしながら窒素脱気をした。1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン0.1gと(3-メルカプトプロピル)トリエトキシシラン119gを添加し、120℃で3時間反応させて、変性液状ジエン系ゴム(B-2)を得た。

[0122] 製造例3-1: 未変性液状ジエン系ゴム(B'-3)の製造

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン1580g及びs-ブチルリチウム(0.99mol/L、シクロヘキサン溶液)336gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、テトラヒドロフラン23.4gを添加した後、重合温度を50℃となるように制御しながらブタジエン218g、イソプレン776g、ブタジエン234gを逐次添加して重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を140℃で3時間乾燥することにより、直鎖状のブタジエン単独重合体ブロック-イソプレン単独重合体ブロック-ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である未変性液状ジエン系ゴム(B'-3)を得た。

[0123] 製造例3-2: 変性液状ジエン系ゴム(B-3)の製造

容量1Lのオートクレーブ中に、製造例3-1で得られた未変性液状ジエン系ゴム(B'-3)481gを仕込み、60℃で3時間攪拌をしながら窒素脱気をした。1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン4.9gと(3-メルカプトプロピル)トリエトキシシラン79gを添加し、1

05℃で8時間反応させて、シラン化合物(1)に由来する官能基で変性された直鎖状のブタジエン単独重合体ブロック-イソプレン単独重合体ブロック-ブタジエン単独重合体ブロックからなるトリブロック共重合体である変性液状ジエン系ゴム(B-3)を得た。

[0124] 製造例4-1：未変性液状ジエン系ゴム(B'-4)の製造

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、ヘキサン1100g及びn-ブチルリチウム(17質量%ヘキサン溶液)204gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、ブタジエン1300gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノールを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性液状ジエン系ゴム(B'-4)を得た。

[0125] 製造例4-2：変性液状ジエン系ゴム(B-4)の製造

容量1Lのオートクレーブ中に、得られた未変性液状ジエン系ゴム(B'-4)700gを仕込み、60℃で3時間攪拌をしながら窒素脱気をした。1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン2.0gと(3-メルカプトプロピル)トリエトキシシラン119gを添加し、120℃で3時間反応させて、変性液状ジエン系ゴム(B-4)を得た。

[0126] なお、製造例で得られた変性液状ジエン系ゴム等の各物性の測定方法及び算出方法は以下の通りである。

[0127] (重量平均分子量の測定方法)

変性液状ジエン系ゴム(B)のM<sub>w</sub>は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により標準ポリスチレン換算分子量で求めた。測定装置及び条件は、以下の通りである。

- ・装置 : 東ソー株式会社製GPC装置「GPC8020」
- ・分離カラム : 東ソー株式会社製「TSKgelG4000HXL」

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

[0128] (ビニル含有量)

変性液状ジエン系ゴム (B) のビニル含有量を、NMR装置として、ブルカージャパン株式会社製AVANCEIII 400 NanoBayを使用し、サンプル/重クロロホルム=50 mg/1 mLの濃度、積算回数1024回で測定した。得られたスペクトルの1, 2-結合、3, 4-結合で結合している共役ジエン単位由来のピークと、1, 4-結合で結合している共役ジエン単位に由来するピークとの面積比から、ビニル含有量を算出した。

[0129] (ガラス転移温度)

変性液状ジエン系ゴム (B) 10 mgをアルミパンに採取し、示差走査熱量測定 (DSC) により10℃/分の昇温速度条件においてサーモグラムを測定し、DDSC (DSC曲線の一次微分曲線) のピークトップの値をガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) とした。

[0130] (38℃における溶融粘度の測定方法)

変性液状ジエン系ゴム (B) の38℃における溶融粘度をブルックフィールド型粘度計 (BROOKFIELD ENGINEERING LABS, INC. 製) により測定した。

[0131] (変性液状ジエン系ゴム (B) 一分子当たりの平均官能基数)

変性液状ジエン系ゴム (B) 一分子当たりの平均官能基数は、変性液状ジエン系ゴム (B) の官能基の当量 (g/eq) とスチレン換算の数平均分子量M<sub>n</sub>を用いて下記式により求めた。

(一分子当たりの平均官能基数) = [ (数平均分子量M<sub>n</sub>) ÷ (スチレン単位の分子量) × (共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体単位の平均分子量) ] / (官能基の当量)

[0132] なお、変性液状ジエン系ゴム（B）の官能基の当量は、官能基1個あたりに結合しているブタジエン及び必要に応じて含まれるブタジエン以外の他の単量体の質量を意味する。官能基の当量は、 $^1\text{H-NMR}$ 又は $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて官能基由来のピークと変性液状ジエン系ゴム（B）の主鎖に由来するピークの面積比から算出した。なお、官能基由来のピークは、アルコキシ基由来のピークを使用した。

[0133] 以下、製造例1-1～4-2で得られた未変性液状ジエン系ゴム及び変性液状ジエン系ゴムの物性を表1にまとめる。

[0134]

[表1]

	液状ジエン系ゴムの種類	重量平均分子量 ( $\times 10^3$ )	ブタジエン含有量 (wt%)	ビニル含有量 (モル%)	T <sub>g</sub> (°C)	溶融粘度 (38°C) (Pa·s)	一分子あたりの 平均官能基数 (個)
製造例 1-2	変性液状ジエン系ゴム(B-1)	30	100	10	-88	90	4
製造例 2-2	変性液状ジエン系ゴム(B-2)	6	100	65	-46	6	2
製造例 3-2	変性液状ジエン系ゴム(B-3)	6	37	44	-48	5	2
製造例 4-2	変性液状ジエン系ゴム(B-4)	7	100	27	-84	1	2
製造例 1-1	未変性液状ジエン系ゴム(B'-1)	30	100	10	-94	40	0
製造例 2-1	未変性液状ジエン系ゴム(B'-2)	6	100	65	-49	5	0
製造例 3-1	未変性液状ジエン系ゴム(B'-3)	6	37	44	-48	5	0
製造例 4-1	未変性液状ジエン系ゴム(B'-4)	6	100	27	-85	1	0

[0135] 実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 7

表 2 (実施例) 及び表 3 (比較例) に記載した配合割合 (質量部) にしたがって、加硫剤 (硫黄) および加硫促進剤以外の成分 (実施例では、固形ゴム (A)、変性液状ジエン系ゴム (B)、フィラー (C)、TDAE、シランカップリング剤、亜鉛華、ステアリン酸、及び老化防止剤) を、それぞれ密閉式バンバリーミキサーに投入して開始温度 60℃、樹脂温度が 155 ~ 160℃となるように制御し 4 分間混練した後、ミキサー外に取り出して室温まで冷却した。次いで、この混合物を再度バンバリーミキサーに入れ、加硫剤 (硫黄) 及び加硫促進剤を加えて、開始温度 50℃、到達温度 100℃で 75 秒混練することでゴム組成物を得た。

[0136] 得られたゴム組成物をプレス成形 (150℃、20 ~ 40 分) して加硫ゴムシート (厚み 2 mm) 及び屈曲亀裂成長試験用の試験片を作製し、下記の方法に基づき、硬度、低燃費性能、耐屈曲疲労性を評価した。その結果を表 2、3 に示す。

なお、各評価の測定方法は以下のとおりである。

[0137] (硬度)

実施例および比較例で作製したゴム組成物をプレス成形した加硫ゴムシートを用いて、JIS K 6253 : 2023 を参考に、タイプ A 硬度計により硬度を測定した。

[0138] (低燃費性能)

実施例及び比較例で作製したゴム組成物のシートから縦 40 mm × 横 5 mm の試験片を切り出し、GABO 社製動的粘弾性測定装置を用いて、測定温度 60℃、周波数 10 Hz、静的歪み 10%、動的歪み 2% の条件で、 $\tan \delta$  を測定し、低燃費性能の指標とした。各実施例及び比較例の数値は、表 2 の比較例 1 の値を 100 とした際の相対値である。なお、数値が小さいほどゴム組成物の低燃費性能が良好である。

[0139] (耐屈曲疲労性)

JIS K 6260 : 2017 に準拠して、屈曲亀裂成長試験を行った

。前述の試験片を利用し、屈曲回数ごとの亀裂長さから、亀裂長さが成長中間値（ $(L + 2)$  mmから $(L + 6)$  mmまで）に成長するのに必要な屈曲回数をもとめた。表2における各実施例及び比較例の数値は、比較例1の値を100とした際の相対値である。なお、数値が大きいほど耐屈曲疲労性が良好である。

[0140]

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40	40	30	50
フタジエンゴム	60	60	60	60	60	60	60	60	60	70	50
シリカ1	30	30	30	30	30	40	20	30	30	30	30
カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
シランカップリング剤	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.7	0.87	1.3	1.3	1.3	1.3
TDAE	0	2	0	0	0	5	0	0	0	0	0
変性液状ジエン系ゴム(B-1)	5	10	14								
変性液状ジエン系ゴム(B-2)				10	14	14	14			14	14
変性液状ジエン系ゴム(B-3)								10			
変性液状ジエン系ゴム(B-4)									10		
未変性液状ジエン系ゴム(B'-1)											
未変性液状ジエン系ゴム(B'-2)											
未変性液状ジエン系ゴム(B'-3)											
未変性液状ジエン系ゴム(B'-4)											
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硫黄	1.65	1.55	1.4	1.6	1.55	1.55	1.55	1.5	1.6	1.55	1.55
加硫促進剤(1)											
加硫促進剤(2)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
加硫促進剤(3)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
硬度	49	46	46	47	45	44	41	47	44	44	44
低燃費性能	61	69	73	63	65	71	52	63	57	67	61
耐屈曲疲労性	259	4649	>10000	691	>10000	1578	275	2052	176	117	1133

[0141] [表3]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40
ブタジエンゴム	60	60	60	60	60	60	60
カーボンブラック	39	2	2	2	2	2	2
シリカ1		30	30	30	30	30	30
シランカップリング剤		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
TDAE	5	5	5	2	0	0	0
変性液状ジエン系ゴム(B-1)							
変性液状ジエン系ゴム(B-2)							
変性液状ジエン系ゴム(B-3)							
変性液状ジエン系ゴム(B-4)							
未変性液状ジエン系ゴム(B'-1)				10			
未変性液状ジエン系ゴム(B'-2)					8		
未変性液状ジエン系ゴム(B'-3)						8	
未変性液状ジエン系ゴム(B'-4)							8
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3
硫黄	1.7	1.2	1.6	3.8	3	3	3.3
加硫促進剤(1)	0.5						
加硫促進剤(2)		1	1	0.7	0.7	0.7	0.7
加硫促進剤(3)		0.33	0.33	0.23	0.23	0.23	0.23
硬度	45	46	48	45	46	46	46
低燃費性能	100	56	47	55	52	55	51
耐屈曲疲労性	100	97	24	7	34	52	28

### 産業上の利用可能性

[0142] 本発明のサイドウォール用ゴム組成物は、比較的大粒径のフィラー（シリカー）を含む場合であっても、そのゴム組成物からは、耐屈曲疲労性に優れ、低燃費性能が向上したサイドウォールが作製できる。そのため、本発明のサイドウォール用ゴム組成物は有用である。

## 請求の範囲

[請求項1]

天然ゴム及び／又はイソプレングム（A1）とブタジエンゴム（A2）とを含む固形ゴム（A）100質量部に対して、下記式（1）で表されるシラン化合物に由来する官能基を有する変性液状ジエン系ゴム（B）を0.1～30質量部、及びフィラー（C）を5～80質量部含有するサイドウォール用ゴム組成物であり、

前記フィラー（C）が、シリカ（C1）を含み、そのシリカ（C1）のBET比表面積が170（m<sup>2</sup>/g）未満であり、

前記変性液状ジエン系ゴム（B）が、下記(i)～(iii)

(i) 重量平均分子量（Mw）が3,000以上120,000以下

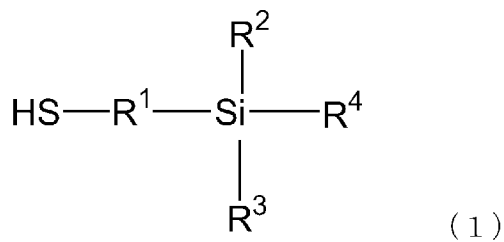
、

(ii) ビニル含有量が70モル%以下、

(iii) 変性液状ジエン系ゴム（B）一分子当たりの前記シラン化合物に由来する官能基の平均官能基数が1～20個、である、

サイドウォール用ゴム組成物。

[化1]



（式（1）中、R<sup>1</sup>は炭素数1から6の2価のアルキレン基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチル基、エチル基又はフェニル基を示す。ただし、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の少なくとも1つはメトキシ基、エトキシ基又はフェノキシ基である。）

[請求項2]

前記変性液状ジエン系ゴム（B）の38℃における溶融粘度が0.1～4,000Pa・sである、請求項1に記載のサイドウォール用

ゴム組成物。

[請求項3] 前記フィラー (C) が、さらにカーボンブラック (C2) を含む、請求項1又は2に記載のサイドウォール用ゴム組成物。

[請求項4] 前記固形ゴム (A) に含まれる、天然ゴム及び／又はイソプレンゴム (A1) とブタジエンゴム (A2) との質量比 (A1) / (A2) が、20/80以上60/40以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載のサイドウォール用ゴム組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のサイドウォール用ゴム組成物を架橋させた架橋物。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のサイドウォール用ゴム組成物を少なくとも一部に用いたサイドウォール。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024599

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08L 9/00</i>(2006.01)i; <i>B60C 1/00</i>(2006.01)i; <i>C08F 8/34</i>(2006.01)i; <i>C08F 8/42</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/04</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/36</i>(2006.01)i; <i>C08L 7/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 15/00</i>(2006.01)i  FI: C08L9/00; C08L7/00; C08L15/00; C08K3/36; C08K3/04; C08F8/34; C08F8/42; B60C1/00 B</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L9/00; B60C1/00; C08F8/34; C08F8/42; C08K3/04; C08K3/36; C08L7/00; C08L15/00		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/044893 A1 (KURARAY CO., LTD.) 07 March 2019 (2019-03-07) claims, example 1	1-6
A	US 2015/0119528 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL) 30 April 2015 (2015-04-30) entire text	1-6
A	WO 2021/054429 A1 (KURARAY CO., LTD.) 25 March 2021 (2021-03-25) entire text	1-6
A	WO 2019/172185 A1 (KURARAY CO., LTD.) 12 September 2019 (2019-09-12) entire text	1-6
A	JP 2015-174954 A (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) 05 October 2015 (2015-10-05) entire text	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 <b>19 August 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 August 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/024599</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/044893 A1	07 March 2019	US 2020/0254816 A1 claims, example 1 EP 3677638 A1	
US 2015/0119528 A1	30 April 2015	CN 104558414 A	
WO 2021/054429 A1	25 March 2021	(Family: none)	
WO 2019/172185 A1	12 September 2019	US 2021/0017320 A1 entire text EP 3763744 A1	
JP 2015-174954 A	05 October 2015	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L 9/00(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; C08F 8/34(2006.01)i; C08F 8/42(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08L 7/00(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i                  FI: C08L9/00; C08L7/00; C08L15/00; C08K3/36; C08K3/04; C08F8/34; C08F8/42; B60C1/00 B</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C08L9/00; B60C1/00; C08F8/34; C08F8/42; C08K3/04; C08K3/36; C08L7/00; C08L15/00</p> <p>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</p> <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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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 - 2024年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2019/044893 A1 (株式会社クラレ) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) 特許請求の範囲, 実施例 1</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2015/0119528 A1 (CHINA PETROLEUM &amp; CHEMICAL CORPORATION) 30.04.2015 (2015 - 04 - 30) 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/054429 A1 (株式会社クラレ) 25.03.2021 (2021 - 03 - 25) 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/172185 A1 (株式会社クラレ) 12.09.2019 (2019 - 09 - 12) 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-174954 A (東洋ゴム工業株式会社) 05.10.2015 (2015 - 10 - 05) 全文</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの                  “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献                  “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                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			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	WO 2019/044893 A1 (株式会社クラレ) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) 特許請求の範囲, 実施例 1	1-6	A	US 2015/0119528 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 30.04.2015 (2015 - 04 - 30) 全文	1-6	A	WO 2021/054429 A1 (株式会社クラレ) 25.03.2021 (2021 - 03 - 25) 全文	1-6	A	WO 2019/172185 A1 (株式会社クラレ) 12.09.2019 (2019 - 09 - 12) 全文	1-6	A	JP 2015-174954 A (東洋ゴム工業株式会社) 05.10.2015 (2015 - 10 - 05) 全文	1-6
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	WO 2019/044893 A1 (株式会社クラレ) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) 特許請求の範囲, 実施例 1	1-6																		
A	US 2015/0119528 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 30.04.2015 (2015 - 04 - 30) 全文	1-6																		
A	WO 2021/054429 A1 (株式会社クラレ) 25.03.2021 (2021 - 03 - 25) 全文	1-6																		
A	WO 2019/172185 A1 (株式会社クラレ) 12.09.2019 (2019 - 09 - 12) 全文	1-6																		
A	JP 2015-174954 A (東洋ゴム工業株式会社) 05.10.2015 (2015 - 10 - 05) 全文	1-6																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19.08.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.08.2024</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>▲高▼橋 理絵 4W 5797</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3495</p>																			

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/JP2024/024599

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/044893	A1	07.03.2019	US	2020/0254816	A1	
					特許請求の範囲, 実施例 1		
				EP	3677638	A1	
US	2015/0119528	A1	30.04.2015	CN	104558414	A	
WO	2021/054429	A1	25.03.2021	(ファミリーなし)			
WO	2019/172185	A1	12.09.2019	US	2021/0017320	A1	
				全文			
				EP	3763744	A1	
JP	2015-174954	A	05.10.2015	(ファミリーなし)			