

(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  
2016年12月15日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/199911 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 9/06 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)  
B60C 1/00 (2006.01) C08L 7/00 (2006.01)  
C08K 3/04 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067424
- (22) 国際出願日: 2016年6月10日(10.06.2016)
- (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 2015-119739 2015年6月12日(12.06.2015) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋5丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 関根 優子 (SEKINE, Yuko); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 Kanagawa (JP). 芦浦 誠 (ASHIURA, Makoto); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 Kanagawa (JP). 酒井 亮介 (SAKAI, Ryosuke); 〒2548601 神奈川県

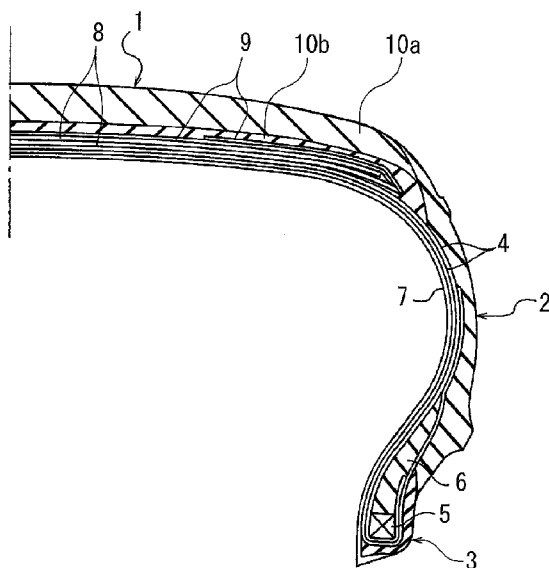
平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 八柳 史 (YAT-SUYANAGI, Fumito); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 清流国際特許業務法人, 外 (SEIRYU PATENT PROFESSIONAL CORPORATION et al.); 〒1040045 東京都中央区築地1丁目4番5号 第37興和ビル 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE USING SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ



(57) Abstract: Provided is a rubber composition configured so as to achieve both tensile breaking strength and tensile breaking elongation. The rubber composition is characterized by comprising a diene rubber and a reinforcing filler, said diene rubber containing a styrene-butadiene copolymer component that comprises at least one styrene-butadiene copolymer and in which: (1) the content of bound styrene is 5-50 wt%; (2) the total styrene content of an ozone decomposition component S1 including one styrene-derived unit and an ozone decomposition component S1V1 including one of each of a styrene-derived unit and a 1,2-bonded butadiene-derived unit is less than 80 wt% of the bound styrene content, and the total styrene content of the ozone decomposition component S1V1 is less than 10 wt% of the bound styrene content; (3) the area intensity of an ozone decomposition component S1V2 including one styrene-derived unit and two 1,2-bonded butadiene-derived units is less than 15% of the area intensity of all ozone decomposition products containing a styrene-derived unit; and (4) the vinyl content of the butadiene part is 20% or more but less 50%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/199911 A1



(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))

引張り破断強度および引張り破断伸びを両立するようにしたゴム組成物を提供する。(1) 結合スチレンの含量が5~50重量%、(2) スチレン由来単位1つを含むオゾン分解成分S1およびスチレン由来単位および1, 2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含むオゾン分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の80重量%未満、前記オゾン分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の10重量%未満、(3) スチレン由来単位を1つ及び1, 2-結合したブタジエン由来単位を2つ含むオゾン分解成分S1V2の面積強度がスチレン由来単位を含む全オゾン分解物の面積強度の15%未満、(4) ブタジエン部分のビニル含有量が20%以上50%未満を満たす、少なくとも1種のスチレン-ブタジエン共重合体からなるスチレン-ブタジエン共重合体成分を含むジエン系ゴムおよび補強性充填剤を含むことを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称： ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

### 技術分野

[0001] 本発明は、引張り破断強度および引張り破断伸びを両立するようにしたゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、空気入りタイヤには、高いウェットグリップ性能および低転がり抵抗性が求められている。これらを満たすためタイヤのキャップトレッドを構成するゴム組成物に、スチレン-ブタジエン共重合体やシリカ等の補強性充填剤を配合する技術が知られている。更にゴム組成物の耐摩耗性やゴム硬度を改良するため、例えばポリブタジエンや反応性が高いシリカを配合することが提案されているが、この場合ゴム強度が低下したり加工性が悪化するなどの課題があった。またゴム組成物の引張り破断強度を高くすることにより、空気入りタイヤの耐破壊性をより高くすることが期待される。またゴム組成物の引張り破断伸びを高くすることにより、空気入りタイヤの耐久性をより高くすることが期待される。しかしながら引張り破断強度および引張り破断伸びをより高いレベルで両立することは困難であった。

[0003] 特許文献1は、スチレン由来単位の配列を特定したスチレン-ブタジエン共重合体およびシリカを配合したゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤが、耐ウェットスキッド性、転がり抵抗性および耐摩耗性を同時に満足することを記載する。しかしこのゴム組成物は、ゴム強度が低下するため需要者の要求を必ずしも十分に満足させることができなかった。

[0004] 特許文献2は、スチレン-ブタジエン共重合体中の全スチレン含量に対して、長連鎖スチレンブロックが5重量%以下、スチレン由来単位が1個の単連鎖が50重量%以上であり、および全スチレンの含量がスチレン-ブタジエン共重合体の10~30重量%を有するスチレン-ブタジエン共重合体を記載する。しかし、特許文献2のスチレン-ブタジエン共重合体は、ゴム組

成物における引張り破断強度および引張り破断伸びを両立するように改良するには十分でなかった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開平03-239737号公報

特許文献2：日本国特開昭57-179212号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、引張り破断強度および引張り破断伸びを両立するようにしたゴム組成物を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成する本発明のゴム組成物は、少なくとも1種のスチレン-ブタジエン共重合体を含むジエン系ゴムおよび補強性充填剤からなるゴム組成物であって、前記少なくとも1種のスチレン-ブタジエン共重合体からなるスチレン-ブタジエン共重合体成分が、下記(1)～(4)の特性を有することを特徴とする。

(1) 結合スチレンの含量が5～50重量%

(2) オゾン分解により得られる分解成分をゲル浸透クロマトグラフ(GPC)によりスチレン由来単位を1つ含む分解成分S1およびスチレン由来単位および1,2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含む分解成分S1V1を測定したとき、前記分解成分S1および分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の80重量%未満、かつ前記分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の10重量%未満

(3) オゾン分解により得られる分解成分を液体クロマトグラフ質量分析計(LCMS)で測定したとき、スチレン由来単位を1つ及び1,2-結合したブタジエン由来単位を2つ含む分解成分S1V2の面積強度が、スチレン由来単位を含む全分解成分の面積強度の15%未満

(4) ブタジエン部分のビニル含有量が20%以上50%未満

### 発明の効果

[0008] 本発明のゴム組成物は、上記構成の通り(1)結合スチレンの含量が5～50重量%、(2)スチレン由来単位1つを含むオゾン分解成分S1およびスチレン由来単位および1,2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含むオゾン分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の80重量%未満、かつ前記オゾン分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の10重量%未満、(3)スチレン由来単位を1つ及び1,2-結合したブタジエン由来単位を2つ含むオゾン分解成分S1V2の面積強度がスチレン由来単位を含む全オゾン分解物の面積強度の15%未満、(4)ブタジエン部分のビニル含有量が20%以上50%未満を満たす、スチレン-ブタジエン共重合体成分からなるジエン系ゴムおよび補強性充填剤を含むようにしたので、引張り破断強度および引張り破断伸びを両立して従来レベル以上に向上することができる。

[0009] 前記ジエン系ゴムは、天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエンから選ばれる少なくとも1種を含むとよい。また補強性充填剤は、シリカ、カーボンブラックから選ばれる少なくとも1種であるとよい。

[0010] 上述したゴム組成物は空気入りタイヤに使用することが好適であり、特にキャップトレッドに使用するとよい。この空気入りタイヤは、引張り破断強度および引張り破断伸びを両立するように改良したので、耐破壊性および耐久性を従来レベル以上に改良することができる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は本発明のゴム組成物を使用した空気入りタイヤの実施形態の一例を示すタイヤ子午線方向の部分断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 図1は、ゴム組成物を使用した空気入りタイヤの実施形態の一例を示す断面図である。空気入りタイヤは、トレッド部1、サイドウォール部2、ビード部3からなる。

[0013] 図1において、左右のビード部3間にタイヤ径方向に延在する補強コードをタイヤ周方向に所定の間隔で配列してゴム層に埋設した2層のカーカス層4が延設され、その両端部がビード部3に埋設したビードコア5の周りにビードフィラー6を挟み込むようにしてタイヤ軸方向内側から外側に折り返されている。カーカス層4の内側にはインナーライナー層7が配置されている。トレッド部1のカーカス層4の外周側には、タイヤ周方向に傾斜して延在する補強コードをタイヤ軸方向に所定の間隔で配列してゴム層に埋設した2層のベルト層8が配設されている。この2層のベルト層8の補強コードは層間でタイヤ周方向に対する傾斜方向を互いに逆向きにして交差している。ベルト層8の外周側には、ベルトカバー層9が配置されている。このベルトカバー層9の外周側に、トレッド部1がトレッドゴム層10a、10bにより形成される。トレッドゴム層10aおよび10bは、キャップトレッドおよびベーストレッドであり、好ましくは本発明のゴム組成物により構成することができる。

[0014] 本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴムおよび補強性充填剤からなる。ジエン系ゴムは、少なくとも1種のスチレン-ブタジエン共重合体を必ず含む。本明細書において、少なくとも1種のスチレン-ブタジエン共重合体からなるポリマー成分を「スチレン-ブタジエン共重合体成分」ということがある。本発明において、スチレン-ブタジエン共重合体成分は、以下の特性(1)～(4)をすべて満たす。

(1) 結合スチレンの含量が5～50重量%

(2) オゾン分解により得られる分解成分をゲル浸透クロマトグラフ(GPC)によりスチレン由来単位を1つ含む分解成分S1およびスチレン由来単位および1,2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含む分解成分S1V1を測定したとき、前記分解成分S1および分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の80重量%未満、かつ前記分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の10重量%未満

(3) オゾン分解により得られる分解成分を液体クロマトグラフ質量分析計

(LCMS)で測定したとき、スチレン由来単位を1つ及び1, 2-結合したブタジエン由来単位を2つ含む分解成分S1V2の面積強度が、スチレン由来単位を含む全分解成分の面積強度の15%未満

(4) ブタジエン部分のビニル含有量が20%以上50%未満

[0015] スチレン-ブタジエン共重合体成分が単独のスチレン-ブタジエン共重合体で構成されるとき、単独のスチレン-ブタジエン共重合体が上述した(1)~(4)の特性をすべて満たす必要がある。

[0016] またスチレン-ブタジエン共重合体成分が、複数のスチレン-ブタジエン共重合体のブレンド物で構成されるとき、スチレン-ブタジエン共重合体成分は全体として上述した(1)~(4)の特性をすべて満たす必要がある。スチレン-ブタジエン共重合体成分が全体として(1)~(4)の特性をすべて満たす限り、ブレンド物を構成する各スチレン-ブタジエン共重合体は、夫々が上述した(1)~(4)の特性をすべて満たしても、満たさなくてもよい。好ましくはブレンド物を構成するスチレン-ブタジエン共重合体が夫々(1)~(4)の特性をすべて満たすとよい。スチレン-ブタジエン共重合体成分を、(1)~(4)の特性をすべて満たす2種以上のスチレン-ブタジエン共重合体で構成することにより、ゴム組成物の引張り破断強度および引張り破断伸びを両立することができる。

[0017] 本発明において、スチレン-ブタジエン共重合体成分は、(1)結合スチレンの含有量が5~50重量%、好ましくは10~40重量%である。スチレン-ブタジエン共重合体成分のスチレン含有量をこのような範囲内にすることにより、ゴム組成物の引張り破断強度および引張り破断伸びのバランスを良好にすることができる。これにより本発明の課題を解決するゴム組成物を得ることができる。スチレン-ブタジエン共重合体成分のスチレン含有量が5重量%未満であるとウェットスキッド特性、耐摩耗性・引張り破断強度が悪化する。スチレン-ブタジエン共重合体成分のスチレン含有量が50重量%を超えるとスチレン-ブタジエン共重合体成分のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が上昇し、粘弾性特性のバランスが悪くなり、発熱性を低減する効果が得

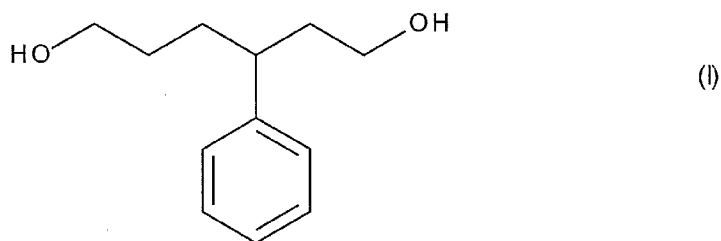
られにくくなる。すなわちヒステリシスロスとウェットスキッド特性のバランスが悪化する。なおスチレン-ブタジエン共重合体成分のスチレン含有量は<sup>1</sup>H-NMRにより測定するものとする。

[0018] 本発明で使用するスチレン-ブタジエン共重合体成分は、(2) オゾン分解により得られる分解成分をゲル浸透クロマトグラフ(GPC)によりスチレン由来単位を1つ含むオゾン分解成分S1およびスチレン由来単位および1,2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含むオゾン分解成分S1V1を測定する。このとき、オゾン分解成分S1およびオゾン分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の80重量%未満、かつオゾン分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の10重量%未満である。

[0019] スチレン-ブタジエン共重合体は、スチレンおよびブタジエンの共重合体であり、スチレンの繰り返し単位(スチレン単位)とブタジエンの繰り返し単位(ブタジエン単位)からなる。ブタジエン単位は、ブタジエンが1,2-結合で重合する部分(側鎖にビニル基を有するエチレンの繰り返し単位)および1,4-結合で重合する部分(2-ブチレンの2価基の繰り返し単位)からなる。また1,4-結合で重合する部分は、trans-2-ブチレン構造の繰り返し単位およびcis-2-ブチレン構造の繰り返し単位からなる。

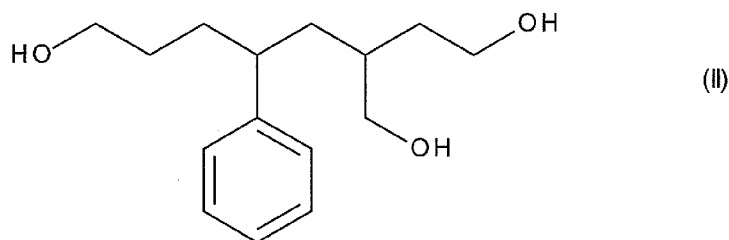
[0020] スチレン-ブタジエン共重合体をオゾン分解すると1,4-結合で重合した部分が開裂する。また側鎖のビニル基が酸化されてヒドロキシメチル基になる。これによりスチレン-ブタジエン共重合体は、隣接する2つの1,4-結合で重合したブタジエン単位に挟まれた繰り返し単位がオゾン分解成分として生成する。例えば主鎖中スチレン単位が1つだけ2つの1,4-結合で重合したブタジエン単位に挟まれた部分がオゾン分解すると下記一般式(1)で表される化合物が生成する。本明細書において、一般式(1)で表される化合物を「オゾン分解成分S1」という。

[化1]

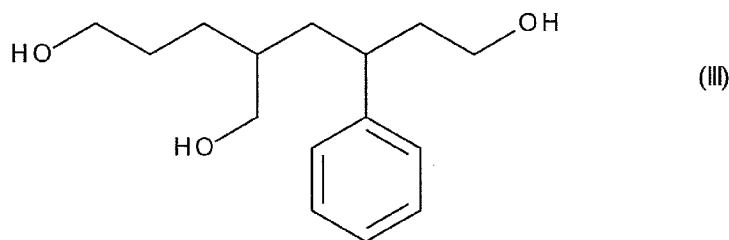


[0021] また主鎖中1つのスチレン単位および1つの1, 2-結合で重合したブタジエン単位が隣接する1, 4-結合で重合したブタジエン単位に挟まれた部分がオゾン分解すると下記一般式 (I I) (I I I) で表される化合物が生成する。本明細書において、一般式 (I I) (I I I) で表される化合物を「オゾン分解成分S 1 V 1」という。ここで1, 2-結合で重合したブタジエン単位がオゾン分解すると、アリルアルコールが重合したときと同じ構造になる。このため1, 2-結合で重合したブタジエン単位をオゾン分解した部分を「1, 2-結合したブタジエン由来単位」ということがある。

[化2]



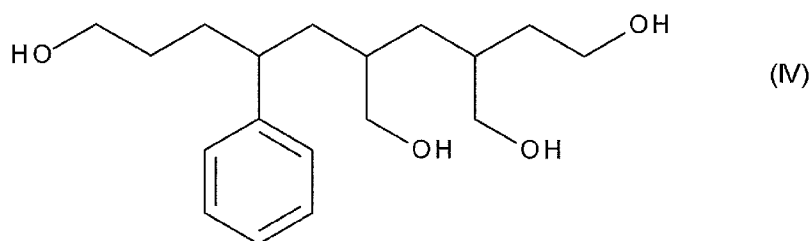
[化3]



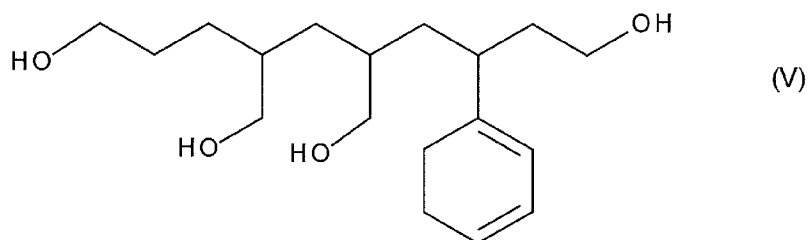
[0022] さらに主鎖中1つのスチレン単位および2つの1, 2-結合で重合したブタジエン単位が隣接する1, 4-結合で重合したブタジエン単位に挟まれた

部分がオゾン分解すると下記一般式 (IV) ~ (VI) で表される化合物が生成する。本明細書において、一般式 (IV) ~ (VI) で表される化合物を「オゾン分解成分 S1V2」という。

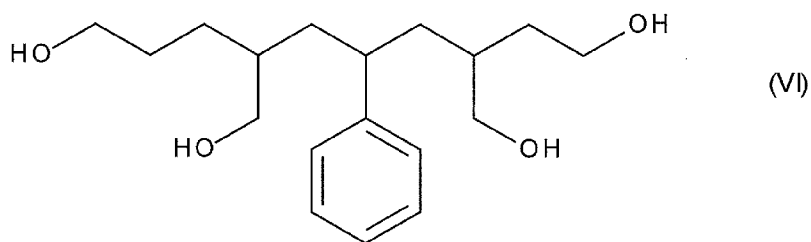
[化4]



[化5]



[化6]



[0023] 上記の通り隣接する2つの1, 4-結合で重合したブタジエン単位に挟まれた部分は、オゾン分解により、スチレン由来単位および/または1, 2-結合したブタジエン由来単位が両末端のヒドロキシエチル基で挟まれた分解成分として生成する。また1, 4-結合で重合したブタジエン単位が2以上連続する繰り返し部分からは、1, 4-ブタンジオールが生成する。

[0024] 本発明で使用するスチレン-ブタジエン共重合体成分は、オゾン分解により得られる分解成分をゲル浸透クロマトグラフ (GPC) で測定したとき、

オゾン分解成分 S 1 およびオゾン分解成分 S 1 V 1 のスチレン量の合計が結合スチレン量の 80 重量%未満、好ましくは 70 重量%未満、より好ましくは 20~65 重量%、さらに好ましくは 35~60 重量%である。ここでスチレン由来単位を 1 つ含む分解成分とは、上述した通りスチレン由来単位を 1 つだけ含むオゾン分解成分 S 1 および 1 つのスチレン由来単位と 1 つの 1, 2-結合したブタジエン由来単位を含むオゾン分解成分 S 1 V 1 をいう。オゾン分解成分をゲル浸透クロマトグラフ (GPC) で測定することにより、各分解成分中のスチレン由来単位の本数が求められる。このスチレン由来単位の本数に基づき各オゾン分解成分におけるスチレンの重量が算出される。このようにして求められたオゾン分解成分 S 1 および S 1 V 1 のスチレン量の合計は結合スチレン量の 80 重量%未満であることが必要である。これにより引張り破断強度および引張り破断伸びをより優れたものにすることができる。

[0025] また上記に加え本発明で使用するスチレン-ブタジエン共重合体成分は、オゾン分解により得られる分解成分をゲル浸透クロマトグラフ (GPC) で測定したとき、スチレン由来単位および 1, 2-結合したブタジエン由来単位を 1 つずつ含む分解成分 S 1 V 1 のスチレン量の合計が結合スチレン量の 10 重量%未満、好ましくは 3 重量%以上 10 重量%未満である。ここでオゾン分解成分 S 1 V 1 は、上述した通り 1 つのスチレン由来単位および 1 つの 1, 2-結合したブタジエン由来単位だけを含むオゾン分解成分であり、前記一般式 (I I) (I I I) で表される分解成分に相当する。オゾン分解成分をゲル浸透クロマトグラフ (GPC) で測定することにより、一般式 (I I) (I I I) で表される分解成分の本数が求められ、これに基づきスチレンの重量が算出される。このスチレン由来単位および 1, 2-結合したブタジエン由来単位を 1 つずつ含むオゾン分解成分のスチレン量は結合スチレン量の 10 重量%未満であることが必要である。こうすることにより引張り破断強度および引張り破断伸びを優れたものにするすることができる。

[0026] 本明細書において、スチレン-ブタジエン共重合体成分をオゾン分解する

方法およびオゾン分解物の測定は、田中ら〔*Polymer*, 22, 1721 (1981)〕および〔*Macromolecules*, 16, 1925 (1983)〕に記載された方法に従って行うものとする。なお田中らに記載された解析方法では、上記一般式(1)(11)および(111)の合計を「スチレン単連鎖」と呼んでいる。これに対し本発明は、上述した通り、スチレン由来単位を1つだけ含むオゾン分解成分S1および1つのスチレン由来単位と1つの1,2-結合したブタジエン由来単位を含むオゾン分解成分S1V1の合計量(S1+S1V1;上記一般式(1)(11)(111)で表される分解成分の合計)並びにスチレン由来単位および1,2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含む分解成分(S1V1;上記一般式(11)(111)で表される分解成分)に着目し、個別に解析を行うものである。

[0027] 本明細書において、オゾン分解成分をゲル浸透クロマトグラフ(GPC)で測定する条件は、以下の通りにすることができる。

測定器：LC-9104 (日本分析工業社製)

カラム：JAIGEL-1HおよびJAIGEL-2H (共に日本分析工業社製)を2本ずつ直列に連結して使用

検出器：UV DETECTOR 3702 (日本分析工業社製)

示差屈折計RI DETECTOR RI-7 (日本分析工業社製)

溶離液：クロロホルム

カラム温度：室温

[0028] 本発明で使用するスチレン-ブタジエン共重合体成分は、(3)オゾン分解により得られる分解成分を液体クロマトグラフ質量分析計(LCMS)で測定したとき、スチレン由来単位を1つ及び1,2-結合したブタジエン由来単位を2つ含む分解成分S1V2の面積強度が、スチレン由来単位を含む全分解成分の面積強度の15%未満、好ましくは3%以上15%未満である。分解成分S1V2の面積強度を15%未満にすることにより引張り破断強

度および引張り破断伸びを改良することができる。とりわけ、上述した分解成分S 1 V 1のスチレン量の合計を結合スチレン量の10重量%未満、かつ分解成分S 1 V 2の面積強度を15%未満にすることにより引張り破断強度および引張り破断伸びをより優れたものにすることができる。ここでスチレン由来単位を1つ及び1, 2-結合したブタジエン由来単位を2つ含む分解成分S 1 V 2は、上述した通り1つのスチレン由来単位および2つの1, 2-結合したブタジエン由来単位だけを含むオゾン分解成分であり、前記一般式(I V) (V) および(V I) で表される分解成分に相当する。これらを液体クロマトグラフ質量分析計(LCMS)で測定することにより、一般式(I V) (V) および(V I) の分子量を有する分解成分に固有のピーク的面積強度が求められる。

[0029] 各分解成分の面積強度は以下の測定方法と解析方法を用いて求めることができる。各分解成分の分子はナトリウム付加イオンの状態で検出できるので、その質量スペクトルに基づき各々のマスクロマトグラムを抽出する。スチレン由来単位を1つ及び1, 2-結合したブタジエン由来単位を2つ含む分解成分S 1 V 2の場合、ナトリウム付加イオンの質量スペクトルは3 3 3, 2 1である。3 3 3, 2 1のマスクロマトグラムにおいて、分解成分S 1 V 2のピークを確認し、その面積強度A[S 1 V 2]を求める。同様に、その他のスチレン由来単位を含む全分解成分の面積強度を求め、その和A[t o t a l]を求める。スチレン由来単位を含む全分解成分の面積強度の和A[t o t a l]に対する、スチレン由来単位を1つ及び1, 2-結合したブタジエン由来単位を2つ含むオゾン分解成分S 1 V 2の面積強度A[S 1 V 2]の割合は、 $A[S 1 V 2] / A[t o t a l] \times 100$ の計算式より算出した。

[0030] 本明細書において、オゾン分解成分を液体クロマトグラフ質量分析計(LCMS)で測定する条件は、以下の通りに行うことができる。

液体クロマトグラフ：アライアンス2695（日本ウォーターズ社製）

質量分析計：ZQ2000（日本ウォーターズ社製）

カラム：Hydrosphere C18、（YMC社製、内径：2.0m

m、長さ：150mm、粒径3 $\mu$ m)

注入量： 5 $\mu$ L (約10mg/mL)

移動相A： 水

移動相B： メタノール

流速： 0.2mL/min

タイムプログラム：B conc. 20% (0分) → 100% (35分) → 100% (50分)

イオン源温度：120 $^{\circ}$ C

脱溶媒温度：350 $^{\circ}$ C

コーン電圧：40V

イオン化法：(ESI positiveモード)

質量分析条件：Scan測定 質量範囲 m/z 50-2000

[0031] 本発明で使用するスチレン-ブタジエン共重合体成分は、(4)ブタジエン部分のビニル含有量が20%以上50%未満である。スチレン-ブタジエン共重合体成分におけるブタジエン部分のビニル含有量が20%以上にすることにより、ゴム強度を維持し、ウエットスキッド性と転がり抵抗性のバランスを良好にすることができる。またスチレン-ブタジエン共重合体成分におけるブタジエン部分のビニル含有量が50%未満にすることにより、引張り破断伸びと引張破断強度を維持、向上することができる。なおブタジエン部分のビニル含有量は $^1\text{H-NMR}$ により測定するものとする。

[0032] (1)～(4)の特性を有するスチレン-ブタジエン共重合体成分の含有量は、ジエン系ゴム100重量%中、好ましくは40重量%以上、より好ましくは60～100重量%、さらに好ましくは80～100重量%である。特性(1)～(4)により特定されたスチレン-ブタジエン共重合体成分を40重量%以上含有することにより、ゴム組成物の引張り破断強度および引張り破断伸びを両立することができる。

[0033] 特性(1)～(4)により特定されたスチレン-ブタジエン共重合体成分は、単独のスチレン-ブタジエン共重合体または複数のスチレン-ブタジエ

ン共重合体を組み合わせることにより調製することができる。一般に、溶液重合法で合成されたスチレンーブタジエン共重合体は、その連鎖構造の制御が可能であり、合成時の重合温度、モノマーを導入するタイミング、ランダム化剤の種類および量等により、特性（１）～（４）を容易に調製することができる。また既存のスチレンーブタジエン共重合体をブレンドするとき、連鎖構造が制御可能な溶液重合スチレンーブタジエン共重合体を複数組み合わせること、或いはランダム構造が主体である乳化重合スチレンーブタジエン共重合体と１つ以上の溶液重合スチレンーブタジエン共重合体を組み合わせることにより、特性（１）～（４）を有するスチレンーブタジエン共重合体成分を調製することができる。

[0034] 本発明のゴム組成物は、特性（１）～（４）をすべて満たすスチレンーブタジエン共重合体成分以外の他のジエン系ゴムを含むことができる。他のジエン系ゴムとして例えば天然ゴム（NR）、ポリイソプレングム（IR）、ポリブタジエンゴム（低シスBR）、高シスBR、高トランスBR（ブタジエン部のトランス結合含有量70～95%）、スチレンーイソプレン共重合ゴム、ブタジエンーイソプレン共重合ゴム、溶液重合ランダムスチレンーブタジエンーイソプレン共重合ゴム、乳化重合ランダムスチレンーブタジエンーイソプレン共重合ゴム、乳化重合スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、高ビニルSBRー低ビニルSBRブロック共重合ゴム、ポリイソプレルーSBRブロック共重合ゴム、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体等を挙げることができる。

[0035] 他のジエン系ゴムの含有量は、ジエン系ゴム100重量%中、好ましくは60重量%以下、より好ましくは0～40重量%、さらに好ましくは0～20重量%である。他のジエン系ゴムを含有することにより引張り破断強度および引張り破断伸びなどの各種物性の改善が可能になる。

[0036] 本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴムおよび補強性充填剤を含む。補強性充填剤としては、例えばカーボンブラック、シリカ、クレイ、水酸化アルミ

ニウム、炭酸カルシウム、マイカ、タルク、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸バリウム等の無機フィラーや、セルロース、レシチン、リグニン、デンドリマー等の有機フィラーを例示することができる。なかでもカーボンブラック、シリカから選ばれる少なくとも1種を配合することが好ましい。

[0037] ゴム組成物にカーボンブラックを配合することにより、ゴム組成物のゴム硬度および引張り破断強度を優れたものにすることができる。カーボンブラックの配合量は、特に限定されるものではないが、ジエン系ゴム100重量部に対し好ましくは10~100重量部、より好ましくは25~80重量部であるとよい。

[0038] カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどのカーボンブラックを配合してもよい。これらの中でも、ファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEFなどが挙げられる。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。また、これらのカーボンブラックを種々の酸化合物等で化学修飾を施した表面処理カーボンブラックも用いることができる。

[0039] またゴム組成物にシリカを配合することにより、ゴム組成物の低発熱性およびウェットグリップ性能を優れたものにすることができる。シリカの配合量は、特に限定されるものではないが、ジエン系ゴム100重量部に対し好ましくは10~150重量部、より好ましくは40~100重量部であるとよい。

[0040] シリカとしては、タイヤトレッド用ゴム組成物に通常使用されるシリカ、例えば湿式法シリカ、乾式法シリカあるいは、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボン-シリカ（デュアル・フェイズ・フィラー）、シランカップリング剤又はポリシロキサンなどシリカとゴムの両方に反応性或い

は相溶性のある化合物で表面処理したシリカなどを使用することができる。  
これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法シリカが好ましい。

[0041] 本発明において、シリカおよび／またはカーボンブラックを含む補強性充填剤の配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対し好ましくは10～150重量部、より好ましくは40～100重量部であるとよい。補強性充填剤の配合量が10重量部未満であると補強性能を十分に得ることができず、ゴム硬度、引張り破断強度が不足する。また補強性充填剤の配合量が150重量部を超えると発熱性が大きくなるとともに、引張り破断伸びが低下する。また耐摩耗性が悪化するとともに加工性も悪化する。

[0042] 本発明のゴム組成物は、シリカとともにシランカップリング剤を配合することにより低発熱性および耐摩耗性が改善されるので好ましい。シリカとともにシランカップリング剤を配合することにより、シリカの分散性を向上しジエン系ゴムとの補強性をより高くする。シランカップリング剤は、シリカ配合量に対して好ましくは2～20重量%、より好ましくは5～15重量%配合するとよい。シランカップリング剤の配合量がシリカ重量の2重量%未満の場合、シリカの分散性を向上する効果が十分に得られない。また、シランカップリング剤が20重量%を超えると、ジエン系ゴム成分がゲル化し易くなる傾向があるため、所望の効果を達成することができなくなる。

[0043] シランカップリング剤としては、特に制限されるものではないが、硫黄含有シランカップリング剤が好ましく、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ジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、及びエボニック社製のVP S

i 3 6 3 等特開 2 0 0 6 - 2 4 9 0 6 9 号公報に例示されているメルカプトシラン化合物等、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、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、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、ジメトキシメチルシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、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-プロピオニルチオプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどを例示することができる。また、シランカップリング剤は有機ケイ素化合物であり、有機ケイ素化合物としてポリシロキサン、ポリシロキサンの側鎖又は両末端又は片末端又は側鎖と両末端両方にアミノ基又はエポキシ基又はカルビノール基又はメルカプト基又はカルボキシル基又はヒドロジェン基又はポリエーテル基又はフェノール基又はシラノール基又はアクリル基又はメタクリル基又は長鎖アルキル基などの有機基を1つ以上導入したシリコーンオイル、1種以上の有機シランを縮合反応させて得られるシリコーンオリゴマーなども例示することができる。なかでもビス-(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) ジスルフィドが好ましい。

[0044] 本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、加硫又は架橋剤、加硫促進剤、老化防止剤、加工助剤、可塑剤、液状ポリマー、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などのタイヤレッド用ゴム組成物に一般的に使用される各種配合剤を配合することができる。このような配合剤は一般的な方法で混練してゴム組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの配合剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来一般的な配合量とすることができる。タイヤレッド用ゴム組成物は、公知のゴム用混練機械、例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等を使用して、上記各成分を混合することによって調製することができる。

[0045] 加硫又は架橋剤としては、特に限定はないが、例えば、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などのような硫黄；一塩化硫黄、二塩化硫黄などのようなハロゲン化硫黄；ジクミルパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシドなどのような有機過酸化物などが挙げられる。これらの中でも、硫黄が好ましく、粉末硫黄が特に好ましい。これらの加硫又は架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。加硫剤の配合割合は、ジエン系ゴム100重量部に対して、通常0.1～15重量部、好ましくは0.3～10重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部の範囲である。

[0046] 加硫促進剤としては、特に限定はないが、例えば、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-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルピグアニジンなどのグアニジン系加硫促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系加硫促進剤；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、2-メルカプトベンゾチアゾール

亜鉛塩などのチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系加硫促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸系加硫促進剤；イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸系加硫促進剤；などの加硫促進剤が挙げられる。なかでも、スルフェンアミド系加硫促進剤を含むものが特に好ましい。これらの加硫促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。加硫促進剤の配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～15重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。

[0047] 老化防止剤としては、特に制限はないが、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンポリマー、p, p'-ジオクチルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、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などのアミン系老化防止剤、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)などのフェノール系老化防止剤が挙げられる。これらの老化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。老化防止剤の配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～15重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。

[0048] 加工助剤としては、特に制限はないが、例えばステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸アミドのような高級脂肪酸アミド、ステアリルアミンのような脂肪族高級アミン、ステアリルアルコールのような脂肪族高級アルコール、グリセリン脂肪酸エステルなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、ステアリン酸亜鉛などの脂肪酸金属塩、酸化亜鉛などを用いることができる。配合量は適宜選択されるが、高級脂肪酸、脂肪族高級アミド、高級アルコール、脂肪酸金属塩の配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対して、好ましくは0.05～15重量部、より好ましくは0.5～5重量部であ

る。酸化亜鉛の配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対して、好ましくは0.05～10重量部、より好ましくは0.5～3重量部である。

[0049] 配合剤として用いられる可塑剤としては、特に限定はないが、例えば、アロマ系、ナフテン系、パラフィン系、シリコン系などの伸展油が用途に応じて選択される。可塑剤の使用量は、ジエン系ゴム100重量部あたり、通常1～150重量部、好ましくは2～100重量部、さらに好ましくは3～60重量部の範囲である。可塑剤の使用量がこの範囲にある時には、補強剤の分散効果、引張強度、耐摩耗性、耐熱性等が高値にバランスされる。その他の可塑剤として、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンオイルなどが挙げられる。

[0050] 熱硬化性樹脂としては、特に制限はないが、例えば、レゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、ウレアー-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール誘導体-ホルムアルデヒド樹脂等、具体的には、m-3,5-キシレノール-ホルムアルデヒド樹脂、5-メチルレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂等の、加熱により、あるいは、熱とメチレンドナーを与えることにより、硬化あるいは高分子量化する熱硬化型樹脂や、その他グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0051] 熱可塑性樹脂としては、特に制限はないが、例えば、汎用のものとしてポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂などが挙げられる。その他、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン樹脂、インデン-イソプロペニルトルエン樹脂、クマロン-インデン樹脂などの芳香族炭化水素系樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、主原料が1,3-ペンタジエン、ペンテン、メチルブテン等である石油樹脂などの炭化水素樹

脂、アルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン樹脂などが挙げられる。

[0052] 本発明のゴム組成物は引張り破断強度および引張り破断伸びを両立するようにしたので、空気入りタイヤの耐破壊性および耐久性を従来レベル以上に改良することができる。

[0053] 本発明のゴム組成物は、空気入りタイヤのキャップトレッド部、アンダートレッド部、サイドウォール部、ビードフィラー部、およびカーカス層、ベルト層、ベルトカバー層などのコード用被覆ゴム、ランフラットタイヤにおける断面三日月型のサイド補強ゴム層、リムクッション部などに好適に使用することができる。これらの部材に本発明のゴム組成物を使用した空気入りタイヤは、引張り破断強度および引張り破断伸びの改良により、耐破壊性および耐久性を従来レベル以上に維持・向上することができる。

[0054] 以下、実施例によって本発明をさらに説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 実施例

[0055] スチレン-ブタジエン共重合体を、単独または表1, 2に示した配合比でブレンドした10種類のスチレン-ブタジエン共重合体成分を調製し、(1) 結合スチレンの含量、(2) 結合スチレン量に対するスチレン由来単位を1つ含むオゾン分解成分S1およびスチレン由来単位および1, 2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含むオゾン分解成分S1V1のスチレン量の合計の比(S1+S1V1; 重量%)、および結合スチレン量に対するスチレン由来単位および1, 2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含むオゾン分解成分S1V1のスチレン量の合計の比(S1V1; 重量%)、(3) スチレン由来単位を含む全分解成分の面積強度に対するスチレン由来単位を1つ及び1, 2-結合したブタジエン由来単位を2つ含む分解成分S1V2の面積強度の比(S1V2; %)、並びに(4) ブタジエン部分のビニル含有量を測定した。またタフデン1834, HP755B, NS522, NS570, Nipol 1739およびタフデン2330は油展品である

ため、実際の配合量とともに括弧内に正味のゴム成分の配合量を記載した。

[0056] スチレン-ブタジエン共重合体成分の(1)結合スチレンの含量、および(4)ブタジエン部分のビニル含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

[0057] スチレン-ブタジエン共重合体成分のオゾン分解の条件は、前述の通りにした。また(2)結合スチレン量に対するスチレン由来単位を1つ含むオゾン分解成分S1およびスチレン由来単位および1,2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含むオゾン分解成分S1V1のスチレン量の合計の比(S1+S1V1;重量%)、および結合スチレン量に対するスチレン由来単位および1,2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含むオゾン分解成分S1V1のスチレン量の合計の比(S1V1;重量%)は、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)で測定した。ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)の測定条件は、前述の通りにした。さらに(3)スチレン由来単位を含む全分解成分の面積強度に対するスチレン由来単位を1つ及び1,2-結合したブタジエン由来単位を2つ含む分解成分S1V2の面積強度の比(S1V2;% )は、液体クロマトグラフ質量分析計(LCMS)で測定した。液体クロマトグラフ質量分析計(LCMS)の測定条件は、前述の通りにした。

[0058] 表3に示す配合剤を共通配合とし、表1、2に示すスチレン-ブタジエン共重合体成分(単独スチレン-ブタジエン共重合体または複数のスチレン-ブタジエン共重合体のブレンド物)および他のジエン系ゴムの配合からなる10種類のゴム組成物(実施例1~7、比較例1~3)を、硫黄および加硫促進剤を除く成分を、1.7Lの密閉式バンバリーミキサーを用いて6分間混合し、150°Cでミキサーから放出後、室温まで冷却した。その後、再度1.7リットルの密閉式バンバリーミキサーを用いて3分間混合し、放出後、オープンロールにて硫黄および加硫促進剤を混合することによりゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物を所定のモールドを用いて、160°Cで30分間加硫して加硫ゴム試験片を作製した。得られた加硫ゴム試験片を使用し、引張り破断強度および引張り破断伸びを以下の測定方法により評価した。

## [0059] 引張り破断強度、引張り破断伸び

得られた加硫ゴム試験片を使用し、JIS K6251に準拠して、ダンベルJIS3号形試験片を作製し、室温（20℃）で500mm/分の引張り速度で引張り試験を行い、破断したときの引張り破断強度および引張り破断伸びを測定した。得られた結果は、比較例1の値をそれぞれ100にする指数として表1、2の「引張破断強度」および「引張り破断伸び」の欄に記載した。引張破断強度」の指数が大きいほど引張破断強度が強く優れることを意味する。「引張破断伸び」の指数が大きいほど引張破断伸びが大きく優れることを意味する。

## [0060] [表1]

		比較例1	比較例2	比較例3
NS116	重量部		30	70
NS522	重量部	137.5 (100)		
NS570	重量部		96.25 (70)	
Nipol 1739	重量部			41.25 (30)
オイル	重量部	0	11.25	26.25
結合スチレンの含量	重量%	39.2	34.7	26.4
ビニル含有量	%	42.2	41.5	50.7
S1+S1V1	重量%	59.2	67.2	59.4
S1V1	重量%	9.0	13.2	18.1
S1V2(面積強度比)	%	16.0	28.4	23.4
引張り破断伸び	指数	100	95	95
引張り破断強度	指数	100	87	82

## [0061]

[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
YO31	80					50	56
タフデン1834					68.75 (50)	68.75 (50)	19.25 (14)
5260H		50		30			
HP755B		68.75 (50)					
NS522			66 (48)	96.25 (70)	68.75 (50)		
Nipol 1739	27.5 (20)		44 (32)				
NR							30
BR			20				
オイル	30	18.75	7.5	11.25	0	18.75	32.25
結合スチレンの含量	29.6	33.8	39.5	35.8	29.0	22.9	25.4
ビニル含有量	49.7	47.2	32.7	46.1	26.2	33.8	48.0
S1+S1V1	53.8	56.5	53.5	53.7	42.5	40.9	49.9
S1V1	4.8	9.3	6.2	8.4	5.5	3.8	4.8
S1V2(面積強度比)	12.4	14.8	14.6	13.8	8.0	6.2	9.9
引張り破断伸び	100	102	104	105	104	104	108
引張り破断強度	105	101	109	101	103	102	104

[0062] 表1、2において、使用した原材料の種類を下記に示す。

・タフデン1834：旭化成ケミカルズ社製タフデン1834、結合スチレン量が18.8重量%、ビニル含有量が10.2%、SBR100重量部にオイル成分37.5重量部を添加した油展品

- ・ NS 1 1 6 : 日本ゼオン社製 NS 1 1 6、結合スチレン量が 2 0. 9 重量%、ビニル含有量が 6 3. 8 %、非油展品
- ・ NS 5 2 2 : 日本ゼオン社製 NS 5 2 2、結合スチレン量が 3 9. 2 重量%、ビニル含有量が 4 2. 2 %、SBR 1 0 0 重量部にオイル成分 3 7. 5 重量部を添加した油展品
- ・ NS 5 7 0 : 日本ゼオン社製 NS 5 7 0、結合スチレン量が 4 0. 6 重量%、ビニル含有量が 1 9. 0 %、SBR 1 0 0 重量部にオイル成分 2 5 重量部を添加した油展品
- ・ N i p o l 1 7 3 9 : 日本ゼオン社製 N i p o l 1 7 3 9、結合スチレン量が 3 9. 8 重量%、ビニル含有量が 1 8. 4 %、SBR 1 0 0 重量部にオイル成分 3 7. 5 重量部を添加した油展品
- ・ Y O 3 1 : 旭化成ケミカルズ社製アサプレン Y O 3 1、結合スチレン量が 2 7. 1 重量%、ビニル含有量が 5 7. 5 %、非油展品
- ・ 5 2 6 0 H : K o r e a K u m h o P e t r o c h e m i c a 社製 5 2 6 0 H、結合スチレン量が 2 7. 9 重量%、ビニル含有量が 5 5. 0 %、非油展品
- ・ H P 7 5 5 B : J S R 社製 HP 7 5 5 B、結合スチレン量が 3 9. 6 重量%、ビニル含有量が 3 9. 4 %、SBR 1 0 0 重量部にオイル成分 3 7. 5 重量部を添加した油展品
- ・ N R : 天然ゴム、TSR 2 0
- ・ オイル : 昭和シェル石油社製エクストラクト 4 号 S

[0063]

[表3]

ゴム組成物の共通処方		
シリカ	70.0	重量部
シランカップリング剤	5.6	重量部
カーボンブラック	5.0	重量部
酸化亜鉛	3.0	重量部
ステアリン酸	2.0	重量部
老化防止剤	1.5	重量部
ワックス	1.0	重量部
硫黄	1.5	重量部
加硫促進剤-1	1.7	重量部
加硫促進剤-2	2.0	重量部

[0064] なお、表3において使用した原材料の種類を下記に示す。

- ・シリカ：日本シリカ社製ニップシールAQ
- ・シランカップリング剤：スルフィド系シランカップリング剤、デグッサ社製Si69VP
- ・カーボンブラック：昭和キャボット社製ショウブラックN339M
- ・酸化亜鉛：正同化学工業社製酸化亜鉛3種
- ・ステアリン酸：日油社製ステアリン酸
- ・老化防止剤：Solutia Euro社製Santoflex 6PPD
- ・ワックス：大内新興化学工業社製パラフィンワックス
- ・硫黄：軽井沢精錬所製油処理硫黄
- ・加硫促進剤-1：三新化学社製サンセラーCM-PO (CZ)
- ・加硫促進剤-2：三新化学社製サンセラーD-G (DPG)

[0065] 表2から明らかなように実施例1～7のゴム組成物は、引張り破断強度および引張り破断伸びを両立し、従来レベル以上に改良することが確認された。

[0066] 比較例2のゴム組成物は、スチレン-ブタジエン共重合体成分が、スチレ

ン由来単位および1, 2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含むオゾン分解物のスチレン量の合計が結合スチレン量に対する割合(S1V1)が10重量%以上、スチレン由来単位を1つ及び1, 2-結合したブタジエン由来単位を2つ含むオゾン分解物の面積強度の割合(S1V2)が15%以上であるので、引張り破断強度および引張り破断伸びが劣る。

[0067] 比較例3のゴム組成物は、スチレン-ブタジエン共重合体成分が、ブタジエン部分のビニル含有量が50%を超え、スチレン由来単位および1, 2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含むオゾン分解物のスチレン量の合計が結合スチレン量に対する割合(S1V1)が10重量%以上、スチレン由来単位を1つ及び1, 2-結合したブタジエン由来単位を2つ含むオゾン分解物の面積強度の割合(S1V2)が15%以上であるので、引張り破断強度および引張り破断伸びが劣る。

#### 符号の説明

[0068] 1       トレッド部  
10a, 10b   トレッドゴム層

## 請求の範囲

[請求項1] 少なくとも1種のスチレン-ブタジエン共重合体を含むジエン系ゴムおよび補強性充填剤からなるゴム組成物であって、前記少なくとも1種のスチレン-ブタジエン共重合体からなるスチレン-ブタジエン共重合体成分が、下記(1)～(4)の特性を有することを特徴とするゴム組成物。

(1) 結合スチレンの含量が5～50重量%

(2) オゾン分解により得られる分解成分をゲル浸透クロマトグラフ(GPC)によりスチレン由来単位を1つ含む分解成分S1およびスチレン由来単位および1,2-結合したブタジエン由来単位を1つずつ含む分解成分S1V1を測定したとき、前記分解成分S1および分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の80重量%未満、かつ前記分解成分S1V1のスチレン量の合計が前記結合スチレン量の10重量%未満

(3) オゾン分解により得られる分解成分を液体クロマトグラフ質量分析計(LCMS)で測定したとき、スチレン由来単位を1つ及び1,2-結合したブタジエン由来単位を2つ含む分解成分S1V2の面積強度が、スチレン由来単位を含む全分解成分の面積強度の15%未満

(4) ブタジエン部分のビニル含有量が20%以上50%未満

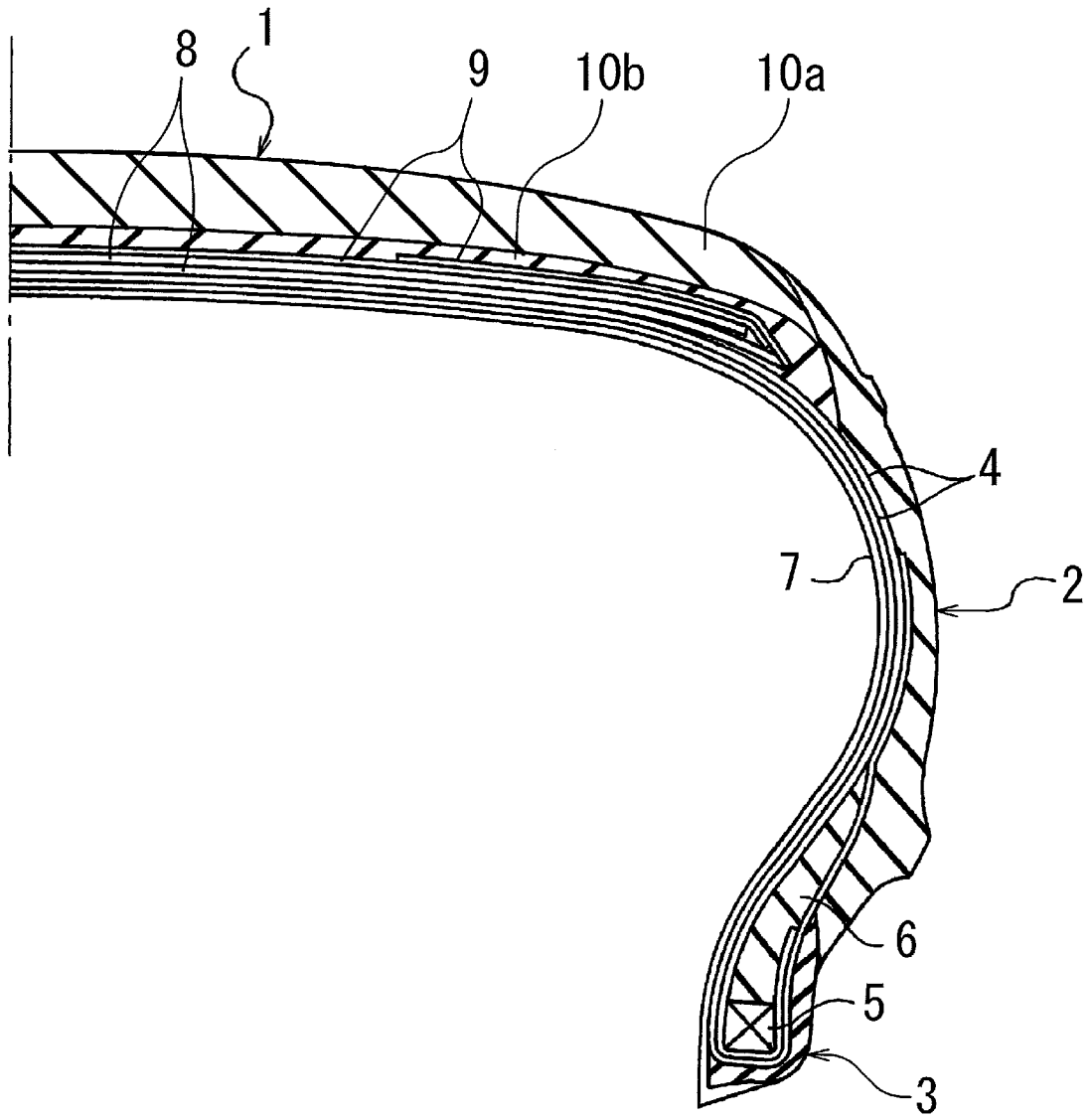
[請求項2] 前記ジエン系ゴムが、天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエンから選ばれる少なくとも1種をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

[請求項3] 前記補強性充填剤が、シリカ、カーボンブラックから選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1または2に記載のゴム組成物。

[請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物を使用したことを特徴とする空気入りタイヤ。

[請求項5] 前記ゴム組成物をキャップトレッドに使用したことを特徴とする請求項4に記載の空気入りタイヤ。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/067424

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  C08L9/06(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  C08L9/06, B60C1/00, C08K3/04, C08K3/36, C08L7/00, C08L9/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                  Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016                  Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>											
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2013-213179 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims; paragraphs [0089] to [0106] &amp; US 2015/0126643 A1 claims; paragraphs [0104] to [0140] &amp; WO 2013/133432 A1 &amp; DE 112013001965 B &amp; KR 10-2014-0120380 A &amp; CN 104302696 A</td> <td align="center">1-5</td> </tr> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2011-252124 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims; paragraphs [0034] to [0052] &amp; US 2011/0301280 A1 claims; paragraphs [0047] to [0092] &amp; DE 102011076916 A &amp; CN 102268150 A</td> <td align="center">1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2013-213179 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims; paragraphs [0089] to [0106] & US 2015/0126643 A1 claims; paragraphs [0104] to [0140] & WO 2013/133432 A1 & DE 112013001965 B & KR 10-2014-0120380 A & CN 104302696 A	1-5	X	JP 2011-252124 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims; paragraphs [0034] to [0052] & US 2011/0301280 A1 claims; paragraphs [0047] to [0092] & DE 102011076916 A & CN 102268150 A	1-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	JP 2013-213179 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims; paragraphs [0089] to [0106] & US 2015/0126643 A1 claims; paragraphs [0104] to [0140] & WO 2013/133432 A1 & DE 112013001965 B & KR 10-2014-0120380 A & CN 104302696 A	1-5									
X	JP 2011-252124 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims; paragraphs [0034] to [0052] & US 2011/0301280 A1 claims; paragraphs [0047] to [0092] & DE 102011076916 A & CN 102268150 A	1-5									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 05 July 2016 (05.07.16)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 19 July 2016 (19.07.16)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>									

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067424

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-006514 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims; paragraphs [0030] to [0038] (Family: none)	1-5
X	JP 2010-275386 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims; paragraphs [0027] to [0038] (Family: none)	1-5
X	JP 2000-038423 A (JSR Corp.), 08 February 2000 (08.02.2000), claims; paragraphs [0064] to [0095] (Family: none)	1-5
X	JP 2000-178378 A (JSR Corp.), 27 June 2000 (27.06.2000), claims; paragraphs [0001], [0101] to [0133] & US 6362272 B1 claims; column 1, lines 5 to 14; column 15, line 40 to column 27, line 54 & EP 992537 A1 & DE 69922900 D & ES 2234193 T	1-5

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08L9/06(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L7/00(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i</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))</p> <p>Int.Cl. C08L9/06, B60C1/00, C08K3/04, C08K3/36, C08L7/00, C08L9/00</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>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2016年											
日本国実用新案登録公報	1996-2016年											
日本国登録実用新案公報	1994-2016年											
<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>												
<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>JP 2013-213179 A (横浜ゴム株式会社) 2013.10.17, 特許請求の範囲、[0089] ~ [0106] &amp; US 2015/0126643 A1, claim, [0104] - [0140] &amp; WO 2013/133432 A1 &amp; DE 112013001965 B &amp; KR 10-2014-0120380 A &amp; CN 104302696 A</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2013-213179 A (横浜ゴム株式会社) 2013.10.17, 特許請求の範囲、[0089] ~ [0106] & US 2015/0126643 A1, claim, [0104] - [0140] & WO 2013/133432 A1 & DE 112013001965 B & KR 10-2014-0120380 A & CN 104302696 A	1-5				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
X	JP 2013-213179 A (横浜ゴム株式会社) 2013.10.17, 特許請求の範囲、[0089] ~ [0106] & US 2015/0126643 A1, claim, [0104] - [0140] & WO 2013/133432 A1 & DE 112013001965 B & KR 10-2014-0120380 A & CN 104302696 A	1-5										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</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>「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>「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>「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>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</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</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの											
「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	「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											
「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)	「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											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.07.2016</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.07.2016</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>上前 明梨</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1"> <tr> <td>4J</td> <td>5085</td> </tr> </table>	4J	5085								
4J	5085											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-252124 A (横浜ゴム株式会社) 2011. 12. 15, 特許請求の範囲、[0034] ~ [0052] & US 2011/0301280 A1, claim, [0047] - [0092] & DE 102011076916 A & CN 102268150 A	1-5
X	JP 2011-006514 A (横浜ゴム株式会社) 2011. 01. 13, 特許請求の範囲、[0030] ~ [0038] (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2010-275386 A (横浜ゴム株式会社) 2010. 12. 09, 特許請求の範囲、[0027] ~ [0038] (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2000-038423 A (ジェイエスアール株式会社) 2000. 02. 08, 特許請求の範囲、[0064] ~ [0095] (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2000-178378 A (ジェイエスアール株式会社) 2000. 06. 27, 特許請求の範囲、[0001]、[0101] ~ [0133] & US 6362272 B1, claim, column 1 lines 5-14, column 15 line 40 - column 27 line 54 & EP 992537 A1 & DE 69922900 D & ES 2234193 T	1-5