

(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
2021年4月29日(29.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/079676 A1

(51) 国際特許分類:

B60C 1/00 (2006.01) *C08L 25/04* (2006.01)
C08C 19/02 (2006.01) *C08L 45/00* (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/035912

(22) 国際出願日: 2020年9月24日(24.09.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-192746 2019年10月23日(23.10.2019) JP

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 安田 理恵(YASUDA, Rie); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 鷲頭 健介(WASHIZU, Kensuke); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP).

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

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

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND TIRE

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びタイヤ

(57) Abstract: The present invention provides a rubber composition and a tire with which excellent performance persistency is obtained, and moreover, excellent low fuel-consumption performance and wet grip performance are obtained. The present invention relates to a rubber composition containing: a hydrogenated conjugated diene-based polymer (A) having a weight average molecular weight of 100,000 or more and a degree of hydrogenation of 75 mol% or more; a hydrogenated conjugated diene-based polymer (B) having a weight average molecular weight of less than 100,000; and a resin having a softening point of 20 °C or more.

(57) 要約: 本発明は、性能持続性に優れ、さらに、低燃費性及びウェットグリップ性能も良好なゴム組成物及びタイヤを提供する。本発明は、重量平均分子量10万以上、水素添加率が75モル%以上の水添共役ジエン系重合体(A)と、重量平均分子量10万未満の水添共役ジエン系重合体(B)と、軟化点20℃以上のレジンとを含有するゴム組成物に関する。

WO 2021/079676 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。

背景技術

[0002] 通常、タイヤ用ゴムは二重結合を多量に含むため、再架橋によって経時的なゴムの硬化が引き起こされる傾向がある。また、通常、タイヤ用ゴムが含有する可塑剤は、分子量が低く、ゴムから抜けやすい傾向があるが、可塑剤が抜けると、ゴムの硬化が加速する。そして、ゴムが硬化すると、ウェットグリップ性能等のタイヤ性能が変化してしまうため、安定したタイヤ性能を供給することができない場合があるという点で改善の余地があった。

[0003] 特許文献1には、水素添加によって二重結合が低減されたゴム（水添共重合体）をタイヤに用いる手法が開示されている。この手法によれば、経時的な硬度変化をある程度抑制することが可能となるが、タイヤの長寿命化が進む近年では、性能持続性の更なる向上が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016／039005号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、前記課題を解決し、性能持続性に優れ、さらに、低燃費性及びウェットグリップ性能も良好なゴム組成物及び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

[0006] 本発明は、重量平均分子量10万以上、水素添加率が75モル%以上の水添共役ジエン系重合体（A）と、重量平均分子量10万未満の水添共役ジエン系重合体（B）と、軟化点20℃以上のレジンとを含有するゴム組成物に関

する。

- [0007] 前記水添共役ジエン系重合体（A）及び前記水添共役ジエン系重合体（B）の水素添加率の差の絶対値が90モル％以下であることが好ましい。
- [0008] 前記水添共役ジエン系重合体（B）の水素添加率が25モル％以上であることが好ましい。
- [0009] ゴム成分100質量部に対し、前記水添共役ジエン系重合体（B）の含有量が5質量部以上であることが好ましい。
- [0010] ゴム成分100質量部に対し、前記水添共役ジエン系重合体（B）及び前記レジンの合計含有量が40質量部以下であることが好ましい。
- [0011] 前記ゴム組成物は、アセトンに24時間浸漬した後の硬度変化が、浸漬前の硬度に対して20％以下であることが好ましい。
- [0012] 前記ゴム組成物は、アセトンに24時間浸漬した後の質量が、浸漬前の質量の80％以上であることが好ましい。
- [0013] 前記ゴム組成物は、カーボンブラック及びシリカからなる群より選択される少なくとも1種の充填剤を含むことが好ましい。
- [0014] 前記レジンが、クマロンインデン系樹脂、スチレン系樹脂及びテルペン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。
- [0015] 前記水添共役ジエン系重合体（A）は、重量平均分子量が20万～100万、水素添加率が90～98モル％であり、前記水添共役ジエン系重合体（B）は、重量平均分子量が1000～6000、水素添加率が40～98モル％であることが好ましい。
- [0016] 前記水添共役ジエン系重合体（A）及び前記水添共役ジエン系重合体（B）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り、前記水添共役ジエン系重合体（A）の芳香族ビニル化合物由来の構成単位の含有量が10～50質量％以下であり、前記水添共役ジエン系重合体（B）の芳香族ビニル化合物由来の構成単位の含有量が10～50質量％以下であることが好ましい。
- [0017] ゴム成分100質量％中の前記水添共役ジエン系重合体（A）の含有量が8

0質量%以上であることが好ましい。

[0018] 前記レジンの軟化点が30～130℃であることが好ましい。

[0019] ゴム成分100質量部に対し、前記レジンの含有量が1～25質量部、カーボンブラックの含有量が1～30質量部、シリカの含有量が20～100質量部であることが好ましい。

[0020] 本発明はまた、前記ゴム組成物で構成されたタイヤ部材を有するタイヤに関する。

発明の効果

[0021] 本発明は、重量平均分子量10万以上、水素添加率が75モル%以上の水添共役ジエン系重合体（A）と、重量平均分子量10万未満の水添共役ジエン系重合体（B）と、軟化点20℃以上のレジンとを含有するゴム組成物であるので、優れた性能持続性、低燃費性及びウェットグリップ性能が得られる。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明は、重量平均分子量10万以上、水素添加率が75モル%以上の水添共役ジエン系重合体（A）と、重量平均分子量10万未満の水添共役ジエン系重合体（B）と、軟化点20℃以上のレジンとを含有するゴム組成物である。

[0023] 上記ゴム組成物では、水添共役ジエン系重合体（A）、水添共役ジエン系重合体（B）及びレジンの併用により、優れた性能持続性、低燃費性及びウェットグリップ性能が得られる。

[0024] 水添共役ジエン系重合体（A）は、二重結合が少ないため、経時的な硬度変化が生じにくいという利点がある。しかしながら、タイヤ用ゴム組成物で一般的に使用されるジエン系ゴムと比較して、極性が低いため、液状ゴム等の従来の可塑剤との相溶性が低く、ブリードが生じやすい傾向がある。

これに対し、上記ゴム組成物で使用される水添共役ジエン系重合体（B）は、水添共役ジエン系重合体（A）との相溶性が高いため、ブリードが生じにくい。また、軟化点20℃以上のレジンが存在することで、ブリードの発生

が更に抑制される。これらの作用により、優れた性能持続性が得られると推測される。

[0025] また、水添共役ジエン系重合体（A）及び水添共役ジエン系重合体（B）の併用により、 $\tan \delta$ の温度分散がシャープとなることで、低燃費性及びウェットグリップ性能の総合性能が良好となる。また、軟化点 20°C 以上のレジンが存在することで、上記ゴム組成物の T_g が、タイヤの使用条件下の温度領域内となる。これらの作用により、優れた低燃費性及びウェットグリップ性能が得られると推測される。

[0026] 上記ゴム組成物は重量平均分子量10万以上、水素添加率が75モル%以上の水添共役ジエン系重合体（A）と、重量平均分子量10万未満の水添共役ジエン系重合体（B）とを含有する。

水添共役ジエン系重合体（A）は、分子量が高く、ゴム成分として使用される。一方、水添共役ジエン系重合体（B）は、分子量が低く、可塑剤として使用される。水添共役ジエン系重合体（B）は、ゴム成分には含まれない。

[0027] 水添共役ジエン系重合体（A）、（B）は、共役ジエン化合物由来の構成単位（共役ジエン単位）を有する重合体を水素添加することで得られるもので、水素添加する重合体としては、共役ジエン化合物の単独重合体、2種以上の共役ジエン化合物の共重合体の他、共役ジエン化合物と他の単量体（芳香族ビニル化合物など）との共重合体も挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。なかでも、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体が好ましい。

[0028] 共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。

[0029] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン

ン、4-シクロヘキシルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。

[0030] すなわち、水添共役ジエン系重合体（A）、（B）は、水添スチレンーブタジエン共重合体（水添SBR）が好ましい。

[0031] 水添共役ジエン系重合体（A）、（B）を調製するにあたり、重合方法は特に限定されず、ランダム重合でもブロック重合でもよいが、ランダム重合が好ましい。また、水素添加の方法、反応条件についても特に限定はなく、公知の方法、公知の条件で水素添加すればよい。通常は、20～150℃、0.1～10MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下で実施される。その他の製造に関する方法、条件も特に限定されず、例えば、上述の国際公開第2016/039005号に記載の内容を適用できる。

[0032] 水添共役ジエン系重合体（A）の重量平均分子量（Mw）は、10万以上であればよいが、好ましくは12万以上、より好ましくは20万以上、更に好ましくは30万以上であり、また、好ましくは100万以下、より好ましくは60万以下、更に好ましくは40万以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

なお、重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）（東ソー（株）製GPC-8000シリーズ、検出器：示差屈折計、カラム：東ソー（株）製のTSKGEL SUPERMULTIPORE HZ-M）による測定値を基に標準ポリスチレン換算により求めることができる。また、変性基を有する重合体の場合、変性基とカラムのシリカゲルとが相互作用を起こし、正確なMwが得られないため、変性処理を実施する前にMwを測定する。

[0033] 水添共役ジエン系重合体（A）の水素添加率は、水素添加前の共役ジエン単位全体を100モル%として、75モル%以上であればよいが、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上であり、また、好ましくは

98モル%以下、より好ましくは95モル%以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

なお、水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ を測定して得られたスペクトルの不飽和結合部のスペクトル減少率から計算することができる。

[0034] 水添共役ジエン系重合体（A）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、芳香族ビニル化合物由来の構成単位（芳香族ビニル単位）の含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、特に好ましくは33質量%以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0035] ゴム成分100質量%中の水添共役ジエン系重合体（A）の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、100質量%であってもよい。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0036] 水添共役ジエン系重合体（B）の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは10万未満であればよいが、好ましくは8万以下、より好ましくは1万以下、更に好ましくは6000以下、特に好ましくは4500以下であり、また、好ましくは1000以上、更に好ましくは2000以上である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0037] 水添共役ジエン系重合体（B）の水素添加率は、水素添加前の共役ジエン単位全体を100モル%として、好ましくは25モル%以上、より好ましくは40モル%以上、更に好ましくは50モル%以上であり、また、好ましくは98モル%以下、より好ましくは95モル%以下である。上記範囲内であると、水添共重合体（A）と水添共重合体（B）との相溶性が良好となり、ブリードの発生をより抑制できる傾向がある。

[0038] 水添共役ジエン系重合体（A）及び水添共役ジエン系重合体（B）の水素添加率の差の絶対値は、好ましくは90モル%以下、より好ましくは60モル

%以下、更に好ましくは45モル%以下、特に好ましくは15モル%以下であり、0モル%（水素添加率を実質的に同一）であってもよい。上記範囲内であると、水添共重合体（A）と水添共重合体（B）との相溶性が良好となり、ブリードの発生をより抑制できる傾向がある。

[0039] 水添共役ジエン系重合体（B）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、芳香族ビニル化合物由来の構成単位（芳香族ビニル単位）の含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、特に好ましくは25質量%以上であり、また、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0040] 水添共役ジエン系重合体（B）の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは15質量部以上、更に好ましくは25質量部以上であり、また、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、更に好ましくは35質量部以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0041] 上記ゴム組成物において、水添共役ジエン系重合体（A）以外に使用できるゴム成分としては、天然ゴム（NR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、スチレンーイソプレンーブタジエン共重合ゴム（SIBR）等のジエン系ゴムが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0042] ゴム成分や、水添共役ジエン系重合体（B）は、変性により、シリカ等の充填剤と相互作用する官能基を重合体に導入されていてもよい。

上記官能基としては、例えば、アミノ基、アミド基、シリル基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、イミノ基、イミダゾール基、ウレア基、エーテル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、ア

ンモニウム基、イミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、カルボキシル基、ニトリル基、ピリジル基、アルコキシ基、水酸基、オキシ基、エポキシ基等が挙げられる。なお、これらの官能基は、置換基を有していてもよい。なかでも、アミノ基（好ましくはアミノ基が有する水素原子が炭素数1～6のアルキル基に置換されたアミノ基）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基）、アルコキシシリル基（好ましくは炭素数1～6のアルコキシシリル基）が好ましい。

[0043] 上記官能基を有する化合物（変性剤）の具体例としては、2-ジメチルアミノエチルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、2-ジメチルアミノエチルトリエトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、2-ジエチルアミノエチルトリメトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、2-ジエチルアミノエチルトリエトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0044] 上記ゴム組成物は、軟化点20℃以上のレジンを含む。

上記レジンとしては、例えば、クマロンインデン系樹脂、スチレン系樹脂、テルペン系樹脂、C5／C9系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。なかでも、クマロンインデン系樹脂、スチレン系樹脂、テルペン系樹脂が好ましい。

[0045] クマロンインデン系樹脂は、クマロン及びインデン由来の構成単位を主成分とするポリマーであり、クマロン及びインデンの共重合体の他、クマロン及びインデンと他の単量体（テルペン類、共役ジエン化合物など）との共重合体も挙げられる。なかでも、クマロンインデン樹脂（クマロン及びインデンの共重合体）が好ましい。

[0046] スチレン系樹脂は、スチレン類由来の構成単位を主成分とする液状ポリマーであり、スチレン類（スチレン、 α -メチルスチレンなど）の単独重合体、2種以上のスチレン類の共重合体の他、スチレン類と他の単量体（テルペン

類、共役ジエン化合物など）との共重合体も挙げられる。なかでも、 α -メチルスチレン及びスチレンの共重合体が好ましい。

[0047] テルペン系樹脂は、テルペン類由来の構成単位を主成分とする液状ポリマーであり、テルペン類（ α ピネン、 β ピネン、ファルネセン、ミルセンなど）の単独重合体、2種以上のテルペン類の共重合体の他、テルペン類と他の単量体（芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物など）との共重合体（テルペンスチレン共重合体、ファルネセン-ブタジエン共重合体など）も挙げられる。なかでも、 β ピネン樹脂（ β ピネンの単独重合体）が好ましい。

[0048] 上記レジンの軟化点は、20℃以上であればよいが、好ましくは30℃以上であり、また、好ましくは130℃以下、より好ましくは116℃以下、更に好ましくは85℃以下である。上記範囲内であると、低燃費性及びウェットグリップ性能の総合性能がより良好となる傾向がある。

なお、軟化点は、JIS K 6220-1:2001に規定される軟化点を環球式軟化点測定装置で測定し、球が降下した温度である。

[0049] 上記レジンの市販品としては、例えば、丸善石油化学（株）、住友ベークライト（株）、ヤスハラケミカル（株）、東ソー（株）、Rutgers Chemicals社、BASF社、アリゾナケミカル社、日塗化学（株）、（株）日本触媒、JXTGエネルギー（株）、荒川化学工業（株）、田岡化学工業（株）、ExxonMobil社等の製品を使用できる。

[0050] 上記レジンの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、更に好ましくは5質量部以上であり、また、好ましくは25質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは15質量部以下である。上記範囲内であると、ブリードがより抑制される傾向がある。

[0051] 水添共役ジエン系重合体（B）及び上記レジンの合計含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは6質量部以上、より好ましくは20質量部以上、更に好ましくは30質量部以上であり、また、好ましくは40質量部以下、より好ましくは35質量部以下である。上記範囲内であると、ブリー

ドがより抑制される傾向がある。

[0052] 上記ゴム組成物は、カーボンブラック及びシリカからなる群より選択される少なくとも1種の充填剤を含んでもよく、カーボンブラック及びシリカの併用が好ましい。

[0053] カーボンブラックとしては、特に限定されず、N 1 3 4、N 1 1 0、N 2 2 0、N 2 3 4、N 2 1 9、N 3 3 9、N 3 3 0、N 3 2 6、N 3 5 1、N 5 5 0、N 7 6 2等が挙げられる。市販品としては、旭カーボン（株）、キャボットジャパン（株）、東海カーボン（株）、三菱ケミカル（株）、ライオン（株）、新日化カーボン（株）、コロンビアカーボン社等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0054] カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ $N_2 SA$ ）は、好ましくは $80 m^2/g$ 以上、より好ましくは $100 m^2/g$ 以上、更に好ましくは $114 m^2/g$ 以上であり、また、好ましくは $160 m^2/g$ 以下、より好ましくは $140 m^2/g$ 以下、更に好ましくは $125 m^2/g$ 以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

なお、カーボンブラックの $N_2 SA$ は、J I S K 6 2 1 7 - 2 : 2 0 0 1 に準拠して測定される値である。

[0055] カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、更に好ましくは5質量部以上であり、また、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0056] シリカとしては、例えば、乾式法シリカ（無水ケイ酸）、湿式法シリカ（含水ケイ酸）等が挙げられるが、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。市販品としては、EVONIK社、東ソー・シリカ（株）、ソルベイジャパン（株）、（株）トクヤマ等の製品を使用できる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0057] シリカの窒素吸着比表面積（ $N_2 SA$ ）は、好ましくは $100 m^2/g$ 以上、

より好ましくは $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また、好ましくは $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

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

[0058] シリカの含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、好ましくは 20 質量部以上、より好ましくは 40 質量部以上、更に好ましくは 50 質量部以上であり、また、好ましくは 100 質量部以下、より好ましくは 80 質量部以下、更に好ましくは 60 質量部以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0059] シリカは、シランカップリング剤と併用することが好ましい。

シランカップリング剤としては、特に限定されず、例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）トリスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）ジスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）ジスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、などのスルフィド系、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、Momentive 社製の NX

T、NXT-Zなどのメルカプト系、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのビニル系、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ系、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、などのグリシドキシ系、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシランなどのニトロ系、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシランなどのクロロ系などがあげられる。市販品としては、EVONIK社、Momentive社、信越シリコーン（株）、東京化成工業（株）、アヅマックス（株）、東レ・ダウコーニング（株）等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0060] シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、好ましくは3質量部以上、より好ましくは6質量部以上であり、また、好ましくは12質量部以下、より好ましくは9質量部以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0061] 上記ゴム組成物は、ワックスを含有してもよい。

ワックスとしては、特に限定されず、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス；植物系ワックス、動物系ワックス等の天然系ワックス；エチレン、プロピレン等の重合物等の合成ワックス等が挙げられる。市販品としては、大内新興化学工業（株）、日本精蠟（株）、精工化学（株）等の製品を使用できる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0062] ワックスの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、また、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0063] 上記ゴム組成物は、オイルを含んでもよい。

オイルとしては、例えば、プロセスオイル、植物油脂、又はその混合物が挙

げられる。プロセスオイルとしては、例えば、パラフィン系プロセスオイル、アロマ系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等を用いることができる。植物油脂としては、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、ロジン、パインオイル、パインタール、トール油、コーン油、こめ油、べに花油、ごま油、オリーブ油、ひまわり油、パーム核油、椿油、ホホバ油、マカデミアナッツ油、桐油等が挙げられる。市販品としては、出光興産（株）、三共油化工業（株）、JXTGエネルギー（株）、オリソイ社、H&R社、豊国製油（株）、昭和シェル石油（株）、富士興産（株）等の製品を使用できる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0064] オイルの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは25質量部以下、より好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5質量部以下であり、0質量部（オイルを実質的に含有しない）であってもよい。上記ゴム組成物では、水添共役ジエン系重合体（B）が可塑剤として機能するため、オイル量を低減し、より良好な低燃費性を得ることができる。

[0065] 上記ゴム組成物は、老化防止剤を含んでもよい。

老化防止剤としては、例えば、フェニル- α -ナフチルアミン等のナフチルアミン系老化防止剤；オクチル化ジフェニルアミン、4, 4'-ビス（ α , α' -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン等のジフェニルアミン系老化防止剤；N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン等のp-フェニレンジアミン系老化防止剤；2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンの重合体等のキノリン系老化防止剤；2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール等のモノフェノール系老化防止剤；テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等のビス、トリス、ポリフェノール系老化防止剤等が挙げられる。市販品としては、精工化学（株）、住友化学

(株)、大内新興化学工業(株)、フレクシス社等の製品を使用できる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0066] 老化防止剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、また、好ましくは6質量部以下、より好ましくは4質量部以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0067] 上記ゴム組成物は、ステアリン酸を含有してもよい。

ステアリン酸としては、従来公知のものを使用でき、市販品としては、日油(株)、花王(株)、富士フイルム和光純薬(株)、千葉脂肪酸(株)等の製品を使用できる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0068] ステアリン酸の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、また、好ましくは10質量部以下、より好ましくは6質量部以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0069] 上記ゴム組成物は、酸化亜鉛を含有してもよい。

酸化亜鉛としては、従来公知のものを使用でき、市販品としては、三井金属鉱業(株)、東邦亜鉛(株)、ハクスイテック(株)、正同化学工業(株)、堺化学工業(株)等の製品を使用できる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0070] 酸化亜鉛の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上であり、また、好ましくは10質量部以下、より好ましくは6質量部以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0071] 上記ゴム組成物は、硫黄を含有してもよい。

硫黄としては、ゴム工業において一般的に用いられる粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄、可溶性硫黄等が挙げられる。市販品としては、鶴見化学工業(株)、軽井沢硫黄(株)、四国化成工業(株)

）、フレクシス社、日本乾溜工業（株）、細井化学工業（株）等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0072] 硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.2質量部以上であり、また、好ましくは6質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0073] 上記ゴム組成物は、加硫促進剤を含有してもよい。

加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド等のチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、テトラベンジルチウラムジスルフィド（TBZTD）、テトラキス（2-エチルヘキシル）チウラムジスルフィド（TOT-N）等のチウラム系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド（CBS）、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（TBBS）、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤を挙げることができる。市販品としては、住友化学（株）、大内新興化学工業（株）等の製品を使用できる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0074] 加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、更に好ましくは3.8質量部以上であり、また、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、更に好ましくは6質量部以下である。上記範囲内であると、効果がより良好に得られる傾向がある。

[0075] 上記ゴム組成物には、上記成分の他、タイヤ工業において一般的に用いられている添加剤、例えば、有機過酸化物；炭酸カルシウム、タルク、アルミナ、クレー、水酸化アルミニウム、マイカ等の充填剤；等を更に配合してもよ

い。これらの添加剤の含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、0.1 ～ 200 質量部が好ましい。

[0076] 上記ゴム組成物は、例えば、上述の各成分をオープンロール、バンバリーミキサー等のゴム混練装置を用いて混練し、その後加硫する方法等により製造できる。

[0077] 混練条件としては、加硫剤及び加硫促進剤以外の添加剤を混練するベース練り工程では、混練温度は、通常 100 ～ 180℃、好ましくは 120 ～ 170℃である。加硫剤、加硫促進剤を混練する仕上げ練り工程では、混練温度は、通常 120℃以下、好ましくは 85 ～ 110℃である。また、加硫剤、加硫促進剤を混練した組成物は、通常、プレス加硫等の加硫処理が施される。加硫温度としては、通常 140 ～ 190℃、好ましくは 150 ～ 185℃である。加硫時間は、通常 5 ～ 15 分である。

[0078] 上記ゴム組成物をアセトンに 24 時間浸漬した後の硬度変化は、経時的な硬度変化の指標とすることができる。

上記硬度変化は、浸漬前の硬度に対して、好ましくは 20%以下、より好ましくは 10%以下、更に好ましくは 5%以下、特に好ましくは 4%以下であり、3%以下、2%以下、0%（アセトン浸漬前後の硬度が実質的に同一）であってもよい。上記範囲内であると、経時的な硬度変化が少なく、良好な性能持続性が得られる傾向がある。

なお、上記硬度変化は、後述の実施例に記載の方法で測定できる。

[0079] 上記ゴム組成物をアセトンに 24 時間浸漬した後の質量も、経時的な硬度変化の指標とすることができる。

上記質量は、浸漬前の質量の、好ましくは 80%以上、より好ましくは 90%以上、更に好ましくは 91%以上、特に好ましくは 92%以上であり、94%以上、96%以上、98%以上、100%（アセトン浸漬前後の質量が実質的に同一）であってもよい。上記範囲内であると、経時的な硬度変化が少なく、良好な性能持続性が得られる傾向がある。

なお、上記質量は、後述の実施例に記載の方法で測定できる。

[0080] 上記ゴム組成物は、例えば、トレッド（キャップトレッド）、サイドウォール、ベーストレッド、アンダートレッド、ショルダー、クリンチ、ビードエィペックス、ブレーカークッションゴム、カーカスコード被覆用ゴム、インスレーション、チェーファー、インナーライナー等や、ランフラットタイヤのサイド補強層などのタイヤ部材に（タイヤ用ゴム組成物として）用いることができる。

[0081] 本発明のタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法で製造される。すなわち、上記ゴム組成物を、未加硫の段階でトレッド等の形状にあわせて押出し加工し、他のタイヤ部材とともに、タイヤ成型機上にて通常の方法で成形することにより、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することにより、タイヤを得る。

[0082] なお、上記タイヤのタイヤ部材（例えば、トレッド）は、少なくとも一部が上記ゴム組成物で構成されていればよく、全部が上記ゴム組成物で構成されていてもよい。

[0083] 上記タイヤ（空気入りタイヤ等）は、乗用車用タイヤ；トラック・バス用タイヤ；二輪車用タイヤ；高性能タイヤ；スタッドレスタイヤ等の冬用タイヤ；サイド補強層を備えるランフラットタイヤ；スポンジ等の吸音部材をタイヤ内腔に備える吸音部材付タイヤ；パンク時に封止可能なシーラントをタイヤ内部又はタイヤ内腔に備える封止部材付タイヤ；センサや無線タグ等の電子部品をタイヤ内部又はタイヤ内腔に備える電子部品付タイヤ等を使用可能であり、乗用車用タイヤに好適である。

実施例

[0084] 実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

[0085] 以下に、実施例及び比較例で用いた各種薬品について説明する。

[0086] SBR：JSR（株）製のHPR850

水添共重合体（1）：下記製造例1－1（水添SBR、水素添加率：95モル%、芳香族ビニル（スチレン）単位：33質量%、Mw：30万）

水添共重合体（２）：下記製造例１－２（水添ＳＢＲ、水素添加率：８０モル％、芳香族ビニル（スチレン）単位：３３質量％、 M_w ：３０万）

水添共重合体（３）：下記製造例１－３（水添ＳＢＲ、水素添加率：９５モル％、芳香族ビニル（スチレン）単位：３３質量％、 M_w ：１２万）

カーボンブラック：キャボットジャパン（株）製のＮ２２０（ N_2SA ：１１４ m^2/g ）

シリカ：EVONIK社製のULTRASIL VN3（ N_2SA ：１８０ m^2/g ）

シランカップリング剤：EVONIK社製のSi266（ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド）

オイル：出光興産（株）製のダイアナプロセスNH－７０S（アロマ系プロセスオイル）

液状ＳＢＲ：CRAY VALLEY社製のRICON100（ M_w ：４５００）

液状水添ＳＢＲ（１）：CRAY VALLEY社製のRICON100の水素添加物（ M_w ：４５００、水素添加率：５０モル％、芳香族ビニル（スチレン）単位：２５質量％）

液状水添ＳＢＲ（２）：CRAY VALLEY社製のRICON100の水素添加物（ M_w ：４５００、水素添加率：９５モル％、芳香族ビニル（スチレン）単位：２５質量％）

液状水添ＳＢＲ（３）：下記製造例２（ M_w ：８万、水素添加率：９５モル％、芳香族ビニル（スチレン）単位：２５質量％）

レジン（１）：Rutgers Chemicals社製のNOVARES C10（クマロンインデン樹脂、軟化点：１０℃）

レジン（２）：Rutgers Chemicals社製のNOVARES C30（クマロンインデン樹脂、軟化点：３０℃）

レジン（３）：アリゾナケミカル社製のSYLVARES SA85（ α －メチルスチレン及びスチレンの共重合体）、軟化点：８５℃）

レジン（４）：アリゾナケミカル社製の *Sylvatrix* 4150（ β -ピネン樹脂、軟化点：116℃）

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製のノクラック 6C（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）

ステアリン酸：日油（株）製のステアリン酸「椿」

酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華 1 号

ワックス：日本精蠟（株）製のオゾエース 0355

硫黄：細井化学工業（株）製の HK-200-5（5 質量%オイル含有粉末硫黄）

加硫促進剤（１）：大内新興化学工業（株）製のノクセラー NS（N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド（TBBS））

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

[0087] <製造例 1-1：水添共重合体（１）の製造>

十分に窒素置換した耐熱反応容器に n-ヘキサン、スチレン、1,3-ブタジエン、TMEDA（N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン）、n-ブチルリチウムを加えて、50℃で5時間攪拌し、重合反応を行った。その後、水素ガスを 0.4 MPa-Gauge の圧力で供給しながら 20 分間攪拌し、未反応のポリマー末端リチウムと反応させ、水素化リチウムとした。水素ガス供給圧力を 0.7 MPa-Gauge、反応温度を 90℃とし、チタノセンジクロリドを主体とする触媒を用いて水素添加を行った。水素の吸収が目的の水素添加率となる積算量に達した時点で、反応温度を常温とし、水素圧を常圧に戻して反応容器より抜き出し、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒をスチームストリッピングにより除去することによって、水添共重合体（１）を得た。重合転化率はほぼ 100%であった。

[0088] <製造例 1-2：水添共重合体（２）の製造>

各薬品の使用量や水素の吸収の積算量を変更した点以外は製造例 1 と同様の方法により、水添共重合体（２）を得た。重合転化率はほぼ 100%であっ

た。

[0089] <製造例 1 - 3 : 水添共重合体 (3) の製造>

各薬品の使用量を変更した点以外は製造例 1 と同様の方法により、水添共重合体 (3) を得た。重合転化率はほぼ 100%であった。

[0090] <製造例 2 : 液状水添 SBR (3) の製造>

十分に窒素置換した耐熱反応容器にヘキサン、ブタジエン、スチレンとともに TMEDA を投入した。次に、重合開始剤の失活に作用する不純物をあらかじめ無毒化させるためにスカベンジャーとして少量の *n*-ブチルリチウム／ヘキサン溶液を重合容器に投入した。更に *n*-ブチルリチウム／ヘキサン溶液を加えた後、50℃で3時間重合反応を行った。3時間後、1 M イソプロパノール／ヘキサン溶液を滴下し、反応を終了させた。次に重合液を24時間室温で蒸発させ、更に80℃で24時間減圧乾燥し、共重合体を得た。次いで、耐圧容器に、得られた共重合体、*n*-ヘキサン、10%パラジウムカーボンを加え、窒素置換した後、圧力が5.0 kg/cm²になるように水素置換して、水素の吸収が目的の水素添加率となる積算量に達するまで反応させた。そして、反応液をろ過して触媒を除去した後、ろ液を24時間室温で蒸発させ、更に80℃で24時間減圧乾燥し、液状水添 SBR (3) を得た。重合転化率はほぼ100%であった。

[0091] <実施例及び比較例>

表 1 に示す配合内容に従い、(株)神戸製鋼所製の1.77 L バンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を150℃の条件下で5分間混練りし、混練物を得た。次に、得られた混練物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、80℃の条件下で5分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を170℃で10分間加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

[0092] 上記試験用タイヤを用いて以下の評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、全ての測定は、加硫後3日以内に実施した。

[0093] (質量変化)

上記加硫ゴム組成物からなる試験片の質量を測定した。

また、測定後の試験片を、アセトンに24時間浸漬し、乾燥させた後、再度質量を測定した。

そして、以下の式により、アセトン浸漬後の質量変化を指数表示した。通常、指数は100以下であり、100に近いほど良好である（経時的な硬度変化が少ない）。90以上を合格とした。

$$(\text{質量変化指数}) = (\text{アセトン浸漬後の質量}) / (\text{アセトン浸漬前の質量}) \times 100$$

なお、質量変化指数から、アセトン浸漬後の質量を判断することができる。例えば、質量変化指数が80の場合、アセトン浸漬後の質量は、浸漬前の質量の80%である。

[0094]（硬度変化）

上記加硫ゴム組成物からなる試験片について、JIS K6253-3（2012）の「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—硬さの求め方—第3部：デュロメータ硬さ」に準じて、タイプAデュロメータを用いて、常温（25℃）における硬度（JIS-A硬度）を測定した。

また、測定後の試験片を、アセトンに24時間浸漬し、乾燥させた後、同様の方法で常温における硬度を測定した。

そして、以下の式により、アセトン浸漬後の硬度変化を指数表示した。通常、指数は100以下であり、100に近いほど良好である（経時的な硬度変化が少ない）。95以上を合格とした。

$$(\text{硬度変化指数}) = (\text{アセトン浸漬前の硬度}) / (\text{アセトン浸漬後の硬度}) \times 100$$

なお、硬度変化指数から、アセトン浸漬後の硬度変化（%）を判断することができる。例えば、硬度変化指数が80の場合、アセトン浸漬後の硬度変化は、浸漬前の硬度に対して20%である。

[0095]（低燃費性）

粘弾性スペクトロメーター（TAインスツルメント社製のRSA）を用いて

、温度 30℃、初期歪み 10%、動歪み 2.5%、周波数 10Hz の条件下で加硫ゴム組成物の $\tan \delta$ を測定し、比較例 1 の $\tan \delta$ の逆数を 100 として指数表示した（低燃費性指数）。指数が大きいほど、低燃費性に優れることを示す。

[0096] （ウェットグリップ性能）

粘弾性スペクトロメーター（TA インストルメント社製の RSA）を用いて、温度 0℃、初期歪み 10%、動歪み 0.5%、周波数 10Hz の条件下で加硫ゴム組成物の $\tan \delta$ を測定し、比較例 1 の $\tan \delta$ を 100 として指数表示した（ウェットグリップ性能指数）。指数が大きいほど、ウェットグリップ性能に優れることを示す。

[0097]

[表1]

	比較例			実施例			比較例			実施例			比較例			実施例		
	1	2	3	1	2	3	4	4	4	4	5	6	7	5	6	8	9	比較例
	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7
配合（質量部）	SBR	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	水添共重合体(1) (水素添加率:95モル%、Mw:30万)	—	100	100	100	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	100	100
	水添共重合体(2) (水素添加率:80モル%、Mw:30万)	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	水添共重合体(3) (水素添加率:95モル%、Mw:12万)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	シリカ	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	シランカップリング剤	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
	オイル	25	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25
	液状SBR (Mw:4500)	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	液状水添SBR(1) (水素添加率:50モル%、Mw:4500)	—	—	—	25	25	25	25	25	25	25	30	25	25	—	25	—	—
	液状水添SBR(2) (水素添加率:95モル%、Mw:4500)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—
	液状水添SBR(3) (水素添加率:95モル%、Mw:8万)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	レジン(1) (軟化点:10℃)	5	5	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	レジン(2) (軟化点:30℃)	—	—	5	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	レジン(3) (軟化点:85℃)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	レジン(4) (軟化点:116℃)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	フックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価	硫黄	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	加硫促進剤(1)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤(2)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	質量変化指数	77	76	79	91	92	92	92	94	96	94	94	91	94	78	94	98	79
	硬度変化指数	76	83	87	97	97	96	96	96	98	98	96	95	97	83	95	98	87
	低燃費性指数	100	102	98	103	106	102	103	105	106	106	108	104	108	89	109	103	108
	ウレタングリップ性能指数	100	90	89	101	103	96	100	105	107	104	104	108	88	106	101	104	87

[0098] 表 1 より、重量平均分子量 10 万以上、水素添加率が 75 モル％以上の水添共役ジエン系重合体（A）と、重量平均分子量 10 万未満の水添共役ジエン系重合体（B）と、軟化点 20℃以上のレジンを含有する実施例は、硬度変化、質量変化が少なく、性能持続性に優れていた。また、低燃費性及びウェットグリップ性能も良好であった。

請求の範囲

- [請求項1] 重量平均分子量10万以上、水素添加率が75モル%以上の水添共役ジエン系重合体（A）と、
重量平均分子量10万未満の水添共役ジエン系重合体（B）と、
軟化点20℃以上のレジンとを含有するゴム組成物。
- [請求項2] 前記水添共役ジエン系重合体（A）及び前記水添共役ジエン系重合体（B）の水素添加率の差の絶対値が90モル%以下である請求項1記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記水添共役ジエン系重合体（B）の水素添加率が25モル%以上である請求項1又は2記載のゴム組成物。
- [請求項4] ゴム成分100質量部に対し、前記水添共役ジエン系重合体（B）の含有量が5質量部以上である請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項5] ゴム成分100質量部に対し、前記水添共役ジエン系重合体（B）及び前記レジンの合計含有量が40質量部以下である請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項6] アセトンに24時間浸漬した後の硬度変化が、浸漬前の硬度に対して20%以下である請求項1～5のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項7] アセトンに24時間浸漬した後の質量が、浸漬前の質量の80%以上である請求項1～6のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項8] カーボンブラック及びシリカからなる群より選択される少なくとも1種の充填剤を含む請求項1～7のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項9] 前記レジンは、クマロンインデン系樹脂、スチレン系樹脂及びテルペン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～8のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項10] 前記水添共役ジエン系重合体（A）は、重量平均分子量が20万～100万、水素添加率が90～98モル%であり、
前記水添共役ジエン系重合体（B）は、重量平均分子量が1000～

6000、水素添加率が40～98モル％である請求項1～9のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項11] 前記水添共役ジエン系重合体（A）及び前記水添共役ジエン系重合体（B）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り、

前記水添共役ジエン系重合体（A）の芳香族ビニル化合物由来の構成単位の含有量が10～50質量％以下であり、

前記水添共役ジエン系重合体（B）の芳香族ビニル化合物由来の構成単位の含有量が10～50質量％以下である請求項1～10のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項12] ゴム成分100質量％中の前記水添共役ジエン系重合体（A）の含有量が80質量％以上である請求項1～11のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項13] 前記レジンの軟化点が30～130℃である請求項1～12のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項14] ゴム成分100質量部に対し、前記レジンの含有量が1～25質量部、カーボンブラックの含有量が1～30質量部、シリカの含有量が20～100質量部である請求項1～13のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項15] 請求項1～14のいずれかに記載のゴム組成物で構成されたタイヤ部材を有するタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/035912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. B60C1/00(2006.01)i, C08C19/02(2006.01)i, C08F36/04(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, C08L25/04(2006.01)i, C08L45/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i FI: C08L15/00, C08L45/00, C08L25/04, C08C19/02, C08F36/04, C08K3/04, C08K3/36, B60C1/00 Z According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. B60C1/00, C08C19/02, C08F36/04, C08L15/00, C08L25/04, C08L45/00, C08K3/04, 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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-147646 A (BRIDGESTONE CORP.) 06 June 1990, claims, p. 2, lower left column, lines 1-11, lower right column, lines 8-12, examples	1-15
Y	WO 2016/039008 A1 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 17 March 2016, claims, paragraphs [0071]-[0074], [0081], examples	1-15
A	JP 2018-95776 A (TOYO TIRE AND RUBBER CO., LTD.) 21 June 2018, entire text	1-15
☐ 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 18.11.2020		Date of mailing of the international search report 01.12.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/035912

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2-147646 A	06.06.1990	US 5034465 A column 2, lines 14-18, 47-52, examples	
WO 2016/039008 A1	17.03.2016	EP 372798 A1 US 2017/0226331 A1 claims, paragraphs [0088]-[0096], [0099], examples	
JP 2018-95776 A	21.06.2018	EP 3181630 A1 CN 106574081 A US 2020/0055964 A1 entire text WO 2018/110412 A1 CN 110088190 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B60C 1/00(2006.01)i; C08C 19/02(2006.01)i; C08F 36/04(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i;
C08L 25/04(2006.01)i; C08L 45/00(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i
FI: C08L15/00; C08L45/00; C08L25/04; C08C19/02; C08F36/04; C08K3/04; C08K3/36; B60C1/00 Z

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

B60C1/00; C08C19/02; C08F36/04; C08L15/00; C08L25/04; C08L45/00; C08K3/04; 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

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2020年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2020年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2020年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

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	JP 2-147646 A（株式会社ブリヂストン）06.06.1990（1990 - 06 - 06） 特許請求の範囲，第2頁左下欄第1～11行，右下欄第8～12行，実施例	1-15
Y	WO 2016/039008 A1（住友ゴム工業株式会社）17.03.2016（2016 - 03 - 17） 特許請求の範囲，[0071]-[0074]，[0081]，実施例	1-15
A	JP 2018-95776 A（東洋ゴム工業株式会社）21.06.2018（2018 - 06 - 21） 全文	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.11.2020

国際調査報告の発送日

01.12.2020

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

櫛引 智子 4J 3235

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2015年1月）

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2-147646	A	06.06.1990	US 5034465 A 第2欄第14～18行，第 47～52行，実施例 EP 372798 A1	
WO	2016/039008	A1	17.03.2016	US 2017/0226331 A1 特許請求の範囲，[0088]- [0096]，[0099]，実施例 EP 3181630 A1 CN 106574081 A	
JP	2018-95776	A	21.06.2018	US 2020/0055964 A1 全文 WO 2018/110412 A1 CN 110088190 A	