

(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
2017年3月30日(30.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/051819 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/08 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077811
- (22) 国際出願日: 2016年9月21日(21.09.2016)
- (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 2015-186467 2015年9月24日(24.09.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 似鳥 広幸(NITADORI, Hiroyuki); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 奥野 晋吾(OKUNO, Shingo); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 倉本 直明(KURAMOTO, Naoaki); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 杉村 岳史(SUGIMURA, Takeshi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目2番27号 西新宿KN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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CYCLOPENTENE RING-OPENED COPOLYMER

(54) 発明の名称: シクロペンテン開環共重合体

(57) Abstract: Provided is a cyclopentene ring-opened copolymer comprising structural units derived from cyclopentene, and structural units derived from a norbornene compound having at least 3 rings, wherein the content ratio of structural units derived from the norbornene compound having at least 3 rings is 40-80wt.% with respect to all of the repeating structural units in the cyclopentene ring-opened copolymer.

(57) 要約: シクロペンテン由来の構造単位と、3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位とを含むシクロペンテン開環共重合体であって、前記シクロペンテン開環共重合体中の全繰り返し構造単位に対する、前記3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位の含有割合が40～80重量%であるシクロペンテン開環共重合体を提供する。



WO 2017/051819 A1

明 細 書

発明の名称： シクロペンテン開環共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、シクロペンテン開環共重合体に関し、より詳しくは、破断強度および耐摩耗性に優れたゴム架橋物を与えることのできるシクロペンテン開環共重合体に関する。また、本発明は、このようなシクロペンテン開環共重合体を用いて得られるゴム組成物、該ゴム組成物を用いて得られるゴム架橋物およびタイヤにも関する。

背景技術

[0002] 一般に、シクロペンテンは、 $WC l_6$ や $Mo C l_5$ などの周期表第6族遷移金属化合物と、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、テトラブチルスズなどの有機金属活性化剤とからなる、いわゆるチーグラ－・ナッタ触媒の存在下で、メタセシス開環重合することで、不飽和の直鎖状の開環重合体を与えることが知られている。このようなシクロペンテンの開環重合体は、優れたゴム特性を示すものであることから、タイヤ用のゴムとして好適に用いられている。

[0003] たとえば、特許文献1では、シクロペンテンおよびノルボルネン化合物からなる開環共重合体であって、共重合体中の全繰返し構造単位に対して、シクロペンテン由来の構造単位が40～90重量%であり、ノルボルネン化合物由来の構造単位が10～60重量%であり、かつ、重量平均分子量(Mw)が200,000～1,000,000であるシクロペンテン開環共重合体が開示されている。

[0004] この特許文献1の技術によれば、シクロペンテンに、ノルボルネン化合物を開環共重合することにより、得られるゴム架橋物のウェットグリップ性および低発熱性の向上を可能としている。しかしながら、この特許文献1の技術により得られるゴム架橋物は、破断強度が十分なものではなく、そのため、近年の自動車用のタイヤへの高性能化に対する要求を満たすべく、破断強

度のさらなる改善が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2014／133028号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、破断強度および耐摩耗性に優れたゴム架橋物を与えることのできるシクロペンテン開環共重合体、ならびに、このようなシクロペンテン開環共重合体を用いて得られるゴム組成物、該ゴム組成物を用いて得られるゴム架橋物およ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

[0007] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、シクロペンテン開環共重合体中、所定の割合にて、3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位を含むシクロペンテン開環共重合体によれば、これを用いて得られるゴム架橋物が、シクロペンテンにノルボルネン化合物を共重合することにより得られるウェットグリップ性および低発熱性の向上効果に加えて、破断強度および耐摩耗性に優れたものとなることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、シクロペンテン由来の構造単位と、3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位とを含むシクロペンテン開環共重合体であって、前記シクロペンテン開環共重合体中の全繰返し構造単位に対する、前記3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位の含有割合が40～80重量%であるシクロペンテン開環共重合体を提供される。

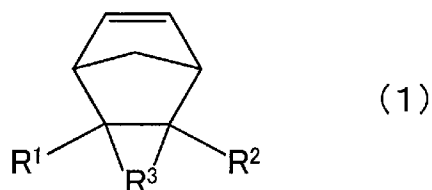
本発明のシクロペンテン開環共重合体は、ガラス転移温度が $-80\sim 0^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

[0009] 好ましくは、前記3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位が、3～

6 個の環構造を有するノルボルネン化合物由来の構造単位である。

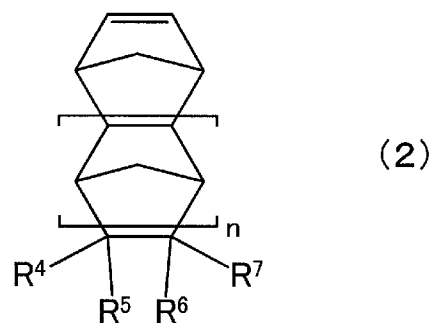
好ましくは、前記 3 環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位が、下記一般式 (1) で表される化合物由来の構造単位、および／または、下記一般式 (2) で表される化合物由来の構造単位である。

[化1]



(上記一般式 (1) 中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基；または、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基；を表し、 R^1 と R^2 とは互いに結合して環を形成していてもよい。 R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 の二価の炭化水素基を表す。)

[化2]



(上記一般式 (2) 中、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基；または、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基；を表し、 R^4 と R^6 、もしくは R^4 と R^5 および／または R^6 と R^7 とは互いに結合して環を形成していてもよい。 n は 1 または 2 である。)

[0010] 好ましくは、前記シクロペンテン開環共重合体全体に対する、芳香環の含有量が、0 ～ 40 重量％である。

また、本発明のシクロペンテン開環共重合体は、重合体鎖末端に変性基を有することが好ましく、前記変性基が、オキシシリル基であることがより好ましい。

[0011] また、本発明によれば、上記シクロペンテン開環共重合体と、シリカとを含有するゴム組成物が提供される。

本発明のゴム組成物は、架橋剤をさらに含有してなるものであることが好ましい。

[0012] また、本発明によれば、上記ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物、および該ゴム架橋物を含んでなるタイヤが提供される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、破断強度および耐摩耗性に優れたゴム架橋物を与えることのできるシクロペンテン開環共重合体、ならびに、このようなシクロペンテン開環共重合体を用いて得られるゴム組成物、該ゴム組成物を用いて得られるゴム架橋物およびタイヤを提供することができる。特に、本発明によれば、シクロペンテンにノルボルネン化合物を共重合することにより得られるウェットグリップ性および低発熱性の向上効果に加えて、破断強度および耐摩耗性を向上させることができるものである。

発明を実施するための形態

[0014] <シクロペンテン開環共重合体>

本発明のシクロペンテン開環共重合体は、シクロペンテンと、3環以上のノルボルネン化合物とを開環共重合することにより得られ、シクロペンテン由来の構造単位と、3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位とを含むシクロペンテン開環共重合体であって、シクロペンテン開環共重合体中の全繰り返し構造単位に対する、3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位の含有割合が40～80重量%の範囲にあるものである。

[0015] 本発明で用いる3環以上のノルボルネン化合物としては、ノルボルネン環を含む、3環以上の環構造を有するものであればよく、特に限定されないが、3～6個の環構造を有するものが好ましく、3～4の環構造を有するもの

がより好ましい。

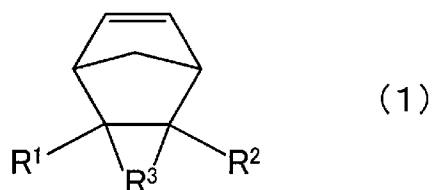
[0016] なお、本発明者等の知見によれば、ノルボルネン化合物として、環構造が2個のもの（例えば、2-ノルボルネン）を使用した場合には、破断強度および耐摩耗性の向上効果が小さく、また、破断強度および耐摩耗性を向上させるために、その含有割合を増加させると、ポリマームーニー粘度が高くなることから加工性に劣り、また、共重合体中の二重結合が多くなることから共重合体が酸化劣化しやすくなってしまう。これに対し、3環以上のノルボルネン化合物を用い、かつ、3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位の含有割合を40～80重量%とすることで、シクロペンテンにノルボルネン化合物を共重合することにより得られるウエットグリップ性および低発熱性の向上効果に加えて、破断強度および耐摩耗性を効果的に向上させることができるものである。

[0017] 3環以上のノルボルネン化合物としては、ノルボルネン環とノルボルネン環と縮合している環とを含む化合物をいい、ノルボルネン環と縮合しているヘテロ環を有するノルボルネン化合物、およびノルボルネン環と炭化水素環との縮合環を有するノルボルネン化合物などが挙げられるが、これらのなかでも、本発明の作用効果をより一層顕著なものとすることができることから、ノルボルネン環と炭化水素環との縮合環を有するノルボルネン化合物が好ましい。

[0018] ノルボルネン環と縮合しているヘテロ環を有するノルボルネン化合物としては、たとえば、ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸無水物、ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸イミドなどが挙げられる。

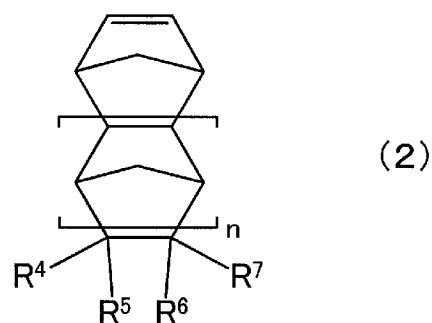
[0019] ノルボルネン環と炭化水素環との縮合環を有するノルボルネン化合物としては、たとえば、下記一般式（1）または下記一般式（2）で表される化合物が挙げられる。

[化3]



(上記一般式 (1) 中、R¹およびR²はそれぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基；または、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基；を表し、R¹とR²とは互いに結合して環を形成していてもよい。R³は、置換基を有していてもよい炭素数1～20の二価の炭化水素基を表す。)

[化4]



(上記一般式 (2) 中、R⁴～R⁷はそれぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基；または、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基；を表し、R⁴とR⁶、もしくはR⁴とR⁵および／またはR⁶とR⁷とは互いに結合して環を形成していてもよい。nは1または2である。)

[0020] 上記一般式 (1) で表される化合物の具体例としては、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-エン、テトラシクロ [9. 2. 1. 0^{2, 10}. 0^{3, 8}] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンともいう)、テトラシクロ [10. 2. 1. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}] ペンタデカ-4, 6, 8, 13-テトラエン (1, 4-メタノ

ー1, 4, 4a, 9, 9a, 10-ヘキサヒドロアントラセンともいう) などの炭化水素環が縮合したビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン類が挙げられる。

[0021] 上記一般式(2)で表される化合物の具体例としては、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、9-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、9-エチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、9-シクロヘキシルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、9-シクロペンチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、9-メチレンテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、9-エチリデンテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、9-ビニルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、9-プロペニルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、9-シクロヘキセニルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、9-シクロペンテニルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、9-フェニルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エンなどの無置換または炭化水素置換基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン類；

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル、4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチルなどのアルコキシカルボニル基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン類；

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン酸、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン酸無水物などのヒドロキシカルボニル基または酸無水物基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン類；

[0022] テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-9-エン-4-メタノール、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン-9-オールなどのヒドロキシル基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン類；

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-9-エン-4-カルバルデヒドなどのヒドロカルボニル基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン類；

酢酸9-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エニル、アクリル酸9-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エニル、メタクリル酸9-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エニルなどのカルボニルオキシ基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン類；

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-9-エン-4-カルボニトリル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-9-エン-4-カルボキサミド、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む官能基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン類；

9-クロロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エンなどのハロゲン原子を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン類；

4-トリメトキシシリルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン、4-トリエトキシシリルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エンなどのケイ素原子を含む官能基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン類；などが挙げられる。

[0023] これらの3環以上のノルボルネン化合物は、1種類を単独で使用しても2種類以上を組合せて用いてもよい。3環以上のノルボルネン化合物としては、上記一般式(1)で表される化合物、および無置換または炭化水素置換基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エン類が好

ましく、ジシクロペンタジエン、1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレン、およびテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-エンがより好ましく、本発明の効果がより得られやすいという観点より、1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンが特に好ましい。

[0024] 本発明のシクロペンテン開環共重合体中における、全繰り返し構造単位に対する、3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位の含有割合は、40～80重量%であり、好ましくは40～70重量%、より好ましくは40～60重量%である。3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位の含有割合が低すぎると、得られるゴム架橋物が破断強度に劣るものとなってしまう、一方、多すぎると、ポリマームーニー粘度が高くなり過ぎてしまい、加工性に劣るものになってしまう。

[0025] 本発明のシクロペンテン開環共重合体中における、全繰り返し構造単位に対する、シクロペンテン由来の構造単位の含有割合は、好ましくは20～60重量%であり、より好ましくは30～60重量%、さらに好ましくは40～60重量%である。

[0026] また、本発明のシクロペンテン開環共重合体は、シクロペンテン、および3環以上のノルボルネン化合物に加えて、これらと共重合可能な他の単量体を共重合したものであってもよい。このような他の単量体としては、シクロペンテン以外のモノ環状オレフィン、モノ環状ジエン、モノ環状トリエンなどが挙げられる。シクロペンテン以外のモノ環状オレフィンとしては、シクロオクテンが例示される。モノ環状ジエンとしては、1, 5-シクロオクタジエンが例示される。モノ環状トリエンとしては、1, 5, 9-シクロドデカトリエンが例示される。本発明のシクロペンテン開環共重合体中における、全繰り返し構造単位に対する、他の単量体由来の構造単位の含有割合は、好ましくは40重量%以下であり、より好ましくは30重量%以下であり、本発明においては、他の単量体由来の構造単位が実質的に含まれていないものであることが特に好ましい。

[0027] 本発明のシクロペンテン開環共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) の値として、好ましくは 10,000~1,000,000 であり、より好ましくは 50,000~500,000、さらに好ましくは 80,000~400,000 である。重量平均分子量 (M_w) を上記範囲とすることで、ゴム特性を十分なものとしながら、製造および取扱いが良好なものとすることができるため、好ましい。また、本発明のシクロペンテン開環共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される、ポリスチレン換算の、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は、好ましくは 1.0~5.0、より好ましくは 1.5~2.5 である。

[0028] 本発明のシクロペンテン開環共重合体は、ガラス転移温度 (T_g) が、好ましくは $-80\sim 0^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $-60\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50\sim -5^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移温度 (T_g) を上記範囲とすることにより、本発明のシクロペンテン開環共重合体を用いて得られるゴム架橋物を、破断強度および耐摩耗性に優れたものとすることができる。なお、シクロペンテン開環共重合体のガラス転移温度は、たとえば、使用する 3 環以上のノルボルネン化合物の種類および使用量を調整することにより、制御することができる。

[0029] また、本発明のシクロペンテン開環共重合体は、シクロペンテン開環共重合体全体に対する、芳香環の含有量が、0~40 重量%であることが好ましく、0~30 重量%であることがより好ましく、10~25 重量%であることがさらに好ましい。シクロペンテン開環共重合体中の芳香環の含有量を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物を、破断強度および耐摩耗性により優れたものとすることができる。なお、本発明において、芳香環の含有量は、シクロペンテン開環共重合体中に含まれる芳香環を重量割合で示したものであり、たとえば、「全繰り返し構造単位に対する、芳香環を含有する構造単位の重量割合」と、「芳香環を含有する構造単位中における、芳香

環の重量割合」とに基づいて、たとえば、下記式にしたがって、求めることができる。

芳香環の含有量（％）＝「全繰り返し構造単位に対する、芳香環を含有する構造単位の重量割合」（％）×「芳香環を含有する構造単位中における、芳香環の重量割合」（％）

[0030] また、本発明のシクロペンテン開環共重合体は、重合体鎖末端に変性基を有するものであることが好ましい。このような末端変性基を有することで、シリカに対する親和性をより高めることができ、これにより、シリカを配合した際における、ゴム組成物中のシリカの分散性を高めることができ、結果として、ゴム架橋物とした場合における破断強度および耐摩耗性をより高めることができる。重合体鎖末端に導入する変性基としては、特に限定されないが、周期表第１５族の原子、周期表第１６族の原子、およびケイ素原子からなる群から選ばれる原子を含有する変性基であることが好ましい。

[0031] 末端変性基を形成するための変性基としては、シリカに対する親和性を高めることができ、これにより、ゴム架橋物とした場合における、破断強度および耐摩耗性をより良好なものとすることができるという観点より、窒素原子、酸素原子、リン原子、イオウ原子、およびケイ素原子からなる群から選ばれる原子を含有する変性基がより好ましく、これらのなかでも、窒素原子、酸素原子、およびケイ素原子からなる群から選ばれる原子を含有する変性基がさらに好ましい。

[0032] 窒素原子を含有する変性基としては、アミノ基、ピリジル基、イミノ基、アミド基、ニトロ基、ウレタン結合基、またはこれらの基を含む炭化水素基が例示される。酸素原子を含有する変性基としては、水酸基、カルボン酸基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルデヒド基、エポキシ基、またはこれらの基を含む炭化水素基が例示される。ケイ素原子を含有する変性基としては、アルキルシリル基、オキシシリル基、またはこれらの基を含む炭化水素基が例示される。リン原子を含有する変性基としては、リン酸基、ホスフィノ基、またはこれらの基を含む炭化水素基が例示される。イオウ原

子を含有する変性基としては、スルホニル基、チオール基、チオエーテル基、またはこれらの基を含む炭化水素基が例示される。また、変性基としては、上記した基を複数含有する変性基であってもよい。これらのなかでも、ゴム架橋物とした場合における、破断強度および耐摩耗性をより向上させることができるという観点から特に好適な変性基の具体例としては、アミノ基、ピリジル基、イミノ基、アミド基、水酸基、カルボン酸基、アルデヒド基、エポキシ基、オキシシリル基、またはこれらの基を含む炭化水素基が挙げられ、シリカに対する親和性の観点より、オキシシリル基が特に好ましい。なお、オキシシリル基とは、ケイ素－酸素結合を有する基をいう。

[0033] オキシシリル基の具体例としては、アルコキシシリル基、アリーロキシシリル基、アシロキシ基、アルキルシロキシシリル基、またはアリールシロキシシリル基などが挙げられる。また、アルコキシシリル基またはアリーロキシシリル基、アシロキシ基を加水分解してなるヒドロキシシリル基を挙げることができる。これらのなかでも、シリカに対する親和性の観点より、アルコキシシリル基が好ましい。

[0034] アルコキシシリル基は、1つ以上のアルコキシ基がケイ素原子と結合してなる基であり、その具体例としては、トリメトキシシリル基、(ジメトキシ)(メチル)シリル基、(メトキシ)(ジメチル)シリル基、(メトキシ)(ジクロロ)シリル基、トリエトキシシリル基、(ジエトキシ)(メチル)シリル基、(エトキシ)(ジメチル)シリル基、(ジメトキシ)(エトキシ)シリル基、(メトキシ)(ジエトキシ)シリル基、トリプロポキシシリル基などが挙げられる。

[0035] 本発明のシクロペンテン開環共重合体の重合体鎖末端における、変性基の導入割合は、特に限定されないが、変性基が導入されたシクロペンテン開環共重合体鎖末端数/シクロペンテン開環共重合体鎖末端全数の百分率の値として、10%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上、さらに好ましくは30%以上、特に好ましくは40%以上である。末端変性基の導入割合が高いほど、タイヤ用のゴム材料とする際に用いられる充填剤とし

てのシリカとの親和性が高く、これにより、低発熱性の向上効果が高くなるため、好ましい。なお、重合体鎖末端への変性基の導入割合を測定する方法としては、特に限定されないが、末端変性基として、オキシシリル基を導入する場合を例示すると、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定により求められるオキシシリル基に対応するピーク面積比と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィから求められる数平均分子量とから求めることができる。

[0036] 本発明のシクロペンテン開環共重合体のムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100°C) は、好ましくは $20 \sim 150$ 、より好ましくは $22 \sim 120$ 、さらに好ましくは $25 \sim 90$ である。ムーニー粘度を上記範囲とすることにより、常温および高温での混練を容易なものとすることができ、これにより加工性を良好なものとすることができる。

[0037] <シクロペンテン開環共重合体の製造方法>

本発明のシクロペンテン開環共重合体を製造する方法は特に限定されないが、たとえば、シクロペンテンと、3環以上のノルボルネン化合物とを、開環重合触媒の存在下で共重合させる方法が挙げられる。

[0038] 開環重合触媒は、シクロペンテンと、3環以上のノルボルネン化合物とを、開環共重合できるものである限りにおいて特に限定されないが、たとえば、タングステン化合物、モリブデン化合物、ルテニウムカルベン錯体を挙げることができる。

[0039] タングステン化合物の具体例としては、タングステンヘキサクロリド、タングステンオキソテトラクロリド、タングステン（フェニルイミド）テトラクロリド、モノカテコラートタングステンテトラクロリド、ビス（3,5-ジターシャリブチル）カテコラートタングステンジクロリド、ビス（2-クロロエテレート）テトラクロリド、タングステンオキソテトラフェノレートが挙げられる。

モリブデン化合物の具体例としては、モリブデンペンタクロリド、モリブデンオキソテトラクロリド、モリブデン（フェニルイミド）テトラクロリドが挙げられる。

[0040] ルテニウムカルベン錯体の具体例としては、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス（トリフェニルホスフィン）-3, 3-ジフェニルプロペニリデンルテニウムジクロリド、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン） ϵ -ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス（1, 3-ジイソプロピルイミダゾリン-2-イリデン）ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス（1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン）ベンジリデンルテニウムジクロリド、（1, 3-ジメシチルイミダゾリン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド、（1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）エトキシメチリデンルテニウムジクロリド、（1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）エトキシメチリデンルテニウムジクロリドが挙げられる。開環重合触媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。

[0041] 開環重合触媒の使用量は、（開環重合触媒：共重合に用いる単量体）のモル比で、通常1：500～1：2,000,000、好ましくは1：700～1：1,500,000、より好ましくは1：1,000～1：1,000,000の範囲である。

[0042] タングステン化合物やモリブデン化合物を開環重合触媒として用いる場合には、助触媒として、有機金属化合物を組み合わせ使用してもよい。有機金属化合物としては、炭素数1～20の炭化水素基を有する周期表第1、2、12、13または14族金属原子の有機金属化合物が挙げられる。これらのなかでも、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アルミニウム化合物、有機スズ化合物が好ましく用いられ、有機リチウム化合物、有機スズ化合物、有機アルミニウム化合物がより好ましく用いられ、有機アルミニウム化合物が特に好ましく用いられる。

[0043] タングステン化合物やモリブデン化合物を開環重合触媒として用いる場合

に助触媒として組み合わせて用いる有機金属化合物の量は、特に限定されないが、（モリブデン化合物またはタングステン化合物：助触媒として用いる有機金属化合物）のモル比で、通常1：0.1～1：100、好ましくは1：0.2～1：50、より好ましくは1：0.5～1：20の範囲である。なお、助触媒として組み合わせて用いる有機金属化合物は、一種を単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。

[0044] 重合反応は、無溶媒中で行ってもよく、溶液中で行ってもよい。溶液中で共重合する場合、用いられる溶媒は重合反応において不活性であり、共重合に用いるシクロペンテンや3環以上のノルボルネン化合物、重合触媒などを溶解させ得る溶媒であれば特に限定されないが、炭化水素系溶媒またはハロゲン系溶媒を用いることが好ましい。炭化水素系溶媒としては、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；などを挙げることができる。また、ハロゲン系溶媒としては、たとえば、ジクロロメタン、クロロホルムなどのアルキルハロゲン；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン；などを挙げることができる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。

[0045] シクロペンテンと、3環以上のノルボルネン化合物とを開環共重合させる際には、必要に応じて、得られるシクロペンテン開環共重合体の分子量を調整するために、分子量調整剤として、オレフィン化合物またはジオレフィン化合物を重合反応系に添加してもよい。

[0046] オレフィン化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する有機化合物であれば特に限定されないが、たとえば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン類；スチレン、ビニルトルエンなどのスチレン類；アリルクロライドなどのハロゲン含有ビニル化合物；エチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリクロロ

シラン、スチリルトリメトキシシランなどのケイ素含有ビニル化合物；2-ブテン、3-ヘキセンなどの二置換オレフィン；などが挙げられる。

[0047] ジオレフィン化合物としては、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、2-メチル-1,4-ペンタジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンなどの非共役ジオレフィンが挙げられる。

[0048] 分子量調整剤としてのオレフィン化合物およびジオレフィン化合物の使用量は、製造するシクロペンテン開環共重合体の分子量に応じて適宜選択すればよいが、共重合に用いる単量体に対して、モル比で、通常1/100~1/100,000、好ましくは1/200~1/50,000、より好ましくは1/500~1/10,000の範囲である。

[0049] また、本発明のシクロペンテン開環共重合体を、重合体鎖末端に、変性基を有するものとする場合には、分子量調整剤として、上述したオレフィン化合物やジオレフィン化合物に代えて、変性基含有オレフィン性不飽和炭化水素化合物を用いることが好ましい。このような変性基含有オレフィン性不飽和炭化水素化合物を用いることで、共重合により得られるシクロペンテン開環共重合体の重合体鎖末端に、変性基を好適に導入することができる。

[0050] 変性基含有オレフィン性不飽和炭化水素化合物としては、変性基を有し、かつ、メタセシス反応性を有するオレフィン性炭素-炭素二重結合を1つ有する化合物であればよく、特に限定されない。たとえば、シクロペンテン開環共重合体の重合体鎖末端にオキシシリル基を導入することを望む場合には、オキシシリル基含有オレフィン性不飽和炭化水素を重合反応系に存在させればよい。

[0051] このようなオキシシリル基含有オレフィン性不飽和炭化水素の例としては、シクロペンテン開環共重合体の重合体鎖の一方の末端（片末端）のみに変性基を導入するものとして、ビニル（トリメトキシ）シラン、ビニル（トリエトキシ）シラン、アリル（トリメトキシ）シラン、アリル（メトキシ）（ジメチル）シラン、アリル（トリエトキシ）シラン、アリル（エトキシ）（

ジメチル) シラン、スチリル (トリメトキシ) シラン、スチリル (トリエトキシ) シラン、スチリルエチル (トリエトキシ) シラン、アリル (トリエトキシシリルメチル) エーテル、アリル (トリエトキシシリルメチル) (エチル) アミンなどのアルコキシシラン化合物; ビニル (トリフェノキシ) シラン、アリル (トリフェノキシ) シラン、アリル (フェノキシ) (ジメチル) シランなどのアリーロキシシラン化合物; ビニル (トリアセトキシ) シラン、アリル (トリアセトキシ) シラン、アリル (ジアセトキシ) メチルシラン、アリル (アセトキシ) (ジメチル) シランなどのアシロキシシラン化合物; アリルトリス (トリメチルシロキシ) シランなどのアルキルシロキシシラン化合物; アリルトリス (トリフェニルシロキシ) シランなどのアリールシロキシシラン化合物; 1-アリルヘプタメチルトリシロキサン、1-アリルノナメチルテトラシロキサン、1-アリルノナメチルシクロペンタシロキサン、1-アリルウンデカメチルシクロヘキサシロキサンなどのポリシロキサン化合物; などが挙げられる。

[0052] また、シクロペンテン開環共重合体の重合体鎖の両方の末端 (両末端) に変性基を導入するものとして、ビス (トリメトキシシリル) エチレン、ビス (トリエトキシシリル) エチレン、2-ブテン-1, 4-ジ (トリメトキシシラン)、2-ブテン-1, 4-ジ (トリエトキシシラン)、1, 4-ジ (トリメトキシシリルメトキシ) -2-ブテンなどのアルコキシシラン化合物; 2-ブテン-1, 4-ジ (トリフェノキシシラン) などのアリーロキシシラン化合物; 2-ブテン-1, 4-ジ (トリアセトキシシラン) などのアシロキシシラン化合物; 2-ブテン-1, 4-ジ [トリス (トリメチルシロキシ) シラン] などのアルキルシロキシシラン化合物; 2-ブテン-1, 4-ジ [トリス (トリフェニルシロキシ) シラン] などのアリールシロキシシラン化合物; 2-ブテン-1, 4-ジ (ヘプタメチルトリシロキサン)、2-ブテン-1, 4-ジ (ウンデカメチルシクロヘキサシロキサン) などのポリシロキサン化合物; などが挙げられる。

[0053] オキシシリル基含有オレフィン性炭化水素化合物などの変性基含有オレフ

イン性不飽和炭化水素化合物は、シクロペンテン開環共重合体の重合体鎖末端への変性基の導入作用に加えて、分子量調整剤としても作用するため、変性基含有オレフィン性不飽和炭化水素化合物の使用量は、製造するシクロペンテン開環共重合体の分子量に応じて適宜選択すればよいが、共重合に用いる単量体に対して、モル比で、通常 $1/100 \sim 1/100,000$ 、好ましくは $1/200 \sim 1/50,000$ 、より好ましくは $1/500 \sim 1/10,000$ の範囲である。

[0054] 重合反応温度は、特に限定されないが、好ましくは -100°C 以上であり、より好ましくは -50°C 以上、さらに好ましくは 0°C 以上、特に好ましくは 20°C 以上である。また、重合反応温度の上限は特に限定されないが、好ましくは 100°C 未満であり、より好ましくは 90°C 未満、さらに好ましくは 80°C 未満、特に好ましくは 70°C 未満である。重合反応時間も、特に限定されないが、好ましくは 1 分間～72 時間、より好ましくは 10 分間～20 時間である。

[0055] 重合反応により得られるシクロペンテン開環共重合体には、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤の添加量は、その種類などに応じて適宜決定すればよい。さらに、所望により、伸展油を配合してもよい。重合溶液としてシクロペンテン開環共重合体を得た場合において、重合溶液からシクロペンテン開環共重合体を回収するためには、公知の回収方法を採用すればよく、たとえば、スチームストリッピングなどで溶媒を分離した後、固体をろ別し、さらにそれを乾燥して固形状のシクロペンテン開環共重合体を取得する方法などが採用できる。

[0056] <ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、上述した本発明のシクロペンテン開環共重合体に、シリカを配合してなるものである。

[0057] シリカとしては、特に限定されないが、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、沈降シリカなどが挙げられる。また

、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・フィラーを用いてもよい。これらのなかでも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0058] シリカとしては、窒素吸着比表面積が、 $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものが好ましく、 $80 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものがより好ましく、 $100 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものが特に好ましい。比表面積がこの範囲であると、シクロペンテン開環共重合体とシリカとの親和性が特に良好となる。また、シリカのpHは、7未満であることが好ましく、より好ましくは5～6.9である。なお、窒素吸着比表面積は、ASTM D 3037-81に準拠して、BET法にて測定することができる。

[0059] 本発明のゴム組成物中における、シリカの配合量は、ゴム組成物中の上述した本発明のシクロペンテン開環共重合体を含むゴム成分100重量部に対して、好ましくは1～150重量部、より好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは15～100重量部、特に好ましくは20～80重量部である。シリカの配合量を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物の破断強度および耐摩耗性をより適切に高めることができる。

[0060] 本発明のゴム組成物には、シクロペンテン開環共重合体とシリカとの親和性をより向上させる目的で、シランカップリング剤をさらに配合することが好ましい。シランカップリング剤としては、たとえば、ビニルトリエトキシシラン、 β -(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、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、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)ジスルフィドなどや、特開平6-248116号公報に記載されている γ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドなどのテトラスルフィド類を挙げることができる。なかでも、テトラスルフィド類が好ましい。これらのシランカップリング

剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせで使用することができる。シランカップリング剤の配合量は、シリカ１００重量部に対して、好ましくは０．１～３０重量部、より好ましくは１～１５重量部である。

[0061] また、本発明のゴム組成物は、ゴム成分として、上述した本発明のシクロペンテン開環共重合体以外のゴムを含んでいてもよい。本発明のシクロペンテン開環共重合体以外のゴムとしては、たとえば、天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、乳化重合ＳＢＲ（スチレンーブタジエン共重合ゴム）、溶液重合ランダムＳＢＲ（結合スチレン５～５０重量％、ブタジエン部分の１，２－結合含有量１０～８０％）、高トランスＳＢＲ（ブタジエン部のトランス結合含有量７０～９５％）、低シスＢＲ（ポリブタジエンゴム）、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、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、ポリイソプレンー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、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、エチレンープロピレンゴム、ウレタンゴムなどが挙げられる。なかでも、NR、BR、IR、ＳＢＲが好ましく用いられる。これらのゴムは、それぞれ単独で、または２種以上を組み合わせで使用することができる。

[0062] 本発明のゴム組成物中のシクロペンテン開環共重合体の含有割合は、ゴム成分の全量に対して、５０重量％以上とすることが好ましく、６０重量％以上とすることがより好ましく、７０重量％以上とすることが特に好ましい。この割合が低すぎると、破断強度および耐摩耗性の向上効果が得られなくなるおそれがある。

[0063] 本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、架橋剤、架橋促進剤、架橋活性化剤、シリカ以外の充填剤、老化防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。

[0064] 架橋剤としては、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硫黄；一塩化硫黄、二塩化硫黄などのハロゲン化硫黄；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有機過酸化物；p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム；トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、4, 4'-メチレンビス-ο-クロロアニリンなどの有機多価アミン化合物；メチロール基をもったアルキルフェノール樹脂；などが挙げられる。これらの中でも、硫黄が好ましく、粉末硫黄がより好ましい。これらの架橋剤は、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。架橋剤の配合量は、ゴム組成物中のゴム成分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。

[0065] 架橋促進剤としては、たとえば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、N, N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤；1, 3-ジフェニルグアニジン、1, 3-ジオルトトリルグアニジン、1-オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系架橋促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系架橋促進剤；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架橋促進剤；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架橋促進剤；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架橋促進剤；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架橋促進剤；などが挙げられる。なかでも、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが特に好ましい。これらの架橋促進剤は、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。架橋促進

剤の配合量は、ゴム組成物中のゴム成分 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。

[0066] 架橋活性化剤としては、たとえば、ステアリン酸などの高級脂肪酸や酸化亜鉛などを用いることができる。架橋活性化剤の配合量は適宜選択されるが、高級脂肪酸の配合量は、ゴム組成物中のゴム成分 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 重量部であり、酸化亜鉛の配合量は、ゴム組成物中のゴム成分 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。

[0067] プロセス油としては、鉱物油や合成油を用いてよい。鉱物油は、アロマオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイルなどが通常用いられる。その他の配合剤としては、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の活性剤；カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、クレーなどのシリカ以外の充填剤；石油樹脂、クマロン樹脂などの粘着付与剤；ワックスなどが挙げられる。

[0068] 本発明のゴム組成物は、常法に従って各成分を混練することにより得ることができる。たとえば、架橋剤および架橋促進剤を除く配合剤とシクロペンテン開環共重合体などのゴム成分とを混練後、その混練物に架橋剤と架橋促進剤とを混合してゴム組成物を得ることができる。架橋剤および架橋促進剤を除く配合剤とシクロペンテン開環共重合体などのゴム成分との混練温度は、好ましくは 80～200℃、より好ましくは 120～180℃であり、その混練時間は、好ましくは 30 秒間～30 分間である。架橋剤と架橋促進剤との混合は、通常 100℃以下、好ましくは 80℃以下まで冷却後に行われる。

[0069] <ゴム架橋物>

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明のゴム組成物を架橋してなるものである。

本発明のゴム架橋物は、本発明のゴム組成物を用い、たとえば、所望の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、ロールなど

により成形を行い、加熱することにより架橋反応を行い、架橋物として形状を固定化することにより製造することができる。この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行ってもよい。成形温度は、通常、10～200℃、好ましくは25～120℃である。架橋温度は、通常、100～200℃、好ましくは130～190℃であり、架橋時間は、通常、1分～24時間、好ましくは2分～12時間、特に好ましくは3分～6時間である。

[0070] また、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、表面が架橋していても内部まで十分に架橋していない場合があるので、さらに加熱して二次架橋を行ってもよい。

[0071] 加熱方法としては、プレス加熱、スチーム加熱、オーブン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる一般的な方法を適宜選択すればよい。

[0072] このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、上述した本発明のシクロペンテン開環共重合体を用いて得られるものであり、上述したように、本発明のシクロペンテン開環共重合体は、シクロペンテンにノルボルネン化合物を共重合することにより得られるウェットグリップ性および低発熱性の向上効果に加えて、破断強度および耐摩耗性が効果的に高められたものであることから、本発明のゴム架橋物は、ウェットグリップ性および低発熱性に優れることに加え、破断強度および耐摩耗性にも優れるものである。そして、本発明のゴム架橋物は、このような特性を活かし、たとえば、タイヤにおいて、キャップトレッド、ベーストレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ各部位の材料；ホース、ベルト、マット、防振ゴム、その他の各種工業用品の材料；樹脂の耐衝撃性改良剤；樹脂フィルム緩衝剤；靴底；ゴム靴；ゴルフボール；玩具；などの各種用途に用いることができる。特に、本発明のゴム架橋物は、オールシーズンタイヤ、高性能タイヤ、およびスタッドレスタイヤなどの各種タイヤにおいて、トレッド、カーカス、サイドウォール、およびビード部などのタイヤ各部位に好適に用いることができる。

実施例

[0073] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、以下において、「部」は、特に断りのない限り重量基準である。また、試験および評価は下記に従った。

[0074] [シクロペンテン開環共重合体の分子量]

重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、および分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により、ポリスチレン換算の分子量に基づくチャートを得て、そのチャートに基づいて求めた。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィの具体的な測定条件は、以下の通りである。

[0075] 測定器 : HLC-8320 EcoSCE (東ソー社製)

カラム : GMH-HR-H (東ソー社製) 2本を直列に連結した。

検出器 : 示差屈折計 RI-8020 (東ソー社製)

溶離液 : テトラヒドロフラン

カラム温度 : 40℃

[0076] [シクロペンテン開環共重合体中のシクロペンテン由来の構造単位およびノルボルネン化合物由来の構造単位の割合]

シクロペンテン開環共重合体中の単量体組成比を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定から求めた。

[0077] [シクロペンテン開環共重合体中の芳香環の含有量]

シクロペンテン開環共重合体中の芳香環の全重合体に占める割合を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定から求めた。

[0078] [シクロペンテン開環共重合体のオキシシリル基の導入率]

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定により、オキシシリル基に由来する 3.8 ppm 付近のピーク積分値とシクロペンテン開環共重合体主鎖中の炭素-炭素二重結合に由来する 5.0~6.0 ppm のピーク積分値との比率を求め、このピーク積分値の比率と GPC による数平均分子量 (M_n) の測定値に基づいて、オキシシリル基の導入率 [(オキシシリル基が導入されたシクロペン

テン開環共重合体鎖末端数／シクロペンテン開環重合体鎖末端全数)の百分率]を計算した。

[0079] [スチレンブタジエンゴムのスチレン単量体単位含有量、ビニル結合量]

スチレン単量体単位含有量、およびビニル結合量は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

[0080] [シクロペンテン開環共重合体、スチレンブタジエンゴムのムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100°C)]

シクロペンテン開環共重合体およびスチレンブタジエンゴムのムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100°C) を、JIS K6300に準じて測定した。

[0081] [シクロペンテン開環共重合体、スチレンブタジエンゴムのガラス転移温度 (T_g)]

シクロペンテン開環共重合体およびスチレンブタジエンゴムのガラス転移温度 (T_g) を、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温で測定した。

[0082] [破断強度]

試料となるゴム組成物を、 160°C で20分間プレス架橋することで、架橋された試験片を作製し、この試験片について、引っ張り試験装置 (商品名「TANSOMETER 10K」ALPHA TECHNOLOGIES社製) を用い、JIS K6251:2010「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムー引張特性の求め方」に準じて、破断強度を測定した。この値は、比較例1の試料の測定値を100とする指数とした。この指数が大きいものほど、破断強度が高いことを示す。

[0083] [耐摩耗性評価]

試料となるゴム組成物を、 160°C で20分間プレス架橋することで、架橋された試験片を作製し、この試験片について、ランボーン摩耗試験機を用い、JIS K6264に準じて、摩耗減量を測定した。この値は、比較例1の試料の測定値を100とする指数とした。この指数が大きいものほど、耐摩耗性に優れることを示す。なお、耐摩耗性の評価は、実施例1～4、比

較例 1, 2 についてのみ行った。

[0084] 《実施例 1》

(シクロペンテン開環共重合体の製造)

窒素雰囲気下、攪拌機付き耐圧ガラス反応容器に、シクロペンテン 541 部、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレン (MTHF) 163 部、トルエン 2800 部および 1-ヘキセン 0.61 部を加え、ここに (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド 0.074 部をトルエン 30 部に溶解した重合触媒溶液を加えて、25℃で 4 時間重合反応を行った。4 時間の重合反応後、耐圧ガラス反応容器に、過剰のイソプロパノールを加えて重合を停止した後、耐圧ガラス反応容器内の溶液を、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) を含む大過剰のイソプロパノールに注いだ。次いで、沈殿したポリマーを回収し、イソプロパノールで洗浄後、40℃で 3 日間、真空乾燥することにより、320 部のシクロペンテン/MTHF 開環共重合体を得た。得られたシクロペンテン/MTHF 開環共重合体について、上記方法に従い、分子量、単量体組成比、芳香環の含有量、ムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100℃)、およびガラス転移温度 (T_g) を測定した。結果を表 1 に示す。

[0085] (ゴム組成物の調製)

上記にて得られたシクロペンテン/MTHF 開環共重合体 100 部を容積 250 ml のバンバリーミキサーで素練りし、次いで、シリカ (商品名「Zeosil 1165 MP」、ソルベイ社製、窒素吸着比表面積 (BET 法) : 163 m²/g) 40 部、プロセスオイル (商品名「アロマックス T-DAE」、新日本石油社製) 10 部、およびシランカップリング剤 (ビス (3- (トリエトキシシリル) プロピル) テトラスルフィド、商品名「Si69」、デグッサ社製) 4.8 部を添加して、110℃を開始温度として 1.5 分間混練した。次いで、得られた混練物に、シリカ (商品名「Zeosil 1165 MP」、ソルベイ社製) 20 部、酸化亜鉛 (亜鉛華 1 号) 3 部

、ステアリン酸（商品名「S A - 3 0 0」、旭電化工業社製）2部、および老化防止剤（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、商品名「ノクラック6 C」、大内新興化学工業社製）2部を添加し、3分間混練して、バンバリーミキサーから混練物を排出させた。混練終了時のゴム組成物の温度は150℃であった。そして、得られた混練物を、室温まで冷却した後、再度バンバリーミキサー中で、3分間混練した後、バンバリーミキサーから混練物を排出させた。次いで、50℃のオープンロールで、得られた混練物と、硫黄1.6部、および架橋促進剤（シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラーC Z - G」）1.4部と、1, 3 - ジフェニルグアニジン（商品名「ノクセラーD」、大内新興化学工業社製）1.4部との混合物）2.8部とを混練した後、シート状のゴム組成物を取り出した。そして、得られたゴム組成物について、破断強度および耐摩耗性を上記方法によって評価した。結果を表1に示す。

[0086] 《実施例2》

シクロペンテンの使用量を193部に、1, 4 - メタノ - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロ - 9 H - フルオレン（M T H F）の使用量を85部に、トルエンの使用量を1100部に、（1, 3 - ジメチルイミダゾリジン - 2 - イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリドの使用量を0.028部に、それぞれ変更するとともに、1 - ヘキセン0.61部に代えて、アリルトリエトキシシラン0.47部を使用した以外は実施例1と同様にして、重合反応を行い、178部の重合体鎖の片側の末端にトリエトキシシリル基を有する末端変性シクロペンテン／M T H F開環共重合体を得た。得られた末端変性シクロペンテン／M T H F開環共重合体について、実施例1と同様にして、各測定を行った。結果を表1に示す。また、末端変性シクロペンテン／M T H F開環共重合体のオキシシリル基の導入率は、45%であった。

そして、実施例1で得られたシクロペンテン／M T H F開環共重合体10

0部の代わりに、得られた末端変性シクロペンテン／MTHF開環共重合体100部を使用した以外は、実施例1と同様の方法で、シート状のゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0087] 《実施例3》

シクロペンテンの使用量を166部に、トルエンの使用量を1057部に、(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリドの使用量を0.028部に、1-ヘキセンの使用量を0.42部に、それぞれ変更するとともに、1,4-メタノー1,4,4a,9a-テトラヒドロ-9H-フルオレン(MTHF)163部に代えて、70重量%のジシクロペンタジエン(DCPD)／シクロヘキサン溶液162部を使用した以外は実施例1と同様にして、重合反応を行い、177部のシクロペンテン／DCPD開環共重合体を得た。得られたシクロペンテン／DCPD開環共重合体について、実施例1と同様にして、各測定を行った。結果を表1に示す。

そして、実施例1で得られたシクロペンテン／MTHF開環共重合体100部の代わりに、得られたシクロペンテン／DCPD開環共重合体100部を使用した以外は、実施例1と同様の方法で、シート状のゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0088] 《実施例4》

シクロペンテンの使用量を183部に、トルエンの使用量を1100部に、(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリドの使用量を0.028部に、1-ヘキセンの使用量を0.28部に、それぞれ変更するとともに、1,4-メタノー1,4,4a,9a-テトラヒドロ-9H-フルオレン(MTHF)163部に代えて、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカー4-エン(TCD)100部を使用した以外は実施例1と同様にして、重合反応を行い、191部のシクロペンテン／TCD開環共重合体を得た。得られたシクロペンテン／TCD開環共重合体について、実施例1と同

様にして、各測定を行った。結果を表 1 に示す。

そして、実施例 1 で得られたシクロペンテン／MTHF 開環共重合体 100 部の代わりに、得られたシクロペンテン／TCD 開環共重合体 100 部を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で、シート状のゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0089] 《比較例 1》

(アミノ基変性スチレンブタジエンゴムの製造)

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 5670 g、スチレン 170 g、1,3-ブタジエン 430 g、およびテトラメチルエチレンジアミン 8.4 mmol を仕込んだ後、*n*-ブチルリチウムを、シクロヘキサン、スチレン、および 1,3-ブタジエンに含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量を添加した。その後、*n*-ブチルリチウムを重合反応に用いる分として 6.0 mmol を加え、40℃で重合を開始した。次いで、重合を開始してから 10 分経過後、スチレン 40 g、1,3-ブタジエン 360 g を 60 分間かけて連続的に添加した。なお、重合反応中の最高温度は 70℃であった。そして、連続添加終了後、さらに 10 分間重合反応を継続し、重合転化率が 95% から 100% の範囲になったことを確認してから、カップリング剤としての四塩化錫 0.6 mmol を 20 重量%シクロヘキサン溶液の状態に加え、65℃で 10 分間反応させた。次いで、変性剤として *N*-フェニル-2-ピロリドン 5.4 mmol を 40 重量%キシレン溶液の状態に添加し、65℃で 20 分間反応させた。その後、重合停止剤として、重合反応に使用した *n*-ブチルリチウムの 2 倍モルに相当する量のメタノールを添加して、アミノ基変性スチレンブタジエンゴムを含有する溶液を得た。

[0090] そして、得られたアミノ基変性スチレンブタジエンゴムを含有する溶液のゴム成分 100 部あたり、老化防止剤として、2,4-ビス(*n*-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール 0.2 部を添加した。次いで、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、固形状ゴムの回収を行ない、ロール

にかけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて乾燥することで、アミノ基変性スチレンブタジエンゴムを得た。

[0091] 得られたアミノ基変性スチレンブタジエンゴムは、結合スチレン量が21重量%であり、ブタジエン単位部分のビニル結合含有量が63重量%であった。また、実施例1と同様にして各測定を行った。結果を表1に示す。

[0092] (ゴム組成物の調製)

そして、実施例1で得られたシクロペンテン／MTHF開環共重合体100部の代わりに、得られたアミノ基変性スチレンブタジエンゴム100部を使用した以外は、実施例1と同様の方法で、シート状のゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

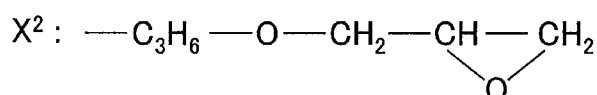
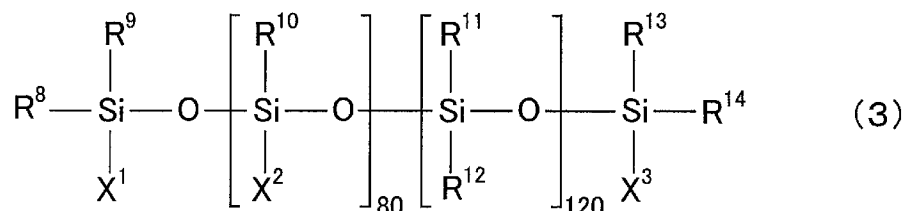
[0093] 《比較例2》

(シロキサン変性スチレンブタジエンゴムの製造)

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン5670g、スチレン170g、1,3-ブタジエン430g、及びテトラメチルエチレンジアミン10.0mmolを仕込んだ後、*n*-ブチルリチウムを、シクロヘキサン、スチレン、および1,3-ブタジエンに含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量を添加した。その後、*n*-ブチルリチウムを重合反応に用いる分として5.6mmolを加え、40℃で重合を開始した。次いで、重合を開始してから10分経過後、スチレン40g、1,3-ブタジエン360gを60分間かけて連続的に添加した。なお、重合反応中の最高温度は70℃であった。連続添加終了後、さらに10分間重合反応を継続し、重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから、カップリング剤としての四塩化錫0.278mmolを20重量%シクロヘキサン溶液の状態で加え、65℃で10分間反応させた。次いで、変性剤として下記式(3)で表されるポリオルガノシロキサン0.024mmolを40重量%キシレン溶液の状態で添加し、65℃で20分間反応させた。その後、重合停止剤として、重合反応に使用した*n*-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して、シロキサン変性スチレンブタジエン

ゴムを含有する溶液を得た。

[化,5]



[0094] そして、得られたシロキサン変性スチレンブタジエンゴムを含有する溶液のゴム成分100部あたり、老化防止剤として、2，4-ビス（*n*-オクチルチオメチル）-6-メチルフェノール0.2部を添加した。次いで、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、固形状ゴムの回収を行ない、ロールにかけて脱水し、さらに熱風乾燥機にて乾燥することで、シロキサン変性スチレンブタジエンゴムを得た。

[0095] 得られたシロキサ変性スチレンブタジエンゴムは、結合スチレン量が21重量%であり、ブタジエン単位部分のビニル結合含有量が63重量%であった。また、実施例1と同様にして各測定を行った。結果を表1に示す。

[0096] (ゴム組成物の調製)

そして、実施例 1 で得られたシクロペンテン／MTHF 開環共重合体 100 部の代わりに、得られたシロキサン変性スチレンブタジエンゴム 100 部を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で、シート状のゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0097] 《比較例 3》

シクロペンテンの使用量を206部に、1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレン（MTHF）の使用量を49部に、

トルエンの使用量を 1 1 7 8 部に、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジーン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリドの使用量を 0. 0 2 8 部に、1-ヘキセンの使用量を 0. 2 8 部に、それぞれ変更した以外は実施例 1 と同様に、重合反応を行い、1 3 1 部のシクロペンテン／M T H F 開環共重合体を得た。得られたシクロペンテン／M T H F 開環共重合体について、実施例 1 と同様に、各測定を行った。結果を表 1 に示す。

そして、実施例 1 で得られたシクロペンテン／M T H F 開環共重合体 1 0 0 部の代わりに、得られたシクロペンテン／M T H F 開環共重合体 1 0 0 部を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、シート状のゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0098] 《比較例 4》

シクロペンテンの使用量を 1 8 8 部に、トルエンの使用量を 1 1 6 0 部に、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジーン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリドの使用量を 0. 0 2 8 部に、1-ヘキセンの使用量を 0. 1 7 部に、それぞれ変更するとともに、1, 4-メタノー-1, 4, 4 a, 9 a-テトラヒドロ-9 H-フルオレン(M T H F) 1 6 3 部に代えて、7 0 重量%のジシクロペンタジエン(D C P D)／シクロヘキサン溶液 1 0 3 部を使用した以外は実施例 1 と同様に、重合反応を行い、1 7 7 部のシクロペンテン／D C P D 開環共重合体を得た。得られたシクロペンテン／D C P D 開環共重合体について、実施例 1 と同様に、各測定を行った。結果を表 1 に示す。

そして、実施例 1 で得られたシクロペンテン／M T H F 開環共重合体 1 0 0 部の代わりに、得られたシクロペンテン／D C P D 開環共重合体 1 0 0 部を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、シート状のゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0099] 《比較例 5》

シクロペンテンの使用量を 2 1 1 部に、トルエンの使用量を 1 1 2 0 部に

、（１，３－ジメシチルイミダゾリジン－２－イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリドの使用量を０．０２８部に、１－ヘキセンの使用量を０．２５部に、それぞれ変更するとともに、１，４－メタノー１，４，４ａ，９ａ－テトラヒドロ－９Ｈ－フルオレン（ＭＴＨＦ）１６３部に代えて、テトラシクロ〔６．２．１．１^{３，６}．０^{２，７}〕ドデカー４－エン（ＴＣＤ）３２部を使用した以外は実施例１と同様にして、重合反応を行い、１９１部のシクロペンテン／ＴＣＤ開環共重合体を得た。得られたシクロペンテン／ＴＣＤ開環共重合体について、実施例１と同様にして、各測定を行った。結果を表１に示す。

そして、実施例１で得られたシクロペンテン／ＭＴＨＦ開環共重合体１００部の代わりに、得られたシクロペンテン／ＴＣＤ開環共重合体１００部を使用した以外は、実施例１と同様の方法にて、シート状のゴム組成物を作製し、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0100]

[表1]

表 1

	重合体の種類	重合体の測定結果						ゴム架橋物の評価	
		重量平均 分子量 (Mw)	分子量 分布 (Mw/Mn)	3環以上の ノルボルネン 化合物由来の 構造 単位の割合 (重量%)	芳香環の 含有割合 (重量%)	T _g (°C)	ムーニー 粘度	破断強度 (指数)	耐摩耗性 (指数)
実施例1	シクロペンテン/MTHF 開環共重合体	201,000	2.09	49	20	-20	39.9	159	113
実施例2	末端変性シクロペンテン/MTHF 開環共重合体	217,000	2.2	42	18	-38.8	62.9	174	117
実施例3	シクロペンテン/DCCPD 開環共重合体	129,000	2.22	48	0	-11.7	55.3	130	106
実施例4	シクロペンテン/TCD 開環共重合体	94,000	1.71	53	0	-28.3	52.8	146	109
比較例1	アミノ基変性 スチレンブタジエンゴム	400,000	1.43	0	25	-25	45	100	100
比較例2	シロキサン変性 スチレンブタジエンゴム	480,000	1.41	0	25	-25	62	109	105
比較例3	シクロペンテン/MTHF 開環共重合体	181,000	2.14	29	12	-61	34.8	120	-
比較例4	シクロペンテン/DCCPD 開環共重合体	248,000	2.16	36	0	-45	47.1	112	-
比較例5	シクロペンテン/TCD 開環共重合体	102,000	1.77	24	0	-72	41.9	118	-

[0101] 表1に示す結果より、シクロペンテンと、3環以上のノルボルネン化合物

とを開環共重合してなり、3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位の含有割合が40～80重量%であるシクロペンテン開環共重合体は、破断強度および耐摩耗性のいずれにも優れたゴム架橋物を与えるものであり、タイヤ用途として好適なものであった（実施例1～4）。特に、実施例1～4のシクロペンテン開環共重合体は、シクロペンテン開環共重合体中、所定の割合にて、3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位を含むものであることから、シクロペンテンに、ノルボルネン化合物を共重合することにより得られるウェットグリップ性および低発熱性の向上効果に加えて、破断強度および耐摩耗性が効果的に高められたものであるといえる。

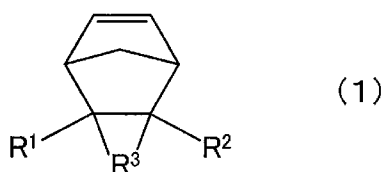
[0102] 一方、末端変性スチレンブタジエンゴムを用いて得られるゴム架橋物は、破断強度および耐摩耗性のいずれにも、劣るものであった（比較例1, 2）。

また、3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位の含有割合が40重量%未満である場合には、得られるゴム架橋物は、破断強度に劣るものであった（比較例3～5）。

請求の範囲

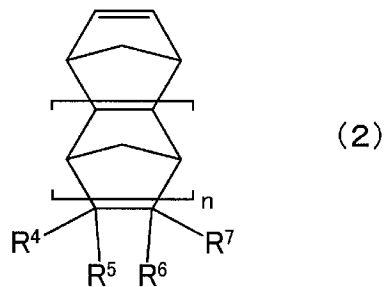
- [請求項1] シクロペンテン由来の構造単位と、3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位とを含むシクロペンテン開環共重合体であって、
前記シクロペンテン開環共重合体中の全繰り返し構造単位に対する、前記3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位の含有割合が40～80重量％であるシクロペンテン開環共重合体。
- [請求項2] ガラス転移温度が $-80\sim 0^{\circ}\text{C}$ である請求項1に記載のシクロペンテン開環共重合体。
- [請求項3] 前記3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位が、3～6個の環構造を有するノルボルネン化合物由来の構造単位である請求項1または2に記載のシクロペンテン開環共重合体。
- [請求項4] 前記3環以上のノルボルネン化合物由来の構造単位が、下記一般式(1)で表される化合物由来の構造単位、および／または、下記一般式(2)で表される化合物由来の構造単位である請求項1～3のいずれかに記載のシクロペンテン開環共重合体。

[化6]



(上記一般式(1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基；または、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基；を表し、 R^1 と R^2 とは互いに結合して環を形成していてもよい。 R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数1～20の二価の炭化水素基を表す。)

[化7]



(上記一般式(2)中、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基；または、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基；を表し、 R^4 と R^6 、もしくは R^4 と R^5 および／または R^6 と R^7 とは互いに結合して環を形成していてもよい。 n は1または2である。)

[請求項5] 前記シクロペンテン開環共重合体全体に対する、芳香環の含有量が、0～40重量%である請求項1～4のいずれかに記載のシクロペンテン開環共重合体。

[請求項6] 重合体鎖末端に変性基を有する請求項1～5のいずれかに記載のシクロペンテン開環共重合体。

[請求項7] 前記変性基が、オキシシリル基である請求項6に記載のシクロペンテン開環共重合体。

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のシクロペンテン開環共重合体と、シリカとを含有するゴム組成物。

[請求項9] 架橋剤をさらに含有する請求項8に記載のゴム組成物。

[請求項10] 請求項9に記載のゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

[請求項11] 請求項10に記載のゴム架橋物を含んでなるタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/08(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G61/08, B60C1/00, C08K3/36, C08L65/00

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

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.
X	WO 2014/133028 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), claims; paragraphs [0121] to [0151] & US 2016/0002382 A1 claims; paragraphs [0134] to [0173] & EP 2963074 A1 & CN 105073823 A	1-11
X A	JP 2002-220440 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), claims; paragraphs [0075], [0078] to [0085] (Family: none)	1-8 9-11

☒ 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
15 November 2016 (15.11.16)

Date of mailing of the international search report
27 December 2016 (27.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077811

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 50-075700 A (The B.F. Goodrich Co.), 20 June 1975 (20.06.1975), entire text & US 4002815 A full text & GB 1493247 A & DE 2451848 A1 & FR 2249905 A & NL 7414339 A & CA 1029897 A & IT 1024743 B	1-11
A	JP 2011-126966 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 55-094928 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 July 1980 (18.07.1980), entire text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G61/08(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G61/08, B60C1/00, C08K3/36, C08L65/00

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	1971-2016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

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
X	WO 2014/133028 A1（日本ゼオン株式会社）2014.09.04, 請求の範囲、[0121]～[0151] & US 2016/0002382 A1, claim, [0134]-[0173] & EP 2963074 A1 & CN 105073823 A	1-11
X A	JP 2002-220440 A（日本ゼオン株式会社）2002.08.09, 特許請求の範囲、[0075]、[0078]～[0085] （ファミリーなし）	1-8 9-11

☒ 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	「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	

国際調査を完了した日

15.11.2016

国際調査報告の発送日

27.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

上前 明梨

4 J

5085

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	JP 50-075700 A (ザ・ビー・エフ・グツドリツチ・カムパニー) 1975.06.20, 全文 & US 4002815 A, Full text & GB 1493247 A & DE 2451848 A1 & FR 2249905 A & NL 7414339 A & CA 1029897 A & IT 1024743 B	1-11
A	JP 2011-126966 A (日本ゼオン株式会社) 2011.06.30, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 55-094928 A (住友化学工業株式会社) 1980.07.18, 全文 (ファミリーなし)	1-11