

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/004409 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 65/00 (2006.01) C08K 3/24 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 5/34 (2006.01)
C08G 61/08 (2006.01) C08K 5/3477 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/043881

(22) 国際出願日: 2023年12月7日(07.12.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

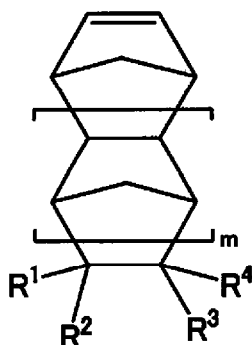
(30) 優先権データ:
特願 2023-108693 2023年6月30日(30.06.2023) JP

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

(72) 発明者: 西村 俊亮(NISHIMURA Syunsuke); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 朝倉 隆文(ASAKURA Takafumi); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 岩▲崎▼ 慎太(IWASAKI Shinta); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 長谷川 弘樹(HASEGAWA Hiroki); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 庄田 靖宏(SHODA Yasuhiro); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁

(54) Title: TIRE RUBBER COMPOSITION AND TIRE

(54) 発明の名称: タイヤ用ゴム組成物及びタイヤ



(1)

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a tire rubber composition that makes it possible for a tire to achieve both low fuel consumption and wear resistance. The solution is a tire rubber composition which contains a rubber component, a heterocyclic compound that has a six-membered aromatic heterocyclic ring, and a metal salt, and which is characterized in that the rubber component contains a copolymer of cyclopentene and a norbornene-based compound represented by general formula (1). (In the formula, R^1 to R^4 each independently represent a hydrogen atom, a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, or a substituent containing a halogen atom, a silicon atom, an oxygen atom or a nitrogen atom; R^2 and R^3 may combine with each other to form a ring; and m is an integer of 0 to 2.)

(57) 要約: 本発明の課題は、タイヤの低燃費性と耐摩耗性とを両立することが可能なタイヤ用ゴム組成物を提供することであり、その解決手段は、ゴム成分と、六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物と、金属塩と、を含み、前記ゴム成分が、シクロペンテンと下記一般式(1): [式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、又は、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示し、 R^2 と R^3 とは、互いに結合して環を形成してもよく、 m は、0~2の整数である。]で表されるノルボルネン系化合物との共重合体を含むことを特徴とする、タイヤ用ゴム組成物である。

[続葉有]

WO 2025/004409 A1

目 1 番 1 号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 小谷 享平 (**KOTANI Kyohei**); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目 1 番 1 号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉 村 憲 司 (**SUGIMURA Kenji**); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： タイヤ用ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤ用ゴム組成物及びタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] 昨今の環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出規制の動きに関連して、自動車の低燃費化に対する要求が強まりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても、低燃費性の向上（即ち、転がり抵抗の低減）が求められている。

また、タイヤの経済性の観点から、タイヤ用ゴム組成物の開発にあたっては、低燃費性の他、耐摩耗性を向上させることも求められている。

[0003] しかしながら、一般に、低燃費性と耐摩耗性とは二律背反の関係にあるため、両立させることは困難である。例えば、耐摩耗性の向上のために、充填剤の配合量を増やす手法が知られているが、充填剤の配合量を増やすと、充填剤の分散状態が悪化して、低燃費性が悪化するという問題がある。

[0004] これに対して、下記特許文献1及び2には、特定の長鎖分岐状シクロペンテン開環ゴム（LCB-CPR）を含む、乗用車タイヤ用のゴム配合物や、重荷重トラック・バスタイヤ用ゴム配合物が開示されており、これらのゴム配合物は、タイヤの転がり抵抗の低減、ウェットスキッド抵抗の向上、耐摩耗性の向上に有効であるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2021／178233号

特許文献2：国際公開第2021／178235号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者らが検討したところ、上記特許文献1及び2に記

載の技術であっても、タイヤの低燃費性と耐摩耗性とを両立することは難しく、依然として改良の余地があることが分かった。

[0007] そこで、本発明は、上記従来技術の問題を解決し、タイヤの低燃費性と耐摩耗性とを両立することが可能なタイヤ用ゴム組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、低燃費性と耐摩耗性とを両立したタイヤを提供することを更なる課題とする。

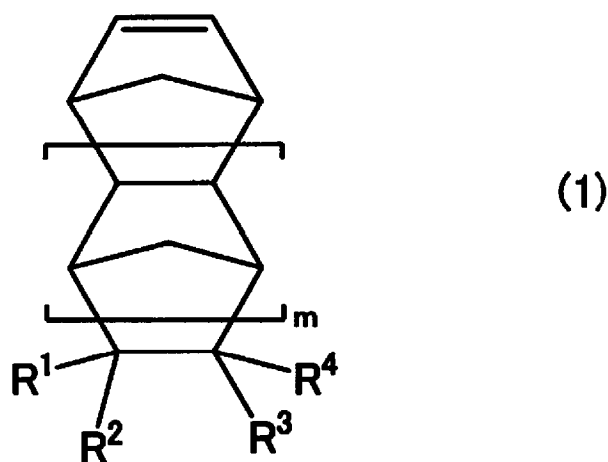
課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決する本発明のタイヤ用ゴム組成物及びタイヤの要旨構成は、以下の通りである。

[0009] [1] ゴム成分と、六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物と、金属塩と、を含み、

前記ゴム成分が、シクロペンテンと下記一般式(1)：

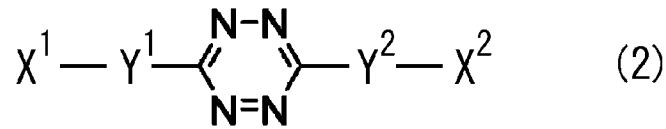
[化1]



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、又は、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示し、 R^2 と R^3 とは、互いに結合して環を形成してもよく、 m は、0～2の整数である。]で表されるノルボルネン系化合物との共重合体を含むことを特徴とする、タイヤ用ゴム組成物。

- [0010] [2] 上記一般式(1)で表されるノルボルネン系化合物が、2-ノルボルネン及び／又はジシクロペンタジエンである、[1]に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [0011] [3] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体の含有量が、前記ゴム成分100質量部中、20～90質量部である、[1]又は[2]に記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [0012] [4] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、重量平均分子量(M_w)が20万～100万である、[1]～[3]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [0013] [5] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、シクロペンテン由来の構造単位の含有割合が20～75質量%である、[1]～[4]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [0014] [6] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、2-ノルボルネン由来の構造単位の含有割合が10～60質量%である、[2]～[5]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [0015] [7] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、ジシクロペンタジエン由来の構造単位の含有割合が10～60質量%である、[2]～[6]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [0016] [8] 前記複素環式化合物が、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、及びテトラジン環からなる群から選択される少なくとも一つの複素環を有する、[1]～[7]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [0017] [9] 前記複素環式化合物が、トリアジン環又はテトラジン環を有する、[1]～[8]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。
- [0018] [10] 前記複素環式化合物が、下記一般式(2)：

[化2]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立してピリジル基又はピリミジニル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立して単結合又は二価の炭化水素基である。]で表される、[1]～[9]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0019] [11] 前記金属塩として、酸化亜鉛を含む、[1]～[10]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0020] [12] 前記金属塩として、更に、酸化亜鉛以外の金属塩を含む、[11]に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[0021] [13] [1]～[12]のいずれか一つに記載のタイヤ用ゴム組成物を含むことを特徴とする、タイヤ。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、タイヤの低燃費性と耐摩耗性とを両立することが可能なタイヤ用ゴム組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、低燃費性と耐摩耗性とを両立したタイヤを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下に、本発明のタイヤ用ゴム組成物及びタイヤを、その実施形態に基づき、詳細に例示説明する。

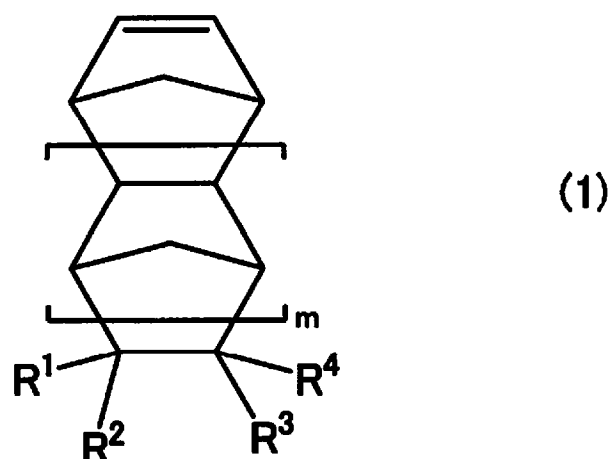
[0024] <定義>

本明細書に記載されている化合物は、部分的に、又は全てが化石資源由来であってもよく、植物資源等の生物資源由来であってもよく、使用済タイヤ等の再生資源由来であってもよい。また、化石資源、生物資源、再生資源のいずれか2つ以上の混合物由来であってもよい。

[0025] <タイヤ用ゴム組成物>

本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分と、六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物（単に「複素環式化合物」とも呼ぶ。）と、金属塩と、を含む。そして、本実施形態のタイヤ用ゴム組成物においては、前記ゴム成分が、シクロペンテンと下記一般式（１）：

[化3]



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、又は、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示し、 R^2 と R^3 とは、互いに結合して環を形成してもよく、 m は、0～2の整数である。]で表されるノルボルネン系化合物との共重合体（単に「シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体」や「共重合体」とも呼ぶ。）を含むことを特徴とする。

[0026] 本実施形態のタイヤ用ゴム組成物において、前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、架橋点を有することに加え、ポリマー鎖同士が絡み合うことに特徴がある。一般に、ゴム成分に充填剤を配合すると、充填剤の周りに、当該充填剤とゴム成分とからなる補強層が形成され、該補強層が、ゴム組成物の補強性の向上に寄与して、耐摩耗性等が向上する。これに対して、本実施形態のタイヤ用ゴム組成物においては、ゴム成分が前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体を含むことで、充填剤の周りに形成される補強層が、上述のポリマー鎖同士の絡み合いにより特異

的に増加するため、耐摩耗性を十分に向上させることができる。

また、本実施形態のタイヤ用ゴム組成物においては、ゴム成分の主鎖に前記複素環式化合物が付加する。また、本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、金属塩を含み、前記ゴム成分の主鎖に付加した複素環式化合物部分に、金属塩が配位結合して、錯体を形成する。そして、金属塩が、複数の配位結合を形成することで、複数のゴム成分が架橋されることとなる。ここで、配位結合による架橋は、結合（架橋）と解離（開裂）が可逆的な可逆架橋であり、一般的な架橋ゴムにおける硫黄架橋に比べて、弱い結合であるが、ゴム組成物が歪みを受けても、低歪み領域においては、十分な強度を有する。そして、本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、低歪み領域においては、配位結合による架橋により網目密度を高く保つことで、ヒステリシスを低減して、低燃費性を向上させることができる。

従って、本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、タイヤに適用することで、タイヤの低燃費性と耐摩耗性とを両立することができる。

[0027] （ゴム成分）

本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、ゴム成分を含み、該ゴム成分が、組成物にゴム弾性をもたらす。本実施形態のタイヤ用ゴム組成物のゴム成分は、シクロペンテンと上記一般式（１）で表されるノルボルネン系化合物との共重合体を含み、更に他のゴムを含んでもよい。

[0028] シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体ー

前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、シクロペンテン由来の構造単位と、上記一般式（１）で表されるノルボルネン系化合物由来の構造単位と、を含む。また、該シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、一好適実施形態においては、開環共重合体であり、特に、シクロペンテン開環共重合体である。

[0029] 上記一般式（１）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、又は、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示し、 R^2 と R^3 とは、互いに結合して環を形成して

もよく、 m は、0～2の整数である。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；等が挙げられる。

[0030] 上記一般式(1)で表されるノルボルネン系化合物としては、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-デシル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシル-2-ノルボルネン、5-シクロペンチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキセニル-2-ノルボルネン、5-シクロペンテニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、テトラシクロ[9.2.1.0^{2,1}.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」とも呼ぶ。)、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-1,4,4a,9,9a,10-ヘキサヒドロアントラセン」とも呼ぶ。)、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、ジヒドロ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」とも呼ぶ。)等の無置換又は炭化水素置換基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン類；

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-シクロペンチルトトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-メチレントトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-エチリデントトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-ビニルトトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-プロペニルトトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-シクロヘキセニルトトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-シクロペンテニルトトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-フェニルトトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン等の無置換又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；

5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル等のアルコキシカルボニル基を有するビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-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-メチルトテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル等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；

5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物等のヒドロキシカルボニル基又は酸無水物基を有するビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-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等のヒドロキシカルボニル基又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；

5-ヒドロキシ-2-ノルボルネン、5-ヒドロキシメチル-2-ノルボルネン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)-2-ノルボルネン、5,5-ジ(ヒドロキシメチル)-2-ノルボルネン、5-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)-2-ノルボルネン、5-メチル-5-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)-2-ノルボルネン等のヒドロキシル基を有するビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-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-メタノール、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-オール等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；

5-ノルボルネン-2-カルバルデヒド等のヒドロカルボニル基を有するビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-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-カルバルデヒド等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；

3-メトキシカルボニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸等のアルコキシカルボニル基とヒドロキシカルボニル基とを有するビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン類；

酢酸5-ノルボルネン-2-イル、酢酸2-メチル-5-ノルボルネン-2-イル、アクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸5-ノルボルネン-2-イル等のカルボニルオキシ基を有するビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-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-エニル等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；

5-ノルボルネン-2-カルボニトリル、5-ノルボルネン-2-カルボ

キサミド、5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸イミド等の窒素原子を含む官能基を有するビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-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等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；

5-クロロ-2-ノルボルネン等のハロゲン原子を有するビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-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-エン等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；

5-トリメトキシシリル-2-ノルボルネン、5-トリエトキシシリル-2-ノルボルネン等のケイ素原子を含む官能基を有するビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-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-9-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-9-エン等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；等が挙げられる。前記ノルボルネン系化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] 上記一般式(1)で表されるノルボルネン系化合物としては、上記一般式(1)において、mが0又は1であるものが好ましく、mが0であるものがより好ましい。また、上記一般式(1)において、R¹~R⁴は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0032] 上記一般式(1)で表されるノルボルネン系化合物の中でも、ゴム組成物の低燃費性及び耐摩耗性の観点から、上記一般式(1)におけるR¹~R⁴が、水素原子、炭素数1~20の鎖状炭化水素基、又は、ハロゲン原子、ケイ

素原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基であることが好ましい。この場合において、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに結合せず、環を形成しない基であればよく、特に限定されず、同一であっても、異なってもよく、 $R^1 \sim R^4$ としては、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基が好ましい。また、この場合においても、 m が0又は1であるものが好ましく、 m が0であるものがより好ましい。上記一般式(1)における $R^1 \sim R^4$ が、水素原子、炭素数1～20の鎖状炭化水素基、又は、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基であるノルボルネン系化合物としては、無置換又は炭化水素置換基を有するビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン類が好ましく、中でも、2-ノルボルネンが特に好ましい。

[0033] また、上記一般式(1)で表されるノルボルネン系化合物として、 R^2 と R^3 とが互いに結合して環を形成している化合物も好ましい。ここで、 R^2 と R^3 とが互いに結合して形成する環構造の具体例としては、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環等が好適に挙げられ、これらは多環構造を形成していてもよく、更には、置換基を有するものであってもよい。これらの中でも、シクロペンタン環、シクロペンテン環、ベンゼン環が好ましく、特に、シクロペンテン環を単独で有する化合物、又はシクロペンタン環とベンゼン環との多環構造を有する化合物が好ましい。なお、環構造を形成する R^2 、 R^3 以外の R^1 、 R^4 は、同一であっても、異なってもよく、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基が好ましい。また、この場合においては、 m が0であるものが好ましい。上記一般式(1)における R^2 と R^3 とが互いに結合して環を形成しているノルボルネン系化合物としては、無置換又は炭化水素置換基を有するビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン類が好ましく、中でも、ジシクロペンタジエンが特に好ましい。

[0034] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、シクロペンテン由来の構造単位の含有割合が、当該共重合体の全繰返し構造単位に対して、好ましくは20～75質量%であり、より好ましくは25～70質量%

であり、更に好ましくは30～65質量%であり、特に好ましくは35～60質量%である。共重合体中のシクロペンテン由来の構造単位の含有割合を20～75質量%の範囲とすることにより、該共重合体を含むゴム組成物の低燃費性及び耐摩耗性を更に向上させることができる。

[0035] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、上記一般式(1)で表されるノルボルネン系化合物由来の構造単位の含有割合が、当該共重合体の全繰返し構造単位に対して、好ましくは10～80質量%であり、より好ましくは20～70質量%であり、更に好ましくは25～65質量%であり、特に好ましくは40～65質量%である。共重合体中の一般式(1)で表されるノルボルネン系化合物由来の構造単位の含有割合を10～80質量%の範囲とすることにより、該共重合体を含むゴム組成物の低燃費性及び耐摩耗性を更に向上させることができる。

[0036] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体において、上記一般式(1)で表されるノルボルネン系化合物は、2-ノルボルネン及び／又はジシクロペンタジエンであることが好ましい。2-ノルボルネン及びジシクロペンタジエンは入手し易いため、シクロペンテンと2-ノルボルネン及び／又はジシクロペンタジエンとの共重合体は、入手し易い。そのため、シクロペンテンと2-ノルボルネン及び／又はジシクロペンタジエンとの共重合体を含むタイヤ用ゴム組成物は、コストの点で有利である。

[0037] 上記一般式(1)で表されるノルボルネン系化合物として、2-ノルボルネンを使用する場合、前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、当該共重合体の全繰返し構造単位に対して、2-ノルボルネン由来の構造単位の含有割合が10～60質量%であることが好ましく、20～60質量%であることが更に好ましい。共重合体中の2-ノルボルネン由来の構造単位の含有割合を10～60質量%の範囲とすることにより、該共重合体を含むゴム組成物の低燃費性及び耐摩耗性を更に向上させることができる。

[0038] 上記一般式(1)で表されるノルボルネン系化合物として、ジシクロペン

タジエンを使用する場合、前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、当該共重合体の全繰返し構造単位に対して、ジシクロペンタジエン由来の構造単位の含有割合が10～60質量%であることが好ましく、20～50質量%であることが更に好ましい。共重合体中のジシクロペンタジエン由来の構造単位の含有割合を10～60質量%の範囲とすることにより、該共重合体を含むゴム組成物の低燃費性及び耐摩耗性を更に向上させることができる。

[0039] 一実施形態においては、前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体として、シクロペンテン（CP）と、2-ノルボルネン（NB）と、ジシクロペンタジエン（DCPD）との三元共重合体を使用してもよい。シクロペンテンと2-ノルボルネンとジシクロペンタジエンとの三元共重合体は、ゴム組成物の低燃費性を向上させる効果大きい。

[0040] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、シクロペンテン及び上記一般式（1）で表されるノルボルネン系化合物に加えて、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、シクロプロペン、シクロブテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の環状モノオレフィン；シクロヘキサジエン、メチルシクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルシクロオクタジエン等の環状ジオレフィン；フェニルシクロオクテン、5-フェニル-1,5-シクロオクタジエン、フェニルシクロペンテン等の芳香環を有する多環のシクロオレフィン等が挙げられる。前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体中における、他の単量体由来の構造単位の含有割合は、当該共重合体の全繰返し構造単位に対して、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは30質量%以下であり、また、他の単量体由来の構造単位が実質的に含まれていないことが特に好ましい。

[0041] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、重量平均分子量（Mw）が20万～100万であることが好ましく、20万～80万で

あることが更に好ましく、20万～70万であることがより一層好ましく、20万～60万であることが特に好ましい。重量平均分子量（ M_w ）が20万～100万の範囲の共重合体は、製造が容易であり、また、加工性（作業性）が良好である。また、共重合体の重量平均分子量（ M_w ）を20万～100万の範囲とすることにより、該共重合体を含むゴム組成物の低燃費性及び耐摩耗性を更に向上させることができる。

また、前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、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 、「分子量分布」とも呼ぶ。）が1.0～5.0であることが好ましく、1.5～2.9であることが更に好ましく、1.5～2.5であることがより一層好ましく、1.5～2.3であることが特に好ましい。

ここで、共重合体の重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定される、ポリスチレン換算の値である。

[0042] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、シス／トランス比が0／100～60／40であることが好ましく、5／95～55／45であることがより好ましく、10／90～50／50であることが更に好ましく、15／85～39／61であることが特に好ましい。該シス／トランス比とは、前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体を構成する繰返し単位中に存在する二重結合のシス構造とトランス構造との含有割合（シス／トランスの比率）である。共重合体のシス／トランス比を上記範囲とすることにより、該共重合体を含むゴム組成物の低燃費性及び耐摩耗性を更に向上させることができる。

[0043] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、ガラス転移温度（ T_g ）が、好ましくは -80°C ～ 10°C であり、より好ましくは -75°C ～ 0°C であり、更に好ましくは -70°C ～ -10°C である。共重合体のガラス転移温度（ T_g ）を上記範囲とすることにより、該共重合体を含むゴム組成物の低燃費性及び耐摩耗性を更に向上させることができる。なお、共

重合体のガラス転移温度は、例えば、使用するノルボルネン系化合物の種類及び使用量を調整することにより、制御することができる。

[0044] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、ポリマー鎖末端に変性基を有するものであってもよい。このような末端変性基を有することで、シリカ等に対する親和性をより高めることができ、ゴム組成物中のシリカ等の分散性を高めることができ、結果として、ゴム組成物の加工性（作業性）、低燃費性及び耐摩耗性を更に向上させることができる。共重合体のポリマー鎖末端に導入する変性基としては、特に限定されるものではないが、周期表第15族の原子、周期表第16族の原子、及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好ましい。前記末端変性基を形成するための変性基としては、シリカ等に対する親和性を高める観点から、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、及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、これらの中でも、窒素原子、酸素原子、及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更に好ましい。

[0045] 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、又はこれらの基のいずれかを含む炭化水素基が挙げられる。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、又はこれらの基のいずれかを含む炭化水素基が挙げられる。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、又はこれらの基のいずれかを含む炭化水素基が挙げられる。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、又はこれらの基のいずれかを含む炭化水素基が挙げられる。硫黄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、又はこれらの基のいずれかを含む炭化水素基が挙げられる。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。これらの中でも、ゴム組成物の加工性（作業性）、低燃費性及び耐摩耗性を更に向上させる観点から、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、又はこれらの基のいずれかを含む炭化水素基が好ましく、シリカ等に対する親和性の観点から、オキシシリル基が特に好ましい。ここで、オキシシリル基とは、ケイ素－酸素結合を有する基をいう。

[0046] 前記オキシシリル基としては、アルコキシシリル基、アリアルコキシシリル基、アシロキシ基、アルキルシロキシシリル基、アリアルシロキシシリル基等が挙げられる。また、アルコキシシリル基、アリアルコキシシリル基、又は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。これらの中でも、シリカに対する親和性の観点から、アルコキシシリル基が好ましい。該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等が挙げられる。

[0047] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体のポリマー鎖末端における、変性基の導入割合は、特に限定されるものではないが、変性基が導入された共重合体鎖末端数／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、20%以上であることがより好ましく、30%以上であることが更に好ましく、40%以上であることが特に好ましい。末端変性基の導入割合が高い程、シリカ等に対する親和性が高くなるため、好ましい。なお、ポリマー鎖末端への変性基の導入割合を測定する方法としては、特に限定されるものではないが、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ー（GPC）から求められる数平均分子量（ M_n ）とから求めることができる。

[0048] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、ムーニー粘

度 (ML_{1+4} , $100^{\circ}C$) が $20 \sim 150$ であることが好ましく、 $22 \sim 120$ であることが更に好ましく、 $25 \sim 90$ であることが特に好ましい。

[0049] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体を製造する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、シクロペンテンと、上記一般式 (1) で表されるノルボルネン系化合物と、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。

[0050] 前記開環重合触媒としては、シクロペンテンと上記一般式 (1) で表されるノルボルネン系化合物とを開環共重合できるものであれば特に限定されるものではないが、ルテニウムカルベン錯体や、ハロゲン原子を含有する周期表第6族遷移金属化合物（以下、「周期表第6族遷移金属化合物」とも呼ぶ。）が好ましい。これら開環重合触媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

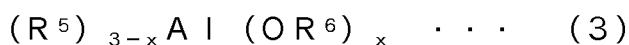
[0051] 前記ルテニウムカルベン錯体としては、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス（トリフェニルホスフィン）-3, 3-ジフェニルプロペニリデンルテニウムジクロリド、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン） α -ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、ジクロロー（3-フェニル-1H-インデン-1-イリデン）ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウム、ビス（1, 3-ジイソプロピルイミダゾリン-2-イリデン）ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス（1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン）ベンジリデンルテニウムジクロリド、（1, 3-ジメシチルイミダゾリン-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等が挙げられる。

[0052] 前記周期表第6族遷移金属化合物は、周期表（長周期型周期表、以下同じ

。)第6族遷移金属原子を有する化合物、具体的には、クロム原子、モリブデン原子、又はタングステン原子を有する化合物であり、モリブデン原子を有する化合物、又はタングステン原子を有する化合物が好ましく、特に、シクロペンテンに対する溶解性が高いという観点から、タングステン原子を有する化合物がより好ましい。前記周期表第6族遷移金属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）テトラクロリド等のモリブデン化合物；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）テトラクロリド等のタングステン化合物；等が挙げられる。

[0053] 前記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。なお、前記周期表第6族遷移金属化合物を使用する場合、該周期表第6族遷移金属化合物の使用量は、「開環重合触媒中の第6族遷移金属原子：開環重合に用いる単量体」のモル比で、好ましくは1：100～1：200，000、より好ましくは1：200～1：150，000、更に好ましくは1：500～1：100，000の範囲である。

[0054] 前記開環重合触媒として、前記周期表第6族遷移金属化合物を使用する場合には、下記一般式（3）で示される有機アルミニウム化合物と組み合わせ用いることが好ましい。該有機アルミニウム化合物は、上述した周期表第6族遷移金属化合物と共に開環重合触媒として作用する。

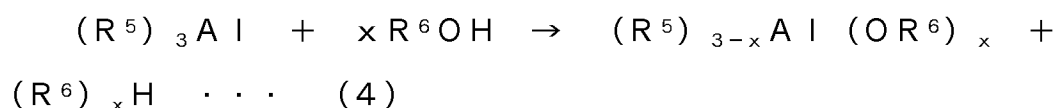


上記一般式（3）中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基であり、好ましくは、炭素数1～10の炭化水素基である。また、 x は、 $0 < x < 3$ である。

[0055] 上記一般式(3)において、 R^5 及び R^6 としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -プロピル基、イソブチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n -オクチル基、 n -デシル基等のアルキル基；フェニル基、4-メチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；等が挙げられる。

[0056] また、上記一般式(3)において、 x は、 $0 < x < 3$ である。即ち、一般式(3)においては、 R^5 と OR^6 との組成比は、それぞれ $0 < 3 - x < 3$ 、及び $0 < x < 3$ の各範囲において、任意の値をとることができるが、重合活性を高くできる観点から、 x は、 $0.5 < x < 1.5$ であることが好ましい。

[0057] 上記一般式(3)で表される有機アルミニウム化合物は、例えば、下記一般式(4)に示すように、トリアルキルアルミニウムと、アルコールとの反応によって合成することができる。



[0058] なお、上記一般式(3)中の x は、上記一般式(4)に示すように、対応するトリアルキルアルミニウムとアルコールの反応比を規定することによって、任意に制御することが可能である。

[0059] 前記有機アルミニウム化合物の使用量は、使用する有機アルミニウム化合物の種類によっても異なるが、前記周期表第6族遷移金属化合物を構成する周期表第6族遷移金属原子に対して、好ましくは0.1～100倍モル、より好ましくは0.2～50倍モル、更に好ましくは0.5～20倍モルの割合である。有機アルミニウム化合物の使用量が少な過ぎると、重合活性が不十分となる場合があり、多過ぎると、開環重合時において、副反応が起こり易くなる傾向にある。

[0060] 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、使用する溶媒は、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上記一般式（１）で表されるノルボルネン系化合物、重合触媒等を溶解させ得る溶媒であれば特に限定されるものではないが、炭化水素系溶媒又はハロゲン系溶媒を用いることが好ましい。前記炭化水素系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；等が挙げられる。また、前記ハロゲン系溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロアルカン；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン；等が挙げられる。これらの溶媒は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

[0061] シクロペンテンと、上記一般式（１）で表されるノルボルネン系化合物と、を共重合させる際には、必要に応じて、得られる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、オレフィン化合物又はジオレフィン化合物を重合反応系に添加してもよい。

前記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ず、例えば、１-ブテン、１-ペンテン、１-ヘキセン、１-オクテン等の α -オレフィン類；スチレン、ビニルトルエン等のスチレン類；アリルクロライド等のハロゲン含有ビニル化合物；アリルアルコール、５-ヘキセノール等のアルケニルアルコール類；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等のケイ素含有ビニル化合物；２-ブテン、３-ヘキセン等の二置換オレフィン；等が挙げられる。また、前記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-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィンが挙げられる。

分子量調整剤としてのオレフィン化合物及びジオレフィン化合物の使用量は、製造する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。

[0062] また、前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体を、ポリマー鎖末端に、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。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共重合体のポリマー鎖末端に、変性基を好適に導入することができる。前記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、且つ、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。例えば、共重合体のポリマー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。

[0063] 前記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、共重合体のポリマー鎖の一方の末端（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等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等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等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）シラン等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）シラン等のアリー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等のポリシロキサン化合物；等が挙げられる。また、共重合体のポリマー鎖の両方の末端（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-ブテン等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）等のアリールオキシシラン化合物；2-ブテン-1，4-ジ（トリアセトキシシラン）等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〕等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〕等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）等のポリシロキサン化合物；等が挙げられる。

[0064] 前記変性基含有オレフィン性不飽和炭化水素化合物は、共重合体のポリマー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。

[0065] 重合反応温度は、特に限定されるものではないが、好ましくは-100℃以上であり、より好ましくは-50℃以上、更に好ましくは0℃以上、特に好ましくは20℃以上である。また、重合反応温度の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは120℃未満であり、より好ましくは100℃未満、更に好ましくは90℃未満、特に好ましくは80℃未満である。また、重合反応時間は、特に限定されるものではないが、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。

[0066] 重合反応により得られる共重合体には、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、硫黄系安定剤等の老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤の添加量は、その種類等に応じて適宜決定すればよい。更に、所望により、共重合体には、伸展油を配合してもよい。重合溶液として共重合体を得た場合において、重合溶液から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、例えば、スチームストリッピング等で溶媒を分離した後、固体を濾別し、更にそれを乾燥して固形状の共重合体を取得する方法などが採用できる。

[0067] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体の含有量は、前記ゴム成分100質量部中、20～90質量部であることが好ましく、30～85質量部であることが更に好ましい。シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体の含有量が、前記ゴム成分100質量部中、20～90質量部の範囲であると、ゴム組成物の低燃費性と耐摩耗性とのバランスが更に向上する。

[0068] ーブタジエンゴムー

前記ゴム成分は、更にブタジエンゴム（BR）を含むことが好ましい。ブタジエンゴムは、ガラス転移温度（ T_g ）が低く、ゴム成分が、上述のシクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体に加えてブタジエンゴムを含むことで、ゴム組成物の低燃費性と耐摩耗性とを更に向上させることができる。

[0069] 前記ゴム成分がブタジエンゴムを含む場合、該ブタジエンゴムの含有量は、前記ゴム成分100質量部中、10～80質量部の範囲が好ましく、15～70質量部の範囲が更に好ましい。ブタジエンゴムの含有量が、前記ゴム成分100質量部中、10～80質量部の範囲であると、ゴム組成物の低燃費性と耐摩耗性とのバランスが更に向上する。

[0070] ー他のゴムー

前記ゴム成分は、更に他のゴムを含んでもよい。かかる他のゴムとしては

、天然ゴム（NR）、合成イソプレングム（IR）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、クロロプレングム（CR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンープロピレングム（EPR、EPDM）、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。これら他のゴムの含有量は、ゴム成分100質量部中、30質量部以下が好ましく、20質量部以下が更に好ましく、10質量部以下がより一層好ましい。

[0071] （六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物）

本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物を含む。六員環の芳香族複素環は、環中にヘテロ原子を有し、金属塩と配位結合できる。また、六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物は、金属塩と共に、複数のゴム成分を架橋することができる。ここで、六員環の芳香族複素環中のヘテロ原子としては、窒素原子、リン原子等が挙げられる。

[0072] 前記六員環の芳香族複素環としては、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、及びテトラジン環等の含窒素芳香族複素環や、該含窒素芳香族複素環中の窒素をリンに置き換えた芳香族複素環等が挙げられる。これらの中でも、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、及びテトラジン環が好ましい。ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、又はテトラジン環を有する複素環式化合物は、ゴム成分との反応性が高く、金属塩と組み合わせ、配位結合による架橋を形成し易く、ゴム組成物の低燃費性が更に向上する。

[0073] ここで、前記複素環式化合物は、トリアジン環又はテトラジン環を有することが好ましい。トリアジン環又はテトラジン環を有する複素環式化合物は、ゴム成分との反応性が更に高く、金属塩と組み合わせ、配位結合による架橋を更に形成し易く、ゴム組成物の低燃費性がより一層向上する。

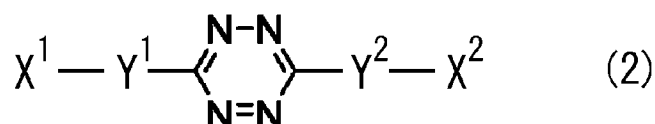
[0074] また、前記トリアジン環又はテトラジン環を有する化合物のトリアジン環又はテトラジン環には、ピリジル基又はピリミジニル基が結合していること

が好ましく、ピリジル基又はピリミジニル基が2つ結合していることが更に好ましい。トリアジン環又はテトラジン環に、ピリジル基又はピリミジニル基が結合している場合、複素環式化合物と金属塩とが更に錯化し易くなり、結合解離エネルギーが高くなり易く、より強度の高い架橋構造を形成できる。また、トリアジン環又はテトラジン環に、ピリジル基又はピリミジニル基が2つ結合している場合、複素環式化合物と金属塩とがより一層錯化し易くなり、結合解離エネルギーが更に高くなり易く、より一層強度の高い架橋構造を形成できる。

なお、前記ピリジル基は、2-ピリジル基でも、3-ピリジル基でも、4-ピリジル基でもよいが、2-ピリジル基が好ましい。また、前記ピリミジニル基は、2-ピリミジニル基でも、4-ピリミジニル基でも、5-ピリミジニル基でもよい。

[0075] 前記複素環式化合物は、下記一般式(2)：

[化4]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立してピリジル基又はピリミジニル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立して単結合又は二価の炭化水素基である。]で表されることが更に好ましい。一般式(2)で表される化合物は、ゴム成分とのディールス・アルダー反応が進行し易く、金属塩と組み合わせ、配位結合による架橋を更に形成し易く、ゴム組成物の低燃費性がより一層向上する。また、一般式(2)で表される化合物と金属塩とは、特に錯化し易く、結合解離エネルギーが特に高くなり易く、より一層強度の高い架橋構造を形成できる。

[0076] 上記一般式(2)中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立してピリジル基又はピリミジニル基である。合成容易性の観点から、 X^1 及び X^2 は、ピリジル基であることが好ましい。前記ピリジル基は、2-ピリジル基でも、3-ピリジ

ル基でも、4-ピリジル基でもよいが、2-ピリジル基が好ましい。また、前記ピリミジニル基は、2-ピリミジニル基でも、4-ピリミジニル基でも、5-ピリミジニル基でもよい。

[0077] 上記一般式(2)中、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立して単結合又は二価の炭化水素基である。ここで、二価の炭化水素基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基等が挙げられる。より具体的には、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられ、アルケニレン基としては、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。合成容易性の観点から、 Y^1 及び Y^2 は、単結合であることが好ましい(即ち、テトラジン環に X^1 及び X^2 が直接結合していることが好ましい)。

[0078] ここで、上記一般式(2)中の X^1 及び X^2 が、ピリジル基であり、 Y^1 及び Y^2 が、単結合であることが好ましい。この場合、式(2)の化合物の入手が容易であり、また、金属塩と特に錯化し易く、結合解離エネルギーが特に高くなり易く、より一層強度の高い架橋構造を形成できる。

[0079] 上記一般式(2)で表される化合物としては、3, 6-ジ(2-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、3, 6-ジ(3-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、3, 6-ジ(4-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、3, 6-ジ(2-ピリジルメチル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、3, 6-ジ(2-ピリジルエチル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、3-(2-ピリジルメチル)-6-(2-ピリジルエチル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、3, 6-ジ(2-ピリミジニル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、3, 6-ジ(4-ピリミジニル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、3, 6-ジ(5-ピリミジニル)-1, 2, 4, 5-テトラジン等が挙げられ、これらの中でも、3, 6-ジ(2-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジンが好ましい。

[0080] 前記ゴム組成物中の前記複素環式化合物の含有量は、前記ゴム成分100

質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、0.2質量部以上が更に好ましく、また、10質量部以下が好ましく、5.0質量部以下が更に好ましい。複素環式化合物の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1質量部以上であると、配位結合による架橋が多くなり、配位結合による架橋により網目密度を更に高くすることで、ヒステリシスロスを更に低減して、低燃費性を更に向上させることができる。また、複素環式化合物の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、10質量部以下であると、十分なエラストマー性を有する架橋ゴムが得られ易い。

[0081] 前記ゴム成分は、前記複素環式化合物で変性されていることが好ましい。ゴム成分が複素環式化合物で変性されている場合、複数の複素環式化合物部分が金属塩と錯化して配位結合を形成するだけで、複数のゴム成分の主鎖間を架橋することができる。ここで、複素環式化合物によるゴム成分の変性は、ゴム組成物の配合段階でもよい。また、ゴム組成物の配合に先立ち、予め、複素環式化合物によってゴム成分を変性しておき（即ち、ゴム成分と複素環式化合物とのマスターバッチを作製しておき）、複素環式化合物で変性されたゴム成分（前記マスターバッチ）を、ゴム組成物の配合段階で、金属塩等と配合して、複数のゴム成分の主鎖間を架橋してもよい。

[0082] 前記ゴム成分が前記複素環式化合物で変性されている場合、前記複素環式化合物は、前記ゴム成分中のモノマー単位に対して0.01～10mol%の量で結合していることが好ましく、0.02～8mol%であることがより好ましく、0.03～5mol%であることがより一層好ましく、0.03～3mol%であることが特に好ましい。複素環式化合物が、ゴム成分中のモノマー単位に対して0.01mol%以上の量で結合している場合、配位結合による架橋が多くなり、配位結合による架橋により網目密度を更に高くすることで、ヒステリシスロスを更に低減して、低燃費性を更に向上させることができる。また、複素環式化合物が、ゴム成分中のモノマー単位に対して10mol%以下の量で結合している場合、十分なエラストマー性を有する架橋ゴムが得られ易い。

[0083] (金属塩)

本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、金属塩を含む。金属塩が、複数の複素環式化合物と配位結合を形成することで、複数のゴム成分が架橋されることがとなり、ゴム組成物の低燃費性が更に向上する。ここで、配位結合による架橋は、結合（架橋）と解離（開裂）が可逆的な可逆架橋であり、結合解離エネルギーが比較的低い架橋であり、外部刺激により切れても可逆的に再生可能である。

[0084] 前記金属塩は、遷移金属及び亜鉛からなる群から選択される少なくとも一種の金属を含むことが好ましい。遷移金属及び／又は亜鉛を含む金属塩は、前記複素環式化合物と錯化し易い。

遷移金属としては、例えば、周期表 7 ～ 11 族の元素が挙げられる。

具体的には、周期表 7 族の元素としては、マンガン、レニウム等が挙げられる。

また、周期表 8 族の元素としては、鉄、ルテニウム、オスミウム等が挙げられる。

また、周期表 9 族の元素としては、コバルト、ロジウム、イリジウム等が挙げられる。

また、周期表 10 族の元素としては、ニッケル、パラジウム、白金等が挙げられる。

また、周期表 11 族の元素としては、銅等が挙げられる。

周期表 7 ～ 11 族の元素及び亜鉛は、複素環式化合物との結合が強くなり易い。

なお、金属塩中の金属イオンに関して、イオンの価数は特に限定されず、各元素の取り得る任意の価数をとることができるが、好ましくは 2 価以上である。

[0085] 前記金属塩は、鉄、亜鉛、銅、又はニッケルを含むことが特に好ましい。鉄イオン、亜鉛イオン、銅イオン、及びニッケルイオンは、複素環式化合物との結合が特に強くなり易く、より強度の高い架橋構造を形成できる。なお

、鉄イオンの価数は、2価 (Fe^{2+}) 又は3価 (Fe^{3+}) であることが好ましい。

[0086] 前記金属塩としては、酸化亜鉛（亜鉛華）、ハロゲン化金属塩、硫酸金属塩、硝酸金属塩、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、酢酸金属塩等が挙げられ、これらの中でも、酸化亜鉛、ハロゲン化金属塩、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、及び酢酸金属塩が好ましい。酸化亜鉛、ハロゲン化金属塩、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、及び酢酸金属塩は、取り扱い易く、また、複素環式化合物と結合を形成し易い。なお、前記金属塩の形態は、特に限定されず、例えば、水和物等であってもよい。

[0087] また、前記ハロゲン化金属塩としては、フッ化金属塩、塩化金属塩、臭化金属塩、ヨウ化金属塩等が挙げられ、これらの中でも、塩化金属塩が好ましい。塩化金属塩は、取り扱い易く、また、複素環式化合物と結合を更に形成し易い。なお、前記ハロゲン化金属塩の形態は、特に限定されず、例えば、水和物等であってもよい。

[0088] 前記金属塩として、具体的には、 ZnO 、 FeCl_2 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 、 CuCl 、 CuCl_2 、 CuBr 、ジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。また、金属塩は、1種のみでも、2種以上の組み合わせでもよい。

[0089] 前記金属塩の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1～30質量部の範囲が好ましく、0.1～15質量部の範囲がより好ましく、0.1～10質量部の範囲がより一層好ましく、0.1～5質量部の範囲が特に好ましい。金属塩の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1質量部以上であると、配位結合による架橋が多くなり、配位結合による架橋により網目密度を更に高くすることで、ヒステリシスロスをもっと低減して、低燃費性を更に向上させることができる。また、金属塩の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して、30質量部以下であると、十分なエラストマー性を有する架橋ゴムが得られ易い。

[0090] 本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、前記金属塩として、酸化亜鉛を含むことが好ましい。金属塩として、酸化亜鉛を含むタイヤ用ゴム組成物は、低燃費性が更に向上している。

また、本実施形態のタイヤ用ゴム組成物においては、前記金属塩として、更に、酸化亜鉛以外の金属塩を含むことも好ましい。ゴム組成物が酸化亜鉛と共に酸化亜鉛以外の金属塩を含んでも、ゴム組成物の低燃費性と耐摩耗性を両立でき、また、かかるゴム組成物は、低燃費性がより一層向上している。

[0091] 前記ゴム組成物中の前記酸化亜鉛の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上が更に好ましく、また、30質量部以下が好ましく、10質量部以下が更に好ましい。酸化亜鉛の含有量が、ゴム成分100質量部に対して、0.1質量部以上30質量部以下の範囲であると、ゴム組成物の低燃費性と耐摩耗性がより一層向上する。

なお、酸化亜鉛(A)と酸化亜鉛以外の金属塩(B)との質量比(A/B)は、0.1～50の範囲が好ましい。

[0092] (充填剤)

本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、充填剤を含むことが好ましい。充填剤を含むことで、ゴム組成物の補強性が向上する。該充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられ、これらの中でも、カーボンブラックが好ましい。

[0093] 前記充填剤の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して5～80質量部の範囲が好ましい。充填剤の含有量が、ゴム成分100質量部に対して5質量部以上であると、ゴム組成物の耐摩耗性が更に向上し、また、80質量部以下であると、ゴム組成物の低燃費性が更に向上する。充填剤の含有量は、耐摩耗性の観点から、ゴム成分100質量部に対して10質量部以上がより好ましく、20質量部以上が更に好ましく、また、低燃費性の観点から、70質量部以下がより好ましく、60質量部以下が更に好ましい。

[0094] カーボンブラック

前記充填剤は、カーボンブラックを含むことが好ましい。該カーボンブラックは、ゴム組成物を補強して、ゴム組成物の耐摩耗性を向上させる効果が大きいので、充填剤として、カーボンブラックを含むタイヤ用ゴム組成物は、耐摩耗性が更に向上している。

[0095] 前記カーボンブラックの含有量は、前記ゴム成分 100 質量部に対して 5 ～ 80 質量部の範囲が好ましい。カーボンブラックの含有量が、ゴム成分 100 質量部に対して 5 質量部以上であると、ゴム組成物の耐摩耗性が更に向上し、また、80 質量部以下であると、ゴム組成物の低燃費性が更に向上する。カーボンブラックの含有量は、耐摩耗性の観点から、ゴム成分 100 質量部に対して 10 質量部以上がより好ましく、20 質量部以上が更に好ましく、また、低燃費性の観点から、70 質量部以下がより好ましく、60 質量部以下が更に好ましい。

[0096] 前記充填剤中のカーボンブラックの割合は、ゴム組成物の耐摩耗性の観点から、70 質量%以上が好ましく、80 質量%以上がより好ましく、90 質量%以上が更に好ましく、100 質量%であってもよい。

[0097] (その他)

本実施形態のタイヤ用ゴム組成物は、既述のゴム成分、六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物、金属塩、充填剤の他に、必要に応じて、ゴム工業界で通常使用される各種成分、例えば、シランカップリング剤、老化防止剤、硬化脂肪酸、粘着付与剤、加硫促進剤、加硫剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して含有していてもよい。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。

[0098] 前記老化防止剤としては、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(6C)、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体(TMDQ)等が挙げられる。これら老化防止剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。該老化防止剤の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分 100 質量部に対して、0.1

～5質量部の範囲が好ましく、1～4質量部がより好ましい。

[0099] 前記硬化脂肪酸としては、ステアリン酸等が挙げられる。該硬化脂肪酸の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1～5質量部の範囲が好ましく、1～4質量部がより好ましい。

[0100] 前記粘着付与剤としては、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、石油系樹脂、フェノール系樹脂、石炭系樹脂、キシレン系樹脂等が挙げられ、これらの中でも、石油系樹脂が好ましい。該石油系樹脂としては、C₅系樹脂、C₅－C₉系樹脂、C₉系樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂等が挙げられる。前記粘着付与剤の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1～5質量部の範囲が好ましく、0.5～3質量部がより好ましい。

[0101] 前記加硫促進剤としては、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤等が挙げられる。これら加硫促進剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。該加硫促進剤の含有量は、特に制限はなく、前記ゴム成分100質量部に対して、0.1～5質量部の範囲が好ましく、0.2～4質量部の範囲が更に好ましい。

[0102] 前記加硫剤としては、硫黄等が挙げられる。該加硫剤の含有量は、前記ゴム成分100質量部に対して、硫黄分として0.1～6質量部の範囲が好ましく、0.5～3質量部の範囲が更に好ましい。

[0103] (タイヤ用ゴム組成物の製造方法)

前記タイヤ用ゴム組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、既述のゴム成分、六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物、及び金属塩に、必要に応じて適宜選択した各種成分を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。また、得られたゴム組成物を加硫することで、加硫ゴムとすることができる。

[0104] 前記混練りの条件としては、特に制限はなく、混練り装置の投入体積やローターの回転速度、ラム圧等、及び混練り温度や混練り時間、混練り装置の種類等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。混練り

装置としては、通常、ゴム組成物の混練りに用いるバンバリーミキサーやインターミックス、ニーダー、ロール等が挙げられる。

[0105] 前記熱入れの条件についても、特に制限はなく、熱入れ温度や熱入れ時間、熱入れ装置等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。該熱入れ装置としては、通常、ゴム組成物の熱入れに用いる熱入れロール機等が挙げられる。

[0106] 前記押出の条件についても、特に制限はなく、押出時間や押出速度、押出装置、押出温度等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。押出装置としては、通常、ゴム組成物の押出に用いる押出機等が挙げられる。押出温度は、適宜に決定することができる。

[0107] 前記加硫を行う装置や方式、条件等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜に選択することができる。加硫を行う装置としては、通常、ゴム組成物の加硫に用いる金型による成形加硫機等が挙げられる。加硫の条件として、その温度は、例えば100～190℃程度である。

[0108] <タイヤ>

本実施形態のタイヤは、上述のタイヤ用ゴム組成物を含むことを特徴とする。かかる本実施形態のタイヤは、上述のタイヤ用ゴム組成物を含むため、低燃費性と耐摩耗性とを両立することができる。なお、タイヤにおけるゴム組成物の適用部位としては、トレッドゴムが挙げられる。

[0109] 本実施形態のタイヤは、適用するタイヤの種類に応じ、未加硫のゴム組成物を用いて成形後に加硫して得てもよく、又は予備加硫工程等を経た半加硫ゴムを用いて成形後、さらに本加硫して得てもよい。なお、本実施形態のタイヤは、好ましくは空気入りタイヤであり、空気入りタイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

実施例

[0110] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0111] <共重合体の合成方法>

窒素雰囲気下、攪拌機を備えたガラス反応容器に、シクロペンテン 77 質量部、ジシクロペンタジエン 23 質量部、シクロヘキサン 300 質量部および 1-ヘキセン 0.069 質量部を加えた。次に、トルエン 1 質量部に溶解した開環重合触媒ジクロロ- (3-フェニル-1H-インデン-1-イリデン) ビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウム (II) 0.024 質量部を加え、40℃で2時間重合反応を行った。重合反応後、過剰のビニルエチルエーテルを加えることにより重合を停止した。重合溶液を2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) を含む大過剰のメタノールに注ぎ、沈殿した重合体を回収し、メタノールで洗浄した後、50℃で24時間、真空乾燥して、共重合体 60 質量部を得た。

[0112] <共重合体の分析>

合成した共重合体の分子量と、各単量体由来の構造単位の割合を下記の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[0113] (1) 分子量

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) システム「HLC-8220」(東ソー社製)により、Hタイプカラム「HZ-M」(東ソー社製)二本を直列に連結して用い、テトラヒドロフランを溶媒として、カラム温度 40℃で測定した。検出器としては、示差屈折計「RI-8320」(東ソー社製)を用いた。共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、ポリスチレン換算値として測定した。

[0114] (2) 各単量体由来の構造単位の割合

共重合体を構成する各単量体由来の構造単位の割合を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定から求めた。

[0115]

[表1]

合成した共重合体の分析結果		
重量平均分子量 (Mw)	$\times 10^3$	258
シクロペンテン由来 の構造単位	質量%	59.1
ジシクロペンタジエン由来 の構造単位	質量%	40.9

[0116] <ゴム組成物の調製>

表2に示す配合処方に従って、各成分を配合して混練し、実施例及び比較例の各ゴム組成物を調製した。

なお、比較例2、実施例1、実施例2においては、ブタジエンゴムまたは上記のようにして合成したシクロペンテンとジシクロペンタジエンとの共重合体の主鎖に複素環式化合物〔3, 6-ジ(2-ピリジル)-1, 2, 4, 5-テトラジン、東京化成工業社製〕が結合した変性ジエン系ゴムを予め調製し、混練の第一段階において、予め調製しておいた該変性ジエン系ゴムと、任意の配合剤と、を混練し、混練の第二段階以降において必要に応じて適宜選択した各種成分を配合して、混練した。

[0117] また、各ゴム組成物には、表2に示す成分以外の配合剤として、ゴム成分100質量部に対して、硬化脂肪酸2質量部、老化防止剤(二種の合計量)2.5質量部、樹脂1質量部、スルフェンアミド系加硫促進剤1.4質量部、硫黄1.05質量部を更に配合した。

[0118] <ゴム組成物の評価>

得られたゴム組成物に対し、下記の方法で低燃費性と耐摩耗性を評価した。結果を表2に示す。

[0119] (3) 低燃費性

得られたゴム組成物から作製した試験片の損失正接($\tan \delta$)を、粘弾性測定装置(TA Instruments)を用いて、温度30℃、歪10%、周波数15Hzの条件で測定した。評価結果は、比較例1の $\tan \delta$

の逆数を100として、指数化した。指数値が大きい程、 $\tan \delta$ が小さく、低燃費性に優れることを示す。

[0120] (4) 耐摩耗性

JIS K 6264-2:2005に準拠し、上島製作所製ランボーン摩耗試験機を使用して、研磨輪にサンドペーパーを貼り付け、スリップ率12%で、室温での摩耗量を測定した。評価結果は、比較例1の摩耗量の逆数を100として、指数化した。指数値が大きい程、摩耗量が少なく、耐摩耗性に優れることを示す。

[0121]

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2
配合	ゴム成分	NR *1	60	-	-	-
		BR *2	40	40	-	40
		BR + 複素環式化合物 *3	-	-	40	-
		共重合体 *4	-	60	60	-
		共重合体 + 複素環式化合物 *5	-	-	-	60
		カーボンブラック *6	50	50	50	50
	質量部					
	ZDMA *7	-	0.94	-	0.94	-
	酸化亜鉛	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	低燃費性	100	113	82	109	116
評価結果	耐摩耗性	100	87	115	101	108
	低燃費性の指数と耐摩耗性の指数の合計	200	200	197	210	224

[0122] *1 NR: 天然ゴム

*2 BR: ブタジエンゴム、UBEエラストマー社製、商品名「BR 150L」

*3 BR+複素環式化合物: ブタジエンゴム [UBEエラストマー社製、商品名「BR 150L」] に複素環式化合物が結合した変性ジエン系ゴム (マスターバッチ)

*4 共重合体: 上記の方法で合成したシクロペンテンとジシクロペンタジエンとの共重合体

*5 共重合体+複素環式化合物: 上記の方法で合成したシクロペンテンとジシクロペンタジエンとの共重合体に複素環式化合物が結合した変性ジエン系ゴム (マスターバッチ)

*6 カーボンブラック: セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) 吸着比表面積が $130 \text{ m}^2/\text{g}$ で且つジブチルフタレート (DBP) 吸収量が $140 \text{ mL}/100 \text{ g}$ のカーボンブラック

*7 ZDMA: ジメタクリル酸亜鉛、CRAY VALLEY社製、商品名「DYMALINK 708」

[0123] 表2に示す結果から、シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体と、六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物と、金属塩とを含む実施例のゴム組成物は、低燃費性と耐摩耗性を両立できていることが分かる。

[0124] 一方、六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物を含むものの、シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体を含まない比較例2のゴム組成物は、耐摩耗性が大幅に悪化していることが分かる。

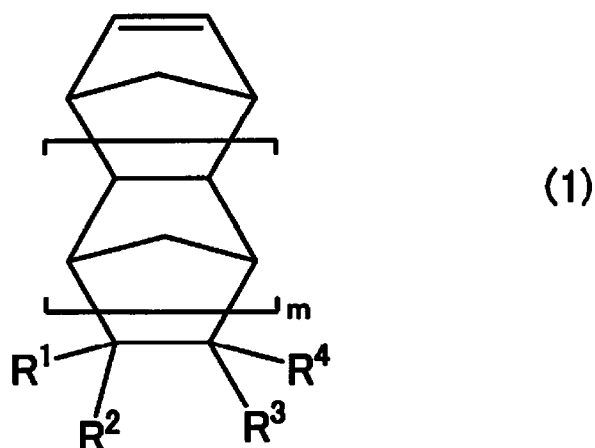
また、シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体を含むものの、六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物を含まない比較例3のゴム組成物は、低燃費性が大幅に悪化していることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] ゴム成分と、六員環の芳香族複素環を有する複素環式化合物と、金属塩と、を含み、

前記ゴム成分が、シクロペンテンと下記一般式（１）：

[化1]



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、又は、ハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示し、 R^2 と R^3 とは、互いに結合して環を形成してもよく、 m は、0～2の整数である。]で表されるノルボルネン系化合物との共重合体を含むことを特徴とする、タイヤ用ゴム組成物。

[請求項2] 上記一般式（１）で表されるノルボルネン系化合物が、2-ノルボルネン及び／又はジシクロペンタジエンである、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項3] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体の含有量が、前記ゴム成分100質量部中、20～90質量部である、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項4] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、重量平均分子量（ M_w ）が20万～100万である、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項5] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、シクロペンテン由来の構造単位の含有割合が20～75質量%である、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

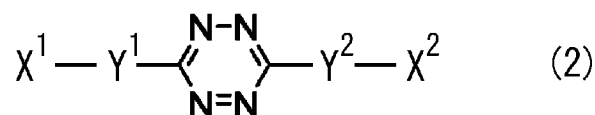
[請求項6] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、2-ノルボルネン由来の構造単位の含有割合が10～60質量%である、請求項2に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項7] 前記シクロペンテンとノルボルネン系化合物との共重合体は、ジシクロペンタジエン由来の構造単位の含有割合が10～60質量%である、請求項2に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項8] 前記複素環式化合物が、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、及びテトラジン環からなる群から選択される少なくとも一つの複素環を有する、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項9] 前記複素環式化合物が、トリアジン環又はテトラジン環を有する、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項10] 前記複素環式化合物が、下記一般式(2)：
[化2]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立してピリジル基又はピリミジニル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立して単結合又は二価の炭化水素基である。]で表される、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項11] 前記金属塩として、酸化亜鉛を含む、請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項12] 前記金属塩として、更に酸化亜鉛以外の金属塩を含む、請求項11に記載のタイヤ用ゴム組成物。

[請求項13] 請求項1に記載のタイヤ用ゴム組成物を含むことを特徴とする、タイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 65/00(2006.01)i; **B60C 1/00**(2006.01)i; **C08G 61/08**(2006.01)i; **C08K 3/22**(2006.01)i; **C08K 3/24**(2006.01)i;
C08K 5/34(2006.01)i; **C08K 5/3477**(2006.01)i; **C08K 5/49**(2006.01)i
 FI: C08L65/00; B60C1/00 A; C08G61/08; C08K3/22; C08K3/24; C08K5/34; C08K5/3477; C08K5/49

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)

C08L65/00; B60C1/00; C08G61/08; C08K3/22; C08K3/24; C08K5/34; C08K5/3477; C08K5/49

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/186458 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 11 October 2018 (2018-10-11) examples 8-2	1-13
Y	JP 2019-070085 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 09 May 2019 (2019-05-09) examples 3, 4	1-13
Y	JP 2021-107506 A (TOYO TIRE & RUBBER CO.) 29 July 2021 (2021-07-29) examples 1-7	1-13
Y	WO 2020/036001 A1 (ZEON CORPORATION) 20 February 2020 (2020-02-20) claims 1, 4, paragraphs [0002], [0005], [0039]-[0042], [0093]-[0094], examples 1-8	1-13
Y	WO 2014/133028 A1 (ZEON CORPORATION) 04 September 2014 (2014-09-04) claims 1-2, 7, paragraphs [0007], [0032], [0113]-[0114], examples 1-10	1-13
Y	JP 51-122187 A (GOODRICH CO. B F) 26 October 1976 (1976-10-26) claim, table V	1-13

☒ 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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 January 2024

Date of mailing of the international search report

23 January 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043881

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 02-283506 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 21 November 1990 (1990-11-21) example 1	12
Y	JP 60-147451 A (FIRESTONE TIRE & RUBBER CO.) 03 August 1985 (1985-08-03) example 1	12
Y	JP 2012-111897 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 14 June 2012 (2012-06-14) example 1	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/043881

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/186458	A1	11 October 2018	US 2020/0190293 A1 examples 8-2 EP 3608363 A1 CN 110494480 A	
JP	2019-070085	A	09 May 2019	(Family: none)	
JP	2021-107506	A	29 July 2021	(Family: none)	
WO	2020/036001	A1	20 February 2020	US 2021/0301053 A1 claims 1, 4, paragraphs [0002], [0007], [0051]-[0054], [0108]- [0109], examples 1-8 EP 3838966 A1 CN 112543780 A KR 10-2021-0044776 A	
WO	2014/133028	A1	04 September 2014	US 2016/0002382 A1 claims 8-9, 16, paragraphs [0010], [0036], [0134]-[0135], examples 1-10 EP 2963074 A1 CN 105073823 A	
JP	51-122187	A	26 October 1976	US 4002815 A claims 1-4, table V DE 2451848 A1	
JP	02-283506	A	21 November 1990	EP 390012 A1 example 1 CA 2013319 A1	
JP	60-147451	A	03 August 1985	US 4495326 A example 1 EP 151212 A1	
JP	2012-111897	A	14 June 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 65/00(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; C08G 61/08(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/24(2006.01)i; C08K 5/34(2006.01)i; C08K 5/3477(2006.01)i; C08K 5/49(2006.01)i FI: C08L65/00; B60C1/00 A; C08G61/08; C08K3/22; C08K3/24; C08K5/34; C08K5/3477; C08K5/49		
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）） C08L65/00; B60C1/00; C08G61/08; C08K3/22; C08K3/24; C08K5/34; C08K5/3477; C08K5/49 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 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	WO 2018/186458 A1（株式会社ブリヂストン）11.10.2018（2018-10-11） 実施例8-2	1-13
Y	JP 2019-070085 A（株式会社ブリヂストン）09.05.2019（2019-05-09） 実施例3, 4	1-13
Y	JP 2021-107506 A（TOYO TIRE株式会社）29.07.2021（2021-07-29） 実施例1-7	1-13
Y	WO 2020/036001 A1（日本ゼオン株式会社）20.02.2020（2020-02-20） [請求項1], [請求項4], 段落[0002], [0005], [0039]-[0042], [0093]-[0094], 実施例 1-8	1-13
Y	WO 2014/133028 A1（日本ゼオン株式会社）04.09.2014（2014-09-04） [請求項1]-[請求項2], [請求項7], 段落[0007], [0032], [0113]-[0114], 実施例1-10	1-13
☒ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.01.2024	国際調査報告の発送日 23.01.2024	
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） 小森 勇 4J 4770 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 51-122187 A (ザ ビー. エフ. グッドリッチ カンパニー) 26.10.1976 (1976 - 10 - 26) 特許請求の範囲, 表V	1-13
Y	JP 02-283506 A (株式会社ブリヂストン) 21.11.1990 (1990 - 11 - 21) 実施例1	12
Y	JP 60-147451 A (ザ・ファイヤーストーン・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー) 03.08.1985 (1985 - 08 - 03) 実施例1	12
Y	JP 2012-111897 A (横浜ゴム株式会社) 14.06.2012 (2012 - 06 - 14) 実施例1	12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/043881

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/186458	A1	11.10.2018	US 2020/0190293 A1 実施例8-2 EP 3608363 A1 CN 110494480 A	
JP	2019-070085	A	09.05.2019	(ファミリーなし)	
JP	2021-107506	A	29.07.2021	(ファミリーなし)	
WO	2020/036001	A1	20.02.2020	US 2021/0301053 A1 請求項1, 4, 段落[0002], [0007], [0051]-[0054], [0108]-[0109], 実施例1-8 EP 3838966 A1 CN 112543780 A KR 10-2021-0044776 A	
WO	2014/133028	A1	04.09.2014	US 2016/0002382 A1 請求項8-9, 16, 段落[0010], [0036], [0134]-[0135], 実施 例1-10 EP 2963074 A1 CN 105073823 A	
JP	51-122187	A	26.10.1976	US 4002815 A 請求項1-4, 表V DE 2451848 A1	
JP	02-283506	A	21.11.1990	EP 390012 A1 実施例1 CA 2013319 A1	
JP	60-147451	A	03.08.1985	US 4495326 A 実施例1 EP 151212 A1	
JP	2012-111897	A	14.06.2012	(ファミリーなし)	