

(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2月13日(13.02.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/033151 A1

(51) 国際特許分類:
C08C 19/08 (2006.01) C08J 11/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/026168

(22) 国際出願日: 2024年7月22日(22.07.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-128047 2023年8月4日(04.08.2023) 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). 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1-3-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 深谷 訓久 (FUKAYA Norihisa); 〒3058561 茨城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 山下 浩 (YAMASHITA Hiroshi); 〒3058561 茨城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 羽鳥 真紀子 (HATORI Makiko); 〒3058561 茨城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 杉木 誠 (SUGIKI Makoto); 〒3058561 茨城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). ワヒューサトプリヨ プトロ(WAHYU Satpriyo Putro); 〒3058561 茨城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 崔 準哲 (CHOI Jun-Chul); 〒3058561 茨

城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 松本 和弘 (MATSUMOTO Kazuhiro); 〒3058561 茨城県つくば市梅園1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 梨子 貴之 (NASHI Takayuki); 〒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). 本間 正洋 (HOMMA Masahiro); 〒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). 田原 聖一 (TAHARA Seiichi); 〒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). 北條 将広 (HOJO Masahiro); 〒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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: METHOD FOR DECOMPOSING VULCANIZED RUBBER

(54) 発明の名称: 加硫ゴムの分解方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for efficiently decomposing a vulcanized rubber. The solution is a method for decomposing a vulcanized rubber, wherein a radical initiator selected from peroxides is made to act, in a solvent, on a vulcanized rubber or a composition containing the vulcanized rubber in an atmosphere containing an oxygen gas at 0-60°C to convert the same into a soluble decomposition product.

(57) 要約: 本発明の課題は、加硫ゴムの効率的分解方法を提供することであり、その解決手段は、加硫ゴム又はそれを含む組成物に、酸素ガスを含む雰囲気下、過酸化物から選ばれるラジカル開始剤を、溶媒中、0~60°Cで作用させて、可溶性分解物に変換する、加硫ゴムの分解方法である。

TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 加硫ゴムの分解方法

技術分野

[0001] 本発明は、加硫ゴムの分解方法に関するものである。

背景技術

[0002] タイヤゴム等の加硫ゴム製品のリサイクルに関しては、従来、セメント工場等において燃料として再利用される場合が多く、二酸化炭素排出量を増加させる一因となっている。しかしながら、二酸化炭素排出は地球温暖化を促進するため、二酸化炭素排出量を削減して地球温暖化を抑制するという観点からも、加硫ゴム製品の新しい再利用技術の開発が求められている。

加硫ゴムは、基本的には硫黄により架橋された構造を有し、一般的に不溶性で加工性が乏しい。そのため、加硫ゴムを効率よく再利用するためには、不溶性で加工性が低い加硫ゴムを、脱硫（以下、脱架橋のことを脱硫と称する場合がある。）等の反応により、溶媒溶解性等が高く、取り扱いが容易で加工しやすい可溶性ポリマー等に分解する技術の開発が重要である。

加硫ゴムの脱硫による分解方法としては、（A）高温（一般には180℃以上）に加熱する方法（特許文献1）、（B）チオール化合物を添加する方法（特許文献2）、（C）アルカリ金属を添加する方法（特許文献3）、（D）微生物を添加する方法（特許文献4）、（E）溶媒中で加硫ゴムを膨潤させた後、過酸化物を添加する（特許文献5）、あるいは、溶媒中、加硫ゴムに過酸化物を添加して80℃以上に加熱する方法（非特許文献1、2）などが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平11-209511号公報

特許文献2：特開昭54-117594号公報

特許文献3：特表平11-514020号公報

特許文献4：特開2004-313031号公報

特許文献5：特開2002-97386号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：J. Polym. Environ., 2011, 19, 382-390

非特許文献2：Polym. Degrad. Stab., 2015, 118, 88-95

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、前記方法（A）～（E）では次のような問題がある。例えば、方法（A）の加硫ゴムを高温に加熱する方法では、副反応が生じやすく、加硫ゴムの基本骨格が保持されにくい、等の問題があり、方法（B）の硫黄化合物を添加する方法では、硫黄含有量が増大してしまうため、生成物の用途が制限される、等の問題がある。また、方法（C）のアルカリ金属を添加する方法では、アルカリ金属が湿気等に対して反応性が高いため危険性が高い、等の問題があり、方法（D）の微生物を用いる方法では反応速度が遅く生産効率が低い、等の問題がある。さらに、方法（E）の過酸化物を用いる方法では、分解後の溶媒以外の全固形分（mg）と溶媒（mL）の比が1：30以下であることが基本的な条件であるため大量の溶媒を必要とする、また、80℃以上に加熱する方法でも、脱硫生成物の収率が十分高くない、等の問題がある。

[0006] そこで、本発明は、上記従来技術の問題を解決し、脱硫を効率よく進行させることが可能な加硫ゴムの分解方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、酸素ガスを含む雰囲気下において、過酸化物から選ばれるラジカル開始剤を用いた加硫ゴムの分解反応が、加硫ゴムを膨潤させたり溶媒を大量に使用することなく

、比較的低温（60℃以下）で容易に進行するという新規な事実を発見し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 本発明の要旨構成は、以下の通りである。

<1>

加硫ゴム又はそれを含む組成物に、酸素ガスを含む雰囲気下、過酸化物から選ばれるラジカル開始剤を、溶媒中、0～60℃で作用させて、可溶性分解物に変換する、加硫ゴムの分解方法。

<2>

前記加硫ゴムのゴム成分が、天然ゴム（NR）、合成イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）から選ばれる少なくとも1種類を含むゴム成分である、<1>に記載の分解方法。

<3>

前記加硫ゴムを含む組成物が、カーボンブラック又はシリカを含むタイヤゴムから選ばれる組成物である、<1>又は<2>に記載の分解方法。

<4>

前記過酸化物が、過酸化アシルから選ばれる過酸化物である、<1>～<3>の何れか1項に記載の分解方法。

<5>

前記過酸化アシルが、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチルから選ばれる過酸化アシルである、<4>に記載の分解方法。

<6>

前記分解方法が、塩素化炭化水素又は芳香族炭化水素を溶媒として用いる分解方法である、<1>～<5>の何れか1項に記載の分解方法。

<7>

前記塩素化炭化水素が、クロロホルム又はクロロベンゼンから選ばれる塩素化炭化水素である、<6>に記載の分解方法。

<8>

前記芳香族炭化水素が、エチルベンゼンである、<6>に記載の分解方法

。

< 9 >

前記加硫ゴムが、溶媒で洗浄する前処理工程を施した加硫ゴムである、< 1 >～< 8 >の何れか 1 項に記載の分解方法。

[0009] 本発明の加硫ゴムの分解方法の好適例においては、通常、加硫ゴム中のゴム成分の 50 質量%以上を、可溶性分解物に変換する。可溶性分解物とは、具体的には、加硫ゴム中のゴム成分に由来する可溶性ポリマー及びそれを含む組成物（以下、可溶性ポリマー組成物と称する場合がある。）であり、「可溶性」とは、使用した溶媒に溶解できることを意味する。可溶性ポリマーの重量平均分子量が 200～200000 の場合、再利用可能な可溶性ポリマーの収量が向上し、本分解方法の経済面及び環境面での価値が更に向上する。

[0010] 本発明の加硫ゴムの分解方法の他の好適例においては、前記加硫ゴムが、イソプレン骨格ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、及びブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む。この場合、分解方法によって、イソプレンやブタジエン等の再利用し易いジエン系モノマーを骨格に含む可溶性ポリマーが得られる。

[0011] 本発明の加硫ゴムの分解方法の他の好適例においては、前記加硫ゴムが、更にカーボンブラックを含む。この場合でも、加硫ゴムを効率的に分解することができ、また、カーボンブラックを再利用することもできる。また、カーボンブラックを含む配合ゴムの分解方法の好適例では、配合ゴムの分解後の全固形分（回収カーボンブラック成分）（mg）と溶媒（mL）の比は通常 1：25 以上であり、溶媒使用量を少なく抑えられるため、経済面及び環境面で有利である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、温和な条件で反応を進行させて、加硫ゴムを可溶性分解物に変換できるため、加硫ゴムの効率的分解方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の加硫ゴムの分解方法を、その実施形態に基づき、詳細に例示説明する。

[0014] 本発明の加硫ゴムの分解方法は、加硫ゴム又はそれを含む組成物に、酸素ガスを含む雰囲気下、過酸化物から選ばれるラジカル開始剤を、溶媒中、0～60℃で作用させて、可溶性分解物に変換することを特徴とする。

[0015] 本発明の加硫ゴムの分解方法で使用される過酸化物は、基本的には、硫黄による架橋部位に作用して、架橋結合を切断していると考えられる。したがって、ジエン系ゴムの場合、その主鎖骨格は、分解反応後も基本的には維持されていると考えられる。

[0016] <ラジカル開始剤>

本発明で使用されるラジカル開始剤は、過酸化物から選ばれる。

過酸化物としては、過酸化アシル、過カルボン酸、ジアルキルペルオキシド、アルキルヒドロペルオキシド等が挙げられる。これらの中では、反応速度の観点から、過酸化アシル、過カルボン酸が好ましく使用され、過酸化アシルが更に好ましく使用される。

それらの具体例を示すと、過酸化アシルとしては、過酸化ベンゾイル、過酸化トルオイル、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化メトキシベンゾイル、過酸化フタロイル、過酸化アセチル、過酸化プロパノイル、過酸化カプリリル、過酸化デカノイル、過酸化ラウロイル、過酸化ミリストイル、過酸化ステアロイル等が挙げられる。過酸化アシルの中では、反応速度、入手容易性等の観点から、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチルが好ましく使用される。反応速度及び過酸化物の安定性の観点からは、過酸化ベンゾイルよりも過酸化ラウロイルが好ましい。

また、過カルボン酸としては、過安息香酸、クロロ過安息香酸、過酢酸、過プロピオン酸等が挙げられる。さらに、ジアルキルペルオキシドとしては、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、*tert*-ブチルクミルペルオキシド等が挙げられ、アルキルヒドロペルオキシドとしては、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等

が挙げられる

これらの過酸化物は、安全性、入手容易性等の観点から、含水物の形態でもよい。好適な開始剤を用いることにより、加硫ゴムを温和な条件で効率よく分解できる。

[0017] <分解工程>

本実施形態の加硫ゴムの分解方法では、前記過酸化物から選ばれるラジカル開始剤を用いて、加硫ゴム又はそれを含む組成物を分解する。

[0018] (加硫ゴム)

本実施形態の分解方法の分解対象である加硫ゴムは、例えば、硫黄原子を含む架橋部位を有するジエン系ゴムを含有するもので、更に、カーボンブラック、シリカ等を含有してもよい。

なお、前記加硫ゴムの形態は、特に限定されず、例えば、粉ゴム、粉末ゴム等であってもよい。該粉ゴム、粉末ゴムは、廃タイヤ等の使用済ゴム製品を裁断、粉砕して、得ることができる。粉砕工程は、予備粉砕工程、微粉砕工程等の複数の工程を含んでもよく、また、粉砕工程の後に、分級工程を経て、使用する粉ゴムの粒径を調整してもよい。

また、前記加硫ゴムを含む組成物としては、リサイクルに供された廃ゴム、使用済みゴム製品等であってもよい。廃ゴムはゴム製品から発生するものに限らず、ゴム製品の生産又は補修等で生じる不要な端材などを含む全ての廃棄されたゴムを指す。端材は、例えばバフ粉、ピーリングゴム等が挙げられる。バフ粉は、例えばタイヤのリトレッドにおける、台タイヤに残っているトレッド部分を削るバフ工程で発生する細かいゴムである。ピーリングゴムは、タイヤ等ゴム製品の表面から剥ぎ取られた、例えば1～2 cm幅の長尺なゴムである。ピーリングゴムは、先がU字状又はV字状のナイフをピーラー (p e e l e r) のように用いてタイヤ等ゴム製品の表面を削ることによって発生する。ゴム製品は、例えばタイヤ、ゴムホース、ゴムコンベアベルトなどの最終製品及び最終製品の製造段階におけるゴムの部品又はパーツを含む。使用済みタイヤは、例えばリトレッドが行われるものであってよい。

し、タイヤ交換、廃車などに伴って生じる廃タイヤ及びタイヤとしての寿命を終えたE L T (E n d - o f - L i f e T i r e) など何らかの理由で廃棄されたものであってよい。前記加硫ゴムを含む組成物としては、カーボンブラック又はシリカを含むタイヤゴムが好ましい。

[0019] ジエン系ゴム

前記ジエン系ゴムは、ジエン系モノマー由来の単位（ジエン系単位）を含むゴムであり、更に、共重合可能なコモノマー由来の単位を含んでもよい。

前記ジエン系モノマー由来の単位は、ジエン系ゴムの架橋（加硫）を可能とし、また、ゴムの様な伸びや強度を発現することができる。なお、架橋ゴム中においてジエン系ゴムは、通常は架橋された状態で存在するが、一部は架橋されていなくてもよい。ジエン系モノマー（ジエン系化合物）として、具体的には、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-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。

一方、前記共重合可能なコモノマーとしては、芳香族ビニル化合物等が挙げられる。該芳香族ビニル化合物として、具体的には、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*, *p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン等が挙げられる。

また、前記ジエン系ゴムとしては、イソプレン骨格ゴム、スチレン-ブタジエンゴム（S B R）、ブタジエンゴム（B R）、クロロプレンゴム（C R）等が挙げられる。ここで、イソプレン骨格ゴムは、イソプレン単位を主たる骨格とするゴムであり、具体的には、天然ゴム（N R）、合成イソプレンゴム（I R）等が挙げられる。これらの中でも、前記ジエン系ゴムは、イソプレン骨格ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、及びブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。前記ジエン系ゴムが、イソプレン骨格ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、及びブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも1種を含む場合、イソプレンやブタジエン等の骨格を含み、再利用し易いジエン系可溶性ポリマーが得られる。

前記加硫ゴム中の前記ジエン系ゴムの含有率は、特に限定されず、例えば、10～100質量%の範囲であることが好ましく、可溶性ポリマーの収率がより向上する観点では、30～100質量%の範囲であることがより好ましい。

[0020] — 硫黄 —

前記加硫ゴムは、基本的には硫黄を含んでいる。なお、加硫ゴム中において硫黄は、通常はジエン系ゴムを架橋した状態で、ジエン系ゴムの橋架結合として存在するが、一部が遊離していてもよい。

本発明の加硫ゴムの分解方法は、主に、ラジカル開始剤の作用により、架橋結合の分解を行うことで、加硫ゴムを分解して、可溶性ポリマーを与える。その際、硫黄は、基本的には可溶性ポリマーに残存すると考えられるが、溶液中に遊離する硫黄成分があっても、再沈殿等の精製操作により、硫黄成分を分離して、可溶性ポリマーを精製することができる。

前記加硫ゴム中の硫黄の含有量は、特に限定されず、例えば、前記ジエン系ゴム100質量部に対して0.1～10質量部の範囲であり、1～5質量部の範囲が好ましい。

[0021] — カーボンブラック —

前記加硫ゴムは、更にカーボンブラックを含んでいてもよい。本発明の加硫ゴムの分解方法は、分解工程において、加硫ゴムを可溶性ポリマーに分解する。そのため、加硫ゴムがカーボンブラックを含んでいても、分解工程の後に、例えば、固液分離により、カーボンブラックを容易に分離・回収することができる。したがって、加硫ゴムがカーボンブラックを含む場合でも、加硫ゴムを効率的に分解することができる。

前記架橋ゴム中のカーボンブラックの含有量は、特に限定されず、例えば、前記ジエン系ゴム100質量部に対して10～150質量部の範囲であり、30～120質量部の範囲が好ましい。

[0022] — その他の成分 —

前記加硫ゴムは、上述のジエン系ゴム、カーボンブラック、硫黄の他にも

、ゴム工業界で通常使用される各種成分、例えば、ジエン系ゴム以外のゴム成分、カーボンブラック以外の充填剤（シリカ、炭酸カルシウム等）、シランカップリング剤、老化防止剤、軟化剤、加工助剤、樹脂、界面活性剤、有機酸（ステアリン酸等）、酸化亜鉛（亜鉛華）、加硫促進剤、硫黄以外の架橋剤等を含有していてもよい。

[0023] （ラジカル開始剤の量）

前記ラジカル開始剤の使用量は、前記加硫ゴム 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、1 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、20 質量部以下が更に好ましい。前記触媒の使用量が、前記配合ゴム 100 質量部に対して、0.1 質量部以上であれば、加硫ゴムの分解反応が更に進行し、また、前記触媒の使用量が、前記加硫ゴム 100 質量部に対して、30 質量部以下であれば、コストの点で好ましい。

[0024] （反応条件）

前記分解工程は、酸素ガスを含む雰囲気下、溶媒中、0℃以上60℃以下で実施される。

反応雰囲気における酸素ガスの濃度（体積％）は、通常1～100％であり、好ましくは1～80％、更に好ましくは、大気中の酸素濃度である約20％を含む、5～50％である。酸素ガスの濃度が100％ではない場合、残りのガス成分としては、窒素ガス等の不活性ガスを使用できる。分解反応は、一般には、酸素濃度が高いほど有利であるが、好ましくない副反応も生じやすくなるため、酸素濃度が高い場合は、反応時間、反応温度等を適切に制御する必要がある。

一方、酸素濃度が約20％の大気中の空気を用いる場合は、酸素ガスを別に用意する必要がなく、装置的及び経済的に有利である。空気雰囲気下の反応において、加硫ゴムの量が少ない場合は、内容積が十分大きい密閉系容器でも反応は進行する。その場合の反応容器の内容積としては、一般には、加硫ゴム1体積部に対して50体積部以上で、100体積部以上が更に好ましい。

分解反応を密閉系で行う場合、加硫ゴムの量が多くなると、大きな内容積の反応容器が必要になり、装置的に好ましいとはいえない。そのため、装置的な観点では、空気等の流通が可能な非密閉系で反応を行うことが好ましい。反応系を非密閉系にするためには、反応容器の一部を開放する、空気等の流通が可能なメンブレンを装着する、空気等をオーバーフローさせる、等の方法が考えられる。また、空気等を、連続的あるいは断続的に、溶液中に吹き込みながら反応を行う方法も、有利な形態である。その場合の吹き込み速度については、特に制限はないが、加硫ゴム 1 g 当たり、通常 1～1000 mL/分、好ましくは 2～500 mL/分、更に好ましくは 3～200 mL/分である。

[0025] 本実施形態の加硫ゴムの分解では溶媒を使用する。溶媒としては、分解反応を阻害しない任意の溶媒を使用でき、例えば、芳香族炭化水素（芳香族系溶媒）、塩素化炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、エーテル、ニトリル等が挙げられる。

それらを具体的に示すと、芳香族系炭化水素としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、プロピルベンゼン等が挙げられ、塩素化炭化水素としては、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエテン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が挙げられ、脂肪族炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、オクタン等が挙げられ、脂環式炭化水素としては、シクロヘキサン、シクロオクタン等が挙げられ、エーテルとしては、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、ベンゾニトリル等が挙げられる。

これらの中では、反応速度、入手容易性等の観点から、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素が好ましい。それらの具体例を示すと、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。芳香族炭化水素の中では、反応速度の観点からは、トルエンよりもエチルベンゼンが好ましい。

分解反応に適した溶媒は、加硫ゴムの種類にも依存する。たとえば、加硫ゴムが、NR系、IR系、BR系の場合は、反応速度、生成物の溶解性等の観点から、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素が好ましく、それらの具体例としては、トルエン、エチルベンゼン、クロロホルム、クロロベンゼン等が挙げられる。一方、SBR系加硫ゴムにおいては、反応速度等の観点から、塩素化炭化水素がより好ましく、それらの具体例と示すと、クロロホルム、クロロベンゼン等が挙げられる。

好ましい溶媒を使用することにより、加硫ゴムの分解が進行しやすくなり、可溶性ポリマーをより効率よく製造することができる。

前記溶媒の使用量は、前記加硫ゴム1g当たり、2mL以上が好ましく、10mL以上が更に好ましく、また、100mL以下が好ましく、50mL以下が更に好ましい。前記溶媒の使用量が、前記加硫ゴム1g当たり、2mL以上であれば、加硫ゴムの分解反応が促進され、また、前記溶媒の使用量が、前記架橋ゴム1g当たり、50mL以下であれば、コストの点で好ましい。

[0026] 本実施形態の加硫ゴムの分解方法は、0～60℃で実施される。分解工程を0～60℃で行うことで、加硫ゴム中のジエン系ゴムの分解反応を効率よく実施できる。分解工程は、分解速度の観点から、5℃以上が好ましく、10℃以上が更に好ましく、また、エネルギーコスト、環境負荷、反応装置等の観点から、50℃以下が好ましく、40℃以下が更に好ましい。

本発明の分解反応は、基本的には、室温（20～30℃）付近でスムーズに進行するため、加熱又は冷却のための特別な装置を必要としないことも、本発明の分解方法の利点である。

[0027] 前記分解工程は、任意の圧力で実施でき、減圧、常圧、加圧、いずれの圧力下でも実施できる。一例として、反応圧力は、1kPa～10MPaが好ましく、10kPa～1MPaが更に好ましく、50kPa～500kPaがより一層好ましい。

[0028] 本発明の分解反応では、原料の加硫ゴム、ラジカル開始剤、及び溶媒を、

効率よく攪拌することが重要である。攪拌方法としては、磁気攪拌機（マグネチックスターラー）を用いる方法、機械攪拌機（メカニカルスターラー）を用いる方法、振とう攪拌機（シェーカー）を用いる方法等、従来公知の各種の方法を利用できる。

また、反応を促進するために、超音波照射、マイクロ波照射、光照射等を併用してもよい。それらは、組み合わせて使用することもできる。

[0029] （分解生成物）

本実施形態の加硫ゴムの分解方法においては、その分解工程を経て、前記加硫ゴム中のゴム成分の50質量%以上を、重量平均分子量が200～200000の可溶性ポリマーに分解することが好ましく、重量平均分子量が300～150000の可溶性ポリマーに分解することが更に好ましい。

なお、重量平均分子量（M_w）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、GPCと称する場合がある。）で測定することができる。

また、分解工程後には、不溶性のカーボンブラックが回収される。回収カーボンブラックは、通常、加硫ゴム由来の有機分を含有している。回収カーボンブラックにおける有機分の割合としては、5～35質量%が好ましく、7～25質量%が更に好ましい。

[0030] <その他>

本実施形態の加硫ゴムの分解方法は、更に別の工程を含んでもよい。かかる工程としては、加硫ゴムの前処理工程（例えば、裁断工程、粉碎工程）等が挙げられる。

加硫ゴムの前処理工程としては、溶媒で洗浄する工程も挙げられる。溶媒で洗浄することにより、加硫ゴム中に残存する老化防止剤等、分解反応を阻害すると考えられる添加物を除去することができるため、開始剤の使用量を低減することができる。前処理工程で使用する溶媒の種類は特に限定されないが、老化防止剤等、添加物を溶解しやすい溶媒が好ましく、具体的には、トルエン等の炭化水素類、アセトン等のケトン類、クロロホルム等の塩素化炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類等が挙げられる。

また、本実施形態の加硫ゴムの分解方法は、バッチ式、流通式等、何れの形式の反応器でも実施できる。

[0031] <生成物の分離・精製>

分解反応後のポリマー生成物は、カーボンブラックを主成分とする不溶成分を、遠心分離、濾過等で分離後、貧溶媒を用いて沈殿させる、カラムクロマトグラフィーや分取GPCで不純物を除去する、等の方法により回収・精製できる。得られたポリマー生成物や不溶成分である回収カーボンブラックは、配合ゴムの原料等として再利用できる。

カーボンブラックを含む配合ゴム分解の好適例では、分解反応後の回収カーボンブラック成分 (mg) と溶媒 (mL) の比は、一般には 1 : 25 以上であり、好ましくは 1 : 20 以上である。

実施例

[0032] 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。

[0033] <分析装置等>

・ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、GPCと称する場合がある。）：分析システム 島津製作所製Lab Solutions（送液ユニット：島津製作所製LC-20AB、カラム：東ソー社製TSK gel Super HM-H×2本、検出器：島津製作所製示差屈折率計RID-10A、溶離液：テトラヒドロフラン、流速：0.6 mL/min、測定温度：40℃、重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) は標準ポリスチレン基準)

・核磁気共鳴分析装置（以下、NMRと称する場合がある。）：ブルカー社製AVANCE III HD 600（溶媒：CDCl₃）

[0034] <加硫ゴム試料の調製>

（加硫ゴムA）

天然ゴム100質量部に対して、カーボンブラック50質量部、ステアリン酸2質量部、酸化亜鉛2.25質量部、老化防止剤6PPD [N-フェニ

ルーN' - (1, 3-ジメチルブチル) - p-フェニレンジアミン] 2質量部、加硫促進剤CBS [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] 0.6質量部、硫黄1.8質量部、及び老化防止剤TMDQ [トリメチルジヒドロキノリン重合体] 1質量部を配合してゴム組成物を調製し、該ゴム組成物を加熱架橋させて加硫ゴムを調製した。

[0035] (加硫ゴムB)

天然ゴム60質量部及びブタジエンゴム40質量部に対して、カーボンブラック50質量部、ステアリン酸2質量部、酸化亜鉛2.25質量部、老化防止剤6PPD [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] 2質量部、加硫促進剤CBS [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] 0.6質量部、硫黄1.8質量部、及び老化防止剤TMDQ [トリメチルジヒドロキノリン重合体] 1質量部を配合してゴム組成物を調製し、該ゴム組成物を加熱架橋させて加硫ゴムを調製した。

[0036] (加硫ゴムC)

天然ゴム40質量部及びブタジエンゴム60質量部に対して、カーボンブラック50質量部、ステアリン酸2質量部、酸化亜鉛2.25質量部、老化防止剤6PPD [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] 2質量部、加硫促進剤CBS [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] 0.6質量部、硫黄1.8質量部、及び老化防止剤TMDQ [トリメチルジヒドロキノリン重合体] 1質量部を配合してゴム組成物を調製し、該ゴム組成物を加熱架橋させて加硫ゴムを調製した。

[0037] (加硫ゴムD)

スチレンブタジエンゴム100質量部に対して、カーボンブラック50質量部、ステアリン酸2質量部、酸化亜鉛2.25質量部、ワックス1質量部、老化防止剤6PPD [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] 1質量部、加硫促進剤DPG [1, 3-ジフェ

ニルグアニジン] 0.3質量部、加硫促進剤MBTS [ジベンゾチアゾリルジスルフィド] 0.5質量部、加硫促進剤TBBS [N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド] 0.5質量部、硫黄1.5質量部、及び老化防止剤TMDQ [トリメチルジヒドロキノリン重合体] 1質量部を配合してゴム組成物を調製し、該ゴム組成物を加熱架橋させて加硫ゴムを調製した。

なお、加硫ゴムの第1の分解工程では、得られた加硫ゴムを、裁断したもの(5mm角程度)、又は、それをさらに凍結粉碎したもの(1~2mm角程度)を使用した。

[0038] <第1の分解工程の実施例>

(収率の計算)

第1の分解工程の収率は、反応液に一定量の内部標準物質(ヘキサメチルジシラン)を添加した後、反応液の一部を採取し、 ^1H NMR測定を行って、可溶化したゴム成分のモノマー骨格の重量を算出し、反応前の加硫ゴム中のモノマー骨格の重量(加硫ゴムの配合割合より算出)との比率によって、次式に従い算出した。

第1の分解工程の収率(%) = (反応後に可溶化したゴム成分のモノマー骨格の重量 ÷ 反応前の加硫ゴム成分のモノマー骨格の重量) × 100

例えば、天然ゴムの場合、 ^1H NMR (CDCl_3 溶媒) では、内部標準物質(ヘキサメチルジシラン)のプロトンシグナル及び可溶化したゴム成分のイソプレン骨格(アルケニル基)のプロトンシグナルは、それぞれ、0.04及び5.13 ppm付近に観察される。内部標準物質のシグナル積分値に対するイソプレン骨格のシグナル積分値の比率より、収率を算出できる。なお、天然ゴム中のポリイソプレン含有率は93%とした。

[0039] 以下、具体的な実施例について説明する。

(実施例1)

前記加硫ゴム試料A 50mg、過酸化ベンゾイル(含水晶、75%純度) 7.4mg、及びトルエン0.8mLの混合物を、5mLスピッツ型バ

イアル管（密閉）中、空気雰囲気下、25℃（室温）で1日、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の¹H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は89%と算出できた。また、反応液のGPC測定により、分子量は、 $M_w = 41400$ 、 $M_n = 16900$ 、 $M_w / M_n = 2.4$ と見積もられた（表1参照）。

[0040]（実施例2～48）

反応条件（加硫ゴムの種類、ラジカル開始剤の種類、溶媒の種類、反応温度、容器の種類等）を変えて、実施例1と同様に分解反応と生成物の分析を行った結果を、表1及び表2に示す。

[0041]

[表1]

実施例 ¹⁾	加硫ゴム [mg]	ラジカル開始 剤 ²⁾ [mg]	溶媒 ³⁾ [mL]	温度 ⁴⁾ (°C)	時間 ⁵⁾	収率 ⁶⁾ (%)	分子量		
							Mw	Mn	Mw/Mn
実施例1	A [50]	BPO [7.4]	PhMe [0.8]	25	1d	89	41400	16900	2.4
実施例2	A [50]	BPO [7.4]	Xy [0.8]	25	1d	86	37300	15800	2.4
実施例3	A [50]	BPO [7.4]	CyH [0.8]	25	1d	75	41700	18100	2.3
実施例4	A [50]	BPO [7.4]	CHCl ₃ [0.8]	25	1d	86	40000	15600	2.6
実施例5	A [50]	BPO [7.4]	CHCl ₂ CH ₂ Cl [0.8]	25	1d	88	41900	16200	2.6
実施例6	A [50]	BPO [7.4]	Cl ₂ C=CCl ₂ [0.8]	25	1d	86	47600	19100	2.5
実施例7	A [50]	BPO [7.4]	DCB [0.8]	25	1d	88	46500	17700	2.6
実施例8	A [50]	BPO [7.4]	PhCl [0.8]	25	1d	84	39800	15900	2.5
実施例9	A [50]	BPO [7.4]	PhCN [0.8]	25	1d	87	31100	12500	2.5
実施例10	A [50]	BPO [7.4]	PhOMe [0.8]	25	1d	87	39900	15500	2.6
実施例11	A [50]	BPO [7.4]	^t BuOMe [0.8]	25	1d	79	37700	15500	2.4
実施例12	A [50]	BPO [7.4]	PhMe [0.8]	60	3h	81	47200	19200	2.5
実施例13	A [50]	BPO [7.4]	PhEt [0.8]	60	3h	86	26000	11900	2.2
実施例14	A [50]	BPO [7.4]	CHCl ₃ [0.8]	60	2h	93	37200	15300	2.4
実施例15	A [50]	BPO [7.4]	CHCl ₂ CH ₂ Cl [0.8]	60	2h	89	36900	14100	2.6
実施例16	A [50]	BPO [7.4]	PhCl [0.8]	60	2h	83	53800	20900	2.6
実施例17	A [50]	LPO [9.2]	PhMe [0.8]	25	1d	83	31900	13600	2.4
実施例18	A [50]	LPO [9.2]	PhCl [0.8]	25	1d	84	33600	14100	2.4
実施例19	A [100]	BPO [14.8]	CHCl ₃ [2]	30	1d	86	42200	16500	2.6
実施例20	A [100]	BPO [14.8]	PhCl [2]	30	1d	86	50700	19700	2.6
実施例21	A [100]	BPO [14.8]	THF [1.6]	30	1d	79	73700	27000	2.7
実施例22	A [100]	BPO [14.8]	PhMe [1.6]	40	1d	90	51600	19900	2.6
実施例23	A [100]	BPO [14.8]	CHCl ₃ [1.6]	40	1d	92	50700	19600	2.6
実施例24	A [100]	BPO [14.8]	PhMe [1.6]	40	6h	86	39000	15900	2.5
比較例1 ⁷⁾	A [100]	BPO [14.8]	PhMe [1.6]	40	6h	3	—	—	—

[表2]

実施例 ¹⁾	加硫ゴム [mg]	ラジカル開始 剤 ²⁾ [mg]	溶媒 ³⁾ [mL]	温度 ⁴⁾ (°C)	時間 ⁵⁾	収率 ⁶⁾ (%)	分子量		
							Mw	Mn	Mw/Mn
実施例25	A [100]	BPO [14.8]	PhMe [2]	40	1d	85	46600	18900	2.5
実施例26	A [100]	BPO [14.8]	CHCl ₃ [1.6]	30	1d	87	33500	14200	2.4
実施例27	A [100]	LPO [18.4]	CHCl ₃ [1.6]	30	1d	86	34100	14600	2.3
実施例28	A [100]	APO [5.4]	CHCl ₃ [1.6]	30	1d	91	50300	17900	2.8
実施例29	B [50]	BPO [7.4]	PhCl [0.8]	25	1d	84 (60:40)	44400	18300	2.4
実施例30	B [100]	BPO [14.8]	CHCl ₃ [1.6]	30	1d	86 (59:41)	48000	18800	2.6
実施例31	B [100]	BPO [14.8]	CHCl ₃ [1.6]	40	1d	92 (59:41)	44500	17700	2.5
実施例32	C [50]	BPO [7.4]	PhCl [0.8]	25	1d	74 (41:59)	46400	18500	2.5
実施例33	C [100]	BPO [14.8]	CHCl ₃ [1.6]	30	1d	85 (38:62)	49800	19400	2.6
実施例34	C [100]	BPO [14.8]	CHCl ₃ [1.6]	40	1d	89 (39:61)	50400	19100	2.6
実施例35	D [100]	BPO [14.8]	CHCl ₃ [3.2]	30	1d	77	52700	20900	2.5
実施例36	D [100]	BPO [14.8]	CDCl ₃ [3.2]	30	2d	90	45500	17900	2.5
実施例37	D [100]	BPO [14.8]	CHCl ₃ [1.6]	30	3d	57	47400	21100	2.2
実施例38	D [100]	BPO [14.8]	PhMe [3.2]	30	4d	30	44000	20000	2.2
実施例39	A [500]	BPO [74]	PhMe [8]	60	3h	84	53500	22000	2.4
実施例40	A [500]	BPO [74]	PhEt [8]	60	3h	87	47100	19600	2.4
実施例41	A [1000]	BPO [147]	PhMe [16]	25	1d	76	49600	16600	3.0
実施例42	A [1000]	BPO [147]	PhMe [16]	25	2d	76	43900	15200	2.9
実施例43	A [1000]	BPO [147]	CHCl ₃ [16]	25	1d	76	44000	14700	3.0
実施例44	A [1000]	BPO [147]	CHCl ₃ [16]	25	2d	76	29600	11300	2.6
実施例45	A [1000]	LPO [147]	PhMe [16]	25	1d	77	51300	17500	2.9
実施例46	A [1000]	LPO [147]	PhMe [16]	25	2d	81	38000	13500	2.8
実施例47	A [1000]	LPO [147]	CHCl ₃ [16]	25	1d	79	50900	17200	3.0
実施例48	A [1000]	LPO [147]	CHCl ₃ [16]	25	2d	82	36700	13400	2.7

[0043] (表1及び表2の注釈)

1) 使用した反応容器の種類は次の通りである(何れも密閉条件下での反応)

）。

実施例 1～18、29、32：5 mL スピッツ型バイアル管

実施例 19～28、30、31、33～38、比較例 1：10 mL 丸底バイアル管

実施例 39、40：20 mL 丸底バイアル管

実施例 41～48：150 mL 平底バイアル瓶

2) 使用したラジカル開始剤は次通りである。

BPO：過酸化ベンゾイル

LPO：過酸化ラウロイル

APO：過酸化アセチル

3) 使用した溶媒は次の通りである。

PhMe：トルエン、Xy：キシレン、CyH：シクロヘキサン、CHCl₃：クロロホルム、CHCl₂CH₂Cl：1, 1, 2-トリクロロエタン、Cl₂C=CCl₂：テトラクロロエテン、DCB：o-ジクロロベンゼン、PhCl：クロロベンゼン、PhCN：ベンゾニトリル、PhOMe：アニソール、^tBuOMe：tert-ブチルメチルエーテル、PhEt：エチルベンゼン、THF：テトラヒドロフラン、CDCl₃：重クロロホルム

4) 温度において、25℃は室温での分解、30℃及び40℃は恒温槽中での分解、60℃はオイルバス又は水浴での分解を示す。

5) 時間において、mは分、hは時間、dは日を示す。

6) 加硫ゴムB、Cの分解反応における収率の括弧内の数字は、イソプレン骨格とブタジエン骨格の収率の比を示す。

7) 比較例1は、脱酸素溶媒を使用した窒素雰囲気下での反応例を示す。

[0044] 表1及び表2の結果は、天然ゴム、ブタジエンゴム、及び／又はスチレンブタジエンゴムと、カーボンブラックとを含む配合加硫ゴムが、過酸化アシル等のラジカル開始剤により、空気雰囲気下、さまざまな溶媒中で分解して、可溶性ポリマーを与えることを示している。とくに、過酸化アシルを使用する場合は、室温でも分解反応がスムーズに進行している。

また、ゴムの種類に関しては、天然ゴム、ブタジエンゴムと比べると、スチレンブタジエンゴムでは溶媒効果が大きく、溶媒として、クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素化炭化水素を用いることにより、分解反応が効率よく進行する。たとえば、スチレンブタジエンゴムを含む前記加硫ゴムDでは、トルエン溶媒では、30℃、4日の反応条件でも、収率は30%だったが（実施例38）、クロロホルム溶媒では、30℃、1日の反応条件で、77%の高い収率を得ることができた（実施例35）。

これらの分解反応では、次の比較例に示すように、酸素の存在が重要である。

[0045]（比較例1）

実施例29の反応（加硫ゴムA、過酸化ベンゾイル開始剤、トルエン溶媒、40℃、6時間）において、溶媒として脱酸素溶媒を使用し、窒素雰囲気下で反応を行った結果、可溶性ポリマーの収率は83%から3%に低下した。

[0046] 比較例1の結果は、空気雰囲気下では分解反応が進行しているが、窒素雰囲気下では分解がほとんど進行しないことを示している。空気中の酸素の存在が、分解反応の進行に極めて重要であると考えられる。

[0047] カーボンブラックを含む配合ゴムの分解では、濾過、遠心分離等によりカーボンブラックを分離して、可溶性ポリマーを得ることができる。具体例を以下に示す。

[0048]（実施例49）

前記加硫ゴム試料A 50mg、過酸化ベンゾイル（含水晶、75%純度）7.4mg、及びクロロベンゼン 0.8mLの混合物を、20mL丸底バイアル管（密閉）中、空気雰囲気下、25℃で1日、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の¹H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は94%と算出できた。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 42900$ 、 $M_n = 17000$ 、 $M_w/M_n = 2$

。 5 と見積もられた。

反応液にクロロベンゼンを添加し、濾過により不溶固体を除去し、不溶固体をトルエンで洗浄した。不溶固体を、真空下加熱乾燥して、カーボンブラック成分を回収した（20 mg）。一方、濾液と洗浄液を合わせて減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物（P 1）が得られた（30 mg）。その一部を採取し、内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して¹H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物（P 1）中のイソプレン骨格の割合は65%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 45200$ 、 $M_n = 18300$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ と見積もられた。

[0049]（実施例50）

前記加硫ゴム試料A 150 mg、過酸化ベンゾイル（含水晶、75%純度）23 mg、及びクロロベンゼン2.4 mLを、100 mLナスフラスコ（密閉）中、空気雰囲気下、25℃で2日、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の¹H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は94%と算出できた。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 37800$ 、 $M_n = 14800$ 、 $M_w/M_n = 2.6$ と見積もられた。

反応液にクロロベンゼンを添加し、濾過により不溶固体を除去し、不溶固体をトルエンで洗浄した。不溶固体を、真空下加熱乾燥して、カーボンブラック成分を回収した（40 mg）。一方、濾液と洗浄液を合わせて減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物が得られた（100 mg）。その一部を採取し、内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して¹H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物中のイソプレン骨格の割合は62%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 41800$ 、 $M_n = 15600$ 、 $M_w/M_n = 2.7$ と見積もられた。

さらに、その可溶性ポリマー組成物の精製を行うために、得られた可溶性ポリマー組成物の一部をテトラヒドロフランに溶解し、メタノール中に滴下した。沈殿した液状ポリマーを分離し、メタノールで洗浄後、減圧下で乾燥した結果、精製可溶性ポリマー組成物（P2）が得られた（65 mg）。その一部を採取し、内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して¹H NMR測定を行った結果、精製可溶性ポリマー組成物（P2）中のイソプレン骨格の割合は81%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 45800$ 、 $M_n = 16100$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ と見積もられた。

[0050]（実施例51）

前記加硫ゴム試料A 200 mg、過酸化ベンゾイル（含水晶、75%純度）30 mg、及びクロロホルム 3.2 mLの混合物を、20 mL丸底バイアル管（密閉）中、空気雰囲気下、25℃で2日、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の¹H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は89%と算出できた。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 38300$ 、 $M_n = 15300$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ と見積もられた。

反応液を減圧下濃縮し、テトラヒドロフランで希釈して、遠心分離により不溶固体を分離し、分離した不溶固体にテトラヒドロフランを添加、混合して、さらに遠心分離を行い、不溶のカーボンブラック成分を回収した（70 mg）。一方、遠心分離後の上澄液を合わせて減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物が得られた（147 mg）。その一部を採取し、内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して¹H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物中のイソプレン骨格の割合は69%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 43700$ 、 $M_n = 16300$ 、 $M_w/M_n = 2.7$ と見積もられた。

[0051]（実施例52）

前記加硫ゴム試料A 200 mg、過酸化ベンゾイル（含水晶、75%純

度) 30 mg、及びクロロホルム 3.2 mLの混合物を、20 mL丸底バイアル管(密閉)中、空気雰囲気下、60℃で5時間、テフロン(登録商標)回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の¹H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は87%と算出できた。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 31900$ 、 $M_n = 13400$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ と見積もられた。

反応液を減圧下濃縮し、テトラヒドロフランで希釈して、遠心分離により不溶固体を分離し、分離した不溶固体にテトラヒドロフランを添加、混合して、さらに遠心分離を行い、不溶のカーボンブラック成分を回収した(67 mg)。一方、遠心分離後の上澄液を合わせて減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物が得られた(148 mg)。その一部を採取し、内部標準物質(ヘキサメチルジシラン)を添加して¹H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物中のイソプレン骨格の割合は68%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 35200$ 、 $M_n = 14800$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ と見積もられた。

[0052] (実施例53)

前記加硫ゴム試料A 200 mg、過酸化ラウロイル 37 mg、及びクロロホルム 3.2 mLの混合物を、20 mL丸底バイアル管(密閉)中、空気雰囲気下、25℃で2日、テフロン(登録商標)回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の¹H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は80%と算出できた。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 39700$ 、 $M_n = 16000$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ と見積もられた。

反応液を減圧下濃縮し、テトラヒドロフランで希釈して、遠心分離により不溶固体を分離し、分離した不溶固体にテトラヒドロフランを添加、混合して、さらに遠心分離を行った。不溶固体を、真空下加熱乾燥して、不溶のカーボンブラック成分を回収した(74 mg)。一方、遠心分離後の上澄液を

合わせて減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物が得られた（162 mg）。その一部を採取し、内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して¹H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物中のイソプレン骨格の割合は61%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 44400$ 、 $M_n = 17000$ 、 $M_w/M_n = 2.6$ と見積もられた。

[0053]（実施例54）

前記加硫ゴム試料A 200 mg、過酸化ラウロイル 37 mg、及びクロロホルム 3.2 mLの混合物を、20 mL丸底バイアル管（密閉）中、空気雰囲気下、60℃で5時間、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の¹H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は87%と算出できた。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 31900$ 、 $M_n = 13400$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ と見積もられた。

反応液を減圧下濃縮し、テトラヒドロフランで希釈して、遠心分離により不溶固体を分離し、分離した不溶固体にトルエンを添加、混合して、さらに遠心分離を行った。不溶固体を、真空下加熱乾燥して、不溶のカーボンブラック成分を回収した（76 mg）。一方、遠心分離後の上澄液を合わせて減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物が得られた（159 mg）。その一部を採取し、内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して¹H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物中のイソプレン骨格の割合は61%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 27600$ 、 $M_n = 12900$ 、 $M_w/M_n = 2.1$ と見積もられた。

[0054]（実施例55）

前記加硫ゴム試料A 1000 mg、過酸化ベンゾイル（含水品、75%純度） 147 mg、及びトルエン 16 mLの混合物を、150 mL平底バイアル瓶（密閉）中、空気雰囲気下、25℃で5日、テフロン（登録商標

）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の ^1H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は80%と算出できた。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 42400$ 、 $M_n = 14900$ 、 $M_w/M_n = 2.8$ と見積もられた。

反応液をトルエンで希釈して、遠心分離により不溶固体を分離し、分離した不溶固体にトルエンを添加し、混合して、さらに遠心分離を行った。不溶固体を、真空下加熱乾燥して、不溶のカーボンブラック成分を回収した（368mg）。一方、遠心分離後の上澄液を合わせて減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物が得られた（731mg）。その一部を採取し、内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して ^1H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物中のイソプレン骨格の割合は64%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 47000$ 、 $M_n = 15600$ 、 $M_w/M_n = 3.0$ と見積もられた。

[0055]（実施例56）

前記加硫ゴム試料A 1000mg、過酸化ベンゾイル（含水晶、75%純度）147mg、及びクロロホルム 16mLの混合物を、150mL平底バイアル瓶（密閉）中、空気雰囲気下、25℃で5日、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の ^1H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は85%と算出できた。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 25400$ 、 $M_n = 10300$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ と見積もられた。

反応液をトルエンで希釈して、遠心分離により不溶固体を分離し、分離した不溶固体にトルエンを添加、混合して、さらに遠心分離を行った。不溶固体を、真空下加熱乾燥して、不溶のカーボンブラック成分を回収した（351mg）。一方、遠心分離後の上澄液を合わせて減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物が得られた（731mg）。その

一部を採取し、内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して¹H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物中のイソプレン骨格の割合は61%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 28900$ 、 $M_n = 10700$ 、 $M_w/M_n = 2.7$ と見積もられた。

[0056]（実施例57）

前記加硫ゴム試料A 1000mg、過酸化ラウロイル 183mg、及びトルエン 16mLの混合物を、150mL平底バイアル瓶（密閉）中、空気雰囲気下、25℃で5日、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の¹H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は85%と算出できた。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 27100$ 、 $M_n = 10900$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ と見積もられた。

反応液をトルエンで希釈して、遠心分離により不溶固体を分離し、分離した不溶固体にトルエンを添加、混合して、さらに遠心分離を行った。不溶固体を、真空下加熱乾燥して、不溶のカーボンブラック成分を回収した（392mg）。一方、遠心分離後の上澄液を合わせて減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物が得られた（782mg）。その一部を採取し、内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して¹H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物中のイソプレン骨格の割合は58%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 30100$ 、 $M_n = 11100$ 、 $M_w/M_n = 2.7$ と見積もられた。

[0057]（実施例58）

前記加硫ゴム試料A 1000mg、過酸化ラウロイル 183mg、及びクロロホルム 16mLの混合物を、150mL平底バイアル瓶（密閉）中、空気雰囲気下、25℃で5日、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の¹H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は85%と算出できた。また、GPC測定により、分子量は、M

$w = 23200$ 、 $M_n = 9800$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ と見積もられた。

反応液をトルエンで希釈して、遠心分離により不溶固体を分離し、分離した不溶固体にトルエンを添加、混合して、さらに遠心分離を行った。不溶固体を、真空下加熱乾燥して、不溶のカーボンブラック成分を回収した（381 mg）。さらに、遠心分離後の上澄液を合わせて減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物が得られた（798 mg）。その一部を採取し、内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して ^1H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物中のイソプレン骨格の割合は60%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 27200$ 、 $M_n = 10500$ 、 $M_w/M_n = 2.6$ と見積もられた。

[0058]（実施例59）

前記加硫ゴム試料A 6000 mg、過酸化ベンゾイル（含水品、75%純度）886 mg、及びトルエン100 mLの混合物を、0.2 μm 孔径のPTFEメンブレンを装着した1000 mL平底バイアル瓶（非密閉）中、空気雰囲気下、25℃で4日、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の ^1H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率は80%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 45800$ 、 $M_n = 14800$ 、 $M_w/M_n = 3.1$ と見積もられた。

反応液をテトラヒドロフランで希釈して、不溶固体を遠心分離で分離し、真空下加熱乾燥して、不溶のカーボンブラック成分を回収した（2257 mg）。一方、上澄液を減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物が得られた（4460 mg）。内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して ^1H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物中のイソプレン骨格の割合は66%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 51100$ 、 $M_n = 16700$ 、 $M_w/M_n = 3.1$ と見積もられた。

[0059]（実施例60）

前記加硫ゴム試料A 6000mg、過酸化ベンゾイル（含水晶、75%純度）886mg、及びトルエン110mLの混合物を、0.45μm孔径のPTFEメンブレンを装着した1000mL平底バイアル瓶（非密閉）中、空気雰囲気下、25℃で4日、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の¹H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマー組成物の収率は80%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 50400$ 、 $M_n = 15900$ 、 $M_w/M_n = 3.2$ と見積もられた。

反応液をトルエンで希釈して、不溶固体を遠心分離で分離し、真空下加熱乾燥して、不溶のカーボンブラック成分を回収した（2304mg）。一方、上澄液を減圧下濃縮した結果、イソプレン骨格を有する可溶性ポリマー組成物が得られた（4351mg）。内部標準物質（ヘキサメチルジシラン）を添加して¹H NMR測定を行った結果、可溶性ポリマー組成物中のイソプレン骨格の割合は66%と算出された。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 51400$ 、 $M_n = 16200$ 、 $M_w/M_n = 3.2$ と見積もられた。

[0060] 本発明の分解工程により得られた可溶性ポリマーは、原料加硫ゴム中のポリマー骨格を基本的に維持している。たとえば、加硫ゴム試料Aの分解では、シス型ポリイソプレンを選択的に得ることができる。

[0061] たとえば、実施例50の加硫ゴム試料Aの分解反応で得られた精製可溶性ポリマー組成物（P2）のNMRデータは次の通りであった。

¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) 1.68 (s, 3H, CH₃), 2.00-2.09 (m, 4H, CH₂), 5.12 (t, J = 6.2 Hz, 1H, =CH)

¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) 23.5, 26.4, 32.2, 125.0, 135.2

観察された¹H及び¹³C NMRデータは、得られた可溶性ポリマーがシス型ポリイソプレン骨格を有し、加硫ゴム中のポリマー成分の基本骨格を維持していることを示している。

[0062] （実施例61）

加硫ゴム試料A 100mg、過酸化ベンゾイル 14.8mg、及びトルエン 1.6mLの混合物を、10mLバイアル管（密閉）中、空気雰囲気下、60℃で1時間、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の¹H NMR測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は68%と算出できた。また、GPC測定により、分子量は、 $M_w = 57900$ 、 $M_n = 15100$ 、 $M_w/M_n = 3.8$ と見積もられた。

[0063]（実施例62）

実施例61において、分解反応の時間を1時間の代わりに2時間とする以外は、実施例61と同様に分解反応を行い、生成物を分析した。その結果、可溶性ポリマーの収率は87%と算出でき、可溶性ポリマーの分子量は、 $M_w = 64600$ 、 $M_n = 21200$ 、 $M_w/M_n = 3.0$ と見積もられた。

[0064]（実施例63）

実施例61において、過酸化ベンゾイル 14.8mgの代わりに、過酸化ラウロイル 18.4mgを使用する以外は、実施例61と同様に分解反応を行い、生成物を分析した。その結果、可溶性ポリマーの収率は85%と算出でき、可溶性ポリマーの分子量は、 $M_w = 59800$ 、 $M_n = 21600$ 、 $M_w/M_n = 2.8$ と見積もられた。

可溶性ポリマーの収率を実施例61の収率と比較すると、過酸化ベンゾイルを使用した場合は68%だったが、過酸化ラウロイルを使用した場合は85%であり、過酸化ラウロイルを用いる方が分解反応が速く進行することがわかった。

[0065]（実施例64）

実施例63において、分解反応の時間を1時間の代わりに2時間とする以外は、実施例63と同様に分解反応を行い、生成物を分析した。その結果、可溶性ポリマーの収率は88%と算出でき、可溶性ポリマーの分子量は、 $M_w = 37100$ 、 $M_n = 14800$ 、 $M_w/M_n = 2.6$ と見積もられた。

可溶性ポリマーの分子量を実施例62の分子量と比較すると、過酸化ベン

ゾイルを使用した場合は、 $M_w = 64600$ 、 $M_n = 21200$ 、 $M_w/M_n = 3.0$ だったが、過酸化ラウロイルを使用した場合は、 $M_w = 37100$ 、 $M_n = 14800$ 、 $M_w/M_n = 2.6$ であり、過酸化ラウロイルを用いる方が分解反応が速く進行し、低分子量の可溶性ポリマーが得られることがわかった。

[0066] (実施例 65)

実施例 61 において、トルエン溶媒の代わりにエチルベンゼン溶媒を使用する以外は、実施例 61 と同様に分解反応を行い、生成物を分析した。その結果、可溶性ポリマーの収率は 87% と算出でき、可溶性ポリマーの分子量は、 $M_w = 35800$ 、 $M_n = 14000$ 、 $M_w/M_n = 3.0$ と見積もられた。

可溶性ポリマーの収率を実施例 61 の収率と比較すると、トルエン溶媒を使用した場合は 68% だったが、エチルベンゼン溶媒を使用した場合は 87% であり、エチルベンゼン溶媒を用いる方が分解反応が速く進行することがわかった。

[0067] (実施例 66)

実施例 65 において、分解反応の時間を 1 時間の代わりに 2 時間とする以外は、実施例 65 と同様に分解反応を行い、生成物を分析した。その結果、可溶性ポリマーの収率は 88% と算出でき、可溶性ポリマーの分子量は、 $M_w = 35300$ 、 $M_n = 13900$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ と見積もられた。

可溶性ポリマーの分子量を実施例 62 の分子量と比較すると、トルエン溶媒を使用した場合は、 $M_w = 64600$ 、 $M_n = 21200$ 、 $M_w/M_n = 3.0$ だったが、エチルベンゼン溶媒を使用した場合は、 $M_w = 35300$ 、 $M_n = 13900$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ であり、エチルベンゼン溶媒を用いる方が分解反応が速く進行し、低分子量の可溶性ポリマーが得られることがわかった。

[0068] (実施例 67)

実施例 65 において、過酸化ベンゾイル 14.8 mg の代わりに、過酸

化ラウロイル 18.4 mg を使用する以外は、実施例 65 と同様に分解反応を行い、生成物を分析した。その結果、可溶性ポリマーの収率は 88% と算出でき、可溶性ポリマーの分子量は、 $M_w = 43300$ 、 $M_n = 17000$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ と見積もられた。

[0069] (実施例 68)

実施例 67 において、分解反応の時間を 1 時間の代わりに 2 時間とする以外は、実施例 67 と同様に分解反応を行い、生成物を分析した。その結果、可溶性ポリマーの収率は 88% と算出でき、可溶性ポリマーの分子量は、 $M_w = 27600$ 、 $M_n = 11700$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ と見積もられた。

[0070] (実施例 69)

前処理工程として、前記加硫ゴム試料 A 10 g を、トルエン溶媒 100 mL に浸漬させて、室温で 1 日、振とう攪拌し、加硫ゴム中の添加物を溶出させた後、加硫ゴムを溶液から取り出して減圧下で乾燥させた。前処理工程後の加硫ゴム試料 A 200 mg、過酸化ラウロイル 7.3 mg、及びクロロホルム 3.2 mL の混合物を、30 mL バイアル管（密閉）中、空気雰囲気下、室温で 1 日、テフロン（登録商標）回転子を用いてマグネチックスターラーで攪拌し、分解反応を行った。反応液の ^1H NMR 測定により、加硫ゴムの分解により生成した可溶性ポリマーの収率を算出した結果、収率は 84% と算出できた。また、GPC 測定により、分子量は、 $M_w = 70200$ 、 $M_n = 20700$ 、 $M_w/M_n = 3.4$ と見積もられた。

前処理工程を行わなかった場合には、同様の分解反応条件では、可溶性ポリマーの収率は 11% であり、前処理工程により、分解反応が促進されることがわかった。

[0071] (実施例 70)

実施例 69 において、分解反応の時間を 1 日の代わりに 2 日とする以外は、実施例 69 と同様に、前処理及び分解反応を行い、生成物を分析した。その結果、可溶性ポリマーの収率は 86% と算出でき、可溶性ポリマーの分子量は、 $M_w = 57100$ 、 $M_n = 17700$ 、 $M_w/M_n = 3.2$ と見積も

られた。

前処理工程を行わなかった場合には、同様の分解反応条件では、可溶性ポリマーの収率は13%であり、前処理工程により、分解反応が促進されることがわかった。

[0072] (実施例71)

実施例69の前処理工程において、トルエン溶媒 100 mLの代わりに、アセトン溶媒 40 mLを使用する以外は、実施例69と同様に、前処理及び分解反応を行い、生成物を分析した。その結果、可溶性ポリマーの収率は83%と算出でき、可溶性ポリマーの分子量は $M_w = 67800$ 、 $M_n = 21100$ 、 $M_w/M_n = 3.2$ と見積もられた。

[0073] (実施例72)

実施例71において、分解反応の時間を1日の代わりに2日とする以外は、実施例71と同様に、前処理及び分解反応を行い、生成物を分析した。その結果、可溶性ポリマーの収率は84%と算出でき、可溶性ポリマーの分子量は、 $M_w = 62500$ 、 $M_n = 18600$ 、 $M_w/M_n = 3.4$ と見積もられた。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明により、加硫ゴムのケミカルリサイクル等に関わる加硫ゴムの効率的分解方法を提供できるため、本発明の利用価値は高く、その工業的意義は多大である。

請求の範囲

- [請求項1] 加硫ゴム又はそれを含む組成物に、酸素ガスを含む雰囲気下、過酸化化物から選ばれるラジカル開始剤を、溶媒中、0～60℃で作用させて、可溶性分解物に変換する、加硫ゴムの分解方法。
- [請求項2] 前記加硫ゴムのゴム成分が、天然ゴム（NR）、合成イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）から選ばれる少なくとも1種類を含むゴム成分である、請求項1に記載の分解方法。
- [請求項3] 前記加硫ゴムを含む組成物が、カーボンブラック又はシリカを含むタイヤゴムから選ばれる組成物である、請求項1に記載の分解方法。
- [請求項4] 前記過酸化化物が、過酸化アシルから選ばれる過酸化化物である、請求項1に記載の分解方法。
- [請求項5] 前記過酸化アシルが、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチルから選ばれる過酸化アシルである、請求項4に記載の分解方法。
- [請求項6] 前記分解方法が、塩素化炭化水素又は芳香族炭化水素を溶媒として用いる分解方法である、請求項1に記載の分解方法。
- [請求項7] 前記塩素化炭化水素が、クロロホルム又はクロロベンゼンから選ばれる塩素化炭化水素である、請求項6に記載の分解方法。
- [請求項8] 前記芳香族炭化水素が、エチルベンゼンである、請求項6に記載の分解方法。
- [請求項9] 前記加硫ゴムが、溶媒で洗浄する前処理工程を施した加硫ゴムである、請求項1に記載の分解方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/026168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08C 19/08</i> (2006.01)i; <i>C08J 11/10</i> (2006.01)i FI: C08C19/08; C08J11/10 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) C08C19/08; C08J11/10 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.
X	JP 56-041202 A (BRIDGESTONE TIRE CO., LTD.) 17 April 1981 (1981-04-17) claims, page 2, upper right column, lines 1-5, page 2, lower left column, line 8 - page 3, upper left column, line 18, page 3, lower left column, line 9 - lower right column, line 2, examples	1-7, 9
Y		8
X	JP 2000-119438 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 25 April 2000 (2000-04-25) claims, paragraphs [0008], [0017]-[0024], [0032], [0039], [0051], examples	1-6, 9
Y		8
X	JP 2005-232347 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 02 September 2005 (2005-09-02) claims, paragraphs [0010], [0019]-[0028], examples	1-3
X	JP 2009-256645 A (INSTITUTE OF NATIONAL COLLEGES OF TECHNOLOGY JAPAN) 05 November 2009 (2009-11-05) claims, paragraphs [0004], [0034]-[0035], [0038]-[0043], examples	1-2, 9
☒ 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 August 2024		Date of mailing of the international search report 20 August 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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-136903 A (KAO CORPORATION) 27 May 1997 (1997-05-27) claims, paragraphs [0011], [0016]-[0026], examples	1-2, 4-5, 9
Y	JP 60-040193 A (FRIED KRUPP GMBH) 02 March 1985 (1985-03-02) claims, page 3, upper left column, lines 13-15, examples	8
Y	JP 2004-315766 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 11 November 2004 (2004-11-11) claims, paragraph [0019], examples	8
A	JP 2011-153272 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 11 August 2011 (2011-08-11) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/026168

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	56-041202	A	17 April 1981	US 4305850 A claims, column 1, lines 38-42, column 2, lines 7-63, column 3, lines 26-45, examples	
JP	2000-119438	A	25 April 2000	US 6525105 B1 claims, column 4, line 51 - column 5, line 38, column 11, line 13 - column 13, line 35, column 21, lines 10-25, column 25, lines 6-13 , examples WO 2000/069953 A1 EP 1113041 A1	
JP	2005-232347	A	02 September 2005	(Family: none)	
JP	2009-256645	A	05 November 2009	(Family: none)	
JP	9-136903	A	27 May 1997	US 5856600 A claims, column 2, line 53 - column 3, line 5, column 4, line 25 - column 5, line 58, examples EP 773230 A1 KR 10-0473902 B1	
JP	60-040193	A	02 March 1985	US 4642401 A claims, column 3, lines 51-53, examples EP 132612 A1	
JP	2004-315766	A	11 November 2004	(Family: none)	
JP	2011-153272	A	11 August 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08C 19/08(2006.01)i; C08J 11/10(2006.01)i

FI: C08C19/08; C08J11/10

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））

C08C19/08; C08J11/10

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
X	JP 56-041202 A（ブリヂストンタイヤ株式会社）17.04.1981（1981 - 04 - 17） 特許請求の範囲，第2頁右上欄第1-5行，第2頁左下欄第8行-第3頁左上欄第18行， 第3頁左下欄第9行-右下欄第2行，実施例	1-7, 9
Y		8
X	JP 2000-119438 A（横浜ゴム株式会社）25.04.2000（2000 - 04 - 25） 特許請求の範囲，段落[0008]，[0017]-[0024]，[0032]，[0039]，[0051]，実施 例	1-6, 9
Y		8
X	JP 2005-232347 A（住友ゴム工業株式会社）02.09.2005（2005 - 09 - 02） 特許請求の範囲，段落[0010]，[0019]-[0028]，実施例	1-3
X	JP 2009-256645 A（独立行政法人国立高等専門学校機構）05.11.2009（2009 - 11 - 05） 特許請求の範囲，段落[0004]，[0034]-[0035]，[0038]-[0043]，実施例	1-2, 9

☒ 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

09.08.2024

国際調査報告の発送日

20.08.2024

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）

仁科 努 4J 4079

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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	JP 9-136903 A (花王株式会社) 27.05.1997 (1997 - 05 - 27) 特許請求の範囲, 段落[0011], [0016]-[0026], 実施例	1-2, 4-5, 9
Y	JP 60-040193 A (フリード・クルツプ・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレンクテル・ ハフツング) 02.03.1985 (1985 - 03 - 02) 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第13-15行, 実施例	8
Y	JP 2004-315766 A (横浜ゴム株式会社) 11.11.2004 (2004 - 11 - 11) 特許請求の範囲, 段落[0019], 実施例	8
A	JP 2011-153272 A (株式会社ブリヂストン) 11.08.2011 (2011 - 08 - 11) 全文	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/026168

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	56-041202	A	17.04.1981	US 4305850 A 特許請求の範囲, 第1欄第38-42行, 第2欄第7-63行, 第3欄第26-45行, 実施例	
JP	2000-119438	A	25.04.2000	US 6525105 B1 特許請求の範囲, 第4欄第51行-第5欄第38行, 第11欄第13行-第13欄第35行, 第21欄第10-25行, 第25欄第6-13行, 実施例 WO 2000/069953 A1 EP 1113041 A1	
JP	2005-232347	A	02.09.2005	(ファミリーなし)	
JP	2009-256645	A	05.11.2009	(ファミリーなし)	
JP	9-136903	A	27.05.1997	US 5856600 A 特許請求の範囲, 第2欄第53行-第3欄第5行, 第4欄第25行-第5欄第58行, 実施例 EP 773230 A1 KR 10-0473902 B1	
JP	60-040193	A	02.03.1985	US 4642401 A 特許請求の範囲, 第3欄第51-53行, 実施例 EP 132612 A1	
JP	2004-315766	A	11.11.2004	(ファミリーなし)	
JP	2011-153272	A	11.08.2011	(ファミリーなし)	