(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
2022年3月10日(10.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/049961 A1

(51) 国際特許分類:
B60C 1/00 (2006.01) *C08C 19/24* (2006.01)
C08C 19/00 (2006.01) *C08G 79/00* (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/028671

(22) 国際出願日： 2021年8月2日(02.08.2021)

(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 2020-149343 2020年9月4日(04.09.2020) 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: 小 齋 智 之 (**KOSAI Tomoyuki**); 〒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３６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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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)）

WO 2022/049961 A1

(54) Title: COMPLEX POLYMER, RUBBER COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING RUBBER COMPOSITION, AND RUBBER PRODUCT

(54) 発明の名称： 錯化ポリマー、ゴム組成物、ゴム組成物の製造方法、及びゴム製品

(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is to provide a polymer that performs as well as a new product. The solution to said problem is a complex polymer containing a polymer main chain containing conjugated diene units and/or olefin units, and a functional group bonded to the polymer main chain, the functional group containing a nitrogen atom and/or a phosphorous atom and being complexed with a metal ion of an element in group 7– 10 of the Periodic Table, said complex polymer characterized in that the bond dissociation energy between the metal ion and the functional group is 200 kJ/mol or more.

(57) 要約：本発明の課題は、リサイクル可能であり、新品時と同等の性能を有するポリマーを提供することであり、その解決手段は、共役ジエン単位及び／又はオレフィン単位を含むポリマー主鎖と、該ポリマー主鎖に結合した官能基と、を含み、前記官能基が、窒素原子及び／又はリン原子を含み、且つ、周期表７～１０族の元素の金属イオンと錯化している、錯化ポリマーであって、前記金属イオンと前記官能基との結合解離エネルギーが、２００ｋＪ／ｍｏｌ以上であることを特徴とする、錯化ポリマーである。

明　細　書

発明の名称 ：

錯化ポリマー、ゴム組成物、ゴム組成物の製造方法、及びゴム製品

技術分野

[0001]　本発明は、錯化ポリマー、ゴム組成物、ゴム組成物の製造方法、及びゴム製品に関するものである。

背景技術

[0002]　従来、使用済みのタイヤ等の加硫ゴム製品は、その多くが再利用されることなく廃棄処分されてきたが、環境問題、省資源化等の観点から、タイヤ等の加硫ゴムの廃棄物のリサイクルが急務となってきている。

加硫ゴムの再生方法としては、例えば、２軸押出機を使用して、加硫ゴムに熱と剪断力を加えることにより再生を行う方法が知られている。

また、下記特許文献１では、加硫ゴムを脱硫して未加硫のゴムとして再生する技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００５－２３２２５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　しかしながら、加硫ゴム等のポリマーの架橋物は、過酷な条件下での処理を経て再生されるため、劣化せざるを得ず、例えば、再生ゴムを用いたゴム製品は、再生ゴムを用いていないゴム製品と比べて破断強力等の物性が劣るという問題がある。このように、加硫ゴム等のポリマーの架橋物をリサイクルするにあたっては、改善すべき点が残されており、更なる検討が求められているのが現状である。

[0005]　そこで、本発明は、上記従来技術の問題を解決し、リサイクル可能であり、新品時と同等の性能を有するポリマー（ゴム等）を提供することを課題と

する。

また、本発明は、かかるポリマーを含むゴム組成物、ゴム組成物の製造方法、及びゴム製品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

[0006] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の錯化ポリマーが、リサイクル可能であり、新品時と同等の性能を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、上記課題を解決する本発明の要旨構成は、以下の通りである。

[0007] 本発明の錯化ポリマーは、共役ジエン単位及び／又はオレフィン単位を含むポリマー主鎖と、該ポリマー主鎖に結合した官能基と、を含み、

前記官能基が、窒素原子及び／又はリン原子を含み、且つ、周期表７～１０族の元素の金属イオンと錯化している、錯化ポリマーであって、

前記金属イオンと前記官能基との結合解離エネルギーが、２００ｋＪ／ｍｏｌ以上であることを特徴とする。

[0008] また、本発明の一実施態様のゴム組成物は、上記の錯化ポリマーを含むゴム組成物であって、

前記ゴム組成物中の硫黄量が、ゴム成分１００質量部に対して０．３質量部以下であることを特徴とする。

[0009] また、本発明の他の一実施態様のゴム組成物は、上記の錯化ポリマーを含むゴム組成物であって、

前記ゴム組成物中の過酸化物の含有量が、ゴム成分１００質量部に対して０．３質量部以下であることを特徴とする。

[0010] また、本発明の一実施態様のゴム組成物の製造方法は、上記の錯化ポリマーを含むゴム組成物の製造方法であって、

混練の第一段階において、ポリマー主鎖と官能基を含む化合物とを混練することで、ポリマー主鎖に官能基が結合した官能化ポリマーを形成し、

混練の第二段階以降において、金属塩を添加し、混練することで、前記官能化ポリマーを錯化して、錯化ポリマーを形成することを特徴とする。

[0011] また、本発明の他の一実施態様のゴム組成物の製造方法は、上記の錯化ポリマーを含むゴム組成物の製造方法であって、

前記錯化ポリマーを予め形成し、予め形成しておいた該錯化ポリマーを混練時に配合することを特徴とする。

[0012] また、本発明のゴム製品は、上記のゴム組成物を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、リサイクル可能であり、新品時と同等の性能を有するポリマーを提供することができる。

また、本発明によれば、かかるポリマーを含むゴム組成物、ゴム組成物の製造方法、及びゴム製品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明の錯化ポリマー、ゴム組成物、ゴム組成物の製造方法、及びゴム製品を、その実施形態に基づき、詳細に例示説明する。

[0015] ＜錯化ポリマー＞

本発明の錯化ポリマーは、共役ジエン単位及び／又はオレフィン単位を含むポリマー主鎖と、該ポリマー主鎖に結合した官能基と、を含み、前記官能基が、窒素原子及び／又はリン原子を含み、且つ、周期表７～１０族の元素の金属イオンと錯化している、錯化ポリマーであって、前記金属イオンと前記官能基との結合解離エネルギーが、２００ｋＪ／ｍｏｌ以上であることを特徴とする。

[0016] 本発明の錯化ポリマーは、ポリマー主鎖と官能基とを含み、該官能基が周期表７～１０族の元素の金属イオンと錯化しており、また、該金属イオンと官能基との結合解離エネルギーが２００ｋＪ／ｍｏｌ以上であるため、十分な強度で、ポリマー主鎖が架橋されており、高い耐久性を有する。

また、前記金属イオンと前記官能基との結合は、一般的な加硫ゴムのような硫黄による結合ではないため、容易に結合を解くことができ、例えば、加熱により流動して、再成型することができる。このように、容易に結合を解くことができるため、結合を解くために、錯化ポリマーを過酷な条件に曝す

必要が無い。そして、金属イオンと官能基との結合を解くことで生成するポリマー主鎖と官能基とを含む官能化ポリマーは、結合を解くために過酷な条件に曝す必要が無いため、ポリマー主鎖の性能が維持されており、また、該官能化ポリマーを金属イオンと錯化して、錯化ポリマーを再生させても、新品時と同等の性能を維持できる。

従って、本発明の錯化ポリマーは、リサイクル可能であり、また、リサイクル後も、新品時と同等の性能を有する。また、本発明によれば、硫黄架橋に代わる架橋形態を有する新規ポリマーを提供することができる。

[0017] （ポリマー主鎖）

本発明の錯化ポリマーは、共役ジエン単位及び／又はオレフィン単位を含むポリマー主鎖を含む。即ち、該ポリマー主鎖は、共役ジエン単位又はオレフィン単位を含むか、共役ジエン単位及びオレフィン単位の両方を含む。ここで、ポリマー主鎖の数は１つ以上である。ポリマー主鎖が１つの場合、該錯化ポリマーは、分子内で、金属イオンを介して架橋構造を形成する。また、ポリマー主鎖が２つ以上の場合は、分子内に加えて、分子間（ポリマー主鎖間）でも、金属イオンを介して架橋構造を形成することができる。なお、前記錯化ポリマーは、架橋構造を形成するために、官能基を複数有するが、複数の官能基は、１つのポリマー主鎖に結合してもよいし、２つ以上のポリマー主鎖に別々に結合していてもよい。また、複数の官能基は、同一でも、異なっていてもよい。

[0018] 前記共役ジエン単位とは、共役ジエン化合物に由来するモノマー単位である。モノマーとしての共役ジエン化合物は、炭素数が４～８であることが好ましい。かかる共役ジエン化合物として、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。そして、モノマーとしての共役ジエン化合物は、良好なエラストマー性の観点から、１，３－ブタジエン及び／又はイソプレンを含むことが好ましい。

前記ポリマー主鎖中の共役ジエン単位の割合は、特に限定されず、０ｍｏ

ｌ％でもよいが、０．１ｍｏｌ％以上であることが好ましく、１ｍｏｌ％以上であることが更に好ましく、また、１００ｍｏｌ％であってもよい。上記割合が１ｍｏｌ％以上であると、エラストマー性に優れる錯化ポリマーが得られる。

[0019] 前記オレフィン単位とは、オレフィン化合物に由来するモノマー単位である。モノマーとしてのオレフィン化合物は、炭素数が２～１０であることが好ましい。かかるオレフィン化合物として、具体的には、エチレン、プロピレン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン等のα－オレフィン、ピバリン酸ビニル、１－フェニルチオエテン、Ｎ－ビニルピロリドン等のヘテロ原子置換アルケン化合物等が挙げられる。

前記ポリマー主鎖中のオレフィン単位の割合は、特に限定されず、０ｍｏｌ％でもよいが、１ｍｏｌ％以上が好ましく、また、１００ｍｏｌ％であってもよい。

[0020] 前記ポリマー主鎖は、前記共役ジエン化合物及び／又は前記オレフィン化合物と共重合可能な他のモノマーに由来する単位を含んでもよい。かかる他のモノマーに由来する単位としては、芳香族ビニル単位等が挙げられる。ポリマー主鎖中の他のモノマーに由来する単位の割合は、特に限定されず、０ｍｏｌ％でもよいが、一実施態様においては、１ｍｏｌ％以上が好ましく、また、５０ｍｏｌ％以下が好ましい。

前記芳香族ビニル単位は、芳香族ビニル化合物に由来するモノマー単位である。該芳香族ビニル化合物とは、少なくともビニル基で置換された芳香族化合物を指す。モノマーとしての芳香族ビニル化合物は、炭素数が８～１０であることが好ましい。かかる芳香族ビニル化合物として、具体的には、スチレン、α－メチルスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、２－エチルスチレン、３－エチルスチレン、４－エチルスチレン等が挙げられる。

[0021] （官能基）

本発明の錯化ポリマーは、前記ポリマー主鎖に結合した官能基を含む。該

官能基は、窒素原子及び／又はリン原子を含み、且つ、周期表７～１０族の元素の金属イオンと錯化している。官能基が窒素原子及び／又はリン原子を含み、周期表７～１０族の元素の金属イオンと錯化することで、官能基と金属イオンとの結合が強くなり、硫黄架橋と同等の強度の架橋を形成できる。窒素を含む官能基としては、４，５－ジヒドロピリダジン環、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、テトラジン環等の含窒素複素環を含む基が好ましい。また、リンを含む官能基としては、前記の含窒素複素環中の窒素をリンに置き換えた基等が挙げられる。

ここで、前記官能基は、硫黄原子を含まないことが好ましい。官能基が硫黄原子を含まない場合、硫黄原子によるポリマー主鎖間の架橋を抑制でき、リサイクル性が向上する。

[0022] 本発明の錯化ポリマーにおいては、前記金属イオンと前記官能基との結合解離エネルギーが、２００ｋＪ／ｍｏｌ以上であり、２５０ｋＪ／ｍｏｌ以上であることが好ましく、また、５００ｋＪ／ｍｏｌ以下であることが好ましい。該結合解離エネルギーが、２００ｋＪ／ｍｏｌ以上であることで、硫黄架橋と同等の強度の架橋を形成でき、錯化ポリマーの耐久性を十分確保でき、また、２５０ｋＪ／ｍｏｌ以上であると、錯化ポリマーの耐久性が更に向上する。また、該結合解離エネルギーが、５００ｋＪ／ｍｏｌ以下であると、金属イオンと官能基との結合をより容易に解くことができ、錯化ポリマーをより容易にリサイクルできる。

[0023] ここで、本発明において、金属イオンと官能基との結合解離エネルギーは、Ｍ０６／６－３１Ｇ（ｄ，ｐ）／／Ｂ３ＰＷ９１－Ｄ３／６－３１Ｇ（ｄ，ｐ） レベルまたはＭ０６／６－３１Ｇ（ｄ，ｐ）レベル， 真空中で計算された値である。なお、金属イオンと官能基とは、イオン性の凝集体を形成しているものと考えられる。該結合解離エネルギーの計算には、Ｇａｕｓｓｉａｎ０９やＧＲＲＭ１４を使用できる。

[0024] 本発明の錯化ポリマーにおいては、前記金属イオンと前記官能基とが、配位結合で結合していることが好ましい。配位結合であれば、金属イオンと官

能基との結合に十分な可逆性を付与できる。また、配位結合であれば、金属イオンと官能基とが十分な強度の結合を形成し易く、また、加熱により錯化ポリマーを流動させ易く、再成型がより容易となり、錯化ポリマーのリサイクル性が更に向上する。

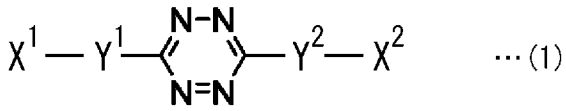
[0025] 本発明の錯化ポリマーおいては、前記官能基が、トリアジン環又はテトラジン環を含む化合物に由来することが好ましい。トリアジン環又はテトラジン環を含む化合物は、ポリマー主鎖との反応性が高く、ポリマー主鎖と反応することで、官能化ポリマーを形成し易い。また、トリアジン環又はテトラジン環を含む化合物に由来する、窒素を含む官能基は、周期表７～１０族の元素の金属イオンと錯化し易く、硫黄架橋と同等の強度の架橋を形成できる。

[0026] ここで、前記トリアジン環又はテトラジン環を含む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、官能基と、周期表７～１０族の元素の金属イオン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、官能基と、周期表７～１０族の元素の金属イオン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。

[0027] 前記官能基は、下記一般式（１）：

[化1]



…(1)

［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。］で表される化合物に由来することが好ましい。一般式（１）で表される化合物は、共役ジエン単位及び／又はオレフィン単位を含むポリマー主鎖とのディールス・アルダー反応が進行し易く、官能化ポリマーを形成し易い。また、官能基が一般式（１）で表される化合物に由来する場合、官能基と、周期表７～１０族の元素の金属イオンとが特に錯化し易く、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。

[0028] 上記一般式（１）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。

[0029] 上記一般式（１）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）。

[0030] ここで、上記一般式（１）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（１）の化合物の入手が容易であり、また、周期表７～１０族の元素の金属イオンと特に錯化し易く、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。

[0031] 上記一般式（１）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。

[0032] 本発明の錯化ポリマーにおいては、前記官能基が、前記ポリマー主鎖中のモノマー単位に対して０．１～１０ｍｏｌ％の量で結合していることが好ましく、０．３～８ｍｏｌ％であることがより好ましく、０．４～５ｍｏｌ％であることがより一層好ましく、０．５～３ｍｏｌ％であることが特に好ましい。官能基が、ポリマー主鎖中のモノマー単位に対して０．１ｍｏｌ％以上の量で結合している場合、硫黄架橋と同等の強度の架橋を形成でき、十分な耐久性を有する錯化ポリマーが得られる。また、官能基が、ポリマー主鎖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錯化ポリマーが得られ易い。

[0033]（金属イオン）

本発明の錯化ポリマーにおいて、前記官能基と錯化する金属イオンは、周期表７～１０族の元素の金属イオンであり、周期表８族の元素の金属イオンであることが好ましい。

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、ルテニルム、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。

周期表７～１０族の元素の金属イオンは、官能基との結合が強くなり易い。また、金属イオンが、周期表８族の元素の金属イオンである場合、官能基との結合が更に強くなり易く、硫黄架橋と同等の強度の架橋を形成できる。

なお、周期表７～１０族の元素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。

[0034] 前記金属イオンとしては、鉄イオンが特に好ましい。鉄イオンは、窒素原子及び／又はリン原子を含む官能基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。

[0035] 本発明の錯化ポリマーにおいて、前記金属イオンは、前記官能基が結合したポリマー主鎖に、金属塩を添加することで錯化されることが好ましい。この場合、簡便に、錯化ポリマーを得ることができ、硫黄架橋と同等の強度の架橋を形成できる。なお、添加する金属塩の形態は、特に限定されず、例えば、水和物等であってもよい。また、金属塩の添加量は、ポリマー主鎖１００質量部に対して、１～３０質量部の範囲が好ましく、１～１５質量部の範囲がより好ましく、１～１０質量部の範囲がより一層好ましく、１～５質量部の範囲が特に好ましい。

[0036] 前記金属塩としては、金属のハロゲン化物、金属の硫酸塩、金属の硝酸塩、等が挙げられ、これらの中でも、金属のハロゲン化物が好ましい。金属のハロゲン化物は、取り扱い易く、より簡便に硫黄架橋と同等の強度の架橋を

形成できる。

[0037] また、前記金属のハロゲン化物としては、金属のフッ化物、金属の塩素化物、金属の臭化物、金属のヨウ化物等が挙げられ、これらの中でも、金属の塩素化物が好ましい。金属の塩素化物は、取り扱い易く、より一層簡便に硫黄架橋と同等の強度の架橋を形成できる。

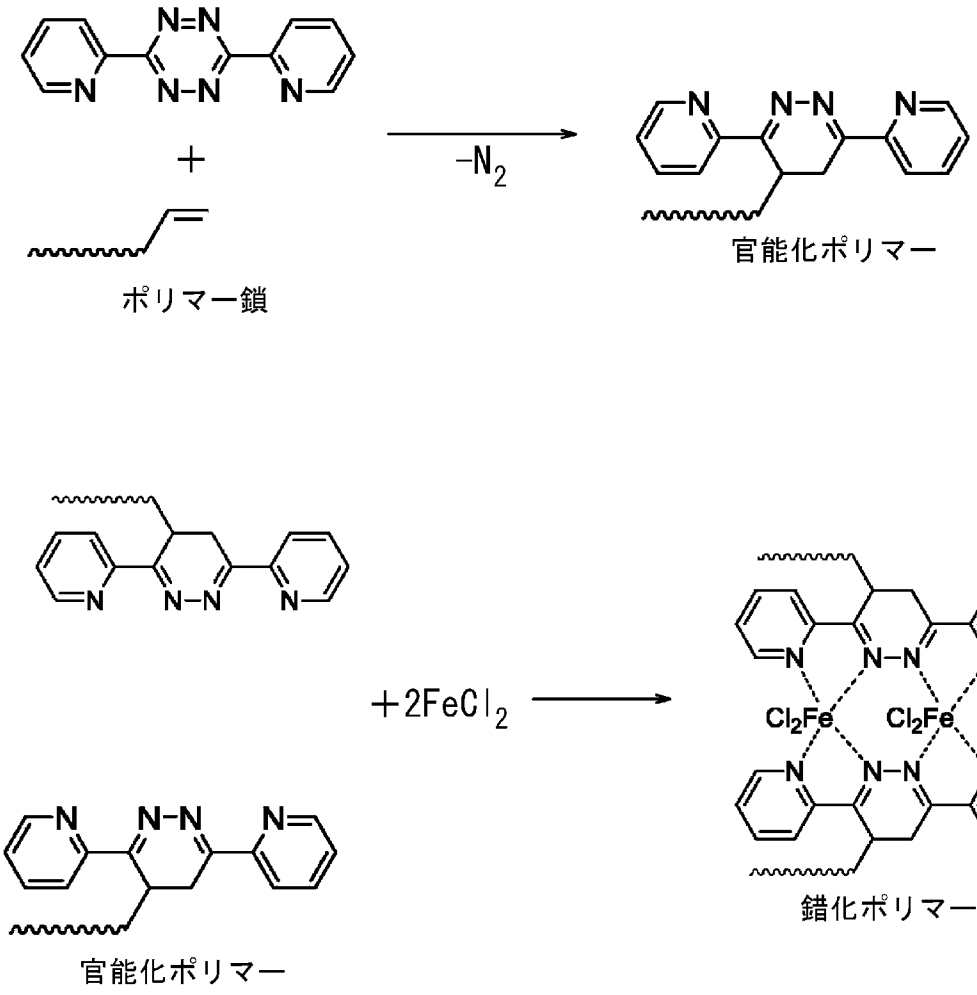
[0038] 前記金属塩として、具体的には、$FeCl_2$、$FeCl_2 \cdot 4H_2O$、$FeCl_3$、$FeCl_3 \cdot 6H_2O$等が挙げられる。また、金属塩は、１種のみでも、２種以上の組み合わせでもよい。

[0039] （錯化ポリマーの製造方法）

本発明の錯化ポリマーは、例えば、ポリマー鎖に、窒素及び／又はリン含有官能基を含む化合物を反応させ、ポリマー鎖に窒素及び／又はリン含有官能基が結合した官能化ポリマーを形成し、該官能化ポリマーと、周期表７～１０族の元素の金属イオンと、を錯化させることで合成できる。ここで、窒素含有官能基を含む化合物としては、上述のトリアジン環又はテトラジン環を含む化合物が好ましく、一般式（１）で表される化合物が更に好ましい。また、ポリマー鎖と、窒素及び／又はリン含有官能基を含む化合物との反応において、温度、圧力、時間等の反応条件は、使用するポリマー鎖や、窒素及び／又はリン含有官能基を含む化合物の種類、反応性に応じて、適宜選択することが好ましい。また、官能化ポリマーと金属イオンとの錯化反応において、温度、圧力、時間等の反応条件は、使用する官能化ポリマーや、金属イオンの種類、反応性に応じて、適宜選択することが好ましい。

[0040] 一例として、窒素含有官能基を含む化合物として、３，６－ジ（２－ピリジル）－１，２，４，５－テトラジンを使用し、金属イオンの原料として、塩化鉄（$FeCl_2$）を使用した場合の、ポリマー主鎖の官能化と、官能化ポリマーの錯化と、の反応スキームを以下に示す。

[化2]



[0041] 上記反応スキームの上段に記載のように、本発明の一実施態様においては、共役ジエン単位及び／又はオレフィン単位を含むポリマー鎖と、窒素含有官能基を含む化合物と、のディールス・アルダー反応により、官能化ポリマーを生成させる。なお、本実施形態では、ディールス・アルダー反応の際に、窒素が脱離するが、官能化反応には、その他の任意の反応を利用してもよい。

[0042] また、上記反応スキームの下段に記載のように、本発明の一実施態様においては、官能化ポリマーと、塩化鉄と、が錯化することで、錯化ポリマーが生成する。なお、上記反応スキームにおいては、テトラジン残基中の窒素原子と、テトラジン残基に結合するピリジル基の窒素原子と、鉄イオンと、が

錯化する態様を示したが、本発明の錯化ポリマーは、種々の錯化態様を取ることができる。

[0043] 前記錯化ポリマーは、周期表７～１０族の元素の金属イオンと錯化しない、他の官能基を更に有していてもよい。かかる他の官能基は、特に限定されず、目的とする錯化ポリマーの物性等に応じて、適宜選択することができる。

[0044] 本発明の錯化ポリマーは、上記の通り、合成する等して、予め準備してもよいが、例えば、後述するゴム組成物の製造方法の項に記載の通り、ゴム組成物の製造過程（ｉｎ　ｓｉｔｕ）で生成させてもよい。

[0045] ＜ゴム組成物＞

本発明のゴム組成物は、上記の錯化ポリマーを含む。本発明のゴム組成物は、リサイクル可能であり、新品時と同等の性能を有する前記錯化ポリマーを含むため、リサイクル可能であり（例えば、加熱プレスにより、再成型が可能であり）、また、新品時と同等の性能を有する。

[0046] 本発明の一実施態様のゴム組成物は、ゴム成分として、上記の錯化ポリマーを含む。なお、本発明のゴム組成物は、上記の錯化ポリマー以外のゴム成分を含んでもよく、かかるゴム成分としては、天然ゴム（ＮＲ）、合成ジエン系ゴム、非ジエン系ゴム等が挙げられる。また、該合成ジエン系ゴムとしては、合成イソプレンゴム（ＩＲ）、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレン－イソプレンゴム（ＳＩＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、エチレン－ブタジエン共重合体、エチレン－スチレン－ブタジエン共重合体等が挙げられ、非ジエン系ゴムとしては、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。

また、ゴム組成物のゴム成分は、上記錯化ポリマーの割合が１０質量％以上であることが好ましく、上記錯化ポリマーの割合が１００質量％であってもよい。

[0047] なお、前記錯化ポリマーは、ポリマー主鎖がオレフィン単位を含み、共役ジエン単位を含まない場合は、樹脂成分となる。この場合、ゴム組成物のゴ

ム成分としては、任意のゴムを使用することができ、該ゴム成分としては、上記の天然ゴム（ＮＲ）、合成ジエン系ゴム、非ジエン系ゴム等を利用できる。また、前記錯化ポリマーを樹脂組成物として用いる際には、樹脂成分として、熱可塑性樹脂等が利用できる。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂（ＰＥＴ等）等を利用できる。

[0048] 本発明のゴム組成物には、上述した錯化ポリマー、ゴム成分の他、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、充填剤（カーボンブラック、シリカ等）、軟化剤、ステアリン酸、老化防止剤、シランカップリング剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合してもよい。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。なお、本発明のゴム組成物は、硫黄、過酸化物を少量含む、又は、含まないことが好ましい。ここで、硫黄を少量含む、又は含まない場合においても、本発明のゴム組成物は、加硫促進剤を含んでいても良く、また、加硫促進剤を含むことが好ましい。加硫促進剤としては、スルフェンアミド系の加硫促進剤を含むことが好ましい。

[0049] 本発明のゴム組成物の一実施態様においては、ゴム組成物中の硫黄量が、ゴム成分１００質量部に対して０．３質量部以下であることが好ましく、該硫黄量は、０質量部であってもよい。かかるゴム組成物は、硫黄量が少ないため、一度形成されると開裂が難しい硫黄由来の架橋構造（Ｓ－Ｓ結合、Ｃ－Ｓ結合等）が少なく、リサイクルし易い。

[0050] また、本発明のゴム組成物の他の一実施態様においては、ゴム組成物中の過酸化物の含有量が、ゴム成分１００質量部に対して０．３質量部以下であることが好ましく、該過酸化物の含有量は、０質量部であってもよい。かかるゴム組成物は、過酸化物の含有量が少ないため、一度形成されると開裂が難しい過酸化物に起因する架橋構造（Ｃ－Ｃ結合等）が少なく、リサイクルし易い。

[0051] また、本発明のゴム組成物の他の一実施態様においては、ゴム組成物中の

硫黄量が、ゴム成分１００質量部に対して０．３質量部以下で、且つ、ゴム組成物中の過酸化物の含有量が、ゴム成分１００質量部に対して０．３質量部以下であることが好ましい。かかるゴム組成物は、硫黄量、及び過酸化物の含有量が少ないため、硫黄由来、及び過酸化物に起因する架橋構造（Ｓ－Ｓ結合、Ｃ－Ｓ結合、Ｃ－Ｃ結合等）が少なく、リサイクルし易い。

[0052] ＜ゴム組成物の製造方法＞

本発明のゴム組成物の製造方法は、上記の錯化ポリマーを含むゴム組成物の製造方法である。なお、上記の錯化ポリマーは、ゴム組成物の製造過程で生成させてもよい。

[0053] 本発明の一実施態様のゴム組成物の製造方法は、混練の第一段階において、ポリマー主鎖と官能基を含む化合物とを混練することで、ポリマー主鎖に官能基が結合した官能化ポリマーを形成する。また、本発明の一実施態様のゴム組成物の製造方法は、混練の第二段階以降において、金属塩を添加し、混練することで、前記官能化ポリマーを錯化して、錯化ポリマーを形成する。かかるゴム組成物の製造方法は、ゴム組成物の製造（ゴム組成物の混練）中に錯化ポリマーを調製できるため、生産性に優れる。

なお、金属塩の添加による官能化ポリマーの錯化は、混練の第二段階以降の任意の段階で実施できる。また、混練の第一段階、第二段階以降では、上述したような、任意の配合剤を同時に配合してもよい。また、官能基を含む化合物としては、上述のトリアジン環又はテトラジン環を含む化合物が好ましく、一般式（１）で表される化合物が更に好ましい。

[0054] 本発明のゴム組成物の製造方法は、上述の方法に限定されない。例えば、本発明の他の一実施態様のゴム組成物の製造方法は、前記錯化ポリマーを予め形成し、予め形成しておいた該錯化ポリマーを混練時に配合する。かかるゴム組成物の製造方法によっても、上記の錯化ポリマーを含むゴム組成物を簡便に製造でき、また、生産性にも優れる。

[0055] また、本発明の他の一実施態様のゴム組成物の製造方法は、ポリマー主鎖に官能基が結合した官能化ポリマーを予め調製し、混練の第一段階において

、該官能化ポリマーと、任意の配合剤と、を混練し、混練の第二段階以降において、金属塩を添加し、混練することで、前記官能化ポリマーを錯化して、錯化ポリマーを形成する。かかるゴム組成物の製造方法によっても、上記の錯化ポリマーを含むゴム組成物を簡便に製造でき、また、生産性にも優れる。

[0056] ＜ゴム製品＞

本発明のゴム製品は、上記のゴム組成物を含むことを特徴とする。かかる本発明のゴム製品は、上述のリサイクル可能な錯化ポリマーを含むゴム組成物を含むため、リサイクル可能であり、また、リサイクル後でも、新品時と同等の性能を有する。

[0057] 本発明のゴム製品は、タイヤであることが好ましい。タイヤは、摩耗後も、ゴム部分は、十分な耐久性を有しており、ゴム部分をリサイクルすることで、タイヤとしてのリサイクルが可能となる。

上述のゴム組成物のタイヤにおける適用部位としては、例えば、トレッド、サイドウォール、サイド補強ゴム及びビードフィラー等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0058] 前記タイヤは、例えば、タイヤ成形用ドラム上にゴム組成物からなるカーカス層、ベルト層、トレッド層等の通常タイヤ製造に用いられる部材を順次貼り重ね、ドラムを抜き去り、所望により、加熱することにより、製造することができる。

[0059] なお、本発明のゴム製品は、タイヤ以外であってもよく、例えば、防振ゴム、免震ゴム、ベルト（コンベアベルト）、ゴムクローラ、各種ホース等であってもよい。

実施例

[0060] 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。

[0061] ＜官能化ポリマーＡの製造方法＞

ガラス瓶の中で、旭化成社製「タフデン２０００Ｒ」（スチレンーブタジ

エンゴム（ＳＢＲ）、共役ジエン単位を含むポリマー主鎖）（５０ｇ）をＴＨＦ６００（ｍＬ）に溶かした。該ガラス瓶に、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、２．４ｇ、１０ｍｍｏｌ）を加え、３時間加熱還流した。得られた溶液を６０℃で７時間減圧乾燥することで、官能化ポリマーＡを５０ｇ得た。

なお、得られた官能化ポリマーＡは、金属イオンと錯化可能な官能基の量が、ポリマー主鎖中のモノマー単位に対して１．２ｍｏｌ％である。

[0062] ＜官能化ポリマーＢの製造方法＞

ガラス瓶の中で、旭化成社製「タフデン２０００Ｒ」（スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、共役ジエン単位を含むポリマー主鎖）（５０ｇ）をＴＨＦ６００（ｍＬ）に溶かした。該ガラス瓶に、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、１．８ｇ、７．５ｍｍｏｌ）と４－フェニル－１，２，４－トリアゾリン－３，５－ジオン（東京化成工業社製、０．４４ｇ、０．２５ｍｍｏｌ）を加え、３時間加熱還流した。得られた溶液を６０℃で７時間減圧乾燥することで、官能化ポリマーＢを５０ｇ得た。

なお、得られた官能化ポリマーＢは、金属イオンと錯化可能な官能基の量が、ポリマー主鎖中のモノマー単位に対して０．９ｍｏｌ％である。

[0063] ＜ゴム組成物の製造＞

表１に示す配合処方で、通常のバンバリーミキサーを用いて、ゴム組成物を製造した。なお、混練第一段階、第二段階の順に混練を行い、実施例においては、混練の第二段階で、塩化鉄（ＩＩ）４水和物を加え、錯化ポリマーを形成した。混練第一段階は、１４０℃で３分間行い、混練第二段階は、８０℃で１分間行った。得られたゴム組成物に対し、下記の方法で引張強さ（Ｔｂ）、破断時伸び（Ｅｂ）を測定した。

[0064] なお、実施例１～４で製造したゴム組成物中の錯化ポリマーに関して、鉄イオンと窒素含有官能基との結合解離エネルギーは、２４９．７ｋＪ／ｍｏｌである。

[0065] ＜Ｔｂ及びＥｂの測定＞

ゴム組成物からＪＩＳ　７号ダンベル状試験片を作製し、ＪＩＳ　Ｋ６２５１に準拠して、室温（２３℃）及び高温（１００℃）で引張試験を行うことによって、引張強さ（Ｔｂ（ＭＰａ））及び破断時伸び（Ｅｂ（％））を測定した。

[0066] ＜ゴム組成物のリサイクル＞

得られたゴム組成物をモールドに投入し、１６０℃で３０分加熱して、再成型を行った。再成型後のゴム組成物に対して、上記の方法で、Ｔｂ、Ｅｂを測定した。

また、再成型を合計３回行い、各ゴム組成物のリサイクル性を評価した。結果を表１に示す。表１中、「不可」は、１度も再成型できなかったことを示し、「３回以上」は、３回再成型できたことを示す。

[0067]

[表1]

			比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例2	実施例3	実施例4
配合（混練第一段階）	ポリマー *1	質量部	100	100	-	-	-	-
	官能化ポリマーA *2		-	-	100	-	100	-
	官能化ポリマーB *3		-	-	-	100	-	100
	シリカ *4		30	-	30	30	-	-
	カーボンブラック *5		-	30	-	-	30	30
	オイル *6		10	10	10	10	10	10
	ワックス *7		2	2	2	2	2	2
	老化防止剤 *8		1	1	1	1	1	1
	シランカップリング剤 *9		2.4	-	-	2.4	-	-
	ステアリン酸		2	2	-	-	-	-
配合（混練第二段階）	塩化鉄(II)4水和物	質量部	-	-	4	3	4	3
	硫黄		1.4	1.4	-	-	-	-
	加硫促進剤A *10		0.7	0.7	-	-	-	-
	加硫促進剤B *11		1.9	1.9	-	-	-	-
	加硫促進剤C *12		1.6	-	-	-	-	-
	亜鉛華		2.5	2.5	-	-	-	-
物性	Tb（室温）	MPa	8.17	20.4	20.9	15	21.8	15.3
	Eb（室温）	%	326	679	837	805	678	848
	Tb（100℃）	MPa	3.7	4.2	4.8	3.3	6.1	3.3
	Eb（100℃）	%	171	276	450	330	328	351
	再成型回数	-	不可	不可	3回以上	3回以上	3回以上	3回以上
	Tb（1回再成型後、室温）	MPa	-	-	8.9	12.6	20.7	15.9
	Eb（1回再成型後、室温）	%	-	-	349	447	518	566

[0068] ＊１　ポリマー：　旭化成社製、「タフデン２０００Ｒ」、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）

＊２　官能化ポリマーＡ：　上記の方法で合成

＊３　官能化ポリマーＢ：　上記の方法で合成

＊４　シリカ：　東ソー・シリカ社製、「ニップシールＡＱ」

＊５　カーボンブラック：　東海カーボン社製、「Ｎ２３４」

＊６　オイル：　ＪＸ日鉱日石エネルギー社製、「ＪＯＭＯ　ＰＲＯＣＥＳＳ　ＮＣ３００ＢＮ」

＊７　ワックス：　精工化学社製、「サンタイトＡ」

＊８　老化防止剤：　大内新興化学工業社製、「ノクラック６Ｃ」

＊９　シランカップリング剤：　ビス（トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィド

＊１０　加硫促進剤Ａ：　ビス（２－ベンゾチアゾリル）ペルスルフィド

＊１１　加硫促進剤Ｂ：　Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

＊１２　加硫促進剤Ｃ：　ジフェニルグアニジン

[0069] 表１から、本発明に従う実施例のゴム組成物は、硫黄架橋を利用した比較例のゴム組成物と同等の物性（引張特性）を有することが分かる。特に、本発明に従う実施例のゴム組成物は、高温（１００℃）における物性（引張特性）も、硫黄架橋を利用した比較例のゴム組成物と同等であることが分かる。

また、表１から、本発明に従う実施例のゴム組成物は、再成型（リサイクル）可能であり、更に、再成型後（リサイクル後）の物性が、新品時と同等であることが分かる。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の錯化ポリマー及びゴム組成物は、タイヤ等の種々のゴム製品に利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 共役ジエン単位及び／又はオレフィン単位を含むポリマー主鎖と、該ポリマー主鎖に結合した官能基と、を含み、

前記官能基が、窒素原子及び／又はリン原子を含み、且つ、周期表７～１０族の元素の金属イオンと錯化している、錯化ポリマーであって、

前記金属イオンと前記官能基との結合解離エネルギーが、２００ｋＪ／ｍｏｌ以上であることを特徴とする、錯化ポリマー。

[請求項2] 前記金属イオンと前記官能基とが、配位結合で結合している、請求項１に記載の錯化ポリマー。

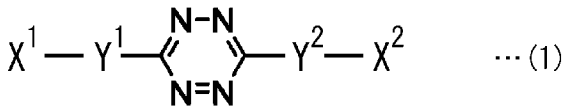
[請求項3] 前記官能基が、トリアジン環又はテトラジン環を含む化合物に由来する、請求項１又は２に記載の錯化ポリマー。

[請求項4] 前記トリアジン環又は前記テトラジン環に、ピリジル基又はピリミジニル基が結合している、請求項３に記載の錯化ポリマー。

[請求項5] 前記トリアジン環又は前記テトラジン環に、ピリジル基又はピリミジニル基が２つ結合している、請求項４に記載の錯化ポリマー。

[請求項6] 前記官能基が、下記一般式（１）：

[化1]



…(1)

［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。］で表される化合物に由来する、請求項３～５のいずれか１項に記載の錯化ポリマー。

[請求項7] 上記一般式（１）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、請求項６に記載の錯化ポリマー。

[請求項8] 前記金属イオンが、周期表８族の元素の金属イオンである、請求項

１～７のいずれか１項に記載の錯化ポリマー。

[請求項9] 前記金属イオンが、鉄イオンである、請求項８に記載の錯化ポリマー。

[請求項10] 前記金属イオンは、前記官能基が結合したポリマー主鎖に、金属塩を添加することで錯化される、請求項１～９のいずれか１項に記載の錯化ポリマー。

[請求項11] 前記金属塩が、金属のハロゲン化物である、請求項１０に記載の錯化ポリマー。

[請求項12] 前記金属塩が、金属の塩素化物である、請求項１１に記載の錯化ポリマー。

[請求項13] 前記官能基が、前記ポリマー主鎖中のモノマー単位に対して０．１～１０ｍｏｌ％の量で結合している、請求項１～１２のいずれか１項に記載の錯化ポリマー。

[請求項14] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の錯化ポリマーを含むゴム組成物であって、

前記ゴム組成物中の硫黄量が、ゴム成分１００質量部に対して０．３質量部以下であることを特徴とする、ゴム組成物。

[請求項15] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の錯化ポリマーを含むゴム組成物であって、

前記ゴム組成物中の過酸化物の含有量が、ゴム成分１００質量部に対して０．３質量部以下であることを特徴とする、ゴム組成物。

[請求項16] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の錯化ポリマーを含むゴム組成物の製造方法であって、

混練の第一段階において、ポリマー主鎖と官能基を含む化合物とを混練することで、ポリマー主鎖に官能基が結合した官能化ポリマーを形成し、

混練の第二段階以降において、金属塩を添加し、混練することで、前記官能化ポリマーを錯化して、錯化ポリマーを形成することを特徴

とする、ゴム組成物の製造方法。

[請求項17] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の錯化ポリマーを含むゴム組成物の製造方法であって、

前記錯化ポリマーを予め形成し、予め形成しておいた該錯化ポリマーを混練時に配合することを特徴とする、ゴム組成物の製造方法。

[請求項18] 請求項１４又は１５に記載のゴム組成物を含むことを特徴とする、ゴム製品。

[請求項19] タイヤである、請求項１８に記載のゴム製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/028671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C 1/00(2006.01)i; ***C08C 19/00***(2006.01)i; ***C08C 19/22***(2006.01)i; ***C08C 19/24***(2006.01)i; ***C08G 79/00***(2006.01)i
FI: C08G79/00; B60C1/00 Z; C08C19/22; C08C19/24; C08C19/00

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)

B60C1/00; C08C19/00; C08C19/22; C08C19/24; C08G79/00

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/0253120 A1 (KULKARNI, Rahul R. et al.) 26 September 2013 (2013-09-26) claims 9-13, paragraph [0090]	1-18
Y		3-7
X	JP 2004-051814 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 19 February 2004 (2004-02-19) claims 1, 4, 5, paragraphs [0001], [0002], [0007], [0025], [0038], [0050], [0062], [0083], examples	1-3, 8-19
Y		3-7
X	JP 2013-136747 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 11 July 2013 (2013-07-11) claims 1-3, 7, 9, 12, 15, paragraphs [0030], [0032], [0034], examples	1, 2, 8-19
Y		3-7
Y	JP 2018-150439 A (OTSUKA CHEMICAL CO LTD) 27 September 2018 (2018-09-27) claim 1, paragraphs [0058], [0098]	3-7
A		1, 2, 8-19

☑ 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	Date of mailing of the international search report
24 September 2021	**05 October 2021**
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.
A	WO 2019/045053 A1 (BRIDGESTONE CORP) 07 March 2019 (2019-03-07)	1-19
A	JP 2002-363183 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 18 December 2002 (2002-12-18)	1-19
A	WANG Qiang et al. Toughening, recyclable and healable nitrile rubber based on multi-coordination crosslink networks after "tetrazine click" reaction. European Polymer Journal., 150 (2021) 110415, Available online 22 March 2021 entire text	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/028671

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2013/0253120 A1	26 September 2013	(Family: none)	
JP 2004-051814 A	19 February 2004	(Family: none)	
JP 2013-136747 A	11 July 2013	EP 2607381 A1 claims 1-3, 5, 8, 12, 13, paragraphs [0027], [0030], [0032], examples US 2013/0165596 A1 CN 103172916 A	
JP 2018-150439 A	27 September 2018	(Family: none)	
WO 2019/045053 A1	07 March 2019	US 2021/0115175 A1 EP 3677600 A1 CN 111051352 A	
JP 2002-363183 A	18 December 2002	US 2005/0065304 A1 EP 1405870 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/028671

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B60C 1/00(2006.01)i; C08C 19/00(2006.01)i; C08C 19/22(2006.01)i; C08C 19/24(2006.01)i; C08G 79/00(2006.01)i
FI: C08G79/00; B60C1/00 Z; C08C19/22; C08C19/24; C08C19/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B60C1/00; C08C19/00; C08C19/22; C08C19/24; C08G79/00

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	US 2013/0253120 A1 (KULKARNI Rahul R et al.) 26.09.2013 (2013-09-26) 請求項９－１３、[0090]	１－１８
Y		３－７
X	JP 2004-051814 A (横浜ゴム株式会社) 19.02.2004 (2004-02-19) 請求項１、４、５、[0001]、[0002]、[0007]、[0025]、[0038]、[0050]、[0062]、[0083]、実施例	１－３、８－１９
Y		３－７
X	JP 2013-136747 A (ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー) 11.07.2013 (2013-07-11) 請求項１－３、７、９、１２、１５、[0030]、[0032]、[0034]、実施例	１、２、８－１９
Y		３－７
Y	JP 2018-150439 A (大塚化学株式会社) 27.09.2018 (2018-09-27) 請求項１、[0058]、[0098]	３－７
A		１、２、８－１９

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
24.09.2021	05.10.2021

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）
三宅　澄也 4J 1201
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
A	WO 2019/045053 A1 (株式会社ブリヂストン) 07.03.2019 (2019-03-07)	1－19
A	JP 2002-363183 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 18.12.2002 (2002-12-18)	1－19
A	WANG Qiang et al., Toughening, recyclable and healable nitrile rubber based on multi-coordination crosslink networks after "tetrazine click" reaction, European Polymer Journal, 150 (2021) 110415, Available online 22 March 2021 全文	1－19

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/JP2021/028671

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2013/0253120 A1	26.09.2013	（ファミリーなし）	
JP 2004-051814 A	19.02.2004	（ファミリーなし）	
JP 2013-136747 A	11.07.2013	EP 2607381 A1 請求項１－３、５、８、１２、１３、[0027]、[0030]、[0032]、実施例 US 2013/0165596 A1 CN 103172916 A	
JP 2018-150439 A	27.09.2018	（ファミリーなし）	
WO 2019/045053 A1	07.03.2019	US 2021/0115175 A1 EP 3677600 A1 CN 111051352 A	
JP 2002-363183 A	18.12.2002	US 2005/0065304 A1 EP 1405870 A1	