(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6月5日(05.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/115334 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/40 (2006.01) *C08G 18/65* (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) *C08G 18/69* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/031316

(22) 国際出願日： 2024年8月30日(30.08.2024)

(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 2023-201844 2023年11月29日(29.11.2023) 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 (JP).

(72) 発明者:タルディフ オリビエ(**TARDIF Olivier**); 〒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 (JP). 浜谷 悟司(**HAMATANI Satoshi**); 〒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 (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 (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, 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)）

(54) **Title:** COPOLYMER, AND METHOD FOR MANUFACTURING COPOLYMER

(54) 発明の名称： 共重合体、及び共重合体の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a polymer that can be used as a tire material and is easily decomposed. The solution provided by the present invention is a copolymer characterized by containing a segment (A) derived from a butadiene-based polymer, a segment (B) derived from a biodegradable polyester, a segment (C) derived from polyethylene glycol, and a segment (D) derived from a polyisocyanate compound. The copolymer preferably furthermore contains a segment (E) derived from a diol compound having a molecular weight of 600 or lower in addition to than the segment (A) derived from a butadiene-based polymer, the segment (B) derived from a biodegradable polyester, the segment (C) derived from polyethylene glycol, and the segment (D) derived from a polyisocyanate compound.

(57) 要約：本発明の課題は、タイヤ材料として活用でき、且つ、分解され易い重合体を提供することであり、その解決手段は、ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）と、ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）と、を含むことを特徴とする、共重合体である。該共重合体は、更に、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）及び前記ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）以外の、分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）を含むことが好ましい。

WO 2025/115334 A1

明　細　書

発明の名称 ： 共重合体、及び共重合体の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、共重合体、及び共重合体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002]　タイヤ用途を中心に、ゴム業界で用いられるブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム等のブタジエン系重合体は、一般に分解され難い。そのため、例えば、タイヤの摩耗粉塵等が自然界にマイクロプラスチックとして存在することで、環境に負荷を与える恐れがあることが指摘されている。

一方、化学合成された重合体の中でも、自然界で分解され易い生分解性ポリマーとしては、ポリカプロラクトン等が知られている。例えば、特開２０２３－５８３３５号公報（特許文献１）には、ラクチド及びカプロラクトンのランダム共重合体セグメントと、ラクチドの単独重合体セグメントとを含むブロック構造を備え、当該ブロック構造の末端に３価以上の多価アルコールが結合してなる、分岐型生分解性ポリエステルが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０２３－５８３３５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、上記特許文献１に開示の分岐型生分解性ポリエステルは、タイヤ用途として必要な物性値を有しない。そのため、タイヤ材料として活用でき、且つ、分解され易い重合体が求められている。

[0005]　そこで、本発明は、上記従来技術の問題を解決し、タイヤ材料として活用でき、且つ、分解され易い重合体を提供することを課題とする。

また、本発明は、タイヤ材料として活用でき、且つ、分解され易い重合体の製造方法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] 上記課題を解決する本発明の共重合体、及び共重合体の製造方法の要旨構成は、以下の通りである。

[0007] ［１］ ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）と、ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）と、を含むことを特徴とする、共重合体。

[0008] ［２］ 更に、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）及び前記ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）以外の、分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）を含む、［１］に記載の共重合体。

[0009] ［３］ 前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）との合計量中の、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の割合が２０～８０質量％で、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の割合が１０～４０質量％で、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）の割合が１０～４０質量％である、［１］又は［２］に記載の共重合体。

[0010] ［４］ 前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）との合計量中の、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の割合が２０～６０質量％で、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の割合が２０～４０質量％で、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）の割合が２０～４０質量％である、［１］～［３］のいずれか一つに記載の共重合体。

[0011] ［５］ 当該共重合体の原材料におけるイソシアネート基（ＮＣＯ）とヒドロキシ基（ＯＨ）とのモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）が、０．８以上１．０未満で

ある、［１］～［４］のいずれか一つに記載の共重合体。

[0012] ［６］　前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）及び前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）からなるソフトセグメント（ＳＳ）と、前記ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）及び前記分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）からなるハードセグメント（ＨＳ）との質量比率（ＳＳ：ＨＳ）が、８０：２０～５０：５０である、［２］～［５］のいずれか一つに記載の共重合体。

[0013] ［７］　前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の原料となるブタジエン系重合体（Ａ’）の数平均分子量（Ｍｎ）が、１，０００～３０，０００である、［１］～［６］のいずれか一つに記載の共重合体。

[0014] ［８］　［２］～［７］のいずれか一つに記載の共重合体の製造方法であって、

ブタジエン系重合体（Ａ’）と、生分解性ポリエステル（Ｂ’）と、ポリエチレングリコール（Ｃ’）と、ポリイソシアネート化合物（Ｄ’）と、を反応させてソフトセグメント（ＳＳ）含有部分を形成する工程と、

前記ブタジエン系重合体（Ａ’）、前記生分解性ポリエステル（Ｂ’）、前記ポリエチレングリコール（Ｃ’）及び前記ポリイソシアネート化合物（Ｄ’）以外の、分子量が６００以下のジオール化合物（Ｅ’）を、前記ソフトセグメント（ＳＳ）含有部分と反応させて共重合体を製造する工程と、を含むことを特徴とする、共重合体の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、タイヤ材料として活用でき、且つ、分解され易い共重合体を提供することができる。

また、本発明によれば、タイヤ材料として活用でき、且つ、分解され易い共重合体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の共重合体、及び共重合体の製造方法を、その実施形態に

基づき、詳細に例示説明する。

[0017] ＜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。

[0018] ＜共重合体＞

本実施形態の共重合体は、ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）と、ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）と、を含むことを特徴とする。

[0019] 本実施形態の共重合体は、ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）を含み、該ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）がタイヤ材料として十分なゴム弾性を共重合体にもたらす。

また、本実施形態の共重合体は、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）を含み、該生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）が共重合体の分解可能部分（加水分解可能部分）となる。

また、本実施形態の共重合体は、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）を含み、該ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）が共重合体に親水性をもたらす。ここで、ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）及び生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）を有し、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）を有しない共重合体は、分解可能部分である生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）を有するものの、疎水性であり、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の加水分解に必要な水が、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）に到達し難いため、加水分解反応の速度が遅く、分解し難い。これに対して、本実施形態の共重合体は、ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）及び生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）に加えて、ポリエチレングリコール由来のセグ

メント（Ｃ）を有し、親水性が高いため、水が生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）に到達し易く、加水分解反応の速度が速く、分解し易い。

また、本実施形態の共重合体は、ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）を含み、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）とを結合させることで、タイヤ材料として十分な物性を共重合体にもたらす。

従って、本実施形態の共重合体は、タイヤ材料として活用でき、且つ、分解され易く、特には、自然界で分解され易い。

[0020] －ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）－

本実施形態の共重合体は、ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）を含み、該ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）がタイヤ材料として十分なゴム弾性を共重合体にもたらす。

[0021] 前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）は、原料のブタジエン系重合体（Ａ’）に由来する。該ブタジエン系重合体（Ａ’）は、１，３－ブタジエン単位を含み、１，３－ブタジエンの単独重合体であってもよいし、１，３－ブタジエンと、１，３－ブタジエンと共重合可能な他の単量体と、の共重合体であってもよい。ここで、１，３－ブタジエンと共重合可能な他の単量体としては、１，３－ブタジエン以外の共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体等が挙げられる。該１，３－ブタジエン以外の共役ジエン単量体としては、２－メチル－１，３－ブタジエン（「イソプレン」とも呼ぶ。）、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン等が挙げられる。また、前記芳香族ビニル単量体としては、スチレン、ｐ－メチルスチレン、α－メチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。また、前記ブタジエン系重合体（Ａ’）として、具体的には、ポリブタジエン（「ブタジエンゴム」とも呼ぶ。）、スチレン－ブタジエン共重合体（「スチレン－ブタジエンゴム」とも呼ぶ。）等が好ましい。これらブタジエン系重合体（Ａ’）は、一種単独で使用してもよいし、二種以

上を組み合わせて使用してもよい。

[0022] 前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の原料となるブタジエン系重合体（Ａ’）は、複数のヒドロキシ基（ＯＨ）を有することが好ましく、２つのヒドロキシ基（ＯＨ）を有すること（所謂、ジオールであること）がより好ましく、両末端にヒドロキシ基（ＯＨ）を有すること（所謂、両末端ジオールであること）が特に好ましい。原料のブタジエン系重合体（Ａ’）が複数のヒドロキシ基（ＯＨ）を有する場合、後述するポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）の原料となるポリイソシアネート化合物（Ｄ’）で、他のセグメント（Ｂ）及び（Ｃ）と結合させ易く、製造が容易となる。複数のヒドロキシ基を有するブタジエン系重合体として、具体的には、ポリブタジエンジオール等が好ましい。

[0023] 前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の原料となるブタジエン系重合体（Ａ’）は、数平均分子量（Ｍｎ）が１，０００～３０，０００であることが好ましい。前記ブタジエン系重合体（Ａ’）の数平均分子量（Ｍｎ）が１，０００以上であると、共重合体がタイヤ材料としてより好適なゴム弾性を有するようになり、また、前記ブタジエン系重合体（Ａ’）の数平均分子量（Ｍｎ）が３０，０００以下であると、共重合体の分解後に生成するブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）を含む分解生成物が十分に小さくなり、環境への負荷が小さくなる。そのため、ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の原料となるブタジエン系重合体（Ａ’）の数平均分子量（Ｍｎ）が１，０００～３０，０００である共重合体は、より好適なゴム弾性を有しつつ、環境への負荷が小さい。

前記ブタジエン系重合体（Ａ’）の数平均分子量（Ｍｎ）は、環境負荷低減の観点から、より好ましくは２０，０００以下であり、より一層好ましくは１０，０００以下であり、特に好ましくは５，０００以下である。

[0024] －生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）－

本実施形態の共重合体は、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）を含み、該生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）が共重合体の分解

可能部分（加水分解可能部分）となる。該生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）、及び該生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の原料となる生分解性ポリエステル（Ｂ’）は、生分解性を有する。ここで、「生分解」とは、微生物の働きにより、物質が二酸化炭素、水等に分解されることを意味する。

[0025] 前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の原料となる生分解性ポリエステル（Ｂ’）としては、生分解性を有する種々のポリエステルを適用することができ、中でも、ポリラクトンが好ましい。該ポリラクトンとしては、ポリブチロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリカプロラクトン、ポリデカラクトン等が挙げられる。これらポリラクトンの中でも、分解性の観点から、ポリカプロラクトンが特に好ましい。これら生分解性ポリエステル（Ｂ’）は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0026] 前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の原料となる生分解性ポリエステル（Ｂ’）は、複数のヒドロキシ基（ＯＨ）を有することが好ましく、２つのヒドロキシ基（ＯＨ）を有すること（所謂、ジオールであること）がより好ましく、両末端にヒドロキシ基（ＯＨ）を有すること（所謂、両末端ジオールであること）が特に好ましい。原料の生分解性ポリエステル（Ｂ’）が複数のヒドロキシ基（ＯＨ）を有する場合、後述するポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）の原料となるポリイソシアネート化合物（Ｄ’）で、他のセグメント（Ａ）及び（Ｃ）と結合させ易く、製造が容易となる。複数のヒドロキシ基を有する生分解性ポリエステルとして、具体的には、ポリブチロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリデカラクトンジオール等が挙げられ、これらの中でも、ポリカプロラクトンジオールが好ましい。

[0027] 前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の原料となる生分解性ポリエステル（Ｂ’）の分子量は、特に限定されない。一実施形態においては、生分解性ポリエステル（Ｂ’）は、数平均分子量（Ｍｎ）が２００～２

０，０００であることが好ましい。

[0028] －ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）－

本実施形態の共重合体は、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）を含み、該ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）が共重合体に親水性をもたらす。該ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）の原料となるポリエチレングリコール（Ｃ’）は、特に限定されない。ポリエチレングリコール（Ｃ’）は、通常、両末端にヒドロキシ基（ＯＨ）を有するため、後述するポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）の原料となるポリイソシアネート化合物（Ｄ’）で、他のセグメント（Ａ）及び（Ｂ）と結合させ易く、共重合体の製造が容易となる。

[0029] 前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）の原料となるポリエチレングリコール（Ｃ’）の分子量は、特に限定されない。一実施形態においては、ポリエチレングリコール（Ｃ’）は、数平均分子量（Ｍｎ）が２００～２０，０００であることが好ましい。該ポリエチレングリコール（Ｃ’）は、平均分子量が同じものを一種単独で用いてもよいし、平均分子量が異なるものを二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0030] －各セグメントの割合－

前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）との合計量中の、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の割合は、２０～８０質量％が好ましく、２０～６０質量％が更に好ましい。ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）との合計量中の、ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の割合が２０質量％以上であると、共重合体がより好適なゴム弾性を有するようになり、タイヤ材料としてより好適に活用できるようになる。

[0031] 前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、前記ポリエチレングリコール由来のセグ

メント（Ｃ）との合計量中の、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の割合は、１０～４０質量％が好ましく、２０～４０質量％が更に好ましい。ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）との合計量中の、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の割合が１０質量％以上であると、共重合体中の分解可能部分が増加するため、より分解され易くなる。

[0032] 前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）との合計量中の、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）の割合は、１０～４０質量％が好ましく、２０～４０質量％が更に好ましい。ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）との合計量中の、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）の割合が１０質量％以上であると、共重合体の親水性が向上し、水が生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）により到達し易くなり、共重合体がより分解され易くなる。

[0033] 本実施形態の共重合体においては、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）との合計量中の、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の割合が２０～８０質量％で、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の割合が１０～４０質量％で、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）の割合が１０～４０質量％であることが好ましい。この場合、共重合体が、タイヤ材料としてより好適に活用できるようになり、また、より分解され易くなる。

[0034] 本実施形態の共重合体においては、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）との合計量中の、前記ブタ

ジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の割合が２０～６０質量％で、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の割合が２０～４０質量％で、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）の割合が２０～４０質量％であることが更に好ましい。この場合、共重合体が、タイヤ材料としてより一層好適に活用できるようになり、また、より一層分解され易くなる。

[0035] －ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）－

本実施形態の共重合体は、ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）を含む。該ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）の原料となるポリイソシアネート化合物（Ｄ’）は、イソシアネート基（ＮＣＯ）を複数有する化合物である。該ポリイソシアネート化合物（Ｄ’）は、イソシアネート基（ＮＣＯ）を２つ有することが好ましく、即ち、ジイソシアネート化合物であることが好ましい。ポリイソシアネート化合物（Ｄ’）がジイソシアネート化合物であると、共重合体が分岐を有しない直鎖状のポリマーとなり、タイヤ材料としてより好適な物性を有するようになる。

[0036] 前記ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）の原料となるポリイソシアネート化合物（Ｄ’）としては、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（１，３－ＨＸＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート（クルードＭＤＩ）、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、ヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。これらポリイソシアネート化合物（Ｄ’）は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0037] 前記ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）の原料となるポリイソシアネート化合物（Ｄ’）の使用量は、後述する原材料中のイソシアネート基（ＮＣＯ）とヒドロキシ基（ＯＨ）とのモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）が所

望の範囲になるように適宜設定することが好ましい。一実施形態において、前記共重合体中の、前記ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）の割合は、１６～５０質量％が好ましい。

[0038] －分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）－

本実施形態の共重合体は、更に、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）及び前記ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）以外の、分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）を含むことが好ましい。該分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）の原料となる分子量が６００以下のジオール化合物（Ｅ’）は、鎖延長剤として作用し、共重合体の鎖長を長くして、共重合体にタイヤ材料としてより好適な物性を付与することができる。そのため、分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）を含む共重合体は、タイヤ材料としてより好適な物性を有する。

[0039] 前記分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）の原料となる分子量が６００以下のジオール化合物（Ｅ’）としては、プロピレングリコール（「プロパン－１，２－ジオール」とも呼ぶ。）、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール等が挙げられ、これらの中でも、１，４－ブタンジオールが好ましい。これら分子量が６００以下のジオール化合物（Ｅ’）は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0040] 前記共重合体中の、前記分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）の割合は、２～２０質量％が好ましく、３～１０質量％が更に好ましい。前記分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）の割合が２質量％以上であると、共重合体の鎖長が長くなり、共重合体がタイヤ材料としてより好適な物性を有するようになる。また、前記分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）の割合が２０質量％以

下であると、共重合体がタイヤ材料としてより好適な物性を有するようになる。

[0041] －原材料における「ＮＣＯ」と「ＯＨ」とのモル比－

本実施形態の共重合体の原材料におけるイソシアネート基（ＮＣＯ）とヒドロキシ基（ＯＨ）とのモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．８以上１．０未満であることが好ましく、０．９以上１．０未満であることがより好ましい。原材料におけるイソシアネート基（ＮＣＯ）とヒドロキシ基（ＯＨ）とのモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）が０．８以上であると、共重合体の鎖長が長くなり、共重合体の分子量が大きくなるため、共重合体がタイヤ材料としてより好適な物性を有するようになる。また、原材料におけるイソシアネート基（ＮＣＯ）とヒドロキシ基（ＯＨ）とのモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）が１．０未満であると、末端がヒドロキシ基（ＯＨ）の共重合体となり、鎖長が長くなり過ぎず、取り扱い易い分子量の共重合となる。そのため、原材料のイソシアネート基（ＮＣＯ）とヒドロキシ基（ＯＨ）とのモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．８以上１．０未満である共重合体は、タイヤ材料としてより好適な物性を有し、また、取り扱い易い。

[0042] －ソフトセグメント（ＳＳ）及びハードセグメント（ＨＳ）－

前記分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）を含む共重合体において、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）及び前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）は、共重合のソフトセグメント（ＳＳ）として作用する。

一方、前記ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）及び前記分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）は、共重合体のハードセグメント（ＨＳ）として作用する。

ここで、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）及び前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）からなるソフトセグメント（ＳＳ）と、前記ポリイソシ

アネート化合物由来のセグメント（Ｄ）及び前記分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）からなるハードセグメント（ＨＳ）との質量比率（ＳＳ：ＨＳ）は、８０：２０～５０：５０であることが好ましい。ソフトセグメント（ＳＳ）とハードセグメント（ＨＳ）との合計中のソフトセグメント（ＳＳ）の割合が５０質量％以上で、ハードセグメント（ＨＳ）の割合が５０質量％以下であると、共重合体がタイヤ材料としてより好適な物性を有するようになる。また、ソフトセグメント（ＳＳ）とハードセグメント（ＨＳ）との合計中のソフトセグメント（ＳＳ）の割合が８０質量％以下で、ハードセグメント（ＨＳ）の割合が２０質量％以上であると、共重合体の鎖長が長くなり、共重合体がタイヤ材料としてより好適な物性を有するようになる。そのため、前記ソフトセグメント（ＳＳ）と前記ハードセグメント（ＨＳ）との質量比率（ＳＳ：ＨＳ）が８０：２０～５０：５０である共重合体は、タイヤ材料としてより好適な物性を有する。

[0043] －共重合体の分子量－

本実施形態の共重合体は、特に限定されるものではないが、数平均分子量（Ｍｎ）が１０，０００～２，０００，０００であることが好ましく、２０，０００～１，０００，０００であることが更に好ましい。数平均分子量（Ｍｎ）が１０，０００以上であると、タイヤ材料としてより好適に利用でき、また、数平均分子量（Ｍｎ）が２，０００，０００以下であると、タイヤ用の種々の配合剤と共に混錬し易い。

本実施形態の共重合体は、特に限定されるものではないが、重量平均分子量（Ｍｗ）が２０，０００～４，０００，０００であることが好ましく、４０，０００～２，０００，０００であることが更に好ましい。重量平均分子量（Ｍｗ）が２０，０００以上であると、タイヤ材料としてより好適に利用でき、また、重量平均分子量（Ｍｗ）が４，０００，０００以下であると、タイヤ用の種々の配合剤と共に混錬し易い。

なお、本明細書において、共重合体及び各セグメントの原料の数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマト

グラフィー（ＧＰＣ）により、ポリスチレンを標準物質として求める。

[0044] －共重合体の用途－

本実施形態の共重合体は、種々のゴム製品に利用できる。中でも、本実施形態の共重合体は、タイヤ材料として好適である。

本実施形態の共重合体をタイヤに使用する場合、目的とする性能に応じて、共重合体を種々の配合剤と混合して、ゴム組成物とすることができる。また、所望により、共重合体を、他のゴム成分とブレンドしてもよい。

上述のように、本実施形態の共重合体は、分解され易いため、本実施形態の共重合体と、前記他のゴム成分や配合剤と、を含むゴム組成物も、分解され易い。また、かかるゴム組成物から作製したタイヤは、使用後に分解して再利用し易い。

[0045] －共重合体の分解－

本実施形態の共重合体は、生分解性を有することが好ましく、即ち、自然界で分解できることが好ましい。

なお、本実施形態の共重合体は、所望により、分解を加速するために、アルカリや酸の存在下で、分解（加水分解）してもよい。前記アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。また、前記酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸が挙げられる。

本実施形態の共重合体の分解により得られる材料は、種々の用途に再利用することができ、例えば、共重合体の製造原料として利用することもできるし、他の化学物質の合成原料とすることもできる。

[0046] ＜共重合体の製造方法＞

本実施形態の共重合体は、上述の各セグメント（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）の原料となる、ブタジエン系重合体（Ａ’）と、生分解性ポリエステル（Ｂ’）と、ポリエチレングリコール（Ｃ’）と、ポリイソシアネート化合物（Ｄ’）と、を反応させることで製造できる。

[0047] また、前記共重合体が、前記分子量が６００以下のジオール化合物由来の

セグメント（Ｅ）を有する場合、前記ブタジエン系重合体（Ａ’）と、前記生分解性ポリエステル（Ｂ’）と、前記ポリエチレングリコール（Ｃ’）と、前記ポリイソシアネート化合物（Ｄ’）と、前記分子量が６００以下のジオール化合物（Ｅ’）と、を反応させることで製造できる。

[0048] ここで、前記分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）を有する共重合体は、

（第１工程）前記ブタジエン系重合体（Ａ’）と、前記生分解性ポリエステル（Ｂ’）と、前記ポリエチレングリコール（Ｃ’）と、前記ポリイソシアネート化合物（Ｄ’）と、を反応させてソフトセグメント（ＳＳ）含有部分を形成する工程と、

（第２工程）前記分子量が６００以下のジオール化合物（Ｅ’）を、前記ソフトセグメント（ＳＳ）含有部分と反応させて共重合体を製造する工程と、

を経て製造することが好ましい。この場合、目的の物性を有する共重合体をより容易に得ることができる。

[0049] 前記第１工程においては、前記ブタジエン系重合体（Ａ’）、前記生分解性ポリエステル（Ｂ’）及び前記ポリエチレングリコール（Ｃ’）に含まれるヒドロキシ基（ＯＨ）の数よりも、前記ポリイソシアネート化合物（Ｄ’）に含まれるイソシアネート基（ＮＣＯ）の数が多いことが好ましく、即ち、イソシアネート基（ＮＣＯ）が過剰で、末端がイソシアネート基（ＮＣＯ）であるソフトセグメント（ＳＳ）含有部分を形成することが好ましい。末端がイソシアネート基（ＮＣＯ）であるソフトセグメント（ＳＳ）含有部分は、前記第２工程で、前記分子量が６００以下のジオール化合物（Ｅ’）と容易にウレタン化反応でき、目的の物性を有する共重合体をより一層容易に得ることができる。

[0050] －触媒－

前記共重合体の製造の一実施形態においては、ウレタン化反応を利用するため、ウレタン化反応触媒を使用することが好ましい。該ウレタン化反応触媒としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテー

ト、ジブチルスズジマレエート、オクテン酸スズ等の有機スズ化合物；オクテン酸鉛等の有機鉛化合物；トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン等のモノアミン類；テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルプロパンジアミン、テトラメチルヘキサンジアミン等のジアミン類；ペンタメチルジエチレントリアミン、ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン等のトリアミン類；トリエチレンジアミン、ジメチルピペラジン、メチルエチルピペラジン、メチルモルホリン、ジメチルアミノエチルモルホリン、ジメチルイミダゾール等の環状アミン類；ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、メチルヒドロキシエチルピペラジン、ヒドロキシエチルモルホリン等のアルコールアミン類；ビス（ジメチルアミノエチル）エーテル、エチレングリコールビス（ジメチル）アミノプロピルエーテル等のエーテルアミン類等が挙げられる。これら触媒の中でも、有機スズ化合物が好ましい。これら触媒は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。前記触媒の使用量は、前記ポリイソシアネート化合物（D’）１モルに対して０．０００１～０．１モルの範囲が好ましい。

[0051] －溶媒－

前記共重合体の製造は、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、ウレタン化反応を阻害しない溶媒が好ましく、活性水素を有しない溶媒が好ましい。また、反応に先立って、溶媒に脱水処理を施すことが好ましい。

前記溶媒としては、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒が挙げられる。これら溶媒は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0052] －反応条件－

前記共重合体の製造における反応温度は、特に限定されず、例えば、５０℃～１００℃で実施することができる。反応時間も特に限定されず、反応温度に応じて適宜設定できる。例えば、反応時間は、１０分～３時間程度が好ましい。また、前記第１工程及び第２工程を経て共重合体を製造する場合においても、反応温度及び反応時間は、適宜設定でき、一実施形態においては、５０℃～１００℃で、１０分～３時間程度反応を行うことが好ましい。

実施例

[0053] 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。

[0054] ＜（共）重合体の合成に使用した原材料＞

ポリブタジエンジオール： Ｃｒａｙ Ｖａｌｌｅｙ社製、Ｋｒａｓｏｌ ＬＢＨ ３０００、数平均分子量（Ｍｎ）＝約３，０００

ポリカプロラクトン： Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ社製、ポリカプロラクトンジオール、数平均分子量（Ｍｎ）＝約２，０００、ＣＡＳ：３６８９０－６８－３

ポリエチレングリコール： 富士フイルム和光純薬社製、数平均分子量（Ｍｎ）＝約１，０００、和光一級、ＣＡＳ：２５３２２－６８－３

１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン： 東京化成工業（ＴＣＩ）社製、シス／トランス混合物、ＣＡＳ：３８６６１－７２－２

ジブチルスズジラウレート： 東京化成工業（ＴＣＩ）社製、ＣＡＳ：７７－５８－７

溶媒： 関東化学社製、テトラヒドロフラン（脱水）、安定剤無添加、ＣＡＳ：１０９－９９－９

１，４－ブタンジオール： 東京化成工業（ＴＣＩ）社製、ＣＡＳ：１１０－６３－４

[0055] （実施例１）

乾燥し窒素パージした反応器に、ポリブタジエンジオール（１１．２３０ｇ，３．５５６ｍｍｏｌ）、ポリエチレングリコール（１１．０２３ｇ，１

１．０２３ｍｍｏｌ）、及びポリカプロラクトン（９．３８７ｇ，４．６９３ｍｍｏｌ）を加えた。これらをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（８０ｇ）に溶解して均一溶液とした後、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（７．５９７ｇ，３９．１１４ｍｍｏｌ）を加えて、単一溶液とした。反応器にジブチルスズジラウレート（スズ系触媒）（０．０６ｇ，０．０９５ｍｍｏｌ）を加えて反応を開始した。反応を８０℃で１．５時間進行させ、完全な転化を確保した。この最初のステップの後、ＴＨＦ（２０ｍＬ）に溶解した１，４－ブタンジオール（ＢＤＯ）（１．８４３ｇ，２０．４４６ｍｍｏｌ）を反応混合物に注入した。反応を８０℃で更に２時間続けた後、メタノール（５ｍＬ）を加えて反応をクエンチした。換気の良いヒュームフード内で揮発分を除去し、生成した共重合体をメタノールで洗浄し、６０℃で重量が一定になるまで真空乾燥した。

[0056]（実施例２）

乾燥し窒素パージした反応器に、ポリブタジエンジオール（２０．５ｇ，６．４９１ｍｍｏｌ）、ポリエチレングリコール（１０．３９ｇ，１０．３９０ｍｍｏｌ）、ポリカプロラクトン（１０．３９ｇ，５．１９３ｍｍｏｌ）を加えた。これらをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（８０ｇ）に溶解して均一溶液とした後、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（９．０７８ｇ，４６．７３８ｍｍｏｌ）を加えて、単一溶液とした。反応器にジブチルスズジラウレート（スズ系触媒）（０．０６０ｇ，０．０９５ｍｍｏｌ）を加えて反応を開始した。反応を８０℃で２．０時間進行させ、完全な転化を確保した。この最初のステップの後、ＴＨＦ（２０ｍＬ）に溶解した１，４－ブタンジオール（ＢＤＯ）（２．２８１ｇ，２５．３１６ｍｍｏｌ）を反応混合物に注入した。反応を８０℃で更に２時間続けた後、メタノール（５ｍＬ）を加えて反応をクエンチした。換気の良いヒュームフード内で揮発分を除去し、生成した共重合体をメタノールで洗浄し、６０℃で重量が一定になるまで真空乾燥した。

[0057]（実施例３）

乾燥し窒素パージした反応器に、ポリブタジエンジオール（２０．５ｇ，６．４９１ｍｍｏｌ）、ポリエチレングリコール（１０．３９ｇ，１０．３９０ｍｍｏｌ）、ポリカプロラクトン（１０．３９ｇ，５．１９３ｍｍｏｌ）を加えた。これらをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（８０ｇ）に溶解して均一溶液とした後、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（１２．６０８ｇ，６４．９１３ｍｍｏｌ）を加えて、単一溶液とした。反応器にジブチルスズジラウレート（スズ系触媒）（０．０６０ｇ，０．０９５ｍｍｏｌ）を加えて反応を開始した。反応を８０℃で２．０時間進行させ、完全な転化を確保した。この最初のステップの後、ＴＨＦ（２０ｍＬ）に溶解した１，４－ブタンジオール（ＢＤＯ）（３．９１９ｇ，４３．４９２ｍｍｏｌ）を反応混合物に注入した。反応を８０℃で更に２時間続けた後、メタノール（５ｍＬ）を加えて反応をクエンチした。換気の良いヒュームフード内で揮発分を除去し、生成した共重合体をメタノールで洗浄し、６０℃で重量が一定になるまで真空乾燥した。

[0058]（比較例１）

乾燥し窒素パージした反応器に、ポリエチレングリコール（０．３６２ｇ，０．３６２ｍｍｏｌ）、ポリカプロラクトン（４．８２ｇ，２．４１ｍｍｏｌ）を加えた。これらをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（１０ｇ）に溶解して均一溶液とした後、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（１．０３ｇ，５．３０２ｍｍｏｌ）を加え、単一溶液とした。反応器にジブチルスズジラウレート（スズ系触媒）（０．０２ｇ，０．０３２ｍｍｏｌ）を加えて反応を開始した。反応を８０℃で１．５時間進行させ、完全な転化を確保した。この最初のステップの後、ＴＨＦ（５ｍＬ）に溶解した１，４－ブタンジオール（ＢＤＯ）（０．２３９ｇ，２．６５１ｍｍｏｌ）を反応混合物に注入した。反応を８０℃で更に２時間続けた後、メタノール（５ｍＬ）を加えて反応をクエンチした。換気の良いヒュームフード内で揮発分を除去し、生成した共重合体をメタノールで洗浄し、６０℃で重量が一定になるまで真空乾燥した。

[0059]（比較例２）

Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ社製のポリカプロラクトン（ポリカプロラクトンジオール、Ｍｎ約１０，０００、ＣＡＳ：３６８９０－６８－３）を使用した。

[0060]（比較例３）

乾燥し窒素パージした反応器に、ポリブタジエンジオール（４０．７５９ｇ，１２．９０６ｍｍｏｌ）を加えた。これをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（１００ｇ）に溶解して均一溶液とした後、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（９．５２６ｇ，４９．０４４ｍｍｏｌ）を加え、単一溶液とした。反応器にジブチルスズジラウレート（スズ系触媒）（０．１００ｇ，０．１５８ｍｍｏｌ）を加えて反応を開始した。反応を８０℃で８０分進行させ、完全な転化を確保した。この最初のステップの後、ＴＨＦ（２０ｍＬ）に溶解した１，４－ブタンジオール（ＢＤＯ）（３．２５７ｇ，３６．１３８ｍｍｏｌ）を反応混合物に注入した。反応を８０℃で更に２時間続けた後、メタノール（５ｍＬ）を加えて反応をクエンチした。換気の良いヒュームフード内で揮発分を除去し、生成した重合体をメタノールで洗浄し、６０℃で重量が一定になるまで真空乾燥した。

[0061]（比較例４）

Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ社製のポリカプロラクトン（ポリカプロラクトンジオール、Ｍｎ約２，０００、ＣＡＳ：３６８９０－６８－３）を使用した。

[0062]（比較例５）

乾燥し窒素パージした反応器に、ポリエチレングリコール（１３．７２５ｇ，１３．７２５ｍｍｏｌ）、ポリカプロラクトン（３．０ｇ，１．５ｍｍｏｌ）を加えた。これをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（２０ｇ）に溶解して均一溶液とした後、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（５．９２９ｇ，３０．５２５ｍｍｏｌ）を加え、単一溶液とした。反応器にジブチルスズジラウレート（スズ系触媒）（０．０３ｇ，０．０４８ｍｍ

ｏｌ）を加えて反応を開始した。反応を８０℃で１．５時間進行させ、完全な転化を確保した。この最初のステップの後、ＴＨＦ（５ｍＬ）に溶解した１，４－ブタンジオール（ＢＤＯ）（１．３７９ｇ，１５．３ｍｍｏｌ）を反応混合物に注入した。反応を８０℃で更に２時間続けた後、メタノール（５ｍＬ）を加えて反応をクエンチした。換気の良いヒュームフード内で揮発分を除去し、生成した共重合体をメタノールで洗浄し、６０℃で重量が一定になるまで真空乾燥した。

[0063] ＜（共）重合体の分子量の分析方法＞

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー［ＧＰＣ：東ソー社製ＨＬＣ－８３２１ＧＰＣ／ＨＴ、カラム：昭和電工社製ＨＴ－８０６Ｍ×２本、検出器：示差屈折率計（ＲＩ）］で単分散ポリスチレンを基準として、（共）重合体の数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、ピークトップ分子量（Ｍｐ）、多分散性（ＰＤＩ＝Ｍｗ／Ｍｎ）を求めた。なお、測定温度は４０℃である。

[0064] ＜（共）重合体のガラス転移温度（Ｔｇ１）の分析方法＞

示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて、（共）重合体のガラス転移温度（Ｔｇ１）を測定した。

[0065] ＜（共）重合体の各セグメントの分析方法＞

（共）重合体の各セグメントの割合（質量％）を、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおける、各ピークの積分比より求めた。表１中には、生成物である（共）重合体中のポリブタジエンジオール由来のセグメント、ポリカプロラクトン由来のセグメント、ポリエチレングリコール由来のセグメントの合計中の各セグメントの割合を示した。

[0066] ＜（共）重合体の分解性の評価＞

ＮａＯＨ水溶液でｐＨを１４に調整したアルカリ水中に、（共）重合体を浸漬し、室温で、１１日間、分解反応を行い、以下の評価基準で分類した。

Ａ：　加水分解速度が速く、（共）重合体が完全に分解していた場合

Ｂ：　加水分解速度が中程度で、（共）重合体が部分的に分解していた

場合

Ｃ：　加水分解速度が遅く、（共）重合体がほぼ分解していなかった場合

[0067]

[表1]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	実施例1	実施例2	実施例3
各原料の数平均分子量（Mn）	ポリブタジエンジオール	–	–	3000	–	–	3000	3000	3000
	ポリカプロラクトン	2000	10000	–	2000	2000	2000	2000	2000
	ポリエチレングリコール	1000	–	–	–	1000	1000	1000	1000
原料組成比（モル比）	ポリブタジエンジオール	–	–	1.00	–	–	1.00	1.00	1.00
	ポリカプロラクトン	1.00	1.00	–	1.00	1.00	1.32	0.80	0.80
	ポリエチレングリコール	0.15	–	–	–	9.15	3.13	1.60	1.60
	1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン	2	–	3.8	–	20	11.0	7.2	10.0
	1,4-ブタンジオール	1	–	2.8	–	10	5.8	3.9	6.7
NCO／OH（モル比）	NCOインデックス	1	–	1	–	1	0.98	0.99	0.99
ソフトセグメント：ハードセグメント	SS：HS（質量比）	74.2:25.8	–	76.1:23.9	–	75.0:25.0	77.1:22.9	78.4:21.6	71.4:28.6
収量	g	6	–	53	–	24	37	49	45
生成物の分析値	数平均分子量(Mn)（$\times 10^3$）	20	8	64	3	5	27	60	35
	重量平均分子量(Mw)（$\times 10^3$）	34	13	249	5	12	55	107	72
	ピークトップ分子量(Mp)（$\times 10^3$）	33	13	170	4	12	49	91	56
	多分散性（PDI）	1.71	1.58	3.9	1.67	2.22	2.0	1.8	2.1
	ガラス転移温度（Tg1、℃）	-57	-63	-35	-65	-50	-44	-39	-36
生成物中のポリブタジエンジオール由来セグメント、ポリカプロラクトン由来セグメント、ポリエチレングリコール由来セグメントの合計中の各セグメントの割合（質量%）	ポリブタジエンジオール由来セグメント	0%	0%	100%	0%	0%	34%	49%	53%
	ポリカプロラクトン由来セグメント	93%	100%	0%	100%	20%	31%	25%	24%
	ポリエチレングリコール由来セグメント	7%	0%	0%	0%	80%	35%	26%	23%
原料のポリブタジエンジオール、ポリカプロラクトン、ポリエチレングリコールの合計中の各原料の割合（質量%）	ポリブタジエンジオールの割合	0%	0%	100%	0%	0%	35%	50%	50%
	ポリカプロラクトンの割合	93%	100%	0%	100%	18%	30%	25%	25%
	ポリエチレングリコールの割合	7%	0%	0%	0%	82%	35%	25%	25%
評価	分解性（加水分解速度）	C	C	C	A	A	A	A	B

[0068] 表１から、本発明に従う実施例の共重合体は、ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）を含み、タイヤ材料として活用できる上、分解され易いことが分かる。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明の共重合体は、タイヤ材料として利用できる。

請求の範囲

[請求項1] ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）と、ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）と、を含むことを特徴とする、共重合体。

[請求項2] 更に、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）及び前記ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）以外の、分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）を含む、請求項１に記載の共重合体。

[請求項3] 前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）との合計量中の、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の割合が２０～８０質量％で、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の割合が１０～４０質量％で、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）の割合が１０～４０質量％である、請求項１に記載の共重合体。

[請求項4] 前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）と、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）と、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）との合計量中の、前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の割合が２０～６０質量％で、前記生分解性ポリエステル由来のセグメント（Ｂ）の割合が２０～４０質量％で、前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）の割合が２０～４０質量％である、請求項３に記載の共重合体。

[請求項5] 当該共重合体の原材料におけるイソシアネート基（ＮＣＯ）とヒドロキシ基（ＯＨ）とのモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）が、０．８以上１．０未満である、請求項１又は２に記載の共重合体。

[請求項6] 前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）、前記生分解性ポ

リエステル由来のセグメント（Ｂ）及び前記ポリエチレングリコール由来のセグメント（Ｃ）からなるソフトセグメント（ＳＳ）と、前記ポリイソシアネート化合物由来のセグメント（Ｄ）及び前記分子量が６００以下のジオール化合物由来のセグメント（Ｅ）からなるハードセグメント（ＨＳ）との質量比率（ＳＳ：ＨＳ）が、８０：２０～５０：５０である、請求項２に記載の共重合体。

[請求項7] 前記ブタジエン系重合体由来のセグメント（Ａ）の原料となるブタジエン系重合体（Ａ’）の数平均分子量（Ｍｎ）が、１，０００～３０，０００である、請求項１に記載の共重合体。

[請求項8] 請求項２に記載の共重合体の製造方法であって、

ブタジエン系重合体（Ａ’）と、生分解性ポリエステル（Ｂ’）と、ポリエチレングリコール（Ｃ’）と、ポリイソシアネート化合物（Ｄ’）と、を反応させてソフトセグメント（ＳＳ）含有部分を形成する工程と、

前記ブタジエン系重合体（Ａ’）、前記生分解性ポリエステル（Ｂ’）、前記ポリエチレングリコール（Ｃ’）及び前記ポリイソシアネート化合物（Ｄ’）以外の、分子量が６００以下のジオール化合物（Ｅ’）を、前記ソフトセグメント（ＳＳ）含有部分と反応させて共重合体を製造する工程と、を含むことを特徴とする、共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/031316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/40(2006.01)i; ***C08G 18/42***(2006.01)i; ***C08G 18/48***(2006.01)i; ***C08G 18/65***(2006.01)i; ***C08G 18/69***(2006.01)i
FI: C08G18/40 063; C08G18/65 011; C08G18/42; C08G18/48; C08G18/69

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)

C08G18/00-^18/87; C08G71/00-71/04

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)

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	WO 2020/196041 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 01 October 2020 (2020-10-01) claims 1-14, paragraphs [0063], [0072], [0095]-[0097], examples, synthesis examples 1-21, table 1	1-8
X	GUO, Yutong et al. Ultra-tough and stress-free two-way shape memory polyurethane induced by polymer segment "spring". Chemical Engineering Journal. 17 June 2023, vol. 470, 144212 in particular, fig. 1, 4.1 Materials, 4.2 Synthesis of the polyurethane	1, 3-5, 7
Y		2, 6, 8
X	JP 2013-502487 A (CHEMTURA CORPORATION) 24 January 2013 (2013-01-24) claims 1-17, paragraph [0035], examples, examples 1-7	1-8
Y		2, 6, 8
A	WO 2013/180006 A1 (NIPPON SODA CO., LTD.) 05 December 2013 (2013-12-05) paragraph [0057]	1-8

☑ 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	Date of mailing of the international search report
01 November 2024	**19 November 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/JP2024/031316

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-188052 A (EVONIK OPERATIONS G.M.B.H.) 13 December 2021 (2021-12-13) claims 1-15, examples	1-8
A	JP 2011-046912 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 10 March 2011 (2011-03-10) claims 1-29, examples	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/031316

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/196041 A1	01 October 2020	CN 113614960 A claims 1-14, paragraphs [0187], [0216], [0303]-[0308], examples, synthesis examples 1-21, table 1 KR 10-2021-0134748 A	
JP 2013-502487 A	24 January 2013	US 2011/0046338 A1 claims 1-18, paragraph [0036], examples, examples 1-7 WO 2011/022205 A1 EP 2467411 A1 CA 2771077 A1 CN 102648223 A KR 10-2012-0061838 A	
WO 2013/180006 A1	05 December 2013	US 2015/0119535 A1 paragraph [0061] EP 2821423 A1 CN 104245774 A TW 201350517 A	
JP 2021-188052 A	13 December 2021	US 2021/0380774 A1 claims 1-20, examples EP 3919539 A1 CN 113754917 A KR 10-2021-0150985 A	
JP 2011-046912 A	10 March 2011	CN 102232092 A claims 1-29, examples KR 10-2011-0099216 A CN 103172816 A KR 10-2016-0031058 A WO 2010/064612 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/031316

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 18/40(2006.01)i; C08G 18/42(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i; C08G 18/65(2006.01)i; C08G 18/69(2006.01)i
FI: C08G18/40 063; C08G18/65 011; C08G18/42; C08G18/48; C08G18/69

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））

C08G18/00-^18/87; C08G71/00-71/04

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）

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	WO 2020/196041 A1 (富士フイルム株式会社) 01.10.2020 (2020-10-01) 請求項1-14,[0063],[0072],[0095]-[0097],実施例,合成例1-21,表1	1-8
X	GUO, Yutong et al., Ultra-tough and stress-free two-way shape memory polyurethane induced by polymer segment "spring", Chemical Engineering Journal, 2023.06.17, Vol.470, 144212 特にFig.1, 4.1 Materials, 4.2 Synthesis of the polyurethane	1,3-5,7
Y		2,6,8
X	JP 2013-502487 A (ケムチュア コーポレイション) 24.01.2013 (2013-01-24) 請求項1-17,[0035],実施例,例1-7	1-8
Y		2,6,8
A	WO 2013/180006 A1 (日本曹達株式会社) 05.12.2013 (2013-12-05) [0057]	1-8

☑ 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
"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	国際調査報告の発送日
01.11.2024	19.11.2024

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）

中川　裕文 4J 5580

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

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	JP 2021-188052 A (エボニック オペレーションズ ゲーエムベーハー) 13.12.2021 (2021-12-13) 請求項1-15,実施例	1-8
A	JP 2011-046912 A (三菱化学株式会社) 10.03.2011 (2011-03-10) 請求項1-29,実施例	1-8

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/JP2024/031316

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/196041 A1	01.10.2020	CN 113614960 A 請求項1-14,[0187],[0216],[0303]-[0308],実施例,合成例1-21,表1 KR 10-2021-0134748 A	
JP 2013-502487 A	24.01.2013	US 2011/0046338 A1 請求項1-18,[0036],実施例,例1-7 WO 2011/022205 A1 EP 2467411 A1 CA 2771077 A1 CN 102648223 A KR 10-2012-0061838 A	
WO 2013/180006 A1	05.12.2013	US 2015/0119535 A1 [0061] EP 2821423 A1 CN 104245774 A TW 201350517 A	
JP 2021-188052 A	13.12.2021	US 2021/0380774 A1 請求項1-20,実施例 EP 3919539 A1 CN 113754917 A KR 10-2021-0150985 A	
JP 2011-046912 A	10.03.2011	CN 102232092 A 請求項1-29,実施例 KR 10-2011-0099216 A CN 103172816 A KR 10-2016-0031058 A WO 2010/064612 A1	