

(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
2023年8月31日(31.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/163232 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 9/00 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 5/34 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01) C08K 5/3462 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01) C08K 5/3477 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01)
C08L 3/36 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/007429

(22) 国際出願日: 2023年2月28日(28.02.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-030485 2022年2月28日(28.02.2022) JP
特願 2022-141028 2022年9月5日(05.09.2022) 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:小谷 享平(KOTANI Kyohei); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 田中 隆嗣(TANAKA Takatsugu); 〒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). 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, 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, 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: RUBBER COMPOSITION AND RUBBER PRODUCT

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びゴム製品

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a rubber composition which attains both fuel-saving properties and durability. The rubber composition is characterized by comprising a diene-based rubber (A), a heterocyclic compound (B) having at least one heteroring selected from the group consisting of pyrimidine, pyridazine, pyrazine, triazine, and tetrazine rings, and a metal salt (C), the bond dissociation energy between the metal salt (C) and the heterocyclic compound (B) being 200 kJ/mol or greater.

(57) 要約: 本発明の課題は、低燃費性と耐久性とを両立したゴム組成物を提供することであり、その解決手段は、ジエン系ゴム(A)と、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、及びテトラジン環からなる群から選択される少なくとも一つの複素環を有する複素環式化合物(B)と、金属塩(C)と、を含み、前記金属塩(C)と前記複素環式化合物(B)との間の結合解離エネルギーが、200 kJ/mol以上であることを特徴とする、ゴム組成物である。



WO 2023/163232 A1

明 細 書

発明の名称： ゴム組成物及びゴム製品

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及びゴム製品に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、タイヤ、ゴムクローラ、免震ゴム等のゴム製品の耐久性を向上させるために、耐亀裂進展性等の耐久性に優れたゴム組成物が要求されている。

[0003] 一方、昨今の環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出規制の動きに関連して、自動車の低燃費化に対する要求が強まりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても、転がり抵抗の低減が求められており、一般に、低発熱性のゴム組成物をタイヤに適用することで、タイヤの転がり抵抗を低減して、自動車の低燃費化を実現できる。また、タイヤ以外の、ゴムクローラ、免震ゴム等のゴム製品についても、低発熱性のゴム組成物を適用することで、ヒステリシスロス低減して、低燃費化を実現することができる。

例えば、下記特許文献1及び2には、ジエン系ゴムと、カーボンブラックやシリカ等の充填剤と、テトラジン化合物と、を含むゴム組成物が開示されており、テトラジン化合物をジエン系ゴムの主鎖に導入して、充填剤の分散性を向上させることで、ゴム組成物の低燃費性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2021-107506号公報

特許文献2：特開2020-176229号公報

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、一般にゴム組成物の低燃費性と耐久性とは二律背反の関係にあり、上記特許文献1及び2に開示のゴム組成物は、低燃費性が向上して

いるものの、耐久性に改善の余地がある。

[0006] そこで、本発明は、上記従来技術の問題を解決し、低燃費性と耐久性とを両立したゴム組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、低燃費性と耐久性とを両立した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

[0007] 上記課題を解決する本発明のゴム組成物及びゴム製品の要旨構成は、以下の通りである。

[0008] [1] ジエン系ゴム (A) と、

ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、及びテトラジン環からなる群から選択される少なくとも一つの複素環を有する複素環式化合物 (B) と、

金属塩 (C) と、を含み、

前記金属塩 (C) と前記複素環式化合物 (B) との間の結合解離エネルギーが、 200 kJ/mol 以上であることを特徴とする、ゴム組成物。

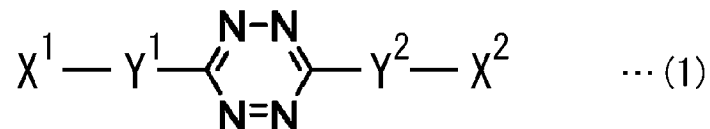
[0009] [2] 更に、硫黄 (D) を含む、[1] に記載のゴム組成物。

[0010] [3] 前記硫黄 (D) と前記金属塩 (C) との質量比 (D/C) が、 $0.1 \sim 10$ である、[2] に記載のゴム組成物。

[0011] [4] 前記複素環式化合物 (B) が、トリアジン環又はテトラジン環を有する、[1] ~ [3] のいずれか一つに記載のゴム組成物。

[0012] [5] 前記複素環式化合物 (B) が、下記一般式 (1) :

[化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、[4] に記載のゴム組成物。

- [0013] [6] 前記金属塩 (C) が、遷移金属を含む、[1] ~ [5] のいずれか一つに記載のゴム組成物。
- [0014] [7] 前記金属塩 (C) が、ハロゲン化金属塩及び／又は酢酸金属塩である、[1] ~ [6] のいずれか一つに記載のゴム組成物。
- [0015] [8] 前記金属塩 (C) が、酸化亜鉛以外の金属塩であり、
更に、酸化亜鉛 (E) を含む、[1] ~ [7] のいずれか一つに記載のゴム組成物。
- [0016] [9] 更に、カーボンブラック (F) を含む、[1] ~ [8] のいずれか一つに記載のゴム組成物。
- [0017] [10] 更に、シリカ (G) を含む、[1] ~ [9] のいずれか一つに記載のゴム組成物。
- [0018] [11] 更に、有機過酸化物 (H) を含む、[1] ~ [10] のいずれか一つに記載のゴム組成物。
- [0019] [12] 前記ジエン系ゴム (A) が、前記複素環式化合物 (B) で変性されている、[1] ~ [11] のいずれか一つに記載のゴム組成物。
- [0020] [13] 前記ジエン系ゴム (A) は、重量平均分子量 (Mw) が10,000~3,000,000である、[1] ~ [12] のいずれか一つに記載のゴム組成物。
- [0021] [14] タイヤ、ゴムクローラ、及び免震ゴムからなる群から選択されるゴム製品であって、
[1] ~ [13] のいずれか一つに記載のゴム組成物を含むことを特徴とする、ゴム製品。

発明の効果

- [0022] 本発明によれば、低燃費性と耐久性とを両立したゴム組成物を提供することができる。
- また、本発明によれば、低燃費性と耐久性とを両立した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

[0023] 以下に、本発明のゴム組成物及びゴム製品を、その実施形態に基づき、詳細に例示説明する。

[0024] <ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム（A）と、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、及びテトラジン環からなる群から選択される少なくとも一つの複素環を有する複素環式化合物（B）と、金属塩（C）と、を含む。そして、本発明のゴム組成物においては、前記金属塩（C）と前記複素環式化合物（B）との間の結合解離エネルギーが、 $200\text{ kJ}/\text{mol}$ 以上であることを特徴とする。

[0025] 上述のように、通常、ゴム組成物において、低燃費性と耐久性とは二律背反の関係にある。例えば、ゴム組成物に硫黄を配合して架橋し、硫黄架橋の網目密度を低くすると、耐亀裂進展性等の耐久性は向上する一方、低燃費性は低下してしまう。本発明者らは、かかる背反を解くために、鋭意検討した結果、ヒステリシスロスの発現における歪依存性の制御が重要となることを見出した。

[0026] 本発明のゴム組成物においては、ジエン系ゴム（A）の主鎖に複素環式化合物（B）が付加する。また、ジエン系ゴム（A）の主鎖に付加した複素環式化合物（B）部分に、金属塩（C）が配位結合して、錯体を形成する。そして、金属塩（C）が、複数の配位結合を形成することで、複数のジエン系ゴム（A）が架橋されることとなる。ここで、配位結合による架橋は、結合（架橋）と解離（開裂）が可逆的な可逆架橋であり、また、一般的な架橋ゴムにおける硫黄架橋に比べて、弱い結合であるが、本発明のゴム組成物においては、金属塩（C）と複素環式化合物（B）との間の結合解離エネルギーが $200\text{ kJ}/\text{mol}$ 以上であるため、ゴム組成物が歪みを受けても、低歪み領域においては、十分な強度を有する。

そして、本発明のゴム組成物は、低歪み領域においては、配位結合による架橋により網目密度を高く保つことで、ヒステリシスロスを低減して、低燃費性を向上させることができる。一方、本発明のゴム組成物は、高歪み領域

においては、配位結合による架橋が開裂して、高ヒステリシスロス化し、また、架橋の開裂（即ち、配位結合による架橋の犠牲破壊）によるエネルギー散逸により、耐亀裂進展性等の耐久性を向上させることができる。

従って、本発明のゴム組成物は、従来の硫黄のみの架橋では成し得ない、低燃費性と耐久性とを高度に両立することが可能となる。

[0027] ー ジエン系ゴム (A) ー

本発明のゴム組成物は、ジエン系ゴム (A) を含む。ゴム組成物が、ジエン系ゴム (A) を含むことで、複素環式化合物 (B) 及び金属塩 (C) と共に、架橋構造を形成することが可能となる。

[0028] 前記ジエン系ゴム (A) 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、一部が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 (A) としては、天然ゴム (NR)、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)、クロロプレンゴム (CR) 等が挙げられる。これらジエン系ゴム (A) は、一種単独で使用してもよいし、二種以上のブレンドとして使用してもよい。

[0029] 本発明のゴム組成物において、前記ジエン系ゴム（A）は、重量平均分子量（M_w）が10,000～3,000,000であることが好ましい。ジエン系ゴム（A）の重量平均分子量（M_w）が10,000以上であると、ゴム組成物の低燃費性が向上し、また、3,000,000以下であると、ゴム組成物の混練における作業性が向上する。ジエン系ゴム（A）の重量平均分子量（M_w）は、ゴム組成物の低燃費性の観点から、100,000以上が更に好ましく、120,000以上がより一層好ましい。また、ゴム組成物の混練における作業性の観点から、2,000,000以下が更に好ましく、1,800,000以下がより一層好ましい。

[0030] ー複素環式化合物（B）ー

本発明のゴム組成物は、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、及びテトラジン環からなる群から選択される少なくとも一つの複素環を有する複素環式化合物（B）を含む。ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、及びテトラジン環は、環中に窒素原子を複数有し、複数の金属塩（C）と配位結合できる。また、複素環式化合物（B）は、金属塩（C）と共に、複数のジエン系ゴム（A）を架橋することができる。

本発明においては、複素環式化合物（B）を充填剤の分散剤として用いるのではなく、金属塩（C）の配位場として利用することで、配位結合による架橋を形成する。これにより、低歪み領域においては、配位結合による架橋により網目密度を高く保つことで、低燃費性を向上させることができる。一方、高歪み領域においては、配位結合による架橋の開裂によるエネルギー散逸により、耐亀裂進展性等の耐久性を向上させることができる。

[0031] 前記複素環式化合物（B）は、トリアジン環又はテトラジン環を有することが好ましい。トリアジン環又はテトラジン環を有する化合物は、ジエン系ゴム（A）の主鎖との反応性が高く、金属塩（C）と組み合わせると、配位結合による架橋を形成し易い。

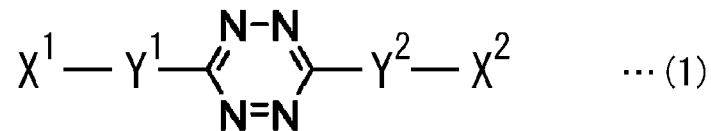
[0032] ここで、前記トリアジン環又はテトラジン環を有する化合物のトリアジン

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

[0033] 前記複素環式化合物（B）は、下記一般式（1）：

[化2]



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

[0034] 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。

[0035] 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)。

[0036] 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、金属塩(C)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。

[0037] 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-ピリジリエチル)-1,2,4,5-テトラジン、3-(2-ピリジルメチル)-6-(2-ピリジリエチル)-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。

[0038] 前記ゴム組成物中の前記複素環式化合物（B）の含有量は、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、0.2質量部以上が更に好ましく、また、10質量部以下が好ましく、5.0質量部以下が更に好ましい。複素環式化合物（B）の含有量が、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して、0.1質量部以上であると、配位結合架橋の網目密度が高くなり、低歪領域におけるヒステリシスロスが更に低くなり、ゴム組成物の低燃費性が向上する。また、複素環式化合物（B）の含有量が、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して、10質量部以下であると、十分なエラストマー性を有する架橋ゴムが得られ易い。

[0039] 前記ジエン系ゴム（A）は、前記複素環式化合物（B）で変性されていることが好ましい。ジエン系ゴム（A）が複素環式化合物（B）で変性されている場合、複数の複素環式化合物（B）部分が後述する金属塩（C）と錯化して配位結合を形成するだけで、複数のジエン系ゴム（A）の主鎖間を架橋することができる。ここで、複素環式化合物（B）によるジエン系ゴム（A）の変性は、ゴム組成物の配合段階でもよい。また、ゴム組成物の配合に先立ち、予め、複素環式化合物（B）によってジエン系ゴム（A）を変性しておき、複素環式化合物（B）で変性されたジエン系ゴム（A）を、ゴム組成物の配合段階で、金属塩（C）等と配合して、複数のジエン系ゴム（A）の主鎖間を架橋してもよい。

[0040] 前記ジエン系ゴム（A）が前記複素環式化合物（B）で変性されている場合、前記複素環式化合物（B）は、前記ジエン系ゴム（A）の主鎖中のモノマー単位に対して0.01～10mol%の量で結合していることが好ましく、0.02～8mol%であることがより好ましく、0.03～5mol%であることがより一層好ましく、0.03～3mol%であることが特に好ましい。複素環式化合物（B）が、ジエン系ゴム（A）の主鎖中のモノマー単位に対して0.01mol%以上の量で結合している場合、配位結合架橋の網目密度が高くなり、低歪領域におけるヒステリシスロスが更に低くなり、ゴム組成物の低燃費性が向上する。また、複素環式化合物（B）が、ジ

エン系ゴム（A）の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架橋ゴムが得られ易い。

[0041] -- 金属塩（C） --

本発明のゴム組成物は、金属塩（C）を含む。金属塩（C）が、複数の複素環式化合物（B）と配位結合を形成することで、複数のジエン系ゴム（A）が架橋されることとなる。ここで、配位結合による架橋は、結合（架橋）と解離（開裂）が可逆的な可逆架橋であり、結合解離エネルギーが比較的低い架橋であり、外部刺激により切れても可逆的に再生可能である。

[0042] 前記金属塩（C）は、遷移金属を含むことが好ましい。遷移金属を含む金属塩は、前記複素環式化合物（B）と錯化し易い。

遷移金属としては、例えば、周期表7～11族の元素が挙げられる。

具体的には、周期表7族の元素としては、マンガン、レニウム等が挙げられる。

また、周期表8族の元素としては、鉄、ルテニウム、オスミウム等が挙げられる。

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

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

また、周期表11族の元素としては、銅等が挙げられる。

周期表7～11族の元素は、複素環式化合物（B）との結合が強くなり易い。また、金属塩（C）が、周期表8族の元素を含む場合、複素環式化合物（B）との結合が更に強くなり易い。

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

[0043] 前記金属塩（C）は、鉄及び／又はニッケルを含むことが特に好ましい。鉄イオン及びニッケルイオンは、複素環式化合物（B）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。

[0044] 前記金属塩 (C) としては、ハロゲン化金属塩、硫酸金属塩、硝酸金属塩、酢酸金属塩等が挙げられ、これらの中でも、ハロゲン化金属塩及び酢酸金属塩が好ましい。ハロゲン化金属塩及び酢酸金属塩は、取り扱い易く、また、複素環式化合物 (B) と結合を形成し易い。なお、前記金属塩 (C) 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。

[0045] また、前記ハロゲン化金属塩としては、フッ化金属塩、塩化金属塩、臭化金属塩、ヨウ化金属塩等が挙げられ、これらの中でも、塩化金属塩が好ましい。塩化金属塩は、取り扱い易く、また、複素環式化合物 (B) と結合を更に形成し易い。

[0046] 前記金属塩 (C) として、具体的には、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 等が挙げられる。また、金属塩 (C) は、1種のみでも、2種以上の組み合わせでもよい。

[0047] なお、前記金属塩 (C) は、金属酸化物、炭酸金属塩、及び炭素数10以上の脂肪酸の金属塩以外であることが好ましい。金属酸化物、炭酸金属塩、及び炭素数10以上の脂肪酸の金属塩以外の金属塩 (C) は、ジエン系ゴム (A) 鎖に付加した複素環式化合物 (B) 部分に更に配位結合し易い (更に錯化し易い)。そのため、これら以外の金属塩 (C) を使用することで、配位結合による架橋を更に形成し易くなる。

[0048] 前記金属塩 (C) の含有量は、前記ジエン系ゴム (A) 100質量部に対して、0.1~30質量部の範囲が好ましく、0.1~15質量部の範囲がより好ましく、0.1~10質量部の範囲がより一層好ましく、0.1~5質量部の範囲が特に好ましい。金属塩 (C) の含有量が、前記ジエン系ゴム (A) 100質量部に対して、0.1質量部以上であると、配位結合架橋の網目密度が高くなり、低歪領域におけるヒステリシスロスが更に低くなり、ゴム組成物の低燃費性が向上する。また、金属塩 (C) の含有量が、前記ジ

エン系ゴム (A) 100質量部に対して、30質量部以下であると、十分なエラストマー性を有する架橋ゴムが得られ易い。

[0049] 本発明のゴム組成物においては、前記金属塩 (C) と前記複素環式化合物 (B) との間の結合解離エネルギーが、 200 kJ/mol 以上であり、 240 kJ/mol 以上であることが好ましく、また、 500 kJ/mol 以下であることが好ましい。該結合解離エネルギーが、 200 kJ/mol 以上であることで、低歪み領域において、十分な強度を有することとなり、ゴム組成物の低燃費性を十分に向上させることができる。また、該結合解離エネルギーが、 500 kJ/mol 以下であると、高歪み領域において、金属塩 (C) と複素環式化合物 (B) との間の配位結合による架橋が開裂し易くなり、架橋の開裂によるエネルギー散逸により、ゴム組成物の耐亀裂進展性等の耐久性を更に向上させることができる。

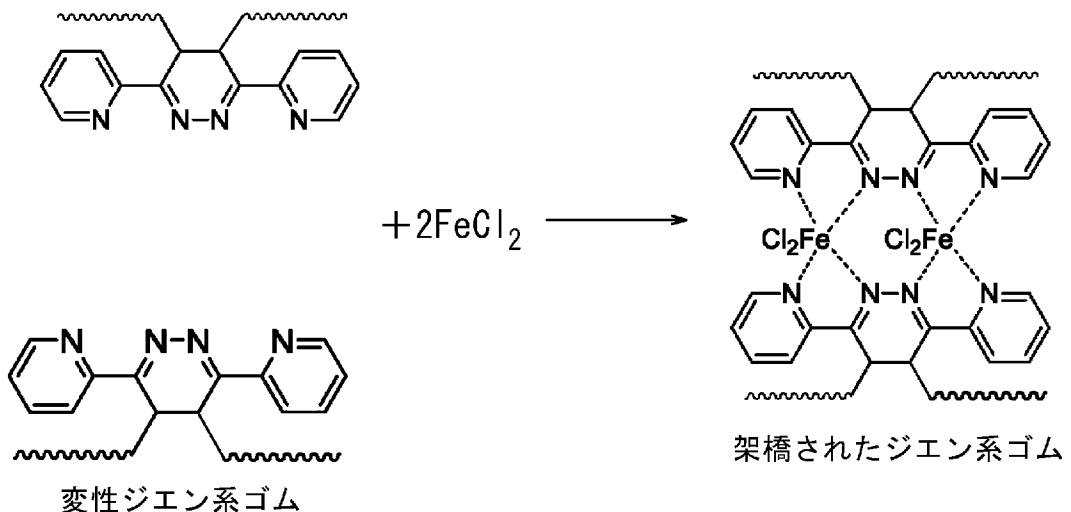
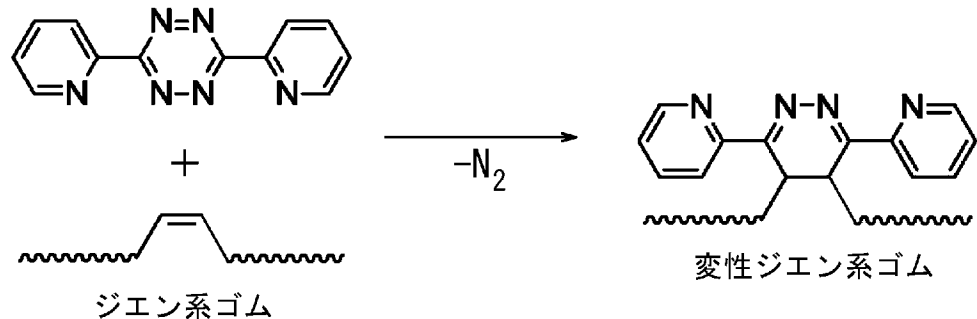
[0050] ここで、本発明において、金属塩 (C) と複素環式化合物 (B) との間の結合解離エネルギーは、 $M06/6-31G(d,p)/B3PW91-D3/6-31G(d,p)$ レベルまたは $M06/6-31G(d,p)$ レベル、真空中で計算された値であり、複素環式化合物 (B) がジエン系ゴム (A) と結合した構造における計算値である。なお、金属塩 (C) と複素環式化合物 (B) とは、イオン性の凝集体を形成しているものと考えられる。該結合解離エネルギーの計算には、Gaussian09やGRRM14を使用できる。

[0051] 例えば、前記ジエン系ゴム (A) と、前記複素環式化合物 (B) と、前記金属塩 (C) とを混合 (混練) することで、配位結合による架橋を形成できる。ここで、混練において、温度、時間等の条件は、使用するジエン系ゴム (A)、複素環式化合物 (B)、金属塩 (C) の種類、反応性に応じて、適宜選択することが好ましい。

[0052] 一例として、複素環式化合物 (B) として、3,6-ジ(2-ピリジル)-1,2,4,5-テトラジンを使用し、金属塩 (C) として、塩化鉄 (FeCl_2) を使用した場合の、ジエン系ゴム (A) の変性と、変性ジエン系ゴ

ムの配位結合架橋（錯化）と、の反応スキームを以下に示す。なお、ここに示す変性ジエン系ゴムの構造は、想定される一つの例であり、これに限られるものではなく、例えば、互変異性による異性体や、酸化した形態等であってもよい。

[化3]



[0053] 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、ジエン系ゴム（A）の主鎖と、複素環式化合物（B）と、のディールス・アルダー反応により、変性ジエン系ゴムを生成させる。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、変性反応には、その他の任意の反応を利用してもよい。

[0054] 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、変性ジエン系ゴムと、金属塩（C）と、が錯化することで、配位結合により架橋されたジエン系ゴム（錯化ジエン系ゴム）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、配位結合により架橋されたジエン系ゴムは、種々の架橋態様を取ることができる。

[0055] -- 硫黄（D） --

本発明のゴム組成物は、更に、硫黄（D）を含むことが好ましい。ゴム組成物が前記金属塩（C）と共に硫黄（D）を含むことで、架橋後のゴム組成物中に、金属塩（C）による配位結合による架橋と、硫黄架橋とが存在することとなる（Dual Cross Link : DCL）。そして、低歪み領域においては、配位結合による架橋と硫黄架橋との両方により網目密度をより高く保つことで、ヒステリシスをより低減して、低燃費性を更に向上させることができる。一方、高歪み領域においては、配位結合による架橋の開裂によるエネルギー散逸に加えて、硫黄架橋が存在することにより、ゴム組成物（「架橋されたゴム組成物」、「架橋ゴム」とも呼ぶ。）の強度が向上して、耐亀裂進展性等の耐久性が更に向上する。

[0056] 前記ゴム組成物中の前記硫黄（D）の含有量は、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、0.3質量部以上が更に好ましく、また、30質量部以下が好ましく、10質量部以下が更に好ましい。硫黄（D）の含有量が、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して、0.1質量部以上であると、硫黄による網目密度が向上し、低燃費性が更に向上する。また、硫黄（D）の含有量が、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して、30質量部以下であると、十分なエラストマー性を有する架橋ゴムが得られ易い。

[0057] ここで、前記硫黄（D）と前記金属塩（C）との質量比（D/C）が、0.1～10であることが好ましい。硫黄（D）と金属塩（C）との質量比（D/C）が0.1～10の範囲内の場合、ゴム組成物の低燃費性と耐久性と

のバランスがより良好となる。ゴム組成物の低燃費性と耐久性とのバランスの観点から、硫黄（D）と金属塩（C）との質量比（D/C）は、0.1～8の範囲が更に好ましく、0.1～6の範囲がより一層好ましい。

なお、本発明のゴム組成物は、前記硫黄（D）と酸化亜鉛以外の金属塩（C'）との質量比（D/C'）が、0.1～10であることが好ましい。

[0058] —酸化亜鉛（E）—

本発明のゴム組成物において、前記金属塩（C）が、酸化亜鉛以外の金属塩である場合、該ゴム組成物は、更に、酸化亜鉛（E）を含むことが好ましい。ゴム組成物が酸化亜鉛以外の金属塩と共に酸化亜鉛（E）を含むことで、ゴム組成物の低燃費性と耐久性とが更に向上する。

[0059] 前記ゴム組成物中の前記酸化亜鉛（E）の含有量は、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上が更に好ましく、また、30質量部以下が好ましく、10質量部以下が更に好ましい。酸化亜鉛（E）の含有量が、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して、0.1質量部以上30質量部以下の範囲であると、ゴム組成物の低燃費性と耐久性とがより一層向上する。

なお、酸化亜鉛（E）と酸化亜鉛以外の金属塩（C'）との質量比（E/C'）は、0.1～50の範囲が好ましく、1～20の範囲が更に好ましい。

[0060] —カーボンブラック（F）—

本発明のゴム組成物は、更に、カーボンブラック（F）を含むことが好ましい。ゴム組成物がカーボンブラック（F）を含むことで、ゴム組成物の補強性が向上して、耐久性が更に向上する。

[0061] 前記カーボンブラック（F）としては、例えば、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFグレードのカーボンブラックが挙げられる。これらカーボンブラック（F）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0062] 前記ゴム組成物中の前記カーボンブラック（F）の含有量は、前記ジエン

系ゴム（A）100質量部に対して、2質量部以上が好ましく、5質量部以上が更に好ましく、また、100質量部以下が好ましく、90質量部以下が更に好ましい。カーボンブラック（F）の含有量が、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して、2質量部以上であると、ゴム組成物の補強性が更に向上して、耐久性がより一層向上する。また、カーボンブラック（F）の含有量が、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して、100質量部以下であると、ゴム組成物の低燃費性が更に向上する。

[0063] シリカ（G）

本発明のゴム組成物は、更に、シリカ（G）を含むことが好ましい。ゴム組成物がシリカ（G）を含むことで、ゴム組成物の補強性が向上して、耐久性が更に向上する。

[0064] 前記シリカ（G）としては、例えば、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられる。これらシリカ（G）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] 前記ゴム組成物中の前記シリカ（G）の含有量は、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して、2質量部以上が好ましく、5質量部以上が更に好ましく、また、100質量部以下が好ましく、90質量部以下が更に好ましい。シリカ（G）の含有量が、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して、2質量部以上であると、ゴム組成物の補強性が更に向上して、耐久性がより一層向上する。また、シリカ（G）の含有量が、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して、100質量部以下であると、ゴム組成物の低燃費性が更に向上する。

なお、カーボンブラック（F）とシリカ（G）との質量比（F/G）は、0.02～50の範囲が好ましく、0.05～20の範囲が更に好ましい。

[0066] 有機過酸化物（H）

本発明のゴム組成物は、更に、有機過酸化物（H）を含むことが好ましい。ゴム組成物が前記金属塩（C）と共に有機過酸化物（H）を含むことで、

架橋後のゴム組成物中に、金属塩（C）による配位結合による架橋と、有機過酸化物（H）に起因する架橋構造（C-C結合等）とが存在することとなる（Dual Cross Link : DCL）。そして、低歪み領域においては、配位結合による架橋と有機過酸化物（H）に起因する架橋構造との両方により網目密度をより高く保つことで、ヒステリシスをより低減して、低燃費性を向上させることができる。一方、高歪み領域においては、配位結合による架橋の開裂によるエネルギー散逸に加えて、有機過酸化物（H）に起因する架橋構造が存在することにより、耐亀裂進展性等の耐久性が更に向上する。

[0067] 前記有機過酸化物（H）としては、特に限定されるものではないが、tert-ブチルヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジ-tert-ヘキシルペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、ジ（2-tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、過安息香酸、過酸化ベンゾイル、1, 1-ビス（1, 1-ジメチルエチルペルオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（tert-ヘキシルペルオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（tert-ヘキシルペルオキシ）シクロヘキサン、2, 2-ビス（4, 4-ジ-tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキシル）プロパン、n-ブチル-4, 4-ジ-tert-ブチルペルオキシ）バレレート、tert-ブチルペルオキシラウレート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート

、*tert*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルペルオキシアセテート、シクロヘキサノンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート等が挙げられる。これら有機過酸化物(H)は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0068] 前記ゴム組成物中の前記有機過酸化物(H)の含有量は、前記ジエン系ゴム(A)100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上が更に好ましく、また、30質量部以下が好ましく、20質量部以下が更に好ましい。有機過酸化物(H)の含有量が、前記ジエン系ゴム(A)100質量部に対して、0.1質量部以上であると、有機過酸化物(H)に起因する架橋構造の網目密度が向上し、低燃費性が更に向上する。また、有機過酸化物(H)の含有量が、前記ジエン系ゴム(A)100質量部に対して、30質量部以下であると、十分なエラストマー性を有する架橋ゴムが得られ易い。

なお、有機過酸化物(H)と硫黄(D)との質量比(D/H)は、0.003~300の範囲が好ましく、0.01~100の範囲が更に好ましい。

[0069] ーその他ー

本発明のゴム組成物には、上述したジエン系ゴム(A)、複素環式化合物(B)、金属塩(C)、硫黄(D)、酸化亜鉛(E)、カーボンブラック(F)、シリカ(G)、有機過酸化物(H)の他、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、軟化剤、ステアリン酸、ワックス、老化防止剤、シランカップリング剤、密着防止剤(脂肪酸金属塩)、加硫促進剤等を、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。

[0070] 前記加硫促進剤としては、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤等が挙げられる。これらの中でも、スルフェンアミ

ド系加硫促進剤が好ましい。これら加硫促進剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。該加硫促進剤の含有量は、特に制限はなく、前記ジエン系ゴム（A）100質量部に対して、0.1～5質量部の範囲が好ましく、0.3～3質量部の範囲が更に好ましい。

[0071] ――ゴム組成物の製造方法――

前記ゴム組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、既述のジエン系ゴム（A）、複素環式化合物（B）及び金属塩（C）に、必要に応じて適宜選択した各種成分を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

[0072] 前記混練りの条件としては、特に制限はなく、混練り装置の投入体積やローターの回転速度、ラム圧等、及び混練り温度や混練り時間、混練り装置の種類等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。混練り装置としては、通常、ゴム組成物の混練りに用いるバンバリーミキサーやインターミックス、ニーダー、ロール等が挙げられる。

[0073] 前記熱入れの条件についても、特に制限はなく、熱入れ温度や熱入れ時間、熱入れ装置等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。該熱入れ装置としては、通常、ゴム組成物の熱入れに用いる熱入れロール機等が挙げられる。

[0074] 前記押出の条件についても、特に制限はなく、押出時間や押出速度、押出装置、押出温度等の諸条件について目的に応じて適宜に選択することができる。押出装置としては、通常、ゴム組成物の押出に用いる押出機等が挙げられる。押出温度は、適宜に決定することができる。

[0075] 例えば、混練の第一段階において、ジエン系ゴム（A）と、複素環式化合物（B）と、必要に応じて適宜選択した各種成分を配合して、混練することで、ジエン系ゴム（A）の主鎖に複素環式化合物（B）が結合した変性ジエン系ゴムを含む混合物を形成し、混練の第二段階以降において、金属塩（C）と、必要に応じて適宜選択した各種成分を配合して、混練することで、複素環式化合物（B）で変性されたジエン系ゴム（A）を錯化して、配位結合

による架橋構造を形成することができる。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）中に配位結合による架橋構造を形成できるため、生産性に優れる。

[0076] また、例えば、ジエン系ゴム（A）の主鎖に複素環式化合物（B）が結合した変性ジエン系ゴムを予め調製し、混練の第一段階において、予め調製しておいた該変性ジエン系ゴムと、任意の配合剤と、を混練し、混練の第二段階以降において、金属塩（C）と、必要に応じて適宜選択した各種成分を配合して、混練することで、複素環式化合物（B）で変性されたジエン系ゴム（A）を錯化して、配位結合による架橋構造を形成してもよい。かかるゴム組成物の製造方法によっても、配位結合による架橋構造を簡便に形成でき、また、生産性にも優れる。

[0077] なお、従来、極性基を含む化合物による架橋の形成は、いくつか報告されているが、一般に、ポリマー合成時に、極性基を含む化合物をモノマーとして導入しており、また、ゴム組成物の混練時に架橋を形成する場合は、厳しい混練条件が求められる。これに対して、本発明のゴム組成物においては、ゴム組成物の混練時に容易に架橋を形成することができ、特殊な混練条件を必要としないという利点もある。

[0078] <ゴム製品>

本発明のゴム製品は、タイヤ、ゴムクローラ、及び免震ゴムからなる群から選択されるゴム製品であって、上記のゴム組成物を含むことを特徴とする。

本発明のゴム製品は、上述のゴム組成物を含むため、低燃費性と耐久性とに優れる。

[0079] ータイヤー

本発明のゴム製品がタイヤである場合、タイヤにおける本発明のゴム組成物の適用部位としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トレッド、ベーストレッド、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。

前記タイヤを製造する方法としては、慣用の方法を用いることができる。例えば、タイヤ成形用ドラム上に未加硫ゴム組成物及び／又はコード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、ドラムを抜き去ってグリーンタイヤとする。次いで、このグリーンタイヤを常法に従って加熱加硫することにより、所望のタイヤ（例えば、空気入りタイヤ）を製造することができる。

[0080] ーゴムクローラーー

本発明ゴム製品がゴムクローラである場合、一実施形態において、該ゴムクローラは、スチールコードと、該スチールコードを被覆する中間ゴム層と、該中間ゴム層の上に配置された芯金と、前記中間ゴム層と芯金とを囲む本体ゴム層とを具え、更に、本体ゴム層の接地面側に複数のラグを有している。ここで、本発明のゴム組成物は、該ゴムクローラのどの部位に用いてもよいが、耐久性に優れるため、本体ゴム層、特に、ラグに用いることが好ましい。

[0081] ー免震ゴムー

本発明ゴム製品が免震ゴムである場合、一実施形態において、該免震ゴムは、軟質層と硬質層とが交互に積層された積層体、及び、当該積層体の中心に形成された中空部に圧入されるプラグを具える。そして、一実施形態においては、上述した本発明のゴム組成物を、軟質層及びプラグの少なくともいずれかに用いることができる。

実施例

[0082] 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。

[0083] <ジエン系ゴムの重量平均分子量（M_w）の測定方法>

重量平均分子量は、以下の条件でゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定を行い、標準ポリスチレン換算の値として求めた。

GPC：東ソー社製HLC-8320GPC、カラム：東ソー社製TSK
gel G4000HXL×2本（カラム温度40℃）、移動相：テトラヒ

ドロフラン（流速：1 ml/min）、検出器：示差屈折計（なお、多波長検出器（検出波長：254 nm）をさらに連結させた。）、標準物質：東ソー社製TSK標準ポリスチレン。

[0084] <ゴム組成物の製造及び評価>

表1～表9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。得られたゴム組成物に対し、下記の方法で低燃費性と耐久性を評価した。

また、配合した金属塩（C）と複素環式化合物（B）との間の結合解離エネルギーは、下記の方法で測定した。

[0085] (1) 低燃費性の評価方法

ゴム組成物から試験片を作製し、TA Instruments社製「ARES-G2」を使用して、周波数15 Hz、せん断歪み3%、温度30°Cの条件で、粘弾性試験を行い、ゴム組成物の損失正接（ $\tan \delta$ ）を測定した。評価結果は、表1においては、比較例1の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データの逆数で規格化し、表2においては、比較例6の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データの逆数で規格化し、表3においては、比較例7の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データの逆数で規格化し、表4においては、比較例8の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データの逆数で規格化し、表5においては、比較例11の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データの逆数で規格化し、表6においては、比較例16の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データの逆数で規格化し、表7においては、比較例17の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データの逆数で規格化し、表8においては、比較例20の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データの逆数で規格化し、表9においては、比較例22の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データの逆数で規格化した。指数値が大きい程、t

$a n \delta$ が小さく、低燃費性に優れることを示す。

[0086] (2) 耐久性の評価方法 1

表 1 に示すゴム組成物については、以下の方法で、耐久性を評価した。

ゴム組成物から、中央に穴をあけた短冊形試験片を作製し、該試験片を用いた $d c / d n$ 試験（島津社製「サーボパルサ」を使用して、周波数 5 Hz、40℃において、定応力試験により、各配合において応力 2 水準以上で測定）において、繰り返し回数 1950 回時の引き裂きエネルギー [J / m^2] の常用対数を取った値が 3.9 となるときの亀裂進展速度を算出した。上記処理で得られる亀裂進展速度において、比較例 1 の配合データをコントロール（指数値 100）として、各例の配合データの逆数で規格化した。指数値が大きい程、亀裂進展速度が低く、耐久性（耐亀裂進展性）に優れることを示す。

[0087] (3) 耐久性の評価方法 2

表 2 に示すゴム組成物については、以下の方法で、耐久性を評価した。

ゴム組成物から、内径 8 mm、外形 12 mm のリング試験片を作製し、インストロン社製の引張試験機を用いて 100 mm / 分の速度で 100% 伸長し、その後同じ速度で初期長まで戻した。その時の歪-応力曲線で描かれるループの面積を 100% 伸長時のヒステリシスロスとした。この値が大きいほどエネルギーを散逸でき、亀裂が進展し難くなることから、耐久性（耐亀裂進展性）の指標とした。比較例 6 の配合データをコントロール（指数値 100）として、各例の配合データで規格化した。指数値が大きい程、歪-応力曲線で描かれるループの面積が大きく、耐久性（耐亀裂進展性）に優れることを示す。

[0088] (4) 耐久性の評価方法 3

表 3、表 4 に示すゴム組成物については、以下の方法で、耐久性を評価した。

ゴム組成物から、内径 8 mm、外形 12 mm のリング試験片を作製し、インストロン社製の引張試験機を用いて 100 mm / 分の速度で 100% 伸長

し、その後同じ速度で初期長まで戻した。本測定を2回連続で実施し、2回目に得られる歪-応力曲線で描かれるループの面積を100%伸長時のヒステリシスロスとした。この値が大きいほどエネルギーを散逸でき、亀裂が進展し難くなることから、耐久性（耐亀裂進展性）の指標とした。表3においては、比較例7の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データで規格化し、表4においては、比較例8の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データで規格化した。指数値が大きい程、歪-応力曲線で描かれるループの面積が大きく、耐久性（耐亀裂進展性）に優れることを示す。

なお、表3、表4については、低燃費性と耐久性の指数の合計値が205以上の場合を性能向上とみなす。

[0089] (5) 耐久性の評価方法4

表5～表9に示すゴム組成物については、以下の方法で、耐久性を評価した。

ゴム組成物から、内径8mm、外形12mmのリング試験片を作製し、インストロン社製の引張試験機を用いて100mm/分の速度でひずみエネルギーが1MPaになるように伸長し、その後同じ速度で初期長まで戻した。その時の歪-応力曲線で描かれるループの面積をひずみエネルギー1MPa伸長時のヒステリシスロスとした。この値が大きいほどエネルギーを散逸でき、亀裂が進展し難くなることから、耐久性（耐亀裂進展性）の指標とした。表5においては、比較例11の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データで規格化し、表6においては、比較例16の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データで規格化し、表7においては、比較例17の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データで規格化し、表8においては、比較例20の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データで規格化し、表9においては、比較例22の配合データをコントロール（指数値100）として、各例の配合データで規格化した。指数値が大きい程、歪

ー応力曲線で描かれるループの面積が大きく、耐久性（耐亀裂進展性）に優れることを示す。

なお、表5～表9については、低燃費性と耐久性の指数の合計値が205以上の場合を性能向上とみなす。

[0090] (6) 結合解離エネルギーの計算方法

金属塩 (C) (具体的には、金属塩 (C) の金属イオン) と複素環式化合物 (B) (具体的には、複素環式化合物 (B) の官能基) 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り、複素環式化合物 (B) がジエン系ゴム (A) と結合した構造における計算値である。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。ここでは、M06/6-31G (d, p) level of theory, gas phase条件のもと、中心金属とテトラジン誘導体との配位結合の解離エネルギーを求めた。

[0091] 実施例1～9、17～20、23～25、28で製造したゴム組成物に関して、金属塩 (C) $[\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ と複素環式化合物 (B) [3, 6-ジ (2-ピリジル) -1, 2, 4, 5-テトラジン] との間の結合解離エネルギーは、412.6 kJ/molである。

また、実施例10～12、34、35で製造したゴム組成物に関して、金属塩 (C) $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ と複素環式化合物 (B) [3, 6-ジ (2-ピリジル) -1, 2, 4, 5-テトラジン] との間の結合解離エネルギーは、244.1 kJ/molである。

また、実施例13～16、21、22、26、27、29～33、36～40で製造したゴム組成物に関して、金属塩 (C) [ジメタクリル酸亜鉛] と複素環式化合物 (B) [3, 6-ジ (2-ピリジル) -1, 2, 4, 5-テトラジン] との間の結合解離エネルギーは、111.9 kJ/molであ

[0093] [表2]

			比較例 6	実施例 10	実施例 11	実施例 12
配合	SBR *1	質量部	100	100	100	100
	カーボンブラック-1 *2		50	50	50	50
	複素環式化合物 *3		1.11	1.11	1.11	1.11
	密着防止剤 *4		0.8	0.8	0.8	0.8
	硫黄-1 *5		0.9	0.9	0.9	0.9
	加硫促進剤-1 *6		1.47	1.47	1.47	1.47
	酸化亜鉛 *7		2.5	2.5	2.5	2.5
	酢酸ニッケル・4水和物 *10		-	0.66	1.00	1.33
	その他-1 *9		5.00	5.00	5.00	5.00
硫黄/酸化亜鉛以外の金属塩 の質量比		-	-	1.36	0.90	0.68
評価 結果	低燃費性	指数	100	104	110	113
	耐久性	指数	100	123	123	125

[0094] [表3]

			比較例 7	実施例 13
配合	IR *11	質量部	20	20
	EPDM *12		80	80
	カーボンブラック-2 *13		61	61
	複素環式化合物 *3		-	0.88
	硫黄-2 *14		7.5	7.5
	加硫促進剤-2 *15		1.3	1.3
	酸化亜鉛 *7		10	10
	ZDMA *16		-	1
	その他-2 *17		2.00	2.00
硫黄/酸化亜鉛以外の金属塩 の質量比		-	-	7.50
評価 結果	低燃費性	指数	100	125
	耐久性	指数	100	100

[0095]

[表4]

			比較例 8	比較例 9	比較例 10	実施例 14	実施例 15	実施例 16
配合	I R *11	質量部	20	20	-	20	20	-
	E P D M *12		80	80	100	80	80	100
	カーボンブラック- 2 *13		61	61	61	61	61	61
	複素環式化合物 *3		-	-	-	0.88	0.88	1.1
	酸化亜鉛 *7		4	4	4	4	4	4
	Z D M A *16		1	1	1	1	1	1
	過酸化物 *18		5	10	10	5	10	10
	その他- 3 *19		1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
評価 結果	低燃費性	指数	100	104	107	133	138	147
	耐久性	指数	100	81	85	83	76	75

[0096]

[表5]

	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	
配合	NR *20	60	60	80	40	60	60	60	60	60	60	80	80	40	
	BR-1 *21	40	40	40	20	60	40	40	40	40	40	20	20	60	
	カーボンブラック-3 *22	50	50	55	50	50	50	50	55	50	50	50	50	50	
	複素環式化合物 *3	-	-	-	-	-	1.11	1.11	1.66	1.11	1.11	1.11	1.66	1.11	
	樹脂 *23	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	密着防止剤 *4	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	
	硫黄-1 *5	1.05	1.37	1.05	1.05	1.05	1.05	0.84	0.84	1.05	1.05	0.84	1.05	1.05	
	加硫促進剤-1 *6	1.40	1.82	1.40	1.40	1.40	1.44	1.12	1.12	1.40	1.40	1.12	1.40	1.40	
	酸化亜鉛 *7	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
	塩化鉄 *8	-	-	-	-	-	0.80	0.80	1.19	0.80	-	-	0.8	1.19	0.8
	ZDMA *16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.94	0.94	-	-	-
	その他-4 *24	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	
	硫黄/酸化亜鉛以外の金属塩の質量比	-	-	-	-	-	1.31	1.05	0.71	1.31	1.12	0.89	1.31	0.88	1.31
	評価結果	100	109	93	95	102	137	127	144	124	129	120	111	114	142
低燃費性	100	89	109	107	95	90	98	101	97	93	104	105	114	84	
耐久性	100	89	109	107	95	90	98	101	97	93	104	105	114	84	

[0097] [表6]

			比較例 16	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
配合	N R *20	質量部	60	60	60	60	60
	B R - 1 *21		40	40	40	40	-
	B R - 2 *25		-	-	-	-	40
	カーボンブラック-3 *22		50	50	50	50	50
	複素環式化合物 *3		-	1.11	0.89	1.11	1.11
	樹脂 *23		1	1	1	1	1
	硫黄-1 *5		1.05	0.80	0.88	0.70	0.80
	加硫促進剤-1 *6		1.40	1.06	1.17	0.93	1.06
	酸化亜鉛 *7		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	塩化鉄 *8		-	-	-	0.8	-
	Z D M A *16		-	0.94	0.75	-	0.94
	その他-4 *24		4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
硫黄／酸化亜鉛以外の金属塩 の質量比		-	-	0.85	1.17	0.88	0.85
評価 結果	低燃費性	指数	100	114	117	116	135
	耐久性	指数	100	105	100	113	100

[0098]

[表7]

		比較例 17	比較例 18	比較例 19	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35
配合	N R *20	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	B R - 1 *21	40	40	40	40	40	-	-	40	40
	B R - 2 *25	-	-	-	-	-	40	40	-	-
	カーボンブラック-3 *22	50	50	55	50	50	50	50	50	50
	複素環式化合物 *3	-	-	-	1.11	2.22	1.11	2.22	1.11	2.22
	樹脂 *23	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫黄-1 *5	1.05	1.37	1.05	0.80	0.74	0.80	0.74	0.80	0.74
	加硫促進剤-1 *6	1.40	1.82	1.40	1.06	0.98	1.06	0.98	1.06	0.98
	酸化亜鉛 *7	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	Z D M A *16	-	-	-	0.94	1.88	0.94	1.88	-	-
	酢酸ニッケル・4水和物 *10	-	-	-	-	-	-	-	0.71	1.41
	その他-4 *24	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
硫黄／酸化亜鉛以外の金属塩 の質量比		-	-	-	0.85	0.39	0.85	0.39	1.13	0.52
評価	低燃費性	100	111	91	115	124	138	137	132	156
結果	耐久性	100	88	104	105	107	98	104	96	98

[0099] [表8]

			比較例 20	比較例 21	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39
配合	NR *20	質量部	70	70	70	70	70	70
	SBR *1		30	30	30	30	30	30
	シリカ *26		50	80	50	80	50	80
	複素環式化合物 *3		-	-	1.11	1.11	2.22	2.22
	樹脂 *23		1	1	1	1	1	1
	密着防止剤 *4		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	硫黄-1 *5		1.20	1.20	1.02	1.02	0.84	0.84
	加硫促進剤-3 *27		3.28	3.28	2.96	2.96	2.63	2.63
	シランカップリング剤 *28		4.00	6.40	4.00	6.40	4.00	6.40
	酸化亜鉛 *7		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ZDMA *16		-	-	0.94	0.94	1.88	1.88
	その他-5 *29		4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
硫黄/酸化亜鉛以外の金属塩 の質量比		-	-	-	1.09	1.09	0.45	0.45
評価 結果	低燃費性	指数	100	45	111	55	96	54
	耐久性	指数	100	150	96	152	110	159

[0100] [表9]

			比較例 22	実施例 40
配合	NR *20	質量部	70	70
	SBR *1		30	30
	カーボンブラック-1 *2		50	50
	複素環式化合物 *3		-	1.11
	樹脂 *23		1	1
	密着防止剤 *4		1.6	1.6
	硫黄-1 *5		1.20	1.02
	加硫促進剤-4 *30		2.16	1.84
	酸化亜鉛 *7		2.5	2.5
	ZDMA *16		-	0.94
	その他-5 *29		4.9	4.9
硫黄/酸化亜鉛以外の金属塩 の質量比		-	-	1.09
評価 結果	低燃費性	指数	100	109
	耐久性	指数	100	106

- [0101] *1 SBR： 結合スチレン量が10%、1,2ビニル結合量が42%、重量平均分子量(Mw)が386,982のスチレン-ブタジエンゴム
- *2 カーボンブラック-1： I S A F級、旭カーボン社製、商品名「旭#78」
- *3 複素環式化合物： 3,6-ジ(2-ピリジル)-1,2,4,5-テトラジン、東京化成工業社製
- *4 密着防止剤： 脂肪酸金属塩
- *5 硫黄-1： 細井化学工業社製、商品名「HK200-5」
- *6 加硫促進剤-1： チアゾール系とスルフェンアミド系の加硫促進剤の合計量であり、表1中、表2中、表5中、表6中、表7中の比較例、実施例では、表別にそれぞれすべて同質量比率で配合。
- *7 酸化亜鉛
- *8 塩化鉄： $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、富士フィルム和光純薬社製
- *9 その他-1： ステアリン酸とワックスと老化防止剤との合計量であり、比較例1~6、実施例1~12で各成分は同量配合
- *10 酢酸ニッケル・4水和物： 富士フィルム和光純薬社製
- [0102] *11 IR： イソプレングム、ENEOSマテリアル社製、商品名「IR2200」
- *12 EPDM： エチレン-プロピレン-ジエンゴム、三井化学社製、商品名「PX-006M」
- *13 カーボンブラック-2： 東海カーボン社製、商品名「シースト300」
- *14 硫黄-2： 三新化学工業株式会社製、商品名「サンフェル EX」
- *15 加硫促進剤-2： チウラム系とスルフェンアミド系の加硫促進剤の合計量であり、比較例7と実施例13は同比率で配合。
- *16 ZDMA： ジメタクリル酸亜鉛、CRAY VALLEY社製、商品名「DYMALINK 708」

*17 その他-2： 老化防止剤3種とリターダーの合計量であり、比較例7と実施例13は各成分を同比率で配合。

*18 過酸化物： 日油社製、商品名「パークミルD-40」

*19 その他-3： 老化防止剤3種の合計量であり、比較例8~10と実施例14~16は各成分を同比率で配合。

[0103] *20 NR： 天然ゴム

*21 BR-1： ブタジエンゴム、宇部興産株式会社製、商品名「UBEPOL BR150L」

*22 カーボンブラック-3： SAF級

*23 樹脂： DCPD樹脂、新日本石油化学株式会社製、商品名「日石ネオレジン B-100」

*24 その他-4： ステアリン酸とワックスと老化防止剤とリターダーの合計量であり、比較例11~19と実施例17~35は各成分を同比率で配合。

*25 BR-2： 調製した変性ブタジエンゴム（HMI-BR）、調製方法を以下に示す。

[0104] <BR-2：変性ブタジエンゴム（HMI-BR）の調製>

乾燥し、窒素置換した約900mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエン50g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.0057mmol、及びヘキサメチレンイミン（HMI-BR）0.513mmolを加え、更にn-ブチルリチウム（BuLi）0.57mmolを加えた後、攪拌装置を具えた50℃の温水浴中で4.5時間重合を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。次に、この重合反応系に、変性剤（カップリング剤）として四塩化スズ0.100mmolを速やかに加え、更に50℃で30分間攪拌して変性反応を行った。その後、重合反応系に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT）のイソプロパノール溶液（BHT濃度：5質量%）0.5mLを加えて、反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して、スズ原子を有する変性ブタジエンゴム

(HMI-BR)を得た。得られたHMI-BRについて、¹H-NMRスペクトルの積分比からブタジエン部分のビニル結合量を測定したところ、14%であり、DSC曲線の変曲点からガラス転移温度(T_g)を求めたところ、-95℃であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布曲線の全体の面積に対する最も高分子量側のピーク面積の割合からカップリング率を求めたところ、65%であった。

[0105] *26 シリカ： 東ソー・シリカ株式会社製、商品名「ニップシール A Q」

*27 加硫促進剤-3： グアニジン系とチアゾール系とスルフェンアミド系の加硫促進剤の合計量であり、比較例20及び21がグアニジン/チアゾール/スルフェンアミド=1/1.43/0.5、実施例36及び37がグアニジン/チアゾール/スルフェンアミド=1/1.21/0.43、実施例38及び39がグアニジン/チアゾール/スルフェンアミド=1/1/0.35の質量比率で配合。

*28 シランカップリング剤： 信越化学工業株式会社製、商品名「ABC-856」

*29 その他-5： ステアリン酸とワックスと老化防止剤の合計量であり、比較例20~22、実施例36~40は各成分を同比率で配合。

*30 加硫促進剤-4： チアゾール系とスルフェンアミド系の加硫促進剤の合計量であり、比較例22と実施例40は同比率で配合。

[0106] 表1~表9から、本発明に従う実施例のゴム組成物は、低燃費性と耐久性とを両立できていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0107] 本発明のゴム組成物は、タイヤ、ゴムクローラ、免震ゴム等のゴム製品に利用できる。

請求の範囲

[請求項1] ジェン系ゴム (A) と、
 ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、及びテトラジン環からなる群から選択される少なくとも一つの複素環を有する複素環式化合物 (B) と、
 金属塩 (C) と、を含み、
 前記金属塩 (C) と前記複素環式化合物 (B) との間の結合解離エネルギーが、 200 kJ/mol 以上であることを特徴とする、ゴム組成物。

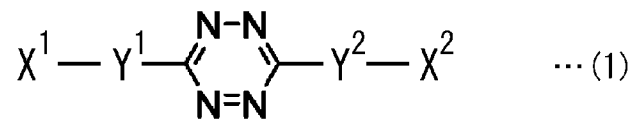
[請求項2] 更に、硫黄 (D) を含む、請求項 1 に記載のゴム組成物。

[請求項3] 前記硫黄 (D) と前記金属塩 (C) との質量比 (D/C) が、 $0.1 \sim 10$ である、請求項 2 に記載のゴム組成物。

[請求項4] 前記複素環式化合物 (B) が、トリアジン環又はテトラジン環を有する、請求項 1 に記載のゴム組成物。

[請求項5] 前記複素環式化合物 (B) が、下記一般式 (1) :

[化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、請求項 4 に記載のゴム組成物。

[請求項6] 前記金属塩 (C) が、遷移金属を含む、請求項 1 に記載のゴム組成物。

[請求項7] 前記金属塩 (C) が、ハロゲン化金属塩及び／又は酢酸金属塩である、請求項 1 に記載のゴム組成物。

[請求項8] 前記金属塩 (C) が、酸化亜鉛以外の金属塩であり、
 更に、酸化亜鉛 (E) を含む、請求項 1 に記載のゴム組成物。

- [請求項9] 更に、カーボンブラック（F）を含む、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項10] 更に、シリカ（G）を含む、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項11] 更に、有機過酸化物（H）を含む、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項12] 前記ジエン系ゴム（A）が、前記複素環式化合物（B）で変性されている、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項13] 前記ジエン系ゴム（A）は、重量平均分子量（M_w）が10,000～3,000,000である、請求項1に記載のゴム組成物。
- [請求項14] タイヤ、ゴムクローラ、及び免震ゴムからなる群から選択されるゴム製品であって、
請求項1に記載のゴム組成物を含むことを特徴とする、ゴム製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/007429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08L 9/00</i>(2006.01)i; <i>B60C 1/00</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/04</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/06</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/16</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/22</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/36</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/098</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/14</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/34</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/3462</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/3477</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/3492</i>(2006.01)i; <i>C08L 15/00</i>(2006.01)i</p> <p>FI: C08L9/00; B60C1/00 Z; C08K3/04; C08K3/06; C08K3/16; C08K3/22; C08K3/36; C08K5/098; C08K5/14; C08K5/34; C08K5/3462; C08K5/3477; C08K5/3492; C08L15/00</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08L9/00; B60C1/00; C08K3/04; C08K3/06; C08K3/16; C08K3/22; C08K3/36; C08K5/098; C08K5/14; C08K5/34; C08K5/3462; C08K5/3477; C08K5/3492; C08L15/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023</p>		
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 2019-108450 A (SUMITOMO RUBBER IND., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04) claims, paragraphs [0004], [0253], [0257], [0267]-[0269], [0275], examples 8-1 to 8-4, comparative examples 8-1 to 8-4	1-14
Y		11
X	JP 2020-176229 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 29 October 2020 (2020-10-29) claims, paragraphs [0005], [0046], example 3	1-10, 12-14
Y		11
Y	JP 2020-122081 A (JSR CORP.) 13 August 2020 (2020-08-13) paragraph [0051]	11
A	JP 2021-107506 A (TOYO TIRE & RUBBER CO.) 29 July 2021 (2021-07-29)	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
09 May 2023		16 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
<p>Japan Patent Office (ISA/JP)</p> <p>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</p> <p>Japan</p>		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/007429

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-108450	A	04 July 2019	US 2019/0185643 A1 claims, paragraphs [0004], [0364], [02369], [0386]-[0388], [0396], examples 8-1 to 8-4, comparative examples 8-1 to 8-4	
				EP 3501845 A1	
JP	2020-176229	A	29 October 2020	WO 2020/213708 A1	
JP	2020-122081	A	13 August 2020	(Family: none)	
JP	2021-107506	A	29 July 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L 9/00(2006.01)i; B60C 1/00(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 3/06(2006.01)i; C08K 3/16(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08K 5/098(2006.01)i; C08K 5/14(2006.01)i; C08K 5/34(2006.01)i; C08K 5/3462(2006.01)i; C08K 5/3477(2006.01)i; C08K 5/3492(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i FI: C08L9/00; B60C1/00 Z; C08K3/04; C08K3/06; C08K3/16; C08K3/22; C08K3/36; C08K5/098; C08K5/14; C08K5/34; C08K5/3462; C08K5/3477; C08K5/3492; C08L15/00</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L9/00; B60C1/00; C08K3/04; C08K3/06; C08K3/16; C08K3/22; C08K3/36; C08K5/098; C08K5/14; C08K5/34; C08K5/3462; C08K5/3477; C08K5/3492; C08L15/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-108450 A (住友ゴム工業株式会社) 04.07.2019 (2019 - 07 - 04) [特許請求の範囲], [0004], [0253], [0257], [0267]-[0269], [0275], [実施 例 8-1~8-4, 比較例8-1~8-4]</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-176229 A (横浜ゴム株式会社) 29.10.2020 (2020 - 10 - 29) [特許請求の範囲], [0005], [0046], [実施例3]</td> <td>1-10, 12-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-122081 A (J S R株式会社) 13.08.2020 (2020 - 08 - 13) [0051]</td> <td>11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-107506 A (TOYO TIRE株式会社) 29.07.2021 (2021 - 07 - 29)</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2019-108450 A (住友ゴム工業株式会社) 04.07.2019 (2019 - 07 - 04) [特許請求の範囲], [0004], [0253], [0257], [0267]-[0269], [0275], [実施 例 8-1~8-4, 比較例8-1~8-4]	1-14	Y		11	X	JP 2020-176229 A (横浜ゴム株式会社) 29.10.2020 (2020 - 10 - 29) [特許請求の範囲], [0005], [0046], [実施例3]	1-10, 12-14	Y		11	Y	JP 2020-122081 A (J S R株式会社) 13.08.2020 (2020 - 08 - 13) [0051]	11	A	JP 2021-107506 A (TOYO TIRE株式会社) 29.07.2021 (2021 - 07 - 29)	1-14
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 2019-108450 A (住友ゴム工業株式会社) 04.07.2019 (2019 - 07 - 04) [特許請求の範囲], [0004], [0253], [0257], [0267]-[0269], [0275], [実施 例 8-1~8-4, 比較例8-1~8-4]	1-14																					
Y		11																					
X	JP 2020-176229 A (横浜ゴム株式会社) 29.10.2020 (2020 - 10 - 29) [特許請求の範囲], [0005], [0046], [実施例3]	1-10, 12-14																					
Y		11																					
Y	JP 2020-122081 A (J S R株式会社) 13.08.2020 (2020 - 08 - 13) [0051]	11																					
A	JP 2021-107506 A (TOYO TIRE株式会社) 29.07.2021 (2021 - 07 - 29)	1-14																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>09.05.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>16.05.2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>横山 法緒 4J 6191</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/007429

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-108450 A	04.07.2019	US 2019/0185643 A1 [特許請求の範囲], [0004], [0364], [02369], [0386]- [0388], [0396], [実施例 8-1~8-4, 比較例8-1~8-4] EP 3501845 A1	
JP 2020-176229 A	29.10.2020	WO 2020/213708 A1	
JP 2020-122081 A	13.08.2020	(ファミリーなし)	
JP 2021-107506 A	29.07.2021	(ファミリーなし)	