

(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2月9日(09.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/013335 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 3/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/026429

(22) 国際出願日: 2022年6月30日(30.06.2022)

(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 2021-129378 2021年8月5日(05.08.2021) 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:河田 碧(KAWADA Midori); 〒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). 堀川 泰郎(HORIKAWA Yasuo); 〒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). 宮野 真理(MIYANO Mari); 〒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, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ELASTOMER CROSSLINKING METHOD

(54) 発明の名称: エラストマーの架橋方法

(57) Abstract: Provided is an elastomer cross-linking method which uses an elastomer that can be easily crosslinked and de-crosslinked. This crosslinking method for an elastomer is characterized in that: the elastomer has a monoboronic acid ester-containing functional group represented by predefined general formula (4); the method comprises a step for bringing the elastomer into contact with a diboronic acid compound in the presence of a solvent; and the solvent has an SP value of 10-13 (cal/cm³)^{1/2} and contains at least a single solvent having an SP value of 8-10 (cal/cm³)^{1/2}.

(57) 要約: 架橋及び脱架橋を容易に行うことができるエラストマーを用いた、エラストマーの架橋方法を提供する。エラストマーの架橋方法であって、前記エラストマーは、所定の一般式(4)で表されるモノボロン酸エステル含有官能基を有し、前記エラストマーを、溶媒の存在下で、ジボロン酸化合物と接触させる工程を含み、前記溶媒は、SP値が10 (cal/cm³)^{1/2}以上13 (cal/cm³)^{1/2}以下であり、且つ、SP値が8 (cal/cm³)^{1/2}以上10 (cal/cm³)^{1/2}以下である単一溶媒を少なくとも含む、ことを特徴とする、エラストマーの架橋方法。

WO 2023/013335 A1

明 細 書

発明の名称： エラストマーの架橋方法

技術分野

[0001] 本発明は、エラストマーの架橋方法に関するものである。

背景技術

[0002] 昨今、タイヤ等の加硫ゴム（架橋ゴム）については、環境問題や省資源化の観点から、使用後にリサイクルすることが推し進められている。加硫ゴムのリサイクル技術としては、加硫ゴムを脱硫する方法が従来公知であるが、脱硫反応は、非常に高い温度を必要とするため、エネルギー効率が悪いという欠点がある。

[0003] そこで、加硫ゴムを脱硫以外の方法で分解する技術も検討されてきている。例えば、特許文献1は、脂質過酸化反応により加硫ゴムを分解し、アルカリを添加したアルコール中で脂質を除去してゴム分を回収する、加硫ゴムの分解回収方法を開示している。この方法によれば、分解反応温度が低くエネルギー効率に優れ、分解速度も速く、さらにリサイクル回収の容易な分解生成物が得られることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-153272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、上記の特許文献1の技術は、加硫ゴムを広く分解対象物とするものであり、加硫（硫黄架橋）以外の方法で架橋させたゴム（架橋エラストマー）については、何ら検討されていない。

[0006] また、架橋エラストマー自体に着目して、容易に脱架橋ができ、ひいては再架橋を生じさせることができる（いわゆる可逆架橋性を有する）架橋エラストマーを開発することは、材料の更なる有効利用や汎用性の観点からも非

常に有用である。

[0007] そこで、本発明は、架橋及び脱架橋を容易に行うことができるエラストマーを用いた、エラストマーの架橋方法を提供することを課題とする。

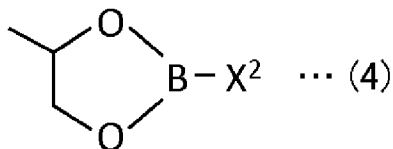
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、架橋対象の部位に特定の官能基を有するエラストマーを用いれば、所定の条件下で、当該部位を起点として容易に架橋及びその後の脱架橋を容易に行えることを見出し、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。

[0009] 本発明は、エラストマーの架橋方法であって、

前記エラストマーは、下記一般式(4)：

[化1]



[式中、X²は、水素又は任意の1価の基である]で表されるモノボロン酸エステル含有官能基を有し、

前記エラストマーを、溶媒の存在下で、ジボロン酸化合物と接触させる工程を含み、

前記溶媒は、SP値10 (cal/cm³)^{1/2}以上13 (cal/cm³)^{1/2}以下であり、且つ、SP値が8 (cal/cm³)^{1/2}以上10 (cal/cm³)^{1/2}以下である単一溶媒を少なくとも含む、ことを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、架橋及び脱架橋を容易に行うことができるエラストマーを用いた、エラストマーの架橋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

[0011] 以下、本発明の実施形態について説明する。但し、これらの記載は、本発明の例示を目的とするものであり、本発明を何ら限定するものではない。

(NR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、イソプレンゴム (IR)、クロロプレンゴム (CR) 等が挙げられる。ジエン系エラストマーは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、ジエン系エラストマーとしては、タイヤ等のゴム物品の機械的強度を十分に確保する観点から、ブタジエンゴム (BR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) が好ましい。

[0017] また、上記ジエン系エラストマーは、ビニル結合量が30質量%以下であり、重量平均分子量 (Mw) が1000以上であることが好ましい。換言すると、本実施形態の架橋方法で用いるエラストマーは、ビニル結合量が30質量%以下であり、重量平均分子量が1000以上であるジエン系エラストマーに由来することが好ましい。ジエン系エラストマーのビニル結合量が30質量%以下であれば、エラストマーを加熱して成形する際のゲル化の発生を効果的に抑制することができる。また、ジエン系エラストマーの重量平均分子量 (Mw) が1000以上であれば、架橋後のエラストマー中で十分な絡み合いが生じて、タイヤ等のゴム物品に用いた場合に十分な機械的強度を発現することができる。同様の観点から、ジエン系エラストマーのビニル結合量は、28質量%以下であることが好ましく、26質量%以下であることが更に好ましい。一方、ジエン系エラストマーのビニル結合量の下限は、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、8質量%以上であることが更に好ましく、10質量%以上であることが特に好ましい。

なお、本明細書において、ジエン系エラストマーのビニル結合量は、ジエン系エラストマー全体のうちの、ジエン単位であり且つビニル結合している単位の質量割合を指す。即ち、ジエン系エラストマーのビニル結合量は、ジエン単位のうちの、ビニル結合している単位の割合ではない。

また、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ことができる。

[0018] また、エラストマーがジエン系エラストマーを由来するものである場合には、当該エラストマーにおける上記のモノボロン酸エステル含有官能基が、ジエン系エラストマーにおける、ビニル結合したジエン単位に残存するビニル基を構成する炭素に結合していることが好ましい。また、上述したモノボロン酸エステル含有官能基とジエン系エラストマーとの結合は、直接的な結合であってもよく、任意の基（例えば、炭素数1～3のアルキレン基）が介在した結合であってもよい。

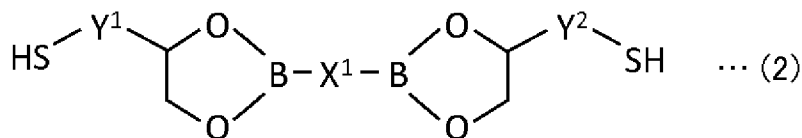
[0019] 本実施形態の架橋方法で用いるエラストマーにおいては、その製造時に配合することにより、カーボンブラック等の充填剤が分散されていてもよい。上記充填剤がエラストマー中に分散している場合、エラストマー100質量部に対する充填剤の配合量は、10質量部以上とすることができ、また、100質量部以下とすることができる。

[0020] 本実施形態の架橋方法で用いるエラストマーは、特に限定されず、種々の方法により調製することができる。例えば、本実施形態の架橋方法で用いるエラストマーは、下記の工程Aによりジエン系エラストマーを架橋させて架橋エラストマーを得て、その後、下記の工程Bにより架橋エラストマーの架橋部位を未架橋状態に戻すことで、得ることができる。

[0021] <エラストマーを得るための工程A>

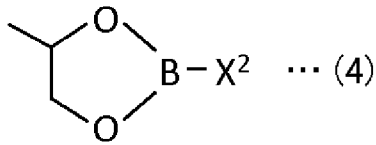
工程Aは、ジエン系エラストマー（モノボロン酸エステル含有官能基を有さないジエン系エラストマー）を、ラジカル開始剤の存在下で、下記一般式（2）：

[化4]



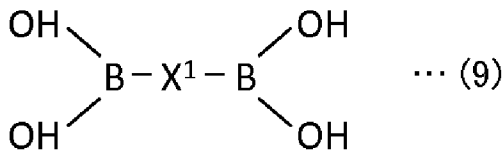
[式中、X¹は、単結合又は任意の2価の基であり、Y¹及びY²は、それぞれ独立して単結合又は2価の炭化水素基である]で表されるジボロン酸エステル化合物を用いて架橋させる工程である。これにより、架橋部位に、下記一

[化7]



で表される官能基でそれぞれキャップされた形となって、未架橋状態に戻る
こととなる。このようにして、本実施形態の架橋方法で用いるエラストマー
を得ることができる。なお、工程Bでは、官能基のキャップと同時に、典型
的には、架橋部位のジボロン酸エステル骨格単位に由来する、下式(9)：

[化8]



で表されるジボロン酸化合物が生成することとなる。かかるジボロン酸化合
物は、本実施形態の架橋方法に必須のジボロン酸化合物として用いることが
できる。

[0025] 工程Bで用いる有機溶媒は、SP値が7 (cal/cm³)^{1/2}以上10 (cal/cm³)^{1/2}以下であることが好ましい。この場合、架橋エラストマーとの相溶性が高くなり、上記交換反応をより確実に生じさせることができる。

なお、SP値は、Hansen法に従って算出することができる。また、有機溶媒は、単一溶媒であってもよく、混合溶媒であってもよい。

[0026] 上記の工程Bでは、上記ジボロン酸エステル骨格単位に対する上記モノボロン酸化合物のモル存在比(モノボロン酸化合物/ジボロン酸エステル骨格単位)を、2超5以下とすることが好ましい。この場合、エラストマー同士の連結を効果的に解消することができ、また、その後の架橋(即ち、本実施形態の架橋方法による架橋)もより容易に行うことができる。

[0027] 上記の工程A及び工程Bを経て得られるエラストマーは、要するに、脱架橋させたエラストマーである。また、かかる脱架橋エラストマーを用いて本

実施形態の架橋方法を行った場合、得られる架橋エラストマーは、工程Aで得られる架橋エラストマーと実質的に同等の構造を有する。つまり、この場合には、脱架橋と再架橋との繰り返しを容易に行うことができる。

[0028] <溶媒>

本実施形態の架橋方法で用いる溶媒は、SP値が $10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $13 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下であり、且つ、SP値が $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である単一溶媒を少なくとも含むことを要する。溶媒全体としてのSP値が $10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $13 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下の範囲を外れる場合には、エラストマーとの相溶性が低くなり、モノボロン酸エステル含有官能基における交換反応が十分な生じない虞がある。また、SP値が $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である単一溶媒を含まない場合には、エラストマーとの相溶性が低くなり、モノボロン酸エステル含有官能基における交換反応が十分な生じない虞がある。また、エラストマー中に充填剤が分散している場合、溶媒全体としてのSP値は、上記交換反応をより確実に生じさせる観点から、 $11 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上が好ましい。

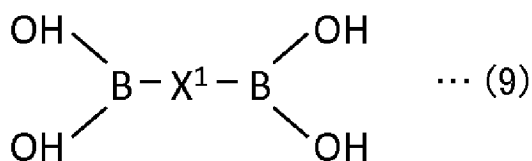
なお、SP値は、Hansen法に従って算出することができる。

[0029] なお、SP値が $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である単一溶媒の一例としては、トルエン、テトラヒドロフラン（THF）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0030] <ジボロン酸化合物>

本実施形態の架橋方法で用いるジボロン酸化合物は、例えば、下記一般式（9）：

[化9]



[式中、X¹は、単結合又は任意の2価の基である] で表されるジボロン酸化

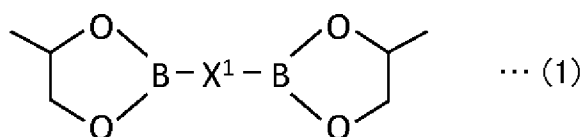
化合物が挙げられる。一般式（9）中の X^1 であり得る2価の基としては、例えば、炭化水素基が挙げられ、具体例としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族基（アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基）；炭素数6～20の芳香族含有基（1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、4,4'-ビフェニレン基等）等が挙げられる。また、上記脂肪族基及び芳香族含有基には、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-NR^2-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^2-$ 、 $-NR^2-$ 、又は、 $-C(=O)-$ が介在していてもよい。なお、 R^2 は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。

[0031] 一般式（9）中の X^1 であり得る2価の基は、上述の一般式（4）中の X^2 であり得る1価の基から水素を除いたものと同じであることが好ましい。一例を挙げると、一般式（4）中の X^2 がフェニル基であるエラストマーを用いるのであれば、一般式（9）中の X^1 がフェニレン基であるジボロン酸化合物を用いることが好ましい。この場合、より効果的に交換反応を生じさせることができる。

[0032] <ジボロン酸接触工程>

ジボロン酸接触工程では、エラストマーを、上記所定の溶媒の存在下で、ジボロン酸化合物と接触させる。かかる接触により、エラストマーにおけるモノボロン酸エステル含有官能基において交換反応が起こる。このとき、例えば上記一般式（9）で表されるジボロン酸化合物を用いた場合には、典型的には、2つのエラストマーが、下記一般式（1）：

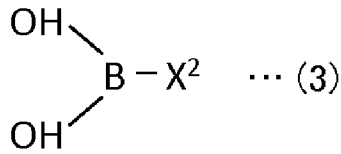
[化10]



で表されるジボロン酸エステル骨格単位を有する部位を介して架橋されるこ

ととなる。同時に、典型的には、モノボロン酸エステル含有官能基に由来する、下記一般式（3）：

[化11]



で表されるモノボロン酸化合物が生成することとなる。

[0033] ジボロン酸接触工程では、ジボロン酸化合物の量が、エラストマー100質量部に対して20質量部以下であることが好ましい。この場合、架橋後におけるエラストマー性を十分に保持することができる。同様の観点から、エラストマー100質量部に対するジボロン酸化合物の量は、16質量部以下であることがより好ましく、11質量部以下であることが更に好ましい。一方、エラストマー100質量部に対するジボロン酸化合物の量の下限は、0質量部超であれば特に限定されないが、得られる架橋エラストマーの強度を硫黄架橋と同等程度に高める観点から、1質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であることがより好ましい。

[0034] ジボロン酸接触工程では、エラストマーの濃度（エラストマー及び溶媒の合計に占めるエラストマーの質量割合）を、5質量%以上65質量%以下とすることが好ましい。エラストマーの濃度が上記範囲内であれば、より十分且つ効果的に架橋させることができる。同様の観点から、エラストマーの濃度は、10質量%以上であることがより好ましい。特に、エラストマーに充填剤が分散されている場合には、エラストマーの濃度は、20質量%以上であることがより好ましい。

なお、エラストマーの濃度が低いほど、エラストマーが溶媒に浸漬された状態となり、一方、エラストマーの濃度が高いほど、エラストマーが溶媒で膨潤した状態となる。

[0035] ジボロン酸接触工程の具体的な条件（温度、時間など）については、特に限定されない。但し、ジボロン酸化合物との接触頻度を高めるために、エラ

ストマーをあらかじめ細かく粉碎しておくことが好ましい。また、ジボロン酸接触工程の後には、既知の方法で固液分離処理を行ってもよい。

実施例

[0036] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、これらの実施例は、本発明の例示を目的とするものであり、本発明を何ら限定するものではない。

[0037] なお、以下では、本発明のエラストマーを架橋させる方法に加えて、その前工程である、当該エラストマーを得るための工程 A 及び工程 B の例についても一連で示す。

[0038] (架橋エラストマーの調製)

表 1 に示す配合処方で、エラストマー組成物を調製した。次いで、このエラストマー組成物を、ゴム加工性解析装置 (アルファテクノロジー社製) により、表 1 に示す条件で加熱し、貯蔵弾性率 G' を測定した。結果を表 1 に示す。いずれの例においても、貯蔵弾性率 G' が概ね所望の値になったため、架橋が形成されたものと判断できた。

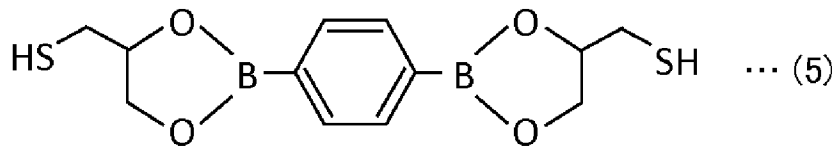
なお、基準例 1 は、充填剤であるカーボンブラックを用いない硫黄架橋 (加硫) の例であり、一方、実施例 1-1 ~ 1-4 は、当該カーボンブラックを用いず、貯蔵弾性率 G' が基準例 1 に近似するように条件をそれぞれ適宜調整した例である。同様に、基準例 2 は、充填剤であるカーボンブラックを用いた硫黄架橋 (加硫) の例であり、実施例 1-5 は、当該カーボンブラックを用い、貯蔵弾性率 G' が基準例 2 に近似するように条件を適宜調整した例である。

[0039]

[0040] *1 ジエン系エラストマー：旭化成株式会社製、「タフデン（登録商標）2000R」、スチレン-ブタジエンゴム、ビニル結合量：10～26質量%、重量平均分子量：373,000（有効数字3桁）

*2 BDB：下式（5）で表されるジボロン酸エステル化合物（合成品）

[化12]



*3 CB：HAF級カーボンブラック

*4 ラジカル開始剤：アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）

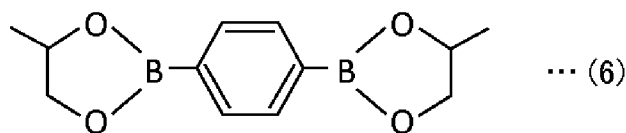
*5 加硫促進剤DPG：1,3-ジフェニルグアニジン

*6 加硫促進剤MBTS：ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド

*7 加硫促進剤TBBS：N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

[0041] なお、実施例1-1～1-5で得られた架橋エラストマーは、溶液NMRを適宜用いることにより、下式（6）：

[化13]



で表されるジボロン酸エステル骨格単位を有することが確認された。また、これら架橋エラストマーにおいては、上記のジボロン酸エステル骨格単位が、ジエン系エラストマーにおける、ビニル結合したブタジエン単位に残存するビニル基を構成する炭素に直接結合して、架橋が形成された。

[0042] （架橋エラストマーの脱架橋処理）

ここでは、カーボンブラックが混合されていないものとして実施例1-4で得られた架橋エラストマーを選択し、カーボンブラックが混合されたもの

として実施例1-5で得られた架橋エラストマーを選択した。

この架橋エラストマーを細かく粉碎したのち、有機溶媒としてのテトラヒドロフラン（THF、SP値：8.95（cal/cm³）^{1/2}）に投入し、更にモノボロン酸化合物（BA）としてのフェニルボロン酸（PhB（OH）₂）も投入して十分に混合し、室温（約25℃）で1日静置させた。その際、架橋エラストマーの濃度（架橋エラストマー及び有機溶媒の合計に占める架橋エラストマーの質量割合）、並びに、架橋エラストマー中のジボロン酸エステル骨格単位に対するモノボロン酸化合物のモル存在比（BA／BDB骨格単位）は、表2に示す通りとなるようにした。静置後、キャストして溶媒を蒸発させて、処理済エラストマーを得た。

[0043] <脱架橋の評価>

得られた処理済エラストマーを用い、ロール成形の操作を行った。ロール成形が行えた場合には、脱架橋された（架橋部位が未架橋状態に戻った）ことにより柔らかさが付与されたものと評価した。結果を表2に示す。

[0044]

[表2]

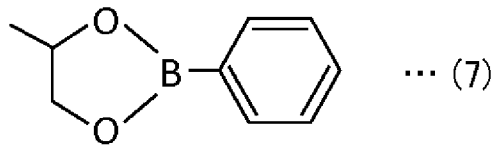
	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	実施例 2-6	実施例 2-7
架橋エラストマー (実施例No.)	1-4 (CB不使用)		1-5 (CB使用)				
架橋エラストマー濃度 (質量%)	10	10	10	13	50	50	50
BA/BDB骨格単位 (モル存在比)	3	3.5	4	2.5	2.5	3	3.5
ロール成形性(脱架橋)の評価	○	○	○	○	○	○	○
処理済エラストマーの成形品 に関する備考	収縮あり	収縮あり	初期同等	表面 やや荒れ	初期同等	初期同等	初期同等
※初期同等・・・架橋前のジエン系エラストマーと同等の品質であること							

表2

[0045] 表2に示すように、実施例2-1~2-7の全てにおいて、脱架橋の評価結果が○であった。即ち、実施例1-4及び1-5で得られた架橋エラストマーは、所定の有機溶媒の存在下でモノボロン酸化合物と接触させることにより、容易に脱架橋させることができた。

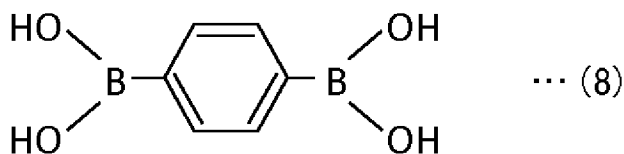
[0046] なお、実施例2-1~2-7で得られた処理済エラストマー（脱架橋エラストマー）においては、溶液NMRを適宜用いることにより、処理前の架橋エラストマーにおける上式（6）で表される骨格が結合していた箇所が、下式（7）：

[化14]



で表される官能基でキャップされた形となって、架橋が解消されていることが確認された（架橋部位が未架橋状態に戻った）。同時に、溶液NMRを適宜用いることにより、上記骨格に由来する、下式（8）：

[化15]



で表されるジボロン酸化合物（（1，4-フェニレン）ジボロン酸）が生成したことが確認された。

[0047] また、実施例1-1~1-3で得られた架橋エラストマーも、上述したジボロン酸エステル骨格単位を有しているので、上記と同様の処理により、容易に脱架橋を行うことができるものと考えられる。

[0048] （脱架橋エラストマーの再架橋）

ここでは、カーボンブラックが混合されていないものとして実施例2-2又は実施例2-3で得られた脱架橋エラストマー（処理済エラストマー）を選択し、カーボンブラックが混合されたものとして実施例2-5で得られた

脱架橋エラストマー（処理済エラストマー）を選択した。

この脱架橋エラストマーを、脱架橋処理時に生成したジボロン酸化合物とともに、表3に示す溶媒に投入し、更に表3に示す配合処方でラジカル開始剤を投入して、室温（約25℃）で一晩静置させた。その際、脱架橋エラストマーの濃度（脱架橋エラストマー及び溶媒の合計に占める脱架橋エラストマーの質量割合）を、表3に示す通りとなるようにした。静置後、キャストして溶媒を蒸発させて、処理済エラストマーを得た。

[0049] <架橋（再架橋）の評価>

得られた処理済エラストマーを、ゴム加工性解析装置（アルファテクノロジー社製）により、120℃で10～30分間（貯蔵弾性率 G' の値が安定するまで）加熱し、貯蔵弾性率 G' を測定した。いずれの例においても、測定した貯蔵弾性率 G' が、上記のモノボロン酸化合物を投入する前の架橋エラストマーの貯蔵弾性率 G' と比較して、20%以上であったので、架橋が形成されたものと判断できた。より具体的に、測定した貯蔵弾性率 G' が、上記のフェニルボロン酸を投入する前の架橋エラストマーの貯蔵弾性率 G' と比較して、50%以上であれば、より十分な量の架橋が形成されたとして○と評価し、一方、50%未満であれば、△と評価した。結果を表3に示す。

[0050]

[表3]

脱架橋エラストマー (実施例No.)	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
	2-2 (CB不使用)		2-3 (CB不使用)		2-5 (CB使用)		
脱架橋エラストマー	100	100	100	100	100	100	100
ラジカル開始剤 *4	0.5	0.5	0.3	0.3	1	1	0.5
溶媒の種類	iPrOH	MeOH: THF 1:1	MeOH: THF 1:1	MeOH: THF 2:1	MeOH: THF 1:1	MeOH: THF 2:1	MeOH: THF 4:1
溶媒(混合溶媒)のSP値 (cal/cm^3) ^{1/2}	10.41	10.43	10.43	11.36	10.43	11.36	12.38
脱架橋エラストマー濃度 質量%	10	10	10	10	50	50	50
架橋(再架橋)の評価	△	○	○	○	△	○	○

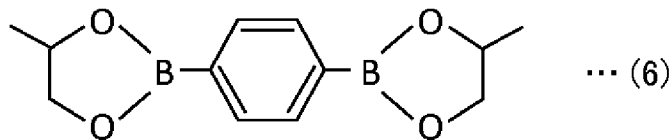
※iPrOH: イソプロパノール(SP値: 10.41)、MeOH: メタノール、THF: テトラヒドロフラン(SP値: 8.95)

表3

[0051] 表3に示すように、実施例2-2、2-3、2-5で得られた脱架橋エラストマーは、所定の溶媒の存在下でジボロン酸化合物と接触させることにより、容易に架橋（再架橋）を行うことができた。

[0052] なお、実施例3-1～3-7で得られた処理済エラストマー（再架橋エラストマー）は、溶液NMRを適宜用いることにより、下式（6）：

[化16]



で表されるジボロン酸エステル骨格単位を有することが確認された。即ち、実施例3-1～3-7で得られた処理済エラストマー（再架橋エラストマー）は、実施例1-1～1-5で得られた架橋エラストマーと実質的に同等の構造を有していた。

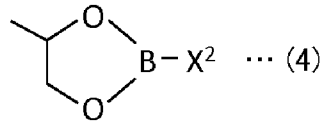
産業上の利用可能性

[0053] 本発明によれば、架橋及び脱架橋を容易に行うことができるエラストマーを用いた、エラストマーの架橋方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] エラストマーの架橋方法であって、
前記エラストマーは、下記一般式（4）：

[化1]



[式中、 X^2 は、水素又は任意の1価の基である]で表されるモノボロン酸エステル含有官能基を有し、

前記エラストマーを、溶媒の存在下で、ジボロン酸化合物と接触させる工程を含み、

前記溶媒は、SP値が $10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $13 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下であり、且つ、SP値が $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である単一溶媒を少なくとも含む、ことを特徴とする、エラストマーの架橋方法。

[請求項2] 前記接触させる工程における前記ジボロン酸化合物の量が、前記エラストマー100質量部に対して20質量部以下である、請求項1に記載の架橋方法。

[請求項3] 前記エラストマーは、ビニル結合量が30質量%以下であり、重量平均分子量が1000以上であるジエン系エラストマーに由来する、請求項1又は2に記載の架橋方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/026429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08J 3/24(2006.01)j FI: C08J3/24		
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) C08J3/24		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
A	CN 112812331 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 18 May 2021 (2021-05-18) entire text	1-3
A	JP 2018-525498 A (ECOLE SUPERIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS) 06 September 2018 (2018-09-06) entire text	1-3
A	JP 55-29520 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 01 March 1980 (1980-03-01) entire text	1-3
A	JP 2020-528956 A (DOW SILICONES CORPORATION) 01 October 2020 (2020-10-01) entire text	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 18 August 2022		Date of mailing of the international search report 30 August 2022
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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/026429

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 112812331	A 18 May 2021	(Family: none)	
JP 2018-525498	A 06 September 2018	US 2017/0051117 A1 entire text	
JP 55-29520	A 01 March 1980	(Family: none)	
JP 2020-528956	A 01 October 2020	WO 2019/023837 A1 entire text	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/24(2006.01)i FI: C08J3/24		
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）） C08J3/24 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	CN 112812331 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 18.05.2021 (2021-05-18) 全文	1-3
A	JP 2018-525498 A (エコール・シュペリユール・ドウ・フィシック・エ・シミー・ア ンデュストリエル・ドウ・ラ・ヴィル・ドウ・パリ) 06.09.2018 (2018-09-06) 全文	1-3
A	JP 55-29520 A (横浜ゴム株式会社) 01.03.1980 (1980-03-01) 全文	1-3
A	JP 2020-528956 A (ダウ シリコーンズ コーポレーション) 01.10.2020 (2020- 10-01) 全文	1-3
<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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 18.08.2022	国際調査報告の発送日 30.08.2022	
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） 加賀 直人 4F 9843 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

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/JP2022/026429

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 112812331 A	18.05.2021	(ファミリーなし)	
JP 2018-525498 A	06.09.2018	US 2017/0051117 A1 全文	
JP 55-29520 A	01.03.1980	(ファミリーなし)	
JP 2020-528956 A	01.10.2020	WO 2019/023837 A1 全文	