

(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
2020年4月2日(02.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/066480 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 236/04 (2006.01) *C08F 212/06* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/034468

(22) 国際出願日: 2019年9月2日(02.09.2019)

(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 2018-178803 2018年9月25日(25.09.2018) JP
特願 2019-048265 2019年3月15日(15.03.2019) 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:堀田 文(**HOTTA, Aya**); 〒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). 高野 重永(**TAKANO, Shigenaga**); 〒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). 犬束 祥子(**INUTSUKA, Shoko**); 〒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). 森下 善広(**MORISHITA, Yoshihiro**); 〒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: 特許業務法人大谷特許事務所 (**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門 E Sビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:** MULTI-COMPONENT COPOLYMER, RUBBER COMPOSITION, RESIN COMPOSITION, TIRE, AND RESIN PRODUCT

(54) 発明の名称: 多元共重合体、ゴム組成物、樹脂組成物、タイヤ及び樹脂製品

(57) **Abstract:** Provided are: a multi-component copolymer which can bring about high durability and comprises conjugated-diene units, unconjugated-olefin units, and aromatic vinyl units, the amount of vinyl bonds in the conjugated-diene units being 3% or larger; a rubber composition and a resin composition each containing the multi-component copolymer; a tire obtained using the rubber composition; and a resin product obtained using the resin composition.

(57) 要約: 高耐久性を発現し得る、共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位と、を含有し、該共役ジエン単位のビニル結合量が3%以上である多元共重合体、これを含有するゴム組成物、樹脂組成物、該ゴム組成物を用いたタイヤ及び該樹脂組成物を用いた樹脂製品を提供する。

WO 2020/066480 A1

明 細 書

発明の名称：

多元共重合体、ゴム組成物、樹脂組成物、タイヤ及び樹脂製品

技術分野

[0001] 本発明は、多元共重合体、ゴム組成物、樹脂組成物、タイヤ及び樹脂製品に関する。

背景技術

[0002] 一般に、タイヤ、コンベヤベルト、ゴムクローラ、ホース、また防振装置、免震装置に用いられる防振ゴム、免震ゴム等のゴム製品には、耐久性が求められており、かかる要求を満足させるため、高耐久性を有するゴム材料が用いられている。

[0003] 高耐久性を有するゴム材料としては、例えば、特許文献1には、共役ジエン化合物と、非共役オレフィンとの共重合体であって、共役ジエン部分のシス1，4-結合含量、非共役オレフィンの含有量が所定範囲にある共重合体が、良好な耐亀裂性成長性、耐候性に優れていることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2012／014455号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、近年、上記の各種ゴム製品に対する要求性能は益々厳しいものとなっており、とりわけ破壊特性（特には、引張強さ（T_b））等の耐久性について、より厳しい性能が求められるようになっている。しかし、上記特許文献1に記載される多元共重合体では、十分に対応できない場合があり、破壊特性等の耐久性の点では更なる改良が要望されている。

[0006] 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、高耐久性を発現し得る多元共重合体、該多元共重合体を含むゴム組成物、樹脂組成物、タイ

ヤ及び樹脂製品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記の構成を有する発明により、上記課題を解決できることを見出した。

[0008] 1. 共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位と、を含有し、該共役ジエン単位のビニル結合量が3%以上である多元共重合体。

2. 上記1に記載の多元共重合体を含むゴム成分を含有するゴム組成物。

3. 上記1に記載の多元共重合体を含む樹脂組成物。

4. 上記2に記載のゴム組成物を用いたタイヤ。

5. 上記3に記載の樹脂組成物を用いた樹脂製品。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高耐久性を発現し得る多元共重合体、該多元共重合体を含むゴム組成物、樹脂組成物、タイヤ及び樹脂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

[0010] 以下、本発明の実施形態（以下、「本実施形態」と称することがある。）について詳説する。なお、以下の説明において、数値範囲の記載に関する「以上」、「以下」、「～」にかかる上限及び下限の数値は任意に組み合わせできる数値であり、実施例における数値を該上限及び下限とすることができる。

[0011] 〔多元共重合体〕

本実施形態の多元共重合体は、共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位と、を含有し、該共役ジエン単位のビニル結合量が3%以上である、というものである。従来の共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位とを含有する共重合体は、破壊特性等の耐久性の点で改良の余地があったところ、本実施形態の多元共重合体ではさらに芳香族ビニル単位を採用することにより耐久性の向上、さらには副次的に作業性の向上を図ることができ、また共役ジエン単位のビニル結合量を3%以上とすることにより、

耐久性の向上を図ることができ、結果として極めて高い耐久性が得られることとなった。以下、本実施形態の多元共重合体について詳説する。

[0012] 本実施形態で用いられる多元共重合体は、共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位と、を含有するものである。本実施形態においては、共役ジエン単位、非共役オレフィン単位及び芳香族ビニル単位のみからなっているものでもよいし、さらに他の単量体単位を含有しているものでもよい。本実施形態で用いられる多元共重合体に含まれる各単位について、共役ジエン単位は多元共重合体の加硫を可能とし、またゴムとしての伸びや強度を向上させ、非共役オレフィン単位は、大きく歪んだ際に、該非共役オレフィン単位に由来する結晶成分が崩壊して、エネルギーを散逸することで破壊特性等の耐久性を向上させ、芳香族ビニル単位は多元共重合体の作業性を向上させるという特性を有している。本実施形態で用いられる多元共重合体は、これらの単位を組み合わせたものとするので、ゴム組成物に用いた場合に、破壊特性等の耐久性について、特に優れた性能を発揮するものとなる。

[0013] 共役ジエン単位は、単量体としての共役ジエン化合物に由来する構成単位である。ここで、共役ジエン化合物とは、共役系のジエン化合物を意味する。

共役ジエン化合物は、炭素数が4～8であることが好ましく、かかる共役ジエン化合物として、具体的には、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。共役ジエン化合物は、一種単独であってもよいし、二種以上の組み合わせであってもよい。多元共重合体の単量体としての共役ジエン化合物は、得られる多元共重合体を用いたゴム組成物等の耐久性を効果的に向上させる観点から、1, 3-ブタジエン及びイソプレンから選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましく、1, 3-ブタジエン及びイソプレンから選ばれる少なくとも一種のみからなることがより好ましく、イソプレンのみからなることがさらに好ましい。また、イソプレンを用いることにより、共役ジエン単位のビニル結合量を3%以上としやすくなる。別の言い方をすると、多元共重合

体における共役ジエン単位は、1, 3-ブタジエン単位及びイソプレン単位から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましく、1, 3-ブタジエン単位及びイソプレン単位から選ばれる少なくとも一種のみからなることがより好ましく、イソプレン単位のみからなることがさらに好ましい。また、このような共役ジエン単位であると、他の単位との組み合わせにより、多元共重合体を用いたゴム組成物等の耐久性が向上しやすくなり、イソプレン単位を有することで共役ジエン単位の結合量を3%以上としやすくなる。

[0014] 多元共重合体中の共役ジエン単位の含有量は、好ましくは1mol%以上、より好ましくは3mol%以上であり、また上限として好ましくは50mol%以下、より好ましくは40mol%以下、さらに好ましくは30mol%以下、よりさらに好ましくは15mol%以下、特に好ましくは10mol%以下、より特に好ましくは5mol%以下である。共役ジエン単位の含有量が1mol%以上であると伸びに優れるゴム組成物等が得られ、50mol%以下であると耐候性が向上し、また他の単位との組み合わせにより、多元共重合体を用いたゴム組成物等の耐久性が向上しやすくなる。また、共役ジエン単位の含有量は、多元共重合体全体の1～50mol%の範囲が好ましく、3～40mol%の範囲がより好ましく、3～30mol%の範囲がさらに好ましい。

[0015] 非共役オレフィン単位は、単量体としての非共役オレフィン化合物に由来する構成単位である。ここで、非共役オレフィン化合物とは、脂肪族不飽和炭化水素で、炭素-炭素二重結合を1個以上有する化合物を意味する。

[0016] 非共役オレフィン化合物は、炭素数が2～10であることが好ましく、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の α -オレフィン、ピバリン酸ビニル、1-フェニルチオエテン、N-ビニルピロリドン等のヘテロ原子置換アルケン化合物等が挙げられる。非共役オレフィン化合物は、一種単独であってもよいし、二種以上の組み合わせであってもよい。

多元共重合体の単量体としての非共役オレフィン化合物は、得られる多元

共重合体を用いたゴム組成物等の耐候性をより向上させる観点から、非環状の非共役オレフィン化合物であることが好ましく、また該非環状の非共役オレフィン化合物は、 α -オレフィンであることがより好ましく、エチレンを含む α -オレフィンであることがさらに好ましく、エチレンのみからなることが特に好ましい。別の言い方をすると、多元共重合体における非共役オレフィン単位は、非環状の非共役オレフィン単位であることが好ましく、また、該非環状の非共役オレフィン単位は、 α -オレフィン単位であることがより好ましく、エチレン単位を含む α -オレフィン単位であることがさらに好ましく、エチレン単位のみからなることが特に好ましい。また、このような非共役オレフィン単位であると、他の単位との組み合わせにより、多元共重合体を用いたゴム組成物等の耐久性が向上しやすくなる。

[0017] 多元共重合体の非共役オレフィン単位の含有量は、好ましくは40mol%以上、より好ましくは45mol%以上、さらに好ましくは55mol%以上、よりさらに好ましくは60mol%以上であり、また上限として好ましくは98mol%以下、より好ましくは95mol%以下、さらに好ましくは90mol%以下である。非共役オレフィン単位の含有量が、多元共重合体全体の40mol%以上であると、結果として共役ジエン単位又は芳香族ビニル単位の含有量が減少して、多元共重合体を用いたゴム組成物等の耐候性が向上し、破壊特性（特に、引張強さ（T_b））が向上し、非共役オレフィン単位の含有量が98mol%以下であると、結果として共役ジエン単位又は芳香族ビニル単位の含有量が増加し、多元共重合体を用いたゴム組成物等の高温での破壊特性（特に、引張強さ（T_b））が向上し、また他の単位との組み合わせにより、多元共重合体を用いたゴム組成物等の耐久性が向上しやすくなる。また、非共役オレフィン単位の含有量は、多元共重合体全体の40～98mol%の範囲が好ましく、45～95mol%の範囲がより好ましく、55～90mol%の範囲がさらに好ましい。

[0018] 芳香族ビニル単位は、単量体としての芳香族ビニル化合物に由来する構成単位であり、多元共重合体の作業性を向上させる。ここで、芳香族ビニル化

合物とは、少なくともビニル基で置換された芳香族化合物を意味し、共役ジエン化合物には包含されないものとする。

[0019] 芳香族ビニル化合物は、炭素数が8～10であることが好ましい。かかる芳香族ビニル化合物としては、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。芳香族ビニル化合物は、一種単独であってもよいし、二種以上の組み合わせであってもよい。多元共重合体の単量体としての芳香族ビニル化合物は、得られる多元共重合体を用いたゴム組成物等の耐候性を向上させる観点から、スチレンを含むことが好ましく、スチレンのみからなることがより好ましい。別の言い方をすると、多元共重合体における芳香族ビニル単位は、スチレン単位を含むことが好ましく、スチレン単位のみからなることがより好ましい。また、このような芳香族ビニル単位であると、他の単位との組み合わせにより、多元共重合体を用いたゴム組成物等の耐久性が向上しやすくなる。

なお、芳香族ビニル単位における芳香族環は、隣接する単位と結合しない限り、多元共重合体の主鎖には含まれない。

[0020] 多元共重合体の芳香族ビニル単位の含有量は、好ましくは1mol%以上、より好ましくは3mol%以上であり、また上限として好ましくは35mol%以下、より好ましくは30mol%以下、さらに好ましくは25mol%以下、よりさらに好ましくは15mol%以下、特に好ましくは10mol%以下である。芳香族ビニル単位の含有量が1mol%以上であると、多元共重合体を用いたゴム組成物等の高温における破壊特性等の耐久性が向上し、芳香族ビニル単位の含有量が35mol%以下であると、共役ジエン単位及び非共役オレフィン単位による効果が顕著になり、また他の単位との組み合わせにより、多元共重合体を用いたゴム組成物等の耐久性が向上しやすくなる。また、芳香族ビニル単位の含有量は、多元共重合体全体の1～35mol%の範囲が好ましく、3～30mol%の範囲がより好ましく、3～25mol%の範囲がさらに好ましい。

[0021] 多元共重合体の単量体の種類の数としては、多元共重合体が共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位とを含有する限り、特に制限はない。多元共重合体は、共役ジエン単位、非共役オレフィン単位、及び芳香族ビニル単位以外の、その他の構成単位を有していてもよいが、所望の効果を得る観点から、多元共重合体全体に対するその他の構成単位の含有量は、好ましくは30mol%以下、より好ましくは20mol%以下、さらに好ましくは10mol%以下、特に好ましくは含有しないこと、すなわち、0mol%である。

[0022] 本実施形態の多元共重合体は、該多元共重合体を用いたゴム組成物等の耐久性を向上させ、また耐摩耗性、耐候性及び結晶性を好ましいものとする観点から、単量体として、一種のみの共役ジエン化合物、一種のみの非共役オレフィン化合物、及び一種の芳香族ビニル化合物を少なくとも用いて重合してなる重合体であることが好ましい。別の言い方をすると、多元共重合体は、一種のみの共役ジエン単位、一種のみの非共役オレフィン単位、及び一種のみの芳香族ビニル単位を含有する多元共重合体であることが好ましく、一種のみの共役ジエン単位、一種のみの非共役オレフィン単位、及び一種のみの芳香族ビニル単位のみからなる三元共重合体であることがより好ましく、イソプレン単位、エチレン単位、及びスチレン単位のみからなる三元共重合体であることがさらに好ましい。ここで、「一種のみの共役ジエン単位」には、異なる結合様式の共役ジエン単位が包含される。

[0023] 多元共重合体は、共役ジエン単位の含有量が1～50mol%であり、非共役オレフィン単位の含有量が40～98mol%であり、かつ芳香族ビニル単位の含有量が1～35mol%であることが好ましい。この場合、多元共重合体を用いたゴム組成物等の破壊特性等の耐久性、耐候性が向上し、また、タイヤに適用することで、タイヤの破壊特性等の耐久性を向上させることができる。

[0024] 本実施形態の多元共重合体は、共役ジエン単位のビニル結合量が3%以上であることを要する。ビニル結合量が3%未満であると、本実施形態の多元

共重合体は、高耐久性を発現するものとはならない。耐久性を向上させる観点から、共役ジエン単位のビニル結合量は、好ましくは7%以上、より好ましくは9%以上、さらに好ましくは10%以上である。また、上限としては特に制限はないが、通常65%以下であり、好ましくは60%以下、より好ましくは40%以下、さらに好ましくは20%以下である。

ここで、共役ジエン単位のビニル結合量は、赤外法（モレロ法）により求める。

[0025] ビニル結合は、通常1, 2-結合となるが、3, 4-結合を含んでいてもよく、本明細書においてビニル結合量は、3, 4-結合を含む場合は、1, 2-結合と3, 4-結合との合計量である。また、ビニル結合における1, 2-結合と3, 4-結合との割合は、1, 2-結合/3, 4-結合として、好ましくは100~50/0~50、より好ましくは100~80/0~20、さらに好ましくは100/0、すなわち全量が1, 2-結合であることがさらに好ましい。

[0026] 多元共重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは10,000~10,000,000、より好ましくは100,000~9,000,000、さらに好ましくは130,000~8,000,000である。多元共重合体のポリスチレン換算の数平均分子量（Mn）は、好ましくは10,000~10,000,000、より好ましくは50,000~9,000,000、さらに好ましくは70,000~8,000,000である。また、多元共重合体の分子量分布[Mw/Mn（重量平均分子量/数平均分子量）]は、好ましくは1.00~4.00、より好ましくは1.50~3.50、さらに好ましくは1.60~3.00である。

多元共重合体のMw、Mnの下限が上記範囲内であると、ゴム組成物等の機械的強度、破壊特性等の耐久性を向上させることができ、また、上限が上記範囲内であると、高い作業性を保持することができる。また、多元共重合体の分子量分布が4.00以下であれば、多元共重合体の物性に十分な均質性をもたらすことができる。

ここで、重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n) 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。これらの詳細な測定方法としては、例えば実施例に記載の方法によればよい。

[0027] 多元共重合体の示差走査熱量計 (DSC) で測定したガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは 0°C 以下、より好ましくは -10°C 以下であり、また下限として好ましくは -100°C 以上である。多元共重合体のガラス転移温度が 0°C 以下であれば、ゴム組成物等の耐久性が向上し、かつ作業性が向上する。

ここで、ガラス転移温度の詳細な測定方法としては、例えば実施例に記載の方法によればよい。

[0028] 多元共重合体の $0\sim120^{\circ}\text{C}$ における示差走査熱量計 (DSC) で測定した吸熱ピークエネルギーは、好ましくは $5\sim150\text{ J/g}$ 、より好ましくは $20\sim120\text{ J/g}$ である。多元共重合体の吸熱ピークエネルギーが 5 J/g 以上であれば、多元共重合体の結晶性が高くなり、多元共重合体を用いたゴム組成物等の耐摩耗性がさらに向上し、架橋後の耐久性をさらに向上させることができる。また、多元共重合体の吸熱ピークエネルギーが 150 J/g 以下であれば、ゴム組成物等の作業性が向上する。

ここで、吸熱ピークエネルギーは、具体的には、示差走査熱量計 (DSC、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、「DSCQ2000」) を用い、JIS K 7121-1987 に準拠して、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で、 -150°C から 150°C まで昇温し、その時 (1st run) の $0\sim120^{\circ}\text{C}$ における吸熱ピークエネルギーとする。

[0029] 多元共重合体の示差走査熱量計 (DSC) で測定した融点は、好ましくは $30\sim130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30\sim110^{\circ}\text{C}$ である。多元共重合体の融点が 30°C 以上であれば、多元共重合体の結晶性が高くなり、ゴム組成物等の耐摩耗性がさらに向上し、架橋後の耐久性をさらに向上させることができる。また、多元共重合体の融点が 130°C 以下であれば、ゴム組成物の作業

性が向上する。

ここで、融点は、具体的には、示差走査熱量計（DSC、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、「DSC Q2000」）を用い、JIS K 7121-1987に準拠して、測定した融点とする。

[0030] 多元共重合体の結晶化度は、好ましくは0.5～50%、より好ましくは3～45%、さらに好ましくは5～45%である。多元共重合体の結晶化度が0.5%以上であれば、非共役オレフィン単位に起因する結晶性を十分に確保して、ゴム組成物等の破壊特性等の耐久性をさらに向上させることができる。また、多元共重合体の結晶化度が50%以下であれば、ゴム組成物等の混練の際の作業性が向上し、また、多元共重合体を配合したゴム組成物等のタッキネスが向上するため、例えば、ゴム組成物から作製したゴム部材同士を貼り付け、タイヤ等のゴム物品を成形する際の作業性も向上する。

ここで、結晶化度は、多元共重合体について10℃/分の昇温速度で、-150℃～150℃まで昇温し、吸熱ピークエネルギー（ ΔH_1 ）を測定し、これと同様の方法により、100%結晶成分のポリエチレンの結晶融解エネルギー（ ΔH_0 ）を測定し、100%結晶成分のポリエチレンの結晶融解エネルギー（ ΔH_0 ）に対する多元共重合体の吸熱ピークエネルギー（ ΔH_1 ）の比率（ $\Delta H_1 / \Delta H_0$ ）より、エチレン単位（非共役オレフィン単位）に由来する結晶化度（%）として算出したものとする。多元共重合体の吸熱ピークエネルギー及びポリエチレンの結晶融解エネルギーは、示差走査熱量計（DSC、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、「DSC Q2000」）を用いて測定したものとする。

[0031] 多元共重合体は、主鎖が非環状構造のみからなることが好ましい。これにより、ゴム組成物等の耐摩耗性を向上させることができ、架橋後の耐久性を向上させることができる。

多元共重合体の主鎖が環状構造を有するか否かの確認には、NMRが主要な測定手段として用いられる。具体的には、主鎖に存在する環状構造に由来するピーク（例えば、三員環～五員環については、10～24 ppmに現れ

るピーク)が観測されない場合、その多元共重合体の主鎖は、非環状構造のみからなることを示す。

[0032] 多元共重合体は、共役ジエン化合物と、非共役オレフィン化合物と、芳香族ビニル化合物とを単量体として用いる重合工程を経て製造でき、さらに、必要に応じ、カップリング工程、洗浄工程、その他の工程を経てもよい。

ここで、多元共重合体の製造においては、重合触媒の存在下で、共役ジエン化合物を添加せずに非共役オレフィン化合物及び芳香族ビニル化合物のみを添加し、これらをまず重合させることが好ましい。特に後述の触媒組成物を使用する場合には、非共役オレフィン化合物及び芳香族ビニル化合物より共役ジエン化合物の方が反応性が高いことから、共役ジエン化合物の存在下で非共役オレフィン化合物及び／又は芳香族ビニル化合物を重合させることが困難となりやすい。また、先に共役ジエン化合物を重合させ、後に非共役オレフィン化合物及び芳香族ビニル化合物を付加的に重合させることも、触媒の特性上困難となりやすい。

[0033] 重合方法としては、溶液重合法、懸濁重合法、液相塊状重合法、乳化重合法、気相重合法、固相重合法等の任意の方法を用いることができる。また、重合反応に溶媒を用いる場合、かかる溶媒としては、重合反応において不活性なものであればよく、例えば、トルエン、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン等が挙げられる。

[0034] 重合工程は、一段階で行ってもよく、二段階以上の多段階で行ってもよい。

一段階の重合工程とは、重合させる全ての種類の単量体、すなわち、共役ジエン化合物、非共役オレフィン化合物、芳香族ビニル化合物、及びその他の単量体、好ましくは、共役ジエン化合物、非共役オレフィン化合物、及び芳香族ビニル化合物を一斉に反応させて重合させる工程である。また、二段階以上の多段階の重合工程とは、一種類又は二種類の単量体の一部又は全部を最初に反応させて重合体を形成し(第1重合段階)、次いで、残る種類の単量体や前記一種類又は二種類の単量体の残部を添加して重合させる1以上

の段階（第2重合段階～最終重合段階）を行って重合させる工程である。特に、多元共重合体の製造では、重合工程を多段階で行うことが好ましい

[0035] 重合工程において、重合反応は、不活性ガス、好ましくは窒素ガスやアルゴンガスの雰囲気下において行われることが好ましい。上記重合反応の重合温度は、特に制限されないが、例えば、 -100°C ～ 200°C の範囲が好ましく、室温程度とすることもできる。また、上記重合反応の圧力は、共役ジエン化合物を十分に重合反応系中に取り込むため、 $0.1\sim10.0\text{MPa}$ の範囲が好ましい。また、上記重合反応の反応時間も特に制限がなく、例えば、1秒～10日の範囲が好ましいが、重合触媒の種類、重合温度等の条件によって適宜選択することができる。

また、共役ジエン化合物の重合工程においては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の重合停止剤を用いて、重合を停止させてもよい。

[0036] 重合工程は、多段階で行うことが好ましい。より好ましくは、少なくとも芳香族ビニル化合物を含む第1単量体原料と、重合触媒とを混合して重合混合物を得る第1工程と、該重合混合物に対し、共役ジエン化合物、非共役オレフィン化合物及び芳香族ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種を含む第2単量体原料を導入する第2工程とを実施することが好ましい。さらに、上記第1単量体原料が共役ジエン化合物を含まず、かつ上記第2単量体原料が共役ジエン化合物を含むことがより好ましい。

[0037] 第1工程で用いる第1単量体原料は、芳香族ビニル化合物とともに、非共役オレフィン化合物を含有してもよい。また、第1単量体原料は、使用する芳香族ビニル化合物の全量を含有してもよく、一部のみを含有してもよい。また、非共役オレフィン化合物は、第1単量体原料及び第2単量体原料の少なくともいずれかに含有される。

[0038] 第1工程は、反応器内で、不活性ガス、好ましくは窒素ガス又はアルゴンガスの雰囲気下において行われることが好ましい。第1工程における温度（反応温度）は、特に制限はないが、例えば、 -100°C ～ 200°C の範囲が好ましく、室温程度とすることもできる。また、第1工程における圧力は、

特に制限はないが、芳香族ビニル化合物を十分に重合反応系中に取り込むため、0.1～10.0 MPaの範囲が好ましい。また、第1工程に費やす時間（反応時間）は、重合触媒の種類、反応温度等の条件によって適宜選択することができるが、例えば、反応温度を25～80℃とした場合には、5分～500分の範囲が好ましい。

[0039] 第1工程において、重合混合物を得るための重合方法としては、溶液重合法、懸濁重合法、液相塊状重合法、乳化重合法、気相重合法、固相重合法等の任意の方法を用いることができる。また、重合反応に溶媒を用いる場合、かかる溶媒としては、重合反応において不活性なものであればよく、例えば、トルエン、シクロヘキサノン、ノルマルヘキサン等が挙げられる。

[0040] 第2工程で用いる第2単量体原料は、共役ジエン化合物のみ、又は共役ジエン化合物及び非共役オレフィン化合物、又は共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物、又は共役ジエン化合物、非共役オレフィン化合物及び芳香族ビニル化合物であることが好ましい。

[0041] 第2単量体原料が、共役ジエン化合物以外に非共役オレフィン化合物及び芳香族ビニル化合物から選ばれる少なくとも1つを含む場合には、予めこれらの単量体原料を溶媒等とともに混合した後に重合混合物に導入してもよく、各単量体原料を単独の状態から導入してもよい。また、各単量体原料は、同時に添加してもよく、逐次添加してもよい。第2工程において、重合混合物に対して第2単量体原料を導入する方法としては、特に制限はないが、各単量体原料の流量を制御して、重合混合物に対して連続的に添加すること（所謂、ミータリング）が好ましい。ここで、重合反応系の条件下で気体である単量体原料（例えば、室温、常圧の条件下における非共役オレフィン化合物としてのエチレン等）を用いる場合には、所定の圧力で重合反応系に導入することができる。

[0042] 第2工程は、反応器内で、不活性ガス、好ましくは窒素ガス又はアルゴンガスの雰囲気下において行われることが好ましい。第2工程における温度（反応温度）は、特に制限はないが、例えば、-100℃～200℃の範囲が

好ましく、室温程度とすることもできる。なお、反応温度を上げると、共役ジエン単位におけるシス-1,4結合の選択性が低下することがある。また、第2工程における圧力は、特に制限はないが、共役ジエン化合物等の単量体を十分に重合反応系に取り込むため、0.1～10.0 MPaの範囲が好ましい。また、第2工程に費やす時間（反応時間）は、重合触媒の種類、反応温度等の条件によって適宜選択することができるが、例えば、0.1時間～10日の範囲が好ましい。

また、第2工程においては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の重合停止剤を用いて、重合反応を停止させてもよい。

[0043] 上記の共役ジエン化合物、非共役オレフィン化合物、芳香族ビニル化合物の重合工程は、触媒成分として、下記（A）～（F）成分から選ばれる少なくとも一種の触媒成分の存在下で、各種単量体を重合させる工程を含むことが好ましい。なお、重合工程には、下記（A）～（F）成分を一種以上用いることが好ましく、下記（A）～（F）成分の二種以上を組み合わせ、触媒組成物として用いることがさらに好ましい。本実施形態においては、下記（A）～（F）成分については、例えば、WO2018/092733等を参照することによって、重合工程において用いることができる。

（A）成分：希土類元素化合物又は該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物

（B）成分：有機金属化合物

（C）成分：アルミノキサン

（D）成分：イオン性化合物

（E）成分：ハロゲン化合物

（F）成分：置換又は無置換のシクロペンタジエン（シクロペンタジエニル基を有する化合物）、置換又は無置換のインデン（インデニル基を有する化合物）、及び、置換又は無置換のフルオレン（フルオレニル基を有する化合物）から選択されるシクロペンタジエン骨格含有化合物

[0044] カップリング工程は、重合工程において得られた多元共重合体の高分子鎖

の少なくとも一部（例えば、末端）を変性する反応（カップリング反応）を行う工程である。

カップリング工程において、重合反応が100%に達した際にカップリング反応を行うことが好ましい。

カップリング反応に用いるカップリング剤としては、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、ビス（マレイン酸-1-オクタデシル）ジオクチルスズ（IV）等のスズ含有化合物；4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；グリシジルプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、などが挙げられる。これらは、一種単独で、又は二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、ビス（マレイン酸-1-オクタデシル）ジオクチルスズ（IV）が、反応効率と低ゲル生成の点で、好ましい。

なお、カップリング反応を行うことにより、数平均分子量（Mn）の増加を行うことができる。

[0045] 洗浄工程は、重合工程において得られた多元共重合体を洗浄する工程である。

洗浄に用いる媒体としては、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、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどが挙げられ、重合触媒としてルイス酸由来の触媒を使用する際は、特にこれらの溶媒に対して酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸等）を加えて使用することができる。添加する酸の量は溶媒に対して15mol%以下が好ましい。15mol%以下であると、酸が多元共重合体中に残存してしまうことによる混練及び加硫時の反応への悪影響を防止することができる。

この洗浄工程により、多元共重合体中の触媒残渣量を好適に低下させることができる。

[0046] 本実施形態の多元共重合体は、高耐久性を発現することから、後述するゴム組成物、樹脂組成物に好適に用いられる。とりわけ、本実施形態の多元共重合体を用いたゴム組成物は、高耐久性を有することから、タイヤの他、コ

ンベヤベルト、ゴムクローラ、ホース、また防振装置、免震装置に用いられる防振ゴム、免震ゴム等のゴム製品に好適に用いられる。

[0047]〔ゴム組成物〕

本実施形態のゴム組成物は、上記の本実施形態の多元共重合体を含むゴム成分を含有するものである。

[0048]（ゴム成分）

本実施形態のゴム組成物に含有されるゴム成分は、上記の本実施形態の多元共重合体を含むものである。ゴム成分において、上記の本実施形態の多元共重合体と他のゴム成分とを組み合わせる用いることができ、他のゴム成分としては、例えばRSS及びTSRの他、高純度天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、水酸化天然ゴム、水素添加天然ゴム、グラフト化天然ゴム等の改質天然ゴム等の天然ゴム（NR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム（EPM）、エチレンプロピレン非共役ジエンゴム（EPDM）、多硫化ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等の他のゴム成分を含んでいてもよい。これらのゴム成分は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0049] ブタジエンゴム（BR）としては、耐摩耗性の向上を考慮して、ハイスポリブタジエンゴムを含むことができる。ハイスポリブタジエンゴムとは、FTIRによる測定において、1,3-ブタジエン単位中のシス-1,4結合含有量が90%以上99%以下のハイスポリブタジエンゴムのことである。ハイスポリブタジエンゴムの1,3-ブタジエン単位中のシス-1,4結合含有量は、好ましくは95%以上99%以下である。

[0050] ハイスポリブタジエンゴムの製造方法は特に限定されず、公知の方法により製造すればよく、例えば、ネオジム系触媒を用いてブタジエンを重合する方法が挙げられる。

ハイスポリブタジエンゴムは市販されており、例えば、「BR01」、「T700」（以上、JSR（株）製）、「ウベポールBR150L」（宇

部興産（株）製）等が挙げられる。

[0051] ゴム成分中の本実施形態の多元共重合体の含有量は、耐久性の発現効果を確実に得る観点から、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、100質量%、すなわち全量が多元共重合体であることがよりさらに好ましい。

[0052] （充填剤）

本実施形態のゴム組成物は、更に充填剤を含むことが好ましい。充填剤を含むことにより、耐久性、補強性等が向上する。充填剤としては、例えば、シリカ、カーボンブラック、酸化アルミニウム、クレー、アルミナ、タルク、マイカ、カオリン、ガラスバルーン、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム等が挙げられる。充填剤は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせ用いてもよい。充填剤としては、多元共重合体への分散性の向上の観点から、シリカ及びカーボンブラックから選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0053] カーボンブラックとしては、特に制限されず、例えば、SAF、ISAF、HAF、FF、FEF、GPF、SRF、CF、FT、MTグレードのカーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックは、一種単独で、又は二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、カーボンブラックとしては、SAF、ISAF、HAFグレードのカーボンブラックが好ましい。

[0054] シリカとしては、特に制限されず、例えば、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカ等が挙げられる。シリカは、一種単独で、又は二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、シリカとしては、湿式シリカが好ましい。

[0055] 本実施形態のゴム組成物における充填剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して30～100質量部であることが好ましい。上記含有量が30質量部以上であることにより、耐久性及び耐摩耗性をより向上させることができ、100質量部以下であることにより、低ロス性及び高弾性率を良好に保

持することができる。

[0056] 本実施形態のゴム組成物は、充填剤としてシリカを用いる場合は、該シリカの配合効果を向上させる観点から、シランカップリング剤を含有することが好ましい。シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス-トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド、ビス-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド等を挙げることができる。これらのシランカップリング剤は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] また、その含有量は、特に制限されるものではないが、充填剤のシリカの含有量に対して、好ましくは1～12質量%、より好ましくは3～10質量%である。シランカップリング剤の含有量が充填剤のシリカの含有量に対して1質量%以上であることで、充填剤の分散性の向上効果が得られやすくなり、12質量%以下であることで、シランカップリング剤の配合過多を抑制し、効率的に添加効果が得られるので、経済的なメリットもある。

[0058] （その他の成分）

本実施形態のゴム組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、架橋剤（硫黄等の加硫剤を含む）、架橋促進剤（加硫促進剤）、架橋促進助剤（加硫促進助剤）、老化防止剤、亜鉛華（ZnO）、軟化剤、ワックス類、酸化防止剤、発泡剤、可塑剤、滑剤、粘着付与剤、石油系樹脂、紫外線吸収剤、分散剤、相溶化剤、均質化剤等の成分を、適宜含有することができる。

[0059] 本実施形態のゴム組成物は、高耐久性を有していることから、後述するタイヤの他、コンベヤベルト、ゴムクローラ、ホース、また防振装置、免震装置に用いられる防振ゴム、免震ゴム等のゴム製品に好適に用いられる。

[0060] (ゴム組成物の製造)

本実施形態のゴム組成物は、上記の各成分を、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を使用して混練りすることによって製造することができる。ここで、配合及び混練に際しては、全ての成分を一度に配合して混練してもよく、2段階又は3段階等の多段階に分けて各成分を配合して混練してもよい。なお、混練に際しては、ロール、インターナルミキサー、バンバリーローター等の混練機を用いることができる。さらに、ゴム組成物をシート状や帯状等に成形する際には、押出成形機、プレス機等の公知の成形機を用いることができる。

[0061] また、本実施形態のゴム組成物は、架橋して製造してもよい。架橋条件としては特に制限されず、通常は140～180℃の温度、及び5～120分間の時間を採用することができる。

[0062] [樹脂組成物及び樹脂製品]

本実施形態の樹脂組成物は、上記の本実施形態の多元共重合体を含むものである。多元共重合体と、他の樹脂成分と、を組み合わせることにより、該他の樹脂成分が元来有する耐久性、耐衝撃性等の諸性能が向上する。また、本実施形態の樹脂製品は、本実施形態の樹脂組成物を用いたものである。

[0063] 多元共重合体と組み合わせる樹脂成分としては、特に制限はなく種々の樹脂成分を採用することができ、樹脂製品に所望される性能に応じて適宜選択すればよい。このような樹脂成分としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン等の単独重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンープロピレンージエン三元共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体等の共重合体、及びこれらのアイオノマー樹脂等のポリオレフィン樹脂、ビニルアルコール単独重合体、エチレンービニルアルコール共

重合体等のポリビニルアルコール樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸樹脂及びそのエステル樹脂、脂肪族ポリアミド樹脂、芳香族ポリアミド樹脂等のポリアミド樹脂、ポリエチレングリコール樹脂、カルボキシビニル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、ビニルピロリドン単独重合体、ビニルピロリドンー酢酸ビニル共重合体等のポリビニルピロリドン樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂、メルカプトメタノール、水素化スチレンーブタジエン、シンジオタクチックポリブタジエン、トランスポリイソプレン、トランスポリブタジエン等が挙げられる。

[0064] 本実施形態の樹脂組成物において、全樹脂成分に対する多元共重合体の含有量は、組み合わせる他の樹脂、所望の性状等により適宜調整すればよく、通常1～99質量%程度であり、好ましくは5～90質量%である。

[0065] また、本実施形態の樹脂組成物は、所望の性能に応じて、各種添加剤を含むことができる。各種添加剤としては、通常樹脂組成物に含まれる添加剤を特に制限なく用いることができ、例えば紫外線吸収剤、光安定剤等の耐候剤、酸化防止剤、上記ゴム組成物に含まれ得る充填剤として例示した充填剤、軟化剤、着色剤、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤等が挙げられる。

[0066] [タイヤ]

本実施形態のタイヤは、上記の本実施形態のゴム組成物を用いたものである。かかるタイヤは、本実施形態のゴム組成物を用いるものであるため、高耐久性を有するものとなる。

タイヤにおける本実施形態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。本実施形態のゴム組成物の高耐久性を有するという優れた効果を有効活用する観点から、適用部位としてはトレッドが好ましく、特にスタッドレスタイヤのトレッドが好ましい。

[0067] 本実施形態の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の本実施形態のゴム組成物

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。

実施例

[0068] 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。

[0069] (多元共重合体の分析)

多元共重合体についての、共役ジエン単位のビニル結合量、数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、共役ジエン単位 (イソプレン単位)、非共役オレフィン単位 (エチレン単位)、芳香族ビニル単位 (スチレン単位) の含有量、ガラス転移温度 (T_g) を測定する場合、以下の測定方法により行った。

[0070] (1) 共役ジエン単位のビニル結合量

赤外法 (モレロ法) により求めた。

(2) 数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n)

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-8121 GPC/HT、カラム : 東ソー社製 GMH_{HR}-H (S) HT × 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、共重合体のポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) を求めた。なお、測定温度は 40℃ である。

(3) 共役ジエン単位、非共役オレフィン単位、芳香族ビニル単位の含有量
共重合体中の共役ジエン単位 (イソプレン単位又はブタジエン単位)、非共役オレフィン単位 (エチレン単位)、芳香族ビニル単位 (スチレン単位) の含有量 (mol%) を、¹H-NMR スペクトル (100℃、d-テトラクロロエタン標準 : 6 ppm) の各ピークの積分比より求めた。

(4) ガラス転移温度 (T_g)

示差走査熱量計 (DSC、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、「DSCQ2000」) を用い、JIS K 7121-1987 に準拠して、共重合体のガラス転移温度 (T_g) を測定した。

[0071] (5) 引張強さの測定

JIS K 6251:2004 に規定の「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方」に準じ、JIS 7 号ダンベル形状の厚み 2 mm のサンプルを用い、23℃にて、引張り速度 200 mm/min の条件で、引張強さ (T_b (MPa)) を測定した。

[0072] (実施例 1 : 多元共重合体 1 の製造)

十分に乾燥した 2000 mL の耐圧ステンレス反応器に、芳香族ビニル化合物としてスチレン 40 g、イソプレン 16 g を含むトルエン溶液 70 g と、トルエン 670 g を加えた。

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器に (1-ベンジルジメチルシリル-3-メチル) インデニル) ビス (ビス (ジメチルシリル) アミド) ガドリニウム錯体、($[1\text{-Benzyl dimethyl-3-Methyl Si}]_2\text{C}_9\text{H}_5\text{Gd}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$) 0.075 mmol、トリチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート $[\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 0.075 mmol、及びトリイソブチルアルミニウム 0.6 mmol を仕込み、トルエン 30 mL を加えて触媒溶液とした。得られた触媒溶液を前記耐圧ステンレス反応器に加え、75℃に加熱した。

次いで、エチレンを圧力 1.5 MPa でその耐圧ステンレス反応器に投入し、75℃で計 4 時間共重合を行った。

次いで、2, 2'-メチレンービス (4-エチル-6-tert-ブチルフェノール) (NS-5) 5 質量%含有するイソプロパノール溶液 1 mL をその耐圧ステンレス反応器に加えて反応を停止させた。

次いで、大量のメタノールを用いて共重合体を分離し、50℃で真空乾燥し、多元共重合体 1 を得た。

[0073] 得られた多元共重合体 1 について、上記の方法により、共役ジエン単位のビニル結合量、数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、共役ジエン単位 (イソプレン単位)、非共役オレフィン単位 (エチレン単位)、芳香族ビニル単位 (スチレン単位) の含有量及びガラス転移温度 (T_g) を、測定した。結果を表 1 に示す。多元共重合体 1 において、ビニル結合は全て 1, 2-結合であり、ビニル結合量は 1, 2-結合量と同じであった。

また、得られた多元共重合体 1 について、 ^{13}C -NMR スペクトルを測定したところ、10~24 ppm にピークが観測されなかったことから、多元共重合体 1 は、主鎖が非環状構造のみからなることが確認された。

[0074] 得られた多元共重合体 1 を用いて、以下の表 2 に示される配合処方でゴム組成物を調製し、160℃で30分間加硫して得た加硫ゴムに対して、上記の方法により引張強さ (T_b) を測定した。測定結果を表 1 に示す。また、表 1 中、測定値とともに、比較例 2 の測定値を 100 として、指数を表示した。指数が大きいほど、耐久性が高いことを示す。

[0075] (実施例 2 : 多元共重合体 2 の製造)

十分に乾燥した 2000 mL の耐圧ステンレス反応器に、芳香族ビニル化合物としてスチレン 74 g、イソプレン 21 g を含むトルエン溶液 100 g と、トルエン 500 g を加えた。

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器に ((1-ベンジルジメチルシリル-3-メチル) インデニル) ビス (ビス (ジメチルシリル) アミド) ガドリニウム錯体、([1-Benzyl dimethyl-3-Methyl Si] $_2$ C $_9$ H $_5$ Gd[N(SiHMe $_2$) $_2$] $_2$) 0.075 mmol、トリチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート [Ph $_3$ CB(C $_6$ F $_5$) $_4$] 0.075 mmol、及びトリイソブチルアルミニウム 0.3 mmol を仕込み、トルエン 30 mL を加えて触媒溶液とした。得られた触媒溶液を前記耐圧ステンレス反応器に加え、75℃に加温した。

次いで、エチレンを圧力 1.5 MPa でその耐圧ステンレス反応器に投入

し、75℃で計4時間共重合を行った。

次いで、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)(NS-5)5質量%含有するイソプロパノール溶液1mLをその耐圧ステンレス反応器に加えて反応を停止させた。

次いで、大量のメタノールを用いて共重合体を分離し、50℃で真空乾燥し、多元共重合体2を得た。

得られた多元共重合体2について、上記の方法により、共役ジエン単位のビニル結合量、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)、共役ジエン単位(イソプレン単位)、非共役オレフィン単位(エチレン単位)、芳香族ビニル単位(スチレン単位)の含有量及びガラス転移温度(T_g)を、測定した。結果を表1に示す。また、多元共重合体2において、ビニル結合は全て1, 2-結合であり、ビニル結合量は1, 2-結合量と同じであった。

また、得られた多元共重合体2について、¹³C-NMRスペクトルを測定したところ、10~24ppmにピークが観測されなかったことから、多元共重合体2は、主鎖が非環状構造のみからなることが確認された。

[0076] 得られた多元共重合体2を用いて、以下の表2に示される配合処方でゴム組成物を調製し、160℃で30分間加硫して得た加硫ゴムに対して、上記の方法により引張強さ(T_b)を測定した。測定結果を表1に示す。また、表1中、測定値とともに、比較例2の測定値を100として、指数を表示した。

[0077] (比較例1：多元共重合体3の製造)

十分に乾燥した2000mLの耐圧ステンレス反応器に、芳香族ビニル化合物としてスチレン100g、1, 3-ブタジエン16gを含むトルエン溶液65gと、トルエン500gを加えた。

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にモノ(ビス(1, 3-tert-ブチルジメチルシリル)インデニル)ビス(ビス)ジメチルシリル)アミド)ガドリニウム錯体(1, 3-[(tert-Bu)Me₂S

$i]_2C_9H_5Gd[N(SiHMe_2)_2]O$ 、 $0.075mmol$ 、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート $[Ph_3CB(C_6F_5)_4]O$ 、 $0.075mmol$ 、及びトリイソブチルアルミニウム $1.9mmol$ を仕込み、トルエン $34mL$ を加えて触媒溶液とした。得られた触媒溶液を前記耐圧ステンレス反応器に加え、 $75^\circ C$ に加温した。

次いで、エチレンを圧力 $1.5MPa$ でその耐圧ステンレス反応器に投入し、 $75^\circ C$ で計 4 時間共重合を行った。

次いで、 $2, 2'$ -メチレンビス（ 4 -エチル- 6 -*t*-ブチルフェノール）（ $NS-5$ ） 5 質量%含有するイソプロパノール溶液 $1mL$ をその耐圧ステンレス反応器に加えて反応を停止させた。

次いで、大量のメタノールを用いて共重合体を分離し、 $50^\circ C$ で真空乾燥し、多元共重合体 3 を得た。

得られた多元共重合体 3 について、上記の方法により、共役ジエン単位のビニル結含量、数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、共役ジエン単位（イソプレン単位）、非共役オレフィン単位（エチレン単位）、芳香族ビニル単位（スチレン単位）の含有量及びガラス転移温度（ T_g ）を、測定した。結果を表 1 に示す。

[0078] 得られた多元共重合体 3 を用いて、以下の表 2 に示される配合処方でゴム組成物を調製し、 $160^\circ C$ で 30 分間加硫して得た加硫ゴムに対して、上記の方法により引張強さ（ T_b ）を測定した。測定結果を表 1 に示す。また、表 1 中、測定値とともに、比較例 2 の測定値を 100 として、指数を表示した。

[0079] （比較例 2 ：多元共重合体 4 の製造）

十分に乾燥した $2000mL$ の耐圧ステンレス反応器に、芳香族ビニル化合物としてスチレン $200g$ 、 $1, 3$ -ブタジエン $15g$ を含むトルエン溶液 $60g$ と、トルエン $300g$ を加えた。

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にモノ（ビス（ $1, 3$ -*tert*-ブチルジメチルシリル）インデニル）ビス（ビス）ジメチル

シリル) アミド) ガドリニウム錯体 ($1,3-[(tert-Bu)Me_2Si]_2C_9H_5Gd[N(SiHMe_2)_2]O$), $0.250mmol$ 、トリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート [$Ph_3CB(C_6F_5)_4$] O , $0.250mmol$ 、及びトリイソブチルアルミニウム $1.4mmol$ を仕込み、トルエン $95mL$ を加えて触媒溶液とした。得られた触媒溶液を前記耐圧ステンレス反応器に加え、 $75^{\circ}C$ に加温した。

次いで、エチレンを圧力 $1.5MPa$ でその耐圧ステンレス反応器に投入し、 $75^{\circ}C$ で計6時間共重合を行った。

次いで、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)(NS-5) 5質量%含有するイソプロパノール溶液 $1mL$ をその耐圧ステンレス反応器に加えて反応を停止させた。

次いで、大量のメタノールを用いて共重合体を分離し、 $50^{\circ}C$ で真空乾燥し、多元共重合体4を得た。

得られた多元共重合体4について、上記の方法により、共役ジエン単位のビニル結合量、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)、共役ジエン単位(イソプレン単位)、非共役オレフィン単位(エチレン単位)、芳香族ビニル単位(スチレン単位)の含有量及びガラス転移温度(T_g)を、測定した。結果を表1に示す。

[0080] 得られた多元共重合体4を用いて、以下の表2に示される配合処方でゴム組成物を調製し、 $160^{\circ}C$ で30分間加硫して得た加硫ゴムに対して、上記の方法により引張強さ(T_b)を測定した。測定結果を表1に示す。また、表1中、測定値とともに、比較例2の測定値を100として、指数を表示した。

[0081]

[表1]

表1

		実施例		比較例	
		1	2	1	2
数平均分子量 (Mn)	—	76×10^3	97×10^3	77×10^3	163×10^3
重量平均分子量 (Mw)	—	132×10^3	215×10^3	152×10^3	399×10^3
分子量分布 (Mw/Mn)	—	1.7	2.2	2.0	2.4
共役ジエン単位の含有量	mol%	3.8	2.7	5.0	10.0
非共役オレフィン単位の含有量	mol%	89.6	89.6	88.0	77.0
芳香族ビニル単位の含有量	mol%	6.6	7.7	7.0	13.0
ガラス転移温度 (Tg)	℃	—	-21	—	—
ビニル結含量	%	10	11	1	2
引張強さ	MPa	49	47	41	39
(指数)	—	126	121	105	100

[0082] [表2]

表2

成分	質量部
多元共重合体	100.0
プロセスオイル	10.0
ステアリン酸	2.0
老化防止剤RD	2.0
老化防止剤6PPD	2.0
加硫促進剤DPG	1.1
加硫促進剤DM	1.6
加硫促進剤NS	0.6
硫黄	1.2

[0083] 表2で使用した各成分は、以下の通りである。

- ・多元共重合体：各実施例及び比較例で得られた多元共重合体1～4である。
- ・老化防止剤RD：2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体
- ・老化防止剤6PPD：N-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン
- ・加硫促進剤DPG：1, 3-ジフェニルグアニジン
- ・加硫促進剤DM：ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド
- ・加硫促進剤NS：N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

[0084] 表1より、本実施形態の多元共重合体は、高耐久性を発現するものであることが確認された。一方、共役ジエン単位が3%未満である比較例1及び2

の共重合体は、引張強さが低く、高耐久性を発現するものとはいえないものであった。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明によれば、高耐久性を発現し得る多元共重合体、該多元共重合体を含むゴム組成物、樹脂組成物、タイヤ及び樹脂製品を提供することができる。また、本実施形態のゴム組成物は、高い耐久性を有することから、タイヤだけでなく、コンベヤベルト、ゴムクローラ、ホース、また防振装置、免震装置に用いられる防振ゴム、免震ゴム等のゴム製品にも好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位と、を含有し、該共役ジエン単位のビニル結合量が3%以上である多元共重合体。
- [請求項2] 前記共役ジエン単位の含有量が1～50mol%であり、前記非共役オレフィン単位の含有量が40～98mol%であり、前記芳香族ビニル単位の含有量が1～35mol%である請求項1に記載の多元共重合体。
- [請求項3] 前記共役ジエン単位が、1,3-ブタジエン単位及びイソプレン単位から選ばれる少なくとも一種を含む請求項1又は2に記載の多元共重合体。
- [請求項4] 前記共役ジエン単位が、イソプレン単位のみからなる請求項1又は2に記載の多元共重合体。
- [請求項5] 主鎖が非環状構造のみからなる請求項1～4のいずれか1項に記載の多元共重合体。
- [請求項6] 前記非共役オレフィン単位が、非環状の非共役オレフィン単位である請求項1～5のいずれか1項に記載の多元共重合体。
- [請求項7] 前記非環状の非共役オレフィン単位が、エチレン単位のみからなる請求項6に記載の多元共重合体。
- [請求項8] 前記芳香族ビニル単位が、スチレン単位を含む請求項1～7のいずれか1項に記載の多元共重合体。
- [請求項9] ガラス転移温度が0℃以下である請求項1～8のいずれか1項に記載の多元共重合体。
- [請求項10] 結晶化度が0.5～50%である請求項1～9のいずれか1項に記載の多元共重合体。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の多元共重合体を含むゴム成分を含有するゴム組成物。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれか1項に記載の多元共重合体を含む樹脂組

成物。

[請求項13] 請求項 1 1 に記載のゴム組成物を用いたタイヤ。

[請求項14] 請求項 1 2 に記載の樹脂組成物を用いた樹脂製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F236/04 (2006.01) i, B60C1/00 (2006.01) i, C08F212/06 (2006.01) i, C08L9/00 (2006.01) i

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)

Int.Cl. C08F236/04, B60C1/00, C08F212/06, C08L9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2017/065301 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 20 April 2017, claims, paragraphs [0012]-[0021], [0157]-[0165], [0174], [0184], table 1, example H & US 2018/0298135 A1, paragraphs [0028], [0256]-[0264], [0277], example H & EP 3363832 A1 & CN 108137757 A	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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
19 November 2019 (19.11.2019)

Date of mailing of the international search report
26 November 2019 (26.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034468

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/048760 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY) 03 May 2007, claims, page 13, lines 1-23, tables III, IV, examples 5-7 & EP 1777240 A1	1, 3-8, 11, 12 2, 9, 10, 11, 13, 14
X A	RODRIGUES, Anne-Sophie et al., "Stereocontrolled styrene-isoprene copolymerization and styrene-ethylene-isoprene terpolymerization with a single-component allyl ansa-neodymocene catalyst", Polymer, 49, 2008, 2039-2045, DOI:10.1016/j.polymer.2008.02.043	1, 3-8, 11, 12 2, 9, 10, 13, 14
A	WO 2018/092733 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 24 May 2018, entire text & EP 3543262 A1, entire text & CN 110023352 A	1-14
A	LAUR, Eva et al., "Stereoselective copolymerization of styrene with terpenes catalyzed by an Ansa-lanthanidocene catalyst: access to new syndiotactic polystyrene-based materials", Catalysts, 2017, 7, 361/1-361/12, DOI:10.3390/catal7120361	1-14
P, A	WO 2018/194027 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 25 October 2018, entire text (Family: none)	1-14

Concerning determination of scope of prior art search due to descriptive requirements (1)

• Concerning practicable requirements

Claim 1 discloses a multi-component copolymer containing a conjugated diene unit, a non-conjugated olefin unit, and an aromatic vinyl unit, wherein the vinyl bond amount of the conjugated diene unit in the multi-component copolymer is 3% or more.

However, in examples of this application, only the ternary copolymer in which isoprene is used as the conjugated diene unit, ethylene is used as the non-conjugated olefin unit, and styrene is used as the aromatic vinyl unit is determined to be a multi-component copolymer of which the vinyl bond amount of the conjugated diene unit is 3% or more.

In particular, the detailed description of the invention of this application describes that a 1,3-butadiene unit can be selected as the conjugated diene unit (claims, paragraph [0013]), but describes in a comparative example that when a 1,3-butadiene unit is selected as the conjugated diene unit, the vinyl bond amount of the conjugated diene unit is less than 3% even though the reaction process is the same as in the example of this application.

Thus, it is determined that by simply combining the conjugated diene unit, the non-conjugated olefin unit, and the aromatic vinyl unit, it can be achieved that "the vinyl bond amount of the conjugated diene unit in the multi-component copolymer is 3% or more." However, except for an embodiment of the ternary copolymer in which isoprene is used as the conjugated diene unit, ethylene is used as the non-conjugated olefin unit, and styrene is used as the aromatic vinyl unit, in the detailed description of the invention of this application, there is no description on how to obtain a multi-component copolymer of which the vinyl bond amount of the conjugated diene unit in the multi-component copolymer is 3% or more.

Thus, it would be necessary to conduct trial and error and complex advanced experiments beyond that which could be expected of a person skilled in the art in order to obtain a multi-component copolymer of which the vinyl bond amount of the conjugated diene unit is 3% or more.

Thus, the specification of this application is not disclosed clearly or sufficiently enough for a person skilled in the art to carry out the invention in claim 1.

In addition, the prior art search was carried out by assuming that in the ternary copolymer in which isoprene is used as the conjugated diene unit, ethylene is used as the non-conjugated olefin unit, and styrene is used as the aromatic vinyl unit, the vinyl bond amount of the conjugated diene unit is 3% or more.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034468

Concerning determination of scope of prior art search due to descriptive requirements (2)

• Concerning support requirements

The problem to be solved by the invention of this application is considered to provide a multi-component copolymer capable of developing high durability, a rubber composition containing the multi-component copolymer, a resin composition, a tire, and a resin product (paragraph [0006]).

As a means for solving the problem of the invention, claim 1 of this application discloses a multi-component copolymer containing a conjugated diene unit, a non-conjugated olefin unit, and an aromatic vinyl unit, wherein the vinyl bond amount of the conjugated diene unit in the multi-component copolymer is 3% or more.

Here, according to claim 1 of the invention of this application, as the multi-component copolymer, any combination of the conjugated diene unit, the non-conjugated olefin unit, and the aromatic vinyl unit is also acceptable as long as the multi-component copolymer has a vinyl bond amount of the conjugated diene unit of 3% or more. However, only the ternary copolymer in which isoprene is used as the conjugated diene unit, ethylene is used as the non-conjugated olefin unit, and styrene is used as the aromatic vinyl unit, is determined to solve the problem of the invention in the detailed description of the invention of this application, in particular, in examples.

In general, the properties such as the durability of the polymer are greatly influenced by the structural units constituting the polymer. Therefore, it is impossible to infer that the same effect as that described in the examples of this application can be immediately obtained even in any combination of conjugated diene unit, non-conjugated olefin unit, and aromatic vinyl unit as described above.

Accordingly, claim 1 does not reflect a means for solving the problem of the invention described in the detailed description of the invention, and the invention in claim 1 is beyond the scope described in the detailed description of the invention.

This also applies to other claims referring to claim 1.

In addition, the prior art search was carried out for the ternary copolymer in which isoprene is used as the conjugated diene unit, ethylene is used as the non-conjugated olefin unit, and styrene is used as the aromatic vinyl unit.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F236/04(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F212/06(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08F236/04, B60C1/00, C08F212/06, C08L9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 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 2017/065301 A1 (株式会社ブリヂストン) 2017.04.20, 特許請求の範囲, [0012]-[0021], [0157]-[0165], [0174], [0184], 表 1, 実施例 H & US 2018/0298135 A1, [0028], [0256]-[0264], [0277], 実施例 H & EP 3363832 A1 & CN 108137757 A	1-14

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

1 9 . 1 1 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 1 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

工藤 友紀

4 J

1 1 5 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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 A	WO 2007/048760 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY) 2007.05.03, 特許請求の範囲, 13 頁 1-23 行, Table III, Table IV, Example 5-7 & EP 1777240 A1	1, 3-8, 11, 12 2, 9, 10, 13, 14
X A	RODRIGUES, Anne-Sophie et al., Stereocontrolled styrene-isoprene copolymerization and styrene-ethylene-isoprene terpolymerization with a single-component allyl ansa-neodymocene catalyst, Polymer, 49, 2008, 2039-2045, DOI:10.1016/j.polymer.2008.02.043	1, 3-8, 11, 12 2, 9, 10, 13, 14
A	WO 2018/092733 A1 (株式会社ブリヂストン) 2018.05.24, 全文 & EP 3543262 A1, 全文 & CN 110023352 A	1-14
A	LAUR, Eva et al., Stereoselective copolymerization of styrene with terpenes catalyzed by an Ansa-lanthanidocene catalyst: access to new syndiotactic polystyrene-based materials, Catalysts, 2017, 7, 361/1-361/12, DOI:10.3390/catal7120361	1-14
P, A	WO 2018/194027 A1 (株式会社ブリヂストン) 2018.10.25, 全文 (ファミリーなし)	1-14

記載要件に起因する先行技術調査の範囲の決定について（１）

・実施可能要件について

請求項１には、共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位と、を含有する多元共重合体が記載され、多元共重合体中の共役ジエン単位のビニル結合量が３％以上であることを特定している。

しかしながら、本願実施例において、共役ジエン単位のビニル結合量が３％以上である多元共重合体が得られると判断されるのは、共役ジエン単位としてイソプレン、非共役オレフィン単位としてエチレン、芳香族ビニル単位としてスチレンが用いられた三元の共重合体のみである。

特に、本願発明の詳細な説明には、共役ジエン単位として１，３－ブタジエン単位を選択できることが記載されているが（特許請求の範囲、[0013]）、本願比較例において、共役ジエン単位として、１，３－ブタジエン単位を選択した場合に、本願実施例と同様の反応工程を経ているにもかかわらず、共役ジエン単位のビニル結合量が３％未満となることが示されている。

したがって、単に共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位を組み合わせるのみでは、「多元共重合体中の共役ジエン単位のビニル結合量が３％以上」であることを達成し得ないものと判断されるが、本願発明の詳細な説明には、共役ジエン単位としてイソプレン、非共役オレフィン単位としてエチレン、芳香族ビニル単位としてスチレンが用いられた三元の共重合体とした態様以外に、如何にして「多元共重合体中の共役ジエン単位のビニル結合量が３％以上」である多元共重合体を得るのかについては、何ら記載されていない。

そうすると、共役ジエン単位のビニル結合量が３％以上となる多元共重合体を得るためには、当業者に期待し得る程度を超える試行錯誤や複雑高度な実験等が必要である。

したがって、本願発明の詳細な説明の記載は、請求項１に係る発明を当業者が実施できる程度に明確かつ十分に記載されていないものといえる。

なお、先行技術調査においては、共役ジエン単位としてイソプレン、非共役オレフィン単位としてエチレン、芳香族ビニル単位としてスチレンが用いられた三元の共重合体においては、共役ジエン単位のビニル結合量が３％以上となるものとして、先行技術調査を行った。

記載要件に起因する先行技術調査の範囲の決定について（２）

・ サポート要件について

本願発明の課題は、高耐久性を発現し得る多元共重合体、該多元共重合体を含むゴム組成物、樹脂組成物、タイヤ及び樹脂製品を提供することであると認められる（[0006]）。

上記発明の課題を解決するための手段として、本願請求項１には、共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位と、を含有し、該共役ジエン単位のビニル結合量が３％以上である多元共重合体が記載されている。

ここで、本願発明の請求項１の記載は、前記多元共重合体としては、共役ジエン単位のビニル結合量が３％以上の多元共重合体であれば、如何なる共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位の組合せも許容されるものであるが、本願発明の詳細な説明、特に実施例において、上記発明の課題が解決されると判断されるのは、共役ジエン単位としてイソプレン、非共役オレフィン単位としてエチレン、芳香族ビニル単位としてスチレンが用いられた三元の共重合体のみである。

一般に、ポリマーの耐久性といった特性は、ポリマーを構成する構造単位に大きく影響されるものであるから、本願実施例に記載された効果と同様の効果が、上述のような、如何なる共役ジエン単位と、非共役オレフィン単位と、芳香族ビニル単位の組合せにおいても、直ちに得られるとまでは推認することはできない。

したがって、請求項１には、発明の詳細な説明に記載された、発明の課題を解決するための手段が反映されておらず、請求項１に係る発明は、発明の詳細な説明に記載した範囲を超えることとなる。

請求項１を引用する他の請求項についても同様である。

なお、先行技術調査においては、共役ジエン単位としてイソプレン、非共役オレフィン単位としてエチレン、芳香族ビニル単位としてスチレンが用いられた三元の共重合体について、先行技術調査を行った。