

(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
2017年1月26日(26.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/014283 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/04 (2006.01) C08F 297/04 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071445
- (22) 国際出願日: 2016年7月21日(21.07.2016)
- (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 2015-145138 2015年7月22日(22.07.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 足立 拓海(ADACHI, Takumi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 田中 了司(TANAKA, Ryoji); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 松本 貴臣(MATSUMOTO, Takaomi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 豊川 郁宏(Toyokawa, Ikuhiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 野坂 直矢(Nosaka, Naoya); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山田 強(YAMADA, Tsuyoshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号 第一はせビル6階 Aichi (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HYDROGENATED CONJUGATED DIENE POLYMER, PRODUCTION METHOD THEREFOR, POLYMER COMPOSITION, CROSSLINKED POLYMER, AND TIRE

(54) 発明の名称: 水添共役ジエン系重合体及びその製造方法、重合体組成物、架橋重合体、並びにタイヤ

(57) Abstract: A hydrogenated conjugated diene polymer being a hydrogenated product of a conjugated diene polymer having a structural unit derived from a conjugated diene compound and a structural unit derived from an aromatic vinyl compound. The conjugated diene compound includes butadiene; comprises a hydrogenated polymer wherein the structural unit derived from butadiene has a vinyl bond content of at least 55 mol%; and has a hydrogenation rate for the structural unit derived from butadiene of 91%-99%.

(57) 要約: 共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する共役ジエン系重合体の水添物であって、共役ジエン化合物がブタジエンを含み、該ブタジエンに由来する構造単位のビニル結合含量が55モル%以上の重合体を水素添加してなるものであり、かつ、ブタジエンに由来する構造単位の水素添加率が91%以上99%以下である水添共役ジエン系重合体とする。



WO 2017/014283 A1

明 細 書

発明の名称：

水添共役ジエン系重合体及びその製造方法、重合体組成物、架橋重合体、並びにタイヤ

技術分野

[0001] 本開示は、水添共役ジエン系重合体及びその製造方法、重合体組成物、架橋重合体、並びにタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] 共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体は、耐熱性、耐摩耗性、機械的強度、成形加工性等の各種特性が良好であることから、空気入りタイヤや防振ゴム、ホースなどの各種工業製品に使用されている。

[0003] 例えば空気入りタイヤのトレッド、サイドウォールに用いられるゴム組成物としては、タイヤの耐久性や耐摩耗性を向上させるべく、共役ジエン系重合体と共に、カーボンブラックやシリカ等の補強剤を含有させることが知られている（例えば特許文献1参照）。また、当該ゴム組成物に配合する共役ジエン系重合体として、末端を官能基で変性したものを使用することが提案されている。末端変性した共役ジエン系ゴムは、未変性の共役ジエン系ゴムと比べて、カーボンブラックやシリカ等の補強剤との相性が良いことから、発熱を抑えて低燃費性能を向上させることが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-18795号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 製品寿命の長期化は環境負荷の低減に寄与することから、空気入りタイヤなどの各種ゴム製品の材料としては、耐摩耗性の更なる向上が要求されてい

る。また、ゴム材料としては、耐摩耗性の改善を図りつつ、成形加工性に優れていることが望まれている。

[0006] 本開示は、上記課題に鑑みなされたものであり、空気入りタイヤ等の用途において、加工性及び耐摩耗性に優れたゴム材料を提供することを一つの目的とする。

課題を解決するための手段

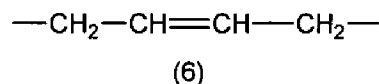
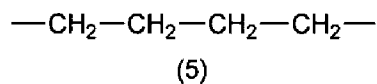
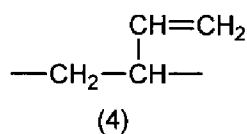
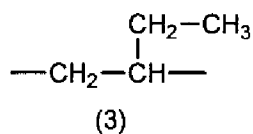
[0007] 上記課題を解決すべく、本開示によれば、以下の水添共役ジエン系重合体及びその製造方法、重合体組成物、架橋重合体、並びにタイヤが提供される。

[0008] [1] 共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有し、かつ、下記式(3)で表される構造単位、下記式(4)で表される構造単位、下記式(5)で表される構造単位、及び下記式(6)で表される構造単位の構成比をそれぞれp、q、r、sとしたとき、下記の数式(A)及び数式(B)を満たす、水添共役ジエン系重合体。

$$(p+q) / (p+q+r+s) \geq 0.55 \quad \cdots (A)$$

$$0.91 \leq (p+r) / (p+q+r+s) \leq 0.99 \quad \cdots (B)$$

[化1]



[2] 共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する共役ジエン系重合体の水添物であって、前記共役ジエン化合物がブタジエンを含み、該ブタジエンに由来する構造単位のビニル結合含量が55モル%以上の重合体を水素添加してなるものであり、かつ、前記ブタジエンに由来する構造単位の水素添加率が91%以上99%以下である、水添共役ジエン系重合体。

〔３〕共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有し、前記共役ジエン化合物がブタジエンを含み、かつ該ブタジエンに由来する構造単位のビニル結合含量が５５モル％以上である共役ジエン系重合体を、前記ブタジエンに由来する構造単位の水素添加率が９１％以上９９％以下となるように水素添加する工程を含む、水添共役ジエン系重合体の製造方法。

〔４〕上記〔１〕若しくは上記〔２〕の水添共役ジエン系重合体又は上記〔３〕の製造方法により得られた水添共役ジエン系重合体と、架橋剤とを含む重合体組成物。

〔５〕上記〔４〕の重合体組成物を架橋させてなる架橋重合体。

〔６〕上記〔５〕の架橋重合体を、少なくともトレッド又はサイドウォールの材料として用いたタイヤ。

発明の効果

〔０００９〕 本開示によれば、ブタジエンに由来する構造単位及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を有する特定の水添共役ジエン系重合体を使用することで、加工性及び耐摩耗性に優れた加硫ゴムを得ることができる。

発明を実施するための形態

〔００１０〕 以下、本開示の態様に関連する事項について詳細に説明する。なお、本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味である。

〔００１１〕 本開示の水添共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する特定の共役ジエン系重合体の水添物である。当該水添共役ジエン系重合体は、まず、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含む単量体を重合して共役ジエン系重合体を得て、次いで、得られた共役ジエン系重合体に対して水素添加反応を行うことにより製造することができる。

〔００１２〕 ＜共役ジエン系重合体＞

重合に際して使用する共役ジエン化合物は、少なくとも１，３－ブタジエ

ンを含む。重合に際し、共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエンを単独で用いてもよいし、1, 3-ブタジエン以外の共役ジエン化合物（以下「その他の共役ジエン化合物」ともいう。）を併用してもよい。その他の共役ジエン化合物としては、例えばイソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。これらの中でも、イソプレン及び2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンが好ましい。なお、その他の共役ジエン化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

[0013] 重合の際における1, 3-ブタジエンの使用割合は、本開示の水添共役ジエン系重合体を用いて得られる架橋ゴムの低ヒステリシス特性とグリップ特性とのバランスを良好にすると共に、加工性を良好にする観点から、重合に使用する単量体の合計量に対して、40～90質量%であることが好ましく、50～85質量%であることが好ましく、55～75質量%であることが更に好ましい。

[0014] 芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、*t*-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチルスチレン、N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-*t*-ブチルスチレン、3-*t*-ブチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、3級アミノ基含有ジフェニルエチレン（例えば、1-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレンな

ど)等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、これらの中でもスチレン及び α -メチルスチレンが好ましい。なお、芳香族ビニル化合物としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0015] 共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であるが、中でも、アニオン重合におけるリビング性が高い点で、1,3-ブタジエンとスチレンとを用いた共重合体であることが好ましい。

[0016] 共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体において、該共重合体（ひいては、本開示の水添共役ジエン系重合体）が有する芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合は、得られる架橋ゴムの低ヒステリシス特性とグリップ特性とのバランスを良好にする観点から、重合体中の単量体に由来する全構造単位に対して、10～55質量%であることが好ましく、15～45質量%であることが好ましく、25～40質量%であることが更に好ましい。したがって、重合に際しては、得られる共役ジエン系重合体において、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合が上記範囲になるように、芳香族ビニル化合物の使用割合を選定することが好ましい。なお、重合体中における、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合は¹H-NMRによって測定した値である。

[0017] 重合に際しては、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外の他の単量体を使用してもよい。他の単量体としては、例えばアクリロニトリル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル等を挙げることができる。他の単量体の使用割合は、重合に使用する単量体の合計量に対して、25質量%未満とすることが好ましく、15質量%以下とすることがより好ましく、10質量%以下とすることが更に好ましい。

[0018] 使用する重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよいが、溶液重合法が特に好ましい。また、重合形式としては、回分式及び連続式のいずれを用いてもよい。溶液重合法を用いる場合、具体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、共役ジエン化合物及

び芳香族ビニル化合物を含む単量体を、重合開始剤及び必要に応じて用いられるラングマイザーの存在下で重合する方法が挙げられる。

[0019] 重合開始剤としては、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を用いることができる。これらの具体例としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、1,4-ジリチオブタン、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウム、1,3-ビス(1-リチオ-1,3-ジメチルペンチル)ベンゼン、1,3-フェニレンビス(3-メチル-1-フェニルペンチリデン)ジリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカリウム、ステアリン酸カルシウム等が挙げられる。これらの中でもリチウム化合物が好ましい。

[0020] また、重合反応は、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物とを混合して得られる化合物(以下、「変性開始剤」ともいう。)の存在下で行ってもよい。変性開始剤の存在下で重合を行うことにより、共役ジエン系重合体の重合開始末端に、シリカと相互作用を有する官能基を導入することができる。なお、本明細書において「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、又は共有結合よりも弱い分子間力(例えば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等といった分子間に働く電磁気学的な力)を形成することを意味する。「シリカと相互作用する官能基」は、窒素原子、硫黄原子、リン原子及び酸素原子よりなる群から選択される少なくとも1種の原子を有する基であることが好ましい。

[0021] 変性開始剤としては、中でも、アルキルリチウム等のリチウム化合物と、第2級アミン化合物などの窒素含有化合物との反応生成物であることが好ましい。当該窒素含有化合物の具体例としては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ドデカメチレンイミン、*N,N'*-ジメチル-*N'*-トリメチルシリル-1,6-ジアミノヘキサン

、ピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルベンジルアミン、ジ-（2-エチルヘキシル）アミン、ジアリルアミン、モルホリン、N-（トリメチルシリル）ピペラジン、N-（tert-ブチルジメチルシリル）ピペラジン、1,3-ジトリメチルシリル-1,3,5-トリアジナン等が挙げられる。なお、変性開始剤の存在下で重合を行う場合、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物とを予め混合することにより変性開始剤を調製し、その調製した変性開始剤を重合系中に添加して重合を行ってもよい。あるいは、重合系中に、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物とを添加し、重合系中で両者を混合することにより変性開始剤を調製して重合を行ってもよい。

[0022] ランダマイザーは、重合体中におけるビニル結合（1,2-結合及び3,4-結合）の含有率を表すビニル結合含量の調整等を目的として用いることができる。ランダマイザーの例としては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2,2-ジ（テトラヒドロフリル）プロパン、2-（2-エトキシエトキシ）-2-メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0023] 重合に使用する有機溶媒としては、反応に不活性な有機溶剤であればよく、例えば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。中でも、炭素数3～8の炭化水素が好ましく、その具体例としては、例えばプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンチン、2-ペンチン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベ

ンゼン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、シクロヘキセン等が挙げられる。なお、有機溶媒としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0024] 溶液重合を用いる場合、反応溶媒中のモノマー濃度は、生産性と重合コントロールの容易性のバランスを維持する観点から、5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。重合反応の温度は、-20℃～150℃であることが好ましく、0～120℃であることがより好ましく、20～100℃であることが特に好ましい。また、重合反応は、単量体を実質的に液相に保つのに十分な圧力の下で行うことが好ましい。このような圧力は、重合反応に対して不活性なガスによって、反応器内を加圧する等の方法によって得ることができる。

[0025] こうした重合反応により、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。得られる共役ジエン系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは $1.0 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^6$ である。Mwが 1.0×10^4 よりも小さいと、得られる水添共役ジエン系重合体の架橋体において低燃費性能及び耐摩耗性が低下しやすい傾向にあり、 2.0×10^6 よりも大きいと、重合体組成物の加工性が低下しやすい傾向にある。より好ましくは、 $3 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、更に好ましくは、 $5 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ である。

[0026] 水添反応に供する共役ジエン系重合体につき、ブタジエンに由来する構造単位におけるビニル結合含量は55モル%以上である。ビニル結合含量を55モル%以上とすることで、本開示の水添共役ジエン系重合体を用いて得られる加硫ゴムにおいて、柔軟性が維持され加工性が良好となり、また低スリップ領域での耐摩耗性に優れる傾向がある。当該ビニル結合含量は、好ましくは56モル%以上であり、より好ましくは57モル%以上である。また、当該ビニル結合含量の上限値は、耐久性の観点から、好ましくは75モル%

以下であり、より好ましくは70モル%以下であり、更に好ましくは65モル%以下である。なお、本明細書において「ビニル結合含量」は、水添前の共役ジエン系重合体中において、ブタジエンに由来する全構造単位に対する、1,2-結合を有する構造単位の含有割合を示す値であり、 $^1\text{H-NMR}$ によって測定した値である。

[0027] 上記重合により得られる共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であり、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との分布が不規則なランダム共重合部分を有する。かかる共重合体は更に、その片末端又は両末端に、共役ジエン化合物に由来する構造単位からなるブロックを有していてもよい。

[0028] 当該ブロックを構成する共役ジエン化合物は特に限定されず、例えば、1,3-ブタジエンとは異なる共役ジエン化合物に由来する構造単位からなるブロックを有していてもよい。具体的には、イソプレンに由来する構造単位からなるブロック（以下、「ポリイソプレンブロック」ともいう。）などが挙げられる。上記重合により得られる共役ジエン系重合体がポリイソプレンブロックを片末端又は両末端に有する場合、高水添率の重合体を効率よく加硫することが可能となる。ポリイソプレンブロックにおける、1,4-結合/3,4-結合の比率は、60/40～98/2の範囲であることが好ましい。1,4-結合/3,4-結合の比率が上記範囲にあることで、加硫ゴムの柔軟性と架橋効率の両立が可能となる。

[0029] 共役ジエン系重合体において、上記ブロックを構成する共役ジエン化合物の割合は、本開示の水添共役ジエン系重合体を用いて得られる架橋重合体の機械的強度及び耐摩耗性の改善効果を十分に得つつ、加硫を効率よく行う観点から、重合に使用する単量体の全体量に対して1～25質量%であることが好ましい。より好ましくは1～20質量%であり、更に好ましくは3～15質量%である。

[0030] なお、ランダム共重合部分とブロック部分とを有する共役ジエン系重合体を得る方法は特に制限されない。例えば、共役ジエン化合物を重合して活性

末端を有するブロック重合体を得た後、反応系に共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを加えて重合する方法；共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、活性末端を有するランダム共重合体を得た後、反応系に共役ジエン化合物を加えて重合する方法、などが挙げられる。

[0031] <重合活性末端と化合物との反応>

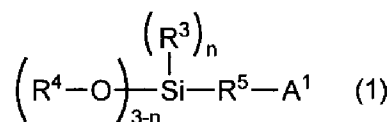
上記重合により得られた共役ジエン系重合体は、アルコール等を用いて重合を停止させてもよいが、活性末端を有する共役ジエン系重合体を、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（以下、「変性化合物」ともいう。）や、カップリング剤と反応させてもよい。

[0032] 上記重合により得られた共役ジエン系重合体と、変性化合物との反応工程を含む場合、本開示の水添共役ジエン系重合体として、シリカと相互作用する官能基で末端変性された重合体を得ることができる。なお、変性化合物と反応させる共役ジエン系重合体を、変性開始剤を用いた重合により得られた共役ジエン系重合体とすることにより、シリカと相互作用する官能基を両末端に有する重合体が得られる。

[0033] 変性化合物としては、シリカと相互作用する官能基を有し、かつ重合体の活性末端と反応し得る化合物であれば特に限定しない。変性化合物の好ましい具体例としては、例えば、下記（I）～（III）などが挙げられる。

[0034] （I）下記式（1）で表される化合物（B 2－1）；

[化2]



（式（1）中、A¹は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、活性水素を有さず、かつR⁵に対して窒素原子、リン原子又は硫黄原子で結合する1価の官能基である。R³及びR⁴はヒドロカルビル基であり、R⁵はヒドロカルビレン基であり、nは0～2の整数である。但し、R³及びR⁴が複数存在する場合、複数のR³及びR⁴は、それぞれ同じでも異なってもよい。）

[0035] (II) 分子中に、環状エーテル基、(チオ)カルボニル基及びイソ(チオ)シアナート基からなる群より選択される少なくとも1種である官能基Xと、窒素原子、リン原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子(但し、窒素原子、リン原子及び硫黄原子は、少なくともいずれかが3置換のヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよい。)を有し、かつ活性水素を有していない、上記官能基Xとは異なる基Yと、を各々1つ以上有する化合物(B2-2) ;

(III) 分子中に、イソ(チオ)シアナート基を2つ以上有する化合物(B2-3) ;

[0036] なお、変性化合物としては、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。本明細書において、(チオ)カルボニル基は、カルボニル基及びチオカルボニル基を示し、イソ(チオ)シアナート基は、イソシアナート基及びイソチオシアナート基を示す。

[0037] 上記式(1)において、R³及びR⁴のヒドロカルビル基は、炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基又は炭素数6~20のアリール基であることが好ましい。

R⁵は、炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基、炭素数3~20のシクロアルキレン基又は炭素数6~20のアリーレン基であることが好ましい。

nは、共役ジエン系重合体との反応性を高める観点から、0又は1が好ましい。

A¹は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子(以下、特定原子ともいう。)を有し、これら特定原子でR⁵に結合する。特定原子は活性水素に結合しておらず、また保護基で保護されていてもよい。

[0038] なお、本明細書において「活性水素」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素-水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。「保護基」とは、A¹を重合活性末端に対して不

活性な官能基に変換しておく官能基であり、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等が挙げられる。

[0039] A¹は、中でも、オニウム塩生成剤によってオニウムイオンになり得る基であることが好ましい。変性化合物がこのような基（A¹）を有することにより、得られる水添共役ジエン系重合体が優れた形状保持性を有するものとなる。

A¹の具体例としては、例えば1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、3級アミノ基、炭素-窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、及び、チオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基等が挙げられる。これらの中でも、シリカとの親和性が良好である観点から、窒素原子を有する基であることが好ましい。保護基は特に限定されず、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等が挙げられる。

[0040] 化合物（B2-1）の具体例としては、1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基又は3級アミノ基と、アルコキシシリル基とを有する化合物として、例えば、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N，N'，N'-トリス（トリメチルシリル）-N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-（4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ）プロピルメチルジメトキシシラン、及びこれらの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0041] 炭素-窒素二重結合を有する基又は窒素含有複素環基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、例えば、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)イミダゾール、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-(1-ピペリジノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(1-ピペラジニル)プロピルトリメトキシシラン、3-モルホリノプロピルトリメトキシシラン、及びこれらの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0042] 1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、又はチオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、例えば、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、及びこれらの化合物中

のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルカンジイル基に置き換えた化合物等を挙げることができる。イソ（チオ）シアナート基を有する化合物としては、例えば 3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。なお、化合物（B 2-1）は、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0043] 化合物（B 2-2）は、上記基 Y が、活性水素に結合していない窒素原子を含む基であることが好ましい。この場合の化合物（B 2-2）の具体例としては、環状エーテル基を有する化合物として、例えばテトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等のエポキシアミン化合物などを；

（チオ）カルボニル基を有する化合物として、例えば 4-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン等の 4-アミノアセトフェノン；1, 7-ビス（メチルエチルアミノ）-4-ヘプタノン等のビス（ジヒドロカルビルアミノアルキル）ケトン；2-ジメチルアミノエチルアクリレート等のジヒドロカルビルアミノアルキル（メタ）アクリレート；

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のヒドロカルビルイミダゾリジノン；1-フェニル-2-ピロリドン等の N-ヒドロカルビルピロリドン；N-メチル-ε-カプロラクタム等の N-ヒドロカルビルカプトラクタム；N, N-ジエチルホルムアミド等の N-ジヒドロカルビルホルムアミド；N, N-ジメチルアセトアミド等の N, N-ジヒドロカルビルアセトアミド；N, N-ジメチルアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド；などを；イソ（チオ）シアナート基を有する化合物として、例えば 3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン等を；挙げることができる。なお、化合物（B 2-2）は、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0044] 化合物（B 2-3）としては、例えば 2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート

、ナフタレンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、
p-フェニレンジイソシアナート、トリス（イソシアナートフェニル）チオ
ホスフェート、キシレンジイソシアナート、ベンゼン-1, 2, 4-トリイ
ソシアナート、ナフタレン-1, 2, 5, 7-テトライソシアナート、1,
4-フェニレンジイソチオシアナートなどを挙げることができる。なお、化
合物（B2-3）は、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用
することができる。

[0045] 変性化合物としては、シリカとの親和性が強い点において、特に化合物（
B2-1）を用いることが好ましい。なお、化合物（B2-1）を用いる場
合、変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度を調整する目的で、化合物（B
2-1）と共に、四塩化ケイ素、エポキシ含有化合物（例えば、テトラグリ
シジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンなど）等を併用してもよ
い。

[0046] 重合体の活性末端と反応させるカップリング剤としては、例えば、コハク
酸アミド、フタル酸アミド、ジベンゾイルピリジン、ジブチルジクロロケイ
素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素
（四塩化ケイ素）、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、トリクロロメトキシシ
ラン、トリブロモメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキ
シシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、アジピン酸ジメ
チル、テレフタル酸ジメチル、テトラクロロスズ、テトラブロムスズ、トリ
クロロブチルスズ、トリクロロメチルスズ、トリクロロエチルスズ、トリク
ロロフェニルスズ、トリクロロオクチルスズ、ブチルスズトリスオクタノエ
ート、ジブチルスズビスラウレート、エチレングリコールジグリシジルエー
テル、トリクロロフォスフィン、無水ピロメリット酸、ジビニルベンゼン、
トリクロロプロパン等が挙げられる。なお、カップリング剤は、これらの1
種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0047] 重合活性末端と、変性化合物又はカップリング剤との反応は、例えば溶液
反応として行うことができる。この溶液反応は、重合反応の終了後の未反応

モノマーを含む溶液を用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる共役ジエン系重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。また、上記反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、重合活性末端と反応させる化合物の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法などが挙げられる。

[0048] 上記反応に際し、使用する変性化合物の量は、反応に使用する化合物の種類に応じて適宜設定すればよいが、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子に対し、好ましくは0.1モル当量以上、より好ましくは0.3モル当量以上である。0.1モル当量以上とすることにより、変性反応を十分に進行させることができ、シリカの分散性を好適に改良することができる。カップリング剤の使用量は、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子に対し、好ましくは0.1モル当量以上、より好ましくは0.3モル当量以上である。

上記反応の温度は、通常、重合反応の温度と同じであり、 -20°C ～ 150°C とすることが好ましく、 0 ～ 120°C とすることがより好ましく、 20 ～ 100°C とすることが特に好ましい。反応温度が低いと、変性後の共役ジエン系重合体の粘度が上昇する傾向がある。一方、反応温度が高いと、重合活性末端が失活しやすくなる。反応時間は、好ましくは1分～5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

[0049] <水添反応>

本開示の水添共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物由来の構造単位の含有割合が特定範囲である共役ジエン系重合体に、水素添加（水添）することにより得ることができる。水添反応に供する共役ジエン系重合体は、末端が未変性の共重合体であってもよく、片末端又は両末端が変性された変性共重合体であってもよい。タイヤ用途に適用する場合、加硫ゴムにおける各種タイヤ特性を良好にする観点から、片末端又は両末端が変性された変性共重合体を用いることが好ましい。

[0050] 水添反応の方法及び条件は、所望の水素添加率の重合体を得られるのであれば、いずれの方法及び条件を用いることが可能である。それらの水添方法の例としては、チタンの有機金属化合物を主成分とする触媒を水添触媒として使用する方法、鉄、ニッケル、コバルトの有機化合物とアルキルアルミニウム等の有機金属化合物からなる触媒を使用する方法、ルテニウム、ロジウム等の有機金属化合物の有機錯体を使用する方法、パラジウム、白金、ルテニウム、コバルト、ニッケル等の金属を、カーボン、シリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒を使用する方法などがある。各種の方法の中では、チタンの有機金属化合物単独、又はそれとリチウム、マグネシウム、アルミニウムの有機金属化合物とから成る均一触媒（特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報）を用い、低圧、低温の穏和な条件で水添する方法は工業的に好ましく、またブタジエンに由来する二重結合への水添選択性も高く本開示の目的に適している。

[0051] 水素添加は、触媒に不活性で、かつ共役ジエン系重合体が可溶性溶剤中で実施される。好ましい溶媒としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタンのような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタンのような脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類の単独又はそれらを主成分とする混合物である。

[0052] 水添反応は、一般には重合体を水素又は不活性雰囲気下、所定の温度に保持し、攪拌下又は不攪拌下にて水添触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによって実施される。不活性雰囲気とは、水添反応の関与体と反応しない雰囲気を意味し、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等により形成する。空気や酸素は触媒を酸化したりして触媒の失活を招くので好ましくない。また、窒素は水添反応時に触媒毒として作用し、水添活性を低下させるので好ましくない。特に、水添反応器内は水素ガス単独の雰囲気であることが好適である。

[0053] 水添共役ジエン系重合体を得る水添反応プロセスは、バッチプロセス、連

続プロセス、及びそれらの組合せのいずれを用いてもよい。また、水添触媒としてチタノセンジアリール系化合物を用いる場合は、これを単独でそのまま反応溶液に加えてもよいし、不活性有機溶媒の溶液として加えてもよい。触媒を溶液として加える場合に使用する不活性有機溶媒は、水添反応の関与体と反応しない溶媒であれば特に限定されない。好ましくは、水添反応に用いる溶媒と同一の溶媒である。水添触媒の添加量は、水添前の共役ジエン系重合体100g当たり0.02～20ミリモルとすることが好ましい。

[0054] 本開示の水添共役ジエン系重合体の水素添加率につき、ブタジエンに由来する構造単位の水素添加率は91～99%の範囲である。ブタジエン由来の構成単位のビニル結合含量が特定範囲である共役ジエン系重合体を91%以上の水素添加率で水添することで、高強度かつ耐摩耗性に優れた加硫ゴムを得るための水添共重合体を得ることができる。当該水素添加率は、好ましくは92%以上である。また、水素添加率の上限値は、加硫に必要な二重結合を確保するという観点から、99%以下であり、好ましくは98%以下、より好ましくは97%以下である。なお、水素添加率は¹H-NMRで測定した値である。水素添加率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力及び反応時間を変えることにより任意に選定することができる。

[0055] 水添共役ジエン系重合体を得る好ましい方法は、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を有機リチウム触媒の存在下で溶液重合し、得られた重合体溶液をそのまま次の水添反応に用いることであり、工業的に有用である。本開示の水添共役ジエン系重合体は、上記で得られた溶液から溶媒を除去し、重合体を単離して得られる。重合体を単離するには、例えばスチームストリッピング等の公知の脱溶媒方法及び熱処理等の乾燥の操作によって行うことができる。

[0056] 上記のようにして得られる本開示の水添共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する水添共役ジエン系重合体であり、下記の(a)の要件を満たすものである。

(a) 上記式(3)で表される構造単位、上記式(4)で表される構造単位、上記式(5)で表される構造単位、及び上記式(6)で表される構造単位の構成比をそれぞれp、q、r、sとしたとき、下記の数式(A)及び(B)を満たす。

$$(p+q)/(p+q+r+s) \geq 0.55 \quad \dots (A)$$

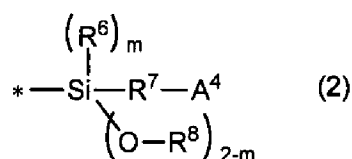
$$0.91 \leq (p+r)/(p+q+r+s) \leq 0.99 \quad \dots (B)$$

なお、上記数式(A)は、「ブタジエンに由来する構造単位のビニル結合含量が55モル%以上」であることを表し、上記数式(B)は、「ブタジエンに由来する構造単位の水素添加率が91%以上99%以下である」ことを表す。

[0057] 本開示の水添共役ジエン系重合体は、該重合体の末端に、アミノ基(1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基を含む。)、炭素-窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、チオール基及びヒドロカルビルオキシシリル基からなる群より選ばれる一種以上の官能基を有することが好ましい。こうした官能基を有することにより、例えばタイヤ用途に適用した場合にシリカ等の補強充填剤の分散性を効果的に改善でき、低ヒステリシスロス特性を向上させることが可能となる。なお、重合体末端におけるアミノ基、ホスフィノ基及びチオール基は、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等で保護されたものであってもよい。

[0058] 上記水添共役ジエン系重合体が末端に有する好ましい構造としては、例えば下記式(2)で表される構造などが挙げられる。

[化3]



(式(2)中、 A^4 は、N、P及びSからなる群より選ばれる1種以上の原子を有し、かつ R^7 と結合する原子がN、P又はSである官能基である。 R^6 はヒドロカルビル基であり、 m は0~2である。 R^7 はヒドロカルビレン基であ

る。R⁸は水素原子又はヒドロカルビル基である。式中、複数存在するR⁶及びR⁸は、各々同じであっても異なってもよい。「*」は結合手であることを示す。）

[0059] 上記式(2)において、R⁶及びR⁸のヒドロカルビル基については、上記式(1)中のR³、R⁴の説明を適用することができ、R⁷については、上記式(1)中のR⁵の説明を適用することができる。A⁴が有するN、P及びSの一部又は全部は、ヒドロカルビルシリル基等で保護されていてもよい。A⁴は、好ましくは、アミノ基、炭素-窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基又はチオール基である。なお、ここでのアミノ基、ホスフィノ基及びチオール基は、3置換のヒドロカルビルシリル基等で保護されているものを含む。

ここで、A⁴の炭素-窒素二重結合を有する基としては、「-N=C R¹¹ R¹²」(ただし、R¹¹は水素原子又はヒドロカルビル基であり、R¹²はヒドロカルビル基である。)などが挙げられる。R¹¹及びR¹²のヒドロカルビル基については、上記式(1)中のR³及びR⁴の説明を適用することができる。窒素含有複素環基は、窒素含有複素環が有する水素原子を1個取り除いた基であり、例えば1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-ピペリジノ基、1-ピペラジニル基、ピリジル基、モルホリノ基などが挙げられる。

[0060] 本開示の水添共役ジエン系重合体は、1,3-ブタジエンに由来する構造単位のビニル結合含量が上記範囲である共役ジエン系重合体に対して、特定範囲の水素添加率で水素添加したものである。こうした水添共重合体によれば、架橋(加硫)により加工性及び耐摩耗性(特に、低スリップ領域での耐摩耗性)に優れた架橋重合体を得ることができる。

[0061] <重合体組成物>

本開示の重合体組成物は、上記の水添共役ジエン系重合体、及び、架橋剤を含有する。重合体組成物における上記水添共役ジエン系重合体の含有割合は、重合体組成物の全体量に対して、20質量%以上であることが好まし

く、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。架橋剤としては、硫黄、ハロゲン化硫黄、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂などが挙げられ、通常、硫黄が使用される。硫黄の配合量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の合計量100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.5～3質量部である。

[0062] 本開示の重合体組成物は、上記水添共役ジエン系重合体に加えて、他のゴム成分が配合されていてもよい。かかるゴム成分の種類としては、特に限定されないが、ブタジエンゴム（BR、例えばシス-1,4結合90%以上のハイシスBR、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン（SPB）含有BRなど）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、天然ゴム（NR）、イソpreneゴム（IR）、スチレンイソprene共重合体ゴム、ブタジエンイソprene共重合体ゴム等が挙げられ、より好ましくはBR、SBRである。

[0063] 上記重合体組成物にはフィラーとして、カーボンブラック、シリカ、クレイ、炭酸カルシウムなどの各種の補強性充填剤が配合されていてもよい。好ましくは、カーボンブラック、シリカ、又はカーボンブラックとシリカとの併用である。上記重合体組成物中におけるシリカ及びカーボンブラックの合計量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の全体量100質量部に対して、好ましくは20～130質量部、より好ましくは25～110質量部である。

[0064] 上記重合体組成物には、上記した成分の他に、例えば老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤、硫黄、加硫促進剤、シランカップリング剤、相溶化剤、加硫助剤、加工助剤、プロセス油、スコッチ防止剤など、タイヤ用ゴム組成物において一般に使用される各種添加剤を配合することができる。これらの配合割合は、本開示の効果を損なわない範囲で、各種成分に応じて適宜選択することができる。

[0065] 本開示の重合体組成物は、重合体成分及び架橋剤の他、必要に応じて配合される成分を、開放式混練機（例えば、ロール）、密閉式混練機（例えば、

バンバリーミキサー)等の混練機を用いて混練され、成形加工後に架橋(加硫)することによって、架橋重合体として各種ゴム製品に適用可能である。具体的には、例えばタイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用途;パッキン、ガスケット、ウェザーストリップ、Ｏーリング等のシール材;自動車、船舶、航空機、鉄道等の各種車両用の内外装表皮材;建築材料;産業機械用や設備用などの防振ゴム類;ダイヤフラム、ロール、ラジエータホース、エアーホース等の各種ホース及びホースカバー類;動力伝達用ベルトなどのベルト類;ライニング;ダストブーツ;医療用機器材料;防舷材;電線用絶縁材料;その他の工業品等の用途に適用できる。特に、本開示の水添共役ジエン系重合体を用いて得られる加硫ゴムは、耐摩耗性(特に、低スリップ領域での耐摩耗性)及びウェットグリップ性能に優れており、タイヤのトレッド及びサイドウォール用の材料として好適に用いることができる。

[0066] タイヤの製造は、常法に従い行うことができる。例えばサイドウォール用の材料とする場合には、上記重合体組成物を混練機で混合し、シート状にしたものを、常法に従いカーカスの外側に配して加硫成形することにより、サイドウォールゴムとして形成され、空気入りタイヤが得られる。

実施例

[0067] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0068] [結合スチレン含量(%)] : 500MHzの¹H-NMRによって求めた。
[ビニル結合含量(モル%)] : 重合体中の1, 2-ビニル結合の含有量を500MHzの¹H-NMRによって求めた。
[変性前分子量] : ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(HLC-8120GPC(商品名(東ソー社製)))を使用して得られたGPC曲線の最大ピークの頂点に相当する保持時間から、ポリスチレン換算で

求めた。

(GPCの条件)

カラム；商品名「GMHXL」（東ソー社製）2本

カラム温度；40℃

移動相；テトラヒドロフラン

流速；1.0 ml / 分

サンプル濃度；10 mg / 20 ml

[水素添加率(%)]: 500 MHz の ^1H -NMR によって求めた。

[0069] <水添共役ジエン系重合体、重合体組成物及び架橋重合体>

[実施例1]

(1) 水添共役ジエン系重合体Aの製造及び評価

窒素置換された内容積50リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン25600 g、テトラヒドロフラン410 g、スチレン864 g、1,3-ブタジエン2272 gを仕込んだ。反応器内容物の温度を45℃に調整した後、*n*-ブチルリチウム(63.94 mmol)を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン64 gを追加し、さらに1分間重合させた後、四塩化ケイ素2.24 gを加え、15分間反応させた。

次いで、反応液を80℃以上にして系内に水素を導入し、その後、[ビス(η 5-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド] (「[クロロビス(2,4-シクロペンタジエニル)チタン(IV)フルフリルアルコキシド]」ともいう。)を2.27 g、ジエチルアルミニウムクロライド1.01 g、及び*n*-ブチルリチウム0.90 gを加え、水素圧0.7 MPa以上を保つようにして反応させた。所定の水素積算流量に到達後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。

次いで、脱溶媒槽の液相の温度：95℃で、2時間スチームストリッピング（スチーム温度：190℃）により脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添共役ジエン系重合体Aを得た。得られた水添共役ジエン系重合体Aの重合処方を下記表1に、各種物性値等を下記表2に示した。

[0070] （2）架橋重合体の製造及び評価

上記で得られた水添共役ジエン系重合体Aを用いて、下記表3に示す配合処方により各成分を配合し、これを混練りすることによって重合体組成物を製造した。混練りは以下の方法で行った。温度制御装置を付属したプラストミル（内容量：250ml）を使用し、まず一段目の混練りとして、充填率72%、回転数60rpmの条件で、水添共役ジエン系重合体、シリカ、シランカップリング剤、ステアリン酸、老化防止剤及び酸化亜鉛を配合して混練りした。次いで、二段目の混練りとして、上記で得た配合物を室温まで冷却後、硫黄及び加硫促進剤を配合し、混練りした。これを成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫して架橋重合体を得た。また、以下に示す物性評価を行った。測定結果は下記表2に示した。

（ムーニー粘度）

加硫前の重合体組成物を測定用試料とし、JIS K6300-1:2013に準拠し、Lローターを使用して、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃の条件で測定した。測定結果は比較例1を100とした指数で示し、数値が小さいほど加工性が良好であることを示す。

（耐摩耗性）

架橋重合体を測定用試料とし、ランボーン型摩耗試験機（島田技研社製）を用い、JIS K6264-2:2005に準拠し、室温（23℃）におけるスリップ率が25%の摩耗量を測定した。測定結果は比較例1の摩耗量の逆数を100とした指数で示し、数値が大きいほど、耐摩耗性が良好であることを示す。

（ウェットグリップ性能）

加硫ゴムを測定用試料とし、動的スペクトロメーター（米国レオメトリックス社製）を使用し、0℃における $\tan \delta$ を測定した。測定は、引張動歪0.14%、角速度100ラジアン毎秒で行った。測定結果は比較例1を100とした指数で示し、数値が大きいほどウェットグリップ性能が良好であることを示す。

[0071] [実施例2]

(1) 水添共役ジエン系重合体Bの製造及び評価

窒素置換された内容積50リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン25600g、テトラヒドロフラン410g、スチレン1088g、1,3-ブタジエン2048gを仕込んだ。反応器内容物の温度を45℃に調整した後、n-ブチルリチウム(63.94mmol)を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン64gを追加し、さらに1分間重合させた後、四塩化ケイ素2.18gを加え、15分間反応させた。

次いで、実施例1と同様の操作により水添反応及び脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添共役ジエン系重合体Bを得た。得られた水添共役ジエン系重合体Bの重合処方下記表1に、各種物性値等下記表2に示した。

(2) 架橋重合体の製造及び評価

水添共役ジエン系重合体Aに代えて水添共役ジエン系重合体Bを用いた点以外は、実施例1と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を製造した。また、得られた架橋重合体につき、実施例1と同様にして物性評価を行った。測定結果は下記表2に示した。

[0072] [実施例3]

(1) 水添共役ジエン系重合体Cの製造及び評価

窒素置換された内容積50リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘ

キサン 25600 g、テトラヒドロフラン 410 g、スチレン 1280 g、1,3-ブタジエン 1856 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 45℃ に調整した後、*n*-ブチルリチウム (62.95 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85℃ に達した。

重合転化率が 99% に達した時点で、ブタジエン 64 g を追加し、さらに 1 分間重合させた後、四塩化ケイ素 2.08 g を加え、15 分間反応させた。

次いで、実施例 1 と同様の操作により水添反応及び脱溶媒を行い、110℃ に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添共役ジエン系重合体 C を得た。得られた水添共役ジエン系重合体 C の重合処方を下記表 1 に、各種物性値等を下記表 2 に示した。

(2) 架橋重合体の製造及び評価

水添共役ジエン系重合体 A に代えて水添共役ジエン系重合体 C を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を製造した。また、得られた架橋重合体につき、実施例 1 と同様にして物性評価を行った。測定結果は下記表 2 に示した。

[0073] [実施例 4]

(1) 水添共役ジエン系重合体 D の製造及び評価

窒素置換された内容積 50 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 25600 g、テトラヒドロフラン 410 g、スチレン 1088 g、1,3-ブタジエン 2048 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 45℃ に調整した後、*n*-ブチルリチウム (27.48 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85℃ に達した。

重合転化率が 99% に達した時点で、ブタジエン 64 g を追加し、さらに 1 分間重合させた後、N,N-ジメチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン 4.4 g を加え、15 分間反応させた。

次いで、反応液を80℃以上にして系内に水素を導入し、その後、[ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド]を2.05g、ジエチルアルミニウムクロライド2.85g、及びn-ブチルリチウム0.90gを加え、水素圧0.7MPa以上を保つようにして反応させた。所定の水素積算流量に到達後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。

その後、脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添共役ジエン系重合体Dを得た。得られた水添共役ジエン系重合体Dの重合処方下記表1に、各種物性値等下記表2に示した。

(2) 架橋重合体の製造及び評価

水添共役ジエン系重合体Aに代えて水添共役ジエン系重合体Dを用いた点以外は、実施例1と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を製造した。また、得られた架橋重合体につき、実施例1と同様にして物性評価を行った。測定結果は下記表2に示した。

[0074] [実施例5]

(1) 水添共役ジエン系重合体Eの製造及び評価

窒素置換された内容積50リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン25600g、テトラヒドロフラン410g、スチレン1088g、1,3-ブタジエン2048gを仕込んだ。反応器内容物の温度を45℃に調整した後、n-ブチルリチウム(27.48mmol)を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン64gを追加し、さらに1分間重合させた後、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン6.8gを加え、15分間反応させた。

次いで、実施例4と同様の操作により水添反応及び脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添共役ジエン系重合体Eを得た。得られた水添共役ジエン系重合体Eの重合処方下記表1に、各種

物性値等を下記表 2 に示した。

(2) 架橋重合体の製造及び評価

水添共役ジエン系重合体 A に代えて水添共役ジエン系重合体 E を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を製造した。また、得られた架橋重合体につき、実施例 1 と同様にして物性評価を行った。測定結果は下記表 2 に示した。

[0075] [実施例 6]

(1) 水添共役ジエン系重合体 F の製造及び評価

窒素置換された内容積 50 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 25600 g、テトラヒドロフラン 410 g、スチレン 1088 g、1,3-ブタジエン 2048 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 45℃ に調整した後、*n*-ブチルリチウム (27.48 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85℃ に達した。

重合転化率が 99% に達した時点で、ブタジエン 64 g を追加し、さらに 1 分間重合させた後、2-メチルー 1-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)-4,5-ジヒドロ-1*H*-イミダゾール 5.0 g を加え、15 分間反応させた。

次いで、実施例 4 と同様の操作により水添反応及び脱溶媒を行い、110℃ に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添共役ジエン系重合体 F を得た。得られた水添共役ジエン系重合体 F の重合処方を下記表 1 に、各種物性値等を下記表 2 に示した。

(2) 架橋重合体の製造及び評価

水添共役ジエン系重合体 A に代えて水添共役ジエン系重合体 F を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を製造した。また、得られた架橋重合体につき、実施例 1 と同様にして物性評価を行った。測定結果は下記表 2 に示した。

[0076] [比較例 1]

(1) 水添共役ジエン系重合体Pの製造及び評価

テトラヒドロフランの量を76.8gに変更した以外は実施例1と同じ操作により、重合反応、水添反応及び脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添共役ジエン系重合体Pを得た。得られた水添共役ジエン系重合体Pの重合処方を下記表1に、各種物性値等を下記表2に示した。

(2) 架橋重合体の製造及び評価

水添共役ジエン系重合体Aに代えて水添共役ジエン系重合体Pを用いた点以外は、実施例1と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を製造した。また、得られた架橋重合体につき、実施例1と同様にして物性評価を行った。測定結果は下記表2に示した。

[0077] [比較例2]

(1) 水添共役ジエン系重合体Qの製造及び評価

窒素置換された内容積50リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン25600g、テトラヒドロフラン179g、スチレン960g、1,3-ブタジエン2176gを仕込んだ。反応器内容物の温度を45℃に調整した後、n-ブチルリチウム(69.94mmol)を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン64gを追加し、さらに1分間重合させた後、四塩化ケイ素2.24gを加え、15分間反応させた。

次いで、水添反応における水素積算流量を多くした点以外は、実施例1と同様の操作により水添反応及び脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添共役ジエン系重合体Qを得た。得られた水添共役ジエン系重合体Qの重合処方を下記表1に、各種物性値等を下記表2に示した。

(2) 架橋重合体の製造及び評価

水添共役ジエン系重合体 A に代えて水添共役ジエン系重合体 Q を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を製造した。また、得られた架橋重合体につき、実施例 1 と同様にして物性評価を行った。測定結果は下記表 2 に示した。

[0078] [比較例 3]

(1) 水添共役ジエン系重合体 R の製造及び評価

水添反応における水素積算流量を少なくした点以外は、実施例 2 と同様の操作により重合反応、水添反応及び脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで水添共役ジエン系重合体 R を得た。得られた水添共役ジエン系重合体 R の重合処方下記表 1 に、各種物性値等下記表 2 に示した。

(2) 架橋重合体の製造及び評価

水添共役ジエン系重合体 A に代えて水添共役ジエン系重合体 R を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を製造した。また、得られた架橋重合体につき、実施例 1 と同様にして物性評価を行った。測定結果は下記表 2 に示した。

[0079]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(水添)共役ジエン系重合体の種類	A	B	C	D	E	F	P	Q	R
重合処方									
溶媒									
:シクロヘキサン (g)	25600	25600	25600	25600	25600	25600	25600	25600	25600
ビニル含量調整剤									
:テトラヒドロフラン (g)	410	410	410	410	410	410	76.8	179	410
重合モノマー									
:スチレン (g)	864	1088	1280	1088	1088	1088	864	960	1088
:ブタジエン (g)	2272	2048	1856	2048	2048	2048	2272	2176	2048
:追添ブタジエン (g)	64	64	64	64	64	64	64	64	64
重合開始剤									
:n-ブチルリチウム (mmol)	63.94	63.94	62.95	27.48	27.48	27.48	63.94	69.94	63.94
カップリング剤									
:四塩化ケイ素 (g)	2.24	2.18	2.08	-	-	-	2.24	2.24	2.18
アミン系変性剤									
:N-Si-1 *1 (g)	-	-	-	4.4	-	-	-	-	-
:N-Si-2 *2 (g)	-	-	-	-	6.8	-	-	-	-
:N-Si-3 *3 (g)	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-

*1: N,N-ジメチルアミノプロピルメチルシロキサン

*2: N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルシロキサン

*3: 2-メチル-1-(3-(トリメチルシリル)プロピル)-4,5-ジヒドロ-1H-イミダゾール

[0080] [表2]

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
結合スチレン含量 (wt%)	27	34	40	33	34	33	27	30	34
ビニル結合含量 (モル%)	57	58	60	56	59	58	33	49	58
水素添加率 (%)	91	95	96	93	96	94	98	95	80
1stピーク重量平均分子量 ($\times 10^4$)	10	10	10	23	25	24	10	10	10
Comp'd MV (指数)	62	78	85	76	85	86	100	90	76
低スリップ率耐摩耗性 (指数)	112	107	104	111	116	115	100	105	98
ウェットグリップ性能 (指数)	115	124	134	134	140	142	100	115	111

[0081]

[表3]

配合処方(phr)	
(水添)共役ジエン系重合体	100
シリカ *1)	45
シランカップリング剤 *2)	3.6
ステアリン酸	2.0
老化防止剤 *3)	1.0
酸化亜鉛	3.0
加硫促進剤CZ *4)	1.8
加硫促進剤D *5)	1.5
イオウ	1.5

*1) ソルベイ社製 ZEOSIL 1165MP

*2) エボニック社製 Si75

*3) 大内新興化学工業社製 ノクラック810NA

*4) 大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ

*5) 大内新興化学工業社製 ノクセラーD

[0082] 表2から明らかなように、ブタジエンに由来する構造単位のビニル結合含量が55モル%以上の重合体を水素添加してなるものであり、かつ、ブタジエンに由来する構造単位の水素添加率が91～99%である本開示の水添共役ジエン系重合体を使用して得た架橋重合体は、加工性及び耐摩耗性がバランス良く改良されていた。また、ウェットブリップ性能についても良好な結果を示した。

請求の範囲

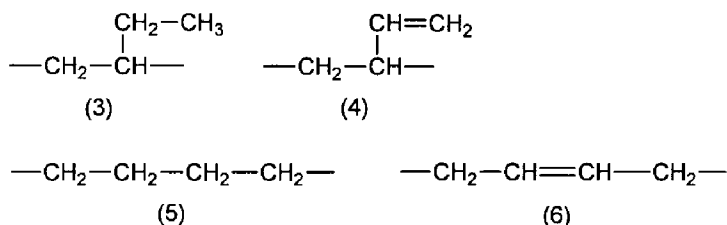
[請求項1] 共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有し、かつ、

下記式（３）で表される構造単位、下記式（４）で表される構造単位、下記式（５）で表される構造単位、及び下記式（６）で表される構造単位の構成比をそれぞれ p 、 q 、 r 、 s としたとき、下記の数式（Ａ）及び数式（Ｂ）を満たす、水添共役ジエン系重合体。

$$(p + q) / (p + q + r + s) \geq 0.55 \quad \dots (A)$$

$$0.91 \leq (p + r) / (p + q + r + s) \leq 0.99 \quad \dots (B)$$

[化1]



[請求項2] 共役ジエン化合物に由来する構造単位と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを有する共役ジエン系重合体の水添物であって、前記共役ジエン化合物がブタジエンを含み、該ブタジエンに由来する構造単位のビニル結合含量が 55 モル％以上の重合体を水素添加してなるものであり、かつ、前記ブタジエンに由来する構造単位の水素添加率が 91 ％以上 99 ％以下である、水添共役ジエン系重合体。

[請求項3] 重合体の末端に、アミノ基、炭素－窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、チオール基及びヒドロカルビルオキシシリル基からなる群より選ばれる一種以上の官能基を有する、請求項 1 又は 2 に記載の水添共役ジエン系重合体。

[請求項4] 前記共役ジエン化合物に由来する構造単位からなるブロックを有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の水添共役ジエン系重合体。

[請求項5] 共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来

する構造単位とを有し、前記共役ジエン化合物がブタジエンを含み、かつ該ブタジエンに由来する構造単位のビニル結合含量が55モル%以上である共役ジエン系重合体を、前記ブタジエンに由来する構造単位の水素添加率が91%以上99%以下となるように水素添加する工程を含む、水添共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載の水添共役ジエン系重合体又は請求項5に記載の製造方法により得られた水添共役ジエン系重合体と、架橋剤とを含む重合体組成物。

[請求項7] 請求項6に記載の重合体組成物を架橋させてなる架橋重合体。

[請求項8] 請求項7に記載の架橋重合体を、少なくともトレッド又はサイドウォールの材料として用いたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/04(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F236/10(2006.01)i, C08F297/04(2006.01)i, C08L15/00(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)

C08F8/00-246/00, B60C1/00, C08F236/10, C08F297/04, C08L15/00, C08C19/00-19/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	JP 04-139219 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 May 1992 (13.05.1992), claims; page 3, upper left column, lines 1 to 14; page 5, lower left column, lines 7 to 14; tables 1 to 2 (Family: none)	1-2, 4-8 3, 8
X Y	WO 2014/133097 A1 (JSR Corp.), 04 September 2014 (04.09.2014), claims 1 to 30; paragraph [0048]; examples 1, 4 to 5; comparative example 2 & US 2015/0361210 A1 table 2 & EP 2963087 A1 & CN 105026484 A & KR 10-2015-0122138 A & TW 201437244 A	1-8 3, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"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
30 August 2016 (30.08.16)

Date of mailing of the international search report
13 September 2016 (13.09.16)

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/JP2016/071445

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/125628 A1 (JSR Corp.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims 1 to 9; paragraphs [0226] to [0229] & TW 201341459 A	1-7
X	JP 2014-129479 A (JSR Corp.), 10 July 2014 (10.07.2014), claims 1 to 5; paragraph [0114] (Family: none)	1-2, 4-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F8/04(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F236/10(2006.01)i, C08F297/04(2006.01)i, C08L15/00(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 (IPC))

Int.Cl. C08F8/00-246/00, B60C1/00, C08F236/10, C08F297/04, C08L15/00, C08C19/00-19/44

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y	JP 04-139219 A (旭化成工業株式会社) 1992.05.13, 特許請求の範囲、第3頁左上欄1-14行、第5頁左下欄7-14行、表1-2 (ファミリーなし)	1-2, 4-8 3, 8
X Y	WO 2014/133097 A1 (JSR株式会社) 2014.09.04, 請求項1-30、[0048]、実施例1, 4-5、比較例2 & US 2015/0361210 A1:TABLE2 & EP 2963087 A1 & CN 105026484 A & KR 10-2015-0122138 A & TW 201437244 A	1-8 3, 8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「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

30.08.2016

国際調査報告の発送日

13.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

井津 健太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4 1 6 4

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	WO 2013/125628 A1 (J S R株式会社) 2013.08.29, 請求項 1 - 9、 [0 2 2 6] - [0 2 2 9] & TW 201341459 A	1-7
X	JP 2014-129479 A (J S R株式会社) 2014.07.10, 請求項 1 - 5、[0 1 1 4] (ファミリーなし)	1-2, 4-5