

(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11月30日(30.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/203830 A1

(51) 国際特許分類:
C08C 19/00 (2006.01) C08F 4/606 (2006.01)
C08F 4/54 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013101

(22) 国際出願日: 2017年3月29日(29.03.2017)

(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 2016-103207 2016年5月24日(24.05.2016) 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: 山縣 悠介 (YAMAGATA Yusuke); 〒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). 会田 昭二郎(KAITA Shojiro); 〒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).

(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, IR, IS, 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: TERMINALLY MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER, RUBBER COMPOSITION, RUBBER PRODUCT, AND METHOD FOR PRODUCING TERMINALLY MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER

(54) 発明の名称: 末端変性共役ジエン系重合体、ゴム組成物、ゴム製品及び末端変性共役ジエン系重合体の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a terminally modified conjugated diene polymer which has high cis-1, 4- bond content and low molecular weight distribution, while exhibiting excellent durability (wear resistance, fracture resistance, crack growth resistance and the like). In order to achieve the above-described purpose, the present invention is characterized in that: the molecular weight distribution as determined by gel permeation chromatography (GPC) is less than 2; and the cis-1, 4- bond content is 95% or more.

(57) 要約: 高いシス-1, 4 結合量及び低い分子量分布を有し、耐久性(耐摩耗性、耐破壊特性、耐亀裂成長性等)に優れた末端変性共役ジエン系重合体を提供することを目的とする。上記目的を達成するべく、本発明は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定による分子量分布が2未満であり、シス-1, 4 結合量が95%以上であることを特徴とする。



WO 2017/203830 A1

明 細 書

発明の名称：

末端変性共役ジエン系重合体、ゴム組成物、ゴム製品及び末端変性共役ジエン系重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、末端変性共役ジエン系重合体、ゴム組成物、ゴム製品及び末端変性共役ジエン系重合体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、省エネルギー及び省資源の社会的要請のもと、自動車の低燃費化に対する要求が強くなりつつあることから、耐摩耗性及び耐亀裂成長性等の耐久性に優れたタイヤが求められている。耐久性を向上させるための技術としては、タイヤに配合するゴム成分のマイクロ構造を立体規則的に制御することが知られている。

[0003] ここで、天然ゴムは、そのマイクロ構造においてシス-1, 4結合量が99.7%であることが知られており、この高い立体規則性により伸長結晶性を高めていると考えられている。この伸長結晶性により、天然ゴムを用いたゴム組成物は、タイヤに用いられた場合に高い耐久性を実現できる。また、ポリブタジエンについても、マイクロ構造を立体規則的に制御することで、タイヤの耐久性を向上できることが知られている。

[0004] ここで、特許文献1には、ネオジム化合物に共役ジエン単量体を加えた触媒系を用いることで、シス-1, 4結合量が高い末端変性ブタジエン系重合体を合成できることが開示されている。

また、特許文献2には、ランタン系列希土類元素含有化合物を含む触媒を用い、有機溶媒中で共役ジエン系化合物を重合して得られた活性有機金属部位を有する重合体を、特定の変性剤で変性することで、変性率が特定の値以上であり、且つ共役ジエン部のシス-1, 4結合量が高い変性共役ジエン系重合体を製造する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2000-86719号公報
特許文献2：国際公開第2006/112450号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献1及び特許文献2の技術では、高いシス-1,4結合量については実現できるものの、低燃費性向上の点から、分子量分布が低い共役ジエン系重合体が望まれていた。さらに、共役ジエン系重合体を変性させた場合であっても、高いシス-1,4結合量及び低い分子量分布を有する変性共役ジエン系重合体の開発が望まれていた。
- [0007] そこで、本発明の目的は、高いシス-1,4結合量及び低い分子量分布を有し、耐久性（耐摩耗性、耐破壊特性、耐亀裂成長性等）に優れた末端変性共役ジエン系重合体及びその製造方法を提供すること、さらに、該末端変性共役ジエン重合体を用いることで、耐久性に優れたゴム組成物及びゴム製品を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その要旨は以下の通りである。

本発明の末端変性共役ジエン系重合体は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定による分子量分布が2未満であり、シス-1,4結合量が95%以上であることを特徴とする。

上記構成によって、高いシス-1,4結合量及び低い分子量分布をもつ末端変性共役ジエン系重合体が得られ、得られた末端変性共役ジエン系重合体は耐久性に優れる。

- [0009] また、本発明の末端変性共役ジエン系重合体では、変性率が70%以上であることが好ましい。末端変性による効果をより効率的に得ることができる

からである。

[0010] さらに、本発明の末端変性共役ジエン系重合体では、前記分子量分布が1.7以下であることが好ましい。より低燃費性の向上が期待できるからである。

[0011] さらにまた、本発明の末端変性共役ジエン系重合体では、前記末端変性共役ジエン系重合体を構成する共役ジエン系重合体が、ポリブタジエン又はポリイソプレンであることが好ましい。末端変性共役ジエン系重合体の、高いシス-1,4結合量及び低い分子量分布を、より確実に実現できるからである。

[0012] また、本発明の末端変性共役ジエン系重合体は、重合触媒組成物を用いて共役ジエン系化合物を重合させ、該重合によって得られた重合体の末端を変性させてなり、前記重合触媒組成物が、希土類元素化合物と、置換又は無置換のシクロペンタジエン、置換又は無置換のインデン、及び、置換又は無置換のフルオレンから選択されるシクロペンタジエン骨格を有する配位化合物と、非配位性アニオン及びカチオンからなるイオン性化合物と、アルミノキサンとを含むことが好ましい。末端変性共役ジエン系重合体の、高いシス-1,4結合量及び低い分子量分布を、より確実に実現できるからである。

[0013] 本発明のゴム組成物は、本発明の末端変性共役ジエン系重合体を含むことを特徴とする。

上記構成により、優れた耐久性を実現できる。

[0014] 本発明のゴム製品は、本発明のゴム組成物を用いたことを特徴とする。

上記構成により、優れた耐久性を実現できる。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、高いシス-1,4結合量及び低い分子量分布を有し、耐久性（耐摩耗性、耐破壊特性、耐亀裂成長性等）に優れた末端変性共役ジエン系重合体及びその製造方法を提供することができる。

加えて、本発明によれば、上記末端変性共役ジエン系重合体を用いることで、耐久性に優れたゴム組成物及びゴム製品を提供することができる。

ある。

発明を実施するための形態

[0016] <末端変性共役ジエン系重合体>

以下、本発明の末端変性共役ジエン系重合体について、その実施形態に基づき具体的に説明する。

本発明の末端変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系化合物（例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン等）を単量体として重合させた重合体又は共重合体の末端を変性させた重合体であり、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定による分子量分布が2未満であり、シス-1, 4結合量が95%以上であることを特徴とする。

[0017] 本発明の末端変性共役ジエン系重合体のシス-1, 4結合量としては、上述したように、高い耐久性を実現する点から95%以上とする必要があり、98%以上であることが好ましく、98.5%以上であることがより好ましい。

前記シス-1, 4結合量が95%以上である場合には、ポリマー鎖の配向が良好となり、伸長結晶性の生成が十分となり、優れた耐久性を実現するために必要な伸長結晶性を確保できる。

[0018] また、本発明の末端変性共役ジエン系重合体のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定による分子量分布については、低燃費性向上の点から2未満である必要があり、1.7以下であることが好ましく、1.65以下であることがより好ましい。

ここで、前記分子量分布とは、 M_w （重量平均分子量）/ M_n （数平均分子量）で表されるものである。GPC測定の条件については、前記分子量分布を正確に把握できるものであれば特に限定はされない。

[0019] さらに、前記末端変性共役ジエン系重合体の1, 2-ビニル結合量は、2%以下であることが好ましく、1%以下であることがより好ましい。

前記1, 2-ビニル結合量を2%以下とすることで、前記伸長結晶性が阻害を受けにくくなるからである。

[0020] なお、前記末端変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量（Mw）は、より高い耐久性を実現する点から、30万以上であることが好ましく、さらに40万以上であることがより好ましい。

[0021] 本発明の末端変性共役ジエン系重合体を構成する共役ジエン系重合体については、上述したシス-1,4結合量及び分子量分布を確実に得ることができ点から、ポリブタジエン又はポリイソプレンであることが好ましい。

[0022] なお、本発明の末端変性共役ジエン系重合体の変性基については、上述した分子量分布及びシス-1,4結合量を満たすことができるものであれば特に限定はされず、該末端変性共役ジエン系重合体の用途に応じて、適宜選択することができる。前記末端変性共役ジエン系重合体の変性率については、70%以上であることが好ましい。変性基による効果（例えば、低ロス性、耐摩耗性、制動性、充填材の分散性等）をより効率的に与えることができるからである。また、低燃費性向上の点から、前記変性率は、70~90%であることがより好ましい。

なお、具体的な変性基の種類については、後述する末端変性共役ジエン系重合体の製造方法の中で説明した変性剤によって把握することができる。

[0023] <末端変性共役ジエン系重合体の製造方法>

本発明の末端変性共役ジエン系重合体を製造する方法については、上述した末端変性共役ジエン系重合体を得ることができるものであれば特に限定はされない。

ただし、確実に本発明の末端変性共役ジエン系重合体を製造できるという点からは、少なくとも、共役ジエン系化合物について重合触媒組成物を用いて重合させる、重合工程と、該重合によって得られた重合体の末端を、変性剤を用いて変性させる、末端変性工程とを含むことが好ましい。

[0024] （重合工程）

前記重合工程は、重合触媒組成物を用いて共役ジエン系化合物を重合する工程である。該重合触媒組成物としては、本発明の末端変性共役ジエン系重合体をより確実に得ることができる点から、希土類元素化合物と、置換又は

無置換のシクロペンタジエン、置換又は無置換のインデン、及び、置換又は無置換のフルオレンから選択されるシクロペンタジエン骨格を有する配位化合物と、非配位性アニオン及びカチオンからなるイオン性化合物と、アルミノキサンとを含むことが好ましい。

[0025] ー重合触媒組成物ー

前記重合触媒組成物については、

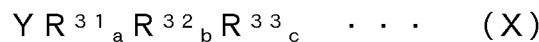
(A) 成分：希土類元素化合物と、

(D) 成分：置換又は無置換のシクロペンタジエン、置換又は無置換のインデン、及び、置換又は無置換のフルオレンから選択されるシクロペンタジエン骨格を有する配位化合物と、

(B) 成分：非配位性アニオン及びカチオンとからなるイオン性化合物 (B-1) 及びアルミノキサン (B-2) と、
を含むことが好ましい。

[0026] より好適には、前記重合触媒組成物は、

(C) 成分：下記一般式 (X) :



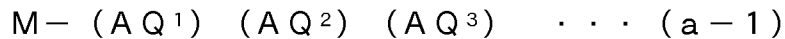
(式中、Yは、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族から選択される金属であり、 R^{31} 及び R^{32} は炭素数1～10の炭化水素基又は水素原子で、 R^{33} は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はそれぞれ互いに同一又は異なっていてもよく、また、Yが周期律表第1族から選択される金属である場合には、aは1で且つb及びcは0であり、Yが周期律表第2族及び第12族から選択される金属である場合には、a及びbは1で且つcは0であり、Yが周期律表第13族から選択される金属である場合には、a、b及びcは1である)で表される化合物を含む。

なお、該重合触媒組成物が、(B)成分として上記イオン性化合物(B-1)や、後述するハロゲン化合物(B-3)を含む場合には、上記(C)成分を含むことが好ましい。

[0027] 前記重合触媒組成物の(A)成分については、希土類元素化合物であり、

この希土類元素化合物については、希土類元素及び好ましくは窒素原子を含有する化合物や、当該化合物とルイス塩基との反応物を含む。

[0028] 上記希土類元素化合物としては、下記一般式 (a-1) で表される希土類元素化合物であることが好ましい。



(式中、Mは、スカンジウム、イットリウム又はランタノイド元素であり；AQ¹、AQ²及びAQ³は、同一であっても異なってもよい官能基であり、Aは、窒素、酸素又は硫黄であり、但し、少なくとも1つのM-A結合を有する)

また、上記Mについては、特に、触媒活性及び反応制御性を高める観点から、ガドリニウムが好ましい。

[0029] Aが窒素である場合、AQ¹、AQ²及びAQ³ (即ち、NQ¹、NQ²及びNQ³) で表される官能基としては、アミド基等が挙げられる。

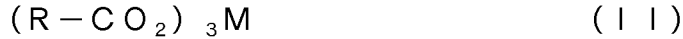
アミド基としては、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基等の脂肪族アミド基；フェニルアミド基、2, 6-tert-ブチルフェニルアミド基、2, 6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2, 6-ジネオベンチルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオベンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオベンチルフェニルアミド基、2, 4, 6-tert-ブチルフェニルアミド基等のアリアルアミド基；ビストリメチルシリルアミド基等のビスリアルキルシリルアミド基が挙げられ、特に、脂肪族炭化水素に対する溶解性の観点から、ビストリメチルシリルアミド基；等が好ましい。

上記官能基は、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。

[0030] Aが酸素である場合、一般式 (a-1) (即ち、M - (OQ¹) (OQ²) (OQ³)) で表される希土類元素化合物としては、特に制限されないが、例えば、下記に挙げられる化合物 (I) ~ (II) :



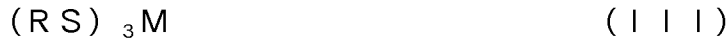
で表される希土類アルコラート、



で表される希土類カルボキシレート、等が挙げられる。ここで、上記化合物 (I) 及び (II) の各式中、Rは、同一であっても異なってもよく、炭素数1~10のアルキル基である。

なお、(A)成分としては、希土類元素と炭素との結合を有しないことが好ましいため、上述した化合物 (I) 又は化合物 (II) を好適に使用できる。

[0031] Aが硫黄である場合、一般式 (a-1) (即ち、 $M-(SQ^1)(SQ^2)(SQ^3)$) で表される希土類元素化合物としては、特に制限されないが、例えば、下記に挙げられる化合物 (III) 及び (IV) :



で表される希土類アルキルチオラート、



で表される化合物、等が挙げられる。ここで、上記化合物 (III) 及び (IV) の各式中、Rは、同一であっても異なってもよく、炭素数1~10のアルキル基である。

なお、(A)成分としては、希土類元素と炭素との結合を有しないことが好ましいため、上述した化合物 (III) 又は化合物 (IV) を好適に使用できる。

[0032] 前記製造方法における重合触媒組成物に用いる (B)成分は、イオン性化合物 (B-1) 及びアルミノキサン (B-2) を含む化合物である。また、(B)成分として、ハロゲン化合物 (B-3) を含んでもよい。

また、前記重合触媒組成物における (B)成分の合計の含有量は、(A)成分に対して0.1~50倍モルであることが好ましい。

[0033] 前記 (B-1) で表されるイオン性化合物は、非配位性アニオン及びカチオンとからなり、前記 (A)成分である希土類元素化合物と反応してカチオ

ン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物等を挙げることができる。ここで、非配位性アニオンとしては、4価のホウ素アニオン、例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス（モノフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラ（トリル）ボレート、テトラ（キシリル）ボレート、（トリフェニル、ペンタフルオロフェニル）ボレート、[トリス（ペンタフルオロフェニル）、フェニル]ボレート、トリデカヒドライドー7, 8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられる。一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオン等を挙げることができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（置換フェニル）カルボニウムカチオン等の三置換カルボニウムカチオン等が挙げられ、トリ（置換フェニル）カルボニルカチオンとして、より具体的には、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオン等が挙げられる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン（例えば、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオン）等のトリアルキルアンモニウムカチオン；N, N-ジメチルアニリニウムカチオン、N, N-ジエチルアニリニウムカチオン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオン等のN, N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオン等のジアルキルアンモニウムカチオン等が挙げられる。ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオン等のトリ

アリールホスホニウムカチオン等が挙げられる。従って、イオン性化合物としては、上述の非配位性アニオン及びカチオンからそれぞれ選択し組み合わせた化合物が好ましく、具体的には、N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が好ましい。これらのイオン性化合物は、一種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。

なお、前記重合触媒組成物におけるイオン性化合物の含有量は、（A）成分に対して0.1～10倍モルであることが好ましく、約1倍モルであることがさらに好ましい。

[0034] 前記（B-2）のアルミノキサンは、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られる化合物であり、例えば、一般式： $(-Al(R')O-)$ で示される繰り返し単位を有する鎖状アルミノキサン又は環状アルミノキサン（式中、R'は炭素数1～10の炭化水素基であり、一部の炭化水素基はハロゲン原子及び／又はアルコキシ基で置換されていてもよく、繰り返し単位の重合度は、5以上が好ましく、10以上が更に好ましい）を挙げることができる。ここで、R'として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基が好ましい。また、アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム及びその混合物等が挙げられ、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

例えば、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムとの混合物を原料として用いたアルミノキサンを（B-2）のアルミノキサンとして好適に用いることができる。

なお、前記重合触媒組成物におけるアルミノキサン（B-2）の含有量は、アルミノキサンのアルミニウム元素Alと、（A）成分を構成する希土類

元素Mとの元素比率A1/Mが、10~1000程度となるようにすることが好ましい。

[0035] 前記(B-3)のハロゲン化合物は、ルイス酸、金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物及び活性ハロゲンを含む有機化合物のうち少なくとも一種からなり、例えば、前記(A)成分である希土類元素化合物と反応して、カチオン性遷移金属化合物やハロゲン化遷移金属化合物や遷移金属中心が電荷不足の化合物を生成することができる。特に、空気中の安定性を考慮すると、(B-3)のハロゲン化合物としては、ルイス酸よりも金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物の方が好適に使用できる。なお、前記重合触媒組成物における(B-3)のハロゲン化合物の合計の含有量は、(A)成分に対して1~5倍モルであることが好ましい。

[0036] 上記ルイス酸としては、 $B(C_6F_5)_3$ 等のホウ素含有ハロゲン化合物、 $A1(C_6F_5)_3$ 等のアルミニウム含有ハロゲン化合物を使用できる他、周期律表中の第3、4、5、6又は8族に属する元素を含有するハロゲン化合物を用いることもでき、好ましくはアルミニウムハロゲン化物又は有機金属ハロゲン化物が挙げられる。ハロゲン元素としては、塩素又は臭素が好ましい。前記ルイス酸として、具体的には、メチルアルミニウムジブロマイド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジブロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジブロマイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムブロマイド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムブロマイド、ジブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキブロマイド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキブロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジブチルスズジクロライド、アルミニウムトリブロマイド、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三塩化リン、五塩化リン、四塩化スズ、四塩化チタン、六塩化タングステン等が挙げられ、これらの中でも、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチ

ルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、エチルアルミニウムセスキブロマイド、エチルアルミニウムジブロマイドが特に好ましい。このようなハロゲン化合物を使用する場合、1つの化合物中にハロゲン原子を2つ以上含む化合物の方が、ハロゲン原子1つのみを有する化合物よりも、反応性がよく、その使用量を減じることが可能となるため、より好適に使用できる。例えば、エチルアルミニウムクロライドよりもエチルアルミニウムジクロライドの方がより好適に使用可能である。

[0037] 前記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成する金属ハロゲン化物としては、塩化ベリリウム、臭化ベリリウム、ヨウ化ベリリウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、塩化カドミウム、臭化カドミウム、ヨウ化カドミウム、塩化水銀、臭化水銀、ヨウ化水銀、塩化マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガン、塩化レニウム、臭化レニウム、ヨウ化レニウム、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩化金、ヨウ化金、臭化金等が挙げられ、これらの中でも、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が好ましく、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅が特に好ましい。

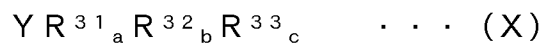
[0038] また、前記金属ハロゲン化物とルイス塩基との錯化合物を構成するルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコール等が好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸

、ナフテン酸、バーサチック酸、トリエチルアミン、N，N－ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2－エチルヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1－デカノール、ラウリルアルコール等が挙げられ、これらの中でも、リン酸トリ－2－エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2－エチルヘキサン酸、バーサチック酸、2－エチルヘキシルアルコール、1－デカノール、ラウリルアルコールが好ましい。

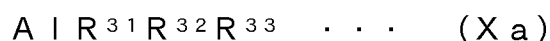
[0039] 前記活性ハロゲンを含む有機化合物としては、ベンジルクロライド等が挙げられる。

[0040] 前記重合触媒組成物に好適に用いられる(C)成分は、下記一般式(X)

:



(式中、Yは、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族から選択される金属であり、 R^{31} 及び R^{32} は炭素数1～10の炭化水素基又は水素原子で、 R^{33} は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はそれぞれ互いに同一又は異なっていてもよく、また、Yが周期律表第1族から選択される金属である場合には、aは1で且つb及びcは0であり、Yが周期律表第2族及び第12族から選択される金属である場合には、a及びbは1で且つcは0であり、Yが周期律表第13族から選択される金属である場合には、a、b及びcは1である)で表される有機金属化合物であり、下記一般式(Xa) :



(式中、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族から選択される金属であり、 R^{31} 及び R^{32} は炭素数1～10の炭化水素基又は水素原子で、 R^{33} は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はそれぞれ互いに同一又は異なっていてもよい)で表される有機アルミニウム化合物であることが好ましい。一般式(Xa)の有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリーn－プロピ

ルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*t*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-*n*-プロピルアルミニウム、水素化ジ-*n*-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム；エチルアルミニウムジハイドライド、*n*-プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライド等が挙げられ、これらの中でも、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムが好ましい。以上に述べた（C）成分としての有機アルミニウム化合物は、一種単独で使用することも、2種以上を混合して用いることもできる。

なお、前記重合触媒組成物における有機アルミニウム化合物の含有量は、（A）成分に対して1～50倍モルであることが好ましく、約10倍モルであることがさらに好ましい。

[0041] 前記重合触媒組成物に含まれる（D）成分は、置換又は無置換のシクロペンタジエン、置換又は無置換のインデン、及び、置換又は無置換のフルオレンから選択されるシクロペンタジエン骨格を有する配位化合物であり、立体障害効果によって、極めて高いシス-1, 4結合量の末端変性共役ジエン系重合体をより高い収率で得ることができる。

また、従来の助触媒として用いられていたアニオン性配位子となり得る化合物を用いる場合には、低温条件での重合が必要であったが、前記配位化合物を用いる場合には、高い溶解性および高い立体制御性のため、高温での重合が可能となる。

[0042] 前記シクロペンタジエン骨格を有する配位化合物は、置換又は無置換のシクロペンタジエン、置換又は無置換のインデン、及び、置換又は無置換のフルオレンから選択されるシクロペンタジエン骨格を有するものであれば特に

限定はされないが、より高い触媒活性を得ることができる点からは、インデニル基を有する化合物であることが好ましい。重合の際の溶媒として環境負荷の大きいトルエンを使用することなく、活性を高めることができるからである。

[0043] ここで、前記インデニル基を有する配位化合物としては、インデン、1-メチルインデン、1-エチルインデン、1-ベンジルインデン、2-フェニルインデン、2-メチルインデン、2-エチルインデン、2-ベンジルインデン、3-メチルインデン、3-エチルインデン、3-ベンジルインデン等が挙げられる。

[0044] なお、前記重合触媒組成物の製造は、例えば、溶媒に(A)成分～(D)成分を溶解させることで製造される。

その際、各成分の添加順序は、特に限定されない。重合活性の向上、重合開始誘導期間の短縮の観点からは、これら各成分を、予め混合して、反応させ、熟成させることが好ましい。ここで、熟成温度は、0～100℃程度であり、20～80℃が好ましい。0℃未満では、十分に熟成が行われにくく、100℃を超えると、触媒活性の低下や、分子量分布の広がりが起こる場合がある。また、熟成時間は、特に制限なく、重合反応槽に添加する前にライン中で接触させることでも熟成でき、通常は、0.5分以上あれば充分であり、数日間は安定である。

[0045] 一重合方法一

重合方法としては、特に限定はされないが、煩雑な工程を行うことなく所望の共役ジエン系重合体が得られる点から、反応系に反応物を順次投入する(ワンポットで行われる)ことが好ましい。重合方法の種類については、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、用いられる溶媒は重合反応において不活性であればよく、例えば、ノルマルヘキサン、トルエン、シクロヘキサンまたそれらの混合物等が挙げられるが、特に環境への負荷、コスト等の観点から、シクロヘキサン、ノルマ

ルヘキサン、又はこれらの混合物を好適に使用できる。

また、前記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。

[0046] 前記重合工程において、共役ジエン系化合物の重合反応は、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 ～ 300°C の範囲が好ましく、室温程度とすることもできる。なお、重合温度を上げると、重合反応のシス-1,4選択性が低下することがある。また、上記重合反応の圧力は、共役ジエン系化合物を十分に重合反応系中に取り込むため、 $0.1\sim 10.0\text{MPa}$ 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、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。

[0047] (末端変性工程)

前記末端変性工程は、前記重合工程によって得られた共役ジエン系重合体の末端を、変性剤を用いて変性させる工程である。この末端変性工程は、前記重合工程と同じ反応系で行われる（ワンポットで行われる）ことが好ましい。

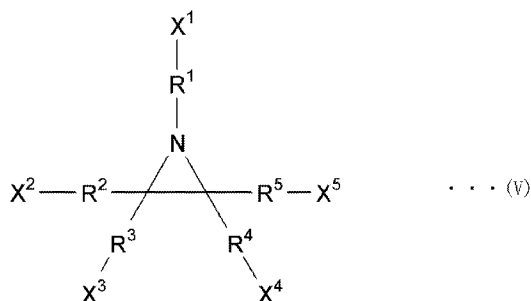
[0048] 前記末端変性工程に用いられる変性剤は、活性有機金属部位を有している重合体に対して、該活性有機金属部位と置換反応又は付加反応を行いうる官能基を有する。また、活性有機金属部位を失活させるような活性プロトンを含まない化合物を反応させることによって重合体に官能基が付与され、又はカップリングによる分子量上昇が施される。

代表的な変性剤としては、アザシクロプロパン基、ケトン基、カルボキシル基、チオカルボキシル基、炭酸塩、カルボン酸無水物、カルボン酸金属塩、酸ハロゲン化物、ウレア基、チオウレア基、アミド基、チオアミド基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ハロゲン化イソシアノ基、エポキシ基、チオエポキシ基、イミン基、及びM-Z結合（ただし、Mは、Sn、Si、Ge又はPであり、Zは、ハロゲン原子である）を有する基の中から

選ばれる少なくとも一種の官能基を含み、且つ前記活性有機金属部位を失活させるような活性プロトン及びオニウム塩を含まないものが好ましい。

[0049] さらに、具体的には、前記変性剤は、下記 (a) ~ (j) の化合物の中から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0050] 化合物 (a) は、下記一般式 (V) で表される化合物である。



上記式中、 $X^1 \sim X^5$ は水素原子若しくはハロゲン原子、又は、カルボニル基、チオカルボニル基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、エポキシ基、チオエポキシ基、ハロゲン化シリル基、ヒドロカルビルオキシシリル基及びスルホニルオキシ基の中から選ばれる少なくとも一種を含み、活性プロトン及びオニウム塩を含まない一価の官能基を示す。 $X^1 \sim X^5$ は互いに同一でも異なってもよいが、それらの中の少なくとも1つは水素原子ではない。

$R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に単結合又は炭素数1~18の二価の炭化水素基を示す。この二価の炭化水素基としては、例えば炭素数1~18のアルキレン基、炭素数2~18のアルケニレン基、炭素数6~18のアリーレン基、炭素数7~18のアラルキレン基などが挙げられるが、これらの中で、炭素数1~18のアルキレン基、特に炭素数1~10のアルキレン基が好ましい。このアルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。この直鎖状のアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基などが挙げられる。

また、 $X^1 \sim X^5$ 及び $R^1 \sim R^5$ のいずれかを介して複数のアジリジン環が結

合していてもよい。

また、化合物 (a) は、前記一般式 (V) において、 X^1 = 水素原子及び R^1 = 単結合を同時に満たさないものであることが好ましい。

[0051] 前記一般式 (V) で表される化合物 (a) としては、例えば 1-アセチルアジリジン、1-プロピオニルアジリジン、1-ブチリルアジリジン、1-イソブチリルアジリジン、1-バレリルアジリジン、1-イソバレリルアジリジン、1-ピバロイルアジリジン、1-アセチル-2-メチルアジリジン、2-メチル-1-プロピオニルアジリジン、1-ブチル-2-メチルアジリジン、2-メチル-1-イソブチリルアジリジン、2-メチル-1-バレリルアジリジン、1-イソバレリル-2-メチルアジリジン、2-メチル-1-ピバロイルアジリジン、エチル 3-(1-アジリジニル)プロピオネート、プロピル 3-(1-アジリジニル)プロピオネート、ブチル 3-(1-アジリジニル)プロピオネート、エチレングリコールビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、トリメチロールプロパン トリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、エチル 3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート、プロピル 3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート、ブチル 3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート、エチレングリコールビス[3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート]、トリメチロールプロパン トリス[3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート]、ネオペンチルグリコールビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、ネオペンチルグリコールビス[3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート]、ジ(1-アジリジニルカルボニル)メタン、1, 2-ジ(1-アジリジニルカルボニル)エタン、1, 3-ジ(1-アジリジニルカルボニル)プロパン、1, 4-ジ(1-アジリジニルカルボニル)ブタン、1, 5-ジ(1-アジリジニルカルボニル)ペンタン、ジ(2-メチル-1-アジリジニルカルボニル)メタン、1, 2-ジ(2-メチル-1-アジリジニルカルボニル)エタン、1, 3-ジ(2-メチル-1-アジリジニルカルボニル)プロパン、1, 4-ジ(2-

メチルー１－アジリジニルカルボニル）ブタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0052] また、化合物（b）としては、 $R^6_n M' Z_{4-n}$ 、又は、 $M' Z_4$ 若しくは $M' Z_3$ で表される、ハロゲン化有機金属化合物、又は、ハロゲン化金属化合物が挙げられる。

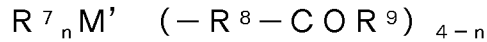
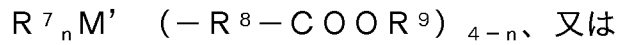
（式中、 R^6 は同一又は異なり、炭素数１～２０の炭化水素基、 M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子又はリン原子、 Z はハロゲン原子、 n は０～３の整数である）

[0053] 上記式中、 M' がスズ原子の場合には、化合物（b）としては、例えば、トリフェニルスズクロリド、トリブチルスズクロリド、トリイソプロピルスズクロリド、トリヘキシルスズクロリド、トリオクチルスズクロリド、ジフェニルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、ジヘキシルスズジクロリド、ジオクチルスズジクロリド、フェニルスズトリクロリド、ブチルスズトリクロリド、オクチルスズトリクロリド、四塩化スズなどが挙げられる。

[0054] また、上記式中、 M' がケイ素原子の場合には、化合物（b）としては、例えば、トリフェニルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、フェニルクロロシラン、ヘキシルトリジクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、四塩化ケイ素などが挙げられる。

[0055] さらに、上記式中、 M' がゲルマニウム原子の場合には、化合物（b）としては、例えば、トリフェニルゲルマニウムクロリド、ジブチルゲルマニウムジクロリド、ジフェニルゲルマニウムジクロリド、ブチルゲルマニウムトリクロリド、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられる。さらに、上記式中、 M' がリン原子の場合には、化合物（b）としては、例えば三塩化リンなどが挙げられる。

[0056] また、前記化合物（b）として、下記式で表されるエステル基、又はカルボニル基を分子中に含んだ、有機金属化合物を変性剤として使用することもできる。



（式中、 $R^7 \sim R^8$ は同一又は異なり、炭素数1～20の炭化水素基、 R^9 は炭素数1～20の炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基又はエステル基を含んでいてもよく、 M' はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子又はリン原子、 n は0～3の整数である）

なお、これらの化合物（b）は、任意の割合で併用してもよい。

[0057] 化合物（c）は、ヘテロクムレン化合物であり、分子中に、 $Y=C=Y'$ 結合を有する変性剤である。

上記式中、 Y は炭素原子、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子、 Y' は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子である。ここで、化合物（c）のうち、 Y が炭素原子、 Y' が酸素原子の場合、ケテン化合物であり、 Y が炭素原子、 Y' が硫黄原子の場合、チオケテン化合物であり、 Y が窒素原子、 Y' が酸素原子の場合、イソシアナート化合物であり、 Y が窒素原子、 Y' が硫黄原子の場合、チオイソシアナート化合物であり、 Y 及び Y' がともに窒素原子の場合、カルボジイミド化合物であり、 Y 及び Y' がともに酸素原子の場合、二酸化炭素であり、 Y が酸素原子、 Y' が硫黄原子の場合、硫化カルボニルであり、 Y 及び Y' がともに硫黄原子の場合、二硫化炭素である。しかしながら、化合物（c）は、これらの組み合わせに限定されるものではない。

[0058] このうち、ケテン化合物としては、例えば、エチルケテン、ブチルケテン、フェニルケテン、トルイルケテンなどが挙げられる。チオケテン化合物としては、例えばエチレンチオケテン、ブチルチオケテン、フェニルチオケテン、トルイルチオケテンなどが挙げられる。イソシアナート化合物としては、例えばフェニルイソシアナート、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、ポ

リメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートなどが挙げられる。チオイソシアナート化合物としては、例えばフェニルチオイソシアナート、2, 4-トリレンジチオイソシアナート、ヘキサメチレンジチオイソシアナートなどが挙げられる。カルボジイミド化合物としては、例えばN, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-エチルカルボジイミドなどが挙げられる。

[0059] 化合物 (d) は、下記一般式 (VI) で表される結合を有するヘテロ3員環化合物である。

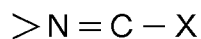


(式中、Y' は、酸素原子又は硫黄原子である)

ここで、化合物 (d) のうち、例えば、Y' が、酸素原子の場合、エポキシ化合物であり、硫黄原子の場合、チラン化合物である。ここで、エポキシ化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化天然ゴムなどが挙げられる。また、チラン化合物としては、例えばチラン、メチルチラン、フェニルチランなどが挙げられる。

[0060] 化合物 (e) は、ハロゲン化イソシアノ化合物である。

該ハロゲン化イソシアノ化合物は、下記一般式で表される結合を有する。

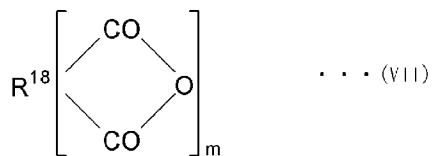


(式中、Xはハロゲン原子である)

化合物 (e) のハロゲン化イソシアノ化合物としては、例えば、2-アミノ-6-クロロピリジン、2, 5-ジブロモピリジン、4-クロロ-2-フェニルキナゾリン、2, 4, 5-トリブロモイミダゾール、3, 6-ジクロロ-4-メチルピリダジン、3, 4, 5-トリクロロピリダジン、4-アミノ-6-クロロ-2-メルカプトピリミジン、2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジクロロピリミジン、6-クロロ-2, 4-ジメトキシピリミジン、2-クロロピリミジン、2, 4-ジク

ロロ-6-メチルピリミジン、4,6-ジクロロ-2-(メチルチオ)ピリミジン、2,4,5,6-テトラクロロピリミジン、2,4,6-トリクロロピリミジン、2-アミノ-6-クロロピラジン、2,6-ジクロロピラジン、2,4-ビス(メチルチオ)-6-クロロ-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン、2-ブロモ-5-ニトロチアゾール、2-クロロベンゾチアゾール、2-クロロベンゾオキサゾールなどが挙げられる。

[0061] 化合物(f)は、 $R^{10}-(COOH)_m$ 、 $R^{11}(COZ)_m$ 、 $R^{12}-(COO-R^{13})$ 、 $R^{14}-OCOO-R^{15}$ 、 $R^{16}-(COOCO-R^{17})_m$ 又は下記一般式(VII)で表される、カルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物又は酸無水物である。



(式中、 $R^{10} \sim R^{18}$ は同一又は異なり、炭素数1~50の炭化水素基、Zはハロゲン原子、mは1~5の整数である)

[0062] ここで、化合物(f)におけるカルボン酸としては、例えば、酢酸、ステアリン酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、メリット酸、ポリメタアクリル酸エステル化合物又はポリアクリル酸化合物の全あるいは部分加水分解物などが挙げられる。

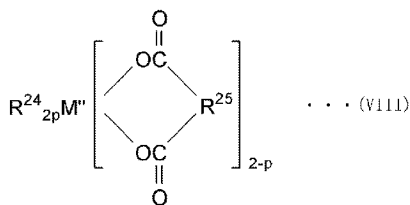
[0063] 前記化合物(f)における酸ハロゲン化物としては、例えば、酢酸クロリド、プロピオン酸クロリド、ブタン酸クロリド、イソブタン酸クロリド、オクタン酸クロリド、アクリル酸クロリド、安息香酸クロリド、ステアリン酸クロリド、フタル酸クロリド、マレイン酸クロリド、オキサリン酸クロリド、ヨウ化アセチル、ヨウ化ベンゾイル、フッ化アセチル、フッ化ベンゾイルなどが挙げられる。

[0064] 前記化合物(f)におけるエステル化合物としては、例えば、酢酸エチル

、ステアリン酸エチル、アジピン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、安息香酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジメチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラオクチル、メリット酸ヘキサエチル、酢酸フェニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリイソブチルアクリレートなどが、また、炭酸エステル化合物としては、例えば炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジヘキシル、炭酸ジフェニルなどが挙げられる。酸無水物としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イソ酪酸、無水イソ吉草酸、無水ヘプタン酸、無水安息香酸、無水ケイ皮酸などの分子間の酸無水物や、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、スチレンー無水マレイン酸共重合体などの分子内の酸無水物が挙げられる。

[0065] なお、化合物（f）に挙げた化合物は、本発明の目的を損なわない範囲で、カップリング剤分子中に、例えばエーテル基、3級アミノ基などの非プロトン性の極性基を含むものであっても構わない。また、化合物（f）は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。さらに、化合物（f）は、フリーのアルコール基、フェノール基を含む化合物を不純物として含むものであってもよい。

[0066] 化合物（g）は、 $R^{19}_k M'' (OCOR^{20})_{4-k}$ 、 $R^{21}_k M'' (OCO-R^{22}-COOR^{23})_{4-k}$ 、又は下記一般式（VII）で表される、カルボン酸の金属塩である。



（式中、 $R^{19} \sim R^{25}$ は同一又は異なり、炭素数1～20の炭化水素基、 M'' はスズ原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子、 k は0～3の整数である）

[0067] ここで、化合物（g）における $R^{19}_k M'' (OCOR^{20})_{4-k}$ としては、例

例えば、トリフェニルスズラウレート、トリフェニルスズ-2-エチルヘキサテート、トリフェニルスズナフテート、トリフェニルスズアセテート、トリフェニルスズアクリレート、トリ-n-ブチルスズラウレート、トリ-n-ブチルスズ-2-エチルヘキサテート、トリ-n-ブチルスズナフテート、トリ-n-ブチルスズアセテート、トリ-n-ブチルスズアクリレート、トリ-t-ブチルスズラウレート、トリ-t-ブチルスズ-2-エチルヘキサテート、トリ-t-ブチルスズナフテート、トリ-t-ブチルスズアセテート、トリ-t-ブチルスズアクリレート、トリイソブチルスズラウレート、トリイソブチルスズ-2-エチルヘキサテート、トリイソブチルスズナフテート、トリイソブチルスズアセテート、トリイソブチルスズアクリレート、トリイソプロピルスズラウレート、トリイソプロピルスズ-2-エチルヘキサテート、トリイソプロピルスズナフテート、トリイソプロピルスズアセテート、トリイソプロピルスズアクリレート、トリヘキシルスズラウレート、トリヘキシルスズ-2-エチルヘキサテート、トリヘキシルスズアセテート、トリヘキシルスズアクリレート、トリオクチルスズラウレート、トリオクチルスズ-2-エチルヘキサテート、トリオクチルスズナフテート、トリオクチルスズアセテート、トリオクチルスズアクリレート、トリ-2-エチルヘキシルスズラウレート、トリ-2-エチルヘキシルスズ-2-エチルヘキサテート、トリ-2-エチルヘキシルスズナフテート、トリ-2-エチルヘキシルスズアセテート、トリ-2-エチルヘキシルスズアクリレート、トリステアシルスズラウレート、トリステアシルスズ-2-エチルヘキサテート、トリステアシルスズナフテート、トリステアシルスズアセテート、トリステアシルスズアクリレート、トリベンジルスズラウレート、トリベンジルスズ-2-エチルヘキサテート、トリベンジルスズナフテート、トリベンジルスズアセテート、トリベンジルスズアクリレート、ジフェニルスズラウレート、ジフェニルスズ-2-エチルヘキサテート、ジフェニルスズジステアレート、ジフェニルスズジナフテート、ジフェニルスズジアセテート、ジフェニルスズジアクリレート、ジ-n-ブチルスズラウレート、ジ-n-ブ

チルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジ-n-ブチルスズジステアレート、ジ-n-ブチルスズジナフテート、ジ-n-ブチルスズジアセテート、ジ-n-ブチルスズジアクリレート、ジ-t-ブチルスズジラウレート、ジ-t-ブチルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジ-t-ブチルスズジステアレート、ジ-t-ブチルスズジナフテート、ジ-t-ブチルスズジアセテート、ジ-t-ブチルスズジアクリレート、ジイソブチルスズジラウレート、ジイソブチルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジイソブチルスズジステアレート、ジイソブチルスズジナフテート、ジイソブチルスズジアセテート、ジイソブチルスズジアクリレート、ジイソプロピルスズジラウレート、ジイソプロピルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジイソプロピルスズジステアレート、ジイソプロピルスズジナフテート、ジイソプロピルスズジアセテート、ジイソプロピルスズジアクリレート、ジヘキシルスズジラウレート、ジヘキシルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジヘキシルスズジステアレート、ジヘキシルスズジナフテート、ジヘキシルスズジアセテート、ジヘキシルスズジアクリレート、ジ-2-エチルヘキシルスズジラウレート、ジ-2-エチルヘキシルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジ-2-エチルヘキシルスズジステアレート、ジ-2-エチルヘキシルスズジナフテート、ジ-2-エチルヘキシルスズジアセテート、ジ-2-エチルヘキシルスズジアクリレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジオクチルスズジステアレート、ジオクチルスズジナフテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジアクリレート、ジステアリルスズジラウレート、ジステアリルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジステアリルスズジステアレート、ジステアリルスズジナフテート、ジステアリルスズジアセテート、ジステアリルスズジアクリレート、ジベンジルスズジラウレート、ジベンジルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジベンジルスズジステアレート、ジベンジルスズジナフテート、ジベンジルスズジアセテート、ジベンジルスズジアクリレート、フェニルスズトリラウレート、フェニルスズトリ-2-エチルヘキサテート、フェニルスズトリナフテート、フェニルス

ズトリアセテート、フェニルスズトリアクリレート、*n*-ブチルスズトリラウレート、*n*-ブチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、*n*-ブチルスズトリナフテート、*n*-ブチルスズトリアセテート、*n*-ブチルスズトリアクリレート、*t*-ブチルスズトリラウレート、*t*-ブチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、*t*-ブチルスズトリナフテート、*t*-ブチルスズトリアセテート、*t*-ブチルスズトリアクリレート、イソブチルスズトリラウレート、イソブチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、イソブチルスズトリナフテート、イソブチルスズトリアセテート、イソブチルスズトリアクリレート、イソプロピルスズトリラウレート、イソプロピルスズトリ-2-エチルヘキサテート、イソプロピルスズトリナフテート、イソプロピルスズトリアセテート、イソプロピルスズトリアクリレート、ヘキシルスズトリラウレート、ヘキシルスズトリ-2-エチルヘキサテート、ヘキシルスズトリナフテート、ヘキシルスズトリアセテート、ヘキシルスズトリアクリレート、オクチルスズトリラウレート、オクチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、オクチルスズトリナフテート、オクチルスズトリアセテート、オクチルスズトリアクリレート、2-エチルヘキシルスズトリラウレート、2-エチルヘキシルスズトリ-2-エチルヘキサテート、2-エチルヘキシルスズトリナフテート、2-エチルヘキシルスズトリアセテート、2-エチルヘキシルスズトリアクリレート、ステアシルスズトリラウレート、ステアシルスズトリ-2-エチルヘキサテート、ステアシルスズトリナフテート、ステアシルスズトリアセテート、ステアシルスズトリアクリレート、ベンジルスズトリラウレート、ベンジルスズトリ-2-エチルヘキサテート、ベンジルスズトリナフテート、ベンジルスズトリアセテート、ベンジルスズトリアクリレートなどが挙げられる。

[0068] また、化合物 (g) における $R^{21}{}_k M^m (OCO-R^{22}-COOR^{23})_{4-k}$ としては、例えば、ジフェニルスズビスメチルマレート、ジフェニルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジフェニルスズビスオクチルマレート、ジフェニルスズビスベンジルマレート、ジ-*n*-ブチルスズビスメチルマレート

、ジ-*n*-ブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-*n*-ブチルスズビスオクチルマレート、ジ-*n*-ブチルスズビスベンジルマレート、ジ-*t*-ブチルスズビスメチルマレート、ジ-*t*-ブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-*t*-ブチルスズビスオクチルマレート、ジ-*t*-ブチルスズビスベンジルマレート、ジイソブチルスズビスメチルマレート、ジイソブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジイソブチルスズビスオクチルマレート、ジイソブチルスズビスベンジルマレート、ジイソプロピルスズビスメチルマレート、ジイソプロピルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジイソプロピルスズビスオクチルマレート、ジイソプロピルスズビスベンジルマレート、ジヘキシルスズビスメチルマレート、ジヘキシルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジヘキシルスズビスオクチルマレート、ジヘキシルスズビスベンジルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスメチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスオクチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスベンジルマレート、ジオクチルスズビスメチルマレート、ジオクチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジオクチルスズビスオクチルマレート、ジオクチルスズビスベンジルマレート、ジステアリルスズビスメチルマレート、ジステアリルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジステアリルスズビスオクチルマレート、ジステアリルスズビスベンジルマレート、ジベンジルスズビスメチルマレート、ジベンジルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジベンジルスズビスオクチルマレート、ジベンジルスズビスベンジルマレート、ジフェニルスズビスメチルアジテート、ジフェニルスズビスオクチルアジテート、ジフェニルスズビスベンジルアジテート、ジ-*n*-ブチルスズビスメチルアジテート、ジ-*n*-ブチルスズビスオクチルアジテート、ジ-*n*-ブチルスズビスベンジルアジテート、ジ-*t*-ブチルスズビスメチルアジテート、ジ-*t*-ブチルスズビスオクチルアジテート、ジ-*t*-ブチルスズビスベンジルアジテート、ジイソブチルスズビスメチルアジテート、ジイソブチルスズビスオクチルアジテート、ジイソブチルスズビスベンジルアジテート、

ジイソプロピルスズビスメチルアジテート、ジイソプロピルスズビスオクチルアジテート、ジイソプロピルスズビスベンジルアジテート、ジヘキシルスズビスメチルアジテート、ジヘキシルスズビスメチルアジテート、ジヘキシルスズビスベンジルアジテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスオクチルアジテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスオクチルアジテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスベンジルアジテート、ジオクチルスズビスメチルアジテート、ジオクチルスズビスオクチルアジテート、ジオクチルスズビスベンジルアジテート、ジステアリルスズビスメチルアジテート、ジステアリルスズビスオクチルアジテート、ジステアリルスズビスベンジルアジテート、ジベンジルスズビスメチルアジテート、ジベンジルスズビスオクチルアジテート、ジベンジルスズビスベンジルアジテートなどが挙げられる。

[0069] さらに、化合物 (g) における式 (V I I I) で表される化合物としては、例えば、ジフェニルスズマレート、ジ-n-ブチルスズマレート、ジ-t-ブチルスズマレート、ジイソブチルスズマレート、ジイソプロピルスズマレート、ジヘキシルスズマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズマレート、ジオクチルスズマレート、ジステアリルスズマレート、ジベンジルスズマレート、ジフェニルスズアジテート、ジ-n-ブチルスズアジテート、ジ-t-ブチルスズアジテート、ジイソブチルスズアジテート、ジイソプロピルスズアジテート、ジヘキシルスズジアセテート、ジ-2-エチルヘキシルスズアジテート、ジオクチルスズアジテート、ジステアリルスズアジテート、ジベンジルスズアジテートなどが挙げられる。

[0070] 化合物 (h) は、N-置換アミノケトン、N-置換アミノチオケトン、N-置換アミノアルデヒド、N-置換アミノチオアルデヒド又は分子中に-C(=M)-N<結合 (Mは酸素原子又は硫黄原子を表す) を有する化合物である。

[0071] 前記化合物 (h) としては、4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、1, 3-ビス (ジフェニルアミノ) -2-プロパノン、1, 7-ビス (メチルエチルアミノ) -4-ヘプタノン、4-ジ

メチルアミノベンゾフェノン、4-ジ-*t*-ブチルアミノベンゾフェノン、4-ジフェニルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-置換ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノン、等のN-置換アミノケトン及び対応するN-アミノチオケトン；4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド、4-ジビニルアミノベンズアルデヒド等のN-置換アミノアルデヒド類及び対応するN-置換アミノチオアルデヒド類；分子中に-C(=M)-N<結合(Mは酸素原子又は硫黄原子を表す)を有する化合物、例えば、N-メチル-β-プロピオラクタム、N-フェニル-β-プロピオラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-*t*-ブチル-2-ピロリドン、N-フェニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-フェニル-2-ピペリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-フェニル-ε-カプロラクタム、N-メチル-ω-カプロラクタム、N-フェニル-ω-カプロラクタム、N-メチル-ω-ラウロラクタム、N-ビニル-ω-ラウロラクタム、等のN-置換ラクタム類及び対応するN-置換チオラクタム類；1, 3-ジメチルエチレン尿素、1, 3-ジビニルエチレン尿素、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のN-置換環状尿素類及び対応するN-置換環状チオ尿素類等が挙げられる。

[0072] 化合物(i)は、N≡C-結合を有する化合物である。ここで、N≡C-結合を有する化合物とは、一般式R²⁶-CN(R²⁶は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、複素環式化合物である)で表される有機シアノ化合物である。

具体的には、2-シアノピリジン、3-シアノピリジン、アクリロニトリル等；ケトン、アルデヒド、エポキシに代表される求電子化合物、具体的には、ベンズアルデヒド、ベンゾフェノン、4-4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、3-グリシドシプロピルトリメトチシラン、アリルグ

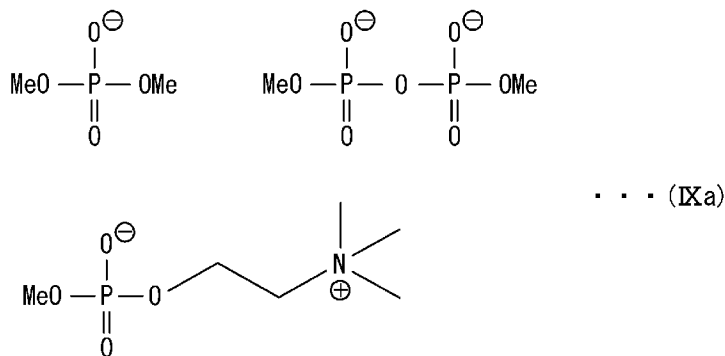
リシジルエーテル；ビニル基を有する有機化合物、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、スチレン、ビニルナフタレン、リン酸ビニル、ビニル酢酸エーテル、ピバロイル酸ビニル、ビニルトリメチルシラン、トリエトキシビニルシラン等が挙げられる。

[0073] 前記化合物（j）は、下記一般式（IX）で表される、リン酸残基を有する化合物である。



（一般式（IX）中、R²⁷及びR²⁸は、それぞれ独立して、炭素数1～20の直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数3～20の一価の脂環式炭化水素基及び一価の炭素数6～20の芳香族炭化水素基から選ばれる一価の炭化水素基、又は、水素原子である）

より具体的には、例えば下記一般式（IXa）で表されるリン酸残基が挙げられる。



[0074] 以上の化合物（a）～（j）は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもでき、化合物（a）～（j）以外の変性剤と組み合わせて用いることもできる。

[0075] 前記末端変性工程における変性反応は、溶液反応及び固相反応のいずれも用いることができるが、溶液反応（重合時に使用した未反応モノマーを含んだ溶液でもよい）が好適である。また、この変性反応の形式については特に制限はなく、バッチ式反応器を用いてもよく、多段連続式反応器やイン

ラインミキサなどの装置を用いて連続式で行ってもよい。また、該変性反応は、重合反応終了後、脱溶媒処理、水処理、熱処理、重合体単離に必要な諸操作などを行う前に実施することが好ましい。

[0076] 前記変性反応の温度は、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができる。具体的には20～100℃が好ましい範囲として挙げられる。温度が低くなると重合体の粘度が上昇する傾向があり、温度が高くなると重合活性末端が失活し易くなるので好ましくない。

[0077] ここで、前記重合触媒組成物の(A)成分に対する変性剤の使用量は、得られる変性重合体重合体の末端変性率によって相違するが、モル比で、好ましくは0.1～100、より好ましくは1.0～50である。変性剤の使用量を上記範囲内にすることによって、変性反応がより進行し、トルエン不溶分(ゲル)が生成しない低発熱性、耐摩耗性に優れた重合体を得ることができる。

この変性反応は、通常室温～100℃の攪拌下、好ましくは0.5分～2時間、より好ましくは3分～1時間の範囲で行うことが好ましい。高い末端リビング率を得るための触媒及び重合条件で重合し、引き続き末端変性反応をおこなうことによって、末端変性率の高い(好ましくは70%以上の)共役ジエン系重合体を得られる。

[0078] <ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、少なくとも、ゴム成分を含み、さらに必要に応じて、充填剤、架橋剤、その他の成分を含む。

そして、本発明のゴム組成物は、前記ゴム成分として、本発明の末端変性共役ジエン系重合体を含むことを特徴とする。これによって、優れた耐久性(耐摩耗性、耐破壊特性、耐亀裂成長性等)を得ることができる。

[0079] 前記ゴム成分中における前記末端変性共役ジエン系重合体の配合量(含有量)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るが、15質量%以上とすることが好ましい。

前記ゴム成分中における前記末端変性共役ジエン重合体の配合量が、15

質量%以上であると、前記末端変性共役ジエン系重合体の特性を十分に発揮することができる。

[0080] また、前記ゴム成分は、前記末端変性共役ジエン系重合体に加えて、イソプレングム（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）エチレンプロピレングム（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、イソプレン共重合体などの、他のゴム成分を混合することもできる。これらは、一種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0081] また、本発明のゴム組成物に含まれ得る充填剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、カーボンブラック、無機充填剤、などを挙げることができ、カーボンブラック及び無機充填剤から選択される少なくとも一種が好ましい。ここで、前記ゴム組成物には、カーボンブラックが含まれることがより好ましい。なお、前記充填剤は、補強性などを向上させるためにゴム組成物に配合するものである。

[0082] 前記充填剤の配合量（含有量）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るが、ゴム成分100質量部に対し、10～100質量部が好ましく、20～80質量部がより好ましく、30～60質量部が特に好ましい。

前記充填剤の配合量が、10質量部以上であると、充填剤を入れる効果（耐久性等）がみられ、100質量部以下であると、前記ゴム成分に充填剤を十分に混ぜ込むことができ、ゴム組成物としての性能を向上させることができる。

一方、前記充填剤の配合量が、前記より好ましい範囲、又は、前記特に好ましい範囲内であると、加工性と低ロス性及び耐久性のバランスの点で有利である。

[0083] 前記無機充填剤としては、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、シリカ、水酸化アルミニウム、クレイ、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、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、などが挙げられる。これらは、一種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

なお、無機充填剤を用いる時は適宜シランカップリング剤を使用してもよい。

[0084] また、前記架橋剤としては、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、硫黄系架橋剤、有機過氧化物系架橋剤、無機架橋剤、ポリアミン架橋剤、樹脂架橋剤、硫黄化合物系架橋剤、オキシムーニトロソアミン系架橋剤、などが挙げられるが、これらの中でもタイヤ用ゴム組成物としては硫黄系架橋剤がより好ましい。

[0085] 前記架橋剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ゴム成分100質量部に対し、0.1~20質量部が好ましい。

前記架橋剤の含有量が0.1質量部未満であると、架橋が十分に進行しなかったり、20質量部を超えると、一部の架橋剤により混練り中に架橋が進んでしまう傾向があったり、架橋物の物性が損なわれたりすることがある。

[0086] 本発明のゴム組成物は、その他の成分として加硫促進剤を併用することも可能であり、加硫促進剤としては、グアジニン系、アルデヒドーアミン系、アルデヒドーアンモニア系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、チウラム系、ジチオカルバメート系、ザンテート系等の化合物が使用できる。

また必要に応じて、軟化剤、加硫助剤、着色剤、難燃剤、滑剤、酸化防止剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、その他の配合剤等をその使用目的に応じて使用することができる。

[0087] また、本発明のゴム組成物は、架橋され、架橋ゴム組成物として用いてもよい。前記架橋ゴム組成物は、本発明のゴム組成物を架橋して得られたものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記架橋の条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、温度120～200℃、加温時間1分間～900分間が好ましい。

[0088] <ゴム製品>

本発明のゴム製品は、本発明のゴム組成物を用いたことを特徴とする。

得られたゴム製品は、耐久性（耐摩耗性、耐破壊特性、耐亀裂成長性等）に優れる。

ここで、ゴム製品の種類については、例えば、タイヤ、防振ゴム、免震ゴム、ベルト（コンベアベルト）、ゴムクローラ、各種ホース等が挙げられる。その中でも、耐久性が非常に有用となる点から、前記ゴム製品はタイヤであることが好ましい。

[0089] 前記ゴム組成物をタイヤに用いた場合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、サイド補強及びビードフィラーなどのゴム部材が挙げられる。

これらの中でも、前記適用部位をトレッドとすることが、耐久性の点で有利である。

前記タイヤを製造する方法としては、慣用の方法を用いることができる。例えば、タイヤ成形用ドラム上に、未加硫ゴム及び／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

[0090] 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。

[0091] （実施例1）

十分に乾燥した1000ml耐圧ガラス反応器を窒素置換し、1, 3-ブ

タジエン30gを含むヘキサン溶液300mlを添加した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にトリスビストリメチルシリルアミドガドリニウム ($Gd [N (SiMe_3)_2]_3$) 9.9 μ mol、1-ベンジルインデン19.8 μ mol、TIBAL (トリイソブチルアルミニウム) 0.82 mmol、DIBAL (ジイソブチルアルミニウムハイドライド) 0.33 mmolを混合し、12時間放置した。その後、MMA0-3A (東ソー製) 0.06mlとジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($Me_2NHP h B (C_6F_5)_4$) 4.95 mmolを混合し、6時間放置した。その後DEAC (ジエチルアルミニウムクロライド) 20 μ Lを仕込み触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ガドリニウム換算で9 μ molとなる量の触媒溶液をモノマー溶液へ添加し、50°Cで60分間重合を行った。重合後、添加した前記アルキルアルミニウムの総量に対して1.5倍等量の4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンを加え、1時間反応させた。その後、2,2'-メチレンビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェノール) 5質量%のイソプロパノール溶液1mlを加えて反応を停止させ、さらに大量のIPAで重合体を分離し、60°Cで真空乾燥し、末端変性重合体 (末端変性重合体A) を得た。

なお、得られた末端変性重合体Aの収量は、30gであった。

[0092] (実施例2)

実施例1の4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンに代えて、2-シアノピリジンを用いたこと以外は、実施例1と同様の条件で重合反応、変性反応及びその後の処理を行い、末端変性重合体 (末端変性重合体B) を得た。得られた重合体Bの収量は30gであった。

[0093] (実施例3)

実施例1の4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンに代えて、アクリロニトリルを用いたこと以外は、実施例1と同様の条件で重合反応、変性反応及びその後の処理を行い、末端変性重合体 (末端変性重合体C) を得た。得られた重合体Cの収量は30gであった。

[0094] (実施例4)

実施例1の4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンに代えて、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いたこと以外は、実施例1と同様の条件で重合反応、変性反応及びその後の処理を行い、末端変性重合体(末端変性重合体D)を得た。得られた重合体Dの収量は30gであった。

[0095] (実施例5)

実施例1の4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンに代えて、アクリルグリシジルエーテルを用いたこと以外は、実施例1と同様の条件で重合反応、変性反応及びその後の処理を行い、末端変性重合体(末端変性重合体E)を得た。得られた重合体Eの収量は30gであった。

[0096] (比較例1)

十分に乾燥した1000ml耐圧ガラス反応器を窒素置換し、1, 3-ブタジエン30gを含むヘキサン溶液300mlを添加した。一方、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ガラス製容器にトリスビストリメチルシリルアミドネオジウム($\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) 9.9 μmol 、1-ベンジルインデン19.8 μmol 、トリイソブチルアルミニウム 0.82 mmol 、ジイソブチルアルミニウムヒドライド0.33 mmol を混合し、12時間放置した。その後、MMA0-3A(東ソー製) 0.06mlとジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($\text{Me}_2\text{NHP h B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) 4.95 mmol を混合し、6時間放置した。その後、ジエチルアルミニウムクロライド20 μL を仕込み触媒溶液とした。その後、グローブボックスから触媒溶液を取り出し、ネオジウム換算で9 μmol となる量の触媒溶液をモノマー溶液へ添加し、50°Cで60分間重合を行った。重合後、添加した前記アルキルアルミニウムの総量に対して1.5倍等量の4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンを加え、1時間反応させた。その後、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)5質量%のイソプロパノール溶液1mlを加えて反応を停止させ、さらに大量のIPAで重合体を分離し、60°Cで真空乾燥し、末端変性重合体(末端変性重合体F

)を得た。

なお、得られた末端変性重合体Fの収量は、25gであった。

[0097] (比較例2)

比較例1の4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンに代えて、2-シアノピリジンを用いたこと以外は、比較例1と同様の条件で重合反応、変性反応及びその後の処理を行い、末端変性重合体(末端変性重合体G)を得た。得られた重合体Gの収量は25gであった。

[0098] (比較例3)

比較例1の4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンに代えて、アクリロニトリルを用いたこと以外は、比較例1と同様の条件で重合反応、変性反応及びその後の処理を行い、末端変性重合体(末端変性重合体H)を得た。得られた重合体Hの収量は25gであった。

[0099] (比較例4)

比較例1の4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンに代えて、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いたこと以外は、比較例1と同様の条件で重合反応、変性反応及びその後の処理を行い、末端変性重合体(末端変性重合体I)を得た。得られた重合体Iの収量は25gであった。

[0100] (比較例5)

比較例1の4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンに代えて、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いたこと以外は、比較例1と同様の条件で重合反応、変性反応及びその後の処理を行い、末端変性重合体(末端変性重合体J)を得た。得られた重合体Jの収量は25gであった。

[0101] (比較例6)

共役ジエン系重合体のサンプル(重合体K)として、ポリブタジエンゴムであるJSR製の「BR01」を用意した。

[0102] <評価>

(1) 重合体の評価

実施例及び比較例で得られた重合体の各サンプルについて、変性率、シス

− 1, 4 結合量、重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (MWD) を測定した。測定結果を表 1 に示す。

なお、シス− 1, 4 結合量については、¹H-NMR 及び¹³C-NMR により得られたピーク [¹H-NMR : δ 4. 6 − 4. 8 (3, 4-ビニルユニットの=CH₂)、5. 0 − 5. 2 (1, 4-ユニットの-CH=)、¹³C-NMR : δ 23. 4 (1, 4-シスユニット)、15. 9 (1, 4-トランスユニット)、18. 6 (3, 4-ユニット)] の積分比からそれぞれ算出した。

また、分子量分布 (Mw/Mn) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ [GPC : 東ソー製 HLC-8220 GPC、カラム : 東ソー製 GMHXL-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、重合体サンプルのポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (MWD : Mw/Mn) を求めた。

[0103] [表1]

重合体の種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
変性剤	4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン	2-シアノピリジン	アクリロニトリル	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	アクリルグリシジルエーテル	4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン	2-シアノピリジン	アクリロニトリル	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	アクリルグリシジルエーテル	−
シス− 1, 4 結合量 (%)	95.3	95.3	95.2	95.3	95.3	94.5	94.5	94.3	94.5	94.4	95.0
重量平均分子量 Mw (×10 ³)	319	315	321	325	326	351	350	355	357	356	568
分子量分布 (Mw/Mn)	1.65	1.58	1.63	1.69	1.70	2.42	2.42	2.46	2.48	2.50	3.30
変性率 (%)	72	75	72	71	71	35	35	30	29	30	−

[0104] (2) ゴム組成物の評価

各実施例及び比較例にて得られた末端変性重合体を用い、ゴム組成物のサンプルを作製した。そして、得られたゴム組成物のサンプルについて、以下の評価を行った。

(a) 低ロス性評価

得られたゴム組成物のサンプルについて、160℃で20分間の条件で加硫処理を施した。その後、東洋精機社製スペクトロメータを用い、初期荷重 : 100g、歪み : 2%、測定周波数 : 50Hz、測定温度 : 25℃及び60℃、の条件で、損失正接 (tan δ) を測定した。

測定値の評価については、比較例6のゴムの損失正接 (tan δ) を10

0としたときの指数値として表示し、数値が小さいほど良好な結果であることを示す。評価結果を表2に示す。

(b) 耐破壊特性

得られたゴム組成物のサンプルを、トレッド用ゴムとして用いて、供試タイヤを作製した。ゴムのリング形状引張強度を測定し、比較例6の引張強度を100とした場合の指数で表示した。指数値が大きい程、耐破壊特性に優れることを示す。評価結果を表2に示す。

[0105] [表2]

サンプル		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
配合組成 (質量部)	重合体	末端変性重合体A	末端変性重合体B	末端変性重合体C	末端変性重合体D	末端変性重合体E	末端変性重合体F	末端変性重合体G	末端変性重合体H	末端変性重合体I	末端変性重合体J	重合体K
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック *1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ステアリン酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	老化防止剤 *2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	WAX *3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	加硫促進剤A *4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤B *5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	加硫促進剤C *6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
評価	低ロス性	76	73	90	80	83	92	91	98	92	94	100
	耐破壊特性	138	140	120	128	125	119	119	103	112	110	100

[0106] *1 : 三菱化学 (株) 製、商品名「DIABLACK N234」

*2 : 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、大内新興化学工業 (株) 製、商品名「ノクラック6c」

*3 : マイクロクリスタリンワックス、精工化学 (株) 製、商品名「サントイトS」

*4 : ジフェニルグアニジン、大内新興化学工業 (株) 製、商標「ノクセラ-D」

*5 : ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、大内新興化学工業 (株) 製、商品名「ノクセラ-DM-P」

*6 : N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (加硫促進剤)、大内新興化学工業 (株) 製、商品名「ノクセラ-NS-P」

産業上の利用可能性

[0107] 本発明によれば、高いシス-1,4結合量及び低い分子量分布を有し、耐

久性（耐摩耗性、耐破壊特性、耐亀裂成長性等）に優れた末端変性共役ジエン系重合体及びその製造方法を提供することができる。さらに、本発明によれば、上記末端変性共役ジエン系重合体を用いることで、耐久性に優れたゴム組成物及びゴム製品を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定による分子量分布が2未満であり、シス-1,4結合量が95%以上であることを特徴とする、末端変性共役ジエン系重合体。
- [請求項2] 前記分子量分布が1.7以下であることを特徴とする、請求項1に記載の末端変性共役ジエン系重合体。
- [請求項3] 前記末端変性共役ジエン系重合体を構成する共役ジエン系重合体が、ポリブタジエン又はポリイソプレンであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の末端変性共役ジエン系重合体。
- [請求項4] 前記末端変性共役ジエン系重合体は、重合触媒組成物を用いて共役ジエン系化合物を重合させ、該重合によって得られた重合体の末端を変性させてなり、
前記重合触媒組成物が、希土類元素化合物と、置換又は無置換のシクロペンタジエン、置換又は無置換のインデン、及び、置換又は無置換のフルオレンから選択されるシクロペンタジエン骨格を有する配位化合物と、非配位性アニオン及びカチオンからなるイオン性化合物と、アルミノキサンとを含むことを特徴とする、請求項1に記載の末端変性共役ジエン系重合体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の末端変性共役ジエン系重合体を含むことを特徴とする、ゴム組成物。
- [請求項6] 請求項5に記載のゴム組成物を用いたことを特徴とする、ゴム製品。
- [請求項7] (A) 成分：希土類元素化合物と、
(D) 成分：置換又は無置換のシクロペンタジエン、置換又は無置換のインデン、及び、置換又は無置換のフルオレンから選択されるシクロペンタジエン骨格を有する配位化合物と、
(B) 成分：非配位性アニオン及びカチオンとからなるイオン性化合物（B-1）及びアルミノキサン（B-2）と

を含む重合触媒組成物を用いることを特徴とする、請求項 1 に記載の末端変性共役ジエン系重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2017/013101
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08C19/00(2006.01)i, C08F4/54(2006.01)i, C08F4/606(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)
C08C19, C08F4/54, C08F4/606

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	WO 2008/078814 A1 (JSR Corp.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims; paragraphs [0086], [0169]; examples & US 2010/0317794 A1 claims; paragraphs [0091], [0179]; examples & EP 2098541 A1 & KR 10-2009-0091807 A & CN 101600736 A	1-3, 5, 6 1-7
X Y	WO 2006/112450 A1 (Bridgestone Corp.), 26 October 2006 (26.10.2006), claims; paragraph [0111]; comparative examples 1, 4, 8 & US 2009/0292043 A1 claims; paragraph [0190]; comparative examples 1, 4, 8 & EP 1873168 A1 & KR 10-2007-0119092 A & CN 101160328 A	1, 3, 5, 6 1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 June 2017 (06.06.17)	Date of mailing of the international search report 20 June 2017 (20.06.17)
--	---

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/JP2017/013101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2013/115242 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 08 August 2013 (08.08.2013), claims; paragraphs [0082], [0083]; comparative example 14; examples 21, 37 & US 2014/0378620 A1 claims; paragraphs [0130] to [0137]; comparative example 14; examples 21, 37 & EP 2810960 A1 & CN 104080817 A & KR 10-2014-0107647 A	1-3, 5, 6 1-7
X	JP 2013-118995 A (Bridgestone Sports Co., Ltd.), 17 June 2013 (17.06.2013), claims; paragraph [0046]; examples & US 2013/0150183 A1 claims; paragraph [0054]; examples	1-7
X	JP 2013-118989 A (Bridgestone Sports Co., Ltd.), 17 June 2013 (17.06.2013), claims; paragraph [0049]; examples & US 2013/0150182 A1 claims; paragraph [0058]; examples	1-7
Y	JP 2008-291096 A (Bridgestone Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; paragraphs [0046], [0047], [0051]; examples & US 2010/0190940 A1 claims; paragraphs [0047] to [0052]; examples & WO 2008/146643 A1 & EP 2154163 A1 & KR 10-2010-0017900 A & CN 101796084 A	1-7
Y	WO 2011/016210 A1 (Bridgestone Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims; paragraphs [0045] to [0047], [0059]; examples & JP 2015-78380 A & US 2012/0196993 A1 claims; paragraphs [0049] to [0051], [0063]; examples & EP 2463313 A1 & CN 102549024 A & KR 10-2012-0052385 A	1-7
Y	WO 2016/027401 A1 (Bridgestone Corp.), 25 February 2016 (25.02.2016), claims; paragraph [0098]; examples & CN 106604935 A	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-313710 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 14 November 2000 (14.11.2000), claims; examples & US 2003/0018144 A1 claims; examples & WO 2000/052062 A1 & EP 1086957 A1	1-7
Y	JP 2003-292513 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 15 October 2003 (15.10.2003), claims; paragraph [0031]; examples & US 2005/0170951 A1 claims; paragraph [0035]; examples & WO 2003/082932 A1 & EP 1500667 A1	1-7
Y	JP 2004-27103 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 29 January 2004 (29.01.2004), claims; examples & US 2006/0058179 A1 claims; examples & WO 2004/003022 A1 & EP 1541593 A1	1-7
Y	JP 2007-63240 A (Riken, Japan), 15 March 2007 (15.03.2007), claims; examples (Family: none)	1-7
Y	WO 2007/129670 A1 (Riken, Japan), 15 November 2007 (15.11.2007), claims; examples & US 2009/0264604 A1 claims; examples & EP 2017280 A1 & KR 10-2009-0024144 A & CN 101443343 A	1-7
A	WO 2016/027402 A1 (Bridgestone Corp.), 25 February 2016 (25.02.2016), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2015-206049 A (Bridgestone Corp.), 19 November 2015 (19.11.2015), claims & US 2011/0077325 A1 claims & WO 2011/041534 A1 & EP 2483317 A1 & CN 102639568 A & KR 10-2012-0088733 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08C19/00(2006.01)i, C08F4/54(2006.01)i, C08F4/606(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. C08C19, C08F4/54, C08F4/606

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 1971-2017年
 日本国実用新案登録公報 1996-2017年
 日本国登録実用新案公報 1994-2017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	WO 2008/078814 A1（JSR株式会社）2008.07.03, 請求の範囲、 [0086][0169]、実施例 & US 2010/0317794 A1(claims, [0091][0179], examples) & EP 2098541 A1 & KR 10-2009-0091807 A & CN 101600736 A	1-3, 5, 6 1-7
X Y	WO 2006/112450 A1（株式会社ブリヂストン）2006.10.26, 請求の範 囲、[0111]、比較例1、4、8 & US 2009/0292043 A1(claims, [0190], comparative example 1, 4, 8) & EP 1873168 A1 & KR 10-2007-0119092 A & CN 101160328 A	1, 3, 5, 6 1-7

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06.06.2017	国際調査報告の発送日 20.06.2017
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） 渡辺 陽子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 Y	WO 2013/115242 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2013.08.08, 請求の範囲、[0082][0083]、比較例14、実施例21、37 & US 2014/0378620 A1(claims, [0130]-[0137], comparative example 14, example 21, 37) & EP 2810960 A1 & CN 104080817 A & KR 10-2014-0107647 A	1-3, 5, 6 1-7
X	JP 2013-118995 A (ブリヂストンスポーツ株式会社) 2013.06.17, 特許請求の範囲、[0046]、実施例 & US 2013/0150183 A1(claims, [0054], examples)	1-7
X	JP 2013-118989 A (ブリヂストンスポーツ株式会社) 2013.06.17, 特許請求の範囲、[0049]、実施例 & US 2013/0150182 A1(claims, [0058], examples)	1-7
Y	JP 2008-291096 A (株式会社ブリヂストン) 2008.12.04, 特許請求の範囲、[0046][0047][0051]、実施例 & US 2010/0190940 A1(claims, [0047]-[0052], examples) & WO 2008/146643 A1 & EP 2154163 A1 & KR 10-2010-0017900 A & CN 101796084 A	1-7
Y	WO 2011/016210 A1 (株式会社ブリヂストン) 2011.02.10, 請求の範囲、[0045]-[0047][0059]、実施例 & JP 2015-78380 A & US 2012/0196993 A1(claims, [0049]-[0051][0063], examples) & EP 2463313 A1 & CN 102549024 A & KR 10-2012-0052385 A	1-7
Y	WO 2016/027401 A1 (株式会社ブリヂストン) 2016.02.25, 請求の範囲、[0098]、実施例 & CN 106604935 A	1-7
Y	JP 2000-313710 A (理化学研究所) 2000.11.14, 特許請求の範囲、実施例 & US 2003/0018144 A1(claims, examples) & WO 2000/052062 A1 & EP 1086957 A1	1-7
Y	JP 2003-292513 A (理化学研究所) 2003.10.15, 特許請求の範囲、[0031]、実施例 & US 2005/0170951 A1(claims, [0035], examples) & WO 2003/082932 A1 & EP 1500667 A1	1-7
Y	JP 2004-27103 A (理化学研究所) 2004.01.29, 特許請求の範囲、実施例 & US 2006/0058179 A1(claims, examples) & WO 2004/003022 A1 & EP 1541593 A1	1-7
Y	JP 2007-63240 A (独立行政法人理化学研究所) 2007.03.15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7

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
Y	WO 2007/129670 A1 (独立行政法人理化学研究所) 2007. 11. 15, 特許請求の範囲、実施例 & US 2009/0264604 A1(claims, examples) & EP 2017280 A1 & KR 10-2009-0024144 A & CN 101443343 A	1-7
A	WO 2016/027402 A1 (株式会社ブリヂストン) 2016. 02. 25, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2015-206049 A (株式会社ブリヂストン) 2015. 11. 19, 特許請求の範囲 & US 2011/0077325 A1(claims) & WO 2011/041534 A1 & EP 2483317 A1 & CN 102639568 A & KR 10-2012-0088733 A	1-7