

(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  
2013年12月5日(05.12.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/179651 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 4/54 (2006.01) C08F 36/08 (2006.01)  
C08F 4/605 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/003367
- (22) 国際出願日: 2013年5月28日(28.05.2013)
- (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 2012-123620 2012年5月30日(30.05.2012) 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1丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 会田 昭二郎(KAITA, Shojiro); 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 玉木 悟(TAMAKI, Satoru); 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000113 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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: POLYMERIZATION CATALYST COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SYNTHETIC POLYISOPRENE, AND SYNTHETIC POLYISOPRENE

(54) 発明の名称: 重合触媒組成物、合成ポリイソプレンの製造方法、及び合成ポリイソプレン

(57) Abstract: Provided is a polymerization catalyst composition which enables efficient synthesis of a polyisoprene having a high molecular weight under industrial conditions without accompanying excessive gelation. A polymerization catalyst composition which is characterized by containing: a rare earth element compound represented by general formula (i) (component (A)) M-(NQ<sup>1</sup>)(NQ<sup>2</sup>)(NQ<sup>3</sup>) (i) (wherein M represents at least one element selected from among lanthanoids, scandium and yttrium; and NQ<sup>1</sup>, NQ<sup>2</sup> and NQ<sup>3</sup> respectively represent amide groups which may be the same as or different from each other but have an M-N bond); at least one compound selected from among ionic compounds and halogen compounds (component (B)); and a compound represented by general formula (X) (component (C)) YR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup> (X) (wherein Y represents a metal that is selected from among group 1, group 2, group 12 and group 13 elements of the periodic table; each of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represents a hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms or a hydrogen atom, R<sup>3</sup> represents a hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms, and R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may be the same as or different from each other; in cases where Y is a metal that is selected from among group 1 elements of the periodic table, a is 1 and b and c are 0; in cases where Y is a metal that is selected from among group 2 and group 12 elements of the periodic table, a and b are 1 and c is 0; and in cases where Y is a metal that is selected from among group 13 elements of the periodic table, a, b and c are 1).

(57) 要約: 過剰なゲル化を伴うことなく、工業的な条件下で効率よく高分子量のポリイソプレンの合成が可能な重合触媒組成物を提供する。下記一般式(i)で表される希土類元素化合物((A)成分) M-(NQ<sup>1</sup>)(NQ<sup>2</sup>)(NQ<sup>3</sup>) (i) (式中、Mはランタノイド、スカンジウム、イットリウムから選択される少なくとも一種であり、NQ<sup>1</sup>、NQ<sup>2</sup>及びNQ<sup>3</sup>はアミド基であり、同一であっても異なってもよく、ただし、M-N結合を有する)と、イオン性化合物及びハロゲン化合物から選択される少なくとも一種((B)成分)と下記一般式(ii)で表される化合物((C)成分) YR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup> (ii) (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<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は炭素数1~10の炭化水素基または水素原子で、R<sup>3</sup>は炭素数1~10の炭化水素基であり、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ互いに同一または異なってもよく、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)とを含む、ことを特徴とする重合触媒組成物。

WO 2013/179651 A1

## 明 細 書

発明の名称：

重合触媒組成物、合成ポリイソプレンの製造方法、及び合成ポリイソプレン

### 技術分野

[0001] 本発明は、重合触媒組成物、該重合触媒組成物を用いた合成ポリイソプレンの製造方法、該方法で製造された合成ポリイソプレンに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、省エネルギー、省資源の社会的要請のもと、タイヤの耐久性の要求から、耐破壊特性、耐摩耗性、耐亀裂成長性の優れたゴム材料も多く望まれるようになってきた。これらの性能の優れたゴムとしては天然ゴムが知られるが、天然ゴムの値段が高騰しており、天然ゴムと同等の耐久性を有する合成ゴムの開発が必要とされている。

合成ポリイソプレンの性能をより天然ゴムに近づけ、耐久性を向上させるために、従来より、合成ポリイソプレンの高シス化による伸長結晶性の改良が行われてきた（例えば、特許文献1-3参照）。これにより合成ポリイソプレンの耐久性は改良されたが、目的量のポリイソプレンを得るために大量の触媒が必要であることから、合成ポリイソプレン中の触媒残渣量が多く、その為、高シビリティ条件下の耐久性は天然ゴムには及ばないという問題がある。また、一部の技術においては、ハロゲンや芳香族系の溶媒を使用することにより、工業生産の際の環境負荷が極めて高いという難点があった。

また、イソプレン骨格を有する重合体は、他のモノマーから構成された重合体に比べ、高分子量の重合体を効率よく製造しにくいことが分かっており、このことが高シビリティ条件下での耐久性を低下させる要因と考えられる。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2004-27179号公報

特許文献2：国際公開第2006-078021号パンフレット

特許文献3：特許第3813926号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] そこで、本発明の目的は、工業的な条件下で効率よく高分子量のポリイソプレンの合成が可能な重合触媒組成物を提供することにある。また、該重合触媒組成物を用いることで、高シビリティ条件下でも良好な耐久性を奏するゴム組成物を得ることのできる合成ポリイソプレンの製造方法、及び該合成ポリイソプレンを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0005] 上記目的を達成するための本発明の構成は、次の通りである。

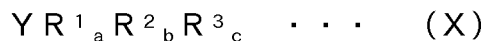
即ち、本発明の重合触媒組成物は、下記一般式 (i) で表される希土類元素化合物 ((A) 成分)



(式中、Mはランタノイド、スカンジウム、イットリウムから選択される少なくとも一種であり、NQ<sup>1</sup>、NQ<sup>2</sup>及びNQ<sup>3</sup>はアミド基であり、同一であっても異なってもよく、ただし、M-N結合を有する) と、

イオン性化合物及びハロゲン化合物から選択される少なくとも一種 ((B) 成分) と、

下記一般式 (ii) で表される化合物 ((C) 成分)



(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<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は炭素数1~10の炭化水素基または水素原子で、R<sup>3</sup>は炭素数1~10の炭化水素基であり、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ互いに同一または異なってもよく、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

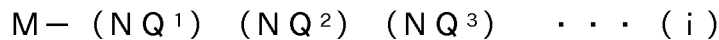
は1で且つcは0であり、Yが周期律表第13族から選択される金属である場合には、a、b及びcは1である)と

を含む、ことを特徴とする。

この重合触媒組成物を用いることにより、高分子量のポリイソプレンの合成が可能である。また、該重合触媒組成物を用いることで、高シビリティ条件下でも良好な耐久性を奏するゴム組成物を得ることができる。

なお、本明細書における「希土類元素」とは、ランタノイド元素、スカンジウム、またはイットリウムを指すものとする。

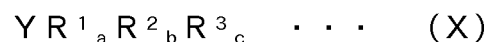
[0006] また、本発明の合成ポリイソプレンの製造方法は、下記一般式(i)で表される希土類元素化合物((A)成分)



(式中、Mはランタノイド、スカンジウム、イットリウムから選択される少なくとも一種であり、NQ<sup>1</sup>、NQ<sup>2</sup>及びNQ<sup>3</sup>はアミド基であり、同一であっても異なってもよく、ただし、M-N結合を有する)と、

イオン性化合物及びハロゲン化合物から選択される少なくとも一種((B)成分)と、

下記一般式(ii)で表される化合物((C)成分)



(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<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は炭素数1~10の炭化水素基または水素原子で、R<sup>3</sup>は炭素数1~10の炭化水素基であり、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ互いに同一または異なってもよく、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)と

を含む重合触媒組成物の存在下で、イソプレンモノマーを重合させる、ことを特徴とする。

上記のように、(A)～(C)成分を有する触媒組成物を使用してイソプレンモノマーを合成することで、過剰のゲル化を伴うことなく、高分子量のポリイソプレンの製造が可能である。これにより、該ポリイソプレンをゴム組成物に配合することで、その耐久性を向上させることが可能である。

[0007] なお、本明細書において、「合成ポリイソプレン」とは、イソプレンを単量体（モノマー）として重合（合成）したイソプレンの単独重合体（ホモポリマー）を意味し、重合体の高分子鎖の一部を変性したものも含む。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、過剰なゲル化を伴うことなく、工業的な条件下で効率よく高分子量のポリイソプレンの合成が可能な重合触媒組成物を提供することができる。また、該重合触媒組成物を用いることで、高シビリティ条件下でも良好な耐久性を奏するゴム組成物を得ることのできる合成ポリイソプレンの製造方法、及び該合成ポリイソプレンを提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0009] （合成ポリイソプレン）

本発明に係る重合触媒組成物を用いて製造される重合体は、合成ポリイソプレンである。

[0010] ーシスー1，4結合量ー

前記合成ポリイソプレンのシスー1，4結合量としては、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、95%以上が好ましく、97%以上がより好ましく、98%以上が特に好ましい。

前記シスー1，4結合量が、95%以上であると、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、更に、98%以上であると、より高い耐久性を得るのに十分な伸長結晶性を生成できる。

[0011] ートランスー1，4結合量ー

前記合成ポリイソプレンのトランスー1，4結合量としては、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、5%未満が好ましく、3%未満がより好ましく、1%未満が特に好ましい。

前記トランス-1,4結合量を5%未満とすると、伸長結晶性が阻害を受けにくくなる。

[0012] -3,4-ビニル結合量-

-3,4-ビニル結合量-

前記合成ポリイソプレンの3,4-ビニル結合量としては、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、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、1%以下が特に好ましい。

前記3,4-ビニル結合量を5%以下とすると、伸長結晶性が阻害を受けにくくなる。

[0013] -重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) -

前記ポリイソプレンの重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、100万以上が好ましく、更に150万以上が好ましい。

-数平均分子量 (M<sub>n</sub>) -

前記ポリイソプレンの数平均分子量 (M<sub>n</sub>) は、40万以上が好ましく、更に50万以上が好ましい。

[0014] -触媒残渣量-

前記ポリイソプレンの触媒残渣量は、600ppm以下が好ましく、200ppm以下が更に好ましい。触媒残渣量を、600ppm以下にすることで、高シビリティ条件下の耐久性が良好となる。なお、ここでいう触媒残渣量とは、具体的にはポリイソプレン中に残存する希土類元素化合物の測定値をいうものとする。

[0015] (合成ポリイソプレンの製造方法)

次に、前記合成ポリイソプレンを製造することができる製造方法を詳細に説明する。但し、以下に詳述する製造方法は、あくまで例示に過ぎない。

[0016] 前記合成ポリイソプレンの製造方法は、少なくとも、重合工程を含み、さらに、必要に応じて適宜選択した、カップリング工程、洗浄工程、その他の工程を含む。

[0017] -重合工程-

本発明における重合工程は、イソプレンモノマーを重合する工程である。

前記重合工程においては、本発明の重合触媒組成物を用いること以外は、通常の配位イオン重合触媒による重合体の製造方法と同様にして、単量体であるイソプレンを重合させることができる。本発明において、使用される重合触媒または重合触媒組成物については、後に詳述する。

[0018] 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、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、またはこれらの混合物を好適に使用できる。さらに、沸点がトルエンより低い、毒性が低い等の利点を有することから、シクロヘキサンの使用が好ましい。

[0019] 前記重合工程は、重合触媒組成物を使用する場合、例えば、(1)単量体としてイソプレンを含む重合反応系中に、重合触媒組成物の構成成分を別個に提供し、該反応系中において重合触媒組成物としてもよいし、(2)予め調製された重合触媒組成物を重合反応系中に提供してもよい。

[0020] 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。

[0021] 前記重合工程において、イソプレンの重合反応は、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、 $-100^{\circ}\text{C}$ ~ $200^{\circ}\text{C}$ 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、イソプレン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、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。

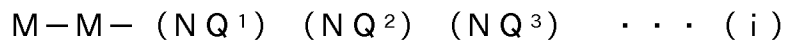
## [0022] ー重合触媒組成物ー

次に、本発明の重合触媒組成物について説明する。

本発明の重合触媒組成物の触媒活性は、 $30\text{ kg}/\text{mol}\cdot\text{h}$ 以上が好ましく、 $1000\text{ kg}/\text{mol}\cdot\text{h}$ 以上が更に好ましい。触媒活性を $30\text{ kg}/\text{mol}\cdot\text{h}$ 以上にすることで、効率よくポリイソプレンを合成することが可能となる。なお、ここでいう触媒活性の数値は、触媒単位モル、及び単位時間あたりにポリイソプレンを製造する能力を示すものとする。

前記重合触媒組成物は、少なくとも

(A) 成分：下記一般式 (i) で表される希土類元素化合物



(式中、Mはランタノイド、スカンジウム、イットリウムから選択される少なくとも一種であり、NQ<sup>1</sup>、NQ<sup>2</sup>及びNQ<sup>3</sup>はアミド基であり、同一であっても異なってもよく、ただし、M-N結合を有する)と、

(B) 成分：イオン性化合物 (B-1) 及びハロゲン化合物 (B-3) のうち少なくとも一種と、

(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<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は炭素数1~10の炭化水素基または水素原子で、R<sup>3</sup>は炭素数1~10の炭化水素基であり、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ互いに同一または異なってもよく、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)で表される化合物とを含む。

上記 (A) 成分は、希土類元素化合物ルイス塩基との反応物であって、希土類元素と炭素との結合を有さない反応物も含む。

上記 (B-1) は、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合

物を含む。

上記（B-3）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を含む。

なお、さらにアルミノキサン（B-2）を含んでいてもよい。

また、アニオン性配位子となり得る化合物（（D）成分）を含んでいてもよい。

[0023] 上記式（i）において、NQが表すアミド基としては、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などの脂肪族アミド基；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などのアリアルアミド基、ビストリメチルシリルアミド基などのビストリアルキルシリルアミド基のいずれでもよいが、ビストリメチルシリルアミド基が好ましい。

[0024] なお、重合反応系において、重合触媒組成物に含まれる（A）成分のモル量は、後に添加されるイソプレンモノマーの1/5000以下、特に1/10000以下であることが好ましい。具体的な濃度としては、0.1~0.0001 mol/lの範囲であることが好ましい。モル比率をこのように規定することで、シス-1,4結合量が向上する他、触媒の活性が向上するため、合成ポリイソプレン中の触媒残渣量を大きく低減させることができる。これにより、該ポリイソプレンをゴム組成物に配合することで、その耐久性をより向上させることが可能である。

[0025] 上記重合触媒組成物に用いる（A）成分は、希土類元素化合物または該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物であり、ここで、希土類元素化合物及び該希土類元素化合物とルイス塩基との反応物は、希土類元素と炭素との結合を有さないことが好ましい。該希土類元素化合物及び反応物が希土類元

素-炭素結合を有さない場合、化合物が安定であり、取り扱いやすい。ここで、希土類元素化合物とは、周期律表中の原子番号57～71の元素から構成されるランタノイド元素またはスカンジウムもしくはイットリウムを含有する化合物である。

なお、ランタノイド元素の具体例としては、ランタニウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミニウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを挙げることができる。なお、上記(A)成分は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0026] 上記重合触媒組成物に用いる(A)成分において、上記希土類元素化合物と反応するルイス塩基としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルアニリン、トリメチルホスフィン、塩化リチウム、中性のオレフィン類、中性のジオレフィン類等が挙げられる。

[0027] 上記重合触媒組成物に用いる(B)成分は、イオン性化合物(B-1)及びハロゲン化合物(B-3)よりなる群から選択される少なくとも一種の化合物である。なお、環境面への配慮より、ハロゲン化合物(B-3)と比して、イオン性化合物(B-1)をより好適に使用できる。

[0028] 上記(B-1)で表されるイオン性化合物は、非配位性アニオンとカチオンとからなり、上記(A)成分である希土類元素化合物またはそのルイス塩基との反応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

エニル) 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、トリデカハイドライドー7, 8-ジカルバウンデカボレート等が挙げられる。好ましくは、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレートが挙げられる。一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、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。また、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、上記重合触媒組成物

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更に好ましい。

[0029] 上記(B-2)で表されるアルミノキサンは、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： $(-A | (R') O -)$ で示される繰り返し単位を有する鎖状アルミノキサンまた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/またはアルコキシ基で置換されてもよく、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好適に用いることができる。なお、上記重合触媒組成物におけるアルミノキサンの含有量は、(A)成分を構成する希土類元素Mと、アルミノキサンのアルミニウム元素A |との元素比率A | / Mが、10~1000程度となるようにすることが好ましい。

[0030] 上記(B-3)で表されるハロゲン化合物は、ルイス酸、金属ハロゲン化合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を含み、例えば、上記(A)成分である希土類元素化合物またはそのルイス塩基との反応物と反応して、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合物とルイス塩基との錯化合物の方が好適に使用できる。また、ハロゲン化合物としては、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

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、より好ましい。

なお、上記重合触媒組成物における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。

[0031] 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、 $Al(C_6F_5)_3$ 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III, IV, V, VIまたはVII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る。好ましくはアルミニウムハロゲン化物または有機金属ハロゲン化物が挙げられる。また、ハロゲン元素としては、塩素または臭素が好ましい。上記ルイス酸として、具体的には、メチルアルミニウムジブROMA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ROMA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ROMA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ROMA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ROMA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ROMA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ROMA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ROMAイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジブチル錫ジクロライド、アルミニウムトリブROMA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、四塩化錫、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ROMAイド、エチルアルミニウムセスキブROMAイド、エチルアルミニウムジブROMAイドが特に好ましい。

[0032] 上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、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。

[0033] また、上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。

[0034] 上記ルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物1モル当り、0.01~30モル、好ましくは0.5~10モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリマー中に残存する金属を低減することができる。

[0035] 上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。

[0036] 上記重合触媒組成物に用いる (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<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一または異なり、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子で、R<sup>3</sup>は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R<sup>3</sup>は上記R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>と同一または異なってもよく、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 (X a) :



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一または異なり、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子で、R<sup>3</sup>は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R<sup>3</sup>は上記R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>と同一または異なってもよい) 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 (X a) 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、トリー n - ブチルアルミニウム、トリー n - プロピルアルミニウム、トリー n - ブチルアルミニウム、トリー 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ヒドライド、n - プロピルアルミニウムジヒドライド、イソブチルアルミニウムジヒ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、トリー n - ブチル

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、上記重合触媒組成物における (C) 成分の含有量は、(A) 成分に対して10倍モル以上であることが好ましく、特に20~1000倍モルであることが更に好ましい。また、(C) 成分の含有量は、後に添加するイソプレンモノマーのモル量の1/5000以上、特に1/3000~1/10とすることが好ましい。モル比率をこのように規定することで、シス-1, 4結合量が向上する他、触媒の活性が向上するため、合成ポリイソプレン中の触媒残渣量を大きく低減させることができる。これにより、該ポリイソプレンをゴム組成物に配合することで、その耐久性をより向上させることが可能である。

[0037] —アニオン性配位子となり得る化合物—

前記アニオン性配位子となり得る化合物 ((D) 成分) は、(A) 成分のアミド基と交換可能なものであれば特に限定されないが、OH基、NH基、SH基のいずれかを有することが好ましい。

[0038] 具体的な化合物として、OH基を有するものとしては、脂肪族アルコール、芳香族アルコール等が挙げられる。具体的にはジブチルヒドロキシルエー、アルキル化フェノール、4, 4'-チオビス-(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-t-4-エチルフェノール、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル) ブタン、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチリルチオ

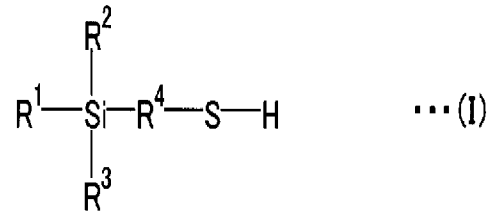
プロピオネート等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。例えば、ヒンダードフェノール系のものとして、トリエチレングリコール-ビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6 - ヘキサンジオール-ビス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジー t - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、ペンタエリスリル-テトラキス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2 - チオージエチレンビス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナマミド)、3, 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルフォソフォネート - ジエチルエステル、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - イソシアヌレート、オクチル化ジフェニルアミン、2, 4 - ビス [(オクチルチオ) メチル] - o - クレゾール等を挙げることができる。

また、ヒドラジン系として、N, N' - ビス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジンを挙げることができる。

[0039] NH基を有するものとしては、アルキルアミン、アリールアミン等の第1級アミンあるいは第2級アミンを挙げることができる。具体的には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ピロール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、N, N' - ジベンジルエチレンジアミン、ビス (2 - ジフェニルフォスフィノフェニル) アミン等が挙げられる。

[0040] SH基を有するものとしては、脂肪族チオール、芳香族チオール等のほか、下記一般式 (I)、(II) で示される化合物が挙げられる。

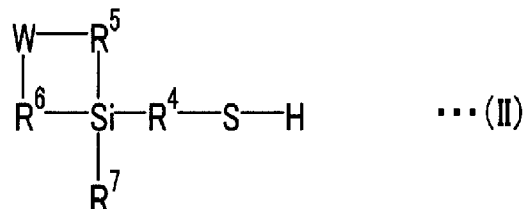
[化1]



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ独立して $-\text{O}-\text{C}_j\text{H}_{2j+1}$ 、 $-(\text{O}-\text{C}_k\text{H}_{2k}-)_a-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 又は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で表され、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ の少なくとも1つが $-(\text{O}-\text{C}_k\text{H}_{2k}-)_a-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ であり、 $j$ 、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立して0~12であり、 $k$ 及び $a$ はそれぞれ独立して1~12であり、 $\text{R}^4$ は炭素数1~12であって、直鎖、分岐、もしくは環状の、飽和もしくは不飽和の、アルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、シクロアルケニルアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、シクロアルキルアルケニレン基、シクロアルケニルアルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基である。)

一般式(I)で示されるものの具体例として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、(メルカプトメチル)ジメチルエトキシシラン、(メルカプトメチル)ジメチルエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[化2]

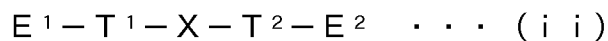


(式中、 $\text{W}$ は $-\text{N}\text{R}^8-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{C}\text{R}^9\text{R}^{10}-$ (ここで、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は $-\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ であり、 $\text{R}^{10}$ は $-\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$ であり、 $p$ 及び $q$ はそれぞれ独立して0~20である。)で表され、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ はそれぞれ独立して $-\text{M}-\text{C}_r\text{H}_{2r}-$ (ここで

、Mは—O—又は—CH<sub>2</sub>—であり、rは1～20である。)で表され、R<sup>7</sup>は—O—C<sub>j</sub>H<sub>2j+1</sub>、—(O—C<sub>k</sub>H<sub>2k</sub>)<sub>a</sub>—O—C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>又は—C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>で表され、j、m及びnはそれぞれ独立して0～12であり、k及びaはそれぞれ独立して1～12であり、R<sup>4</sup>は炭素数1～12であって、直鎖、分岐、もしくは環状の、飽和もしくは不飽和の、アルキレン基、シクロアルキレン基、シクロアルキルアルキレン基、シクロアルケニルアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、シクロアルキルアルケニレン基、シクロアルケニルアルケニレン基、アリーレン基又はアラルキレン基である。)

一般式(II)で示されるものの具体例として、3-メルカプトプロピル(エトキシ)-1, 3-ジオキサ-6-メチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-メルカプトプロピル(エトキシ)-1, 3-ジオキサ-6-ブチルアザ-2-シラシクロオクタン、3-メルカプトプロピル(エトキシ)-1, 3-ジオキサ-6-ドデシルアザ-2-シラシクロオクタンなどが挙げられる。

[0041] (D)成分としては、好適には下記一般式(i i)で表されるアニオン性三座配位子前駆体を使用できる。



(Rは、第15族原子から選択される配位原子を含むアニオン性電子供与基を示し、E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、第15族及び16族原子から選択される配位原子を含む中性電子供与基を示し、T<sup>1</sup>及びT<sup>2</sup>はそれぞれ、XとE<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>を架橋する架橋基を示す)

[0042] (D)成分は、前記希土類元素化合物((A)成分)1molに対して、0.01～10mol、特に0.1～1.2mol添加するのが好ましい。添加量が0.1mol以上であれば、触媒活性が十分高くなり、効率よくポリイソプレンを合成することが可能となる。添加量を希土類元素化合物と当量(1.0mol)とすることが好ましいが、過剰量添加されていてもよい。しかし、また、添加量が1.2mol超とすると、試薬のロスが大きいいため、好ましくない。

- [0043] 上記一般式 ( i i ) 中、中性の電子供与基  $E^1$  及び  $E^2$  は、第 15 族及び第 16 族から選択される配位原子を含む基である。また、 $E^1$  及び  $E^2$  は同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。該配位原子としては、窒素 N、リン P、酸素 O、硫黄 S などが例示されるが、好ましくは P である。
- [0044] 前記  $E^1$  及び  $E^2$  に含まれる配位原子が P である場合には、中性の電子供与基  $E^1$  または  $E^2$  としては、1) ジフェニルホスフィノ基やジトリルホスフィノ基などのジアリールホスフィノ基、2) ジメチルホスフィノ基やジエチルホスフィノ基などのジアルキルホスフィノ基、3) メチルフェニルホスフィノ基などのアルキルアリールホスフィノ基が例示され、より好ましくはジアリールホスフィノ基が例示される。
- [0045] 前記  $E^1$  及び  $E^2$  に含まれる配位原子が N である場合には、中性の電子供与基  $E^1$  または  $E^2$  としては、1) ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基やビス(トリメチルシリル)アミノ基などのジアルキルアミノ基、2) ジフェニルアミノ基などのジアリールアミノ基、3) メチルフェニル基などのアルキルアリールアミノ基などが例示される。
- [0046] 前記  $E^1$  及び  $E^2$  に含まれる配位原子が O である場合には、中性の電子供与基  $E^1$  または  $E^2$  としては、1) メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、2) フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基などのアリールオキシ基などが例示される。
- [0047] 前記  $E^1$  及び  $E^2$  に含まれる配位原子が S である場合には、中性の電子供与基  $E^1$  または  $E^2$  としては、1) メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基などのアルキルチオ基、2) フェニルチオ基、トリルチオ基などのアリールチオ基などが例示される。
- [0048] アニオン性の電子供与基 X は、第 15 族から選択される配位原子を含む基である。該配位原子として好ましくはリン P または窒素 N が挙げられ、より好ましくは N が挙げられる。
- [0049] 架橋基  $T^1$  及び  $T^2$  は、X と  $E^1$  及び  $E^2$  を架橋することができる基であればよく、アリール環上に置換基を有していてもよいアリーレン基が例示される。

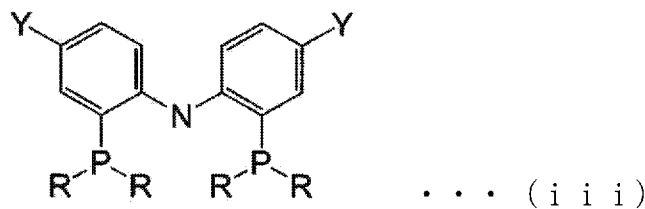
。また、 $T^1$ 及び $T^2$ は同一の基でも異なる基であってもよい。

前記アリーレン基は、フェニレン基、ナフチレン基、ピリジレン基、チエニレン基(好ましくはフェニレン基、ナフチレン基)などであり得る。また、前記アリーレン基のアリール環上には任意の基が置換されていてもよい。該置換基としてはメチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、フルオロ、クロロ、ブロモなどのハロゲン基、トリメチルシリル基などのシリル基などが例示される。

前記アリーレン基として、さらに好ましくは1, 2-フェニレン基が例示される。

[0050] 重合触媒組成物を構成する金属錯体におけるアニオン性三座配位子前駆体としては、例えば下記一般式 (iii) に示されるものが好ましく例示される。これらは、例えば、下記の実施例に記載の方法、またはOrganometallics, 23, p 47784787 (2004)などを参考にして製造され得る。

[化3]



(上記式において、Rはアルキル基またはアリール基、Yは水素、アルキル基、ハロゲン基、シリル基などを示す。)

より具体的には、ビス(2-ジフェニルホスフィノフェニル)アミン等のPNP配位子が挙げられる。

[0051] (ゴム組成物)

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。

[0052] -ゴム成分-

前記ゴム成分は、少なくとも、本発明の製造方法で製造された合成ポリイソプレンを含み、さらに必要に応じて、その他のゴム成分を含む。

[0053] 前記ゴム成分中における前記合成ポリイソプレンの配合量（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%～100質量%が好ましい。

前記ゴム成分中における前記合成ポリイソプレンの配合量が、15質量%以上であると、前記合成ポリイソプレンの効果を十分に発揮することができる。

[0054] — その他のゴム成分 —

前記その他のゴム成分としては、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、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）、クロロプレングム、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、シリコングム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、イソプレン共重合体などが挙げられる。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。

[0055] — 充填剤 —

前記充填剤としては、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、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。

[0056] 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質量部～100質量部が好ましく、20質量部～80質量部がより好ましく、30質量部～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、または、前記特に好ましい範囲内であると、加工性と低ロス性・耐久性のバランスの点で有利である。

[0057] ーカーボンブラックー

前記カーボンブラックとしては、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、FEF、GPF、SRF、HAF、N339、IISAF、ISAF、SAF、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。

前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ 、JIS K 6217-2:2001に準拠して測定する) 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、 $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$  が好ましく、 $35\text{ m}^2/\text{g} \sim 80\text{ m}^2/\text{g}$  がより好ましい。

前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) が  $20\text{ m}^2/\text{g}$  未満であると、得られたゴムの耐久性が低く、十分な耐亀裂成長性が得られないことがあり、 $100\text{ m}^2/\text{g}$  を超えると、低ロス性が低下し、また、作業性が悪いことがある。

前記ゴム成分100質量部に対するカーボンブラックの含有量としては、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、10質量部～100質量部が好ましく、10質量部～70質量部がより好ましく、20質量部～60質量部が特に好ましい。

前記カーボンブラックの含有量が、10質量部未満であると、補強性が不十分で耐破壊性が悪化することがあり、100質量部を超えると、加工性及び低ロス性が悪化することがある。

一方、前記カーボンブラックの含有量が、前記より好ましい範囲内であると、各性能のバランスの点で有利である。

[0058] ー無機充填剤ー

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、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。

[0059] ー架橋剤ー

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。

[0060] 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質量部～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、架橋がほとんど進行しなかったり、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、加硫物の物性が損なわれたりすることがある。

[0061] ーその他の成分ー

ゴム組成物は、その他に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、発泡剤、可塑剤、加工助剤、酸化防止剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、着色防止剤、その他の配合剤など公知のものをその使用目的に応じて使用することができる。

[0062] (架橋ゴム組成物)

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、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。

[0063] (タイヤ)

タイヤは、上記ゴム組成物、または、上記架橋ゴム組成物を用いたものである限り、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。

上記ゴム組成物、または、上記架橋ゴム組成物のタイヤにおける適用部位としては、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などが挙げられる。

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／また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。

[0064] (タイヤ以外の用途)

タイヤ用途以外にも、防振ゴム、免震ゴム、ベルト（コンベアベルト）、ゴムクローラ、各種ホースなどに上記ゴム組成物、または、上記架橋ゴム組成物を使用することができる。

## 実施例

[0065] 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。

[0066] (実施例1：合成ポリイソプレンAの製造方法)

窒素雰囲気下のグローブボックス中で1 L 耐圧ガラス反応器に、トリスビストリメチルシリルアミドガドリニウム ( $Gd [N (SiMe_3)_2]_3$ ) ((A) 成分)  $353 \mu mol$ 、トリイソブチルアルミニウム ((C) 成分)  $3.53 mmol$ 、トルエン  $20.0 g$  を仕込んだのち30分間熟成を行った。その後、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 ( $Ph_3CB (C_6F_5)_4$ ) ((B) 成分) を  $353 \mu mol$ 、及びシクロヘキサン  $472.0 g$  を仕込みさらに30分間熟成を行った。その後、グローブボックスから反応器を取り出し、イソプレン  $120.0 g$  を添加し、室温で12時間重合を行った。重合後、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%のイソプロパノール溶液  $1 mL$  を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノールで重合体を分離し、 $70^\circ C$  で真空乾燥し重合体Aを得た。得られた重合体Aの収量は  $119.0 g$  であった。

[0067] (実施例2：合成ポリイソプレンBの製造方法)

(A) 成分として、トリスビストリメチルシリルアミドガドリニウム ( $Gd [N (SiMe_3)_2]_3$ ) の代わりに、トリスビストリメチルシリルアミドネオジム ( $Nd [N (SiMe_3)_2]_3$ ) を用いること以外は実施例1と同様の方法で重合を行ったところ、重合体Bを収量  $118.0 g$  で得た。

[0068] (実施例3：合成ポリイソプレンCの製造方法)

窒素雰囲気下のグローブボックス中で1 L 耐圧ガラス反応器に、トリスビストリメチルシリルアミドガドリニウム ( $Gd [N (SiMe_3)_2]_3$ ) ((A) 成分)  $5.9 \mu mol$ 、トリイソブチルアルミニウム ((C) 成分)  $2.95 mmol$ 、トルエン  $5.0 g$  を仕込んだのち30分間熟成を行った。その後、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 ( $Ph_3CB (C_6F_5)_4$ ) ((B) 成分) を  $5.9 \mu mol$ 、及びシクロヘキサン  $472.0 g$  を仕込みさらに30分間熟成を行った。その後、

グローブボックスから反応器を取り出し、イソプレン120.0gを添加し、室温で12時間重合を行った。重合後、2,2'-メチレンービス(4-エチルー6-tert-ブチルフェノール)(NS-5)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、さらに大量のメタノールで重合体を分離し、70℃で真空乾燥し重合体Cを得た。得られた重合体Cの収量は103.0gであった。

[0069] (実施例4：合成ポリイソプレンDの製造方法)

窒素雰囲気下のグローブボックス中で1L耐圧ガラス反応器に、トリスビストリメチルシリルアミドガドリニウム( $Gd[N(SiMe_3)_2]_3$ )(A)成分)5.9 $\mu$ mol、トリイソブチルアルミニウム((C)成分)2.95mmol、ビス(2-ジフェニルフォスフィノフェニル)アミン((D)成分)5.9 $\mu$ mol、トルエン5.0gを仕込んだのち30分間熟成を行った。その後、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( $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ )(B)成分)を5.9 $\mu$ mol、及びシクロヘキサン472.0gを仕込みさらに30分間熟成を行った。その後、グローブボックスから反応器を取り出し、イソプレン120.0gを添加し、室温で5時間重合を行った。重合後、2,2'-メチレンービス(4-エチルー6-tert-ブチルフェノール)(NS-5)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、さらに大量のメタノールで重合体を分離し、70℃で真空乾燥し重合体Dを得た。得られた重合体Dの収量は118.5gであった。

[0070] (実施例5：合成ポリイソプレンEの製造方法)

(A)成分として、トリスビストリメチルシリルアミドガドリニウム( $Gd[N(SiMe_3)_2]_3$ )の代わりに、トリスビストリメチルシリルアミドイットリウム( $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ )を用いること以外は実施例4と同様の方法で重合を行ったところ、重合体Eを収量112.0gで得た。

[0071] (比較例1：合成ポリイソプレンXの製造方法)

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した100mL耐圧ガ

ラスボトルに、ジメチルアルミニウム ( $\mu$ -ジメチル) ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ガドリニウム [ $(Cp^*)_2Gd(\mu-Me)_2AlMe_2$ ] を 0.05 mmol 仕込みトルエン 34.0 ml で溶解させた。次いでトリイソブチルアルミニウム 1.5 mmol、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 ( $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ ) 0.05 mmol を添加しボトルを打栓した。室温で 1 時間反応後、グローブボックスからボトルを取り出し、イソプレンを 1.0 ml 仕込み、 $-40^\circ C$  で 15 時間重合を行った。重合後、2,6-ビス (t-ブチル) -4-メチルフェノールの 10 wt % のメタノール溶液 10 ml を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、 $60^\circ C$  で真空乾燥した。得られた重合体 X の収率は 100 % であった。

[0072] (比較例 2 : 合成ポリイソプレン Y の製造方法)

グローブボックス中で、フラスコ (100 mL) に磁気攪拌子を入れ、イソプレン (2.04 g、30.0 mmol)、 $[Y(C_6H_4NMe_2-o)_2(PNP)]$  (12.5  $\mu$ mol) のクロロベンゼン溶液 (16 mL) を加えた後、高速攪拌下、 $[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$  (12.5  $\mu$ mol) のクロロベンゼン溶液 (4 mL) を加えた。室温で 5 分間攪拌し、反応させた後、メタノールを加えることにより重合を終了させた。反応溶液を少量の塩酸およびブチルヒドロキシトルエン (安定剤) を含むメタノール溶液 200 mL に注いだ。デカンテーションにより沈殿したポリマー生成物を単離し、メタノールで、洗浄し、 $60^\circ C$  にて乾燥させ、重合体 Y を得た (収率 100%)。

[0073] (比較例 3 : 合成ポリイソプレン Z の製造方法)

特許文献 3 に記載のテスト C と同一の条件で重合反応を行い、重合体 Z を得た。

[0074] (1) ミクロ構造 (シス-1, 4 結合量)

合成ポリイソプレン A~E 及び X~Z について、 $^1H-NMR$  および  $^{13}C-NMR$  により得られたピーク [ $^1H-NMR$ :  $\delta$  4.6-4.8 (3, 4-ビ

ニルユニットの $=CH_2$ )、5.0-5.2 (1,4-ユニットの $-CH=$ )、 $^{13}C-NMR$ : [ $\delta$  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、数平均分子量 ( $M_n$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、GPCによりポリスチレンを標準物質として用い求めた。

[0075] (2) 重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ ) 及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

合成ポリイソプレンA~E及びX~Zについて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー [GPC: 東ソー製HLC-8220GPC、カラム: 東ソー製GMH<sub>XL</sub>-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、合成ポリイソプレンのポリスチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ ) 及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を求めた。なお、測定温度は40℃とした。溶出溶媒としてTHFを用いた。

[0076] (3) ポリマー中の希土類元素量 (ppm)

合成ポリイソプレンA~E及びX~Zについて、波長分散型蛍光X線装置 [XRF-1700: 島津製作所製] で含有希土類元素量が既知のポリイソプレンを基準として、合成ポリイソプレンの希土類元素量 (ppm) を求めた。なお、X線源にはRhを用い、真空下にて測定した。

[0077] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
		重合体A	重合体B	重合体C	重合体D	重合体E
重合溶媒		トルエン	トルエン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン
モ ル 比	イソプレン/(A)成分	5,000	5,000	300,000	300,000	300,000
	(C)成分/(A)成分	10	10	500	500	500
	イソプレン/(C)成分	500	500	600	600	600
活性 (kg/mol·h)		30	30	1,450	4,020	3,800
$M_w(\times 10^3)$		2,320	2,487	1,884	2,038	2,622
$M_n(\times 10^3)$		725	721	652	775	950
$M_w/M_n$		3.20	3.45	2.89	2.63	2.76
シス-1,4結合量 (%)		95.2	97.6	98.2	98.4	98.2
ポリマー中の 希土類元素量(ppm)		570	550	12	10	20

[0078] [表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
		重合体 X	重合体 Y	重合体 Z
重合溶媒		トルエン	クロロベンゼン	シクロヘキサン
モル比	イソプレン / (A) 成分	200	2,400	4,900
	(C) 成分 / (A) 成分	30	0	4
	イソプレン / (C) 成分	6.7	-	1,225
活性 (kg/mol·h)		0.9	820	5
Mw ( $\times 10^3$ )		2,135	553	2,452
Mn ( $\times 10^3$ )		1,220	410	958
Mw/Mn		1.75	1.35	2.56
シス-1,4 結合量 (%)		99.6	98.5	98.4
ポリマー中の 希土類元素量 (ppm)		>10,000	>1,000	620

[0079] 表 1 に示すように、(A) 成分、(B) 成分、及び (C) 成分を含有する重合触媒組成物を用いて、(イソプレンモノマー) / ((A) 成分) が 5000 以上、((C) 成分) / ((A) 成分) が 10 以上、(イソプレンモノマー) / ((C) 成分) が 5000 以下となるようにイソプレンモノマーを重合させたところ、高分子量、高シス-1,4 結合量のポリブタジエンが得られた。

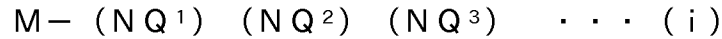
### 産業上の利用可能性

[0080] 本発明の製造方法により製造された合成ポリイソプレン、及び該合成ポリイソプレンを含むゴム組成物は、例えば、タイヤ部材（特に、タイヤのトレッド部材）に好適に利用可能である。

## 請求の範囲

[請求項1]

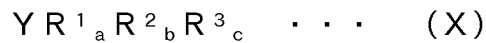
下記一般式 (i) で表される希土類元素化合物 ((A) 成分)



(式中、Mはランタノイド、スカンジウム、イットリウムから選択される少なくとも一種であり、NQ<sup>1</sup>、NQ<sup>2</sup>及びNQ<sup>3</sup>はアミド基であり、同一であっても異なってもよく、ただし、M-N結合を有する) と、

イオン性化合物及びハロゲン化合物から選択される少なくとも一種 ((B) 成分) と、

下記一般式 (X) で表される化合物 ((C) 成分)

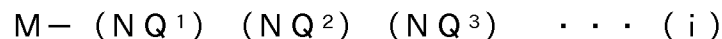


(式中、Yは、周期律表第1族、第2族、第12族及び第13族から選択される金属であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は炭素数1~10の炭化水素基または水素原子で、R<sup>3</sup>は炭素数1~10の炭化水素基であり、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ互いに同一または異なってもよく、また、Yが周期律表第1族から選択される金属である場合には、aは1で且つb及びcは0であり、Yが周期律表第2族及び第12族から選択される金属である場合には、a及びbは1で且つcは0であり、Yが周期律表第13族から選択される金属である場合には、a、b及びcは1である) と

を含む、ことを特徴とする重合触媒組成物。

[請求項2]

下記一般式 (i) で表される希土類元素化合物 ((A) 成分)

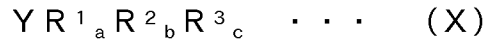


(式中、Mはランタノイド、スカンジウム、イットリウムから選択される少なくとも一種であり、NQ<sup>1</sup>、NQ<sup>2</sup>及びNQ<sup>3</sup>はアミド基であり、同一であっても異なってもよく、ただし、M-N結合を有する) と、

イオン性化合物及びハロゲン化合物から選択される少なくとも一種

((B)成分)と、

下記一般式(X)で表される化合物((C)成分)



(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<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は炭素数1~10の炭化水素基または水素原子で、R<sup>3</sup>は炭素数1~10の炭化水素基であり、但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ互いに同一また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)と

を含む重合触媒組成物の存在下で、イソプレンモノマーを重合させる、ことを特徴とする合成ポリイソプレンの製造方法。

[請求項3] 前記イソプレンモノマー、(A)成分、及び(C)成分の配合モル比率は、

(イソプレンモノマー) / ((A)成分) が5000以上、

((C)成分) / ((A)成分) が10以上、

(イソプレンモノマー) / ((C)成分) が5000以下である、

請求項2記載の合成ポリイソプレンの製造方法。

[請求項4] 前記重合触媒組成物に、さらにアニオン性配位子となり得る化合物((D)成分)を配合する、請求項2記載の合成ポリイソプレンの製造方法。

[請求項5] 前記(D)成分が、OH基、SH基及びNH基のうち、少なくとも1つを有する、請求項4記載の合成ポリイソプレンの製造方法。

[請求項6] 請求項2~5のいずれか1項に記載の製造方法により製造された合成ポリイソプレンであって、シス-1,4結合量が95%以上である、ことを特徴とする合成ポリイソプレン。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/003367

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08F4/54(2006.01) i, C08F4/605(2006.01) i, C08F36/08(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)  
C08F4/54, C08F4/605, C08F36/08

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 2007-161918 A (Ube Industries, Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), claims; examples (Family: none)	1-6
X	WO 2010/074255 A1 (Ube Industries, Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claim 2; paragraph [0041]; examples & US 2011/0263803 A1 & EP 2371867 A1 & CN 102245647 A & TW 201035137 A & KR 10-2011-0104972 A	1-6
X A	WO 2012/014455 A1 (Bridgestone Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraph [0025]; examples & EP 2599802 A1	1-5 6

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 26 July, 2013 (26.07.13)	Date of mailing of the international search report 06 August, 2013 (06.08.13)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/003367

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 2012/014421 A1 (Bridgestone Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims; examples & EP 2599800 A1	1-5 6
X A	WO 2012/014463 A1 (Bridgestone Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraph [0019]; examples & EP 2599805 A1	1-5 6
X A	JP 2012-92335 A (China Petroleum and Chemical Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), examples & US 2012/0108773 A1 & CN 102453118 A	6 1-5
X A	JP 11-255963 A (JSR Corp.), 21 September 1999 (21.09.1999), claim 1; paragraph [0014]; examples (Family: none)	6 1-5
A	WO 2010/125072 A1 (Compagnie Generale des Etablissements Michelin), 04 November 2010 (04.11.2010), entire text & JP 2012-525458 A & US 2012/0123070 A1 & EP 2424902 A1 & KR 10-2011-0139318 A	1-6
P,X P,A	JP 2012-131965 A (Bridgestone Corp.), 12 July 2012 (12.07.2012), claims; examples (Family: none)	1-5 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08F4/54(2006.01)i, C08F4/605(2006.01)i, C08F36/08(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. C08F4/54, C08F4/605, C08F36/08

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 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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	JP 2007-161918 A (宇部興産株式会社) 2007.06.28, 【特許請求の 範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-6
X	WO 2010/074255 A1 (宇部興産株式会社) 2010.07.01, 【請求項2】、 【0041】、実施例 & US 2011/0263803 A1 & EP 2371867 A1 & CN 102245647 A & TW 201035137 A & KR 10-2011-0104972 A	1-6
X A	WO 2012/014455 A1 (株式会社ブリヂストン) 2012.02.02, [002 5]、実施例 & EP 2599802 A1	1-5 6

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 26.07.2013	国際調査報告の発送日 06.08.2013
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) 4 J   4438 牧野 晃久 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 A	WO 2012/014421 A1 (株式会社ブリヂストン) 2012.02.02, 請求の範囲、実施例 & EP 2599800 A1	1-5 6
X A	WO 2012/014463 A1 (株式会社ブリヂストン) 2012.02.02, [0019]、実施例 & EP 2599805 A1	1-5 6
X A	JP 2012-92335 A (中華石油化工股▲ふん▼有限公司) 2012.05.17, 実施例 & US 2012/0108773 A1 & CN 102453118 A	6 1-5
X A	JP 11-255963 A (ジェイエスアール株式会社) 1999.09.21, 【請求項1】、【0014】、実施例 (ファミリーなし)	6 1-5
A	WO 2010/125072 A1 (コンパニー ゼネラル デ エタブリスマン ミシュラン) 2010.11.04, 全文 & JP 2012-525458 A & US 2012/0123070 A1 & EP 2424902 A1 & KR 10-2011-0139318 A	1-6
P X P A	JP 2012-131965 A (株式会社ブリヂストン) 2012.07.12, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-5 6