

(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
2014 年 8 月 21 日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/125829 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/54 (2006.01) C08F 36/08 (2006.01)
C08F 4/606 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000756
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 14 日(14.02.2014)
- (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 2013-026820 2013 年 2 月 14 日(14.02.2013) 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: 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); 〒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 3 6 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, IR, IS, 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, 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, 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 that makes it possible to efficiently synthesize a polyisoprene having a high molecular weight under industrial conditions without the occurrence of excessive gelling. The polymerization catalyst composition is characterized by comprising: a rare earth element compound (component (A)) that is represented by formula (i) (Formula (i): $M-(NQ^1)(NQ^2)(NQ^3)$). In the formula, M represents at least one element selected from among lanthanoids, scandium, and yttrium. NQ^1 , NQ^2 , and NQ^3 each represent an amide group and may be the same or different, but have an M-N bond.); a hydrocarbyl aluminum compound (component (B)) that comprises a hydrocarbon group having a carbon number of 1-20; and a compound (component (C)) that is represented by formula (X) (Formula (X): $YR^1_aR^2_bR^3_c$). In the formula, Y is a metal selected from among group 1, group 2, group 12, and group 13 elements of the periodic table, R^1 and R^2 are each a hydrocarbon group having a carbon number of 1-10 or a hydrogen atom, and R^3 is a hydrocarbon group having a carbon number of 1-10. R^1 , R^2 , and R^3 may be the same as or different from each other. When 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. When 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. When 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) $M-(NQ^1)(NQ^2)(NQ^3)$ (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^1 、 NQ^2 及び NQ^3 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、炭素数 1 から 20 の炭化水素基を有するヒドロカルビルアルミノキサン化合物 ((B) 成分) と、下記一般式 (X) で表される化合物 ((C) 成分) $YR^1_aR^2_bR^3_c$ (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^1 及び R^2 は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基または水素原子で、 R^3 は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 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 2014/125829 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、及び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、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。重合体合成の際に、高分子量化による耐久性向上のため、鎖末端をスズテトラクロライドやチタニウムテトラクロライドで変性させる技術が知られるが、ゲル化を多く伴うため、かえって耐久性が悪化するという問題があった。

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、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、本発明の他の目的は、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）で表される化合物（（A）成分）



（式中、Mはランタノイド元素、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、NQ¹、NQ²及びNQ³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、炭素数1から20の炭化水素基を有するヒドロカルビルアルミノキサン化合物（（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、R¹及びR²は炭素数1～10の炭化水素基または水素原子で、R³は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R¹、R²及びR³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。

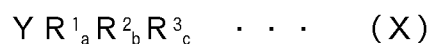
この重合触媒組成物を用いることにより、工業的な条件下で高分子量のポリイソプレンの合成が可能である。また、該重合触媒組成物を用いることで、高シビリティ条件下でも良好な耐久性を奏するゴム組成物を得ることができる。

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) で表される化合物 ((A) 成分)



(式中、 M はランタノイド元素、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^1 、 NQ^2 及び NQ^3 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、炭素数 1 から 20 の炭化水素基を有するヒドロカルビルアルミノキサン化合物 ((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^1 及び R^2 は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基または水素原子で、 R^3 は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であり、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 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）成分及び（Ｂ）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重合させることで、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、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％以上がさらに好ましい。

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、2%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、2%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_w) -

前記ポリイソプレンの重量平均分子量 (M_w) 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_n) -

前記ポリイソプレンの数平均分子量 (M_n) 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より良好となる。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、本発明に係る合成ポリイソプレンの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] ー重合工程ー

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、 $-100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 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、 $0.1\sim 10.0\text{ MPa}$ 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。

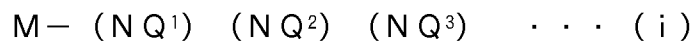
[0022] ー重合触媒組成物ー

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、 $30\text{ kg/mol}\cdot\text{h}$ 以上が好ましく、 $1000\text{ kg/mol}\cdot\text{h}$ 以上が更に好ましい。触媒活性を $30\text{ kg/mol}\cdot\text{h}$ 以上にすることで、よ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。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、NQ¹、NQ²及びNQ³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：炭素数1から20の炭化水素基を有するヒドロカルビルアルミノキサン化合物と、

(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、R¹及びR²は炭素数1～10の炭化水素基または水素原子で、R³は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R¹、R²及びR³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ものも含む。

上記重合触媒組成物は、さらに、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-ジ-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-ジネオペ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-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペ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ールアミド基；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、0.1～0.0001mol/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、炭素数１から２０の炭化水素基を有するヒドロカルビルアルミノキサン化合物である。

[0028] 上記ヒドロカルビルアルミノキサン化合物は、アルキルアルミノキサンであることが好ましく、アルキルアルミノキサンの例としては、メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）、修飾メチルアルミノキサンなどが挙げられる。また、修飾メチルアルミノキサンの好適例としては、Ｐ－ＭＡＯおよびＭＭＡＯ－３Ａ（東ソー・ファインケム社製）などが挙げられる。

なお、上記重合触媒組成物における（Ｂ）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い。

[0029] 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^1 及び R^2 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^3 は炭素数１～１０の炭化水素基であり、但し、 R^3 は上記 R^1 または R^2 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(Xa)：



(式中、 R^1 及び R^2 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^3 は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、 R^3 は上記 R^1 または R^2 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(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-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、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。

[0030] ーアニオン性配位子となり得る化合物ー

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基のいずれか少なくとも一つを有することが好ましい。

[0031] 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、これら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、さらに、トリエチレングリコールービス[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-ヘキサンジオールービス[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]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリールーテトラキス[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]、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-

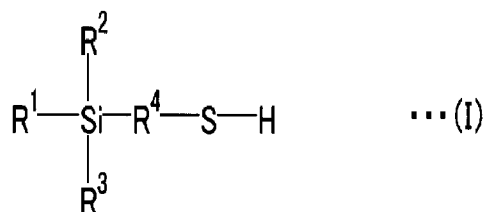
4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォソフォネートジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、オクチル化ジフェニルアミン、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール等を挙げることができる。

また、ヒドラジン系として、さらに、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン等を挙げることができる。

[0032] NH基を有するものとしては、アルキルアミン、アリアルアミン等の第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'-ジベンジリエチレンジアミン、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。

[0033] 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]

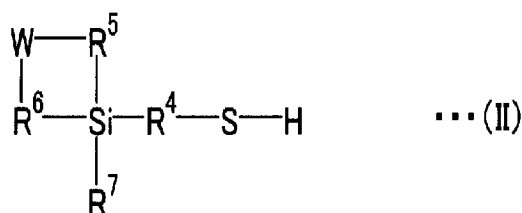


(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して $-\text{O}-\text{C}_j\text{H}_{2j+1}$ 、 $-(\text{O}-\text{C}_k\text{H}_{2k}-)_a-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 又は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で表され、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも1つが $-(\text{O}-\text{C}_k\text{H}_{2k}-)_a-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ であり、 j 、 m 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、 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、メルカプトメチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[化2]

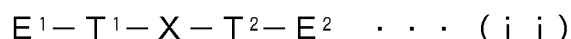


(式中、Wは $-\text{NR}^8-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CR}^9\text{R}^{10}-$ (ここで、 R^8 及び R^9 は $-\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ であり、 R^{10} は $-\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$ であり、 p 及び q はそれぞれ独立して0～20である。)で表され、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して $-\text{M}-\text{C}_r\text{H}_{2r}-$ (ここで、 M は $-\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ であり、 r は1～20である。)で表され、 R^7 は $-\text{O}-\text{C}_j\text{H}_{2j+1}$ 、 $-(\text{O}-\text{C}_k\text{H}_{2k})_a-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 又は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で表され、 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^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(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-ジオキサー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-ジオキサー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。

[0034] (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。



(Xは、周期律表中の第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^1 及び E^2 はそれぞれ独立して、第15族及び第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^1 及び T^2 はそれぞれ独立して、Xと E^1 及び E^2 を架橋する架橋基を示す)

[0035] (D) 成分は、前記希土類元素化合物 ((A) 成分) 1 mol に対して、0.01~10 mol、特に0.1~1.2 mol 添加するのが好ましい。添加量が0.1 mol 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 (1.0 mol) 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1.2 mol 超とすると、試薬のロスが大きいいため、好ましくない。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

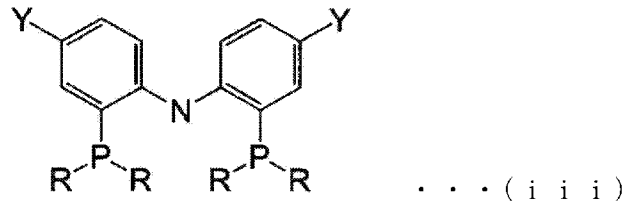
前記アリーレン基は、フェニレン基、ナフチレン基、ピリジレン基、チエニレン基(好ましくはフェニレン基、ナフチレン基)などであり得る。また、前記アリーレン基のアリール環上には任意の基が置換されていてもよい。該置換基としてはメチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、フルオロ、クロロ、ブロモなどのハロゲン基、トリメチルシリル基などのシリル基などが例示される。

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。

[0043] 一般式 (i i) で示され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 (i i i) 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.4778-4787 (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。

[0044] (ゴム組成物)

本発明の合成ポリイソプレンは、ゴム組成物に使用することができる。ゴム組成物は、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、その他ゴム成分を含み、さらに必要に応じて、カーボンブラックやシリカ、無機充填剤等の充填剤、架橋剤、その他の成分を含む。

[0045] 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。

[0046] (用途)

上記ゴム組成物、または上記架橋ゴム組成物は、タイヤに使用することができる。タイヤの中でも、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。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、各種ホースなどに使用することができる。

実施例

[0047] 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。

[0048] (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 ($Gd [N (SiMe_3)_2]_3$) 7.9 μmol ((A) 成分)、トリイソブチルアルミニウム 1.19 mmol ((C) 成分)、トルエン 5.0 g を仕込んだ。30 分間熟成した後、メチルアルミノキサン (P-MAO：東ソーファインケム社製) を A1 換算で 790 μmol ((B) 成分) 加え 15 分間熟成させた。その後、グローブボックスから反応器を取り出し、シクロヘキサン 235.0 g、イソプレン 70 g を添加し、25℃で15時間重合反応を行った。重合後、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール) (NS-5) 5 質量%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℃で真空乾燥し合成ポリイソプレンAを得た。得られた合成ポリイソプレンAの収量は60gであった。

[0049] (実施例2：合成ポリイソプレンBの製造方法)

実施例1において、重合を50℃で2時間行うこと以外は同様の方法で行ったところ、合成ポリイソプレンBが収量65gで得られた。

[0050] (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100 mL 耐圧ガラスボトルに、ジメチルアルミニウム (μ -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°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1.0 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°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。

[0051] (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)、 $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-\text{o})_2(\text{PNP})]$ (12.5 μmol)のクロロベンゼン溶液(16 mL)を加えた後、高速攪拌下、 $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (12.5 μmol)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°C にて乾燥させ、重合体Yを得た(収率100%)。

[0052] (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。

[0053] (1) ミクロ構造(シス-1,4結合量)

合成ポリイソプレンA、B及びX~Zについて、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ により得られたピーク [$^1\text{H-NMR}$: δ 4.6-4.8 (3,4-ビニルユニットの $=\text{CH}_2$)、5.0-5.2 (1,4-ユニットの $-\text{CH}=\text{}$)、 $^{13}\text{C-NMR}$: [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。

[0054] (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, B 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-8220 GPC、カラム: 東ソー製 GMH_{XL}-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 (Mw)、数平均分子量 (Mn) 及び分子量分布 (Mw/Mn) 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。

[0055] (3) ポリマー中の希土類元素量 (ppm)

合成ポリイソプレン A, B 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。

[0056] [表1]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
		重合体 A	重合体 B	重合体 X	重合体 Y	重合体 Z
重合溶媒		シクロヘキサン	シクロヘキサン	トルエン	クロロベンゼン	シクロヘキサン
重合温度		25℃	50℃	-40℃	室温	-15℃
モ ル 比	イソプレン / (A) 成分	130,000	130,000	200	2,400	-
	(C) 成分 / (A) 成分	150	150	-	-	-
	イソプレン / (C) 成分	867	867	-	-	-
活性 (kg/mol · h)		500	4,100	0.9	820	5
Mw (×10 ³)		2,050	2,780	2,135	553	2,452
Mn (×10 ³)		710	1,150	1,220	410	958
Mw/Mn		2.88	2.42	1.75	1.35	2.56
シス-1,4 結合量 (%)		97.0	97.5	99.6	98.5	98.4
ポリマー中の 希土類元素量 (ppm)		52	48	>10,000	>1,000	620

[0057] 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

[0058] 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) で表される化合物 ((A) 成分)



(式中、Mはランタノイド元素、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、NQ¹、NQ²及びNQ³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、

炭素数1から20の炭化水素基を有するヒドロカルビルアルミノキサン化合物 ((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、R¹及びR²は炭素数1～10の炭化水素基または水素原子で、R³は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、R¹、R²及びR³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) で表される化合物 ((A) 成分)



(式中、Mはランタノイド元素、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、NQ¹、NQ²及びNQ³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、

炭素数1から20の炭化水素基を有するヒドロカルビルアルミノキ

サン化合物（（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^1 及び R^2 は炭素数1～10の炭化水素基または水素原子で、 R^3 は炭素数1～10の炭化水素基であり、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 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が、さらにアニオン性配位子となり得る化合物（（D）成分）を含む、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、NH基及びSH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、シスー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/JP2014/000756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/54(2006.01)i, C08F4/606(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, C08F4/606-4/609, C08F36/08, C08F136/08

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2010/074255 A1 (Ube Industries, Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims; paragraphs [0022], [0041], [0044] & EP 2371867 A1 & US 2011/263803 A1	1-3, 6 4, 5
X Y	JP 2007-161918 A (Ube Industries, Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), claims; paragraphs [0027], [0050] (Family: none)	1-3, 6 4, 5
X Y	JP 2005-506404 A (Dow Global Technologies Inc.), 03 March 2005 (03.03.2005), claims; paragraphs [0045], [0090] to [0091], [0142], [0195] & WO 2003/033545 A2 & US 2005/090383 A1 & EP 1436332 A2	1-3, 6 4, 5

☒ 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
24 March, 2014 (24.03.14)

Date of mailing of the international search report
01 April, 2014 (01.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000756

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 2012/014421 A1 (Bridgestone Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims; paragraphs [0030], [0034], [0041]; example 4 & EP 2599800 A1 & US 2013/197174 A1	1
Y	JP 2012-525458 A (Compagnie Generale des Etablissements Michelin, Michelin Recherche et Technique S.A.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; paragraphs [0019] to [0025], [0037], [0039] & WO 2010/125072 A1 & EP 2424902 A1 & US 2012/123070 A1	4, 5
P, X	WO 2013/179651 A1 (Bridgestone Corp.), 05 December 2013 (05.12.2013), claims; paragraphs [0004], [0010], [0022], [0037] to [0050]; examples (Family: none)	1-6
P, X	JP 2013-216850 A (Bridgestone Corp.), 24 October 2013 (24.10.2013), claims; paragraphs [0017], [0028], [0042] to [0055]; examples (Family: none)	1-6
P, X	WO 2013/132846 A1 (Bridgestone Corp.), 12 September 2013 (12.09.2013), claims; paragraphs [0024], [0066] to [0067]; examples & JP 2013-185057 A	1-3, 6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F4/54(2006.01)i, C08F4/606(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（I P C））

Int.Cl. C08F4/54, C08F4/606-4/609, C08F36/08, C08F136/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2010/074255 A1（宇部興産株式会社）2010.07.01, 特許請求の範囲, [0022], [0041], [0044] & EP 2371867 A1 & US 2011/263803 A1	1-3, 6 4, 5
X Y	JP 2007-161918 A（宇部興産株式会社）2007.06.28, 特許請求の範囲, [0027], [0050] (ファミリーなし)	1-3, 6 4, 5

☒ 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

2 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤本 保

4 J

9 5 5 2

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-506404 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコー ポレイティド) 2005. 03. 03, 特許請求の範囲, [0045], [0090]-[0091] , [0142], [0195] & WO 2003/033545 A2 & US 2005/090383 A1 & EP 1436332 A2	1-3, 6 4, 5
X	WO 2012/014421 A1 (株式会社ブリヂストン) 2012. 02. 02, 特許請求 の範囲, [0030], [0034], [0041], 実施例 4 & EP 2599800 A1 & US 2013/197174 A1	1
Y	JP 2012-525458 A (コンパニー ゼネラル デ エタブリッスマ ン ミシュラン; ミシュラン ルシエルシュ エ テクニーク ソ シエテ アノニム) 2012. 10. 22, 特許請求の範囲, [0019]-[0025], [0037], [0039] & WO 2010/125072 A1 & EP 2424902 A1 & US 2012/123070 A1	4, 5
PX	WO 2013/179651 A1 (株式会社ブリヂストン) 2013. 12. 05, 特許請求 の範囲, [0004], [0010], [0022], [0037]-[0050], 実施例 (ファミリーなし)	1-6
PX	JP 2013-216850 A (株式会社ブリヂストン) 2013. 10. 24, 特許請求 の範囲, [0017], [0028], [0042]-[0055], 実施例 (ファミリーなし)	1-6
PX	WO 2013/132846 A1 (株式会社ブリヂストン) 2013. 09. 12, 特許請求 の範囲, [0024], [0066]-[0067], 実施例 & JP 2013-185057 A	1-3, 6