【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成24年5月31日(2012.5.31)

【公表番号】特表2011-519994(P2011-519994A)
【公表日】平成23年7月14日(2011.7.14)
【年通号数】公開・登録公報2011-028
【出願番号】特願2011-507541(P2011-507541)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｆ 236/10　　(2006.01)
Ｃ０８Ｃ　19/00　　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｆ 236/10
Ｃ０８Ｃ　19/00

【手続補正書】
【提出日】平成24年4月9日(2012.4.9)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００２】
英国特許第９９４７２６号明細書は、（Ａ）１，３－ブタジエンまたはイソプレンからなる少なくとも１種のジエン、および（Ｂ）少なくとも１種のビニル置換芳香族化合物から誘導された線状共重合体を開示している。ジエンおよび芳香族化合物は共重合体中にランダムに分布し、そして、共重合体のジエン含有量が、（１）ジエンがブタジエンまたはピペリレンであり、シス－１，４構造が少なくとも３０％であり、かつ１，２構造が１２％を超えないこと、または（２）ジエンがイソプレンであり、シス－１，４構造が少なくとも７０％であり、３，４構造が１５％を超えず、かつ１，２含有量が実質的にないことを特徴とする。エラストマー共重合体はリチウム系触媒を使用した共重合法によって作られ、重合したビニル置換芳香族化合物を１０～４０質量％を含むべきである。共重合反応の間、単量体比率は、より速く重合するジエン単量体の増加分の添加によって一定に維持される。共重合体は、より速く重合する単量体の最後の増加分の添加の後に重合を継続することによるより遅く重合する単量体によってテロマー化される（telomerized）かもしれない。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００３】
欧州特許第０５３０７９５号明細書は、重合体主鎖に沿ってミクロ構造の連続的な変化を有する、連続的に先細になっている重合体および共重合体を調製する方法を開示している。その方法は、非常に小さなエネルギー吸収の複数のガラス転移温度を有する、すなわち定義可能なガラス転移温度がない、重合体および共重合体を製造する。その重合体は、柔軟な分子鎖末端を有し、そして分子鎖の長さに沿って次第に堅くなることが開示されている。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００８】
英国特許出願公開第２１１０６９５号明細書は、有機リチウム化合物および必要があればルイス塩基の存在下で炭化水素溶媒中でスチレンとブタジエンを重合させ、その後、生じた重合体をハロゲン化スズ化合物と結合させることによって得られる、高スチレン含有量を有するスチレン－ブタジエン共重合体を開示している。その共重合体は、その主鎖中に、スズ－炭素結合を有する重合体を少なくとも３０質量％含み、結合スチレン含有量が２５質量％より多く６０質量％以下であり、ブタジエン部分の中のビニル結合の含有量が３０％以上５０％未満である。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１０】
米国特許第６３７２８６３号明細書は、（１）第一の重合帯域に、１，３－ブタジエン、スチレン、開始剤および溶媒を連続的に仕込む工程、（２）リビングスチレン－ブタジエン鎖を含む重合体接合剤を生成するために、第一の重合帯域で、全転化率６０～９０％まで、１，３－ブタジエンとスチレンを共重合させる工程、（３）第二の重合帯域に重合体接合剤と追加の１，３－ブタジエン単量体とを連続的に仕込む工程（ただし、仕込まれる１，３－ブタジエンの合計量の２０～４０％が第二の重合帯域に仕込まれる。）、（４）１，３－ブタジエン単量体の転化率が少なくとも９０％になるまで、第二の重合帯域で共重合を継続させる工程（ただし、第二の重合帯域におけるスチレンと１，３－ブタジエンの全転化率は最大９５％に制限される。）、（５）第二の反応帯域からリビング分子鎖末端を有するランダムスチレン－ブタジエンゴムの重合体接合剤を抜き出す工程、（６）ランダムスチレン－ブタジエンゴム上のリビング分子鎖末端を殺す工程、および（７）重合体接合剤からランダムスチレン－ブタジエンゴムを回収する工程を含むランダムスチレンブタジエンゴムを合成する方法を開示している。第一の重合帯域および第二の重合帯域における共重合は、７０℃～１００℃の範囲の温度で行われ、第一の重合帯域に仕込まれるスチレンの量は、ゴムの中に結合されるスチレンの合計量より少なくとも５％多い。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１１】
米国特許第４，８４５，１５４号明細書は、共重合体の末端部分の少なくとも一方において、微分含有量が末端部分の外側の端の方向に鋭くかつ大幅な増加を示すように芳香族ビニル化合物の微分含有量を有する、芳香族ビニル化合物（たとえばスチレン）と共役ジオレフィン（たとえばブタジエン）の共重合体を開示している。好ましい共重合体は、少なくとも３０％のビニル含有量を有するスチレン－ブタジエン共重合体である。いくつかの実施態様において、共重合体は、共重合体鎖の５％以下の部分において第一の値から第二の値に変化するスチレン含有量を有し、第二の値は第一の値よりも多い少なくとも２５％の点であり、そして、その部分は共重合体の１０％の末端の部分内に存在する。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４５
【補正方法】変更

【補正の内容】
【００４５】
１つの実施態様においては、その重合体は、１Ｈ－ＮＭＲによって測定した重合した１，２－ブタジエンの含有量が、重合したブタジエンの全質量を基準として、３～５０質量％、好ましくは５～３５質量％である。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８０】
単量体転化率を測定するための重量分析
単量体転化率は、重合中に重合体溶液の固形分濃度を測定することによって決定した。最大の固形分は、$TSC_{max}=(\Sigma m_{iBd}+\Sigma m_{iSt})/(\Sigma m_{iBd}+\Sigma m_{iSt}+m_{TMEDA}+m_{NBL}+m_{シクロヘキサン})\times 100\%$によって１００質量％濃度で得られる。予期された単量体転化率に依存して、約１ｇ～１０ｇの重合体溶液の試料を、反応器から抜き出し、直接、５０ｍＬのエタノールで満たされた２００ｍＬの三角フラスコの中に入れた。満たされた三角フラスコの質量は、サンプリング前は「Ａ」、サンプリング後は「Ｂ」とした。沈殿した重合体を、秤量した濾紙（ミクロガラス繊維紙、φ９０ｍｍ、ＭＵＮＫＴＥＬＬ、質量Ｃ）の上に濾過によってエタノールから取り除き、水分分析計ＨＲ７３（メトラー・トレド（Mettler-Toledo））を使用して、恒量が達成されるまで、１４０℃で乾燥した。判定規準５が使用された。最後に、スイッチ切断判定規準４を用いて、第二の乾燥期間を適用し、濾紙の上の乾燥試料の最終質量「Ｄ」を得た。試料中の重合体含有量は「ＴＳＣ＝（Ｄ－Ｃ）／（Ｂ－Ａ）×１００％」として計算した。最後に、単量体転化率は「ＴＳＣ／ＴＳＣｍａｘ×１００％」として計算した。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８９】
ｔａｎδ測定については、未加硫の重合体配合物を、内径６０ｍｍおよび高さ８ｍｍのディスクに加圧成形した。上記の金属ディスクの中にゴム化合物を加圧成形（圧力約２００バール）することは、空気を除去し、したがって気泡の混入を回避し、そして視覚的に泡のない均質な化合物物質の形成につながる。加硫プロセス（１６０℃、ｔ９５＋５分（注：ｔ９５は加硫転化率９５％を達成するための時間であり、約１０～２２分）、周囲雰囲気（空気））の完了後に、直径６０ｍｍおよび高さ８ｍｍの均質のディスクが生じる。試験片は、前述の皿から穴を空けられ、直径１０ｍｍおよび高さ８ｍｍの寸法を有する。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９８】
最初に仕込んだ原料を１５分間反応させた後、第一のブタジエンの追加（$m_{BD,1}=$１６８．８３ｇ）を、供給速度１１．２６ｇ／分、仕込み時間１５分で、開始した。この追加の後、反応時間を設けなかった。第二のブタジエンの追加（$m_{BD,2}=$８６．８１ｇ）は、第一の追加直後に、供給速度５．７９ｇ／分、１５分間で、開始した。第二のブタジエンの仕込みが完了した後、反応を５分間進行させた。その後、第三のブタジエンの追加（$m_{BD,3}=$５．１５ｇ）を、供給速度５．１５ｇ／分で、開始した。この追加が

完了した後、反応をさらに１２分間進行させた。この時間の後、第四のブタジエンの追加（$m_{BD,4}$＝５．１５ｇ）を、供給速度５．１５ｇ／分で、開始した。この追加の後、１５分間の反応時間が続いた。

【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９９】
反応時間中、第三のブタジエンの追加の後、重合体鎖の一部（重合した鎖の約２５％、ＳＥＣによって測定）をカップリングするために、四塩化スズ（０．４２３ミリモル、５．２４ｇの溶液）を反応槽に加えた。反応時間中、第四のブタジエンの追加の後、ｎ－メチルピロリドン（５．６５ミリモルを含む、シクロヘキサン中の２．３８ｇの溶液）を、重合体鎖端の変性のために、反応槽に加えた。変性重合体は、カーボンブラック充填化合物に使用することができる。

【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１０２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１０２】
実施例３（ＴＴ１５）
次の変更をして、実施例１を繰り返した。最初の仕込みは、「２．８６ミリモルのＴＭＥＤＡ」の代わりに「４．５９ミリモルのＴＭＥＤＡ」を含んでいた。

【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１０８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１０８】
実施例６（ＴＴ２３１２）
シリカ充填剤を目標とする変性の例として、鎖端変性剤として３－メトキシ－３，８，８－トリエチル－２－オキサ－７－チア－３，８－ジシラデカンを使用するように変更して、実施例４を繰り返した。

【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１１７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１１７】
図２は、各工程の後の、全単量体転化率（c_{TTL}）に対する、重合体鎖中の微分スチレン含有量（$m_{結合スチレン,i}$）を表わす。曲線上の最初の点は、最初の重合工程の後、第一のブタジエンの追加のすぐ前の、微分結合スチレンを特徴づける。第二の点は、最初のブタジエンの追加の工程中の、重合体鎖中の微分スチレン含有量を特徴づける。第三の点は、第二のブタジエンの追加の工程中の、重合体鎖中の微分スチレン含有量を特徴づける。最後の点は最後の追加の工程における微分スチレン含有量を特徴づける。

【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１３０
【補正方法】変更

【補正の内容】
【０１３０】
カーボンブラック充填配合物の特性を、下記の表８Ａ、８Ｂおよび９に示す。２つの比較（ＳＥ　ＳＬＲ－４６０１（ＵＥ２３－Ａ１）およびＳＥ　ＳＬＲ－４４００（ＴＧ０６－Ｂ１））の結果も示す。
【手続補正１５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１３３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１３３】
【表６】

表６：シリカ充填配合物（配合物１）の性質

重合体	Dim.	UE23A1	UE23A1	TG-06B1	5	6	7	8
化合物　ムーニー	MU	52.3	47.9	39.4	55.4	66.5	64.2	65.9
160℃硬化／ダンベル　サイズ　ダイＣ		23′	21′	18′	18′	18′	18′	14′
引張強さ	MPa	16.0	19.8	19.4	21.5	24.0	19.6	24.4
破断点伸び	%	473	525	668	665	639	575	606
モジュラス100	MPa	2.5	2.3	2.1	2.3	2.0	2.4	2.1
モジュラス300	MPa	8.5	9.1	7.1	7.6	9.3	8.7	9.5
モジュラス300－モジュラス100	MPa	6.0	6.8	5.0	5.4	7.2	6.3	7.4
160℃硬化／グレーブス試験								
引裂強さ（列理に沿って）	Nmm	28.7	51.4	26.5	84.9	104.8	57.0	107.0
引裂強さ（列理を横切って）	Nmm	29.0	47.9	29.5	45.8	72.1	58.5	75.5
平均引裂強さ		28.9	49.6	28.0	65.3	88.4	57.8	91.3
160℃硬化／12.5mm板		28′	26′	23′	23′	23′	23′	19′
反発弾性（0℃）	%	21.8	9.8	23.0	7.4	6.0	5.4	5.8
反発弾性（23℃）	%	38.0	37.6	46.0	31.8	27.4	27.8	31.8
反発弾性（60℃）	%	55.2	57.8	54.4	54.0	52.6	55.4	57.0
反発弾性（60℃）－反発弾性（0℃）	%	33.4	48.0	31.4	46.6	46.6	50.0	51.2
ショアーＡ硬度（0℃）		69.5	69.3	67.5	67.9	67.9	64.3	63.7
ショアーＡ硬度（23℃）		65.1	63.7	63.1	64.1	63.9	60.9	59.9
ショアーＡ硬度（60℃）		62.3	60.1	59.1	61.5	60.0	60.1	58.7
ショアーＡ硬度（0℃）－ショアーＡ硬度（60℃）		7.2	9.2	8.4	6.4	7.0	4.2	5.0
160℃硬化／10mm板		23′	21′	18′	18′	18′	18′	14′
DIN摩耗（0.5kg荷重）	mm	121	112	94	97	91	93	91

TG06-B1　ダウ・ケミカル社（Dow Chemical）の商用 SSBR SE SLR-4400、スチレン 25%、ビニル 35%、ML1+4(100℃)：55、Tg：－50℃
UE23-A1　ダウ・ケミカル社の商用 SSBR SE SLR-4601：スチレン 21%、ビニル 63%、ML1+4(100℃)：50、充填剤カーボンブラックのために鎖端変性）

【手続補正１６】
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０１３４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１３４】
【表７】

表７：シリカ充填配合物（配合物１）の性質

重合体	Dim.	UE23A1	UE23A1	TG-06B1	5	6	7	8
160℃硬化／25.4×17.8mm円筒								
ＨＢＵ試料	℃	122	112.8	151.2	135.9	112.4	128.3	106.2
ホルダー	℃	48.1	43.8	60.0	53.1	43.4	49.3	41.9
160℃硬化／10mm板，DMTS		23′	21′	18′	18′	18′	18′	14′
E′（0℃）	Pa	22.0657	19.1456	22.0268	23.9628	19.7255	24.6892	17.1294
E′（60℃）	Pa	9.9885	9.1311	10.7374	11.3974	8.1117	10.3124	7.8465
E″（0℃）	Pa	5.7249	5.1815	4.5731	8.2555	9.5516	10.6785	6.8946
E″（60℃）	Pa	1.5739	1.3885	1.9918	1.9227	1.1092	1.6655	1.0227
tanδ（－10℃）		0.4025	0.4451	0.2498	0.6021	0.8798	0.7873	0.7283
tanδ（0℃）		0.2594	0.2706	0.2076	0.3445	0.4842	0.4325	0.4025
tanδ（－10℃）－tanδ（0℃）		0.1431	0.1744	0.0422	0.2576	0.3956	0.3547	0.3258
tanδ（60℃）		0.1576	0.1521	0.1855	0.1687	0.1367	0.1615	0.1303
tanδmax		0.6879	0.7539	0.6116	0.8221	1.0053	0.9132	0.9447
tanδmaxのＴ	℃	-22	-22	-38	-16	-14	-14	-16

（表　GP2-01-01　要約／TH091）

TG06-B1　ダウ・ケミカル社の商用 SSBR SE SLR-4400：スチレン 25％、ビニル 35％、ML1+4(100℃)：55、Tg：－50℃
UE23-A1　ダウ・ケミカル社の商用 SSBR SE SLR-4601：スチレン 21％、ビニル 63％、ML1+4(100℃)：50、Tg：－25℃、ＣＢ用に鎖端に官能基を有する。

【手続補正１７】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
スチレンおよび１，３－ブタジエンに由来する単量体単位を含む重合体を重合する方法であって、該方法は、
Ａ）重合に使用されるスチレンの全量および溶媒を含む反応器に、重合に使用されるブタジエンの全量の６０質量％未満を加える工程、
Ｂ）反応器に少なくとも１種の開始剤を加え、時間ｔの間、反応を進行させる工程、
Ｃ）反応器に残りの量のブタジエンを２回以上に分けて追加する工程
を含み、
ブタジエンの各々の追加について、次に追加されるブタジエンの量は、直前に追加されたブタジエンの量以下であり、

ブタジエンの各々の追加について、ブタジエンはt_{nc}の時間をかけて追加され、そして各々の追加の後、t_{nr}の時間、反応を進行させる（ただし、ｎはブタジエンの追加の数であり、そして各々の追加について、ｎは独立して１以上である。）、方法。

【請求項２】

工程Ｂにおいて、時間ｔが１分～３０分の範囲内である、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

各々の追加についてのt_{nc}が、独立に、１分～４５分の範囲内である、請求項１または２に記載の方法。

【請求項４】

各々の追加についてのt_{nr}が、独立に、０～４５分の範囲内である、請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項５】

工程Ｃにおいて、残りの量のブタジエンが３回に分けて追加される、請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項６】

ビニル剤が工程に加えられる、請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。

【請求項７】

ビニル剤がテトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）である、請求項６に記載の方法。

【請求項８】

$t_{(n-1)r}$は１分より長く、ｎは２以上であり、そして時間$t_{(n-1)r}$の間、カップリング剤が反応器に加えられる、請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。

【請求項９】

カップリング剤が、四塩化スズ、四塩化ケイ素およびケイ素アルコキシドからなる群から選ばれる、請求項８に記載の方法。

【請求項１０】

t_{nr}が１分より長く、ｎが３以上であり、そして時間t_{nr}の間、変性剤が反応器に加えられる、請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】

変性剤が、アミン、アミド、チオグリコール、ケイ素アルコキシドおよびシラン－スルフィド変性剤からなる群から選ばれる、請求項１０に記載の方法。

【請求項１２】

請求項１～１１のいずれか１項に記載の方法によって形成された重合体。

【請求項１３】

重合体が、重合した単量体の全質量を基準として、４２～６２質量％の重合したスチレン含有量を有する、請求項１２に記載の重合体。

【請求項１４】

重合体が、重合したブタジエンの全質量を基準として、３～５０質量％の重合した１，２－ブタジエン含有量を有する、請求項１１～１３のいずれか１項に記載の重合体。

【請求項１５】

請求項１２～１４のいずれか１項に記載の重合体を含む組成物。

【請求項１６】

スチレンと１，３－ブタジエンに由来する単量体単位を含む重合体を含む組成物であって、該重合体はカップリングしていない重合体鎖を含み、各々のカップリングしていない重合体鎖は、スチレン含有量が重合体鎖の末端領域よりも重合体鎖の中央領域において高く、そして重合体鎖の中央領域と重合体鎖の両末端領域におけるスチレン含有量の差が、重合体鎖中の重合したスチレンの全モル数を基準として、１モル％より大きい、組成物。

【請求項１７】

最終的な重合体の質量を基準として重合体の１０～４９質量％がカップリングしている、請求項１６に記載の組成物。

【請求項１８】
請求項１５～１７のいずれか１項に記載の組成物から形成された少なくとも１つの部品を含む物品。