

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4367338号  
(P4367338)

(45) 発行日 平成21年11月18日 (2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年9月4日 (2009.9.4)

|                                 |                |
|---------------------------------|----------------|
| (51) Int. Cl.                   | F I            |
| <b>C O 8 G 81/02 (2006.01)</b>  | C O 8 G 81/02  |
| <b>C O 8 K 3/36 (2006.01)</b>   | C O 8 K 3/36   |
| <b>C O 8 L 101/00 (2006.01)</b> | C O 8 L 101/00 |

請求項の数 19 (全 31 頁)

|               |                              |           |                     |
|---------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2004-509739 (P2004-509739) | (73) 特許権者 | 000229117           |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年6月2日 (2003.6.2)         |           | 日本ゼオン株式会社           |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2003/006932            |           | 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号   |
| (87) 国際公開番号   | W02003/102053                | (74) 代理人  | 100070792           |
| (87) 国際公開日    | 平成15年12月11日 (2003.12.11)     |           | 弁理士 内田 幸男           |
| 審査請求日         | 平成18年3月7日 (2006.3.7)         | (72) 発明者  | 中村 昌生               |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2002-160507 (P2002-160507) |           | 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 |
| (32) 優先日      | 平成14年5月31日 (2002.5.31)       |           | 本ゼオン株式会社内           |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者  | 小松 正明               |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2002-224953 (P2002-224953) |           | 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 |
| (32) 優先日      | 平成14年8月1日 (2002.8.1)         |           | 本ゼオン株式会社内           |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者  | 勝屋 厚二               |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2002-256234 (P2002-256234) |           | 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 |
| (32) 優先日      | 平成14年8月30日 (2002.8.30)       |           | 本ゼオン株式会社内           |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     |           |                     |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエン系ゴム、その製造方法、ゴム組成物およびゴム架橋物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共役ジエン系ゴムであって、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を5重量%以上含有し、該共役ジエン系重合体鎖が共役ジエン単量体単位50～100重量%および芳香族ビニル単量体単位50～0重量%からなり、かつ、ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ , 100) が5～200である共役ジエン系ゴム。

【請求項 2】

共役ジエン系重合体鎖が、1,3-ブタジエン単位40～99.9重量%、イソプレン単位0.1～10重量%および芳香族ビニル単量体単位0～50重量%からなる請求項1に記載の共役ジエン系ゴム。

【請求項 3】

共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量が、10～95量%の範囲である請求項1または2に記載の共役ジエン系ゴム。

【請求項 4】

ポリオルガノシロキサンが、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を1分子中に5～200個有する請求項1～3のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム。

【請求項 5】

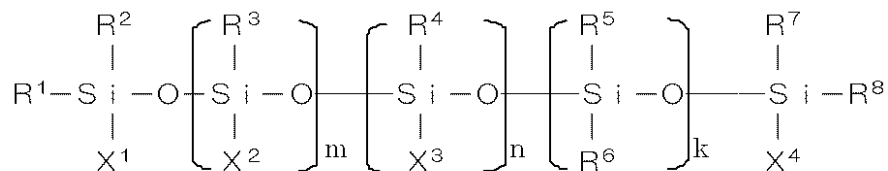
該共役ジエン系重合体鎖が下記一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンを介し

10

20

て結合された構造を有している請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム。

一般式 ( 1 ) :

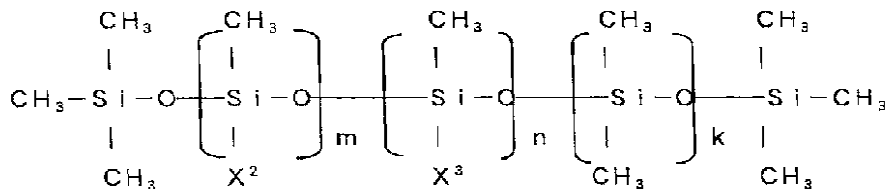


(  $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。  $\text{X}^1$  および  $\text{X}^4$  は、( i ) その一部が炭素数 1 ~ 5 のアルコキシル基、2 - ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基から選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合であるか、または ( i i ) 炭素数 1 ~ 6 のアルキル基もしくは炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、  $\text{X}^1$  および  $\text{X}^4$  は、同一であっても相違してもよい。  $\text{X}^2$  は、その一部が炭素数 1 ~ 5 のアルコキシル基、2 - ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基から選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。  $\text{X}^3$  は、2 ~ 20 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。  $m$  は 3 ~ 200 の整数、  $n$  は 0 ~ 200 の整数、  $k$  は 0 ~ 200 の整数である。 )

【請求項 6】

該共役ジエン系重合体鎖が下記一般式 ( 3 ) で表されるポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム。

一般式 ( 3 ) :

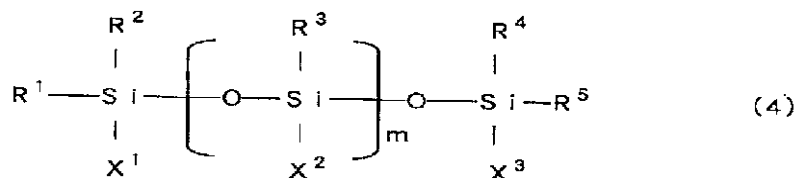


( 式中、  $\text{X}^2$  は炭素数 1 ~ 5 のアルコキシル基、2 - ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基、から選ばれる基であり、  $\text{X}^3$  は 2 ~ 20 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、  $m$  は 5 ~ 200 の整数、  $n$  は 0 ~ 200 の整数、  $k$  は 0 ~ 200 の整数である。 )

【請求項 7】

該共役ジエン系重合体鎖が下記一般式 ( 4 ) で表されるポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム。

一般式 ( 4 ) :



(  $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。  $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$  は、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシル基、2 - ピロリドニル基を含有する炭化水素基、エポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基、および、これらから誘導される基 Q から選ばれる基であって、  $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$  の一部は該基 Q であり、これらは同一であっても相違してもよい。  $m$  は 3 ~ 200 の整数である。 )

【請求項 8】

不活性溶媒中で、共役ジエン単量体単独または、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体とを有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属 1 モル当たり、0.001 モルを超

10

20

30

40

50

え、0.1モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を1分子中に5～200個有するポリオルガノシロキサンを、反応させることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

【請求項9】

活性共役ジエン系重合体鎖が、共役ジエン単量体単位50～100重量%および芳香族ビニル単量体単位50～0重量%からなる単量体組成を重合して得られたものである請求項8に記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

【請求項10】

活性共役ジエン系重合体鎖が、1,3-ブタジエン40～99.9重量%、イソプレン0.1～10重量%および芳香族ビニル単量体0～50重量%からなる単量体組成を重合して得られたものである請求項8に記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

10

【請求項11】

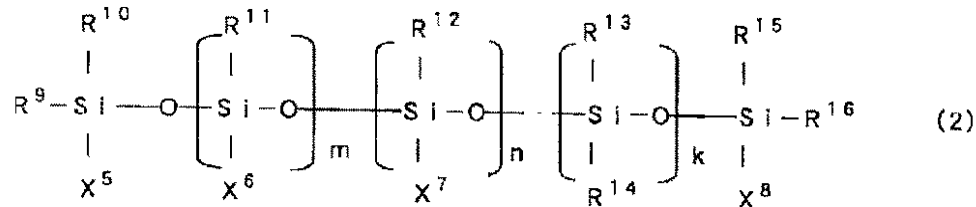
重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖が、不活性溶媒中で、有機活性金属を用い、重合に使用する単量体のうち、1,3-ブタジエンの80重量%以上、イソプレンの80重量%以下および任意成分である芳香族ビニル単量体の80重量%以上からなる単量体混合物を重合した後、残余のイソプレンを添加して重合し、次いで、残余の1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニル単量体を添加して重合を継続して得られたものである請求項10に記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

【請求項12】

ポリオルガノシロキサンが、下記一般式(2)で表される化合物である請求項8～11のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

20

一般式(2)：



( $R^9 \sim R^{16}$ は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。 $X^5$ および $X^8$ は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基であって、同一であっても相違してもよい。 $X^6$ は、炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基である。 $X^7$ は、2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。 $m$ は3～200の整数、 $n$ は0～200の整数、 $k$ は0～200の整数である。)

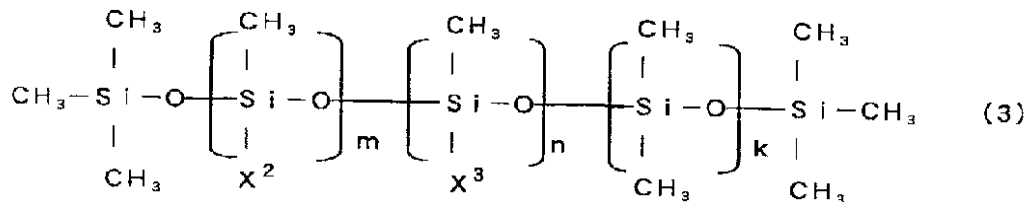
30

【請求項13】

ポリオルガノシロキサンが、下記一般式(3)で表される化合物である請求項8～11のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

一般式(3)：

40

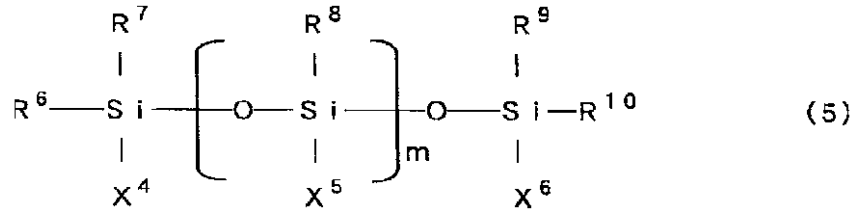


(式中、 $X^2$ は炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基、から選ばれる基であり、 $X^3$ は2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 $m$ は5～200の整数、 $n$ は0～200の整数、 $k$ は0～200の整数である。)

50

## 【請求項 14】

ポリオルガノシロキサンが、下記一般式(5)で表される化合物である請求項8～11のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。



(R<sup>6</sup>～R<sup>10</sup>は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。X<sup>4</sup>～X<sup>6</sup>は、炭素数1～5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、および、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基であって、同一であっても相違してもよい。mは3～200の整数である。)

10

## 【請求項 15】

活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基がエポキシ基である請求項8～14のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

## 【請求項 16】

請求の範囲1～7のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムを含有してなるゴム組成物。

## 【請求項 17】

さらにシリカを含む請求の範囲16に記載のゴム組成物。

20

## 【請求項 18】

さらに架橋剤を含有せしめてなる請求項16または17に記載のゴム組成物を架橋して得られるゴム架橋物。

## 【請求項 19】

タイヤ用である請求項18に記載のゴム架橋物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、共役ジエン系ゴム、その製造方法およびゴム組成物に関し、さらに詳しくは、シリカを配合したときに加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れる架橋物を与え得る共役ジエン系ゴム、その製造方法およびゴム組成物に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、環境問題や資源問題から、自動車用のタイヤにも低燃費性が強く求められており、さらに安全性の面からはすぐれたウェットグリップ性、耐久性の面からはすぐれた耐摩耗性が求められている。

シリカを配合したゴム組成物は、通常使用されるカーボンブラックを配合したゴム組成物に比べ、低発熱性に優れるので、これを用いることにより低燃費のタイヤが製造できる。

40

## 【0003】

しかし、シリカを配合したゴム組成物は、通常、ゴムとシリカとの親和性に劣るため、得られる未架橋ゴム組成物は加工性が劣り、低発熱性や耐摩耗性が不十分となる。このため、シランカップリング剤を併用することが多いが、シランカップリング剤を併用しても、カーボンブラック配合ゴム組成物に比べ、耐摩耗性が不十分である場合があり、さらにシランカップリング剤は高価であり、配合量が多いとコストが高くなる問題がある。

## 【0004】

そこで、ゴム重合体そのものを変性して、シリカとの親和性を向上させる検討がされている。

50

例えば、特開平 10 - 7702 号公報には、ジエン系ゴム重合体を有機リチウム化合物でリチオ化した後、ケイ素含有化合物を反応させて得られたゴム状重合体のシリカ配合ゴム組成物が開示され、また、特開平 10 - 316800 号公報には、シラノール基を含有するジエン系重合体と表面にシリカが固定されている特殊なカーボンブラックとからなるゴム組成物が開示されている。

【0005】

上記のようなゴム組成物は、低発熱性は改善されているものの、未架橋のシリカ配合ゴム組成物の加工性に劣り、ウェットグリップ性と耐摩耗性とのバランスに劣る場合があった。

さらに、特開平 9 - 110904 号公報には、アルカリ金属重合開始剤を用い、重合して得られるアルカリ金属活性末端を有するジエン系重合体に、特定の官能基を有するポリオルガノシロキサンを、アルカリ金属重合開始剤 1 モルに対して該ポリオルガノシロキサンが 0.1 ~ 2 モルの量で、反応させて得られるポリオルガノシロキサン変性ジエン系重合体のシリカ配合ゴム組成物が開示されている。ここで、実際に効果が確認されているのは、アルカリ金属重合開始剤 1 モルに対して、該ポリオルガノシロキサンを 1 モルの量で使用して得られる変性ジエン系重合体の場合のみである。

【0006】

さらに、特開 2002 - 80534 号公報には、アルカリ金属重合開始剤を用いて、重合して得られるアルカリ金属活性末端を有するジエン系重合体に多面体構造を有するシルセスキオキサン化合物を、アルカリ金属重合開始剤 1 モルに対して該シルセスキオキサン化合物が 0.1 ~ 1.5 モルの量で、反応させて得られるシルセスキオキサン変性ジエン系重合体を含有するゴム組成物が開示されている。ここでも、実際に効果が確認されているのは、アルカリ金属重合開始剤 1 モルに対して、該シルセスキオキサン化合物を 0.5 ~ 1.2 モルの量で使用して得られるシルセスキオキサン変性ジエン系重合体の場合のみである。

【0007】

しかしながら、上記のようなポリオルガノシロキサン変性ジエン系重合体およびシルセスキオキサン変性ジエン系重合体は、ジメチルジクロロシランで変性したジエン系重合体に比べ、低発熱性とウェットグリップ性のバランスに優れているものの、未架橋のシリカ配合ゴム組成物の加工性に劣り、また、耐摩耗性に劣る場合があった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

以上の事情に鑑み、本発明の目的は、シリカを配合したときに加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れた架橋物を与え得る共役ジエン系ゴム；該共役ジエン系ゴムの製造方法；および、該共役ジエン系ゴムを含むゴム組成物を提供することにある。

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意努力した結果、少なくとも 3 以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している分岐状共役ジエン系重合体を特定量含む共役ジエン系ゴムにシリカを配合すると、加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れた架橋物を与えることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0009】

かくして、本発明によれば、共役ジエン系ゴムであって、少なくとも 3 以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を 5 重量%以上含有し、該共役ジエン系重合体鎖が共役ジエン単量体単位 50 ~ 100 重量%および芳香族ビニル単量体単位 50 ~ 0 重量%からなり、かつ、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100) が 5 ~ 200 である共役ジエン系ゴムが提供される。

【0010】

また、本発明によれば、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体単独または、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体とを有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属 1 モル当たり、0.001 モルを超え、0.1 モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を 1 分子中に 5 ~ 200 個有するポリオルガノシロキサンを、反応させることを特徴とする前記共役ジエン系ゴムの製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、前記共役ジエン系ゴムを含有してなるゴム組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

10

以下、本発明について詳細に説明する。

共役ジエン系ゴム

本発明の共役ジエン系ゴムは、少なくとも 3 以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を 5 重量%以上含有している。

前記の少なくとも 3 以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している共役ジエン系重合体（以下、「分岐状共役ジエン系重合体」という場合がある。）の含有量は、共役ジエン系ゴム全量の 5 重量%以上、好ましくは 7 ~ 95 重量%、より好ましくは 10 ~ 90 重量%、特に好ましくは 15 ~ 85 重量%である。

【0012】

20

この分岐状共役ジエン系重合体の含有量が少ない共役ジエン系ゴムは、これにシリカを配合して得られる未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、架橋ゴムの物性にも劣る。また、該分岐状共役ジエン系重合体を多量に含む共役ジエン系ゴムは、その製造が極めて困難になる傾向がある。

前記の分岐状共役ジエン系重合体としては、少なくとも 4 以上の共役ジエン系重合体鎖が、ポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有しているものが好ましく、その含有量は、好ましくは共役ジエン系ゴム全量の 3 重量%以上、より好ましくは 5 ~ 90 重量%、特にさらに好ましくは 7 ~ 85 重量%、特に好ましくは 10 ~ 80 重量%である。

【0013】

分岐状共役ジエン系重合体として、少なくとも 4 以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有する重合体を含有する共役ジエン系ゴムは、シリカを配合したときに、より加工性に優れる未架橋ゴム組成物を与え、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性のバランスがより向上した架橋物が得られる。但し、少なくとも 4 以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している分岐状共役ジエン系重合体を多量に含む共役ジエン系ゴムの製造するのは、極めて困難になる傾向がある。

30

【0014】

本発明の共役ジエン系ゴムは、前記の分岐状共役ジエン重合体以外に、2 つの共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合したカップリング体、共役ジエン系重合体鎖末端にポリオルガノシロキサンがただ 1 つ結合したポリオルガノシロキサン変性共役ジエン系重合体、ポリオルガノシロキサンが結合していない共役ジエン系重合体、アニオン重合において通常使用される重合末端変性剤で変性された変性共役ジエン系重合体、およびアニオン重合において通常使用されるカップリング剤でカップリングされたカップリング体などを含んでいてもよい。

40

【0015】

前記の共役ジエン系重合体鎖は、共役ジエン単量体単量体単位 50 ~ 100 重量%と芳香族ビニル単量体単位 50 ~ 0 重量%からなる。

強度特性に優れる点で、前記の共役ジエン系重合体鎖は共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体鎖であることが特に好ましく、その組成は、共役ジエン単量体単位 50 ~ 95 重量%、好ましくは 55 ~ 90 重量%、より好ましくは 60 ~ 85 重量%およ

50

び芳香族ビニル単量体単位 50 ~ 5 重量%、好ましくは 45 ~ 10 重量%、より好ましくは 40 ~ 15 重量%の範囲にあることが好ましい。

【0016】

共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位の結合様式は、例えば、ブロック状、テーパー状、ランダム状など種々の結合様式とすることができるが、より低発熱性に優れる点で、ランダム状の結合様式が好ましい。

共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量は、特に限定されず、通常、10 ~ 95 量%、好ましくは 20 ~ 90 重量%、より好ましくは 35 ~ 85 重量%、特に好ましくは 55 ~ 75 重量%である。ビニル結合含有量を比較的高くすると、より低発熱性とウェットグリップ性のバランスに優れる架橋物が得られる。

10

【0017】

共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3 - ブタジエン、イソプレン (2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン)、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエン等が挙げられる。これらの中でも、1, 3 - ブタジエンおよびイソプレン (2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン) が好ましい。1, 3 - ブタジエンがより好ましい。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

共役ジエンとして1, 3 - ブタジエンとイソプレンの両者を組合わせ用いたものも好ましい。すなわち、この好ましい共役ジエン系重合体鎖は、1, 3 - ブタジエン単位 40 ~ 99.9 重量%、好ましくは 45 ~ 94.8 重量%、イソプレン単位 0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 0.2 ~ 5 重量%、および芳香族ビニル単量体単位 0 ~ 50 重量%、好ましくは 5 ~ 50 重量%からなる。

20

【0018】

共役ジエン系重合体鎖中の1, 3 - ブタジエン単位とイソプレン単位との重量比は 99.9 / 0.1 ~ 90 / 10 であることが好ましい。1, 3 - ブタジエン単位とイソプレン単位との重量比が大きすぎると低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に劣る傾向がみられ、逆に、小さすぎると低発熱性および耐摩耗性に劣り勝ちである。

強度特性に優れる点で、1, 3 - ブタジエン単位とイソプレン単位とを組合わせ含む前記の共役ジエン系重合体鎖は、芳香族ビニル単量体単位を含むことが好ましく、その組成は、1, 3 - ブタジエン単位とイソプレン単位との和が 50 ~ 95 重量%、より好ましくは 55 ~ 90 重量%、特に好ましくは 60 ~ 85 重量%および芳香族ビニル単量体単位 50 ~ 5 重量%、より好ましくは 45 ~ 10 重量%、特に好ましくは 40 ~ 15 重量%の範囲である。

30

【0019】

1, 3 - ブタジエン単位、イソプレン単位および芳香族ビニル単量体単位の結合様式は格別限定されることはなく、例えば、ブロック状、テーパー状、ランダム状など種々の結合様式とすることができる。

1, 3 - ブタジエン単位とイソプレン単位中のビニル結合含有量 (1, 3 - ブタジエン単位中の 1, 2 - ビニル構造とイソプレン単位中の 1, 2 - ビニル構造および 3, 4 - ビニル構造との和) は、特に限定されず、通常、10 ~ 95 量%、好ましくは 20 ~ 90 重量%、より好ましくは 35 ~ 85 重量%、特に好ましくは 55 ~ 75 重量%である。ビニル結合含有量を比較的高くすると、より低発熱性とウェットグリップ性のバランスに優れる架橋物が得られる。

40

【0020】

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$  - メチルスチレン、2 - メチルスチレン、3 - メチルスチレン、4 - メチルスチレン、2, 4 - ジイソプロピルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、4 - t - ブチルスチレン、5 - t - ブチル - 2 - メチルスチレン、4 - t - ブトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、ジメチルアミノエチルスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。これらは、それぞれ単独で、あるいは2

50

種以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【 0 0 2 1 】

前記の共役ジエン系重合体鎖は、本発明の効果を本質的に損なわない範囲で、共役ジエン単位（ 1 , 3 - ブタジエン単位、および任意のイソプレン単位）および芳香族ビニル単量体単位以外の、その他の単量体単位を含んでいてもよい。

その他の単量体単位としては、例えば、 2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエン、 2 - クロロ - 1 , 3 - ブタジエンおよび 1 , 3 - ペンタジエンなどの、 1 , 3 - ブタジエンとイソプレン以外の共役ジエン単量体；イソプロピル（メタ）アクリレート、 n - ブチル（メタ）アクリレート、 t - ブチル（メタ）アクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン、ビニルシクロヘキサンなどのオレフィン単量体； 1 , 4 - ペンタジエン、 1 , 4 - ヘキサジエンなどの非共役ジエン単量体；などの単量体から導かれる単位が挙げられる。これらの単量体単位量は、単量体合計重量に基づき 1 0 重量 % 以下であることが好ましく、 5 重量 % 以下であることがより好ましい。

#### 【 0 0 2 2 】

前記の分岐状共役ジエン系重合体は、少なくとも 3 以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している。

ポリオルガノシロキサンは、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を 1 分子中に 5 ~ 2 0 0 個有するポリオルガノシロキサンであれば、特に限定されない。

官能基としては、例えば、エポキシ基、アルコキシ基、アリロキシ基、ビニル基、ピロリドニル基、カルボニル基、ハロゲンなどが挙げられる。なかでも、エポキシ基、アルコキシ基、ピロリドニル基が好ましく、エポキシ基がより好ましい。

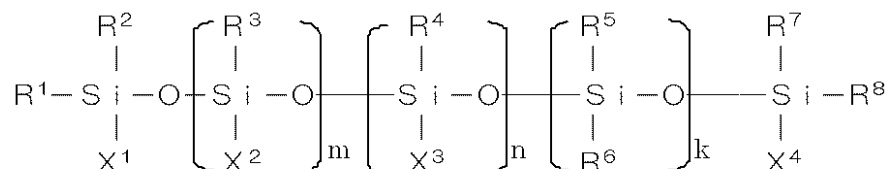
#### 【 0 0 2 3 】

官能基の数は、ポリオルガノシロキサン 1 分子中に 5 ~ 2 0 0 個、好ましくは 2 0 ~ 1 5 0 個、より好ましくは 3 0 ~ 1 2 0 個である。この数が少ないと、分岐状共役ジエン系重合体が生成し難くなり、本発明の効果が得られず、逆に多いとポリオルガノシロキサンの製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱いし難くなる。

前記の分岐状共役ジエン系重合体は、少なくとも 3 以上の共役ジエン系重合体鎖が下記一般式（ 1 ）で表されるポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有していることが好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

一般式（ 1 ）：



#### 【 0 0 2 5 】

（ R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。 X<sup>1</sup> および X<sup>4</sup> は、（ i ）その一部が炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、 2 - ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 1 2 の基から選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合であるか、または、（ ii ）炭素数 1 ~ 6 のアルキル基もしくは炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基であり、 X<sup>1</sup> および X<sup>4</sup> は同一であっても相違してもよい。 X<sup>2</sup> は、その一部が炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、 2 - ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 1 2 の基から選ばれる基であって、残部が、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。 X<sup>3</sup> は、 2 ~ 2 0 のアルキレングリコールの繰返

し単位を含有する基であり、 $X^3$ の一部は2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基から誘導される基であってもよい。 $m$ は3～2の整数、 $n$ は0～200の整数、 $k$ は0～200の整数である。）

【0026】

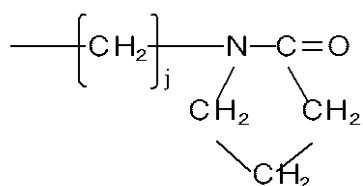
$R^1 \sim R^8$ 、 $X^1$ および $X^4$ を構成する炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数6～12のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基などが挙げられる。これらのアルキル基およびアリール基の中では、メチル基が特に好ましい。

【0027】

$X^1$ 、 $X^2$ および $X^4$ を構成する炭素数1～5のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。なかでも、メトキシ基が好ましい。

2-ピロリドニル基を有する基としては、下記一般式(6)で表される基が好ましく挙げられる。

【0028】



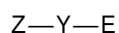
一般式(6)：

式中、 $j$ は2～10の整数である。特に $j$ が2であるものが好ましい。

【0029】

エポキシ基を有する炭素数4～12の基は、下記一般式(7)で表される。

一般式(7)：



式中、 $Z$ は炭素数1～10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、 $Y$ はメチレン基、硫黄原子または酸素原子であり、 $E$ はエポキシ基を有する炭素数2～10の炭化水素基である。これらの中でも、 $Y$ が酸素原子であるものが好ましく、 $Y$ が酸素原子、かつ、 $E$ がグリシジル基であるものがより好ましく、 $Z$ が炭素数3のアルキレン基、 $Y$ が酸素原子、かつ、 $E$ がグリシジル基であるものが特に好ましい。

【0030】

炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、および、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基、から誘導される基とは、後述するように重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、これらの基を有するポリオルガノシロキサンを反応させた際に、それぞれ、重合体鎖末端に活性金属を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサン中のこれらの基とが反応して、共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの結合が生成した後の、これらの基の残基をいう。

【0031】

$X^1$ および/または $X^4$ の一部が炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基であるときは、その残部は、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。 $X^2$ は、その一部が炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基であって、残部は、これらの基から誘導される基もしくは単結合である。

【0032】

反応後の後記一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 $X^5$ 、 $X^6$ および $X^8$ の少なくとも一部が炭素数1～5のアルコキシル基の場合、活性共役ジエン系重合

10

20

30

40

50

体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、珪素原子と該アルコキシ基の酸素原子との結合が開裂して、その珪素原子に共役ジエン系重合体鎖が直接結合して単結合を形成する。（すなわち、反応後の一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^4$ の一部は単結合である）

【００３３】

反応前の後記一般式（２）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 $X^5$ 、 $X^6$ および $X^8$ の少なくとも一部が２－ピロリドニル基を含有する炭化水素基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、２－ピロリドニル基を構成するカルボニル基の炭素－酸素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が直接結合した構造を形成する。

10

さらに、 $X^5$ 、 $X^6$ および $X^8$ の少なくとも一部がエポキシ基を含有する炭素数４～１２の基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、エポキシ環を構成する酸素－炭素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合した構造を形成する。

【００３４】

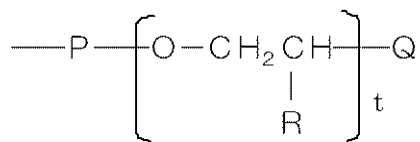
一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 $X^1$ および $X^4$ としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数４～１２の基およびこれから誘導された基または炭素数１～６のアルキル基が好ましく、また、 $X^2$ としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数４～１２の基およびこれらから誘導された基が好ましい。

【００３５】

20

一般式（１）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 $X^3$ 、すなわち２～２０のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基としては、下記一般式（８）で表される基が好ましい。

一般式（８）：



【００３６】

30

式中、 $t$ は２～２０の整数であり、 $P$ は炭素数２～１０のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、 $R$ は水素原子またはメチル基であり、 $Q$ は炭素数１～１０のアルコキシ基またはアリーロキシ基である。 $Q$ の一部は単結合であってもよい。これらの中でも $t$ が２～８の範囲であり、 $P$ が炭素数３のアルキレン基であり、 $R$ が水素原子であり、かつ $Q$ がメトキシ基であるものが好ましい。

【００３７】

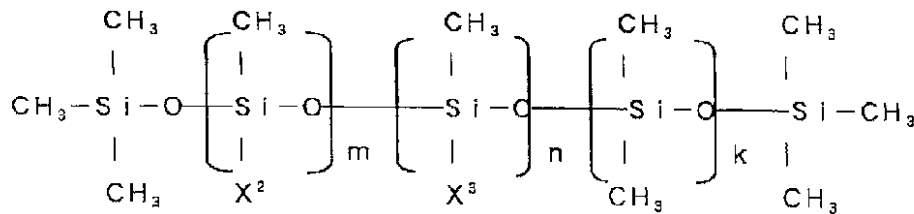
$m$ は３～２００、好ましくは２０～１５０、より好ましくは３０～１２０の整数である。この数が少ないと、共役ジエン系ゴムにシリカを配合した未架橋ゴム配合物の加工性が低下したり、耐摩耗性と低発熱性とのバランスに劣ったりする。この数が多いと、該当するポリオルガノシロキサンの製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱い難くなる。

40

【００３８】

上記式（１）で表されるポリオルガノシロキサンのなかでも、下記一般式（３）で表される化合物は好ましく用いられる。

一般式（３）：



## 【0039】

(式中、 $X^1$ は炭素数1～5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基、から選ばれる基であり、 $X^2$ は2～20のアルキレングリコールの繰り返し単位を含有する基であり、 $m$ は5～200の整数、 $n$ は0～200の整数、 $k$ は0～200の整数である。)

10

## 【0040】

一般式(3)において、 $m$ は5～200の整数、好ましくは20～150の整数、より好ましくは30～120の整数である。 $n$ は0～200の整数、好ましくは0～150の整数、より好ましくは0～120の整数である。 $k$ は0～200の整数、好ましくは0～150の整数、より好ましくは0～120の整数である。

$m$ 、 $n$ および $k$ の合計数は、400以下であることが好ましく、300以下であることがより好ましく、250以下であることが特に好ましい。この合計数が多すぎると、ポリオルガノシロキサン製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱いし難くなる。

20

## 【0041】

炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。なかでも、メトキシ基が好ましい。

2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基としては、前記一般式(6)で表される基が好ましく挙げられる。エポキシ基を含有する炭素数4～12の基としては、前記一般式(7)で表される基が好ましく挙げられる。

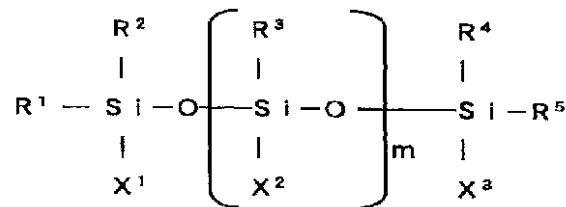
## 【0042】

前記一般式(3)の $X^2$ 、すなわち2～20のアルキレングリコールの繰り返し単位を含有するとしては、前記一般式(8)で表される基が好ましく挙げられる。

30

上記式(1)で表されるポリオルガノシロキサンのなかで、下記一般式(4)で表される化合物も好ましく用いられる。

一般式(4)：



( $R^1 \sim R^5$ は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、同一であっても相違してもよい。 $X^1 \sim X^3$ は、炭素数1～5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基、および、これらから誘導される基Qから選ばれる基であって、 $X^1 \sim X^3$ の一部は該基Qであり、これらは同一であっても相違してもよい。 $m$ は3～200の整数である。)

40

## 【0043】

炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数6～12のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基などが挙げられる。 $R^1 \sim R^5$ としては、なかでもメチル基が好ましい。

炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキ

50

シ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。なかでも、メトキシ基が好ましい。

2 - ピロリドニル基を有する基としては、前記一般式 ( 6 ) で表される基が好ましく挙げられる。エポキシ基を有する炭素数 4 ~ 12 の基は、前記一般式 ( 7 ) で表される。

#### 【 0 0 4 4 】

炭素数 1 ~ 5 のアルコキシル基、2 - ピロリドニル基を含有する炭化水素基、および、エポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基、から誘導される基 Q とは、後述するように重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、これらの基を有するポリオルガノシロキサンを反応させた際に、それぞれ、重合体鎖末端に活性金属を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサン中のこれらの基とが反応して、共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの結合が生成した後の、これらの基の残基をいう。一般式 ( 4 ) 中の  $X^1 \sim X^3$  の一部は該基 Q である。

#### 【 0 0 4 5 】

反応前の一般式 ( 5 ) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 $X^1 \sim X^3$  が炭素数 1 ~ 5 のアルコキシル基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、珪素原子とアルコキシル基の酸素原子との結合が開裂して、その珪素原子に共役ジエン系重合体鎖が直接結合した構造を形成する。(すなわち、反応後の一般式 ( 4 ) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、上記基 Q は直接結合である)

また、 $X^1 \sim X^3$  が 2 - ピロリドニル基を含有する炭化水素基の場合、2 - ピロリドニル基を構成するカルボニル基の炭素 - 酸素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合した構造を形成する。

#### 【 0 0 4 6 】

さらに、 $X^1 \sim X^3$  がエポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基の場合、エポキシ環を構成する酸素 - 炭素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合した構造を形成する。

$X^1 \sim X^3$  としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数 4 ~ 12 の基およびこれから誘導された基が好ましい。

#### 【 0 0 4 7 】

m は 3 ~ 200、好ましくは 20 ~ 150、より好ましくは 30 ~ 120 の整数である。この数が少ないと、共役ジエン系ゴムにシリカを配合した未架橋ゴム配合物の加工性が低下したり、耐摩耗性と低発熱性とのバランスに劣ったりする。この数が多いと、該当するポリオルガノシロキサンの製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱いし難くなる。

#### 【 0 0 4 8 】

本発明の共役ジエン系ゴムのムーニー粘度 ( $ML_{1+4}, 100$ ) は、5 ~ 200、好ましくは 20 ~ 180、より好ましくは 25 ~ 150、さらに好ましくは 35 ~ 130、特に好ましくは 35 ~ 90 である。ムーニー粘度が低すぎると低発熱性が劣化する傾向があり、逆に高すぎると、シリカを配合しづらくなったり、シリカを配合した未架橋ゴム配合物の加工性が低下したりする傾向がある。

#### 【 0 0 4 9 】

##### 共役ジエン系ゴムの製造方法

本発明の共役ジエン系ゴムは、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属 1 モル当たり、0.001 モルを超え、0.1 モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を 1 分子中に 5 ~ 200 個有するポリオルガノシロキサンを反応させることによって得られる。

芳香族ビニル単量体としては、前記したものが使用できる。

#### 【 0 0 5 0 】

本発明の効果を本質的に損なわない範囲で、共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量

10

20

30

40

50

体以外の、その他の単量体を共重合することができる。そのような単量体としては、前記したものを使用できる。

共役ジエン単量体および任意成分である芳香族ビニル単量体およびその他の単量体の割合は、前述の共役ジエン系重合体鎖を構成する各単量体単位について記述したとおりである。

#### 【0051】

不活性溶媒としては、溶液重合において、通常使用され、重合反応を阻害しないものであれば、特に制限なく使用できる。その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、2-ブテンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；が挙げられる。不活性溶媒の使用量は、単量体濃度が、通常、1～50重量%、好ましくは10～40重量%となるような割合である。

10

#### 【0052】

有機活性金属としては、有機アルカリ金属化合物が好ましく使用され、その具体例としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレンなどの有機ナトリウム化合物；カリウムナフタレンなどの有機カリウム化合物が挙げられる。これらのなかでも、有機リチウム化合物、特に有機モノリチウム化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物は、予め、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミンなどの第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。これらの有機活性金属は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

有機活性金属の使用量は、単量体混合物1,000g当り、好ましくは1～50ミリモル、より好ましくは2～20ミリモルの範囲である。

#### 【0053】

重合に際して、共役ジエン系ゴムにおける共役ジエン単量体単位中のビニル結合量を所望の値とするために、極性化合物を添加することが好ましい。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミンなどの三級アミン；およびアルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物などが挙げられる。なかでも、エーテル化合物、三級アミンが好ましく用いられ、三級アミンがより好ましく用いられ、テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましく用いられる。極性化合物の使用量は、有機活性金属1モルに対して、好ましくは0.01～100モル、より好ましくは0.3～30モルの範囲である。極性化合物の使用量がこの範囲にあると、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量の調節が容易であり、かつ触媒の失活による不具合も発生し難い。

30

#### 【0053】

共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体とを共重合させる場合は、共役ジエン系ゴムにおける共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との結合のランダム性を向上させるため、重合系内の芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体との組成比における芳香族ビニル単量体の比率が特定範囲を維持するように、共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との混合物を、重合反応系に連続的または断続的に供給して重合することが好ましい。

40

#### 【0054】

1,3-ブタジエン、イソプレンおよび任意成分である芳香族ビニル単量体を不活性溶媒中で有機活性金属を用いて重合する場合は、重合に使用する単量体のうち、1,3-ブタジエンの80重量%以上、イソプレンの80重量%以下および任意成分である芳香族ビニル単量体の80重量%以上からなる単量体混合物を重合した後、残余のイソプレンを添加して重合し、次いで、残余の1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニル単量体を添加して

50

重合を継続することが好ましい。このようにして得られる共役ジエン系ゴムは、シリカを配合したときに、より加工性に優れる未架橋ゴム組成物を与え、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性のバランスがより向上した架橋物が得られる。

【0055】

重合温度は、通常、 $-78 \sim 150$ 、好ましくは $0 \sim 100$ 、より好ましくは $30 \sim 90$ の範囲である。

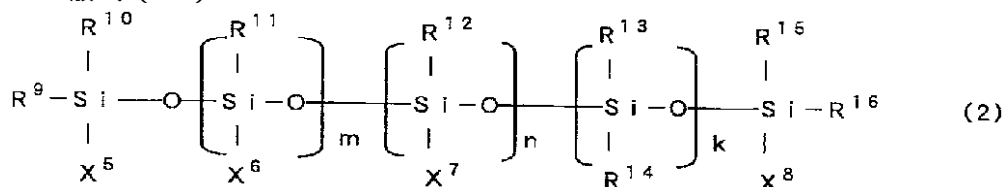
重合様式は、回分式、連続式などいずれの様式も採用できるが、共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との結合のランダム性を制御しやすい点で、回分式が好ましく採用できる。

【0056】

本発明の共役ジエン系ゴムの製造方法においては、上記のようにして重合して得られた、末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属1モル当たり、 $0.001$ モルを超え、 $0.1$ モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を1分子中に $5 \sim 200$ 個有するポリオルガノシロキサンを反応させる。ポリオルガノシロキサンとしては、前記一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンを介して結合された重合体鎖を形成するために下記一般式(2)で表される化合物が好ましく用いられる。

【0057】

一般式(2)：



【0058】

一般式(2)において、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{16}$ は、炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基または炭素数 $6 \sim 12$ のアリール基であり、これらは同一であっても相違してもよい。 $\text{X}^5$ および $\text{X}^8$ は、炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 12$ のアリール基、炭素数 $1 \sim 5$ のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数 $4 \sim 12$ の基から選ばれる基であって、同一であっても相違してもよい。 $\text{X}^6$ は、炭素数 $1 \sim 5$ のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数 $4 \sim 12$ の基から選ばれる基である。 $\text{X}^7$ は、 $2 \sim 20$ のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。 $m$ は $3 \sim 200$ の整数、 $n$ は $0 \sim 200$ の整数、 $k$ は $0 \sim 200$ の整数である。

$\text{R}^9 \sim \text{R}^{16}$ 、 $\text{X}^5$ および $\text{X}^8$ を構成する炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。なかでもメチル基が好ましい。炭素数 $6 \sim 12$ のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基などが挙げられる。

【0059】

$\text{X}^5$ 、 $\text{X}^6$ および $\text{X}^8$ を構成する炭素数 $1 \sim 5$ のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。なかでも、メトキシ基が好ましい。

2-ピロリドニル基を有する基としては、前記一般式(6)で表される基が好ましく挙げられる。エポキシ基を有する炭素数 $4 \sim 12$ の基は、前記一般式(7)で表される基が好ましく挙げられる。

【0060】

$\text{X}^5$ 、 $\text{X}^6$ および $\text{X}^8$ としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数 $4 \sim 12$ の基が好ましい。

$\text{X}^3$ 、すなわち $2 \sim 20$ のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基としては、前記一般式(8)で表される基が好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

前記一般式 ( 3 ) および ( 4 ) で表されるポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有する共役ジエン系ゴムも、一般式 ( 3 ) および ( 4 ) を充足する組成のものを用いて製造することができる。

上記のポリオルガノシロキサンは、例えば、日本化学会編 第 4 版 実験化学講座 2 8 巻およびその参考文献に記載されている方法により得ることができる。また、市販品を使用することもできる。

## 【 0 0 6 2 】

上記のポリオルガノシロキサンの使用量は、重合に使用した有機活性金属 1 モル量に対して、該ポリオルガノシロキサンが 0 . 0 0 1 モルを超え、0 . 1 モル未満、好ましくは 0 . 0 0 5 モルを超え、0 . 0 9 モル未満、より好ましくは 0 . 0 1 モルを超え、0 . 0 8 モル未満の範囲となる量である。この使用量が少なくても、多くても、得られた共役ジエン系ゴムにシリカを配合した未架橋ゴム配合物の加工性が低下したり、耐摩耗性と低発熱性とのバランスに劣ったりする。

## 【 0 0 6 3 】

該ポリオルガノシロキサンは、重合で使用する不活性溶媒に溶解して、重合系内に添加すると、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と該ポリオルガノシロキサンが均一に反応しやすくなるので好ましい。その溶液濃度は、1 ~ 5 0 重量%の範囲とすることが好ましい。

活性共役ジエン系重合体鎖に該ポリオルガノシロキサンを反応させる時期は、重合反応がほぼ完結した時点が好ましく、重合反応がほぼ完結した後、活性共役ジエン系重合体鎖が副反応でゲル化したりする前であることがより好ましい。

なお、活性共役ジエン系重合体鎖に該ポリオルガノシロキサンを反応させる前に、本発明の効果を阻害しない範囲で、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属の一部を、アニオン重合において通常使用される、重合停止剤、重合末端変性剤およびカップリング剤などを重合系内に添加して、不活性化してもよい。

## 【 0 0 6 4 】

活性共役ジエン系重合体鎖に該ポリオルガノシロキサンを反応させるときの条件は、反応温度が、通常、0 ~ 1 0 0 、好ましくは 3 0 ~ 9 0 の範囲で、反応時間が、通常、1 ~ 1 2 0 分、好ましくは 2 ~ 6 0 分の範囲である。

活性共役ジエン系重合体鎖に該ポリオルガノシロキサンを反応させた後、重合停止剤として、メタノール、イソプロパノールなどのアルコールまたは水を添加して反応を停止して重合溶液を得る。

## 【 0 0 6 5 】

なお、活性共役ジエン系重合体鎖に該ポリオルガノシロキサンを反応させた後においても、活性共役ジエン系重合体鎖が残存している場合、重合停止剤を添加する前に、所望により、アニオン重合において通常使用される、重合末端変性剤およびカップリング剤などを重合系内に添加して反応させてもよい。

次いで、所望により、老化防止剤、クラム化剤、スケール防止剤などを重合溶液に添加した後、直接乾燥やスチームストリッピングにより重合溶液から重合溶媒を分離して、目的のゴムを回収する。なお、重合溶液から重合溶媒を分離する前に、重合溶液に伸展油を混合し、油展ゴムとして回収することもできる。

## 【 0 0 6 6 】

ゴム組成物

本発明のゴム組成物は、前記の共役ジエン系ゴムを含有してなる。

本発明のゴム組成物は、さらに、前記の共役ジエン系ゴム以外のその他のゴムを含んでもよい。その他のゴムとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、乳化重合スチレン - ブタジエン共重合ゴム、溶液重合スチレン - ブタジエン共重合ゴム ( 例えば、結合スチレン量が 5 ~ 5 0 重量%で、1 , 3 - ブタジエン単位中の 1 , 2 - 結合含有量が 1 0 ~ 8 0 重量%の範囲にあるもの ) 、1 , 3 - ブタジエン単位中のトランス結合含有量

10

20

30

40

50

が70～95重量%の範囲にある高トランス含有量のスチレン-ブタジエン共重合ゴムまたはポリブタジエンゴム、低シス結合含有量のポリブタジエンゴム、高シス結合含有量のポリブタジエンゴム、スチレン-イソプレン共重合ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、エチレン-プロピレンゴム、ウレタンゴムなどが挙げられる。なかでも、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴムが好ましく用いられる。これらのゴムは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

**【0067】**

本発明のゴム組成物が、その他のゴムを含有する場合、前記の共役ジエン系ゴムの割合を、ゴムの全量に対して、10重量%以上とすることが好ましく、20～95重量%の範囲がより好ましく、30～90重量%の範囲が特に好ましい。この割合が低すぎると、架橋物の物性のバランスが低下する場合がある。

本発明のゴム組成物は、シリカを含むことが好ましい。

**【0068】**

シリカとしては、例えば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、沈降シリカなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。また、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーを用いてもよい。これらのシリカは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。シリカの窒素吸着比表面積(ASTM D3037-81に準じBET法で測定される。)は、好ましくは50～400m<sup>2</sup>/g、より好ましくは100～220m<sup>2</sup>/gである。この範囲であると、より耐摩耗性および低発熱性に優れる。

20

**【0069】**

シリカの配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは10～150重量部、より好ましくは20～120重量部、特に好ましくは40～100重量部である。

シリカを配合した場合、さらにシランカップリング剤を配合することにより低発熱性および耐摩耗性をさらに改善できる。

30

**【0070】**

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、γ-トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、γ-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドなどを挙げることができる。なかでも、テトラスルフィド構造を有するシランカップリング剤が好ましい。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

シランカップリング剤の配合量は、シリカ100重量部に対して、好ましくは0.1～30重量部、より好ましくは1～15重量部である。

40

**【0071】**

本発明のゴム組成物には、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト、グラファイト繊維、フラーレンなどのカーボンブラックを配合してもよい。これらの中でも、ファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、|SAF、|SAF-HS、|SAF-LS、|ISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEFなどが挙げられる。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

**【0072】**

カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N<sub>2</sub>SA)は、好ましくは5～200m<sup>2</sup>/g、

50

より好ましくは  $80 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、ジブチルフタレート (DBP) 吸着量は、好ましくは  $5 \sim 300 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、より好ましくは  $80 \sim 160 \text{ ml}/100 \text{ g}$  である。この範囲であると、機械的特性および耐摩耗性に優れる。

さらに、カーボンブラックとして、特開平 5 - 230290 号公報に開示されているセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) の吸着比表面積が  $110 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、 $165 \text{ MPa}$  の圧力で 4 回繰り返し圧縮を加えた後の DBP ( $24 \text{ M}4 \text{ D}$  BP) 吸油量が  $110 \sim 130 \text{ ml}/100 \text{ g}$  であるハイストラクチャーカーボンブラックを用いると、耐摩耗性がさらに改善される。

#### 【0073】

カーボンブラックの配合量は、全ゴム 100 重量部に対して、通常、150 重量部以下であり、シリカとカーボンブラックの合計量が、全ゴム成分 100 重量部に対して、 $10 \sim 150$  重量部であることが好ましい。

本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、架橋剤、架橋促進剤、架橋活性化剤、老化防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、充填剤などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。

#### 【0074】

架橋剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などの硫黄；一塩化硫黄、二塩化硫黄などのハロゲン化硫黄；ジクミルパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシドなどの有機過酸化物；p - キノンジオキシム、p , p' - ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム；トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、4 , 4' - メチレンビス - o - クロロアニリンなどの有機多価アミン化合物；メチロール基をもったアルキルフェノール樹脂；などが挙げられ、これらの中でも、硫黄が好ましく、粉末硫黄がより好ましい。これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いられる。

架橋剤の配合量は、全ゴム 100 重量部に対して、好ましくは  $0.1 \sim 15$  重量部、より好ましくは  $0.5 \sim 5$  重量部である。

#### 【0075】

架橋促進剤としては、例えば、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド、N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N - オキシエチレン - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N , N' - ジイソプロピル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系架橋促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系架橋促進剤；2 - メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、2 - メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩などのチアゾール系架橋促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系架橋促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸系架橋促進剤；イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸系架橋促進剤；などの架橋促進剤が挙げられる。なかでも、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが特に好ましい。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いられる。

#### 【0076】

架橋促進剤の配合量は、全ゴム 100 重量部に対して、好ましくは  $0.1 \sim 15$  重量部、より好ましくは  $0.5 \sim 5$  重量部である。

架橋活性化剤としては、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸や酸化亜鉛などを用いることができる。酸化亜鉛は、表面活性の高い粒度  $5 \mu\text{m}$  以下のものが好ましく、例えば、粒度が  $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$  の活性亜鉛華や  $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$  の亜鉛華などを挙げることができる。また、酸化亜鉛としては、アミン系の分散剤や湿潤剤で表面処理したものなどを用いることもできる。

10

20

30

40

50

## 【0077】

架橋活性化剤の配合量は適宜選択されるが、高級脂肪酸の配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは0.05～15重量部、より好ましくは0.5～5重量部であり、酸化亜鉛の配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは0.05～10重量部、より好ましくは0.5～3重量部である。

プロセス油としては、鉱物油や合成油を用いてよい。鉱物油は、アロマオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイルなどが通常用いられる。その他の配合剤としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンオイルなどの活性剤；炭酸カルシウム、タルク、クレーなどの充填剤；石油樹脂、クマロン樹脂などの粘着付与剤；ワックスなどが挙げられる。

10

## 【0078】

シリカを含むゴム組成物は、常法に従って各成分を混練することにより得ることができる。例えば、架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤と油展ゴムを混練後、その混練物に架橋剤と架橋促進剤を混合してゴム組成物を得ることができる。

架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤と油展ゴムとの混練温度は、好ましくは80～200、より好ましくは120～180であり、その混練時間は、好ましくは30秒～30分である。

架橋剤と架橋促進剤の混合は、通常100以下、好ましくは80以下まで冷却後に行われる。

## 【0079】

20

本発明のゴム組成物は、通常、架橋させて使用される。架橋方法は、特に限定されず、架橋物の形状、大きさなどに応じて選択すればよい。金型中に架橋剤を配合したゴム組成物を充填して加熱することにより成形と同時に架橋してもよく、架橋剤を配合したゴム組成物を予め成形した後、それを加熱して架橋してもよい。架橋温度は、好ましくは120～200、より好ましくは140～180であり、架橋時間は、通常、1～120分程度である。

## 【0080】

実施例

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、実施例および比較例における部および％は、特に断りのない限り、重量基準である。各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

30

(1) 共役ジエン系ゴムの結合スチレン単位量、結合イソプレン単位量およびビニル結合単位含量は、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定した。

## 【0081】

(2) 分岐状共役ジエン系重合体の含有量は、ポリオルガノシロキサンと反応させる前の共役ジエン系重合体と最終的に得られた共役ジエン系ゴムとを、以下の条件で、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定した。

測定器：HLC-8020（東ソー社製）

カラム：GMH-HR-H（東ソー社製）二本を直列に連結したものをを用いた。

検出器：示差屈折計RI-8020（東ソー社製）

40

溶離液：テトラヒドロフラン

カラム温度：40

得られた分析チャートから、最終的に得られた共役ジエン系ゴムの全量に対する、ポリオルガノシロキサンと反応させる前の共役ジエン系重合体の分子量ピークの3倍および4倍以上の分子量を有する重合体分子の重量分率を求め、それぞれ、3分岐の重合体量、4分岐以上の重合体量として示す。また、3分岐の重合体量と4分岐以上の重合体量の合計量を、3分岐以上の重合体量として示す。

(3) ムーニー粘度（ $\text{ML}_{1+4}$ , 100）は、JIS K6300に準じて測定した。

## 【0082】

(4) 未加硫ゴム組成物の加工性は、以下のように評価した。

50

(4-1) バンバリー混練後に取り出したゴム組成物の形態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

- 大小のいくつもの塊がある : 1 点
- 大きな塊といくつかの小さな塊がある : 2 点
- ほぼ大きな塊になっている : 3 点
- きれいで、大きな塊になっている : 4 点

(4-2) ロールで混練する際のゴム組成物のロールへの巻きつき状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

- ロールに巻きつき難い : 1 点
- 何とかロールに巻きつく : 2 点
- ロールに巻きつく : 3 点
- ロールに巻きつき易い : 4 点

10

(4-3) ゴム組成物をロールに巻きつけて混練している際の、ゴム組成物の状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

- 大きな穴ができている : 1 点
- 小さな穴ができている : 2 点
- 時々、穴ができる : 3 点
- ゴム組成物がロール表面を覆っている : 4 点

(4-4) ロールからシート状に取り出したゴム組成物の、シート表面の状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

20

- 大きい凹凸がある : 1 点
- 小さい凹凸がある : 2 点
- ほぼ平滑である : 3 点
- 平滑で、艶がある : 4 点

(4-1) ~ (4-4) の点数の合計点を、さらに、以下の基準で点数をつけた。この点数が高いほど、未加硫ゴム組成物の加工性に優れている。

- 合計点 4 ~ 5 : 1 点
- 合計点 6 ~ 8 : 2 点
- 合計点 9 ~ 10 : 3 点
- 合計点 11 ~ 13 : 4 点
- 合計点 14 ~ 16 : 5 点

30

#### 【0083】

(5) 低発熱性は、レオメトリックス社製造 RDA-II を用い、0.5% ねじれ、20 Hz の条件で 60 における  $\tan \delta$  を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が小さいほど低発熱性に優れる。

(6) ウェットグリップ性は、レオメトリックス社製造 RDA-II を用い、0.5% ねじれ、20 Hz の条件で 0 における  $\tan \delta$  を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が大きいほど、ウェットグリップ性に優れる。

#### 【0084】

(7) 耐摩耗性は、JIS K6264 に従い、ランボーン摩耗試験機を用いて測定した。この特性は、指数 (耐摩耗指数) で表示した。この値は、大きいほど耐摩耗性に優れる。

40

(8) 引張強度特性は、JIS K6301 に従って、引張試験を行ない、300% 伸張時の応力を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が大きいほど、引張強度特性に優れる。

#### 【0085】

(実施例 1)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン 6000 g、スチレン 150 g、1,3-ブタジエン 450 g および使用する n-ブチルリチウムに対して 1.5 倍モル量に相当するテトラメチルエチレンジアミンを仕込んだ後、n-ブチルリチウム 9.5 ミリモルを

50

加え、50 で重合を開始した。重合を開始してから20分経過後、スチレン60gと1, 3-ブタジエン340gの混合物を60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は70 であった。

連続添加終了後、さらに40分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して、反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料とした。

#### 【0086】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用したn-ブチルリチウムの0.03倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンAを10%トルエン溶液の状態で添加し、30分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムIを含有する重合溶液を得た。

ゴム分100部に対して、老化防止剤として、イルガノックス1520（チバガイギー社製）0.2部を、上記の重合溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60 で24時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴムIを得た。

#### 【0087】

容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、70部の共役ジエン系ゴムIと30部のハイス-ポリブタジエンゴム（Nipol BR1220：日本ゼオン（株）製）とを30秒素練りし、次いでシリカ（Nipsil AQ：日本シリカ工業（株）製）50部とシランカップリング剤（Si69、デグッサ社製）4.5部を添加して、110 を開始温度として2分間混練後、プロセスオイル（ダイアナプロセスオイル NS-100：出光興産（株）製）10部、シリカ（Nipsil AQ：日本シリカ工業（株）製）10部、酸化亜鉛2部、ステアリン酸1.5部、および老化防止剤（ノクラック6C、大内新興社製）1.5部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150 であった。

#### 【0088】

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110 を開始温度として3分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

50 のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄1.5部および架橋促進剤（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.5部とジフェニルグアニジン0.9部の混合物）とを混練した後、シート状のゴム組成物を取り出した。未架橋ゴム組成物の加工性を評価し、表1に示す。

未架橋ゴム組成物を、160 で30分間プレス架橋して試験片を作製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度特性の測定を行なった。結果を、表1に、比較例1を100とする指数で示す。

#### 【0089】

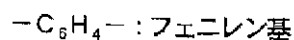
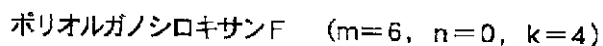
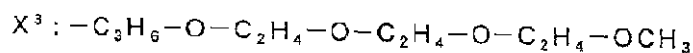
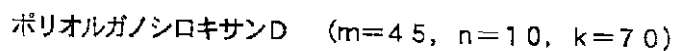
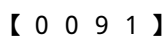
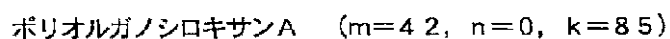
（実施例2～7および比較例1～3）

重合転化率が100%になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサンAおよびその添加量を、表1に示すように変更し、表1に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるようにn-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例1と同様に行ない、共役ジエン系ゴムII～Xを得た。それぞれのゴムの特性を表1に示す。

共役ジエン系ゴムIに代えて、それぞれ共役ジエン系ゴムII～Xを用いる以外は、実施例1と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定し、表1に示す。

なお、ポリオルガノシロキサンA～Fは、下記一般式（3）において、それぞれ以下に示す構造の化合物を用いた。

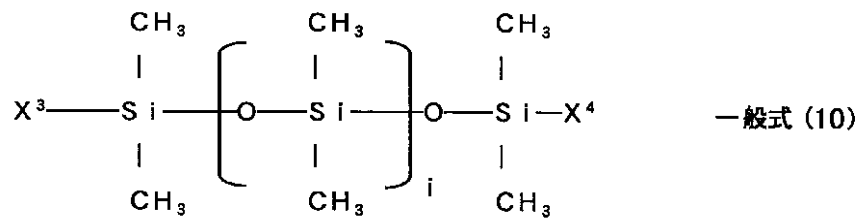
#### 【0090】



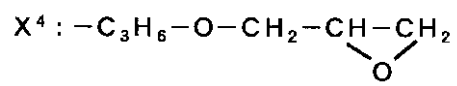
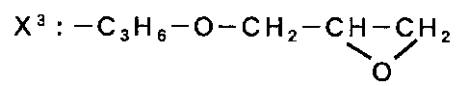
【 0 0 9 2 】

また、比較例 1 で使用したポリオルガノシロキサン G は、下記一般式 ( 10 ) において、以下に示す構造の化合物を用いた。

## ポリオルガノシロキサンG



10

 $i = 20$ 

【 0 0 9 3 】

表 1

|                              | 実施例  |      |      |      |       |      |      | 比較例  |     |                   |
|------------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-----|-------------------|
|                              | 1    | 2    | 3    | 4    | 5     | 6    | 7    | 1    | 2   | 3                 |
| 添加物                          | A    | A    | B    | C    | D     | E    | F    | G    | A   | —<br>テトラメ<br>キシラン |
| ポリオルガノシロキサン<br>シラン化合物        | —    | —    | —    | —    | —     | —    | —    | —    | —   | —                 |
| 使用量(n-ブチルリチウム<br>1モルに対するモル比) | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.027 | 0.05 | 0.05 | 1    | 0.5 | 0.3               |
| 共役ジエン系ゴム                     | I    | II   | III  | IV   | V     | VI   | VII  | VIII | IX  | X                 |
| ムーニー粘度                       | 54   | 65   | 54   | 56   | 54    | 55   | 55   | 54   | 55  | 56                |
| スチレン単位量(%)                   | 21   | 21   | 21   | 21   | 21    | 21   | 21   | 21   | 21  | 21                |
| ビニル結合含有量(%)                  | 63   | 63   | 63   | 63   | 63    | 63   | 63   | 63   | 63  | 63                |
| 3分岐の重合体量(%)                  | 15   | 14   | 16   | 15   | 18    | 11   | 10   | 0    | 1   | 35                |
| 4分岐以上の重合体量(%)                | 10   | 10   | 13   | 53   | 15    | 8    | 5    | 0    | 1   | 25                |
| 3分岐以上の重合体量(%)                | 25   | 24   | 29   | 68   | 33    | 19   | 15   | 0    | 2   | 60                |
| ゴム組成物の特性                     |      |      |      |      |       |      |      |      |     |                   |
| 未架橋ゴムの加工性(点)                 | 5    | 5    | 5    | 5    | 5     | 4    | 3    | 2    | 2   | 4                 |
| 低発熱性(指数)                     | 78   | 72   | 73   | 61   | 71    | 82   | 90   | 100  | 97  | 115               |
| ウェットグリップ性(指数)                | 108  | 111  | 110  | 123  | 108   | 107  | 105  | 100  | 96  | 98                |
| 耐磨耗性(指数)                     | 116  | 126  | 133  | 145  | 148   | 111  | 109  | 100  | 103 | 95                |
| 引張強度特性(指数)                   | 161  | 176  | 183  | 197  | 144   | 133  | 125  | 100  | 105 | 97                |

【0094】

表1から、以下のようなことがわかる。

官能基数が少ないポリオルガノシロキサンGを多量に添加して得られた比較例1の共役ジエン系ゴムVIIIIは、3分岐以上の重合体を含まず、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、架橋ゴムの特性のバランスに劣る。

本発明で規定するポリオルガノシロキサンAを添加しているものの、本発明で規定する

10

20

30

40

50

範囲を超える量を添加して得られた比較例 2 の共役ジエン系ゴム I X は、3 分岐以上の重合体の量が極めて少なく、耐摩耗性がやや改善されるものの、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、低発熱性およびウェットグリップ性に劣る。

【0095】

テトラメトキシシランを添加して得られた比較例 3 の共役ジエン系ゴム X は、3 分岐以上の重合体を多量に含むが、シリカを配合すると、未架橋ゴム組成物の加工性は良好であるものの、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に劣る。

これらの比較例に比べ、本発明で規定する範囲内で製造し、3 分岐以上の重合体を特定量含む実施例 1 ~ 7 の共役ジエン系ゴムは、未架橋ゴム組成物の加工性に優れ、かつ、架橋ゴムは低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れている。

10

【0096】

(実施例 8)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン 6000 g、スチレン 160 g、1, 3 - ブタジエン 440 g および使用する n - ブチルリチウムに対して 1.4 倍モル量に相当するテトラメチルエチレンジアミンを仕込んだ後、n - ブチルリチウム 9.4 ミリモルを加え、50 で重合を開始した。重合を開始してから 20 分経過後、スチレン 70 g と 1, 3 - ブタジエン 330 g の混合物を 60 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 70 であった。

連続添加終了後、さらに 40 分間重合反応を継続し、重合転化率が 100 % になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して、反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料とした。

20

【0097】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用した n - ブチルリチウムの 0.05 倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサン H を 10 % トルエン溶液の状態で添加し、30 分間反応させた後、重合停止剤として、使用した n - ブチルリチウムの 2 倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴム I を含有する重合溶液を得た。

ゴム分 100 部に対して、老化防止剤として、イルガノックス 1520 (チバガイギー社製) 0.2 部を、上記の重合溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60 で 24 時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴム X I を得た。

30

【0098】

容量 250 ml のブラベンダータイプミキサー中で、80 部の共役ジエン系ゴム X I と 20 部のハイス - ポリブタジエンゴム (Nipol BR1220: 日本ゼオン (株) 製) とを 30 秒素練りし、次いでシリカ (Nipsil AQ: 日本シリカ工業 (株) 製) 60 部とシランカップリング剤 (Si69、デグッサ社製) 5 部を添加して、110 を開始温度として 2 分間混練後、プロセスオイル (ダイアナプロセスオイル NS-100: 出光興産 (株) 製) 15 部、シリカ (Nipsil AQ: 日本シリカ工業 (株) 製) 10 部、酸化亜鉛 2 部、ステアリン酸 1.5 部、および老化防止剤 (ノクラック 6C、大内新興社製) 1.5 部を添加し、さらに 2 分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は 150 であった。

40

【0099】

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110 を開始温度として 3 分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

50 のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄 1.5 部および架橋促進剤 (N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド 1.5 部とジフェニルグアニジン 0.9 部の混合物) とを混練した後、シート状のゴム組成物を取り出した。未架橋ゴム組成物の加工性を評価し、表 2 に示す。

未架橋ゴム組成物を、160 で 30 分間プレス架橋して試験片を作製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度特性の測定を行なった。結果を、表 2 に、比較例 4 を 100 とする指数で示す。

50

【 0 1 0 0 】

表 2

|                                                               | 実施例            |                 |                | 比較例         |               |                 |
|---------------------------------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|-------------|---------------|-----------------|
|                                                               | 8              | 9               | 10             | 4           | 5             | 6               |
| 添加物<br>ポリオルガノシロキサン<br>シラン化合物<br>使用量 (n-ブチルリチウム<br>1モルに対するモル比) | H<br>—<br>0.05 | J<br>—<br>0.023 | J<br>—<br>0.04 | K<br>—<br>1 | H<br>—<br>0.5 | —<br>TMS<br>0.3 |
| 共役ジエン系ゴム                                                      | X I            | X I I           | X I I I        | X I V       | X V           | X V I           |
| ムーニー粘度                                                        | 52             | 55              | 60             | 49          | 52            | 53              |
| スチレン単位量 (%)                                                   | 23             | 23              | 23             | 23          | 23            | 23              |
| ビニル結合含有量 (%)                                                  | 55             | 55              | 55             | 55          | 55            | 55              |
| 3分岐の重合体量 (%)                                                  | 14             | 18              | 22             | 0           | 1             | 30              |
| 4分岐以上の重合体量 (%)                                                | 21             | 31              | 43             | 0           | 2             | 23              |
| 3分岐以上の重合体量 (%)                                                | 35             | 49              | 65             | 0           | 3             | 53              |
| ゴム組成物の特性                                                      |                |                 |                |             |               |                 |
| 未架橋ゴムの加工性 (点)                                                 | 5              | 5               | 5              | 2           | 2             | 4               |
| 低発熱性 (指数)                                                     | 87             | 73              | 63             | 100         | 97            | 112             |
| ウェットグリップ性 (指数)                                                | 110            | 113             | 118            | 100         | 96            | 98              |
| 耐摩耗性 (指数)                                                     | 109            | 133             | 145            | 100         | 102           | 97              |
| 引張強度特性 (指数)                                                   | 152            | 170             | 186            | 100         | 104           | 95              |

TMS : テトラメトキシシラン

【 0 1 0 1 】

( 実施例 9 および 10 )

重合転化率が 100% になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサンの種類と添加量を、表 2 に示すように変更し、表 2 に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるように n-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例 8 と同様に行ない、共役ジエン系ゴム X I I および X I I I を得た。それぞれのゴムの特性を表 2 に示す。

共役ジエン系ゴム X I に代えて、それぞれ共役ジエン系ゴム X I I および X I I I を用いる以外は、実施例 8 と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定し、表 2 に示す。

【 0 1 0 2 】

( 比較例 4 )

重合転化率が 100% になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサン H を、両末端にのみエポキシ基を含有する基を両末端にのみ有するポリオルガノシロキサン K に代え、その添加量を表 2 に示す量とし、表 2 に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるように n-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例 8 と同様に行ない、共役ジエン系ゴム X I V を得た。そのゴムの特性を表 2 に示す。

共役ジエン系ゴム X I に代えて、共役ジエン系ゴム X I V を用いる以外は、実施例 8 と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定し、表 2 に示す。

【 0 1 0 3 】

( 比較例 5 )

重合転化率が 100% になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサン H の添加量を表 2 に示す量に増量し、表 2 に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるように n-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例 8 と同様に行ない、共役ジエ

ン系ゴムX Vを得た。そのゴムの特性を表2に示す。

共役ジエン系ゴムX Iに代えて、共役ジエン系ゴムX Vを用いる以外は、実施例8と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定し、表2に示す。

【0104】

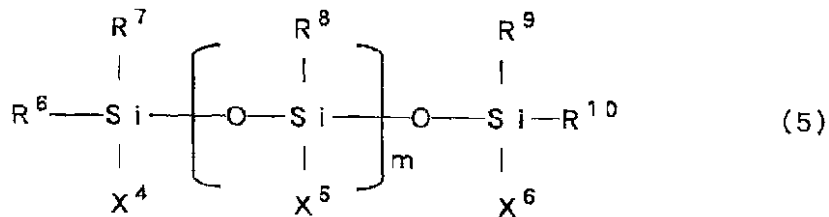
(比較例6)

重合転化率が100%になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサンHの代わりに、テトラメトキシシランを表2に示す量添加し、表2に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるようにn-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例8と同様に行ない、共役ジエン系ゴムX V Iを得た。そのゴムの特性を表2に示す。

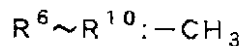
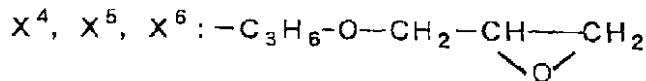
共役ジエン系ゴムX Iに代えて、共役ジエン系ゴムX V Iを用いる以外は、実施例8と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定し、表2に示す。

なお、上記実施例および比較例で用いたポリオルガノシロキサンH、JおよびKは、下記一般式(5)において、それぞれ以下に示す構造の化合物を用いた。

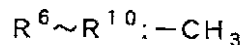
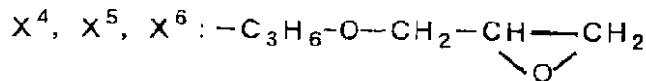
【0105】



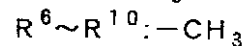
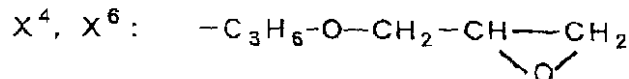
ポリオルガノシロキサン H (m=21)



ポリオルガノシロキサン J (m=46)



ポリオルガノシロキサン K (m=20)



【0106】

表2から、以下のようなことがわかる。

エポキシ基の数が少ないポリオルガノシロキサンKを多量に添加して得られた比較例4の共役ジエン系ゴムX I Vは、3分岐以上の重合体を含まず、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、架橋ゴムの特性のバランスに劣る。

本発明で規定するポリオルガノシロキサンHを添加しているものの、本発明で規定する範囲を超える量を添加して得られた比較例5の共役ジエン系ゴムX Vは、3分岐以上の重合体の量が極めて少なく、耐摩耗性がやや改善されるものの、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、低発熱性およびウェットグリップ性に劣る。

【0107】

テトラメトキシシランを添加して得られた比較例 6 の共役ジエン系ゴム X V I は、3 分岐以上の重合体を多量に含むが、シリカを配合すると、未架橋ゴム組成物の加工性は良好であるものの、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に劣る。

これらの比較例に比べ、本発明で規定する範囲内で製造し、3 分岐以上の重合体を所定量以上含む実施例 8 ~ 10 の共役ジエン系ゴムは、未架橋ゴム組成物の加工性に優れ、かつ、架橋ゴムは低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れている。

#### 【0108】

(実施例 11)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン 6000 g、スチレン 160 g、1,3-ブタジエン 440 g および使用する n-ブチルリチウムに対して 0.9 倍モル量に相当するテトラメチルエチレンジアミンを仕込んだ後、n-ブチルリチウム 9.2 ミリモルを加え、45 で重合を開始した。重合開始から 20 分経過後、スチレン 40 g と 1,3-ブタジエン 360 g の混合物を 60 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 70 であった。

連続添加終了後、さらに 30 分間重合反応を継続し、重合転化率が 100 % になったことを確認してから、イソプレン 20 g を添加して 20 分間重合反応を継続した。

その後、重合転化率が 100 % になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して、反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料とした。

#### 【0109】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用した n-ブチルリチウムの 0.027 倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサン L を 10 % トルエン溶液の状態で添加し、30 分間反応させた後、重合停止剤として、使用した n-ブチルリチウムの 2 倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴム A を含有する重合溶液を得た。

ゴム分 100 部に対して、老化防止剤として、イルガノックス 1520 (チバガイギー社製) 0.2 部を、上記の重合溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60 で 24 時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴム A を得た。このゴムの特性値を測定した。結果を表 3 に示す。

#### 【0110】

容量 250 ml のブラベンダータイプミキサー中で、80 部の共役ジエン系ゴム A と 20 部のハイス - ポリブタジエンゴム (Nipol BR1220、日本ゼオン (株) 製) とを 30 秒素練りし、次いで、シリカ (Nipsil AQ、日本シリカ工業 (株) 製) 50 部とシランカップリング剤 (Si69、デグッサ社製) 4.5 部を添加して、110 を開始温度として 2 分間混練後、プロセスオイル (ダイアナプロセスオイル NS-100、出光興産 (株) 製) 10 部、シリカ (Nipsil AQ、日本シリカ工業 (株) 製) 10 部、酸化亜鉛 2 部、ステアリン酸 1.5 部および老化防止剤 (ノクラック 6C、大内新興社製) 1.5 部を添加し、さらに 2 分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は 150 であった。

#### 【0111】

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110 を開始温度として 3 分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。50 のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄 1.5 部および架橋促進剤 (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド 1.5 部とジフェニルグアニジン 0.9 部との混合物) とを混練した後、シート状のゴム組成物を取り出した。未架橋ゴム組成物の加工性を評価した。結果を表 3 に示す。

未架橋ゴム組成物を、160 で 30 分間プレス架橋して試験片を作製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度特性を測定した。結果を、表 3 に、比較例 7 を 100 とする指数で示す。

#### 【0112】

表 3

|                               | 実施例   |       |      |      |       |  | 比較例  |      |                    |
|-------------------------------|-------|-------|------|------|-------|--|------|------|--------------------|
|                               | 11    | 12    | 13   | 14   | 15    |  | 7    | 8    | 9                  |
| (後反応)                         |       |       |      |      |       |  |      |      |                    |
| イソプレン(g)                      | 20    | 10    | 20   | 20   | 20    |  | 20   | 20   | 0                  |
| 反応時間(分)                       | 20    | 10    | 20   | 20   | 20    |  | 20   | 20   | —                  |
| (カップリング反応)                    |       |       |      |      |       |  |      |      |                    |
| ポリオルガノシロキサン                   | L     | M     | N    | P    | Q     |  | R    | L    | —                  |
| シラン化合物                        | —     | —     | —    | —    | —     |  | —    | —    | テトラメ<br>トキシシ<br>ラン |
| 使用量 (n-ブチルリチウム<br>1モルに対するモル比) | 0.027 | 0.025 | 0.02 | 0.03 | 0.024 |  | 1    | 0.5  | 0.25               |
| 共役ジエン系ゴム                      |       |       |      |      |       |  |      |      |                    |
| ムーニー粘度                        | A     | B     | C    | E    | F     |  | G    | H    | J                  |
| スチレン単位量 (%)                   | 48    | 52    | 46   | 45   | 46    |  | 48   | 45   | 52                 |
| ビニル結含量 (%)                    | 19.6  | 19.8  | 19.7 | 19.6 | 19.7  |  | 19.5 | 19.7 | 19.9               |
| イソプレン単位量 (%)                  | 55    | 56    | 55   | 55   | 56    |  | 55   | 55   | 56                 |
| 3分岐の重合体量 (%)                  | 1.9   | 0.9   | 1.9  | 1.8  | 1.9   |  | 1.9  | 1.8  | 0                  |
| 4分岐以上の重合体量 (%)                | 15    | 17    | 16   | 11   | 14    |  | 0    | 2    | 34                 |
| 3分岐以上の重合体量 (%)                | 12    | 15    | 48   | 25   | 50    |  | 0    | 1    | 20                 |
| 3分岐以上の重合体量 (%)                | 27    | 32    | 64   | 36   | 64    |  | 0    | 3    | 54                 |
| ゴム組成物の特性                      |       |       |      |      |       |  |      |      |                    |
| 未架橋ゴムの加工性 (点)                 | 5     | 5     | 5    | 5    | 5     |  | 2    | 2    | 4                  |
| 低発熱性 (指数)                     | 83    | 78    | 61   | 72   | 63    |  | 100  | 96   | 115                |
| ウェットグリップ性 (指数)                | 105   | 110   | 120  | 115  | 126   |  | 100  | 97   | 94                 |
| 耐摩耗性 (指数)                     | 116   | 120   | 138  | 128  | 140   |  | 100  | 104  | 92                 |
| 引張強度指数 (指数)                   | 110   | 132   | 175  | 142  | 168   |  | 100  | 103  | 94                 |

【 0 1 1 3 】

( 実施例 1 2 ~ 1 5 および比較例 7 ~ 9 )

イソプレンの添加量およびその重合時間、ならびに、全重合転化率が100%になったことを確認した後に添加するポリオルガノシロキサンの種類およびその添加量を表3に示すように変更し、表3に示すムーニー粘度を有する共役ジエン系ゴムとなるようにn-ブチルリチウム量を変量する以外は、実施例11と同様に行ない、共役ジエン系ゴムB~Jを得た。それぞれのゴムの特性値を表3に示す。

10

20

30

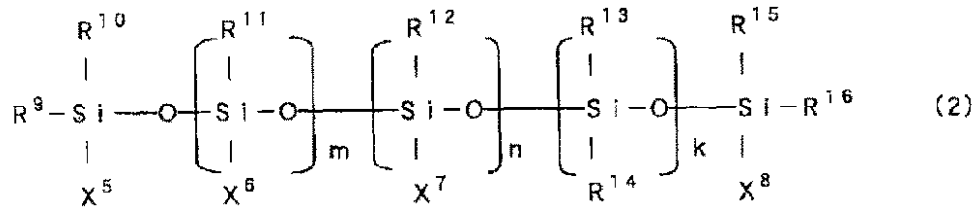
40

50

共役ジエン系ゴム A に代えて、それぞれ共役ジエン系ゴム B ~ J を用いる以外は、実施例 11 と同様にゴム組成物を調製し、未架橋ゴム組成物の加工性および架橋ゴムの特性を測定した。結果を表 3 に示す。

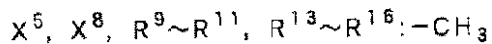
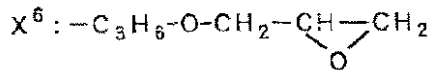
【 0 1 1 4 】

なお、用いたポリオルガノシロキサン L ~ R は、下記一般式 ( 2 ) において、それぞれ以下に示す構造を有する化合物である。

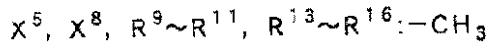
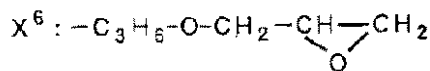


10

ポリオルガノシロキサン L (m=42, n=0, k=85)



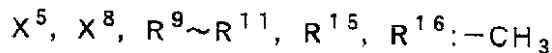
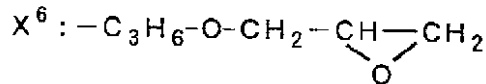
ポリオルガノシロキサン M (m=61, n=0, k=100)



20

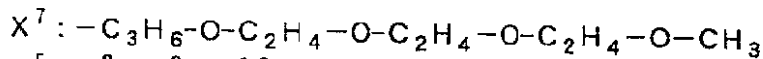
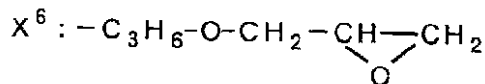
【 0 1 1 5 】

ポリオルガノシロキサン N (m=60, n=0, k=0)

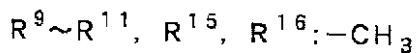
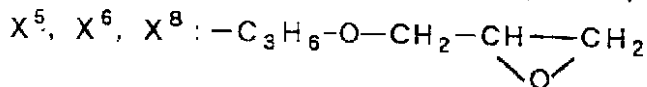


30

ポリオルガノシロキサン P (m=45, n=10, k=70)

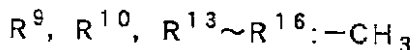
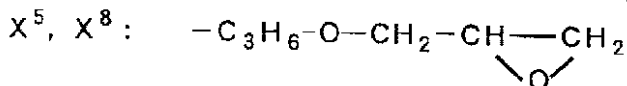


ポリオルガノシロキサン Q (m=46, n=0, k=0)



40

ポリオルガノシロキサン R (m=0, n=0, k=20)



【 0 1 1 6 】

表 3 から、以下のようなことがわかる。

50

官能基数が少ないポリオルガノシロキサン R を多量に添加して得られた比較例 7 の共役ジエン系ゴム G は、3 分岐以上の重合体を含まず、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、架橋ゴムの特性のバランスに劣る。

本発明で規定するポリオルガノシロキサン L を添加しているものの、本発明で規定する範囲を超える量を添加して得られた比較例 8 の共役ジエン系ゴム H は、3 分岐以上の重合体の量が極めて少なく、耐摩耗性がやや改善されるものの、未架橋ゴム組成物の加工性に劣り、低発熱性およびウェットグリップ性に劣る。

【 0 1 1 7 】

本発明で用いるポリオルガノシロキサンに代えてテトラメトキシシランを添加して得られた比較例 9 の共役ジエン系ゴム J は、3 分岐以上の重合体を多量に含むが、シリカを配合すると、未架橋ゴム組成物の加工性は良好であるものの、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に劣る。

10

これらの比較例に比べ、本発明で規定する範囲内で製造し、3 分岐以上の重合体を特定量含む実施例 11 ~ 15 の共役ジエン系ゴムは、未架橋ゴム組成物の加工性に優れ、かつ、架橋ゴムは低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れている。

【 0 1 1 8 】

【産業上の利用可能性】

本発明の共役ジエン系ゴムは、シリカを配合したときに加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られる。この未架橋ゴム組成物から低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れるゴム架橋物が得られる。

20

従って、本発明の共役ジエン系ゴムは、上記の特性を活かす各種用途、例えばトレッド、カーカス、サイドウォール、インナーライナー、ビード部などのタイヤ各部位への利用、あるいはホース、窓枠、ベルト、靴底、防振ゴム、自動車部品などのゴム製品への利用、さらには耐衝撃性ポリスチレン、ABS 樹脂などの樹脂強化ゴムとして利用が可能になる。特に低燃費タイヤのトレッド用材料として好適である。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 梅津 清徳  
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内
- (72)発明者 唐渡 毅  
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内
- (72)発明者 深堀 隆彦  
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

審査官 船岡 嘉彦

- (56)参考文献 特開平09-110904(JP,A)  
特開平10-176080(JP,A)  
特開2000-273177(JP,A)  
米国特許第05929149(US,A)  
欧州特許第00520279(EP,B1)  
特開平05-271513(JP,A)  
特開2003-155380(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 81/02  
C08K 3/36  
C08L 101/00