(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
2020年6月11日(11.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/116037 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 36/06 (2006.01) *C08F 4/70* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/040873

(22) 国際出願日： 2019年10月17日(17.10.2019)

(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 2018-228339 2018年12月5日(05.12.2018) 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).

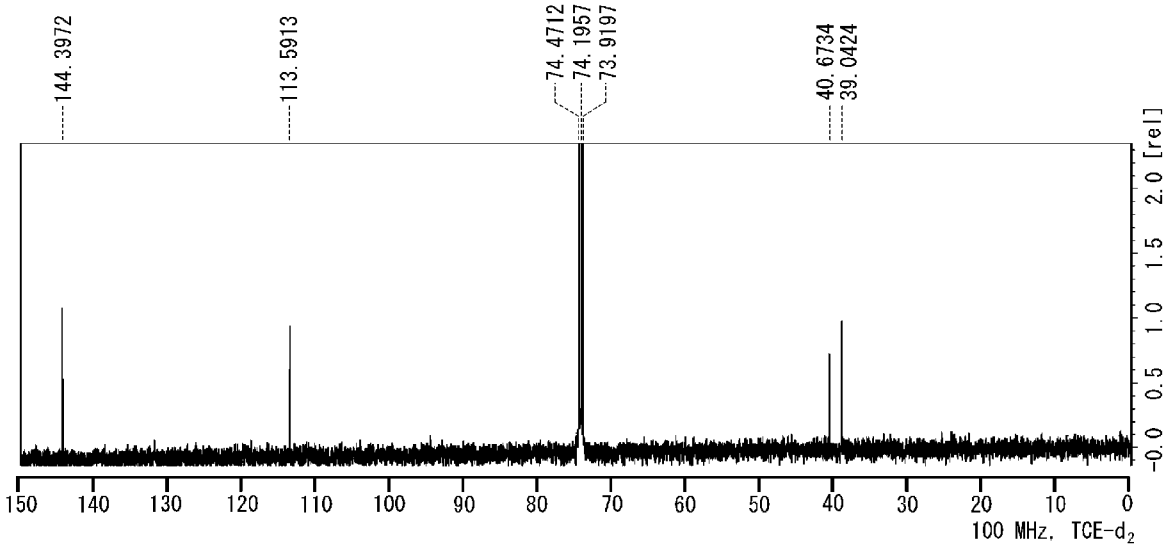
(72) 発明者: 高野 重永 (**TAKANO Shigenaga**); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 会田 昭二郎(**KAITA Shojiro**); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 小坂田 耕太郎(**OSAKADA Kohtaro**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山２－１２－１ 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 竹内 大介(**TAKEUCHI Daisuke**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山２－１２－１ 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 山川 進二(**YAMAKAWA Shinji**); 〒1528550 東京都目黒区大岡山２－１２－１ 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (**SUGIMURA Kenji**); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 霞が関コモンゲート西館３６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) **Title:** POLYBUTADIENE, POLYBUTADIENE PRODUCTION METHOD, POLYBUTADIENE COMPOSITION, TIRE, AND RESIN MEMBER

(54) 発明の名称： ポリブタジエン、ポリブタジエンの製造方法、ポリブタジエン組成物、タイヤ、及び樹脂部材



(57) **Abstract:** Provided is a novel polybutadiene having a high isotacticity. This polybutadiene is characterized by having a triad isotacticity (mm) of not less than 72%.

(57) 要約：アイソタクティシティが高い新規のポリブタジエンを提供する。ポリブタジエンは、トリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）が７２％以上である、ことを特徴とする。

［続葉有］

WO 2020/116037 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ポリブタジエン、ポリブタジエンの製造方法、ポリブタジエン組成物、タイヤ、及び樹脂部材

技術分野

[0001] 本発明は、ポリブタジエン、ポリブタジエンの製造方法、ポリブタジエン組成物、タイヤ、及び樹脂部材に関する。

背景技術

[0002] 重合体の立体規則性は、結晶形態、結晶化度などの高次構造を決定する因子の一つである。そのため、重合体の立体規則性が変われば、その物性も変わる傾向にある。

[0003] 汎用的な合成ゴムの１つであるポリブタジエンについても、これまで立体規則性の制御に着目した製造方法が報告されている。例えば、特許文献１は、所定の懸濁重合法を用いることにより、シンジオタクチックポリブタジエンを効率的に製造できることを開示している。

[0004] なお、ポリブタジエンにおけるシンジオタクチック構造とは、１，２－ビニル結合から形成されている主鎖部分に対し、側鎖のビニル基（－ＣＨ＝ＣＨ$_2$）が交互に反対側に位置する立体構造を指す。一方、側鎖のビニル基（－ＣＨ＝ＣＨ$_2$）が同じ側に位置する立体構造はアイソタクチック構造と称され、また、側鎖のビニル基（－ＣＨ＝ＣＨ$_2$）がランダムに位置する立体構造はアタクチック構造と称される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平１０－１６８１１７号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Giovanni Ricci et al., New Chromium (II) Bidentate Phosphine Complexes: Synthesis, Characterization, and Behavior in the Poly

merization of 1,3-Butadiene, Organometallics 2004, 23, pp3727-3732

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 一方で、アイソタクチック構造を有するポリブタジエンについては、未だ多くの研究はなされていない。そして、従前より存在するポリブタジエンのアイソタクティシティとしては、高くとも、トリアッド表示（ｍｍ）でせいぜい７１％であった（上記非特許文献１）。このような状況下、アイソタクティシティが一層高い新規のポリブタジエンの開発が求められるとともに、当該ポリブタジエンの特異の物性が期待されている。

[0008] そこで、本発明の目的は、アイソタクティシティが高い新規のポリブタジエンを提供することにある。また、本発明の目的は、アイソタクティシティが高いポリブタジエンを製造することが可能な、ポリブタジエンの製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、上記の新規のポリブタジエンを用いた、ポリブタジエン組成物、タイヤ、及び樹脂部材を提供することにある。

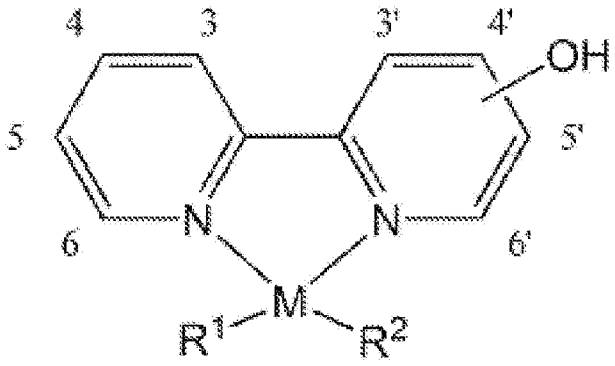
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、所定の触媒系成分を用いることにより、これまでには存在しなかった高いアイソタクティシティを有するポリブタジエンを調製することができることを見出し、本発明をするに至った。

[0010] 本発明のポリブタジエンは、トリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）が７２％以上である、ことを特徴とする。

[0011] 本発明のポリブタジエンの製造方法は、以下の構造式Ｉ：

[化1]



式Ｉ

（式中、ＯＨ基は、ビピリジル環の３～６位及び３’～６’位のうちの少なくとも１つに結合されており、Ｍは、遷移金属であり、Ｒ[1]及びＲ[2]は、炭素数１以上の炭化水素基又はハロゲン原子であり、Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに同一であっても異なっていてもよい。）で表される化合物と、ノルボルネン誘導体とを含む触媒を用い、１，３－ブタジエンを重合してポリブタジエンを得る工程を含む、ことを特徴とする。

[0012] 本発明のポリブタジエン組成物は、上述したポリブタジエンを含む、ことを特徴とする。

[0013] 本発明のタイヤは、上述したポリブタジエン組成物を用いたことを特徴とする。

[0014] 本発明の樹脂部材は、上述したポリブタジエン組成物を用いたことを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、アイソタクティシティが高い新規のポリブタジエンを提供することができる。また、本発明によれば、アイソタクティシティが高いポリブタジエンを製造することが可能な、ポリブタジエンの製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、上記の新規のポリブタジエンを用いた、ポリブタジエン組成物、タイヤ、及び樹脂部材を提供することがで

きる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例１のポリブタジエンの^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの概要図である。

[図2]実施例１のポリブタジエンのＤＳＣ曲線の概要図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を、実施形態に基づき詳細に説明する。

[0018] （ポリブタジエン）

本発明の一実施形態のポリブタジエン（以下、「本実施形態のポリブタジエン」と称することがある。）は、トリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）が７２％以上である。このような、アイソタクティシティが高いポリブタジエンは、従前より存在するポリブタジエンとは異なる物性を発現し得るものとして期待される。

なお、ポリブタジエンのトリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）は、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルから求められる。具体的に、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルより、［ｍｍ］、［ｍｒ］及び［ｒｒ］シグナルのピーク面積値をそれぞれ求め、これらにおける［ｍｍ］の割合として、トリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）が求められる。より具体的に、ポリブタジエンのトリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）は、実施例に記載の方法により求められる。

また、ポリブタジエンのトリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）は、１，２－ビニル結合に関する用語であり、シス－１，４結合及びトランス－１，４結合に関しては、アイソタクティシティの概念がない。

[0019] 本実施形態のポリブタジエンは、例えば、後述する本発明の一実施形態のポリブタジエンの製造方法により、製造することができる。

[0020] 本実施形態のポリブタジエンのトリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）は、好ましくは９０％以上であり、より好ましくは９５％以上であり、更に好ましくは９９％以上であり、特に好ましくは１００％である。この場合、ポリブタジエンのアイソタクティシティが一層高いため、当該ポリブタジエンの特異の物性がより期待できる。

[0021] 本実施形態のポリブタジエンは、１，２－ビニル結合量が６５％以上であることが好ましい。この場合、ポリブタジエンの立体規則性がより高いため、当該ポリブタジエンの特異の物性がより期待できる。同様の観点から、本実施形態のポリブタジエンの１，２－ビニル結合量は、７５％以上であることがより好ましく、９５％以上であることが更に好ましく、９９％以上であることが一層好ましい。

なお、ポリブタジエンの１，２－ビニル結合量の調整は、例えば、使用する各触媒系成分の種類、量などを適切に選択することにより、行うことができる。

また、１，２－ビニル結合量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから求めることができる。

[0022] 本実施形態のポリブタジエンは、融点が８０℃以上１３０℃以下であることが好ましい。この場合、ポリブタジエンの立体規則性及びアイソタクティシティが十分に高い傾向にあるため、当該ポリブタジエンの特異の物性がより期待できる。

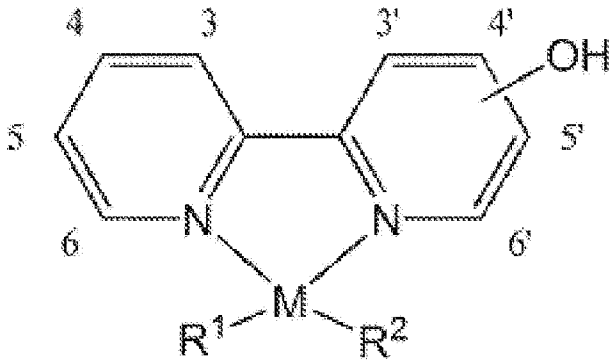
なお、ポリブタジエンの融点の調整は、例えば、分子量、多分散度などを適切に制御することにより、行うことができる。

また、融点は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用い、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１－１９８７に準拠して求めることができる。また、融点が複数存在する場合には、最も高い融点を本明細書中の融点と見なすこととする。

[0023]（ポリブタジエンの製造方法）

本発明の一実施形態のポリブタジエンの製造方法（以下、「本実施形態の製造方法」と称することがある。）は、少なくとも、以下の構造式Ｉ：

[化2]



式Ｉ

（式中、ＯＨ基は、ビピリジル環の３～６位及び３’～６’位のうちの少なくとも１つに結合されており、Ｍは、遷移金属であり、Ｒ[1]及びＲ[2]は、炭素数１以上の炭化水素基又はハロゲン原子であり、Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに同一であっても異なっていてもよい。）で表される化合物（以下、「ヒドロキシビピリジル系錯体」と称することがある。）と、ノルボルネン誘導体とを含む触媒を用い、１，３－ブタジエンを重合してポリブタジエンを得る工程（重合工程）を含む。また、本実施形態の製造方法では、必要に応じ、上述したヒドロキシビピリジル系錯体及びノルボルネン誘導体以外のその他の触媒系成分を用いることができる。

本実施形態の製造方法によれば、アイソタクティシティが高いポリブタジエン、特には上述したポリブタジエンを製造することが可能である。

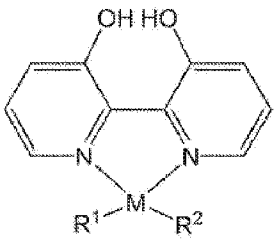
[0024] ＜ヒドロキシビピリジル系錯体＞

ヒドロキシビピリジル系錯体は、本実施形態の製造方法において、１，３－ブタジエンを重合する際の第１触媒系成分である。ヒドロキシビピリジル系錯体（構造式Ｉで表される化合物）中、ビピリジル環上の２つのＮ原子は、遷移金属Ｍに配位している。即ち、少なくとも１つのＯＨ基を有するビピリジル環が配位子である。ビピリジル環上に少なくとも１つのＯＨ基を有することにより、重合活性が高まる。ヒドロキシビピリジル系錯体は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

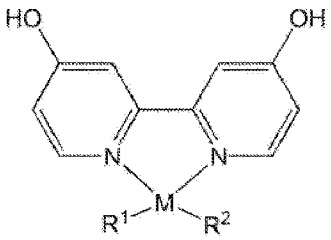
[0025] ヒドロキシビピリジル系錯体は、本実施形態の製造方法において、重合反応の触媒として作用する。ヒドロキシビピリジル系錯体において、ＯＨ基は、ビピリジル環の３～６位及び３’～６’位のうちの少なくとも１つに結合されている。ＯＨ基の数は、重合活性の観点から、２個が好ましい。

[0026] ヒドロキシビピリジル系錯体がＯＨ基を２個有する場合、ＯＨ基の位置は、特に限定されないが、例えば、以下の式Ｉ－１（３，３’位）、式Ｉ－２（４，４’位）、式Ｉ－３（５，５’位）及び式Ｉ－４（６，６’位）などのように左右対称であってもよいし、以下の式Ｉ－５（５，６’位）及び式Ｉ－６（４，６’位）などのように左右非対称であってもよい。

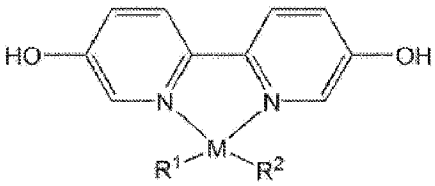
[0027] [化3]



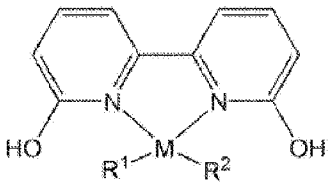
I-1



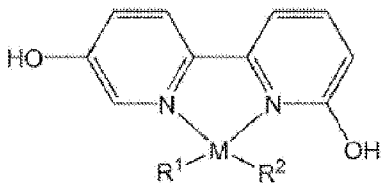
I-2



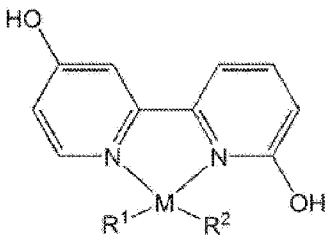
I-3



I-4



I-5



I-6

[0028] 構造式Ｉ中のＭは、遷移金属である。遷移金属としては、例えば、スカンジウム（Ｓｃ）、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、クロム（Ｃｒ）、マ

ンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、イットリウム（Ｙ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ニオブ（Ｎｂ）、モリブデン（Ｍｏ）、テクネチウム（Ｔｃ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｄ）、銀（Ａｇ）、カドミウム（Ｃｄ）、ランタノイド（原子番号５７のランタン（Ｌａ）～原子番号７１のルテチウム（Ｌｕ））などが挙げられる。

[0029] 構造式Ｉ中のＭは、重合活性をより高める観点から、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、パラジウム（Ｐｄ）又は銅（Ｃｕ）であることが好ましく、ニッケル（Ｎｉ）であることがより好ましい。

[0030] 構造式Ｉ中のR^1及びR^2は、炭素数１以上の炭化水素基又はハロゲン原子である。R^1及びR^2は、互いに同一であっても異なっていてもよい。

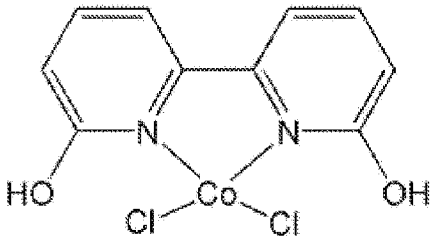
[0031] 炭素数１以上の炭化水素基としては、例えば、炭素数１～４の炭化水素基が挙げられ、メチル基、イソプロピル基などが例示される。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

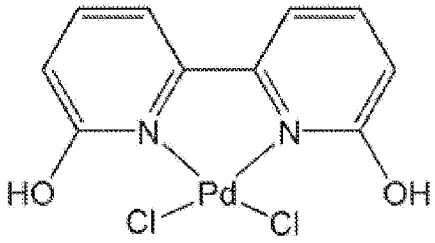
特に、構造式Ｉ中のR^1及びR^2は、重合活性をより高める観点から、ハロゲン原子であることが好ましく、塩素又は臭素であることがより好ましく、臭素であることが更に好ましい。

[0032] ヒドロキシビピリジル系錯体として、具体的には、例えば、以下のジヒドロキシビピリジル（以下、単に「ＤＨＢＰ」ということがある）$CoCl_2$、（ＤＨＢＰ）$PdCl_2$及び（ＤＨＢＰ）$NiBr_2$などが挙げられる。

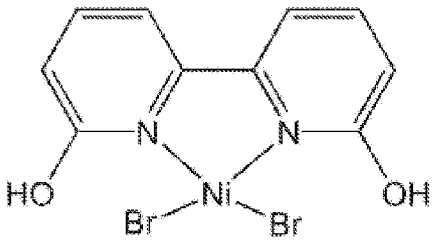
[化4]



(DHBP)$CoCl_2$



(DHBP)$PdCl_2$



(DHBP)$NiBr_2$

[0033] ヒドロキシビピリジル系錯体の使用量に関し、単量体としての１，３－ブタジエンと、ヒドロキシビピリジル系錯体中の遷移金属Ｍとのｍｏｌ比（単量体／Ｍ）は、適宜調節すればよいが、活性度、重合体の分子量、及び多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）を高める観点から、２００以上であることが好ましく、３００以上であることがより好ましく、３５０以上であることが更に好ましい。

[0034] ヒドロキシビピリジル系錯体の合成方法は、特に限定されない。例えば、（ＤＨＢＰ）ＮｉＢｒ$_2$の場合、ＤＨＢＰ（即ち、６，６’－ジヒドロキシ－２，２’－ビピリジン）を、ＴＨＦなどの溶媒中でＮｉＢｒ$_2$と反応させ、適宜ろ過、洗浄及び乾燥等を行うことにより、（ＤＨＢＰ）ＮｉＢｒ$_2$を得ることができる。

[0035] ＜ノルボルネン誘導体＞

本実施形態の製造方法では、ノルボルネン誘導体を用いる。ノルボルネン誘導体は、本実施形態の製造方法において、１，３－ブタジエンを重合する

際の第２触媒系成分である。ノルボルネン誘導体を用いることにより、高いアイソタクティシティを有するポリブタジエンを得ることができる。

ここで、本明細書において、ノルボルネン誘導体とは、少なくともノルボルネン骨格を有する化合物を指し、ノルボルネン自体を含まないものとする。

[0036] なお、ノルボルネン誘導体に代えてノルボルネンを用いた場合には、当該ノルボルネンが単量体として重合に作用し得る結果、ポリブタジエン（ホモポリマー）を得ることができない虞がある。

[0037] ノルボルネン誘導体は、アミノ基を有することが好ましい。ノルボルネン誘導体がアミノ基を有することで、得られるポリブタジエンの１，２－ビニル結合量が増加し、立体規則性をより高めることができる。

なお、アミノ基は、－ＮＲ^{a}Ｒ^{b}（Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、水素原子又は任意の基であり、互いに同一であっても異なっていてもよい。）で表される基である。

[0038] 上述した好ましいノルボルネン誘導体としては、例えば、５－ノルボルネン－２－メチルアミン、５－ノルボルネン－２－エチルアミン、５－ノルボルネン－２－プロピルアミン、５－ノルボルネン－２－ブチルアミン等が挙げられる。これらの中でも、５－ノルボルネン－２－メチルアミンがより好ましい。

[0039] ノルボルネン誘導体の使用量は、単量体としての１，３－ブタジエンに対して３～４０ｍｏｌ％の割合であることが好ましい。この場合、得られるポリブタジエンのアイソタクティシティを高める効果をより十分に得ることができる。

[0040] ＜その他の触媒系成分＞

本実施形態の製造方法においては、上記触媒が、更に、以下の構造式ＩＩ：

$$YR^{3}_{a}R^{4}_{b}R^{5}_{c}$$ 式ＩＩ

（式中、Ｙは、周期表の第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^{3}及びＲ^{4}は、水素原子、又は、置換若しくは非置換の炭

素数１～２０の炭化水素基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基であり、R^5は、置換又は非置換の炭素数１～２０の炭化水素基、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基であり、R^3、R^4及びR^5は、それぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、ａ、ｂ及びｃは、独立して０又は１であり；ただし、Ｙが上記第１族から選択される金属である場合には、ａは１であり且つｂ及びｃは０であり；Ｙが上記第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であり且つｃは０であり；Ｙが上記第１３族から選択される金属である場合には、ａ、ｂ及びｃは１である。）で表される化合物を含むことが好ましい。触媒系成分として構造式ＩＩで表される化合物を用いることにより、重合活性をより高めることができる。構造式ＩＩで表される化合物は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0041] 構造式ＩＩ中のＹとしては、例えば、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、ルビジウム（Ｒｂ）、セシウム（Ｃｓ）、フランシウム（Ｆｒ）、ベリリウム（Ｂｅ）、マグネシウム（Ｍｇ）、カルシウム（Ｃａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）、ラジウム（Ｒａ）、亜鉛（Ｚｎ）、カドミウム（Ｃｄ）、水銀（Ｈｇ）、ホウ素（Ｂ）、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）、タリウム（Ｔｉ）などが挙げられる。

[0042] 構造式ＩＩ中のＹは、重合活性をより高める観点から、リチウム（Ｌｉ）、ホウ素（Ｂ）又はアルミニウム（Ａｌ）であることが好ましく、アルミニウム（Ａｌ）であることがより好ましい。

[0043] 構造式ＩＩ中のR^3、R^4及びR^5の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、フェニル基などが挙げられる。また、構造式ＩＩの化合物中のR^3、R^4及びR^5の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基は、置換基で置換されていてもよく、その置換基としては、例えば、直鎖又は分岐のアルキル基（例えば、メチル基、ｔｅｒｔ－

ブチル基）、ハロゲン（例えば、フッ素）などが挙げられる。

[0044] 構造式ＩＩで表される化合物として、具体的には、例えば、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム（ＴＩＢＡ）、リチウム２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノキシド、ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）メチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムなどが挙げられる。これらのうち、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム（ＴＩＢＡ）、リチウム２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノキシド、ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）メチルアルミニウム等が挙げられる。

[0045] 構造式ＩＩで表される化合物を用いる場合、その使用量は、重合活性の観点から、ヒドロキシビピリジル系錯体中の遷移金属Ｍに対して、２～２００当量とすることが好ましく、１０～２００当量とすることがより好ましく、２０～２００当量とすることが更に好ましいい。

[0046] 本実施形態の製造方法においては、上記触媒が、更にアルミノキサンを含むことが好ましい。触媒系成分としてアルミノキサンを用いることにより、重合活性種を効率よく発生させることができる。アルミノキサンは、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0047] アルミノキサンは、有機アルミニウム化合物と、水などの縮合剤とを接触させることによって得られる化合物である。アルミノキサンとしては、例えば、一般式：（－Ａｌ（Ｒ’）Ｏ－）で表される繰り返し単位を有する、鎖状アルミノキサン又は環状アルミノキサンが挙げられる。なお、上記一般式中、Ｒ’は、炭素数１～１０の炭化水素基であり、当該炭化水素基の一部がハロゲン原子及び／又はアルコキシ基で置換されていてもよい。

[0048] また、アルミノキサンの上記繰り返し単位（重合度）は、５以上であることが好ましく、１０以上であることがより好ましい。また、上記一般式中のＲ’としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基な

どが挙げられる。一実施形態では、Ｒ’は、メチル基である。

[0049] アルミノキサンの原料である有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びそれらの混合物などが挙げられる。一実施形態では、有機アルミニウム化合物は、トリメチルアルミニウムである。

[0050] アルミノキサンは、市販品を用いてもよい。このような市販品としては、例えば、東ソー・ファインケム社製のＭＭＡＯ及びＴＭＡＯ等が挙げられる。

[0051] アルミノキサンを用いる場合、その使用量は、重合活性の観点から、アルミノキサン中のＡｌが、ヒドロキシビピリジル系錯体の遷移金属Ｍに対して２当量以上の割合となるような量とすることが好ましい。

[0052] 本実施形態の製造方法においては、上記触媒が、更にイオン性化合物及びハロゲン化合物の少なくともいずれかを含むことが好ましい。触媒系成分としてイオン性化合物及びハロゲン化合物の少なくともいずれかを用いることにより、得られるポリブタジエンにおける不純物の割合を減少させることができる。

[0053] イオン性化合物としては、例えば、特開２０１４－０１９７２９号公報に記載のＮ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、及び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）ボレートなどが挙げられる。イオン性化合物は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0054] ハロゲン化合物としては、例えば、エチルアルミニウムジクロリド、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、セスキエチルアルミニウムクロリドなどの有機金属ハロゲン化合物が挙げられる。ハロゲン化合物は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0055] ＜ポリブタジエンの製造＞

そして、本実施形態の製造方法では、ヒドロキシビピリジル系錯体、ノルボルネン誘導体、及び任意の上述したその他の触媒系成分が存在する重合系にて、単量体である１，３－ブタジエンを重合してポリブタジエンを得る（重合工程）。また、本実施形態の製造方法は、必要に応じて、重合工程で得られたポリブタジエンを精製する工程（精製工程）、重合工程で得られたポリブタジエンを洗浄する工程（洗浄工程）等のその他の工程を適宜含むことができる。

[0056] 重合の方法としては、特に限定されず、例えば、配位重合、溶液重合（アニオン重合）などを用いることができる。また、連続重合、半連続式重合、バッチ重合など、従来公知のいずれの方法で重合を行ってもよい。

[0057] 重合工程では、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、単量体及び上述した触媒系成分以外に、重合溶媒、重合開始剤、重合停止剤、安定剤、伸展油、変性剤などを用いてもよい。重合溶媒としては、例えば、これらに限定されないが、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ヘキサン、ブテンなどの炭化水素系溶媒が挙げられる。

[0058] 重合温度は、特に限定されず、触媒系成分の種類、所望の１，２－ビニル結合量、数平均分子量、多分散度及びムーニー粘度などに応じて適宜設定すればよい。一実施形態では、重合温度は、例えば、－１００～１５０℃とすることができる。

[0059] 重合工程は、窒素（N_2）ガス又はアルゴン（Ａｒ）ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

[0060] 重合工程では、１，３－ブタジエン、ノルボルネン誘導体の順に重合系に投入することが好ましい。上記の順で重合系に投入することにより、得られるポリブタジエンの立体規則性、ひいてはアイソタクティシティをより高めることができる。同様の観点から、重合工程では、重合系に、ヒドロキシビピリジル系錯体、１，３－ブタジエン、ノルボルネン誘導体の順に投入することがより好ましい。なお、「１，３－ブタジエン、ノルボルネン誘導体の順に投入」は、１，３－ブタジエンの投入がノルボルネン誘導体の投入より

も先に行われていればよく、例えば、１，３－ブタジエンの投入とノルボルネン誘導体の投入との間に、任意の触媒系成分などを投入した場合も含むものとする。

また、触媒系成分としてアルミノキサンを用いる場合には、ノルボルネン誘導体の後に当該アルミノキサンを投入することが好ましい。

[0061] （ポリブタジエン組成物）

本発明の一実施形態に係るポリブタジエン組成物（以下、「本実施形態のポリブタジエン組成物」と称することがある。）は、上述したポリブタジエンを含む。本実施形態のポリブタジエン組成物は、上述したアイソタクティシティが高い新規のポリブタジエンを含むため、種々の用途に適宜用いることができる。

[0062] 本実施形態のポリブタジエン組成物は、上述したポリブタジエン以外に、他のゴム成分を含んでもよい。他のゴム成分としては、例えば、天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム（本実施形態のポリブタジエン以外）、スチレン－ブタジエンゴム、ブチルゴム、イソブチレンとｐ－メチルスチレンの共重合体の臭化物、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリロブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン－プロピレンゴム、エチレン－プロピレン－ジエンゴム、スチレン－イソプレンゴム、スチレン－イソプレン－ブタジエンゴム、イソプレン－ブタジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、などが挙げられる。これら他のゴム成分は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。特に、本実施形態のポリブタジエン組成物は、後述するタイヤの製造に用いる場合には、他のゴム成分を含むことが好ましい。

[0063] 本実施形態のポリブタジエン組成物は、樹脂成分を含んでもよい。樹脂成分としては、特に制限されず、目的に応じて適宜選択することができる。樹脂は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。特に、本実施形態のポリブタジエン組成物は、後述する樹脂部材の製造に用い

る場合には、樹脂成分を含むことが好ましい。

[0064] 本実施形態のポリブタジエン組成物は、ゴム組成物、樹脂組成物などに配合される公知の添加剤を適宜含んでもよい。このような添加剤としては、例えば、フィラー、加硫剤、架橋剤、加硫促進剤、老化防止剤、補強剤、軟化剤、加硫助剤、着色剤、難燃剤、滑剤、発泡剤、可塑剤、加工助剤、酸化防止剤、スコーチ防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、着色防止剤、オイル等が挙げられる。これら添加剤は、それぞれ、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0065] 本実施形態のポリブタジエン組成物の調製方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、上記ポリブタジエンを含む各成分を、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサーなどの混練り機を用いて混練りすることにより、ポリブタジエン組成物を得ることができる。また、加硫剤及び加硫促進剤以外の成分を混合し、その混合物に、加硫剤及び加硫促進剤を配合し、混合してポリブタジエン組成物を調製してもよい。

[0066] 本実施形態のポリブタジエン組成物は、例えば、タイヤ、コンベヤベルト、防振ゴム、免震ゴム、ゴムクローラ、ゴムホース等のゴム物品、及び、後述する樹脂部材などの製造に用いることができる。

[0067] 本実施形態のポリブタジエン組成物を用いてゴム物品又は樹脂部材を得る方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、ポリブタジエン組成物を架橋ないし加硫する条件としては、適宜調節すればよく、例えば、温度１２０～２００℃、加温時間１分間～９００分間とすることができる。

[0068] （タイヤ）

本発明の一実施形態のタイヤは、上述したポリブタジエン組成物を用いたことを特徴とする。上述したゴム組成物のタイヤにおける適用部位としては、特に限定されないが、例えば、トレッドゴム、ベーストレッドゴム、サイドウォールゴム、サイド補強ゴム及びビードフィラー、インナーライナーなどが挙げられる。

[0069] （樹脂部材）

本発明の一実施形態の樹脂部材は、上述したポリブタジエン組成物を用いたことを特徴とする。樹脂部材としては、バンパー、ダッシュボード、ドアトリム、インストルメントパネル等の自動車の部材、建築内装部品、一般用家具、事務用家具、スポーツ用品、靴、フィルム、チューブ、ホース、感光性材料等が挙げられる。

実施例

[0070] 以下、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なんら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更可能である。

[0071] 実施例で用いた材料は、以下の通りである。

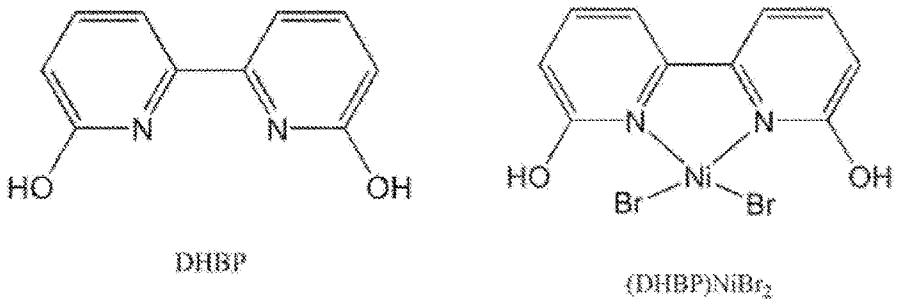
６、６’－ジヒドロキシ－２，２’－ビピリジン（ＤＨＢＰ）：東京化成工業株式会社製

臭化ニッケル（$NiBr_2$）：東京化成工業株式会社製

トリイソブチルアルミニウム（ＴＩＢＡ、構造式ＩＩで表される化合物）：和光純薬工業株式会社製

[0072] 実施例において、ＤＨＢＰ、（ＤＨＢＰ）$NiBr_2$は、それぞれ、以下の構造を指す。

[化5]



[0073] （（ＤＨＢＰ）$NiBr_2$（ヒドロキシビピリジル系錯体）の合成）

ＤＨＢＰと$NiBr_2$とを、ＴＨＦ中で、室温下で２４時間反応させ、目的物である（ＤＨＢＰ）$NiBr_2$を得た。ＩＲ測定及び元素分析により構造解析を行い、得られた化合物が（ＤＨＢＰ）$NiBr_2$であることを確認した。

[0074]（実施例１）

ガラスボトルに０．０２ｍｍｏｌの（ＤＨＢＰ）$NiBr_2$を入れ、ゴム栓で封じ、１０分間Ａｒフローすることで、系内をＡｒ雰囲気に置換した。このガラスボトルに、１０ｍＬのトルエンを加え、－２０℃に冷却した後、１，３－ブタジエン５７０ｍｇ、５－ノルボルネン－２－メチルアミン６２ｍｇ、メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）（ＭＡＯ中のＡｌがＮｉに対して１００当量となるような量）の順に加え、３０℃で１時間反応させた。反応終了後、反応混合系を５％塩酸メタノール溶液中に滴下し、吸引ろ過によって白色固体を回収し、この白色固体をクロロホルムで洗浄して、ポリブタジエン（収量：１５４ｍｇ）を得た。

[0075]（実施例２）

ガラスボトルに０．０２ｍｍｏｌの（ＤＨＢＰ）$NiBr_2$を入れ、ゴム栓で封じ、１０分間Ａｒフローすることで、系内をＡｒ雰囲気に置換した。このガラスボトルに、１０ｍＬのトルエンを加え、－２０℃に冷却した後、１，３－ブタジエン５５０ｍｇ、５－ノルボルネン－２－メチルアミン６２ｍｇ、メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）（ＭＡＯ中のＡｌがＮｉに対して１００当量となるような量）の順に加え、３０℃で１時間反応させた。反応終了後、反応混合系を５％塩酸メタノール溶液中に滴下し、吸引ろ過によって白色固体を回収し、この白色固体をクロロホルムで洗浄して、ポリブタジエン（収量：１１９ｍｇ）を得た。

[0076]（比較例１）

ガラスボトルに０．０２ｍｍｏｌの（ＤＨＢＰ）$NiBr_2$を入れ、ゴム栓で封じ、１０分間Ａｒフローすることで、系内をＡｒ雰囲気に置換した。このガラスボトルに、３０ｍＬのトルエンを加え、－２０℃に冷却した後、１，３－ブタジエン５５２０ｍｇ、メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）（ＭＡＯ

中のＡｌがＮｉに対して１００当量となるような量）の順に加え、３０℃で１時間反応させた。反応終了後、反応混合系を５％塩酸メタノール溶液中に滴下し、デカンテーションして、無色透明なゴム状固体であるポリブタジエン（収量：４１１０ｍｇ）を得た。

[0077] 各例において得られたポリブタジエンについて、以下の測定を行った。

[0078] ＜ミクロ構造＞

ポリブタジエンのシス－１，４結合量、トランス－１，４結合量、及び１，２－ビニル結合量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（１，２－ビニル結合量）及び^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトル（シス－１，４結合量とトランス－１，４結合量の比）の積分比などから求めた。

[0079] 更に、ポリブタジエンのトリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）は、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルから求めた（１，１，２，２－重テトラクロロエタン溶媒、１００℃、１００ＭＨｚ）。なお、ポリブタジエンの１，２－ビニル結合（ビニリデンユニット）における、二重結合及び２つの水素との結合を有する炭素（「・・・－ＣＨ＝ＣH_2」における下線部で示される炭素）のシグナルは、１０５～１２５ｐｐｍ付近に観測される。しかし、［ｍｍ］シグナル、［ｍｒ］シグナル及び［ｒｒ］シグナルは、それぞれ別個に観測され、特に、［ｍｍ］シグナルは、１１３．６５ｐｐｍに観測される。これを踏まえ、トリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）（％）は、下式より算出した。結果を表１に示す。

（ｍｍ）（％）＝（１１３．６５±０．１ｐｐｍの積分強度比／１０５～１２５ｐｐｍの積分強度比の合計）×１００

なお、参考までに、実施例１のポリブタジエンの^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを図１に示す。

[0080] ＜融点＞

ポリブタジエンの融点は、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１－１９８７に準拠し、示差走査熱量計（ＤＳＣ、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、「ＤＳＣＱ２０００」）を用いて測定した。実施例１のポリブタジエンの融

点のみを測定したところ、図２に示すように、１２２．５℃であった。

[0081] ＜数平均分子量（Ｍｎ）及び分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＞

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー［ＧＰＣ：東ソー社製ＨＬＣ－８３２１ＧＰＣ／ＨＴ、カラム：昭和電工社製ＨＴ-８０６Ｍ×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、ポリブタジエンのポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）を求めた。また、同様のやり方で、重量平均分子量（Ｍｗ）を求め、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を算出した。結果を表１に示す。なお、測定温度は１４０℃である。

[0082] [表1]

	第1触媒系成分	第2触媒系成分	BD [mg]	NBA [mg]	BDに対するNBAの使用量 [mol%]	ミクロ構造				M_n	M_w/M_n
						シス-1,4結合量 [%]	トランス-1,4結合量 [%]	1,2-ビニル結合量 [%]	mm [%]		
実施例1	(DHBP)NiBr2	NBA	570	62	5.3	<1	<1	>99	>99	542,000	2.24
実施例2	(DHBP)NiBr2	NBA	550	62	5.3	<1	<1	>99	>99	376,000	2.2
比較例1	(DHBP)NiBr2	-	5520	-	0	92	3.9	4.2	0	26,200	2.48

[0083] 表１中の各略記内容は、以下の通りである。

ＢＤ：１，３－ブタジエン

ＮＢＡ：５－ノルボルネン－２－メチルアミン

[0084] 表１より、実施例１，２では、アイソタクティシティが高いポリブタジエンが得られたことが分かる。また、かかるアイソタクティシティが高いポリブタジエンは、触媒系成分として、少なくとも、ヒドロキシビピリジル系錯体と、ノルボルネン誘導体とを用いることで製造可能であることが分かる。

[0085] 一方、比較例１では、触媒系成分としてノルボルネン誘導体を用いなかったため、シス－１，４結合量が増加し、また、トリアッドアイソタクティシティが０％になる結果となった。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明によれば、アイソタクティシティが高い新規のポリブタジエンを提供することができる。また、本発明によれば、アイソタクティシティが高いポリブタジエンを製造することが可能な、ポリブタジエンの製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、上記の新規のポリブタジエンを

用いた、ポリブタジエン組成物、タイヤ、及び樹脂部材を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] トリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）が７２％以上である、ことを特徴とする、ポリブタジエン。

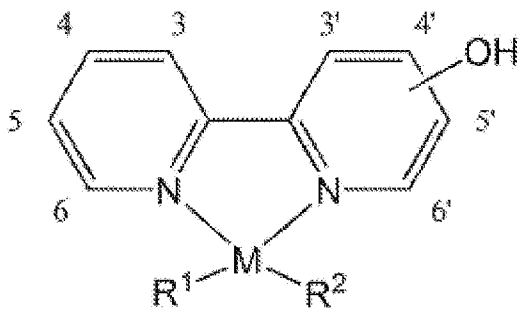
[請求項2] 前記トリアッドアイソタクティシティ（ｍｍ）が９０％以上である、請求項１に記載のポリブタジエン。

[請求項3] １，２－ビニル結合量が６５％以上である、請求項１又は２に記載のポリブタジエン。

[請求項4] 融点が８０℃以上１３０℃以下である、請求項１～３のいずれかに記載のポリブタジエン。

[請求項5] 以下の構造式Ｉ：

[化1]



式Ｉ

（式中、ＯＨ基は、ビピリジル環の３～６位及び３’～６’位のうちの少なくとも１つに結合されており、Ｍは、遷移金属であり、Ｒ[1]及びＲ[2]は、炭素数１以上の炭化水素基又はハロゲン原子であり、Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに同一であっても異なっていてもよい。）で表される化合物と、ノルボルネン誘導体とを含む触媒を用い、１，３－ブタジエンを重合してポリブタジエンを得る工程を含む、ことを特徴とする、ポリブタジエンの製造方法。

[請求項6] 前記触媒が、更に、以下の構造式ＩＩ：

$YR^3_aR^4_bR^5_c$ 式ＩＩ

（式中、Ｙは、周期表の第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^3及びR^4は、水素原子、又は、置換若しくは非置換の炭素数１～２０の炭化水素基、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基であり、R^5は、置換又は非置換の炭素数１～２０の炭化水素基、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基であり、R^3、R^4及びR^5は、それぞれ互いに同一であっても異なっていてもよく、ａ、ｂ及びｃは、独立して０又は１であり；ただし、Ｙが前記第１族から選択される金属である場合には、ａは１であり且つｂ及びｃは０であり；Ｙが前記第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であり且つｃは０であり；Ｙが前記第１３族から選択される金属である場合には、ａ、ｂ及びｃは１である。）で表される化合物を含む、請求項５に記載のポリブタジエンの製造方法。

[請求項7] 前記触媒が、更にアルミノキサンを含む、請求項５又は６に記載のポリブタジエンの製造方法。

[請求項8] 前記触媒が、更にイオン性化合物及びハロゲン化合物の少なくともいずれかを含む、請求項５～７のいずれかに記載のポリブタジエンの製造方法。

[請求項9] 前記構造式Ｉ中のＭが、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、パラジウム（Ｐｄ）又は銅（Ｃｕ）である、請求項５～８のいずれかに記載のポリブタジエンの製造方法。

[請求項10] 前記ノルボルネン誘導体が、アミノ基を有する、請求項５～９のいずれかに記載のポリブタジエンの製造方法。

[請求項11] 前記ノルボルネン誘導体を、前記１，３－ブタジエンに対して３～４０ｍｏｌ％の割合で用いる、請求項５～１０のいずれかに記載のポリブタジエンの製造方法。

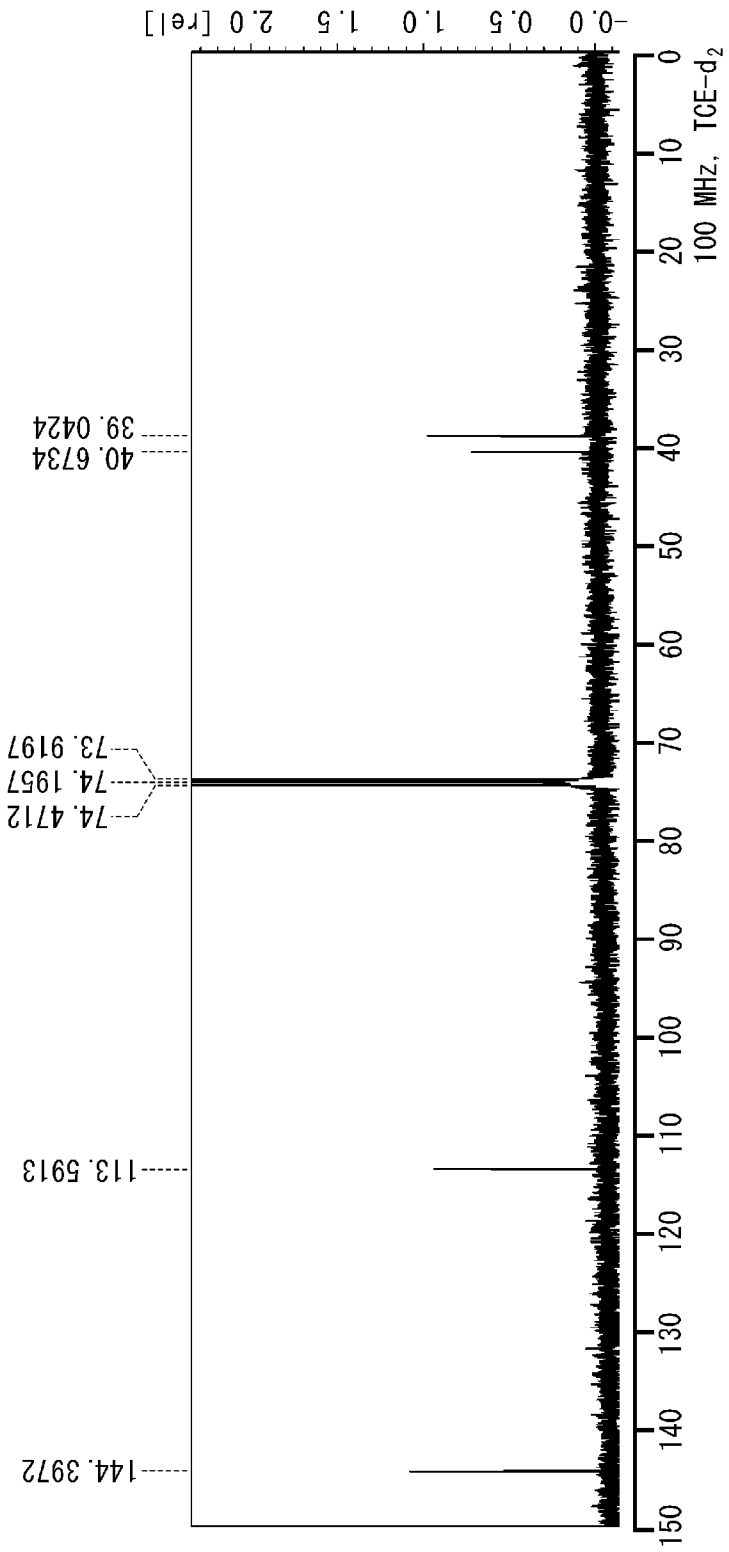
[請求項12] 前記１，３－ブタジエン、前記ノルボルネン誘導体の順に重合系に投入する、請求項５～１１のいずれかに記載のポリブタジエンの製造方法。

[請求項13] 請求項１～４のいずれかに記載のポリブタジエンを含む、ことを特徴とする、ポリブタジエン組成物。

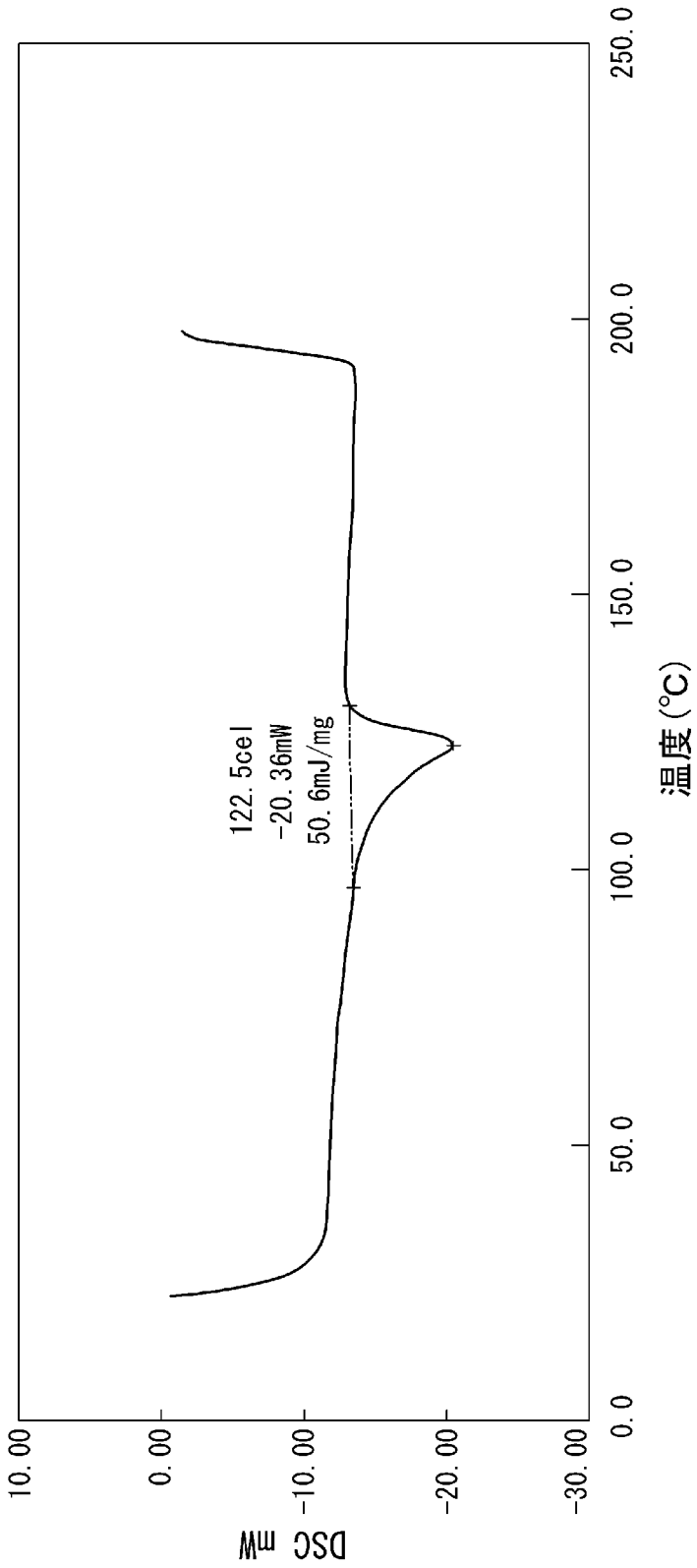
[請求項14] 請求項１３に記載のポリブタジエン組成物を用いたことを特徴とする、タイヤ。

[請求項15] 請求項１３に記載のポリブタジエン組成物を用いたことを特徴とする、樹脂部材。

[図1]


39.0424
40.6734
73.9197
74.1957
74.4712
113.5913
144.3972
100 MHz, TCE-d2
[rel]

[図2]


122.5cel
-20.36mW
50.6mJ/mg
DSC mW
10.00
0.00
-10.00
-20.00
-30.00
0.0
50.0
100.0
150.0
200.0
250.0
温度(℃)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/040873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08F36/06(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F4/70(2006.01)i, C08L9/00(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)
Int.Cl. C08F36/06, B60C1/00, C08F4/70, C08L9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/0115108 A1 (RODGERS, M. B.) 07 May 2009, entire text (Family: none)	1-15
A	US 2018/0105624 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 19 April 2018, entire text (Family: none)	1-15

☒ 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 19.12.2019	Date of mailing of the international search report 07.01.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/040873

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-546890 A (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 25 December 2008, entire text & US 2007/0021566 A1, entire text & WO 2007/002177 A1 & EP 1896542 A1 & CN 101248135 A	1-15
A	WO 02/102861 A2 (ENI S.P.A.) 27 December 2002, entire text & IT MI20011259 A	1-15
P, A	WO 2019/044855 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 07 March 2019, entire text (Family: none)	1-15
P, A	WO 2018/220538 A1 (VERSALIS S.P.A.) 06 December 2018, entire text (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０４０８７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F36/06(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F4/70(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F36/06, B60C1/00, C08F4/70, C08L9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	US 2009/0115108 A1 (RODGERS, Michael B.) 2009.05.07, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	US 2018/0105624 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 2018.04.19, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☑　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	国際調査報告の発送日
１９．１２．２０１９	０７．０１．２０２０

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　１１５３
工藤　友紀
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-546890 A（エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・インク） 2008.12.25, 全文 & US 2007/0021566 A1, 全文 & WO 2007/002177 A1 & EP 1896542 A1 & CN 101248135 A	1-15
A	WO 02/102861 A2 (ENI S.p.A.) 2002.12.27, 全文 & IT MI20011259 A	1-15
P,A	WO 2019/044855 A1（株式会社ブリヂストン） 2019.03.07, 全文 （ファミリーなし）	1-15
P,A	WO 2018/220538 A1 (VERSALIS S.P.A.) 2018.12.06, 全文 （ファミリーなし）	1-15