

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5581990号
(P5581990)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 36/06	(2006.01)	CO8F 36/06
CO8L 9/00	(2006.01)	CO8L 9/00
CO8K 3/36	(2006.01)	CO8K 3/36
CO8F 4/606	(2006.01)	CO8F 4/606
CO8F 4/54	(2006.01)	CO8F 4/54

請求項の数 4 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2010-256497 (P2010-256497)
(22) 出願日	平成22年11月17日(2010.11.17)
(65) 公開番号	特開2012-107112 (P2012-107112A)
(43) 公開日	平成24年6月7日(2012.6.7)
審査請求日	平成25年8月29日(2013.8.29)

(73) 特許権者	000000206
	宇部興産株式会社
	山口県宇部市大字小串1978番地の96
(74) 代理人	100148862
	弁理士 赤塚 正樹
(72) 発明者	高橋 佑季
	千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社内
(72) 発明者	斯波 晃司
	千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社内

審査官 藤井 勲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリブタジエンの製造方法およびゴム組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

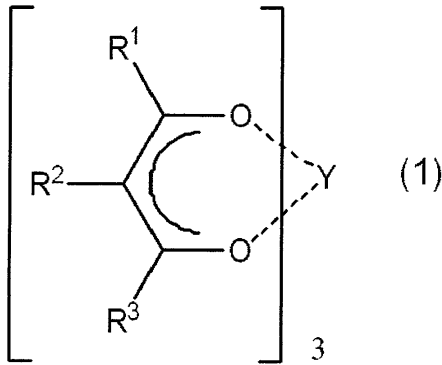
以下の式(Ⅰ)の範囲を満足するポリブタジエンの製造方法であって、少なくとも、下記一般式(1)で表されるイットリウム化合物、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物、有機アルミニウム化合物を含有する触媒、およびシクロペンタジエン環を有する化合物の存在下、30~120 で1,3-ブタジエンを重合するポリブタジエンの製造方法。

【数1】

$$-\frac{1.2}{x^2} - \frac{3}{x} + 95 \leq y \leq -\frac{0.4}{x^2} - \frac{1.8}{x} + 98 \quad (I)$$

(但し、xは25における5重量%トルエン溶液の粘度Tc pと、100におけるムニー粘度ML₁₊₄の比、Tc p / ML₁₊₄であり、yはシス-1,4構造含有率である。)

【化 1】



10

(R¹、R²、R³ は水素、または炭素数 1 ~ 12 の置換基を表し、O は酸素原子を表し、Y はイットリウム原子を表す。)

【請求項 2】

前記シクロペンタジエン環を有する化合物が、シクロペンタジエンまたはインデンである請求項 1 に記載のポリブタジエンの製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のポリブタジエンの製造方法によりポリブタジエンを得る工程と、前記ポリブタジエンを 10 重量% 以上含有するゴム組成物を得る工程とを有するゴム組成物の製造方法。

20

【請求項 4】

前記ゴム組成物が、補強剤として少なくともシリカを含有する請求項 3 に記載のゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は補強剤の分散性に優れ、比較的シス - 1, 4 構造含有率が高いポリブタジエンおよびそれを用いたゴム組成物、特にシリカを補強剤として用いたゴム組成物に関する。

【背景技術】

30

【0002】

シス - 1, 4 構造含有率が高い共役ジエン重合体を製造する方法は数多く知られており、特にチタン、コバルト、ニッケル、ネオジム等の遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物を組み合わせた系がよく用いられる。また、国際公開第 06 / 049016 号パンフレット (特許文献 1) には嵩高い配位子を有するイットリウム化合物を用いた触媒により、シス - 1, 4 構造含有率が高い共役ジエン重合体を製造する方法が開示されている。通常、これらの触媒系では線状で分岐が少ない共役ジエン重合体を得られる。

【0003】

しかし、このような分岐が少ない共役ジエン重合体は溶液粘度および熔融粘度が高く、用途によっては加工性が問題になる場合がある。この問題に対して、重合体中に分岐構造を導入することによる改善が検討されてきた。

40

【0004】

例えば特開平 7 - 2959 号公報 (特許文献 2) には、有機リチウムを開始剤として共役ジエンを重合したリビング重合体に、カップリング剤としてアルコキシシランを反応させ、分岐状共役ジエン重合体を製造する方法が開示されている。

【0005】

特開平 2 - 45508 号公報 (特許文献 3) には、コバルト系触媒を用いたポリブタジエンの製造において、水および連鎖移動剤の使用量を調節することにより、シス - 1, 4 構造含有率が高いまま溶液粘度を低減する方法が開示されている。

【0006】

50

また、特開 2004 - 204229 号公報（特許文献 4）には、ランタニド化合物を含む触媒を用いて 70 ~ 140 で共役ジエンを重合する、シス - 1, 4 構造含有率が高く溶液粘度が低い、分岐した共役ジエン重合体の製造方法が開示されている。

【0007】

共役ジエン重合体の一つであるポリブタジエンは機械的特性や熱的特性に優れたゴムとして知られており、タイヤをはじめ様々な用途に用いられている。近年の環境問題への関心の高まりに伴い、タイヤについても低燃費化の要求が強くなっているが、タイヤの低燃費化には損失正接（tan δ）が低い（低ロス性）ゴム組成物を用いることが有効であることが分かっており、具体的な方法として、補強剤としてシリカを用いる方法が数多く提案されている。

10

【0008】

しかしながら、シリカを補強剤として用いた場合、カーボンブラックに比べてゴム成分に対する分散性が悪いいため耐摩耗性や機械的特性などが低下する問題がある。これに対して、特許文献 5 には変性重合体を用いることにより補強剤の分散性を改良する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献 1】国際公開第 06 / 049016 号パンフレット

【特許文献 2】特開平 7 - 2959 号公報

20

【特許文献 3】特開平 2 - 45508 号公報

【特許文献 4】特開 2004 - 204229 号公報

【特許文献 5】特開 2001 - 139603 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、補強剤の分散性に優れ、シス - 1, 4 構造含有率が高いポリブタジエンおよびそれを用いたゴム組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

30

本発明者らは、25 における 5 重量%トルエン溶液の粘度 T c p と、100 におけるムーニー粘度 M L₁₊₄ との比、T c p / M L₁₊₄ と、シス - 1, 4 構造含有率の関係において、これらが特定の範囲を満足するポリブタジエンを用いたゴム組成物が、補強剤の分散性に優れることを見出した。

【0012】

すなわち、本発明は、以下の式（I）の範囲を満足するポリブタジエンの製造方法であって、少なくとも、下記一般式（1）で表されるイットリウム化合物、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物、有機アルミニウム化合物を含有する触媒、およびシクロペンタジエン環を有する化合物の存在下、30 ~ 120 で 1, 3 - ブタジエンを重合するポリブタジエンの製造方法である。

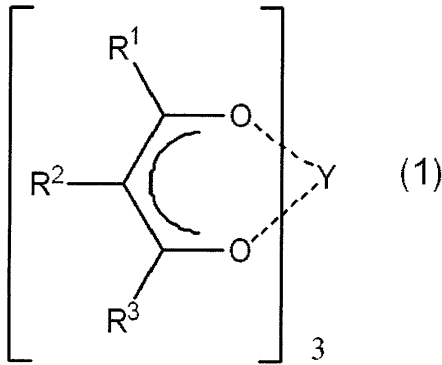
40

【数 1】

$$-\frac{1.2}{x^2} - \frac{3}{x} + 95 \leq y \leq -\frac{0.4}{x^2} - \frac{1.8}{x} + 98 \quad (I)$$

（但し、x は 25 における 5 重量%トルエン溶液の粘度 T c p と、100 におけるムーニー粘度 M L₁₊₄ の比、T c p / M L₁₊₄ であり、y はシス - 1, 4 構造含有率である。）

【化 1】



10

(R¹、R²、R³ は水素、または炭素数 1 ~ 12 の置換基を表し、O は酸素原子を表し、Y はイットリウム原子を表す。)

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、上記ポリブタジエンの製造方法によりポリブタジエンを得る工程と、前記ポリブタジエン 10 重量%以上含有するゴム組成物を得る工程とを有することを特徴とするゴム組成物の製造方法である。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

20

本発明のポリブタジエンを用いたゴム組成物は補強剤の分散性が良好であり、耐摩耗性、低ロス性に優れたタイヤ用ゴム組成物として好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

本発明のポリブタジエンは、重合体の 5 重量%トルエン溶液の粘度 T c p と、100 におけるムニー粘度 M L₁₊₄ との比、T c p / M L₁₊₄ と、シス - 1, 4 構造含有率の関係において、下式 (I) を満たす。

【数 2】

$$-\frac{1.2}{x^2} - \frac{3}{x} + 95 \leq y \leq -\frac{0.4}{x^2} - \frac{1.8}{x} + 98 \quad (I)$$

30

(但し、x は 25 における 5 重量%トルエン溶液の粘度 T c p と、100 におけるムニー粘度 M L₁₊₄ との比、T c p / M L₁₊₄ であり、y はシス - 1, 4 構造含有率である。)

特に、下式 (I I) を満たすのが好ましい。

【数 3】

$$-\frac{1.3}{x^2} - \frac{1.5}{x} + 95.5 \leq y \leq -\frac{0.5}{x^2} - \frac{2}{x} + 97 \quad (II)$$

40

(但し、x は 25 における 5 重量%トルエン溶液の粘度 T c p と、100 におけるムニー粘度 M L₁₊₄ との比、T c p / M L₁₊₄ であり、y はシス - 1, 4 構造含有率である。)

【 0 0 1 7 】

上記のポリブタジエンは、例えば、イットリウム化合物 (A)、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物 (B)、および有機アルミニウム化合物 (C) から得られる触媒の存在下、30 ~ 120 で 1, 3 - ブタジエンを重合することにより得られる。

【 0 0 1 8 】

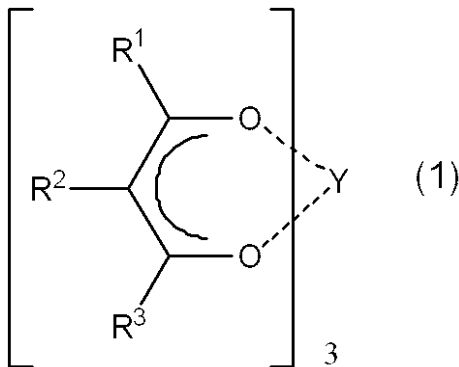
50

触媒系の(A)成分であるイットリウム化合物の例として、三塩化イットリウム、三臭化イットリウム、三ヨウ化イットリウム、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、トリフルオロメタンスルホン酸イットリウム、酢酸イットリウム、トリフルオロ酢酸イットリウム、マロン酸イットリウム、オクチル酸(エチルヘキサン酸)イットリウム、ナフテン酸イットリウム、パーサチック酸イットリウム、ネオデカン酸イットリウム等のイットリウム塩や、イットリウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、イットリウムトリイソプロポキシド、イットリウムトリブトキシド、イットリウムトリフェノキシドなどのアルコキシド、トリスアセチルアセトナトイットリウム、トリス(ヘキサジオナト)イットリウム、トリス(ヘプタジオナト)イットリウム、トリス(ジメチルヘプタジオナト)イットリウム、トリス(テトラメチルヘプタジオナト)イットリウム、トリスアセトアセトイットリウム、シクロペンタジエニルイットリウムジクロライド、ジシクロペンタジエニルイットリウムクロライド、トリシクロペンタジエニルイットリウムなどの有機イットリウム化合物、イットリウム塩ピリジン錯体、イットリウム塩ピコリン錯体等の有機塩基錯体、イットリウム塩水和物、イットリウム塩アルコール錯体などを挙げる
10
ことができる。

【0019】

特に下記的一般式(1)で表されるイットリウム錯体が好ましい。

【化2】



(R¹、R²、R³は水素、または炭素数1~12の置換基を表し、Oは酸素原子を表し、Yはイットリウム原子を表す。)

【0020】

上記の炭素数1~12の置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、ビニル基、n-プロピル基、イソプロピル基、1-プロピニル基、アリル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、トルイル基、フェネチル基などが挙げられる。さらに、それらにヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボメトキシ基、カルボエトキシ基、アミド基、アミノ基、アルコキシ基、フェノキシ基などが任意の位置に置換
40
されているものも含まれる。中でも、炭素数1~6の飽和炭化水素基が好ましい。

【0021】

上記一般式で表されるイットリウム化合物の例として、トリス(アセチルアセトナト)イットリウム、トリス(ヘキサジオナト)イットリウム、トリス(ヘプタジオナト)イットリウム、トリス(ジメチルヘプタジオナト)イットリウム、トリス(トリメチルヘプタジオナト)イットリウム、トリス(テトラメチルヘプタジオナト)イットリウム、トリス(ペンタメチルヘプタジオナト)イットリウム、トリス(ジベンゾイルメタネート)イットリウム、トリス(1,3-ビス(4-メチルフェニル)プロパン-1,3-ジオナト)イットリウム、トリス(4,4-ジメチル-1-フェニルペンタン-1,3-ジオナト)イットリウム、トリス(1,3-ビス(4-メトキシフェニル)プロパン-1,
50

3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(4 - ジメチルアミノフェニル) プロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリメチルフェニル) プロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリエチルフェニル) プロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリ n - プロピルフェニル) プロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリ n - ブチルフェニル) プロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニル) プロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリ n - ブチルフェニル) プロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリイソブチルフェニル) プロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(2, 6 - ジ(t - ブチル) - 4 - メチルフェニル) プロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(4 - (t - ブチル) - 2, 6 - ジメチルフェニル) プロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(2, 4, 6 - トリメチルフェニル) - 2 - メチルプロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(3 - フェニル(2, 4, 6 - トリメチルフェニル) プロパン - 1, 3 ジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(1 - アダマンチル) - 1, 3 - プロパンジオナト) イットリウム、トリス(1 - (1 - アダマンチル) - 1, 3 - ブタンジオナト) イットリウム、トリス(1 - (1 - アダマンチル) - 1, 3 - ペンタンジオナト) イットリウム、トリス(1 - (1 - アダマンチル) - 4 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオナト) イットリウム、トリス(1 - (1 - アダマンチル) - 4, 4 - ジメチル - 1, 3 - ペンタンジオナト) イットリウム、トリス(1 - (1 - アダマンチル) - 3 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオナト) イットリウム、トリス(1, 3 - ビス(アダマンチル) - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオナト) イットリウム、トリス(1 - (1 - アダマンチル) - 2, 4, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオナト) イットリウム、トリスアセトアセタットイットリウムなどを挙げることができる。

10

20

【0022】

触媒系の(B)成分である非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物は、公知の非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを用いることができる。

【0023】

非配位性アニオンの例として、テトラ(フェニル)ボレ - ト、テトラ(フルオロフェニル)ボレ - ト、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレ - ト、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレ - ト、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレ - ト、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレ - ト、テトラキス(3, 5 - ビストリフルオロメチルフェニル)ボレ - ト、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレ - ト、テトラ(トルイル)ボレ - ト、テトラ(キシリル)ボレ - ト、トリフェニル(ペンタフルオロフェニル)ボレ - ト、トリス(ペンタフルオロフェニル)(フェニル)ボレ - ト、トリデカハイドライド - 7, 8 - ジカルバウンデカボレ - ト、テトラフルオロボレ - ト、ヘキサフルオロスフェ - トなどを挙げることができる。

30

【0024】

一方、カチオンの例として、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、フェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。

40

【0025】

カルボニウムカチオンの具体例として、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。また、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例として、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0026】

アンモニウムカチオンの具体例として、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチル

50

アンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ(i-プロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

【0027】

ホスホニウムカチオンの具体例として、トリフェニルホスホニウムカチオン、テトラフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、テトラ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオン、テトラ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

10

【0028】

好ましい非配位性アニオンとカチオンの組み合わせは、ホウ素含有化合物とカルボカチオンであり、イオン性化合物の具体例として、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)ボレト、トリフェニルカルボニウムテトラキス(フルオロフェニル)ボレト、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)ボレト、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレトなどを挙げることができる。これらイオン性化合物は単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0029】

また、(B)成分である非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物の代わりにアルミノキサンを用いることもできる。アルミノキサンは有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式(-Al(R')O-)nで示される鎖状アルミノキサン、あるいは環状アルミノキサンを挙げることができる。(R'は炭素数1~10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されたものも含む。nは重合度であり、5以上、好ましくは10以上である)。R'として、メチル、エチル、プロピル、イソブチル基などが挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。

30

【0030】

それらの中でも、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルミノキサンを好適に用いることができる。

【0031】

上記の縮合剤の典型的なものとしては水が挙げられるが、この他にもトリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば、無機物などの吸着水やジオールなどが挙げられる。

【0032】

触媒系の(C)成分である有機アルミニウム化合物の例として、トリアルキルアルミニウムのほか、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキプロマイド、アルキルアルミニウムジクロライドなどの有機アルミニウムハロゲン化合物、ジアルキルアルミニウムハイドライドなどの水素化有機アルミニウム化合物などを挙げることができる。

40

【0033】

トリアルキルアルミニウムの具体例として、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、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0034】

有機アルミニウムハロゲン化合物の具体例として、ジメチルアルミニウムクロライド、

50

ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどを、また、水素化有機アルミニウム化合物の具体例として、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキハイドライドなどを挙げる事ができる。

【0035】

これらの有機アルミニウム化合物は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0036】

また、(A)～(C)の触媒成分に加えて、シクロペンタジエン環を有する化合物を用いることにより、25における5重量%トルエン溶液の粘度 Tcp と、100におけるムーニー粘度 ML_{1+4} との比、 Tcp/ML_{1+4} およびシス-1,4構造含有率を調整できる場合がある。例えば、シクロペンタジエンやインデンを少量添加することにより、シス-1,4構造含有率を変えずに、 Tcp/ML_{1+4} を調整することができる。

10

【0037】

触媒成分(A)～(C)の量およびこれら相互の比は、得られる重合体が目的とする物性を有するよう必要に応じて調整する。通常、(A)成分の量は共役ジエンモノマー100gに対し0.0001～0.5mmolが好ましく、0.0005～0.1が特に好ましい。(A)成分と(B)成分のモル比(A)/(B)は1/1.0～1/5.0が好ましく、1/1.0～1/3.0が特に好ましい。(A)成分と(C)成分のモル比(A)/(C)は1/1～1/5000が好ましく、1/10～1/2000が特に好ましい。

20

【0038】

各触媒成分の混合は、重合しようとする共役ジエンの存在下または不存在下のいずれにおいても行うことができる。混合方法にも特に制限はないが、例えば次のように行うことができる。

(1)不活性有機溶媒に(C)成分を添加し、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加する。

(2)不活性有機溶媒に(C)成分を添加し、上述した分子量調節剤を添加した後、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加する。

(3)不活性有機溶媒に(A)成分を添加し、(C)成分と上述した分子量調節剤を任意の順序で添加した後、(B)成分を添加する。

30

(4)不活性有機溶媒中に(B)成分を添加し、(C)成分と上述した分子量調節剤を任意の順序で添加した後、(A)成分を添加する。

(5)不活性有機溶媒中に(C)成分を添加し、(A)成分と(B)成分を任意の順序で添加した後、上述した分子量調節剤を添加する。

【0039】

また、成分の一部をあらかじめ混合、熟成してもよい。中でも、(A)成分と(C)成分をあらかじめ混合、熟成することが好ましい。

【0040】

熟成温度は-50～80、好ましくは-10～50であり、熟成時間は0～24時間、好ましくは0～5時間、特に好ましくは0～1時間である。

40

【0041】

上述のようにして得られる触媒は、無機化合物または有機高分子化合物などに担持して用いることもできる。

【0042】

重合溶媒に制限はなく、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素等を用いることができる。特にベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンと

50

の混合物などが好ましい。また、モノマーそのものを重合溶媒とする塊状重合（バルク重合）を行うこともできる。

【0043】

溶液重合における共役ジエンモノマーの濃度は5～70重量%が好ましく、10～50重量%が特に好ましい。

【0044】

本発明における重合温度は30～120の範囲であり、40～110がより好ましく、50～100が特に好ましい。50以下では重合体の分岐度が小さく、120以上ではゲル分が多くなる。また、重合時間は1分～12時間の範囲が好ましく、5分～5時間が特に好ましい。重合温度および重合時間は、得られる重合体が目的とする物性を有するよう必要に応じて調整する。

10

【0045】

重合することができる共役ジエンの例として、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン（ピペリレン）、1,3-ヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエンなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせると共重合体を得ることもできる。好ましくは1,3-ブタジエンまたはイソプレンである。

【0046】

共役ジエンを重合する際、水素、水素化金属化合物、または水素化有機金属化合物を分子量調節剤として用いることができるが、特に水素を用いて分子量を調節することが好ましい。

20

【0047】

重合体の μ - n -粘度（ ML_{1+4} ）は10～80が好ましく、20～70が特に好ましい。 μ - n -粘度（ ML_{1+4} ）が低すぎると物性に劣り、高すぎると加工性が悪くなる。

【0048】

本発明のゴム組成物は、前記の特性を有するポリブタジエンを10重量%以上含有することが好ましく、より好ましくは20重量%以上、特に30重量%以上含有するのが好ましい。含有量が10重量%未満では本発明の効果が十分に得られないことがある。

【0049】

また、本発明のゴム組成物は、前記の特性を有するポリブタジエン以外の他のゴム成分を併用することができる。他のゴム成分としては、前記の特性を有するポリブタジエン以外の一般のポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、ニトリルゴム（NBR）、ブチルゴム、クロロプレンゴムなどを挙げることができる。これらのゴムは変性されていてもよく、例えば、スズ化合物での変性、エポキシ化合物での変性、シラン化合物での変性、マレイン酸での変性などがされていてもよい。また、これらのゴムは単独でも、二種以上組み合わせると用いても良い。

30

【0050】

本発明のゴム組成物は、さらにゴム補強剤を含有することが好ましい。補強剤としては各種のカーボンブラックやシリカ、活性炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム等の無機補強剤や、シンジオタクチック-1,2ポリブタジエン、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ハイスチレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂及び石油樹脂等の有機補強剤などがあるが、シリカおよび/またはカーボンブラックを用いるのが好ましい。また、シリカを用いる場合、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドなどのジエン系ゴムと反応可能な官能基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。

40

【0051】

本発明のゴム組成物は、特にタイヤ用に用いる場合、前記の特性を有するポリブタジエン（i）10～90重量%と、（i）以外の他のゴム成分（ii）90～10重量%とからな

50

るゴム成分の合計 (i) + (ii) 100 重量部と、ゴム補強剤 (iii) 1 ~ 100 重量部とを含む組成物であることが好ましい。

【0052】

また、本発明のゴム組成物は、必要に応じて、加硫剤、加硫助剤、老化防止剤、充填剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸など、通常用いられるその他の配合剤をさらに含有していてもよい。

【0053】

加硫剤としては、公知の加硫剤、例えば硫黄、有機過酸化物、樹脂加硫剤、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などが用いられる。加硫助剤としては、公知の加硫助剤、例えばアルデヒド類、アンモニア類、アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメイト類、キサントン類などが用いられる。老化防止剤としては、アミン・ケトン系、イミダゾール系、アミン系、フェノール系、硫黄系及び燐系などが挙げられる。充填剤としては、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、リサーチュ、珪藻土等の無機充填剤、再生ゴム、粉末ゴム等の有機充填剤が挙げられる。プロセスオイルは、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系のいずれを用いてもよい。

10

【0054】

本発明のゴム組成物は前記の各成分を通常行われているバンバリーミキサー、オープンロール、ニーダー、二軸混練り機などを用いて混練りすることで得られ、成形加工後に加硫することで各種ゴム製品として用いることができる。例えば、トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ部材を始め、防振ゴム、防舷材、ベルト、ホースその他の工業品、ゴルフボール、靴底などの用途に用いることができる。

20

【実施例】

【0055】

以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。測定方法は次に示した通りである。

(1) ムーニー粘度 (ML_{1+4}) : JIS K 6300 に準じて 100 で測定した。

(2) 5 重量%トルエン溶液粘度 (Tc p) : 25 における 5 重量%トルエン溶液の粘度を測定した。

(3) ミクロ構造 : 赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス 740 cm^{-1} 、トランス 967 cm^{-1} 、ビニル 910 cm^{-1} の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

30

(4) 固有粘度 ($[\eta]$) : トルエン溶液を使用して 30 で測定した。

(5) 重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、および分子量分布 (M_w/M_n) : 40 でテトラヒドロフランを溶媒とした GPC (カラム : Shodex KF-805 L x 2 本) により測定した重合体の溶出曲線より、標準ポリスチレン換算の値として求めた。

(7) 貯蔵弾性率 (G') のひずみ依存性 (ペイン効果) : アルファーテクノロジー社製のゴム加工性解析装置 RPA-2000 を使い、120、1 Hz の周波数の条件で動的ひずみ分析を行った。ペイン効果は、ひずみ 0.5% 時の G' とひずみ 10% 時の G' との差 G' を、比較例 3 (BR150L) を 100 とした指数で表示した。 G' が小さいほど、補強剤の分散性が良好であることを示す。

40

(8) 硬度 : JIS K 6253 に規定されている測定法に従って測定した。

(9) 引張強度 : JIS K 6251 に規定されている測定法に従って測定した。同時に 100% および 300% 伸長時の引張応力 ($M100$ および $M300$) も測定した。

(10) ダイ・スウェル ; 加工性測定装置 (モンサント社、MPT) を用いて配合物の押出加工性の目安として 100、100 sec^{-1} のせん断速度で押出時の配合物の径とダイオリフィス径 (但し、 $L/D = 1.5\text{ mm} / 1.5\text{ mm}$) の比を測定し、比較例 3 (BR150L) を 100 とした指数で表示した。数値が小さいほど加工性が良好であることを示す。

(11) 屈曲亀裂成長性 : JIS - K 6260 に準拠し、ディマーチャ屈曲試験機 (上

50

島製作所製)を用いて、試験片つかみ具の運動距離を30mmで1万回屈曲したときの亀裂長さを測定した。比較例3(BR150L)を100とした指数で表示した。数値が小さいほど耐屈曲亀裂成長性が良好なことを示す。

【0056】

(実施例1)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン390ml及びブタジエン210mlからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス0.04MPa/cm²を添加した。溶液の温度を30とした後、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)1.5mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.05mol/L)0.60mlを添加した。30で2分、40で2分攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.43mol/L)0.14mlを添加した。40で25分間重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

10

【0057】

(実施例2)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン390ml及びブタジエン210mlからなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を30とした後、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)3.0mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.05mol/L)0.60mlを添加した。30で2分、40で2分攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.43mol/L)0.14mlを添加した。40で30分間重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

20

30

【0058】

(実施例3)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン390ml及びブタジエン210mlからなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を30とした後、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)4.0mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.05mol/L)0.80mlを添加した。30で2分、40で2分攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.43mol/L)0.185mlを添加した。40で30分間重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

40

【0059】

(実施例4)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン390ml及びブタジエン210mlからなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を30とした後、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)5.0mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.05mol/L)1.00ml

50

を添加した。30 で2分、40 で2分攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.43 mol/L）0.23 mlを添加した。40 で30分間重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液にエタノールを投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80 で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

【0060】

（実施例5）

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン650 ml及びブタジエン350 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス0.01 MPa/cm²を添加した。溶液の温度を30 とした後、トリエチルアルミニウム（TEA）のトルエン溶液（2 mol/L）3.75 mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（0.02 mol/L）0.64 mlを添加した。その後、即座にトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.43 mol/L）0.06 mlを添加し、60 まで昇温した。60 で15分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80 で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

【0061】

（実施例6）

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン390 ml及びブタジエン210 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス0.035 MPa/cm²を添加した。溶液の温度を30 とした後、トリエチルアルミニウム（TEA）のトルエン溶液（2 mol/L）1.5 mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（0.02 mol/L）0.38 mlを添加した。3分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）3.80 mlを添加し、70 まで昇温した。70 で15分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80 で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

【0062】

（実施例7）

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン390 ml及びブタジエン210 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス0.035 MPa/cm²を添加した。溶液の温度を30 とした後、トリエチルアルミニウム（TEA）のトルエン溶液（2 mol/L）1.5 mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム（III）トリス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオエート）のトルエン溶液（0.02 mol/L）0.38 mlを添加した。30分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトルエン溶液（0.004 mol/L）3.80 mlを添加し、80 まで昇温した。80 で15分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80 で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

【0063】

（実施例8）

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン 390 ml 及びブタジエン 210 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス 0.04 MPa/cm² を添加した。溶液の温度を 30 とした後、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (2 mol/L) 1.5 ml を添加し、毎分 500 回転で 3 分間攪拌した。次に、イットリウム (III) トリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオエート) のトルエン溶液 (0.02 mol/L) 0.38 ml を添加した。3 分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.004 mol/L) 3.80 ml を添加し、90 まで昇温した。90 で 15 分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 80 で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 1 および 2 に示した。

【0064】

(実施例 9)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、キシレン 650 ml 及びブタジエン 350 ml からなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を 30 とした後、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (2 mol/L) 2.5 ml を添加し、毎分 500 回転で 3 分間攪拌した。次に、イットリウム (III) トリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオエート) のトルエン溶液 (0.02 mol/L) 5.10 ml を添加した。その後、即座にトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 0.47 ml を添加し、40 まで昇温した。40 で 30 分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 80 で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 1 および 2 に示した。

【0065】

(実施例 10)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、キシレン 650 ml 及びブタジエン 350 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス 0.01 MPa/cm² を添加した。溶液の温度を 30 とした後、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (2 mol/L) 2.5 ml を添加し、毎分 500 回転で 3 分間攪拌した。次に、イットリウム (III) トリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオエート) のトルエン溶液 (0.02 mol/L) 5.10 ml を添加した。30 分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 0.47 ml を添加し、40 まで昇温した。40 で 30 分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 80 で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 1 および 2 に示した。

【0066】

(実施例 11)

内容量 1.5 L のオートクレーブの内部を窒素置換し、キシレン 390 ml 及びブタジエン 210 ml からなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス 0.01 MPa/cm² を添加した。溶液の温度を 30 とした後、トリエチルアルミニウム (TEA) のトルエン溶液 (2 mol/L) 1.5 ml を添加し、毎分 500 回転で 3 分間攪拌した。次に、イットリウム (III) トリス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオエート) のトルエン溶液 (0.02 mol/L) 1.5 ml を添加した。その後、即座にトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトルエン溶液 (0.43 mol/L) 0.14 ml を添加し、50 まで昇温した。50 で 30 分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内

10

20

30

40

50

部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

【0067】

(実施例12)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、キシレン390ml及びブタジエン210mlからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス0.01MPa/cm²を添加した。溶液の温度を30℃とした後、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)1.5mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.02mol/L)0.76mlを添加した。その後、即座にトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004mol/L)7.6mlを添加し、60℃まで昇温した。60℃で30分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

10

【0068】

(実施例13)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、キシレン390ml及びブタジエン210mlからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス0.01MPa/cm²を添加した。溶液の温度を30℃とした後、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)1.5mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.02mol/L)0.76mlを添加した。その後、即座にトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004mol/L)7.6mlを添加し、70℃まで昇温した。70℃で15分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

20

30

【0069】

(実施例14)

重合温度を80℃としたほかは、実施例13と同様に重合を行った。重合結果を表1および2に示した。

【0070】

(実施例15)

溶媒をo-キシレンとしたほかは、実施例9と同様に重合を行った。重合結果を表1および2に示した。

【0071】

(実施例16)

溶媒をo-キシレンとしたほかは、実施例11と同様に重合を行った。重合結果を表1および2に示した。

40

【0072】

(実施例17)

溶媒をo-キシレンとしたほかは、実施例12と同様に重合を行った。重合結果を表1および2に示した。

【0073】

(実施例18)

溶媒をo-キシレンとしたほかは、実施例13と同様に重合を行った。重合結果を表1および2に示した。

50

【0074】

(実施例19)

溶媒をo-キシレンとしたほかは、実施例14と同様に重合を行った。重合結果を表1および2に示した。

【0075】

(実施例20)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、クロロベンゼン360ml及びブタジエン240mlからなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を30とした後、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)4.5mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.02mol/L)0.76mlを添加した。3分攪拌した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004mol/L)7.6mlを添加し、60まで昇温した。60で15分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

10

【0076】

(実施例21)

重合温度を70としたほかは、実施例20と同様に重合を行った。重合結果を表1および2に示した。

20

【0077】

(実施例22)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、クロロベンゼン360ml及びブタジエン240mlからなる溶液を仕込んだ。溶液の温度を30とした後、トリエチルアルミニウム(TEA)のトルエン溶液(2mol/L)3.0mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.02mol/L)0.38mlを添加した。3分攪拌した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004mol/L)3.8mlを添加し、80まで昇温した。80で15分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80で3時間真空乾燥した。重合結果を表1および2に示した。

30

【0078】

(実施例23)

TEAのトルエン溶液を4.5mlとしたほかは、実施例22と同様に重合を行った。重合結果を表1および2に示した。

【0079】

(実施例24)

重合温度を80としたほかは、実施例20と同様に重合を行った。重合結果を表1および2に示した。

40

【0080】

(実施例25)

TEAのトルエン溶液を5.25mlとしたほかは、実施例24と同様に重合を行った。重合結果を表1および2に示した。

【0081】

(実施例26)

TEAのトルエン溶液を6.0mlとしたほかは、実施例24と同様に重合を行った。重合結果を表1および2に示した。

50

【0082】

(実施例27)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン390ml及びブタジエン210mlからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス0.07MPa/cm²を添加した。溶液の温度を30とした後、インデンのトルエン溶液(0.1mol/L)0.06mlおよびトリエチルアルミニウム(TEA)のシクロヘキサン溶液(2mol/L)1.2mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.005mol/L)1.2mlを添加した。3分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004mol/L)3.0mlを添加して重合を開始した。80で15分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80で3時間真空乾燥した。重合結果を表2に示した。

10

【0083】

(実施例28)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン390ml及びブタジエン210mlからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス0.045MPa/cm²を添加した。溶液の温度を30とした後、インデンのトルエン溶液(0.1mol/L)0.12mlおよびトリエチルアルミニウム(TEA)のシクロヘキサン溶液(2mol/L)1.5mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.005mol/L)1.5mlを添加した。3分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004mol/L)3.75mlを添加して重合を開始した。80で15分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80で3時間真空乾燥した。重合結果を表4および5に示した。

20

【0084】

(実施例29)

インデンのトルエン溶液を0.12mlとしたほかは、実施例27と同様に重合を行った。重合結果を表4および5に示した。

30

【0085】

(実施例30)

インデンのトルエン溶液を0.24mlおよび水素ガスの圧力を0.055MPa/cm²としたほかは、実施例28と同様に重合を行った。重合結果を表4および5に示した。

【0086】

(実施例31)

インデンのトルエン溶液を0.24mlおよび水素ガスの圧力を0.075MPa/cm²としたほかは、実施例27と同様に重合を行った。重合結果を表4および5に示した。

40

【0087】

(実施例32)

インデンのトルエン溶液を0.48mlおよび水素ガスの圧力を0.06MPa/cm²としたほかは、実施例27と同様に重合を行った。重合結果を表4および5に示した。

【0088】

(実施例33)

内容量1.5Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン390ml及びブタジエン210mlからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス0.03MPa/cm²を添加

50

した。溶液の温度を30℃とした後、シクロペンタジエンのトルエン溶液(0.01 mol/L) 0.06 mlおよびトリエチルアルミニウム(TEA)のシクロヘキサン溶液(2 mol/L) 1.2 mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.005 mol/L) 1.2 mlを添加した。3分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004 mol/L) 3.0 mlを添加して重合を開始した。80℃で15分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表4および5に示した。

10

【0089】

(実施例34)

シクロペンタジエンのトルエン溶液を0.12 mlとしたほかは、実施例33と同様に重合を行った。重合結果を表4および5に示した。

【0090】

(実施例35)

シクロペンタジエンのトルエン溶液を0.18 mlおよび水素ガスの圧力を0.025 MPa/cm²としたほかは、実施例33と同様に重合を行った。重合結果を表4および5に示した。

20

【0091】

(実施例36)

シクロペンタジエンのトルエン溶液を0.24 mlおよび水素ガスの圧力を0.025 MPa/cm²としたほかは、実施例33と同様に重合を行った。重合結果を表4および5に示した。

【0092】

(実施例37)

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン650 ml及びブタジエン350 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス0.01 MPa/cm²を添加した。溶液の温度を30℃とした後、シクロペンタジエンのトルエン溶液(0.01 mol/L) 0.6 mlおよびトリエチルアルミニウム(TEA)のシクロヘキサン溶液(2 mol/L) 2.0 mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.005 mol/L) 2.0 mlを添加した。3分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004 mol/L) 5.0 mlを添加して重合を開始した。80℃で15分重合後、老化防止剤を含むエタノール溶液3 mlを添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを80℃で3時間真空乾燥した。重合結果を表4および5に示した。

30

【0093】

(実施例38)

内容量1.5 Lのオートクレーブの内部を窒素置換し、トルエン390 ml及びブタジエン210 mlからなる溶液を仕込んだ。次いで水素ガス0.02 MPa/cm²を添加した。溶液の温度を30℃とした後、シクロペンタジエンのトルエン溶液(0.01 mol/L) 0.60 mlおよびトリエチルアルミニウム(TEA)のシクロヘキサン溶液(2 mol/L) 1.5 mlを添加し、毎分500回転で3分間攪拌した。次に、イットリウム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオエート)のトルエン溶液(0.005 mol/L) 1.5 mlを添加した。3分間攪拌したのち、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液(0.004 mol/L) 3.75 mlを添加して重合を開始した。80℃で15分重合

40

50

後、老化防止剤を含むエタノール溶液 3 ml を添加し、重合を停止した。オートクレーブの内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで回収したポリブタジエンを 80 で 3 時間真空乾燥した。重合結果を表 4 および 5 に示した。

【 0 0 9 4 】

(比較例 1)

宇部興産株式会社製ポリブタジエンゴム BR 1 5 0 L について、測定結果を表 7 および 8 に示した。

【 0 0 9 5 】

(比較例 2)

宇部興産株式会社製ポリブタジエンゴム BR 1 5 0 B について、測定結果を表 7 および 8 に示した。

【 0 0 9 6 】

【表 1】

実施例	溶媒	重合温度 (°C)	水素圧 (kgf/cm ²)	Al/Y	熟成時間 (min)	重合時間 (min)	活性 (g・mmol ⁻¹ ・Y・h ⁻¹)
1	トルエン	40	0.4	100	30°C2min→ 40°C2min	25	3400
2	トルエン	40	0	200	30°C2min→ 40°C2min	30	2000
3	トルエン	40	0	200	30°C2min→ 40°C2min	30	1900
4	トルエン	40	0	200	30°C2min→ 40°C2min	30	1600
5	トルエン	60	0.1	600	0	15	17100
6	トルエン	70	0.35	400	3	15	24800
7	トルエン	80	0.35	400	30	15	25300
8	トルエン	90	0.4	400	3	15	36000
9	キシレン	40	0	50	0	30	400
10	キシレン	40	0.1	50	30	30	1000
11	キシレン	50	0.1	100	0	30	2300
12	キシレン	60	0.1	200	0	30	4100
13	キシレン	70	0.1	200	0	15	7400
14	キシレン	80	0.1	200	0	15	13400
15	o-キシレン	40	0	50	0	30	400
16	o-キシレン	50	0.1	100	0	30	2100
17	o-キシレン	60	0.1	200	0	30	3500
18	o-キシレン	70	0.1	200	0	15	7500
19	o-キシレン	80	0.1	200	0	15	11000
20	クロロベンゼン	60	0	600	3	15	17200
21	クロロベンゼン	70	0	600	3	15	19300
22	クロロベンゼン	80	0	800	3	15	16500
23	クロロベンゼン	80	0	1200	3	15	20500
24	クロロベンゼン	80	0	600	3	15	18900
25	クロロベンゼン	80	0	700	3	15	18900
26	クロロベンゼン	80	0	800	3	15	18900

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

【表 2】

実施例	ML _{n+4}	T _{cp} (cps)	T _{cp} /ML	1,4- trans	1,2- vinyl	1,4- cis	M _n /10 ⁴	M _w /10 ⁴	M _w /M _n
1	54	99.7	1.84	3.1	0.9	96.0	22.5	66.4	2.9
2	58	139.8	2.40	3.0	0.9	96.2	21.1	64.2	3.1
3	52	121.8	2.34	3.2	0.8	95.9	18.7	59.8	3.2
4	45	93.9	2.10	3.5	0.8	95.7	16.5	55.6	3.4
5	43	34.2	0.79	6.4	1.5	92.1	13.9	49.9	3.6
6	46	28.2	0.62	7.0	1.8	91.3	12.1	48.5	4.0
7	43	20.8	0.48	8.5	2.1	89.5	11.3	43.7	3.9
8	38	13.9	0.36	11.5	2.5	86.1	9.2	43.9	4.8
9	37	40.9	1.12	7.1	1.3	91.6	13.1	38.6	3.0
10	41	64.0	1.58	3.8	1.1	95.0	13.0	45.4	3.5
11	50	28.9	0.58	9.5	1.9	88.6	10.3	56.9	5.5
12	39	16.5	0.42	10.6	2.0	87.4	8.3	37.7	4.5
13	31	10.2	0.33	12.2	2.1	85.7	7.4	31.0	4.2
14	47	12.3	0.26	17.1	2.3	80.6	7.0	39.7	5.7
15	33	33.7	1.02	7.2	1.2	91.6	13.2	35.6	2.7
16	36	15.4	0.43	12.2	2.0	85.7	8.0	39.	5.0
17	30	10.4	0.35	13.7	2.0	84.3	7.2	31.4	4.4
18	34	9.3	0.27	16.7	2.2	81.1	6.5	30.8	4.8
19	48	13.6	0.29	19.6	2.4	77.9	6.5	40.8	6.3
20	60	109.1	1.81	1.8	1.4	96.8	18.0	66.6	3.7
21	61	105.9	1.73	2.1	1.8	96.2	17.6	68.2	3.9
22	40	59.2	1.47	1.6	2.1	96.5	17.0	52.8	3.1
23	26	28.2	1.08	2.4	1.9	95.8	12.5	38.1	3.1
24	56	79.5	1.42	2.6	2.0	95.5	15.6	61.2	3.9
25	45	53.8	1.20	2.9	2.0	95.2	14.4	53.9	3.7
26	37	36.4	0.99	3.2	3.2	93.9	13.6	49.1	3.6

10

20

30

【 0 0 9 8 】

【表 3】

実施例	Tcp/ML (=x)	1,4-cis (=y)	式(I)の範囲	式(II)の範囲	
1	1.84	96.0	$93.0 \leq y \leq 96.9$	$94.3 \leq y \leq 95.8$	
2	2.40	96.2	$93.5 \leq y \leq 97.2$	$94.6 \leq y \leq 96.1$	
3	2.34	95.9	$93.5 \leq y \leq 97.2$	$94.6 \leq y \leq 96.1$	
4	2.10	95.7	$93.3 \leq y \leq 97.1$	$94.5 \leq y \leq 95.9$	
5	0.79	92.1	$89.3 \leq y \leq 95.1$	$91.5 \leq y \leq 93.7$	
6	0.62	91.3	$87.0 \leq y \leq 94.1$	$89.7 \leq y \leq 92.5$	10
7	0.48	89.5	$83.5 \leq y \leq 92.5$	$86.7 \leq y \leq 90.7$	
8	0.36	86.1	$77.7 \leq y \leq 90.0$	$81.6 \leq y \leq 87.7$	
9	1.12	91.6	$91.4 \leq y \leq 96.1$	$93.1 \leq y \leq 94.8$	
10	1.58	95.0	$92.6 \leq y \leq 96.7$	$94.0 \leq y \leq 95.5$	
11	0.58	88.6	$86.2 \leq y \leq 93.7$	$89.0 \leq y \leq 92.0$	
12	0.42	87.4	$81.0 \leq y \leq 91.4$	$84.5 \leq y \leq 89.4$	
13	0.33	85.7	$75.2 \leq y \leq 89.0$	$79.3 \leq y \leq 86.5$	
14	0.26	80.6	$66.5 \leq y \leq 85.5$	$71.2 \leq y \leq 82.3$	20
15	1.02	91.6	$90.9 \leq y \leq 95.9$	$92.8 \leq y \leq 94.6$	
16	0.43	85.7	$81.4 \leq y \leq 91.6$	$84.8 \leq y \leq 89.6$	
17	0.35	84.3	$76.5 \leq y \leq 89.5$	$80.4 \leq y \leq 87.1$	
18	0.27	81.1	$67.3 \leq y \leq 85.8$	$72.0 \leq y \leq 82.7$	
19	0.29	77.9	$70.0 \leq y \leq 86.9$	$74.5 \leq y \leq 84.0$	
20	1.81	96.8	$93.0 \leq y \leq 96.9$	$94.3 \leq y \leq 95.7$	
21	1.73	96.2	$92.9 \leq y \leq 96.8$	$94.2 \leq y \leq 95.7$	
22	1.47	96.5	$92.4 \leq y \leq 96.6$	$93.9 \leq y \leq 95.4$	
23	1.08	95.8	$91.2 \leq y \leq 96.0$	$93.0 \leq y \leq 94.7$	30
24	1.42	95.5	$92.3 \leq y \leq 96.5$	$93.8 \leq y \leq 95.3$	
25	1.20	95.2	$91.7 \leq y \leq 96.2$	$93.3 \leq y \leq 95.0$	
26	0.99	93.9	$90.7 \leq y \leq 95.8$	$92.6 \leq y \leq 94.5$	

【 0 0 9 9 】

【表 4】

実施例	添加物	添加物/Y	水素圧 (kgf/cm ²)	Al/Y	活性 (g・mmol ⁻¹ ・Y・h ⁻¹)
27	インデン	5	0.7	400	21267
28	インデン	8	0.45	400	42200
29	インデン	10	0.7	400	35900
30	インデン	16	0.55	400	32200
31	インデン	20	0.75	400	22000
32	インデン	40	0.6	400	35500
33	CpH	0.1	0.3	400	30100
34	CpH	0.2	0.3	400	30900
35	CpH	0.3	0.25	400	33500
36	CpH	0.4	0.2	400	20600
37	CpH	0.6	0.1	400	12600
38	CpH	0.8	0.2	400	20000

10

【 0 1 0 0 】

【表 5】

実施例	ML ₊₊	Tcp (cps)	Tcp/ML	1,4- trans	1,2- vinyl	1,4- cis	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
27	45	85.6	1.91	3.3	1.8	94.9	15.3	41.7	2.7
28	47	117.9	2.52	3.7	1.7	94.6	19.1	52.0	2.7
29	49	122.7	2.49	2.9	1.7	95.4	17.5	46.6	2.7
30	44	126.1	2.89	3.1	1.8	95.2	19.2	49.7	2.6
31	48	137.1	2.84	2.7	1.8	95.6	18.6	46.8	2.5
32	45	131.0	2.94	2.8	1.8	95.5	17.1	43.8	2.6
33	46	47.1	1.04	5.6	1.6	92.8	14.0	48.4	3.5
34	38	53.5	1.42	4.6	1.3	94.1	14.6	43.6	3.0
35	43	84.0	1.95	4.1	1.1	94.8	17.3	49.4	2.8
36	42	97.8	2.34	3.1	1.0	95.8	17.7	47.5	2.7
37	44	132.2	2.98	3.2	0.9	95.8	20.9	52.6	2.5
38	31	82.8	2.71	3.3	0.9	95.8	16.8	42.2	2.5

20

30

【 0 1 0 1 】

【表 6】

実施例	Tcp/ML (=x)	1,4-cis (=y)	式(I)の範囲	式(II)の範囲
27	1.91	94.9	$93.1 \leq y \leq 96.9$	$94.4 \leq y \leq 95.8$
28	2.52	94.6	$93.6 \leq y \leq 97.2$	$94.7 \leq y \leq 96.1$
29	2.49	95.4	$93.6 \leq y \leq 97.2$	$94.7 \leq y \leq 96.1$
30	2.89	95.2	$93.8 \leq y \leq 97.3$	$94.8 \leq y \leq 96.2$
31	2.84	95.6	$93.8 \leq y \leq 97.3$	$94.8 \leq y \leq 96.2$
32	2.94	95.5	$93.8 \leq y \leq 97.3$	$94.8 \leq y \leq 96.3$
33	1.04	92.8	$91.0 \leq y \leq 95.9$	$92.8 \leq y \leq 94.6$
34	1.42	94.1	$92.3 \leq y \leq 96.5$	$93.8 \leq y \leq 95.3$
35	1.95	94.8	$93.1 \leq y \leq 97.0$	$94.4 \leq y \leq 95.8$
36	2.34	95.8	$93.5 \leq y \leq 97.2$	$94.6 \leq y \leq 96.1$
37	2.98	95.8	$93.9 \leq y \leq 97.4$	$94.9 \leq y \leq 96.3$
38	2.71	95.8	$93.7 \leq y \leq 97.3$	$94.8 \leq y \leq 96.2$

10

【 0 1 0 2 】

【表 7】

	ML ₁₊₄	Tcp (cps)	Tcp/ML	1,4- trans	1,2- vinyl	1,4- cis	Mn/10 ⁴	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
実施例5	43	34.2	0.79	6.4	1.5	92.1	13.9	49.9	3.6
実施例6	46	28.2	0.62	7.0	1.8	91.3	12.1	48.5	4.0
実施例7	43	20.8	0.48	8.5	2.1	89.5	11.3	43.7	3.9
比較例1	40	48	1.25	0.8	1.6	97.6	15	56	3.8
比較例2	43	105	2.43	0.4	0.9	98.7	20	56	2.8

20

【 0 1 0 3 】

【表 8】

	Tcp/ML (=x)	1,4-cis (=y)	(I)の範囲	(II)の範囲
実施例5	0.79	92.1	$89.3 \leq y \leq 95.1$	$91.5 \leq y \leq 93.7$
実施例6	0.62	91.3	$87.0 \leq y \leq 94.1$	$89.7 \leq y \leq 92.5$
実施例7	0.48	89.5	$83.5 \leq y \leq 92.5$	$86.7 \leq y \leq 90.7$
比較例1	1.25	97.6	$91.8 \leq y \leq 96.3$	$93.5 \leq y \leq 95.1$
比較例2	2.43	98.7	$93.6 \leq y \leq 97.2$	$94.7 \leq y \leq 96.1$

30

【 0 1 0 4 】

(実施例 39)

実施例 5 と同様に重合を行って得られたポリブタジエンを用いて、表 9 に示す配合表により硫黄と加硫促進剤以外をバンパリーミキサー中で混合する一次配合を行い、次に、硫黄および加硫促進剤をロールで混合する二次配合を行なった。得られた配合ゴムを 150 で 26 分もしくは 39 分間プレス加硫して加硫物を得た。各物性の測定結果を表 10 に示した。

40

【表 9】
配合表

	重量部	
ポリブタジエン	50	
天然ゴム(RSS#1)	50	
シリカ *1	50	
シリカカップリング剤 *2	4	
プロセスオイル	1	10
亜鉛華(酸化亜鉛)	3	
ステアリン酸	2	
老化防止剤 6C *3	1	
加硫促進剤 CZ *4	1.7	
加硫促進剤 D *5	2	
硫黄	1.5	
* 1 東ソー・シリカ株式会社製 Nipsil AQ		
* 2 デグサ社製 Si69		
* 3 大内新興化学工業株式会社製 ノクラック6C		
* 4 大内新興化学工業株式会社製 ノクラックCZ		
* 5 大内新興化学工業株式会社製 ノクラックD		

【0105】

(実施例40)

実施例6と同様に重合を行って得られたポリブタジエンを用いた以外は実施例39と同様に行った。各物性の測定結果を表10に示した。

【0106】

(実施例41)

実施例7と同様に重合を行って得られたポリブタジエンを用いた以外は実施例39と同様に行った。各物性の測定結果を表10に示した。

【0107】

(比較例3)

実施例5, 6, 7と同様に重合を行って得られたポリブタジエンの代わりに、宇部興産株式会社製ポリブタジエンゴム BR150Lを用いた以外は実施例39と同様に行った。各物性の測定結果を表10に示した。

【0108】

(比較例4)

実施例5, 6, 7と同様に重合を行って得られたポリブタジエンの代わりに、宇部興産株式会社製ポリブタジエンゴム BR150Bを用いた以外は実施例39と同様に行った。各物性の測定結果を表10に示した。

【0109】

10

20

30

40

【表 10】

		実施例 39	実施例 40	実施例 41	比較例3 (BR150L)	比較例4 (BR150B)
素ゴム	ML ₁₊₄	43	46	43	40	43
	Tcp/ML ₁₊₄	0.79	0.62	0.48	2.43	1.25
配合物	ML ₁₊₄	61	58	57	62	58
	硬度	68	68	67	69	69
	ダイスウエル	95	85	82	100	95
	屈曲	82	95	62	100	108
	M100 (MPa)	3.0	2.7	2.8	3.0	3.1
	M300 (MPa)	10.8	9.5	10.3	10.5	10.8
	引張強度(MPa)	16.6	15.0	15.9	16.7	16.8
	引張伸び(%)	491	479	429	458	535
	ペイン効果	84	66	72	100	81
	(未加硫物)					

10

【0110】

表10から、シス含有率が(I)式および(II)式を満たす実施例のゴム組成物は、これらを満たさない比較例のゴム組成物に比べて、ダイスウエル、耐亀裂成長性が向上していることが分かる。また、ペイン効果も低下しており、補強材のシリカの分散性が向上していることを示している。

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2006/049016(WO, A1)
国際公開第2010/071037(WO, A1)
特開2010-163590(JP, A)
特開2010-285550(JP, A)
特開2011-68711(JP, A)
特開2012-107111(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F	36/00	-	36/22
C08F	4/00	-	4/82
C08L	47/00		