

(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
2016 年 11 月 3 日(03.11.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/175026 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/70 (2006.01) *C08F 36/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061830
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 12 日(12.04.2016)
- (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 2015-091018 2015 年 4 月 28 日(28.04.2015) JP
- (71) 出願人: 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 松平 悠嗣(MATSUDAIRA, Yuuji); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 松野 幹夫(MAT-SUNO, Mikio); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 林高弘(HAYASHI, Takahiro); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 山下 博司(YAMASHITA, Hiroshi); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 細田 隆志(HOSODA, Takashi); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: きさらぎ国際特許業務法人(KISARAGI ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 5 番地 6 あいおいニッセイ同和損保二番町ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DIENE-BASED RUBBER THAT SUFFERS NO COLORING OVER TIME, AND DIENE-BASED RUBBER OBTAINED THEREBY

(54) 発明の名称: 経時着色しないジエン系ゴムの製造方法及びそれによって得られたジエン系ゴム

(57) Abstract: Provided are: a process for producing, in an industrially simple manner, a diene-based rubber which is reduced in coloring over time, can exhibit high functions, shows excellent activity, and has high quality and high productivity; and a diene-based rubber obtained by the production process. The process for producing a diene-based rubber that suffers no coloring over time is characterized by including, before polymerizing a diene-based monomer, a step in which water and an organoaluminum compound are matured at a temperature kept in the range of -30 to 17°C throughout the period from the beginning to the end of the maturation.

(57) 要約: 工業的に簡単な方法で、経時着色を低減し、高機能性を発現でき、また優れた活性を示す、高品質かつ高生産性なジエン系ゴムの製造方法及びそれによって得られたジエン系ゴムを提供する。ジエン系ゴムの製造方法において、ジエン系モノマーを重合させる前に、熟成開始から熟成終了まで-30~17°Cの温度範囲を保って、水と有機アルミニウムとを熟成させる工程を有することを特徴とする経時着色しないジエン系ゴムの製造方法である。



WO 2016/175026 A1

明 細 書

発明の名称：

経時着色しないジエン系ゴムの製造方法及びそれによって得られたジエン系ゴム

技術分野

[0001] 本発明は、従来のジエン系ゴムで発生する経時着色を防止した、経時着色しないジエン系ゴムの製造方法及びそれによって得られたジエン系ゴムに関するものである。

背景技術

[0002] 通常、ジエン系ゴムは、製造工程で各種触媒、助触媒、安定剤等の数多くの化合物を加えることが多い。特に、安定剤を添加することで、製品の安定性を図っていることから、こうした添加剤は必須となっている。しかしながら、添加剤の種類や量が多いと、着色や臭いなどの副作用が生ずることが多く、思わぬ問題が起こりうる。

[0003] 特に着色が生じると、製品に透明性を求められる用途、望む色に着色させたい用途に関しては、大きな問題となることが多く、その解決方法がこれまで数多く図られている。

[0004] 例えば、特許文献1では、クロロプレンの重合体の製造に際し、重合停止剤としてジエチルヒドロキシルアミンとフェノール系老化防止剤を併用して、着色防止を行っている。

[0005] また、特許文献2では、ブタジエンゴムの重合後に1種類以上のフェノール性化合物を混合し、かつpH値が4～11の範囲、かつ酸素含有量が0～0.3ppmになるよう調整することで、安定かつ無色のポリブタジエンゴムを提供している。

[0006] さらに、先行文献3では、ポリマーの重合に際し、酸化防止剤又は重合抑制剤からなる配合物に対して、外配でアリールホスフィン化合物およびシラザン化合物からなる群より選ばれた一種以上の化合物を加えることで、着色

防止を図っている。

[0007] しかしながら、どの着色防止方法も従来の製造工程で使用した添加剤に更に化合物を加えることが多く、また、製造工程がより複雑になるなど、コストの面において必ずしも優位であるとは言い難い。

[0008] そこで本発明者らは、特許文献4に示したように、有機アルミニウムと酸化防止剤の比率をコントロールすることで着色改善を行った。また、特許文献5に示したように、有機アルミニウムと水との熟成時間を最適化することで、経時着色に優れる製造方法を発明してきた。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平06-345832号公報
特許文献2：特表2003-535926号公報
特許文献3：特開2009-249308号公報
特許文献4：特開2011-195632号公報
特許文献5：特開2011-201972号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明者らは、これまでに、上記特許文献4、5の手法で経時着色を低減させてきたが、更に改善することが要求されている状況にあった。これまでの検討では、実験条件を一定下で比較するために、熟成温度を20℃で均一にした上で、熟成時間変更による比較を行っていた。例えば、特許文献5の実施例1では、原料混合溶液に水を添加し、攪拌、溶解後、10℃まで低下させた後、有機アルミニウムを添加していた。有機アルミニウムと水とは、接触後の発熱反応により温度上昇が起こる。また、熟成中は、外気温の影響による温度上昇が起こる。それらの温度上昇に加え、お湯、氷水といった熱源、冷媒を用いることで常に20℃にコントロールした下で、熟成時間の比較を行ってきた。この20℃というのは、年間を通して揃え易い温度である

ことから設定していた。

[0011] さらに、ラボ実験においては、条件を揃えるために簡単に温度を上下できるが、工業的に合成ゴムを製造しているプラントにおいては、原料ブタジエンや溶媒を蒸留して再使用しているため、通常は優に30℃を超えるような温度になっているのが実情である。

[0012] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、工業的に簡単な方法で、経時着色を低減し、また優れた活性を示す、高品質かつ高生産性なジエン系ゴムの製造方法及びそれによって得られたジエン系ゴム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

[0013] 本発明者らは、以上の目的を達成するために、鋭意検討した結果、これまでは、冷却のためのエネルギーを必要とするため、熟成温度を低温に保ち続けることは行わなかったが、発熱反応に伴う温度上昇、外気温による温度上昇を、冷媒を用いて抑制し、有機アルミニウムと水との熟成反応の温度を、 $-30 \sim 17^{\circ}\text{C}$ といった低温で熟成の初めから終わりまでコントロールすることで、原料中に含まれる不純物と有機アルミニウムとの副反応を抑制し、それによって副反応生成物になる経時着色原因物質の生成を抑制しつつ、水と有機アルミニウムの熟成反応を促進することができ、経時着色を低減し、また優れた活性を示す、高品質かつ高生産性な製造方法を提供できることを見出し、本発明に至った。

[0014] すなわち、本発明は、ジエン系ゴムの製造方法において、ジエン系モノマーを重合させる前に、熟成開始から熟成終了まで $-30 \sim 17^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を保って、水と有機アルミニウムとを熟成させる工程を有することを特徴とする経時着色しないジエン系ゴムの製造方法に関する。

[0015] また、本発明は、前記製造方法によって得られた経時着色しないジエン系ゴムに関する。

発明の効果

[0016] 以上のように、本発明によれば、工業的に簡単な方法で、経時着色を低減

し、また優れた活性を示す、高品質かつ高生産性かつ高機能なジエン系ゴムの製造方法及びそれによって得られたジエン系ゴムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明のジエン系ゴムの製造方法は、(A) ジエン系モノマーを(B) 有機溶媒に溶かし、その中へ(C) 水を溶解し、次いで、(D 1) 有機アルミニウム助触媒を投入後、前記水と有機アルミニウムを(D 2) 熟成開始から熟成終了まで $-30 \sim 17^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を保って熟成した後に、(E) 遷移金属触媒を入れて重合をさせ、重合後、(F) 重合停止剤及び、場合によっては(G) 酸化防止剤を添加することが好ましい。

[0018] (A) ジエン系モノマー

ジエン系モノマーとしては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。これらは、一種単独で用いても、二種以上を混合してもよく、さらに1, 3-ヘキサジエンなど他のジエンと共重合して用いてもよい。中でも好ましいのは、1, 3-ブタジエンである。

[0019] 本発明において使用する原料ジエン系モノマーは、重合禁止剤を含んでもよい。重合禁止剤としては、通常用いられる禁止剤を用いることができ、特に限定するものではないが、例えば、チオジフェニルアミン、4-ターシャリーブチルカテコール、2, 2-メチレンビス-4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール、ハイドロキノン、o-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、p-ニトロフェノール、2, 4-ジニトロフェノール、2, 4, 6-トリニトロフェノール、p-メトキシフェノール、p-ベンゾキノン、フェノチアジン、アンスラキノン、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキシルトルエン等が挙げられる。

[0020] 更に、ジエチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、メチルエチルヒドロキシルアミン、ジプロピルヒドロキシルアミン、ジブチルヒドロキシルアミン、ジペンチルヒドロキシルアミン、リン酸、ホスホン酸、

ホスフィン酸、ジホスホン酸、ニリン酸、トリポリリン酸、およびメタリン酸から選ばれるリン酸化合物、リン酸二水素アルキルエステル化合物、リン酸水素ジアルキルエステル化合物、リン酸トリアルキルエステル化合物なども重合禁止剤として使用できる。

[0021] この中でも特に、4-ターシャリーブチルカテコール（TBCと略記）が好ましい。

[0022] (B) 有機溶媒

本発明において使用する有機溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、*n*-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペン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、1-ブテン、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、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒や、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。また、1,3-ブタジエンそのものを重合溶媒としてもよい。

[0023] 溶媒として好ましくは、非芳香族炭化水素であり、特にシクロヘキサンが好ましい。

[0024] (C) 水

本発明において、水を入れるタイミングは、(A) ジエン系モノマーを(B) 有機溶媒に溶かした後であり、かつその後投入する(D1) 有機アルミニウム助触媒とのモル比のバランスが重要となる。

(D1) 有機アルミニウム助触媒と水とのモル比(A1/H₂O)は、1～2.5であれば良好であるが、1.05～2.4であればより好ましく、1.1～2.3であれば特に好ましい。(D1) 有機アルミニウム助触媒と水とのモル比(A1/H₂O)が、1～2.5の範囲であると、発色(黄褐色の変化)を防ぐことが可能であるだけでなく、重合活性の著しい低下を防ぐことが可能であることから、生産性の面においても上記モル比は重要である。

[0025] (D1) 有機アルミニウム助触媒と水とのモル比(A1/H₂O)が、1より小さいあるいは2.5より大きいと、重合するゴムの生産性が落ち、かつ

発色（黄褐色の変化）が生じやすくなるので好ましくない。

[0026] (D 1) 有機アルミニウム助触媒

本発明において、使用できる有機アルミニウム助触媒としては、トリアルキルアルミニウム、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ブロマイド、アルキルアルミニウムジクロライド等を挙げることができる。

[0027] これらの有機アルミニウム助触媒は、一種類を用いてもよいし、二種類以上を併用することもできる。中でも特に、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライドが好ましく、両者を併用した場合に、特に本願の効果を発揮できるため、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライドを併用して用いることがより好ましい。

[0028] 具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ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のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、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を挙げることができる。

[0029] さらに、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機アルミニウムハロゲン化合物；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、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。

[0030] (D 2) 水と有機アルミニウムの熟成温度

水と有機アルミニウムの熟成温度は、 $-30 \sim 17^{\circ}\text{C}$ であるが、 $-15 \sim 15^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-10 \sim 10^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。熟成温度が 17°C を超えると有機アルミと不純物との反応を進めてしまい経時着色の原因物質を生成してしまう。また、本来の熟成の目的である有機アルミと水との熟成反応生成物であるアルモキサン量が減少し活性を低下させてしまう。一方、

温度が -30°C より低くても有機アルミと不純物の副反応を抑制し、経時着色の低減は可能であるが、その温度まで冷媒を用いて下げることは工業的に好ましくない。

[0031] 一般に、水と有機アルミニウムの熟成は、発熱反応であり、例えば 10°C で熟成を開始しても、 10°C を保って熟成が終了することはない。また、熟成温度は、外気温による温度上昇などの影響も受けやすい。しかしながら、通常は、冷却のためのエネルギーを必要とするため、熟成温度を熟成開始から終了まで、低温でコントロールし続けることは行われていない。

[0032] 一方、本発明においては、水と有機アルミニウムの熟成温度を、冷媒を用いて、熟成開始から熟成終了まで低温でコントロールし続けることが重要である。

本発明において、熟成開始温度は、 $-30\sim 17^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-20\sim 15^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-15\sim 10^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。また、熟成終了温度は、 $-30\sim 17^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-20\sim 15^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-15\sim 10^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。熟成開始温度と熟成終了温度は同一である必要はなく、 $-30\sim 17^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熟成が開始され、 $-30\sim 17^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を保ったまま熟成し、 $-30\sim 17^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熟成が終了することが重要である。上記のような温度範囲で助触媒を熟成すると、経時着色が低下し、リニアリティ値も高い高機能ゴムを製造することが可能である。

[0033] 本発明において、熟成の開始とは、(C)水を溶解させた有機溶媒に(D1)有機アルミニウムを添加した時点であり、熟成の終了とは、(E)遷移金属触媒を添加した時点を目指す。

[0034] 本発明のジエン系ゴムの製造方法においては、(A)ジエン系モノマーを(B)有機溶媒に溶かし、その中へ(C)水を溶解し、次いで、(D1)有機アルミニウム助触媒を水とのモル比(A1/ H_2O)が、 $1\sim 2.5$ の範囲になるようにして投入し、(D2)熟成開始から熟成終了まで $-30\sim 17^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を保って、(D3) $1\sim 60$ 分間熟成時間した後に、(E)遷移金属触媒を入れて重合をさせると、経時着色しないジエン系ゴムを製造す

るのにより効果的である。

[0035] 即ち、(D 1) 有機アルミニウム助触媒と水とのモル比 (Al/H_2O) の範囲を限定する条件を併用することで、より一層、経時着色防止効果と高機能性を創出する。

[0036] (D 3) 水と有機アルミニウムの熟成時間

また、水と (D 3) 有機アルミニウムの熟成時間は、1～60分が特に好ましく、3～50分がより好ましく、5～45分が最も好ましい。熟成時間が1分より短いと、熟成反応生成物であるアルモキサンが十分形成できず、未反応の有機アルミニウムと不純物との反応を進めてしまい、熟成時間が60分より長いと、不安定なアルモキサンを維持し続けることができず、重合反応で働くことができず、触媒当たりの生成ポリマーが減少し、着色原因となってしまう傾向にある。

[0037] (E) 遷移金属触媒

本発明において、使用できる遷移金属触媒としては、コバルト系触媒が挙げられる。

[0038] コバルト系触媒としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸（エチルヘキサン酸）コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩；コバルトのビスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、コバルト塩のピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。

[0039] この中でも特にオクチル酸コバルトが好ましい。

[0040] また、本発明のジエン系ゴムは、コバルト系以外の触媒により製造することができる。

コバルト系以外の触媒としては、ニッケル系或いはネオジウム系などの触媒を挙げることができる。

[0041] ニッケル系触媒としては、ニッケル化合物－有機アルミニウム化合物から

なる触媒系などが挙げられる。

[0042] また、ニッケル化合物としては、ナフテン酸ニッケル、ギ酸ニッケル、オクチル酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、クエン酸ニッケル、安息香酸ニッケル、トルイル酸ニッケルなどの有機酸塩；ニッケルアセチルアセトナートなどの有機錯化合物；アルキルベンゼンスルホン酸ニッケル；ニッケルオキシボレートなどが挙げられる。

[0043] この中でも、オクチル酸ニッケルが好ましい。

[0044] さらに、金属触媒の種類に応じたジエン系ポリマーの形態として、リチウム触媒重合ーポリブタジエン（L i－B R）、コバルト触媒重合ーポリブタジエン（C o－B R）、ネオジム触媒重合ーポリブタジエン（N d－B R）、ニッケル触媒重合ーポリブタジエン（N i－B R）、チタン触媒重合ーポリブタジエン（T i－B R）、スチレンーブタジエンーブロックコポリマー（S B、S B S、S E B S）、ランダムスチレンーブタジエンーコポリマー（L－S B R）、ブタジエンーイソプレンーコポリマー（B I）、スチレンーブタジエンーイソプレンーターポリマー（S I B）などが挙げられる。

[0045] 中でも特に、コバルト触媒重合ーポリブタジエン（C o－B R）が本願発明の方法では最適である。

[0046] また、本発明においては、重合の際に公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレンなどの非共役ジエン類、またはエチレン、プロピレン、ブテンー1などの α -オレフィン類を添加することができる。

[0047] 本発明において、重合温度は $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲が特に好ましい。重合時間は5分 $\sim$ 12時間の範囲が好ましく、10分 $\sim$ 6時間が特に好ましい。また、重合圧は、常圧又は10気圧（ゲージ圧）程度までの加圧下に行われる。

[0048] （F）重合停止剤

ジエン系ゴムの重合の中断は、通常の方法で、水、アルコール、有機酸または無機酸および／またはフェノールの添加により行われる。本発明による重合は、水で中断させるのがコストの面で有利である。

[0049] この中でも、分散性が良く、好ましい重合停止剤としては、水や低級アルコールなどが挙げられ、水の使用量としては、トータルの原料混合溶液に対する割合が $1.38 \times 10^{-8} \sim 9.9 \text{ vol\%}$ であることが好ましく、 $2.76 \times 10^{-8} \sim 5 \text{ vol\%}$ であることがより好ましく、 $4.14 \times 10^{-8} \sim 3 \text{ vol\%}$ であることがさらに好ましい。トータルの原料混合溶液とは、反応器へ仕込む原料であるジエン系モノマー、溶媒との総和量である。

[0050] 低級アルコールとしては、炭素数が5以下のものがよく、具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*tert*-ブチルアルコール、ペンタノールとそれらの異性体が挙げられる。これらは、単独で用いても、混合して用いてもよい。

[0051] また、本発明においては、(F)重合停止剤の後、必要に応じて(G)酸化防止剤を添加してもよいが、(G)酸化防止剤と(F)重合停止剤を添加する順序が逆になってもよい。

[0052] (G)酸化防止剤

酸化防止剤としては、4,6-ビス(オクチルメチル)- α -クレゾール、第3級ブチルヒドロキノン、ジニトロクロロベンゼン、ヒドロキノンと水、ジメチルジチオカルバミン酸塩、多硫化ナトリウム、ポリエチレンポリアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン等のアミン系化合物、ベンゾキノンなどのキノン系化合物、硝酸ナトリウム、ソジウムジチオカーバメイト、フェノチアジン、2,6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノールなどが挙げられる。

[0053] この中でも、4,6-ビス(オクチルメチル)- α -クレゾールが好ましい。

[0054] 酸化防止剤の添加量は、ジエン系モノマー1モルに対して $8.256 \times 10^{-6} \sim 3.754 \times 10^{-4}$ モルの添加量が好ましい。酸化防止剤も原料中に含まれる不純物と同様に有機アルミニウムと反応するため、酸化防止剤の添加量が 3.754×10^{-4} より多くては、経時着色が悪く、また、逆に 8.256×10^{-6} より少なすぎるとは、劣化が進み、着色が悪化することに繋が

る。

[0055] 本発明により製造されるジエン系ゴムは、経時着色が低く、リニアリティが高いことを特徴とする。具体的には、 $\Delta Y_I (Y_I (2 \text{ ヶ月}) - Y_I (1 \text{ 週間}))$ の値が、15以下であることが好ましい。リニアリティ値の指標としては、 T_{cp}/ML の値で表されるが、一般的にリニアリティ値が高い程、耐摩耗性、高弾性率、低ロス等の高機能性を発現する事ができ好ましい。

[0056] 本発明により製造される経時着色しないジエン系ゴムは、全ての種類の加硫物を製造するため、例えば、タイヤ、ホース、履物部材、工業用ベルト、医療用ゴム、スポーツ用品、クローラ又はパッキンを製造するために、ならびにビニル芳香族化合物、例えば、ポリスチレンおよび塊状法により製造されたABS-ポリマーを基礎とするポリマーの耐衝撃性変性のために使用することもできる。

実施例

[0057] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、これらは本発明の目的を限定するものではない。まず、以下に、実施例で用いた分析方法を示す。

[0058] (着色測定)

着色の判断は、目視のほか、日本電色工業(株)製NDJ-300Aによりイエローインデックス(Y_I 値)にて定量的に測定を行った。

[0059] (転化率の計算)

原料混合溶液(シクロヘキサン20wt%、ブタジエン40wt%、ブテン40wt%)1Lの場合、比重0.65であるため重量は650gになる。重量650g中ブタジエンモノマーは40wt%なので、 $650 \times 0.4 = 260 \text{ g}$ と計算できる。

重合反応後、例えばポリブタジエンを120g得ることができた場合、 $120 \text{ g} / 260 \text{ g} \div 0.46$ となり転化率46%となる。

[0060] (ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C))

JIS K 6300に準拠して測定した。

[0061] (トルエン溶液粘度 (T c p))

ポリマー 2. 28g をトルエン 50 ml に溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液 (J I S Z 8809) を用い、キャノンフェンスケ粘度計 No. 400 を使用して、25℃ で測定した。

[0062] (トルエン溶液粘度 / ムーニー粘度 (T c p / M L₁₊₄, 100℃))

リニアリティの指標である。リニアリティとは、ポリマーの分子鎖の広がり方の指標。

リニアリティ値が高いほど直鎖のポリマーを意味し、リニアリティ値が高いゴムは一般的に耐摩耗性、高弾性率、低ロス性に優れているとされている。

[0063] (実施例 1)

内容量 1. 5 L の重合用オートクレーブの内部を窒素置換し、原料混合溶液 (シクロヘキサン 20 w t %、ブタジエン 40 w t %、ブテン 40 w t %) を、1 L を仕込んで攪拌した。次いで、水 3. 64 mmol を添加して室温にて 30 分間攪拌を続けた。その後、10℃ (熟成開始温度) まで低下させた後、ジエチルアルミニウムクロライド (D E A C) 3 mmol、トリエチルアルミニウム (T E A) 1 mmol 添加し、10℃ を氷水とお湯で温度を一定にコントロールして 15 分間攪拌させて熟成させた。全有機アルミニウム触媒 (4 mmol / l) と水とのモル比 (A l / H₂O) は 1. 10 である。その後、分子量調節剤として 1, 5-シクロオクタジエン (C O D) 11 mmol 添加し、溶液の温度を 50℃ として、オクチル酸コバルト (C o (O c t)₂) 7. 8 μmol を添加し、重合を開始し、30 分間重合を行った。反応後、酸化防止剤として 4, 6-ビス (オクチルメチル) -o-クレゾール (c a s -ナンバー 110553-27-0) を 0. 2355 mmol をエタノール溶液で添加し、1 分間攪拌した。

その後、回収したポリブタジエン溶液から、溶媒を 100℃、1 時間真空乾燥させることによって、ポリブタジエンを得た。結果を表 1 に示す。なお、着色測定は、製造 1 週間後、2 週間後、1 ヶ月後、2 ヶ月後に行った。

[0064] (実施例 2)

水溶解後、10℃まで低下させた後、ジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）3mmol、トリエチルアルミニウム（TEA）1mmol添加し、15℃に氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた以外は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

[0065]（実施例3）

水溶解後、10℃まで低下させた後、ジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）3mmol、トリエチルアルミニウム（TEA）1mmol添加し、17℃に氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた以外は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

[0066]（比較例1）

水溶解後、20℃まで低下させ、ジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）3mmol、トリエチルアルミニウム（TEA）1mmol添加し、20℃に氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた以外は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

[0067]（比較例2）

水溶解後、10℃まで低下させた後、ジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）3mmol、トリエチルアルミニウム（TEA）1mmol添加し、20℃に氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた以外は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

[0068]（実施例4）

水溶解後、5℃まで低下させ、ジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）3mmol、トリエチルアルミニウム（TEA）1mmol添加し、5℃に氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた以外は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

[0069]（実施例5）

水溶解後、5℃まで低下させ、ジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）3mmol、トリエチルアルミニウム（TEA）1mmol添加し、15℃に氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成

させた以外は実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示す。

[0070] (実施例 6)

水溶解後、5℃まで低下させ、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) 3 mmol、トリエチルアルミニウム (TEA) 1 mmol 添加し、17℃に氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた以外は実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示す。

[0071] (実施例 7)

水溶解後、5℃まで低下させた後、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) 3 mmol、トリエチルアルミニウム (TEA) 1 mmol 添加し、冷却したメタノール水とお湯で温度を-20℃にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた以外は実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示す。

[0072] (比較例 3)

水溶解後、5℃まで低下させ、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) 3 mmol、トリエチルアルミニウム (TEA) 1 mmol 添加し、20℃に氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた以外は実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示す。

[0073] (実施例 8)

原料混合溶液 (シクロヘキサン 20 wt %、ブタジエン 40 wt %、ブテン 40 wt %) を、半量の 500 mL を仕込んで攪拌した。次いで、水 3.64 mmol を添加して室温にて 30 分間攪拌を続けた。その後、10℃ (熟成開始温度) まで低下させた後、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) 3 mmol、トリエチルアルミニウム (TEA) 1 mmol 添加し、15℃に氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた。その後、残りの原料混合溶液 500 mL を送り込んだ。それ以外は実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示す。

[0074]

[表1]

投入試薬		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例3	実施例8
熟成濃度	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	200
熟成開始温度	°C	20	10	10	10	10	5	5	5	5	5	10
熟成終了温度	°C	20	10	15	17	20	5	15	17	-20	20	15
熟成時間	分	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
total Al/H(*)		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
TEA	mmol	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DEAC	mmol	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
H ₂ O	mmol	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64
Co(Oct) ₂	μmol	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
物 性												
YI	1週間	14.7	2	1.2	2.4	0.8	1.3	2.2	4.2	1.8	6.5	4.1
	2週間	21.1	3.5	4.4	10.5	6.2	3.1	5.1	9.8	4.2	13	9.8
	1ヶ月	28.4	9.3	10.2	11.7	12.9	10.4	11.3	12.3	9.8	16.7	12.3
	2ヶ月	38.5	13.7	14.5	15.3	19.2	12.3	15.2	15.7	13.6	24.2	15.9
	ΔYI(**)	23.8	11.7	13.3	12.9	18.4	11.0	13.0	11.5	11.8	17.7	11.8
収量	g	120.6	133.5	130.2	128.7	117.2	132.6	132.4	130.7	129.4	118.5	132.7
転化率	%	46%	51%	50%	50%	45%	51%	51%	50%	50%	46%	51%
ML ₁₊₄ , 100°C		41.7	39.2	40.6	38.5	37.1	40.5	41.3	42	39.4	39.5	41.3
T _{cp}	°C	103.0	108.2	110.4	103.2	98.8	110.2	111.1	112.1	108.0	104.3	110.3
T _{cp} /ML		2.47	2.76	2.72	2.68	2.66	2.72	2.69	2.67	2.74	2.64	2.7

total Al/H(*) : 全有機アルミニウム触媒と水とのモル比を意味する

ΔYI(**) : YI (2ヶ月) - YI (1週間) の値である。

[0075] 表1の結果より、実施例1～3は比較例1、2と比べ、経時着色（経過日数あたりのYIの変化量）が低く、さらに転化率も高いことが分かる。また、実施例4～7は比較例3と比べるとリニアリティが高いことが分かる。

[0076] また、実施例4～7は比較例3と比べ、経時着色（経過日数あたりのYIの変化量）が低く、さらに転化率も高いことが分かる。

[0077] さらに、実施例8のように、熟成濃度を200%にした場合にも、経時着色（経過日数あたりのYIの変化量）が低いため、熟成濃度は100%で行ってもよいし、200%で行ってもよいことが分かった。また、熟成温度をコントロールすることでリニアリティ（T_{cp}/ML）が高い高機能ゴムを製造する事ができる。実施例1～3は比較例1、2に比べリニアリティが高く、実施例4～7は比較例3と比べるとリニアリティが高い。

[0078] (実施例9)

内容量1.5Lの重合用オートクレーブの内部を窒素置換し、原料混合溶液（シクロヘキサン20wt%、ブタジエン40wt%、ブテン40wt%）を、1Lを仕込んで攪拌した。次いで、水2.67mmolを添加して室温にて30分間攪拌を続けた。その後、10°C（熟成開始温度）まで低下させた後、ジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）3mmol、トリエ

チルアルミニウム (TEA) 1 mmol 添加し、10℃を氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた。全有機アルミニウム触媒 (4 mmol / l) と水とのモル比 (Al / H₂O) は1.5である。その後、分子量調節剤として1,5-シクロオクタジエン (COD) 11 mmol 添加し、溶液の温度を50℃として、オクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) 7.8 μmol を添加し、重合を開始し、30分間重合を行った。反応後、酸化防止剤として4,6-ビス (オクチルメチル) -o-クレゾール (cas-ナンバー110553-27-0) を0.2355 mmol をエタノール溶液で添加し、1分間攪拌した。結果を表2に示す。

[0079] (実施例10)

内容量1.5Lの重合用オートクレーブの内部を窒素置換し、原料混合溶液 (シクロヘキサン25wt%、ブタジエン38wt%、ブテン37wt%) を、1Lを仕込んで攪拌した。次いで、水1.50 mmol を添加して室温にて30分間攪拌を続けた。その後、10℃ (熟成開始温度) まで低下させた後、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) 2.7 mmol、トリエチルアルミニウム (TEA) 0.3 mmol 添加し、10℃を氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた。全有機アルミニウム触媒 (3 mmol / l) と水とのモル比 (Al / H₂O) は2.0である。その後、分子量調節剤として1,5-シクロオクタジエン (COD) 10.5 mmol 添加し、溶液の温度を50℃として、オクチル酸コバルト (Co (Oct)₂) 11.7 μmol を添加し、重合を開始し、30分間重合を行った。反応後、酸化防止剤として4,6-ビス (オクチルメチル) -o-クレゾール (cas-ナンバー110553-27-0) を0.2355 mmol をエタノール溶液で添加し、1分間攪拌した。結果を表2に示す。

[0080] (実施例11)

内容量1.5Lの重合用オートクレーブの内部を窒素置換し、原料混合溶液 (シクロヘキサン30wt%、ブタジエン35wt%、ブテン35wt%

）を、1 Lを仕込んで攪拌した。次いで、水1.20 mmolを添加して室温にて30分間攪拌を続けた。その後、10℃（熟成開始温度）まで低下させた後、ジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）2.7 mmol、トリエチルアルミニウム（TEA）0.3 mmol添加し、10℃を氷水とお湯で温度を一定にコントロールして15分間攪拌させて熟成させた。全有機アルミニウム触媒（3 mmol / l）と水とのモル比（Al / H₂O）は2.5である。その後、分子量調節剤として1,5-シクロオクタジエン（COD）10 mmol添加し、溶液の温度を50℃として、オクチル酸コバルト（Co（Oct）₂）23.4 μmolを添加し、重合を開始し、30分間重合を行った。反応後、酸化防止剤として4,6-ビス（オクチルメチル）-o-クレゾール（cas-ナンバー110553-27-0）を0.2355 mmolをエタノール溶液で添加し、1分間攪拌した。結果を表2に示す。

[表2]

投入試薬		実施例9	実施例10	実施例11
熟成濃度	%	100	100	100
熟成開始温度	℃	10	10	10
熟成終了温度	℃	10	10	10
熟成時間	分	15	15	15
total Al / H ^(*)		1.5	2	2.5
TEA	mmol	1	0.3	0.3
DEAC	mmol	3	2.7	2.7
H ₂ O	mmol	2.67	1.5	1.2
Co(Oct) ₂	μmol	7.8	11.7	23.4
物 性				
YI	1週間	2.4	1.5	1.8
	2週間	3.7	4.4	3.4
	1ヶ月	10.5	10.8	9.6
	2ヶ月	12.8	12.6	14.2
	ΔYI(**)	10.4	11.1	12.4
収量	g	136.2	131.7	123.9
転化率	%	52%	53%	54%
ML ₁₊₄ 100℃		40.3	40.5	37.1
Tcp	cp	101.2	76.1	50.1
Tcp/ML		2.51	1.88	1.35

[0081] 表1及び2の結果より、実施例1及び実施例9～11は比較例2と比べると、経時着色（ΔYI）が低く、転化率も高いことが分かる。

[0082] 以上より、表1はトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムク

クロライドの併用系において $A I / H$ が 1. 1 での比較で、表 2 はジアルキルアルミニウムクロライド単独系において $A I / H$ が 2. 2 での比較である。どちらの条件下においても、熟成温度を熟成開始から終わりまで 17°C 以下で維持することで、 $\Delta Y I$ と転化率とリニアリティアップにおいてめざましい改善効果が得られた。

[0083] なお、 17°C 以下にした場合の $\Delta Y I$ の改善値はトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライドの併用系の方が大きい。併用系の場合は、比較例 2 の $\Delta Y I = 18.4$ に対し、実施例 1 の $\Delta Y I = 11.7$ で、改善値は 6.7 である。

以上のように、 $\Delta Y I$ の改善値としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライドの併用系の方が効果が大きく、また、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライドの併用系の方が、着色度の絶対値が大きいため、本願での改善メリットが大きい。

請求の範囲

[請求項1]

ジエン系ゴムの製造方法において、

ジエン系モノマーを重合させる前に、熟成開始から熟成終了まで $-30\sim-17^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を保って、水とジエチルアルミニウムクロライド及びトリエチルアルミニウムを $5\sim60$ 分熟成させる工程を有し、

ジエチルアルミニウムクロライド及びトリエチルアルミニウムと水とのモル比 ($\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$) が、 $1\sim2.5$ であることを特徴とするジエン系ゴムの製造方法。

[請求項2]

請求項1記載の製造方法によって得られた経時着色しないジエン系ゴム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/70(2006.01)i, C08F36/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F4, C08F36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-195632 A (Ube Industries, Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims; examples (Family: none)	1-2
A	JP 2011-201972 A (Ube Industries, Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; examples (Family: none)	1-2
A	JP 2000-17012 A (Ube Industries, Ltd.), 18 January 2000 (18.01.2000), claims; examples (Family: none)	1-2

☒ 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
31 May 2016 (31.05.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

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/JP2016/061830

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 58-101105 A (Ube Industries, Ltd.), 16 June 1983 (16.06.1983), claims; examples (Family: none)	1-2
A	JP 4-122709 A (Ube Industries, Ltd.), 23 April 1992 (23.04.1992), claims; examples (Family: none)	1-2
A	JP 4-122711 A (Ube Industries, Ltd.), 23 April 1992 (23.04.1992), claims; examples (Family: none)	1-2
A	JP 5-247112 A (Ube Industries, Ltd.), 24 September 1993 (24.09.1993), claims; examples (Family: none)	1-2
A	JP 2004-285175 A (Ube Industries, Ltd.), 14 October 2004 (14.10.2004), claims; examples & CN 1468871 A & TW 200413413 A	1-2
A	JP 2011-184510 A (Ube Industries, Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims; examples (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F4/70(2006.01)i, C08F36/04(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. C08F4, C08F36

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	JP 2011-195632 A（宇部興産株式会社）2011.10.06, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-2
A	JP 2011-201972 A（宇部興産株式会社）2011.10.13, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-2
A	JP 2000-17012 A（宇部興産株式会社）2000.01.18, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-2

☒ 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

31.05.2016

国際調査報告の発送日

12.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
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）

渡辺 陽子

4 J

9279

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 58-101105 A (宇部興産株式会社) 1983. 06. 16, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1 - 2
A	JP 4-122709 A (宇部興産株式会社) 1992. 04. 23, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1 - 2
A	JP 4-122711 A (宇部興産株式会社) 1992. 04. 23, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1 - 2
A	JP 5-247112 A (宇部興産株式会社) 1993. 09. 24, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1 - 2
A	JP 2004-285175 A (宇部興産株式会社) 2004. 10. 14, 特許請求の範 囲、実施例 & CN 1468871 A & TW 200413413 A	1 - 2
A	JP 2011-184510 A (宇部興産株式会社) 2011. 09. 22, 特許請求の範 囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 2