(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
2017年11月2日(02.11.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/187868 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/30 (2006.01)　*C08F 2/38* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)　*C08F 36/04* (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)　*C08L 15/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/012734

(22) 国際出願日：　2017年3月28日(28.03.2017)

(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 2016-086948　2016年4月25日(25.04.2016)　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: 中 谷　健 二 (**NAKATANI Kenji**); 〒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). 比嘉 友紀(**HIGA Tomoki**); 〒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). 津田 駿介(**TSUDA Shunsuke**); 〒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).

(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, 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, 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).

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCING MODIFIED POLYMER, MODIFIED POLYMER, RUBBER COMPOSITION, AND TIRE

(54) 発明の名称： 変性ポリマーの製造方法、変性ポリマー、ゴム組成物及びタイヤ

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a process for producing, at high production efficiency, a modified polymer which corresponds to a blend of a low-molecular-weight polymer with a modified polymer for use as a matrix for rubber compositions. The solution means is a process for producing said modified polymer, the process comprising continuously feeding starting-material monomers including at least a conjugated diene compound, a lithium-containing polymerization initiator, 1,2-butadiene, and a modifier to a flow-through type reactor, continuously polymerizing the starting-material monomers to yield a polymer, and simultaneously modifying some of the yielded polymer with the modifier, and being characterized in that the polymerization and the modification are conducted at 110 °C or higher and that the molar ratio of the 1,2-butadiene (1,2-Bd) to the lithium (Li) contained in the lithium-containing polymerization initiator, (1,2-Bd)/Li, is 0.37 or less.

(57) 要約：本発明の課題は、ゴム組成物のマトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとのブレンド物に相当する変性ポリマーを高い生産性で得ることができる、変性ポリマーの製造方法を提供することであり、その解決手段は、流通式反応器に、少なくとも共役ジエン化合物を含む原料モノマーと、リチウム含有重合開始剤と、１，２－ブタジエンと、変性剤とを連続的に供給し、前記原料モノマーを連続的に重合させてポリマーを生成させつつ、該生成したポリマーの一部を前記変性剤で変性する、変性ポリマーの製造方法において、前記重合及び変性を１１０℃以上で行い、前記１，２－ブタジエン（１，２－Ｂｄ）と、前記リチウム含有重合開始剤中のリチウム（Ｌｉ）とのモル比（１，２－Ｂｄ／Ｌｉ）を０．３７以下とすることを特徴とする、変性ポリマーの製造方法である。

WO 2017/187868 A1

［続葉有］

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 ：

変性ポリマーの製造方法、変性ポリマー、ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、変性ポリマーの製造方法、変性ポリマー、ゴム組成物及びタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、原料ゴムを伸展油で油展した油展ゴムがゴム組成物に使用されている。しかしながら、油展ゴムをゴム組成物に使用した場合、油展ゴム中の伸展油は、架橋に関わらないため、原料ゴムと絡み合わず、伸展油部分の存在に起因して、ゴム組成物のヒステリシスロスが大きくなり、発熱が大きくなるという問題があった。

これに対して、伸展油の代わりに、低分子量のジエン系ポリマー（以下、「低分子量ポリマー」と略記する）で原料ゴムを伸展した伸展ゴムが開発されている。ここで、該低分子量ポリマーは架橋に関わり、原料ゴムと絡み合うため、かかる伸展ゴムをゴム組成物に使用することで、ゴム組成物のヒステリシスロスを低減でき、ゴム組成物の低発熱性と耐摩耗性とを高度に両立できる。

また、更なるゴム組成物の低ヒステリシスロス化、即ち、損失正接（ｔａｎδ）の低減を目的として、低分子量ポリマーを使用しつつ、ゴム組成物のマトリクスとして、変性ジエン系ポリマーを使用する技術が開発されている（下記特許文献１）。ここで、ゴム組成物のマトリクス用の変性ジエン系ポリマー（以下、「マトリクス用変性ポリマー」と略記する）は、ゴム組成物に通常配合される充填剤との親和性が高い。そのため、マトリクス用変性ポリマーをゴム組成物に使用することで、充填剤の分散性が向上するため、ゴム組成物のヒステリシスロスを更に低減できる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００６－２４１３５８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来、ゴム組成物に、前記マトリクス用変性ポリマーと、前記低分子量ポリマーとを使用する場合、マトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとをそれぞれを別々に合成した後、ブレンドするプロセスを経ているため、ポリマーの合成工場での生産速度が遅くなってしまうという問題がある。

また、マトリクス用変性ポリマー及び低分子量ポリマーとして、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのコポリマーを使用する場合、マトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとの相溶性を安定的に確保するには、マトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとのミクロ構造（特には、芳香族ビニル化合物の含有量）を近似させる必要がある。しかしながら、マトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとを別々に合成すると、各合成における芳香族ビニル化合物の転化率が異なる可能性があり、マトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとのミクロ構造が異なり、両者の相溶性が悪化する恐れがある。

[0005] そこで、本発明は、上記従来技術の問題を解決し、ゴム組成物のマトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとのブレンド物に相当する変性ポリマーを高い生産性で得ることができる、変性ポリマーの製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、かかる製造方法で製造され、ゴム組成物に使用することで、ゴム組成物の低発熱性、耐摩耗性を向上させることが可能な変性ポリマー、該変性ポリマーを含み、低発熱性、耐摩耗性に優れたゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いた、低燃費性、耐摩耗性に優れたタイヤを提供することを更なる課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決する本発明の要旨構成は、以下の通りである。

[0007] 本発明の変性ポリマーの製造方法は、流通式反応器に、少なくとも共役ジエン化合物を含む原料モノマーと、リチウム含有重合開始剤と、１，２－ブタジエンと、変性剤とを連続的に供給し、前記原料モノマーを連続的に重合させてポリマーを生成させつつ、該生成したポリマーの一部を前記変性剤で変性する、変性ポリマーの製造方法において、

前記重合及び変性を１１０℃以上で行い、

前記１，２－ブタジエン（１，２－Ｂｄ）と、前記リチウム含有重合開始剤中のリチウム（Ｌｉ）とのモル比（１，２－Ｂｄ／Ｌｉ）を０．３７以下とすることを特徴とする。

そして、本発明の方法で製造される変性ポリマーは、分子量分布が大きく、高分子量成分は変性率が高く、低分子量成分は変性率が低いため、上述したマトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとのブレンド物に相当し、また、本発明の変性ポリマーの製造方法は、かかるブレンド物相当物を一度に製造できるため、生産性が高い。

[0008] 本発明の変性ポリマーの製造方法の好適例においては、前記変性剤が、窒素原子及びケイ素原子の少なくとも一方を含む。この場合、例えば、カーボンブラック、シリカ等の充填剤との親和性が高い変性ポリマーを製造できる。

[0009] 本発明の変性ポリマーの製造方法の他の好適例においては、前記原料モノマーが、更に芳香族ビニル化合物を含む。本発明の変性ポリマーの製造方法においては、低分子量成分と高分子量成分を同時に製造するため、原料モノマーが芳香族ビニル化合物を含んでも、低分子量成分と高分子量成分との芳香族ビニル化合物含有量の相違が小さく、低分子量成分と高分子量成分との相溶性が高い。また、原料モノマーが芳香族ビニル化合物を含むことで、例えば、タイヤのトレッド等に好適な変性ポリマーを製造できる。

[0010] また、本発明の変性ポリマーは、上記の変性ポリマーの製造方法で製造さ

れたことを特徴とする。本発明の変性ポリマーは、上述したマトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとのブレンド物に相当するため、ゴム組成物のマトリクス用変性ポリマーを、低分子量ポリマーで伸展する工程、及び／又は、マトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとを別々に合成して、ブレンドする工程を省略できる。

[0011] 本発明の変性ポリマーは、平均変性率が６０％以上で、分子量６００，０００における変性率が９０％以上で、且つ分子量８０，０００における変性率が４０％以下であることが好ましい。この場合、該変性ポリマーをゴム組成物に使用することで、上記特許文献１に開示のゴム組成物と同様の、低発熱性と、高い耐摩耗性を発現させることができる。

[0012] また、本発明のゴム組成物は、上記の変性ポリマーを含むことを特徴とする。本発明のゴム組成物は、上記変性ポリマーを含み、ヒステリシスロス（ｔａｎδ）が小さいため、発熱性が低く、耐摩耗性が高い。

[0013] また、本発明のタイヤは、上記のゴム組成物を用いたことを特徴とする。本発明のタイヤは、ヒステリシスロス（ｔａｎδ）が小さい上記ゴム組成物が用いられているため、低燃費性に優れ、また、耐摩耗性が高い。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、ゴム組成物のマトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとのブレンド物に相当し、ゴム組成物に使用することで、ゴム組成物の低発熱性、耐摩耗性を向上させることが可能な変性ポリマーと、該変性ポリマーを高い生産性で得ることができる、変性ポリマー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、かかる変性ポリマーを含み、低発熱性、耐摩耗性に優れたゴム組成物、更には、該ゴム組成物を用いた、低燃費性、耐摩耗性に優れたタイヤを提供できる。

発明を実施するための形態

[0015] ＜変性ポリマーの製造方法＞

以下に、本発明の変性ポリマーの製造方法を、その実施形態に基づき、詳

細に説明する。

本発明の変性ポリマーの製造方法は、流通式反応器に、少なくとも共役ジエン化合物を含む原料モノマーと、リチウム含有重合開始剤と、１，２－ブタジエンと、変性剤とを連続的に供給し、前記原料モノマーを連続的に重合させてポリマーを生成させつつ、該生成したポリマーの一部を前記変性剤で変性して、変性ポリマーを製造し、前記重合及び変性を１１０℃以上で行い、前記１，２－ブタジエン（１，２－Ｂｄ）と前記リチウム含有重合開始剤中のリチウム（Ｌｉ）とのモル比（１，２－Ｂｄ／Ｌｉ）を０．３７以下とすることを特徴とする。

[0016] 一般に、バッチ式（回分式）の反応器を用いて、リビングアニオン重合によるリビングポリマーの生成（バッチ重合）と、生成したリビングポリマーの変性剤による変性との両方を行うと、リビングポリマーの末端カルバニオン（活性部位）と変性剤とが均一に反応するため、変性率が高く、均質な末端変性ポリマーを合成できる。

一方、流通式反応器を用いたモノマーの連続重合においては、反応器内の重合温度が高いことや、反応器内でバックミキシングのような撹拌状態が起こるため、末端カルバニオン（活性部位）の移動反応や停止反応等の副反応が起こり易くなる。その結果、該連続重合においては、均質な変性ポリマーが得られず、変性率が低く且つ分子量や変性率の分布が不均一な変性ポリマーが得られる。そのため、連続重合においては、通常は、１００℃未満の低温重合条件下で副反応を抑制しつつ、可能な限り変性率が高く且つ均質な変性ポリマーが生成するように制御する。

[0017] これに対して、本発明の変性ポリマーの製造方法では、流通式反応器を用い、連鎖移動剤である１，２－ブタジエンとリチウム含有重合開始剤中のリチウムとのモル比を０．３７以下としつつ、重合及び変性の温度を１１０℃以上として、モノマーを連続重合することによって、変性率を高く保った上で、不均一な変性率分布を有する変性ポリマーを製造することができる。

本発明の方法で製造される変性ポリマーは、高分子量側に変性率分布が偏

っており、高分子量成分の変性率が高い一方、低分子量成分は変性率が非常に低いため、ゴム組成物のマトリクス用変性ポリマーと、無変性の低分子量ポリマーとのブレンド物と同様の組成になる。

そのため、本発明の方法で製造される変性ポリマーを、前述のマトリクス用変性ポリマーを低分子量ポリマーで伸展した伸展ゴムの代わりに、ゴム組成物に使用することで、ゴム組成物の低発熱性と耐摩耗性とを高度にバランスさせることができ、また、ゴム組成物のマトリクス用変性ポリマー相当成分と低分子量ポリマー相当成分とを同時に製造できるため、ポリマー合成工場での生産速度が高くなり、経済性を向上させることができる。

[0018] 本発明の変性ポリマーの製造方法に用いる流通式反応器としては、各原料を連続的に供給でき、且つ、生成物を連続的に排出できる限り、特に限定されず、公知の流通式反応器を使用できる。本発明の変性ポリマーの製造方法では、流通式反応器を用いるため、原料モノマーを連続的に重合させてポリマーを連続的に生成させることができる。また、該流通式反応器には、変性剤も供給するため、生成したポリマーの変性反応も連続的に行うことができる。

[0019] 本発明の変性ポリマーの製造方法に用いる原料モノマーは、少なくとも共役ジエン化合物を含み、更に、芳香族ビニル化合物を含んでもよい。

ここで、共役ジエン化合物としては、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、１，３－ヘキサジエン等が挙げられる。また、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、α－メチルスチレン、１－ビニルナフタレン、３－ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、４－シクロヘキシルスチレン、２，４，６－トリメチルスチレン等が挙げられる。

なお、原料モノマーとして、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを併用する場合、原料モノマー中の芳香族ビニル化合物の割合は、目的とする変性ポリマーの芳香族ビニル化合物含有量に応じて適宜選択することができる。

[0020] 本発明の変性ポリマーの製造方法に用いる重合開始剤は、リチウムを含有する重合開始剤であり、該リチウム含有重合開始剤は、上述した原料モノマーのアニオン重合を開始させることができる。該リチウム含有重合開始剤の使用量は、原料モノマー１００ｇ当り０．２～２０ｍｍｏｌの範囲が好ましい。

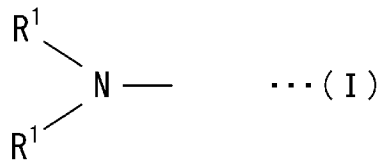
前記リチウム含有重合開始剤としては、ヒドロカルビルリチウム及びリチウムアミド化合物が挙げられ、これらの中でも、ヒドロカルビルリチウムが好ましい。なお、リチウム含有重合開始剤として、リチウムアミド化合物を使用した場合、重合開始部位に窒素含有官能基が付加するため、低分子量成分も、変性ポリマーとなる。

[0021] 前記ヒドロカルビルリチウムとしては、エチルリチウム、ｎ－プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－オクチルリチウム、ｎ－デシルリチウム、フェニルリチウム、２－ナフチルリチウム、２－ブチル－フェニルリチウム、４－フェニル－ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物等が挙げられる。

[0022] 一方、前記リチウムアミド化合物としては、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチムジ－２－エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム－Ｎ－メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムメチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド等が挙げられる。

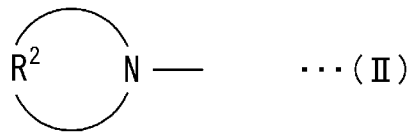
[0023] また、上記リチウムアミド化合物として、式：Ｌｉ－ＡＭ［式中、ＡＭは、下記式（Ｉ）：

[化1]



（式中、R^1は、それぞれ独立して炭素数１～１２の、アルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基である）で表される置換アミノ基、又は、下記式（II）：

[化2]



（式中、R^2は、３～１６個のメチレン基を有する、アルキレン基、置換アルキレン基、オキシアルキレン基又はＮ－アルキルアミノ－アルキレン基を示す）で表される環状アミノ基である］で表されるリチウムアミド化合物を用いることで、式（I）で表される置換アミノ基及び式（II）で表される環状アミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の窒素含有官能基が導入された変性ポリマーが得られる。

[0024] 上記式（I）において、R^1は、炭素数１～１２の、アルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、３－フェニル－１－プロピル基及びイソブチル基等が好適に挙げられる。なお、R^1は、それぞれ同じでも異なってもよい。

また、上記式（II）において、R^2は、３～１６個のメチレン基を有する、アルキレン基、置換アルキレン基、オキシアルキレン基又はＮ－アルキルアミノ－アルキレン基である。ここで、置換アルキレン基には、一置換から八置換のアルキレン基が含まれ、置換基としては、炭素数１～１２の、鎖状若しくは分枝状アルキル基、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基が挙げられる。また、R^2として、具体的には、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オキシジエチレン基、Ｎ

－アルキルアザジエチレン基、ドデカメチレン基及びヘキサデカメチレン基等が好ましい。

[0025] 上記リチウムアミド化合物は、二級アミンとリチウム化合物から予備調製して重合反応に用いてもよいが、重合系中で生成させてもよい。

ここで、二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジイソブチルアミン等の他、アザシクロヘプタン（即ち、ヘキサメチレンイミン）、２－（２－エチルヘキシル）ピロリジン、３－（２－プロピル）ピロリジン、３，５－ビス（２－エチルヘキシル）ピペリジン、４－フェニルピペリジン、７－デシル－１－アザシクロトリデカン、３，３－ジメチル－１－アザシクロテトラデカン、４－ドデシル－１－アザシクロオクタン、４－（２－フェニルブチル）－１－アザシクロオクタン、３－エチル－５－シクロヘキシル－１－アザシクロヘプタン、４－ヘキシル－１－アザシクロヘプタン、９－イソアミル－１－アザシクロヘプタデカン、２－メチル－１－アザシクロヘプタデセ－９－エン、３－イソブチル－１－アザシクロドデカン、２－メチル－７－ｔｅｒｔ－ブチル－１－アザシクロドデカン、５－ノニル－１－アザシクロドデカン、８－（４’－メチルフェニル）－５－ペンチル－３－アザビシクロ［５．４．０］ウンデカン、１－ブチル－６－アザビシクロ［３．２．１］オクタン、８－エチル－３－アザビシクロ［３．２．１］オクタン、１－プロピル－３－アザビシクロ［３．２．２］ノナン、３－（ｔｅｒｔ－ブチル）－７－アザビシクロ［４．３．０］ノナン、１，５，５－トリメチル－３－アザビシクロ［４．４．０］デカン等の環状アミンが挙げられる。また、リチウム化合物としては、上記ヒドロカルビルリチウムを用いることができる。

[0026] 本発明の変性ポリマーの製造方法には、連鎖移動剤として、１，２－ブタジエンを使用し、該１，２－ブタジエンは、リビングポリマーの活性部位（末端カルバニオン等）を移動させる作用を有する。

ここで、１，２－ブタジエンの使用量は、該１，２－ブタジエン（１，２

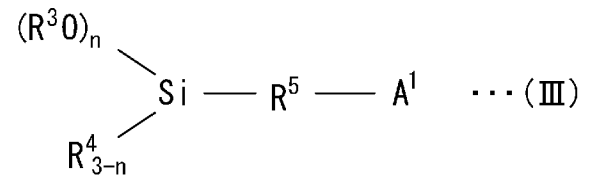
－Ｂｄ）と前記リチウム含有重合開始剤中のリチウム（Ｌｉ）とのモル比（１，２－Ｂｄ／Ｌｉ）が０．３７以下、好ましくは０．１０～０．３５となるように選択される。１，２－ブタジエン（１，２－Ｂｄ）と前記リチウム含有重合開始剤中のリチウム（Ｌｉ）とのモル比（１，２－Ｂｄ／Ｌｉ）が０．３７以下であれば、リチウム含有重合開始剤中のリチウムに対して１，２－ブタジエンの分子数が少なく、活性部位の移動による失活を低減でき、変性率を向上させることができる。

[0027] 本発明の変性ポリマーの製造方法に用いる変性剤は、生成したリビングポリマーの活性部位と反応して、ポリマーに官能基を付加し、変性ポリマーを生成させる。ここで、変性剤としては、窒素原子及びケイ素原子の少なくとも一方を含む変性剤が好ましい。

[0028] 上記窒素原子を含む変性剤（即ち、窒素含有化合物）としては、置換又は非置換のアミノ基、アミド基、イミノ基、イミダゾール基、ニトリル基、ピリジル基等を有する窒素含有化合物が挙げられ、より具体的には、Ｎ，Ｎ’－ジメチルイミダゾリジノン（１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン）、Ｎ－メチルピロリドン、４－ジメチルアミノベンジリデンアニリン、４，４’－ビス（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］メチルエチルケトン、４，４’－ビス（１－ヘキサメチレンイミノメチル）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（１－ピロリジノメチル）ベンゾフェノン、４－（１－ヘキサメチレンイミノメチル）ベンゾフェノン、４－（１－ピロリジノメチル）ベンゾフェノン、［４－（１－ヘキサメチレンイミノ）フェニル］メチルエチルケトン等が挙げられる。

[0029] また、上記ケイ素原子を含む変性剤（即ち、ケイ素含有化合物）としては、ヒドロカルビルオキシシラン化合物が好ましく、下記式（III）：

[化3]



［式中、A^1は（チオ）エポキシ、（チオ）インシアネート、（チオ）ケトン、（チオ）アルデヒド、イミン、アミド、イソシアヌル酸トリエステル、（チオ）カルボン酸ヒドロカルビルエステル、（チオ）カルボン酸の金属塩、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物及び炭酸ジヒドロカルビルエステルの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基で；R^3及びR^4は、それぞれ独立に炭素数１～２０の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数６～１８の一価の芳香族炭化水素基で；R^5は単結合又は炭素数１～２０の二価の不活性炭化水素基であり；ｎは１～３の整数であり；R^3Oが複数ある場合、複数のR^3Oは互いに同一でも異なっていてもよく；R^4が複数ある場合、複数のR^4は互いに同一でも異なっていてもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない］、又は、下記式(IV)：

$$R^6_p-Si-(OR^7)_{4-p} \quad \cdots \quad (IV)$$

［式中、R^6及びR^7は、それぞれ独立して炭素数１～２０の一価の脂肪族炭化水素基又は炭素数６～１８の一価の芳香族炭化水素基であり；ｐは０～２の整数であり；R^6が複数ある場合、複数のR^6は互いに同一でも異なっていてもよく；OR^7が複数ある場合、複数のOR^7は互いに同一でも異なっていてもよく；また分子中には活性プロトン及びオニウム塩は含まれない］で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物が更に好ましい。

ここで、「（チオ）エポキシ」とは、エポキシ及びチオエポキシを指し、「（チオ）インシアネート」とは、インシアネート及びチオインシアネートを指し、「（チオ）ケトン」とは、ケトン及びチオケトンを指し、「（チオ）アルデヒド」とは、アルデヒド及びチオアルデヒドを指し、「（チオ）カルボン酸ヒドロカルビルエステル」とは、カルボン酸ヒドロカルビルエステル及びチオカルボン酸ヒドロカルビルエステルを指し、「（チオ）カルボン

酸の金属塩」とは、カルボン酸の金属塩及びチオカルボン酸の金属塩を指す。

[0030] 式（III）に関し、A^1における官能基の中で、イミンはケチミン、アルジミン、アミジンを包含し、（チオ）カルボン酸ヒドロカルビルエステルは、アクリレートやメタクリレート等の不飽和カルボン酸エステルを包含する。また、（チオ）カルボン酸の金属塩の金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Ａｌ、Ｓｎ、Ｚｎ等を挙げることができる。また、ｎは１～３の整数であるが、３が好ましい。

[0031] R^3及びR^4としては、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～１８のアルケニル基、炭素数６～１８のアリール基、炭素数７～１８のアラルキル基等が挙げられる。ここで、上記アルキル基及びアルケニル基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、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、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。また、上記アリール基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。更に、上記アラルキル基は、芳香環上に低級アルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0032] R^5の内の炭素数１～２０の二価の不活性炭化水素基としては、炭素数１～２０のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。該直鎖状アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が挙げられる。

[0033] 式（III）で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば

、（チオ）エポキシ基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、２－グリシドキシエチルトリメトキシシラン、２－グリシドキシエチルトリエトキシシラン、（２－グリシドキシエチル）メチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、（３－グリシドキシプロピル）メチルジメトキシシラン、２－（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、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル（メチル）ジメトキシシラン及びこれらの化合物におけるエポキシ基をチオエポキシ基に置き換えたものを挙げることができるが、これらの中でも、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び３－グリシドキシプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。

また、イミン基含有ヒドロカルビルオキシシラン化合物として、Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン、Ｎ－（１－メチルエチリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン、Ｎ－エチリデン－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン、Ｎ－（１－メチルプロピリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン、Ｎ－（４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンジリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン、Ｎ－（シクロヘキシリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン、及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等を挙げることができるが、これらの中でも、Ｎ－（１-メチルプロピリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン及びＮ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミンが特に好ましい。

また、イミン（アミジン）基含有化合物としては、１－［３－（トリエトキシシリル）プロピル］－４，５－ジヒドロイミダゾール、１－［３－（トリメトキシシリル）プロピル］－４，５－ジヒドロイミダゾール、Ｎ－（３

－トリエトキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾール、Ｎ－（３－イソプロポキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾール、Ｎ－（３－メチルジエトキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾール等が挙げられ、これらの中でも、Ｎ－（３－トリエトキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾールが好ましい。

更に、その他のヒドロカルビルオキシシラン化合物として、以下のものを挙げることができる。即ち、カルボン酸エステル基含有化合物としては、３－メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロイロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロイロキシプロピルトリイソプロポキシシラン等が挙げられ、これらの中でも、３－メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

また、イソシアネート基含有化合物としては、３－イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、３－イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、３－イソシアナトプロピルトリイソプロポキシシラン等が挙げられ、これらの中でも、３－イソシアナトプロピルトリエトキシシランが好ましい。

更に、カルボン酸無水物含有化合物としては、３－トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、３－メチルジエトキシシリルプロピルコハク酸無水物等が挙げられ、これらの中でも、３－トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物が好ましい。

[0034] 一方、式（IV）において、R^6及びR^7については、それぞれ上記式（III）におけるR^3及びR^4について説明した通りである。式（IV）で表されるヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ－ｎ－プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ－ｎ－ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、テトラ－ｔｅｒｔ－ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシ

ラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらの中でも、テトラエトキシシランが好ましい。

[0035] 上記変性剤の使用量は、使用したリチウム含有重合開始剤１ｍｏｌに対して、０．２５～３．０ｍｏｌの範囲が好ましく、０．５～１．５ｍｏｌの範囲が更に好ましい。

[0036] 本発明の変性ポリマーの製造方法は、溶液重合で行なうことが好ましい。ここで、溶液重合に使用する溶媒としては、重合反応に不活性な炭化水素溶媒が好ましく、該重合反応に不活性な炭化水素溶媒としては、プロパン、ｎ－ブタン、イソブタン、ｎ－ペンタン、イソペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、１－ブテン、イソブテン、トランス－２－ブテン、シス－２－ブテン、１－ペンテン、２－ペンテン、１－ヘキセン、２－ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

また、溶液重合の場合、溶液中の上記原料モノマーの濃度は、５～５０質量％の範囲が好ましく、１０～３０質量％の範囲が更に好ましい。

[0037] 本発明の変性ポリマーの製造方法は、ランダマイザーの存在下で実施してもよい。該ランダマイザーは、共役ジエン化合物のミクロ構造を制御することができ、例えば、原料モノマーとして１，３－ブタジエンを用いて製造したポリマーのブタジエン単位のビニル結合（１，２－結合）含量を制御したり、モノマーとして共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを用いたコポリマーの共役ジエン化合物単位と芳香族ビニル化合物単位とをランダム化する等の作用を有する。

上記ランダマイザーとしては、例えば、ジメトキシベンゼン、テトラヒド

ロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、２，２－ジ（テトラヒドロフラニル）プロパン、トリエチルアミン、ピリジン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、１，２－ジピペリジノエタン、カリウム－ｔ－アミレート、カリウム－ｔ－ブトキシド、ナトリウム－ｔ－アミレート等が挙げられる。これらランダマイザーの使用量は、リチウム含有重合開始剤１ｍｏｌに対して、０．０１～１００ｍｏｌの範囲が好ましい。

[0038] 本発明の変性ポリマーの製造方法では、上述した流通式反応器に、原料モノマーと、リチウム含有重合開始剤と、１，２－ブタジエンと、変性剤とを連続的に供給する。そして、流通式反応器内では、リチウム含有重合開始剤により、原料モノマーの重合が開始されると共に、１，２－ブタジエンにより、生成したリビングポリマー間で、活性部位が移動する。

ここで、低分子量のリビングポリマーは、より分子量の高いリビングポリマーからプロトン（H^+）を引き抜き、安定化する傾向がある。安定化した低分子量ポリマーは、更に成長せず、また、変性剤とも反応しないため、低分子量のまま且つ未変性のままとなる割合が高い。一方、プロトン（H^+）を引き抜かれた高分子量のリビングポリマーは、活性部位を複数有することとなり、更に成長して、更に高分子量化する。そして、高分子量のリビングポリマーと、変性剤とが反応することで、変性ポリマーが生成するため、変性剤由来の官能基を有する変性ポリマーは、分子量が高い傾向がある。従って、本発明の変性ポリマーの製造方法によれば、未変性の低分子量ポリマーと、変性剤由来の官能基を有する変性高分子量ポリマーとのブレンド物相当物を同時に製造することができる。

[0039] 本発明の変性ポリマーの製造方法では、前記重合及び変性を１１０℃以上で行い、好ましくは１１５～１３０℃で行う。１１０℃以上で原料モノマーの重合及び生成ポリマーの変性を行うことで、生成ポリマーの活性部位の連鎖移動を促進しつつ、変性を行うことができ、連鎖移動で失活した低分子量

成分は、未変性のままとなる確率が高く、一方、連鎖移動で活性部位を複数有することとなった高分子量成分は、変性反応を受ける確率が高くなるため、分子量による変性率の差異を大きくでき、不均一な変性率分布を有する変性ポリマーを合成できる。

[0040] ＜変性ポリマー＞

本発明の変性ポリマーは、上記の変性ポリマーの製造方法で製造されたことを特徴とする。本発明の変性ポリマーは、上述したマトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとのブレンド物に相当するため、ゴム組成物のマトリクス用変性ポリマーを、低分子量ポリマーで伸展する工程、及び／又は、マトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとを別々に合成して、ブレンドする工程を省略できる。

[0041] 本発明の変性ポリマーは、平均変性率が好ましくは６０％以上で、より好ましくは７０～９５％であり、分子量６００，０００における変性率が好ましくは９０％以上であり、分子量８０，０００における変性率が好ましくは４０％以下である。

前記変性ポリマーの平均変性率が６０％以上であれば、該変性ポリマーをゴム組成物に使用した場合、変性ポリマーと充填剤との親和性が高くなるため、ゴム組成物の低発熱性、耐摩耗性を向上させることができる。

また、変性ポリマーの分子量６００，０００における変性率が９０％以上で且つ分子量８０，０００における変性率が４０％以下であれば、上記特許文献１に開示の無変性の低分子量ポリマーと、マトリクス用変性ポリマーとのブレンド物と同様となり、該変性ポリマーをゴム組成物に使用することで、上記特許文献１に開示のゴム組成物と同様の、低発熱性と、高い耐摩耗性を発現させることができる。

[0042] なお、本発明の変性ポリマーは、特に限定されるものではないが、ポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）が７０，０００～２１０，０００、重量平均分子量（Ｍｗ）が１４０，０００～５００，０００、ピーク分子量（Ｍｐ）が１５０，０００～４００，０００の範囲であることが好ましい。これ

らの分子量を満たす変性ポリマーは、低ロス性と耐摩耗性のバランスに優れるという利点を有する。

[0043] ＜ゴム組成物＞

本発明のゴム組成物は、上記の変性ポリマーを含むことを特徴とする。本発明のゴム組成物は、前記変性ポリマーを含むため、低発熱性、耐摩耗性に優れる。本発明のゴム組成物において、前記変性ポリマーは、マトリクスのゴム成分としての作用と、軟化剤としての作用を兼ねる。なお、本発明のゴム組成物は、更に、前記変性ポリマー以外のゴム成分を含んでもよい。

[0044] 本発明のゴム組成物には、前記変性ポリマーの他に、カーボンブラック、シリカ等の充填剤、老化防止剤、シランカップリング剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加硫剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合することができる。これら配合剤としては、市販品を好適に使用することができる。

本発明のゴム組成物は、前記変性ポリマーに、必要に応じて適宜選択した各種配合剤とを配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

[0045] ＜タイヤ＞

本発明のタイヤは、上述したゴム組成物を用いたことを特徴とする。本発明のタイヤは、前記ゴム組成物が用いられているため、転がり抵抗が小さく、耐摩耗性に優れる。ここで、前記ゴム組成物を用いるタイヤの部位としては、トレッド、サイドウォール、ケース部材等が挙げられるが、トレッドが好ましい。

[0046] 本発明のタイヤは、適用するタイヤの種類に応じ、未加硫のゴム組成物を用いて成形後に加硫して得てもよく、又は予備加硫工程等を経た半架橋ゴム組成物（半加硫ゴム）を用いて成形後、さらに本加硫して得てもよい。なお、本発明のタイヤは、好ましくは空気入りタイヤであり、空気入りタイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気の他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

[0047] ＜その他の用途＞

また、タイヤ用途以外にも、防振ゴム、免震ゴム、ベルト（コンベアベルト）、ゴムクローラ、各種ホース、モランなどの、その他のゴム製品に、本発明のゴム組成物、又は、それを架橋してなる架橋ゴム組成物を使用することができる。

実施例

[0048] 以下に、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何ら限定されるものではない。なお、各種の測定及び評価は、下記の方法に基づいて行った。

[0049] （１）分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー［ＧＰＣ：東ソー製ＨＬＣ－８０２０、カラム：東ソー製ＧＭＨ－ＸＬ（２本直列）、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、各ポリマーのポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、ピーク分子量（Ｍｐ）を求めた。

[0050] （２）ミクロ構造及び結合スチレン量

生成したポリマーのブタジエン含量（質量％）と、ブタジエン部分のビニル結合量（質量％）と、スチレン含量（質量％）を^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの積分比より求めた。

[0051] （３）変性率

（ｉ）バッチ重合品の変性率の測定法

ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）を用いて、未反応物の変性剤量を測定することにより、変性剤の消費率を算出し、その値を変性率とした。

（ｉｉ）連続重合品の変性率の測定法

変性剤を入れる直前の反応器からポリマーセメントを耐圧ボトルに取り出し、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（ＤＥＡＢ）を多量に添加し、５０℃に保たれた恒温槽にて３０分間撹拌した。

得られた反応物に、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（Ｂ

ＨＴ）を添加し、１１０℃に調温された熱ロールで乾燥した。

得られたＤＥＡＢで変性されたサンプルを、分子量測定用のＧＰＣにて測定し、ＵＶ検出器により２８０ｎｍにおける吸収強度を分析した。

バッチ重合にて作製した同一分子量で且つ変性率が既知のＤＥＡＢで変性されたサンプル対比の強度を比較することにより、特定の分子量における変性率を算出した。平均変性率は、８０，０００～６００，０００までの変性率の平均により算出した。

[0052] （４）生産性

原料モノマーの転化率が１００％に達するまでの時間を測定した。

ここで、流通式反応器を用いた連続重合においては、反応器内の滞留時間とした。

表１及び表２においては、比較例３を基準として、１００％に達するまでの時間（又は滞留時間）の逆数にて指数表示を行い、表３及び表４においては、比較例９を基準として、１００％に達するまでの時間（又は滞留時間）の逆数にて指数表示を行った。指数値が大きい程、原料モノマーの転化率が１００％に達するまでの時間が短く、生産性が高いことを示す。

[0053] （５）発熱性（ｔａｎδ）

得られたゴム組成物を１６０℃で２０分加硫後、動的せん断粘弾性測定装置（レオメトリックス社製）を使用し、温度６０℃、動歪５％、周波数１５Ｈｚでｔａｎδを測定した。表５においては、比較例１６のｔａｎδを１００とし、表６においては、比較例２１のｔａｎδを１００として下記式にて指数表示した。指数値が小さい程、発熱性が低く、ヒステリシスロスが小さいことを示す。

発熱性指数＝［（供試ゴム組成物のｔａｎδ）／（比較例１６又は２１のゴム組成物のｔａｎδ）］×１００

[0054] （６）耐摩耗性

得られたゴム組成物を１６０℃で２０分加硫後、ＪＩＳ　Ｋ　６２６４－２：２００５に準拠し、ランボーン摩耗試験機を使用して、スリップ率２５

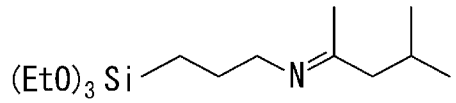
％、２３℃で摩耗量を測定し、表５においては、比較例１６の摩耗量の逆数を１００とし、表６においては、比較例２１の摩耗量の逆数を１００として下記式にて指数表示した。指数値が大きい程、摩耗量が少なく、耐摩耗性が良好であることを示す。

耐摩耗性指数＝［（比較例１６又は２１のゴム組成物の摩耗量）／（供試ゴム組成物の摩耗量）］×１００

[0055] ＜実施例１＞

内容積７６Ｌの流通式反応器に、モノマー全質量基準で、スチレンモノマーを３５質量％、１，３－ブタジエンモノマーを６５質量％含むヘキサン溶液（２０質量％濃度）を１３８．４７ｋｇ／時で供給した。さらに、重合開始剤として３質量％のｎ－ブチルリチウムを５０３．００ｇ／時で供給し、ｎ－ブチルリチウム対比０．１８当量の１，２－ブタジエン、０．５０当量の２，２－ジ（テトラヒドロフラニル）プロパン、０．５０当量のＮ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン（下記化学式で表される変性剤Ａ）を、反応器の底部より連続的に供給した。

[化4]



反応器の２／３の温度（底から約２／３の高さの側壁で測定した温度）を１２２℃に保持しながら、２０分の滞留時間で重合を行った。

上記反応で得られたポリマーセメントに、イソプロパノールを加えて重合反応を停止させ、老化防止剤として２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（ＢＨＴ）を添加した後、ブレンドタンクで約２時間保持した。その後、ポリマーセメントを、脱溶媒し、乾燥することにより、ポリマー１を得た。

得られたポリマー１のスチレン含量は３５質量％、ポリマー全量に対するブタジエン含量は６５質量％、ブタジエン部分のビニル結合量は２８質量％

であった。

[0056] ＜実施例２、比較例１～２＞

表１に示すように、ｎ－ブチルリチウム、２，２－ジ（テトラヒドロフラニル）プロパン、１，２－ブタジエンの供給割合を変化させ、重合温度を変化させる以外は、実施例１と同様にして、ポリマー２～４を製造した。

[0057] [表1]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ポリマー		ポリマー 1	ポリマー 2	ポリマー 3	ポリマー 4
スチレン投入割合（質量%）		35	35	35	35
1,3-ブタジエン投入割合（質量%）		65	65	65	65
n-ブチルリチウム（mmol/時）		234	234	234	245
2,2-ジ(テトラヒドロフラニル)プロパン（mol 比）＊		0.50	0.46	0.40	0.44
1,2-ブタジエン（mol 比）＊		0.18	0.35	0.44	0.46
変性剤種類		変性剤 A	変性剤 A	変性剤 A	変性剤 A
変性剤（mol 比）＊		0.50	0.50	0.50	0.50
重合及び変性温度（℃）		122	111	94	112
ポリマーの性状	スチレン含量（質量%）	35	35	36	35
	ビニル結合量（質量%）	28	27	28	28
	Mn（×1,000）	161	178	201	182
	Mw（×1,000）	451	427	402	455
	Mp（×1,000）	275	260	268	284
	分子量分布	2.8	2.4	2.0	2.5
	平均変性率（%）	67	65	69	41
	高分子量領域(600k)の変性率（%）	>90	>90	74	73
	低分子量領域(80k)の変性率（%）	28	35	58	30
ポリマーの生産性（指数）		117	112	107	112

＊ n-ブチルリチウムに対する mol 比

[0058] ＜比較例３＞

窒素置換された内容積５リットルのオートクレーブ反応器（バッチ式反応器）に、ヘキサン２４８６ｇ、２，２－ジ（テトラヒドロフラニル）プロパン０．１０ｍｏｌ／Ｌｉ、カリウム－ｔ－アミレート（ＫＴＡ）０．１０ｍｏｌ／Ｌｉ、スチレン１５４ｇ、１，３－ブタジエン２８５ｇを仕込んだ。反応器内容物の温度を１０℃に調整した後、ｎ－ブチルリチウム０．５８７ｍｍｏｌを添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は８５℃に達した。

重合転化率が９９％に達した時点で、１，３－ブタジエン１０ｇを追加し、更に５分重合させた。反応器からポリマー溶液を、メタノール１ｇを添加したシクロヘキサン溶液３０ｇ中に少量サンプリングした後、Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン（変性剤Ａ）０．５０ｍｏｌ／Ｌｉを加えて、変性反応を１５分間行った。その後、反応混合物に、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（ＢＨＴ）を添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、１１０℃に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、ポリマー５を得た。

[0059] ＜比較例４～６＞

表２に示すように、ｎ－ブチルリチウム、２，２－ジ（テトラヒドロフラニル）プロパン、カリウム－ｔ－アミレート（ＫＴＡ）の仕込み量を変化させる以外は、比較例３と同様にして、ポリマー６～８を製造した。なお、比較例６においては、変性剤を使用しなかった。

[0060] [表2]

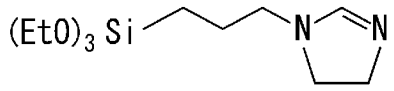
		比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリマー		ﾎﾟﾘﾏｰ 5	ﾎﾟﾘﾏｰ 6	ﾎﾟﾘﾏｰ 7	ﾎﾟﾘﾏｰ 8
スチレン投入割合（質量%）		35	35	35	35
1,3-ブタジエン投入割合（質量%）		65	65	65	65
n-ブチルリチウム（mmol）		0.587	0.859	1.122	2.357
2,2-ジ(テトラヒドロフラニル)プロパン（mol 比）＊		0.1	0.1	0.1	0.1
カリウム-t-アミレート（mol 比）＊		0.1	0.1	0.1	0.1
変性剤種類		変性剤 A	変性剤 A	変性剤 A	-
変性剤（mol 比）＊		0.50	0.50	0.50	-
ポリマーの性状	スチレン含量（質量%）	35	36	37	35
	ビニル結合量（質量%）	28	26	27	27
	Mn（×1,000）	250	168	112	68
	Mw（×1,000）	450	320	190	75
	Mp（×1,000）	281	192	147	70
	分子量分布	1.8	1.9	1.7	1.1
	平均変性率（%）	81	83	82	0
	高分子量領域(600k)の変性率（%）	-	-	-	-
	低分子量領域(80k)の変性率（%）	-	-	-	-
ポリマーの生産性（指数）		100	100	100	102

＊ n-ブチルリチウムに対する mol 比

[0061] ＜実施例３＞

Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン（変性剤Ａ）に代えて、Ｎ－（３－トリエトキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾール（下記化学式で表される変性剤Ｂ）を使用する以外は、実施例１と同様にして、ポリマー９を製造した。

[化5]



[0062] ＜実施例４、比較例７～８＞

表３に示すように、ｎ－ブチルリチウム、２，２－ジ（テトラヒドロフラニル）プロパン、１，２－ブタジエンの供給割合を変化させ、重合温度を変化させる以外は、実施例３と同様にして、ポリマー１０～１２を製造した。

[0063] [表3]

		実施例 3	実施例 4	比較例 7	比較例 8
ポリマー		ﾎﾟﾘﾏｰ 9	ﾎﾟﾘﾏｰ 10	ﾎﾟﾘﾏｰ 11	ﾎﾟﾘﾏｰ 12
スチレン投入割合（質量%）		35	35	35	35
1,3-ブタジエン投入割合（質量%）		65	65	65	65
n-ブチルリチウム（mmol/時）		234	234	234	245
2,2-ジ(テトラヒドロフラニル)プロパン（mol 比）＊		0.50	0.46	0.40	0.44
1,2-ブタジエン（mol 比）＊		0.18	0.35	0.44	0.46
変性剤種類		変性剤 B	変性剤 B	変性剤 B	変性剤 B
変性剤（mol 比）＊		0.50	0.50	0.50	0.50
重合温度（℃）		122	111	94	112
ポリマーの性状	スチレン含量（質量%）	36	37	35	36
	ビニル結合量（質量%）	27	28	27	28
	Mn（×1,000）	157	164	181	170
	Mw（×1,000）	455	377	344	442
	Mp（×1,000）	268	257	270	265
	分子量分布	2.9	2.3	1.9	2.6
	平均変性率（%）	71	68	68	39
	高分子量領域(600k)の変性率（%）	>90	>90	75	74
	低分子量領域(80k)の変性率（%）	24	36	60	28
ポリマーの生産性（指数）		117	112	107	112

＊ n-ブチルリチウムに対する mol 比

[0064] ＜比較例９＞

Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン（変性剤Ａ）に代えて、Ｎ－（３－トリエトキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾール（変性剤Ｂ）を使用する以外は、比較例３と同様にして、ポリマー１３を製造した。

[0065] ＜比較例１０～１１＞

表４に示すように、ｎ－ブチルリチウム、２，２－ジ（テトラヒドロフラニル）プロパン、カリウム－ｔ－アミレート（ＫＴＡ）の仕込み量を変化させる以外は、比較例９と同様にして、ポリマー１４～１５を製造した。

[0066] [表4]

		比較例 9	比較例 10	比較例 11
ポリマー		ポリマー 13	ポリマー 14	ポリマー 15
スチレン投入割合（質量%）		35	35	35
1,3-ブタジエン投入割合（質量%）		65	65	65
n-ブチルリチウム（mmol）		0.587	0.859	1.122
2,2-ジ(テトラヒドロフラニル)プロパン（mol 比）＊		0.1	0.1	0.1
カリウム-t-アミレート（mol 比）＊		0.1	0.1	0.1
変性剤種類		変性剤 B	変性剤 B	変性剤 B
変性剤（mol 比）＊		0.50	0.50	0.50
ポリマーの性状	スチレン含量（質量%）	36	35	35
	ビニル結合量（質量%）	27	28	25
	Mn（×1,000）	253	189	128
	Mw（×1,000）	480	340	205
	Mp（×1,000）	271	202	147
	分子量分布	1.9	1.8	1.6
	平均変性率（%）	77	79	84
	高分子量領域(600k)の変性率（%）	－	－	－
	低分子量領域(80k)の変性率（%）	－	－	－
ポリマーの生産性（指数）		100	100	100

＊ n-ブチルリチウムに対する mol 比

[0067] 表１～表４の結果から、本発明の変性ポリマーの製造方法は、生産性が高いことが分かる。

[0068] ＜ゴム組成物の調製と評価＞

表５及び表６に示す配合処方で、通常のバンバリーミキサーを用いて、混

練の第１段階、混練の最終段階の順に混練を行って、ゴム組成物を製造した。なお、混練の第１段階におけるゴム組成物の最高温度は１６０℃とし、混練の最終段階におけるゴム組成物の最高温度は１０５℃とした。

得られたゴム組成物の発熱性（ｔａｎδ指数）及び耐摩耗性を上記の方法により評価した。結果を表５及び表６に示す。

[0069] [表5]

				実施例５	実施例６	比較例１２	比較例１３	比較例１４	比較例１５	比較例１６
配合内容	混練第1段階	ポリマー1	質量部	120	－	－	－	－	－	－
		ポリマー2		－	120	－	－	－	－	－
		ポリマー3		－	－	120	－	－	－	－
		ポリマー4		－	－	－	120	－	－	－
		ポリマー5		－	－	－	－	30	－	－
		ポリマー6		－	－	－	－	40	100	100
		ポリマー7		－	－	－	－	30	－	－
		ポリマー8		－	－	－	－	20	20	－
		カーボンブラック N220 *1		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		シリカ *2		65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
		シランカップリング剤 *3		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		オイル		－	－	－	－	－	－	20.0
		ステアリン酸		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		老化防止剤 6PPD *4		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	混練最終段階	亜鉛華		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		加硫促進剤 DPG *5		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		加硫促進剤 MBTS *6		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		加硫促進剤 TBBD *7		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
評価	tan δ		指数	93	94	95	102	95	95	100
	耐摩耗性		指数	120	118	113	115	117	112	100

[0070]

[表6]

			実施例7	実施例8	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21
配合内容	混練第1段階 ポリマー9	質量部	120	－	－	－	－	－	－
	ポリマー10		－	120	－	－	－	－	－
	ポリマー11		－	－	120	－	－	－	－
	ポリマー12		－	－	－	120	－	－	－
	ポリマー13		－	－	－	－	30	－	－
	ポリマー14		－	－	－	－	40	100	100
	ポリマー15		－	－	－	－	30	－	－
	ポリマー8		－	－	－	－	20	20	－
	カーボンブラック N220 *1		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	シリカ *2		40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	シランカップリング剤 *3		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	オイル		－	－	－	－	－	－	20.0
	ステアリン酸		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	老化防止剤6PPD *4		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	混練最終段階 亜鉛華		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	加硫促進剤 DPG *5		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	加硫促進剤 MBTS *6		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤 TBBD *7		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
評価	tan δ	指数	96	97	98	104	98	98	100
	耐摩耗性	指数	115	114	108	109	114	112	100

[0071] ＊１：　旭カーボン株式会社製、商品名「＃８０」

＊２：　東ソー・シリカ株式会社製、商品名「ニップシールＡＱ」、ＢＥＴ表面積２０５ｍ^2／ｇ

＊３：　ビス（３－トリエトシキシリルプロピル）ジスルフィド（平均硫黄鎖長：２．３５）、Ｅｖｏｎｉｋ社製シランカップリング剤、商品名「Ｓｉ７５」（登録商標）

＊４：　Ｎ－（１，３－ジメチルブチル）－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン、大内新興化学工業株式会社製、商品名「ノクラック６Ｃ」

＊５：　１，３－ジフェニルグアニジン、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーＤ」

＊６：　ジ－２－ベンゾチアゾリルジスルフィド、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーＤＭ」

＊７：　Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、三新化学工業株式会社製、商品名「サンセラーＮＳ」

[0072] 表５及び表６から、本発明の方法で製造された変性ポリマーを用いたゴム組成物は、マトリクス用変性ポリマーと低分子量ポリマーとを別々に合成し

て配合したゴム組成物と同等の低発熱性及び耐摩耗性を有することが分かる。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明の方法で製造された変性ポリマーは、例えば、タイヤ等に用いられるゴム組成物に使用できる。また、本発明のゴム組成物は、タイヤ及びその他のゴム製品に利用できる。また、本発明のタイヤは、各種車輌向けのタイヤとして利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 流通式反応器に、少なくとも共役ジエン化合物を含む原料モノマーと、リチウム含有重合開始剤と、１，２－ブタジエンと、変性剤とを連続的に供給し、前記原料モノマーを連続的に重合させてポリマーを生成させつつ、該生成したポリマーの一部を前記変性剤で変性する、変性ポリマーの製造方法において、

前記重合及び変性を１１０℃以上で行い、

前記１，２－ブタジエン（１，２－Ｂｄ）と、前記リチウム含有重合開始剤中のリチウム（Ｌｉ）とのモル比（１，２－Ｂｄ／Ｌｉ）を０．３７以下とすることを特徴とする、

変性ポリマーの製造方法。

[請求項2] 前記変性剤が、窒素原子及びケイ素原子の少なくとも一方を含む、請求項１に記載の変性ポリマーの製造方法。

[請求項3] 前記原料モノマーが、更に芳香族ビニル化合物を含む、請求項１又は２に記載の変性ポリマーの製造方法。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか一項に記載の変性ポリマーの製造方法で製造されたことを特徴とする、変性ポリマー。

[請求項5] 平均変性率が６０％以上で、分子量６００，０００における変性率が９０％以上で、且つ分子量８０，０００における変性率が４０％以下である、請求項４に記載の変性ポリマー。

[請求項6] 請求項４又は５に記載の変性ポリマーを含むことを特徴とする、ゴム組成物。

[請求項7] 請求項６に記載のゴム組成物を用いたことを特徴とする、タイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/012734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F8/30(2006.01)i, *B60C1/00*(2006.01)i, *C08C19/25*(2006.01)i, *C08F2/38*(2006.01)i, *C08F36/04*(2006.01)i, *C08L15/00*(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)
C08F8/30, B60C1/00, C08C19/25, C08F2/38, C08F36/04, C08L15/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-179730 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 28 June 1994 (28.06.1994), claims; paragraphs [0017] to [0023], [0036]; examples & US 5272220 A claims; columns 5 to 6, 9 to 10; examples & EP 598193 A1	1-7
A	JP 7-149841 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 13 June 1995 (13.06.1995), paragraph [0014] & US 5405927 A column 5 & EP 645407 A1	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
20 June 2017 (20.06.17)	27 June 2017 (27.06.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/012734

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-520272 A (Firestone Polymers, LLC), 16 July 2015 (16.07.2015), claims; paragraphs [0008], [0019] to [0028], [0040]; examples & US 2015/0166738 A1 claims; paragraphs [0008], [0019] to [0028], [0040]; examples & WO 2013/184783 A2 & EP 2859020 A2 & CN 104428321 A & KR 10-2015-0021550 A	1-7
X	JP 2003-528176 A (Firestone Polymers, LLC), 24 September 2003 (24.09.2003), claims; paragraphs [0001], [0011] to [0023], [0025]; examples & US 2003/0083446 A1 claims; paragraphs [0001], [0009] to [0020], [0022]; examples & WO 2001/070821 A1 & EP 1422245 A2	1-6
A	JP 2015-218284 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 07 December 2015 (07.12.2015), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2014-108977 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 12 June 2014 (12.06.2014), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2014-108978 A (Japan Elastomer Co., Ltd.), 12 June 2014 (12.06.2014), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-119739 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 17 May 2007 (17.05.2007), entire text & US 7064171 B1 whole document & EP 1770105 A2 & CN 1935865 A	1-7
A	JP 2002-284814 A (Asahi Kasei Corp.), 03 October 2002 (03.10.2002), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 6-279620 A (Bridgestone Corp.), 04 October 1994 (04.10.1994), entire text & US 5576376 A whole document & EP 617060 A2	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１２７３４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F8/30(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/25(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F36/04(2006.01)i, C08L15/00(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.　C08F8/30, B60C1/00, C08C19/25, C08F2/38, C08F36/04, C08L15/00

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　１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１７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）

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
X	JP 6-179730 A（ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー）1994.06.28, 特許請求の範囲、【００１７】－【００２３】、【００３６】、実施例 & US 5272220 A, Claims, Columns 5-6, 9-10, Examples & EP 598193 A1	1-7
A	JP 7-149841 A（ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー）1995.06.13, 【００１４】 & US 5405927 A, Column 5 & EP 645407 A1	1-7

☑　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
２０．０６．２０１７	２７．０６．２０１７

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　３４４６
大久保　智之
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
X	JP 2015-520272 A (ファイヤーストーン　ポリマーズ　エルエルシー) 2015.07.16, 特許請求の範囲、【０００８】、【００１９】－【００２８】、【００４０】、実施例 & US 2015/0166738 A1, Claims, [0008], [0019]-[0028], [0040], Examples & WO 2013/184783 A2 & EP 2859020 A2 & CN 104428321 A & KR 10-2015-0021550 A	1-7
X	JP 2003-528176 A (フアイヤーストーン・ポリマース・エルエルシー) 2003.09.24, 特許請求の範囲、【０００１】、【００１１】－【００２３】、【００２５】、実施例 & US 2003/0083446 A1, Claims, [0001], [0009]-[0020], [0022], Examples & WO 2001/070821 A1 & EP 1422245 A2	1-6
A	JP 2015-218284 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2015.12.07, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2014-108977 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014.06.12, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2014-108978 A (日本エラストマー株式会社) 2014.06.12, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-119739 A (ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー) 2007.05.17, 全文 & US 7064171 B1, whole document & EP 1770105 A2 & CN 1935865 A	1-7
A	JP 2002-284814 A (旭化成株式会社) 2002.10.03, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 6-279620 A (株式会社ブリヂストン) 1994.10.04, 全文 & US 5576376 A, whole document & EP 617060 A2	1-7