

(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  
2019年3月7日(07.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/045053 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08C 19/42 (2006.01) C08C 19/26 (2006.01)  
B60C 1/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/032401
- (22) 国際出願日: 2018年8月31日(31.08.2018)
- (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 2017-168665 2017年9月1日(01.09.2017) JP  
特願 2018-092912 2018年5月14日(14.05.2018) JP
- (71) 出願人:株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 隆嗣 (TANAKA Takatsugu); 〒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). 福島 里佳 (FUKUSHIMA Rika); 〒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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER, RUBBER COMPOSITION, TIRE, AND METHOD FOR MANUFACTURING MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER

(54) 発明の名称: 変性共役ジエン系重合体、ゴム組成物、タイヤおよび変性共役ジエン系重合体の製造方法

(57) Abstract: Provided are a modified conjugated diene polymer, a rubber composition, and a tire, having excellent low-loss properties and durability. Further provided is a method for manufacturing a modified conjugated diene polymer, the method enabling the manufacture of the modified conjugated diene polymer according to the present invention. A modified conjugated diene polymer having two or more modified groups in each molecule of the modified conjugated diene polymer, and in which the modified groups between the molecules have noncovalent bonds having an energy of 10-250 kJ/mol. A rubber composition including the modified conjugated diene polymer. A tire obtained using the rubber composition. A method for manufacturing a modified conjugated diene polymer, the method including i) a step for anionically polymerizing at least a conjugated diene compound in the presence of an alkali metal compound and forming a conjugated diene polymer, ii) a step for furthermore adding an alkali metal compound to a conjugated diene polymer, and iii) a step for reacting the product obtained in step ii) with a modifying agent and introducing a modified group to the conjugated diene polymer.

(57) 要約: 低ロス性と耐久性に優れた、変性共役ジエン系重合体、ゴム組成物およびタイヤを提供すること。さらに、本発明の変性共役ジエン系重合体を製造可能な変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供すること。変性共役ジエン系重合体一分子中に変性基を2個以上有し、分子間の当該変性基同士が10~250 kJ/molのエネルギーの非共有結合を有する、変性共役ジエン系重合体。当該変性共役ジエン系重合体を含む、ゴム組成物。当該ゴム組成物を用いた、タイヤ。i) アルカリ金属化合物の存在下、少なくとも共役ジエン化合物をアニオン重合して、共役ジエン系重合体を形成する工程、ii) 共役ジエン系重合体に、アルカリ金属化合物をさらに添加する工程およびiii) ii)工程で得られた生成物を変性剤と反応させて、共役ジエン系重合体に変性基を導入する工程、を含む、変性共役ジエン系重合体の製造方法。

WO 2019/045053 A1

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

変性共役ジエン系重合体、ゴム組成物、タイヤおよび変性共役ジエン系重合体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、変性共役ジエン系重合体、ゴム組成物、タイヤおよび変性共役ジエン系重合体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、自動車の低燃費化に対する要求はより過酷なものとなりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗の低減が求められている。タイヤの転がり抵抗を下げる手法としては、ゴム組成物としてより発熱性の低い（低ロス性）材料を用いることが最も一般的な手法として行われている。

[0003] このような方法としては、例えば、充填剤にカーボンブラックを用い、重合活性末端をスズ化合物にて修飾する方法（例えば、特許文献1参照）、同様にカーボンブラックを用い、重合活性末端にアミノ基を導入する方法（例えば、特許文献2参照）などが開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭60-255838号公報

特許文献2：特開昭62-207342号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、一般に高分子材料では、ヒステリシスロスが低いほど破壊へエネルギーが多くまわるため、強度（耐久性）は低下する。

[0006] そこで、本発明は、低ロス性と耐久性に優れた変性共役ジエン系重合体を

提供することを目的とする。また、本発明は、低ロス性と耐久性に優れたゴム組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、低ロス性と耐久性に優れたタイヤを提供することを目的とする。さらに、本発明は、低ロス性と耐久性に優れた変性共役ジエン系重合体を得ることができる、変性共役ジエン系重合体の製造方法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

[0007] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体は、変性共役ジエン系重合体一分子中に変性基を2個以上有し、分子間の当該変性基同士が非共有結合を有し、当該非共有結合1つ当たりのエネルギーが10～250kJ/molである、変性共役ジエン系重合体である。

本発明に係る変性共役ジエン系重合体によれば、低ロス性と耐久性に優れる。

[0008] 本発明に係るゴム組成物は、上記いずれかの変性共役ジエン系重合体を含む、ゴム組成物である。

本発明に係るゴム組成物によれば、低ロス性と耐久性に優れる。

[0009] 本発明に係るタイヤは、上記いずれかのゴム組成物を用いた、タイヤである。

本発明に係るタイヤによれば、低ロス性と耐久性に優れる。

[0010] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体の製造方法は、

(i) 重合開始剤としてのアルカリ金属化合物の存在下、共役ジエン化合物単独で、または共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを、アニオン重合して、共役ジエン系重合体を形成する工程、

(ii) (i)工程の後、前記共役ジエン系重合体に、アルカリ金属化合物をさらに添加する工程、および

(iii) (ii)工程で得られた生成物を変性剤と反応させて、前記共役ジエン系重合体に変性基を導入する工程、を含む、変性共役ジエン系重合体の製造方法である。

本発明に係る変性共役ジエン系重合体の製造方法によれば、低ロス性と耐

久性に優れた変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、低ロス性と耐久性に優れた変性共役ジエン系重合体を提供することができる。また、本発明によれば、低ロス性と耐久性に優れたゴム組成物を提供することができる。また、本発明によれば、低ロス性と耐久性に優れたタイヤを提供することができる。さらに、本発明によれば、低ロス性と耐久性に優れた変性共役ジエン系重合体を得ることができる、変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について説明する。これらの記載は、本発明の例示を目的とするものであり、本発明を何ら限定するものではない。

[0013] 本発明では、2以上の実施形態を任意に組み合わせることができる。

[0014] 本発明において、変性共役ジエン系重合体の変性基同士の非共有結合1つ当たりのエネルギーは、 $M06/6-31G(d,p)$ を基底関数として、量子化学計算プログラムにGaussian 09を用いて求める。結合エネルギーは以下の通り計算する。まず非共有結合を形成するモノマーユニットだけをとりだし、会合状態のモデルを作製し会合状態のエネルギーを計算する。次いで会合状態を十分引き離し、解離状態のエネルギーを計算する。この会合状態のエネルギーと解離状態のエネルギーとの差から一分子あたりの結合エネルギーを求め、配位結合の数で割ることで一つあたりの結合エネルギーとする。

[0015] 本発明において、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、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から検量線を作製し、各変性共役ジエン系重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を求める。変性剤を用いる場合には、変性剤を加える前の重合反応系に脱気したイソプロパノールを適量加えて重合反応を停止させ、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパ

ノール溶液（BHT濃度：5質量%）0.5 mLを加え、常法に従い単離し、得られた変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量を測定することにより、変性剤と重合活性末端を反応させる前のポリスチレン換算重量平均分子量を求める。

[0016] （変性共役ジエン系重合体）

本発明に係る変性共役ジエン系重合体は、変性共役ジエン系重合体一分子中に変性基を2個以上有し、分子間の当該変性基同士が非共有結合を有し、当該非共有結合1つ当たりのエネルギーが10～250 kJ/molである、変性共役ジエン系重合体である。

[0017] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体によれば、低ロス性と耐久性に優れる。理論に拘束されることを望むものではないが、この理由は、分子間の当該変性基同士が、上記特定範囲の弱い結合エネルギーを持つ非共有結合を有することにより、当該変性共役ジエン系重合体の架橋物において、低歪では、非共有結合を維持することによって低ロス性に優れ、一方、高歪では、非共有結合が切れて、ロスが発生することによって、耐久性に優れるものと推測される。

[0018] さらに、本発明に係る変性共役ジエン系重合体によれば、wet グリップ性能も向上する。理論に拘束されることを望むものではないが、この理由は、一般的にグリップ時は当該変性共役ジエン系重合体の架橋物を含むゴムが大きく変形していると考えられ、この変形の際に上述した非共有結合が切れて、それによって生じたエネルギーロスが耐久性を向上させるだけでなく、wet グリップ性能も向上させるものと推測される。

[0019] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体において、前記非共有結合1つ当たりのエネルギーは、低ロス性と耐久性に優れる観点から、50～250 kJ/molであることが好ましい。

[0020] 一実施形態では、前記非共有結合1つ当たりのエネルギーは、60 kJ/mol以上、100 kJ/mol以上、150 kJ/mol以上、160 kJ/mol以上、170 kJ/mol以上、180 kJ/mol以上、19

0 k J / m o l 以上、200 k J / m o l 以上、210 k J / m o l 以上、220 k J / m o l 以上、230 k J / m o l 以上または240 k J / m o l 以上である。別の実施形態では、前記非共有結合1つ当たりのエネルギーは、240 k J / m o l 以下、230 k J / m o l 以下、220 k J / m o l 以下、210 k J / m o l 以下、200 k J / m o l 以下、190 k J / m o l 以下、180 k J / m o l 以下、170 k J / m o l 以下、160 k J / m o l 以下または150 k J / m o l 以下である。

[0021] (変性共役ジエン系重合体の製造方法)

本発明に係る変性共役ジエン系重合体の製造方法は、

(i) 重合開始剤としてのアルカリ金属化合物の存在下、共役ジエン化合物単独で、または共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを、アニオン重合して、共役ジエン系重合体を形成する工程、

(i i) (i) 工程の後、前記共役ジエン系重合体に、アルカリ金属化合物をさらに添加する工程、および

(i i i) (i i) 工程で得られた生成物を変性剤と反応させて、前記共役ジエン系重合体に変性基を導入する工程、を含む、変性共役ジエン系重合体の製造方法である。本発明に係る変性共役ジエン系重合体の製造方法は、前述の、本発明に係る変性共役ジエン系重合体を得るために好適に用いることができる。

[0022] (i) 重合開始剤としてのアルカリ金属化合物の存在下、共役ジエン化合物単独で、または共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを、アニオン重合して、共役ジエン系重合体を形成する工程（以下、単に(i)工程ということがある）は、例えば、特開2013-249379号、特開2016-003246号、特開2014-227458号などに記載の従来公知のアニオン重合と同様に行うことができる。

[0023] (i) 工程で用いる共役ジエン化合物としては、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などが挙げられる。一実施形態では、共役ジエン化合物の炭素数は、4~8で

ある。共役ジエン化合物は、1種単独で、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0024] 一実施形態では、共役ジエン化合物は、1,3-ブタジエンおよびイソプレンからなる群より選択される1種以上である。別の実施形態では、共役ジエン化合物は、1,3-ブタジエンのみである。

[0025] 本発明では、(i)工程で共役ジエン系重合体を形成するために用いられる少なくとも共役ジエン化合物を含む化合物(任意に、後述する芳香族ビニル化合物および非共役オレフィンを含む)をまとめてモノマーということがある。

[0026] (i)工程で、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合する場合、得られる変性共役ジエン系重合体中の共役ジエン単位(共役ジエン化合物由来の部分)の含有量は、特に限定されない。例えば、20mol%以上、40mol%以上、60mol%以上、80mol%以上、90mol%以上または95mol%以上であり、95mol%以下、90mol%以下、80mol%以下、60mol%以下、40mol%以下または20mol%以下である。一実施形態では、変性共役ジエン系重合体中の共役ジエン単位の含有量は、50~100mol%である。

[0027] (i)工程で用いることができる芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、アルキルスチレン、ハロゲン化アルキルスチレンなどが挙げられる。芳香族ビニル化合物は、1種単独で、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0028] アルキルスチレンのアルキル基の炭素数は、例えば、1~5個である。アルキルスチレンとしては、例えば、4-メチルスチレン、3-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレンなどが挙げられる。

[0029] ハロゲン化アルキルスチレンのアルキル基の炭素数は、例えば、1~5個である。ハロゲン化アルキルスチレンのハロゲンとしては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。ハロゲン化アルキルスチレンとしては、例えば、4-クロロメチルスチレン、3-クロロメチルスチレンなど



が挙げられる。

- [0030] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体の製造方法は、前記芳香族ビニル化合物が、スチレンと、アルキルスチレンおよびハロゲン化アルキルスチレンからなる群より選択される1種以上とを含むことが好ましい。これにより、変性基の導入がより容易になる。
- [0031] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体の製造方法は、前記共役ジエン系重合体を形成するモノマーに対して、前記アルキルスチレンおよびハロゲン化アルキルスチレンからなる群より選択される1種以上を合計0.1~3質量%の量で含むことが好ましい。これにより、製造時の作業性を確保しながら、低ロス性と耐久性に優れる。
- [0032] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体の製造方法は、前記アルキルスチレンが、4-メチルスチレンであり、前記ハロゲン化アルキルスチレンが、4-クロロメチルスチレンであることが好ましい。これにより、変性基の導入がさらに容易になる。
- [0033] (i) 工程で、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合する場合、得られる変性共役ジエン系重合体中の芳香族ビニル単位（芳香族ビニル化合物由来の部分）の含有量は、特に限定されない。例えば、0.1mol%以上、1mol%以上、5mol%以上、10mol%以上、20mol%以上、30mol%以上または40mol%以上であり、50mol%以下、45mol%以下、40mol%以下、30mol%以下、20mol%以下、10mol%以下、5mol%以下、1mol%以下または0.1mol%以下である。一実施形態では、変性共役ジエン系重合体中の芳香族ビニル単位の含有量は、0~50mol%である。
- [0034] (i) 工程では、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合する場合、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とに加えて、非共役オレフィンも共重合してもよい。非共役オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。一実施形態では、非共役オレフィ

ンの炭素数は、2～10である。非共役オレフィンは、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0035] 一実施形態では、非共役オレフィンは、非環状の非共役オレフィン、すなわち、直鎖の非共役オレフィンおよび分岐の非共役オレフィンから選択される1種以上である。別の実施形態では、非共役オレフィン、 $\alpha$ -オレフィンである。 $\alpha$ -オレフィンはオレフィンの $\alpha$ 位に二重結合を有するため、共役ジエン化合物との共重合を効率よく行うことができる。

[0036] 一実施形態では、非共役オレフィン、エチレン、プロピレンおよび1-ブテンからなる群より選択される1種以上である。別の実施形態では、非共役オレフィンは、エチレンのみである。

[0037] 重合開始剤として用いるアルカリ金属化合物としては、アニオン重合において公知のアルカリ金属化合物を用いることができる。アルカリ金属原子(M)としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Csなどが挙げられる。アルカリ金属化合物としては、例えば、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物などが挙げられる。アルカリ金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物が好ましい。

[0038] 有機アルカリ金属化合物としては、例えば、ヒドロカルビルリチウムおよびリチウムアミド化合物などが挙げられる。

[0039] ヒドロカルビルリチウムとしては、例えば、炭素数2～20のヒドロカルビル基を有するものが好ましく、例えば、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、イソブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-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、シクロベンチルリチウム、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などが挙げられる。

[0040] リチウムアミド化合物としては、例えば、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、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-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などが挙げられる。

- [0041] より効率よく本発明の変性共役ジエン系重合体を合成することができることから、(i)工程で使用するアルカリ金属化合物は、n-ブチルリチウムが好ましい。
- [0042] (i)工程で使用するアルカリ金属化合物の量は、適宜調節すればよいが、例えば、変性共役ジエン系重合体を形成するモノマー100質量部に対して、0.2~20mmolの範囲とすればよい。
- [0043] (ii)(i)工程の後、前記共役ジエン系重合体に、アルカリ金属化合物をさらに添加する工程(以下、単に(ii)工程ということがある)で添加するアルカリ金属化合物のアルカリ金属原子(M)としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Csなどが挙げられる。
- [0044] (ii)工程で添加するアルカリ金属化合物としては、(i)工程で説明したアルカリ金属化合物と同様である。(i)工程と(ii)工程のアルカリ金属化合物は、同じであってもよいし、異なってもよい。
- [0045] より効率よく本発明の変性共役ジエン系重合体を合成することができることから、(ii)工程で使用するアルカリ金属化合物は、sec-ブチルリチウムが好ましい。
- [0046] より効率よく本発明の変性共役ジエン系重合体を合成することができることから、(i)工程で使用するアルカリ金属化合物は、n-ブチルリチウムが好ましく、かつ、(ii)工程で使用するアルカリ金属化合物は、sec-ブチルリチウムが好ましい。
- [0047] (i)工程の後、別個に(ii)工程でアルカリ金属化合物をさらに添加

することによって、(i) 工程で形成された共役ジエン系重合体のポリマー主鎖の一方の末端以外の部分（ポリマー主鎖の途中など）にアルカリ金属原子が導入され（炭化水素鎖の水素原子がアルカリ金属原子で置換され）、その導入されたアルカリ金属原子が変性剤と反応し、分子間で非共有結合を形成し得る変性基が導入される。

[0048] しかし、例えば、(ii) 工程を行わずに、すなわち、アルカリ金属化合物をさらに添加せずに、本来、(ii) 工程で添加する量も含めて、(i) 工程で一度にアルカリ金属化合物を添加した場合、共役ジエン系重合体を形成する際のアニオン重合の反応開始点が増え、共役ジエン系重合体の分子量が小さくなるのみで、上述したように、共役ジエン系重合体のポリマー主鎖の一方の末端以外の部分にアルカリ金属原子が導入されない。そのため、この一方の末端部分にのみアルカリ金属化合物が導入された共役ジエン系重合体を変性剤と反応させて変性基を導入しても、変性基の数を2個以上とすることが困難であり、前述の本発明の変性共役ジエン系重合体を得られにくい。

[0049] したがって、(i) 工程で形成された共役ジエン系重合体のポリマー主鎖の一方の末端以外の部分に変性剤と反応し得るアルカリ金属原子を導入するために、(i) 工程の後に、アルカリ金属化合物をさらに添加する必要がある。

[0050] (ii) 工程でアルカリ金属原子が導入される部分は、例えば、芳香族ビニル化合物としてスチレンを用いた場合、スチレンのポリマー主鎖との結合部分の3級炭素原子である。この他、例えば、芳香族ビニル化合物としてスチレンと、4-メチルスチレンを用いた場合、スチレンのポリマー主鎖との結合部分の3級炭素原子に加えて、4-メチルスチレンのポリマー主鎖との結合部分の3級炭素原子および4位のメチル基の1級炭素原子に、アルカリ金属原子が導入される。この場合、3級炭素原子よりも、1級炭素原子の方が、立体障害が小さいため、1級炭素原子の方にアルカリ金属原子が優先的に導入されると考えられる。また、芳香族ビニル化合物を含まない重合体の

系では、芳香族ビニル化合物の場合より活性は劣るものの、アリル位の水素原子が追加で添加したアルカリ金属化合物のアルカリ金属原子と反応し、アルカリ金属原子が導入されると考えられる。

[0051] (i i) 工程で添加するアルカリ金属化合物の量は、適宜調節すればよいが、例えば、変性共役ジエン系重合体を形成するモノマー100質量部に対して、0.2~20mmolの範囲とすればよい。

[0052] (i) 工程で添加するアルカリ金属化合物の量 (mmol) と、(i i) 工程で添加するアルカリ金属化合物の量 (mmol) との比率 ((i i) / (i)) は、0.5~100であることが好ましく、0.9~20であることがより好ましい。

[0053] 前記芳香族ビニル化合物が、スチレンと、アルキルスチレンおよびハロゲン化アルキルスチレンからなる群より選択される1種以上とを含む場合、(i i) 工程で添加するアルカリ金属化合物の量は、例えば、変性共役ジエン系重合体を形成するモノマーに対して、0.1~3質量%の範囲とすればよく、0.1~1質量%が好ましい。これにより、作業性を確保しながら、低ロス性と耐久性に優れる。

[0054] (i i i) (i i) 工程で得られた生成物を変性剤と反応させて、前記共役ジエン系重合体に変性基を導入する工程（以下、単に(i i i) 工程ということがある）で用いる変性剤としては、例えば、炭酸ガス（二酸化炭素）、二硫化炭素などが挙げられる。

[0055] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体の製造方法は、前記変性剤が、炭酸ガスであることが好ましい。これにより、極性基を容易に非極性ポリマー中へ導入することができる。

[0056] 変性剤の量は、適宜調節すればよく、特に限定されない。例えば、変性剤として炭酸ガスを用いる場合、(i i) 工程の生成物を含む溶液の色が消えるまで炭酸ガスを吹き込めばよい。

[0057] 例えば、変性剤として、炭酸ガスを用いた場合、変性基は、-COOMとなる。例えば、変性剤として、アセトアルデヒドなどのアルデヒドを用いた

場合、変性基は、 $-OM$ となる。

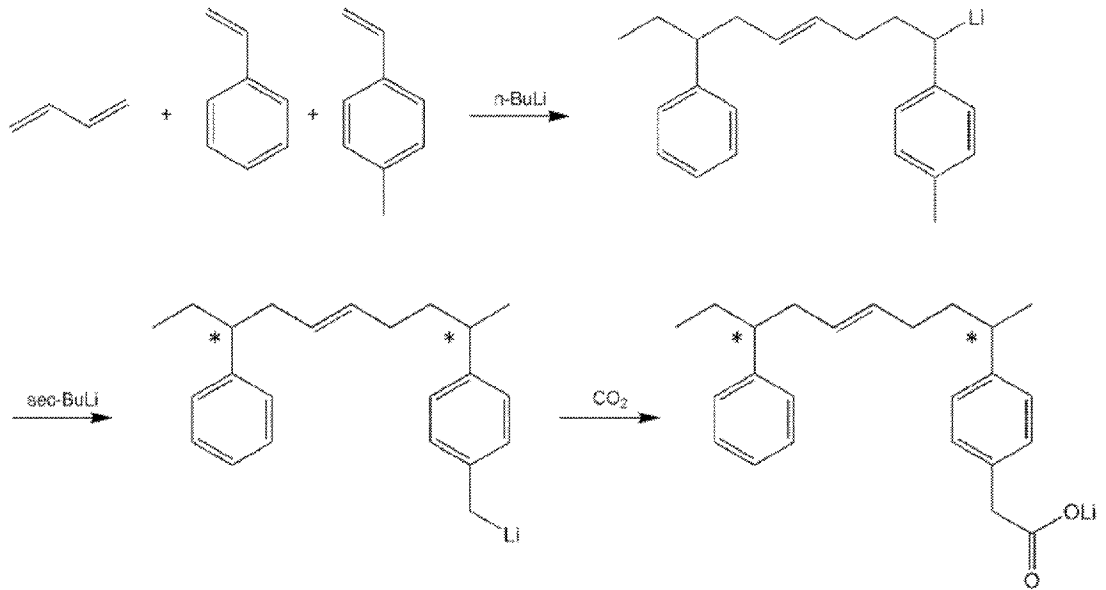
[0058] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体は、前記変性基が、 $-COOM$ および $-OM$  ( $M$ は、アルカリ金属原子である) からなる群より選択される1種以上であることが好ましい。これにより、適度な結合エネルギーをもつ配位結合を導入することができる。

[0059] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体は、前記変性基が、 $-COOLi$ および $-OLi$  からなる群より選択される1種以上であることが好ましい。これにより、適度な結合エネルギーを持つ配位結合を導入することができる。

[0060] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体の有する変性基は、一分子当たり2個以上であり、低ロス性と耐久性をより向上させる観点から、変性基の数は、一分子当たり3個以上が好ましく、取り扱い性の観点から、変性基の数は、一分子当たり30個以下が好ましい。

[0061] 以下のスキームは、共役ジエン化合物としてブタジエンを、芳香族ビニル化合物としてスチレンと4-メチルスチレンを、(i)工程のアルカリ金属化合物としてn-ブチルリチウムを、(ii)工程のアルカリ金属化合物としてsec-ブチルリチウムを、(iii)工程の変性剤として炭酸ガスを、それぞれ、用いた場合の(i)~(iii)工程の一例を示したスキームである。なお、この一例では、説明の簡略化のため、(ii)工程で共役ジエン系重合体の4-メチルスチレン単位の4位のメチル部分のみにLi原子が導入された中間体生成物を示しているが、式中の\*の付いた炭素原子、すなわち、スチレンのポリマー主鎖との結合部分の3級炭素原子と、4-メチルスチレンのポリマー主鎖との結合部分の3級炭素原子にもLi原子が導入され得る。

## [化1]



[0062] 上の一例で得られた変性共役ジエン系重合体は、変性基として $-\text{COOLi}$ を有し、例えば、この変性基中のカルボニル基のO原子が、別の変性共役ジエン系重合体分子の変性基中のLi原子に配位して非共有結合の一種である配位結合を形成する。なお、Li原子は配位数が4であるため、さらにもう二つの変性共役ジエン系重合体分子中の変性基のカルボニル基のO原子が前記Li原子に配位し得る。

[0063] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体の製造方法では、(ii)工程と(iii)工程を同時に行ってもよいし、(ii)工程の後に、(iii)工程を行ってもよい。

[0064] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体の製造方法では、(i)、(ii)および(iii)工程の他、(iii)工程において得られた変性共役ジエン系重合体を洗浄する工程などを含んでもよい。洗浄に用いる溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、水、バッファー水などが挙げられる。

[0065] 本発明においては、変性共役ジエン系重合体に対して、酸を添加しないことが好ましい。酸を加えることでリチウムが変性共役ジエン系重合体から除

かれ、配位結合を有さなくなる可能性があるためである。

[0066] 変性共役ジエン系重合体の分子量は特に限定されず、適宜調節すればよい。例えば、変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量 (Mw) は、100,000以上または150,000以上であり、1,000,000以下または500,000以下である。

[0067] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体は、重量平均分子量が、100,000以上であることが好ましい。これにより、低ロス性と耐久性を高度に両立することができる。

[0068] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体は、前記変性共役ジエン系重合体が、変性スチレンーブタジエン共重合体および変性ポリブタジエンからなる群より選択される1種以上であることが好ましい。これにより、低ロス性と耐久性により優れる。

[0069] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0070] (ゴム組成物)

本発明に係る変性共役ジエン系重合体は、上記いずれかの変性共役ジエン系重合体を含む、ゴム組成物である。変性共役ジエン系重合体は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0071] 本発明に係るゴム組成物には、上記変性共役ジエン系重合体以外のゴム成分が含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。このようなその他のゴム成分としては、公知のゴム成分から適宜選択すればよい。その他のゴム成分としては、例えば、天然ゴム、合成イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、ブチルゴム、イソブチレンとp-メチルスチレンの共重合体の臭化物、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリロブタジエンゴム、クロロプレングム、エチレンープロピレングム、エチレンープロピレングム、スチレンーイソプレングム、スチレンーイソブチレンーブタジエンゴム、イソブチレンーブタジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコンゴム



、フッ素ゴム、ウレタンゴム、などが挙げられる。これらのその他のゴム成分は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0072] <その他の成分>

本発明に係るゴム組成物には、上記変性共役ジエン系重合体および任意に含まれ得るその他のゴム成分の他、ゴム組成物に配合される公知の添加剤を適宜配合してもよい。このような添加剤としては、例えば、フィラー、加硫剤（架橋剤）、加硫促進剤、老化防止剤、補強剤、軟化剤、加硫助剤、着色剤、難燃剤、滑剤、発泡剤、可塑剤、加工助剤、酸化防止剤、スコーチ防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、着色防止剤、オイルなどが挙げられる。これらは、それぞれ、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0073] 本発明に係るゴム組成物は、フィラーをさらに含むことが好ましい。これにより、低ロス性と耐久性により優れる。また、wet グリップ性能も向上する。

[0074] <フィラー>

フィラーとしては、例えば、無機充填剤およびカーボンブラックなどが挙げられる。これらは、それぞれ、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明において、カーボンブラックは、無機充填剤に含めないものとする。

[0075] 無機充填剤としては、例えば、シリカ、水酸化アルミニウム、クレイ、アルミナ、タルク、マイカ、カオリン、ガラスバルーン、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。

[0076] 無機充填剤を用いる場合、シランカップリング剤などを使用して、適宜無機充填剤の表面処理をしてもよい。

[0077] カーボンブラックとしては、例えば、GPF (General Purpose Furnace)、FEF (Fast Extruding Fu

rnace)、SRF (Semi-Reinforcing Furnace)、HAF (High Abrasion Furnace)、SAF (Super Abrasion Furnace)、ISAF (Intermediate SAF) グレードのものなどが挙げられる。

[0078] 本発明に係るゴム組成物がフィラーを含む場合、その含有量は適宜調節すればよい。例えば、ゴム成分100質量部に対して、5~200質量部、10~200質量部または10~130質量部である。

[0079] <加硫剤 (架橋剤) >

加硫剤 (架橋剤) としては、特に制限はなく、適宜選択すればよい。加硫剤 (架橋剤) としては、例えば、硫黄系架橋剤、有機過氧化物系架橋剤、無機架橋剤、ポリアミン架橋剤、樹脂架橋剤、硫黄化合物系架橋剤、オキシムーニトロソアミン系架橋剤硫黄などが挙げられる。

[0080] 本発明に係るゴム組成物が架橋剤を含む場合、その含有量は適宜調節すればよい。例えば、ゴム成分100質量部に対し、0.1~20質量部または0.1~10質量部である。

[0081] <加硫促進剤>

加硫促進剤としては、特に制限はなく、適宜選択すればよい。加硫促進剤としては、例えば、グアジニン系化合物、アルデヒドーアミン系化合物、アルデヒドーアンモニア系化合物、チアゾール系化合物、スルフェンアミド系化合物、チオ尿素系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバメート系化合物、ザンテート系化合物などが挙げられる。

[0082] 本発明に係るゴム組成物が加硫促進剤を含む場合、その含有量は適宜調節すればよい。例えば、ゴム成分100質量部に対し、0.1~20質量部または0.1~10質量部である。

[0083] 本発明に係るゴム組成物の調製方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、変性共役ジエン系重合体を含む各成分を、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサーなどの混練り機を用いて混練りすることによって得られる。また、加硫促進剤と架橋剤以外の成分を非生

成（ノンプロ）段階で混合し、その混合物に加硫促進剤と架橋剤を生成（プロ）段階で配合および混合してゴム組成物を調製してもよい。

[0084] （ゴム製品）

本発明に係るゴム組成物を用いて得られるゴム製品としては、特に限定されないが、例えば、タイヤ、コンベヤベルト、防振ゴム、免震ゴム、ゴムクローラ、ホース、発泡体などが挙げられる。

[0085] 本発明に係るゴム組成物を用いてゴム製品を得る方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。ゴム組成物を架橋ないし加硫する条件としては、適宜調節すればよく、例えば、温度120～200℃、加温時間1分間～900分間とすればよい。

[0086] （タイヤ）

本発明に係るタイヤは、上記いずれかのゴム組成物を用いた、タイヤである。本発明のゴム組成物のタイヤにおける適用部位としては、特に限定されないが、例えば、トレッドゴム、ベーストレッドゴム、サイドウォールゴム、サイド補強ゴムおよびビードフィラーなどが挙げられる。

[0087] タイヤを製造する方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

## 実施例

[0088] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は、本発明の例示を目的とするものであり、本発明を何ら限定するものではない。

[0089] 実施例で用いた材料の詳細は以下のとおりである。

カーボンブラック：東海カーボン社製のN234

オイル：JX日鉱日石エネルギー社製のJOMO PROCESS NC300BN

ワックス：精工化学社製の商品名サタイト（登録商標）A

老化防止剤：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、大内新興化学工業社製の商品名ノクラック 6C

加硫促進剤：N－（シクロヘキシル）－2－ベンゾチアゾールスルフェンアミド、大内新興化学工業社製の商品名ノクセラ－C Z－P

[0090] 実施例において、変性共役ジエン系重合体の変性基同士の非共有結合1つ当たりのエネルギーは、上述した方法により求めた。また、実施例において、重合体のブタジエン部分のビニル結合量（表中、V iと表す）[%]と、スチレン含量（表中、S tと表す）[%]を<sup>1</sup>H－NMRの積分比から求めた。また、重合体の重量平均分子量は、上述した方法により求めた。

[0091] （比較例1）

無変性S B Rの調製

不活性雰囲気としたガラス瓶の中にシクロヘキサン（240 g）、ブタジエン／シクロヘキサン溶液（25質量%、216 g）、スチレン／シクロヘキサン溶液（28質量%、22 g）を加え混合したのち、2，2－ジ（2－テトラヒドロフリル）プロパン／シクロヘキサン溶液（1 M、0.20 mL）とn－ブチルリチウム（1.6 M、0.4 mL）を添加した。50℃で2時間ゆるやかに振とうさせ、引き続き脱気したイソプロパノールを適量加えることで重合を終了させた。得られたポリマーセメントをイソプロパノールで再沈殿させ、2，6－ジ－t－ブチル－p－クレゾール（BHT）のイソプロパノール溶液（BHT濃度：5質量%）0.5 mLを加えたのち、減圧乾燥させることで無変性のスチレン－ブタジエン共重合体（無変性S B R）を得た。

[0092] （比較例2）

無変性S B Rの調製

不活性雰囲気としたガラス瓶の中にシクロヘキサン（240 g）、ブタジエン／シクロヘキサン溶液（25質量%、194 g）、スチレン／シクロヘキサン溶液（27質量%、46 g）を加え混合したのち、2，2－ジ（2－テトラヒドロフリル）プロパン／シクロヘキサン溶液（1 M、0.35 mL）とn－ブチルリチウム（1.6 M、0.32 mL）を添加した。50℃で1時間ゆるやかに振とうさせ、引き続き脱気したイソプロパノールを適量

加えることで重合を終了させた。得られたポリマーセメントをイソプロパノールで再沈殿させ、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール溶液 (BHT濃度: 5質量%) 0.5 mLを加えたのち、減圧乾燥させることで無変性のスチレン-ブタジエン共重合体 (無変性SBR) を得た。

[0093] (実施例1)

COOLi変性SBR (低変性率) の調製

(i) 工程として、不活性雰囲気としたガラス瓶の中にシクロヘキサン (240 g)、ブタジエン/シクロヘキサン溶液 (25質量%、194 g)、スチレン/シクロヘキサン溶液 (27質量%、46 g)、4-メチルスチレン (480 mg) を加え混合したのち、2, 2-ジ-(2-テトラヒドロフリル) プロパン/シクロヘキサン溶液 (1M、0.35 mL) とn-ブチルリチウム (1.6M、0.32 mL) を添加した。50°Cで1時間ゆるやかに振とう、重合が完了し、共役ジエン系重合体の形成を確認した。

[0094] (ii) 工程として、(i) 工程で得られた共役ジエン系重合体を含む溶液に、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (418 mg)、sec-ブチルリチウム (1.0M、4.0 mL) を加えて、70°Cで2時間振とうさせた。

[0095] (iii) 工程として、(ii) 工程で得られた溶液に、炭酸ガスを色が消えるまで吹き込み、変性反応を完了させた。

[0096] その後、得られたポリマーセメントへ2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール溶液 (BHT濃度: 5質量%) 0.5 mLを加えたのち、イソプロパノールで再沈殿させ、減圧乾燥させることで目的とする低変性率の変性スチレン-ブタジエン共重合体を得た。

[0097] (実施例2)

実施例1において、4-メチルスチレンの添加量を、960 mgにして、sec-ブチルリチウムの添加量を1.0M、8.0 mLとしたこと以外は、実施例1と同様にアニオン重合と変性反応を行い、高変性率の変性スチレ

ンーブタジエン共重合体を得た。

[0098] (実施例3)

実施例1において、4-メチルスチレンの添加量を、71mgにして、sec-ブチルリチウムの添加量を1M、0.54mLとしたこと以外は、実施例1と同様にアニオン重合と変性反応を行い、低変性率の変性スチレンーブタジエン共重合体を得た。

[0099] (実施例4)

実施例1において、4-メチルスチレンの添加量を、213mgにして、sec-ブチルリチウムの添加量を1M、1.6mLとしたこと以外は、実施例1と同様にアニオン重合と変性反応を行い、中変性率の変性スチレンーブタジエン共重合体を得た。

[0100] (実施例5)

実施例1において、4-メチルスチレンの添加量を、425mgにして、sec-ブチルリチウムの添加量を1.0M、3.2mLとしたこと以外は、実施例1と同様にアニオン重合と変性反応を行い、高変性率の変性スチレンーブタジエン共重合体を得た。

[0101] (純ゴム組成物の調製)

比較例1から得られた無変性SBRと、実施例1～2から得られた変性SBRをゴム成分として用いて、比較例1および実施例1～2のそれぞれについて、以下の配合で純ゴム組成物（フィラーを配合しないゴム組成物）を調製した。

ゴム成分：100phr

老化防止剤：1phr

ワックス：1phr

亜鉛華：3phr

加硫促進剤：1.5phr

硫黄：1.5phr

[0102] そして、この純ゴム組成物を160℃、20分間加硫して得た純ゴム加硫

物について、以下の低ロス性の評価を行った。また、各純ゴム加硫物について、耐久性の評価として、耐亀裂成長性を評価した。その結果を表1に示す。

[0103] [表1]

純ゴム配合		比較例1	実施例1	実施例2
重合体	重合体一分子中の変性基数	0	11	22
	変性基種類	—	-COOLi	-COOLi
	変性基同士の非共有結合エネルギー (kJ/mol)	—	195	195
	重量平均分子量 Mw [kDa]	154	155	155
	St [%]	11	11	10
	Vi [%]	49	50	48
特性	低ロス性	100	109	126
	耐亀裂成長性	100	1637	4308

## [0104] &lt;低ロス性の評価&gt;

T Aインストルメント社製の粘弾性測定装置を用いて、温度50℃、周波数15Hz、歪10%で損失正接 ( $\tan \delta$ ) を測定した。 $\tan \delta$ の値は、その逆数を取り、比較例1の値を100とし、指数表示した。指数値が大きいほど、低ロス性に優れることを示す。

## [0105] &lt;耐亀裂成長性&gt;

J I S 3号試験片の中心部に0.5mmの亀裂を入れ、室温で40~150%の一定歪みで繰り返し疲労を与え、サンプルが切断するまでの回数を測定した。比較例1を100とし、指数表示した。指数値が大きいほど、耐亀裂成長性（耐久性）に優れることを示す。

## [0106] (フィラー配合ゴム組成物の調製)

比較例2から得られた無変性SBRと、実施例3~5から得られた変性SBRをゴム成分として用いて、比較例2および実施例3~5のそれぞれについて、以下の配合でフィラー配合ゴム組成物を調製した。

ゴム成分：100phr

カーボンブラック：50 phr

オイル：10 phr

老化防止剤：1 phr

ワックス：1 phr

亜鉛華：3 phr

加硫促進剤：1.5 phr

硫黄：1.5 phr

[0107] そして、このフィラー配合ゴム組成物を160℃、20分間加硫して得たフィラー配合ゴム加硫物について、純ゴム加硫物と同様に、低ロス性と耐亀裂成長性の評価を行った。加えて、フィラー配合ゴム加硫物について、以下のwetグリップ性能の評価を行った。比較例2を100とし、指数表示した。その結果を表2に示す。

[0108] <wetグリップ性能>

ブリティッシュ・ポータブル・スキッド・テスターを用いて、湿潤コンクリート路面に対する加硫ゴム試験片の抵抗値を測定した。比較例2を100として指数表示した。数値が大きいほど抵抗値が大きく、wetグリップ性能が良好であることを示す。

[0109] [表2]

フィラー配合

		比較例2	実施例3	実施例4	実施例5
重合体	重合体一分子中の変性基数	0	2	5	13
	変性基種類	—	-COOLi	-COOLi	-COOLi
	変性基同士の非共有結合エネルギー (kJ/mol)	—	195	195	195
	重量平均分子量 Mw [kDa]	191	192	196	189
	St [%]	20	19	19	19
	Vi [%]	64	64	64	64
特性	低ロス性	100	110	120	125
	耐亀裂成長性	100	118	140	140
	wetグリップ性能	100	102	104	106

[0110] 表1に示すように、純ゴム組成物の場合、実施例では、低ロス性と耐亀裂



成長性（耐久性）に優れる。特に、実施例では、変性共役ジエン系重合体の変性率が高くなるほど、耐亀裂成長性が格段に向上していることが分かる。また、表2に示すように、フィラー配合ゴム組成物の場合、実施例では、低ロス性と耐亀裂成長性（耐久性）に優れる。さらに、フィラー配合ゴム組成物の場合、実施例では比較例に比べて、wet グリップ性能も向上している。

### 産業上の利用可能性

[0111] 本発明によれば、低ロス性と耐久性に優れた変性共役ジエン系重合体を提供することができる。また、本発明によれば、低ロス性と耐久性に優れたゴム組成物を提供することができる。また、本発明によれば、低ロス性と耐久性に優れたタイヤを提供することができる。さらに、本発明によれば、低ロス性と耐久性に優れた変性共役ジエン系重合体を得ることができる、変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 変性共役ジエン系重合体一分子中に変性基を2個以上有し、分子間の当該変性基同士が非共有結合を有し、当該非共有結合1つ当たりのエネルギーが10～250kJ/molである、変性共役ジエン系重合体。
- [請求項2] 前記変性基が、 $-COOM$ および $-OM$ （Mは、アルカリ金属原子である）からなる群より選択される1種以上である、請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [請求項3] 前記変性基が、 $-COOLi$ および $-OLi$ からなる群より選択される1種以上である、請求項1または2に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [請求項4] 前記変性共役ジエン系重合体が、変性スチレンーブタジエン共重合体および変性ポリブタジエンからなる群より選択される1種以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [請求項5] 重量平均分子量が、100,000以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体を含む、ゴム組成物。
- [請求項7] フィラーをさらに含む、請求項6に記載のゴム組成物。
- [請求項8] 請求項6または7に記載のゴム組成物を用いた、タイヤ。
- [請求項9] 変性共役ジエン系重合体の製造方法であって、  
(i) 重合開始剤としてのアルカリ金属化合物の存在下、共役ジエン化合物単独で、または共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを、アニオン重合して、共役ジエン系重合体を形成する工程、  
(ii) (i)工程の後、前記共役ジエン系重合体に、アルカリ金属化合物をさらに添加する工程、および  
(iii) (ii)工程で得られた生成物を変性剤と反応させて、前記共役ジエン系重合体に変性基を導入する工程、を含む、変性共役

ジエン系重合体の製造方法。

- [請求項10] 前記芳香族ビニル化合物が、スチレンと、アルキルスチレンおよびハロゲン化アルキルスチレンからなる群より選択される1種以上とを含む、請求項9に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項11] 前記共役ジエン系重合体を形成するモノマーに対して、前記アルキルスチレンおよびハロゲン化アルキルスチレンからなる群より選択される1種以上を合計0.1～3質量%の量で含む、請求項10に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項12] 前記アルキルスチレンが、4-メチルスチレンであり、前記ハロゲン化アルキルスチレンが、4-クロロメチルスチレンである、請求項10または11に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項13] 前記変性剤が、炭酸ガスである、請求項9～12のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/032401

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C08C19/42 (2006.01) i, B60C1/00 (2006.01) i, C08C19/26 (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)

Int.Cl. C08C19/00-19/44, B60C1/00, C08L15/00-15/02, C08F8/00-8/50

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 A	JP 2008-143952 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 26 June 2008, claims 2, 15, 16, 18, 20, paragraphs [0021], [0023], [0024], [0039], [0041] production example 4, tables 1, 3 example 3 (Family: none)	1-8 9-13
X A	JP 47-044351 B1 (NIPPON SODA CO., LTD.) 09 November 1972, claims, column 4, line 12 to page 6, line 36, column 10, line 42 to column 11, line 6, example 1, table 1, example 4, table 4, example 5, table 5 (Family: none)	1-7 8-13

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  
30 October 2018 (30.10.2018)

Date of mailing of the international search report  
13 November 2018 (13.11.2018)

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/JP2018/032401

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-525232 A (BAYER AG.) 19 August 2004, claims 1-3, paragraphs [0020], [0033], examples & US 2003/0069365 A1, claims 1-4, paragraphs [0019], [0036], examples & WO 2002/085952 A2 & DE 10151391 A1 & CA 2444713 A & BR 209112 A & TW 588053 B & CN 1610700 A & KR 10-2003-0090777 A & HK 1077307 A	1-8 9-13
X Y A	US 3976628 A (THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY) 24 August 1976, claims 1-11, 14, column 1, line 37 to column 4, line 47, example 6 (Family: none)	9, 10, 13 11, 12 1-8
Y	US 3492369 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 27 January 1970, claims, column 2, line 31 to column 4, line 8 & GB 1144151 A & DE 1645136 A & FR 1478225 A & BE 681406 A & ES 327096 A	11, 12
A	JP 2003-534426 A (SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN) 18 November 2003, entire text & US 2003/0195288 A1, whole document & US 2004/0220315 A1 & WO 2001/090237 A1 & AU 6599901 A & BR 111085 A & CA 2408947 A & KR 10-2003-0005376 A & MX PA02011413 A & CN 1437635 A & ZA 200209398 A	1-13
A	JP 2009-161648 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 23 July 2009, entire text (Family: none)	1-13
A	JP 7-292159 A (KURARAY CO., LTD.) 07 November 1995, entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2004-538343 A (FIRESTONE POLYMERS, LLC ) 24 December 2004, entire text & US 2002/0183468 A1, whole document & WO 2002/079267 A1 & DE 60218439 T & ES 2280529 T	1-13
A	JP 50-053493 A (BRIDGESTONE TIRE CO., LTD.) 12 May 1975, entire text & US 3886127 A, whole document	1-13
A	JP 52-066597 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 02 June 1977, entire text (Family: none)	1-13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/032401

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-8

The "modified conjugated dien-based polymer" set forth in claims 1-5, the "rubber composition" set forth in claims 6 and 7, and the "tire" set forth in claim 8 are disclosed in the document stated in column C and lack novelty, and thus do not have a special technical feature.

Thus, claims 1-8 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 9-13

The "method for producing a modified conjugated dien-based polymer" set forth in claim 9 is also disclosed in the document stated in column C and lacks novelty, and thus does not have a special technical feature.

Thus, claims 9-13 are classified as invention 2.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08C19/42(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/26(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. C08C19/00-19/44, B60C1/00, C08L15/00-15/02, C08F8/00-8/50

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 A	JP 2008-143952 A (株式会社ブリヂストン) 2008.06.26, 請求項 2, 15, 16, 18, 20, [0021], [0023], [0024], [0039], [0041]製造例 4, [表 1], [表 3]実施例 3 (ファミリーなし)	1-8 9-13
X A	JP 47-044351 B1 (日本曹達株式会社) 1972.11.09, 特許請求の範囲, 第 4 欄第 12 行-第 6 頁第 36 行, 第 10 欄第 42 行-第 11 欄第 6 行, 実 施例 1, 表 1, 実施例 4, 表 4, 実施例 5, 表 5 (ファミリーなし)	1-7 8-13

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

30.10.2018

国際調査報告の発送日

13.11.2018

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)

武貞 亜弓

4 J

3130

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 A	JP 2004-525232 A (バイエル アクチェンゲゼルシャフト) 2004. 08. 19, 請求項 1-3, [0020], [0033], 実施例 & US 2003/0069365 A1, Claims 1-4, [0019], [0036], Examples & WO 2002/085952 A2 & DE 10151391 A1 & CA 2444713 A & BR 209112 A & TW 588053 B & CN 1610700 A & KR 10-2003-0090777 A & HK 1077307 A	1-8 9-13
X Y A	US 3976628 A (THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY) 1976. 08. 24, Claims 1-11, 14, 第 1 欄第 37 行-第 4 欄第 47 行, Example 6 (ファミリーなし)	9, 10, 13 11, 12 1-8
Y	US 3492369 A (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 1970. 01. 27, Claims, 第 2 欄第 31 行-第 4 欄第 8 行 & GB 1144151 A & DE 1645136 A & FR 1478225 A & BE 681406 A & ES 327096 A	11, 12
A	JP 2003-534426 A (ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン) 2003. 11. 18, 全文 & US 2003/0195288 A1, Whole document & US 2004/0220315 A1 & WO 2001/090237 A1 & AU 6599901 A & BR 111085 A & CA 2408947 A & KR 10-2003-0005376 A & MX PA02011413 A & CN 1437635 A & ZA 200209398 A	1-13
A	JP 2009-161648 A (住友ゴム工業株式会社) 2009. 07. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 7-292159 A (株式会社クラレ) 1995. 11. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2004-538343 A (ファイヤーストーン・ポリマース・エルエルシ ー) 2004. 12. 24, 全文 & US 2002/0183468 A1, Whole document & WO 2002/079267 A1 & DE 60218439 T & ES 2280529 T	1-13
A	JP 50-053493 A (ブリヂストンタイヤ株式会社) 1975. 05. 12, 全文 & US 3886127 A, Whole document	1-13
A	JP 52-066597 A (日本合成ゴム株式会社) 1977. 06. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-13



## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

## (発明1) 請求項1～8

請求項1～5に記載の「変性共役ジエン系重合体」、請求項6, 7に記載の「ゴム組成物」、請求項8に記載の「タイヤ」は、C欄に記載の文献に開示されており、新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、請求項1～8を発明1に区分する。

## (発明2) 請求項9～13

請求項9に記載の「変性共役ジエン系重合体の製造方法」も、C欄に記載の文献に開示されており、新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、請求項9～13を発明2に区分する。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。