

(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
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)



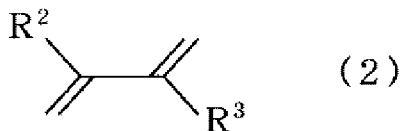
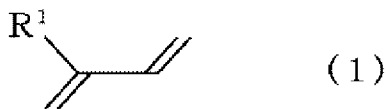
(10) 国際公開番号

WO 2013/128977 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 36/22 (2006.01) *C08F 236/22* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/051190
- (22) 国際出願日: 2013 年 1 月 22 日(22.01.2013)
- (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 2012-045819 2012 年 3 月 1 日(01.03.2012) JP
- (71) 出願人: 住友ゴム工業株式会社 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 鷲頭 健介 (WASHIZU, Kensuke); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 河村 洸, 外(KAWAMURA, Kiyoshi et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 22 号 NSビル Osaka (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
— 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BRANCHED CONJUGATED DIENE POLYMER

(54) 発明の名称: 分枝共役ジエン重合体の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing a branched conjugated diene polymer by copolymerizing 1 to 100 weight% of a branched conjugated diene compound (1) monomer (in the formula, R¹ represents a C₆₋₁₁ aliphatic hydrocarbon), 99 to 0 weight% of a conjugated diene compound (2) monomer (in the formula, R² and R³ are the same or different and represent a hydrogen atom and such), and/or 99 to 0 weight% of a vinyl compound (3) monomer (in the formula, R⁴ represents a C₆₋₁₀ aromatic hydrocarbon group and such), the method also involving consecutively adding a monomer solution to a catalyst solution and then polymerizing same. Said branched conjugated diene polymer is effective as the rubber composition for a tire to improve processability.

(57) 要約: 1～100重量%の分枝共役ジエン化合物(1)モノマー(式中、R¹は、炭素数6～11の脂肪族炭化水素を表す。)と、99～0重量%の共役ジエン化合物(2)モノマー(式中、R²およびR³は、同一もしくは異なって、水素原子等を表す。)および/または99～0重量%のビニル化合物(3)モノマー(式中、R⁴は、炭素数6～10の芳香族炭化水素基等を表す。)とを共重合する分枝共役ジエン重合体の製造方法であって、触媒溶液に、モノマー溶液を逐次添加して重合させることを含んでなる分枝共役ジエン重合体の製造方法を提供する。該分枝共役ジエン重合体は、タイヤ用ゴム成分として、加工性の改善等に有用である。

明 細 書

発明の名称：分枝共役ジエン重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、分枝共役ジエン重合体の製造方法、さらに詳しくは、分枝共役ジエン単独重合体および分枝共役ジエン共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、溶液重合によって調製される共役ジエン重合体または共役ジエンービニル化合物共重合体の重合反応においては、モノマー溶液に触媒を添加するにつれて、反応熱が増加するために反応温度が上昇し、特に、反応温度がモノマーの沸点を超えると急激な沸騰が始まり危険であるという問題があった。殊に、触媒量の多い液状ポリマーの製造においては、なおさらであった。

[0003] かかる問題に対処すべく、従来の溶液重合反応においては、安全面から耐圧型の反応容器が使用されてきた。さらに、該安全面からの対応は耐圧型の反応容器の使用のみに留まらず、内圧に耐え得る材料移送のための設備や反応温度を制御するための冷却設備の使用などをも必要とし、設備コストが嵩むという問題があった。また、急激な反応熱の発生を抑制するため、使用できる触媒量に制限を付す必要もあった。

[0004] ミルセンは、天然に存在する有機化合物で、モノテルペンに属するオレフィンの一種である。ミルセンには、 α -ミルセン（2-メチル-6-メチレンオクター-1, 7-ジエン）と β -ミルセン（7-メチル-3-メチレンオクター-1, 6-ジエン）の2種の異性体が存在するが、単にミルセンという場合、通常、後者を指す。特許文献1には、ミルセンの重合体が開示されている。

[0005] ファルネセンは、イソプレンのオリゴメ化やネロリドールの脱水反応によって化学的に合成されるイソプレノイド化合物の1種であり、主に香料またはその原料として利用されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭63－179908号公報

特許文献2：特開2008－156516号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、タイヤ用ゴム成分として加工性の改善に有用な分枝共役ジエン重合体の新規製造方法を提供するものである。

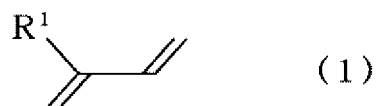
[0008] 本発明製法に係る目的物である分枝共役ジエン重合体（以下、単に、「本発明に係る目的物」、「本発明に係る分枝共役ジエン重合体」、「分枝共役ジエン重合体」などという）は、タイヤ用ゴム組成物の成分として、加工性の改善に有用であり、該分枝共役ジエン重合体を含んでなるタイヤ用ゴム組成物、とりわけ、耐磨耗性およびグリップ性能をともに高いレベルにまで向上せしめ、かつ、加工性においても優れた特性を示すタイヤ用ゴム組成物、および、該タイヤ用ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤの製造・作製に有用である。本発明は、かかるタイヤ用ゴム組成物および空気入りタイヤをも提供するものである。

[0009] 本発明に係る分枝共役ジエン重合体のうち、分枝共役ジエン化合物（1）を共役ジエン化合物（2）および／またはビニル化合物（3）と共重合させた分枝共役ジエン共重合体は、新規化合物であり、本発明は、かかる新規分枝共役ジエン共重合体をも提供するものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、一般式（1）

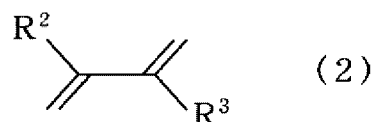
[化1]



(式中、 R^1 は、炭素数6～11の脂肪族炭化水素を表す。)

で示される分枝共役ジエン化合物モノマーを単独で重合させる、または、分枝共役ジエン化合物(1)モノマーと一般式(2)

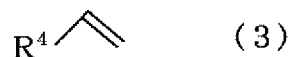
[化2]



(式中、 R^2 および R^3 は、同一もしくは異なって、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、またはハロゲン原子を表す。)

で示される共役ジエン化合物モノマーおよび／または一般式(3)

[化3]



(式中、 R^4 は、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数3～8の脂環式炭化水素基、または炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。)

で示されるビニル化合物モノマーとを共重合させる分枝共役ジエン重合体(ここに、該分枝共役ジエン重合体における分枝共役ジエン化合物(1)モノマーの重合比(1)は1～100重量%、共役ジエン化合物(2)モノマーの重合比(m)は99～0重量%、ビニル化合物(3)モノマーの重合比(n)は99～0重量%である。)の製造方法であって、

触媒溶液に、モノマー溶液を逐次添加して重合させる工程を含んでなる分枝共役ジエン重合体の製造方法に関する。

[0011] 逐次添加は、触媒溶液にモノマー溶液を滴下するものであることが好ましい。

[0012] 触媒は、有機リチウム化合物の1種または2種以上であるか、または、ランタノイド化合物、チタン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物から選択される1種または2種以上であることが好ましい。

[0013] 分枝共役ジエン化合物(1)モノマーの重合比(1)は、1～99重量%

であることが好ましい。

[0014] 共役ジエン化合物（２）は、１，３－ブタジエンおよび／またはイソプレンであることが好ましい。

[0015] ビニル化合物（３）は、スチレン、 α －メチルスチレン、 α －ビニルナフタレンおよび β －ビニルナフタレンからなる群から選択される１種または２種以上であることが好ましい。

[0016] また、本発明は、上記製造方法で製造した分枝共役ジエン重合体を含んでなるゴム組成物に関する。

[0017] さらに、本発明は、上記ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

発明の効果

[0018] 本発明の製造方法は、触媒溶液に、モノマー溶液を逐次添加して、モノマーを重合させるものであることから、反応を進行させるに十分な量の触媒の存在下、重合系内におけるモノマー濃度を、モノマーの添加量（あるいは速度）により制御することができる。このため、モノマーの濃度を、反応速度や反応温度の観点から常に適正な範囲に保つことが可能であり、反応暴走による急激な反応温度の上昇を防止するとともに、反応熱の発生を適正な範囲に制御することができる。したがって、本発明の製造方法によれば、反応温度が上昇し過ぎることがないので、反応容器として、通常の化学反応で使用される常圧型のものを使用することができる他、内圧に耐え得る材料移送のための設備や反応温度を制御するための冷却設備などの特別な設備を使用せずに済むため、コスト面で有利である。さらに、本発明の製造方法によれば、重合反応が効率的に進行するため、モノマーと触媒を一括で混合する従来の重合反応に比べ、短時間で重合を完了させることができるという利点が得られる。

[0019] また、本発明に係る分枝共役ジエン重合体は、タイヤ用ゴム組成物の成分として、加工性の改善に有用であり、該分枝共役ジエン重合体を使用することにより、耐磨耗性およびグリップ性能をともに高いレベルにまで向上せし

め、かつ、加工性においても優れたタイヤ用ゴム組成物が得られる。すなわち、タイヤの磨耗性やグリップ性能の改善には、例えば、ゴム成分に使用するポリマーの重量平均分子量（ M_w ）を大きくしたりする手法（ M_w が、例えば、25万以上、50万以上、または100万以上など）が考えられるが、この場合、 M_w の増加に伴いポリマーのムーニー粘度も上昇し、加工性が悪化する。しかし、本発明に係る分枝共役ジエン重合体は、同一の M_w で比較した場合そのムーニー粘度の上昇が抑えられたものであるため、これをタイヤ用ゴム組成物の成分として使用することにより、ムーニー粘度の上昇が抑えられ加工性に優れた、かつ、タイヤの磨耗性やグリップ性能が改善されたタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] <本発明に係る目的物>

本発明に係る分枝共役ジエン重合体とは、分枝共役ジエン化合物（1）を単独重合して得られる重合体、または、分枝共役ジエン化合物（1）と、共役ジエン化合物（2）および／またはビニル化合物（3）とを共重合して得られる共重合体をいう。

[0021] 本発明に係る分枝共役ジエン重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、3000以上であれば特に限定はないが、好ましくは25万以上、より好ましくは50万以上、さらに好ましくは100万以上である。 M_w が3000未満では流動性の高い液状ポリマーとなる傾向があり、 M_w が25万未満では加工性が悪化するという問題に至らない傾向にあるからである。一方、 M_w は、300万以下であれば特に限定はないが、好ましくは200万以下である。 M_w が300万超ではゴム弾性を持たない固形物となる傾向がある。

[0022] 分枝共役ジエン共重合体の数平均分子量（ M_n ）は、3000以上が好ましく、より好ましくは25万以上である。3000未満ではゴム組成物の硬度が増して加工性が悪化するという問題に至らない傾向にあるからである。一方、 M_n は300万以下が好ましく、より好ましくは200万以下である。 M_n が300万超ではゴム弾性を持たない固形物となる傾向がある。

。

[0023] 分枝共役ジエン重合体において、 M_w/M_n の好ましい範囲は、20.0以下、より好ましくは10.0以下である。 M_w/M_n が20.0超では、加工性が悪化するという問題に至らない傾向がある。一方、 M_w/M_n の下限値については、特に制限はなく、1.0以上において特に差し障りはない。

。

[0024] 分枝共役ジエン重合体のガラス転移温度 (T_g) は、通常、 $-110^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲である。例えば、遷移金属触媒で調製されるハイシスーブタジエンを比較的多く含有する分枝共役ジエン共重合体の T_g はハイシスーブタジエンを多く含有すればするほど低くなり、アニオン重合触媒で調製されるスチレンを比較的多く含有する分枝共役ジエン重合体の T_g はスチレンを多く含有すればするほど高くなる傾向がある。分枝共役ジエン重合体において、ハイシスーブタジエンを多く含有する分枝共役ジエン重合体やスチレンを多く含有する分枝共役ジエン重合体は、分枝共役ジエン化合物(1)を少量配合し共重合させるだけで加工性の改善を示すが、 T_g は分枝共役ジエン化合物(1)の配合によってはあまり変化しない場合がほとんどである。

[0025] 分枝共役ジエン重合体のムーニー粘度 ML_{1+4} (130°C) は、該重合体を構成する分枝共役ジエン化合物(1)を共役ジエン化合物(2)で置き換えた、同一分子量の共重合体との比較において、低いものである限り、加工性の改善という効果を奏し得るので、特に限定はないが、一般には、25以上であることが好ましく、より好ましくは30以上である。ムーニー粘度が25未満では、流動性を持つ傾向がある。一方、ムーニー粘度は160以下が好ましく、より好ましくは150以下、さらに好ましくは100以下、さらに好ましくは60以下である。ムーニー粘度が160超では加工する際に軟化剤や加工助剤が多く必要となる傾向がある。

[0026] 分枝共役ジエン重合体における、モノマーである分枝共役ジエン化合物(1)、共役ジエン化合物(2)およびビニル化合物(3)の重合比について説明する。

[0027] (分枝共役ジエン重合体における (1)、(m) および (n))

分枝共役ジエン化合物 (1) の重合比 (1) は、1 ~ 100 重量%であれば特に限定はないが、下限値としては、2.5 重量%以上が好ましく、5 重量%以上がさらに好ましい。1%未満では加工性を改善するという分枝共役ジエン化合物 (1) 配合の効果が十分に得られない傾向がある。一方、上限値としては、99 重量%以下、75 重量%以下が好ましく、60 重量%以下がより好ましく、50 重量%以下がさらに好ましく、15 重量%以下がさらに好ましい。99 重量%超では流動性のある重合体となる場合があり、また、分枝共役ジエン化合物 (1) の加工性に対する効果は15 重量%も配合すれば十分発揮される傾向があるからである。

[0028] 本発明の分枝共役ジエン重合体には、共役ジエン化合物 (2) および／またはビニル化合物 (3) が含まれ得る。

[0029] 分枝共役ジエン共重合体において、共役ジエン化合物 (2) の重合比 (m) の好ましい範囲の下限値は、1 重量%以上、より好ましくは50 重量%以上である。mが1 重量%未満では流動性のある重合体となる場合がある。一方、上限値は99 重量%以下、より好ましくは80 重量%以下、さらに好ましくは72.5 重量%以下、さらに好ましくは、55 重量%以下である。mが99 重量%超では加工性改善のため分枝共役ジエン化合物 (1) を共重合させることによる効果が小さくなる傾向がある。

[0030] また、ビニル化合物 (3) の重合比 (n) の好ましい範囲の下限値は、1 重量%以上、10 重量%以上、より好ましくは25 重量%以上、さらに好ましくは40 重量%以上である。nが1 重量%未満では流動性のある重合体となる場合があり、10 重量%未満ではゴムの硬さは加工性が問題となる程高くはなく、加工性改善のため分枝共役ジエン化合物 (1) を共重合させることによる効果が小さくなる傾向があり、また、nが25 重量%以上の場合には、ゴムのグリップ性能の向上に資する上に、共重合体の加工性が悪化することの問題が生じてくることから、分枝共役ジエン化合物 (1) を配合することによる加工性の改善効果が顕著に現れる傾向にあるため好ましく、nが4

0重量%以上の場合にはさらにその傾向が強い。上限値は99重量%以下、好ましくは97.5重量%以下、より好ましくは95重量%以下、さらに好ましくは80重量%以下、より好ましくは60重量%以下である。nが99重量%超では共重合体がゴム状とならず樹脂状になり分枝共役ジエン化合物(1)を共重合させることによる効果が小さくなる傾向がある。

[0031] なお、分枝共役ジエン重合体における、分枝共役ジエン化合物(1)、共役ジエン化合物(2)およびビニル化合物(3)の重合比(1)、(m)、(n)は、合計が100重量%である。したがって、例えば、分枝共役ジエン重合体が分枝共役ジエン化合物(1)、共役ジエン化合物(2)およびビニル化合物(3)の3種のモノマーからなる共重合体である場合においては、このうち任意の一つの下限値が上記好ましい範囲から選択されれば他の二つについては、上限値の取り得る範囲が自ずと定まる。また、任意の二つの下限値が上記好ましい範囲から選択されれば、残りの一つについてはその上限値が自ずと定まる。同様に、重合比(1)、(m)、(n)は、任意の一つの上限値が上記好ましい範囲から選択されれば他の二つについては、下限値の取り得る範囲が自ずと定まる。また、任意の二つの上限値が上記好ましい範囲から選択されれば、残りの一つについてはその下限値が自ずと定まる。

[0032] また、分枝共役ジエン重合体が分枝共役ジエン化合物(1)と共役ジエン化合物(2)またはビニル化合物(3)との2種のモノマーからなる共重合体である場合においては、いずれか一方の下限値ないし上限値が上記好ましい範囲から選択されれば、他方の上限値ないし下限値は自ずと定まる。

[0033] (分枝共役ジエン重合体が、分枝共役ジエン化合物(1)、共役ジエン化合物(2)およびビニル化合物(3)の3種のモノマーからなる分枝共役ジエン共重合体である場合における(1)、(m)および(n))

分枝共役ジエン化合物(1)の共重合比(1)は、1~99重量%であれば特に限定はないが、下限値としては、2.5重量%以上が好ましく、5重量%以上がさらに好ましい。1%未満では加工性を改善するという分枝共役

ジエン化合物（１）配合の効果が十分に得られない傾向がある。一方、上限値としては、７５重量％未満が好ましく、６０重量％未満がより好ましく、５０重量％未満がさらに好ましく、１５重量％未満がさらに好ましい。９９重量％超では流動性のある重合体となる場合があり、また、分枝共役ジエン化合物（１）の加工性に対する効果は１５重量％も配合すれば十分発揮される傾向があるからである。

[0034] 該分枝共役ジエン共重合体には、共役ジエン化合物（２）およびビニル化合物（３）の双方が含まれる。

[0035] 分枝共役ジエン共重合体において、共役ジエン化合物（２）の共重合比（ m ）の下限值は０重量％超であり、好ましい範囲は、１重量％以上、より好ましくは５０重量％以上である。 m が１重量％未満では流動性のある重合体となる傾向がある。一方、上限値は９９重量％未満、より好ましくは８０重量％未満、さらに好ましくは７２．５重量％未満、さらに好ましくは、５５重量％未満である。 m が９９重量％以上では加工性改善のため分枝共役ジエン化合物（１）を共重合させることによる効果が小さくなる傾向がある。

[0036] また、ビニル化合物（３）の共重合比（ n ）の下限值は０重量％超であり、好ましい範囲は、１０重量％以上、より好ましくは２５重量％以上、さらに好ましくは４０重量％以上である。 n が１０重量％未満ではゴムの硬さは加工性が問題となる程高くはなく、加工性改善のため分枝共役ジエン化合物（１）を共重合させることによる効果が小さくなる傾向があり、また、 n が２５重量％以上の場合には、ゴムのグリップ性能の向上に資する上に、共重合体の加工性が悪化するとの問題が生じてくることから、分枝共役ジエン化合物（１）を配合することによる加工性の改善効果が顕著に現れる傾向にあるため好ましく、 n が４０重量％以上の場合にはさらにその傾向が強い。上限値は９９重量％未満、好ましくは９７．５重量％未満、より好ましくは９５重量％未満、さらに好ましくは８０重量％未満、より好ましくは６０重量％未満である。 n が９９重量％以上では共重合体がゴム状とならず樹脂状になり分枝共役ジエン化合物（１）を共重合させることによる効果が小さくな

る傾向がある。

[0037] なお、分枝共役ジエン共重合体における、分枝共役ジエン化合物（１）、共役ジエン化合物（２）およびビニル化合物（３）の配合比 l 、 m 、 n は、合計が 100 重量%であることから、このうち任意の一つの下限値が上記好ましい範囲から選択されれば他の二つについては、上限値の取り得る範囲が自ずと定まる。また、任意の二つの下限値が上記好ましい範囲から選択されれば、残りの一つについてはその上限値が自ずと定まる。同様に、配合比（ l ）、（ m ）、（ n ）は、任意の一つの上限値が上記好ましい範囲から選択されれば他の二つについては、下限値の取り得る範囲が自ずと定まる。また、任意の二つの上限値が上記好ましい範囲から選択されれば、残りの一つについてはその下限値が自ずと定まる。

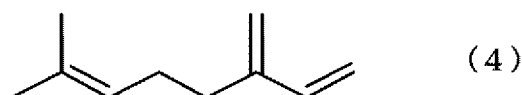
[0038] <分枝共役ジエン化合物（１）>

分枝共役ジエン化合物（１）において、炭素数 6～11 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基等のノルマル構造のもの、それらの異性体かつ／または不飽和体、並びに、それらの誘導体（例えば、ハロゲン化物および水酸基化物等）が挙げられる。そのうち、特に、4-メチルー3-ペンテニル基、4,8-ジメチルーノナー3,7-ジエニル基等、および、それらの誘導体が好ましい。

[0039] 分枝共役ジエン化合物（１）の具体例としては、例えば、ミルセン、ファルネセンなどが挙げられる。

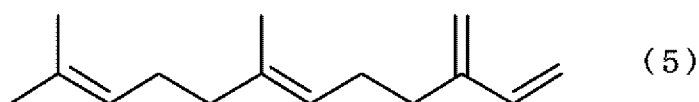
[0040] 本発明において、「ミルセン」とは、 α -ミルセン（2-メチルー6-メチレンオクター1,7-ジエン）と β -ミルセンのいずれをも含むものであるが、このうち、以下の構造を有する β -ミルセン（7-メチルー3-メチレンオクター1,6-ジエン）が好ましい。

[0041] [化4]



[0042] 一方、「ファルネセン」とは、 α -ファルネセン（（3 E， 7 E）- 3， 7， 11-トリメチル-1， 3， 6， 10-ドデカテトラエン）や β -ファルネセンなどいずれの異性体も含むものであるが、このうち、以下の構造を有する（E）- β -ファルネセン（7， 11-ジメチル-3-メチレン-1， 6， 10-ドデカトリエン）が好ましい。

[0043] [化5]



[0044] 分枝共役ジエン化合物（1）としては、1種または2種以上のものを使用することができる。

[0045] （共役ジエン化合物（2））

共役ジエン化合物（2）において、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられ、このうちメチル基が好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、このうち、塩素原子が好ましい。

[0046] 共役ジエン化合物（2）の R^2 または R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましい。共役ジエン化合物（2）の具体例としては、例えば、1，3-ブタジエン、イソプレン、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン等が好ましく、このうち、1，3-ブタジエン、イソプレン等が好ましい。

[0047] 共役ジエン化合物（2）としては、1種または2種以上のものを使用することができる。

[0048] （ビニル化合物（3））

ビニル化合物（3）において、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられ、このうちメチル基が好ましい。炭素数3～8の脂環式炭化水素基としては、シク

ロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基等が挙げられ、このうちシクロプロピル基、シクロブチル基が好ましい。炭素数6～10の芳香属炭化水素基としては、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル(tolyl)基、キシリル(xylyl)基、ナフチル基などが挙げられる。但し、トリル基におけるベンゼン環上のメチル基の置換位置はオルトー、メターもしくはパラのいずれの位置も含むものであり、キシリル基におけるメチル基の置換位置も、任意の置換位置のいずれをも含むものである。これらのうち、フェニル基、トリル(tolyl)基、ナフチル基が好ましい。ビニル化合物(3)の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -ビニルナフタレンまたは β -ビニルナフタレンが好ましい。

[0049] ビニル化合物(3)としては、1種または2種以上のものを使用することができる。

[0050] <製法>

本発明に係る分枝共役ジエン重合体の製造方法は、分枝共役ジエン化合物(1)のみを単独で重合させるか、または、分枝共役ジエン化合物(1)と共役ジエン化合物(2)および／またはビニル化合物(3)とを共重合させるものである。かかる重合において、モノマーを重合させる順序については特に限定はなく、例えば、すべてのモノマーを一度にランダム共重合させてもよいし、あるいは、あらかじめ特定のモノマー(例えば、分枝共役ジエン化合物(1)モノマーのみ、共役ジエン化合物(2)モノマーのみ、ビニル化合物(3)モノマーのみ、あるいは、これらから選ばれる任意のモノマーなど)を重合させた後に、残りのモノマーを共重合させたり、特定のモノマー毎に予め重合させたものをブロック共重合させてもよい。したがって、本発明に係る分枝共役ジエン重合体は、これら重合反応から得られるいずれの目的物をも含むものである。

[0051] 本発明の製造方法は、触媒溶液に、モノマー溶液を逐次添加して、モノマーを重合させる工程を含んでなるものである。

[0052] (逐次添加)

本発明において、逐次添加とは、触媒溶液に、モノマー溶液を、順を追って次々に加えることをいい、添加方法については特に限定はない。したがって、例えば、逐次添加するモノマー溶液の全量を、3分割や4分割等に分割して、分割した分を一度に添加する方法や、滴下する方法、あるいは、分割添加と滴下を組み合わせた方法など種々のものが含まれ得る。このうち、モノマー溶液を一定の速度で滴下する方法が、均一な目的物を得る観点や、操作が簡便であるとの観点、重合反応温度の制御が容易であるとの観点などから好ましい。

[0053] (反応温度)

重合反応の温度は、重合反応前の初期温度を指標に、重合反応中の最大温度を一定の範囲内に制御することにより、適切な範囲内とすることができる。最大温度は、重合反応前の初期温度、使用する触媒の種類、量および濃度、モノマーの種類、量および濃度、並びにモノマーの添加速度等により変動するが、適切な最大温度は、初期温度との差が約10℃以内の温度である。最大温度が初期温度の10℃超の温度になると、通常の生産設備での除熱が困難になり、特別な冷却設備などが必要となる傾向がある。重合反応の初期温度は、通常、5～45℃である。

[0054] 最大温度を初期温度との差において約10℃以内とすることは、例えば、モノマーの単位時間あたりの添加割合を、所定の値以下に抑えることにより実施することができる。例えば、モノマー溶液を一定の速度で滴下する場合には、該滴下速度を所定の値以下に抑えることにより、最大温度を初期温度との差において約10℃以内とすることができる。本発明において、モノマー溶液の滴下速度の好ましい具体例としては、例えば、本願の実施例1～8における反応条件下、モノマー溶液を2時間以上かけて滴下することが挙げられる。当業者であれば、以上の説明を参照することにより、具体的な重合

反応において、種々の因子を調節することにより、過度な実験を行うことなく、最大温度を初期温度との差において約 10℃以内に容易に制御することができる。

[0055] (重合反応)

重合反応は、常法のものをいずれも実施することができ、そのような具体例としては、例えば、アニオン重合や配位重合が挙げられる。

[0056] (アニオン重合)

該アニオン重合は、触媒として、アニオン重合開始剤を使用する重合反応であり、適当な溶媒中で実施することができる。アニオン重合開始剤としては、慣用のものをいずれも好適に使用することができ、そのようなアニオン重合開始剤としては、例えば、一般式 $RLix$ (但し、Rは1個またはそれ以上の炭素原子を含む脂肪族、芳香族または脂環式基であり、 x は1～20の整数である。)を有する有機リチウム化合物があげられる。適当な有機リチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、フェニルリチウムおよびナフチルリチウムが挙げられる。好ましい有機リチウム化合物は n -ブチルリチウムおよび sec -ブチルリチウムである。アニオン重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。アニオン重合を行う際の重合開始剤の使用量は特に限定はないが、例えば、重合に供する全モノマー 100g 当り、約 0.05～35 mmol 用いるのが好ましく、約 0.05～0.2 mmol 用いるのがより好ましい。重合開始剤の使用量が 0.05 mmol 未満では共重合体がゴム状とならず樹脂状となる傾向があり、35 mmol より多い場合には、共重合体が軟らかく加工性に対して分枝共役ジエン化合物(1)を共重合させることによる効果が小さくなる傾向がある。

[0057] また、アニオン重合に用いる溶媒としては、アニオン重合開始剤を失活させたり、重合反応を停止させたりしないものであれば、いずれも好適に用いることができ、極性溶媒または非極性溶媒のいずれも使用することができる。極性溶媒としては、例えば、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒が

あげられ、非極性溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ペンタンなどの鎖式炭化水素、シクロヘキサンなどの環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これら溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

[0058] アニオン重合は、さらに極性化合物の存在下に実施するのが好ましい。極性化合物としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、エチルプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジフェニルエーテル、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) などが挙げられる。極性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。この極性化合物は、ブタジエン部のミクロ構造に関し、1, 2-構造の含量を減少させるのに有用である。極性化合物の使用量は、極性化合物の種類および重合条件により異なるが、アニオン重合開始剤とのモル比(極性化合物/アニオン重合開始剤)として0.1以上であることが好ましい。アニオン重合開始剤とのモル比(極性化合物/アニオン重合開始剤)が0.1未満ではミクロ構造を制御することに対する極性物質の効果が十分でない傾向がある。

[0059] アニオン重合の際の反応時間は、仕込み量、反応温度、その他条件により異なるが、触媒溶液にモノマー溶液を逐次添加する本発明の製法においては、重合反応が効率的に進行するため、モノマー溶液と触媒を一括混合する従来の重合反応に比べ、短時間で完了させることが可能である。

[0060] 上記アニオン重合は、この分野で通常使用する反応停止剤の添加により、停止させることができる。そのような反応停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールまたは酢酸などの活性プロトンをも有する極性溶媒およびこれらの混液、またはそれらの極性溶媒とヘキサン、シクロヘキサンなどの無極性溶媒との混液が挙げられる。反応停止剤の添加量は、通常、アニオン重合開始剤に対し、同モル量もしくは2倍モル量程度で十分である。

[0061] 重合反応停止後、分枝共役ジエン共重合体は、重合溶液から常法により溶媒を除去することにより、または、重合溶液をその1倍量以上のアルコールに注ぎ、分枝共役ジエン共重合体を沈殿させることにより、容易に単離することができる。

[0062] (配位重合)

配位重合は、上記アニオン重合におけるアニオン重合開始剤に代えて、配位重合開始剤を使用する重合反応であり、適当な溶媒中実施することができる。配位重合開始剤としては、慣用のものをいずれも好適に用いることができ、そのような配位重合開始剤としては、例えば、ランタニド化合物、チタン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物等の遷移金属含有化合物である触媒が挙げられる。また、所望により、さらにアルミニウム化合物、ホウ素化合物を助触媒として使用することができる。

[0063] ランタノイド化合物は、原子番号57～71の元素（ランタノイド）のいずれかを含むものであれば特に限定されないが、これらランタノイドのうち、とりわけネオジウムが好ましい。ランタノイド化合物としては、例えば、これら元素のカルボン酸塩、 β -ジケトン錯体、アルコキサイド、リン酸塩または亜リン酸塩、ハロゲン化物などが挙げられる。これらの内、取り扱いの容易性の観点から、カルボン酸塩、アルコキサイド、 β -ジケトン錯体が好ましい。チタン化合物としては、例えば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換シクロペンタジエニル基または置換インデニル基を1つを含み、かつハロゲン、アルコキシル基、アルキル基の中から選ばれる置換基を3つ有するチタン含有化合物などが挙げられるが、触媒性能の観点から、アルコキシシリル基を1つ有する化合物が好ましい。コバルト化合物としては、例えば、コバルトのハロゲン化物、カルボン酸塩、 β -ジケトン錯体、有機塩基錯体、有機ホスフィン錯体などが挙げられる。ニッケル化合物としては、例えば、ニッケルのハロゲン化物、カルボン酸塩、 β -ジケトン錯体、有機塩基錯体などが挙げられる。配位重合開始剤として用いる触媒は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0064] 助触媒として用いるアルミニウム化合物としては、例えば、有機アルミノキサン類、ハロゲン化有機アルミニウム化合物、有機アルミニウム化合物、水素化有機アルミニウム化合物などが挙げられる。有機アルミノキサン類としては、例えば、アルキルアルミノキサン類（メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、オクチルアルミノキサン、ヘキシルアルミノキサンなど）が、ハロゲン化有機アルミニウム化合物としては、例えば、ハロゲン化アルキルアルミニウム化合物（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、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド）が、有機アルミニウム化合物としては、例えば、アルキルアルミニウム化合物（トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム）が、水素化有機アルミニウム化合物としては、例えば、水素化アルキルアルミニウム化合物（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、）が挙げられる。また、ホウ素化合物としては、例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、（3，5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレート等のアニオン種を含む化合物が挙げられる。これら助触媒は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0065] 配位重合に関し、溶媒および極性化合物としては、アニオン重合で説明したものを同様に使用することができる。また、反応時間および反応温度もアニオン重合で説明したものと同様である。重合反応の停止および分枝共役ジエン共重合体の単離も、アニオン重合の場合と同様にして行うことができる。

[0066] (M_w、M_n、T_g、ムーニー粘度の制御)

分枝共役ジエン重合体の重量平均分子量(M_w)は、重合時に仕込む分枝共役ジエン化合物(1)、共役ジエン化合物(2)またはビニル化合物(3)の各モノマーの触媒に対する量を調節することにより制御することができる。

る。例えば、全モノマー／触媒比を大きくすれば M_w を大きくすることができ、逆に小さくすれば M_w を小さくすることができる。分枝共役ジエン共重合体の数平均分子量 (M_n) についても同様である。

[0067] 分枝共役ジエン共重合体の T_g は、重合時に仕込む共役ジエン化合物 (2) とビニル化合物 (3) の仕込比を調節することによりにより制御することができる。例えば、ビニル化合物 (3) の仕込比を大きくすれば T_g を高くすることができ、反対に、ビニル化合物 (3) の仕込比を小さくすれば T_g を小さくすることができる。

[0068] 分枝共役ジエン共重合体のムーニー粘度は、重合時に仕込む分枝共役ジエンモノマーの量を調節することによりにより制御することができる。例えば、分枝共役ジエンモノマーの仕込量を少なくすればムーニー粘度は大きくなり、反対に分枝共役ジエンモノマーの仕込量を多くすればムーニー粘度は小さくなる。

[0069] こうして得られる本発明の分枝共役ジエン共重合体は、ゴム工業の分野で通常使用される他の成分を適宜配合することによりタイヤ用ゴム組成物とすることができる。

[0070] 本発明のゴム組成物に配合すべき成分としては、例えば、分枝共役ジエン共重合体以外の他のゴム成分、充填剤、シランカップリング剤などが挙げられ、さらには、従来ゴム工業で使用される配合剤、例えば、他の補強用充填剤、老化防止剤、オイル、ワックス、硫黄等の加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等を適宜配合することができる。

[0071] こうして得られる本発明のゴム組成物は、タイヤの各種部材として使用することができるが、耐磨耗性およびグリップ性能をともに高いレベルにまで向上させることができるものであるため、特に、タイヤトレッドとしてとして好適に使用することができる。

[0072] 本発明のゴム組成物は、タイヤの製造に使用され、通常の方法により、タイヤとすることができる。すなわち、必要に応じて前記成分を適宜配合した混合物を混練りし、未加硫の段階でタイヤの各部剤の形状に合わせて押出し

加工し、タイヤ成形機上にて通常の方法、で成形することにより、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧することによりタイヤを得ることができ、これに空気を入れ、空気入りタイヤとすることができる。

[0073] 本明細書において、 M_w および M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用いて測定され、標準ポリスチレンより換算される。

ガラス転移温度（ T_g ）は、示差走査熱量計（DSC）により測定される。

ムーニー粘度は、JIS K6300に準じて測定される。

単に、「1～99重量%」というときは、両端の値を含むものである。

実施例

[0074] 本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は、実施例にのみ限定されるものではない。

[0075] 以下に、実施例および比較例で用いた各種薬品をまとめて示す。各種薬品は必要に応じて常法に従い精製を行った。

[0076] ヘキサン：関東化学（株）製の無水ヘキサン（特級）

イソプロパノール：関東化学（株）製のイソプロパノール（特級）

THF：関東化学（株）製のテトラヒドロフラン（特級）

ミルセン：和光純薬（株）の β -ミルセン（試薬）

ファルネセン：日本テルペン化学（株）の（E）- β -ファルネセン（試薬）

イソプレン：和光純薬（株）のイソプレン（試薬）

ブタジエン：高千穂化学工業（株）製の1,3-ブタジエン（試薬）

スチレン：和光純薬（株）のスチレン（試薬）

[0077] 1. ミルセン共重合体

実施例1（重合体1の合成）

乾燥し窒素置換した1Lのガラス容器に、ヘキサン 500ml、THF 46g、およびn-ブチルリチウム（n-BuLi）40mmolを加えた

後、該混合物に、ヘキサン 100 ml、ミルセン 150 g、スチレン 125 g の混合物を2時間かけて滴下しながら攪拌し、重合反応を行った。滴下終了後、2 M イソプロパノール／ヘキサン溶液を10 ml 滴下し、重合反応を終了させた。反応液を、1晩風乾し、さらに2日間減圧乾燥を行い、重合体 1 275 g を得た。重合転化率（「乾燥重量／仕込量」の百分率）はほぼ100%であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ25℃、重合反応中の最大反応温度は34℃であった。

[0078] 実施例2（重合体2の合成）

ミルセン 150 g に代えて、ミルセン 69 g およびイソプレン 81 g を用いた以外は実施例1と同様に処理して、重合体2 275 g を得た。重合転化率はほぼ100%であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ25℃、重合反応中の最大反応温度は34℃であった。

[0079] 実施例3（重合体3の合成）

ミルセン 150 g に代えて、ミルセン 69 g およびブタジエン 81 g を用いた以外は実施例1と同様に処理して、重合体3 275 g を得た。重合転化率はほぼ100%であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ25℃、重合反応中の最大反応温度は33℃であった。

[0080] 比較例1（重合体Iの合成）

乾燥し窒素置換した1 L のステンレス製耐圧容器に、ヘキサン 500 ml、THF 46 g およびn-ブチルリチウム（n-BuLi）40 mmol を加えた後、該混合物に、ヘキサン 100 ml、ミルセン 150 g、スチレン 125 g の混合液を一括添加して攪拌し、重合反応を行なった。5時間後、2 M イソプロパノール／ヘキサン溶液を10 ml 滴下し、重合反応を終了させた。反応液を、1晩風乾し、さらに2日間減圧乾燥を行い、重合体I 275 g を得た。重合転化率はほぼ100%であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ25℃、重合反応中の最大反応温度は58℃であった。

[0081] 比較例2（重合体IIの合成）

ミルセン 150 g に代えて、ミルセン 69 g および イソプレン 81 g を用いた以外は比較例 1 と同様に処理して、重合体II 275 g を得た。重合転化率はほぼ 100 % であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ 25 °C、重合反応中の最大反応温度は 59 °C であった。

[0082] 比較例 3 (重合体IIIの合成)

ミルセン 150 g に代えて、ミルセン 69 g およびブタジエン 81 g を用いた以外は比較例 1 と同様に処理して、重合体III 275 g を得た。重合転化率はほぼ 100 % であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ 25 °C、重合反応中の最大反応温度は 59 °C であった。

[0083] 上記で得た重合体 1 ~ 3 および重合体 I ~ III について、重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n および共重合比 (I) を、以下の方法に従い測定した。結果を、表 1 に示す。

[0084] (重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n の測定)

M_w 、 M_n は、東ソー (株) 製 GPC-8000 シリーズの装置、検知器として示差屈折計を用いて測定し、標準ポリスチレンにより校正した。

[0085] (分枝共役ジエン化合物 (1) の共重合比 (I))

該共重合比 (I) (重量%) は、熱分解ガスクロマトグラフィー (PGC) による定法によって測定した。すなわち、精製した分枝共役ジエン化合物 (1) についての検量線を作製し、PGC によって得られる分枝共役ジエン化合物 (1) 由来の熱分解物の面積比から共重合体中の分枝共役ジエン化合物 (1) の重量%を算出した。熱分解クロマトグラフィーは (株) 島津製作所製のガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP5050A と日本分析工業 (株) 製の熱分解装置 JHP-330 から構成されるシステムを使用した。

[0086]

[表1]

表 1

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
重合体		1	2	3	I	II	III
反応条件	分枝共役ジエン化合物(1) ミルセン(重量%)	55	25	25	55	25	25
	共役ジエン化合物(2) イソプレン(重量%) ブタジエン(重量%)		30	30		30	30
	ビニル化合物(3) スチレン(重量%)	45	45	45	45	45	45
	重合反応器	常圧型	常圧型	常圧型	耐圧型	耐圧型	耐圧型
	モノマー滴下時間	2	2	2	—	—	—
	初期温度(°C)	25	25	25	25	25	25
	最大温度(°C)	34	34	33	58	59	59
	全反応時間(hr)	2	2	2	5	5	5
	温度差(最大—初期)	9	9	8	33	34	34
	収率(%)	100	100	100	100	100	100
結果	Mw	6231	5872	5642	6120	5791	5523
	Mn	5664	5338	5129	5563	5263	5020
	Mw/Mn	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	共重合比(1)(重量%)	55.0	25.0	25.0	55.0	25.0	25.0

[0087] 表1に示すように、実施例1～3の本発明の製造法では、初期反応温度と最大反応温度との差が8～9℃と低く抑えられており、常圧型容器で、短時間で反応を完了することができた。これに対し、比較例1～3の製造法では、初期反応温度と最大反応温度との差が33～34℃にも達し、耐熱型容器を使用する必要が生じ、かつ、長い反応時間を要した。

[0088] 2. ファルネセン共重合体

実施例4（重合体4の合成）

ミルセン150gに代えて、ファルネセン150gを用いた以外は実施例1と同様に処理して、重合体4 275gを得た。重合転化率はほぼ100

%であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ25℃で、最大重合反応温度は34℃であった。

[0089] 実施例5（重合体5の合成）

ミルセン150gに代えて、ファルネセン69gおよびイソプレン81gを用いた以外は実施例1と同様に処理して、重合体5 275gを得た。重合転化率はほぼ100%であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ25℃で、最大重合反応温度は34℃であった。

[0090] 実施例6（重合体6の合成）

ミルセン150gに代えて、ファルネセン 69gおよびブタジエン81gを用いた以外は実施例1と同様に処理して、重合体6 275gを得た。重合転化率はほぼ100%であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ25℃で、最大重合反応温度は34℃であった。

[0091] 比較例4（重合体IVの合成）

ミルセン150gに代えて、ファルネセン150gを用いた以外は比較例1と同様に処理して、重合体IV 275gを得た。重合転化率はほぼ100%であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ25℃で、最大重合反応温度は59℃であった。

[0092] 比較例5（重合体Vの合成）

ミルセン150gに代えて、ファルネセン69gおよびイソプレン81gを用いた以外は比較例1と同様に処理して、重合体V 275gを得た。重合転化率はほぼ100%であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ25℃で、最大重合反応温度は61℃であった。

[0093] 比較例6（重合体VIの合成）

ミルセン150gに代えて、ファルネセン69gおよびブタジエン81gを用いた以外は比較例1と同様に処理して、重合体VI 275gを得た。重合転化率はほぼ100%であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ25℃で、最大重合反応温度は59℃であった。

[0094] 上記で得た重合体4～6および重合体IV～VIについて、重量平均分子量M

w、数平均分子量M_nおよび共重合比（1）を、上記の方法に従い測定した。結果を、表2に示す。

[0095] [表2]

表 2

		実施例			比較例		
		4	5	6	1	2	3
重合体		4	5	6	IV	V	VI
反応条件	分枝共役ジエン化合物(1) ファルネセン(重量%)	55	25	25	55	25	25
	共役ジエン化合物(2) イソプレン(重量%) ブタジエン(重量%)		30	30		30	30
	ビニル化合物(3) スチレン(重量%)	45	45	45	45	45	45
	重合反応器	常圧型	常圧型	常圧型	耐圧型	耐圧型	耐圧型
	モノマー滴下時間	2	2	2	—	—	—
	初期温度(°C)	25	25	25	25	25	25
	最大温度(°C)	34	34	34	59	61	59
	全反応時間(hr)	2	2	2	5	5	5
	温度差(最大—初期)	9	9	9	34	36	34
	収率(%)	100	100	100	100	100	100
結果	M _w	6112	5901	5640	6166	5801	5546
	M _n	5660	5398	5122	5593	5278	5043
	M _w /M _n	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	共重合比(1)(重量%)	55.0	25.0	25.0	55.0	25.0	25.0

[0096] 表2に示すように、実施例4～6の本発明の製造法では、初期反応温度と最大反応温度との差が9℃と低く抑えられており、常圧型容器で、短時間で反応を完了することができた。これに対し、比較例4～6の製造法では、初期反応温度と最大反応温度との差が34～36℃にも達し、耐熱型容器を使用する必要が生じ、かつ、長い反応時間を要した。

[0097] 3. 分枝共役ジエン単独重合体

実施例7（重合体7の合成）

すべてのモノマーをミルセン 275 g にした以外は実施例 1 と同様に処理して、重合体 7 275 g を得た。重合転化率はほぼ 100% であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ 25℃ で、最大重合反応温度は 34℃ であった。

[0098] 実施例 8 (重合体 8 の合成)

すべてのモノマーをファルネセン 275 g にした以外は実施例 1 と同様に処理して、重合体 8 275 g を得た。重合転化率はほぼ 100% であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ 25℃ で、最大重合反応温度は 35℃ であった。

[0099] 比較例 7 (重合体 VII の合成)

すべてのモノマーをミルセン 275 g にした以外は比較例 1 と同様に処理して、重合体 VII 275 g を得た。重合転化率はほぼ 100% であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ 25℃ で、最大重合反応温度は 57℃ であった。

[0100] 比較例 8 (重合体 VIII の合成)

すべてのモノマーをファルネセン 275 g にした以外は比較例 1 と同様に処理して、重合体 VIII 275 g を得た。重合転化率はほぼ 100% であった。重合反応の初期反応温度は外部温度と同じ 25℃ で、最大重合反応温度は 58℃ であった。

[0101] 上記で得た重合体 7～8 および重合体 VII～VIII について、重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n および共重合比 (I) を、上記の方法に従い測定した。結果を、表 3 に示す。

[0102]

[表3]

表 3

		実施例		比較例	
		7	8	7	8
重合体		7	8	VII	VIII
反応条件	分枝共役ジエン化合物(1)				
	ミルセン(重量%)	100		100	
	ファルネセン(重量%)		100		100
	重合反応器	常圧型	常圧型	耐圧型	耐圧型
	モノマー滴下時間	2	2	—	—
	初期温度(°C)	25	25	25	25
	最大温度(°C)	34	35	57	58
	全反応時間(hr)	2	2	5	5
結果	温度差(最大—初期)	9	10	32	33
	収率(%)	100	100	100	100
	Mw	6102	6110	6201	6109
	Mn	5670	5720	5714	5702
	Mw/Mn	1.1	1.1	1.1	1.1
	共重合比(1)(重量%)	100.0	100.0	100.0	100.0

[0103] 表3に示すように、実施例7～8の本発明の製造法では、初期反応温度と最大反応温度との差が9～10℃と低く抑えられており、常圧型容器で、短時間で反応を完了することができた。これに対し、比較例7～8の製造法では、初期反応温度と最大反応温度との差が32～33℃にも達し、耐熱型容器を使用する必要が生じ、かつ、長い反応時間を要した。

産業上の利用可能性

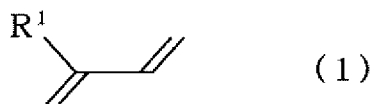
[0104] 本発明によれば、タイヤ用ゴム成分として加工性の改善に有用な分枝共役ジエン重合体の新規な製造方法を提供することができる。また、本発明製法に係る目的物である分枝共役ジエン重合体は、タイヤ用ゴム組成物の成分として、加工性の改善に有用であり、本発明によれば、該分枝共役ジエン重合体を含んでなるタイヤ用ゴム組成物、とりわけ、耐磨耗性およびグリップ性能をともに高いレベルにまで向上せしめ、かつ、加工性においても優れた特

性を示すタイヤ用ゴム組成物、および、該タイヤ用ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤを提供することができる。

請求の範囲

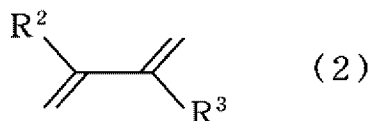
[請求項1] 一般式 (1)

[化1]

(式中、 R^1 は、炭素数6～11の脂肪族炭化水素を表す。)

で示される分枝共役ジエン化合物モノマーを単独で重合させる、または、分枝共役ジエン化合物 (1) モノマーと一般式 (2)

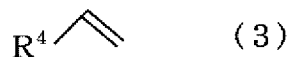
[化2]



(式中、 R^2 および R^3 は、同一もしくは異なって、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、またはハロゲン原子を表す。)

で示される共役ジエン化合物モノマーおよび／または一般式 (3)

[化3]



(式中、 R^4 は、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数3～8の脂環式炭化水素基、または炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。)

で示されるビニル化合物モノマーとを共重合させる分枝共役ジエン重合体 (ここに、該分枝共役ジエン重合体における分枝共役ジエン化合物 (1) モノマーの重合比 (l) は1～100重量%、共役ジエン化合物 (2) モノマーの重合比 (m) は99～0重量%、ビニル化合物 (3) モノマーの重合比 (n) は99～0重量%である。) の製造方法であって、

触媒溶液に、モノマー溶液を逐次添加して重合させる工程を含んでなる分枝共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項2] 逐次添加が、触媒溶液にモノマー溶液を滴下するものである請求項1記載の製造方法。

[請求項3] 触媒が有機リチウム化合物の1種または2種以上であるか、または、ランタノイド化合物、チタン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物から選択される1種または2種以上である請求項1または2記載の製造方法。

[請求項4] 分枝共役ジエン化合物(1)モノマーの重合比(1)が1～99重量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項5] 共役ジエン化合物(2)が、1,3-ブタジエンおよび／またはイソプレンである請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項6] ビニル化合物(3)がスチレン、 α -メチルスチレン、 α -ビニルナフタレンおよび β -ビニルナフタレンからなる群から選択される1種または2種以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法で製造した分枝共役ジエン重合体を含んでなるゴム組成物。

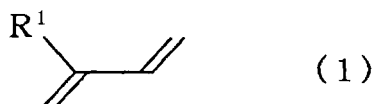
[請求項8] 請求項7記載のゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ。

補正された請求の範囲
[2013年5月23日(23.05.2013)国際事務局受理]

[請求項1]

一般式 (1)

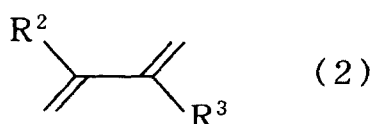
[化1]



(式中、R¹は、炭素数6～11の脂肪族炭化水素を表す。)

で示される分枝共役ジエン化合物モノマーを単独で重合させる、または、分枝共役ジエン化合物 (1) モノマーと一般式 (2)

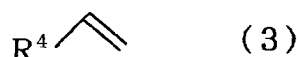
[化2]



(式中、R²およびR³は、同一もしくは異なって、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、またはハロゲン原子を表す。)

で示される共役ジエン化合物モノマーおよび／または一般式 (3)

[化3]



(式中、R⁴は、水素原子、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数3～8の脂環式炭化水素基、または炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表す。)

で示されるビニル化合物モノマーとを共重合させる分枝共役ジエン重合体 (ここに、該分枝共役ジエン重合体における分枝共役ジエン化合物 (1) モノマーの重合比 (l) は1～100重量%、共役ジエン化合物 (2) モノマーの重合比 (m) は99～0重量%、ビニル化合物 (3) モノマーの重合比 (n) は99～0重量%である。) の製造方法であって、

触媒溶液に、モノマー溶液を逐次添加して重合させる工程を含んでなる分枝共役ジエン重合体の製造方法。

[請求項2] 逐次添加が、触媒溶液にモノマー溶液を滴下するものである請求項1記載の製造方法。

[請求項3] 触媒が有機リチウム化合物の1種または2種以上であるか、または、ランタノイド化合物、チタン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物から選択される1種または2種以上である請求項1または2記載の製造方法。

[請求項4] 分枝共役ジエン化合物(1)モノマーの重合比(1)が1～99重量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項5] 共役ジエン化合物(2)が、1, 3-ブタジエンおよび/またはイソプレンである請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項6] ビニル化合物(3)がスチレン、 α -メチルスチレン、 α -ビニルナフタレンおよび β -ビニルナフタレンからなる群から選択される1種または2種以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

。

[請求項7] (削除)

[請求項8] (削除)

条約第19条（1）に基づく説明書

本補正は、国際調査機関の見解書で、新規性および進歩性を有しないとされていた請求の範囲第7項および8項を削除するものである。

以 上

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/051190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F36/22(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, C08F236/22(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F36/22, B60C1/00, C08F2/00, C08F236/22, C08L9/00

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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 Y A	JP 63-179908 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 23 July 1988 (23.07.1988), claims; page 4, lower right column, line 17 to page 5, upper left column, line 1; page 5, upper left column, line 8 to upper right column, line 4; examples (Family: none)	7, 8 8 1-6
X A	WO 2010/027463 A1 (AMYRIS BIOTECHNOLOGIES, INC.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; examples & JP 2012-502135 A & JP 2012-502136 A & US 7759444 B1 & US 2010/0331511 A1 & EP 2334707 A1 & EP 2328943 A1	7 1-6, 8

☒ 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
05 March, 2013 (05.03.13)

Date of mailing of the international search report
19 March, 2013 (19.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/051190

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2010/027464 A1 (AMYRIS BIOTECHNOLOGIES, INC.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; examples & JP 2012-502136 A & JP 2012-502135 A & US 2010/0056714 A1 & US 2010/0056743 A1 & EP 2328943 A1 & EP 2334707 A1	7 8 1-6
A	JP 63-54004 B1 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 26 October 1988 (26.10.1988), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 6-93059 A (Mobil Oil Corp.), 05 April 1994 (05.04.1994), entire text & US 5187236 A & EP 524765 A1 & WO 1993/016121 A2	1-8
A	WO 2005/085306 A (Riken, Japan), 15 September 2005 (15.09.2005), entire text; all drawings & JP 4831488 B & US 2007/0179260 A1 & EP 1721914 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F36/22(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, C08F236/22(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F36/22, B60C1/00, C08F2/00, C08F236/22, C08L9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 Y A	JP 63-179908 A (日本合成ゴム株式会社) 1988.07.23, 特許請求の範囲, 第4頁右下欄第17行~第5頁左上欄第1行, 同第8行~同右上欄第4行, 実施例 (ファミリーなし)	7, 8 8 1-6
X A	WO 2010/027463 A1 (AMYRIS BIOTECHNOLOGIES, INC.) 2010.03.11, CLAIMS, EXAMPLES & JP 2012-502135 A & JP 2012-502136 A & US 7759444 B1 & US 2010/0331511 A1 & EP 2334707 A1 & EP 2328943 A1	7 1-6, 8

☒ 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

0 5 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

藤井 勲

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 1 2 1

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 Y A	WO 2010/027464 A1 (AMYRIS BIOTECHNOLOGIES, INC.) 2010.03.11, CLAIMS, EXAMPLES & JP 2012-502136 A & JP 2012-502135 A & US 2010/0056714 A1 & US 2010/0056743 A1 & EP 2328943 A1 & EP 2334707 A1	7 8 1-6
A	JP 63-54004 B1 (三井石油化学工業株式会社) 1988.10.26, 全文 (フ ァミリーなし)	1-8
A	JP 6-93059 A (モービル・オイル・コーポレイション) 1994.04.05, 全文 & US 5187236 A & EP 524765 A1 & WO 1993/016121 A2	1-8
A	WO 2005/085306 A (独立行政法人理化学研究所) 2005.09.15, 全文 全図 & JP 4831488 B & US 2007/0179260 A1 & EP 1721914 A1	1-8