

(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
2018年5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092843 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 4/44 (2006.01) *C08F 297/02* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/041264

(22) 国際出願日: 2017年11月16日(16.11.2017)

(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 2016-223581 2016年11月16日(16.11.2016) JP

(71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 竹内 真 (TAKEUCHI, Makoto);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 永田 裕 (NAGATA, Yutaka); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 千賀 寛文 (SENGA, Hirofumi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 中森 春崇 (NAKAMORI, Harutaka); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山田 強 (YAMADA, Tsuyoshi);
〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号 第一はせ川ビル6階 Aichi (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, 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))

(54) Title: MODIFIED CONJUGATE DIENE-BASED POLYMER PRODUCTION METHOD, MODIFIED CONJUGATE DIENE-BASED POLYMER, POLYMER COMPOSITION, CROSSLINKED PRODUCT, AND TIRE

(54) 発明の名称: 変性共役ジエン系重合体の製造方法、変性共役ジエン系重合体、重合体組成物、架橋物及びタイヤ

(57) Abstract: This modified conjugate diene-based polymer is produced by a production method that comprises: step A for polymerizing 1,3-butadiene in the presence of a compound obtained by mixing a nitrogen-containing compound X having a nitrogen atom to which a hydrogen atom is bonded and a metal compound Y being an alkali metal compound and/or an alkali earth metal compound; and step B for polymerizing a conjugate compound and an aromatic vinyl compound in the presence of the polymer obtained in step A.

(57) 要約: 水素原子が結合した窒素原子を有する窒素含有化合物Xと、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかの金属化合物Yとを混合して得られる化合物の存在下で1, 3-ブタジエンを重合する工程Aと、工程Aで得られた重合体の存在下で、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合する工程Bと、を含む製造方法により変性共役ジエン系重合体を製造する。



WO 2018/092843 A1

明 細 書

発明の名称：

変性共役ジエン系重合体の製造方法、変性共役ジエン系重合体、重合体組成物、架橋物及びタイヤ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2016年11月16日に出願された日本出願番号2016-223581号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、変性共役ジエン系重合体の製造方法、変性共役ジエン系重合体、重合体組成物、架橋物及びタイヤに関するものである。

背景技術

[0003] 共役ジエン化合物を用いた重合により得られる共役ジエン系重合体は、耐熱性、耐摩耗性、機械的強度、成形加工性等の各種特性が良好であることから、空気入りタイヤや防振ゴム、ホースなどの各種工業製品に広く使用されている。

[0004] 空気入りタイヤとしては、低燃費性能に優れていることが要求される。こうした要求に応えるべく、従来、共役ジエン系重合体鎖の重合開始末端や終了末端にシリカと相互作用する官能基を導入した変性共役ジエン系重合体が種々提案されている（例えば、特許文献1や特許文献2参照）。末端変性した共役ジエン系重合体は、未変性の共役ジエン系重合体に比べて、カーボンブラックやシリカ等の補強剤としてのフィラーとの相性が良いことから、発熱を抑えて低燃費性能を向上させることが可能となる。

[0005] また従来、タイヤ用途に用いる共役ジエン系ゴムとして、少なくとも一方の末端がイソプレン単量体単位を70質量%以上有するイソプレブロックであり、他方の末端が活性末端である共役ジエン系重合体鎖と、特定の変性剤とを反応させて得られる共役ジエン系ゴムが提案されている（例えば、特許文献3，4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2003-171418号公報
特許文献2：国際公開第2013/94629号
特許文献3：国際公開第2011/105362号
特許文献4：国際公開第2012/86496号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 昨今における二酸化炭素の排出による地球温暖化等の環境事情や、省資源・省エネルギーに対する意識の向上、ガソリンの価格高騰等の経済事情などにより、自動車タイヤ用ゴムとしては、従来よりも増して低燃費性能に優れた材料が望まれている。また近年では、電気自動車の普及が進んでいるが、電気自動車においては電池の搭載により車両重量が従来よりも重く、航続距離の拡大やタイヤの摩耗低減の重要性が増している。このように、自動車タイヤ用ゴムにおいては、低燃費性能とともに、耐摩耗性や加工性、ウェットグリップ特性などの各種タイヤ特性についてもバランス良く優れていることが求められる。
- [0008] 本開示は上記課題に鑑みなされたものであり、ゴム組成物の加工性に優れ、かつ低燃費性能、耐摩耗性及びウェットグリップ特性に優れた加硫ゴムを得ることができる変性共役ジエン系重合体を提供することを一つの目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決すべく、本開示によれば、以下の変性共役ジエン系重合体の製造方法、変性共役ジエン系重合体、重合体組成物、架橋物及びタイヤが提供される。
- [0010] [1] 水素原子が結合した窒素原子を有する窒素含有化合物Xと、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかの金属化

合物Yとを混合して得られる化合物の存在下で、1, 3-ブタジエンを重合する工程Aと、前記工程Aで得られた重合体の存在下で、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を含むモノマーを重合する工程Bと、を含む変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[2] 共役ジエン単位と芳香族ビニル単位とを有する共重合体鎖の両末端に、共役ジエン化合物を重合して形成された共役ジエンブロックがそれぞれ結合されており、かつ、一方の前記共役ジエンブロックが、1, 3-ブタジエンを重合して形成されたブタジエンブロックであり、前記共重合体鎖に結合していない側の末端に窒素含有基を有し、他方の前記共役ジエンブロックが、前記共重合体鎖に結合していない側の末端にシリカと相互作用する官能基を有する、変性共役ジエン系重合体。

[3] 1, 3-ブタジエンを重合して形成された共役ジエンブロックの一方の末端に窒素含有基を有し、他方の末端が活性末端である重合体鎖の存在下で、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合して得られる変性共役ジエン系重合体。

[4] 上記[1]の製造方法により得られる変性共役ジエン系重合体、又は上記[2]若しくは[3]の変性共役ジエン系重合体と、無機フィラーと、架橋剤とを含む重合体組成物。

[5] 上記[4]の重合体組成物を架橋させてなる架橋物。

[6] 上記[5]の架橋物を用いて形成されたタイヤ。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、ゴム組成物の加工性に優れ、しかも低燃費性能、耐摩耗性及びウェットグリップ特性に優れた加硫ゴムが得られる変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本開示の変性共役ジエン系重合体は、重合開始剤として、1, 3-ブタジエンを重合して形成された重合体鎖（以下、「ブタジエンブロック」ともいう。）の一方の末端に窒素含有基を有し、他方の末端が活性末端である変性

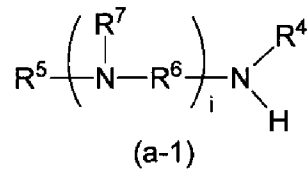
共役ジエン開始剤を用いた重合により得られる。当該変性共役ジエン系重合体は、以下の工程A及び工程Bを含む方法により製造することができる。以下、本開示の態様に関連する事項について詳細に説明する。

[0013] <工程A>

本工程は、窒素含有化合物Xと金属化合物Yと1,3-ブタジエンとを用いて、後述する工程Bの重合で使用する重合開始剤である変性共役ジエン開始剤を調製する工程である。具体的には、窒素含有化合物Xと金属化合物Yとを混合して得られる化合物の存在下で1,3-ブタジエンを重合（以下、「予備重合」ともいう。）することにより変性共役ジエン開始剤を調製する。

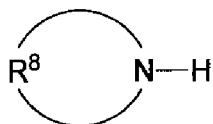
[0014] 窒素含有化合物Xとしては、第2級アミン化合物を好ましく用いることができる。窒素含有化合物Xは、鎖状アミン化合物及び環状アミン化合物のいずれであってもよい。具体的には、鎖状アミン化合物として、例えば下記式(a-1)で表される化合物が挙げられ、環状アミン化合物として、例えば下記式(a-2)で表される化合物が挙げられる。

[化1]



(式(a-1)中、R⁴、R⁵及びR⁷は、それぞれ独立に、炭素数1～20のヒドロカルビル基又は3置換のヒドロカルビルシリル基である。R⁶は、炭素数1～12のヒドロカルビレン基、又は当該ヒドロカルビレン基における炭素-炭素結合間に、酸素原子、硫黄原子及びリン原子の少なくともいずれかである特定原子Aを有し、かつ特定原子Aに活性水素が結合していない2価の基である。iは0又は1である。)

[化2]



(a-2)

(式 (a-2) 中、R⁸は、炭素数3～16のヒドロカルビレン基、又は当該ヒドロカルビレン基における炭素-炭素結合間に、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子及びスズ原子の少なくともいずれかである特定原子Bを有し、かつ特定原子Bに活性水素が結合していない2価の基である。)

[0015] 上記式 (a-1) において、R⁴、R⁵及びR⁷における炭素数1～20のヒドロカルビル基としては、例えば炭素数1～20のアルキル基又はアルケニル基、炭素数3～20の脂環式基、炭素数6～20の芳香族基などを挙げる事ができる。これらの具体例としては、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、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、アリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビニル基などが挙げられる。

R⁴、R⁵及びR⁷の3置換のヒドロカルビルシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、メチルジエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基などが挙げられる。

[0016] R⁶の炭素数1～12のヒドロカルビレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。R⁶は、活性水素を有さない限り、上記例示したヒドロカルビレン基における炭素-炭素結合間に、酸素原子、硫黄原子及びリン原子のうち少なくともいずれかを有する2価の基であってもよい。なお、本明細書において、「活性水素」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素-水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。

[0017] 上記式 (a-1) で表される化合物の具体例としては、i=0である場合

として、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルベンジルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジアリルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン等を； $i = 1$ である場合として、例えばN, N'-ジメチル-N'-トリメチルシリル-1, 6-ジアミノエタン、N, N'-ジメチル-N'-トリメチルシリル-1, 6-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-N'-トリメチルシリル-1, 6-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-N'-トリメチルシリル-1, 6-ジアミノヘキサン等を挙げることができる。

[0018] 上記式(a-2)において、 R^8 の炭素数3~16のヒドロカルビレン基としては、例えばトリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基などが挙げられる。また、 R^8 は、上記例示したヒドロカルビレン基における炭素-炭素結合間に、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子及びスズ原子のうち少なくともいずれかを有する2価の基であってもよい。

[0019] 上記式(a-2)で表される化合物の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ドデカメチレンイミン、3-メチルピペリジン、3, 3, 5-トリメチルヘキサメチレンイミン、ヘキサデカメチレンイミン、2-(2-エチルヘキシル)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、モルホリン等といった、窒素原子を1個有する化合物；4-プロピルピペラジン、N-トリメチルシリルピペラジン、N-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン等といった、窒素原子を2個有する化合物；1, 3-ジトリメチルシリル-1, 3, 5-トリアジナン等といった、窒素原子を3個有する化合物；1, 3, 3-トリメチル-6-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]ノナンなどの多環アミン化合物；などが挙げられる。

[0020] 窒素含有化合物Xとしては、低燃費性能、ウェットグリップ特性等の諸特性をバランス良く発現する架橋ゴムが得られる点で、環状アミン化合物であ

ることが好ましい。窒素含有化合物Xとして環状アミン化合物を用いた場合、生成する有機金属アミド化合物の重合活性が高く、結果として分子量分布が狭くなることにより、上記の如く諸特性が改善されたことが推測される。なお、窒素含有化合物Xとしては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0021] 金属化合物Yとしては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、1,4-ジリチオブタン、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウム、1,3-ビス(1-リチオ-1,3-ジメチルペンチル)ベンゼン、1,3-フェニレンビス(3-メチル-1-フェニルペンチリデン)ジリチウム、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカリウム、ステアリン酸カルシウム等が挙げられる。これらの中でもリチウム化合物又はナトリウム化合物が好ましく、リチウム化合物が特に好ましい。

[0022] 予備重合では、1,3-ブタジエンを重合することによりブタジエンブロックを形成する。ブタジエンブロックを有する変性共役ジエン開始剤を用いて以下の工程Bで重合を行うことにより、二律背反である加工性とヒステリシスロス低減とがバランス良く改善された変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

なお、本明細書において「1,3-ブタジエンを重合する」とは、本開示の効果を損なわない範囲内である限り、変性共役ジエン開始剤が有するブタジエンブロックが1,3-ブタジエン単位とは異なる構成単位を有することを許容するものである。1,3-ブタジエン単位とは異なる構成単位としては、1,3-ブタジエンとは異なる共役ジエン化合物に由来する共役ジエン単位が挙げられ、例えば、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエ

ン、又は2-クロロ-1,3-ブタジエンに由来する構成単位等が挙げられる。

[0023] 具体的には、変性共役ジエン開始剤が有するブタジエンブロックにおける、1,3-ブタジエン単位とは異なる構成単位の含有割合は、ブタジエンブロックを構成する全構成単位のうち、10質量%未満であることが好ましく、5質量%未満であることがより好ましく、1質量%未満であることがさらに好ましい。変性共役ジエン開始剤が有するブタジエンブロックは、低燃費性能、耐摩耗性及びウェットグリップ性の改善効果が高い点で、1,3-ブタジエン単位のみからなることが特に好ましい。

[0024] 予備重合に際し、使用する重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよいが、溶液重合法が特に好ましい。使用する有機溶媒としては、反応に不活性な有機溶剤であればよく、例えば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。中でも、炭素数3~8の炭化水素が好ましく、その具体例としては、例えばプロパン、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-ペンチン、2-ペンチン、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、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、シクロヘキセン等が挙げられる。なお、有機溶媒としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0025] 予備重合において、窒素含有化合物X、金属化合物Y、及び1,3-ブタジエンの使用割合は、変性共役ジエン開始剤が有する共役ジエンブロックの長さ等に応じて設定することができる。具体的には、金属化合物Yの使用割合は、予備重合に使用する1,3-ブタジエン100gに対して、10~2000mmolとすることが好ましく、50~1000mmolとすることがより好ましく、100~900mmolとすることがさらに好ましい。ま

た、窒素含有化合物Xの使用割合は、金属化合物Yの1モルに対して、0.1～10モルであることが好ましく、0.5～5モルであることがより好ましい。

[0026] 予備重合における1,3-ブタジエンの使用割合は、次の工程Bにおいて変性共役ジエン開始剤を用いた共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物の重合の際に使用する共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との合計量に対して、0.1～5質量%とすることが好ましく、0.5～3質量%とすることがより好ましい。0.1質量%以上とすることにより、得られるゴム組成物の加工性の改善効果をより十分に得ることができ、5質量%以下とすることにより、加硫ゴムのヒステリシスロス低減をより十分に図ることができる。

[0027] なお、本明細書において「窒素含有化合物Xと金属化合物Yとを混合して得られる化合物の存在下で1,3-ブタジエンを重合する」とは、(1)窒素含有化合物Xと金属化合物Yとを予め混合しておき、その混合物と1,3-ブタジエンとを混合することにより1,3-ブタジエンを重合する方法、(2)窒素含有化合物Xと1,3-ブタジエンとを予め混合しておき、その混合物と金属化合物Yとを混合することにより1,3-ブタジエンを重合する方法、の両方を含む意味である。

[0028] 予備重合は、共役ジエンブロック中のビニル結合の含有率を表すビニル結合含量を調整すること等を目的として、ランダマイザーの存在下で行ってもよい。ランダマイザーの例としては、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(テトラヒドロフリル)プロパン、2-(2-エトキシエトキシ)-2-メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

[0029] 予備重合を溶媒中で行う場合、反応溶液中のモノマー濃度は、生産性と重

合コントロールの容易性のバランスを維持する観点から、5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。重合反応の温度は、-20℃～150℃であることが好ましく、0～120℃であることがより好ましい。また、重合反応は、単量体を実質的に液相に保つのに十分な圧力の下で行うことが好ましい。このような圧力は、重合反応に対して不活性なガスによって、反応器内を加圧する等の方法によって得ることができる。

[0030] <工程B>

本工程では、工程Aで得られた変性共役ジエン開始剤の存在下で、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合する。この重合反応により、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位とを有する共重合体鎖の一方の末端に、窒素含有基を末端に有するブタジエンブロックが結合され、他方の末端が活性末端である共役ジエン系重合体を得ることができる。

[0031] 本工程の重合に使用す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、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン等が挙げられる。中でも、1,3-ブタジエン、イソプレン及び2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンの少なくともいずれかであることが好ましい。なお、共役ジエン化合物としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0032] 芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、5-t-ブチル-2-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、t-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、N,N-ジ

メチルアミノメチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-t-ブチルスチレン、3-t-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、3級アミノ基含有ジフェニルエチレン（例えば、1-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレンなど）等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、これらの中でもスチレン及び α -メチルスチレンの少なくともいずれかであることが好ましい。芳香族ビニル化合物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0033] 本工程の重合は、アニオン重合におけるリビング性が高い点で、中でも1, 3-ブタジエンとスチレンとを用いた共重合であることが好ましい。共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物の重合はランダム重合であることが好ましい。

[0034] 重合に際し、芳香族ビニル化合物の使用割合は、得られる加硫ゴムの低ヒステリシスロス特性とウェットグリップ性とのバランスを良好にする観点から、重合に使用する共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物の合計量に対して、3~55質量%とすることが好ましく、5~50質量%とすることがより好ましい。なお、重合体中における、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合は $^1\text{H-NMR}$ によって測定した値である。

[0035] 上記重合に際しては、モノマーとして、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外の化合物（以下、「他のモノマー」ともいう。）を使用してもよい。他のモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン等が挙げられる。他のモノマーの使用割合は、工程Bの重合に使用するモノマーの全体量に対して、10質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とすることがより好ましい。

[0036] 使用する重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよいが、溶液重合法が特に好ましい。また、重合形式としては、回分式及び連続式のいずれを用いてもよい。溶液重合法を用いる場合、具

体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を含むモノマーを、重合開始剤及び必要に応じて用いられるランダムマイザーの存在下で重合する方法が挙げられる。

[0037] 工程Bでは、重合開始剤として、工程Aで得られた変性共役ジエン開始剤を用いる。重合開始剤の合計の使用割合は、目的とする分子量に応じて適宜設定することができる。なお、変性共役ジエン開始剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0038] ランダムマイザーは、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位との共重合体鎖におけるビニル結合含量の調整等を目的として用いることができる。ランダムマイザーの具体例については、工程Aの説明が適用される。また、重合に使用する有機溶媒は、反応に不活性な有機溶剤であればよく、その具体例としては、工程Aで例示した化合物等が挙げられる。溶液重合とする場合の反応溶媒中のモノマー濃度、重合反応の温度等の条件については、工程Aの予備重合の説明が適用される。

[0039] 共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物の重合後において、重合反応を停止させる前に共役ジエン化合物を追添し、更に重合を行ってもよい。この共役ジエン化合物の追添及び重合により、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物の共重合体鎖の重合開始末端にブタジエンブロックを有し、かつ重合終了末端に、共役ジエン化合物を重合して形成された共役ジエンブロックを有する変性共役ジエン系重合体を得ることができる。追添する共役ジエン化合物としては、工程Bの上記重合で使用してもよい共役ジエン化合物として例示した化合物等が挙げられ、これらのうち、低燃費性能、耐摩耗性及びウェットグリップ性の改善効果が高い点で1, 3-ブタジエンが好ましい。

追添での共役ジエン化合物の使用割合は、変性共役ジエン開始剤の調製に使用する1, 3-ブタジエン1gに対して、0.1~15gとすることが好ましく、1~10gとすることがより好ましい。

[0040] なお、本開示の効果を損なわない範囲である限り、工程Bの重合で重合終了末端に形成されてもよい共役ジエンブロックが共役ジエン単位とは異なる

構成単位を有することは許容される。具体的には、工程Bの重合で重合終了末端に共役ジエンブロックを形成する場合、当該共役ジエンブロックにおける、共役ジエン単位とは異なる構成単位の含有割合は、共役ジエンブロックを構成する全構成単位のうち、5質量%未満であることが好ましく、2質量%未満であることがより好ましく、1質量%未満であることが更に好ましい。

工程Bの重合で重合終了末端に形成されてもよい共役ジエンブロックが、1, 3-ブタジエンを重合したブタジエンブロックである場合、当該ブタジエンブロックにおける1, 3-ブタジエン単位の含有割合は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましく、1, 3-ブタジエン単位のみからなることが特に好ましい。

[0041] 工程Bの重合反応により、一方の末端に窒素含有基を有し、他方の末端が活性末端である変性共役ジエン系重合体を得ることができる。活性末端を有する変性共役ジエン系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは $5.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ である。Mwが 5.0×10^4 よりも小さいと、加硫ゴムの引張強度、低発熱性及び耐摩耗性が低下しやすい傾向にあり、 1.0×10^6 よりも大きいと、得られるゴム組成物の加工性が低下しやすい傾向にある。より好ましくは、 $8.0 \times 10^4 \sim 8.0 \times 10^5$ であり、さらに好ましくは、 $1.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^5$ である。

[0042] 本工程により得られる変性共役ジエン系重合体につき、ブタジエン単位におけるビニル結合含量は、30～70質量%であることが好ましく、33～68質量%であることがより好ましく、35～65質量%であることがさらに好ましい。ビニル結合含量が30質量%未満であると、グリップ特性が低くなる傾向があり、70質量%を超えると、得られる加硫ゴムの耐摩耗性が低下する傾向にある。

[0043] <その他の工程>

・末端変性工程

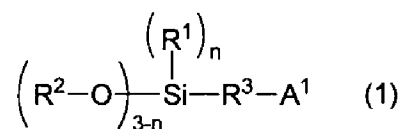
工程Bで得られた活性末端を有する変性共役ジエン系重合体につき、アルコール等を用いて重合を停止させてもよいが、変性共役ジエン系重合体が有する活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有し、かつ重合体の活性末端と反応し得る化合物（以下、「末端変性化合物」ともいう。）と、を反応させてもよい。こうした工程を経ることにより、本開示の変性共役ジエン系重合体として、シリカと相互作用する官能基で両末端が変性された変性重合体を得ることができる。

[0044] なお、本明細書において「シリカと相互作用する官能基」とは、窒素、硫黄、リン、酸素などのシリカと相互作用する元素を有する基を意味する。「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、又は共有結合よりも弱い分子間力（例えば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等といった分子間に働く電磁気学的な力）を形成することを意味する。

[0045] 末端変性化合物は、窒素原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子及びケイ素原子からなる群より選ばれる一種を有する化合物であることが好ましい。これらの具体例としては、例えば、下記（I）～（IV）のそれぞれの化合物等が挙げられる。

[0046] （I） 下記式（1）で表される化合物（B-1）；

[化3]



（式（1）中、A¹は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、活性水素を有さず、かつR³に対して窒素原子、リン原子又は硫黄原子で結合する1価の官能基である。R¹及びR²はヒドロカルビル基であり、R³はヒドロカルビレン基であり、nは0～2の整数である。但し、R¹及びR²が複数存在する場合、複数のR¹及びR²は、それぞれ同じでも異なってもよい。）

[0047] (I I) 分子中に、環状エーテル基、(チオ)カルボニル基及びイソ(チオ)シアナート基からなる群より選択される少なくとも1種である官能基Pと、窒素原子、リン原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子(但し、窒素原子、リン原子及び硫黄原子は、少なくともいずれかが3置換のヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよい。)を有し、かつ活性水素を有していない、上記官能基Pとは異なる基Qと、を各々1つ以上有する化合物(B-2) ;

(I I I) 分子中に、イソ(チオ)シアナート基を2つ以上有する化合物(B-3) ;

(I V) ケイ素-窒素結合を有する化合物(B-4) ;

[0048] なお、末端変性化合物としては、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。本明細書において、(チオ)カルボニル基は、カルボニル基及びチオカルボニル基を示し、イソ(チオ)シアナート基は、イソシアナート基及びイソチオシアナート基を示す。

[0049] 上記式(1)において、 R^1 及び R^2 のヒドロカルビル基は、炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基又は炭素数6~20のアリール基であることが好ましい。

R^3 は、炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基、炭素数3~20のシクロアルキレン基又は炭素数6~20のアリーレン基であることが好ましい。

nは、共役ジエン系重合体との反応性を高める観点から、0又は1が好ましい。

A^1 は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子(以下、特定原子Cともいう。)を有し、特定原子Cで R^3 に結合する。特定原子Cは活性水素に結合しておらず、また保護基で保護されていてもよい。

[0050] なお、本明細書において「保護基」とは、 A^1 を重合活性末端に対して不活性な官能基に変換しておく官能基であり、例えば3置換のヒドロカルビルシ

リル基等が挙げられる。

A¹は、中でも、オニウム塩生成剤によってオニウムイオンになり得る基であることが好ましい。末端変性化合物がこのような基（A¹）を有することにより、得られる共役ジエン系重合体の形状保持性を改善することができる。

[0051] 化合物（B-1）の具体例としては、1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基又は3級アミノ基と、アルコキシシリル基とを有する化合物として、例えば、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N',N'-トリス（トリメチルシリル）-N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-（4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ）プロピルメチルジメトキシシラン、及びこれらの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0052] 炭素-窒素二重結合を有する基又は窒素含有複素環基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、例えば、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、N-（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-トリメトキシシリルプロピル）イミダゾール、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-（1-ピペリジノ）プロピルトリメトキシシラン、3-（1-ヘキサメチレンイミノ）プロピルトリメトキシシラン、3-（1-ピペラジニル）プロピルトリメトキシシラン、3-モルホリノプロピルトリメトキシシラン、及びこれ

らの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0053] 1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、又はチオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、例えば、P，P-ビス（トリメチルシリル）ホスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、P，P-ビス（トリメチルシリル）ホスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、及びこれらの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等を挙げることができる。イソ（チオ）シアナート基を有する化合物としては、例えば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等を挙げることができる。

[0054] 化合物（B-2）は、上記基Qが、活性水素に結合していない窒素原子を含む基であることが好ましい。この場合の化合物（B-2）の具体例としては、環状エーテル基を有する化合物として、例えばテトラグリシジル-1，3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等のエポキシアミン化合物などを；（チオ）カルボニル基を有する化合物として、例えば4-N，N-ジメチルアミノベンゾフェノン等の4-アミノアセトフェノン；1，7-ビス（メチルエチルアミノ）-4-ヘプタノン等のビス（ジヒドロカルビルアミノアルキル）ケトン；2-ジメチルアミノエチルアクリレート等のジヒドロカルビ

ルアミノアルキル（メタ）アクリレート；

1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のヒドロカルビルイミダゾリジノン；1-フェニル-2-ピロリドン等のN-ヒドロカルビルピロリドン；N-メチル-ε-カプロラクタム等のN-ヒドロカルビルカプロラクタム；N，N-ジエチルホルムアミド等のN-ジヒドロカルビルホルムアミド；N，N-ジメチルアセトアミド等のN，N-ジヒドロカルビルアセトアミド；N，N-ジメチルアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド；などを；イソ（チオ）シアナート基を有する化合物として、例えば3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン等を；挙げるができる。

[0055] 化合物（B-3）としては、例えば2，4-トリレンジイソシアナート、2，6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、トリス（イソシアナートフェニル）チオホスフェート、キシレンジイソシアナート、ベンゼン-1，2，4-トリイソシアナート、ナフタレン-1，2，5，7-テトライソシアナート、1，4-フェニレンジイソチオシアナートなどを挙げるができる。

[0056] 化合物（B-4）の具体例としては、例えば2-（2，2-ジメトキシ-1，2-アザシロリジン-1-イル）-N，N-ジエチルエタン-1-アミン、2-（2，2-ジメトキシ-1，2-アザシロリジン-1-イル）-N，N-ジメチルエタン-1-アミン、3-（2，2-ジメトキシ-1，2-アザシロリジン-1-イル）-N，N-ジエチルプロパン-1-アミン、2-（2，2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロヘキサン-1-イル）-N，N-ジエチルエタン-1-アミン、2，2-ジメトキシ-1-フェニル-1，2-アザシロリジン、N-n-ブチル-アザ-2，2-ジアルコキシシラシクロペンタン、2，2-ジメトキシ-1-（3-トリメトキシシリルプロピル）-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2，2-ジエトキシ-1-（3-トリエトキシシリルプロピル）-1-アザ-2-シラシクロペンタン、ヘキサメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン等が挙げられる。

なお、末端変性化合物は、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0057] 末端変性化合物としては、シリカとの親和性が強い点において、特に化合物(B-1)及び化合物(B-4)よりなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましく、化合物(B-1)を用いることがより好ましい。なお、化合物(B-1)を用いる場合に、変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度を調整する目的で、化合物(B-1)と共に、四塩化ケイ素、多官能エポキシ化合物(例えば、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンなど)等のカップリング剤を併用してもよい。

[0058] 末端変性化合物による変性反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、重合反応の終了後の未反応モノマーを含む溶液を用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる共役ジエン系重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。また、変性反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、末端変性化合物の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法などが挙げられる。

[0059] 上記反応に際し、使用する末端変性化合物の量は、反応に使用する化合物の種類に応じて適宜設定すればよいが、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子に対し、好ましくは0.1モル当量以上、より好ましくは0.3モル当量以上である。0.1モル当量以上とすることにより、変性反応を十分に進行させることができ、シリカの分散性を好適に改良することができる。

[0060] 変性反応の温度は、通常、重合反応の温度と同じであり、 -20°C ~ 150°C とすることが好ましく、 0 ~ 120°C とすることがより好ましく、 20 ~ 100°C とすることが特に好ましい。変性反応の温度が低いと、変性後の共役ジエン系重合体の粘度が上昇する傾向がある。一方、変性反応の温度が高いと、重合体が有する活性末端が失活しやすくなる。変性反応の反応時間は、好ましくは1分~5時間であり、より好ましくは2分~1時間である。

反応溶液に含まれる共役ジエン系重合体を単離するには、例えばスチームストリッピング等の公知の脱溶媒方法及び熱処理等の乾燥の操作によって行うことができる。

[0061] ・カップリング工程

活性末端を有する変性共役ジエン系重合体につき、カップリング剤と反応させて、変性共役ジエン系重合体鎖の活性末端を不活性化することによって分子量を調整してもよい。カップリング剤としては、従来公知のものを使用でき、例えば、コハク酸アミド、フタル酸アミド、ジベンゾイルピリジン、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素（四塩化ケイ素）、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、トリクロロメトキシシラン、トリブロモメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、アジピン酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テトラクロロスズ、テトラブロムスズ、トリクロロブチルスズ、トリクロロメチルスズ、トリクロロエチルスズ、トリクロロフェニルスズ、トリクロロオクチルスズ、ブチルスズトリスオクタノエート、ジブチルスズビスラウレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリクロロフォスフィン、無水ピロメリット酸、ジビニルベンゼン、トリクロロプロパン等が挙げられる。なお、カップリング剤は、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0062] 重合活性末端とカップリング剤との反応は、例えば溶液反応として行うことができる。カップリング剤の使用量は、重合開始剤が有する重合反応に関する金属原子に対し、好ましくは0.1モル当量以上、より好ましくは0.3モル当量以上である。反応形式や反応温度、反応時間等の各種条件については末端変性工程の説明が適用される。

[0063] 本開示の変性共役ジエン系重合体の好ましい一つの態様としては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位とを有する共重合体鎖の両末端のそれぞれに共役ジエンブロックが結合されており、両末端の共役ジエンブロックのうち、

一方の共役ジエンブロックが、1, 3-ブタジエンを重合して形成されたブタジエンブロックであり、当該ブタジエンブロックにおいて共重合体鎖に結合していない側の末端に窒素含有基を有しており、他方の共役ジエンブロックが、共重合体鎖に結合していない側の末端にシリカと相互作用する官能基を有する重合体である。当該重合体によれば、得られる加硫ゴムにおける低燃費性能、耐摩耗性及びウェットグリップ性の改善効果が高く好適である。当該重合体は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

[0064] <重合体組成物>

本開示の重合体組成物は、上記の変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分、無機フィラー及び架橋剤を含有する。重合体組成物中における上記の変性共役ジエン系重合体の含有割合は、重合体組成物に含まれるゴム成分のうちの20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。ここで、無機フィラーとしては、シリカ及びカーボンブラックの少なくとも一方を好ましく使用できる。

[0065] シリカとしては、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、コロイダルシリカ、沈降シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられる。これらのうち、破壊特性の改良効果や、ウェットグリップ性と低転がり抵抗性との両立効果の観点から、湿式シリカが特に好ましい。また、高分散型（High Dispersible Type）のシリカを使用することも、重合体組成物中における分散性を良好にできるとともに物性及び加工性を向上できる観点から好ましい。なお、シリカは、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0066] カーボンブラックとしては、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFなどが挙げられるが、特に限定されるものではない。無機フィラーとしてカーボンブラックを使用することで、良好な補強効果が得られる。

[0067] 重合体組成物には、フィラーとして、シリカやカーボンブラックの他に、クレー、炭酸カルシウムなどの各種の補強性充填剤が配合されていてもよい。

。重合体組成物中におけるシリカ及びカーボンブラックの合計量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の全体量100質量部に対して、好ましくは20～130質量部、より好ましくは25～110質量部である。

[0068] 架橋剤としては、硫黄、ハロゲン化硫黄、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂等が挙げられ、通常、硫黄が使用される。硫黄の配合量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の合計量100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.5～3質量部である。

[0069] 本開示の重合体組成物には、上記で得られた変性共役ジエン系重合体とは異なる他のゴム成分がさらに配合されていてもよい。かかる他のゴム成分の種類は特に限定されないが、ブタジエンゴム（BR、例えばシス-1,4結合90%以上のハイシスBR、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン（SPB）含有BRなど）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、スチレンイソプレン共重合体ゴム、ブタジエンイソプレン共重合体ゴム等が挙げられる。他のゴム成分は、本開示の変性共役ジエン系重合体を用いたことによるヒステリシロス低減及び耐摩耗性の改善効果が高い点で、変性又は未変性のBR及びSBRよりなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、ウェットグリップ性及び加工性の改善効果が高い点で、NRであることが好ましい。

その他のゴム成分の配合量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の合計量100質量部に対して、好ましくは5～60質量部、より好ましくは10～50質量部である。

[0070] 重合体組成物には、上記した成分の他に、例えば老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤、硫黄、加硫促進剤、シランカップリング剤、相溶化剤、加硫助剤、プロセスオイル、加工助剤、スコーチ防止剤など、タイヤ用ゴム組成物において一般に使用される各種添加剤を配合することができる。これらの配合割合は、本開示の効果を損なわない範囲で、各種成分に応じて適宜選択することができる。

[0071] 本開示の重合体組成物は、重合体成分、無機フィラー及び架橋剤の他、必要に応じて配合される成分を、開放式混練機（例えば、ロール）、密閉式混練機（例えば、バンバリーミキサー）等の混練機を用いて混練され、成形加工後に架橋（加硫）することによって、架橋物として各種ゴム製品に適用可能である。具体的には、例えばタイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用途；パッキン、ガスケット、ウェザーストリップ、オーリング等のシール材；自動車、船舶、航空機、鉄道等の各種車両用の内外装表皮材；建築材料；産業機械用や設備用などの防振ゴム類；ダイヤフラム、ロール、ラジエータホース、エアホース等の各種ホース及びホースカバー類；動力伝達用ベルトなどのベルト類；ライニング；ダストブーツ；医療用機器材料；防舷材；電線用絶縁材料；その他の工業品等の用途に適用できる。

[0072] 本開示の製造方法によれば、ゴム組成物の加工性に優れ、また、低燃費性能、耐摩耗性及びウェットグリップ特性に優れた加硫ゴムを得ることができる変性共役ジエン系重合体を製造することができる。したがって、本開示の変性共役ジエン系重合体を含む重合体組成物は、特にタイヤのトレッド及びサイドウォール用の材料として好適に使用できる。

[0073] タイヤの製造は常法に従い行うことができる。例えば、重合体組成物を混練機で混合し、シート状にしたものを、常法に従い所定位置に配して加硫成形することによりトレッドゴム又はサイドウォールゴムとして形成され、空気入りタイヤが得られる。

実施例

[0074] 以下、実施例に基づいて具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0075] [重合体の特性評価]

- ・ビニル結合含量（%）：400MHzの¹H-NMRによって測定した。
- ・結合スチレン含量（%）：400MHzの¹H-NMR測定によって測定し

た。

・変性前の重量平均分子量（変性反応前ピーク分子量）：以下の測定条件で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（Viscotek TDA302（商品名（Viscotek社製）））を使用して得られたGPC曲線につき、分子量が最も小さいピークの頂点に相当する保持時間からポリスチレン換算で求めた。

（GPC測定条件）

カラム：商品名「TSK gel HHR-H」（東ソー社製）2本

カラム温度：40℃

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1.0 ml / 分

サンプル濃度：10 mg / 20 ml

・ムーニー粘度（ML₁₊₄, 100℃）：JIS K6300-1:2013に準拠し、Lローターを使用して、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃の条件で求めた。

[0076]（合成例1：変性共役ジエン開始剤Aの合成）

窒素置換された内容積0.5リットルのガラス瓶反応器に、N-トリメチルシリルピペラジン5.42 mmol、シクロヘキサン50 g、テトラヒドロフラン5 g、n-ブチルリチウム7.00 mmolを仕込んだ。反応器内容物の温度を20℃に調整した後、1,3-ブタジエン6.3 gを5分間かけて添加し重合を行い、変性共役ジエン開始剤Aを得た。

[0077]（合成例2：変性共役ジエン開始剤Bの合成）

N-トリメチルシリルピペラジンをピペリジンに替えた以外は合成例1と同様の操作で変性共役ジエン開始剤Bを得た。

（合成例3：変性低分子共役ジエン系開始剤Cの合成）

N-トリメチルシリルピペラジンをジイソブチルアミンに替えた以外は合成例1と同様の操作で変性共役ジエン開始剤Cを得た。

[0078] [実施例1-1：変性共役ジエン系ゴムBの合成]

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に、シクロヘキサン2450g、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン3.37mmol、スチレン170g、1,3-ブタジエン422gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、重合開始剤として変性共役ジエン開始剤Aをリチウム7.00mmol分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(重合開始から19分経過後)で、1,3-ブタジエン30gを5分間かけて追加し、更に3分間重合させた後、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン5.42mmolを加えて15分間反応を行って、変性共役ジエン系重合体を含む重合体溶液を得た。

得られた変性共役ジエン系重合体を含む重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを添加し、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で乾燥することにより変性共役ジエン系ゴムBを得た。変性共役ジエン系ゴムBの重合処方下記表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムBの性質を下記表2に示す。

[0079] [実施例1-2, 1-3]

使用する重合開始剤の種類を、実施例1-2については変性共役ジエン開始剤Bに変更し、実施例1-3については変性共役ジエン開始剤Cに変更した点以外は実施例1-1と同様の方法により変性共役ジエン系ゴムC, Dをそれぞれ得た(下記表1参照)。なお、変性共役ジエン開始剤B、変性共役ジエン開始剤Cの配合量は、実施例1-1と同様、リチウム7mmol分とした。得られた変性共役ジエン系ゴムC, Dの性質を下記表2に示す。

[0080] [比較例1-1:変性共役ジエン系ゴムEの合成]

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に、N-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン5.42mmol、シクロヘキサン2500g、テトラヒドロフラン5g、スチレン170g、1,3-ブタジエン428gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、n

n-ブチルリチウム 7.00 mmol 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（重合開始から 26 分経過後）で、1,3-ブタジエン 30 g を 5 分間かけて追加し、更に、3 分間重合させた後、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン 5.42 mmol を加えて 15 分間反応を行って、共役ジエン系重合体を含む重合体溶液を得た。

得られた共役ジエン系重合体を含む重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを添加し、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で乾燥することにより変性共役ジエン系ゴム E を得た。変性共役ジエン系ゴム E の重合処方を下記表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム E の性質を下記表 2 に示す。

[0081] [比較例 1-2]

N-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジンに替えてピペリジンを使用した点以外は比較例 1-1 と同様の方法により変性共役ジエン系ゴム F を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム F の性質を下記表 2 に示す。

[0082] [表1]

		実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例 1-1	比較例 1-2
変性共役ジエン系ゴムの種類		B	C	D	E	F
シクロヘキサン	(g)	2450	2450	2450	2500	2500
テトラヒドロフラン	(g)	-	-	-	5.00	5.00
DTHFP *1	(mmol)	3.37	3.37	3.37	-	-
スチレン	(g)	170	170	170	170	170
1,3-ブタジエン	(g)	422	422	422	428	428
追添ブタジエン	(g)	30	30	30	30	30
n-ブチルリチウム	(mmol)	-	-	-	7.00	7.00
INI-N-2 *2	(mmol)	-	-	-	5.42	-
INI-N-3 *3	(mmol)	-	-	-	-	5.42
開始剤A	(mmol)	7.00	-	-	-	-
開始剤B	(mmol)	-	7.00	-	-	-
開始剤C	(mmol)	-	-	7.00	-	-
N-Si-1 *4	(mmol)	5.42	5.42	5.42	5.42	5.42
BHT *5	(g)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00

[0083] 表 1 中、変性共役ジエン開始剤 A～C の数値は、各開始剤が有するリチウムの量 (mmol) を表す。なお、表 1 には、変性共役ジエン開始剤 A～C

をそれぞれ「開始剤A～C」と記載した。化合物の略称は以下の通りである。

D T H F P (* 1) ; 2, 2-ジ (2-テトラヒドロフリル) プロパン
I N I - N - 2 (* 2) ; N - (t e r t - ブチルジメチルシリル) ピペ
ラジン

I N I - N - 3 (* 3) ; ピペリジン

N - S i - 1 (* 4) ; N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピ
ルメチルジエトキシシラン

B H T (* 5) ; 2, 6-ジ- t e r t - ブチル-4-メチル-フェノー
ル

[0084] [表2]

変性共役ジエン系ゴムの種類	B	C	D	E	F
結合スチレン含量 (%)	27	27	27	27	27
ビニル結合含量 (%)	56	56	56	56	56
変性前の重量平均分子量 (万)	20	20	20	20	20
ムーニー粘度 (ML1+4,100°C)	10	10	10	9	9

[0085] [実施例2-1: ゴム組成物の調製及び物性評価]

変性共役ジエン系ゴムBを用いて、下記表3に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して物性評価を行った。ゴム組成物の混練方法及び評価方法は以下の通りである。・ゴム組成物の混練り方法及び評価方法

温度制御装置が付属されたプラストミル (内容量250cc) を使用し、一段目の混練として、充填率72%、回転数60rpmの条件で、ゴム成分、シリカ、カーボンブラック、シランカップリング剤、ステアリン酸、老化防止剤、酸化亜鉛を混練した。なお、実施例2-1では、ゴム成分として変性共役ジエン系ゴムBを70質量部、ブタジエンゴム (BR01、JSR株式会社製) を30質量部使用した (下記表4参照)。次いで、二段目の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、硫黄、加硫促進剤を加えて混練した。これを成型し、160°Cで所定時間、加硫プレスにて加硫し、以下のタイヤ性能を表す特性評価を実施した。

(i) ムーニー粘度: 加硫前のゴム組成物を測定用試料とし、JIS K6

300-1:2013に準拠し、Lローターを使用して、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃の条件で測定した。ムーニー粘度が小さいほど加工性が良好である。

(ii) 0℃ $\tan \delta$: 加硫ゴムを測定用試料とし、動的スペクトロメーター（米国レオメトリックス社製）を使用し、引張動歪0.14%、角速度100ラジアン毎秒、0℃の条件で測定した。比較例2-1を100とした指数で表示し、数値が大きいほどウェットスキッド抵抗性が大きくウェットグリップ特性が良好である。

(iii) 70℃ $\tan \delta$: 加硫ゴムを測定用試料とし、動的スペクトロメーター（米国レオメトリックス社製）を使用し、引張動歪0.7%、角速度100ラジアン毎秒、70℃の条件で測定した。比較例2-1を100とした指数で表示し、数値が大きいほどヒステリシスロスが小さく低燃費性能が良好である。

(iv) 耐摩耗性 : 加硫ゴムを測定用試料とし、DIN摩耗試験機（東洋精機社製）を使用し、JIS K 6264-2:2005に準拠し、荷重10Nで25℃にて測定した。比較例2-1を100とした指数で表示し、数値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

物性評価の結果を下記表5に示す。

[0086] [実施例2-2~2-6、比較例2-1~2-6]

使用するゴム成分の種類及び量を下記表4に記載の通り変更した点以外は実施例2-1と同様にしてゴム組成物を調製し、調製したゴム組成物を加硫して物性評価を行った。物性評価の結果を下記表5及び表6に示す。

[0087]

[表3]

配合処方		(質量部)
ゴム成分		100
シリカ	*1	70
カーボンブラック	*2	5.6
シランカップリング剤	*3	5.6
ステアリン酸		2
老化防止剤	*4	1
老化防止剤	*5	0.5
酸化亜鉛		3
加硫促進剤	*6	1.5
加硫促進剤	*7	1.8
硫黄		1.5

[0088] 表3中、各成分について、使用した商品名は以下の通りである。

- *1 ; ローディア社製 ZEOSIL 1165MP
- *2 ; 三菱化学社製 ダイアブラックN339
- *3 ; エボニック社製 Si75
- *4 ; 住友化学社製 スミライザーGM
- *5 ; 大内新興化学工業社製 ノクラックNS-10
- *6 ; 大内新興化学工業社製 ノクセラーD
- *7 ; 大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ

[0089] [表4]

配合処方	ゴム成分					
	変性共役ジエン系ゴム		その他のゴム			
	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量
実施例2-1	B	70	L	30	-	-
比較例2-1	E	70	L	30	-	-
実施例2-2	B	70	L	15	NR	15
比較例2-2	E	70	L	15	NR	15
実施例2-3	B	70	-	-	NR	30
比較例2-3	E	70	-	-	NR	30
実施例2-4	C	70	L	30	-	-
比較例2-4	F	70	L	30	-	-
実施例2-5	C	70	L	15	NR	15
比較例2-5	F	70	L	15	NR	15
実施例2-6	C	70	-	-	NR	30
比較例2-6	F	70	-	-	NR	30

[0090] 表4中のゴム成分の略称につき、使用した商品名は以下の通りである。

- L ; ブタジエンゴム (商品名BR01、JSR株式会社製)
- NR ; 天然ゴム RSS-3号

[0091]

[表5]

特性評価	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	実施例 2-6
変性共役ジエン系ゴムの種類	B	B	B	C	C	C
ムーニー粘度 (ML1+4,100°C)	67	64	60	67	64	60
0°C tan δ (指数)	102	115	120	100	115	120
70°C tan δ (指数)	116	111	105	113	108	103
耐摩耗性 (指数)	118	110	85	110	108	84

[0092] [表6]

特性評価	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-5	比較例 2-6
変性共役ジエン系ゴムの種類	E	E	E	F	F	F
ムーニー粘度 (ML1+4,100°C)	69	66	57	68	64	55
0°C tan δ (指数)	100	110	120	100	110	120
70°C tan δ (指数)	100	98	90	98	96	97
耐摩耗性 (指数)	100	90	70	98	89	90

[0093] 表5及び表6に示すように、実施例2-1～2-6によって得られた変性共役ジエン系ゴムは、比較例で得られた変性共役ジエン系ゴムに比べて、ゴム組成物の加工性、並びに加硫ゴムの低燃費性能、耐摩耗性及びウェットグリップ性のバランスが取れていた。

また、ゴム成分のうちその他のゴムとしてBRを用いた実施例2-1、2-4は、NRを用いた実施例2-3、2-6よりもヒステリシロス及び耐摩耗性の改良幅が大きく、NRを用いた実施例2-3、2-6は、BRを用いた実施例2-1、2-4よりもウェットグリップ特性の改良幅が大きかった。

[0094] 以上のことから、ブタジエンブロックを有する変性共役ジエン開始剤を用いて得られる変性共役ジエン系重合体によれば、ゴム組成物の加工性に優れ、しかも低燃費性能、耐摩耗性及びウェットグリップ特性に優れた加硫ゴムを得ることができることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 水素原子が結合した窒素原子を有する窒素含有化合物Xと、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかの金属化合物Yとを混合して得られる化合物の存在下で1, 3-ブタジエンを重合する工程Aと、
- 前記工程Aで得られた重合体の存在下で、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合する工程Bと、を含む変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記金属化合物Yが、リチウム化合物又はナトリウム化合物である、請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記窒素含有化合物Xが環状アミン化合物である、請求項1又は2に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記窒素含有化合物Xの使用割合が、前記金属化合物Yの1モルに対して0.1～10モルである、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の製造方法。
- [請求項5] 前記工程Aの1, 3-ブタジエンの重合における1, 3-ブタジエンの使用割合が、前記工程Bの共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物の重合で使用する共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との合計量に対して0.1～5質量%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の製造方法。
- [請求項6] 前記工程Bにおいて、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物の重合後に共役ジエン化合物を更に重合して、重合終了末端に共役ジエンブロックを形成する、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の製造方法。
- [請求項7] 前記工程Bで重合終了末端に形成される共役ジエンブロックは、1, 3-ブタジエンを重合して形成されるブタジエンブロックである、請求項6に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項8] 前記金属化合物Yの使用割合が、前記工程Aの重合で使用する1,

3-ブタジエン100gに対して10~2000mmolである、請求項1~7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。

[請求項9] 前記工程Bにより活性末端を有する重合体を得て、
前記工程Bで得られた活性末端を有する重合体と、シリカと相互作用する官能基を有し且つ前記活性末端と反応し得る化合物と、を反応させる工程を更に含む、請求項1~8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。

[請求項10] 前記工程Bにより活性末端を有する重合体を得て、
前記工程Bで得られた活性末端を有する重合体と、カップリング剤とを反応させる工程を更に含む、請求項1~9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。

[請求項11] 共役ジエン単位と芳香族ビニル単位とを有する共重合体鎖の両末端に、共役ジエン化合物を重合して形成された共役ジエンブロックがそれぞれ結合されており、かつ、
一方の前記共役ジエンブロックが、1,3-ブタジエンを重合して形成されたブタジエンブロックであり、前記共重合体鎖に結合していない側の末端に窒素含有基を有し、
他方の前記共役ジエンブロックが、前記共重合体鎖に結合していない側の末端にシリカと相互作用する官能基を有する、変性共役ジエン系重合体。

[請求項12] 1,3-ブタジエンを重合して形成されたブタジエンブロックの一方の末端に窒素含有基を有し、他方の末端が活性末端である重合体鎖の存在下で、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合して得られる変性共役ジエン系重合体。

[請求項13] 請求項1~10のいずれか一項に記載の製造方法により得られる変性共役ジエン系重合体、又は請求項11若しくは請求項12に記載の変性共役ジエン系重合体と、無機フィラーと、架橋剤とを含む重合体

組成物。

[請求項14] 請求項 1 3 に記載の重合体組成物を架橋させてなる架橋物。

[請求項15] 請求項 1 4 に記載の架橋物を用いて形成されたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F4/44 (2006.01) i, B60C1/00 (2006.01) i, C08F297/02 (2006.01) i,
C08L53/02 (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. C08F4, 293, 297, C08L

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	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	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 6-206920 A (BRIDGESTONE CORP.) 26 July 1994, claims, paragraphs [0001], [0059], [0077], [0078], experiment no. 7, 8, examples & US 5332810 A (claims, column 1, line 67 to column 2, line 7, column 6, lines 10-17, column 8, lines 6-48, experiment no. 7, 8, examples) & EP 590490 A1	1-8
Y		9-13
Y	WO 2013/094629 A1 (JSR CORPORATION) 27 June 2013, claims, paragraphs [0025]-[0027], [0033]-[0035], examples & US 2014/0357784 A1 (claims, paragraphs [0013]-[0014], [0074]-[0080], examples) & EP 2796479 A1 & CN 104011093 A & KR 10-2014-0107198 A	9-13

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
08 December 2017 (08.12.2017)

Date of mailing of the international search report
06 February 2018 (06.02.2018)

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/JP2017/041264

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/064646 A1 (JSR CORPORATION) 07 May 2015, claims & US 2016/0215127 A1 & EP 3064545 A1 & CN 105705568 A & KR 10-2016-0079764 A	1-13
A	WO 2011/105362 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 01 September 2011, claims & US 2013/0012651 A1 & EP 2540747 A1 & CN 102762598 A & KR 10-2012-0138752 A	1-13
A	JP 2016-37543 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 22 March 2016, claims (Family: none)	1-13
A	WO 2012/086496 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 28 June 2012, claims & US 2013/0267649 A1 & EP 2657257 A1 & CN 103270053 A & KR 10-2014-0004652 A	1-13
A	US 2007/0173612 A1 (BRIDGESTONE FIRESTONE) 26 July 2007, claims, paragraph [0053], example III (No Family)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F4/44(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F297/02(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F4, 293, 297, C08L

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 6-206920 A (株式会社ブリヂストン) 1994.07.26, 特許請求の範囲、[0001][0059][0077][0078]、実験 No. 7, 8, 実施例 & US 5332810 A(claims, column1 line67-column2 line7, column6 line10-17, column8 line6-48, experiment No. 7, 8, examples) & EP 590490 A1	1-8
Y		9-13
Y	WO 2013/094629 A1 (JSR株式会社) 2013.06.27, 請求の範囲、[0025]-[0027]、[0033]-[0035]、実施例 & US 2014/0357784 A1(claims, [0013]-[0014][0074]-[0080], examples) & EP 2796479 A1 & CN 104011093 A & KR 10-2014-0107198 A	9-13

☑ 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

「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

08.12.2017

国際調査報告の発送日

06.02.2018

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)

渡辺 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9279

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/064646 A1 (J S R株式会社) 2015.05.07, 請求の範囲 & US 2016/0215127 A1 & EP 3064545 A1 & CN 105705568 A & KR 10-2016-0079764 A	1 - 1 3
A	WO 2011/105362 A1 (日本ゼオン株式会社) 2011.09.01, 請求の範囲 & US 2013/0012651 A1 & EP 2540747 A1 & CN 102762598 A & KR 10-2012-0138752 A	1 - 1 3
A	JP 2016-37543 A (日本ゼオン株式会社) 2016.03.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	WO 2012/086496 A1 (日本ゼオン株式会社) 2012.06.28, 請求の範囲 & US 2013/0267649 A1 & EP 2657257 A1 & CN 103270053 A & KR 10-2014-0004652 A	1 - 1 3
A	US 2007/0173612 A1 (BRIDGESTONE FIRESTONE) 2007.07.26, claims, [0053], exampleIII (No Family)	1 - 1 3