ARCリポート

（R S － 989）

禁 複 製

合成ゴムの高付加価値化　シリーズ 2

溶液重合ゴムのイノベーション

本リポートは、合成ゴムの高付加価値化に関するシリーズの第 2 部である。低燃費シリカタイヤ用の末端変性・溶液重合スチレンブタジエンゴム（S-SBR）の開発と事業を調査し、イノベーションと高付加価値化に成功した要因を明らかにした。ネオジム触媒系ポリブタジエンゴム（Nd-BR）についても同様の調査を行った。

２０１５年６月

株式会社 旭リサーチセンター

シニアリサーチャー　府川　伊三郎

まとめ

◆末端変性S-SBRで先行する旭化成、JSR、日本ゼオン、住友化学の日本4社とNd-BRで先行するドイツのLanxessについて、技術開発の歴史と生産能力などをまとめた。技術開発からイノベーションに至る長い歴史と、これら企業の最近の積極的な生産能力拡大の姿勢が注目される。 (p.4～12)

◆タイヤメーカーのブリヂストン、Michelin、Goodyear、住友ゴム、横浜ゴムは自社でS-SBRの生産設備を保有するもの、合成ゴムメーカーと深い関係を持っているものが多い。各社は低燃費タイヤの開発に継続的に取り組んでいる。 (p.13～19)

◆末端変性S-SBRの成長に影響を与える要因としては、世界的なタイヤラベリング制度の普及、乳化重合SBR（E-SBR）やNd-BRとの競合、シランカップリング剤との共存と競合、天然ゴムと原料ブタジエンの供給と価格が重要である。 (p.20～34)

◆日本の末端変性S-SBRは、汎用ポリマーの高付加価値化に成功した数少ない例である。その成功要因には、強い社会的ニーズ、タイヤラベリング制度の後押し、タイヤメーカーと合成ゴムメーカーの緊密な関係、高度な技術とブラックボックス化、E-SBRからS-SBRへのシフト／海外進出などの早期経営判断、などがある。 (p.35～40)

◆シリカ配合用シランカップリング剤は低コスト製造法が開発され,、またカップリング効率とシリカの分散性の向上を目指した開発が行われている。 (p.41～46)

◆溶液重合法は重合条件を変えることにより、ポリマー構造の制御と末端官能基の導入が可能である。これにより、S-SBRはE-SBRよりも転がり抵抗とウエットグリップ性のすぐれた低燃費シリカタイヤをつくることができる。 (p.47～51)

◆日本の末端変性技術は当初カーボンブラック配合用に開発された。それをベースに各社が独自のシリカ配合用末端変性S-SBRを開発し、これに混練技術と混練機の開発が加わってシリカ配合が実現した。凝集しやすいシリカの分散が重要で、シランカップリング剤が併用されることが多い。 (p.52～60)

◆タイヤ用として近年需要が伸びているNd-BRの技術調査とプロセス解析を行った。従来のCo-BR、Ni-BRプラントは比較的小さな改造を行うことでNd-BR用のプラントに切り替えることができる。また、タイヤ性能の改善を目指して、Nd-BRの末端変性品も開発されている。 (p.61～67)

目　　次

注意書きと略語・用語集 ····· 1
はじめに ····· 2
1　末端変性 S-SBR と Nd-BR のメーカー動向 ····· 4
1.1　旭化成 ····· 4
1.2　JSR ····· 6
1.3　日本ゼオン ····· 7
1.4　住友化学 ····· 8
1.5　Lanxess ····· 9
1.6　合成ゴムメーカー5 社とタイヤメーカー3 社の S-SBR の生産能力推移 ····· 11
2　タイヤメーカーの動向 ····· 13
2.1　ブリヂストン ····· 13
2.2　Michelin ····· 15
2.3　Goodyear ····· 16
2.4　住友ゴム ····· 17
2.5　横浜ゴム ····· 18
2.6　まとめ ····· 19
3　溶液重合ゴム(S-SBR と Nd-BR)の動向 ····· 20
3.1　S-SBR の動向と E-SBR との競合 ····· 20
3.2　Nd-BR の動向 ····· 24
4　末端変性 S-SBR を取り巻く事業環境 ····· 26
4.1　タイヤのラベリング制度の世界的普及 ····· 26
4.2　末端変性 S-SBR の海外メーカーとの競合 ····· 27
4.3　末端変性 S-SBR にとってシランカップリング剤は競合材料か共存共栄材料か
——シリカ配合の不思議と秘密！ ····· 27
4.4　末端変性 S-SBR にとって天然ゴム、Nd-BR は競合材料か ····· 31

4.5　その他事業環境 ･･･ 32
5　なぜ、汎用合成ゴムの高付加価値化が成功したか ･････････････････････････････ 35
5.1　成功要因の解析 ･･･ 35
5.2　他のポリマーの高付加価値化との比較 ･････････････････････････････････ 39
5.3　まとめ ･･･ 40
6　シランカップリング剤の高性能化とコストダウン ･････････････････････････････ 41
6.1　シランカップリング剤の反応 ･･･ 41
6.2　シリカタイヤ用シランカップリング剤の開発 ･････････････････････････････ 42
6.3　ポリスルフィド系シランカップリング剤の新規合成法 ･････････････････････ 45
7　SBR の製法、構造、物性･･ 47
7.1　乳化重合 SBR（E-SBR）と溶液重合 SBR（S-SBR）の比較 ･････････････････ 47
7.2　S-SBR の重合法、構造、性能の相関･･････････････････････････････････････ 48
7.3　S-SBR の重合法、構造、性能の相関（詳細） ･････････････････････････････ 49
7.4　おわりに ･･ 51
8　末端変性 S-SBR･･ 52
8.1　スズカップリング ･･ 52
8.2　各種末端反応 ･･ 53
8.3　末端変性 S-SBR とシリカとの結合 ･･････････････････････････････････ 54
8.4　末端変性 S-SBR のシリカ配合での物性 ･･････････････････････････････ 55
8.5　末端変性 S-SBR の開発例 ･･ 56
8.6　おわりに ･･ 60
9　ポリブタジエン（BR）と超ハイシス Nd-BR･････････････････････････････････ 61
9.1　BR の種類、製法、用途･･ 61
9.2　超ハイシス Nd-BR の開発 ･･ 62
9.3　Co-BR とその末端変性･･ 67
おわりに ･･ 68
引用・参考文献 ･･ 69

【注意書きと略語・用語集】

(1) 本リポートで使用する生産能力や需要はすべて年間ベースである。ただし、単位の記述は“万トン／年”を“万トン”と略した。また、本リポートの他の個所を引用する場合は、“本リポート 2.3 参照”のように項番を記した。

(2) 本リポートでは次の略号を使用した。

BR： ポリブタジエンゴム（Li-BR、Co-BR、Ni-BR、Ti-BR、Nd-BR など）

SBR：スチレンブタジエンゴム（E-SBR、S-SBR など）

E-SBR：乳化重合 SBR

S-SBR：溶液重合 SBR（実際はリチウム触媒で重合した SBR を指す）

Li-BR：リチウム触媒で重合したシス含有量の低いローシス BR

Co-BR：コバルト触媒で重合したシス含有量の高いハイシス BR

Ni-BR：ニッケル触媒で重合したシス含有量の高いハイシス BR

Nd-BR：ネオジム触媒で重合したシス含有量の特に高い超ハイシス BR

(3) 本リポートで使用される重要用語の意味

結合スチレン：SBR 中のスチレン含有量のこと。

ムーニー粘度:未加硫ゴム試料を 100℃ に加熱し，この中で毎分 2 回転する円板にかかるトルクより求めた粘度。予備加熱 1 分の後，回転を開始し 4 分経過後の値。

タイヤの転がり抵抗：その90%は走行時のタイヤの変形によるエネルギーロスで、ゴムがくりかえし変形して発生するヒステリシスロスによるものである。

ウエットグリップ性能（ウエット スキッド レジスタンス）：ぬれた路面での制動性。

低燃費タイヤ：省燃費タイヤ、省エネタイヤ、エコタイヤともいわれるが、本リポートでは低燃費タイヤの用語を使った。

末端変性：ポリマーの末端を変性して官能基を入れること。

バウンドラバー：補強充填剤(カーボンブラックやシリカ)を混練した未加硫ゴムを溶剤抽出した際、補強充填剤と結合したま抽出されずに残ったゴム分。

はじめに

(1) 本リポートは、合成ゴムの高付加価値化に関するシリーズの第 2 部である。参考として、下記に第 1 部の概要を掲載しておいた。

参考：シリーズ第 1 部(前 ARC リポート:文献 1)のまとめ

◆本リポートは、合成ゴムの高付加価値化に関する3部構成のリポートの第1部として、汎用合成ゴムの溶液重合スチレンブタジエンゴム（S-SBR）、ネオジム系ポリブタジエンゴム（Nd-BR）の高付加価値化を取り上げた。

◆1992年にフランスのタイヤメーカーのMichelin（ミシュラン）が、転がり抵抗が小さく燃費の向上した“グリーンタイヤ”を発表した。このタイヤは、S-SBRをゴムに、シリカを補強剤に用い、シランカップリング剤を使ってシリカとゴムを結合させる画期的なもので、シリカタイヤと呼ばれる。

◆2000年前後に、直接シリカと結合できる官能基を持つた末端変性S-SBRが日本で開発された。末端変性S-SBRは従来のS-SBRより転がり抵抗が小さく、低燃費シリカタイヤに好適なゴムであった。長年の変性技術の研究から生まれたもので、旭化成、JSR、日本ゼオン、住友化学の4社が工業化し、生産が拡大している。

◆ネオジム（Nd）系触媒を用いた超ハイシスBRが低燃費タイヤ用ゴムとして開発され、本格的な生産がはじまった。

◆末端変性S-SBRは汎用ポリマーの高付加価値化に成功した稀有の例であり、成功の要因を解析した。

◆合成ゴムの付加価値化の背景として、世界の合成ゴムの動向をまとめた。これまでタイヤ用ゴムのグローバルスタンダードであった乳化重合スチレンブタジエンゴム（E-SBR）に代わって性能のすぐれるS-SBRが主流になりつつある。その中で末端変性S-SBRが差別化製品として発展することが見込まれる。

◆汎用合成ゴムの主用途であるタイヤの動向をまとめた。生産は、中国をはじめとするアジア地区が中心である。需要は新興国の伸びが大きい。日本のタイヤメーカー4社は高い世界シェアをもち、低燃費タイヤの開発に力を入れている。タイヤ性能を表示するラベリング制度が日欧で始まり、低燃費タイヤの普及を後押ししている。ただし、日欧には規格の違いがあり、統一が望ましい。

(2) 本リポートは、前半（1～5 章）は事業中心に、合成ゴムメーカーやタイヤメーカーの動向と溶液重合ゴム（S-SBR と Nd-BR）の状況、高付加価値化成功の要因解析をまとめた。後半（6～9 章）は技術を中心に、シランカップリング剤、S-SBR、E-SBR、末端変性 S-SBR、Nd-BR について製法や性能を解説した。

(3) 本リポートの重要事項について次の年表を作成した（表 1）。

表 1　S-SBR と Nd-BR の年表

年	主要事項
1964	旭化成がLi-BR生産スタート（Firestone技術）、1966年にS-SBR生産スタート
1964	エーエーケミカル(昭和電工／Phillips合弁：現、日本エラストマー）設立
	------- S-SBR（Li-BR併産）の生産（Phillips技術）
1971	Degussaがシランカップリング剤Si69を開発
1980	Bayer(現、Lanxess)がNd-BR基本特許出願
	JSRが自社技術でS-SBR生産スタート
1981	JSRがスズカップリングS-SBR（カーボン配合用）生産開始
1983	住友化学が自社技術でS-SBR生産スタート
80年代中頃	Bayer(現、Lanxess)がNd-BR工業生産開始
1986	日本ゼオンが自社技術でS-SBR生産スタート（徳山工場）、 置換ベンゾフェノン末端変性S-SBR(カーボン配合用）の生産開始
1988	ブリヂストンがFirestone買収（Firestoneの溶液重合ゴム事業傘下に）
1992	Michelinがグリーンタイヤ（シリカタイヤ）発売
2000	ダイソーがシランカップリング剤の低コスト製造法を開発
1998～2006	日本の4社（旭化成、JSR、日本ゼオン、住友化学）がシリカ配合用の 末端変性S-SBRを開発し、タイヤに採用される
2005	旭化成が「シリカ配合用S-SBRの開発」で日本ゴム協会賞受賞
2010	日本のタイヤラベリング制度スタート
2012	EUと韓国でタイヤラベリング制度スタート
2013	Lanxessが長鎖分岐導入により加工性を改良したNd-BRグレードを発売
	旭化成がシンガポールでS-SBRプラント第1期 5万トンを稼働
	JSR BST Elastomerがタイで S-SBRプラント 5万トンを稼働
2014	日本ゼオンがシンガポールでS-SBRプラント 3-4万トンを稼働
	住友化学がシンガポールでS-SBRプラント 4万トン稼働
2015	旭化成がシンガポールでS-SBRプラント第2期 5万トン稼働予定
	Lanxessがシンガポールで Nd-BR プラント14万トンを稼働予定
2016	ブラジルのタイヤラベリング制度スタート予定

注：黄色地はNd-BR関係。
出典：旭リサーチセンター作成。

1 末端変性S-SBRとNd-BRのメーカー動向

1.1 旭化成

① S-SBR の開発の歴史と受賞技術

旭化成はリチウム触媒による溶液重合技術を米国 Firestone から導入し、1964 年より Li-BR の生産を、1966 年から S-SBR の生産を始めた。また、日本エラストマー(出資比率 旭化成 75%、昭和電工 25%)を、前身のエーエーケミカル（1964 年に設立された昭和電工と Phillips の合弁会社、Phillips 技術）を引き継ぐ形で 1972 年に設立し、S-SBR と Li-BR を生産している。いずれも、日本で最初の S-SBR と Li-BR の生産である。

導入技術でスタートしたが、その後自社技術により新規なプロセスやプロダクトを開発した。末端変性 S-SBR の開発についても早期に取り組み、1980 年代後半にすでに製品化している。その後、その製品の良さが認められ、シリカ配合低燃費タイヤにも広く採用されるに至った。

2005 年 5 月に、旭化成の北川裕一、斉藤章、山田春夫、松田孝昭、服部靖郎の各氏は「シリカ配合用溶液重合 SBR の開発」の功績により第 17 回日本ゴム協会賞を受賞した。「北川氏らはシリカの分散性を向上するために、従来にない新しい発想で官能基付加とカップリングの反応を同時に行う官能基付加カップリング法を発明し、シリカとの親和性の高い官能基をポリマー末端に導入したシリカ配合用に有効な S-SBR を開発した。この新しい S-SBR は国内外の低燃費シリカタイヤ用ゴムとして広く用いられている」ことが受賞の理由である。同年、同一件名、同一メンバーで文部科学大臣表彰・科学技術賞も受賞している。また、2013 年 4 月に旭化成ケミカルズはイタリアの世界的タイヤメーカーである Pirelli の「Pirelli Supplier Award 2013」を受賞した。Pirelli の低燃費高性能タイヤなどの原料として溶液重合法スチレンブタジエンゴム（S-SBR）「タフデン」を供給しており、Pirelli が求める規格（品質、技術革新力、納期スピード、トータルコスト、安定供給力、グローバルプレゼンス、サービス）を満たすサプライヤーとして、同社の事業発展に貢献したことが受賞につな

がった。

② S-SBR の生産能力と新増設計画・事業戦略

旭化成グループは川崎工場と大分工場で、S-SBR と Li-BR の“合成ゴム”と SBS、飽和型 SBS などの“エラストマー”を製造している。また、海外ではシンガポールに 10 万トンの S-SBR の生産設備を有している（表 2）。

表 2　旭化成の溶液重合ゴムの生産能力

工場	全体の能力	そのうちの S-SBR の能力
旭化成　川崎	16.8 万トン	10.5 万トン
シンガポール	10.0 万トン	10.0 万トン
日本エラストマー　大分	8.2 万トン	3.5 万トン

注：全体の能力は合成ゴムとエラストマーの合計。日本の S-SBR の能力は Li-BR 含む。
出典：「旭化成プレスリリース 2008 年 2 月 21 日」「旭化成ケミカルズニュースリリース 2010 年 10 月 18 日」を基に旭リサーチセンター作成。

低燃費タイヤ用 S-SBR の旺盛な需要に対して、日本エラストマーの大分工場は 2008 年に、旭化成の川崎工場は 2009 年に各 1 万トンの生産能力増強を行った。シンガポールにも低燃費タイヤ用 S-SBR プラントを建設し、2013 年 4 月より第 1 期の 5 万トンの商業運転を開始した。このプラントでは末端変性 S-SBR を中心に製造を行っている。2015 年の第 2 四半期には第 2 期 5 万トンのプラントが稼働する。これらの設備の稼働により Li-BR 併産分を含む S-SBR の生産能力は国内外合わせて 24 万トンになる。さらに次期計画として S-SBR10 万トンを 2018 年に生産開始することを表明している。立地は未定だが、シンガポールが有力候補である[1]。旭化成社長と旭化成ケミカルズ社長は、2015 年年頭の記者会見で次期新設計画の抱負を述べた。

③ 末端変性 S-SBR のグレード（銘柄）

シリカタイヤ用末端変性 SBR の銘柄は、タフデン E-580 で結合スチレン 35.5%、ムーニー粘度 69 でゴム 100 部に対してオイルが 37.5 部入った油展品である[2]。他にない高分子量 SBR をベースポリマーとする油展品であることが特徴である。既に、上記 E シリーズに加えて、F シリーズの製品を上市している。

[1] 出典：化学工業日報 2014 年 11 月 11 日。
[2] 油展品とは、ゴムにオイルを混ぜた製品をいう。通常ゴム 100 部にオイルを 37.5 部混ぜる。

④ Nd-BR

Li-BRは製造しているが、Nd-BRは製造していない。

1.2 JSR

① S-SBR の開発の歴史と受賞技術

JSR は国内最大の合成ゴムメーカーであり、E-SBR の生産能力 15 万トンを有している。溶液重合技術を自社で開発し、1980 年ごろに S-SBR 市場に参入した。そして、スズカップリング S-SBR を 1981 年に製品化した。これは、リチウム触媒でリビング重合した末端をブタジエンに変えてスズでカップリングする技術であり、変性した S-SBR は補強充填剤のカーボンブラックとの相互作用が強化され、物性が向上する。S-SBR の末端変性によって補強充填剤との結合強化を図った先駆的な技術開発であった。この功績により、日本合成ゴム（JSR の前身）の大嶋昇、榊原満彦、堤文雄、ブリヂストンの藤巻達雄、濱田達郎の各氏は第 1 回日本ゴム協会賞を受賞した[3]。

その後、JSR は末端変性 SBR とシリカコンパウンドについて、数多くの研究と開発を行い、その成果を発表している(文献 10-17)。JSR ピックアップ 2012 年 3 月 13 日（www.jsr.co.jp /pickup/20120313）によれば、未変性 SBR に比べ、SiOR 変性は約 30%、SDR 変性では 45%転がり抵抗が小さくなる[50℃の tanδの値（エネルギーロスの指標）を転がり抵抗の指標とした場合]。SDR 変性とは、ケイ素（Si）にアルコキシル基とアミノアルキル基が付いた官能基を末端に有する S-SBR（SBR-Si(OR)R’NH_2）と推定される。顕著な転がり抵抗性能の改善が報告されている(本リポート 8.5.①参照)。

② S-SBR の生産能力と新増設計画・事業戦略

S-SBR の需要増に応じて四日市工場の生産能力を増強し、現在は 6 万トンである。タイでは BST 社との合弁会社である JSR BST Elastomer（出資比率 JSR 51%、BST 49%）が第 1 期 5 万トンの生産能力を持つ S-SBR プラントを 2013 年から稼働させて

[3] 「スズカップリング溶液重合スチレンブタジエンゴムの開発」の功績で第 1 回日本ゴム協会賞を 1989 年 5 月に受賞した。技術内容は、本リポート 8.1 参照。

いる。同社はさらに第2期5万トンの生産設備を2016年に稼働させる予定である。

ヨーロッパではドイツのStyronより2007年以来S-SBR 3万トンの引取権を行使して販売していたが、この契約を2014年に解消し、ハンガリーのMOLとの合弁によるJSR MOL Synthetic Rubberが6万トンの生産設備を2017年に稼働させる予定である。

JSRの2014年のS-SBRの国内外合わせた生産能力は11万トンであるが、2017年には22万トンに拡大する。タイヤラベリング制度の拡大・浸透により、タイヤの年平均成長率2%を上回る8%の成長率でS-SBRは成長するとみている[4]。

③ 末端変性S-SBRのグレード（銘柄）

同社ホームページに製品情報として末端変性S-SBRの銘柄の記載はない。

④ Nd-BR

JSRはNd-BR（超ハイシスポリブタジエン）も生産している。低燃費タイヤのトレッドにはS-SBRを、サイドウォールにはNd-BRを推奨している。生産能力は1万トンと小さいが増設計画はない。Nd-BRについても末端変性品をすでに開発している。

1.3 日本ゼオン

① S-SBRの開発の歴史と受賞技術

日本ゼオンはE-SBR（生産能力 8万トン）の先発メーカーである。後にS-SBRを自社技術で開発し、1986年から山口県の徳山工場で生産を開始した。生産開始当初から、カーボン配合コンパウンド向けに分子の末端を変性したグレードを開発し、生産を行った。その功績により、吉岡 明・上田 明男・渡辺 浩志・永田 伸夫・小畠 拓士の各氏は1989年に日本化学会の化学技術賞を受賞した[5]。

その末端変性技術を発展させて、2007年にはシリカ配合コンパウンド向けの分子末端変性グレードを、2010年には低燃費性能とウェットグリップ性能のバランスをさらに向上した新グレードを投入した。その後もさらなる性能向上を図っている。

---

[4] 出典：JSR アニュアル リポート（2014年）など。

[5] 1989年4月受賞。リビング重合末端とアルキルアミン基を有するベンゾフェノンを反応させて末端に官能基を導入する技術で、カーボン配合物の物性を改善する。文献18に詳しい。

② S-SBR の生産能力と新増設計画・事業戦略

山口県の徳山工場に S-SBR（Li-BR 併産）5.5 万トンのプラントを有している。シンガポールにも進出し、2013 年 9 月より生産能力 3-4 万トンの S-SBR（Li-BR 併産）プラントの試運転を行い、2014 年 4 月から商業生産を開始した。第 2 期プラントの増設計画も検討しているという。

③ 末端変性S-SBRのグレード（銘柄）

同社のカタログによれば、末端変性S-SBRはシリカ配合用のNipol®NS 616とカーボン配合用のNipol®NS 116Rの2つがある。いずれも、ポリマー構造制御と新規分子末端技術付与により、すぐれたグリップ性能と低燃費性を両立する高性能タイヤ用ゴムである。Nipol®NS 616は結合スチレン 21%、ムーニー粘度 62で、Nipol®NS 116Rは結合スチレン 21%、ムーニー粘度 45のいずれも非油展品である。

④ Nd-BR

日本ゼオンはCo-BRのメーカーであるが、Nd-BRは生産していない。

1.4 住友化学

① S-SBR の開発の歴史

E-SBR を生産していた住友化学が、新しい低燃費タイヤ実現のために S-SBR に注目し、開発を始めたのは 1977 年である。6 年後の 1983 年、自社技術で製品化に成功し量産を開始した。しかし、当時は原油価格が低価格で安定していたことから、低燃費タイヤへの関心が薄れ、S-SBR の販売は苦戦した。その S-SBR について、分子の構造、添加剤に工夫を凝らし、タイヤの総合性能を上げる試みを 1980、90 年代と続ける地道な開発がやがて大きく花開き、実を結んだ。2006 年、マルチ変性技術[6]と呼ばれる独自技術の開発に成功した。この技術は、ゴム中に強度を増す目的で入れるシリカが上手く分散せず転がり抵抗が増えてしまう問題を、S-SBR の構造を工夫してシリカを設計通りに分散させることで解決するものである。2004 年ごろから進んでいた原油価

[6] マルチ変性技術は、官能基含有のジフェニルエチレン誘導体を共重合することによるポリマーの変性技術と推定される。本技術については、本リポート§8.5.②を参照。

格の高騰により、ガソリン価格も大幅に上昇していた。以前とは異なり、低燃費に対するユーザーの関心は大きく、進化した S-SBR の出荷は急速に増えていった。（以上、住友化学ホームページ　2016 年度新卒採用　プロジェクト ストーリーより要約）

② S-SBR の生産能力と新増設計画・事業戦略

国内では千葉に 1 万トンの S-SBR の生産設備を持つ。海外ではシンガポールに新プラントを建設した。住友化学のニュースリリース（2014 年 3 月 10 日）によると、「住友化学は 2014 年 3 月 10 日にシンガポールにおいて S-SBR 製造プラントの開業式を開催した。同社の S-SBR は、独自に開発した製造プロセス技術と、高性能化の鍵となるポリマー変性技術により、高い省燃費性や耐摩耗性といった優れた性能を有しており、タイヤメーカーから高い評価を得ている。国内に保有する年産 1 万トンの既設プラント、今回の新設プラント 4 万トンに加え、今後シンガポールでのさらなる拡張も検討している。」とのことである。

③ 末端変性 S-SBR のグレード（銘柄）

同社ホームページの製品情報には、末端変性 S-SBR の銘柄の記載はない。

④ Nd-BR

同社は Nd-BR やその他 BR は製造していない。

1.5 Lanxess

① 会社概要

Lanxess（ドイツ）は 2005 年に Bayer の化学、合成ゴム、プラスチック部門を再編成してつくられた会社である。世界最大の合成ゴムメーカーであり、ほとんどすべての種類の合成ゴムを生産している。2013 年の売上 83 億ユーロ（約 1 兆 800 億円）、29 ヵ国に従業員 16,700 人を擁し、世界に 52 の生産拠点がある。売上の約 40%が合成ゴムである。

同社の合成ゴムの全生産能力は約 175 万トンである。タイヤ用ゴムとして、E-SBR、S-SBR、Li-BR、Co-BR、Nd-BR を生産している。

② S-SBR の生産能力と新増設計画・事業戦略

2013 年時点で、フランスの Port Jerome 2 万トン、米国のテキサス州 Orange 8 万トン、ブラジル Carbo 2.5 万トンの計 12.5 万トンの S-SBR の生産設備を持つている。

また、ブラジル Triunfo の生産能力 11 万トンの乳化重合プラント（E-SBR）を溶液重合プラント（S-SBR）に転換する計画がある。投資額は約 8,000 万ユーロ、2014 年末完成の予定である。同社は S-SBR と Nd-BR の世界の年成長率は 10%とみている[7]。

E-SBR は汎用品であり、今後性能の高い S-SBR、Nd-BR などの高性能品にシフトすることを目標としている。2012 年の販売は E-SBR が約 35%で高性能品が 65%であったが、15 年には E-SBR を約 21%、高性能品を約 79%にすることを目指している(文献 24)。

③ 末端変性 S-SBR のグレード（銘柄）

Lanxess の高ビニル S-SBR の油展品グレードの VSL5025 は、タイヤ用 S-SBR の標準品になっている。VSL5025 は、ムーニー粘度 62、スチレン含有量 25%、ビニル含有量 50%、ガラス転移温度（Tg）-29℃である[8]。

末端変性 S-SBR については Trial Grade(試作グレード：PBR 4088、4078、4070 など)を販売していたが、2014 年 2 月に開かれた Tire Technology Expo において、「Lanxess は従来品と同等のウエットグリップ性を保ちながら、転がり抵抗を小さくした第 2 世代の官能基含有 S-SBR(末端変性 S-SBR のこと)をラボレベルで開発した。バッチ重合だけでなく、連続重合も可能である。ラボ実験の良好な結果から、このグレードの工業的規模の生産を開始する予定である」と発表した。現在､上市されており、グレード名は Buna FX3234A2-HM（スチレン含有量 34%、ガラス転移温度 －30℃)の油展品である。

2009 年に、Lanxess はシリカのナノ分散性向上剤である Nanoprene®の販売を始めた。40-200nm スケールの有機粒子(ゴムの架橋分子)で表面に多数の水酸基（-OH 基）を持っている。タイヤトレッド配合物に使用するとシリカの分散性向上に効果がある。

---

[7] 出典：Lanxess ホームページ 2013 年 3 月 6、7 日。

[8] これら特性の意味については、本リポート 1 ページの用語集と 7.3 参照。

④ Nd-BR

Lanxess は Nd-BR と S-SBR に重点をおいている。2011-12 年の間に Nd-BR と S-SBR の生産能力を計 7 万トン増強した。Nd-BR については今後も積極的に投資する予定で、2012 年の 16 万トンの生産能力を 2017 年までに 32 万トンに倍増する予定である。

直近ではシンガポールに生産能力 14 万トンのプラントを約 2 億ユーロで建設し、2015 年上半期より稼働させる予定である。また、ブラジルの Carbo に 2 万トンの設備を新設中である。これらが完成すると、ドイツ（Dormagen）、フランス（Port Jerome)、ブラジル(Carbo など)、米国（Orange）、シンガポールに Nd-BR のプラントを保有することになる。

2013 年 10 月に、長鎖分岐を導入して加工性を改良した Nd-BR の新製品を発表した。グレード名(銘柄名)は Buna Nd22EZ（ムーニー粘度 63）と Buna Nd24EZ(ムーニー粘度 44)ある。これらは、従来の Nd-BR グレードの Buna CB22 と Buna CB24 をそれぞれ代替するもので、Nd-BR の課題であった加工性を改良した製品である。また、2015 年 2 月の Tire Technology Expo において、末端変性 Nd-BR の開発について発表している。

一方、韓国の Hankook のニュースリリース（2014 年 4 月 28）によると、Lanxess はタイヤ用原料について Hankook と技術提携をした。Nd-BR を Hankook に供給する。

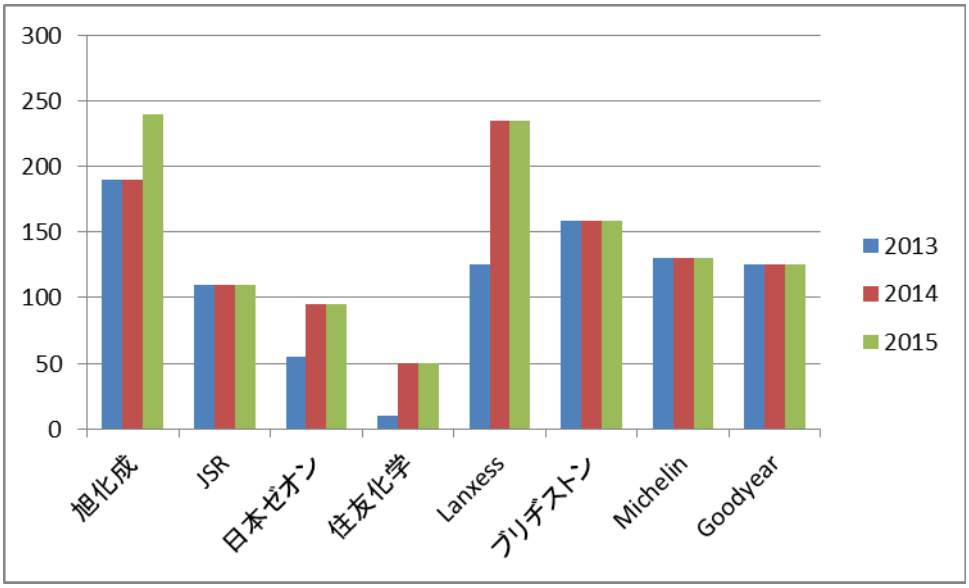
1.6 合成ゴムメーカー5社とタイヤメーカー3社のS-SBRの生産能力推移

末端変性S-SBRで先行する日本の合成ゴム4社は2013～15年にかけて、海外で合計23万トンの生産能力を持つS-SBRのプラントを新設し、末端変性S-SBRを中心に生産している。今後、2018年までにさらに海外で合計21万トンの生産能力を持つプラントを新設する計画が発表されている。末端変性S-SBRの後発メーカーを引き離して、世界で大きなシェアを獲得しようとしている。

図1に2013～15年の合成ゴムメーカー5社とタイヤメーカー3社のS-SBRの生産能力を示す。図1に示すように、タイヤメーカーが大きな自社生産能力を持つており、S-SBRについてはタイヤメーカーの動向にも注意しておく必要がある。

図１　合成ゴムメーカー5 社とタイヤメーカー3 社の S-SBR の生産能力推移

（単位：千トン）



注：旭化成、日本ゼオンは Li-BR の生産能力を含む。
出典：各種資料を基に旭リサーチセンター作成。

2 タイヤメーカーの動向

2.1　ブリヂストン

① S-SBR や Nd-BR の自社生産状況

1988 年に米国のタイヤメーカーFirestone を買収したブリヂストンは、Firestone の合成ゴム部門を所有することになった。現在米国最大の S-SBR メーカーである Firestone Polymers で、ルイジアナ州 Lake Charles 工場 13.4 万トンとテキサス州 Orange 工場 2.5 万トンのプラントを有する。

また、ブリヂストンは中国の恵州にも E-SBR の工場と推定される 5 万トンの生産能力を持つ工場を建設し、2009 年より稼働させている。

一方、ブリヂストンは JSR と JSR 設立以来深い関係を保っている。

② 低燃費タイヤの開発

ブリヂストンが低燃費タイヤとして販売している ECOPIA シリーズの中の ECOPIA EP001S はラベリング制度の最高性能である「転がり抵抗 AAA、ウエットグリップ性能 a」を取得している。これはシリカ微粒子とシリカ分散性向上剤に新たに“アクアパウダー”を加え、ウエットグリップ性を改善した製品である（文献 29）。

③ 販売戦略及びトッピクス

(1) ナノプロ・テック®で文部科学大臣表彰・科学技術賞を受賞

「変性ポリマーを用いた材料ナノ構造制御技術とタイヤの開発」の功績によりブリヂストンの小澤 洋一、森田 浩一、松下 純子の各氏は平成 25 年度「文部科学大臣表彰・科学技術賞」を受賞した。受賞技術は低燃費・安全性・静粛性など必要な性能に応じて、コンパウンドを自由に調整する技術「ナノプロ・テック®」である。この技術は低燃費タイヤ ECOPIA(エコピア）やスタッドレスタイヤ「BLIZZAK（ブリザック）」などに使用して製品化している。受賞の評価ポイントは、「過去から積み上げてきた触媒設計技術及び重合技術を結集させ、世界でも工業化の例がない“末端変性

高シスブタジエンゴム”[9]を合成する技術の開発に成功した。この技術をスタッドレスタイヤに適用することで、従来困難であった氷雪路と乾燥路での性能の両立を実現した。道路交通の安全性や快適性への幅広い貢献が評価された（同社 ニュースリリース　2013 年 4 月 30 日の要約）」ことである。前年の 2012 年に同一件名、同一メンバーで第 24 回日本ゴム協会賞を受賞している。

(2) 多くの賞を受賞した次世代エコタイヤ技術「ologic（オロジック）」

次世代エコタイヤ技術「ologic」の開発と実用化で 2014 年に多くの賞を受けた。これは、タイヤサイズを狭幅・大径化することで、低燃費と安全性を高次元で両立する技術である。ブリヂストンは「本技術は、タイヤの大径化により設置部分の変形を抑制し、車両の燃費向上にかかわる転がり抵抗を低減するとともに、狭幅化により走行時の空気抵抗も低減している。更に、タイヤ進行方向に長い設置形状と専用パタンやコンパウンドを組み合わせることで、ウエット路面や乾燥路での高いグリップ性能も確保している。・・・BMW の電気自動車「BMW i3」の新車装着タイヤに搭載された。(ニュースリリースより)」と説明している。

図 2　次世代エコタイヤ技術「ologic」の開発と実用化による受賞例

・BMW Supplier Innovation Award 2014 受賞(2014 年 10 月 15 日　ニュースリリース)
・2014 年日経地球環境技術賞　優秀賞受賞(同年 11 月 6 日　ニュースリリース)
・平成 26 年度地球温暖化防止活動環境大臣賞を受賞(同年 12 月 4 日ニュースリリース)
・“Tire Technology of the Year”受賞(業界紙　「The Technology International」選考)(同年 2 月 19 日　ニュースリリース)

出典：ブリヂストン ニュースリリースを基に旭リサーチセンター作成。

(3) 高機能タイヤゴム材料を花王と共同研究

ブリヂストンと花王は高機能タイヤゴム材料を共同開発している。その成果の１つが、ブリヂストンの「ナノプロ・テック®」と花王の「界面制御」の技術を融合し、シリカをゴム中で分散させることでゴムとシリカの親和性を飛躍的に高め、ゴム内にシリカをより均一に分散する「分散性向上剤」の開発である。この分散性向上剤は低

[9]末端変性高シスブタジエンゴムについては、本リポート 9.2.⑥と文献 30、15 を参照。

燃費タイヤの「ECOPIA　EX20 シリーズ」に使用されている。（同社 ニュースリリース　2014 年 11 月 19 日）

2.2　Michelin

① S-SBR や Nd-BR の自社生産状況

Michelin はフランスの Bassens に 13 万トンの S-SBR プラントを持つている。また、Synthetic Rubber Indonesia（チャンドラ・アスリ・ペトロケミカル系）との合弁で、インドネシアに、2017 年に 8 万トンの S-SBR と Nd-BR のスイングプラント（切り替えによる併産プラント）を完成させると発表した。投資額は 4 億 3500 万ドルである[10]。

② 最初の低燃費タイヤ—1992 年に“グリーンタイヤ”を市場に導入

同社は、1992 年に画期的なグリーンタイヤを市場に導入した。このグリーンタイヤは S-SBR を使ったシリカタイヤで、図 3 で示す 4 つの重要な新技術が盛り込まれた。

図 3　グリーンタイヤに盛り込まれた新技術

1. カーボンブラック　　→　シリカ
2. 乳化重合 SBR（E-SBR）　→　溶液重合 SBR（S-SBR）
3. カーボンブラックと SBR の結合は物理吸着
   →　シリカと SBR の結合はシランカップリング剤による化学結合
4. 混練法　単純混練　　→　反応混練

出典：旭リサーチセンター作成。

③ 現在の低燃費タイヤ---“ENERGY SAVER™”

Michelin は、日本のラベリング制度の「低燃費タイヤ」に適合する“ENERGY SAVER™”を販売している（日本ミシュランホームページ　文献 32）。自社の従来品より、転がり抵抗を約 7%抑制するとともにウエット制動性を約 6%低減した。

これを実現した技術は、（1）高いコンパウンド技術で次の 3 つのテクノロジーからなる。一つ目は、フルシリカ コンパウンド テクノロジーで、転がり抵抗を低減し、ウエット制動性を向上させる。二つ目は、デュラブル セキュリティ コンパウンド

[10]出典：化学工業日報 2013 年 6 月 20 日。

テクノロジーで、摩耗が進んでもコンパウンドの剛性や特性の変化を防止する。三つ目は、コンパウンド ミキシング テクノロジーで、最適で安定した分子結合のミキシングを行うことにより、フルシリカの特徴を最大限に引きだす。

その他、（2）ウエットグリップ性能の強化――独自のトレッドパターン、（3）グリップ力の向上――接地面を均一化、（4）ロングライフ設計――経済性に優れた耐摩耗性を上げている。

以上のように、現在も最初のグリーンタイヤの基本技術が継承、深耕されていることがうかがえる。特に、シリカとカーボンブラックの併用系が多い中で、“フルシリカ”を謳っていることと、コンパウンドのミキシングにノウハウがあることが注目される。

2.3 Goodyear

① S-SBR や Nd-BR の自社生産状況

Goodyear は米国テキサス州 Beaumont に 12.5 万トンの S-SBR プラントを有している。

② 低燃費タイヤの開発

Goodyear の B.Hsu らは、新規官能基モノマーを使用する高機能化タイヤ用エラストマーと題する末端変性 S-SBR の研究を 2006 年に日本ゴム協会誌に発表している（文献 34）。安価なジビニルベンゼンから合成した新規アミノ基含有スチレン系モノマーを共重合することにより、一本の高分子鎖中に 2 個以上の官能基を入れることに成功した。また、重合温度が高いと官能基に起因して分岐反応が起こり、分岐ポリマーが得られる。カーボン配合とシリカ配合で評価し、いずれの場合も性能が向上することを見出している。

Goodyear の子会社日本グッドイヤーは 2014 年 9 月よりハイパフォーマンスエコタイヤ「EfficientGrip Performance™」を発売することを発表した。グッドイヤーのハイテクノロジー第四世代の G4[11]を搭載し、国内ラベリング制度のウエットグリップ性

[11] G1(第一世代)2002 年、G2(第二世代)2007 年、G3(第三世代)2010 年、G4(第四世代)2014 年（同社、ニュースリリース 2014 年 8 月 1 日）。

能で最高の「a」、低燃費性能においては「AA」を取得した「低燃費タイヤ」である。

G4 では、トレッド部に発熱抑制に貢献するゴムとシリカの新結合ユニット＝“アクティブユニット”を配置したフューエル セービング ラバーを採用している。転がり抵抗が 13%低減し、ロングライフ性能が 13%向上した。“アクティブユニット”はシリカとの親和性が高く、均一に分散し、摩擦を抑え発熱をセーブし、ヒステリシスロスを抑える。従来のものはシリカ同士の摩擦により発熱しやすい。

2.4　住友ゴム

① S-SBR や Nd-BR の自社生産状況

住友ゴムは合成ゴムを製造しておらず、合成ゴムメーカーの住友化学と関係が深い。

② 低燃費タイヤの開発

住友ゴムは 2014 年 9 月にエナセーブ NEXT を発売した。2008 年のダンロップ市販夏用タイヤに比べ 50%転がり抵抗が小さくなり、ラベリング制度の最高性能「AAA、a」を達成した（同社ニュースリリース　2014 年 9 月 5 日）。この最高の低燃費性能を実現したゴム配合物の特徴は以下のとおりである。

原料ゴムは天然ゴムと新規なシリカ配合用変性ポリマーからなる。天然ゴムは不要なたんぱく質やリン脂質を取り除くことで、ポリマーとカーボンの結合を強め不要の発熱を防ぐ。補強充填剤はカーボンブラックとシリカを併用する。カーボンブラックに対しては新規なカーボンカップリング剤を使用し、ポリマー末端とカーボンを結合させて不要な発熱を抑制する。シリカに対しては、従来品より分子量の高い新規なシリカ配合用変性ポリマーで、1 つのポリマー鎖中に複数の変性基を導入したものを採用した。またこのポリマーのスチレンの分布を、従来品より均一な構造に改良した。また、新規なシリカカップリング剤を採用し、シリカとポリマーの結合を強化した。

最高性能のウエットグリップ性能を実現したゴム配合物の特徴は、上記に加えて、シリカの数十倍の粒子径を持つ補強材（ウエット グリップ パウダー）がポリマーに結合していることである。路面の凹凸の隙間に入り込み、接地面積が増大するという。

以上のように、同社は「AAA、a」の最高性能を出すために、芸術的ともいえる新材

料の組み合わせを使っている。

③ 販売戦略及びトッピクス

2013 年に行われた社長講演「独自のゴム技術で持続可能な社会の実現に貢献」の中で「脱石油」、「低燃費」、「スペアレス」の 3 点を挙げている。

「脱石油」は、化石燃料を使用せず天然資源比率 100%のタイヤをつくることである。天然ゴム 100%で、他の充填剤やゴム薬品を全て石油外天然資源にするというもので、2013 年に天然資源比率 100%を達成した（商品名　エナセーブ 100）。この功績により第 24 回地球環境大賞（フジサンケイグループ主催）の日本経団連会長賞を 2015 年 3 月に受賞した。「低燃費」タイヤは天然ゴム中の不要なたんぱく質やリン脂質を徹底的に取り除いた高純度天然ゴムと変性 S-SBR からなる。「スペアレス」は、スペアタイヤを必要としない「スペアレス技術」の開発である。現在、スペアタイヤは、そのほとんどが使用されずに廃棄されている。

2.5　横浜ゴム

① S-SBR や Nd-BR の自社生産状況

合成ゴムの製造は行っておらず、日本ゼオンの設立以来、同社との関係が深い。

② 低燃費タイヤの開発

低燃費タイヤ製品：商品名は BluEarth で、このうちの BluEarth-1 はタイヤラベリングで最高の低燃費性能の「AAA、a」を実現した。BluEarth は新開発の低燃費コンパウンドを使用している。「グリップモード」と「転がりモード」でゴムの発熱をコントロールすることは、もともと横浜ゴムの基盤技術であった。さらに、「グリップモード」をレベルアップしたのは「オレンジオイル配合」によるもので、これにより BluEarth の性能が実現した。

また、基幹技術として、特性の異なる素材の化学反応をコントロールするナノレベルのブレンド技術があり、これにより低燃費、ウエットグリップ、耐摩耗の 3 つの性能の「黄金比」を導き出した。

2.6 まとめ

① 原料合成ゴムの入手と深くかかわりを持つタイヤメーカー

タイヤメーカーは自社でS-SBRの生産設備を持つもの、合成ゴムメーカーと緊密な関係を持つものが多い。これが原料合成ゴムの入手と開発に深くかかわっている。

② 低燃費タイヤの開発に注力

タイヤメーカーは低燃費タイヤの開発に力を入れており、タイヤラベリング制度の最高性能「AAA、a」を目指してきた。「AAA、a」の取得が、技術開発力の高さを示す指標になっている。

3 溶液重合ゴム（S-SBRとNd-BR）の動向

3.1　S-SBR の動向と E-SBR との競合

① S-SBR の生産能力

国際合成ゴム生産者協会(IISRP, International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc.,）の資料(文献 4)によると、世界の 2013 年の S-SBR の生産能力は 169 万トン、E-SBR の生産能力は 492 万トンであった。この生産能力は 2017 年に S-SBR が 294 万トン、E-SBR が 509 万トンに拡大する見込みである。

表 3　S-SBR の生産能力(単位 万トン)

	2013	2017
EMEA	34	69
北米	45	45
中国を除くアジア	45	97
中国	21	51
その他	24	32
合計	169	294

EMEA：西欧・中欧・アフリカ

出典：IISRP（文献 4）

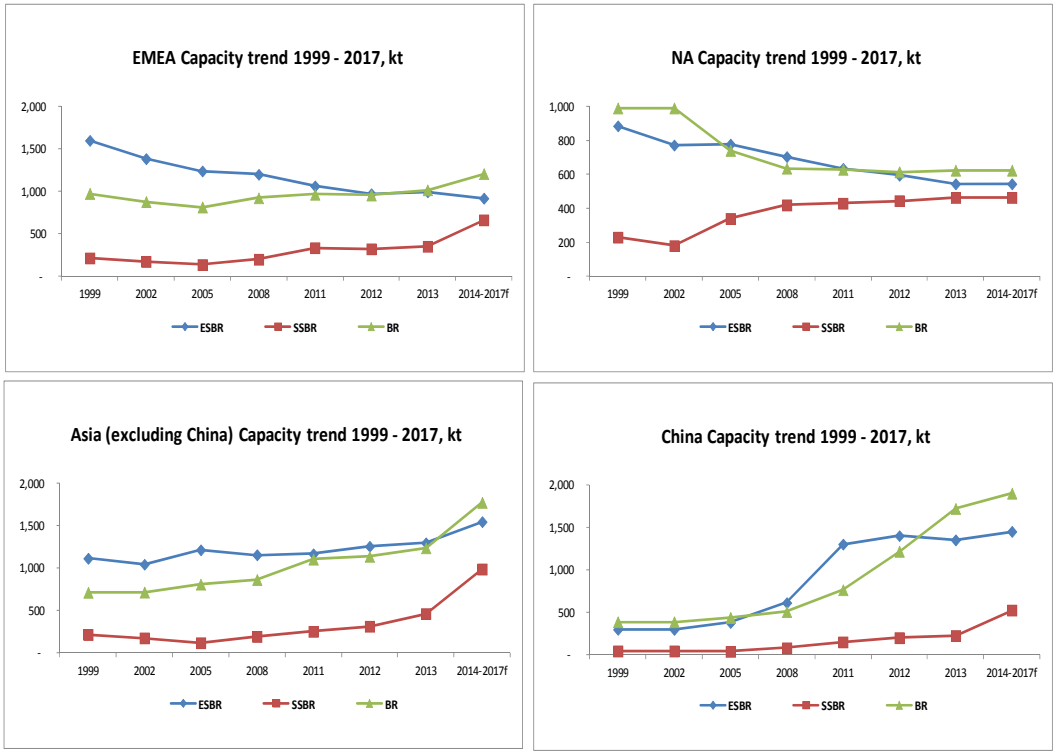
表 4　E-SBR の生産能力(単位 万トン)

	2013	2017
EMEA	100	94
北米	54	54
中国を除くアジア	133	154
中国	139	145
その他	66	62
合計	492	509

EMEA：西欧・中欧・アフリカ

出典：IISRP（文献 4）

図 4 地域・国別の E-SBR、S-SBR、BR の生産能力推移



出典：IISRP(文献 4)

IISRP の資料(文献 4)に基づいて、S-SBR の能力と増設計画をまとめてみた(表 5)。2014 年から 17 年にかけて、日本のメーカーが生産能力を 24 万トン増強させるのに対して、日本を除くアジアのメーカーは 60 万トンと日本の 2.5 倍の生産能力増強を行う。一方、米国には能力の増強がなく、欧州で 20 万トン、ブラジルで 11 万トン、ロシアで 5 万トンの能力増強が現地メーカーによって行われる。

表 5　世界の S-SBR の生産能力推移（単位：千トン）

国、地域	会社名	場所	能力 2013年	能力増 2014	2015	2016	2017	小計	能力 2017
日本メーカーの生産能力推移	旭化成	川崎	105						105
		シンガポール	50		50			50	100
	日本エラストマー	大分	35						35
	JSR	四日市	60						60
	JSR BST Elastomer	タイ	50			50		100	100
	JSR MOL Elastomer	ハンガリー					60	60	60
	日本ゼオン	徳山	55						55
		シンガポール		40				40	40
	住友化学	千葉	10						10
		シンガポール		40				40	40
	(日本メーカーの生産能力)		365	80	50	50	60	240	605
アジアの新増設計画 (日本メーカーを除く)	Synthetic Rubber Indonesia (Nd-BRとのｽｲﾝｸﾞﾌﾟﾗﾝﾄ)	インドネシア (Mchelinとの合弁)					80	80	
	Lotte-Versalis Elastomer (Versalis(ｲﾀﾘｱ)との合弁)	韓国				100		100	
	Kumho(KKPC)	韓国		120+				120	
	Liaoning North Dynasol (Dynasol(メキシコ)との合弁)	中国　遼寧省		50				50	
	Keyuan Petorochemical	中国			150			150	
	Zhucheng Guoxin Rubber	中国　山東省		100				100	
	(日本メーカーを除くアジアの生産能力)		422	270	150	100	80	600	1022
欧州／米州／ロシア／南アの新増設計画	Lanxess	ブラジル		110				110	
	Versalis	イギリス		30+				30	
		イタリア				80		80	
	Synthos	ポーランド			90			90	
	Sibur	ロシア		17+			35	52	
	(欧州/米州/ロシア/南アの生産能力)		1003	157	90	80	35	362	1365
世界	合計		1790	507	290	230	175	1202	2992

出典：IISRP 資料（文献 4）などを基に旭リサーチセンター作成。

② S-SBR と E-SBR との競合

今後、S-SBR（含む末端変性 S-SBR）と E-SBR は市場での競争が激化するであろう。

タイヤラベリング制度の普及により、E-SBR は汎用タイヤ用、S-SBR は低燃費の高性能品のランク付けが行われる。また S-SBR の大規模な能力増強が計画されていることから、E-SBR は設備過剰による稼働率低下、販売価格の低下が想定されるからである。

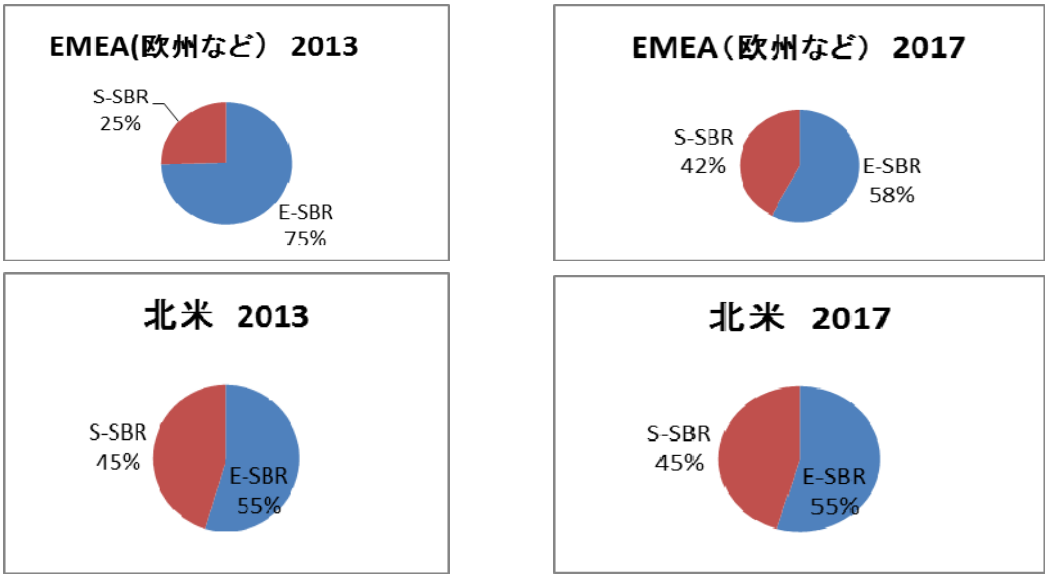
E-SBR の大手メーカーである Lanxess(ドイツ)、Sinopec(中国)、PetroChina（中国）、Kumho(KKPC、韓国)、TSRC(台湾)、Synthos(ポーランド）、Sibur(ロシア)、NKNH(ロシア)の今後の経営戦略が注目される。

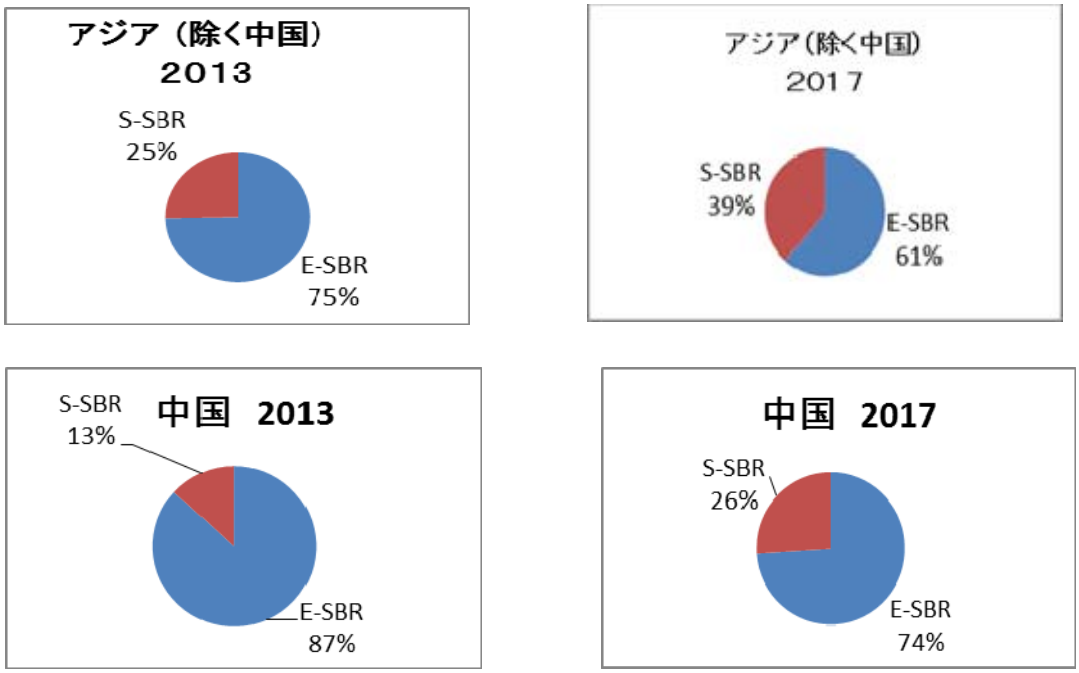
Lanxess は E-SBR から高性能ゴム(S-SBR や Nd-BR など)へのシフトを鮮明にしている。ブラジルの E-SBR の 11 万トンのプラントを S-SBR に転換する工事に入っている。

ロシアの Sibur は S-SBR の工場を稼働させて、増設計画もあることから S-SBR へシフトしていくことが予想される。一方、同じくロシアの NKNH は E-SBR 専業メーカーであるため、合理化と E-SBR に適したマーケットの選択で生き残りを図るであろう。

欧米の E-SBR 生産能力はこれまで大きく減少してきた。需要の S-SBR へのシフトと E-SBR プラントの老朽化が原因と思われる。今後、世界的に、E-SBR プラントの停止が出てきそうだ。

図 5　地域・国別の E-SBR、S-SBR の能力比率の推移(2013 年と 2017 年)





出典：IISRP 文献 4 を基に旭リサーチセンター作成。

③ 中国の状況

中国の特徴の 1 つは、他の地域に比べ際立って E-SBR の生産能力比率が高く、S-SBR の比率が低いことである(図 5)。半面、S-SBR の需要は国内の生産能力を上まわり、SBR 消費量の中で S-SBR の占める比率はすでに約 20%に達している。不足分は輸入している。また、今後の S-SBR の世界需要の伸びの半分は中国が占めると予想されている。

中国の S-SBR のメーカーと生産能力は PetroChina が 6 万トン、Sinopec が 4.2 万トン、Hua-Mao Shandong が 10 万トンである（新規参入メーカーの計画は表 5 を参照）。

中国のもう 1 つの特徴は、E-SBR プラントが比較的新しく、他地域より競争力があることである。2008 年に 60 万トンであった E-SBR の能力が 2011 年に 130 万トンに増加しており、その差の約 70 万トン分のプラントがその間に新設されたことになる。

中国は合成ゴムの最大の生産国、かつ最大の輸入国である。成長が続く中国の動向が重要である。また、中国は世界最大のタイヤの生産国であり、輸出国である。タイヤメーカーは国内メーカーと外資系メーカーがあり、後者も多い。中国から欧米、アジアにタイヤが輸出される。輸出先にタイヤの性能等を示すラベリング制度があれば

輸出品はその表示が必要になる。ラベリング制度があるのはEU、日本、韓国の3ヵ所だけだが、近い将来、米国やブラジルでも始まる。ラベリング表示でタイヤの低燃費化が求められることから、E-SBRからS-SBRへのシフトが加速する可能性がある。

④ 末端変性S-SBRの海外の開発状況

末端変性SBRは旭化成、JSR、日本ゼオン、住友化学の日本メーカー4社が先行している。これをドイツのLanxess(2013年のS-SBRの生産能力、12.5万トン)、韓国のKumho(KKPC)（同、7万トン）、ドイツのStyron(同、17.2万トン)、イタリアのVersalis(同、9万トン)が追っている。ロシアのSibur（同、3万トン）、TSRC(同、1.5万トン)も技術を開発中である。

Lanxessは本リポート1.5に述べたように、末端変性S-SBRのグレードを上市した。

Styronは、2014年2月のTire Technology EXPOで末端変性S-SBRについて講演を行い、市販グレードと開発グレードを紹介した。2012年10月に5万トンのS-SBR生産設備の増設を行い、末端変性S-SBRの増産に対応できる体制を整えたことをPRしている。

Versalisは、2015年2月のTire Technology EXPOで末端変性S-SBRについて講演し、物性評価を中心とする詳細な発表を行っている。Styronと同様、市販グレードと開発グレードを紹介した。Versalisはイタリアに生産能力6万トンのプラントを最近完成し、現在は9万トン規模である。

Siburは2015年の同じEXPOでS-SBRの講演を行ったが、末端変性S-SBRは開発ないし生産段階と説明した。

台湾のTSRCも6種類の末端変性SBRを自社技術で開発したことを、2014年の同じEXPOで発表している。

3.2 Nd-BRの動向

① Nd-BRの生産能力

1980年代中ごろに、Bayer（現在のLanxess）とAnic/Eniとによって Nd-BRの工業生産が始まった。S-SBRとともに、近年、低燃費タイヤ用としてNd-BRが注目され、

需要が拡大している。

Nd-BR の先駆者である Lanxess は現在もトップメーカーである。同社はシンガポールに 14 万トン(2015 年完成)、ブラジルに 2 万トンのプラントを新設中であり、2012 年の 16 万トンの生産能力を 2017 年までに 32 万トンに倍増させる予定である。

IISRP 資料（文献 4）によれば、そのほかの Nd-BR の生産メーカーの 2013 年から 2017 年にかけての能力増強計画は NKNH（ロシア）が 12 万から 15 万トン、Synthos（ポーランド）が 7 万から 15 万トン（ブラジル、Triunfo に新設 8 万トンプラントの新設、Michelin 技術ベース、投資額 1.7 億ドル、原料は Braskem から供給を受ける契約）、Petro China（中国）が 5 万から 15 万トンである。

Versalis（イタリア）4 万トン、Karbochem（南アフリカ）3 万トン、Sibur（ロシア）2 万トン、Kumho（KKPC、韓国）2 万トン、JSR（日本）1 万トンは増強計画がない。

以上を合計すると、2013 年の 52 万トンが 37 万トン増加して 2017 年には 89 万トンになる。

基本的特許は失効しており、新規参入しやすい状況である。YuHang(Hua-Yu)、QiXiang Tenda、Synthetic Rubber Indonesia と Michelin との合弁会社などが新たに生産する計画を発表している。新規参入計画も含めると、2017 年に Nd-BR 全体の生産能力は 129 万トンになる。

② 製造プロセス

Co-BR、Ni-BR、Nd-BR の製造プロセスを比較すると、触媒合成、重合溶媒、重合温度、重合時間、ポリマーの回収方法など基本的な部分に大きな違いはない。したがって既存の Co-BR、Ni-BR のプラントを比較的小規模の改造を行うことで Nd-BR プラントに置き換えることは可能と考えられる。

ドイツの Styron は既存の Ni-BR プラント 8 万トンを、2015 年中に Nd-BR に転換する予定である。また、Synthetic Rubber Indonesia は Michelin との合弁で、インドネシアに、2017 年に 8 万トンの S-SBR と Nd-BR のスイングプラントを完成させると発表している。S-SBR と Nd-BR はともに溶液重合である。

4 末端変性S-SBRを取り巻く事業環境

末端変性S-SBRで先行する日本のS-SBRメーカーの立場で、将来の末端変性S-SBRの成長に影響を与える事業環境と技術について考察した。

4.1　タイヤのラベリング制度の世界的普及

自動車のエネルギー消費の20-30％をタイヤが消費しているといわれる。自動車のエネルギー効率化を促進するため、低燃費タイヤの性能を消費者にわかりやすく表示するタイヤラベリング制度が、日本は2010年、EUと韓国は2012年にスタートした。

ブラジルも EU 基準を参考に、タイヤラベリング制度の 2016 年実施を目指している。

米国は、案を作成したものの、導入時期はまだ正式に決まっていない。中国とインドでもラベリング制度導入の準備が始まっているが、時期は未定である。

表 6 は日本、EU、米国(案)のラベリング制度を比較したものである。転がり抵抗とウエットグリップ性能の項目は共通しているものの、欧州は騒音、米国は寿命（タイヤの摩耗）の項目が入っており少しずつ異なる。世界共通が望ましい。

ラベリング制度の世界的な普及が、低燃費タイヤの需要を後押しする。低燃費タイヤが増えれば、S-SBR、特に末端変性 S-SBR の需要が増えることになる。世界的にどのような時間軸でラベリング制度が普及していくかは、タイヤメーカーと S-SBR メーカーにとっては大きな関心事であり、制度普及のための活動も必要かもしれない。

表 6　各国のラベリング制度の比較

	転がり抵抗（等級）	ウエットグリップ性能（等級）	その他項目（等級）	備考
日本	○（AAA,AA,A,B,C)	○(a,b,c,d)	なし	低燃費タイヤの要件は A 以上かつｄ以上
ＥＵ	○（A～G)	○（A～G)	騒音(3 段階と数値)	
米国（案）	○（100～0)	○（100～0)	寿命（100～0)	寿命：摩耗

出典：旭リサーチセンター作成。

4.2　末端変性 S-SBR の海外メーカーとの競合

末端変性 S-SBR は、ドイツの Styron、韓国の Kumho(KKPC)、イタリアの Versalis が積極的な販売活動を行い、先行する日本を追っている。ドイツの Lanxess も市場開拓中である。今後、末端変性 S-SBR の競争は激しくなると考えられる。

先行する日本の 4 社は、それぞれ独自のポリマーデザインの末端変性 S-SBR グレードを持っている。末端変性 S-SBR の製造技術は制御項目が多く高度で複雑である。その独自グレードが、タイヤメーカーのタイヤに採用されると、ある程度の期間は継続的に使用される。認定には時間と費用がかかるため、頻繁な見直しや、他社品への置き換えの可能性が少ないからである。先行する日本のメーカーは、先発メリットを維持するために、特許戦略で固有技術を守り、生産技術とコストで常に一歩先を行くこと、タイヤメーカーとの緊密な提携による新グレードの開発を行うことが重要である。

半面、末端変性反応は有機化学反応であり多くの可能性があることから、特許ですべてを抑えることは難しい。また、末端変性 S-SBR は既存の溶液重合 SBR プラントを使って、大きな設備投資なく生産できることは留意すべきである。

4.3　末端変性 S-SBR にとってシランカップリング剤は競合材料か共存共栄材料か――シリカ配合の不思議と秘密！

シリカは表面に多数のシラノール基をもち、その水素結合により凝集する。ゴムと混ぜても親水性のシリカ凝集体は、疎水性のゴムには分散しない。タイヤが変形すると、シリカ凝集体は繰り返し変形して発熱の原因となる。ところが、末端変性 S-SBR やシランカップリング剤をシラノール基と反応させてシラノール基を減らしたり、ゴムとシリカを化学結合すると、シリカ凝集体が分散して転がり抵抗が改善されることが見出された。シリカ配合の秘密はここにある。

低燃費シリカタイヤのキー材料は、末端変性 S-SBR とシランカップリング剤である。場合によっては、シリカの分散性向上剤が使用される。それらを使った配合、反応混練後の構造、加硫後の構造、その結果としてのタイヤの転がり抵抗改善効果を表 7 にまとめた。末端変性 S-SBR とシランカップリング剤の併用系がよく使われるので比較

に載せた。

表 7　末端変性 S-SBR、シランカップリング剤、分散性向上剤の効果

キーとなる材料	配合	反応混練後の構造	加硫後の構造	タイヤの転がり抵抗に対する改善効果
1.　末端変性S-SBR	末端変性S-SBR(A) シリカ（C）	A末端-C	A末端-C	①ゴムとシリカの直接化学結合（A末端-C） ②ゴム末端の固定化 ④シリカの分散性向上
2.　ｼﾗﾝｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤	S-SBR（B） シリカ（C） ｼﾗﾝｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤（D）	B C-D	C-D-B	③ゴムとシリカの間接化学結合(C-D-B) ④シリカの分散性向上
3.　1と２の併用系	末端変性S-SBR(A) シリカ（C） ｼﾗﾝｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤（D）	A末端-C A C-D	A末端-C C-D-A	①ゴムとシリカの直接化学結合（A末端-C） ②ゴム末端の固定化 ③ゴムとシリカの間接化学結合(C-D-A) ④シリカの分散性向上
4. シリカの分散性向上剤	上記各配合＋分散性向上剤	シリカ凝集体が分散剤に囲まれた小凝集体になる		④シリカの分散性向上

注：分散性向上剤は、ブリヂストンと花王の共同開発の界面活性剤や、ランクセスの Nanoprene®、シリコーンオイル、シリカのマスキング剤（PEG 系）など。
出典：旭リサーチセンター作成。

表 7 の１．に示すように、末端変性 S-SBR(以下、ゴムと略す)は反応混練時にシリカと反応して化学結合(表 7 の A 末端-C)を生成するので、シリカ表面のシラノール基が減少し、またシリカの機械的分散が効果的である(本リポート 8.3 の図 17 参照)。また、シリカに結合するゴムは数平均分子量が約 10 万と大きく、シリカの疎水化効果が大きい。ただし、後述のようにゴムの分子量は大きいので、官能基の数は限られる。

一方、表 7 の 2. に示すように、シランカップリング剤は、反応混練段階でシリカとシランカップリング剤が反応して結合(表の C-D)するので、シリカ表面のシラノール基を減らす効果がある（本リポート 6.1 の図 9 参照）。ただし、この段階では、ゴムとは結合しない。また、シランカップリング剤は分子量が小さいのでシリカに結合しても疎水化効果は小さい。反応混練段階では温度を上げすぎると、シランカップリング剤中の硫黄部分が反応して、早期加硫(スコーチ)が起こるので混練温度を一定温

度（たとえば、140℃）以上に上げることができない。混練温度を上げなくても十分に混練できる新規混練機の開発が重要であった。

次の加硫段階で C-D とゴム（B）が結合して、表７の２．の C-D-B が生成する。ただ、加硫工程では混練の程度は低く、機械的にシリカを分散する効果は小さい。

以上のように、官能基 1 個あたりで比較すると、末端変性 S-SBR の方がシランカップリング剤よりもシリカの分散には効果的である。また、末端変性 S-SBR は末端がシリカと結合することにより、タイヤの発熱が小さくなり、転がり抵抗が小さくなる効果がある[12]。この効果はシランカップリング剤では出すことができない。

それにもかかわらず、表 7 の３．に示すようにシランカップリング剤が一般に併用されるのは、末端変性 S-SBR 単独では官能基数が少なく、シリカ配合の特性を十分に発揮できないからであろう。そこで、両者の官能基数を見積もってみた。

典型的な評価配合では、末端変性 S-SBR 100 部、シリカ 60 部、シランカップリング剤（Si69）5 部が使われる。シランカップリング剤はシリカ 100 部に対し、通常 8 部使用する。この系で、シリカ１次粒子（粒子径 20nm）1 個当たりの官能基数を計算してみると、シランカップリング剤（2 官能）は約 1,560、ポリマー末端(片末端と仮定)は約 80 となる[13]。ポリマー末端に比べシランカップリング剤の官能基数が約 20 倍と多いことと、1 個のシリカ１次粒子に対して多くの官能基が必要なことは注目すべきである(表 8)。水素結合で強く結合しているシリカ凝集体を分散するためには、ポリマー末端だけでは官能基数が不足することを示唆している[14]。

次に、シリカ１次粒子 1 個の表面シラノール基数を計算してみた。シリカは比表面

---

[12] ポリマー末端は分子運動が活発で、発熱の原因になることはよく知られている。発熱は転がり抵抗を大きくする。

[13] BR100g をつくるのに BuLi0.064ｇ使用して重合すると、BuLi の分子量は 64 なので、得られるポリマーの数平均分子量は 100,000 で末端数は約 $0.001\times6\times10^{23}=6\times10^{20}$ となる。シリカ１次粒子の粒子径を 20nm、真比重を 2.0、1 個の重さを 8.37×10^{-18} とすると(文献 44)、シリカ 60g 中のシリカ１次粒子の個数は $60/8.37\times10^{-18}$ で、シリカ１次粒子１個当たりの末端数は $6\times10^{20}\times8.37\times10^{-18}/60=84$ となる。一方、Si69 は分子量 539 なので、5g の Si69 には $2\times(5/539)\times6\times10^{23}=5.6\times10^{21}$ の官能基があり、シリカ１次粒子１個当たりの官能基数は約 1560 となる。数平均分子量が約 100,000 のポリマー100 部と、分子量が 539 で官能基数が 2 の Si69 5 部の比較なので、官能基数の比は約 1:20 になる。

[14] また、シリカとの化学結合が均一に起こっていない可能性もある。官能基が多数ついたシリカ１次粒子と官能基が少ないシリカ１次粒子が分布しているかもしれない。あるシリカ１次粒子に化学結合が起こるとし疎水化し、別の官能基が反応しやすくなる可能性がある。まだ、未解明なことが多い。

積 1nm^{2}当たり 12.5 個のシラノール基を持っている（文献 44、45）。シリカ１次粒子（粒子径 20nm）1 個の表面積は 1,300m^{2}と計算されるので、約 16,000 個のシラノール基があることになる。これに、1,560 個のシランカップリング剤官能基と 80 個の末端変性 SBR 官能基が反応する(表 8)。約 10%のシラノール基が官能基と反応して消失し、疎水化する。これがシリカ分散の１つの原動力になっている。

表 8　末端変性 S-SBR、シリカ、シランカップリング剤の官能基数比較

配合	重量部	シリカ１次粒子１個当たりの個数		前提
末端変性S-SBR	100	ポリマー末端官能基	80	数平均分子量 10万、1官能
シリカ	60	シラノール基	16,000	1次粒子径　20nm
シランカップリング剤（TESPT、Si69）	5	官能基	1,560	分子量 539、2官能

出典：旭リサーチセンター作成。

併用系の低燃費シリカタイヤのすぐれた性能は、どの構造にどれくらい依存しているのだろうか。表 7 の①末端変性 S-SBR とシリカとの直接結合、②末端変性 S-SBR の末端がシリカと結合することによるポリマー末端の固定化、③シランカップリング剤を介したゴムとシリカの化学結合、④上記の①や③、あるいは分散性向上剤によるシリカ凝集体のナノ分散（シリカ分散のメカニズムはそれぞれ異なる）、によるものであろう。

①～④のすべてが性能向上に効果があると考えられるが、その寄与率は不明である。相乗効果の出る組み合わせとともに、逆に効果を相殺する組み合わせもあるだろう。たとえば、分散剤は化学反応を起きにくくする可能性がある。また、反応が関与しているものが多いので、反応率も重要である。シランカップリング剤 TESPT（Si69）の反応効率は約 50%といわれていて高くない（本リポート 6.2 参照）。まだよくわかっていないことも多いが、最先端の解析技術（文献 16、17）によって今後定量的なメカニズムが解明されていくであろう。

末端変性 S-SBR にとり、シランカップリング剤や分散性向上剤は競合材料であり、共存共栄の材料である。３者の性能向上により、さらなるタイヤ性能の改善が進むことが期待される。

4.4　末端変性 S-SBR にとって天然ゴム、Nd-BR は競合材料か

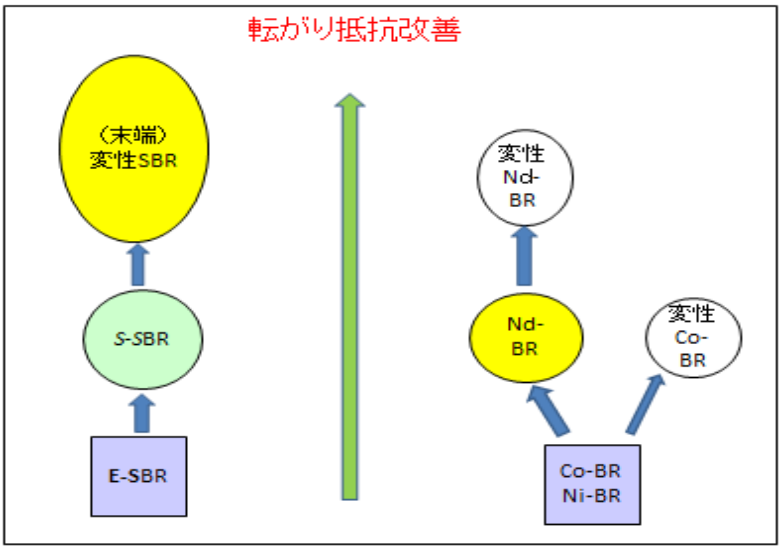
高いウエットグリップ性を確保するために、タイヤトレッドにとって S-SBR は必須材料である。ドイツの高級車であるベンツ、BMW、アウディに使用される高性能タイヤ（High Performance Tire）はすぐれた高速運転の安全性（高いウエットとドライのグリップ性能）を重視するため、トレッドに S-SBR を 100%使うことがあるという。

しかし、通常は S-SBR に天然ゴムや BR をブレンドして、タイヤトレッドに使用する。ブレンドする BR には、ハイシス BR（Co-BR と Ni-BR など）や超ハイシス BR（Nd-BR）がある。ブレンドによりすぐれた性能が出る場合は共存共栄だが、単に S-SBR を置き換えるのであれば競合材料である。

BR も末端変性技術が開発され、性能(転がり抵抗など）のアップが図られている（本リポート 9.2.⑥と 9.3 参照）。末端変性反応は、リビング重合の S-SBR では定量的に進むが、チーグラー・ナッタ触媒重合の BR では難しい。ただ、BR の中では Nd-BR が末端変性しやすく、製品化されている。Co-BR は変性の特許が出願されている。

SBR と BR の高性能化（転がり抵抗改善）の方向を図 6 に模式的に示す。開発競争がしばらく続くであろう。

図 6　SBR と BR の高性能化（転がり抵抗改善など）の方向



出典：旭リサーチセンター作成。

4.5　その他事業環境

① 原油価格下落によるタイヤラベリング制度の影響

原油価格が下がり、消費者が買うガソリンやディーゼル油が安くなれば、低燃費タイヤ購入のインセンティブは低下する。日本では円安で原油安の効果がある程度相殺される。また原油からガソリンを製造するコストがあまり下がらないため、ガソリンの値下げ率は原油の値下がり率よりかなり小さくなる。したがって、あまり影響はない。また、原油価格は変動するため、また上がるとみる人も多い。

② 原油価格下落によるブタジエン供給への影響

原油の 1 成分であるナフサを原料とするナフサ分解によりブタジエンはつくられる。原油価格とともにナフサ価格が大幅に下がったため、ナフサ分解のコスト競争力が改善し、稼働率も上がる。ブタジエンの供給には良い方向である。ただし、原油価格が 50 ドル／バーレルに下がっても、ナフサ分解によってつくるエチレンコストは北米シェールガスからつくるエチレンと比べると 1.5～2 倍程度高い。

③ 天然ゴムの生産と価格

タイヤには天然ゴムと合成ゴムが約半々（JATMA 資料 「日本のタイヤ産業 2014」によると日本では天然ゴム 56%と合成ゴム 44%となっている）使用されているため、天然ゴムの生産と価格の動向は合成ゴムに影響する。天然ゴムには、農産品であり天候や自然災害の影響を受ける、生産地が政治的に不安定な面がある東南アジアに集中している、相場品であり思惑で価格が変動しやすいなどの特徴がある。これまでゴム需要の伸びに対応して合成ゴムと天然ゴムはともに増産してきたため、天然ゴム比率はあまり低下していない。ただ、天然ゴムを増産するために、森林を伐採して農園をつくることに対しては従来から環境上の問題（伐採木材からの温室効果ガスの発生量が多いこと、自然環境の破壊など）が指摘されている。

2012 年の世界の天然ゴムの生産量は 1,145 万トンで、主な生産地は（1）タイ 350 万トン、（2）インドネシア 304 万トン、（3）マレーシア 97 万トン、（4）ベトナム 86 万トン、（5）インド 81 万トン、（6）中国 70 万トンである。（1）～（4）の東南アジアだけで 837 万トン、世界の 73%を生産している。これに（5）と（6）加え

た主要生産国の生産量は988万トン、生産比率は86%を占める。タイとインドネシアの生産量の増加が顕著である。

天然ゴムの価格は 2000 年ごろから値上がりが始まり、2011 年 2 月にピークの6,200 ドル／トンになった。その後価格が下がり続け、約 2,000 ドル／トンを切っている。最近は原油価格の低下に連動してさらに一時 1,600 ドル／トンまで下がった。天然ゴム生産者の採算はかなり厳しくなっている。天然ゴム価格が高騰した 2011 年には、合成ゴムの SBR やその原料のブタジエンの価格も高騰した。これは、天然ゴムの代わりに、合成ゴムを使用する動きが広がったものと考えられる(表 9)。

SBR の価格は 2011 年に約 5,000 ドル／トンのピーク、2012 年に 3,500 ドル／トンの小ピークがあったが、2013 年以降は価格が約 2,500 ドル／トン前後まで低下した。ブタジエンの価格は 2011 年に約 4,800 ドル／トンの高値を付けた後急落し、2012 年に小ピークがあったものの、2013 年以降は 1,200～1,600 ドル／トンで安定していた。ところが、最近の原油価格低下後は大きく値を崩し約 800 ドル／トンになっている。ブタジエンの取引の大部分は長期契約で行われており、自由市場を通した売買は限られいるため、需給バランスが少し崩れただけで、価格が大きく変動する傾向がある。

表 9　天然ゴム、SBR、ブタジエンの価格推移(単位：ドル/トン)

	2011 年	2012 年	2013 年	2014 年	2015 年
天然ゴム	6,200-3,400	4,200-3,000	3,200-2,600	2,300-1,650	1,820
SBR	5,000-3,200	3,700-3,200	3,000	n.a	n.a.
ブタジエン	4,800-2,200	3,500-1,500	1,900-1,000	1,700-900	800

出典：各種資料より旭リサーチセンター作成。

④ 原料ブタジエンの目的生産

最近のシェール革命によるエタン分解や中国の石炭由来のオレフィンの増設により、エチレンやプロピレンは大幅に増産されるが、ナフサ分解はあまり増えないので、ブタジエンの生産量は増加せず、需要増加に対応できなくなると予想されている(文献2)。このため、ブタジエンの目的生産が必要といわれている。しかし、ブタジエン価

格が最近低下したため、なかなか具体的計画は決まらない。

目的生産の技術としては、ブテン類の酸化的脱水素法が有力である。三菱化学がパイロット規模の開発を完了し、ライセンス活動に入っている。これは複合金属酸化物触媒を使用した固定床のプロセスである(文献 5)。旭化成も酸化的脱水素法を開発中で、水島にパイロットプラントを建設することを検討している。複合金属酸化物触媒を用いた流動床方式で、従来のアンモ酸化（アクリロニトリルの製造）の経験が活用できれば、工業化を行いやすい。

⑤ バイオマス由来のタイヤ

合成ゴムの供給体制を強化する動きがある半面、石油依存から脱却して、天然物由来を指向する動きがある。住友ゴムは天然ゴム 100%を使い、その他補強充填剤、加硫促進剤などの配合物もすべて天然物由来のタイヤを開発し、2013 年に 100%天然物由来を達成した（本リポート 1.4 参照）。

⑥ バイオマス由来のイソプレン、ブタジエンの開発

天然ゴム類似の合成ゴムはポリイソプレンである。そのモノマーのイソプレンをグルコースの発酵でつくる研究が行われている。1 つは米国の Goodyear と Genencor（Dupont 子会社）の研究であり、もう 1 つは Michelin と Amyris（米）及び、日本のブリヂストンと味の素の研究である（文献 3）。全て世界のトップタイヤメーカーと発酵メーカーの組み合わせである。合成ゴムメーカーでなく、すべてタイヤメーカーであることが興味深い。Michelin と Amyris（米）のチームにブラジルの化学会社の Braskem が最近参加した。

一方、2014 年にクラレは Amyris（米）との提携を強化し、Amyris が開発した新規ジエンモノマーを使った新規バイオ系液状ゴムの開発を加速すると発表した。今回、クラレは Amyris に 4 百万ドルの戦略投資を行った。この液状ゴムを、添加剤としてタイヤ用ゴムに使用するとタイヤの転がり抵抗が低減し、低燃費になる[15]。

ブタジエンの発酵法による製法も研究されている。

---

[15] 出典：2014 年 4 月 23 日 クラレ ニュースリリース。

5　なぜ、汎用合成ゴムの高付加価値化が成功したか
—シリカタイヤ用末端変性 S-SBR で日本はなぜ成功したか

5.1　成功要因の解析

① 省エネルギーの社会的要請と低燃費タイヤの強いニーズ

ARC リポート“「石油化学」から「天然資源化学」へ”(文献 2)で述べたように、第 1 次オイルショック以来、省エネルギー対策の中心は石油の節約、いわゆる「脱石油」であった。石油の枯渇と価格高騰のリスクから、石油を使用しなくてもよい用途には天然ガス、石炭、原子力が活用されてきた。電力がその好例であり、現在世界的に発電用資源のうち石油の占める割合が 5%を切っている国が多い（文献 2）。

石油の使用が避けられない最大の用途が自動車用のガソリンとディーゼル油である。第 1 次オイルショック以来、自動車の低燃費化がもとめられ、各国で燃費基準の法制化が行われてきた。さらに、地球温暖化問題が表面化して、CO_2 排出量とリンクして規制されるようになった。日本の自動車メーカーは年々厳しくなる各国の燃費基準と排ガス規制をいち早くクリアしてきた。これが国際競争力となって、世界に進出した。トヨタのハイブリッドカーは、低燃費車の典型であり代表例である。

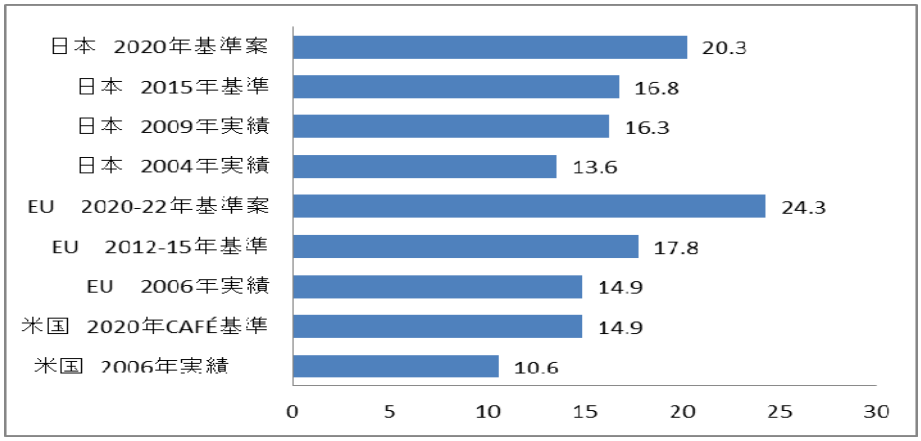
日本では国土交通省が省エネ法に基づき 2015 年の燃費基準を定めている。対象車種は乗用車、軽乗用車、小型トラック、軽トラック、小型バスである。乗用車は 2004 年の実績値 13.6 km／L から 2015 年 16.8 km／L に 23.5%改善する予定である。また、「乗用車の 2020 年度燃費基準に関する取りまとめ」（2011 年 10 月国土交通省）によれば、2009 年実績の 16.3 km／L を 2020 年に 20.3 km／L にすることが提案されている。

EU では、2012 年に CO_2 排出量 130g／km（燃費換算 17.8 km／L）を達成する基準を定めている。実績からみると、かなり厳しい基準である。また、2020～22 年に CO_2 排出量を 95g／km（燃費換算 24.3 km／L）する基準が提案されている。

米国はオバマ政権になり厳しい基準を設定した。CAFE 規制（企業別平均燃費規制：Corporate Average Fuel Economy 規制）は、2020 年に 35mpg（miles per gallon、燃

費換算 14.9 km／L）以下にすることを定めている。2006 年の実績は、25mpg（換算換算 10.6 km／L）であるため、大幅な改善が必要になる。これらを、図 7 にまとめた。各基準の測定法は同じでないため換算値は 1 つの目安として見ていただきたい。

図 7　日本、EU、米国の乗用車の燃費基準と実績（単位：km／L）



出典：各種資料より旭リサーチセンター作成。

米国のガソリンの使用量は米国 EIA（エネルギー情報局）資料によると、2030 年に 2012 年の 75%に減少すると予想されている。これは、燃費改善と走行距離の短縮によるものである。日本でもガソリンやディーゼル油などの自動車燃料は、2000 年をピークに減少している。

自動車のエネルギー消費の 20-30%をタイヤが消費しているといわれる。タイヤの低燃費化は車のエネルギー消費を抑えるための重要項目の 1 つである。自動車メーカーの要請に応える低燃費タイヤの開発はタイヤメーカーにとって死活問題であった。

以上のように、各国の省エネルギー政策にもとづき年々厳しくなる自動車の燃費基準に対応して低燃費タイヤが開発されてきた。また、タイヤラベリング制度が日本、EU、韓国で制定され、近々米国、ブラジルでも制度化されそうである。世界的なラベリング制度の普及は低燃費タイヤの使用を後押しする。

② 日本の強力なサプライチェーン

合成ゴムメーカーの顧客である日本のタイヤメーカー4 社は、世界で大きなシェアを持ち技術開発力に優れている。また、タイヤメーカーと合成ゴムメーカーは歴史的

に強いきずながある。タイヤメーカーの顧客である自動車メーカーも、日本にはトヨタ、日産、ホンダ、スズキなどの世界のリーダー的存在となっている企業がある。

世界のタイヤメーカーの売上高シェア（2013 年）は、1 位ブリヂストン 14.6%（売上高 366 億ドル[16]、6 位住友ゴム 3.7%、8 位横浜ゴム 2.6%、14 位に東洋ゴム 1.6%と 4 社が上位に入っている。

末端変性 S-SBR で先行する日本メーカー4 社のうち、旭化成は世界トップクラスの S-SBR の生産能力を有し、JSR も急速に生産能力を拡大している。旭化成、JSR、日本ゼオンは収益性が高く、化学会社としては株価も高い。住友化学は日本を代表する石油化学メーカーであり、シンガポールとサウジアラビアにエチレンセンターを持つている。旭化成も石油化学メーカーである。いずれも設備投資余力のある会社である。

日本の自動車メーカー、タイヤメーカー、S-SBR メーカーは世界的に強い企業群からなり、しかも緊密な連携を行ってきた。まさに強いサプライチェーンである(図 8)。

図 8　合成ゴムメーカー、タイヤメーカー、自動車メーカーの関係

出典：旭リサーチセンター作成。

③ 合成ゴムメーカーの早期の経営判断

S-SBR を製造する合成ゴム 4 社のうち、旭化成を除く 3 社はもともと E-SBR のメーカーであったが、将来性を考慮して S-SBR に早期新規参入する経営判断を下した。また、4 社は低燃費タイヤ開発の動向をいち早く察知し、研究開発に取り組み、世界に先んじて製品化に成功した。需要拡大を予測して、新プラントをブタジエンソースのある海外に建設する早期の経営判断も行った。

日本の石油化学の生き残り策として、コスト競争力の強化とともに石油化学誘導品の差別化・高付加価値化が言われている。その観点からみると、4 社が S-SBR の能力拡大を全て海外で行ったことが注目される。4 社は国内のエチレンセンターが縮小方

[16] ARC の前リポート(文献 1)で 36.6 百万ドルと書いたが 36,600 百万ドルの間違い。

向にあることから、海外に十分なブタジエンソースを求めた。これは、ある石油化学誘導品が技術革新により差別化・高付加価値化して発展するときは、国内のエチレンセンターの枠を超えてしまう場合があることを示している。

④ 技術：末端変性 S-SBR 技術の開発

日本の 4 社は、カーボンブラック配合用の末端変性技術の長年の蓄積の中から、シリカ配合用末端変性 S-SBR 技術を生み出した。そして、誕生した末端変性 S-SBR のシリカ配合物は従来のカーボンブラック配合物に比べ、予想以上に優れたタイヤ性能を発揮した。各社は独自のポリマーデザインの末端変性 S-SBR を開発し、販売している。これがいったんタイヤメーカーに採用されれば、認定品となるので、他社品に置き換わることは少なく、継続的に購入されるというメリットを享受できる。

高性能低燃費タイヤ用ゴム用の末端変性 S-SBR を製造する技術は高度で複雑である。求められる性能、ポリマーデザイン、製造条件を考えると、制御しなければならない項目は多く、しかも独立に動かすことが許されない場合が多い。見かけ上は多くの可能性があるものの、工業化できる製造条件の範囲は狭いと推定される[17]。

⑤ 技術：混練技術と新規加工設備の導入

シリカ配合を実現するには、従来とは異なり反応を伴う混練方法、シリカをよく分散する混練機の開発が必要であった。日本のタイヤメーカーが中心となり、機械メーカー（神戸製鋼など）、合成ゴムメーカーが協力して新技術を確立した。また、配合処方、混練条件と混練機、加硫には高度で複雑な技術とノウハウが必要であるため、技術をブラックボックス化しやすい。製品のタイヤは、さらに複合材料からなる高度な立体構造製品である。タイヤの品質と安全性を担保するためのタイヤ認定は、重要で時間がかかる。これも差別化になる。

---

[17] かつて SBS ブロック共重合体は高付加価値の熱可塑性エラストマーであった。このポリマーは分子量分布が狭いほど性能が良いので、リビング重合をすればよく、ポリマーデザインの改良の余地は少ない。溶媒とモノマーの不純物を減らし、できるだけ低温で理想的なリビング重合するだけで、性能のよいものが得られる（本リポート 7.1 参照）。また、実験室レベルからプラントへのスケールアップも容易である。タイヤ性能改善のため、ポリマーデザインと製造方法の開発を継続的にしている末端変性 S-SBR とは対照的である。

SBS ブロック共重合体の基本的な特許（製造、組成物、用途特許）の失効後に多くのメーカーが新規参入した。

5.2　他のポリマーの高付加価値化との比較

末端変性 S-SBR は汎用合成ゴムの高付加価値化に成功した例である。他のポリマーの高付加価値化の状況と比較してみた。

一般的に、汎用樹脂では差別化、高付加価値化は難しい。汎用のポリエチレンやポリスチレンの単体を押し出してつくるフィルム・シートや、射出成形でつくる成形品は、今や誰にでもできる技術として成熟した。かつてバイモーダル(ふた山または 2 峰)の高密度ポリエチレンが開発されダウンゲージ（薄膜化）ができる差別化製品であったが、現在は汎用グレードになった。特殊な高密度ポリエチレンを使った大型多層ブロー成形によるガソリンタンクは最近の差別化の例である。メタロセン触媒の開発が精力的に行われたが、プロセス革新が中心で、新たなメタロセンポリオレフィン市場は期待したほど広がらなかった。メタロセン触媒が持つ均一共重合性の特徴が、低密度のエチレン・α―オレフィン共重合体には生かされ、メタロセン直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）やメタロセン超低密度ポリエチレンが開発された。メタロセン LLDPE は従来品に比べ強度、透明性、ヒートシール性についてすぐれたフィルムが得られ、ダウンゲージできることが注目された。ただ、メタロセン触媒と高級α―オレフィンを使えばできることから、多くのメーカーが製造し高付加価値化は長続きしない。メタロセン超低密度ポリエチレンは、市場は大きくないが高付加価値製品になった。メタロセン高密度ポリエチレンやメタロセンポリプロピレンの市場は立ち上がりが遅い。なお、ポリプロピレンコンパウンドは差別化された高付加価値化製品といわれる。

タイヤと同じ複合材料であるカーボンファイバー（CF）コンポジットをみると、素材である CF は日本のメーカー(東レ、三菱レーヨン、帝人)が圧倒的な強さを持っている。現在、自動車用に熱可塑性樹脂を使った CF コンポジットが開発されているが、コンポジットの設計、成形、成形機はドイツが進んでいる。また、航空機用の CF コンポジットは日本でつくっているが、成形機はドイツ製が多いといわれる。これらが示すように、材料から最終製品まで、全てにおいて日本が強いわけではない。

5.3　まとめ

ポリマー製品の高付加価値化というと、量的に少ないニッチな製品の場合が多い。汎用製品の高付加価値化ができればインパクトが大きい。一般に、汎用製品は世界中の企業が同じものをつくろうと努力するため、差別化は難しい。例外的に差別化に成功しているのが、日本の合成ゴムメーカーが開発した低燃費タイヤ用の末端変性 S-SBR である。その成功の要因をとしてあげた 5 つは、他の樹脂や繊維に応用できるものもあるだろう。

6　シランカップリング剤の高性能化とコストダウン

6.1　シランカップリング剤の反応

1992 年に Michelin が販売したグリーンタイヤは、シリカ、S-SBR、シランカップリング剤の使用を特徴とする低燃費シリカタイヤであった。これにより転がり抵抗が大きく改善された。また、末端変性 S-SBR を使用する場合も、シランカップリング剤を併用する場合が多い。本章では、シランカップリング剤の技術の詳細をまとめた。

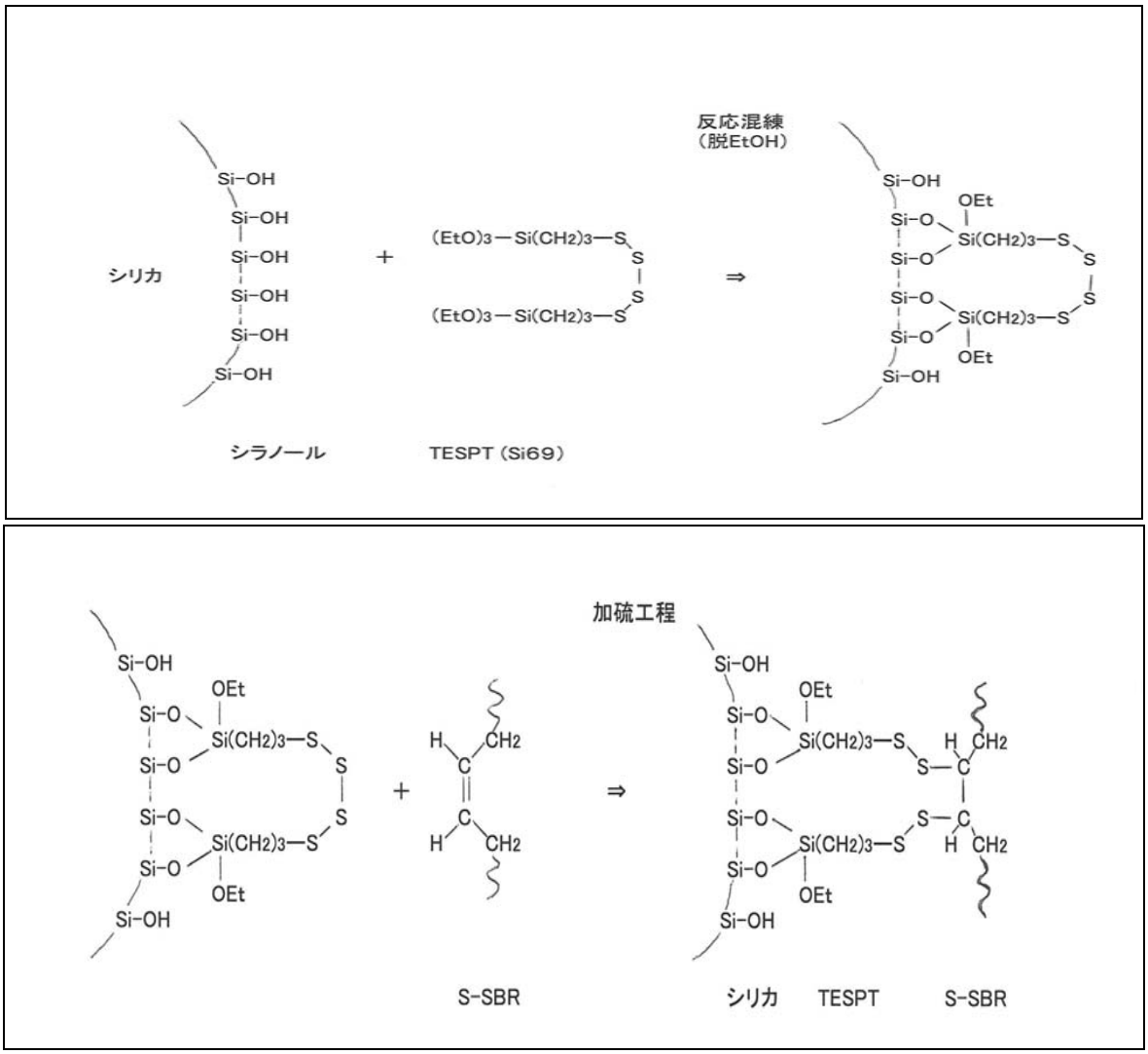
図 9 に示すように、ゴムコンパウンドを混練すると、シランカップリング剤（図の TESPT）とシリカが反応してシリカ-O-Si-結合が生成する。このとき EtOH（エタノール）が脱離する。混練中に反応が起こることから、これを本リポートでは“反応混練”と呼んでいる。さらに、硫黄や加硫促進剤を混合し、温度を上げて加硫を行うと、シリカとゴムが TESPT を介して化学結合する。

反応混練の段階で、シリカとカップリング剤の反応によってシリカの表面シラノール基の約 10%が消失して凝集力が弱まり、ゴムコンパウンド中でナノ分散する。ナノ分散したシリカのコンパウンドは、発熱が少なく転がり抵抗が低下する。

シリカは表面にシラノール基を多数持つ親水性物質であり、疎水性のゴムとはよく混じらない。従来は、シリカナノ粒子は分散せず凝集して、これが転がり抵抗を大きくし、また補強剤の役割を十分に発揮していなかった。このようにシランカップリング剤は、シリカとゴムを結合させるばかりでなく、シリカをナノ分散することに貢献する（本リポート 4.3 参照）。

反応混練中にシランカップリング剤中の硫黄（Sx）基が反応すると早期加硫（スコーチ）が起きて好ましくない。混練時にコンパウンドが所定温度以上にならないようにする必要がある。混練方法や混練機の開発が 1 つの固有の技術、ノウハウになっている。

図 9　TESPT とシリカの反応概念図



配合　重量部		シリカ１次粒子１個当たりの個数		前提
S-SBR	100	ポリマー鎖	80	数平均分子量 10万
シリカ	60	シラノール基	16,000	一次粒子径　20nm
TESPT	5	官能基	1,560	分子量539、2官能

注：図中の表については本リポート 4.3 参照。
出典：文献 40 と 44 を基に旭リサーチセンター作成。

6.2　シリカタイヤ用シランカップリング剤の開発

2014 年の Rubber World 誌の“グリーンタイヤ製造”の記事(文献 35)に取り上げられているシリカタイヤ用シランカップリング剤の名称と特性を表 10 にまとめた。

表 10　代表的シランカップリング剤

化学名	略号	商品名 メーカー	分子量	ゴムに対する配合量 （ｼﾘｶに対する配合量）	特徴
ﾋﾞｽ(ﾄﾘｴﾄｷｼｼﾘﾙﾌﾟﾛﾋﾟﾙ) ﾃﾄﾗｻﾙﾌｧｲﾄﾞ [(C2H5O)3Si(CH2)3]2S4	TESPT	Si69(1971年開発) Evonik(前Degussa)	539	6.4phr (8.0phf)	標準
ﾋﾞｽ(ﾄﾘｴﾄｷｼｼﾘﾙﾌﾟﾛﾋﾟﾙ) ｼﾞｻﾙﾌｧｲﾄﾞ [(C2H5O)3Si(CH2)3]2S2	TESPD	Si75、Si266 Evonik(前Degussa)	475	5.65phr (7.0phf)	熱安定性が高いので、 高温・高シェア混練可能
ポリマー鎖含有メルカプトシラン 図9参照		VP　Si363(～2006年) Evonik(前Degussa)	986	9.0-10phr (1.12-1.25phf)	転がり抵抗8%低下 ｱﾙｺｰﾙ放出量80%削減
3-ｵｸﾀﾉｲﾙﾁｵｰ1-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾄﾘｴﾄｷｼｼﾗﾝ 図10参照		NXT Momentive P.M.社	364	6.4phr (8.0phf)	高温混練可能

注：phr　ゴム 100 部に対する部数(重量)、phf　充填剤 100 部に対する部数(重量)、ここではシリカ 100 部に対する比率。
出典：旭リサーチセンター作成。

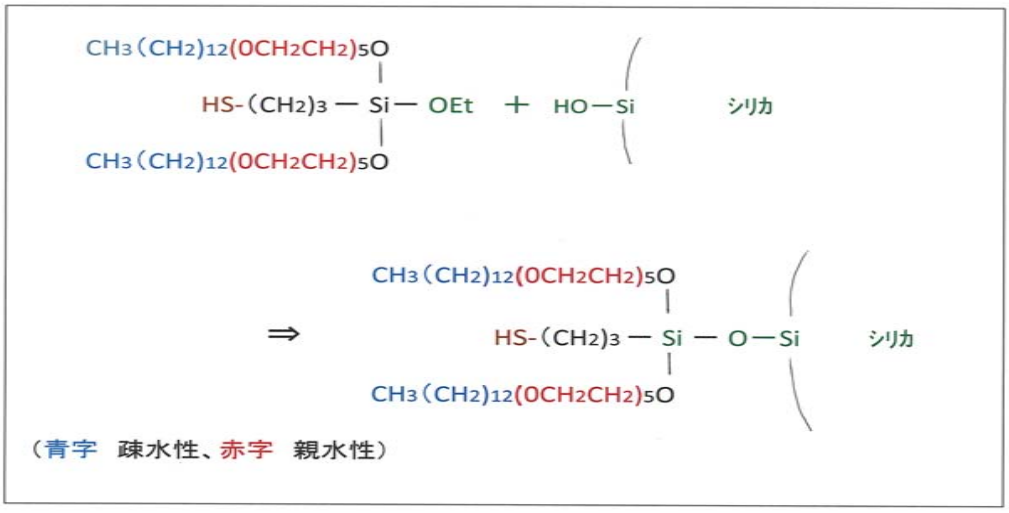
Evonik（前身は Degussa）は 1971 年に Si69（TESPT）を開発した[18]。1992 年に Michelin がグリーンタイヤを開発する 20 年前である。Si69 の Sx 部分は平均 3.86 の混合物であり、通常 S_4 で表示される。その後 Evonik は S_2 の Si75 や Si266 を開発した。これも混合物であるが、ほとんどが S_2 からなっている。Si75 や Si266 は Si69 に比べ混練時の温度やシェアに対して安定で、スコーチ(早期加硫)しにくく、より高温での混練が可能である。さらに大きな技術革新があり、新グレード VP Si363 が開発された（文献 37）。VP Si363 は 1 つのメルカプト基とシラノール基を有し、C_{13} のアルキル鎖とポリエチレングリコール鎖がブロック的に結合した“ポリマー鎖”がケイ素(Si)に 2 本結合している(図 10)。

シリカと反応するときは、Si についている“ポリマー鎖”中の親水性部分がシリカと親和性があるので、両者は近づきやすい。いったん、シリカと結合すると“ポリマー鎖”中の疎水性部分が他のシリカのシラノール基が近づくのを遮蔽する効果がある。また、メルカプト基も“ポリマー鎖”によってシールドされることにより安定化し、スコーチしにくくなる。従来のメルカプトタイプであるγ-メルカプトプロピル

[18] 出典：Evonik のカタログ(文献 38)。

トリエトキシシラン（$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3SH$ は架橋速度が速く 200%応力は高いが、スコーチタイムが短い欠点があった。

図 10　VP Si363 の構造とシリカとの結合



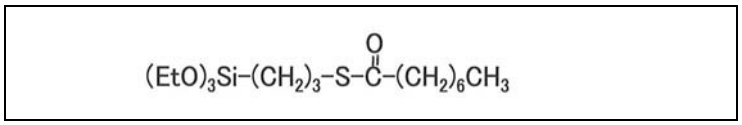
出典：文献 37 より旭リサーチセンター作成

VP Si363 をタイヤに使用すると従来のタイヤに比べ、転がり抵抗が 8%改善される。Si69 の-Si(OC_2H_5)基は約 50%しかシリカ表面のシラノールと反応しないのに対し、VP Si363 の-Si(OC_2H_5)基は定量的に反応するため効率が高い。このため、分子量が大きいにも関わらず、Si69 の約 1.5 倍の添加量で充分効果が出る。また、Si69 や Si75 などで問題となる揮発性有機化合物（VOC、この場合はエタノール）の発生が 80%削減される。

なお、ポリエチレングリコールはシリカのマスキング剤として使用されていた化合物である。その効果を考慮して VP Si363 の側鎖に導入したのであろう。

一方、Momentive Performance Materials Inc.は商品名 NXT というシランカップリング剤を開発した（文献 36）。メルカプト基をエステルでブロックした構造となっているため混練温度あげることができ、混練工程の簡略化が可能となる（図 11 参照）。

図 11　NXT の構造



出典：文献 36 より旭リサーチセンター作成。

シランカップリング剤の構造とゴムコンパウンドの性能の関係を明らかにし、シランカップリング剤を高性能化することは重要な課題である。

Si69 などのポリスルフィド系シランカップリング剤は価格が高いという問題があったが、次に述べるダイソーが開発した合成法により価格引き下げに成功した。

6.3　ポリスルフィド系シランカップリング剤の新規合成法

かつて、Degussa の Si69(TESPT)などのポリスルフィド系シランカップリング剤は高価であった。その理由は合成に必要な反応試剤である無水 Na_2S の合成が難しいためである。従来はいったん含水 Na_2S をつくったのちに無水物をつくるコストの高い方法でつくられていた(図 12)。

図 12　無水硫化ナトリウム（Na_2S）を製造する従来法

①含水硫化ナトリウム（$Na_2S \cdot 8H_2O$）の700℃以上での乾燥
②ぼう硝（Na_2SO_4）を炭素存在下、700-900℃で加熱還元
③ナトリウムアルコラート（EtONa）と硫化水素との反応
④金属ナトリウムと硫黄を液体アンモニア中で反応

出典：文献 39 をもとに旭リサーチセンター作成。

Na_2S は硫黄と金属ナトリウムからつくることができるが、非常に激しい反応で危険である。ところが､硫黄と金属ナトリウムの両方が溶解しないジオキサン溶媒中、80℃以下の温度では徐々に反応が進み、生成物の Na_2S がジオキサンに溶けていくことが見出された。できた無水 Na_2S を硫黄と反応させて、Na_2Sx（x は平均で 4）を合成する。次に、Na_2Sx を 2 倍モルの $Cl(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ と反応すると、所望の TESPT が得られる。

2000 年にダイソーと東工大の高田 十志和教授は産学連携でこのプロセスを開発し、2010 年に第 59 回日本化学会化学技術賞、第 9 回グリーン・サステイナブル ケミストリー賞、第 22 回日本ゴム協会賞を受賞した（受賞者は高田 十志和、山田 聿男、北川 紀樹、市野 智之の各氏）。このダイソーのポリスルフィド系シランカップリング剤、商品名 CABRUS®（カブラス）は、従来品より安価であったためシリカタイヤの普及に貢献した。

高田らの文献 39 によれば、TESPT（S_4）は硫黄の平均連鎖が 3.83 で、S_2 15.6%、S_3 26.3%、S_4 28.5%、S_5 19.0%、S_6 以上 10.7%、フリーの硫黄 0.05%の混合物である。また、TESPD（S_2）はほぼ硫黄連鎖が 2 の高純度品をつくることができる。

7　SBR の製法、構造、物性

7.1　乳化重合 SBR（E-SBR）と溶液重合 SBR（S-SBR）の比較

E-SBR の技術は、第二次世界大戦時ドイツで開発された Buna S に始まり、米国で研究されてグローバルスタンダードとなった。代表銘柄（グレード）は SBR1712（油展品）と SBR1502（非油展品）である（現在は油展オイルの成分が変わったため、別のグレード名が使用されることがある）。世界中で同じものが入手できる使い勝手のよいものであった。この E-SBR はレドックス触媒を用いたラジカル重合でつくられる。水を溶媒にして、乳化剤ミセル中で重合を行う。重合温度が高いホットラバーと重合温度が低い（約 5℃）コールドラバーがあり、現在は低温重合によるコールドラバーの生産が多い。通常は連続重合で、生成した重合水溶液を凝固させてゴムを得る。次の S-SBR に比べ、分岐が多く分子量分布が広いので、加工性に優れる。

一方、S-SBR は、ブチルリチウム触媒を用いたアニオン重合プロセス（文献 43）でつくられる。米国の Phillips と Firestone がそれぞれ独自の工業プロセスを開発した。このプロセスの特徴は、均一触媒で開始反応が速く、どのポリマー末端アニオン（以下、活性末端）も同じ速度で成長して、分子量がそろったポリマーが得られることである。活性末端は失活することなくいつまでも生きているので、重合をリビング重合、生きているポリマーをリビングポリマーと呼ぶ。スチレンのリビングポリマーに新たにブタジエンモノマーを追加すれば、重合が再開してスチレン－ブタジエンのブロック共重合体が生成される。さらに、スチレンを添加すればスチレン－ブタジエン－スチレンの SBS ブロック共重合体(SBS 熱可塑性エラストマー)が得られる。また、活性末端に変性剤を反応させれば、末端に官能基を持つ末端変性 S-SBR が得られる(本リポート 8.2 参照)。

E-SBR と S-SBR のプロセスを比較すると、乳化重合は水溶媒を使用するため安全で、水の比熱は高いので重合熱の除熱が容易である。ただし、①5℃の低温重合のため冷凍設備が必要なこと、②モノマーの転化率を約 70%に抑えるためモノマーの回収・精製系が必要なこと、③乳化剤を含む廃水の処理が必要なことが欠点である。

溶液重合はモノマーの重合転化率が 100%であること、得られるポリマーが純粋で精製の必要がないことが特長である。ただし、①可燃性のブチルリチウム触媒や有機溶媒（ヘキサン、シクロヘキサンなど）を使用すること、②有機溶媒の回収・精製が必要なこと、③重合溶液の粘度が高く、撹拌や除熱に工夫が必要なことなどの欠点がある。

E-SBR と S-SBR に共通する製造上の困難さは、重合液からゴムを分離して、乾燥する工程(仕上げ工程)にある。ゴムは粘着するため取り扱いが難しい。また乾燥時過熱すると酸化劣化しやい。溶液重合では、重合溶液にスチームを吹き込み、有機溶媒を蒸発させ、溶媒系を水系に転換して、ゴムを分離、乾燥する方法がとられる。

表 11　E-SBR と S-SBR の製造法とポリマー構造

SBR	モノマー	重合法		触媒	分岐と分子量分布（分岐導入や分子量分布を広げる手法）	ポリマーの構造	
						スチレン含有量	ミクロ構造（共役ｼﾞｴﾝ当たり）
乳化重合(E-SBR)	ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ、ｽﾁﾚﾝ	乳化重合　連続		ﾚﾄﾞｯｸｽ触媒(ﾗｼﾞｶﾙ重合) 重合温度　5℃ ﾓﾉﾏｰ転化率　約70%	・ラジカル重合時に長鎖分岐が生成し、分子量分布も広い	23.5%（各種20～40%）	シス　12% トランス　71% ビニル　17%
溶液重合（S-SBR）	ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ、ｽﾁﾚﾝ	溶液重合 （溶媒：ﾍｷｻﾝやｼｸﾛﾍｷｻﾝ）	バッチ	ﾌﾞﾁﾙﾘﾁｳﾑ触媒(ｱﾆｵﾝ重合) 重合温度　50～130℃ ﾓﾉﾏｰ転化率　100%	・分岐なし・単分散（Si,Sn カップリングによる分岐）	～25% （各種：20～40%）	ビニル　10-60% （ビニル化剤でコントロール）
			連続		・分岐少しあり、分子量分布やや広い（重合時の滞留時間分布や熱分岐）		

出典：旭リサーチセンター作成。

7.2　S-SBR の重合法、構造、性能の相関

旭化成の斉藤 章は 1998 年の論文（文献 6）で S-SBR の重合方法―ポリマー構造―コンパウンドの加硫物性の相関について詳細に論じた。この論文は溶液重合を知るための必須のテキストになっており、多くの論文に引用されている。このうち、S-SBR のポリマー構造とカーボンブラック配合物のタイヤトレッド物性・加工性の関連表を転載した(表 12)。表の下段の化学変性(末端修飾とスズカップリング)のデータはカーボンブラック配合物での相関であるが、シリカ配合ではさらに性能が改善されるよい

相関が得られる。

また表 12 は、二律背反であった省燃費(低燃費のこと)とグリップ特性の両方を同時に改良する方法として、高分子量化、狭い分子量分布、高ビニル含有量、化学変性（末端変性やスズカップリング）が有効であることを示している。

表 12　S-SBR のポリマー構造とカーボンブラック配合物のタイヤトレッド物性・加工性の関連（配合剤を固定した場合）

		個々の性能の変化					二律背反改良可能性	
		省燃費性能	グリップ性能	耐摩耗性	低温性能	一般的な加工性	省燃費/グリップ	グリップ/摩耗
マクロ構造	高分子量	↗	→	↗	→	↘	改良	改良
	分子量分布狭	↗	↘	↗	→	↘	改良	改良
	分岐導入	↘	→	→	→	↗	なし	なし
ミクロ構造	スチレン量増	↘	↗	↘	↘	↗	なし	やや改良
	ビニル量増	↘	↗	↘	↘	↗	改良	なし
化学変性	末端修飾	↗	→	↗	↗	↘	改良	やや改良
	スズカップリング	↗	→	↗	↗	↗	改良	やや改良

出典：斉藤 章　文献 6

7.3　S-SBR の重合法、構造、性能の相関（詳細）

① 分岐構造の導入

S-SBR は単純なバッチ重合では分子量分布の狭い単分散ポリマーになり、加工性が劣るため、カップリング反応が利用される。S-SBR の活性末端に四塩化ケイ素（$SiCl_4$）や四塩化スズ（$SnCl_4$）をカップリング反応させると、ケイ素やスズを中心に 4 つのポリマー鎖が付いた 4 分岐のラジアルポリマーが得られる。分岐剤の量を減らして部分的にカップリングすれば、ふた山(2 峰)のポリマーが得られる。一方、連続重合では滞留時間分布、反応器内の温度分布があるため分子量分布が広がり、熱分岐も起こる。

② スチレンとブタジエンのランダム共重合

炭化水素溶媒中でスチレンとブタジエンを重合すると反応速度に差がありブロック共重合体になるため、エーテル化合物などのランダマイザーの存在下に重合してラン

ダム共重合体を得る。スチレン含有量(結合スチレン)は、もともとは E-SBR の SBR1712 の 23.5%が代表的であったが、現在は 20～40%のスチレン含有量の S-SBR や E-SBR が生産されている。

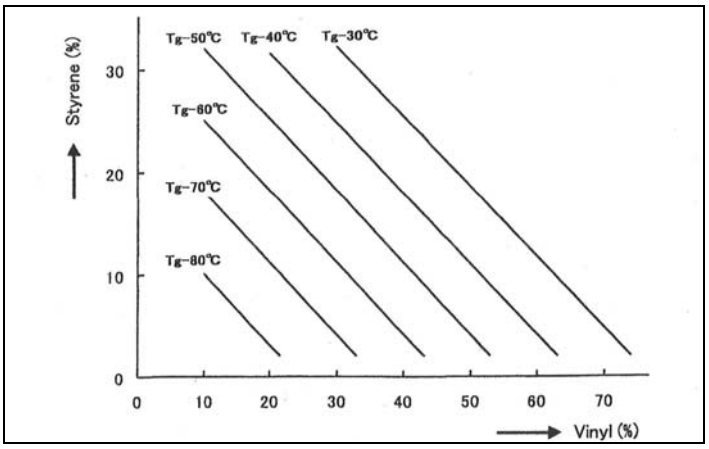
③ ビニル含有量の制御

上記ランダマイザーに使われるエーテル化合物は、ブタジエン部のミクロ構造（特に 1，2－ビニル結合、以下ビニルと呼ぶ）に影響を与え、ビニル含有量を増加させるのでビニル化剤とも呼ばれる。ビニル化剤としてはそのほかに第 3 級アミン化合物もある。ビニル化剤の種類、添加量、重合温度（低温ほどビニル含有量が高くなる）によってビニル含有量をコントロールできる。製品としては、低ビニル品(ビニル含有量、～10%)、中ビニル品（同、20%台から 40%台）、高ビニル品（同、50%以上）がある。

④ ガラス転移温度とウエットグリップ性能

S-SBR 中のスチレン単位とジエン部のビニル結合はいずれもポリマーのガラス転移温度（Tg）を上げる効果がある。Tg の高いポリマーはウエットグリップ性が優れることが見出されている。現在、各社より各種 Tg（最高は約-30℃）の S-SBR がつくられている。ビニル含有量、スチレン含有量と Tg(ガラス転移温度)の関係を図 13 に示す。

図 13　S-SBR のビニル、スチレン含有量と Tg(ガラス転移温度)



出典：松田 孝昭　文献 8

⑤ 末端変性と高分子量化による転がり抵抗の改善

S-SBR を末端変性することや分子量を高めることにより、シリカ配合物の転がり抵抗を下げることができる。かつて、二律背反で不可能と考えられていたウエットグリップ性と転がり抵抗を同時に改善することが可能になった。これはタイヤ用合成ゴムの歴史の中で、画期的なことである。

7.4 おわりに

以上のようにリチウム触媒の溶液重合法は、分子量、分子量分布、スチレン含有量、ミクロ構造（ビニル含有量）、末端変性をコントロールして、目的性能のゴム（S-SBR）をつくることができる。ここが、E-SBR と異なる点である。

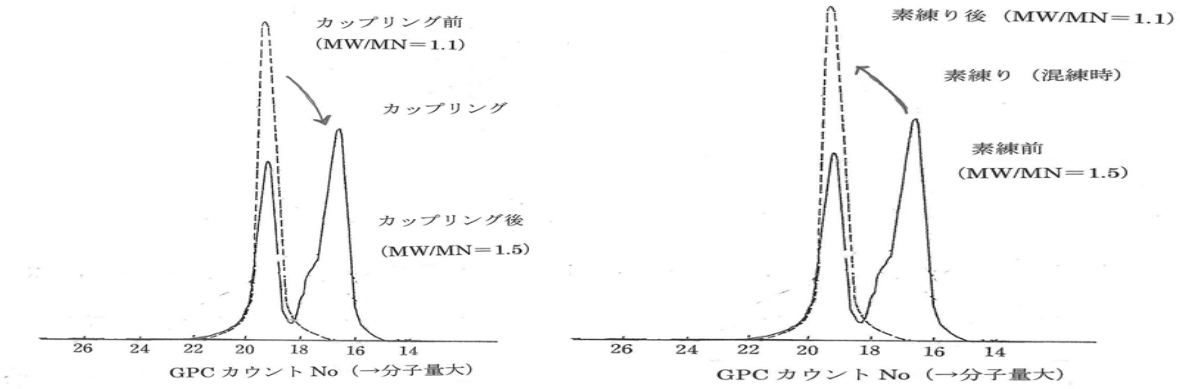
8　末端変性 S-SBR

8.1　スズカップリング

リチウム触媒を使ってスチレンとブタジエンを共重合し、重合終了後にポリマーの活性末端と $SiCl_4$ や $SnCl_4$ などのカップリング剤と反応させると、4 分岐のポリマーができる。S-SBR や Li-BR が工業化された頃から知られている Phillips の特許技術である。

カップリング剤の量を化学量論量より少なくして部分カップリングすれば、図 14 のようなふた山(2 峰)の分子量分布となる。$SnCl_4$ でカップリングしてできた 4 分岐ポリマーはスズと炭素の結合（Sn-C）を持つているが、この結合は不安定で、脂肪酸などの酸で開裂して、元の分子量の直鎖状ポリマーに戻る。分子量の低いゴムはコールドフロー性(ゴムの塊を室温で放置すると徐々に流動し、薄いシート状に広がってしまう現象)や粘着性が強いため製造・仕上げ工程の取り扱いが困難になる。スズカップリングでいったん分子量を上げておくと仕上げ工程の扱いが容易になる。そして、ゴムコンパウンドの加工時に脂肪酸と混ぜて素練りすると、分子量が低下するので加工しやすくなる。大変巧妙な方法である。

図 14　カップリングと素練りによる分子量分布の変化



出典：斉藤 章の文献 6 をもとに旭リサーチセンター作成。

購入時の天然ゴムは溶融粘度が高いが、ロールで練っていると弱い架橋が切断されて粘度が下がる。最適の粘度になったところで、それ以後の加工を始めることができ

る。スズカップリングはこの天然ゴムに近い特性を付与する技術である。

この技術を、カーボン配合用 S-SBR に応用したのが、JSR の大嶋 昇らである[19]。ブタジエンとスチレンを共重合すると反応速度の関係で重合終了時はスチレン末端(SBR-ST・Li)になることが多い。これに新たにブタジエンを添加してブタジエン末端（SBR-BD・Li）に転化したのちスズカップリングを行うのが、発明のポイントである(図 15)。

図 15　重合とカップリング反応のスキーム

①	重合	BuLi+BD+ST	→	SBR-ST・Li					
	カップリング	SBR-ST・ Li	+	$SnCl_4$	→	(SBR-ST)$_n$Sn	+	LiCl	
②	末端反応	SBR-ST・ Li	+	BD	→	SBR-BD・Li			
	カップリング	SBR-BD・Li	+	$SnCl_4$	→	(SBR-BD)$_n$Sn	+	LiCl	

出典：堤 文雄らの文献 11 にもとづいて、旭リサーチセンター作成。

このカップリングポリマー［(SBR-BD)$_n$Sn］をカーボンブラックと混練すると、ポリマーとカーボンの相互作用が強くなり、特性が改善される。スチレン末端のままでスズカップリングしたもの[(SBR-ST)$_n$Sn]は、その効果がない。BD-Sn 結合が開裂してできた活性炭素末端がカーボン表面のキノン類と反応していると推定している。末端変性技術を用いてカーボンブラックとの相互作用を強化する先駆的研究であった。

8.2　各種末端反応

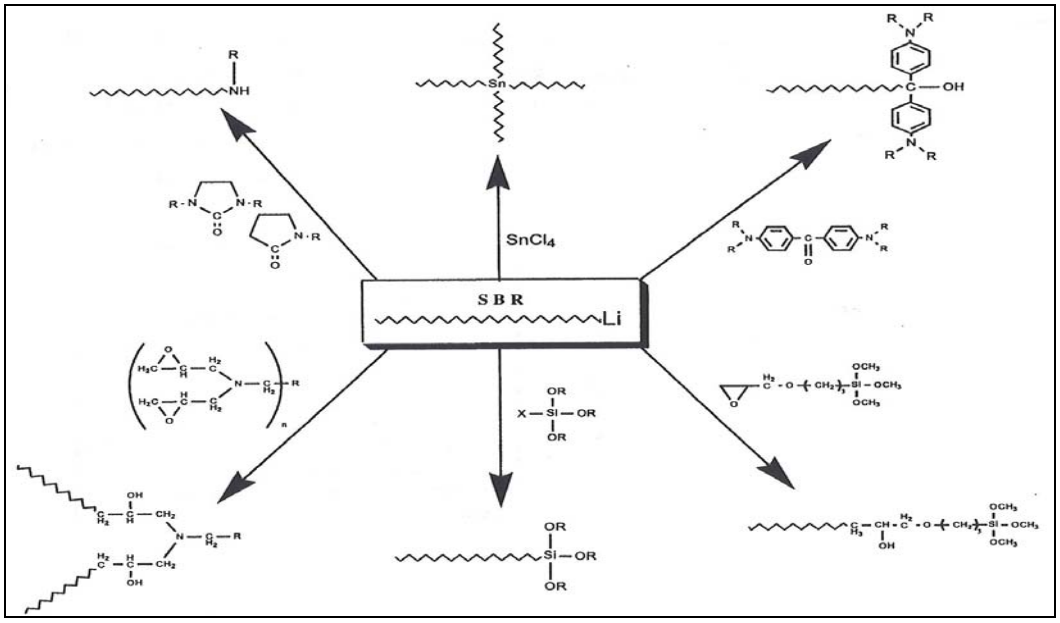
S-SBR の末端反応については、松田 孝昭の文献[20]に詳細に述べられている。そこに記述されている末端反応の図を図 16 として転載した。この中には、工業化されたものが多い。まず、$SnCl_4$ を利用したスズカップリングは先述したとおりである。変性剤にアミノベンゾフェノンを使用するものは、日本ゼオンがカーボンブラック配合用

[19] 前述の第 1 回日本合成ゴム協会賞受賞（1989 年）（本リポート 1.2 と文献 11 を参照）。

[20] 文献 8 松田 孝昭, スチレン・ブタジエンゴムの最近の技術動向, 日本ゴム協会誌, 第 78 巻, 46（2005）。

S-SBR で使用した。次に、エポキシ基と-Si(OCH$_3$)$_3$ 基を持つ変性剤はエポキシ基が反応して、末端に-Si(OCH$_3$)$_3$ 基がついたポリマーが得られる。X-Si(OR)$_3$（X はハロゲンなど）は代表的な変性剤で、末端に-Si(OR)$_3$ 基がついたポリマーが得られる。2 つのエポキシ基と 3 級アミンを持つ変性剤は、2 つのエポキシ基がカップリング反応して分子量が 2 倍になり、官能基として 3 級アミンとアルコールが残る。環状アミドや環状ウレアを変性剤にすると、末端が 2 級アミンになる。

図 16　末端変性 S-SBR の反応スキーム

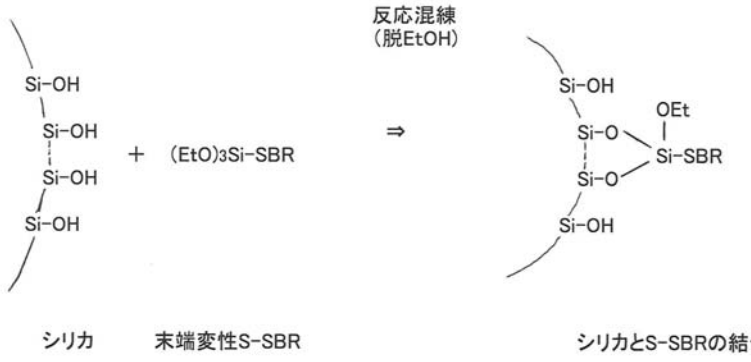


出典：松田 孝昭　文献 8

8.3　末端変性 S-SBR とシリカとの結合

変性後のポリマー末端に残る官能基としては、-Si(OR)n 基と、-NH$_2$ 基、-NHR 基、-NR$_2$ 基が多い。-Si(OR)n 基はシリカ表面のシラノール基（-SiOH 基）と化学反応して-SiOSi-結合ができる(図 17)。一方、アミノ基（-NH$_2$ 基、-NHR 基、-NR$_2$ 基）は塩基性であり、シリカ表面の酸性シラノールに強く吸着する。吸着速度は速いと推定される。この場合は化学結合ではないが、吸着によりシラノール基は中和されるので、水素結合はしなくなる。

図 17　シリカと末端変性 S-SBR の反応



配合	重量部	シリカ１次粒子１個当り		前提
末端変性S-SBR	100	官能基	80	数平均分子量　10万、単官能
シリカ	60	シラノール基	16,000	１次粒子径　20nm

注：図中の表については本リポート 4.3 参照。
出典：旭リサーチセンター作成。

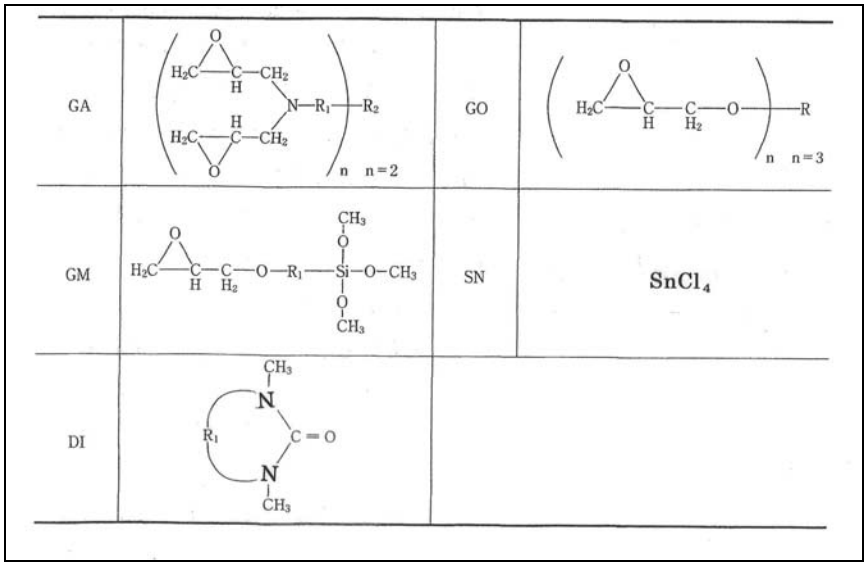
ポリマー変性の位置としては、片末端だけでなく、両末端、さらに末端以外のポリマー連鎖中に官能基を導入する方法が発表されている。高分子化学でよく知られているように、固定されていないポリマーの末端は動きやすく、発熱の原因になる。末端を固定することにより、転がり抵抗を小さくすることができる。

8.4　末端変性 S-SBR のシリカ配合での物性

斉藤 章らは、図 18 に示す 5 種類の変性剤を使って変性 SBR（末端変性 S-SBR のこと）を合成し、シリカ配合で性能評価をしている(文献 7、8)。配合は S-SBR 100 部、シリカ（ウルトラジル VN3）45 部、カーボンブラック N339 5 部、アロマチックオイル 5 部、シランカップリング剤 TEPST（Si69）3.6 部、亜鉛華 3 部、ステアリン酸 1 部、老化防止剤 1 部、加硫促進剤 CBS 1 部、加硫促進剤 DPG 1.5 部、硫黄 1.65 部である。

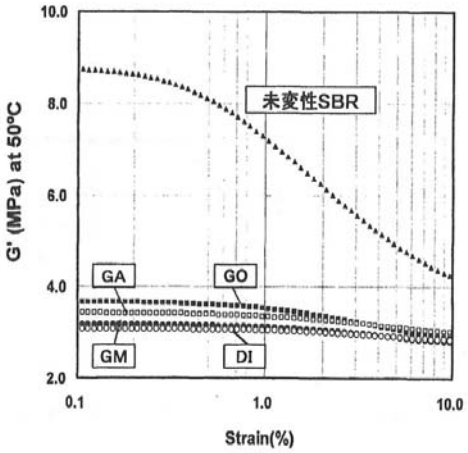
5 種類の変性 SBR とも図 19 に示すように、未変性 SBR に比べシリカの凝集が壊れ、G’（粘度）が下がった。また、図 20 に示すように転がり抵抗とウエットグリップ性が顕著に改善された。

図 18　変性剤の構造



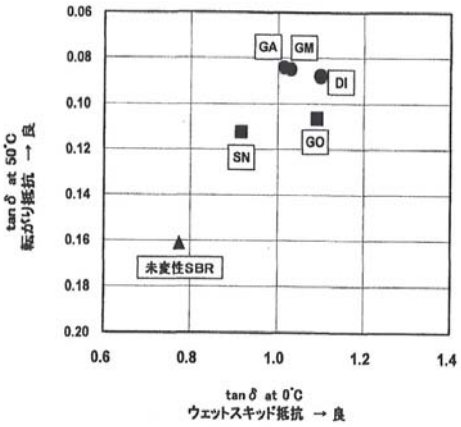
出典：斉藤 章ら　文献 7、8

図 19　G’の歪み依存性
（各種変性 SBR を使用したシリカ配合）



出典：斉藤 章ら　文献 7、8

図 20　各種変性 SBR の省燃費
性能とウエットグリップ性能
（各種変性 SBR を使用したシリカ配合）



出典：斉藤 章ら　文献 7、8

8.5　末端変性 S-SBR の開発例

末端変性 S-SBR の合成と物性（タイヤ性能）については、白井 博史、松田 孝昭による総説「環境対応型自動車タイヤにおける溶液重合 SBR の技術動向」（文献 9、2012 年）が発表されているので、それを参照されたい。そこで取り上げられている重

要と考えられる2件の開発例を本リポートでは紹介する。

① JSRの開発

JSRの柴田 昌宏らは、片末端に-SiORと-NH_2の二つの官能基[21]を有するS-SBRが、すぐれたタイヤ性能があることを発表した（文献14、16、17）。表13に実験に使用された各種S-SBRを示した。未変性、片末端変性（単官能）、両末端変性（2官能）、片末端変性（2官能）がある。官能基は-NR_2、-NH_2、-SiOR、また1つの末端に-SiORと-R'NR_2(または-R'NH_2)の両方の官能基を有するもの（-Si(OR)R'NR_2と-Si(OR)R'NH_2）である。

表14は配合レシピを示したものである。各種S-SBR 100部に対して、シリカはRhodiaのZEOSIL 1165MP 50部とカーボンブラック 2部を使用している。シリカ配合でも導電性を出すため最低量のカーボンブラックを入れることが多い。注目すべきはシランカップリング剤のSi75（Evonik）を4部使用し、末端変性S-SBRとシランカップリング剤の併用になっていることである（本リポート4.3参照）。

表13に各種S-SBRのバウンドラバー量、耐摩耗性、ヒステリシスロス（転がり抵抗の指標）を一覧表にまとめた。バウンドラバー量と耐摩耗性は強い相関がある。片末端に2つの官能基を持つSBR-Si(OR)R'NR_2とSBR-Si(OR)R'NH_2が、シリカと結合したバウンドラバー量が多く、摩耗が小さい。また、この2つのポリマーはヒステリシスロス（転がり抵抗の指標）が優れている。特にSBR-Si(OR)R'NH_2は耐摩耗性、ヒステリシスロス（転がり抵抗の指標）がすぐれている。また、同じ種類の官能基を両末端に持つH_2N-SBR-SiORよりもヒステリシスロスが小さいことが注目される。SBR-Si(OR)R'NH_2にすぐれた性能が発現するのは、塩基性の-NH_2基がシリカ表面にまず吸着し、次いで隣の-SiOR基が近傍のシリカ表面のシラノールと縮合する協奏的反応が起こっているためと推定される。

21

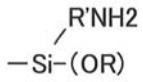


表 13　各種末端変性 SBR のバウンドラバー量、耐摩耗性、ヒステリシスロス

官能基	ポリマーの種類	バウンドラバー量（%）	耐摩耗性 DIN abrasion loss/ cm3min-1	ヒステリシスロス（tanδ50℃、3% strain）
未変性	SBR	15	0.102	0.14
片末端変性（単官能）	SBR-NR2	18	0.105	0.135
	SBR-NH2	23	0.093	0.092
	SBR-SiOR	60	0.082	0.12
両末端変性（2官能）	H2N-SBR-SiOR	60	0.085	0.1
片末端変性（2官能）	SBR-Si(OR)R'NR2	67	0.081	0.08
	SBR-Si(OR)R'NH2	78	0.078	0.078

注：バウンドラバーは未加硫配合物 200 mgをトルエン 50ml に 30 日間浸漬し、フィラーに吸着した S-SBR の重量を求めた（文献 14）。
出典：柴田 昌宏らの文献 16 をもとに旭リサーチセンター作成。表の数値は文献 16 の図から読み取ったものであるので、詳細は文献参照。

表 14　配合レシピ(加硫条件：160℃×20 分)

配合物	部数（phr）
S-SBR	100
シリカ　ZEOSIL、1165MP、Rhodia	50
シランカップリング剤　Si75	4
カーボンブラック、N339	4
オイル	10
ステアリン酸	2
酸化亜鉛（ZnO）	3
A.O.（ジアミン化合物）	1
加硫促進剤－1	1.5
加硫促進剤－２	1.8
硫黄	1.5
合計	178.8

出典：柴田 昌宏らの文献 16 より旭リサーチセンター作成。

また、TEM や Spring8 を利用した USAXA（超小角 X 線散乱）などで解析した結果、SBR-Si(OR)R'NH_2 を用いたときは、シリカが他の場合よりよく分散し、ナノオーダーになっていることが示された。配合物や加硫物の構造は、かつては内容がわからなかったが、最先端の解析機器・手法の発展によって目に見えるようになってきた。

② 住友化学のマルチ変性技術の開発

もう 1 つ重要と考えられる開発例は、住友化学の稲垣 勝成らの S-SBR のマルチ変性技術である[22]。これは官能基のジメチルアミノ基を有する 1-（4-ジメチルアミノフェニル）-1-フェニルエチレン（以下、ジフェニルエチレン誘導体または DPE と略す）を共重合して、片末端だけでなく、両末端、さらには分子鎖の中に官能基を複数導入できる技術である。図 21 に示すように、まずブチルリチウム触媒と DPE を反応させ、重合開始末端に官能基を入れる。次いで、DPE は単独重合せずブタジエンあるいはスチレンとは非常に反応が遅いが共重合することを利用して共重合させる（ブタジエン、スチレン、DPE を共存させて重合するとブタジエン、スチレンが先に重合し、ブタジエン、スチレンがなくなった後に DPE が反応する）。これを 2 回繰り返す。最後に、重合終了後の活性末端に DPE を反応させて末端に官能基を導入する。こうして、3 ヵ所に DPE（官能基）が入ったポリマーが得られる。

図 21　ジフェニルエチレン誘導体を S-SBR の分子鎖の任意の位置に導入する方法
（多官能 S-SBR の一段合成法）

①	開始反応 DPEの1回目の反応	sec - BuLi ＋ 3.1 DPE → sec - Bu-DPE・Li ＋2.1 DPE
②	１回目のBD、STの成長反応	sec - Bu-DPE・Li ＋ BD ＋ ST ＋ 2.1 DPE → sec - Bu-DPE- (BD/ST)n・Li ＋ 2.1 DPE
③	DPEの2回目の反応	→ sec - Bu-DPE- (BD/ST)n-DPE・Li ＋ 1.1 DPE
④	2回目のBD、STの成長反応	sec - Bu-DPE- (BD/ST)n-DPE・Li ＋ BD ＋ ST ＋ 1.1 DPE → sec - Bu-DPE- (BD/ST)n-DPE- (BD/ST)n・Li ＋ 1.1 DPE
⑤	停止反応 DPEの3回目の反応	→ sec - Bu-DPE- (BD/ST)n-DPE- (BD/ST)n- DPE

DPE:1-（4-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉﾌｪﾆﾙ）-1-ﾌｪﾆﾙｴﾁﾚﾝ、BD：ブタジエン、ST：スチレン

出典：稲垣 勝成らの文献 21 をもとに旭リサーチセンターが作成。

[22] 出典：文献 21～23。

表 15 は、同じ官能基をポリマーの種々の位置に導入した場合の性能を比較している。性能はリュプケ式反発弾性試験機を用いて、低燃費の 1 つの指標となる Resilience（反発弾性）を測定している。片末端のもの（表の a）より、両末端のもの（b）、片末端と連鎖中に官能基が 1 つあるもの(c)、末端にはないが連鎖中に 3 ヵ所官能基が入ったもの（d）が反発弾性に優れていることを見出した。

表 15　マルチファンクショナルポリマーの評価

番号	ポリマーの種類	官能基数	重量平均分子量（Mw）	ムーニー粘度（ML1+4　100℃）	Resilience（ﾘｭﾌﾟｹ式反発弾性）
a	片末端S-SBR	1	35.7	56	57
b	両末端S-SBR	2	34.8	51	64
c	片末端と連鎖中に官能基があるS-SBR	2	37.7	63	62
d	連鎖中に3つの官能基があるS-SBR	3	29.5	53	65

出典：林 真弓らの文献 23 より旭リサーチセンター作成。

8.6 おわりに

以上のように、各種有機化学反応を駆使して S-SBR に官能基を自由自在に導入することでゴムの性能を変えることができる。これが研究の可能性を広げている。

9　ポリブタジエン（BR）と超ハイシス Nd-BR

9.1　BR の種類、製法、用途

BR には、リチウム触媒を用いてつくられるローシスの Li-BR とチーグラー・ナッタ触媒を用いてつくられるハイシスの Co-BR、Ni-BR、Ti-BR や超ハイシスの Nd-BR がある。シス含有量が高いほどゴムの発熱が少ないことから、タイヤ用にはハイシス BR や超ハイシス BR が使われる。BR はゴム用途以外に耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）用やマス ABS 用ゴムとしての大きな用途があり、Li-BR は主にこの用途に使われる。BR の用途別比率は、タイヤ用が 70%、タイヤ以外のゴム用途(ゴルフボールなど)が 5-10%、樹脂用（HIPS&ABS 用）20-25%といわれている。BR は発熱が小さく、耐摩耗性に優れるためタイヤのサイドウォール、トレッド、カーカスなどに幅広く使用される。ただし、BR はウエットグリップ性が悪いのでトレッドには SBR とブレンドして使われる。JSR は日本で開発された Ni-BR を生産し、日本ゼオンと宇部興産は Goodrich から技術導入した Co-BR を生産している。

表 16 に各種 BR の製造法とポリマー構造、および宇部興産の特殊 BR を示した。

表 16　ポリブタジエン（BR）の製造法とポリマー構造

代表的BRの種類（略号）	製法＊ 触媒	分子量分布 分岐 (単純な重合)	ミクロ構造 (共役ｼﾞｴﾝ当たり)	代表的 開発会社
ローシスBR　(Li-BR)	ﾌﾞﾁﾙﾘﾁｳﾑ	分布狭い 分岐なし	シス35%、ﾄﾗﾝｽ55% ビニル10%	Phillips, Firestone
ハイシスBR　(Co-BR)	Co系ﾁｰｸﾞﾗｰ	分岐多い	シス＞95%	Goodrich
(Ni-BR)	Ni系ﾁｰｸﾞﾗｰ	分岐少ない		BS/JSR
超ハイシスBR (Nd-BR)	Nd系ﾁｰｸﾞﾗｰ	分布狭い 分岐なし	シス＞98%	Lanxess

＊ 各種BRはいずれも溶液重合法（バッチまたは連続法）で製造される。

宇部興産の特殊BR

VCR　（ハイシスBRと高結晶性シンジオブタジエン樹脂とのブレンド）				宇部興産
MBR	V系ﾒﾀﾛｾﾝ		シス　88% ビニル　11%	宇部興産

注：BS はブリヂストン。
出典：旭リサーチセンター作成。

単純な重合では、Co-BR は比較的分岐が多く、Ni-BR は分岐が少ない。Nd-BR は分岐がなく直鎖状である。Co-BR を生産している宇部興産は、分子量と分子鎖の分岐や分子量分布をコントロールしたグレード（銘柄）を販売している。

BR の種類別の世界生産能力はおよそ、Li-BR 21%、Ni-BR 33%、Ti-BR 7%、Co-BR 18%、Nd-BR 20%の比率になっている。

9.2　超ハイシス Nd-BR の開発

① 開発の経緯

Nd-BR の歴史は、1980 年以前に遡る。1980 年に Bayer(現 Lanxess)はネオジムベルサテート（NdV：neodymium versatate）を使用するチーグラー・ナッタ型触媒を開発し、ブタジエンを重合する特許を出願した。ネオジムベルサテートはネオドデカン酸のネオジム塩で溶媒によく溶解する。Lanxess は、最近の特許でもこのネオジムベルサテート触媒を使用している。

1980 年代に Nd-BR の研究は脚光を浴び、1982 年には文献・特許が 20 件発表された。その後 20 年間発表数が直線的に増加し、ピークの 2002 年には 65 件に達した。それらは、旭化成、BASF、Bayer、ブリヂストン、Chi Mei、ChinaPetrochemical、DOW、Elf atochem、Goodyear、JSR、Kumho(KKPC)、Lanxess、Michelin、三井化学、日本ゼオン、Polimeri Europa(Enichem)、Rhodia、昭和電工、住友化学、宇部興産、UCC、横浜ゴム（ABC 順）の研究開発によるものである（文献 41）。多くの合成ゴム、タイヤ、化学の会社がこの研究に取り組んだことがわかる。ポリエチレンに使用されるメタロセン触媒は 1980 年にドイツのカミンスキー(Kaminsky)教授らによって発見されたので、そのブームの時期と重なっている。

触媒系としては、2 成分系の塩化ネオジムと、アルキルアルミニウムまたはアルキルマグネシウムの組み合わせ、3 成分系のネオジムプレカーサー（ネオジムカルボキシレートなど、例：NdV）と、アルキルアルミニウムまたはアルキルマグネシウムと、ハライドドナーの組み合わせがある。また、助触媒にメタロセン触媒で使用されているメチルアルミノキサン（MAO：メチルアルモキサンともいう）を使用する場合もあ

る。

② 生産能力

1980 年代中ごろに、Bayer（現在の Lanxess）と Anic/Eni により工業生産がはじまった。Lanxess が Nd-BR の先駆者であり、現在もトップメーカーである。低燃費タイヤ用に S-SBR とともに Nd-BR が注目され、需要が拡大している。既存メーカーの生産能力は 2013 年の 52 万トンから 37 万トン増加して 2017 年には 89 万トンになる。

③ 既存 BR プラントの Nd-BR への切り替えの可能性

Co-BR、Ni-BR、Nd-BR の製造プロセスを比較すると、触媒合成、重合溶媒、重合温度、重合時間、ポリマーの回収方法(仕上げ工程)などの点で大きな違いはない。

触媒合成は、後述の Lanxess の特許では長い熟成時間をとっていることが特徴であるが、特別のものではない。重合溶媒は、Nd-BR は Lanxess の特許実施例ではヘキサンを使用しているが、芳香族溶媒も使用できる。Co-BR、Ni-BR は芳香族溶媒を一部、あるいは全量使用しているといわれる。芳香族溶媒から、沸点の低いヘキサンに変えると溶媒回収は簡単になるが、重合圧力は少し高くなる。重合温度は Co-BR が 5-20℃と一番低く、次いで Ni-BR が 40-50℃、Nd-BR が 70-80℃と一番高い（文献 42）。重合時に重合熱が発生するので高温で重合できる方が除熱の負荷が少なくプロセス的には有利である。Nd-BR へのプロセス転換は容易な方向であり問題がない。

なお、ポリマー濃度を 20 重量%、重合溶液の比熱を 2.2J/g℃、重合熱を 85KJ/モルとして、ブタジエンを断熱的に重合したときの温度上昇は約 140℃と計算される[23]。

ドイツの Styron は既存の Ni-BR プラント 8 万トンを、2015 年中に Nd-BR に転換する予定である。

以上のことから、既存の Co-BR や Ni-BR プラントを Nd-BR に切り替えるのは小改造でできるとみてよいだろう。

---

[23] オレフィンやジエンの重合では、重合熱の除去がプロセス上の 1 つの大きな問題である。ビニル結合の重合熱はモルあたり一定であるから、エチレン（分子量 28）の重合熱を 100 とすれば、プロピレン（分子量 42）は 67、ブタジエン（分子量 54）は 52 と分子量に反比例する。ブタジエンの重合熱はエチレンの半分で、エチレンに比べて除熱ははるかに容易である。ただし、重合溶液の粘度が高いため除熱の効率は悪い。反応器のジャケット冷却だけで除熱が難しいときは、冷却コイルを入れることや、蒸発ガスをリフラックスコンデンサーで冷却するなどの方法がとられる。

④ 重合プロセス―連続重合とバッチ重合

Nd-BR は連続重合法でもバッチ重合法でも製造できる。その概要を Lanxess の連続重合法(図 22)とバッチ重合法(図 23)の特許をもとに紹介する。

(1) 連続重合法

連続重合法の特許請求の範囲は、反応器をシリーズにつないで重合する際に、第 1 重合器の滞留時間と第 2 重合器以降の重合器の滞留時間の比が 1:1 から 3:1、好ましくは 1.2:1 から 2:1 であることである。

比較例は 4 基をシリーズにして、転化率を上げていき、最終のブタジエンの転化率を 100%にする。各重合器の滞留時間は 0.37 時間、全体で 1.5 時間になる。第 2 重合器以降の滞留時間は第 1 基目の 3 倍で、滞留時間比は 1:3 になる。この場合はゲルが発生して 1 ヶ月で運転を停止しなければならない。なお、4 基シリーズの連続重合方式は、Ni-BR や Co-BR でよく使われる方式である。

一方、同じ 4 基を実施例 2 のように、3 基を第 1 反応器に 1 基を第 2 反応器にして滞留時間比を 1.5:1 にすると、ゲルの発生が少なく 12 か月ゲルが発生しない。第 1 重合器の滞留時間は 1.1 時間、第 2 重合器は 0.73 時間、全体として 1.8 時間となる。

また、第 1 器目の反応器中の温度勾配は 15℃以下であることが、特許請求の範囲で規定されている。撹拌器付槽型重合器を用い、できるだけ均一温度で重合しようとしている。また、実施例 2 は比較例に比べ触媒量が 3 分の 1 で済み、シス含有量が 98.5%と高い BR が得られる。

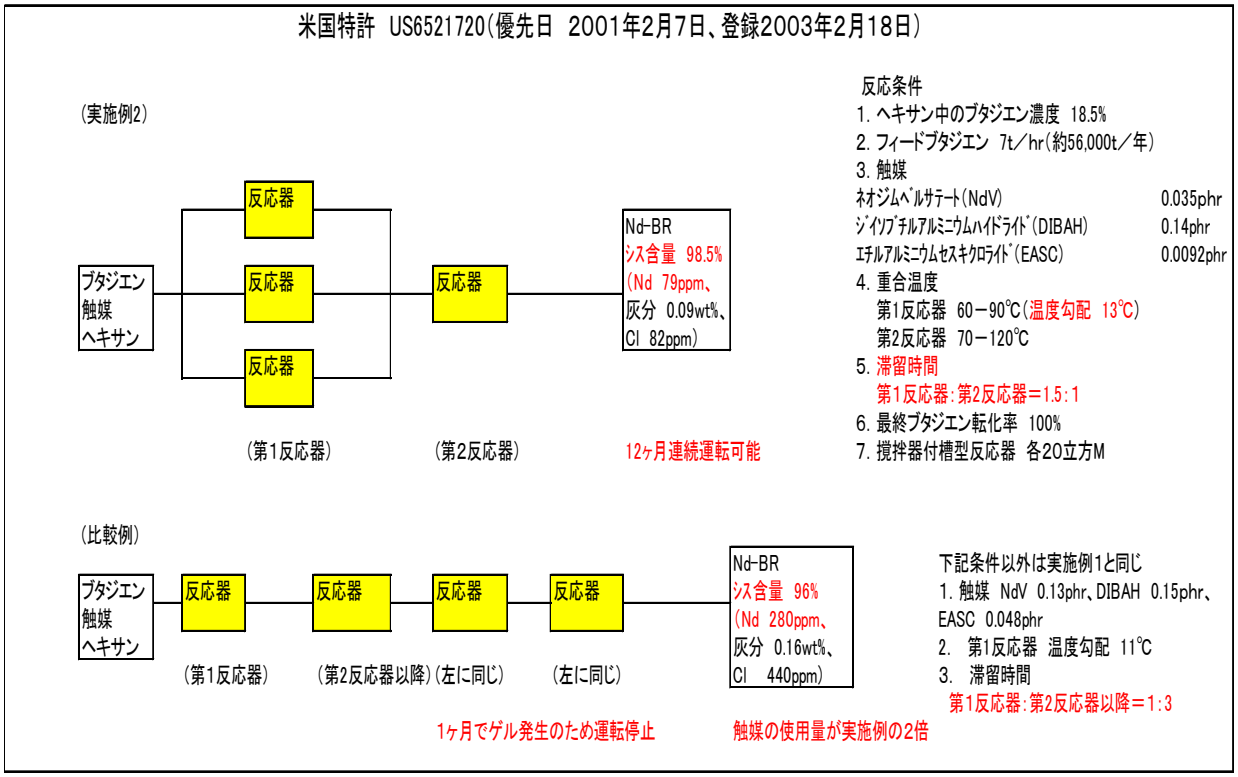
(2) バッチ重合

図 23 のバッチ重合法は、2 段のバッチ重合法である。第 1 段目は 65℃、90 分で重合し、ブタジエン転化率を 95%にする。第 2 段目は 105℃に昇温して、60 分重合して、ブタジエン転化率を 100%にする。得られるポリマーは長鎖分岐を含むバイモーダル（ふた山または 2 峰）のポリマーである。1 段目の重合だけでは、直鎖状のポリマーしか得られない。第 2 段目の高温重合で副反応により分岐が生成する。なお、バッチ重合を連続的操作で運転するためには、全体として 4 基必要となる。

触媒は、ネオジムベルサテート（NdV）とジイソブチルアルミニウムハイドライド

（DIBAH）とイソプレンを 50℃で 90 分撹拌混合したのち、-5℃に冷却しエチルアルミニウムセスキクロライド（EASC）を添加し、一夜放置する。触媒のモル比は、NdV：DIBAH：EASC：イソプレン=1：14.0：0.73：4.2 である。

図 22　Lanxess　Nd-BR　連続プロセス



出典：旭リサーチセンター作成。

図 23　Lanxess バッチ重合によるバイモーダル Nd-BR の製造

米国特許 US2013/0172489(優先日登録 2013年7月4日)

1. ブタジエンのヘキサン溶液 ブタジエン濃度 20%
3. 触媒合成
① NdV+DIBAH+イソプレンを50℃、90分撹拌混合
② -5℃に冷却してEASCを添加する
③ 一夜放置
4. 2段のバッチ重合
① 65℃、90分重合し転化率95%
② 105℃で1時間後重合をする。転化率 100%
得られるポリマーは、バイモーダルポリマーである。
(①の1段だけではリニアーなポリマーしか得られない)

2. 触媒

NdV	(MW 658)	0.1 phr
DIBAH	(MW 142)	0.3 phr
EASC	(MW 248)	0.028 phr
イソプレン	(MW 68)	0.043 phr

出典：旭リサーチセンター作成。

Nd 系触媒残渣はポリマー劣化に悪影響が少ないといわれている。特許明細書には触媒の除去工程の記載はない。ただ、図 22 の実施例 2 ではポリマー中の Nd 金属の残渣が 79ppm、図 23 ではその 3 倍の 250ppm 程度含まれる。ポリオレフィン中の触媒金属の残存量に比べると多い。少なくとも酸で処理して失活させる必要がある。ネオジムは希土類元素で高価で、触媒全体のコストは約 5 円になる。ブチルリチウム触媒は約 2 円なのでそれよりは高くなる。Co 触媒、Ni 触媒はもう少し安いであろうが、触媒除去工程が必要といわれている。

⑤ 分岐 Nd-BR

Nd-BR は通常、Co-BR や Ni-BR に比べて、分岐のない直鎖状のポリマーで分子量分布がせまい。これは、物性的にはすぐれるが、加工性が劣るという問題があった。上記の図 23 の Lanxess 特許（USP 登録 2013 年）の長鎖分岐導入をする方法や、低分子量品を特別の条件でつくり、後で高分子量品とブレンドする方法（ブリヂストン特許 US6437205）が出願されている。

Lanxess は、長鎖分岐を導入して加工性を改良した Nd-BR の新製品を 2013 年 10 月に発表した。グレード(銘柄)名は Buna Nd22EZ と Buna Nd24EZ である。

⑥ 末端変性 Nd-BR

JSR の服部 岩和らは、Nd-BR が連鎖移動しやすいという遷移金属の特性を生かし、ポリマー末端と $SnCl_4$、フェニルイソシアネート（Φ-NCO）、エポキシ化合物（フェニル置換エチレンオキシド）と反応させることにより末端に官能基を導入した。これらのポリマーを使ってカーボンブラック配合で評価している[24]。混練時にカーボンとのバウンドラバーが増加し、加硫物の摩耗性が改善された。

また、ブリヂストンの小澤 洋一らはエポキシ基と SiOR 基を両末端に持つ反応剤を Nd-BR に反応させて、末端に-SiOR を持つ変性 Nd-BR を合成している。シリカ配合でヒステリシスロス（転がり抵抗の指標）が大きく低下することを報告した[25]。

---

[24] 1991 と 1993 年に発表：文献 15 参照。

[25] 2006 年に発表、文献 30 参照。

9.3 Co-BR とその末端変性

Co-BR の主要メーカーである宇部興産は Nd-BR を生産せず、独自の差別化路線を志向している。同社の特殊 BR は、UBEPOL VCR（ハイシス BR と高結晶性シンジオタクチック BR とのブレンド）と UBEPOL MBR（V 系メタロセン触媒を使ったシス 88%の BR）である（表 16）。前者はタイヤなどゴム用途に、後者は樹脂改質用途（HIPS 用ゴムなど）に使用される。宇部興産はこの 2 つを BR の差別化製品として販売している。

宇部興産は国内の千葉に 12.6 万トン、中国に 7.2 万トンのプラントを持つ。また、タイで TSRC と合弁会社を作り生産している。2009 年に 5 万トンを稼働させた後、2011 年に 7.2 万トンまで増強した。合弁会社の出資比率は TSRC 55%、宇部興産 25%、丸紅 20%である。

マレーシアでも、合弁会社を作り 5 万トンのプラントを 2015 年 4 月稼働させる予定である（合弁会社の出資比率はロッテ系 50%、宇部興産 40%、三菱商事 10%）。

また、Co-BR の変性技術を開発中で、住友ゴムと共同で出願している（WO 2014021244A1）。図 6 に SBR と BR の高性能化の方向を模式的に示す。

おわりに

汎用製品である SBR において、日本の合成ゴムメーカーが末端変性 S-SBR を開発して差別化、高付加価値化に成功したのは、素晴らしい成果である。そこには数多くの興味あるイノベーションが含まれている。

Nd-BR については、その革新性の評価が難しい。既存の Co-BR、Ni-BR プラントを小改造で Nd-BR に切り替えることができることや特許の制約が少ないことから、BR メーカーは Nd-BR 生産は容易だと考えているのかもしれない。

中国は合成ゴムの世界最大の生産国であり、かつ輸入国である。E-SBR の生産能力が大きいが、S-SBR の需要も急増している。また、中国はタイヤの世界最大の生産国、かつ輸出国であり、成長率が高い。中国の動向をさらに調べることが重要であり、今後の課題とすべきである。

日本発の末端変性 S-SBR が世界のタイヤ用ゴムの主流になることを期待する。

以上

引用・参考文献

1	府川 伊三郎 ARC リポート（RS-985），“低燃費シリカタイヤと溶液重合 SBR&BR”,2015 年 2 月 www.asahi-kasei.co.jp/arc/service/pdf/985.pdf
2	府川 伊三郎 ARC リポート（RS-970），“「石油化学」から「天然資源化学」へ”,2014 年 4 月,www.asahi-kasei.co.jp/arc/service/pdf/970.pdf
3	府川 伊三郎 ARC リポート（RS-978），“バイオマス化学”,2014 年 9 月, www.asahi-kasei.co.jp/arc/service/pdf/978.pdf
4	R.B.Petrovic,Global Synthetic Rubber Overview,IISRP 55th AGM,Kyoto,Japan, 19-22 May 2014
5	M.Higashijima, On Purpose Butadiene Production, IISRP 55th AGM,Kyoto,Japan
6	斉藤 章,溶液重合 SBR,日本ゴム協会誌,第 71 巻,315（1998）
7	Saito A.,Yamada H.,Matsuda T.,Kubo N.,Ishimura N., ACS Rubber Div.,Cleveland,Paper No.99(2001)
8	松田 孝昭,スチレン・ブタジエンゴムの最近の技術動向,日本ゴム協会誌,第 78 巻, 46（2005）
9	白井 博史,松田 孝昭, 環境対応型自動車タイヤにおける溶液重合 SBR の技術動向,ネットワークポリマー,33 巻,5 号,250（2012）
10	服部 岩和,ポリジエン,高分子 37 巻,816（1988）
11	堤 文雄,榊原 満彦,大嶋 昇,藤巻 達雄,濱田 達郎,スズカップリング溶液重合スチレンブタジエンゴムの開発,日本ゴム協会誌,第 63 巻,243（1990）
12	但木 稔弘,ポリブタジエンの最近の技術動向, 日本ゴム協会誌,第 76 巻,441（2003）
13	曽根 卓男,汎用ゴム,日本ゴム協会誌,第 80 巻,208（2007）
14	柴田 昌宏,曽根 卓男,但木 稔弘,森川 明彦,次世代変性溶液重合 SBR, JSR TECHNICAL REVIEW, No.114, 1（2007）
15	服部 岩和,但木 稔弘,ジエン系ポリマーの耐摩耗性の改良,日本ゴム協会誌,第 80 巻,140(2007)
16	曽根 卓男,湯浅 毅,低燃費タイヤを指向した末端変性溶液重合 SBR に関する研究, 日本ゴム協会誌,第 83 巻,103（2010）
17	湯浅 毅,曽根 卓男,冨永 哲雄,岩野 宗貴,末端変性 S-SBR によるシリカ分散性の向上および転がり抵抗の低減,JSR TECHNICAL REVIEW, No.117, 16,2010
18	吉岡 明,上田 明男,渡辺 浩志,永田 伸夫,分子末端変性ゴムの開発,日本化学会誌,1990,(4),341
19	渡辺 浩志,21 世紀に向けた環境にやさしい自動車用ゴム,日本ゴム協会誌,第 72 巻,690（1999）
20	Zeon FACT BOOK 2014
21	稲垣 勝成,林 真弓,今井 昭夫,高性能タイヤ用溶液重合 SBR の開発,住友化学 2004－Ⅰ,13(2004)

22	林 真弓,平尾 明,リビングアニオン重合における 1,1-ジフェニルエチレン誘導体を用いた末端官能基化ポリマーの合成,日本ゴム協会誌,第 80 巻,8 (2007)
23	林 真弓,濱 久勝,稲垣 勝成,省燃費タイヤ用溶液重合 SBR の開発と展望,住友化学 2011－Ⅰ,31,(2011)
24	J.Grub,Performance Butadiene Rubbers － The key enabler of "Green Tires" ,Lanxess Capital Markets Day 2012 ,New York,September20,2012
25	Lanxess,ニュースリリース,2013 年 3 月 5 日
26	lanxess.com/en/media-download/green-tires-fact-book_jp_jp/
27	Lanxess fact book 2014
28	Lanxess 特許 US6521720 、Lanxess 特許 US2013／0172489
29	ad.impress.co.jp/special/bridgestone1208_/
30	Ozawa,Y.,Kurakado,J.,Masaki,K.,Morita,K.,Matuda,A.,Kondou,H.,Mori,K.,: Polymer Preprint Japan,55(1),223(2006).
31	www.michelin.co.jp/Home/...Michelin/Michelin.../Annual-report-List
32	www.michelin.co.jp/tyre/patterndetail/PassengerCar/EnergySaver
33	住友ゴム,アニュアルレポート 2013
34	B.Hsu,A.Halasa,K.Bates,J.Zhou,K.Hua and N.Ogata 新規官能基モノマーを使用する高機能化タイヤ用エラストマー,日本ゴム協会誌,第 79 巻,117 (2006)
35	Job K. A., Trends in green tire manufacturing, Rubber World,32 (2014)
36	Momentive Performance Materials Inc.,NXT Silane Marketing Bulletin
37	O.Klockmann(Degussa),PROCESSING of NEW RUBBER SILANE VP Si 363, The International Tire Exhibition & Conference,Paper 29B(2006)
38	Evonik の "Rubber Silanes" のカタログ
39	高田 十志和, 山田 聿男,省エネタイヤ用シランカップリング剤の新製法,日本ゴム協会誌,第 75 巻,98 (2002)
40	市野 智之,ゴム用シランカップリング剤,日本ゴム協会誌,第 82 巻,67,(2009)
41	O.Nuyken,Ziegler Catalysts-Fundamental Chemistry, Adv.Polymer Sci.,204 1-154 (2006)
42	奥山 道夫ら,ゴムの事典,朝倉書房 (2000)
43	M.L.Hsieh,R.P.Quirk,Anionic Polymerization,Marcel Dokker Inc.,(1996)
44	自動車タイヤ中のナノ粒子のリスクに関わるケーススタディ 平成 25 年 6 月 26 日 ナノ物質の管理に関する検討会 リスク評価ワーキンググループ (経済産業省) www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/seisan/.../003_01_01.pdf
45	Wagner,M.P.,Rubber Chem.Technology .,49,703(1976)

＜本リポートのキーワード＞

合成ゴム、SBR、低燃費タイヤ、溶液重合、Nd-BR、シランカップリング剤、末端変性、シリカタイヤ、ラベリング制度、高付加価値化

（注）本リポートは、ARCのホームページ（http://www.asahi-kasei.co.jp/arc/index.html）から検索できます。

このリポートの担当
シニアリサーチャー　府川　伊三郎
お問い合わせ先　　03-3296-5056
E-mail fukawa.id@om.asahi-kasei.co.jp

注：このリポートはARC会員および旭化成グループを対象としております。内容の無断転載を禁じます。