

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-528686

(P2013-528686A)

(43) 公表日 平成25年7月11日(2013.7.11)

(51) Int.Cl.
C08F 236/10 (2006.01)F I
C O 8 F 236/10テーマコード (参考)
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2013-514697 (P2013-514697)
 (86) (22) 出願日 平成23年6月15日 (2011. 6. 15)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/059918
 (87) 国際公開番号 W02011/157742
 (87) 国際公開日 平成23年12月22日 (2011. 12. 22)
 (31) 優先権主張番号 61/354, 951
 (32) 優先日 平成22年6月15日 (2010. 6. 15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

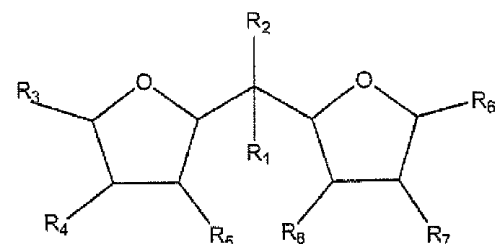
(71) 出願人 510288530
 スティロン ヨーロッパ ゲゼルシャフト
 ミット ベシュレンクテル ハフツング
 スイス国, ツェーハー 8 8 1 0 ホルゲ
 ン, ツガーシュトラッセ 2 3 1
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低ビニル含量スチレン-ブタジエンポリマーおよびそれを製造する方法

(57) 【要約】

本発明は、開始剤及び式 1 (式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、C¹～C⁴アルキルであり、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素またはC¹～C⁴アルキルから選択される) から選択される少なくとも1種の極性剤の存在下でモノマーを重合する工程を含み、1, 2-ジエンが重合に添加され、活性開始剤に対する1, 2-ジエンのモル比が0.1～1.0であり、活性開始剤に対する極性剤のモル比が0.05～0.6である、スチレンおよび1, 3-ブタジエンから誘導されたモノマー単位を含むポリマーの連続重合方法を提供する。本発明は、A) 重合ブタジエン重量基準で12～40重量%のビニル含量、B) スチレン重量基準で8重量%未満のブロックスチレン含量及びC) ポリマー重量基準で10～50重量%のスチレン含量を有するポリマーを含む組成物も提供する。



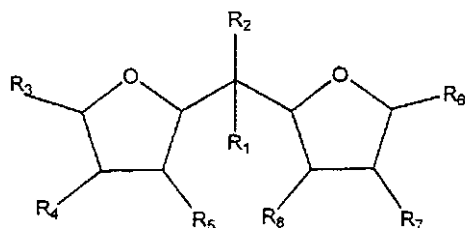
Formula 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレンおよび 1, 3 - ブタジエンから誘導されたモノマー単位を含むポリマーの連続重合方法であって、当該方法は開始剤および式 1

【化 1】



式 1

10

(式中、R 1 および R 2 は、それぞれ独立して、アルキル、好ましくは C 1 ~ C 4 アルキルであり、R 3、R 4、R 5、R 6、R 7 および R 8 は、それぞれ独立して、水素またはアルキルから、好ましくは水素または C 1 ~ C 4 アルキルから選択される。)

から選択される少なくとも 1 種の極性剤の存在下でモノマーを重合する工程を含み、

20

1, 2 - ジエンが、重合に添加され、(重合に対して活性な) 活性開始剤に対する 1, 2 - ジエンのモル比が、0.1 ~ 1.0、好ましくは 0.1 ~ 0.9、より好ましくは 0.1 ~ 0.85 であり、

活性開始剤に対する極性剤のモル比が、0.05 ~ 0.6、好ましくは 0.1 ~ 0.5、より好ましくは 0.15 ~ 0.3 である、方法。

【請求項 2】

前記ポリマーが、前記ポリマー中の組み込まれたブタジエン部分に基づいて、12 ~ 40 重量%のビニル含量を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記総モノマー転化率が、総モノマー供給量に基づいて、97.5 重量%を超え、好ましくは 98 重量%を超え、より好ましくは 99 重量%を超える、請求項 1 または 2 に記載の方法。

30

【請求項 4】

前記重合が、75 ~ 95 の範囲内の温度で実行される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記ポリマーが、前記ポリマー中の組み込まれたスチレン部分に基づいて、8 重量%未満のブロックスチレン含量を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記ポリマーが、ポリマーの総重量に基づいて、10 ~ 50 重量%のスチレン含量を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 7】

前記極性剤が、ジテトラヒドロフリルプロパンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記開始剤が、有機リチウム化合物、好ましくは n - ブチルリチウムまたは sec - ブチルリチウムを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法から形成されたポリマー。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のポリマーを含む組成物。

50

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の組成物から形成された構成部分を少なくとも 1 つ含む物品。

【請求項 1 2】

スチレンおよび 1, 3 - ブタジエンから誘導されたモノマー単位を含むポリマーを含み、前記ポリマーが少なくとも以下の特徴を持つ組成物：

A) 前記ポリマー中の重合ブタジエンの重量に基づいて、12 ~ 40 重量%のビニル含量、

B) 前記ポリマー中のスチレンの重量に基づいて、8 重量%未満のブロックスチレン含量、および

C) 前記ポリマーの重量に基づいて、10 ~ 50 重量%のスチレン含量。

10

【請求項 1 3】

前記ポリマーが、1.5 ~ 3 の分子量分布 (MWD) を有する、請求項 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記ポリマーが、70,000 ~ 500,000 g / モルの数平均分子量 (Mn) を有する、請求項 1 2 または 1 3 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

前記ポリマーが、30 ~ 90 のムーニー粘度を有する、請求項 1 2 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 6】

請求項 1 2 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の組成物から形成された構成部分を少なくとも 1 つ含む物品。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

背景

低ビニル含量 S S B R (溶液重合スチレンブタジエン) は、共重合の反応速度により連続重合で製造することが困難である。連続重合において許容しうる製造速度および高い転化率 (低い残留モノマー濃度) を得るには、急速な反応速度が必要となる。高レベルのすべり抵抗および高い摩擦抵抗を有する製品を製造するには、低ビニル含量 S S B R が必要となる。T M E D A (N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン) などの特別な極性剤、いわゆるランダムマイザーを用いずに、低ビニル含量 S S B R を製造することは不可能である。しかし、連続重合方法において T M E D A を使用すれば、非常に高いブロックスチレン含量を含む S S B R 製品が得られる。そのようなポリマーは、低い転がり抵抗を有するため、タイヤでの使用には適さない。

30

【0002】

ジテトラヒドロフリルプロパン (D T H F P) は、S S B R 重合用のランダムマイザーとして用いられてきている。しかし、低ビニル含量 S S B R を製造するためのバッチプロセスにおいて D T H F P を使用する場合、低いブロックスチレン含量の S S B R を得るためには、モノマー転化率を 95 % 未満に保持しなければならない (例えば、欧州特許出願公開第 0 2 1 5 2 5 6 号明細書参照)。最終転化率が低い場合、多量の未反応モノマーが最終ポリマー溶液中に残留し、追加の溶媒精製工程が必要となる。スチレンブロックを有し (例えば、スチレンブロック含量が 8 重量%未満)、高いモノマー転化率を最小レベルの残留モノマーでもって実現する、低ビニル含量 S S B R を製造する連続重合法が求められている。

40

【0003】

米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 1 1 1 9 3 3 号明細書には、以下を含む油展ポリマー組成物を開示する：a) 500,000 ~ 700,000 の数平均分子量 (Mn)、b) 1.8 ~ 2.5 の分子量分布 (Mw / Mn)、c) 100,000 以上の分子量を有するポリマー成分の一峰性分布、および d) 20 ~ 80 モル%のブタジエン単位のビニル含量

50

、を有するブタジエン系ポリマー 100 重量部を含む油展ポリマー組成物が開示されている。その組成物は、シリカおよびエクステンダーオイルに吸着されうる以上の官能基含有ポリマー成分も含む。しかしこの特許に記載されたポリマーは、高ビニル含量を有し、これにより摩擦抵抗の低い最終生成物が得られる。ポリマー特性を最適化するために、官能基化剤の使用が主張されている。

【0004】

欧州特許出願公開第 0215256 号明細書には、オリゴマーオキシラニルアルカンを、製造されるコポリマーのランダム化を効果的に促進する量で使用するにより、共役ジエンおよびビニル芳香族炭化水素のランダムコポリマーを調製する方法が開示されている。これまで記載された通り、この特許は、低ビニル含量 S S B R を与えるが、低い転化率を伴う。低い転化率のために、未反応のモノマーを除去する追加の溶媒精製法が必要となる。

10

【0005】

米国特許出願公開第 2007/0219316 号明細書には、ビニルアレーン / 共役ジエン統計的コポリマーを調製するための、一連の少なくとも 2 つの反応器の存在下で実施される連続重合方法が開示されている。ビニルアレーン含量は、15 ~ 50 重量 % の範囲内である。その重合は、少なくとも 1 種の開始剤および 2 - メトキシエチレンテトラヒドロフラン (T H F A - エチル) モディファイアの存在下、30 ~ 120 の範囲内の温度の炭化水素溶媒中、等温条件下でのビニルアレーン / 共役ジエンモノマーの共重合である。

20

【0006】

米国特許第 4672097 号明細書には、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのランダムコポリマーを調製する方法が開示されており、それは、場合により有機リチウム化合物と共に、アルカリ金属トリヒドロカルビルマグネシアートを含むアニオン開始剤系を用いることにより、低ビニル含量を有する。しかし、そのような開始剤系は、炭化水素溶媒への可溶性があまりなく、このため連続重合に適さない。特に、低ビニルレベルを良好なランダム化および高転化率と両立して得るためには、高温を利用して、生きた鎖末端を金属化および / または失活させなければならない。

【0007】

追加の重合およびゴムが、以下のものに開示されている：米国特許第 3554997 号明細書、米国特許第 4429091 号明細書、米国特許第 5679751 号明細書および米国特許第 6372863 号明細書、ならびに欧州特許出願公開第 0019100 号明細書。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】欧州特許出願公開第 0215256 号明細書

【特許文献 2】米国特許出願公開第 2009/0111933 号明細書

【特許文献 3】米国特許出願公開第 2007/0219316 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4672097 号明細書

40

【特許文献 5】米国特許第 3554997 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 4429091 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 5679751 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 6372863 号明細書

【特許文献 9】欧州特許出願公開第 0019100 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

議論された通り、ブロックスチレン含量の低い低ビニル含量 S S B R を製造する連続重合方法が、依然として求められている。更に、高モノマー転化率を最小レベル (例えば 1

50

0.001 ppm未満)の残留モノマーと共に実現するような重合が、求められている。これらの必要性は、以下の発明により適えられた。

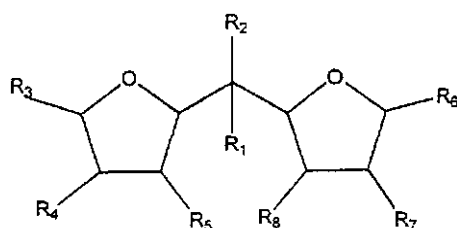
【課題を解決するための手段】

【0010】

発明の概要

本発明はスチレンおよび1,3-ブタジエンから誘導されたモノマー単位を含むポリマーの連続重合の方法を提供し、当該方法は、開始剤および式1

【化1】



式1

10

(式中、R1およびR2は、それぞれ独立して、アルキル、好ましくはC1~C4アルキルであり、R3、R4、R5、R6、R7およびR8は、それぞれ独立して、水素またはアルキルから、好ましくは水素またはC1~C4アルキルから選択される。)

から選択される少なくとも1種の極性剤の存在下でモノマーを重合する工程を含み、

1,2-ジエンが、重合に添加され、(重合に対して活性な)活性開始剤に対する1,2-ジエンのモル比が、0.1~1.0、好ましくは0.1~0.9、より好ましくは0.1~0.85であり、

活性開始剤に対する極性剤のモル比が、0.05~0.6、好ましくは0.1~0.5、より好ましくは0.15~0.3である。

【0011】

本発明は、スチレンおよび1,3-ブタジエンから誘導されたモノマー単位を含むポリマーを含む組成物も提供し、そのポリマーが少なくとも以下の特徴を含む。

A) ポリマー中の重合ブタジエンの重量に基づいて、12~40重量%のビニル含量

B) ポリマー中のスチレンの重量に基づいて、8重量%未満のブロックスチレン含量

C) ポリマーの重量に基づいて、10~50重量%のスチレン含量

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】2つの反応器、ならびに各重合反応器内での36および72分間の滞留時間で得られた生成物の1,2-ブタジエン/活性開始剤モル比の関数としてのビニル含量の傾向を示す。

【図2】2つの反応器、ならびに各重合反応器内での36および72分間の滞留時間による1,2-ブタジエン/活性開始剤モル比の関数としての転化率の傾向を示す。

40

【発明を実施するための形態】

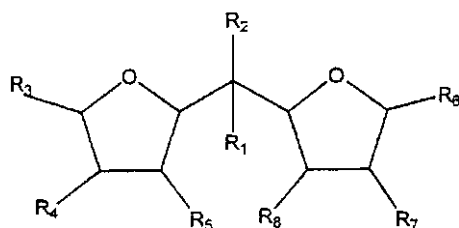
【0013】

詳細な説明

先に議論された通り、本発明はスチレンおよび1,3-ブタジエンから誘導されたモノマー単位を含むポリマーの連続アニオン性重合の方法を提供し、当該方法は、開始剤および式1から選択される少なくとも1種の極性剤の存在下でモノマーを重合する工程を含む。

。

【化 2】



式 1

10

式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、アルキル基である)を含む。幾つかの実施形態において、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基である。幾つかの実施形態において、 R_1 および R_2 は、それぞれメチルである。

【0014】

幾つかの実施形態において、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は、それぞれ独立して、水素またはアルキルから、好ましくは水素または $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される。幾つかの実施形態において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して、水素および $C_1 \sim C_4$ アルキル基からなる群より選択される。幾つかの実施形態において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して、水素およびメチルからなる群より選択される。幾つかの実施形態において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ水素である。

20

【0015】

1, 2 - ジエンが、重合に添加され、活性開始剤 (重合に関して活性) に対する 1, 2 - ジエンのモル比は、0.1 ~ 1.0、好ましくは 0.1 ~ 0.9、より好ましくは 0.1 ~ 0.85 である。

【0016】

活性開始剤に対する極性剤のモル比は、0.05 ~ 0.6、好ましくは 0.1 ~ 0.5、より好ましくは 0.15 ~ 0.3 である。

30

【0017】

一実施形態において、1, 2 - ジエンは、 $H_2C = C = CHR$ (式中、 R は、水素またはアルキルから、好ましくは水素または $C_1 \sim C_5$ アルキルから選択される) により表わされる。

【0018】

一実施形態において、1, 2 - ジエンは、 $H_2C = C = CHR$ (式中、 R は、アルキルから、好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルキルから選択される) により表わされる。

【0019】

一実施形態において、1, 2 - ジエンは、1, 2 - ブタジエンである。

【0020】

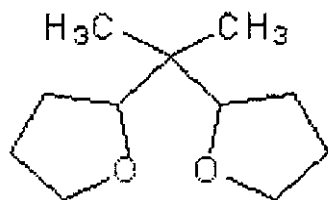
一実施形態において、開始剤としては、アニオン重合に適したものを挙げることができる。幾つかの実施形態において、本発明の技術に従って使用される開始剤は、有機リチウム (例えば、アルキルリチウム) である。本発明の技術に従って使用される代表的なアルキルリチウム剤としては、非限定的に、*n* - ブチルリチウム、*sec* - ブチルリチウム、*tert* - ブチルリチウム、*n* - ペンチルリチウムなど、およびそれらの組み合わせが挙げられる。幾つかの実施形態において、開始剤は、*n* - ブチルリチウムを含む。

40

【0021】

一実施形態において、極性剤は、以下に示されるジテトラヒドロフリルプロパン (「DTHFP」) である。

【化 3】



10

【0022】

一実施形態において、総モノマー転化率は、総モノマー供給量に基づいて、97.5重量%を超え、好ましくは98重量%を超え、より好ましくは99重量%を超える。

【0023】

一実施形態において、転化の完了後の残留スチレンまたは残存スチレンは、約2400ppm未満、好ましくは約2100ppm未満、または好ましくは約2000ppm未満、またはより好ましくは約1800ppm未満である。

【0024】

一実施形態において、重合は、30 ~ 120、好ましくは40 ~ 110、より好ましくは75 ~ 95の範囲内の温度で実行される。

20

【0025】

一実施形態において、供給物中の総モノマー含量は、反応器へ供給されるモノマーおよび溶媒の総量に基づいて、5 ~ 35重量%、好ましくは10 ~ 30重量%、より好ましくは12 ~ 28重量%である。

【0026】

一実施形態において、供給物中のスチレン：ブタジエン重量比は、10：90 ~ 50：50、好ましくは20：80 ~ 43：57である。

【0027】

一実施形態において、ポリマーは、ポリマー中の重合ブタジエンの重量に基づいて、12 ~ 40重量%、好ましくは15 ~ 36重量%、より好ましくは20 ~ 30重量%のビニル含量を有する。

30

【0028】

一実施形態において、ポリマー中のビニル含量は、ポリマー中の重合ブタジエンの重量に基づいて、20 ~ 34重量%である。

【0029】

一実施形態において、ポリマーは、ポリマー中の重合スチレンの重量に基づいて、8重量%未満、好ましくは7重量%以下、より好ましくは6重量%以下のブロックスチレン含量を有する。

【0030】

一実施形態において、ポリマーは、ポリマーの重量に基づいて、10 ~ 50重量%、好ましくは15 ~ 45重量%、より好ましくは20 ~ 43重量%のスチレン含量を有する。

40

【0031】

一実施形態において、ポリマーは、30 ~ 90のムーニー粘度(100でML1+4)を有する。

【0032】

一実施形態において、ポリマーは、20 ~ 150、好ましくは40 ~ 120のムーニー粘度(100でML1+4)を有する。

【0033】

一実施形態において、ポリマーは、1.5 ~ 3、好ましくは1.7 ~ 2.2の分子量分布(MWD)を有する。

50

【 0 0 3 4 】

一実施形態において、ポリマーは、75, 000 g / モル以上、好ましくは77, 000 g / モル以上の数平均分子量 (Mn) を有する。

【 0 0 3 5 】

一実施形態において、ポリマーは、70, 000 ~ 500, 000 g / モル、好ましくは70, 000 ~ 300, 000 g / モルの数平均分子量 (Mn) を有する。

【 0 0 3 6 】

一実施形態において、ポリマーは、105, 000 g / モル以上、好ましくは130, 000 g / モル以上の重量平均分子量 (Mw) を有する。

【 0 0 3 7 】

一実施形態において、ポリマーは、105, 000 ~ 1, 500, 000 g / モル、好ましくは130, 000 ~ 900, 000 g / モルの重量平均分子量 (Mw) を有する。

【 0 0 3 8 】

一実施形態において、重合溶媒は、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンとアルカン1種以上との混合物、またはシクロヘキサン、ヘキサンおよびヘプタンのうちの1種以上とブタンとの混合物から選択される。

【 0 0 3 9 】

別の実施形態において、溶媒としては、非限定的に、直鎖および分枝鎖炭化水素、例えば、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、環式および非環式炭化水素、例えばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、およびメチルシクロヘプタンを挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

本発明の方法は、本明細書に記載された実施形態2つ以上の組み合わせを含んでいてもよい。

【 0 0 4 1 】

本発明は、本発明の方法から形成されたポリマーも提供する。

【 0 0 4 2 】

本発明は、本発明のポリマーを含む組成物も提供する。

【 0 0 4 3 】

本発明は、本発明の組成物から形成された構成部分を少なくとも1つ含む物品も提供する。更なる実施形態において、物品は、タイヤである。別の実施形態において、物品は、靴の構成部分である。

【 0 0 4 4 】

本発明は、スチレンおよび1, 3 - ブタジエンから誘導されたモノマー単位を含むポリマーを含む組成物も提供し、そのポリマーが少なくとも以下の特徴を持つ：

A) ポリマー中の重合ブタジエンの重量に基づいて、12 ~ 40重量%、好ましくは15 ~ 36重量%、より好ましくは20 ~ 30重量%のビニル含量、

B) ポリマー中の重合スチレンの重量に基づいて、8重量%未満、好ましくは7重量%以下、より好ましくは6重量%以下のブロックスチレン含量、

C) ポリマーの重量に基づいて、10 ~ 50重量%、好ましくは15 ~ 45重量%、より好ましくは20 ~ 43重量%のスチレン含量。

【 0 0 4 5 】

一実施形態において、ポリマーは、30 ~ 90のムーニー粘度 (100 でML1 + 4) を有する。

【 0 0 4 6 】

一実施形態において、ポリマーは、20 ~ 150、好ましくは40 ~ 120のムーニー粘度 (100 でML1 + 4) を有する。

【 0 0 4 7 】

一実施形態において、ポリマーは、1.5 ~ 3、好ましくは1.7 ~ 2.2の分子量分布 (MWD) を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

一実施形態において、ポリマーは、75, 000 g / モル以上、好ましくは77, 000 g / モル以上の数平均分子量 (M_n) を有する。

【 0 0 4 9 】

一実施形態において、ポリマーは、70, 000 ~ 500, 000 g / モル、好ましくは70, 000 ~ 300, 000 g / モルの数平均分子量 (M_n) を有する。

【 0 0 5 0 】

一実施形態において、ポリマーは、105, 000 g / モル以上、好ましくは130, 000 g / モル以上の重量平均分子量 (M_w) を有する。

【 0 0 5 1 】

一実施形態において、ポリマーは、105, 000 ~ 1, 500, 000 g / モル、好ましくは130, 000 ~ 900, 000 g / モルの重量平均分子量 (M_w) を有する。

【 0 0 5 2 】

一実施形態において、ポリマーは、アミン、アミド、チオグリコール、ケイ素アルコキシド、およびシランスルフィドモディファイアからなる群より選択される変更剤（またはモディファイア）を用いて変更される。

【 0 0 5 3 】

一実施形態において、ポリマーは、0 ~ -45、好ましくは-5 ~ -45 のガラス転移温度 (T_g) を有する。

【 0 0 5 4 】

一実施形態において、本発明の組成物は、油を含まない。

【 0 0 5 5 】

本発明の組成物は、本明細書に記載された実施形態2つ以上の組み合わせを含んでもよい。

【 0 0 5 6 】

本発明のポリマーは、本明細書に記載された実施形態2つ以上の組み合わせを含んでもよい。

【 0 0 5 7 】

本発明は、本発明の組成物から形成された構成部分を少なくとも1つ含む物品も提供する。更なる実施形態において、物品は、タイヤである。別の実施形態において、物品は、靴の構成部分である。

【 0 0 5 8 】

本発明の物品は、本明細書に記載された実施形態2つ以上の組み合わせを含んでもよい。

【 0 0 5 9 】

連続重合方法が、ブロックスチレン含量の低い低ビニル含量SSBRを高転化率で製造することが、発見された。そのようなSSBRは、タイヤ、特にタイヤのトレッドにおける使用に特に必要とされる。

【 0 0 6 0 】

典型的には非常に低い残留レベル (50 ~ 20 ppm) の1, 2 - ブタジエンが、1, 3 - ブタジエン中に存在する。そのような低レベルは、本明細書に記載された本発明の重合方法で用いられる1, 2 - ジエンの供給量に関しては無視できる。先に記載された連続重合方法において、ジテトラヒドロフルプロパン (DTHFP) と組み合わせた1, 2 - ブタジエンの使用により、少量のビニルおよび少量のブロックスチレンを有するSSBRが製造されることが、発見された。加えて、非常に高いモノマー転化率 (98重量%を超える) も、実現される。高いモノマー転化率は、対費用効果があり、残留モノマーの除去および回収の必要性を排除する。

【 0 0 6 1 】

又、最終ポリマーは、依然として生きており、例えば変更および/またはカップリング反応により、鎖末端を変更させることができる。適切な鎖末端モディファイアおよび/ま

10

20

30

40

50

たはカップリング剤は、目的となる適用例およびフィラーに応じて選択されなければならない。モディファイアとしては、非限定的に、ハロゲン化スルフェニル（本明細書に参照により組み入れられた欧州特許出願公開第1016674号明細書参照）、ベンゾフェノン、イソシアナート、ヒドロキシルメルカプタン（本明細書に参照により組み入れられた欧州特許出願公開第0464478号明細書参照）、およびアクリルアミド化合物（本明細書に参照により組み入れられた欧州特許出願公開第0334042号明細書参照）が挙げられる。他のモディファイアとしては、アミン、アミド、イミド、およびニトリルモディファイア（例えば、それぞれが本明細書に参照により組み入れられた欧州特許出願公開第548799号明細書、欧州特許出願公開第510410号明細書、欧州特許出願公開第451604号明細書、欧州特許出願公開第180141号明細書、米国特許第4412041号明細書参照）が挙げられる。その一方で、非限定的に、エポキシ含有シランなどの特別なシランが、シリカフィラー中での使用に向けてポリマー鎖末端を変更するのに用いられる（例えば、それぞれが本明細書に参照により組み入れられた欧州特許出願公開第299074号明細書、欧州特許出願公開第102045号明細書、欧州特許出願公開第0447066号明細書、欧州特許出願公開第0692493号明細書参照）。追加のモディファイア、またはそれが参照される特許参考資料は、本明細書に参照により組み入れられた国際公開第2009/134665号に開示されている。適切なモディファイアとしては、メトキシシランおよび塩化スズが挙げられる。

10

【0062】

他の適切な鎖末端モディファイアおよび/またはカップリング剤としては、ハロゲン化スズ、ハロゲン化ケイ素、スズアルコキシド、ケイ素アルコキシド、または前述の化合物の混合物が挙げられる。

20

【0063】

一般的なハロゲン化物カップリング剤としては、四塩化スズ、四臭化スズ、四フッ化スズ、四ヨウ化スズ、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四フッ化ケイ素、四ヨウ化ケイ素が挙げられ、三八ロゲン化スズおよびケイ素、または二ハロゲン化スズおよびケイ素を用いることもできる。四ハロゲン化スズまたはケイ素とカップリングされたポリマーは、最大で4本の腕（または4本のカップリングされたポリマー鎖）を有し、三八ロゲン化スズおよびケイ素は、最大で3本の腕を有し、二ハロゲン化スズおよびケイ素は、最大で2本の腕を有する。アルコキシシラン、ヘキサハロジシランまたはヘキサハロジシロキサンを、カップリング剤として用いることもできる。有用なハロゲン化スズおよびケイ素カップリング剤としては、 SnCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$ 、 $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$ 、 R_1SnCl_3 、 SiCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$ 、 R_1SiCl_3 、 $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$ が挙げられる。スズおよびケイ素アルコキシドカップリング剤の例としては、 $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ または $\text{Si}(\text{OEt})_4$ が挙げられる。

30

【0064】

不斉カップリングが望ましい場合には、そのような薬剤を重合の間に連続して添加することができる。この連続添加は通常、重合の大部分が行われている反応ゾーンから離れたゾーンで実施される。カップリング剤は、分配および反応に適した混合をもって、炭化水素溶液、例えばシクロヘキサン中で、重合混合物へ添加することができる。カップリング剤は、典型的には、既に高度の転化に達した後にだけ、添加される。例えばカップリング剤は通常、約85%を超えるモノマー転化率の実現された後にだけ添加される。典型的には、カップリング剤が転化される前は、モノマー転化率が少なくとも約90%達していることが好ましいであろう。一実施形態において、それまでの反応器内で少なくとも97%の転化に達した後、変性剤を最後の重合反応器内で添加することにより、カップリングおよび/または鎖末端変更を実施することができる。例えば実施例9には、重合が第一の反応器で実施されて、テトラメトキシシラン（TMS、カップリング剤）が第二の（そして最後の）反応器に添加されるような重合実験が記載されている。

40

【0065】

50

添加剤

本発明は、本明細書に記載された本発明のポリマーおよび少なくとも１種の添加剤を含む組成物を提供する。一実施形態において、ポリマーを、１種以上のフィラー、加硫剤、そして場合により追加の添加剤、例えば非限定的に、促進剤、カップリング剤、および非変更非架橋のエラストマーポリマー（モディファイアと反応せずに、当該技術分野で従来通りに調製および停止された従来の非架橋エラストマーポリマー）と混和および／または反応させる。

【００６６】

一実施形態において、ポリマー配合剤は、補強剤として作用するフィラーを１種以上含む。適切なフィラーの例としては、カーボンブラック、シリカ、カーボン・シリカ二相フィラー、粘土、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムが挙げられる。一実施形態において、カーボンブラックとシリカとの組み合わせ、カーボン・シリカ二相フィラー、またはカーボン・シリカ二相フィラーとカーボンブラックおよび／もしくはシリカとの組み合わせが、用いられる。カーボンブラックは、典型的には、ファーネス法により製造され、 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の窒素吸着比表面積、および $80 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のDBP油吸収量を有し、例えばFEF、HAF、ISAF、またはSAFクラスのカーボンブラックである。一実施形態において、「高凝集型」カーボンブラックが、用いられる。一実施形態において、カーボンブラックまたはシリカは、エラストマーポリマーの総量１００重量部に対して、 $2 \sim 100$ 重量部、好ましくは $5 \sim 100$ 重量部、より好ましくは $10 \sim 100$ 重量部、更により好ましくは $10 \sim 95$ 重量部の量で添加される。ポリマー配合剤は、油を含んでいてもよい。

【００６７】

定義

本明細書において用いられる用語「組成物」は、材料の混合物を包含し、それは、組成物、ならびに組成物の材料から形成された反応生成物および分解生成物を含む。

【００６８】

本明細書において用いられる用語「ポリマー」は、同一または異なるタイプのいずれかにかかわらず、モノマーを重合することにより調製されるポリマー化合物を指す。つまり一般的用語「ポリマー」は、通常、１タイプのモノマーだけから調製されるポリマーを指すのに用いられる用語ホモポリマーと、本明細書の以後に定義される用語インターポリマーとを包含する。

【００６９】

本明細書において用いられる用語「インターポリマー」は、少なくとも２種の異なるタイプのモノマーの重合により調製されたポリマーを指す。つまり一般的用語インターポリマーは、通常は２種の異なるタイプのモノマーから調製されたポリマーと、２種を超える異なるタイプのモノマーから調製されたポリマーとを指すのに用いられるコポリマーを包含する。

【００７０】

本明細書において用いられる用語「ビニル含量」は、ポリマー鎖内の１，２位に組み込まれているブタジエンの質量（または重量）％を指し、ポリマー内のブタジエン部分（重合ブタジエンの総量）に基づく。

【００７１】

本明細書において用いられる用語「スチレン含量」は、ポリマーの重量に基づく、ポリマー内のスチレンの質量（または重量）％を指す。

【００７２】

本明細書において用いられる用語「スチレンブロック比率」または「ブロックスチレン含量」または類似の用語は、６スチレン単位よりも長いスチレン配列として組み込まれている、ポリマー中の重合スチレンの総量に基づく、スチレンの重量比率を指す。

【００７３】

本明細書において用いられる用語「連続重合」は、重合反応を実施するのに必要となる

溶媒、モノマー、および成分全てが、連続した物体中で特定の容積比率で反応器へ供給されるような重合方法を指す。典型的には一連の連結された2つ以上の重合反応器が用いられるが、試薬は1つの反応器のみへ供給されてもよい。

【0074】

本明細書において用いられる用語「活性開始剤」(I^*)は、重合反応に加えられる開始剤の量を指し、反応媒体中に含まれる不純物により失活されない。例えば活性ブチルリチウム

【数1】

$$(\dot{n}_{I^*} [\text{mol/分}])$$

10

は、最終ポリマーの絶対数平均分子量 (M_n)、転化率、およびモノマーの総充填量

【数2】

$$(\dot{m}_{Bde} (\text{g/分}) + \dot{m}_{Sy} (\text{g/分}))$$

20

に基づいて計算される。

【数3】

$$\dot{n}_{I^*} (\text{mol/分}) = \frac{(\dot{m}_{Bde} (\text{g/分}) + \dot{m}_{Sy} (\text{g/分})) \times C}{M_n (\text{g/mol})}$$

30

(式中、 C = 総モノマー転化率(%)、少数として表わす)、 M_n = 数平均分子量)

【0075】

本明細書において用いられる語句「総モノマー供給量」は、連続重合反応器へ供給される、典型的には第一の連続重合反応器へ供給される、g/分でのスチレンとブタジエンとの総量を指す。

【0076】

本明細書において用いられる語句「総モノマー転化率」は、最後の重合反応器に関して測定される最終モノマー転化率(例えば、スチレンおよびブタジエンの最終合計転化率)を指す。

【0077】

40

用語「含むこと」、「包含すること」、「有すること」およびそれらの派生語は、具体的に開示されているか否かにかかわらず、任意の追加的成分、ステップまたは手順の存在を除外しないものとする。任意の疑問を回避するために、用語「含むこと」の使用を介して主張される組成物全てが、他に断りがなければ、ポリマーまたは他のもののいずれにかかわらず、任意の追加的添加剤、アジュバント、または化合物を含んでいてもよい。これに対して用語「本質的に～からなる」は、操作可能性にとって肝要でない場合を除き、任意の他の成分、ステップまたは手順を任意の連続した列挙の範囲から除外する。用語「～からなる」は、具体的に表現または列挙されていない任意の成分、ステップまたは手順を除外する。

【0078】

50

検査方法

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC)

分子量および分子量分布を、ポリスチレン標準に基づいて、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を用いて決定した。各ポリマー試料 (9 ~ 11 mg) をテトラヒドロフラン 10 ml へ溶解して、溶液を形成させた。溶液を、0.45 μm フィルターを用いてろ過した。試料 100 μl を SEC カラム (PL gel 10 μm MIXED-B カラム 3 本を備えた Hewlett Packard System 1100) へ供給した。屈折率 (RI) 検出器を、分子量を分析するのに用いた。分子量 (ポリマー試料) を、Polymer Laboratories の EasiCal PS1 (Easy A および B) ポリスチレン標準での較正に基づいて、ポリスチレンとして計算した。SSBR としての分子量を計算して、ポリスチレン (PS) としての分子量を因子 1.45 で除算した ($M_n PS / 1.45 = M_n SSBR$)。

【0079】

モノマー転化率を測定するための GC 分析

モノマー転化率は、ガスクロマトグラフィーで重合終了時のポリマー溶液中の残留モノマー濃度を測定することにより決定した。約「0.5 g のポリマー溶液」を 20 ml バイアルに回収して、シクロヘキサンを用いて 1:10 に希釈した。約「30 mg の希釈試料」を、シリンジを用いて、密封されたヘッドスペースバイアル内へ計量しながら加えた。試料を 140 °C まで 10 分間加熱した。ヘッドスペースを、以下の表 1 に示された条件を用いて GC により分析した。

【表 1】

表 1: GC 条件

| | |
|----------|----------------------------|
| 装置: | HP 7694 を取り付けた HP 5890 |
| カラム: | PE-1 60m×0.32mm×1,0 μm |
| 検出器: | FID |
| 温度プログラム: | 40°C~150°C、8°C/分; 0.5 分間保持 |
| カラムヘッド圧: | 110 kPa |

【0080】

それぞれの該当する成分 (ブタジエンおよびスチレン) が既知濃度である各々の異なる標準溶液を、調製した。各成分の検量線を、標準溶液を分析することにより作成した (ピーク面積を各成分の濃度の関数として報告)。試料溶液中の各成分の濃度を、これらの検量線に従って計算した。

【0081】

最大総固形分 (TSC) は、供給された成分の総量に基づいて計算する。

$$TSC_{max} = (g / 分 Bde + g / 分 Sty) / (TF)^* 100 \%$$

$$TF (総流量, g / 分) = (Bde (g / 分) + Sty (g / 分) + DTHFP (g / 分) + BuLi (g / 分) + 1, 2 - ブタジエン (g / 分) + シクロヘキサン (g / 分))$$

$$Bde = 1, 3 - ブタジエン$$

$$Sty = スチレン$$

$$BuLi = ブチルリチウム$$

【0082】

実施例全てにおいて、総固形分 12 % を利用した。GC 分析の結果は通常、最初のポリマー溶液に含まれる残留モノマーの ppm 値で示される。

【0083】

「g / 分」での残留モノマーの量 [RM] は、以下の式から計算することができる:

$$RM (g / 分) = (((g / 分 Bde + g / 分 Sty) / 12)^* 100) / 1000000$$

(ppmBde + ppmSty))、あるいは

$RM(g/分) = (TF / 1000000)^* (ppmBde + ppmSty)$

モノマー転化率は、 $C(\%) = 100 - (RM / (g/分Bd + g/分St))^* 100$)と
して計算した。

【0084】

¹H-NMR

ビニルおよび総スチレン含量を、ISO 21561-2005に従い、NMR分光計
BRUKER AVANCE 200および5mm Dual Probeを用いた¹H-
NMRを利用して測定した。CDC13/TMSを、重量比0.05/99.9で溶媒と
して用いた。

【0085】

ビニル単位（ブタジエン部分のみを参照した1,2-ブタジエン単位）は、以下の式に
従って計算される：

%ビニル = (%Bd1,2) / (%Bd1,2 + %Bd1,4)

【0086】

本明細書において6単位よりも長いスチレン配列として定義された総スチレン含量のブ
ロックスチレンの比率（ブロックスチレン含量）を、Tanaka他によりRubber
Chemistry and Technology (1981), 54(4),
685-91において推奨されたとおり推定した。6単位よりも長いスチレン配列の比
率は、6.7ppmよりも高く共鳴されたオルト-Phプロトンシグナルの相対強度から
推定される。

【0087】

ムーニー粘度 ML1+4(100)

ポリマー（フィラーおよび油を含まない）のムーニー粘度を、ASTM D 1646
(2004)に従って、Alpha-TechnologiesのMV2000Eにより
、予備加熱時間1分間およびローター運転時間4分間で、100 [ML1+4(100
)]の温度で測定した。

【実施例】

【0088】

反応器の条件

以下の重合実験を、一連の連結された2つの連続撹拌タンク反応器(CSTR)を用い
て実施した。各反応器は、容積6.3リットルを有し、高粘性溶液の混合に適したらせん
翼撹拌装置を具備するものであった。反応器をフル稼働させた。反応器壁内の外部水循環
により、所望の反応温度を調節した。試薬（スチレン、ブタジエン、シクロヘキサン、ジ
テトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)、1,2-ブタジエン(1,2-Bde)お
よびn-ブチルリチウム(Buli))を、マスフローメーターを備えた第一の反応器の
ヘッドへ供給した。各フローメーターにより所望の供給量を調節し、試薬の一定流量を保
証した。シクロヘキサンを、アルミナカラムに通すことにより精製した。開始剤（シクロ
ヘキサン中のn-ブチルリチウム）を、第一の反応器の入口へ供給した。一実施例におい
て、テトラメトキシシラン(TMS)をカプリング剤として、第二の反応器のヘッドで添
加した。反応へ厳密な量を投入するために、DTHFP、1,2-ブタジエン、およびテ
トラメトキシシランをシクロヘキサンで希釈した。投入されたシクロヘキサンの総量を、
実施例において報告する。

【0089】

窒素雰囲気内で水分および酸素を除外しながら、重合を実施した。

【0090】

試薬

シクロヘキサン（蒸留）を、溶媒として用いた。1,3-ブタジエン（蒸留）およびス
チレン(CaH₂により乾燥)を、モノマーとして用いた。ジテトラヒドロフリルプロパ
ン(DTHFP)および1,2-ブタジエンを、シクロヘキサンで希釈した。メタノール

10

20

30

40

50

(Merck) を、停止剤として用いた。

【0091】

実施例 1、E 1

スチレン/ブタジエン共重合を、先に記載された反応器条件を利用して実施した。モノマー（スチレン（Sty）および 1, 3 - ブタジエン（Bde））とシクロヘキサンの総量（TSC、総固形分として定義）に対するモノマーの重量比 12 % を、用いた。以下の条件を利用した： a) ブタジエンに対するスチレンの重量比 42 ~ 58、b) 活性ブチルリチウムに対する DTHFP のモル比（mol/mol）0.17、c) Li の総モル数 / モノマー量 kg 0.0010、および d) 活性ブチルリチウムに対する 1, 2 - Bde のモル比 0.164。両方の反応器の温度を、85 に保持した。2 つの反応器それぞれにおいて滞留時間 72 分間になるように、成分と溶媒との総量の流れを調節した。

10

【0092】

第一の反応器のポリマー溶液を第二の反応器へ移して、重合反応を滞留時間 72 分間の間継続した。

【0093】

以下の量を、第一の重合反応器へ供給した： Sty = 3.24 g / 分、Bde = 4.48 g / 分、シクロヘキサン = 56.61 g / 分、BuLi = 0.078 mmol / 分（不純物のために BuLi では 0.0017 mmol / 分、活性 BuLi では 0.0763 mmol / 分）、DTHFP = 0.013 mmol / 分、1, 2 - Bde = 0.0125 mmol / 分。

20

【0094】

停止剤としてのメタノール、および抗酸化剤としての IRGANOX 1520（0.15 phr）を、第二の反応器から出たポリマー溶液へ添加した。第一の反応器でモノマー転化率 95.2 %（4860 ppm Sty、850 ppm Bde）が実現され、第二の反応器で総モノマー転化率 99.94 %（20 ppm Bde、50 ppm Sty）が実現された。

【0095】

モノマー転化率は、GC（ガスクロマトグラフィー）で残留モノマーの量を測定することにより計算した。第二の反応器からのポリマーを SEC により分析し、それは以下の特性を有していた： Mn = 98,900、Mw = 213,700、MWD = 2.161。微細構造およびスチレンブロック含量を、¹H-NMR により測定した。以下の結果が得られた：スチレン = 41.9 %、ビニル（ブタジエン比率で計算された 1, 2 - ポリブタジエン） = 24.6 %、ブロックスチレン = 6 %。ポリマーのムーニー粘度 ML1 + 4 は、39.6 であった。

30

1) R1 におけるモノマー転化率の計算

GC の結果

ppm Sty R1 = 4860

ppm Bde R1 = 850

【数 4】

$$56.61 + 4.48 + 3.24 = 64.33 \text{g/分} \cdot \text{総流量}$$

$$\frac{64.33}{1000000} \times (4860 \text{ppm Sty} + 650 \text{ppm Bde}) = 0.367 \text{g/分} \cdot \text{残留モノマー}$$

$$\text{転化率R1 (\%)} = \left(100 - \left(\frac{0.367}{4.48 \text{g/分Bde} + 3.24 \text{g/分Sty}} \right) \times 100 \right) = 95.26\%$$

10

2) R2における総モノマー転化率の計算

GCの結果

ppm Sty R2 = 20

ppm Bde R2 = 50

【数 5】

20

$$\frac{64.33}{100000} \times (20 \text{ppm Sty} + 50 \text{ppm Bde}) = 0.00450 \text{g/分} \cdot \text{残留モノマー}$$

$$\text{転化率R2 (\%)} = \left(100 - \left(\frac{0.00450}{4.48 \text{g/分Bde} + 3.24 \text{g/分Sty}} \right) \times 100 \right) = 99.99\%$$

【0096】

実施例2、E2

実施例1と同様の方法で、重合を実施した。以下の条件を利用した：a) ブタジエンに対するスチレンの重量比42～58、b) 活性ブチルリチウムに対するDTHFPのモル比(mol/mol)0.201、c) Liの総モル数/モノマー量kg 0.0123、およびd) 活性リチウムに対する1,2-Bdeのモル比(mol/mol)0.366。

30

【0097】

以下の量を、第一の重合反応器へ供給した：Sty = 3.24g/分、Bde = 4.48g/分、シクロヘキサン = 56.61g/分、BuLi = 0.0945mmol/分(不純物のためにBuLiでは0.0011mmol/分、活性BuLiでは0.0826mmol/分)、DTHFP = 0.0166mmol/分、1,2-Bde = 0.0303mmol/分。滞留時間は、各反応器において72分であった。

40

【0098】

第一の反応器でモノマー転化率95.52%(840ppm Bde、4450ppm Sty)が実現され、第二の反応器で総モノマー転化率99.97%(30ppm Bde、1ppm Sty)が実現された。第二の反応器からのポリマーをSECにより分析し、それは以下の特性を有していた：Mn = 91,100、Mw = 174,700、MWD = 1.917。

【0099】

微細構造およびスチレンブロック含量を、¹H-NMRにより測定した。以下の結果が得られた：スチレン = 42.4%、ビニル(ブタジエン比率で計算された1,2-ポリブタジエン) = 26.5%、ブロックスチレン = 6%。

50

【0100】

実施例3、E3

実施例1と同様の方法で、重合を実施した。以下の条件を利用した：a) ブタジエンに対するスチレンの重量比42～58、b) 活性ブチルリチウムに対するDTHFPのモル比(mol/mol)0.179、c) Liの総モル数/モノマー量kg 0.0123、およびd) 活性リチウムに対する1,2-Bdeのモル比(mol/mol)0.814。

【0101】

以下の量を、第一の重合反応器へ供給した：Sty = 3.24 g/分、Bde = 4.48 g/分、シクロヘキサン = 56.61 g/分、BuLi = 0.0945 mmol/分(不純物のためにBuLiでは0.0016 mmol/分、活性BuLiでは0.0929 mmol/分)、DTHFP = 0.0166 mmol/分、1,2-Bde = 0.0756 mmol/分。滞留時間は、各反応器において72分であった。

10

【0102】

第一の反応器でモノマー転化率93.64%(2100 ppm Bde、5400 ppm Sty)が実現され、第二の反応器で総モノマー転化率99.72%(10 ppm Bde、300 ppm Sty)が実現された。第二の反応器からのポリマーをSECにより分析し、それは以下の特性を有していた：Mn = 78,150、Mw = 138,300、MWD = 1.77。

20

【0103】

微細構造およびスチレンブロック含量を、¹H-NMRにより測定した。以下の結果が得られた：スチレン = 42.2%、ビニル(ブタジエン比率で計算された1,2-ポリブタジエン) = 31.1%、ブロックスチレン = 3%。

【0104】

実施例4、E4

実施例1と同様の方法で、重合を実施した。以下の条件を利用した：a) ブタジエンに対するスチレンの重量比42～58、b) 活性ブチルリチウムに対するDTHFPのモル比(mol/mol)0.221、c) Liの総モル数/モノマー量kg 0.0123、およびd) 活性リチウムに対する1,2-Bdeのモル比(mol/mol)0.201。

30

【0105】

以下の量を、第一の重合反応器へ供給した：Sty = 6.484 g/分、Bde = 8.955 g/分、シクロヘキサン = 113.21 g/分、BuLi = 0.191 mmol/分(不純物のためにBuLiでは0.039 mmol/分、活性BuLiでは0.152 mmol/分)、DTHFP = 0.0336 mmol/分、1,2-Bde = 0.0306 mmol/分。滞留時間は、各反応器において36分であった。

【0106】

第一の反応器でモノマー転化率90.585%(2460 ppm Bde、8650 ppm Sty)が実現され、第二の反応器で総モノマー転化率99.67%(20 ppm Bde、340 ppm Sty)が実現された。第二の反応器からのポリマーをSECにより分析し、それは以下の特性を有していた：Mn = 91,600、Mw = 169,900、MWD = 1.855。

40

【0107】

微細構造およびスチレンブロック含量を、¹H-NMRにより測定した。以下の結果が得られた：スチレン = 42.5%、ビニル(ブタジエン比率で計算された1,2-ポリブタジエン) = 27.0%、ブロックスチレン = 7%。

【0108】

実施例5、E5

実施例1と同様の方法で、重合を実施した。以下の条件を利用した：a) ブタジエンに対するスチレンの重量比42～58、b) 活性ブチルリチウムに対するDTHFPのモル

50

比 (mol/mol) 0.211、c) Li の総モル数/モノマー量 kg 0.0123、および d) 活性リチウムに対する 1, 2 - Bde のモル比 (mol/mol) 0.384。

【0109】

以下の量を、第一の重合反応器へ供給した：Sty = 6.484 g/分、Bde = 8.955 g/分、シクロヘキサン = 113.21 g/分、BuLi = 0.191 mmol/分 (不純物のために BuLi では 0.032 mmol/分、活性 BuLi では 0.159 mmol/分)、DTHFP = 0.0336 mmol/分、1, 2 - Bde = 0.0611 mmol/分。滞留時間は、各反応器において 36 分であった。

【0110】

第一の反応器でモノマー転化率 90.25% (2700 ppm Bde、8810 ppm Sty) が実現され、第二の反応器で総モノマー転化率 99.03% (160 ppm Bde、900 ppm Sty) が実現された。第二の反応器からのポリマーを SEC により分析し、それは以下の特性を有していた：Mn = 88,800、Mw = 162,800、MWD = 1.833。

【0111】

微細構造およびスチレンブロック含量を、¹H-NMR により測定した。以下の結果が得られた：スチレン = 42.4%、ビニル (ブタジエン比率で計算された 1, 2 - ポリブタジエン) = 29.2%、ブロックスチレン = 6%。

【0112】

実施例 6、E6

実施例 1 と同様の方法で、重合を実施した。以下の条件を利用した：a) ブタジエンに対するスチレンの重量比 42 ~ 58、b) 活性ブチルリチウムに対する DTHFP のモル比 (mol/mol) 0.202、c) Li の総モル数/モノマー量 kg 0.0123、および d) 活性リチウムに対する 1, 2 - Bde のモル比 (mol/mol) 0.552。

【0113】

以下の量を、第一の重合反応器へ供給した：Sty = 6.484 g/分、Bde = 8.955 g/分、シクロヘキサン = 113.21 g/分、BuLi = 0.191 mmol/分 (不純物のために BuLi では 0.025 mmol/分、活性 BuLi では 0.166 mmol/分)、DTHFP = 0.0336 mmol/分、1, 2 - Bde = 0.09171 mmol/分。滞留時間は、各反応器において 36 分であった。

【0114】

第一の反応器でモノマー転化率 89.60% (3745 ppm Bde、8530 ppm Sty) が実現され、第二の反応器で総モノマー転化率 99.18% (30 ppm Bde、870 ppm Sty) が実現された。第二の反応器からのポリマーを SEC により分析し、それは以下の特性を有していた：Mn = 85,300、Mw = 151,500、MWD = 1.776。

【0115】

微細構造およびスチレンブロック含量を、¹H-NMR により測定した。以下の結果が得られた：スチレン = 42.3%、ビニル (ブタジエン比率で計算された 1, 2 - ポリブタジエン) = 30.6%、ブロックスチレン = 3%。

【0116】

実施例 7、E7

実施例 1 と同様の過程で、重合を実施した。以下の条件を利用した：a) ブタジエンに対するスチレンの重量比 42 ~ 58、b) 活性ブチルリチウムに対する DTHFP のモル比 (mol/mol) 0.186、c) Li の総モル数/モノマー量 kg 0.0123、および d) 活性リチウムに対する 1, 2 - Bde のモル比 (mol/mol) 0.845。

【0117】

以下の量を、第一の重合反応器へ供給した：S t y = 6 . 4 8 4 g / 分、B d e = 8 . 9 5 5 g / 分、シクロヘキサン = 1 1 3 . 2 1 g / 分、B u L i = 0 . 1 9 1 m m o l / 分（不純物のためにB u L iでは0 . 0 1 m m o l / 分、活性B u L iでは0 . 1 8 1 m m o l / 分）、D T H F P = 0 . 0 3 3 6 m m o l / 分、1 , 2 - B d e = 0 . 1 5 3 m m o l / 分。滞留時間は、各反応器において3 6分であった。

【0 1 1 8】

第一の反応器でモノマー転化率8 8 . 3 2 % (4 9 5 0 p p m B d e、8 8 3 5 p p m S t y) が実現され、第二の反応器で総モノマー転化率9 8 . 3 2 % (2 3 0 p p m B d e、1 6 1 5 p p m S t y) が実現された。第二の反応器からのポリマーをS E Cにより分析し、それは以下の特性を有していた：M n = 7 8 , 6 0 0、M w = 1 3 4 , 5 0 0、M W D = 1 . 7 1 1。

10

【0 1 1 9】

微細構造およびスチレンブロック含量を、¹H - N M Rにより測定した。以下の結果が得られた：スチレン = 4 1 . 5 %、ビニル（ブタジエン比率で計算された1 , 2 - ポリブタジエン） = 3 3 . 8 %、ブロックスチレン = 2 %。

【0 1 2 0】

実施例 8、E 8

実施例 1と同様の方法で、重合を実施した。以下の条件を利用した：a) ブタジエンに対するスチレンの重量比2 6 ~ 7 4、b) 活性ブチルリチウムに対するD T H F Pのモル比（m o l / m o l）0 . 1 9 6、c) L iの総モル数/モノマー量k g 0 . 0 1 4 7、およびd) 活性リチウムに対する1 , 2 - B d eのモル比（m o l / m o l）0 . 3 4 8。

20

【0 1 2 1】

以下の量を、第一の重合反応器へ供給した：S t y = 2 . 0 6 g / 分、B d e = 5 . 6 8 g / 分、シクロヘキサン = 5 6 . 7 6 g / 分、B u L i = 0 . 1 1 4 m m o l / 分（不純物のためにB u L iでは0 . 0 2 2 m m o l / 分、活性B u L iでは0 . 0 9 2 m m o l / 分）、D T H F P = 0 . 0 1 8 0 m m o l / 分、1 , 2 - B d e = 0 . 0 3 2 0 m m o l / 分。滞留時間は、各反応器において7 2分であった。

【0 1 2 2】

第一の反応器でモノマー転化率9 7 . 6 7 % (6 5 0 p p m B d e、2 1 0 0 p p m S t y) が実現され、第二の反応器で完全な転化が実現された。第二の反応器からのポリマーをS E Cにより分析し、それは以下の特性を有していた：M n = 8 4 , 5 0 0、M w = 1 6 6 , 0 0 0、M W D = 1 . 9 6 4。

30

【0 1 2 3】

微細構造およびスチレンブロック含量を、¹H - N M Rにより測定した。以下の結果が得られた：スチレン = 2 6 . 4 %、ビニル（ブタジエン比率で計算された1 , 2 - ポリブタジエン） = 2 4 . 3 %、ブロックスチレン = 2 %。

【0 1 2 4】

実施例 9、E 9（テトラメトキシシラン（T M S）とのカップリングを含む実施例）

第二の反応器にT M S（テトラメトキシシラン）を添加したこと以外は実施例 1と同様の方法で、重合を実施した。以下の条件を利用した：a) ブタジエンに対するスチレンの重量比4 2 ~ 5 8、b) 活性ブチルリチウムに対するD T H F Pのモル比（m o l / m o l）0 . 2 1 4、c) 活性リチウムに対する1 , 2 - B d eのモル比（m o l / m o l）0 . 1 9 4、d) L iの総モル数/モノマー量k g 0 . 0 1 2 3、およびe) 活性リチウムに対するT M Sのモル比0 . 2 1 4（m o l / m o l）。

40

【0 1 2 5】

以下の量を、第一の重合反応器へ供給した：S t y = 3 . 2 4 g / 分、B d e = 4 . 4 8 g / 分、シクロヘキサン = 5 6 . 6 1 g / 分、B u L i = 0 . 1 1 8 m m o l / 分（不純物のためにB u L iでは0 . 0 2 0 m m o l / 分、活性B u L iでは0 . 0 9 8 0 m m o l / 分）、D T H F P = 0 . 0 2 1 m m o l / 分、1 , 2 - B d e = 0 . 0 1 9 m m o

50

1 / 分、TMS = 0.0213 mmol / 分。滞留時間は、各反応器において72分であった。

【0126】

第一の反応器でモノマー転化率96.57% (670 ppm Bde、3380 ppm Sty) が実現され、第二の反応器で総モノマー転化率99.54% (12 ppm Bde、525 ppm Sty) が実現された。第二の反応器からのポリマーをSECにより分析し、それは以下の特性を有していた：Mn = 102,500、Mw = 214,500、MWD = 2.092。生成物のムーニー粘度は、36であった。

【0127】

微細構造およびスチレンブロック含量を、¹H-NMRにより測定した。以下の結果が得られた：スチレン = 41.1%、ビニル (ブタジエン比率で計算された1,2-ポリブタジエン) = 27.5%、ブロックスチレン = 4%。

【0128】

第二の反応器からの転化率は、同じCSTR重合反応器にカップリング剤が存在したにもかかわらず、依然として高かった。

【0129】

比較実施例1、CE1

実施例1と同様の手法で、重合を実施した。以下の条件を利用した：a) ブタジエンに対するスチレンの重量比42~58、b) 活性ブチリチウムに対するDTHFPのモル比 (mol/mol) 0.166、c) Liの総モル数/モノマー量kg 0.0123、およびd) 活性リチウムに対する1,2-Bdeのモル比 (mol/mol) 1.133。

【0130】

以下の量を、第一の重合反応器へ供給した：Sty = 3.24 g / 分、Bde = 4.48 g / 分、シクロヘキサン = 56.61 g / 分、BuLi = 0.0945 mmol / 分、DTHFP = 0.0166 mmol / 分、1,2-Bde = 0.113 mmol / 分。滞留時間は、各反応器において72分であった。

【0131】

第一の反応器でモノマー転化率88.75% (5170 ppm Bde、8100 ppm Sty) が実現され、第二の反応器で総モノマー転化率97.08% (715 ppm Bde、2500 ppm Sty) が実現された。第二の反応器からのポリマーをSECにより分析し、それは以下の特性を有していた：Mn = 70,800、Mw = 119,300、MWD = 1.685。

【0132】

微細構造およびスチレンブロック含量を、¹H-NMRにより測定した。以下の結果が得られた：スチレン = 41.6%、ビニル (ブタジエン比率で計算された1,2-ポリブタジエン) = 37.3%、ブロックスチレン = 3%。

【0133】

比較実施例2、CE2

実施例1と同様の手法で、重合を実施した。以下の条件を利用した：a) ブタジエンに対するスチレンの重量比42~58、b) 活性ブチリチウムに対するDTHFPのモル比 (mol/mol) 0.169、およびc) 活性リチウムに対する1,2-Bdeのモル比 (mol/mol) 1.155。

【0134】

以下の量を、第一の重合反応器へ供給した：Sty = 6.48 g / 分、Bde = 8.95 g / 分、シクロヘキサン = 113.21 g / 分、BuLi = 0.191 mmol / 分、DTHFP = 0.0336 mmol / 分、1,2-Bde = 0.229 mmol / 分。滞留時間は、各反応器において36分であった。

【0135】

第一の反応器でモノマー転化率85.42% (6850 ppm Bde、10350 p

10

20

30

40

50

p m S t y) が実現され、第二の反応器で総モノマー転化率 88.36% (5000 p p m B d e、7800 p p m S t y) が実現された。第二の反応器からのポリマーを S E C により分析し、それは以下の特性を有していた：M n = 70,900、M w = 119,000、M W D = 1.678。

【0136】

微細構造およびスチレンブロック含量を、¹H-NMR により測定した。以下の結果が得られた：スチレン = 39.3%、ビニル (ブタジエン比率で計算された 1,2-ポリブタジエン) = 38.4%、ブロックスチレン = 2%。

【0137】

幾つかの重合条件の概要を、以下の表 2 に示す。

【表 2】

10

表 2：実施例 1～9 ならびに比較実施例 1 および 2 の重合条件

| ポリマー | 1, 2-B d e のモル数 ^a | 活性開始剤 (I [*]) ^b のモル数 | 1, 2-B d e ／I [*] モル数 のモル比 | 極性剤 (D T H F P) のモル数 | 極性剤／I [*] モル数 のモル比 (D T H F P／I [*]) |
|-------|---------------------------------|---|---|----------------------------|---|
| | (mmol/分) | (mmol/分) | (mol/mol) | (mmol/分) | (mol/mol) |
| E 1 | 0.0125 | 0.0763 | 0.164 | 0.0130 | 0.17 |
| E 2 | 0.0303 | 0.0826 | 0.366 | 0.0166 | 0.201 |
| E 3 | 0.0756 | 0.0929 | 0.814 | 0.0166 | 0.179 |
| E 4 | 0.0306 | 0.152 | 0.201 | 0.0336 | 0.221 |
| E 5 | 0.0611 | 0.159 | 0.384 | 0.0336 | 0.211 |
| E 6 | 0.0917 | 0.166 | 0.552 | 0.0336 | 0.202 |
| E 7 | 0.153 | 0.181 | 0.845 | 0.0336 | 0.186 |
| E 8 | 0.032 | 0.092 | 0.348 | 0.018 | 0.196 |
| E 9 | 0.019 | 0.098 | 0.194 | 0.021 | 0.214 |
| C E 1 | 0.113 | 0.0945 | 1.133 | 0.0166 | 0.166 |
| C E 2 | 0.229 | 0.0946 | 1.155 | 0.0336 | 0.169 |

20

30

a) 反応器 1 の重合へ添加された 1, 2-B d e のモル数

b) I^{*} は、「活性開始剤」を指す。例えば活性ブチルリチウム

【数 6】

$$(\dot{n}_{I^*} [\text{mol/分}])$$

は、最終ポリマーの数平均分子量 M n (S S B R として計算)、転化率、およびモノマーの総充填量

40

【数 7】

$$(\dot{m}_{Bde} (\text{g/分}) + \dot{m}_{sty} (\text{g/分}))$$

に基づいて、重合の終了時に再計算した。

【数 8】

$$\dot{n}_p(\text{mol/分}) = \frac{(\dot{m}_{Bde}(\text{g/分}) + \dot{m}_{Sy}(\text{g/分})) \times C}{Mn(\text{g/mol})}$$

(式中、C = 総モノマー転化率(%)、Mn = 数平均分子量)

【0138】

本発明のポリマーおよび比較のポリマーのポリマー特性の概要を、表3に示す。

【表3】

10

表3：ポリマーの特性

| ポリマー | Mn | Mw | Mw /Mn | ビニル* | スチレン | ブロック 比率** | 総モノマー転化率 (第二の反応器) |
|-------|--------|--------|-----------|------|------|--------------|----------------------|
| | g/mol | g/mol | | 重量% | 重量% | 重量% | % |
| E1 | 98900 | 213700 | 2.16 | 24.6 | 41.9 | 6 | 99.9 |
| E2 | 91100 | 174700 | 1.917 | 26.5 | 42.4 | 6 | 99.97 |
| E3 | 78150 | 138300 | 1.77 | 31.1 | 42.2 | 3 | 99.72 |
| E4 | 91600 | 169900 | 1.855 | 27 | 42.5 | 7 | 99.67 |
| E5 | 88800 | 162800 | 1.833 | 29.2 | 42.4 | 6 | 99.03 |
| E6 | 85300 | 151500 | 1.776 | 30.6 | 42.3 | 3 | 99.18 |
| E7 | 78600 | 134500 | 1.712 | 33.8 | 41.5 | 2 | 98.32 |
| E8 | 84500 | 166000 | 1.964 | 24.3 | 26.4 | 2 | 100 |
| E9*** | 102500 | 214500 | 2.092 | 27.5 | 41.1 | 4 | 99.54 |
| CE1 | 70800 | 119300 | 1.685 | 37.3 | 41.6 | 3 | 97.08 |
| CE2 | 70900 | 119000 | 1.678 | 38.4 | 39.3 | 2 | 88.36 |

20

*ビニル=1, 2位でポリマー内に組み込まれたブタジエンの重量比率

**ブロック比率=スチレンブロック比率

***カップリングされたポリマー

30

【0139】

本発明において主張された試薬比で組み合わせたDTHFPおよび1, 2-ブタジエンの使用が、非常に高い転化率および低いスチレンブロック含量で低ビニル含量SSBRコポリマーの重合を可能にすることが発見された。これらの重合が、非常に高いモノマー転化率を有することも発見された。

【0140】

図1に、ビニル含量を「1, 2-ブタジエン/活性開始剤」モル比の関数として示しており、図2に、総モノマー転化率を1, 2-ブタジエン/活性開始剤比の関数として示している。その傾向を、各重合反応器内での滞留時間72分(実施例1、2、3、および比較実施例1)、および各重合反応器内での滞留時間36分(実施例4、5、6、7および比較実施例2)に関して報告している。データから、「1, 2-ブタジエン/活性開始剤」モル比0.1~1.0が、高いモノマー転化率(98重量%を超える)で、ビニル含量24~34重量%の「低ビニル含量」SSBRポリマーを製造することが示される。「1, 2-ブタジエン/活性開始剤」比が0.9よりも高い場合(比較実施例1および2)、総モノマー転化率が、98%未満に低下する。

40

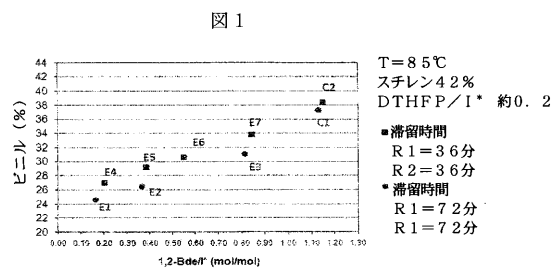
【0141】

本発明を前述の実施例にかなり詳細に記載したが、この詳細は、例示を目的とするもの

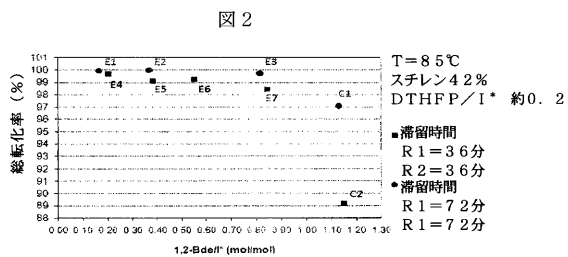
50

であって、以下の特許請求の範囲に記載されるような本発明の限定と見なしてはならない。
。

【 図 1 】



【 図 2 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/059918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F236/10 C08F212/08 C08F4/48
ADD.

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)

C08F

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | US 2009/111933 A1 (YAMADA HARUO [JP] ET AL) 30 April 2009 (2009-04-30) cited in the application | 9-16 |
| Y | * comp. ex. 8,10 *; paragraphs [0027], [0046], [0079], [0080]; examples; table 3 ----- | 1-8 |
| X | US 6 693 160 B1 (HALASA ADEL FARHAN [US] ET AL) 17 February 2004 (2004-02-17) | 9-16 |
| Y | examples 103-105; tables 14-22 column 19, line 35 - line 44 column 22, line 23 - line 52 column 41, line 30 - column 44, line 44 ----- | 1-8 |
| X | US 5 164 450 A (TSUTSUMI FUMIO [JP] ET AL) 17 November 1992 (1992-11-17) column 4, line 35 - line 40; example 1; table 1 ----- | 9-16 |



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 document 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2011

Date of mailing of the international search report

19/07/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, Rolf-Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/059918

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|------------|
| US 2009111933 | A1 | 30-04-2009 | CN 101155868 A | 02-04-2008 |
| | | | CN 101906223 A | 08-12-2010 |
| | | | EP 1865023 A1 | 12-12-2007 |
| | | | WO 2006104215 A1 | 05-10-2006 |
| | | | JP 4633115 B2 | 23-02-2011 |
| | | | KR 20070116046 A | 06-12-2007 |
| ----- | | | | |
| US 6693160 | B1 | 17-02-2004 | US 2004116635 A1 | 17-06-2004 |
| ----- | | | | |
| US 5164450 | A | 17-11-1992 | NONE | |
| ----- | | | | |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 シルビア バレンティ

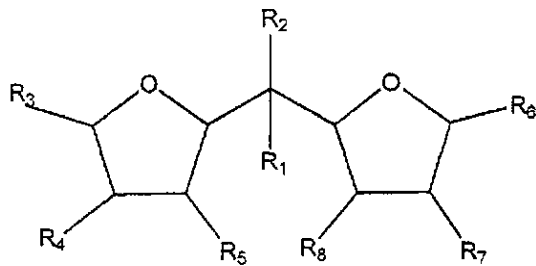
ドイツ連邦共和国, 0 6 1 1 2 ハレ, メルゼブルガー シュトラッセ 1 9 7

(72)発明者 エフェマリー ハマン

ドイツ連邦共和国, 0 6 1 2 8 ハレ, プラガー シュトラッセ 3 1 アー

F ターム(参考) 4J100 AB02Q AS02P DA01 DA04 DA09 FA03 FA06 FA19

【要約の続き】



式 1

【選択図】なし