(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7321154号
(P7321154)

(45)発行日　令和5年8月4日(2023.8.4)

(24)登録日　令和5年7月27日(2023.7.27)

(51)国際特許分類
C08F 293/00 (2006.01)

FI
C08F 293/00

請求項の数　5　（全10頁）

(21)出願番号　特願2020-521594(P2020-521594)
(86)(22)出願日　平成30年10月11日(2018.10.11)
(65)公表番号　特表2021-500431(P2021-500431A)
(43)公表日　令和3年1月7日(2021.1.7)
(86)国際出願番号　PCT/FR2018/052526
(87)国際公開番号　WO2019/077236
(87)国際公開日　平成31年4月25日(2019.4.25)
審査請求日　令和3年10月5日(2021.10.5)
(31)優先権主張番号　17/59844
(32)優先日　平成29年10月19日(2017.10.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)

(73)特許権者　514326694
コンパニー ゼネラール デ エタブリッスマン ミシュラン
フランス共和国 ６３０００ クレルモン フェラン プラス デ カルム ドゥショー ２３
(74)代理人　100094569
弁理士　田中 伸一郎
(74)代理人　100103610
弁理士　▲吉▼田 和彦
(74)代理人　100109070
弁理士　須田 洋之
(74)代理人　100119013
弁理士　山崎 一夫
(74)代理人　100123777

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ブロックポリマー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

第１のブロックと第２のブロックを含むブロックポリマーであって、第１のブロックが、シス－１，４－イソプレン単位を含み、そのモル含有量が第１のブロックのトランス－１，４－イソプレン単位のモル含有量よりも大きく、第２のブロックが、１，３－ジエンのモノマー単位とエチレン、α－モノオレフィンおよびその混合物からなる群から選択されるオレフィンのモノマー単位とを含み、ブロックポリマーが、ブロックポリマー中のイソプレン単位の少なくとも８ｍｏｌ％に相当する３，４－イソプレン単位を含み、第２のブロックが、１，３－ブタジエンとエチレンのコポリマー鎖または１，３－ブタジエン、エチレンおよびスチレンのターポリマー鎖であり、ブロックポリマーが、ジブロックであり、第１のブロックが、イソプレンのホモポリマー鎖である、ブロックポリマー。

【請求項２】

第１のブロックがアタクチック鎖である、請求項１に記載のブロックポリマー。

【請求項３】

第１のブロックが、１００を超えるモノマー単位を含有する、請求項１および２のいずれか１項に記載のブロックポリマー。

【請求項４】

第２のブロックが、０ｍｏｌ％超～５０ｍｏｌ％の１，３－ジエンのモノマー単位と５０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％未満のオレフィンのモノマー単位を含む、請求項１から３のいずれか１項に記載のブロックポリマー。

【請求項５】
第１のブロックのモノマー単位の炭素原子と第２のブロックのモノマー単位の炭素原子との直接結合により、第１のブロックが第２のブロックに共有結合されている、請求項１から４のいずれか１項に記載のブロックポリマー。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、イソプレン単位およびモノオレフィン単位を含む、両方のジエン単位を有するブロックポリマーの分野に関する。
【背景技術】
【０００２】
常に異なる材料を提供する目的で新規な微細構造を有する新しいブロックポリマーを開発することは常に有利である。しかしながら、ブロックの１つがイソプレン単位を含有し、その１，４－単位が主にシス－１，４単位であり、また別のブロックがジエン単位およびモノオレフィン単位を含有し、ブロックポリマー中の３，４－イソプレン単位のモル含有量が少なくとも８％であるブロックポリマーは知られていない。
特定のプロセスを使用することにより、出願人の会社は、新しいブロックポリマーを合成することを発見した。ブロックの１つがアニオン重合によって入手可能な微細構造を有し、他のブロックの１つがメタロセンの存在下で実施された重合によって入手可能な微細構造を有するので、このポリマーは、特定の組成を有している。
【発明の概要】
【０００３】
したがって、本発明は、第１のブロックと第２のブロックを含むブロックポリマーであって、第１のブロックが、シス－１，４－イソプレン単位を含み、そのモル含有量が第１のブロックのトランス－１，４－イソプレン単位のモル含有量よりも大きく、第２のブロックが、１，３－ジエンのモノマー単位とエチレン、α－モノオレフィンおよびその混合物からなる群から選択される第２のオレフィンのモノマー単位とを含み、ブロックポリマーが、ブロックポリマーのイソプレン単位の少なくとも８ｍｏｌ％に相当する３，４－イソプレン単位を含む、ブロックポリマーに関する。
【発明を実施するための形態】
【０００４】
Ｉ．本発明の詳細な説明
表現「ａとｂの間」で示される値の間隔は、「ａ」より大きい値から「ｂ」より小さい値の範囲を表し（すなわち、端点ａとｂは除外される）、一方、表現「ａ～ｂ」で示される値の間隔は、「ａ」から「ｂ」までの値の範囲を意味する（すなわち、厳密な端点ａおよびｂを含む）。
説明に記載されている化合物は、化石または生物起源のものであってもよい。後者の場合には、それらは、部分的または完全に、バイオマスに由来するか、またはバイオマスに由来する再生可能な原料から得ることができる。これは、特にモノマーに関する。
２つのブロックを含む本発明によるブロックポリマーは、有利にはジブロックポリマーである。
第１のブロックは、シス－１，４－イソプレン構造のジエン単位を含有するという本質的な特徴を有している。第１のブロック中のシス－１，４－イソプレン単位のモル含有量は、ブロックポリマー中に含有されているトランス－１，４－イソプレン単位のモル含有量よりも多い。好ましくは、第１のブロックは、イソプレンのホモポリマー鎖である。第１のブロックは、優先的にはアタクチック鎖であり、より優先的にはアタクチックポリイソプレン鎖である。
第１のブロックは、優先的には１００を超えるモノマー単位を含有する。
ブロックポリマーはまた、１，３－ジエンのモノマー単位とオレフィンのモノマー単位を含む第２のブロックから形成されるという別の本質的な特徴を有している。１，３－ジ

エンは、優先的には１，３－ブタジエン、イソプレンまたはその混合物であり、より優先的には１，３－ブタジエンである。オレフィンは、エチレン、α－モノオレフィンおよびその混合物からなる群から選択される。α－モノオレフィンは、脂肪族または芳香族であってよい。脂肪族α－モノオレフィンは、好ましくは３～１８個の炭素原子を有するアルケン、例えばプロペン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－ヘキサデセンまたはその混合物である。芳香族α－モノオレフィンは、式CH_2＝ＣＨ－Ａｒ’のα－モノオレフィンであり、Ａｒ’は、置換または非置換の芳香族基、好ましくはフェニルまたはアリールを表す。それは、優先的にはスチレンまたは１個もしくは複数のアルキル基によって置換されたスチレンであり、より優先的にはスチレンである。

【０００５】

本発明の一実施形態によれば、第２のブロックは、０ｍｏｌ％超～５０ｍｏｌ％の１，３－ジエンのモノマー単位と５０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％未満のオレフィンのモノマー単位を含む。

本発明の好ましい実施形態によれば、第２のブロックは、１，３－ブタジエンとエチレンのコポリマー鎖または１，３－ブタジエン、エチレンおよびα－モノオレフィンのターポリマー鎖であり、α－モノオレフィンは、優先的にはスチレンである。好ましくは、ポリマーは、ジブロックであり、第１のブロックは、イソプレンのホモポリマー鎖であり、第２のブロックは、１，３－ブタジエンとエチレンのコポリマー鎖または１，３－ブタジエン、エチレンおよびα－モノオレフィンのターポリマー鎖であり、α－モノオレフィンは、優先的にはスチレンである。

本発明の別の好ましい実施形態によれば、ブロックポリマーは、飽和炭化水素単位、好ましくは１，２－シクロヘキサンジイル単位である６員環単位を含有する。環式単位は、従来のエチレンおよび１，３－ブタジエン単位、それぞれ－（CH_2－CH_2）－、－（CH_2－ＣＨ＝ＣＨ－CH_2）－および－（CH_2－ＣＨ（Ｃ＝CH_2））－に加えて、エチレンおよび１，３－ブタジエンモノマーのポリマー鎖への特定の挿入の結果として生じる。このような微細構造を得るためのメカニズムは、例えば、文献Macromolecules 2009, 42, 3774-3779に記載されている。

【０００６】

本発明によるブロックポリマーでは、第１のブロックおよび第２のブロックは、好ましくは互いに直接結合されている。言い換えれば、第１のブロックのモノマー単位の炭素原子と第２のブロックのモノマー単位の炭素原子との直接結合により、第１のブロックは、優先的には第２のブロックに共有結合されている。

本発明によるブロックポリマーは、ブロックポリマーの新規な微細構造、特に各ブロックの組成、２つのブロックの直接結合の特定の特徴およびブロックポリマー中の飽和６員環炭化水素構造の存在を与えるプロセスによって調製することができる。

ブロックポリマーを調製するためのプロセスは、ステップａ）およびステップｂ）を含み、ステップａ）は、希土類メタロセンと第１のモノマーのリビングアニオンポリマーの反応であり、ステップｂ）は、ステップａ）の反応生成物の存在下での第２のモノマーの重合である。第１のモノマーは、イソプレンを含有するモノマー混合物である。好ましくは、第１のモノマーは、イソプレンである。第２のモノマーは、上記で定義されている１，３－ジエンとオレフィンの混合物である。したがって、プロセスは、あらかじめリビングアニオンポリマーを調製した後に、後続の重合によってブロックポリマーの第２のブロックを形成することにある。プロセスの終わりに、リビングアニオンポリマーは、ブロックポリマーの第１のブロックの形態のブロックポリマーの不可欠な部分を形成する。プロセスを実施するために、リビングアニオンポリマーは、第２のモノマーの重合に関してメタロセンを活性化するためにメタロセンをアルキル化するための薬剤として本発明の要件に役立つ。ステップａ）は、リビングアニオンポリマーによるメタロセンのアルキル化反応である。好ましくは、リビングポリマーのモル数とメタロセン中の希土類原子のモル数の比は、０．８～１．２の範囲内で異なる。

【０００７】

アルキル化剤はリビングアニオンポリマーなので、別の性質のアルキル化剤、例えば炭素－金属結合、特にＣ－ＡｌまたはＣ－Ｍｇ結合を有する化合物の添加は、このプロセスでは不必要である。特に、そのような化合物、例えば、トリアルキルアルミニウムまたはジアルキルマグネシウムなどの添加は、ブロックポリマーの収率を低下させ、ホモポリマーの存在を促進する結果をもたらすことになる。第２のモノマーの重合媒体は、優先的にはＣ－ＡｌまたはＣ－Ｍｇ結合を有する化合物を欠いている。

【０００８】

したがって、リビングアニオンポリマーは、従来は、重合溶媒と呼ばれる溶媒中での第１のモノマーのアニオン重合によって得られる。重合溶媒は、１，３－ジエンモノマーと芳香族α－モノオレフィンモノマーの重合で使用されることで知られている任意の炭化水素溶媒であり得る。好ましくは、重合溶媒は、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンまたはトルエンである。

第１のモノマーの重合のための溶媒は、ポリマー鎖の微細構造および重合反応の速度を制御するために添加剤を含んでいてもよい。この添加剤は、極性の剤、例えばエーテルまたは第三級アミン、好ましくは第三級アミン、より優先的には「キレート化」第三級アミン、例えばＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミンであってもよい。添加剤は特にアニオン重合の成長部位の非活性化のための反応を制限するために、一般に少量で使用される。従来、重合媒体中の炭素－金属結合の数に関連付けられる重合溶媒中の添加剤の量は、ポリマー鎖の所望の微細構造に基づいて調整され、したがって添加剤の錯化力によって決まる。添加剤、特にＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミンは、優先的には最大で１の炭素－金属結合当量の含有量、より優先的には０．０１～０．５の炭素－金属結合当量の含有量で使用される。

【０００９】

リビングポリマーの形成に使用される溶媒の量と第１のモノマーの量との比は、リビングポリマー溶液に望ましい粘度に基づいて当業者によって選択される。この粘度は、ポリマー溶液の濃度だけでなく、多くの他の要因、例えばポリマー鎖の長さ、リビングポリマーの対イオンの性質、リビングポリマー鎖間の分子間相互作用、溶媒の錯化力、ポリマー溶液の温度にも依存する。その結果、当業者は、ケースバイケースで溶媒の量を調整している。

重合反応を開始させるための反応では、本発明の要件に使用されるモノマーのアニオン重合の開始剤として知られている化合物が使用される。好ましくは、開始剤は、炭素－金属結合を有する化合物である。開始剤は、リビングポリマーに望まれる鎖長に応じて選択された含有量で使用され、したがって大幅に異なる可能性がある。

好ましくは、リビングポリマーは、リチウム化合物である開始剤によって開始される第１のモノマーの重合によって調製される。リチウム開始剤として、本発明の要件に使用されるモノマーのアニオン重合で一般に使用される有機リチウム化合物、例えばｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウムおよびｔｅｒｔ－ブチルリチウムを挙げることができる。

【００１０】

リビングポリマーを形成するための重合温度は、大幅に異なり得る。重合温度は、特に、重合溶媒中の炭素－金属結合の安定性、開始反応および成長反応の相対速度係数、リビングポリマーの標的微細構造に応じて選択される。従来、重合温度は、－２０～１００℃、優先的には２０～７０℃までの範囲内で異なる。

ステップａ）で本発明の要件に使用されるメタロセンは、希土類メタロセンである。希土類は、金属であり、その原子番号が５７～７１まで異なる元素スカンジウム、イットリウムおよびランタニドを表すことに留意されたい。希土類は、優先的にはランタニド、より優先的にはネオジム（Ｎｄ）である。

【００１１】

好ましくは、希土類メタロセンは、式（Ｉａ）または（Ｉｂ）の部分を含み、

$$P(Cp^1)(Cp^2)Met \qquad (Ia)$$

（Ｃｐ^{1}）（Ｃｐ^{2}）Ｍｅｔ　（Ｉｂ）

Ｍｅｔは、希土類金属原子を表し、

Ｃｐ^{1}およびＣｐ^{2}は、同一または異なり、シクロペンタジエニル基、インデニル基およびフルオレニル基からなる群から選択され、これらの基は、置換または非置換であり得、

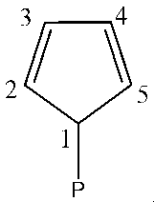
Ｐは、２つのＣｐ^{1}およびＣｐ^{2}基を架橋し、少なくとも１個のケイ素または炭素原子を含む基である。

置換シクロペンタジエニル、フルオレニルおよびインデニル基として、１～６個の炭素原子を有するアルキルラジカルまたは６～１２個の炭素原子を有するアリールラジカルによって置換されたものを挙げることができる。ラジカルの選択は、置換シクロペンタジエン、フルオレンおよびインデンである対応する分子は市販されているかまたは容易に合成できるので、それらの利用のしやすさによっても左右される。

本出願では、シクロペンタジエニル基の場合、２（または５）位は、下の図に示すように、橋Ｐが結合している炭素原子に隣接する炭素原子の位置を表す。

【００１２】

【化１】

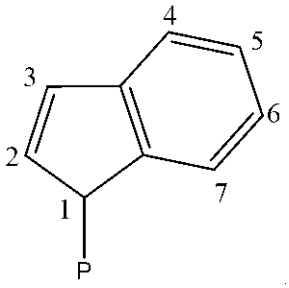


２＆５位で置換されたシクロペンタジエニル基として、テトラメチルシクロペンタジエニル基を特に挙げることができる。

インデニル基の場合、２位は、下の図に示すように、橋Ｐが結合している炭素原子に隣接する炭素原子の位置を表す。

【００１３】

【化２】

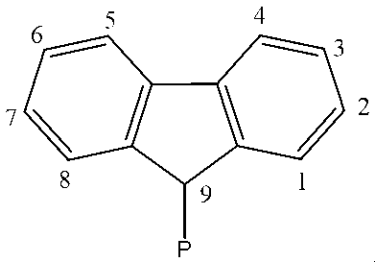


２位で置換されたインデニル基として、２－メチルインデニルまたは２－フェニルインデニルを特に挙げることができる。

置換フルオレニル基として、２，７－ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）フルオレニルおよび３，６－ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）フルオレニル基を特に挙げることができる。２、３、６および７位は、それぞれ下の図に示されている環の炭素原子の位置を表し、９位は、橋Ｐが結合している炭素原子に対応する。

【００１４】

【化３】



好ましくは、Ｃｐ[1]およびＣｐ[2]は、同一または異なり、それぞれ非置換シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、非置換フルオレニル基または置換フルオレニル基を示す。有利には、Ｃｐ[1]は、置換または非置換シクロペンタジエニル基を示し、Ｃｐ[2]は、置換または非置換フルオレニル基を示し；好ましくは、Ｃｐ[1]は、非置換シクロペンタジエニル基を示し、Ｃｐ[2]は、非置換フルオレニル基を示す。

式（Ｉ－ａ）では、Ｍｅｔ原子は、橋Ｐによって一緒に結合されている２個のＣｐ[1]およびＣｐ[2]基からなるリガンド分子と結合している。好ましくは、橋の用語で表される記号Ｐは、式ＭＲ[3]Ｒ[4]に対応し、Ｍは、ケイ素または炭素原子、好ましくはケイ素原子を示し、Ｒ[3]およびＲ[4]は、同一または異なり、１～２０個の炭素原子を含むアルキル基を示す。より優先的には、橋Ｐは、式ＳｉＲ[3]Ｒ[4]であり、Ｒ[3]およびＲ[4]は、前記で定義した通りである。さらにより優先的には、Ｐは、式$SiMe_2$に対応する。

【００１５】

メタロセンは、式（ＩＩ－ａ）または（ＩＩ－ｂ）、好ましくは式（ＩＩａ）であり得、

$\{P(Cp^1)(Cp^2)Met-G\}_b$　（ＩＩ－ａ）

$(Cp^1)(Cp^2)MetG$　（ＩＩ－ｂ）

式中：

・Ｍｅｔは、希土類金属原子を示し、

・記号Ｇは、塩素、フッ素、臭素およびヨウ素からなる群から選択されるハロゲン原子または水素化ホウ素（BH_4）単位もしくはアミド単位を含む基を表し、

・Ｃｐ[1]、Ｃｐ[2]およびＰは、前記で定義した通りであり、好ましい代替形態によるものを含み、

・ｂは、１または２に等しい。

【００１６】

Ｇがハロゲン原子を表す場合、Ｇは、優先的には、塩素原子である。

有利には、式（ＩＩ－ａ）または（ＩＩ－ｂ）では、Ｃｐ[1]は、置換または非置換シクロペンタジエニル基を示し、Ｃｐ[2]は、置換または非置換フルオレニル基を示し；好ましくは、Ｃｐ[1]は、非置換シクロペンタジエニル基を示し、Ｃｐ[2]は、非置換フルオレニル基を示す。

メタロセンが式（Ｉ－ａ）、（Ｉ－ｂ）、（ＩＩ－ａ）または（ＩＩ－ｂ）であろうと、記号Ｍｅｔは、好ましくはランタニド（Ｌｎ）原子を示し、その原子番号は、５７～７１まで異なり、より好ましくはネオジム（Ｎｄ）原子である。

【００１７】

メタロセンは、好ましくはランタニド水素化ホウ素メタロセン（lanthanide borohydride metallocene）またはランタンハロゲン化メタロセン（lanthanum halide metallocene）、特にランタニド塩化メタロセン（lanthanide chloride metallocene）である。本発明で使用されるメタロセンとして、式（ＩＩＩ）、（ＩＶ）、（Ｖ）、（ＶＩ）、（ＶＩＩ）、（ＶＩＩＩ）、（ＩＸ）または（Ｘ）のメタロセンを挙げることができる。

$[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)NdCl]$　（ＩＩＩ）

$[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)Nd(BH_4)_2Li(THF)]$　（ＩＶ）

$[Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8)Nd(BH_4)(THF)]$　（Ｖ）

$[Me_2Si(C_{13}H_8)_2NdCl]$　（ＶＩ）

$[Me_2Si(C_{13}H_8)_2Nd(BH_4)_2Li(THF)]$ （ＶＩＩ）
$[Me_2Si(C_{13}H_8)_2Nd(BH_4)(THF)]$ （ＶＩＩＩ）
$[\{Me_2Si(C_{13}H_8)_2Nd(BH_4)_2Li(THF)\}_2]$ （ＩＸ）
$[Me_2Si(C_{13}H_8)_2Nd(BH_4)]$ （Ｘ）

【００１８】

メタロセンは、結晶または非晶質の粉末あるいは単結晶の他の形態であってもよい。メタロセンは、モノマーまたはダイマー形態であってもよく、これらの形態は、メタロセンの調製方法によって決まり、例えば、出願ＷＯ ２００７０５４２２３およびＷＯ ２００７０５４２２４に記載されている。メタロセンは、文献ＥＰ １ ０９２ ７３１、ＷＯ ２００７０５４２２３およびＷＯ ２００７０５４２２４に記載されたものと類似のプロセスにより、特に、不活性および無水条件下、適当な溶媒、例えばエーテル、例としてジエチルエーテルもしくはテトラヒドロフラン、または当業者に公知の任意の他の溶媒中での、リガンドのアルカリ金属の塩と、希土類塩、例えば希土類ハロゲン化物もしくは水素化ホウ素物、または第４族金属の塩との反応によって、従来通り調製することができる。反応後、当業者に公知の技術、例えば第２の溶媒からのろ過または沈殿によって、メタロセンを反応副生成物から分離する。メタロセンは、最終的に乾燥させ、固体の形態で単離する。

通常、プロセスは、リビングアニオンポリマーを含有する第１のモノマーの重合のための媒体にメタロセンを添加することによって実施される。第１のモノマーの重合のための媒体中に存在する炭素－金属結合は、重合すべきモノマーの不在下でいくらか不活性化しやすいので、メタロセンの添加は、リビングアニオンポリマーの合成後にできるだけ早く実施することが好ましい。当業者に公知のように、モノマーの、メタロセンの、リビングアニオンポリマーの、重合溶媒の、反応および取り扱いも、無水条件下および不活性雰囲気下で実施する。

【００１９】

メタロセンは、優先的には、周囲温度に近い温度（２３℃）、例えば周囲温度でリビングアニオンポリマーと接触させる。この接触操作は、リビングアニオンポリマーによるメタロセンの活性化を引き起こす。言い換えれば、メタロセンは、リビングアニオンポリマーと接触させることにより、重合に関して活性化する。活性化されたメタロセンを含有する溶液に第２のモノマーを導入することは、第２のモノマーの後続の重合を誘発する。重合は、文献ＥＰ １ ０９２ ７３１、ＷＯ ２００４０３５６３９およびＷＯ ２００７０５４２２４に従って実施する。

【００２０】

第２のモノマーの重合反応の望ましい度合いでの変換が達成されると、重合反応を、例えば、アルコールなど酸性プロトンを有する化合物などの停止剤によって停止させる。ブロックポリマーは、特に反応媒体から分離することによって、例えばその凝固をもたらす溶媒中で凝固させることによって、または減圧下もしくは水蒸気蒸留の影響下（ストリッピング操作）で重合溶媒および任意の残留モノマーを除去することによって、回収することができる。

プロセスは、本発明によるブロックポリマーを、通常少なくとも９０％の高収率で合成することを可能にし、したがってブロックポリマーの分離および精製の工程が回避される。ブロックポリマーの高収率は、ブロックポリマーの合成にも関連し、その各ブロックの数平均モル質量は、５０００ｇ／ｍｏｌより大きい。

したがって、プロセスは、新規なブロックポリマーをもたらす。第１のブロックおよび第２のブロックは、異なる重合システムによって合成されるので、プロセスは、アニオン重合によって入手可能な微細構造とメタロセンの存在下で触媒された重合によって入手可能な微細構造を合わせることを可能にする。特に、第１のブロックの広いガラス転移温度の範囲を達成することができ、一方第２のブロックの結晶化度の範囲も可能である。さらに、ブロックポリマー中のブロックの相対比率は、大幅に異なる可能性がある。例えば、第１のブロックは、ブロックポリマーの０．１％～９９．９質量％を示し得る。

【００２１】
ブロックポリマーは有利にはジブロックポリマーであるが、本発明によるブロックポリマーは、ジブロックポリマーに限定されず、他のブロックを含んでいてもよい。これは、記載された調製プロセス中、アルキル化剤は、それ自体が後続の異なるモノマー供給原料の重合から生じている可能性があり、この場合、それ自体がいくつかのブロックを含むからである。さらに、プロセスは、ステップｂ）で異なるモノマー供給原料の添加も可能にし、その後第２のブロックに続いて第２のブロックと異なる組成のブロックの形成をもたらし得る。
本発明およびその利点は、説明および以下の例示的な実施形態に照らして、例示として与えられ、限定することなく、容易に理解されるであろう。
【００２２】
ＩＩ．本発明の例示的な実施形態
１）ポリマーのガラス転移温度の決定：
標準ＡＳＴＭ Ｄ３４１８（１９９９）に基づいて示差走査熱量測定器を用いてガラス転移温度を測定する。
２）ポリマーの融点の決定：
以下の手順に基づいて示差走査熱量測定器を用いて融点を測定する：ヘリウム雰囲気下で、周囲温度から１００℃に最初に温度を上昇させ、－１５０℃まで急冷し、２０℃／分の勾配に従って－１５０℃から２００℃に２回目に温度を上昇させる。
試料を２５℃から－１５０℃にする
－ －１５０℃で５分間等温
－ －１５０℃から＋２００℃まで加熱；２０℃／分で
－ ＋２００℃で５分間等温
－ ＋２００℃から－１５０℃まで冷却；２０℃／分で
－ －１５０℃で５分間等温
－ －１５０℃から＋２００℃まで加熱；２０℃／分で
３）核磁気共鳴（ＮＭＲ）によるポリマーの分析：
ＢＲＵＫＥＲ ＡＶ６００分光計でスペクトルを取得する。試料を、１，２－ジクロロベンゼン－d_4に溶解する。較正は、^{1}Ｈ ＮＭＲで７．２０ｐｐｍにおける１，２－ジクロロベンゼンのプロトン化不純物に対して実施する。
【００２３】
３－１）ポリマーの微細構造の決定：
ポリマーの微細構造は、ＮＭＲ分析によって決定する。
定量^{1}Ｈ ＮＭＲ実験は、単純な３０°パルスシーケンスおよび各取得の間に５秒の繰り返し時間を使用する。６４～２５６回の積算を実施する。ポリマーの単位の構造を決定する目的で、２次元^{1}Ｈ／^{13}Ｃ実験を使用する。
^{1}Ｈ ＮＭＲスペクトルおよび編集ＨＳＱＣ ^{1}Ｊ ^{1}Ｈ／^{13}Ｃ ２Ｄ ＮＭＲ相関スペクトルにより、ブロックポリマーの微細構造および試料中の各ブロックの比率を決定することができる。
【００２４】
３－２）ＤＯＳＹによるブロックポリマーのパーセント値の決定：
ＤＯＳＹ、ＮＭＲ法の実験により、複雑な混合物の分析および極微量の検出が可能になる。この実験の目的は、ブロックポリマーが試料の大部分を占め、ホモポリマーの存在が極めて少ないことを実証することである。
ＤＯＳＹ ＮＭＲ分析は、溶液中のそれらの拡散係数の分析により、存在する化学種、特にポリマーマトリックスを分離することを可能にする。技術の原理は以下の通りである：ＤＯＳＹ実験は、適用されている勾配の強度Ｇ、したがって拡散強度を変化させることにより、プロトンスペクトルを記録することに帰着する。勾配の強度が線形的に増加すると、ＮＭＲシグナルの強度が指数関数的に減少することになる。ＤＯＳＹ実験は、２次元マップを与えることになる。ＤＯＳＹの２次元Ｆ２は、フーリエ変換処理後に、^{1}Ｈ次元に対

応する。１次元Ｆ１は、適用された勾配強度に応じてＮＭＲシグナルの減少に対応する。次元Ｆ２の処理後、拡散係数を方程式（１）から抽出し、ＤＯＳＹマップを得る。

$$I = I_0 . exp(-D\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta / 3)) \quad (1)$$

２つのマトリックスが同じ拡散係数を有する場合、これは、２つのマトリックスが同じ流体力学的半径を有し、したがってグラフトされることを意味する。他方では、２つのマトリックスが２つの異なる拡散係数を有する場合、これは、それらが互いに関して自由であることを意味する。拡散係数を表す方程式は、以下のとおりである：

【００２５】

【数１】

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_S}$$

４）ポリマーの調製：

トルエンおよび１，３－ブタジエンをアルミナガード上で精製した。ブチルリチウムはヘキサン溶液であり、Ａｌｄｒｉｃｈに由来し（１．４ｍｏｌ．ｌ$^{-1}$）、さらに精製することなく使用した。メタロセン［$Me_2SiFlu_2Nd(BH_4)_2Li(THF)]_2$および［$Me_2SiCpFluNd(BH_4)_2Li(THF)]_2$を、特許出願ＦＲ ２ ８９３ ０２８およびＦＲ ２ ８９３ ０２９に記載されているプロトコルに従って調製した。Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）は、Ａｌｄｒｉｃｈに由来し、アルミナガード上で精製し、不活性雰囲気下で貯蔵する。

ブロックポリマーは、後述の手順によって調製される。

０．１９ｍｏｌ／ｌブチルリチウムトルエン溶液（０．５ｍｌ）を、窒素で不活性にしたスタイニーボトルで調製されたトルエン（１００ｍｌ）中のイソプレン（１．５ｍｌ）の溶液に加える。次に、特に指示がない限り、反応媒体を６０℃で１時間３０分撹拌する。その間にイソプレンの重合が起こっているこの時間が経過した後、次いで、得られたリビングアニオンポリマー溶液をカニューレを使用して、アルゴンで不活性化されメタロセン［$Me_2SiFlu_2Nd(BH_4)_2Li(THF)]_2$を含有するスタイニーボトルにデカントする。全てのメタロセンがアルキル化されて溶液になるまで、反応混合物を周囲温度で５分間撹拌する。次に、８０ｍｏｌ％のエチレンと２０ｍｏｌ％の１，３－ブタジエンとの混合物（Ｅ／Ｂ）を１ｇの量で反応媒体に導入する。反応媒体を６０℃で２時間撹拌する。反応の終わりに、反応媒体を減圧し、エタノール１ｍｌを加えて重合反応を停止させる。Ｓａｎｔｏｆｌｅｘ １３のトルエン溶液（１００ｇ／ｌ）０．２ｍｌを加え、ポリマー溶液を６０℃で２４時間、部分真空および窒素フラッシュ下に置く。

【００２６】

ブロックポリマーは、以下の特徴を有している：

第１のブロックのＴｇ：－６２℃；第２のブロックのＴｇ：－４４℃；第２のブロックのＴｍ：－３５℃から－２０℃に広がる吸熱現象；第１のブロックの質量パーセント値：４９％。

フロントページの続き

弁理士　市川 さつき
(74)代理人　100111796
弁理士　服部 博信
(74)代理人　100215670
弁理士　山崎 直毅
(72)発明者　ジャン－バティスト－ディ－ドミニク フランソワ
フランス ６３０４０ クレルモン－フェラン セデックス ９ ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン シービーエス／シーオーアールピー／ジェイ／ピーアイ－エフ３５
(72)発明者　ラファキエール ヴァンサン
フランス ６３０４０ クレルモン－フェラン セデックス ９ ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン シービーエス／シーオーアールピー／ジェイ／ピーアイ－エフ３５

審査官　岡部 佐知子
(56)参考文献　特表２００９－５１５０１５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／１２８５４５（WO，Ａ１）
特開平０４－３５６５４４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－２２２８５６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－０１５６１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２５５７４２（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ ２９３／００－２９７／０８
Ｃ０８Ｌ ５３／００－ ５３／０２