(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5438131号
(P5438131)
(45)発行日　平成26年3月12日(2014.3.12)　(24)登録日　平成25年12月20日(2013.12.20)

(51)Int.Cl.　　F I
C08F 8/30 (2006.01)　　C08F 8/30
C08F 36/04 (2006.01)　　C08F 36/04

請求項の数 7　(全 52 頁)

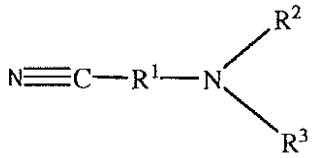
(21)出願番号　特願2011-548125 (P2011-548125)
(86)(22)出願日　平成22年1月22日 (2010.1.22)
(65)公表番号　特表2012-515838 (P2012-515838A)
(43)公表日　平成24年7月12日 (2012.7.12)
(86)国際出願番号　PCT/US2010/021767
(87)国際公開番号　WO2010/085622
(87)国際公開日　平成22年7月29日 (2010.7.29)
審査請求日　平成23年9月16日 (2011.9.16)
(31)優先権主張番号　61/146,871
(32)優先日　平成21年1月23日 (2009.1.23)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋１丁目１０番１号
(74)代理人　100147485
弁理士　杉村　憲司
(74)代理人　100119530
弁理士　冨田　和幸
(74)代理人　100136858
弁理士　池田　浩
(72)発明者　スティーブン　ルオ
アメリカ合衆国　オハイオ州　４４３２１　コプリー　ヒルサイド　ドライヴ　４４５３
(72)発明者　鈴木　英寿
東京都中央区京橋１丁目１０－１
最終頁に続く

(54)【発明の名称】保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物で官能化されたポリマー

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
官能化ポリマーを調製する方法であって、
（ｉ）　共役ジエンモノマーを配位触媒で重合させて反応性ポリマーを形成する工程と、
（ｉｉ）該反応性ポリマーと、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物とを反応させる工程と
を含み、
該保護されたアミノ基は、ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ基、ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ基、１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル基、（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ基、（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ基、１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル基、ジヒドロカルビルアミノ基および１－アザ－１－シクロヒドロカルビル基からなる群から選択される、方法。
【請求項２】
前記保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物が、式Ｉ：

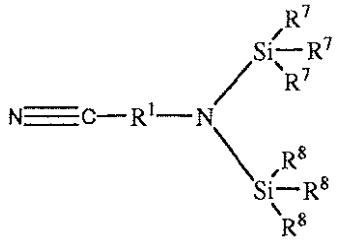
【化１】



［式中、Ｒ[1]は二価の有機基であり、Ｒ[2]およびＲ[3]はそれぞれ独立して一価の有機基若しくは加水分解性の基であるか、Ｒ[2]およびＲ[3]は結合して二価の有機基を形成する］で定義されるか、

前記保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物が、式ＩＩＩ：

【化２】

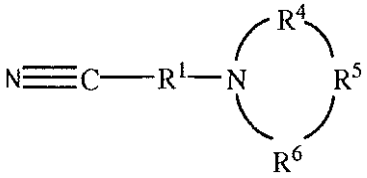


［式中、Ｒ[1]は二価の有機基であり、Ｒ[7]およびＲ[8]はそれぞれ独立して水素原子または一価の有機基であるか、Ｒ[7]のうちの少なくとも一つおよびＲ[8]のうちの少なくとも一つが結合して二価の有機基を形成する］で定義される、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物が、式ＩＩ：

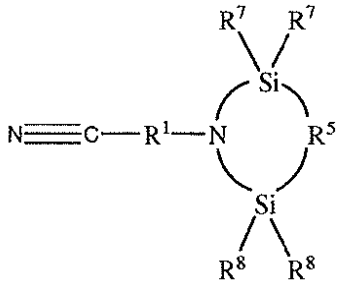
【化３】



［式中、Ｒ[1]およびＲ[5]はそれぞれ独立して二価の有機基であり、Ｒ[4]およびＲ[6]はそれぞれ独立して結合または加水分解性の基である］で定義されるか、

前記保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物が、式ＩＶ：

【化４】



［式中、Ｒ[1]およびＲ[5]はそれぞれ独立して二価の有機基であり、Ｒ[7]およびＲ[8]はそれぞれ独立して水素原子または一価の有機基である］で定義される、請求項２に記載の方法。

【請求項４】

前記保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物が、アレーンカルボニトリル化合物

、アルカンカルボニトリル化合物、アルケンカルボニトリル化合物、アルキンカルボニトリル化合物、シクロアルカンカルボニトリル化合物、シクロアルケンカルボニトリル化合物、シクロアルキンカルボニトリル化合物、および複素環式ニトリル化合物からなる群から選択されるニトリル化合物に由来する、請求項１に記載の方法。

【請求項５】

前記モノマーが共役ジエンモノマーであり、

前記配位触媒が（ａ）ランタニド含有化合物、（ｂ）アルキル化剤および（ｃ）ハロゲン源を含むランタニド系触媒であり、

前記アルキル化剤がアルミノキサンおよび式：AlR_nX_{3-n}［式中、各Ｒは、同一でも異なっていてもよく、炭素原子を介してアルミニウム原子に結合する一価の有機基であり、各Ｘは、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシレート基、アルコキシド基またはアリールオキシド基であり、ｎは１～３の整数である］で表される有機アルミニウム化合物を含む、請求項１に記載の方法。

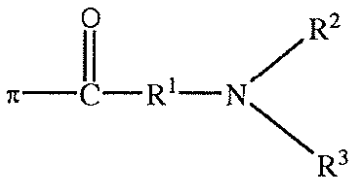
【請求項６】

前記モノマーを重合させる工程を、２０重量％未満の有機溶媒を含む重合混合物中で行う、請求項１に記載の方法。

【請求項７】

下記式：

【化５】



［式中、πはシス－１，４－結合含有量が６０％よりも多いシス－１，４－ポリジエン鎖であり、R^1は二価の有機基であり、R^2およびR^3はそれぞれ独立して一価の有機基若しくは水素原子であるか、R^2およびR^3は結合して二価の有機基を形成する］で定義される官能化ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本願は、２００９年１月２３日に出願された米国仮出願第６１／１４６，８７１号の利益を要求するものであり、該出願を参照することにより本明細書に組み込む。

【０００２】

本発明の一つ以上の実施形態は、官能化されたポリマーおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【０００３】

タイヤ製造の技術分野においては、低減されたヒステリシスを示す、即ち力学的エネルギーの熱への損失がより少ないゴム加硫物を使用することが望ましい。例えば、低減されたヒステリシスを示すゴム加硫物は、所望の低転がり抵抗を有するタイヤをもたらすために、サイドウォールやトレッド等のタイヤ部品に有利に用いられる。ゴム加硫物のヒステリシスは、大抵、架橋したゴム網目中の自由ポリマー鎖末端および充填剤の凝集体の解離に起因すると考えられている。

【０００４】

官能化ポリマーは、ゴム加硫物のヒステリシスを低減させるために用いられている。官能化ポリマーの官能基は、充填剤粒子との相互作用を介して自由ポリマー鎖末端の数を減少させ得る。また、官能基は充填剤の凝集体も減少させ得る。それにもかかわらず、ポリ

マーに与えた特定の官能基がヒステリシスを低減することができるかどうかは、大抵、予測不可能である。

【０００５】

官能化ポリマーは、特定の官能化剤での反応性ポリマーの重合後処理によって調製し得る。しかしながら、反応性ポリマーが特定の官能化剤処理によって官能化できるかどうかは、予測不可能である。例えば、一つのタイプのポリマーに対して有効な官能化剤は、他のタイプのポリマーに対して必ずしも有効ではなく、逆の場合も同様である。

【０００６】

ランタニド系の触媒系は、共役ジエンモノマーを重合させてシス－１，４結合含有量の高いポリジエンを形成するのに有用であることが知られている。得られるシス－１，４－ポリジエンは、重合の終了時に、特定の官能化剤と反応して官能化シス－１，４－ポリジエンをもたらすことのできる反応性末端を一部のポリマーが有するという点で、擬似リビング特性を示す場合がある。

【０００７】

ランタニド系の触媒系で生成したシス－１，４－ポリジエンは、典型的には、チタニウム系の触媒系、コバルト系の触媒系およびニッケル系の触媒系等の他の触媒系で調製したシス－１，４－ポリジエンと比べて、良好な引張特性、高い耐摩耗性、低いヒステリシス、および良好な耐疲労性をもたらすものと考えられている直鎖状骨格を有する。従って、ランタニド系触媒で作られたシス－１，４－ポリジエンは、サイドウォールおよびトレッド等のタイヤ部品への使用に特に適している。しかしながら、ランタニド系触媒で調製したシス－１，４－ポリジエンの一つの不利な点は、その直鎖状骨格構造のために大きなコールドフローを示すことである。この大きなコールドフローは、ポリマーの保管や輸送中に問題を起こし、また、ゴム配合物の混合設備における自動供給装置の使用を妨げる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

官能化ポリマーは、特にタイヤ製造において有利であるので、低減したヒステリシスおよび低減したコールドフローを与える新規の官能化ポリマーを開発する必要がある。

【課題を解決するための手段】

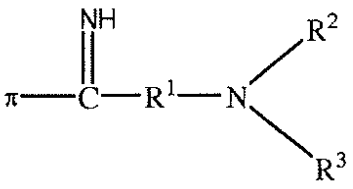
【０００９】

本発明の一つ以上の実施形態は、官能化ポリマーの調製方法を提供するものであり、かかる方法は、配位触媒でモノマーを重合させて反応性ポリマーを形成する工程と、反応性ポリマーと保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物とを反応させる工程とを含む。

【００１０】

本発明の別の実施形態は、下記式：

【化１】

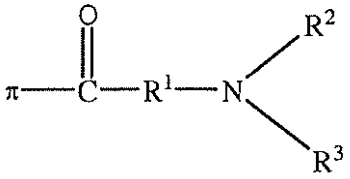


［式中、πはシス－１，４－結合含有量が６０％よりも多いシス－１，４－ポリジエン鎖であり、R^1は二価の有機基であり、R^2およびR^3はそれぞれ独立して一価の有機基若しくは加水分解性の基であるか、R^2およびR^3は結合して二価の有機基を形成する］で定義される官能化ポリマーを提供するものである。

【００１１】

本発明の別の実施形態は、下記式：

【化２】



［式中、πはシス－１，４－結合含有量が６０％よりも多いシス－１，４－ポリジエン鎖であり、Ｒ[1]は二価の有機基であり、Ｒ[2]およびＲ[3]はそれぞれ独立して一価の有機基若しくは水素原子であるか、Ｒ[2]およびＲ[3]は結合して二価の有機基を形成する］で定義される官能化ポリマーを提供するものである。

【００１２】

本発明の別の実施形態は、共役ジエンモノマーを配位触媒で重合させてシス－１，４－結合含有量が６０％よりも多い反応性シス－１，４－ポリジエンを形成する工程、および反応性シス－１，４－ポリジエンと保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物とを反応させる工程によって調製された官能化ポリマーを提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】官能化されていないシス－１，４－ポリブタジエンと比較した、本発明の一つ以上の実施形態により調製した官能化シス－１，４－ポリブタジエンのコールドフローゲージ（ｍｍ、８分）対ムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１００℃）のプロット図である。

【図２】官能化されていないシス－１，４－ポリブタジエンから調製した加硫物と比較した、本発明の一つ以上の実施形態により調製した官能化シス－１，４－ポリブタジエンから調製した加硫物のヒステリシスロス（ｔａｎδ）対ムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１３０℃）のプロット図である。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

本発明の一つ以上の実施形態によれば、配位触媒で共役ジエンモノマーを重合させることにより反応性ポリマーを調製し、その後、この反応性ポリマーを、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物との反応により官能化することができる。得られた官能化ポリマーは、タイヤ部品の製造に使用することができる。一つ以上の実施形態において、得られた官能化ポリマーは、シス－１，４－ポリジエンを含有し、有利なコールドフロー耐性を示し、そして有利に低いヒステリシスを示すタイヤ部品を提供する。

【００１５】

共役ジエンモノマーの例としては、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－エチル－１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、３－メチル－１，３－ペンタジエン、４－メチル－１，３－ペンタジエンおよび２，４－ヘキサジエンが挙げられる。２以上の共役ジエンの混合物もまた、共重合に利用してもよい。

【００１６】

一つ以上の実施形態において、配位重合によって反応性ポリマーを調製し、ここでは、配位触媒系を用いることでモノマーを重合させる。配位重合の重要なメカニズム特性は、書籍（例えば、Kuran, W.、配位重合の原理、ジョン ウィリー＆サン、ニューヨーク、２００１年）および総説（例えば、Mulhaupt, R., 高分子化学と物理学２００３、第２０４巻、第２８９～３２７頁）で論じられている。配位触媒は、活性金属中心に対するモノマーの配位または錯体形成を含むメカニズムにより、成長しているポリマー鎖へのモノマーの組み込みより前にモノマーの重合を開始させるものと考えられている。配位触媒の有利な特徴は、それらが、重合の立体化学制御をもたらし、それにより立体規則性のポリマーを生成できることである。当該分野において周知であるように、配位触媒を作り出すための方法が多数あるが、全ての方法において、最終的にモノマーに配位することができ、お

よび、活性金属中心と成長しているポリマー鎖との間の共有結合中にモノマーを組み込むことができる活性中間体を作り出す。

【００１７】

共役ジエンの配位重合は、中間体としてのπ－アリル錯体を経て進むと考えられている。配位触媒は、１、２、３または複数成分系とすることができる。一つ以上の実施形態において、重金属化合物（例えば、遷移金属化合物またはランタニド含有化合物）と、アルキル化剤（例えば、有機アルミニウム化合物）と、任意に他の共触媒成分（例えば、ルイス酸またはルイス塩基）とを混合することにより、配位触媒を形成し得る。一つ以上の実施形態において、かかる重金属化合物は、配位金属化合物と称されることがある。

【００１８】

配位触媒の調製には、様々な手段を用いることができる。一つ以上の実施形態において、配位触媒は、重合するモノマーに対して逐次的または同時に触媒成分を別々に添加することにより、インサイチューで形成してもよい。他の実施形態において、配位触媒を予備形成してもよい。即ち、触媒成分を、モノマーの不存在下または少量のモノマーの存在下で、重合系外で予備混合する。必要に応じ、得られた予備形成触媒組成物を熟成させ、その後、重合するモノマーに加えてもよい。

【００１９】

有用な配位触媒系としては、ランタニド系の触媒系が挙げられる。これらの触媒系は、失活させる前に、反応性鎖末端を有し、擬似リビングポリマーとも称されるシス－１，４－ポリジエンを有利に生成させる。他の配位触媒系も適用し得るが、ランタニド系触媒が特に有利であることが見出されているので、本発明の範囲を限定することなく、より詳しく述べる。

【００２０】

本発明の実施は、いかなる特定のランタニド系触媒の選択によっても制限されるわけではない。一つ以上の実施形態において、使用する触媒系は、（ａ）ランタニド含有化合物、（ｂ）アルキル化剤、および（ｃ）ハロゲン源を含む。別の実施形態において、ハロゲン源の代わりに、非配位性アニオンまたは非配位性アニオン前駆体を含有する化合物を使用することができる。これらの、または別の実施形態において、その他の有機金属化合物、即ち、ルイス塩基、および／または触媒修飾剤を、前述の材料または成分に加えて用いることができる。例えば、一実施形態において、ニッケル含有化合物を、参照することにより本明細書に組み込む米国特許第６，６９９，８１３号に開示されているような分子量調整剤として使用することができる。

【００２１】

前述の通り、本発明で使用する触媒系は、ランタニド含有化合物を含有することができる。本発明において有用なランタニド含有化合物は、ランタン、ネオジム、セリウム、プラセオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムおよびジジムのうちの少なくとも一つの原子を含む化合物である。一実施形態において、これらの化合物は、ネオジム、ランタン、サマリウムまたはジジムを含むことができる。本明細書で使用する「ジジム」という用語は、モナズ砂から得られる希土類元素の市販の混合物を意味する。さらに、本発明において有用なランタニド含有化合物は、元素ランタニドの形態とすることができる。

【００２２】

ランタニド含有化合物中のランタニド原子は、０、＋２、＋３および＋４酸化状態を含む、様々な酸化状態をとることができるが、これらに限定されない。一実施形態において、ランタニド原子が＋３酸化状態である三価のランタニド含有化合物を用いることができる。好適なランタニド含有化合物としては、ランタニドカルボン酸塩、ランタニド有機リン酸塩、ランタニド有機ホスホン酸塩、ランタニド有機ホスフィン酸塩、ランタニドカルバミン酸塩、ランタニドジチオカルバミン酸塩、ランタニドキサントゲン酸塩、ランタニドβ－ジケトネート、ランタニドアルコキシドまたはランタニドアリールオキシド、ラン

タニドハロゲン化物、ランタニド擬似ハロゲン化物、ランタニドオキシハライドおよび有機ランタニド化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【００２３】

一つ以上の実施形態において、ランタニド含有化合物は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素または脂環式炭化水素等の炭化水素溶媒に可溶である。しかしながら、炭化水素に不溶なランタニド含有化合物もまた、それらが重合媒体に懸濁して、触媒活性種を形成できるので、本発明において有用となる場合がある。

【００２４】

説明を簡単にするため、有用なランタニド含有化合物のさらなる考察は、ネオジム化合物に焦点を絞るが、当業者は、その他のランタニド金属に基づく同様の化合物を選択することができるであろう。

【００２５】

好適なネオジムカルボン酸塩としては、ネオジム蟻酸塩、ネオジム酢酸塩、ネオジムアクリル酸塩、ネオジムメタクリル酸塩、ネオジム吉草酸塩、ネオジムグルコン酸塩、ネオジムクエン酸塩、ネオジムフマル酸塩、ネオジム乳酸塩、ネオジムマレイン酸塩、ネオジムシュウ酸塩、ネオジム２－エチルヘキサノエート、ネオジムネオデカノエート（ネオジムバーサテートとしても知られる）、ネオジムナフテン酸塩、ネオジムステアリン酸塩、ネオジムオレイン酸塩、ネオジム安息香酸塩およびネオジムピコリン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。

【００２６】

好適なネオジム有機リン酸塩としては、ネオジムジブチルリン酸塩、ネオジムジペンチルリン酸塩、ネオジムジヘキシルリン酸塩、ネオジムジヘプチルリン酸塩、ネオジムジオクチルリン酸塩、ネオジムビス（１－メチルヘプチル）リン酸塩、ネオジムビス（２－エチルヘキシル）リン酸塩、ネオジムジデシルリン酸塩、ネオジムジドデシルリン酸塩、ネオジムジオクタデシルリン酸塩、ネオジムジオレイルリン酸塩、ネオジムジフェニルリン酸塩、ネオジムビス（ｐ－ノニルフェニル）リン酸塩、ネオジムブチル（２－エチルヘキシル）リン酸塩、ネオジム（１－メチルヘプチル）（２－エチルヘキシル）リン酸塩およびネオジム（２－エチルヘキシル）（ｐ－ノニルフェニル）リン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。

【００２７】

好適なネオジム有機ホスホン酸塩としては、ネオジムブチルホスホン酸塩、ネオジムペンチルホスホン酸塩、ネオジムヘキシルホスホン酸塩、ネオジムヘプチルホスホン酸塩、ネオジムオクチルホスホン酸塩、ネオジム（１－メチルヘプチル）ホスホン酸塩、ネオジム（２－エチルヘキシル）ホスホン酸塩、ネオジムデシルホスホン酸塩、ネオジムドデシルホスホン酸塩、ネオジムオクタデシルホスホン酸塩、ネオジムオレイルホスホン酸塩、ネオジムフェニルホスホン酸塩、ネオジム（ｐ－ノニルフェニル）ホスホン酸塩、ネオジムブチルブチルホスホン酸塩、ネオジムペンチルペンチルホスホン酸塩、ネオジムヘキシルヘキシルホスホン酸塩、ネオジムヘプチルヘプチルホスホン酸塩、ネオジムオクチルオクチルホスホン酸塩、ネオジム（１－メチルヘプチル）（１－メチルヘプチル）ホスホン酸塩、ネオジム（２－エチルヘキシル）（２－エチルヘキシル）ホスホン酸塩、ネオジムデシルデシルホスホン酸塩、ネオジムドデシルドデシルホスホン酸塩、ネオジムオクタデシルオクタデシルホスホン酸塩、ネオジムオレイルオレイルホスホン酸塩、ネオジムフェニルフェニルホスホン酸塩、ネオジム（ｐ－ノニルフェニル）（ｐ－ノニルフェニル）ホスホン酸塩、ネオジムブチル（２－エチルヘキシル）ホスホン酸塩、ネオジム（２－エチルヘキシル）ブチルホスホン酸塩、ネオジム（１－メチルヘプチル）（２－エチルヘキシル）ホスホン酸塩、ネオジム（２－エチルヘキシル）（１－メチルヘプチル）ホスホン酸塩、ネオジム（２－エチルヘキシル）（ｐ－ノニルフェニル）ホスホン酸塩およびネオジム（ｐ－ノニルフェニル）（２－エチルヘキシル）ホスホン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。

【００２８】

好適なネオジム有機ホスフィン酸塩としては、ネオジムブチルホスフィン酸塩、ネオジムペンチルホスフィン酸塩、ネオジムヘキシルホスフィン酸塩、ネオジムヘプチルホスフィン酸塩、ネオジムオクチルホスフィン酸塩、ネオジム（１－メチルヘプチル）ホスフィン酸塩、ネオジム（２－エチルヘキシル）ホスフィン酸塩、ネオジムデシルホスフィン酸塩、ネオジムドデシルホスフィン酸塩、ネオジムオクタデシルホスフィン酸塩、ネオジムオレイルホスフィン酸塩、ネオジムフェニルホスフィン酸塩、ネオジム（ｐ－ノニルフェニル）ホスフィン酸塩、ネオジムジブチルホスフィン酸塩、ネジオムジペンチルホスフィン酸塩、ネオジムジヘキシルホスフィン酸塩、ネオジムジヘプチルホスフィン酸塩、ネオジムジオクチルホスフィン酸塩、ネオジムビス（１－メチルヘプチル）ホスフィン酸塩、ネオジムビス（２－エチルヘキシル）ホスフィン酸塩、ネオジムジデシルホスフィン酸塩、ネオジムジドデシルホスフィン酸塩、ネオジムジオクタデシルホスフィン酸塩、ネオジムジオレイルホスフィン酸塩、ネオジムジフェニルホスフィン酸塩、ネオジムビス（ｐ－ノニルフェニル）ホスフィン酸塩、ネオジムブチル（２－エチルヘキシル）ホスフィン酸塩、ネオジム（１－メチルヘプチル）（２－エチルヘキシル）ホスフィン酸塩およびネオジム（２－エチルヘキシル）（ｐ－ノニルフェニル）ホスフィン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。

【００２９】

好適なネオジムカルバミン酸塩としては、ネオジムジメチルカルバミン酸塩、ネオジムジエチルカルバミン酸塩、ネオジムジイソプロピルカルバミン酸塩、ネオジムジブチルカルバミン酸塩およびネオジムジベンジルカルバミン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３０】

好適なネオジムジチオカルバミン酸塩としては、ネオジムジメチルジチオカルバミン酸塩、ネオジムジエチルジチオカルバミン酸塩、ネオジムジイソプロピルジチオカルバミン酸塩、ネオジムジブチルジチオカルバミン酸塩およびネオジムジベンジルジチオカルバミン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３１】

好適なネオジムキサントゲン酸塩としては、ネオジムメチルキサントゲン酸塩、ネオジムエチルキサントゲン酸塩、ネオジムイソプロピルキサントゲン酸塩、ネオジムブチルキサントゲン酸塩およびネオジムベンジルキサントゲン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３２】

好適なネオジムβ－ジケトネートとしては、ネオジムアセチルアセトネート、ネオジムトリフルオロアセチルアセトネート、ネオジムヘキサフルオロアセチルアセトネート、ネオジムベンゾイルアセトネートおよびネオジム２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオネートが挙げられるが、これらに限定されない。

【００３３】

好適なネオジムアルコキシドまたはネオジムアリールオキシドとしては、ネオジムメトキシド、ネオジムエトキシド、ネオジムイソプロポキシド、ネオジム２－エチルヘキソキシド、ネオジムフェノキシド、ネオジムノニルフェノキシドおよびネオジムナフトキシドが挙げられるが、これらに限定されない。

【００３４】

好適なネオジムハロゲン化物としては、ネオジムフッ化物、ネオジム塩化物、ネオジム臭化物およびネオジムヨウ化物が挙げられるが、これらに限定されない。好適なネオジム擬似ハロゲン化物としては、ネオジムシアン化物、ネオジムシアン酸塩、ネオジムチオシアン酸塩、ネオジムアジドおよびネオジムフェロシアン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。好適なネオジムオキシハライドとしては、ネオジムオキシフルオライド、ネオジムオキシクロライドおよびネオジムオキシブロマイドが挙げられるが、これらに限定されない。不活性な有機溶媒中でこの種のネオジム化合物を可溶化するための助剤として、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）等のルイス塩基を使用してもよい。ランタニドハロゲン

化物、ランタニドオキシハライドまたはハロゲン原子を含むその他のランタニド含有化合物を使用するとき、かかるランタニド含有化合物は、前述の触媒系におけるハロゲン源の全部または一部としても機能する。

【００３５】

本明細書で使用する「有機ランタニド化合物」という用語は、少なくとも一つのランタニド－炭素結合を含む任意のランタニド含有化合物を指す。これらの化合物は、限定されるものではないが、主にシクロペンタジエニル（Ｃｐ）配位子、置換シクロペンタジエニル配位子、アリル配位子および置換アリル配位子を含むものである。好適な有機ランタニド化合物としては、Cp_3Ln、Cp_2LnR、Cp_2LnCl、$CpLnCl_2$、Ｃｐ Ｌｎ（シクロオクタテトラエン）、$(C_5Me_5)_2LnR$、LnR_3、Ｌｎ（アリル）$_3$およびＬｎ（アリル）$_2$Ｃｌ[式中、Ｌｎはランタニド原子を表し、Ｒはヒドロカルビル基を表す]が挙げられるが、これらに限定されない。一つ以上の実施形態において、本発明において有用なヒドロカルビル基は、例えば、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子およびリン原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

【００３６】

前述の通り、本発明で使用する触媒系は、アルキル化剤を含むことができる。一つ以上の実施形態において、ヒドロカルビル化剤とも呼ばれるアルキル化剤は、一つ以上のヒドロカルビル基を別の金属に転移できる有機金属化合物を含む。一般に、これらの剤は、１族、２族および３族金属（ＩＡ族、ＩＩＡ族およびＩＩＩＡ族金属）等の陽性金属の有機金属化合物を含む。本発明において有用なアルキル化剤としては、有機アルミニウム化合物および有機マグネシウム化合物が挙げられるが、これらに限定されない。本明細書で使用する「有機アルミニウム化合物」という用語は、少なくとも一つのアルミニウム－炭素結合を含む任意のアルミニウム化合物を指す。一つ以上の実施形態において炭化水素に可溶である有機アルミニウム化合物を使用することができる。本明細書で使用する「有機マグネシウム化合物」という用語は、少なくとも一つのマグネシウム－炭素結合を含む任意のマグネシウム化合物を指す。一つ以上の実施形態において炭化水素に可溶である有機マグネシウム化合物を使用することができる。以下に詳述するように、好適なアルキル化剤のうちの数種類は、ハロゲン化物の形態とすることができる。アルキル化剤がハロゲン原子を含むとき、かかるアルキル化剤は、前述の触媒系におけるハロゲン源の全部または一部としても機能する。

【００３７】

一つ以上の実施形態において、使用できる有機アルミニウム化合物としては、一般式：AlR_nX_{3-n}［式中、各Ｒは、独立して、炭素原子を介してアルミニウム原子に結合する一価の有機基とすることができ、各Ｘは、独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシレート基、アルコキシド基またはアリールオキシド基とすることができ、ｎは、１～３の整数とすることができる］で表される化合物が挙げられる。一つ以上の実施形態において、各Ｒは、独立して、アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、置換シクロアルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アリル基およびアルキニル基等のヒドロカルビル基とすることができ、各基は１個から、またはかかる基を形成する炭素原子の適切な最少個数から、約２０個の炭素原子を含む。かかるヒドロカルビル基は、限定されるものではないが、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子およびリン原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

【００３８】

一般式：AlR_nX_{3-n}で表される有機アルミニウム化合物の種類としては、トリヒドロカルビルアルミニウム化合物、ジヒドロカルビルアルミニウムヒドリド化合物、ヒドロカルビルアルミニウムジヒドリド化合物、ジヒドロカルビルアルミニウムカルボキシレート化合物、ヒドロカルビルアルミニウムビス（カルボキシレート）化合物、ジヒドロカルビルアルミニウムアルコキシド化合物、ヒドロカルビルアルミニウムジアルコキシド化合物、ジヒドロカルビルアルミニウムハライド化合物、ヒドロカルビルアルミニウムジハ

ライド化合物、ジヒドロカルビルアルミニウムアリールオキシド化合物およびヒドロカルビルアルミニウムジアリールオキシド化合物が挙げられるが、これらに限定されない。一実施形態において、かかるアルキル化剤は、トリヒドロカルビルアルミニウム化合物、ジヒドロカルビルアルミニウムヒドリド化合物、および／またはヒドロカルビルアルミニウムジヒドリド化合物を含むことができる。一実施形態において、かかるアルキル化剤が有機アルミニウムヒドリド化合物を含むとき、参照することにより本明細書に組み込む米国特許第７，００８，８９９号に開示されているように、ハロゲン化スズによって前述のハロゲン源を提供することができる。

【００３９】

好適なトリヒドロカルビルアルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ－ｎ－プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ－ｎ－ブチルアルミニウム、トリ－ｔ－ブチルアルミニウム、トリ－ｎ－ペンチルアルミニウム、トリネオペンチルアルミニウム、トリ－ｎ－ヘキシルアルミニウム、トリ－ｎ－オクチルアルミニウム、トリス（２－エチルヘキシル）アルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリス（１－メチルシクロペンチル）アルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ－ｐ－トリルアルミニウム、トリス（２，６－ジメチルフェニル）アルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジエチルフェニルアルミニウム、ジエチル－ｐ－トリルアルミニウム、ジエチルベンジルアルミニウム、エチルジフェニルアルミニウム、エチルジ－ｐ－トリルアルミニウムおよびエチルジベンジルアルミニウムが挙げられるが、これらに限定されない。

【００４０】

好適なジヒドロカルビルアルミニウムヒドリド化合物としては、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジ－ｎ－プロピルアルミニウムヒドリド、ジイソプロピルアルミニウムヒドリド、ジ－ｎ－ブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジ－ｎ－オクチルアルミニウムヒドリド、ジフェニルアルミニウムヒドリド、ジ－ｐ－トリルアルミニウムヒドリド、ジベンジルアルミニウムヒドリド、フェニルエチルアルミニウムヒドリド、フェニル－ｎ－プロピルアルミニウムヒドリド、フェニルイソプロピルアルミニウムヒドリド、フェニル－ｎ－ブチルアルミニウムヒドリド、フェニルイソブチルアルミニウムヒドリド、フェニル－ｎ－オクチルアルミニウムヒドリド、ｐ－トリルエチルアルミニウムヒドリド、ｐ－トリル－ｎ－プロピルアルミニウムヒドリド、ｐ－トリルイソプロピルアルミニウムヒドリド、ｐ－トリル－ｎ－ブチルアルミニウムヒドリド、ｐ－トリルイソブチルアルミニウムヒドリド、ｐ－トリル－ｎ－オクチルアルミニウムヒドリド、ベンジルエチルアルミニウムヒドリド、ベンジル－ｎ－プロピルアルミニウムヒドリド、ベンジルイソプロピルアルミニウムヒドリド、ベンジル－ｎ－ブチルアルミニウムヒドリド、ベンジルイソブチルアルミニウムヒドリドおよびベンジル－ｎ－オクチルアルミニウムヒドリドが挙げられるが、これらに限定されない。

【００４１】

好適なヒドロカルビルアルミニウムジヒドリド化合物としては、エチルアルミニウムジヒドリド、ｎ－プロピルアルミニウムジヒドリド、イソプロピルアルミニウムジヒドリド、ｎ－ブチルアルミニウムジヒドリド、イソブチルアルミニウムジヒドリドおよびｎ－オクチルアルミニウムジヒドリドが挙げられるが、これらに限定されない。

【００４２】

好適なジヒドロカルビルアルミニウムハライド化合物としては、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ－ｎ－プロピルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジ－ｎ－ブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジ－ｎ－オクチルアルミニウムクロライド、ジフェニルアルミニウムクロライド、ジ－ｐ－トリルアルミニウムクロライド、ジベンジルアルミニウムクロライド、フェニルエチルアルミニウムクロライド、フェニル－ｎ－プロピルアルミニウムクロライド、フェニルイソプロピルアルミニウムクロライド、フェニル－ｎ－ブチルアルミニウムクロライド、フェニルイソブチルアルミニウムクロライド、フェニル－ｎ－オクチルアルミニウムク

ロライド、ｐ－トリルエチルアルミニウムクロライド、ｐ－トリル－ｎ－プロピルアルミニウムクロライド、ｐ－トリルイソプロピルアルミニウムクロライド、ｐ－トリル－ｎ－ブチルアルミニウムクロライド、ｐ－トリルイソブチルアルミニウムクロライド、ｐ－トリル－ｎ－オクチルアルミニウムクロライド、ベンジルエチルアルミニウムクロライド、ベンジル－ｎ－プロピルアルミニウムクロライド、ベンジルイソプロピルアルミニウムクロライド、ベンジル－ｎ－ブチルアルミニウムクロライド、ベンジルイソブチルアルミニウムクロライドおよびベンジル－ｎ－オクチルアルミニウムクロライドが挙げられるが、これらに限定されない。

【００４３】

好適なヒドロカルビルアルミニウムジハライド化合物としては、エチルアルミニウムジクロライド、ｎ－プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、ｎ－ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドおよびｎ－オクチルアルミニウムジクロライドが挙げられるが、これらに限定されない。

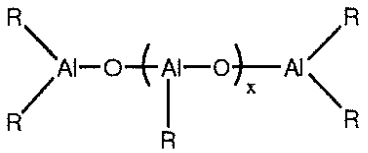
【００４４】

一般式：AlR_nX_{3-n}で表されるアルキル化剤として有用な他の有機アルミニウム化合物としては、ジメチルアルミニウムヘキサノエート、ジエチルアルミニウムオクトエート、ジイソブチルアルミニウム２－エチルヘキサノエート、ジメチルアルミニウムネオデカノエート、ジエチルアルミニウムステアレート、ジイソブチルアルミニウムオレエート、メチルアルミニウムビス（ヘキサノエート）、エチルアルミニウムビス（オクトエート）、イソブチルアルミニウムビス（２－エチルヘキサノエート）、メチルアルミニウムビス（ネオデカノエート）、エチルアルミニウムビス（ステアレート）、イソブチルアルミニウムビス（オレエート）、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジイソブチルアルミニウムフェノキシド、メチルアルミニウムジメトキシド、エチルアルミニウムジメトキシド、イソブチルアルミニウムジメトキシド、メチルアルミニウムジエトキシド、エチルアルミニウムジエトキシド、イソブチルアルミニウムジエトキシド、メチルアルミニウムジフェノキシド、エチルアルミニウムジフェノキシドおよびイソブチルアルミニウムジフェノキシドが挙げられるが、これらに限定されない。

【００４５】

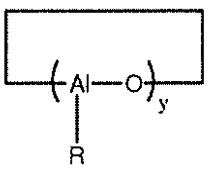
本発明におけるアルキル化剤としての使用に好適な他の種類の有機アルミニウム化合物としては、アルミノキサン類が挙げられる。アルミノキサン類は、一般式：

【化３】



で表すことのできるオリゴマー状の直鎖アルミノキサン類、および一般式：

【化４】



で表すことのできるオリゴマー状の環式アルミノキサン類［式中、ｘは１～約１００、または約１０～約５０の整数とすることができ；ｙは２～約１００、または約３～約２０の整数とすることができ；各Ｒは、独立して、炭素原子を介してアルミニウム原子に結合する一価の有機基とすることができる］を含むことができる。一実施形態において、各Ｒは、限定されるものではないが、独立して、アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、置換シクロアルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アリル基およびアルキニル基等のヒドロカルビル基とすることができ、各基は１個から、またはかかる基を形成する炭素原子の適切な最少個数から、約２０個の炭素原子を含む。また、これらのヒドロカルビル基は、限定されるものではないが、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子およびリン原子等のヘテロ原子を含んでもよい。本願で使用するアルミノキサンのモル数は、オリゴマー状のアルミノキサン分子のモル数ではなくアルミニウム原子のモル数を指すことに注意すべきである。この慣行は、アルミノキサン類を利用する触媒系の技術分野において一般に採用されている。

【００４６】

アルミノキサン類は、トリヒドロカルビルアルミニウム化合物と水を反応させることによって調製できる。この反応は、例えば（１）トリヒドロカルビルアルミニウム化合物を有機溶媒に溶解させ、その後、水と接触させる方法、（２）トリヒドロカルビルアルミニウム化合物を、例えば金属塩中に含まれる結晶水、または無機化合物もしくは有機化合物に吸着された水と反応させる方法、（３）トリヒドロカルビルアルミニウム化合物を、重合させるモノマーまたはモノマー溶液の存在下で水と反応させる方法、等の既知の方法に従って実施できる。

【００４７】

好適なアルミノキサン化合物としては、メチルアルミノキサン（「ＭＡＯ」）、変性メチルアルミノキサン（「ＭＭＡＯ」）、エチルアルミノキサン、ｎ－プロピルアルミノキサン、イソプロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、ｎ－ペンチルアルミノキサン、ネオペンチルアルミノキサン、ｎ－ヘキシルアルミノキサン、ｎ－オクチルアルミノキサン、２－エチルヘキシルアルミノキサン、シクロヘキシルアルミノキサン、１－メチルシクロペンチルアルミノキサン、フェニルアルミノキサンおよび２，６－ジメチルフェニルアルミノキサンが挙げられる。変性メチルアルミノキサンは、メチルアルミノキサンの約２０～８０％のメチル基を、当業者に既知の方法を用いてC_2からC_{12}のヒドロカルビル基、好ましくはイソブチル基で置換することにより形成できる。

【００４８】

アルミノキサン類は、単独で、または他の有機アルミニウム化合物と組み合わせて使用できる。一実施形態において、メチルアルミノキサンと、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等の少なくとも一種の他の有機アルミニウム化合物（例えば、AlR_nX_{3-n}）とを組み合わせて使用することができる。参照によりその全体を本明細書に取り込む米国特許出願公開第２００８／０１８２９５４号には、アルミノキサンと有機アルミニウム化合物を組み合わせて使用することができる他の例が記載されている。

【００４９】

前述の通り、本発明において有用なアルキル化剤は、有機マグネシウム化合物を含むことができる。一つ以上の実施形態において、使用可能な有機アルミニウム化合物としては、一般式：MgR_2［式中、各Ｒは、独立して、炭素原子を介してマグネシウム原子に結合している一価の有機基とすることができる］で表される化合物が挙げられる。一つ以上の実施形態において、各Ｒは、限定されるものではないが、独立して、アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、置換シクロアルケニル基、アリール基、アリル基、置換アリール基、アラルキル基、アルカリール基およびアルキニル基とすることができ、各基は１個から、またはかかる基を形成する炭素原子の適切な最少個数から、約２０個の炭素原子を含む。また、これらのヒドロカルビル

基は、限定されるものではないが、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、硫黄原子およびリン原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

【００５０】

一般式：ＭｇＲ$_2$で表される好適な有機マグネシウム化合物としては、ジエチルマグネシウム、ジ－ｎ－プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジフェニルマグネシウムおよびジベンジルマグネシウムが挙げられるが、これらに限定されない。

【００５１】

アルキル化剤として使用可能な他の種類の有機マグネシウム化合物としては、一般式：ＲＭｇＸ［式中、Ｒは、炭素原子を介してマグネシウム原子に結合する一価の有機基とすることができ、Ｘは、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシレート基、アルコキシド基またはアリールオキシド基とすることができる］で表される化合物が挙げられる。アルキル化剤がハロゲン原子を含む有機マグネシウム化合物であるとき、かかる有機マグネシウム化合物は、アルキル化剤および、触媒系におけるハロゲン源の少なくとも一部の両方として機能する。一つ以上の実施形態において、Ｒは、限定されるものではないが、アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、置換シクロアルケニル基、アリール基、アリル基、置換アリール基、アラルキル基、アルカリール基およびアルキニル基とすることができ、各基は１個から、またはかかる基を形成する炭素原子の適切な最少個数から、約２０個の炭素原子を含む。また、これらのヒドロカルビル基は、限定されるものではないが、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子およびリン原子等のヘテロ原子を含んでもよい。一実施態様において、Ｘはカルボキシレート基、アルコキシド基またはアリールオキシド基とすることができ、ここで、各基は１～約２０個の範囲の炭素原子を含む。

【００５２】

一般式：ＲＭｇＸで表される有機マグネシウム化合物の種類としては、ヒドロカルビルマグネシウムヒドリド、ヒドロカルビルマグネシウムハライド、ヒドロカルビルマグネシウムカルボキシレート、ヒドロカルビルマグネシウムアルコキシドおよびヒドロカルビルマグネシウムアリールオキシドが挙げられるが、これらに限定されない。

【００５３】

一般式：ＲＭｇＸで表される好適な有機マグネシウム化合物としては、メチルマグネシウムヒドリド、エチルマグネシウムヒドリド、ブチルマグネシウムヒドリド、ヘキシルマグネシウムヒドリド、フェニルマグネシウムヒドリド、ベンジルマグネシウムヒドリド、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムクロライド、ベンジルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムブロマイド、ヘキシルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムブロマイド、ベンジルマグネシウムブロマイド、メチルマグネシウムヘキサノエート、エチルマグネシウムヘキサノエート、ブチルマグネシウムヘキサノエート、ヘキシルマグネシウムヘキサノエート、フェニルマグネシウムヘキサノエート、ベンジルマグネシウムヘキサノエート、メチルマグネシウムエトキシド、エチルマグネシウムエトキシド、ブチルマグネシウムエトキシド、ヘキシルマグネシウムエトキシド、フェニルマグネシウムエトキシド、ベンジルマグネシウムエトキシド、メチルマグネシウムフェノキシド、エチルマグネシウムフェノキシド、ブチルマグネシウムフェノキシド、ヘキシルマグネシウムフェノキシド、フェニルマグネシウムフェノキシド、およびベンジルマグネシウムフェノキシドが挙げられるが、これらに限定されない。

【００５４】

前述の通り、本発明で使用する触媒系は、ハロゲン源を含むことができる。本明細書で使用する「ハロゲン源」という用語は、少なくとも一つのハロゲン原子を含む任意の物質を指す。一つ以上の実施形態において、前述のランタニド含有化合物および／または前述のアルキル化剤が少なくとも一つのハロゲン原子を含有するとき、そのどちらか一方また

はその両方によって、ハロゲン源の少なくとも一部を提供することができる。言い換えれば、ランタニド含有化合物は、ランタニド含有化合物と、ハロゲン源の少なくとも一部の、両方として機能する。同様に、アルキル化剤は、アルキル化剤と、ハロゲン源の少なくとも一部の、両方として機能する。

【００５５】

他の実施形態において、ハロゲン源の少なくとも一部は、別個の異なるハロゲン含有化合物の形態で触媒系中に存在させることができる。ハロゲン源として、一つ以上のハロゲン原子を含有する様々な化合物またはその混合物を使用することができる。ハロゲン原子の例としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素が挙げられるが、これらに限定されない。二種以上のハロゲン原子の組合せもまた利用可能である。炭化水素溶媒に可溶であるハロゲン含有化合物は、本発明での使用に適している。しかしながら、炭化水素に不溶なハロゲン含有化合物は重合系に懸濁して触媒活性種を形成できるので、これもまた有用である。

【００５６】

使用可能なハロゲン含有化合物の有用な種類としては、元素状態のハロゲン、混合ハロゲン、ハロゲン化水素、有機ハロゲン化物、無機ハロゲン化物、金属ハロゲン化物および有機金属ハロゲン化物が挙げられるが、これらに限定されない。

【００５７】

本発明での使用に好適な元素状態のハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素が挙げられるが、これらに限定されない。好適な混合ハロゲンのいくつかの種類例としては、ヨウ素一塩化物、ヨウ素一臭化物、ヨウ素三塩化物およびヨウ素五フッ化物が挙げられる。

【００５８】

ハロゲン化水素としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素およびヨウ化水素が挙げられるが、これらに限定されない。

【００５９】

有機ハロゲン化物としては、ｔ－ブチルクロライド、ｔ－ブチルブロマイド、アリルクロライド、アリルブロマイド、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、クロロ－ジ－フェニルメタン、ブロモ－ジ－フェニルメタン、トリフェニルメチルクロライド、トリフェニルメチルブロマイド、ベンジリデンクロライド、ベンジリデンブロマイド、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ベンゾイルクロライド、ベンゾイルブロマイド、プロピオニルクロライド、プロピオニルブロマイド、メチルクロロフォルメートおよびメチルブロモフォルメートが挙げられるが、これらに限定されない。

【００６０】

無機ハロゲン化物としては、三塩化リン、三臭化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、四フッ化ケイ素、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、三塩化ヒ素、三臭化ヒ素、三ヨウ化ヒ素、四塩化セレン、四臭化セレン、四塩化テルル、四臭化テルルおよび四ヨウ化テルルが挙げられるが、これらに限定されない。

【００６１】

金属ハロゲン化物としては、四塩化スズ、四臭化スズ、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三ヨウ化アルミニウム、三フッ化アルミニウム、三塩化ガリウム、三臭化ガリウム、三ヨウ化ガリウム、三フッ化ガリウム、三塩化インジウム、三臭化インジウム、三ヨウ化インジウム、三フッ化インジウム、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、二塩化亜鉛、二臭化亜鉛、二ヨウ化亜鉛および二フッ化亜鉛が挙げられるが、これらに限定されない。

【００６２】

有機金属ハロゲン化物としては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジメチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムブロマイド、

ジメチルアルミニウムフルオライド、ジエチルアルミニウムフルオライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムジブロマイド、エチルアルミニウムジブロマイド、メチルアルミニウムジフルオライド、エチルアルミニウムジフルオライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライド、メチルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムブロマイド、メチルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムブロマイド、ベンジルマグネシウムクロライド、トリメチルスズクロライド、トリメチルスズブロマイド、トリエチルスズクロライド、トリエチルスズブロマイド、ジ－ｔ－ブチルスズジクロライド、ジ－ｔ－ブチルスズジブロマイド、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズジブロマイド、トリブチルスズクロライドおよびトリブチルスズブロマイドが挙げられるが、これらに限定されない。

【００６３】

一つ以上の実施形態において、前述の触媒系は、非配位性アニオンまたは非配位性アニオン前駆体を含有する化合物を含むことができる。一つ以上の実施形態において、前述のハロゲン源の代わりに、非配位性アニオンまたは非配位性アニオン前駆体を含有する化合物を使用することができる。非配位性アニオンは、立体障害のために例えば触媒系の活性中心と配位結合を形成しない、立体的にかさ高いアニオンである。本発明において有用な非配位性アニオンとして、テトラアリールボレートアニオンおよびフッ化テトラアリールボレートアニオンが挙げられるが、これらに限定されない。また、非配位性アニオンを含む化合物は、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオン等の対カチオンも含むことができる。典型的な対カチオンとしては、トリアリールカルボニウムカチオンおよびＮ，Ｎ－ジアルキルアニリニウムカチオンが挙げられるが、これらに限定されない。非配位性アニオンおよび対カチオンを含む化合物の例としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボレートおよびＮ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【００６４】

非配位性アニオン前駆体もまた、この実施形態において使用できる。非配位性アニオン前駆体は、反応条件下で非配位性アニオンを形成することができる化合物である。有用な非配位性アニオン前駆体として、トリアリールボロン化合物BR_3［式中、Ｒは、ペンタフルオロフェニル基または３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル基等の強電子求引性アリール基である］が挙げられるが、これらに限定されない。

【００６５】

本発明で使用するランタニド系触媒組成物は、前述の触媒成分を組み合わせて、または混合して形成することができる。一つ以上の活性触媒種がランタニド系触媒成分の組合せによりもたらされると考えられているが、様々な触媒の成分または構成要素の間の相互作用または反応の程度は、正確には知られていない。従って、「触媒組成物」という用語は、成分の単一混合物、物理的または化学的な引力により生じる様々な成分の錯体、成分の化学反応生成物またはこれらの組合せを包含するために使用する。

【００６６】

前述のランタニド系触媒組成物は、広範な触媒濃度および触媒成分比率にわたり、共役ジエンを重合させてシス－１，４－ポリジエンにするための高い触媒活性を有し得る。いくつかの因子が、触媒成分のいずれか一つの最適濃度に影響を及ぼし得る。例えば、触媒成分は相互作用によって活性種を形成し得るので、いずれか一つの触媒成分の最適濃度は、その他の触媒成分の濃度に依存し得る。

【００６７】

一つ以上の実施形態において、ランタニド含有化合物に対するアルキル化剤のモル比（アルキル化剤／Ｌｎ）は、約１：１から約１，０００：１、他の実施形態においては約２：１から約５００：１、他の実施形態においては約５：１から約２００：１まで変えることができる。

【００６８】

アルミノキサンと、少なくとも一つの他の有機アルミニウム試薬との両方をアルキル化剤として使用する実施形態において、ランタニド含有化合物に対するアルミノキサンのモル比（アルミノキサン／Ｌｎ）は、５：１から約１０００：１、他の実施形態においては約１０：１から約７００：１、他の実施形態においては約２０：１から約５００：１まで変えることができ；また、ランタニド含有化合物に対する少なくとも一つの他の有機アルミニウム化合物のモル比は、約１：１から約２００：１、他の実施形態においては約２：１から約１５０：１、他の実施形態においては約５：１から約１００：１まで変えることができる。

【００６９】

ランタニド含有化合物に対するハロゲン含有化合物のモル比は、ランタニド含有化合物中のランタニド原子のモル数に対する、ハロゲン源中のハロゲン原子のモル数の比（ハロゲン／Ｌｎ）の観点から見ると最も上手く説明される。一つ以上の実施形態において、ハロゲン／Ｌｎモル比は、約０．５：１から約２０：１、他の実施形態においては約１：１から約１０：１、他の実施形態においては約２：１から約６：１まで変えることができる。

【００７０】

さらに別の実施形態において、ランタニド含有化合物に対する非配位性アニオンまたは非配位性アニオン前駆体のモル比（Ａｎ／Ｌｎ）は、約０．５：１から約２０：１、他の実施形態においては約０．７５：１から約１０：１、他の実施形態においては約１：１から約６：１としてもよい。

【００７１】

ランタニド系触媒組成物は、様々な方法で形成できる。

【００７２】

一実施形態において、ランタニド系触媒組成物は、モノマーおよび溶媒を含む溶液に、またはバルクモノマーに、触媒成分を逐次的にまたは同時に追加することによってインサイチューで形成してもよい。一実施形態において、最初にアルキル化剤を加え、次にランタニド含有化合物を加え、その後、ハロゲン源または非配位性アニオン若しくは非配位性アニオン前駆体を含有する化合物を加えることができる。

【００７３】

他の実施形態において、ランタニド系触媒組成物を予備形成してもよい。即ち、触媒成分を、モノマーの不存在下または少量の少なくとも一種の共役ジエンモノマーの存在下で、約－２０℃～約８０℃の適当な温度とし、重合系外で予備混合する。触媒の予備形成に使用できる共役ジエンモノマーの量は、ランタニド含有化合物１モルあたり約１～約５００モル、他の実施形態においては約５～約２５０モル、他の実施形態においては約１０～約１００モルの範囲とすることができる。必要に応じ、得られた触媒組成物を、重合させるモノマーに追加する前に熟成させてもよい。

【００７４】

さらに別の実施形態において、ランタニド系触媒組成物を、二段階の手順を使用して形成してもよい。第一の段階は、モノマーの不存在下または少量の少なくとも一つの共役ジエンモノマーの存在下で、約－２０℃～約８０℃の適当な温度で、アルキル化剤とランタニド含有化合物を混合することを含み得る。第一の段階で使用するモノマーの量は、前述した触媒の予備形成と同様としてもよい。第二の段階では、第一の段階で形成した混合物と、ハロゲン源、非配位性アニオンまたは非配位性アニオン前駆体とを、重合させるモノマーに、逐次的にまたは同時に投入することができる。

【００７５】

一つ以上の実施形態においては、触媒の重合系への送達を促進するために、触媒を溶解または懸濁させるキャリアとして溶媒を使用してもよい。他の実施形態において、モノマーをキャリアとして使用することができる。さらに他の実施形態において、触媒を、何れの溶媒を使用せず、そのままの状態で使用することができる。

【００７６】

一つ以上の実施形態において、好適な溶媒としては、触媒の存在下でのモノマーの重合中に、重合を受けず、または成長しているポリマー鎖に組み込まれない有機化合物が挙げられる。一つ以上の実施形態において、これらの有機種は、常温および常圧において液体である。一つ以上の実施形態において、これらの有機溶媒は、触媒に対して不活性である。典型的な有機溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素等の、沸点の低いまたは比較的低い炭化水素が挙げられる。芳香族炭化水素の非限定的な例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼンおよびメシチレンが挙げられる。脂肪族炭化水素の非限定的な例としては、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－ノナン、ｎ－デカン、イソペンタン、イソヘキサン類、イソペンタン類、イソオクタン類、２，２－ジメチルブタン、石油エーテル、ケロシンおよび石油スピリットが挙げられる。また、脂環式炭化水素の非限定的な例としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンおよびメチルシクロヘキサンが挙げられる。また、上記炭化水素の混合物を使用してもよい。当該分野において周知であるように、環境上の理由から、好ましくは脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素を使用してもよい。低沸点炭化水素溶媒は、通常、重合が終了し次第、ポリマーから分離する。

【００７７】

有機溶媒の他の例としては、油展ポリマーに通常使用する炭化水素油等の、高分子量の高沸点炭化水素が挙げられる。これらの油の例としては、パラフィン油、芳香油、ナフテン油、ヒマシ油以外の植物油、並びにＭＥＳ、ＴＤＡＥ、ＳＲＡＥおよび重質ナフテン油等の低ＰＣＡ油が挙げられる。これらの炭化水素は不揮発性なので、通常、分離を必要とせず、ポリマー中に組み込まれたままである。

【００７８】

本発明による反応性ポリマーの製造は、共役ジエンモノマーを、触媒的に効果的な量の配位触媒の存在下で重合させることにより達成することができる。触媒、共役ジエンモノマー、および使用する場合には任意の溶媒の導入により、反応性ポリマーを形成する重合混合物を形成する。使用する触媒の量は、使用する触媒の種類、成分の純度、重合温度、所望の重合速度および転化率、所望の分子量、並びにその他の多くの因子等、様々な因子の相互作用に依存し得る。従って、「触媒的に効果的な量の触媒を使用し得る」と述べる以外には、触媒の具体的な量を明確に示すことができない。

【００７９】

一つ以上の実施形態において、使用する配位金属化合物（例えば、ランタニド含有化合物）の量は、モノマー１００ｇに対して約０．００１～約２ミリモル、他の実施形態においては約０．００５～約１ミリモル、他の実施形態においては約０．０１～約０．２ミリモルまで変えることができる。

【００８０】

一つ以上の実施形態において、相当な量の溶媒を含む重合系で重合を行ってもよい。一実施形態において、重合するモノマーと生成したポリマーとの両方が溶媒に可溶な、溶液重合系を使用してもよい。他の実施形態においては、生成するポリマーが不溶である溶媒を選択し、沈殿重合系を使用してもよい。どちらの場合も、触媒の調製に使用する溶媒の量に加えて、通常、ある量の溶媒を重合系に追加してもよい。追加の溶媒は、触媒の調製に使用する溶媒と同一でも異なっていてもよい。典型的な溶媒は、前述の通りである。一つ以上の実施形態において、重合混合物の溶媒含有量は、重合混合物の総重量に対して、２０重量％より多くてもよく、他の実施形態においては５０重量％より多くてもよく、さらに他の実施形態においては８０重量％より多くてもよい。

【００８１】
他の実施形態において、使用する重合系は、一般に、実質的に溶媒を含まないまたは必要最低限量の溶媒を含むバルク重合系を検討してもよい。当業者は、バルク重合プロセス（即ち、モノマーが溶媒として働くプロセス）の利点を理解するであろうから、かかる重合系は、バルク重合を実施することにより求められる利点に悪影響を及ぼすであろう溶媒の量よりも少ない溶媒を含む。一つ以上の実施形態において、重合混合物の溶媒含有量は、重合混合物の総重量に対して、約２０重量％未満であってもよく、他の実施形態においては約１０重量％未満であってもよく、さらに他の実施形態においては約５重量％未満であってもよい。他の実施形態において、重合混合物は、使用する原材料に伴う溶媒以外に溶媒を含まない。さらに他の実施形態において、重合混合物は、溶媒を実質的に含まず、このことは、さもなければ重合プロセスに相当の影響を及ぼすであろう量の溶媒が不存在であることを指す。溶媒を実質的に含まない重合系は、溶媒が実質的に全くないとみなすことができる。特定の実施形態において、重合混合物は、溶媒を含まない。
【００８２】
当該分野において周知の任意の従来型の重合容器中で重合を実施してもよい。一つ以上の実施形態において、従来型の撹拌槽リアクター中で溶液重合を実施できる。他の実施形態において、特にモノマー転化率が約６０％未満の場合には、従来型の撹拌槽リアクター中でバルク重合を実施できる。さらに他の実施形態において、特にバルク重合プロセスでのモノマー転化率が、通常高粘性セメントを生じる約６０％よりも高いような場合には、重合下の粘性セメントがピストンによりまたは大体がピストンにより動かされる細長い形状のリアクター中でバルク重合を実施してもよい。例えば、自己洗浄式の一軸スクリューまたは二軸スクリュー撹拌機に沿ってセメントを押し出す押出機は、この目的に適している。有用なバルク重合プロセスの例は、参照して本明細書に組み込む米国特許出願第７，３５１，７７６号に開示されている。
【００８３】
一つ以上の実施形態において、重合に使用する成分は全て、単一の容器（例えば、従来型の撹拌槽リアクター）中で混合することができ、および、重合プロセスの全ての工程を、この容器中で実施することができる。他の実施形態においては、成分のうちの二つ以上を一つの容器中で予備混合して、その後、モノマー（または少なくともその主要部）の重合を行う別の容器に移し替えることができる。
【００８４】
重合は、バッチプロセス、連続プロセスまたは半連続プロセスで実施することができる。半連続プロセスにおいては、必要に応じてモノマーを断続的に投入し、既に重合したモノマーと入れ替える。一つ以上の実施形態においては、重合混合物の温度を約－１０℃～約２００℃、他の実施形態においては約０℃～約１５０℃、他の実施形態においては約２０℃～約１００℃の範囲内に維持することで、重合が進む条件を制御してもよい。一つ以上の実施形態において、重合熱は、熱的に制御されたリアクターのジャケットによる外部冷却、リアクターに接続された還流冷却器を用いたモノマーの蒸発および凝縮による内部冷却、またはこれら二つの方法の組み合わせによって除去し得る。また、圧力を約０．１気圧～約５０気圧、他の実施形態においては約０．５気圧～約２０気圧、他の実施形態においては約１気圧～約１０気圧として重合を行うことで、重合条件を制御してもよい。一つ以上の実施形態において、重合を行う圧力としては、モノマーの大部分を確実に液相にする圧力が挙げられる。これらの、または他の実施形態において、嫌気性条件下で重合混合物を保持してもよい。
【００８５】
得られたポリマー鎖の一部または全部は、重合混合物を失活させる前は、反応性鎖末端を有することがある。上述の通り、配位触媒で調製する反応性ポリマーは、擬似リビングポリマーと称されることがある。一つ以上の実施形態において、反応性ポリマーを含む重合混合物は、活性重合混合物と称されることがある。反応性末端を有するポリマー鎖の割合は、触媒の種類、モノマーの種類、成分の純度、重合温度、モノマー転化率、およびそ

の他の多くの因子等、様々な因子の相互作用に依存する。一つ以上の実施形態においては、ポリマー鎖の少なくとも約２０％が反応性末端を有し、他の実施形態においてはポリマー鎖の少なくとも約５０％が反応性末端を有し、さらに他の実施形態においてはポリマー鎖の少なくとも約８０％が反応性末端を有する。何れにしても、反応性ポリマーは、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物と反応して、本発明の官能化ポリマーを形成することができる。

【００８６】

一つ以上の実施形態において、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物としては、一つ以上の保護されたアミノ基および一つ以上のシアノ基を含有する化合物が挙げられる。本明細書のため、および説明を簡単にするため、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物を、単にニトリル化合物を称することがある。

【００８７】

一つ以上の実施形態において、ニトリル基とも称されることのあるシアノ基は、式：－Ｃ≡Ｎで定義することができる。

【００８８】

一つ以上の実施形態において、保護されたアミノ基としては、親アミノ基（即ち、－NH_2）の二つの水素原子が、ヒドロカルビル基またはシリル基等の他の置換基で置換されることにより形成させた又は得られるアミノ基が挙げられる。保護されたアミノ基がシリル基およびヒドロカルビル基を含む場合、かかる基はモノシリル化アミノ基と称されることがある。保護されたアミノ基が二つのシリル基を含む場合、かかる基はジシリル化アミノ基と称されることがある。保護されたアミノ基が二つのヒドロカルビル基を含む場合、かかる基はジヒドロカルビルアミノ基と称されることがある。

【００８９】

保護されたアミノ基の典型的な種類としては、ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ基、ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ基、１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル基、（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ基、（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ基、１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル基、ジヒドロカルビルアミノ基および１－アザ－１－シクロヒドロカルビル基が挙げられるが、これらに限定されない。

【００９０】

ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ基の具体例としては、ビス（トリメチルシリル）アミノ基、ビス（トリエチルシリル）アミノ基、ビス（トリイソプロピルシリル）アミノ基、ビス（トリ－ｎ－プロピルシリル）アミノ基、ビス（トリイソブチルシリル）アミノ基、ビス（トリ－ｔ－ブチルシリル）アミノ基およびビス（トリフェニルシリル）アミノ基が挙げられるが、これらに限定されない。

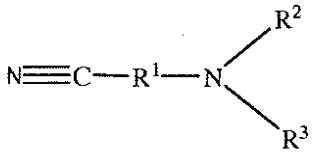
【００９１】

ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ基の具体例としては、ビス（ジメチルヒドロシリル）アミノ基、ビス（ジエチルヒドロシリル）アミノ基、ビス（ジイソプロピルヒドロシリル）アミノ基、ビス（ジ－ｎ－プロピルヒドロシリル）アミノ基、ビス（ジイソブチルヒドロシリル）アミノ基、ビス（ジ－ｔ－ブチルヒドロシリル）アミノ基およびビス（ジフェニルヒドロシリル）アミノ基が挙げられるが、これらに限定されない。

【００９２】

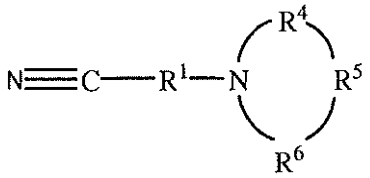
１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル基の具体例としては、２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル基、２，２，５，５－テトラエチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル基、２，２，５，５－テトラフェニル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル基、２，２，６，６－テトラメチル－１－アザ－２，６－ジシラ－１－シクロヘキシル基、２，２，６，６－テトラエチル－１－アザ－２，６－ジシラ－１－シクロヘキシル基および２，２，６，６－テトラフェニル－１－アザ－２，６－ジシラ－１－シクロヘキシル基が挙げられるが、これらに限定されない。

【００９３】
（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ基の具体例としては、（トリメチルシリル）（メチル）アミノ基、（トリエチルシリル）（メチル）アミノ基、（トリフェニルシリル）（メチル）アミノ基、（トリメチルシリル）（エチル）アミノ基、（トリエチルシリル）（フェニル）アミノ基および（トリイソプロピルシリル）（メチル）アミノ基が挙げられるが、これらに限定されない。
【００９４】
（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ基の具体例としては、（ジメチルヒドロシリル）（メチル）アミノ基、（ジエチルヒドロシリル）（メチル）アミノ基、（ジイソプロピルヒドロシリル）（メチル）アミノ基、（ジ－ｎ－プロピルヒドロシリル）（エチル）アミノ基、（ジイソブチルヒドロシリル）（フェニル）アミノ基、（ジ－ｔ－ブチルヒドロシリル）（フェニル）アミノ基および（ジフェニルヒドロシリル）（フェニル）アミノ基が挙げられるが、これらに限定されない。
【００９５】
１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル基の具体例としては、２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル基、２，２－ジエチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル基、２，２－ジフェニル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル基、２，２－ジイソプロピル－１－アザ－２－シラ－１－シクロヘキシル基、２，２－ジブチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロヘキシル基および２，２－ジフェニル－１－アザ－２－シラ－１－シクロヘキシル基が挙げられるが、これらに限定されない。
【００９６】
ジヒドロカルビルアミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ－ｎ－プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ－ｎ－ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基、（メチル）（シクロヘキシル）アミノ基、（エチル）（シクロヘキシル）アミノ基、（メチル）（フェニル）アミノ基、（エチル）（フェニル）アミノ基、（メチル）（ベンジル）アミノ基および（エチル）（ベンジル）アミノ基が挙げられるが、これらに限定されない。
【００９７】
１－アザ－１－シクロヒドロカルビル基の具体例としては、アジリジノ基、アゼチジノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、ホモピペリジノ基、モルホリノ基、Ｎ－メチルピペラジノ基およびＮ－メチルホモピペラジノ基が挙げられるが、これらに限定されない。
【００９８】
一つ以上の実施形態において、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物は、式Ｉ：
【化５】



［式中、R^1は二価の有機基であり、R^2およびR^3はそれぞれ独立して一価の有機基若しくは加水分解性の基であるか、R^2およびR^3は結合して二価の有機基を形成する］で定義され得る。一つ以上の実施形態において、R^2およびR^3が結合して形成する二価の有機基は、一つ以上の加水分解性の基を含み得る。R^2およびR^3が結合して二価の有機基を形成する一つ以上の実施形態において、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物は、式ＩＩ：

【化６】



［式中、Ｒ[1]およびＲ[5]はそれぞれ独立して二価の有機基であり、Ｒ[4]およびＲ[6]は、それぞれ独立して結合または加水分解性の基である］で表され得る。

【００９９】

一つ以上の実施形態において、一価の有機基としては、限定されるものではないが、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルカリール基またはアルキニル基が挙げられる。置換ヒドロカルビル基は、一つ以上の水素原子がアルキル基等の置換基で置換されたヒドロカルビル基を含む。一つ以上の実施形態において、これらの基は、１個から、またはかかる基を形成する炭素原子の適切な最少個数から、約２０個の炭素原子を含み得る。また、これらの基は、限定されるものではないが、窒素原子、ホウ素原子、酸素原子、ケイ素原子、硫黄原子、スズ原子およびリン原子等のヘテロ原子も含んでもよい。

【０１００】

一つ以上の実施形態において、加水分解性の基は、非水環境または水を含まない若しくは実質的に含まない環境で比較的安定であり、従って窒素原子と化学的に結合したままである基または置換基を含む。しかしながら、水、水分または水若しくは水分を含有する物質に一旦晒すと、加水分解性の基または置換基が加水分解し、それによって窒素原子から開裂する。結果として、加水分解性の基は水素原子で置換される。

【０１０１】

典型的な加水分解性の基としては、トリヒドロカルビルシリル基およびジヒドロカルビルヒドロシリル基が挙げられる。トリヒドロカルビルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ－ｎ－プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ－ｎ－ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、トリ－ｔ－ブチルシリル基、トリフェニルシリル基およびｔ－ブチルジメチルシリル基が挙げられる。ジヒドロカルビルヒドロシリル基の具体例としては、ジメチルヒドロシリル基、ジエチルヒドロシリル基、ジ－ｎ－プロピルヒドロシリル基、ジイソプロピルヒドロシリル基、ジ－ｎ－ブチルヒドロシリル基、ジイソブチルヒドロシリル基、ジ－ｔ－ブチルヒドロシリル基およびジフェニルヒドロシリル基が挙げられる。また、保護されたアミノ基からシリル基を除去するために、触媒も使用してよい。好適な触媒としては、テトラブチルアンモニウムフルオリド、塩酸等の強酸および四塩化チタン等のルイス酸が挙げられる。

【０１０２】

一つ以上の実施形態において、二価の有機基としては、限定されるものではないが、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキニレン基、若しくはアリーレン基等のヒドロカルビレン基または置換ヒドロカルビレン基が挙げられる。置換ヒドロカルビレン基は、一つ以上の水素原子がアルキル基等の置換基で置換されたヒドロカルビレン基を含む。一つ以上の実施形態において、これらの基は、１個若しくは２個から、またはかかる基を形成する炭素原子の適切な最少個数から、約２０個の炭素原子を含み得る。また、これらの基は、限定されるものではないが、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子、スズ原子およびリン原子等の一つ以上のヘテロ原子も含んでもよい。

【０１０３】

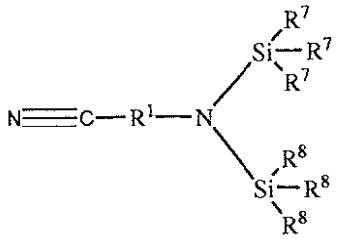
一つ以上の実施形態において、二価の有機基Ｒ[1]は、非複素環基である。他の実施形態において、二価の有機基Ｒ[1]は、複素環基である。一つ以上の実施形態において、二価の

有機基Ｒ[1]は、非環式で二価の有機基（直鎖状または分枝状）であり、一つ以上のヘテロ原子を含んでも含まなくてもよい。他の実施形態において、二価の有機基Ｒ[1]は、環式で二価の有機基であり、ヘテロ原子を持っていない。一つ以上の実施形態において、二価の有機基Ｒ[1]は、一つ以上の追加の保護されたアミノ基および／または一つ以上の追加のシアノ基を含んでもよい。

【０１０４】

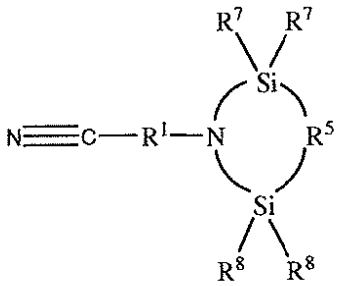
特定の実施形態において、式ＩのＲ[2]およびＲ[3]は、それぞれ独立してシリル基であり、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物は、式ＩＩＩ：

【化７】



［式中、Ｒ[1]は二価の有機基であり、Ｒ[7]およびＲ[8]はそれぞれ独立して水素原子または一価の有機基であるか、Ｒ[7]のうちの少なくとも一つおよびＲ[8]のうちの少なくとも一つが結合して二価の有機基を形成する］で表すことができる。Ｒ[7]およびＲ[8]が結合して二価の有機基を形成する一つ以上の実施形態において、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物は、式ＩＶ：

【化８】



［式中、Ｒ[1]およびＲ[5]は、それぞれ独立して二価の有機基であり、Ｒ[7]およびＲ[8]は、それぞれ独立して水素原子または一価の有機基である］で表すことができる。

【０１０５】

保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物の典型的な種類としては、アレーンカルボニトリル化合物、アルカンカルボニトリル化合物、アルケンカルボニトリル化合物、アルキンカルボニトリル化合物、シクロアルカンカルボニトリル化合物、シクロアルケンカルボニトリル化合物、シクロアルキンカルボニトリル化合物、および複素環式ニトリル化合物等のニトリル化合物に由来する化合物が挙げられる。当業者は、アレーンカルボニトリル化合物が、一つ以上の水素原子がシアノ基で置換されたアレーン化合物を含むことを理解し、また、当業者は、他の種類のニトリル化合物についても同様に見なせることを理解する。

【０１０６】

保護されたアミノ基を含有するアレーンカルボニトリル化合物の典型例としては、ベン

ゾニトリル、４－フェニルベンゾニトリル、４－メチルベンゾニトリル、５－インデンカルボニトリル、２－ナフタレンカルボニトリル、２，３－ナフタレンジカルボニトリル、９－フェナントレンカルボニトリル、９，１０－フェナントレンジカルボニトリル、９－アントラセンカルボニトリルおよび１－アズレンカルボニトリル等のアレーンカルボニトリル化合物に由来する化合物が挙げられる。

【０１０７】

保護されたアミノ基を含有するアルカンカルボニトリル化合物の典型例としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、イソバレロニトリル、ピバロニトリル、１－ヘキサンニトリルおよび１－ヘプタンニトリル等のアルカンカルボニトリル化合物に由来する化合物が挙げられる。

【０１０８】

保護されたアミノ基を含有するアルケンカルボニトリル化合物の典型例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、３－ブテンニトリル、２－メチル－２－ブテンニトリル、２－ペンテンニトリル、３－ペンテンニトリル、４－ペンテンニトリル、５－ヘキセンニトリル、２－メチレングルタロニトリル、６－ヘプテンニトリル、フマロニトリル、メチレンマロノニトリルおよびベンジリデンマロノニトリル等のアルケンカルボニトリル化合物に由来する化合物が挙げられる。

【０１０９】

保護されたアミノ基を含有するアルキンカルボニトリル化合物の典型例としては、３－ブチンニトリル、２－ペンチンニトリル、３－ペンチンニトリル、４－ペンチンニトリルおよび５－ヘキシンニトリル等のアルキンカルボニトリル化合物に由来する化合物が挙げられる。

【０１１０】

保護されたアミノ基を含有するシクロアルカンカルボニトリル化合物の典型例としては、シクロプロパンカルボニトリル、シクロブタンカルボニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリルおよびシクロヘプタンカルボニトリル等のシクロアルカンカルボニトリル化合物に由来する化合物が挙げられる。

【０１１１】

保護されたアミノ基を含有するシクロアルケンカルボニトリル化合物の典型例としては、１－シクロプロペンカルボニトリル、１－シクロブテンカルボニトリル、１－シクロペンテンカルボニトリル、１－シクロヘキセンカルボニトリルおよび１－シクロヘプテンカルボニトリル等のシクロアルケンカルボニトリル化合物に由来する化合物が挙げられる。

【０１１２】

保護されたアミノ基を含有する複素環式ニトリル化合物の典型例としては、２－ピリジンカルボニトリル、３－ピリジンカルボニトリル、４－ピリジンカルボニトリル、２－ピリミジンカルボニトリル、４－ピリミジンカルボニトリル、５－ピリミジンカルボニトリル、ピラジンカルボニトリル、３－ピリダジンカルボニトリルおよび４－ピリダジンカルボニトリル等の複素環式ニトリル化合物に由来する化合物が挙げられる。

【０１１３】

保護されたアミノ基を含有するアレーンカルボニトリル化合物の典型的な種類としては、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アレーンカルボニトリル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アレーンカルボニトリル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アレーンカルボニトリル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アレーンカルボニトリル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アレーンカルボニトリル、（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アレーンカルボニトリル、（ジヒドロカルビルアミノ）アレーンカルボニトリルおよび（１－アザ－１－シクロヒドロカルビル）アレーンカルボニトリルが挙げられる。

【０１１４】

保護されたアミノ基を含有するアルカンカルボニトリル化合物の典型的な種類としては

、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アルカンカルボニトリル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アルカンカルボニトリル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アルカンカルボニトリル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルカンカルボニトリル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルカンカルボニトリル、（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アルカンカルボニトリル、（ジヒドロカルビルアミノ）アルカンカルボニトリルおよび（１－アザ－１－シクロヒドロカルビル）アルカンカルボニトリルが挙げられる。

【０１１５】

保護されたアミノ基を含有するアルケンカルボニトリル化合物の典型的な種類としては、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アルケンカルボニトリル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アルケンカルボニトリル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アルケンカルボニトリル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルケンカルボニトリル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルケンカルボニトリル、（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アルケンカルボニトリル、（ジヒドロカルビルアミノ）アルケンカルボニトリルおよび（１－アザ－１－シクロヒドロカルビル）アルケンカルボニトリルが挙げられる。

【０１１６】

保護されたアミノ基を含有するアルキンカルボニトリル化合物の典型的な種類としては、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アルキンカルボニトリル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アルキンカルボニトリル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アルキンカルボニトリル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルキンカルボニトリル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルキンカルボニトリル、（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アルキンカルボニトリル、（ジヒドロカルビルアミノ）アルキンカルボニトリルおよび（１－アザ－１－シクロヒドロカルビル）アルキンカルボニトリルが挙げられる。

【０１１７】

保護されたアミノ基を含有するシクロアルカンカルボニトリル化合物の典型的な種類としては、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］シクロアルカンカルボニトリル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］シクロアルカンカルボニトリル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルカンカルボニトリル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］シクロアルカンカルボニトリル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］シクロアルカンカルボニトリル、（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルカンカルボニトリル、（ジヒドロカルビルアミノ）シクロアルカンカルボニトリルおよび（１－アザ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルカンカルボニトリルが挙げられる。

【０１１８】

保護されたアミノ基を含有するシクロアルケンカルボニトリル化合物の典型的な種類としては、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］シクロアルケンカルボニトリル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］シクロアルケンカルボニトリル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルケンカルボニトリル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］シクロアルケンカルボニトリル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］シクロアルケンカルボニトリル、（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルケンカルボニトリル、（ジヒドロカルビルアミノ）シクロアルケンカルボニトリルおよび（１－アザ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルケンカルボニトリルが挙げられる。

【０１１９】

保護されたアミノ基を含有するシクロアルキンカルボニトリル化合物の典型的な種類と

しては、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］シクロアルキンカルボニトリル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］シクロアルキンカルボニトリル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルキンカルボニトリル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］シクロアルキンカルボニトリル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］シクロアルキンカルボニトリル、（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルキンカルボニトリル、（ジヒドロカルビルアミノ）シクロアルキンカルボニトリルおよび（１－アザ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルキンカルボニトリルが挙げられる。

【０１２０】

保護されたアミノ基を含有する複素環式ニトリル化合物の典型的な種類としては、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］複素環式ニトリル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］複素環式ニトリル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）複素環式ニトリル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］複素環式ニトリル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］複素環式ニトリル、（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）複素環式ニトリル、（ジヒドロカルビルアミノ）複素環式ニトリルおよび（１－アザ－１－シクロヒドロカルビル）複素環式ニトリルが挙げられる。

【０１２１】

保護されたアミノ基を含有するアレーンカルボニトリル化合物の具体例としては、２－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ベンゾニトリル、３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ベンゾニトリル、４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ベンゾニトリル、２－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］ベンゾニトリル、３－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］ベンゾニトリル、４－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］ベンゾニトリル、２－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）ベンゾニトリル、３－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）ベンゾニトリル、４－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）ベンゾニトリル、２－［（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）メチル］ベンゾニトリル、３－［（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）メチル］ベンゾニトリル、４－［（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）メチル］ベンゾニトリル、２－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］ベンゾニトリル、３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］ベンゾニトリル、４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］ベンゾニトリル、２－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］ベンゾニトリル、３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］ベンゾニトリル、４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］ベンゾニトリル、２－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）ベンゾニトリル、３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）ベンゾニトリル、４－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）ベンゾニトリル、２－［（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）メチル］ベンゾニトリル、３－［（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）メチル］ベンゾニトリル、４－［（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）メチル］ベンゾニトリル、２－（ジメチルアミノ）ベンゾニトリル、３－（ジメチルアミノ）ベンゾニトリル、４－（ジメチルアミノ）ベンゾニトリル、４－（ジエチルアミノ）ベンゾニトリル、４－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）ベンゾニトリル、４－（ジイソプロピルアミノ）ベンゾニトリル、４－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）ベンゾニトリル、４－（ジイソブチルアミノ）ベンゾニトリル、４－（ジシクロヘキシルアミノ）ベンゾニトリル、４－（ジフェニルアミノ）ベンゾニトリル、４－（ジベンジルアミノ）ベンゾニトリル、４－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］ベンゾニトリル、４－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］ベンゾニトリル、４－［（メチル）（フェニル）アミノ］ベンゾニトリル、４－［（エチル

）（フェニル）アミノ］ベンゾニトリル、４－［（メチル）（ベンジル）アミノ］ベンゾニトリル、４－［（エチル）（ベンジル）アミノ］ベンゾニトリル、２－（ジメチルアミノメチル）ベンゾニトリル、３－（ジメチルアミノメチル）ベンゾニトリル、４－（ジメチルアミノメチル）ベンゾニトリル、４－アジリジノベンゾニトリル、４－アゼチジノベンゾニトリル、４－ピロリジノベンゾニトリル、４－ピペリジノベンゾニトリル、４－ホモピペリジノベンゾニトリル、４－モルホリノベンゾニトリル、４－（Ｎ－メチルピペラジノ）ベンゾニトリル、４－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）ベンゾニトリル、４－（アジリジノメチル）ベンゾニトリル、４－（アゼチジノメチル）ベンゾニトリル、４－（ピロリジノメチル）ベンゾニトリル、４－（ピペリジノメチル）ベンゾニトリル、４－（ホモピペリジノメチル）ベンゾニトリル、４－（モルホリノメチル）ベンゾニトリル、４－［（Ｎ－メチルピペラジノ）メチル］ベンゾニトリルおよび４－［（Ｎ－メチルホモピペラジノ）メチル］ベンゾニトリルが挙げられる。

【０１２２】

保護されたアミノ基を含有するアルカンカルボニトリル化合物の具体例としては、［ビス（トリメチルシリル）アミノ］アセトニトリル、３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピオニトリル、４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ブチロニトリル、５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］バレロニトリル、（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）アセトニトリル、３－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）プロピオニトリル、４－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）ブチロニトリル、５－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）バレロニトリル、［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］アセトニトリル、［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］アセトニトリル、３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］プロピオニトリル、３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］プロピオニトリル、４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］ブチロニトリル、４－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］ブチロニトリル、５－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］バレロニトリル、５－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］バレロニトリル、Ｎ－トリメチルシリル－３，３’－イミノジプロピオニトリル、Ｎ－トリメチルシリルイミノジアセトニトリル、（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）アセトニトリル、３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）プロピオニトリル、４－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）ブチロニトリル、５－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）バレロニトリル、（ジメチルアミノ）アセトニトリル、（ジエチルアミノ）アセトニトリル、（ジフェニルアミノ）アセトニトリル、３－（ジメチルアミノ）プロピオニトリル、３－（ジエチルアミノ）プロピオニトリル、３－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）プロピオニトリル、３－（ジイソプロピルアミノ）プロピオニトリル、３－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）プロピオニトリル、３－（ジイソブチルアミノ）プロピオニトリル、３－（ジシクロヘキシルアミノ）プロピオニトリル、３－（ジフェニルアミノ）プロピオニトリル、３－［ビス（シアノエチル）アミノ］プロピオニトリル、３－（ジベンジルアミノ）プロピオニトリル、３－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］プロピオニトリル、３－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］プロピオニトリル、３－［（メチル）（フェニル）アミノ］プロピオニトリル、３－［（エチル）（フェニル）アミノ］プロピオニトリル、３－［（メチル）（ベンジル）アミノ］プロピオニトリル、３－［（エチル）（ベンジル）アミノ］プロピオニトリル、４－（ジメチルアミノ）ブチロニトリル、４－（ジエチルアミノ）ブチロニトリル、４－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）ブチロニトリル、４－（ジイソプロピルアミノ）ブチロニトリル、４－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）ブチロニトリル、４－（ジイソブチルアミノ）ブチロニトリル、４－（ジシクロヘキシルアミノ）ブチロニトリル、４－（ジフェニルアミノ）ブチロニトリル、４－（ジベンジルアミノ）ブチロニトリル、４－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］ブチロニトリル、４－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］ブチロニトリル、４

－［（メチル）（フェニル）アミノ］ブチロニトリル、４－［（エチル）（フェニル）アミノ］ブチロニトリル、４－［（メチル）（ベンジル）アミノ］ブチロニトリル、４－［（エチル）（ベンジル）アミノ］ブチロニトリル、５－（ジメチルアミノ）バレロニトリル、５－（ジエチルアミノ）バレロニトリル、５－（ジフェニルアミノ）バレロニトリル、アジリジノアセトニトリル、アゼチジノアセトニトリル、ピロリジノアセトニトリル、ピペリジノアセトニトリル、ホモピペリジノアセトニトリル、モルホリノアセトニトリル、（Ｎ－メチルピペラジノ）アセトニトリル、（Ｎ－メチルホモピペラジノ）アセトニトリル、３－アジリジノプロピオニトリル、３－アゼチジノプロピオニトリル、３－ピロリジノプロピオニトリル、３－ピペリジノプロピオニトリル、３－ホモピペリジノプロピオニトリル、３－モルホリノプロピオニトリル、３－（Ｎ－メチルピペラジノ）プロピオニトリル、３－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）プロピオニトリル、４－アジリジノブチロニトリル、４－アゼチジノブチロニトリル、４－ピロリジノブチロニトリル、４－ピペリジノブチロニトリル、４－ホモピペリジノブチロニトリル、４－モルホリノブチロニトリル、４－（Ｎ－メチルピペラジノ）ブチロニトリル、４－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）ブチロニトリル、５－アジリジノバレロニトリル、５－アゼチジノバレロニトリル、５－ピロリジノバレロニトリル、５－ピペリジノバレロニトリル、５－ホモピペリジノバレロニトリル、５－モルホリノバレロニトリル、５－（Ｎ－メチルピペラジノ）バレロニトリルおよび５－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）バレロニトリルが挙げられる。

【０１２３】

保護されたアミノ基を含有するアルケンカルボニトリル化合物の具体例としては、３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］クロトノニトリル、３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－４－ペンテンニトリル、３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－５－ヘキセンニトリル、３－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）クロトノニトリル、３－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）－４－ペンテンニトリル、３－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）－５－ヘキセンニトリル、３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］クロトノニトリル、３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］クロトノニトリル、３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－４－ペンテンニトリル、３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－４－ペンテンニトリル、３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－５－ヘキセンニトリル、３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－５－ヘキセンニトリル、３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）クロトノニトリル、３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－４－ペンテンニトリル、３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－５－ヘキセンニトリル、３－（ジメチルアミノ）アクリロニトリル、３－（ジメチルアミノ）クロトノニトリル、３－（ジエチルアミノ）クロトノニトリル、３－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）クロトノニトリル、３－（ジイソプロピルアミノ）クロトノニトリル、３－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）クロトノニトリル、３－（ジイソブチルアミノ）クロトノニトリル、３－（ジシクロヘキシルアミノ）クロトノニトリル、３－（ジフェニルアミノ）クロトノニトリル、３－（ジベンジルアミノ）クロトノニトリル、３－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］クロトノニトリル、３－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］クロトノニトリル、３－［（メチル）（フェニル）アミノ］クロトノニトリル、３－［（エチル）（フェニル）アミノ］クロトノニトリル、３－［（メチル）（ベンジル）アミノ］クロトノニトリル、３－［（エチル）（ベンジル）アミノ］クロトノニトリル、３－（ジメチルアミノ）－４－ペンテンニトリル、３－（ジエチルアミノ）－４－ペンテンニトリル、３－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）－４－ペンテンニトリル、３－（ジイソプロピルアミノ）－４－ペンテンニトリル、３－（ジ－ｎ－ブチルルアミノ）－４－ペンテンニトリル、３－（ジイソブチルアミノ）－４－ペンテンニトリル、３－（ジシクロヘキシルアミノ）－４－ペンテンニトリル、３－（ジフェニルアミノ）－４－ペンテンニトリル、３－（ジベンジルアミノ）－４－ペンテンニトリル、３－［（メチル）（シクロヘキシル）

アミノ］－４－ペンテンニトリル、３－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］－４－ペンテンニトリル、３－［（メチル）（フェニル）アミノ］－４－ペンテンニトリル、３－［（エチル）（フェニル）アミノ］－４－ペンテンニトリル、３－［（メチル）（ベンジル）アミノ］－４－ペンテンニトリル、３－［（エチル）（ベンジル）アミノ］－４－ペンテンニトリル、３－（ジメチルアミノ）－５－ヘキセンニトリル、３－（ジエチルアミノ）－５－ヘキセンニトリル、３－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）－５－ヘキセンニトリル、３－（ジイソプロピルアミノ）－５－ヘキセンニトリル、３－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－５－ヘキセンニトリル、３－（ジイソブチルアミノ）－５－ヘキセンニトリル、３－（ジシクロヘキシルアミノ）－５－ヘキセンニトリル、３－（ジフェニルアミノ）－５－ヘキセンニトリル、３－（ジベンジルアミノ）－５－ヘキセンニトリル、３－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］－５－ヘキセンニトリル、３－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］－５－ヘキセンニトリル、３－［（メチル）（フェニル）アミノ］－５－ヘキセンニトリル、３－［（エチル）（フェニル）アミノ］－５－ヘキセンニトリル、３－［（メチル）（ベンジル）アミノ］－５－ヘキセンニトリル、３－［（エチル）（ベンジル）アミノ］－５－ヘキセンニトリル、３－アジリジノクロトノニトリル、３－アゼチジノクロトノニトリル、３－ピロリジノクロトノニトリル、３－ピペリジノクロトノニトリル、３－ホモピペリジノクロトノニトリル、３－モルホリノクロトノニトリル、３－（Ｎ－メチルピペラジノ）クロトノニトリル、３－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）クロトノニトリル、３－アジリジノ－４－ペンテンニトリル、３－アゼチジノ－４－ペンテンニトリル、３－ピロリジノ－４－ペンテンニトリル、３－ピペリジノ－４－ペンテンニトリル、３－ホモピペリジノ－４－ペンテンニトリル、３－モルホリノ－４－ペンテンニトリル、３－（Ｎ－メチルピペラジノ）－４－ペンテンニトリル、３－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）－４－ペンテンニトリル、３－アジリジノ－５－ヘキセンニトリル、３－アゼチジノ－５－ヘキセンニトリル、３－ピロリジノ－５－ヘキセンニトリル、３－ピペリジノ－５－ヘキセンニトリル、３－ホモピペリジノ－５－ヘキセンニトリル、３－モルホリノ－５－ヘキセンニトリル、３－（Ｎ－メチルピペラジノ）－５－ヘキセンニトリルおよび３－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）－５－ヘキセンニトリルが挙げられる。

【０１２４】

保護されたアミノ基を含有する具体的なアルキンカルボニトリル化合物としては、３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－４－ペンチンニトリル、３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－５－ヘキシンニトリル、３－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）－４－ペンチンニトリル、３－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）－５－ヘキシンニトリル、３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－４－ペンチンニトリル、３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－４－ペンチンニトリル、３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－５－ヘキシンニトリル、３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－５－ヘキシンニトリル、３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－４－ペンチンニトリル、３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－５－ヘキシンニトリル、３－（ジメチルアミノ）－４－ペンチンニトリル、３－（ジエチルアミノ）－４－ペンチンニトリル、３－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）－４－ペンチンニトリル、３－（ジイソプロピルアミノ）－４－ペンチンニトリル、３－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－４－ペンチンニトリル、３－（ジイソブチルアミノ）－４－ペンチンニトリル、３－（ジシクロヘキシルアミノ）－４－ペンチンニトリル、３－（ジフェニルアミノ）－４－ペンチンニトリル、３－（ジベンジルアミノ）－４－ペンチンニトリル、３－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］－４－ペンチンニトリル、３－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］－４－ペンチンニトリル、３－［（メチル）（フェニル）アミノ］－４－ペンチンニトリル、３－［（エチル）（フェニル）アミノ］－４－ペンチンニトリル、３－［（メチル）（ベンジル）アミノ］－４－ペンチンニトリル、３－［（エチル）（ベンジル）アミノ］－４－ペンチンニトリル、３－（ジメチルアミノ）－５－ヘキシンニトリル、３－（ジエチルアミノ）－５－ヘキ

シンニトリル、３－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）－５－ヘキシンニトリル、３－（ジイソプロピルアミノ）－５－ヘキシンニトリル、３－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－５－ヘキシンニトリル、３－（ジイソブチルアミノ）－５－ヘキシンニトリル、３－（ジシクロヘキシルアミノ）－５－ヘキシンニトリル、３－（ジフェニルアミノ）－５－ヘキシンニトリル、３－（ジベンジルアミノ）－５－ヘキシンニトリル、３－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］－５－ヘキシンニトリル、３－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］－５－ヘキシンニトリル、３－［（メチル）（フェニル）アミノ］－５－ヘキシンニトリル、３－［（エチル）（フェニル）アミノ］－５－ヘキシンニトリル、３－［（メチル）（ベンジル）アミノ］－５－ヘキシンニトリル、３－［（エチル）（ベンジル）アミノ］－５－ヘキシンニトリル、３－アジリジノ－４－ペンチンニトリル、３－アゼチジノ－４－ペンチンニトリル、３－ピロリジノ－４－ペンチンニトリル、３－ピペリジノ－４－ペンチンニトリル、３－ホモピペリジノ－４－ペンチンニトリル、３－モルホリノ－４－ペンチンニトリル、３－（Ｎ－メチルピペラジノ）－４－ペンチンニトリル、３－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）－４－ペンチンニトリル、３－アジリジノ－５－ヘキシンニトリル、３－アゼチジノ－５－ヘキシンニトリル、３－ピロリジノ－５－ヘキシンニトリル、３－ピペリジノ－５－ヘキシンニトリル、３－ホモピペリジノ－５－ヘキシンニトリル、３－モルホリノ－５－ヘキシンニトリル、３－（Ｎ－メチルピペラジノ）－５－ヘキシンニトリルおよび３－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）－５－ヘキシンニトリルが挙げられる。

【０１２５】

保護されたアミノ基を含有するシクロアルカンカルボニトリル化合物の具体例としては、３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロペンタンカルボニトリル、４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロヘキサンカルボニトリル、３－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）シクロペンタンカルボニトリル、４－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）シクロヘキサンカルボニトリル、３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］シクロペンタンカルボニトリル、３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］シクロペンタンカルボニトリル、４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］シクロヘキサンカルボニトリル、４－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］シクロヘキサンカルボニトリル、３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）シクロペンタンカルボニトリル、４－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）シクロヘキサンカルボニトリル、３－（３－ジメチルアミノフェニル）シクロプロパン－１，１，２，２－テトラカルボニトリル、３－（ジメチルアミノ）シクロペンタンカルボニトリル、３－（ジエチルアミノ）シクロペンタンカルボニトリル、３－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）シクロペンタンカルボニトリル、３－（ジイソプロピルアミノ）シクロペンタンカルボニトリル、３－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）シクロペンタンカルボニトリル、３－（ジイソブチルアミノ）シクロペンタンカルボニトリル、３－（ジシクロヘキシルアミノ）シクロペンタンカルボニトリル、３－（ジフェニルアミノ）シクロペンタンカルボニトリル、３－（ジベンジルアミノ）シクロペンタンカルボニトリル、３－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］シクロペンタンカルボニトリル、３－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］シクロペンタンカルボニトリル、３－［（メチル）（フェニル）アミノ］シクロペンタンカルボニトリル、３－［（エチル）（フェニル）アミノ］シクロペンタンカルボニトリル、３－［（メチル）（ベンジル）アミノ］シクロペンタンカルボニトリル、３－［（エチル）（ベンジル）アミノ］シクロペンタンカルボニトリル、４－（ジメチルアミノ）シクロヘキサンカルボニトリル、４－（ジエチルアミノ）シクロヘキサンカルボニトリル、４－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）シクロヘキサンカルボニトリル、４－（ジイソプロピルアミノ）シクロヘキサンカルボニトリル、４－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）シクロヘキサンカルボニトリル、４－（ジイソブチルアミノ）シクロヘキサンカルボニトリル、３－（ジシクロヘキシルアミノ）シクロヘキサンカルボニトリル、４－（ジフェニルアミノ）シクロヘキサンカルボニトリル、４－（ジベンジルアミノ）シクロヘキサンカルボニトリル、４－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］シクロヘ

キサンカルボニトリル、４－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］シクロヘキサンカルボニトリル、４－［（メチル）（フェニル）アミノ］シクロヘキサンカルボニトリル、４－［（エチル）（フェニル）アミノ］シクロヘキサンカルボニトリル、４－［（メチル）（ベンジル）アミノ］シクロヘキサンカルボニトリル、４－［（エチル）（ベンジル）アミノ］シクロヘキサンカルボニトリル、４－アジリジノシクロペンタンカルボニトリル、３－アゼチジノシクロペンタンカルボニトリル、３－ピロリジノシクロペンタンカルボニトリル、３－ピペリジノシクロペンタンカルボニトリル、３－ホモピペリジノシクロペンタンカルボニトリル、３－モルホリノシクロペンタンカルボニトリル、３－（Ｎ－メチルピペラジノ）シクロペンタンカルボニトリル、３－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）シクロペンタンカルボニトリル、４－アジリジノシクロヘキサンカルボニトリル、４－アゼチジノシクロヘキサンカルボニトリル、４－ピロリジノシクロヘキサンカルボニトリル、４－ピペリジノシクロヘキサンカルボニトリル、４－ホモピペリジノシクロヘキサンカルボニトリル、４－モルホリノシクロヘキサンカルボニトリル、４－（Ｎ－メチルピペラジノ）シクロヘキサンカルボニトリルおよび４－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）シクロヘキサンカルボニトリルが挙げられる。

【０１２６】

保護されたアミノ基を含有するシクロアルケンカルボニトリル化合物の具体例としては、４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－（ジメチルアミノ）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（ジエチルアミノ）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（ジイソプロピルアミノ）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（ジイソブチルアミノ）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（ジシクロヘキシルアミノ）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（ジフェニルアミノ）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（ジベンジルアミノ）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－［（メチル）（フェニル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－［（エチル）（フェニル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－［（メチル）（ベンジル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－［（エチル）（ベンジル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（ジメチルアミノ）シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－（ジエチルアミノ）シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－（ジイソプロピルアミノ）シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－（ジイソブチルアミノ）シクロヘキセン－１－カルボニトリル、３－（ジシクロヘキシルアミノ）シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－（ジフェニルアミノ）シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－（ジベンジルアミノ）シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－［（メチル）（

フェニル）アミノ］シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－［（エチル）（フェニル）アミノ］シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－［（メチル）（ベンジル）アミノ］シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－［（エチル）（ベンジル）アミノ］シクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－アジリジノシクロペンテン－１－カルボニトリル、４－アゼチジノシクロペンテン－１－カルボニトリル、４－ピロリジノシクロペンテン－１－カルボニトリル、４－ピペリジノシクロペンテン－１－カルボニトリル、４－ホモピペリジノシクロペンテン－１－カルボニトリル、４－モルホリノシクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（Ｎ－メチルピペラジノ）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）シクロペンテン－１－カルボニトリル、４－アジリジノシクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－アゼチジノシクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－ピロリジノシクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－ピペリジノシクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－ホモピペリジノシクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－モルホリノシクロヘキセン－１－カルボニトリル、４－（Ｎ－メチルピペラジノ）シクロヘキセン－１－カルボニトリルおよび４－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）シクロヘキセン－１－カルボニトリルが挙げられる。

【０１２７】

保護されたアミノ基を含有する複素環式ニトリル化合物の具体例としては、５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル、５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－２－ピリミジンカルボニトリル、５－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）－２－ピリジンカルボニトリル、５－（２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル）－２－ピリミジンカルボニトリル、５－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル、５－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル、５－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－２－ピリミジンカルボニトリル、５－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－２－ピリミジンカルボニトリル、５－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－２－ピリジンニトリル、５－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－２－ピリミジンニトリル、５－（ジメチルアミノ）－２－ピリジンカルボニトリル、３－（ジエチルアミノ）－２－ピリジンカルボニトリル、５－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）－２－ピリジンカルボニトリル、５－（ジイソプロピルアミノ）－２－ピリジンカルボニトリル、５－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－２－ピリジンカルボニトリル、５－（ジイソブチルアミノ）－２－ピリジンカルボニトリル、５－（ジシクロヘキシルアミノ）－２－ピリジンカルボニトリル、５－（ジフェニルアミノ）－２－ピリジンカルボニトリル、５－（ジベンジルアミノ）－２－ピリジンカルボニトリル、５－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル、５－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル、５－［（メチル）（フェニル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル、５－［（エチル）（フェニル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル、５－［（メチル）（ベンジル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル、５－［（エチル）（ベンジル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル、５－（ジメチルアミノ）－２－ピリミジンカルボニトリル、５－（ジエチルアミノ）－２－ピリミジンカルボニトリル、５－（ジ－ｎ－プロピルアミノ）－２－ピリミジンカルボニトリル、５－（ジイソプロピルアミノ）－２－ピリミジンカルボニトリル、５－（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－２－ピリミジンカルボニトリル、５－（ジイソブチルアミノ）－２－ピリミジンカルボニトリル、５－（ジシクロヘキシルアミノ）－２－ピリミジンカルボニトリル、５－（ジフェニルアミノ）－２－ピリミジンカルボニトリル、５－（ジベンジルアミノ）－２－ピリミジンカルボニトリル、５－［（メチル）（シクロヘキシル）アミノ］－２－ピリミジンカルボニトリル、５－［（エチル）（シクロヘキシル）アミノ］－２－ピリミジンカルボニトリル、５－［（メチル）（フェニル）アミノ］－２－ピリミジンカルボニトリル、５－［（エチル）（フェニル）アミノ］－２－ピリミジンカルボニトリル、５－［（メチル）（ベンジル）アミノ］－２－ピリミジンカルボニトリル、５－［（エチル）（ベン

ジル）アミノ］－２－ピリミジンカルボニトリル、５－アジリジノ－２－ピリジンカルボニトリル、５－アゼチジノ－２－ピリジンカルボニトリル、５－ピロリジノ－２－ピリジンカルボニトリル、５－ピペリジノ－２－ピリジンカルボニトリル、５－ホモピペリジノ－２－ピリジンカルボニトリル、５－モルホリノ－２－ピリジンカルボニトリル、５－（Ｎ－メチルピペラジノ）－２－ピリジンカルボニトリル、５－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）－２－ピリジンカルボニトリル、５－アジリジノ－２－ピリミジンカルボニトリル、５－アゼチジノ－２－ピリミジンカルボニトリル、５－ピロリジノ－２－ピリミジンカルボニトリル、５－ピペリジノ－２－ピリミジンカルボニトリル、５－ホモピペリジノ－２－ピリミジンカルボニトリル、５－モルホリノ－２－ピリミジンカルボニトリル、５－（Ｎ－メチルピペラジノ）－２－ピリミジンカルボニトリルおよび５－（Ｎ－メチルホモピペラジノ）－２－ピリミジンカルボニトリルが挙げられる。

【０１２８】

一つ以上の実施形態において、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物は、一級アミノ基（即ち、－NH_2）、または式：－ＮＨ（Ｒ）で表される二級アミノ基を含有するニトリル化合物をアルキル化またはシリル化することにより合成でき、ここで、Ｒは、ヒドロカルビル基またはシリル基等の一価の有機基である。典型的なアルキル化剤としては、アルキルハロゲン化物が挙げられる。典型的なシリル化剤としては、トリアルキルシリルハロゲン化物、１，２－ビス（クロロジメチルシリル）エタンおよびトリアルキルシリルトリフルオロメタンスルホネートが挙げられる。アルキル化またはシリル化反応の間に生成する酸を中和するため、トリエチルアミン等の塩基を使用してもよい。

【０１２９】

本発明の官能化ポリマーを生成させるために重合混合物に加えることができる保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物の量は、反応性ポリマーを合成するのに使用する触媒の種類および量、並びに所望する官能化の程度を含む様々な因子に依存し得る。ランタニド系触媒を使用して反応性ポリマーを調製する一つ以上の実施形態において、使用するニトリル化合物の量は、ランタニド含有化合物のランタニド金属に関連して説明できる。例えば、ランタニド金属に対するニトリル化合物のモル比は、約１：１から約２００：１としてもよく、他の実施形態においては約５：１から約１５０：１としてもよく、および他の実施形態においては約１０：１から約１００：１としてもよい。

【０１３０】

一つ以上の実施形態において、適切な特性を有する官能化ポリマーを生成させるためには、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物に加えて、共官能化剤を重合混合物に追加してもよい。また、二種類以上の共官能化剤の混合物を使用してもよい。共官能化剤を、ニトリル化合物の導入の前に、導入と一緒に、または導入の後に重合混合物に追加してもよい。一つ以上の実施形態において、共官能化剤を、ニトリル化合物の導入の少なくとも５分後に、他の実施形態においては少なくとも１０分後に、および他の実施形態においては少なくとも３０分後に、重合混合物に加える。

【０１３１】

一つ以上の実施形態において、共官能化剤としては、本発明によって生成する反応性ポリマーと反応することができ、従って、共官能化剤と反応しなかった成長鎖とは異なる官能基を有するポリマーを与えることのできる化合物または試薬が挙げられる。その官能基は、他のポリマー鎖（成長および／または非成長）と、または補強性充填材（例えば、カーボンブラック）等のような、ポリマーと混合し得る他の成分と、反応性または相互作用性を有していてもよい。一つ以上の実施形態において、共官能化剤と反応性ポリマーとの反応は、付加反応または置換反応を介して進む。

【０１３２】

有用な共官能化剤としては、二つ以上のポリマー鎖を結合することなく単に官能基をポリマー鎖の末端に付与する化合物、および、官能性の結合を介して二つ以上のポリマー鎖をカップリングまたは結合して単一の高分子を形成できる化合物が挙げられる。後者のタイプの共官能化剤は、カップリング剤とも称されることがある。

【０１３３】
一つ以上の実施形態において、共官能化剤としては、ポリマー鎖にヘテロ原子を追加または付与する化合物が挙げられる。特定の実施形態において、共官能化剤としては、官能基をポリマー鎖に付与して官能化ポリマーを形成する化合物であって、かかる官能化ポリマーから調製するカーボンブラック充填加硫物の５０℃におけるヒステリシスロスが、非官能化ポリマーから調製するカーボンブラック充填加硫物のそれよりも低減されるような化合物が挙げられる。一つ以上の実施形態において、このヒステリシスロスの低減は、少なくとも５％であり、他の実施形態においては少なくとも１０％であり、および他の実施形態においては少なくとも１５％である。

【０１３４】
一つ以上の実施形態において、好適な共官能化剤としては、本発明により生成した反応性ポリマーと反応し得る基を含有する化合物が挙げられる。典型的な共官能化剤としては、ケトン類、キノン類、アルデヒド類、アミド類、エステル類、イソシアネート類、イソチオシアネート類、エポキシド類、イミン類、アミノケトン類、アミノチオケトン類および酸無水物類が挙げられる。これらの化合物の例は、参照することにより本明細書に組み込む米国特許第４,９０６,７０６号、第４,９９０,５７３号、第５,０６４,９１０号、第５,５６７,７８４号、第５,８４４,０５０号、第６,８３８,５２６号、第６,９７７,２８１号および第６,９９２,１４７号；米国特許出願公開第２００６／０００４１３１号、第２００６／００２５５３９号、第２００６／００３０６７７号および第２００４／０１４７６９４号；日本国特許出願 特開平０５－０５１４０６号、特開平０５－０５９１０３号、特開平１０－３０６１１３号および特開平１１－０３５６３３号に開示されている。共官能化剤の他の例としては、米国出願番号第１１／６４０,７１１号に記載のアジン化合物、米国出願番号第１１／７１０,７１３号に開示のヒドロベンズアミド化合物、米国出願番号第１１／７１０,８４５号に開示のニトロ化合物および米国出願番号第６０／８７５,４８４号に開示の保護されたオキシム化合物が挙げられ、これらの内容の全ては参照することにより本明細書に組み込む。

【０１３５】
特定の実施形態において、使用する共官能化剤は、金属ハロゲン化物、半金属ハロゲン化物、アルコキシシラン、金属カルボキシレート、ヒドロカルビル金属カルボキシレート、ヒドロカルビル金属エステル－カルボキシレートおよび金属アルコキシドであってもよい。

【０１３６】
典型的な金属ハロゲン化物としては、四塩化スズ、四臭化スズ、四ヨウ化スズ、ｎ－ブチルスズトリクロライド、フェニルスズトリクロライド、ジ－ｎ－ブチルスズジクロライド、ジフェニルスズジクロライド、トリ－ｎ－ブチルスズクロライド、トリフェニルスズクロライド、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、四ヨウ化ゲルマニウム、ｎ－ブチルゲルマニウムトリクロライド、ジ－ｎ－ブチルゲルマニウムジクロライドおよびトリ－ｎ－ブチルゲルマニウムクロライドが挙げられる。

【０１３７】
典型的な半金属ハロゲン化物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素、三塩化リン、三臭化リンおよび三ヨウ化リンが挙げられる。

【０１３８】
一つ以上の実施形態において、アルコキシシランは、エポキシ基およびイソシアネート基からなる群から選択される少なくとも一つの基を含んでいてもよい。

【０１３９】
エポキシ基を含有する典型的なアルコキシシラン化合物としては、（３－グリシジルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（３－グリシジルオキシプロピル）トリエトキシシラン、（３－グリシジルオキシプロピル）トリフェノキシシラン、（３－グリシジルオキ

シプロピル）メチルジメトキシシラン、（３－グリシジルオキシプロピル）メチルジエトキシシラン、（３－グリシジルオキシプロピル）メチルジフェノキシシラン、［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］トリメトキシシランおよび［２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル］トリエトキシシランが挙げられる。

【０１４０】

イソシアネート基を含有する典型的なアルコキシシラン化合物としては、（３－イソシアナトプロピル）トリメトキシシラン、（３－イソシアナトプロピル）トリエトキシシラン、（３－イソシアナトプロピル）トリフェノキシシラン、（３－イソシアナトプロピル）メチルジメトキシシラン、（３－イソシアナトプロピル）メチルジエトキシシラン、（３－イソシアナトプロピル）メチルジフェノキシシランおよび（イソシアナトメチル）メチルジメトキシシランが挙げられる。

【０１４１】

典型的な金属カルボキシレート化合物としては、スズテトラアセテート、スズビス（２－エチルヘキサノエート）およびスズビス（ネオデカノエート）が挙げられる。

【０１４２】

典型的なヒドロカルビル金属カルボキシレート化合物としては、トリフェニルスズ２－エチルヘキサノエート、トリ－ｎ－ブチルスズ２－エチルヘキサノエート、トリ－ｎ－ブチルスズネオデカノエート、トリイソブチルスズ２－エチルヘキサノエート、ジフェニルスズビス（２－エチルヘキサノエート）、ジ－ｎ－ブチルスズビス（２－エチルヘキサノエート）、ジ－ｎ－ブチルスズビス（ネオデカノエート）、フェニルスズトリス（２－エチルヘキサノエート）およびｎ－ブチルスズトリス（２－エチルヘキサノエート）が挙げられる。

【０１４３】

典型的なヒドロカルビル金属エステル－カルボキシレート化合物としては、ジ－ｎ－ブチルスズビス（ｎ－オクチルマレエート）、ジ－ｎ－オクチルスズビス（ｎ－オクチルマレエート）、ジフェニルスズビス（ｎ－オクチルマレエート）、ジ－ｎ－ブチルスズビス（２－エチルヘキシルマレエート）、ジ－ｎ－オクチルスズビス（２－エチルヘキシルマレエート）およびジフェニルスズビス（２－エチルヘキシルマレエート）が挙げられる。

【０１４４】

典型的な金属アルコキシド化合物としては、ジメトキシスズ、ジエトキシスズ、テトラエトキシスズ、テトラ－ｎ－プロポキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラ－ｎ－ブトキシスズ、テトライソブトキシスズ、テトラ－ｔ－ブトキシスズおよびテトラフェノキシスズが挙げられる。

【０１４５】

重合混合物に追加することのできる共官能化剤の量は、反応性ポリマーを合成するのに使用する触媒の種類および量、並びに所望する官能化の程度を含む様々な因子に依存し得る。ランタニド系触媒を使用して反応性ポリマーを調製する一つ以上の実施形態において、使用する共官能化剤の量は、ランタニド含有化合物のランタニド金属に関連して説明できる。例えば、ランタニド金属に対する共官能化剤のモル比は、約１：１から約２００：１としてもよく、他の実施形態においては約５：１から約１５０：１としてもよく、および他の実施形態においては約１０：１から約１００：１としてもよい。

【０１４６】

また、使用する共官能化剤の量は、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物にも関連して説明できる。一つ以上の実施形態において、ニトリル化合物に対する共官能化剤のモル比は、約０．０５：１から約１：１としてもよく、他の実施形態においては約０．１：１から約０．８：１としてもよく、および他の実施形態においては約０．２：１から約０．６：１としてもよい。

【０１４７】

一つ以上の実施形態において、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物（および、任意に共官能化剤）を、重合混合物の、重合が行われる場所（例えば、容器内）に導入

してもよい。他の実施形態においては、ニトリル化合物を、重合混合物の、重合が行われる場所とは異なる場所に導入してもよい。例えば、ニトリル化合物を、ダウンストリームリアクター若しくはタンク、インラインリアクター若しくはミキサー、押出機または揮発物除去機などのダウンストリーム容器内で重合混合物に導入してもよい。

【０１４８】

一つ以上の実施形態において、保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物（および、任意に共官能化剤）は、所望のモノマー転化率に達した後であってクエンチ剤により重合混合物をクエンチする前に、反応性ポリマーと反応させることができる。一つ以上の実施形態において、ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応は、ピーク重合温度に達した後３０分以内に起こり、他の実施形態においては５分以内に起こり、および他の実施形態においては１分以内に起こり得る。一つ以上の実施形態において、ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応は、ピーク重合温度に達した時点で起こり得る。他の実施形態において、ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応は、反応性ポリマーを貯蔵した後に起こり得る。一つ以上の実施形態において、反応性ポリマーの貯蔵は、不活性雰囲気下で、室温またはそれ以下の温度で行う。一つ以上の実施形態において、ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応は、約１０℃～約１５０℃、他の実施形態においては約２０℃～約１００℃の温度で起こり得る。ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応が完了するのに必要な時間は、反応性ポリマーの調製に使用した触媒の種類および量、ニトリル化合物の種類および量、官能化反応が行われる温度等の様々な因子に依存する。一つ以上の実施形態において、ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応は、約１０～６０分間行うことができる。

【０１４９】

一つ以上の実施形態において、反応性ポリマーと保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物（および、任意に官能化剤）との間の反応が終了し、または完了した後、クエンチ剤を重合混合物に追加することで、反応性ポリマーとニトリル化合物との反応生成物にプロトンを付加し、任意の残留する反応性ポリマー鎖を不活性化し、および／または触媒若しくは触媒成分を不活性化することができる。クエンチ剤としては、限定されるものではないが、アルコール、カルボン酸、無機酸、水またはそれらの混合物等のプロトン性化合物が挙げられる。２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール等の酸化防止剤を、クエンチ剤の追加と同時に、追加の前に、または追加の後に加えてもよい。使用する酸化防止剤の量は、ポリマー生成物の重量の０．２％～１％の範囲としてもよい。さらに、オイルをポリマーに追加することにより、モノマーに溶解または懸濁したポリマーセメント状またはポリマー状のポリマー生成物を油展することができる。本発明の実施においては、加えるオイルの量は制限されず、従って通常の量（例えば、５～５０ｐｈｒ）で加えてよい。使用し得る有用なオイルまたはエクステンダーとしては、芳香族油、パラフィン油、ナフテン油、ヒマシ油以外の植物油、並びにＭＥＳ、ＴＤＡＥ、ＳＲＡＥおよび重質ナフテン油等の低ＰＣＡ油が挙げられるが、これらに限定されない。

【０１５０】

重合混合物をクエンチしたら、重合混合物の様々な成分を回収することができる。一つ以上の実施形態において、未反応のモノマーを重合混合物から回収することができる。例えば、当該分野において周知の技術を用いて、重合混合物からモノマーを蒸留することができる。一つ以上の実施形態において、重合混合物からモノマーを回収するのに揮発物除去機を使用してもよい。重合混合物からモノマーを回収したら、モノマーを精製し、貯蔵し、および／または再び重合プロセスに戻してもよい。

【０１５１】

当該分野において周知の技術を用い、重合混合物からポリマー生成物を回収してもよい。一つ以上の実施形態において、脱溶媒および乾燥技術を用いてもよい。例えば、脱溶媒押出機等の加熱したスクリュー装置に重合混合物を通すことで、適切な温度（例えば、約１００℃～約１７０℃）および大気圧または減圧下での蒸発により揮発性物質を除去し、ポリマーを回収することができる。この処理は、未反応のモノマーおよび何れの低沸点溶

媒を除去するのにも役立つものである。或いは、重合混合物を水蒸気脱溶媒させ、得られたポリマークラムを温風トンネル内で乾燥することにより、ポリマーを回収することもできる。また、重合混合物をそのままドラム乾燥機で乾燥することによっても、ポリマーを回収することができる。

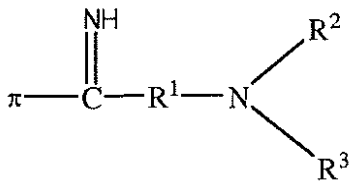
【０１５２】

反応性ポリマーと保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物（および、任意に官能化剤）が反応すると、プロトンが付加され、またはさらに変性され得る新規の官能化ポリマーが生成すると考えられているが、あらゆる実施形態において生成した官能化ポリマーの正確な化学構造、特にニトリル化合物および任意に官能化剤によってポリマー鎖に付与する残基に関する構造については、正確には知られていない。実際に、官能化ポリマーの構造は、反応性ポリマーの調製に用いる条件（例えば、触媒の種類および量）、並びにニトリル化合物（および、任意に官能化剤）と反応性ポリマーとの反応に用いる条件（例えば、ニトリル化合物および官能化剤の種類および量）等の様々な因子に依存し得ると推察されている。

【０１５３】

一つ以上の実施形態において、反応性ポリマーと保護されたアミノ基を含有するニトリル化合物との反応、特にクエンチ剤を用いた反応の後に得られる生成物の一つは、下記式：

【化９】

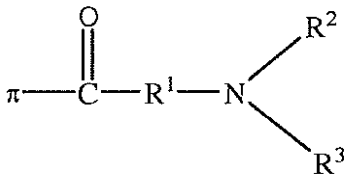


［式中、πはシス－１，４－結合含有量が６０％よりも多いシス－１，４－ポリジエン鎖であり、R^1は二価の有機基であり、R^2およびR^3はそれぞれ独立して一価の有機基若しくは加水分解性の基であるか、R^2およびR^3は結合して二価の有機基を形成する］で定義される官能化ポリマーとなり得る。

【０１５４】

上の式で説明される官能化ポリマーは、湿気にさらされた状況において、下記式：

【化１０】



［式中、πはシス－１，４－結合含有量が６０％よりも多いシス－１，４－ポリジエン鎖であり、R^1は二価の有機基であり、R^2およびR^3はそれぞれ独立して一価の有機基若しくは水素原子であるか、R^2およびR^3は結合して二価の有機基を形成する］で定義される官能化ポリマーに転換し得ると考えられている。

【０１５５】

一つ以上の実施形態において、本発明によって調製する官能化ポリマーは、不飽和を含有し得る。これらの、またはより多くの実施形態において、官能化ポリマーは、加硫可能である。一つ以上の実施形態において、官能化ポリマーは、０℃未満の、他の実施形態においては－２０℃未満の、および他の実施形態においては－３０℃未満のガラス転移温度（Ｔｇ）を有し得る。一実施形態において、これらのポリマーは単一のガラス転移温度を

示し得る。特定の実施形態において、かかるポリマーは水素化しても、または部分的に水素化してもよい。

【０１５６】

一つ以上の実施形態において、本発明の官能化ポリマーは、シス－１，４－結合含有量が約６０％よりも多い、他の実施形態においては約７５％よりも多い、他の実施形態においては約９０％よりも多い、および他の実施形態においては約９５％よりも多いシス－１，４－ポリジエンであってもよく、このパーセントは、ジエンのマー単位総数に対する、シス－１，４－結合を取っているジエンのマー単位数に基づく。また、これらのポリマーは、１，２－結合含有量が約７％未満、他の実施形態においては５％未満、他の実施形態においては２％未満、および他の実施形態においては１％未満であってもよく、このパーセントは、ジエンのマー単位総数に対する、１，２－結合を取っているジエンのマー単位数に基づく。ジエンのマー単位の残りは、トランス－１，４－結合を取り得る。シス－１，４－結合、１，２－結合およびトランス－１，４－結合の含有量は、赤外分光法で測定することができる。これらのポリマーの数平均分子量（M_n）は、ポリスチレン標準物質および当該ポリマーのマーク－ホーウィンク定数で校正されたゲル透過クロマトグラフィー（ＧＰＣ）での測定で、約１，０００～約１，０００，０００、他の実施形態においては約５，０００～約２００，０００、他の実施形態においては約２５，０００～約１５０，０００、および他の実施形態においては約５０，０００～約１２０，０００であってもよい。これらのポリマーの分子量分布または多分散性（M_w/M_n）は、約１．５～約５．０であってもよく、および他の実施形態においては約２．０～約４．０であってもよい。

【０１５７】

有利なことに、本発明の官能化ポリマーは、改善されたコールドフロー耐性を示し、低減されたヒステリシスを示すゴム組成物をもたらし得る。官能化ポリマーは、タイヤ部品の製造に使用できるゴム組成物の調製において特に有用である。ゴムの配合技術およびそれに使用する添加剤は、「ゴム技術」、(第三版、１９７３年)の「ゴムの配合と加硫」にて一般に開示されている。

【０１５８】

官能化ポリマーを単独で、または他のエラストマー（即ち、加硫することができ、それによりゴム状またはエラストマー特性を持つ組成物を形成するポリマー）とともに使用することにより、ゴム組成物を調製できる。使用してもよい他のエラストマーとして、天然ゴムおよび合成ゴムが挙げられる。合成ゴムは、典型的には、共役ジエンモノマーの重合、共役ジエンモノマーとビニル置換芳香族モノマー等の他のモノマーとの共重合、またはエチレンと一つ以上のα－オレフィンおよび任意に一つ以上のジエンモノマーとの共重合から生じる。

【０１５９】

典型的なエラストマーとしては、天然ゴム、合成ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン－ｃｏ－イソプレン、ネオプレン、ポリ（エチレン－ｃｏ－プロピレン）、ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）、ポリ（スチレン－ｃｏ－イソプレン）、ポリ（スチレン－ｃｏ－イソプレン－ｃｏ－ブタジエン）、ポリ（イソプレン－ｃｏ－ブタジエン）、ポリ（エチレン－ｃｏ－プロピレン－ｃｏ－ジエン）、ポリスルフィドゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、およびそれらの混合物が挙げられる。これらのエラストマーは、直鎖状、分岐状および星形を含む無数の高分子構造を有し得る。

【０１６０】

ゴム組成物は、無機充填剤、および有機充填剤等の充填剤を含んでもよい。有機充填剤の例としては、カーボンブラックおよびスターチが挙げられる。無機充填剤としては、シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、マイカ、タルク（マグネシウムシリケート水和物）、およびクレー（アルミニウムシリケート水和物）が挙げられる。カーボンブラックおよびシリカが、タイヤ製造において最も一般的な充填剤である。特定の実施形

態においては、異なる充填剤の混合物を有利に用いてもよい。

【０１６１】

一つ以上の実施形態において、カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、チャンネルブラックおよびランプブラックが挙げられる。より具体的なカーボンブラックの例としては、超耐摩耗性ファーネスブラック、準超耐摩耗性ファーネスブラック、高耐摩耗性ファーネスブラック、高速押出性ファーネスブラック、微粒子ファーネスブラック、半補強性ファーネスブラック、中級作業性チャンネルブラック、ハード作業性チャンネルブラック、導電性チャンネルブラックおよびアセチレンブラックが挙げられる。

【０１６２】

特定の実施形態において、カーボンブラックは、表面積（ＥＭＳＡ）が少なくとも２０m^2／ｇ、他の実施形態においては少なくとも３５m^2／ｇであってよく；表面積値は、臭化セチルトリメチルアンモニウム（ＣＴＡＢ）技術を使用してＡＳＴＭ　Ｄ－１７６５によって測定できる。カーボンブラックは、ペレット形状またはペレット化されていない綿状であってもよい。カーボンブラックの好ましい形状は、ゴム配合物の混合に使用する混合装置の種類に依存し得る。

【０１６３】

ゴム組成物に使用するカーボンブラックの量は、ゴム１００重量部につき最大で約５０重量部（ｐｈｒ）とすることができ、典型的には約５～約４０ｐｈｒである。

【０１６４】

使用してもよい市販のシリカとしては、Ｈｉ－Ｓｉｌ（商標）２１５、Ｈｉ－Ｓｉｌ（商標）２３３およびＨｉ－Ｓｉｌ（商標）１９０（ＰＰＧインダストリーズ株式会社；ピッツバーグ、ペンシルバニア）がある。市販のシリカの他の納入業者としては、グレースデビソン（ボルティモア、メリーランド）、デグサ株式会社（パーシッパニー、ニュージャージー）、ロディアシリカシステムズ（クランベリー、ニュージャージー）およびＪ．Ｍ．フーバー株式会社（エジソン、ニュージャージー）が挙げられる。

【０１６５】

一つ以上の実施形態において、シリカは、その表面積に特徴があり、一定の強化特性を与える。ブルナウアー、エメットおよびテラーによる（ＢＥＴ）方法は、表面積を測定する公認の方法である（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．、第６０巻、３０９頁の記載を参照のこと）。シリカのＢＥＴ表面積は、一般的に４５０m^2／ｇ未満である。表面積の有用な範囲としては、約３２～約４００m^2／ｇ、約１００～約２５０m^2／ｇ、および約１５０～約２２０m^2／ｇが挙げられる。

【０１６６】

シリカのｐＨは、一般的に約５から約７または７を僅かに上回り、または他の実施形態においては、約５．５から約６．８である。

【０１６７】

充填剤としてシリカを（単独で、または他の充填剤とともに）使用する一つ以上の実施形態において、シリカとエラストマーとの相互作用を強化するため、混合中にカップリング剤および／または遮蔽剤をゴム組成物に追加してもよい。有用なカップリング剤及び遮蔽剤は、米国特許第３,８４２,１１１号、第３,８７３,４８９号、第３,９７８,１０３号、第３,９９７,５８１号、第４,００２,５９４号、第５,５８０,９１９号、第５,５８３,２４５号、第５,６６３,３９６号、第５,６７４,９３２号、第５,６８４,１７１号、第５,６８４,１７２号、第５,６９６,１９７号、第６,６０８,１４５号、第６,６６７,３６２号、第６,５７９,９４９号、第６,５９０,０１７号、第６,５２５,１１８号、第６,３４２,５５２号、及び第６,６８３,１３５号に開示されており、これらを参照することにより本明細書に取り込む。

【０１６８】

ゴム組成物に使用するシリカの量は、約１～約１００ｐｈｒ、または他の実施形態においては約５～約８０ｐｈｒとすることができる。有用な上限は、シリカによって付与される高粘度により制限される。シリカをカーボンブラックとともに使用する場合、シリカの

量を約１ｐｈｒ程度まで減らすことができ、シリカの量が減るに従って、使用するカップリング剤および遮蔽剤の量も減らすことができる。一般的に、カップリング剤および遮蔽剤の量は、使用するシリカの重量に対して約４％～約２０％の範囲にある。

【０１６９】

硫黄系または過酸化物系の硬化系を含め、多くのゴム硬化剤（加硫剤とも呼ばれる）を使用してもよい。硬化剤は、カーク・オスマー著，「化学技術百科事典」、第２０巻、３６５－４６８頁（第三版，１９８２年）、特に「加硫剤及び助剤」，３９０－４０２頁、およびＡ．Ｙ．コラン著，「高分子科学工学百科辞典」（第二版，１９８９年）の「加硫」に記載されており、これらを参照することにより本明細書に組み込む。加硫剤は、単独で使用しても組み合わせてもよい。

【０１７０】

典型的にゴム組成物に使用する他の成分もまた、ゴム組成物に追加してもよい。これらとしては、促進剤、促進剤の活性剤、オイル、可塑剤、ワックス、スコーチ防止剤、加工助剤、酸化亜鉛、粘着付与樹脂、補強性樹脂、ステアリン酸等の脂肪酸、解膠剤並びに酸化防止剤およびオゾン劣化防止剤等の劣化防止剤が挙げられる。特定の実施形態において、使用するオイルは、上述のエクステンダーオイルとして通常用いられるオイルを含む。

【０１７１】

ゴム組成物の全ての材料を、バンバリーまたはブラベンダーミキサー、押出機、ニーダー、および二本ロールミル等の標準的な混合装置で混合することができる。一つ以上の実施形態においては、前記材料を２以上の段階で混合する。第一段階（しばしばマスターバッチ混合段階と称される）では、典型的にゴム成分および充填剤を含有する、いわゆるマスターバッチを調製する。早期加硫（スコーチとしても知られる）を防止するため、マスターバッチからは加硫剤を排除してもよい。開始温度を約２５℃～約１２５℃とし、排出温度を約１３５℃～約１８０℃として、マスターバッチを混合してもよい。マスターバッチを調製したら、加硫剤を導入し、最終混合段階でマスターバッチに混ぜ込むが、この時、典型的には、早期加硫の可能性を低減するために比較的低い温度で実施する。任意に、マスターバッチ混合段階と最終混合段階の間で、リミルと呼ばれる追加混合段階を行うことができる。充填剤としてシリカがゴム組成物中に含まれる場合には、一つ以上のリミル段階をしばしば行う。これらのリミル中に、本発明の官能化ポリマーを含む様々な成分を加えることができる。

【０１７２】

特にシリカを充填したタイヤ配合物に適用できる混合手順および条件は、米国特許第５，２２７，４２５号、第５，７１９，２０７号、第５，７１７，０２２号および欧州特許第８９０，６０６号に記載されており、これらの全てを参照することにより本明細書に組み込む。一実施形態においては、実質的にカップリング剤および遮蔽剤が存在しない状態で本発明の官能化ポリマーとシリカとを含ませることにより、初期マスターバッチを調製する。

【０１７３】

本発明の官能化ポリマーから調製したゴム組成物は、トレッド、サブトレッド、サイドウォール、ボディプライスキム、ビードフィラー等のタイヤ部品の成形に特に有用である。好ましくは、本発明の官能性ポリマーを、トレッドおよびサイドウォールの配合物に使用する。一つ以上の実施形態において、これらのトレッドまたはサイドウォール配合物は、配合物中のゴムの総重量に対して、約１０重量％から約１００重量％、他の実施形態においては約３５重量％から約９０重量％、および実施形態においては約５０重量％から８０重量％の官能化ポリマーを含み得る。

【０１７４】

タイヤ製造においてゴム組成物を使用する場合、これらの組成物を、標準的なゴムの成形技術、鋳型技術および硬化技術を含む通常のタイヤ製造技術に従ってタイヤ部品に加工することができる。典型的に、加硫は、鋳型中で加硫可能な組成物を加熱することでその効果が生じ；例えば、それを約１４０℃～約１８０℃に加熱してもよい。硬化または架橋

したゴム組成物は、加硫物と称されることがあり、一般的に、熱硬化性の三次元高分子網目構造を含有する。充填剤や加工助剤等の他の成分を、架橋網目構造に亘って均一に分散させてもよい。空気入りタイヤを、米国特許第５,８６６,１７１号、第５,８７６,５２７号、第５,９３１,２１１号及び第５,９７１,０４６号で説明されたようにして作製でき、これらを参照することにより本明細書に組み込む。

【０１７５】

本発明の実施を明示するため、下記の実施例を準備し、試験した。しかしながら、これらの実施例は、本発明の範囲を限定するものと見なされるべきではない。特許請求の範囲が本発明を規定する役割を果たす。

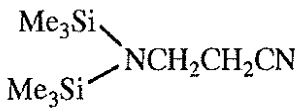
【実施例】

【０１７６】

（例１．３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＢＴＭＳＡＰＮ）の合成）

３－アミノプロピオニトリル約５．０４ｇ、トリエチルアミン１６．０１ｇおよびトルエン１０ｍｌを、氷浴で冷却した丸底反応フラスコ中で混合した。この混合物に、トルエン５０ｍｌにトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート３５．１６ｇを加えた溶液を、一滴ずつ追加した。得られた混合物を室温で二日間撹拌し、二相混合物を与えた。上層を別のフラスコに移し、下層を５０ｍｌのトルエンで抽出した。合わせたトルエン溶液を真空下で蒸発させた。残留物を１００ｍｌのヘキサンで抽出し、ヘキサン層を真空下で蒸発させ、白色固体として３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＢＴＭＳＡＰＮ）を生成させた（１３．８６ｇ、９０％収率）。生成物の^{1}Ｈ ＮＭＲデータ（C_6D_6、２５℃、テトラメチルシランを基準とする）は、δ２．６５（三重線、２Ｈ、CH_2プロトン）、１．５９（三重線、２Ｈ、CH_2プロトン）、－０．０５（一重線、１８Ｈ、Ｓｉ－CH_3プロトン）である。^{1}Ｈ ＮＭＲデータから、生成物の構造は以下の通りであると決定した。

【化１１】



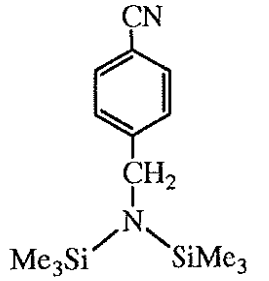
3-BTMSAPN

【０１７７】

（例２．４－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］ベンゾニトリル（４－ＢＴＭＳＡＭＢＺＮ）の合成）

４－（アミノメチル）ベンゾニトリル塩酸塩約５．２０ｇ、トリエチルアミン１０．３０ｇおよびトルエン１０ｍｌを、氷浴で冷却した丸底反応フラスコ中で混合した。この混合物に、トルエン５０ｍｌにトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート１５．１ｇを加えた溶液を、一滴ずつ追加した。得られた混合物を室温で三日間撹拌し、二相混合物を与えた。上層を別のフラスコに移し、下層を４０ｍｌのトルエンで抽出した。合わせたトルエン溶液を真空下で蒸発させた。残留物を１００ｍｌのヘキサンで抽出し、ヘキサン層を真空下で蒸発させ、白色固体として４－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］ベンゾニトリル（４－ＢＴＭＳＡＭＢＺＮ）を生成させた（８．１２ｇ、９５％収率）。生成物の^{1}Ｈ ＮＭＲデータ（C_6D_6、２５℃、テトラメチルシランを基準とする）は、δ７．００（二重線、２Ｈ、芳香族プロトン）、６．８３（二重線、２Ｈ、芳香族プロトン）、３．７２（一重線、２Ｈ、CH_2プロトン）、－０．０６（一重線、１８Ｈ、Ｓｉ－CH_3プロトン）である。^{1}Ｈ ＮＭＲデータから、生成物の構造は以下の通りであると決定した。

【化１２】



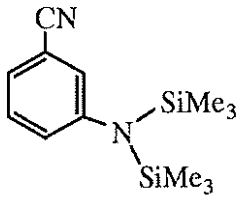
4-BTMSAMBZN

【０１７８】

（例３．３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ベンゾニトリル（３－ＢＴＭＳＡＢＺＮ）の合成）

３－アミノベンゾニトリル約５．８７ｇ、トリエチルアミン１１．５７ｇおよびトルエン１０ｍｌを、氷浴で冷却した丸底反応フラスコ中で混合した。この混合物に、トルエン５０ｍｌにトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート２５．４１ｇを加えた溶液を、一滴ずつ追加した。得られた混合物を１２時間還流して加熱し、二相混合物を与えた。上層を別のフラスコに移し、下層を４０ｍｌのトルエンで抽出した。合わせたトルエン溶液を真空下で蒸発させた。残留物を１００ｍｌのヘキサンで抽出し、ヘキサン層を真空下で蒸発させ、茶色の油として３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ベンゾニトリル（３－ＢＴＭＳＡＢＺＮ）を生成させた（１２．６２ｇ、９７％収率）。生成物の ^{1}Ｈ ＮＭＲデータ（C_6D_6、２５℃、テトラメチルシランを基準とする）は、δ７．００（多重線、１Ｈ、芳香族プロトン）、６．８１（多重線、１Ｈ、芳香族プロトン）、６．６７（多重線、１Ｈ、芳香族プロトン）、６．５９（多重線、１Ｈ、芳香族プロトン）、－０．１０（一重線、１８Ｈ、Ｓｉ－CH_3プロトン）である。^{1}Ｈ ＮＭＲデータから、生成物の構造は以下の通りであると決定した。

【化１３】



3-BTMSABZN

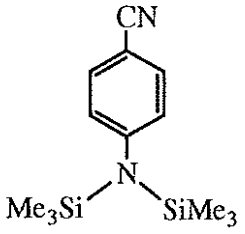
【０１７９】

（例４．４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ベンゾニトリル（４－ＢＴＭＳＡＢＺＮ）の合成）

４－アミノベンゾニトリル約５．０９ｇ、トリエチルアミン１０．０３ｇおよびトルエン１０ｍｌを、氷浴で冷却した丸底反応フラスコ中で混合した。この混合物に、トルエン５０ｍｌにトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート２２．０２ｇを加えた溶液を、一滴ずつ追加した。得られた混合物を４０時間還流して加熱し、二相混合物を与えた。上層を別のフラスコに移し、下層を４０ｍｌのトルエンで抽出した。合わせたトルエン溶液を真空下で蒸発させた。残留物を１００ｍｌのヘキサンで抽出し、ヘキサン層を真空下で蒸発させ、茶色の油として４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ベンゾニトリル（４－ＢＴＭＳＡＢＺＮ）を生成させた（１０．７７ｇ、９５％収率）。生成物の ^{1}Ｈ ＮＭＲデータ（C_6D_6、２５℃、テトラメチルシランを基準とする）は、δ６．９３（二重線、２Ｈ、芳香族プロトン）、６．４３（二重線、２Ｈ、芳香族プロトン）、－０．０７（一重線、１８Ｈ、Ｓｉ－CH_3プロトン）である。^{1}Ｈ ＮＭＲデータから、生成

物の構造は以下の通りであると決定した。

【化１４】



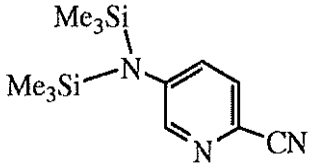
4-BTMSABZN

【０１８０】

（例５．５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル（ＢＴＭＳＡＰｙＣＮ）の合成）

５－アミノ－２－ピリジンカルボニトリル約６．１７ｇ、トリエチルアミン１１．５４ｇおよびトルエン１０ｍｌを、氷浴で冷却した丸底反応フラスコ中で混合した。この混合物に、トルエン７０ｍｌにトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート２５．３４ｇを加えた溶液を、一滴ずつ追加した。得られた混合物を２．５時間還流して加熱し、その後、真空下で蒸発させた。残留物を１００ｍｌのヘキサンで抽出した。ヘキサン層を重炭酸ナトリウム飽和水溶液（各回８０ｍｌ）で２回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空下で蒸発させ、緑色の油として５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル（ＢＴＭＳＡＰｙＣＮ）を生成させた（８．６７ｇ、６４％収率）。生成物の^{1}Ｈ ＮＭＲデータ（C_6D_6、２５℃、テトラメチルシランを基準とする）は、δ８．０７（二重の二重線、１Ｈ、芳香族プロトン）、６．７０（二重の二重線、１Ｈ、芳香族プロトン）、６．４５（二重の二重線、１Ｈ、芳香族プロトン）、－０．１６（一重線、１８Ｈ、Ｓｉ－CH_3プロトン）である。^{1}Ｈ ＮＭＲデータから、生成物の構造は以下の通りであると決定した。

【化１５】



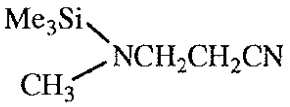
BTMSAPyCN

【０１８１】

（例６．３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＴＭＳＭＡＰＮ）の合成）

３－（メチルアミノ）プロピオニトリル（２３．４ｍｌ）を含むジクロロメタン（３５０ｍｌ）の冷却溶液に、トリエチルアミン（３８．３ｍｌ）およびトリメチルシリルクロライド（３３．２ｍｌ）を加えた。この混合物を、室温で１８時間撹拌した。生成したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で分離し、４０ｍｌのヘキサンで洗浄した。合わせたろ液を、ロータリーエバポレーターを用いて蒸発させた。シロップ状残留物を真空下で蒸留し、黄色の液体として３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＴＭＳＭＡＰＮ）を得た。生成物の^{1}Ｈ ＮＭＲデータ（$CDCl_3$、２５℃、テトラメチルシランを基準とする）は、δ３．０７（三重線、２Ｈ、Ｎ－CH_2プロトン）、２．４８（一重線、３Ｈ、Ｎ－CH_3プロトン）、２．４２（三重線、２Ｈ、CH_2ＣＮプロトン）、０．０９（一重線、９Ｈ、Ｓｉ－CH_3プロトン）である。^{1}Ｈ ＮＭＲデータから、生成物の構造は以下の通りであると決定した。

【化１６】



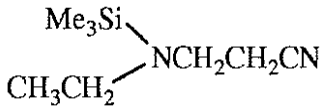
3-TMSMAPN

【０１８２】

（例７．３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＴＭＳＥＡＰＮ）の合成）

３－（エチルアミノ）プロピオニトリル（１０．６ｍｌ）を含むジクロロメタン（３５０ｍｌ）の冷却溶液に、トリエチルアミン（１４．７ｍｌ）およびトリメチルシリルクロライド（１２．７ｍｌ）を加えた。この混合物を、室温で１８時間撹拌した。生成したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で分離し、４０ｍｌのヘキサンで洗浄した。合わせたろ液を、ロータリーエバポレーターを用いて蒸発させた。シロップ状残留物を真空下で蒸留し、黄色の液体として３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＴＭＳＥＡＰＮ）を得た。生成物の^{1}Ｈ ＮＭＲデータ（C_6D_6、２５℃、テトラメチルシランを基準とする）は、δ２．５４（三重線、２Ｈ、Ｎ－CH_2プロトン）、２．４１（四重線、２Ｈ、Ｎ－CH_2プロトン）、１．５５（三重線、２Ｈ、CH_2ＣＮプロトン）、０．７０（三重線、３Ｈ、CH_3プロトン）、０．００（一重線、９Ｈ、Ｓｉ－CH_3プロトン）である。^{1}Ｈ ＮＭＲデータから、生成物の構造は以下の通りであると決定した。

【化１７】



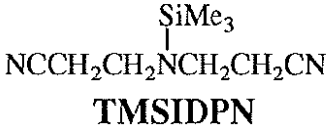
3-TMSEAPN

【０１８３】

（例８．Ｎ－トリメチルシリル－３，３’－イミノジプロピオニトリル（ＴＭＳＩＤＰＮ）の合成）

３，３’－イミノジプロピオニトリル（２４．２ｍｌ）を含むジクロロメタン（３５０ｍｌ）の冷却溶液に、トリエチルアミン（３０．７ｍｌ）およびトリメチルシリルクロライド（２６．６ｍｌ）を加えた。この混合物を、室温で１８時間撹拌した。生成したトリエチルアミン塩酸塩をろ過で分離し、４０ｍｌのヘキサンで洗浄した。合わせたろ液を、ロータリーエバポレーターを用いて蒸発させた。シロップ状残留物を真空下で蒸留し、淡黄色の液体としてＮ－トリメチルシリル－３，３’－イミノジプロピオニトリル（ＴＭＳＩＤＰＮ）を得た。生成物の^{1}Ｈ ＮＭＲデータ（$CDCl_3$、２５℃、テトラメチルシランを基準とする）は、δ３．１５（三重線、４Ｈ、Ｎ－CH_2プロトン）、２．４２（三重線、４Ｈ、Ｎ－CH_2プロトン）、０．１５（一重線、９Ｈ、Ｓｉ－CH_3プロトン）である。^{1}Ｈ ＮＭＲデータから、生成物の構造は以下の通りであると決定した。

【化１８】



TMSIDPN

【０１８４】
（例９．未変性シス－１，４－ポリブタジエンの合成）
タービン型の撹拌ブレードを備え、窒素パージされた２ガロンのリアクターに、ヘキサン１３８３ｇと、２０．６重量％の１，３－ブタジエンのヘキサン溶液３０８３ｇとを加えた。４．３２Ｍのメチルアルミノキサンのトルエン溶液７．３５ｍｌ、２０．６重量％の１，３－ブタジエンのヘキサン溶液１．８３ｇ、０．５３７Ｍのネオジムバーサテートのシクロヘキサン溶液０．５９ｍｌ、１．０Ｍのジイソブチルアルミニウムハイドライドのヘキサン溶液６．６７ｍｌおよび１．０Ｍのジエチルアルミニウムクロライドのヘキサン溶液１．２７ｍｌを混合して、予備形成触媒を調製した。触媒を１５分間熟成させ、リアクターに投入した。その後、リアクターのジャケットの温度を６５℃に設定した。触媒を添加してから約６０分後、重合混合物を室温まで冷却し、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールのイソプロパノール溶液３０ｍｌでクエンチした。得られたポリマーセメントを、５ｇの２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを含有するイソプロパノール１２リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。大ローターを備えたアルファテクノロジー社製ムーニー粘度計を使用し、予熱時間１分、運転時間４分で、得られたポリマーの１００℃におけるムーニー粘度（ML_{1+4}）を測定したところ、２６．５であった。ゲル透過クロマトグラフィー(ＧＰＣ)で測定したところ、ポリマーは、数平均分子量（M_n）が１０９，４００であり、重量平均分子量（M_w）が２２１，９００であり、そして分子量分布（M_w/M_n）が２．０３であった。ポリマーを赤外分光分析したところ、シス－１，４－結合含有量は９４．４％であり、トランス－１，４－結合含有量は５．１％であり、および１，２－結合含有量は０．５％であった。

【０１８５】
ポリマーのコールドフロー耐性を、スコット社製の塑性試験機を用いて測定した。１００℃で２０分間、約２．５ｇのポリマーを直径１５ｍｍ、高さ１２ｍｍの円筒状ボタンに成型した。室温まで冷却した後、モールドからボタンを取り外し、スコット社製の塑性試験機に室温で設置した。試料に５ｋｇの負荷を加えた。８分後、残留ゲージ（即ち、試料厚さ）を測定し、そしてポリマーのコールドフロー耐性の指標とした。一般的に、高い残留ゲージ値は、良好なコールドフロー耐性を示す。

【０１８６】
かかるポリマーの性質を、表１にまとめる。

【表１】

表1　シス-1,4-ポリブタジエンの物理的性質

実験例番号	例9	例10	例11	例12	例13	例14
ポリマーの種類	未変性	未変性	3-BTMSAPN-変性	4-BTMSAMBZN-変性	3-BTMSABZN-変性	4-BTMSABZN-変性
ML1+4(100℃)	26.5	44.1	35.5	28.0	27.6	26.6
M_n	109,400	137,900	116,600	114,500	110,900	110,700
M_w	221,900	248,700	239,400	216,800	213,900	212,000
M_w/M_n	2.03	1.80	2.05	1.89	1.93	1.92
%シス-1,4	94.4	95.0	94.4	94.2	94.2	94.2
%トランス-1,4	5.1	4.5	5.1	5.3	5.3	5.3
%1,2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
コールドフローゲージ(mm,8分)	1.65	2.09	2.34	1.82	1.74	1.76

表1　(続き)シス-1,4-ポリブタジエンの物理的性質

実験例番号	例15	例16	例17	例18	例19
ポリマーの種類	BTMSAPyCN-変性	3-TMSMAPN-変性	3-TMSEAPN-変性	TMSIDPN-変性	DMAMMN-変性
ML1+4(100℃)	31.2	35.1	32.9	44.1	31.0
M_n	92,000	112,200	114,800	112,000	96,500
M_w	202,000	219,600	216,400	221,200	205,400
M_w/M_n	2.20	1.96	1.89	1.98	2.13
%シス-1,4	94.2	94.2	94.2	94.2	94.1
%トランス-1,4	5.3	5.3	5.3	5.3	5.4
%1,2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
コールドフローゲージ(mm,8分)	2.16	2.11	1.98	2.61	2.01

【０１８７】

（例１０．未変性シス－１，４－ポリブタジエンの合成）

タービン型撹拌ブレードを備え、窒素パージされた２ガロンのリアクターに、ヘキサン１６３１ｇと、２２．４重量％の１，３－ブタジエンのヘキサン溶液２８３５ｇとを加えた。４．３２Ｍのメチルアルミノキサンのトルエン溶液６．１０ｍＬ、２２．４重量％の

１，３－ブタジエンのヘキサン溶液１．２７ｇ、０．５３７Ｍのネオジムバーサテートのシクロヘキサン溶液０．４９ｍＬ、１．０Ｍのジイソブチルアルミニウムハイドライドのヘキサン溶液５．５３ｍＬおよび１．０Ｍのジエチルアルミニウムクロライドのヘキサン溶液１．０５ｍＬを混合して、予備形成触媒を調製した。触媒を１５分間熟成させ、リアクターに投入した。その後、リアクターのジャケットの温度を６５℃に設定した。触媒を添加してから約７２分後、重合混合物を室温まで冷却し、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールのイソプロパノール溶液３０ｍｌでクエンチした。得られたポリマーセメントを、５ｇの２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを含有するイソプロパノール１２リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られたポリマーの性質を、表１にまとめる。

【０１８８】

（例１１．３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＢＴＭＳＡＰＮ）で変性させたシス－１，４－ポリブタジエンの合成）

タービン型撹拌ブレードを備え、窒素パージされた２ガロンのリアクターに、ヘキサン１５７９ｇと、２２．０重量％の１，３－ブタジエンのヘキサン溶液２８８６ｇとを加えた。４．３２Ｍのメチルアルミノキサンのトルエン溶液７．３５ｍｌ、２２．０重量％の１，３－ブタジエンのヘキサン溶液１．５６ｇ、０．５３７Ｍのネオジムバーサテートのシクロヘキサン溶液０．５９ｍｌ、１．０Ｍのジイソブチルアルミニウムハイドライドのヘキサン溶液６．６７ｍｌおよび１．０Ｍのジエチルアルミニウムクロライドのヘキサン溶液１．２７ｍｌを混合して、予備形成触媒を調製した。触媒を１５分間熟成させ、リアクターに投入した。その後、リアクターのジャケットの温度を６５℃に設定した。触媒を添加してから約６０分後、重合混合物を室温まで冷却した。

【０１８９】

得られた未変性のポリマーセメント（即ち、擬似リビングポリマーセメント）約４１４ｇを、リアクターから窒素パージされたボトルに移した後、０．５００Ｍの３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＢＴＭＳＡＰＮ）のヘキサン溶液５．１０ｍｌを加えた。そのボトルを、６５℃に維持した水浴中で３０分間振とうした。得られたポリマーセメントを、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールのイソプロパノール溶液３ｍｌでクエンチし、０．５ｇの２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られた３－ＢＴＭＳＡＰＮ－変性ポリマーの性質を、表１にまとめる。

【０１９０】

（例１２．４－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］ベンゾニトリル（４－ＢＴＭＳＡＭＢＺＮ）で変性させたシス－１，４－ポリブタジエンの合成）

例１１で合成した擬似リビングポリマーセメント約３４２ｇを、リアクターから窒素パージされたボトルに移した後、０．２３７Ｍの４－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］ベンゾニトリル（４－ＢＴＭＳＡＭＢＺＮ）のヘキサン溶液８．０７ｍｌを加えた。そのボトルを、６５℃に維持した水浴中で３０分間振とうした。得られたポリマーセメントを、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールのイソプロパノール溶液３ｍｌでクエンチし、０．５ｇの２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られた４－ＢＴＭＳＡＭＢＺＮ－変性ポリマーの性質を、表１にまとめる。

【０１９１】

（例１３．３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ベンゾニトリル（３－ＢＴＭＳＡＢＺＮ）で変性させたシス－１，４－ポリブタジエンの合成）

例１１で合成した擬似リビングポリマーセメント約３４９ｇを、リアクターから窒素パージされたボトルに移した後、０．３２６Ｍの３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ベンゾニトリル（３－ＢＴＭＳＡＢＺＮ）のヘキサン溶液５．９９ｍｌを加えた。そのボトルを、６５℃に維持した水浴中で３０分間振とうした。得られたポリマーセメントを、

１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールのイソプロパノール溶液３ｍｌでクエンチし、０．５ｇの２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られた３－ＢＴＭＳＡＢＺＮ－変性ポリマーの性質を、表１にまとめる。

【０１９２】

（例１４．４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ベンゾニトリル（４－ＢＴＭＳＡＢＺＮ）で変性させたシス－１，４－ポリブタジエンの合成）

例１１で合成した擬似リビングポリマーセメント約３５８ｇを、リアクターから窒素パージされたボトルに移した後、０．３２８Ｍの４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］ベンゾニトリル（４－ＢＴＭＳＡＢＺＮ）のヘキサン溶液６．１２ｍｌを加えた。そのボトルを、６５℃に維持した水浴中で３０分間振とうした。得られたポリマーセメントを、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールのイソプロパノール溶液３ｍｌでクエンチし、０．５ｇの２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られた４－ＢＴＭＳＡＢＺＮ－変性ポリマーの性質を、表１にまとめる。

【０１９３】

（例１５．５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル（ＢＴＭＳＡＰｙＣＮ）で変性させたシス－１，４－ポリブタジエンの合成）

例１１で合成した擬似リビングポリマーセメント約４２１ｇを、リアクターから窒素パージされたボトルに移した後、０．２３０Ｍの５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－２－ピリジンカルボニトリル（ＢＴＭＳＡＰｙＣＮ）のトルエン溶液１１．３ｍｌを加えた。そのボトルを、６５℃に維持した水浴中で３０分間振とうした。得られたポリマーセメントを、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールのイソプロパノール溶液３ｍｌでクエンチし、０．５ｇの２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られたＢＴＭＳＡＰｙＣＮ－変性ポリマーの性質を、表１にまとめる。

【０１９４】

（例１６．３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＴＭＳＭＡＰＮ）で変性させたシス－１，４－ポリブタジエンの合成）

例１１で合成した擬似リビングポリマーセメント約３４３ｇを、リアクターから窒素パージされたボトルに移した後、０．３３５Ｍの３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＴＭＳＭＡＰＮ）のトルエン溶液５．７４ｍｌを加えた。そのボトルを、６５℃に維持した水浴中で３０分間振とうした。得られたポリマーセメントを、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールのイソプロパノール溶液３ｍｌでクエンチし、０．５ｇの２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られた３－ＴＭＳＭＡＰＮ－変性ポリマーの性質を、表１にまとめる。

【０１９５】

（例１７．３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＴＭＳＥＡＰＮ）で変性させたシス－１，４－ポリブタジエンの合成）

例１１で合成した擬似リビングポリマーセメント約３４１ｇを、リアクターから窒素パージされたボトルに移した後、０．３７３Ｍの３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］プロピオニトリル（３－ＴＭＳＥＡＰＮ）のヘキサン溶液５．１１ｍｌを加えた。そのボトルを、６５℃に維持した水浴中で３０分間振とうした。得られたポリマーセメントを、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールのイソプロパノール溶液３ｍｌでクエンチし、０．５ｇの２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られた３－ＴＭＳＥＡＰＮ－変性ポリマーの性質を、表１にまとめる。

【０１９６】

（例１８．Ｎ－トリメチルシリル－３，３’－イミノジプロピオニトリル（ＴＭＳＩＤＰ

Ｎ）で変性させたシス－１，４－ポリブタジエンの合成）
例１１で合成した擬似リビングポリマーセメント約３７１ｇを、リアクターから窒素パージされたボトルに移した後、０．３６１ＭのＮ－トリメチルシリル－３，３’－イミノジプロピオニトリル（ＴＭＳＩＤＰＮ）のトルエン溶液５．７５ｍｌを加えた。そのボトルを、６５℃に維持した水浴中で３０分間振とうした。得られたポリマーセメントを、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールのイソプロパノール溶液３ｍｌでクエンチし、０．５ｇの２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られたＴＭＳＩＤＰＮ－変性ポリマーの性質を、表１にまとめる。

【０１９７】

（例１９．（ジメチルアミノメチレン）マロノニトリル（ＤＭＡＭＭＮ）で変性させたシス－１，４－ポリブタジエンの合成）
タービン型の撹拌ブレードを備え、窒素パージされた２ガロンのリアクターに、ヘキサン１５２６ｇと、２１．６重量％の１，３－ブタジエンのヘキサン溶液２９４０ｇとを加えた。４．３２Ｍのメチルアルミノキサンのトルエン溶液８．８２ｍｌ、２１．６重量％の１，３－ブタジエンのヘキサン溶液１．９１ｇ、０．５３７Ｍのネオジムバーサテートのシクロヘキサン溶液０．７１ｍｌ、１．０Ｍのジイソブチルアルミニウムハイドライドのヘキサン溶液８．００ｍｌおよび１．０Ｍのジエチルアルミニウムクロライドのヘキサン溶液１．５２ｍｌを混合して、予備形成触媒を調製した。触媒を１５分間熟成させ、リアクターに投入した。その後、リアクターのジャケットの温度を６５℃に設定した。触媒を添加してから約５０分後、重合混合物を室温まで冷却した。

【０１９８】

得られた未変性のポリマーセメント（即ち、擬似リビングポリマーセメント）約３５５ｇを、リアクターから窒素パージされたボトルに移した後、０．１６９Ｍの（ジメチルアミノメチレン）マロノニトリル（ＤＭＡＭＭＮ）のトルエン溶液１４．１ｍｌを加えた。そのボトルを、６５℃に維持した水浴中で３０分間振とうした。得られたポリマーセメントを、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールのイソプロパノール溶液３ｍｌでクエンチし、０．５ｇの２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られたＤＭＡＭＭＮ－変性ポリマーの性質を、表１にまとめる。

【０１９９】

（例２０～２７．未変性シス－１，４－ポリブタジエンに対する、３－ＢＴＭＳＡＰＮ－、４－ＢＴＭＳＡＭＢＺＮ－、３－ＢＴＭＳＡＢＺＮ－、４－ＢＴＭＳＡＢＺＮ－、ＢＴＭＳＡＰｙＣＮ－、３－ＴＭＳＭＡＰＮ－、３－ＴＭＳＥＡＰＮ－、ＴＭＳＩＤＰＮ－およびＤＭＡＭＭＮ－変性シス１，４－ポリブタジエンの配合物評価）
例９～１９で製造したシス－１，４－ポリブタジエン試料を、カーボンブラックを充填したゴム配合物において評価した。加硫物の組成を表２に示し、ここで、表中の数字は、ゴムの合計１００重量部当たりの重量部（ｐｈｒ）を表している。

【表２】

シス－１，４－ポリブタジエンから調製したゴム加硫物の組成

成分	量(phr)
シス－１，４－ポリブタジエン試料	80
ポリイソプレン	20
カーボンブラック	50
オイル	10
ワックス	2
酸化防止剤	1
酸化亜鉛	2．5
ステアリン酸	2
促進剤	1．3
硫黄	1．5
合計	170．3

【０２００】

大ローターを備えたアルファテクノロジー社製ムーニー粘度計を使用し、予熱時間１分、運転時間４分で、未硬化ゴム配合物の１３０℃におけるムーニー粘度（ML_{1+4}）を測定した。加硫物のヒステリシスのデータ（ｔａｎδ）およびペイン効果のデータ（ΔＧ’）を、５０℃、１５Ｈｚ、０．１％から２０％の歪掃引で実施した動的歪掃引試験から得た。ΔＧ’は、０．１％歪でのＧ’と、２０％歪でのＧ’との差である。加硫物の物理的性質を表３にまとめる。図２では、ｔａｎδデータを、配合物のムーニー粘度に対してプロットしている。

【表３】

表3　シス-1,4-ポリブタジエンから調製したゴム加硫物の物理的性質

実験例番号	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例28	例29	例30
使用したポリマー	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19
ポリマーの種類	未変性	未変性	3-BTMSAPN-変性	4-BTMSAMBZN-変性	3-BTMSABZN-変性	4-BTMSABZN-変性	BTMSAPyCN-変性	3-TMSMAPN-変性	3-TMSEAPN-変性	TMSIDPN-変性	DMAMMN-変性
配合物ML1+4 (130℃)	49.7	64.6	65.2	66.6	60.5	60.6	70.4	58.7	56.9	61.7	51.6
tan δ (50℃, 3%歪)	0.155	0.139	0.116	0.0975	0.105	0.111	0.0972	0.130	0.129	0.120	0.121
ΔG′ (MPa)	3.16	2.74	2.57	1.46	1.65	2.18	1.51	2.73	2.61	2.42	2.52

【０２０１】

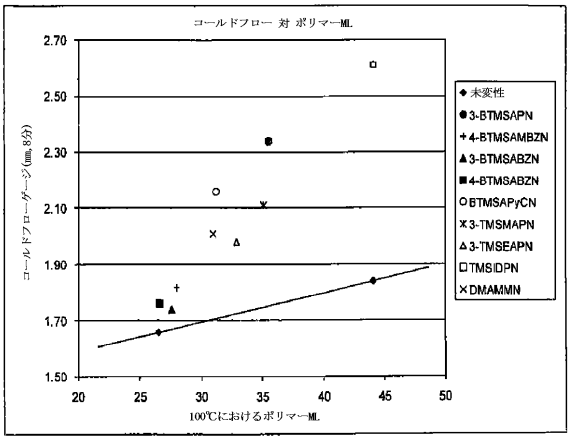
表３および図２から分かるように、３－ＢＴＭＳＡＰＮ－、４－ＢＴＭＳＡＭＢＺＮ－、３－ＢＴＭＳＡＢＺＮ－、４－ＢＴＭＳＡＢＺＮ－、ＢＴＭＳＡＰｙＣＮ－、３－ＴＭＳＭＡＰＮ－、３－ＴＭＳＥＡＰＮ－、ＴＭＳＩＤＰＮ－およびＤＭＡＭＭＮ－変性シス

－１，４－ポリブタジエン試料は、未変性ポリマーよりも低いｔａｎδを与え、このことは、３－ＢＴＭＳＡＰＮ、４－ＢＴＭＳＡＭＢＺＮ、３－ＢＴＭＳＡＢＺＮ、４－ＢＴＭＳＡＢＺＮ、ＢＴＭＳＡＰｙＣＮ、３－ＴＭＳＭＡＰＮ、３－ＴＭＳＥＡＰＮ、ＴＭＳＩＤＰＮおよびＤＭＡＭＭＮの変性によってヒステリシスが低減されることを示唆している。また、変性シス－１，４－ポリブタジエン試料は、未変性ポリマーよりも低いΔＧ’を与え、このことは、変性ポリマーとカーボンブラックとの間のより強い相互作用によってペイン効果が低減されたことを示唆している。

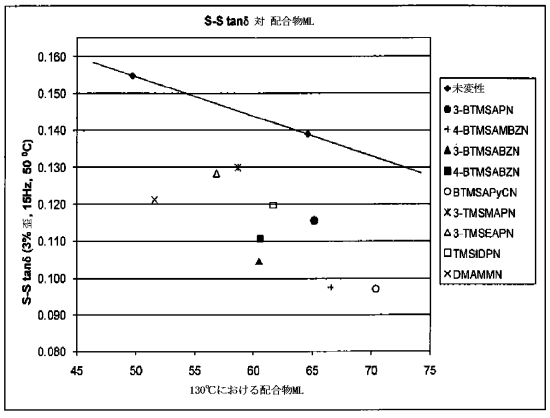
【０２０２】

本発明の範囲および概念から逸脱しない様々な変形および変更が、当業者にとって明らかであろう。本発明は、本明細書に示した説明用の実施形態に正規に限定されるものではない。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　デニス　アール　ブランボー
アメリカ合衆国　オハイオ州　４４７２１　ノース　カントン　エヌイー　ラバーズ　レーン　１９５１

審査官　岡▲崎▼　忠

(56)参考文献　特開２００４－０１８７９５（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２３２３６４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／０５０８４５（WO，Ａ１）
特開２００７－３０８６５３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ　　８／００－８／５０
３６／００－３６／２２