(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2014-509686
(P2014-509686A)
(43)公表日　平成26年4月21日(2014.4.21)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 8/42	(2006.01)	C08F	8/42	4J100
C08F 36/04	(2006.01)	C08F	36/04	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 47 頁）

(21)出願番号	特願2014-502785 (P2014-502785)
(86)(22)出願日	平成24年3月29日 (2012.3.29)
(85)翻訳文提出日	平成25年11月22日 (2013.11.22)
(86)国際出願番号	PCT/US2012/031139
(87)国際公開番号	WO2012/135451
(87)国際公開日	平成24年10月4日 (2012.10.4)
(31)優先権主張番号	61/468,888
(32)優先日	平成23年3月29日 (2011.3.29)
(33)優先権主張国	米国 (US)

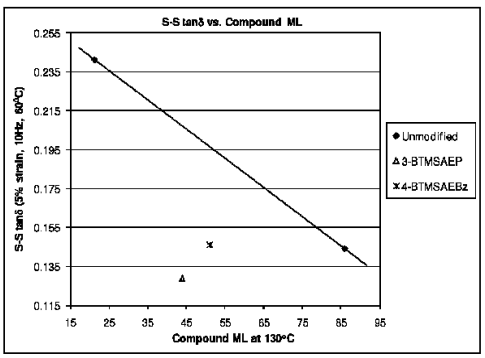
(71)出願人　000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋三丁目１番１号
(74)代理人　100147485
弁理士　杉村　憲司
(74)代理人　100119530
弁理士　冨田　和幸
(74)代理人　100136858
弁理士　池田　浩
(72)発明者　スティーブン　ルオ
アメリカ合衆国　オハイオ州　４４３２１　コープレイ　ヒルサイド　ドライヴ　４４５３

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルで官能化されたポリマー

(57)【要約】
官能化ポリマーを調製するための方法であって、該方法は、（ｉ）反応性ポリマーを形成するために、アニオン開始剤でモノマーを重合するステップ、ならびに（ｉｉ）反応性ポリマーが非環式部分、ヘテロ環式部分、および非芳香族環式部分からなる群から選択される部分に直接結合されるシリル化アミノ基を含有する、カルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応するステップを含む。
【選択図】図１

Figure 1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
官能化ポリマーを調製するための方法であって、
（ｉ）反応性ポリマーを形成するためにモノマーをアニオン開始剤で重合するステップと、
（ｉｉ）前記反応性ポリマーが、非環式部分、ヘテロ環式部分、および非芳香族環式部分からなる群から選択される部分に直接結合されるシリル化アミノ基を含有する、カルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応するステップと、を含む方法。
【請求項２】
前記シリル化アミノ基は、ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ、ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ、１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル、（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ、（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ、および１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル基からなる群から選択される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記アニオン開始剤は有機リチウム化合物であり、前記モノマーは共役ジエンモノマーおよび必要に応じてそれで共重合可能なモノマーを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記カルボン酸またはチオカルボン酸エステル基およびシリル化アミノ基を含有する前記カルボン酸またはチオカルボン酸エステルの両方は、非環式部分、ヘテロ環式部分、および非芳香族環式部分からなる群から選択される部分に直接結合される、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
シリル化アミノ基を含有する前記カルボン酸エステルは、アレーンカルボン酸エステル、アルカンカルボン酸エステル、アルケンカルボン酸エステル、アルキンカルボン酸エステル、シクロアルカンカルボン酸エステル、シクロアルケンカルボン酸エステル、シクロアルキンカルボン酸エステル、およびヘテロ環式カルボン酸エステルからなる群から選択されるカルボン酸エステルから誘導され、シリル化アミノ基を含有する前記チオカルボン酸エステルは、アレーンチオカルボン酸エステル、アルカンチオカルボン酸エステル、アルケンチオカルボン酸エステル、アルキンチオカルボン酸エステル、シクロアルカンチオカルボン酸エステル、シクロアルケンチオカルボン酸エステル、シクロアルキンチオカルボン酸エステル、およびヘテロ環式チオカルボン酸エステルからなる群から選択されるチオカルボン酸エステルから誘導される、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記アレーンカルボン酸エステルは、ヒドロカルビル２－メチル安息香酸、シリル２－メチル安息香酸、ヒドロカルビル３－メチル安息香酸、シリル３－メチル安息香酸、ヒドロカルビル４－メチル安息香酸、シリル４－メチル安息香酸、ヒドロカルビル２－エチル安息香酸、シリル２－エチル安息香酸、ヒドロカルビル３－エチル安息香酸、シリル３－エチル安息香酸、ヒドロカルビル４－エチル安息香酸、シリル４－エチル安息香酸、ヒドロカルビル２－シクロヘキシル安息香酸、シリル２－シクロヘキシル安息香酸、ヒドロカルビル３－シクロヘキシル安息香酸、シリル３－シクロヘキシル安息香酸、ヒドロカルビル４－シクロヘキシル安息香酸、およびシリル４－シクロヘキシル安息香酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記アルカンカルボン酸エステルは、ヒドロカルビル酢酸、シリル酢酸、ヒドロカルビルプロピオン酸、シリルプロピオン酸、ヒドロカルビル酪酸、シリル酪酸、ヒドロカルビルイソ酪酸、シリルイソ酪酸、ヒドロカルビル吉草酸、シリル吉草酸、ヒドロカルビルイソ吉草酸、シリルイソ吉草酸、ヒドロカルピバル酸、シリルピバル酸、ヒドロカルビルヘキサン酸、シリルヘキサン酸、ヒドロカルビルヘプタン酸、シリルヘプタン酸、ジヒドロカルビルマロン酸、ジシリルマロン酸、ジヒドロカルビルコハク酸、ジシリルコハク酸、

ジヒドロカルビルグルタル酸、およびジシリルグルタル酸からなる群から選択され、前記アルカンチオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビルチオ酢酸、シリルチオ酢酸、ヒドロカルビルチオプロピオン酸、シリルチオプロピオン酸、ヒドロカルビルチオ酪酸、シリルチオ酪酸、ヒドロカルビルチオイソ酪酸、シリルチオイソ酪酸、ヒドロカルビルチオ吉草酸、シリルチオ吉草酸、ヒドロカルビルチオイソ吉草酸、シリルチオイソ吉草酸、ヒドロカルチオピバル酸、シリルチオピバル酸、ヒドロカルビルチオヘキサン酸、シリルチオヘキサン酸、ヒドロカルビルチオヘプタン酸、シリルチオヘプタン酸、ジヒドロカルビルチオマロン酸、ジシリルチオマロン酸、ジヒドロカルビルチオコハク酸、ジシリルチオコハク酸、ジヒドロカルビルチオグルタル酸、およびジシリルチオグルタル酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。

【請求項８】

前記アルケンカルボン酸エステルは、ヒドロカルビルアクリル酸、シリルアクリル酸、ヒドロカルビルメタクリル酸、シリルメタクリル酸、ヒドロカルビルクロトン酸、シリルクロトン酸、ヒドロカルビル３－ブテン酸、シリル３－ブテン酸、ヒドロカルビル２－メチル－２－ブテン酸、シリル２－メチル－２－ブテン酸、ヒドロカルビル２－ペンテン酸、シリル２－ペンテン酸、ヒドロカルビル３－ペンテン酸、シリル３－ペンテン酸、ヒドロカルビル４－ペンテン酸、シリル４－ペンテン酸、ヒドロカルビル５－ヘキサン酸、シリル５－ヘキサン酸、ヒドロカルビル６－ヘプタン酸、シリル６－ヘプタン酸、ジヒドロカルビルフマル酸、ジシリルフマル酸、ジヒドロカルビルマレイン酸、ジシリルマレイン酸、ジヒドロカルビルメチレンマロン酸、ジシリルメチレンマロン酸、ジヒドロカルビルベンジリデンマロン酸、ジシリルベンジリデンマロン酸ジヒドロカルビル２－メチレングルタル酸、およびジシリル２－メチレングルタル酸からなる群から選択され、前記アルケンチオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビルチオアクリル酸、シリルチオアクリル酸、ヒドロカルビルチオメタクリル酸、シリルチオメタクリル酸、ヒドロカルビルチオクロトン酸、シリルチオクロトン酸、ヒドロカルビル３－チオブテン酸、シリル３－チオブテン酸、ヒドロカルビル２－メチル－２－チオブテン酸、シリル２－メチル－２－チオブテン酸、ヒドロカルビル２－チオペンテン酸、シリル２－チオペンテン酸、ヒドロカルビル３－チオペンテン酸、シリル３－チオペンテン酸、ヒドロカルビル４－チオペンテン酸、シリル４－チオペンテン酸、ヒドロカルビル５－チオヘキサン酸、シリル５－チオヘキサン酸、ヒドロカルビル６－チオヘプタン酸、シリル６－チオヘプタン酸、ジヒドロカルビルチオフマル酸、ジシリルチオフマル酸、ジヒドロカルビルチオマレイン酸、ジシリルチオマレイン酸、ジヒドロカルビルメチレンチオマロン酸、ジシリルメチレンチオマロン酸、ジヒドロカルビルベンジリデンチオマロン酸、ジシリルベンジリデンチオマロン酸ジヒドロカルビル２－メチレンチオグルタル酸、およびジシリル２－メチレンチオグルタル酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。

【請求項９】

前記アルキンカルボン酸エステルは、ヒドロカルビル３－ブチン酸、シリル３－ブチン酸、ヒドロカルビル２－ペンチン酸、シリル２－ペンチン酸、ヒドロカルビル３－ペンチン酸、シリル３－ペンチン酸、ヒドロカルビル４－ペンチン酸、シリル４－ペンチン酸、ヒドロカルビル５－ヘキシン酸、およびシリル５－ヘキシン酸からなる群から選択され、前記アルキンチオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビル３－チオブチン酸、シリル３－チオブチン酸、ヒドロカルビル２－チオペンチン酸、シリル２－チオペンチン酸、ヒドロカルビル３－チオペンチン酸、シリル３－チオペンチン酸、ヒドロカルビル４－チオペンチン酸、シリル４－チオペンチン酸、ヒドロカルビル５－チオヘキシン酸、およびシリル５－チオヘキシン酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。

【請求項１０】

前記シクロアルカンカルボン酸エステルは、ヒドロカルビルシクロプロパンカルボン酸、シリルシクロプロパンカルボン酸、ヒドロカルビルシクロブタンカルボン酸、シリルシクロブタンカルボン酸、ヒドロカルビルシクロペンタンカルボン酸、シリルシクロペンタンカルボン酸、ヒドロカルビルシクロヘキサンカルボン酸、シリルシクロヘキサンカルボ

ン酸、ヒドロカルビルシクロヘプタンカルボン酸、およびシリルシクロヘプタンカルボン酸からなる群から選択され、前記シクロアルカンチオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビルシクロプロパンチオカルボン酸、シリルシクロプロパンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロブタンチオカルボン酸、シリルシクロブタンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロペンタンチオカルボン酸、シリルシクロペンタンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロヘキサンチオカルボン酸、シリルシクロヘキサンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロヘプタンチオカルボン酸、およびシリルシクロヘプタンチオカルボン酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。

【請求項１１】

前記シクロアルケンカルボン酸エステルは、ヒドロカルビル１－シクロプロペンカルボン酸、シリル１－シクロプロペンカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロブテンカルボン酸、シリル１－シクロブテンカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロペンテンカルボン酸、シリル１－シクロペンテンカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロヘキセンカルボン酸、シリル１－シクロヘキセンカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロヘプテンカルボン酸、およびシリル１－シクロヘプテンカルボン酸からなる群から選択され、前記シクロアルケンチオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビル１－シクロプロペンチオカルボン酸、シリル１－シクロプロペンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロブテンチオカルボン酸、シリル１－シクロブテンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロペンテンチオカルボン酸、シリル１－シクロペンテンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロヘキセンチオカルボン酸、シリル１－シクロヘキセンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロヘプテンチオカルボン酸、およびシリル１－シクロヘプテンチオカルボン酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。

【請求項１２】

前記ヘテロ環式カルボン酸エステルは、ヒドロカルビルシクロプロパンチオカルボン酸、シリルシクロプロパンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロブタンチオカルボン酸、シリルシクロブタンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロペンタンチオカルボン酸、シリルシクロペンタンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロヘキサンチオカルボン酸、シリルシクロヘキサンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロヘプタンチオカルボン酸、およびシリルシクロヘプタンチオカルボン酸からなる群から選択され、前記ヘテロ環式チオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビル２－ピリジンチオカルボン酸、シリル２－ピリジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル３－ピリジンチオカルボン酸、シリル３－ピリジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル４－ピリジンチオカルボン酸、シリル４－ピリジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル２－ピリミジンチオカルボン酸、シリル２－ピリミジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル４－ピリミジンチオカルボン酸、シリル４－ピリミジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル５－ピリミジンチオカルボン酸、シリル５－ピリミジンチオカルボン酸、ヒドロカルビルピラジンチオカルボン酸、シリルピラジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル３－ピリダジンチオカルボン酸、シリル３－ピリダジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル４－ピリダジンチオカルボン酸、およびシリル４－ピリダジンチオカルボン酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。

【請求項１３】

前記アレーンチオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビル２－メチルチオ安息香酸、シリル２－メチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル３－メチルチオ安息香酸、シリル３－メチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル４－メチルチオ安息香酸、シリル４－メチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル２－エチルチオ安息香酸、シリル２－エチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル３－エチルチオ安息香酸、シリル３－エチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル４－エチルチオ安息香酸、シリル４－エチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル２－シクロヘキシルチオ安息香酸、シリル２－シクロヘキシルチオ安息香酸、ヒドロカルビル３－シクロヘキシルチオ安息香酸、シリル３－シクロヘキシルチオ安息香酸、ヒドロカルビル４－シクロヘキシルチオ安息香酸、およびシリル４－シクロヘキシルチオ安息香酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。

【請求項１４】
前記アルカンチオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビルチオ酢酸、シリルチオ酢酸、ヒドロカルビルチオプロピオン酸、シリルチオプロピオン酸、ヒドロカルビルチオ酪酸、シリルチオ酪酸、ヒドロカルビルチオイソ酪酸、シリルチオイソ酪酸、ヒドロカルビルチオ吉草酸、シリルチオ吉草酸、ヒドロカルビルチオイソ吉草酸、シリルチオイソ吉草酸、ヒドロカルチオピバル酸、シリルチオピバル酸、ヒドロカルビルチオヘキサン酸、シリルチオヘキサン酸、ヒドロカルビルチオヘプタン酸、シリルチオヘプタン酸、ジヒドロカルビルチオマロン酸、ジシリルチオマロン酸、ジヒドロカルビルチオコハク酸、ジシリルチオコハク酸、ジヒドロカルビルチオグルタル酸、およびジシリルチオグルタル酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。
【請求項１５】
前記アルケンチオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビルチオアクリル酸、シリルチオアクリル酸、ヒドロカルビルチオメタクリル酸、シリルチオメタクリル酸、ヒドロカルビルチオクロトン酸、シリルチオクロトン酸、ヒドロカルビル３－チオブテン酸、シリル３－チオブテン酸、ヒドロカルビル２－メチル－２－チオブテン酸、シリル２－メチル－２－チオブテン酸、ヒドロカルビル２－チオペンテン酸、シリル２－チオペンテン酸、ヒドロカルビル３－チオペンテン酸、シリル３－チオペンテン酸、ヒドロカルビル４－チオペンテン酸、シリル４－チオペンテン酸、ヒドロカルビル５－チオヘキセン酸、シリル５－チオヘキセン酸、ヒドロカルビル６－チオヘプテン酸、シリル６－チオヘプテン酸、ジヒドロカルビルチオフマル酸、ジシリルチオフマル酸、ジヒドロカルビルチオマレイン酸、ジシリルチオマレイン酸、ジヒドロカルビルメチレンチオマロン酸、ジシリルメチレンチオマロン酸、ジヒドロカルビルベンジリデンチオマロン酸、ジシリルベンジリデンチオマロン酸ジヒドロカルビル２－メチレンチオグルタル酸、およびジシリル２－メチレンチオグルタル酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。
【請求項１６】
前記アルキンチオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビル３－チオブチン酸、シリル３－チオブチン酸、ヒドロカルビル２－チオペンチン酸、シリル２－チオペンチン酸、ヒドロカルビル３－チオペンチン酸、シリル３－チオペンチン酸、ヒドロカルビル４－チオペンチン酸、シリル４－チオペンチン酸、ヒドロカルビル５－チオヘキシン酸、およびシリル５－チオヘキシン酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。
【請求項１７】
前記シクロアルカンチオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビルシクロプロパンチオカルボン酸、シリルシクロプロパンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロブタンチオカルボン酸、シリルシクロブタンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロペンタンチオカルボン酸、シリルシクロペンタンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロヘキサンチオカルボン酸、シリルシクロヘキサンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロヘプタンチオカルボン酸、およびシリルシクロヘプタンチオカルボン酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。
【請求項１８】
前記シクロアルケンチオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビル１－シクロプロペンチオカルボン酸、シリル１－シクロプロペンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロブテンチオカルボン酸、シリル１－シクロブテンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロペンテンチオカルボン酸、シリル１－シクロペンテンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロヘキセンチオカルボン酸、シリル１－シクロヘキセンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロヘプテンチオカルボン酸、およびシリル１－シクロヘプテンチオカルボン酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。
【請求項１９】
前記ヘテロ環式チオカルボン酸エステルは、ヒドロカルビル２－ピリジンチオカルボン酸、シリル２－ピリジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル３－ピリジンチオカルボン酸、シリル３－ピリジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル４－ピリジンチオカルボン酸、シリ

ル４－ピリジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル２－ピリミジンチオカルボン酸、シリル２－ピリミジンチオカルボン酸、ヒヒドロカルビル４－ピリミジンチオカルボン酸、シリル４－ピリミジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル５－ピリミジンチオカルボン酸、シリル５－ピリミジンチオカルボン酸、ヒドロカルビルピラジンチオカルボン酸、シリルピラジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル３－ピリダジンチオカルボン酸、シリル３－ピリダジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル４－ピリダジンチオカルボン酸、およびシリル４－ピリダジンチオカルボン酸からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。

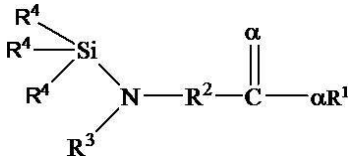
【請求項２０】

官能化ポリマーを調製するための方法であって、

（ｉ）反応性ポリマーを形成するためにモノマーをアニオン開始剤で重合するステップと、

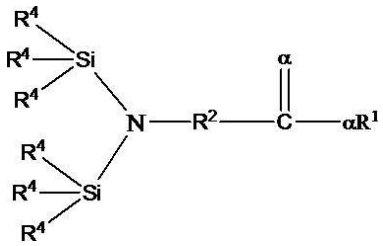
（ｉｉ）前記反応性ポリマーが式Ｉ、

【化１】



（式中、R^1は一価有機基であり、R^2は二価有機基であり、R^3はヒドロカルビル基であり、各R^4は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、またはR^3はヒドロカルビレン基を形成するためにR^4と結合し、各αは独立して酸素原子または硫黄原子であり、但し、R^2は非環式二価有機基、ヘテロ環式二価有機基、ヘテロ原子を欠く非芳香族環状二価有機基、またはヘテロ原子を欠く限り芳香環を含む二価有機基であり、R^2がヘテロ原子を欠く芳香環を含む二価有機基である場合、前記シリル化アミノ基は前記芳香環に直接結合されない）、または式ＩＩ、

【化２】

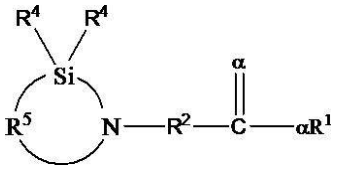


（式中、R^1は一価有機基であり、R^2は二価有機基であり、各R^4は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、または２つのR^4基は二価有機基を形成するために結合し、各αは独立して酸素原子または硫黄原子であり、但し、R^2は非環式二価有機基、ヘテロ環式二価有機基、ヘテロ原子を欠く非芳香族環状二価有機基、またはヘテロ原子を欠く限り芳香環を含む二価有機基であり、R^2がヘテロ原子を欠く芳香環を含む二価有機基である場合、前記シリル化アミノ基は前記芳香環に直接結合されない）によって定義されるシリル化アミノ基を含有する、カルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応するステップと、を含む方法。

【請求項２１】

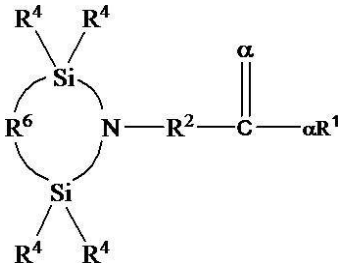
シリル化アミノ基を含有する前記カルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、式ＩＩＩ、

【化３】



（式中、Ｒ[1]は一価有機基であり、Ｒ[2]は二価有機基であり、Ｒ[5]はヒドロカルビレン基であり、各Ｒ[4]は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、各αは独立して酸素原子または硫黄原子であり、但し、Ｒ[2]は非環式二価有機基、ヘテロ環式二価有機基、ヘテロ原子を欠く非芳香族環状二価有機基、またはヘテロ原子を欠く限り芳香環を含む二価有機基であり、Ｒ[2]がヘテロ原子を欠く芳香環を含む二価有機基である場合、前記シリル化アミノ基は前記芳香環に直接結合されない）、または式ＩＶ、

【化４】



（式中、Ｒ[1]は一価有機基であり、Ｒ[2]およびＲ[6]はそれぞれ独立して二価有機基であり、各Ｒ[4]は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、各αは独立して酸素原子または硫黄原子であり、但し、Ｒ[2]は非環式二価有機基、ヘテロ環式二価有機基、ヘテロ原子を欠く非芳香族環状二価有機基、またはヘテロ原子を欠く限り芳香環を含む二価有機基であり、Ｒ[2]がヘテロ原子を欠く芳香環を含む二価有機基である場合、前記シリル化アミノ基は芳香環に直接結合される）によって定義される、請求項２０に記載の方法。

【請求項２２】

前記アニオン開始剤は有機リチウム化合物であり、前記モノマーは共役ジエンモノマーおよび必要に応じてそれで共重合可能なモノマーを含む、請求項２０に記載の方法。

【請求項２３】

反応する前記ステップは、実質的にプロトン化される反応生成物を生成する、請求項２０に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明の１つまたは複数の実施形態は、官能化ポリマーおよびそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

タイヤを製造する技術分野では、ヒステリシスを低減する、すなわち加熱のための機械的エネルギーの損失が少ないことを実証する、ゴム加硫物の利用が望ましい。たとえば、ヒステリシスの低減を示すゴム加硫物は、低い転がり抵抗を有することが望ましいタイヤを得るために、サイドウォールおよびトレッドなどのタイヤ構成部品に有利に利用される。ゴム加硫物のヒステリシスは、架橋ゴム網目内部のフリーポリマーの鎖末端、ならびに充填剤凝集物の断絶に起因することが多い。

【０００３】

官能化ポリマーは、ゴム加硫物のヒステリシスを低減するために利用されてきた。官能化ポリマーの官能基は、フリーポリマーの鎖末端の数を充填剤粒子との相互作用を介して

低減されることがある。また、官能基は、充填剤凝集物を低減することがある。それにもかかわらず、ポリマーに付与された特定の官能基がヒステリシスを低減できるかどうかは、予想不可能であることが多い。

【０００４】

官能化ポリマーは、反応性ポリマーをある種の官能化剤で重合後に処理することよって調製されることがある。しかし、反応性ポリマーが特定の官能化剤での処理によって官能化できるかどうかは、予想不可能である可能性がある。たとえば、あるタイプのポリマーに役立つ官能化剤は、必ずしも別のタイプのポリマーに役立つとは限らず、その逆も同様である。

【０００５】

アニオン開始剤は、１，２－、シス－１，４－、およびトランス－１，４－結合の組合せを有するポリジエンを形成するために、共役ジエンモノマーの重合に有益であることが公知である。またアニオン開始剤は、ビニル置換芳香族化合物を有する共役ジエンモノマーの重合にも有益である。アニオン開始剤で調製されたポリマーは、重合が完了すると、その中でポリマー鎖は、官能化ポリマーを与えるためにさらなる連鎖成長またはある種の官能化剤との反応のために、添加するモノマーと反応できるリビング末端を有する、リビング特性を表わすことがある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

官能化ポリマーは、特にタイヤの製造において有利であるので、ヒステリシスを低減する新規の官能化ポリマーを開発することが必要とされている。

【課題を解決するための手段】

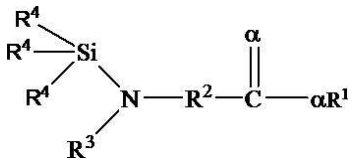
【０００７】

本発明の実施形態は、官能化ポリマーを調製するための方法を提供し、該方法は、（ｉ）反応性ポリマーを形成するために、アニオン開始剤でモノマーを重合するステップ、ならびに（ｉｉ）反応性ポリマーが非環式部分、ヘテロ環式部分、および非芳香族環式部分からなる群から選択される部分に直接結合されるシリル化アミノ基を含有する、カルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応するステップを含む。

【０００８】

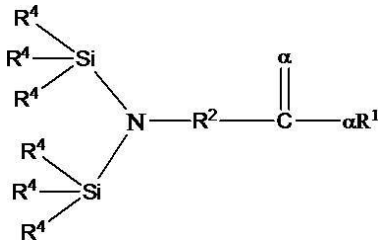
さらに本発明の実施形態は、官能化ポリマーを調製するための方法を提供し、該方法は、（ｉ）反応性ポリマーを形成するために、アニオン開始剤でモノマーを重合するステップ、ならびに（ｉｉ）反応性ポリマーが式Ｉ、

【化１】



（式中、R^1は一価有機基であり、R^2は二価有機基であり、R^3はヒドロカルビル基であり、各R^4は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、またはR^3はヒドロカルビレン基を形成するためにR^4と結合し、各αは独立して酸素原子または硫黄原子であり、但し、R^2は非環式二価有機基、ヘテロ環式二価有機基、ヘテロ原子を欠く非芳香族環状二価有機基、またはヘテロ原子を欠く限り芳香環を含む二価有機基であり、R^2がヘテロ原子を欠く芳香環を含む二価有機基である場合、シリル化アミノ基は芳香環に直接結合されない）、または式ＩＩ、

【化２】



（式中、Ｒ[1]は一価有機基であり、Ｒ[2]は二価有機基であり、各Ｒ[4]は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、または２つのＲ[4]基は二価有機基を形成するために結合し、各αは独立して酸素原子または硫黄原子であり、但し、Ｒ[2]は非環式二価有機基、ヘテロ環式二価有機基、ヘテロ原子を欠く非芳香族環状有機基、またはヘテロ原子を欠く限り芳香環を含む二価有機基であり、Ｒ[2]がヘテロ原子を欠く芳香環を含む二価有機基である場合、シリル化アミノ基は芳香環に直接結合されない）によって定義されるシリル化アミノ基を含有する、カルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応するステップを含む。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】非官能化ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）から調製された加硫物と比較した、本発明の１つまたは複数の実施形態に従って調製した官能化ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）から調製された加硫物に対する、ヒステリシス損（ｔａｎδ）とムーニー粘度（１３０℃におけるＭＬ１＋４）の関係のグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

本発明の１つまたは複数の実施形態によれば、反応性ポリマーは、共役ジエンモノマーおよび必要に応じてそれで共重合可能なモノマーをアニオン重合することによって調製され、次いでこの反応性ポリマーは、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルでの反応によって官能化される。得られる官能化ポリマーは、タイヤ構成部品の製造に使用することができる。１つまたは複数の実施形態では、得られる官能化ポリマーは、有利に低ヒステリシスを示すタイヤ構成部品を提供する。

【００１１】

共役ジエンモノマーの例には、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－ヘキサジエンが含まれる。また２つ以上の共役ジエンの混合物も共重合に利用されてもよい。

【００１２】

共役ジエンモノマーで共重合可能なモノマーの例には、スチレン、ｐ－メチルスチレン、α－メチルスチレン、およびビニルナフタレンなどの、ビニル置換芳香族化合物が含まれる。

【００１３】

本発明によれば、反応性ポリマーはアニオン重合によって調製され、モノマーはアニオン開始剤の使用によって重合される。アニオン重合の重要な機械的特徴は、書籍（たとえば、Ｈｓｉｅｈ，Ｈ．Ｌ．、Ｑｕｉｒｋ，Ｒ．Ｐ．「Ａｎｉｏｎｉｃ Ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ：Ｐｒｉｎｃｉｐｌｅｓ ａｎｄ Ｐｒａｃｔｉｃａｌ Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ」Ｍａｒｃｅｌ Ｄｅｋｋｅｒ、Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ、１９９６年）および総説（たとえば、Ｈａｄｊｉｃｈｒｉｓｔｉｄｉｓ，Ｎ．、Ｐｉｔｓｉｋａｌｉｓ，Ｍ．、Ｐｉｓｐａｓ，Ｓ．、Ｉａｔｒｏｕ，Ｈ．、「Ｃｈｅｍ． Ｒｅｖ．」２００１年、１０１（１２）、３７４７～３７９２ページ）に記載されている。アニオン開始剤は、失活前にさ

らなる連鎖成長のためにモノマーを追加することで反応できる、または官能化ポリマーを与えるためにある種の官能化剤と反応できる、リビングポリマーを有利に生成することがある。

【００１４】

本発明の実施は、いかなる特定のアニオン開始剤の選択によっても限定されない。１つまたは複数の実施形態では、利用されるアニオン開始剤は、官能基をポリマー鎖の頭部（すなわち、そこからポリマー鎖が開始される場所）に付与する官能性開始剤である。特定の実施形態では、官能基は、１つまたは複数のヘテロ原子（たとえば、窒素、酸素、ホウ素、ケイ素、硫黄、スズ、およびリン原子）またはヘテロ環基を含む。ある特定の実施形態では、官能基は、官能基を含むポリマーから調製されたカーボンブラック充填加硫物は、官能基を含まないポリマーをから調製された同様のカーボンブラック充填加硫物に比べて５０℃ヒステリシス損を低減する。

【００１５】

例示的アニオン開始剤には、有機リチウム化合物が含まれる。１つまたは複数の実施形態では、有機リチウム化合物はヘテロ原子を含んでもよい。これらの実施形態または他の実施形態では、有機リチウム化合物は、１つまたは複数のヘテロ環基を含んでもよい。有機リチウム化合物のタイプには、アルキルリチウム、アリールリチウム化合物、およびシクロアルキルリチウム化合物が含まれる。有機リチウム化合物の具体例には、エチルリチウム、ｎ－プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム、ｎ－アミルリチウム、イソアミルリチウム、およびフェニルリチウムが含まれる。

【００１６】

特定の実施形態では、有機リチウム化合物は、リチオヘキサメチレンイミンなどの環式アミン含有化合物を含む。これらの開始剤および関連した有益な開始剤は、米国特許第５，３３２，８１０号、第５，３２９，００５号、第５，５７８，５４２号、第５，３９３，７２１号、第５，６９８，６４６号、第５，４９１，２３０号、第５，５２１，３０９号、第５，４９６，９４０号、第５，５７４，１０９号、および第５，７８６，４４１号に開示され、これらは参照によって本明細書に組み込まれる。他の実施形態では、有機リチウム化合物は、２－リチオ－２－メチル－１，３－ジチアンなどのリチオ化アルキルチオアセタールを含む。これらの開始剤および関連した有益な開始剤は、米国特許出願公開第２００６／００３０６５７号、第２００６／０２６４５９０号、および第２００６／０２６４５８９号に開示され、これらは参照によって本明細書に組み込まれる。さらに他の実施形態では、有機リチウム化合物は、リチオ化ｔ－ブチルジメチルプロポキシシランなどのアルコキシシリル含有開始剤を含む。これらの開始剤および関連した有益な開始剤は、米国特許出願公開第２００６／０２４１２４１号に開示され、これらは参照によって本明細書に組み込まれる。

【００１７】

他のアニオン開始剤は、フェニルナトリウムおよび２，４，６－トリメチルフェニルナトリウムなどの有機ナトリウム化合物を含む。またこれらのアニオン開始剤は、ジ－リビングポリマーを生じることが意図され、ポリマー鎖の両端部はリビングである。このような開始剤の例には、１，３－ジイソプロペニルベンゼンがｓｅｃ－ブチルリチウムと反応することによって調製されたものなどのジリチオ開始剤を含む。これらの開始剤および関連した二官能性開始剤は、米国特許第３，６５２，５１６号に開示され、これらは参照によって本明細書に組み込まれる。またラジカルアニオン開始剤が利用されてもよく、米国特許第５，５５２，４８３号に記載されたものを含み、これは参照によって本明細書に組み込まれる。

【００１８】

１つまたは複数の実施形態では、利用されるアニオン開始剤は、トリ－ｎ－ブチルスズリチウムなどのトリアルキルスズリチウム化合物である。これらの開始剤および関連した有益な開始剤は、米国特許第３，４２６，００６号および第５，２６８，４３９号に開示

され、これらは参照によって本明細書に組み込まれる。

【００１９】

共役ジエンモノマーおよびビニル置換芳香族モノマーを含有するエラストマーコポリマーがアニオン重合によって調製される場合、共役ジエンモノマーおよびビニル置換芳香族モノマーの重量比が、９５対５～５０対５０、または他の実施形態では、９０対１０～６５対３５で使用されてもよい。共重合におけるコモノマーのランダム化を促進し、ポリマーの微細構造（共役ジエンモノマーの１，２－結合など）を制御するために、通常極座標であるランダマイザーは、アニオン開始剤と共に利用されてもよい。

【００２０】

ランダマイザーとして有益な化合物は、酸素または窒素ヘテロ原子および非接合電子対を有するものを含む。ランダマイザーの例示的タイプには、線形および環式オリゴマーオキソラニルアルカン、モノアルキレングリコールおよびオリゴアルキレングリコールのジアルキルエーテル（グリムエーテルとしても公知である）、クラウンエーテル、第３級アミン、線形ＴＨＦオリゴマー、アルカリ金属アルコキシド、ならびにアルカリ金属スルホン酸が含まれる。線形および環式オリゴマーオキソラニルアルカンは、米国特許第４，４２９，０９１号に開示され、これは参照によって本明細書に組み込まれる。ランダマイザーの具体例には、２，２－ビス（２’－テトラヒドロフリル）プロパン、１，２－ジメトキシエタン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、１，２－ジピペリジルエタン、ジピペリジルメタン、ヘキサメチルホスホルアミド、Ｎ，Ｎ’－ジメチルピペラジン、ジアザビシクロオクタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、トリ－ｎ－ブチルアミン、カリウムｔ－アミレート、４－ドデシルスルホン酸カリウム、およびそれらの混合物が含まれる。

【００２１】

利用されるランダマイザーの量は、ポリマーの所望の微細構造、モノマーのコモノマーに対する比、重合温度、ならびに利用される特定のランダマイザーおよび開始剤の性質などの様々な要因に依存してもよい。１つまたは複数の実施形態では、利用されるランダマイザーの量は、アニオン開始剤の１モル当たり０．０５～１００モルの範囲であってもよい。

【００２２】

アニオン開始剤およびランダマイザーは、重合システムに様々な方法によって導入されることが可能である。１つまたは複数の実施形態では、アニオン開始剤およびランダマイザーは、重合されるモノマーに段階的方法で個別にまたは同時に添加されてもよい。他の実施形態では、アニオン開始剤およびランダマイザーは、あらゆるモノマーなしに、もしくは少量のモノマーの存在下のいずれかにおいて、重合システム以外で予混合されてもよく、得られる混合物は必要に応じて熟成され、次いで重合されるべきモノマーに添加されてもよい。

【００２３】

１つまたは複数の実施形態では、反応性ポリマーを調製するために使用されるアニオン開始剤が何のタイプであるかに関わらず、開始剤の重合システムへの送達を促進するために、開始剤を分解または懸濁するように溶剤を担体として利用してもよい。他の実施形態では、モノマーを担体として使用できる。さらに他の実施形態では、開始剤をそれらを良い状態でいかなる溶剤もなしに使用することができる。

【００２４】

１つまたは複数の実施形態では、適切な溶剤は、開始剤の存在下でモノマーの重合中に重合またはポリマー鎖の伝搬を受けない有機化合物を含む。１つまたは複数の実施形態では、これらの有機種は、大気の温度および圧力で液体である。１つまたは複数の実施形態では、これらの有機溶剤は開始剤に挿入される。例示的有機溶剤には、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、および脂環式炭化水素などの、低いまたは比較的低い沸点の炭化水素が含まれる。芳香族炭化水素の非限定的な例には、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含まれる。脂肪族炭化水素の非限定的

な例には、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、イソヘクサン、イソペンタン、イソオクタン、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含まれる。また、脂環式炭化水素の非限定的な例には、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含まれる。また上記の炭化水素の混合物が使用されてもよい。当技術分野に公知であるように、脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素は、望ましくは環境上の理由のために利用されてもよい。低沸点の炭化水素溶剤は、通常重合が完了するとポリマーから分離される。

【００２５】

有機溶剤の他の例には、一般に油展ポリマーに使用される炭化水素油を含む、高分子量の高沸点炭化水素が含まれる。これらの油の例には、パラフィン系油、芳香油、ナフテン油、ヒマシ油以外の植物油、およびＭＥＳ、ＴＤＡＥ、ＳＲＡＥ、重ナフテン油を含む低ＰＣＡ油が含まれる。これらの炭化水素は非揮発性であるので、これらは通常分離を必要とせず、ポリマー内に含有されたままである。

【００２６】

本発明による反応性ポリマーの生産は、触媒作用に有効な量のアニオン開始剤の存在下で、共役ジエンモノマー、および必要に応じて共役ジエンモノマーで共重合可能なモノマーと一緒に重合することにより、実現することができる。開始剤、共役ジエンモノマー、必要に応じてコモノマー、および利用される場合はあらゆる溶剤の導入は、その中で反応性ポリマーが形成される重合混合物を形成する。利用される開始剤の量は、利用される開始剤のタイプ、成分の純度、重合温度、重合率および所望の転化、所望の分子量、ならびに多くの他の要因などの、様々な要因の相互作用に依存してもよい。したがって、特定の開始剤の量は、触媒作用に有効な量の開始剤が使用され得る以外には、断定的に説明できない。

【００２７】

１つまたは複数の実施形態では、開始剤の量（たとえば、アルキルリチウム化合物）は、１００グラムのモノマー当たり約０．０５～約１００ｍｍｏｌ、他の実施形態では約０．１～約５０ｍｍｏｌ、またさらに他の実施形態では約０．２～約５ｍｍｏｌの範囲であってよい。

【００２８】

１つまたは複数の実施形態では、重合は、実質的な量の溶剤を含む重合システムにおいて実行されてもよい。一実施形態では、重合されるモノマーおよび形成されるモノマーの両方が溶けやすい溶剤内に、溶液重合システムが利用されてもよい。別の実施形態では、形成されるポリマーが溶けない溶剤を選択することにより、沈殿重合システムが利用されてもよい。どちらの場合も、開始剤の調製に使用され得る量の溶剤に加える溶剤の量は、通常重合システムに添加される。追加される溶剤は、開始剤の調製に使用される溶剤と同じであっても、または異なってもよい。例示的溶剤が上に説明された。１つまたは複数の実施形態では、重合混合物の溶剤容量は、重合混合物の全重量に基づいて、２０重量％を超えてもよく、他の実施形態では５０重量％を超えてもよく、さらに他の実施形態では８０重量％を超えてもよい。

【００２９】

他の実施形態では、利用される重合システムは、概して実質的に溶剤を含まない、または最小量の溶剤を含む、塊状重合システムとみなされてもよい。当業者は塊状重合プロセスの恩恵（すなわち、モノマーは溶剤として作用する恩恵）を理解し、したがって重合システムは、塊状重合を行うことによって求められる恩恵に悪影響を与える溶剤をあまり含まない。１つまたは複数の実施形態では、重合混合物の溶剤容量は、重合混合物の総重量に基づいて、約２０重量％未満であってもよく、他の実施形態では約１０重量％未満であってもよく、さらに他の実施形態では約５重量％未満であってもよい。別の実施形態では、重合混合物は、利用される原料に固有のもの以外の溶剤を含まない。さらに別の実施形態では、重合混合物は実質的に溶剤を欠く、これはそうでなければ重合プロセスにかなり

の影響を与えるはずである量の溶剤がないことを指す。実質的に溶剤を欠く重合システムは、実質的に溶剤を含まないと言われてもよい。特定の実施形態では、重合混合物は溶剤を欠く。

【００３０】

重合は、当技術分野に公知のあらゆる従来の重合器内で行われてもよい。１つまたは複数の実施形態では、溶液重合は従来の撹拌槽型反応器内で行うことができる。他の実施形態では、塊状重合は、特にモノマー転化が約６０％未満の場合、従来の撹拌槽型反応器内で行うことができる。さらに他の実施形態では、特に塊状重合プロセスにおけるモノマー転化が約６０％より高く、これは通常高粘性セメントをもたらし、塊状重合は、その中で重合中の粘性セメントがピストンによって、または実質的にピストンによって動くように駆動される細長い反応器内で行われてもよい。たとえば、その中でセメントが自浄式１軸スクリューまたは２軸スクリュー振動器によって押し進められる押出し機は、この目的に適している。有益な塊状重合プロセスの例は、米国特許第７，３５１，７７６号に開示され、これは参照によって本明細書に組み込まれる。

【００３１】

１つまたは複数の実施形態では、重合に使用されるすべての成分を単一の器（たとえば、従来の撹拌槽型反応器）内部で結合することができ、重合プロセスの全ステップをこの器内部で行うことができる。他の実施形態では、２つ以上の成分を１つの器内で予結合し、次いでモノマーの重合（または少なくともその主要部分）が行われ得る別の器に移すことができる。

【００３２】

重合は、パッチプロセス、連続プロセス、または半連続プロセスとして実行することができる。半連続プロセスでは、モノマーは、すでに重合されたモノマーを交換するために必要に応じて断続的に荷電される。１つまたは複数の実施形態では、重合が進められる状態は、重合混合物の温度が約－１０℃～約２００℃、他の実施形態では約０℃～約１５０℃、また他の実施形態では約２０℃～約１００℃の範囲内を維持するように制御されてもよい。１つまたは複数の実施形態では、重合の熱は、熱的に制御された反応器ジャケットによる外部冷却、反応器に連結された還流冷却器の使用を通してモノマーを蒸発もしくは濃縮させることによる内部冷却、またはこの２つの方法の組合せによって取り除かれてもよい。また、重合の状態は、約０．１気圧～約５０気圧、他の実施形態では約０．５気圧～約２０気圧、また他の実施形態では約１気圧～約１０気圧の圧力下で重合を行うように制御されてもよい。１つまたは複数の実施形態では、重合が実行され得る圧力は、大部分のモノマーが液相内にあることが確実であるものを含む。これらの実施形態または他の実施形態では、重合混合物は、嫌気状態下で維持されてもよい。

【００３３】

得られる反応性ポリマー内のポリマー鎖の一部またはすべては、重合混合物が失活される前に反応性鎖末端を有してもよい。したがって、反応性ポリマーへの言及は、アニオン開始剤の使用によりポリマーの合成から誘導される反応性鎖末端を有するポリマーを指す。上述のように、アニオン開始剤（たとえば、アルキルリチウム開始剤）で調製された反応性ポリマーは、リビングポリマーと呼ばれてもよい。１つまたは複数の実施形態では、反応性ポリマーを含む重合混合物は、活性重合混合物と呼ばれてもよい。反応性末端を有するポリマー鎖の百分率は、開始剤のタイプ、モノマーのタイプ、成分の純度、重合温度、モノマー転化、および多くの他の要因などの様々な要因に依存する。１つまたは複数の実施形態では、ポリマー鎖の少なくとも約２０％が反応性末端を有し、他の実施形態では、ポリマー鎖の少なくとも約５０％が反応性末端を有し、またさらに他の実施形態では、ポリマー鎖の少なくとも約８０％が反応性末端を有する。いずれにしても、反応性ポリマーは、本発明の官能化ポリマーを形成するために、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応することができる。

【００３４】

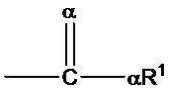
１つまたは複数の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカ

ルボン酸エステルは、１つまたは複数のカルボン酸またはチオカルボン酸エステル基、および１つまたは複数のシリル化アミノ基を含有する化合物を含む。本明細書のため、また説明を簡単にするため、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、単にエステルと呼ばれてもよい。

【００３５】

１つまたは複数の実施形態では、カルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、式、

【化３】



（式中、R^1は一価有機基であり、各αは独立して酸素原子または硫黄原子である）によって定義されてもよい。以下に説明されるように、一価有機基R^1はヒドロカルビル基またはシリル基であってもよい。当業者には理解されるように、両方のα原子が酸素原子である場合は、エステル基はカルボン酸エステル基と呼ばれてもよい。一方または両方のα原子が硫黄原子である場合、エステル基はチオカルボン酸エステル基と呼ばれてもよい。より具体的には、一方のα原子が硫黄原子（いずれかのα原子）であり、他方のα原子が酸素原子である場合、エステル基はモノチオカルボン酸エステル基と呼ばれてもよく、対応するエステルはモノチオカルボン酸エステルと呼ばれてもよい。両方のα原子が硫黄原子である場合は、エステル基はジチオカルボン酸エステル基と呼ばれてもよく、対応するエステルはジチオカルボン酸エステルと呼ばれてもよい。本明細書のため、チオカルボン酸エステル基への言及は、モノチオカルボン酸エステル基およびジチオカルボン酸エステル基の両方を包含してもよく、チオカルボン酸エステルへの言及は、モノチオカルボン酸エステルおよびジチオカルボン酸エステルの両方を包含してもよい。

【００３６】

１つまたは複数の実施形態では、シリル化アミノ基は、親アミノ基（すなわち－NH_2）の一方の水素原子をシリル基と交換し、親アミノ基の他方の水素原子をヒドロカルビル基もしくはシリル基と交換することによって形成される、または誘導されるそれらのアミノ基を含む。シリル化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、該基はモノシリル化アミノ基と呼ばれてもよい。シリル化アミノ基が２つのシリル基を含む場合、該基はジシリル化アミノ基と呼ばれてもよい。

【００３７】

シリル化アミノ基の例示的タイプには、これに限定されないが、ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ、ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ、１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル、（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ、（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ、および１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル基が含まれる。

【００３８】

ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ基の具体例には、これに限定されないが、ビス（トリメチルシリル）アミノ、ビス（トリエチルシリル）アミノ、ビス（トリイソプロピルシリル）アミノ、ビス（トリ－ｎ－プロピルシリル）アミノ、ビス（トリイソブチルシリル）アミノ、ビス（トリ－ｔ－ブチルシリル）アミノ、およびビス（トリフェニルシリル）アミノ基が含まれる。

【００３９】

ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ基の具体例には、これに限定されないが、ビス（ジメチルヒドロシリル）アミノ、ビス（ジエチルヒドロシリル）アミノ、ビス（ジイソプロピルヒドロシリル）アミノ、ビス（ジ－ｎ－プロピルヒドロシリル）アミノ、ビス（ジイソブチルヒドロシリル）アミノ、ビス（ジ－ｔ－ブチルヒドロシリル）アミノ、およびビス（ジフェニルヒドロシリル）アミノ基が含まれる。

【００４０】

１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル基の具体例には、これに限定されないが

、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、２，２，５，５－テトラエチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル、２，２，５，５－テトラペンチル－１－アザ－２，５－ジシラ－１－シクロペンチル、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、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、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含まれる。

【００４１】

（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ基の具体例には、これに限定されないが、（トリメチルシリル）（メチル）アミノ、（トリエチルシリル）（メチル）アミノ、（トリフェニルシリル）（メチル）アミノ、（トリメチルシリル）（エチル）アミノ、（トリエチルシリル）（フェニル）アミノ、および（トリイソプロピルシリル）（メチル）アミノ基が含まれる。

【００４２】

（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ基の具体例には、これに限定されないが、（ジメチルヒドロシリル）（メチル）アミノ、（ジエチルヒドロシリル）（メチル）アミノ、（ジイソプロピルヒドロシリル）（メチル）アミノ、（ジ－ｎ－プロピルヒドロシリル）（メチル）アミノ、（ジイソブチルヒドロシリル）（フェニル）アミノ、（ジ－ｔ－ブチルヒドロシリル）（フェニル）アミノ、および（ジフェニルヒドロシリル）（フェニル）アミノ基が含まれる。

【００４３】

１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル基の具体例には、これに限定されないが、２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル、２，２－ジエチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル、２，２－ジフェニル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル、２，２－ジイソプロピル－１－アザ－２－シラ－１－シクロヘキシル、２，２－ジブチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロヘキシル、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含まれる。

【００４４】

特定の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、シリル化アミノ基が非環式部分に直接結合される化合物を含む。他の特定の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、カルボン酸またはチオカルボン酸エステル基が非環式部分に直接結合される化合物を含む。さらに他の特定の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、シリル化アミノ基およびカルボン酸またはチオカルボン酸エステル基の両方が非環式部分に直接結合される化合物を含む。

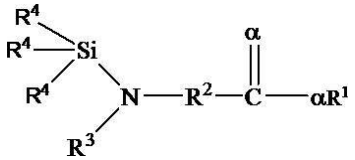
【００４５】

特定の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、シリル化アミノ基がヘテロ環式部分に直接結合される化合物を含む。他の特定の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、カルボン酸またはチオカルボン酸エステル基がヘテロ環式部分に直接結合される化合物を含む。さらに他の特定の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、シリル化アミノ基およびカルボン酸またはチオカルボン酸エステル基の両方がヘテロ環式部分に直接結合される化合物を含む。

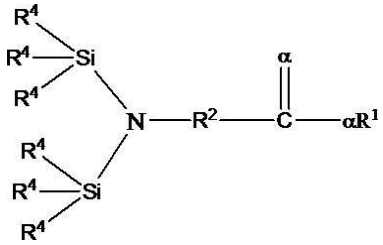
【００４６】

特定の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、シリル化アミノ基が非芳香族環式部分に直接結合される化合物を含む。他の特定の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、カルボン酸またはチオカルボン酸エステル基が非芳香族環式部分に直接結合される化合物を含む。さらに他の特定の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、シリル化アミノ基およびカルボン酸またはチオカルボン酸エステル基の両方が非芳香族環式部分に直接結合される化合物を含む。

【００４７】
特定の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、カルボン酸またはチオカルボン酸エステル基がヘテロ原子を欠く芳香族環式部分（たとえば、フェニル環）に直接結合され、シリル化アミノ基が非環式部分、ヘテロ環式部分、または非芳香族環式部分に直接結合される化合物を含む。
【００４８】
１つまたは複数の実施形態では、本発明は、具体的にはシリル化アミノ基が、他の実施形態では、カルボン酸エステル基もしくはチオカルボン酸エステル基が、または他の実施形態では、シリル化アミノ基およびカルボン酸またはチオカルボン酸エステル基の両方が、ヘテロ原子を欠く芳香族部分（たとえば、フェニル環）に直接結合される化合物を除く。
【００４９】
１つまたは複数の実施形態では、モノシリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、式Ｉ、
【化４】

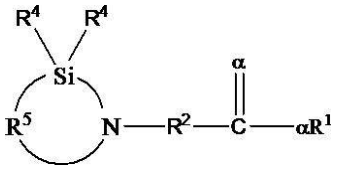


（式中、R^1は一価有機基であり、R^2は二価有機基であり、R^3はヒドロカルビル基であり、各R^4は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、またはR^3はヒドロカルビレン基を形成するためにR^4と結合し、各αは独立して酸素原子または硫黄原子である）によって定義されてもよい。１つまたは複数の実施形態では、二価有機基R^2は、１つもしくは複数の添加されたシリル化アミノ基、および／または１つもしくは複数の添加されたカルボン酸またはチオカルボン酸エステル基を含有してもよい。
【００５０】
１つまたは複数の実施形態では、ジシリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、式ＩＩ、
【化５】



（式中、R^1は一価有機基であり、R^2は二価有機基であり、各R^4は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、または２つのR^4は二価有機基を形成するために結合し、各αは独立して酸素原子または硫黄原子である）によって表されてもよい。１つまたは複数の実施形態では、二価有機基R^2は、１つもしくは複数の添加されたシリル化アミノ基、および／または１つもしくは複数の添加されたカルボン酸またはチオカルボン酸エステル基を含有してもよい。
【００５１】
１つまたは複数の実施形態では、式ＩのR^3およびR^4がヒドロカルビレン基を形成するために結合する場合、モノシリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、式ＩＩＩ、

【化６】

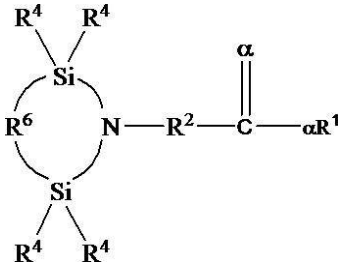


（式中、Ｒ[1]は一価有機基であり、Ｒ[2]は二価有機基であり、Ｒ[5]はヒドロカルビレン基であり、各Ｒ[4]は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、各αは独立して酸素原子または硫黄原子である）によって表されてもよい。

【００５２】

１つまたは複数の実施形態では、式ＩＩの２つのＲ[4]基が二価有機基を形成するために結合する場合、ジシリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、式ＩＶ、

【化７】



（式中、Ｒ[1]は一価有機基であり、Ｒ[2]およびＲ[6]はそれぞれに独立して二価有機基であり、各Ｒ[4]は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、各αは独立して酸素原子または硫黄原子である）によって表されてもよい。

【００５３】

１つまたは複数の実施形態では、エステルの一価有機基は、これに限定されないが、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アリル、アラルキル、アルカリル、またはアルキニル基などの、ヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基であってもよい。置換ヒドロカルビル基は、その中で１つまたは複数の水素原子がヒドロカルビル、ヒドロカルビロキシ、シリル、またはシロキシ基などの置換基によって置換されたヒドロカルビル基を含む。１つまたは複数の実施形態では、これらの基は、その基を形成するために１つのまたは適切な最小数の炭素原子～約２０個の炭素原子を含んでもよい。またこれらの基は、これに限定されないが、窒素、ホウ素、酸素、ケイ素、硫黄、スズ、およびリン原子などのヘテロ原子を含有してもよい。

【００５４】

１つまたは複数の実施形態では、エステルの一価有機基は、これに限定されないが、トリヒドロカルビルシリル、トリシリルオキシシリル、トリヒドロカルビルオキシシリル、トリシリルシリル、ジヒドロカルビルヒドロシリル、ジヒドロカルビル（シリルオキシ）シリル、ジヒドロカルビル（シリル）シリル、ジヒドロカルビル（ヒドロカルビルオキシ）シリル、ヒドロカルビルジヒドロシリル、ヒドロカルビル（ジシリルオキシ）シリル、ヒドロカルビル（ジシリル）シリル、およびヒドロカルビル（ジヒドロカルビルオキシ）シリル基などの、シリル基または置換シリル基であってもよい。たとえば、シリル基のタイプには、トリアルキルシリル、ジアルキルヒドロシリル、ジアルキル（シリルオキシ）シリル、ジアルキル（シリル）シリル、トリシクロアルキルシリル、ジシクロアルキルヒドロシリル、ジシクロアルキル（シリルオキシ）シリル、ジシクロアルキル（シリル）シリル、トリアルケニルシリル、ジアルケニルヒドロシリル、ジアルケニル（シリルオキシ）シリル、ジアルケニル（シリル）シリル、トリシクロアルケニルシリル、ジシクロアルケニルヒドロシリル、ジシクロアルケニル（シリルオキシ）シリル、ジシクロアルケニル（

シリル）シリル、トリアリールシリル、ジアリールヒドロシリル、ジアリール（シリルオキシ）シリル、ジアリール（シリル）シリル、トリアリルシリル、ジアリルヒドロシリル、ジアリル（シリルオキシ）シリル、ジアリル（シリル）シリル、トリアラルキルシリル、ジアラルキルヒドロシリル、ジアラルキル（シリルオキシ）シリル、ジアラルキル（シリル）シリル、トリアルカリルシリル、ジアルカリルヒドロシリル、ジアルカリル（シリルオキシ）シリル、ジアルカリル（シリル）シリル、トリアルキニルシリル、ジアルキニルヒドロシリル、ジアルキニル（シリルオキシ）シリル、ジアルキニル（シリル）シリル、トリス（トリアルキルシリルオキシ）シリル、トリス（トリアリールシリルオキシ）シリル、トリス（トリシクロアルキルシリルオキシ）シリル、トリス（トリアルコキシシリルオキシ）シリル、トリス（トリアリールオキシシリルオキシ）シリル、またはトリス（トリシクロアルキルオキシシリルオキシ）シリル基を含んでもよい。置換シリル基は、その中で１つまたは複数の水素原子がヒドロカルビル、ヒドロカルビロキシ、シリル、またはシロキシ基などの置換基によって置換されたシリル基を含む。１つまたは複数の実施形態では、これらの基は、その基を形成するために１つのまたは適切な最小数の炭素原子～約２０個の炭素原子を含んでもよい。またこれらの基は、これに限定されないが、窒素、ホウ素、酸素、ケイ素、硫黄、スズ、およびリン原子などのヘテロ原子を含有してもよい。

【００５５】

１つまたは複数の実施形態では、エステルの二価有機基は、これに限定されないが、アルキレン、シクロアルキレン、アルケニレン、シクロアルケニレン、アルキニレン、シクロアルキニレン、もしくはアリーレン基などの、ヒドロカルビレン基または置換ヒドロカルビレン基を含んでもよい。置換ヒドロカルビレン基は、その中で１つまたは複数の水素原子がアルキル基などの置換基によって置換されたヒドロカルビレン基を含む。１つまたは複数の実施形態では、これらの基は、その基を形成するために１つのまたは適切な最小数の炭素原子～約２０個の水素原子を含んでもよい。またこれらの基は、これに限定されないが、窒素、酸素、ホウ素、ケイ素、硫黄、スズ、およびリン原子などの１つまたは複数のヘテロ原子を含有してもよい。

【００５６】

１つまたは複数の実施形態では、二価有機基R^2は、１つまたは複数のヘテロ原子を含んでも、含まなくてもよい、非環式二価有機基（線形または分岐のいずれか）である。他の実施形態では、二価有機基R^2はヘテロ環式二価有機基である。さらに他の実施形態では、二価有機基R^2は、ヘテロ原子を欠く非芳香族環状二価有機基である。

【００５７】

１つまたは複数の実施形態では、二価有機基R^2は、シリル化アミノ基が芳香族環に直接結合されない（たとえば、シリル化アミノ基を芳香族環から懸垂するアルキレン基を介してR^2に結合することができる）限り、ヘテロ原子を欠く芳香族環（たとえばフェニル環）を含有してもよい。

【００５８】

シリル化アミノ基を含有するカルボン酸エステルの例示的タイプには、アレーンカルボン酸エステル、アルカンカルボン酸エステル、アルケンカルボン酸エステル、アルキンカルボン酸エステル、シクロアルカンカルボン酸エステル、シクロアルケンカルボン酸エステル、シクロアルキンカルボン酸エステル、およびヘテロ環式カルボン酸エステルなどの、カルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。シリル化アミノ基を含有するチオカルボン酸エステルの例示的タイプには、アレーンチオカルボン酸エステル、アルカンチオカルボン酸エステル、アルケンチオカルボン酸エステル、アルキンチオカルボン酸エステル、シクロアルカンチオカルボン酸エステル、シクロアルケンチオカルボン酸エステル、シクロアルキンチオカルボン酸エステル、およびヘテロ環式チオカルボン酸エステルなどの、チオカルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。

【００５９】

シリル化アミノ基を含有する例示的アレーンカルボン酸エステルには、ヒドロカルビル

２－メチル安息香酸、シリル２－メチル安息香酸、ヒドロカルビル３－メチル安息香酸、シリル３－メチル安息香酸、ヒドロカルビル４－メチル安息香酸、シリル４－メチル安息香酸、ヒドロカルビル２－エチル安息香酸、シリル２－エチル安息香酸、ヒドロカルビル３－エチル安息香酸、シリル３－エチル安息香酸、ヒドロカルビル４－エチル安息香酸、シリル４－エチル安息香酸、ヒドロカルビル２－シクロヘキシル安息香酸、シリル２－シクロヘキシル安息香酸、ヒドロカルビル３－シクロヘキシル安息香酸、シリル３－シクロヘキシル安息香酸、ヒドロカルビル４－シクロヘキシル安息香酸、およびシリル４－シクロヘキシル安息香酸などの、カルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。

【００６０】

シリル化アミノ基を含有する例示的アルカンカルボン酸エステルには、ヒドロカルビル酢酸、シリル酢酸、ヒドロカルビルプロピオン酸、シリルプロピオン酸、ヒドロカルビル酪酸、シリル酪酸、ヒドロカルビルイソ酪酸、シリルイソ酪酸、ヒドロカルビル吉草酸、シリル吉草酸、ヒドロカルビルイソ吉草酸、シリルイソ吉草酸、ヒドロカルビルピバル酸、シリルピバル酸、ヒドロカルビルヘキサン酸、シリルヘキサン酸、ヒドロカルビルヘプタン酸、シリルヘプタン酸、ジヒドロカルビルマロン酸、ジシリルマロン酸、ジヒドロカルビルコハク酸、ジシリルコハク酸、ジヒドロカルビルグルタル酸、およびジシリルグルタル酸などの、カルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。

【００６１】

シリル化アミノ基を含有する例示的アルケンカルボン酸エステルには、ヒドロカルビルアクリル酸、シリルアクリル酸、ヒドロカルビルメタクリル酸、シリルメタクリル酸、ヒドロカルビルクロトン酸、シリルクロトン酸、ヒドロカルビル３－ブテン酸、シリル３－ブテン酸、ヒドロカルビル２－メチル－２－ブテン酸、シリル２－メチル－２－ブテン酸、ヒドロカルビル２－ペンテン酸、シリル２－ペンテン酸、ヒドロカルビル３－ペンテン酸、シリル３－ペンテン酸、ヒドロカルビル４－ペンテン酸、シリル４－ペンテン酸、ヒドロカルビル５－ヘキセン酸、シリル５－ヘキセン酸、ヒドロカルビル６－ヘプテン酸、シリル６－ヘプテン酸、ジヒドロカルビルフマル酸、ジシリルフマル酸、ジヒドロカルビルマレイン酸、ジシリルマレイン酸、ジヒドロカルビルメチレンマロン酸、ジシリルメチレンマロン酸、ジヒドロカルビルベンジリデンマロン酸、ジシリルベンジリデンマロン酸ジヒドロカルビル２－メチレングルタル酸、およびジシリル２－メチレングルタル酸などの、カルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。

【００６２】

シリル化アミノ基を含有する例示的アルキンカルボン酸エステルには、ヒドロカルビル３－ブチン酸、シリル３－ブチン酸、ヒドロカルビル２－ペンチン酸、シリル２－ペンチン酸、ヒドロカルビル３－ペンチン酸、シリル３－ペンチン酸、ヒドロカルビル４－ペンチン酸、シリル４－ペンチン酸、ヒドロカルビル５－ヘキシン酸、およびシリル５－ヘキシン酸などの、カルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。

【００６３】

シリル化アミノ基を含有する例示的シクロアルカンカルボン酸エステルには、ヒドロカルビルシクロプロパンカルボン酸、シリルシクロプロパンカルボン酸、ヒドロカルビルシクロブタンカルボン酸、シリルシクロブタンカルボン酸、ヒドロカルビルシクロペンタンカルボン酸、シリルシクロペンタンカルボン酸、ヒドロカルビルシクロヘキサンカルボン酸、シリルシクロヘキサンカルボン酸、ヒドロカルビルシクロヘプタンカルボン酸、およびシリルシクロヘプタンカルボン酸などの、カルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。

【００６４】

シリル化アミノ基を含有する例示的シクロアルケンカルボン酸エステルには、ヒドロカルビル１－シクロプロペンカルボン酸、シリル１－シクロプロペンカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロブテンカルボン酸、シリル１－シクロブテンカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロペンテンカルボン酸、シリル１－シクロペンテンカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロヘキセンカルボン酸、シリル１－シクロヘキセンカルボン酸、ヒドロカルビ

ル１－シクロヘプテンカルボン酸、およびシリル１－シクロヘプテンカルボン酸などの、カルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。

【００６５】

シリル化アミノ基を含有する例示的ヘテロ環式カルボン酸エステルには、ヒドロカルビル２－ピリジンカルボン酸、シリル２－ピリジンカルボン酸、ヒドロカルビル３－ピリジンカルボン酸、シリル３－ピリジンカルボン酸、ヒドロカルビル４－ピリジンカルボン酸、シリル４－ピリジンカルボン酸、ヒドロカルビル２－ピリミジンカルボン酸、シリル２－ピリミジンカルボン酸、ヒドロカルビル４－ピリミジンカルボン酸、シリル４－ピリミジンカルボン酸、ヒドロカルビル５－ピリミジンカルボン酸、シリル５－ピリミジンカルボン酸、ヒドロカルビルピラジンカルボン酸、シリルピラジンカルボン酸、ヒドロカルビル３－ピリダジンカルボン酸、シリル３－ピリダジンカルボン酸、ヒドロカルビル４－ピリダジンカルボン酸、およびシリル４－ピリダジンカルボン酸などの、カルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。

【００６６】

シリル化アミノ基を含有する例示的アレーンチオカルボン酸エステルには、ヒドロカルビル２－メチルチオ安息香酸、シリル２－メチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル３－メチルチオ安息香酸、シリル３－メチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル４－メチルチオ安息香酸、シリル４－メチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル２－エチルチオ安息香酸、シリル２－エチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル３－エチルチオ安息香酸、シリル３－エチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル４－エチルチオ安息香酸、シリル４－エチルチオ安息香酸、ヒドロカルビル２－シクロヘキシルチオ安息香酸、シリル２－シクロヘキシルチオ安息香酸、ヒドロカルビル３－シクロヘキシルチオ安息香酸、シリル３－シクロヘキシルチオ安息香酸、ヒドロカルビル４－シクロヘキシルチオ安息香酸、およびシリル４－シクロヘキシルチオ安息香酸などの、チオカルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。

【００６７】

シリル化アミノ基を含有する例示的アルカンチオカルボン酸エステルには、ヒドロカルビルチオ酢酸、シリルチオ酢酸、ヒドロカルビルチオプロピオン酸、シリルチオプロピオン酸、ヒドロカルビルチオ酪酸、シリルチオ酪酸、ヒドロカルビルチオイソ酪酸、シリルチオイソ酪酸、ヒドロカルビルチオ吉草酸、シリルチオ吉草酸、ヒドロカルビルチオイソ吉草酸、シリルチオイソ吉草酸、ヒドロカルビルチオピバル酸、シリルチオピバル酸、ヒドロカルビルチオヘキサン酸、シリルチオヘキサン酸、ヒドロカルビルチオヘプタン酸、シリルチオヘプタン酸、ジヒドロカルビルチオマロン酸、ジシリルチオマロン酸、ジヒドロカルビルチオコハク酸、ジシリルチオコハク酸、ジヒドロカルビルチオグルタル酸、およびジシリルチオグルタル酸などの、チオカルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。

【００６８】

シリル化アミノ基を含有する例示的アルケンチオカルボン酸エステルには、ヒドロカルビルチオアクリル酸、シリルチオアクリル酸、ヒドロカルビルチオメタクリル酸、シリルチオメタクリル酸、ヒドロカルビルチオクロトン酸、シリルチオクロトン酸、ヒドロカルビル３－チオブテン酸、シリル３－チオブテン酸、ヒドロカルビル２－メチル－２－チオブテン酸、シリル２－メチル－２－チオブテン酸、ヒドロカルビル２－チオペンテン酸、シリル２－チオペンテン酸、ヒドロカルビル３－チオペンテン酸、シリル３－チオペンテン酸、ヒドロカルビル４－チオペンテン酸、シリル４－チオペンテン酸、ヒドロカルビル５－チオヘキセン酸、シリル５－チオヘキセン酸、ヒドロカルビル６－チオヘプテン酸、シリル６－チオヘプテン酸、ジヒドロカルビルチオフマル酸、ジシリルチオフマル酸、ジヒドロカルビルチオマレイン酸、ジシリルチオマレイン酸、ジヒドロカルビルメチレンチオマロン酸、ジシリルメチレンチオマロン酸、ジヒドロカルビルベンジリデンチオマロン酸、ジシリルベンジリデンチオマロン酸ジヒドロカルビル２－メチレンチオグルタル酸、およびジシリル２－メチレンチオグルタル酸などの、チオカルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。

【００６９】
シリル化アミノ基を含有する例示的アルキンチオカルボン酸エステルには、ヒドロカルビル３－チオブチン酸、シリル３－チオブチン酸、ヒドロカルビル２－チオペンチン酸、シリル２－チオペンチン酸、ヒドロカルビル３－チオペンチン酸、シリル３－チオペンチン酸、ヒドロカルビル４－チオペンチン酸、シリル４－チオペンチン酸、ヒドロカルビル５－チオヘキシン酸、およびシリル５－チオヘキシン酸などの、チオカルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。
【００７０】
シリル化アミノ基を含有する例示的シクロアルカンチオカルボン酸エステルには、ヒドロカルビルシクロプロパンチオカルボン酸、シリルシクロプロパンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロブタンチオカルボン酸、シリルシクロブタンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロペンタンチオカルボン酸、シリルシクロペンタンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロヘキサンチオカルボン酸、シリルシクロヘキサンチオカルボン酸、ヒドロカルビルシクロヘプタンチオカルボン酸、およびシリルシクロヘプタンチオカルボン酸などの、チオカルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。
【００７１】
シリル化アミノ基を含有する例示的シクロアルケンチオカルボン酸エステルには、ヒドロカルビル１－シクロプロペンチオカルボン酸、シリル１－シクロプロペンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロブテンチオカルボン酸、シリル１－シクロブテンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロペンテンチオカルボン酸、シリル１－シクロペンテンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロヘキセンチオカルボン酸、シリル１－シクロヘキセンチオカルボン酸、ヒドロカルビル１－シクロヘプテンチオカルボン酸、およびシリル１－シクロヘプテンチオカルボン酸などの、チオカルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。
【００７２】
シリル化アミノ基を含有する例示的ヘテロ環式チオカルボン酸エステルには、ヒドロカルビル２－ピリジンチオカルボン酸、シリル２－ピリジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル３－ピリジンチオカルボン酸、シリル３－ピリジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル４－ピリジンチオカルボン酸、シリル４－ピリジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル２－ピリミジンチオカルボン酸、シリル２－ピリミジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル４－ピリミジンチオカルボン酸、シリル４－ピリミジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル５－ピリミジンチオカルボン酸、シリル５－ピリミジンチオカルボン酸、ヒドロカルビルピラジンチオカルボン酸、シリルピラジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル３－ピリダジンチオカルボン酸、シリル３－ピリダジンチオカルボン酸、ヒドロカルビル４－ピリダジンチオカルボン酸、およびシリル４－ピリダジンチオカルボン酸などの、チオカルボン酸エステルから誘導されるものが含まれる。
【００７３】
シリル化アミノ基を含有するアレーンカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アレーンカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アレーンカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アレーンカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アレーンカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アレーンカルボン酸エステル、（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アレーンカルボン酸エステル、（ジヒドロカルビルアミノ）アレーンカルボン酸エステル、および（１－アザ－１－シクロヒドロカルビル）アレーンカルボン酸エステルが含まれる。
【００７４】
シリル化アミノ基を含有するアルカンカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アルカンカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アルカンカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１

－シクロヒドロカルビル）アルカンカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルカンカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルカンカルボン酸エステル、および（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アルカンカルボン酸エステルが含まれる。

【００７５】

シリル化アミノ基を含有するアルケンカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アルケンカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アルケンカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アルケンカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルケンカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルケンカルボン酸エステル、および（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アルケンカルボン酸エステルが含まれる。

【００７６】

シリル化アミノ基を含有するアルキンカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アルキンカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アルキンカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アルキンカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルキンカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルキンカルボン酸エステル、および（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アルキンカルボン酸エステルが含まれる。

【００７７】

シリル化アミノ基を含有するシクロアルカンカルボン酸エステルの例示的タイプには、［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ン酸エステル、［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ン酸エステル、（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ン酸エステル、［（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ン酸エステル、［（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ン酸エステル、および（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ン酸エステルが含まれる。

【００７８】

シリル化アミノ基を含有するシクロアルケンカルボン酸エステルの例示的タイプには、［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ン酸エステル、［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ン酸エステル、（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ン酸エステル、［（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ン酸エステル、［（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ン酸エステル、および（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ン酸エステルが含まれる。

【００７９】

シリル化アミノ基を含有するシクロアルキンカルボン酸エステルの例示的タイプには、［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ン酸エステル、［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ン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アルキンカルボン酸エステル、［（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ン酸エステル、［（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ン酸エステル、および（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ン酸エステルが含まれる。

【００８０】

シリル化アミノ基を含有するヘテロ環式カルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］ヘテロ環式カルボン酸エステル、［ビス（ジヒ

ドロカルビルヒドロシリル）アミノ］ヘテロ環式カルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）ヘテロ環式カルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］ヘテロ環式カルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］ヘテロ環式カルボン酸エステル、および（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）ヘテロ環式カルボン酸エステルが含まれる。

【００８１】

シリル化アミノ基を含有するアレーンチオカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アレーンチオカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アレーンチオカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アレーンチオカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アレーンチオカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アレーンチオカルボン酸エステル、（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アレーンチオカルボン酸エステル、（ジヒドロカルビルアミノ）アレーンチオカルボン酸エステル、および（１－アザ－１－シクロヒドロカルビル）アレーンチオカルボン酸エステルが含まれる。

【００８２】

シリル化アミノ基を含有するアルカンチオカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アルカンチオカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アルカンチオカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アルカンチオカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルカンチオカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルカンチオカルボン酸エステル、および（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アルカンチオカルボン酸エステルが含まれる。

【００８３】

シリル化アミノ基を含有するアルケンチオカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アルケンチオカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アルケンチオカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アルケンチオカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルケンチオカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルケンチオカルボン酸エステル、および（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アルケンチオカルボン酸エステルが含まれる。

【００８４】

シリル化アミノ基を含有するアルキンチオカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］アルキンチオカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］アルキンチオカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）アルキンチオカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルキンチオカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］アルキンチオカルボン酸エステル、および（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）アルキンチオカルボン酸エステルが含まれる。

【００８５】

シリル化アミノ基を含有するシクロアルカンチオカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］シクロアルカンチオカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］シクロアルカンチオカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルカンチオカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］シクロアルカンチオカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）ア

ミノ］シクロアルカンチオカルボン酸エステル、および（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルカンチオカルボン酸エステルが含まれる。

【００８６】

シリル化アミノ基を含有するシクロアルケンチオカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］シクロアルケンチオカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］シクロアルケンチオカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルケンチオカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］シクロアルケンチオカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］シクロアルケンチオカルボン酸エステル、および（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルケンチオカルボン酸エステルが含まれる。

【００８７】

シリル化アミノ基を含有するシクロアルキンチオカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］シクロアルキンチオカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］シクロアルキンチオカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルキンチオカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］シクロアルキンチオカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］シクロアルキンチオカルボン酸エステル、および（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）シクロアルキンチオカルボン酸エステルが含まれる。

【００８８】

シリル化アミノ基を含有するヘテロ環式チオカルボン酸エステルの例示的タイプには、［ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ］ヘテロ環式チオカルボン酸エステル、［ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ］ヘテロ環式チオカルボン酸エステル、（１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル）ヘテロ環式チオカルボン酸エステル、［（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］ヘテロ環式チオカルボン酸エステル、［（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ］ヘテロ環式チオカルボン酸エステル、および（１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル）ヘテロ環式チオカルボン酸エステルが含まれる。

【００８９】

シリル化アミノ基を含有するアレーンカルボン酸エステルの具体例には、エチル２－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］安息香酸、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］安息香酸、エチル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］安息香酸、フェニル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］安息香酸、トリメチルシリル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］安息香酸、エチル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］安息香酸、フェニル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］安息香酸、トリメチルシリル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］安息香酸、エチル２－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］安息香酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］安息香酸、トリメチルシリル４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］安息香酸、エチル２－［（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）メチル］安息香酸、フェニル３－［（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）メチル］安息香酸、およびトリメチルシリル４－［（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）メチル］安息香酸が含まれる。

【００９０】

シリル化アミノ基を含有するアルカンカルボン酸エステルの具体例には、エチル［ビス（トリメチルシリル）アミノ］酢酸、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピオン酸、トリエチル［３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピル］メタント

リカルボン酸、フェニル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピオン酸、トリメチルシリル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］酪酸、エチル５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］吉草酸、フェニル（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）酢酸、トリエチル［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）プロピル］メチル］メタントリカルボン酸、トリメチルシリル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）プロピオン酸、エチル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）酪酸、フェニル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）吉草酸、トリメチルシリル［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］酢酸、エチル［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］酢酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］プロピオン酸、トリメチルシリル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］プロピオン酸、エチル４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］酪酸、フェニル４－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］酪酸、トリメチルシリル５－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］吉草酸、エチル５－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］吉草酸、エチル（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）酢酸、フェニル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）プロピオン酸、トリメチルシリル４－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）酪酸、およびエチル５－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）吉草酸が含まれる。

【００９１】

シリル化アミノ基を含有するアルケンカルボン酸エステルの具体例には、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］クロトン酸、フェニル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－４－ペンテン酸、トリメチルシリル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－５－ヘキセン酸、エチル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）クロトン酸、フェニル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－ペンテン酸、トリメチルシリル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－ヘキセン酸、エチル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］クロトン酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］クロトン酸、トリメチルシリル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－４－ペンテン酸、エチル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－４－ペンテン酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－５－ヘキセン酸、トリメチルシリル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－５－ヘキセン酸、エチル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）クロトン酸、フェニル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－４－ペンテン酸、およびトリメチルシリル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－５－ヘキセン酸が含まれる。

【００９２】

シリル化アミノ基を含有するアルキンカルボン酸エステルの具体例には、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－４－ペンチン酸、フェニル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－５－ヘキシン酸、トリメチルシリル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－ペンチン酸、エチル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－ヘキシン酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－４－ペンチン酸、エチル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－５－ヘキシン酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－５－ヘキシン酸、トリメチルシリル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－４－ペンチン酸、およびエチル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－５－ヘキシン酸が含まれる。

【００９３】
シリル化アミノ基を含有するシクロアルカンカルボン酸エステルの具体例には、エチル２－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロペンタンカルボン酸、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロペンタンカルボン酸、エチル２－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロヘキサンカルボン酸、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロヘキサンカルボン酸、エチル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロヘキサンカルボン酸、フェニル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロヘキサンカルボン酸、トリメチルシリル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ン酸、エチル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ン酸、フェニル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ン酸、トリメチルシリル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ン酸、エチル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ン酸、フェニル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ン酸、トリメチルシリル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ン酸、およびエチル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ン酸が含まれる。
【００９４】
シリル化アミノ基を含有するシクロアルケンカルボン酸エステルの具体例には、エチル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボン酸、フェニル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボン酸、トリメチルシリル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－カルボン酸、エチル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－カルボン酸、フェニル４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボン酸、トリメチルシリル４－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］シクロペンテン－１－カルボン酸、エチル４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］シクロヘキセン－１－カルボン酸、フェニル４－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］シクロヘキセン－１－カルボン酸、トリメチルシリル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－カルボン酸、およびエチル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－カルボン酸が含まれる。
【００９５】
シリル化アミノ基を含有するヘテロ環式カルボン酸エステルの具体例には、エチル５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－２－ピリジンカルボン酸、フェニル５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－２－ピリミジンカルボン酸、トリメチルシリル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－ピリジンカルボン酸、エチル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－ピリミジンカルボン酸、フェニル５－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－２－ピリジンカルボン酸、トリメチルシリル５－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－２－ピリジンカルボン酸、エチル５－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－２－ピリジンカルボン酸、フェニル５－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－２－ピリミジンカルボン酸、トリメチルシリル５－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－２－ピリジンカルボン酸、およびエチル５－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－２－ピリミジンカルボン酸が含まれる。
【００９６】
シリル化アミノ基を含有するアレーンチオカルボン酸エステルの具体例には、エチル２－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］チオ安息香酸、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］チオ安息香酸、エチル４－［ビス（トリメチルシリル）アミ

ノメチル］チオ安息香酸、フェニル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］チオ安息香酸、トリメチルシリル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノメチル］チオ安息香酸、エチル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］チオ安息香酸、フェニル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］チオ安息香酸、トリメチルシリル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］チオ安息香酸、エチル２－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］チオ安息香酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］チオ安息香酸、トリメチルシリル４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］チオ安息香酸、エチル２－［（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）メチル］チオ安息香酸、フェニル３－［（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）メチル］チオ安息香酸、およびトリメチルシリル４－［（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）メチル］チオ安息香酸が含まれる。

【００９７】

シリル化アミノ基を含有するアルカンチオカルボン酸エステルの具体例には、エチル［ビス（トリメチルシリル）アミノ］チオ酢酸、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］チオプロピオン酸、フェニル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］チオプロピオン酸、トリメチルシリル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］チオ酪酸、エチル５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］チオ吉草酸、フェニル（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）チオ酢酸、トリメチルシリル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）チオプロピオン酸、エチル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）チオ酪酸、フェニル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）チオ吉草酸、トリメチルシリル［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］チオ酢酸、エチル［（トリメチルシリル）（エチル）アミノメチル］チオ酢酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］チオプロピオン酸、トリメチルシリル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノメチル］チオプロピオン酸、エチル４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］チオ酪酸、フェニル４－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノメチル］チオ酪酸、トリメチルシリル５－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノメチル］チオ吉草酸、エチル５－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノメチル］チオ吉草酸、エチル（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）チオ酢酸、フェニル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）チオプロピオン酸、トリメチルシリル４－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）チオ酪酸、およびエチル５－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）チオ吉草酸が含まれる。

【００９８】

シリル化アミノ基を含有するアルケンチオカルボン酸エステルの具体例には、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］チオクロトン酸、フェニル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－４－チオペンテン酸、トリメチルシリル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－５－チオヘキセン酸、エチル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）チオクロトン酸、フェニル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－チオペンテン酸、トリメチルシリル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－チオヘキセン酸、エチル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］チオクロトン酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］チオクロトン酸、トリメチルシリル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－４－チオペンテン酸、エチル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－４－チオペンテン酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－５－チ

オヘキセン酸、トリメチルシリル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－５－チオヘキセン酸、エチル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）チオクロトン酸、フェニル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－４－チオペンテン酸、およびトリメチルシリル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－５－チオヘキセン酸が含まれる。

【００９９】

シリル化アミノ基を含有するアルキンチオカルボン酸エステルの具体例には、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－４－チオペンチン酸、フェニル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－５－チオヘキシン酸、トリメチルシリル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－チオペンチン酸、エチル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－チオヘキシン酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－４－チオペンチン酸、トリメチルシリル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－４－チオペンチン酸、エチル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－５－チオヘキシン酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－５－チオヘキシン酸、トリメチルシリル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－４－チオペンチン酸、およびエチル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－５－チオヘキシン酸が含まれる。

【０１００】

シリル化アミノ基を含有するシクロアルカンチオカルボン酸エステルの具体例には、エチル２－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロペンタンチオカルボン酸、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロペンタンチオカルボン酸、エチル２－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロヘキサンチオカルボン酸、エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロヘキサンチオカルボン酸、エチル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロヘキサンチオカルボン酸、フェニル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロヘキサンチオカルボン酸、トリメチルシリル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）シクロペンタンチオカルボン酸、エチル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）シクロヘキサンチオカルボン酸、フェニル３－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］シクロペンタンチオカルボン酸、トリメチルシリル３－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］シクロペンタンチオカルボン酸、エチル４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］シクロヘキサンチオカルボン酸、フェニル４－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］シクロヘキサンチオカルボン酸、トリメチルシリル３－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）シクロペンタンチオカルボン酸、およびエチル４－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）シクロヘキサンチオカルボン酸が含まれる。

【０１０１】

シリル化アミノ基を含有するシクロアルケンチオカルボン酸エステルの具体例には、エチル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロペンテン－１－チオカルボン酸、フェニル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］シクロヘキセン－１－チオカルボン酸、トリメチルシリル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－チオカルボン酸、エチル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－チオカルボン酸、フェニル４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］シクロペンテン－１－チオカルボン酸、トリメチルシリル４－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］シクロヘキセン－１－チオカルボン酸、エチル４－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］シクロペンテン－１－チオカルボン酸、フェニル４－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］シクロヘキセン－１－チオカルボン酸、トリメチルシリル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－チオカルボン酸、およびエチル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－チオカルボン酸が含まれる。

【０１０２】

シリル化アミノ基を含有するヘテロ環式チオカルボン酸エステルの具体例には、エチル５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－２－ピリジンチオカルボン酸、フェニル５－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］－２－ピリミジンチオカルボン酸、トリメチルシリル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－ピリジンチオカルボン酸、エチル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－ピリミジンチオカルボン酸、フェニル５－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－２－ピリジンチオカルボン酸、トリメチルシリル５－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－２－ピリジンチオカルボン酸、エチル５－［（トリメチルシリル）（メチル）アミノ］－２－ピリミジンチオカルボン酸、フェニル５－［（トリメチルシリル）（エチル）アミノ］－２－ピリミジンチオカルボン酸、トリメチルシリル５－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－２－ピリジンチオカルボン酸、およびエチル５－（２，２－ジメチル－１－アザ－２－シラ－１－シクロペンチル）－２－ピリミジンチオカルボン酸が含まれる。

【０１０３】

１つまたは複数の実施形態では、１級アミノ基（すなわち、－NH_2）または式－ＮＨ（Ｒ）（式中、Ｒはヒドロカルビルまたはシリル基などの一価有機基である）によって表される２級アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルをシリル化することにより、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルを合成することができる。例示的シリル化試薬は、トリアルキルシリルハライド、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ン酸を含む。トリエチルアミンなどの塩基を使用して、シリル化反応中に形成される酸を中和してもよい。

【０１０４】

本発明の官能化されたポリマーを得るために、重合混合物に添加することができるシリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルの量は、反応性ポリマーおよび官能化の所望の程度を合成するために使用される、触媒のタイプおよび量を含む様々な要因に依存してもよい。１つまたは複数の実施形態では、利用される触媒されたアミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルの量を、開始剤と関連した金属カチオンの量を参照して説明することができる。たとえば、有機リチウム開始剤が利用される場合、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステル対リチウムカチオンのモル比は、約０．３対１～約２対１、他の実施形態では約０．６対１～約１．５対１、また他の実施形態では約０．８対１～約１．２対１であってもよい。

【０１０５】

１つまたは複数の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルに加えて、相互官能化剤も調製された特性をもつ官能化されたポリマーを得るために、重合混合物に添加されてもよい。また２つ以上の相互官能化剤の混合物を利用してもよい。相互官能化剤は、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルの導入の前、一緒に、または後に添加されてもよい。１つまたは複数の実施形態では、相互官能化剤は、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルの導入の少なくとも５分後に、他の実施形態では少なくとも１０分後に、また他の実施形態では少なくとも３０分後に重合混合物に添加される。

【０１０６】

１つまたは複数の実施形態では、相互官能化剤は、本発明によって生成される反応性ポリマーと反応でき、それによって相互官能化剤と反応しなかった成長鎖と異なる官能基をもつポリマーを提供する、化合物または試薬を含む。官能基は、他のポリマー鎖（成長および／もしくは非成長）と、またはポリマーと結合され得る補強材（たとえば、カーボンブラック）などの他の成分と、反応するまたは相互作用してもよい。１つまたは複数の実施形態では、相互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

て進められる。

【０１０７】

有益な相互官能化剤は、２つ以上のポリマー鎖を一緒に結合することなく、ポリマー鎖の端部で官能基を単に提供する化合物、ならびに単一巨大分子を形成するために、機能結合を介して２つ以上のポリマー鎖を一緒に連結または結合できる化合物を含んでもよい。また相互官能化剤の後者のタイプは、結合剤と呼ばれてもよい。

【０１０８】

１つまたは複数の実施形態では、相互官能化剤は、ヘテロ原子をポリマー鎖に追加または付与する化合物を含む。特定の実施形態では、相互官能化剤は、官能化ポリマーから調製されたカーボンブラック充填加硫物が、非官能化ポリマーから調製された同様のカーボンブラック充填加硫物に比べて、５０℃ヒステリシス損を低減する官能化ポリマーを形成するために、官能基をポリマー鎖に付与する化合物を含む。１つまたは複数の実施形態では、ヒステリシス損におけるこの低減は、少なくとも５％、他の実施形態では少なくとも１０％、また他の実施形態では少なくとも１５％である。

【０１０９】

１つまたは複数の実施形態では、適切な相互官能化剤は、本発明に従って生成された反応性ポリマーと反応し得る基を含有する化合物を含む。例示的相互官能化剤には、ケトン、キノン、アルデヒド、アミド、エステル、イソシアン酸、イソチオシアン酸、エポキシド、イミン、アミノケトン、アミノチオケトン、および酸無水物が含まれる。これらの化合物の例は、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２００６／０００４１３１Ａ１号、第２００６／００２５５３９Ａ１号、第２００６／００３０６７７Ａ１号、および第２００４／０１４７６９４Ａ１号、日本特許出願第０５－０５１４０６Ａ号、第０５－０５９１０３Ａ号、第１０－３０６１１３Ａ号、および第１１－０３５６３３Ａ号に開示され、これらは参照によって本明細書に組み込まれる。相互官能化剤の他の例には、米国特許出願第１１／６４０，７１１号に記載されたようにアジン化合物、米国特許出願第１１／７１０，７１３号に開示されたようにヒドロベンズアミド化合物、米国特許出願第１１／７１０，８４５号に開示されたようにニトロ化合物、および米国特許出願第６０／８７５，４８４号に開示されたように保護オキシム化合物が含まれ、その全体が参照によって本明細書に組み込まれる。

【０１１０】

特定の実施形態では、利用される相互官能化剤は、金属ハライド、半金属ハライド、アルコキシシラン、金属カルボン酸、ヒドロカルビル金属カルボン酸、ヒドロカルビル金属エステル－カルボン酸、および金属アルコキシドであってもよい。

【０１１１】

例示的金属ハライド化合物には、四塩化スズ、四臭化スズ、四沃化スズ、三塩化ｎ－ブチルスズ、三塩化フェニルスズ、二塩化ジ－ｎ－ブチルスズ、二塩化ジフェニルスズ、塩化トリ－ｎ－ブチルスズ、塩化トリフェニルスズ、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、四沃化ゲルマニウム、三塩化ｎ－ブチルゲルマニウム、二塩化ジ－ｎ－ブチルゲルマニウム、および塩化トリ－ｎ－ブチルゲルマニウムが含まれる。

【０１１２】

例示的半金属ハライド化合物には、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四沃化ケイ素、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、三沃化ホウ素、三塩化リン、三臭化リン、および三沃化リンが含まれる。

【０１１３】

１つまたは複数の実施形態では、アルコキシシランは、エポキシ基およびイソシアナート基からなる群から選択される少なくとも１つの基を含んでもよい。

【０１１４】

エポキシ基を含む例示的アルコキシシラン化合物には、（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含まれる。

【０１１５】

イソシアナート基を含む例示的アルコキシシラン化合物には、（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含まれる。

【０１１６】

例示的金属カルボン酸化合物には、四酢酸スズ、スズビス（２－エチルヘキサン酸）、およびスズビス（ネオデカン酸）が含まれる。

【０１１７】

例示的ヒドロカルビル金属カルボン酸化合物には、トリフェニルスズ２－ヘキサン酸エチル、トリ－ｎ－ブチルスズ２－ヘキサン酸エチル、トリ－ｎ－ブチルスズネオデカン酸、トリイソブチルスズ２－ヘキサン酸エチル、ジフェニルスズビス（２－エチルヘキサン酸）、ジ－ｎ－ブチルスズビス（２－エチルヘキサン酸）、ジ－ｎ－ブチルスズビス（ネオデカン酸）、フェニルスズトリス（２－エチルヘキサン酸）、およびｎ－ブチルスズビス（２－エチルヘキサン酸）が含まれる。

【０１１８】

例示的ヒドロカルビル金属エステル－カルボン酸化合物には、ジ－ｎ－ブチルスズビス（ｎ－マレイン酸オクチル）、ジ－ｎ－オクチルスズビス（ｎ－マレイン酸オクチル）、ジフェニルスズビス（ｎ－マレイン酸オクチル）、ジ－ｎ－ブチルスズビス（２－マレイン酸エチルヘキシル）、ジ－ｎ－オクチルスズビス（２－マレイン酸エチルヘキシル）、およびジフェニルスズビス（２－マレイン酸エチルヘキシル）が含まれる。

【０１１９】

例示的金属アルコキシド化合物には、ジメチルスズ、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含まれる。

【０１２０】

重合混合物に添加することができる相互官能化剤の量は、反応性ポリマーおよび官能化の所望の程度を合成するために使用される、開始剤のタイプおよび量を含む様々な要因に依存してもよい。１つまたは複数の実施形態では、利用されるシリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルの量を、開始剤と関連した金属カチオンの量を参照して説明することができる。たとえば、有機リチウム開始剤が利用される場合、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステル対リチウムカチオンのモル比は、約０．３対１～約２対１、他の実施形態では約０．６対１～約１．５対１、また他の実施形態では約０．８対１～約１．２対１であってもよい。

【０１２１】

また利用される相互官能化剤の量は、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルを参照して説明することができる。１つまたは複数の実施形態では、相互官能化剤対シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルのモル比は、約０．０５対１～約１対１、他の実施形態では約０．１対１～約０．８対１、また他の実施形態では約０．２対１～約０．６対１であってもよい。

【０１２２】
１つまたは複数の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステル（および必要に応じて相互官能化剤）は、重合が行われている場所（たとえば、器の内部）において重合混合物に導入されてもよい。他の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、重合が起きている場所と異なる場所において重合混合物に導入されてもよい。たとえば、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、下流の反応器もしくは槽を含む下流の器、インラインの反応器もしくは混合器、押出し機、または液化器内で重合混合物に導入されてもよい。

【０１２３】
１つまたは複数の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステル（および必要に応じて相互官能化剤）は、所望のモノマー転化が達成された後だが、重合混合物が失活剤によって失活される前に、反応性ポリマーと反応することができる。１つまたは複数の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応性ポリマーとの反応は、ピーク重合温度に達した後３０分以内、他の実施形態では５分以内、また他の実施形態では１分以内に起きてもよい。１つまたは複数の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応性ポリマーとの反応は、一旦ピーク重合温度に達すると発生することが可能である。他の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応性ポリマーとの反応は、反応性ポリマーが保存された後に発生することが可能である。１つまたは複数の実施形態では、反応性ポリマーの保存は、不活性雰囲気下で室温でまたは室温未満で発生する。１つまたは複数の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応性ポリマーとの反応は、約１０℃～約１５０℃、また他の実施形態では約２０℃～約１００℃の温度で起きてもよい。シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応性ポリマーとの反応を完了するために必要な時間は、反応性ポリマーを調製するために使用される開始剤のタイプおよび量、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルのタイプおよび量、ならびに官能化反応が行われる温度などの、様々な要因に依存する。１つまたは複数の実施形態では、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応性ポリマーとの反応は、約１０分～６０分間行われることが可能である。

【０１２４】
１つまたは複数の実施形態では、反応性ポリマーとシリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステル（および必要に応じて相互官能化剤）との反応が達成されたまたは完了した後、反応性ポリマーとシリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルとの反応生成物をプロトン化し、あらゆる残余反応性ポリマー鎖を不活性化し、かつ／または開始剤を不活性化するために、失活剤を重合混合物に添加することができる。失活剤は、これに限定されないが、アルコール、カルボン酸、無機酸、水、またはそれらの混合物を含む、プロトン性化合物を含んでもよい。２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールなどの抗酸化剤は、失活剤の添加と一緒に、前に、または後に添加してもよい。利用される抗酸化剤の量は、ポリマー生成物の０．２重量％～１重量％の範囲であってもよい。したがって、ポリマー生成品は、油をポリマーに添加することによって展ばした油であることが可能であり、このポリマーはポリマーセメント、またはモノマー内に溶解されたもしくは懸濁されたポリマーの形であってもよい。本発明の実施は、添加され得る油の量を限定せず、したがって従来の量を添加してもよい（たとえば、５～５０ｐｈｒ）。利用され得る有益な油またはエクステンダーは、これに限定されないが、芳香油、パラフィン油、ナフテン油、ヒマシ油以外の植物油、ＭＥＳ、ＴＤＡＥ、およびＳＲＡＥを含む低ＰＣＡ油、ならびに重ナフテン油を含む。

【０１２５】
一旦重合混合物が失活されると、重合混合物の様々な成分を回収してもよい。１つまた

は複数の実施形態では、未反応モノマーを重合混合物から回収することができる。たとえば、モノマーを当技術分野で公知の技法を使用することにより重合混合物から蒸留することができる。１つまたは複数の実施形態では、液化器を利用してモノマーを重合混合物から取り除いてもよい。一旦モノマーを重合混合物から取り除くと、モノマーを精製、保存、かつ／または重合プロセスに再利用してもよい。

【０１２６】

ポリマー生成品は、当技術分野で公知の技法を使用することにより重合混合物から回収してもよい。１つまたは複数の実施形態では、脱溶媒化および乾燥技法を使用してもよい。たとえば、その中で揮発性物質が適切な温度（たとえば、約１００℃～約１７０℃）および大気圧または準大気圧下で蒸発によって取り除かれる、脱溶媒化押出し機などの加熱されたねじ装置を通して重合混合物を通過することによりポリマーを回収することができる。この処理は、未反応モノマーならびにあらゆる低沸点溶剤を取り除く役目を果たす。また別法として、重合混合物が蒸気脱溶媒を受け、続いて温風トンネル内の得られるポリマーの小片を乾燥することにより、ポリマーを回収することができる。また重合混合物をドラム乾燥機上で直接乾燥することにより、ポリマーを回収することができる。

【０１２７】

反応性ポリマーならびにシリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステル（および必要に応じて相互官能化剤）は、プロトン化できる、またはさらに修飾できる、新規の官能化ポリマーを生成するために反応すると考えられるが、残余のエステル化合物が、ポリマーの反応端部がエステル化合物と反応すると考えられる場合、ポリマー鎖の端部に付与される。とはいえ、あらゆる実施形態において生成される官能化ポリマーの正確な化学構造は、特にシリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルおよび必要に応じて相互官能化剤により、ポリマー鎖に付与される残余に関する構造のように、あまり確実には知られていない。事実、官能化ポリマーの構造は、反応性ポリマーを調製するために利用される条件（たとえば、開始剤のタイプおよび量）、ならびにシリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステル（および必要に応じて相互官能化剤）が反応性ポリマーと反応するために利用される条件（たとえば、シリル化アミノ基を含有するカルボン酸またはチオカルボン酸エステルおよび必要に応じて相互官能化剤のタイプおよび量）などの、様々な要因に依存してもよい。

【０１２８】

１つまたは複数の実施形態では、本発明に従って調製される官能化ポリマーは不飽和を含んでもよい。これらの実施形態または他の実施形態では、官能化ポリマーは加硫可能である。１つまたは複数の実施形態では、官能化ポリマーは、０℃未満、他の実施形態では－２０℃未満、また他の実施形態では－３０℃未満のガラス転移温度（T_g）を有することができる。１つまたは複数の実施形態では、これらのポリマーは単一のガラス転移温度を示してもよい。特定の実施形態では、ポリマーは水素化されても、または部分的に水素化されてもよい。

【０１２９】

本発明に従って調製される官能化ポリマーの数平均分子量（M_n）は、問題のポリマーに対してポリスチレン標準およびマーク・ハウインク定数で校正されたゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）の使用によって決定されるように、約１，０００～約１，０００，０００、他の実施形態では約５，０００～約１，０００，０００、他の実施形態では約５０，０００～約５００，０００、また他の実施形態では約１００，０００～約３００，０００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１．０～約３．０、また他の実施形態では約１．１～約２．０であってもよい。

【０１３０】

１つまたは複数の実施形態では、本発明の官能化ポリマーは、ポリジエンまたは共役ジエンのコポリマーおよびシス－１，４－結合含有量の中程度または低いコモノマーであってもよい。これらのポリマーは、約１０％～６０％、他の実施形態では約１５％～５５％、また他の実施形態では約２０％～約５０％のシス－１，４－結合含量を有することがで

きる。またこれらのポリマーは、約１０％～約９０％、他の実施形態では約１０％～約６０％、他の実施形態では約１５％～約５０％、また他の実施形態では約２０％～約４５％の１，２－結合含有量を有してもよい。特定の実施形態では、ポリマーが官能化アニオン開始剤の利用によって調製される場合、ポリマー鎖の頭部は官能性開始剤の残余である官能基を含む。

【０１３１】

１つまたは複数の実施形態では、本発明の官能化ポリマーは、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）、ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン－ｃｏ－イソプレン）、ポリ（イソプレン－ｃｏ－スチレン）、およびポリ（ブタジエン－ｃｏ－イソプレン）からなる群から選択されるポリマーである。

【０１３２】

特定の実施形態では、本発明の官能化ポリマーは、１，３－ブタジエン、スチレン、および必要に応じてイソプレンのコポリマーである。これらのコポリマーは、ランダムコポリマーおよびブロックコポリマーを含んでもよい。

【０１３３】

有利には、本発明の官能化ポリマーは、低減したヒステリシスを実証するゴム組成物を提供してもよい。官能化ポリマーは、タイヤ構成部品の製造に使用できるゴム組成物を調製する際に特に有益である。ゴム組成技法およびその中で利用される添加剤は、Ｒｕｂｂｅｒ ＴｅｃｈｎｏｌｏｇｙにおけるＴｈｅ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｉｎｇ ａｎｄ Ｖｕｌｃａｎｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ Ｒｕｂｂｅｒ（第２版、１９７３年）に概ね開示されている。

【０１３４】

官能化ポリマーを単独でまたは他のエラストマーと共に使用することによって（すなわち、ゴムまたはエラストマー特性を有する組成物を形成するために加硫できるポリマー）、ゴム組成物を調製することができる。使用され得る他のエラストマーは、天然ゴムおよび合成ゴムを含む。合成ゴムは、通常共役ジエンモノマーの重合、共役ジエンモノマーのビニル－置換芳香族モノマーなどの他のモノマーとの共重合、またはエチレンの１つまたは複数のα－オレフィンおよび必要に応じて１つまたは複数のジエンモノマーとの共重合と異なる。

【０１３５】

例示的エラストマーには、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）、ポリサルファイドゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、およびそれらの合成物が含まれる。これらのエラストマーは、線形、分岐、および星形構造を含む、無数の巨大分子構造を有することができる。

【０１３６】

ゴム構造は、無機充填剤および有機充填剤などの充填剤を含んでもよい。有機充填剤の例には、カーボンブラックおよびデンプンが含まれる。無機充填剤の例には、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（含水ケイ酸マグネシウム）、および粘度（含水ケイ酸アルミニウム）が含まれる。カーボンブラックおよびシリカは、タイヤの製造に使用される最も一般的な充填剤である。ある特定の実施形態では、異なる充填剤の混合物が有利に利用されてもよい。

【０１３７】

１つまたは複数の実施形態では、カーボンブラックは、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を含む。カーボンブラックのより具体例には、超耐摩耗性ファーネスブラック（ｓｕｐｅｒ ａｂｒａｓｉｏｎ ｆｕｒｎａｃｅ ｂｌａｃｋ）、準超耐摩耗性ファーネスブラック（ｉｎｔｅｒｍｅｄｉａｔｅ ｓｕｐｅｒ ａｂｒ

ａｓｉｏｎ ｆｕｒｎａｃｅ ｂｌａｃｋ）、高耐摩耗ファーネスブラック（ｈｉｇｈ ａｂｒａｓｉｏｎ ｆｕｒｎａｃｅ ｂｌａｃｋ）、高速押出ファーネスブラック（ｆａｓｔ ｅｘｔｒｕｓｉｏｎ ｆｕｒｎａｃｅ ｂｌａｃｋ）、微細ファーネスブラック（ｆｉｎｅ ｆｕｒｎａｃｅ ｂｌａｃｋ）、半補強性ファーネスブラック（ｓｅｍｉ－ｒｅｉｎｆｏｒｃｉｎｇ ｆｕｒｎａｃｅ ｂｌａｃｋ）、中級加工チャンネルブラック（ｍｅｄｉｕｍ ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ ｃｈａｎｎｅｌ ｂｌａｃｋ）、ハード加工チャンネルブラック（ｈａｒｄ ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ ｃｈａｎｎｅｌ ｂｌａｃｋ）、導電性チャンネルブラック（ｃｏｎｄｕｃｔｉｎｇ ｃｈａｎｎｅｌ ｂｌａｃｋ）、およびアセチレンブラックが含まれる。

【０１３８】

特定の実施形態では、カーボンブラックは、表面積（ＥＭＳＡ）が少なくとも２０ｍ^2／ｇ、また他の実施形態では少なくとも３５ｍ^2／ｇであり、表面積値は、臭化セチルトリメチルアンモニウム（ＣＴＡＢ）技法を使用するＡＳＴＭ Ｄ－１７６５によって決定することができる。カーボンブラックは、ペレット化した形またはペレット化されていない凝集形であってもよい。カーボンブラックの好ましい形は、ゴム化合物を混合するために使用される混合機のタイプに依存してもよい。

【０１３９】

ゴム組成物に利用されるカーボンブラックの量は、ゴム１００重量部当たり最大で約５０部（ｐｈｒ）までが可能であり、一般的には約５～約４０ｐｈｒである。

【０１４０】

使用され得る一部の市販のシリカには、Ｈｉ－Ｓｉｌ（商標）２１５、Ｈｉ－Ｓｉｌ（商標）２３３、およびＨｉ－Ｓｉｌ（商標）１９０（ＰＰＧ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，Ｉｎｃ．米国ペンシルベニア州Ｐｉｔｔｓｂｕｒｇｈ）が含まれる。市販のシリカの他の供給業者には、Ｇｒａｃｅ Ｄａｖｉｓｏｎ（米国メリーランド州Ｂａｌｔｉｍｏｒｅ）、Ｄｅｇｕｓｓａ Ｃｏｒｐ．（米国ニュージャージー州Ｐａｒｓｉｐｐａｎｙ）、Ｒｈｏｄｉａ Ｓｉｌｉｃａ Ｓｙｓｔｅｍｓ（米国ニュージャージー州Ｃｒａｎｂｕｒｙ）およびＪ．Ｍ．Ｈｕｂｅｒ Ｃｏｒｐ．（米国ニュージャージー州Ｅｄｉｓｏｎ）が含まれる。

【０１４１】

１つまたは複数の実施形態では、シリカはその表面積によって特徴付けられてもよく、これはその強化特性の尺度を提供する。ブルナウアー・エメット・テラー（「ＢＥＴ」）法（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．、第６０巻、３０９ページ以降に記載されている）は、表面積を決定するための既知の方法である。シリカのＢＥＴ表面積は、概して４５０ｍ^2／ｇ未満である。表面積の有益な範囲には、約３２～約４００ｍ^2／ｇ、約１００～約２５０ｍ^2／ｇ、および約１５０～約２２０ｍ^2／ｇが含まれる。

【０１４２】

シリカのｐＨは、概して約５～約７もしくは７をわずかに超える、または他の実施形態では約５．５～約６．８である。

【０１４３】

１つまたは複数の実施形態では、シリカが充填剤として（単独でまたは他の充填剤と組み合わせて）利用される場合、シリカとエラストマーの相互作用を高めるために、混合中に結合剤および／または遮蔽剤をゴム組成物に添加してもよい。有益な結合剤および遮蔽剤は、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、および第６，６８３，１３５号に開示され、これらは参照によって本明細書に組み込まれる。

【０１４４】

ゴム組成物に利用されるシリカの量は、約１～約１００ｐｈｒ、または他の実施形態では約５～約８０ｐｈｒであることが可能である。有益な上限の範囲は、シリカによって付与される高い粘度によって制限される。シリカをカーボンブラックと共に使用する場合、シリカの量を約１ｐｈｒまで低減することができ、シリカの量が低減するにつれて利用される結合剤および遮蔽剤の量をより少なくすることができる。概して、結合剤および遮蔽剤の量は、使用されるシリカの重量に基づいて約４％～約２０％の範囲である。

【０１４５】

硫黄または過酸化物系の硬化系を含む、多数のゴム硬化剤（加硫剤とも呼ばれる）が利用されてもよい。硬化剤は、Ｋｉｒｋ－Ｏｔｈｍｅｒ、科学技術百科事典、第２０巻、３６５～４６８ページ、（第３版、１９８２年）、特に加硫剤および補助剤、３９０～４０２ページ、ならびにＡ．Ｙ．Ｃｏｒａｎ、加硫、ポリマー化学および工学百科事典、（第２版、１９８９年）に記載され、これらは参照によって本明細書に組み込まれる。加硫剤は、単独でまたは組み合わせて使用されてもよい。

【０１４６】

またゴム配合に通常利用される他の成分をゴム組成物に添加してもよい。これらには、促進剤、促進活性剤、油、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、強化用樹脂、ステアリン酸などの脂肪酸、解膠剤、ならびに酸化防止剤およびオゾン劣化防止剤などの劣化防止剤が含まれる。特定の実施形態では、利用される油には、上述のエクステンダー油として従来使用されるものが含まれる。

【０１４７】

ゴム組成物の全成分は、バンバリーミキサーまたはブラベンダーミキサー、押出機、ニーダー、および２ロールミルなどの標準混合装置で混合することができる。１つまたは複数の実施形態では、成分は２段階以上で混合される。第１段階（マスターバッチ混合段階と呼ばれることが多い）では、通常ゴム成分および充填剤を含む、いわゆるマスターバッチが調製される。時期尚早な加硫（スコーチとしても公知である）を防止するために、マスターバッチは加硫剤を除外してもよい。マスターバッチは、開始温度が約２５℃～約１２５℃で混合され、排出温度が約１３５℃～約１８０℃であってもよい。一旦マスターバッチが調製されると、最終混合段階において加硫剤が導入され、マスターバッチに混合されてもよく、これは通常時期尚早な加硫の可能性を低減するように、比較的低温で行われる。必要に応じて、リミルと呼ばれることがある追加の混合段階を、マスターバッチ混合段階と最終混合段階との間に利用することができる。ゴム組成物が充填剤としてシリカを含む場合、１つまたは複数のリミル段階を利用することが多い。本発明の官能化ポリマーを含む様々な成分を、これらのリミル中に添加することができる。

【０１４８】

特にシリカを充填したタイヤ配合物に適用され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、および第５，７１７，０２２号、ならびに欧州特許第８９０，６０６号に記載され、その全体が参照によって本明細書に組み込まれる。一実施形態では、初期のマスターバッチは、実質的に結合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およびシリカを含むことによって調製される。

【０１４９】

本発明の官能化ポリマーから調製されたゴム組成物は、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、ビードフィラーなどのタイヤ構成部品の形成に特に有益である。好ましくは、本発明の官能化ポリマーは、トレッドおよびサイドウォールの配合物に利用される。１つまたは複数の実施形態では、これらのトレッドまたはサイドウォールの配合物は、配合物内のゴムの総重量に基づいて、約１０重量％～約１００重量％、他の実施形態では約３５重量％～約９０重量％、また他の実施形態では約５０重量％～約８０重量％の官能化ポリマーを含んでもよい。

【０１５０】

ゴム組成物がタイヤの製造に利用される場合、これらの組成物は、標準的なゴムの形成、成型、および硬化技法を含む通常のタイヤ製造技法に従って、タイヤ構成部品に加工す

ることができる。通常、加硫は、加硫可能な組成物を金型内で過熱することによって達成され、たとえば、加硫可能な組成物は約１４０℃～約１８０℃で加熱されてもよい。硬化されたまたは架橋されたゴム組成物は、加硫物と呼ばれてもよく、これは概して熱硬化性の三次元高分子網目を含む。充填剤および加工助剤などの他の成分は、架橋された網目全体に亘って均一に分散されてもよい。空気入りタイヤは、米国特許第５，８６６，１７１号、第５，８７６，５２７号、第５，９３１，２１１号および第５，９７１，０４６号に記載されたように作成することができ、これは参照によって本明細書に組み込まれる。

【０１５１】

本発明の実施を実証するために、以下の例を調製し試験した。しかし該例は、本発明の範囲を限定するものとみなされるべきではない。特許請求の範囲が本発明を定義する役割を果たす。

【０１５２】

例

例１．エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピオン酸（３－ＢＴＭＳＡＥＰ）の合成

約７．２３ｇのエチル３－アミノプロピオン酸塩酸塩、１５．７１ｇのトリエチルアミン、および１０ｍｌのトルエンを氷浴で冷却した丸底反応フラスコ内で混合した。この混合物に液滴の形でトルエン５０ｍｌ中におけるトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホン酸２３．００ｇの溶液を添加した。得られた混合物を室温で３９時間撹拌して二相混合物を得た。上層を別のフラスコに移し、底層を４０ｍｌのトルエンで抽出した。混合し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、無色油としてエチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピオン酸（３－ＢＴＭＳＡＥＰ）を得た（１１．０３ｇ、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参照）は以下の通りに示される、すなわちδ３．９１（四重項、２Ｈ、OCH_2プロトン）、３．２１（多重項、２Ｈ、NCH_2CH_2プロトン）、２．３６（多重項、２Ｈ、NCH_2CH_2プロトン）、０．９１（三重項、３Ｈ、CH_3プロトン）、０．０７（一重項、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に決定された。

【化８】



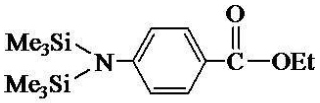
3-BTMSAEP

【０１５３】

例２．エチル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］安息香酸（４－ＢＴＭＳＡＥＢｚ）の合成

約９．２４ｇのエチル４－アミノ安息香酸、１４．８８ｇのトリメチルアミン、および１０ｍｌのトルエンを、氷浴で冷却した丸底反応フラスコ内で混合した。この混合物に液滴の形でトルエン５０ｍｌ中におけるトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホン酸３２．６８ｇの溶液を添加した。得られた混合物を８時間加熱して二相混合物を得た。上層を別のフラスコに移し、底層を４０ｍｌのトルエンで抽出した。混合し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、黄色油としてエチル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］安息香酸（４－ＢＴＭＳＡＥＢ$_Z$）を得た（１６．０４ｇ、９３％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参照）は以下の通りに示される、すなわちδ８．０７（二重項、２Ｈ、芳香族プロトン）、６．７６（二重項、２Ｈ、芳香族プロトン）、４．１２（四重項、２Ｈ、CH_2プロトン）、１．００（三重項、３Ｈ、CH_3プロトン）、０．０２（一重項、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に決定された。

【化９】



4-BTMSAEBz

【０１５４】

例３．未修飾ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）の合成

タービンアジテーターブレードを備えた５ガロンの窒素パージされた反応器に、ヘキサン５１００ｇ、３３．０重量％のスチレンのヘキサン溶液１２７８ｇ、および２２．０重量％の１，３－ブタジエンのヘキサン溶液７６７０ｇを添加した。反応器に１．６Ｍのｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液１１．９８ｍｌおよび１．６Ｍの２，２－ビス（２’－テトラヒドロフリル）プロパンのヘキサン溶液３．９５ｍｌを装填した。反応器のジャケットに熱水を適用することによりバッチを加熱した。一旦バッチ温度が５０℃に達すると、反応器のジャケットを冷水で冷却した。

【０１５５】

触媒添加の９０分後、約４２０ｇの得られたリビングポリマーセメントを反応器から窒素パージされたボトルの中に移し、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール液のイソプロパノール溶液３ｍｌを添加して失活させた。得られた混合物を２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール０．５ｇを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、次いでドラム乾燥した。

【０１５６】

得られたポリマーのムーニー粘度（ML_{1+4}）は、１分間のウォームアップ時間および４分間の運転時間で、Ａｌｐｈａ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製の大ロータを備えたムーニー粘度計を使用して、１００℃で１３．６であると決定された。ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって決定されるように、ポリマーは数平均分子量（M_n）が１１６，６００、重量平均分子量（M_w）が１２０，２００、分子量分布（M_w/M_n）が１．０３であった。ポリマーの^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析は、ポリマーがスチレン含有量２０．７重量％および１，２－結合（ブタジエンマー単位）５５．５％を有することを示した。得られた未修飾ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）の性質を表１にまとめる。

【表１】

表１．ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）の物理的性質

例Ｎｏ．	例３	例４	例５	例６（比較）
ポリマーのタイプ	未修飾	未修飾	3-BTMSAEP-修飾	4-BTMSAEBz-修飾
１００℃でのML_{1+4}	13.6	97.2	46.9	54.6
M_n	116,600	257,500	156,700	171,600
M_w	120,200	282,100	197,900	199,900
M_w/M_n	1.03	1.10	1.26	1.17
％スチレン	20.7	20.0	20.7	20.7
％1,2	55.5	55.9	55.5	55.5

【０１５７】

例４．未修飾ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）の合成

タービンアジテーターブレードを備えた２ガロンの窒素パージされた反応器に、ヘキサン１５９５ｇ、３４．０重量％のスチレンのヘキサン溶液４００ｇ、および２２．３重量％の１，３－ブタジエンのヘキサン溶液２４４０ｇを添加した。反応器に１．６Ｍのｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液１．７０ｍｌおよび１．６Ｍの２，２－ビス（２’－テト

ラヒドロフリル）プロパンのヘキサン溶液０．５６ｍｌを装填した。反応器のジャケットに熱水を適用することによりバッチを加熱した。一旦バッチ温度が５０℃に達すると、反応器のジャケットを冷水で冷却した。触媒添加の２．５時間後、重合混合物は、１２重量％の２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール液のイソプロパノール溶液３０ｍｌを添加して失活させ、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール５ｇを含有するイソプロパノール１２リットルで凝固させ、次いでドラム乾燥した。得られた未修飾ＳＢＲの性質を表１にまとめる。

【０１５８】

例５．エチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピオン酸（３－ＢＴＭＳＡＥＰ）で修飾したポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）の合成

例３において合成したリビングポリマーセメント約３４３ｇを反応器から窒素パージされボトルに移し、続いて０．４５Ｍのエチル３－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］プロピオン酸（３－ＢＴＭＳＡＥＰ）のヘキサン溶液０．９５ｍｌを添加した。ボトルを６５℃に維持した水浴中で３０分間混転した。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－メチルフェノール液のイソプロパノール溶液３ｍｌで失活させ、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール０．５ｇを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、次いでドラム乾燥した。得られた３－ＢＴＭＳＡＥＰ修飾ポリマーの性質を表１にまとめる。

【０１５９】

例６（比較例）．エチル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］安息香酸（４－ＢＴＭＳＡＥＢｚ）で修飾したポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）の合成

例３において合成したリビングポリマーセメント約３３５ｇを反応器から窒素パージされたボトルに移し、続いて０．４５Ｍのエチル４－［ビス（トリメチルシリル）アミノ］安息香酸（４－ＢＴＭＳＡＥＢｚ）のヘキサン溶液０．９３ｍｌを添加した。ボトルを６５℃に維持した水浴中で３０分間混転した。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－メチルフェノール液のイソプロパノール溶液３ｍｌで失活させ、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール０．５ｇを含有するイソプロパノール２リットルで凝固させ、次いでドラム乾燥した。得られた４－ＢＴＭＳＡＥＢｚ修飾ポリマーの性質を表１にまとめる。

【０１６０】

例７～１０．未修飾ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）と対比した３－ＢＴＭＳＡＥＰおよび４－ＢＴＭＳＡＥＢｚ修飾ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）の配合評価

例３～６で生成したポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）試料を、カーボンブラックで充填したゴム化合物の状態で評価した。加硫物の組成を表２に示した。表中、数値は全ゴムの１００重量部当たりの重量部（ｐｈｒ）として表されている。

【表２】

表２．ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）から調製したゴム加硫物の組成

成分	量（ｐｈｒ）
ＳＢＲ試料	100
カーボンブラック	50
油	10
ワックス	2
抗酸化剤	0.95
酸化亜鉛	2.5
ステアリン酸	2
促進剤	1.3
硫黄	1.5
合計	170.25

【０１６１】

未硬化のゴム化合物のムーニー粘度（ML_{1+4}）は、１分間のウォームアップ時間および４分間の運転時間で、Ａｌｐｈａ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製の大ロータを備えたムーニー粘度計を使用して、１３０℃で決定した。加硫物のペイン効果のデータ（ΔＧ’）およびヒステリシスデータ（ｔａｎδ）は、動的歪み掃引試験から得られ、これは６０℃、１０Ｈｚ、歪み掃引０．２５％～１５％で行った。ΔＧ’は、０．２５％歪みでのＧ’と１５％歪みでの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１において、ｔａｎδのデータは、化合物のムーニー粘度に対してプロットされている。

【表３】

表３．ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）から調製されたゴム加硫物の物理的性質

例Ｎｏ．	例７	例８	例９	例１０（比較）
使用したポリマー	例３	例４	例５	例６
ポリマーのタイプ	未修飾	未修飾	３－ＢＴＭＳＡＥＰ－修飾	４－ＢＴＭＳＡＥＢｚ－修飾
１３０℃での化合物のML_{1+4}	21.4	86.0	44.0	51.1
６０℃、５％歪みでのｔａｎδ	0.241	0.144	0.129	0.146
ΔG’(MPa)	4.16	1.71	0.67	1.13

【０１６２】

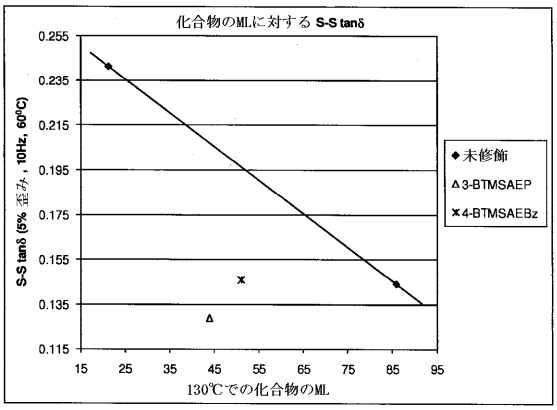
表３および図１に示すように、３－ＢＴＭＳＡＥＰ－および４－ＢＴＭＳＡＥＢｚ－修飾ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）試料は、未修飾ポリマーより低いｔａｎδを示し、３－ＢＴＭＳＡＥＰおよび４－ＢＴＭＳＡＥＢｚによるポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）の修飾がヒステリシスを低減することを示す。また３－ＢＴＭＳＡＥＰ－および４－ＢＴＭＳＡＥＢｚ－修飾ポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）試料は、未修飾ポリマーより低いΔＧ’を示し、修飾ポリマーとカーボンブラックとの間の相互作用に起因してペイン効果が低減されたことを示す。しかし、３－ＢＴＭＳＡＥＰおよび４－ＢＴＭＳＡＥＢｚは同じビス（トリメチルシリル）アミノ基を含有するが、ビス（トリメチルシリル）アミノ基がヘテロ環式部分に直接結合される場合に、３－ＢＴＭＳＡＥＰで修飾したポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）試料は、ビス（トリメチルシリル）アミノ基がヘテロ原子を欠く（例６および１０（比較例））芳香族部分に直接結合される場合に、４－ＢＴＭ

ＳＡＥＢｚで修飾したポリ（スチレン－ｃｏ－ブタジエン）試料と比較して低いｔａｎδおよび低いΔＧ’（例５および９）を示す。

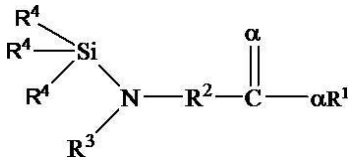
【０１６３】

本発明の範囲および精神から逸脱しない様々な修正および変更が、当業者には明らかになろう。本発明は、本明細書に記載された例示的実施形態に正式に限定されるべきではない。

【図１】

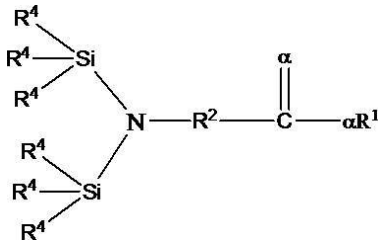


【手続補正書】
【提出日】平成25年11月28日(2013.11.28)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
官能化ポリマーを調製するための方法であって、
（ｉ）反応性ポリマーを形成するためにモノマーをアニオン開始剤で重合するステップと、
（ｉｉ）前記反応性ポリマーが、非環式部分、ヘテロ環式部分、および非芳香族環式部分からなる群から選択される部分に直接結合されるシリル化アミノ基を含有する、カルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応するステップと、を含む方法。
【請求項２】
前記シリル化アミノ基は、ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ、ビス（ジヒドロカルビルヒドロシリル）アミノ、１－アザ－ジシラ－１－シクロヒドロカルビル、（トリヒドロカルビルシリル）（ヒドロカルビル）アミノ、（ジヒドロカルビルヒドロシリル）（ヒドロカルビル）アミノ、および１－アザ－２－シラ－１－シクロヒドロカルビル基からなる群から選択される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記アニオン開始剤は有機リチウム化合物であり、前記モノマーは共役ジエンモノマーおよび必要に応じてそれで共重合可能なモノマーを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記カルボン酸またはチオカルボン酸エステル基およびシリル化アミノ基を含有する前記カルボン酸またはチオカルボン酸エステルの両方は、非環式部分、ヘテロ環式部分、および非芳香族環式部分からなる群から選択される部分に直接結合される、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
官能化ポリマーを調製するための方法であって、
（ｉ）反応性ポリマーを形成するためにモノマーをアニオン開始剤で重合するステップと、
（ｉｉ）前記反応性ポリマーが式Ｉ、
【化１】



（式中、R^1は一価有機基であり、R^2は二価有機基であり、R^3はヒドロカルビル基であり、各R^4は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、またはR^3はヒドロカルビレン基を形成するためにR^4と結合し、各αは独立して酸素原子または硫黄原子であり、但し、R^2は非環式二価有機基、ヘテロ環式二価有機基、ヘテロ原子を欠く非芳香族環状二価有機基、またはヘテロ原子を欠く限り芳香環を含む二価有機基であり、R^2がヘテロ原子を欠く芳香環を含む二価有機基である場合、前記シリル化アミノ基は前記芳香環に直接結合されない）、または式ＩＩ、

【化２】

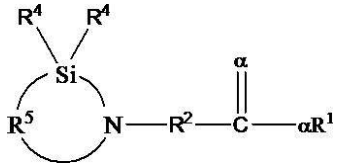


（式中、Ｒ[1]は一価有機基であり、Ｒ[2]は二価有機基であり、各Ｒ[4]は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、または２つのＲ[4]基は二価有機基を形成するために結合し、各αは独立して酸素原子または硫黄原子であり、但し、Ｒ[2]は非環式二価有機基、ヘテロ環式二価有機基、ヘテロ原子を欠く非芳香族環状二価有機基、またはヘテロ原子を欠く限り芳香環を含む二価有機基であり、Ｒ[2]がヘテロ原子を欠く芳香環を含む二価有機基である場合、前記シリル化アミノ基は前記芳香環に直接結合されない）によって定義されるシリル化アミノ基を含有する、カルボン酸またはチオカルボン酸エステルと反応するステップと、を含む方法。

【請求項６】

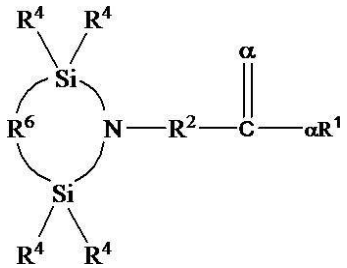
シリル化アミノ基を含有する前記カルボン酸またはチオカルボン酸エステルは、式ＩＩＩ、

【化３】



（式中、Ｒ[1]は一価有機基であり、Ｒ[2]は二価有機基であり、Ｒ[5]はヒドロカルビレン基であり、各Ｒ[4]は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、各αは独立して酸素原子または硫黄原子であり、但し、Ｒ[2]は非環式二価有機基、ヘテロ環式二価有機基、ヘテロ原子を欠く非芳香族環状二価有機基、またはヘテロ原子を欠く限り芳香環を含む二価有機基であり、Ｒ[2]がヘテロ原子を欠く芳香環を含む二価有機基である場合、前記シリル化アミノ基は前記芳香環に直接結合されない）、または式ＩＶ、

【化４】



（式中、Ｒ[1]は一価有機基であり、Ｒ[2]およびＲ[6]はそれぞれ独立して二価有機基であり、各Ｒ[4]は独立して水素原子もしくは一価有機基であり、各αは独立して酸素原子または硫黄原子であり、但し、Ｒ[2]は非環式二価有機基、ヘテロ環式二価有機基、ヘテロ原子を欠く非芳香族環状二価有機基、またはヘテロ原子を欠く限り芳香環を含む二価有機基であり、Ｒ[2]がヘテロ原子を欠く芳香環を含む二価有機基である場合、前記シリル化アミノ基は芳香環に直接結合される）によって定義される、請求項５に記載の方法。

【請求項７】

前記アニオン開始剤は有機リチウム化合物であり、前記モノマーは共役ジエンモノマー

および必要に応じてそれで共重合可能なモノマーを含む、請求項５に記載の方法。
【請求項８】
反応する前記ステップは、実質的にプロトン化される反応生成物を生成する、請求項５に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2012/031139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 20/10(2006.01)i, C08F 30/08(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08K 5/56(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F 20/10; C08G 77/26; C08G 69/10; C08G 77/24; C08G 81/00; A61L 29/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models
Japanese utility models and applications for utility models

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: functionalization of anionic living polymer, amine functionalization, silylated amino ester, anionic polymerization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010-0317818 A1 (HOGAN, T. et al.) 16 December 2010 See the whole document.	1-23
A	US 2010-0267918 A1 (KURA, S. et al.) 21 October 2010 See the whole document.	1-23
A	WO 93-23453 A1 (NIPPON ZEON COMPANY LTD.) 25 November 1993 See the whole document.	1-23
A	JP 58-136623 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 13 August 1983 See the whole document.	1-23
A	JAGUR-GRODZINSKI, J. 'Functional Polymers by Living Anionic Polymerization.' In: J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem., 2002, Vol. 40, pp. 2116-2133. See the whole document.	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents,such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 OCTOBER 2012 (22.10.2012)	**23 OCTOBER 2012 (23.10.2012)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Jung Doo Young Telephone No. 82-42-481-8699

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2012/031139

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010-0317818 A1	16.12.2010	CN 101835807 A	15.09.2010
		EP 2160414 A2	10.03.2010
		JP 2010-530464 A	09.09.2010
		JP 2010-530464 T	09.09.2010
		KR 10-2010-0051789 A	18.05.2010
		RU 2010101221 A	27.07.2011
		US 8258332 B2	04.09.2012
		WO 2008-156788 A2	24.12.2008
		WO 2008-156788 A3	19.11.2009
US 2010-0267918 A1	21.10.2010	JP 2009-108277 A	21.05.2009
		JP 2009-132870 A	18.06.2009
		JP 2009-256566 A	05.11.2009
		TW 200922953 A	01.06.2009
		US 8178641 B2	15.05.2012
		WO 2009-057412 A1	07.05.2009
WO 93-23453 A1	25.11.1993	None	
JP 58-136623 A	13.08.1983	None	

フロントページの続き

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

Ｆターム(参考) 4J100 AB02Q AS02P AS03P BA15H BA27H BA54H BA71H BA72H BC43H CA04
CA31 DA01 DA04 DA09 FA03 FA19 GC16 GC25 HA35 HA61
HC45 HC77 HE14 HG02 HG03 JA29