

(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2019-504148
(P2019-504148A)

(43) 公表日 平成31年2月14日(2019.2.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 210/02 (2006.01)	CO8F 210/02	3D131
CO8F 2/06 (2006.01)	CO8F 2/06	4J002
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	4J011
CO8F 4/6192 (2006.01)	CO8F 4/6192	4J100
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00 Z	4J128

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2018-531349 (P2018-531349)
 (86) (22) 出願日 平成28年12月16日 (2016.12.16)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年8月15日 (2018.8.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2016/053538
 (87) 国際公開番号 W02017/103544
 (87) 国際公開日 平成29年6月22日 (2017.6.22)
 (31) 優先権主張番号 1562575
 (32) 優先日 平成27年12月17日 (2015.12.17)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 514326694
 コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
 スマン ミシュラン
 フランス共和国 63000 クレルモン
 フェラン プラス デ カルム ドウシ
 ョー 23
 (74) 代理人 100094569
 弁理士 田中 伸一郎
 (74) 代理人 100088694
 弁理士 弟子丸 健
 (74) 代理人 100103610
 弁理士 ▲吉▼田 和彦
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 均一なマイクロ構造を有するエチレン及びブタジエンコポリマー

(57) 【要約】

【課題】 均一なマイクロ構造を有するエチレン及びブタジエンコポリマーを提供すること。

【解決手段】 本発明は、統計的に分布した、エチレンユニット及びブタジエンユニットを含み、コポリマーのエチレンユニットのモル分率が、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して50%以上であり、コポリマーのマイクロ構造が均一であり、それぞれのユニットのモル濃度がコポリマーの鎖全てで一定であることを特徴とするエチレン/ブタジエンコポリマーに関する。本発明はまた、そのようなコポリマーを製造する方法及びこのコポリマーの使用、特にタイヤ用ゴム組成物における使用に関する。

【選択図】 図3

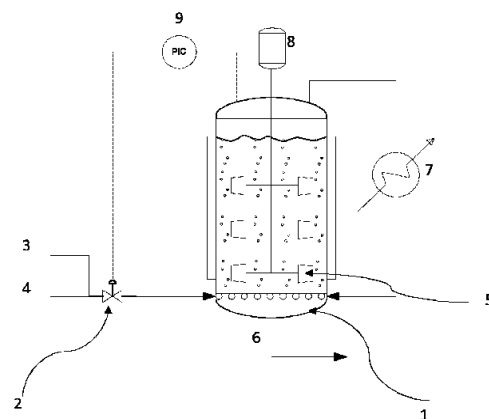


FIG. 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン/ブタジエンコポリマーであって、
統計的に分布した、エチレンユニット及びブタジエンユニットを含み、
前記コポリマーのエチレンユニットのモル分率が、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して50%以上であり、
前記コポリマーのミクロ構造が均一であり、それぞれのユニットのモル濃度が前記コポリマーの鎖全てに沿って一定であることを特徴とする、前記エチレン/ブタジエンコポリマー。

【請求項 2】

前記エチレンユニットのモル分率が、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して50mol%から95mol%までの範囲であることを特徴とする、請求項1に記載のエチレン/ブタジエンコポリマー。

【請求項 3】

前記エチレンユニットのモル分率が、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して70mol%から88mol%までの範囲であることを特徴とする、請求項1に記載のエチレン/ブタジエンコポリマー。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれか1項に記載のエチレン/ブタジエンコポリマーを製造する半連続的な方法であって、

炭化水素系溶媒中、0 と 200 の間の温度で、触媒系存在下、攪拌反応装置中で行われるエチレン及びブタジエンの溶液重合を含み、

重合は一定の温度下、一定のエチレン圧力下及び一定のブタジエン圧力下で行われ、

エチレン及びブタジエンは連続的に反応装置へ注入され、

重合のそれぞれの時点において、反応媒体中におけるエチレン及びブタジエンの濃度が一定であることを特徴とする、前記方法。

【請求項 5】

前記媒体の組成が連続的に解析され、前記エチレン及びブタジエンの注入流速が反応媒体中で一定のエチレン及びブタジエン濃度を維持するように調節されている、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

前記エチレン及びブタジエンの注入流速が、反応装置内で一定のエチレン圧力及び一定のブタジエン圧力を維持するように調節されている、請求項4に記載の方法。

【請求項 7】

前記エチレン及びブタジエンが予め決められた流速に従って注入される、請求項6に記載の方法。

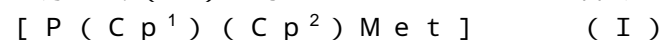
【請求項 8】

エチレン及びブタジエン濃度が一定である前記エチレン及びブタジエンを含む組成物が注入される、請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

触媒系が少なくとも2つの成分を含み、

一方は式(I)で示されるメタロセンを含み：



ここで、Metは以下を含む基である：

・少なくとも1つのスカンジウム原子、イットリウム原子又は原子番号57から71までのランタノイド原子、

・少なくとも1つの塩素、ヨウ素、臭素、フッ素等のハロゲン基、アミド基、アルキル基又はホウ化水素基に属する1価のリガンド、

・エーテル又はアミン基に属する錯体分子等の任意に含まれていてもよい他の成分、

Pは、少なくとも1つのケイ素又は炭素原子であり、2つの基Cp¹及びCp²を橋渡し

10

20

30

40

50

しており、

C p¹及びC p²は、互いに同一又は異なって、シクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基からなる群から選択され、これらの基は任意で置換又は非置換であってもよく、

C p¹及びC p²のそれぞれはスカンジウム原子、イットリウム原子又はランタノイド原子と結合しており、

C p¹及びC p²が共に同一のフルオレニルである場合は本発明から除外され、

もう一方は共触媒又はアルキル化剤として1以上の有機金属化合物を含むことを特徴とする、請求項4～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

10

前記コポリマーのミクロ構造が均一であることを特徴とする、請求項4～9のいずれか1項に記載の方法を用いて得られるエチレン/ブタジエンコポリマー。

【請求項11】

エラストマーである、請求項1～3及び10のいずれか1項に記載のエチレン/ブタジエンコポリマー。

【請求項12】

半結晶ポリマーである、請求項1～3及び10のいずれか1項に記載のエチレン/ブタジエンコポリマー。

【請求項13】

請求項1～3及び10～12のいずれか1項に記載のコポリマーを含む組成物。

20

【請求項14】

構成要素の1つが請求項13に記載の組成物を含む、タイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コポリマーの鎖全てに沿ってミクロ構造が制御され、かつ均一であるエチレン/ブタジエンコポリマーに関する。本発明はまた、そのようなコポリマーを製造する方法及びこのコポリマーの使用、特にタイヤ用ゴム組成物における使用に関する。

【背景技術】

【0002】

30

エチレン及び共役ジエンベースのコポリマーは、例えば国際公開2014/082919号又は国際公開2014/114607号に記載されているような所望の材料の特徴によると、タイヤ用途にとって有利な特性を有する。

【0003】

これらのコポリマーの他の利点は、一般的で商業的に利用可能なモノマーであり、石油又は生物学的ルートで入手可能なエチレンの使用である。

これらのコポリマーの他の利点は、ポリマーの骨格に沿ってエチレンが存在していることであり、これらのユニットは酸化又は熱/酸化分解機構にそれほど敏感ではなく、素材に対してより優れた安定性や寿命を与える。

【0004】

40

エチレン及びブタジエンベースのコポリマーの合成は、例えば欧州特許出願公開第1092731号明細書、米国特許出願公開第2005/023649号明細書、欧州特許出願公開第0526955号明細書、国際公開2005/028526号及び米国特許出願公開第2009270578号明細書に記載されている。

【0005】

工業的な溶液重合方法は、多くの場合3つの主要工程からなる。

1) 反応混合物の調製；

2) 触媒系と接触させることによる溶液中でのモノマーの重合；

3) エラストマーの回収並びに溶媒、未反応試薬及び反応副生成物の再利用。

調製工程1)では、その後の重合工程の反応装置に導入するモノマー及び触媒系の溶液

50

を調製する。

重合工程 2) では、モノマー重合反応を引き起こすために種々のモノマー及び触媒系の溶液を混合する。

回収工程 3) では、溶媒及び未反応の化学生成物(モノマー等の)からポリマーを分離する。前記溶媒及び未反応の化学生成物は、調製工程へと優先的に再利用される。しかしながら、ある条件下では、再利用は行われない。

【0006】

今まで知られている重合方法において、得られるコポリマーのミクロ構造は、重合されたままであるか、せいぜい平均的なミクロ構造が制御されている。しかしながら、このミクロ構造はポリマー鎖の全てに沿って均一ではなく、特に重合が行われた方法、及びそれぞれのモノマーに対する触媒系の反応率に依存する。そうすると、従来の触媒系に対して、特にエチレン及びブタジエンモノマーが成長するポリマー鎖の中に異なる速度で挿入されるという事実によって、組成勾配が観察される。

10

【0007】

本発明は特に、trans-1,2-シクロヘキサンユニットを含まないエチレン及びブタジエンベースのコポリマーに関する。

驚くべきことに、全ての鎖に沿ったエチレン及びブタジエンの取込み度合い並びに種々のユニットの均一性を制御できることが発見された。これらのコポリマーで発見される種々のユニットはエチレンユニット及びブタジエンユニットである。

20

【発明の概要】

【0008】

本発明の主題は、新規なエチレン/ブタジエンコポリマーである。それぞれのエチレン/ブタジエンコポリマーは、統計的に分布した、エチレンユニット及びブタジエンユニットを含む。前記コポリマーのエチレンユニットのモル分率は、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して50%以上であり、コポリマーのミクロ構造は均一であり、それぞれのユニットのモル濃度はコポリマーの鎖全てに沿って一定であることを特徴とする。

【0009】

エチレンユニットのモル分率は、有利なことには、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して50mol%から95mol%までの範囲である。

30

【0010】

エチレンユニットのモル分率は、有利なことには、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して70mol%から88mol%までの範囲である。

【0011】

本発明の他の主題は、本発明のエチレン/ブタジエンコポリマーを製造する半連続的な方法であって、炭化水素溶媒中、0と200の間の温度で、触媒系存在下、攪拌反応装置中で行われるエチレン及びブタジエンの溶液重合を含み、前記重合は一定の温度下、一定のエチレン圧力下及び一定のブタジエン圧力下で行われ、エチレン及びブタジエンは連続的に反応装置へ注入され、重合のそれぞれの時点において、反応媒体中におけるエチレン及びブタジエンの濃度が一定であることを特徴とする。

40

【0012】

特定の態様では、反応媒体の組成が連続的に解析され、前記エチレン及びブタジエンの注入流速が反応媒体中でエチレン及びブタジエンの一定濃度を維持するように調節されている。

前記温度は一定に保たれている。

【0013】

他の態様では、エチレン及びブタジエンの注入流速は、反応装置内で一定のエチレン圧力及び一定のブタジエン圧力を維持するように調節されている。

【0014】

特に、エチレン及びブタジエンは、予め決められた流速に従って注入される。

50

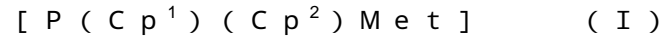
【0015】

特に、エチレン及びブタジエン濃度が一定である前記エチレン及びブタジエンを含む組成物が注入される。

【0016】

触媒系は、有利なことには、少なくとも2つの成分を含む。

一方は式(I)で示されるメタロセンを含む。



ここで、Metは以下を含む基である。

・少なくとも1つのスカンジウム原子、イットリウム原子又は原子番号57から71までのランタノイド原子、

・少なくとも1つの塩素、ヨウ素、臭素、フッ素等のハロゲン基、アミド基、アルキル基又はホウ化水素基に属する1価のリガンド、

・エーテル又はアミン基に属する錯体分子の等の任意に含まれていてもよい他の成分、
Pは、少なくとも1つのケイ素又は炭素原子であり、2つの基 Cp^1 及び Cp^2 を橋渡ししており、

Cp^1 及び Cp^2 は、互いに同一又は異なって、シクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基からなる群から選択され、これらの基は任意で置換又は非置換であってもよく、

Cp^1 及び Cp^2 のそれぞれはスカンジウム原子、イットリウム原子又はランタノイド原子と結合しており、

Cp^1 及び Cp^2 が共に同一のフルオレニルである場合は本発明から除外される。

もう一方は、共触媒又はアルキル化剤としての1以上の有機金属化合物を含む。

【0017】

本発明の他の主題は、本発明の方法を用いて得られるエチレン/ブタジエンコポリマーは、コポリマーのミクロ構造が均一であることを特徴とする。

【0018】

1つの態様では、本発明のエチレン/ブタジエンコポリマーはエラストマーである。他の態様では、本発明のエチレン/ブタジエンコポリマーは半結晶ポリマーである。

【0019】

本発明の他の主題は組成物、特に本発明のエチレン/ブタジエンコポリマーを含む組成物である。他の態様では、この組成物はゴム組成物である。

【0020】

本発明の他の主題はタイヤであり、その構成要素の一つが本発明の組成物を含む。

【0021】

本明細書において、“aとbの間”という表現により示される値の区間は、aを超えb未満(すなわち、境界値a及びbは除外される)まで及ぶ値の範囲を表し、一方で“aからbまで”という表現により示される値の区間は、aからbに至るまで(すなわち、厳密な境界値a及びbを含む)を意味する。

【0022】

本発明の目的では、“エチレンユニット”という用語は式 $-(CH_2-CH_2)-$ を表す。

【0023】

本発明の目的では、“ブタジエンユニット”という用語は式 $-(CH_2-CH=CH-CH_2)-$ の1,4-ユニット及び、式 $-(CH_2-C(CH=CH_2))-$ の1,2-ユニットを表す。式 $-(CH_2-CH=CH-CH_2)-$ の1,4-ユニットはtrans又はcis立体配置であることができる。

【0024】

本発明の目的では、“trans-1,2-シクロヘキサンユニット”という用語は、下記式のユニットを表す。

【0025】

10

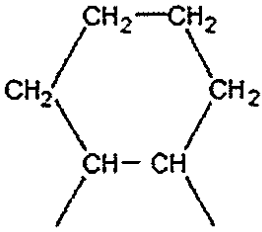
20

30

40

50

【化 1】



【 0 0 2 6 】

本発明の目的では、“著しい組成傾斜がない”という表現中の“著しい”という用語は、2 mol %未満の変化を意味する。 10

本発明の目的では、“濃度が同一又はほぼ同一”という表現中の“ほぼ同一”という用語は、2 mol %未満の変化を意味する。

本発明の目的では、“反応媒体”は、反応装置中の溶液を意味する。

本発明の目的では、“一定温度”という表現は、反応装置内部での温度変化が5 未満であることを意味する。

本発明の目的では、“エチレン圧力”という表現は、反応装置内部でのエチレン分圧を意味する。

本発明の目的では、“ブタジエン圧力”という表現は、反応装置内部でのブタジエン分圧を意味する。 20

本発明の目的では、“モノマー圧力”という表現は、“エチレン圧力”及び“ブタジエン圧力”の合計圧力、つまり、反応装置内部で重合されるモノマー分圧の合計を意味する。

“圧力”という表現で、他の特定の表示のないものは、反応装置内部の合計圧力を意味し、“エチレン圧力”、“ブタジエン圧力”、及び溶媒あるいは必要に応じた不活性ガス（例えば：窒素）等の反応媒体の他の成分による寄与の結果である。

本発明の目的では、“一定圧力”という表現は0.5 bar 未満の圧力変化を意味する。

本発明の目的では、“一定のエチレン及びブタジエン濃度”という表現は、0.1 mol / l 未満の変化を意味する。 30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 7 】

【図 1】本発明の第 1 の実施モードによる重合を示す模式図である。

【図 2】本発明の第 2 の実施モード、第 1 の態様による重合を示す模式図である。

【図 3】本発明の第 2 の実施モード、第 2 の態様による重合を示す模式図である。

【 0 0 2 8 】

これらの図で用いられる略語の意味は以下のとおりである。

C I C : 濃度表示コントローラー

P I C : 圧力表示コントローラー

F I : 流速表示

F C : 流速コントローラー

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 9 】

本発明の主題は、エチレン/ブタジエンコポリマーであって、統計的に分布した、エチレンユニット及びブタジエンユニットを含み、前記コポリマーのエチレンユニットのモル分率が、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して50%以上であり、コポリマーのミクロ構造が均一であり、それぞれのユニットのモル濃度がコポリマーの鎖全てで一定であることを特徴とする。

【 0 0 3 0 】

コポリマーは、これらのユニットそれぞれに対して、重合の時点において、鎖中の濃度 50

が同一又はほぼ同一であるとき、均一なミクロ構造である。したがって、これらのユニットそれぞれについて、ある特定の時点において、濃度はその時点の直前及び直後で同一又はほぼ同一であり、よって、重合のいずれの時点における濃度も同一又はほぼ同一である。

【 0 0 3 1 】

特に、エチレン/ブタジエンコポリマーにおいて、これらのユニットそれぞれのモル濃度は、コポリマーの鎖全てに沿って一定である。したがって、コポリマーの鎖の始め、中間、終わり、又は他の場所に存在するセグメントを定義する連続ユニットの代表的な数に対し、エチレンユニット及びブタジエンユニットの濃度はそれぞれのセグメントにおいて同一又はほぼ同一である。10ユニットの連続が、代表的な数であることができる。

10

【 0 0 3 2 】

有利なことに、エチレンユニット及びブタジエンユニットの濃度は、コポリマーの鎖の全てに沿って同一又はほぼ同一である。選択された触媒系の性質及び実施条件（特にモノマー濃度及び圧力）に従って、事前にそれぞれのユニットの濃度を決定することが可能である。

【 0 0 3 3 】

今までに合成されたコポリマーとは対照的に、これらのユニット、特に鎖の始め、又は終わりにおいて、濃度超過しているものは一つも観察されない。言い換えると、ミクロ構造は、組成傾斜がないか、著しい組成傾斜がない。

【 0 0 3 4 】

コポリマーのミクロ構造の制御によって、重合のいずれの時点においても同一のミクロ構造のコポリマーを得ることを可能にし、例えば、重合の種々の時点において同一のミクロ構造のサンプルを得ることを可能にする。本発明のコポリマーにおいて、エチレンユニットのモル分率は、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して50%を超える。有利なことには、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して50mol%から99mol%までの範囲であり、より有利なことには50mol%から90mol%までの範囲であり、更に有利なことには70mol%から88mol%までの範囲であり、特に有利なことには65mol%から80mol%までの範囲である。

20

【 0 0 3 5 】

本発明の特に有利な1つの実施態様によれば、エチレン/ブタジエンコポリマーにおいて、前記コポリマーにおける、ブタジエンユニットのモル分率が、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して50mol%より少ない。有利なことには、ブタジエンユニットのモル分率は、エチレンユニット及びブタジエンユニットの合計モル量に対して、1mol%から35mol%までの範囲である。

30

【 0 0 3 6 】

ブタジエンユニットは、式 - (CH₂ - CH = CH - CH₂) - の1, 4 - ユニット、*trans*又は*cis*立体配置、及び式 - (CH₂ - C(CH = CH₂)) - の1, 2 - ユニットの示す。これらユニットのそれぞれの濃度はまた、コポリマーの鎖の全てに沿って一定であろう。選択された触媒系の性質及び実施条件（特にモノマー濃度及び圧力）に従って、事前にそれを決定することもできるだろう。

40

【 0 0 3 7 】

有利なことには、本発明のエチレン/ブタジエンコポリマーは、1000g/molから150000g/molまでの範囲の分子量M_nを有し、より好ましくは6000g/molから25000g/molまでの範囲である。

【 0 0 3 8 】

本発明の他の特徴によれば、本発明のコポリマーは多分散度が2.5未満である。好ましくは、前記コポリマーの多分散度は2以下であり、更に好ましくは、多分散度は1.9以下である。本願において、分子量M_nと同様に、多分散度はサイズ排除クロマトグラフィー（以前の例で述べたSEC技術）により測定した。

50

【 0 0 3 9 】

本発明のコポリマーは、好ましくはガラス転移温度 T_g が 25 未満である。より詳細には、これらのコポリマーは、例えば - 45 と - 20 の間の T_g 温度を有することができる。

【 0 0 4 0 】

本発明のコポリマーは、有利なことには、エラストマーである。

【 0 0 4 1 】

本発明の他の主題は、本発明のエチレン/ブタジエンコポリマーを製造する半連続的な方法であって、炭化水素系溶媒中、0 と 200 の間の温度、有利なことには0 と 120 の間の温度で、適切な触媒系の存在下、反応装置中で行われるエチレン及びブタジエンの溶液重合を含み、重合は一定の温度下、一定のエチレン圧力下及び一定のブタジエン圧力下で行われ、エチレン及びブタジエンは連続的に及び制御された手法で反応装置へ注入され、重合のそれぞれの時点において、反応媒体中のエチレン及びブタジエンの濃度が一定に保たれていることを特徴とする。

10

【 0 0 4 2 】

前記反応装置は、攪拌手段を備えている。

【 0 0 4 3 】

本発明の方法は、このように制御された方法であり、当該方法では、選択された触媒系及び所望のミクロ構造の機能として特に定義される、エチレン及びブタジエンの導入量が制御されている。この制御により、合成されたポリマーのミクロ構造を規定し、エチレン圧力及びブタジエン圧力を一定に規定しかつ保持することが可能になる。

20

【 0 0 4 4 】

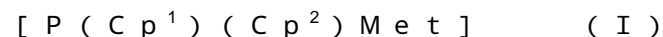
重合工程は、鎖全てに沿って均一で統計的な組成のコポリマーを得るために、攪拌反応装置中で、適切な触媒系の存在下、モノマーであるエチレン及びブタジエンの連続的注入を伴って、溶液中で半連続的な方法に従って有利に行われる。

【 0 0 4 5 】

本発明のコポリマーの合成を可能にする触媒系は、trans - 1, 2 - シクロヘキサニユニットをポリマー鎖内に形成しないように当業者により選ばれる。触媒系は有利なことには、少なくとも2つの成分を含む。

一方は式 (I) で示されるメタロセンを含む。

30



ここで、Met は以下を含む基である。

・少なくとも1つのスカンジウム原子、イットリウム原子又は原子番号57から71までのランタノイド原子、

・少なくとも1つの塩素、ヨウ素、臭素、フッ素の等のハロゲン基、アミド基、アルキル基又はホウ化水素基に属する1価のリガンド、

・エーテル又はアミン基に属する錯体分子等の任意に含まれていてもよい他の成分、

P は、少なくとも1つのケイ素又は炭素原子であり、2つの基 $C p^1$ 及び $C p^2$ を橋渡ししており、

$C p^1$ 及び $C p^2$ は、互いに同一又は異なって、シクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基からなる群から選択され、これらの基は任意で置換又は非置換であってもよく、

40

$C p^1$ 及び $C p^2$ のそれぞれはスカンジウム原子、イットリウム原子又はランタノイド原子と結合しており、

$C p^1$ 及び $C p^2$ が共に同一のフルオレニルである場合は本発明から除外される。

もう一方は共触媒又はアルキル化剤として1以上の有機金属化合物であり、前記有機金属化合物として、アルキルマグネシウム、アルキルリチウム、アルキルアルミニウム又はグリニヤール (G r i g n a r d) 試薬が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

置換されたシクロペンタジエニル基、フルオレニル基、及びインデニル基として、1 ~

50

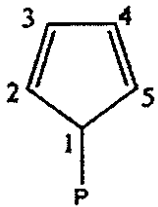
6 炭素原子を有するアルキル基又は 6 ~ 12 炭素原子を有するアリール基で置換されたものを挙げてもよい。後者は商業的に利用でき、容易に合成できるので、対応する分子、すなわち置換されたシクロペンタジエン、フルオレン及びインデンの入手しやすさにより、基を選択してもよい。

【0047】

本明細書において、シクロペンタジエニル基の場合、2 (又は5) 位は下記図に示されるように、橋かけ基 P が結合している炭素原子に隣接した炭素原子の位置を示している。

【0048】

【化2】



10

【0049】

2 及び 5 位が置換されたシクロペンタジエニル基として、より具体的にテトラメチルシクロペンタジエニル基を挙げてもよい。

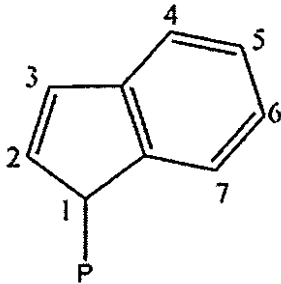
【0050】

インデニル基の場合、2 位は下記図に示されるように、橋かけ基 P が結合している炭素に隣接する炭素の位置を意味する。

20

【0051】

【化3】



30

【0052】

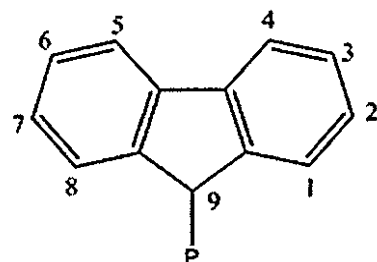
2 位が置換されたインデニル基として、より具体的に 2 - メチルインデニル又は 2 - フェニルインデニルを挙げてもよい。

【0053】

置換されたフルオレニル基として、より具体的に、2, 7 - ジ (tert - ブチル) フルオレニル基及び 3, 6 - ジ (tert - ブチル) フルオレニル基を挙げてもよい。2, 3, 6 及び 7 位はそれぞれ、下記スキームに示されるように環の炭素原子の位置を示しており、9 位は橋かけ基 P が結合している炭素原子に相当する。

【0054】

【化4】



40

【0055】

50

有利なことには、メタロセンはランタノイドメタロセンである。好ましくは、前記ランタノイドメタロセンは $[Me_2Si(3-(CH_3)_3Si-C_5H_3)_2NdCl]$ 、 $[Me_2Si(3-(CH_3)_3Si-C_5H_3)_2Nd(BH_4)(THF)_2]$ 、 $[Me_2Si(3-{}^tBu-C_5H_3)_2NdCl]$ 、 $[Me_2Si(3-{}^tBu-C_5H_3)_2Nd(BH_4)(THF)_2]$ 、 $[Me_2Si(C_5H_4)_2Nd(BH_4)]$ 、 $[Me_2Si(C_5Me_4)_2Nd(BH_4)]$ 、 $[Me_2Si(Cp)(Flu)Nd(Cl)]$ 、 $[Me_2Si(Cp)(Flu)Nd(BH_4)(THF)]$ 、 $[Me_2Si(Cp)(2,7-({}^tBu)_2-Flu)Nd(BH_4)(THF)]$ 及び $[Me_2Si(Cp)(3,6-({}^tBu)_2-Flu)Nd(BH_4)(THF)]$ から選択され、共触媒はエチルブチルマグネシウム又はブチルオクチルマグネシウムの等のジアルキルマグネシウム化合物から選択される。

10

【0056】

“Flu” という記号は、フルオレニル基 $C_{13}H_8$ を表し、“MeInd” は2位がメチル基で置換されたインデニル基を表す。このような記号は、例えば欧州特許出願公開第1092731号明細書、米国特許出願公開第2005/023649号明細書、欧州特許出願公開第0526955号明細書、国際公開2005/028526号及び米国特許出願公開第2009270578号明細書に記載されている。

【0057】

触媒系は、エーテル、脂肪族系溶媒又は当業者に知られかつそのような触媒系と相溶性の高い他の化合物から選択される他の成分を任意で含むことができる。

【0058】

エチレン及びブタジエンの溶液重合の反応を、1以上の反応装置の中で平行して行う。本発明におけるいくつかの反応装置が平行であるとき、製造の要求に従い、試薬を調製する先の工程及びポリマーを回収する後の工程に合致する手法で時間管理を調整することができる。

20

【0059】

それぞれの反応装置は、気相及び液相間の最適な混合レベルを確保しなければならない。一例として、中空ロッド型の内部攪拌モジュール及び/又は液相への注入を備える外部ループを経由した気相の再循環用モジュールを挙げてもよい。

【0060】

少なくとも15barの圧力、より好ましくは少なくとも200barの圧力を保持し、かつ制御することが可能な反応装置を用いることが好ましい。実際に、エチレン圧力及びブタジエン圧力は、全てのポリマー鎖に沿って均一なマイクロ構造、及び期待された生産性レベルを担保するために、重合の間一定でなければならない。

30

【0061】

効率的な温度制御装置；例えばジャケット、気相中の内部コンデンサー、液相中の熱交換器、外部気体再循環ループ中のクーラー等を備える反応装置を用いることも好ましい。

【0062】

重合温度は、有利なことには0と200の間であり、より有利なことには0と120の間である。重合温度は、触媒系及び得られる生成物に従って選択される。マクロ構造及びマイクロ構造に影響を与える温度も、選択された範囲で、重合段階の間一定に保つために制御される。

40

【0063】

エチレン圧力は、重合工程の間一定であり、有利なことには、1barから100barまでの範囲である。ブタジエン圧力は、重合工程の間一定であり、有利なことには、1barから100barまでの範囲である。

【0064】

本発明によれば、エチレン圧力及びブタジエン圧力を一定に保ち、全ての鎖に沿って組成勾配のない、ランダムポリマーを担保するために、モノマー注入制御システムが反応装置に取り付けられている。

【0065】

50

第 1 の実施モードにおいて、モノマー注入制御システムは反応媒体中のエチレン濃度を測定する手段及び反応媒体中のブタジエン濃度を測定する手段からなることができる。その結果、2つのモノマーのそれぞれの注入流速は、反応媒体組成測定に従って調整される。これらの調整は反応媒体中の設定点で一定のエチレン及びブタジエン濃度を確保するためになされる。

【0066】

このように、この第 1 の実施モードにおいて、反応媒体の組成は連続的に解析され、エチレン及びブタジエン注入流速は反応媒体中で一定のエチレン及びブタジエン濃度を維持するために調整される。

【0067】

この実施モードにおいて、温度は重合段階の間一定に保たれている。

【0068】

この実施モードにおいて、ブタジエンは有利なことには液体状で注入される。

【0069】

この実施モードにおいて、エチレンは有利なことには気体状で注入される。

【0070】

制限されない一例として、測定手段は、赤外域の吸収タイプ的手段若しくは紫外/可視域の吸収タイプ的手段を用いるか、又はガスクロマトグラフィーを用いて行うことができる。

【0071】

この第 1 の実施モードにおける反応装置の例は、図 1 に示されている。溶媒供給及び触媒系供給パイプは示していない。

1. 反応装置
- 2 A 及び 2 B . 流量調節弁バルブ
- 3 . エチレン供給パイプ
- 4 . ブタジエン供給パイプ
- 5 . 攪拌手段
- 6 . 反応装置排出パイプ
- 7 . 反応装置の外部冷却
- 8 . 攪拌手段の駆動モーター
- 9 A 及び 9 B . 反応媒体中のエチレン及びブタジエン濃度を制御する自動制御装置

【0072】

反応装置 1 は、反応媒体中のエチレン及びブタジエン濃度を測定する手段（図示していない）を含み、それはそれぞれ 9 A 及び 9 B であるエチレンおよびブタジエン濃度を制御する自動制御装置に接続されており、パイプ 3 で供給されるエチレン及びパイプ 4 で供給されるブタジエンの注入流速をサーボ機構で制御する。反応装置は攪拌手段 5、この場合いくつかのブレード、を含む。反応装置内部の温度は、重合段階の間一定に保たれている。

【0073】

第 2 の実施モードにおいて、エチレン及びブタジエンの注入流速は連続的であり、反応装置中で一定のエチレン圧力及び一定のブタジエン圧力を維持するように調整される。

【0074】

この実施モードにおいて、温度は重合段階の間一定に保たれている。

【0075】

この実施モードにおいて、反応媒体中のエチレン濃度は、連続的にエチレンが追加される反応装置内部の圧力を制御することにより一定に保たれる。特に、エチレンの消費は、反応装置内部のエチレン圧力を一定に保つこと、及び変化可能な流速でエチレンを連続的に注入することにより補填される。

【0076】

第 1 の態様では、エチレン及びブタジエンは予め決められた流速に従って注入される。

10

20

30

40

50

このように、モノマーの注入は、反応装置のエチレン圧力及びブタジエン圧力により、及び当業者に利用可能かつ使用される触媒系に適した種々のツール（実験、デジタルシミュレーション）によって知られている流速により制御される。

【0077】

この第1の実施モードにおける反応装置の例は、図2に示されている。溶媒供給及び触媒系供給パイプは示していない。

- 1 反応装置
- 2 A及び2 B 流量調節弁バルブ
- 3 エチレン供給パイプ
- 4 ブタジエン供給パイプ
- 5 撹拌手段
- 6 反応装置排出パイプ
- 7 反応装置の外部冷却
- 8 撹拌手段の駆動モーター
- 9 自動の反応装置圧力制御装置
- 10及び11 流速測定手段
- 12 エチレン及びブタジエンの供給流量制御装置

10

【0078】

この実施モードにおいて、ブタジエンは有利なことには液体状で注入される。

【0079】

この実施モードにおいて、エチレンは有利なことには気体状で注入される。

20

【0080】

反応装置1は反応装置内部の圧力を測定する手段（図示していない）を含み、それはパイプ3及びパイプ4でそれぞれ供給されるエチレン及びブタジエンの注入流速をサーボ機構で制御する。エチレン圧力及びブタジエン圧力は反応装置内部の合計圧力を一定に保つことにより保持されている。エチレン及びブタジエンの注入流速は、調節弁バルブ2A及び2Bを開くことにより調整され、それぞれ流速測定手段10及び11により測定されており、更に予め制定された流量を堅守するためにエチレン及びブタジエンの供給流量制御装置12によって制御されている。反応装置は撹拌手段5、このケースではいくつかのブレード、を含む。反応装置内部の温度は、重合段階の間一定に保たれている。

30

【0081】

第2の態様では、一定のエチレン及びブタジエン濃度であるエチレン及びブタジエンを含む組成物が注入される。

【0082】

この第1の実施モードにおける反応装置の例は、図3に示されている。溶媒供給及び触媒系供給パイプは示していない。

1. 反応装置
2. 流量調節弁バルブ
3. エチレン供給パイプ
4. ブタジエン供給パイプ
5. 撹拌手段
6. 排出パイプ
7. 外部冷却
8. 撹拌棒の軸駆動モーター
9. 自動の反応装置圧力制御装置

40

【0083】

反応装置1は、反応装置内部の圧力を測定する手段（図示していない）を含み、それは反応装置の圧力制御のための自動制御装置9に接続されており、バルブ2の手段によってエチレン/ブタジエンのプレ混合物の注入流速をサーボ機構で制御し、エチレン及びブタジエンはそれぞれパイプ3及びパイプ4により供給される。エチレン圧力及びブタジエン

50

圧力は、反応装置内部の合計圧力を一定に保つことにより保持されている。反応装置は攪拌手段5、このケースではいくつかのブレード、を含む。反応装置内部の温度は、重合段階の間一定に保たれている。

【0084】

この実施モードにおいて、ブタジエン/エチレン混合物は、液体状又は超臨界状で注入することが有利である。実際に、注入条件を従来技術に適合させることを目的とした液体混合物を得るために、注入は、十分に高い圧力で、特に52 barから250 barまで、より有利なことには60 barから100 barまでの圧力で、かつ十分に低い温度で、特に0 から50 まで、より有利なことには5 から25 までの温度で行うことができる。

10

【0085】

溶液重合方法は、一般に3つの主要工程を含む：

- ・工程1：調製工程
- ・工程2：重合工程
- ・工程3：ポリマー回収工程。

【0086】

工程1：

工程1の目的は以下である。

- ・(エチレン及びブタジエン)モノマー及び必要に応じて溶媒を精製すること。
- ・触媒系溶液を調製すること。

20

【0087】

モノマー及び溶媒の精製技術は、不純物の種類とその含量に依存する。制限されない一例として、蒸留又は化学的吸着技術を、モノマー又は溶媒の精製のために行うことができる。

【0088】

いくつかの溶媒の例として、 C_2 から C_{30} までのアルカン、分岐 C_4 から C_{30} までのアルカン、環状 $C_5 - C_6$ のアルカン、分岐環状 $C_6 - C_{30}$ のアルカン、 $C_6 - C_{30}$ の芳香族系溶媒及びこれらの混合物を挙げてもよい。

【0089】

触媒系溶液の調製は、この種の触媒系が空気又は水若しくはアルコール等のプロトン性生成物の存在に耐えられないため、困難な工程である。調製は精製された及び/又は前記方法から再利用された重合溶媒を用いて行われる。

30

【0090】

工程2：

工程2は前述した重合反応を含む。

【0091】

生産段階の前に、(複数の)反応装置は、反応装置中の不純物の存在レベルが触媒系により許容される不純物レベルであるように除去されていなければならない。

【0092】

一例として、反応装置を工程1で精製された溶媒を用いて洗浄することができ、不純物レベルは洗浄溶媒で測定することができる。

40

【0093】

他の追加の又は代替モードにおいて、重合にとって害のある反応装置の不純物は、アルキルアルミニウム又はアルキルマグネシウム溶液を用いた洗浄により中和される。これにより反応装置が不活性となる。

【0094】

生産時期は、洗浄段階の後に始まる。本発明のコポリマーを得ることを可能にする時期は、有利なことには、3つの段階に分けられる：

【0095】

- ・段階1) 反応装置の充填

50

段階 1) は、溶媒又は混合溶媒の選択された量を反応装置に充填することで始まる。この段階は、好ましくは不活性雰囲気下、所望の反応温度で、及び望ましい管理体制に従った混合系で行われる。

【0096】

それからモノマーが導入され、一方それと同時に媒体にとって望まれている組成を堅守 (adhering) する。モノマーの導入は、反応装置の圧力が所望の圧力に到達したときに終わる。

【0097】

段階 1 は、溶媒及びモノマーが、所望の圧力、温度及びモノマー組成であるときに終了する。

10

【0098】

・段階 2) 重合

段階 2) は、触媒系溶液を反応装置に、所望量注入することで始まる。

重合段階は、前述したモードの一つに従ってモノマーの連続供給とともに続く。

所望の生成物を得るために、温度を制御し、エチレン圧力及びブタジエン圧力を一定に保つことが不可欠である。

【0099】

段階 - 2 サイクルは、一度所望のモノマー転換が達成されると終了する。対応する重合時間は、当業者が利用可能な種々のツール (実験、デジタルシミュレーション) により決定され、使用される触媒系及び実験条件に適合される。

20

【0100】

・段階 3) 重合の解放及び停止

段階 3) では、重合反応装置を空にする。反応装置が空であるときに、重合反応の停止及び触媒系の失活化のためにポリマー溶液がストッパーと共に混合される。このストッパーは、触媒系を失活化させるアルコール又は他の任意の化学化合物であってもよい。反応の停止は反応装置内又は外 (他の反応装置、チューブ等) で行うことができる。

一度段階 3) が終わると、重合工程は終了する。

【0101】

工程 3 :

工程 3) は以下からなる :

30

・当業者に知られたいずれかの方法に従って、溶液からポリマーを回収し、及び溶媒から分離して、単離し、揮発性成分を 1 質量 % 未満にすること、

・溶媒及び未転換モノマーを回収し、精製が要求される場合は工程 1) に完全に又は一部分再利用し、又は精製が要求されない場合は工程 2) に完全に又は一部分再利用すること。

【0102】

このために、限定されるものではないが、下記に述べるような、当業者に知られたいくつかの回収技術を挙げることができる。

・もし分離条件下で 2 つの液相が形成可能であれば、沈殿することによって分離する。相の一方はポリマーが多く、他方は溶媒及び未反応モノマーが多い。溶媒、モノマー及びポリマーの混合物がそれを許容するのであれば、この技術は可能であり、エネルギーの観点から有利である。この技術はしばしば工程 2) の後に行われる。

40

・蒸発、すなわち熱的効果又は減圧の効果又はその両方によりポリマーから溶媒及び未転換モノマーを揮発性成分除去によって分離する。この技術はしばしば工程 2) 又は沈殿による分離の後に行われる。

・ストリッピング、すなわち窒素又は蒸気等の第 3 の不活性成分の存在を通してポリマーベースの溶媒及び未転換モノマーを分離する。この工程はポリマーの回収を改善するために熱的効果と結び付けることができる。この技術はしばしば蒸発による揮発成分除去の後に行われる。

・プレス乾燥、すなわちエラストマー粒子の内部に含まれる液状成分を抽出するために

50

、エラストマー粒子を圧縮する。この技術はしばしばストリッピング工程の後に行われる。

・押し出し/蒸発、すなわち高い圧力及び十分に高い温度でポリマーを圧縮し、その後、蒸発による膨張を行う。これにより残存溶媒及び残存未転換モノマーのほとんどの揮発性成分を除去することができる。この技術はしばしばプレス乾燥又は蒸発工程の後に行われる。

・流体、好ましくは熱流体と共に乾燥させる。これによりポリマー中の残存溶媒及び残存未転換モノマーを除去することができる。この技術はしばしばプレス乾燥工程又は蒸発工程の後に行われる。

【0103】

好ましい一つの実施モードにおいて、ポリマー溶液からのポリマーの回収は以下により行われる：

1 連続した蒸発工程により濃縮して、少なくとも15質量%、好ましくは20質量%、に濃縮されたポリマー溶液と、不純物のない溶媒及び未転換モノマーのガス流とを得る。このガス流は工程2)で再利用することができる。

2 蒸気ストリッピングを行い、炭化水素(溶媒及び未転換モノマー)の含有量が5質量%未満、好ましくは1質量%未満であるポリマーを得る。溶媒、未転換モノマー、蒸気に富むガス流は、工程1)へ送られ、沈殿、蒸留及び/又は化学吸着による分離によって精製される。この工程後の高分子流は、水、水で飽和したポリマー粒子及び1質量%未満の炭化水素を含む。

3 ポリマー粒子をろ過し、次にプレス乾燥して、揮発性成分(炭化水素及び水)含量を5質量%未満、好ましくは3質量%未満に減らす。

4 250 未満の温度で加熱しながら50 barを超えた圧力で圧縮し、押し出し、大気圧で蒸発させて、揮発性成分を1質量%未満に減らす。

5 高温(～80)の乾燥した空気中で乾燥し、揮発性成分の含有量の仕様(通常0.5質量%未満)を達成する。

【0104】

本発明の他の主題は、本発明の方法の手段で得られるコポリマーである。このコポリマーは有利なことにはエラストマーである。このコポリマーは有利なことには半結晶ポリマーである。

【0105】

組成物

本発明の他の主題は、本発明のコポリマーを含む組成物である。

【0106】

ある態様では、本発明のエチレン/ブタジエンコポリマーはエラストマーである。他の態様では、本発明のエチレン/ブタジエンコポリマーは均一なマイクロ構造の半結晶である。

【0107】

前記組成物は有利なことにはゴム組成物であり、特にタイヤの製造に用いられる組成物である。

【0108】

本発明のある有利な態様によれば、本発明のコポリマーはエラストマーである。このケースでは、本発明のコポリマーは特に、出願人の国際公開2014/082919号又は国際公開2014/114607号に記載されているような組成物を製造するのに有用である。任意で他のエラストマーが前記組成物に用いられる場合、本発明のコポリマーは、全てのエラストマーの重量の主要部分を構成する。それはエラストマー組成物中の全てのエラストマーの少なくとも65質量%、好ましくは少なくとも70質量%、更に好ましくは少なくとも75質量%である。好ましくは、同様に、本発明のコポリマーは、前記組成物中、全てのエラストマーの少なくとも95質量%(特に100質量%)を示す。このように、本発明のコポリマーの量は、65 phrから100 phrまで(合計エラストマー

10

20

30

40

50

を100質量部とした場合の重量部)の間で変化し、好ましくは70phrから100phrまでであり特に好ましくは75phrから100phrまでである。好ましくは、同様に、前記組成物は本発明のコポリマーを95phrから100phrまで含む。

【0109】

本発明の組成物はまた、少なくとも1つ(つまり1以上の)ジエンゴムを、非熱可塑性エラストマーとして含むことができる。

【0110】

“ジエン”エラストマー又はゴムという用語は、ジエンモノマー(2つの共役又は非共役炭素-炭素二重結合を有するモノマー)から結果として少なくとも部分的に(すなわち、ホモポリマー又はコポリマー)得られるエラストマー(1以上でもよい)を意味すると既知の方法によって理解される。

10

【0111】

ジエンエラストマーは、本発明によれば、ジエンモノマーから少なくとも一部分を生じるあらゆる合成エラストマーの意味として理解される。より詳細には、ジエンエラストマーは、4から12までの炭素原子を有する共役ジエンモノマーの重合により得られるあらゆるホモポリマー、又は1以上の共役ジエンをお互いに、又は8から20までの炭素原子を有する1以上の芳香族ビニル化合物との共重合により得られるあらゆるコポリマーを意味すると理解される。コポリマーの場合、後者は20質量%から99質量%までのジエンユニット及び1質量%から80質量%までの芳香族ビニルユニットを含む。下記は本発明の方法に用いられることができる共役ジエンとして特に最適である：1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、例えば2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエン、または2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエン等の2,3-ジ(C1からC5までのアルキル)-1,3-ブタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン又は2,4-ヘキサジエン等。

20

【0112】

本発明における組成物のジエンエラストマーは、好ましくはポリブタジエン、合成ポリイソプレン、天然ゴム、ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマー及びこれらエラストマーの混合物からなるジエンエラストマーの群から選択される。そのようなコポリマーは、より好ましくはスチレンコポリマー(SBR、SIR及びSBIR)、ポリブタジエン(BR)、合成ポリイソプレン(IR)及び天然ゴム(NR)からなる群から選択される。

30

【0113】

補強フィラー

補強フィラーが用いられる場合、タイヤの製造に用いられる一般的な任意の種のフィラー、例えばカーボンブラック等の有機フィラー、中間カップリング剤以外の手段を用いることなくそれ自身を補強することができるシリカ等の無機フィラー、又はこれらフィラーの2種のブレンドを用いることができ、特にカーボンブラック及びシリカのブレンドを用いてもよい。

40

【0114】

補強無機フィラーとエラストマーとを結合させるために、既知の方法で、無機フィラー(粒子又は粒子凝集体の表面)と本発明のエラストマー間の化学的及び/又は物理的特性の十分な結合を提供することを意図した少なくとも2官能のカップリング剤(又は結合剤)を用いることができ、特に2官能のポリオルガノシロキサン又はオルガノシランを用いることができる。

【0115】

種々の添加剤

本発明のゴム組成物はまた、タイヤの製造を意図したエラストマー組成物において通例用いられる通常の添加剤の全て又は一部を含むこともできる。例えば顔料、保護剤(アンチオゾンワックス、化学オゾン分解防止剤又は酸化防止剤等)、耐疲労剤、補強又は可塑

50

化樹脂、メチレンアクセプター（例えばフェノールノボラック樹脂）又はメチレンドナー（例えばHMT又はH3M）、例えば国際公開02/10269号に開示されるもの、硫黄又は硫黄ドナー及び/又は過酸化物及び/又はビスマレイミドのいずれかに基づく架橋系、加硫促進剤、加硫活性剤、接着増進剤、例えばコバルトベース化合物、ナフテンオイル、パラフィンオイル、MESオイル、TDAEオイル、エーテル可塑剤、エステル可塑剤（例えばトリオレイン）、からなる群から選択される、好ましくは非芳香族又は微芳香族の可塑剤、高Tg、好ましくは30 を超えるTg、を示す炭化水素樹脂、例えば国際公開2005/087859号、国際公開2006/061064号、国際公開2007/017060号に開示されるもの、及びこれらの化合物の混合物、等が挙げられる。

【0116】

本発明の他の主題は、構成要素の1つが本発明の組成物を含むタイヤである。

【0117】

本発明の上記に述べた特性及びその他の特性は、添付書類に関し、図面により与えられかつ限定されない、本発明のいくつかの実施例の以下の説明を読むことにより、さらによく理解されるであろう。

【0118】

使用された測定及び試験

モル質量の測定：コポリマーのサイズ排除クロマトグラフィー解析：

a) コポリマーが室温でテトラヒドロフラン（THF）に可溶な場合、モル質量はTHF中でサイズ排除クロマトグラフィーを用いて測定された。サンプルはWaters社製の717インジェクター及びWaters社製の515HPLCポンプを用いて注入され、流量は $1\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ であり、Polymer Laboratories社製の一連のカラムを用いた。

この一連のカラムは、45 の温度自動調節チャンバーの中に置かれ、以下を含む：

- 1本のPL Gel 5 μm プレカラム、
- 2本のPL Gel Mixed Cカラム、
- 1本のPL Gel 5 μm -500 カラム。

【0119】

検知はWaters社製の410屈折計を用いて行われた。

モル質量は、Polymer Laboratories社により保証された標準ポリスチレンを用いた一般的較正法並びに屈折計及び粘度計への結合を用いた二重検出によって測定された。

【0120】

絶対的な方法ではないが、SECはポリマーのモル質量の分布を把握することを可能にする。標準的な商業的ポリスチレン型製品に基づいて、種々の数平均分子量（Mn）及び重量平均分子量（Mw）を測定でき、多分散度を計算できる（ $lp = Mw / Mn$ ）；

【0121】

b) コポリマーが室温でテトラヒドロフランに不溶な場合、モル質量は1, 2, 4-トリクロロベンゼン中で測定された。それらはまず高温条件下で溶解され（150 で4時間）、それから150 で、3本のStyragelカラム（2本のHT6Eカラム及び1本のHT2カラム）を備えたWaters社製のAlliance GPCV 2000クロマトグラフ中に流量 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で注入された。

検知はWater社製の屈折計を用いて行われた。

モル質量は、Polymer Laboratories社により保証された標準ポリスチレンを用いた相対較正法により測定された。

【0122】

モル分率の測定

これらtrans-1, 2シクロヘキサユニット、またエチレン、1, 4-cisブタジエン及び1, 4-transブタジエンユニットのモル分率を測定するために本願で正確に用いられた ^1H NMR及び ^{13}C NMR技術の詳細な説明のために、論文“ In

10

20

30

40

50

vention of ethylene/butadiene copolymers microstructure by ^1H and ^{13}C NMR, Llauro M. F., Monnet C., Barbotin F., Monteil V., Spitz R., Boisson C., *Macromolecules* 2001, 34, 6304-6311”を参照する。

【0123】

結晶化度の測定

結晶化度の測定は、EBRsの場合に観察される融解エンタルピーの比較により行われた。この吸熱現象は、DSC（示差走査熱量）測定法のサーモグラム解析の間に観察される。測定は20 /分の傾斜で、不活性ガス（ヘリウム）雰囲気下、-150 から200 まで前後に走査される。

10

【0124】

吸熱（融解）現象に対応するシグナルが積分され、結晶化度は完全結晶ポリエチレンのエンタルピー（290 J/g）に対するエンタルピーの比である。

結晶化度（%）=（測定されたエンタルピー（J/g））/（100%結晶ポリエチレンの理論エンタルピー（J/g））

【0125】

ガラス転移温度の測定

ガラス転移温度 T_g は、本願では Setaram 社製の DSC 131 を用いて DSC（示差走査熱量）測定により測定される。用いた温度プログラムは、10 /分の速度で -120 から150 まで増加する温度に相当する。方法は国際公開2007/054224号（11ページ）の記載を参照することができる。

20

【0126】

実施例

実施例 - デジタルシミュレーションにより得られる本発明のコポリマー

本発明のエチレン及びブタジエンの重合条件は、反応媒体中の2つのモノマーそれぞれの濃度が一定を保つ条件と仮定する。モノマーに関し1以上の次数の反応に対して、鎖へのそれぞれのユニットの導入速度も重合の間一定であると当業者は自明な方法で推定する。

【0127】

特に本発明で述べられた触媒系の場合、ミクロ構造の予測は次式により計算される：

30

【0128】

【数1】

$$\%motifs_E = \frac{R1 + R3}{R1 + R2 + R3 + R4}$$

$$\%motifs_B = 1 - \%motifs_E$$

【0129】

ここで：

- ・ $\%units_E$ は鎖中のエチレンユニットの mol % である。
- ・ $\%units_B$ は鎖中のブタジエンユニット（1,4及び1,2）の mol % である

40

- ・そして $R1$ から $R4$ は下記のように計算される。

【0130】

【数 2】

$$R1 = k_{P1} \%PE[E]$$

$$R2 = k_{P2} \%PE[B]$$

$$R3 = k_{P3} \%PB[E]$$

$$R4 = k_{P4} \%PB[B]$$

【0131】

ここで：

- ・ k_1 から k_4 までは定数である。
- ・ [E]、[B] はエチレン及びブタジエンの濃度 (mol / l) である。
- ・ % P E、% P B は下記連立方程式に従い計算される：

10

【0132】

【数 3】

$$\%P_E = 1 - \%P_B$$

$$\%P_B = \frac{\frac{k_{P2}}{k_{P1}} \%B_{dLiq}}{\frac{k_{P3}}{k_{P1}} \%E_{tLiq} + \frac{k_{P2}}{k_{P1}} \%B_{dLiq}}$$

20

【0133】

ここで：

- ・ $\%E_{tLiq} = [E] / ([E] + [B])$
- ・ $\%B_{dLiq} = [B] / ([E] + [B])$
- k_2 、 k_3 、 k_4 及び k_5 の値は実験的に測定され、 k_1 に関連付けられる。

【0134】

この数学的モデルは、 k_1 から k_4 までの定数及び、液相中のエチレン及びブタジエンのモル組成の関数として、本発明における生成エラストマーのエチレンユニット及びブタジエンユニットの分布を予測することを可能にする。

30

【0135】

ブチルオクチルマグネシウム存在下でのメタロセン [$Me_2Si(Cp)(Flu)Nd(BH_4)(THF)$] からなる触媒系の例

この触媒系に対して、当業者に知られた方法に従い、エチレン及びブタジエンの共重合テストが、反応媒体中において一定のモノマー組成を維持しながら行われた。論文 *Angewandte Chemie, Int Ed, 2005, Volume 44, Issue 17, pages 2593 - 2596* に基づき、実験テストに基づいて次のモデル値を決定することは可能であったが、本発明におけるモノマーの注入流速は制御されていた。

40

【0136】

【表 1】

k1/k1	1.00
k2/k1	12.66
k3/k1	13.00
k4/k1	1.39

【0137】

50

上述した数学的モデル及び上記表の定数を用いることで、この化学系で得られるマイクロ構造が推測された。下記表はこの特定のケースのシミュレーション結果のサンプルを示す。

【 0 1 3 8 】
【 表 2 】

%Et _{sq}	%units E	%units B	%Et _{sq}	%units E	%units B
1%	8%	92%	60%	51%	49%
2%	14%	86%	70%	53%	47%
5%	25%	75%	75%	54%	46%
10%	34%	66%	80%	56%	44%
15%	39%	61%	85%	59%	41%
20%	42%	58%	90%	63%	37%
25%	44%	56%	95%	71%	29%
30%	45%	55%	98%	83%	17%
40%	48%	52%	99%	90%	10%
50%	49%	51%			

10

20

【 図 1 】

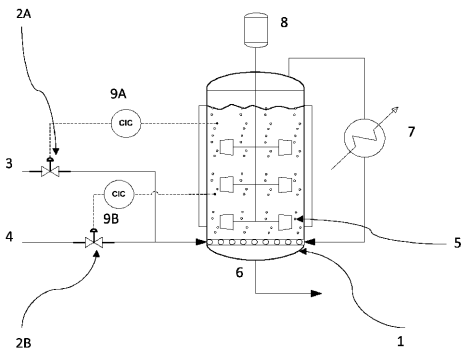


FIG. 1

【 図 2 】

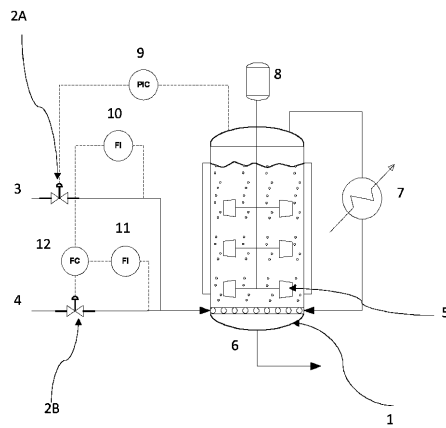


FIG. 2

【 図 3 】

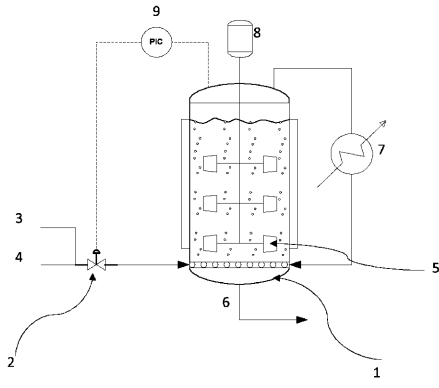


FIG. 3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/053538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F210/02 C08F4/54 ADD. C08F236/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/035639 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ATOFINA RES [BE]; MON) 29 April 2004 (2004-04-29) examples	1-3, 10-14
T	----- MARIO BRUZZONE ET AL: "Ethylene-butadiene copolymers", MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS., vol. 179, no. 9, 1 September 1978 (1978-09-01), pages 2173-2185, XP055294677, CH ISSN: 0025-116X, DOI: 10.1002/macp.1978.021790906 ----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
13 March 2017		20/03/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Thomas, Dominik

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/053538

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>THUILLIEZ J ET AL: "ansa-Bis(fluorenyl)neodymium Catalysts for Cyclopolymerization of Ethylene with Butadiene", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 42, no. 11, 9 June 2009 (2009-06-09), pages 3774-3779, XP001523727, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA9003852 Polymerization Procedure; page 3775, column 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>EP 2 599 808 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 5 June 2013 (2013-06-05) paragraph [0008] paragraph [0011] paragraph [0019] paragraph [0016] paragraph [0025] - paragraph [0027] example 4 paragraph [0104] claim 8</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/053538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 2004035639 A1	29-04-2004	AU 2003286138 A1	04-05-2004		
		BR 0315380 A	23-08-2005		
		CA 2502345 A1	29-04-2004		
		CN 1711292 A	21-12-2005		
		CN 101045770 A	03-10-2007		
		EP 1554321 A1	20-07-2005		
		JP 5301073 B2	25-09-2013		
		JP 2006503141 A	26-01-2006		
		KR 20050101157 A	20-10-2005		
		RU 2312870 C2	20-12-2007		
		US 2005239639 A1	27-10-2005		
		WO 2004035639 A1	29-04-2004		
		EP 2599808 A1	05-06-2013	BR 112013002290 A2	24-05-2016
				CN 103140521 A	05-06-2013
EP 2599808 A1	05-06-2013				
JP 5775872 B2	09-09-2015				
RU 2013108956 A	10-09-2014				
US 2013211032 A1	15-08-2013				
WO 2012014420 A1	02-02-2012				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053538

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F210/02 C08F4/54 ADD. C08F236/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2004/035639 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ATOFINA RES [BE]; MON) 29 avril 2004 (2004-04-29) exemples	1-3, 10-14
T	----- MARIO BRUZZONE ET AL: "Ethylene-butadiene copolymers", MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS., vol. 179, no. 9, 1 septembre 1978 (1978-09-01), pages 2173-2185, XP055294677, CH ISSN: 0025-116X, DOI: 10.1002/macp.1978.021790906 ----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
13 mars 2017	20/03/2017	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Thomas, Dominik	

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053538

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>THUILLIEZ J ET AL: "ansa-Bis(fluorenyl)neodymium Catalysts for Cyclopolymerization of Ethylene with Butadiene", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 42, no. 11, 9 juin 2009 (2009-06-09), pages 3774-3779, XP001523727, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA9003852 Polymerization Procedure; page 3775, colonne 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>EP 2 599 808 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 5 juin 2013 (2013-06-05) alinéa [0008] alinéa [0011] alinéa [0019] alinéa [0016] alinéa [0025] - alinéa [0027] exemple 4 alinéa [0104] revendication 8</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053538

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication			
WO 2004035639	A1	29-04-2004	AU 2003286138	A1 04-05-2004			
			BR 0315380	A 23-08-2005			
			CA 2502345	A1 29-04-2004			
			CN 1711292	A 21-12-2005			
			CN 101045770	A 03-10-2007			
			EP 1554321	A1 20-07-2005			
			JP 5301073	B2 25-09-2013			
			JP 2006503141	A 26-01-2006			
			KR 20050101157	A 20-10-2005			
			RU 2312870	C2 20-12-2007			
			US 2005239639	A1 27-10-2005			
			WO 2004035639	A1 29-04-2004			

			EP 2599808	A1	05-06-2013	BR 112013002290	A2 24-05-2016
CN 103140521	A 05-06-2013						
EP 2599808	A1 05-06-2013						
JP 5775872	B2 09-09-2015						
RU 2013108956	A 10-09-2014						
US 2013211032	A1 15-08-2013						
WO 2012014420	A1 02-02-2012						

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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(74) 代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治

(74) 代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫

(74) 代理人 100123777
弁理士 市川 さつき

(74) 代理人 100111796
弁理士 服部 博信

(72) 発明者 パチェコ ヌーノ
フランス 63040 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニュファクチュール
フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュラン ディージーディーノピーアイ - エフ 3 5

(72) 発明者 テュイリエ ジュリアン
フランス 63040 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニュファクチュール
フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュラン ディージーディーノピーアイ - エフ 3 5

Fターム(参考) 3D131 AA01

4J002 AC021 BB101 GN01

4J011 AA07 AB02 AB04 BA01 BA05 BB01 BB04 BB09 BB17 BB18
HA03 HB02 HB04 HB06 HB12 HB14 HB22

4J100 AA02P AS02Q CA04 CA25 DA41 FA10 FA19 FA28 FA29 FA30
FA47 JA29

4J128 AA01 AB00 AC49 AD06 AD08 AD13 BA01A BA01B BB00A BB00B
BC05B BC12A CB47A EA01 EB02 EB13 EC02 FA02 GA18