

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第5797278号  
(P5797278)

(45) 発行日 平成27年10月21日(2015.10.21)

(24) 登録日 平成27年8月28日(2015.8.28)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 36/04 (2006.01)

C O 8 F 36/04

A 2 4 B 15/32 (2006.01)

A 2 4 B 15/32

請求項の数 24 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2013-551332 (P2013-551332)	(73) 特許権者	594112886
(86) (22) 出願日	平成24年1月26日 (2012.1.26)		アール・ジェイ・レイノルズ・タバコ・カンパニー
(65) 公表番号	特表2014-508201 (P2014-508201A)		アメリカ合衆国、ノース・カロライナ・27102、ウインストン・セイレム、ノース・メイン・ストリート・401
(43) 公表日	平成26年4月3日 (2014.4.3)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/022711	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開番号	W02012/103327		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成24年8月2日 (2012.8.2)	(72) 発明者	デユベ, マイケル・フランシス
審査請求日	平成27年1月9日 (2015.1.9)		アメリカ合衆国、ノース・カロライナ・27104、ウインストン・セイレム、ノースポンド・レイン・130
(31) 優先権主張番号	13/015, 912		
(32) 優先日	平成23年1月28日 (2011.1.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タバコに由来するポリマー材料

(57) 【特許請求の範囲】

- 【請求項 1】
- ニコティアナ種の植物に由来するネオフィタジエンから調製されたポリマー。
- 【請求項 2】
- 60 %を超えるシス1, 4 - 結合を含む、請求項 1 に記載のポリマー。
- 【請求項 3】
- 80 %を超えるシス1, 4 - 結合を含む、請求項 1 に記載のポリマー。
- 【請求項 4】
- 60 %を超えるトランス1, 4 - 結合を含む、請求項 1 に記載のポリマー。
- 【請求項 5】
- 80 %を超えるトランス1, 4 - 結合を含む、請求項 1 に記載のポリマー。
- 【請求項 6】
- 20 , 000 Da から 500 , 000 Da の Mn を有する、請求項 1 に記載のポリマー。
- 【請求項 7】
- ポリマーの多分散性指数が 1.5 未満である、請求項 1 に記載のポリマー。
- 【請求項 8】
- 請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のポリマーを含むタバコ製品。
- 【請求項 9】
- 喫煙品または無煙タバコ製品である、請求項 8 に記載のタバコ製品。

## 【請求項 10】

ポリマーが、以下の少なくとも 1 つに従ってタバコ製品に組み込まれる、

- (1) タバコ材料と混和されタバコ製品に組み込まれる；
  - (2) 無煙タバコ組成物を取り囲む小袋に組み込まれる；
  - (3) ポリマーを含むカプセルの形態でタバコ製品に組み込まれる；
  - (4) タバコ製品の少なくとも 1 つの包装材料に組み込まれる、またはその表面を被覆される；および、
  - (5) フィルター付き紙巻タバコのフィルター要素に組み込まれる、
- 請求項 8 に記載のタバコ製品。

## 【請求項 11】

10

ニコティアナ種の植物に由来するネオフィタジエンを、アニオン重合開始剤、ラジカル開始剤、およびチーグラ・ナッタ触媒からなる群から選択される 1 種または複数の試薬と反応させるステップを含む、ニコティアナ種の植物に由来するネオフィタジエンを重合する方法。

## 【請求項 12】

反応ステップがネオフィタジエンを 1 種または複数のアニオン重合開始剤と反応させるステップを含む、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

1 種または複数のアニオン重合開始剤がリチウム系化合物を含む、請求項 12 に記載の方法。

20

## 【請求項 14】

リチウム系化合物が  $n$  - ブチルリチウムである、請求項 13 に記載の方法。

## 【請求項 15】

反応ステップがネオフィタジエンを 1 種または複数のラジカル開始剤と反応させるステップを含む、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 16】

1 種または複数のラジカル開始剤が、過酸化物、アゾ化合物および過硫酸塩からなる群から選択される試薬を含む、請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

ラジカル開始剤が、加熱、光分解、酸化還元反応、解離または電離放射線によって活性化される、請求項 15 に記載の方法。

30

## 【請求項 18】

反応ステップがネオフィタジエンをチーグラ・ナッタ触媒を含む触媒と反応させるステップを含む、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 19】

チーグラ・ナッタ触媒がチタン化合物およびアルミニウム化合物を含む、請求項 18 に記載の方法。

## 【請求項 20】

チタン化合物が塩化チタン (IV) または塩化チタン (III) であり、アルミニウム化合物が、ジアルキルアルミニウムヒドライド、ジアルキルアルミニウムハライド、またはトリアルキルアルミニウム化合物である、請求項 19 に記載の方法。

40

## 【請求項 21】

アルミニウム化合物が、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドライド、ジエチルアルミニウムクロリド、またはジイソブチルアルミニウムクロリドである、請求項 20 に記載の方法。

## 【請求項 22】

重合されたネオフィタジエンを架橋するステップをさらに含む、請求項 11 に記載の方法。

## 【請求項 23】

架橋ステップが重合されたネオフィタジエンを、硫黄を含む加硫剤と反応させるステッ

50

プを含む、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

ニコティアナ種の植物からのネオフィタジエン含有抽出物を単離するステップをさらに含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タバコから作製されるもしくはそれに由来する生成物、またはそうでなければタバコを組み込んだ生成物に関し、ヒトの消費を意図する。ニコティアナ種の植物または植物の一部から得られる、またはそれに由来する原料または成分は非常に興味深い。

10

【背景技術】

【0002】

紙巻タバコなどの普及している喫煙品は、実質的に円筒形のロッド形状の構造を有しており、巻紙に包まれた、細かく刻まれたタバコ（例えば切り込み充填材形態で）などの、一分量の、一巻の、または、一列の喫煙に適した材料を含み、それによっていわゆる「タバコロッド」を形成する。通常、紙巻タバコは、タバコロッドと端部と端部の関係で配列した円筒形のフィルター要素を有する。通常、フィルター要素は、可塑化酢酸セルロース細片を備え、細片は「詰め物包み」として知られる紙材料で囲まれている。ある種の紙巻タバコは複数のセグメントを有するフィルター要素を備え、これらセグメントの1つが活性炭粒子を含んでもよい。通常、フィルター要素は、「チップペーパー」として知られる周りを囲む包装材料を用いて、タバコロッドの一端部に取り付けられる。引き出された主流煙を周囲空気希釈するためにチップ材料および詰め物包みを穿孔することが望ましい。煙草は、その一端部に火をつけ、タバコロッドを燃やすことで喫煙者によって使用される。喫煙者は、煙草の他端部（例えば、フィルター端部）を吸うことで、彼/彼女の口に主流煙を受け取る。

20

【0003】

紙巻タバコ製造に使用されるタバコは、ブレンド形態で通常使用される。例えば、一般に「アメリ坎ブレンド」と呼ばれる特定の普及しているタバコブレンドは、熱風乾燥タバコ、バーレータバコ、およびオリエンタルタバコの、ならびに、多くの場合、再構成タバコおよび加工タバコ幹などの特定の加工タバコの混合物を含む。特定の紙巻タバコ銘柄の製造のために使用されるタバコブレンド中の各タイプのタバコの正確な量は銘柄毎に変化する。しかし、多くのタバコブレンドに関して、熱風乾燥タバコが比較的大きな割合のブレンドを構成しているが、オリエンタルタバコは比較的小さい割合である。例えば、Tobacco Encyclopedia, Vokes (Ed.) p. 44-45 (1984), Browne, The Design of Cigarettes, 3<sup>rd</sup> Ed., p. 43 (1990) および Tobacco Production, Chemistry and Technology, Davis et al. (Eds.) p. 346 (1999) を参照のこと。

30

【0004】

タバコは、いわゆる「無煙の」形態でも楽しむことができる。特に普及している無煙タバコ製品は、加工タバコまたはタバコ含有配合物の何らかの形態を利用者の口に挿入することにより用いられる。様々な種類の無煙タバコ製品は、そのそれぞれが参照によって本明細書に組み込まれる、Schwartzの米国特許第1,376,586号; Leviの米国特許第3,696,917号; Pittmanらの米国特許第4,513,756号; Sensabaugh, Jr.らの米国特許第4,528,993号; Storyらの米国特許第4,624,269号; Townsendの米国特許第4,987,907号; Sprinkle, IIIらの米国特許第5,092,352号; および Whiteらの米国特許第5,387,416号; Stricklandらの米国特許出願公開第2005/0244521号; Engstromの米国特許出願公開第2008/0196730号; および Kumarらの米国特許出願公開第2009/0293889号;

40

50

Arnarppらの国際出願PCT国際公開第04/095959号；Atchleyらの国際出願PCT国際公開第05/063060号；Bjorkholmの国際出願PCT国際公開第05/016036号；およびQuinterらの国際出願PCT国際公開第05/041699号に述べられている。例えば、無煙タバコ配合物、原料の種類、および加工の方法論は、そのそれぞれが参照によって本明細書に組み込まれる、Atchleyらの米国特許第6,953,040号および第7,032,601号を参照のこと。

【0005】

長年の間、タバコ製品に関して様々な添加剤が、タバコ製品中のタバコ材料の全体の特性または性質を改変するために使用されてきた。例えば、添加剤は、タバコ材料の化学作用または知覚の特性を改変するために、または、喫煙に適したタバコ材料の場合には、タバコ材料を含む喫煙品によって発生する主流煙の化学作用、または知覚の特性を改変するために使用されてきた。幾つかの事例において、添加剤は、所望の色彩もしくは視覚的特性、所望の感覚特性、または所望の物理的性質もしくは手触りをタバコ製品に与えるために使用することができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第1376586号明細書

【特許文献2】米国特許第3696917号明細書

【特許文献3】米国特許第4513756号明細書

20

【特許文献4】米国特許第4528993号明細書

【特許文献5】米国特許第4624269号明細書

【特許文献6】米国特許第4987907号明細書

【特許文献7】米国特許第5092352号明細書

【特許文献8】米国特許第5387416号明細書

【特許文献9】米国特許出願公開第2005/0244521号明細書

【特許文献10】米国特許出願公開第2008/0196730号明細書

【特許文献11】米国特許出願公開第2009/0293889号明細書

【特許文献12】国際公開第2004/095959号

【特許文献13】国際公開第2005/063060号

30

【特許文献14】国際公開第2005/016036号

【特許文献15】国際公開第2005/041699号

【特許文献16】米国特許第6953040号明細書

【特許文献17】米国特許第7032601号明細書

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Tobacco Encyclopedia, Voges (Ed.) p. 44 - 45 (1984)

【非特許文献2】Browne, The Design of Cigarettes, 3rd Ed., p. 43 (1990)

40

【非特許文献3】Tobacco Production, Chemistry and Technology, Davis et al. (Eds.) p. 346 (1999)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

タバコ製品、またはその包装の特性および性質を、特に喫煙品および/または無煙タバコ製品に関して改変する方法を提供することは望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

本発明は、置換 1, 3 - ブタジエンから調製されるポリマーを提供する。特定の実施形態において、置換 1, 3 - ブタジエンは、天然に存在する植物、例えばニコチアナ種の植物から単離される。幾つかの実施形態において、本発明は、喫煙品および無煙タバコ製品などの様々なタバコ製品に使用されるタバコ組成物中への組み込みに有用なニコチアナ種（例えば、タバコ由来の材料）から単離される重合化合物を含む材料を提供する。

【0010】

本発明の幾つかの特定の態様において、ネオフィタジエン（3 - メチレン - 7, 11, 15 - トリメチル - 1 - ヘキサデセン）から調製されるポリマーが提供される。幾つかの実施形態において、ニコチアナ種の植物に由来するネオフィタジエンから調製されるポリマーが提供される。

10

【0011】

幾つかの実施形態において、ポリマー鎖上の置換基の立体化学は制御される。例えば、本ポリマーは、約 60 % を超える、または約 80 % を超えるシス 1, 4 - 結合を含むことができる。代替として、本ポリマーは、約 60 % を超えるトランス 1, 4 - 結合または約 80 % を超えるトランス 1, 4 - 結合を含むことができる。

【0012】

本発明によって提供されるポリマーの分子量は変動し得る。例えば、特定の実施形態において、約 20,000 Da と約 500,000 Da の間の  $M_n$  を有する、ネオフィタジエンから調製されるポリマーが提供される。特定の実施形態において、ポリマー試料内の分子量分布は比較的低い。例えば、ポリマーの多分散性指数が約 1.5 未満であるポリマー試料を提供することができる。

20

【0013】

別の態様において、本発明は、ニコチアナ種の植物に由来する置換 1, 3 - ブタジエンから調製されるポリマーを含むタバコ製品を提供する。例示のタバコ製品は喫煙品および無煙タバコ製品を含む。一実施形態において、本ポリマーは、タバコ材料と混和されタバコ製品中に組み込まれる。別の実施形態において、本ポリマーは無煙タバコ組成物を取り囲む小袋に組み込まれる。また別の実施形態において、タバコ製品はカプセルを含み、そのカプセルは、本発明のポリマーを（例えばカプセル壁の成分として、またはカプセル内部の香料と混和され）含む。なおさらなる実施形態において、タバコ製品は、1 つまたは複数の包装材料を含み、本ポリマーは、少なくとも 1 つの包装材料に、組み込まれる、またはその表面に被覆される。例えば、本ポリマーは、1 つまたは複数の包装材料を固定する接着性組成物に使用することができ、または、チップ材料の外部で唇リリース被膜の一部として使用することができる。別の実施形態において、タバコ製品はフィルター要素を含むフィルター付き紙巻タバコであり、フィルター要素はポリマーを（例えば繊維の形態で、または繊維状材料の構成要素として）含む。

30

【0014】

本発明の他の態様において、置換 1, 3 - ブタジエンの重合の方法が提供される。例えば、本発明は、ニコチアナ種の植物に由来する置換 1, 3 - ブタジエンを重合する方法であって、ニコチアナ種の植物に由来する置換 1, 3 - ブタジエンを、アニオン重合開始剤、ラジカル開始剤、およびチーグラー・ナッタ触媒からなる群から選択される 1 種または複数の試薬と反応させるステップを含む方法を提供する。置換 1, 3 - ブタジエンを重合する方法は変動し得る。例えば、置換 1, 3 - ブタジエンは、アニオン、ラジカル、または配位重合によって重合することができる。特定の実施形態において、重合は、ネオフィタジエンを、リチウム系化合物（例えば、 $n$  - ブチルリチウム）を含むことができる 1 種または複数のアニオン重合開始剤と反応させるステップを含む。特定の実施形態において、重合は、ネオフィタジエンを、過酸化物、アゾ化合物、および過硫酸塩からなる群から選択される試薬を含むことができる 1 種または複数のラジカル開始剤と反応させるステップを含む。ラジカル開始剤は、例えば、加熱、光分解、還元酸化反応、解離、または電離放射線によって活性化することができる。特定の実施形態において、ネオフィタジエンを重合は、チーグラー・ナッタ触媒を含む触媒と反応させるステップを含む。幾つかの

40

50

実施形態において、チーグラー・ナッタ触媒は、チタン化合物（例えば、塩化チタン（Ⅳ）または塩化チタン（Ⅲ））、およびアルミニウム化合物（例えば、ジアルキルアルミニウムヒドリド、ジアルキルアルミニウムハライド、またはトリアルキルアルミニウム化合物）を含む。特に、アルミニウム化合物は、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムクロリド、またはジイソブチルアルミニウムクロリドを含み得る。

#### 【 0 0 1 5 】

特定の実施形態において、置換 1, 3 - ブタジエンを重合する方法は、重合した置換 1, 3 - ブタジエンを架橋するステップをさらに含む。そのような架橋は、例えば、重合したネオフィタジエンを、硫黄を含む加硫剤と反応させるステップを含む。

10

#### 【 0 0 1 6 】

一態様において、本発明の方法は、例えば、本明細書に記載される抽出技法を使用してニコティアナ種の植物からの置換 1, 3 - ブタジエン含有抽出物を単離するステップをさらに含む。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明の実施形態の理解を得るために、添付図面が参照されるが、これは必ずしも一定の縮尺で描かれていず、また参照番号は、本発明の例示の実施形態の構成要素を指す。図面は単なる例示であり、本発明を限定するものと解釈されるべきでない。

#### 【 図面の簡単な説明 】

#### 【 0 0 1 8 】

20

【 図 1 】紙巻タバコの喫煙に適した材料、包装材料構成要素、およびフィルター要素を示す、紙巻タバコの形態を有する喫煙品の分解透視図である。

【 図 2 】無煙タバコ組成物を充填した外側の小袋を示す、製品の幅にわたって描いた、無煙タバコ製品の実施形態の断面図である。

#### 【 発明を実施するための形態 】

#### 【 0 0 1 9 】

ここで、本発明は、以下により完全に記載される。しかしながら、本発明は様々な形態で具現することができ、本明細書において述べられる実施形態に限定されるものと解釈されるべきでない。むしろ、本開示が単に完全であり、当業者に本発明の範囲を完全に伝達するように、これらの実施形態が提供される。本明細書およびクレームにおいて使用される場合、単数形「 a 」、「 a n 」および「 t h e 」は、文脈が明示しなければ、複数の指示物を含む。「乾燥重量パーセント」または「乾燥重量基準」に対する言及は、乾燥原料（すなわち、水以外のすべての原料）に基づく重量を指す。

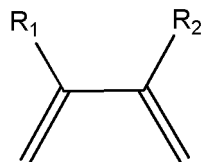
30

#### 【 0 0 2 0 】

置換 1, 3 - ブタジエンは、以下の構造を有する任意の化合物を指す。

#### 【 0 0 2 1 】

#### 【 化 1 】



40

【 式中、 $R_1$  および  $R_2$  は、H、および場合によって置換されたアルキル鎖（例えば、C 1 - 20 アルキル鎖）から独立して選択され、ここで、 $R_1$  および  $R_2$  の少なくとも 1 個は H ではない。】。本明細書において使用される場合、アルキルは、飽和、直鎖、分岐または環状の炭化水素基を意味する。アルキル鎖は、例えば、C 1 - 6 アルキル、C 1 - 6 アルコキシ、ハロ（例えば、Cl、F、Br、および I）；ハロゲン化アルキル（例えば、 $CF_3$ 、2 - Br - エチル、 $CH_2F$ 、 $CH_2Cl$ 、 $CH_2CF_3$ 、または  $CF_2CF_3$ ）；ヒドロキシル；アミノ；カルボキシラート；カルボキサミド；アルキルアミノ；アリールアミノ；アルコキシ；アリールオキシ；ニトロ；アジド；シアノ；チオ；スルホン

50

酸；スルファート；ホスホン酸；ホスファート；および／またはホスホナート基で場合によって置換されていてもよい。

#### 【0022】

置換1, 3 - ブタジエンは任意の供給源から得ることができる。特定の好ましい実施形態において、置換1, 3 - ブタジエンは、植物（例えば、植物の根、幹、葉、および／または、花）の1つまたは複数の部分から得られるかまたは由来する。本明細書において提供される記載は、ニコチアナ種の植物からの置換1, 3 - ブタジエンの単離に焦点を当てるが、しかしその記載が限定するようには意図されない。本発明によれば、置換1, 3 - ブタジエンは、任意の天然起源から得ることができるか、または合成的に調製することができる。

10

#### 【0023】

置換1, 3 - ブタジエンがニコチアナ種の植物から得られる実施形態において、ニコチアナ種からの植物の選択は変動し得る。様々な種類のタバコの生長の実務および収穫の実務についての記載は、参照によって本明細書に組み込まれる、Tobacco Production, Chemistry and Technology, Davis et al. (Eds.) (1999)に述べられている。ニコチアナ種からの様々な代表的な種類の植物は、Goodspeed, The Genus Nicotiana, (Chonica Botanica) (1954); Sensabaugh, Jr.らの米国特許第4,660,577号; Whiteらの米国特許第5,387,416号およびLawsonらの米国特許第7,025,066号; Marshallらの米国特許出願公開第2006/0037623号およびLawrence, Jr.の米国特許出願公開第2008/0245377号に述べられており、これらは、参照によって本明細書に組み込まれる。本発明に使用される材料の特定のニコチアナ種は変動し得る。特に関心があるのは、N.アラタ(alata)、N.アレンツイ(arentsii)、N.エクセルシオル(excelsior)、N.フォルゲティアナ(forgetiana)、N.グラウカ(glauca)、N.グルティノサ(glutinosa)、N.ゴッセイ(gosseii)、N.カワカミイ(kawakamii)、N.クニグティアナ(knightiana)、N.ラングスドルフィ(langsdorffii)、N.オトボラ(otophora)、N.セトケッリ(setchellii)、N.シルウエストリス(sylvestris)、N.トメントサ(tomentosa)、N.トメントシフォルミス(tomentosiformis)、N.ウンドユラタ(undulata)、およびN.クスサンデラエ(xsanderiae)である。また関心があるのは、N.アフリカナ(africana)、N.アムプレクシカウリス(amplexicaulis)、N.ベナビデシイ(benavidesii)、N.ボナリエンシス(bonariensis)、N.デブネユ(debneyi)、N.ロングフロラ(longiflora)、N.マリティナ(martiana)、N.メガロシフォン(megalosiphon)、N.オッキデンタリス(occidentalis)、N.パニクラタ(paniculata)、N.ブルムバギニフォリア(plumbaginifolia)、N.ライモンディイ(raimondii)、N.ロスラタ(rosulata)、N.ルスティカ(rustica)、N.シムランス(simulans)、N.ストックトニイ(stocktonii)、N.スアウェオレンス(suaveolens)、N.タバクム(tabacum)、N.ウムブラティカ(umbratica)、N.ウェルティナ(velutina)、およびN.ウィガンディオイデス(wigandoides)である。ニコチアナ種からの他の植物は、N.アカウリス(acaulis)、N.アクミナタ(acuminata)、N.アッテヌアタ(attenuata)、N.ベンタミアナ(benthamiana)、N.コウニコラ(cavicola)、N.クレウエランディイ(clevelandii)、N.コルディフォリア(cordifolia)、N.コリウムボサ(corymbosa)、N.フラグランシス(fragrans)、N.グッドスピーディイ(goodspediis)、N.リネアリス(linearis)、N.ミエルシイ(miersii)

20

30

40

50

)、N.ヌディカウリス(*nudicaulis*)、N.オプトウシフォリア(*obtusifolia*)、N.オクシデンタリス亜種ヘルスペリス(*occidentalis subsp. Hersperis*)、N.パウキフロラ(*pauciflora*)、N.ペトゥニオイデス(*petunioides*)、N.クワドリワルウィス(*quadrivalvis*)、N.レパンダ(*repanda*)、N.ロトゥンディフォリア(*rotundifolia*)、N.ソラニフォリア(*solanifolia*)およびN.スpegazziniiを含む。

#### 【0024】

ニコティアナ種は、遺伝子変化または交配技法(例えば、タバコ植物は、遺伝子的に操作するか、または交配して、成分、特性または特質の産生を増加または低下させることができる)を使用して誘導することができる。例えば、そのすべてが参照によって本明細書に組み込まれる、Fitzmauriceらの米国特許第5,539,093号;Wahabらの米国特許第5,668,295号;Fitzmauriceらの米国特許第5,705,624号;Weiglの米国特許第5,844,119号;Dominguezらの米国特許第6,730,832号;Liuらの米国特許第7,173,170号;Colliverらの米国特許第7,208,659号およびBennigらの米国特許第7,230,160号;Conklingらの米国特許出願公開第2006/0236434号;およびNielsenらの国際出願PCT国際公開第2008/103935号に述べられている植物の遺伝子変化の種類を参照のこと。

#### 【0025】

ニコティアナ種の植物の少なくとも一部は、未熟な形態で用いることができる。すなわち、植物、またはその植物の少なくとも一部は、熟しているまたは成熟していると普通見なされる段階に到達する前に収穫することができる。したがって、例えば、タバコが芽の状態である、葉形成を開始している、または開花し始めているなどの時にタバコを収穫することができる。ニコティアナ種の植物の少なくとも一部は、成熟した形態で用いることができる。すなわち、植物(または植物の一部)が熟しているまたは熟れすぎていると伝統的に見なされる段階に到達した時に、収穫することができる。したがって、例えば、農民によって従来通り用いられるタバコ収穫技法の使用によって、オリエンタルタバコは収穫することができ、パーレータバコは収穫することができ、またはバージニアタバコ葉は、収穫するかまたは茎の位置から摘み取ることができる。

#### 【0026】

本発明によると一実施形態において、1種または複数の置換1,3-ブタジエンは、少なくとも1つのニコティアナ種の植物の成分から単離される。置換1,3-ブタジエンは、そのような植物の任意の成分から単離することができる。例えば、置換1,3-ブタジエンは、植物の葉、幹、茎、根、および/または、花から単離することができる。

#### 【0027】

タバコ植物は、1,3-ブタジエン含量を極大化するように設計された条件下に生長させることができる。例えば、肥料の選択は、植物中の置換1,3-ブタジエンの含量に影響を与えることができる。タバコ植物は、温室、生育室、または戸外の畑で生長させるか、または水耕法で生長させることができる。

#### 【0028】

一実施形態において、1種または複数の置換1,3-ブタジエンはニコティアナ種の植物から単離される。置換1,3-ブタジエンは、植物から何らかの手段によって単離することができる。例えば、特定の化合物またはその混合物は、一般に1つまたは複数の生産工程(例えば極性溶媒、有機溶媒、または超臨界流体を使用する溶媒抽出)、クロマトグラフィー、蒸留、濾過、再結晶化、および/または溶媒-溶媒分配によって植物から単離される。例示の抽出および分離の溶媒または担体は、水、アルコール(例えば、メタノールまたはエタノール)、炭化水素(例えば、ヘプタンおよびヘキサン)、ジエチルエーテル、塩化メチレンおよび超臨界二酸化炭素を含む。ニコティアナ種から成分を抽出するのに有用な例示の技法は、そのすべてが参照によって本明細書に組み込まれる、Fior



の米国特許第4,144,895号;Osborne,Jr.らの米国特許第4,150,677;Reidの米国特許第4,267,847号;Wildmanらの米国特許第4,289,147号;Brummerらの米国特許第4,351,346号;Brummerらの米国特許第4,359,059号;Mullerの米国特許第4,506,682号;Keritsisの米国特許第4,589,428号;Sogaらの米国特許第4,605,016号;Pouloseらの米国特許第4,716,911号;Niven,Jr.らの米国特許第4,727,889;Bernasekらの米国特許第4,887,618号;Clappらの米国特許第4,941,484号;Faggらの米国特許第4,967,771号;Robertsonらの米国特許第4,986,286号;Faggらの米国特許第5,005,593号;Grubbsらの米国特許第5,018,540号;Whiteらの米国特許第5,060,669号;Faggの米国特許第5,065,775号;Whiteらの米国特許第5,074,319号;Whiteらの米国特許第5,099,862号;Whiteらの米国特許第5,121,757号;Faggの米国特許第5,131,414号;Munozらの米国特許第5,131,415号;Faggの米国特許第5,148,819号;Kramerの米国特許第5,197,494号;Smithらの米国特許第5,230,354号;Faggの米国特許第5,234,008号;Smithの米国特許第5,243,999号;Raymondらの米国特許第5,301,694号;Gonzalez-Parraらの米国特許第5,318,050号;Teagueの米国特許第5,343,879号;Newtonの米国特許第5,360,022号;Clappらの米国特許第5,435,325号;Brinkleyらの米国特許第5,445,169号;Lauterbachの米国特許第6,131,584号;Kierulffらの米国特許第6,298,859号;Muaらの米国特許第6,772,767号;およびThompsonの米国特許第7,337,782号に記載されている。また、参照によって本明細書に組み込まれる、Brandt et al., LC-GC Europe, p. 2-5 (March, 2002)およびWellings, A Practical Handbook of Preparative HPLC (2006)に述べられている分離技法の種類を参照のこと。

#### 【0029】

ニコチアナ種の植物から特定の化合物を単離するために使用される分離法は、参照によって本明細書に組み込まれる、Ishikawa et al., Chem. Pharm. Bull., 50, 501-507 (2002);Tienpont et al., Anal. Bioanal. Chem., 373, 46-55 (2002);Ochiai, Gerstel Solutions Worldwide, 6, 17-19 (2006);Coleman, III, et al., J. Sci. Food and Agric., 84, 1223-1228 (2004);Coleman, III et al., J. Sci. Food and Agric., 85, 2645-2654 (2005);Pawliszyn, ed., Applications of Solid Phase Microextraction, RSC Chromatography Monographs, (Royal Society of Chemistry, UK) (1999);Sahraoui et al., J. Chrom., 1210, 229-233 (2008);およびRaymondらの米国特許第No.5,301,694号に述べられている種類の処理をさらに必要とする。

#### 【0030】

特に、特定の実施形態において、ニコチアナ種の植物は、精油の調製において通常適用される蒸留工程にかけられる。例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、Engineers India Res. Inst., Essential Oils Processes and Formulations Handbook, 2003を参照のこと。

## 【 0 0 3 1 】

特定の一実施形態において、置換 1, 3 - ブタジエンは、乾き蒸気蒸留法によってニコティアナ種の植物から単離される。通常、乾き蒸気蒸留において、乾き蒸気（無水）は、材料（ここでは、ニコティアナ種の植物）に通される。水蒸気は凝縮し、分離することができる水層および油層を含む凝縮液が得られる。通常 1 種または複数の置換 1, 3 - ブタジエンを含む油層は、本発明による 1 種または複数の置換 1, 3 - ブタジエンの供給源として使用することができる。

## 【 0 0 3 2 】

幾つかの実施形態において、1 種または複数の置換 1, 3 - ブタジエンは、蒸留工程中に収集された廃液流れから単離することができる。水蒸気蒸留工程からの廃水は処理して、1 種または複数の置換 1, 3 - ブタジエンを含有する試料を得ることができる。例えば、廃水成分を濃縮して水を除去し、1 種または複数の有機溶媒を添加して何らかの残存する化合物を溶解する。廃水に存在し得る 1 種または複数の置換 1, 3 - ブタジエンを溶解することができる任意の有機溶媒をこの目的に使用することができる（ヘキサン、メチル - t - ブチルエーテル（MTBE）、および / またはメタノールを含むがこれらに限定されない）。有機溶媒を除去して、1 種または複数の置換 1, 3 - ブタジエンを含み得る混合物が得られる。

## 【 0 0 3 3 】

置換 1, 3 - ブタジエンは互いに分離することができ、またはそうでなければ個別の化合物の化学種または混合物に分別することができる。ニコティアナ種の植物から単離される生成物が複数の化合物を含み得るので、単離された生成物は、上記に参照として提供された 1 つまたは複数の抽出技法を使用して（例えば、様々なクロマトグラフィー法）さらに処理され、本明細書に記載される重合工程にかけるために 1 種または複数の置換 1, 3 - ブタジエンをさらに単離する。

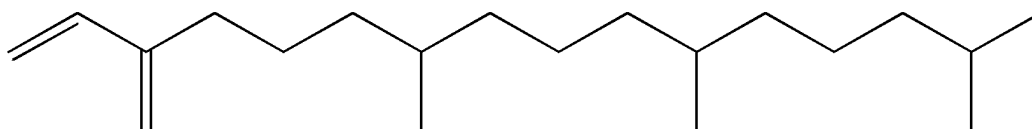
## 【 0 0 3 4 】

特定の実施形態において、置換 1, 3 - ブタジエンは比較的高純度の形態で提供される。例えば、重合は、高純度の置換 1, 3 - ブタジエン（例えば約 85 重量%を超える、約 90 重量%を超える、約 95 重量%を超える、約 98 重量%を超える、約 99 重量%を超える前記置換 1, 3 - ブタジエン）の試料で実施することができ、または、置換 1, 3 - ブタジエンおよびニコティアナ種の植物から単離された 1 種または複数の追加の化合物（例えば、1 種または複数の追加の置換 1, 3 - ブタジエン）を含む試料で実施することができる。特定の実施形態において、重合はネオフィタジエンを含むフィタジエンの単離された混合物で実施されてもよい。好ましい一実施形態において、置換 1, 3 - ブタジエンは、

$R_1 = H$  および  $R_2 = (CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)_2$  である、以下に示されるようなネオフィタジエンである。

## 【 0 0 3 5 】

## 【化 2】



## 【 0 0 3 6 】

用途はネオフィタジエンに焦点を当てるが、他の置換 1, 3 - ブタジエンは、ニコティアナ種の植物中に通常存在し、本明細書に記載されるような重合にかけることができる。例えば、タバコおよび / またはタバコ煙中に存在すると報告された 1, 3 - ジエン官能基を含有する他の化合物は、参照によって本明細書に組み込まれる Rodgman et al., The Chemical Components of Tobacco and Tobacco Smoke, CRC Press (2009) に報告されている。さらに、ネオフィタジエンを加熱すると、追加の置換 1, 3 - ブタジエンを形成

することができ、これはまた本明細書に記載される本発明の方法の内に包含されることを意図する。

#### 【0037】

特定の実施形態において、置換1, 3-ブタジエン、例えば、ネオフィタジエンは、上記のようにニコティアナ種からの植物の1つまたは複数の部分から単離される。例えば、ネオフィタジエンは、超臨界CO<sub>2</sub>、ジエチルエーテル、または酢酸エチルでの抽出によって特定のタバコの種類から単離された。参照によって本明細書に組み込まれるNiko et al., Chemical Composition of the Ether and Ethyl Acetate Extracts of Serbian Selected Tobacco Types: Yaka, Prilep and Otlja, J. Essential Oil Res. 18(5): 562-565 (2006)を参照のこと。しかし、任意の供給源からのネオフィタジエンを使用することができる。幾つかの実施形態において、ネオフィタジエンは、例えば、そこからの精油の蒸留によって他の植物から回収することができる。参照によって本明細書に組み込まれるHavkin-Frenkelらの米国特許出願公開第2008/0254149号を参照のこと。ネオフィタジエンが回収することができる幾つかの特定の植物は、藻(Plaza et al., J. Pharm. Biomed. Anal. (2009)を参照)、アカルパ・セゲタリス(Acalpha segetalis)(Aboaba et al., Nat. Prod. Commun. 5(3): 481-3 (2010)を参照)、およびエラポグロッサム・スパチュラトゥム(Elap hoglossum Spathulatum)(Socolsky et al., ARKIVOC 347-355 (2003)を参照)、(これらは参照によって本明細書に組み込まれる)を含むがこれらに限定されない。ネオフィタジエンはまた、ブタの皮下脂肪中(Tejeda et al., Options Mediterraneennes, Series A, No. 76を参照)、および牛肉脂肪中(Watanabe et al., J. Food Sci., 73(5): C420-C425 (2008))(その両方が参照によって本明細書に組み込まれる)に見出されている。

#### 【0038】

置換1, 3-ブタジエン(天然供給源から単離される、または合成的に調製される)は、1, 3-ブタジエンの重合のための任意の公知の方法によって重合することができる。しかし1, 3-ブタジエンの重合のための公知の方法は、ブタジエンのかさ高い置換基の存在が重合挙動に作用することが知られているので、ある程度の修正が必要となり得る。共に参照によって本明細書に組み込まれる、Marconi et al., Stereospecific Polymerization of 2-substituted 1, 3-butadienes. I. Crystalline Polymers of 2-tert-butyl-1, 3-butadienes, J. Poly. Sci. Part A., 2(10): 4261-4270 (1964); およびMarconi et al., Stereospecific Polymerization of 2-substituted 1, 3-butadienes. II. Stereospecific Polymers of 2-n-Propyl-1, 3-butadienes, J. Poly. Sci. Part A., 3(1): 123-129 (1965)を参照のこと。例えば、反応時間、溶媒、触媒/開始剤、および試薬の濃度などのパラメーターは、モノマーの満足すべき重合を達成するために調節する必要があり得る。ネオフィタジエンが本明細書において例として使用される。しかし、本発明は広範囲の置換1, 3-ブタジエンに適用できる。反応条件(例えば、開始剤、触媒、溶媒、温度および/または反応時間の選択)は、ある特定の置換1, 3-ブタジエンまたはその混合物の特性を重合するように適合させるために、それに応じて調節することができる。

#### 【0039】

幾つかの実施形態において、ネオフィタジエンはアニオン重合によって重合される。通常、アニオン重合において、1, 3 - ブタジエンモノマーは、モノマーに対して求核試薬 *nucleophile* として働き、モノマーと反応する開始剤（開始反応）と混ぜ合わせる。本明細書において使用される「アニオン重合開始剤」は、反応混合物中で求核試薬として機能することができる任意の試薬を指す。アニオン重合開始剤の選択は、一部、反応における生長アニオンの安定化に依存し得る。例えば、生長アニオンがあまり強く安定化しない場合、強力な求核試薬が反応を開始させるために必要になる。しかし、生長アニオンが強く安定化する場合は、通常、弱い求核試薬が反応を開始させるのに十分である。

#### 【0040】

例えば、アニオン重合は、アルカリ金属錯体（例えば、ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、2-ナフチル*naphthyl*リチウム、および/または、4-ブチルフェニルリチウムなどの有機リチウム試薬）を含むアニオン重合開始剤を一般に用いる。特定の実施形態において、有機リチウム試薬は、1種または複数の追加の触媒（例えば、Cs、Rb、Kおよび/もしくはNa系のアルカリ金属化合物；ならびに/または、Mgおよび/もしくはBa系のアルカリ土類金属錯体）と組み合わせて使用される。例えば、そのすべてが参照によって本明細書に組み込まれる、Kamienskiらの米国特許第3,646,231号および第3,822,219号；Hargisらの米国特許第3,992,561号；Halasaらの米国特許第4,225,690号；およびPattersonらの米国特許第5,037,912号を参照のこと。特定の実施形態において、アニオン重合開始剤は、幾つかの実施形態において1種または複数の追加の成分（例えば、BaまたはK化合物）と組み合わせて使用することができるMg系錯体を含む。例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、Hargisらの米国特許第3,846,385号を参照のこと。特定の実施形態において、本発明による有用なアニオン重合開始剤は、共有結合またはイオン性の金属アミド、アルコキシド、水酸化物、シアン化物、ホスフィン、アミン、および/または、グリニャール試薬を含む有機金属化合物を含む。

#### 【0041】

アニオン重合は、鎖生長反応を停止するために通常終了しなければならない。重合を終了するために添加される化合物は、ポリマーの生長反応を停止するのに十分な任意の化合物（複数可）であってもよい。例えば、水、アルコール、分子酸素、二酸化炭素、またはその混合物を重合反応を終了するために導入することができる。

#### 【0042】

幾つかの実施形態において、ネオフィタジエンは遊離ラジカル重合によって重合される。一般に、遊離ラジカル重合において、遊離ラジカル種が形成され、このラジカルがモノマーを攻撃し、電子が鎖末端に移動し、続いてこれは別のモノマーを攻撃することができて鎖生長反応が可能になる。遊離ラジカル重合は、通常、ラジカル開始剤、モノマー、および幾つかの反応においては、1種または複数の触媒を用いる。

#### 【0043】

本明細書において使用される用語「ラジカル開始剤」は、重合を開始および/または持続するために使用される、反応して1種または複数の遊離ラジカルを形成することができる何らかの分子を指す。ラジカル開始剤は、例えば、有機過酸化物（例えば、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、メチルエチルケトンペルオキシド、または様々なアルキル水素ペルオキシド）、アゾ化合物（例えば、2,2'-アゾ-ビス-イソブチリルニトリル（AIBN））、過硫酸塩、金属ヨウ化物、金属アルキル、および/またはハロゲン化アルキルを含むことができる。ラジカル開始剤は、1種または複数の遊離ラジカルをそこから得ることができる何らかの方法によって活性化することができる。例えば、ラジカル開始剤は、加熱によって、光分解によって、酸化還元反応（例えば、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、または $\text{Cu}^{+}$ などの還元剤による過酸化水素の還元）によって、解離（例えば水溶液中の過硫酸塩の解離）によって；電離放射線（例え

ば、 $\cdot$ 、 $\cdot$ 、またはs線)によって、または電気分解(例えば、モノマーおよび電解液ラジカル開始剤の両方が溶液中で合せられる場合、モノマーは陰極で電子を受取ることができ、モノマーは陽極で電子\*electrodeを捨てラジカルを形成することができる)によって活性化することができる。

#### 【0044】

ラジカル重合において、ラジカルは、通常、重合を持続するために適切な速度でのラジカル開始剤の分解によって重合反応の間じゅう発生させる。したがって、特定の実施形態において、ラジカル重合は追加触媒なしで行われる。しかし、幾つかの実施形態において、1種または複数の触媒を使用することができる。触媒は、例えば、ポリマーの立体化学および/またはポリマーの多分散性指数(PDI)を操作するために反応経過を通して生長ポリマーの生長反応を制御することが望まれ得る。

10

#### 【0045】

そのような化合物のラジカル重合のための多数の触媒および触媒系は、以前に記載されており、本明細書において提供される方法に従って使用することができる。例えば、触媒は、通常、より制御された様式で行われるラジカル重合において使用される。特定の実施形態において、原子移動ラジカル重合(ATRP)、可逆的付加断片化鎖移動重合(RAFT)、または安定遊離ラジカル重合(SFRP)などのラジカル重合のより制御された方法を使用することができる。例示のATRP触媒は、一般にハロゲン化アルキル開始剤と組み合わせて使用される遷移金属触媒(例えば、銅錯体)を含むがこれらに限定されない。例示のRAFT触媒は、チオカルボニルチオ化合物(例えば、ジチオエステル、ジチオカルバマート、トリチオカルボナートおよびザンセート)を含むがこれらに限定されない鎖移動剤(「RAFT」剤とも呼ばれる)である。例示のSFRP触媒は、安定な遊離ラジカルを含むがこれらに限定されない(例えば、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)および4-ヒドロキシTEMPO)。

20

#### 【0046】

幾つかの実施形態において、ネオフィタジエンは付加/配位重合によって重合される。配位重合は、通常、金属とモノマーとの間で形成される結合中へのモノマー単位の挿入を容易にする1種または複数の金属錯体の使用を必要とする。例えば、特定の実施形態において、本発明による有用な触媒は、1種または複数の遷移金属錯体(例えば、Fe、Mb、Cr、Ti、V、La、Nd、Ni、および/またはCo錯体)を含んでもよい。幾つかの実施形態において、触媒は希土類金属錯体を含む。参照によって本明細書に組み込まれるJenkins, Polymer, 26, 147 (1985)を参照のこと。幾つかの実施形態において、触媒は、メタロセン系化合物またはその誘導体を含む(例えば、シクロペンタジエニル基の1個がアミノまたはホスフィノアニオンなどのヘテロ原子配位子と置き換えられた、いわゆる「窮屈な幾何的触媒」)。そのような触媒は、例えば、そのすべてが参照によって本明細書に組み込まれる、Welbornらの米国特許第5,324,800号(メタロセン化合物);Kolthammerの米国特許第5,453,410号;Neithamerの米国特許第5,399,635号およびの米国特許第5,350,723号;およびEwenらの米国特許第7,851,644号(窮屈な幾何的触媒)に記載されている。

30

40

#### 【0047】

そのような幾つかの実施形態において、チーグラ-ナッタ触媒は置換1,3-ブタジエンの重合に使用される。チーグラ-ナッタ触媒は、オレフィンの配位重合を容易にするために使用することができ、いくぶん規則的なおよび/または立体選択的な方式でそうすることができる化合物およびその混合物を含む。参照によって本明細書に組み込まれる、J. Boor Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, New York (1979)を参照のこと。幾つかの実施形態において、チーグラ-ナッタ触媒は1種または複数の助触媒と組み合わせた1種または複数の遷移金属錯体を含む。例えば、チタン、ニッケル、バナジウム、および/またはコバルト錯体は、遷移金属錯体

50

として一般に使用される。特定の実施形態において、助触媒は、ルイス酸（例えば、有機アルミニウム化合物）を含む。例示のチーグラー・ナッタ触媒系は、チタン系触媒（例えば、塩化チタン（IV）（四塩化チタン）または塩化チタン（III））およびアルミニウム系助触媒（例えば、トリアルキルアルミニウム化合物、ジアルキルアルミニウムヒドリド、またはトリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムクロリドまたはジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド）を含む。他の金属（例えば、遷移金属、ランタニド、またはアクチニド）系チーグラー・ナッタ触媒も開発されており、本発明内に包含される。特定のチーグラー・ナッタ触媒系は、例えば、そのすべてが参照によって本明細書に組み込まれる、May or らの米国特許第3,047,559号；S. E. Horne, Jr. の米国特許第3,114,743号；Van Der らの米国特許第3,979,372号；Wristers の米国特許第4,295,991号；Bedell らの米国特許第4,632,912号；Baillly らの米国特許第5,032,560号；Malanga の米国特許第5,064,918号；Baillly らの米国特許第5,137,996号；Martin の米国特許第5,747,407号；Sita らの米国特許第6,579,998号；Fottinger らの米国特許第6,730,753号および第7,015,169号；およびKim らの米国特許第7,456,126号に開示されている。

#### 【0048】

本明細書に記載される触媒のいずれかは、1種または複数の助触媒と組み合わせて使用することができる。触媒は、担持されてもよい（例えばシリカまたはアルミナなどの無機酸化物、ポリマー、炭素、または塩化マグネシウムに）が、担持されなくてもよい。本発明による置換1,3-ブタジエンの重合は、溶液、乳濁液（例えば、マイクロエマルジョン、ミニエマルジョン、懸濁液、分散液、または逆相マイクロエマルジョン）、またはバルク（すなわち溶液がない）において行うことができる。使用される場合、溶媒の選択は、一部、反応混合物の成分の反応性および/または溶解性に依存する。例えば、特定の実施形態において、適切な溶媒は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1,4-ジオキサン、ベンゼンおよび/または置換ベンゼン（例えば、アニソール、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、および、n-プロピルベンゼン）、ハロゲン化溶媒（例えば、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、および1,2-ジクロロエタン）、水、およびその混合物を含む。特定の実施形態において、反応混合物は、乾燥させておかれる（すなわち、水および/または空気が本質的にそこから除外される）。幾つかの実施形態において、例えば、立体化学を制御するために、および/またはポリマーの分子量を制御するために追加の試薬を添加することができる。例えば、特定の実施形態において、重合調節剤/重合制御剤は、得られるポリマーの立体化学を制御するために添加することができる。例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、Odar の米国特許第4,224,426号およびLaas らの米国特許第5,306,740号を参照のこと。

#### 【0049】

重合において試薬の濃度は変動し得る。モノマー濃度は約1重量%から約99重量%の範囲であってもよい。通常、溶液重合に関して、モノマー濃度は比較的低い（例えば、約1から約50重量%、好ましくは約5重量%から約25重量%、より好ましくは約5から約10重量%）。

#### 【0050】

重合反応は、鎖生長反応を可能にするのに十分な任意の温度で行うことができる。例えば、試薬を変えれば十分な鎖生長反応を与えるための反応の温度を変える必要が生じ得ることを当業者は知っている。幾つかの実施形態において、この範囲外の温度で重合を行うことができるが、1つの例示の温度範囲は約0 から約150 である。幾つかの実施形

10

20

30

40

50

態において、反応は、約 0 から約 100 の間、約 0 から約 50 の間、または約 50 から約 100 の間で行われる。特定の実施形態において、反応は、室温（すなわち約 20 から約 25）で行われる。幾つかの実施形態において、反応の温度は、反応の経過にわたり一貫するように制御される。反応の時間は広い範囲にわたり変動し得る。例えば、反応時間は、数分もの長さでもよく、または数日もの長さであってもよい。幾つかの実施形態において、反応時間は、約 10 分から約 48 時間の間、例えば、約 10 分から約 30 分の間、約 30 分から約 2 時間の間、約 2 時間から約 5 時間の間、約 5 時間から約 10 時間の間、約 10 時間から約 15 時間の間、約 15 時間から約 24 時間の間、約 24 時間から約 36 時間の間、約 36 時間から約 48 時間の間であってもよい。

#### 【0051】

モノマー単位は、1, 2 - 付加または 1, 4 - 付加メカニズムによって生長鎖末端を付加することができる。1, 4 - 付加において、形成された二重結合は、シスまたはトランス配置を有し得る。本発明による置換 1, 3 - ブタジエンから形成されたポリマーにおいて、シスおよびトランス二重結合の百分率は変動し得る。そのような百分率は、通常、温度および触媒の選択、および試薬の濃度によってある程度まで制御することができる。例えば、有機リチウム触媒は、一般に置換ブタジエンのシス - 1, 4 - 結合を主に有するポリマーを生成するが、ルイス塩基の付加は、1, 2 - ブタジエン結合の百分率を増加させることができる。例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、Kuntz の米国特許第 3, 140, 278 号を参照のこと。幾つかの実施形態において、触媒は立体選択的にブタジエンを触媒するその報告された能力に基づいて選択される。例えば、ある種の触媒系は主としてトランス - ポリブタジエンを生成すると報告されている。例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、Royston の米国特許第 3, 268, 500 号；Ichikawa らの米国特許第 3, 887, 536 号；Halasa らの米国特許第 4, 225, 690 号；Ikematsu の米国特許第 4, 931, 376 号；および Kang らの米国特許第 5, 596, 053 号を参照のこと。他の触媒系は主としてシス - ポリブタジエンを生成すると報告されている。例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、Carlson らの米国特許第 3, 135, 725 号；Castner らの米国特許第 4, 383, 097 号；Van Der Arend らの米国特許第 5, 691, 429 号；および van der Huizen らの米国特許第 6, 887, 956 号を参照のこと。

#### 【0052】

本発明による置換 1, 3 - ブタジエンの重合は、任意の程度の変換率まで実行することができる。言い換えれば、反応混合物中に存在するモノマーの任意の百分率を本発明に従って生成したポリマーに組み込むことができる。変換率は、例えば、モノマーの濃度、触媒の濃度、溶媒の性質、反応の時間および反応の温度に依存する。通常、変換率の程度は約 10 % から約 95 % の範囲であってもよい。しかし、特定の実施形態において、その変換率は、通常高い（例えば、約 50 % 以上、約 60 % 以上、約 70 % 以上、約 80 % 以上、または約 90 % 以上）。

#### 【0053】

置換 1, 3 - ブタジエンから生成したポリマーの平均分子量は、一部モノマーの装填および/または反応時間に依存する。比較的高い平均分子量を有するポリマーは、本発明に従って生成することができる。例えば、幾つかの実施形態において、数平均分子量 ( $M_n$ ) は、約 5,000 Da を超え、約 10,000 Da を超え、約 100,000 Da を超え、約 500,000 Da を超え、または約 1,000,000 Da を超える。特定の実施形態において、 $M_n$  は、約 20,000 Da から約 500,000 Da の間である。特定の実施形態において、 $M_n$  は、約 500,000 Da から約 1,000,000 Da の間である。

#### 【0054】

本発明に従って生成したポリマーの所与の試料内の分子量分布は変動し得る。幾つかの事例において、狭い分子量分布（すなわち、多分散性指数、または PDI と呼ばれる、

10

20

30

40

50

重量平均分子量と数平均分子量の比が 1 に近い) を有するポリマーを生成することが望ましいことがある。多くの用途に関しては、ポリマー試料内の分子量分布に対して高い程度の制御を有することは必要でないが、特定の実施形態においては、低い PDI を有するポリマーを提供することが望ましいことがある。例えば、本発明のポリマーは、例えば、約 1.8 未満、約 1.5 未満、約 1.3 未満、約 1.2 未満、約 1.1 未満の PDI を有していてもよい。そのようなポリマーは、通常、調製のいくぶん制御された方法を一般に必要とする、いわゆる「リビング」重合法によって調製される。例えば、PDI に対するある程度の制御は、上記のような、ラジカル重合の制御された形態(例えば、ATRP、RAFT、または SFRP)の使用によって、または配位重合(例えばチーグラー・ナッタ触媒を用いる)の使用によって得ることができる。

10

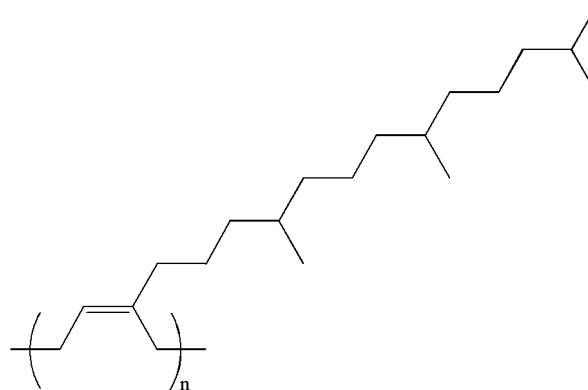
#### 【0055】

本発明に従って生成したポリマーの構造は変動し得る。例えば、特定の実施形態において、直鎖の置換ポリブタジエンが提供される。例えば、以下に示される構造の直鎖ポリマーは、ネオフィタジエンから調製することができる。ここで、 $n$  は、モノマー単位の数を表す整数であり、通常、約 10 を超え、約 20 を超え、約 50 を超え、約 75 を超え、約 100 を超え、約 250 を超え、約 500 を超え、約 750 を超え、約 1,000 を超え、約 2,000 を超える。特定の実施形態において、 $n$  は、例えば、約 2 から約 3,000 または約 10 から約 1,500 である。

#### 【0056】

#### 【化 3】

20



30

#### 【0057】

分岐高分子(例えば、星形高分子、櫛形ポリマー、ブラシポリマー、デンドリマー、およびハシゴ)、および/または環ポリマーを含むがこれらに限定されない他の構造もまた可能である。

#### 【0058】

本発明に従って生成したポリマーの立体化学(すなわち、シスおよびトランス二重結合の百分率)は変動し得る。上に示したように、シスおよびトランス結合の百分率は、温度および触媒の選択、および試薬の濃度によってある程度まで制御することができる。幾つかの実施形態において、本発明によるポリマーは、主としてシス 1,4-結合、例えば、約 60% を超える、約 70% を超える、約 80% を超える、約 90% を超える、または約 95% を超えるシス 1,4-結合を含む。幾つかの実施形態において、本発明によるポリマーは、主としてトランス 1,4-結合、例えば、約 60% を超える、約 70% を超える、約 80% を超える、約 90% を超える、または約 95% を超えるトランス 1,4-結合を含む。幾つかの実施形態において、本発明によるポリマーは、シスおよびトランス 1,4-結合のほぼ等しい百分率を有する。ポリマーの立体化学は結晶化度に影響する場合がある。一般に、高い百分率のトランス 1,4-結合ポリマーを有するポリマーは、高い百分率のシス 1,4-結合ポリマーを有するポリマーより高い結晶化度を有する。したがって、本発明によるポリマーは、約 0% (完全に非晶質) から約 95% (主に結晶性) に結晶化度の水準が変動し得る。

40

50



## 【0059】

本発明によれば、置換1, 3-ブタジエンモノマーおよび1種または複数の追加の成分を骨格に組み込んだポリマーも提供される。例えば、参照によって本明細書に組み込まれるDe Graafらの国際出願PCT国際公開第WO94/12450号は、ネオ、シスおよびトランス-1, 3-フィタジエンから調製され、硫黄含有試薬の存在下で反応させた、硫黄を含有する骨格を含むポリマーを記載している。様々な他の成分を、本発明による置換1, 3-ブタジエンから調製されたポリマーの骨格に組み込むことができる。

## 【0060】

置換1, 3-ブタジエンおよび1種または複数の追加のモノマーから調製されるコポリマーも、本発明に従って提供される。「本発明のポリマー」に対する言及は、以下を包含するように意図される：置換1, 3-ブタジエンから調製されたホモポリマー；置換1, 3-ブタジエンおよび1種または複数の追加の試薬から調製されたポリマー；置換1, 3-ブタジエンおよび1種または複数の追加のモノマーから調製されたコポリマー；処理された（例えば架橋した）ポリマーおよびコポリマー；およびそのようなポリマーおよびコポリマーのブレンド。

## 【0061】

コポリマーは任意の種類のモノマー配置を有することができ、幾つかの実施形態において、交互コポリマー（規則的に交互にモノマーを有する）、周期的コポリマー（幾つかの繰り返し配列で配置されたモノマーを有する）、統計的コポリマー（ランダムコポリマーを含む、公知の統計的規則に従って配置されたモノマーを有する）、ブロックコポリマー（共有結合によって連結する2個以上のホモポリマーサブユニットを有する、例えば、二ブロックコポリマー、三ブロックコポリマーなど）、および/またはグラフトまたはグラフト化コポリマー（主鎖とは異なる組成物を含む側鎖を有する）であってもよい。

## 【0062】

本発明のコポリマー内に組み込む1種または複数の追加のモノマーは、任意の種類であってもよい。それらは天然であっても合成されてもよい。追加のモノマーは、幾つかの所望の官能基の導入により置換1, 3-ジエン系ポリマーの特性を修飾するために選択することができる（例えば、結晶化度を増加または低下する、ガラス転移温度を修飾する、および/または溶解性を修飾する）。幾つかの実施形態において、追加のモノマーは、アルケンおよび/またはジエンである。幾つかの実施形態において、コポリマーは、置換1, 3-ブタジエンモノマー系成分に加えて、以下のモノマー系の1種または複数の成分を含んでもよい。エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタ-1-エン、ペンタ-1-エン、ヘキサ-1-エンおよびオクタ-1-エン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ペンタ-1, 3-ジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、ペンタ-1, 4-ジエン、ヘキサ-1, 5-ジエン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、アクリロニトリル、アクリラート、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エチレンオキシド（またはエチレングリコール）、カプロラクトン、およびラクチド。幾つかの好ましい実施形態において、本発明は、置換1, 3-ブタジエンおよびスチレン、ブタジエン、イソブレン、および/またはアクリロニトリルから調製されたコポリマーを提供する。特定の実施形態において、本発明によるコポリマーは、ポリ（置換1, 3-ジエン）、および1種または複数のポリウレタン、ナイロン、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリカルボナート、ポリ（塩化ビニル）、およびポリ（テトラフルオロエチレン）を含む。

## 【0063】

コポリマーを生成することができる手段は変動し得る。所望のモノマーの重合に適切な任意の試薬および条件を使用することができる。例えば、ランダムコポリマーを調製するために、複数の種類のモノマーを適切な条件下に一緒に合わせ、すべての種類のモノマーの生長鎖中への組み込みを確実にすることができる。ブロックコポリマーを調製するために、ポリマーAを重合し、続いてポリマーAの鎖末端からポリマーBを重合することができる。ブロックコポリマーは、通常、異なるポリマーの種類の2個以上の「ブロック」を含む。類似のまたは異なる重合機構を異なる成分の調製に使用することができるが、通常

10

20

30

40

50

は、制御された（リビング）重合方法が必要である。特定の実施形態において、ポリマー A が調製された後、ポリマー A の鎖末端は活性なままであり、次に、適切なモノマーを反応混合物に添加し、ポリマー B を形成することができる。特定の実施形態において、ポリマー A の鎖末端は、ポリマー B の重合のための開始部位を設けるために官能化されなければならないことがある。例えば、ポリマー A および B は共に、アニオン重合によって調製することができ、または、ポリマー A はラジカル重合によって調製することができ、ポリマー B は開環重合によって調製することができる。幾つかの実施形態において、ポリマー A およびポリマー B は別々に調製し、その後反応させポリマーを共有結合で一緒に結合してブロックコポリマーを生成することができる。置換 1, 3 - ブタジエンを含む他の種類のコポリマーは、標準手順に従って調製することができる。

10

#### 【0064】

本発明に従って生成したポリマーは直接使用することができ、または使用前に幾つかの方法で処理することができる。例えば、ポリマーを 1 種または複数の他の種類のポリマーとブレンドしてその特性を改変することができる。幾つかの実施形態において、本ポリマーは、天然ゴムおよび合成ゴムから選択される、少なくとも 1 種のゴムとブレンドすることができる。幾つかの実施形態において、ポリマーを水素化することができる。幾つかの実施形態において、1 種または複数の添加剤をポリマー試料に導入し、その特性を改変する（例えば、抗酸化剤、調合剤、加工助剤、可塑剤、および / または樹脂）。

#### 【0065】

幾つかの実施形態において、本ポリマーは使用前に架橋していてもよい。架橋は、1 つまたは複数のポリマー鎖が互いに連結される任意の手段を指す（例えば共有結合またはイオン性結合を介して）。架橋の数、長さ、および強度は変動し得る。架橋は、1 種または複数の適した試薬の添加によって、および / または物理的処理（例えば、加熱および / または放射線を用いてポリマーを処理すること）によって、達成することができる。本明細書において適用できる特定の架橋の種類の 1 つは加硫である。加硫は、通常、硫黄系試薬、過氧化物系試薬、アゾ化合物、ウレタン、および / または金属酸化物を用いる架橋法である。オレフィンポリマーの加硫を果たすことができる試薬（加硫剤、「硬化剤」とも称される）の幾つかの特定の例は、例えば、そのすべてが参照によって本明細書に組み込まれる、SturGIS らの米国特許第 2, 477, 015 号および第 2, 567, 135 号；Cohen らの米国特許第 4, 873, 291 号；および Class の米国特許第 6, 245, 861 号に記載されている。加硫に使用することができる他の例示の試薬は、参照によって本明細書に組み込まれる Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>rd</sup> Ed., Wiley Interscience, N.Y. (1982) 20: 365 - 468 に記載されているものを含む。特定の実施形態において、置換 1, 3 - ブタジエンは、他の二重結合を含有するポリマーと共硬化することができる。

20

30

#### 【0066】

置換 1, 3 - ブタジエンから生成したポリマーの特性は、モノマー、開始剤、および触媒の選択および濃度；反応条件（例えば、温度および反応時間）の選択；結果として得られたポリマーの長さおよび構造、およびポリマーで実施される何らかの合成後の処理を含むがこれらに限定されない多数の可変項に応じて大いに変動し得る。例えば、長さ、分岐および / または架橋の増加は、ポリマーの強度を高めてそのガラス転移温度を上げる傾向がある。

40

#### 【0067】

特定の実施形態において、本発明のポリマーはゴム状弾性を示す。幾つかの実施形態において、本発明のポリマーは、非置換の 1, 3 - ブタジエンのものと比較して、有意差のある物理的性質を示し得る。例えば、幾つかの実施形態において、ポリマーの骨格に沿った分岐（すなわち、R<sub>1</sub> または R<sub>2</sub> 置換基）の存在は、結果としてポリマー強度、強靱性、およびガラス転移温度の上昇をもたらし得る。

#### 【0068】

50

本発明に従って製造されたポリマーは、ある範囲の工業に、および様々な用途にとって有用であり得る。幾つかの実施形態において、本発明によるポリマーは、タバコ製品に、またはそのような製品の包装に用途がある組成物の成分として使用することができる。

【0069】

例えば、幾つかの実施形態において、そのようなポリマーは、タバコ組成物、特に喫煙品または無煙タバコ製品に組み込まれるタバコ組成物の成分としての使用することができる。本発明によると、タバコ製品は、本発明によるタバコ由来のポリマーと混ぜ合わせたタバコを組み込むことができる。すなわち、タバコ製品の一部は、本発明に従って調製された幾つかの形態のポリマーで構成することができる。例えば、本ポリマーは、喫煙品または無煙タバコ製品での使用のために適合させたタバコ組成物において結合剤または充填材、またはその成分として使用することができる。幾つかの実施形態において、本ポリマーは剛化剤として使用することができる。剛化剤は、例えば、タバコ組成物の充填能力または剛直性を改善するために使用することができる。

【0070】

本発明のポリマーを添加することができる例示の種類の無煙タバコ組成物は、緩い湿った嗅ぎタバコ（例えば、スヌース（snus））、緩い乾燥嗅ぎタバコ、噛みタバコ、ペレット化タバコ片（例えば、ビル、錠剤、球体、コイン、ビーズ、三次元楕円体または豆の形状をした）、押出し加工または形成したタバコ帯板、片、ロッド、円筒または棒、細かく刻み摩砕した粉末、粉末化片および成分の細かく刻み粉碎した凝集体、フレーク状片、成型加工したタバコ片、タバコを含有するゴム片、テープ状フィルムのロール、すぐ水に溶けるまたは水に分散するフィルムまたは帯板（例えば、参照によって本明細書に組み込まれるChanらの米国特許出願公開第2006/0198873号）、または外側シェル（例えば、本来、透明な、無色の、半透明な、または強く着色していてもよい柔軟または硬質の外側シェル）を有するカプセル状材料およびタバコまたはタバコ香味を有する内部領域（例えば幾つかの形態のタバコを組み込むニュートン流体またはチクソトロピー流体）を含む。特定の実施形態において、本発明のポリマーは、口の慰みのためのタバコ組成物をそこに組み込む多孔性マトリックス材料として使用することができる。本発明のポリマーを組み込むことができる様々な種類の無煙タバコ製品は、そのそれぞれが参照によって本明細書に組み込まれる、Schwartzの米国特許第1,376,586号；Leviの米国特許第3,696,917号；Pittmanらの米国特許第4,513,756号；Sensabaugh, Jr.らの米国特許第4,528,993号；Storoyらの米国特許第4,624,269号；Townsendの米国特許第4,987,907号；Sprinkle, IIIらの米国特許第5,092,352号；Whiteらの米国特許第5,387,416号；Williamsの米国特許第6,668,839号；およびPeraの米国特許第6,845,777号；Stricklandらの米国特許出願公開第2005/0244521号およびEngstromらの米国特許出願公開第2008/0196730号；Arnarpらの国際出願PCT国際公開第04/095959号；Atchleyらの国際出願PCT国際公開第05/063060号；Bjorkholmの国際出願PCT国際公開第05/016036号；およびQuinterらの国際出願PCT国際公開第05/041699号に述べられている。また、そのそれぞれが参照によって本明細書に組み込まれる、Atchleyらの米国特許第6,953,040および第7,032,601号；およびStricklandらの米国特許第7,819,124号；Williamsの米国特許出願公開第2002/0162562号；Williamsの米国特許出願公開第2002/0162563号；Atchleyらの米国特許出願公開第2003/0070687号；Williamsの米国特許出願公開第2004/0020503号、Breslinらの米国特許出願公開第2005/0178398号；Stricklandらの米国特許出願公開第2006/0191548号；Holton, Jr.らの米国特許出願公開第2007/0062549号；Holton, Jr.らの米国特許出願公開第2007/0186941号；Stricklandらの米国特許出願公開第7,819,124号；Dubeらの米国

10

20

30

40

50

特許出願公開第2008/0029110号; Robinsonらの米国特許出願公開第2008/0029116号; Muaraの米国特許出願公開第2008/0029117号; Wrennらの米国特許出願公開第2008/0149121号; Robinsonらの米国特許出願公開第2008/0173317号; Neilsenらの米国特許出願公開第2008/0209586号; Fuiszの米国特許出願公開第2009/0095313号; Gerardiらの米国特許出願公開第2010/0018541号; Doolittleらの米国特許出願公開第2010/0018540号; Marshallらの米国特許出願公開第2010/0116281号; および Atchleyらの米国特許出願公開第2010/0163062号に述べられている、本発明のポリマーと混ぜ合わせることができる種類の無煙タバコ配合物、原料、および加工の方法論を参照のこと。  
【0071】

幾つかの実施形態において、本ポリマーは、喫煙品または無煙タバコ製品内のカプセル化材料として有用であり得る。例えば、本ポリマーは、参照によって本明細書に組み込まれる、Jupeらの米国特許出願公開第2009/0277465号に記載されている香料カプセル(例えばカプセル壁成分として)の外側の成分として使用することができる。そのそれぞれが参照によって本明細書に組み込まれる、McGlumphyの米国特許第3,550,598号; Cartyの米国特許第3,575,180号; Tamaokiらの米国特許第4,865,056号; Tatenoraの米国特許第4,889,144号; Cherukuriらの米国特許第5,004,595号; Mashikoらの米国特許第5,186,185号; Tamaokiらの米国特許第5,331,981号; Bonnerの米国特許第5,690,990号; Smithらの米国特許第5,724,997号; Wamplerらの米国特許第5,759,599号; Soperらの米国特許第6,039,901号; Soperらの米国特許第6,045,835号; Lewの米国特許第6,056,992号; Soperらの米国特許第6,106,875号; Takadaらの米国特許第6,117,455号; DeRoosらの米国特許第6,325,859号; DeRoosらの米国特許第6,482,433号; Dennenの米国特許第6,612,429号; Bouwmeestersらの米国特許第6,929,814号; McAdamらの米国特許第7,249,605号; および Karlesらの米国特許第7,578,298号; Dubeの米国特許出願公開第2004/0261807号; Jupeらの米国特許出願公開第2006/0112964号; Karlesらの米国特許出願公開第2007/0012327号; Holton, Jr.らの米国特許出願公開第2007/0062549号; Bessoらの米国特許出願公開第2007/0095357号; Holton, Jr.らの米国特許出願公開第2007/0186941号; Dubeの米国特許出願公開第2008/0029110号; Wyss-Petersらの米国特許出願公開第2008/0156336号; Shenらの米国特許出願公開第2009/0038628号; および Hartmannらの米国特許出願公開第2009/0050163号; および Kimの国際出願PCT国際公開第03/009711号に述べられている本発明のポリマーと混ぜ合わせることができる壊れやすいカプセルの技術を含むカプセル技術も参照のこと。

【0072】

幾つかの実施形態において、本ポリマーは、様々なペンダント基を設けるために化学的に誘導体化することができる。例えば、ポリマーを誘導体化して、例えば、参照によって本明細書に組み込まれるYollesの米国特許第4,206,301号に教示されるように、1個または複数の香味基を結合することができる。

【0073】

特定の実施形態において、本ポリマーは喫煙品のためのフィルターに組み込むことができる。例えば、ポリマーを処理してフィルター中の細片材料として有用な繊維を生成することができる、または、ポリマーを細片材料に施すことができる(例えば結合薬剤として)。フィルター中のポリマーの使用は、例えば、そのすべてが参照によって本明細書に組み込まれる、Toueyの米国特許第2,780,228号; Toueyらの米国特許第2

10

20

30

40

50

、966、157号；Erllichの米国特許第3、144、025号；Toueyの米国特許第3、393、120号；Lipsonらの米国特許第3、878、853号；Hillの米国特許第3、880、173；Tamaokiらの米国特許第4、261、373号；Coffmanの米国特許第4、579、130号；Hillらの米国特許第5、025、815号；Sugiharaらの米国特許第5、063、945号；およびCahillらの米国特許第5、817、159に記載されている。幾つかの実施形態において、本ポリマーは、参照によって本明細書に組み込まれるWoodsらの米国特許第4、729、391号に開示されているようなフィルター中の吸着された香料のための基材として使用されてもよい。

【0074】

10

幾つかの実施形態において、本ポリマーは、喫煙品の唇リリース特性を改変するために、例えば、外側被膜または内側紙原料として、喫煙品のチップペーパーに使用することができる。そのような目的のためのポリマーの使用は、例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、Salonenらの米国特許第5、595、196号およびNormanらの米国特許出願公開第2010/0108084号に記載されている。幾つかの実施形態において、本ポリマーは、例えば、バリア材料として多重層組成物の成分として使用することができる。

【0075】

幾つかの実施形態において、本ポリマーは、接着成分として使用することができる。接着剤は喫煙品内に使用されてもよい（例えば、喫煙品中のタバコロッドのまわりの紙巻タバコ紙を固定する巻紙のりとして、または詰め物包みをフィルターに固定するおよび/またはフィルターをタバコロッドに固定するフィルターのりとして）。

20

【0076】

本ポリマーは、タバコ製品の1種または複数の成分の色彩を改変するための顔料として使用されてもよい。幾つかの実施形態において、それは鋼板インクの成分として使用されてもよく、または様々な成分（例えば喫煙品のチップペーパーを着色するための）に使用される着色剤の成分として使用されてもよい。

【0077】

特定の実施形態において、本ポリマーは、経口投与に適合させた無煙タバコを含む分解性小袋に使用することができる。例えば、本発明によるポリマーは、利用者の口内で分解可能にする、コポリマー形態で、または加水分解性結合を有する1種または複数のポリマーとのブレンドまたは混合物で組み合わせることができる（例えば、ポリ無水物、ポリエステル、ポリカルボナート、ポリオルトエステル、ポリホスファゼン、ポリエステルウレタン、ポリカルボナートウレタン、およびポリアミノ酸）。例えば、参照によって本明細書において組み込まれる、Engstromらの米国特許出願公開2008/0302682号を参照のこと。

30

【0078】

本発明のポリマーはまた、分解性になるように設計されていない経口ニコチン送達に適切な組成物内に組み込むことができる。例えば、特定の実施形態において、本ポリマーは、噛みタバコの代替品である、水不溶性組成物に含まれてもよい。例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、Rayらの米国特許第4、907、605号を参照のこと。特定の実施形態において、本ポリマーは、例えば、ガム基礎剤（例えばエラストマーとして）の成分としてチューインガムに組み込まれてもよい。幾つかの実施形態において、本ポリマーは、ニコチン含有ゴムに組み込まれる。例えば、参照によって本明細書に組み込まれるAndersenらの米国特許出願公開第2008/0124283号および第2009/0196834号およびNeergaardの米国特許出願公開第2010/074987号を参照のこと。種々様々の他の経口ニコチン製品（例えば、シート、錠剤、ロゼンジまたはカプセル剤）に本発明のポリマーを組み込むことができる。

40

【0079】

特定の実施形態において、本ポリマーは非熱分解の使用（例えば、電子煙草）のための

50

経口ニコチンディスペンサーを製造するために使用される。ポリマー材料を含んでもよい電子煙草内の例示の成分に関して、例えば、参照によって本明細書に組み込まれるHonの米国特許第7,832,410号を参照のこと。特定の実施形態において、本ポリマーは、電子煙草の本体、または電子煙草の燃焼性の燃料要素内に使用することができる。幾つかの実施形態において、参照によって本明細書に組み込まれる、Rayらの米国特許第4,800,903号に記載されているように、本ポリマーは、非熱分解の使用のためのニコチンディスペンサーにおいて多孔性詰め物の成分として使用することができる。風味をつけた蒸気、目に見えるエアゾールを発生する種類の喫煙品、または風味をつけた蒸気および目に見えるエアゾールの混合物を記載する追加の例示の参照は、そのすべてが参照によって本明細書に組み込まれる、Ellisらの米国特許第3,258,015号および第3,356,094号；Mosesの米国特許第3,516,417号；Lanzellottiらの米国特許第4,347,855号；Boltらの米国特許第4,340,072号；Burnettらの米国特許第4,391,285号；Riehlらの米国特許第4,917,121号；Litzingerの米国特許第4,924,886号；Hearnらの米国特許第5,060,676号；およびRobinsonらの米国特許第7,726,320号を含む。これらの種類の喫煙品の多くは、エアゾールを与えるおよび/またはエアゾールを形成する材料を加熱するために燃焼し、本発明のポリマーの包含によって修飾することできる燃焼性の燃料源を用いる。例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、Clearmanらの米国特許第4,756,318号；Banerjeeらの米国特許第4,714,082号；Whiteらの米国特許第4,771,795号；Sensabaughらの米国特許第4,793,365号；Clearmanらの米国特許第4,917,128号；Korteの米国特許第4,961,438号；Serranoらの米国特許第4,966,171号；Baleらの米国特許第4,969,476号；Serranoらの米国特許第4,991,606号；Farrierらの米国特許第5,020,548号；Clearmanらの米国特許第5,033,483号；Schlatterらの米国特許第5,040,551号；Creightonらの米国特許第5,050,621号；Lawsonの米国特許第5,065,776号；Nyströmらの米国特許第5,076,296号；Farrierらの米国特許第5,076,297号；Clearmanらの米国特許第5,099,861号；Drewettらの米国特許第5,105,835号；Barnesらの米国特許第5,105,837号；Hauserらの米国特許第5,115,820号；Bestらの米国特許第5,148,821号；Haywardらの米国特許第5,159,940号；Riggsらの米国特許第5,178,167号；Clearmanらの米国特許第5,183,062号；Shannonらの米国特許第5,211,684号；Deeviらの米国特許第5,240,014号；Nicholsらの米国特許第5,240,016号；Clearmanらの米国特許第5,345,955号；Riggsらの米国特許第5,551,451号；Bensalemらの米国特許第5,595,577号；Barnesらの米国特許第5,819,751号；Matsuuraらの米国特許第6,089,857号；Bevenらの米国特許第6,095,152号；Bevenの米国特許第6,578,584号；およびDominguezの米国特許第6,730,832号を参照のこと。

#### 【0080】

幾つかの実施形態において、本ポリマーは、包装材料成分として使用することができる。例えば、特定の実施形態において、本ポリマーは、参照によって本明細書に組み込まれる、Huntらの米国特許第5,268,209号において開示されているように、ニコチンを保管する小袋を製造するために用いることができる。それは包装のためのフィルムまたは外装として使用されてもよい。特定の実施形態において、本ポリマーは、参照によって本明細書に組み込まれる、Carespodioの米国特許第4,784,885号において開示されているように、包装のラミネートに使用されてもよい。他の実施形態において、本ポリマーは、様々な種類の容器、フィルム、包装、および包装/容器シールに使

10

20

30

40

50

用されてもよい。例えば、これは、タバコ製品を入れる射出成形包装（例えば、スヌース缶および溶解可能なパック）の成分として使用することができる。特定の実施形態において、本ポリマーは、板紙および／または包装材料用の手触り改質剤として有用であり得る。例えば、本発明のポリマーの包含によって修飾することができ、そのすべてが参照によって本明細書に組み込まれる、Hensonらの米国特許第7,014,039号；Kuttschらの米国特許第7,537,110号；Kuttschらの米国特許第7,584,843号；Thiellierの米国特許第D592,956号およびPatelらの米国特許第D594,154号；Robinsonらの米国特許出願公開第2008/0173317号；Clarkらの米国特許出願公開第2009/0014343号；Bjorkholmの米国特許出願公開第2009/0014450号；Bellamahらの米国特許出願公開第2009/0250360号；Gelardiらの米国特許出願公開第2009/0266837号；Gelardiの米国特許出願公開第2009/0223989号；Thiellierの米国特許出願公開第2009/0230003号；Gelardiの米国特許出願公開第2010/0084424号；およびBaileyらの米国特許出願公開第2010/0133140号；およびの2009年8月20日に  
10  
出願されたBaileyらの米国特許仮出願第29/342,212号、2009年4月16日に  
出願されたBaileyらの米国特許仮出願第12/425,180号；2010年1月12日に  
出願されたBaileyらの米国特許仮出願第12/685,819号；および2010年6月11日に  
出願されたGelardiらの米国特許仮出願第12/814,015号に述べられている無煙の種類の製品用の様々な種類の容器を参照のこと  
20

#### 【0081】

図1を参照すると、本明細書に記載される本発明のポリマーを含むことができる紙巻タバコの形態の喫煙品10が示される。紙巻タバコ10は、周りを囲む包装材料16中に含まれている、一分量または一巻の喫煙に適した充填材料の概して円筒状のロッド12を含む（例えば約0.3から約1.0gの、タバコ材料などの喫煙に適した充填材料）。ロッド12は慣例的に「タバコロッド」と呼ばれる。タバコロッド12の端部は開いて、喫煙に適した充填材料を露出させている。紙巻タバコ10は、1つの任意選択のバンド22（例えば、デンプン、エチルセルロース、またはアルギン酸ナトリウムなどのフィルム形成剤を含む印刷被膜）が包装材料16に施されたものとして示され、そのバンドは、紙巻タバコの縦軸を横断する方向に紙巻タバコロッドを囲む。バンド22は、包装材料の内表面（すなわち喫煙に適した充填材料に面して）に、または次善としては、包装材料の外表面に印刷することができる。  
30

#### 【0082】

タバコロッド12の一端には点火口18があり、吸い口20に、フィルター要素26が配置されている。フィルター要素26は、末端間の関係でフィルター要素およびタバコロッドが軸方向に配列し好ましくは互いに接するように、タバコロッド12の一端部に隣接して配置される。フィルター要素26は概して筒状形状を有し、その直径はタバコロッドの直径と本質的に等しくてもよい。フィルター要素26の端部は、空気および煙がそこを通る通路を可能にする。詰め物包み28はフィルター要素を包み、チップ材料（図示せず）は詰め物包み、およびロッド12の外側の包装材料16の一部を包み、それによってロッドをフィルター要素26に固定する。  
40

#### 【0083】

換気した、または空気希釈した喫煙品を、そのそれぞれが、チップ材料および詰め物包みを通して広がる、一連の穿孔30などの任意選択の空気希釈手段を用いて与えることができる。任意選択の穿孔30は、レーザー穿孔法などの当業者に公知の技法によって行うことができる。代替として、いわゆるオフライン空気希釈法を使用することができる（例えば多孔性紙の詰め物包みおよび前もって穿孔されたチップペーパーの使用によって）。

#### 【0084】

図2を参照して、代表的なスヌース型のタバコ製品は、本明細書に記載されるような本  
50

発明のポリマーを組み込むことができる。特に、図2は、無煙タバコ組成物44を含む水浸透性の外側小袋42を有する無煙タバコ製品40を例証する。ここで、タバコ組成物、または小袋、または、タバコ製品（図示せず）を収容する容器は、本発明のポリマーを含む。

#### 【0085】

タバコ製品と関係する各種用途における使用の発見に加えて、本発明のポリマーは、ある範囲の他の産業に有用であり得る。例えば、本発明のポリマーは、ポリブタジエン、官能化／誘導体化された（例えば架橋した）ポリブタジエン、ポリブタジエンを含むコポリマー、および／またはポリブタジエンを含むブレンドが使用される何らかの用途において使用されてもよい。

10

#### 【0086】

例えば、本ポリマーは、タイヤ（トレッド、サイドウォール、およびインナーチューブ）、コンベヤーベルト、工具、シーラント、軸受部品、滑り止め、貯蔵缶、ホース、手袋、消しゴム、ゴルフボール、靴底、電子製品組み立ての被膜、水シール、床タイルおよび他の床覆い、および化粧用成分などのような製品に使用することができる。参照によって本明細書に組み込まれる、Naylorらの米国特許第3,900,456号；Mooreらの米国特許第4,076,255号；McCloskeyの米国特許第4,111,499号；Gendreauらの米国特許第4,955,613号；およびLandiの米国特許第6,291,374号を参照のこと。幾つかの実施形態において、本ポリマーは、接着剤、樹脂、成形物、アスファルト結合材料、およびロケット燃料に有用であり得る。これらおよび他の用途の例として、参照によって本明細書に組み込まれる、Takeuchiらの米国特許第3,741,927号；Hargisらの米国特許第3,992,561号；Bondらの米国特許第4,795,778号；Himesの米国特許第4,904,725号；Ikematsuらの米国特許第4,931,376号；Norburyらの米国特許第4,976,961号；Marisらの米国特許第5,540,983号；Noguchiらの米国特許第6,486,258号；Suzukiらの米国特許第7,799,725号；およびHwangらの米国特許第7,846,461号を参照のこと。

20

#### 実験の部

#### 【0087】

本発明は、以下の実施例によってより完全に例証されるが、これらは本発明の特定の態様を例証するために述べられ、それを限定するように解釈されるべきではない。

実施例1 - ネオフィタジエンを含む精油の単離。

30

#### 【0088】

熱風乾燥、バーレー、およびオリエンタルタバコの混合物を、乾き蒸気蒸留にかける。特に、熱風乾燥、バーレー、およびオリエンタルタバコの帯板ブレンドを、水蒸気蒸留能力を備えた640ft<sup>3</sup>ワゴンに置く。無水水蒸気をワゴンに通して凝縮し、水蒸気蒸留液を毎分およそ4ガロン生成する。留出液はハッカ油の単離用に伝統的に用いられる装置を用いて処理する。水蒸気蒸留工程を始めた数分後に、油の光沢が収集した留出物の表面に現れ始める。時間が経つにつれて、光沢は、水凝縮液の上に留まって、はっきりした油層になる。この赤茶色の精油は、水から穏やかに除去する。

40

#### 【0089】

精油を塩化メチレンに溶解し、ガスクロマトグラフィー／質量分光測定（GC/MS、例えばAgilent 5973 MSDを装備したAgilent 6890 GC）によって分析する。データは、精油が過半の揮発分および半揮発分化合物として、ソラノン、ネオフィタジエン、パルミチン酸、およびオレイン酸を含むことを示す。精油の他の成分は、メガスティグマトリエノン異性体、イオノール誘導体、-ダマセノン、およびノルソラナジオンである。

#### 【0090】

さらに、精油単離装置を最初に通じ、続いて、排出管（すなわち、「廃液」流れ）に排

50



出された留出水を捕捉する。蒸留の間に時間の関数として収集した「廃液」流れの試料は、塩化メチレンに溶解し、GC/MSによって分析する。結果として得られたクロマトグラムは、「廃液」流れが、精油中に見つかった化合物の幾つかを含む、顕著な数の揮発分および半揮発分化合物（例えば、ネオフィタジエン、ニコチン、フルフリルアルコール、およびピピリジン）を含むことを示す。

#### 【0091】

「廃液」流れは水性および有機成分へ分離し、より複雑でない混合物または個別の成分への、精油の下流での加工/分離を容易にする。特に、水蒸気蒸留工程からの「廃液」水は、フリットガラス外筒内に含まれるシリカに添加する。水は、水アスピレーター真空を使用して、シリカから穏やかに除去する。ヘキサンは、カラム、続いてMTBE、続いてメタノールによって濾過する。有機溶媒は、回転式蒸発によって除去し、結果として得られた材料は塩化メチレン中で再構成する。塩化メチレン試料はGC/MSによって分析する。ヘキサン抽出物の主成分はネオフィタジエンである。

実施例2 - アニオン重合によるネオフィタジエンの重合

#### 【0092】

重合反応器を窒素で完全にパージし、ヘキサンおよびn-ブチルリチウムを装填する。ネオフィタジエンを添加する。結果として反応混合物を窒素下で約60℃で攪拌し、約80%のモノマー変換率になる（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、GPCによって求めて）。メタノールを添加し反応を終了する。ポリマー生成物は沈殿させ、洗浄し、真空下に乾燥する。

#### 【0093】

ポリマーをGPCによって分析し、分子量およびPDIを求める。赤外分光法を使用し、ポリマーのシス/トランス含量を求める。ガラス転移温度、および/または融点を示差走査熱量測定法によって求める。ポリマー中のシス/トランス含量、ならびに1,2-および1,4-結合の百分率を赤外分光法によって求める。

実施例3 - 配位重合によるネオフィタジエンの重合

#### 【0094】

重合反応器は窒素で完全にパージし、ヘキサン中のトリエチルアルミニウムを装填する。溶液に四塩化チタンを添加し、沈殿物が生成する。ネオフィタジエンをヘキサン中の溶液として添加し、反応器は密封し、50℃で24時間攪拌する。ポリマー生成物をイソプロピルアルコール中で沈殿させ、洗浄し、真空下に乾燥する。

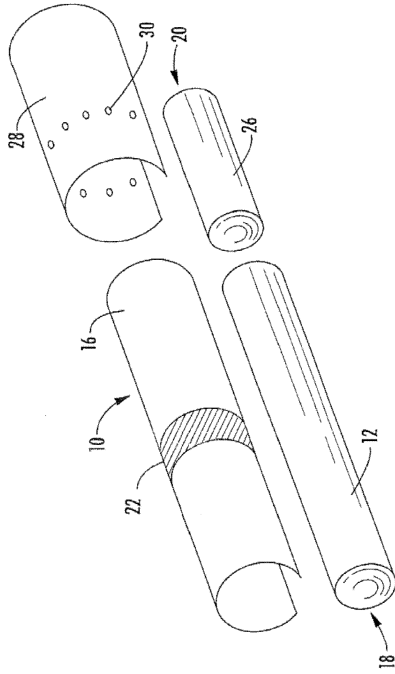
#### 【0095】

本ポリマーはGPCによって分析し、分子量およびPDIを求める。赤外分光法を使用してポリマーのシス/トランス含量を求める。ガラス転移温度および/または融点を示差走査熱量測定法によって求める。ポリマー中のシス/トランス含量、ならびに1,2-および1,4-結合の百分率を赤外分光法によって求める。

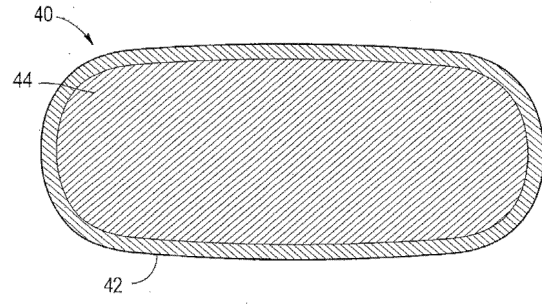
#### 【0096】

本発明が関係する当業者には、先の記載において提示された教示の恩恵を受けて、本発明の多くの修正および他の実施形態が想起されよう。したがって、本発明は開示された特定の実施形態に限定されず、修正および他の実施形態は、添付のクレームの範囲内に含まれることを意図することが理解されるべきである。特定の用語が本明細書において用いられるが、それらは一般のおよび説明的な意味のみにおいて使用され、限定する目的ではない。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 コールマン, ザ・サード, ウィリアム・モンロー  
アメリカ合衆国、ノース・カロライナ・27106、ウINSTON - SEIREM、マーシャ・コート  
・5220

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開昭56-166126(JP, A)  
特表2012-529893(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/00 - 246/00  
A24B 1/00 - 15/42  
CAplus/REGISTRY(STN)  
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)