

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3997313号

(P3997313)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007.10.24)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 81/00 (2006.01) CO8G 81/00
CO8F 4/60 (2006.01) CO8F 4/60

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-88696 (P2002-88696)	(73) 特許権者	504419760
(22) 出願日	平成14年3月27日(2002.3.27)		ランクセス ドイチュラント ゲゼルシャ
(65) 公開番号	特開2002-356557 (P2002-356557A)		フト ミット ベシュレンクテル ハフツ
(43) 公開日	平成14年12月13日(2002.12.13)		ング
審査請求日	平成17年1月14日(2005.1.14)		Lanxess Deutschland
(31) 優先権主張番号	10115106.3		GmbH
(32) 優先日	平成13年3月27日(2001.3.27)		ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン (
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		番地なし)
			D-51369 Leverkusen、
			Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエンおよび極性ポリマーに基づくブロックコポリマー、その製造方法、および加硫ゴム、熱可塑性エラストマーおよびこれらを含む配合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ブロックコポリマーが、重合された共役ジエン 5～95質量%および重合された極性モノマー 95～5質量%を含有し、その際、重合されたジエンが、60質量%以上のシス-1,4含量を有する、共役ジエンおよび極性モノマーに基づくブロックコポリマーの製造方法において、

- (i)(A)希土類金属化合物少なくとも一つ、
 (B)オルガノアルミニウム化合物少なくとも一つ、および
 (C)ルイス酸少なくとも一つ

を含有する触媒および不活性有機溶剤の存在下で、共役ジエンを変換率50質量%以上になるまで重合させ、

(ii)重合混合物に極性モノマーを添加し、かつ、重合を変換率30質量%以上になるまでおこない、かつ、

(iii)生じるブロックコポリマーを単離し、かつ、

(iv)反応混合物中で、共役ジエン 5～30質量%および極性モノマー 1～30質量%の量で使用することを特徴とする、共役ジエンおよび極性モノマーに基づくブロックコポリマーの製造方法。

【請求項2】

極性モノマーが、 - カプロラクトン、 - バレロラクトン、 - バレロラクトン、
 - ブチロラクトンおよび/または - ブチロラクトンから成る群から選択されている、請

20

求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

希土類金属化合物が、ネオジム ベルサテート、ネオジム オクタノエートおよびネオジム ナフテネートから成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

脂肪族溶剤が、ブタン、ペンタン、ヘキサンまたはヘプタンから成る群から選択されるか、または芳香族溶剤が、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンまたはジメチルベンゼンから選択されるか、あるいはこれらの混合物を使用する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法により得られる、重合された共役ジエン 5 ~ 9 5 質量%および重合された極性モノマー 9 5 ~ 5 質量%を含有し、その際、重合されたジエンが、6 0 質量%以上のシス - 1 , 4 含量を有する、共役ジエンおよび極性モノマーに基づくブロックコポリマー。

10

【請求項 6】

請求項 5 に記載の共役ジエンおよび極性モノマーに基づくブロックコポリマーを含有するタイヤおよびタイヤ構成材料を製造するための、充填剤含分を有する加硫ゴム。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の共役ジエンおよび極性モノマーに基づくブロックコポリマーを含有する熱可塑性エラストマー。

【請求項 8】

20

請求項 5 に記載の共役ジエンおよび極性モノマーに基づくブロックコポリマーを含有する熱可塑性プラスチックを改質化するための配合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、共役ジオレフィンおよび極性モノマーに基づくブロックコポリマー、および希土類触媒の存在下でのブロックコポリマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

共役ジオレフィンの重合は、長い間に亘って公知であり、たとえば、W. ホフマン (W. Hoffman)、Rubber Technology Handbook、Hanser Publishing (Carl Hanser Verlag) Munich, Vienna, New York, 1989 に記載されている。したがって、たとえば、ポリブタジエンは、現在、主に、たとえば、チタン、コバルト、ニッケルおよびネオジムに基づくチーグラ- ナッタ型の配位触媒を用いてか、あるいはアルキルリチウム化合物の存在下で、溶液重合によって製造されている。それぞれの場合で使用された溶剤の性質は、極めて、使用された触媒の型に依存している。ベンゼンまたはトルエンおよび脂肪族または脂環式炭化水素が、好ましくは使用される。

30

【0003】

希土類金属に基づく触媒の存在下での、不飽和有機化合物、特に、共役ジエンの重合は、長い間に亘って公知であった (たとえば、ドイツ特許出願公開第 2 8 3 3 7 2 1 号明細書、米国特許第 4 4 2 9 0 8 9 号明細書、ヨーロッパ特許第 7 6 5 3 5 号明細書 (EP - A)、ヨーロッパ特許第 9 2 2 7 0 号明細書 (EP - A)、ヨーロッパ特許第 9 2 2 7 1 号明細書、ヨーロッパ特許第 2 0 7 5 5 8 号明細書 (EP - A)、WO - A 9 3 / 0 5 0 8 3、US 特許第 5 6 2 7 1 1 9 号明細書、ヨーロッパ特許第 6 6 7 3 5 7 号明細書 (EP - A)、米国特許第 3 4 7 8 9 0 1 号明細書、ヨーロッパ特許第 6 3 7 5 8 9 号明細書 (EP - A))。したがって、たとえば、ヨーロッパ特許第 1 1 1 8 4 号明細書 (EP - A) および第 7 0 2 7 号明細書 (EP - A) では、希土類金属、特にネオジム化合物に基づく触媒系が開示されており、かつ、これは、特に、共役ジエン、特にブタジエンの重合のために適している。重合、たとえば、ブタジエンの重合において、これらの触媒は、極めて

40

50

て良好な収率および高い選択率でポリブタジエンを生じ、この場合、これは、特に、高い含量のシス - 1, 4 単位によって特徴付けられる。

【0004】

さらに、アニオン性開始剤、たとえば、ブチルリチウムを、ヘキサン中でのブタジンの重合のために使用することは公知である。さらに、アニオン性触媒は、ブタジエンと、たとえば、スチレンおよびイソプレンのような他の非極性モノマーか、あるいは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびアクリレートのような極性モノマーとのブロック共重合のために適している [H. L. Hsieh, R. P. Quirk, Marcel Dekker Inc., New York - Basel, 1996; R. K. Sathir, R. M. Luck, Expanding Monomers, CRC Press Boca Raton, 1992]。この場合において、ブタジエンを、最初に、不活性溶剤中で重合させ、かつ、リビング系 (live system) に他のモノマーを添加した後に、第2ブロックを他のモノマーから形成させる。3個のブロックコポリマーの製造はさらに、前記アニオン開始剤を用いて可能である。

10

【0005】

欠点は、アニオン性開始剤を用いて、高いシス含量を有するコポリマーを製造することが不可能なことであり、この場合、ブタジエンブロックのシス - 1, 4 - 含量は、使用に適した条件下で50%を上回る。

【0006】

タイヤ混合物、特に、トレッドのための化合物は、幾つかのゴムおよび充填剤から製造され、たとえば、ころがり抵抗性および摩擦抵抗性および湿り外すべり抵抗性 (wet skidding resistance) を達成することが公知である。高いシス含量を含有するポリジエン、たとえば、2個の合成ゴム、ポリブタジエンおよびポリイソプレンまたは天然ゴムは、好ましくは、これらのゴム中で使用される。

20

【0007】

ころがり抵抗性を減少させるために、“グリーンタイヤ (green tire)” 中のいくつかの充填剤カーボンブラックがシリカによって置き換えられる。ゴム中の充填剤としてシリカを用いる際の主要な問題の一つは、2個の成分中で極性の大きな相違である。この結果は、乏しい混和性を生じる。したがって、非極性ゴムマトリックスへの極性シリカの結合は、カップリング剤、たとえば、Si - 69^(R) (Degussa AG) を用いることで達成される。

30

【0008】

しかしながら、たとえば、加硫混合物で、たとえば、高いシス - BRおよびシリカの混和性を付与する作用物質としてのブロックコポリマーの使用に関して、ブロックポリマー中のポリジエン部分中での低いシス - 1, 4 含量は、ブロックコポリマーと高いシス - BRゴム混合物との混和性において逆効果であり、したがって、生成物の性質上で悪い影響を与える。

【0009】

希土類に基づく触媒の場合には、極性モノマーのホモ重合を可能にするこれらの触媒系がさらに記載される。これらの例は、アクリレート [H. Yasuda et al., Macromolecules, 1993, 22, 7134; J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 4908; E. Ihara et al., Macromolecules, 1995, 28, 7886] とラクトン [M. Yamashita et al., Macromolecules, 1996, 29, 1798] との重合、およびエチレンとメタアクリレートまたは ϵ -カプロラクトンとのブロック共重合 [H. Yasuda et al., Macromolecules, 1992, 25, 5115] ためのサマリウム触媒 [(C₂Me₅)SmH]₂ および、種々の置換されたアクリレートからのトリブロックコポリマーの形成 [E. Ihara et al., Macromolecules, 1995, 28, 7886] および環状カルボネートの重合 [H. Yasuda, Prog. Polym. Sci., 2000, 25, 573] のためのサマリ

40

50

ウム触媒 $[(C_2Me_5)_2SmMe]$ 、メタアクリレートの重合のためのイッテルビウム触媒 $Yb[C(SiMe_3)_3]_2$ 、ラクTONの重合のための $Nd(acac)_3(H_2O)_3 / AIR_3$ および $Nd(ナフテネート)_3 / AIR_3$ [Z. Shen et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1994, 32, 597] に基づくネオジウム触媒および環状カルボネートとラクTONとのブロック共重合のための $Nd(エチルアセトアセテート)_2(OPr)$ に基づくネオジウム触媒 [H. Yasuda, Prog. Poly. Sci., 2000, 25, 573] である。

【0010】

したがって、高いシス - 1, 4 - ポリジエン部分を有するブロックコポリマーの製造および低いガラス転移温度は、ほとんど不可能であった。

10

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、共役ジオレフィンおよび極性モノマーのブロック共重合の方法を提供することであり、この場合、ポリマーの組成が、ポリジエン含量中で60質量%以上の高いシス - 1, 4 - 含量を変えることなく、共役ジエンおよび極性モノマー含量に関して異なっているいてもよいコポリマーが得られる。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は以下の方法によって解決された。

【0013】

20

【発明の実施の形態】

本発明は、共役ジエンと極性ポリマーとのブロック共重合の方法に関し、この場合、ポリマーの組成が、ポリジエン含量中の60質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上の変わず高いシス - 1, 4 - 含量で、共役ジエンおよび極性モノマーの含量に関して異なっているいてもよいコポリマーが得られる。

【0014】

本発明による触媒系に関して、以下に詳細が記載され、この場合、ポリジエンの変わず高いシス - 1, 4 含量で、重合されたジエンおよび極性ポリマーの含量を広範囲で調整することができるブロックポリマーを製造することが可能である。高いシス含量を有するこれらのブロックコポリマーは、リチウムアルキルに基づく従来技術において使用される公知の触媒系では不可能であった。

30

【0015】

したがって、本発明によって使用される触媒系を用いて、使用される高いシス含量のゴムとの最適化された混和性を達成するために、ポリジエン成分中の高いシス - 1, 4 - 含量を確実にすることが可能であり、さらに、重合されたジエンと重合された極性モノマーとの適切な比を確立にすることによって、ゴム混合物と極性成分との最適な結合を確実にし、この場合、これは、混合物の工業的使用において、それ自体の低い摩擦力および長い寿命を保証するものである。

【0016】

したがって、本発明は、共役ジエンおよび極性モノマーに基づくブロックコポリマーを提供し、この場合、これは、重合された共役ジエンを5～95質量%の量で、および重合された極性モノマーを95～5質量%の量で含有することを特徴とし、その際、ポリジエンは、60%以上のシス - 1, 4 - 含量を有している。

40

【0017】

好ましくは、ジエンの量は20～90質量%であり、かつ、極性モノマーの量は10～80質量%であり、その際、ポリジエンは、80%以上、好ましくは90%以上のシス - 1, 4 - 含量を有している。

【0018】

さらに、本発明は、共役ジエンおよび極性モノマーに基づくブロックコポリマーの製造方法を提供し、この場合、これは、共役ジエンが、

50

- A) 希土類金属化合物少なくとも一つ、
 B) オルガノアルミニウム化合物少なくとも一つ、および
 C) ルイス酸少なくとも一つ

を含有する触媒および不活性有機溶剤の存在下で、変換率50%以上、好ましくは70%以上になるまで重合され、その後、極性モノマーを重合混合物に添加し、かつ、重合を変換率30%以上、好ましくは50%以上になるまでおこない、かつ、生じるブロックコポリマーをその後に単離し、その際、共役ジエンは、反応混合物中で、5～30質量%、好ましくは10～20質量%の量で使用されており、かつ、極性モノマーは、1～30質量%、好ましくは5～20質量%の量で使用されている。

【0019】

触媒成分(A)と(C)とのモル比は、広範囲で変更されてもよい。成分(A)と成分(B)とのモル比は、1:1～1:1000、好ましくは1:3～1:200、より好ましくは1:3～1:100である。成分(A)と成分(C)とのモル比は、1:0.2～1:15、好ましくは1:0.4～1:5であり、より好ましくは1:0.5～1:3である。アルモキサンが成分(B)として使用される場合には、すべてかまたはいくつかの成分(C)は省略されてもよい。

【0020】

希土類金属(成分(A))の可能な化合物は、特に、
 希土類金属のアルコラート
 希土類金属のホスホネート、ホスフィネートおよび/またはホスフェート、
 希土類金属のカルボキシレート、
 希土類金属とジケトンとの錯体化合物、
 希土類金属のハロゲン化合物と酸素供与化合物または窒素供与化合物との付加化合物、および/または
 希土類金属のアリル化合物
 から選択される。

【0021】

前記希土類金属化合物は、より詳細には、たとえば、ヨーロッパ特許第011184号明細書(E P - B)およびWO 96/31544に記載されている。

【0022】

希土類金属の化合物は、特に、原子番号21、39および57～71の元素に基づく。好ましくは使用される希土類金属は、ランタン、プラセオジウムまたはネオジウムまたは希土類金属の元素の混合物であり、この場合、これは、ランタン、プラセオジウムまたはネオジウムの少なくとも一つの元素を、少なくとも10質量%の範囲で含有する。ランタンまたはネオジウムは、好ましくは、希土類金属として使用され、かつ、これらは順に、他の希土類金属と混合されていてもよい。このような混合物中でのランタンおよび/またはネオジウムの含量は、好ましくは少なくとも30質量%である。

【0023】

希土類金属の可能なアルコラート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフェートおよびカルボキシレート、または希土類金属とジケトンとの可能な錯体化合物は、特に、化合物中に含まれる有機基が、特に、炭素原子1～20個、好ましくは1～15個を有する直鎖または分子鎖のアルキル基、たとえば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、イソプロピル、イソブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル、neo-ペンチル、neo-オクチル、neo-デシルまたはneo-ドデシルを含有する。

【0024】

挙げられてもよい希土類のアルコラートは、たとえば：ネオジウム(III)n-プロパノレート、ネオジウム(III)n-ブタノレート、ネオジウム(III)n-デカノレート、ネオジウム(III)iso-プロパノレート、ネオジウム(III)2-エチル-ヘキサノレート、プラセオジウム(III)n-プロパノレート、プラセオジウム(III)n-ブタノレート、プラセオジウム(III)n-デカノレート、プラセオジウム(III)イソプロ

10

20

30

40

50

パノレート、プラセオジム(III) 2 - エチル - ヘキサノレート、ランタン(III) n - プロパノレート、ランタン(III) n - ブタノレート、ランタン(III) n - デカノレート、ランタン(III) iso - プロパノレートおよびランタン(III) 2 - エチルヘキサノレート、好ましくはネオジム(III) n - ブタノレート、ネオジム(III) n - デカノレートおよびネオジム(III) 2 - エチル - ヘキサノレートである。

【0025】

挙げられてもよい希土類のホスホネート、ホスフィネートおよびホスフェートは、たとえば：

ネオジム(III) ジブチルホスホネート、ネオジム(III) ジベンチルホスホネート、ネオジム(III) ジヘキシルホスホネート、ネオジム(III) ジヘプチルホスホネート、ネオジム(III) ジオクチルホスホネート、ネオジム(III) ジノニルホスホネート、ネオジム(III) ジドデシルホスホネート、ネオジム(III) ジブチルホスフィネート、ネオジム(III) ジベンチルホスフィネート、ネオジム(III) ジヘキシルホスフィネート、ネオジム(III) ジヘプチルホスフィネート、ネオジム(III) ジオクチルホスフィネート、ネオジム(III) ジノニルホスフィネートおよびネオジム(III) ジドデシルホスフィネート、好ましくは、ネオジム(III) ジオクチルホスホネートおよびネオジム(III) ジオクチルホスフィネートである。

【0026】

適した希土類金属のカルボキシレートは：

ランタン(III) プロピオネート、ランタン(III) ジエチルアセテート、ランタン(III) 2 - エチルヘキサノエート、ランタン(III) ステアレート、ランタン(III) ベンゾエート、ランタン(III) シクロヘキサンカルボキシレート、ランタン(III) オレエート、ランタン(III) ベルサテート、ランタン(III) ナフテネート、プラセオジム(III) プロピオネート、プラセオジム(III) ジエチルアセテート、プラセオジム(III) 2 - エチルヘキサノエート、プラセオジム(III) ステアレート、プラセオジム(III) ベンゾエート、プラセオジム(III) シクロヘキサンカルボキシレート、プラセオジム(III) オレエート、プラセオジム(III) ベルサテート、プラセオジム(III) ナフテネート、ネオジム(III) プロピオネート、ネオジム(III) ジエチルアセテート、ネオジム(III) 2 - エチルヘキサノエート、ネオジム(III) ステアレート、ネオジム(III) ベンゾエート、ネオジム(III) シクロヘキサンカルボキシレート、ネオジム(III) オレエート、ネオジム(III) ベルサテートおよびネオジム(III) ナフテネート、好ましくは、ネオジム(III) 2 - エチルヘキサノエート、ネオジム(III) ベルサテートおよびネオジム(III) ナフテネートである。ネオジムベルサテートが好ましい。

【0027】

挙げられてもよい希土類金属とジケトンとの錯体化合物は：

ランタン(III) アセチルアセトネート、プラセオジム(III) アセチルアセトネートおよびネオジム(III) アセチルアセトネート、好ましくはネオジム(III) アセチルアセトネートである。

【0028】

挙げられてもよい、希土類金属のハロゲン化物と酸素または窒素供与化合物との付加化合物は、たとえば、ランタン(III) クロリドとトリブチルホスフェート、ランタン(III) クロリドとテトラヒドロフラン、ランタン(III) クロリドとイソプロパノール、ランタン(III) クロリドとピリジン、ランタン(III) クロリドと2 - エチルヘキサノール、ランタン(III) クロリドとエタノール、プラセオジム(III) クロリドとトリブチルホスフェート、プラセオジム(III) クロリドとテトラヒドロフラン、プラセオジム(III) クロリドとイソプロパノール、プラセオジム(III) クロリドとピリジン、プラセオジム(III) クロリドと2 - エチルヘキサノール、プラセオジム(III) クロリドとエタノール、ネオジム(III) クロリドとトリブチルホスフェート、ネオジム(III) クロリドとテトラヒドロフラン、ネオジム(III) クロリドと

10

20

30

40

50

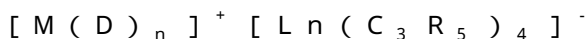
イソプロパノール、ネオジム（ⅠⅠⅠ）クロリドとピリジン、ネオジム（ⅠⅠⅠ）クロリドと2-エチルヘキサノール、ネオジム（ⅠⅠⅠ）クロリドとエタノール、ランタン（ⅠⅠⅠ）ブロミドとトリブチルホスフェート、ランタン（ⅠⅠⅠ）ブロミドとテトラヒドロフラン、ランタン（ⅠⅠⅠ）ブロミドとイソプロパノール、ランタン（ⅠⅠⅠ）ブロミドとピリジン、ランタン（ⅠⅠⅠ）ブロミドと2-エチルヘキサノール、ランタン（ⅠⅠⅠ）ブロミドとエタノール、プラセオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドとトリブチルホスフェート、プラセオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドとテトラヒドロフラン、プラセオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドとイソプロパノール、プラセオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドとピリジン、プラセオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドと2-エチルヘキサノール、プラセオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドとエタノール、ネオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドとトリブチルホスフェート、ネオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドとテトラヒドロフラン、ネオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドとイソプロパノール、ネオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドとピリジン、ネオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドと2-エチルヘキサノールおよびネオジム（ⅠⅠⅠ）ブロミドとエタノール、好ましくは、ランタン（ⅠⅠⅠ）クロリドとトリブチルホスフェート、ランタン（ⅠⅠⅠ）クロリドとピリジン、ランタン（ⅠⅠⅠ）クロリドと2-エチルヘキサノール、プラセオジム（ⅠⅠⅠ）クロリドとトリブチルホスフェート、プラセオジム（ⅠⅠⅠ）クロリドと2-エチルヘキサノール、ネオジム（ⅠⅠⅠ）クロリドとトリブチルホスフェート、ネオジム（ⅠⅠⅠ）クロリドとテトラヒドロフラン、ネオジム（ⅠⅠⅠ）クロリドと2-エチルヘキサノール、ネオジム（ⅠⅠⅠ）クロリドとピリジン、ネオジム（ⅠⅠⅠ）クロリドと2-エチルヘキサノールおよびネオジム（ⅠⅠⅠ）クロリドとエタノールである。

10

20

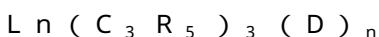
【0029】

可能な希土類金属のアリル化合物（成分（A））は、特に、式（Ⅰ）



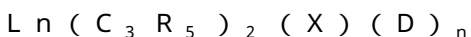
の希土類のテトラ（アリル）錯体、

式（ⅠⅠ）



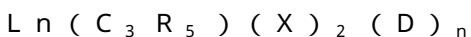
の希土類のトリス（アリル）錯体、

式（ⅠⅠⅠ）



の希土類のビス（アリル）錯体、および

式（ⅠⅣ）



の希土類のモノ（アリル）錯体

から選択されたものであり、その際、Lnは原子番号21、39および57～71を有する希土類の3価の元素を示し、

Xは同一かまたは異なって、アニオンを示し、

Dは同一かまたは異なって、中性リガンドを示し、

Mは元素周期表（PTE）の第Ⅰa族の元素を示し[F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie [Inorganic Chemistry], 4th edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985]、Rは同一かまたは異なって、水素、直鎖または分子鎖の、飽和またはモノ不飽和またはポリ不飽和のC₁～C₃₀-アルキル基またはC₅～C₃₀-シクロアルキル基を示し、この場合、これは、場合によっては、一つまたはそれ以上のヘテロ原子、たとえば、N、P、OまたはSを含み、C₆～C₃₀-アリール基を示し、この場合、これは、場合によっては一つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有し、かつ場合によっては炭素原子1～30個を有する、アルキル、アルキニルまたはアルケニル基かまたは炭素原子6～30個を有するフェニル基によってモノ置換またはポリ置換されており、かつ、炭素元素6～30個を含有する他の芳香族基と結合されていてもよく、あるいは、炭素原子1～30個を有するアルキル、アルケニルまたはアルキ

30

40

50

ニル基かまたは炭素原子 6 ~ 30 個を有するフェニル基によって置換されたシリル基を示し、

n は 0 ~ 10、好ましくは 0 ~ 5 の任意の望ましい数である。

【0030】

式 (I) ~ (IV) の化合物の例は、希土類の 3 価の元素の - アリル錯体、たとえば、 $W O_9 / 6 / 3 / 1 / 5 / 4 / 4$ ですでに記載されているアリル化合物である。

【0031】

以下のアリル化合物は、特に適している：

$Nd(C_3H_5)_3(O_2C_4H_8)$ 、 $Nd(C_3H_5)_3$ 、 $La(C_3H_5)_3$ 、 $C_5Me_5La(C_3H_5)_2$ 、 $C_5H_5La(C_3H_5)_2$ 、 $C_5Me_5Nd(C_3H_5)_2$ 、 $C_5H_5Nd(C_3H_5)_2$ 、 $La(C_3H_5)_2Cl(THF)_2$ 、 $Nd(C_3H_5)_2Cl(THF)_2$ 、 $La(C_3H_5)_2Br(THF)_2$ 、 $La(C_3H_5)_2I(THF)_2$ 、 $La(C_3H_5)Cl_2(THF)_2$ 、 $Nd(C_3H_5)Cl_2(THF)_2$ 、 $La(C_3H_5)Br_2(THF)_3$ および $Nd(C_3H_5)Br_2(THF)_2$ である。

10

【0032】

ネオジムベルサテート、ネオジムオクタノエートおよび / またはネオジムナフテネートは、好ましくは、希土類金属の化合物として使用される。

【0033】

希土類金属の前記化合物は、それぞれ別個に、および相互の混合物として使用されてもよい。

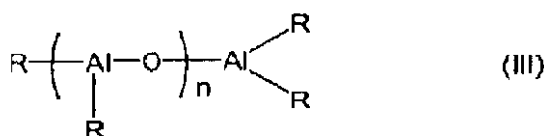
20

【0034】

使用されるオルガノアルミニウム成分 (B) は、アルミニウム - トリアルキル、ジアルキルアルミニウムヒドリドおよび / または式 (I) ~ (IV)

【0035】

【化 1】



30



40

【0036】

のアルモキサ (alumoxane) である。

【0037】

成分 (B) の式 (I) ~ (IV) 中において、R は同一かまたは異なって、炭素原子 1 ~ 10 個、好ましくは炭素原子 1 ~ 4 個を有する直鎖および分枝鎖のアルキル基、炭素原子 3 ~ 20 個を有するシクロアルキル基および炭素原子 6 ~ 20 個をアリアル基であり、かつ、n は 1 ~ 50 を示す。

【0038】

式 (I) および (II) の適したアルミニウムアルキルの例は、

50

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ - n - プロピルアルミニウム、トリスプロピルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジ - n - ブチルアルミニウムヒドリドおよびジ - i s o - ブチルアルミニウムヒドリドである。トリエチルアルミニウム、トリスブチルアルミニウムおよびジ - i s o - ブチルアルミニウムヒドリドが好ましい。

【 0 0 3 9 】

挙げられてもよいアルモキサン (I I I) および (I V) の例は：メチルアルモキサン、エチルアルモキサンおよび i s o - ブチルアルモキサン、好ましくは、メチルアルモキサンおよび i s o - ブチルアルモキサンである。

10

【 0 0 4 0 】

アルミニウム - アルキルは、別個かまたは相互の混合物として使用されてもよい。

【 0 0 4 1 】

いわゆるルイス酸は、成分 (C) として使用される。挙げられてもよい例は、金属原子が、周期表の第 3 a) 族または第 4 a) 族に属するオルガノ金属ハロゲン化物、および第 3 a) 族、第 4 a) 族および第 5 a) 族の元素のハロゲン化物であり、この場合、これは、“ H a n d b o o k o f C h e m i s t r y a n d P h y s i c s ”、45 版、1964 ~ 65 年に記載されている。

【 0 0 4 2 】

20

特に挙げられてもよい化合物は：

メチルアルミニウムジプロミド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミド、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミド、ブチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムプロミド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムプロミド、ジブチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキプロミド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミド、エチルアルミニウムセスキクロリド、アルミニウムトリプロミド、アンチモニルトリクロリド、アンチモニルペンタクロリド、シリコンテトラクロリド、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、トリエチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ジビニルジクロロシラン、トリビニルクロロシラン、三塩化リン、五塩化リンおよび四塩化錫である。

30

【 0 0 4 3 】

ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、エチルアルミニウムセスキプロミドおよび / またはエチルアルミニウムジプロミドが好ましくは使用される。

【 0 0 4 4 】

アルミニウム化合物の反応生成物は、たとえば、ハロゲンまたはハロゲン化合物を含有する成分 (B) として記載されており、たとえば、臭素を含有するトリエチルアルミニウムまたはブチルクロリドを含有するトリエチルアルミニウムであり、また成分 (C) として使用することができる。この場合において、反応は、別個に実施されてもよいが、あるいは、反応に必要なとされるアルキルアルミニウム化合物の量を、成分 (B) として要求される量に添加する。

40

【 0 0 4 5 】

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルクロリドおよびブチルプロミドが好ましい。

【 0 0 4 6 】

アルモキサン (I I I) および (I V) が成分 (B) として使用される場合には、すべてかまたは幾つかの成分 (C) は、すでに前記に示されたように省略することができる。

【 0 0 4 7 】

付加的に、他の成分 (D) を提供された触媒成分 (A) ~ (C) に添加することは可能で

50

ある。この成分(D)は、共役ジエンであってもよく、この場合、これは、たとえば後で触媒を用いて重合されるべきジエンと同様のジエンであってもよい。ブタジエンおよび/またはイソプレンは好ましくは使用される。

【0048】

成分(D)が触媒に添加される場合には、(D)の量は、好ましくは、成分(A) 1 mol に対して、1 ~ 1000 mol であり、より好ましくは1 ~ 100 mol である、成分(A) 1 mol に対して1 ~ 50 mol である成分(D)が好ましくは使用される。

【0049】

ゴム溶液の製造において、触媒は、モノマー 100 g に対して、希土類金属化合物 1 μmol ~ 10 mmol、好ましくは、10 μmol ~ 5 mmol の量で使用される。

10

【0050】

勿論、任意の望ましい相互の混合物として触媒を使用することも可能である。

【0051】

本発明による方法で使用されてもよい共役ジエン(ジオレフィン)は、たとえば、1,3-ブタジエン、1,3-イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1,3-ペンタジエンおよび/または2-メチル-1,3-ペンタジエン、好ましくは、1,3-ブタジエンおよび/または1,3-イソプレンである。

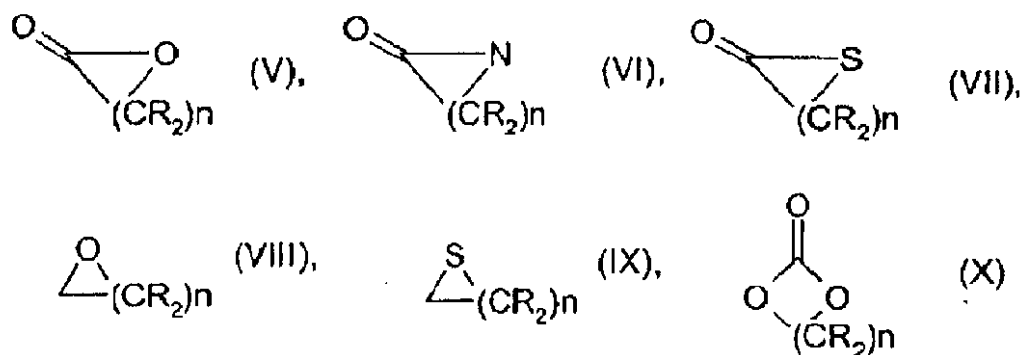
【0052】

本発明による方法で使用されてもよい極性モノマーは、たとえば、式(V) ~ (X)

【0053】

20

【化2】



30

【0054】

の化合物である。

【0055】

式(V) ~ (X) 中で、Rは同一かまたは異なって、水素、炭素原子1 ~ 10個を有する直鎖または分枝鎖のアルキル基、炭素原子3 ~ 20個を有するシクロアルキル基および炭素原子6 ~ 20個を有するアリール基であり、その際、アルキル基、シクロアルキル基およびアリール基は、さらにヘテロ原子、たとえば、ハロゲン、酸素、硫黄または窒素を含有していてもよく、かつ、nは1 ~ 10を示していてもよい。

40

【0056】

式(V) ~ (X)の化合物は、たとえば、ラクトン、たとえばカプロラクトン、バレロラクトンおよびブチロラクトン、ラクタム、たとえば、カプロラクタム、バレロラクタムおよびブチロラクタム、チオラクタム、たとえば、チオカプロラクタム、チオバレロラクタムおよびチオブチロラクタム、エポキシド、たとえば、エチルオキシド、プロピレンオキシド、ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシドおよびエピクロロヒドリン、環状スルフィド、たとえば、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィドおよびスチレンスルフィド、および/または環状カーボネート、たとえば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびneo-ペンチルカーボネートである。ラクトンが好ましくは使用され、かつ、-カプロラクトン、-バレロラクトン、-バレロラク

50

トン、 γ -ブチロラクトンおよび ϵ -ブチロラクトンが、好ましくは挙げられる。

【0057】

本発明による方法のために使用されてもよい溶剤は、不活性溶剤、芳香族溶剤、脂肪族溶剤または脂環式溶剤である。適した溶剤は、たとえば、ベンゼン、トルエン、ペンタン、 n -ヘキサン、 i so-ヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサンまたはハロゲン化炭化水素、たとえば、メチレンクロリドおよびクロロベンゼンである。さらに、溶剤は相互の混合物として使用されてもよい。

【0058】

本発明による方法は、好ましくは $-20 \sim 200$ 、好ましくは $0 \sim 180$ 、より好ましくは $20 \sim 160$ の温度で実施される。

10

【0059】

本発明による方法は、常圧下かまたは増加した圧力下($0.1 \sim 12$ バール)で実施されてもよい。

【0060】

本発明による方法は、不連続的に、半連続的に、および連続的に実施されてもよい。連続的な実施態様において、共役ジエンの重合帯域は、極性モノマーの重合帯域とは別になっており、かつ、極性モノマーの、共役ジエンの重合帯域への逆混合が防止される。

【0061】

ブロック共重合の有利な実施態様において、共役ジエンは、カスケードまたは混合機能を有するグラフティングフロー反応器および/または2個の反応器の型の組み合わせ中で、一つまたはそれ以上の連続的に操作される攪拌槽中での混合下で、希土類金属の触媒を添加することによって、不活性溶剤を含む混合物中で、変換率50%以上になるまで重合される。活性の、非停止(non-terminated)ポリマー溶液を、さらに重合反応器中に導入する。ブロック共重合は、極性モノマーのポリジエン溶液への添加の後に、カスケードまたは混合機能を有するグラフティングフロー反応器および/または2個の反応器型の組み合わせ中で、さらに連続的に操作される一つまたはそれ以上の攪拌槽中で混合することによって、少なくとも一つの他の工程で実施される。極性モノマーの望ましい変換率30%以上が達成された場合に、触媒を、たとえば、少量の水、カルボン酸および/またはアルコールの添加によって失活させることができ、かつ、ブロックコポリマーは、ポリマー溶液の蒸発によって、非溶剤、たとえば、メタノール、エタノールおよびアセトンで沈殿させるか、あるいは、溶剤の蒸気蒸留によって、単離することができる。添加剤、たとえば、安定化剤、老化防止剤および/または充填剤は、重合中およびポリマーの単離中で添加されてもよい。

20

30

【0062】

形成されたブロックコポリマーを、形成されてもよいジエンのホモポリマーおよび/または極性モノマーのホモポリマーから分離することは勿論可能である。この分離のための適した方法は、たとえば、デミキシングリキッド(demixing liquids)の方法である[R. Kuhn, Macromol. Chem. 1976, 177, 1525; 1980, 181, 725]。

【0063】

得られるブロックコポリマーは、 $5000 \sim 10^6$ g / モルの平均分子量を有する。T_g値は、 -90 を下廻り、好ましくは -100 を下廻る。

40

【0064】

ブロックコポリマーの特別な特徴は、相溶性でないポリマーまたはポリマーブロックが、ブロックコポリマー形成によって、互いに結合することである。しかしながら、ここで得られるブロックコポリマーは、相当する個々のポリマーの特性、たとえば、相当する個々のポリマーで生じるような同様かまたは類似の融点および/またはガラス転移温度を有する。非極性ジエンおよび極性モノマーの使用に依存して、ブロックコポリマーは、相の分散、付与または被覆適用に使用することができる両親媒性を有する。望ましい場合には、ブロックコポリマー中の種々のモノマー比を選択できることから、ブロックコポリマーの極性または非極性の性質は、正確に望ましいように調整することができる。

50

【0065】

ブロックコポリマーは使用において種々の可能性を有する。使用の一つの領域において、たとえば、タイヤおよびタイヤ成分のための、シリカを有する加硫混合物の製造における使用である。ブロックコポリマーは、シリカ充填剤とゴム混合物とを結合させるための、適した常用のカップリング剤（たとえば、Si-69^(R) Degussa AG）として使用することができ、この場合、ポリジエン部分は、ゴム混合物と結合し、かつ、極性ポリマーのポリマー部分はシリカ充填剤と結合する。しかしながら、加硫を用いない場合でのブロックコポリマーの純粋な混合物ホモジナイゼーション効果が考えられうる。したがって、ブロックコポリマーの極性ポリマー部分は、それ自体が加硫混合物中での充填剤として役立ち、かつ、ポリジエン部分を介してゴム混合物に結合することができるか、あるいは、単に混和することができる。

10

【0066】

したがって、熱可塑性エラストマーとしてブロックコポリマーを使用することは可能であり、その際、エラストマー部分は、重合されたポリジエンによって形成され、かつ、熱可塑性部分は、重合された極性モノマーによって形成されている。

【0067】

また、ブロックコポリマーは、熱可塑性を改質化するための配合材料として、たとえば、衝撃強度の改善のために使用されてもよい。この場合、すべての熱可塑性材料は、主に、たとえば、ポリカーボネート、ポリビニルハロゲン化物（たとえば、PVC）、ポリアミド、ポリエステル（たとえば、PET、PBT）、ポリエーテル（たとえば、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド）、ポリアクリレートおよびこれらの誘導体（たとえば、PMMA）、ポリビニルアセテートまたはポリオキシメチレンである。

20

【0068】

【実施例】

すべての重合反応は、シュレンクの技術を使用して、不活性ガス雰囲気中で、空気および湿分を排除して実施された。アルゴンは不活性ガスとして使用された。

【0069】

溶剤 n-ヘキサンおよびシクロヘキサンは、アルミニウムオキシド/シリカゲル上で予め乾燥される。 - カプロラクトンを Aldrich から入手し、重合前に蒸留し、かつ、モレキュラーシーブ 4 上に置いた。ネオジム (III) ペルサテートを、n-ヘキサン中の 0.1 M 溶液として使用した。DIBAH をヘキサン画分中の 0.1 M 溶液として、Aldrich から入手し、この形で使用した。EASC を Witco から純粋な物質として入手した。n-ヘキサン中の 1.0 M EASC 溶液を、これから製造した。ポリマーを沈殿させるために使用する工業銘柄メタノールは、Kraemer & Maetin GmbH からのものであった。安定化剤 2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (Vulkanox^(R) BKF) は Bayer AG によるものである。

30

【0070】

IR 測定は、IR スペクトロメーター: BOMEM-Arid Zone^(TM) で実施された。ポリマーを二硫化炭素上で膨潤させ、その後に、2 個の臭化カリウムプレート間の薄層として適用し、測定した。ポリブタジエン試料のミクロ構造は、文献中で記載されたように測定された [M. Kraft in Struktur und Absorptionsspektroskopie der Kunststoffe [Structure and Absorption Spectroscopy of Plastics], VCH, Weinheim, 1973, p. 93, E. O. Schmalz, W. Kimmmer, Z. Anal. Chem. 1961, 181, 229]。

40

【0071】

GPC のためのポリマー試料は、1 mg/ml⁻¹ の濃度を有するテトラヒドロフラン溶液として測定するために使用された。測定前に、THF 溶液を 0.2 μm シリンジフィルターを通して濾過した。GPC のキャリブレーションを、Fluka からの 1, 4-ポリ

50

ブタジエンスタンダードを用いて実施した。質量 2000、5000、20000、30000、66000、160000、200000、300000 および 800000 g/mol の 1, 4 - ポリブタジエンスタンダードをキャリブレーションのために使用した。GPC ユニット: Thermo Separation^(R) プロダクト。カラムセット: 3 x PL ゲル 10 μ Mixed - B. RI 検出器: Shodex RI 74。溶離剤: THF; 流速: 1.0 ml / 分。

【0072】

変換を、重量分析的に測定した; これに関して、ポリマー溶液を、サンプリング (なおも溶剤およびモノマーを含む) 後および乾燥 (真空乾燥キャビネット中で 65) 後に計量した。

10

【0073】

ポリマーを、デミキシングリキッドの原理にしたがって分離した [R. Kuhn, Macromol. Chem., 1976, 177, 1525; 1980, 181, 725]。精密ガラス攪拌器および還流冷却器を有する 500 ml の三口フラスコ中で、1.0 ~ 1.2 g のポリマーを還流下で 2 時間に亘って、DMF 120 ml および MCH 180 ml の溶剤混合物中の安定化剤 (2, 2' - メチレン - ビス (4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)) 約 1 mg を添加することによって加熱した。溶液を、ガラス遠心管中に移し、かつ、3000 分^{-1} の速度で、18 時間に亘って遠心分離した。遠心分離を、最初の 1 時間は 60 で、その後 25 で実施した。上相をその後にピペットで吸引し、かつ下相を中間相から、ガラス遠心管の底部開口を介して分離した。すべての相を別個のガラスフラスコに移し、かつ、溶剤を真空下で留去した。残留するポリマーをフラスコ中で、真空乾燥キャビネット中で 125 で一晩に亘って乾燥させた。相中の個々の質量 % を、計量によって測定した。

20

【0074】

NMR 測定を、Bruker からの核磁気共鳴分光器上で実施した。キャリアー周波数 (^1H - NMR): 400.13 MHz、溶剤 CDCl_3 、スタンダード: テトラメチルシラン ($\delta = 0.00 \text{ ppm}$)、測定温度: 298 K。

【0075】

重合試験:

オートクレーブ容器: Bayer AG 自社製品、金属アタッチメント、テフロンシールおよび安全ばねを有する厚肉ガラス容器。

30

【0076】

21 のガラスオートクレーブ: U 型攪拌機を有する Buechi 実験室用オートクレーブ BEP 280。

【0077】

例 1 ~ 4

重合方法 (オートクレーブ):

試験前に、オートクレーブ (21 のガラスオートクレーブ、Buechi 実験室用オートクレーブ BEP 280) を、真空下で 90 で加熱し、保持した。減少した圧力を適用させることによって、溶剤 1 l をアルゴン下で、カニユーレを介して、オートクレーブ中に吸引した。オートクレーブを 60 の温度に調節した。その後、1, 3 - ブタジエンの添加を、隔壁を介して実施した。触媒試薬ネオジム (III) ペルサテート (ヘキサン中の 0.1 モル溶液)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド (ヘキサン中の 0.1 モル溶液) およびエチルアルミニウムセスキクロリド (ヘキサン中の 1 モル溶液) を添加した。一連の変換 / 時間測定に関して、反応混合物の試料は、正確な時間間隔で、グローブストップコックを介して取り出した。これら試料の反応を、MeOH (+ Vulkano x^(R))、BKF) で停止させた。ブタジエン重合は、高い変換率を達成した。極性モノマー (- カプロラクトン、メチルアクリレートまたはビニルプロピルエーテル) をその後添加した。他の試料をその後、変換 / 時間測定のために取り出した。試験の終了時に、オートクレーブ中に残留する反応混合物の残りを、メタノール / Vulkano x^(R) BKF に注ぎ入れ、かつ、重合を、この方法で停止させた。取り出されたポリマー試

40

50

料を 65 で、真空乾燥キャビネット中で一晩に亘って乾燥させた。

【0078】

第1表：例1～4

【0079】

【表1】

例	1	2	3	4
溶剤	シクロヘキサン	n-ヘキサン	n-ヘキサン	n-ヘキサン
溶剤	1000 ml	419 ml	436 ml	426 ml
ブタジエン	190 g	47.7 g	44.4 g	46.6 g
Nd(ペルサテート) ₃	0.4 mmol	0.17 mmol	0.17 mmol	0.17 mmol
DIBAH	8 mmol	8.5 mmol	5.1 mmol	1.7 mmol
EASC	0.27 mmol	0.17 mmol	0.17 mmol	0.17 mmol
ブタジエン重合				
温度	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C
時間	67 分	90 分	115 分	123 分
ブタジエン変換率	95 %	100 %	100 %	100 %
ブロック共重合				
活性 BR 溶液	1190 g	280.1 g	267.7 g	270.5 g
モノマー	ε-カプロラクトン	ε-カプロラクトン	ε-カプロラクトン	ε-カプロラクトン
モノマー	182 g	51.5 g	51.5 g	51.5 g
温度	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C
時間	118 分	80 分	128 分	110 分
モノマー変換率	59.9 %	100 %	100 %	100 %
ポリマー(総量)	289 g	92.9 g	87.6 g	90.3 g

【0080】

例1：コポリマーの分離+分析：

コポリマーをデミキシングリキッドの方法によって分離し、その際、ブロックコポリマーは、極性モノマーとしての ε-カプロラクトンを用いての試験の場合には、総ポリマー10質量%の総含量を有する界面で単離することが可能である。

【0081】

IRおよび¹H-NMRにおいて、単離されたブロックコポリマーは、2個の重合されたモノマーのシグナルを示した：

ブロックコポリマー中のポリ(ε-カプロラクトン)含量

【0082】

【外1】

IR: $\tilde{\nu}$ = 713 (w), 732 (w), 754 (w), 842 (w), 934 (w), 962 (w), 1048 (m), 1067 (w), 1108 (m), 1191 (s), 1244 (s), 1295 (m), 1367 (m), 1397 (w), 1420 (w), 1437 (w), 1471 (w), 1634 (w), 1726 (s), 2866 (m), 2944 (s).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (m, 2H, 4-CH₂), 1.65 (m, 4H, 3,5-CH₂), 2.31 (t,

³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, O-COCH₂), 4.06 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, COOCH₂).

【0083】

ブロックポリマー中のシス - 1 , 4 - ポリ (ブタジエン) 含量

【 0 0 8 4 】

【 外 2 】

IR: $\tilde{\nu}$ = 737 (s), 778 (w), 911 (w), 965 (w), 993 (m), 1019 (w), 1093 (w),
1161 (w), 1238 (w), 1260 (w), 1308 (m), 1402 (m), 1432 (s), 1451 (s),
1656 (s), 1738 (w), 2852 (s), 2938 (s), 3006 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.08 (m, 4H, CH_2), 5.38 (m, 2H, CH).

10

【 0 0 8 5 】

2 個のホモポリマー (ポリブタジエンおよびポリ - - カプロラクトン) のみが重合中に形成される可能性を回避するために、デミキシングリキッドでの分離後に得られる画分の GPC 分析をおこない、これは、ブロックコポリマーの GPC シグナルが、最も高い分子量の範囲であることを示した。

【 0 0 8 6 】

平均分子量は、約 3 0 0 0 0 0 g / m o l であり、Tg 値は - 1 0 3 であつた。ジエン含量は 3 0 質量 % であり、極性モノマー含量は 7 0 質量 % であつた。ジエンブロック中のシス - 1 , 4 含量は 9 6 % であつた。

【 0 0 8 7 】

ブロックコポリマー形成の他の証明は、ポリマーの形態学によって得られた。これに関して、ブロックコポリマーを透過電子顕微鏡 (TEM) によって分析し (図 2)、かつ、これらの形態学を、製造されたシス - 1 , 4 - ポリブタジエン / ポリ - - カプロラクトンと比較した (図 1)。これに関して、ポリ - - カプロラクトン 0 . 9 0 g およびシス - 1 , 4 - ポリブタジエン 0 . 5 5 g を、1 l の CHCl_3 中に、2 l の丸底フラスコ中で攪拌することによって溶解させた。ポリマー混合物を、5 0 0 m l の MeOH (+ 0 . 1 g Vulkanox^(R)、BKF) 中で沈殿させ、かつその後に、真空乾燥キャピネット中で 5 0 に乾燥させた。

【 0 0 8 8 】

比較例 5 ~ 7

重合方法 (オートクレーブ) :

重合を、例 1 ~ 4 と同様に実施した。反応量および結果は、第 2 表に示した。

【 0 0 8 9 】

第 2 表 : 比較例 5 ~ 7

【 0 0 9 0 】

【 表 2 】

20

30

試料	5	6	7
溶剤	n-ヘキサノン	シクロヘキサノン	シクロヘキサノン
溶剤	434 ml	1000 ml	1000 ml
ブタジエン	46.5 g	120 g	120 g
Nd (ベルサテート) ₃	0.17 mmol	0.2 mmol	0.2 mmol
DIBAH	8.5 mmol	4 mmol	4 mmol
EASC	0.17 mmol	0.13	0.13
ブタジエン重合			
温度	60 °C	60°C	60°C
時間	120 分	83 分	260 分
ブタジエン変換率	100 %	93 %	99 %
ブロック共重合			
活性 BR 溶液	275.0 g	1200 g	1200 g
コモノマー	オクタメチルシクロテトラシロキサン	メチルアクリレート	ビニルプロピルエーテル
コモノマー	72.1 g	190 g	200 g
温度	60 °C	60 °C	60 °C
時間	168 分	252 分	200 分
コモノマー変換率	検出不能	検出不能	検出不能
ポリマー (総量)	37.5 g	112 g	119 g

10

20

【図面の簡単な説明】

30

【図 1】 CHCl_3 中での溶解および沈殿の後の PB / PCL 混合物 (PCL 含量 = 62 %) の TEM 写真図 (OsO_4 によるコントラスト、超薄層)。

【図 2】FEEDF によって単離された界面でのポリマーの TEM 写真図 (PCL 含量 = 70 %、PB - ブロック - PCL を含有する) (OsO_4 によるコントラスト、超薄層)。

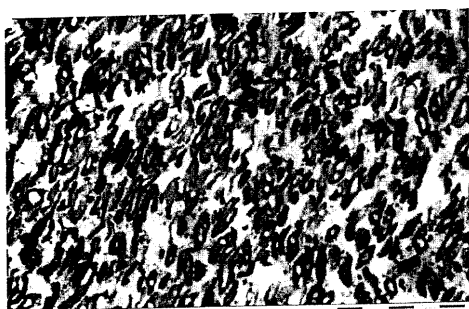
【符号の説明】

暗領域 PB、 灰色領域 PCL、 白色領域 空孔、 バーの長さ 10 μm 、 明領域 PCL

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ハイケ ヴィンディッシュ
ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン ヴッペルシュトラッセ 56
- (72)発明者 ヴェルナー オプレヒト
ドイツ連邦共和国 メールス ベートーヴェンシュトラッセ 4
- (72)発明者 クリスティーナ シュテレ
ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン ライプツィガーシュトラッセ 20
- (72)発明者 トーマス ショル
ドイツ連邦共和国 ベルギッシュ グラートバッハ アルテ ヴィッパーフフルター シュトラッセ 24 アー
- (72)発明者 オスカー スイケン
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン イグナッツ・ギュンター・シュトラッセ 12
- (72)発明者 ラルス フリーベ
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン シェンケンドルフシュトラッセ 110
- (72)発明者 マリオ フィールレ
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン グリューンヴァルダー シュトラッセ 36

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平02-107659(JP,A)
特表2000-514471(JP,A)
特開平02-274733(JP,A)
特開平08-020647(JP,A)
特開昭55-012189(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 81/00