

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6334514号  
(P6334514)

(45) 発行日 平成30年5月30日 (2018. 5. 30)

(24) 登録日 平成30年5月11日 (2018. 5. 11)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C O 8 F 236/04</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 8 F 236/04
<b>C O 8 F 230/02</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 8 F 230/02
<b>C O 8 F 212/08</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 8 F 212/08
<b>C O 8 F 8/40</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 8 F 8/40
<b>C O 8 F 4/54</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 8 F 4/54

請求項の数 13 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2015-510420 (P2015-510420)  
 (86) (22) 出願日 平成25年5月1日 (2013. 5. 1)  
 (65) 公表番号 特表2015-516014 (P2015-516014A)  
 (43) 公表日 平成27年6月4日 (2015. 6. 4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/039031  
 (87) 国際公開番号 W02013/166124  
 (87) 国際公開日 平成25年11月7日 (2013. 11. 7)  
 審査請求日 平成28年3月11日 (2016. 3. 11)  
 (31) 優先権主張番号 61/640, 915  
 (32) 優先日 平成24年5月1日 (2012. 5. 1)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 61/779, 399  
 (32) 優先日 平成25年3月13日 (2013. 3. 13)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 000005278  
 株式会社ブリヂストン  
 東京都中央区京橋三丁目 1 番 1 号  
 (74) 代理人 100078732  
 弁理士 大谷 保  
 (72) 発明者 ホーガン テレンセ イー  
 アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 6 8 5  
 ユニオンタウンキャッスルゲート ブール  
 バード 4 3 9 3  
 (72) 発明者 ハーゲンローザー ウィリアム エル  
 アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 3 1 3  
 アクロン ドールチェスター ロード 1  
 9 5

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガノホスフィン官能基を有するポリジエンおよびジエンコポリマー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1 または複数のリン含有マー単位を含むコポリマーを調製するプロセスであって、共役ジエンモノマー、ビニルオルガノホスフィン、および任意でこれらと共重合可能なモノマーをアニオン重合する工程を含む、

前記ビニルオルガノホスフィンが、ビニルジヒドロカルビルホスフィン、ジヒドロカルビル ( 2 , 2 - ジヒドロカルビル - 1 - ヒドロカルビルビニル ) ホスフィン、ジヒドロカルビル ( 2 , 2 - ジヒドロカルビルビニル ) ホスフィン、ジヒドロカルビル ( 2 - ヒドロカルビルビニル ) ホスフィン、ジヒドロカルビル ( 2 - ヒドロカルビル - 1 - ヒドロカルビルビニル ) ホスフィン、またはジヒドロカルビル ( 1 - ヒドロカルビルビニル ) ホスフィンを含むプロセス。

## 【請求項 2】

前記共重合可能なモノマーが、スチレンである、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 3】

前記アニオン重合する工程が、前記共役ジエンモノマー、ビニルオルガノホスフィンモノマー、および任意のこれらと共重合可能なモノマーの混合物を調製し、続いて前記混合物に重合開始剤を装填する工程を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 4】

前記アニオン重合する工程が、重合開始剤を反応器に装填し、続いて、前記共役ジエンモノマー、ビニルオルガノホスフィンモノマー、および任意でこれらと共重合可能なモノ

マーのブレンドを前記反応器に装填する工程を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記アニオン重合する工程が、重合開始剤を反応器に装填し、続いて共役ジエンモノマー、および任意のビニル芳香族モノマーを前記反応器に装填し、それから続いて、前記ビニルオルガノホスフィンモノマーを前記反応器に装填する工程を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記ビニルオルガノホスフィンを前記反応器に装填する前記工程が、前記共役ジエンモノマーおよび任意のビニル芳香族モノマーの重合の完了後行われる、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記重合する工程が、有機溶媒中で行われる、請求項 1 に記載のプロセス。

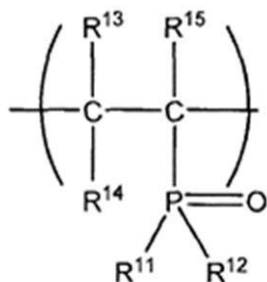
【請求項 8】

前記コポリマーを官能化する工程をさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

1 または複数のリン含有マー単位を有するコポリマーであって、式 VII :

【化 2】



式VII

(式中、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は結合して二価有機基を形成し、ここで、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここで、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は結合して二価有機基を形成する) によって定義され、

前記リン含有マー単位を有するコポリマーは、共役ジエンの重合由来のマー単位の間で前記コポリマーの骨格に沿って不規則に分布するか、またはランダム分布し、

前記コポリマーが、1 から 10,000 kg / モルの数平均分子量を有し、

前記コポリマーが、2 未満である分子量分布を有し、

前記コポリマーは、終端を有するポリマー鎖であり、前記リン含有マー単位が、前記ポリマー鎖の終端付近に集中している、コポリマー。

【請求項 10】

ポリマーを調製する方法であって、

i. ビニルオルガノホスフィンを有機金属化合物と反応させることにより開始剤を調製する工程であって、前記ビニルオルガノホスフィンが、ビニルジヒドロカルビルホスフィン、ジヒドロカルビル(2, 2 - ジヒドロカルビル - 1 - ヒドロカルビルビニル)ホスフィン、ジヒドロカルビル(2, 2 - ジヒドロカルビルビニル)ホスフィン、ジヒドロカルビル(2 - ヒドロカルビルビニル)ホスフィン、ジヒドロカルビル(2 - ヒドロカルビル - 1 - ヒドロカルビルビニル)ホスフィンおよびジヒドロカルビル(1 - ヒドロカルビルビニル)ホスフィンからなる群から選択され、前記有機金属化合物が、式  $MR^7_n$  (式中、M は金属であり、 $R^7$  は一価有機基であり、n は金属の原子価と等しい) によって定義される；および

i i . 開始剤を用いてモノマーの重合を開始させることにより、共役ジエンモノマーを、任意でコモノマーと共に重合する工程、を含む方法。

【請求項 1 1】

前記金属が、リチウムであり、前記有機金属化合物が、オルガノリチウム化合物である、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

オルガノリチウムとビニルオルガノホスフィンのモル比 ( L i / P ) が、0 . 1 : 1 から 2 0 : 1 である、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記モノマーが、1 , 3 - ブタジエンであり、コモノマーが、スチレンである、請求項 1 0 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、2 0 1 2 年 5 月 1 日に出願された米国特許仮出願第 6 1 / 6 4 0 , 9 1 5 号、および 2 0 1 3 年 3 月 1 3 日に出願された 6 1 / 7 7 9 , 3 9 9 号の利益を主張し、これらの開示は参照によって本明細書に組み込まれる。

【0 0 0 2】

本発明の実施形態は、オルガノホスフィン官能基を有するポリジエンおよびジエンコポリマーを提供する。特定の実施形態は、リン含有有機金属開始剤を用いることによる機能性高分子の調製を対象とする。他の特定の実施形態は、共役ジエンモノマーおよびビニルオルガノホスフィンをアニオン重合することにより調製されたコポリマーを提供する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

アニオン重合技術はタイヤの製造に有用なポリマーを合成するために使用されている。これらの技法を使用して、共役ジエンモノマーなどのモノマーの重合を開始させるために特定の有機金属化合物を使用することができる。開始および重合が進むメカニズムにより、有機金属化合物はモノマーに添加されてポリマー鎖を形成し、ここで、開始剤の有機置換基はポリマーの先頭基として結合される。通常、開始剤は n - ブチルリチウムなどのオルガノリチウム種を含む。

【0 0 0 4】

ある種の開始剤はポリマーに官能基を与える。これらの官能基は、ポリマーまたはポリマーを含む組成物に望ましい影響を及ぼすことができるヘテロ原子または金属を含んでもよい。例えば、ポリマーがタイヤトレッドの製造に用いられる場合、官能基はトレッド加硫物のヒステリシス損を低減することができる。ヒステリシス損のこの低減は、官能基と充填剤の間の相互作用に起因する可能性があるが、他のメカニズムも提案されている。

【0 0 0 5】

トリブチルスズリチウム化合物は共役ジエン ( 任意で共重合可能なモノマーと一緒に ) を開始させるために使用されて、トレッドに使用される場合、トレッドの性能への望ましい影響を有する加硫可能なポリマー ( すなわちゴム ) を形成する。同様に、リチウム化環式イミン ( 例えば、リチオヘキサメチレンイミン ) は、同様のポリマーの重合を開始させるのに使用され、タイヤトレッドの望ましい性能をゴムに与える。なお他の例としては、リチウム化チオアセタール ( 例えば、2 - リチオ - 1 , 3 - ジチアン ) が含まれる。なおさらには、ホスフィンオキシド調節剤と組み合わせるリチウムジアルキルホスフィンの使用が提案されている。

【0 0 0 6】

しかしながら、有用な開始剤化合物の選択が重要でないわけではない。このことは特に、タイヤトレッドなどの充填されたゴム組成物または加硫物に望ましい影響を有する開始剤化合物を選択する願望がある場合には、当てはまる。実際は、先行技術は 2 , 3 種類の有用な化合物を含むにすぎない。この困難は幾つかの要因に由来する。例えば、共役ジエ

10

20

30

40

50

ンのアニオン重合は敏感であり、多くの化合物または置換基が重合系を毒する恐れがある。また、タイヤトレッドなどの充填された組成物に影響し得る置換基または官能基の選択は、予測するのが困難である。

【 0 0 0 7 】

特にタイヤの製造に使用される官能化ポリマーの合成のためには官能性開始剤が望ましいので、技術的に有用なポリマーをもたらすことができ、充填されたゴム組成物および/または加硫物に望ましい影響を及ぼすことができる開始剤を特定する、継続的な願望がある。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

【 0 0 0 8 】

本発明の1つまたは複数の実施形態は、官能化ポリマーを調製する方法であって、リン含有有機金属開始剤を使用して共役ジエンモノマーを任意でモノマーと一緒に重合する工程を含む方法を提供する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

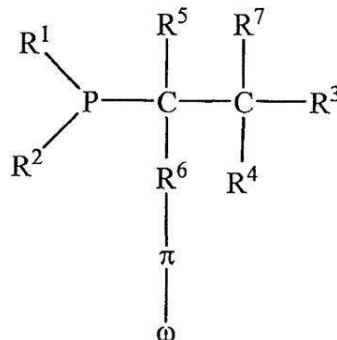
本発明の他の実施形態は、ポリマーを調製する方法であって、ビニルオルガノホスフィン有機金属化合物と反応させることにより開始剤を調製する工程；およびモノマーの重合を開始剤で開始させることにより、共役ジエンモノマーを任意でモノマーと共に重合する工程を含む方法を提供する。

20

【 0 0 1 0 】

本発明のさらに他の実施形態は、式 V :

【 化 1 】



30

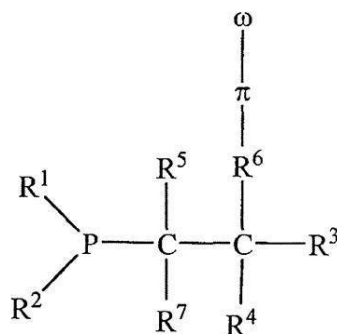
(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は結合して二価有機基を形成し、ここで、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここで、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は結合して二価有機基を形成し、ここで  $\text{R}^6$  は結合または二価有機基であり、P はリン原子であり、 $\pi$  はポリマー鎖であり、 $\text{O}$  は水素原子、末端官能基または多価カップリング基である。) によって定義される官能化ポリマーを提供する。

40

【 0 0 1 1 】

本発明のさらに他の実施形態は、式 VI :

## 【化 2】



10

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで、 $R^1$  および  $R^2$  は結合して二価有機基を形成し、ここで、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここで、 $R^3$  および  $R^4$  は結合して二価有機基を形成し、ここで、 $R^6$  は結合または二価有機基であり、 $P$  はリン原子であり、 $\omega$  はポリマー鎖であり、 $\pi$  は水素原子、末端官能基または多価カップリング基である。) によって定義される官能化ポリマーを提供する。

## 【0012】

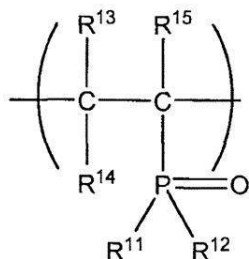
20

本発明の他の実施形態は、1または複数のリン含有マー単位を含むコポリマーを調製するプロセスであって、共役ジエンモノマー、ビニルオルガノホスフィンモノマー、および任意でこれらと共重合可能なモノマーをアニオン重合する工程を含むプロセスを提供する。

## 【0013】

本発明のさらに他の実施形態はまた、式VII:

## 【化 3】



30

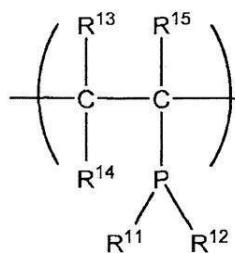
(式中、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は結合して二価有機基を形成し、ここで、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここで、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は結合して二価有機基を形成する。) によって定義される1または複数のリン含有マー単位を有するコポリマーを提供する。

40

## 【0014】

他の実施形態は、式VIII:

## 【化 4】



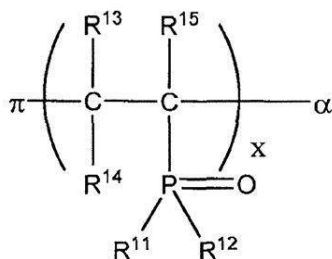
10

(式中、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は結合して二価有機基を形成し、ここで、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここで、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は結合して二価有機基を形成する。) によって定義される 1 または複数のリン含有マー単位を有するコポリマーを提供する。

## 【0015】

本発明のさらに他の実施形態は、式 IX :

## 【化 5】



20

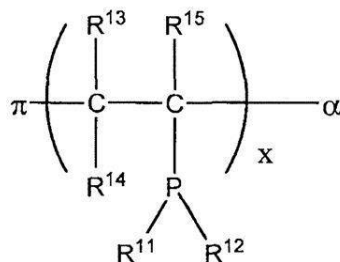
(式中、 $\pi$  はポリマー鎖であり、 $\alpha$  は官能基または水素原子であり、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は結合して二価有機基を形成し、ここで、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここで、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は結合して二価有機基を形成する。) によって定義される官能化ポリマーを提供する。

30

## 【0016】

また、本発明の他の実施形態は、式 X :

## 【化 6】



40

(式中、 $\pi$  はポリマー鎖であり、 $\alpha$  は官能基または水素原子であり、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は結合して二

50

価有機基を形成し、ここで、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここで、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は結合して二価有機基を形成する。)によって定義される官能化ポリマーを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0017】

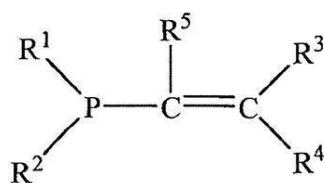
本発明の実施形態は、少なくとも一部は、オルガノホスフィン官能基を含むポリジエンおよびジエンコポリマーの発見に基づいている。本発明のある種の態様は、少なくとも一部は、リン含有有機金属化合物を使用してジエンモノマーの、任意でコモノマーと一緒に、アニオン重合を開始させる方法の発見に基づいている。先行技術は、リチウム化ホスフィンであるリチウムジアルキルホスフィドの使用を企図しているが、本発明では、リン原子が炭素原子に直接結合した開始剤を用いる。その結果、本発明の実施によって製造されたポリマーは先行技術において提案されたものより安定なリン含有先頭基を有すると考えられる。本発明の他の態様は、少なくとも一部は、共役ジエン、ビニルオルガノホスフィン、および任意でこれらと共重合可能なモノマーの、アニオン重合技法によって調製されたコポリマーの発見に基づいている。これらのコポリマーは、好都合には直鎖状であり、比較的低い分子量分布を有する。したがって、先行技術がラジカル重合を使用するジエンおよびビニルオルガノホスフィンの共重合を企図しているのに対し、アニオン重合技法を使用してこれらのモノマーを共重合する能力には幾つかの利点がある。1つまたは複数の実施形態において、ビニルオルガノホスフィンモノマーは、一次モノマー(すなわち、共役ジエンモノマー)の実質的な重合後に装填され、したがって、得られたコポリマーは、ビニルオルガノホスフィンモノマーの鎖端部での添加の結果として得られた端部官能化を含む。

【0018】

ビニルオルガノホスフィン

本発明の1つまたは複数の実施形態はビニルオルガノホスフィンを用い、これはビニルオルガノホスフィンモノマーまたは単にビニルホスフィンと称されてもよい。1つまたは複数の実施形態において、ビニルオルガノホスフィンとは式I:

【化7】



式 I

(式中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで $R^1$ および $R^2$ は結合して二価有機基を形成し、ここで、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここで $R^3$ および $R^4$ は結合して二価有機基を形成する。)によって定義されてもよい。特定の実施形態において、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は水素原子である。

【0019】

1つまたは複数の実施形態において、一価有機基はヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である。ヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基の例は、アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、置換アリール基および複素環式基を含むがこれらに限定されない。ヒドロカルビル基は、限定されないが、窒素、酸素、シリコン、スズ、硫黄、ホウ素およびリンの原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。1つまたは複数の実施形態において、一価有機基は、少なくとも1個、または基を形成するのに必要とする最小数の炭素原子(約12個までの、炭素原子

）を含んでもよい。置換という用語は、母体有機基中の水素原子を置き換える、アルキル基などの有機基を指すためにその従来の意味で使用される。

【 0 0 2 0 】

1 つまたは複数の実施形態において、ビニルオルガノホスフィンの種類には、ビニルジヒドロカルビルホスフィン、ジヒドロカルビル（2，2 - ジヒドロカルビル - 1 - ヒドロカルビルビニル）ホスフィン、ジヒドロカルビル（2，2 - ジヒドロカルビルビニル）ホスフィン、ジヒドロカルビル（2 - ヒドロカルビルビニル）ホスフィン、ジヒドロカルビル（2 - ヒドロカルビル - 1 - ヒドロカルビルビニル）ホスフィンおよびジヒドロカルビル（1 - ヒドロカルビルビニル）ホスフィンが含まれる。

【 0 0 2 1 】

ビニルジヒドロカルビルホスフィンの特定の例には、ビニルジフェニルホスフィン、ビニルジシクロヘキシルホスフィン、ビニルジシクロペンチルホスフィン、ビニルジメチルホスフィン、ビニルジエチルホスフィン、ビニルジ - n - プロピルホスフィン、ビニルジ - t - ブチルホスフィン、ビニルジ - n - オクチルホスフィン、ビニルジ - n - ドデシルホスフィン、ビニルジピペリジルホスフィン、ビニルジピロリジルホスフィン、ビニルジピリジルホスフィンおよびビニルジピリルホスフィンが含まれる。

【 0 0 2 2 】

ジヒドロカルビル（2，2 - ジヒドロカルビル - 1 - ヒドロカルビルビニル）ホスフィンの特定の例には、ジメチル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジエチル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジ - n - プロピル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジ - t - ブチル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジ - n - オクチル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジ - n - ドデシル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジフェニル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジシクロヘキシル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジシクロペンチル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジピペリジル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジピロリジル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジピリジル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジピリル（2，2 - ジフェニル - 1 - メチルビニル）ホスフィン、ジメチル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジエチル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジ - n - プロピル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジ - t - ブチル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジ - n - オクチル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジ - n - ドデシル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジフェニル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジシクロヘキシル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジシクロペンチル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジピペリジル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジピロリジル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジピリジル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジピリル（2，2 - ジエチル - 1 - エチルビニル）ホスフィン、ジメチル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジエチル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジ - n - プロピル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジ - t - ブチル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジ - n - オクチル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジ - n - ドデシル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジフェニル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジシクロヘキシル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジシクロペンチル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジピペリジル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジピロリジル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジピリジル（2，2 - ジシクロヘキシル - 1 - プロピルビニル）ホスフィン、ジピリル（2，2 -

10

20

30

40

50



10

## 20

30

## 40

ジヒドロカルビル(2-ヒドロカルビルビニル)ホスフィンの特定の例には、ジメチル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジエチル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジ-n-プロピル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジ-t-ブチル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジ-n-オクチル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジ-n-ドデシル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジフェニル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジシクロペンチル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジピペリジル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジピロリジル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジピリジル(2-フェニルビニル)ホスフィン、ジメチル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジエチル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-プロピル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジ-t-ブチル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-オクチル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-ドデシル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジフェニル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジシクロペンチル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジピペリジル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジピロリジル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジピリジル(2-エチルビニル)ホスフィン、ジメチル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジエチル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジ-n-プロピル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジ-t-ブチル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジ-n-オクチル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジ-n-ドデシル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジフェニル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジシクロペンチル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジピペリジル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジピロリジル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジピリジル(2-シクロヘキシルビニル)ホスフィン、ジメチル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、ジエチル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、ジ-n-プロピル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、ジ-t-ブチル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、ジ-n-オクチル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、ジ-n-ドデシル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、ジフェニル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、ジシクロペンチル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、ジピペリジル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、ジピロリジル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、ジピリジル(2-ピリジルビニル)ホスフィン、およびジピリル(2-ピリジルビニル)ホスフィンが含まれる。

# 【0025】

ジヒドロカルビル(2-ヒドロカルビル-1-ヒドロカルビルビニル)ホスフィンの特定の例には、ジメチル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジエチル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジ-n-プロピル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジ-t-ブチル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジ-n-オクチル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジ-n-ドデシル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジフェニル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジシクロペンチル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジピペリジル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジピロリジル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジピリジル(2-フェニル-1-メチルビニル)ホスフィン、ジメチル(2-エチル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジエチル(2-エチル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-プロピル(2-エチル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-t-ブチル(2-エチル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-オクチル(2-エチル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-ドデシル(2-エチル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジフェニル(2-エチル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(2-エチル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジシクロペンチル(2-エチル-1-エチルビニル)ホス

フィンジペリジル(2-エチル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジピロリジル(2-エチル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジピリジル(2-エチル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジメチル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジエチル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジ-n-プロピル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジ-t-ブチル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジ-n-オクチル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジ-n-ドデシル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジフェニル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジシクロペンチル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジピペリジル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジピロリジル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジピリジル(2-シクロヘキシル-1-プロピルビニル)ホスフィン、ジメチル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジエチル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-プロピル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-t-ブチル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-オクチル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-ドデシル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジフェニル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジシクロペンチル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジピペリジル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジピロリジル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、ジピリジル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィン、およびジピリル(2-ピリジル-1-エチルビニル)ホスフィンが含まれる。

【0026】

ジヒドロカルビル(1-ヒドロカルビルビニル)ホスフィンの特定の例には、ジメチル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジエチル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジ-n-プロピル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジ-t-ブチル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジ-n-オクチル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジ-n-ドデシル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジフェニル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジシクロペンチル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジピペリジル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジピロリジル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジピリジル(1-メチルビニル)ホスフィン、ジメチル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジエチル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-プロピル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-t-ブチル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-オクチル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジ-n-ドデシル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジフェニル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジシクロペンチル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジピペリジル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジピロリジル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジピリジル(1-エチルビニル)ホスフィン、ジメチル(1-プロピルビニル)ホスフィン、ジエチル(1-プロピルビニル)ホスフィン、ジ-n-プロピル(1-プロピルビニル)ホスフィン、ジ-t-ブチル(1-プロピルビニル)ホスフィン、ジ-n-オクチル(1-プロピルビニル)ホスフィン、ジ-n-ドデシル(1-プロピルビニル)ホスフィン、ジフェニル(1-プロピルビニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(1-プロピルビニル)ホスフィン、ジシクロペンチル(1-プロピルビニル)ホスフィン、ジピペリジル(1-プロピルビニル)ホスフィン、ジピロリジル(1-プロピルビニル)ホスフィン、ジピリジル(1-プロピルビニル)ホスフィン、およびジピリル(1-プロピルビニル)ホスフィンが含まれる。

【0027】

10

20

30

40

50

## リン含有開始剤

上に示したように、本発明の特定の態様は、リン含有開始剤と称されてもよいアニオン開始剤としてリン含有有機金属化合物を使用してポリマーおよびコポリマーを調製する工程を含む。1つまたは複数の実施形態において、リン含有開始剤は、ビニルオルガノホスフィンと有機金属化合物と反応させることにより調製されてもよい。

## 【0028】

## 有機金属

1つまたは複数の実施形態において、有機金属は式  $M - R^7_n$  (式中、Mは金属であり、 $R^7$ は一価有機基であり、nは金属の原子価と等しい。) によって定義されてもよい。

1つまたは複数の実施形態において、金属は族Iまたは族IIの金属である。特定の実施形態において、金属はリチウムである。

## 【0029】

一般にオルガノリチウム化合物がアニオン重合において有用であると認識されているので、本発明の実施形態は、当業者はこれらの教示を他の有用な金属に容易に拡張することができるとの理解により、オルガノリチウム化合物またはリン含有オルガノリチウム化合物に基づいて記載する。したがって、本発明の実施形態は、オルガノリチウム化合物をビニルオルガノホスフィンと反応させることにより調製されたリン含有オルガノリチウム化合物を対象とする。

## 【0030】

例示の種類のオルガノリチウム化合物は、これらに限定されないが、アルキルリチウム、シクロアルキルリチウム、置換シクロアルキルリチウム、アルケニルリチウム、シクロアルケニルリチウム、置換シクロアルケニルリチウム、アリールリチウム、アリルリチウム、置換アリールリチウム、アラルキルリチウム、アルカールリチウムおよびアルキニルリチウム (alkynyl lithiums) などのヒドロカルビルリチウムおよび置換ヒドロカルビルリチウムを含み、各基は、好ましくは1個の炭素原子、または基の形成に好適な最小数の炭素原子 (20個までの炭素原子) を含む。これらのヒドロカルビル基は、限定されないが、窒素、ホウ素、酸素、シリコン、硫黄およびリン原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。有用なオルガノリチウム化合物の特定の例には、t-ブチルリチウム、n-ブチルリチウムおよびイソブチルリチウムが含まれる。

## 【0031】

上で示唆されたように、リン含有有機金属化合物 (例えば、リン含有オルガノリチウム化合物) は、オルガノリチウム化合物をビニルオルガノホスフィンと反応させることにより形成される。ビニルオルガノホスフィンと反応させるオルガノリチウム化合物の量は、オルガノリチウムとビニルオルガノホスフィン (Li/P) のモル比として表されてもよい。1つまたは複数の実施形態において、オルガノリチウムとビニルオルガノホスフィン (Li/P) のモル比は、0.1:1から20:1、他の実施形態において0.5:1から10:1、および他の実施形態において0.9:1から1.5:1であってもよい。

## 【0032】

1つまたは複数の実施形態において、リン含有オルガノリチウム化合物は予備形成され、それにはモノマーがほとんどまたはまったく存在しない状態でオルガノリチウムとビニルオルガノホスフィン化合物を反応させる工程を含む。1つまたは複数の実施形態において、オルガノリチウムとビニルオルガノホスフィンの間の反応は、ビニルオルガノホスフィンに対して1モルパーセント未満、他の実施形態において0.5モルパーセント未満、および他の実施形態において0.1モルパーセント未満のモノマーの存在下において行われる。特定の実施形態において、リン含有有機金属化合物は、モノマーが実質的に存在しない状態で形成され、それは、リン含有有機金属の形成またはアニオン重合におけるその使用にさほどの影響を及ぼさない、モノマーの量またはそれ以下の量を指す。

## 【0033】

1つまたは複数の実施形態において、オルガノリチウムとビニルオルガノホスフィン化合物の間の反応は溶媒内で行われる。1つまたは複数の実施形態において、溶媒は、1種

10

20

30

40

50

または複数のオルガノリチウムビニルオルガノホスフィンまたはリン含有有機金属化合物の1種または複数の溶解、懸濁いずれのために用いられてもよい。適切な溶媒は、リン含有有機金属化合物の存在下でモノマーの重合中に、重合または成長ポリマー鎖への組み込みを起こさない有機化合物を含む。1つまたは複数の実施形態において、これらの有機溶媒は環境温度および圧力で液体である。例示の有機溶媒は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素などの、低いまたは比較的低い沸点を有する炭化水素を含む。芳香族炭化水素の非限定的な例には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼンおよびメシチレンが含まれる。脂肪族炭化水素の非限定的な例には、n - ペンタン、n - ヘキサン、n - ヘプタン、n - オクタン、n - ノナン、n - デカン、イソペンタン、イソヘキサン、イソペンタン、イソオクタン、2, 2 - ジメチルブタン、石油エーテル、灯油および石油スピリットが含まれる。また脂環式炭化水素の非限定的な例には、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンおよびメチルシクロヘキサンが含まれる。上記の炭化水素の混合物も使用されてもよい。低沸点炭化水素溶媒は、通常、重合が完了したらポリマーから分離される。有機溶媒の他の例には、ポリマーを油展するために一般に使用されるパラフィン油、芳香族油または他の炭化水素油などの高分子量の高沸点炭化水素が含まれる。これらの炭化水素は不揮発性であるので、一般に分離を必要とせず、ポリマーに組み込まれたままとなる。また他の実施形態において、有用な有機溶媒の例は非 *Zerwittenoff* 極性有機溶媒を含む。これらの溶媒は、ジメチルエーテルおよびジエチルエーテルなどのエーテル、ならびにテトラヒドロフラン (THF) および 2, 2 - ビス (2' - テトラヒドロフリル) プロパンなどの環式エーテルを含むがこれらに限定されない。他の非 *Zerwittenoff* 極性有機溶媒はトリ n - ブチルアミンなどの第三級アミンを含む。

#### 【0034】

1つまたは複数の実施形態において、溶媒内のオルガノリチウム化合物、ビニルオルガノホスフィン化合物、および/またはリン含有有機金属化合物の予備形成された溶液濃度は、約 5 M (モル濃度) から約 0.005 M、他の実施形態において約 2 M から約 0.05 M、および他の実施形態において約 1.1 M から約 0.075 M であってもよい。

#### 【0035】

1つまたは複数の実施形態において、オルガノリチウムとビニルオルガノホスフィン化合物の間の反応は、約 - 78 から約 100、他の実施形態において約 0 から約 75、および他の実施形態において約 10 から約 50 の温度で行われてもよい。また、この反応は大気圧で行うことができる。1つまたは複数の実施形態において、反応は無気的条件下に行われる。

#### 【0036】

1つまたは複数の実施形態において、オルガノリチウムとビニルオルガノホスフィン化合物の間の反応は極性配位体の存在下で行われてもよい。極性配位体として有用な化合物には、酸素または窒素のヘテロ原子および非結合性電子対を有する化合物が含まれる。有用な極性配位体の例には、直鎖および環式オリゴマーのオキシラニルアルカン；モノおよびオリゴアルキレングリコールのジアルキルエーテル (グライムエーテルとしても知られる)；「クラウン」エーテル；第三級アミン；直鎖 THF オリゴマーなどが含まれる。直鎖および環式オリゴマーのオキシラニルアルカンは、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第 4, 429, 091 号明細書に記載されている。極性配位体として有用な化合物の特定の例には、2, 2 - ビス (2' - テトラヒドロフリル) プロパン、1, 2 - ジメトキシエタン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、テトラヒドロフラン (THF)、1, 2 - ジピペリジルエタン、ジピペリジルメタン、ヘキサメチルホスホルアミド、N - N' - ジメチルピペラジン、ジアザビシクロオクタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、トリ - n - ブチルアミンおよびその混合物が含まれる。用いられる場合、オルガノリチウムとビニルオルガノホスフィンの間の反応中に存在している極性配位体の量は、ビニルオルガノホスフィン 1 モル当たり、約 10, 000 から約 0.001、他の実施形態において約 100 から約 0.05、および他の実施形

10

20

30

40

50

態において約 50 から約 0.1 モルであってもよい。

【0037】

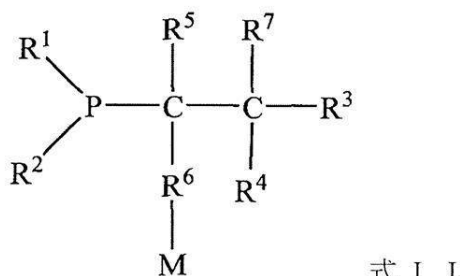
開始剤の構造

ビニルオルガノホスフィンと有機金属は反応してリン含有有機金属開始剤を形成すると考えられるが、すべての種の間の反応に起因する正確な化学構造が確実に知られているわけではない。例えば、リン含有有機金属開始剤の構造は、有機金属化合物との反応によって形成される陰イオンの安定性に依存する場合がある。

【0038】

いかなる特定の理論によっても束縛されたくはないが、1つまたは複数の実施形態において、ビニルジヒドロカルビルホスフィンが反応して式 I I :

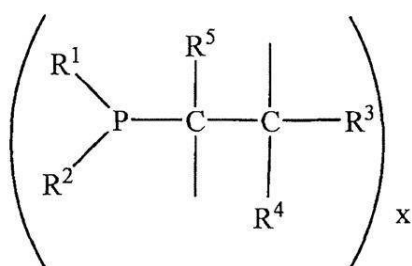
【化 8】



式 I I

(式中、Mは金属であり、R¹およびR²はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここでR¹およびR²は結合して二価有機基を形成し、ここでR³、R⁴およびR⁵はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここでR³およびR⁴は結合して二価有機基を形成し、ここでR⁶は結合または二価有機基である。)によって定義することができるリン含有オルガノリチウム化合物を形成すると考えられる。特定の実施形態において、R³、R⁴およびR⁵は水素原子である。これらまたは他の特定の実施形態において、Mは、族 I (例えばリチウム) または族 I I (例えばマグネシウム) の金属である。これらまたは他の特定の実施形態において、R⁶は式 I I I :

【化 9】



式 I I I

(式中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は上で定義され、xは1から19の整数である。)によって定義された二価有機基である。特定の実施形態において、xは、1から10の、および他の実施形態において1から6の整数である。式 I I の分子は、例えば、ブチルリチウムをビニルジフェニルホスフィンと反応させた場合に得られると考えられる。

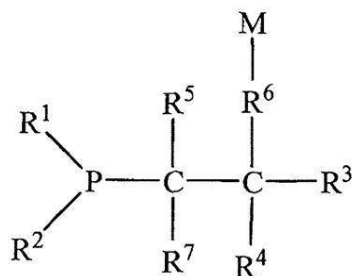
【0039】

式 I I に関して、R⁶が式 I I I による置換基である場合、式 I I I のアルファ炭素 (すなわち、リン原子の隣の炭素) は、式 I I の金属原子 (すなわち、M) に結合し、式 I I I のベータ炭素 (すなわち、リン原子から2番目の炭素原子) は、式 I I のアルファ炭素に結合すると考えられる。

## 【 0 0 4 0 】

やはり、いかなる特定の理論によっても束縛されたくはないが、ジヒドロカルビル（2 - ジヒドロカルビルビニル）ホスフィンなどのある種の置換ビニルオルガノホスフィンが、反応して式 I V :

## 【 化 1 0 】



式 I V

（式中、Mは金属であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここでR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は結合して二価有機基を形成し、ここでR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここでR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は結合して二価有機基を形成し、ここでR<sup>6</sup>は結合または二価有機基である。）によって定義することができ、リン含有オルガノリチウム化合物を形成すると考えられる。特定の実施形態において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はヒドロカルビル基である。これらまたは他の特定の実施形態において、Mは、族 I（例えばリチウム）または族 I I（例えばマグネシウム）の金属である。

## 【 0 0 4 1 】

これらまたは他の特定の実施形態において、R<sup>6</sup>は式 I I Iによって定義される二価有機基であってもよい。式 I Vに関して、R<sup>6</sup>が式 I I Iによる置換基である場合、式 I I Iのベータ炭素は式 I Vの金属原子と結合し、式 I I Iのアルファ炭素は式 I Vのベータ炭素と結合すると考えられる。

## 【 0 0 4 2 】

1つまたは複数の実施形態において、重合系への開始剤の送達を容易にするために、溶媒は開始剤の溶解、懸濁いずれかのための担体として用いられてもよい。他の実施形態において、モノマーは担体として使用することができる。また他の実施形態において、開始剤は、溶媒がないニートな状態で使用することができる。

## 【 0 0 4 3 】

1つまたは複数の実施形態において、適切な溶媒は、触媒または開始剤の存在下でモノマーの重合中に、重合または成長ポリマー鎖への組み込みを起こさない有機化合物を含む。1つまたは複数の実施形態において、これらの有機種は環境温度および圧力で液体である。1つまたは複数の実施形態において、これらの有機溶媒は触媒または開始剤に不活性である。例示の有機溶媒は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素などの、低いまたは比較的低い沸点を有する炭化水素を含む。芳香族炭化水素の非限定的な例には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼンおよびメシチレンが含まれる。脂肪族炭化水素の非限定的な例には、n - ペンタン、n - ヘキサン、n - ヘプタン、n - オクタン、n - ノナン、n - デカン、イソペンタン、イソヘキサン、イソペンタン、イソオクタン、2, 2 - ジメチルブタン、石油エーテル、灯油および石油スピリットが含まれる。また、脂環式炭化水素の非限定的な例には、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンおよびメチルシクロヘキサンが含まれる。上記の炭化水素の混合物も使用されてよい。当技術分野では公知であるが、脂肪族および脂環式炭化水素が、望ましくは環境上の理由のために用いられてもよい。低沸点炭化水素溶媒は、通常、重合が完了したらポリマーから分離される。

## 【0044】

有機溶媒の他の例は、ポリマーを油展するために一般に使用される炭化水素油を含む高分子量の高沸点炭化水素を含む。これらの油の例には、パラフィン油、芳香族油、ナフテン油、ヒマシ油以外の植物油、およびMES、TDAE、SRAEを含む低PCA油、重ナフテン油が含まれる。これらの炭化水素は不揮発性であるので、一般に分離を必要とせず、ポリマー中に組み込まれたままになる。

## 【0045】

1つまたは複数の実施形態において、本発明のリン含有有機金属開始剤の安定化溶液は、開始剤化合物の鎖伸長によって調製することができる。アニオン重合開始剤を鎖伸長する技法は、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許出願公開第2011/0112263号明細書および米国仮出願第61/576,043号明細書に記載されているように当業界で公知である。一般に、この技法は、安定化した鎖伸長開始剤を形成するために限定量のモノマー（例えば、3から25単位のブタジエン）を重合する工程を含む。これらの鎖伸長開始剤は、上記式IIおよびIVによって表すことができ、ここでR<sup>6</sup>は、限定量のモノマー（すなわち、3から25マー単位）の重合によって形成された二価オリゴマー置換基を含む。

## 【0046】

## 重合プロセス

1つまたは複数の実施形態において、ポリジエンまたはジエンコポリマー（後者はポリジエンコポリマーと称されてもよい）は、重合されるモノマーと予備形成されたリン含有有機金属化合物を導入することにより調製される。重合は、開始剤として役立つリン含有有機金属化合物を用いるモノマーのアニオン重合によって進むと考えられる。以下により詳細に記載するが、ポリマー鎖の先頭にリン含有官能基を含むポリマーは、ポリマーの末端部に官能基を有するポリマーを生成するために端部官能化されてもよい（すなわち、テレケリックポリマーが生成する）。

## 【0047】

1つまたは複数の実施形態において、リン含有有機金属を用いて重合されるモノマーは、共役ジエンモノマーおよび任意でこれらと共重合可能なモノマーを含む。共役ジエンモノマーの例には、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエンおよび2,4-ヘキサジエンが含まれる。共重合において2種以上の共役ジエンの混合物も使用されてもよい。共役ジエンモノマーと共重合可能なモノマーの例には、スチレン、p-メチルスチレン、-メチルスチレンおよびビニルナフタレンなどのビニル置換芳香族化合物が含まれる。

## 【0048】

リン含有開始剤を使用することで、アニオン重合の技法またはメカニズムによってポリマーを生成すると考えられる。アニオン重合の重要なメカニズムの特色は、書籍（例えば、Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; Marcel Dekker: New York, 1996）および総説記事（例えば、Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; *Chem. Rev.* 2001, 101(12), 3747-3792）に記載されている。これらの開始剤は、有利には、失活前に、さらなる鎖成長のための追加のモノマーと反応することができるか、または特定のカップリング剤および/または官能化剤と反応してカップリング化ポリマーまたは末端官能化ポリマーを得ることができるリビングポリマーを生成してもよい。当業者には理解されるように、これらの反応性高分子は、官能化剤および/またはカップリング剤とポリマーの間の反応が起こる、イオン性であると考えられる反応性鎖端部を含む。

## 【0049】



アニオン重合は、極性溶媒、無極性溶媒およびその混合物中で行われてもよい。1つまたは複数の実施形態において、重合系への開始剤の送達を容易にするために、溶媒は開始剤の溶解、懸濁いずれかのための担体として用いられてもよい。重合を行うのに有用な溶媒は、開始剤溶液を調製するのに有用である、上で言及した溶媒を含む。特定の実施形態において、アルカンおよび/またはシクロアルカンが用いられる。

#### 【0050】

共重合中のモノマーのランダム化を促進しポリマーの微細構造（共役ジエンモノマーの1,2-連結など）を制御するために、通常、極性配位体であるランダム化剤が、アニオン開始剤と合わせて用いられてもよい。ランダム化剤として有用な化合物は、酸素または窒素のヘテロ原子および非結合性電子対を有するものを含む。例示の種類のランダム化剤には、直鎖および環式オリゴマーのオキシラニルアルカン；モノおよびオリゴアルキレングリコールのジアルキルエーテル（またグライムエーテルとしても知られる）；クラウンエーテル；第三級アミン；直鎖THFオリゴマー；アルカリ金属アルコキシド；およびアルカリ金属スルホナートが含まれる。直鎖および環式オリゴマーのオキシラニルアルカンは、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第4,429,091号明細書に記載されている。ランダム化剤の特定の例には、2,2-ビス（2'-テトラヒドロフリル）プロパン、1,2-ジメトキシエタン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、テトラヒドロフラン（THF）、1,2-ジピペリジルエタン、ジピペリジルメタン、ヘキサメチルホスホルアミド、N,N'-ジメチルピペラジン、ジアザビスシクロオクタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、トリ-n-ブチルアミン、カリウムt-アミラート、4-ドデシルスルホン酸カリウムおよびその混合物が含まれる。

#### 【0051】

共役ジエンモノマーおよびビニル置換芳香族モノマーを含有するエラストマーコポリマーを調製する場合、共役ジエンモノマーとビニル置換芳香族モノマーは、95:5から50:50、または他の実施形態において95:5から65:35の比で使用されてもよい。共重合中のモノマーのランダム化を促進し、ポリマーの微細構造（共役ジエンモノマーの1,2-連結など）を制御するために、通常、極性配位体であるランダム化剤がアニオン開始剤と合わせて用いられてもよい。ランダム化剤として有用な化合物は、上で言及された極性配位体を含む。他の実施形態において、有用なランダム化剤はカリウムアルコキシドを含む。

#### 【0052】

用いられるランダム化剤の量は、ポリマーの所望の微細構造、モノマーとモノマーの比、重合温度、ならびに用いられる特定のランダム化剤の性質などの様々な要因に依存し得る。1つまたは複数の実施形態において、用いられるランダム化剤の量はアニオン開始剤1モル当たり0.05から100モルの間の範囲であってもよい。1つまたは複数の実施形態において、用いられるランダム化剤の量は、開始剤（すなわち、リチウムオルガノホスフィド）の形成中に導入される量を含む。他の実施形態において、追加のランダム化剤は、重合されるモノマーに添加される。

#### 【0053】

アニオン開始剤およびランダム化剤は様々な方法によって重合系に導入することができる。1つまたは複数の実施形態において、アニオン開始剤およびランダム化剤は、重合されるモノマーに、別々に段階的にまたは同時に添加されてもよい。他の実施形態において、アニオン開始剤およびランダム化剤は重合系の外部でモノマーのない状態または少量のモノマーの存在下で予備混合されてもよく、結果として得られた混合物は、所望の場合、熟成し、次いで、重合されるモノマーに添加されてもよい。

#### 【0054】

反応性高分子の製造は、効果的な量の開始剤（すなわち、リン含有オルガノリチウム化合物の量）の存在下で共役ジエンモノマーを、任意で共役ジエンモノマーと共重合可能なモノマーと一緒に重合することにより遂行することができる。開始剤、共役ジエンモノマ

一、任意でモノマーおよび任意の溶媒（用いられる場合）の導入によって、反応性高分子が形成される重合混合物を形成する。用いるべき開始剤の量は、用いる開始剤の種類、原料の純度、重合温度、重合速度および所望の変換率、所望の分子量、および他の多くの要因などの様々な要因の相互作用に依存し得る。

【0055】

1つまたは複数の実施形態において、開始剤の装填（すなわち、リン含有オルガノリチウム化合物の量）は、モノマー100グラム当たり約0.05から約100mmol、他の実施形態において約0.1から約50mmol、およびさらに別の実施形態において約0.2から約5mmolの様々であってもよい。

【0056】

重合系

1つまたは複数の実施形態において、重合は、相当な量の溶媒を含む重合系中で実行されてもよい。一実施形態において、重合するべきモノマーおよび形成されるポリマーの両方が溶媒に可溶である溶液重合系が用いられてもよい。別の実施形態において、沈殿重合系は、形成するポリマーが不溶性である溶媒を選ぶことにより用いられてもよい。両方の事例において、触媒または開始剤を調製するのに使用されてもよい量の溶媒に加えて、ある量の溶媒が、通常、重合系に添加される。追加の溶媒は、触媒または開始剤を調製するのに使用される溶媒と同じでも異なってもよい。例示の溶媒は上で述べた。1つまたは複数の実施形態において、重合混合物の溶媒含有率は、重合混合物の合計重量に対して20重量%超、他の実施形態において50重量%超、およびさらに別の実施形態において80重量%超であってもよい。

【0057】

重合は、当業界で公知の任意の従来の重合容器中で行われてもよい。1つまたは複数の実施形態において、溶液重合は従来の攪拌槽型反応器中で行うことができる。他の実施形態において、バルク重合は、特にモノマー変換率が約60%未満である場合、従来の攪拌槽型反応器中で行うことができる。さらに別の実施形態において、重合は、重合下の粘性のある接着剤（cement）がピストンまたは実質的にピストンによって押し動される細長い反応器で行われてもよい。例えば、接着剤（cement）が自浄式単一または二連スクリー揺動機によって押し出される押出機は、この目的に適している。

【0058】

1つまたは複数の実施形態において、重合に使用される原料はすべて、単一の容器（例えば、従来の攪拌槽型反応器）内で合わせることができ、重合プロセスの工程をすべてこの容器内で行うことができる。他の実施形態において、原料の2種以上を1つの容器中で予備的に合わせ、次いで別の容器に移送することができ、そこでモノマー（または少なくともその大部分）の重合が行われてもよい。

【0059】

重合は、バッチプロセス、セミバッチプロセス、連続プロセスまたは半連続プロセスとして実行することができる。半連続プロセスにおいて、既に重合されたモノマーを置き換えるのに必要な場合、モノマーは間欠的に装填される。1つまたは複数の実施形態において、重合が進む条件は、約-10 から約200、他の実施形態において約0 から約150、および他の実施形態において約20 から約100 の範囲内の重合混合物の温度を維持するように制御されてもよい。1つまたは複数の実施形態において、重合熱は、熱的に制御する反応器ジャケットによる外部冷却、反応器に連結された還流凝縮器の使用によるモノマーの蒸発および縮合による内部冷却、またはこの2つの方法の組み合わせによって除去されてもよい。また、重合条件は、約0.1気圧から約50気圧、他の実施形態において約0.5気圧から約20気圧、および他の実施形態において約1気圧から約10気圧の圧力下で重合を行うように制御されてもよい。1つまたは複数の実施形態において、重合が実行されてもよい圧力は、大半のモノマーが液相であることを保証する圧力を含む。これらまたは他の実施形態において、重合混合物は無気的条件下に維持されてもよい。

10

20

30

40

50

## 【0060】

## 追加の末端官能化

1つまたは複数の実施形態において、本発明によるアニオン重合開始剤（例えば、リン含有開始剤）を使用して生成するポリマーおよびコポリマーは、反応性端部またはリビング端部を有することができる。1つまたは複数の実施形態において、ポリマー分子の少なくとも約30%はリビング端部を含み、他の実施形態においてポリマー分子の少なくとも約50%はリビング端部を含み、および他の実施形態において少なくとも約80%はリビング端部を含む。

## 【0061】

これらの反応性高分子は、リビングポリマーと称されてもよく、プロトン化または続いて官能化またはカップリングすることができる。プロトン化は、リビング端部にプロトンを付与することができる任意の化合物の添加によって起こすことができる。例としては、水、イソプロピルアルコールおよびメチルアルコールを含む。

## 【0062】

1つまたは複数の実施形態において、リビングまたは反応性ポリマーは、ポリマーの終端に官能基を与える化合物を用いて停止することができる。有用な官能化剤は、従来通りに当業界で用いられるものを含む。リビングポリマーを端部官能化するために使用されている化合物の種類には、二酸化炭素、ベンゾフェノン、ベンズアルデヒド、イミダゾリドン、ピロリジノン、カルボジイミド、ウレア、イソシアナート、および、参照によって本明細書に組み込まれる米国特許第3,109,871号明細書、第3,135,716号明細書、第5,332,810号明細書、第5,109,907号明細書、第5,210,145号明細書、第5,227,431号明細書、第5,329,005号明細書、第5,935,893号明細書に開示されているものを含むシッフ塩基が含まれる。特定の例には、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第4,519,431号明細書、第4,540,744号明細書、第4,603,722号明細書、第5,248,722号明細書、第5,349,024号明細書、第5,502,129号明細書および第5,877,336号明細書に開示されている、トリイソブチルスズクロリドなどのトリアルキルスズハライドが含まれる。他の例には、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第5,786,441号明細書、第5,916,976号明細書、第5,552,473号明細書に開示されている、ヘキサメチレンイミンアルキルクロリドなどの環式アミノ化合物が含まれる。他の例には、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第4,677,165号明細書、第5,219,942号明細書、第5,902,856号明細書、第4,616,069号明細書、第4,929,679号明細書、第5,115,035号明細書および第6,359,167号明細書に開示されているN-メチル-2-ピロリドンまたはジメチルイミダゾリジノン（すなわち、1,3-ジメチルエチレンウレア）を含む、N-置換アミノケトン、N-置換チオアミノケトン、N-置換アミノアルデヒドおよびN-置換チオアミノアルデヒドが含まれる。追加の例には、参照によって本明細書に組み込まれる、国際公開第2004/020475号、米国特許出願公開第2006/0178467号明細書および米国特許第6,596,798号明細書に開示されているような環式硫黄含有または酸素含有アザ複素環が含まれる。他の例には、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第7,598,322号明細書に開示されているようなホウ素含有重合停止剤が含まれる。なお他の例には、参照によって本明細書に組み込まれる、同時係争中の米国特許出願第60/622,188号明細書に開示されているものを含む、ヘキサメチルシクロトリシロキサンなどの環式シロキサンが含まれる。さらに、他の例には、参照によって本明細書に組み込まれる、同時係争中の米国特許出願第60/624,347号明細書および第60/643,653号明細書に開示されているものを含む、1-(3-プロモプロピル)-2,2,5,5-テトラメチル-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタンなどの-ハロ-アミノアルカンが含まれる。また他の例には、3-(1,3-ジメチルブチリデン)アミノプロピル-トリエトキシシランなどのシラン型重合停止剤が含まれる。なお他の例には、参照によって本明細書に組み込まれ

10

20

30

40

50

る、米国特許出願公開第2010/0286348号明細書に開示されている、3,4-ジ(tert-ブチルジメチルシロキシ)ベンズアルデヒドなどのベンズアルデヒド型重合停止剤が含まれる。

【0063】

1つまたは複数の実施形態において、リビングポリマーはカップリングして、2つ以上のリビングポリマー鎖を一緒に連結することができる。ある種の実施形態において、リビングポリマーは、幾つかの鎖をカップリングし他の鎖を官能化する役目をする、カップリング剤と官能化剤の両方を用いて処理することができる。カップリング剤と官能化剤との組み合わせは、様々なモル比でを使用することができる。カップリング剤および官能化剤という用語を本明細書で用いているが、当業者は、ある種の化合物が両方の機能に役立ち得ることを認識している。すなわち、ある種の化合物は、カップリングし、しかも官能基を含むポリマー鎖を与えることができる。当業者はまた、ポリマー鎖をカップリングする能力は、ポリマー鎖と反応するカップリング剤の量に依存し得ることを理解している。例えば、開始剤のリチウムの当量とカップリング剤の脱離基(例えば、ハロゲン原子)の当量との間の比が1:1で、カップリング剤が添加される場合に、有利なカップリングを達成することができる。

10

【0064】

例示のカップリング剤は、金属ハロゲン化物、メタロイドハロゲン化物、アルコキシシランおよびアルコキシスタンナンを含む。

【0065】

20

1つまたは複数の実施形態において、有用な金属ハロゲン化物またはメタロイドハロゲン化物は、式(1)  $R^1_n M^1 X_{4-n}$ 、式(2)  $M^1 X_4$ 、および式(3)  $M^2 X_3$  (式中、 $R^1$ は同一または異なり、1から約20の炭素数を有する一価有機基を表し、式(1)および(2)中の $M^1$ はスズ原子、シリコン原子またはゲルマニウム原子を表し、 $M^2$ はリン原子を表し、 $X$ はハロゲン原子を表し、 $n$ は0~3の整数を表す。)によって表される化合物を含む群から選択されてよい。

【0066】

式(1)によって表される例示の化合物は、ハロゲン化金属有機化合物を含み、式(2)および(3)によって表される化合物はハロゲン化金属化合物を含む。

【0067】

30

$M^1$ がスズ原子を表す場合、式(1)によって表される化合物は、例えば、トリフェニルスズクロリド、トリブチルスズクロリド、トリイソプロピルスズクロリド、トリヘキシルスズクロリド、トリオクチルスズクロリド、ジフェニルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、ジヘキシルスズジクロリド、ジオクチルスズジクロリド、フェニルスズトリクロリド、ブチルスズトリクロリド、オクチルスズトリクロリドなどであってもよい。さらに、四塩化スズ、四臭化スズなどを式(2)によって表される化合物として例示することができる。

【0068】

$M^1$ がシリコン原子を表す場合、式(1)によって表される化合物は、例えば、トリフェニルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシランなどであってもよい。さらに、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素などは、式(2)によって表される化合物として例示することができる。 $M^1$ がゲルマニウム原子を表す場合、式(1)によって表される化合物は、例えば、トリフェニルゲルマニウムクロリド、ジブチルゲルマニウムジクロリド、ジフェニルゲルマニウムジクロリド、ブチルゲルマニウムトリクロリドなどであってもよい。さらに、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウムなどは、式(2)によって表される化合物として例示することができる。三塩化リン、三臭化リンなどは

40

50

、式(3)によって表される化合物として例示することができる。1つまたは複数の実施形態において、金属ハロゲン化物および/またはメタロイドハロゲン化物の混合物を使用することができる。

【0069】

1つまたは複数の実施形態において、有用なアルコキシシランまたはアルコキシスタナンは、式(1)  $R^1_n M^1(OR)_4-n$  (式中、 $R^1$ は同一または異なり、1から約20の炭素数を有する一価有機基を表し、 $M^1$ はスズ原子、シリコン原子またはゲルマニウム原子を表し、ORはRが一価有機基を表すアルコキシ基を表し、nは0~3の整数を表す。)によって表される化合物を含む群から選択されてよい。

【0070】

式(4)によって表される例示の化合物は、オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラメチル、オルトケイ酸テトラプロピル、テトラエトキシスズ、テトラメトキシスズおよびテトラプロポキシスズを含む。

【0071】

一実施形態において、ほぼ完全なモノマー変換の指標であるピーク重合温度が観察されれば、官能化剤をリビングポリマーセメント(すなわち、ポリマーおよび溶媒)に添加してもよい。生きている端部は自己停止するので、官能化剤は、ピーク重合温度の約25から35分以内に添加されなければならない。

【0072】

1つまたは複数の実施形態において、用いられる官能化剤の量は、開始剤に関連する金属陽イオンの量に関連して記載することができる。例えば、官能化剤とリチウム金属のモル比は、約0.1:1から約2:1、他の実施形態において約0.3:1から約2:1、他の実施形態において約0.6:1から約1.5:1、および他の実施形態において0.8:1から約1.2:1であってもよい。

【0073】

1つまたは複数の実施形態において、官能化剤は、有機溶媒内の溶液として重合混合物に導入されてもよい。適切な溶媒は、重合混合物を調製するために使用されるものを含む、本明細書に記載されるものを含む。ある種の実施形態において、重合混合物を調製するために用いられるのと同じ溶媒を、官能化剤の溶液を調製するために使用することができる。有利には、本発明の1種または複数の官能化剤は、ヘキサン、シクロヘキサンおよび/またはその誘導体などの脂肪族の溶媒中で、技術的に有用で安定な溶液を形成する。1つまたは複数の実施形態において、脂肪族溶媒中の官能化剤の濃度は少なくとも0.05モル濃度、他の実施形態において少なくとも0.5モル濃度、他の実施形態において少なくとも1モル濃度、および他の実施形態において約0.5から約3モル濃度であってもよい。

【0074】

1つまたは複数の実施形態において、所望のモノマー変換が達成された後で、しかし重合混合物が失活剤によって失活される前に、官能化剤は、反応性ポリマーと反応させることができる。1つまたは複数の実施形態において、官能化剤と反応性ポリマーの間の反応は、ピーク重合温度到達後、180分内、他の実施形態において60分内、他の実施形態において30分内、他の実施形態において5分内、および他の実施形態において1分内に行われてもよい。1つまたは複数の実施形態において、ピーク重合温度に到達したら、官能化剤と反応性ポリマーの間の反応を起こすことができる。他の実施形態において、反応性ポリマーが保存された後、官能化剤と反応性ポリマーの間の反応を起こすことができる。1つまたは複数の実施形態において、反応性ポリマーの保存は、室温以下で不活性雰囲気中で実現する。1つまたは複数の実施形態において、官能化剤と反応性ポリマーの間の反応は、約10 から約150 、および他の実施形態において約20 から約100 の温度で行われてもよい。官能化剤と反応性ポリマーの間の反応の完了に必要なとされる時間は、反応性ポリマーを調製するために使用される開始剤の種類および量、官能化剤の種類および量、ならびに官能化反応が行われる温度などの様々な要因に依存する。1つまた

10

20

30

40

50

は複数の実施形態において、官能化剤と反応性ポリマーの間の反応は、約 10 から 60 分間行うことができる。

【0075】

反応性ポリマーと反応させることができる官能化剤の量は、重合を開始させるために使用される開始剤の種類および量、ならびに官能化の所望の程度を含む様々な要因に依存し得る。1つまたは複数の実施形態において、用いられる官能化剤の量は、開始剤に関連する金属陽イオンの量に関連して記載することができる。例えば、官能化剤とリチウム金属のモル比は、約 0.1 : 1 から約 2 : 1、他の実施形態において約 0.3 : 1 から約 2 : 1、他の実施形態において約 0.6 : 1 から約 1.5 : 1、および他の実施形態において 0.8 : 1 から約 1.2 : 1 であってもよい。

10

【0076】

1つまたは複数の実施形態において、官能化剤は、有機溶媒内の溶液として重合混合物に導入されてもよい。適切な溶媒は、重合混合物を調製するために使用されるものを含む、本明細書に記載されるものを含む。ある種の実施形態において、重合混合物を調製するために用いられるのと同じ溶媒を官能化剤の溶液を調製するために使用することができる。有利には、本発明の1種または複数の官能化剤は、ヘキサン、シクロヘキサンおよび/またはその誘導体などの脂肪族溶媒中で、技術的に有用で安定な溶液を形成する。1つまたは複数の実施形態において、脂肪族溶媒中の官能化剤の濃度は、少なくとも 0.05 モル濃度、他の実施形態において少なくとも 0.5 モル濃度、他の実施形態において少なくとも 1 モル濃度、および他の実施形態において約 0.5 から約 3 モル濃度であってもよい。

20

【0077】

失活

1つまたは複数の実施形態において、反応性ポリマーと官能化剤の間の反応の代わりに、またはその反応が達成されたか完了した後、残った反応性ポリマー鎖および/または開始剤を不活性化するために重合混合物に失活剤を添加することができる。失活剤はプロトン性化合物を含んでもよく、それは、アルコール、カルボン酸、無機酸、水またはその混合物を含むがこれらに限定されない。失活剤の添加に合わせて、その前、またはその後に、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどの抗酸化剤を添加してもよい。用いられる抗酸化剤の量は、ポリマー生成物の 0.2 重量% から 1 重量% の範囲であってもよい。

30

【0078】

ポリマーの単離

重合混合物が失活された場合、当業界で公知の脱溶媒および乾燥の任意の従来の手順を使用することにより、ポリマー生成物を重合混合物から回収することができる。例えば、ポリマーセメントを水蒸気脱溶媒にかけ、続いて得られたポリマー小片を熱風トンネルで乾燥することによってポリマーを回収することができる。代替として、ドラム乾燥機上のポリマーセメントを直接乾燥することによってポリマーを回収してもよい。乾燥したポリマー中の揮発性物質の含有率は、ポリマーの 1 重量% 未満、および他の実施形態において 0.5 重量% 未満であってもよい。

40

【0079】

ポリマー生成物

リン含有開始剤（任意でカップリング剤および/または官能化剤を含む）を使用すると、反応して新規の官能化ポリマーを生成すると考えられるが、特に、構造は官能化剤がポリマー鎖端部に与えた残基に関係するので、すべての実施形態において生成した官能化ポリマーの正確な化学構造が確実に知られていない。実際には、官能化ポリマーの構造は反応性ポリマーを調製するために用いられた条件（例えば、開始剤の種類および量）および官能化剤を反応性ポリマーと反応させるために用いられた条件などの様々な要因に依存し得ると推測される。

【0080】

50

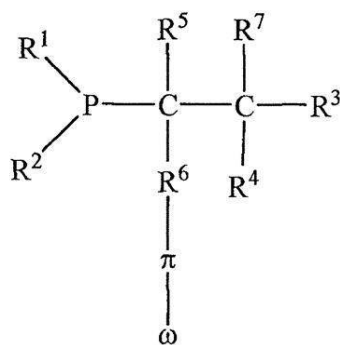
1つまたは複数の実施形態において、本発明の実施は、有利にはポリマー鎖の先頭に位置する比較的高率のリン含有基を有するポリマーを生成する。したがって、先行技術は開始剤としてリチウムジアルキルホスフィドの使用を企図しているが、本発明の実施は、有利にはリン含有先頭基を有する、予想外に多数のポリマー鎖を与える。さらに、これは、有利には、一般に25%を超える、他の実施形態において30%を超える、および他の実施形態において50%を超える温度を含む、技術的に有用な重合条件および速度で達成される。1つまたは複数の実施形態において、本発明に従って生成したポリマーは、少なくとも30%、他の実施形態において少なくとも50%、および他の実施形態において少なくとも60%のリン含有先頭基を有するポリマーを含む。

【0081】

10

1つまたは複数の実施形態において、本発明の実施形態に従って生成したポリマーは、式V:

【化11】



式 V

20

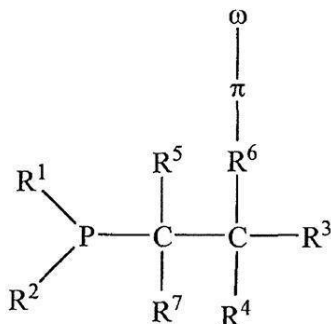
(式中、 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで  $R^1$  および  $R^2$  は結合して二価有機基を形成し、ここで  $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここで  $R^3$  および  $R^4$  は結合して二価有機基を形成し、ここで  $R^6$  は結合または二価有機基であり、Pはリン原子であり、 $\pi$  はポリマー鎖であり、 $\omega$  は水素原子、末端官能基または多価カップリング基である。) によって定義される官能化ポリマーを含んでもよい。 $\omega$  がカップリング基である場合、 $\pi$  は2以上(例えば、3または4)の官能性を有してもよい。それによって2つ以上のポリマー鎖(すなわち、 $\pi$ )がカップリング基から伸長する。

30

【0082】

他の実施形態において、本発明に従って生成したポリマーは、式VI:

【化12】



式 VI

40

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで  $R^1$  および  $R^2$  は結合して二価有機基を形成し、ここで  $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立して水

50

素または一価有機基であり、またはここで  $R^3$  および  $R^4$  は結合して二価有機基を形成し、ここで  $R^6$  は結合または二価有機基であり、P はリン原子であり、 $\text{---}$  はポリマー鎖であり、 $\text{---}$  は水素原子、末端官能基または多価カップリング基である。) によって定義される官能化ポリマーを含んでもよい。 $\text{---}$  がカップリング基である場合、 $\text{---}$  は2以上(例えば、3または4)の官能性を有してよく、それによって2つ以上のポリマー鎖(すなわち、 $\text{---}$ )がカップリング基から伸長する。

#### 【0083】

1つまたは複数の実施形態において、官能化ポリマーのポリマー鎖( $\text{---}$ )は不飽和を含む。これらまたは他の実施形態において、ポリマー鎖は加硫可能である。ポリマー鎖は、0未満、他の実施形態において-20未満、および他の実施形態において-30未満であるガラス転移温度( $T_g$ )を有することができる。一実施形態において、ポリマー鎖は単一のガラス転移温度を示してもよい。

10

#### 【0084】

1つまたは複数の実施形態において、本発明に従って調製されたポリマー鎖( $\text{---}$ )は、アニオン重合技法によって調製されたものを含む中シスまたは低シスのポリジエン(またはポリジエンコポリマー)であってもよい。これらのポリジエンは、約10%から60%、他の実施形態において約15%から55%、および他の実施形態において約20%から約50%のシス含有率を有し得る。ここで、パーセントは、ジエンマー単位の合計数に対するシス配置のジエンマー単位の数に基づく。これらのポリジエンはまた、約10%から約90%、他の実施形態において約10%から約60%、他の実施形態において約15%から約50%、および他の実施形態において約20%から約45%の1,2-連結含有率(すなわちビニル含有率)を有してもよい。ここで、パーセントは、ジエンマー単位の合計数に対するビニル配置のジエンマー単位の数に基づく。ジエン単位の残部はトランス-1,4-連結配置にあってもよい。

20

#### 【0085】

特定の実施形態において、ポリマー鎖( $\text{---}$ )はブタジエン、スチレンおよび任意でイソプレンのコポリマーであってもよい。これらはランダムコポリマーを含んでもよい。他の実施形態において、ポリマーは、ポリブタジエン、ポリスチレン、および任意でポリイソプレンのブロックコポリマーである。特定の実施形態において、ポリマーは水素化または部分的に水素化される。1つまたは複数の実施形態において、ポリマー鎖( $\text{---}$ )はスチレンおよび共役ジエンのコポリマーである。ここで、スチレンマー単位と共役ジエンマー単位のモル比は、約1:1から約0.05:1、他の実施形態において約0.7:1から約0.1:1、および他の実施形態において約0.5:1から約0.2:1である。

30

#### 【0086】

1つまたは複数の実施形態において、ポリマー鎖 $\text{---}$ は、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ(スチレン-co-ブタジエン)、ポリ(スチレン-co-ブタジエン-co-イソプレン)、ポリ(イソプレン-co-スチレン)、およびポリ(ブタジエン-co-イソプレン)からなる群から選択されるアニオン重合されたポリマーである。これらのポリマーの数平均分子量( $M_n$ )は、問題のポリマーに対してポリスチレン標準およびMark-Houwink定数を用いて校正したゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の使用により求めて、約1,000から約1,000,000、他の実施形態において約5,000から約1,000,000、他の実施形態において約50,000から約500,000、および他の実施形態において約100,000から約300,000であってもよい。これらのポリマーの分散性( $M_w/M_n$ )は、約1.0から約3.0、および他の実施形態において約1.1から約2.0であってもよい。

40

#### 【0087】

特定の実施形態において、本発明のポリマーは1,3-ブタジエン、スチレンおよび任意でイソプレンのコポリマーである。これらはランダムコポリマーおよびブロックコポリマーを含んでもよい。1つまたは複数の実施形態において、ランダムポリジエンコポリマーは、約10から約50重量%、他の実施形態において約15から約40重量%、および

50



他の実施形態において約20から約30重量%のスチレンに由来する単位を含み、その残部は、上記のような低シスまたは中シスの含有率を有する1,3-ブタジエンなどの共役ジエンモノマーに由来する単位を含んでよい。

#### 【0088】

特定の実施形態において、鎖端部（すなわち、 ）に位置する官能基は、強化充填剤と反応または相互作用して、それから調製される加硫物の50%ヒステリシス損を低減することができる。

#### 【0089】

ビニルオルガノホスフィンとの共重合

上で示したように、本発明の他の態様は、ジエンモノマーおよび任意でこれらと共重合可能なポリマーを一緒に用いて、ビニルオルガノホスフィンをアニオン重合することにより調製されるコポリマーを対象とする。共役ジエンモノマー、ならびにこれらと共重合可能なモノマー（例えば、スチレン）は、上に記載する。アニオン重合技法も上に記載する。

#### 【0090】

これらの実施形態の実施は、特定のアニオン開始剤の選択によって限定されない。1つまたは複数の実施形態において、用いられるアニオン開始剤は、ポリマー鎖の先頭（すなわち、ポリマー鎖が開始される位置）に官能基を与える官能性開始剤である。特定の実施形態において、官能基は、1個または複数のヘテロ原子（例えば、窒素、酸素、ホウ素、シリコン、硫黄、スズおよびリン原子）または複素環式基を含む。ある種の実施形態において、官能基を含まないポリマーから調製された同様のカーボンブラック充填された加硫物と比較して、官能基を含むポリマーから調製されたカーボンブラック充填された加硫物の50%ヒステリシス損を低減する。ある種の実施形態において、用いられる開始剤は、上記のリン含有開始剤を含んでもよい。

#### 【0091】

例示のアニオン開始剤はオルガノリチウム化合物を含む。1つまたは複数の実施形態において、オルガノリチウム化合物はヘテロ原子を含んでもよい。これらまたは他の実施形態において、オルガノリチウム化合物は1つまたは複数の複素環式基を含んでもよい。

#### 【0092】

オルガノリチウム化合物の種類には、アルキルリチウム、アリアルリチウム化合物およびシクロアルキルリチウム化合物が含まれる。オルガノリチウム化合物の特定の例には、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、n-アミルリチウム、イソアミルリチウム、およびフェニルリチウムが含まれる。

#### 【0093】

他のアニオン開始剤には、ブチルマグネシウムブロミドおよびフェニルマグネシウムブロミドなどのアルキルマグネシウムハライド化合物が含まれる。なお他のアニオン開始剤には、フェニルナトリウムおよび2,4,6-トリメチルフェニルナトリウムなどのオルガノナトリウム化合物が含まれる。ポリマー鎖の両端がリビングであるジリビングポリマーを生じさせるアニオン開始剤もまた企図される。そのような開始剤の例は、1,3-ジイソプロペニルベンゼンをsec-ブチルリチウムと反応させることによって調製したものなどのジリチオ開始剤を含む。これらおよび関連する二官能性開始剤は、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第3,652,516号明細書に開示されている。ラジカルアニオン開始剤もまた用いられてよく、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第5,552,483号明細書に開示されているものを含む。

#### 【0094】

特定の実施形態において、オルガノリチウム化合物はリチオヘキサメチレンイミンなどの環式アミン含有化合物を含む。これらおよび関連する有用な開始剤は、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第5,332,810号明細書、第5,329,005号明細書、第5,578,542号明細書、第5,393,721号明細書、第5,69

10

20

30

40

50

8, 646号明細書、第5, 491, 230号明細書、第5, 521, 309号明細書、第5, 496, 940号明細書、第5, 574, 109号明細書および第5, 786, 441号明細書に開示されている。他の実施形態において、オルガノリチウム化合物は、2-リチオ-2-メチル-1, 3-ジチアンなどのリチウム化アルキルチオアセタールを含む。これらおよび関連する有用な開始剤は、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許出願公開第2006/0030657号明細書、第2006/0264590号明細書および第2006/0264589号明細書に開示されている。さらに別の実施形態において、オルガノリチウム化合物には、リチウム化したt-ブチルジメチルプロポキシランなどのアルコキシシリル含有開始剤が含まれる。これらおよび関連する有用な開始剤は、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許出願公開第2006/0241241号明細書に開示されている。

10

#### 【0095】

1つまたは複数の実施形態において、用いられるアニオン開始剤は、トリ-n-ブチルスズリチウムなどのトリアルキルスズリチウム化合物である。これらおよび関連する有用な開始剤は、参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第3, 426, 006号明細書および第5, 268, 439号明細書に開示されている。

#### 【0096】

共役ジエンと共重合されるビニルオルガノホスフィンの量は、共役ジエンモノマーに関連して記載することができる。1つまたは複数の実施形態において、ビニルオルガノホスフィンと共役ジエンモノマーのモル比は、少なくとも0.0002:1、他の実施形態において少なくとも0.001:1、および他の実施形態において少なくとも0.005:1であってもよい。これらまたは他の実施形態において、ビニルオルガノホスフィンと共役ジエンモノマーのモル比は、最大1:1、他の実施形態において最大0.05:1、および他の実施形態において最大0.01:1であってもよい。1つまたは複数の実施形態において、ビニルオルガノホスフィンと共役ジエンモノマーのモル比は、約0.0002:1から約1:1、他の実施形態において約0.001:1から約0.05:1、および他の実施形態において約0.005:1から約0.01:1であってもよい。

20

#### 【0097】

本発明の実施において用いられる共重合可能なモノマー（例えば、ビニル芳香族）の量は、共役ジエンモノマーに関連して記載することができる。1つまたは複数の実施形態において、共重合可能なモノマー（例えば、ビニル芳香族）と共役ジエンモノマーの重量比は、少なくとも0:1、他の実施形態において0.05:1、他の実施形態において少なくとも少なくとも0.1:1、および他の実施形態において少なくとも0.2:1であってもよい。これらまたは他の実施形態において、共重合可能なモノマー（例えば、ビニル芳香族）と共役ジエンモノマーの重量比は、最大1:1、他の実施形態において最大0.8:1、および他の実施形態において最大0.6:1であってもよい。1つまたは複数の実施形態において、共重合可能なモノマー（例えば、ビニル芳香族）と共役ジエンモノマーの重量比は、約0.05:1から約1:1、他の実施形態において約0.1:1から約0.8:1、および他の実施形態において約0.2:1から約0.6:1であってもよい。

30

40

#### 【0098】

1つまたは複数の実施形態において、アニオン開始剤（例えば、アルキルリチウム化合物）の量は、モノマー100グラム当たり約0.05から約100mmol、他の実施形態において約0.1から約50mmol、およびさらに別の実施形態において約0.2から約5mmolと様々であってもよい。

#### 【0099】

前の実施形態と同様に、重合は溶液中で行われてもよい。また、重合はランダム化剤の存在下で行われてもよい。また、重合系は上記と同じであってもよい。

#### 【0100】

使用される重合技法に関係なく、それぞれのモノマー（すなわち、共役ジエンモノマー

50

、ビニルオルガノホスフィンモノマーおよび/またはビニル芳香族モノマー)の導入は、幾つかの技法を用いて遂行されてもよい。例えばバッチ重合が行われる一実施形態において、それぞれのモノマーの混合物が調製されてもよく、続いて重合開始剤が混合物に装填されてもよい。例えばセミバッチ重合技法が用いられる他の実施形態において、重合開始剤が反応器に装填され、続いてモノマーが添加されてもよい。モノマーは、それぞれのモノマーのブレンド(例えば、共役ジエンモノマー、ビニルオルガノホスフィンモノマーおよび任意でビニル芳香族モノマーのブレンド)を供給することにより装填されてもよい。1つまたは複数の実施形態において、モノマーのこのブレンドは、2回以上のモノマー装填の形態で順次反応器に装填することができる。他の実施形態において、モノマーの1種または複数の、他方のモノマーに関して同時または順次のいずれかで反応器に別々に装填することができる。例えば、セミバッチ技法を使用する場合、共役ジエンモノマーとビニル芳香族モノマーのブレンドを反応器に装填することができ、ビニルオルガノホスフィンモノマーを、重合中に共役ジエンモノマーおよびビニル芳香族モノマーと同時または順次のいずれかで別々に装填することができる。

10

#### 【0101】

ポリマーの尾端部にリン含有マー単位を濃縮する願望がある実施形態において、ビニルオルガノホスフィンモノマーは、共役ジエンモノマーおよび任意選択のビニル芳香族モノマーの重合の完了または実質的な完了の後に順次反応器に装填することができる。同様に、連続重合技法を使用する場合、ビニルオルガノホスフィンモノマーは、別々に連続式反応器に、または下流の位置で添加することができ、そこでモノマーの重合がビニルオルガノホスフィンモノマーを重合させ、ポリマーの終端部またはその付近にリン含有マー単位を与える。

20

#### 【0102】

前の実施形態と同様に、共役ジエンとのビニルオルガノホスフィンの重合により生成されたコポリマーは端部官能化されてもよい。また、上記のように、コポリマーは失活され単離されてもよい。

#### 【0103】

コポリマー生成物

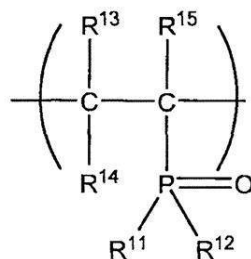
これらの実施形態を実施すると、反応して新規の官能化ポリマー(すなわちリン含有基を含むポリマー)を生成すると考えられるが、すべての実施形態において生成した官能化ポリマーの正確な化学構造が必ずしも確実に知られているわけではない。

30

#### 【0104】

1つまたは複数の実施形態において、本発明のプロセスは、式VII:

#### 【化13】



40

(式中、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は結合して二価有機基を形成し、ここで、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここで、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は結合して二価有機基を形成する。)によって定義される1個または複数のマー単位を有するコポリマーを生成する。特定の実施形態において、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は水素原

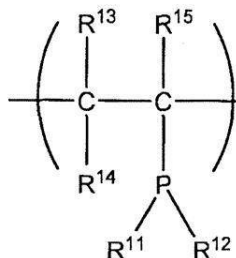
50

子である。特定の実施形態において、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は水素原子である。当業者が理解するように、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は、式 I のビニルオルガノホスフィンの  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  に由来する。

【0105】

1 つまたは複数の実施形態において、本発明のプロセスは、式 VII I :

【化 1 4】



10

(式中、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  はそれぞれ独立して一価有機基であり、またはここで、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は結合して二価有機基を形成し、ここで、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  はそれぞれ独立して水素または一価有機基であり、またはここで、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は結合して二価有機基を形成する。) によって定義される 1 個または複数のマー単位を有するコポリマーを生成する。特定の実施形態において、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は水素原子である。特定の実施形態において、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は水素原子である。当業者が理解するように、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は、式 I のビニルオルガノホスフィンの  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  に由来する。

20

【0106】

1 つまたは複数の実施形態において、コポリマーはまた、共役ジエンモノマーの重合に由来するマー単位および任意でそれに共重合可能なモノマーの重合に由来するマー単位 (例えば、スチレンモノマーなどのビニル芳香族モノマー) を含む。上述の重合手順の考察から示唆されるように、これらのコポリマーは、モル基準でビニルオルガノホスフィンモノマー (例えば、スチレン) 以外の共役ジエンモノマーまたは共重合可能なモノマーに由来するマー単位の、少なくとも 60%、他の実施形態において少なくとも 80%、他の実施形態において少なくとも 90%、他の実施形態において少なくとも 95%、他の実施形態において少なくとも 97%、他の実施形態において少なくとも 99%、および他の実施形態において少なくとも 99.5% を含み、その残部はビニルオルガノホスフィンモノマーの重合に由来するリン含有マー単位を含んでよい。言い換えると、1 つまたは複数の実施形態のコポリマーは、10 モルパーセントまで、他の実施形態において 5 モルパーセントまで、他の実施形態において 3 モルパーセントまで、他の実施形態において 1 モルパーセントまで、他の実施形態において 0.5 モルパーセントまで、および他の実施形態において 0.25 モルパーセントまでのビニルオルガノホスフィンモノマーの重合に由来するリン含有マー単位であるマー単位を含んでもよい。

30

40

【0107】

記載を簡単にするために、ビニルオルガノホスフィンの重合に由来するマー単位を、リン含有マー単位と称してもよい。1 つまたは複数の実施形態において、リン含有マー単位は、共役ジエンモノマーの重合に由来するマー単位 (これはジエンマー単位と称してもよい) ならびに共重合可能なモノマーの重合に由来するマー単位 (ビニル芳香族モノマーの重合に由来する単位など) (これはまたビニル芳香族マー単位と称してもよい) の間でポリマー鎖の骨格に沿って不規則に分布していてもよい。当業者が理解するように、マー単位が骨格に沿って不規則に分布するポリマーは統計コポリマーと称してもよい。特定の実施形態において、これらの不規則に分布したマー単位はランダム分布したマー単位であっ

50

てもよい。また他の実施形態において、リン含有マー単位はブロック形態であってもよい。1つまたは複数の実施形態において、約3から約10マー単位のブロックを含むこれらのブロックは、マイクロブロックと称してよい。他の実施形態において、10マー単位を超えるブロックを含むこれらのブロックはマクロブロックと称してよい。

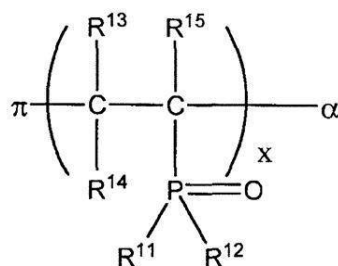
【0108】

1つまたは複数の実施形態において、本発明の実施は、有利には、ポリマー鎖の終端に位置する比較的高率のリン含有基を有するポリマーを生成する。1つまたは複数の実施形態において、本発明のコポリマーは少なくとも1つの、他の実施形態において少なくとも2つの、他の実施形態において少なくとも3つの、他の実施形態において少なくとも10の、および他の実施形態において少なくとも50の、ポリマー鎖の終端またはその付近に位置するリン含有マー単位を含んでもよい。ここで、ポリマー鎖の終端付近とはポリマーが失活または停止する位置に隣接するポリマーの5モルパーセントを指す。これらのまたは他の実施形態において、コポリマーは、約1から約100、他の実施形態において約2から約75、および他の実施形態において約30から約50の、ポリマーの終端またはその付近のリン含有マー単位を含む。

【0109】

1つまたは複数の実施形態において、リン含有基がポリマー鎖の終端に位置する場合、ポリマーは式IX：

【化15】



によって定義されてもよい。

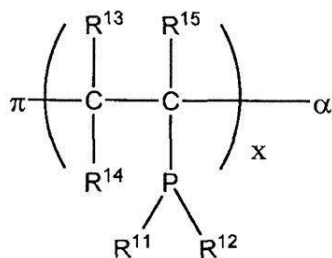
【0110】

式中、 $\pi$ はポリマー鎖であり、 $\alpha$ は水素原子または官能基であり、 $x$ は1から約100の整数である。

【0111】

他の実施形態において、リン含有基がポリマー鎖の終端に位置する場合、ポリマーは式X：

【化16】



によって定義されてもよい。

【0112】

式中、 $\pi$ はポリマー鎖であり、 $\alpha$ は水素原子または官能基であり、 $x$ は1から約100

の整数である。式 I X および X の目的に合わせて、 $R^{11} - R^{15}$  に対して上記が参照されてよく、ポリマー鎖 に対して上記が参照されてもよい。さらに、ポリマー鎖 は、上記のように、1 個または複数のリン含有マー単位を含むコポリマーを含んでもよい。

【0113】

1 つまたは複数の実施形態において、本発明のコポリマーは、少なくとも 1 kg / モル、他の実施形態において少なくとも 5 kg / モル、および他の実施形態において少なくとも 20 kg / モルの数平均分子量 ( $M_n$ ) を特徴としてもよい。これらまたは他の実施形態において、本発明のコポリマーは、最大 10,000 kg / モル、他の実施形態において最大 5,000 kg / モル、および他の実施形態において最大 500 kg / モルの  $M_n$  を特徴としてもよい。1 つまたは複数の実施形態において、本発明のコポリマーは、約 1 から約 10,000 kg / モル、他の実施形態において約 5 から約 5,000 kg / モル、および他の実施形態において約 20 から約 500 kg / モルの  $M_n$  を特徴としてもよい。

10

【0114】

1 つまたは複数の実施形態において、本発明のコポリマーは、少なくとも 1 kg / モル、他の実施形態において少なくとも 7 kg / モル、および他の実施形態において少なくとも 30 kg / モルの重量平均分子量 ( $M_w$ ) を特徴としてもよい。これらまたは他の実施形態において、本発明のコポリマーは、最大 10,000 kg / モル、他の実施形態において最大 5,000 kg / モル、および他の実施形態において最大 500 kg / モルの  $M_w$  を特徴としてもよい。1 つまたは複数の実施形態において、本発明のコポリマーは、約 1 から約 10,000 kg / モル、他の実施形態において約 7 から約 5,000 kg / モル、および他の実施形態において約 30 から約 500 kg / モルの  $M_w$  を特徴としてもよい。

20

【0115】

本発明のコポリマーは、2 未満、他の実施形態において 1.5 未満、および他の実施形態において 1.3 未満の分子量分布 (すなわち、分散性) を特徴としてもよい。1 つまたは複数の実施形態において、本発明のコポリマーの共役ジエンマー単位は、モル基準で少なくとも 15 %、他の実施形態において少なくとも 20 %、および他の実施形態において少なくとも 22 % のビニル含有率を特徴としてもよい。これらまたは他の実施形態において、ビニル含有率は、約 8 から約 80、他の実施形態において約 10 から約 70、および他の実施形態において約 15 から約 65 モルパーセントである。これらまたは他の実施形態において、本発明のコポリマーの共役ジエンマー単位は、約 40 から約 75、他の実施形態において約 45 から約 70、および他の実施形態において約 48 から約 65 モルパーセントの 1,4 - トランス微細構造を特徴としてもよい。これらまたは他の実施形態において、本発明のコポリマーの共役ジエンマー単位は、約 10 から約 60、他の実施形態において約 15 から約 55、および他の実施形態において約 20 から約 50 モルパーセントの 1,4 - シス微細構造を特徴としてもよい。

30

【0116】

I. タイヤにおける使用

本発明のポリマーおよびコポリマーは、タイヤ構成部材を調製するのに特に有用である。特定の実施形態において、これらのタイヤ構成部材はシリカ充填材を含む。これらのタイヤ構成部材は、コポリマーを単独で、または他のゴム状ポリマー (すなわち加硫してゴム状弾性を有する組成物を形成することができるポリマー) と一緒に使用することにより調製することができる。使用されてもよい他のゴム状ポリマーは天然および合成エラストマーを含む。合成エラストマーは一般に共役ジエンモノマーの重合に由来する。これらの共役ジエンモノマーは、ビニル置換芳香族モノマーなどの他のモノマーと共重合されてもよい。他のゴム状ポリマーは、1 種または複数の  $\alpha$ -オレフィンおよび任意で 1 種または複数のジエンモノマーと一緒にエチレンの重合に由来してもよい。

40

【0117】

有用なゴム状ポリマーには、天然ゴム、合成ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリイ

50

ソブチレン - c o - イソブレン、ネオプレン、ポリ (エチレン - c o - プロピレン)、ポリ (スチレン - c o - ブタジエン)、ポリ (スチレン - c o - イソブレン)、およびポリ (スチレン - c o - イソブレン - c o - ブタジエン)、ポリ (イソブレン - c o - ブタジエン)、ポリ (エチレン - c o - プロピレン - c o - ジエン)、ポリスルフィドゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、およびその混合物が含まれる。これらのエラストマーには、直鎖、分岐および星形を含む無数の高分子構造を有し得る。ゴム配合において通常用いられる他の原料も添加されてよい。

【 0 1 1 8 】

ゴム組成物は無機および有機充填剤などの充填剤を含んでもよい。有機充填剤はカーボンブラックおよびデンプンを含む。無機充填剤はシリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、粘土 (水和ケイ酸アルミニウム)、およびその混合物を含んでもよい。

10

【 0 1 1 9 】

硫黄または過酸化物系の硬化系を含む多種のゴム硬化剤 (加硫剤とも呼ばれる) を用いてもよい。硬化剤は、参照によって本明細書に組み込まれる、Kirk - Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 20, pgs. 365 - 468, (3<sup>rd</sup> Ed. 1982)、特にVulcanization Agents and Auxiliary Materials, pgs. 390 - 402、およびA. Y. Coran, Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, (2<sup>nd</sup> Ed. 1989) に記載されている。加硫剤は、単独でまたは組み合わせて使用されてもよい。

20

【 0 1 2 0 】

用いられてもよい他の原料には、促進剤、油、ワックス、スコーチ防止剤、加工助剤、酸化亜鉛、粘着付与樹脂、強化樹脂、ステアリン酸などの脂肪酸、釈解剤、および1種または複数の追加のゴムが含まれる。

【 0 1 2 1 】

これらのゴム組成物は、トレッド、サブトレッド、ブラックサイドウォール、ボディプライスキン、ビードフィラーなどのタイヤ構成部材の形成に有用である。好ましくは、官能化ポリマーまたはコポリマーは、トレッドおよびサイドウォールの調合に用いられる。1つまたは複数の実施形態において、これらのトレッド調合物は、調合物内のゴムの合計重量に対してコポリマーの約10重量%から約100重量%、他の実施形態において約35重量%から約90重量%、および他の実施形態において約50重量%から80重量%を含んでもよい。

30

【 0 1 2 2 】

1つまたは複数の実施態様において、加硫可能なゴム組成物は、ゴム成分および充填剤 (ゴム成分は任意で本発明の官能化ポリマーまたはコポリマーを含む) を含む初期マスターバッチを形成することによって調製してもよい。この初期マスターバッチは、約25から約125の初期温度で混合し、排出温度を約135から約180としてもよい。早期加硫 (スコーチとしても知られる) を防ぐために、この初期マスターバッチから加硫剤を除いてもよい。初期マスターバッチを加工したら、加硫剤を導入し最終混合段階において低温で初期マスターバッチと混合してもよく、ここで好ましくは加硫プロセスを開始させない。例えば、加硫剤は、140未満、他の実施形態において120未満、および他の実施形態において110未満の温度で導入されてよい。任意で、マスターバッチ混合段階と最終混合段階の間に、時にリミルとも呼ばれる追加の混合段階を行ってもよい。本発明の官能化ポリマーを含む様々な原料をこのリミル中に添加することができる。本明細書において使用されるゴムの配合技法および添加剤は、The Compounding and Vulcanization of Rubber, in Rubber Technology (2<sup>nd</sup> Ed. 1973) に記載されているとおり、一般に知られている。

40

【 0 1 2 3 】

50

本発明の実施を実証するために、以下の実施例を調製し試験した。しかしながら、実施例は、本発明の範囲を限定すると見るべきでない。特許請求の範囲は、本発明を定義する役目をする。

【実施例】

【0124】

試料1 対照の非官能性ポリマー

タービン揺動機ブレードを装備した7.57Lのステンレス鋼反応器に、ヘキサン1.55kg、ヘキサン中35.0重量%のスチレン0.39kg、およびヘキサン中21.8重量%の1,3-ブタジエン2.50kgを添加した。反応器にヘキサン中1.65Mのn-ブチルリチウム3.44mL、ヘキサン中1.60Mの2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)2.06mLを装填し、パッチは加熱し87に発熱した。発熱のおよそ30分後、内容の一部分を抗酸化剤(BHT)を含有するイソプロパノールに排出した。ポリマーをドラム乾燥して、表1にリストした特性を有するポリマーが得られた。

10

【0125】

試料2 ブチルリチウムのビニルジフェニルホスフィン付加物で開始させたSBRの合成

タービン揺動機ブレードを装備した7.57Lのステンレス鋼反応器に、ヘキサン1.55kg、ヘキサン中35.0重量%のスチレン0.39kg、およびヘキサン中21.8重量%の1,3-ブタジエン2.50kgを添加した。反応器に、ヘキサン中1.65Mのn-ブチルリチウム3.44mL、ヘキサン中1.17Mのビニルジフェニルホスフィン4.36mL、およびヘキサン中1.60Mの2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)2.06mLの予備混合した溶液(色が鮮黄色である)を装填し、パッチは加熱し88.3に発熱した。発熱のおよそ135分後、内容の一部を抗酸化剤(BHT)を含有するイソプロパノールに排出した。ポリマーをドラム乾燥して、表1にリストした特性を有するポリマーが得られた。

20

【0126】

試料3 ブチルリチウムのビニルジフェニルホスフィン付加物で開始させクロロジフェニルホスフィンで停止したSBRの合成

試料2の重合からの内容の一部分を窒素パージした瓶に排出し、1当量のクロロジフェニルホスフィン/Buliを用いて停止した。ポリマーを抗酸化剤含有イソプロパノール中で凝固し、ドラム乾燥して、表1にリストした特性を有するポリマーが得られた。

30

【0127】

試料4 ブチルリチウムのビニルジフェニルホスフィン2当量付加物で開始させたSBRの合成

タービン揺動機ブレードを装備した7.57Lのステンレス鋼反応器に、ヘキサン1.50kg、ヘキサン中35.0重量%のスチレン0.39kg、ヘキサン中21.3重量%の1,3-ブタジエン2.56kgを添加した。反応器に、ヘキサン中1.65Mのn-ブチルリチウム3.44mL、ヘキサン中1.17Mのビニルジフェニルホスフィン9.69mL、およびヘキサン中1.60Mの2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)3.54mLの予備混合した溶液(色が鮮黄色である)を装填し、パッチは加熱し84.4に発熱した。発熱のおよそ30分後、内容の一部を抗酸化剤(BHT)を含有するイソプロパノールに排出した。ポリマーをドラム乾燥して、表1にリストした特性を有するポリマーが得られた。

40



## 【表 1】

表 1 ポリマーの分析特性

試料	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Tg、℃	スチレン、 重量%	%ビニル (BD=100%)	リン (ppm)	% 官能 性
1	117.1	123.4	-36.0	20.6	54.6	2	0.7
2	121.3	133.7	-32.9	22.5	51.7	196	76.9
3	117.6	128.4	-32.9	22.5	51.7	408	77.4
4	128.5	200.5	-30.2	21.4	58.0	348	69.3

10

## 【0128】

M<sub>n</sub> および M<sub>w</sub> はポリスチレン標準を用い GPC を使用して測定した。T<sub>g</sub> は DSC を使用して測定した。スチレン重量パーセントおよびビニル含有率はプロトン NMR を使用して求めた。リン含有率は ICP (誘導結合プラズマ) の使用により求めた；報告した官能性は、リンの理論 ppm で除したリンの実測 ppm に 100% をかけて計算した。リンの理論値は、リン分子量を乗じ M<sub>n</sub> で除し 1,000,000 をかけたポリマー中のリン原子に基づいて計算した。

20

## 【0129】

配合物 1A ~ 3A 全カーボンブラック調合物中のポリマーの配合

配合混合物の調合を重量部で表 2 に提示する。各ゴム配合物は初期 (マスターバッチ) および最終と命名される 2 つの部分において調製した。初期部において、試料 1 ~ 3 からポリマーを、カーボンブラック、抗酸化剤、ステアリン酸、ワックス、芳香族油および酸化亜鉛と混合した。

【表 2】

表 2 原料	
マスターバッチ	
合成ポリマー	100
カーボンブラック	55
ワックス	1
抗酸化剤	0.95
酸化亜鉛	2.5
ステアリン酸	2
芳香族油	10
合計	171.45
最終	
硫黄	1.3
促進剤	1.9
合計	174.65

10

20

## 【0130】

配合物の初期部分は、65 gで60 RPMおよび133 で作動するバンバリミキサーで混合した。まずポリマーをミキサーに入れ、0.5分後、ステアリン酸以外の残りの原料を添加した。次いで、ステアリン酸を3分後に添加した。初期物は、5～6分間混合した。混合終了時、温度はおよそ165 であった。試料は60 の温度で作動するミルへ移し、そこでシート化し、続いて、室温に冷却した。

30

## 【0131】

最終物は、初期物および硬化性物質をミキサーに同時に添加することにより混合した。初期のミキサー温度は65 であり、60 RPMで作動した。物質温度が100～105 の間にあったとき、最終物質を2.25分後にミキサーから取り出した。最終物はDynastatボタン状物および15.2×15.2×0.19 cmのシートにシート化した。試料は、加熱プレスに置いた標準型で171 で15分間硬化した。実施した様々な試験の結果は表3に報告する。試験は上で報告したのと同様に行った。

【表 3】

表 3 配合ストックの物理的性質

特性	配合物 1A (対照)	配合物 2A	配合物 3A
$ML_{1+4}$ (130°C)	20.2	25.7	26.7
200% 弾性率 @23°C (MPa)	8.25	8.35	8.13
$T_b$ @23°C (MPa)	15.8	14.9	12.60
$E_b$ @23°C (%)	335	314	276
$\tan \delta$ 5% $\gamma$ , 50°C	0.224	0.194	0.180
$\Delta G'$ (50°C) (MPa)	3.420	2.360	1.800
$\tan \delta$ 0.5% $\gamma$ , 0°C	0.398	0.399	0.406

10

## 【0132】

ポリマー試料のムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ ) を、100 でモンサントムーニー粘度計を使用し、大型ローター、1 分の起動時間、および 4 分の実行時間で求めた。

## 【0133】

20

張力の機械的性質は、ASTM - D 412 に記載されている標準手順を使用して 25 および 100 で測定した。引張試験試料は、1.9 mm の厚さの垂鈴形であった。引張試験には 25.4 mm の特定のゲージ長を使用する。

## 【0134】

温度掃引実験は、10 Hz の周波数を用い -100 から -10 の範囲の温度で 0.5 % の歪み、および -10 から 100 の範囲の温度では 2 % の歪みを使用して行った。 $G'$  は、50 で 10 Hz および 5 % の歪みで測定した貯蔵弾性率である。Rheometric Dynamic Analyzer (RDA) を使用し、50 で 1 Hz の周波数で 0.25 % から 14.00 % まで歪み掃引して行った歪み掃引分析から得られた  $G'$  の変化からペイン効果 ( $G'$ ) を評価した。

30

## 【0135】

配合物 1B ~ 4B 全シリカ調合物中のポリマーの配合

配合混合物の調合を重量部で表 4 に提示する。各ゴム配合物は初期 (マスターバッチ)、リミルおよび最終と命名される 3 つの部分で調製した。初期部で、試料 1 ~ 4 からのポリマーは、シリカ、抗酸化剤、ステアリン酸、ワックス、油および酸化亜鉛と混合した。

【表 4】

表 4

原料	
マスターバッチ	
合成ポリマー	80
天然ゴム	20
シリカ	52.5
ワックス	2
抗酸化剤	0.95
ステアリン酸	2
油	10
合計	167.45
リミル	
シリカ	2.5
シリカカップリング 剤	5
最終	
硫黄	1.5
促進剤	4.1
酸化亜鉛	1.5

10

20

## 【0136】

配合物の初期部分は、65 gで50 RPMおよび133 で作動するバンバリミキサー中で混合した。まずポリマーをミキサーに入れ、0.5分後、ステアリン酸以外の残りの原料を添加した。次いで、ステアリン酸を3分後に添加した。初期物を5～6分間混合した。混合終了時、温度はおよそ165 であつた。試料を60 の温度で作動するミルへ移し、そこでシート化し、続いて、室温に冷却した。

## 【0137】

30

リミルは、初期物、シリカおよび遮蔽剤をミキサーに同時に添加することにより混合した。初期のミキサー温度は133 であり、50 RPMで作動した。材料温度が145 および150 の間になったとき、3.5分後に初期材料を混合機から取り出した。試料は60 の温度で作動するミルへ移し、そこでシート化し、続いて、室温に冷却した。

## 【0138】

最終物は、初期物および硬化性物質を同時にミキサーに添加することにより混合した。初期のミキサー温度は65 であり、45 RPMで作動した。材料温度が100～105 の間にあつたとき、最終物質は2.5分後混合機から取り出した。最終物はDynastatボタン状物および15.2×15.2×0.19インチシートへシート化した。試料は、加熱プレスに置いた標準型で171 で15分間硬化した。実施した様々な試験の結果は表5に報告する。試験は上記の報告と同様に行った。

40

【表 5】

表 5 配合ストックの物理的性質

特性	配合物 1 B (対照)	配合物 2 B	配合物 3 B	配合物 4 B
ML <sub>1+4</sub> (130°C)	15.5	21.6	23.5	53.3
200%弾性率@23°C (MPa)	7.48	7.99	8.13	9.01
T <sub>b</sub> @23°C (MPa)	12.80	12.10	12.80	12.90
E <sub>b</sub> @23°C (%)	308	276	283	259
tan δ 5% γ, 50°C(歪み掃引 )	0.170	0.139	0.131	0.113
ΔG' (50°C) (MPa)	4.330	3.460	2.580	1.500
tan δ 0.5% γ, 0°C (温度掃引)	0.331	0.352	0.352	0.418

10

## 【0139】

## SBRの連続重合

## 試料 5 対照の非官能性ポリマー

重合は24.6リットルの反応器中20分の滞留時間で行った。反応器にヘキサンを充填し、ジャケット温度は88に設定した。以下の原料を反応器の底部へ計量した：1) 3.0kg/hrのスチレン/ヘキサンプレンド(31.8%のスチレン)、2) 24.6kg/hrのブタジエン/ヘキサンプレンド(21.7%のブタジエン)、3) 8.6kg/hrのヘキサン、4) 0.39kg/hrのDTHFP/ヘキサン(0.10MのDTHFP)、5) 7.2cc/hrの1,2-ブタジエン(20%)、および6) 0.35kg/hrのリチウム開始剤/ヘキサン(0.125Mのリチウム)。ブロックスチレン形成を極小化するために、10.6kg/hrのブタジエン/ヘキサンプレンド(21.7%のブタジエン)の追加の流れを反応器の中間点で添加した。ポリマーセメントを反応器の頂部から貯槽へ取り出した。重合時間の約1~1.5時間後、定常状態が反応器の頂部温度99、および底部温度91で達成された。重合のさらに1時間後、試料は反応器の頂部で得られ、ドラム乾燥し、以下の特性を有していた：31ML4、2.0秒のt-80、および99.7%の変換率(GC)。

20

30

## 【0140】

## 試料 6 VDPPで開始させたSBR

試料6は2、3の例外はあるが試料5と同じであった。原料4、DTHFP/ヘキサンを0.37kg/hr(0.10MのDTHFP)で添加した。追加の原料、VDPP/ヘキサン(0.18kg/hr、0.2MのVDPP)は、原料3、4、5および6と混合し、反応器の底部に入る前に約14分間混合した。試料6のポリマー物性は、33ML4、2.3秒のt-80、および99.7%の変換率であった。

## 【表 6】

40

表 6 ポリマーの分析特性

試料	M <sub>n</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> (kg/mol)	T <sub>g</sub> °C	スチレン、 重量%	%ビニル (BD=100%)
5	94	215	-56.1	11.7	41.2
6	93	232	-56.1	11.7	41.2

## 【0141】

## 配合物 5 ~ 6 全シリカ調合物中のポリマーの配合

上で調製したポリマー試料を、表4に略述するように原料および多段混合手順を使用し

50

て調製するゴム調合物（すなわち、配合物）を作製するために使用した。

【0142】

配合物の初期部分は、65 gで50 RPMおよび133 で作動するバンバリミキサー中で混合した。まずポリマーをミキサーに入れ、0.5分後、ステアリン酸以外の残りの原料を添加した。次いで、ステアリン酸を3分後に添加した。初期物は5～6分間混合した。混合の終了時、温度はおよそ165 であった。試料は60 の温度で作動するミルへ移し、そこでシート化し、続いて、室温に冷却した。

【0143】

リミルは、初期物およびシリカ、ならびに遮蔽剤をミキサーに同時に添加することにより混合した。初期のミキサー温度は133 であり、50 RPMで作動した。材料温度が145 から150 の間になったとき、3.5分後に初期材料をミキサーから取り出した。試料は60 の温度で作動するミルへ移し、そこでシート化し、続いて、室温に冷却した。

【0144】

最終物は、初期物および硬化性物質をミキサーに同時に添加することにより混合した。初期のミキサー温度は65 であり、45 RPMで作動した。材料温度が100～105 の間になったとき、2.5分後に最終材料をミキサーから取り出した。最終物はDyna stat ボタン状物および6×6×0.075インチシートにシート化した。試料は、加熱プレスに置いた標準型で171 で15分間硬化した。実施した様々な試験の結果は表7に報告する。

【表7】

表7 配合ストックの物理的性質

特性	配合物5 (対照)	配合物6
ML <sub>1+4</sub> (130°C)	30.7	35.3
200% 弾性率@23°C (MPa)	7.265	7.342
T <sub>b</sub> @23°C (MPa)	11.6	11.6
E <sub>b</sub> @23°C (%)	291	287.349
tan δ 5% γ, 50°C (歪み掃引)	0.1482	0.1419
ΔG' (50°C) (MPa)	3.341	3.112
tan δ 0.5% γ, 0°C (温度掃引)	0.2020	0.1950

$$* \Delta G' = G'(0.25\% \gamma) - G'(14.0\% \gamma)$$

【0145】

試料7 対照の非官能性ポリマー

タービン揺動機ブレードを装備した7.57 Lのステンレス鋼反応器に、ヘキサン1.54 kg、ヘキサン中35.0重量%のスチレン0.37 kg、およびヘキサン中21.7重量%の1,3-ブタジエン2.55 kgを添加した。反応器に、ヘキサン中1.65 Mのn-ブチルリチウム3.44 mL、ヘキサン中1.60 Mの2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン(DTHFP)2.06 mLを装填し、バッチは加熱し87 に発熱した。発熱のおよそ30分後、内容の一部分を抗酸化剤(BHT)を含有するイソプロパノールに排出した。ポリマーをドラム乾燥して、表8にリストした特性を有するポリマーが得られた。

【0146】

ポリマー試料の数平均(M<sub>n</sub>)および重量平均(M<sub>w</sub>)分子量は、問題のポリマーに対してMark-Houwink定数を用いて調節したポリスチレン標準を使用しゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた。ポリマーの微細構造は溶媒と

して $\text{CDCl}_3$ を使用して、 $^1\text{H NMR}$ 分光法によって求めた。 $T_g$ は、ポリマーを $-120$ に冷却し $10$  /  $\text{min}$ でポリマーを加熱することにより求めた。 $T_g$ は開始および終点の間の中間点として記録した。

#### 【0147】

試料8 1当量のビニルジフェニルホスフィンで端部封止したSBR

タービン揺動機ブレードを装備した $7.57\text{L}$ のステンレス鋼反応器に、ヘキサン $1.48\text{kg}$ 、ヘキサン中 $35.0$ 重量%のスチレン $0.37\text{kg}$ 、ヘキサン中 $21.3$ 重量%の $1,3$ -ブタジエン $2.59\text{kg}$ を添加した。反応器に、ヘキサン中 $1.65\text{M}$ の $n$ -ブチルリチウム $3.44\text{mL}$ 、ヘキサン中 $1.60\text{M}$ の $2,2$ -ジテトラヒドロフルリプロパン(DTHFP) $2.06\text{mL}$ を装填し、バッチは加熱し $82$ に発熱した。発熱のおよそ $30$ 分後、内容の一部分を、乾燥し窒素パージしたガラス瓶に排出し、 $1\text{mol}$ ポリマー当たり $1\text{mol}$ のビニルジフェニルホスフィン(vinyl diphenyl phosphine)で処理した。ポリマーは、抗酸化剤(BHT)を含有するイソプロパノール中で凝固させドラム乾燥して、表8にリストした特性を有するポリマーが得られた。

#### 【0148】

試料9 2当量のビニルジフェニルホスフィンで端部封止したSBR

試料8の反応器で作製したポリマー試料の一部分を、乾燥し窒素パージしたガラス瓶へ排出し、 $1\text{mol}$ ポリマー当たり $2\text{mol}$ のビニルジフェニルホスフィンで処理した。ポリマーは、抗酸化剤(BHT)を含有するイソプロパノール中で凝固させドラム乾燥して表8にリストした特性を有するポリマーが得られた。

#### 【0149】

試料10 3当量のビニルジフェニルホスフィンで端部封止したSBR

試料8中の反応器で作製したポリマー試料の一部分を、乾燥し窒素パージしたガラス瓶へ排出し、 $1\text{mol}$ ポリマー当たり $3\text{mol}$ のビニルジフェニルホスフィンで処理した。ポリマーは、抗酸化剤(BHT)を含有するイソプロパノール中で凝固させドラム乾燥して表8にリストした特性を有するポリマーが得られた。

#### 【表8】

表 8

ポリマー試料	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	$T_g$ , $^{\circ}\text{C}$	スチレン、重量%	%ビニル (BD=100%)
7	110.7	116.2	-36.6	20.1	53.4
8	108.5	117.0	-34.1	20.9	55.4
9	108.6	115.5	-34.1	20.9	55.4
10	107.9	115.1	-34.1	20.9	55.4

#### 【0150】

配合物7~10 全シリカ調合物中のポリマーの配合

上記調製したポリマー試料を、表4に略述するように原料および多段混合手順を使用して調製したゴム調合物(すなわち、配合物)を作製するために使用した。

#### 【0151】

配合物の初期部分は、 $65\text{g}$ で $50\text{RPM}$ および $133$ で作動するバンバリミキサー中で混合した。まずポリマーをミキサーに入れ、 $0.5$ 分後、ステアリン酸以外の残りの原料を添加した。次いで、ステアリン酸を $3$ 分後に添加した。初期物を $5\sim6$ 分間混合した。混合終了時、温度はおよそ $165$ であった。試料は $60$ の温度で作動するミルへ移し、そこでシート化し、続いて、室温に冷却した。

#### 【0152】

リミルは、初期物およびシリカ、ならびに遮蔽剤をミキサーに同時に添加することにより混合した。初期のミキサー温度は $133$ であり、 $50\text{RPM}$ で作動した。材料温度が $145$ から $150$ の間になったとき、 $3.5$ 分後に初期材料をミキサーから取り出した。試料は $60$ の温度で作動するミルへ移し、そこでシート化し、続いて、室温に冷却

した。

# 【 0 1 5 3 】

リミルは、初期物および硬化性物質をミキサーに同時に添加することにより混合した。初期のミキサー温度は 6 5 であり、4 5 R P M で作動した。材料温度が 1 0 0 ~ 1 0 5 の間になったとき、2 . 5 分後に最終材料をミキサーから取り出した。最終物は、D y n a s t a t ボタン状物および 1 5 . 2 4 c m X 1 5 . 2 4 c m X 0 . 1 9 c m のシートへシート化した。試料は、加熱プレスに置いた標準型で 1 7 1 で 1 5 分間硬化した。ゴム配合物の硬化および未硬化の特性は、動的および / または機械的特性に関して試験し、これらの試験の結果は表 9 に述べる。

# 【表 9】

表 9

特性	配合物 7	配合物 8	配合物 9	配合物 10
ML1+4 (130°C)	18.4	22.1	23.2	25.6
200% 弾性率@23°C (MPa)	7.93	8.12	8.22	8.29
T <sub>b</sub> @23°C (MPa)	10.5	14.7	13.7	13.7
E <sub>b</sub> @23°C (%)	247	306	287	286
tan δ 5% γ, 60°C	0.167	0.142	0.135	0.119
Δ G' (60°C) (MPa)*	6.490	2.530	1.730	1.320
tan δ 0.5% γ, 0°C	0.292	0.168	0.339	0.355

$$* \Delta G' = G' (0.25\% \gamma) - G' (14.0\% \gamma)$$

# 【 0 1 5 4 】

試料 1 1 対照の非官能性ポリマー

タービン揺動機ブレードを装備した 7 . 5 7 L のステンレス鋼反応器に、ヘキサン 1 . 5 4 k g、ヘキサン中 3 5 . 0 重量%のスチレン 0 . 3 8 k g およびヘキサン中 2 1 . 7 重量%の 1 , 3 - ブタジエン 2 . 5 3 k g を添加した。反応器に、ヘキサン中 1 . 6 5 M の n - ブチルリチウム 3 . 4 4 m L、ヘキサン中 1 . 6 0 M の 2 , 2 - ジテトラヒドロフリルプロパン ( D T H F P ) 2 . 0 6 m L を装填し、バッチは加熱し 7 3 . 8 に発熱した。発熱のおよそ 3 0 分後、内容の一部分を抗酸化剤 ( B H T ) を含有するイソプロパノールに排出した。ポリマーをドラム乾燥して、表 1 0 にリストした特性を有するポリマーが得られた。

# 【 0 1 5 5 】

試料 1 2 ポリマー当たり 0 . 9 当量のビニルジフェニルホスフィンで共重合し N - 1 , 3 - (ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロピルアミンで停止した S B R

タービン揺動機ブレードを装備した 7 . 5 7 L のステンレス鋼反応器に、ヘキサン 1 . 4 4 k g、ヘキサン中 3 5 . 0 重量%のスチレン 0 . 3 8 k g ヘキサン中 2 0 . 9 重量%の 1 , 3 - ブタジエン 2 . 6 3 k g、および 1 . 1 6 M のビニルジフェニルホスフィン 4 . 4 0 m L を添加した。反応器に、ヘキサン中 1 . 6 5 M の n - ブチルリチウム 3 . 4 4 m L、ヘキサン中 1 . 6 0 M の 2 , 2 - ジテトラヒドロフリルプロパン ( D T H F P ) 2 . 0 6 m L を装填し、バッチは加熱して 7 9 に発熱した。発熱のおよそ 3 0 分後、内容の一部分を、乾燥し窒素パージしたガラス瓶に排出し、1 m o l ポリマー当たり 0 . 9 m o l の N - 1 , 3 - (ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロピルアミンで処理した。ポリマーは、抗酸化剤 ( B H T ) を含有するイソプロパノール中で凝固させドラム乾燥して表 1 0 にリストした特性を有するポリマーが得られた。

# 【 0 1 5 6 】

試料 1 3 ポリマー当たり 0 . 9 当量のビニルジフェニルホスフィンで共重合しイソプロパノールで停止した S B R

試料 1 2 の反応器中で作製したポリマー試料の一部分は、抗酸化剤 ( B H T ) を含有す



るイソプロパノールへ排出し、ドラム乾燥して、表 10 にリストした特性を有するポリマーが得られた。

【0157】

試料 14 ポリマー当たり 2 当量のビニルジフェニルホスフィンで共重合し N - 1 , 3 - (ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロピルアミンで停止した S B R

タービン揺動機ブレードを装備した 7 . 5 7 L のステンレス鋼反応器に、ヘキサン 1 . 4 4 k g、ヘキサン中 3 5 . 0 重量 % のスチレン 0 . 3 8 k g、ヘキサン中 2 0 . 9 重量 % の 1 , 3 - ブタジエン 2 . 6 3 k g および 1 . 1 6 M のビニルジフェニルホスフィン 9 . 7 8 m L を添加した。反応器に、ヘキサン中 1 . 6 5 M の n - ブチルリチウム 3 . 4 4 m L、ヘキサン中 1 . 6 0 M の 2 , 2 - ジテトラヒドロフリルプロパン ( D T H F P ) 2 . 0 6 m L を装填し、パッチは加熱して 8 2 に発熱した。発熱のおよそ 3 0 分後、内容の一部分を、乾燥し窒素パージしたガラス瓶に排出し、1 m o l ポリマー当たり 0 . 9 m o l の N - 1 , 3 - (ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロピルアミンで処理した。ポリマーは、抗酸化剤 ( B H T ) を含有するイソプロパノール中で凝固させドラム乾燥して表 10 にリストした特性を有するポリマーが得られた。

10

【0158】

試料 15 ポリマー当たり 2 当量のビニルジフェニルホスフィンで共重合しイソプロパノールで停止した S B R

試料 14 の反応器中で作製したポリマー試料の一部分は、抗酸化剤 ( B H T ) を含有するイソプロパノールへ排出し、ドラム乾燥して、表 10 にリストした特性を有するポリマーが得られた。

20

【0159】

試料 16 ポリマー当たり 3 当量のビニルジフェニルホスフィンで共重合し N - 1 , 3 - (ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロピルアミンで停止した S B R

タービン揺動機ブレードを装備した 7 . 5 7 L のステンレス鋼反応器に、ヘキサン 1 . 4 4 k g、ヘキサン中 3 5 . 0 重量 % のスチレン 0 . 3 8 k g、ヘキサン中 2 0 . 9 重量 % の 1 , 3 - ブタジエン 2 . 6 3 k g、および 1 . 1 6 M のビニルジフェニルホスフィン 1 4 . 6 6 m L を添加した。反応器に、ヘキサン中 1 . 6 5 M の n - ブチルリチウム 3 . 4 4 m L、ヘキサン中 1 . 6 0 M の 2 , 2 - ジテトラヒドロフリルプロパン ( D T H F P ) 2 . 0 6 m L を装填し、パッチは加熱して 8 5 に発熱した。発熱のおよそ 3 0 分後、内容の一部分を、乾燥し窒素パージしたガラス瓶に排出し、1 m o l ポリマー当たり 0 . 9 m o l の N - 1 , 3 - (ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロピルアミンで処理した。

30

【0160】

ポリマーは、抗酸化剤 ( B H T ) を含有するイソプロパノール中で凝固させドラム乾燥して表 10 にリストした特性を有するポリマーが得られた。

【0161】

試料 17 ポリマー当たり 3 当量のビニルジフェニルホスフィンで共重合しイソプロパノールで停止した S B R

40

試料 16 の反応器中で作製したポリマー試料の一部分は、抗酸化剤 ( B H T ) を含有するイソプロパノールへ排出し、ドラム乾燥して表 10 にリストした特性を有するポリマーが得られた。

【表 10】

表 10

ポリマ ー 試料	Mn (kg/mol )	Mw (kg/mol )	スチレン、 重量%	%ビニル (BD=100%)	リン (ppm)	平均の ホスフィン/ 鎖
11	94.3	99.2	21.9	58.0	N/A	0
12	109.5	141.9	20.6	57.5	155	0.55
13	111.4	118.8	20.6	57.5	165	0.59
14	118.7	147.0	21.9	54.9	250	0.96
15	115.7	125.8	21.9	54.9	310	1.16
16	109.0	138.7	20.6	50.8	580	2.03
17	109.8	120.2	20.6	50.8	375	1.33

10

## 【0162】

配合物 11 ~ 17 全シリカ調合物中のポリマーの配合

試料 11 ~ 17 で調製したポリマー試料を、上記表 4 に略述するように原料および多段混合手順を使用してゴム調合物を作製するために使用した。

## 【0163】

配合物の初期部分は、65 g で 50 RPM および 133 で作動するバンバリミキサー中で混合した。まずポリマーをミキサーに入れ、0.5 分後、ステアリン酸以外の残りの原料を添加した。次いで、ステアリン酸を 3 分後に添加した。初期物は 5 ~ 6 分間混合した。混合終了時、温度はおよそ 165 であった。試料は 60 の温度で作動するミルへ移し、そこでシート化し、続いて、室温に冷却した。

20

## 【0164】

リミルは、初期物およびシリカ、ならびに遮蔽剤をミキサーに同時に添加することにより混合した。初期のミキサー温度は 133 であり、50 RPM で作動した。材料温度が 145 から 150 の間になったとき、3.5 分後に初期材料をミキサーから取り出した。試料は 60 の温度で作動するミルへ移し、そこでシート化し、続いて、室温に冷却した。

30

## 【0165】

最終物は、初期物および硬化性物質をミキサーに同時に添加することにより混合した。初期のミキサー温度は 65 であり、45 RPM で作動した。材料温度が 100 ~ 105 の間になったとき、2.5 分後最終材料はミキサーから取り出した。最終物は、Dyna stat ボタン状物および 15.24 cm X 15.24 cm X 0.19 cm のシートへシート化した。試料は、加熱プレスに置いた標準型で 171 で 15 分間硬化した。また、上で述べたのと同様の手順を使用して、硬化および未硬化のゴム配合物を動的および/または機械的特性に関して試験し、その結果は表 11 に述べる。

【表 1 1】

表 1 1

特性	配合物 11	配合物 12	配合物 13	配合物 14	配合物 15	配合物 16	配合物 17
ML1+4 (130°C)	11.6	15.5	22.7	26	36	50.2	66.9
バウンドラバー	15.0	56.8	16.3	59.9	27.3	67.2	38.7
$\tan \delta$ 5% $\gamma$ , 60°C	0.162	0.084	0.150	0.078	0.135	0.076	0.112
$\Delta G'$ (60°C) (MPa)*	4.42	0.74	4.17	0.51	2.67	0.56	1.24
$\tan \delta$ 0.5% $\gamma$ , 0°C	0.385	0.415	0.360	0.407	0.361	0.309	0.315

10

【0 1 6 6】

本発明の範囲および趣旨から逸脱しない、様々な変形および変更が、当業者に明白になるであろう。本発明は、本明細書に述べられた、例証となる実施形態に正当に限定されるものではない。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ロッジマン デイビッド エム  
アメリカ合衆国 オハイオ州 44133 ノース ロイヤルトン コークウッド ドライブ 49  
71

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特公昭51-046793(JP, B1)  
特開2009-221203(JP, A)  
米国特許第03350477(US, A)  
特開2007-091824(JP, A)  
米国特許第03312674(US, A)  
米国特許第03422079(US, A)  
特開2008-115278(JP, A)  
特開平10-218908(JP, A)  
David M. Paisley and C.S. Marvel, Some Polymers and Copolymers of Vinylidiphenylphosphine, Journal of POLYMER SCIENCE, 米国, 1962年 2月, VOLUME 56, 533 - 538

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 6/00 - 246/00  
301/00  
CAplus/REGISTRY(STN)