

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5591816号  
(P5591816)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 C 19/25 (2006.01)

C O 8 C 19/25

請求項の数 16 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2011-535782 (P2011-535782)	(73) 特許権者	510288530
(86) (22) 出願日	平成21年11月11日(2009.11.11)		スティロン ヨーロッパ ゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2012-508305 (P2012-508305A)		ミット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成24年4月5日(2012.4.5)		スイス国, ツェーハー 8810 ホルゲ
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/063961		ン, ツガーシュトラッセ 231
(87) 国際公開番号	W02010/056694	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成22年5月20日(2010.5.20)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成24年10月24日(2012.10.24)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	61/113,301		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成20年11月11日(2008.11.11)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性ポリマーの製造からシラノールを除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 共役ジエンおよび芳香族 - オレフィンと、重合した状態で含む変性インターポリマー、または (b) 共役ジエンと、重合した状態で含む変性ポリマーから選択されるポリマーを調製する方法であって、該方法は、

少なくとも1つの重合反応器の中で、少なくとも1種の溶媒が存在する状態で、少なくとも1種の共役ジエンモノマーを含むモノマーを重合し、ポリマーを形成する工程、

少なくとも1つの反応器の中で、少なくとも1種の溶媒が存在する状態で、少なくとも1種の変性剤でポリマーを変性し、変性ポリマー溶液を形成する工程、

変性ポリマー溶液を水と接触させる工程、

少なくとも1種の溶媒を取り出す工程、

取り出した溶媒を、シラノールと反応するおよび/またはシラノールを吸着する少なくとも1種の物質と接触させ、精製した溶媒を形成する工程、

精製した溶媒を、少なくとも1つの重合反応器にまたは貯蔵容器に再循環させる工程を少なくとも含み、

前記少なくとも1種の変性剤はリン - ケイ素結合、窒素 - ケイ素結合および硫黄 - ケイ素結合からなる群から選択される少なくとも1つの不安定な部分を有し、

前記物質がアルミナ、シリカおよび/またはアルミノケイ酸塩を含む、方法。

【請求項2】

少なくとも1種の溶媒がシクロヘキサンを含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

少なくとも 1 種の溶媒がさらにアルカンを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

ポリマーが、共役ジエンおよび芳香族 - オレフィンを、重合した状態で含む変性されたインターポリマーである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

重合が連続回分式重合または連続式重合によって起こる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

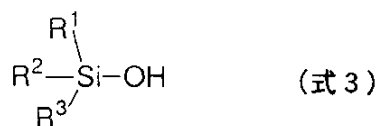
前記の少なくとも 1 種の物質がカラムの中に含まれている、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

## 【請求項 7】

シラノールが式 3

## 【化 1】



20

(式中、

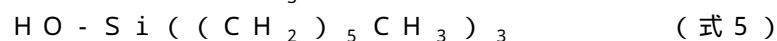
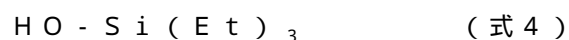
Si はケイ素であり、O は酸素であり、H は水素であり、

$R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、同じか異なり、各々独立に、1 ~ 80 個の非水素原子を有するヒドロカルビル基であり、そして、ヒドロカルビル基は、各々独立に、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、また、ヒドロカルビル基は、各々独立に、( $C_1 - C_4$ ) アルキル、( $C_1 - C_4$ ) アルコキシ、( $C_6 - C_{16}$ ) アリール、( $C_7 - C_{16}$ ) アラルキルまたはそれらの組合わせで置換されていてもよい。)

の化合物から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

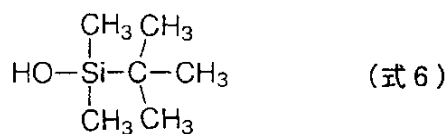
## 【請求項 8】

シラノールが、



30

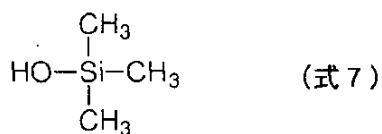
## 【化 2】



40

または

## 【化 3】



の化合物の 1 種以上から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

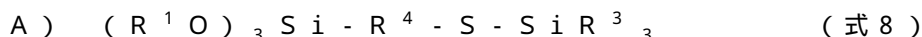
10

## 【請求項 9】

変性ポリマーが変性ブタジエン - スチレンコポリマーまたは変性ポリブタジエンから選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 10】

変性剤が次の A) ~ E) の 1 種以上から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。



(式中、

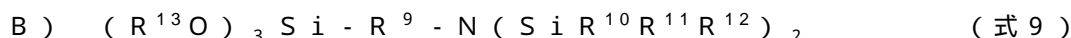
Si はケイ素であり、S は硫黄であり、O は酸素であり、N は窒素であり、

R<sup>4</sup> は、(C<sub>7</sub> - C<sub>100</sub>) アラルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>100</sub>) アリール、(C<sub>1</sub> - C<sub>100</sub>) アルキルまたは (C<sub>2</sub> - C<sub>100</sub>) ジアルキルエーテル (アルキル - O - アルキル) から選択される基であり、そして各基は (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキル、アミン、チオアルキルまたはそれらの組合わせの少なくとも 1 つで置換されていてもよく、そしてアルキルは各々直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

20

R<sup>1</sup> および R<sup>3</sup> は、同じか異なり、そして各々独立に、水素 (H)、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルまたは (C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub>) トリ (ヒドロカルビル) シリルから選択され、そしてヒドロカルビル基は各々独立に (C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリールまたは (C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルから選択される。)、

30



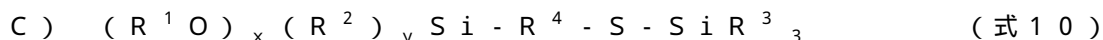
(式中、

Si はケイ素であり、S は硫黄であり、O は酸素であり、N は窒素であり、

R<sup>9</sup> は、(C<sub>7</sub> - C<sub>100</sub>) アラルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>100</sub>) アリール、(C<sub>1</sub> - C<sub>100</sub>) アルキルまたは (C<sub>2</sub> - C<sub>100</sub>) ジアルキルエーテル (アルキル - O - アルキル) から選択される基であり、そして各基は (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキル、アミン、チオアルキルまたはそれらの組合わせの少なくとも 1 つで置換されていてもよく、そしてアルキルは各々直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup> および R<sup>13</sup> は、同じか異なり、そして各々独立に、水素 (H)、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルまたは (C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub>) トリ (ヒドロカルビル) シリルから選択され、そしてヒドロカルビル基は各々独立に (C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリールまたは (C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルから選択される。)、

40



(式中、

Si はケイ素であり、S は硫黄であり、O は酸素であり、N は窒素であり、

x は 1 および 2 から選択される整数であり、

y は 1 および 2 から選択される整数であり、

x + y = 3 であり、

50

$R^4$  は ( $C_7 - C_{100}$ ) アラルキル、( $C_6 - C_{100}$ ) アリール、( $C_1 - C_{100}$ ) アルキルまたは ( $C_2 - C_{100}$ ) ジアルキルエーテル (アルキル - O - アルキル) から選択される基であり、そして各基は ( $C_1 - C_4$ ) アルキル、( $C_1 - C_4$ ) アルコキシ、( $C_6 - C_{16}$ ) アリール、( $C_7 - C_{16}$ ) アラルキル、アミン、チオアルキルまたはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてよく、そしてアルキルは各々直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

$R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、同じか異なり、そして各々独立に、水素 (H)、( $C_1 - C_{16}$ ) アルキル、( $C_6 - C_{16}$ ) アリール、( $C_7 - C_{16}$ ) アラルキルまたは ( $C_3 - C_{30}$ ) トリ (ヒドロカルビル) シリルから選択され、そしてヒドロカルビル基は各々独立に ( $C_1 - C_{16}$ ) アルキル、( $C_6 - C_{16}$ ) アリールまたは ( $C_7 - C_{16}$ ) アラルキルから選択される。)、

10

D) ( $R^{13}O$ )<sub>p</sub> ( $R^{14}$ )<sub>q</sub> Si -  $R^9$  - N (Si  $R^{10} R^{11} R^{12}$ )<sub>2</sub> (式 11)  
(式中、

Si はケイ素であり、S は硫黄であり、O は酸素であり、N は窒素であり、

p は 1 および 2 から選択される整数であり、

q は 1 および 2 から選択される整数であり、

p + q = 3 であり、

$R^9$  は、( $C_7 - C_{100}$ ) アラルキル、( $C_6 - C_{100}$ ) アリール、( $C_1 - C_{100}$ ) アルキルまたは ( $C_2 - C_{100}$ ) ジアルキルエーテル (アルキル - O - アルキル) から選択される基であり、そして各基は、( $C_1 - C_4$ ) アルキル、( $C_1 - C_4$ ) アルコキシ、( $C_6 - C_{16}$ ) アリール、( $C_7 - C_{16}$ ) アラルキル、アミン、チオアルキルまたはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてよく、そしてアルキルは各々直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

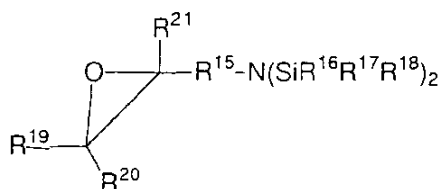
20

$R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は、同じか異なり、各々独立に、水素 (H)、( $C_1 - C_{16}$ ) アルキル、( $C_6 - C_{16}$ ) アリール、( $C_7 - C_{16}$ ) アラルキルまたは ( $C_3 - C_{30}$ ) トリ (ヒドロカルビル) シリルから選択され、そしてヒドロカルビル基は各々独立に ( $C_1 - C_{16}$ ) アルキル、( $C_6 - C_{16}$ ) アリールまたは ( $C_7 - C_{16}$ ) アラルキルから選択される。)、

【化 4】

30

E)



(式 12)

(式中、

40

Si はケイ素であり、S は硫黄であり、O は酸素であり、N は窒素であり、

$R^{15}$  は、( $C_7 - C_{100}$ ) アラルキル、( $C_6 - C_{100}$ ) アリール、( $C_1 - C_{100}$ ) アルキルまたは ( $C_2 - C_{100}$ ) ジアルキルエーテル (アルキル - O - アルキル) から選択される基であり、そして各基は、( $C_1 - C_4$ ) アルキル、( $C_1 - C_4$ ) アルコキシ、( $C_6 - C_{16}$ ) アリール、( $C_7 - C_{16}$ ) アラルキル、アミン、チオアルキルまたはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてよく、そしてアルキルは各々直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

$R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$  および  $R^{21}$  は、同じか異なり、各々独立に、水素 (H)、( $C_1 - C_{16}$ ) アルキル、( $C_6 - C_{16}$ ) アリール、( $C_7 - C_{16}$ ) アラルキルまたは ( $C_3 - C_{30}$ ) トリ (ヒドロカルビル) シリルから選択され、そしてヒドロカル

50

ビル基は各々独立に ( $C_1 - C_{16}$ ) アルキル、( $C_6 - C_{16}$ ) アリール、( $C_7 - C_{16}$ ) アラルキルまたはそれらの組合わせから選択される。)

【請求項 11】

少なくとも 1 種の溶媒が直列につながれた少なくとも 2 つのカラムの中を通される、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

一旦、カラムが使い尽くされた（容量が一杯になった）ならば、少なくとも 1 種の溶媒の流れはこのカラムを迂回し、別のカラムの中に流れる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

使い尽くされたカラムは再生されるかまたは新しい物質と交換され、そして少なくとも 1 種の溶媒の流れは流路を変更され、再びこのカラムの中に流れる、請求項 12 に記載の方法。

10

【請求項 14】

少なくとも 1 種の溶媒が毎時  $50 \sim 70 \text{ m}^3$  の流量で循環使用される、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

少なくとも 1 種のカップリング剤を使用して、ポリマー鎖の一部をカップリングする工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

変性ポリマー溶液を少なくとも 1 種のプロトン供与化合物と接触させる工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願についての言及

この出願は、2008 年 11 月 11 日に出願された米国仮出願第 61 / 113,301 号に基づく優先権を主張し、そしてその仮出願の内容は引用によって完全にここに組み入れられる。

背景

本発明は、変性共役ジエン / オレフィンインターポリマーの連続式または連続回分式の製造または変性共役ジエンポリマー製造における重合溶媒からのシラノール除去の方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

変性ポリマーの製造のための変性剤としては、国際公開第 2007 / 047943 号、特開 2003 - 171418 号公報、国際公開第 03 / 029299 号、国際公開第 07 / 047943 号、国際出願第 PCT / US07 / 087564 号、および米国仮出願第 61 / 059278 号に記載された変性剤が挙げられる。これらの文献は、変性ポリマーの製造のための変性剤の使用について記載している。変性ポリマーは典型的にはリン - ケイ素結合、窒素 - ケイ素結合または硫黄 - ケイ素結合を含む。変性ポリマーおよび変性剤は、有機酸、無機酸および水のようなプロトン移動剤 (protolyzing agents) を添加したときにシラノールを形成することができる。連続式または連続回分式プロセスにおいて、シラノールは連続重合用反応器に重合溶媒と共にリサイクルされる。そのような重合のための効果的なシラノール除去方法に対するニーズがある。

40

【0003】

国際公開第 2003 / 093391 号 (要約) は、相変化物質 (PCM) の表面の上に、層 A および層 B の中から選択される少なくとも 1 つのトップ層を含む相変化物質を開示している。層 A は、酸化物、酸化物水和物、水酸化物および OH 基を含む塩の中から選択される少なくとも 1 種の無機物質からなる。層 B は少なくとも 1 種のカップリング試薬からなる。その文献は、また、このタイプの表面変性 PCM を製造するための製造方法およ

50

び支持媒体におけるそれらの使用に関する。

【0004】

国際公開第2004/041398号は、多孔性無機/有機均質共重合ハイブリッド材料物質（微粒子およびモノリスを含む。）、それらの製造方法、およびそれらの例えばクロマトグラフ分離物質としての使用を開示している。

【0005】

英国特許出願公開第2199817号明細書は、ハロゲンイオンを含まない $\text{SiO}_2$ コーティングを形成するためのコーティング溶液を開示している。コーティング溶液は、固体酸触媒および溶媒の存在下で、アルコキシシランおよび/またはそのオリゴマーを水と反応させることによって得られる。

10

【0006】

特開平11-130864号公報（要約）は、無機-有機ハイブリッドと無機粒子の界面に化学結合を効率的に形成することができる、無機-有機ハイブリッドと無機粒子の複合生成物を製造する方法を開示している。粒子は、有機溶媒の中に1種または2種のポリシロキサンおよびオルガノアルコキシシランを含む溶液の中に分散される。

【0007】

米国特許出願公開第2003/0176559号明細書は、ポリマー組成物（例えばゴム）を強化するのに有用な疎水性微粒子無機酸化物を開示している。その物質は、（a）ゴムと化学反応し得る官能基を実質的に有しないこと、（b）BET表面積が $40 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあること、（c）ヒドロキシル含有量が $2 \sim 15 \text{ OH}/\text{nm}^2$ の範囲にあること、（d）実質的に抽出不可能な炭素含有量が $0.1 \sim 6$ 質量%の範囲にあること、（e）pHが $3 \sim 10$ の範囲にあること、（f）M1標準白色面積が $0.4\%$ 未満であること、および（g）メタノール湿潤性が $15 \sim 45\%$ であることを特徴とする。疎水性充填剤を含むポリマー、硬化した有機ゴム製品、マスターバッチおよびスラリーのような組成物もまた記載されている。

20

【0008】

特開2007-126332号公報（要約）は、板の表面に共有結合した撥水性透明微細粒子で覆われた、撥水性ガラス板を開示している。各々の撥水性透明微細粒子の表面の大部分は、撥水性被膜で覆われている。撥水性透明微細粒子の一部は、有機薄膜を通して基礎ガラス板の表面に共有結合し、有機薄膜の一部は一方の端に反応性官能基を含み、もう一方の端で $\text{Si}$ を通じて各々の透明微細粒子の表面に共有結合している。一方の端に反応性官能基を含む有機薄膜は、もう一方の端で $\text{Si}$ を通して基礎ガラス板に共有結合している。

30

【0009】

単一組織内セットアップによって達成されたシリカおよびアルミナのコスト効率の良い表面改質、エイ・タラルプ（A. Taralp）ら、ASCナショナル・ミーティング、2003年3月、要約は、表面官能基を有する多孔性シリカおよびアルミナを開示している。逆相高性能液体クロマトグラフィー用のオクタデシル結合アルミナおよびシリカの比較、ジェイ・イー・ハキー（J.E. Haky）ら、ジャーナル・オブ・クロマトグラフィー、1990年、第505巻、p. 307-318は、オクタデシル結合アルミナ（ODA）高性能液体クロマトグラフィー（HPLC）固定相のクロマトグラフィーの性質を開示している。ODAは従来のオクタデシルシリカ（ODS）固定相に比較される。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第2007/047943号

【特許文献2】特開2003-171418号公報

【特許文献3】国際公開第03/029299号

【特許文献4】国際公開第07/047943号

【特許文献5】国際出願第PCT/US07/087564号

50

【特許文献6】米国仮出願第61/059278号

【特許文献7】国際公開第2003/093391号

【特許文献8】国際公開第2004/041398号

【特許文献9】英国特許出願公開第2199817号明細書

【特許文献10】特開平11-130864号公報

【特許文献11】米国特許出願公開第2003/0176559号明細書

【特許文献12】特開2007-126332号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】単一組織内セットアップによって達成されたシリカおよびアルミナのコスト効率の良い表面改質、エイ・タラルプ(A. Taralp)ら、A S C ナショナル・ミーティング、2003年3月、要約

10

【非特許文献2】逆相高性能液体クロマトグラフィー用のオクタデシル結合アルミナおよびシリカの比較、ジェイ・イー・ハキー(J.E. Haky)ら、ジャーナル・オブ・クロマトグラフィー、1990年、第505巻、p. 307-318

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

シラノールは、存在するときは、アルキル金属開始剤化合物と反応し、または共役ジエン(好ましくはブタジエン)のアニオン溶液重合のプロセスにおいてもしくは共役ジエンと - オレフィンの(好ましくはブタジエンとスチレンの)アニオン溶液共重合のプロセスにおいて、リビングポリマー鎖と反応する。シラノール濃度にもよるが、アニオン重合プロセスの次の態様の1つ以上の質が悪くなる。

20

(a) アルキル金属開始剤濃度が減少し、そしてアニオン重合または共重合反応の開始が悪影響を受ける、

(b) ポリマーまたはコポリマー分子量特性が望ましくなく変更される、

(c) 一貫したポリマー特性を有するポリマーの長期製造が妨げられ、それによりポリマー特性が妨げられる、および/または

(d) 重合反応が、所望のモノマー転化率を達成する前に時期尚早に終了する。

シラノールとの反応の際に、ポリマー溶液中に存在する活性開始剤化合物の量は、検出するのが困難である。シラノールとの反応で失われた開始剤を補正するために、追加の開始剤化合物の使用は、開始剤の費用の増加の原因となる。また、追加の開始剤化合物画分の使用は、シラノール不純物なしで製造された生成物と質的に同一の生成物を生じない。

30

【0013】

シラノールは、特に、変性ポリマーおよび変性剤が90 ~ 150 の範囲の温度の水にさらされたときに、形成される。これらの条件は、典型的には、ポリマーを単離するための従来からの方法である水蒸気ストリッピングプロセスの条件に相当する。

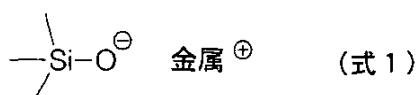
【0014】

シラノールは、増加したアルキル金属開始剤濃度を用いることによって、従来通りに取り除かれる。しかし、この除去方法は、式1に示されるようなイオン結合を含む金属シラノートの形成に至る。

40

【0015】

【化1】



## 【 0 0 1 6 】

例えば  $C_1 - C_6$  アルキルリチウム開始剤のような従来の開始剤化合物は、シラノールと接触したときに、式 2 に示されるようなイオン結合を含む化合物を形成する。

## 【 0 0 1 7 】

## 【 化 2 】



10

## 【 0 0 1 8 】

式 1 または式 2 の結合を含む化合物は、従来のポリマー単離方法において存在するような、水と接触したときに、再びシラノールになる。したがって、連続回分式または連続式重合プロセスの場合には、シラノールは時間とともに重合媒体中に蓄積し得る。したがって、ある時点で、開始剤化合物の数の減少は経済的な視点から見て補償することができない。

## 【 0 0 1 9 】

従来のポリマー単離プロセスは、ポリマー中のシラノールを減少させまたは除去する実用的な方法を提供しない。この問題は、特に連続回分式または連続式重合プロセスと関連した手順の問題である。したがって、重合プロセスからシラノールを除去するための費用効率が高く効率的な方法に対するニーズがある。このニーズおよび他のニーズは次の発明によって解決される。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 2 0 】

本発明は、(a) 共役ジエンおよび芳香族 - オレフィンを、重合した状態で含む変性インターポリマー、または (b) 共役ジエンを、重合した状態で含む変性ポリマーから選択されるポリマーを製造する方法を提供し、該方法は、

少なくとも 1 つの重合反応器の中で、少なくとも 1 種の溶媒が存在する状態で、少なくとも 1 種の共役ジエンモノマーを含むモノマーを重合し、ポリマーを形成する工程、

30

所望により、少なくとも 1 種のカップリング剤を使用して、ポリマー鎖の一部をカップリングする工程、

少なくとも 1 つの反応器の中で、少なくとも 1 種の溶媒が存在する状態で、少なくとも 1 種の変性剤でポリマーを変性し、変性ポリマー溶液を形成する工程、

所望により、変性ポリマー溶液を少なくとも 1 種のプロトン供与化合物と接触させる工程、

変性ポリマー溶液を水と接触させる工程、

少なくとも 1 種の溶媒を取り出す工程、

取り出した溶媒を、シラノールと反応するおよび / またはシラノールを吸着する少なくとも 1 種の物質と接触させ、精製した溶媒を形成する工程、

40

精製した溶媒を、少なくとも 1 つの重合反応器にまたは貯蔵容器に再循環させる工程を少なくとも含む。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 1 】

上述のとおり、本発明は、(a) 共役ジエンおよび芳香族 - オレフィンを、重合した状態で含む変性インターポリマー、または (b) 共役ジエンを、重合した状態で含む変性ポリマーから選択されるポリマーを製造する方法を提供し、該方法は少なくとも次の工程を含む。

少なくとも 1 つの重合反応器の中で、少なくとも 1 種の溶媒が存在する状態で、少なく

50



とも 1 種の共役ジエンモノマーを含むモノマーを重合し、ポリマーを形成する工程、

所望により、少なくとも 1 種のカップリング剤を使用して、ポリマー鎖の一部 (a fraction of the polymer chains) をカップリングする工程、

少なくとも 1 つの反応器の中で、少なくとも 1 種の溶媒が存在する状態で、少なくとも 1 種の変性剤でポリマーを変性し、変性ポリマー溶液を形成する工程、

所望により、変性ポリマー溶液を少なくとも 1 種のプロトン供与化合物と接触させる工程、

変性ポリマー溶液を水と接触させる工程、

少なくとも 1 種の溶媒を取り出す工程、

取り出した溶媒を、シラノールと反応するおよび / またはシラノールを吸着する少なくとも 1 種の物質と接触させ、精製した溶媒を形成する工程、

精製した溶媒を、少なくとも 1 つの重合反応器にまたは貯蔵容器に再循環させる工程。

【 0 0 2 2 】

1 つの実施態様において、重合は連続回分式重合または連続式重合である。

【 0 0 2 3 】

1 つの実施態様において、重合は連続回分式重合によって起こる。

【 0 0 2 4 】

1 つの実施態様において、重合は連続式重合によって起こる。

【 0 0 2 5 】

1 つの実施態様において、変性工程の前記少なくとも 1 つの反応器は少なくとも 1 つの重合反応器である。

【 0 0 2 6 】

1 つの実施態様において、前記少なくとも 1 種のプロトン供与化合物は、アルコール、無機酸または有機酸から選択される。

【 0 0 2 7 】

1 つの実施態様において、溶媒は、アルカン、シクロアルカン、芳香族溶媒またはそれらの組合わせから選択される。

【 0 0 2 8 】

1 つの実施態様において、前記少なくとも 1 種の溶媒はシクロヘキサンを含む。さらなる実施態様において、前記少なくとも 1 種の溶媒はさらにアルカンを含む。

【 0 0 2 9 】

1 つの実施態様において、前記ポリマーは、共役ジエンおよび芳香族 - オレフィンを、重合した状態で含む変性インターポリマーである。さらなる実施態様において、変性インターポリマーは、さらに、変性インターポリマーの質量を基準として、10 質量%以下の非芳香族モノオレフィンおよび / または 10 質量%以下の非共役ジオレフィンを含む。

【 0 0 3 0 】

1 つの実施態様において、前記ポリマーは、共役ジエンを、重合した状態で含む変性ポリマーである。さらなる実施態様において、変性ポリマーは、さらに、変性ポリマーの質量を基準として、10 質量%以下の非芳香族モノオレフィンおよび / または 10 質量%以下の非共役ジオレフィンを含む。

【 0 0 3 1 】

1 つの実施態様において、前記ポリマーは、共役ジエンを、重合した状態で含む変性ホモポリマーである。

【 0 0 3 2 】

1 つの実施態様において、前記変性ポリマーは、変性ブタジエン - スチレンインターポリマーまたは変性ポリブタジエンから選択される。

【 0 0 3 3 】

1 つの実施態様において、変性ポリマーは、変性ブタジエン - スチレンコポリマーまたは変性ポリブタジエンから選択される。

【 0 0 3 4 】

10

20

30

40

50

1つの実施態様において、前記変性ポリマーは変性ブタジエン - スチレンインターポリマーである。

【0035】

1つの実施態様において、前記変性ポリマーは変性ブタジエン - スチレンコポリマーである。

1つの実施態様において、前記変性ポリマーは変性ポリブタジエンである。

【0036】

1つの実施態様において、前記ポリマーは、ポリマー鎖末端変性剤または変性カップリング剤で変性される。

【0037】

別の実施態様において、前記ポリマーは、ポリマー鎖末端変性剤および変性カップリング剤で変性される。

【0038】

さらに別の実施態様において、前記ポリマーは、ポリマー主鎖変性剤および変性カップリング剤で変性される。

【0039】

1つの実施態様において、溶媒は水蒸気ストリッピングプロセスによって変性ポリマーから取り出される。

【0040】

1つの実施態様において、前記物質は、表面 Al - OH および / または表面 Si - OH 基を含み、好ましくは表面 Al - OH 基を含む。

【0041】

1つの実施態様において、前記物質は、アルミナ、シリカおよび / またはアルミノケイ酸塩を含む。

1つの実施態様において、前記物質はアルミナを含む。

【0042】

1つの実施態様において、アルミナ容量は、10 ~ 100,000 ppm のシラノール、好ましくは 100 ~ 100,000 ppm のシラノール、より好ましくは 1,000 ~ 100,000 ppm のシラノールの範囲にある。

【0043】

1つの実施態様において、前記物質はカラムの中に含まれる。

【0044】

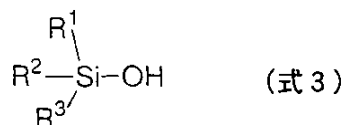
1つの実施態様において、前記物質はスラリーの中に存在する。

【0045】

1つの実施態様において、シラノールは式3の化合物から選択される。

【0046】

【化3】



【0047】

式中、

Si はケイ素であり、O は酸素であり、H は水素であり、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、同じか異なり、各々独立に、1 ~ 80 個の非水素原子を有するヒドロカルビル基であり、ヒドロカルビル基は、各々独立に、直鎖でも分岐でもよく、

10

20

30

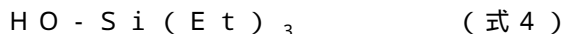
40

50

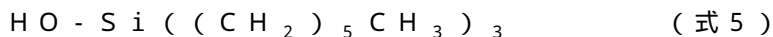
飽和でも不飽和でもよく、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキルまたはそれらの組合わせで置換されていてもよい。さらなる実施態様において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同じか異なり、各々独立に、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>および-CH<sub>2</sub>Phからなる群から選択される。

## 【0048】

1つの実施態様において、シラノールは次の化合物の1つ以上から選択される。

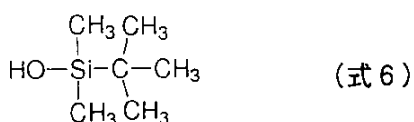


10



## 【0049】

## 【化4】



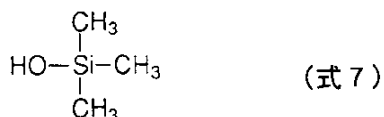
20

## 【0050】

または

## 【0051】

## 【化5】

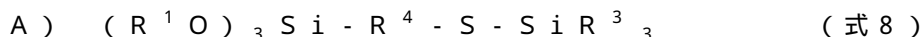


30

## 【0052】

1つの実施態様において、変性剤は次のA)~E)の1つ以上から選択される。

## 【0053】



式中、

Siはケイ素であり、Sは硫黄であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、

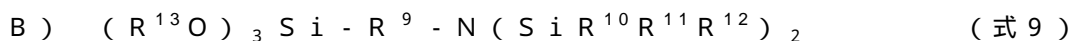
R<sup>4</sup>は、(C<sub>7</sub> - C<sub>100</sub>)アラルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>100</sub>)アリール、(C<sub>1</sub> - C<sub>100</sub>)アルキルまたは(C<sub>2</sub> - C<sub>100</sub>)ジアルキルエーテル(アルキル-O-アルキル)から選択される基であり、そして、各基は、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキル、アミン、チオアルキル、またはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてもよく、そして、各アルキルは、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

40

R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキルまたは(C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub>)トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、そして、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリールまたは(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキルから選択される。

## 【0054】

50



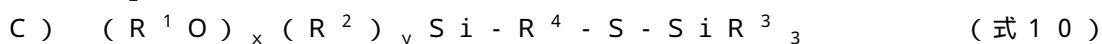
式中、

Siはケイ素であり、Sは硫黄であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、

R<sup>9</sup>は、(C<sub>7</sub> - C<sub>100</sub>)アラルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>100</sub>)アリール、(C<sub>1</sub> - C<sub>100</sub>)アルキルまたは(C<sub>2</sub> - C<sub>100</sub>)ジアルキルエーテル(アルキル - O - アルキル)から選択される基であり、そして、各基は、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキル、アミン、チオアルキル、またはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてもよく、そして、各アルキルは、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキルまたは(C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub>)トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、そして、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリール、または(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキルから選択される。

【0055】



式中、

Siはケイ素であり、Sは硫黄であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、

xは1および2から選択される整数であり、

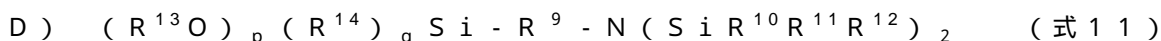
yは1および2から選択された整数であり、

x + y = 3であり、

R<sup>4</sup>は、(C<sub>7</sub> - C<sub>100</sub>)アラルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>100</sub>)アリール、(C<sub>1</sub> - C<sub>100</sub>)アルキルまたは(C<sub>2</sub> - C<sub>100</sub>)ジアルキルエーテル(アルキル - O - アルキル)から選択される基であり、そして、各基は、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキル、アミン、チオアルキル、またはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてもよく、そして、各アルキルは、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキルまたは(C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub>)トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、そして、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリールまたは(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキルから選択される。

【0056】



式中、

Siはケイ素であり、Sは硫黄であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、

pは1および2から選択される整数であり、

qは1および2から選択される整数であり、

p + q = 3であり、

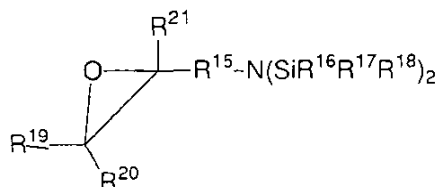
R<sup>9</sup>は、(C<sub>7</sub> - C<sub>100</sub>)アラルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>100</sub>)アリール)、(C<sub>1</sub> - C<sub>100</sub>)アルキル、または(C<sub>2</sub> - C<sub>100</sub>)ジアルキルエーテル(アルキル - O - アルキル)から選択される基であり、ただし、各基は、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキル、アミン、チオアルキル、またはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてもよく、そしてアルキルは、各々、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキルまたは(C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub>)トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、ただし、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリールまたは(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキルから選択される。

【 0 0 5 7 】

【 化 6 】

E)



(式 1 2)

10

【 0 0 5 8 】

式中、

Si はケイ素であり、S は硫黄であり、O は酸素であり、N は窒素であり、

R<sup>15</sup>は、(C<sub>7</sub> - C<sub>100</sub>) アラルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>100</sub>) アリール)、(C<sub>1</sub> - C<sub>100</sub>) アルキル、または(C<sub>2</sub> - C<sub>100</sub>) ジアルキルエーテル(アルキル - O - アルキル)から選択される基であり、ただし、各基は、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキル、アミン、チオアルキル、またはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてよく、そして

20

R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>およびR<sup>21</sup>は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルまたは(C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub>) トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、そして、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリールまたは(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルまたはそれらの組合わせから選択される。

【 0 0 5 9 】

1つの実施態様において、変性剤は式 1 3 の化合物から選択される。

AS - Y - Z (式 1 3)

式中、

30

Yは(C<sub>12</sub> - C<sub>100</sub>) アルキル、(C<sub>12</sub> - C<sub>100</sub>) アラルキルまたは(C<sub>12</sub> - C<sub>100</sub>) アリールであり、

Sは硫黄であり、

Aは水素、-(S)<sub>p</sub> - R<sup>1</sup>または-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>であり、

Zは、-SH、-S-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>、-S-(S)<sub>p</sub>-R<sup>8</sup>、-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>、-NR<sup>11</sup>COR<sup>12</sup>または-COOR<sup>14</sup>であり、

pは、数1、2、3、4または5であり、そして

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>14</sup>は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルまたは(C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub>) トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択される。ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリールまたは(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルから選択される。

40

【 0 0 6 0 】

1つの実施態様において、変性剤は式 1 4 の化合物から選択される。

A - S - R - S - A (式 1 4)

式中、

R は、(C<sub>12</sub> - C<sub>100</sub>) アルキル(直鎖または分岐)、(C<sub>12</sub> - C<sub>100</sub>) アラルキルまたは(C<sub>12</sub> - C<sub>100</sub>) アリールであり、

Sは硫黄であり、

Aは水素、-S-(S)<sub>p</sub>-R<sup>1</sup>または-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>であり、

50

p は数 1、2 または 3 であり、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、同じか異なり、各々独立に、( $C_1 - C_{16}$ ) アルキル、( $C_6 - C_{16}$ ) アリール、または ( $C_7 - C_{16}$ ) アラルキルから選択される。

【0061】

1 つの実施態様において、少なくとも 1 種の溶媒は少なくとも 1 種の物質と接触させられ、それは少なくとも 2 つのカラムの中に含まれている。さらなる実施態様において、前記の少なくとも 2 つのカラムは交換方式において操作される。交換方式は、典型的には、溶媒が第一のカラムの中を通されている間、第二のカラムは溶媒流れに接続されておらず、第二のカラムは再生されまたは詰め換えられて活性化されていることを意味する。一旦、溶媒流れに接続されている第一のカラムが使い尽くされたならば、すなわちシラノールがもはや効率的に除去することができなくなったならば、再生されまたは詰め換えられて活性化された第二のカラムが再び溶媒流れに接続され、そして第 1 のカラムは溶媒流れから分離される。

10

【0062】

1 つの実施態様において、各々のカラムの長さは、独立に 1 ~ 8 m であり、好ましくは 3 ~ 6 m である。

【0063】

1 つの実施態様において、各々のカラムの直径は、独立に 0.1 ~ 1.5 m であり、好ましくは 0.2 ~ 1.0 m である。

【0064】

1 つの実施態様において、各々のカラム中の溶媒溶離速度は、独立に、1 ~ 2 cm / 秒である。

20

【0065】

1 つの実施態様において、各々のカラム中の溶媒滞留時間は、独立に、1 ~ 5 分である。

【0066】

1 つの実施態様において、少なくとも 1 種の溶媒は、直列につながれた少なくとも 2 つのカラム (前記物質を含む。) の中通される。さらなる実施態様において、シラノールと反応するおよび / またはシラノールを吸着するカラムの容量が監視される。1 つの実施態様において、カラムの容量は、カラムを通り抜けた後の溶媒の中のシラノールの濃度のガスクロマトグラフィーによって監視される。シラノールの検出できるまたは増加する値は、カラムが重合溶媒からシラノールを除去するのに効果がないことを示す (たとえば、特定量のシラノール (例えば 1 ppm 以上) が溶媒中に検出されたとき、カラムは効果がない)。1 つの実施態様において、いったんカラムが使い尽くされた (容量がいっぱいになった) ならば、前記少なくとも 1 種の溶媒の流れはこのカラムを迂回し、別のカラムの中に流入する。さらなる実施態様において、使い尽くされたカラムは再生されるかまたは新しい物質と交換され、そして、前記少なくとも 1 種の溶媒の流れは再びこのカラムの中に流入するように流路が変更される。

30

【0067】

1 つの実施態様において、前記少なくとも 1 種の溶媒は、毎時 50 ~ 70 m<sup>3</sup> の流量で循環使用される。

40

【0068】

本発明の方法は、ここに記載された 2 つ以上の実施態様の組合わせを含んでもよい。

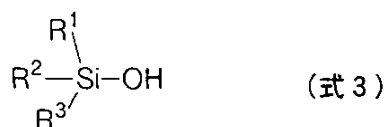
【0069】

シラノール

用語シラノールは、ここでは、式 3 によって表される主題化合物を意味するものとする。

【0070】

## 【化 7】



## 【0071】

10

式中、

Si はケイ素であり、O は酸素であり、H は水素であり、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、同じか異なり、各々独立に、1 ~ 80 個の非水素原子を有するヒドロカルビル基であり、ヒドロカルビル基は、各々独立に、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルコキシ、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルで置換されていてもよい。

## 【0072】

より具体的には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、同じか異なり、各々独立に、1 ~ 20 個の非水素原子を有するヒドロカルビル基であり、アルキル基は、各々独立に、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルまたはそれらの組合わせで置換されていてもよい。

20

## 【0073】

主題のシラノールの具体的な種類としては、次式によって表わされる化合物が挙げられる。

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH)<sub>3</sub>Si-OH、(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH、((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH、((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH、((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si-OH、((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si-OH、((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、(PhCH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH、(PhCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、(Ph)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH、(Ph)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si-OH、(Ph)<sub>3</sub>Si-OH、および(PhCH<sub>2</sub>)(Ph)<sub>2</sub>Si-OH。

30

## 【0074】

主題のシラノールのより具体的な種類としては、次式によって表わされる化合物が挙げられる。

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si-OH、((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH、および(Ph)<sub>3</sub>Si-OH。

40

## 【0075】

上に定義されたシラノールは、ポリマーの上の官能基として存在するか、または加水分解プロセスの結果として変性剤化合物の上に存在する-S-SiR<sub>3</sub>、=N-SiR<sub>3</sub>または=P-SiR<sub>3</sub>基またはサイトから形成され得る。加水分解は、水または媒体を含む水の存在下で生じ、そして例えば有機酸または無機酸のようなプロトン移動剤(protolyzing agent)の存在下で加速される。

## 【0076】

式 15 のアルコールは、プロトン移動剤としての役割を果たすことができる。

50

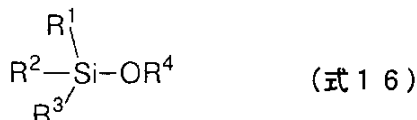


【0077】

アルコール（式4）と、式8～14の化合物とのまたは式8～14の化合物で変性されたポリマー（限定するものではないが、たとえばポリマー8P～12Pおよび18P～20P）との反応は、式16の化合物の形成に至るかもしれない。

【0078】

【化8】



10

【0079】

式中、

Siはケイ素であり、Oは酸素であり、Hは水素であり、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、同じか異なり、各々独立に、1～80個の非水素原子を有するヒドロカルビル基であり、ヒドロカルビル基は、各々独立に、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、ヒドロカルビル基は、各々独立に、（ $C_1 - C_4$ ）アルキル、（ $C_1 - C_4$ ）アルコキシ、（ $C_6 - C_{16}$ ）アリール、（ $C_7 - C_{16}$ ）アラルキルまたはそれらの組合わせで置換されていてもよい。

20

【0080】

より具体的には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、同じか異なり、各々独立に、1～20個の非水素原子を有するヒドロカルビル基であり、アルキル基は、各々独立に、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、ヒドロカルビル基は、各々独立に、（ $C_1 - C_4$ ）アルキル、（ $C_6 - C_{16}$ ）アリール、（ $C_7 - C_{16}$ ）アラルキルまたはそれらの組合わせで置換されていてもよい。

【0081】

具体的な好ましい $R^4$ 基としては、次式によって表わされる基が挙げられる。

-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>および-CH<sub>2</sub>Ph。

【0082】

例えば有機もしくは無機酸または水のような、プロトン移動剤は、各々ポリマー水蒸気ストリップングプロセスの中に存在するときに、式5のシリルエーテル型化合物を、定量的にまたは少なくとも部分的に、式3のシラノール化合物に変える。

【0083】

変性剤

変性剤としては、式17の化合物が挙げられる。



式中、

Yは（ $C_{12} - C_{100}$ ）アラルキル、（ $C_{12} - C_{100}$ ）アリール、（ $C_{12} - C_{100}$ ）アルキル、または（ $C_{12} - C_{100}$ ）ジアルキルエーテル（アルキル-O-アルキル）であり、各々、（ $C_1 - C_4$ ）アルキル、（ $C_1 - C_4$ ）アルコキシ、（ $C_6 - C_{16}$ ）アリール、（ $C_7 - C_{16}$ ）アラルキル、ニトリル、アミン、NO<sub>2</sub>、アルコキシ、チオアルキルまたはそれらの組み合わせで置換されていてもよく、

Sは硫黄であり、

Aは水素、-(S)p-R<sup>1</sup>または-MR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>であり、

40

50



Zは-SH、-S-MR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>、-S-(S)<sub>p</sub>-R<sup>8</sup>、-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>、-NR<sup>11</sup>CO R<sup>12</sup>、-O-CO-R<sup>13</sup>、-NCOまたは-COOR<sup>14</sup>であり、

Mはケイ素またはスズであり、

Nは窒素であり、

Oは酸素であり、そして

mは1、2または3であり、

pは1、2、3、4または5であり、そして

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキルまたは(C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択される。ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)アリールまたは(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキルから選択される。好ましくは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキルまたはトリアルキルシリルから選択される。

#### 【0084】

1つの実施態様において、Yは(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)アラルキル、(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)アリール、(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)アルキル、または(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)ジアルキルエーテル(アルキル-O-アルキル)であり、各々、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキル、ニトリル、アミン、NO<sub>2</sub>、アルコキシ、チオアルキル、またはそれらの組み合わせで置換されていてもよい。

Yは、ここに記載されたときは、少なくとも2価であることが理解される。

#### 【0085】

式17には示されていないが、当然のことながら、主題の化合物としては、それらの対応するルイス塩基付加体(例えばケイ素原子に配位した溶媒分子テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタンとの)も挙げられる。

#### 【0086】

用語「アリール」とは、ここで使用するときは、少なくとも1個の芳香環のことをいい、そして2個以上の芳香環のことをもいう。「Y」として使用されるアリール基は、ここに記載されたときは、少なくとも2価であることが理解される。

#### 【0087】

用語「アリール」とは、ここで使用するときは、フェニル、ビフェニルおよび他のベンゼン系化合物が挙げられ、各々所望によりアルキル、アルコキシ、ヒドロキシル、または窒素、硫黄およびリンのような他のヘテロ原子で置換されていてもよいと理解される。

#### 【0088】

用語「アルキル」とは、ここで使用するときは、少なくとも1個の脂肪族基のことをいい、そして2個以上の脂肪族基のことをもいう。アルキル基は、直鎖でも分岐でも環状でもそれらの組み合わせでもよく、また飽和でも不飽和でもよい。「Y」として使用されるアルキル基は、ここに記載されたときは、少なくとも2価であることが理解される。ここで使用するときは、用語「アルキル」としては、直鎖脂肪族炭化水素基(例えばメチル(Me)、エチル(Et)、n-プロピル(Pr)、n-ブチル(Bu)、n-ペンチル、n-ヘキシルなど)、分岐脂肪族炭化水素基(例えばイソプロピル、tert-ブチルなど)および炭素系非芳香環脂肪族炭化水素基の両方が挙げられると理解される。ここで、「アルキル」とは、飽和の直鎖、分岐、環状またはそれらの組み合わせの脂肪族炭化水素基、および不飽和の直鎖、分岐、環状またはそれらの組み合わせの脂肪族炭化水素基をいう。

#### 【0089】

用語「アラルキル」とは、ここで使用するときは、少なくとも1個の芳香環と少なくとも1個のアルキル基のことをいう。「Y」として使用されるアラルキル基は、ここに記載

10

20

30

40

50

されたときは、少なくとも2価であることが理解される。用語「アラルキル」は、アルキルに結合したアリール基を意味すると理解される。

#### 【0090】

用語「アルコキシ」としては、ここで使用するときは、メトキシ(MeO)、エトキシ(EtO)、プロポキシ(PrO)、ブトキシ(BuO)、イソプロポキシ、イソブトキシ、ペントキシなどが挙げられると理解される。

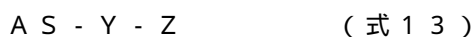
#### 【0091】

名称(C<sub>a</sub>-C<sub>b</sub>)、例えば(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)は、ここで使用するときは、aからbまでの炭素原子の範囲を意味すると意図され、そしてaからbまでのすべての個々の値および部分的な範囲を含む。

10

#### 【0092】

1つの実施態様において、主題の変性剤は式13によって定義される種類から選択される。



式中、

Yは、(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)アルキル、(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)アラルキルまたは(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)アリールであり、

Sは硫黄であり、

Aは、水素、-(S)<sub>p</sub>-R<sup>1</sup>または-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>であり、

Zは、-SH、-S-SiR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>、-S-(S)<sub>p</sub>-R<sup>8</sup>、-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>、-NR<sup>11</sup>COR<sup>12</sup>または-COOR<sup>14</sup>であり、

20

pは、1、2、3、4または5であり、そして

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>14</sup>は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキルまたは(C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択される。ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)アリールまたは(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキルから選択される。好ましくは、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>14</sup>は、同じか異なり、各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキルまたは(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)トリアルキルシリルから選択され、そして、特に好ましいアルキルとしては、Me、Et、PrおよびBuが挙げられる。

30

#### 【0093】

式13には示されていないが、当然のことながら、主題の化合物としては、それらの対応するルイス塩基付加物(例えばケイ素原子に配位した溶媒分子テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタンとの)も挙げられる。

#### 【0094】

1つの実施態様において、Yは(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)アラルキル、(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)アリール、(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)アルキルまたは(C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)ジアルキルエーテル(アルキル-O-アルキル)であり、ただし、各々の基は、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキル、ニトリル、アミン、NO<sub>2</sub>、アルコキシ、チオアルキル、またはそれらの組み合わせで置換されていてもよい。

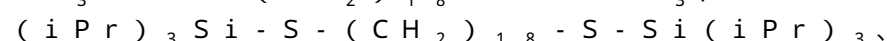
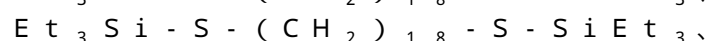
40

#### 【0095】

当然のことながら、Yは、ここに記載されたときは、少なくとも二価である。

#### 【0096】

主題変性剤の具体的な好ましい種類は、次の化学式によって表わされる化合物(および示されないがそれらの対応するルイス塩基付加体)が挙げられる。



50

t Bu ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> t Bu、	
n Bu ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> n Bu、	
Ph ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> Ph、	
Bz ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> Bz、	
( Ph ) <sub>3</sub> Si - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si ( Ph ) <sub>3</sub> 、	
H - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si Me <sub>3</sub> 、	
H - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si Et <sub>3</sub> 、	
H - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si ( i Pr ) <sub>3</sub> 、	
H - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si ( Ph ) <sub>3</sub> 、	
H - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> t Bu、	10
H - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> n Bu、	
H - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> Ph、	
H - S - ( CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> Bz、	
Me <sub>3</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si Me <sub>3</sub> 、	
Et <sub>3</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si Et <sub>3</sub> 、	
( i Pr ) <sub>3</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( i Pr ) <sub>3</sub>	
、	
t Bu ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> t Bu、	
n Bu ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> n Bu、	20
Ph ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> Ph、	
Bz ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> Bz、	
( Ph ) <sub>3</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( Ph ) <sub>3</sub> 、	
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si Me <sub>3</sub> 、	
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si Et <sub>3</sub> 、	
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( i Pr ) <sub>3</sub> 、	
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( Ph ) <sub>3</sub> 、	30
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> t Bu、	
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> n Bu、	
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> Ph、	
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> Bz、	
Me <sub>3</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si Me <sub>3</sub> 、	
Et <sub>3</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si Et <sub>3</sub> 、	
( i Pr ) <sub>3</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si ( i Pr ) <sub>3</sub> 、	
t Bu ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> t Bu、	
n Bu ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> n Bu、	40
Ph ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> Ph	
、	
Bz ( Me ) <sub>2</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si ( Me ) <sub>2</sub> Bz	
、	
( Ph ) <sub>3</sub> Si - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si ( Ph ) <sub>3</sub> 、	
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si Me <sub>3</sub> 、	
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si Et <sub>3</sub> 、	
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si ( i Pr ) <sub>3</sub> 、	
H - S - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - C ( Me ) <sub>2</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - S - Si ( Ph ) <sub>3</sub> 、	50

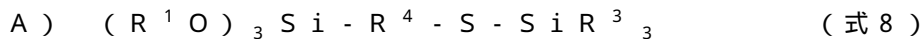
H - S - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C(Me)<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - S - Si(Me)<sub>2</sub>tBu、  
 H - S - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C(Me)<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - S - Si(Me)<sub>2</sub>nBu、  
 H - S - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C(Me)<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - S - Si(Me)<sub>2</sub>Ph、  
 H - S - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - C(Me)<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - S - Si(Me)<sub>2</sub>Bz。

上記の化学式中、記号「Bz」はベンジル(-CH<sub>2</sub>-Phまたは-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)を示す。

【0097】

1つの実施態様において、変性剤は次の薬剤のうちの1種である。

【0098】



10

式中、

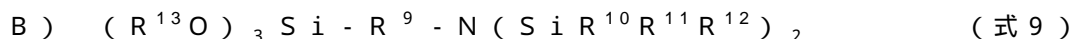
Siはケイ素であり、Sは硫黄であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、

R<sup>4</sup>は、(C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)アラルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)アリール、(C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)アルキルまたは(C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)ジアルキルエーテル(アルキル-O-アルキル)から選択された基であり、ここで、各々の基は、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキル、アミン、チオアルキル、またはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてもよく、そして、各アルキルは、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、R<sup>4</sup>は、ここに記載されるときは、少なくとも二価であることが理解され、

R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>は、同じか異なり、そして各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキルまたは(C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、ただし、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)アリールまたは(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキルから選択される。

20

【0099】



式中、

Siはケイ素であり、Sは硫黄であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、

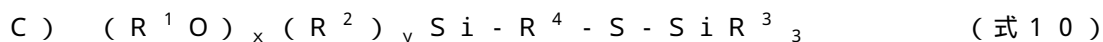
R<sup>9</sup>は、(C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)アラルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)アリール、(C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)アルキルまたは(C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)ジアルキルエーテル(アルキル-O-アルキル)から選択される基であり、ただし、各々の基は、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキル、アミン、チオアルキル、またはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてもよく、そして、アルキルは、各々、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、R<sup>9</sup>は、ここに記載されるときは、少なくとも二価であることが理解され、

30

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は、各々独立に、同じか異なり、そして水素(H)、(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキルまたは(C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、ここで、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)アルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)アリールまたは(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)アラルキルから選択される。

40

【0100】



式中、

Siはケイ素であり、Sは硫黄であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、

xは1および2から選択される整数であり、

yは1および2から選択される整数であり、

x + y = 3であり、

R<sup>4</sup>は、(C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)アラルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)アリール、(C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)アルキルまたは(C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)ジアルキルエーテル(アルキル-O-アルキル)から選択される基であり、ここで、各々の基は、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub>-C

50

4) アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキル、アミン、チオアルキル、またはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてもよく、そして、アルキルは、各々、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、R<sup>4</sup>は、ここに記載されるときは、少なくとも二価であることが理解され、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、同じか異なり、そして各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルまたは(C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub>) トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、ここで、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリールまたは(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルから選択される。

【0101】

D) (R<sup>13</sup>O)<sub>p</sub>(R<sup>14</sup>)<sub>q</sub>Si - R<sup>9</sup> - N(SiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>)<sub>2</sub> (式11)  
式中、

Siはケイ素であり、Sは硫黄であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、

pは1および2から選択される整数であり、

qは1および2から選択された整数であり、

p + q = 3であり、

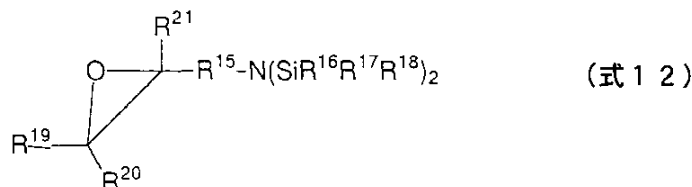
R<sup>9</sup>は、(C<sub>7</sub> - C<sub>100</sub>) アラルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>100</sub>) アリール、(C<sub>1</sub> - C<sub>100</sub>) アルキルまたは(C<sub>2</sub> - C<sub>100</sub>) ジアルキルエーテル(アルキル - O - アルキル)から選択される基であり、ここで、各々の基は、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキル、アミン、チオアルキル、またはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてもよく、そして、アルキルは、各々、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、R<sup>9</sup>は、ここに記載されるときは、少なくとも二価であることが理解され、

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は、同じか異なり、そして各々独立に、水素(H)、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルまたは(C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub>) トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、ここで、ヒドロカルビル基は、各々独立に、(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>) アルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリールまたは(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキルから選択される。

【0102】

【化9】

E)



【0103】

式中、

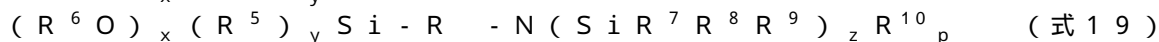
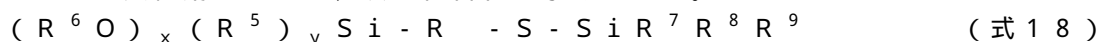
Siはケイ素であり、Sは硫黄であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、

R<sup>15</sup>は、(C<sub>7</sub> - C<sub>100</sub>) アラルキル、(C<sub>6</sub> - C<sub>100</sub>) アリール、(C<sub>1</sub> - C<sub>100</sub>) アルキルまたは(C<sub>2</sub> - C<sub>100</sub>) ジアルキルエーテル(アルキル - O - アルキル)から選択される基であり、ここで、各々の基は、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>) アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>) アラルキル、アミン、チオアルキル、またはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてもよく、そして、アルキルは、各々、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、R<sup>15</sup>が、ここに記載されるときは、少なくとも二価であることが理解され、

$R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ および $R^{21}$ は、同じか異なり、そして、各々独立に、水素(H)、( $C_1 - C_{16}$ )アルキル、( $C_6 - C_{16}$ )アリール、( $C_7 - C_{16}$ )アラルキルまたは( $C_3 - C_{30}$ )トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、ここで、ヒドロカルビル基は、各々独立に、( $C_1 - C_{16}$ )アルキル、( $C_6 - C_{16}$ )アリール、( $C_7 - C_{16}$ )アラルキルまたはそれらの組合わせから選択される。

【0104】

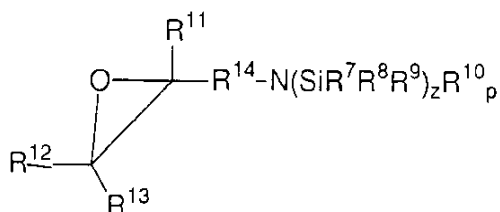
さらなる変性剤としては、次の化合物が挙げられる。



および

【0105】

【化10】



(式20)

【0106】

式中、

Siはケイ素であり、Sは硫黄であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、

xは1、2および3から選択される整数であり、

yは0、1および2から選択される整数であり、

$x + y = 3$ であり、

zは1または2から選択される整数であり、

pは0または1から選択される整数であり、そして $z + p = 2$ であり、

$R$  および $R^{14}$ は、各々独立に、( $C_7 - C_{100}$ )アラルキル、( $C_6 - C_{100}$ )アリール、( $C_1 - C_{100}$ )アルキルまたは( $C_2 - C_{100}$ )ジアルキルエーテル(アルキル-O-アルキル)から選択される基であり、ここで、各々の基は、( $C_1 - C_4$ )アルキル、( $C_1 - C_4$ )アルコキシ、( $C_6 - C_{16}$ )アリール、( $C_7 - C_{16}$ )アラルキル、アミン、チオアルキル、またはそれらの組合わせの少なくとも1つで置換されていてよく、そして、アルキルは、各々、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよい。

$R$  および $R^{14}$ は、各々、ここに記載されるときは、少なくとも二価であることが理解される。

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は、同じか異なり、そして各々独立に、水素(H)、( $C_1 - C_{16}$ )アルキル、( $C_6 - C_{16}$ )アリール、( $C_7 - C_{16}$ )アラルキルまたは( $C_3 - C_{30}$ )トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択され、ただし、ヒドロカルビル基は、各々独立に、( $C_1 - C_{16}$ )アルキル、( $C_6 - C_{16}$ )アリール、( $C_7 - C_{16}$ )アラルキルまたはそれらの組合わせから選択される。

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は、好ましくは( $C_1 - C_{16}$ )アルキルであり、より好ましくは( $C_1 - C_8$ )アルキルであり、最も好ましくは( $C_1 - C_5$ )アルキルであり、特にMe、Et、PrまたはBuであり、そして、 $R$  および $R^{14}$ は、( $C_7 - C_{100}$ )アラルキル、( $C_6 - C_{100}$ )アリール、( $C_1 - C_{100}$ )アルキルまたは( $C_2 - C_{100}$ )ジアルキルエーテル(アルキル-O-ア

10

20

30

40

50

ルキル)であり、ただし、各々の基は、直鎖でも分岐でもよく、飽和でも不飽和でもよく、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルキル、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)アルコキシ、(C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub>)アリール、(C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>)アラルキル、ニトリル、アミン、NO<sub>2</sub>、アルコキシ、またはチオアルキルで、好ましくは(C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>)アルキルで、より好ましくは(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>)アルキルで、置換されていてもよい。

【0107】

変性ポリマー

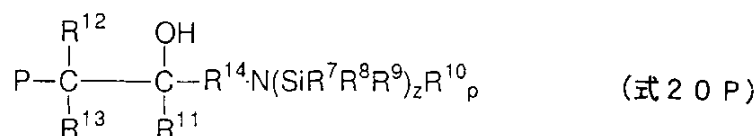
加水分解前の変性ポリマーとしては、限定するものではないが、下記のポリマーが挙げられる。

【0108】

A) 変性剤20を用いて変性した後のポリマー

【0109】

【化11】

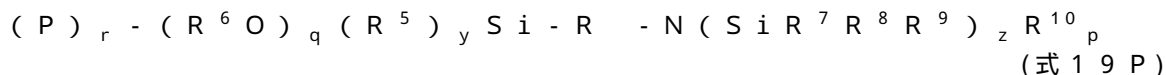


【0110】

式中、Pはポリマー鎖であり、そしてその他のすべての文字は上に記載したとおりである。

【0111】

B) 変性剤19を用いて変性した後のポリマー



式中、Pはポリマー鎖であり、rは1または2であり、qは0または1であり、そしてその他のすべての文字は上に記載したとおりである。

【0112】

C) 変性剤18を用いて変性した後のポリマー



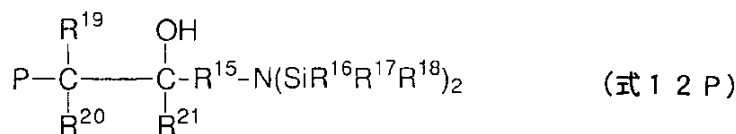
式中、Pはポリマー鎖であり、uは1または2であり、zは0または1であり、そしてその他のすべての文字は上に記載したとおりである。

【0113】

D) 変性剤12を用いて変性した後のポリマー

【0114】

【化12】



【0115】

式中、Pはポリマー鎖であり、そしてその他のすべての文字は上に記載したとおりである。

10

20

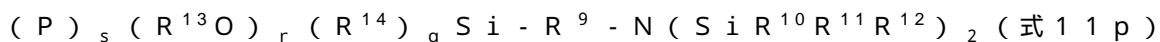
30

40

50

## 【0116】

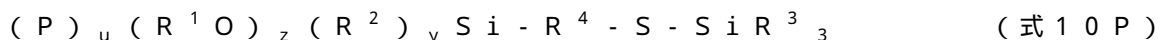
E) 変性剤 11 を用いて変性した後のポリマー



式中、P はポリマー鎖であり、s は 1 または 2 であり、r は 0 または 1 であり、そしてその他のすべての文字は上に記載したとおりである。

## 【0117】

F) 変性剤 10 を用いて変性した後のポリマー

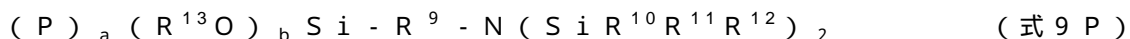


式中、P はポリマー鎖であり、u は 1 または 2 であり、z は 0 または 1 であり、そしてその他のすべての文字は上に記載したとおりである。

10

## 【0118】

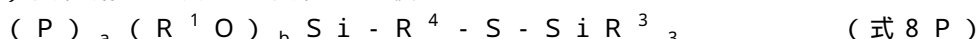
G) 変性剤 9 を用いて変性した後のポリマー



式中、P はポリマー鎖であり、a は 1、2 または 3 であり、b は 0、1 または 2 であり、そしてその他のすべての文字は上に記載したとおりである。

## 【0119】

H) 変性剤 8 を用いて変性した後のポリマー



式中、P はポリマー鎖であり、a は 1、2 または 3 であり、b は 0、1 または 2 であり、そしてその他のすべての文字は上に記載したとおりである。

20

## 【0120】

式 8P ~ 12P および 18P ~ 20P には示されていないが、主題化合物はそれらの対応するルイス塩基付加体（例えばケイ素原子に配位した溶媒分子テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタンとの付加体）を包含することが理解されるであろう。主題変性剤の具体的な好ましい種類としては、国際公開第 08/076875 号、国際公開第 07/047943 号、国際公開第 03/029299 号、特開 2003-171418 号公報および米国仮出願第 61/059278 号明細書（各々引用によってここに組み入れられる。）に記載された化合物（および示されていないがそれらの対応するルイス塩基付加体）が挙げられる。

## 【0121】

30

溶液中で、ポリマーと式 8A ~ 12A および 18A ~ 20A の変性剤とからそれぞれ製造された式 8P ~ 12P および 18P ~ 20P の変性ポリマーは、また、限定するものではないが、たとえば有機もしくは無機酸または水などのプロトン移動剤を添加したときに、式 3 のシラノールを形成する。

## 【0122】

式 8A ~ 12A および 18A ~ 20A の変性剤に由来する部分をそれぞれ含む式 8P ~ 12P および 18P ~ 20P の変性ポリマーは、また、式 15 のアルコールを添加したときに式 16 のシリルエーテル型化合物を形成する。

## 【0123】

ポリマー水蒸気ストリッピングプロセス中に存在する、限定するものではないが、たとえば有機酸、無機酸または水などのプロトン移動剤は、式 16 のシリルエーテル化合物を、定量的にまたは少なくとも部分的に、式 3 のシラノール化合物に変換する。

40

## 【0124】

アルミナ

連続回分式または連続式の重合プロセスにおいて溶媒からシラノールを除去するために、アルミナ、シリカ、アルミノケイ酸塩またはモレキュラーシーブのような「シラノール捕捉剤」を使用することができるが見いだされた。特に、変性共役ジエン - オレフィンインターポリマーまたは変性共役ジエンホモポリマーの連続回分式または連続式の生産において使用された重合溶媒からシラノール不純物を除去することができる。好ましいプロセスにおいて、ポリマーは変性ブタジエン - スチレンコポリマーまたは変性ポリブ

50



タジエンである。

【 0 1 2 5 】

アルミナのような「シラノール捕捉剤」は、「シラノール中和剤」として使用するための連続的に増加するアルキル金属開始剤濃度の添加の必要性を防ぎ、したがって、開始剤費用を減じる。さらに、シラノール除去のためのアルミナの使用は、連続回分式重合プロセスにおいて次の回分式重合のために必要とされる、開始剤化合物濃度の評価を簡単にし、および／または一貫した長期的な連続式のアニオン重合プロセスにおける開始剤濃度の評価を簡単にする。したがって、「シラノール捕捉剤」としてのアルミナの使用は、技術的に実現可能で、経済的で、かつ容易に制御できるアニオン溶液重合プロセスにつながる。

10

【 0 1 2 6 】

1つの実施態様において、シラノール化合物は、活性酸化アルミニウム（いわゆるアルミナとも呼ばれる。）との接触によって効率的に除去される。典型的な活性酸化アルミニウムまたはアルミナ（ $Al_2O_3$ ）は、ボーキサイトからアルミニウムを工業的に生産する際の間接体である水酸化アルミニウム（アルミニウム三水和物、ペーマイト）の穏やかな焼成によって製造される。それはアルミン酸ナトリウム溶液から沈殿（結晶化）させられる。450 ～ 500 の温度で得られた水酸化アルミニウムを加熱することによって、約33%の構造水を除去することができ、それによってペーマイトの結晶構造は完全なままである。

【 0 1 2 7 】

20

さらに、溶媒精製のために、活性アルミナは有機溶媒から水を除去するために使用することができる。そのような水はアルミナの空の空洞の中に吸着される。活性アルミナは、例えば活性化温度および活性化時間のよう、活性化条件に依存して、異なる量の水を含むことができる。含水量は0.5 ～ 20%の範囲内で変動し得る。アルミナ中の水濃度に依存して、アルミナ活性は異なり、それはブロックマン（Brockmann）活性とも呼ばれる [例えば、シグマ・オールドリッチ社（Sigma-Aldrich）ホームページ：[http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich/Tech\\_Bulletins/AL\\_143/Activated\\_Alumina.html](http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich/Tech_Bulletins/AL_143/Activated_Alumina.html)参照]

【 0 1 2 8 】

好ましくは、水への最も高いアルミナ活性は、含水量が最も少ないアルミナで達成される。最も低い水濃度の場合には、アルミナの空洞は、空であり、水または他の極性化合物によって占有されることができる。

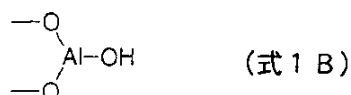
30

【 0 1 2 9 】

アルミナは、例えば、下記の式1Bに示されるように、アルミナの表面上に、結合ヒドロキシル基を含む。

【 0 1 3 0 】

【 化 1 3 】



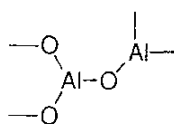
40

【 0 1 3 1 】

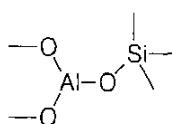
結合ヒドロキシル基は金属 - OH基、特にAl - OHまたはSi - OH基を含む分子と縮合することができ、そして例えば下記の式2Bまたは式3Bの安定な化学部分（それは高温において再変換され得ない。）を形成することが見いだされた。

【 0 1 3 2 】

## 【化 1 4】



(式 2 B)



(式 3 B)

## 【 0 1 3 3】

したがって、2つの機構が、無極性溶媒の中に存在するシラノール化合物の効率的な除去につながる。

10

A) シラノール  $\text{Si}-\text{OH}$  基とアルミナ表面にある  $\text{Al}-\text{OH}$  基との縮合による共有結合形成、および

B) 活性アルミナの空の空洞の中へのシラノール分子の吸着。

機構 A) および B) の両方が、異なる型のシラノールを効率的に除去するために必要とされる。機構 A) の寄与は、たとえばシラノールに結合したアルキル基の分子量が大きくなることによって、シラノールの非極性が増加するにつれて増加することは、当然に予想されることである。長鎖のシラノールも短鎖のシラノールもアルミナ表面にある  $\text{Al}-\text{OH}$  基と反応するが、アルミナの空洞の中に極性がより小さい極性基を吸着する傾向は減少する。さらに、シラノール吸着の度合は、アルミナ空洞の大きさに依存する。空洞が大きすぎる場合は、機構 A) はなおも起こるが、極性基相互作用に基づいて、空洞の中にシラノール分子を保持する傾向は低くなる。したがって、溶媒からの効率的なシラノール除去のためには、空洞の大きさもまた不可欠である。

20

## 【 0 1 3 4】

アルミナ表面上のヒドロキシルまたは酸の陰イオン基の濃度（例えば塩素陰イオン濃度）に依存して、異なる pH 値を有する異なるアルミナ等級が得られる。一般に、pH 11 ~ pH 3 の pH 値を有するアルミナ等級が利用可能である。アルミニウムの pH は無極性溶媒中に存在するシラノールの減少に著しい効果を示さなかったが、好ましくは、中性の pH 値、すなわち pH = 7 または pH = 7 に近い pH 値を有するアルミナ等級は、効率的なシラノール除去に使用される。したがって、シラノールとアルミナ表面にある  $-\text{OH}$  基との縮合反応は、必ずしも酸によって触媒される必要はない。

30

## 【 0 1 3 5】

シラノール除去の機構 A（安定な結合形成）の重要な役割は、シロキサンを用いた比較実験において実証される。典型的なヘキサメチルジシロキサンはアルミナと接触されるが、無極性溶媒中のシロキサン濃度の減少は測定されることができない。機構 A によるまたは機構 A に類似の機構によるアルミナ表面上の共有結合形成の下で反応するのに反応性基は利用することができない。さらに、シロキサンの中にある極性の  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  結合は、アルミナの空洞の中に分子を吸着する（機構 B）のに十分極性ではないことが分かった。

。

## 【 0 1 3 6】

40

1つの実施態様において、アルミナは、細孔容積が  $0.1 \sim 0.5 \text{ mL/g}$  であり、平均細孔直径が  $0.15 \sim 0.7 \text{ オングストローム}$  であり、比表面積が  $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$  である。

## 【 0 1 3 7】

1つの実施態様において、アルミニウムは下記の表 1 に掲載された化合物から選択される。

## 【 0 1 3 8】

【表 1】

表1 アルミナ等級 (C A M A Gのホームページ)

等級	5016-A塩基性	507-C中性	504-C酸性
5%水性懸濁液 (攪拌)のpH	9.5±0.5	7.0±0.5	4.5±0.5
比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	150±10%	150±10%	150±10%
ブロックマン活性	いくらか	いくらか	いくらか
平均細孔直径 [Å]	60	60	60
細孔容積 [mL/g]	~0.25	~0.25	~0.25
Cl <sup>-</sup> [mval/g]	無	0.03	0.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	0.01-0.03	0.01-0.03	0.01-0.03
Na <sub>2</sub> O [%]	0.25-0.4	0.25-0.4	0.25-0.4
かさ密度 [g/L]	~920	~920	~920

10

## 【0139】

1つの実施態様において、アルミナは、40オングストローム～80オングストローム、好ましくは50オングストローム～70オングストロームの平均細孔直径を有する。

20

## 【0140】

1つの実施態様において、アルミナは、0.1～0.5mL/g、好ましくは0.2～0.3mL/gの細孔容積を有する。

## 【0141】

シラノールをアルミナと接触させることは、変性ポリマーの生産工程において不純物として形成されたシラノールを効率的に除去することが見いだされた。

## 【0142】

1つの実施態様において、アルミナ床技術の使用が好ましい。さらなる実施態様において、アルミナは少なくとも1つのカラムの中に入れられる。溶媒含有ポリマー溶液から取り出された溶媒および溶媒貯槽から引き出された溶媒の両方を含む「シラノール含有重合溶媒」は、活性アルミナ含有カラムの中を通すことができる。

30

## 【0143】

1つの実施態様において、アルミナ含有カラムは、少なくとも部分的にアルミナを活性化し再生するために、不活性条件下で、100～500の温度に加熱されることができる。活性化の手順は、例えば水、アルコールおよびシラノールのような、吸着された化合物のほとんどをアルミナから除去する。溶媒の中に存在するシラノールの種類によっては、シラノールに接触したアルミナは、もとの容量が得られない場合がある。減少した容量は、利用可能なアルミナ表面のAl-OH基の減少で説明することができる。溶媒から除去される必要のあるシラノール化合物の構造が、効率的なシラノール除去プロセスのために必要とされるアルミナの種類を決定する。主に機構Aによって機能するシラノール除去機構の場合には、アルミナは、一定の高いシラノール除去性能を維持するために、より頻繁に新しいアルミナと取り替える必要がある。例えば、交代で使用する事ができる並列の2つ以上のアルミナカラムがあるときは、技術的プロセスは、アルミナ交換のために中断されたり止められたりしない。

40

## 【0144】

1つの実施態様において、シラノールは各々アルミナを含む1つまたは2つ以上のスラリー容器の中で除去される。さらなる実施態様において、回分式操作では、重合溶媒は、予め決められた時間、活性アルミナと一緒に攪拌され、次に、溶媒は、沈降した固体アルミナ相をできるだけかき乱さずに、蒸留し、濾過し、または減圧の適用によって除去され

50

る。もう一つの実施態様において、アルミナスラリーを含む連続操作容器では、必要とされる停止時間が達成されたときに、重合溶媒はスラリー容器から取り出される。

【0145】

ポリマー含有溶液に加えられた変性剤に対して、典型的には1～100、好ましくは10～100、より好ましくは30～100モル%のシラノールが、ポリマー製造プロセスの過程で形成される。

【0146】

完結した水蒸気ストリッピングプロセスを含むポリマー作製プロセスの完結後の重合溶媒の中に、典型的には1～500ppm、より頻繁には1～250ppm、さらに頻繁には1～120ppmのシラノールが存在する。典型的には1～500トン/時、好ましくは1～100トン/時、より好ましくは3～75トン/時の回収「シラノール含有重合溶媒」を精製し、シラノールを取り除く必要がある。典型的には、ポリマーを含まない溶媒がシラノールを除去するために精製される。

10

【0147】

1つの実施態様において、アルミナ濃度は、アルミナに対するシラノールの濃度が10～100000ppm、好ましくは100～70000ppm、より好ましくは1000～50000ppm（アルミナ1kgに対しシラノール1000～50000mg）の範囲中になるように調節する必要がある。例えば、30ppm（300g）のシラノールを含む重合溶媒が10トンある場合は、アルミナ濃度は、アルミナが6kg（アルミナに対してシラノール50000ppmの場合）～300kg（アルミナに対してシラノール1000ppmの場合）の範囲にある必要がある。

20

【0148】

1つの実施態様において、溶媒100gあたり、シラノールに対するアルミナの質量比は、300/1～25/1、好ましくは250/1～40/1、より好ましくは200/1～50/1である。

【0149】

1つの実施態様において、アルミナを含むカラムの操作温度は、0～150、好ましくは10～100、最も好ましくは20～80である。

【0150】

1つの実施態様において、「アルミナ含有溶媒スラリー」の操作温度は、0～150、好ましくは10～100、最も好ましくは20～80である。

30

【0151】

1つの実施態様において、アルミナは、アルミナ活性化および再生のために、不活性雰囲気下で、100～500の温度に加熱される。

【0152】

1つの実施態様において、変性剤は、80%を超える重合転化率で、より好ましくは90%を超える転化率で加えられる。

【0153】

1つの実施態様において、変性剤は、重合中、断続的に（規則的または不規則な間隔で）加えられる。さらなる実施態様において、変性剤は、80%を超える重合転化率で、より好ましくは90%を超える転化率で加えられる。

40

【0154】

1つの実施態様において、変性剤は、重合中、連続的に加えられる。さらなる実施態様において、変性剤は、80%を超える重合転化率で、より好ましくは90%を超える転化率で加えられる。

【0155】

1つの実施態様において、変性ポリマーは、加えられた変性剤に由来する部分を、ポリマー1gあたり0.0005～0.300ミリモル含む。好ましくは、変性ポリマーは、加えられた変性剤に由来する部分を、ポリマー1gあたり0.0010～0.100ミリモル含む。さらにより好ましくは、変性弾性ポリマーは、好ましくは、加えられた変性剤

50

に由来する部分を、ポリマー 1 g あたり 0 . 0 0 1 5 ~ 0 . 0 5 0 ミリモル含む。

【 0 1 5 6 】

1 つの実施態様において、変性ポリマーの製造の過程において、使用された変性剤の全量の 0 . 1 ~ 9 9 . 9 質量 % が、変性ポリマーを形成するために反応する。

【 0 1 5 7 】

1 つの実施態様において、ポリマー鎖末端の変性のために、変性ポリマーの製造の過程において、使用された変性剤の全量の 3 0 ~ 9 9 . 9 質量 % が変性ポリマーを形成するために反応する。

【 0 1 5 8 】

別の実施態様において、主鎖変性剤（例えば式 1 3、1 4 および 1 7 の主鎖変性剤）が、未変性ポリマー 1 g あたり 0 . 0 0 5 0 ~ 0 . 7 0 0 ミリモル、好ましくは 0 . 0 0 8 0 ~ 0 . 5 0 ミリモル、より好ましくは 0 . 0 1 0 ~ 0 . 3 5 ミリモルの量で、未変性ポリマーに加えられる。

【 0 1 5 9 】

変性剤の範囲、開始剤に対するモノマーの範囲、重合温度、および重合プロセスなどは、国際公開第 0 8 / 0 7 6 8 7 5 号、国際公開第 0 7 / 0 4 7 9 4 3 号および国際出願 No . P C T / U S 2 0 0 9 / 0 4 5 5 5 3（米国仮出願第 6 1 / 0 5 9 2 7 8 号）（各々引用によってここに組み入れられる。）に開示されている。

【 0 1 6 0 】

重合

一般に、ジエンモノマーの重合、またはジエンモノマーと - オレフィンモノマーとの重合は、アニオンリビング型重合反応の技術分野、金属錯体触媒系重合反応の技術分野、またはラジカル乳化重合反応の技術分野においてよく知られた条件で実施することができる。そのような重合のための典型的な温度は、- 5 0 ~ 2 5 0、好ましくは 0 ~ 1 2 0 である。反応温度は重合開始温度と同じであってもよい。重合は、大気圧で、大気圧未満で、または 5 0 0 M P a までの高圧でまたは 5 0 0 M P a より高い圧力で、連続的にまたは不連続的に実施することができる。重合は、好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 0 0 M P a、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 0 M P a、最も好ましくは 0 . 1 ~ 2 M P a の圧力で行なわれる。より高い圧力を適用してもよい。そのような高圧法においても、本発明の開始剤は良い結果をもって使用することができる。溶液重合は、通常、より低い圧力で、好ましくは 1 0 M P a 未満で起こる。重合は、気相でも、液体の反応媒体中でも、行なうことができる。

【 0 1 6 1 】

重合は、一般に、回分式、連続式、半連続式の重合条件の下で行なわれる。重合は、形成されるポリマーが反応混合物に実質的に溶ける溶液重合として行なうこともできるし、形成されるポリマーが反応媒体に実質的に溶けない懸濁 / スラリー重合として行なうこともできるし、重合するモノマーの過剰量が反応媒体として使用されるいわゆる塊状重合法として行なうこともできる。

【 0 1 6 2 】

モノマーの重合は、アニオンリビング型重合反応の場合には、典型的には、限定するものではないが、少なくとも 1 つのリチウム、ナトリウムまたはカリウム原子を有し、かつ 1 ~ 約 2 0 個の炭素原子を含む有機金属化合物のような、アニオン重合開始剤で開始される。好ましくは、有機金属化合物は、少なくとも 1 つのリチウム原子を有し、例えばエチルリチウム、プロピルリチウム、n - ブチルリチウム、sec - ブチルリチウム、tert - ブチルリチウム、フェニルリチウム、ヘキシルリチウム、1, 4 - ジリチオ - n - ブタン、1, 3 - ジ ( 2 - リチオ - 2 - ヘキシル ) ベンゼンのようなものであり、好ましくは n - ブチルリチウムおよび sec - ブチルリチウムである。

【 0 1 6 3 】

ジオレフィン型ホモポリマー、コポリマーまたはターポリマーの共役ジオレフィン部分のミクロ構造（ビニル結合の含有量）を調節するために、または共役ジエンモノマー含有

10

20

30

40

50

コポリマーまたはターポリマー中の芳香族ビニル化合物の組成分布を調節するために、そしてそれにより例えば、ランダムマイザー成分としての役割を果たすために、所望により、極性配位化合物を重合混合物に加えてもよい。極性配位化合物としては、限定するものではないが、ジエチルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルおよびテトラヒドロフランのようなエーテル化合物が挙げられる。

#### 【 0 1 6 4 】

重合は、所望により、開始剤の反応性を高めるために、またはポリマー中に導入される芳香族ビニル化合物をランダムに配列させるために、または芳香族ビニル化合物の単一鎖を提供するために、促進剤を含んでもよく、そしてそれにより共役ジエン含有変性コポリマーまたはターポリマー中の芳香族ビニル化合物の組成分布に影響を及ぼすことができる。適用できる促進剤の例としては、限定するものではないが、ナトリウムアルコキシドまたはナトリウムフェノキシド、およびカリウムアルコキシドまたはカリウムフェノキシドが挙げられる。

#### 【 0 1 6 5 】

重合反応性を高めるために、アルカリ金属アルコキシド化合物もまた、重合開始剤と一緒に加えてもよい。アルカリ金属アルコキシド化合物の典型的な代表例は、テトラヒドロフルフリルアルコール、N, N - ジメチルエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、1 - ピペラジンエタノールアミンなどの金属アルコキシドである。

#### 【 0 1 6 6 】

溶液系重合法については、重合は、適切な溶媒、分散剤または希釈剤の中で行なわれる。非配位不活性液体が好ましく、限定するものではないが、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンのような直鎖および分岐鎖炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタンのような環式および脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエンおよびキシレンおよびその異性体のような芳香族およびアルキル置換芳香族化合物、それらの混合物、ならびにペンタメチルヘプタン、またはライトもしくはレギュラーガソリン、ナフサ、灯油または軽油のような鉱油留分が挙げられる。

#### 【 0 1 6 7 】

ポリマー分子量およびポリマー特性をさらに制御するために、カップリング剤または連結剤を用いてもよい。非対称カップリングが望まれる場合には、例えば、ハロゲン化スズ、ハロゲン化ケイ素、スズアルコキシド、ケイ素アルコキシドまたはそれらの化合物の混合物を、重合中に連続的に加えてもよい。この連続的な添加は、通常、重合の大半が生じている帯域から離れた、反応帯域において行われる。カップリング剤を、炭化水素（例えばシクロヘキサン）溶液で、分布および反応のために適切に混合しながら重合混合物に加えてもよい。カップリング剤は、典型的には、高い転化率が既に達成された後にのみ添加される。例えば、カップリング剤は、通常、約 85 % より大きなモノマー転化率が実現された後にのみ添加される。典型的には、カップリング剤が添加される前に、モノマー転化率が少なくとも約 90 % に達することが好ましい。一般的なハロゲン化物カップリング剤としては、四塩化スズ、四臭化スズ、四フッ化スズ、四ヨウ化スズ、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四フッ化ケイ素、四ヨウ化ケイ素が挙げられ、スズおよびケイ素の三八ロゲン化物、またはスズおよびケイ素の二ハロゲン化物も使用することができる。

#### 【 0 1 6 8 】

ここに記載するような、異なる型の変性剤を、変性ポリマーを形成するために使用することができる。変性剤はすべて、特定の型および機能にかかわらず、少なくとも 1 つの不安定なまたは水に敏感な部分を共通に有する。不安定なまたは水に敏感な部分は、ヘテロ原子 - ケイ素結合を含み、好ましくはリン - ケイ素結合、窒素 - ケイ素結合または硫黄 - ケイ素結合の 1 つである。

## 【 0 1 6 9 】

これらの変性剤は（そして変性剤の使用によって形成されたポリマーもまた）、有機酸、無機酸および水のようなプロトン移動剤を添加した際にシラノールを形成する。

## 【 0 1 7 0 】

言及された変性剤は、変性剤の次の種類に分類することができる。

A) 主鎖変性剤としては、式 13、14 および 17 の変性剤が挙げられる（国際公開第 08/076875 号をも参照）。

B) 鎖末端変性剤としては、式 10、11、12、18、19 および 20 の変性剤が挙げられる（国際公開第 07/047943 号および米国仮出願第 61/059278 号明細書（今は PCT/US2009/045553）をも参照）。

C) 変性されたカップリング剤としては、式 8 および 9 の変性剤が挙げられる（米国仮出願第 61/059278 号明細書をも参照）。

## 【 0 1 7 1 】

カテゴリ A) の変性剤は、未架橋ポリマーの製造の過程、または架橋エラストマーポリマーの製造の過程のいずれかにおいて、ポリマー主鎖を変性する。

## 【 0 1 7 2 】

カテゴリ B) の変性剤は、リビングまたはアニオンポリマー鎖末端を変性し、鎖末端変性ポリマーを形成する。

## 【 0 1 7 3 】

カテゴリ C) の変性剤は、2 つ以上のリビングまたはアニオンポリマー鎖と反応し、変性分岐ポリマーを形成する。

## 【 0 1 7 4 】

用語「変性ポリマー」とは、ここで使用するときは、ここに記載されたような 1 種以上の変性剤と反応したポリマーをいう。

## 【 0 1 7 5 】

用語「組成物」は、ここで使用するときは、組成物を構成する物質の混合物を包含し、ならびに組成物の物質から形成された反応生成物および分解物を包含する。

## 【 0 1 7 6 】

用語「ポリマー」は、ホモポリマー（モノマー 1 種類）またはコポリマー（モノマー 2 種類）またはターポリマー（モノマー 3 種類）などを示すためにここで使用される。用語「ポリマー」は、ここで使用するときは、下に記載するようなインターポリマーを包含する。

## 【 0 1 7 7 】

用語「インターポリマー」とは、ここで使用するときは、少なくとも 2 つの異なる種類のモノマーの重合によって製造されたポリマーをいう。総称的な用語インターポリマーは、したがって、2 つの異なる種類のモノマーから製造されたポリマーを指称するために用いられるコポリマーを、および、3 つ以上の異なる種類のモノマーから製造されたポリマーを包含する。

## 【 0 1 7 8 】

ポリマー、そして好ましくはエラストマーポリマーは、2 つの群「架橋エラストマーポリマー」および「未架橋エラストマーポリマー」に分けることができる。

## 【 0 1 7 9 】

用語「架橋ポリマー、好ましくは架橋エラストマーポリマー」は、加硫した天然ゴム（シス - 1, 4 - ポリイソプレン）で知られた特性またはそれに類似した特性（例えば、張力下で伸び、弛緩したときに比較的速やかにほぼもとの長さに戻る。）を有する少なくとも部分的に架橋したポリマーを表わす、エラストマーまたはゴムを意味するように意図される。ポリマー架橋は、例えば、硫黄を使用する加硫によって、またはアゾ基または過酸化含有化合物のようなラジカル形成化合物の適用によって形成される。

## 【 0 1 8 0 】

用語「未架橋ポリマー、好ましくは未架橋エラストマーポリマー」は、前記の架橋エラ

10

20

30

40

50

ストマーポリマーの未架橋の前駆体ポリマーを意味するように意図される。「未架橋エラストマーポリマー」は、主たる量のポリマーを未架橋の形で含むが、少量のポリマーを架橋した形で含んでもよいことが知られている。架橋度は、ポリマーゲル含有量として測定した場合、ポリマーの質量を基準として、25質量%未満、好ましくは10質量%未満、より好ましくは5質量%未満、さらに好ましくは2質量%未満のゲル濃度に相当する。加硫ポリマー等の架橋ポリマーの架橋度は、ポリマーの質量を基準として、好ましくは50質量%超、より好ましくは75質量%超、さらに好ましくは90質量%超のゲル濃度に相当する。ゲル含有量は、ポリマー約0.2gをトルエン150mLに外界温度で24時間溶かし、不溶物を分離し、不溶物を乾燥し、不溶物の量を測定することによって決定することができる。

10

#### 【0181】

用語「ポリマー、好ましくはエラストマーポリマー」は、もしそのようなものとして使用される場合は、上に定義された群「架橋された」および「未架橋エラストマーポリマー」の両方を包含する。

#### 【0182】

上に定義された変性剤の存在下でコンパウンドにおいて使用するための、本発明の未架橋ポリマー（好ましくは未架橋エラストマーポリマー）は、好ましくは、溶媒の存在下で配位触媒を使用して重合することによってまたはアニオン重合によって製造することができる。配位触媒は、この文脈では、チーグラール・ナッタ触媒、配位触媒およびモノ金属触媒系であると理解される。配位触媒は、好ましくは、ニッケル、コバルト、チタン、バナジウム、クロムまたはネオジム系のものである。アニオン溶液重合のための触媒はアルカリまたはアルカリ土類金属系である。

20

#### 【0183】

上に説明したように、リチウム開始剤は共役ジエン、トリエンおよびモノビニル脂肪族および芳香族モノマーを重合するために使用することができる（アニオン溶液重合）。これらの重合は、ポリマー構造を形成し増殖するために、モノマーの反応が求核的に開始される、アニオン重合機構によって進行する。重合中ずっと、ポリマー構造は、イオンであり、すなわち「リビング」である。したがって、ポリマー構造は少なくとも1つの反応性のすなわち「リビング」な末端を有する。これが、ここで使用するときには、アニオン溶液重合技術によって製造された未架橋エラストマーポリマーについて記載するための、用語「リビング」の文脈である。

30

#### 【0184】

主題の未架橋エラストマーポリマーを製造するのに有用なモノマーとしては、共役のオレフィン、および - オレフィン（好ましくは芳香族 - オレフィン）、内部オレフィン、環状オレフィン、極性オレフィンおよび非共役ジオレフィンからなる群から選ばれるオレフィンが挙げられる。適切な共役不飽和モノマーは好ましくは共役ジエンであり、たとえば1,3-ブタジエン、2-アルキル-1,3-ブタジエン、好ましくは、イソプレン（2-メチル-1,3-ブタジエン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、1,3-オクタジエン、2-メチル-2,4-ペンタジエン、シクロペンタジエン、2,4-ヘキサジエン、1,3-シクロオクタジエンである。

40

#### 【0185】

好ましいオレフィンは $C_{2-20}$ -オレフィンであり、たとえば限定するものではないが、長鎖巨大分子 - オレフィンが挙げられ、好ましくは $C_{6-20}$ 芳香族 - オレフィン（たとえば芳香族ビニル化合物）が挙げられる。好ましい芳香族ビニル化合物は、スチレンであり、 $C_{1-4}$ アルキル置換スチレン、たとえば2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、 - メチルスチレン、およびスチルベン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、（4-ビニルベンジル）ジメチルアミノエチルエーテル、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、tert-

50



プトキシスチレン、ビニルピリジン、およびそれらの混合物が挙げられる。

【 0 1 8 6 】

適用できる未架橋ポリマー（好ましくは未架橋エラストマーポリマー）の例としては、限定するものではないが、共役ジエン（特にブタジエンまたはイソプレン）のホモポリマー、および少なくとも１種の共役ジエン（特にブタジエンまたはイソプレン）と、少なくとも１種の共役ジエンまたは少なくとも１種の芳香族 - オレフィン（特にスチレンおよび４ - メチルスチレン）、芳香族ジオレフィン（特にジビニルベンゼン）とのランダムまたはブロックコポリマーおよびターポリマーが挙げられる。特に好ましいのは、少なくとも１種の共役ジエンと少なくとも１種の芳香族 - オレフィンと（所望により少なくとも１種の芳香族ジオレフィンまたは脂肪族 - スチレンと）のランダム共重合（所望により三元共重合）であり、特にブタジエンまたはイソプレンとスチレン、４ - メチルスチレンおよび／またはジビニルベンゼンとの共重合である。さらに、特に好ましいのは、ブタジエンとイソプレンのランダム共重合である。

10

【 0 1 8 7 】

適用できるポリマーの例としては、次のものが挙げられる。

B R - ポリブタジエン、C R - ポリクロロプレン、I R - ポリイソプレン、  
S B R - スチレン単位含有量がコポリマーの全質量を基準として１～６０質量％（好ましくは２０～５０質量％）のスチレン／ブタジエンコポリマー、  
I I R - イソブチレン／イソプレンコポリマー、  
N B R - アクリロニトリル単位含有量がコポリマーの全質量を基準として５～６０質量％（好ましくは２０～５０質量％）のブタジエン／アクリロニトリルコポリマー、およびこれらのゴムの混合物。

20

【 0 1 8 8 】

１つの実施態様において、ポリマーはポリブタジエンである。

【 0 1 8 9 】

別の実施態様において、エラストマーポリマーはブタジエン／C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アクリル酸アルキルコポリマーである。

【 0 1 9 0 】

別の実施態様において、ポリマーはブタジエン／スチレンコポリマーである。

【 0 1 9 1 】

別の実施態様において、ポリマーはポリクロロプレンである。

30

【 0 1 9 2 】

別の実施態様において、ポリマーはポリイソプレンである。

【 0 1 9 3 】

別の実施態様において、ポリマーは、スチレン単位含有量がコポリマーの全質量を基準として１～６０質量％（好ましくは２０～５０の質量％）のスチレン／ブタジエンコポリマーである。

【 0 1 9 4 】

別の実施態様において、ポリマーはイソブチレン／イソプレンコポリマーである。

【 0 1 9 5 】

別の実施態様において、エラストマーポリマーは部分的に水素化されたまたは完全に水素化されたN B R ゴムである。

40

【 0 1 9 6 】

車両用タイヤを製造するためには、天然ゴム、ガラス転移温度が - 5 0 より高い乳化重合S B Rおよび溶液重合S B Rゴム、ニッケル、コバルト、チタンまたはネオジム系触媒を使用して製造されたシス１，４含有量が高い（＞ 9 0 ％）ブタジエンゴム、およびビニル含有量が 0 ～ 7 5 ％のポリブタジエンゴム、ならびにそれらの混合物が特に興味深い。

【 0 1 9 7 】

車両用タイヤを製造するためには、更に、次のポリマーが興味深い。トランス１，４含

50

有量が高い (> 75%) ポリブタジエンゴム、または好ましくは 5 ~ 40 質量% のスチレンを含みかつコポリマーのポリブタジエン画分のトランス 1, 4 - ポリブタジエン含有量が高い (> 75%) SBR。各々の型のポリマー (SBR または BR) は、例えば米国特許第 6, 693, 160 号明細書、米国特許第 6, 627, 715 号明細書、米国特許第 6, 489, 415 号明細書、米国特許第 6, 103, 842 号明細書、米国特許第 5, 753, 579 号明細書、米国特許第 5, 086, 136 号明細書および米国特許第 3, 629, 213 号明細書 (引用によりここに組み入れられる。) に記載されているような、アルカリ土類金属化合物を含む 1 種以上の開始剤化合物で、または例えば米国特許第 6, 310, 152 号明細書、米国特許第 5, 834, 573 号明細書、米国特許第 5, 753, 761 号明細書、米国特許第 5, 448, 002 号明細書および米国特許第 5, 089, 574 号明細書ならびに米国特許出願公開第 2003/0065114 号明細書に記載されているようなコバルト系触媒の使用によって、または例えば欧州特許出願公開第 1367069 号明細書、特願平 11-301794 号明細書および米国特許第 3, 951, 936 号明細書に記載されているようなバナジウム系触媒の使用によって、または欧州特許出願公開第 0964008 号明細書および欧州特許出願公開第 0924214 号明細書ならびに米国特許第 6, 184, 168 号明細書、米国特許第 6, 018, 007 号明細書、米国特許第 4, 931, 376 号明細書、米国特許第 5, 134, 199 号明細書および米国特許第 4, 689, 368 号明細書に記載されているようなネオジム系触媒の使用によって、製造することができる。

【0198】

主題の変性ポリマーにおいて使用される芳香族 - オレフィンの量に関しては特別の制限はないが、ほとんどの用途において、芳香族ビニルモノマーは、(ポリマーの全質量を基準として) 全モノマー含有量の 5 ~ 60 質量%、より好ましくは 10 ~ 50 質量% を構成する。5 質量% 未満の値は、濡れ路面すべり性、耐摩耗性および引張強さの減少につながる場合があり、一方、60 質量% 超の値はヒステリシス損失の増加につながる。

【0199】

具体的なポリマーおよび所望の最終用途にも依存するが、本発明の変性ポリマーは、好ましくは 20 ~ 150、好ましくは 45 ~ 125 の範囲のムーニー粘度 (ML1 + 4、100、ASTM D1646 (2004) に従って測定) を有する。

【0200】

1 つの実施態様において、主題の変性ポリマーの好ましい分子量分布 (数平均分子量に対する質量平均分子量の比 ( $M_w / M_n$ )) によって表わされる。) は、好ましくは 1.3 ~ 3.0 の範囲にある。

【0201】

硫黄含有化合物および過酸化物は最も一般的な加硫剤である。スルフェンアミド型、グアニジン型またはチウラム型の加硫促進剤は、必要に応じて、加硫剤と共に使用することができる。亜鉛華、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤のような他の添加剤を、所望により加えてもよい。加硫剤は、典型的には、全エラストマーポリマーの 100 質量部に対して、0.5 ~ 10 質量部、好ましくは 1 ~ 6 質量部の量でポリマー組成物に加えられる。加硫剤に関する追加の情報は、カーク・オスマー化学技術百科事典 (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology)、第 3 版、ウィリー・インターサイエンス、ニューヨーク、1982 年、第 20 巻、p. 365 - 468、特に「加硫剤および補助材料」、p. 390 - 402 (引用によってここに組み入れられる。) に見いだすことができる。変性ポリマーを含む配合物は、ポリマーを、オイルおよび充填剤のような他の添加剤と混練することによって製造することができる。冷却後、1 種以上の加硫剤 (たとえば硫黄)、加硫促進剤を加え、生じた混合物をバンバリーミキサーまたはオープンロールミルを使用してブレンドし、所望の形状に成形し、そして 140 ~ 180 で加硫し、それによって加硫したエラストマー生成物を得る。

【0202】

本発明を、実施例により、より詳細に説明するが、これらの実施例は本発明を限定する

ものではない。

【 0 2 0 3 】

実験

シラノール濃度はガスクロマトグラフィー・質量分光法（GC - MS）結合装置によって決定した。技術的装置および測定データを下記の表 2 に示す。

【 0 2 0 4 】

【表 2】

表 2 ガスクロマトグラフィーおよび質量分析の条件

質量分析の条件		ガスクロマトグラフィーの条件 (HP 6890 GC)	
質量分析計	MSD 5973 N	カラム	30m×0.25mm×0.25μm Rxi 5 MS
イオン化モード	電子衝撃	オーブンプログラム	40°C (1 min), 10° K/min (40~300°C), 300°C (3 min)
電子電圧	70V	キャリアーガス	ヘリウム, 一定流量 (1 mL/min)
放出電流	35mA	注入	スプリット (スプリット比:10) 1 μL
走査範囲	35-450ドルトン	注入温度	250°C
溶媒遅延	3.5min	自動試料採取装置	MPS 2
乗算器	1671V		
遅延時間	3min		

【 0 2 0 5 】

ブタジエンまたはイソプレンのポリマーの 1, 4 - シス -、1, 4 - トランス - および 1, 2 - ポリジエン含有量の比は、IR と <sup>1</sup>H - NMR 分光法および <sup>13</sup>C - NMR 分光法（NMR（ブルーカー・アナリティック社（BRUKER ANALYTIC GmbH）の A V A N C E 4 0 0 装置（<sup>1</sup>H = 4 0 0 M H z ; <sup>13</sup>C = 1 0 0 M H z）、C D C l<sub>3</sub>（<sup>1</sup>H - NMR および <sup>13</sup>C - NMR の両方について d 1 - クロロホルム））によって決定した。さらに、共役ジオレフィンセグメント中のビニル含有量を、IR 吸収スペクトル（モレロ法（Morello method）、ブルーカー・アナリティック社の I F S 6 6 F T - IR 分光計）によって決定した。IR サンプルは膨潤剤として C S 2 を使用して製造した。

【 0 2 0 6 】

結合スチレン含有量は、IR 吸収スペクトル（IR（ブルーカー・アナリティック社の I F S 6 6 F T - IR 分光計）。IR サンプルは膨潤剤として C S 2 を使用して製造した。）によって製造した検量線を使用して決定した。あるいは、スチレン含有量を、NMR 法（NMR（ブルーカー・アナリティック社の A V A N C E 4 0 0 装置（<sup>1</sup>H = 4 0 0 M H z ; <sup>13</sup>C = 1 0 0 M H z）、C D C l<sub>3</sub>（<sup>1</sup>H - NMR および <sup>13</sup>C - NMR の両方について d 1 - クロロホルム））によって決定した。

【 0 2 0 7 】

単一鎖芳香族ビニル化合物単位（芳香族ビニル化合物のみが連結した単位）および長鎖芳香族ビニル化合物単位（8 個以上の芳香族ビニル化合物が連結した単位）は、NMR 法（NMR（ブルーカー・アナリティック社の A V A N C E 4 0 0 装置（<sup>1</sup>H = 4 0 0 M H z ; <sup>13</sup>C = 1 0 0 M H z）、C D C l<sub>3</sub>（<sup>1</sup>H - NMR および <sup>13</sup>C - NMR の両方について d 1 - クロロホルム））によって決定した。

【 0 2 0 8 】

分子量分布（ $M_w / M_n$ ）は、ゲル浸透クロマトグラフ（室温で THF 中の粘度検出（万能補正）付き SEC）によって測定された、ポリスチレン換算質量平均分子量（ $M_w$ ）および数平均分子量（ $M_n$ ）の比から決定した。Mp は、カップリングしていないポリマーの質量平均分子量に相当する。Mp 2 は、変性剤に結合した 2 つのアームまたは 2 つの

ポリマー鎖を表わすカップリングしたポリマー画分の質量平均分子量に相当する。M p 1 は、変性剤に結合した3つのアームまたは3つのポリマー鎖を表わすカップリングしたポリマー画分の質量平均分子量に相当する。S E Cは狭い分布のポリスチレン標準で校正した。機器：A G I L E N T S E R I E 1 1 0 0 / 1 2 0 0；モジュール・セットアップ：I s oポンプ、自動試料採取器、温度自動調節器、V W検出器、R I検出器、脱気装置；カラム P L混合B / H P混合B。試料製造：1 Lのテトラヒドロフランを2 0 m gのステアリルアミンで安定化した。約9 ~ 1 1 m gの乾燥したポリマーのサンプル（オイル無し、含水率< 0 . 6 %）を、1 0 m Lサイズの茶色の薬瓶を使用して、1 0 m Lテトラヒドロフランに溶かした。薬瓶を2 0 0回転 / 分で2 0分間振動することによってポリマーを溶かした。0 . 4 5 μ m使い捨てフィルターを使用して、2 m Lの薬瓶にポリマー溶液を移した。2 m Lの薬瓶をG P C分析の試料採取器上に置いた。注入体積：1 0 0 . 0 0 μ m（G P C法B 5 0 . 0 0 μ m）および溶離流量：1 . 0 0 m L / 分

10

## 【0209】

ポリマーのムーニー粘度は、A S T M D 1 6 4 6（2 0 0 4）に従って、英国アルファ・テクノロジー社（Alpha Technologies UK）のM V 2 0 0 0 Eを使用して、予熱時間1分、回転子運転時間4分、温度1 0 0 [ M L 1 + 4（1 0 0）]で測定した。

## 【0210】

別段の定めがない限り、用語「一晚」は約1 6 ~ 1 8時間の時間をいい、用語「室温」は約2 0 ~ 2 5 の温度をいう。

20

## 【実施例】

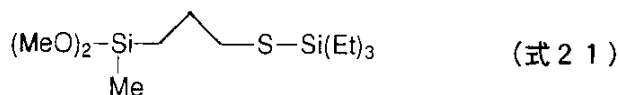
## 【0211】

次の実施例は本発明をさらに例証するために提供され、本発明を限定するものと解釈してはならない。

鎖末端変性剤1は次の式21によって表わされる。

## 【0212】

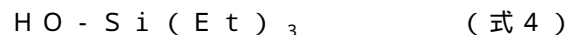
## 【化15】



30

## 【0213】

シラノール1は、次の式4によって表わされる。



シラノール2は次の式5によって表わされる。

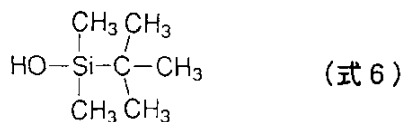


シラノール3は次の式6によって表わされる。

## 【0214】

40

## 【化16】



## 【0215】

鎖末端変性剤1からシラノール1の調製

50

末端変性剤 1 ( 1 ミリモル、295 mg ) を乾燥したシクロヘキサン ( 1 kg ) で希釈し、その後、既に 2 L の熱水を含む 10 L の実験室ストリッパー容器の中に入れた。10 L のガラス製ストリッパー容器には、底部バルブ、内部放出管、凝縮器との接続部およびステンレス鋼板で密封することができる頂部開口部が取り付けられていた。放出管は、外部蒸気発生装置からストリッパーガラス容器の底に水蒸気を移すために使用された。ストリッパー容器の頂部の凝縮器は、ドライアイス/イソプロパノールで冷却したトラップに接続された。ストリッパー容器を閉じた後、ストリッピングプロセスが開始され ( 水蒸気がストリッパー容器の中に移され )、シクロヘキサンがすべてストリッピング容器から除去されるまで、続けられた。シクロヘキサン、末端変性剤 1 の流出反応生成物および水がトラッピングされ、GC - MS によって分析された。結果を次に示す。

10

対照試料 ( 乾燥シクロヘキサン中の変性剤 1 ) : シラノール 1 0 . 5 ppm

水蒸気ストリッピング実験の後に回収されたシクロヘキサン : シラノール 1 64 ppm

#### 【 0 2 1 6 】

鎖末端変性ポリマーからのシラノール 1 の調製 ( 下記の表 4 中の Ex . 1 )

実施例 1 のポリマー溶液 ( 物性は表 4 ~ 6 を参照 ; ポリマー調製は以下参照 ) は、既に 2 L の熱水を含む、上記の 10 L の実験室ストリッパー容器の中に入れた。ストリッパー容器を閉じた後、ストリッピングプロセスを開始した ( 水蒸気をストリッパー容器の中に移した )。シクロヘキサン、末端変性剤 1 の流出反応生成物および水をトラッピングし、GC - MS によって分析した。残った溶媒を含まないポリマーをストリッパー容器から抜き出し乾燥した。GC - MS 結果を下に示す。

20

対照試料 ( 乾燥したシクロヘキサン中の変性剤 1 ) : シラノール 1 0 . 5 ppm

水蒸気ストリッピング実験の後に回収されたシクロヘキサン : シラノール 1 64 ppm

#### 【 0 2 1 7 】

1 , 3 - ブタジエンとスチレンの共重合の手順 ( 実施例 1 - 3 )

共重合は、各々、二重壁の 20 リットルの鋼鉄製の反応器の中で行なった。反応器は、有機溶媒、モノマー、極性配位化合物、開始剤化合物または他の成分を添加する前に、まず窒素でバージした。重合反応器は、別段の記載がない限り、60 に調節した。次の成分を次の順に加えた。シクロヘキサン溶媒 ( 9000 グラム ) ; ブタジエンモノマー、スチレンモノマー、およびテトラメチルエチレンジアミン ( TMEDA )。混合物を 1 時間攪拌し、微量の水分または他の不純物を除去するために、n - ブチルリチウムで滴定した。滴定反応の完了の後に、20 mL シクロヘキサン溶媒で希釈した実施例 2 および実施例 3 のシラノール 1 の追加量を、ステンレス鋼製投与シリンダーを使用して、重合反応器の中に移した。その後、実施例 1 ~ 3 の重合反応を開始させるために、追加の n - ブチルリチウムを加えた。

30

#### 【 0 2 1 8 】

重合は、重合温度が 60 を超えないようにしながら、80 分間行なった。その後、ブタジエンモノマーの総量の 0 . 5 % を加え、続けてカップリング剤を加えた。混合物を 20 分間攪拌した。次に、ブタジエンモノマーの総量の 1 . 8 % を加え、続けて、別段の記載がない限り、鎖末端変性剤 1 の添加を加えた。重合プロセスを終了するために、45 分後に、100 mL のメタノールおよびポリマー用安定剤としての 5 g の IRGANOX 1520 を含む別の二重壁鉄鋼製反応器の中に、ポリマー溶液を移した。この混合物を 15 分間攪拌した。溶媒および他の揮発物を除去するために、生じたポリマー溶液を 1 時間水蒸気でストリッピングし、その後、70 のオーブンの中で 30 分間乾燥し、その後、さらに室温で 1 ~ 3 日間乾燥した。

40

#### 【 0 2 1 9 】

生じたポリマー組成物およびその物性のいくつかを、下の表 3 ~ 5 にまとめて示す。モノマー転化率 % およびポリマーミクロ構造を表 5 に示す。別段の記載がない限り、量はミリモルで表示される。特に別段の記載がない限り、実施例は同一の重合条件で調製した。

50

【 0 2 2 0 】

【 表 3 】

表 3 実施例の組成

EX.	シラノール1 (ミリモル)	シクロヘ キサン (モル)	鎖末端 変性剤 (ミリモル)	カップリン グ剤 (ミリモル)	ブタジエン (モル)	スチレン (モル)	TMEDA	n-ブチル リチウム (モル)
1	0	54.7	(1) 3.762	[TTC* 0.308]	12.97	1.81	8.88	4.52
2	2.21	54.7 + 19.1**	(1) 3.98	[TTC* 0.302]	12.98	1.80	8.87	4.43
3	6.23	54.7	(1) 3.87	[TTC* 0.305]	12.98	1.80	8.88	4.46

\* TTC…四塩化スズ — 未変性カップリング剤対照標準

\*\* 高い重合体粘度のためにポリマー鎖カップリングより前に加えた。

10

【 0 2 2 1 】

【 表 4 】

表 4 ポリマー分子量物性

EX.	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mp [g/mol]	Mp1 [g/mol]	Mp2 [g/mol]	カップリング 率 [%]	ムーニー 粘度 [MU]
1	455,789	314,113	296,572	1033823	738338	26.1	61.4
2*	1,017,915	616,355	607,916	1754912	—	44.0	94.8
3**	1,862,623	847,332	817,692	未測定	未測定	未測定	119

「未測定」は、値が測定されなかったことを意味する。

\* 開始剤を消費するシラノールは、より高い分子量のポリマー鎖を生じる。

\*\* 開始剤のほとんどを消費するシラノールは、さらに高い分子量のポリマー鎖および比較的低いモノマー転化率を生じる。

20

30

【 0 2 2 2 】

【 表 5 】

表 5 ポリマー構造およびモノマー転化率

EX.	ビニル含有量* [質量%]	スチレン含有量** [質量%]	モノマー転化率 [%]
1	63.61	21.0	99.9
2	62.3	21.2	97.8
3	62.8	21.0	2.7

\* コポリマーの全ポリブタジエン含有量を基準とした1, 2-ポリブタジエン単位の質量%。

\*\* (コポリマーの質量を基準とした) コポリマーのスチレン質量%

40

【 0 2 2 3 】

カップリング率

50

全カップリング率（C R（全体））は、すべてのカップリングしたポリマーおよびカップリングしていないポリマーの質量分率の合計を含む全ポリマー質量に対するカップリングしたポリマーの質量分率の合計を表わす。全カップリング率は、下に示されるように、計算される。

$$C R（全体） = \left( \begin{array}{l} \text{すべてのカップリングしたピークの面積分率 [ 最も高いインデックスを付けられたピーク最大値を有するピークに対する最大 } M p 2 \text{ を有するピーク ] } \\ \text{すべてのピークの面積分率 [ 最も高いインデックスを付けられたピーク最大値を有するピークに対するピーク最大の } M p 1 \text{ を有するピーク ] } \end{array} \right) /$$

【 0 2 2 4 】

ビニルおよびスチレン含有量の測定

10

スチレン - ブタジエンコポリマー中の結合スチレンの I R 測定については、4 つの吸収帯を観察した。

a )  $966 \text{ cm}^{-1}$  のトランス - 1 , 4 - ポリブタジエン単位のための吸収帯、

b )  $730 \text{ cm}^{-1}$  のシス - 1 , 4 - ポリブタジエン単位の吸収帯、

c )  $910 \text{ cm}^{-1}$  の 1 , 2 - ポリブタジエン単位の吸収帯、および  $700 \text{ cm}^{-1}$  の結合スチレン（スチレン芳香族結合）の吸収帯。

吸収帯高さは適切な吸光係数に従って標準化し、全体が 100 % になるようにする。標準化は  $^1\text{H}$  - および  $^{13}\text{C}$  - NMR によって行なう。スチレン含有量は、あるいは、NMR 法（NMR（ブルーカー・アナリティック社の A V A N C E 400 装置（ $^1\text{H} = 400 \text{ MHz}$ ;  $^{13}\text{C} = 100 \text{ MHz}$ ）、 $\text{CDCl}_3$ ））によって測定した。

20

【 0 2 2 5 】

ポリマー固形分測定によるモノマー転化率

最終のポリマー溶液の固形分は、熱重量法の適用によって測定した。

固形分測定： ポリマー溶液を既知の質量のアルミニウム皿の上に置き、秤量し、その後、HR73 METTLER TOLDOハロゲン水分分析計の中に入れる。そこで、溶媒を、赤外線を使用して、 $140^\circ\text{C}$  の温度で蒸発させる。分析計は50秒ごとにサンプル質量を測定した。連続する5回の値が1mgを超える差がなくなったときに、測定を終了する。この時点で、ポリマー試料の質量は一定であるとみなされ、最終のポリマー試料の質量を測定するために、ポリマーを再び秤量する。

【 0 2 2 6 】

30

固形分の測定のために次の計算を行なう。

固形分 = 乾燥したポリマーの量 / ポリマー溶液の量  $\times 100$

重合実験の結果として形成されたポリマー（ポリマー収率と呼ばれる。）は、次の計算によって固形分から計算される。

ポリマー収率 = ( 重合容器に加えられたすべての成分の合計量  $\times$  固形分 ) / 100

【 0 2 2 7 】

モノマー転化率は次の計算に従って計算される。

モノマー転化率 = ( ポリマー収率 / 重合反応器の中に投入されたモノマーの合計量 )  $\times 100$

【 0 2 2 8 】

40

実施例 1（表 4 参照）の重合は、対照の重合を表わす。2.21 ミリモルの低いシラノール 1 濃度（実施例 2）は、ポリマー分子量の著しい増加につながり、たとえば平均分子量  $M_w$  が 455,785 g / モルから 100 万 g / モル超に増加する。重合中に存在するシラノール 1 のさらなる著しい増加（実施例 3）は、重合活性剤のほとんど完全な不活性化につながる。したがって、実施例 3 によれば、重合はほとんど起こらない（モノマー転化率はわずか 2.7 %。表 6 参照）。

【 0 2 2 9 】

アルミナの使用によるシラノールの除去

適用されるアルミナ、タイプ 507C 中性（ブロックマン（Brockmann）によるカラムクロマトグラフ吸着分析用酸化アルミニウム）を C A M A G C h e m i e E r z e u

50

gnisse und Adsorptionstechnik AGから購入した。

507C中性タイプアルミナの粒子サイズ：0.040～0.160mm

507C中性タイプアルミナの平均孔径：6nm

507C中性タイプアルミナのpH値：100g/L-H<sub>2</sub>O(20)で6.5～7.5(スラリー)

#### 【0230】

##### アルミナ活性化 - 基本手順

アルミナ507C中性(100g)をオーブンの中で250で3時間加熱した。その後、アルミナを熱い「250mL丸底ガラス容器」の中に注入し、その後、容器を密閉し、真空ラインにつないだ。減圧(-0.5mbar)でアルミナを室温(20～24)に冷却し、その後、グローブボックスシステムの中に移した。そこで、アルミナ含有容器を窒素でバージした。その後、活性アルミナ含有容器を密閉し、窒素雰囲気で貯蔵した。

10

#### 【0231】

500mLのシュレンク(Schlenk)容器をまず窒素でバージした後、200gのシクロヘキサンおよび20.5mgのシラノール1、シラノール2、シラノール3またはヘキサメチルジシロキサンを添加した。その溶液を5分間攪拌した。その後、溶液の0.5mLのアリコート(対照試料a)をGC-MS測定のために抜き出した。その後、活性アルミナ(10g)をシュレンク容器の中に加えた。その後、懸濁液をさらに5分間攪拌し、第2のアリコート(試料b)をシュレンク容器から抜き出した。次に、シュレンク容器の内容物をさらに5分間攪拌した後、第3のアリコート(試料c)をシュレンク容器から抜き出した。すべての試料のアリコートは、目を見た限り、アルミナを含んでいなかった。その後、個々のシラノール試料濃度をGC-MSによって測定した。結果を下に示す。

20

#### 【0232】

##### シラノール1(トリエチルシラノール)の除去

対照試料a) シラノール1 88ppm

接触時間5分の試料b) シラノール1 < 1ppm

接触時間20分の試料c) シラノール1 < 1ppm

#### 【0233】

##### シラノール2(トリヘキシルシラノール)の除去

対照試料a) シラノール2 92ppm

接触時間5分の試料b) シラノール2 < 1ppm

接触時間20分の試料c) シラノール2 < 1ppm

30

#### 【0234】

##### シラノール3(tert-ブチルジメチルシラノール)の除去

対照試料a) シラノール3 89ppm

接触時間5分の試料b) シラノール3 < 1ppm

接触時間20分の試料c) シラノール3 < 1ppm

#### 【0235】

##### ヘキサメチルジシロキサンの除去

対照試料a) ヘキサメチルジシロキサン 112ppm

接触時間5分の試料b) ヘキサメチルジシロキサン 108ppm

接触時間20分の試料c) ヘキサメチルジシロキサン 108ppm

40

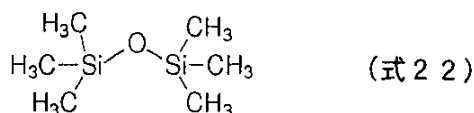
#### 【0236】

ヘキサメチルジシロキサンは、下記の式22によって表わされる。

#### 【0237】



## 【化 17】



## 【0238】

10

上記の結果に示されるように、シラノール溶液の活性アルミナとの接触は溶液相中のシラノールの量を著しく減らした。例えばヘキサメチルジシロキサンのような、類似の構造であるが Si-OH 基を欠く化合物は、選択された活性アルミナでは除去されなかった。

## 【0239】

再生されたアルミナの効率

実験 Ex. No. 1a (表 6 参照)

アルミナ (C A M A G 507C 中性) を、シュレンク容器の中で、上に記載したように活性化した。その後、別のシュレンク容器の中で、シラノール 1 (21.0 mg) を 200 g のシクロヘキサンに加え、その溶液を 5 分間撹拌した。その後、溶液の 0.2 mL のアリコート (アルミナとの接触の前の対照試料 1a) を、GC-M S 測定のために抜き出し、それを試料 S. No. 1a-1 で表わす。その後、活性アルミナ (2.5 g) を、記載された「200 g のシクロヘキサンの中に 21.0 mg のシラノール 1」を含むシュレンク容器の中に加えた。その後、懸濁液をさらに 5 分間撹拌し、第 2 のアリコート (試料 1a、アルミナとの接触の後の試料) を、GC-M S 測定のためにシュレンク容器から抜き出した (S. No. 1a-2)。

20

## 【0240】

実験 Ex. No. 2a および 2b 用の「再生されたアルミナ」の調製

第 2 のシュレンク容器をまず窒素でパージした後、試料 1a-2 の調製のために使用したのと同じ「充填活性化 C A M A G 507-C 中性」5 g を添加した。その後、シュレンク容器の中のアルミナを、容器の中に加えた 15 g のシラノール 1 で完全に覆い、その混合物を 3 日間貯蔵した。3 日後にシラノール 1 を低圧 (減圧) で除去し、乾燥したアルミナを、上に記載したように、再び活性化した。

30

## 【0241】

実験 Ex. No. 2a (表 6 参照)

その後、再活性化されたアルミナ (2.5 g) を Ex. No. 2a 用に使用した。

純粋なシクロヘキサン (添加されたシラノール 1 を含まないシクロヘキサン) 中のシラノール 1 の濃度は、再活性化されたアルミナにシクロヘキサンを添加する前に、GC-M S 測定を用いて測定した (試料 S. No. 2a-1)。その後、再活性化されたアルミナ 2.5 g、続いてシクロヘキサン 80 g を、シュレンク容器に加えた。その溶液を 5 分間撹拌した。その後、その溶液の 0.5 mL のアリコートを、GC-M S 測定用に抜き出した (試料 S. No. 2a-2)。その後、シクロヘキサン溶媒を低圧および 30 の温度を用いて除去した。生じた溶媒を含まないアルミナを、実験 Ex. No. 2b 用に使用した。

40

## 【0242】

実験 Ex. No. 2b (表 6 参照)

シクロヘキサン (80 g) およびシラノール 1 (20.5 mg) をシュレンク容器に加えた。その溶液を 5 分間撹拌した。その後、その溶液 (試料 S. No. 2b-1) の 0.5 mL のアリコートを、GC-M S 測定用に抜き出した。その後、記載された「80 g のシクロヘキサン中の 20.5 mg のシラノール 1」の溶液を、実験 Ex. No. 2a の完了の後に得られた再活性化されたアルミナに加えた。その溶液を 5 分間撹拌した。その後

50

、その溶液の 0.5 mL のアリコートをし、GC - MS 測定用に抜き出した（試料 S. No. 2b-2）。

【0243】

試料アリコートはすべて、目で見ただけで、アルミナを含んでいなかった。個々のシラノール試料濃度を GC - MS によって測定した。結果を、下記の表 7 に示す。

【0244】

【表 6】

表 6 活性化または再生されたアルミナで処理する前と後のシクロヘキサンの分析

実験No.	アルミナ <sup>2</sup> [g] <sup>4</sup>	アルミナ <sup>2</sup> と接触させた後のシラノール 1 [ppm] <sup>3</sup>	アルミナ <sup>2</sup> と接触させる前のシラノール 1 <sup>*</sup> [ppm] <sup>1</sup>
Ex. No. 2a	2.5 再活性化 <sup>***</sup>	<1 S. No. 2a-2	0 (0mg) <sup>**</sup> S. No. 2a-1
Ex. No. 2b	2.5 再活性化 <sup>***</sup>	50 (4mg) S. No. 2b-2	256 (20.5mg) <sup>**</sup> S. No. 2b-1
Ex. No. 1a	2.5 <sup>***</sup>	<1 (0.2ppm) S. No. 1a-2	105 (21.0mg) <sup>*</sup> S. No. 1a-1

<sup>\*</sup> 200 g のシクロヘキサンに希釈されたシラノール 1 の量

<sup>\*\*</sup> 80 g のシクロヘキサンに希釈されたシラノール 1 の量

<sup>\*\*\*</sup> 15 g のシラノール 1 に 3 日間曝露した後に再活性化されたアルミナ

<sup>\*\*\*\*</sup> 以前にシラノール 1 に曝露されていない活性アルミナ

<sup>1</sup> ppm は、アルミナの添加前のシクロヘキサンの記述された秤量された量に加えられたシラノール 1 の秤量された量から計算した、シクロヘキサン 100 万部当たりのシラノール 1 の部を意味する。

<sup>2</sup> 各々の試料については、タイプ CAMAG 507C 中性を使用した。

<sup>3</sup> ppm は、シラノール 1 のシクロヘキサン溶液をアルミナ 2.5 g に 5 分間曝露した後にガスクロマトグラフィー (GC) によって測定した、シクロヘキサン 100 万部当たりのシラノール 1 の部を意味する。

<sup>4</sup> g はグラムの単位である。

S. は試料を意味する。

【0245】

ほとんど同一の量のシラノール 1 を再活性化アルミナと接触させたが、このアルミナとの接触の後には、増加したシラノール 1 濃度が観察された。この観察は、アルミナの再活性化の後には、少なくともいくらかのアルミナ表面 - OH 基が、シラノール 1 との反応に利用できなくなったことを示す。

【0246】

1 つのアルミナ源の異なる pH 等級

1 つのアルミナ源の異なる pH 等級について、シラノール除去効率を、下記に記載するような手順を適用して、調べた（表 7 参照）。

（蒸留されかつ乾燥された）純粋なシクロヘキサンのシラノール 3 濃度を測定した（試料 S. No. 6-1）。500 mL のシュレンク容器をまず窒素でパージした後、シクロヘキサン 200 g およびアルミナを添加した。その溶液を 5 分間攪拌した。その後、その溶液の 0.5 mL のアリコート（試料 S. No. 6-2）を、GC - MS 測定用に抜き出した。試料 S. No. 6-2 は、試料 S. No. 3-2、S. No. 4-2 および S. No. 5-2 のための対照であり（表 8 参照）、シラノールが添加されなかったときは、シラノールを検出することができなかったことを実証した。実験 Ex. No. 3、Ex. No. 4 および Ex. No. 5 については、異なったシラノール 3 濃度を 200 g のシクロヘキサンに加えた。シラノール 3 のシクロヘキサン溶液をアルミナと接触させる前のシラノール濃度 (ppm) は、秤量された量のシクロヘキサンに加えられたシラノールの秤量

された量から計算した（計算値 V. No. 3 - 1 ; V. No. 4 - 1 および V. No. 5 - 1）。その後、活性アルミナ（2.5 g、塩基性、酸性、または中性）をシュレンク容器の中に加えた。その後、懸濁液をさらに5分間攪拌し、アリコート（試料 S. No. 3 - 2、S. No. 4 - 2 または S. No. 5 - 2）を、シュレンク容器から抜き出した。試料アリコートはすべて、目を見た限り、アルミナを含んでいなかった。その後、個々のシラノール3濃度はGC - MSによって測定した。その結果を、アルミナの量とタイプおよびシラノール3の量とともに、下記の表7に示す。

【0247】

塩基性、酸性または中性のアルミナを使用してシラノール3を除去した結果は、シラノールの吸着に大きな違いがないことを示す。異なるアルミナ等級は、水の中で異なるpH値を与えた。

【0248】

【表7】

表7 シラノール3の除去

実験No.	アルミナ [g] <sup>3</sup>	アルミナと接触させた後のシラノール3 [ppm] <sup>1</sup>	アルミナと接触させる前のシラノール3 [ppm] <sup>2</sup>
Ex. No. 6	2.5 <sup>**</sup>	<1 S. No. 6-2	0 (0mg) <sup>*</sup> S. No. 6-1
Ex. No. 5	2.5 <sup>**</sup>	48 (9.6mg) S. No. 5-2	250 (50mg) <sup>*</sup> V. No. 5-1
Ex. No. 4	2.5 <sup>***</sup>	58 (11.6mg) S. No. 4-2	250 (50mg) <sup>*</sup> V. No. 4-1
Ex. No. 3	2.5 <sup>***</sup>	62 (12.4mg) S. No. 3-2	250 (50mg) <sup>*</sup> V. No. 3-1

<sup>1</sup> ppmは、シラノール3のシクロヘキサン溶液をアルミナ2.5gに5分間曝露した後にガスクロマトグラフィー（GC）によって測定した、シクロヘキサン100万部あたりのシラノール3の部を意味する。

シラノール3は200gのシクロヘキサンの中で測定した。

<sup>2</sup> ppmは、アルミナの添加前のシクロヘキサン200gに加えられたシラノール3の秤量された量から計算した、シクロヘキサン100万部あたりのシラノール3の部を意味する。

<sup>3</sup> gはグラムの単位である。

<sup>\*</sup> シラノール3の量 (mg)

<sup>\*\*</sup> タイプCAMAG 507C 中性

<sup>\*\*\*</sup> タイプCAMAG 5016-A-1 (pH: 9.5) 塩基性

<sup>\*\*\*\*</sup> タイプCAMAG 504-C-1 (pH: 4.5) 酸性

S. は試料を意味する。

V. は計算値を意味する。

【0249】

異なるアルミナ源

4つのアルミナ試料について、100gのシクロヘキサン中で、シラノール「50mg」に対してアルミナ「2.5g、5.0gまたは10g」の比を使用して、シラノール（tert - ブチルジメチルシラノール）の除去を試験した。結果を表8に示す。1つのアルミナ試料については、100gのシクロヘキサン中で、シラノールに対するアルミナの比が50mgに対して10gで、シラノール（トリメチルシラノール）の除去を試験した。結果を表8に示す。

【0250】

アルミナ活性化（上に報告したようなCAMAG 507Cの類似の活性化）：

a) 200 で4時間加熱、

- b) 減圧下で室温に冷却、そして  
c) 窒素雰囲気下で貯蔵および取り扱い。

【0251】

アルミナCAMAG-507-Cが最も良好なシラノール除去を示した。アルミナUOP AZ-300(吸着剤7×14)は非常に良好なシラノール除去を示した。

【0252】

【表8】

表8 異なる活性アルミナ源で処理した後のシラノール含有シクロヘキサンの分析

アルミナのタイプ	アルミナ [g]	アルミナで処理した 後のtert-ブチルジメ チルシラノール(GC で測定) [ppm]/[mg]	アルミナで処理する 前のtert-ブチルジメ チルシラノール(計算 値) [ppm]/[mg]
CAMAG-507-C中性	2.5	30/6	250/50.0*
UOP D-201活性アルミナ****	2.5	259/51.8	250/50.0*
UOP D-201活性アルミナ****	5.0	182/36.4	250/50.0*
UOP AZ-300吸着剤***	5.0	166/33.2	250/50.0*
UOP CG-731吸着剤	5.0	178/35.6	250/50.0*
UOP9139A活性アルミナ	5.0	216/43.2	250/50.0*
対照(アルミナ無し)		481/48.1	500/50.0**
UOP D-201活性アルミナ****	10.0	102/10.2	500/50.0**
UOP-AZ-300吸着剤***	10.0	48/4.8	500/50.0**
UOP-CG-731	10.0	119/11.9	500/50.0**
UOP 9139A活性アルミナ	10.0	246/24.6	500/50.0**
アルミナ [g]	アルミナ [g]	アルミナで処理した 後のトリメチルシラ ノール(GCで測定) [ppm]/[mg]	アルミナで処理する 前のトリメチルシラ ノール(計算値) [ppm]/[mg]
対照(アルミナ無し)		519/51.9	500/50.0***
UOP AZ-300吸着剤***	10.0	6/0.6	500/50.0***

\* 200 gのシクロヘキサンに溶かしたtert-ブチルジメチルシラノール。アルミナ添加後に5分間攪拌

\*\* 100 gのシクロヘキサンに溶かしたtert-ブチルジメチルシラノール。アルミナ添加後に10分間攪拌

\*\*\* 100 gのシクロヘキサンに溶かしたトリメチルシラノールの量。アルミナ添加後に10分間攪拌

\*\*\*\* 7×14メッシュ(2.8mm×1.4mm)(名目上1/16インチ)

\*\*\*\*\* 7×12メッシュ(2.8mm×1.4mm)(名目上1/16インチ)

【0253】

UOPからのUOP AZ-300吸着剤7×14等級の情報

a) MSDS情報

酸化アルミニウム含有量 < 90質量%

ゼオライト含有量 < 30質量%

水 < 15質量%

【0254】

UOPからのUOP 9139 A活性アルミナ等級の情報

a) MSDS情報

酸化アルミニウム含有量 < 95質量%

酸化ナトリウム含有量 < 15質量%

水 < 15 質量%

【0255】

UOPからのUOP D - 201 活性アルミナ 7 × 12 等級の情報

a) MSDS 情報

酸化アルミニウム含有量 < 95 質量%

水 < 15 質量%

【0256】

UOPからのUOP CG - 731 活性アルミナ 7 × 12 等級の情報

a) MSDS 情報

酸化アルミニウム含有量 (質量%) < 95

水 (質量%) < 15

酸化ナトリウム (質量%) < 10

【0257】

本発明は先の具体的な実施態様を通してある程度詳細に記載してきたが、この詳細は主に例証のためのものである。次の特許請求の範囲に記載された発明の精神および範囲から外れずに、当業者は多くの変形および修正をすることができる。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ティーレ, スフェン

ドイツ連邦共和国, 0 6 1 2 0 ハレ, カウツヘンペーク 2

(72)発明者 ベーム, ヨヒェン

ドイツ連邦共和国, 7 7 8 3 3 オッテルスバイアー, グーテンベルクシュトラーセ 5 セー

(72)発明者 ヤンチュ, ノルベルト

ドイツ連邦共和国, デー - 0 6 1 2 8 ハレ, カイザースラウテルラー シュトラーセ 5 2 アー

(72)発明者 ベルント, クリステリアネ

ドイツ連邦共和国, 0 6 1 9 8 ザルツミュンデ, ジーパルクシュトラーセ 7

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開昭62-179506(JP, A)

特開平10-087838(JP, A)

特開2005-350673(JP, A)

特開平08-319352(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4