

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6724018号
(P6724018)

(45) 発行日 令和2年7月15日 (2020.7.15)

(24) 登録日 令和2年6月26日 (2020.6.26)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 9/00 (2006.01)	C O 8 L 9/00
C O 8 F 4/46 (2006.01)	C O 8 F 4/46
C O 8 C 19/00 (2006.01)	C O 8 C 19/00
B 6 O C 1/00 (2006.01)	B 6 O C 1/00 A
C O 8 L 15/00 (2006.01)	B 6 O C 1/00 B
請求項の数 27 (全 67 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-536834 (P2017-536834)	(73) 特許権者	510288530
(86) (22) 出願日	平成27年12月30日 (2015.12.30)		トリンゼオ ヨーロッパ ゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2018-507282 (P2018-507282A)		ミット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成30年3月15日 (2018.3.15)		スイス国, ツェーハー 8810 ホルゲ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/081416		ン, ツガーシュトラッセ 231
(87) 国際公開番号	W02016/113115	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成28年7月21日 (2016.7.21)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成30年12月14日 (2018.12.14)	(74) 代理人	100123582
(31) 優先権主張番号	15151112.8		弁理士 三橋 真二
(32) 優先日	平成27年1月14日 (2015.1.14)	(74) 代理人	100173107
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 胡田 尚則
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊
		最終頁に続く	

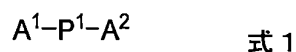
(54) 【発明の名称】 機能化弾性ポリマー組成物、その製造方法及びその架橋ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 1 に記載の修飾ポリマー及び式 2 に記載の修飾ポリマーを含むポリマー組成物であって、

【化 1】

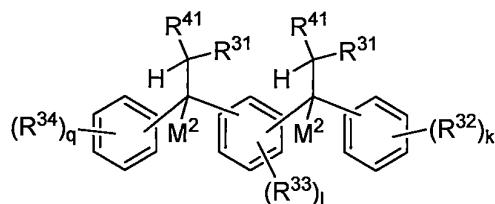


【化 2】



但し、 P^1 及び P^2 はそれぞれ独立に、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物より選択される 1 種または複数種の重合可能なモノマーのアニオン重合により得ることができるポリマー鎖であり、但し、各ポリマー鎖 P^1 及び P^2 は、少なくとも 40 重量%の前記共役ジエンの重合によって得られる繰り返し単位を含有し、少なくともポリマー鎖 P^1 のための

前記アニオン重合が、以下の式 9 a の化合物の存在下で行われ、
【化 3】



式 9 a

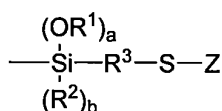
10

但し、各 R^{31} は独立に水素、 $(C_1 \sim C_{10})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{12})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキルより選択され、各 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} は独立に水素、 $(C_1 \sim C_{18})$ アルキル及び $(C_1 \sim C_{18})$ アルコキシより選択され、各 R^{41} は独立に $(C_1 \sim C_{100})$ アルキル及び $(C_2 \sim C_{100})$ アルケニルより選択され、各 R^{41} は任意選択で 1～3 の $(C_6 \sim C_{12})$ アリール基により置換され、また任意選択で、共役ジエン並びに芳香族ビニル化合物より選択される 25 までのモノマー単位からなるオリゴマー鎖を介して、式 9 a の骨格に結合し、各 M^2 は独立にリチウム、ナトリウム及びカリウムより選択され、k、l、及び q は独立に 0、1、2 及び 3 より選択される整数であり、

20

A^1 、 A^2 及び A^3 は独立に以下の式 3～式 8 より選択され、

【化 4】



式 3

但し、各 R^1 は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキルより選択され、
各 R^2 は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキルより選択され、

30

a 及び b は独立に 0、1 及び 2 より選択される整数、但し $a + b = 2$ であり、

R^3 は独立に 2 個の $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、2 個の $(C_6 \sim C_{18})$ アリール、2 個の $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキル及び $-R^4-O-R^5-$ より選択され、但し R^4 及び R^5 は独立に 2 個の $(C_1 \sim C_6)$ アルキルより選択され、

Z は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール、 $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキル、 $(C=S)-S-R^6$ より選択され、但し R^6 は $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキル、並びに $-M^1(R^7)_c(R^8)_d$ より選択され、

但し、 M^1 はケイ素またはスズであり、

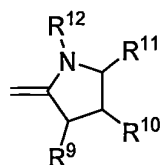
40

各 R^7 は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキルより選択され、

各 R^8 は独立に $-S-R^3-Si(OR^1)_r(R^2)_s$ より選択され、但し R^1 、 R^2 及び R^3 は前記式 3 に対して定義される通りであり、r は独立に 1、2 及び 3 より選択される整数、s は独立に 0、1 及び 2 より選択される整数、但し $r + s = 3$ であり、

c は独立に 2 及び 3 より選択される整数、d は独立に 0 及び 1 より選択される整数、但し $c + d = 3$ であり、

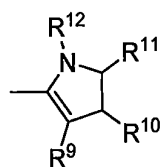
【化 5】



式 4

【化 6】

10

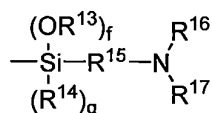


式 5

但し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は独立に水素、 $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{16})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{16})$ アラルキルより選択され、

20

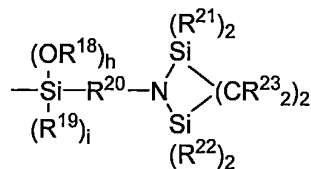
【化 7】



式 6

【化 8】

30



式 7

但し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{18} 及び R^{19} は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキルより選択され、

R^{15} 及び R^{20} は独立に 2 価の $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、2 価の $(C_6 \sim C_{18})$ アリール、2 価の $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキル及び $-R^{24}-O-R^{25}-$ より選択され、但し R^{24} 及び R^{25} は独立に 2 価の $(C_1 \sim C_6)$ アルキルより選択され、

40

R^{16} 及び R^{17} は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル及び $-SiR^{26}R^{27}R^{28}-$ より選択され、但し、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキルより選択され、

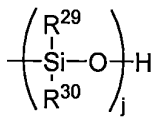
各 R^{21} 及び R^{22} は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキルより選択され、

各 R^{23} は独立に水素および $(C_1 \sim C_6)$ アルキルより選択され、

f 、 g 、 h 及び i は独立に 0、1 及び 2 より選択される整数、但し $f + g = 2$ 及び $h + i = 2$ であり、

50

【化 9】



式 8

但し、各 R^{29} 及び R^{30} は独立に ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$) アルキル、($\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$) アリール、($\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$) アラルキル及びビニルより選択され、

j は $1 \sim 200$ より選択される整数であり、

前記式 1 のポリマーの量が式 1 のポリマーと式 2 のポリマーの合計量を基準として $15 \sim 85$ モル%である、前記ポリマー組成物。

【請求項 2】

前記式 9 a の化合物において、前記 25 までのモノマー単位からなるオリゴマー鎖が、1, 3-ブタジエン及びイソプレンより選択される共役ジエンをモノマー単位として含む、請求項 1 記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

前記式 9 a の化合物において、前記 25 までのモノマー単位からなるオリゴマー鎖が、スチレン及びジビニルベンゼンより選択される芳香族ビニル化合物をモノマー単位として含む、請求項 1 記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

(i) 前記式 1 のポリマー及び式 2 のポリマーを製造するために用いられる重合プロセスの結果として添加されるまたは形成される成分、及び

(ii) 前記重合プロセスからの溶媒除去の後に残留する成分より選択される 1 種または複数種の更なる成分を含む、請求項 1 記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

前記 1 種または複数種の更なる成分が、伸展油、安定剤及び式 1 のポリマーまたは式 2 のポリマーではない更なるポリマーより選択される、請求項 4 記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

1 種または複数種の充填剤、式 1 のポリマーまたは式 2 のポリマーではない 1 種または複数種の更なるポリマー、及び 1 種または複数種の架橋剤より選択され、前記重合プロセスの後に添加される 1 種または複数種の成分を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

1 種または複数種の架橋剤を含む、請求項 6 記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

前記式 1 のポリマー及び式 2 のポリマーが、存在するポリマーの少なくとも 15 重量%を構成する、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 9】

前記式 1 のポリマー及び式 2 のポリマーが、存在するポリマーの少なくとも 30 重量%を構成する、請求項 8 記載のポリマー組成物。

【請求項 10】

A^1 、 A^2 及び A^3 が、独立に、請求項 1 に規定される式 3 から選択される、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 11】

前記式 9 a の化合物において

M^2 がリチウムであり、

R^{41} が ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$) アルキルより選択され、

各 R^{31} が独立に水素及び ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$) アルキルより選択され

R^{32} と R^{34} とが同一であり、且つ水素及び ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$) アルキルより選択され

、各 R^{33} が独立に水素及び ($C_1 \sim C_{18}$) アルキルより選択される、
請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 12】

前記式 9 a の化合物において

各 R^{31} が水素である、

請求項 11 に記載のポリマー組成物。

【請求項 13】

P^1 及び P^2 がそれぞれ独立に、ブタジエンのホモポリマー及びイソプレンのホモポリマー、ブタジエン及びイソプレン、ブタジエン及びスチレン、並びにイソプレン及びスチレンのランダムまたはブロックコポリマー、並びにブタジエン、イソプレン及びスチレンのランダムまたはブロックターポリマーより選択される、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

10

【請求項 14】

芳香族ビニルモノマーが、ポリマー P^1 及びポリマー P^2 の 2～55 重量%を構成する、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

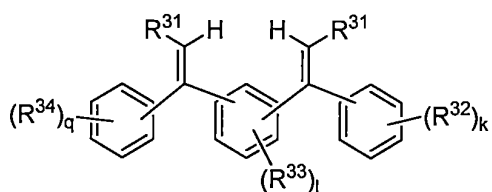
【請求項 15】

請求項 1～14 のいずれか 1 項に規定されるポリマー組成物の製造方法であって、

i) 以下の式 9

【化 10】

20



式 9

(但し、各 R^{31} は独立に水素、($C_1 \sim C_{10}$) アルキル、($C_6 \sim C_{12}$) アリール及び ($C_7 \sim C_{18}$) アラルキルより選択され、各 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} は独立に水素、($C_1 \sim C_{18}$) アルキル及び ($C_1 \sim C_{18}$) アルコキシより選択され、 k 、 l 、及び q は独立に 0、1、2 及び 3 より選択される整数である) の化合物を、

30

以下の式 10

【化 11】

M^2-R^{41}

式 10

(但し、 M^2 はリチウム、ナトリウム及びカリウムより選択され、 R^{41} は ($C_1 \sim C_{100}$) アルキル及び ($C_2 \sim C_{100}$) アルケニルより選択され、各 R^{41} は任意選択で 1～3 の ($C_6 \sim C_{12}$) アリール基により置換され、また任意選択で、共役ジエン並びに芳香族ビニル化合物より選択される 25 までのモノマー単位からなるオリゴマー鎖を介して、 M^2 に結合する) の化合物と反応させることによって得ることができる重合開始剤混合物を、

40

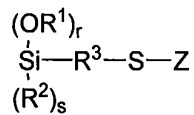
共役ジエン及び芳香族ビニル化合物より選択される 1 種または複数種の重合可能なモノマーと反応させてリビングポリマー鎖を得るステップであり、

前記リビングポリマー鎖が、少なくとも 40 重量%の前記共役ジエンの重合によって得られる繰り返し単位を含有し、

式 10 の化合物の式 9 の化合物に対するモル比が 1 : 1～8 : 1 の範囲である前記ステップと、

50

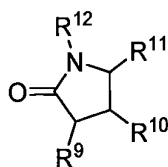
i i) 前記ステップ i) のリビングポリマー鎖を、以下の式 1 1 ~ 式 1 5
【化 1 2】



式 1 1

(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Z 、 r 及び s は、請求項 1 における式 3 に対して定義される
通りである)、

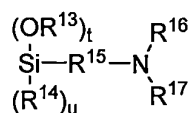
【化 1 3】



式 1 2

(但し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、請求項 1 における式 4 に対して定義される
通りである)、

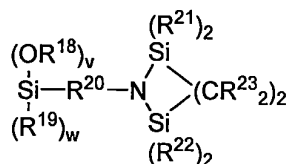
【化 1 4】



式 1 3

(但し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、請求項 1 における式 6 に対して
定義される通りであり、 t は 1、2 及び 3 より選択される整数、 u は 0、1 及び 2 より選
択される整数、但し $t + u = 3$ である)、

【化 1 5】



式 1 4

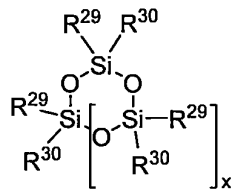
(但し、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、請求項 1 における式 7
に対して定義される通りであり、 v は 1、2 及び 3 より選択される整数、 w は 0、1 及び
2 より選択される整数、但し $v + w = 3$ である)、

20

30

40

【化 1 6】



式 1 5

(但し、 R^{29} 及び R^{30} は、請求項 1 における式 8 に対して定義される通りであり、 x は 1 ～ 6 より選択される整数である)

の化合物より選択される 1 種または複数種の連鎖末端修飾剤と反応させるステップであり、

式 1 1 ～ 式 1 5 の連鎖末端修飾剤が、

(i) 式 1 0 の化合物の式 9 の化合物に対するモル比が 1 : 1 ～ 2 . 1 : 1 の範囲であるときには、式 1 0 の化合物のモル当たり 0 . 1 5 ～ 0 . 8 5 モル、

(i i) 式 1 0 の化合物の式 9 の化合物に対するモル比が 2 . 1 : 1 超 ～ 8 : 1 の範囲であるときには、式 1 0 の化合物のモル当たり 0 . 5 ～ 3 モル

の合計量で用いられる前記ステップと

を含む、前記ポリマー組成物の製造方法。

【請求項 1 6】

前記式 1 0 の化合物において、前記 2 5 までのモノマー単位からなるオリゴマー鎖が、1 , 3 -ブタジエン及びイソプレンより選択される共役ジエンをモノマー単位として含む、請求項 1 5 記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 1 7】

前記式 1 0 の化合物において、前記 2 5 までのモノマー単位からなるオリゴマー鎖が、スチレン及びジビニルベンゼンより選択される芳香族ビニル化合物をモノマー単位として含む、請求項 1 5 記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 1 8】

前記式 9 の化合物において、

各 R^{31} が独立に水素及び ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルより選択され

R^{32} と R^{34} とが同一であり、且つ水素及び ($C_1 \sim C_{18}$) アルキルより選択され

、各 R^{33} が独立に水素及び ($C_1 \sim C_{18}$) アルキルより選択され、

前記式 1 0 の化合物において、

M^2 がリチウムであり、

R^{41} が ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルより選択される、

請求項 1 5 記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 1 9】

前記式 9 の化合物において、

各 R^{31} が水素である、

請求項 1 8 記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 2 0】

前記式 1 0 の化合物と前記式 9 の化合物との間のモル比が、1 . 5 : 1 ～ 8 : 1 の範囲である、請求項 1 5 ～ 1 9 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 2 1】

前記式 1 0 の化合物の前記式 9 の化合物に対するモル比が、2 . 1 : 1 超 ～ 7 : 1 の範囲である、請求項 1 5 ～ 2 0 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 2 2】

前記 1 種または複数種の連鎖末端修飾剤が、請求項 1 4 において規定される式 1 1 の化

10

20

30

40

50

合物より選択される、請求項 1 5 ～ 2 1 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 2 3】

ランダム化剤及びカップリング剤より選択される 1 種または複数種が添加される、請求項 1 5 ～ 2 2 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 2 4】

前記カップリング剤がジビニルベンゼンである、請求項 2 3 記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 2 5】

請求項 7 に規定されるポリマー組成物を架橋することによって得られる架橋ポリマー組成物。

【請求項 2 6】

請求項 2 5 に規定される架橋ポリマー組成物から形成される少なくとも 1 の構成部材を備える物品。

【請求項 2 7】

タイヤ、タイヤトレッド、タイヤサイドウォール、自動車部品、履物部材、ゴルフボール、ベルト、ガスケット、シール材またはホースである、請求項 2 6 記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、弾性ポリマー組成物及びその製造方法に関する。上記ポリマー組成物は、片末端修飾共役ジエン（コ）ポリマーと両末端修飾共役ジエン（コ）ポリマーとを組み合わせで含む。上記ポリマー組成物は、比較的低いヒステリシス損、良好なグリップ性及び低い発熱性を有する、加硫された、従って架橋された弾性組成物の製造に有用である。かかる組成物は、低発熱性及び低燃料消費性を、例えば、良好なウェットグリップ性、氷上グリップ性、耐磨減性、引張強さ及び優れた成型性などの他の物理的並びに化学的特性の良好なバランスと共に併せもつタイヤトレッドを始めとする、多くの物品において有用である。

【背景技術】

【0002】

ゴム加硫物のヒステリシスエネルギー損は、一般的に自由なポリマー末端の数に関係する。例えば、高分子量のポリマーは、末端基の重量含有率が小さくなり、低いヒステリシス損を有するが、ゴムコンパウンドの成型性も低下してしまう。充填剤と相互作用するのに適した極性基による連鎖末端の機能化は、自由な連鎖末端の量を減少させ、通常はヒステリシスを低減する。しかしながら、大きな量の連鎖末端－充填剤相互作用は、コンパウンドの加工性を大きく低下させる。

【0003】

アニオン重合プロセスにより得られる弾性ポリマーは、主として直鎖状のポリマー鎖を含む。高度に直鎖状の弾性ポリマー鎖は、高い溶液粘度及び低温流動性を示す。これらの欠点を克服するために、カップリング法が用いられ、少なくとも部分的にポリマー鎖の分枝を生成させてきた。一般的に用いられるカップリング剤は、ジビニルベンゼン、スズ若しくはケイ素のハライドまたはアルコキシド化合物である。しかし、かかるカップリング反応から得られる分岐ポリマーまたは星型ポリマーは、多くの場合ヒステリシス損の増加または耐磨減性の低下を呈する。

【0004】

WO 2007/047943 は、加硫弾性ポリマー組成物またはタイヤトレッドの成分として用いられる連鎖末端修飾弾性ポリマーを生成するための、シランスルフィド ω 連鎖末端修飾剤の使用を記載する。

【0005】

WO 2007/047943 によれば、シランスルフィド化合物がアニオンの的に開始さ

10

20

30

40

50

れたリビングポリマーと反応して「連鎖末端修飾」ポリマーを生成し、該ポリマーはその後充填剤、加硫剤、促進剤または伸展油と配合され、低ヒステリシス損を有する加硫弾性ポリマー組成物を生成する。

【0006】

上記加硫弾性ポリマー組成物は、特に相当する未修飾のポリマーを基にしたコンパウンドと比較して、0℃における $\tan \delta$ 値及びコンパウンドのムーニー値などの加工特性に悪影響を与えることなく、より低い60℃における $\tan \delta$ 値を示すと記載される。60℃における $\tan \delta$ のより低い値はより低い転がり抵抗に相当する一方、より高い0℃における $\tan \delta$ はタイヤのウェットグリップ性の向上に相当する。代表的な硬化ポリマー配合物は、60℃における $\tan \delta$ 値及び発熱の値は低下するが、0℃における $\tan \delta$ 値は同等の結果であることを示している。上記配合物は、良好なウェットグリップ性を維持したまま、より低い転がり抵抗を有するタイヤトレッドの製造に有用であると記載される。硬化ゴムのヒステリシス特性は、WO2007/047943に記載の技術を適用することによって有意に向上させることができるものの、記載される修飾剤化合物を用いることでは、片側のポリマー鎖末端のみしか機能化できないという事実によって、上記技術の効果は限定される。従って、もう一方のポリマー鎖末端の効率的な修飾のニーズがある。

10

【0007】

EP2 518 104は、ジエンモノマーを基にしたポリマー及びシリカを含む、タイヤ用途向けのゴム組成物を開示する。上記ジエンポリマーは開始剤を用いて製造され、2のリビングポリマー末端を有するリビングポリマー鎖を生成する。

20

【0008】

シリカを含有する架橋ゴムコンパウンドに対して、タイヤにおける高ウェットグリップ性、低転がり抵抗及び高耐磨減性に相当する低ヒステリシス損及び高耐磨減性などの動的特性の優れたバランスを付与し、且つ許容できるまたは優れた加工性を維持する修飾方法、及びそれにより得られる、修飾ポリマーを始めとするポリマーに対するニーズがある。同様に、(a)ポリマー自体の製造プロセスの間に、例えば、溶媒及び水分除去プロセスの間の低粘着性に起因して、(b)シリカ充填ゴム配合物の製造及び加工などの更なる処理工程の過程において、良好なプロセス適性を示すポリマーを提供することが望ましい。これらのニーズは、以下の発明により満たされた。

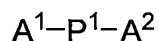
30

【発明の概要】

【0009】

第1の態様において、本発明は、その一般的な実施形態（本明細書において「第1のポリマー組成物」ともいう。）において、以下の式1に記載の修飾ポリマー及び式2に記載の修飾ポリマーを含むポリマー組成物であって、

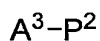
【化1】



式1

40

【化2】



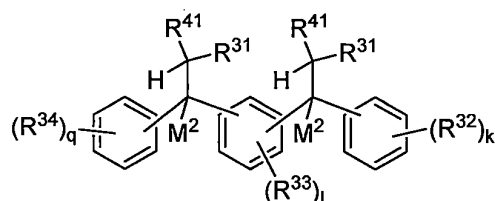
式2

但し、 P^1 及び P^2 はそれぞれ独立に、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物より選択される1種または複数種の重合可能なモノマーのアニオン重合により得ることができるポリマー鎖であり、但し、各ポリマー鎖 P^1 及び P^2 は、少なくとも40重量%の上記共役ジ

50

エンの重合によって得られる繰り返し単位を含有し、少なくともポリマー鎖 P^1 のための上記アニオン重合が、以下の式 9 a の化合物の存在下で行われ、

【化 3】



式 9 a

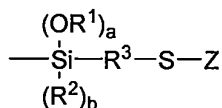
10

但し、各 R^{31} は独立に水素、 $(C_1 \sim C_{10})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{12})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキルより選択され、各 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} は独立に水素、 $(C_1 \sim C_{18})$ アルキル及び $(C_1 \sim C_{18})$ アルコキシより選択され、各 R^{41} は独立に $(C_1 \sim C_{100})$ アルキル及び $(C_2 \sim C_{100})$ アルケニルより選択され、各 R^{41} は任意選択で 1～3 の $(C_6 \sim C_{12})$ アリール基により置換され、また任意選択で、25 までの、共役ジエン、特に 1, 3-ブタジエン及びイソブレン、並びに芳香族ビニル化合物、特にスチレン及びジビニルベンゼンより選択されるモノマー単位からなるオリゴマー鎖を介して式 9 a の骨格に結合し、各 M^2 は独立にリチウム、ナトリウム及びカリウムより選択され、 k 、 l 、及び q は独立に 0、1、2 及び 3 より選択される整数であり、

20

A^1 、 A^2 及び A^3 は独立に以下の式 3～式 8 より選択され、

【化 4】



式 3

30

但し、各 R^1 は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキルより選択され、
各 R^2 は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキルより選択され、
 a 及び b は独立に 0、1 及び 2 より選択される整数、但し $a + b = 2$ であり、
 R^3 は独立に 2 価の $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、2 価の $(C_6 \sim C_{18})$ アリール、2 価の $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキル及び $-R^4-O-R^5-$ より選択され、但し R^4 及び R^5 は独立に 2 価の $(C_1 \sim C_6)$ アルキルより選択され、
 Z は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール、 $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキル、 $(C=S)-S-R^6$ より選択され、但し R^6 は $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキ、並びに $M^1(R^7)_c(R^8)_d$ より選択され、

40

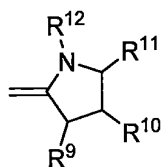
但し、 M^1 はケイ素またはスズであり、

各 R^7 は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキルより選択され、

各 R^8 は独立に $-S-R^3-Si(OR^1)_r(R^2)_s$ より選択され、但し R^1 、 R^2 及び R^3 は上記式 3 に対して定義される通りであり、 r は独立に 1、2 及び 3 より選択される整数、 s は独立に 0、1 及び 2 より選択される整数、但し $r + s = 3$ であり、

c は独立に 2 及び 3 より選択される整数、 d は独立に 0 及び 1 より選択される整数、但し $c + d = 3$ であり、

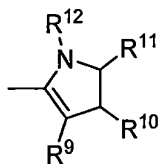
【化 5】



式 4

【化 6】

10

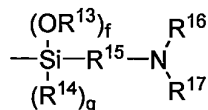


式 5

但し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は独立に水素、 $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{16})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{16})$ アラルキルより選択され、

20

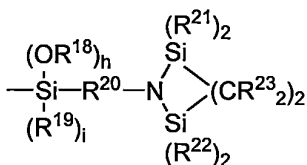
【化 7】



式 6

【化 8】

30



式 7

但し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{18} 及び R^{19} は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキルより選択され、

R^{15} 及び R^{20} は独立に 2 価の $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、2 価の $(C_6 \sim C_{18})$ アリール、2 価の $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキル及び $-R^{24}-O-R^{25}-$ より選択され、但し、 R^{24} 及び R^{25} は独立に 2 価の $(C_1 \sim C_6)$ アルキルより選択され、

40

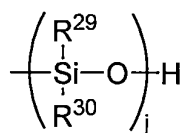
R^{16} 及び R^{17} は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル及び $-SiR^{26}R^{27}R^{28}$ より選択され、但し、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキルより選択され、

各 R^{21} 及び R^{22} は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキル、 $(C_6 \sim C_{18})$ アリール及び $(C_7 \sim C_{18})$ アラルキルより選択され、

各 R^{23} は独立に $(C_1 \sim C_{16})$ アルキルより選択され、

f 、 g 、 h 及び i は独立に 0、1 及び 2 より選択される整数、但し $f + g = 2$ 及び $h + i = 2$ であり、

【化 9】



式 8

但し、各 R^{29} 及び R^{30} は独立に ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$) アルキル、($\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$) アリール、($\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$) アラルキル及びビニルより選択され、

j は 1 ～ 200 より選択される整数であり、

上記式 1 のポリマーの量が式 1 のポリマーと式 2 のポリマーの合計量を基準として 15 ～ 85 モル%である、上記ポリマー組成物を提供する。

【0010】

上記本発明のポリマー組成物は、(i) 上記式 1 のポリマー及び式 2 のポリマーを製造するために用いられる重合プロセスの結果として添加されるまたは形成される成分、及び (ii) 上記重合プロセスからの溶媒除去の後に残留する成分より選択される 1 種または複数種の更なる成分を含んでもよい。本発明の第 1 の態様のこの実施形態は、本明細書において「第 2 のポリマー組成物」とも呼ばれる。上記重合プロセスに添加される成分としては、特に、軟化剤（伸展油）、安定剤及び式 1 のポリマーまたは式 2 のポリマーではないポリマーが挙げられる。上記重合プロセスの結果として形成される成分及び上記重合プロセスからの溶媒除去の後に残留する成分としては、特に、式 1 のポリマーまたは式 2 のポリマーではないポリマーが挙げられる。

【0011】

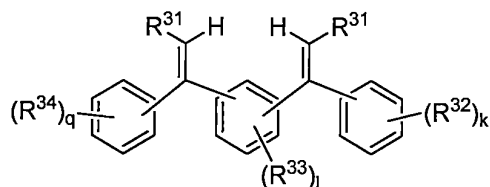
上記本発明のポリマー組成物（第 1 及び第 2 のポリマー組成物の両方）は、1 種または複数種の充填剤、式 1 のポリマーまたは式 2 のポリマーではない 1 種または複数種の更なるポリマー、及び 1 種または複数種の架橋剤（加硫剤）を始めとする、上記重合プロセスの後に添加される 1 種または複数種の更なる成分もまた、含むことができる。本発明の第 1 の態様のこの実施形態は、本明細書において「第 3 のポリマー組成物」とも呼ばれる。上記重合の後に添加される上記成分は、通常、上記重合プロセスからの溶媒除去の後にポリマー組成物に添加され、通常機械的混合を用いて添加される。

【0012】

第 2 の態様において、本発明は、第 1 の態様のポリマー組成物の製造方法であって、

i) 以下の式 9

【化 10】



式 9

（但し、各 R^{31} は独立に水素、($\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$) アルキル、($\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$) アリール及び ($\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$) アラルキルより選択され、各 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} は独立に水素、($\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$) アルキル及び ($\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$) アルコキシより選択され、 k 、 l 、及び q は独立に 0、1、2 及び 3 より選択される整数である）の化合物を、

以下の式 10

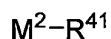
10

20

30

40

【化 1 1】



式 1 0

(但し、 M^2 はリチウム、ナトリウム及びカリウムより選択され、 R^{41} は ($C_1 \sim C_{100}$) アルキル及び ($C_2 \sim C_{100}$) アルケニルより選択され、各 R^{41} は任意選択で 1 ～ 3 の ($C_6 \sim C_{12}$) アリール基により置換され、また任意選択で、25 までの、共役ジエン、特に 1, 3-ブタジエン及びイソプレン、並びに芳香族ビニル化合物、特にスチレン及びジビニルベンゼンより選択されるモノマー単位からなるオリゴマー鎖を介して M^2 に結合する) の化合物と反応させることによって得ることができる重合開始剤混合物を、

10

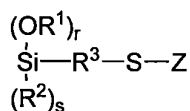
共役ジエン及び芳香族ビニル化合物より選択される 1 種または複数種の重合可能なモノマーと反応させてリビングポリマー鎖を得るステップであり、上記リビングポリマー鎖が、少なくとも 40 重量% の上記共役ジエンの重合によって得られる繰り返し単位を含有し、

式 1 0 の化合物の式 9 の化合物に対するモル比が 1 : 1 ～ 8 : 1 の範囲である上記ステップと、

i i) 上記ステップ i) のリビングポリマー鎖を、以下の式 1 1 ～ 式 1 5

20

【化 1 2】

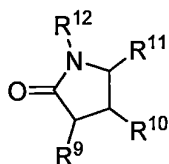


式 1 1

(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Z 、 r 及び s は、上記式 3 に対して定義される通りである)

【化 1 3】

30

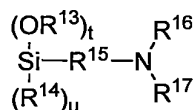


式 1 2

(但し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、上記式 4 に対して定義される通りである)

40

【化 1 4】



式 1 3

(但し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、上記式 6 に対して定義される通りであり、 t は 1、2 及び 3 より選択される整数、 u は 0、1 及び 2 より選択される整数、但し $t+u=3$ である)、

50

$$\begin{array}{c} \text{(OR}^{18}\text{)}_v \\ | \\ \text{Si}-\text{R}^{20}-\text{N} \\ | \quad \diagdown \quad / \\ \text{(R}^{19}\text{)}_w \quad \text{Si} \quad \text{Si} \\ \quad \quad \quad \text{(R}^{21}\text{)}_2 \quad \text{(CR}^{23}\text{)}_2 \\ \quad \quad \quad \text{(R}^{22}\text{)}_2 \end{array}$$

(但し、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、上記式 7 に対して定義される通りであり、 v は 1、2 及び 3 より選択される整数、 w は 0、1 及び 2 より選択される整数、但し $v + w = 3$ である)、

$$\begin{array}{c} \text{R}^{29} \quad \text{R}^{30} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{R}^{29} \text{Si} \left[\text{O} \text{Si} \text{R}^{29} \right]_x \text{O} \text{Si} \text{R}^{29} \\ | \quad | \\ \text{R}^{30} \quad \text{R}^{30} \end{array}$$

(但し、 R^{2-9} 及び R^{3-0} は、上記式 8 に対して定義される通りであり、 x は 1 ～ 6 より選択される整数である)

式 1 1 ~ 式 1 5 の連鎖末端修飾剤が、

(i) 式10の化合物の式9の化合物に対するモル比が1:1~2、1:1の範囲であるときには、式10の化合物のモル当たり0.15~0.85モル、

(i i) 式 10 の化合物の式 9 の化合物に対するモル比が 2. 1 : 1 超 ~ 8 : 1 の範囲であるときには、式 10 の化合物のモル当たり 0. 5 ~ 3 モル

の合計量で用いられる上記ステップと

を含む、上記ポリマー組成物の製造方法を提供する。

第3の態様において、本発明は、1種または複数種の架橋（加硫）剤を含む本発明のポリマー組成物を架橋することによって得られる架橋ポリマー組成物を提供する。

第 4 の態様において、本発明は、第 3 の態様の架橋ポリマー組成物の製造方法を提供し、該方法は、1 種または複数種の架橋剤を含むポリマー組成物を架橋するステップを含む。

第5の態様において、本発明は、本発明の架橋ポリマー組成物から形成される少なくとも1の構成部材を備える物品を提供する。該物品は、例えば、タイヤ、タイヤトレッド、タイヤサイドウォール、自動車部品、履物部材、ゴルフボール、ベルト、ガasket、シール材またはホースであってよい。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図 1】ポリマー試料の滑り摩擦係数の図である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 7】

10

20

30

40

50

本発明の第1の態様のポリマー組成物を製造するための重合開始剤は、式9の化合物の式10の化合物との反応生成物である。該反応生成物は、それぞれが金属原子 M^2 に結合した少なくとも2のカルバニオンを有する、上記に規定された式9aのジアニオン化合物である。かかる生成物に関する一般的な構造及び調製方法は、例えば、E P O 3 1 6 8 5 7、U S 4, 1 7 2, 1 9 0、U S 5, 5 2 1, 2 5 5、U S 5, 5 6 1, 2 1 0及びE P O 4 1 3 2 9 4に記載される。

【0018】

式9aの化合物及びその基となる式9の化合物と式10の化合物との反応の一実施形態において、

M^2 はリチウムであり、

R^{41} は ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルより選択され、

各 R^{31} は独立に水素及び ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルより選択され、好ましくは水素であり、

R^{32} と R^{34} とは同一であり、且つ水素及び ($C_1 \sim C_{18}$) アルキルより選択され、

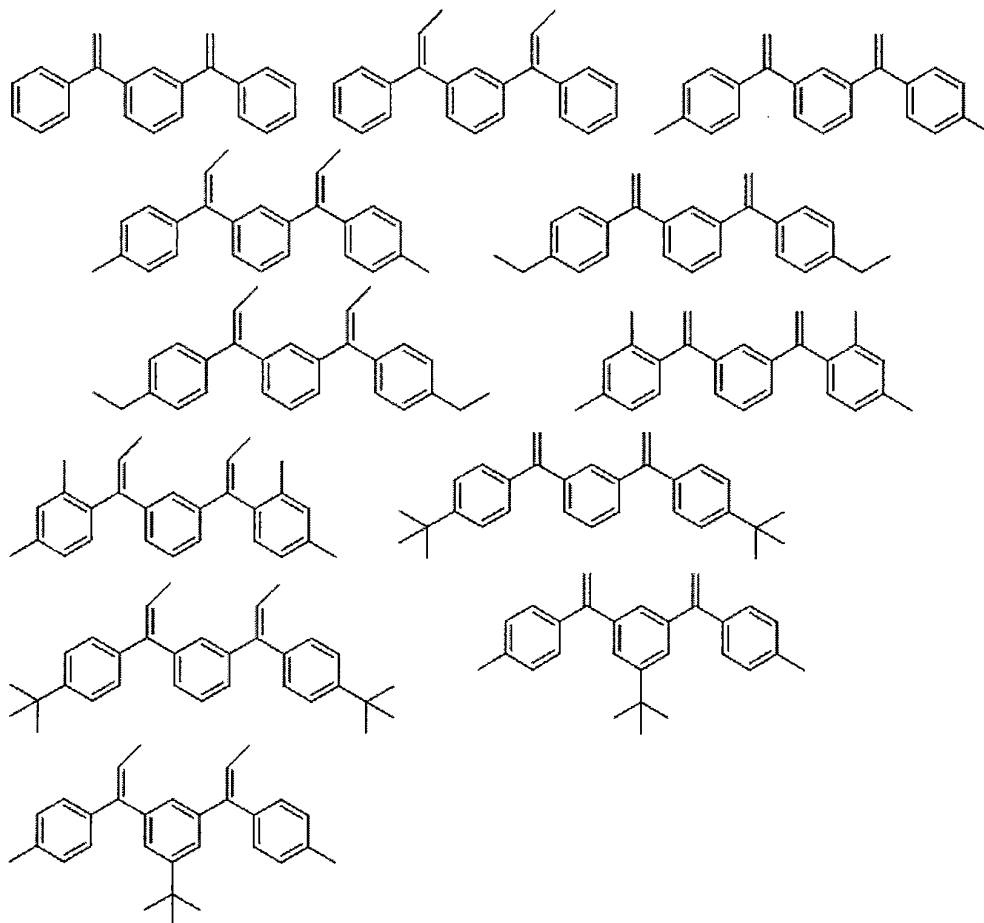
各 R^{33} は独立に水素及び ($C_1 \sim C_{18}$) アルキルより選択され、

全ての他の置換基または基は、式9及び式10に対して一般的に規定される通りである。

【0019】

具体的な好ましい式9の化合物の種としては以下の化合物が挙げられる。すなわち、

【化17】



である。

【0020】

具体的な好ましい式10の化合物の種としては以下の化合物が挙げられる。すなわち、メチルリチウム、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、好ましくは*n*-ブチルリチウム及び*sec*-ブチルリチウムである。

【0021】

具体的な好ましい式9aの化合物の種としては、1種または複数種の上記の具体的な好ましい式9の化合物の種を、1種または複数種の上記の具体的な好ましい式10の化合物の種と反応させることによって得ることができるものが挙げられる。

【0022】

反応における、式10の化合物と式9の化合物との間のモル比は、1：1～8：1、好ましくは1.5：1～8：1、より好ましくは2：1～6：1の範囲である。1：1未満の比においては、式10の化合物との反応後に残留する式9の化合物の量が、重合プロセスの間の著しいゲル化の原因となる場合がある。8：1を超える比においては、式9の化合物との反応後に残留する式10の化合物の量が、式1のポリマーが（式1のポリマーと式2のポリマーとの合計量を基準として）15%未満となることに繋がることとなる。

【0023】

一実施形態において、1～2.1当量の式10の化合物を1当量の式9の化合物と反応させる。この場合（実験誤差を考慮して）、式10の化合物の全量が式9の化合物と反応する。そうすると、後続の本発明のポリマー組成物の製造において、式1のポリマー及び式2のポリマーの両方を含む組成物を得るためには、式9の化合物のモル量に対してモル量未満（当量未満）の式11～式15の連鎖末端修飾剤を用いる必要がある。

【0024】

別な実施形態において、2.1超～8当量の式10の化合物を1当量の式9の化合物と反応させ、そのようにして（式9aの）ジアニオン開始剤及びモノアニオン開始剤（残存量の式10の化合物）の混合物（組成物）を得る。かかる場合においては、本発明のポリマー組成物の製造に用いられる式11～式15の連鎖末端修飾剤のモル量は、式9の化合物のモル量（式9aの化合物のモル量に相当）に対して、それ未満に、それに等しくまたはそれより大きくすることができる。この実施形態における式9の化合物に対する式10の化合物の好ましいモル比は、2.1：1超～7：1、より好ましくは2.1：1超～6：1、更により好ましくは2.5：1～3.5：1の範囲、または約3：1である。

【0025】

上記重合開始剤混合物の製造方法は、任意選択でルイス塩基の存在下、式9の開始剤前駆体化合物を少なくとも1種の式10の化合物と反応させるステップを含む。上記反応は、好ましくは、脂肪族または芳香族溶媒、好ましくは、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、アイソパー、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサンなどの脂肪族溶媒を含む炭化水素溶媒を始めとする非極性溶媒中で実施され、通常は2秒間～10日間、好ましくは5秒間～5日間、より更に好ましくは10秒間～2日間、-60℃～130℃、好ましくは0℃～100℃、より更に好ましくは20℃～70℃の温度範囲で行われる。

【0026】

一実施形態において、式10の化合物は、式9の化合物との反応の前に、共役ジエン、特に1,3-ブタジエン及びイソプレン、並びに芳香族ビニル化合物、特にスチレンより選択されるモノマー分子の25までと反応させることができる。本明細書に記載のように、得られる「オリゴマー」は式10の範囲内であり、続いてこれを式9の開始剤前駆体化合物と反応させる。

【0027】

上記任意選択のルイス塩基を、式10の化合物の添加及び該化合物との反応の前に、式9の前駆体化合物に添加し、反応に始めから存在するようにしてもよい。あるいは、該ルイス塩基は、反応中または反応の完了後に添加されてもよい。これらの択一の添加のいずれもが、反応生成物との、すなわち式9aの化合物とのルイス塩基付加物を形成させるこ

10

20

30

40

50

となる。ルイス塩基が存在する場合、該ルイス塩基は通常、モル当量で表して、0.01～20、好ましくは0.05～5.0、更により好ましくは0.1～3.0の、式9の開始剤前駆体化合物のルイス塩基に対する比で用いられる。

【0028】

上記重合開始剤混合物の貯蔵安定性（保存可能期間）を向上させるために、重合開始剤混合物を含有し、且つアルカリ金属 M^2 を含む得られた反応混合物を、共役ジエンモノマー、特にブタジエン及びイソプレンより選択される、並びに芳香族ビニル化合物、特にスチレンより選択される、1種又は複数種の重合可能なモノマーと接触させることができる。この目的のためには、アルカリ金属当量当たり1000当量まで、好ましくは200当量まで、最も好ましくは75当量までの量の重合可能なモノマーが好適に用いられる。

10

【0029】

ポリマー組成物

本発明の第1の態様のポリマー組成物は、本明細書に規定される式1に記載の修飾弾性ポリマー及び式2に記載の同ポリマーを含む。一般的に、式1のポリマーの量は、式1のポリマー及び式2のポリマーの合計量を基準として、15～85モル%である。式1のポリマーの量が85モル%を超えると、1種または複数種の充填剤を更に含む場合、ポリマー組成物の加工性が悪影響を受ける。式1のポリマーの量が15モル%未満の場合には、本発明の架橋ポリマー組成物の性能が、特に転がり抵抗の観点で悪影響を受ける。

【0030】

式1のポリマーの具体的な好ましい実施形態としては、以下の構造が挙げられる（但し、 P^1 は本明細書に規定される通りである。）。すなわち、

20

[Me₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OMe)(Me)]₂P¹, [Me₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OEt)(Me)]₂P¹,
[Me₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂]₂P¹, [Me₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂]₂P¹,
[Me₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OPr)(Me)]₂P¹, [Me₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OBu)(Me)]₂P¹,
[Me₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂]₂P¹, [Me₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂]₂P¹,
[Et₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OMe)(Me)]₂P¹, [Et₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OEt)(Me)]₂P¹,
[Et₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂]₂P¹, [Et₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂]₂P¹,
[Et₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OPr)(Me)]₂P¹, [Et₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OBu)(Me)]₂P¹,
[Et₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂]₂P¹, [Et₃Si-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₃-Si(OMe)(Me)]₂P¹, [(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₃-Si(OEt)(Me)]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂]₂P¹, [(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₃-Si(OPr)(Me)]₂P¹, [(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₃-Si(OBu)(Me)]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂]₂P¹, [(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂]₂P¹,
[Me₃Si-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂]₂P¹, [Me₃Si-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂]₂P¹, [Me₃Si-S-(CH₂)₂-Si(OMe)(Me)]₂P¹,
[Me₃Si-S-(CH₂)₂-Si(OEt)(Me)]₂P¹, [Me₃Si-S-(CH₂)₂-Si(OMe)(Me)]₂P¹,
[Me₃Si-S-(CH₂)₂-Si(OEt)(Me)]₂P¹, [Me₃Si-S-(CH₂)₂-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)₂]₂P¹,
[Me₃Si-S-(CH₂)₂-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OEt)₂]₂P¹,
[Me₃Si-S-(CH₂)₂-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)(Me)]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂]₂P¹, [(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-Si(OEt)(Me)]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂]₂P¹, [(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-Si(OMe)(Me)]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-Si(OEt)(Me)]₂P¹, [(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)₂]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OEt)₂]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)(Me)]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OEt)(Me)]₂P¹,
[Me₃Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)₂]₂P¹, [Me₃Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OEt)₂]₂P¹,
[Me₃Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)(Me)]₂P¹, [Me₃Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OEt)(Me)]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)₂]₂P¹, [(Bu)Me₂Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OEt)₂]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)(Me)]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OEt)(Me)]₂P¹, [Me₃Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OMe)₂]₂P¹,
[Me₃Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OEt)₂]₂P¹, [Me₃Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OMe)(Me)]₂P¹,
[Me₃Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OEt)(Me)]₂P¹, [(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OMe)₂]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OEt)₂]₂P¹, [(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OMe)(Me)]₂P¹,
[(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OEt)(Me)]₂P¹,
[(MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂]₂P¹,
[(MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂]₂P¹,
[(MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂]₂P¹,
[(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂]₂P¹,
[(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂]₂P¹,
[(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂]₂P¹,
[(PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂]₂P¹.

20

30

40

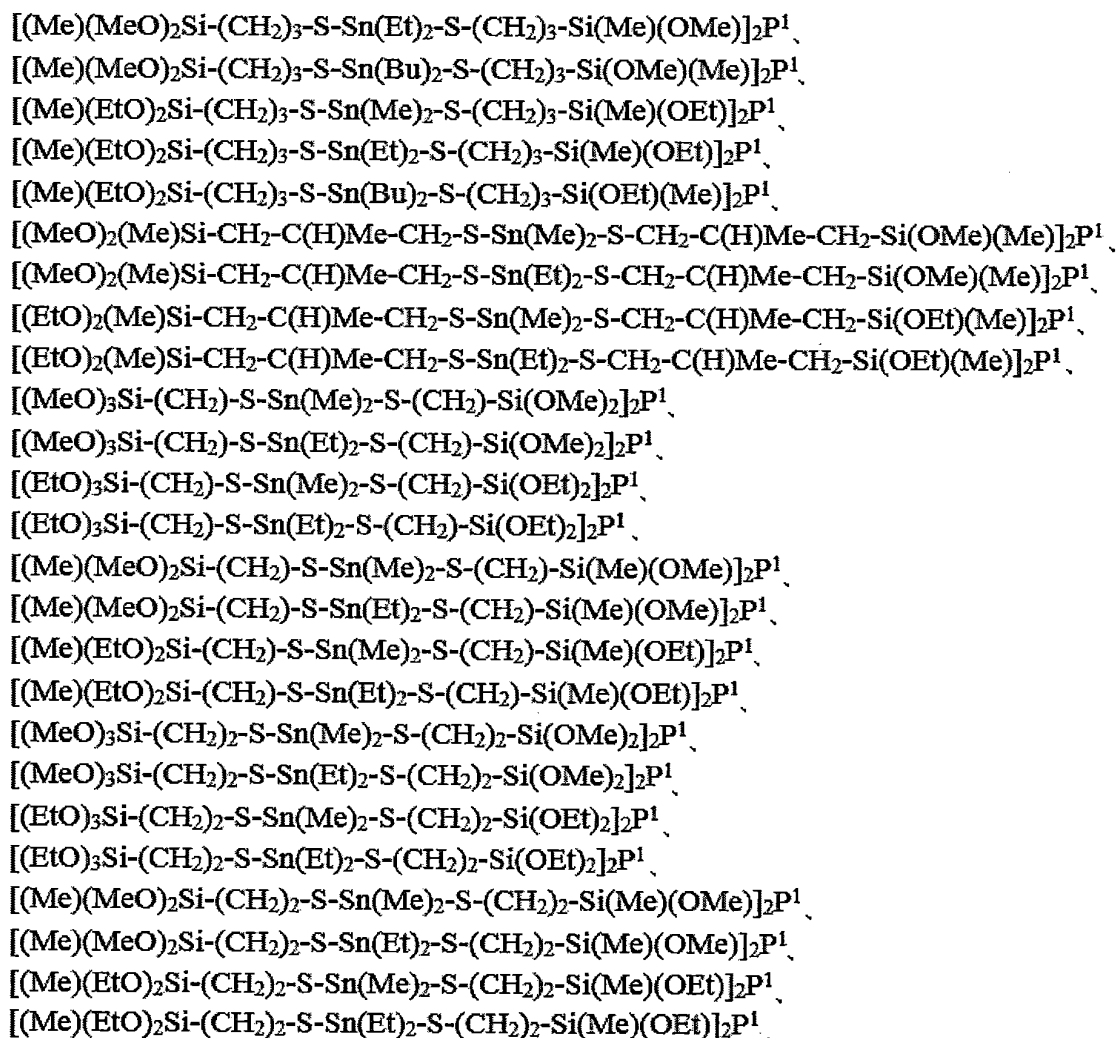
[illegible]

20

30

40

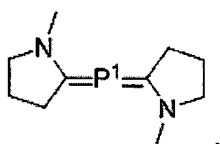
【化 2 0】



10

20

30



であるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

式2のポリマーの具体的な好ましい実施形態としては、以下の構造が挙げられる（但し、 P^2 は本明細書に規定される通りである。）。すなわち、

【化 2 1】

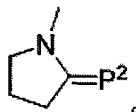
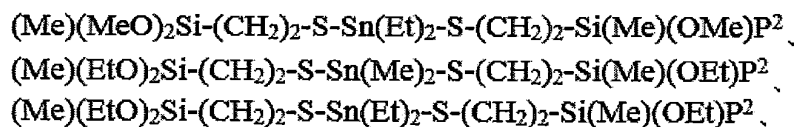
$\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)(Me)P}^2$, $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OEt)(Me)P}^2$,
 $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)}_2\text{P}^2$, $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OEt)}_2\text{P}^2$, $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OPr)(Me)P}^2$,
 $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OBu)(Me)P}^2$, $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OPr)}_2\text{P}^2$, $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OBu)}_2\text{P}^2$,
 $\text{Et}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)(Me)P}^2$, $\text{Et}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OEt)(Me)P}^2$, $\text{Et}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)}_2\text{P}^2$,
 $\text{Et}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OEt)}_2\text{P}^2$, $\text{Et}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OPr)(Me)P}^2$, $\text{Et}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OBu)(Me)P}^2$,
 $\text{Et}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OPr)}_2\text{P}^2$, $\text{Et}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OBu)}_2\text{P}^2$, $(\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)(Me)P}^2$,
 $(\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OEt)(Me)P}^2$, $(\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)}_2\text{P}^2$,
 $(\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OEt)}_2\text{P}^2$, $(\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OPr)(Me)P}^2$,
 $(\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OBu)(Me)P}^2$, $(\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OPr)}_2\text{P}^2$,
 $(\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OBu)}_2\text{P}^2$, $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OMe)}_2\text{P}^2$, $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OEt)}_2\text{P}^2$,
 $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OMe)(Me)P}^2$, $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OEt)(Me)P}^2$, $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OMe)(Me)P}^2$,
 $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OEt)(Me)P}^2$, $\text{Me}_3\text{Si-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-C(H)Me-(CH}_2\text{)-Si(OMe)}_2\text{P}^2$,

10

Me₃Si-S-(CH₂)-C(H)Me-(CH₂)-Si(OEt)₂P², Me₃Si-S-(CH₂)-C(H)Me-(CH₂)-Si(OMe)(Me)P²,
Me₃Si-S-(CH₂)-C(H)Me-(CH₂)-Si(OEt)(Me)P², (Bu)Me₂Si-S-(CH₂)-Si(OMe)₂P²,
(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)-Si(OEt)₂P², (Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P²,
(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P², (Bu)Me₂Si-S-(CH₂)-Si(OMe)(Me)P²,
(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)-Si(OEt)(Me)P², (Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-Si(OMe)(Me)P²,
(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₂-Si(OEt)(Me)P², (Bu)Me₂Si-S-(CH₂)-C(H)Me-(CH₂)-Si(OMe)₂P²,
(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)-C(H)Me-(CH₂)-Si(OEt)₂P²,
(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)-C(H)Me-(CH₂)-Si(OMe)(Me)P²,
(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)-C(H)Me-(CH₂)-Si(OEt)(Me)P², Me₃Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P²,
Me₃Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P², Me₃Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)(Me)P²,
Me₃Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OEt)(Me)P², (Bu)Me₂Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P²,
(Bu)Me₂Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P², (Bu)Me₂Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OMe)(Me)P²,
(Bu)Me₂Si-S-C(H)Me-(CH₂)₂-Si(OEt)(Me)P², Me₃Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OMe)₂P²,
Me₃Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OEt)₂P², Me₃Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OMe)(Me)P²,
Me₃Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OEt)(Me)P², (Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OMe)₂P²,
(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OEt)₂P², (Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OMe)(Me)P²,
(Bu)Me₂Si-S-(CH₂)₁₁-Si(OEt)(Me)P², (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P²,
(MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P²,
(MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P²,
(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
(PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P²,
(PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P²,
(PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P²,
(BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P²,
(BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P²,
(BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P²,
(Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P²,
(Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P²,
(Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)(Me)P²,
(Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P²,
(Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P²,
(Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)(Me)P²,
(MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)(Me)P²,
(MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)(Me)P²,
(EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)(Me)P²,
(EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)(Me)P²,
(MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P²,
(MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P²,
(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P², (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
(Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P²,
(Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P²,
(Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P²

(Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OEt)P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OMe)P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OMe)P²,
 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OEt)P²,
 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OEt)P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂P²,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P²,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P²,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂P²,
 (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P²,
 (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P²,
 (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OBu)₂P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OMe)P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)(Me)P²,
 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P²,
 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(Me)(OEt)P²,
 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)(Me)P²,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)(Me)P²,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)(Me)P²,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)(Me)P²,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)(Me)P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OMe)P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OMe)P²,
 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OEt)P²,
 (Me)(EtO)₂Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OEt)P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P²,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P²,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂P²,
 (Me)(MeO)₂Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(Me)(OMe)P².

【化 2 4】



10

であるが、これらに限定されるものではない。

【0032】

連鎖末端修飾剤を用いた連鎖末端修飾のプロセスによって生じ、トリアルキルシリル、ジアルキルアリアルシリル及びトリアリアルシリルを始めとする末端トリヒドロカルビルシリル基を有する部分は、上記ポリマー連鎖の意図しない後続の反応を防止する保護基としての役割を果たすと考えられる。かかる保護基は、水、アルコール及び有機または無機の酸（例えば、塩酸、硫酸またはカルボン酸）などの反応性の水酸基（ $-\text{OH}$ ）を含有する化合物への接触により除去することができる。かかる接触の条件は、一般的に加硫に際して存在する。連鎖末端修飾剤の末端基がスルフィドで結合している場合は、反応性の水酸基への接触及び脱保護基により、ポリマー鎖の末端基として保護されていないチオール基（ SH ）が生成する。修飾ポリマーに対する後処理条件（例えば、スチームストリッピング）に依存して、保護されていない修飾ポリマー及び保護された修飾ポリマーの両方が存在し得る。

20

【0033】

保護されていないチオール基などの、ポリマーのある特定の末端基は、シリカ及び／またはカーボンブラックなどの充填剤に対して反応性をもち、このことにより、ポリマー組成物中において充填剤がより均一に分散し得ると考えられている。

【0034】

保護されていない末端チオール基を含有するポリマーの具体的な好ましい例としては、以下のポリマーであって、それらのルイス塩基付加物を包含するポリマーが挙げられる（但し、 P^1 及び P^2 は本明細書に規定される通りである。）。すなわち、

30

【化 2 5】

$[\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})]_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_2]_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})]_2\text{P}^1$,
 $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2]_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})]_2\text{P}^1$,
 $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})]_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2]_2\text{P}^1$,
 $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})]_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})]_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})_2]_2\text{P}^1$,
 $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})]_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})]_2\text{P}^1$,
 $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2]_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})]_2\text{P}^1$,
 $[\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})]_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})_2]_2\text{P}^1$,
 $[\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{Me})(\text{OH})]_2\text{P}^1$, $[\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{Et})(\text{OH})]_2\text{P}^1$,
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})\text{P}^2$,
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})\text{P}^2$,
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})\text{P}^2$,
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})\text{P}^2$,
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$,
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Me})\text{P}^2$, $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{Me})_2-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OH})(\text{Et})\text{P}^2$,
 $\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OH})_2\text{P}^2$, $\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{Me})(\text{OH})\text{P}^2$,
 $\text{HS}-\text{C}(\text{H})\text{Me}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{Et})(\text{OH})\text{P}^2$.

10

20

である。

【0035】

連鎖末端修飾ポリマーとしての上記反応生成物は、一般的に、0.01～3000 mmol/kg ポリマー、好ましくは0.05～1500 mmol/kg、より好ましくは0.1～500 mmol/kg、更により好ましくは0.2～200 mmol/kg の合計量でシラノール基及びアルコキシシリル基を含有する。

【0036】

連鎖末端修飾ポリマーとしての上記反応生成物は、好ましくは、0.01～1000 mmol/kg ポリマー、好ましくは0.05～500 mmol/kg、より好ましくは0.1～300 mmol/kg、更により好ましくは0.2～200 mmol/kg ポリマーの合計量で（チオール基及び／またはスルフィドで結合した保護基の形態で）スルフィド基を含有する。

30

【0037】

殆どの用途に対して、ポリマー P¹ 及び P² は、好ましくは共役ジオレフィン由来のホモポリマー、共役ジオレフィンモノマーと芳香族ビニルモノマー由来のコポリマー及び／または1種または2種の共役ジオレフィンモノマーと1種または2種の芳香族ビニル化合物のターポリマーである。特に有用なポリマーの例としては、ブタジエンまたはイソプレンのホモポリマー及びブタジエン、イソプレン及びスチレンのランダム若しくはブロックコポリマーまたはターポリマー、特にブタジエンとイソプレンとのランダムコポリマー及びブタジエンとスチレンとのランダムまたはブロックコポリマーが挙げられる。

40

【0038】

ポリマー P¹ 及び P² において、芳香族ビニルモノマーが、ポリマーの全重量を基準として60重量%まで、好ましくは2～55重量%、より好ましくは5～50重量%を構成する。2重量%未満の量の場合は、転がり抵抗、ウェットスキッド及び耐磨減性のバランスが悪化し、且つ引張強さが低下することがあり、一方、60重量%を超える量の場合は、ヒステリシス損が増加することがある。上記ポリマーは、芳香族ビニルモノマーのブロックまたはランダムコポリマーであってもよく、好ましくは、当該芳香族ビニルモノマーの単位の40重量%以上が単独で結合し、連続して結合した当該芳香族ビニルモノマーの8以上のポリマー「ブロック」は10重量%未満である（連続して結合した芳香族ビニル

50

単位の長さは、田中ら（Polymer、第22巻、1721～1723ページ（1981））によって開発されたオゾン分解ーゲル浸透クロマトグラフィー法によって測定することができる。）。この範囲を外れるコポリマーは、高いヒステリシス損を呈する傾向にある。

【0039】

ポリマーP¹及びP²の共役ジオレフィン部分の1, 2-結合及び/または3, 4-結合の含有量（以後、「ビニル結合含有量」と呼ぶ。）に関して特に制限はないが、殆どの用途に関して、ビニル結合含有量は好ましくは2～90重量%、特に好ましくは4～80重量%（ジオレフィン部分の全重量基準）である。ポリマー中のビニル結合含有量が2重量%未満の場合には、得られる製品の耐ウェットスキッド性、転がり抵抗及び耐磨減性の10
バランスが悪化する場合がある。ポリマー中のビニル結合含有量が90重量%を超える場合には、得られる製品が引張強さ及び耐磨減性の悪化並びに比較的に大きなヒステリシス損を呈する場合がある。

【0040】

モノマー

本発明のポリマーの製造に用いられるモノマーは、共役オレフィンより、及び任意選択で芳香族ビニル化合物より選択される。

【0041】

好適な共役オレフィンとしては、1, 3-ブタジエン、2-アルキル-1, 3-ブタジエン、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-ヘキサジエン及び1, 3-シクロオクタジエン並びにそれらの2種以上の組み合わせなどの共役ジエンが挙げられる。1, 3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい共役オレフィンであり、1, 3-ブタジエンが特に好ましい共役オレフィンである。20

【0042】

好適な芳香族ビニル化合物としては、スチレン、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、 α -メチルスチレン及びスチルベンなどのC₁～₄アルキル置換スチレン、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-ブトキシスチレン及びビニルピリジン並びにそれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。スチレンが特に好ましい芳香族ビニル化合物である。30

【0043】

上述の共役オレフィン及び芳香族ビニル化合物に加えて、C₂～C₂₀ α -オレフィン及び、特にノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、4-ビニルシクロヘキセン、並びに1, 2-ジビニルベンゼン、1, 3-ジビニルベンゼン及び1, 4-ジビニルベンゼンを含むジビニルベンゼンである非共役C₄～C₂₀ジオレフィンなどのオレフィン及び非共役ジオレフィン、並びにそれらの混合物より選択される1種または複数種のモノマーを用いることができる。40

【0044】

一実施形態において、1, 2-ジビニルベンゼン、1, 3-ジビニルベンゼン及び1, 4-ジビニルベンゼンを含むジビニルベンゼンの量は、（上記ポリマーを製造するために用いられるモノマーの合計のモル量を基準として）1モル%以下である。

【0045】

連鎖末端修飾剤

本発明の第2の態様によれば、1種または複数種の連鎖末端修飾剤（または単に「修飾剤」）が、第2の本発明のプロセスより得られるポリマー鎖（複数可）の末端との反応に50

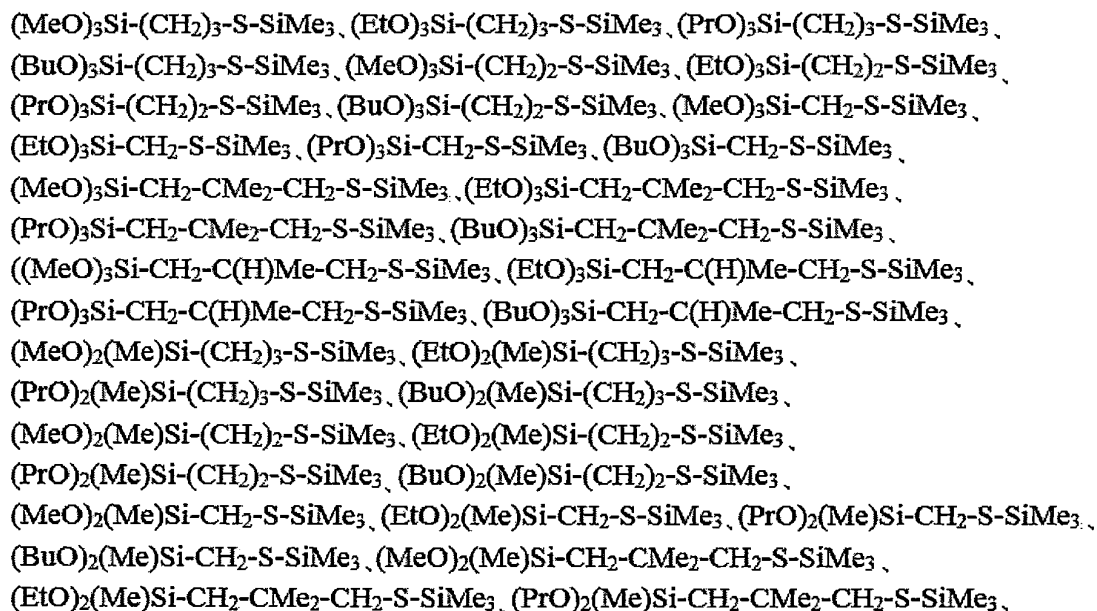
用いられる。一般的に、この目的のためには、WO 2007/047943、WO 2009/148932、US 6,229,036 及び US 2013/0131263 に記載されるものなどの、シランースルフィドの連鎖末端修飾剤を用いることができ、上記特許文献はそれぞれ、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0046】

好ましい実施形態において、上記連鎖末端修飾剤は、式 11～式 15 によって表される 1 種または複数種の連鎖末端修飾剤より選択される。特に好ましい実施形態において、上記連鎖末端修飾剤は、式 11 によって表される 1 種または複数種の化合物より選択される。具体的な好ましい式 11 の連鎖末端修飾剤の種としては、以下の化合物が挙げられる。

すなわち、

【化 26】



10

20

30

(BuO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, ((MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, ((MeO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, ((MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, ((MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)(Me)₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)(Me)₂Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)(Me)₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, ((MeO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃ 及 ν -(BuO)(Me)₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr), (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃

20

30

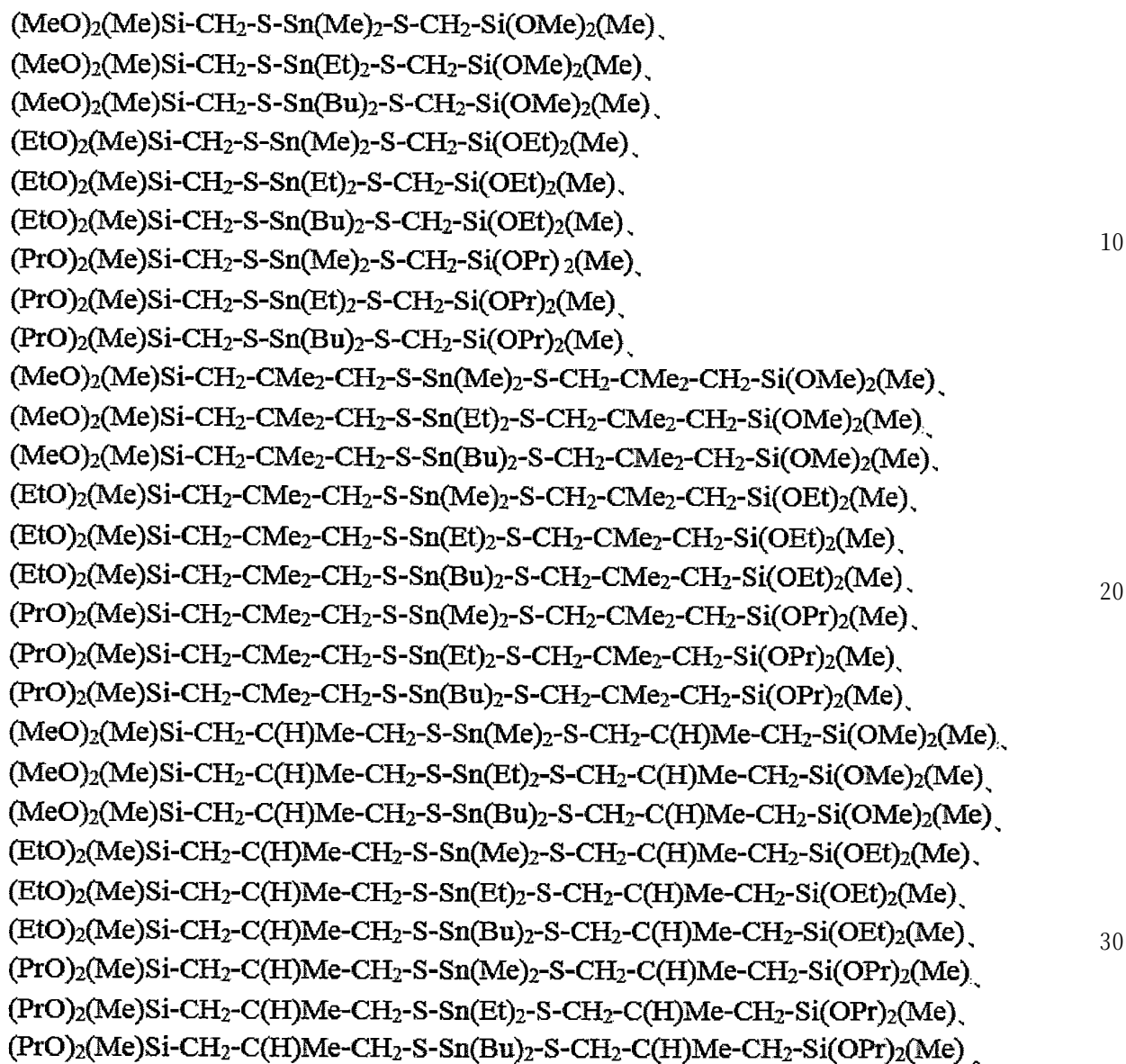
40

(MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃,
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me),
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me).

(PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Si(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Si(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃ ,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃ ,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₃ ,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃ ,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃ ,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃ ,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃ ,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃ ,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₃ ,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃ ,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃ ,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₃ ,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃ ,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃ ,

(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃ ,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃ ,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃ ,
 (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₃ , (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃ ,
 (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃ , (MeO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OMe)₃ ,
 (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃ , (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃ ,
 (EtO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃ , (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃ ,
 (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃ , (PrO)₃Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₃ ,
 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃ ,
 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃ ,
 (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₃ ,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃ ,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃ ,
 (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₃ ,
 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃ ,
 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃ ,
 (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₃ ,
 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃ ,
 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃ ,
 (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₃ ,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃ ,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃ ,
 (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₃ ,
 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃ ,
 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃ ,
 (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₃ ,
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OMe)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₃-Si(OPr)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OMe)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (EtO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Me)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Et)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me) ,
 (PrO)₂(Me)Si-(CH₂)₂-S-Sn(Bu)₂-S-(CH₂)₂-Si(OPr)₂(Me) ,

【化 3 1】



である。

【0047】

連鎖末端修飾のために複数の連鎖末端修飾剤が用いられる場合、当該連鎖末端修飾剤は、リビングアニオンポリマーの溶液に順次添加することができ、またはそれらを混合し、その後得られた混合物をリビングアニオンポリマーの溶液に添加することもできる。

【0048】

上記連鎖末端修飾剤は、重合の間に、（規則的なまたは不規則な間隔で）断続的にまたは連続的に添加されてもよいが、好ましくは80%を超える重合転化率、より好ましくは90%を超える重合転化率において添加される。連鎖末端修飾剤との反応の前には、相当な量のポリマー鎖末端が停止されずにいる、すなわち、リビングポリマー鎖末端が存在し、該末端が修飾剤と反応することができることが好ましい。連鎖末端修飾反応は、任意のカップリング剤の添加の前、後または添加の最中に起きてよい。連鎖末端修飾反応は、任意のカップリング剤の添加の後に完了することが好ましい。例えば、参照により本明細書に組み込まれるWO 2009/148932を参照されたい。

【0049】

連鎖末端修飾のプロセス

本発明の第1の態様に係るポリマー組成物は、 α -及び ω 、 ω' -カルバニオンポリマー鎖末端を含むリビングポリマー鎖と少なくとも1種の連鎖末端修飾剤との反応生成物である。上記 α -及び ω 、 ω' -カルバニオンポリマー鎖末端を含むリビングポリマー鎖は、少なくとも1種のモノアニオン重合開始剤及び少なくとも1種のジアニオン重合開始剤を含む開始剤混合物とモノマーとの反応生成物である。モノアニオン開始剤は、モノマーとの反応の後に、リビングモノアニオンポリマー鎖末端(α -カルバニオンポリマー鎖末端)を形成し、ジアニオン開始剤は、モノマーとの反応の後に、リビングジアニオンポリマー鎖末端(ω 、 ω' -カルバニオンポリマー鎖末端)を形成する。それぞれのカルバニオンポリマー鎖末端は、1当量の連鎖末端修飾剤と反応し、これにより α -または ω 、 ω' -修飾ポリマー鎖末端が生じる。本発明によれば、モノアニオンポリマー鎖末端の修飾剤との反応により式2の α -修飾ポリマー鎖が生じる一方、両側のジアニオンポリマー鎖末端の修飾剤との反応により、a)式1の ω 、 ω' -修飾ポリマー鎖(修飾剤がアニオンポリマー鎖末端に対して化学量論的に用いられる場合)、またはb)式2の α -修飾ポリマー鎖と式1の ω 、 ω' -修飾ポリマー鎖の混合物(修飾剤がアニオンポリマー鎖末端に対して化学量論未満で用いられる場合)が生じる。

10

【0050】

上記連鎖末端修飾剤は、希釈することなく直接ポリマー溶液に添加されてもよいが、不活性溶媒(例えばシクロヘキサン)中などに溶解した形態で修飾剤を添加することが有益な場合がある。重合系に添加される連鎖末端修飾剤の量は、モノマー種、カップリング剤、連鎖末端修飾剤、反応条件及び所望のポリマー特性に応じて変わり得る。本発明において、連鎖末端修飾剤の量は、本明細書において規定される式9及び式10の化合物のモル比に基づいて具体的に調節される。ポリマー鎖末端修飾反応は、 0°C ~ 150°C 、好ましくは 15°C ~ 120°C 、更により好ましくは 30°C ~ 100°C の温度範囲で実施することができる。連鎖末端修飾反応の継続時間に関して制限はない。但し、経済的な重合プロセスの観点から、例えば、回分式重合プロセスの場合、連鎖末端修飾反応は通常、修飾剤の添加後約5~60分で停止される。

20

【0051】

本発明の上記修飾ポリマーの製造方法は、少なくとも以下のステップA~Cを含む。

ステップA: 式9の化合物を式10の化合物と反応させ、モノ及びジアニオン開始剤の開始剤混合物を得ること。

30

ステップB: 上記開始剤混合物を、好ましくはブタジエン及びイソプレンより選択される共役オレフィン、及び、任意選択で、好ましくはスチレン及び α -メチルスチレンより選択される芳香族ビニル化合物より選択される、1種または複数種の重合可能なモノマーと、重合溶媒中、任意選択でジビニルベンゼンなどの、複数の成長ポリマー鎖と反応することができるモノマーの存在下で反応させること。好適な重合溶媒としては、非極性脂肪族溶媒及び非極性芳香族溶媒、好ましくはヘキサン、ヘプタン、ブタン、ペンタン、アイソパー、シクロヘキサン、トルエン及びベンゼンが挙げられる。

ステップC: ステップAの反応生成物を、(本明細書に記載される)式11~式15より、好ましくは式11より選択される少なくとも1種の連鎖末端修飾剤と反応させ、連鎖末端修飾ポリマーを形成させること。

40

【0052】

ランダム化剤

(ポリブタジエン画分のビニル結合含有量を含む)共役ジエン部分のミクロ構造を調節するため、または芳香族ビニル化合物の組成分布を調節するために、ランダム化剤とも呼ばれる極性の調整剤が任意選択で重合系に添加され、ランダム化成分としての役割を果たしてもよい。2種以上のランダム化剤が組み合わせで用いられてもよい。代表的なランダム化剤の例はルイス塩基であり、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

50

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などのエーテル化合物、メチルテトラヒドロフリルエーテル、エチルテトラヒドロフリルエーテル、プロピルテトラヒドロフリルエーテル、ブチルテトラヒドロフリルエーテル、ヘキシルテトラヒドロフリルエーテル、オクチルルテトラヒドロフリルエーテル、テトラヒドロフラン、2, 2- (ビステトラヒドロフルフリル) プロパン、ビステトラヒドロフルフリルホルマール、テトラヒドロフルフリルアルコールのメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのエチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのブチルエーテル、 α -メトキシテトラヒドロフランなどのアルキルテトラヒドロフリルエーテル、ジメトキシベンゼン及びジメトキシエタン、並びにトリエチルアミン、ピリジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、N, N-ジエチルエタノールアミンのメチルエーテル、N, N-ジエチルエタノールアミンのエチルエーテル及びN, N-ジエチルエタノールアミンなどの第3級アミン化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましいランダム化剤化合物の例はWO 2009/148932に特定され、該特許文献は参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。ランダム化剤（複数可）は、一般的に、0.012:1~10:1、好ましくは0.1:1~8:1、より好ましくは0.25:1~約6:1のランダム化剤化合物の開始剤化合物に対するモル比で添加されることとなる。

【0053】

カップリング剤

本発明の重合組成物を、任意選択で1種または複数種のカップリング剤と反応させて、分岐ポリマーを形成させてもよい。

【0054】

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、アルキルスズトリハライド及びアルキルケイ素トリハライドまたはジアルキルスズジハライド及びジアルキルケイ素ジハライドが挙げられる。四ハロゲン化スズまたは四ハロゲン化ケイ素を用いてカップリングされたポリマーは最大で4のアームを有し、アルキルスズトリハライド及びアルキルケイ素トリハライドを用いてカップリングされたポリマーは最大で3のアームを有し、ジアルキルスズジハライド及びジアルキルケイ素ジハライドを用いてカップリングされたポリマーは最大で2のアームを有する。ヘキサハロジシランまたはヘキサハロジシロキサンもまたカップリング剤として用いることができ、最大で6のアームが生じる。有用なスズ及びケイ素のハロゲン化物のカップリング剤としては、 SnCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$ 、 $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$ 、 R_1SnCl_3 、 SiCl_4 、 R_1SiCl_3 、 $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ 及び $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$ (但し、 R_1 はヒドロカルビル基、好ましくはアルキル基) が挙げられる。スズ及びケイ素のアルコキシドのカップリング剤としては、更に、 $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ 及び $\text{Si}(\text{OEt})_4$ が挙げられる。最も好ましいカップリング剤は、 SnCl_4 、 SiCl_4 、 $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ 及び $\text{Si}(\text{OMe})_4$ である。

【0055】

カップリング剤は、重合の間に、(規則的なまたは不規則な間隔で) 断続的にまたは連続的に添加されてもよいが、好ましくは80%を超える重合転化率、より好ましくは90%を超える重合転化率において添加される。カップリング剤は、一般的には、高い程度の転化率が既に得られた後にのみ添加されることとなる。

【0056】

例えば、非対称なカップリングが所望される場合には、カップリング剤を重合の間に連続して添加することができる。かかる連続的な添加は、通常、大部分の重合が起こる領域とは別個の反応領域で行われる。カップリング剤は、分散及び反応のために適宜攪拌しながら、炭化水素溶液、例えばシクロヘキサン溶液で重合混合物に添加することができる。一般的に、4.0モルのリビングアニオンポリマー鎖末端毎に0.01~2.0モル、好

10

20

30

40

50

ましくは0.02～1.5モル、より好ましくは0.04～0.6モルのカップリング剤が用いられる。

【0057】

カップリング剤との反応の前には、相当な量のポリマー鎖末端が停止されずにいる、すなわち、リビングポリマー鎖末端が存在し、該末端がポリマー鎖カップリング反応においてカップリング剤と反応することができることが好ましい。カップリング反応は、任意の連鎖末端修飾剤の添加の前、後または添加の最中に起こる。カップリング反応は、好ましくは連鎖末端修飾剤の添加の前に完了させる。いくつかの実施形態において、GPCにより測定して、5%と20%との間のリビングポリマー鎖末端が、連鎖末端修飾剤の添加の前にカップリング剤と反応している。他の実施形態において、20%と35%との間のリビングポリマー鎖末端が、連鎖末端修飾剤の添加の前にカップリング剤と反応している。更に別の実施形態において、35%と50%との間のリビングポリマー鎖末端が、連鎖末端修飾剤の添加の前にカップリング剤と反応している。

10

【0058】

Bu_2SnCl_2 及び SnCl_4 、 Me_2SiCl_2 及び $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 Me_2SiCl_2 及び SiCl_4 、 SnCl_4 及び $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 SnCl_4 及び SiCl_4 などの異なるカップリング剤の組み合わせを用いてポリマー鎖をカップリングすることもできる。シリカ及びカーボンブラックの両方を含むタイヤトレッドコンパウンドにおいては、スズ及びケイ素のカップリング剤の組み合わせを用いることが特に好ましい。かかる場合には、スズ化合物のケイ素化合物に対するモル比は、通常、20:80～95:5、より一般的には40:60～90:10、好ましくは60:40～85:15の範囲内とすることとなる。最も一般的には、ポリマー100グラム当たり約0.001～4.5mmolの量のカップリング剤が用いられる。通常、所望のムーニー粘度を得るため、及び後続の残存するリビングポリマー画分の連鎖末端機能化を可能にするためには、ポリマー100グラム当たり約0.05～0.5mmolのカップリング剤を利用することが好ましい。より大きな量を用いると、末端反応性基を含むポリマーを生成する、または不十分なカップリングを起こす傾向にあり、不十分な連鎖末端修飾しかできない。

20

【0059】

ポリマーカップリング反応は、0℃～150℃、好ましくは15℃～120℃、更により好ましくは40℃～100℃の温度範囲において行うことができる。カップリング反応の継続時間に関して制限はない。但し、経済的な重合プロセスの観点から、例えば回分式重合プロセスの場合、カップリング反応は通常、カップリング剤の添加後約5～60分で停止される。

30

【0060】

本発明の好ましい実施形態において、ジビニルベンゼンがカップリング剤として用いられる。ジビニルベンゼンは、一般的に、開始剤の添加による重合の開始の前にモノマーと共に添加されることとなる。

【0061】

ポリマー組成物の製造方法

本発明の第2の態様に係るポリマー組成物の製造方法は、

40

i) 本明細書において規定される式9の化合物を、式10の化合物と反応させることによって得ることができる重合開始剤混合物を、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物より選択される1種または複数種の重合可能なモノマーと反応させてリビングポリマー鎖を得るステップであって、上記リビングポリマー鎖が、少なくとも40重量%の上記共役ジエンの重合によって得られる繰り返し単位を含むし、式10の化合物の式9の化合物に対するモル比が1:1～8:1の範囲である上記ステップと、

ii) 上記ステップi) のリビングポリマー鎖を、1種または複数種の、本明細書において規定される式11～式15の連鎖末端修飾剤、好ましくは1種または複数種の式11の連鎖末端修飾剤と、本明細書において規定される条件下で反応させるステップとを含む。

50

【0062】

一実施形態において、上記ポリマー組成物の製造方法は、

初めに、式9の化合物を2.1超～8モル当量の式10の化合物と反応させてモノまたはジアニオン種を形成し、更に、上記種を共役オレフィン及び芳香族ビニル化合物より選択される少なくとも1種類の重合可能なモノマーと反応させ、そのようにして α -モノアニオンリビングポリマー鎖と ω , ω' -ジアニオンリビングポリマー鎖との混合物を形成するステップと、

更に、少なくとも1種の式11～式15、好ましくは式11の連鎖末端修飾剤を添加して反応させ、そのようにして、a)片側の連鎖末端において修飾された(α -修飾)式2のポリマー及びb)直鎖状ポリマー鎖末端の両側の末端が修飾された(ω , ω' -修飾)式1のポリマーを含むポリマー組成物を形成するステップとを含む。

10

【0063】

別な実施形態において、上記修飾ポリマーの製造方法は、

初めに、式9の化合物を1～2.1モル当量の式10の化合物と反応させてジアニオン種を形成し、該種を更に、共役オレフィン及び芳香族ビニル化合物より選択される少なくとも1種類の種類の重合可能なモノマーと反応させ、そのようにして ω , ω' -ジアニオンリビングポリマー鎖を形成するステップと、

更に、少なくとも1種の式11～式15、好ましくは式11の連鎖末端修飾剤を添加して反応させ、但し、合計の連鎖末端修飾剤の式10の化合物に対する比が0.15～0.85であり、そのようにして、a)片側の連鎖末端において修飾された(α -修飾)式2のポリマー、及びb)直鎖状ポリマー鎖末端の両側の末端が修飾された(ω , ω' -修飾)ポリマー、並びに任意選択で、c)修飾されていないポリマーを含むポリマー組成物を形成するステップと

20

を含む。

【0064】

上記ポリマー組成物の製造方法は、生成したポリマーが実質的に反応混合物中に可溶である溶液重合として、あるいは生成したポリマーが実質的に反応媒体中に不溶である懸濁/スラリー重合として、従来通りに重合溶媒中で行われる。好適な重合溶媒としては、非極性脂肪族溶媒及び非極性芳香族溶媒、好ましくは、ヘキサン、ヘプタン、ブタン、ペンタン、アイソパー、シクロヘキサン、トルエン及びベンゼンが挙げられる。上記溶液重合は、通常、低圧、好ましくは10MPa未満で、好ましくは0～120℃の温度範囲で行われる。重合は、一般的に、回分式、連続式または半連続式の重合条件下で行われる。

30

【0065】

それぞれ、開始剤の反応性を高めるため、芳香族ビニル化合物をランダムに配置するため、ポリマー中に導入された1,2-ポリブタジエン単位または1,2-ポリイソプレン単位または3,4-ポリイソプレン単位をランダムに配置するための、極性の調整剤化合物及び促進剤を始めとする、重合技術に関して一般的に適用可能な情報が、参照により全体が本明細書に組み入れられるWO2009/148932に記載される。

【0066】

40

ポリマー組成物 — 更なる構成成分

本発明の第1の態様に係るポリマー組成物は、(i)上記ポリマーを製造するために用いられる重合プロセスの結果として添加されるまたは形成される成分及び(ii)上記重合プロセスからの溶媒除去後に残留する成分より選択される、1種または複数種の更なる構成成分を更に含んでもよい。一般的に、この「第2のポリマー組成物」は、上記ポリマー組成物の製造方法の溶媒を除去した結果であり、油分(軟化剤すなわち伸展油)、安定剤及び更なる(非発明の)ポリマーより選択される成分を含んでもよい。好適な油分は本明細書において規定される。上記更なるポリマーもまた、例えば異なる重合反応器において、溶液中で別個に製造することができ、上記ポリマーのためのポリマー製造プロセスが完結する前に反応器に添加することができる。

50

【0067】

重合プロセスからの溶媒及び工程水の除去後に得られる第2のポリマー組成物は、好ましくは、150までの、好ましくは20～120、より好ましくは30～100のムーニー粘度（モンサント MV2000装置を用いてASTM D1646（2004）に準拠して測定された、ML1+4、100℃）を有する。上記ポリマー組成物のムーニー粘度が150より大きい場合には、タイヤ製造者によって用いられるコンパウンディング機は、かかる高ムーニーゴムグレードを取り扱うように設計されていないことから、密閉式混合機中での充填剤の導入及び発熱性、ロールミル上でのバンディング（banding）、押出速度、押出物のダイスウェル、平滑性等に反映される加工性が悪影響を受けるように思われ、加工コストが上昇する。いくつかの場合において、20未満のムーニー粘度は、未架橋ポリマーの粘着性及び低温流動性の上昇により好ましくない場合があり、取扱いの困難性、未加硫状態での低い強度及び不良な貯蔵中の形状安定性に繋がる場合がある。他の場合において、上記ポリマー組成物がポリマー配合物における軟化剤、相溶化剤または加工助剤として用いられる場合には、20未満のムーニー粘度が好ましい場合がある。

10

【0068】

重量平均分子量の数平均分子量に対する比（ M_w/M_n ）に反映される、上記重合プロセスからの溶媒除去後に得られるポリマー組成物の好ましい分子量分布は、1.0～10.0、好ましくは1.1～8.0、より好ましくは1.2～4.5の範囲である。

【0069】

本発明の第1の態様のポリマー組成物において、式1のポリマー及び式2のポリマーは、存在するポリマーの少なくとも15重量%、より好ましくは少なくとも30重量%、更により好ましくは少なくとも45重量%を構成する。残りの量のポリマーは上述の更なるポリマーから構成される。好適な更なるポリマーの例はWO2009/148932に特定され、好ましくはスチレンーブタジエンコポリマー、天然ゴム、ポリイソプレン及びポリブタジエンが挙げられる。かかる更なるポリマーは、20～150、好ましくは30～100の範囲のムーニー粘度（ASTM D1646（2004）に準拠して測定された、ML1+4、100℃）を有することが望ましい。

20

【0070】

本発明のポリマー組成物はまた、1種または複数種の充填剤、式1のポリマーまたは式2のポリマーではない1種または複数種の更なるポリマー、及び1種または複数種の架橋剤（加硫剤）を始めとする、上記重合プロセスの後に添加される、1種または複数種の更なる成分も含んでよい（「第3のポリマー組成物」）。充填剤含有ポリマー組成物は、一般的に、本発明の第1または第2のポリマー組成物、1種または複数種の充填剤及び更なる任意選択の成分が関与する機械的混合プロセスの結果である。

30

【0071】

本発明のポリマー組成物は、更に以下に規定される1種または複数種の架橋剤を更に含んでもよい。架橋剤を含有するポリマー組成物は、油分、安定剤、充填剤及び更なるポリマーより選択される1種または複数種の成分を任意選択で含む本発明のポリマー組成物、並びに1種または複数種の架橋剤を、混練機中、140～180℃において混練することによって製造することができる。あるいは、かかるポリマー組成物は、混練機中、140～180℃において本発明のポリマー組成物を混練して「第1段階」組成物を形成することによって製造することができる。上記「第1段階」組成物の形成は、1または複数の混合ステップ、好ましくは2～7の混合ステップを伴うことができる。冷却後、イオウなどの架橋（加硫）剤、架橋（加硫）促進剤、任意選択で酸化亜鉛等が「第1段階」組成物に添加され、得られる「第2段階」組成物をBrabender混合機、Banbury混合機または開放ロールミルを用いて配合し、所望の形状に成形する。

40

【0072】

油分

粘度すなわちムーニー値を低減するため、または当該ポリマー組成物の加工性及び架橋

50

した後の該ポリマー組成物の種々の性能特性を向上させるために、1種または複数種の油分が、任意選択で成分(i)及び／または(ii)、充填剤及び／または架橋剤を含有する未架橋のポリマー組成物と組み合わせて用いられてもよい。

【0073】

油分は、ポリマー組成物に対して、ポリマー製造プロセスの終了の前に、及び該製造プロセスの後に別個の成分として添加することができる。油分の代表的な例及び分類に関しては、WO 2009/148932及びUS 2005/0159513を参照されたく、これらの特許文献のそれぞれは、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0074】

代表的な油分としては、MES (Mild Extraction Solvate)、RAE (Residual Aromatic Extract (T-RAE (Treated Residual Aromatic Extract) 及びS-RAEを含む))、DAE (Distillate Aromatic Extract (TDAE (Treated Distillated Aromatic Extract) を含む)) 及びNAP (light and heavy naphthenic oils (Nytex 4700、Nytex 8450、Nytex 5450、Nytex 832、Tufflo 2000及びTufflo 1200を含む)) が挙げられる。加えて、植物油を始めとする天然油も伸張油として使用することができる。代表的な油分としては、これらの油分を機能化した変化形、特にエポキシ化またはヒドロキシル化した油分も挙げることができる。上記油分は、様々な濃度の多環芳香族化合物、パラフィン系化合物、ナフテン系化合物及び芳香族化合物を含有することができ、種々のガラス転移温度を有することができる。

【0075】

加工助剤

上記ポリマー組成物には、任意選択で加工助剤を添加することができる。加工助剤は、通常、粘度を低下させるために添加される。結果として、混合時間が短縮され及び／または混合ステップの数が低減され、その結果、エネルギー消費が低下し及び／またはゴムコンパウンドの押出プロセスの過程におけるより高い処理量が得られる。代表的な加工助剤がゴム便覧 (Rubber Handbook)、SGF、スウェーデンゴム技術協会 2000及びWerner Kleemann、Kurt Weber、Elastverarbeitung-Kennwerte und Berechnungsmethoden、Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (Leipzig、1990)に記載され、これらの文献のそれぞれは、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。代表的な加工助剤の例としては、特に、

(A) オレイン酸、priolene、pristerene及びステアリン酸を始めとする脂肪酸、

(B) Aktiplast GT、PP、ST、T、T-60、8、F; Deoflow S; Kettlitz Dispergator FL、FL Plus; Dispergum 18、C、E、K、L、N、T、R; Polyplastol 6、15、19、21、23; Struktol A50P、A60、EF44、EF66、EM16、EM50、WA48、WB16、WB42、WS180、WS280及びZEHD Lを始めとする脂肪酸塩、

(C) Aflux 12、16、42、54、25; Deoflow A、D; Deogum 80; Deosol H; Kettlitz Dispergator DS、KB、OX; Kettlitz-Mediaplast 40、50、Pertac/G R; Kettlitz-Dispergator SI; Struktol FL及びWB 212を始めとする分散剤、

(D) Struktol W33、WB42、HT207、HT254、HT276; Ultra-Flow 440及び700S (Performance Additives社)を始めとする、高活性な白色充填剤に対する分散剤または加工助剤

が挙げられる。

【0076】

充填剤

一実施形態において、本発明のポリマー組成物は、強化剤としての役割を果たす1種又は複数種の充填剤を含む。好適な充填剤の例としては、カーボンブラック（導電性カーボンブラックを含む）、カーボンナノチューブ（CNT）（ディスクリートCNT、中空カーボンファイバー（HCF）及び、水酸基、カルボキシル基及びカルボニル基などの1種又は複数種の官能基を有する修飾CNTを含む）、グラファイト、グラフェン（ディスクリートグラフェンプレートレットを含む）、シリカ、カーボン-シリカ二重相充填剤、クレー（層状ケイ酸塩、剥離ナノクレー及びオルガノクレーを含む）、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リグニン、ガラス粒子ベースの充填剤、デンプンベースの充填剤などの無定形充填剤、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好適な充填剤の更なる例が、全体が参照により本明細書に組み込まれるWO 2009/148932に記載される。

10

【0077】

好適なカーボンブラックの例としては、例えば、FEF、HAF、ISAFまたはSAF分類のカーボンブラックなどの、 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の窒素吸着による比表面積及び $80 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のDBP吸油量を有する、ファーネス法により従来通りに製造されるカーボンブラック、及び導電性カーボンブラックが挙げられる。いくつかの実施形態において、高凝集型のカーボンブラックが用いられる。カーボンブラックは、一般的には、全ポリマー100重量部当たり、2～100重量部、または5～100重量部、または10～100重量部、または10～95重量部の量で用いられる。

20

【0078】

好適なシリカ充填剤の例としては、湿式法シリカ、乾式法シリカ及び合成シリカ型シリカが挙げられる。小粒子径及び高表面積を有するシリカは高い強化効果を示す。小粒径、高凝集型シリカ（すなわち、大表面積及び高吸油率を有する）は、ポリマー組成物中で優れた分散性を示し、卓越した加工性をもたらす。一次粒子の粒径としてのシリカの平均粒径は $5 \sim 60 \text{ nm}$ 、または $10 \sim 35 \text{ nm}$ であってよい。シリカ粒子の比表面積（BET法により測定）は $35 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であってよい。シリカは、一般的には、全ポリマー100重量部当たり、10～150重量部、または30～130重量部、または50～130重量部の量で用いられる。

30

【0079】

シリカ充填剤は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボン-シリカ二重相充填剤、グラフェン、グラファイト、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及びこれらの組み合わせとの組み合わせで用いることができる。

【0080】

カーボンブラック及びシリカは一緒に添加されてもよく、その場合、カーボンブラック及びシリカの合計量は、全ポリマー100重量部当たり、30～150重量部または50～150重量部である。

【0081】

カーボン-シリカ二重相充填剤は、カーボンブラックの表面上にシリカを被覆することによって製造される、所謂シリカ被覆カーボンブラックであり、CRX2000、CRX2002またはCRX2006の商標（Cabot社の製品）で市販されている。カーボン-シリカ二重相充填剤は、シリカに関して上述したものと同様の量で添加される。

40

【0082】

シランカップリング剤

いくつかの実施形態において、シリカ、層状シリカ（マガディアイトなど）及びカーボン-シリカ二重相充填剤の1種又は複数種を更に含む場合には、本発明のポリマー組成物に対して、（ポリマーと充填剤との親和性を高めるために用いられる）シランカップリング剤を添加することができる。添加されるシランカップリング剤の一般的な量は、シリカ及び／またはカーボン-シリカ二重相充填剤の合計量100重量部に対して、約1～約2

50

0重量部、いくつかの実施形態において、約5～約15重量部である。

【0083】

シランカップリング剤は、Fritz Rothemeyer、Franz Sommer: Kautschuk Technologie、(Carl Hanser Verlag 2006)に従って、以下のように分類することができる。すなわち、

(A) $\text{Si}_2\text{Si}(\text{EtO})_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Si}_2\text{Si}(\text{EtO})_3(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、 $\text{Si}_2\text{Si}(\text{EtO})_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ 、 $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_x(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$ 、但し $x=3.75$ (Si_6O_9)、 2.35 (Si_7O_5) または 2.15 ($\text{Si}_2\text{Si}_6\text{O}_6$)、 $\text{Si}_2\text{Si}(\text{EtO})_3(\text{CH}_2)_3\text{SCN}$ 及び $\text{Si}_3\text{Si}(\text{EtO})_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ (Evonic Industries 社)；NXT(3-オクタノイルチオール-1-プロピルトリエトキシシラン)、NXT-Z45、NXT-Z100(Momentive Performance Materials 社)；Xiameter(登録商標)ofs-6030シラン(メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン)、Xiameter(登録商標)ofs-6300シラン($(\text{MeO})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$)を始めとする二官能化シラン、及び

(B) $\text{Si}_2\text{Si}(\text{EtO})_3-\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_7$ 及び $\text{Si}_2\text{Si}(\text{EtO})_3-\text{Si}-\text{C}_8\text{H}_{17}$ を始めとする一官能性シランである。

更なる好適なシランカップリング剤の例がWO2009/148932に記載され、ビス-(3-ヒドロキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス-(3-ヒドロキシジメチルシリルプロピル)ジスルフィド、ビス-(2-ヒドロキシジメチルシリルエチル)テトラスルフィド、ビス-(2-ヒドロキシジメチルシリルエチル)ジスルフィド、3-ヒドロキシジメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド及び3-ヒドロキシジメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドが挙げられる。

【0084】

架橋剤(加硫剤)

本発明においては、ゴム製品の製造において従来用いられている任意の架橋剤を用いることができ、2種以上の架橋剤の組み合わせを用いてもよい。

【0085】

イオウ、イオウ供与体として作用するイオウ含有化合物、イオウ促進剤系及び過酸化物が最も一般的な架橋剤である。イオウ供与体として作用するイオウ含有化合物の例としては、ジチオジモルホリン(DTDM)、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TETD)及びジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド(DPTT)が挙げられる。イオウ促進剤の例としては、アミン誘導体、グアニジン誘導体、アルデヒドアミン縮合生成物、チアゾール、チウラムスルフィド、ジチオカルバメート及びチオフォスフェートが挙げられる。過酸化物の例としては、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジ-(tert-ブチルペルオキシトリメチルシクロヘキサン)、ジ-(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、tert-ブチルクロミルペルオキシド、ジメチルジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジメチルジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン及びジ-(tert-ブチルペルオキシ)吉草酸ブチルが挙げられる(ゴム便覧、SGF、スウェーデンゴム技術協会 2000)

【0086】

架橋剤に関する更なる例及び追加の情報を、Kirk-Othmer、Encyclopedia of Chemical technology、第3版(Wiley Interscience、ニューヨーク、1982)、第20巻、365～468ページ(特に、「Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials」、390～402ページ)に見ることができる。

【0087】

スルフェンアミド型、グアニジン型またはチウラム型の架橋促進剤を、必要に応じて架橋剤と共に用いることができる。亜鉛白、架橋助剤、劣化防止剤、加工助剤などの他の添加剤を任意選択で添加してもよい。架橋剤はポリマー組成物に対して、一般的に、全ポリマー100重量部当たり0.5～10重量部、または、いくつかの実施形態において、1～6重量部の量で添加される。架橋促進剤の例及び全ポリマーに対して添加されるその量が、WO2009/148932に記載される。

【0088】

イオウ促進剤系は酸化亜鉛を含有しても含有しなくてもよい。酸化亜鉛は好ましくは、イオウ促進剤系の成分として用いられる。

【0089】

架橋ポリマー組成物

本発明の第3の態様に係る架橋ポリマー組成物は、少なくとも1種の架橋剤を含む本発明のポリマー組成物を架橋することによって得られる。本発明の架橋弾性ポリマー組成物は、低い転がり抵抗、低い動的発熱及び卓越したウェットスキッド性能を示すことから、タイヤ、タイヤトレッド、サイドウォール及びタイヤカーカス、並びにベルト、ホース、制振ダンパ及び履物部材などの他の工業製品の製造における使用に適する。

【0090】

上記架橋ポリマー組成物は、1種又は複数種の架橋剤を含有する本発明のポリマー組成物に対して実施される、反応によるポリマー-ポリマー間架橋形成プロセスの結果である。上記反応を伴うプロセスは、本質的に未架橋のポリマー組成物を架橋（または加硫）ポリマー組成物へと転化する。

【0091】

本発明はまた、本発明の架橋ポリマー組成物より形成される少なくとも1の構成要素を備える物品も提供する。上記物品は、タイヤ、タイヤトレッド、タイヤサイドウォール、自動車部品、履物部材、ゴルフボール、ベルト、ガasket、シール材またはホースであってよい。

【0092】

自動車用タイヤの製造に関しては、本発明のポリマーとの組み合わせでの使用に対して、以下の更なるポリマーが特に興味深い。すなわち、天然ゴム；1，2-ポリブタジエンの含有量が20重量%未満である低シスポリブタジエン（LCBR）、-50℃を超えるガラス転移温度を有する乳化SBR（ESBR）及び溶液SBR（SSBR）ゴム；ニッケル、コバルト、チタン、バナジウム、ガドリニウムまたはネオジムに基づく触媒を用いることにより得られるような、高シス-1，4-単位含有量（>90%）を有するポリブタジエンゴム；及び0～75%のビニル含有量を有するポリブタジエンゴム、並びにそれらの組み合わせ；高トランス-1，4-単位含有量（>75%）を有するポリブタジエンゴムまたは、例えば、5%と45%との間のスチレンを含有し、コポリマーのポリブタジエン画分中の高トランス-1，4-単位含有量（>75%）を有するSBR（各型のポリマー、SBRまたはBRは、それぞれの全体が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,693,160号、第6,627,715号、第6,489,415号、第6,103,842号、第5,753,579号、第5,086,136号及び第3,629,213号に記載されるような、1種又は複数種のアルカリ土類金属を含む開始剤化合物を用いて、またはそれぞれの全体が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6310152号、第5,834,573号、第5,753,761号、第5,448,002号及び第5,089,574号並びに米国特許出願公開第2003/0065114号に記載されるような、コバルトをベースとした触媒を用いることによって、またはそれぞれの全体が参照により本明細書に組み込まれるEP1367069、JP11301794及びUS3,951,936に記載されるような、バナジウムをベースとした触媒を用いることによって、またはそれぞれの全体が参照により本明細書に組み込まれるEP0964008、EP0924214及び米国特許第6,184,168号、第6,018,007号、第4931376号、第5,134,199号及び第4,689

10

20

30

40

50

、368号に記載されるようなネオジムをベースとした触媒を用いることによって得ることができる）である。

【0093】

本発明の組成物はまた、高衝撃ポリスチレン（HIPS）及びブタジエン改質アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー（ABS）の製造にも用いることができる（参照により本明細書に組み込まれるWO2009/148932を参照のこと。）

【0094】

定義

本明細書において定義されるアルキル基としては、それ自体としてあるいはアルカリールまたはアルコキシなどの他の基との関連のいずれであっても、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*-ヘキシルなどの直鎖状アルキル基、イソプロピル、*tert*-ブチルなどの分岐アルキル基、及びシクロヘキシルなどの環状アルキル基のいずれをも含む。

10

【0095】

本明細書において定義されるアルコキシ基としては、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。

【0096】

本明細書において定義されるアリール基としては、フェニル、ビフェニル及び他のベンゼノイド化合物が挙げられる。アリール基は好ましくは単一の芳香環のみを含み、最も好ましくはC₆芳香環を含む。

20

【0097】

本明細書において定義されるアルカリール基とは、例えば、アルキル-アリール、アリール-アルキル、アルキル-アリール-アルキル及びアリール-アルキル-アリールの形態である、1または複数のアルキル基に結合した1または複数のアリール基の組み合わせをいう。アルカリール基は好ましくは単一の芳香環のみを含み、最も好ましくはC₆芳香環を含む。

【0098】

実施例

以下の実施例は本発明を更に説明するために提供されるのであって、本発明を限定するものと解されるべきではない。該実施例は、修飾弾性ポリマーの製造及び試験、及び未架橋ポリマー組成物の製造及び試験、並びに加硫ポリマー組成物とも呼ばれる、架橋すなわち硬化ポリマー組成物の製造及び試験を含む。別段の断りがない限りにおいて、全ての部及びパーセンテージは重量に基づいて表わす。「室温」とは20℃の温度を指す。全ての重合は窒素雰囲気中で、水分及び酸素の排除下を実施した。

30

【0099】

ポリブタジエン画分中のビニル基含有量は、Nicolet AVATAR 360 FT-IRまたはNicolet iS 10 FT-IR上での、上述の¹H-NMR法を用いた校正判定に基づくFT-IR法によって測定した。IR用試料はプレスを用いて作製した。

40

【0100】

結合したスチレンの含有量：検量線をFT-IT（Nicolet AVATAR 360 FT-IRまたはNicolet iS 10 FT-IR）によって作成した。IR用試料はプレスを用いて作製した。スチレン-ブタジエンコポリマー中の結合したスチレンのIR測定に関し、4の吸収を調べた。すなわち、a）966 cm⁻¹のトランス-1, 4-ポリブタジエン単位に関する吸収、b）730 cm⁻¹のシス-1, 4-ポリブタジエン単位に関する吸収、c）910 cm⁻¹の1, 2-ポリブタジエン単位に関する吸収及びd）700 cm⁻¹の結合したスチレン（スチレンの芳香族結合）に関する吸収である。吸収の高さを適当な吸光係数によって規格化し、合計を100%にまとめた。上記規格化は、¹H-及び¹³C-NMR（Bruker Analytik GmbH

50

のAvance 400、 $^1\text{H}=400\text{MHz}$ 、 $^{13}\text{C}=100\text{MHz}$ ）によって行う。

【0101】

一次元NMRスペクトルを、BRUKER Avance 400 NMR分光分析機（BRUKER社）上で、「5mm二重検出プローブ」を用いて収取した。重水素ロック信号を最大化することにより、磁場の均一性を最適化した。重水素ロック信号を最適化することにより、試料のシム調整を行った。試料の測定を室温（298 K）で行った。以下の重水素化溶媒を用いた。すなわち、 C_6D_6 （ ^1H に対して7.16 ppm、 ^{13}C -NMRに対して128.06 ppm）、 CDCl_3 （ ^1H に対して7.26 ppm、 ^{13}C -NMRに対して77.16 ppm）であり、重水素化溶媒の残存するプロトンのシグナルを、それぞれ内部基準として用いた。スペクトルの処理には、BRUKER Top Spinソフトウェアを用いた。得られたスペクトルのフェージング、ベースライン補正及びスペクトルの積分は手動モードで行った。取得パラメータについては、表1を参照されたい。

【表1】

表1 BRUKER標準パルスシーケンスを用いた一次元NMR取得パラメータ

	^1H -NMR	^{13}C -NMR
観測周波数	400.130MHz	100.613MHz
スペクトル幅	8278.146Hz	23980.814Hz
BRUKER パルスプログラム	Zg30	Zgpg30
パルス角	30°	30°
緩和遅延	1.0秒	2.0秒
FTに対するデータ点数	32K	32K
線幅拡大	0.3Hz	1Hz
走査蓄積数	64	>1000

【0102】

GPC法：狭分布標準ポリスチレンを用いて校正したサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）

試料調製

a) 容量10 mLの褐色バイアルを用い、約9～11 mgの乾燥ポリマー試料（水分含有量<0.6%）を10 mLのテトラヒドロフランに溶解させた。バイアルを200回／分で20分間振とうすることによりポリマーを溶解させた。

b) 0.45 μm の使い捨てフィルターを用いて、ポリマー溶液を2 mLのバイアルに移した。

c) 上記2 mLのバイアルをGPC分析用試料供給装置に設置した。

溶出速度：1.00 mL／分

注入容量：100.00 μL

【0103】

多分散度（ M_w/M_n ）を分子量分布の幅の尺度として用いた。 M_w 及び M_n （重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ））の値は、屈折率検知によるSEC上でのゲル浸透クロマトグラフィーによって測定した（ユニバーサル校正）。測定はTHF中、40℃で行った。装置：Agilent 1100／1200シリーズ、モジュール構成：脱気装置、アイソクラティックポンプ、自動試料供給装置、温度調節器、UV検知器、RI検知器。

【0104】

各GPC装置には、Agilent Plgel 10 μm ガード 50×7.5 mm（部品番号PL1110-1120）×1本プラスAgilent Plgel 10 μm Mixed-B 300×7.5 mm（部品番号PL1110-6100）×3本の

4本のカラムを接続モードで用いた。

【0105】

GPC標準試料：Easical PS-1ポリスチレン標準試料、Spatula A+B (Agilent Technologies社、部品番号PL2010-0505)。

【0106】

Mp1、Mp2及びMp3は、それぞれ、GPC曲線の3番目、2番目及び1番目のピークにおいて測定される（最大ピーク）分子量に相当する（ピークMp1（最も低い分子量）は曲線の右側に位置し、ピークMp3（最も高い分子量）は曲線の左側に位置する。）。最大ピーク分子量とは、最大のピーク強度の位置における分子量を意味する。Mp2及びMp3は、2または3のポリマー鎖が1のポリマー鎖にカップリングしたものである。Mp1は1つのポリマー鎖（基となる分子量、すなわち、1つの高分子に2以上のポリマー鎖がカップリングしていない）である。

10

【0107】

下記の表4、表5または表6に掲載する成分を、380mlのBanbury混合機(Brabender GmbH & Co KG製Labstation 350S)中で2段階混合プロセスに従って配合することによって、第3のポリマー組成物を調製した。第1段階 — 加硫剤処方一式の成分を除く全ての成分を混合し、第1段階配合物を形成した。第2段階 — 加硫剤処方一式の成分を第1段階配合物中に混合し、第2段階配合物を形成した。

20

【0108】

ムーニー粘度は、ASTM D1646 (2004)に準拠し、Alpha Technologies社(英国)製MV2000E上で、予熱時間1分間、回転子作動時間4分間、温度100℃[ML1+4 (100℃)]で測定した。ゴムのムーニー粘度測定は、乾燥状態(溶媒なし)の生ポリマー(未架橋ゴム)について行った。生ポリマーのムーニー値を表2に掲載する。

【0109】

未架橋の粘弾性特性の測定は、ASTM D5289-95 (2001年再承認)に準拠し、無回転子せん断レオメーター(Alpha Technologies社(英国)製MDR2000E)を用いて実施し、硬化時間(Time to Cure) (TC)を測定した。レオメーターの測定は、表4、表5または表6に記載の未架橋の第2段階ポリマー配合物について、160℃の一定温度で行った。ポリマー試料の量は約4.5gである。試料の形状及び形状の調製は、測定機(Alpha Technologies社(英国)製MDR2000E)により標準化及び規定される。TC50、TC90及びTC95の値は、架橋反応の転化率がそれぞれ50%、90%及び95%に達するまでに要する時間である。トルクを反応時間の関数として測定する。架橋の転化率は、発生するトルク対時間の曲線より自動的に計算される。TS1値及びTS2値はそれぞれ、架橋に際して、それぞれの最低トルク(ML)を超えたところでの、トルクが1dNm及び2dNm上昇するために要する時間である。

30

【0110】

引張強さ、破断点伸び及び300%伸びにおける弾性率(弾性率300)は、ASTM D412-98A (2002年再承認)に準拠し、Zwick Z010上で、ダンベルダイC型による試験片を用いて測定した。標準化されたダンベルダイC型による2mm厚さの試験片を用いた。引張強さの測定は、室温で、表4、表5または表6に従って調製した、硬化した第2段階のポリマー試料に対して行った。第2段階配合物を、160℃において16~25分間内で、TC95(架橋転化率95%)まで架橋した(表7の硬化データを参照されたい。)

40

【0111】

発熱性は、ASTMD623、A法に準拠し、Doli社グッドリッチ式フレクソメーター上で測定した。発熱性の測定は、架橋した、表4、表5または表6に記載の第2段階

50

のポリマー試料に対して実施した。第2段階配合物を160℃においてTC95（架橋転化率95%）まで架橋した（表7の硬化データを参照されたい。）。

【0112】

反発弾性は、DIN 53512に準拠し、0℃及び60℃でZwick 5109上で測定した。測定は、表4、表5または表6に従って調製した、硬化した第2段階のポリマー試料に対して実施した。第2段階配合物を160℃において、TC95（架橋転化率95%）まで、5分間の追加時間架橋した（表7の硬化データを参照されたい）。0℃における指数が小さい程、耐ウェットスキッド性がより良好である（より小さい＝より良好）。60℃における指数が大きい程、ヒステリシス損がより小さく、転がり抵抗が小さい（より大きい＝より良好）。

10

【0113】

DIN磨滅は、DIN 53516（1987-06-01）に準拠して測定した。指数が大きい程耐磨滅性が低い（より小さい＝より良好）。上記磨滅の測定は、架橋した、表4、表5または表6に記載の第2段階のポリマー配合物に対して実施した。

【0114】

60℃における $\tan \delta$ 及び0℃における $\tan \delta$ 並びに-10℃における $\tan \delta$ の測定は、Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH（ドイツ国）製の動的機械的熱的スペクトロメーター「Eplexor 150N」を用い、厚さ2mm、幅10mmの長方形の試験片に対して、2Hzの周波数、それぞれの温度において、2%の動的ひずみを印加することによって実施した。試験片の開始時の長さは、装置の掴み具間の距離と等しく、10mmである。温度60℃における指数が小さい程、転がり抵抗がより小さい（より小さい＝より良好）。0℃における $\tan \delta$ 及び-10℃における $\tan \delta$ は、それぞれ0℃及び-10℃において、同一の装置及び負荷条件を用いて測定した。0℃における指数が大きい程、耐ウェットスキッド性がより良好であり、-10℃における指数が大きい程、氷上グリップ性がより良好である（より大きい＝より良好）。60℃における $\tan \delta$ 及び0℃における $\tan \delta$ 並びに-10℃における $\tan \delta$ を測定した（表8を参照されたい。）。第2段階配合物を、160℃においてTC95（架橋転化率95%）まで架橋した（表7の硬化データを参照されたい。）。上記プロセスにより、2mm厚さの、目視で「無気泡の」均質な硬化ゴム板が得られる。それぞれ10mmの幅を有する試験片切断アイロンを用いることにより、試験片を切り出した。

20

30

【0115】

一般的に、破断点伸び、引張強さ、弾性率300、及び0℃における $\tan \delta$ 、60℃における反発弾性に対する値が大きい程、試料の性能がより良好であり、60℃における $\tan \delta$ 、発熱性、DIN磨滅及び0℃における反発弾性が低い程、試料の性能がより良好である。

【0116】

滑り摩擦係数は、EN ISO 13287に準拠した方法により測定した。該測定は、スリップ抵抗試験機（PFI Germany社、GSP3034）を用い、2%よりも良好な測定精度で行う。ゴム試料を、30N±2%に設定された、水平な表面に対して垂直な規定の垂直力にて金属表面に押し付ける。ゴムと金属との接触面を減らすために、試料を水平線に対して7°の角度で載置し、静止状態で0.2秒間上記力を印加する。試料を0.3±0.03m/sの規定の速度で金属表面上を引き動かし、表面に対して平行であり、試料の移動方向に抗する、必要とする力である摩擦力を測定する。摩擦係数は、上記摩擦力と垂直力との間の比として定義される。測定する経路に沿って、約60の測定点を取り、これらの測定値のメジアン値を算出する。下の板は、EN10088-2:2005による番号1.4371の鋼からなる。試料は、ゴム試料を15×80×115mmの大きさの形態に、100℃において200バーで7分間圧縮することにより作製した。試料に関して、非常に平滑且つ均一な表面を生み出すために、圧縮には光沢仕上げのクロムメッキシートを用い、ゴム試料と鋼シートとの間にはポリエステルフィルム箔の層を設ける。全ての材料について、4の試料を作製し測定する。

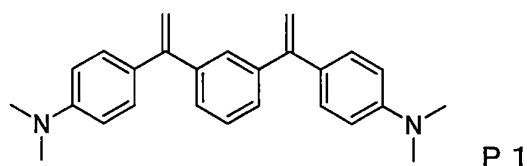
40

50

【0117】

化合物P1及びP2は、US4,982,029に記載されるプロセスに従って合成し、該化合物を以下に示し、且つキャラクタライズする。

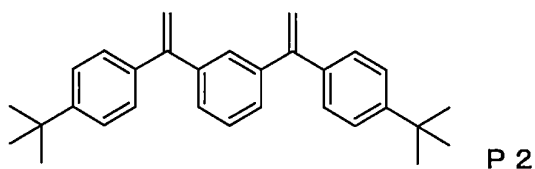
【化32】



10

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz、23℃、 CDCl_3) : $\delta = 7.42$ (s、1H、Ar-H)、7.30 (s、7H、Ar-H)、6.73 (d、4H、Ar-H)、5.40 (s、2H、 $=\text{CH}_2$)、5.28 (s、2H、 $=\text{CH}_2$)、2.98 (s、12H、 NCH_3) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz、23℃、 CDCl_3) $\delta = 149.94$ 、149.70、141.70、128.97、128.46、127.78、127.64、112.20、111.49、40.65 ppm。

【化33】



20

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、23℃、 CDCl_3) : $\delta = 7.39 \sim 7.40$ (m、1H、Ar-H)、7.35~7.26 (m、11H、Ar-H)、5.47 (d、 $J = 1.2\text{Hz}$ 、2H、 $\text{HCH}=\text{C}$)、5.40 (d、 $J = 1.2\text{Hz}$ 、2H、 $\text{HCH}=\text{C}$)、1.33 (s、18H、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz、23℃、 CDCl_3) $\delta = 150.74$ 、149.60、141.53、138.18、128.20、127.85、127.75、125.04、113.85、34.54、31.32 ppm。

30

【0118】

(開始剤混合物I1の調製)

化合物P1 (34.9g、94.9mmol) 及びTMEDA (38.7g、333mmol) をシクロヘキサン (286g) 中に溶解させ、続いてn-ブチルリチウム (60.3g、190mmol、20wt%シクロヘキサン溶液) を添加した。直ちに溶液の色が暗赤色に変化し、ジアニオンDI1の生成を示した。メタノールで加水分解したI1の試料のGC分析により、P1が相当するジアニオンDI1へ完全に転化したことが明らかとなった。

40

【0119】

DI1は空気及び水分に対して非常に敏感であるために、該化合物は、その加水分解生成物DI1aとしてキャラクタライズした。従って、当該開始剤混合物の試料を過剰のメタノールによって加水分解し、NMR及びGC-MSによりキャラクタライズした。

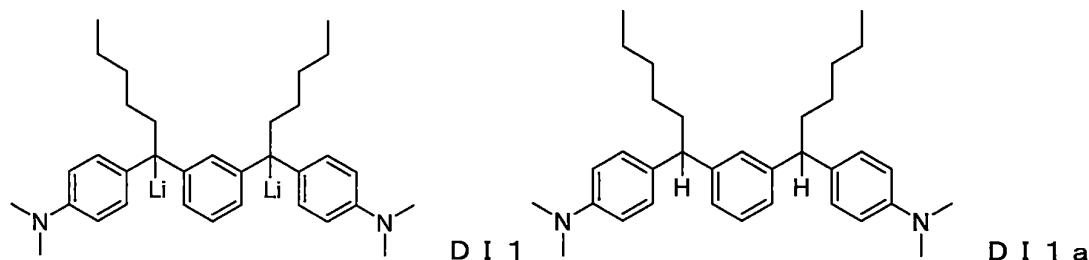
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、23℃、 C_6D_6) : $\delta = 6.94 \sim 6.86$ (m、8H、Ar-H)、6.33~6.31 (m、4H、Ar-H)、3.63~3.58 (m、2H、 $2 \times \text{Ar-CH-Ar}$)、2.22 (s、12H、 NCH_3)、1.82~1.76 (m、2H、 $\text{Ar}_2\text{CH-CH}_2$)、1.07~0.88 (m、12H、 $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)、0.54 (t、6H、 $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (100

50

1 MHz、23℃、 C_6D_6) $\delta = 149.43$ 、 146.72 、 134.07 、 128.86 、 128.65 、 128.16 、 128.15 、 127.91 、 113.35 、 50.99 、 40.50 、 36.63 、 32.34 、 28.28 、 22.99 ppm。

GC-MS (EI、70 eV) : m/z (%) = 485 (M^+ 、22)、 413 ($M^+ - CH_3 - C_4H_9$ 、100)、 327 (4)、 207 (4)、 171 (51)、 134 (4)。

【化34】



10

【0120】

(開始剤混合物 I 2 の調製)

化合物 P 2 (22.1 g、56.1 mmol) 及び TMEDA (22.9 g、196 mmol) をシクロヘキサン (500 g) 中に溶解させ、続いて n-ブチルリチウム (36.0 g、112 mmol、20 wt % シクロヘキサン溶液) を添加した。直ちに溶液の色が暗赤色に変化し、ジアニオン DI 2 の生成を示した。メタノールで加水分解した I 2 の GC 分析により、P 2 が相当するジアニオン DI 2 へ完全に転化したことが明らかとなった。

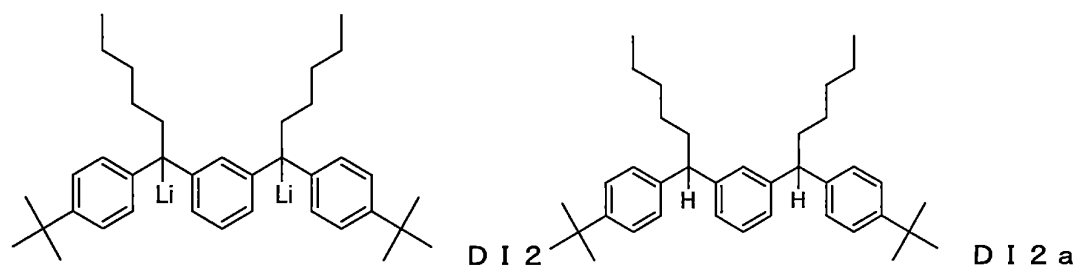
20

【0121】

DI 2 は空気及び水分に対して非常に敏感であるために、該化合物は、その加水分解生成物 DI 2 a としてキャラクタライズした。従って、開始剤混合物の試料を過剰のメタノールによって加水分解し、NMR 及び GC-MS によりキャラクタライズした。

【化35】

30



40

1H -NMR (400 MHz、23℃、 $CDCl_3$) : $\delta = 7.28 \sim 7.27$ (m、2H、Ar-H)、 $7.26 \sim 7.24$ (m、2H、Ar-H)、 $7.16 \sim 7.11$ (m、6H、Ar-H)、 $7.02 \sim 6.99$ (m、2H、Ar-H)、 3.81 (t、2H、 $2 \times Ar-CH-Ar$)、 $2.01 \sim 1.95$ (m、4H、 Ar_2CH-CH_2)、 1.28 (s、18H、 $2 \times C(CH_3)_3$)、 $1.27 \sim 1.17$ (m、12H、 $2 \times (CH_2)_3CH_3$)、 0.83 (t、6H、 $2 \times (CH_2)_3CH_3$) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz、23℃、 $CDCl_3$) $\delta = 148.59$ 、 145.29 、 142.67 、 128.40 、 127.81 、 127.46 、 125.69 、 125.24 、 51.00 、 36.02 、 34.41 、 32.00 、 31.49 、 27.86 、 22.66 、 14.20 ppm。

50

GC-MS (EI, 70 eV) : m/z (%) = 511 (M^+ , 5)、439 ($M^+ - CH_3 - C_4H_9$, 100)、240 (12)、212 (13)、147 (5)、57 (11)。

【0122】

(開始剤混合物 I 3 の調製)

化合物 P 2 (31.5 g、79.8 mmol) 及び TMEDA (7.43 g、63.9 mmol) をシクロヘキサン (254 g) 中に溶解させ、続いて n -ブチルリチウム (68.2 g、214 mmol、20 wt % シクロヘキサン溶液) を添加した。直ちに溶液の色が暗赤色に変化し、ジアニオン DI 2 の生成を示した。メタノールで加水分解した I 3 の GC 分析により、P 2 が相当するジアニオン DI 2 へ完全に転化したことが明らかとなった。

10

【0123】

(開始剤混合物 I 4 の調製)

化合物 P 2 (86.7 g、109 mmol、50 wt % シクロヘキサン溶液) 及び TMEDA (10.0 g、87.2 mmol) をシクロヘキサン (91.7 g) 中に溶解させ、続いて n -ブチルリチウム (95.5 g、301 mmol、20 wt % シクロヘキサン溶液) を添加した。直ちに溶液の色が暗赤色に変化し、ジアニオン DI 2 の生成を示した。メタノールで加水分解した I 4 の GC 分析により、P 2 が相当するジアニオン DI 2 へ完全に転化したことが明らかとなった。

20

【0124】

(開始剤混合物 I 5 の調製)

二重壁の 0.5 リットルの鋼製反応器中に、40 °C で、化合物 P 2 (34.2 g、86.7 mmol)、TMEDA (10.4 g、89.2 mmol)、シクロヘキサン (75.0 g) 及び n -ブチルリチウム (60.5 g、186 mmol、20 wt % シクロヘキサン溶液) をこの順に添加した。 n -ブチルリチウムの添加後直ちに、当該混合物が 70 °C に達した。該混合物を 100 分間攪拌し、温度が 40 °C になるまで放冷した。メタノールで加水分解した当該混合物の GC 分析により、P 2 が相当するジアニオン DI 2 へ完全に転化したことが明らかとなった。更に、1, 3-ブタジエン (45.7 g、0.84 mol) を 10 分以内に添加した。得られた混合物を、ポリマー試料 28 の重合に用いた。

30

【0125】

(開始剤混合物 I 6 の調製)

化合物 P 2 (6.80 g、8.60 mmol) 及び TMEDA (0.80 g、6.90 mmol) をシクロヘキサン (30 g) 中に溶解させ、続いて n -ブチルリチウム (7.34 g、16.7 mmol、15 wt % シクロヘキサン溶液) を添加した。直ちに溶液の色が暗赤色に変化し、ジアニオン DI 2 の生成を示した。メタノールで加水分解した I 6 の GC 分析により、P 2 が相当するジアニオン DI 2 へ完全に転化したことが明らかとなった。

【0126】

(開始剤混合物 I 7 の調製)

化合物 P 2 (10.0 g、25.3 mmol) 及び TMEDA (9.81 g、88.7 mmol) をシクロヘキサン (150 g) 中に溶解させ、続いて n -ブチルリチウム (16.0 g、50.7 mmol、20 wt % シクロヘキサン溶液) を添加した。直ちに溶液の色が暗赤色に変化し、ジアニオン DI 2 の生成を示した。メタノールで加水分解した I 7 の GC 分析により、P 2 が相当するジアニオン DI 2 へ完全に転化したことが明らかとなった。

40

【0127】

(開始剤混合物 I 8 の調製)

化合物 P 2 (4.0 g、10.1 mmol) 及び TMEDA (4.16 g、35.0 mmol) をシクロヘキサン (80 g) 中に溶解させ、続いて n -ブチルリチウム (6.39 g、20.3 mmol、20 wt % シクロヘキサン溶液) を添加した。直ちに溶液の色

50

が暗赤色に変化し、ジアニオンD I 2の生成を示した。メタノールで加水分解したI 8のGC分析により、P 2が相当するジアニオンD I 2へ完全に転化したことが明らかとなった。

【0128】

(開始剤混合物I 9の調製)

化合物P 2 (16.7 g、42.3 mmol) 及びTMEDA (17.2 g、148 mmol) をシクロヘキサン (520 g) 中に溶解させ、続いてn-ブチルリチウム (27.0 g、84.7 mmol、20 wt %シクロヘキサン溶液) を添加した。直ちに溶液の色が暗赤色に変化し、ジアニオンD I 2の生成を示した。メタノールで加水分解したI 9のGC分析により、P 2が相当するジアニオンD I 2へ完全に転化したことが明らかとなった。

10

【0129】

(開始剤混合物I 10の調製)

化合物P 2 (16.7 g、42.3 mmol) 及びTMEDA (17.2 g、148 mmol) をシクロヘキサン (520 g) 中に溶解させ、続いてn-ブチルリチウム (27.0 g、84.7 mmol、20 wt %シクロヘキサン溶液) を添加した。直ちに溶液の色が暗赤色に変化し、ジアニオンD I 2の生成を示した。メタノールで加水分解したI 10のGC分析により、P 2が相当するジアニオンD I 2へ完全に転化したことが明らかとなった。

20

【0130】

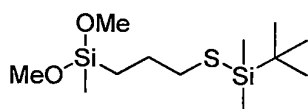
ジビニルベンゼン (DVB) をBowden Chemicals Ltd. より購入し、0.16 Mシクロヘキサン溶液として用いた。1, 3-DVB/1, 4-DVB異性体比は70/30である。

【0131】

(連鎖末端修飾剤)

連鎖末端修飾剤E 1は下記の式E 1により表され、WO 2009/148932に記載の手順に従って合成した。

【化36】



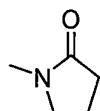
式E 1

30

【0132】

連鎖末端修飾剤E 2は1-メチル-2-ピロリドンとして、Merck Millipore社より購入した。

【化37】



式E 2

40

【0133】

連鎖末端修飾剤E 3は下記の式E 3により表され、以下のようにして合成した。

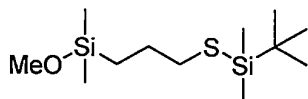
【0134】

化合物E 1 (114 g、388 mmol) を400 mLのtert-ブチルメチルエー

50

テル (MTBE) に溶解させ、メチルマグネシウムクロリド (140 mL、420 mmol、3 M テトラヒドロフラン溶液) を滴下ロートにより添加した。上記グリニャール試薬の添加の完了後、混合物を一晩攪拌した。メタノール (2 mL) を添加し、若干過剰のグリニャール試薬を加水分解し、続いてろ過を行って沈殿したマグネシウム塩を除去した。減圧下で全ての揮発分を除去し、残渣を分留して 170 g (79%) の無色の液体を得た。

【化 38】



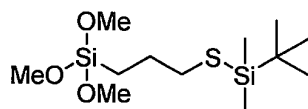
式 E 3

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、23°C、 C_6D_6) : $\delta = 3.25$ (s、3H、 OCH_3)、 2.50 (t、2H、 S-CH_2)、 $1.75 \sim 1.68$ (m、2H、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)、 1.00 (s、9H、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)、 $0.69 \sim 0.65$ (m、2H、 Si-CH_2)、 0.23 (s、6H、 $\text{Si}(\text{t-Bu})(\text{CH}_3)_2$)、 0.04 (s、6H、 $\text{Si}(\text{OMe})(\text{CH}_3)_2$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz、23°C、 C_6D_6) $\delta = 50.02$ 、 30.27 、 27.61 、 26.55 、 19.14 、 15.84 、 -2.54 、 -3.39 ppm。

【0135】

連鎖末端修飾剤 E 4 は下記の式 E 4 により表され、WO 2009/148932 に記載の手順に従って合成した。

【化 39】



式 E 4

【0136】

(1, 3-ブタジエンのスチレンとの共重合)

例 1~11、14~18、20~21、24、28~34 及び 36~39 の作製

共重合は二重壁の 10 リットルの鋼製反応器中で行い、初めに、有機溶媒、モノマー、極性の調整剤化合物、開始剤化合物または他の成分の添加の前に、該反応器を窒素によりパージした。次に、以下の成分を以下の順で添加した。すなわち、シクロヘキサン溶媒 (4600 グラム) ; ブタジエンモノマー、スチレンモノマー、テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) 及び任意選択でジビニルベンゼン (DVB) であり、該混合物を 40°C に加温し、続いて n-ブチルリチウムを滴下して、微量の水分または他の不純物を除去した。所望の重合開始剤化合物を重合反応器中に添加し、重合反応を開始した。開始剤化合物の混合物を用いる場合 (例えば、表 2 の例 16 における I 3 及び n-ブチルリチウム)、別段の断りがない限りにおいて、これらは同時に添加した。重合は、重合温度が 60°C を超えないようにして、モノマー転化率が少なくとも 97% になるまで、少なくとも 80 分間行った。その後、別段の断りがない限りにおいて、全ブタジエンモノマー量の 2.3% を添加し、続いて連鎖末端修飾剤を添加した。20 分後に、メタノール (開始剤の量を基準として 2 当量) の添加により重合を停止した。ポリマー溶液に対して、安定剤として 2.20 g のイルガノックス 1520 を添加した。この混合物を 10 分間攪拌した。任意選択で、得られたポリマー溶液を 27.3 wt% の TDAE 油 (Viva Tec 500、Hansen & Rosenthal KG 社) と混合し、次に 1 時間、水蒸気に

10

20

30

40

50

よりストリッピングを行って溶媒及び他の揮発分を除去し、オープン中、70℃で30分間、その後更に室温で1～3日間乾燥した。

【0137】

試剤の量、得られたポリマー組成物及びその特性のいくつかを表2及び表3にまとめる。

【0138】

例12、13、19及び22の作製

共重合は二重壁の40リットルの鋼製反応器中で行い、初めに、有機溶媒、モノマー、極性の調整剤化合物、開始剤化合物または他の成分の添加の前に、該反応器を窒素によりパージした。次に、以下の成分を以下の順で添加した。すなわち、シクロヘキサン溶媒（20200グラム）；ブタジエンモノマー、スチレンモノマー、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）及びジビニルベンゼン（DVB）であり、該混合物を40℃に加温し、続いてn-ブチルリチウムを滴下して、微量の水分または他の不純物を除去した。所望の重合開始剤化合物を重合反応器中に添加し、重合反応を開始した。開始剤化合物の混合物を用いる場合（例えば、表2の例13におけるI3及びn-ブチルリチウム）、別段の断りがない限りにおいて、これらは同時に添加した。重合は、重合温度が60℃を超えないようにして、モノマー転化率が少なくとも97%になるまで、少なくとも80分間行った。その後、別段の断りがない限りにおいて、全ブタジエンモノマー量の2.3%を添加し、続いて連鎖末端修飾剤を添加した。20分後に、メタノール（開始剤の量を基準として2当量）の添加により重合を停止した。ポリマー溶液に対して、安定剤として2.20gのイルガノックス1520を添加した。この混合物を10分間攪拌した。得られたポリマー溶液を27.3wt%のTDAE油（VivaTec 500、Hansen & Rosenthal KG社）と混合し、次に1時間、水蒸気によりストリッピングを行って溶媒及び他の揮発分を除去し、オープン中、70℃で30分間、その後更に室温で1～3日間乾燥した。

【0139】

試剤の量、得られたポリマー組成物及びその特性のいくつかを表2及び表3にまとめる。

【0140】

例23の作製

共重合は二重壁の10リットルの鋼製反応器中で行い、初めに、有機溶媒、モノマー、極性の調整剤化合物、開始剤化合物または他の成分の添加の前に、該反応器を窒素によりパージした。次に、以下の成分を以下の順で添加した。すなわち、シクロヘキサン溶媒（4600グラム）；ブタジエンモノマー、スチレンモノマー、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）であり、該混合物を40℃に加温し、続いてn-ブチルリチウムを滴下して、微量の水分または他の不純物を除去した。重合開始剤I1を重合反応器中に添加し、重合反応を開始した。重合は、重合温度が60℃を超えないようにして75分間行った。その後、全ブタジエンモノマー量の0.5%を添加し、続いてカップリング剤として塩化スズ（IV）を添加した。10分後に、全ブタジエンモノマー量の1.8%を添加し、続いて連鎖末端修飾剤を添加した。20分後に、メタノール（開始剤の量を基準として2当量）の添加により重合を停止した。反応器よりポリマー溶液を取り出した後、多量のゲル化した残渣が攪拌機の周囲に残存する。試剤の量、得られたポリマー組成物及びその特性のいくつかを表2及び表3にまとめる。

【0141】

例26の作製

共重合は二重壁の5リットルの鋼製反応器中で行い、初めに、有機溶媒、モノマー、極性の調整剤化合物、開始剤化合物または他の成分の添加の前に、該反応器を窒素によりパージした。次に、以下の成分を以下の順で添加した。すなわち、シクロヘキサン溶媒（2260グラム）；ブタジエンモノマー、スチレンモノマー、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）及びジビニルベンゼン（DVB）であり、該混合物を40℃に加温し、

続いてn-ブチルリチウムを滴下して、微量の水分または他の不純物を除去した。重合開始剤I 2を重合反応器中に添加し、重合反応を開始した。重合は、重合温度が60℃を超えないようにして80分間行った。その後、別段の断りがない限りにおいて、全ブタジエンモノマー量の2.3%を添加し、続いて連鎖末端修飾剤を添加した。20分後に、メタノール（開始剤の量を基準として2当量）の添加により重合を停止した。ポリマー溶液に対して、安定剤として2.20gのイルガノックス1520を添加した。この混合物を10分間攪拌した。次に得られたポリマー溶液を、1時間、水蒸気によりストリッピングを行って溶媒及び他の揮発分を除去し、オープン中、70℃で30分間、その後更に室温で1～3日間乾燥した。

【0142】

試剤の量、得られたポリマー組成物及びその特性のいくつかを表2及び表3にまとめる。

【0143】

例25及び35の作製

共重合は二重壁の10リットルの鋼製反応器中で行い、初めに、有機溶媒、モノマー、極性の調整剤化合物、開始剤化合物または他の成分の添加の前に、該反応器を窒素によりパージした。次に、以下の成分を以下の順で添加した。すなわち、シクロヘキサン溶媒（4600グラム）；ブタジエンモノマー、スチレンモノマー及びテトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）であり、該混合物を40℃に加温し、続いてn-ブチルリチウムを滴下して、微量の水分または他の不純物を除去した。重合開始剤n-ブチルリチウムを重合反応器中に添加し、重合反応を開始した。重合は、重合温度が60℃を超えないようにして、モノマー転化率が少なくとも97%になるまで、少なくとも80分間行った。その後、全ブタジエンモノマー量の0.5%を添加し、続いてカップリング剤を添加した。該混合物を20分間攪拌した。その後、別段の断りがない限りにおいて、全ブタジエンモノマー量の1.8%を添加し、続いて連鎖末端修飾剤を添加した。20分後に、メタノール（開始剤の量を基準として2当量）の添加により重合を停止した。ポリマー溶液に対して、安定剤として2.20gのイルガノックス1520を添加した。この混合物を10分間攪拌した。任意選択で、得られたポリマー溶液を27.3wt%のTDAE油（Viva Tec 500、Hansen & Rosenthal KG社）と混合し、次に1時間、水蒸気によりストリッピングを行って溶媒及び他の揮発分を除去し、オープン中、70℃で30分間、その後更に室温で1～3日間乾燥した。

【0144】

試剤の量、得られたポリマー組成物及びその特性のいくつかを表2及び表3にまとめる。

【0145】

例39の作製

共重合は二重壁の10リットルの鋼製反応器中で行い、初めに、有機溶媒、モノマー、極性の調整剤化合物、開始剤化合物または他の成分の添加の前に、該反応器を窒素によりパージした。次に、以下の成分を以下の順で添加した。すなわち、シクロヘキサン溶媒（4600グラム）；ブタジエンモノマー（全ブタジエン量の83%）、スチレンモノマー、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）及びジビニルベンゼン（DVB）であり、該混合物を40℃に加温し、続いてn-ブチルリチウムを滴下して、微量の水分または他の不純物を除去した。重合開始剤I 3及びn-ブチルリチウムを同時に重合反応器中に添加し、重合反応を開始した。重合は、重合温度が60℃を超えないようにして、100分間行った。その後、全ブタジエンモノマー量の17%を添加し、混合物を更に50分間重合し、続いて連鎖末端修飾剤を添加した。20分後に、メタノール（開始剤の量を基準として2当量）の添加により重合を停止した。ポリマー溶液に対して、安定剤として2.20gのイルガノックス1520を添加した。この混合物を10分間攪拌した。得られたポリマー溶液を27.3wt%のTDAE油（Viva Tec 500、Hansen & Rosenthal KG社）と混合し、次に1時間、水蒸気によりストリッピング

を行って溶媒及び他の揮発分を除去し、オープン中、70℃で30分間、その後更に室温で1～3日間乾燥した。

【0146】

試剤の量、得られたポリマー組成物及びその特性のいくつかを表2及び表3にまとめる。

【0147】

例40の作製

共重合は二重壁の10リットルの鋼製反応器中で行い、初めに、有機溶媒、モノマー、極性の調整剤化合物、開始剤化合物または他の成分の添加の前に、該反応器を窒素によりパージした。次に、以下の成分を以下の順で添加した。すなわち、シクロヘキサン溶媒（4600グラム）；ブタジエンモノマー（全ブタジエン量の83%）、スチレンモノマー（全スチレン量の83%）、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）及びジビニルベンゼン（DVB）であり、該混合物を40℃に加温し、続いてn-ブチルリチウムを滴下して、微量の水分または他の不純物を除去した。重合開始剤I3及びn-ブチルリチウムを同時に重合反応器中に添加し、重合反応を開始した。重合は、重合温度が60℃を超えないようにして、120分間行った。その後、全ブタジエンモノマー量の14.7%及び全スチレンモノマー量の17%を添加し、該混合物を更に60分間重合し、続いて全ブタジエンモノマー量の2.3%を添加し、その5分後に連鎖末端修飾剤を添加した。20分後に、メタノール（開始剤の量を基準として2当量）の添加により重合を停止した。ポリマー溶液に対して、安定剤として2.20gのイルガノックス1520を添加した。この混合物を10分間攪拌した。得られたポリマー溶液を27.3wt%のTDAE油（VivaTec 500、Hansen & Rosenthal KG社）と混合し、次に1時間、水蒸気によりストリップングを行って溶媒及び他の揮発分を除去し、オープン中、70℃で30分間、その後更に室温で1～3日間乾燥した。

【0148】

試剤の量、得られたポリマー組成物及びその特性のいくつかを表2及び表3にまとめる。

【0149】

下記の表において横線「—」を用いている場合は、構成成分が添加されなかったことを示し、「n. m.」は測定が行われなかった（no measurement）または該当するデータが利用不可であったことを示す。別段の断りがない限りにおいて、n-ブチルリチウム（BuLi）は20wt%シクロヘキサン溶液として用いた。

【表 2 - 1】

表 2 第 1 のポリマー組成物例を製造するために用いた試剤の量

例	開始剤 (g)	カップリング剤 (mmol)	連鎖末端修飾剤 (mmol)	スチレン (mol)	ブタジエン (mol)	TMEAD (mol)
1	(I1) 22. 20	(DVB) 0. 444	(E1) 10. 67	1. 778	12. 85	2. 207
2	(I1) 22. 19	(DVB) 0. 895	(E1) 10. 74	1. 777	12. 84	2. 183
3	(I1) 22. 20	(DVB) 1. 338	(E1) 10. 76	1. 776	12. 84	2. 186
4	(I1) 17. 16	(DVB) 1. 063	(E1) 5. 327	1. 412	10. 19	1. 800
5	(I2) 21. 99	—	(E1) 9. 068	1. 791	12. 95	1. 886
6	(I2) 57. 56	(DVB) 1. 356	(E1) 4. 647	1. 778	12. 84	2. 325
7	(I2) 58. 92	(DVB) 1. 336	(E1) 9. 020	12. 72	1. 771	2. 212
8	(I2) 29. 31	(DVB) 0. 677	(E1) 2. 385 (E2) 4. 513	0. 905	6. 530	1. 127
9	(I2) 57. 44	(DVB) 1. 399	(E3) 4. 672 (E1) 4. 553	1. 771	12. 80	2. 377
10	(I2) 57. 61	(DVB) 1. 342	(E2) 10. 76	1. 776	13. 17	2. 245
11	(I2) 57. 94	(DVB) 1. 362	—	1. 785	12. 89	2. 332
12	(I9) 175. 8	(DVB) 2. 938	(E1) 24. 12	7. 544	43. 60	4. 981
13	(I3/BuLi) 16. 22/0. 381	(DVB) 2. 114	(E1) 11. 98	7. 186	35. 58	38. 39
14	(I4) 1. 832	(DVB) 0. 415	(E1) 2. 229	1. 373	6. 770	7. 483
15	(I4) 1. 840	—	(E1) 2. 406	1. 378	6. 795	7. 624
16	(I3/BuLi) 3. 325/2. 19 ^a	(DVB) 0. 433	(E1) 2. 336	1. 519	7. 492	7. 646
17	(I3/BuLi) 3. 320/2. 13 ^b	(DVB) 0. 434	(E1) 2. 347	1. 519	7. 498	7. 758
18	(I3/BuLi) 3. 330/0. 110	(DVB) 0. 437	(E1) 2. 397	1. 518	7. 496	7. 804
19	(I3/BuLi) 12. 04/0. 370	(DVB) 1. 581	(E1) 8. 590	6. 263	30. 31	28. 37
20	(I3/BuLi) 2. 708/0. 081	(DVB) 0. 352	(E1) 1. 921	1. 520	7. 497	6. 323
21	(I3/BuLi) 3. 531/0. 105	(DVB) 0. 583	(E1) 2. 487	1. 509	7. 455	8. 262
22	(I3/BuLi) 14. 36/0. 435	(DVB) 3. 110	(E1) 10. 52	6. 133	30. 36	34. 00
23	(I1) 25. 67	(SnCl ₄) 0. 115	(E1) 12. 57	1. 773	12. 82	2. 571
24	(I9) 67. 61	—	(E1) 9. 404	1. 784	12. 88	1. 954
25	(BuLi) 24. 74 ^c	(SnCl ₄) 0. 307	(E1) 3. 813	1. 801	13. 01	8. 855
26	(I6) 6. 70	(DVB) 0. 482	(E1) 2. 576	0. 450	3. 193	3. 353
27	(I10) 50. 46	—	(E1) 8. 897	1. 790	12. 93	1. 802
28	(I5) 6. 125	(DVB) 0. 583	(E1) 3. 600	1. 365	9. 859	3. 942

10

20

30

40

【表 2 - 2】

例	開始剤 (g)	カップリング剤 (mmol)	連鎖末端修飾剤 (mmol)	スチレン (mol)	ブタジエン (mol)	TMEAD (mol)
29	(I2) 22.52	(DVB) 0.656	(E1) 5.366	1.575	11.37	1.182
30	(I7) 25.72	(DVB) 0.936	(E1) 7.398	1.573	11.36	1.550
31	(I7) 19.93	(DVB) 0.634	(E1) 3.293	1.573	11.36	1.074
32	(I7) 22.57	(DVB) 0.748	(E1) 5.735	1.573	11.36	1.309
33	(I8) 46.02	(DVB) 1.155	(E1) 6.022	1.556	11.24	2.027
34	(I10) 47.92	—	(E1) 8.943	1.791	12.93	1.937
35	(BuLi) 7.431 ^d	Si (OMe) ₄ 0.805	—	2.158	11.61	10.64
36	(I3/BuLi) 16.95/0.321	(DVB) 2.221	(E1) 12.43	7.337	36.32	39.93
37	(I3/BuLi) 15.57/0.513	(DVB) 2.047	(E1) 11.98	7.337	36.33	36.77
38	(BuLi) 45.73 ^c	(E4) 1.860	(E1) 6.914	6.364	46.04	33.25
39	(I3/BuLi) 3.336/0.102	(DVB) 0.432	(E1) 2.405	1.518	7.499	7.714
40	(I3/BuLi) 3.545/0.102	(DVB) 0.475	(E1) 2.534	1.531	7.497	8.288

a BuLi を初めに重合反応器に添加し、5分後に I 3 を反応器に添加し、n-ブチルリチウム溶液の濃度は 0.159 mol/kg であった。

b BuLi を初めに重合反応器に添加し、10分後に I 3 を反応器に添加し、n-ブチルリチウム溶液の濃度は 0.159 mol/kg であった。

c n-ブチルリチウム溶液の濃度は 0.179 mol/kg であった。

d n-ブチルリチウム溶液の濃度は 0.384 mol/kg であった。

【表 3 - 1】

表 3 第 1 のポリマー組成物のキャラクタリゼーション

例	Mn ^a [g/mol]	Mw ^a [g/mol]	PDI	Mp1 ^a [g/mol] (面積%)	Mp2 ^a [g/mol] (面積%)	Mp3 ^a [g/mol] (面積%)	μ-ニ- 粘度 [MU]	油伸展 SSBRの μ-ニ- 粘度 [MU]	ビニル 含有量 ^b [wt%]	スチレン 含有量 ^c [wt%]	TDAE 含有量 [wt%]
1	277545	336792	1.21	298566 (87.6)	591475 (12.4)	—	43.9	—	64.8	20.5	—
2	305618	392003	1.28	307611 (85.8)	604191 (14.2)	767217 (6.7)	53.0	—	66.4	20.6	—
3	313597	429823	1.37	303877 (72.1)	594511 (16.5)	768598 (11.4)	57.3	—	65.9	20.8	—
4	308270	422425	1.37	292395 (71.4)	578947 (17.7)	873388 (10.9)	64.0	—	62.8	20.8	—
5	273373	325987	1.19	311875	—	—	40.8	—	63.8	20.8	—
6	339567	542230	1.60	318609 (63.7)	630158 (18.1)	834987 (18.2)	70.2	—	64.5	21.8	—
7	337377	542932	1.61	312349 (63.3)	621341 (18.2)	813941 (18.5)	79.8	—	64.5	21.9	—
8	331009	532411	1.61	326682 (65.1)	641273 (18.0)	835458 (16.9)	63.5	—	59.4	21.9	—
9	331358	504028	1.52	319440 (66.3)	626276 (18.9)	834375 (14.8)	65.1	—	65.1	21.8	—
10	295366	407882	1.38	319904 (76.9)	612890 (14.1)	872015 (9.0)	59.6	—	64.6	21.8	—
11	291660	396957	1.36	309390 (76.8)	592515 (23.2)	—	52.3	—	64.3	22.0	—
12	435828	598932	1.37	472876 (75.7)	893257 (24.3)	—	—	39.7	62.3 ^d	24.4 ^d	21.3
13	518576	781585	1.51	434542 (46.9)	838748 (53.1)	—	—	56.6	60.0 ^d	28.2 ^d	26.3
14	505233	779657	1.54	447388 (45.2)	842089 (39.5)	1175444 (15.3)	—	57.7	58.8 ^d	26.5 ^d	27.2
15	446620	622737	1.39	451114 (55.6)	849001 (44.4)	—	—	48.3	59.2	26.2	29
16	530260	846043	1.60	502421 (46.3)	913105 (39.0)	1279177 (14.7)	—	67.1	60.3 ^d	25.8 ^d	27.6
17	559999	886368	1.58	524227 (48.7)	955081 (34.5)	1308115 (16.8)	—	69.3	59.2	26.2	27.5
18	538703	878211	1.63	509161 (47.7)	957600 (52.3)	—	—	64.6	59.9	25.7	27.4

10

20

30

40

【表 3 - 2】

例	Mn ^a [g/mol]	Mw ^a [g/mol]	PDI	Mp1 ^a [g/mol] (面積%)	Mp2 ^a [g/mol] (面積%)	Mp3 ^a [g/mol] (面積%)	ムーニー 粘度 [MU]	油伸展 SSBRの ムーニー 粘度 [MU]	ビニル 含有量 ^b [wt%]	スチレン 含有量 ^c [wt%]	TDAE 含有量 [wt%]
19	544128	929002	1.71	561342 (52.0)	1054335 (48.0)	—	—	72.2	59.1 ^d	27.6 ^d	26.6
20	617383	980089	1.59	615759 (55.0)	1157139 (45.0)	—	—	70.9	59.7	25.8	28.3
21	507041	792995	1.56	437747 (47.4)	840286 (52.6)	—	—	54.2	58.3	27.2	27.2
22	502500	914372	1.82	435338 (42.3)	836668 (31.4)	1139180 (26.3)	—	70.8	58.5	27.1	26.9
23 ^e	249368	287185	1.15	272251 (95.1)	571807 (4.9)	—	36.2	—	67.5 ^d	19.6 ^d	—
24	304855	359899	1.18	356581	—	—	66.4	—	64.4	20.6	—
25	340525	465924	1.37	311812 (74.8)	673560 (7.7)	1025137 (17.5)	63.9	—	61.8	20.4	—
26	280525	379988	1.35	322657 (82.3)	627932 (17.7)	—	53.8	—	63.1	20.1	—
27	296968	347151	1.17	352192	—	—	65.7	—	63.9	20.7	—
28	605249	1060876	1.75	456609 (35.9)	862910 (64.1)	—	—	76.3	60.3	21.0	26.8
29	530307	774538	1.46	575093 (75.1)	1090064 (24.9)	—	—	64.2	64.0	20.6	25.7
30	433994	631629	1.46	435886 (71.0)	828403 (29.0)	—	—	39.5	61.4	19.8	26.1
31	550790	784446	1.42	593738 (76.3)	1383327 (16.3)	3176470 (7.4)	—	59.3	63.6	20.4	27.1
32	509203	739906	1.45	524042 (71.3)	973998 (16.7)	1302964 (12.0)	—	52.2	63.6	20.7	25.1
33	306642	463739	1.51	294462 (68.3)	579565 (31.7)	—	59.9	—	63.4	20.9	—
34	328965	385104	1.17	385184	—	—	76.9	—	64.3	20.6	—
35	564021	883641	1.57	486639 (32.4)	1099343 (67.6)	—	—	56.1	63.4	25.5	27.2
36	404054	784206	1.94	431488 (55.2)	819676 (44.8)	—	—	58.8	59.3	27.4	26.9
37	495248	771859	1.56	442640 (49.6)	845994 (50.4)	—	—	55.2	57.5	27.5	27.1

10

20

30

40

【表 3 - 3】

例	Mn ^a [g/mol]	Mw ^a [g/mol]	PDI	Mp1 ^a [g/mol] (面積%)	Mp2 ^a [g/mol] (面積%)	Mp3 ^a [g/mol] (面積%)	ムーニー 粘度 [MU]	油伸展 SSBRの ムーニー 粘度 [MU]	ビニル 含有量 ^b [wt%]	スチレン 含有量 ^c [wt%]	TDAE 含有量 [wt%]
38	540648	721726	1.33	555558 (68.2)	1125481 (31.8)	—	—	51.1	64.6	20.9	28.0
39	443071	783322	1.77	468872 (54.3)	933802 (45.7)	—	—	64.8	59.0	26.3	27.3
40	504557	805101	1.60	440423 (46.2)	835388 (53.8)	—	—	56.1	59.8	25.7	28.4
41	504803	735973	1.46	350152 (24.0)	629357 (55.9)	1153241 (20.1)	—	56.4	62.4	21.0	27.5
42	477014	685352	1.44	313860 (22.6)	603260 (59.1)	1118815 (18.3)	—	52.5	61.8	20.9	27.9
43	408629	575464	1.41	308292 (18.9)	474261 (62.6)	900438 (18.5)	—	36.6	61.8	21.0	27.6

^a SECにより測定^b ビニル含有量は最終的なコポリマーの1, 2-ポリブタジエン単位含有量であり、IR分光分析により測定する。^c 最終的なコポリマーのスチレン含有量であり、IR分光分析により測定する。^d 最終的なコポリマーの1, 2-ポリブタジエン単位含有量のスチレン及びビニル含有量は、NMR分光分析により測定した。^e ゲル化していなかったポリマー溶液から測定したデータ

【0150】

ポリマー組成物

第3のポリマー組成物を、370mlのBanbury混合機中で、下記の表4に掲載する構成成分を組み合わせて配合することにより調製し、硬化プレス中、200バール及び160℃で架橋した。各組成物例に関する架橋プロセスのデータ及び物性を表7及び表8に提示する。

【0151】

同日に同一の作業者によって同一の条件下で調製された架橋ポリマー組成物（表4、表5及び表6に掲載）を、例えばA、B等の大文字で識別する。上記架橋ポリマー組成物に含まれる第1のポリマー組成物は、第1のポリマー組成物の番号、例えば1、2等に反映される。結果として、互いに直接比較することができる、6A、8A及び11Aなどの架橋ポリマー組成物シリーズがある。

【表 4】

表 4 第3のポリマー組成物6A、8A、11A、33D、34D作製の配合組成

成分		量 (phr) ^a
第1混合段階		
弾性ポリマー例 (溶液スチレン・ブタジエン・コポリマー)	ポリマー6、8、11、33または34	80.0
高シス1、4-ポリブタジエン	Buna cis 132-Schkopau ^b	20.0
沈降シリカ	Ultrasil 7000GR ^c	80.0
シラン	Si 75 ^{a, d}	6.9
ステアリン酸 ^e		1.0
安定剤系	Antilux 654 ^f	1.5
	Dusantox 6PPD ^g	2.0
酸化亜鉛 ^h		2.5
軟化剤 (油分)	TDAE ⁱ	20.0
第2混合段階		
イオウ ^j		1.4
TBBS ^k		1.5
DPG ^l		1.5

a phr=ゴム100部当たりの部(parts per hundred rubber)、スチレン・ブタジエン・コポリマー及び高シス1、4-ポリブタジエンの合計重量基準

b Styron Deutschland GmbH

c Evonic Industries AG

d ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルファン、分子当たりのイオウ当量: 2.35

e Cognis GmbH

f 光及びオゾン保護ワックス、Rhein Chemie Rheinau GmbH

g N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-1,4-ベンゼンジアミン、Duslo, a. s.

h Grillo-Zinkoxid GmbH

i VivaTec 500, Hansen & Rosenthal KG

j Solvay AG

k N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジールスルフェンアミド、Rhein Chemie Rheinau GmbH

l ジフェニルグアニジン、Vulkacit D, Lanxess AG

10

20

30

【表 5】

表 5 第 3 のポリマー組成物 12 C、13 C、36 C、37 C 作製の配合組成

成分		量 (phr) ^a
第 1 混合段階		
弾性ポリマー例 (溶液スチレン・ブタジエン・コポリマー)	ポリマー 12、13、36 または 37	117.5
高シス 1, 4-ポリブタジエン	Buna cis 132-Schkopau ^b	20.0
沈降シリカ	Ultrasil 7000GR ^c	80.0
シラン	Si 75 ^{c,d}	6.9
ステアリン酸 ^e		1.0
安定剤系	Antilux 654 ^f	1.5
	Dusantox 6PPD ^g	2.0
酸化亜鉛 ^h		2.5
第 2 混合段階		
イオウ ⁱ		1.4
TBBS ^j		1.5
DPG ^k		1.5

a phr = ゴム 100 部当たりの部 (parts per hundred rubber)、スチレン・ブタジエン・コポリマー (油分含有量を含まず) 及び高シス 1, 4-ポリブタジエンの合計重量基準

b Styron Deutschland GmbH

c Evonic Industries AG

d ビス (トリエトキシシリルプロピル) ジスルファン、分子当たりのイオウ当量: 2.35

e Cognis GmbH

f 光及びオゾン保護ワックス、Rhein Chemie Rheinau GmbH

g N- (1, 3-ジメチルブチル) -N'-フェニル-1, 4-ベンゼンジアミン、Duslo, a. s.

h Grillo-Zinkoxid GmbH

i Solvay AG

j N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジールスルフェンアミド、Rhein Chemie Rheinau GmbH

k ジフェニルグアニジン、Vulkacit D、Lanxess AG

10

20

30

【表 6】

表 6 第 3 のポリマー組成物 6 B、8 B、11 B 作製の配合組成

成分		量 (phr) ^a
第 1 混合段階		
弾性ポリマー例 (溶液スチレン・ブタジエン・コポリマー)	ポリマー 6、8 または 11	100.0
カーボンブラック ^b	IRB 8	60.0
ステアリン酸 ^c		2.0
酸化亜鉛 ^d		3.0
軟化剤 (油分)	TDAE ^e	15.0
第 2 混合段階		
イオウ ^e		1.5
TBBS ^f		0.9

a phr = ゴム 100 部当たりの部 (parts per hundred rubber)、スチレン・ブタジエン・コポリマーの合計重量基準

b IRB 8、国際的な基準カーボンブラック、Sid Richardson

c Cognis GmbH

d Grillo-Zinkoxid GmbH

e Solvay AG

f N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジールスルフェンアミド、Rhein Chemie Rheinau GmbH

10

20

【表 7】

表 7 架橋プロセスデータ及びシリカまたはカーボンブラック含有架橋ポリマー組成物の特性

例	修飾 ^a	コンパウンドの ムーニー [MU]	TS1 [分]	TS2 [分]	TC50 [分]	TC90 [分]	TC95 [分]	発熱 [°C]	DIN磨減 0.5kg負荷 [mm ³]
6A	0/1/2	123.9	0.0	0.6	7.9	16.9	21.6	114.8	113
7A	2	n. m.	0.4	1.4	6.9	16.3	21.1	106.5	111
8A	2	n. m.	0.5	1.8	7.0	16.6	21.5	111.0	111
11A	0	68.1	0.7	3.1	8.4	17.6	22.1	128.7	106
6B	0/1/2	118.7	5.6	8.2	11.7	20.7	24.0	114.2	165
8B	2	136.4	5.1	7.9	11.3	20.4	23.9	111.2	168
9B	2	130.1	4.6	6.8	9.6	18.0	21.7	113.2	157
11B	0	79.1	5.2	8.0	11.9	20.5	24.0	122.3	177
35C	0	95.0	1.0	3.6	8.4	16.5	21.2	117.2	129
12C	2	145.2	1.2	3.9	8.1	16.9	21.4	n. m.	119
13C	1/2	133.4	0.5	2.3	8.8	17.4	21.9	110.3	110
36C	1/2	137.4	0.8	3.3	8.4	16.6	21.3	111.0	123
37C	1/2	126.6	0.7	3.1	8.6	17.0	21.6	109.8	121
33D	0/1/2	147.4	0.6	2.1	7.9	17.3	21.9	109.2	133
34D	2	184.1	0.4	1.1	5.1	16.1	20.8	101.8	137

a 含まれるSSBRポリマー組成物の修飾、0：末端修飾されていないポリマー高分子、1：片側のポリマー鎖末端における連鎖末端修飾（式2に記載される）、2：両側のポリマー鎖末端における連鎖末端修飾（式1に記載される）、本発明のポリマー組成物は1/2または0/1/2によって表される。

10

20

【表 8】

表 8 シリカまたはカーボンブラック含有架橋ポリマー組成物の特性

例	引張強さ [MPa]	破断点伸び [%]	弾性率300 [MPa]	0℃での 反発弾性 [%]	60℃での 反発弾性 [%]	-10℃での Tan δ	0℃での Tan δ	60℃での Tan δ
6A	19.0	386	12.2	18.8	62.8	0.755	0.453	0.123
7A	18.9	361	13.5	18.3	65.9	0.782	0.474	0.109
8A	17.6	367	12.2	20.0	64.6	0.729	0.430	0.112
11A	17.0	407	10.6	18.5	57.2	0.734	0.436	0.157
6B	21.3	399	14.8	4.8	55.5	1.151	0.804	0.158
8B	17.0	344	14.4	5.7	57.8	1.236	0.734	0.149
9B	21.2	388	15.3	5.1	55.9	1.154	0.806	0.151
11B	17.8	413	12.2	5.3	50.0	1.116	0.862	0.234
35C	19.3	514	8.4	10.5	56.0	0.738	0.514	0.154
12C	18.9	431	9.6	10.6	58.5	0.843	0.466	0.098
13C	17.4	432	9.2	9.3	60.0	0.846	0.504	0.112
36C	19.1	474	8.7	9.4	58.9	0.840	0.516	0.117
37C	21.8	515	8.9	9.0	60.0	0.816	0.536	0.111
33D	20.1	381	13.1	11.0	61.2	0.772	0.442	0.099
34D	19.0	376	12.3	11.3	62.0	0.732	0.430	0.092

【表 9】

表 9 直鎖状及び部分的に分岐の第 1 のポリマー組成物に対する滑り摩擦係数の比較

ポリマー 試料	修飾 ^a	カップリング	滑り摩擦係数	標準偏差
15	1/2	なし(直鎖状)	1.76	0.08
19	1/2	部分的に分岐(DVBによる)	1.60	0.07
38	0/1	なし(直鎖状)	1.93	0.12

a 含まれるSSBRポリマー組成物の修飾、0：末端修飾されていないポリマー高分子、1：片側のポリマー鎖末端における連鎖末端修飾（式2に記載される）、2：両側のポリマー鎖末端における連鎖末端修飾（式1に記載される）、本発明のポリマー組成物は1/2によって表される。

【0152】

本発明のポリマー組成物は、架橋（強化されたシリカまたはカーボンブラック）ポリマー組成物の製造に用いられた場合（例えば、表7及び表8の例6Aを参照のこと。）、本発明によって製造されたものではない未修飾のポリマー組成物よりなる架橋ゴム組成物（例えば、表7及び表8の例11Aを参照のこと。）と比較して、相対的に低い60℃におけるtan δ、相対的に低い発熱性及び相対的に高い60℃における反発弾性を有することが見出された。驚くべきことに、本発明のポリマー組成物は、本発明によって製造されたものではない修飾ポリマー組成物と比較して、充填剤及び他の原料成分との機械的混合の際に、加工のバランスの改善を示すことが更に見出された。加えて、本発明に係るものではない修飾ポリマーと比較した場合、架橋した本発明のポリマー組成物の性能特性、特に0℃におけるtan δとして測定されるウェットグリップ性、引張強さ及び破断点伸びもまた改善される一方、架橋した本発明のポリマー組成物の60℃におけるtan δとして測定される転がり抵抗、発熱性及びDIN耐磨減性は同等のオーダーにある。

【0153】

本発明のポリマー組成物は、本明細書に記載のように、表4～表6に記載の第1段階の混合（ポリマーにシリカまたはカーボンブラック充填剤及び他の原料成分が添加される混合ステップ）及び第2段階の混合（上記ポリマー組成物に架橋剤が添加される混合ステップ）、それに続く、表4～表6に記載の、160℃で20分間の架橋により、架橋ポリマー組成物へと転化させることができる。同日に同一の作業者によって同一の条件下で調製された上記ポリマー組成物及び（表4～表6に掲載される）架橋ポリマー組成物は、例えばA、B等の大文字で識別される。上記架橋ポリマー組成物に含まれるポリマーは、ポリマー番号、例えば6、8等で識別される。結果として、互いに直接比較することができる、6A、8A及び11Aなどの架橋ポリマー組成物シリーズがある。

10

【0154】

本発明のポリマー組成物は、そのみが両側のポリマー鎖末端において修飾された高分子を本質的に含むポリマー組成物であって、但し、「本質的に」とは、全てのポリマー鎖の85%超が両側の連鎖末端において修飾されていること（ ω 、 ω' —修飾、式1に記載される）を意味し、本発明に係るものではない上記組成物などの、本発明に係るものではないポリマー組成物と比較した場合、改善された加工性、並びにヒステリシス損、ウェットグリップ性、発熱性及び耐磨減性におけるバランスのとれた性能を有する。

【0155】

表7及び表8に示すように、両側のポリマー鎖末端において修飾された弾性高分子を本質的に含む未架橋ポリマー組成物と比較して、本発明の未架橋の充填剤含有ポリマー組成物のコンパウンドのムーニー値は低下している。本発明によって製造されたものではない架橋ポリマー組成物と比較して、本発明の第1のポリマー組成物を含む架橋ポリマー組成物の「引張強さ」、「破断点伸び」及び「0℃における $\tan \delta$ 」の値は増加している。未架橋の充填剤含有ポリマー組成物のムーニー値の低下は、粘度の低下を示し、ポリマー組成物を充填剤及び他の任意選択の原料成分と共に機械的に混合するに際して、より経済的な加工挙動をもたらす。「引張強さ」及び「破断点伸び」の値の増加は、架橋ポリマー組成物の引張強さの向上をもたらす。「0℃における $\tan \delta$ 」の値は濡れ表面上でのグリップ性と相関があり、より高い値はより高いウェットグリップ性に相当する。本発明に係る架橋ゴム組成物の発熱、「60℃における反発弾性」及び「60℃における $\tan \delta$ 」の値は、ポリマー高分子が本質的に両側の連鎖末端において修飾されている架橋ポリマー組成物と比較して、低下していないまたは有意に低下していない。ポリマーの発熱の低下は、得られる架橋ポリマー組成物の耐久性を向上させると考えられ、架橋ポリマー組成物のヒステリシスエネルギー損の低減に対応する。更に、「発熱」の低下は、通常、転がり抵抗の減少、全体の弾性の増加と連携する。

20

30

【0156】

本発明の利点をより詳細に実証するために、いくつかの更なる例を提示する。

【0157】

例6のポリマー組成物（表2及び表3）は、ジアニオン開始剤DI2を生成する化合物P2と2当量のn-ブチルリチウムとの反応により製造され、DI2は次に1,3-ブタジエンとスチレンとの重合に用いられてジアニオンリビングスチレン-ブタジエンポリマー鎖が得られ、該ポリマー鎖は次に、リチウムに対する修飾剤の比が1:2の比である修飾剤E1との反応によって修飾され、 ω —及び ω 、 ω' —修飾ポリマー鎖の1:1混合物を生成する。このポリマー組成物は本発明の充填剤含有ポリマー組成物6A（表7）を調製するために用いられる。例6Aは、連鎖末端修飾剤E1（表7）を適用しない以外は同様の手順で製造された、本発明外の非修飾ポリマーを含む本発明外のポリマー組成物11Aと比較して、有意に低い発熱、60℃における $\tan \delta$ 並びに高い60℃における反発弾性、引張強さ及び破断点伸びを有する。更に、充填剤含有ポリマー組成物は、a)ジアニオンDI2及びn-ブチルリチウムを含む混合開始剤系を用いて1,3-ブタジエンとスチレンとを共重合すること、及びb)（式2に記載される） ω —及び（式1に記載される） ω 、 ω' —修飾高分子（表2及び表3の例37）の混合物を得るための、得られた ω

40

50

、 ω' －ジアニオン及び ω －モノアニオンポリマー鎖の修飾剤E1による修飾によって得られたポリマーを含む。例37Cによれば、未架橋の充填剤含有ポリマー組成物（表5に記載される）は、本発明外の未架橋ポリマー組成物例12C（表5に記載される）の145.2と比較して、126.6の有意に低いコンパウンドのムーニー粘度を有する。本発明外のポリマー組成物12Cは、2官能開始剤DI2を用いた1,3－ブタジエンとスチレンとの重合及び得られたジアニオンポリマー高分子を、修飾剤E1を用いて修飾することにより得られた、本発明外のポリマー例12に基づく。従って、本発明外のポリマー12は、本質的に（式1に記載される） ω 、 ω' －修飾ポリマー鎖を含む。例37Cのウェットグリップ性／転がり抵抗のバランスは、基準である12Cと比較して、若干悪化した60℃における $\tan \delta$ 及び若干向上した0℃における $\tan \delta$ の値（例37Cの0.536対例12Cの0.466）を考慮すれば、なお同様のオーダーにある。更に、例37Cのより高い引張強さ及び破断点伸びの値は、本発明の試料に関する機械的特性の相対的な向上を示している。

10

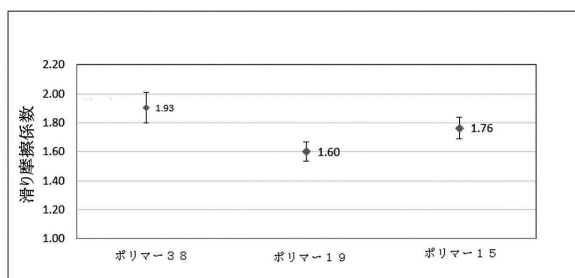
【0158】

直鎖状ポリマー鎖は、より高い低温流動性及び高い粘着性に起因して、貯蔵安定性が悪いことが一般的に認められている。従来、直鎖状ポリマー鎖は、金属ハライドまたは金属アルコキシド（例えば、 SnCl_4 、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 SiCl_4 ）を用いて、少なくとも部分的にカップリングされ、星型ポリマーを生成させていた。ポリマー組成物例23は、 SnCl_4 をカップリング剤として用いることにより、2の反応性連鎖末端（ ω 、 ω' －アニオンポリマー鎖末端）を有するポリマー鎖との反応によって起こる顕著なゲル化を生じることを実証している。驚くべきことに、本発明に係るポリマー組成物は、相対的に低い滑り摩擦係数に対応する低い粘着性を有することが更に見出された。表9及び図1に、本発明外及び本発明のポリマー組成物の滑り摩擦係数の例が示される。本発明外のポリマー組成物38は相対的に高い滑り摩擦係数1.93を有する一方、本発明のポリマー組成物15は相対的に低い滑り摩擦係数1.76を有する。更に低い滑り摩擦係数1.60が本発明のポリマー組成物19に対して見られ、該組成物は、ポリマー組成物15及び38と比較して、更にカップリングしたポリマー鎖を有する。

20

【図 1】

図 1



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 15/00

- (72)発明者 クリスティアン デーリング
ドイツ連邦共和国, 0 4 4 2 0 マルクアンシュテット, シュバネンベーク 7 2
- (72)発明者 スベン ティーレ
ドイツ連邦共和国, 0 6 1 2 0 ハレ, ケウツェンベーク 2
- (72)発明者 ダニエル ハイデンライヒ
ドイツ連邦共和国, 0 6 1 1 0 ハレ, ルドルフ-ハイム-シュトラッセ 1 1
- (72)発明者 ミヒャエル レースレ
ドイツ連邦共和国, 0 6 2 1 7 メルゼブルク, カスタニエンプロムナーデ 2 2

審査官 岡谷 祐哉

- (56)参考文献 特表2011-522928 (JP, A)
特開平08-325325 (JP, A)
米国特許第05521255 (US, A)
国際公開第2014/040639 (WO, A1)
特表2015-529735 (JP, A)
中国特許出願公開第105008377 (CN, A)
特開平09-020839 (JP, A)
特開昭54-063186 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 6 0 C
C 0 8 C
C 0 8 F
C 0 8 K
C 0 8 L