

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5757037号
(P5757037)

(45) 発行日 平成27年7月29日(2015.7.29)

(24) 登録日 平成27年6月12日(2015.6.12)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F	8/30	(2006.01)	CO8F 8/30
CO8F	4/54	(2006.01)	CO8F 4/54
CO8F	4/60	(2006.01)	CO8F 4/60

請求項の数 6 外国語出願 (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2014-21405 (P2014-21405)	(73) 特許権者	000005278
(22) 出願日	平成26年2月6日(2014.2.6)		株式会社ブリヂストン
(62) 分割の表示	特願2010-528906 (P2010-528906) の分割		東京都中央区京橋三丁目1番1号
原出願日	平成20年10月14日(2008.10.14)	(74) 代理人	100147485
(65) 公開番号	特開2014-145077 (P2014-145077A)		弁理士 杉村 憲司
(43) 公開日	平成26年8月14日(2014.8.14)	(74) 代理人	100150360
審査請求日	平成26年2月27日(2014.2.27)		弁理士 寺嶋 勇太
(31) 優先権主張番号	60/998,674	(72) 発明者	スティーブン ルオ
(32) 優先日	平成19年10月12日(2007.10.12)		アメリカ合衆国 オハイオ州 44321
(33) 優先権主張国	米国 (US)		コプリー ヒルサイド ドライヴ 44
(31) 優先権主張番号	60/999,679	(72) 発明者	田中 了司
(32) 優先日	平成19年10月19日(2007.10.19)		三重県四日市市安島1-4-8-802
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	谷 耕一郎
			三重県三重郡菟野町菟野3078-3
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複素環ニトリル化合物で官能化されたポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

官能化ポリマーを製造する方法であって、

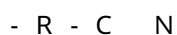
(i) 反応性鎖末端を有するポリマーを含み、且つ、溶媒量が重合混合物の総重量に対して20重量%未満である活性重合混合物を、共役ジエンモノマーと、ランタニド系触媒システムとを導入することにより、準備する工程と、

(ii) 反応性ポリマーと複素環ニトリル化合物とを反応させる工程と、
を含み、

前記複素環ニトリル化合物が、一般式：



または

〔式中、 は複素環基であり、Rは二価の有機基である〕で表され、

前記反応性鎖末端を有するポリマーは、ポリブタジエンであり、

前記複素環ニトリル化合物の前記ランタニド系触媒システムのランタニド金属に対するモル比が、1:1から200:1であり、

前記反応性鎖末端を有するポリマーの数平均分子量(Mn)は、ポリスチレン標準物質および懸案のポリマーのマークハウインク定数で校正されたゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定されるものとして、1,000から1,000,000であることを特徴とする、方法。

10

20

【請求項 2】

前記複素環基が芳香族である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記複素環ニトリル化合物が 2 - ピリジンカルボニトリルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記複素環ニトリル化合物が 2 - ピリミジンカルボニトリルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

(i i i) 共官能化剤を前記活性重合混合物に添加する工程を含み、
前記共官能化剤が、金属ハロゲン化物、半金属ハロゲン化物、アルコキシシラン、ヒドロカルビル金属カルボキシレート、ヒドロカルビル金属エステル - カルボキシレートおよびアルコキシスタンナンからなる群より選択される、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記溶媒量が重合混合物の総重量に対して 5 重量 % 未満である、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2007年12月31日出願の米国仮出願第61/017,845号、2007年10月19日出願の米国仮出願第60/999,679号、2007年10月12日出願の米国仮出願第60/998,674号および2008年6月23日出願の米国非仮出願第12/144,504号の優先権を主張するものであり、それらの出願を参照して本明細書に組み込む。

20

【0002】

本発明の一つ以上の実施形態は、官能化されたポリマーおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0003】

タイヤ製造の技術分野においては、低減されたヒステリシスを示す、即ち力学的エネルギーの熱への損失がより少ないゴム加硫物を使用することが望ましい。例えば、低減されたヒステリシスを示すゴム加硫物は、所望の低転がり抵抗を有するタイヤをもたらすために、サイドウォールやトレッド等のタイヤ部品に有利に用いられる。ゴム加硫物のヒステリシスは、大抵、架橋されたゴム網目中の自由ポリマー鎖末端および充填剤の凝集体の解離に起因すると考えられる。官能化されたポリマーは、ゴム加硫物のヒステリシスを減少させるために用いられている。官能化ポリマーの官能基は、充填剤粒子との相互作用を介して自由ポリマー鎖末端の数を減少させ得る。また、官能基は充填剤の凝集体も減少させ得る。それでもなお、ポリマーに付加された特定の官能基がヒステリシスを低減することができるかどうかは、大抵予測不可能である。

30

【0004】

官能化ポリマーは、特定の官能化剤での反応性ポリマーの重合後処理により製造し得る。しかし、特定の官能化剤での処理により反応性ポリマーを官能化し得るか否かは、予測不可能である。例えば、一つのタイプのポリマーに対して有効な官能化剤は、他のタイプのポリマーに対して必ずしも有効ではなく、逆の場合も同様である。

40

【0005】

ランタニド系触媒システムは、共役ジエンモノマーを重合して高含量のcis-1,4結合を有するポリジエンを形成するのに有用であると知られている。重合の終了時に、官能化されたcis-1,4-ポリジエンをもたらすように特定の官能化剤と反応し得る反応性末端を一部のポリマー鎖が有するので、得られるcis-1,4-ポリジエンは、擬似リビング特性を示し得る。

50

【0006】

ランタニド系触媒システムを用いて生成した *cis*-1,4-ポリジエンは、チタニウム系、コバルト系およびニッケル系触媒システム等の他の触媒システムを用いて生成した *cis*-1,4-ポリジエンと比べて、良好な引張特性、高い耐摩耗性、低いヒステリシスおよび良好な疲労抵抗をもたらすと考えられている線状骨格を通常有する。従って、ランタニド系触媒で作製した *cis*-1,4-ポリジエンは、サイドウォールおよびトレッド等のタイヤ部品用に特に適している。しかし、ランタニド系触媒を用いて生成した *cis*-1,4-ポリジエンの一つの不利点は、ポリマーがその線状骨格構造に起因して大きなコールドフローを示すことである。大きなコールドフローは、ポリマーの保管および輸送中に問題を起こし、また、ゴム配合物混合設備における自動供給装置の使用を妨げる。

10

【0007】

アニオン開始剤は、1,2、*cis*-1,4および*trans*-1,4結合の組合せを有するポリジエンを形成するための共役ジエンモノマーの重合に有用であることが知られている。また、アニオン開始剤は、共役ジエンモノマーと、ビニル置換芳香族化合物との共重合にも有用である。アニオン開始剤を用いて生成したポリマーは、重合の終了と同時にポリマー鎖が、更なる鎖成長のための追加のモノマーと反応すること、或いは、官能化ポリマーを与えるように特定の官能化剤と反応することができるリビング末端を有するので、リビング特性を示すことができる。何れの結合または分岐した構造を導入することなく、アニオン開始剤を用いて生成したポリマーも、大きなコールドフローの問題を示す。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

官能化ポリマーは、特にタイヤ製造において有利であるので、低減したヒステリシスおよび低いコールドフローをもたらす新規な官能化ポリマーを開発する必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一つ以上の実施形態が、官能化ポリマーの製造方法に向いており、該方法は、反応性ポリマーを準備する工程と、該反応性ポリマーと複素環ニトリル化合物とを反応させる工程とを含む。

【0010】

本発明の一つ以上の実施形態が、機能性ポリマーの製造方法に向いており、該方法は、共役ジエンモノマーと、任意に該共役ジエンモノマーと共重合可能なモノマーと、触媒または開始剤とを導入して重合混合物を形成する工程と、複素環ニトリル化合物を該重合混合物に添加する工程とを含む。

30

【0011】

本発明の一つ以上の実施形態が、ポリマーの製造方法に向いており、該方法は、活性重合混合物を準備する工程と、複素環ニトリル化合物を該活性重合混合物に添加する工程とを含む。

【0012】

本発明の一つ以上の実施形態が、反応性ポリマーを形成するようにモノマーを重合する工程と、該反応性ポリマーを複素環ニトリル化合物と反応させる工程とにより生成された官能化ポリマーに向いている。

40

【0013】

本発明の一つ以上の実施形態が、少なくとも一つの一般式：

【化1】



50

[式中、 --- はポリマー鎖であり、 --- は複素環基であり、R は二価の有機基である] で表される官能化ポリマーに向いている。

【0014】

本発明の一つ以上の実施形態が、ポリマーの製造方法に向いており、該方法は、活性重合混合物を準備する工程と、複素環ニトリル化合物を活性重合混合物に添加する工程と、共官能化剤を活性重合混合物に添加する工程とを含む。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】未官能化 *cis*-1,4-ポリブタジエンと比較した、本発明の一つ以上の実施形態に従い製造した官能化 *cis*-1,4-ポリブタジエンのコールドフローゲージ (mm、8分) 対ムーニー粘度 (ML1+4、100) のプロットのグラフである。

10

【図2】未官能化 *cis*-1,4-ポリブタジエンから製造された加硫物と比較した、本発明の一つ以上の実施形態に従い製造した官能化 *cis*-1,4-ポリブタジエンから製造された加硫物のヒステリシスロス ($\tan \delta$) 対ムーニー粘度 (ML1+4、130) のプロットのグラフである。

【図3】未官能化ポリ(スチレン-*co*-ブタジエン)と比較した、本発明の一つ以上の実施形態に従い製造した官能化ポリ(スチレン-*co*-ブタジエン)のコールドフローゲージ (mm、8分) 対ムーニー粘度 (ML1+4、100) のプロットのグラフである。

20

【図4】未官能化ポリ(スチレン-*co*-ブタジエン)から製造された加硫物と比較した、本発明の一つ以上の実施形態に従い製造した官能化ポリ(スチレン-*co*-ブタジエン)から製造された加硫物のヒステリシスロス ($\tan \delta$) 対ムーニー粘度 (ML1+4、100) のプロットのグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の一つ以上の実施形態によれば、共役ジエンモノマーと、任意に共役ジエンモノマーと共重合可能なモノマーとを重合することにより反応性ポリマーが生成され、その後、この反応性ポリマーは、複素環ニトリル化合物との反応により官能化され得る。得られた官能化ポリマーは、タイヤ部品の製造に使用することができる。一つ以上の実施形態において、*cis*-1,4-ポリジエンおよびポリ(スチレン-*co*-ブタジエン)を含む得られた官能化ポリマーは、有利なコールドフロー耐性を示し、そして有利に低いヒステリシスを示すタイヤ部品をもたらす。

30

【0017】

共役ジエンモノマーの例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエンおよび2,4-ヘキサジエンが挙げられる。2以上の共役ジエンの混合物も共重合に利用し得る。

【0018】

共役ジエンモノマーと共重合可能なモノマーの例としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレンおよびビニルナフタレン等のビニル置換芳香族化合物が挙げられる。

40

【0019】

一つ以上の実施形態において、配位触媒システムを用いることでモノマーが重合される配位重合により、反応性ポリマーが生成される。配位重合の重要なメカニズム特性は、書籍(例えば、Kuran, W., 配位重合の原理、ジョン ウイリー & サン、ニューヨーク、2001年)および論評記事(例えば、Mulhaupt, R., 高分子化学および物理学2003、第204巻、第289~327頁)で論じられている。配位触媒は、活性金属中心に対するモノマーの配位または錯体形成を含むメカニズムにより、成長しているポリマー鎖へのモ

50

ノマーの組み込みより前にモノマーの重合を開始すると考えられている。配位触媒の有利な特徴は、重合の立体化学制御をもたらし、それにより立体規則性のポリマーを生成する配位触媒の能力である。従来知られているように、配位触媒を作り出すための多数の方法があるが、全ての方法は、モノマーに配位し、且つ、活性金属中心と、成長しているポリマー鎖との間の共有結合中にモノマーを組み込むことが可能な活性中間体を最終的に生成する。共役ジエンの配位重合は、中間体としての π -アリル錯体を経て進むと考えられている。配位触媒は、1、2、3または複数成分系とすることができる。一つ以上の実施形態において、配位触媒は、重金属化合物（例えば、遷移金属化合物またはランタニド化合物）と、アルキル化剤（例えば、有機アルミニウム化合物）と、任意に他の共触媒成分（例えば、ルイス酸またはルイス塩基）とを混合することにより形成される。

10

【0020】

配位触媒の調製には様々な手段を用いることができる。一つ以上の実施形態において、配位触媒は、重合されるモノマーに対して段階的または同時に触媒成分を別々に添加することにより、インサイチュ (*in situ*) で形成し得る。他の実施形態において、配位触媒は予形成され得る。即ち、触媒成分は、何れのモノマーの不存在下または少量のモノマーの存在下、重合系の外側で予混合される。得られた予形成触媒組成物は、必要に応じて熟成され、その後、重合されるモノマーに添加される。

【0021】

有用な配位触媒システムとしては、ランタニド系触媒システムが挙げられる。これらの触媒システムは、失活の前に、反応性鎖末端を有し、擬似リビングポリマーと称される *cis*-1,4-ポリジエンを有利に作り出す。他の配位触媒システムも適用し得るが、ランタニド系触媒が特に有利であることが見出されており、従って、本発明の範囲を限定することなく、今まで以上に詳しく述べる。

20

【0022】

本発明の一つ以上の実施形態の実施は、何れの特定のランタニド系触媒の選択によっても制限されない。一つ以上の実施形態において、触媒組成物は、ランタニド化合物、アルキル化剤および一つ以上の不安定なハロゲン原子を有するハロゲン含有化合物を含んでも良い。ランタニド化合物および/またはアルキル化剤が一つ以上の不安定なハロゲン原子を有する場合、触媒は個別のハロゲン含有化合物を含有する必要は無く、例えば、触媒は単にハロゲン化ランタニド化合物とアルキル化剤を含有し得る。特定の実施形態において、アルキル化剤は、アルミノキサンと、少なくとも一つの他の有機アルミニウム化合物との双方を含有し得る。更に他の実施形態において、非配位性アニオン、或いは、配位性アニオン前駆体、即ち非配位性アニオンを形成する化学反応を受け得る化合物を含有する化合物を、ハロゲン含有化合物の代わりに使用し得る。一実施形態において、アルキル化剤が有機アルミニウム水素化物を含む場合、ハロゲン含有化合物は、参照することにより本明細書に組み込まれる米国特許第7,008,899号に開示されているようなハロゲン化スズにし得る。これらの、或いは、他の実施形態において、他の有機金属化合物、ルイス塩基および/または触媒重合調整剤を、上記で説明した材料または成分に加えて使用することができる。例えば、一実施形態において、ニッケル含有化合物を、参照することにより本明細書に組み込まれる米国特許第6,699,813号に開示されているような分子

30

40

【0023】

様々なランタニド化合物またはその混合物を使用し得る。一つ以上の実施形態において、これらの化合物は、例えば芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素等の炭化水素溶媒に可溶である。他の実施形態において、重合媒体中に懸濁して触媒活性種を形成できる炭化水素不溶性のランタニド化合物も有用である。

【0024】

ランタニド化合物は、ランタン、ネオジウム、セリウム、プラセオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムおよびジジムの少なくとも一つの原

50

子を含み得る。ジジムは、モナズ砂から得られる希土類元素の市販の混合物を含んでも良い。

【 0 0 2 5 】

ランタニド化合物中のランタニド原子は、特に限定されることなく、0、+2、+3および+4酸化状態を含む、様々な酸化状態をとることができる。ランタニド化合物としては、特に限定されることなく、ランタニドカルボン酸塩、ランタニド有機リン酸塩、ランタニド有機ホスホン酸塩、ランタニド有機ホスフィン酸塩、ランタニドカルバミン酸塩、ランタニドジチオカルバミン酸塩、ランタニドキサントゲン酸塩、ランタニド - ジケトネート、ランタニドアルコキシドまたはランタニドアリアルオキシド、ランタニドハロゲン化物、ランタニド擬似ハロゲン化物、ランタニドオキシハライドおよび有機ランタニド化合物が挙げられる。

10

【 0 0 2 6 】

本発明の実施を制限することを意図せずに、更なる議論はネオジム化合物に焦点を合わせるが、当業者は、他のランタニド金属に基づく同様の化合物を選択することができる。

【 0 0 2 7 】

ネオジムカルボン酸塩としては、ネオジム蟻酸塩、ネオジム酢酸塩、ネオジムアクリル酸塩、ネオジムメタクリル酸塩、ネオジム吉草酸塩、ネオジムグルコン酸塩、ネオジムクエン酸塩、ネオジムフマル酸塩、ネオジム乳酸塩、ネオジムマレイン酸塩、ネオジムシュウ酸塩、ネオジム2 - エチルヘキサノエート、ネオジムネオデカノエート（ネオジムパーサテートとしても知られる）、ネオジムナフテン酸塩、ネオジムステアリン酸塩、ネオジ

20

【 0 0 2 8 】

ムオレイン酸塩、ネオジム安息香酸塩およびネオジムピコリン酸塩が挙げられる。

ネオジム有機リン酸塩としては、ネオジムジブチルリン酸塩、ネオジムジペンチルリン酸塩、ネオジムジヘキシルリン酸塩、ネオジムジヘプチルリン酸塩、ネオジムジオクチルリン酸塩、ネオジムビス（1 - メチルヘプチル）リン酸塩、ネオジムビス（2 - エチルヘキシル）リン酸塩、ネオジムジデシルリン酸塩、ネオジムジドデシルリン酸塩、ネオジムジオクタデシルリン酸塩、ネオジムジオレイルリン酸塩、ネオジムジフェニルリン酸塩、ネオジムビス（p - ノニルフェニル）リン酸塩、ネオジムブチル（2 - エチルヘキシル）リン酸塩、ネオジム（1 - メチルヘプチル）（2 - エチルヘキシル）リン酸塩およびネオジム（2 - エチルヘキシル）（p - ノニルフェニル）リン酸塩が挙げられる。

30

【 0 0 2 9 】

ネオジム有機ホスホン酸塩としては、ネオジムブチルホスホン酸塩、ネオジムペンチルホスホン酸塩、ネオジムヘキシルホスホン酸塩、ネオジムヘプチルホスホン酸塩、ネオジムオクチルホスホン酸塩、ネオジム（1 - メチルヘプチル）ホスホン酸塩、ネオジム（2 - エチルヘキシル）ホスホン酸塩、ネオジムデシルホスホン酸塩、ネオジムドデシルホスホン酸塩、ネオジムオクタデシルホスホン酸塩、ネオジムオレイルホスホン酸塩、ネオジムフェニルホスホン酸塩、ネオジム（p - ノニルフェニル）ホスホン酸塩、ネオジムブチルブチルホスホン酸塩、ネオジムペンチルペンチルホスホン酸塩、ネオジムヘキシルヘキシルホスホン酸塩、ネオジムヘプチルヘプチルホスホン酸塩、ネオジムオクチルオクチルホスホン酸塩、ネオジム（1 - メチルヘプチル）（1 - メチルヘプチル）ホスホン酸塩、ネオジム（2 - エチルヘキシル）（2 - エチルヘキシル）ホスホン酸塩、ネオジムデシルデシルホスホン酸塩、ネオジムドデシルドデシルホスホン酸塩、ネオジムオクタデシルオクタデシルホスホン酸塩、ネオジムオレイルオレイルホスホン酸塩、ネオジムフェニルフェニルホスホン酸塩、ネオジム（p - ノニルフェニル）（p - ノニルフェニル）ホスホン酸塩、ネオジムブチル（2 - エチルヘキシル）ホスホン酸塩、ネオジム（2 - エチルヘキシル）ブチルホスホン酸塩、ネオジム（1 - メチルヘプチル）（2 - エチルヘキシル）ホスホン酸塩、ネオジム（2 - エチルヘキシル）（1 - メチルヘプチル）ホスホン酸塩、ネオジム（2 - エチルヘキシル）（p - ノニルフェニル）ホスホン酸塩およびネオジム（p - ノニルフェニル）（2 - エチルヘキシル）ホスホン酸塩が挙げられる。

40

【 0 0 3 0 】

50

ネオジム有機ホスフィン酸塩としては、ネオジムブチルホスフィン酸塩、ネオジムペンチルホスフィン酸塩、ネオジムヘキシルホスフィン酸塩、ネオジムヘプチルホスフィン酸塩、ネオジムオクチルホスフィン酸塩、ネオジム(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸塩、ネオジム(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸塩、ネオジムデシルホスフィン酸塩、ネオジムドデシルホスフィン酸塩、ネオジムオクタデシルホスフィン酸塩、ネオジムオレイルホスフィン酸塩、ネオジムフェニルホスフィン酸塩、ネオジム(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸塩、ネオジムジブチルホスフィン酸塩、ネオジムジベンチルホスフィン酸塩、ネオジムジヘキシルホスフィン酸塩、ネオジムジヘプチルホスフィン酸塩、ネオジムジオクチルホスフィン酸塩、ネオジムビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸塩、ネオジムビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸塩、ネオジムジデシルホスフィン酸塩、ネオジムジドデシルホスフィン酸塩、ネオジムジオクタデシルホスフィン酸塩、ネオジムジオレイルホスフィン酸塩、ネオジムジフェニルホスフィン酸塩、ネオジムビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸塩、ネオジムブチル(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸塩、ネオジム(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸塩およびネオジム(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸塩が挙げられる。

10

【0031】

ネオジムカルバミン酸塩としては、ネオジムジメチルカルバミン酸塩、ネオジムジエチルカルバミン酸塩、ネオジムジイソプロピルカルバミン酸塩、ネオジムジブチルカルバミン酸塩およびネオジムジベンジルカルバミン酸塩が挙げられる。

20

【0032】

ネオジムジチオカルバミン酸塩としては、ネオジムジメチルジチオカルバミン酸塩、ネオジムジエチルジチオカルバミン酸塩、ネオジムジイソプロピルジチオカルバミン酸塩、ネオジムジブチルジチオカルバミン酸塩およびネオジムジベンジルジチオカルバミン酸塩が挙げられる。

【0033】

ネオジムキサントゲン酸塩としては、ネオジムメチルキサントゲン酸塩、ネオジムエチルキサントゲン酸塩、ネオジムイソプロピルキサントゲン酸塩、ネオジムブチルキサントゲン酸塩およびネオジムベンジルキサントゲン酸塩が挙げられる。

【0034】

ネオジムジケトネートとしては、ネオジムアセチルアセトネート、ネオジムトリフルオロアセチルアセトネート、ネオジムヘキサフルオロアセチルアセトネート、ネオジムベンゾイルアセトネートおよびネオジム2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジジオネートが挙げられる。

30

【0035】

ネオジムアルコキシドまたはネオジムアリーロキシドとしては、ネオジムメトキシド、ネオジムエトキシド、ネオジムイソプロポキシド、ネオジム2-エチルヘキソキシド、ネオジムフェノキシド、ネオジムノニルフェノキシドおよびネオジムナフトキシドが挙げられる。

【0036】

ネオジムハロゲン化物としては、ネオジムフッ化物、ネオジム塩化物、ネオジム臭化物およびネオジムヨウ化物が挙げられる。好適なネオジム擬似ハロゲン化物としては、ネオジムシアン化物、ネオジムシアン酸塩、ネオジムチオシアン酸塩、ネオジムアジドおよびネオジムフェロシアン酸塩が挙げられる。好適なネオジムオキシハライドとしては、ネオジムオキシフルオライド、ネオジムオキシクロライドおよびネオジムオキシプロマイドが挙げられる。ネオジムハロゲン化物、ネオジムオキシハロゲン化物または不安定なハロゲン原子を含む他のネオジム化合物を使用する場合、ネオジム含有化合物は、ハロゲン含有化合物としても作用する。テトラヒドロフラン(THF)等のルイス塩基を、不活性な有機溶媒中でこの種のネオジム化合物を可溶化するための助剤として使用してもよい。

40

【0037】

「有機ランタニド化合物」という用語は、少なくとも一つのランタニド-炭素結合を含

50

む任意のランタニド化合物を指す。この化合物は、限定することなく、大部分がシクロペンタジエニル(Cp)配位子、置換シクロペンタジエニル配位子、アリル配位子および置換アリル配位子を含む化合物である。好適な有機ランタニド化合物としては、 Cp_3Ln 、 Cp_2LnR 、 Cp_2LnCl 、 $CpLnCl_2$ 、 $CpLn$ (シクロオクタテトラエン)、 $(C_5Me_5)_2LnR$ 、 LnR_3 、 Ln (アリル) $_3$ および Ln (アリル) $_2Cl$ [式中、 Ln はランタニド原子を表し、また、 R はヒドロカルビル基を表す]が挙げられる。

【0038】

様々なアルキル化剤またはその混合物を使用できる。ヒドロカルビル化剤とも呼ばれるアルキル化剤は、ヒドロカルビル基を別の金属に転移できる有機金属化合物を包含する。一般に、この試薬は、1族、2族および3族金属(IA族、IIA族およびIIIA族金属)等の陽性金属の有機金属化合物を含む。一つ以上の実施形態において、アルキル化剤は、有機アルミニウム化合物および有機マグネシウム化合物を含む。アルキル化剤が不安定なハロゲン原子を含む場合、該アルキル化剤は、ハロゲン含有化合物としても作用する。

10

【0039】

「有機アルミニウム化合物」という用語は、少なくとも一つのアルミニウム-炭素結合を含む任意のアルミニウム化合物を指す。一つ以上の実施形態において、有機アルミニウム化合物は炭化水素溶媒に可溶である。

【0040】

一つ以上の実施形態において、有機アルミニウム化合物としては、一般式： AlR_nX_{3-n} [式中、各 R は炭素原子を介してアルミニウム原子に結合する一価の有機基であり、同一でも異なってもよく、各 X は水素原子、ハロゲン原子、カルボキレート基、アルコキシド基またはアリーロキシド基であり、同一でも異なってもよく、 n は1から3の整数である]で表される化合物が挙げられる。一つ以上の実施形態において、一価の有機基としては、特に限定されることなく、アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、置換シクロアルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アルカリル基、アリル基およびアルキニル基等のヒドロカルビル基が挙げられる。これらのヒドロカルビル基は、特に限定されることなく、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子、スズ原子およびリン原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

20

30

【0041】

一般式： AlR_nX_{3-n} で表される有機アルミニウム化合物の一種としては、トリヒドロカルビルアルミニウム化合物、ジヒドロカルビルアルミニウムハイドライド化合物、ヒドロカルビルアルミニウムジハイドライド化合物、ジヒドロカルビルアルミニウムカルボキシレート化合物、ヒドロカルビルアルミニウムビス(カルボキシレート)化合物、ジヒドロカルビルアルミニウムアルコキシド化合物、ヒドロカルビルアルミニウムジアルコキシド化合物、ジヒドロカルビルアルミニウムハライド化合物、ヒドロカルビルアルミニウムジハライド化合物、ジヒドロカルビルアルミニウムアリーロキシド化合物およびヒドロカルビルアルミニウムジアアリーロキシド化合物が挙げられる。

40

【0042】

トリヒドロカルビルアルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリスプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ- n -プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ- n -ブチルアルミニウム、トリ- t -ブチルアルミニウム、トリ- n -ペンチルアルミニウム、トリネオペンチルアルミニウム、トリ- n -ヘキシルアルミニウム、トリ- n -オクチルアルミニウム、トリス(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリス(1-メチルシクロペンチル)アルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ- p -トリルアルミニウム、トリス(2,6-ジメチルフェニル)アルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジエチルフェニルアルミニウム、ジエチル- p -トリルアルミニウム、ジエチルベンジルアルミニウム、エ

50

チルジフェニルアルミニウム、エチルジ - p - トリルアルミニウムおよびエチルジベンジルアルミニウムが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

ジヒドロカルビルアルミニウムハイドライド化合物としては、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジ - n - プロピルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ - n - ブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジ - n - オクチルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライド、ジ - p - トリルアルミニウムハイドライド、ジベンジルアルミニウムハイドライド、フェニルエチルアルミニウムハイドライド、フェニル - n - プロピルアルミニウムハイドライド、フェニルイソプロピルアルミニウムハイドライド、フェニル - n - ブチルアルミニウムハイドライド、フェニルイソブチルアルミニウムハイドライド、フェニル - n - オクチルアルミニウムハイドライド、p - トリルエチルアルミニウムハイドライド、p - トリル - n - プロピルアルミニウムハイドライド、p - トリルイソプロピルアルミニウムハイドライド、p - トリル - n - ブチルアルミニウムハイドライド、p - トリルイソブチルアルミニウムハイドライド、p - トリル - n - オクチルアルミニウムハイドライド、ベンジルエチルアルミニウムハイドライド、ベンジル - n - プロピルアルミニウムハイドライド、ベンジルイソプロピルアルミニウムハイドライド、ベンジル - n - ブチルアルミニウムハイドライド、ベンジルイソブチルアルミニウムハイドライドおよびベンジル - n - オクチルアルミニウムハイドライドが挙げられる。

10

【 0 0 4 4 】

ヒドロカルビルアルミニウムジハイドライド化合物としては、エチルアルミニウムジハイドライド、n - プロピルアルミニウムジハイドライド、イソプロピルアルミニウムジハイドライド、n - ブチルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライドおよびn - オクチルアルミニウムジハイドライドが挙げられる。

20

【 0 0 4 5 】

ジヒドロカルビルアルミニウムハライド化合物としては、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ - n - プロピルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジ - n - ブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジ - n - オクチルアルミニウムクロライド、ジフェニルアルミニウムクロライド、ジ - p - トリルアルミニウムクロライド、ジベンジルアルミニウムクロライド、フェニルエチルアルミニウムクロライド、フェニル - n - プロピルアルミニウムクロライド、フェニルイソプロピルアルミニウムクロライド、フェニル - n - ブチルアルミニウムクロライド、フェニルイソブチルアルミニウムクロライド、フェニル - n - オクチルアルミニウムクロライド、p - トリルエチルアルミニウムクロライド、p - トリル - n - プロピルアルミニウムクロライド、p - トリルイソプロピルアルミニウムクロライド、p - トリル - n - ブチルアルミニウムクロライド、p - トリルイソブチルアルミニウムクロライド、p - トリル - n - オクチルアルミニウムクロライド、ベンジルエチルアルミニウムクロライド、ベンジル - n - プロピルアルミニウムクロライド、ベンジルイソプロピルアルミニウムクロライド、ベンジル - n - ブチルアルミニウムクロライド、ベンジルイソブチルアルミニウムクロライドおよびベンジル - n - オクチルアルミニウムクロライドが挙げられる。

30

40

【 0 0 4 6 】

ヒドロカルビルアルミニウムジハライド化合物としては、エチルアルミニウムジクロライド、n - プロピルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、n - ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライドおよびn - オクチルアルミニウムジクロライドが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

一般式： AlR_nX_{3-n} で表される他の有機アルミニウム化合物としては、ジメチルアルミニウムヘキサノエート、ジエチルアルミニウムオクトエート、ジイソブチルアルミニウム2 - エチルヘキサノエート、ジメチルアルミニウムネオデカノエート、ジエチルアルミニウムステアレート、ジイソブチルアルミニウムオレエート、メチルアルミニウムピ

50

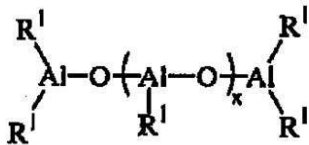
ス（ヘキサノエート）、エチルアルミニウムビス（オクトエート）、イソブチルアルミニウムビス（2-エチルヘキサノエート）、メチルアルミニウムビス（ネオデカノエート）、エチルアルミニウムビス（ステアレート）、イソブチルアルミニウムビス（オレエート）、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジイソブチルアルミニウムフェノキシド、メチルアルミニウムジメトキシド、エチルアルミニウムジメトキシド、イソブチルアルミニウムジメトキシド、メチルアルミニウムジエトキシド、エチルアルミニウムジエトキシド、イソブチルアルミニウムジエトキシド、メチルアルミニウムジフェノキシド、エチルアルミニウムジフェノキシドおよびイソブチルアルミニウムジフェノキシドが挙げられる。

10

【0048】

他の種類の有機アルミニウム化合物としては、アルミノキサン類が挙げられる。アルミノキサン類としては、一般式：

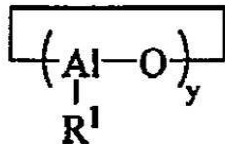
【化2】



20

で表されるオリゴマー状の直鎖アルミノキサン類、および一般式：

【化3】



30

で表されるオリゴマー状の環式アルミノキサン類〔式中、xは1から約100の整数であり、他の実施形態においては約10から約50でもよく；yは2から約100の整数であり、他の実施形態においては約3から約20でもよく；各R¹は、炭素原子を介してアルミニウム原子に結合する一価の有機基であり、同一でも異なってもよい〕が挙げられる。一価の有機基は、上記で定義されている。本願で使用するアルミノキサンのモル数は、オリゴマー状のアルミノキサン分子のモル数というよりもアルミニウム原子のモル数を指すことに注意すべきである。この慣行は、アルミノキサンを利用する触媒の技術分野において一般に採用されている。

【0049】

アルミノキサン類は、トリヒドロカルビルアルミニウム化合物と水を反応させることによって調製できる。この反応は（1）トリヒドロカルビルアルミニウム化合物を有機溶媒に溶解し、その後、水と接触させる方法、（2）トリヒドロカルビルアルミニウム化合物を、例えば金属塩中に含まれる結晶水、または、無機化合物もしくは有機化合物に吸着された水と反応させる方法、（3）トリヒドロカルビルアルミニウム化合物を、重合されるモノマーまたはモノマー溶液の存在下で水と反応させる方法、等の既知の方法に従って実施できる。

40

【0050】

アルミノキサン化合物としては、メチルアルミノキサン（MAO）、変性メチルアルミノキサン（MMAO）、エチルアルミノキサン、n-プロピルアルミノキサン、イソプロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、n-ペンチル

50

アルミノキサン、ネオペンチルアルミノキサン、 n -ヘキシルアルミノキサン、 n -オクチルアルミノキサン、2-エチルヘキシルアルミノキサン、シクロヘキシルアルミノキサン、1-メチルシクロペンチルアルミノキサン、フェニルアルミノキサンおよび2,6-ジメチルフェニルアルミノキサンが挙げられる。変性メチルアルミノキサンは、メチルアルミノキサンの約20~80%のメチル基を、当業者に既知の方法を用いて C_2 から C_{12} のヒドロカルビル基、好ましくはイソブチル基で置換することにより形成できる。

【0051】

アルミノキサン類は、単独で、または他の有機アルミニウム化合物と組み合わせて使用できる。一実施形態において、メチルアルミノキサンと、ジイソブチルアルミニウムヒドライド等の少なくとも一つの他の有機アルミニウム化合物(例えば、 AlR_nX_{3-n})とを組み合わせて使用する。

10

【0052】

「有機マグネシウム化合物」という用語は、少なくとも一つのマグネシウム-炭素結合を含む任意のマグネシウム化合物を指す。有機マグネシウム化合物は、炭化水素溶媒に可溶である。利用可能な有機マグネシウム化合物の一種は、一般式： MgR_2 [式中、各Rは一価の有機基(但し、該基は炭素原子を介してマグネシウム原子に結合している)であり、同一でも異なってもよい]で表される。一つ以上の実施形態において、各Rはヒドロカルビル基であり、また、得られる有機マグネシウム化合物は、ジヒドロカルビルマグネシウム化合物である。ヒドロカルビル基の例としては、特に限定されることなく、アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、置換シクロアルケニル基、アリール基、アリル基、置換アリール基、アラルキル基、アルカリル基およびアルキニル基が挙げられる。これらのヒドロカルビル基は、特に限定されることなく、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、硫黄原子、スズ原子およびリン原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

20

【0053】

好適なジヒドロカルビルマグネシウム化合物の例としては、ジエチルマグネシウム、ジ- n -プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジフェニルマグネシウムおよびジベンジルマグネシウムが挙げられる。

【0054】

利用可能な別の種類の有機マグネシウム化合物としては、一般式： $RMgX$ [式中、Rは一価の有機基(但し、該基は炭素原子を介してマグネシウム原子に結合している)であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシレート基、アルコキシド基またはアリールオキシド基である]で表される化合物が挙げられる。一価の有機基は、上記で定義されている。一つ以上の実施形態において、Xは、カルボキシレート基、アルコキシド基またはアリールオキシド基である。

30

【0055】

一般式： $RMgX$ で表される有機マグネシウム化合物の典型的な種類としては、ヒドロカルビルマグネシウムヒドライド、ヒドロカルビルマグネシウムハライド、ヒドロカルビルマグネシウムカルボキシレート、ヒドロカルビルマグネシウムアルコキシドおよびヒドロカルビルマグネシウムアリールオキシドが挙げられる。

40

【0056】

一般式： $RMgX$ で表される有機マグネシウム化合物の具体例としては、メチルマグネシウムヒドライド、エチルマグネシウムヒドライド、ブチルマグネシウムヒドライド、ヘキシルマグネシウムヒドライド、フェニルマグネシウムヒドライド、ベンジルマグネシウムヒドライド、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムクロライド、ベンジルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムプロマイド、ヘキシルマグネシウムプロマイド、フェニルマグネシウムプロマイド、ベンジルマグネシウムプロマイド、メ

50

チルマグネシウムヘキサノエート、エチルマグネシウムヘキサノエート、ブチルマグネシウムヘキサノエート、ヘキシルマグネシウムヘキサノエート、フェニルマグネシウムヘキサノエート、ベンジルマグネシウムヘキサノエート、メチルマグネシウムエトキシド、エチルマグネシウムエトキシド、ブチルマグネシウムエトキシド、ヘキシルマグネシウムエトキシド、フェニルマグネシウムエトキシド、ベンジルマグネシウムエトキシド、メチルマグネシウムフェノキシド、エチルマグネシウムフェノキシド、ブチルマグネシウムフェノキシド、ヘキシルマグネシウムフェノキシド、フェニルマグネシウムフェノキシドおよびベンジルマグネシウムフェノキシドが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

一つ以上の不安定なハロゲン原子を含む、様々なハロゲン含有化合物またはその混合物を使用できる。ハロゲン原子の例としては、特に限定されることなく、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素が挙げられる。異なるハロゲン原子を有する二種以上のハロゲン含有化合物の組み合わせもまた利用可能である。一つ以上の実施形態において、該ハロゲン含有化合物は、炭化水素溶媒に可溶でもよい。他の実施形態においては、重合媒体中に懸濁して触媒活性種を形成できる炭化水素不溶性のハロゲン含有化合物も有用である。

10

【 0 0 5 8 】

好適なハロゲン含有化合物の種類としては、元素状態のハロゲン、混合ハロゲン、ハロゲン化水素、有機ハロゲン化物、無機ハロゲン化物、金属ハロゲン化物および有機金属ハロゲン化物が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

元素状態のハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素が挙げられる。混合ハロゲンとしては、ヨウ素一塩化物、ヨウ素一臭化物、ヨウ素三塩化物およびヨウ素五フッ化物が挙げられる。

20

【 0 0 6 0 】

ハロゲン化水素としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素およびヨウ化水素が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

有機ハロゲン化物としては、*t*-ブチルクロライド、*t*-ブチルブロマイド、アリルクロライド、アリルブロマイド、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、クロロ-ジ-フェニルメタン、プロモ-ジ-フェニルメタン、トリフェニルメチルクロライド、トリフェニルメチルブロマイド、ベンジリデンクロライド、ベンジリデンブロマイド、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ベンゾイルクロライド、ベンゾイルブロマイド、プロピオニルクロライド、プロピオニルブロマイド、メチルクロロフォルメートおよびメチルプロモフォルメートが挙げられる。

30

【 0 0 6 2 】

無機ハロゲン化物としては、三塩化リン、三臭化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、四フッ化ケイ素、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、三塩化ヒ素、三臭化ヒ素、三ヨウ化ヒ素、四塩化セレン、四臭化セレン、四塩化テルル、四臭化テルルおよび四ヨウ化テルルが挙げられる。

40

【 0 0 6 3 】

金属ハロゲン化物としては、四塩化スズ、四臭化スズ、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三ヨウ化アルミニウム、三フッ化アルミニウム、三塩化ガリウム、三臭化ガリウム、三ヨウ化ガリウム、三フッ化ガリウム、三塩化インジウム、三臭化インジウム、三ヨウ化インジウム、三フッ化インジウム、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、二塩化亜鉛、二臭化亜鉛、二ヨウ化亜鉛および二フッ化亜鉛が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

有機金属ハロゲン化物としては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニ

50

ウムクロライド、ジメチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジメチルアルミニウムフルオライド、ジエチルアルミニウムフルオライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムジブロマイド、エチルアルミニウムジブロマイド、メチルアルミニウムジフルオライド、エチルアルミニウムジフルオライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、イソブチルアルミニウムセスキクロライド、メチルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムブロマイド、メチルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムブロマイド、ベンジルマグネシウムクロライド、トリメチルスズクロライド、トリメチルスズブロマイド、トリエチルスズクロライド、トリエチルスズブロマイド、ジ - t - ブチルスズジクロライド、ジ - t - ブチルスズジブロマイド、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズジブロマイド、トリブチルスズクロライドおよびトリブチルスズブロマイドが挙げられる。

10

【0065】

非配位性アニオンを含む化合物は公知である。一般に、非配位性アニオンは、立体障害のために例えば触媒システムの活性中心と配位結合を形成しない、立体的にかさ高いアニオンである。典型的な非配位性アニオンとしては、テトラアリアルポレートアニオンおよびフッ化テトラアリアルポレートアニオンが挙げられる。非配位性アニオンを含む化合物は、更にカルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオン等のカウンターカチオンを含む。典型的なカウンターカチオンとしては、トリアリアルカルボニウムカチオンおよびN, N - ジアルキルアニリニウムカチオンが挙げられる。非配位性アニオンおよびカウンターカチオンを含む化合物の例としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ポレートおよびN, N - ジメチルアニリニウムテトラキス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ポレートが挙げられる。

20

【0066】

非配位性アニオン前駆体としては、反応条件下で非配位性アニオンを形成可能な化合物が挙げられる。典型的な非配位性アニオン前駆体としては、トリアリアルボロン化合物BR₃[式中、Rは、ペンタフルオロフェニル基または3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等の強電子求引性アリアル基である]が挙げられる。

30

【0067】

本発明で用いられるランタニド系触媒組成物は、前述の触媒材料を組み合わせて、或いは、混合して形成し得る。一つ以上の活性触媒種がランタニド系触媒材料の組合せによりもたらされると考えられているが、様々な触媒材料または成分の間の相互作用または反応の度合いは、あまり知られていない。従って、「触媒組成物」という用語は、材料の単なる混合物、物理的または化学的な引力により生じる、様々な材料の複合体、材料の化学反応生成物、或いは、これらの組み合わせを包含するために使用されている。

40

【0068】

前述したランタニド系触媒組成物は、幅広い触媒濃度および触媒材料の比率に亘り、共役ジエンを重合してcis - 1, 4 - ポリジエンにするための高い触媒活性を有し得る。いくつかの因子が、触媒材料の何れか一つの最適濃度に影響を及ぼす。例えば、触媒材料は活性種を形成するために相互作用し得るので、何れか一つの触媒材料の最適濃度は、他の触媒材料の濃度に依存し得る。

【0069】

一つ以上の実施形態において、アルキル化剤のランタニド化合物に対するモル比(アルキル化剤/Ln)は、約1:1から約1000:1、他の実施形態においては約2:1から約500:1、その他の実施形態においては約5:1から約200:1まで変えること

50

ができる。

【0070】

アルミノキサンと、少なくとも一つの他の有機アルミニウム試薬との両方をアルキル化剤として使用する実施形態において、アルミノキサンのランタニド化合物に対するモル比（アルミノキサン/Ln）は、5：1から約1000：1、他の実施形態においては約10：1から約700：1、その他の実施形態においては約20：1から約500：1まで変えることができ；また、少なくとも一つの他の有機アルミニウム化合物のランタニド化合物に対するモル比（Al/Ln）は、約1：1から約200：1、他の実施形態においては約2：1から約150：1、その他の実施形態においては約5：1から約100：1まで変えることができる。

10

【0071】

ハロゲン含有化合物のランタニド化合物に対するモル比は、ハロゲン含有化合物中のハロゲン原子のモル数の、ランタニド化合物中のランタニド原子のモル数に対する比（ハロゲン/Ln）の観点から見ると最も良く表現される。一つ以上の実施形態において、ハロゲン/Lnモル比は、約0.5：1から約20：1、他の実施形態においては約1：1から約10：1、その他の実施形態においては約2：1から約6：1まで変えることができる。

【0072】

更に別の実施形態において、非配位性アニオンまたは非配位性アニオン前駆体のランタニド化合物に対するモル比（An/Ln）は、約0.5：1から約20：1、他の実施形態においては約0.75：1から約10：1、その他の実施形態においては約1：1から約6：1まで変えることができる。

20

【0073】

ランタニド系触媒組成物は、様々な方法で形成できる。

【0074】

一実施形態において、ランタニド系触媒組成物は、モノマーおよび溶媒を含む溶液に、或いは、バルクモノマーに、触媒材料を段階的にまたは同時に添加することによってインサイチュで形成することができる。一実施形態においては、最初にアルキル化剤を加え、次に、ランタニド化合物を加え、その後、必要であれば、ハロゲン含有化合物または非配位性アニオン若しくは非配位性アニオン前駆体を含む化合物を加えることができる。

30

【0075】

他の実施形態においては、ランタニド系触媒組成物を予形成してもよい。即ち、触媒材料は、約-20 から約80 の適当な温度の重合系外で、何れのモノマーの不存在下または少量の少なくとも一つの共役ジエンモノマーの存在下、予備混合されてもよい。触媒の予形成に使用できる共役ジエンモノマーの量は、ランタニド化合物1モルあたり約1から約500モル、他の実施形態においては約5から約250モル、また他の実施形態においては約10から約100モルの範囲にできる。得られた触媒組成物は、必要に応じて、重合させるモノマーに添加する前に熟成させてもよい。

【0076】

また、更に他の実施形態においては、ランタニド系触媒組成物は、二段階の手順を使用して形成してもよい。第一の段階は、何れのモノマーの不存在下または少量の少なくとも一つの共役ジエンモノマーの存在下で、約-20 から約80 の適当な温度において、アルキル化剤にランタニド化合物を混合することを含む。第一の段階で使用するモノマーの量は、以前に説明した触媒の予形成と同様にし得る。第二の段階においては、第一の段階で形成した混合物と、ハロゲン含有化合物、非配位性アニオンまたは非配位性アニオン前駆体とを、重合させるモノマーに段階的または同時に投入することができる。

40

【0077】

一つ以上の実施形態において、アニオン開始剤を使用してモノマーが重合されるアニオン重合により反応性ポリマーを生成する。アニオン重合の重要なメカニズム特性は、書籍（例えば、Hsieh, H. L.; Quirk, R. P., アニオン重合：原理および実用化、マーセル

50

デッカー、ニューヨーク、1996年)および論評記事(例えば、Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M; Pispas, S.; Iatrou, H.; Chem. Rev. 2001、第101巻(12)、第3747~3792頁)に記載されている。アニオン開始剤は、失活の前に、更なる鎖成長のために追加のモノマーと反応すること、或いは、特定の官能化剤と反応して官能化ポリマーをもたらすことができるリビングポリマーを有利に製造する。

【0078】

本発明の実施は、どの特定のアニオン開始剤の選択によっても制限されない。一つ以上の実施形態において、使用されるアニオン開始剤は、ポリマー鎖の先端(即ち、ポリマー鎖が始まる位置)に官能基を付与する官能性開始剤である。特定の実施形態において、官能基としては、一つ以上のヘテロ原子(例えば、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子、スズ原子およびリン原子)または複素環基が挙げられる。特定の実施形態において、官能基は、官能基を含有するポリマーから製造され、カーボンブラックを充填された加硫物の50におけるヒステリシスを、官能基を含有しないポリマーから製造され、同様にカーボンブラックを充填された加硫物と比べて低減する。

【0079】

典型的なアニオン開始剤としては、有機リチウム化合物が挙げられる。一つ以上の実施形態において、有機リチウム化合物は、ヘテロ原子を含んでいても良い。これらの、または他の実施形態において、有機リチウム化合物は、一つ以上の複素環基を含んでいても良い。

【0080】

有機リチウム化合物の種類としては、アルキルリチウム化合物、アリールリチウム化合物およびシクロアルキルリチウム化合物が挙げられる。有機リチウム化合物の具体例としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、*n*-アミルリチウム、イソアミルリチウムおよびフェニルリチウムが挙げられる。他の例としては、ブチルマグネシウムブロマイドおよびフェニルマグネシウムブロマイド等のアルキルマグネシウムハライド化合物が挙げられる。更に他のアニオン開始剤としては、フェニルナトリウムおよび2,4,6-トリメチルフェニルナトリウム等の有機ナトリウム化合物が挙げられる。また、考えられるのは、両方のポリマー鎖末端がリビングである場合にジ-リビングポリマー(*di-living polymers*)を生じさせるアニオン開始剤である。そのような開始剤の例としては、例えば1,3-ジイソプロペニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムとを反応させることで生成されるジリチオ開始剤が挙げられる。これらの、および関連する二官能性開始剤は、参照して本明細書に組み込まれる米国特許第3,652,516号に開示されている。参照して本明細書に組み込まれる米国特許第5,552,483号に開示されているものを含むラジカルアニオン開始剤も用いることができる。

【0081】

特定の実施形態において、有機リチウム化合物としては、リチオヘキサメチレンイミン等の環状アミン含有化合物が挙げられる。これらの、および関連する有用な開始剤は、参照して本明細書に組み込まれる米国特許第5,332,810号、第5,329,005号、第5,578,542号、第5,393,721号、第5,698,646号、第5,491,230号、第5,521,309号、第5,496,940号、第5,574,109号および第5,786,441号に開示されている。他の実施形態において、有機リチウム化合物としては、2-リチオ-2-メチル-1,3-ジチアン等のアルキルチオアセタール類が挙げられる。これらの、および関連する有用な開始剤は、参照して本明細書に組み込まれる米国特許出願公開第2006/0030657号、第2006/0264590号および第2006/0264589号に開示されている。更に他の実施形態において、有機リチウム化合物としては、リチオ化*t*-ブチルジメチルプロポキシシラン等のアルコキシシリル含有開始剤が挙げられる。これらの、および関連する有用な開始剤は、参照して本明細書に組み込まれる米国特許出願公開第2006/0241241号に開示されている。

【0082】

一つ以上の実施形態において、使用されるアニオン開始剤は、トリ - n - ブチルスズリチウム等のトリアルキルスズリチウム化合物である。これらの、および関連する有用な開始剤は、参照して本明細書に組み込まれる米国特許第 3, 426, 006 号および第 5, 268, 439 号に開示されている。

【0083】

共役ジエンモノマーおよびビニル置換芳香族モノマーを含有する弾性共重合体をアニオン重合により生成した場合、共役ジエンモノマーと、ビニル置換芳香族モノマーとは、95 : 5 から 50 : 50、または他の実施形態においては 90 : 10 から 65 : 35 の重量比で使用し得る。共重合におけるコモノマーのランダム化を促進し、また、ポリマーの微細構造（共役ジエンモノマーの 1, 2 - 結合等）を制御するために、通常は極性調整剤 (polar coordinator) であるランダマイザーをアニオン開始剤と共に使用し得る。

10

【0084】

ランダマイザーとして有用な化合物としては、酸素ヘテロ原子または窒素ヘテロ原子および非結合電子対を有する化合物が挙げられる。例としては、直線状および環状のオリゴマー状オキソラニルアルカン類；モノおよびオリゴアルキレングリコール類のジアルキルエーテル（グリムエーテルとしても知られている）；「クラウン」エーテル；三級アミン；直線状 THF オリゴマー等が挙げられる。直線状および環状のオリゴマー状オキソラニルアルカン類は、参照して本明細書に組み込まれる米国特許第 4, 429, 091 号に記載されている。ランダマイザーとして有用な化合物の具体例としては、2, 2 - ビス（2 - テトラヒドロフリル）プロパン、1, 2 - ジメトキシエタン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、テトラヒドロフラン（THF）、1, 2 - ジピペリジルエタン、ジピペリジルメタン、ヘキサメチルホスホラミド、N - N' - ジメチルピペラジン、ジアザピシクロオクタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、トリ - n - ブチルアミンおよびそれらの混合物が挙げられる。

20

【0085】

使用するランダマイザーの量は、所望のポリマーの微細構造、モノマーのコモノマーに対する比率、重合温度および使用される特定のランダマイザーの性質等の様々な因子に依存する。一つ以上の実施形態において、使用するランダマイザーの量は、アニオン開始剤 1 モルあたり 0.05 モルと 100 モルの間の範囲とし得る。

30

【0086】

アニオン開始剤およびランダマイザーは、様々な方法で重合系へ導入することができる。一つ以上の実施形態において、アニオン開始剤およびランダマイザーは、重合されるモノマーに対して段階的または同時に単独で添加され得る。他の実施形態において、アニオン開始剤およびランダマイザーは、何れのモノマーの不存在下または少量のモノマーの存在下、重合系の外側で予混合されても良く、そして、得られた混合物は、必要に応じて熟成した後、重合されるモノマーに添加される。

【0087】

反応性ポリマーが配位触媒またはアニオン開始剤を使用して生成されるか否かに関係なく、一つ以上の実施形態において、触媒または開始剤の重合系への投与を促進するために、触媒若しくは開始剤を溶解または懸濁させる担体として溶媒を使用することができる。他の実施形態において、モノマーを担体として使用することができる。更に他の実施形態において、触媒または開始剤は、何れの溶媒無しにそのままの状態で使用することができる。

40

【0088】

一つ以上の実施形態において、好適な溶媒としては、触媒または開始剤の存在下でのモノマーの重合中に、重合を受けず、或いは、成長しているポリマー鎖に組み込まれない有機化合物が挙げられる。一つ以上の実施形態において、これらの有機種は、周囲温度および圧力で液体である。一つ以上の実施形態において、これらの有機溶媒は、触媒または開始剤に対して不活性である。典型的な有機溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水

50

素および脂環式炭化水素等の、低いまたは比較的低い沸点を有する炭化水素が挙げられる。芳香族炭化水素の非限定的な例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼンおよびメシチレンが挙げられる。脂肪族炭化水素の非限定的な例としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、イソペンタン、イソヘキサン類、イソペンタン類、イソオクタン類、2,2-ジメチルブタン、石油エーテル、ケロシンおよび石油スピリットが挙げられる。また、脂環式炭化水素の非限定的な例としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンおよびメチルシクロヘキサンが挙げられる。また、上記炭化水素の混合物も使用し得る。既知のように、脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素は、環境上の理由で好適に用い得る。低沸点炭化水素溶媒は、通常、重合が終了し次第ポリマーから分離される。

10

【0089】

有機溶媒の他の例としては、パラフィン系オイル、芳香油または油展ポリマーに通常使用される他の炭化水素油などの高分子量の高沸点炭化水素が挙げられる。これらの炭化水素は不揮発性なので、通常、分離を必要とせず、そしてポリマー中に組み込まれたままである。

【0090】

本発明に従う反応性ポリマーの製造は、共役ジエンモノマーを、任意に共役ジエンモノマーと共重合し得るモノマーと一緒に、触媒的に効果的な量の触媒または開始剤の存在下で重合することにより達成される。触媒または開始剤の導入時に、共役ジエンモノマーと、任意にコモノマーと、使用する場合には任意の溶媒とが、反応性ポリマーが内部で形成されている重合混合物を形成する。使用する触媒または開始剤の量は、使用する触媒または開始剤の種類、材料の純度、重合温度、重合速度および所望の転換率、所望の分子量、並びに、その他の多くの因子等の様々な因子の相互作用に依存する。従って、「触媒的に効果的な量の触媒または開始剤を使用し得る」という以外には、触媒または開始剤の具体的な量は明確に示すことができない。

20

【0091】

一つ以上の実施形態において、配位触媒（例えば、ランタニド系触媒）を使用する場合、用いられる配位金属化合物（例えば、ランタニド化合物）の量は、モノマー100gに対して約0.001から約2ミリモル、他の実施形態においては約0.005から約1ミリモル、その他の実施形態においては約0.01から約0.2ミリモルまで変えることができる。

30

【0092】

他の実施形態において、アニオン開始剤（例えば、アルキルリチウム化合物）を使用する場合、開始剤の投入量は、モノマー100gに対して約0.05から約100ミリモル、他の実施形態においては約0.1から約50ミリモル、その他の実施形態においては約0.2から約5ミリモルまで変えることができる。

【0093】

一つ以上の実施形態において、相当な量の溶媒を含む重合系の中で重合を行うことができる。一実施形態において、重合されるモノマーと形成したポリマーとの両方が溶媒に可能な溶液重合系を使用し得る。他の実施形態においては、形成したポリマーが不溶である溶媒を選択することにより、沈殿重合系を使用し得る。いずれの場合でも、触媒または開始剤の調製に用いられる溶媒の量に加えて、通常、一定量の溶媒が重合系に添加される。追加の溶媒は、触媒または開始剤を調製するために使用した溶媒と同一でも異なってもよい。典型的な溶媒を前述した。一つ以上の実施形態において、重合混合物の溶媒量は、重合混合物の総重量に対して、20重量%超とすることができ、他の実施形態においては50重量%超とすることができ、その他の実施形態においては80重量%超とすることができる。

40

【0094】

他の実施形態において、使用する重合系は、一般的に考えると、実質的に溶媒を含まない、或いは、必要最低限量の溶媒を含むバルク重合系であっても良い。当業者は、バルク

50

重合法（即ち、モノマーが溶媒として働く方法）の利点を理解することができ、従って、重合系は、バルク重合を実施することにより求められる利益に悪影響を及ぼすものに比べて少ない溶媒を含む。一つ以上の実施形態において、重合混合物の溶媒含有量は、重合混合物の総重量に対して、約20重量%未満とすることができ、他の実施形態においては約10重量%未満とすることができ、そしてその他の実施形態においては約5重量%未満とすることができる。その他の実施形態において、重合混合物は、溶媒を実質的に欠いており、このことは、重合方法に相当の影響を有する量の溶媒が無いことを指す。溶媒を実質的に欠いている重合系は、実質的に溶媒を含有していないとみなされる。特定の実施形態において、重合混合物は、溶媒を欠いている。

【0095】

重合は、従来知られている通常の重合容器中で実施し得る。一つ以上の実施形態において、通常の攪拌槽反応器中で溶液重合を実施できる。他の実施形態において、特にモノマー転換率が約60%未満の場合、通常の攪拌槽反応器中でバルク重合を実施できる。その他の実施形態において、特にバルク重合法におけるモノマー転換率が、通常は高粘性セメントを生じる約60%よりも高い場合、重合下の粘性のあるセメントが、ピストンにより、或いは、実質的にピストンにより移動せざるを得ない細長い反応器中でバルク重合を実施できる。例えば、自己洗浄式一軸スクリュウまたは二軸スクリュウ攪拌機に沿ってセメントが押される押出機が、この目的に適している。有用なバルク重合法の例は、参照して本明細書に組み込まれる米国特許出願公開第2005/0197474号に開示されている。

【0096】

一つ以上の実施形態において、重合に使用する全ての材料は単一の容器（例えば、通常の攪拌槽反応器）中で混合することができ、そして、重合プロセスの全ての工程は、この容器中で実施できる。他の実施形態において、二つ以上の材料は、一つの容器中で予混合され、その後、モノマー（または、少なくともその主要部）の重合が実施される他の容器に移されても良い。

【0097】

重合は、バッチ法、連続法または半連続法で実施してもよい。半連続法においては、既に重合したモノマーと入れ替えるために、必要に応じてモノマーを断続的に投入してもよい。一つ以上の実施形態において、重合を進める条件は、重合混合物の温度を約-10から約200、他の実施形態においては約0から約150、そしてその他の実施形態においては約20から100の範囲内に維持するように制御され得る。一つ以上の実施形態において、熱的に制御された反応ジャケットを用いた外部冷却、反応器に接続された還流冷却器の使用によるモノマーの気化および凝縮を用いた内部冷却、或いは、これら二つの方法の組み合わせによって重合熱を除去してもよい。また、重合条件は、約0.1気圧から約50気圧、他の実施形態においては約0.5気圧から約20気圧、そしてその他の実施形態においては約1気圧から約10気圧の圧力下で重合を実施するように制御され得る。一つ以上の実施形態において、重合が実施される圧力としては、モノマーの大部分が液相にあることを確実にする圧力が挙げられる。これらの、または他の実施形態において、重合混合物は嫌気性条件下で保持され得る。

【0098】

重合が触媒作用を及ぼされるか、或いは、配位触媒システム（例えば、ランタニド系システム）またはアニオン開始剤（例えば、アルキルリチウム開始剤）で開始されるかどうかに関わらず、得られたポリマー鎖の一部または全部は、重合混合物が失活される前に、疑似リビングまたはリビングの反応性末端を有する。上記したように、反応性ポリマーは、配位触媒が用いられた場合には疑似リビングポリマーと称することができ、また、アニオン開始剤が用いられた場合にはリビングポリマーと称することができる。一つ以上の実施形態において、反応性ポリマーを含む重合混合物は、活性重合混合物と称することができる。反応性末端を有するポリマー鎖の割合は、触媒または開始剤の種類、モノマーの種類、材料の純度、重合温度、モノマーの転換率およびその他の多くの因子等の様々な因子

10

20

30

40

50

に依存する。一つ以上の実施形態において、ポリマー鎖の少なくとも約20%が反応性末端を有し、他の実施形態においてはポリマー鎖の少なくとも約50%が反応性末端を有し、そしてその他の実施形態においてはポリマー鎖の少なくとも約80%が反応性末端を有する。何れにしても、反応性ポリマーは、複素環ニトリル化合物またはその混合物と反応して本発明の官能化ポリマーを形成することができる。

【0099】

一つ以上の実施形態において、複素環ニトリル化合物は、少なくとも一つの - C N 基 (即ち、シアノ基またはニトリル基) および少なくとも一つの複素環基を含む。特定の実施形態において、少なくとも一つのシアノ基は複素環基に直接結合している。これらの、または他の実施形態において、少なくとも一つのシアノ基は、複素環基に間接的に結合している。

10

【0100】

一つ以上の実施形態において、複素環ニトリル化合物は、一般式: $-C \equiv N$ [式中、 \square は複素環基である] で表される。他の実施形態において、複素環ニトリル化合物は、一般式: $-R-C \equiv N$ [式中、 \square は複素環基であり、R は二価の有機基である] で表される。

【0101】

一つ以上の実施形態において、二価の有機基としては、特に限定されることなく、アルキレン基、シクロアルキレン基、置換アルキレン基、置換シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、置換アルケニレン基、置換シクロアルケニレン基、アリーレン基および置換アリーレン基等のヒドロカルビレン基または置換ヒドロカルビレン基が挙げられる。一つ以上の実施形態において、各基は1個の炭素原子または該基を形成するのに適切な最少の数の炭素原子から、最大で約20個の炭素原子を含み得る。置換ヒドロカルビレン基としては、一つ以上の水素原子がアルキル基等の置換基で置換されたヒドロカルビレン基が挙げられる。二価の有機基は、特に限定されないが、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子、スズ原子およびリン原子等の一つ以上のヘテロ原子を更に含んでもよい。

20

【0102】

一つ以上の実施形態において、 \square は、一つ以上の追加のシアノ基 (即ち、 $-C \equiv N$) を含んでも良く、そして、その結果、複素環ニトリル化合物は二つ以上のシアノ基を含有する。これらの、または他の実施形態において、複素環基は、不飽和を含有しても良く、そして、芳香族であっても非芳香族であっても良い。複素環基は、一つのヘテロ原子、或いは、同一または互いに異なる複数のヘテロ原子を含有しても良い。特定の実施形態において、ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ホウ素原子、ケイ素原子、スズ原子およびリン原子からなる群より選択し得る。また、複素環基は、単環、二環、三環または多環であっても良い。

30

【0103】

一つ以上の実施形態において、複素環基は、複素環の一つ以上の水素原子が一価の有機基等の置換基で置換された複素環基である置換複素環基であっても良い。一つ以上の実施形態において、一価の有機基としては、特に限定されることなく、アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、置換シクロアルケニル基、アリール基、アリル基、置換アリール基、アラルキル基、アルカリル基またはアルキニル基等のヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基が挙げられる。一つ以上の実施形態において、これらの基は、1個または該基を形成するのに適切な最少の炭素原子数から、20個までの炭素原子を含み得る。これらのヒドロカルビル基は、特に限定されることなく、窒素原子、ホウ素原子、酸素原子、ケイ素原子、硫黄原子およびリン原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

40

【0104】

一つ以上の窒素ヘテロ原子を含有する複素環基の代表例としては、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、ピラジニル基、2 - ピリミジニル基、4 - ピリミジニル

50

基、5 - ピリミジニル基、3 - ピリダジニル基、4 - ピリダジニル基、N - メチル - 2 - ピロリル基、N - メチル - 3 - ピロリル基、N - メチル - 2 - イミダゾリル基、N - メチル - 4 - イミダゾリル基、N - メチル - 5 - イミダゾリル基、N - メチル - 3 - ピラゾリル基、N - メチル - 4 - ピラゾリル基、N - メチル - 5 - ピラゾリル基、N - メチル - 1, 2, 3 - トリアゾール - 4 - イル基、N - メチル - 1, 2, 3 - トリアゾール - 5 - イル基、N - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル基、N - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾール - 5 - イル基、1, 2, 4 - トリアジン - 3 - イル基、1, 2, 4 - トリアジン - 5 - イル基、1, 2, 4 - トリアジン - 6 - イル基、1, 3, 5 - トリアジニル基、N - メチル - 2 - ピロリン - 2 - イル基、N - メチル - 2 - ピロリン - 3 - イル基、N - メチル - 2 - ピロリン - 4 - イル基、N - メチル - 2 - ピロリン - 5 - イル基、N - メチル - 3 - ピロリン - 2 - イル基、N - メチル - 3 - ピロリン - 3 - イル基、N - メチル - 2 - イミダゾリン - 2 - イル基、N - メチル - 2 - イミダゾリン - 4 - イル基、N - メチル - 2 - イミダゾリン - 5 - イル基、N - メチル - 2 - ピラゾリン - 3 - イル基、N - メチル - 2 - ピラゾリン - 4 - イル基、N - メチル - 2 - ピラゾリン - 5 - イル基、2 - キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、1 - イソキノリル基、3 - イソキノリル基、4 - イソキノリル基、N - メチルインドール - 2 - イル基、N - メチルインドール - 3 - イル基、N - メチルイソインドール - 1 - イル基、N - メチルイソインドール - 3 - イル基、1 - インドリジニル基、2 - インドリジニル基、3 - インドリジニル基、1 - フタラジニル基、2 - キナゾリニル基、4 - キナゾリニル基、2 - キノキサリニル基、3 - シンノリニル基、4 - シンノリニル基、1 - メチルインダゾール - 3 - イル基、1, 5 - ナフチリジン - 2 - イル基、1, 5 - ナフチリジン - 3 - イル基、1, 5 - ナフチリジン - 4 - イル基、1, 8 - ナフチリジン - 2 - イル基、1, 8 - ナフチリジン - 3 - イル基、1, 8 - ナフチリジン - 4 - イル基、2 - プテリジニル基、4 - プテリジニル基、6 - プテリジニル基、7 - プテリジニル基、1 - メチルベンズイミダゾール - 2 - イル基、6 - フェナントリジニル基、N - メチル - 2 - プリニル基、N - メチル - 6 - プリニル基、N - メチル - 8 - プリニル基、N - メチル - カルボリン - 1 - イル基、N - メチル - カルボリン - 3 - イル基、N - メチル - カルボリン - 4 - イル基、9 - アクリジニル基、1, 7 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 4 - イル基、4, 7 - フェナントロリン - 1 - イル基、4, 7 - フェナントロリン - 2 - イル基、4, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、1 - フェナジニル基、2 - フェナジニル基、ピロリジノ基およびピペリジノ基が挙げられる。

【0105】

一つ以上の酸素ヘテロ原子を含有する複素環基の代表例としては、2 - フリル基、3 - フリル基、2 - ベンゾ[b]フリル基、3 - ベンゾ[b]フリル基、1 - イソベンゾ[b]フリル基、3 - イソベンゾ[b]フリル基、2 - ナフト[2, 3 - b]フリル基および3 - ナフト[2, 3 - b]フリル基が挙げられる。

【0106】

一つ以上の硫黄ヘテロ原子を含有する複素環基の代表例としては、2 - チエニル基、3 - チエニル基、2 - ベンゾ[b]チエニル基、3 - ベンゾ[b]チエニル基、1 - イソベンゾ[b]チエニル基、3 - イソベンゾ[b]チエニル基、2 - ナフト[2, 3 - b]チエニル基および3 - ナフト[2, 3 - b]チエニル基が挙げられる。

【0107】

二つ以上の互いに異なるヘテロ原子を含有する複素環基の代表例としては、2 - オキサゾリル基、4 - オキサゾリル基、5 - オキサゾリル基、3 - イソオキサゾリル基、4 - イソオキサゾリル基、5 - イソオキサゾリル基、2 - チアゾリル基、4 - チアゾリル基、5 - チアゾリル基、3 - イソチアゾリル基、4 - イソチアゾリル基、5 - イソチアゾリル基、1, 2, 3 - オキサジアゾール - 4 - イル基、1, 2, 3 - オキサジアゾール - 5 - イル基、1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル基、1, 2, 3 - チアジアゾール - 4 -

10

20

30

40

50

イル基、1, 2, 3 - チアジアゾール - 5 - イル基、1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル基、2 - オキサゾリン - 2 - イル基、2 - オキサゾリン - 4 - イル基、2 - オキサゾリン - 5 - イル基、3 - イソオキサゾリニル基、4 - イソオキサゾリニル基、5 - イソオキサゾリニル基、2 - チアゾリン - 2 - イル基、2 - チアゾリン - 4 - イル基、2 - チアゾリン - 5 - イル基、3 - イソチアゾリニル基、4 - イソチアゾリニル基、5 - イソチアゾリニル基、2 - ベンゾチアゾリル基およびモルホリノ基が挙げられる。

【0108】

一般式： $\text{-C}_m\text{N}_n$ [式中、 m は一つ以上の窒素ヘテロ原子を含有する] で表される複素環ニトリル化合物の代表例としては、2 - ピリジんカルボニトリル、3 - ピリジんカルボニトリル、4 - ピリジんカルボニトリル、ピラジんカルボニトリル、2 - ピリミジんカルボニトリル、4 - ピリミジんカルボニトリル、5 - ピリミジんカルボニトリル、3 - ピリダジんカルボニトリル、4 - ピリダジんカルボニトリル、N - メチル - 2 - ピロールカルボニトリル、N - メチル - 3 - ピロールカルボニトリル、N - メチル - 2 - イミダゾールカルボニトリル、N - メチル - 4 - イミダゾールカルボニトリル、N - メチル - 5 - イミダゾールカルボニトリル、N - メチル - 3 - ピラゾールカルボニトリル、N - メチル - 4 - ピラゾールカルボニトリル、N - メチル - 5 - ピラゾールカルボニトリル、N - メチル - 1, 2, 3 - トリアゾール - 4 - カルボニトリル、N - メチル - 1, 2, 3 - トリアゾール - 5 - カルボニトリル、N - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - カルボニトリル、N - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾール - 5 - カルボニトリル、1, 2, 4 - トリアジン - 3 - カルボニトリル、1, 2, 4 - トリアジン - 5 - カルボニトリル、1, 2, 4 - トリアジン - 6 - カルボニトリル、1, 3, 5 - トリアジンカルボニトリル、N - メチル - 2 - ピロリン - 2 - カルボニトリル、N - メチル - 2 - ピロリン - 3 - カルボニトリル、N - メチル - 2 - ピロリン - 4 - カルボニトリル、N - メチル - 2 - ピロリン - 5 - カルボニトリル、N - メチル - 3 - ピロリン - 2 - カルボニトリル、N - メチル - 3 - ピロリン - 3 - カルボニトリル、N - メチル - 2 - イミダゾリン - 2 - カルボニトリル、N - メチル - 2 - イミダゾリン - 4 - カルボニトリル、N - メチル - 2 - イミダゾリン - 5 - カルボニトリル、N - メチル - 2 - ピラゾリン - 3 - カルボニトリル、N - メチル - 2 - ピラゾリン - 4 - カルボニトリル、N - メチル - 2 - ピラゾリン - 5 - カルボニトリル、2 - キノリンカルボニトリル、3 - キノリンカルボニトリル、4 - キノリンカルボニトリル、1 - イソキノリンカルボニトリル、3 - イソキノリンカルボニトリル、4 - イソキノリンカルボニトリル、N - メチルインドール - 2 - カルボニトリル、N - メチルインドール - 3 - カルボニトリル、N - メチルイソインドール - 1 - カルボニトリル、N - メチルイソインドール - 3 - カルボニトリル、1 - インドリジんカルボニトリル、2 - インドリジんカルボニトリル、3 - インドリジんカルボニトリル、1 - フタラジんカルボニトリル、2 - キナゾリンカルボニトリル、4 - キナゾリンカルボニトリル、2 - キノキサリンカルボニトリル、3 - シンノリンカルボニトリル、4 - シンノリンカルボニトリル、1 - メチルインダゾール - 3 - カルボニトリル、1, 5 - ナフチリジン - 2 - カルボニトリル、1, 5 - ナフチリジン - 3 - カルボニトリル、1, 5 - ナフチリジン - 4 - カルボニトリル、1, 8 - ナフチリジン - 2 - カルボニトリル、1, 8 - ナフチリジン - 3 - カルボニトリル、1, 8 - ナフチリジン - 4 - カルボニトリル、2 - プテリジんカルボニトリル、4 - プテリジんカルボニトリル、6 - プテリジんカルボニトリル、7 - プテリジんカルボニトリル、1 - メチルベンズイミダゾール - 2 - カルボニトリル、フェナントリジン - 6 - カルボニトリル、N - メチル - 2 - プリンカルボニトリル、N - メチル - 6 - プリンカルボニトリル、N - メチル - 8 - プリンカルボニトリル、N - メチル - 9 - カルボリン - 1 - カルボニトリル、N - メチル - 10 - カルボリン - 3 - カルボニトリル、N - メチル - 11 - カルボリン - 4 - カルボニトリル、9 - アクリジんカルボニトリル、1, 7 - フェナントロリン - 2 - カルボニトリル、1, 7 - フェナントロリン - 3 - カルボニトリル、1, 7 - フェナントロリン - 4 - カルボニトリル、1, 10 - フェナントロリン - 2 - カルボニトリル、1, 10 - フェナントロリン - 3 - カルボニトリル、1, 10 - フェナントロリン - 4 - カルボニトリル、4, 7 - フェナントロリン - 1 - カルボニトリル、4

10

20

30

40

50

、7 - フェナントロリン - 2 - カルボニトリル、4 , 7 - フェナントロリン - 3 - カルボニトリル、1 - フェナジンカルボニトリル、2 - フェナジンカルボニトリル、1 - ピロリジンカルボニトリルおよび1 - ピペリジンカルボニトリルが挙げられる。

【0109】

一般式： $C_n N_m$ [式中、 n は一つ以上の酸素ヘテロ原子を含有する]で表される複素環ニトリル化合物の代表例としては、2 - フロニトリル、3 - フロニトリル、2 - ベンゾ[b]フランカルボニトリル、3 - ベンゾ[b]フランカルボニトリル、イソベンゾ[b]フラン - 1 - カルボニトリル、イソベンゾ[b]フラン - 3 - カルボニトリル、ナフト[2, 3 - b]フラン - 2 - カルボニトリルおよびナフト[2, 3 - b]フラン - 3 - カルボニトリルが挙げられる。

10

【0110】

一般式： $C_n N_m$ [式中、 n は一つ以上の硫黄ヘテロ原子を含有する]で表される複素環ニトリル化合物の代表例としては、2 - チオフェンカルボニトリル、3 - チオフェンカルボニトリル、ベンゾ[b]チオフェン - 2 - カルボニトリル、ベンゾ[b]チオフェン - 3 - カルボニトリル、イソベンゾ[b]チオフェン - 1 - カルボニトリル、イソベンゾ[b]チオフェン - 3 - カルボニトリル、ナフト[2, 3 - b]チオフェン - 2 - カルボニトリルおよびナフト[2, 3 - b]チオフェン - 3 - カルボニトリルが挙げられる。

【0111】

一般式： $C_n N_m$ [式中、 n は二つ以上の互いに異なるヘテロ原子を含有する]で表される複素環ニトリル化合物の代表例としては、2 - オキサゾールカルボニトリル、4 - オキサゾールカルボニトリル、5 - オキサゾールカルボニトリル、3 - イソオキサゾールカルボニトリル、4 - イソオキサゾールカルボニトリル、5 - イソオキサゾールカルボニトリル、2 - チアゾールカルボニトリル、4 - チアゾールカルボニトリル、5 - チアゾールカルボニトリル、3 - イソチアゾールカルボニトリル、4 - イソチアゾールカルボニトリル、5 - イソチアゾールカルボニトリル、1, 2, 3 - オキサジアゾール - 4 - カルボニトリル、1, 2, 3 - オキサジアゾール - 5 - カルボニトリル、1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - カルボニトリル、1, 2, 3 - チアジアゾール - 4 - カルボニトリル、1, 2, 3 - チアジアゾール - 5 - カルボニトリル、1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - カルボニトリル、2 - オキサゾリン - 2 - カルボニトリル、2 - オキサゾリン - 4 - カルボニトリル、2 - オキサゾリン - 5 - カルボニトリル、3 - イソオキサゾリンカルボニトリル、4 - イソオキサゾリンカルボニトリル、5 - イソオキサゾリンカルボニトリル、2 - チアゾリン - 2 - カルボニトリル、2 - チアゾリン - 4 - カルボニトリル、2 - チアゾリン - 5 - カルボニトリル、3 - イソチアゾリンカルボニトリル、4 - イソチアゾリンカルボニトリル、5 - イソチアゾリンカルボニトリル、ベンゾチアゾール - 2 - カルボニトリルおよび4 - モルホリンカルボニトリルが挙げられる。

20

30

【0112】

一般式： $C_n N_m$ [式中、 n は一つ以上のシアノ基を含有する]で表される複素環ニトリル化合物の代表例としては、2, 3 - ピリジンジカルボニトリル、2, 4 - ピリジンジカルボニトリル、2, 5 - ピリジンジカルボニトリル、2, 6 - ピリジンジカルボニトリル、3, 4 - ピリジンジカルボニトリル、2, 4 - ピリミジンジカルボニトリル、2, 5 - ピリミジンジカルボニトリル、4, 5 - ピリミジンジカルボニトリル、4, 6 - ピリミジンジカルボニトリル、2, 3 - ピラジンジカルボニトリル、2, 5 - ピラジンジカルボニトリル、2, 6 - ピラジンジカルボニトリル、2, 3 - フランジカルボニトリル、2, 4 - フランジカルボニトリル、2, 5 - フランジカルボニトリル、2, 3 - チオフェンジカルボニトリル、2, 4 - チオフェンジカルボニトリル、2, 5 - チオフェンジカルボニトリル、N - メチル - 2, 3 - ピロールジカルボニトリル、N - メチル - 2, 4 - ピロールジカルボニトリル、N - メチル - 2, 5 - ピロールジカルボニトリル、1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジカルボニトリル、1, 2, 4 - トリアジン - 3, 5 - ジカルボニトリル、1, 2, 4 - トリアジン - 3, 6 - ジカルボニトリル、2, 3, 4 - ピリジントリカルボニトリル、2, 3, 5 - ピリジントリカルボニトリル、2, 3, 6 - ピリジント

40

50

リカルボニトリル、2, 4, 5 - ピリジントリカルボニトリル、2, 4, 6 - ピリジントリカルボニトリル、3, 4, 5 - ピリジントリカルボニトリル、2, 4, 5 - ピリミジントリカルボニトリル、2, 4, 6 - ピリミジントリカルボニトリル、4, 5, 6 - ピリミジントリカルボニトリル、ピラジントリカルボニトリル、2, 3, 4 - フラントリカルボニトリル、2, 3, 5 - フラントリカルボニトリル、2, 3, 4 - チオフェントリカルボニトリル、2, 3, 5 - チオフェントリカルボニトリル、N - メチル - 2, 3, 4 - ピロールトリカルボニトリル、N - メチル - 2, 3, 5 - ピロールトリカルボニトリル、1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - トリカルボニトリルおよび 1, 2, 4 - トリアジン - 3, 5, 6 - トリカルボニトリルが挙げられる。

【0113】

一般式： $-R-C\ N$ [式中、 N は一つ以上の窒素ヘテロ原子を含有する] で表される複素環ニトリル化合物の代表例としては、2 - ピリジルアセトニトリル、3 - ピリジルアセトニトリル、4 - ピリジルアセトニトリル、ピラジニルアセトニトリル、2 - ピリミジニルアセトニトリル、4 - ピリミジニルアセトニトリル、5 - ピリミジニルアセトニトリル、3 - ピリダジニルアセトニトリル、4 - ピリダジニルアセトニトリル、N - メチル - 2 - ピロリルアセトニトリル、N - メチル - 3 - ピロリルアセトニトリル、N - メチル - 2 - イミダゾリルアセトニトリル、N - メチル - 4 - イミダゾリルアセトニトリル、N - メチル - 5 - イミダゾリルアセトニトリル、N - メチル - 3 - ピラゾリルアセトニトリル、N - メチル - 4 - ピラゾリルアセトニトリル、N - メチル - 5 - ピラゾリルアセトニトリル、1, 3, 5 - トリアジニルアセトニトリル、2 - キノリルアセトニトリル、3 - キノリルアセトニトリル、4 - キノリルアセトニトリル、1 - イソキノリルアセトニトリル、3 - イソキノリルアセトニトリル、4 - イソキノリルアセトニトリル、1 - インドリジニルアセトニトリル、2 - インドリジニルアセトニトリル、3 - インドリジニルアセトニトリル、1 - フタラジニルアセトニトリル、2 - キナゾリニルアセトニトリル、4 - キナゾリニルアセトニトリル、2 - キノキサリニルアセトニトリル、3 - シンノリニルアセトニトリル、4 - シンノリニルアセトニトリル、2 - プテリジニルアセトニトリル、4 - プテリジニルアセトニトリル、6 - プテリジニルアセトニトリル、7 - プテリジニルアセトニトリル、6 - フェナントリジニルアセトニトリル、N - メチル - 2 - プリニルアセトニトリル、N - メチル - 6 - プリニルアセトニトリル、N - メチル - 8 - プリニルアセトニトリル、9 - アクリジニルアセトニトリル、1, 7 - フェナントロリン - 2 - イルアセトニトリル、1, 7 - フェナントロリン - 3 - イルアセトニトリル、1, 7 - フェナントロリン - 4 - イルアセトニトリル、1, 10 - フェナントロリン - 2 - イルアセトニトリル、1, 10 - フェナントロリン - 3 - イルアセトニトリル、1, 10 - フェナントロリン - 4 - イルアセトニトリル、4, 7 - フェナントロリン - 1 - イルアセトニトリル、4, 7 - フェナントロリン - 2 - イルアセトニトリル、4, 7 - フェナントロリン - 3 - イルアセトニトリル、1 - フェナジニルアセトニトリル、2 - フェナジニルアセトニトリル、ピロリジノアセトニトリルおよびピペリジノアセトニトリルが挙げられる。

【0114】

一般式： $-R-C\ N$ [式中、 N は一つ以上の酸素ヘテロ原子を含有する] で表される複素環ニトリル化合物の代表例としては、2 - フリルアセトニトリル、3 - フリルアセトニトリル、2 - ベンゾ[b]フリルアセトニトリル、3 - ベンゾ[b]フリルアセトニトリル、1 - イソベンゾ[b]フリルアセトニトリル、3 - イソベンゾ[b]フリルアセトニトリル、2 - ナフト[2, 3 - b]フリルアセトニトリルおよび 3 - ナフト[2, 3 - b]フリルアセトニトリルが挙げられる。

【0115】

一般式： $-R-C\ N$ [式中、 N は一つ以上の硫黄ヘテロ原子を含有する] で表される複素環ニトリル化合物の代表例としては、2 - チエニルアセトニトリル、3 - チエニルアセトニトリル、2 - ベンゾ[b]チエニルアセトニトリル、3 - ベンゾ[b]チエニルアセトニトリル、1 - イソベンゾ[b]チエニルアセトニトリル、3 - イソベンゾ[b]チエニルアセトニトリル、2 - ナフト[2, 3 - b]チエニルアセトニトリルおよび 3 - ナフト[2

10

20

30

40

50

、 3 - b]チエニルアセトニトリルが挙げられる。

【 0 1 1 6 】

一般式： ---R---C---N [式中、 --- は二つ以上の互いに異なるヘテロ原子を含有する]で表される複素環ニトリル化合物の代表例としては、2 - オキサゾリルアセトニトリル、4 - オキサゾリルアセトニトリル、5 - オキサゾリルアセトニトリル、3 - イソオキサゾリルアセトニトリル、4 - イソオキサゾリルアセトニトリル、5 - イソオキサゾリルアセトニトリル、2 - チアゾリルアセトニトリル、4 - チアゾリルアセトニトリル、5 - チアゾリルアセトニトリル、3 - イソチアゾリルアセトニトリル、4 - イソチアゾリルアセトニトリル、5 - イソチアゾリルアセトニトリル、3 - イソオキサゾリルアセトニトリル、4 - イソオキサゾリルアセトニトリル、5 - イソオキサゾリルアセトニトリル、3 - イソチアゾリルアセトニトリル、4 - イソチアゾリルアセトニトリル、5 - イソチアゾリルアセトニトリル、2 - ベンゾチアゾリルアセトニトリルおよびモルホリノアセトニトリルが挙げられる。

10

【 0 1 1 7 】

一般式： ---R---C---N [式中、 --- は一つ以上のシアノ基を含有する]で表される複素環ニトリル化合物の代表例としては、2, 3 - ピリジンジアセトニトリル、2, 4 - ピリジンジアセトニトリル、2, 5 - ピリジンジアセトニトリル、2, 6 - ピリジンジアセトニトリル、3, 4 - ピリジンジアセトニトリル、2, 4 - ピリミジンジアセトニトリル、2, 5 - ピリミジンジアセトニトリル、4, 5 - ピリミジンジアセトニトリル、4, 6 - ピリミジンジアセトニトリル、2, 3 - ピラジンジアセトニトリル、2, 5 - ピラジンジアセトニトリル、2, 6 - ピラジンジアセトニトリル、2, 3 - フランジアセトニトリル、2, 4 - フランジアセトニトリル、2, 5 - フランジアセトニトリル、2, 3 - チオフェンジアセトニトリル、2, 4 - チオフェンジアセトニトリル、2, 5 - チオフェンジアセトニトリル、N - メチル - 2, 3 - ピロールジアセトニトリル、N - メチル - 2, 4 - ピロールジアセトニトリル、N - メチル - 2, 5 - ピロールジアセトニトリル、1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジアセトニトリル、1, 2, 4 - トリアジン - 3, 5 - ジアセトニトリル、1, 2, 4 - トリアジン - 3, 6 - ジアセトニトリル、2, 3, 4 - ピリジントリアセトニトリル、2, 3, 5 - ピリジントリアセトニトリル、2, 3, 6 - ピリジントリアセトニトリル、2, 4, 5 - ピリジントリアセトニトリル、2, 4, 6 - ピリジントリアセトニトリル、3, 4, 5 - ピリジントリアセトニトリル、2, 4, 5 - ピリミジントリアセトニトリル、2, 4, 6 - ピリミジントリアセトニトリル、4, 5, 6 - ピリミジントリアセトニトリル、ピラジントリアセトニトリル、2, 3, 4 - フラントリアセトニトリル、2, 3, 5 - フラントリアセトニトリル、2, 3, 4 - チオフェントリアセトニトリル、2, 3, 5 - チオフェントリアセトニトリル、N - メチル - 2, 3, 4 - ピロールトリアセトニトリル、N - メチル - 2, 3, 5 - ピロールトリアセトニトリル、1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - トリアセトニトリルおよび1, 2, 4 - トリアジン - 3, 5, 6 - トリアセトニトリルが挙げられる。

20

30

【 0 1 1 8 】

重合混合物へ添加できる複素環ニトリル化合物の量は、重合を開始するのに使用される触媒または開始剤の種類および量、並びに、所望の官能化度を含む様々な因子に依存する。一つ以上の実施形態において、反応性ポリマーがランタニド系触媒を使用することにより生成される場合、使用する複素環ニトリル化合物の量は、ランタニド化合物のランタニド金属を基準にして説明できる。例えば、複素環ニトリル化合物のランタニド金属に対するモル比は、約 1 : 1 から約 200 : 1 とすることができ、他の実施形態においては約 5 : 1 から約 150 : 1 とすることができ、また他の実施形態においては約 10 : 1 から約 100 : 1 とすることができる。

40

【 0 1 1 9 】

反応性ポリマーがアニオン開始剤を用いることにより生成された場合等の他の実施形態において、使用する複素環ニトリル化合物の量は、開始剤に関連する金属カチオンの量を基準として説明できる。例えば、有機リチウム開始剤を用いた場合、複素環ニトリル化合

50

物のリチウム金属に対するモル比は、約 0.3 : 1 から約 2 : 1 とすることができ、他の実施形態においては約 0.6 : 1 から約 1.5 : 1 とすることができ、その他の実施形態においては 0.8 : 1 から約 1.2 : 1 とすることができる。

【 0 1 2 0 】

一つ以上の実施形態において、共官能化剤を重合混合物へ添加しても良い。二つ以上の共官能化剤の混合物を用いても良い。共官能化剤は、複素環ニトリル化合物の投入の前に、投入と同時に、或いは、投入の後に重合混合物へ添加し得る。一つ以上の実施形態において、共官能化剤は、複素環ニトリル化合物の投入後、少なくとも 5 分後に、他の実施形態においては少なくとも 10 分後に、その他の実施形態においては少なくとも 30 分後に重合混合物に添加される。

10

【 0 1 2 1 】

一つ以上の実施形態において、共官能化剤としては、本発明により生成した反応性ポリマーと反応し、それにより、共官能化剤と反応していない成長鎖とは異なる官能基を有するポリマーを生成できる化合物または試薬が挙げられる。官能基は、他のポリマー鎖（成長および/または非成長）と、或いは、例えば補強充填剤（例えば、カーボンブラック）等のポリマーと混合し得る他の成分と反応性または相互作用性であっても良い。一つ以上の実施形態において、共官能化剤と反応性ポリマーとの間の反応は、付加反応または置換反応を経て進む。

【 0 1 2 2 】

有用な共官能化剤としては、二つ以上のポリマー鎖を結合することなく単に官能基をポリマー鎖の末端に付与する化合物、および、官能結合を介して二つ以上のポリマー鎖を連結または結合して単一巨大分子を形成する化合物が挙げられる。後者のタイプの共官能化剤は、カップリング剤とも称される。

20

【 0 1 2 3 】

一つ以上の実施形態において、共官能化剤としては、ポリマー鎖にヘテロ原子を追加または付与する化合物が挙げられる。特定の実施形態において、共官能化剤としては、ポリマー鎖に官能基を付与して、官能化ポリマーから製造され、カーボンブラックを充填された加硫物の 50% におけるヒステリシスを、未官能化ポリマーから製造され、同様にカーボンブラックを充填された加硫物と比べて低減する官能化ポリマーを形成する化合物が挙げられる。一つ以上の実施形態において、このヒステリシスの低減は、少なくとも 5% であり、他の実施形態においては少なくとも 10% であり、その他の実施形態においては少なくとも 15% である。

30

【 0 1 2 4 】

一つ以上の実施形態において、好適な共官能化剤としては、擬似リビングポリマー（例えば、本発明に従い製造されたもの）と反応し得る基を含有する化合物が挙げられる。典型的な共官能化剤としては、ケトン類、キノン類、アルデヒド類、アミド類、エステル類、イソシアネート類、イソチオシアネート類、エポキシド類、イミン類、アミノケトン類、アミノチオケトン類および酸無水物類が挙げられる。これらの化合物の例は、参照することにより本明細書に組み込まれる米国特許第 4,906,706 号、第 4,990,573 号、第 5,064,910 号、第 5,567,784 号、第 5,844,050 号、第 6,838,526 号、第 6,977,281 号および第 6,992,147 号；米国特許出願公開第 2006/0004131 号、第 2006/0025539 号、第 2006/0030677 号および第 2004/0147694 号；日本国特許出願 特開平 05 - 051406 号、特開平 05 - 059103 号、特開平 10 - 306113 号および特開平 11 - 035633 号に開示されている。共官能化剤の他の例としては、米国出願番号第 11/640,711 号に記載のアジン化合物、米国出願番号第 11/710,713 号に開示のヒドロベンズアミド化合物、米国出願番号第 11/710,845 号に開示のニトロ化合物および米国出願番号第 60/875,484 号に開示の保護されたオキシム化合物が挙げられ、これらの内容は参照することにより本明細書に組み込まれる。

40

【 0 1 2 5 】

50

特定の実施形態において、共官能化剤としては、金属ハロゲン化物、半金属ハロゲン化物、アルコキシシラン、ヒドロカルビル金属カルボキシレート、ヒドロカルビル金属エステル - カルボキシレートおよびアルコキシスタンナンが挙げられる。

【 0 1 2 6 】

一つ以上の実施形態において、有用な金属ハロゲン化物または半金属ハロゲン化物は、一般式：



[式 (1) 中、各 R^1 は独立して 1 から約 20 の炭素原子を含有する一価の有機基であり、式 (1) および (2) 中、 M^1 はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子であり、式 (3) 中、 M^2 はリン原子であり、式 (1) ~ (3) 中、 X はハロゲン原子であり、式 (1) 中、 n は 0 から約 3 の整数である] で表される化合物からなる群より選択し得る。

10

【 0 1 2 7 】

一般式 (1) で表される典型的な化合物としては、ハロゲン化有機金属化合物が挙げられ、一般式 (2) および (3) で表される化合物としては、ハロゲン化金属化合物が挙げられる。

【 0 1 2 8 】

M^1 がスズ原子を示す場合、一般式 (1) で表される化合物としては、トリフェニルスズクロライド、トリブチルスズクロライド、トリイソプロピルスズクロライド、トリヘキシルスズクロライド、トリオクチルスズクロライド、ジフェニルスズジクロライド、ジブチルスズジクロライド、ジヘキシルスズジクロライド、ジオクチルスズジクロライド、フェニルスズトリクロライド、ブチルスズトリクロライドおよびオクチルスズトリクロライドが挙げられる。更に、一般式 (2) で表される化合物としては、四塩化スズ、四臭化スズおよび四ヨウ化スズが挙げられる。

20

【 0 1 2 9 】

M^1 がケイ素原子を示す場合、一般式 (1) で表される化合物としては、トリフェニルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシランおよびメチルトリクロロシランが挙げられる。更に、一般式 (2) で表される化合物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素および四ヨウ化ケイ素が挙げられる。

30

【 0 1 3 0 】

M^1 がゲルマニウム原子を示す場合、一般式 (1) で表される化合物としては、トリフェニルゲルマニウムクロライド、ジブチルゲルマニウムジクロライド、ジフェニルゲルマニウムジクロライドおよびブチルゲルマニウムトリクロライドが挙げられる。更に、一般式 (2) で表される化合物としては、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウムおよび四ヨウ化ゲルマニウムが挙げられる。

40

【 0 1 3 1 】

一般式 (3) で表される化合物としては、三塩化リン、三臭化リンおよび三ヨウ化リンが挙げられる。

【 0 1 3 2 】

一つ以上の実施形態において、アルコキシシランは、エポキシ基およびイソシアネート基からなる群から選択される少なくとも一つの基を含んでいても良い。

【 0 1 3 3 】

エポキシ基を含有する典型的なアルコキシシラン化合物としては、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3

50

- グリシジルオキシプロピルトリフェノキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジエトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジフェノキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシランの縮合物、(3-グリシジルオキシプロピル)メチルジエトキシシランの縮合物、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの縮合物および3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの縮合物が挙げられる。

【0134】

イソシアネート基を含有する典型的なアルコキシシラン化合物としては、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリフェノキシシラン、(3-イソシアネートプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-イソシアネートプロピル)メチルジエトキシシラン、(3-イソシアネートプロピル)メチルジフェノキシシラン、(3-イソシアネートプロピル)メチルジメトキシシランの縮合物、(3-イソシアネートプロピル)メチルエトキシシランの縮合物、(イソシアネートシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(3-イソシアネートプロピル)トリメトキシシランの縮合物および(3-イソシアネートプロピル)トリエトキシシランの縮合物が挙げられる。

【0135】

一つ以上の実施形態において、ヒドロカルビル金属カルボキシレートは、一般式：



[式中、各 R^2 は独立して1から約20の炭素原子を含有する一価の有機基であり、 M^3 はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子であり、 m は0~2の整数である]で表される。

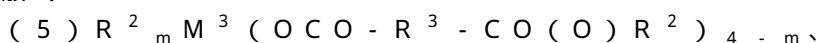
【0136】

典型的なヒドロカルビル金属カルボキシレートとしては、トリフェニルスズラウレート、トリフェニルスズ2-エチルヘキサノエート、トリフェニルスズナフテート、トリフェニルスズアセテート、トリフェニルスズアクリレート、トリ-n-ブチルスズラウレート、トリ-n-ブチルスズ2-エチルヘキサノエート、トリ-n-ブチルスズナフテート、トリ-n-ブチルスズアセテート、トリ-n-ブチルスズアクリレート、トリ-t-ブチルスズラウレート、トリ-t-ブチルスズ2-エチルヘキサノエート、トリ-t-ブチルスズナフテート、トリ-t-ブチルスズアセテート、トリ-t-ブチルスズアクリレート、トリイソブチルスズラウレート、トリイソブチルスズ2-エチルヘキサノエート、トリイソブチルスズナフテート、トリイソブチルスズアセテート、トリイソブチルスズアクリレート、トリイソプロピルスズラウレート、トリイソプロピルスズ2-エチルヘキサノエート、トリイソプロピルスズナフテート、トリイソプロピルスズアセテート、トリイソプロピルスズアクリレート、トリヘキシルスズラウレート、トリヘキシルスズ2-エチルヘキサノエート、トリヘキシルスズアセテート、トリヘキシルスズアクリレート、トリオクチルスズラウレート、トリオクチルスズ2-エチルヘキサノエート、トリオクチルスズナフテート、トリオクチルスズアセテート、トリオクチルスズアクリレート、トリ-2-エチルヘキシルスズラウレート、トリ-2-エチルヘキシルスズ2-エチルヘキサノエート、トリ-2-エチルヘキシルスズナフテート、トリ-2-エチルヘキシルスズアセテート、トリ-2-エチルヘキシルスズアクリレート、トリステアリルスズラウレート、トリステアリルスズ2-エチルヘキサノエート、トリステアリルスズナフテート、トリステアリルスズアセテート、トリステアリルスズアクリレート、トリベンジルスズラウレート、トリベンジルスズ2-エチルヘキサノエート、トリベンジルスズナフテート、トリベンジルスズアセテート、トリベンジルスズアクリレート、ジフェニルスズジラウレート、ジフェニルスズジ-2-エチルヘキサノエート、ジフェニルスズジステアレート、ジフェニルスズジナフテート、ジフェニルスズジアセテート、ジフェニルスズジアクリレート、ジ-n-ブチルスズジラウレート、ジ-n-ブチルスズジ-2-エチルヘキサノエート、ジ-n-ブチルスズジステアレート、ジ-n-ブチルスズナフテート、ジ-n-ブチルスズジア

セテート、ジ - n - ブチルスズジアクリレート、ジ - t - ブチルスズジラウレート、ジ - t - ブチルスズジ - 2 - エチルヘキサノエート、ジ - t - ブチルスズジステアレート、ジ - t - ブチルスズジナフテート、ジ - t - ブチルスズジアセテート、ジ - t - ブチルスズジアクリレート、ジイソブチルスズジラウレート、ジイソブチルスズジ - 2 - エチルヘキサノエート、ジイソブチルスズジステアレート、ジイソブチルスズジナフテート、ジイソブチルスズジアセテート、ジイソブチルスズジアクリレート、ジイソプロピルスズジラウレート、ジイソプロピルスズジ - 2 - エチルヘキサノエート、ジイソプロピルスズジステアレート、ジイソプロピルスズジナフテート、ジイソプロピルスズジアセテート、ジイソプロピルスズジアクリレート、ジヘキシルスズジラウレート、ジヘキシルスズジ - 2 - エチルヘキサノエート、ジヘキシルスズジステアレート、ジヘキシルスズジナフテート、ジヘキシルスズジアセテート、ジヘキシルスズジアクリレート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズジラウレート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズジ - 2 - エチルヘキサノエート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズジステアレート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズジナフテート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズジアセテート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズジアクリレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジ - 2 - エチルヘキサノエート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジアクリレート、ジステアリルスズジラウレート、ジステアリルスズジ - 2 - エチルヘキサノエート、ジステアリルスズジステアレート、ジステアリルスズジナフテート、ジステアリルスズジアセテート、ジステアリルスズジアクリレート、ジベンジルスズジラウレート、ジベンジルスズジ - 2 - エチルヘキサノエート、ジベンジルスズジステアレート、ジベンジルスズジナフテート、ジベンジルスズジアセテート、ジベンジルスズジアクリレート、フェニルスズトリラウレート、フェニルスズトリ - 2 - エチルヘキサノエート、フェニルスズトリナフテート、フェニルスズトリアセテート、フェニルスズトリアクリレート、n - ブチルスズトリラウレート、n - ブチルスズトリ - 2 - エチルヘキサノエート、n - ブチルスズトリナフテート、n - ブチルスズトリアセテート、n - ブチルスズトリアクリレート、tert - ブチルスズトリラウレート、tert - ブチルスズトリ - 2 - エチルヘキサノエート、tert - ブチルスズトリナフテート、tert - ブチルスズトリアセテート、tert - ブチルスズトリアクリレート、イソブチルスズトリラウレート、イソブチルスズトリ - 2 - エチルヘキサノエート、イソブチルスズトリナフテート、イソブチルスズトリアセテート、イソブチルスズトリアクリレート、イソプロピルスズトリラウレート、イソプロピルスズトリ - 2 - エチルヘキサノエート、イソプロピルスズトリナフテート、イソプロピルスズトリアセテート、イソプロピルスズトリアクリレート、ヘキシルスズトリラウレート、ヘキシルスズトリ - 2 - エチルヘキサノエート、ヘキシルスズトリナフテート、ヘキシルスズトリアセテート、ヘキシルスズトリアクリレート、オクチルスズトリラウレート、オクチルスズトリ - 2 - エチルヘキサノエート、オクチルスズトリナフテート、オクチルスズトリアセテート、オクチルスズトリアクリレート、2 - エチルヘキシルスズトリラウレート、2 - エチルヘキシルスズトリ - 2 - エチルヘキサノエート、2 - エチルヘキシルスズトリナフテート、2 - エチルヘキシルスズトリアセテート、2 - エチルヘキシルスズトリアクリレート、ステアリルスズトリラウレート、ステアリルスズトリ - 2 - エチルヘキサノエート、ステアリルスズトリナフテート、ステアリルスズトリアセテート、ステアリルスズトリアクリレート、ベンジルスズトリラウレート、ベンジルスズトリ - 2 - エチルヘキサノエート、ベンジルスズトリナフテート、ベンジルスズトリアセテートおよびベンジルスズトリアクリレートが挙げられる。

【 0 1 3 7 】

一つ以上の実施形態において、ヒドロカルビル金属エステル - カルボキシレートは、一般式：



[式中、各 R^2 は独立して 1 から約 20 の炭素原子を含有する一価の有機基であり、 R^3 は二価の有機基であり、 M^3 はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子であり、 m は 0 から 2 の整数である] で表される。

【 0 1 3 8 】

典型的なヒドロカルビル金属エステル - カルボキシレートとしては、ジフェニルスズビス(メチルマレート)、ジフェニルスズビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジフェニルスズビス(オクチルマレート)、ジフェニルスズビス(ベンジルマレート)、ジ-n-ブチルスズビス(メチルマレート)、ジ-n-ブチルスズビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジ-n-ブチルスズビス(オクチルマレート)、ジ-n-ブチルスズビス(ベンジルマレート)、ジ-t-ブチルスズビス(メチルマレート)、ジ-t-ブチルスズビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジ-t-ブチルスズビス(オクチルマレート)、ジ-t-ブチルスズビス(ベンジルマレート)、ジイソブチルスズビス(メチルマレート)、ジイソブチルスズビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジイソブチルスズビス(オクチルマレート)、ジイソブチルスズビス(ベンジルマレート)、ジイソプロピルスズビス(メチルマレート)、ジイソプロピルスズビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジイソプロピルスズビス(オクチルマレート)、ジイソプロピルスズビス(ベンジルマレート)、ジヘキシルスズビス(メチルマレート)、ジヘキシルスズビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジヘキシルスズビス(オクチルマレート)、ジヘキシルスズビス(ベンジルマレート)、ジ-2-エチルヘキシルスズビス(メチルマレート)、ジ-2-エチルヘキシルスズビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジ-2-エチルヘキシルスズビス(オクチルマレート)、ジ-2-エチルヘキシルスズビス(ベンジルマレート)、ジオクチルスズビス(メチルマレート)、ジオクチルスズビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジオクチルスズビス(オクチルマレート)、ジオクチルスズビス(ベンジルマレート)、ジステア
 10
 20
 30
 40
 50
 リルスズビス(メチルマレート)、ジステアリスズビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジステアリスズビス(オクチルマレート)、ジステアリスズビス(ベンジルマレート)、ジベンジルスズビス(メチルマレート)、ジベンジルスズビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジベンジルスズビス(オクチルマレート)、ジベンジルスズビス(ベンジルマレート)、ジフェニルスズビス(メチルアジペート)、ジフェニルスズビス(2-エチルヘキシルアジペート)、ジフェニルスズビス(オクチルアジペート)、ジフェニルスズビス(ベンジルアジペート)、ジ-n-ブチルスズビス(メチルアジペート)、ジ-n-ブチルスズビス(2-エチルヘキシルアジペート)、ジ-n-ブチルスズビス(オクチルアジペート)、ジ-n-ブチルスズビス(ベンジルアジペート)、ジ-t-ブチルスズビス(メチルアジペート)、ジ-t-ブチルスズビス(2-エチルヘキシルアジペート)、ジ-t-ブチルスズビス(オクチルアジペート)、ジ-t-ブチルスズビス(ベンジルアジペート)、ジイソブチルスズビス(メチルアジペート)、ジイソブチルスズビス(2-エチルヘキシルアジペート)、ジイソブチルスズビス(オクチルアジペート)、ジイソブチルスズビス(ベンジルアジペート)、ジイソプロピルスズビス(メチルアジペート)、ジイソプロピルスズビス(2-エチルヘキシルアジペート)、ジイソプロピルスズビス(オクチルアジペート)、ジイソプロピルスズビス(ベンジルアジペート)、ジヘキシルスズビス(メチルアジペート)、ジヘキシルスズビス(2-エチルヘキシルアジペート)、ジヘキシルスズビス(ベンジルアジペート)、ジ-2-エチルヘキシルスズビス(メチルアジペート)、ジ-2-エチルヘキシルスズビス(2-エチルヘキシルアジペート)、ジ-2-エチルヘキシルスズビス(オクチルアジペート)、ジ-2-エチルヘキシルスズビス(ベンジルアジペート)、ジオクチルスズビス(メチルアジペート)、ジオクチルスズビス(2-エチルヘキシルアジペート)、ジオクチルスズビス(オクチルアジペート)、ジオクチルスズビス(ベンジルアジペート)、ジステアリスズビス(メチルアジペート)、ジステアリスズビス(2-エチルヘキシルアジペート)、ジステアリスズビス(オクチルアジペート)、ジステアリスズビス(ベンジルアジペート)、ジベンジルスズビス(メチルアジペート)、ジベンジルスズビス(2-エチルヘキシルアジペート)、ジベンジルスズビス(オクチルアジペート)およびジベンジルスズビス(ベンジルアジペート)が挙げられる。

【 0 1 3 9 】

重合混合物へ添加できる共官能化剤の量は、重合を開始するのに使用される触媒または

10

20

30

40

50

開始剤の種類および量、並びに、所望の官能化度を含む様々な因子に依存する。一つ以上の実施形態において、反応性ポリマーがランタニド系触媒を使用して生成される場合、使用する共官能化剤の量は、ランタニド化合物のランタニド金属を基準にして説明できる。例えば、共官能化剤のランタニド金属に対するモル比は、約1:1から約200:1とすることができ、他の実施形態においては約5:1から約150:1とすることができ、また他の実施形態においては約10:1から約100:1とすることができる。一つ以上の実施形態において、共官能化剤の複素環ニトリル化合物に対するモル比は、約0.05:1から約1:1とすることができ、他の実施形態においては約0.1:1から約0.8:1とすることができ、また他の実施形態においては約0.2:1から約0.6:1とすることができる。

10

【0140】

一つ以上の実施形態において、複素環ニトリル化合物（および、任意に共官能化剤）は、所望のモノマー転換率を達成した後であって、失活剤により重合混合物が失活される前に反応性ポリマーと反応させることができる。一つ以上の実施形態において、複素環ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応は、ピーク重合温度に達した後30分以内に起こり、他の実施形態においては5分以内に起こり、その他の実施形態においては1分以内に行うことができる。一つ以上の実施形態において、複素環ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応は、一度ピーク重合温度に達した後に行うことができる。他の実施形態において、複素環ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応は、反応性ポリマーを貯蔵した後に行うことができる。一つ以上の実施形態において、反応性ポリマーの貯蔵は、不活性雰囲気下、室温以下で行う。一つ以上の実施形態において、複素環ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応は、約10 から約150 の温度で、他の実施形態においては約20 から100 の温度で起き得る。複素環ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応を完結させるのに必要な時間は、反応性ポリマーの生成に使用する触媒または開始剤の種類および量、複素環ニトリル化合物の種類および量、並びに、官能化反応が実施される温度等の様々な因子に依存する。一つ以上の実施形態において、複素環ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応は、約10から60分間行うことができる。

20

【0141】

一つ以上の実施形態において、反応性ポリマーと、複素環ニトリル化合物（および、任意に任意に共官能化剤）との反応が達成または完結された後、全ての残余の反応性ポリマー鎖、並びに、触媒または触媒成分を不活化するために失活剤を重合混合物に添加し得る。失活剤としては、特に限定されることなく、アルコール、カルボン酸、無機酸、水またはそれらの混合物を含むプロトン性化合物が挙げられる。2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等の酸化防止剤を、失活剤の添加と同時に、添加の前に、或いは、添加の後に添加し得る。使用する酸化防止剤の量は、ポリマー生成物の重量を基準として0.2%から1%の範囲にし得る。

30

【0142】

重合混合物を失活した際には、ポリマー生成物は、既知の脱溶媒および乾燥からなる従来の手段を用いて重合混合物から回収することができる。例えば、ポリマーセメントを水蒸気脱溶媒にかけた後、得られたポリマー小片を温風トンネル内で乾燥することによりポリマーを回収することができる。もう一つの方法として、ポリマーセメントをドラム乾燥機上で直接乾燥することによりポリマーを回収し得る。乾燥したポリマー中の揮発性物質の含有量は、ポリマーの重量を基準として1%未満とすることができ、他の実施形態においては0.5%未満とすることができる。

40

【0143】

反応性ポリマーおよび複素環ニトリル化合物（および、任意に共官能化剤）は、反応して新規な官能化ポリマーを生成すると考えられているが、全ての実施形態で生成する官能化ポリマーの正確な化学構造は、特に複素環ニトリル化合物によりポリマー鎖末端に付与された残基に関連する構造については、大きな確度では知られていない。実際には、官能化ポリマーの構造は、反応性ポリマーを生成するのに用いた条件（例えば、触媒または開

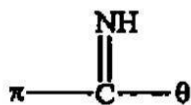
50

始剤の種類および量)、並びに、複素環ニトリル化合物(および、任意に共官能化剤)を反応性ポリマーと反応させるのに用いた条件(例えば、複素環ニトリル化合物および共官能化剤の種類および量)等の様々な因子に依存し得ると推察されている。

【0144】

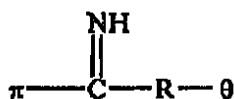
一つ以上の実施形態において、複素環ニトリル化合物と反応性ポリマーとの間の反応から得られる生成物の一つは、以下の一般式:

【化4】



10

【化5】



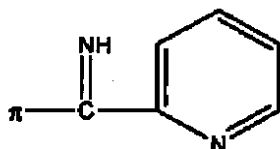
[式中、 π はポリマー鎖であり、 θ は上記で定義したような複素環基であり、Rは上記で定義したような二価の有機基である]の一つで表される官能化ポリマーである。

20

【0145】

例えば、反応性ポリマーと2-ピリジンカルボニトリルとの間の反応生成物の少なくとも一つは、以下の一般式:

【化6】



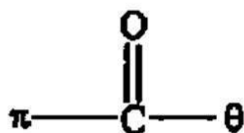
30

[式中、 π は高cis-1,4-ポリブタジエン鎖等のポリマー鎖である]で表される官能化ポリマーであると考えられる。

【0146】

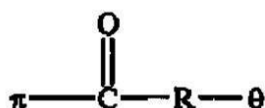
上記一般式で表される官能化ポリマーは、水蒸気に曝された際には、ケトン型構造を有し、且つ、以下の一般式:

【化7】



40

【化8】



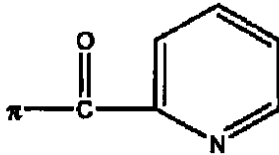
50

[式中、 --- はポリマー鎖であり、 --- は上記で定義したような複素環基であり、R は上記で定義したような二価の有機基である] で表される官能化ポリマーに転換すると考えられる。

【 0 1 4 7 】

例えば、2 - ピリジンカルボニトリルと反応性ポリマーとの反応生成物の一つは、以下の一般式：

【 化 9 】



10

[式中、 --- は高 *c i s* - 1, 4 - ポリプタジエン鎖等のポリマー鎖である] で表されるケトン構造に転換すると考えられる。

【 0 1 4 8 】

一つ以上の実施形態において、ポリマー鎖 (---) は不飽和を含有する。これらの、または他の実施形態において、ポリマー鎖は加硫可能である。一つ以上の実施形態において、ポリマー鎖 (---) は、0 未満、他の実施形態においては - 2 0 未満、その他の実施形態においては - 3 0 未満のガラス転移温度 (*T_g*) を有し得る。一実施形態において、ポリマーは単一のガラス転移温度を示し得る。

20

【 0 1 4 9 】

一つ以上の実施形態において、本発明に従い生成したポリマー鎖 (例えば、 ---) は、6 0 % 超の、他の実施形態においては約 7 5 % 超の、その他の実施形態においては約 9 0 % の、そして別の実施形態においては約 9 5 % 超の *c i s* - 1, 4 - 結合含有量 (マー含有量 (*mer content*) とも称される) を有する *c i s* - 1, 4 - ポリジエンでも良い。また、これらのポリマーは、約 7 % 未満の、他の実施形態においては 5 % 未満の、その他の実施形態においては 2 % 未満の、そして別の実施形態においては 1 % 未満の 1, 2 - 結合含有量を有しても良い。*c i s* - 1, 4 - 結合含有量および 1, 2 - 結合含有量は、赤外分光法により測定することができる。これらのポリマーの数平均分子量 (*M_n*) は、ポリスチレン標準物質および懸案のポリマーのマークハウインク定数 (*Mark-Houwink* 定数) で校正されたゲル透過クロマトグラフィー (*GPC*) を用いて測定されるものとして、約 1 0 0 0 から約 1 0 0 0 0 0 0 まで、他の実施形態においては約 5 0 0 0 から約 2 0 0 0 0 0 まで、その他の実施形態においては約 2 5 0 0 0 から約 1 5 0 0 0 0 まで、そして別の実施形態においては約 5 0 0 0 0 から約 1 2 0 0 0 0 までとし得る。これらのポリマーの多分散性 (*M_w / M_n*) は、約 1 . 5 から約 5 . 0 であっても良く、他の実施形態においては約 2 . 0 から約 4 . 0 であっても良い。

30

【 0 1 5 0 】

一つ以上の実施形態において、本発明に従い生成したポリマー鎖 (例えば、 ---) は、アニオン重合法により生成したものを含む中程度または低 *c i s* のポリジエン (或いは、ポリジエンコポリマー) であっても良い。これらのポリジエンは、約 1 0 % から 6 0 % 、他の実施形態では約 1 5 % から 5 5 % 、その他の実施形態では約 2 0 % から約 5 0 % の *c i s* 含有量を有し、該パーセンテージは、*c i s* 構造中のジエンマー (*mer*) 単位の数対ジエンマー単位の総数に基づいている。これらのポリジエンは、約 1 0 % から約 9 0 % 、他の実施形態では約 1 0 % から約 6 0 % 、その他の実施形態では約 1 5 % から約 5 0 % 、また別の実施形態においては約 2 0 % から約 4 5 % の 1, 2 - 結合含有量 (即ち、ビニル含有量) を有し、該パーセンテージは、ビニル構造中のジエンマー (*mer*) 単位の数対ジエンマー単位の総数に基づいている。ジエン単位の平衡は、トランス - 1, 4 - 結合構造中

40

50

にもあり得る。特定の実施形態において、ポリジエンポリマーが官能性アニオン開始剤を使用して生成された場合、ポリマー鎖（例えば、 --- ）の先端は、官能性開始剤の残基である官能基を含有する。

【0151】

特定の実施形態において、ポリマー鎖（例えば、 --- ）は、ブタジエン、スチレンおよび任意にイソプレンのコポリマーである。これらは、ランダムコポリマーを含んでも良い。他の実施形態において、ポリマーはポリブタジエンと、ポリスチレンと、任意にポリイソプレンとのブロックコポリマーである。特定の実施形態において、ポリマーは水素化され、或いは、一部水素化されている。

【0152】

一つ以上の実施形態において、ポリマー鎖（ --- ）は、ポリブタジエン、官能化ポリイソプレン、官能化ポリ（スチレン - co - ブタジエン）、官能化ポリ（スチレン - co - ブタジエン - co - イソプレン）、官能化ポリ（イソプレン - co - スチレン）および官能化ポリ（ブタジエン - co - イソプレン）からなる群より選択されるアニオン重合ポリマーである。これらのポリマーの数平均分子量（ M_n ）は、ポリスチレン標準物質および懸案のポリマーのマークハウインク定数（Mark-Houwink定数）で校正されたゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を用いて測定されるものとして、約1000から約1000000まで、他の実施形態においては約5000から約1000000まで、その他の実施形態においては約50000から500000まで、そして別の実施形態においては約1000000から約3000000までとし得る。これらのポリマーの多分散性（ M_w/M_n ）は、約1.0から約3.0であっても良く、他の実施形態においては約1.1から約2.0であっても良い。

【0153】

有利に、本発明の官能化ポリマーは、改良されたコールドフロー耐性を示し、そして低減したヒステリシスを明示する加硫物をもたらす。官能化ポリマーは、タイヤ部品の製造において特に有用である。これらのタイヤ部品は、官能化ポリマーを単独で、或いは、他のゴム状ポリマー（即ち、ゴム状弾性を有する配合物を形成するように加硫できるポリマー）と共に用いて製造し得る。使用し得る他のゴム状ポリマーとしては、天然および合成エラストマーが挙げられる。合成エラストマーは、通常、共役ジエンモノマーの重合から生じる。これらの共役ジエンモノマーは、ビニル置換芳香族モノマー等の他のモノマーと共重合し得る。他のゴム状ポリマーは、エチレンと、一つ以上の α -オレフィンおよび任意の一つ以上のジエンモノマーとの重合から生じる。

【0154】

有用なゴム状ポリマーとしては、天然ゴム、合成ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン - co - イソプレン、ネオプレン、ポリ（エチレン - co - プロピレン）、ポリ（スチレン - co - ブタジエン）、ポリ（スチレン - co - イソプレン）およびポリ（スチレン - co - イソプレン - co - ブタジエン）、ポリ（イソプレン - co - ブタジエン）、ポリ（エチレン - co - プロピレン - co - ジエン）、ポリスルフィドゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、並びに、それらの混合物が挙げられる。これらのエラストマーは、直線状、分岐状および星形を含む無数の巨大分子構造を有し得る。ゴム配合で通常使用する他の材料も添加し得る。

【0155】

ゴム配合物は、無機充填剤および有機充填剤等の充填剤を含んでも良い。有機充填剤としては、カーボンブラックおよびスターチが挙げられる。無機充填剤としては、シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー（アルミニウムシリケート水和物）およびそれらの混合物が挙げられる。

【0156】

硫黄またはパーオキサイド系硬化システムを含む多数のゴム硬化剤（加硫剤とも称される）を使用し得る。硬化剤は、参照することにより本明細書に組み込まれるKirk-Othmer、化学技術百科事典、第20巻、第365～468頁、（第3版、1982年）、特に、

10

20

30

40

50

加硫剤および助剤、第390～402頁、および、A.Y. Coran、加硫、ポリマー科学および工学百科事典（第2版、1989年）に記載されている。加硫剤は、単独で使用しても、組み合わせて使用してもよい。

【0157】

使用し得る他の材料としては、促進剤、オイル、ワックス、スコーチ抑制剤、加工助剤、酸化亜鉛、増粘樹脂（tackifying resin）、補強樹脂、ステアリン酸等の脂肪酸、ペプタイザーおよび一つ以上の追加のゴムが挙げられる。

【0158】

これらのゴム配合物は、トレッド、サブトレッド、ブラックサイドウォール、ポディプ
ライスキム、ビードフィラー等のタイヤ部品を形成するのに有用である。好適には、官能
化ポリマーはトレッドおよびサイドウォール配合物に使用される。一つ以上の実施形態に
10 において、これらのトレッド配合物は、配合物中のゴムの総重量に基づいて、約10重量%
から約100重量%、他の実施形態においては約35重量%から約90重量%、その他の
実施形態においては約50重量%から80重量%の官能化ポリマーを含有する。

【0159】

一つ以上の実施形態において、加硫可能なゴム配合物は、ゴム成分と充填剤とを含有す
る初期マスターバッチ（ゴム成分は、任意に本発明の官能化ポリマーを含有する）を形成
することにより生成し得る。この初期マスターバッチは、約25 から約125 の開始
温度、約135 から約180 の排出温度で混合し得る。早期の加硫（スコーチとして
20 も知られている）を防止するために、この初期マスターバッチから加硫剤を除いてもよい。
初期マスターバッチを処理したら、最終混合段階において低温で加硫剤を導入し初期マ
スターバッチと混合してもよく、ここで、最終混合段階では加硫プロセスを開始させない
ことが好ましい。任意に、マスターバッチ混合段階と最終混合段階の間に、リミルとも呼
ばれる追加の混合段階を用いてもよい。これらのリミル中に、本発明の官能化ポリマーを
含む様々な材料を加えることができる。ここで使用されているゴムの配合技術および添加
剤は、ゴム技術、第2版、1973年のゴムの配合および加硫に開示されているように、
一般に知られている。

【0160】

シリカを充填したタイヤ配合物に適用できる混合条件および方法が、米国特許第5, 2
27, 425号、第5, 719, 207号、第5, 717, 022号および欧州特許第8
30 90, 606号に記載されているように周知であり、これら全てを参照することにより本
明細書に組み込む。一つ以上の実施形態において、充填剤としてシリカを（単独でまたは
他の充填剤と組み合わせて）使用する場合、混合中にカップリング剤および/または遮蔽
剤をゴム配合物に加えてもよい。有用なカップリング剤および遮蔽剤は、参照すること
により本明細書に組み込まれる米国特許第3, 842, 111号、第3, 873, 489号
、第3, 978, 103号、第3, 997, 581号、第4, 002, 594号、第5,
580, 919号、第5, 583, 245号、第5, 663, 396号、第5, 674,
932号、第5, 684, 171号、第5, 684, 172号、第5, 696, 197号
、第6, 608, 145号、第6, 667, 362号、第6, 579, 949号、第6,
590, 017号、第6, 525, 118号、第6, 342, 552号および第6, 68
40 3, 135号に開示されている。一実施形態において、カップリング剤および遮蔽剤が実
質的に存在しない状態で本発明の官能化ポリマーとシリカとを含めることにより、初期マ
スターバッチを調製する。

【0161】

加硫可能なゴム配合物をタイヤ製造に使用する場合、標準的なゴムの成形技術、成型技
術および硬化技術を含む通常のタイヤ製造技術により、これらの配合物をタイヤ部品に加
工できる。一般に、加硫は、モールド内で加硫可能な配合物を加熱することによって達成
され；例えば、加硫可能な配合物は約140 から約180 に加熱される。硬化または
架橋したゴム配合物は加硫物と称してもよく、この加硫物は、一般的に熱硬化性の三次元
ポリマーネットワークを含む。加工助剤および充填剤等の他の材料を、加硫したネットワ
50

ークの全体に均一に分散させてもよい。参照することにより本明細書に組み込まれる米国特許第5,866,171号、第5,876,527号、第5,931,211号および第5,971,046号で論じられているようにして空気入りタイヤを製造できる。

【0162】

本発明の実施の仕方を明らかにするために、以下の実施例を準備し、試験した。しかしながら、これらの実施例は、本発明の範囲を限定するものと見なされるべきではない。特許請求の範囲が本発明を規定する役割を果たす。

【実施例】

【0163】

(例1、未変性 *cis*-1,4-ポリブタジエンの合成)

タービンアジテーターブレードを具え、窒素パージされた2-ガロン反応器に、ヘキサン1383gと、20.6重量%のブタジエンのヘキサン溶液3083gとを加えた。4.32Mのメチルアルミノキサン(MAO)のトルエン溶液8.08mL、20.6重量%の1,3-ブタジエンのヘキサン溶液1.83g、0.537Mのネオジウムパーサテート(NdV)のシクロヘキサン溶液0.65mL、1.0Mのジイソブチルアルミニウムハイドライド(DIBAH)のヘキサン溶液7.33mLおよび1.0Mのジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)のヘキサン溶液1.40mLを混合して、予形成触媒を調製した。触媒を15分間熟成し、反応器に投入した。その後、反応器のジャケットの温度を65に設定した。触媒を添加してから45分後、重合混合物を室温まで冷却した。得られたポリマーセメントを、5gの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを含有するイソプロパノール12リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。大口ーターを用いたモンサント社製ムーニー粘度計を使用し、予熱時間1分、運転時間4分で、得られたポリマーの100におけるムーニー粘度(ML_{1+4})を測定したところ、26.5であった。ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)で測定したところ、ポリマーは、数平均分子量(M_n)が111800であり、重量平均分子量(M_w)が209500であり、そして分子量分布(M_w/M_n)が1.87であった。ポリマーを赤外分光分析したところ、*cis*-1,4-結合含有量は94.4%であり、*trans*-1,4-結合含有量は5.1%であり、そして1,2-結合含有量は0.5%であった。ポリマーのコールドフロー耐性を、スコット社製の塑性試験機を用いて測定した。100で20分間、約2.6gのポリマーを直径15mm、高さ12mmの円筒状ボタンに成型した。室温まで冷却した後、モールドからボタンを取り外し、スコット社製の塑性試験機に室温で設置した。試料に5-kgの負荷を加えた。8分後、残留ゲージ(即ち、試料厚さ)を測定し、そしてポリマーのコールドフロー耐性の指標とした。通常、高い残留ゲージ値は、良好なコールドフロー耐性を示す。未変性 *cis*-1,4-ポリブタジエンの性質を、表1にまとめた。

【0164】

10

20

30

【 表 1 】

表 1 未変性および変性 *c i s - 1, 4 -* ポリブタジエンの物理的性質

実験例番号	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7
ポリマー形式	未変性	未変性	2- <i>P y C N -</i> 変性	<i>P I C N -</i> 変性	<i>P Z C N -</i> 変性	<i>P h C N -</i> 変性	<i>C H₃ C N -</i> 変性
<i>M L₁₊₄</i>	26.5	44.2	44.0	57.9	50.6	29.1	33.4
<i>M n</i>	111800	130700	109400	94900	106300	111400	111500
<i>M w</i>	209500	260500	213200	182600	199100	200900	209300
<i>M w / M n</i>	1.87	1.99	1.95	1.92	1.87	1.80	1.81
ロールドフローゲージ (mm、8分)	1.72	2.28	2.88	3.55	3.61	1.95	2.08
% <i>c i s - 1, 4</i>	94.5	95.0	94.8	94.3	94.3	94.4	94.5
% <i>t r a n s - 1, 4</i>	5.0	4.5	4.7	5.2	5.2	5.0	4.9
% 1, 2 -	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6

【 0 1 6 5 】

10

20

30

40

50

(例2、未変性 *c i s - 1 , 4 -* ポリブタジエンの合成)

タービンアジテーターブレードを具備、窒素パージされた2-ガロン反応器に、ヘキサン1631gと、22.4重量%のブタジエンのヘキサン溶液2835gとを加えた。4.32MのMAOのトルエン溶液6.10mL、22.4重量%の1,3-ブタジエンのヘキサン溶液1.27g、0.537MのNdVのシクロヘキサン溶液0.49mL、1.0MのDIBAHのヘキサン溶液5.53mLおよび1.0MのDEACのヘキサン溶液1.05mLを混合して、予形成触媒を調製した。触媒を15分間熟成し、反応器に投入した。その後、反応器のジャケットの温度を65に設定した。触媒を添加してから72分後、重合混合物を室温まで冷却した。得られたポリマーセメントを、5gの2,6-ジ-*t e r t*-ブチル-4-メチルフェノールを含有するイソプロパノール12リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られた未変性 *c i s - 1 , 4 -* ポリブタジエンの性質を、表1にまとめた。

10

【0166】

(例3、2-ピリジンカルボニトリル(2-PyCN)で変性させた *c i s - 1 , 4 -* ポリブタジエンの合成)

タービンアジテーターブレードを具備、窒素パージされた2-ガロン反応器に、ヘキサン1670gと、22.6重量%のブタジエンのヘキサン溶液2810gとを加えた。4.32MのMAOのトルエン溶液7.35mL、22.6重量%の1,3-ブタジエンのヘキサン溶液1.52g、0.537MのNdVのシクロヘキサン溶液0.59mL、1.0MのDIBAHのヘキサン溶液6.67mLおよび1.0MのDEACのヘキサン溶液1.27mLを混合して、予形成触媒を調製した。触媒を15分間熟成し、反応器に投入した。その後、反応器のジャケットの温度を65に設定した。触媒を添加してから60分後、重合混合物を室温まで冷却した。

20

【0167】

得られた未変性ポリマーセメント(即ち、擬似リビングポリマーセメント)425gを、反応器から窒素パージしたボトルに移した後、0.442Mの2-ピリジンカルボニトリル(2-PyCN)のトルエン溶液5.93mLを加えた。ボトルを、65に維持した水浴中で25分間振とうした。得られた混合物を0.5gの2,6-ジ-*t e r t*-ブチル-4-メチルフェノールを含有するイソプロパノール3リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られた2-PyCN-変性ポリマーの性質を、表1にまとめた。

30

【0168】

(例4、2-ピリミジンカルボニトリル(PICN)で変性させた *c i s - 1 , 4 -* ポリブタジエンの合成)

例3の擬似リビングポリマーセメント422gを、0.779Mの2-ピリミジンカルボニトリル(PICN)のトルエン溶液3.94mLと反応させてPICNで変性した *c i s - 1 , 4 -* ポリブタジエンを調製した。反応条件およびポリマー調査方法は、例3と同一である。得られたPICN-変性 *c i s - 1 , 4 -* ポリブタジエンの性質を、表1にまとめた。

【0169】

(例5、ピラジンカルボニトリル(PZCN)で変性させた *c i s - 1 , 4 -* ポリブタジエンの合成)

40

例3の擬似リビングポリマーセメント426gを、0.808Mのピラジンカルボニトリル(PZCN)のトルエン溶液3.84mLと反応させてPZCNで変性した *c i s - 1 , 4 -* ポリブタジエンを調製した。反応条件およびポリマー調査方法は、例3と同一である。得られたPZCN-変性 *c i s - 1 , 4 -* ポリブタジエンの性質を、表1にまとめた。

【0170】

(例6(比較例)、ベンゾニトリル(PhCN)で変性させた *c i s - 1 , 4 -* ポリブタジエンの合成)

例3の擬似リビングポリマーセメント423gを、0.676Mのベンゾニトリル(P

50

hCN)のトルエン溶液4.03mLと反応させてPhCNで変性したcis-1,4-ポリブタジエンを調製した。反応条件およびポリマー調査方法は、例3と同一である。得られたPhCN-変性cis-1,4-ポリブタジエンの性質を、表1にまとめた。

【0171】

(例7(比較例)、アセトニトリル(CH₃CN)で変性させたcis-1,4-ポリブタジエンの合成)

例3の擬似リビングポリマーセメント437gを、0.539Mのアセトニトリル(CH₃CN)のトルエン溶液5.00mLと反応させてCH₃CNで変性したcis-1,4-ポリブタジエンを調製した。反応条件およびポリマー調査方法は、例3と同一である。得られたCH₃CN-変性cis-1,4-ポリブタジエンの性質を、表1にまとめた。

10

【0172】

図1に、例1~7で合成された未変性または変性cis-1,4-ポリブタジエン試料のコールドフロー耐性を、ポリマーのムーニー粘度を相手にプロットした。データは、同一のポリマームーニー粘度であっても、2-PyCN-、PICN-およびPZCN-変性ポリマーは、未変性ポリマーよりも、非常に高い残留コールドフローゲージ値を示し、従って非常に良好なコールドフロー耐性を示すということを示唆している。一方、PhCN-およびCH₃CN-変性ポリマーの双方は、未変性ポリマーと比較して、コールドフロー耐性の向上をもたらさないか、或いは、非常にわずかなコールドフロー耐性の向上をもたらす。

20

【0173】

(例8~14、未変性cis-1,4-ポリブタジエンと対照した、2-PyCN-、PICN-、PZCN-、PhCN-およびCH₃CN-変性cis-1,4-ポリブタジエンの配合物評価)

例1~7で製造したcis-1,4-ポリブタジエン試料を、カーボンブラックを充填したゴム配合物において評価した。加硫物の組成を表2に示し、ここで、表中の数は、ゴム100重量部当たりの重量部(phr)を表している。

【0174】

【表2】

表2 cis-1,4-ポリブタジエンから製造されたゴム加硫物の組成

30

材料	量 (phr)
cis-1,4-ポリブタジエン	80
ポリイソプレン	20
カーボンブラック	50
オイル	10
ワックス	2
酸化防止剤	1
ステアリン酸	2
酸化亜鉛	2.5
促進剤	1.3
硫黄	1.5
合計	170.3

40

【0175】

大口ーターを用いたアルファテクノロジー社製ムーニー粘度計を使用し、予熱時間1分、運転時間4分で、未硬化配合物の130におけるムーニー粘度(M_{L1+4})を測定した。破断強度(T_b)および破断伸び(E_b)を、ASTM D412に従い測定した。加硫物のペイン効果のデータ(G')およびヒステリシスのデータ(tan δ)を、50、15Hz、0.1%から20%までの歪走査で実施した動的歪走査試験から得た

50

。 G' は、0.1%歪での G' と、20%歪での G' との差である。加硫物の物理的性質を表3および図2にまとめた。

【0176】

【 表 3 】

表 3 c i s - 1, 4 - ポリブタジエンから調製したゴム加硫物の物理的性質

実験例番号	例 8	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14
使用ポリマー	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7
ポリマー形式	未変性	未変性	2-PYCN- 変性	PICN- 変性	PZCN- 変性	PhCN- 変性	CH ₃ CN- 変性
ML ₁₊₄	50.3	68.3	66.9	58.9	61.0	51.6	51.9
23℃におけるT _b (MPa)	17.9	17.4	19.0	18.5	18.1	15.3	20.9
23℃におけるE _b (%)	451	425	429	437	437	386	464
ΔG' (MPa)	1.95	1.83	1.16	1.23	1.30	1.77	1.91
50℃、3%歪におけるtanδ	0.122	0.113	0.0877	0.0959	0.0965	0.118	0.120

【 0 1 7 7 】

10

20

30

40

50

表3および図2に示すように、2-PyCN-、PICN-およびPZCN-変性ポリマーは、未変性ポリマーよりも低い $\tan \delta$ (50)を与え、このことは、2-PyCN-、PICNまたはPZCNを用いた変性がヒステリシスを低減することを示唆している。また、2-PyCN-、PICN-およびPZCN-変性ポリマーは、未変性ポリマーよりも低い G' を与え、このことは、変性ポリマーとカーボンブラックとの間のより強い相互作用によってペイン効果が低減していることを示唆している。一方、PhCN-および CH_3CN -変性ポリマーの双方は、未変性ポリマーと比較して、ヒステリシスの低減をもたらさないか、或いは、非常にわずかなヒステリシスの低減をもたらす。

【0178】

(例15、未変性cis-1,4-ポリブタジエンの合成)

窒素パージされた5-リットル反応器に、シクロヘキサン2.4kgと、1,3-ブタジエン300gとを加えた。触媒成分として、NdV(0.09mmol)のシクロヘキサン溶液、MAO(1.8mmol)のトルエン溶液、DIBAH(4.3mmol)のシクロヘキサン溶液、DEAC(0.18mmol)のトルエン溶液および1,3-ブタジエン(4.5mmol)を、50℃で30分間混合し、そして、得られた混合物を反応器に投入した。80℃で60分間重合を行った。1,3-ブタジエンの転換率は殆ど100%であった。

【0179】

得られたポリマーセメント約200gを反応器から移し、そして、2,4-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール1.5gを含有するメタノール溶液で失活させた。ポリマーセメントを水蒸気蒸留により脱溶媒し、そして、110℃まで予加熱したロール上で乾燥した。得られた未変性cis-1,4-ポリブタジエンのムーニー粘度(ML_{1+4} 、100)は32であり、cis-1,4-結合含有量は95.3%であった。

【0180】

(例16、2-PyCNおよび3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPMOS)で変性させたcis-1,4-ポリブタジエンの合成)

例15で製造したポリマーセメントの残りを、温度60℃で反応器中に保持し、そして、調製した2-PyCN(3.0mmol)のトルエン溶液を添加して30分間反応させた。その後、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPMOS)(0.6mmol)のトルエン溶液を添加し、30分間反応させた。続いて、2,4-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール1.5gを含有するメタノール溶液を添加して変性ポリマーセメント2.5kgを得て、その後、該変性ポリマーセメントを水蒸気蒸留により脱溶媒し、そして、110℃まで予加熱したロール上で乾燥した。得られた変性cis-1,4-ポリブタジエンのムーニー粘度(ML_{1+4} 、100)は47であり、コールドフロー値は0.6mg/分であった。

【0181】

例16~21に関して、ポリマーのコールドフロー値は以下のようにして測定した。変性cis-1,4-ポリブタジエンを温度50℃に保持し、そして、圧力24.1kPaで6.35mmのオリフィスの中を通して押し出した。押し出しから約10分後(即ち、押し出し速度が一定となった後)、ポリマーの押し出し量(mg)を30分間隔で90分間測定し、その平均値をコールドフロー値(mg/分)として使用した。

【0182】

(例17、2-PyCNおよびジオクチルスズビス(オクチルマレート)(DOTBOM)で変性させたcis-1,4-ポリブタジエンの合成)

GPMOSの代わりにジオクチルスズビス(オクチルマレート)(DOTBOM)(0.15mmol)を添加した以外は、例15および16と同様にして変性cis-1,4-ポリブタジエンを得た。

【0183】

変性の前、ポリマーのムーニー粘度は30であり、cis-1,4-結合含有量は94.8%であった。変性後、ポリマーのムーニー粘度は45であり、コールドフロー値は0

10

20

30

40

50

. 8 mg / 分であった。

【0184】

(例18、2 - PyCNおよび3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン (IPEOS) で変性させた cis - 1, 4 - ポリブタジエンの合成)

GPMOSを3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン (IPEOS) とした以外は、例15および16と同様にして変性 cis - 1, 4 - ポリブタジエンを得た。

【0185】

変性の前、ポリマーのムーニー粘度は33であり、cis - 1, 4 - 結合含有量は95.1%であった。変性後、ポリマーのムーニー粘度は48であり、コールドフロー値は0.5 mg / 分であった。

10

【0186】

(例19、未変性 cis - 1, 4 - ポリブタジエンの合成)

窒素パージされた5 - リットル反応器に、シクロヘキサン 2.4 kg と、1, 3 - ブタジエン 300 g とを加えた。触媒成分として、NdV (0.18 mmol) のシクロヘキサン溶液、MAO (1.8 mmol) のトルエン溶液、DIBAH (5.3 mmol) のシクロヘキサン溶液、トリメチルシリルアイオダイド (Me₃SiI) (0.36 mmol) のトルエン溶液および1, 3 - ブタジエン (4.5 mmol) を、30 で60分間混合し、そして、得られた混合物を反応器に投入した。次に、30 で120分間重合を行った。1, 3 - ブタジエンの転換率は殆ど100%であった。

【0187】

得られたポリマーセメント約200 gを反応器から移し、そして、2, 4 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール 1.5 g を含有するメタノール溶液で失活させた。ポリマーセメントを水蒸気蒸留により脱溶媒し、そして、110 まで予加熱したロール上で乾燥した。得られた未変性 cis - 1, 4 - ポリブタジエンのムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100) は22であり、cis - 1, 4 - 結合含有量は99.2%であった。

20

【0188】

(例20、2 - PyCNおよびGPMOSで変性させた cis - 1, 4 - ポリブタジエンの合成)

例19で製造したポリマーセメントの残りを、温度30 で反応器中に保持し、そして、2 - PyCN (6.0 mmol) のトルエン溶液を添加して30分間反応させた。その後、GPMOS (0.6 mmol) のトルエン溶液を添加し、30分間反応させた。続いて、2, 4 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール 1.5 g を含有するメタノール溶液を添加して変性ポリマーセメント 2.5 kg を得て、その後、該変性ポリマーセメントを水蒸気蒸留により脱溶媒し、そして、110 まで予加熱したロール上で乾燥した。得られた変性 cis - 1, 4 - ポリブタジエンのムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100) は56であり、コールドフロー値は0.4 mg / 分であった。

30

【0189】

(例21、PyCNおよびシリコンテトラクロライド (STC) で変性させた cis - 1, 4 - ポリブタジエンの合成)

GPMOSをシリコンテトラクロライド (STC) とした以外は、例19および20と同様にして変性共役ジエンポリマーを得た。

40

【0190】

変性の前、ポリマーのムーニー粘度は23であり、cis - 1, 4 - 結合含有量は99.1%であった。変性後、ポリマーのムーニー粘度は63であり、コールドフロー値は0.2 mg / 分であった。

【0191】

(例22、未変性ポリ (スチレン - co - ブタジエン) (未変性 SBR) の合成)

タービンアジテーターブレードを具える5 - ガロン反応器に、ヘキサン 5320 g、33.0重量%のスチレンのヘキサン溶液 1320 g および 22.4重量%の1, 3 - ブタジエンのヘキサン溶液 7776 g を加えた。1.6 M の n - ブチルリチウムのヘキサン溶

50

液 11.34 mL および 1.6 M の 2,2-ビス(2'-テトラヒドロフリル)プロパンのヘキサン溶液 3.74 mL を反応器に投入した。温水を反応器ジャケットに適用してバッチを加熱した。バッチの温度が 50 に達すると直ぐに、反応器ジャケットを冷水で冷却した。触媒の添加から 90 分後、得られたリビングポリマーセメント 402 g を、反応器から窒素パージしたボトルに移し、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.3 g を含有するイソプロパノール 3 mL を添加して失活し、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.5 g を含有するイソプロパノール 3 リットルで凝固させ、その後ドラム乾燥した。大ローターを用いたモンサント社製ムーニー粘度計を使用し、予熱時間 1 分、運転時間 4 分で、得られたポリマーの 100 におけるムーニー粘度 (ML_{1+4}) を測定したところ、11.5 であった。ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)で測定したところ、ポリマーは、数平均分子量 (M_n) が 120300 g/mol であり、重量平均分子量 (M_w) が 125200 g/mol であり、そして分子量分布 (M_w/M_n) が 1.04 であった。ポリマーの 1H NMR 分析は、ポリマーのスチレン含有量が 19.7 重量%であり、1,2-結合(ブタジエン単位)が 57.4%であることを示した。示差走査熱量測定法(DSC)で測定したところ、ポリマーのガラス転移温度(T_g)は -32 であった。得られた未変性 SBR の性質を、表 4 にまとめた。

【0192】

【 表 4 】

表 4 未変性および変性 SBR の物理的性質

実験例番号	例 2 2	例 2 3	例 2 4	例 2 5	例 2 6
ポリマー形式	未変性	未変性	2-PyCN- 変性	4-PyCN- 変性	2,4-PyDCN- 変性
ML ₁₊₄	13.9	49.5	23.1	20.6	48.0
M _n	120300	185500	135500	138100	180400
M _w	125200	194800	161200	162400	238600
M _w /M _n	1.04	1.05	1.19	1.18	1.32
コールドフローゲージ (mm、8分)	2.37	3.11	2.83	2.94	4.00
% スチレン	19.7	20.0	19.7	19.7	19.7
% 1, 2	57.4	55.5	57.4	57.4	57.4
T _g (°C)	-32	-31	-32	-32	-32

【 0 1 9 3 】

10

20

30

40

50

(例23、未変性ポリ(スチレン-*c o*-ブタジエン)(未変性SBR)の合成)

タービンアジテーターブレードを具える2-ガロン反応器に、ヘキサン1597g、34.0重量%のスチレンのヘキサン溶液399gおよび22.3重量%の1,3-ブタジエンのヘキサン溶液2440gを加えた。1.6Mの*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液2.58mLおよび1.6Mの2,2-ビス(2'-テトラヒドロフリル)プロパンのヘキサン溶液0.85mLを反応器に投入した。温水を反応器ジャケットに適用してバッチを加熱した。バッチの温度が55に達すると直ぐに、反応器ジャケットを冷水で冷却した。触媒の添加から2時間後、ポリマーセメントを反応器から移し、2,6-ジ-*t e r t*-ブチル-4-メチルフェノール7gを含有するイソプロパノール3ガロンで凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られた未変性SBRの性質を、表4にまとめた。

10

【0194】

(例24、2-ピリジンカルボニトリルで変性させたポリ(スチレン-*c o*-ブタジエン)(2-*P y C N*-変性SBR)の合成)

例22で合成したリビングポリマーセメント405gを、反応器から窒素パージしたボトルに移した後、0.575Mの2-ピリジンカルボニトリル(2-*P y C N*)のトルエン溶液0.88mLを加えた。ボトルを、50に維持した水浴中で30分間振とうした。得られたポリマーセメントを、0.5gの2,6-ジ-*t e r t*-ブチル-4-メチルフェノールを含有するイソプロパノール3リットルを添加して凝固させ、その後ドラム乾燥した。得られた2-*P y C N*-変性SBRの性質を、表4にまとめた。

【0195】

20

(例25、4-ピリジンカルボニトリルで変性させたポリ(スチレン-*c o*-ブタジエン)ゴム(4-*P y C N*-変性SBR)の合成)

例22のリビングポリマーセメント406gを、0.435Mの4-ピリジンカルボニトリル(4-*P y C N*)のトルエン溶液1.16mLと反応させて4-*P y C N*で変性したポリ(スチレン-*c o*-ブタジエン)を調製した。反応条件およびポリマー調査方法は、例24と同一である。得られた4-*P y C N*-変性SBRの性質を、表4にまとめた。

【0196】

(例26、2,4-ピリジンジカルボニトリルで変性させたポリ(スチレン-*c o*-ブタジエン)(2,4-*P y D C N*-変性SBR)の合成)

例22のリビングポリマーセメント401gを、0.266Mの2,4-ピリジンジカルボニトリル(2,4-*P y D C N*)のトルエン溶液1.88mLと反応させて2,4-*P y D C N*で変性したポリ(スチレン-*c o*-ブタジエン)を調製した。反応条件およびポリマー調査方法は、例24と同一である。得られた2,4-*P y D C N*-変性SBRの性質を、表4にまとめた。

30

【0197】

図3に、例22~26で合成された未変性または変性SBR試料のコールドフロー耐性を、ポリマーのムーニー粘度を相手にプロットした。データは、同一のポリマームーニー粘度であっても、2-*P y C N*-、4-*P y C N*-および2,4-*P y D C N*-変性ポリマーは、未変性ポリマーよりも、非常に高い残留コールドフローゲージ値を示し、従って非常に良好なコールドフロー耐性を示すということを示唆している。

40

【0198】

(例27~31、未変性SBRと対照した、2-*P y C N*-、4-*P y C N*-および2,4-*P y D C N*-変性SBRの配合物評価)

例22~26で製造したSBR試料を、カーボンブラックを充填したゴム配合物において評価した。加硫物の組成を表5に示し、ここで、表中の数は、ゴム100重量部当たりの重量部(phr)を表している。

【0199】

【表 5】

表 5 SBR から製造されたゴム加硫物の組成

材料	量 (p h r)
S B R	1 0 0
カーボンブラック	5 0
オイル	1 0
ワックス	2
酸化防止剤	0 . 9 5
酸化亜鉛	2 . 5
ステアリン酸	2
促進剤	1 . 3
硫黄	1 . 5
合計	1 7 0 . 2 5

10

【 0 2 0 0 】

大ローターを用いたアルファテクノロジー社製ムーニー粘度計を使用し、予熱時間 1 分、運転時間 4 分で、未硬化配合物の 1 0 0 におけるムーニー粘度 (ML_{1+4}) を測定した。加硫物の引張機械特性を、ASTM - D 4 1 2 に記載されている標準的な方法を用いて測定した。加硫物のペイン効果のデータ (G') およびヒステリシスのデータ ($\tan \delta$) を、6 0 、 1 0 H z、0 . 2 5 % から 1 5 % までの歪走査で実施した動的歪走査試験から得た。 G' は、0 . 2 5 % 歪での G' と、1 4 % 歪での G' との間の差である。加硫物の物理的性質を表 6 および図 4 にまとめる。

20

【 0 2 0 1 】

【 表 6 】

表 6 SBR から調製したゴム加硫物の物理的性質

実験例番号	例 2 7	例 2 8	例 2 9	例 3 0	例 3 1
使用ポリマー	例 2 2	例 2 3	例 2 4	例 2 5	例 2 6
ポリマー形式	未変性	未変性	2-PyCN- 変性	4-PyCN- 変性	2,4-PyDCN- 変性
ML ₁₊₄	40.9	89.1	56.7	53.4	69.0
23°CにおけるT _b (MPa)	19.7	17.6	20.6	21.2	19.8
23°CにおけるE _b (%)	445	529	405	427	386
ΔG' (MPa)	3.55	1.75	0.76	0.75	0.63
60°C、5%歪におけるtanδ	0.238	0.157	0.134	0.139	0.124

【 0 2 0 2 】

10

20

30

40

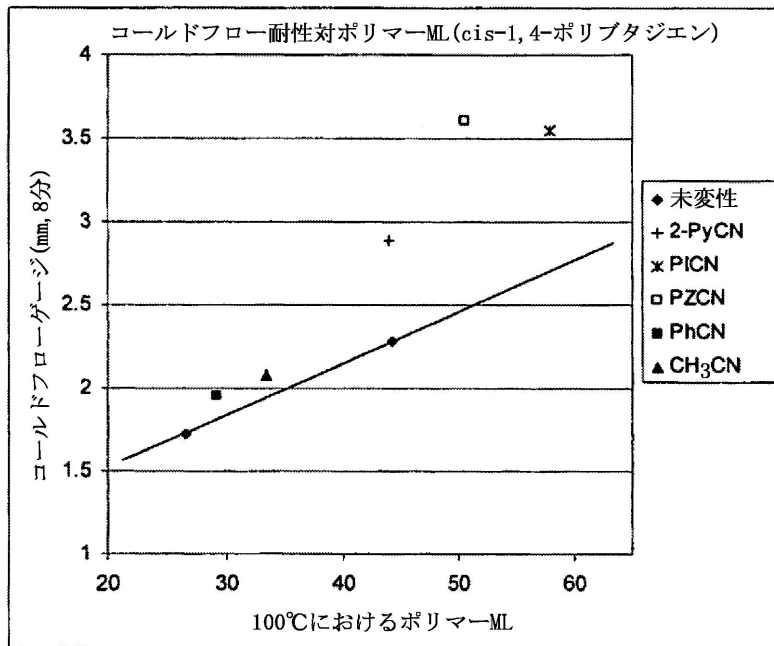
50

表6および図4に示すように、2-PyCN-、4-PyCN-および2,4-PyDCN-変性SBRポリマーは、未変性SBRよりも低いtan(60)を与え、このことは、2-PyCN、4-PyCNおよび2,4-PyDCNを用いた変性がヒステリシスを低減することを示唆している。また、2-PyCN-、4-PyCN-および2,4-PyDCN-変性ポリマーは、未変性SBRよりも低いG'を与え、このことは、変性ポリマーとカーボンブラックとの間の相互作用によってペイン効果が低減していることを示唆している。

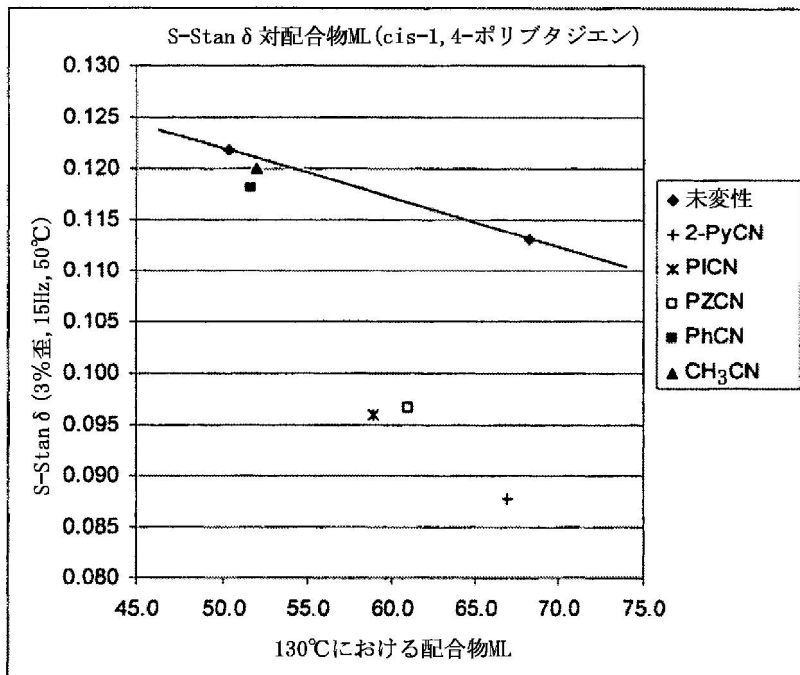
【0203】

本発明の範囲および精神から逸脱しない様々な変形および変更が、当業者に明らかである。本発明は、ここに示した説明用の実施形態に正当に限定されるものではない。

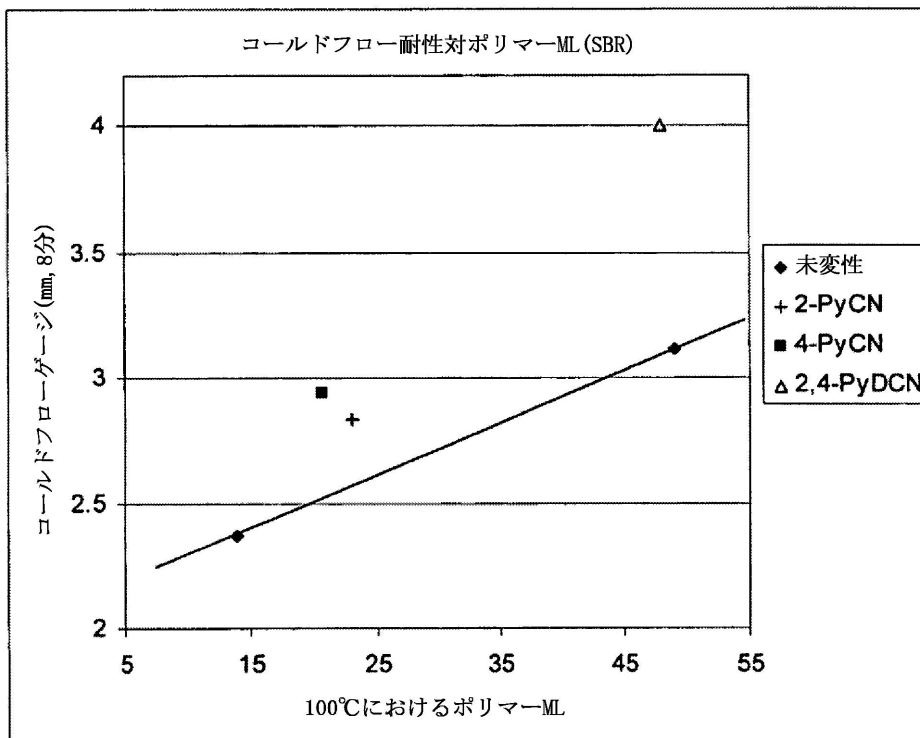
【図1】



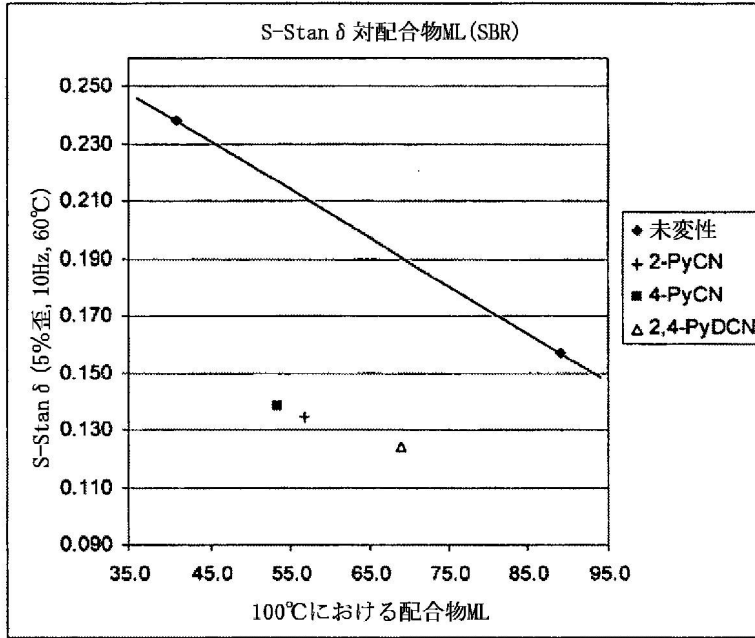
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 61/017,845
(32)優先日 平成19年12月31日(2007.12.31)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 12/144,504
(32)優先日 平成20年6月23日(2008.6.23)
(33)優先権主張国 米国(US)

審査官 岡崎 忠

- (56)参考文献 特表2007-514052(JP,A)
特表2005-537349(JP,A)
特開2007-186696(JP,A)
特開2005-008870(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 8/00 - 8/50
4/00 - 4/82