

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6144275号
(P6144275)

(45) 発行日 平成29年6月7日(2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月19日(2017.5.19)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 F 8/30 (2006.01)	C O 8 F 8/30
C O 8 F 36/04 (2006.01)	C O 8 F 36/04
B 6 O C 1/00 (2006.01)	B 6 O C 1/00 Z

請求項の数 19 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2014-546166 (P2014-546166)	(73) 特許権者	000005278
(86) (22) 出願日	平成24年12月10日 (2012.12.10)		株式会社ブリヂストン
(65) 公表番号	特表2015-500374 (P2015-500374A)		東京都中央区京橋三丁目1番1号
(43) 公表日	平成27年1月5日 (2015.1.5)	(74) 代理人	100078732
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/068681		弁理士 大谷 保
(87) 国際公開番号	W02013/086480	(74) 代理人	100119666
(87) 国際公開日	平成25年6月13日 (2013.6.13)		弁理士 平澤 賢一
審査請求日	平成27年12月2日 (2015.12.2)	(74) 代理人	100153866
(31) 優先権主張番号	61/568,920		弁理士 滝沢 喜夫
(32) 優先日	平成23年12月9日 (2011.12.9)	(72) 発明者	マコーリ ケビン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、オハイオ州44313、 アクロン、エイムズベリー ロード 23 90

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 減少したコールドフローを有するポリジエンおよびポリジエンコポリマーの生成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結合ポリマーを調製する方法であって、前記方法が、

(i) 反応性ポリマーを形成するようにモノマーを重合するステップと；

(i i) 中間体ポリマー生成物を形成するように官能性Xを有するポリイソシアネートと、前記反応性ポリマーとを反応させるステップと；

(i i i) 結合ポリマー生成物を形成するように官能性Yを有するポリオールと、前記中間体ポリマー生成物を反応させるステップとを含み、 $X + Y \geq 5$ である、方法。

【請求項2】

 $X \geq 2$ であり、および $Y \geq 2$ である、請求項1に記載の方法。

10

【請求項3】

前記ポリイソシアネートがジイソシアネートまたはトリイソシアネートである、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記ポリイソシアネートがジイソシアネートヒドロカルビルであり、および前記ポリオールがトリオールまたは4以上のヒドロキシル基を有するポリオールである、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記ポリイソシアネートがトリイソシアネートヒドロカルビルであり、および前記ポリオールがジオール、トリオールまたは4以上のヒドロキシル基を有するポリオールである

20

、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記ポリイソシアネートが、ジイソシアネートアルキル、ジイソシアネートシクロアルキル、ジイソシアネートアリール、ジイソシアネートアルケニル、およびジイソシアネートアルキニルからなる群から選択されるジイソシアネートヒドロカルビルである、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリイソシアネートが、メチレンジフェニルジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、および 4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)からなる群から選択される、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

ポリオールが、アルキルジオール、シクロアルキルジオール、アリールジオール、アルケニルジオール、およびアルキニルジオールからなる群から選択されるジオールである、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 9】

ポリオールが、アルキルトリオール、シクロアルキルトリオール、アリールトリオール、アルケニルトリオール、およびアルキニルトリオールからなる群から選択されるトリオールである、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリオールがグリセロールである、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 11】

前記モノマーを重合するステップが、共役ジエンモノマーと、それと共に共重合可能なモノマーとを重合するステップを含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 12】

前記重合するステップがアニオン重合技術を用いて行われる、請求項 1 又は 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記重合するステップが有機リチウム開始剤を用いて行われる、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 14】

前記重合するステップが配位触媒系を用いて行われる、請求項 1 又は 11 に記載の方法。

【請求項 15】

結合ポリマーを調製する方法であって、前記方法が

(i) 反応鎖末端を有するポリマーを形成するように共役ジエンモノマーと、任意にそれと共に共重合可能なモノマーとを重合するステップと、

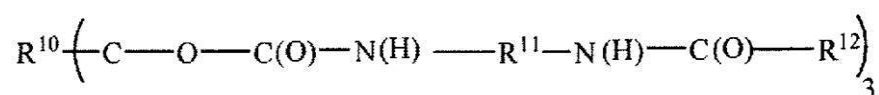
(i i) 中間体ポリマー生成物を形成するように官能性 X を有するポリイソシアネートと、前記ポリマーの反応鎖末端とを反応させるステップと、

(i i i) 結合ポリマー生成物を形成するように官能性 Y を有するポリオールと、前記中間体ポリマー生成物とを反応させるステップとを含み、 $X + Y \geq 5$ である、方法。

【請求項 16】

式：

【化 1】



によって定義される結合ポリマー（式中、 R^{10} は前記トリオールに由来する多価の有機基

であり、 R^{11} はジイソシアネートに由来する二価の有機基であり、および各 R^{12} はポリマー鎖である)。

【請求項17】

R^{12} が、60%を超えるシス-1,4結合含量を有するポリジエンである、請求項16に記載の結合ポリマー。

【請求項18】

R^{12} が、10%～60%のシス-1,4結合含量を有するポリジエンまたはポリジエンコポリマーである、請求項16に記載の結合ポリマー。

【請求項19】

請求項16に記載の前記結合ポリマーから調製されるタイヤ部品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の一または複数の実施形態は、ポリジエンまたはポリジエンコポリマーを結合する方法に関する。特定の実施形態の結果として生じる結合ポリマーは、有利な耐コールドフロー性および力学的性質の改善を示す。

【背景技術】

【0002】

直鎖骨格を有する合成エラストマーは、サイドウォールおよびトレッドなどのタイヤ部品の製造で使用されることが多い。これらのポリマーが有利な引張特性、耐摩耗性、低ヒステリシス、および耐疲労性をもたらすと考えられる。例えば、シス-1,4-ポリジエンが、タイヤで使用されている。これらのポリマーは、ランタニドをベースにした触媒系を用いて生成されることができる。これにより直鎖骨格を特徴とするポリマーの形成がもたらされる。低または中間のシス-1,4-結合含量を有するポリジエンおよびブタジエン、スチレンおよび任意にイソプレンのランダムコポリマーなどのポリジエンコポリマーもタイヤで使用されることが多い。これらのポリマーは通常、 n -ブチルリチウムなどのアニオン開始剤を用いることによって生成され、これにより直鎖骨格を有するポリマーがもたらされる。

20

【0003】

直鎖骨格を有する合成エラストマーは、特にタイヤでの使用で多くの有利な特性を示し、これらのポリマーは、その直鎖骨格構造のためにコールドフローを示す。言い換えると、直鎖骨格を有するポリマーは、自身の重量下で流動する。これは、ポリマーを輸送または貯蔵することを試みる際に、問題を生じさせる。従来法で、特にアニオン重合ポリマーを用いて、コールドフロー問題はポリマー結合を介して低減することができる。しかし、ポリマー結合は、いくつかの技術的な課題を提示する。例えば、コールドフローの減少に関連した有益性は、配合時にポリマーの加工性と釣り合いをとる必要がある。また、特定の化合物または試薬がポリマー鎖、特にポリマー鎖の反応性末端と反応する能力は、予測不可能なことがある。またさらに、任意の特定のカップリング剤が、ポリマーおよび／またはタイヤ部品の製造で用いられるものなどの特定の組成物内でのカップリング剤の使用から求められる一または複数の特性に有害な影響を与えることがあるかどうかを予想することは困難なことがある。

30

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特にタイヤ部品の製造においてポリマーの加工性および／または使用に有害な影響を及ぼすことなく合成エラストマーのコールドフローを減少させる必要があるため、新規のカップリング剤およびポリマーを結合する方法の開発が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一または複数の実施形態は、結合ポリマーを調製する方法を提供し、その方法

50

は、(i) 反応性ポリマーを形成するようにモノマーを重合させるステップと；(ii) 中間体ポリマー生成物を形成するようにXの官能性を有するポリイソシアネートと反応性ポリマーとを反応させるステップと；(iii) 結合ポリマー生成物を形成するにYの官能性を有するポリオールと中間体ポリマー生成物とを反応させるステップとを含み、ここで $X + Y \geq 5$ である。

【0006】

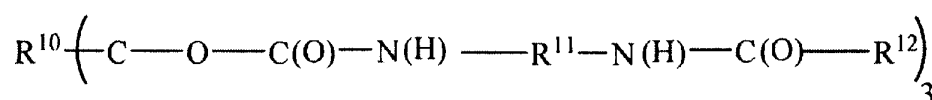
本発明の一または複数の実施形態は、結合ポリマーを調製する方法をさらに提供し、その方法は、(i) 反応性鎖末端を有するポリマーを形成するように共役ジエンモノマーと、任意にそれと共重合可能なモノマーを重合させるステップと；(ii) 中間体ポリマー生成物を形成するようにXの官能性を有するポリイソシアネートとポリマーの反応性鎖末端とを反応させるステップと；(iii) 結合ポリマー生成物を形成するようにYの官能性を有するポリオールと中間体ポリマー生成物を反応させるステップとを含み、ここで $X + Y \geq 5$ である。

10

【0007】

本発明の一または複数の実施形態は、式：

【化1】



20

〔式中、 R^{10} は、トリオールに由来する多価の有機基であり、 R^{11} は、ジイソシアネートに由来する二価有機基であり、各 R^{12} は、ポリマー鎖である〕によって定義される結合ポリマーをさらに提供する。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の一または複数の実施形態によれば、反応性ポリマーは、共役ジエンモノマーおよび任意にそれと共重合可能なモノマーを重合させることによって調製され、次いでこの反応性ポリマーは、ポリイソシアネートと反応して中間体ポリマー生成物を形成し、続いてポリオールと反応することで結合ポリマーを形成する。言い換えると、本発明のプロセスは、最終的に結合ポリマーを生成する逐次反応を含む。結果として生じる結合ポリマーは、タイヤ部品の製造で使用されることができる。一または複数の実施形態において、結果として生じる結合ポリマーは有利な耐コールドフロー性を示し、かつ有利な力学的性質を有する加硫物を調製するのに使用されることができる。

30

ポリマー形成

【0009】

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つ以上の共役ジエンの混合物も、共重合で利用されることができる。

40

【0010】

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、α-メチルスチレンおよびビニルナフタレンなどのビニル置換芳香族化合物が挙げられる。

配位重合

【0011】

一または複数の実施形態において、反応性ポリマーは、配位重合によって調製され、モノマーは配位触媒系を用いて重合される。配位重合の重要な機構的特長は、書籍（例えば、Kuran, W., Principles of Coordination Polymerization; John Wiley & Sons: New Yo

50

rk, 2001) および総説 (例えば, Mulhaupt, R., Macromolecular Chemistry and Physics 2003, volume 204, pages 289-327) で考察されている。配位触媒は、成長ポリマー鎖にモノマーを挿入する前に金属活性中心へのモノマーの配位または錯体化を含む機構によって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長は、重合の立体化学制御を提供し、それによって立体規則性ポリマーを生成するそれらの能力である。当技術分野で既知のように、配位触媒を作成するには多くの方法があるが、すべての方法は、モノマーと配位させて、金属活性中心と成長ポリマー鎖との間の共有結合にモノマーを挿入することができる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π-アリル錯体によって進行すると考えられている。配位触媒は、一成分系、二成分系、三成分系または多成分系であり得る。一または複数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含有化合物)、アルキル化剤 (例えば、有機アルミニウム化合物)、および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) を組み合わせることによって形成されてよい。一または複数の実施形態において、重金属化合物は、配位金属化合物とも呼ばれることがある。

10

【0012】

種々の手順を用いて、配位触媒を調製することができる。一または複数の実施形態において、配位触媒は、段階的にまたは同時に、のいずれかで重合されるモノマーに触媒成分を別々に添加することによってインサイチュで形成されてよい。他の実施形態において、配位触媒は前成形されてよい。すなわち、触媒成分は、どのようなモノマーも非存在下で、または少量のモノマーの存在下のいずれかで重合系の外部で前混合される。結果として生じる前成形された触媒組成物は、必要に応じて、熟成させ、次いで重合されることになるモノマーに添加されてよい。

20

【0013】

有用な配位触媒系としては、ランタニドをベースにした触媒系が挙げられる。これらの触媒系は、反応停止の前に、反応性鎖末端を有するシス-1, 4-ポリジエンを有利に生じることがあり、擬似リビングポリマーと呼ばれることがある。他の配位触媒システムも使用されてよいが、ランタニド系触媒が特に有利であることが判明しており、したがって本発明の範囲を限定することなく、より詳細に考察される。

【0014】

本発明の実施は、いずれかの特定のランタニドをベースにした触媒系の選択によって、必ずしも限定されるわけではない。一または複数の実施形態において、使用される触媒系としては、(a) ランタニド含有化合物、(b) アルキル化剤、および(c) ハロゲン源が挙げられる。他の実施形態において、非配位アニオンまたは非配位アニオン前駆体を含んでいる化合物は、ハロゲン源の代わりに使用されることができる。これらまた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/または触媒修飾因子は、上に記載の成分または構成成分に加えて使用されることができる。例えば、一実施形態において、米国特許第6, 699, 813号に開示されるように、ニッケル含有化合物は分子量調節因子として使用されることができる。この特許を参照により本明細書に組み込む。

30

【0015】

上述のように、本発明で使用されるランタニドをベースにした触媒系は、ランタニド含有化合物を含むことができる。本発明に有用なランタニド含有化合物は、ランタン、ネオジム、セリウム、プラセオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、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、ルテチウムとジジムの少なくとも1つの原子を含むそれらの化合物である。一実施形態において、これらの化合物は、ネオジム、ランタン、サマリウムまたはジジムを含むことができる。本明細書で用いる場合、用語「ジジム」とは、モナズ砂から得た希土類元素の市販の混合物を意味する。加えて、本発明に有用なランタニド含有化合物は、元素ランタニドの形であり得る。

40

【0016】

50

ランタニド含有化合物中のランタニド原子は、0、+2、+3および+4の酸化状態を含むがこれらに限定されない種々の酸化状態をとることができる。一実施形態において、ランタニド原子が+3酸化状態にある三価ランタニド含有化合物を使用することができる。好適なランタニド含有化合物としては、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β-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ールオキシド、ランタニドハロゲン化物、ランタニド偽ハロゲン化物、ランタニドオキシハロゲン化物および有機ランタニド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。

【0017】

10

一または複数の実施形態において、ランタニド含有化合物は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素または脂環式炭化水素などの炭化水素溶媒に溶解することができる。しかし、炭化水素不溶性ランタニド含有化合物はまた、触媒活性種を形成するように重合媒体に懸濁させることができるので、本発明に有用であり得る。

【0018】

説明を容易にするために、有用なランタニド含有化合物について、ネオジム化合物に焦点をあててさらに議論するが、当業者であれば他のランタニド金属に基づく類似の化合物を選択できるであろう。

【0019】

好適なネオジムカルボン酸塩としては、ネオジムギ酸塩、ネオジム酢酸塩、ネオジムアクリル酸塩、ネオジメタクリル酸塩、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ている）、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が、これらに限定されるものではない。

20

【0020】

好適な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、ネオジムジベンチルリン酸塩、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が、これらに限定されるものではない。

30

【0021】

好適な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、ネオジムベ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、ネオジムベンチルベ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

40

50

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が、これらに限定されるものではない。

【００２２】

好適な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、ネオジムジペ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、ネオジムジペ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が、これらに限定されるものではない。

【００２３】

好適な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が、これらに限定されるものではない。

【００２４】

好適な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が、これらに限定されるものではない。

【００２５】

好適な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が、これらに限定されるものではない。

【００２６】

好適なネオジムβ－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－ヘプタンジオネートが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００２７】

好適なネオジムアルコキシドまたはネオジムアリールオキシドとしては、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が、これらに限定されるものではない。

【００２８】

好適な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

10

20

30

40

50

臭化物、およびネオジウムヨウ化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好適なネオジウム偽ハロゲン化物としては、ネオジウムシアン化物、ネオジウムシアン酸塩、ネオジウムチオシアン酸塩、ネオジウムアジ化物、およびネオジウムフェロシアン化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好適なネオジウムオキシハロゲン化物としては、ネオジウムオキシフッ化物、ネオジウムオキシ塩化物、およびネオジウムオキシ臭化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。テトラヒドロフラン（「THF」）などのルイス塩基は、不活性な有機溶媒中でこのクラスのネオジウム化合物を可溶化するための助剤として使用してよい。ハロゲン原子を含んでいるランタニドハロゲン化物、ランタニドオキシハロゲン化物、または他のランタニド含有化合物が使用される場合、ランタニド含有化合物は、上述の触媒系のハロゲン源の全部または一部としても役立つことがある。

10

【0029】

本明細書で用いる場合、用語、有機ランタニド化合物とは、少なくとも1つのランタニド-炭素結合を含む任意のランタニド含有化合物をいう。これらの化合物は、排他的でなく、主に、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が挙げられるが、これらに限定されるものではない〔式中、Lnはランタニド原子を表し、Rはヒドロカルビル基を表す〕。一または複数の実施形態において、本発明に有用なヒドロカルビル基は、例えば、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子およびリン原子などのヘテロ原子を含んでよい。

20

【0030】

上述のように、本発明で使用されるランタニドをベースにした触媒系は、アルキル化剤を含むことができる。一または複数の実施形態において、ヒドロカルビル化剤と呼ばれることもある、アルキル化剤は、一または複数の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含む。一般に、これらの試薬は、1族、2族、および3族金属（IA族、IIA族、およびIIIA族金属）などの陽性金属の有機金属化合物を含む。本発明に有用なアルキル化剤としては、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が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本明細書で用いる場合、用語、有機アルミニウム化合物とは、少なくとも1つのアルミニウム-炭素結合を含むどのようなアルミニウム化合物でもいう。一または複数の実施形態において、炭化水素溶媒に溶解する有機アルミニウム化合物を使用することができる。本明細書で用いる場合、用語、有機マグネシウム化合物とは、少なくとも1つのマグネシウム-炭素結合を含むどのようなマグネシウム化合物でもいう。一または複数の実施形態において、炭化水素に溶解する有機マグネシウム化合物を使用することができる。以下にさらに詳細に述べるように、好適なアルキル化剤のいくつかの種は、ハロゲン化物の形であり得る。アルキル化剤がハロゲン原子を含む場合、アルキル化剤は上述の触媒系のハロゲン源の全部または一部としても役立つことがある。

30

【0031】

一または複数の実施形態において、利用されることができる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、互いに独立して、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ってよく、各Xは、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシラート基、アルコキシド基、またはアリアルコキシド基であり得、およびnは、1～3の範囲内の整数であり得る〕によって表される化合物である。一または複数の実施形態において、各Rは、互いに独立して、例えば、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、アリアル基、置換アリアル基、アラールキル基、アルカリル基、アリル基、およびアルキニル基などのヒドロカルビル基であり、各基は1個の炭素原子または基を形成するために適切な最小数の炭素原子から最高約20個までの範囲で炭素原子を含む。これらのヒドロカルビル基は、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子、お

40

50

よびリン原子を含むがこれらに限定されないヘテロ原子を含んでよい。

【0032】

一般式 AlR_nX_{3-n} によって表される有機アルミニウム化合物のタイプとしては、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ラート化合物、ヒドロカルビルアルミニウムビス（カルボキシラート）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ルオキシド化合物、およびヒドロカルビルアルミニウムジアリールオキシド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。一実施形態において、アルキル化剤は、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、および／またはヒドロカルビルアルミニウムジハイドライド化合物を含むことができ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ハイドライド化合物を含む場合、上述のハロゲン源は、米国特許第7,008,899号に開示されるハロゲン化スズによってもたらされることができ、この特許の全体を参照により本明細書に組み込む。

【0033】

好適な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、トリイソブチルアルミニウム、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が、これらに限定されるものではない。

【0034】

好適な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が、これらに限定されるものではない。

【0035】

好適なヒドロカルビルアルミニウムジハイドライドとしては、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

10

20

30

40

50

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が、これらに限定されるものではない。

【0036】

好適なジヒドロカルビルアルミニウムクロ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、ベンジリ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が、これらに限定されるものではない。

【0037】

好適なヒドロカルビルアルミニウムジクロ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が、これらに限定されるものではない。

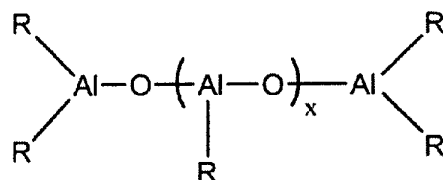
【0038】

一般式 AlR_nX_{3-n} によって表されることができアルキル化剤として有用な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ビス(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が、これらに限定されるものではない。

【0039】

本発明においてアルキル化剤として好適な有機アルミニウム化合物の別のクラスは、アルミノキサンである。アルミノキサンは、一般式：

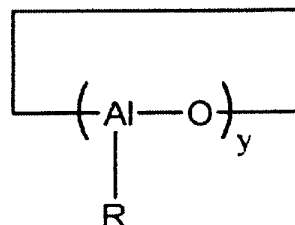
【化 2】



によって表すことができるオリゴマー直鎖アルミノキサンと、

一般式：

【化 3】



によって表すことができるオリゴマー環状アルミノキサンと、を含むことができる

〔式中、x は、1 ～約 100、または約 10 ～約 50 の範囲内の整数であり、y は、2 ～約 100、または約 3 ～約 20 の範囲内の整数であり；および

各 R は、互いに独立して、炭素原子を介してアルミニウム原子に結合される一価の有機基であり得る〕。一実施形態において、各 R は、互いに独立して、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を含むが、これらに限定されることはないヒドロカルビル基であり得、各基は 1 個の炭素原子、または基を形成するための適切な最小数の炭素原子から最高約 20 個の範囲で炭素原子を含む。これらのヒドロカルビル基は、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子、およびリン原子を含むがこれらに限定されないヘテロ原子も含んでよい。本出願で使用されるアルミノキサン分子のモル数は、オリゴマーアルミノキサン分子のモル数よりもむしろアルミニウム原子のモル数をいうことに留意されたい。この慣例は、一般に、アルミノキサンを利用する触媒系の技術分野で使用される。

【0040】

アルミノキサンは、水とトリヒドロカルビルアルミニウム化合物を反応させることによって調製されることができる。この反応は、例えば（1）トリヒドロカルビルアルミニウム化合物が有機溶媒に溶解され、次いで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が、例えば、金属塩類に含まれる結晶水、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、または（3）トリヒドロカルビルアルミニウム化合物を、重合されることにな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などの既知の方法によって実行されることができる。

【0041】

好適な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」）、修飾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が、これらに限定されるものではない。修飾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、当業者に既知の手法を用いて C₂ ～C₁₂ のヒドロカルビル基、好ましくはイ

10

20

30

40

50

ソブチル基、で置換することによって形成できる。

【0042】

アルミノキサンは、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されることができる。一実施形態において、メチルアルミノキサンおよびジイソブチルアルミニウムハイドライドなどの少なくとも1つの他の有機アルミニウム化合物（例えば、 AlR_nX_{3-n} ）を組み合わせて使用することができる。その全体を参照により本明細書に組み込まれる米国特許出願公開第2008/0182954号は、アルミノキサンと有機アルミニウム化合物とを組み合わせ使用されることができる他の例を提供する。

【0043】

上述のように、本発明に有用なアルキル化剤は、有機マグネシウム化合物を含むことができる。一または複数の実施形態において、利用されることができる有機マグネシウム化合物は、一般式 MgR_2 で表される化合物を含む〔式中、各Rは互いに独立して、炭素原子を介してマグネシウム原子に結合する一価の有機基であり得る〕。一または複数の実施形態において、各Rは互いに独立して、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を含むが、これらに限定されることはないヒドロカルビル基であり得、各基は1個の炭素原子、または基を形成するための適切な最小数の炭素原子から最高約20個の範囲で炭素原子を含む。これらのヒドロカルビル基は、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、硫黄原子、およびリン原子を含むがこれらに限定されないヘテロ原子も含んでよい。

【0044】

一般式 MgR_2 で表される好適な有機マグネシウム化合物としては、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が、これらに限定されるものではない。

【0045】

アルキル化剤として利用されることができる有機マグネシウム化合物の別のクラスは、一般式 $RMgX$ で表される〔式中、Rは、炭素原子を介してマグネシウム原子に結合する一価の有機基であり得、およびXは、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシラート基、アルコキシド基、またはアリールオキシド基であり得る〕。アルキル化剤がハロゲン原子を含む有機マグネシウム化合物の場合、有機マグネシウム化合物は、アルキル化剤および触媒系の少なくとも一部のハロゲン源として役立つことができる。一または複数の実施形態において、Rは、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を含むが、これらに限定されることはないヒドロカルビル基であり得、各基は1個の炭素原子、または基を形成するための適切な最小数の炭素原子から最高約20個の範囲で炭素原子を含む。これらのヒドロカルビル基は、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、硫黄原子、およびリン原子を含むがこれらに限定されないヘテロ原子も含んでよい。一実施形態において、Xはカルボキシラート基、アルコキシド基またはアリールオキシド基であり得、各基は1～約20の範囲で炭素原子を含む。

【0046】

一般式 $RMgX$ で表される有機マグネシウム化合物のタイプとしては、ヒドロカルビルマグネシウム水素化物、ヒドロカルビルマグネシウムハロゲン化物、ヒドロカルビルマグネシウムカルボキシラート、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が、これらに限定されるものではない。

【0047】

一般式 $RMgX$ で表される好適な有機マグネシウム化合物としては、メチルマグネシウム水素化物、エチルマグネシウム水素化物、ブチルマグネシウム水素化物、ヘキシルマグ

ネシウム水素化物、フェニルマグネシウム水素化物、ベンジルマグネシウム水素化物、メチルマグネシウム塩化物、エチルマグネシウム塩化物、ブチルマグネシウム塩化物、ヘキシルマグネシウム塩化物、フェニルマグネシウム塩化物、ベンジルマグネシウム塩化物、メチルマグネシウム臭化物、エチルマグネシウム臭化物、ブチルマグネシウム臭化物、ヘキシルマグネシウム臭化物、フェニルマグネシウム臭化物、ベンジルマグネシウム臭化物、メ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が、これに限定されるものではない。

10

【0048】

上述のように、本発明で使用されるランタニドをベースにした触媒系は、ハロゲン源を含むことができる。本明細書で用いる場合、用語、ハロゲン源とは、少なくとも1つのハロゲン原子を含むどのような物質でもいう。一つまたは複数の実施形態において、それらの化合物が少なくとも1つのハロゲン原子を含む場合、少なくとも一部のハロゲン源は、上述のランタニド含有化合物および／または上述のアルキル化剤のいずれかによって提供されることができる。言い換えると、ランタニド含有化合物は、ランタニド含有化合物および少なくとも一部のハロゲン源の両方として役立つことができる。同様に、アルキル化剤は、アルキル化剤および少なくとも一部のハロゲン源の両方として役立つことができる。

20

【0049】

別の実施形態では、少なくとも一部のハロゲン源は、別々のおよび異なるハロゲン含有化合物の形で、触媒系に存在することができる。一または複数のハロゲン原子を含む種々の化合物またはそれらの混合物をハロゲン源として使用することができる。ハロゲン原子の例としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素が挙げられるが、これらに限定されるものではない。二つ以上のハロゲン原子の組み合わせも利用することができる。炭化水素溶媒に溶解するハロゲン含有化合物は、本発明での使用に好適である。しかし、炭化水素不溶性のハロゲン含有化合物は、触媒活性種を形成するように重合系に懸濁させることができ、したがって、これらも有用でもある。

30

【0050】

使用することができるハロゲン含有化合物の有用なタイプは、元素状ハロゲン、混合ハロゲン、水素ハロゲン化物、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が、これらに限定されるものではない。

【0051】

本発明の使用に好適な元素状ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好適な混合ハロゲンの一部の特定の例としては、一塩化ヨウ素、一臭化ヨウ素、三塩化ヨウ素、および五フッ化ヨウ素が挙げられる。

40

【0052】

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が、これらに限定されるものではない。

【0053】

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、クロロージフェニルメタン、ブロモージフェニルメタン、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

50

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、メチルクロロホルメート、およびメチルプロモホルメートが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

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が、これらに限定されるものではない。

10

【0055】

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が、これらに限定されるものではない。

【0056】

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-*n*-ブチルスズジクロライド、ジ-*n*-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が、これらに限定されるものではない。

20

30

【0057】

一または複数の実施形態において、上述の触媒系は、非配位アニオンまたは非配位アニオン前駆体を含有する化合物を含むことができる。一または複数の実施形態において、非配位アニオンまたは非配位アニオン前駆体を含有する化合物は、上述のハロゲン源の代わりに使用されることができる。非配位アニオンは、例えば、立体障害のせいで触媒系の活性中心と配位結合を形成しない立体的に嵩高いアニオンである。本発明に有用な非配位アニオンとしては、テトラアリールボレートアニオンおよびフッ素化テトラアリールボレートアニオンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。非配位アニオンを含有する化合物は、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などの対カチオンを含むこともできる。代表的な対カチオンとしては、トリアリー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が、これらに限定されるものではない。非配位アニオンおよび対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）ボレート、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）ボレート、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〕ボレート、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）

40

50

フェニル] ボレートが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0058】

非配位アニオン前駆体も、この実施形態で使用することができる。非配位アニオン前駆体は、反応条件下で非配位アニオンを形成することができる化合物である。有用な非配位アニオン前駆体としては、トリアリールボロン化合物、すなわち BR_3 [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)フェニル基などの強電子吸引性のアリール基である] が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】

本発明で使用するランタニド系触媒化合物は、前述の触媒成分を組み合わせるか、または混合することによって形成されてよい。一または複数の活性な触媒種がランタニド系触媒成分の組み合わせから生じると考えられているが、種々の触媒成分または構成成分間の相互作用または反応の程度についてはあまり知られていない。したがって、用語「触媒組成物」とは、成分の単純な混合物、物理的または化学的な誘引力によって引き起こされる種々の成分の複合体、前述の成分の化学反応生成物、または前述の組み合わせを包含するために使用されている。

10

【0060】

前述のランタニド系触媒組成物には、広範囲の触媒濃度および触媒成分の割合にわたって、共役ジエンを重合してシス-1, 4-ポリジエンにする高い触媒活性があり得る。いくつかの因子は、触媒成分のいずれか一つの至適濃度に影響を与えることがある。例えば、複数の触媒成分が相互作用して触媒活性種を形成することができるので、任意の1つの触媒成分の最適濃度は他の触媒成分の濃度に依存することがある。

20

【0061】

一または複数の実施形態において、アルキル化剤のランタニド含有化合物に対するモル比(アルキル化剤/Ln)は、約1:1から約1,000:1まで、他の実施形態では約2:1から約500:1まで、および他の実施形態では約5:1から約200:1までと変えることができる。

【0062】

アルミノキサンと少なくとも1つの他の有機アルミニウム剤と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含有化合物に対するモル比(アルミノキサン/Ln)は、5:1から約1,000:1まで、他の実施形態では約10:1から約700:1まで、および他の実施形態では約20:1から約500:1までと変えることができ、および少なくとも1つの他の有機アルミニウム化合物のランタニド含有化合物に対するモル比(Al/Ln)は、約1:1から約200:1まで、他の実施形態では約2:1から約150:1まで、および他の実施形態では約5:1から約100:1までと変えることができる。

30

【0063】

ハロゲン含有化合物のランタニド含有化合物に対するモル比は、ハロゲン源中のハロゲン原子モルの、ランタニド含有化合物中のランタニド原子モルに対する比(ハロゲン/Ln)の点から最もよく説明されている。一または複数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まで、他の実施形態では約1:1から約10:1まで、および他の実施形態では約2:1から約6:1までと変えることができる。

40

【0064】

さらに別の実施形態において、非配位アニオンまたは非配位アニオン前駆体のランタニド含有化合物に対するモル比(An/Ln)は、約0.5:1から約20:1まで、他の実施形態では約0.75:1から約10:1まで、および他の実施形態では約1:1から約6:1までと変えることができる。

【0065】

ランタニド系触媒組成物は、種々の方法によって形成されることができる。

【0066】

一実施形態において、ランタニド系触媒組成物は、触媒成分をモノマーと溶媒とを含む

50

溶液に、またはバルクモノマーに、段階的にまたは同時に加えることによって、インサイチュで形成されることができる。一実施形態において、アルキル化剤を最初に加え、続いてランタニド含有化合物、次いでハロゲン源または非配位アニオンもしくは非配位アニオン前駆体を含む化合物を加えることができる。

【0067】

別の実施形態において、ランタニド系触媒組成物は、予備形成されてよい。すなわち、触媒成分は、任意のモノマーの非存在下または少なくとも1つの少量の共役ジエンモノマーの存在下のいずれかで、約−20℃から約80℃までであり得る適切な温度で、重合系外で予備混合される。触媒を予備形成するのに使用してよい共役ジエンモノマーの量は、ランタニド含有化合物1モル当たり約1から約500モル、他の実施形態では約5から約250モル、および他の実施形態では約10から約100モルに及ぶこともある。結果として生じる触媒組成物は、必要に応じて、重合されることになるモノマーに添加される前に、熟成させてよい。

10

【0068】

さらに別の実施形態において、ランタニド系触媒組成物は、2段階の方法を用いて、形成されることができる。第1の段階では、いかなるモノマーも非存在下または少なくとも1つの少量の共役ジエンモノマーの存在下のいずれかで、約−20℃から約80℃までの適切な温度で、アルキル化剤とランタニド含有化合物を結合させることを含み得る。第1の段階で使用されるモノマーの量は、触媒を予備形成するための上述の量と同様であってよい。第2の段階では、第1の段階で形成された混合物およびハロゲン源、非配位アニオン、または非配位アニオン前駆体は、重合されることになるモノマーに段階的にまたは同時のいずれかで充填されることができる。

20

アニオン重合

【0069】

一または複数の実施形態において、反応性ポリマーは、アニオン重合によって調製され、モノマーはアニオン開始剤を用いて重合される。アニオン重合の鍵となる機構的特長は、書籍（例えば、Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; Marcel Dekker: New York, 1996）および総説（例えば、Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; Chem. Rev. 2001, 101(12), 3747–3792）に記載されている。アニオン開始剤は、反応停止の前に、結合ポリマーを得るようにさらなる鎖成長のために、または特定のカップリング剤と反応するためにさらなるモノマーと反応することができるリビングポリマーを有利に生成することができる。

30

【0070】

本発明の実施は、いかなる特定のアニオン開始剤の選択によっても限定されない。一または複数の実施形態において、使用されるアニオン開始剤は、ポリマー鎖の先頭（すなわち、その位置からポリマー鎖が始まる）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、官能基は一または複数のヘテロ原子（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）または複素環基を含む。特定の実施形態において、官能基を含まないポリマーから調製された同様のカーボンブラック充填加硫物と比較して、官能基は官能基を含むポリマーから調製したカーボンブラック充填加硫物の50℃ヒステリシス損を減少させる。

40

【0071】

代表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。一または複数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よい。これらまたは他の実施形態において、有機リチウム化合物は、一または複数の複素環基を含んでよい。

【0072】

有機リチウム化合物のタイプとしては、アルキルリチウム化合物、アリールリチウム化

50

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特定の例としては、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、*tert*-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。

【0073】

他のアニオン開始剤としては、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などのアルキルマグネシウムハロゲン化合物が挙げられる。さら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などの有機ナトリウムが挙げられる。また、ポリマー鎖の両端がリビングであるジリビングポリマーを生じさせるアニオン開始剤が考えられる。そのような開始剤の例としては、1, 3-ジイソプロペニルベンゼンを*sec*-ブチルリチウムと反応させることにより調製された開始剤などのジリチオ開始剤が挙げられる。これらおよび関連した二官能性開始剤は、米国特許第3, 652, 516号に開示されており、これを参照により本明細書に組み込む。ラジカルアニオン開始剤も、米国特許第5, 552, 483号に記載のものを組み使用してよく、これを参照により本明細書に組み込む。

【0074】

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などの環状アミン含有化合物が挙げられる。これらおよび関連した有用な開始剤は、米国特許第5, 332, 810号、同第5, 329, 005号、同第5, 578, 542号、同第5, 393, 721号、同第5, 698, 646号、同第5, 491, 230号、同第5, 521, 309号、同第5, 496, 940号、同第5, 574, 109号、および同第5, 786, 441号に開示されている。これらを参照により本明細書に組み込む。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-ジチアンなどのリチウム化アルキルチオアセタールが挙げられる。これらおよび関連した有用な開始剤は、米国特許出願公開第2006/0030657号、同第2006/0264590号、および同第2006/0264589号に開示されており、これらを参照により本明細書に組み込む。さらに他の実施形態において、有機リチウム化合物としては、リチウム化*tert*-ブチルジメチルプロポキシシランなどのアルコキシシリル含有開始剤が挙げられる。これらおよび関連した有用な開始剤は、米国特許出願公開第2006/0241241号に開示されており、これを参照により本明細書に組み込む。

【0075】

一または複数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などのトリアルキルスズリチウム化合物である。これらおよび関連した有用な開始剤は、米国特許第3, 426, 006号および同第5, 268, 439号に開示されており、これらを参照により本明細書に組み込む。

【0076】

共役ジエンモノマーおよびビニル置換芳香族モノマーを含有するエラストマーコポリマーがアニオン重合によって調製される場合、共役ジエンモノマーおよびビニル置換芳香族モノマーは95:5から50:50、他の実施形態では90:10から65:35の重量比で用いられてよい。共重合においてモノマーのランダム化を促進するため、およびポリマーのマイクロ構造（共役ジエンモノマーの1, 2-結合等）を制御するために、一般的に極コーディネータであるランダマイザを、アニオン開始剤と共に用いてよい。

【0077】

ランダマイザとして有用な化合物としては、酸素または窒素のヘテロ原子および電子の非結合対を有する化合物が挙げられる。ランダマイザの代表的なタイプとしては、直鎖および環状のオリゴマーオキシラニルアルカン；モノアルキレングリコールおよびオリゴアルキレングリコールのジアルキルエーテル（グ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；直鎖THFオリゴマー；アルカリ金属アルコキシド；およびアルカリ金属スルホン酸塩が挙げられる。直鎖および環状のオリゴマーオキシラニルアルカンは、米国特許第4, 429, 091号に記載されており、これを参照により本

明細書に組み込む。ランダマイザの具体例としては、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、ヘキサメチルリンアミド、N, N'-ジメチルピペラジン、ジアザビスクロオクタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、トリ-*n*-ブチルアミン、カリウム-*tert*-アミラート、カリウム4-ドデシルスルホナート、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0078】

使用されるランダマイザの量は、望ましいポリマーのマイクロ構造、モノマー対モノマーの比、重合温度ならびに使用される特定のランダマイザの性質などの種々の因子に依存し得る。一または複数の実施形態において、使用されるランダマイザの量は、アニオン開始剤1モル当たり0.05と100モルとの間で変動し得る。

【0079】

アニオン開始剤およびランダマイザは、種々の方法で重合系に導入されることができる。一または複数の実施形態において、アニオン開始剤およびランダマイザは、段階的にまたは同時のいずれかで、重合されることになるモノマーに別々に添加されることができる。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は、重合系外で任意のモノマーの非存在下または少量のモノマーの存在下のいずれかで予備混合されてもよく、結果としてもたらされる混合物は、必要に応じて熟成させ、次いで重合されることになるモノマーに添加されてよい。

【0080】

一または複数の実施形態において、配位触媒またはアニオン開始剤は、反応性ポリマーを調製するために用いられるかどうかにかかわらず、重合系への触媒または開始剤の送達を促進するために、溶媒をキャリアとして用いて、その触媒または開始剤を溶解または懸濁させることができる。他の実施形態において、モノマーはキャリアとして使用されることができる。さらに他の実施形態において、触媒または開始剤はどのような溶媒も用いずに、それらの適切な状態で使用されることができる。

【0081】

一または複数の実施形態において、好適な溶媒としては、重合させないまたは触媒もしくは開始剤の存在下でモノマーの重合中に伸長するポリマー鎖に組み入れない有機化合物が挙げられる。一または複数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。一または複数の実施形態において、これらの有機溶媒は、触媒または開始剤に対して不活性である。代表的な有機溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、および脂環式炭化水素などの沸点が低いまたは比較的沸点が低い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。上記炭化水素の混合物を使用してもよい。当技術分野で周知のように、環境上の理由で脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素を使用することが望ましい。低沸点の炭化水素溶媒は、一般的に重合が終了するとポリマーから分離される。

【0082】

有機溶媒の他の例としては、ポリマーを油展するのに一般に用いられる炭化水素油を含む、高沸点の高分子量炭化水素が挙げられる。これらの油類の例としては、パラフィン油、芳香油、ナフテン油、ヒマシ油以外の植物油、およびMES、TDAE、SRAEを含む低PCA油、濃ナフテン油が挙げられる。これらの炭化水素は不揮発性であるので、一般に分離を必要とせず、ポリマーに組み入れられた状態で存続する。

【0083】

本発明による反応性ポリマーの生産は、触媒作用的に有効量の触媒または開始剤の存在下で、任意に共役ジエンモノマーと共重合可能なモノマーと共に、共役ジエンモノマーを重合することによって達成されることができ。触媒または開始剤、共役ジエンモノマー、任意にコモノマーおよび使用される場合、任意の溶媒の導入によって、反応性ポリマーが形成される重合混合物を形成する。使用され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タイプ、成分の純度、重合温度、重合速度と所望の転換、所望の分子量、および多くの他の要因などの種々の因子の相互作用に依存することがある。したがって、触媒作用的に有効量の触媒または開始剤を用いることができると言う以外は、触媒または開始剤の特定量を決定的に記載することはできない。

10

【0084】

一または複数の実施形態において、使用される配位金属化合物（例えば、ランタニド含有化合物）の量は、モノマー100グラム当たり約0.001から約2mmolまで、他の実施形態では約0.005から約1mmolまで、およびさらに他の実施形態では約0.01から約0.2mmolまでと変えることができる。

【0085】

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、開始剤の充填は、モノマー100グラム当たり約0.05から約100mmolまで、他の実施形態では約0.1から約50mmolまで、さらに他の実施形態では約0.2から約5mmolまでと変えることができる。

20

【0086】

一または複数の実施形態において、重合は相当量の溶媒を含む重合系で実施することができる。一実施形態において、重合されるモノマーと形成されるポリマーの両方を溶媒に溶解する場合、溶液重合系が使用される。別の実施形態では、形成されるポリマーが不溶性である溶媒を選択することによって沈殿重合系が使用される。どちらの場合も、溶媒の量は、通常、触媒または開始剤を調製する際に使用することができる溶媒の量に加えてその重合系に加えられる。追加の溶媒は、触媒または開始剤を調製する際に使用される溶媒と同じであっても、または異なってもよい。代表的な溶媒は、上に記載されている。一または複数の実施形態において、重合混合物の溶媒含量は、重合混合物の全重量を基準として20重量%を超えてもよく、他の実施形態では50重量%を超える、およびさらに他の実施形態では80重量%を超えてもよい。

30

【0087】

他の実施形態において、使用される重合系は、通常、実質的に溶媒を含まない、または最少量の溶媒を含むバルク重合系と考えられてよい。当業者はバルク重合プロセス（すなわち、モノマーが溶媒として作用するプロセス）の利点を認識することになる。結果として、重合系には、バルク重合を行うことで求められる利点に有害な影響を及ぼすよりも少ない溶媒が含まれる。一または複数の実施形態において、重合混合物の溶媒容量は、重合混合物の全重量を基準として約20重量%未満であってよく、他の実施形態では、約10重量%未満、およびさらに他の実施形態では約5重量%未満であってよい。別の実施形態において、重合混合物は、使用される原料に固有のもの以外に他の溶媒を含まない。さらに別の実施形態において、重合混合物には実質的に溶媒がない。これは、さもないれば重合プロセスにかなりの影響を及ぼすことになるその量の溶媒の欠如をいう。溶媒が実質的にない重合系は、実質的には溶媒を含まないとして見なされてよい。特定の実施形態において、重合混合物には溶媒がない。

40

【0088】

重合は、当技術分野で知られている任意の従来の重合器で行われることができる。一または複数の実施形態において、溶液重合は従来の攪拌タンク反応器で行われることができる。他の実施形態において、特にモノマー転換が約60%未満である場合、バルク重合は従来の攪拌タンク反応器で行われることができる。さらに他の実施形態において、特に、バルク重合プロセスにおけるモノマー転換が一般に高粘性セメントをもたらす約60%よ

50

りも高い場合、バルク重合は、重合下の粘性セメントがピストン、または実質的にピストンによって移動させられる細長い反応器で行われることができる。例えば、セメントがセルフクリーニング型シングルスクリュウまたはダブルスクリュウ攪拌機によって押される押出機は、この目的に適している。有用なバルク重合プロセスの例は、米国特許第7, 351, 776号に開示されおり、これを参照により本明細書に組み込む。

【0089】

一または複数の実施形態において、重合で使用される成分のすべては、単一の容器（例えば、従来の攪拌タンク反応器）内で結合されて、重合プロセスのすべてのステップはこの容器内で行われることができる。他の実施形態において、2つ以上の成分は、1つの容器で事前結合され、次いでモノマー（または少なくともその大部分）の重合が行われる別の容器に移されることができる。

10

【0090】

重合は、バッチプロセス、連続プロセス、または半連続プロセスとして実施されることができる。半連続プロセスでは、モノマーは、すでに重合したそのモノマーを置換するように必要に応じて断続的に充填される。一または複数の実施形態において、重合が進行する条件を制御して、重合混合物の温度を約 -10°C から約 200°C までの範囲内に、他の実施形態では約 0°C から約 150°C まで、および他の実施形態では約 20°C から約 100°C までの範囲内に維持することができる。一または複数の実施形態において、熱的に制御された反応器ジャケットによる外部冷却法、その反応器に接続した灌流冷却器を用いることでモノマーを蒸発、凝縮させる内部冷却法、またはこの2つの方法を組み合わせることによって重合熱を除去することができる。また、重合条件を制御して、約0.1気圧から約50気圧まで、他の実施形態では約0.5気圧から約20気圧まで、および他の実施形態では約1気圧から約10気圧までの圧力で重合を行うことができる。一または複数の実施形態において、重合が実施されることができる圧力は、大部分のモノマーが確実に液相である圧力が挙げられる。これら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維持されてよい。

20

ポリイソシアネートおよびポリオールによる結合

【0091】

重合が配位触媒（例えば、ランタニド系触媒）またはアニオン開始剤（例えば、アルキルリチウム開始剤）によって触媒されるか開始されるかどうかにかかわらず、重合混合物が反応停止する前に、結果として生じるポリマー鎖の一部またはすべては、反応性鎖末端を有し得る。上述のように、配位触媒（例えば、ランタニド系触媒）で調製された反応性ポリマーは、擬似リビングポリマーと呼ばれることがあり、アニオン開始剤（例えば、アルキルリチウム開始剤）で調製された反応性ポリマーはリビングポリマーと呼ばれることがある。一または複数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、活性重合混合物と呼ばれることがある。反応性末端を有するポリマー鎖のパーセンテージは、触媒または開始剤のタイプ、モノマーのタイプ、成分の純度、重合温度、モノマー転換、および多くの他の要因などの種々の因子に依存する。一または複数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、他の実施形態ではポリマー鎖の少なくとも約50%が反応性末端を有し、およびさらに別の実施形態ではポリマー鎖の少なくとも約80%が反応性末端を有する。いずれにしても、反応性ポリマーはポリイソシアネートと反応して中間体ポリマー生成物を形成し、次いでポリオールと反応して本発明の結合ポリマーを形成することができる。

30

40

【0092】

一または複数の実施形態において、本発明の結合ポリマーを調製する際に使用されるポリイソシアネートおよびポリオールの全官能性は、少なくとも5である。ポリイソシアネート分子内のイソシアネート基の数をいうポリイソシアネートの官能性は、変数Xで表すことができ、2以上である。ポリイソシアネート分子内のイソシアネート基の数をいうポリオールの官能性は、変数Yで表すことができ、2以上である。したがって、別の言い方をすれば、 $X \geq 2$ および $Y \geq 2$ として、 $X + Y \geq 5$ である。

50

【0093】

一または複数の実施形態において、本発明の実施で用いるポリイソシアネートは少なくとも2つのイソシアネート官能基を含み、そのイソシアネート官能基は式 $\text{—N}=\text{C}=\text{O}$ で定義されることができる。したがって、ポリイソシアネートは、式 $\text{R}(\text{NCO})_x$ によって定義されることができる。ここで x は2～20、他の実施形態では2～10、および他の実施形態では2～3の整数であり、 R は多価の有機基である。特定の実施形態において、 x は3である。

【0094】

多価の有機基の例としては、2価の有機基が挙げられる。一または複数の実施形態において、二価の有機基としては、アルキレン基、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、アルキニレン基、シクロアルキニレン基またはアリーレン基など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が、これらに限定されるものではない。置換ヒドロカルビレン基には、一または複数の水素原子がアルキル基などの置換基と置換されたヒドロカルビレン基が含まれる。一または複数の実施形態において、これらの基は、1つの炭素原子または基を形成するために適切な最小数の炭素原子から約20炭素原子までを含むことができる。これらの基は、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などの一または複数のヘテロ原子を含むことがある。

【0095】

これらまたは他の実施形態において、多価の有機基としては、ポリマー種またはオリゴマー種が挙げられる。

【0096】

一または複数の実施形態において、ポリイソシアネートは、ポリイソシアネートヒドロカルビルとして定義されることができ、ジイソシアネートヒドロカルビルおよびトリイソシアネートヒドロカルビルが挙げられるがこれらに限定されるものではない。一または複数の実施形態において、ジイソシアネートヒドロカルビルが含まれる。一または複数の実施形態において、トリイソシアネートヒドロカルビルとしては、トリイソシアネートアルキル、トリイソシアネートシクロアルキル、トリイソシアネートアリール、トリイソシアネートアルケニル、およびトリイソシアネートアルキニルが挙げられる。

【0097】

代表的なジイソシアネートアルキルとしては、1，8-ジイソシアネートオクタン、1，6-ジイソシアネートヘキサン〔ヘキサメチレンジイソシアネートとも呼ばれる〕、1，5-ジイソシアネートヘキサン、1，4-ジイソシアネートヘキサン、1，3-ジイソシアネートヘキサン、1，2-ジイソシアネートヘキサン、1，5-ジイソシアネートペンタン、1，4-ジイソシアネートペンタン、1，3-ジイソシアネートペンタン、1，2-ジイソシアネートペンタン、1，4-ジイソシアネートブタン、1，3-ジイソシアネートブタン、1，2-ジイソシアネートブタン、1，3-ジイソシアネートプロパン、1，2-ジイソシアネートプロパン、および1，3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼンが挙げられる。

【0098】

代表的なジイソシアネートシクロアルキルとしては、5-イソシアネート-1-（イソシアネートメチル）-1，3，3-トリメチル-シクロヘキサン〔イソホロンジイソシアネートとも呼ばれる〕、1，8-ジイソシアネートシクロオクタン、1，6-ジイソシアネートシクロヘキサン、1，5-ジイソシアネートシクロヘキサン、1，4-ジイソシアネートシクロヘキサン、1，3-ジイソシアネートシクロヘキサン、1，2-ジイソシアネートシクロヘキサン、1，5-ジイソシアネートシクロペンタン、1，4-ジイソシアネートシクロペンタン、1，3-ジイソシアネートシクロペンタン、1，2-ジイソシアネートシクロペンタン、および4，4'-メチレンビス（シクロヘキシリイソシアネート）が挙げられる。

【0099】

代表的なジイソシアネートアリアルとしては、1-イソシアネート-2-[(2-イソシアネートフェニル)メチル]-ベンゼン[2, 4-メチレンジフェニルジイソシアネートとも呼ばれる]、1-イソシアネート-2-[(4-イソシアネートフェニル)メチル]-ベンゼン[2, 4-メチレンジフェニルジイソシアネートとも呼ばれる]、1-イソシアネート-4-[(4-イソシアネートフェニル)メチル]-ベンゼン[4, 4'-メチレンジフェニルジイソシアネートとも呼ばれる]、2, 4-ジイソシアネート-1-メチルベンゼン[トリレン-2, 4-ジイソシアネートとも呼ばれる]、2, 5-ジイソシアネート-1-メチルベンゼン[トリレン-2, 5-ジイソシアネートとも呼ばれる]、2, 6-ジイソシアネート-1-メチルベンゼン[トリレン-2, 6-ジイソシアネートとも呼ばれる]、1, 4-ジイソシアネートベンゼン[1, 4-フェニレンジイソシアネートとも呼ばれる]、1, 3-ジイソシアネートベンゼン[1, 3-フェニレンジイソシアネートとも呼ばれる]、1, 2-ジイソシアネートベンゼン[1, 3-フェニレンジイソシアネートとも呼ばれる]、1, 5-ジイソシアネートナフタレン、1, 6-ジイソシアネートナフタレン[1, 5-ナフタレンジイソシアネートとも呼ばれる]、m-キシレンジイソシアネート、ポリ(プロピレングリコール)、トリレン2, 4-ジイソシアネート末端、ポリ(エチレンアジペート)、トリレン2, 4-ジイソシアネート末端、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-クロロ-6-メチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-ブromo-6-メチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、および4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)が挙げられる。

10

20

【0100】

代表的なトリイソシアネートアルキルとしては、1, 4, 8-トリイソシアネートオクタン、1, 3, 8-トリイソシアネートオクタン、2, 4, 8-トリイソシアネートオクタン、1, 3, 5-トリイソシアネートオクタン、1, 3, 6-トリイソシアネートヘキサン、1, 2, 6-トリイソシアネートヘキサン、1, 2, 5-トリイソシアネートヘキサン、1, 3, 5-トリイソシアネートヘキサン、1, 2, 3-トリイソシアネートヘキサン、1, 2, 5-トリイソシアネートペンタン、および1, 2, 4-トリイソシアネートペンタンが挙げられる。

【0101】

代表的なトリイソシアネートシクロアルキルとしては、1, 4, 8-トリイソシアネートシクロオクタン、1, 3, 8-トリイソシアネートシクロオクタン、2, 4, 8-トリイソシアネートシクロオクタン、1, 3, 5-トリイソシアネートシクロオクタン、1, 3, 6-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 2, 6-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 2, 5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 2, 3-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 2, 5-トリイソシアネートシクロペンタン、および1, 2, 4-トリイソシアネートシクロペンタンが挙げられる。

30

【0102】

代表的なトリイソシアネートアリアルとしては、トリス(4-イソシアネートフェニル)メタン[トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネートとも呼ばれる]が挙げられる。

40

【0103】

一または複数の実施形態において、前述のポリイソシアネートのうちの2つ以上の混合物を使用してよい。これらまたは他の実施形態において、前述のポリイソシアネートのうちの1または複数のオリゴマーを使用してよい。例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)とそのオリゴマーの混合物は、2.0を超えるイソシアネート官能性を有する「粗製の」またはポリマーMDIとして当技術分野では周知である。

【0104】

一または複数の実施形態において、本発明の実施に際して使用されるポリオールは、少なくとも2つのヒドロキシル官能基を含む。ポリオールは、式R(OH)_xによって定義

50

されることができる。ここで、xは2～20、他の実施形態では2～10、および他の実施形態では2～3の整数であり、Rは多価の有機基である。

【0105】

一または複数の実施形態において、ポリオールとしては、ジオール、トリオールおよび4以上のヒドロキシル基を有するポリオールが挙げられる。これらのポリオールには、ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールが含まれる。有用なポリエステルポリオールとしては、無水フタル酸系のポリオールおよびテラフタル酸系のポリオール、ならびにそれらの混合物が挙げられる。有用なポリエーテルポリオールとしては、ショ糖およびグリセリンをベースにしたものが挙げられる。

【0106】

一または複数の実施形態において、ポリオールは、ジヒドロカルビルジオールとも呼ばれることがあるジオールを含む。一または複数の実施形態において、ヒドロカルビルジオールとしては、アルキルジオール、シクロアルキルジオール、アリールジオール、アルケニルジオール、およびアルキニルジオールが挙げられる。他の実施形態において、トリオールとしては、アルキルトリオール、シクロアルキルトリオール、アリールトリオール、アルケニルトリオール、およびアルキニルトリオールが挙げられる。

【0107】

代表的なアルキルジオールとしては、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 3-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、および1, 10-ドデカンジオールが挙げられる。

【0108】

代表的なアリールジオールとしては、1, 2-ベンゼンジオール（カテコールとも呼ばれる）、1, 3-ベンゼンジオール（レゾルシノールとも呼ばれる）、および1, 4-ベンゼンジオール（ヒドロキノンとも呼ばれる）が挙げられる。

【0109】

代表的なシクロアルキルジオールとしては、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 4-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロオクタンジオール、1, 3-シクロオクタンジオール、1, 4-シクロオクタンジオール、1, 5-シクロオクタンジオール、1, 3-シクロドデカンジオール、および1, 4-シクロドデカンジオールが挙げられる。

【0110】

代表的なアルケニルジオールとしては、2-ブテン-1, 4-ジオール、1-ペンテン-3, 4-ジオール、1-ペンテン-3, 5-ジオール、1-ペンテン-4, 5-ジオール、2-ペンテン-1, 4-ジオール、2-ペンテン-1, 5-ジオール、1-ヘキセン-3, 4-ジオール、1-ヘキセン-3, 5-ジオール、1-ヘキセン-3, 6-ジオール、1-ヘキセン-4, 5-ジオール、1-ヘキセン-4, 6-ジオール、1-ヘキセン-5, 6-ジオール、2-ヘキセン-1, 4-ジオール、2-ヘキセン-1, 5-ジオール、2-ヘキセン-1, 6-ジオール、3-ヘキセン-1, 2-ジオール、3-ヘキセン-1, 5-ジオール、3-ヘキセン-1, 6-ジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、3-ヘキセン-2, 6-ジオール、3-ヘプテン-1, 7-ジオール、4-オクテン-1, 8-ジオール、2-ノネン-1, 9-ジオール、および4-ドデセン-1, 10-ジオールが挙げられる。

【0111】

代表的なアルキルトリオールとしては、1, 2, 3-プロパントリオール（グリセリン

10

20

30

40

50

またはグリセロールとも呼ばれる)、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 3-ペンタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、2, 3, 4-ペンタントリオール、2, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ヘキサントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、1, 3, 7-ヘブタントリオール、1, 4, 8-オクタントリオール、1, 3, 9-ノナントリオール、および1, 5, 10-ドデカントリオールが挙げられる。

【0112】

代表的なアリアルトリオールとしては、1, 2, 3-ベンゼントリオール、1, 3, 5-ベンゼントリオール、および1, 2, 4-ベンゼントリオールが挙げられる。 10

【0113】

代表的なシクロアルキルトリオールとしては、1, 2, 3-シクロヘキサントリオール、1, 3, 5-シクロヘキサントリオール、1, 2, 4-シクロヘキサントリオール、1, 2, 3-シクロペンタントリオール、1, 2, 4-シクロペンタントリオール、1, 2, 3-シクロオクタントリオール、1, 2, 4-シクロオクタントリオール、1, 2, 5-シクロオクタントリオール、1, 2, 3-シクロドデカントリオール、および1, 2, 5-シクロドデカントリオールが挙げられる。

【0114】

代表的なアルケニルトリオールとしては、1-ペンテン-3, 4, 5-トリオール、2-ペンテン-1, 4, 5-トリオール、1-ヘキセン-3, 4, 5-トリオール、1-ヘキセン-3, 4, 6-トリオール、1-ヘキセン-3, 5, 6-トリオール、1-ヘキセン-4, 5, 6-トリオール、2-ヘキセン-1, 4, 5-トリオール、2-ヘキセン-1, 5, 6-トリオール、2-ヘキセン-4, 5, 6-トリオール、3-ヘプテントリオール-1, 2, 7, 4-オクテントリオール-1, 2, 8, 1-ノネントリオール-4, 5, 9, および4-ドデセントリオール-1, 3, 10が挙げられる。 20

ポリイソシアネートおよびポリオール の量

【0115】

中間体ポリマー生成物を得るために重合混合物に添加することができるポリイソシアネートの量は、反応性ポリマーを合成するために用いられる触媒または開始剤のタイプおよび量、ならびにカップリングの所望の程度を含む種々の因子に依存し得る。 30

【0116】

一または複数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って調製される場合、中間体ポリマー生成物を調製するために使用されるポリイソシアネートの量は、ポリイソシアネートのイソシアネート官能性（すなわち、イソシアネート官能性の等価物として呼ばれることもある、 -NCO 基）のモルおよびランタニド含有化合物（すなわち Ln ）と関連するランタニド金属のモルを参照して記述され得る。例えば、ランタニド金属のモルに対するイソシアネート官能性のモル比（ -NCO/Ln ）は、約1000:1から約500:1、他の実施形態では約500:1から約100:1、および他の実施形態では約100:1から約1:1であり得る。 40

【0117】

他の実施形態において、反応性ポリマーがアニオン開始剤を用いて調製される場合、中間体ポリマー生成物を調製するために使用されるポリイソシアネートの量は、ポリイソシアネートのイソシアネート官能性（すなわち、 -NCO 基）のモルおよびアニオン開始剤と関連する金属カチオン（例えば Li ）のモルを参照して記述され得る。例えば、有機リチウム開始剤が使用される場合、リチウムカチオンのモルに対するイソシアネート官能性のモル比（ -NCO/Li ）は、約50:1から約10:1、他の実施形態では約10:1から約5:1、および他の実施形態では5:1から約1:1であり得る。

【0118】

中間体ポリマー生成物を含む重合混合物に添加することができるポリオール の量は、ポ 50

リオールおよび／またはポリイソシアネートのタイプならびに結合の所望の程度を含む種々の因子に依存し得る。

【0119】

一または複数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用いて調製される場合、使用されるポリオール量は、ポリオールのヒドロキシル官能性（すなわち、ヒドロキシル基の等価物として呼ばれることもある—OH）のモルおよびランタニド含有化合物（すなわち L_n ）と関連する金属ランタニド金属のモルを参照して記述され得る。例えば、ランタニド金属に対するヒドロキシル官能基のモル比（—OH/ L_n ）は、約1000:1から約500:1、他の実施形態では約500:1から約100:1、および他の実施形態では約100:1から約1:1であり得る。

10

【0120】

他の実施形態では、反応性ポリマーがアニオン開始剤を用いて調製される場合、使用されるポリオールの量は、ポリオールのヒドロキシル官能性（すなわち、—OH）のモルおよびアニオン開始剤と関連する金属カチオン（例えば Li ）のモルを参照して記述され得る。例えば、有機リチウム開始剤が使用される場合、リチウムカチオンに対するポリオールの官能性の比率（—OH/ Li ）は、約50:1から約10:1、他の実施形態では約10:1から約5:1、および他の実施形態では5:1から約1:1であり得る。

任意の官能化反応

【0121】

一または複数の実施形態において、ポリイソシアネートおよびポリオールを含むカップリング反応に加えて、官能化剤も、ポリマー鎖の一部を官能化するために、重合混合物に添加してよい。2つ以上の官能化剤の混合物も使用してよい。官能化剤は、ポリイソシアネートおよびポリオールの導入の前、導入と共に、または導入後に、重合混合物に添加してよい。一または複数の実施形態において、官能化剤は、ポリイソシアネートおよびポリオールの導入の少なくとも5分前に、他の実施形態では少なくとも10分前に、および他の実施形態では少なくとも30分前に重合混合物に添加する。他の実施形態において、官能化剤は、ポリイソシアネートおよびポリオールの導入の少なくとも5分後に、他の実施形態では少なくとも10分後に、および他の実施形態では少なくとも30分後に重合混合物に添加する。

20

【0122】

一または複数の実施形態において、官能化剤としては、本発明により生成される反応性ポリマーと反応することができ、およびそれによって官能化剤と反応しなかった伸長鎖と異なる官能基を有するポリマーをもたらすことが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（伸長鎖および／または非伸長鎖）と、そのポリマーと結合することができる補強充填剤（例えばカーボンブラック）などの他の成分と反応または相互作用することができる。一または複数の実施形態において、官能化剤と反応性ポリマーとの間の反応は、付加反応または置換反応を経て進行する。

30

【0123】

有用な官能化剤としては、ポリマー鎖の末端に官能基を単純にもたらす化合物類が挙げられる。一または複数の実施形態において、官能化剤としては、ヘテロ原子をポリマー鎖に付加する、または付与する化合物類が挙げられる。特定の実施形態において、官能化剤としては、非官能化ポリマーから調製された同様のカーボンブラック充填加硫物と比較して、官能化ポリマーから調製されたカーボンブラック充填加硫物の50℃ヒステリシス損を減少させる官能化ポリマーを形成するようにポリマー鎖に官能基を付与する化合物類が挙げられる。一または複数の実施形態において、ヒステリシス損におけるこの減少は、少なくとも5%、他の実施形態では少なくとも10%、および他の実施形態では少なくとも15%である。

40

共カップリング試薬

【0124】

他の実施形態において、さらなるカップリング剤が、ポリイソシアネートおよびポリオ

50

ールの組み合わせで用いられることができる。共カップリング剤とも呼ばれることがあるこれらの化合物は、2つ以上のポリマー鎖を結合させて、単一の巨大分子を形成することができる。特定の官能化剤は、有用な官能性を有するポリマー鎖をもたらすことに加えて、ポリマー鎖を結合させるのに役立つことができるので、共カップリング剤は本明細書では単純に官能化剤と呼ぶこともある。

【0125】

一または複数の実施形態において、好適な官能化剤としては、本発明により生成された反応性ポリマーと反応することができる基を含有する化合物類が挙げられる。代表的な官能化剤としては、ケトン、キノン、アルデヒド、アミド、エステル、イソシアネート、イソチオシアネート、エポキシド、イミン、アミノケトン、アミノチオケトン、および酸無水物が挙げられる。これらの化合物の例は、米国特許第4,906,706号、同第4,990,573号、同第5,064,910号、同第5,567,784号、同第5,844,050号、同第6,838,526号、同第6,977,281号、および同第6,992,147号；米国特許出願公開第2006/0004131(A1)号、同第2006/0025539(A1)号、同第2006/0030677(A1)号、および同第2004/0147694(A1)号；日本特許出願第05-051406A号、同第05-059103A号、同第10-306113A号、および同第11-035633A号に開示されており、これらを参照によって本明細書に組み込む。官能化剤の他の例としては、米国特許出願第11/640,711号に開示されるアジン化合物、米国特許出願第11/710,713号に開示されるヒドロベンズアミド化合物、米国特許出願第11/710,845号に開示されるニトロ化合物、および米国特許出願第60/875,484号に開示されるオキシム保護化合物が挙げられる。これらのすべてを参照によって本明細書に組み込む。

【0126】

特定の実施形態において、使用される官能化剤は、金属ハロゲン化物、メタロイドハロゲン化物、アルコキシシラン、金属カルボキシラート、ヒドロカルビル金属カルボキシラート、ヒドロカルビル金属エステル-カルボキシラート、および金属アルコキシドであってよい。

【0127】

代表的な金属ハロゲン化合物としては、四塩化スズ、四臭化スズ、四ヨウ化スズ、三塩化n-ブチルスズ、三塩化フェニルスズ、二塩化ジ-n-ブチルスズ、二塩化ジフェニルスズ、塩化トリ-n-ブチルスズ、塩化トリフェニルスズ、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、四ヨウ化ゲルマニウム、三塩化n-ブチルゲルマニウム、二塩化ジ-n-ブチルゲルマニウム、および塩化トリ-n-ブチルゲルマニウムが挙げられる。

【0128】

代表的なメタロイドハロゲン化合物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、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、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素、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。

【0129】

一または複数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1つの基を含むことができる。

【0130】

エポキシ基を含む代表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-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、[2-(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、および[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]トリエトキシシランが挙げられる。

【0131】

イソシアネート基を含む代表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、および(イソシアネートメチル)メチルジメトキシシランが挙げられる。

【0132】

代表的な金属カルボキシラート化合物としては、四酢酸スズ、スズビス(2-エチルヘキサノエート)、およびスズビス(ネオデカノエート)が挙げられる。

10

【0133】

代表的なヒドロカルビル金属カルボキシラート化合物としては、トリフェニルスズ2-エチルヘキサノエート、トリ-n-ブチルスズ2-エチルヘキサノエート、トリ-n-ブチルスズネオデカノエート、トリイソブチルスズ2-エチルヘキサノエート、ジフェニルスズビス(2-エチルヘキサノエート)、ジ-n-ブチルスズビス(2-エチルヘキサノエート)、ジ-n-ブチルスズビス(ネオデカノエート)、フェニルスズトリス(2-エチルヘキサノエート)、およびn-ブチルスズトリス(2-エチルヘキサノエート)が挙げられる。

【0134】

代表的なヒドロカルビル金属エステル-カルボキシラート化合物としては、ジ-n-ブチルスズビス(n-オクチルマレアート)、ジ-n-ブチルスズビス(n-オクチルマレアート)、ジフェニルスズビス(n-オクチルマレアート)、ジ-n-ブチルスズビス(2-エチルヘキシルマレアート)、ジ-n-オクチルスズビス(2-エチルヘキシルマレアート)、およびジフェニルスズビス(2-エチルヘキシルマレアート)が挙げられる。

20

【0135】

代表的な金属アルコキシド化合物としては、ジメトキシスズ、ジエトキシスズ、テトラエトキシスズ、テトラ-n-プロポキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラ-n-ブトキシスズ、テトライソブトキシスズ、テトラ-t-ブトキシスズ、およびテトラフェノキシスズが挙げられる。

【0136】

重合混合物に添加されることが出来る官能化剤の量は、反応性ポリマーを合成するために用いられる触媒または開始剤のタイプおよび量、ならびに官能化の所望の程度を含む種々の因子に依存し得る。一または複数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って調製される場合、使用される官能化剤の量はランタニド含有化合物のランタニド金属に関して記述されることが出来る。例えば、ランタニド金属に対する官能化剤のモル比は、約1:1から約200:1、他の実施形態では約5:1から約150:1、および他の実施形態では約10:1から約100:1であり得る。

30

【0137】

他の実施形態において、反応性ポリマーがアニオン開始剤を用いて調製される場合、使用される官能化剤の量は、開始剤と関連する金属カチオンに関して記述されることが出来る。例えば、有機リチウム開始剤が使用される場合、リチウムカチオンに対する官能化剤のモル比は、約0.3:1から約2:1、他の実施形態では約0.6:1から約1.5:1、および他の実施形態では0.8:1から約1.2:1であり得る。

40

【0138】

使用される官能化剤の量も、ポリイソシアネートおよびポリオールに関して記述されることが出来る。一または複数の実施形態において、ポリイソシアネートおよびポリオールに対する官能化剤のモル比は、約0.1:1から約10:1、他の実施形態では約0.2:1から約5:1、および他の実施形態では約0.5:1から約2:1であり得る。

カップリング反応

【0139】

50

一または複数の実施形態において、ポリイソシアネートおよびポリオール（ならびに任意に官能化剤）は、重合が行われた場所（例えば、容器内）で重合混合物に導入されてよい。他の実施形態において、ポリイソシアネートおよびポリオールは、重合が行われたところとは異なる場所で重合混合物に導入されてよい。例えば、ポリイソシアネートおよびポリオールは、下流の反応器またはタンク、インライン反応器もしくはミキサー、押出機、または揮発物除去装置を含む下流容器中で重合混合物に導入されてよい。そして、ポリイソシアネートおよびポリオールは、別々の場所で導入されることができる。

【0140】

一または複数の実施形態において、所望のモノマー転換が達成された後だが、重合混合物が反応停止剤によって反応停止させられる前に、ポリイソシアネート（および任意に官能化剤）を重合混合物に導入することができる。一または複数の実施形態において、反応性ポリマーへのポリイソシアネートの導入はピーク重合温度に達してから30分以内に、他の実施形態では5分以内に、および他の実施形態では1分以内に行われてよい。一または複数の実施形態において、ピーク重合温度に一旦達すると、反応性ポリマーへのポリイソシアネートの導入は行われることができる。他の実施形態において、反応性ポリマーが貯蔵された後、反応性ポリマーへのポリイソシアネートの導入は行われることができる。一または複数の実施形態において、反応性ポリマーの貯蔵を室温で、または不活性雰囲気下で、室温以下で行うことができる。

【0141】

一または複数の実施形態において、反応性ポリマーへのポリイソシアネートの導入は約10℃から約150℃、他の実施形態では約20℃から約100℃の温度で行われることができる。ポリイソシアネートと反応性ポリマーとの間の反応を完了するのに要する時間は、反応性ポリマーを調製するために用いられる触媒または開始剤のタイプおよび量、ポリイソシアネートタイプおよび量、ならびに反応が行われる温度を含む種々の因子に依存する。一または複数の実施形態において、ポリイソシアネートと反応性ポリマーとの間の反応は、約1分から60分間、他の実施形態では約1分から30分間、および他の実施形態では約1分から5分間行われることができる。

【0142】

ポリイソシアネートが反応性ポリマーと反応するために所望の時間が与えられると、ポリオールは重合混合物に導入されることができ、これによって中間体ポリマー生成物が含まれることになる。当業者が理解するように、ポリオールは、連続カップリング反応での使用を目的とするポリオール以外の反応停止剤が導入される前に添加される。

【0143】

一または複数の実施形態において、重合混合物へのポリオールの導入は、重合混合物へのポリイソシアネートの導入から300分後、他の実施形態では150分後、および他の実施形態では、60分後に行われる。これらまたは他の実施形態において、重合混合物へのポリオールの導入は、重合混合物へのポリイソシアネートの導入から30分以内に、他の実施形態では15分以内に、および他の実施形態では5分以内に行われる。

【0144】

一または複数の実施形態において、中間体ポリマー生成物を含んでいる重合混合物へのポリオールの導入は、約10℃から約150℃、他の実施形態では約20℃から約100℃の温度で行われることができる。ポリオールと中間体ポリマー生成物との間の反応を終了するのに要する時間は、ポリイソシアネートおよびポリオールのタイプおよび量、ならびに反応が行われる温度を含む種々の因子に依存する。一または複数の実施形態において、ポリオールと中間体ポリマー生成物との間の反応は、約300分から約60分、他の実施形態では約60分から約30分、および他の実施形態では約30分から1分間で行われることができる。

反応停止

【0145】

一または複数の実施形態において、反応性ポリマーとポリイソシアネートとポリオール

10

20

30

40

50

(および任意に官能化剤)との間の反応が達成される、または完了すると、どのような残存する反応性ポリマー鎖もプロトン化するおよび／または不活化するために、および／または触媒もしくは触媒成分を不活性化するために、任意に反応停止剤を重合混合物に添加することができる。反応停止剤としては、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がこれらに限定されないプロトン性化合物が挙げられる。特定の実施形態において、このプロセスでは、カップリング反応で用いられるポリオール以外の反応停止剤を使用することはない。2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどの抗酸化剤は、反応停止剤の添加と共に、添加の前に、または添加後に加えてよい。使用される抗酸化剤の量は、ポリマー生成物の0.2重量%から1重量%の範囲内であってよい。さらに、ポリマー生成物は、油をポリマーに添加することによって油展になり得る。これは、ポリマーセメントまたはモノマーに溶解されたポリマーまたはモノマーに懸濁されたポリマーの形をとることがある。本発明の実施では、添加されてもよい油の量を限定しないので、従来(例えば5~50 phr)を添加してよい。使用することができる有用な油またはエキстенダーとしては、芳香油、パラフィン油、ナフテン油、ヒマシ油以外の植物油、MES、TDAEおよびSRAEなどの低PCA、および濃ナフテン油が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

ポリマー回収

【0146】

ポリオールが中間体ポリマー生成物と反応する所望の時間を与えることによってカップリング反応が完了し、および／またはそれに続いて任意の添加物(例えば油)が重合混合物に導入されて、重合混合物の種々の成分を回収することができる。一または複数の実施形態において、未反応のモノマーは、重合混合物から回収されることができる。例えば、当技術分野で既知の技術を用いて、モノマーは、重合混合物から蒸留されることができる。一または複数の実施形態において、揮発物除去装置は、重合混合物からモノマーを除去するために使用されることができる。モノマーが重合混合物から除去されると、モノマーは精製されて、貯蔵され、および／または重合プロセスに戻って再利用されることができる。

20

【0147】

ポリマー生成物は、当技術分野で既知の技術を用いて、重合混合物から回収されることができる。一または複数の実施形態において、脱溶媒および乾燥技術を用いてよい。例えば、ポリマーは、重合混合物を脱溶媒押出機などの加熱スクリュウ装置に通すことで回収されることができる。装置中では揮発性物質は、適切な温度(例えば、約100℃から約170℃)および大気圧または大気圧以下の圧力での蒸発によって除去する。この処理は、未反応のモノマーならびに任意の低沸点の溶媒を除去するのに役立つ。あるいは、重合混合物を蒸気脱溶媒にかけて、続いて結果とし生じるポリマーグラムを温風トンネル中で乾燥させることによってポリマーを回収することもできる。ポリマーは、重合混合物をドラム乾燥機上で直接乾燥させることによって回収されることができる。

30

ポリマー生成物

【0148】

反応性ポリマーおよびポリイソシアネート(ならびに任意に官能化剤)は、反応して中間体ポリマー生成物を生成すると思われる。生成物は、少なくとも1つのイソシアネート末端官能性を含むと思われる。具体的には、リビングポリマーは、求核付加反応を介してポリイソシアネートの第1のイソシアネート官能性を増加させ、それによってポリイソシアネートの残基をポリマー鎖の末端に付与すると思われる。ポリイソシアネートの残基は、続いてポリオールと反応することができる少なくとも1つのイソシアネート官能性を含む。したがって、中間体ポリマー生成物を含む重合混合物へのポリオールの導入により、結合ポリマー生成物を生成するように少なくとも1つのイソシアネート官能性との反応をもたらすと思われる。具体的には、ポリオールは、ポリイソシアネート残基とポリオール残基との間でカルバメート結合を生成するポリウレタン型反応においてイソシアネートと反応すると思われる。

40

50

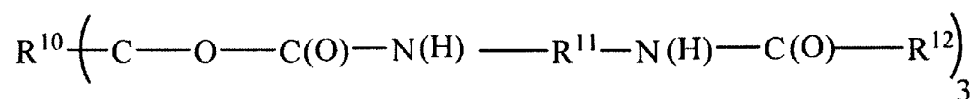
【0149】

それにもかかわらず、各実施形態において生成される結合ポリマーの正確な化学構造は、大いなる確信が得られるまで判明していない。特に、その化学構造は、ポリイソシアネートおよび／またはポリオールならびに任意に官能化剤によってポリマー鎖末端に付与された残基に関連するからである。実際に、結合ポリマーの構造は、反応性ポリマーを調製するために使用される条件（例えば、触媒または開始剤のタイプおよび量）およびポリイソシアネートおよび／またはポリオール（ならびに任意に官能化剤）と反応性ポリマーとを反応させるために使用される条件（例えば、ポリイソシアネート、ポリオールおよび官能化剤のタイプおよび量）などの種々の因子に依存し得ると推測される。

【0150】

一または複数の実施形態において、特に、ジイソシアネートを使用して、中間体ポリマー生成物を形成し、およびトリオールを使用して中間体ポリオール生成物を結合する場合、結合ポリマーの1つは、式：

【化4】



によって定義されることができ [式中、 R^{10} は、トリオールに由来する多価の有機基であり、 R^{11} は、ジイソシアネートに由来する二価の有機基であり、および各 R^{12} はポリマー鎖である]。

【0151】

一または複数の実施形態において、本発明により調製される結合ポリマーは、不飽和を含むことがある。これらまたは他の実施形態において、結合ポリマーは加硫性である。一または複数の実施形態において、結合ポリマーは、ガラス遷移温度 (T_g) が 0°C 未満、他の実施形態では -20°C 未満、および他の実施形態では -30°C 未満であり得る。一実施形態において、これらのポリマーは、単一のガラス転移温度を示すことがある。特定の実施形態において、これらのポリマーは水素化される、または部分的に水素化されることがある。

【0152】

一または複数の実施形態において、本発明の結合ポリマーは、シス-1,4-結合含量が、60%を超える、他の実施形態では約75%を超える、他の実施形態では約90%を超える、および他の実施形態では約95%を超えるシス-1,4-ポリジエンであり得、これらのパーセンテージは、ジエンmer単位の総数に対するシス-1,4-結合の形をとるジエンmer単位の数に基づいている。また、これらのポリマーは、1,2-結合含量が約7%未満、他の実施形態では5%未満、他の実施形態では2%未満、および他の実施形態では1%未満であり得、これらのパーセンテージは、ジエンmer単位の総数に対する1,2-結合の形をとるジエンmer単位の数に基づいている。ジエンmer単位の残部は、トランス-1,4-結合の形をとってよい。シス-1,4-結合含量、シス-1,2-結合含量、およびトランス-1,4-結合含量は、赤外分光法で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、問題のポリマーに対するポリスチレン標準物質およびマークホーインク定数で校正されるゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて測定すると、約1,000から約1,000,000、他の実施形態では約5,000から約200,000、他の実施形態では約25,000から約150,000、他の実施形態では約50,000から約120,000であり得る。これらのポリマーの分子量分布または多分散性 (M_w/M_n) は、約1.5から約5.0、および他の実施形態では約2.0から約4.0であり得る。

【0153】

一または複数の実施形態において、本発明の結合ポリマーは、シス-1,4-結合含量

が60%を超える、他の実施形態では約75%を超える、他の実施形態では約90%を超える、および他の実施形態では約95%を超えるシス-1, 4-ポリジエンであり得、これらのパーセンテージは、ジエンmer単位の総数に対するシス-1, 4-結合の形をとるジエンmer単位の数に基づいている。また、これらのポリマーは、1, 2-結合含量が約7%未満、他の実施形態では5%未満、他の実施形態では2%未満、および他の実施形態では1%未満であり得、これらのパーセンテージは、1, 2-結合の形をとるジエンmer単位の数対ジエンmer単位の総数に基づいている。ジエンmer単位の残部は、トランス-1, 4-結合の形をとってよい。シス-1, 4-結合含量、シス-1, 2-結合含量、およびトランス-1, 4-結合含量は、赤外分光法で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、問題のポリマーに対するポリスチレン標準物質
10
およびマークホーインク定数で較正されるゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて測定すると、約1,000から約1,000,000、他の実施形態では約5,000から約200,000、他の実施形態では約25,000から約150,000、他の実施形態では約50,000から約120,000であり得る。これらの多分散性 (M_w/M_n) は、約1.5から約5.0、および他の実施形態では約2.0から約4.0であり得る。

【0154】

一または複数の実施形態において、本発明の結合ポリマーは、シス-1, 4-結合含量が中間のもしくは低いポリジエンまたはポリジエンコポリマー (例えば、ビニル芳香族モノマーを有するジエンのコポリマー) であってよい。アニオン重合技術によって調製され
20
ることができるこれらのポリマーは、シス-1, 4-結合含量が約10%~60%、他の実施形態では約15%から55%、および他の実施形態では約20%から約50%であり得る。これらのポリジエンも、シス-1, 2-結合含量が約10%から約90%、他の実施形態では約10%から約60%、他の実施形態では約15%から約50%、および他の実施形態では約20%から約45%であり得る。特定の実施形態において、ポリジエンが官能性アニオン開始剤を使用することによって調製される場合、ポリマー鎖の先頭は、官能性開始剤の残基である官能基を含む。

【0155】

特定の実施形態において、本発明の結合ポリマーは、1, 3-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およびブ
30
ロックコポリマーを含んでよい。一または複数の実施形態において、ランダムポリジエンコポリマーは、スチレンに由来する単位の約10から約50重量%、別の実施形態では約15から約40重量%、および他の実施形態では約20から約30重量%を含むことがあり、残部は、上述のようにシス含量が低いまたは中間の1, 3-ブタジエンなどの共役ジエンモノマーに由来する単位を含む。

産業上の利用可能性

【0156】

本発明の結合ポリマーが改善された耐コールドフロー性を示すことができるのは有利である。結合ポリマーは、特に、タイヤ部品を製造するのに用いることができるゴム組成物を調製する際に有用である。本明細書で使用されるゴム配合技術およびそれに使用される
40
添加物は、一般にRubber Technology (第2版 1973) のThe Compounding and Vulcanization of Rubberに開示されている。

【0157】

ゴム組成物は、結合ポリマー単独で、または他のエラストマー (すなわち、加硫処理されて弾性特性またはエラストマー特性を有する組成物を形成することができるポリマー) と共に用いて調製されることができる。用いることができる他のエラストマーとしては、天然ゴムおよび合成ゴムが挙げられる。合成ゴムは、一般に、共役ジエンモノマーの重合、共役ジエンモノマーと、ビニル置換芳香族モノマーなどの他のモノマーとの共重合、またはエチレンと、一または複数の α -オレフィンおよび任意に一または複数のジエンモノ
50

マーとの共重合から得られる。

【0158】

代表的なエラストマーとしては、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-*c o*-イソプレン、ネオプレン、ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）、ポリ（スチレン-*c o*-ブタジエン）、ポリ（スチレン-*c o*-イソプレン）、ポリ（スチレン-*c o*-イソブレン-*c o*-ブタジエン）、ポリ（イソブレン-*c o*-ブタジエン）、ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン-*c o*-ジエン）、多硫化ゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロルヒドリンゴム、およびそれらの混合物が挙げられる。これらのエラストマーは、直鎖構造、分岐構造および星型構造を含む無数の高分子構造を有することができる。

10

【0159】

ゴム組成物は、無機充填剤および有機充填剤などの充填剤を含んでよい。有機充填剤の例としては、カーボンブラックおよび澱粉が挙げられる。無機充填剤の例としては、シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、雲母、タルク（含水ケイ酸マグネシウム）およびクレー（含水ケイ酸アルミニウム）が挙げられる。カーボンブラックおよびシリカは、タイヤを製造する際に使用される最も一般的な充填剤である。特定の実施形態において、異なる充填剤の混合物は、有利に使用されることができる。

【0160】

一または複数の実施形態において、カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、およびランプブラックが挙げられる。カーボンブラックのより具体例としては、スーパーアブレーションファーネスブラック、インターメディエイトスーパーアブレーションファーネスブラック、ハイアブレーションファーネスブラック、ファストエクストルージョンファーネスブラック、ファインファーネスブラック、セミリインフォースングファーネスブラック、ミディウムプロセッシングチャンネルブラック、ハードプロセッシングチャンネルブラック、コンダクティングチャンネルブラック、およびアセチレンブラックが挙げられる。

20

【0161】

特定の実施形態において、カーボンブラックの表面積（EMSA）は、少なくとも $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、他の実施形態では少なくとも $35 \text{ m}^2/\text{g}$ であり得、表面積値は、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド（CTAB）技法を用いるASTMD-1765によって測定することができる。カーボンブラックは、ペレット化形状または非ペレット化綿毛形状であってよい。カーボンブラックの好ましい形状は、ゴム化合物を混合するのに用いられる混合装置の型に依存し得る。

30

【0162】

ゴム組成物で使用されるカーボンブラックの量は、ゴム100重量部当たり（phr）最高約50重量部までであり、一般的には約5から約40phrである。

【0163】

使用してもよい一部の市販のシリカとしては、Hi-Sil（商標）215、Hi-Sil（商標）233、およびHi-Sil（商標）190（PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pa）が挙げられる。市販のシリカの他の供給元には、Grace Davison（Baltimore, Md.）、Degussa Corp.（Parsippany, N. J.）、Rhodia Silica Systems（Cranbury, N. J.）、およびJ. M. Huber Corp.（Edison, N. J.）が挙げられる。

40

【0164】

一または複数の実施形態において、シリカは、それらの表面積によって特徴づけられることができ、これはシリカの補強特徴の基準となる。ブルナウアー、エメットおよびテラー（「BET」）の方法（J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309（以下参照）、に記載）は、表面積を測定するための認められた方法である。シリカのBET表面積は、通常、 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。表面積の有効範囲は、約

50

32から約400m²/g、約100から約250m²/g、および約150から約220m²/gが挙げられる。

【0165】

シリカのpHは、通常、約5から約7もしくはわずかに7を超える、または他の実施形態では約5.5から約6.8である。

【0166】

一または複数の実施形態において、シリカが充填剤として使用される（単独で、または他の充填剤と組み合わせて）場合、エラストマーとのシリカの相互作用を高めるために、シリカカップリング剤および／またはシリカ遮蔽剤は、混合中ゴム組成物に添加されてよい。有用なシリカカップリング剤およびシリカ遮蔽剤は、米国特許第3,842,111号、同第3,873,489号、同第3,978,103号、同第3,997,581号、同第4,002,594号、同第5,580,919号、同第5,583,245号、同第5,663,396号、同第5,674,932号、同第5,684,171号、同第5,684,172号、同第5,696,197号、同第6,608,145号、同第6,667,362号、同第6,579,949号、同第6,590,017号、同第6,525,118号、同第6,342,552号、および同第6,683,135号に開示されており、これらを参照により本明細書に組み込む。

【0167】

ゴム組成物で使用されるシリカの量は、約1から約100phr、または他の実施形態では約5から約80phrであり得る。有用な範囲の上限は、シリカによってもたらされる高粘度によって限定される。シリカをカーボンブラックと共に使用する場合、シリカの量は、約1phrまで低く下げることができ、シリカの量を下げると、より少ない量のカップリング剤および遮蔽剤を使用することができる。通常、カップリング剤および遮蔽剤の量は、用いられるシリカの重量に基づいて約4重量%から約20重量%に及ぶ。

【0168】

硫黄ベースまたは過氧化物ベースの硬化系を含む多数のゴム硬化剤（加硫剤とも呼ばれる）を用いてもよい。硬化剤は、Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 20, 365-468ページ（第3版 1982）、特に、Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, 390-402ページ、およびA. Y. Coran, Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING（第2版 1989）に記載されており、これらを参照によって本明細書に組み込む。加硫剤は、単独または組み合わせて用いてよい。

【0169】

一般的にゴムの配合で使用される他の成分も、ゴム組成物に添加してよい。他の成分としては、促進剤、促進活性剤、油、可塑剤、ワックス、スコッチ防止剤、加工助剤、酸化亜鉛、粘着付与樹脂、強化用樹脂、ステアリン酸などの脂肪酸、ペグタイザ、および酸化防止剤とオゾン劣化防止剤などの劣化防止剤が挙げられる。特定の実施形態において、使用される油は、上述の従来のエクステンダー油として使われた油が挙げられる。

【0170】

ゴム組成物のすべての成分は、パンバリーミキサーまたはブラベンダーミキサーなどの標準的な混合装置、押出機、ニーダー、および二本ロールミルを用いて混合されることができる。一または複数の実施形態において、成分は2以上の段階で混合される。第1の段階（マスターバッチ混合段階とよばれることが多い）では、一般的にゴム成分と充填剤を含む、いわゆるマスターバッチが調製される。早期加硫（スコッチとしても知られている）を予防するために、マスターバッチから加硫剤を除外してもよい。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℃の吐出し温度で混合してよい。マスターバッチを調製したら、加硫剤を最終混合段階でマスターバッチに導入、混合してよい。最終混合段階は、一般的に早期加硫の可能性を低くするために比較的低温で

行われる。任意に、マスターバッチ混合段階と最終混合段階との間でリミルとも呼ばれる追加の混合段階を行うことができる。ゴム組成物に充填剤としてシリカが含まれる場合、一または複数のリミル段階が使用されることが多い。本発明の結合ポリマーを含む種々の成分は、これらのリミル中に添加することができる。

【0171】

特に、シリカ充填タイヤ配合物に適用できる混合方法および条件は、米国特許第5, 227, 425号、同第5, 719, 207号および同第5, 717, 022号、ならびに欧州特許第890, 606号に記述されており、これらすべてを参照によって本明細書に組み込む。一実施形態において、初期のマスターバッチは、本発明の結合ポリマーと、シリカカップリング剤およびシリカ遮蔽剤を実質的に含まないシリカとを含むことによって調製される。

10

【0172】

本発明の結合ポリマーから調製されるゴム組成物は、特に、トレッド、サブトレッド、サイドウォール、ボディプライスキム、ビーズ充填剤などのタイヤ部品を形成することに役立つ。好ましくは、本発明の結合ポリマーは、トレッドおよびサイドウォールの配合物で使用される。一または複数の実施形態において、これらのトレッドまたはサイドウォール配合物は、配合物中のゴムの全重量に基づく結合ポリマーの約10重量%から約100重量%、他の実施形態では約35重量%から約90重量%、および他の実施形態では約50重量%から約80重量%を含んでよい。

20

【0173】

該ゴム組成物がタイヤの製造で使用される場合、これらの組成物は、標準的なゴム成形技術、射出成形技術、および硬化技術を含む通常のタイヤ製造技術によってタイヤ部品に加工されることができる。一般的に、加硫は、成型型の加硫組成物を加熱することによってもたらされ、例えば、約140℃から約180℃まで加熱してよい。硬化または架橋ゴム組成物は、加硫物と呼ばれることもあり、通常、熱硬化性である3次元ポリマーネットワークを含む。充填剤および加工助剤などの他の成分は、架橋ネットワーク全体にわたり均等に分散することができる。空気式タイヤは、米国特許第5, 866, 171号、同第5, 876, 527号、同第5, 931, 211号、および同第5, 971, 046号に記述されているように製造することができる。これらの特許を参照によって本明細書に組み込む。

30

【0174】

本発明の実施を示すために、以下の実施例を調製して、試験した。しかし、実施例は本発明の範囲を限定すると見なされてはならない。請求項は、本発明を定義するのに役立つ。

【実施例】

【0175】

ヘキサン、ブタジエンおよびスチレンを蒸留によって精製し、次いで使用の前にLectrodryerを用いて乾燥した。すべての他の化合物は、購入した状態で使用した。重合反応器は、高粘度ポリマーセメントを混合することができる機械攪拌器（シャフトとブレード）を備えた25ガロンのステンレスシリンダーから成っていた。この重合反応器は、重合溶液の温度を制御するのに用いる水を含有するジャケットを備えていた。

40

【0176】

ポリマー試料のムーニー粘度 (ML_{1+4}) は、大型ローター付Monsanto社ムーニー粘度計を用いて、予熱時間1分間および実行時間4分間、100℃で測定した。ポリマー試料の数平均 (M_n) および重量平均 (M_w) の分子量を、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定した。ポリマーの微細構造は、溶媒として $CDCl_3$ を用いる 1H NMR分光分析法で測定した。

【0177】

いくつかの方法を用いて、耐コールドフロー性を測定した。第1の方法では、スコット試験機を使用して、直径40mm、高さ13.0mmのシリンダー形ポリマー試料をシリ

50

ンダー基部上に設置し、シリンダー上部に5000gの塊を30分間設置して、その時のシリンダー状試料の高さを測定した。第2の方法では、直径10mm、高さ12.5mmのシリンダー形ポリマー試料を調製して、重力コールドフロー試験を行った。このシリンダー試料をその円形基部上に設置して、28日間そのまま静置させ、その時のシリンダー状試料の高さを測定した。第3の方法では、ポリマー試料の上部に積み重ねたポリマーの貯蔵をシミュレーションするために、シリンダー形ポリマー試料上に設置した7つのポリマーシリンダーの重さと等しい重さで、この実験を28日間、繰り返して行った。

【0178】

配合試験のために、カーボンブラックを充填した配合物は、タイヤトレッドを製造するために従来使用されていたものに類似していた。ゴム配合物を従来の技術によってシート状に伸ばして硬化させた。未硬化化合物のムーニー粘度(ML_{1+4})をAlpha Technologies社の大型ローター付ムーニー粘度計を用いて、予熱時間1分間および実行時間4分間、130℃で測定した。破断張力(Tb)および破断伸び(Eb)をASTMD412によって測定した。加硫物のペイン効果データ($\Delta G'$)およびヒステリシスデータ($\tan \delta$)を、50℃、15Hzで0.1%から14.25%の歪み掃引で行った動的歪み掃引実験から得た。 $\Delta G'$ は、0.1%歪みでの G' と14.25%歪みでの G' との間の差である。

【0179】

一部の相互作用を通して、結合ゴム、充填剤に結合したゴムのパーセンテージの基準を室温でトルエンを用いる溶媒抽出で測定した。より詳しくは、各未硬化ゴム配合物の試験片を3日間トルエンに入れて置いた。溶媒を除去し、次いで残留物を乾燥して秤量した。次いで、結合ゴムのパーセンテージを下記の式によって決定した：

$$\% \text{結合ゴム} = (100(Wd - F)) / R$$

式中、 Wd は乾燥した残留物の重量であり、 F は充填剤と、元試料中のいずれの他の溶媒不溶物との重量であり、および R は元試料中のゴムの重量である。

【0180】

反応器を乾燥窒素蒸気で完全にパージし、次いでヘキサン4.82kg、ヘキサン溶液に溶かした34.0%スチレン1.56kg、およびヘキサン溶液に溶かした21.2%ブタジエン4.94kgと取り換えた。モノマー溶液をサーモスタットで温度を23℃に管理した後、ヘキサンに溶かした1.6Mn-ブチルリチウム($BuLi$)10.9mL、ヘキサンに溶かした3.0Mヘキサメチレンイミン4.94mL、ヘキサンに溶かした1.6M 2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン1.31mL、およびヘキサンに溶かした1.0M カリウム2-メチル-2-ブタノラート0.96mLを反応器に充填して重合を開始した。重合温度が60℃に達するまで、32℃の冷却水を使用しながら、反応器を加熱した。重合温度が62℃に達すると、冷却水の温度を21℃に下げ、重合温度が89℃に上昇するまで加熱を続けた。ピーク発熱に達してから10分後に、窒素でパージしておいた大きな密封型ビンにポリマーセメントを落とした。次いで、表1に記載の四塩化スズまたはトリル-2,4-ジイソシアネートとグリセロールの組み合わせでポリマーセメントを官能化した。具体的には、ポリマー試料1、3および4をジイソシアネートで処理し、次いで50℃で5分間、勢いよく振盪させた。次いで、グリセロールをポリマーセメントに添加して、その溶液を50℃で30分間、振盪させた。ジイソシアネート添加後に加えたグリセロールの量は、残留するすべてのイソシアネート官能基と反応させるのに必要なヒドロキシル基の最少量であった。ポリマー2の場合、ポリマーセメントを四塩化スズ($SnCl_4$)で処理し、次いで50℃で30分間、攪拌した。ポリマー試料1、2、3および4で官能化が完了した後、イソプロパノールに溶かした0.5M 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)3.0mLでポリマーセメントを処理した。 BHT -飽和イソプロパノール中で凝固させることでポリマーセメントからポリマーを単離し、続いてドラム乾燥によって溶媒を除去した。表1も、官能化ポリマーの各々の特徴を示す。

【0181】

【表 1】

表 1				
ポリマー試料	1	2	3	4
トリル-2,4-ジイソシアネート/Li	0/1	-	4/1	8/1
グリセロール/Li	-	-	2.3/1	5.0/1
SnCl ₄ /Li	-	0.19/1	-	-
塩基 ML ₁₊₄	19.8	19.8	19.8	19.8
結合 ML ₁₊₄	-	84.0	46.7	55.8
Mn (X10 ³ g/mol)	112	190	130	130
Mw (X10 ³ g/mol)	118	318	214	159
MWD	1.05	1.67	1.65	1.22
%カップリング	-	58	23	22
%全スチレン	25.8	25.8	25.8	25.8
%ブロック スチレン	9.4	9.4	9.4	9.4
%ブロック スチレン (Sty = 100%)	36.4	36.4	36.4	36.4
% 1,2	20.2	20.2	20.2	20.2
% 1,2 (ブタジエン = 100%)	27.2	27.2	27.2	27.2
% 1,4	54.0	54.0	54.0	54.0

【0182】

表1の各ポリマーの耐コールドフロー性を測定して、表2に報告する。ジイソシアネートおよびグリセロールと結合させたポリマー3および4は、非結合ポリマー1よりもコールドフローに対する抵抗性ははるかに高く、かつSnCl₄と結合したポリマー2のコールドフロー特性と類似していた。

【0183】

【表 2】

表 2				
ポリマー試料	1	2	3	4
コールドフロー - スコット試験機 (39 kPa, 25 °C, 30 分) 初期の高さ = 12.5 mm	5.4	11.4	9.2	9.8
コールドフロー - 重力 (0 kPa, 室温, 28 日間) 初期の高さ = 12.5 mm	4.5	13.1**	14.0**	13.2**
コールドフロー - 重力 (4 kPa, 室温, 28 日間) 初期の高さ = 12.5 mm	0.6	11.2	8.6	11.2
** ポリマー試料は、シリンダー形の型から一旦取り出して、広げた。				

10

【0184】

ポリマー試料1、2、3および4を用いて、表3に示すカーボンブラック充填ゴム配合物を使用して硬化ゴム試料を作製した。

20

【0185】

【表 3】

表 3	
マスターバッチ	ゴム 100 当たりの重量部 (phr)
ポリマー	100
カーボンブラック	50
油	300
ステアリン酸	2
ワックス混合物	2
抗酸化物	0.95
最終バッチ	ゴム 100 当たりの重量部 (phr)
マスターバッチ	164.95
硫黄および 促進剤	2.8
酸化亜鉛	2.5

30

【0186】

一旦配合、硬化した、ゴム試料の物理的性質を評価し、表4に示す。

40

【0187】

【表 4】

表 4				
ポリマー試料	1	2	3	4
160℃ 硬化レオメータ t ₉₀ % (min)	3.15	3.25	2.64	3.05
160℃ 硬化レオメータ MH-ML (kg-cm)	15.79	14.09	14.90	14.28
化合物 ML ₁₊₄ @ 130℃	45.0	68.4	64.6	69.5
300% モジュラス @ 23℃ (MPa)	14.137	15.378	15.767	15.269
引張破断応力 @ 23℃ (MPa)	32.337	19.748	21.246	24.825
破断伸び @ 23℃ (%)	383.55	306.56	300.13	330.11
tan δ [TS; 0℃; 10 Hz, 2%]	0.282	0.263	0.264	0.268
tan δ [SS; 60℃; 10 Hz, 5%]	0.120	0.109	0.108	0.115
G' (MPa) [SS; 50℃; 15 Hz, 5%]	2.24	2.17	2.20	2.37
Δ G' (MPa) [SS; 50℃; 15 Hz, 0.25%-14.25%]	0.59	0.59	0.56	0.77
結合ゴム (%)	30.09	41.65	39.06	42.93
*ジイソシアネート添加後に加えたグリセロールの量は、残留するすべてのイソシアネート官能基と反応させるのに必要な最少の量であった。				

10

【0188】

ジイソシアネートおよびグリセロールと結合させたポリマー 3 および 4 は、SnCl₄ と結合させたポリマー 2 と類似する化合物ムーニー (130℃でML₁₊₄) であった。すべてのポリマーを混合中に容易に処理した。ポリマー 2 と比較すると、ポリマー 3 および 4 は、同様の硬化時間、モジュラス値、引張破断応力、および破断伸びであった。ポリマー 3 および 4 と非結合ポリマー 1 を比較すると、ヒステリシス (tan δ) を測定する各種方法は、所望のヒステリシス低減を示した。同様に、この所望のヒステリシス低減はポリマー 2 に類似する。結論として、ジイソシアネートおよびグリセロールと結合したポリマーは、スズカップリング試薬と結合したポリマーと類似した配合特性を有していた。

20

【0189】

本発明の範囲および精神から逸脱しない種々の修正および変更は、当業者にとって明らかになる。本発明は、本明細書に記載の例示的な実施形態に正式に限定されるものではない。

30

フロントページの続き

(72)発明者 ホーガン テレンセ
アメリカ合衆国、オハイオ州44685、ユニオンタウン、キャッスルゲート ブールバード 4
393

(72)発明者 ハーゲンローザー ウィリアム
アメリカ合衆国、オハイオ州44313、アクロン、ドールチェスター ロード 195

審査官 藤代 亮

(56)参考文献 米国特許出願公開第2004/0230010 (US, A1)
特開2009-173926 (JP, A)
国際公開第2008/078814 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

・IPC

C08F 8/30

C08F 36/04

B60C 1/00