(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7541012号
(P7541012)

(45)発行日　令和6年8月27日(2024.8.27)

(24)登録日　令和6年8月19日(2024.8.19)

(51)国際特許分類

		FI		
C07F 7/10 (2006.01)		C07F	7/10	FCSP
C08F 36/22 (2006.01)		C08F	36/22	

請求項の数　53　（全37頁）

(21)出願番号　特願2021-542531(P2021-542531)
(86)(22)出願日　令和2年1月24日(2020.1.24)
(65)公表番号　特表2022-519481(P2022-519481A)
(43)公表日　令和4年3月24日(2022.3.24)
(86)国際出願番号　PCT/EP2020/051760
(87)国際公開番号　WO2020/152332
(87)国際公開日　令和2年7月30日(2020.7.30)
審査請求日　令和5年1月13日(2023.1.13)
(31)優先権主張番号　19153521.0
(32)優先日　平成31年1月24日(2019.1.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　515308903
シントス エス．アー．
ＳＹＮＴＨＯＳ Ｓ．Ａ．
ポーランド国 ＰＬ－３２－６００ オシフィエンチム ヘミクフ １
(73)特許権者　319007860
シントス ドボリ ７ スプウカ ズ オグラニザツィーノン オトゥポビエジャルノシチョン
ＳＹＮＴＨＯＳ ＤＷＯＲＹ ７ ＳＰＯＬＫＡ Ｚ ＯＧＲＡＮＩＣＺＯＮＡ ＯＤＰＯＷＩＥＤＺＩＡＬＮＯＳＣＩＡ
ポーランド国 ３２－６００ オシフィエンチム ウリツァ ヘミクフ １
(74)代理人　100105957

最終頁に続く

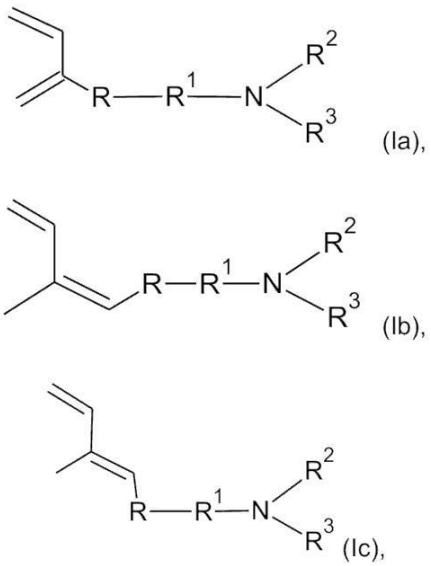
(54)【発明の名称】　ビスシリルアミノ官能化共役ジエン、それらの調製及びゴムの製造におけるそれらの使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される官能化共役ジエンを調製する方法であって、

10

20

【化１】



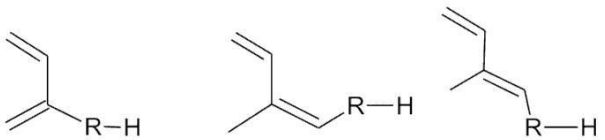
(Ia),

(Ib),

(Ic),

・Ｒは分岐した不飽和ヒドロカルビレン基であり、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の官能化共役ジエンが由来する式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）

【化２】



(IIa) (IIb) (IIc),

の化合物の群から選択される出発共役ジエンは、少なくとも１０個の炭素原子を有し、

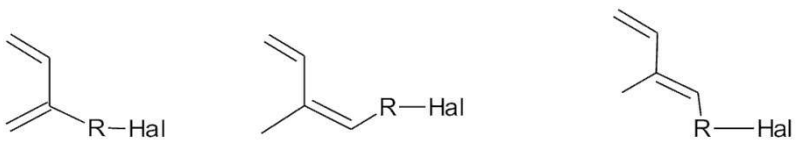
・Ｒ^{1}は単結合であり；

・Ｒ^{2}及びＲ^{3}は同じでも異なっていてもよく、Ｓｉ（Ｒ^{5}）$_{3}$を表し、ここで、各Ｒ^{5}は同じでも異なっていてもよく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表し；

前記方法は、

式（ＩＩＩａ）、（ＩＩＩｂ）、（ＩＩＩｃ）

【化３】



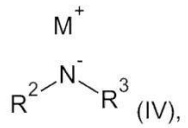
(IIIa) (IIIb) (IIIc),

式中、Ｈａｌは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子から選択される

の化合物の群から選択される共役ジエンハロゲン化物を、

式（ＩＶ）のアミド

【化４】



(IV),

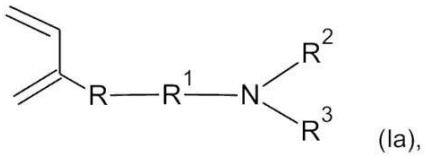
式中、Ｍはリチウム、ナトリウム、及びカリウムから選択されるアルカリ金属である

と反応させることを含む方法。

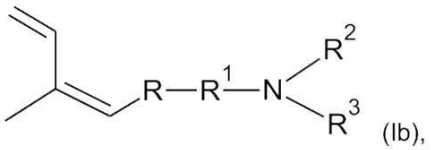
【請求項２】

式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される官能化共役ジエンであって、

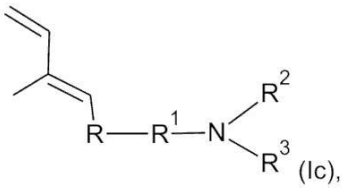
【化５】



(Ia),



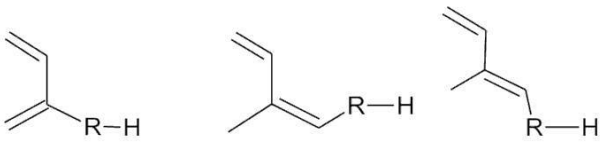
(Ib),



(Ic),

・Ｒは分岐した不飽和ヒドロカルビレン基であり、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の官能化共役ジエンが由来する式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）

【化６】



(IIa) (IIb) (IIc),

の化合物の群から選択される出発共役ジエンは、少なくとも１０個の炭素原子を有し、

・Ｒ^{1}は単結合であり；

・Ｒ^{2}及びＲ^{3}は同じでも異なっていてもよく、Ｓｉ（Ｒ^{5}）$_{3}$を表し、ここで、各Ｒ^{5}は同じでも異なっていてもよく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表す、官能化共役ジエン。

【請求項３】

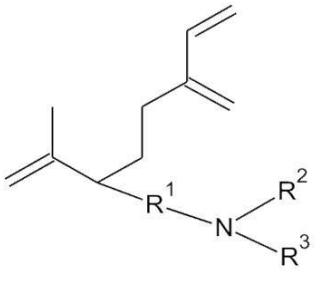
式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）の出発共役ジエンは、テルペン及び４，８－ジメチル－１，３，７－ノナトリエンから選択される、請求項２に記載の官能化共役ジエン。

【請求項４】

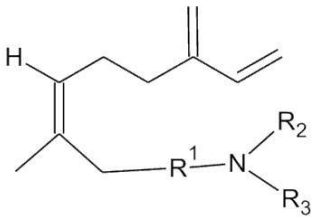
テルペンはミルセン及びオシメンから選択される、請求項３に記載の官能化共役ジエン。

【請求項５】

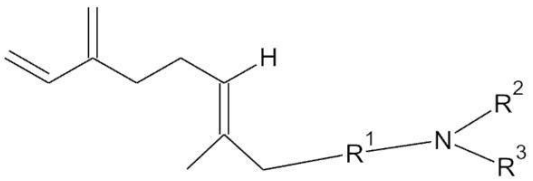
テルペンはα－ミルセン及びβ－ミルセンから選択されるミルセンである、請求項４に記載の官能化共役ジエン。
【請求項６】
式（Ｉａ１）、（Ｉｂ１）、又は（Ｉｃ１）のミルセン誘導体である、請求項３～５のいずれか一項に記載の官能化共役ジエン。
【化７】



(Ia1),



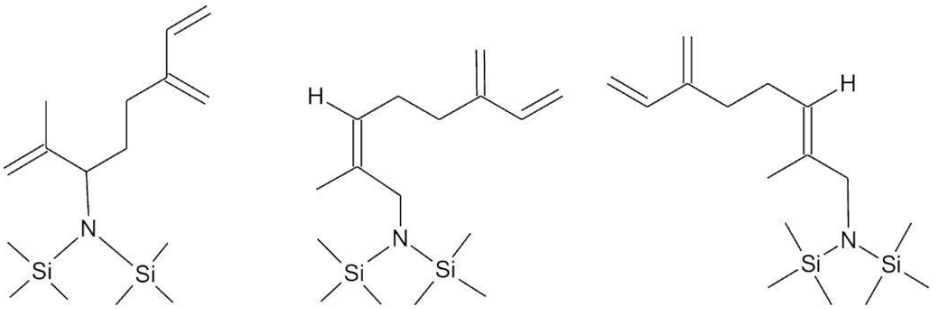
(Ib1),



(Ic1),

【請求項７】
R^2及びR^3は同じである、請求項２～６のいずれか一項に記載の官能化共役ジエン。
【請求項８】
各R^5は同じであり、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和ヒドロカルビル基を表す、請求項７に記載の官能化共役ジエン。
【請求項９】
各R^5は同じであり、線状又は分枝状のアルキル、アリール、又はアルカリル基を表す、請求項８に記載の官能化共役ジエン。
【請求項１０】
各R^5はCH_3である、請求項９に記載の官能化共役ジエン。
【請求項１１】
ミルセン誘導体が式（Ｉａ２）、（Ｉｂ２）、又は（Ｉｃ２）のものである、請求項８～１０のいずれか一項に記載の官能化共役ジエン。

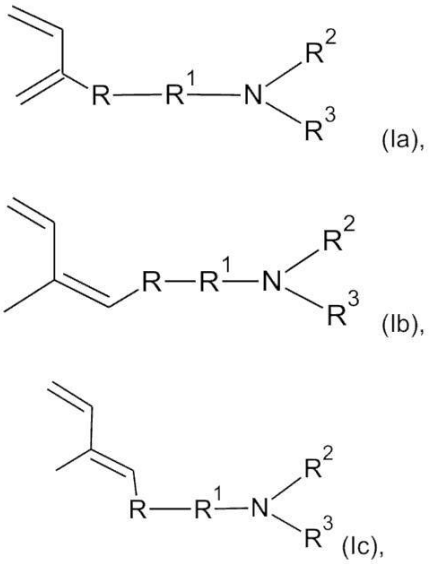
【化８】



(Ia2) (Ib2) (Ic2),

【請求項１２】
エラストマーコポリマーの製造における請求項２～１１のいずれか一項に記載の１つ以上の官能化共役ジエンの使用。
【請求項１３】
エラストマーコポリマーは、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエンに由来する１つ以上の単位に加えて、１つ以上の共役ジエンモノマーに由来する単位を含む、請求項１２に記載の使用。
【請求項１４】
共役ジエンモノマーは、１，３－ブタジエン及びイソプレンから選択される、請求項１３に記載の使用。
【請求項１５】
共役ジエンモノマーは１，３－ブタジエンである、請求項１４に記載の使用。
【請求項１６】
エラストマーコポリマーの製造はアニオン重合又は配位重合によるものである、請求項１２～１５のいずれか一項に記載の使用。
【請求項１７】
エラストマーコポリマーは、１つ以上のビニル芳香族モノマーに由来する単位をさらに含む、請求項１２～１６のいずれか一項に記載の使用。
【請求項１８】
ビニル芳香族モノマーは、スチレン、３－メチルスチレン、及びα－メチルスチレンから選択される、請求項１７に記載の使用。
【請求項１９】
ビニル芳香族モノマーはスチレンである、請求項１８に記載の使用。
【請求項２０】
式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエンに由来する単位の量は、エラストマーコポリマーの重量に基づいて、０．０５～５重量％の範囲である、請求項１２～１９のいずれか一項に記載の使用。
【請求項２１】
式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエンに由来する単位の量は、エラストマーコポリマーの重量に基づいて、０．１～１．５重量％の範囲である、請求項２０に記載の使用。
【請求項２２】
式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される官能化共役ジエンのアルカリ金属塩誘導体の使用であって、

【化９】



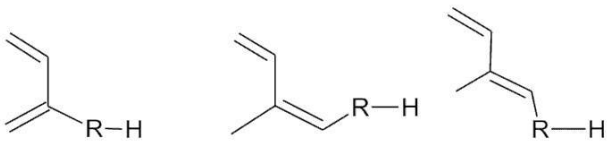
(Ia),

(Ib),

(Ic),

・Ｒは分岐した不飽和ヒドロカルビレン基であり、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の官能化共役ジエンが由来する式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）

【化１０】



(IIa) (IIb) (IIc),

の化合物の群から選択される出発共役ジエンは、少なくとも１０個の炭素原子を有し、

・Ｒ^{1}は単結合であり；

・Ｒ^{2}及びＲ^{3}は同じでも異なっていてもよく、Ｓｉ（Ｒ^{5}）$_{3}$を表し、ここで、各Ｒ^{5}は同じでも異なっていてもよく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表し；

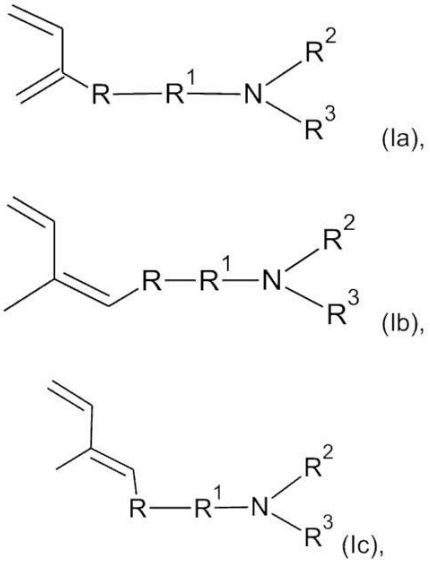
１つ以上の共役ジエンモノマー、任意選択で１つ以上のビニル芳香族モノマー、及び任意選択で、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエンのアニオン共重合の開始剤としての、前記アルカリ金属塩誘導体の使用。

【請求項２３】

カップリングコポリマー及び末端修飾コポリマーを含むコポリマー成分の製造方法であって、以下の工程：

（１）開始剤成分を提供する工程であって、前記開始剤成分は、任意選択で式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）

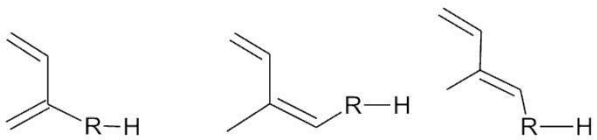
【化１１】



式中、

・Ｒは分岐した不飽和ヒドロカルビレン基であり、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の官能化共役ジエンが由来する式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）

【化１２】



の化合物の群から選択される出発共役ジエンは、少なくとも１０個の炭素原子を有し、

・Ｒ^{1}は単結合であり；

・Ｒ^{2}及びＲ^{3}は同じでも異なっていてもよく、Ｓｉ（Ｒ^{5}）$_{3}$を表し、ここで、各Ｒ^{5}は同じでも異なっていてもよく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表す

の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエンの１つ以上のアルカリ金属塩誘導体を含み、アルカリ金属はリチウム、ナトリウム、及びカリウムから選択される、開始剤成分を提供する工程、

（２）

ｉ）任意選択で式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエン、

ｉｉ）１つ以上の共役ジエンモノマー、及び

ｉｉｉ）任意選択で１つ以上のビニル芳香族モノマー

を含むモノマー成分を、開始剤成分と接触させてアニオン共重合を開始する工程；

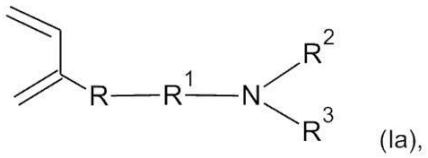
（３）共重合を継続してコポリマーを得る工程；

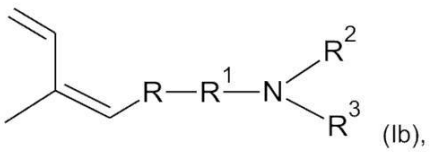
（４）任意選択で、１つ以上の官能化モノマーの存在下でコポリマーの共重合を継続して、官能化コポリマーを得る工程；

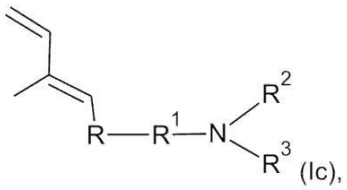
（５）工程（３）のコポリマーの一部又は工程（４）の官能化コポリマーの一部を１つ以上のカップリング剤とカップリングさせて、カップリングコポリマーを得る工程；

（６）工程（３）のコポリマーの一部又は工程（４）の官能化コポリマーの一部を１つ

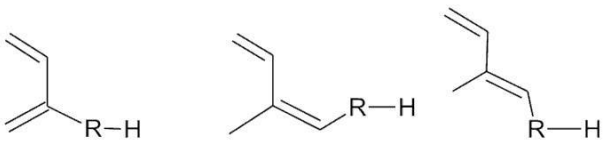
以上の末端修飾剤で末端修飾して、末端修飾コポリマーを得る工程；
（７）任意選択で、工程（３）のコポリマー、又は工程（４）の官能化コポリマー、又は工程（５）のカップリングコポリマー、又は工程（６）の末端修飾コポリマーの重合後修飾であって、
ａ．開始剤成分で再開始してアニオン共重合を開始すること、及び
ｂ．１つ以上の官能化モノマーの存在下で共重合を継続して、官能化側基を有するコポリマーを得ること
による重合後修飾
を含み、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される官能化共役ジエンは、工程（１）及び（２）の少なくとも一方で使用される方法。
【請求項２４】
エラストマーコポリマーを製造する方法であって、
ｉ）式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）
【化１３】


(Ia),


(Ib),

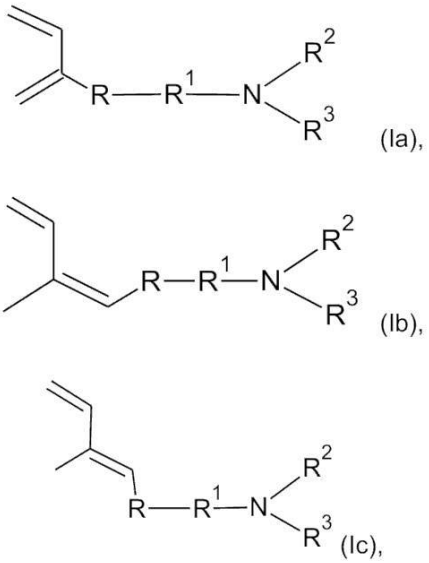

(Ic),

式中、
・Ｒは分岐した不飽和ヒドロカルビレン基であり、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の官能化共役ジエンが由来する式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）
【化１４】

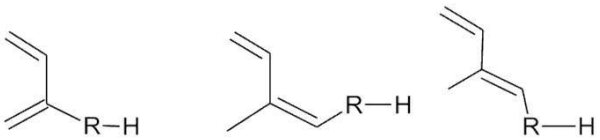

(IIa) (IIb) (IIc),

の化合物の群から選択される出発共役ジエンは、少なくとも１０個の炭素原子を有し、
・R^1は単結合であり；
・R^2及びR^3は同じでも異なっていてもよく、$Si(R^5)_3$を表し、ここで、各R^5は同じでも異なっていてもよく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表す
の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエン、
ｉｉ）１つ以上の共役ジエンモノマー、及び

ｉｉｉ）任意選択で１つ以上のビニル芳香族モノマー
を、アニオン重合条件に供することを含む、方法。
【請求項２５】
エラストマーコポリマーを製造する方法であって、
ｉ）式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）
【化１５】



式中、
・Ｒは分岐した不飽和ヒドロカルビレン基であり、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の官能化共役ジエンが由来する式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）
【化１６】



の化合物の群から選択される出発共役ジエンは、少なくとも１０個の炭素原子を有し、
・R^1は単結合であり；
・R^2及びR^3は同じでも異なっていてもよく、$Si(R^5)_3$を表し、ここで、各R^5は同じでも異なっていてもよく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表す
の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエン、及び
ｉｉ）１つ以上の共役ジエンモノマー
を、チーグラー・ナッタ重合条件に供することを含む方法。
【請求項２６】
チーグラー・ナッタ重合条件は、１）金属塩化物及び２）助触媒を含む触媒系を含む、請求項２５に記載の方法。
【請求項２７】
チーグラー・ナッタ重合条件は、１）非ハロゲン化金属化合物、２）助触媒、及び３）ハロゲン化物供与体化合物を含む触媒系を含む、請求項２５に記載の方法。
【請求項２８】

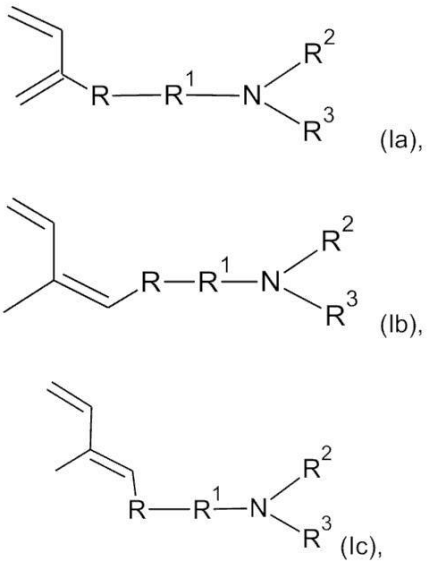
非ハロゲン化金属化合物１）は、ネオジムカルボキシラート、ネオジムアルコラート、ネオジムホスファート、ネオジムホスホナート、ネオジムアリル化合物、ネオジムシクロペンタジエニル錯体、ネオジムアミド、及びネオジムアセチルアセトナートから選択される１つ以上のＮｄ化合物である、請求項２７に記載の方法。

【請求項２９】

以下に由来する繰り返し単位：

Ａ）コポリマーの０．０５重量％～５重量％の、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）

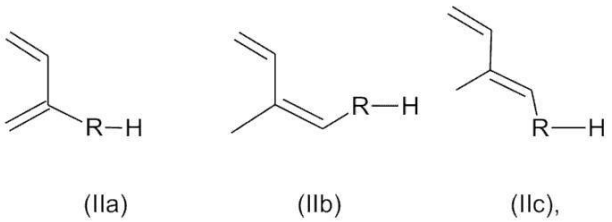
【化１７】



式中、

・Ｒは分岐した不飽和ヒドロカルビレン基であり、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の官能化共役ジエンが由来する式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）

【化１８】



の化合物の群から選択される出発共役ジエンは、少なくとも１０個の炭素原子を有し、

・R^1は単結合であり；

・R^2及びR^3は同じでも異なっていてもよく、$Si(R^5)_3$を表し、ここで、各R^5は同じでも異なっていてもよく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表す

の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエン；

Ｂ）コポリマーの４５重量％～９９．９５重量％の、１つ以上の共役ジエンモノマー；

Ｃ）コポリマーの０重量％～５０重量％の、１つ以上のビニル芳香族モノマー

を含むエラストマーコポリマー。

【請求項３０】

Ｂ）共役ジエンモノマーの量は、コポリマーの５０～９２重量％である、請求項２９に記載のエラストマーコポリマー。

【請求項３１】

Ｂ）共役ジエンモノマーの量は、コポリマーの６５～８０重量％である、請求項３０に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項３２】
ビニル芳香族モノマーは、スチレン、１－ビニルナフタレン、３－メチルスチレン、３，５－ジエチルスチレン、４－プロピルスチレン、２，４，６－トリメチルスチレン、４－ドデシルスチレン、３－メチル－５－ｎ－ヘキシルスチレン、４－フェニルスチレン、２－エチル－４－ベンジルスチレン、３，５－ジフェニルスチレン、２，３，４，５－テトラエチルスチレン、３－エチル－１－ビニルナフタレン、６－イソプロピル－１－ビニルナフタレン、６－シクロヘキシル－１－ビニルナフタレン、７－ドデシル－２－ビニルナフタレン、及びα－メチルスチレンから選択される、請求項２９～３１のいずれか一項に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項３３】
ビニル芳香族モノマーはスチレンである、請求項３２に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項３４】
Ｃ）ビニル芳香族モノマーの量は、コポリマーの８～４５重量％である、請求項２９～３３のいずれか一項に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項３５】
Ｃ）ビニル芳香族モノマーの量は、コポリマーの２０～３５重量％である、請求項３４に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項３６】
エラストマーコポリマーは、１重量％未満のＣ）ビニル芳香族モノマーを含み、Ｂ）共役ジエンモノマーの量は、コポリマーの９５～９９．９５重量％である、請求項２９に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項３７】
Ｂ）共役ジエンモノマーの量は、コポリマーの９９．０～９９．４重量％である、請求項３６に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項３８】
共役ジエンモノマーは、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ペンタジエン、２－フェニル－１，３－ブタジエン、及び４，５－ジエチル－１，３－オクタジエンから選択される、請求項２９～３７のいずれか一項に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項３９】
共役ジエンモノマーは、１，３－ブタジエン及びイソプレンから選択される、請求項３８に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項４０】
共役ジエンモノマーは１，３－ブタジエンである、請求項３９に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項４１】
前記コポリマーは線状構造を有する単位を含む、請求項２９～４０のいずれか一項に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項４２】
前記コポリマーは分岐構造を有する単位を含む、請求項２９～４１のいずれか一項に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項４３】
前記コポリマーは、星型構造を有し、アニオン重合条件において金属で終端しているリビング線形コポリマーと１つ以上のカップリング剤との反応によって生成される単位を含む、請求項２９～４２のいずれか一項に記載のエラストマーコポリマー。
【請求項４４】
１つ以上の加硫剤の存在下で請求項２９～４３のいずれか一項に記載のエラストマーコポ

リマーを加硫することを含む、ゴムを製造する方法。
【請求項４５】
加硫された請求項２９～４３のいずれか一項に記載のエラストマーコポリマーを含むゴム。
【請求項４６】
請求項４５に記載のゴムを含むｘ）ゴム成分を含むゴム組成物。
【請求項４７】
シリカ及びカーボンブラックからなる群から選択される１つ以上のフィラーをさらに含む、請求項４６に記載のゴム組成物。
【請求項４８】
前記ゴム組成物はｙ）シリカ及びカーボンブラックの両方を含む、請求項４７に記載のゴム組成物。
【請求項４９】
フィラー成分ｙ）の量は、ゴム成分ｘ）の１００質量部に対して１０～１５０質量部（ｐｈｒ）である、請求項４６～４８のいずれか一項に記載のゴム組成物。
【請求項５０】
フィラー成分ｙ）の量は３０～１３０ｐｈｒである、請求項４９に記載のゴム組成物。
【請求項５１】
ゴム成分ｘ）は、１つ以上のさらなるゴム状ポリマーを含む、請求項４６～５０のいずれか一項に記載のゴム組成物。
【請求項５２】
請求項５１に記載のゴム組成物を含むタイヤ構成要素。
【請求項５３】
請求項５２に記載のタイヤ構成要素を含むタイヤ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ビスシリルアミノ官能化共役ジエン、それらの調製、及びゴムの製造におけるそれらの使用に関する。さらに、本発明は、ゴム及びゴム組成物、ならびにそれらから製造されるタイヤに関する。
【背景技術】
【０００２】
合成ゴムの製造に使用できる様々な共役ジエンモノマーが知られている。しかしながら、当技術分野では、有利な重合プロセスで使用でき、又は共役ジエンモノマーから製造されたゴムに有利な特性を与える、さらなる共役ジエンモノマーが必要である。
【０００３】
特許文献１は、共役ジエンモノマーの重合においてモノマーを修飾するのに有用なアミノシラン官能化ジエン化合物を、任意選択で芳香族ビニルモノマーと共に使用して、タイヤなどのゴム製品に使用可能なポリマー、特にエラストマーポリマーを製造することを教示している。
【０００４】
特許文献２及び特許文献３は、アミノシリル官能化スチレン及びそれらの調製方法、ならびにそれらのコポリマーの調製におけるスチレン誘導体の使用を開示している。
特許文献４は、ゴムの製造におけるビニルシランの使用を教示している。特許文献５は、共役ジエンに由来する共役ジエンポリマー、モノマー単位V^1-S^1、及びモノマー単位V^2-A^2を教示しており、ここで、V^1及びV^2はそれぞれ、重合可能な炭素－炭素二重結合を含むヒドロカルビル基を表し、S^1は置換シリルを表し、Ａ２はアミノ基又は窒素含有複素環基である。
【０００５】
非特許文献１は、チーグラー・ナッタ条件下での硫黄及び窒素で官能化されたアルキルジエンの挙動について報告している。

非特許文献２は、ミルセンベースのモノマーを開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】欧州特許出願公開第３１５９３４６号明細書

【文献】国際公開第２０１６／１６２４７３号

【文献】国際公開第２０１６／１６２５２８号

【文献】欧州特許出願公開第３０６４５４６号明細書

【文献】欧州特許出願公開第２８５７４４６号明細書

【非特許文献】

【０００７】

【文献】Ｌｅｉｃｈｔ ｅｔ ａｌ．，ＪＡＣＳ ２０１７，１３９，６８２３－６８２６

【文献】Ｔａｖｔｏｒｋｉｎ ｅｔ ａｌ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ，Ｓｅｒｉｅｓ Ｂ ２０１８，第６０巻、第６号、６９９－７０７頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明の目的は、合成ゴムの製造のための共役ジエンモノマーを提供することであった。これらの共役ジエンモノマーは、簡単に入手できる出発物質に基づいている必要があり、単純な合成経路を介して入手できる必要がある。さらに、共役ジエンモノマーは、普遍的に適用可能である必要があり、すなわち、様々な異なる重合プロセスにおいて適用可能であり、ゴム、ゴム組成物、及びそれから製造されるタイヤに有利な特性を付与すべきものである。

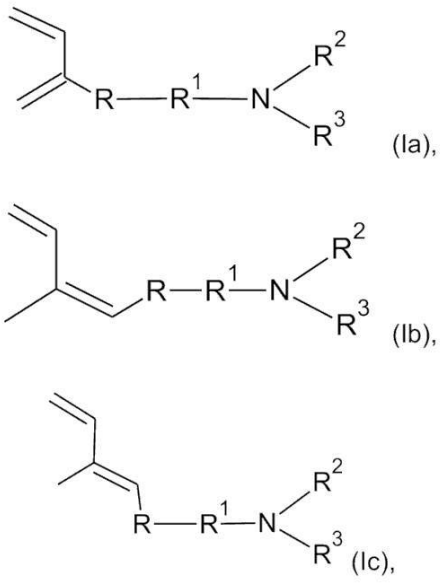
【課題を解決するための手段】

【０００９】

驚くべきことに、本発明によれば、この目的は、ビスシリルアミノ官能化を有する特定の共役ジエンの使用によって解決されることが見出された。本発明の官能化共役ジエンは、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される。

【００１０】

【化１】



【００１１】

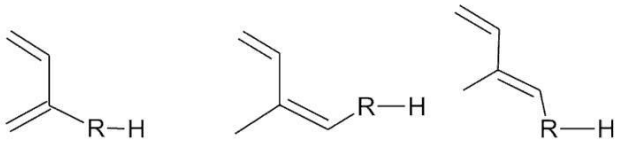
ここで、

・Ｒは分岐した不飽和ヒドロカルビレン基であり、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の

官能化共役ジエンが由来する式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）

【００１２】

【化２】



(IIa) (IIb) (IIc),

【００１３】

の化合物の群から選択される出発共役ジエンは、少なくとも１０個の炭素原子を有し、

・R^1は、

ｉ）単結合、

ｉｉ）酸素原子、硫黄原子、及びNR^4基のうちの１つ以上；及び

ｉｉｉ）酸素原子、硫黄原子、及びNR^4基から選択される１つ以上を任意に含むオルガニレン基

から選択され；

・R^2及びR^3は同じでも異なっていてもよく、$Si(R^5)_3$を表し、ここで、各R^5は同じでも異なっていてもよく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表し；

・R^4は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表す。

【００１４】

これらの官能化共役ジエンは、好ましくは、エラストマーコポリマーの製造におけるコモノマーとして使用される。これに代えて、又はこれに加えて、これらは、好ましくは、重合開始剤の調製に使用される。本発明の官能化共役ジエンが、開始剤及び／又はコモノマーとしてエラストマーコポリマーに組み込まれる場合、追加の官能化コモノマーの組み込み、及び／又はオメガ官能化を低減することができ、又は完全に省くことができる。

【００１５】

本発明の官能化共役ジエンは、例えば、溶液スチレンブタジエンゴム（Ｓ－ＳＢＲ）及びチーグラー・ナッタ触媒（ネオジムなど）で触媒されたブタジエンゴム（Ｎｄ－ＢＲ）の製造に使用すると、ポリマーとフィラーとの相互作用を高めてポリマーマトリックス内のフィラーの分散を向上させることで、タイヤトレッドコンパウンドの動的及び機械的特性の向上を助ける。本発明の官能化共役ジエンは、簡単な合成方法によって、容易に入手可能な出発物質から合成することができる。これは、出発物質としてクロロプレンを使用する合成方法に依存する特許文献１の教示とは対照的である。しかしながら、クロロプレンは揮発性が高く可燃性の化学物質である。非特許文献１の官能化アルキルジエンとは対照的に、本発明の官能化共役ジエンは、基Ｒに二重結合などの不飽和を有し、この不飽和は加硫段階で重要な役割を果たすことができ、より良い適用結果（特により良い機械的特性）をもたらすことができる。また、非特許文献２に開示されているミルセンベースのモノマーとは対照的に、本発明の官能化共役ジエンは、シリル基（R^2、R^3）があることにより、シリカとの改善された相互作用を示す。

【００１６】

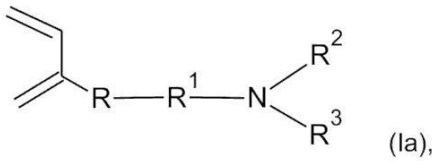
第１の態様では、本発明は、官能化共役ジエンの調製方法に関する。

第２の態様では、本発明は、官能化共役ジエンに関する。

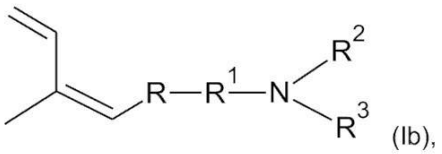
第３の態様では、本発明は、エラストマーコポリマーの製造における官能化共役ジエンの使用に関する。

【００１７】

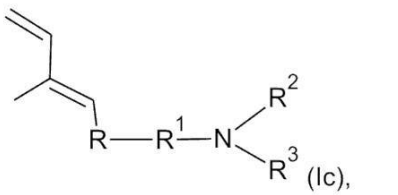
第４の態様では、本発明は、カップリングコポリマー及び末端修飾コポリマーを含むコポリマー成分の製造方法に関する。
第５の態様では、本発明は、アニオン重合条件を含むエラストマーコポリマーを製造するための方法に関する。
【００１８】
第６の態様では、本発明は、チーグラー・ナッタ重合条件を含むエラストマーコポリマーを製造するための方法に関する。
第７の態様では、本発明はエラストマーコポリマーに関する。
【００１９】
第８の態様では、本発明は、ゴムを製造するための方法に関する。
第９の態様では、本発明はゴムに関する。
第１０の態様では、本発明はゴム組成物に関する。
【００２０】
第１１の態様では、本発明はタイヤ構成要素に関する。
最後に、第１２の態様では、本発明はタイヤに関する。
【発明を実施するための形態】
【００２１】
本発明の詳細な説明
第１の態様において、本発明は、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される官能化共役ジエンの調製方法に関する。
【００２２】
【化３】



(Ia),



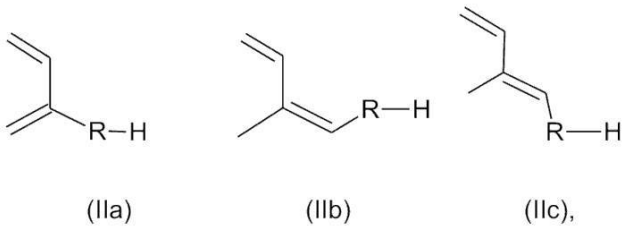
(Ib),



(Ic),

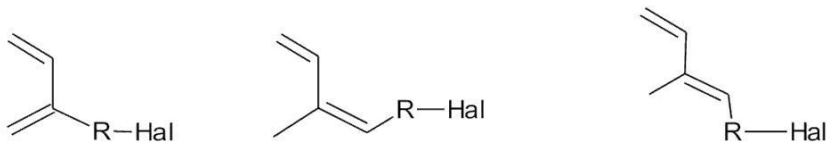
【００２３】
ここで、
・Ｒは分岐した不飽和ヒドロカルビレン基であり、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の官能化共役ジエンが由来する式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）
【００２４】

【化４】



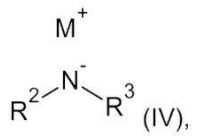
(IIa) (IIb) (IIc),

【００２５】
の化合物の群から選択される出発共役ジエンは、少なくとも１０個の炭素原子を有し、
・Ｒ^{1}は、
ｉ）単結合、
ｉｉ）酸素原子、硫黄原子、及びＮＲ^{4}基のうちの１つ以上；及び
ｉｉｉ）酸素原子、硫黄原子、及びＮＲ^{4}基から選択される１つ以上を任意に含むオルガニレン基
から選択され；
・Ｒ^{2}及びＲ^{3}は同じでも異なっていてもよく、Ｓｉ（Ｒ^{5}）$_{3}$を表し、ここで、各Ｒ^{5}は同じでも異なっていてもよく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表し；
・Ｒ^{4}は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表し；
上記方法は、
式（ＩＩＩａ）、（ＩＩＩｂ）、（ＩＩＩｃ）
【００２６】
【化５】



(IIIa) (IIIb) (IIIc),

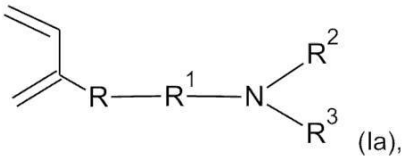
【００２７】
式中、Ｈａｌは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子から選択され、Ｈａｌは、好ましくは塩素原子である
の化合物の群から選択される共役ジエンハロゲン化物を、
式（ＩＶ）のアミド
【００２８】
【化６】

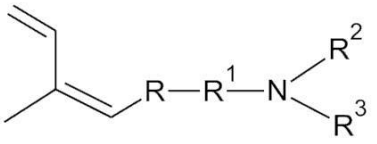


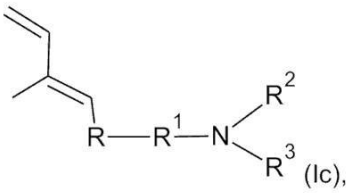
(IV),

【００２９】
式中、Ｍはリチウム、ナトリウム、及びカリウムから選択されるアルカリ金属であり、

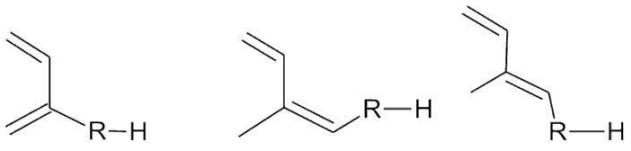
Ｍは好ましくはナトリウムである
と反応させることを含む。
【００３０】
Ｙ^{1}が塩素原子である式（ＩＩＩａ）、（ＩＩＩｂ）、（ＩＩＩｃ）の共役ジエンハロゲン化物中間体の調製は、トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸のアルカリ金属塩、又はそれらの混合物を含む塩素化剤を使用して行うことができる。式（ＩＩＩａ）、（ＩＩＩｂ）、（ＩＩＩｃ）のこの共役ジエン塩化物中間体の合成に関するさらなる詳細は、国際公開第２０１９／０３００５９号に記載されており、この文献は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。
【００３１】
本発明の第２の態様の官能化共役ジエンは、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択され、
【００３２】
【化７】


(Ia),


(Ib),


(Ic),

【００３３】
ここで、
・Ｒは分岐した不飽和ヒドロカルビレン基であり、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の官能化共役ジエンが由来する式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）
【００３４】
【化８】


(IIa) (IIb) (IIc),

【００３５】
の化合物の群から選択される出発共役ジエンは、少なくとも１０個の炭素原子を有し、
・Ｒ^{1}は、
ｉ）単結合、
ｉｉ）酸素原子、硫黄原子、及びＮＲ^{4}基のうちの１つ以上；及び

ｉｉｉ）酸素原子、硫黄原子、及びＮＲ^{4}基から選択される１つ以上を任意に含むオルガニレン基
から選択され；
・Ｒ^{2}及びＲ^{3}は同じでも異なっていてもよく、Ｓｉ（Ｒ^{5}）$_{3}$を表し、ここで、各Ｒ^{5}は同じでも異なっていてもよく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表し；
・Ｒ^{4}は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表す。

【００３６】

本発明の説明において、オルガニル基は、官能基の種類に関係なく、炭素原子に１つの自由原子価を有する任意の有機置換基である。好ましくは、オルガニル基は、１～１０個の炭素原子、及び任意選択で、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子、及び該当する場合はケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を含む。又は、オルガニル基は、アリール、ヘテロアリール又はアラルキル基の場合、６～１０個の炭素原子、及び任意選択で、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子、及び該当する場合はケイ素から選択される１つ以上のヘテロ原子を含む。

【００３７】

また、オルガニレン基は、官能基の種類に関係なく、１つの炭素原子に２つの自由原子価、又はその２つの炭素原子のそれぞれに１つの自由原子価を有する任意の有機置換基である。好ましくは、オルガニレン基は、１～１０個の炭素原子、及び任意選択で、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子、及び該当する場合はケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を含む。又は、オルガニレン基は、アリーレン、ヘテロアリーレン又はアルキレン基の場合、６～１０個の炭素原子、及び任意選択で、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子、及び該当する場合はケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を含む。

【００３８】

好ましくは、本発明の官能化共役ジエンのＲ^{1}は、ｉ）単結合である。

本発明によれば、Ｒは分岐した不飽和ヒドロカルビレン基である。より好ましくは、式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）の出発共役ジエンは、テルペン及び４，８－ジメチル－１，３，７－ノナトリエンから選択される。特に、テルペンはミルセン及びオシメンから選択される。例えば、テルペンは、α－ミルセン及びβ－ミルセンから選択されるミルセンである。

【００３９】

式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の官能化共役ジエンを調製するための式（ＩＩａ）、（ＩＩｂ）、（ＩＩｃ）のテルペン出発物質は、モノテルペン、セスキテルペン、及びジテルペンから選択されることが好ましい。好ましくは、テルペンは、ミルセン又はオシメンなどのモノテルペンである。特に、第１の態様による方法のためのミルセン出発物質は、α－ミルセン及びβ－ミルセンから選択され、最も好ましくは、ミルセンはβ－ミルセンである。

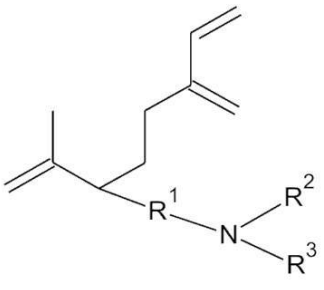
【００４０】

モノテルペンはイソプレノイド前駆体の二量体であり、ミルセンは多くのテルペンに関係する前駆体であるため、最も重要なものの１つである。ミルセンは、非常に活性なジエン構造を有するモノテルペンである。これは様々な工業プロセスで使用される。例えば、メントール、ゲラニオール、ネロール、及びリナロールなどの香料の技術的合成は、通常、ミルセンから始まる。また、ミルセンは比較的安価で環境に優しい出発物質である。

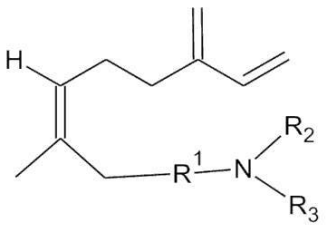
【００４１】

出発共役ジエンの例は、次のモノテルペンである：ミルセン、又は３，７－ジメチル－１，３，７－オクタトリエン（（Ｅ）－α－オシメン）、（Ｚ）－３，７－ジメチル－１，３，６－オクタトリエン（（Ｚ）－β－オシメン）、（Ｅ）－３，７－ジメチル－１，３，６－オクタトリエン（（Ｅ）－β－オシメン）、又は２，６－ジメチル－２，４，６－オクタトリエン（アロオシメン）。

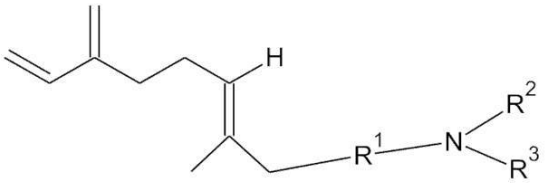
【００４２】
あるいは、４，８－ジメチル－１，３，７－ノナトリエンを出発共役ジエンとして使用する。例えば、そして最も好ましいのは、本発明の官能化共役ジエンは、式（Ｉａ１）、（Ｉｂ１）、又は（Ｉｃ１）のミルセン誘導体である。
【００４３】
【化９】



(Ia1),



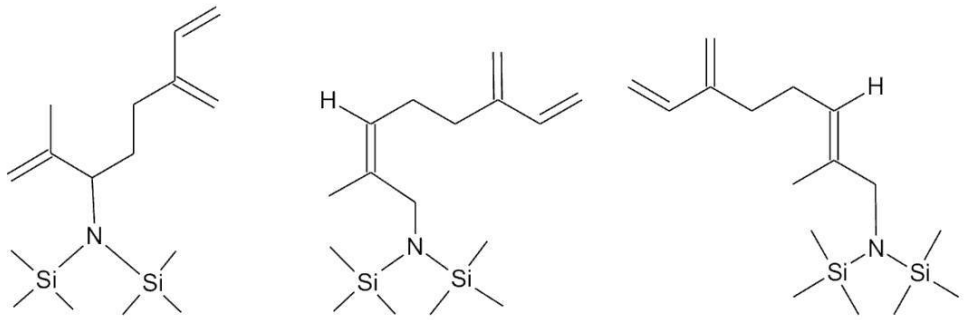
(Ib1),



(Ic1),

【００４４】
好ましい実施形態では、R^2及びR^3は同じであり、それぞれの基Ｓｉ（R^5）$_3$の各R^5は同じでも異なっていてもよく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びケイ素原子から選択される１つ以上のヘテロ原子を任意に含むオルガニル基を表す。より好ましくは、それぞれの基Ｓｉ（R^5）$_3$の各R^5は同じであり、線状又は分枝状の、飽和又は不飽和ヒドロカルビル基を表し、最も好ましくは、各R^5は同じであり、線状又は分枝状のアルキル、アリール、又はアルカリル基を表し、特に、各R^5は同じであり、CH_3又はC_6H_5を表す。各R^5がCH_3であること、すなわちR^2及びR^3がそれぞれ$SiMe_3$であることが最も好ましい。
【００４５】
結果として、本発明によるミルセン誘導体は、最も好ましくは、式（Ｉａ２）、（Ｉｂ２）、又は（Ｉｃ２）のものである。
【００４６】

【化１０】



(Ia2) (Ib2) (Ic2)

【００４７】
第３の態様では、本発明は、エラストマーコポリマーの製造における第２の態様の１つ以上の官能化共役ジエンの使用に関する。
エラストマーコポリマーは、好ましくは、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエンに由来する１つ以上の単位に加えて、１つ以上の共役ジエンモノマーに由来する単位を含む。
【００４８】
本発明の第３の態様によるエラストマーコポリマーの製造に使用される共役ジエンモノマーは、好ましくは、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ペンタジエン、２－フェニル－１，３－ブタジエン、及び４，５－ジエチル－１，３－オクタジエンから選択される。より好ましくは、共役ジエンモノマーは、１，３－ブタジエン及びイソプレンから選択され、特に、共役ジエンモノマーは、１，３－ブタジエンである。
【００４９】
好ましくは、第３の態様による使用は、１）アニオン重合又は２）配位重合によるエラストマーコポリマーの製造における使用である。
エラストマーコポリマーは、１つ以上のビニル芳香族モノマーに由来する単位をさらに含むことが好ましい。ビニル芳香族モノマーは、好ましくは、スチレン、１－ビニルナフタレン、３－メチルスチレン、３，５－ジエチルスチレン、４－プロピルスチレン、２，４，６－トリメチルスチレン、４－ドデシルスチレン、３－メチル－５－ｎ－ヘキシルスチレン、４－フェニルスチレン、２－エチル－４－ベンジルスチレン、３，５－ジフェニルスチレン、２，３，４，５－テトラエチルスチレン、３－エチル－１－ビニルナフタレン、６－イソプロピル－１－ビニルナフタレン、６－シクロヘキシル－１－ビニルナフタレン、７－ドデシル－２－ビニルナフタレン、及びα－メチルスチレンから選択される。より好ましくは、ビニル芳香族モノマーは、スチレン、３－メチルスチレン、及びα－メチルスチレンから選択される。特に、ビニル芳香族モノマーはスチレンである。
【００５０】
本発明によれば、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエンに由来する単位の量は、それぞれエラストマーコポリマーの重量に基づいて、好ましくは０．０５～５重量％の範囲、より好ましくは０．１～１．５重量％の範囲、最も好ましくは０．２～０．８重量％の範囲、例えば、０．２～０．６重量％の範囲、例えば、約０．５重量％などである。
【００５１】
第３の態様による使用は、１つ以上の共役ジエンモノマー、任意選択で１つ以上のビニル芳香族モノマー、及び任意選択で、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から

選択される１つ以上の官能化共役ジエンのアニオン共重合の開始剤としての、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される官能化共役ジエンのアルカリ金属塩誘導体の使用であり得る。

【００５２】

第４の態様では、本発明は、カップリングコポリマー及び末端修飾コポリマーを含むコポリマー成分の製造方法に関する。この方法は以下の工程を含む：

（１）開始剤成分を提供する工程であって、前記開始剤成分は、任意選択で式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエンの１つ以上のアルカリ金属塩誘導体を含む、開始剤成分を提供する工程、

（２）

ｉ）任意選択で式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエン、

ｉｉ）１つ以上の共役ジエンモノマー、及び

ｉｉｉ）任意選択で１つ以上のビニル芳香族モノマー

を含むモノマー成分を、開始剤成分と接触させてアニオン共重合を開始する工程；

（３）共重合を継続してコポリマーを得る工程；

（４）任意選択で、１つ以上の官能化モノマーの存在下でコポリマーの共重合を継続して、官能化コポリマーを得る工程；

（５）任意選択で、工程（３）のコポリマーの一部又は工程（４）の官能化コポリマーの一部を１つ以上のカップリング剤とカップリングさせて、カップリングコポリマーを得る工程；

（６）任意選択で、工程（３）のコポリマーの一部又は工程（４）の官能化コポリマーの一部を１つ以上の末端修飾剤で末端修飾して、末端修飾コポリマーを得る工程；

（７）任意選択で、工程（３）のコポリマー、又は工程（４）の官能化コポリマー、又は工程（５）のカップリングコポリマー、又は工程（６）の末端修飾コポリマーの重合後修飾であって、

ａ．開始剤成分で再開始してアニオン共重合を開始すること、及び

ｂ．１つ以上の官能化モノマー、好ましくは式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエンの存在下で共重合を継続して、官能化側基を有するコポリマーを得ること

による重合後修飾。

【００５３】

式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される官能化共役ジエンは、工程（１）及び（２）の少なくとも一方で使用される。

第５の態様において、本発明はエラストマーコポリマーを製造するための方法に関し、この方法は、

ｉ）式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエン、

ｉｉ）１つ以上の共役ジエンモノマー、及び

ｉｉｉ）任意選択で１つ以上のビニル芳香族モノマー

を、アニオン重合条件に供することを含む。好ましくは、アニオン重合条件は、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の１つ以上の官能化共役ジエンのアルカリ金属塩誘導体で重合を開始することを含み、アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、及びカリウムから選択される。

【００５４】

重合は、典型的には、有機リチウム化合物、リチウムアミド化合物、又は窒素原子含有官能化開始剤などのアニオン開始剤で開始される。有機リチウム化合物としては、１～２０個の炭素原子を有する炭化水素基を有するものが好ましい。例えば、メチルリチウム、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－オクチルリチウム、ｎ－デシルリチウム、フェニル

リチウム、２－ナフチルリチウム、２－ブチルフェニルリチウム、４－フェニル－ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、及びジイソプロピルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物が挙げられる。これらの化合物のうち、ｎ－ブチルリチウム及びｓｅｃ－ブチルリチウムが好ましい。

【００５５】

リチウムアミド化合物としては、例えば、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ－２－エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウムＮ－メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド及びリチウムメチルフェネチルアミドが挙げられる。これらの化合物のうち、重合開始能力の観点から好ましいのは、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド及びリチウムドデカメチレンイミドなどの環状リチウムアミドである。特に好ましいのは、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド及びリチウムピペリジドである。

【００５６】

リチウムアミド化合物は、存在する場合、大抵は、第二級アミンとリチウム化合物から事前に調製され、続いて重合に使用される。しかしながら、これは重合システム（ｉｎ　ｓｉｔｕ）において調製されてもよい。利用されるリチウム開始剤の量は、重合されるモノマー及び合成されるポリマーに望まれる分子量によって変化する。

【００５７】

官能化開始剤は、好ましくは、有機金属化合物、すなわち、ｎ－ブチルリチウムなどのアルカリ金属の塩と、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される官能化共役ジエンとの反応によって調製される。

【００５８】

アニオン重合を用いて、線状構造又は星型構造を有するコポリマーを得ることができる。また、分岐形成は、例えば、ジビニルベンゼンを用いて行われる。特定のポリマー画分を分画することは困難であるため、分岐レベルを予測することは困難である。したがって、アニオン重合によって得られるコポリマーを、それらの分散度指数M_w/M_nによって定義することがより適切であり、これは通常、以下のとおりである。

【００５９】

・線状コポリマー：１．０１～２．０；
・カップリングコポリマー：１．１～３；及び
・分岐コポリマー：１．１～８．０。

【００６０】

第６の態様によれば、本発明は、エラストマーコポリマーを製造するための方法に関し、この方法は、

ｉ）式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエン、及び

ｉｉ）１つ以上の共役ジエンモノマー

を、チーグラー・ナッタ重合条件に供することを含む。

【００６１】

共役ジエン（１，３－ブタジエンなど）の配位重合では、チーグラー・ナッタ触媒が使用される。典型的な触媒組成は、二成分系、三成分系、又は四成分系である。二成分系は、触媒金属塩化物（例えば、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｎｄ、Ｖ、Ｔｉ、Ｚｒ、又はＦｅの塩化物）及び助触媒（例えば、アルミニウムアルキル又はマグネシウムアルキル化合物）を含む。三成分触媒系では、ハロゲン化物を含まない金属前駆体（リン酸ネオジムなど）が助触媒（アルミニウム又はマグネシウムアルキルなど）及びハロゲン化物供与体と組み合わ

される。ハロゲン化物を含まない触媒系にハロゲン化物供与体を追加すると、触媒活性及びシス－１，４又はトランス－１，４の含有量が大幅に増加する。四成分触媒系では、三成分系で使用される成分に加えて、金属塩又はハロゲン化物供与体のいずれかのための可溶化剤が使用される。

【００６２】

したがって、チーグラー・ナッタ重合条件は、好ましくは、１）金属塩化物及び２）助触媒を含む触媒系を含む。より好ましくは、金属塩化物１）は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｎｄ、Ｖ、Ｔｉ、Ｚｒ、及びＦｅのうちの１つ以上の塩化物から選択され、助触媒２）は、アルミニウム及びマグネシウムアルキル化合物のうちの１つ以上から選択される。また、チーグラー・ナッタ重合条件には、さらなるモノマーの存在が含まれる場合がある。

【００６３】

あるいは、チーグラー・ナッタ重合条件が、１）非ハロゲン化金属化合物、２）助触媒、及び３）ハロゲン化物供与体化合物を含む触媒系を含むことが好ましい。非ハロゲン化金属化合物１）は、好ましくは１つ以上のＮｄ化合物であり、より好ましくは、Ｎｄ化合物は、ネオジムカルボキシラート、ネオジムアルコラート、ネオジムホスファート、ネオジムホスホナート、ネオジムアリル化合物、ネオジムシクロペンタジエニル錯体、ネオジムアミド、及びネオジムアセチルアセトナートから選択される。

【００６４】

高シスポリブタジエンの製造に最も効果的な触媒は、ネオジムをベースとする三成分系であり、１）ネオジムカルボキシラート（例えば、ネオジム（ＩＩＩ）バーサタート（ｖｅｒｓａｔａｔｅ）（ＮｄＶ）、ネオジム（ＩＩＩ）オクタノアート（ＮｄＯ）、ネオジム（ＩＩＩ）イソオクタノアート（ＮｄｉＯ）、ネオジム（ＩＩＩ）ナフテナート（ＮｄＮ）；２）ネオジムアルコラート（例えば、$Nd(OBu)_3$、$Nd(OiPr)_3$）；３）ネオジムホスファート及びホスホナート（例えば、ネオジムビス（２－エチルヘキシル）ホスファート（ＮｄＰ）、ビス（２－エチルヘキサノール）ホスホナート）；４）ネオジムアリル化合物；５）ネオジムシクロペンタジエニル錯体（例えば、モノシクロペンタジエニルネオジムジクロリド（$CpNdCl_2$）、モノシクロペンタジエニルジアルキルネオジム（$CpNdR_2$）、モノシクロペンタジエニルジアリルネオジム（$CpNd(\eta_3-C_3H_5)_2$）、モノクロペンタジエニルトリスアリルネオジムの塩（例えば、Ｌｉ［$CpNd(\eta_3-C_3H_5)_3$］）、ジシクロペンタジエニルネオジム一塩化物（Cp_2NdCl）、ジシクロペンタジエニルモノアルキルネオジム（Cp_2NdR）、シリレン架橋ジシクロペンタジエニルネオジム誘導体（例えば、［$R_2Si(Cp)_2$］Ｎｄ（Ｃｌ／Ｒ））；６）ネオジムアミド（例えば、$Nd(N(SiMe_3)_2)_3$）；又は７）ネオジムアセチルアセトナートなどの触媒前駆体を、１つ以上の助触媒、例えば$AlMe_3$（ＴＭＡ）、$AlEt_3$（ＴＥＡ）、$AliBU_3$（ＴＩＢＡ）、$AlOct_3$、メチルアルモキサン（ＭＡＯ）、テトライソブチルジアルモキサン（ＴＩＢＡＯ）、$B(C_6F_5)_3$、修飾メチルアルモキサン（ＭＭＡＯ）、ヘキサイソブチルアルモキサン（ＨＩＢＡＯ）、水素化ジイソブチルアルミニウム（ＤＩＢＡＨ）、MgR_2、$AlPr_3$、$AlBu_3$、$AlHex_3$、$AlOct_3$、$AlDodec_3$、$AlEt_3$、又は$AlMe_3$と組み合わせて使用する。

【００６５】

ハロゲン化物供与体の例は、$SiCl_4$、セスキ塩化エチルアルミニウム（ＥＡＳＣ）、塩化ジエチルアルミニウム（ＤＥＡＣ）、塩化ジメチルアルミニウム、塩化ブチル（ＢｕＣｌ）、塩化ジブチルアルミニウム、$AlBr_3$、$EtAlCl_2$、及びMe_3SiClである。

【００６６】

第６の態様に従って、すなわち配位重合によって製造されたコポリマーは、好ましくは、線状構造又は分岐構造を有する。ポリマー構造は触媒組成によって決定され、通常は次のとおりである（M_w/M_n）：

・線状コポリマー：１．５～５．０、

・分岐コポリマー：１．５～２０．０。

【００６７】

第７の態様によれば、本発明は、以下に由来する繰り返し単位を含むエラストマーコポリマーに関する。

Ａ）コポリマーの０．０５重量％～５重量％の、式（Ｉａ）、（Ｉｂ）、（Ｉｃ）の化合物の群から選択される１つ以上の官能化共役ジエン；

Ｂ）コポリマーの４５重量％～９９．９５重量％の、１つ以上の共役ジエンモノマー；

Ｃ）コポリマーの０重量％～５０重量％の、１つ以上のビニル芳香族モノマー。

【００６８】

第７の態様のエラストマーコポリマー中のＢ）コンジュゲートジエンモノマーの量は、好ましくはコポリマーの５０～９２重量％、より好ましくはコポリマーの６０～９０重量％、特にコポリマーの６５～８０重量％である。

【００６９】

ビニル芳香族モノマーは、存在する場合、好ましくは、スチレン、１－ビニルナフタレン、３－メチルスチレン、３，５－ジエチルスチレン、４－プロピルスチレン、２，４，６－トリメチルスチレン、４－ドデシルスチレン、３－メチル－５－ｎ－ヘキシルスチレン、４－フェニルスチレン、２－エチル－４－ベンジルスチレン、３，５－ジフェニルスチレン、２，３，４，５－テトラエチルスチレン、３－エチル－１－ビニルナフタレン、６－イソプロピル－１－ビニルナフタレン、６－シクロヘキシル－１－ビニルナフタレン、７－ドデシル－２－ビニルナフタレン、及びα－メチルスチレンから選択される。より好ましくは、ビニル芳香族モノマーは、スチレン、３－メチルスチレン及びα－メチルスチレンから選択される。特に、ビニル芳香族モノマーはスチレンである。

【００７０】

本発明の第７の態様によるエラストマーコポリマー中のＣ）ビニル芳香族モノマーの量は、好ましくはコポリマーの８～４５重量％、より好ましくはコポリマーの１０～４０重量％であり、特に、コポリマーの２０～３５重量％である。

【００７１】

あるいは、エラストマーコポリマーは、１重量％未満のＣ）ビニル芳香族モノマーを含み（及び好ましくはＣ）ビニル芳香族モノマーを含まず）、Ｂ）共役ジエンモノマーの量は、コポリマーの９５～９９．９５重量％、好ましくはコポリマーの９８～９９．６重量％であり、特に、コポリマーの９９．０～９９．４重量％である。

【００７２】

第７の態様によるエラストマーコポリマー中の共役ジエンモノマーは、好ましくは、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ペンタジエン、２－フェニル－１，３－ブタジエン、及び４，５－ジエチル－１，３－オクタジエンから選択される。より好ましくは、共役ジエンモノマーは、１，３－ブタジエン及びイソプレンから選択される。共役ジエンモノマーは特に１，３－ブタジエンである。

【００７３】

本発明によるエラストマーコポリマーは、線状構造を有する単位を含み得る。

また、コポリマーは、分岐構造を有する単位を含み得る。

さらに、エラストマーコポリマーは、星型構造を有し、アニオン重合条件において金属で終端しているリビング線形コポリマーと１つ以上のカップリング剤との反応によって生成される単位を含み得る。カップリング剤は、

Ｉ）ハロゲン化スズカップリング剤（好ましくはハロゲン化スズカップリング剤は四塩化スズである）、又は

ＩＩ）ハロゲン化ケイ素カップリング剤（好ましくは、ハロゲン化ケイ素カップリング剤は、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四フッ化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、ヘキサクロロジシラン、ヘキサブロモジシラン、ヘキサフルオロジシラン、ヘキサヨードジシラン、オクタクロロトリシラン、オクタブロモトリシラン、オクタフルオロトリシラン、オクタヨー

ドトリシラン、ヘキサクロロジシロキサン、２，２，４，４，６，６－ヘキサクロロ－２，４，６－トリシラヘプタン－１，２，３，４，５，６－ヘキサキス［２－（メチルジクロロシリル）エチル］ベンゼン、及び一般式（Ｖ）のアルキルケイ素塩化物であって、

$R^6_n-Si-X_{4-n}$（Ｖ）、

式中、R^6は、１～２０個の炭素原子を有する一価の脂肪族炭化水素基、又は６～１８個の炭素原子を有する一価の芳香族炭化水素基であり、ｎは１～２の整数であり、Ｘは、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、又はヨウ素原子であり得るアルキルケイ素塩化物から選択される）

であり得る。

【００７４】

第７の態様によるエラストマーコポリマーにおいて、星型構造を有する単位の割合は、好ましくは、コポリマーの０～７５重量％である。

第８の態様によれば、本発明は、１つ以上の加硫剤の存在下で第７の態様によるエラストマーコポリマーを加硫することを含む、ゴムを製造するための方法に関する。

【００７５】

第９の態様によれば、本発明は、第８の態様の方法に従って得られるゴムに関する。

第１０の態様によれば、本発明は、第９の態様によるゴムを含むｘ）ゴム成分を含むゴム組成物に関する。好ましくは、ゴム組成物は、ｙ）１つ以上のフィラーをさらに含む。フィラーは、好ましくは、シリカ及びカーボンブラックからなる群から選択される。最も好ましくは、ゴム組成物は、ｙ）シリカ及びカーボンブラックの両方を含む。

【００７６】

第１０の態様の好ましい実施形態では、ゴム組成物中のフィラー成分ｙ）の量は、ゴム成分ｘ）の１００質量部に対して１０～１５０質量部（ｐｈｒ）である。好ましくは、フィラー成分ｙ）の量は、２０～１４０ｐｒｈである。より好ましくは、フィラー成分ｙ）の量は３０～１３０ｐｈｒである。

【００７７】

好ましくは、第１０の態様によるゴム組成物中のゴム成分ｘ）は、１つ以上のさらなるゴム状ポリマーをさらに含む。天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレン－α－オレフィンコポリマーゴム、エチレン－α－オレフィン－ジエンコポリマーゴム、アクリロニトリル－ブタジエンコポリマーゴム、クロロプレンゴム、及びハロゲン化ブチルゴムからなる群から、さらなるゴム状ポリマーを選択することが好ましい。

【００７８】

本発明の第１１の態様によるタイヤ構成要素は、第１０の態様によるゴム組成物を含む。好ましくは、タイヤ構成要素はタイヤトレッドである。

本発明の第１２の態様によるタイヤは、第１１の態様のタイヤ構成要素を含む。

【００７９】

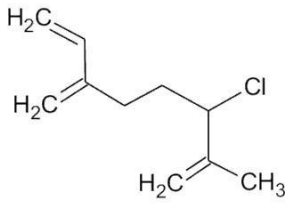
本発明の利点は、以下の実施例からより明らかになる。別段の指定がない限り、すべてのパーセンテージは重量基準で示されている。

実施例

出発物質であるクロロミルセンを、国際公開第２０１９／０３００５９号に従って、ベータミルセン（７－メチル－３－メチレン－１，６－オクタジエン）から調製し、３つの異性体の混合物である生成物を得た。この混合物は、９５％を超える３－クロロ－２－メチル－６－メチレン－１，７－オクタジエン

【００８０】

【化１１】



【００８１】

を含む。

Ｉ．モノマーの合成：実施例１ａ

マグネチックスターラー、滴下漏斗、ならびに、ガス導入アタッチメント及びオイルバルブを備えた還流冷却器を備えた１Ｌ容量の反応器（ザイツェフウォッシャー（Ｚａｉｔｓｅｖ　ｗａｓｈｅｒ））を、クロロミルセン（すなわち上記の混合物、１５０ｇ、０．８８ｍｏｌ）を充填したアルゴン雰囲気下に置いた。続いて、乾燥及び脱酸素化したテトラヒドロフラン（ＴＨＦ、２００ｍＬ）を添加した。これは、反応器の内容物を撹拌しながら、室温で行われた。次に、滴下漏斗に、ＴＨＦ中の４０２．９ｇのナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド４０％溶液（０．８８ｍｏｌ、１６１．５ｇの純粋なナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド）を充填した。ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド溶液を反応物に滴下し、反応温度を３０℃未満に維持した。ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド溶液の投入が完了した後、反応器温度を３０℃の範囲に１時間維持し、続いて室温に冷却した。次に、減圧下で反応後混合物から溶媒を蒸発させ、１．０Ｌのｎ－ヘキサンを反応残留物に加えた。得られた懸濁液を濾別し、沈殿物をそれぞれ２００ｍｌのｎ－ヘキサンの３つの部分で洗浄した。次に、得られた濾液から、減圧下４０℃で定圧になるまで溶媒を蒸発させ、２５２ｇの生成物が８０％の収率で得られた。

【００８２】

ＧＣ－ＭＳ：２９５（１．６９），２８０（６．５９），１７４（２２．４６），１３４（１．５８），１００（９．１８），８６（６．５５），７３（１００．００），５９（１８．５１），４５（１２．５６）

ＩＩ．官能化ゴムの合成例

ＩＩ．１　アニオン重合における官能化ミルセンの適用

本発明に従って製造されたエラストマーの合成及び特性に関する詳細を提供するために、正確に制御されたミクロ及びマクロ構造及び官能基を有する官能化スチレン－ブタジエンコポリマーを以下の実施例２ｂ、３ｂ及び４ｂに記載し、比較例１ｂに記載されているように非官能化コポリマーと比較する。

【００８３】

重合

不活性化工程：

シクロヘキサン（１．２ｋｇ）を窒素パージした２リットルの反応器に加え、シクロヘキサン中の１．６Ｍ　ｎ－ブチルリチウム溶液１グラムで処理した。溶液を７０℃に加熱し、１０分間激しく撹拌して、反応器の洗浄及び不活性化を行った。その後、ドレンバルブを介して溶媒を除去し、窒素を再度パージした。

【００８４】

例１ｂ（比較）

シクロヘキサン（８２０ｇ）を不活性化した２リットル反応器に加え、続いてスチレン（３１ｇ）及び１，３－ブタジエン（１１７ｇ）を加えた。スチレン及び１，３－ブタジエンからのインヒビターを除去した。次に、テトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ、２．２１ｍｍｏｌ）を加え、ブタジエン由来の単位から、スチレンモノマーをランダムに取り込ませ、ビニル含有量を増加させた。反応器内の溶液を６０℃に加熱し、プロセス全体を通して継続的に撹拌した。所望の温度に達したら、ｎ－ブチルリチウム（０．０４

５ｍｍｏｌ）を加えて、残留不純物のクエンチングを行った。次に、ｎ－ブチルリチウム（０．８４５ｍｍｏｌ）を添加して、重合プロセスを開始した。反応は等温プロセスとして６０分間行った。この後、カップリング剤として四塩化ケイ素（５．２５×１０$^{-2}$ｍｍｏｌ）をポリマー溶液に添加した。カップリングは５分間行った。窒素パージしたイソプロピルアルコール（１ｍｍｏｌ）を用いて反応溶液を停止し、２－メチル－４，６－ビス（オクチルスルファニルメチル）フェノールを（１．０ｐｈｒポリマーで）添加することにより迅速に安定化させた。ポリマー溶液をイソプロパノールで処理すると、ポリマーの沈殿が生じた。最終生成物を真空オーブンで一晩乾燥させた。

【００８５】

実施例２ｂ（コモノマーとしての実施例１ａからのミルセン誘導体）

シクロヘキサン（８２０ｇ）を不活性化した２リットル反応器に加え、続いてスチレン（３１ｇ）、実施例１ａの官能化ミルセン（０．７５ｇ）及び１，３－ブタジエン（１１７ｇ）を加えた。スチレン及び１，３－ブタジエンからのインヒビターを除去した。次に、２，２－ビス（２－テトラヒドロフリル）プロパン（ＤＴＨＦＰ、２．５２ｍｍｏｌ）を加え、ブタジエン由来の単位から、スチレンモノマーをランダムに取り込ませ、ビニル含有量を増加させた。反応器内の溶液を６０℃に加熱し、プロセス全体を通して継続的に撹拌した。所望の温度に達したら、ｎ－ブチルリチウム（０．０４５ｍｍｏｌ）を加えて、残留不純物のクエンチングを行った。次に、ｎ－ブチルリチウム（０．８４５ｍｍｏｌ）を添加して、重合プロセスを開始した。反応は等温プロセスとして６０分間行った。この後、カップリング剤として四塩化ケイ素（６．３０×１０$^{-2}$ｍｍｏｌ）をポリマー溶液に加えた。カップリングは５分間行った。窒素パージしたイソプロピルアルコール（１ｍｍｏｌ）を用いて反応溶液を停止し、２－メチル－４，６－ビス（オクチルスルファニルメチル）フェノールを（１．０ｐｈｒポリマーで）添加することにより迅速に安定化させた。ポリマー溶液をイソプロパノールで処理すると、ポリマーの沈殿が生じた。最終生成物を真空オーブンで一晩乾燥させた。

【００８６】

実施例３ｂ（開始剤成分及びコモノマーの両方としての実施例１ａからのミルセン誘導体）

シクロヘキサン（８２０ｇ）を不活性化した２リットル反応器に加え、続いてスチレン（３１ｇ）、実施例１ａの官能化ミルセン（０．５０ｇ）及び１，３－ブタジエン（１１７ｇ）を加えた。スチレン及び１，３－ブタジエンからのインヒビターを除去した。次に、２，２－ビス（２－テトラヒドロフリル）プロパン（ＤＴＨＦＰ、３．６９ｍｍｏｌ）をスチレンランダマイザーとして添加し、ブタジエン由来の単位からビニル含有量を増加させた。反応器内の溶液を６０℃に加熱し、プロセス全体を通して継続的に撹拌した。温度に達したら、ｎ－ブチルリチウム（０．０４５ｍｍｏｌ）を反応器に加えて、残留不純物のクエンチングを行った。

【００８７】

実施例１ａのｎ－ブチルリチウム（１．２３ｍｍｏｌ）及び官能化ミルセン（０．２５ｇ）をビュレット中で混合した。接触時間は約１５分であり、次いで混合物を重合プロセスの開始のために添加した。等温プロセスとして、反応を６０分かけて行った。この後、カップリング剤として四塩化ケイ素（６．３０×１０$^{-2}$ｍｍｏｌ）をポリマー溶液に添加した。カップリングは５分間行った。窒素パージしたイソプロピルアルコール（１ｍｍｏｌ）を用いて反応溶液を停止し、２－メチル－４，６－ビス（オクチルスルファニルメチル）フェノールを（１．０ｐｈｒポリマーで）添加することにより迅速に安定化させた。ポリマー溶液をイソプロパノールで処理すると、ポリマーの沈殿が生じた。最終生成物を真空オーブンで一晩乾燥させた。

【００８８】

実施例４ｂ（連続重合）

ブタジエン－スチレンコポリマーを、それぞれ１０Ｌ（反応器１）、２０Ｌ（反応器２）及び１０Ｌ（反応器３）の容積を有する３つの連続反応器のカスケードで調製した。各

反応器はパドルスターラーを備えていた。撹拌速度は１５０～２００ｒｐｍであり、充填率は５０％～６０％のレベルであった。ヘキサン、スチレン、１，３－ブタジエン、１，２－ブタジエン（ゲル形成防止添加剤）、ＤＴＨＦＰ、及び実施例１ａの官能化ミルセン（最後の３つの反応物はヘキサン溶液として）を第１の反応器に投入した。流量はそれぞれ、１０７５２．００ｇ／ｈ、３９８．００ｇ／ｈ、１４９９．００ｇ／ｈ、１９．００ｇ／ｈ、１０２．００ｇ／ｈ、４６．０３ｇ／ｈとした。ｎ－ブチルリチウムの流量（ヘキサン溶液として）は１０７．００ｇ／ｈであり、実施例１ａの官能化ミルセン（ヘキサン溶液として）の流量は１４１．４８ｇ／ｈであった。実施例１ａのｎ－ブチルリチウムの流れ及び重量で５０／５０の官能化ミルセンを、反応器に入れる前にパイプスタティックミキサーで混合した。接触時間は約１５分であった。反応器内の温度は７０℃～８５℃であった。分岐ゴムを得るために、四塩化ケイ素を反応器３の入口で、スタティックミキサーの入口で、$SiCl_4$／活性ｎ－ブチルリチウム比０．０５で加えた。カップリング反応は７０～８５℃で行った。反応器３の出口で、抗酸化剤として２－メチル－４，６－ビス（オクチルスルファニルメチル）フェノールを（ヘキサン溶液として）加えた（１４２ｇ／ｈ）。

【００８９】

続いて、ポリマー溶液をストリッパーに移した。ポリマー溶液の総質量の２倍の量の蒸留水、ならびにｐＨ調整剤及び石鹸をポリマー溶液に加え、次にストリッパーの内容物を蒸気で処理した。溶媒が全量除去されるまでスチームストリッピングを行い、ゴムクラムを得た。次に、ゴムクラムをストリッパーから取り出し、室温に冷却し、粉砕し、熱風の流れの中で乾燥させた。

【００９０】

特性評価

ビニル含有量（％）

ＢＳ ＩＳＯ ２１５６１：２００５に基づき、６００ＭＨｚ ^{1}Ｈ－ＮＭＲによって決定する。

【００９１】

結合スチレン含有量（％）

ＢＳ ＩＳＯ ２１５６１：２００５に基づき、６００ＭＨｚ ^{1}Ｈ－ＮＭＲによって決定する。

【００９２】

分子量測定

サンプル調製のために、ＰＳＳ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｔａｎｄａｒｄｓ Ｓｅｒｖｉｃｅ製の複数のカラム（ガードカラム付き）を通して、ＴＨＦを溶離液として使用してゲル浸透クロマトグラフィーを行った。Ｗｙａｔｔ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ Ｄａｗｎ Ｈｅｌｅｏｓ ＩＩ光散乱検出器、ＤＡＤ（ＰＤＡ）Ａｇｉｌｅｎｔ １２６０ Ｉｎｆｉｎｉｔｙ ＵＶ－ＶＩＳ検出器及びＡｇｉｌｅｎｔ １２６０ Ｉｎｆｉｎｉｔｙ屈折率検出器を用いて、マルチアングルレーザー光散乱測定を行った。

【００９３】

ガラス転移温度（℃）

ＰＮ－ＥＮ ＩＳＯ １１３５７－１：２００９に基づいて決定する。

ムーニー粘度（ＭＬ（１＋４）／１００℃）

ＡＳＴＭ Ｄ １６４６－０７に基づき、予熱＝１分、ローター動作時間＝４分、温度＝１００℃の条件下で大型ローターを使用して決定する。

【００９４】

加硫特性

ＡＳＴＭ Ｄ６２０４に基づき、ＲＰＡ ２０００ Ａｌｐｈａ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓゴム加工アナライザーを使用して、動作時間＝３０分、温度＝１７０℃で決定する。

【００９５】

ゴム組成物の特性の評価及び測定

各実施例で得られたポリマーを用いて加硫ゴム配合物を調製し、以下の試験パラメータについて測定した。

【００９６】

ｉ）タイヤ予測値（６０℃でのｔａｎδ、０℃でのｔａｎδ、－１０℃でのｔａｎδ）

加硫ゴム配合物をテストサンプルとして使用し、動的機械分析装置（ＤＭＡ４５０＋ＭｅｔｒａｖｉＢ）を使用して、動的ひずみ＝２％、周波数＝１０Ｈｚ、温度範囲－７０～７０℃、加熱速度２．５Ｋ／分の条件下で単一せん断モードでこのパラメータを測定した。

【００９７】

ｉｉ）反発弾性率

ＩＳＯ　４６６２に基づいて測定する。

表１は、この研究のために合成された４つのサンプルの特性評価結果を示す。

【００９８】

【表１】

表１

例	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	ビニル含有量 [%][1]	スチレン含有量 [%]	%F [%wt.]	MV [1+4]	Tg [°C]
1b (比較)	223,300	319,500	1.43	62.4	21.2	0.00	58.7	-25.1
2b	227,500	316,800	1.39	61.8	20.9	0.49	61.5	-24.2
3b	224,800	322,800	1.44	62.0	21.3	0.47	60.2	-25.0
4b	186,400	328,600	1.76	62.1	21.5	0.47	53.8	-23.9

[1] 1,3–ブタジエン含有量に基づく

【００９９】

配合

実施例２ｂ、３ｂ、４ｂ及び比較例１ｂでそれぞれ得られたゴムを使用して、表２に示す「ゴム組成物の配合レシピ」に従って配合を行った。溶液スチレンブタジエンゴム、フィラー、及びゴム添加剤の配合は、バンバリー型の内部ミキサー（３５０Ｅ　Ｂｒａｂｅｎｄｅｒ　ＧｍｂＨ＆Ｃｏ．ＫＧ）及び実験室サイズの２ロールミルで行った。ゴム配合物を２つの異なる段階で混合し、最終パスは２ロールミルで完了した。第１段階は、ポリマーをオイル、シリカ、シランカップリング剤、６ＰＰＤ、及び活性剤といくつかのステップで混合するのに使用した。第２段階は、カーボンブラックの添加とともにシリカの分布をさらに改善することであった。その後、配合物を２４時間放置した。最終パスのためにコンディショニングするために、ゴム配合物を４時間コンディショニングした。最終的な混合は２ロールミルで行った。最後のステップは、硬化パッケージを追加するために使用した。次に、各配合物を１７０℃でＴ９５＋１．５分間（ＲＰＡの結果に基づいて）加硫し、加硫物を得た。各加硫ゴム配合物を、上記の硬化特性、タイヤ予測値、及び反発弾性率について評価及び測定した。結果を表３に示す。

【０１００】

【表２】

表２

成分	phr
SBR	75
ポリブタジエンゴム[1]	25
シリカ[2]	80
カーボンブラック[3]	10
ステアリン酸	2
酸化亜鉛	3
伸展油[4]	37.5
6PPD[5]	2
ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド[6]	6.4
N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド[7]	1.7
1,3-ジフェニルグアニジン[8]	2
硫黄	1.5

[1] Synteca 44, Synthosの製品
[2] Zeosil 1165MP, Solvayの製品
[3] ISAF-N234, Cabot Corporationの製品
[4] VivaTec 500, Klaus Dahleke KGの製品
[5] VULKANOX 4020/LG, Lanxessの製品
[6] Si 69, Evonikの製品
[7] LUVOMAXX TBBS, Lehmann & Voss & Co. KGの製品
[8] DENAX, Draslovka a.s.の製品

【０１０１】
【表３】

表３

例	反発弾性率 (23°C), [%]	反発弾性率 (70°C), [%]	tan δ (60°C)	tan δ, (0°C)	tan δ, (-10°C)
1c (比較)	32.1	54.9	0.189	0.513	0.664
2c	34.9	60.8	0.149	0.648	0.757
3c	37.9	65.9	0.135	0.646	0.791
4c	38.7	67.2	0.143	0.682	0.945

【０１０２】
これらの結果から、シリカ混合物において、加硫状態での特性に基づいて判断すると、本発明によるＳＳＢＲ３ｂは、対応するゴム組成物３ｃに、対照のＳＳＢＲ１ｂ及び本発明による他のＳＳＢＲ２ｂで得られるものよりも優れた強化特性を与えることが明らかである。さらに、表３のデータは、連続重合で得られたＳＳＢＲ４ｂが、ＳＳＢＲ１ｂ対照及びＳＳＢＲ２ｂと比較して優れた強化特性を有することを示している。
【０１０３】
さらに、本発明によるゴム組成物３ｃのタイヤ予測値は、本発明による対照ゴム組成物１ｃならびにゴム組成物２ｃ及び４ｃのものと比較して（転がり抵抗に関して）改善されている。さらに、前記タイヤ予測値は、対照ゴム組成物１ｃと比較して、本発明によるゴム組成物２ｃについて改善されている。さらに、タイヤ予測値は、対照ゴム組成物１ｃと比較して、本発明によるゴム組成物４ｃについて改善されており、また、アイストラクション性能及びドライトラクション性能は、ゴム組成物１ｃ、２ｃ、及び３ｃのものと比較して改善されている。
【０１０４】

ＩＩ．２　配位重合における官能化ミルセンの応用

本発明に従って製造されるエラストマーの合成及び特性に関するさらなる詳細を提供するために、官能基を有する官能化ブタジエンホモポリマーを以下の実施例６ｂ及び８ｂに記載し、比較例５ｂ及び７ｂに記載の非官能化ホモポリマーと比較する。これらの例で使用されている出発物質の量を表４に示す。特性の測定方法及び評価方法を以下に示す。

【０１０５】

重合（追加情報については、アニオン的に得られたポリマーに関する上記の情報を参照されたい）

触媒の組成及び手順については、下記の出版物を参照されたい。

【０１０６】

1. Lars Friebe, Oskar Nuyken and Werner Obrecht, “A Comparison of Neodymium Versatate, Neodymium Neopentanolate and Neodymium Bis(2-ethylhexyl)phosphate in Ternary Ziegler Type Catalyst Systems With Regard to their Impact on the Polymeriza-tion of 1,3-Butadiene”（１，３－ブタジエンの重合への影響に関する、三成分チーグラー型触媒系におけるベルサチン酸ネオジム、ネオペンタノリン酸ネオジム、及びビス（２－エチルヘキシル）リン酸ネオジムの比較）, J. Macromol. Sci. A., (2005), 42, 7, 839-851

2. Friebe, L., Nuyken, O., Windisch, H., and Obrecht, W. “Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate/diisobutylaluminum hydride/ethylaluminum sesquichloride: Kinetics and conclusions about the reaction mechanism”（ベルサチン酸ネオジム／水素化ジイソブチルアルミニウム／エチルアルミニウムセスキクロライドによって開始される１，３－ブタジエンの重合：反応メカニズムに関する速度論及び結論）, Macromol. Chem. Phys., (2002), 203, 8, 1055-1064

全般的な重合の説明：

２０リットル反応器に、乾燥１，３－ブタジエン及び乾燥溶媒（シクロヘキサン）、及び実施例１ａの官能化ミルセンを充填し、６０℃に加熱した。続いて、触媒を次の順序で添加した：ネオジムビス（２－エチルヘキシル）ホスフェート（ＮｄＰ）、水素化ジイソブチルアルミニウム（ＤＩＢＡＨ）（両方ともシクロヘキサン中の０．１ｍｏｌ／Ｌ溶液）。重合は、エチルアルミニウムセスキクロリド（ＥＡＳＣ）（シクロヘキサン中の１．０ｍｏｌ／Ｌ溶液）の添加により開始した。反応器内の溶液を加熱し、プロセス全体を通して継続的に撹拌した。反応混合物の温度は６０～９０℃に保持した。窒素パージしたイソプロピルアルコールを使用して反応溶液を停止し、２－メチル－４，６－ビス（オクチルスルファニルメチル）フェノールを（１．０ｐｈｒポリマーで）添加することにより迅速に安定化させた。

【０１０７】

ポリマーを、溶媒のスチームストリッピングを使用する従来の回収操作によって回収し、熱風の流れの中で乾燥させた。

反応条件、使用したレシピ、得られたポリマーの特性の詳細を以下の表４に示す。

【０１０８】

【表４】

表４．反応条件と得られたポリマー特性（配位重合），ここで、n_M/n_{Nd} はネオジムに対するモノマーのモル比を表し、n_{Cl}/n_{Nd} はネオジムに対する塩化物のモル比を表し、n_{DIBAH}/n_{Nd} はネオジムに対するDIBAHのモル比を表し、F%はポリマー鎖中の官能化ミルセンの含有量を重量パーセントで表す。

	反応条件						GPC結果			FTIR結果 [%]			DSC結果	%F [%wt.][1]	MV [1+4]
例	T_{init} [°C]	シクロヘキサン [g]	1,3-ブタジエン [g]	n_M/n_{Nd}	n_{Cl}/n_{Nd}	n_{DIBAH}/n_{Nd}	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]	Mw/Mn	ビニル	1,4-シス	1,4-トランス	Tg, °C		
5b	60	12000	1500	9250	2	6	150.2	282.3	1.88	0.3	98.2	1.9	-105.2	0	62.1
6b	60	12000	1500	9250	2	7	141.7	258.1	1.79	0.3	98.0	1.8	-104.9	0.50	60.2
7b	60	12000	1500	9250	2	8	120.5	245.6	2.04	0.2	97.9	2.0	-104.7	0	43.6
8b	60	12000	1500	9250	2	8	123.7	249.2	2.01	0.3	98.1	1.9	-105.1	0.50	47.1

[1]理論値、触媒からのいくつかのシグナルは、官能化ジエンからのシグナルと重複する

【０１０９】

特性評価（追加情報については、アニオン的に得られたポリマーに関する上記の情報を参照されたい）

ビニル含有量、シス－１，４含有量、トランス－１，４含有量（％）

ブタジエンゴムの微細構造を、赤外分光法（Ｔｈｅｒｍｏ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ Ｎｉｃｏｌｅｔ Ｉｓ１０）によって決定した。ポリ（ブタジエン）の微細構造の定量には、次のピークを使用した。

【０１１０】

７３５ｃｍ$^{-1}$（δ（シス－Ｒ－ＣＨ＝ＣＲ－Ｈ）、→シス－１，４、ε＝０．１９２

）、
９１２ｃｍ$^{-1}$（δ（Ｒ－ＣＨ＝ＣＨ－Ｈ）、→ビニル（１，２）、ε＝１．０）、
９６５ｃｍ$^{-1}$（δ（トランス－Ｒ－ＣＨ＝ＣＲ－Ｈ）、→トランス－１，４、ε＝０．７６９）。
【０１１１】
方法論は以下に記載されている：
1. M. Kraft, Struktur und Absorptionsspektroskopie der Kunststoffe, VCH, Weinheim 1973, p. 93；及び
2. E. O. Schmalz, W. Kimmer, Z. Anal. Chem. 1961, 181, 229。
【０１１２】
加硫ゴム組成物の特性の評価及び測定（追加情報については、アニオン的に得られたポリマーに関する上記の情報を参照されたい）
各実施例で得られたポリマーを用いて加硫ゴム配合物を製造し、以下の試験パラメータについて測定した。
【０１１３】
ｉ）タイヤ予測値（６０℃でのｔａｎδ、０℃でのｔａｎδ、－１０℃でのｔａｎδ、３０℃でのＪ”）
加硫ゴム組成物をテストサンプルとして使用し、動的機械分析装置（ＤＭＡ４５０＋ＭｅｔｒａｖｉＢ）を使用して、引張ひずみ＝２％、周波数＝１０Ｈｚ、温度範囲－８０～８０℃、加熱速度２．５Ｋ／分の条件下、せん断モードでこのパラメータを測定した。
【０１１４】
ｉｉ）反発弾性率
ＩＳＯ　４６６２に基づいて測定する。
ｉｉｉ）強化係数
弾性率３００％から弾性率１００％の間の比率として表され、Ｚｗｉｃｋ／ＲｏｅｌＺ００５を使用してＰＮ－ＩＳＯ　３７：２００７に基づいて決定する。
【０１１５】
ｉｖ）シリカ分散
ｄｉｓｐｅｒＧＲＡＤＥＲ　Ａｌｐｈａ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓを使用して、ＩＳＯ１１３４Ｃ、Ｄ、Ｅ：ＡＳＴＭ　Ｄ７７２３に基づいて決定する。
【０１１６】
配合（追加情報については、アニオン的に得られたポリマーに関する上記の情報を参照されたい）
実施例６ｂ及び８ｂならびに比較例５ｂ及び７ｂでそれぞれ得られたゴムを使用して、表５に示される配合レシピに従って配合を行った。溶液スチレンブタジエンゴム、フィラー、及びゴム添加剤の配合は、ファレルタイプの内部ミキサー（Ｍｉｘｅｒ　Ｆａｒｒｅｌ　ＢＲ＋１６００）及び実験室サイズの２ロールミルで行った。ゴム配合物を３つの異なる段階で混合した。最初の２段階は内部ミキサーで、第３段階（最終パス）は２ロールミルで完了した。
【０１１７】
第１段階は、ゴムをオイル、シリカ、シランカップリング剤、６ＰＰＤ、及び活性剤といくつかのステップで混合するのに使用した。第２段階は、カーボンブラックの添加とともにシリカの分布をさらに改善するために実施し、次に組成物を２４時間コンディショニングした。最終的な混合は２ロールミルで行った。最後のステップは、硬化パッケージを追加するために使用した。次に、各配合物を１７０℃で$T_{95+1.5}$分間（ＲＰＡの結果に基づいて）加硫し、加硫物を得た。各加硫ゴム配合物を、上記の硬化特性、ペイン効果及びタイヤ予測値について評価及び測定した。結果を表６に示す。
【０１１８】

【表５】

表５

成分	phr	混合段階
SBR[1]	52	1
ポリブタジエンゴム	48	1
シリカ[2]	80	1
カーボンブラック[3]	5	2
ステアリン酸	2	1
酸化亜鉛	2	1
伸展油[4]	28	1
6PPD[5]	2	1
抗酸化剤[6]	2	1
ワックス[7]	2	1
ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド[8]	6.4	1
N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド[9]	1.6	3
1,3-ジフェニルグアニジン[10]	2	3
硫黄	1.5	3

[1] Syntion 2150, Synthos R&Dの製品,仕様: 非官能化ゴム, Mn 約202 kg/mol, Mw 約395 kg/mol, Mw/Mn = 1.95, スチレン含有量 21.5 %, ビニル 50.6 % (/ポリマー), Tg 約-25°C,
[2] Zeosil 1165MP, Solvayの製品,
[3] ISAF-N234, Cabot Corporationの製品,
[4] VivaTec 500, Klaus Dahleke KGの製品,
[5] VULKANOX 4020/LG, Lanxessの製品,
[6] TMQ luvomaxx,
[7] MC Wax 721,
[8] Si 69, Evonikの製品,
[9] LUVOMAXX TBBS, Lehmann & Voss & Co. KGの製品,
[10] DENAX, Draslovka a.s. の製品

【０１１９】

【表６】

表６

例	%F [%wt.]	MV [1+4]	tan δ (60°C)[1]	J'' (30°C)[2], [Pa-1]	G' [Pa]/ E' (-20°C)[3] [MPa]	$T_{70°C}$での リバウンド[4]	RI (S300%/S100%)[5]	シリカ分散率[6] [%]
5c	0	62.1	0.189	4.60E-08	1.65E+07	58	4.2	81
6c	0.50	60.2	0.159	5.08E-08	1.21E+07	62	4.8	92
7c	0	43.6	0.192	5.05E-08	1.63E+07	59	4.3	80
8c	0.50	47.1	0.161	4.79E-08	1.25E+07	63	4.7	93

[1] 転がり抵抗（低いほど良い）
[2] ドライトラクション（高いほど良い）
[3] 冬季トラクション（低いほど良い）
[4] 70°Cでのリバウンド（高いほど良い）
[5] 強化指数（高いほど良い）
[6] シリカ分散率（高いほど良い）

【０１２０】

実施例６ｃ及び８ｃならびに比較例５ｃ及び７ｃでそれぞれ得られたゴムを試験し、互いに比較した（官能化対非官能化）。表６に提示された結果を参照されたい。

同様の高い（５８、６４）ムーニー範囲に対応する実施例５ｃと実施例６ｃとを比較し、同様の低い（４４、５１）ムーニー範囲に対応する実施例７ｃと実施例８ｃとを比較した。

【０１２１】

いずれの場合も、転がり抵抗、ドライトラクション、冬季トラクションなどの、ＤＭＡから得られたタイヤ予測値は、官能化（例６ｃ、８ｃ－表６）と非官能化（例５ｃ、７ｃ

－表６）のゴムを比較すると改善されている。高温でのリバウンドについても同様である。強化指数、弾性率１００％に対する弾性率３００％の比率も増加し、シリカの分散率（ｄｉｓｐｅＧＲＡＤＥＲ）がはるかに高くなることが分かった。これにより、非官能化ゴムを使用した場合と比較して、官能化シス－ポリブタジエンゴムとフィラー（シリカ）との間の相互作用がはるかに高いことが確認された。

【０１２２】

本発明を説明する目的で、特定の代表的な実施形態及び詳細を示したが、本技術分野の当業者には、本発明の範囲から逸脱することなく、様々な変更及び修正を行うことができることが明らかである。本発明の範囲は添付の特許請求の範囲によって定義される。

フロントページの続き

弁理士　恩田 誠
(74)代理人　100068755
弁理士　恩田 博宣
(74)代理人　100142907
弁理士　本田 淳
(74)代理人　100152489
弁理士　中村 美樹
(72)発明者　シオレック－コモレク、マリア
ポーランド国 ４０－８８７ カトヴィツェ ウリツァ ウワンスカ ９／１８
(72)発明者　コザック、ラドスワフ
ポーランド国 ４１－５００ ホジュフ ウリツァ グバレツカ １７／７
(72)発明者　ヴェダ、パヴェウ
ポーランド国 ４４－１９３ クヌルフ ウリツァ シュティガルスカ ３ア／３
(72)発明者　ボガチュ、ロベルト
ポーランド国 ３２－６５２ ブロビツェ ウリツァ ビエルスカ １６３
(72)発明者　スクロック、トマシュ
ポーランド国 ０２－４９５ ワルシャワ ウリツァ グルナ ドロガ ４／３０１
(72)発明者　ピエログ、マルゴルザータ
ポーランド国 ７０－７４７ シュチェチン ウリツァ マルムロバ ４／６

審査官　▲来▼田 優来
(56)参考文献　特表２０１８－５３２７４３（ＪＰ，Ａ）
特表２０２０－５０８９７５（ＪＰ，Ａ）
特表２０２０－５１０１２２（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ，Ｃ０７Ｆ
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０／ＪＳＴＣｈｉｎａ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）