

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4367590号
(P4367590)

(45) 発行日 平成21年11月18日(2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年9月4日(2009.9.4)

(51) Int.Cl. F I

CO8F	36/04	(2006.01)	CO8F	36/04
CO8F	4/54	(2006.01)	CO8F	4/54
CO8F	8/30	(2006.01)	CO8F	8/30
CO8F	8/42	(2006.01)	CO8F	8/42
CO8K	3/04	(2006.01)	CO8K	3/04

請求項の数 5 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-322370	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成11年11月12日(1999.11.12)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2001-139633 (P2001-139633A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成13年5月22日(2001.5.22)	(74) 代理人	100085224
審査請求日	平成18年2月27日(2006.2.27)		弁理士 白井 重隆
		(72) 発明者	曾根 卓男
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
			エイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	野中 克俊
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
			エイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	西端 修司
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
			エイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエン系重合体の製造方法およびゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

共役ジエン系化合物を、下記(a)～(c)成分を主成分とする触媒を用いて重合したのち、引き続き、下記(d)成分と下記(e)～(j)成分の群から選ばれた少なくとも1種の化合物とを組み合わせることを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法。

(a)成分；周期律表の原子番号57～71にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応物

(b)成分；アルモキサンおよび/または $A1R^1R^2R^3$ (式中、 R^1 および R^2 は同一または異なり、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子、 R^3 は炭素数1～10の炭化水素基であり、ただし、 R^3 は上記 R^1 または R^2 と同一または異なってもよい)に対応する有機アルミニウム化合物

(c)成分；メチルアルミニウムジプロマイド、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プロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジプロマイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムプロマイド、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アイオダイド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムアイオダイド、ジブチルアルミニウムプロマイド、ジブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキプロマイド、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プロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライドから選ばれたハロゲン化有機アルミ

10

20

ニウム化合物、ハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化有機ケイ素化合物、または塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛から選ばれたハロゲン化亜鉛化合物とリン酸エステル、ジケトン化合物、カルボン酸および／またはアルコールとの反応物、から選択される少なくとも１つのハロゲン含有化合物

(d) 成分；エポキシ基および／またはイソシアナート基を分子内に少なくとも１個有するアルコキシシラン化合物

(e) 成分； $R^4_n M X_{4-n}$ 、 $M X_4$ 、 $M X_3$ 、 $R^4_n M (R^5 - COOR^6)_{4-n}$ または $R^4_n M (R^5 - COR^6)_{4-n}$ (式中、 R^4 および R^5 は同一または異なり、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、 R^6 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでいてもよく、 M はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、 X はハロゲン原子、 n は 0 ~ 3 の整数である) に対応する、ハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物または有機金属化合物

(f) 成分；分子中に、 $Y = C = Z$ 結合 (式中、 Y は炭素原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子、 Z は酸素原子、窒素原子または硫黄原子である) を含有するヘテロクムレン化合物

(g) 成分；分子中に

【化 1】

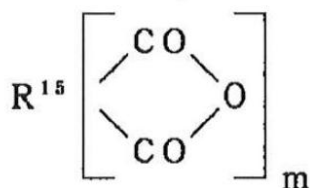


結合 (式中、 Y は酸素原子、窒素原子または硫黄原子である) を含有するヘテロ 3 員環化合物 (ただし、上記 (d) 成分を除く。)

(h) 成分；ハロゲン化イソシアノ化合物

(i) 成分； $R^7 (COOH)_m$ 、 $R^8 (COX)_m$ 、 $R^9 COO - R^{10}$ 、 $R^{11} - OCOO - R^{12}$ 、 $R^{13} (COOCO - R^{14})_m$ 、または

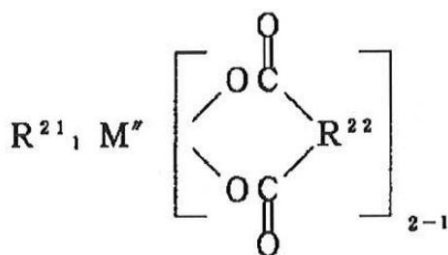
【化 2】



(式中、 $R^7 \sim R^{15}$ は同一または異なり、炭素数 1 ~ 50 の炭化水素基、 X はハロゲン原子、 m は上記炭化水素基に結合する基に対応する 1 ~ 5 の整数である) に対応する、カルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物、または酸無水物

(j) 成分； $R^{16}_l M (OCOR^{17})_{4-l}$ 、 $R^{18}_l M (OCO - R^{19} - COOR^{20})_{4-l}$ 、または

【化 3】



(式中、 $R^{16} \sim R^{22}$ は同一または異なり、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、 M はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、 l は 0 ~ 3 の整数である) に対応するカルボン酸

の金属塩

【請求項 2】

(b) 成分として、アルモキサンと $AlR^1R^2R^3$ (式中、 $R^1 \sim R^3$ は請求項 1 に同じ) に対応する有機アルミニウム化合物とを併用する請求項 1 記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 3】

共役ジエン系化合物を上記 (a) ~ (c) 成分を主成分とする触媒を用い重合して得られる重合体が、シス - 1, 4 - 結合含量が 90% 以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 3.5 以下である請求項 1 記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

10

【請求項 4】

上記 (d) 成分と上記 (e) ~ (j) 成分の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物とを組み合わせることで反応させて得られる重合体が、シス - 1, 4 - 結合含量が 90% 以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 4 以下である請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の共役ジエン系重合体の製造方法によって得られる共役ジエン系重合体とカーボンブラックとを含むゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、共役ジエン系重合体の製造方法に関し、さらに詳細には、新規な希土類元素化合物触媒を用いて共役ジエン系化合物を重合し、次いで、重合された直後の重合体に、特定の変性剤を 2 種以上組み合わせることで反応させることにより、耐摩耗性、機械的特性に優れ、特にコールドフローが改良された共役ジエン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

共役ジエン類の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的および機械的特性において、高性能化された共役ジエン系重合体を得る目的で、高いシス - 1, 4 - 結合含量を与える数多くの重合触媒が研究・開発されている。例えば、ニッケル、コバルト、チタンなどの遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知である。そして、その中のいくつかは、既にブタジエン、イソプレンなどの重合触媒として工業的に広く用いられている [Ind. Eng. Chem., 48, 784 (1956)、特公昭 37 - 8198 号公報参照]。

30

【0003】

一方、さらに高いシス - 1, 4 - 結合含量および優れた重合活性を達成すべく、希土類金属化合物と第 I ~ III 族の有機金属化合物からなる複合触媒系が研究開発され、高立体特異性重合の研究が盛んに行なわれるようになった。特公昭 47 - 14729 号公報には、セリウムオクタノエートなどの希土類金属化合物とジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドやトリアルキルアルミニウムとエチルアルミニウムジクロライドなどのアルミニウムハイドライドからなる触媒系が示されている。特に、同公報には、触媒をブタジエンの存在下で熟成することにより、触媒活性が増加することが示されている。

40

【0004】

また、特公昭 62 - 1404 号公報、特公昭 63 - 6444 号公報、特公平 1 - 16244 号公報には、希土類元素の重合溶媒への化合物の溶解性を高めることにより、触媒活性を高める方法が提案されている。さらに、特公平 4 - 2601 号公報には、希土類金属化合物、トリアルキルアルミニウムまたはアルミニウムハイドライドおよび有機ハロゲン誘導体からなる触媒系が、1, 3 - ブタジエンの重合に従来より高い活性を示すことが示

50

されている。

しかしながら、従来の希土類金属化合物を含む触媒系によって得られる重合体は、分子量分布が広くなり、耐摩耗性や反撥弾性率が十分に改良されるものではない。

【 0 0 0 5 】

さらに、特開平 6 - 2 1 1 9 1 6 号公報、特開平 6 - 3 0 6 1 1 3 号公報、特開平 8 - 7 3 5 1 5 号公報では、ネオジム化合物にメチルアルモキサンを使用した触媒系を用いると、高い重合活性を示し、かつ狭い分子量分布を有する共役ジエン系重合体を得られることが報告されている。

しかしながら、上記の重合法で十分な触媒活性を保持し、かつ分子量分布の狭い重合体を得るためには、従来の有機アルミニウム化合物を用いた触媒系に比べて多量のアルモキサンを使用する必要がある。このため、ポリマー中に残留する多量の金属を除去する必要がある。また、その価格が通常の有機アルミニウム化合物に比べて高価であること、コールドフローが大きく、保存安定性などに問題があり、実用的には問題がある。

【 0 0 0 6 】

これらの問題に対して、特開平 1 0 - 3 0 6 1 1 3 号公報、特開平 1 1 - 3 5 6 3 3 号公報では、メチルアルモキサンを使用した触媒系で重合した共役ジエン系重合体をヘテロ三員環化合物やハロゲン化金属化合物、金属カルボン酸塩などで変性し、コールドフローを抑えることが報告されている。しかしながら、上記の方法でコールドフローを抑えるためには、触媒レベルが高く、アルモキサンの使用量が実用化レベルまで低減できていない。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、希土類金属化合物、アルモキサンおよび / または有機アルミニウムならびにハロゲン含有化合物を組み合わせた触媒系を用いると、アルモキサンの使用量が少量でも触媒活性が十分に高く、分子量分布が狭い共役ジエン系重合体を得られること、また、重合終了後に特定の化合物（以下「変性剤」ともいう）を 2 種以上組み合わせることで反応させることにより、コールドフローを抑えられること、そして、得られる重合体の機械的特性、加工性、耐摩耗性が優れることを見だし、本発明に到達したものである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、共役ジエン系化合物を、下記 (a) ~ (c) 成分を主成分とする触媒を用いて重合したのち、引き続き、下記 (d) 成分と下記 (e) ~ (j) 成分の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物とを組み合わせることで反応させる（以下「変性」ともいう）ことを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法に関する。

(a) 成分；周期律表の原子番号 5 7 ~ 7 1 にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応物

(b) 成分；アルモキサンおよび / または $AlR^1R^2R^3$ （式中、 R^1 および R^2 は同一または異なり、炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基または水素原子、 R^3 は炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基であり、ただし、 R^3 は上記 R^1 または R^2 と同一または異なってもよい）に対応する有機アルミニウム化合物

(c) 成分；メチルアルミニウムジプロマイド、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プロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジプロマイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムプロマイド、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アイオダイド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムアイオダイド、ジブチルアルミニウムプロマイド、ジブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキプロマイド、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プロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライドから選ばれたハロゲン化有機アルミニウム化合物、ハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化有機ケイ素化合物、または塩化亜鉛

、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛から選ばれたハロゲン化亜鉛化合物とリン酸エステル、ジケトン化合物、カルボン酸および／またはアルコールとの反応物、から選択される少なくとも１つのハロゲン含有化合物

(d) 成分；エポキシ基および／またはイソシアナート基を分子内に少なくとも１個有するアルコキシシラン化合物

(e) 成分； $R^4_n M X_{4-n}$ 、 $M X_4$ 、 $M X_3$ 、 $R^4_n M (R^5 - COOR^6)_{4-n}$ または $R^4_n M (R^5 - COOR^6)_{4-n}$ （式中、 R^4 および R^5 は同一または異なり、炭素数１～２０の炭化水素基、 R^6 は炭素数１～２０の炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでいてもよく、 M はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、 X はハロゲン原子、 n は０～３の整数である）に対応する、ハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物または有機金属化合物

10

(f) 成分；分子中に、 $Y = C = Z$ 結合（式中、 Y は炭素原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子、 Z は酸素原子、窒素原子または硫黄原子である）を含有するヘテロクムレン化合物

(g) 成分；分子中に

【０００９】

【化４】



20

【００１０】

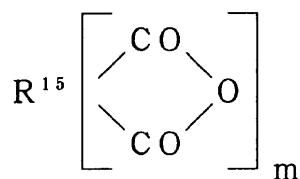
結合（式中、 Y は酸素原子、窒素原子または硫黄原子である）を含有するヘテロ３員環化合物〔ただし、上記（d）成分を除く。〕

(h) 成分；ハロゲン化イソシアノ化合物

(i) 成分； $R^7 (COOH)_m$ 、 $R^8 (COX)_m$ 、 $R^9 COO - R^{10}$ 、 $R^{11} - OCOO - R^{12}$ 、 $R^{13} (COOCO - R^{14})_m$ 、または

【００１１】

【化５】



30

【００１２】

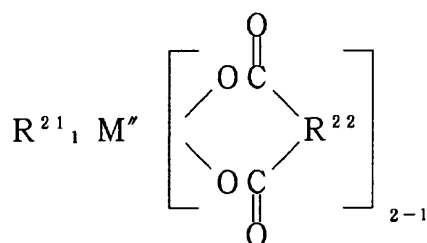
（式中、 $R^7 \sim R^{15}$ は同一または異なり、炭素数１～５０の炭化水素基、 X はハロゲン原子、 m は上記炭化水素基に結合する基に対応する１～５の整数である）に対応する、カルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物、または酸無水物

(j) 成分； $R^{16}_l M (OCOR^{17})_{4-l}$ 、 $R^{18}_l M (OCO - R^{19} - COOR^{20})_{4-l}$ 、または

40

【００１３】

【化６】



【 0 0 1 4 】

(式中、 $R^{16} \sim R^{22}$ は同一または異なり、炭素数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、M はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、1 は 0 ～ 3 の整数である) に対応するカルボン酸の金属塩

10

【 0 0 1 5 】

ここで、上記 (b) 成分としては、アルモキサンと $AlR^1R^2R^3$ (式中、 $R^1 \sim R^3$ は上記に同じ) に対応する有機アルミニウム化合物を併用するものが好ましい。

また、上記共役ジエン系化合物を上記 (a) ～ (c) 成分を主成分とする触媒を用い重合して得られる重合体は、シス - 1, 4 - 結合含量が 9 0 % 以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw / Mn) が 3 . 5 以下であることが好ましい。

さらに、上記 (d) 成分と上記 (e) ～ (j) 成分の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物とを組み合わせさせて反応させて得られる重合体は、シス - 1, 4 - 結合含量が 9 0 % 以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw / Mn) が 4 以下であることが好ましい。

20

【 0 0 1 6 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の触媒に使用される (a) 成分としては、周期律表の原子番号 5 7 ～ 7 1 にあたる希土類元素を含む化合物 (希土類元素含有化合物) またはこれらの化合物とルイス塩基との反応物である。好ましい希土類元素は、ネオジウム、プラセオジウム、セリウム、ランタン、ガドリニウムなど、または、これらの混合物であり、さらに好ましくは、ネオジウムである。

30

本発明の希土類元素含有化合物は、カルボン酸塩、アルコキサイド、 β - ジケトン錯体、リン酸塩または亜リン酸塩であり、この中でも、カルボン酸塩またはリン酸塩が好ましく、特にカルボン酸塩が好ましい。

【 0 0 1 7 】

希土類元素のカルボン酸塩としては、一般式 $(R^{23} - CO_2)_3M$ (式中、M は周期律表の原子番号 5 7 ～ 7 1 にあたる希土類元素である) で表され、 R^{23} は炭素数 1 ～ 2 0 の炭化水素基を示し、好ましくは飽和または不飽和のアルキル基であり、かつ直鎖状、分岐状または環状であり、カルボキシル基は 1 級、2 級または 3 級の炭素原子に結合している。具体的には、オクタン酸、2 - エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸 [シェル化学 (株) 製の商品名であって、カルボキシル基が 3 級炭素原子に結合しているカルボン酸である] などの塩が挙げられ、2 - エチルヘキサン酸、ナフテン酸、パーサチック酸の塩が好ましい。

40

【 0 0 1 8 】

希土類元素のアルコキサイドは、一般式 $(R^{24}O)_3M$ (M は、周期律表の原子番号 5 7 ～ 7 1 にあたる希土類元素である) であり、 $R^{24}O$ で表されるアルコキシ基の例として、2 - エチル - ヘキシルアルコキシ基、オレイルアルコキシ基、ステアリルアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルアルコキシ基などが挙げられる。この中でも、好ましいものは、2 - エチル - ヘキシルアルコキシ基、ベンジルアルコキシ基である。

【 0 0 1 9 】

希土類元素の β - ジケトン錯体としては、希土類元素の、アセチルアセトン、ベンゾイル

50

アセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン錯体などが挙げられる。この中でも好ましいものは、アセチルアセトン錯体、エチルアセチルアセトン錯体である。

【 0 0 2 0 】

希土類元素の、リン酸塩または亜リン酸塩としては、希土類元素の、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸などの塩が挙げられ、好ましい例としては、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸の塩が挙げられる。

10

以上、例示した中でも特に好ましいものは、ネオジムのリン酸塩またはネオジムのカルボン酸塩であり、特にネオジムの2-エチルヘキサノ酸塩、ネオジムのパーサチック酸塩などのカルボン酸塩が最も好ましい。

【 0 0 2 1 】

20

上記の希土類元素含有化合物を溶剤に容易に可溶化させるため、また、長期間安定に貯蔵するために用いられるルイス塩基は、希土類元素1モルあたり、0~30モル、好ましくは1~10モルの割合で、両者の混合物として、またはあらかじめ両者を反応させた生成物として用いられる。

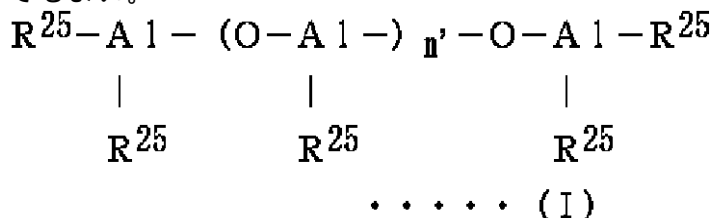
ここで、ルイス塩基としては、例えば、アセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機リン化合物、1価または2価のアルコールが挙げられる。

以上の(a)希土類元素含有化合物またはこれらの化合物とルイス塩基との反応物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【 0 0 2 2 】

30

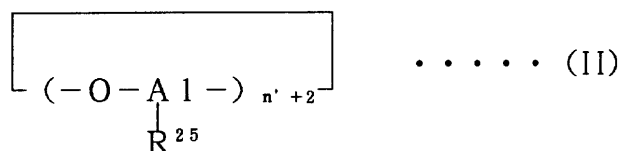
本発明の触媒に使用される(b)成分の一方であるアルモキサンは、式(I)または式(II)で示される構造を有する化合物である。また、ファインケミカル、23,(9),5(1994)、J. Am. Chem. Soc., 115, 4971(1993)、J. Am. Chem. Soc., 117, 6465(1995)で示されるアルモキサンの会合体でもよい。



40

【 0 0 2 3 】

【化7】



【 0 0 2 4 】

50

(式中、 R^{25} は炭素数1～20の炭化水素基、 n は2以上の整数である。)

式(I)または式(II)で表されるアルモキサンにおいて、 R^{25} で表される炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、 t -ブチル、ヘキシル、イソヘキシル、オクチル、イソオクチル基などが挙げられ、好ましくは、メチル、エチル、イソブチル、 t -ブチル基であり、特に好ましくは、メチル基である。また、 n は2以上、好ましくは4～100の整数である。

(b)アルモキサンの具体例としては、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、 n -プロピルアルモキサン、 n -ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、 t -ブチルアルモキサン、ヘキシルアルモキサン、イソヘキシルアルモキサンなどが挙げられる。

(b)アルモキサンの製造は、公知の如何なる技術を用いてもよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの有機溶媒中に、トリアルキルアルミニウムまたはジアルキルアルミニウムモノクロライドを加え、さらに水、水蒸気、水蒸気含有窒素ガス、あるいは硫酸銅5水塩や硫酸アルミニウム16水塩などの結晶水を有する塩を加えて反応させることにより製造することができる。

(b)アルモキサンは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0025】

本発明の触媒に使用される(b)成分の他方である $AlR^1R^2R^3$ (式中、 R^1 および R^2 は同一または異なり、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子、 R^3 は炭素数1～10の炭化水素基であり、ただし、 R^3 は上記 R^1 または R^2 と同一または異なっているともよい)に対応する有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、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、トリイソブチルアルミニウム、トリ- t -ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリ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、トリオクチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ- n -プロピルアルミニウム、水素化ジ- n -ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム、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、イソブチルアルミニウムジハイドライドなどが挙げられ、好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムである。

本発明の(b)成分である有機アルミニウム化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

以上の(b)成分であるアルモキサンや $AlR^1R^2R^3$ に対応する有機アルミニウム化合物は、それぞれ、単独で使用することも、また、併用することもでき、特に、アルモキサンと有機アルミニウム化合物とを併用することが好ましい。

【0026】

本発明の触媒に使用される(c)成分は、ハロゲン含有化合物である。この(c)ハロゲン含有化合物としては、(1)塩素原子、臭素原子および/またはヨウ素原子を有する下記のハロゲン化有機アルミニウム化合物(以下「(1)化合物」ともいう)、(2)ハロゲン化ケイ素化合物および/またはハロゲン化有機ケイ素化合物(以下「(2)化合物」ともいう)、さらには(3)下記のハロゲン化亜鉛化合物とリン酸エステル、ジケトン化合物、カルボン酸および/またはアルコールとの反応物(以下「(3)化合物」ともいう)が挙げられる。

【0028】

これらの(1)化合物としては、メチルアルミニウムジブromaid、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ブromaid、エチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジブromaid、ブチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムブromaid、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アイオダid

、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムアイオダイド、ジブチルアルミニウムブロマイド、ジブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキブロマイド、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ブロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライドであり、特に好ましくは、ジエチルアルミニウムクロライド、エ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ジクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、エチルアルミニウムセスキブロマイド、エチルアルミニウムジブロマイドである。

【 0 0 3 0 】

また、 2 化合物のうち、ハロゲン化ケイ素化合物としては、例えば四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、ヘキサクロロジシランなどが挙げられる。また、ハロゲン化有機ケイ素化合物としては、例えばトリフェニルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルクロロシラン、トリメチルプロモシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリクロロシラン、トリプロモシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、クロロメチルシラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルメチルジクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、ジクロロメチルシラン、ジクロロメチルメチルジクロロシラン、ジクロロメチルジメチルクロロシラン、ジクロロテトラメチルジシラン、テトラクロロジメチルシラン、ビスクロロジメチルシリルエタン、ジクロロテトラメチルジシロキサン、トリメチルシロキシジクロロシラン、トリメチルシロキシジメチルクロロシラン、トリストリメチルシロキシジクロロシランなどが挙げられる。 2 化合物としては、好ましくは四塩化ケイ素、トリエチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、エチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリクロロシラン、ジクロロテトラメチルジシラン、ジクロロテトラメチルジシロキサン、さらに好ましくは四塩化ケイ素である。

【 0 0 3 1 】

さらに、(3)化合物は、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛から選ばれたハロゲン化亜鉛化合物とリン酸エステル、ジケトン化合物、カルボン酸および / またはアルコールとの反応物である。

【 0 0 3 2 】

また、上記の金属ハロゲン化物との反応物を生成させるために反応させるルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコールなどが好ましい。具体的には、リン酸トリブチル、リン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジエチルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノエタン、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸フェニル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジフェニル、酢酸、オクタン酸、2 - エチル - ヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、パーサチック酸〔シエル化学(株)製の商品名であって、カルボキシル基が3級炭素原子に結合しているカルボン酸である〕、トリエチルアミン、N, N - ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、2 - エチル - ヘキシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、1 - デカノール、ラウリルアルコールなどが挙げられ、好ましくは、リン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、2 - エチルヘキサン酸、パーサチック酸、2 - エチルヘキシルアルコール、1 - デカノール、ラウリルアルコールである。

【0033】

上記のルイス塩基は、上記金属ハロゲン化物1モルあたり、0.01～30モル、好ましくは0.5～10モルの割合で反応させる。このルイス塩基との反応物を使用すると、ポリマー中に残存する金属を低減することができる。

以上の1～3化合物は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0034】

本発明で使用する触媒の各成分の量または組成比は、その目的あるいは必要性に応じて種々の異なったものに設定される。

このうち、(a)成分は、100gの共役ジエン系化合物に対し、0.00001～1.0ミリモルの量を用いるのがよい。0.00001ミリモル未満では、重合活性が低くなり好ましくなく、一方、1.0ミリモルを超えると、触媒濃度が高くなり、脱灰工程が必要となり好ましくない。特に、0.0001～0.5ミリモルの量を用いるのが好ましい。

10

また、一般に(b)成分の使用量は、(a)成分に対するA1のモル比で表すことができ、(a)成分対(b)成分が1:1～1:1,000、好ましくは1:3～1:750、さらに好ましくは1:5～1:500である。

さらに、(a)成分と(c)成分の割合は、モル比で、1:0.1～1:30、好ましくは1:0.2～1:15である。

これらの触媒量または構成成分比の範囲外では、高活性な触媒として作用せず、または、触媒残渣除去する工程が必要になるため好ましくない。また、上記の(a)～(c)成分以外に、重合体の分子量を調節する目的で、水素ガスを共存させて重合反応を行ってもよい。

20

【0035】

触媒成分として、上記の(a)成分、(b)成分および(c)成分以外に、必要に応じて、共役ジエン系化合物および/または非共役ジエン系化合物を、(a)成分の化合物1モルあたり、0～1,000モルの割合で用いてもよい。触媒製造用に用いられる共役ジエン系化合物は、重合用のモノマーと同じく、1,3-ブタジエン、イソプレンなどを用いることができる。また、非共役ジエン系化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリイソプロペニルベンゼン、1,4-ビニルヘキサジエン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。触媒成分としての共役ジエン系化合物は必須ではないが、これを併用すると、触媒活性が一段と向上する利点がある。

30

【0036】

触媒製造は、例えば、溶媒に溶解した(a)成分～(c)成分、さらに必要に応じて、共役ジエン系化合物および/または非共役ジエン系化合物を反応させることによる。その際、各成分の添加順序は任意でよい。これらの各成分は、あらかじめ混合、反応させ、熟成させることが、重合活性の向上、重合開始誘導期間の短縮の意味から好ましい。ここで、熟成温度は、0～100、好ましくは20～80である。0未満では、十分に熟成が行われず、一方、100を超えると、触媒活性の低下や、分子量分布の広がりが起こり好ましくない。熟成時間は、特に制限はなく、重合反応槽に添加する前にライン中で接触させることもでき、通常は、0.5分以上であれば充分であり、数日間も安定である。

40

【0037】

本発明では、共役ジエン系化合物を、上記(a)～(c)成分を主成分とする触媒を用いて重合する。本発明の触媒で重合できる共役ジエン系化合物としては、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、ミルセン、シクロ-1,3-ペンタジエンなどが挙げられ、特に好ましくは、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンである。これらの共役ジエン系化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもでき、2種以上混合して用いる場合は、共重合体を得られる。

【0038】

本発明の共役ジエン系重合体の重合は、溶媒を用いて、または無溶媒下で行うことができ

50

る。

重合溶媒としては、不活性の有機溶媒であり、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭素数 4 ~ 10 の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの炭素数 6 ~ 20 の飽和脂環式炭化水素、1 - ブテン、2 - ブテンなどのモノオレフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、1, 2 - ジクロルエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられる。

これらの重合溶媒は、1 種単独で使用することも、あるいは 2 種以上を混合して用いることもできる。

10

【0039】

重合温度は、通常、- 30 ~ 200、好ましくは 0 ~ 150 である。重合反応は、回分式でも、連続式のいずれでもよい。

また、重合体を製造するために、本発明の希土類元素化合物系触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくするような配慮が必要である。

【0040】

本発明によれば、特定の触媒を用いているため、シス - 1, 4 - 結合含量が高く、かつ分子量分布がシャープな共役ジエン系重合体を得ることができる。

このように、(a) ~ (c) 成分を主成分とする触媒を用いて得られる共役ジエン系重合体は、シス - 1, 4 - 結合含量が 90 % 以上、好ましくは 93 % 以上、かつ M_w / M_n が 3.5 以下、好ましくは 3.0 以下、さらに好ましくは 2.5 以下である。本発明で得られる共役ジエン系重合体のシス - 1, 4 - 結合含量が 90 % 未満では、機械的特性、耐摩耗性が劣ることになる。このシス - 1, 4 - 結合含量の調整は、重合温度をコントロールすることによって容易に行うことができる。

20

また、本発明において、共役ジエン系重合体の M_w / M_n が 3.5 を超えると、機械的特性、耐摩耗性が劣る。この M_w / M_n の調整は、上記 (a) ~ (c) 成分のモル比をコントロールすることによって容易に行うことができる。

【0041】

なお、共役ジエン系重合体の 1, 2 - ビニル結合含量は、2.5 % 以下が好ましく、2.5 % を超えると、機械的特性、耐摩耗性が劣る。

30

また、共役ジエン系重合体のムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100) は、10 ~ 100 の範囲にあることが好ましい。10 未満では、加硫後の機械的特性、耐摩耗性などが劣り、一方、100 を超えると、混練り時の加工性が劣り、機械的特性が悪化する。

【0042】

次に、本発明では、このようにして希土類元素化合物系触媒を用いて共役ジエン系化合物を重合したのち、引き続き、得られるリビングポリマーの活性末端に、特定の官能基を持つ化合物を 2 種以上組み合わせて添加し、ポリマーの活性末端を特定の官能基を持つ化合物と反応 (変性) させることにより、重合体分子量を増大もしくは重合体鎖を分岐化された新規な重合体を形成するものである。

40

この変性により、耐摩耗性、機械的特性、コールドフロー、特にコールドフローが改良される。

【0043】

本発明において、ポリマーの活性末端と反応させる変性剤は、上記 (d) 成分を必須とし、これに上記 (e) ~ (j) 成分の群から選ばれた少なくとも 1 種を組み合わせ用いる。これにより、耐摩耗性、機械的特性、コールドフロー、特にコールドフローが一段と改良された共役ジエン系重合体を得られる。

この (d) 成分は、エポキシ基および / またはイソシアナート基を分子内に少なくとも 1 個有するアルコキシシラン化合物である。

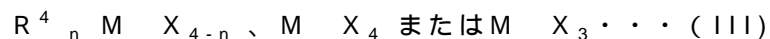
上記 (d) 成分の具体例としては、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、

50

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、(3 - グリシジルオキシプロピル)メチルジメトキシシランの縮合物、(3 - グリシジルオキシプロピル)メチルジエトキシシランの縮合物、(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの縮合物、3 - グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランの縮合物などのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物；3 - イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリフェノキシシラン、(3 - イソシアナートプロピル)メチルジメトキシシラン、(3 - イソシアナートプロピル)メチルジエトキシシラン、(3 - イソシアナートプロピル)メチルジフェノキシシラン、(3 - イソシアナートプロピル)メチルジメトキシシランの縮合物、(3 - イソシアナートプロピル)メチルジエトキシシランの縮合物、(3 - イソシアナートシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(3 - イソシアナートプロピル)トリメトキシシランの縮合物、(3 - イソシアナートプロピル)トリエトキシシランの縮合物などのイソシアナート基含有アルコキシシラン化合物が挙げられる。

【0044】

また、本発明において、ポリマーの活性末端と反応させる(e)成分であるハロゲン化有機金属化合物またはハロゲン化金属化合物は、下記式(III)で表される。



(式中、 R^4 は炭素数1～20の炭化水素基、M はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、Xはハロゲン原子、nは0～3の整数である。)

上記式(III)中、M がスズ原子の場合には、(e)成分としては、例えば、トリフェニルスズクロリド、トリブチルスズクロリド、トリイソプロピルスズクロリド、トリヘキシルスズクロリド、トリオクチルスズクロリド、ジフェニルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、ジヘキシルスズジクロリド、ジオクチルスズジクロリド、フェニルスズトリクロリド、ブチルスズトリクロリド、オクチルスズトリクロリド、四塩化スズなどが挙げられる。

【0045】

また、上記式(III)中、M がケイ素原子の場合には、(e)成分としては、例えば、トリフェニルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、フェニルクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、四塩化ケイ素などが挙げられる。

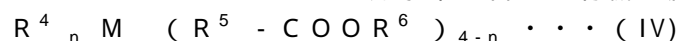
【0046】

さらに、上記式(III)中、M がゲルマニウム原子の場合には、(e)成分としては、例えば、トリフェニルゲルマニウムクロリド、ジブチルゲルマニウムジクロリド、ジフェニルゲルマニウムジクロリド、ブチルゲルマニウムトリクロリド、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられる。

さらに、式(III)中、M がリン原子の場合には、(e)成分としては、例えば、三塩化リンなどが挙げられる。

【0047】

また、本発明において、(e)成分として、下記式(IV)または(V)で表されるエステル基またはカルボニル基を分子中に含んだ有機金属化合物を使用することもできる。



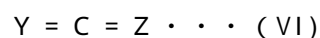
(式中、 R^4 および R^5 は同一または異なり、炭素数1～20の炭化水素基、 R^6 は炭素

数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、側鎖にエステル基またはカルボニル基を含んでいてもよく、M はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、n は 0 ~ 3 の整数である。）

これらの (e) 成分は、任意の割合で併用してもよい。

【0048】

ポリマーの活性末端と反応させる (f) 成分であるヘテロクムレン化合物は、下記式 (VI) で表される構造を有する化合物である。



(式中、Y は炭素原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子、Z は酸素原子、窒素原子または硫黄原子である。)

ここで、(f) 成分のうち、Y が炭素原子、Z が酸素原子の場合、ケテン化合物であり、Y が炭素原子、Z が硫黄原子の場合、チオケテン化合物であり、Y が窒素原子、Z が酸素原子の場合、イソシアナート化合物であり、Y が窒素原子、Z が硫黄原子の場合、チオイソシアナート化合物であり、Y および Z がともに窒素原子の場合、カルボジイミド化合物であり、Y および Z がともに酸素原子の場合、二酸化炭素であり、Y が酸素原子、Z が硫黄原子の場合、硫化カルボニルであり、Y および Z がともに硫黄原子の場合、二硫化炭素である。しかしながら、(f) 成分は、これらの組み合わせに限定されるものではない。

【0049】

このうち、ケテン化合物としては、例えば、エチルケテン、ブチルケテン、フェニルケテン、トリイルケテンなどが挙げられる。

チオケテン化合物としては、例えば、エチレンチオケテン、ブチルチオケテン、フェニルチオケテン、トリイルチオケテンなどが挙げられる。

イソシアナート化合物としては、例えば、フェニルイソシアナート、2, 4 - トリレンジイソシアナート、2, 6 - トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートなどが挙げられる。

チオイソシアナート化合物としては、例えば、フェニルチオイソシアナート、2, 4 - トリレンジチオイソシアナート、ヘキサメチレンジチオイソシアナートなどが挙げられる。

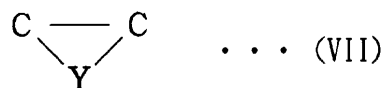
カルボジイミド化合物としては、例えば、N, N - ジフェニルカルボジイミド、N, N - ジエチルカルボジイミドなどが挙げられる。

【0050】

ポリマーの活性末端と反応させる (g) 成分であるヘテロ 3 員環化合物は、下記式 (VII) で表される構造を有する化合物である。ただし、上記 (d) 成分を除く。

【0051】

【化 8】



【0052】

(式中、Y は、酸素原子、窒素原子または硫黄原子である。)

ここで、(g) 成分のうち、例えば、Y が、酸素原子の場合、エポキシ化合物であり、窒素原子の場合、エチレンイミン誘導体であり、硫黄原子の場合、チラン化合物である。

ここで、エポキシ化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化天然ゴム、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエ

10

20

30

40

50

ーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、N, N - ジグリシジルアニリン、N, N - ジグリシジルトルイジン、N, N - グリシジルグリシジルオキシアニリン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。

また、エチレンイミン誘導体としては、例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン、N - フェニルエチレンイミン、N - (- シアノエチル) エチレンイミンなどが挙げられる。

さらに、チラン化合物としては、例えば、チラン、メチルチラン、フェニルチランなどが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

ポリマーの活性末端と反応させる (h) 成分であるハロゲン化イソシアノ化合物は、下記式 (VIII) で表される構造を有する化合物である。



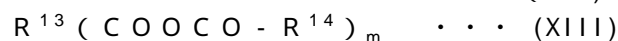
|

(式中、Xはハロゲン原子である。)

(h) 成分であるハロゲン化イソシアノ化合物としては、例えば、2 - アミノ - 6 - クロロピリジン、2, 5 - ジブロモピリジン、4 - クロロ - 2 - フェニルキナゾリン、2, 4, 5 - トリブロモイミダゾール、3, 6 - ジクロロ - 4 - メチルピリダジン、3, 4, 5 - トリクロロピリダジン、4 - アミノ - 6 - クロロ - 2 - メルカプトピリミジン、2 - アミノ - 4 - クロロ - 6 - メチルピリミジン、2 - アミノ - 4, 6 - ジクロロピリミジン、6 - クロロ - 2, 4 - ジメトキシピリミジン、2 - クロロピリミジン、2, 4 - ジクロロ - 6 - メチルピリミジン、4, 6 - ジクロロ - 2 - (メチルチオ)ピリミジン、2, 4, 5, 6 - テトラクロロピリミジン、2, 4, 6 - トリクロロピリミジン、2 - アミノ - 6 - クロロピラジン、2, 6 - ジクロロピラジン、2, 4 - ビス(メチルチオ) - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリクロロ - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - ブロモ - 5 - ニトロチアゾール、2 - クロロベンゾチアゾール、2 - クロロベンゾオキサゾールなどが挙げられる。

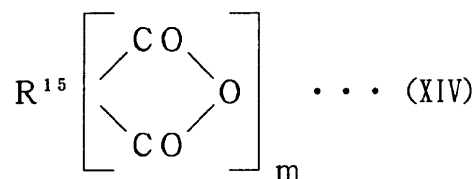
【 0 0 5 4 】

ポリマーの活性末端と反応させる (i) 成分であるカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物または酸無水物は、下記式 (VIV) ~ (XIV) で表される構造を有する化合物である。



【 0 0 5 5 】

【 化 9 】



【 0 0 5 6 】

(式中、 $R^7 \sim R^{15}$ は同一または異なり、炭素数 1 ~ 50 の炭化水素基、Xはハロゲン原子、mは上記炭化水素基に結合する基に対応する 1 ~ 5 の整数である。)

ここで、(i) 成分のうち、式 (VIV) 表されるカルボン酸としては、例えば、酢酸、ステアリン酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フタル酸

10

20

30

40

50

、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、メリット酸、ポリメ
タアクリル酸エステル化合物またはポリアクリル酸化合物の全あるいは部分加水分解物な
どが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

式 (X) で表される酸ハロゲン化物としては、例えば、酢酸クロリド、プロピオン酸クロ
リド、ブタン酸クロリド、イソブタン酸クロリド、オクタン酸クロリド、アクリル酸クロ
リド、安息香酸クロリド、ステアリン酸クロリド、フタル酸クロリド、マレイン酸クロリ
ド、オキサリン酸クロリド、ヨウ化アセチル、ヨウ化ベンゾイル、フッ化アセチル、フッ
化ベンゾイルなどが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

式 (XI) で表されるエステル化合物としては、例えば、酢酸エチル、ステアリン酸エチル
、アジピン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、安息香酸メチル、アクリル酸エチル、メタ
アクリル酸エチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジメチル、トリメリット酸トリブチ
ル、ピロメリット酸テトラオクチル、メリット酸ヘキサエチル、酢酸フェニル、ポリメチ
ルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリイソブチルアクリレートなどが、また
、式 (XII) で表される炭酸エステル化合物としては、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチ
ル、炭酸ジプロピル、炭酸ジヘキシル、炭酸ジフェニルなどが挙げられる。

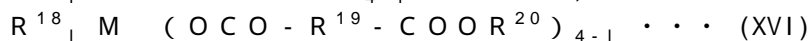
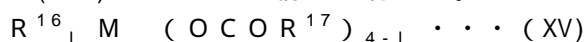
式 (XIII) で表される酸無水物としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イ
ソ酪酸、無水イソ吉草酸、無水ヘブタン酸、無水安息香酸、無水ケイ皮酸などが、また
、式 (XIV) で表される酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無
水マレイン酸、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、スチレン - 無水マレ
イン酸共重合体などが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

なお、(i) 成分に挙げた化合物は、本発明の目的を損なわない範囲で、カップリング剤
分子中に、例えば、エーテル基、3級アミノ基などの非プロトン性の極性基を含むもので
あっても構わない。また、(i) 成分は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上
を混合して用いることもできる。さらに、(i) 成分は、フリーのアルコール基、フェノ
ール基を含む化合物を不純物として含むものであってもよい。

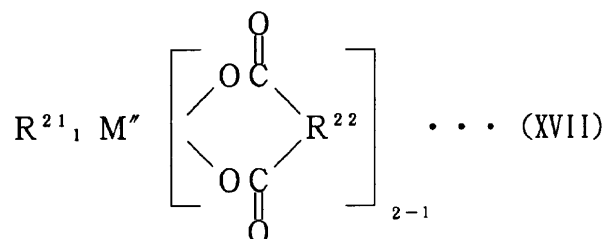
【 0 0 6 0 】

ポリマーの活性末端と反応させる (j) 成分であるカルボン酸の金属塩は、下記式 (XV)
~ (XVI) で表される構造を有する。



【 0 0 6 1 】

【 化 1 0 】



【 0 0 6 2 】

(式中、 $R^{16} \sim R^{22}$ は同一または異なり、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、M はスズ原子
、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、1 は 0 ~ 3 の整数である。)

【 0 0 6 3 】

ここで、(j) 成分のうち、上記式 (XV) で表される化合物としては、例えば、トリフェ
ニルスズラウレート、トリフェニルスズ - 2 - エチルヘキサテート、トリフェニルスズナ
フテート、トリフェニルスズアセテート、トリフェニルスズアクリレート、トリ - n - ブ

10

20

30

40

50

チルスズラウレート、トリ - n - ブチルスズ - 2 - エチルヘキサテート、トリ - n - ブチルスズナフテート、トリ - n - ブチルスズアセテート、トリ - n - ブチルスズアクリレート、トリ - t - ブチルスズラウレート、トリ - t - ブチルスズ - 2 - エチルヘキサテート、トリ - t - ブチルスズナフテート、トリ - t - ブチルスズアセテート、トリ - t - ブチルスズアクリレート、トリイソブチルスズラウレート、トリイソブチルスズ - 2 - エチルヘキサテート、トリイソブチルスズナフテート、トリイソブチルスズアセテート、トリイソブチルスズアクリレート、トリイソプロピルスズラウレート、トリイソプロピルスズ - 2 - エチルヘキサテート、トリイソプロピルスズナフテート、トリイソプロピルスズアセテート、トリイソプロピルスズアクリレート、トリヘキシルスズラウレート、トリヘキシルスズ - 2 - エチルヘキサテート、トリヘキシルスズアセテート、トリヘキシルスズアクリレート、トリオクチルスズラウレート、トリオクチルスズ - 2 - エチルヘキサテート、トリオクチルスズナフテート、トリオクチルスズアセテート、トリオクチルスズアクリレート、トリ - 2 - エチルヘキシルスズラウレート、トリ - 2 - エチルヘキシルスズ - 2 - エチルヘキサテート、トリ - 2 - エチルヘキシルスズナフテート、トリ - 2 - エチルヘキシルスズアセテート、トリ - 2 - エチルヘキシルスズアクリレート、トリステアシルスズラウレート、トリステアシルスズ - 2 - エチルヘキサテート、トリステアシルスズナフテート、トリステアシルスズアセテート、トリステアシルスズアクリレート、トリベンジルスズラウレート、トリベンジルスズ - 2 - エチルヘキサテート、トリベンジルスズナフテート、トリベンジルスズアセテート、トリベンジルスズアクリレート、ジフェニルスズジラウレート、ジフェニルスズ - ジ - 2 - エチルヘキサテート、ジフェニルスズジステアレート、ジフェニルスズジナフテート、ジフェニルスズジアセテート、ジフェニルスズジアクリレート、ジ - n - ブチルスズジラウレート、ジ - n - ブチルスズジ - 2 - エチルヘキサテート、ジ - n - ブチルスズジステアレート、ジ - n - ブチルスズジナフテート、ジ - n - ブチルスズジアセテート、ジ - n - ブチルスズジアクリレート、ジ - t - ブチルスズジラウレート、ジ - t - ブチルスズジ - 2 - エチルヘキサテート、ジ - t - ブチルスズジステアレート、ジ - t - ブチルスズジナフテート、ジ - t - ブチルスズジアセテート、ジ - t - ブチルスズジアクリレート、ジイソブチルスズジラウレート、ジイソブチルスズジ - 2 - エチルヘキサテート、ジイソブチルスズジステアレート、ジイソブチルスズジナフテート、ジイソブチルスズジアセテート、ジイソブチルスズジアクリレート、ジイソプロピルスズジラウレート、ジイソプロピルスズ - ジ - 2 - エチルヘキサテート、ジイソプロピルスズジステアレート、ジイソプロピルスズジナフテート、ジイソプロピルスズジアセテート、ジイソプロピルスズジアクリレート、ジヘキシルスズジラウレート、ジヘキシルスズジ - 2 - エチルヘキサテート、ジヘキシルスズジステアレート、ジヘキシルスズジナフテート、ジヘキシルスズジアセテート、ジヘキシルスズジアクリレート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズジラウレート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズ - ジ - 2 - エチルヘキサテート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズジステアレート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズジナフテート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズジアセテート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズジアクリレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジ - 2 - エチルヘキサテート、ジオクチルスズジステアレート、ジオクチルスズジナフテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジアクリレート、ジステアシルスズジラウレート、ジステアシルスズジ - 2 - エチルヘキサテート、ジステアシルスズジステアレート、ジステアシルスズジナフテート、ジステアシルスズジアセテート、ジステアシルスズジアクリレート、ジベンジルスズジラウレート、ジベンジルスズジ - 2 - エチルヘキサテート、ジベンジルスズジステアレート、ジベンジルスズジナフテート、ジベンジルスズジアセテート、ジベンジルスズジアクリレート、フェニルスズトリラウレート、フェニルスズトリ - 2 - エチルヘキサテート、フェニルスズトリナフテート、フェニルスズトリアセテート、フェニルスズトリアクリレート、n - ブチルスズトリラウレート、n - ブチルスズトリ - 2 - エチルヘキサテート、n - ブチルスズトリナフテート、n - ブチルスズトリアセテート、n - ブチルスズトリアクリレート、t - ブチルスズトリラウレート、t - ブチルスズトリ - 2 - エチルヘキサテート、t - ブチルスズトリナフテート、t - ブチルスズトリアセテート、t - ブ

10

20

30

40

50

チルスズトリアクリレート、イソブチルスズトリラウレート、イソブチルスズトリ - 2 - エチルヘキサテート、イソブチルスズトリナフテート、イソブチルスズトリアセテート、イソブチルスズトリアクリレート、イソプロピルスズトリラウレート、イソプロピルスズトリ - 2 - エチルヘキサテート、イソプロピルスズトリナフテート、イソプロピルスズトリアセテート、イソプロピルスズトリアクリレート、ヘキシルスズトリラウレート、ヘキシルスズトリ - 2 - エチルヘキサテート、ヘキシルスズトリナフテート、ヘキシルスズトリアセテート、ヘキシルスズトリアクリレート、オクチルスズトリラウレート、オクチルスズトリ - 2 - エチルヘキサテート、オクチルスズトリナフテート、オクチルスズトリアセテート、オクチルスズトリアクリレート、2 - エチルヘキシルスズトリラウレート、2 - エチルヘキシルスズトリ - 2 - エチルヘキサテート、2 - エチルヘキシルスズトリナフテート、2 - エチルヘキシルスズトリアセテート、2 - エチルヘキシルスズトリアクリレート、ステアシルスズトリラウレート、ステアシルスズトリ - 2 - エチルヘキサテート、ステアシルスズトリナフテート、ステアシルスズトリアセテート、ステアシルスズトリアクリレート、ベンジルスズトリラウレート、ベンジルスズトリ - 2 - エチルヘキサテート、ベンジルスズトリナフテート、ベンジルスズトリアセテート、ベンジルスズトリアクリレートなどが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

また、上記式 (XVI) で表される化合物としては、例えば、ジフェニルスズビスメチルマレート、ジフェニルスズビス - 2 - エチルヘキシルマレート、ジフェニルスズビスオクチルマレート、ジフェニルスズビスベンジルマレート、ジ - n - ブチルスズビスメチルマレート、ジ - n - ブチルスズビス - 2 - エチルヘキシルマレート、ジ - n - ブチルスズビスオクチルマレート、ジ - n - ブチルスズビスベンジルマレート、ジ - t - ブチルスズビスメチルマレート、ジ - t - ブチルスズビス - 2 - エチルヘキシルマレート、ジ - t - ブチルスズビスオクチルマレート、ジ - t - ブチルスズビスベンジルマレート、ジイソブチルスズビスメチルマレート、ジイソブチルスズビス - 2 - エチルヘキシルマレート、ジイソブチルスズビスオクチルマレート、ジイソブチルスズビスベンジルマレート、ジイソプロピルスズビスメチルマレート、ジイソプロピルスズビス - 2 - エチルヘキシルマレート、ジイソプロピルスズビスオクチルマレート、ジイソプロピルスズビスベンジルマレート、ジヘキシルスズビスメチルマレート、ジヘキシルスズビス - 2 - エチルヘキシルマレート、ジヘキシルスズビスオクチルマレート、ジヘキシルスズビスベンジルマレート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズビスメチルマレート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズビス - 2 - エチルヘキシルマレート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズビスオクチルマレート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズビスベンジルマレート、ジオクチルスズビスメチルマレート、ジオクチルスズビス - 2 - エチルヘキシルマレート、ジオクチルスズビスオクチルマレート、ジオクチルスズビスベンジルマレート、ジステアシルスズビスメチルマレート、ジステアシルスズビス - 2 - エチルヘキシルマレート、ジステアシルスズビスオクチルマレート、ジステアシルスズビスベンジルマレート、ジベンジルスズビスメチルマレート、ジベンジルスズビス - 2 - エチルヘキシルマレート、ジベンジルスズビスオクチルマレート、ジベンジルスズビスベンジルマレート、ジフェニルスズビスメチルアジペート、ジフェニルスズビス - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジフェニルスズビスオクチルアジペート、ジフェニルスズビスベンジルアジペート、ジ - n - ブチルスズビスメチルアジペート、ジ - n - ブチルスズビス - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジ - n - ブチルスズビスオクチルアジペート、ジ - n - ブチルスズビスベンジルアジペート、ジ - t - ブチルスズビスメチルアジペート、ジ - t - ブチルスズビス - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジ - t - ブチルスズビスオクチルアジペート、ジ - t - ブチルスズビスベンジルアジペート、ジイソブチルスズビスメチルアジペート、ジイソブチルスズビス - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジイソブチルスズビスオクチルアジペート、ジイソブチルスズビスベンジルアジペート、ジイソプロピルスズビスメチルアジペート、ジイソプロピルスズビス - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジイソプロピルスズビスオクチルアジペート、ジイソプロピルスズビスベンジルアジペート、ジヘキシルスズビスメチルアジペート、ジヘキシルスズビス - 2 - エチルヘキ

10

20

30

40

50

シルアジペート、ジヘキシルスズビスメチルアジペート、ジヘキシルスズビスベンジルアジペート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズビスメチルアジペート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズビス - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズビスオクチルアジペート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズビスベンジルアジペート、ジオクチルスズビスメチルアジペート、ジオクチルスズビス - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジオクチルスズビスオクチルアジペート、ジオクチルスズビスベンジルアジペート、ジステアリルスズビスメチルアジペート、ジステアリルスズビス - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジステアリルスズビスオクチルアジペート、ジステアリルスズビスベンジルアジペート、ジベンジルスズビスメチルアジペート、ジベンジルスズビス - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジベンジルスズビスオクチルアジペート、ジベンジルスズビスベンジルアジペートなどのほか、上記のマレイン酸やアジピン酸の代わりに、マロン酸、リンゴ酸、コハク酸などのカルボン酸基を 2 個含有する化合物の誘導体などが挙げられる。

10

【 0 0 6 5 】

さらに、上記式(XVII)で表される化合物としては、例えば、ジフェニルスズマレート、ジ - n - ブチルスズマレート、ジ - t - ブチルスズマレート、ジイソブチルスズマレート、ジイソプロピルスズマレート、ジヘキシルスズマレート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズマレート、ジオクチルスズマレート、ジステアリルスズマレート、ジベンジルスズマレート、ジフェニルスズアジペート、ジ - n - ブチルスズアジペート、ジ - t - ブチルスズアジペート、ジイソブチルスズアジペート、ジイソプロピルスズアジペート、ジヘキシルスズアジペート、ジ - 2 - エチルヘキシルスズアジペート、ジオクチルスズアジペート、ジステアリルスズアジペート、ジベンジルスズアジペートなどのほか、上記のマレイン酸やアジピン酸の代わりに、マロン酸、リンゴ酸、コハク酸などのカルボン酸基を 2 個含有する化合物の誘導体などが挙げられる。

20

以上の (d) ~ (j) 成分の化合物 (以下「変性剤」ともいう) は、1 種単独で使用することも、あるいは 2 種以上を混合して用いることもできる。

本発明では、変性剤として、(d) 成分を必須とし、これに (e) ~ (j) 成分の群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を組み合わせることで、さらにコールドフローの効果が改良される。変性剤として、特に好ましくは、(d) 成分と、(f) 成分または (j) 成分の組み合わせの場合、さらにコールドフローが改良される。この組み合わせの場合、添加順序は特に制限されない。

30

【 0 0 6 6 】

ここで、上記 (a) 成分に対する変性剤の使用量は、モル比で、0 . 0 1 ~ 2 0 0、好ましくは 0 . 1 ~ 1 5 0 であり、0 . 0 1 未満では、反応の進行が充分ではなく、また、耐摩耗性、コールドフローの改良効果が発現されず、一方、2 0 0 を超えて使用しても、物性の改良効果は飽和しており、経済上、また場合により、トルエン不溶分 (ゲル) が生成し好ましくない。

また、変性剤中の (d) 成分と他の成分 [(e) ~ (j) 成分] の割合は、(d) 成分が 5 ~ 9 0 モル %、好ましくは 1 0 ~ 8 0 モル %、他の成分が 9 5 ~ 1 0 モル %、好ましくは 9 0 ~ 2 0 モル % である。変性剤中に、(d) 成分が 5 モル % 未満では、コールドフローの改良効果が発現されず、一方、9 0 モル % を超えても、同様にコールドフローの改良効果が発現されない。

40

以上の変性反応は、1 6 0 以下、好ましくは - 3 0 ~ + 1 3 0 の温度で、0 . 1 ~ 1 0 時間、好ましくは 0 . 2 ~ 5 時間実施することが望ましい。

【 0 0 6 7 】

目的の重合体は、変性反応が終了したのち、必要に応じて、重合停止剤、重合体安定剤を反応系に加え、共役ジエン系重合体の製造における公知の脱溶媒、乾燥操作により回収できる。

変性後に得られる共役ジエン系重合体の、シス - 1 , 4 - 結合含量は 9 0 % 以上、好ましくは 9 3 % 以上、重量平均分子量 (M w) と数平均分子量 (M n) との比 (M w / M n) は 4 以下、好ましくは 3 . 5 以下である。シス - 1 , 4 - 結合含量が 9 0 % 未満では、耐

50

摩耗性が劣る。また、 M_w / M_n が4を超えると、耐摩耗性に劣る。

なお、得られる共役ジエン系重合体のビニル - 1, 2 - 結合含量は、2.5%以下、好ましくは2.0%以下であり、2.5%を超えると、耐久性に劣る。

また、上記重合体の100におけるムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100) は、10~150の範囲にあることが好ましい。10未満では、加硫後の耐摩耗性などが劣り、一方、150を超えると、混練り時の加工性が劣る。

さらに、上記重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、10万~150万、好ましくは15万~100万である。これらの範囲外では、加工性および加硫ゴムの物性が劣り好ましくない。

なお、得られる上記重合体は、必要に応じて、脱溶剤前に、アロマチックオイル、ナフテニクオイルなどのプロセス油を、上記重合体100重量部あたり、5~100重量部添加したのち、脱溶剤、乾燥操作により回収することができる。

【0068】

本発明により得られる共役ジエン系重合体は、該重合体を、単独で、または他の合成ゴムもしくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要に応じて、プロセス油を配合し、次いで、カーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤、その他の通常の配合剤を加えて加硫し、乗用車、トラック、バス用タイヤ、スタッドレスタイヤなどの冬用タイヤのトレッド、サイドウォール、各種部材、ホース、ベルト、防振ゴム、その他の各種工業用品などの機械的特性、および耐摩耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、天然ゴム以外の乳化重合SBR、溶液重合SBR、ポリイソプレン、EP(D)M、ブチルゴム、水添BR、水添SBRにブレンドして使用することもできる。

【0069】

加硫剤としては、通常、硫黄が使用され、その使用量は、原料ゴム100重量部に対して、0.1~3重量部、好ましくは0.5~2重量部である。

加硫助剤および加工助剤としては、一般にステアリン酸が用いられ、その使用量は、原料ゴム100重量部に対して、0.5~5重量部である。

加硫促進剤は、特に限定されないが、好ましくはM(2-メルカプトベンゾチアゾール)、DM(ジベンゾチアジルジサルファイド)、CZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)などのチアゾール系加硫促進剤を挙げることができ、その使用量は、原料ゴム100重量部に対して、通常0.1~5重量部、好ましくは0.2~3重量部である。

【0070】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部および%は特に断らないかぎり重量基準である。

また、実施例中の各種の測定は、下記の方法によった。

【0071】

ムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100)

予熱1分、測定時間4分、温度100で測定した。

数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)

東ソー(株)製、HLC-8120GPCを用い、検知器として、示差屈折計を用いて、次の条件で測定した。

カラム; 東ソー(株)製、カラムGMHXL

移動相; テトラヒドロフラン

ミクロ構造 (シス - 1, 4 - 結合含量、1, 2 - ビニル結合含量)

赤外法 (モレロ法) によって求めた。

コールドフロー (C/F)

3.51b/in²の圧力で、50の温度で重合体を1/4インチオリフィスに通して押し出すことにより測定した。定常状態にするために、10分間放置後、押し出し速度

10

20

30

40

50

を測定し、値を毎分のミリグラム数 (mg/min) で表示した。

【0072】

引張強さ

JIS K6301に従って測定した。

反撥弾性

ダンロップ社製、反撥弾性試験機を用い、50での値を測定した。

耐摩耗性

ランボーン式摩耗試験機〔島田技研(株)製〕を用い、スリップ比60%、室温下で測定した。

【0073】

10

実施例1

窒素置換された内容積5Lのオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン2.4kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに、あらかじめ、触媒成分として、バーサチック酸ネオジム(以下「Nd(ver)₃」ともいう)(0.037mmol)のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン(以下「MAO」ともいう)(2.22mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(以下「AlⁱBu₂H」ともいう)(3.6mmol)およびジエチルアルミニウムクロリド(以下「DEAC」ともいう)のトルエン溶液(0.074mol)をネオジムの5倍量の1,3-ブタジエンと50で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、80で1時間重合を行なった。1,3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。

20

次に、重合溶液の温度を50に保ち、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(以下「GPMS」ともいう)(0.37mmol)を添加し、10分間反応させたのち、ジオクチルスズビスオクチルマレート(以下「DOTBOM」ともいう)(0.19mmol)を添加し、さらに30分間反応させた。その後、2,4-ジ-t-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110のロールで乾燥して、重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表1に示す。

【0074】

実施例2

実施例1で、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランとジオクチルスズオクチルマレートの添加順序を逆にした以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表1に示す。

30

【0075】

実施例3

実施例1で、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランとジオクチルスズオクチルマレートとの混合溶液を使用した以外は、実施例1と同様の方法で重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表1に示す。

【0076】

実施例4

実施例1で、ジエチルアルミニウムクロリドを四塩化ケイ素に代えた以外は、実施例1と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表1に示す。

40

【0077】

実施例5

実施例1で、ジエチルアルミニウムクロリドを塩化亜鉛とリン酸トリクレジルとの錯体に代えた以外は、実施例1と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表1に示す。

【0078】

実施例6

実施例1で、ジエチルアルミニウムクロリドを塩化亜鉛と1-デカノールとの錯体に代えた以外は、実施例1と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果

50

を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

実施例 7

実施例 1 で、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを 3 - イソシアナートプロピルトリエトキシシラン（以下「IPMOS」ともいう）に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

実施例 8

実施例 1 で、ジオクチルスズオクチルマレートジオクチルスズジクロリド（以下「Oct₂SnCl₂」ともいう）に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 8 1 】

実施例 9

実施例 1 で、ジオクチルスズオクチルマレートをポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート（以下「MDI」ともいう）に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

実施例 10

実施例 1 で、ジオクチルスズオクチルマレートをトリメチロールプロパンポリグリシジルーエーテル（以下「TMP」ともいう）に代えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 8 3 】

実施例 11

実施例 1 で、ジオクチルスズオクチルマレートをアジピン酸ジエチルに代えた以外は、実施例 1 と同様の方法にて重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

実施例 12

窒素置換された内容積 5 L のオートクレープに、窒素下、シクロヘキサン 2 . 4 k g 、 1 , 3 - ブタジエン 3 0 0 g を仕込んだ。これらに、あらかじめ、触媒成分として、パーサチック酸ネオジム（0 . 3 7 m m o l ）のシクロヘキサン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム（1 4 . 8 m m o l ）のトルエン溶液およびジエチルアルミニウムクロリド（0 . 7 4 m o l ）のトルエン溶液をネオジムの 5 倍量の 1 , 3 - ブタジエンと 5 0 で 3 0 分間反応熟成させた触媒を仕込み、8 0 で 1 時間重合を行なった。1 , 3 - ブタジエンの反応転化率は、ほぼ 1 0 0 % であった。

30

次に、重合溶液の温度を 5 0 に保ち、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン（1 . 9 m m o l ）を添加し、1 0 分間反応させたのち、ジオクチルスズビスオクチルマレート（1 . 9 m m o l ）を添加し、さらに 3 0 分間反応させた。その後、2 , 4 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール 1 . 5 g を含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、1 1 0 のロールで乾燥して、重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 8 5 】

比較例 1

窒素置換した内容積 5 リットルのオートクレープに、窒素下、シクロヘキサン 2 . 4 k g 、 1 , 3 - ブタジエン 3 0 0 g を仕込んだ。

これらに、あらかじめ触媒成分としてパーサチック酸ネオジム（0 . 0 3 7 m m o l ）のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン（2 . 2 2 m m o l ）のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム（3 . 6 m m o l ）および塩化亜鉛と 1 - デカノールとの錯体のトルエン溶液（0 . 0 7 4 m m o l ）をネオジムの 5 倍量の 1 , 3 - ブタジエンと 5 0 で 3 0 分間反応熟成させた触媒を仕込み、8 0 で 6 0 分間重合を行った。1 , 3 - ブタジエンの重合転化率は、ほぼ 1 0 0 % であった。この重合溶液に、2 , 4 - ジ - t - ブ

50

チル - p - クレゾールを 1 . 5 g 含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110 のロールで乾燥して、重合体を得た。

重合条件および重合体の分析結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

比較例 2

窒素置換した内容積 5 リットルのオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン 2 . 4 k g 、 1 , 3 - ブタジエン 3 0 0 g を仕込んだ。

これらに、あらかじめ触媒成分としてパーサチック酸ネオジム (0 . 0 3 7 m m o l) のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン (2 . 2 2 m m o l) のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム (3 . 6 m m o l) およびジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液 (0 . 0 7 4 m m o l) をネオジムの 5 倍量の 1 , 3 - ブタジエンと 5 0 で 3 0 分間反応熟成させた触媒を仕込み、80 で 6 0 分間重合を行った。1 , 3 - ブタジエンの重合転化率は、ほぼ 1 0 0 % であった。

次に、重合溶液の温度を 5 0 に保ち、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン〔商品名；K B M - 4 0 3、信越化学工業（株）製〕 (0 . 3 7 m m o l) を添加し、3 0 分間反応させた。その後、2 , 4 - ジ - t - ブチル - p - クレゾールを 1 . 5 g 含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110 のロールで乾燥して、重合体を得た。

重合条件および重合体の分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

比較例 3

比較例 2 で、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを 3 - イソシアナートプロピルトリメトキシシランに代えた以外は、比較例 2 と同様の方法で重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 8 】

比較例 4

比較例 2 で、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランをジオクチルスズビスオクチルマレートに代えた以外は、比較例 2 と同様の方法で重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 9 】

比較例 5

比較例 2 で、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランをジオクチルスズクロリドに代えた以外は、比較例 2 と同様の方法で重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

比較例 6

比較例 2 で、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを M D I に代えた以外は、比較例 2 と同様の方法で重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 1 】

比較例 7

比較例 2 で、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを T M P に代えた以外は、比較例 2 と同様の方法で重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 2 】

比較例 8

比較例 2 で、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランをアジピン酸ジエチルに代えた以外は、比較例 2 と同様の方法で重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 3 】

比較例 9

実施例 12 で、ジオクチルスズビスオクチルマレートを添加しなかった以外は、実施例 12 と同様の方法で重合体を得た。重合条件および重合体の分析結果を表 2 に示す。

【0094】

比較例 10

市販のポリブタジエンゴム〔ジェイエスアール（株）製、ポリブタジエンゴム BR01〕の加硫物性を表 2 に示す。

【0095】

実施例 1～12 は、比較例 1～10 に対し、コールドフローが改良され、単独変性品より 2 種類の変性剤による変性品の方が優れていることが分かる。また実施例 1～3 より、添加順序が分子量分布、ミクロ構造およびコールドフローに影響しないことが分かる。

10

【0096】

また、実施例 1～12 および比較例 1～10 の重合体（ポリマー）を用いて、下記に示す配合処方に従って、プラストミルを使用し、混練り配合を行った。145 で最適時間、プレス加硫を行い、加硫物の試験片を得た。

配合処方 (部)

ポリマー 60

天然ゴム 40

HAFカーボンブラック 50

亜鉛華 3

20

ステアリン酸 2

老化防止剤（*1） 1

加硫促進剤（*2） 0.8

硫黄 1.5

*1) N-イソプロピル-N-フェニル-p-フェニレンジアミン

*2) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

【0097】

【表 1】

	触媒系				変性剤 (mmol)	重合条件		重合結果					加硫物性					
	希土類元素含有化合物 (mmol)	アルモキサン (mmol)	有機アルミニウム化合物 (mmol)	金属ハロゲン化合物 (mmol)		重合温度 ℃	重合時間 時間	重合体収量 (g)	ムーニー粘度	分子重量分布 (Mw/Mn)	シス-1,4-結合含量 (%)	1,2-ビニル結合含量 (%)	コールドフロー mg/min	T B (MPa)	E B (%)	反発弾性 (%)	耐摩耗性 (*) INDEX	
実施例 1	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₂ H (3.6)	DEAC (0.074)	GPMOS (0.37)	DOTBOM (0.19)	80	1	280	44	2.9	95.7	1.4	1.1	27.1	470	73	121
実施例 2	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₂ H (3.6)	DEAC (0.074)	DOTBOM (0.19)	GPMOS (0.37)	80	1	280	44	2.9	95.7	1.4	1.1	26.9	465	72	122
実施例 3	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₂ H (3.6)	DEAC (0.074)	GPMOS (0.37)	DOTBOM (0.19)	80	1	280	44	2.9	95.7	1.4	1.1	27.0	470	73	122
実施例 4	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₂ H (3.6)	SiCl ₄ (0.019)	GPMOS (0.37)	DOTBOM (0.19)	80	1	280	45	2.7	96.0	1.4	1.0	27.3	475	74	123
実施例 5	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ /リン酸トリクレジル (0.037)	GPMOS (0.37)	DOTBOM (0.19)	80	1	285	43	2.4	97.1	1.2	0.5	27.5	470	75	126
実施例 6	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	GPMOS (0.37)	DOTBOM (0.19)	80	1	285	43	2.3	97.0	1.2	0.6	27.6	470	76	125
実施例 7	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	IPMOS (0.37)	DOTBOM (0.19)	80	1	285	45	2.4	96.9	1.1	0.5	27.4	475	75	124
実施例 8	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	GPMOS (0.37)	Oct ₂ SnCl ₂ (0.19)	80	1	285	44	2.4	96.9	1.1	1.5	27.3	480	74	125
実施例 9	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	GPMOS (0.37)	MDI (0.19)	80	1	285	44	2.4	96.9	1.2	0.9	27.5	465	74	124
実施例10	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	GPMOS (0.37)	TMP (0.19)	80	1	285	43	2.4	97.0	1.1	1.2	27.4	470	74	124
実施例11	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₂ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	GPMOS (0.37)	アジピン酸ジエチル (0.19)	80	1	285	45	2.3	96.8	1.2	1.0	27.3	470	73	123
実施例12	Nd(ver) ₃ (0.37)	—	Al ⁱ Bu ₂ H (14.8)	DEAC (0.74)	GPMOS (1.9)	DOTBOM (1.9)	80	1	280	43	2.5	96.3	1.2	1.1	26.5	490	69	118

【 0 0 9 8 】

【 表 2 】

10

20

30

40

	触媒系				変性剤 (mmol)	重合条件		重合結果						加硫物性			
	希土類化合物 (mmol)	アルモキサン (mmol)	有機アルミニウム化合物 (mmol)	金属ハロゲン化合物 (mmol)		重合温度 °C	重合時間 時間	重合体収量 (g)	ムーニー粘度 (+1)	分子量分布 Mw/Mn	シス-1,4-結合含量 (%)	1,2-ビニル結合含量 (%)	コーロドフロ ー(+2) mg/min	TB (MPa)	E B (%)	反撥弾性 (%)	耐摩耗性 (+3) INDEX
比較例 1	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₃ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	—	80	1	285	28	2.1	97.0	1.2	23.5	26.3	510	63	111
比較例 2	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₃ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	GPMOS (0.37)	80	1	280	37	2.4	96.9	1.2	5.4	26.9	480	66	116
比較例 3	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₃ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	IPMOS (0.37)	80	1	285	36	2.4	96.9	1.3	6.3	26.8	470	67	116
比較例 4	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₃ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	DOTROM (0.37)	80	1	285	37	2.4	96.8	1.2	2.8	27.2	475	69	119
比較例 5	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₃ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	Oct ₂ SnCl ₂ (0.37)	80	1	290	33	2.3	97.0	1.1	10.1	27.3	475	69	120
比較例 6	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₃ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	MDI (0.37)	80	1	290	35	2.3	97.1	1.2	8.7	27.2	480	69	118
比較例 7	Nd(ver) ₃ (0.037)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₃ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	TMP (0.37)	80	1	285	34	2.3	96.9	1.2	9.5	26.8	480	68	116
比較例 8	Nd(ver) ₃ (0.04)	MAO (2.22)	Al ⁱ Bu ₃ H (3.6)	ZnCl ₂ /1-デカノール (0.037)	アジピン酸 ジエチル (0.37)	80	1	285	36	2.3	96.9	1.2	6.4	26.8	475	67	115
比較例 9	Nd(ver) ₃ (0.37)	—	Al ⁱ Bu ₃ H (14.8)	DEAC (0.74)	GPMOS (1.9)	80	1	280	34	2.5	96.2	1.1	8.1	26.1	480	65	113
比較例 10 (BR01)	—	—	—	—	—	—	—	—	45	4.0	95.0	2.5	0.6	25.8	500	57	100

【 0 0 9 9 】

- * 1) 重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比
- * 2) 値が小さいほど、貯蔵安定性が良好
- * 3) 比較例 10 のポリブタジエンゴム BR01 を 100 とし、数値が大きいほど耐摩耗性は良好

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 1 2 を用いたカーボンブラックとのゴム組成物は、比較例 1 ~ 1 0 に対して、加硫後の破断強度、反撥弾性および耐摩耗性が向上し、2 種類の変性剤を使用すると有用であることが分かる。

【 0 1 0 0 】

【発明の効果】

本発明の新規な重合方法は、用いられる触媒系が共役ジエン系化合物に対し高い重合活性を示し、かつ得られる重合体は狭い分子量分布を有するため、耐摩耗性および機械的特性に優れている。しかも、本発明の重合方法では、以上の重合に引き続いて、得られるポリマーの活性末端に、2 種類以上の組み合わせの特定の変性剤を反応させるため、コールドフロー、破壊特性、低発熱性、耐摩耗性を改良することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 9/00 (2006.01) C 0 8 L 9/00

(72)発明者 服部 岩和
東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

審査官 中島 玲奈

(56)参考文献 特開平 1 0 - 3 0 6 1 1 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 3 5 6 3 3 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 5 3 5 7 6 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 3 5 3 2 4 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 5 1 2 7 6 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 9 4 5 9 7 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 8 8 5 0 1 (J P , A)
特開平 0 3 - 2 5 2 4 3 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 3 4 3 2 0 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 3 9 6 3 4 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 5 9 1 0 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 6/00 -246/00

C08F 4/54

C08K 3/04

C08L 9/00

CA/REGISTRY(STN)