

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5022535号
(P5022535)

(45) 発行日 平成24年9月12日(2012.9.12)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 8/00 (2006.01) C O 8 F 8/00

請求項の数 9 外国語出願 (全 16 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2000-256458 (P2000-256458) | (73) 特許権者 | 599093568 |
| (22) 出願日 | 平成12年7月24日(2000.7.24) | | ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン |
| (65) 公開番号 | 特開2001-172321 (P2001-172321A) | | フランス エフ-63000 クレルモン |
| (43) 公開日 | 平成13年6月26日(2001.6.26) | | フェラン リュー プレッシュ 23 |
| 審査請求日 | 平成19年5月28日(2007.5.28) | (73) 特許権者 | 508032479 |
| (31) 優先権主張番号 | 9909641 | | ミシュラン ルシエルシュ エ テクニ- |
| (32) 優先日 | 平成11年7月23日(1999.7.23) | | ク ソシエテ アノニム |
| (33) 優先権主張国 | フランス (FR) | | スイス ツェーハー-1763 グランジュ |
| | | | パコ ルート ルイ プレイウ 10 |
| | | (74) 代理人 | 100059959 |
| | | | 弁理士 中村 稔 |
| | | (74) 代理人 | 100067013 |
| | | | 弁理士 大塚 文昭 |
| | | (74) 代理人 | 100082005 |
| | | | 弁理士 熊倉 禎男 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アニオンの得られたリビングジエンポリマーのカーボネーション

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アニオンの得られたリビングジエンポリマーのカーボネーション方法であって、前記ポリマーの溶液を $-50 \sim 100$ の温度で少なくとも1つのノズル(5)を通してチャンパー(2)内へ液滴の形態でスプレーし、二酸化炭素と接触させることであって、前記チャンパーを静止状態で実質的に満たしており前記二酸化炭素から形成されるバス中へスプレーし、それにより前記スプレー溶液と前記バスが相互作用して前記カーボネーションを起こす型の前記カーボネーション方法において、前記ノズルまたは各ノズル(5)と前記チャンパー(2)内部の静水圧差のみによって前記溶液をスプレーし、前記静水圧差が $10^5 \text{Pa} \sim 10 \times 10^5 \text{Pa}$ であることを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

チャンパー(2)内の二酸化炭素の相対圧力として $0.01 \times 10^5 \text{Pa} \sim 10 \times 10^5 \text{Pa}$ を使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

リビングポリマーの溶液を、実質的にクラウン形状の断面を有する中空コーンの形で液滴の噴流の形態で、前記液滴が $100 \mu\text{m}$ よりも小さな平均サイズを有するようにスプレーすることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

チャンパー(2)として塔を使用し、スプレーが前記塔(2)の上部で供給され、カーボネーションされたポリマーの溶液が前記塔(2)の下部で回収されることを特徴とする、請求項

10

20

1 ~ 3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

塔(2)の下部に設けられた少なくとも1つの側方入口(9)によって二酸化炭素を導入することを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

スプレーのためのリビングポリマーの溶液について2 Pa・sより低いニュートン粘度を使用することを特徴とする、請求項1 ~ 5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

更に続いて攪拌した媒体中でカーボネーションされたポリマーの溶液を十分に強い酸と反応させることにより、チャンバー(2)内のカーボネーションを停止させ、末端に1以上のカルボン酸基を有するカーボネーションされたポリマーを得ることを特徴とする、請求項1 ~ 6のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項8】

カーボネーションされたポリマーの溶液を、チャンバー(2)と連結したタンク(12)内で攪拌し、同時に酸を液滴の形で前記タンク(12)方向へスプレーすることを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

塔(2)の上部(4)に設けられた少なくとも1つのノズル(5)を通して酸を、酸の液滴が塔(2)の側壁に残存していたカーボネーションされた粒子をタンク(12)へ導くようにスプレーすることを特徴とする、請求項7または8に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はアニオンの (anionically) に得られたリビングジエンポリマー (living diene polymer) のカーボネーションのための方法に関する。より具体的には、本発明はリビングポリマー、その分子の少なくとも一端にC-M基 (Mは金属、特にLi) を有するリビングポリマーのカーボネーションに適用される。

【0002】

【従来の技術】

互いに共役したジエン、または互いに共役したジエンとビニル芳香族化合物をアニオンの、すなわち、有機金属イニシエーター、より頻繁には有機リチウムイニシエーターの存在下で重合または共重合させることが知られている。そのようにして、上述のリビングポリマーが得られ、その鎖の末端のC-M基は続くカーボネーション反応に使用することができる。

30

リビングポリマーのカーボネーションの際、生じる官能化反応は鎖の末端にカルボン酸基を有する単付加ポリマー (PCO₂H) (Pはポリマー鎖) を生じさせるだけでなく、副産物 (2-付加体(P)₂COおよび3-付加体(P)₃OH) も生じさせることが当業者に知られている。

【0003】

カーボネーション反応により単付加体を生じさせ、2-付加体および3付加体の形成を避けるための種々の方法が提案されてきた。例えば、Exxon Chemical特許明細書WO-A-91/04993に記載されているように、炭素-金属末端を1,1-ジフェニルエチレン、あるいはメチルスチレンのような不活性化剤と反応させ、次に、20°Cを越えない温度で (典型的には-10°Cのレベル) で極性希釈剤 (一般にはTHF) の存在下でカーボネーションを行なわせることができる。

40

別の方法は、Macromolecules、第22巻、p.85 (1989)でR.P.QuirkとTian Yinによって記載されたように、リビングポリマーの溶液を固体の二酸化炭素とかなり低い温度 (-78°Cのレベル) で反応させることを特徴とする。なぜならば、2/3-付加体の割合は温度を下げることにより低下することが知られているからである。

【0004】

更に、混合条件は2/3-付加体の割合を制御する決定因子であることが一般に受け入れら

50

れている (J. Villermaux, Genie de la reaction chimique, Conception et fonctionnement des reacteurs, Cillection technique et documentation, Edition Lavoisier (第2版1985)第8章を参照せよ。)

この観点からみると、特許明細書GB-A-921 803から、リビングポリマーのカーボネーション反応を乱流帯、例えば、T-型チューブの中で行ない、その乱流帯にリビングポリマーの溶液と二酸化炭素を導入することが知られている。

この方法では、大過剰の二酸化炭素が使用され、化学量論的に必要とされる量の2~50倍になる；反応は-50 ~ 15 の低温で行なわれ、この低温の大部分は二酸化炭素の膨張のため得られるリビングポリマー溶液の冷却に必要である。二酸化炭素は $0.7 \sim 7 \times 10^5$ Paの圧力にてインジェクターにより乱流チャンバーに導入される。

10

【0005】

また、東独特許出願DD-A-139 661およびDD-A-236 537の明細書から、高圧および高速を特徴とする二酸化炭素乱流中へリビングポリマーをスプレーする、例えば、リチウム化されたものをスプレーすることから本質的になるリビングポリマーのカーボネーション方法が知られている。例として、前記圧力は 8×10^5 Paに設定され、前記流速は少なくとも2,500 l/hに設定される。カーボネーション温度については、およそ-20 ~ 20 の範囲内に維持しなければならず、0 に維持するのが好ましい。

乱流条件下で二酸化炭素を使用するこれらの方法の主要な欠点の一つは、この気体を大量に必要とすることであり、その量は化学量論的量よりもかなり大きい。このため、工業スケールで必要になる製造および量的制約のために、過剰の二酸化炭素のリサイクルシステムおよび精製の実現方法が必要になることがある。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

これらの方法の他の欠点は、良好なカルボキシル化収率を行なわせるためには反応媒体または流入する流れの温度を前記反応媒体が比較的低い温度に限定された範囲に常時あるように制御しなければならないことにある。

米国特許明細書US-A-3 227 701はその実施例中でリビングポリマーをチャンバー中にスプレーし、二酸化炭素と静止状態で(at rest)接触させるカーボネーション方法を開示している。二酸化炭素は拡散装置によって圧力下でチャンバー内に送られる。この装置はその出口にモーターで駆動されるロータリーディスク、チャンバー内に分散されるポリブタジエンの粒子を分割する為の、前記ディスクを囲むディフレクターを有している。

30

この最後の文献に記載された方法は、カーボネーション反応の温度はおよそ-50 ~ 15 の範囲にあり、チャンバー中の二酸化炭素の圧力が実質的に 10^5 から 10×10^5 Paまで変動する方法である。

この方法の主な欠点の一つは、使用し得る温度および圧力範囲の狭さである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

出願人は、驚くべきことに、アニオンの得られたリビングジエンポリマーのカーボネーションの為の一つの方法が、これらの全ての欠点を克服し、一方単付加物を高収量で与えることを発見した。該方法は、前記ポリマーを少なくとも一つのノズルからチャンバー内へ液滴の形態でスプレーし二酸化炭素と接触させることからなるタイプの方法であり、前記スプレーは前記ノズルまたは各ノズルの入口と前記チャンバー内の静水圧差のみに基づくものであり、前記チャンバーを静止状態で実質的に満たし前記二酸化炭素から形成されるバス中へスプレーされ、前記スプレーされた溶液と前記バスが相互作用し前記カーボネーションが起こる。

40

【0008】

【発明の実施の形態】

スプレーに使用される静水圧の差はそれだけでリビングポリマー溶液のスプレーされた粒子の特定の分配を行ない、カーボネーション反応を実行するための広い温度範囲を利用することを可能とし、この温度は有利なことに-50 ~ 100 の範囲で変わりえる。

50

特に、チャンバー内の反応媒体の温度、これは二酸化炭素の質量の寄与が少ないため実際にはスプレー中のリビングポリマーの溶液の温度と等しいが、この温度はカーボネーション反応を15よりも高い温度で行なうことを可能とし、都合のよいことにこれは環境温度に近く、一方、先行技術に比べて単付加物の高い収量を得ることができる。しかしながら、チャンバー内を比較的低い温度、例えば5付近で操作することができる。

好ましくは、前記方法は、前記静水圧差として 10^5Pa から $10 \times 10^5\text{Pa}$ の値を使用し、前記チャンバー内の二酸化炭素の相対圧力として $0.01 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5\text{Pa}$ の圧力を使用することを特徴とする。

スプレーに使用するこの静水圧差は、更に与えられたノズルの幾何学的配置においてこのノズルのスプレー速度を決定するであろう。

【0009】

逆に、このノズルまたは各ノズルに使用される流速はノズルの幾何学的配置、スプレーされるリビングポリマーの溶液の力学的粘度に依存し、かつ、ノズルの上流と下流の静水圧差に大きく依存する。例えば、直径0.5mmで長さ2mmの円形オリフィスを定める壁から構成されるノズルで、これにより力学的粘度 $0.08\text{Pa} \cdot \text{s}$ を有するトルエン中のリビングポリマー溶液がスプレーされる場合については、静水圧差が $1 \sim 10 \times 10^5\text{Pa}$ の間で変動するとき、流速は1から30kg/hまで変動するであろう。このノズルまたは各ノズルの大きさが変更されるならば、流速は既知の計算方法によって計算することができる。

反応した二酸化炭素を置換するために反応の進行に従って二酸化炭素を導入することによりチャンバー中の圧力は所定の値に維持されることに注意する。この環境では、前記チャンバー中には乱流は実際上起こらない。

リビングポリマー溶液のために複数のスプレーノズルが使用される場合は、各ノズル間の間隔は、放射される液滴の集合を避けるためにスプレーコーン間にオーバーラップが無いように定められることが好ましい。

【0010】

前記方法は前記リビングポリマー溶液を、実質的にクラウン形状の断面を有する中空コーンの形で、液滴の噴流の形態でスプレーすることを特徴とするのが有利、前記液滴が $100\mu\text{m}$ よりも小さな平均サイズを有するようにするのが有利である。

リビングポリマー溶液のスプレーは、細かいほど、より実質的に鎖の末端にカルボキシル基を有する単付加物から形成される生成物を得るためにより望ましい。リビングポリマー溶液の繊維状の流れは二量体ケトン $(\text{P})_2\text{CO}$ の形成を妨げない。一方、液滴の形成はこの二量体ケトン $(\text{P})_2\text{CO}$ の割合を低下させることができる。リビングポリマー溶液の液滴のサイズがより低下するほど、一般に単付加物 PCO_2H がより高い割合で得られ、純粋の単付加物が得られるほどになる。しかしながら、産物の性質は液滴サイズの如何なる測定も困難にする：従って、所望の結果を得るために採用すべきスプレーの程度を実験的に制御することが一般に必要なことになる。

【0011】

本発明の一つの実施態様によれば、前記方法は、チャンバーとして塔を使用し、前記スプレーがこのタワーの上部で供給され、カーボネーションされたポリマーは前記塔の下部で集められることを特徴とする。

例えば、この場合では、二酸化炭素を少なくとも一つの側方導入口により前記塔の前記下部へ導入することができる。

好ましくは、前記方法は前記リビングポリマーについて、このスプレーのために $2\text{Pa} \cdot \text{s}$ よりも低いニュートン粘度を使用することを特徴とする。

本発明の他の特徴によれば、前記方法は、鎖の末端に1以上のカルボン酸基を有するカーボネーションされたポリマーを得るために、続いて攪拌媒体中でカーボネーションしたポリマーを十分に強い酸と反応させることにより前記チャンバー中の反応を停止させることを特徴とする。

実際、リビングポリマーの液滴を二酸化炭素バス中で反応させることによって得られるポ

10

20

30

40

50

リマーは、カルボキシレート、例えばLiカルボキシレートである。鎖の末端に1以上のカルボン酸基を有するポリマーを得るためには、カーボネーションされたポリマーを十分に強い酸、例えばシュウ酸のような有機酸または塩酸のような無希酸で処理することが必要である。

【0012】

本発明の実施態様の一例によれば、前記カーボネーションされたポリマー溶液は前記チャンパーと連結したタンクの中で攪拌され、同時に前記酸が前記タンクの方へ液体形態でスプレーされる。

前記酸は前記塔の前記上部に備えられた少なくとも一つのノズルを通してスプレーされ、酸の液滴が前記塔の側壁に残っていたカーボネーションされた粒子を前記タンクへ導くようにスプレーされるのが好都合である。

10

このようにして、キャリアー気体を使用せず、すなわち、静水圧の作用だけにより前記二酸化炭素バス中へリビングポリマー溶液のスプレーを行なうことにより、實際上少なくとも一つの鎖末端にカルボキシル基を有するポリマーから形成されている、副産物を含まないカーボネーションされたリビングポリマーが得られる。

カーボネーション収率は二酸化炭素中のリビングポリマー液滴滞留時間の関数である。従って、本発明の方法が塔の中で行なわれる場合は、この収率はスプレーノズルとこの塔の底におけるカーボネーションされたポリマー溶液の回収ゾーン間の落下時間の関数である。液滴の大きさおよびノズルからの噴出速度は液滴の速度に影響を与えるため、当業者であれば以下に説明するように選択したスプレー条件および二酸化炭素圧力に合致する塔の高さを選ぶであろう。

20

【0013】

与えられた高さの塔から形成されるチャンパー、および前記塔内部の 10^5Pa よりも低い二酸化炭素の相対圧について、この圧力、およびリビングポリマー溶液の流速に対する二酸化炭素のモル流速を変化させることにより、前記リビングポリマーのカーボネーション速度を調整することができる。 10^5Pa よりも高い二酸化炭素のチャンパー内部相対圧力については、カーボネーションは一般に完全である。

本発明のカーボネーション方法はどんなリビングポリマーのカーボネーションにも適用できる。

知られているように、リビングポリマーは共役 $C_4 \sim C_{12}$ ジエンモノマーの重合によって得られる共役ジエンホモポリマーまたはこれらのジエンのいくつかが互いに重合した、あるいはこれらのジエンの少なくとも1種と少なくとも1種の $C_8 \sim C_{22}$ ビニル芳香族化合物とのコポリマーである。

30

【0014】

本発明は低分子量のリビングポリマー、典型的には $20,000\text{g/mol}$ よりも小さなリビングポリマーにも、高分子量のリビングポリマー、典型的には $100,000 \sim 300,000\text{g/mol}$ のリビングポリマーにも同じようによく適している。但し、溶液の濃度はスプレー可能なように適合され、溶液のニュートン粘度が常に $2\text{Pa}\cdot\text{s}$ より低いことを条件とする。

【0015】

使用し得る共役ジエンとして、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、例えば2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエンのような2,3-ジ($C_1 \sim C_{15}$ アルキル)-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-イソプロピル1,3-ブタジエンおよびイソプレン、フェニル-1,3-ブタジエン、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。

40

好ましくは、ホモポリマーはポリブタジエン、特に、4~80%の1,2単位を有するポリブタジエン、またはポリイソプレンである。

ビニル芳香族化合物については、スチレン、オルト-、パラ-およびメタ-メチルスチレン、特にビニルトルエンとして知られる商業的混合物、パラ-tert-ブチルスチレン、メトキシ-スチレン、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼンおよびビニルナフタレンを挙げることができる。

50

【0016】

使用するコポリマーは99～20質量%のジエン単位、および1～80質量%のビニル芳香族単位を含んでいてよい。コポリマーについては、4～50質量%、特に20～40質量%のスチレン含量を有し、4～65質量%のブタジエン部分1,2-結合を有し、trans-1,4結合の含量が30～80質量%を有するスチレン/ブタジエンコポリマーが使用されるのが有利である。また、ブタジエン/イソプレンコポリマーも使用されることがあり、特にイソプレン含量が5～90質量%でありガラス転移温度が(Tg)が-40～-80であるもの、およびイソプレン/スチレンコポリマー、特にスチレン含量が5～50質量%であってガラス転移温度が-25～-50であるものを使用してよい。また、ブタジエン/スチレン/イソプレンのター

10

【0017】

これらのポリマーは、既知の方法により、1(あるいはそれ以上の)有機金属化合物、特に有機アルカリ金属化合物、好ましくは有機リチウム化合物によって形成されるイニシエーターの存在下で重合することによって調製される。有機リチウムイニシエータとして、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、三級ブチルリチウム、二級ブチルリチウムのようなモノリチウム脂肪族有機リチウム化合物、あるいは、1,4-ポリメチレンジリチウム(例えば1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオテトラフェニルブタン)のようなジリチウム化合物を挙げることができる(H. GilmanとH. Haubein, J. Am. Chem. Soc., 66, 1515, 1944を参照せよ。):リチウムのアミド、希土類化合物、特にネオジミウム化合物、あるいはバリウム誘導体を使用してもよい。希土類については、欧州特許明細書EP-A-406 920を、バリウム誘導体については、フランス特許明細書FR-A-2 294 186を参照することができる。

20

重合化は、既知の方法により、一般には不活性溶媒の存在下で行なわれる。不活性溶媒はペンタン、ヘキサン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂肪族または脂環式炭化水素または、ベンゼン、トルエンまたはキシレンのような芳香族炭化水素であってよい。重合化する溶液は、テトラヒドロフランのようなエーテル型の極性溶媒を含んでいてもよく、テトラメチル-エチレン-ジアミンのようなアミン型の極性溶媒を含んでいてもよい。ナトリウムアルコレートのようなランダム化剤も添加されることがある。重合化は一般に0～120℃、好ましくは20～100℃で行なわれる。

30

【0018】

本発明のカーボネーション方法は以下の利点がある。

最少量の二酸化炭素でカーボネーションされたポリマーを製造することができ、従って、二酸化炭素をリサイクルする必要がない。カーボネーションの量はチャンバー中の前記気体の圧力を変えることにより調整することができる。

更に、本方法はカーボネーション収量が影響されることなく広範囲の温度内、特に環境温度で使用することができる。

40

更に、本方法は大規模製造を可能とする。

本発明の上記特徴、および他の特徴は以下の本発明の実施態様の例の記載を読むことにより更に良く理解されるであろう。この例は説明のために示されるものであり限定的なものではなく、この記載は添付の図面を参照しつつ与えられる。

【0019】

【実施例】

実施例1:

鎖の2つの末端の一方にカルボン酸基を含む低分子量ポリブタジエンの合成

1. ポリブタジエンの合成

50

重合化は不連続的に、不活性雰囲気の下で30リットル容量のデュアルジャケット反応容器1内で行なう(図1参照)。

反応容器1内には以下のものを導入する：

21.2リットルの脱気トルエン、

1.91kgのブタジエン、

336mlの1mol/lテトラヒドロフラン(THF)トルエン溶液(1150ppm)、および

472mlの1mol/lブチルリチウムトルエン溶液(100gのブタジエンあたり0.025molのブチルリチウムに相当する)。

重合温度を40(±2)とする。転換は合計30分後である。得られたポリマーは圧力測定法による測定で、数平均分子量(Mn)3500g/molである。¹H NMRによって測定されたビニル結合の割合は40%である。

【0020】

2. ポリマーのカーボネーション

図1から分かるように、カーボネーションは円筒状カーボネーション塔2内で行なわれる。カーボネーション塔2は熱交換機を構成するデュアルジャケット管3によって反応容器1に結合している。これらの管3の外装3aは、閉回路3b(点線矢印で表した)内を循環するであろう水などの交換流を受け入れるためのものである。

図2から分かるように、下の図からみると、塔2の上端は例えばステンレススチールのプレート4を有し、このプレートはその周辺に円形断面を有する複数の同一のオリフィス5を備えている。このオリフィスはリビングポリマー溶液を塔2内部にスプレーできるように意図されたものである。これらのオリフィス5は、この例では、円形に集中化されており、その円自体は塔2の長軸に中心を有し20mmの直径(D)を有している。

より詳細には、これらのオリフィス5のそれぞれは壁6によって規定されており、その概略は図2の上図に見られる。壁6はプレート4の外表面4aを内部表面4bに接続する。壁5は前記表面4aに垂直な円筒状の入口部分7(直径0.5mm、かつ、高さ2mm)を含み、この入口7は集中化された様式で出口部分8へ垂直コーン形状に伸長されており、出口部分8は45°近くの角度で入口部分7から広がり、その高さは1mmである。従って、プレート4は3mmの厚さを有する。

【0021】

図1の例に見られるように、塔2は二酸化炭素を内部空間へ導入するための側方入口9を備えている。この実施態様では、入口9は前記塔2の下端部10近くに設けられている。塔2はまたカーボネーション後に内部二酸化炭素圧を低下させるための脱気コンジット11を備えている。

この実施例の塔2は直径が106mm、高さ760mmである。

攪拌タンク12はカーボネーションされたポリマー溶液を受け入れ処理するためのものであり、塔2の下流に備えられている。より詳細には、このタンク12は塔2の前記下端部10と中心化された様式で連絡した入口13、および、カーボネーションされた処理ポリマーを回収するための出口14を備えている。このタンク12はその基部12aに、例えば、「ラシュトン(Rushton)型」タービンから形成される攪拌機15を備えている。

実施態様のこの最初の例について、本発明の方法を4つのテストを用いて行なった。それらは以下の点によって特徴づけられる：

【0022】

塔2の上部端4におけるリビングポリマー溶液の温度、すなわちカーボネーションのための温度について、20付近であること、およびそれを管3内の熱交換によって達成すること。

塔2内のカーボネーション反応について、第1に、スプレーオリフィス5の入口におけるリビングポリマー溶液に与えられる上流圧力、および、第2に、塔2内部の二酸化炭素圧力あるいは下流圧力。

二酸化炭素は入口9の位置においては乾燥状態で、環境温度に近い温度にて、相対圧力1 barで塔2内へ導入されることに注意する。

10

20

30

40

50

従って、スプレーオリフィス5に関する水頭損失(losses of head)、すなわち、静水圧の差、そしてその結果塔2内のスプレー条件は、これらの4つのテストにおいて変化させられた；

タンク12におけるカーボネーションの停止反応について、2リチウム当量のシュウ酸（カーボネーションされたポリマー溶液のプロトン付加のために十分に強い酸）を添加することによる停止反応であり、その結果、鎖の末端にカルボン酸基を有するポリマーが得られる。

【0023】

この酸添加はコンジット11による塔2の脱気を行なった後、前述のオリフィス5においてスプレーすることにより、放射される酸の液滴がカーボネーションの際に塔2の壁と接触して残存しているカーボネーションされた固体粒子をタンク12へ導くように行なった。

次に、このようにカーボネーションされプロトン付加されたポリマーは2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール) (100gのエラストマーあたり1g) を添加することにより抗酸化処理にかけられ、次に減圧下で50℃にて乾燥される。

このようにして得られたポリマーをサイズ排除クロマトグラフィー技術(SEC技術)によって特徴づけした。この技術は、高分子を膨潤状態におけるそのサイズに従って多孔性固相を充填したカラム上で物理的に分離することを特徴とする。高分子はその流体力学体積によって分離され、もっとも嵩張るものが最初に出現する。

【0024】

絶対的な方法ではないが、SECはポリマーの分子量分布を評価するために適したツールを構成する。その特徴が欧州特許出願明細書EP-A-692 493に記載された標準製品を用いて、種々の数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)を前記文献中で記載されているように測定し、多分散インデックス($I_p=Mw/Mn$)を計算する。

解析すべきポリマーのサンプルはテトラヒドロフラン中に、濃度およそ1g/lで溶解する。使用した装置はWATERSクロマトグラフ、モデル150Cである。重合化は、知られているように、一般には不活性溶媒存在下で行なわれ、その不活性溶媒は、ペンタン、ヘキサン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂肪族または脂環式炭化水素、または、ベンゼン、トルエンまたはキシレンのような芳香族炭化水素であってよい。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流速は35ml/min、系の温度を30℃とし、解析時間を30分間とする。ポリマーサンプルの注入量は100μlとする。検出器はWATERSモデルR401示差屈折計、クロマトグラフィーデータの処理用ソフトウェアはWATERS MILLENIUM (バージョン2.10) の名で販売されているシステムである。

【0025】

得られたSECクロマトグラムから、カーボネーション前のポリマーの質量よりも大きな質量をもつかなりの量の鎖が存在していることが明らかになった。2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(2,4-DNPH)を用いたテストにより、これらの鎖が2-付加体、すなわち二量体ケトン($(P)_2CO$)であることを証明することができる。

2,4-DNPHは2-付加体のケトン基と反応後に着色したヒドラゾンを形成し、これが紫外分光計により視覚化することができるという利点があるため、2,4-DNPHをこの目的のために使用した。検出器はWATERSモデルR401示差屈折率計であり、クロマトグラフィーデータの処理用ソフトウェアはWATERS MILLENIUM (バージョン2.10) の名で販売されているシステムである。次に、このように処理されたポリマーはメタノール中で凝集させることにより回収し、減圧下で50℃にて乾燥させる。370nmの紫外線照射を用いた検出を伴うSEC解析により、最大質量の鎖画分の選択的吸光が明らかにされる。これはヒトラゾン基の存在によってのみ説明することができる。

【0026】

鎖末端におけるカルボン酸基の割合は、過剰のジアゾメタン(カルボン酸基と反応することが知られている試薬)によるエステル化の後に 1H NMRによって測定した。

より詳細には、この方法は、ジアゾメタンを用いてポリマー鎖の末端に結合している-COOH基からメチルエステル基を得て、 1H NMRによる-COOH基の割合に対する間接的かつ定量的

10

20

30

40

50

な接近法を提供することを特徴とする。

ジアゾメタンは予めアルコール性水酸化カリウム溶液を、N-メチル-N-ニトロソパラトルエンスルホンアミドとジエチルエーテル存在下で氷融解温度にて反応させることによって調製する。次に、この試薬を含むエーテル相を単純蒸留することにより回収する。

次にエステル化反応を以下のように行なう。

前もってトルエン中への溶解とメタノール中での凝集を3回行ない、減圧下で50 にて乾燥させたポリマーサンプルをトルエンに溶解する。次に、-COOH基に対して過剰の試薬を与えるように、ジアゾメタンを含有する前述のエーテル溶液をこのように得られた溶液中に加える。次にこの方法で処理したポリマーをメタノール中で凝集させ、その後、トルエンへの再溶解とその凝集のためのメタノールへの溶解を二回行なう。次にこのポリマーを環境温度およびベーンポンプ(vane pump)による高真空下にてデシケーターで乾燥させる。

【0027】

次に¹H NMR解析を以下のように行なう。

この方法でエステル化したポリマーのサンプルを二硫化炭素中に溶解する。¹H NMRシグナルはBRUKER AC200の名で市販されている分光計を使用して解析する。-COOCH₃の3つのメチルプロトンに特徴的なシグナルは官能性ポリマー中の-COOHの最初の割合に対する定量的な接近手段を与える。

以下の表は、本発明の実施態様のこの第1例について行なった4つのテストを纏めたものである。

各テストについて、塔2内のカーボネーション反応の温度が最初に示されている。これは実際にはスプレーオリフィス5の入口におけるリビングポリマー溶液の温度である。

2-付加体の質量%がこの表に示されている。これは2-付加体に対応するピークと分子量分布曲線の下にある平面の総面積との比を計算することによって計算されている。平面はクロマトグラフデータ処理のための上述のソフトウェアによって与えられる。

【0028】

【表1】

| テスト | カーボネーション反応温度 (0°C) | スプレーオリフィス上流の相対P (bar) | 塔内または下流圧の相対P (bar) | スプレーオリフィスにおける水頭損失 (bar) | SEC 解析による、低下した2-付加体の質量% |
|-----|--------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 19 | -5.5 | 5 | -0.5 | -10% |
| 2 | 19 | 2 | 1 | 1 | -6% |
| 3 | 19 | 4 | 1 | 3 | 0~2% |
| 4 | 18 | 8 | 4.5 | 3.5 | 0~2% |

【0029】

テストNo. 1からNo. 4で、スプレーオリフィス5においてテストした水頭損失の増加(0.5barから3.5bar)はスプレー溶液の質量流速の増加を伴っており(テストNo. 1からテストNo. 4へ約4から17kg/hへの変化)、従って、スプレー液滴のサイズの低下を伴っていること(これはこれらのオリフィス5における流れ条件の相違によるものである)に注意が必要である。

特にテストNo. 3について、上述した方法に従って¹H NMRによって測定した官能基の割合は265meq/kg (ゴムkgあたりの官能基のミリ当量)より高く、このことは、圧力測定法による反応前のポリブタジエンの分子量(3500g/mol)を考慮すると、カーボネーション収率92%に相当する。

【0030】

結論

2-付加体のパーセンテージ、すなわち、二量体ケトンP₂COのパーセンテージは主としてスプレーオリフィス5の上流と下流の圧力差によって制御される。カーボネーション反応は、リビングポリマーの溶液の可能な限り細かいスプレーを行なう圧力条件が使用される場合、実質的にもっぱら単付加物、すなわち、鎖の末端に1個のカルボン酸基を有するポリマーを形成するように向かう。

10

【0031】

実施例2~5

鎖の2つの末端の各々にカルボン酸基を有する低分子量ポリマーの合成

これらの実施例2~5では、重合化イニシエーターはジリチウム化合物1,4-ジリチオテトラフェニルブタン(DLTB)であり、この炭素-リチウム結合の含量はGilman計測法(Gilman dosage)(上述の論文、J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944)で測定される。

使用した装置は以下の点を除き実施例1および図1と同様である：

使用した塔は直径230mm、高さ2200mmである。

使用した塔の上端は、リビングポリマーをスプレーするために、SPRAYING SYSTEM社からUNIJETの名で売られている単一ノズル(示していない)を備えている。このノズルは「中空コーンTX4」型のスプレーオリフィス、すなわち、直径1mm、長さ0.86mmのものを有している。このオリフィスは、拡散する中空コーンの形態を描く、クラウン形状断面を有する出口において乱流液体を生じさせるように適合されている。

20

使用する塔のこの同じ上端は、カーボネーションされたポリマーのプロトン付加のために強酸をスプレーするための、前記ノズルに隣接して別のノズル「UNIJET TX4(示していない)」を有している。

以下における実施例2~5に関連する装置の要素で、実施例1のものと同じ構造を有する要素の記載については、それらは前記実施例1で使用したのと同じの参照番号で特定される。

30

【0032】

実施例2

カーボネーションの温度が低温(-3)である、
各鎖の末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンの合成

1. ポリブタジエンの合成

重合化は上述の反応容器1のような30リットル反応容器内で、不活性雰囲気下で不連続的に行なった。

この反応容器1には以下のものを導入する：

11.9lの脱気トルエン、

1.086kgのブタジエン、

40

148mlの1.29mol/lのテトラヒドロフラン(THF)のトルエン溶液(1150ppm)、

446mlの0.957mol/lのDLTBトルエン溶液(100gのブタジエンあたり0.04mol

のC-Li結合に相当)。

重合化は40 (±2)の温度で行なう。変換は合計90分間後である。得られたポリマーは圧力測定法により4600g/molの数平均分子量を有している。ビニル結合の割合は、¹HNMRによる測定で40%である。

【0033】

2. ポリマーのカーボネーション

カーボネーションのため、このように合成されたりリビングポリマー溶液の予備冷却を反応容器1の外部塔によって行う。次に反応媒体の2.5%の体積に相当するTHFをこのポリマー

50

溶液に加える。

次に、このようにして得られた溶液をカーボネーションのため、管 3 による熱交換によって、更に - 4 の温度が得られるまで冷却し、次に前述の単一スプレーノズルへ導入する。

ノズルの上流の相対圧力は9.4barであり、塔内の相対圧力、あるいは下流圧力は入口 9 によって二酸化炭素（乾燥状態にあり温度は環境状態に近い）を導入することにより 1 bar に維持される。このノズルでは8.4barの水頭損失が生じる。

塔 2 の上端における温度、すなわち、カーボネーション温度は - 3 である。リビングポリマー溶液の供給速度は40 l/hである。スプレーは上述の単一ノズルによって21分間行なう。これは14.2 lの溶液スプレーに相当する。

【 0 0 3 4 】

この単一ノズルから出ると、非常に細かい液滴が得られ、これは二酸化炭素と接触すると急速に固化し、綿状の外観を有するカーボネーションされたポリマーの溶液を生成する。より詳細には、このようにしてスプレーされる液滴の平均サイズは100 μmよりも小さい。スプレーが終了したら、カーボネーションされたポリマー溶液のプロトン付加処理を行なうが、以下の点で実施例 1 と異なる：

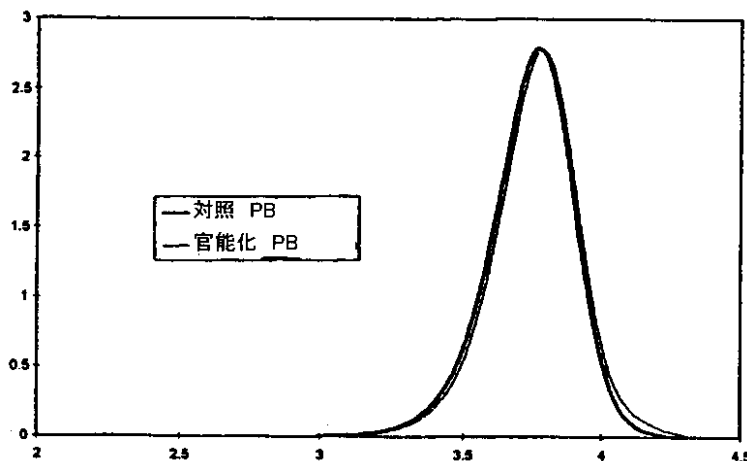
塔を脱気したならば、3.5 lの1mol/lの塩酸のテトラヒドロフラン溶液を前述のプロトン付加ノズルにより圧力 4 barにてスプレーし、同時に、攪拌機15を1400rpmの速度で始動させる。この酸添加の効果は（特に、塔 2 の壁に残存している固体カーボネーション粒子について）リチウムカルボキシレート末端 -COOLi間の会合を破壊することによって媒体を流動化することである。

この攪拌を10分間維持し、次に、抗酸化剤を添加し（100gのポリマーあたり1gのN-フェニル-N'-ジメチル-1,3-ジブチルパラフェニレンジアミン）、その後得られた溶液を抜き出す。過剰のHClを除去するためにこの溶液を水で中性に洗浄する。

次にこのポリマーを減圧下で50 にて乾燥する。

二酸化炭素と反応させたポリブタジエン溶液（「官能化PB」として参照される）をSEC技術により、二酸化炭素導入前およびプロトン付加前のサンプル（「対照PB」として参照される）と比較して特徴づけする。以下のグラフに示されるように、官能化は分子量分布にいかなる有意な変更も与えていない。

【 0 0 3 5 】



【 0 0 3 6 】

-COOH基の割合は、実施例 1 に述べた計測法を用いて計算される。¹H NMR解析により(-COOCH₃)基の割合が367meq/kgであることが示され、これは、カーボネーション前のポリブタ

ジエンについて圧力測定法で測定した分子量(4600g/mol)を考慮して、官能基の割合85%に相当する。

【0037】

実施例3

環境温度に近いカーボネーション温度(20)による、

各鎖の末端にカルボキシル基を含むポリブタジエンの合成

ポリブタジエンの合成は実施例2に記載のものと同じ条件で行なった。数平均分子量(Mn)が圧力測定法による測定で4850g/molであるポリマーが得られる。ビニル結合の割合は、¹H NMRで測定すると41%である。

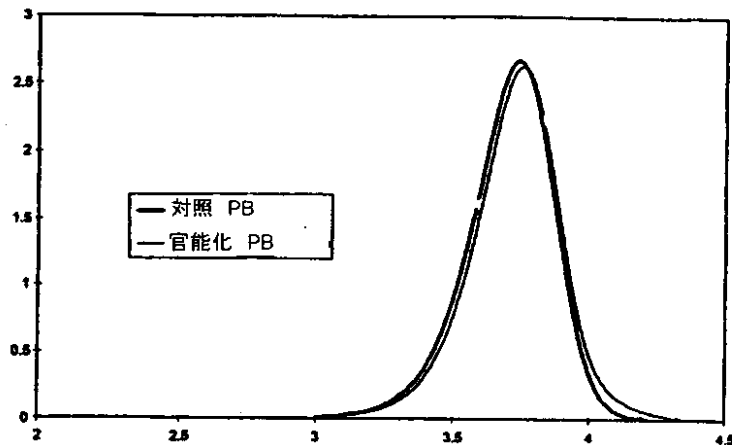
実施例2におけるように、反応媒体の2.5%に相当する体積のTHFをこのように合成したポリマーの溶液に添加する。次に、ポリマー溶液カーボネーションのために管3による熱交換によって23 にする。

カーボネーション段階は実施例2と同様なやり方で行なうが、但し、カーボネーション温度を20 とすることが異なる。ノズルから出現する際のポリマーのスプレー溶液の外観を実施例2(二酸化炭素と接触すると固化する非常に細かい液滴)と比較する。

操作の残りの部分は実施例2に記載したように行なう。

以下のグラフに示したSEC解析により、官能化は分子量分布にいかなる有意な変更も与えないことが示された。

【0038】



【0039】

¹H NMR解析により(-COOH₃)基の割合が367meq/kgであることが示され、これは、カーボネーション前のポリブタジエンについて圧力測定法によって測定された分子量(4850g/mol)を考慮すると、官能基の割合が89%であることに相当する。

【0040】

実施例4

カーボネーション温度が高温(81)の、

各鎖の末端にカルボキシル基を含むポリブタジエンの合成

ポリブタジエンの合成は実施例2に記載したと同様の条件で行った。圧力測定法による数平均分子量(Mn)が4900g/molのポリマーが得られる。ビニル結合の割合は¹H NMRによる測定で40%である。

この例ではポリマーの溶液は18 にされ、次に、実施例2のように、反応媒体の2.5%に相当するTHFを加える。

管3により、カーボネーションのためにこの溶液の温度を81 の温度が得られるまで上昇

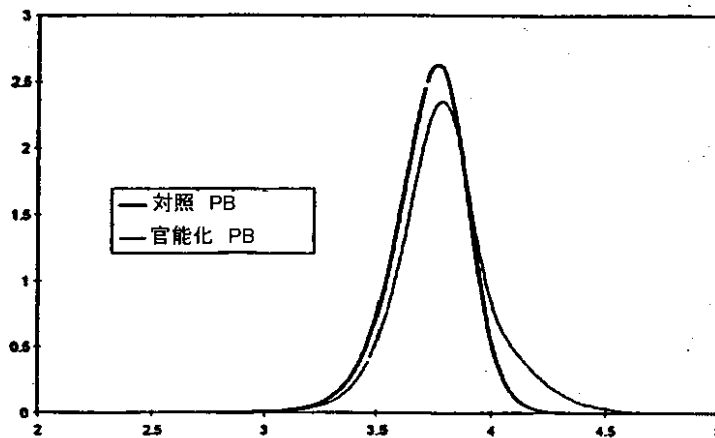
させる。このために、管3の外側ケースへ流入する95 ℃の水が対応する熱交換のために使用される。

カーボネーション操作は実施例2と同様なやり方で行うが、塔の上端の温度が81 ℃である点が異なる。この実施例4では、実施例2および3よりも細かいとされるスプレーが得られる。なぜならば、ノズルを離れるときに霧の形成が観察され、この霧が二酸化炭素と接触すると固化するからである。

残りの操作は実施例2に記載したと同様に行う。

下記のグラフで示したSECにより、官能化の制御は少々不満足なものである：カーボネーションされたポリマーについて、分子量分布の高質量側への広がりがあり、このことは官能化の副反応を存在を示すものである。

【0041】



【0042】

実施例1に述べた方法に従って、ジアゾメタンによるエステル化後の¹H NMR解析により、(-COOCH₃)基の割合が317meq/kgであることが示される。圧力測定法による官能化前のポリブタジエンに関する分子量を考慮すると、官能基の割合80%が得られている。

【0043】

実施例2、3および4の比較による結論

実施例3および4

カーボネーションされるポリマー溶液を特徴づける、

温度および力学的粘度の効果

スプレーされる溶液に対応する液体の平均サイズが小さいほどその溶液の温度が高いこと、すなわち、その力学的粘度が低いことが観察される。しかしながら、80 ℃においては、20 ℃および-3 ℃では存在しない副反応が見られる。

【0044】

実施例2、3および4

温度低下は、反応媒体の分散の低下にもかかわらずCOOH官能化を促進することが観察される。この結果は先行技術と一致するものである。なぜなら、非常に低い温度(-78 ℃)では、上述の文献、Macromolecules 第22巻、p85、1989に報告されているように、連続媒体中で反応を行うことが可能だからである。

【0045】

実施例5

カーボネーションされる溶液が低温(-1 ℃)である、

各鎖の末端にカルボキシル基を有するスチレン/ブタジエンコポリマーの合成重合化は上述の反応容器1のような30リットル反応容器中で不活性雰囲気下で不連続的に行った。

10

20

30

40

50

この反応容器には以下のものを導入した：

11.03 lの脱気トルエン、

644gのブタジエン、

362gのスチレン、

137mlの1.29mol/lのテトラヒドロフランのトルエン溶液（1150ppm）、および、433mlの0.93mol/lのDLTBトルエン溶液（100gのモノマーあたり0.04molのC-Li結合に相当）

重合化は40（±2）の温度で行う。変換は総計90分後である。得られたポリマーは圧力測定法によれば数平均分子量(Mn)4960g/molを有している。取り込まれたスチレンのパーセンテージは、¹H NMRによる測定では37%であり、ビニル結合の割合はブタジエン部分について42%である。

【0046】

反応媒体の温度を20 にし、次に総容量の2.5%に相当する体積のTHFをこれに加える。実施例2に記載されたと同様に、カーボネーションのため、得られたポリマー溶液の温度を-5 に低下させる。

カーボネーション操作は実施例2と同様なやり方で行うが、塔の上端の温度が-1 であることが異なっている。ノズルを離れるとき霧の形成が観察され、この霧は二酸化炭素と接触すると急速に固化する。

残りの操作は実施例2に記載したように行う。

SEC解析により、官能化は分子量分布にいかなる変更も導入をしないことが示され、二酸化炭素との反応の前後のポリマーの多分散インデックス(Ip)は同一である（Ip=1.21）。

【0047】

【発明の効果】

実施例1に述べた方法に従って、ジアゾメタンによるエステル化後¹H NMR解析によって、(-COOCH₃)基の割合が318meq/kgであることが示され、これは反応前のスチレン/ブタジエンコポリマーに関して圧力測定法による測定した分子量（4960g/mol）を考慮すると、官能基の割合79%に相当する。

これらの実施例2から5に関して、リビングポリマー溶液の中空コーン形状噴流の形態でのスプレーは、例えば、中が詰まったコーンと比較して二酸化炭素とスプレーから生じる液滴の相互作用を促進することが分かるであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明のカーボネーション方法を一つの実施態様において実行するための装置の断面の概略図である。

【図2】 図2は、図1の装置に含まれる、カーボネーションチャンバーの上部を二通りの方法で示した円形図である。この円形図の下から上へ、前記上部の上面概略図および前記部分の詳細な断面図である。

10

20

30

フロントページの続き

- (74)代理人 100065189
弁理士 宍戸 嘉一
- (74)代理人 100096194
弁理士 竹内 英人
- (74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (72)発明者 ロベール ピエール
フランス エフ - 6 3 1 7 0 ペリーニャ ル サリエーヴ リュー ド リエーヴル 3 9
- (72)発明者 フラダン コアース コランヌ
フランス エフ - 6 3 0 0 0 クレルモン フェラン リュー アルフル ド ミューズ 2 4
- (72)発明者 アンセルム ベルナール
フランス エフ - 6 3 4 3 0 ボン デュ シャトー シュマン ド ラ プラージュ (番地なし)

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平05 - 2 5 5 4 0 8 (J P , A)
特開2 0 0 0 - 1 6 9 5 1 8 (J P , A)
特開平0 1 - 3 0 1 7 1 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
C08F8/00-8/50