

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7644712号
(P7644712)

(45)発行日 令和7年3月12日(2025.3.12)

(24)登録日 令和7年3月4日(2025.3.4)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 11/22 (2006.01)

C 0 8 J 11/22

C 0 8 C 19/08 (2006.01)

C 0 8 C 19/08

請求項の数 9 (全28頁)

(21)出願番号 特願2021-549179(P2021-549179)
 (86)(22)出願日 令和2年2月18日(2020.2.18)
 (65)公表番号 特表2022-523192(P2022-523192 A)
 (43)公表日 令和4年4月21日(2022.4.21)
 (86)国際出願番号 PCT/EP2020/054215
 (87)国際公開番号 WO2020/169589
 (87)国際公開日 令和2年8月27日(2020.8.27)
 審査請求日 令和4年12月9日(2022.12.9)
 (31)優先権主張番号 1901667
 (32)優先日 平成31年2月19日(2019.2.19)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 フランス(FR)
 前置審査

(73)特許権者 509025832
 サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェル
 シェ シアンティフィク
 CENTRE NATIONAL DE
 LA RECHERCHE SCIENT
 IFIQUE
 フランス共和国, エフー 7 5 0 1 6 パ
 リ, リュ ミシェル-アンジュ 3
 (73)特許権者 520495722
 ユニヴェルシテ ドゥ カーン ノルマン
 ディー
 フランス国 1 4 0 3 2 カーン セデッ
 クス 5 エスプラネード ドゥ ラ ペセ
 ーエス 1 4 0 3 2
 (73)特許権者 521366931

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エラストマーを含有する廃棄物からの脱硫による官能基化ポリマーの合成

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

エラストマーを含有する廃棄物から脱硫によりポリマーを合成するための方法であって、前記方法は、

a) 前記エラストマーを含有する廃棄物を、硫黄原子と該硫黄原子に結合した別の硫黄原子又は炭素原子とを具備している架橋点を脱硫するための脱硫剤の存在下で、溶媒と接触させるステップと、

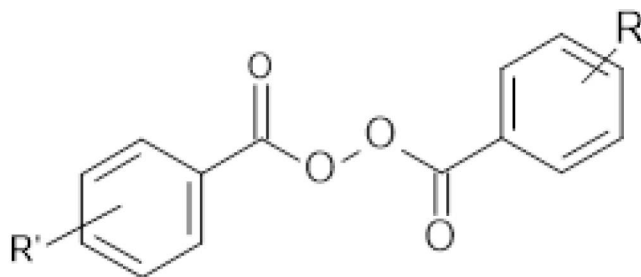
b) ステップa) で得られた混合物を、20℃～250℃の温度で15分～24時間の間加熱するステップと

を含み、

前記方法は、

脱硫剤が式(1)

【化 1】



, 式 (1)

10

の化合物であって、前記式中、R 及び R' は同一であるか又は異なっており、かつ各々が、互いに独立に、供与基のメソメリー効果又は求引基のメソメリー効果又は供与基の誘起効果又は求引基の誘起効果をもたらす置換基であり、R 及び R' は、互いに独立に、-H で示される水素、ハロゲン原子であって、ヨウ素、臭素、フッ素及び塩素から選択されるもの、(C₁-C₁₈) アルキル基、-NH₂ で示される第一級アミン、-NHR_{a1} で示される第二級アミン（ここで、R_{a1} は (C₁-C₅) アルキル基及び芳香環から選択される）、-NR_{a1}R_{a2} で示される第三級アミン（ここで、R_{a1} 及び R_{a2} は同一であるか又は異なっており、各々が互いに独立に (C₁-C₅) アルキル基又は芳香環であってよい）、-OH で示されるヒドロキシル、R_{a1}-O⁻ で示されるアルコラート若しくはその塩（ここで、R_{a1} は (C₁-C₅) アルキル基及び芳香環から選択される）、(C₁-C₅) アルコキシ基、-SH で示されるチオール、-SR_{a1} で示されるチオエーテル（ここで、R_{a1} は (C₁-C₅) アルキル基及び芳香環から選択される）、R_{a1}-S⁻ で示されるチオラート若しくはその塩（ここで、R_{a1} は (C₁-C₅) アルキル基及び芳香環から選択される）、芳香環、-COO⁻ で示されるカルボン酸の共役塩基、-COOH で示されるカルボキシル基、-CO₂R_{a1} で示されるエステル（ここで、R_{a1} は (C₁-C₅) アルキル基及び複素環から選択される）、-CHO で示されるアルデヒド基、-COR で示されるカルボニル、-NO₂ で示されるニトロ基、-CN で示されるニトリル基、-SO₂- で示されるスルホニル基、-SO₃ で示されるスルホネート基、その塩、若しくはスルホン酸、-SO₂R で示されるスルホン、-O-PO(OR_{a1})(OR_{a2}) で示されるリン酸基（ここで、R_{a1} 及び R_{a2} は同一であるか又は異なっており、各々が互いに独立に水素又は (C₁-C₅) アルキル基又は芳香環であってよい）、-CONH₂ で示される第一級アミド基、-CONHR_{a1} で示される第二級アミド基（ここで、R_{a1} は (C₁-C₅) アルキル基及び芳香環から選択される）、又は -CONR_{a1}R_{a2} で示される第三級アミド基（ここで、R_{a1} 及び R_{a2} は同一であるか又は異なっており、各々が互いに独立に (C₁-C₅) アルキル基又は芳香環であってよい）を含んでいる群から選択され、かつ R が水素原子以外である、ということをも特徴とする方法。

20

30

【請求項 2】

脱硫剤の濃度は、エラストマー重量 100 に対する重量部 (phr) で表現される前記脱硫剤濃度と、ml で表現される溶媒体積との比が、

40

- 該方法が空気中で行われる場合は溶媒に対して 0.3 phr/ml より大きい又は溶媒に対して 0.2 phr/ml 未満であり、
- 該方法が不活性雰囲気下で行われる場合は溶媒に対して 0.06 phr/ml より大きいようになっている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

溶媒は有機溶媒又はイオン液体又は深共晶溶媒又はこれらの混合物である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

混合物の加熱時間は、該方法が不活性雰囲気下で行われる場合は 2 時間～4 時間であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

50

【請求項 5】

混合物の加熱時間は、該方法が空気中で行われる場合は 3 時間～5 時間である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

ステップ a) の前に、凍結乾燥によるか又は膨潤によってエラストマーを含有する廃棄物を活性化するステップを含むことを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

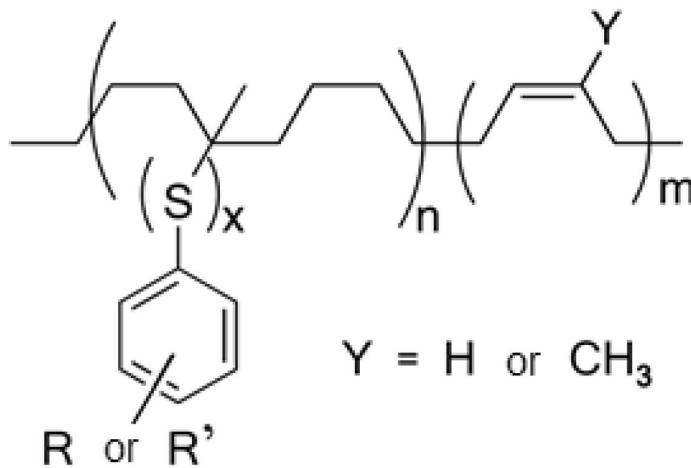
脱硫反応、及びエラストマーを含有する廃棄物を活性化するステップは、連続的に実行される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

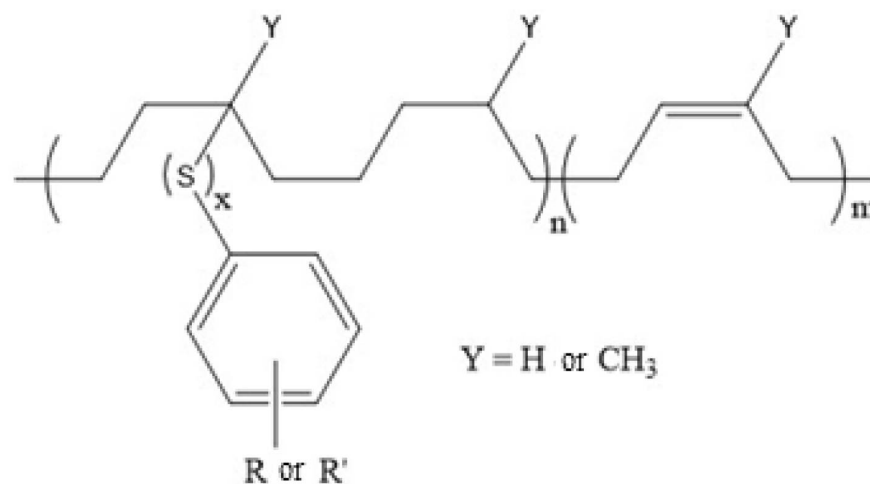
脱硫によるポリマーの合成は貨物自動車の廃タイヤから行われることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

合成されたポリマーが、以下の式 3 又は式 3' で表される、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法



, 式 3



, 式 3'

(上記式中、x は 0～6 の整数であり、n は 6～600 の整数であり、m は 6～600 の整数であり、Y は水素原子又はメチル基であり、かつ

R 及び R' は、各ユニットにつき同一であるか又は異なっており、ヨウ素、臭素、フッ素及び塩素から選択されたハロゲン原子、(C₁ - C₁₈) アルキル基、-NH₂ で示される第一級アミン、-NHR_{a1} で示される第二級アミン (ここで、R_{a1} は (C₁ - C₅) アル

キル基及び芳香環から選択される)、 $-NRa_1Ra_2$ で示される第三級アミン(ここで、 Ra_1 及び Ra_2 は同一であるか又は異なっており、各々が互いに独立に($C_1 - C_5$)アルキル基又は芳香環であってよい)、 $-OH$ で示されるヒドロキシル、 Ra_1-O- で示されるアルコラート若しくはその塩(ここで、 Ra_1 は($C_1 - C_5$)アルキル基及び芳香環から選択される)、($C_1 - C_5$)アルコキシ基、 $-SH$ で示されるチオール、 $-SRa_1$ で示されるチオエーテル(ここで、 Ra_1 は($C_1 - C_5$)アルキル基及び芳香環から選択される)、 Ra_1-S- で示されるチオラート若しくはその塩(ここで、 Ra_1 は($C_1 - C_5$)アルキル基及び芳香環から選択される)、芳香環、 $-COO-$ で示されるカルボン酸の共役塩基、 $-COOH$ で示されるカルボキシル基、 $-CO_2Ra_1$ で示されるエステル(ここで、 Ra_1 は($C_1 - C_5$)アルキル基及び複素環から選択される)、 $-CHO$ で示されるアルデヒド基、 $-COR$ で示されるカルボニル、 $-NO_2$ で示されるニトロ基、 $-CN$ で示されるニトリル基、 $-SO_2-$ で示されるスルホニル基、 $-SO_3$ で示されるスルホネート基、その塩、若しくはスルホン酸、 $-SO_2R$ で示されるスルホン、 $-O-PO(ORa_1)(ORa_2)$ で示されるリン酸基(ここで、 Ra_1 及び Ra_2 は同一であるか又は異なっており、各々が互いに独立に水素又は($C_1 - C_5$)アルキル基又は芳香環であってよい)、 $-CONH_2$ で示される第一級アミド基、 $-CONH Ra_1$ で示される第二級アミド基(ここで、 Ra_1 は($C_1 - C_5$)アルキル基及び芳香環から選択される)、又は $-CON Ra_1 Ra_2$ で示される第三級アミド基(ここで、 Ra_1 及び Ra_2 は同一であっても異なっているいてもよく、各々が互いに独立に($C_1 - C_5$)アルキル基又は芳香環であってよい)を含んでいる群から選択される)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、天然由来及び／又は合成物由来のエラストマーを含有する廃棄物についての処理の分野に関する。特に本発明は、大部分を廃タイヤが占める、ゴムを含有する廃棄物を対象とする。

【0002】

本発明は、例えば貨物自動車の廃タイヤのような、加硫度の高いエラストマーを含有する廃棄物の処理に関する。

【背景技術】

【0003】

ゴム廃棄物からのエネルギー回収は従来知られている。エネルギー回収は、エネルギーを生成するためにゴム廃棄物を焼却することで構成される。エネルギー回収は極めて強く環境を汚染する。

【0004】

ゴム廃棄物の機械的回収については従来知られている。この技法は、グラニュールを生成するために廃棄物を破砕することで構成され、該グラニュールはセメント工事の添加剤として使用されてもよいし、ある種の資材に組み込まれてもよい。

【0005】

ゴム廃棄物の化学的回収も従来知られている。化学的回収は熱分解及び脱硫から成る。熱分解は、数ある中でも特に熱分解油を得るために、部分的又は完全に酸素が存在する状態でゴム廃棄物を分解することで構成される。ゴム廃棄物の熱分解は非常に費用のかかる処理行程である。

【0006】

脱硫は、加硫ゴムの三次元構造を部分的又は完全に破壊するために、炭素-硫黄結合及び／又はジスルフィド架橋結合の切断を引き起こすことにより架橋部を破壊することで構成される。機械的脱硫、マイクロ波脱硫及び化学的脱硫が従来知られている。

【0007】

機械的脱硫は、押出し処理によって行われてジスルフィド架橋結合の非選択的な切断を引き起こし、ポリマー鎖の炭素-炭素結合も破壊される。

【0008】

マイクロ波脱硫は、規定のマイクロ波の放射により炭素 - 硫黄結合又はジスルフィド架橋結合を破壊することを目指すものである。しかしながら、かつ特に廃タイヤの場合のようにゴム廃棄物の組成物中にカーボンブラックが存在する場合には、本方法は数秒で廃棄物の非常に顕著な温度上昇を引き起こす。この急激な温度上昇はポリマー鎖の炭素 - 炭素結合の切断を引き起こす。

【0009】

最後に、ゴム廃棄物の化学的脱硫は、ジスルフィドメタセシス、又は脱硫剤を使ったジスルフィド架橋結合の切断のいずれかによるものが知られている。

【0010】

メタセシスの主な欠点は、メタセシスが可逆反応であるため高い脱硫度の達成は不可能であるということである。

【0011】

脱硫剤を使ったジスルフィド架橋結合の切断による脱硫に関しては、エネルギー消費が少ないという利点がある。しかしながらこの方法にはまだ、達成される脱硫度が比較的低いままであることと、この方法が選択性に欠けることとに関係する限界がある。この技法の主な限界は、脱硫されるゴムの加硫度が高い時に得られる脱硫度が極めて低いことにある。

【0012】

化学的脱硫に関しては、Rooj S., Maji P.K., Basak G.C., Bhowmick A.K., Journal of Polymers and the Environment, (独), 2011, Vol.19, p.382-390及びZohuri G., Asadi S., Kariminejad M., Mortazavi S.M., Chenar M.P., Sabzekar M., Polymer Degradation and Stability, (蘭), 2015, Vol.118, p. 88-95という文献が従来知られている。

【0013】

本発明の目的は、上記の欠点を克服すること、特に、エラストマーを含有する廃棄物の脱硫によるポリマー合成のための方法を提言することである。

【0014】

別の目的は、高い脱硫度を示す、エラストマーを含有する廃棄物の脱硫によるポリマー合成のための方法を提言することである。

【0015】

別の目的は、得られるポリマーの微細構造の制御を可能とする、エラストマーを含有する廃棄物の脱硫による選択的ポリマー合成の方法を提言することである。

【0016】

別の目的は、加硫度の高いゴム廃棄物を起点として高い脱硫度を達成することを可能にする、エラストマーを含有する廃棄物の脱硫によるポリマー合成のための方法を提言することである。

【0017】

別の目的は、官能基化ポリマーの合成を可能にする、エラストマーを含有する廃棄物の脱硫によるポリマー合成のための方法を提言することである。

【発明の概要】

【0018】

[本発明の提示]

上記目的のため、本発明の第1の態様によれば、エラストマーを含有する廃棄物からの脱硫によるポリマー合成のための方法が提言される。

本発明による方法は、

a) 前記エラストマーを含有する廃棄物を、脱硫剤の存在下で溶媒と接触させるステップと、

b) ステップa) で得られた混合物を、20℃～250℃の温度で15分～24時間の間、加熱するステップと

10

20

30

40

50

を含む。

【0019】

よって本発明の第1の態様によれば、DAと表される脱硫剤はラジカル開始剤である。例えば、脱硫剤は、硫黄原子と、該硫黄原子に結合した別の硫黄原子又は炭素原子とを具備している架橋点についての脱硫剤である。

【0020】

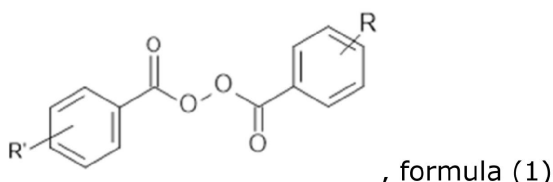
ラジカル開始剤は、1以上のラジカルを形成することができる。好ましくは、脱硫剤はホモリスによってラジカルを形成することができる。より好ましくは、脱硫剤は過酸化物である。

【0021】

本発明の第1の態様によれば、

－ ラジカル開始剤は式(1)

【化1】



の化合物であって、上記式中、R及びR'は同一であるか又は異なっており、かつ各々が互いに独立に、供与基のメソメリー効果若しくは求引基のメソメリー効果若しくは供与基の誘起効果若しくは求引基の誘起効果をもたらす置換基であるか、又は、

－ 脱硫剤の濃度は、エラストマー重量100に対する重量部(phr)で表現される前記脱硫剤濃度とmlで表現される溶媒体積との比が

● 該方法が空气中で実行される場合は溶媒に対して0.3phr/mlより大きい
か若しくは溶媒に対して0.2phr/ml未満であり、

● 該方法が不活性雰囲気下で実行される場合は溶媒に対して0.06phr/mlより大きい

ようになっているか、のいずれかである。

【0022】

本発明によれば、供与基のメソメリー効果、求引基のメソメリー効果、供与基の誘起効果、又は求引基の誘起効果をもたらすR及びR'は、互いに独立に、水素(-H)、ハロゲン原子であってヨウ素、臭素、フッ素及び塩素から選択されたもの、(C₁-C₅)アルキル基、第一級アミン(-NH₂)、第二級アミン(-NHR_{a1})であって、R_{a1}は(C₁-C₅)アルキル基及び芳香環から選択される)又は第三級アミン(-NR_{a1}R_{a2})であって、R_{a1}及びR_{a2}は同一であっても異なってもよく、各々が互いに独立に(C₁-C₅)アルキル基又は芳香環であってよい)、ヒドロキシル(-OH)、アルコール(又は塩)(R_{a1}-O⁻)であって、R_{a1}は(C₁-C₅)アルキル基及び芳香環から選択される)、(C₁-C₅)アルコキシ基、チオール(-SH)、チオエーテル(-SR_{a1})であって、R_{a1}は(C₁-C₅)アルキル基及び芳香環から選択される)、チオラート(又は塩)(R_{a1}-S⁻)であって、R_{a1}は(C₁-C₅)アルキル基及び芳香環から選択される)、芳香環、カルボン酸の共役塩基(-COO⁻)、カルボキシル基(-COOH)、エステル(-CO₂R_{a1})であって、R_{a1}は(C₁-C₅)アルキル基及び複素環から選択される)、アルデヒド基(-CHO)、カルボニル(-COR)、ニトロ基(-NO₂)、ニトリル基(-CN)、スルホニル基(-SO₂-)、スルホネート基(塩又は酸)(-SO₃)、スルホン(-SO₂R)、リン酸基-O-PO(OR_{a1})(OR_{a2})であって、R_{a1}及びR_{a2}は同一であっても異なってもよく、各々が互いに独立に水素又は(C₁-C₅)アルキル基又は芳香環であってよい)、第一級アミド基(-CONH₂)、第二級アミド基(-CONHR_{a1})であって、R_{a1}は(C₁-C₅)アルキル基及び芳香環から選択される)又は第三級アミド基(-CONR_{a1}R_{a2})であって

、 Ra_1 及び Ra_2 は同一であっても異なってもよく、各々が互いに独立に($C_1 - C_5$)アルキル基又は芳香環であってよい)を含んでいる群から選択される。

【0023】

($C_1 - C_{18}$)アルキルという用語は、1～18個の炭素原子を有する任意の直鎖状又は分岐鎖状の炭素鎖を示し、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、ネオペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル及びオクタデシル基のような、1～18個の炭素原子を有する全てのアルキル基が含まれる。好ましくは、($C_1 - C_{18}$)アルキル基は、1～8個の炭素原子を備えた炭素鎖すなわち($C_1 - C_8$)アルキル基、特にメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、ネオペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル基、より好ましくは1～5個の炭素原子を備えた炭素鎖すなわち($C_1 - C_5$)アルキルであって例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、ネオペンチル、イソペンチル基、並びにより好ましくは1～3個の炭素原子を備えた炭素鎖すなわち($C_1 - C_3$)アルキル、具体的にはメチル、エチル、 n -プロピル及びイソプロピル基を含む。

【0024】

($C_1 - C_5$)アルキルという用語は、1～5個の炭素原子を有する任意の直鎖状又は分岐鎖状の炭素鎖を示し、該用語には、1、2、3、4又は5個の炭素原子を有する全てのアルキル基、具体的にはメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、ネオペンチル及びイソペンチル基が含まれる。($C_1 - C_5$)アルコキシという用語は $O - (C_1 - C_5)$ アルキル基であり、($C_1 - C_5$)アルキル基は上記に定義された通りである。例として挙げられるのは、メトキシ、エトキシ、ブトキシ及びペントキシ基である。

【0025】

芳香環という用語には、アリール基、具体的にはフェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル及びテトラヒドロナフチル基、並びに複素環、すなわち炭素原子の他に窒素、酸素及び硫黄のようなヘテロ原子も含んでいる環、が含まれる。よって複素環の例としては、ベンゾイミダゾリル、フリル、イミダゾリル、ピペラジニル、ピペリジニル、ピラニル、ピラジニル、ピロアゾリジニル、ピラゾリニル、ピラゾリル、ピリダジニル、ピリドオキサゾール、ピリドイミダゾールを挙げることができる。

【0026】

好ましくは、 R 及び R' は各々が、互いに独立に水素原子、フッ素原子、メトキシ基又はアセトキシ基を表わす。

【0027】

さらにより好ましくは、 R 及び R' は同一であり、かつ各々がフッ素原子、メトキシ基又はアセトキシ基を表わす。

【0028】

ラジカル開始剤が式(1)の化合物であるとき、方法の実行により得られるポリマーは官能基化ポリマーである。

【0029】

本発明の第1の態様の有利な実施形態では、

- ー ラジカル開始剤は式(1)の化合物であり、かつ
- ー 脱硫剤の濃度は、エラストマー重量100に対する重量部(phr)で表現される前記脱硫剤濃度と、mlで表現される溶媒体積との比が、
 - 該方法が空气中で実行される場合は溶媒に対して 0.3 phr/ml より大きい若しくは溶媒に対して 0.2 phr/ml 未満であり、
 - 該方法が不活性雰囲気下で実行される場合は溶媒に対して 0.06 phr/ml より大きい

10

20

30

40

50

ようになっている。

【0030】

好都合なのは、R、R' 又は両方が水素原子以外であることである。換言すれば、R 及び R' がいずれも水素原子以外であるか、又は R が水素原子以外であるか、又は、R' が水素原子以外である。換言すれば、R 及び R' は同時に水素原子であることはない。

【0031】

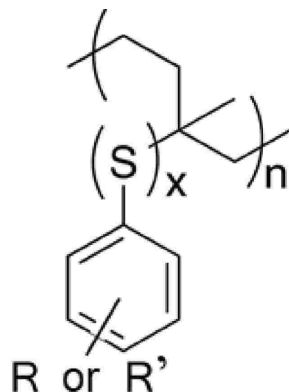
本発明による方法により、ポリマーを得ることを可能となる。好ましくは、本発明の方法により、ポリマー、特にエラストマーを得ることが可能となる。

【0032】

本発明によれば、得られるポリマーは、式 2 及び／又は式 2'

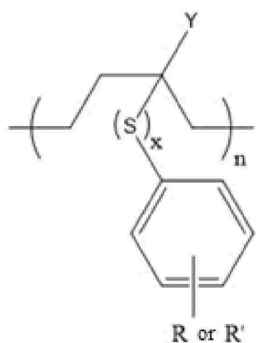
10

【化 2】



, formula 2

20



Y = H or CH₃

, formula 2'

30

の官能基化ポリマーであって、

上記式中、R 及び R' は同一であっても異なってもよく、かつ上記に定義された通りであり、

x は 0 ～ 6 に含まれる整数であって好ましくは 0、1、2、3、4、5 又は 6 に等しく、n は 6 ～ 600 に含まれる整数である。数値 n は、脱硫の際にポリマー鎖に沿って挿入された、各々が官能基を具備しているユニットの数を表わす。

【0033】

40

好都合には、R 及び R' は水素原子以外である。

【0034】

1 又は複数の官能基がポリマー鎖の末端にしか挿入されない従来の方法とは異なり、1 又は複数の官能基がポリマー鎖の内部に挿入される。よって、本発明の方法により、1 又は複数の官能基をポリマー鎖の内部に挿入し、その結果として式 2 及び／又は式 2' の官能基化ポリマーを得ることが可能となる。

【0035】

本発明による方法は、該方法を実行する起点の廃棄物の中に存在する架橋点の脱硫によるポリマー合成に基づいている。架橋点は、少なくとも 1 つの硫黄原子と該硫黄原子に結合した別の硫黄原子又は炭素原子とを具備している。そのような架橋点は、特にエラスト

50

マーの中に存在する。よって、本発明によれば、エラストマーを含有する廃棄物、が意味するのは、該方法が実行された後に合成されたポリマーの量が十分であって回収可能であるような、十分なエラストマーを含有する廃棄物である。当業者は、当業者の一般知識に基づいて、処理されるべき廃棄物中のエラストマーの含有量から、本発明の方法を実行することによるポリマーの合成が妥当であるかどうかを明らかにすることができるであろう。

【0036】

本発明によれば、廃棄物の総重量に対して少なくとも10wt%、好ましくは少なくとも30wt%のエラストマーを含んでいる廃棄物は、前記廃棄物を起点として行なわれる本発明の脱硫によるポリマー合成のために十分な濃度を有している。

【0037】

本発明によれば、エラストマーを含有する廃棄物は、

- ー ポリイソプレン及び／若しくはポリブタジエン、並びに／又は
- ー ブタジエンアクリロニトリル（ニトリルブタジエンゴム（Nitrile Butadiene Rubber）すなわちNBR）、並びに／又は
- ー スチレン-ブタジエン（スチレン-ブタジエンゴム（Styrene-Butadiene Rubber）SBR）、並びに／又は
- ー エチレン-プロピレンジエンモノマー（エチレン・プロピレン・ジエン・モノマー（Ethylene Propylene Diene Monomer）すなわちEPDM）を含んでいてもよく、並びに／又は
- ー 天然ゴム（NR）及び／若しくはブチルゴムの廃棄物であってもよい。

【0038】

好ましくは、エラストマーを含有する廃棄物は、加硫度が高いエラストマー廃棄物とされる貨物自動車の廃タイヤであってよい。「加硫度が高い」が意味しているのは、 10^{-4} mol/ml より高い、好ましくは 10^{-3} mol/ml より高い架橋密度を有するエラストマーである。

【0039】

非限定的な例として、廃棄物が廃タイヤである場合、該廃棄物は、金属部品が取り除かれてしまえば、基本的にはゴムと呼ばれるエラストマー及びフィラーと呼ばれるカーボンブラックを含有している。

【0040】

本発明の特定の実施形態によれば、使用される廃タイヤは、予め細片化されたタイヤ、シュレッド、クラムラバー又はグラニュール、好ましくはクラムラバー又はグラニュールである。

【0041】

好ましくは、該方法が空气中で実行される場合、脱硫剤の濃度は、

- 溶媒に対して 0.3 phr/ml と、溶媒中のDAの溶解限度に到達する濃度値（溶媒に対する phr/ml ）との間であるか、又は
- 溶媒に対して 0.2 phr/ml 未満

である。

【0042】

当業者は、自身の一般知識及び本文書の教示を適用して、可能であるか又は使用に適しているDAの最大濃度を決定することができるであろう。同様に、DAの濃度が溶媒に対して 0.2 phr/ml 未満である場合、当業者は、自身の一般知識及び本文書の教示を適用して、可能であるか又は使用に適しているDAの最小濃度を決定することができるであろう。

【0043】

より好ましくは、該方法が空气中で実行される場合、DAの濃度は、

- 溶媒に対して $0.3 \text{ phr/ml} \sim 8 \text{ phr/ml}$ であるか、又は
- 溶媒に対して 0.2 phr/ml 未満

である。

10

20

30

40

50

【0044】

より好ましくは、該方法が空气中で実行される場合、DAの濃度は、

- 溶媒に対して0.3 phr/ml~0.6 phr/mlであるか、又は
 - 溶媒に対して0.2 phr/ml未満
- である。

【0045】

好ましくは、該方法がアルゴン下で実行される場合、DAの濃度は、溶媒に対して0.06 phr/mlと、溶媒中のDAの溶解限界に到達する濃度の値（溶媒に対する phr/ml）との間に含まれる。

【0046】

より好ましくは、該方法が不活性雰囲気下で実行される場合、DAの濃度は、溶媒に対して0.06 phr/ml~8 phr/mlに含まれる。

【0047】

より好ましくは、該方法が不活性雰囲気下で実行される場合、DAの濃度は、溶媒に対して0.06 phr/ml~0.6 phr/mlに含まれる。

【0048】

本発明によれば、「不活性雰囲気」が意味しているのは、該方法が実行される条件下では反応しない雰囲気である。非限定的な例として挙げることができるのは、主に窒素及び／又は例えばアルゴンのような貴ガスで構成されている雰囲気である。好ましくは、雰囲気は窒素及び／又は貴ガスで構成される。

【0049】

好ましくは、該方法のステップbは、混合物の温度を20℃~150℃、より好ましくは40℃~120℃、さらにより好ましくは60℃~100℃として実行される。最も好ましくは、該方法は80℃の温度で実行される。

【0050】

好ましくは、加熱時間は1~8時間、より好ましくは1~6時間である。

【0051】

好ましくは、R及びR'は、1以上の炭素原子及び／又は酸素原子及び／又は窒素原子及び／又はリン原子及び／又は硫黄原子及び／又はハロゲン原子を含んでいる基から選択される。

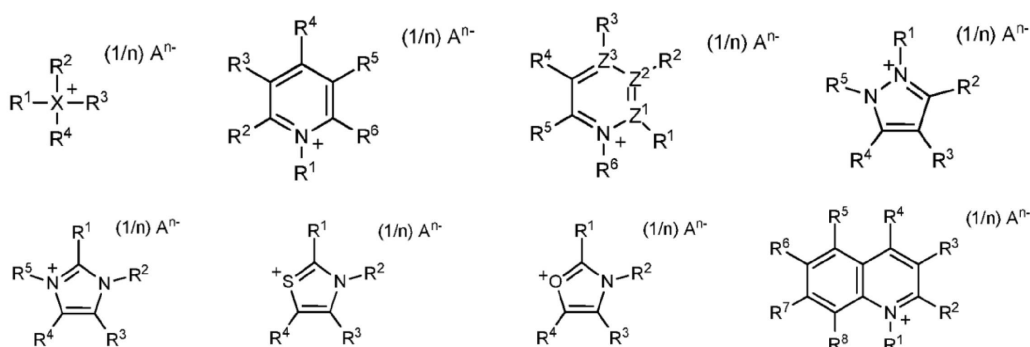
【0052】

本発明の方法によって合成されるポリマーは、ポリマー及びオリゴマーを含んでいる混合物で構成される可能性がある。好ましくは、合成されるポリマーはオリゴマーである。本発明によれば、該オリゴマーは、2000g/mol未満のモル質量を有する鎖状に連なったモノマーと考えられる。

【0053】

本発明によれば、溶媒は有機溶媒又はイオン液体又は深共晶溶媒又はこれらの混合物であってよい。例として、イオン液体は、ホスホニウム系、イミダゾリウム系又はピリジニウム系から選択可能である。本発明によるイオン液体はアニオン及びカチオンを構成要素とし、以下の一般式

【化3】



10

20

30

40

50

のものであってよく、上記式中、

— A^{n-} は、 PF_6^- 、 NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $R^9SO_3^-$ 、 $R^9OSO_3^-$ 、 $R^9CO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 BF_4^- 、 $B(R^9)_4^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $R^9PO_2^-$ 、 $(CF_3SO_2)N^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $(C_{12}H_{25})C_6H_4SO_3^-$ 、 $R^9CO_2^-$ を含んでいる群から選択されたアニオンであって； R^9 は、置換又は非置換のアルキル、置換又は非置換のアリール、及びアルコキシを含んでいる群から選択され； n は、前述のアニオンの陰電荷に応じて1、2又は3に等しく、 $(1/n)$ は、アニオンが1個の陰電荷を有する場合は1、アニオンが2個の陰電荷を有する場合は $1/2$ 、アニオンが3個の陰電荷を有する場合は $1/3$ に等しく、

— X は窒素原子、リン原子又は硫黄原子であり、ただし X が硫黄原子である場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の基のうち少なくとも1つは存在せず、

— R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は同一であっても異なってもよく、各々が、水素、ハロゲン、アルコキシ、置換又は非置換のアルキル、置換又は非置換のアリールを含んでいる群から選択され、かつ $R^1 - R^2$ 、 $R^2 - R^3$ 、 $R^3 - R^4$ 、 $R^4 - R^5$ 、 $R^5 - R^6$ 、 $R^6 - R^7$ 、 $R^7 - R^8$ 又は $R^8 - R^1$ は、5、6又は7個の炭素原子を備えた環に相当してもよく、

— Z^1 、 Z^2 、 Z^3 は同一であっても異なってもよく、かつ炭素原子及び窒素原子を含んでいる群から選択され、ただし Z^1 、 Z^2 及び Z^3 の原子のうち少なくとも1つは窒素原子を表し、かつ Z^1 、 Z^2 及び Z^3 の原子のうち1つが窒素原子である場合、対応する基 R^1 、 R^2 、 R^3 は存在しない。

【0054】

これらのイオン液体は、仏国特許出願公開第3014104号明細書の第9～15頁に記載されている。

【0055】

本発明による深共晶溶媒は、

— 第四級アンモニウム塩及び金属塩化物の混合物であって；非限定的な例として、そのような混合物が1-エチル-3-メチルイミダゾリウム及び塩化アルミニウム($AlCl_3$)の混合物であるもの、

— 第四級アンモニウム塩と金属塩化物の水和物との混合物、

— 第四級アンモニウム塩及び水素結合供与体の混合物であって；非限定的な例として、水素結合供与体が尿素又は尿素誘導体であるもの、

— 金属塩化物の水和物及び水素結合供与体の混合物であって；非限定的な例として、水素結合供与体が尿素又は尿素誘導体であり、かつ非限定的な例として、前記混合物が塩化アルミニウム($AlCl_3$)及び尿素的混合物であるもの

から選択可能である。

【0056】

好ましくは、深共晶溶媒は塩化コリン及び尿素的混合物であってよい。より好ましくは、深共晶溶媒は、 1 mol/l の塩化コリン及び 2 mol/l の尿素的混合物であってよい。

【0057】

深共晶溶媒は、部分的に又は完全に、アコニット酸及び塩化コリンの混合物、リンゴ酸及びグルコースの混合物、リンゴ酸及びフルクトースの混合物、リンゴ酸及びスクロースの混合物、クエン酸及びスクロースの混合物、マレイン酸及びスクロースの混合物、グルコース及びフルクトースの混合物、フルクトース及びスクロースの混合物、グルコース及びスクロースの混合物、マレイン酸及びグルコースの混合物、クエン酸及びグルコースの混合物の中の、天然物を含むことができる。

【0058】

溶媒は溶媒の混合物であってもよい。好ましくは、溶媒は、有機溶媒及びイオン液体の混合物、又は有機溶媒及び深共晶溶媒の混合物であってよい。

【0059】

有機溶媒は、芳香族又は脂肪族の無極性溶媒から選択される。好ましくは、有機溶媒はキシレンである。

【0060】

混合物の加熱時間は、方法が不活性雰囲気下で実行される場合は1～12時間であってよい。

【0061】

好ましくは、混合物の加熱時間は、方法が不活性雰囲気下で実行される場合は2時間～4時間であるとよい。

【0062】

より好ましくは、混合物の加熱時間は、方法が不活性雰囲気下で実行される場合に3時間である。

10

【0063】

混合物の加熱時間は、方法が空气中で実行される場合に1～12時間であってよい。

【0064】

好ましくは、混合物の加熱時間は、方法が空气中で実行される場合に3時間～5時間であるとよい。

【0065】

より好ましくは、混合物の加熱時間は、方法が空气中で実行される場合に4時間である。

【0066】

より好ましくは、方法が空气中で実行される場合、DAの濃度は溶媒に対して0.2 phr/ml未満である。

20

【0067】

該方法は、ステップa)の前に、凍結乾燥によるか又は膨潤によるか又は超臨界CO₂を用いた処理によって、エラストマーを含有する廃棄物を活性化するステップを含んでもよい。膨潤は、有機溶媒、イオン液体又は深共晶溶媒の中で実行可能である。凍結乾燥は水中で直接行われて、その後に水が昇華によって除去されるとよい。凍結乾燥は、水以外の溶媒中で実行されてもよく、この場合、水とは異なる溶媒から溶媒交換を行うステップが、昇華のステップに先立って実行される。超臨界CO₂を用いた処理については、廃棄物は流体CO₂の中で膨潤せしめられ、次いでCO₂が蒸発によって除去される。当業者であれば自身の一般知識を適用して、上記の様々な廃棄物活性化の技法を応用することが可能である。

30

【0068】

膨潤による活性化ステップは、脱硫を行う時に使用される溶媒と同一の溶媒中でも、異なる溶媒中でも実行可能である。

【0069】

好ましくは、膨潤による活性化ステップは、

- ー 0.5～2.5デバイの双極子モーメントを有する有機溶媒中で、又は
- ー イオン液体中、深共晶溶媒中で、又は超臨界二酸化炭素を用いた処理によって実行されるとよい。

【0070】

好ましくは、0.5～2.5デバイの双極子モーメントを有する有機溶媒は非プロトン性溶媒である。

40

【0071】

好ましくは、0.5～2.5デバイの双極子モーメントを有する有機溶媒は、ジクロロメタン(DCM)又はテトラヒドロフラン(THF)である。

【0072】

膨潤による活性化のステップが0.5～2.5デバイの双極子モーメントを有する有機溶媒中で実行される場合、該膨潤ステップは、脱硫の前に、混合物とは別に実行される。

【0073】

該方法はさらに、ステップb)に続いて、得られたポリマーを分離するステップを含む

50

ことができる。このステップは、当業者に周知の任意の技法、例えば濾別、遠心分離、沈澱生成によって、実行可能である。ポリマーを含有する液相が回収される。廃タイヤの場合、カーボンブラックを含有する固相は新たな配合に再使用されてもよい。

【0074】

本発明による脱硫の方法によって合成されたポリマーが、ポリマー及びオリゴマーを含んでいる混合物から成る場合、分離ステップは、

－ ポリマーを溶解しない溶媒、例えば極性溶媒の中に溶解されたオリゴマーを回収するステップ、及び／又は

－ オリゴマーの可溶化に使用される溶媒に不溶性であるポリマーの炭素－炭素二重結合の切断を引き起こして前記溶媒に可溶性であるオリゴマーを形成する、メタセシスのステップ、

を含むことができる。

【0075】

脱硫反応、及びゴム廃棄物の活性化ステップは、連続的に実行されてもよい。

【0076】

好ましくは、脱硫反応及びエラストマーを含有する廃棄物の活性化ステップが連続的に実行される場合、それらは同時に実行される。

【0077】

好ましくは、脱硫反応及びエラストマーを含有する廃棄物の活性化ステップが連続的に実行される場合、それらは混合物中で実行される。

【0078】

好ましくは、脱硫反応及びエラストマーを含有する廃棄物の活性化ステップが連続的に実行される場合、混合物の溶媒はイオン液体又は深共晶溶媒である。

【0079】

脱硫反応及びエラストマーを含有する廃棄物の活性化ステップがイオン液体又は深共晶溶媒の中で連続的に実行される場合、得られるポリマーは該混合物中で直接沈殿する。

【0080】

本発明によれば、本発明の第1の態様による方法は、エラストマーを含んでいる廃棄物が利用されることを可能にするリサイクル処理工程である。

【0081】

本発明の第2の態様によれば、式3及び／又は式3'

10

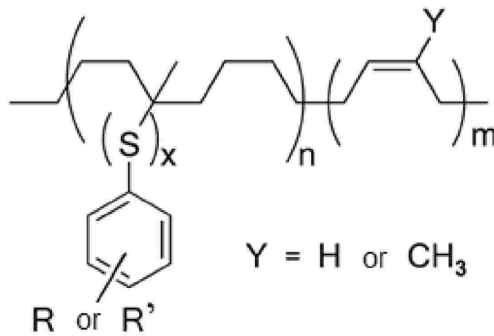
20

30

40

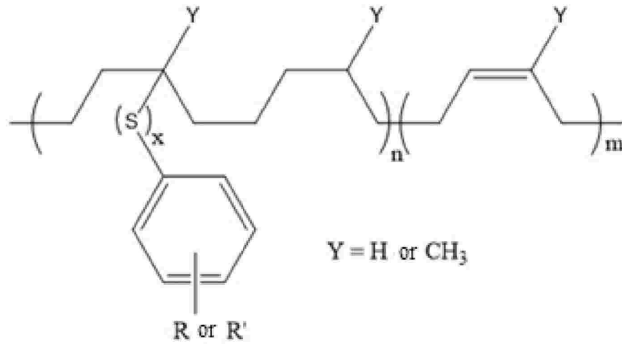
50

【化 4】



, formula 3

10



, formula 3'

20

の官能基化エラストマーが提言され、上記式中、

x は 0 ～ 6 の整数であり、好ましくは 0、1、2、3、4、5、又は 6 に等しく、

n は、各々が脱硫の際にポリマー鎖に沿って挿入された官能基を具備しているユニットの数を表し、かつ 6 ～ 600 の整数であり、m は、ポリマーが含んでいるモノマーの数を表わし、かつ 6 ～ 600 の整数であり、

Y は水素原子又はメチル基であり、

R 及び R' は、各ユニットにつき同一の場合もあれば異なる場合もあり、水素 (- H)、ハロゲン原子であってヨウ素、臭素、フッ素及び塩素から選択されたもの、(C₁ - C₁₈) アルキル基、第一級アミン (- NH₂)、第二級アミン (- NHR_{a1}) であって、R_{a1} は (C₁ - C₅) アルキル基及び芳香環から選択される) 又は第三級アミン (- NR_{a1}R_{a2}) であって、R_{a1} 及び R_{a2} は同一であっても異なってもよく、各々が互いに独立に (C₁ - C₅) アルキル基又は芳香環であってよい)、ヒドロキシル (- OH)、アルコール (又は塩) (R_{a1} - O -) であって、R_{a1} は (C₁ - C₅) アルキル基及び芳香環から選択される)、(C₁ - C₅) アルコキシ基、チオール (- SH)、チオエーテル (- SR_{a1}) であって、R_{a1} は (C₁ - C₅) アルキル基及び芳香環から選択される)、チオラート (又は塩) (R_{a1} - S⁻) であって、R_{a1} は (C₁ - C₅) アルキル基及び芳香環から選択される)、芳香環、カルボン酸の共役塩基 (- COO⁻)、カルボキシル基 (- COOH)、エステル (- CO₂R_{a1}) であって、R_{a1} は (C₁ - C₅) アルキル基及び複素環から選択される)、アルデヒド基 (- CHO)、カルボニル (- COR)、ニトロ基 (- NO₂)、ニトリル基 (- CN)、スルホニル基 (- SO₂ -)、スルホネート基 (塩又は酸) (- SO₃)、スルホン (- SO₂R)、リン酸基 - O - PO (OR_{a1}) (OR_{a2}) であって、R_{a1} 及び R_{a2} は同一であっても異なってもよく、各々が互いに独立に水素又は (C₁ - C₅) アルキル基又は芳香環であってよい)、第一級アミド基 (- CONH₂)、第二級アミド基 (- CONHR_{a1}) であって、R_{a1} は (C₁ - C₅) アルキル基及び芳香環から選択される) 又は第三級アミド基 (- CONR_{a1}R_{a2}) であって、R_{a1} 及び R_{a2} は同一であっても異なってもよく、各々が互いに独立に (C₁ - C₅) アルキル基又は芳香環であってよい) を含んでいる群から選択される。

30

40

【0082】

(C₁ - C₁₈) アルキルという用語は、1 ～ 18 個の炭素原子を有する任意の直鎖状又

50

は分岐鎖状の炭素鎖を示し、該用語には、1～18個の炭素原子を有する全てのアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル及びオクタデシル基が含まれる。好ましくは、(C₁-C₁₈)アルキル基は、1～8個の炭素原子を有する炭素鎖すなわち(C₁-C₈)アルキル基、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル基、より好ましくは1～5個の炭素原子を有する炭素鎖すなわち(C₁-C₅)アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、イソペンチル基、並びにより好ましくは1～3個の炭素原子を有する炭素鎖すなわち(C₁-C₃)アルキル、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル及びイソプロピル基を含む。

【0083】

(C₁-C₅)アルキルという用語は、1～5個の炭素原子を有する任意の直鎖状又は分岐鎖状の炭素鎖を示し、該用語には、1、2、3、4又は5個の炭素原子を有する全てのアルキル基、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル及びイソペンチル基が含まれる。

【0084】

(C₁-C₅)アルコキシという用語はO-(C₁-C₅)アルキル基であり、ここで(C₁-C₅)アルキル基は上記に定義された通りである。例として、メトキシ、エトキシ、ブトキシ及びペントキシ基を挙げることができる。

【0085】

好ましくは、R又はR'は各々が互いに独立に、水素原子、フッ素原子、メトキシ基又はアセトキシ基を表わす。

【0086】

本発明によれば、R及びR'は水素原子以外であってよい。

【0087】

さらにより好ましくは、R及びR'はフッ素原子、メトキシ基又はアセトキシ基を表わす。

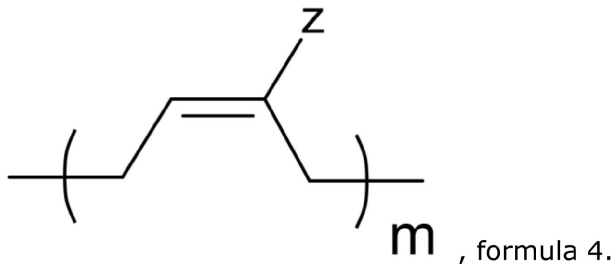
【0088】

上述のように、1又は複数の官能基がポリマー鎖の端にしか挿入されない従来の方法とは異なり、1又は複数の官能基はポリマー鎖の内部に挿入される。よって、本発明による方法は、1又は複数の官能基をポリマー鎖の内部に挿入すること、かつその結果として式3及び／又は式3'の官能基化ポリマーを得ることを、可能にする。

【0089】

式4は、エラストマーの一般的な化学構造を示している。

【化5】



【0090】

本発明の第3の態様によれば、本発明の第2の態様による官能基化エラストマーの、材料としての使用が提言される。

【0091】

好ましくは、本発明の第2の態様による官能基化エラストマーの使用は、エラストマー材料、熱可塑性エラストマー、又は生物医学用のエラストマーとして、提言される。

【0092】

本発明の第4の態様によれば、本発明の第1又は第2の態様による方法で得ることが可能なポリマー組成物が提言される。本発明の方法により、ポリマー組成物を得ることが可能となる。前記ポリマー組成物は、オリゴマー、又はポリマーとオリゴマーとを含んでいる混合物で構成されていてよい。該ポリマー組成物は、本発明による脱硫の方法に供される廃棄物に応じたものとなる。該ポリマー組成物は、廃棄物がエラストマーを含んでいるときにエラストマーを含む。

【0093】

本発明の第5の態様によれば、本発明の第4の態様によって得られたポリマー組成物の、界面活性剤、架橋剤又は鎖延長剤のような添加剤又は試薬としての、未使用すなわち新しいエラストマーの混合物中における添加剤としての使用が提言される。

【0094】

本発明の第4の態様によって得られたポリマー組成物の使用は、材料として、特に熱可塑性エラストマー又は生物医学分野におけるエラストマーとして、提言される。

【発明を実施するための形態】

【0095】

〔実施形態の説明〕

提示された実施形態によれば、脱硫処理工程は、貨物自動車の廃タイヤのグラニュール又はクラムラバーを出発点として行われる。脱硫剤を用いたジスルフィド架橋結合の切断による化学的脱硫の処理工程の可逆反応は、以下の反応スキーム1及び1'に示されている。

10

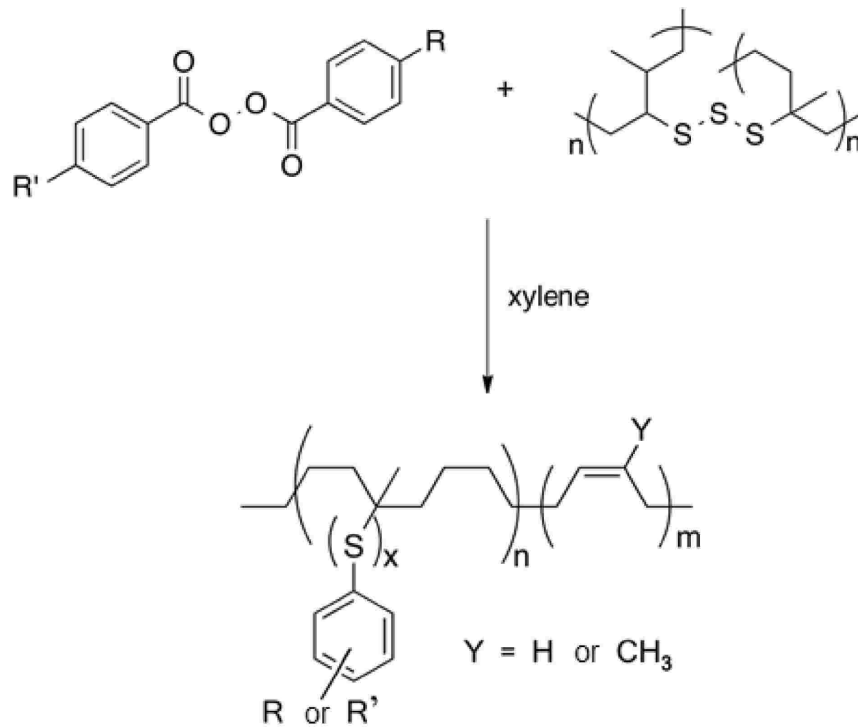
20

30

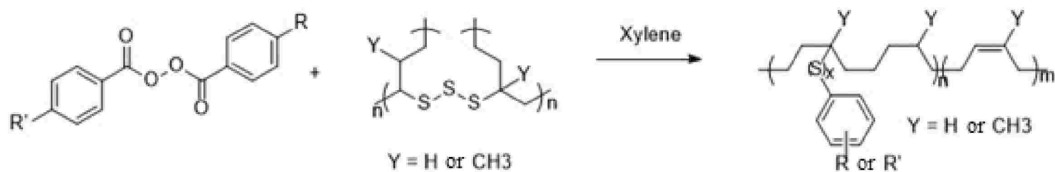
40

50

【化 6】



Reaction scheme 1



Reaction scheme 1'

【0096】

したがって、この脱硫処理工程は、廃タイヤを起点とするポリマー合成のための道筋を構成する。合成されるポリマーの種類は、鎖長という点では、この方法が行われる起点の廃棄物の中に含まれるエラストマーの重合度に主として左右される。記載の実施形態によれば、該方法が行われる起点のエラストマーを含有する廃棄物は、貨物自動車の廃タイヤに由来する。該方法を実行するために使用されるパラメータに応じて、合成によりオリゴマー、又はポリマーとオリゴマーとを含む混合物が得られる。反応スキーム1によって得られるポリマーは、脱硫の際にポリマー鎖に沿って挿入された官能基をそれぞれ含んでいるユニットの数であって、 n で表され、6～600である数と、官能基をポリマー鎖に結合している硫黄原子の数であって、 x で表され、0～6である数と、ポリマーが含んでいるモノマーの数であって、 m で表され、6～600である数とを備えている。

【0097】

貨物自動車の廃タイヤは加硫度が高いことが知られている。脱硫剤は、ゴム廃棄物に対して6wt%程度用いられる。当業者は、重量比でゴム廃棄物100部あたりDAが6部であるこの比を「phr」として表し、「phr」は「ゴム100部あたり(per hundred rubber)」の略である。最初の廃棄物の重量は、提示された各々の実施形態を実行する場合、300mgである。

【0098】

本発明によれば、合成の処理工程が完了次第、合成されたポリマーを回収するためのさらなるステップが行なわれるが、該ステップは、官能基化されたポリマーを回収するための、脱硫済み廃棄物のアセトンを用いた24時間のソックスレー処理で構成される。合成されたポリマーが懸濁状態及び／又は溶媒和状態である時、当業者は、ポリマーを回収す

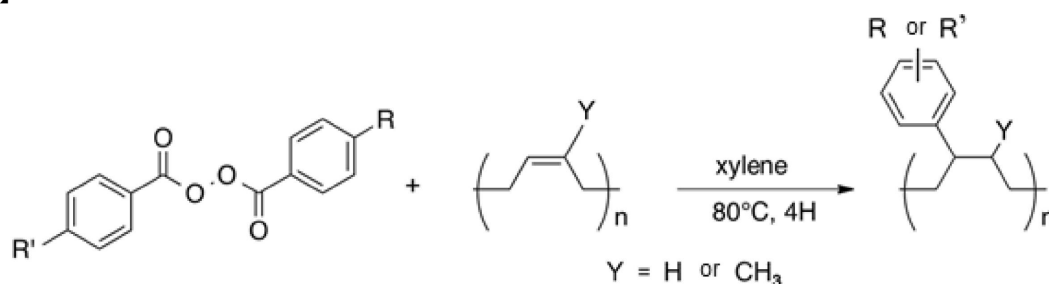
るのに最も適切な分離又は抽出のための化学処理工程を選択することができるであろう。

【0099】

本方法を実行した後に達成される、本明細書において以降はDDVと表される脱硫度は、Paul J. Flory及びJohn Rehner, The Journal of Chemical Physics, (米), 1943, Vol.11, p.521に記載された方法による架橋密度の変化量を通じてフローリーの原理により決定される。したがって脱硫度により、ジスルフィド架橋結合及び炭素-硫黄結合の切断産物の特異的計測が可能となる。したがってDDVの値により、脱硫反応の効率を特異的に評価することが可能になるということである。従来技術の文献では、一般にDDVは、一般にソックスレー抽出法を用いて、かつ具体的には脱硫されたポリマーの可溶性画分を起点として、ゾル-ゲルの計測値から測定される。測定される可溶性画分には、ジスルフィド架橋結合及び炭素-硫黄結合の切断産物が含まれるが、ポリマー鎖の炭素-炭素結合の切断産物も含まれる。

【0100】

ゴムは主としてポリイソプレンにより構成されており、かつ炭素-炭素二重結合もフリーラジカルの影響を受けやすい、という見解に基づき、本発明者らは、解重合の主たる発生源はポリイソプレンの炭素-炭素二重結合に対するDAの反応によって生じるものと推定した。よって、本発明による方法の選択性の正確な評価のために、廃タイヤに含まれるポリイソプレンの、本明細書において以降はDOFと表される官能基化の程度について、本方法を実行する時に使用されるのと同じ条件下で平行して検討を行った。DOFを測定するために選択されたポリイソプレンは、使用された貨物自動車の廃タイヤの重合度と同等の重合度を有する。したがってDOFの値により、ジスルフィド架橋結合及び炭素-硫黄結合に関する脱硫反応の特異性について正確な評価が可能となることになる。DOFが30%未満となる処理工程は、許容可能な選択性を有していると思なされることになる。ポリイソプレン又はポリブタジエンの炭素-炭素二重結合に対する脱硫剤の反応によるポリイソプレンの解重合の可逆反応は、次の反応スキーム2で示される。

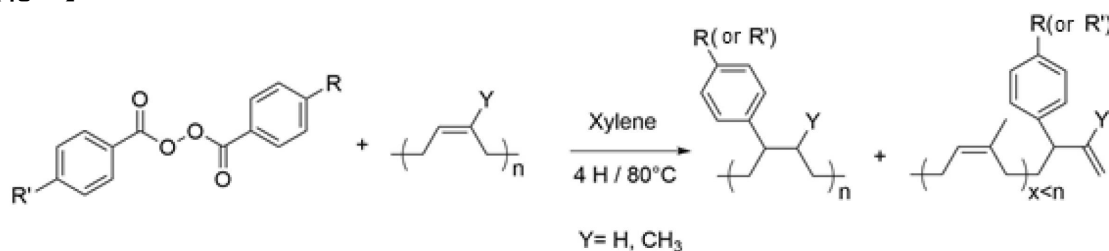


Reaction scheme 2

【0101】

ポリイソプレン又はポリブタジエンの炭素-炭素二重結合に対する脱硫剤の反応によるポリイソプレンの解重合の可逆反応には、次の反応スキーム3を補足することができる。

【化8】

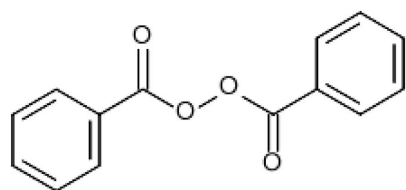


Reaction scheme 3

【0102】

第 1 の実施形態によれば、脱硫によってオリゴマーを合成するための方法は空气中で実行され、かつ DA は、R 及び R' が水素原子である式 1 の化合物に相当する式 1 a

【化 9】



, formula 1a.

の過酸化ベンゾイルである。

【0103】

使用される溶媒はキシレンである。

【0104】

表 1 は、第 1 の実施形態による方法に対する温度の影響を示す。温度 80℃から温度 100℃へと移行することにより、DDV は 2 倍、DOF は 12 倍になる、ということが認められるであろう。これは、解重合反応が 80℃を越えると顕著であることを実証している。

【表 1】

キシレンの 体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (℃)	DDV	DOF
25	4	80	31.5%	7%
25	4	100	69.3%	83%

【0105】

表 2 は、第 1 の実施形態による方法に対する時間の影響を示す。表 2 は、DDV が上昇して反応時間 4 時間で最大に到達し、次いでゆっくり低下することを示している。DOF については、比較的安定かつ低値である。DOF は、2 時間及び 3 時間の反応時間における 5% から、4 時間及び 5 時間の反応時間では 7% へと変化する。

【表 2】

キシレンの 体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (℃)	DDV	DOF
25	2	80	17.4%	5%
25	3	80	26%	5%
25	4	80	31.5%	7%
25	5	80	30.5%	7%

【0106】

表 3 は、第 1 の実施形態による方法に対する DA の濃度の影響を示す。溶媒 1 ミリリットル当たり 0.24 phr の濃度、すなわち溶媒体積 25 ml 中に DA の量 6 wt% では、DDV は比較的低く、DOF は 5% である。溶媒に対して 0.6 phr/ml の DA 濃度、すなわち溶媒体積 10 ml 中に DA の量 6 wt% の高濃度では、DDV は 61.3% であり DOF は 82% である。溶媒に対して 0.06 phr/ml の DA 濃度、すなわち溶媒体積 100 ml 中に DA の量 6 wt% の低濃度では、DDV は 61.2% であり DOF は 18% である。驚くべきことに、方法を実行する時間が全く同一の場合、高濃度の DA で得られる DDV は、低濃度の DA で得られる DDV と類似している。高濃度の DA を用いて方法を実行した時に観察された高値の DOF は、二次的な解重合反応の存在を裏付けている。注目すべきなのは、高濃度の DA を使用する場合に選択性が低くても、13.

$5 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$ の架橋密度を有する貨物自動車の廃タイヤのような加硫度の高い廃棄物について得られる DDV は、典型的には $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$ であるはるかに低い架橋密度を有するゴムについて得られる DDV と、少なくとも同等であるか又はそれより高い、ということである。低濃度の DA については、該方法は良好な DDV 値を得ることを可能とし、かつ DOF が 18 % という非常に優れた選択性を有していることが分かる。

【表 3】

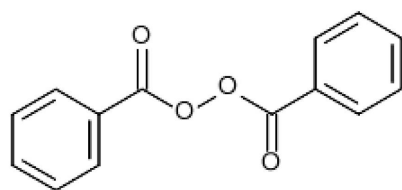
キシレンの 体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (℃)	DDV	DOF
25	4	80	31.5%	5%
10	4	80	61.3%	82%
100	4	80	61.2%	18%

10

【0107】

第 2 の実施形態によれば、該方法は不活性雰囲気下であるアルゴン下で実行され、DA は式 1 a の過酸化ベンゾイルであり、使用される溶媒はキシレンである。

【化 10】



, formula 1a.

20

【0108】

表 4 は、第 2 の実施形態による DDV に対する不活性雰囲気の影響を示す。DDV は、空气中で同一条件下で行われた方法と比較して 2 倍となっている。しかしながら、DOF は同じく 2 倍であるが依然として低い値である。よって、最適な選択性が必要とされる場合は空气中で該方法を実行するのが好ましいことになる一方、最適な脱硫効率が必要とされる場合はアルゴン下で該方法を実行することが優先されることになる。

30

【表 4】

雰囲気	キシレンの 体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (℃)	DDV	DOF
空气中	25	4	80	31.5%	5%
アルゴン下	25	4	80	67.3%	14%

【0109】

表 5 は、第 2 の実施形態による方法に対する時間の影響を示す。表 5 は、DDV が上昇して反応時間 3 時間で最大に達し、次いで急速に低下することを示している。DOF については、時間とともに上昇する。DOF は、2 時間及び 3 時間の反応時間における 10 % から、4 時間及び 5 時間の反応時間では 14 %、次いで 16 % へと変化する。

40

50

【表 5】

キシレンの 体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (°C)	DDV	DOF
25	2	80	60%	10%
25	3	80	70%	10%
25	4	80	67.3%	14%
25	5	80	55%	16%

10

【0110】

表 6 は、第 2 の実施形態による方法に対する DA の濃度の影響を示す。DA の濃度の低下により DDV の低下及び DOF の上昇がもたらされることが分かる。よって、空気中で該方法を実行するのとは対照的に、該方法がアルゴン下で実行される時は溶媒に対して 0.06 phr/ml より高い DA 濃度の値が好ましいことになる。これは、該方法がアルゴン下で実行される場合、脱硫反応及びラジカル解重合の反応に加えて、付加的な反応が現われることを示している。それは例えば、ポリマー鎖のジスルフィド架橋結合及び／又は二重結合における、硫黄を含有するラジカルの架橋であってよい。

【0111】

さらに、溶媒に対して 0.06 phr/ml より高い DA 濃度の値で第 2 の実施形態による方法を行うことにより、方法が溶媒に対して 0.2 phr/ml 未満の DA 濃度の値で第 1 の実施形態に従って実行された時に得られる値と同等であるか又はわずかに優れた DDV 値及び DOF 値が得られることも分かる。

20

【表 6】

雰囲気	キシレンの 体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (°C)	DDV	DOF
アルゴン下	25	4	80	67.3%	14%
アルゴン下	100	4	80	59.3%	20%
空气中	100	4	80	61.2%	18%

30

【0112】

本発明による方法の特定の実施形態によれば、廃タイヤのグラニュールを活性化するステップが脱硫反応の前に実行される。

【0113】

第 1 の変形実施形態によれば、活性化はグラニュールを膨潤させるステップを含む。表 7 は、グラニュールの膨潤度、及び溶媒で可溶化されたグラニュールの比率に対する、溶媒の種類の影響を示す。この膨潤ステップは、廃タイヤ由来の所定量のグラニュールを溶媒中に所定時間入れておくことと、廃タイヤのうち溶媒で可溶化された分を回収することとで構成される。実験は各々 3 回実行され、計算された平均値が表 7 に示されている。表 7 は、極性溶媒であるアセトン（双極子モーメント $\mu = 2.86$ デバイ）は効果的ではなく、廃棄物のうち可溶化される比率が非常に低く膨潤度も非常に低いことを示している。無極性溶媒であるペンタン（双極子モーメント $\mu = 0.2$ D）は、あまり効果的ではない。しかしながら、低極性の溶媒であるジクロロメタン（DCM）（双極子モーメント $\mu = 1.55$ D）及びテトラヒドロフラン（THF）（双極子モーメント $\mu = 1.75$ D）は、非常に効率の良い廃棄物の溶解及び廃棄物の膨潤を示している。これは特に、実験がソックスレー型の抽出器を使用して実行される場合にそうになっている。一般に、無極性溶媒は 0.5 D 未満の極性モーメントを有し、極性溶媒は 2 D より大きく 2.5 D にもなる双極子モーメントを有すると考えられている。溶媒のプロトン性又は非プロトン性という面に関しては、プロトン性溶媒の効率が最も低いように思われるであろう。事実、比較する

40

50

と、THFと同等かつアセトンより低い双極子モーメントを有するエタノール（ $\mu = 1.74 \text{ D}$ ）は、膨潤度が最も低く廃棄物の溶解が最も少ない。

【表 7】

溶媒	時間	条件	膨潤度	可溶性画分
DCM	2.5h	20 ml	128%	6.4%
DCM	2.5h	ソックスレー	131%	8.4%
DCM	24h	20 ml	131%	9.8%
THF	24h	20 ml	126%	10.7%
アセトン	2.5h	20 ml	12%	4.9%
エタノール	2.5h	20 ml	5%	2.3%
ペンタン	2.5h	20 ml	49%	7.7%

10

【0114】

第2の変形実施形態によれば、活性化はグラニュールを凍結乾燥するステップを含む。グラニュールは第1の変形実施形態に記載された方法によりDCM中で24時間膨潤せしめられる。その後DCM-エタノール、次にエタノール-水の溶媒交換が行われる。その後、水-膨潤グラニュールは凍結されて48時間凍結乾燥される。

20

【0115】

表8は、廃タイヤ由来のグラニュールの脱硫に対する凍結乾燥による活性化の影響を示す。

【0116】

該方法が凍結乾燥されたグラニュールを起点として空気中で実行される場合、DDVは活性化を経ていないグラニュールで得られるDDVよりも顕著に高い。DOFには変化がなく、低いままである。

【0117】

該方法が凍結乾燥されたグラニュールを起点としてアルゴン下で行われる場合、DDVは著しく低下するがDOFは一定のままである。これは、該方法がアルゴン下で実行される場合に見られるラジカル架橋が、廃タイヤが凍結乾燥されているときに増大されることを示している。さらに、DA濃度が溶媒に対して 0.24 phr/ml から溶媒に対して 0.06 phr/ml に低下すると、DDVは低下してDOFは上昇する。これもまた、上記の結果及びDAの濃度が低下するとラジカル架橋が増幅されるという表6に示された結果を裏付けている。

30

40

50

【表 8】

廃棄物の種類	雰囲気	キシレンの体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (°C)	DDV	DOF
グラニューール	空気中	25	4	80	31.5%	7%
凍結乾燥したグラニューール	空気中	25	4	80	53.1%	7%
グラニューール	アルゴン下	25	4	80	67.3%	14%
凍結乾燥したグラニューール	アルゴン下	25	4	80	55.8%	14%
凍結乾燥したグラニューール	アルゴン下	100	4	80	48%	20%
グラニューール	アルゴン下	100	4	80	59.3%	20%

10

【0118】

第3の変形実施形態によれば、活性化は、グラニューールを商品名「C y p h o s 1 0 1」で知られるイオン液体のトリヘキシルテトラデシルホスホニウムクロリドの中で12時間膨潤させるステップを含む。

20

【0119】

表9は、イオン液体中で膨潤を行うステップを経たグラニューールを起点として空気中で方法を実行することの影響を示す。活性化せずに得られたDDV及びDOFと比較すると、DDVは2倍に上昇し、DOFの明らかな上昇が認められる。凍結乾燥による活性化の際に得られたDDV及びDOFと比較すると、DDVは感知できる程度に上昇し、DOFの明らかな上昇が認められる。

【表 9】

廃棄物の種類	キシレンの体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (°C)	DDV	DOF
イオン液体中で膨潤したグラニューール	25	4	80	55.8%	30%
グラニューール	25	4	80	31.5%	7%
凍結乾燥したグラニューール	25	4	80	53.1%	7%

30

【0120】

第4の変形実施形態によれば、活性化は、超臨界CO₂ (S c C O₂) を用いた処理によってグラニューールを膨潤させるステップを含む。該活性化ステップは、エタノール中又はアセトン中での膨潤によりグラニューールを処理することと、次いで脱水装置の中でエタノール又はアセトンとS c C O₂との間の溶媒交換を行うこととで構成される。S c C O₂を用いた処理によって膨潤したグラニューールを起点として実行された脱硫によるポリマー合成の結果は、表10に示されている。

40

50

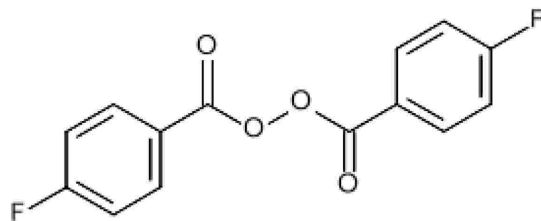
【表 10】

廃棄物の種類	キシレンの 体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (°C)	DDV	DOF
ScCO ₂ を用いた処理 により膨潤した グラニュール	25	4	80	27%	7%

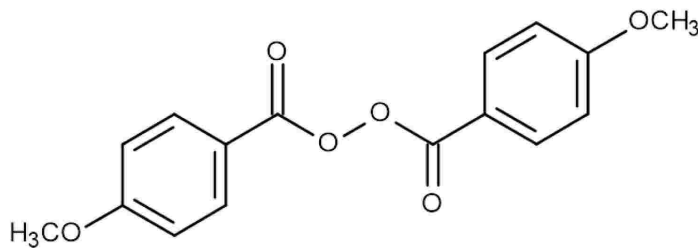
【0121】

本発明による方法の別の実施形態によれば、使用される脱硫剤は、R及びR'が水素原子以外である式1に相当する。したがってこれらのDAは過酸化ベンゾイル（BPO）の誘導体である。前記誘導体の使用により、ゴム廃棄物の脱硫によって式3及び／又は式3'の官能基化オリゴマーを合成することが可能となる。合成されるオリゴマーはゴム廃棄物に由来するという事実に加え、該オリゴマーが官能基化されているという事実は、該オリゴマーのその後の使用という観点でさらなる利点となる。実際、官能基が本発明により提言されるように置換基R、R'の幅広い選択肢を含みうるので、結果としてその後の使用が容易となり、潜在的用途の技術分野が広がる。好都合には、使用されるBPO誘導体は、式1に相当するものであって式中のR及びR'が同一でありペルオキシド基に対してパラ位にある誘導体である。さらに好ましい実施形態では、誘導体は式1b、1cおよび1dに相当する。式1bの化合物は置換基R及びR'として2個のフッ素原子を含み、これらのフッ素原子は、結合している芳香環に対して求引基の誘起効果に類する効果を及ぼす。式1cの化合物は置換基R及びR'として2個のメトキシ基（-OCH₃）を含み、これらのメトキシ基は、結合している芳香環に対して供与基のメソメリー効果に類する効果を及ぼす。式1dの化合物は置換基R及びR'としてアセトキシ基（-C(=O)OCH₃）を含み、これらのアセトキシ基は、結合している芳香環に対して求引基のメソメリー効果に類する効果を及ぼす。

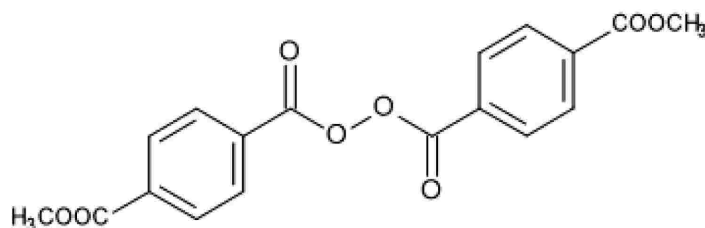
【化11】



, formula 1b,



, formula 1c,



, formula 1d.

【0122】

方法は、活性化を経ていない貨物自動車の廃タイヤ由来のグラニュールを起点として空

気中で実行された。様々な置換基 R 及び R' の効果は表 1 1 に示されている。BPO の誘導体 (1 b、1 c 及び 1 d) はそれぞれ、DDV を明らかに改善する。化合物 1 b 及び 1 d は、DDV を 2 倍に改善させる。化合物 1 b 及び 1 c は DOF の顕著な上昇をもたらすが、それでも DOF は 30 % 未満のままである。しかしながら化合物 1 d は DOF を 2 % まで低下させ、その結果として該方法の選択性を高める。驚くべきことに、芳香環の電子密度が供与基の効果を及ぼす置換基の影響によって上昇しようと、又はその電子密度が求引基の効果を及ぼす置換基の影響によって激減しようと、DDV は、供与基又は求引基の置換基 R 及び R' を具備している置換型 BPO 誘導体を用いるときは顕著に高いままである。

【0123】

したがってこれにより、種々様々の官能基化オリゴマーの合成を構想することが可能となる。方法を実行する時に化合物 1 d が用いられた場合に得られる結果は、選択性及び DDV の点で特に興味深い。

【表 1 1】

脱硫剤	キシレンの 体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (°C)	DDV	DOF
1a	25	4	80	31.5%	7%
1b	25	4	80	57.9%	27%
1c	25	4	80	50.2%	27%
1d	25	4	80	60.4%	2%

【0124】

本実施形態では、その他の過酸化ベンゾイル (BPO) 誘導体が DA として使用された。これらの化合物は、1 e、1 f、1 g 及び 1 h と表される。化合物 1 e は置換基 R 及び R' として 2 個のメチル基 ($-CH_3$) を具備し、これらのメチル基は、結合している芳香環に対して供与基の誘起効果を及ぼす。化合物 1 f は置換基 R 及び R' として 2 個のニトロ基 ($-NO_2$) を具備し、これらのニトロ基は、結合している芳香環に対して求引基のメソメリー効果を及ぼす。化合物 1 g は置換基 R 及び R' としてオルト位に 2 個の塩素原子を具備し、これらの塩素原子は、結合している芳香環に対して求引基の誘起効果を及ぼす。化合物 1 h は置換基 R 及び R' として 2 個の臭素原子を具備し、これらの臭素原子は、結合している芳香環に対して求引基の誘起効果を及ぼす。

10

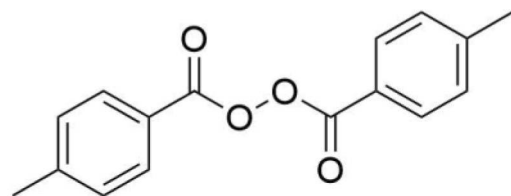
20

30

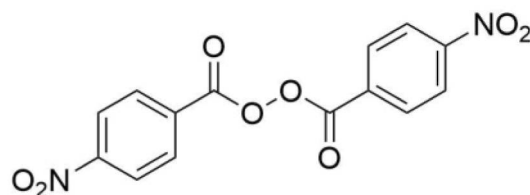
40

50

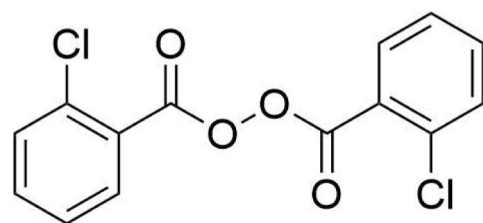
【化 1 2】



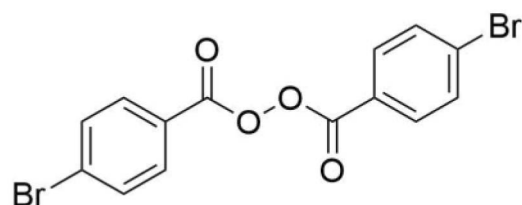
, formula 1e,



, formula 1f,



, formula 1g,



, formula 1h.

【0 1 2 5】

該方法は、活性化を経ていない貨物自動車の廃タイヤ由来のグラニュールを起点として空気中で実行された。様々な置換基 R 及び R' の効果は表 1 2 に示されている。提示された BPO 誘導体はすべて、DDV を明らかに改善する。化合物 1 e、1 g 及び 1 h は、2 倍よりも大きく DDV を改善させる。化合物 1 g はさらに DOF も顕著に上昇させるが、それでも DOF は 3 0 % 未満のみである。化合物 1 f 及び 1 h はさらに、それぞれ 6 % 及び 3 % に DOF を低下させ、結果として該方法の選択性を高めている。この場合も、芳香環の電子密度が供与基の効果を及ぼす置換基の影響によって上昇しようと、又はその電子密度が求引基の効果を及ぼす置換基の影響によって激減しようと、DDV は、供与基又は求引基の置換基 R 及び R' を具備している置換型 BPO 誘導体を用いるときは顕著に高いままである。

【0 1 2 6】

化合物 1 g に関しては、提示された他の化合物 (1 b、1 c、1 d、1 e、1 f 及び 1 h) と同等レベルの DDV を得るために 3 時間という反応時間が選択されたことに注意すべきである。4 時間の反応時間では、化合物 1 a で得られたのと同様の DDV がもたらされ、かつ DOF の大幅な上昇がもたらされる。

【0 1 2 7】

これらの結果は、種々様々の官能基化オリゴマーの合成を構想する可能性を裏付けている。該方法を実行する時に化合物 1 f 及び 1 h が用いられた場合に得られる結果は、選択性及び DDV の点で特に興味深い。該方法を実行する時に化合物 1 e 及び 1 h が用いられた場合に得られる結果は、DDV の点で特に興味深い。化合物 1 d 及び 1 h は、該化合物により獲得可能となる高い DDV、及び低い DOF (選択的反応、すなわち解重合がほとんどない) という点で、特に興味深いように思われる。

【表 1 2】

脱硫剤	キシレンの 体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (℃)	DDV	DOF
1e	25	4	80	65.2%	12%
1f	25	4	80	52.1%	6%
1g	25	3	80	60.6%	14.8%
1h	25	4	80	62.2%	3%

10

【0 1 2 8】

第3の実施形態によれば、方法を実行する時に使用される溶媒は、「C y p h o s 1 0 1」という名で市販されているイオン液体のトリヘキシルテトラデシルホスホニウムクロリドであり、使用されるDAは式1 aの過酸化ベンゾイルであり、かつ該方法は空气中又は不活性雰囲気下で実行される。溶媒としてイオン液体を使用することにより、脱硫に付随して自動的に廃棄物の膨潤が引き起こされる。これにより、上記に議論されるようにDDVを上昇させることが可能となる。更に、溶媒としてイオン液体を使用することにより、実際には合成された官能基化オリゴマーの析出がもたらされる。従って、該方法を連続的に実行することが可能であり、脱硫を実行した後の抽出ステップはもはや必要ない。

【0 1 2 9】

20

第3の実施形態によれば、溶媒の影響について例証するために追加の実験が行われた。共晶溶媒である2 aと表示された塩化コリン／尿素、並びにイオン液体であってそれぞれ2 bと表示された「C y p h o s 1 0 1」及び2 cと表示されたジオクチルイミダゾリウムブロミド（[DOIM] [BR]）の中で方法が実行された後、DDV及びDOFが計測された。該方法は、事前の活性化を経ていない貨物自動車の廃タイヤ由来のグラニュールを起点として空气中で実行された。BPOがDAとして使用された。結果は表1 3に示されている。

【0 1 3 0】

「C y p h o s 1 0 1」の場合、脱硫反応の生成物の抽出がDOFを測定するのに十分ではなかった。これらの結果を表1 1の化合物1 a（BPO）で得られた結果と比較すると、イオン液体又は共晶溶媒が使用される場合にDDVはかなり高くなることが分かる。反対に、共晶溶剤が使用される場合はDOFのわずかな上昇が、イオン液体が使用される場合はかなり大きな上昇が認められる。

30

【表 1 3】

溶媒	溶媒の体積 (ml)	時間 (時間)	温度 (℃)	DDV	DOF
2a	25	4	80	54.2%	10%
2b	25	4	80	45.6%	—
2c	25	4	80	53.7%	21%

40

【0 1 3 1】

上記に示された結果は、本発明に従って脱硫によりポリマーを合成する方法によって、数ある中でも特に、多数の異なる置換基を含みうる官能基化ポリマーと、通常使用される方法で得られるよりも低い解重合度と、通常使用される方法で得られるよりも高い脱硫度とを得ることが可能となることを実証している。

50

フロントページの続き

エコール ナショナル シュペリウル ダンジェニユール ドゥ カーン
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE CAEN
フランス共和国, 14000 カーン, ブールヴァール マレシャル ジュワン 6

(74)代理人 100139594

弁理士 山口 健次郎

(74)代理人 100194973

弁理士 尾崎 祐朗

(72)発明者 デズ, イザベル

フランス共和国, 14050 カーン セデックス 4, ブールヴァール マレシャル ジュワン 6
, エコール ナショナル シュペリウル ダンジェニユール ドゥ カーン-エルセエムテ

(72)発明者 ゴーモン, アニー-クロード

フランス共和国, 14050 カーン セデックス 4, ブールヴァール マレシャル ジュワン 6
, エコール ナショナル シュペリウル ダンジェニユール ドゥ カーン-エルセエムテ

(72)発明者 ノエル, ジャン-ニコラ

フランス共和国, 44860 ポン-サン-マルタン, リュ ドゥ ラ プレリー 11

審査官 上坊寺 宏枝

(56)参考文献 特開昭56-041202 (JP, A)

特開2003-082163 (JP, A)

特開平06-053365 (JP, A)

特開2002-219378 (JP, A)

スイス国特許発明第00232893 (CH, A)

GHOLAMHOSSEIN ZOHURI; ET AL, INFLUENCE OF PROCESS VARIABLES ON CHEMICAL
DEVULCANIZATION OF SULFUR-CURED NATURAL RUBBER, POLYMER DEGRADATION A
ND STABILITY, 2015年, VOL:118, PAGE(S):88-95, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.013>

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08J 11/00-11/28

C08C 19/08

C97C 409/34