

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5658682号
(P5658682)

(45) 発行日 平成27年1月28日(2015.1.28)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 4/58 (2006.01) C O 8 F 4/58
C O 8 F 36/04 (2006.01) C O 8 F 36/04
C O 8 F 8/00 (2006.01) C O 8 F 8/00

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-542815 (P2011-542815)	(73) 特許権者	512068547
(86) (22) 出願日	平成21年12月22日(2009.12.22)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(65) 公表番号	特表2012-513516 (P2012-513516A)		スマン ミシュラン
(43) 公表日	平成24年6月14日(2012.6.14)		フランス国 63040 クレルモン フ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/067747		ェラン クール サブロン 12
(87) 国際公開番号	W02010/072761	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開日	平成22年7月1日(2010.7.1)		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
審査請求日	平成24年12月21日(2012.12.21)		ク ソシエテ アノニム
(31) 優先権主張番号	0858988		スイス ツェーハー1763 グランジュ
(32) 優先日	平成20年12月23日(2008.12.23)		パコ ルート ルイ プレイウ 10
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100092093
			弁理士 辻居 幸一
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエン類のアニオン重合用の新規な開始系およびジエンエラストマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機リチウム化合物と、Sn Li結合を有していない四価スズアミドとを含むことを特徴とする、鎖末端においてアミン基で官能化されたりビングジエンエラストマーの製造用の開始剤組成物であって、

前記Sn Li結合を有していない四価スズアミドが、式 $\text{Sn}(\text{NR}_1\text{R}_2)_a(\text{NR}_3)_b(\text{R}_4)_c$ に相応する化合物であり、式中、 R_1 および R_2 は、1～20個の炭素原子を含むアルキル、シクロアルキルまたはアリール基を示し； R_3 は、3～16個の炭素原子を含む枝分れのまたは枝分れしていない環状アルキル基を示し； R_4 は、1～20個の炭素原子を含むアルキル、シクロアルキルまたはアリール基を示し；a、bおよびcは、0と4の間の整数を示すが、 $a+b+c=4$ 且つ $a+b \geq 1$ であることを条件とする、前記開始剤組成物。

【請求項 2】

前記有機リチウム化合物対前記四価スズアミドのモル比が、1/1～8/1で変動する、請求項1記載の開始剤組成物。

【請求項 3】

前記有機リチウム化合物対前記四価スズアミドのアミン基のモル比が、1/1である、請求項1または2記載の開始剤組成物。

【請求項 4】

前記有機リチウム化合物が、式 RLi で示される炭化水素化合物であり、式中、Rは、1～20個の炭素原子を含むアルキル、アリールまたはシクロアルキル基を示す、請求項1～3

のいずれか 1 項記載の開始剤組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の開始剤組成物と反応させることによる少なくとも 1 種の共役ジエンモノマーの重合工程を含むことを特徴とする、鎖末端においてアミン基で官能化されたりビングジエンエラストマーの製造方法。

【請求項 6】

前記開始剤組成物の各成分を、前記共役ジエンモノマーを含む重合媒質に別々に添加する、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

下記の工程を含むことを特徴とする、アミン官能基を少なくとも 1 末端に含む変性ジエンエラストマーの製造方法：

(i) 鎖末端においてアミン基で官能化されたりビングジエンエラストマーを請求項 5 又は 6 記載の方法に従って製造する工程；および、

(ii) 工程(i)において得られたりビングエラストマーを変性剤によって変性する工程。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミン基によって鎖末端において官能化されたりビングジエンエラストマーのアニオン重合による製造用の新規な開始系に関する。また、本発明は、鎖末端にアミン基を含む変性エラストマーの製造方法にも関する。これらの変性エラストマーは、これらのエラストマーが加硫状態において改良された動的特性および機械的性質を付与するので、タイヤ用の強化ゴム組成物として特に有益である。

【背景技術】

【0002】

燃料の節減および環境保護の必要性が優先事項となっていることから、良好な機械的性質とできる限り低いヒステリシスを有する混合物を製造して、これらの混合物を、例えば、下地層、側壁またはトレッドのようなタイヤ被覆材組成物に関連する種々の半製品の製造において使用し得るゴム組成物の形で使用でき、さらに、低下した転がり抵抗性を有するタイヤを得ることが望ましい。

上記混合物のヒステリシスの低減は、継続している目的であるが、この目的は、上記混合物の加工性を維持しながらなさなければならない。

【0003】

ヒステリシスの降下目的を達成する多くの解決策が既に試みられている。特に、ジエンポリマーおよびコポリマーの構造の官能化剤、カップリング剤または星型枝分れ化剤による重合末端での変性であり、その目的は、そのようにして変性したポリマーと充填剤(カーボンブラックまたは補強用無機充填剤のいずれか)間の良好な相互作用を得ることである。

【0004】

アミン官能基を鎖末端に担持する変性エラストマーは、アミン官能基の充填剤との相互作用のために、上記混合物のヒステリシスの低下をもたらすという顕著な特徴を有する。

しかしながら、その一方で、アミン官能基を鎖末端に含むエラストマーの使用は、混合物としての原料粘度の有意の上昇を生じ、この粘度上昇は、加工性に悪影響をもたらす。アミン官能基によって鎖末端で変性し且つもう 1 つの官能性、即ち、スズへの結合性を示すエラストマーの使用は、機械的性質と動的特性における良好な妥協点をもたらすことが判明している。

【0005】

二重官能性を有するこのタイプのエラストマーの合成は、第 1 工程において、鎖末端にアミン官能基を有するリビングポリマー鎖を調製することを必要とする。この官能基は、一般に、アミノ化官能性存在物を使用して実施する開始によって導入する。

【0006】

アミノ化開始剤によって開始させるエラストマーの合成は、多年に亘って、種々の合成方法によって説明されている。

NLiまたはN Met (Metはアルカリ金属を示す)として知られているアミン リチウム官能基を有し、脂肪族炭化水素溶媒に不溶性である化合物を使用する開始は、US 2 849 432号、US 3 935 177号、JP 59038209号およびEP 0 451 603号に記載されている。記載されている開始剤は、ジアルキルアミン R_1R_2N またはシクロアルキルアミン R_3N (R_3 さらにまた R_1R_2 アルキレン基；その主鎖は、6個以下の炭素原子数を含む)を含むタイプである。これらの開始剤は、脂肪族炭化水素溶媒に可溶性ではないことが知られている。NLi存在物は、第1工程において、アルキルリチウム化合物と第二級アミンとの反応によって形成される。

10

【0007】

上記パラグラフにおいて説明しているNLi存在物を使用する開始は、文献 EP 0 590 490号、EP 0 593 049号、EP 0 622 381号、EP 0 626 278号およびEP 0 718 321号においては、上記NLi存在物を脂肪族溶媒に溶解することによって実施している。脂肪族溶媒中に“単独”では不溶性であると説明されているNLi存在物を溶解させる下記の2つの経路が開発されている：

- ・極性剤を添加して(極めて特定の比率で)、NLi (極性剤)_x存在物を形成させることによる；

- ・モノマーを添加してプレポリマーを形成させることによる；その場合、N(モノマー)_xLi存在物が形成され、この存在物がブタジエンとスチレンとの(共)重合を可能にする。

20

【0008】

Rが環状アルキル基であり、その主鎖が6個よりも多い炭素原子を含み、脂肪族溶媒に可溶性であるRNLi存在物による開始は、EP 0 590 491号、EP 0 600 208号、EP 0 709 408号またはEP 0 741 148号に記載されている。一定のサイズ(7個以上の主要基の炭素数)から、リチウム環状アミドは、脂肪族溶媒に可溶性である。NLi存在物は、アルキルリチウム化合物と第二級アミン(RNH)との反応によって形成される。

【0009】

スズ(II)ジアミドとアルキルリチウム化合物(またはリチウムアミド)との反応によって生成させた存在物による開始は、US 5 463 003号およびUS 5 463 004号に記載されている。上記スズジアミドは、リチウムアミドとSnCl₂の極性剤の存在下での反応によって合成する。その後、重合は、以下の2通りのいずれかの方法、すなわち、アルキルリチウム化合物とこのスズジアミドの付加生成物によって、あるいは、このスズジアミドとリチウムアミドから形成させた複合体によって直接、開始される。著者等は、重合はモノマー単位のアミン スズまたは炭素 スズ結合間への挿入によって生じることを示唆している。重合中、上記エラストマーは、(R₂N SBR)₂Sn (R' SBR) Lタイプである。上記エラストマーは、アミンおよびスズ官能基の双方を含む。これらの著者等によれば、上記スズジアミドのリビングポリマー鎖への付加は、スズジアミドの不活性化をもたらさない。

30

【0010】

移動剤として使用するマグネシウム複合体による開始は、EP 0 747 405号に記載されている。この特許は、(RN)_xMgR'_{3-x}Lタイプの化合物 (Rは環状アルキルを示し、R'はアルキルを示す)の使用を特許請求している。著者等は、重合はモノマー単位のアミン マグネシウムまたは炭素 マグネシウム結合間への挿入によって生じることを示唆している。重合中、(RN)₂MgR'Liによって開始したエラストマー、例えば、SBRは、(RN SBR)₂Mg (R' SBR) Liタイプである。マグネシウムジアミドは、ジアルキルマグネシウム化合物と2当量の第二級アミンとの反応によって生成させている。上記複合体は、上記マグネシウムジアミドとアルキルリチウム化合物またはリチウムアミドの付加反応によって形成させている。

40

R N R' Liタイプ(Rは環状アルキレンタイプ(窒素の結合価)である)またはR₁R₂N R' Liタイプ(R₁およびR₂はアルキルまたはアリールタイプである)の化合物による開始は、EP 0 316 255号、EP 0 551 628号、EP 0 553 467号、WO 96/18657号、EP 0 693 500号、E

50

P 0 693 505号、EP 0 725 085号、EP 0 736 550号、EP 0 736 551号、EP 0 850 941号、EP 0 850 942号、EP 0 850 958号、EP 0 894 800号、US 6 184 338号およびGB 2 368 845号に記載されている。これらの文献は、各々、事実上異なるR'基を説明している。これらの文献の著者等によれば、これらの開始剤は、脂肪族炭化水素溶媒に可溶性である。

【0011】

アルキルリチウム化合物と第三級アミン官能基を有する化合物の二重結合との付加反応によって形成された存在物による開始は、EP 1 036 803号およびEP 1 334 985号に記載されている。この方法は、ジフェニルエチレンモノ またはジ 官能性アミンタイプの化合物の使用を必要とする。この存在物とアルキルリチウムとの反応からの生成物は、スチレンとブタジエンの重合を開始させるのを可能にする第三級アルキルモノ またはジ 官能性アミンを生成させる。

10

【発明の概要】

【0012】

本発明の目的は、鎖末端においてアミン官能基によって変性し、他の鎖末端に関しては官能化剤、カップリング剤または星型枝分れ化剤によって変性することができるリビング線状エラストマーを製造することである。

【0013】

この目的は、本発明者等が、鎖末端においてアミン基によって官能したリビングエラストマーの合成を可能にすると共に、開始剤が重合溶媒に可溶性であるので工業的使用の点で利点を示す新規な開始系を発見したという点において達成される。さらに、本発明者等は、この新規な開始系によって得られた官能性リビングエラストマーを特にスズへのカップリングによって変性したとき、著しく低下したヒステリシスを示す強化ゴム組成物を製造するのを可能にすることを実証している。ヒステリシス特性におけるこの改良は、そのような組成物をタイヤの製造において使用するのに特に有利である。

20

【0014】

従って、本発明の第1の主題は、有機リチウム化合物と四価スズアミドとを含むことを特徴とする、鎖末端においてアミン基で官能化されたりビングジエンエラストマー製造用の新規な開始系である。

【0015】

本発明のもう1つの主題は、有機リチウム化合物とスズアミドを含む開始系と反応させることによる少なくとも1種の共役ジエンモノマーの重合工程を含むことを特徴とする、鎖末端においてアミン基で官能化されたりビングジエンエラストマーの製造方法である。

30

【0016】

本発明のもう1つの主題は、鎖末端(1以上)にアミン官能基を含む変性ジエンエラストマーの製造方法であり、該方法は、有機リチウム化合物とスズアミドを含む開始系と反応させることによって少なくとも1種の共役ジエンモノマーを重合させる第1工程；および、その後の、上記工程において得られたリビングエラストマーを変性剤によって変性する工程を含む。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本説明においては、他に明確に断らない限り、示すパーセント(%)は、全て質量%である。さらにまた、“aとbの間”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aよりも大きくからbよりも小さいまでに至る値の範囲を示し(即ち、限界値aとbを除く)、一方、“a~b”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aからbまでに至る値の範囲を意味する(即ち、厳格な限定値aおよびbを含む)。

40

【0018】

本発明の主題は、そのように、有機リチウム化合物と、Sn Liで示すスズ リチウム結合を含まない四価スズアミドとを含むことを特徴とする、鎖末端においてアミン基で官能化されたりビングジエンエラストマーの製造用の新規な開始系である。

【0019】

50

用語“有機リチウム化合物”とは、本発明によれば、式 RLi で示す炭素 リチウム結合を含み、 R が 1 ~ 20 個の炭素原子を含むアルキル、アリールまたはシクロアルキル基を示す炭化水素化合物を意味するものと理解されたい。

脂肪族有機リチウム化合物が、好ましい化合物である。これらのうちの典型的化合物は、エチルリチウム、 n ブチルリチウム (n BuLi) およびイソブチルリチウムである。

用語“スズアミド”とは、本発明によれば、式 $Sn(NR_1R_2)_a(NR_3)_b(R_4)_c$ に相応する化合物を意味するものと理解されたい；上記式中、 R_1 および R_2 は、1 ~ 20 個の炭素原子を含むアルキル、シクロアルキルまたはアリール基を示し； R_3 は、3 ~ 16 個の炭素原子を含む枝分れのまたは枝分れしていない環状アルキル基を示し； R_4 は、1 ~ 20 個の炭素原子を含むアルキル、シクロアルキルまたはアリール基を示し； a 、 b および c は、0 と 4 の間の整数を示すが、 $a+b+c=4$ 、 $a+b \geq 1$ であることを条件とする。

10

さらに好ましくは、上記スズアミドは、ヘキサメチレンイミントリブチルスズ、ピロリジントリブチルスズおよび (2-メチルピロリジン)トリブチルスズから選ばれる。

【0020】

本発明に従う開始系は、上記有機リチウム化合物と上記スズアミドを、上記有機リチウム化合物対上記スズアミドのモル比が 1/1 ~ 8/1 で変動するような割合で含む。好ましくは、上記スズアミド中に存在するアミン基のモル数と同じモル数の有機リチウム化合物を導入する；上記有機リチウム化合物対上記スズアミドのアミン基のモル比は、好ましくは、1/1 である。これらのモル比の値は、 ± 0.1 の測定値に関しての不確定性故に近似値で示している。

20

【0021】

本発明のもう 1 つの主題は、有機リチウム化合物とスズアミドを含む開始系と反応させることによる少なくとも 1 種の共役ジエンモノマーの重合工程を含むことを特徴とする、鎖末端においてアミン基で官能化されたリビングジエンエラストマーの製造方法である。

【0022】

用語“ジエンエラストマー”とは、本発明によれば、4 ~ 12 個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーの重合によって得られる任意のホモポリマー或いは 1 種以上の共役ジエンともう 1 種のジエンとのまたは 8 ~ 20 個の炭素原子を有する 1 種以上のビニル芳香族化合物との共重合によって得られる任意のコポリマーを意味するものと理解されたい。コポリマーの場合、それらのコポリマーは、20 ~ 99 質量 % のジエン単位と 1 ~ 80 質量 % のビニル芳香族単位を含む。

30

【0023】

本発明に従う方法において使用し得る共役ジエンモノマーとして特に適切なのは、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、2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエンまたは 2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエンのような 2,3-ジ ($C_1 \sim C_5$ アルキル)-1,3-ブタジエン；フェニル-1,3-ブタジエン；1,3-ペンタジエン；2,4-ヘキサジエン等である。

【0024】

ビニル芳香族化合物として特に適切なのは、スチレン；オルソ、メタまたはパラ-メチルスチレン；“ビニルトルエン”市販混合物；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；ビニルナフタレン等である。

40

ジエンエラストマーは、好ましくは、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレンコポリマー、ブタジエン-スチレン-イソプレンコポリマーおよびポリイソプレンから選ばれる。有利には、ジエンエラストマーは、ブタジエン-スチレンコポリマーである。

【0025】

従って、適切なのは、ポリブタジエン、特に、4% と 80% の間の 1,2-単位含有量 (モル%) を有するポリブタジエンまたは 80% よりも多いシス-1,4-単位含有量 (モル%) を有するポリブタジエン；ポリイソプレン；ブタジエン-スチレンコポリマー、特に、0 と -80 の間特に -10 と -70 の間の T_g (ガラス転移温度) (T_g 、ASTM D3418 に従って測定)、5

50

質量%と60質量%の間特に20質量%50質量%の間のスチレン含有量、4%と75%の間のブタジエン成分1,2 結合含有量(モル%)および10%と85%の間のトランス 1,4 結合含有量(モル%)を有するコポリマー；ブタジエン イソプレンコポリマー、特に、5質量%と90質量%の間のイソプレン含有量および - 40 ~ - 80 のTgを有するコポリマー；または、イソプレン スチレンコポリマー、特に、5質量%と50質量%の間のスチレン含有量および0 と - 50 の間、好ましくは - 25 と - 50 のTgを有するコポリマーである。ブタジエン スチレン イソプレンコポリマーの場合、5質量%と50質量%の間のスチレン含有量、15質量%と60質量%の間のイソプレン含有量および5質量%と50質量%の間のブタジエン含有量を有するコポリマー、さらに一般的には、 - 20 と - 70 の間のTgを有する任意のブタジエン スチレン イソプレンコポリマーが特に適している。

10

【0026】

本発明に従う方法の別の形態によれば、上記開始系の各成分は、モノマー(1種以上)と溶媒からなる重合媒質(polymerization medium)に、別々に、同時にまたは連続して添加する。後者の場合、スズアミドは、有機リチウム化合物を導入する前に、反応媒質に導入するのが好ましい。

【0027】

重合は、ペンタン、ヘキサン、イソオクタン、シクロヘキサンまたは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或いはベンゼン、トルエンまたはキシレンのような芳香族炭化水素であり得る不活性溶媒の存在下に実施する。重合反応前の溶媒対モノマー(monomer(s))の質量比は、好ましくは1と15の間の比、より好ましくは4と7の間の比である。

20

重合過程は、連続してまたはバッチ方式で実施する。

【0028】

また、重合させる溶液は、テトラヒドロフランのようなエーテルタイプまたはテトラメチルエチレンジアミンのようなアミンタイプの極性剤も含み得る。THFタイプの非キレート極性剤、および、例えば、テトラヒドロフルフリルエチルエーテルまたはテトラメチルエチレンジアミンタイプのような、少なくとも2個の原子上に少なくとも1個の非結合性ダブルット(non-bonding doublet)を有するキレート極性剤のような数種のタイプの極性剤を使用し得る。

【0029】

30

また、ナトリウムアルコシドのようなランダム化剤を添加することも可能である。

重合は、一般に15 と150 の間、好ましくは30 と100 の間の温度で実施する。

この重合工程の結果としては、鎖末端においてアミン基で官能化されたりビングジエンエラストマーが得られる。

【0030】

重合は、反応終了時に停止させて、鎖末端においてアミン基で官能化されたジエンエラストマーを得るようにし得る。停止は、それ自体既知の方法において、例えば、メタノールまたは水によって実施し得る。

また、重合は、それ自体既知の方法において、変性剤によって停止させて、鎖末端にアミン基を含む変性ジエンエラストマーを得ることもできる。そのような方法も、本発明の主題を構成する。

40

【0031】

従って、本発明の主題は、少なくとも1つの末端にアミン官能基を含む変性ジエンエラストマーの製造方法からなり、該方法は、有機リチウム化合物とスズアミドを含む開始系と反応させることによって少なくとも1種の共役ジエンモノマーを重合させる第1工程；および、その後の、上記工程において得られたリビングエラストマーを変性剤によって変性する工程を含む。

【0032】

用語“変性ジエンエラストマー”とは、上記鎖末端においてアミン基以外の基によって官能化し、カップリングしまたは星型枝分れ化したエラストマーを意味するものと理解さ

50

りたい。この基は、変性剤に由来する。

従って、本発明によれば、鎖末端において官能化されたエラストマーは、1つの鎖末端においてアミン官能基を、他の鎖末端においてもう1つの官能基を含む線状エラストマーである。

【0033】

カップリングエラストマーは、本発明によれば、アミン官能基以外の官能基によって互いに結合した2本のエラストマー鎖からなる線状エラストマーであり、該エラストマーは、その2つの末端の各々においてアミン官能基を含む。

星型枝分れエラストマーは、本発明によれば、アミン官能基以外の官能基によって互いに結合させた数本(少なくとも3本)のエラストマー分岐からなり、該エラストマーはその分岐の各々にアミン官能基を含む。

【0034】

上記重合工程において得られたリビングエラストマーを変性するのを可能にする変性剤は、既知である。

これらの変性剤は、本発明の別の形態によれば、ハロゲン化スズまたはハロゲン化ケイ素タイプの官能化剤、カップリング剤または星型枝分れ化剤である。好ましくは、式 R_2SnX_2 タイプのスズ系カップリング剤(R は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であり、 X はハロゲン原子、好ましくは塩素である)、例えば、 Bu_2SnCl_2 または Bu_2SnCl_2 と $SnCl_4$ の混合物を選択する。また、代替的に、好ましくは、 $MeSiX_3$ タイプの本出願法人の権利に属する特許出願 WO 08/141702号に記載されているような(必要に応じて、鎖中央にシラノール官能基を有するSBRの合成を実施するための化学量論的に過剰で)、または SiX_2 ポリエーテル SiX_2 タイプの本出願法人の権利に属する特許出願 FR 2 918 064号およびFR 2 918 065に記載されているようなケイ素系カップリング剤を選択する； X は、ハロゲン原子、好ましくは塩素である。

【0035】

本発明のもう1つの別の形態によれば、上記官能化剤、カップリング剤または星型枝分れ化剤は、極性官能基を含む基を導入することができる。この極性官能基は、例えば、以下のタイプの官能基から選択し得る：シラノール；アルコキシシラン；以下のタイプの基、即ち、アミン、エポキシド、エーテル、エステル、ヒドロキシル、カルボン酸を担持するアルコキシシラン等。この官能基は、特に、ゴム組成物の補強用無機充填剤とエラストマー間の相互作用を改善する。そのような変性エラストマーは、それ自体既知であり、従来技術において開示されている。

【0036】

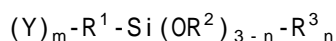
さらに詳細には、本発明に従う変性ジエンエラストマーのうちでは、下記を挙げることができる：

- ・シラノール官能基を担持するエラストマー；シラノール官能基は、鎖末端または鎖中央に位置する。シラノール官能基が鎖末端に位置する場合、シラノール官能基は、ポリシロキサンプロックによって担持させ得る。このタイプの官能化エラストマーは、例えば、特許出願 EP 0 778 311 A1号、EP 0 786 493 A1号およびWO 08/141702号に記載されている；これらの特許出願の記載は、参考として、本明細書に取入れる。

- ・例えば出願 WO 01/92402号に記載されているような、1個以上のカルボン酸によって変性されているエラストマー。

【0037】

- ・下記の一般式に相応する物質(agent)によるジエンエラストマーの官能化から得られる鎖末端官能化、カップリングまたは星型枝分れ化エラストマー：



(式中、

Yは、下記の残基：

10

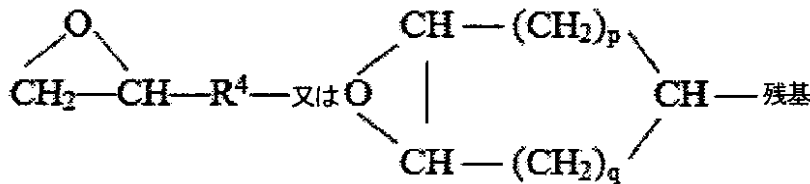
20

30

40

50

【化 1】



を示し；

R^1 は、1～10個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール残基を示し；

R^2 は、1～12個の炭素原子を有するアルキル、アリール、シクロアルキル、アルカリルまたはアラルキル残基を示し；

R^3 は、1～12個の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアルカリル残基を示し；

R^4 は、1～6個の炭素原子を有し且つ炭化水素鎖中に1個以上の酸素原子を含み得る炭化水素残基を示し；

n は、値0または1から選ばれる整数であり；

m は、値1または2から選ばれる整数であり；

p および q は、値0、1、2、3または4から選ばれる整数であるが、和 $p + q$ は、包括的に、2と5の間の整数を示すものと理解されたい)。

このタイプの官能化エラストマーは、例えば、特許出願 EP 0 692 492 A1号およびEP 0 692 493 A1号に記載されている；これらの特許出願の記載は、参考として本明細書に取入

【0038】

・環状または非環状の第三級、第二級または第一級アミン基を担持するアルコキシシランタイプの物質によるジエンエラストマーの変性によって得られる鎖末端官能化、カップリングまたは星型枝分れ化エラストマー。このタイプの官能化エラストマーは、例えば、特許出願 US 2005/0203251号、JP 2001158834号、JP 2005232367号、EP 1 457 501 A1号およびPCT/EP09/055061号に記載されている；これらの特許出願の記載は、参考として本明細書に取入れる。有利には、そのようにして変性したジエンエラストマーは、ジエンエラストマーにケイ素原子によって結合させ且つアミン基を担持するアルコキシシラン基によってカップリングさせる。

【0039】

また、用語“変性ジエンエラストマー”は、本発明によれば、少なくとも1つの極性ブロックを含むブロックエラストマーも意味するものと理解されたい；極性ブロックは、特に、ポリエーテルブロックである。これらのブロックエラストマーは、少なくとも、上記極性ブロックをポリマー鎖の末端または鎖中央に含むか、或いは、これらのブロックエラストマーは、数本の、即ち、2本よりも多いポリマー鎖が結合している少なくとも1つの中心極性ブロックを有する星型枝分れの形で調製し得る。これらのブロックエラストマーは、一般に、リビングジエンエラストマーと、官能性ポリエーテルブロックを有する変性剤との反応によって得られる。そのようなエラストマーは、例えば、特許出願 EP 1 127 909 A1号、WO 09/000750号およびWO 09/000752号に記載されている；これらの特許出願の記載は、参考として本明細書に取入れる。

【0040】

変性剤の量は、変性剤対リビングポリマー含有量のモル比が0.25と1.0の間にあるようにする。好ましくは、0.3と0.7の間の比を使用する。リビングジエンエラストマーを変性する反応は、変性剤のリビングポリマーストリングへの付加またはその逆により、-20と100の間の温度で生じ得る。この反応は、勿論、1種以上の変性剤によって実施し得る。

【0041】

リビングエラストマーと変性剤の混合は、任意の適切な手段によって、特に、当業者に

として既知の静的タイプの利用可能な攪拌を有する任意のミキサーおよび/または完全攪拌タイプの任意の動的ミキサーを使用して実施し得る。これらのミキサーは、リビングジエンエラストマーと変性剤の反応時間を決定する。例えば、この時間は、10秒と2時間の間であり得る。

【0042】

勿論、1種以上の酸化防止剤を、官能化ポリマーを回収する前の反応混合物に添加し得る。変性ポリマーは、反応媒質から、通常の方法によって、即ち、凝固または溶媒の水蒸気蒸留のいずれかによって、或いは、例えば、真空中での蒸発およびその後の必要に応じての乾燥のようなあらゆる手段による蒸発によって分離する。

【0043】

本発明に従う方法は、広範な規模に亘って10と150の間、好ましくは30と100の間に及び得るムーニー粘度を有する変性ジエンエラストマーを得るのを可能にする。

本発明の方法に従って得られた変性ジエンエラストマーは、これらのエラストマーが存在する加硫強化ゴム組成物に対して改良された動的および機械的性質を付与し、これらの性質は、これらの変性ジエンエラストマーを、特に達成された低レベルのヒステリシスの結果として、タイヤ、特に、タイヤトレッドの製造において特に適切なものにしている。

【0044】

さらに、本発明の方法に従って得られた変性ジエンエラストマーは、補強用充填剤を含む未加硫組成物に対し、満足し得る加工特性、特に、工業的装置と適合し得る押出機を使用しての押出加工性または被延伸能力も付与する。

これらのゴム組成物を調製するための補強用充填剤は、タイヤ用途に適する任意のタイプ、例えば、シリカ、カーボンブラックまたはブラック/シリカブレンドであり得る。

【実施例】

【0045】

本発明の上記の特徴および他の特徴は、以下の例として示し言うまでもなく限定するものではない本発明の幾つかの実施例の説明を読むことでより一層良好に理解し得るであろう。

スズアミドの合成

【0046】

[実施例1]

ヘキサメチレンイミントリブチルスズの合成

130mlのメチルシクロヘキサン、60ミリモルのヘキサメチレンイミン、次いで、61.2ミリモルのn-ブチルリチウムを、予め洗浄し乾燥させた250mlのスタイニー(Steinie)ボトルに導入する。引続き、反応混合物を10分間攪拌する。その後、58.8ミリモルのトリブチル錫クロリドを滴下により添加する。得られた混合物を周囲温度で1時間攪拌する。そのようにして得られたスズアミドは、沈降する塩化リチウムとは対照的に、メチルシクロヘキサン溶液中に可溶性である。このスズアミドは、その後、メチルシクロヘキサン中溶液中の粗原料として使用する。

【0047】

[実施例2]

ピロリジントリブチルスズの合成

手順は実施例1におけるのと同じであるが、ヘキサメチレンイミンをピロリジンと置換える。

【0048】

[実施例3]

(2-メチルピロリジン)トリブチルスズの合成

手順は実施例1におけるのと同じであるが、ヘキサメチレンイミンを2-メチルピロリジンと置換える。

【0049】

変性ジエンエラストマーの調製

10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

[実施例 4]

本発明に従わないSBR Aの合成

6.6リットルのメチルシクロヘキサン、532gのブタジエン、197gのスチレンおよび0.58gのテトラヒドロフルフリルエチルエーテルを、窒素下の10リットル反応器に導入する。不純物をn-ブチルリチウムで中和した後、3.05ミリモルのブチルリチウムを注入する。重合を、50℃で50分間実施する。モノマー類の95%転換を、減圧(26.664kPa (200mmHg))下に150℃で乾燥させた抽出物を秤量することによって測定する。その後、過剰のメタノールを反応器に導入する。

【 0 0 5 1 】

得られたカップリングポリマーを、エラストマー100部当り0.40部(0.40phr)の4,4'-メチレンビス(2,6-ジ(tрет-ブチル)フェノール)とエラストマー100部当り0.20部(0.20phr)のN-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンを添加する酸化防止処理に供する。このポリマーを、ストリッピングし、次いで、開放ミル上で乾燥させた後に回収する。

【 0 0 5 2 】

得られたポリマーの、25℃のトルエン中で0.1g/dlの濃度にて測定した固有粘度は、1.85dl/gである。ポリマーのML粘度は、68である。

このポリマーミクロ構造を、 ^{13}C NMRによって測定する：

トランス-1,4-BRの質量含有量は20.5%であり、シス-1,4-BRの質量含有量は19.2%であり、1,2-BRの質量含有量は60.3%である。スチレンの質量含有量は、25.4%である。

SEC法によって測定したこのポリマーの分子量Mnは166,000g・mol $^{-1}$ であり、PIは1.15である。

【 0 0 5 3 】

[実施例 5]

本発明に従う(2-メチルピロリジン)トリブチルスズによって開始するSBR Bの合成

6.6リットルのメチルシクロヘキサン、532gのブタジエン、197gのスチレンおよび0.55gのテトラヒドロフルフリルエチルエーテルを、窒素下の10リットル反応器に導入する。不純物をn-ブチルリチウムで中和した後、6.48ミリモルの実施例3に従って調製した(2-メチルピロリジン)トリブチルスズを、次いで、6.51ミリモルのn-ブチルリチウムを注入する。重合を、45℃で45分間実施する。モノマーの95%転換を、減圧(26.664kPa (200mmHg))下に150℃で乾燥させた抽出物を秤量することによって測定する。

【 0 0 5 4 】

サンプルを、カップリング反応の前に、過剰のメタノールを含む250mlのスタイニーボトル中に採取する。0.1g/dlの濃度のトルエン中で25℃にて測定したサンプルの固有粘度は、1.18dl/gである。SEC法によって測定した分子量Mnは104,000g・mol $^{-1}$ であり、PIは1.15である。

その後、2.94ミリモルのジブチルスズクロリドを、反応器に導入する。60℃で30分間反応させた後、過剰のメタノールを反応器に注入する。

【 0 0 5 5 】

得られたカップリングポリマーを、エラストマー100部当り0.80部(0.80phr)の4,4'-メチレンビス(2,6-ジ(tрет-ブチル)フェノール)とエラストマー100部当り0.20部(0.20phr)のN-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンを添加する酸化防止処理に供する。このポリマーを、ストリッピングし、次いで、開放ミル上で乾燥させた後に回収する。

【 0 0 5 6 】

得られたポリマーの、25℃のトルエン中で0.1g/dlの濃度にて測定した固有粘度は、1.84dl/gである。粘度上昇、即ち、カップリングポリマーの粘度対カップリング前に採取したサンプルの粘度の比は、1.56である。ポリマーのML粘度は、68である。

このポリマーミクロ構造を、 ^{13}C NMRによって測定する：

トランス 1,4 BRの質量含有量は20.3%であり、シス 1,4 BRの質量含有量は19.0%であり、1,2 BRの質量含有量は60.7%である。スチレンの質量含有量は、25.0%である。

SEC法によって測定したこのポリマーの分子量Mnは174 000g・モル⁻¹であり、PIは1.24である。

¹H NMRによって測定した、1,4 ブタジエニル単位によってポリマーに結合させた第三級アミン基の含有量は、55%である。

【0057】

[実施例6]

本発明に従うピロリジントリブチルスズによって開始するSBR Cの合成

6.6リットルのメチルシクロヘキサン、532gのブタジエン、197gのスチレンおよび0.46gのテトラヒドロフルフリルエチルエーテルを、窒素下の10リットル反応器に導入する。不純物をn ブチルリチウムで中和した後、5.84ミリモルの実施例2に従って調製したピロリジントリブチルスズを、次いで、5.89ミリモルのn ブチルリチウムを注入する。重合を、45 で45分間実施する。モノマーの95%転換を、減圧(26.664kPa (200mmHg))下に150 で乾燥させた抽出物を秤量することによって測定する。

【0058】

サンプルを、カップリング反応の前に、過剰のメタノールを含む250mlのスタイニーボトル中に採取する。0.1g/dlの濃度のトルエン中で25 にて測定したサンプルの固有粘度は、1.18dl/gである。SEC法によって測定した分子量Mnは101 000g・モル⁻¹であり、PIは1.20である。

その後、2.78ミリモルのジブチルスズクロリドを、反応器に導入する。60 で30分間反応させた後、過剰のメタノールを反応器に注入する。

【0059】

得られたカップリングポリマーを、エラストマー100部当り0.80部(0.80phr)の4,4' メチレンビス(2,6 ジ(tret ブチル)フェノール)とエラストマー100部当り0.20部(0.20phr)のN (1,3 ジメチルブチル) N' フェニル p フェニレンジアミンを添加する酸化防止処理に供する。このポリマーを、ストリップングし、次いで、開放ミル上で乾燥させた後に回収する。

【0060】

得られたポリマーの、25 のトルエン中で0.1g/dlの濃度にて測定した固有粘度は、1.77dl/gである。粘度上昇、即ち、カップリングポリマーの粘度対カップリング前に採取したサンプルの粘度の比は、1.50である。ポリマーのML粘度は、69である。

このポリマーミクロ構造を、¹³C NMRによって測定する：

トランス 1,4 BRの質量含有量は21.6%であり、シス 1,4 BRの質量含有量は19.5%であり、1,2 BRの質量含有量は58.9%である。スチレンの質量含有量は、24.8%である。

SEC法によって測定したこのポリマーの分子量Mnは164 000g・モル⁻¹であり、PIは1.25である。

¹H NMRによって測定した、1,4 ブタジエニル単位によってポリマーに結合させた第三級アミン基の含有量は、55%である。

【0061】

[実施例7]

本発明に従うヘキサメチレンイミントリブチルスズによって開始するSBR Dの合成

6.6リットルのメチルシクロヘキサン、532gのブタジエン、197gのスチレンおよび0.52gのテトラヒドロフルフリルエチルエーテルを、窒素下の10リットル反応器に導入する。不純物をn ブチルリチウムで中和した後、6.71ミリモルの実施例1に従って調製したヘキサメチレンイミントリブチルスズを、次いで、6.72ミリモルのn ブチルリチウムを注入する。重合を、45 で45分間実施する。モノマーの95%転換を、減圧(26.664kPa (200mmHg))下に150 で乾燥させた抽出物を秤量することによって測定する。

【0062】

サンプルを、カップリング反応の前に、過剰のメタノールを含む250mlのスタイニーボ

10

20

30

40

50

トル中に採取する。0.1g/dlの濃度のトルエン中で25℃にて測定したサンプルの固有粘度は、1.12dl/gである。SEC法によって測定したこのポリマーの分子量Mnは99 000g・mol⁻¹であり、PIは1.10である。

その後、3.22ミリモルのジブチルスズクロリドを、反応器に導入する。60℃で30分間反応させた後、過剰のメタノールを反応器に注入する。

【0063】

得られたカップリングポリマーを、エラストマー100部当り0.80部(0.80phr)の4,4'-メチレンビス(2,6-ジ(tert-ブチル)フェノール)とエラストマー100部当り0.20部(0.20phr)のN-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンを添加する酸化防止処理に供する。このポリマーを、ストリッピングし、次いで、開放ミル上で乾燥させた後に回収する。

10

【0064】

得られたポリマーの、25℃のトルエン中で0.1g/dlの濃度にて測定した固有粘度は、1.71dl/gである。粘度上昇、即ち、カップリングポリマーの粘度対カップリング前に採取したサンプルの粘度の比は、1.53である。ポリマーのML粘度は、70である。

このポリマーミクロ構造を、¹³C NMRによって測定する：

トランス 1,4-BRの質量含有量は20.5%であり、シス 1,4-BRの質量含有量は19.5%であり、1,2-BRの質量含有量は60.0%である。スチレンの質量含有量は、25.2%である。

SEC法によって測定したこのポリマーの分子量Mnは164 000g・mol⁻¹であり、PIは1.20である。

20

¹H NMRによって測定した、1,4-ブタジエニル単位によってポリマーに結合させた第三級アミン基の含有量は、55%である。

【0065】

ゴム組成物の比較例

A) 使用する測定および試験法

(a) 100℃でのムーニーML (大ローター)またはMS (小ローター) (1+4)粘度：規格ASTM : D 1646に従って測定、表中で“Mooney”と標題。

(b) ショアA硬度：規格DIN 53505に従って実施する測定。

【0066】

(c) 規格ISO 37に従って測定した300% (EM 300)、100% (EM 100)および10% (EM 10)における伸びモジュラス。

30

(d) 23℃でのスコット破断指数：引張強度(TS)をMPaで測定し、破断点伸び(EB)を%で測定する。これらの引張測定は、全て、規格ISO 37に従う標準の温度および湿度条件下に実施する。

【0067】

(e) 動的特性 G*およびtan(δ)maxは、規格ASTM D 5992-96に従って、粘度アナライザー(Metravib VA4000)において測定する。単純な交互正弦剪断応力に、規格ASTM D 1349-99に従う標準温度条件(23℃)で10Hzの周波数にて供した加硫組成物のサンプル(厚さ2mmおよび79mm²の断面積を有する円筒状試験片)の応答を記録する。頂点間歪み振幅掃引を、0.1%から50%まで(外向きサイクル)、次いで、50%から0.1%まで(戻りサイクル)で実施する。使用する結果は、複素動的剪断モジュラス(G*)および損失係数tan(δ)である。0.1%歪みおよび50%歪み値間で観察されたtan(δ)の最高値(tan(δ)max)および複素モジュラスの差(ΔG*) (パイク効果)は、戻りサイクルにおいて示される。

40

【0068】

B) 比較例

本比較例においては、上記4種のエラストマー SBR A、SBR B、SBR CおよびSBR Dを使用して、各々が補強用充填剤としてカーボンブラックとシリカを含むゴム組成物A、B、CおよびDを製造した。

これらの組成物A、B、CおよびDの各々は、下記の配合(phr、即ち、エラストマー100部当りの質量部で表す)を示す。

50

【 0 0 6 9 】

【表 1】

エラストマー	100
N234	35
シリカ (1)	35
オイル (2)	24.5
X50S (3)	5.6
ジフェニルグアニジン	0.7
酸化防止剤 (4)	1.9
オゾン劣化防止ワックス	1.5
ステアリン酸	2
ZnO	2.5
スルフェンアミド	1.3
イオウ	1.3

10

(1) = シリカ、Rhodia社からの“ Zeosil 1165MP ” ;

(2) = オイル、Tufflo 2000 ;

(3) = Degussa社から ;

(4) = N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (Flexsys社からのSan 20
toflex 6-PPD) ;

(6) = Flexsys社からのCBS。

【 0 0 7 0 】

以下の組成物の各々を、第 1 工程においては、熱機械的加工によって、次いで、第 2 の
仕上げ工程においては、機械的加工によって製造する。

上記のエラストマー、シリカ、オイル、ジフェニルグアニジン、X50S、酸化防止剤、ス
テアリン酸およびワックスを、容量が400cm³であり、75% 充たし且つおよそ70 の出発温
度を有する“ バンバリ ” タイプの実験室密閉ミキサー内に連続して導入し、その後、お
よそ40秒後にブラックを、次いで、およそ3分後または150 において一酸化亜鉛を導入す
る。

30

【 0 0 7 1 】

上記熱機械的加工段階は、5~6分間、約160 の最高落下温度まで実施する。

熱機械的加工の上記第1工程はそうにして実施する ; この第 1 工程中のブレードの
平均速度は70回転/分であるように特定化する。

そうにして得られた混合物を回収し、冷却し、その後、開放ミキサー (ホモフィニ
ッシャー) 内で、イオウおよびスルフェンアミドを30 で添加し、混ぜ合せた混合物を3~
4分間さらに混合する (第 2 の上記機械的加工工程)。

【 0 0 7 2 】

その後、そうにして得られた組成物を、その物理的または機械的性質を測定するた
めのゴムのブランク (2~3mmの範囲の厚さを有する) または微細シートの形に、或いは、所
望寸法に切断および/または組立てた後、例えば、タイヤ用、特にトレッド用の半製品と
して直接使用することのできる形状要素の形にカレンダー加工する。

40

結果は、下記の表に記録している。

【 0 0 7 3 】

【表 2】

組成物	A	B	C	D
エラストマー	SBR A	SBR B	SBR C	SBR D
100°CでのML 1+4 (エラストマー)	67.5	67.5	69.7	69.7
<u>未架橋状態での性質</u>				
100°CでのMS 1+4 (“ムーニー混合物”)	46.1	47.3	45.2	48.0
<u>架橋状態での性質</u>				
ショアA	69.1	64.5	64.3	64.9
EM10	5.79	4.53	4.48	4.66
EM100	2.25	2.25	2.18	2.28
EM300	2.54	3.09	3.02	3.17
EM300/EM100	1.13	1.37	1.38	1.39
<u>23°Cでのスコット破断指数</u>				
TS (MPa)	17.8	18.3	18.0	19.4
EB (%)	461	385	387	395
<u>歪みの関数としての動的特性</u>				
23°CでのデルタG* (MPa)	6.95	2.32	2.11	2.48
23°CでのTan(δ) _{max}	0.394	0.296	0.279	0.302

10

20

【0074】

本発明に従う組成物B、CおよびDは、非官能化エラストマーをベースとする組成物Aの“ムーニー混合物”値と等価の“ムーニー混合物”値を示していることに注目すべきである。アミン官能基を担持し且つ本発明に従ってスズにカップリングさせたエラストマーB、CおよびDは、未架橋状態において、非官能化エラストマーと等価の加工性を有する。

【0075】

架橋状態における性質に関しては、本発明に従う組成物B、CおよびDのEM300/EM100比は、非官能化エラストマーをベースとする組成物AのEM300/EM100比よりも高いことに注目すべきである。アミン官能基を担持し且つ本発明に従ってスズにカップリングさせたエラストマーB、CおよびDは、非官能化エラストマーと対比して、強化性を改良するのを可能にしている。

30

【0076】

動的特性に関しては、本発明に従う組成物B、CおよびDのG*とtan(δ)_{max}の値は、非官能化エラストマーをベースとする組成物AのG*とtan(δ)_{max}の値よりも低いことに注目すべきである。アミン官能基を担持し且つ本発明に従ってスズにカップリングさせたエラストマーB、CおよびDは、非官能化エラストマーAと対比して、ヒステリシス特性を改良するのを可能にしている。

【0077】

換言すれば、アミン官能基を担持し且つスズにカップリングさせているエラストマーをベースとする本発明に従う組成物B、CおよびDは、非官能化エラストマーをベースとする組成物Aのゴム特性と対比して、等価の加工性と共に著しく低下したヒステリシスの結果として、改良されている未架橋状態および架橋状態におけるゴム特性を示している。

40

フロントページの続き

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100168631

弁理士 佐々木 康匡

(72)発明者 マレシャル ジャン マルク

フランス エフ - 6 3 4 0 0 シャマリエール リュー デュ クロラ 1 2

審査官 上前 明梨

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

特開平 0 6 - 1 9 9 9 2 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F 4 / 0 0 - 4 / 5 8

C 0 8 F 4 / 7 2 - 7 / 8 2

C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0

C 0 8 F 3 0 1 / 0 0