

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4391228号
(P4391228)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月16日(2009.10.16)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 36/02 (2006.01) CO8F 36/02
CO8F 4/48 (2006.01) CO8F 4/48
CO8F 2/38 (2006.01) CO8F 2/38

請求項の数 16 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-514025 (P2003-514025)	(73) 特許権者	599093568
(86) (22) 出願日	平成14年7月16日 (2002.7.16)		ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン
(65) 公表番号	特表2005-513172 (P2005-513172A)		フランス エフ-63000 クレルモン
(43) 公表日	平成17年5月12日 (2005.5.12)		フェラン リュー プレッシュ 23
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/007866	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開番号	W02003/008470		ミシュラン ルシェルシュ エ テクニ-
(87) 国際公開日	平成15年1月30日 (2003.1.30)		ク ソシエテ アノニム
審査請求日	平成17年7月15日 (2005.7.15)		スイス ツェーハー1763 グランジュ
(31) 優先権主張番号	01/10287		パコ ルート ルイ プレイウ 10
(32) 優先日	平成13年7月16日 (2001.7.16)	(74) 代理人	100082005
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 熊倉 禎男
前置審査		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状ビニル単位を持つジエンエラストマー及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一種の共役ジエンから得られる線状又は分岐ジエンエラストマーの製造方法であって、前記エラストマーが環状ビニル単位を15%以上の質量含有率で含み、任意の分岐化前に、100,000~300,000g/molの範囲内に入る数平均分子量を有するエラストマーの製造方法において、不活性脂肪族又は脂環式炭化水素溶媒中で、少なくとも一種の共役ジエンモノマーと、有機リチウム開始剤、ジアミン又はジエーテルの極性剤及び脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩とを含む触媒系であって、前記触媒系が、以下の三つの条件、

- (i) 極性剤：開始剤のモル比が8：1より大きく、
 - (ii) 金属塩：開始剤のモル比が0.01：1~2：1の範囲内に入り、且つ、
 - (iii) 金属塩：極性剤のモル比が0.001：1~0.5：1の範囲内に入る
- 事を同時に満足する触媒系との連続反応による、少なくとも一種の共役ジエンモノマーを含む一種以上のモノマーのアニオン重合を含む事の特徴とする方法。

【請求項2】

極性剤：開始剤のモル比が10：1以上である、請求項1に記載の線状又は分岐ジエンエラストマーの製造方法。

【請求項3】

極性剤：開始剤のモル比が15：1以上である、請求項2に記載の線状又は分岐ジエンエラストマーの製造方法。

【請求項 4】

金属塩：極性剤のモル比が、 $0.001 : 1 \sim 0.1 : 1$ の範囲内に入る、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の線状又は分岐ジエンエラストマーの製造方法。

【請求項 5】

金属塩：開始剤のモル比が、 $0.01 : 1 \sim 0.6 : 1$ の範囲内に入る、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の線状又は分岐ジエンエラストマーの製造方法。

【請求項 6】

金属塩：開始剤のモル比が、 $0.01 : 1 \sim 0.2 : 1$ の範囲内に入る、請求項 5 に記載の線状又は分岐ジエンエラストマーの製造方法。

【請求項 7】

金属塩：開始剤のモル比が、 $0.3 : 1 \sim 0.6 : 1$ の範囲内に入る、請求項 1 に記載の線状又は分岐ジエンエラストマーの製造方法。

10

【請求項 8】

前記極性剤がテトラメチルエチレンジアミンである、請求項 1 に記載の線状又は分岐ジエンエラストマーの製造方法。

【請求項 9】

前記金属塩が、3～12個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのナトリウム塩である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の線状又は分岐ジエンエラストマーの製造方法。

【請求項 10】

前記重合の生成物とカップリング剤又は星状化剤を反応させて前記分岐ジエンエラストマーを得る事を更に含む、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の分岐ジエンエラストマーの製造方法。

20

【請求項 11】

不活性脂肪族又は脂環式炭化水素溶媒中で一種以上の共役ジエンの連続アニオン重合によって、線状ジエンエラストマーを製造するのに使用される触媒系であって、前記線状ジエンエラストマーが、環状ビニル単位を15%以上の質量含有率で含み、任意の分岐化前に、 $100, 000 \sim 300, 000 \text{ g/mol}$ の範囲内に入る数平均分子量を有するエラストマーであり、前記触媒系が、有機リチウム開始剤、ジアミン又はジエーテルの極性剤と脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩とを含み、前記触媒系が、以下の三つの条件、

30

(i) 極性剤：開始剤のモル比が8：1より大きく、

(ii) 金属塩：開始剤のモル比が $0.01 : 1 \sim 2 : 1$ の範囲内に入り、且つ、

(iii) 金属塩：極性剤のモル比が $0.001 : 1 \sim 0.5 : 1$ の範囲内に入る事を同時に満足する触媒系。

【請求項 12】

金属塩：開始剤のモル比が、 $0.01 : 1 \sim 0.2 : 1$ 又は $0.3 : 1 \sim 2 : 1$ の範囲内に入り、金属塩：極性剤のモル比が、 $0.001 : 1 \sim 0.1 : 1$ の範囲内に入る、請求項 11 に記載の触媒系。

【請求項 13】

金属塩：開始剤のモル比が、 $0.01 : 1 \sim 0.2 : 1$ の範囲内に入る、請求項 12 に記載の触媒系。

40

【請求項 14】

金属塩：開始剤のモル比が、 $0.3 : 1 \sim 0.6 : 1$ の範囲内に入る、請求項 12 に記載の触媒系。

【請求項 15】

前記極性剤がテトラメチルエチレンジアミンである、請求項 11 に記載の触媒系。

【請求項 16】

前記金属塩が、3～12個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのナトリウム塩である、請求項 11～15 のいずれか一項に記載の触媒系。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、環状ビニル単位、例えば、ビニルシクロアルカン単位の質量含有率が15%以上の線状又は分岐ジエンエラストマー、前記ジエンエラストマーのアニオン重合方法及び前記方法を実施する為の触媒系に関する。

【背景技術】

【0002】

ブタジエンの様な共役ジエンモノマーは、シス-1,4、トランス-1,4又は1,2(ビニル結合)の形態でアニオンの得られるポリマー中に導入される。

アニオン重合反応は、通常、炭化水素溶媒と一種以上の共役ジエンモノマーの存在下で有機リチウム化合物によって開始される。これらの反応によって製造されるエラストマーはビニル結合の低い平均質量含有率を有し、一般的には8%~15%の間である。一定のガラス転移温度(T_g)を有するエラストマーを得る為には、重合媒体に、これらの結合の平均的含有率を著しく増加させる効果を有する極性剤を添加する事は公知であり、この含有率は、例えば、90%に達するかも知れない。

米国特許第5,620,939号明細書、第5,906,956号明細書及び第6,140,434号明細書は、非連続で行われるアニオン重合方法を開示しており、これらはポリブタジエン、スチレン-ブタジエンコポリマー又はポリイソプレンであっても良いジエンエラストマー中のビニル結合の含有率を増加させる事を意図するものである。これらの非連続重合方法は、30~100の温度で行われ、特に、テトラヒドロフラン(THF)又はテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)の様な一種以上のヘテロ原子を含む極性剤、n-ブチルリチウムの様な有機リチウム開始剤及びナトリウムt-アミレート又はナトリウムメントレートの様な脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩を含む触媒系の使用を含む。

【0003】

更に正確には、米国特許第5,620,939号明細書は、その実施例において、(金属塩:開始剤)、(金属塩:極性剤)、(極性剤:開始剤)のモル比が、1:0.33:3、2:0.66:3、3:1:3、0.5:0.17:3、1:0.5:2及び1:0.2:5である事を開示している。

米国特許第5,906,956号明細書は、その実施例において、前記モル比の値が、2:1:2、0.5:1:0.5、0.25:0.08:3、0.5:0.17:3、1:0.33:3、1:0.66:3、3:1:3、0.5:0.17:3、1:0.5:2及び1:0.2:5である事を開示している。

米国特許第6,140,434号明細書は、その実施例において、前記モル比の値が、0.25:0.03:8、0.25:0.05:5、0.25:0.08:3、0.25:0.25:1、0.25:0.5:0.5、0.15:0.05:3、0.5:0.17:3、1:0.33:3及び0.25:0.13:2である事を開示している。

これらのエラストマー中でビニル結合の含有率を単独に増加させる為に、過去においては、アニオンの得られるジエンエラストマー中にビニルシクロペンタンタイプの環状構造(これらの環状構造は上述の三つの米国特許明細書には記載されていない)を形成する事が試みられている。

【0004】

これらの環状構造を形成する為の一つの解決方法は、例えば、エラストマーをルイス酸で処理する事による後重合反応を行う事である。

今一つの方法は、反応媒体中で低濃度のモノマーと特定の触媒系を使用して重合を連続的に行う事によってアニオン重合中に直接これらの環状構造を形成する事を含んでも良い。

米国特許第3,966,691号明細書は、実施態様のその実施例において、n-ブチルナトリウムから成る開始剤とテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)から成る活性剤を含む触媒系を使用して、重合媒体中でブタジエンを環状化する方法を開示している

。重合を促進する為に重合媒体にリチウムアルコキッドが任意に添加される。

重合は - 20 ~ 150 の温度で連続的に行われ、得られたポリブタジエンは 40% より多い環状構造の質量含有率を有するが、数平均分子量は 2,000 g/mol 以下である。

"G. Quack, L.J. Fetters, *Macromolecules*, Vol. 11, No. 2, pp. 369-373, (1978)" 及び "A.R. Luxton, M.E. Burrage, G. Quack, L.J. Fetters, *Polymer*, Vol. 22, pp. 382-386" の二つの文献は、n-ブチルリチウムの様な有機リチウム開始剤と、TMEDA から成る極性剤を含む触媒系を使用して重合媒体中における連続的環状化方法を開示している(環状化メカニズムの記述の為に最後の参考文献の 383 頁、右側欄参照)。

重合は 30 ~ 90 の温度で行われ、得られたポリブタジエンは、少なくとも 14% のビニルシクロペンタン環の質量含有率を有するが、数平均分子量は 5,000 g/mol 以下である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

この様に、これらの重合方法の最大の欠点は得られるジエンエラストマーの数平均分子量の値が極めて低いことである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の目的は、この欠点を解消する事であり、そして本発明の目的は、不活性脂肪族又は脂環式炭化水素中でモノマーと、有機リチウム開始剤及び二種以上のヘテロ原子を含む極性剤とを含む触媒系との反応を含む、少なくとも一種の共役ジエンモノマーを含む一種以上のモノマーのアニオン重合であって、反応が、(1)非連続的に、この場合は、8より大きい極性剤：開始剤のモル比で行われるか、(2)連続的に、この場合は、3以上の極性剤：開始剤のモル比で行われると、前記(1)の場合には、環状ビニル単位の質量含有率が15%以上で、数平均分子量(Mn)が10,000~60,000 g/molを有する線状ジエンエラストマーを調製する事ができる事、そして、前記(2)の場合には、環状ビニル単位の質量含有率が15%以上で、数平均分子量(Mn)が10,000~300,000 g/molを有する線状ジエンエラストマーを調製する事ができる事、脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩が前記触媒系に導入されてその系が、以下の三つの条件、

(i) 極性剤：開始剤のモル比が3以上であり、

(ii) 金属塩：開始剤のモル比が0.01~2の範囲内に入り、且つ、

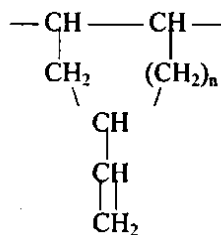
(iii) 金属塩：極性剤のモル比が0.001~0.5の範囲内に入る

事を同時に満足する条件においては、100,000以上の数平均分子量(Mn)の値を達成する事ができる事の発見によって達成される。

【0007】

これらの環状ビニル単位は、ビニルシクロアルカンタイプのもので、これらは以下の一般式のものである。

【化1】



(式中、n = 1又は2である)。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

10

20

30

40

50

本発明の触媒系で使用できる有機リチウム開始剤の例としては、例えば、*n*-ブチルリチウム（以後、*n*-BuLiと略称する）、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、アミルリチウム、シクロヘキシルリチウム又はフェニルエチルリチウムの様な、1~10個の炭素原子を有する脂肪族又は脂環式炭化水素を含むモノリチウム化合物が挙げられる。

触媒系を形成する為に使用される開始剤の量は、好ましくは、モノマーの1kg当り0.002~0.01モルである。

本発明のこの触媒系で使用できる二種以上のヘテロ原子（酸素又は窒素原子）を含む極性剤の例としては、例えば、ジエテル及びジアミンの様な「多座配位」極性剤、例えば、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、ジメトキシエタン（DME）、ジエチルカルビノール（DEC）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（又は「トリグリム」）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（又は「テトラグリム」）又はジピペリジノエタンが挙げられる。

【0009】

この極性剤は、反応媒体の100万質量部当り300~30000部（ppm）、好ましくは、500~3000ppmの含有量で本発明の触媒系を形成するのに使用される。

公知の触媒系で行われる方法とは異なり、本発明の上述の方法（1）又は（2）（非連続又は連続）は、10,000g/molより大きい数平均分子量（Mn）を有する線状ジエンエラストマーを得る事ができる。

不活性脂肪族又は脂環式炭化水素溶媒中で、モノマーと、前記有機リチウム開始剤及び二種以上のヘテロ原子を含む前記極性剤とを含む触媒系であって前記関係（i）の条件に合う触媒系との反応による、少なくとも一種の共役ジエンモノマーの攪拌された連続反応器でのアニオン重合を含む前記方法（2）は、60,000g/mol以上の数平均分子量（Mn）を持つ線状エラストマーを得る事ができ、前記塩が触媒系に導入され、前記系が更に上述の条件（ii）及び（iii）を満足させる場合には100,000g/mol以上の数平均分子量（Mn）を持つ線状エラストマーを得る事ができる。

前記塩の使用を含む本発明のこの連続方法（2）は、従来公知のものに比べて極めて高い分子量と20%以上の環状ビニル単位の質量含有率を有するジエンエラストマーを得る事ができるので本発明の好ましい実施態様である。

【0010】

又、本発明の方法（1）及び（2）は、得られるジエンエラストマー（比較的到低い分散性指数Ip（3未満）を有する）の分子量分布を調節する事ができる。

本発明の実施態様の一実施例によれば、得られる線状ジエンエラストマーは、10,000~30,000g/molの数平均分子量（Mn）と、35%以上の環状ビニル単位の質量含有率を有する。

8より大きい極性剤：開始剤のモル比が特徴の本発明の前記非連続方法（1）に関しては、この比は10以上が好ましく、更に好ましくは、15以上である。例えば、このモル比の値を100までに限定する事を決めても良い。

尚更に好ましくは、前記連続方法（2）によって、特に100,000g/mol以上の数平均分子量（Mn）の線状ジエンエラストマーを得る為には、本発明の触媒系の極性剤：開始剤のモル比は15以上であり、これは、公知の触媒系で使用される量に比べて、これらの触媒系では極めて多量の極性剤を表すものである。それは、例えば、このモル比として15~40の値を決めても良い。

好ましく使用されるこれらの方法で使用できる脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩には、3~12個の端子原子、好ましくは3~8個の炭素原子を含むアルコールの金属塩がある。

【0011】

好ましくは、ナトリウム*t*-ブチレート、ナトリウム*t*-アミレート又はナトリウムイソペンチレートの様な脂肪族アルコールのナトリウム又はカリウム塩、或いは、ジアルキルナトリウムシクロヘキサノレート、例えば、ナトリウムメントレートの様な脂環式アルコ

10

20

30

40

50

ールのナトリウム又はカリウム塩が使用される。

本発明の好ましい特徴の一つによれば、前記塩を含む前記連続方法(2)で使用される触媒系(前記条件(i i)及び(i i i)によって特徴付けられる)は、金属塩：極性剤のモル比が0.001~0.1の範囲内に入るものである。

本発明のその他の好ましい特徴によれば、この連続方法(2)で使用される触媒系は、金属塩：極性剤のモル比が0.01~0.6の範囲内に入るものである。この好ましい特徴の実施態様の最初の実施例によれば、この比は0.01~0.2の範囲内に入り、実施態様の第2の実施例によれば、この比は0.3~0.6の範囲内に入る。

本発明の実施態様の好ましい実施例によれば、前記連続方法(2)によって15%以上の環状ビニル単位の質量含有率と10,000~300,000g/molの数平均分子量(Mn)を有する線状ジエンエラストマーを製造するのに使用できる本発明の触媒系は、有機リチウム開始剤、二種以上のヘテロ原子を含む極性剤及び脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩を含み、次の条件、

- (i) 極性剤：開始剤のモル比が8より大きく、
 - (i i) 金属塩：開始剤のモル比が0.01~2の範囲内に入り、且つ、
 - (i i i) 金属塩：極性剤のモル比が0.001~0.5の範囲内に入る
- 事を満足させるものである。

【0012】

好ましくは、この後の実施例においては、この触媒系は、金属塩：開始剤のモル比が0.01~0.2又は0.3~2の範囲内に入り、金属塩：極性剤のモル比が0.001~0.1の範囲内に入るものである。

金属塩：開始剤のモル比が0.01~0.2のこの範囲は、特に、本発明の連続方法(2)によって、100,000g/mol以上の数平均分子量(Mn)と、15%以上、好ましくは20%以上の環状ビニル単位の質量含有率を有する線状エラストマーを得るのに適している。

この金属塩：開始剤のモル比が0.3~2、好ましくは0.3~0.6の範囲は、特に、本発明の連続方法(2)によって、30,000g/mol以上の数平均分子量(Mn)と、35%以上、好ましくは40%以上の環状ビニル単位の質量含有率を有する線状エラストマーを得るのに適している。

これらの低分子量線状エラストマー(30,000g/mol以下のMn)は、本発明の触媒系における少量の有機リチウム開始剤で得られても良く、これは、これらの低分子量エラストマーの製造コストを低減させる手助けをする。

一般的に、本発明方法によって得られるジエンエラストマー中のビニル単位の質量含有率は40%~65%である。

【0013】

本発明方法で使用できる不活性化水素溶媒の例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘキサン/メチルシクロヘキサンの市販品混合物、ヘプタン、メチルシクロヘキサン又はシクロヘキサンの様な脂肪族又は脂環式溶媒が挙げられる。

芳香族溶媒は使用できない。

本発明のジエンエラストマーは、好ましくは、共役ジエンから誘導される単位の質量画分を30%より多く含み、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、或いは、これらの共役ジエンモノマーの二種以上を一緒に重合する事によって、さもなければ、これらの共役ジエンモノマーの一種以上と、8~20個の炭素原子を有する一種以上のビニル芳香族化合物との重合によって得られるホモポリマー又はコポリマーであっても良い。

適当な共役ジエンモノマーは、特に、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン及び2,3-ジエチル-1,3-ブタジエンの様な2,3-ジ(1~5個の炭素原子のアルキル)-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、アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及び2,4-ヘキサジエ

10

20

30

40

50

ンである。

【0014】

適当な芳香族ビニル化合物は、例えば、スチレン、オルト - 、メタ - 及びパラ - メチルスチレン、市販の混合物「ビニルトルエン」、パラ - t - ブチルスチレン又はジビニルベンゼンである。スチレンが好適に使用される。

好ましくは、本発明方法においては、ブタジエン/イソプレン (BIR)、スチレン/ブタジエン (SBR)、スチレン/イソプレン (SIR) 又はブタジエン/スチレン/イソプレン (SBIR) のコポリマーを得る為には、共役ジエンモノマーとして1, 3 - ブタジエン及び/又はイソプレンが使用され、一方、ビニル芳香族モノマーとしてスチレンが使用される。

更に好ましくは、1, 3 - ブタジエンとスチレンは、少なくとも70質量%のブタジエンと多くても30質量%のスチレン、好ましくは、少なくとも90質量%のブタジエンと多くても10質量%のスチレンを有するSBRを得る為に共重合される。

本発明方法によって得られるジエンエラストマーは、順次に分岐されたもの (即ち、カップリングされたもの或いは星状化されたもの) であっても無くても良い。

特に適当な星状化剤は、同じ出願人の米国特許第6, 384, 164号明細書に記載されている様な、トリクロロメチルシラン、テトラクロロメチルシラン、ジフェニルカーボネート、或いは、更に好ましくは、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイトである。

【0015】

少なくとも一種の共役ジエンから同じ様にして得られ、且つ、本発明の前記線状エラストマーと分岐化 (即ち、カップリング又は星状化) 剤との反応によって得る事のできる本発明の分岐ジエンエラストマーは、15%以上の質量含有率で環状ビニル単位を含み、30, 000 ~ 350, 000 g/mol、好ましくは、150, 000 ~ 350, 000 g/molの数平均分子量を有する。

好ましくは、環状ビニル単位の前記質量含有率は20%以上である。

前述の本発明の特徴及びその他の特徴は、例示であって限定ではない本発明の実施態様の幾つかの実施例についての以下の記述を読む事によって良く理解されるであろう。

エラストマーの分子量及び多分散性指数を決めるのにSEC (サイズ排除クロマトグラフィ) が使用された。この方法によって、高分子は、多孔性固定相で充填されたカラム中で膨潤した時にそれらのそれぞれのサイズによって物理的に分離される。

前述の分離の為に、"WATERS"の名称でモデル "150C" として市販されているクロマトグラフが使用された。二つの"WATERS"カラムを一組として使用し、そのタイプは"STYRA GEL HT6E"である。

得られたエラストマーのガラス転移温度 (Tg) の測定にはDSC (示差走査熱量計) が使用された。

【0016】

更に、得られたエラストマーのマクロ構造特性を決めるのに炭素 - 13核磁気共鳴 (¹³C - NMR) が使用された。この特性化の詳細については以下に説明する。

¹³C - NMR分析は、"Bruker AM250"分光計を使用して行われた。炭素 - 13の公称振動数は62.9 MHzである。定量結果を確実にする為に、スペクトルは「核オーバーハウザー効果」(NOE)無しで記録される。スペクトル幅は240 ppmである。使用されるインパルス角度は90°インパルスで5 μsである。¹³Cの捕捉中でのスカラー¹H - ¹³C結合を排除する為に、低出力デカップリングとワイドプロトンバンドが使用される。順次繰返し時間は4秒である。シグナル/ノイズ比を増加させる為に蓄積されるトランジエントの数は8192である。スペクトルは77 ppmのCDCl₃バンドに対して較正される。

SBRとBRのNMRスペクトルの解釈は、多くの刊行物の文献の主題をなしており、例えば、次の様な文献がある。

(1) Q.-T. Pham, R. Petiaud, H. Waton, M.-F. Llauro-Darricades, Proton and Carb

10

20

30

40

50

on NMR Spectra of Polymers, Penton Press, London (1991)。

(2) Sato H., Ishikawa T., Takebayashi K., Tanaka Y., Macromolecules, 22, 1748-1753, (1989)。

(3) Harwood, H., J. Rubber Chem. Technology, 55, 769-806, (1982)。

(4) Kobayashi E., Furakawa J., Ochiai M., Tsujimoto T., European Polym. J., 19, 871-875, (1983)。

(5) Jiao S., Chen X., Hu L., Yan B., Chinese . Polym. Sci., 8, 17-24, (1990)。

(6) Quack G., Fetters L. J., Macromolecules, 11, No. 2, 369-373, (1978)。

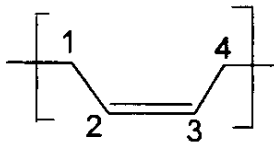
【 0 0 1 7 】

特に、ビニルシクロペンタンタイプの構造は、上記文献(6)において明らかにされ且つ与えられている。 10

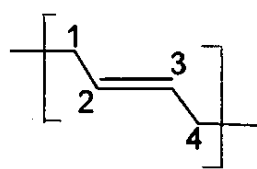
SBRとBRに対して明らかにされているマクロ構造は次の通りである。

【 0 0 1 8 】

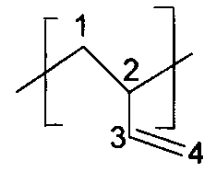
【化2】



ブタジエン1, 4-シス- (C)

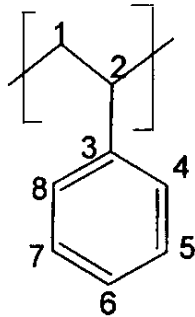


ブタジエン1, 4-トランス- (T)

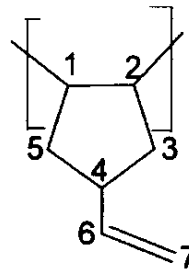


ブタジエン 1,2- (V)

20



スチレン- (S)



ビニルシクロペンタン- (VCP)

30

【 0 0 1 9 】

以下の表は、不飽和の炭素帯域におけるこれらの構造の様々な炭素原子に相当する化学シフトを纏めたものである。

【表1】

化学シフト	割当構造—観察された炭素番号
1 4 5 - 1 4 0 . 6	V - 3、VCP - 6
1 1 6 . 6 - 1 1 3 . 2	V - 4
1 2 6 . 5 - 1 2 4 . 9	S - 6
1 3 2 . 9 - 1 2 6 . 9	S - 4、S - 5、S - 7、S - 8、C - 2、 C - 3、T - 2、T - 3
1 4 5 - 1 4 0 . 6	V - 3、VCP - 6
1 4 7 . 1 - 1 4 5	S - 3
1 1 3 . 2 - 1 1 1	VCP - 7

40

【 0 0 2 0 】

ジエン部分におけるシス/トランス比は、当業者に知られた割当を基準としてスペクトルの脂肪族部分で決められる(上記文献(1) ~ (5)を参照)。

【実施例】

【 0 0 2 1 】

50

比較例 1 : 「対照」の高分子量線状 S B R (スチレン - ブタジエンコポリマー) の製造

重合は、0.8リットルの徹底的に攪拌された反応器で連続的に行われた。シクロヘキサン、ブタジエン、スチレン及びテトラメチルエチレンジアミン (T M E D A) は、この反応器に、それぞれ、100 : 12.2 : 2.1 : 0.057の質量で導入された (反応媒体中のテトラメチルエチレンジアミンの量は凡そ500ppmである)。モノマー100g当り200マイクロモルの n - ブチルリチウムがライン注入口を経て導入され、このライン注入口に存在する様々な構成成分によって導入されるプロトン性不純物が中和された。

モノマー100g当り700マイクロモルの n - ブチルリチウムが反応器の注入口から導入された。種々の流量は、反応器における平均滞留時間が40分である様に調整され、温度は80 に維持された。

T M E D A : n - ブチルリチウムのモル比は、ここでは、実質的に4.9であった。

反応器出口で採取されたサンプルで測定された転化率は98%であり、トルエン中で0.1g/dlで測定された固有粘度は2.05dl/gであった。反応器の出口で、得られたSBRは、0.2phrの2,2 - メチレン - ビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) と0.2phrのN - (1,3 - ジメチルブチル) - N - フェニル - p - フェレンジアミンで耐酸化処理された (phr : エラストマー100部当りの質量部)。

上述のSEC方法を使用して評価された得られたSBRの数平均分子量 (M n) は130,000g/molであった。多分散性指数は1.80であった。

【0022】

上述の¹³C - NMR方法を使用して決められた本発明のこのSBRのマクロ構造は、ブタジエン部分が53%のビニル単位の質量含有率と10%のビニルシクロペンタン単位の質量含有率を有するものであった。

オイルで伸展する前の本発明のこのSBRのTgは-30であった。

この比較例は、触媒系に脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩が存在しない場合、重合は (たとえ、3より大きい極性剤 : 開始剤のモル比で連続的に行われたとしても)、高分子量 (10,000g/molより大きい) の数平均分子量 (M n) を持つエラストマーに対して少なくとも15%の環状ビニル単位の質量含有率を増加させない事を示す。

実施例 2 : 本発明の高分子量線状 S B R の製造

このSBRは、上述の成分に加えて、ナトリウム : 活性リチウムの比を2としてナトリウム t - アミレート の溶液が反応器に導入された以外は、比較例 1と同じ条件下で連続的に製造された。

【0023】

T M E D A : n - ブチルリチウムのモル比は、ここでは実質的に4.9であった。

反応器出口で採取されたサンプルで測定された転化率は97%であり、トルエン中で0.1g/dlで測定された固有粘度は1.80dl/gであった。

得られた線状SBRは120,000g/molの数平均分子量 (M n) と2.47のI p 指数を有していた。

本発明のこのSBRのスチレン結合の質量含有率は15%であった。ブタジエン部分のビニル結合の質量含有率は53%であり、ビニルシクロペンタン単位の質量含有率は23%であった。

オイルで伸展する前の本発明のこのSBRのTgは-14であった。

この実施例は、触媒系に脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩を導入する事によって、重合が (3より大きい極性剤 : 開始剤のモル比で連続的に行われる)、10,000g/molより大きい分子量の線状エラストマーに対して20%よりも大きい環状ビニル単位の質量含有率を増加させる事を示す。

【0024】

10

20

30

40

50

比較例 3 : 「対照」の高分子量星状化 S B R の製造

この S B R は、14 リットルの徹底的に攪拌された反応器で連続的に製造された。

シクロヘキサン、ブタジエン、スチレン及びテトラメチルエチレンジアミン (T M E D A) は、この反応器に、それぞれ、100 : 13.6 : 0.7 : 0.17 の質量で導入された (反応媒体中のテトラメチルエチレンジアミンの量は凡そ 1500 ppm である) 。モノマー 100 g 当り 300 マイクロモルの n - ブチルリチウムがライン注入口を経て導入され、このライン注入口に存在する様々な構成成分によって導入されるプロトン性不純物が中和された。モノマー 100 g 当り 500 マイクロモルの n - ブチルリチウムが反応器の注入口から導入された。T M E D A : n - ブチルリチウムのモル比は凡そ 20.5 であった。

10

種々の流量は、反応器における平均滞留時間が 40 分である様に調整され、温度は 80 に維持された。

反応器出口で採取されたサンプルで測定された転化率は 84 % であり、トルエン中で 0.1 g / d l で測定された得られた線状 S B R の固有粘度は 2.21 d l / g であった。この線状 S B R の数平均分子量 (M n) は 135,000 g / m o l であった。

【 0 0 2 5 】

反応器の出口で、トリス (2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイトから成る星状化剤が導入され、次いで、この星状化された S B R が、0.2 p h r の 2,2 - メチレン - ビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) と 0.2 p h r 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で耐酸化剤処理された。

20

この星状化 S B R の数平均分子量 (M n) は 180,000 g / m o l であり、I p 指数は 1.85 であった。

この星状化 S B R は、5 % のスチレン結合の質量含有率を有していた。ブタジエン部分は、60 % のビニル単位の質量含有率と 9 % のビニルシクロペンタン単位の質量含有率を有するものであった。

オイルで伸展する前の本発明のこの S B R の T g は - 34 であった。

この比較例は、触媒系に脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩が存在しない場合、重合は (たとえ、3 より大きい極性剤 : 開始剤のモル比で連続的に行われたとしても) 、100,000 g / m o l より大きい数平均分子量 (M n) を持つ線状エラストマーに対して少なくとも 15 % の環状ビニル単位の質量含有率を増加させない事を示す。

30

【 0 0 2 6 】

比較例 3 a : 「対照」のビニルシクロペンタン単位を含まない高分子量星状化 S B R の製造

この S B R は、14 リットルの徹底的に攪拌された反応器で連続的に製造された。

トルエン、ブタジエン、スチレン、テトラヒドロフラン及びジメトキシエタンは、この反応器に、それぞれ、100 : 10.15 : 4.15 : 0.68 : 0.25 の質量で導入された。モノマー 100 g 当り 200 マイクロモルの n - ブチルリチウムがライン注入口を経て導入され、このライン注入口に存在する様々な構成成分によって導入されるプロトン性不純物が中和された。モノマー 100 g 当り 150 マイクロモルの n - ブチルリチウムが反応器の注入口から導入された。

40

極性剤 : n - ブチルリチウムのモル比は凡そ 569 であった。

種々の流量は、反応器における平均滞留時間が 40 分である様に調整され、温度は 60 に維持された。

【 0 0 2 7 】

反応器出口で採取されたサンプルで測定された転化率は 87 % であり、トルエン中で 0.1 g / d l で測定された得られた線状 S B R の固有粘度は 2.61 d l / g であった。反応器の出口で、プロピレングリコールカーボネートから成る星状化剤が導入され、次いで、この星状化された S B R が、0.2 p h r の 2,2 - メチレン - ビス (4 - メチル

50

- 6 - t - ブチルフェノール)と0.2 phr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で耐酸化剤処理された。

この星状化SBRの数平均分子量(Mn)は250,000g/molであり、Ip指数は1.89であった。

この「対照」星状化SBRは、25%のスチレン結合の質量含有率を有していた。ブタジエン部分は、58%のビニル単位の質量含有率を有し、ビニルシクロペンタン単位は検出されなかった。

オイルで伸展する前の本発明のこの「対照」SBRのTgは-24であった。

この比較例は、トルエンの様な芳香族重合溶媒は、得られた高分子量ジエンエラストマーにおいて環状ビニル単位を得るのには適当ではない事を明確に示す。

【0028】

実施例4：本発明の高分子量星状化SBRの製造

本発明のこのSBRは、上述の成分に加えて、ナトリウム：活性リチウムの比を0.04としてナトリウムt-アミレートの溶液が反応器に導入され、そして、モノマー100g当り660マイクロモルのn-ブチルリチウムが反応器の注入口から導入された以外は、比較例3と同じ条件下で連続的に製造された。ナトリウム：テトラメチルエチレンジアミンのモル比は0.002であった。反応器出口で採取されたサンプルで測定された転化率は90%であり、トルエン中で0.1g/dlで測定された得られた線状SBRの固有粘度は2.30dl/gであった。この線状SBRは150,000g/molの数平均分子量(Mn)を有していた。

TMEDA：n-ブチルリチウムのモル比は凡そ15.5であった。

このSBRは比較例3に述べられた様にして星状化された。

この星状化SBRは260,000g/molの数平均分子量(Mn)と2.56のIp指数を有していた。

本発明のこの星状化SBRのスチレン結合の質量含有率は6%であった。ブタジエン部分では、ビニル単位の質量含有率は57%であり、ビニルシクロペンタン単位の質量含有率は22%であった。

【0029】

オイルで伸展する前の本発明のこのSBRのTgは-25であった。

この実施例は、触媒系に脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩を導入する事によって、重合が(15より大きい極性剤：開始剤のモル比で連続的に行われる)、150,000g/molより大きい分子量の線状エラストマーに対して20%よりも大きい環状ビニル単位の質量含有率を増加させる事を示す。

【0030】

実施例5：本発明の高分子量星状化BRの製造

本発明のこのポリブタジエン(BR)は、シクロヘキサンが、反応器に100部当り14.3部導入され、スチレンは反応器に導入されず、モノマー100g当り600マイクロモルのn-ブチルリチウムが反応器の注入口から導入された以外は、実施例4と同じ条件下で連続的に製造された。

TMEDA：n-ブチルリチウムのモル比は凡そ17.1であった。

反応器出口で採取されたサンプルで測定された転化率は92%であり、トルエン中で0.1g/dlで測定された得られた線状BRの固有粘度は1.86dl/gであった。この線状BRの数平均分子量(Mn)は130,000g/molであった。

前述の様にして、星状化BRが同様の耐酸化剤処理に掛けられる前に星状化剤が反応器の出口で導入された。

この星状化BRは181,000g/molの数平均分子量(Mn)と2.89のIp指数を有していた。

この星状化BRは、56%のビニル結合の質量含有率と20%のビニルシクロペンタン

10

20

30

40

50

単位の質量含有率を有していた。

【 0 0 3 1 】

オイルで伸展する前の本発明のこのBRのTgは - 29 であった。

この実施例は、触媒系に脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩を導入する事によって、重合が(15より大きい極性剤：開始剤のモル比で連続的に行われる)、100,000g/molより大きい分子量の線状ポリブタジエンで20%よりも大きい環状ビニル単位の質量含有率を増加させる事を示す。

【 0 0 3 2 】

比較例6：本発明の高分子量星状化SBRの製造

10

ポリマーは、0.8リットルの徹底的に攪拌された反応器で連続的に製造された。

シクロヘキサン、ブタジエン、スチレン及びテトラメチルエチレンジアミンは、この反応器に、それぞれ、100：13.15：1.13：0.29の質量で導入された。モノマー100g当り200マイクロモルのn-ブチルリチウムがライン注入口を経て導入され、このライン注入口に存在する様々な構成成分によって導入されるプロトン性不純物が中和された。

TMEDA：n-ブチルリチウムのモル比は凡そ14.6であった。

種々の流量は、反応器における平均滞留時間が40分である様に調整され、温度は80に維持された。

反応器出口で採取されたサンプルで測定された転化率は92%であり、トルエン中で0.1g/dlで測定された得られた線状SBRの固有粘度は1.35dl/gであった。この線状SBRの数平均分子量(Mn)は75,000g/molであった。

20

反応器の出口で、メチルトリクロロシランから成る星状化剤が導入され(モノマー100g当り400マイクロモル)、次いで、この星状化SBRは、0.2phrの2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)と0.2phr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で耐酸化剤処理された。

この星状化SBRの数平均分子量(Mn)は120,000g/molであり、多分散性指数は1.89であった。星状化ポリマーの粘度は1.85dl/gであった。

【 0 0 3 3 】

30

この星状化SBRは、51%のビニル結合の質量含有率と18%のビニルシクロペンタン単位の質量含有率を有していた。

オイルで伸展する前の本発明のこのSBRのTgは - 28 であった。

この比較例は、重合(10より大きい極性剤：開始剤のモル比で連続的に行われる)後に、50,000~100,000g/molの数平均分子量(Mn)の線状エラストマーに対して15%よりも大きい環状ビニル単位の質量含有率を得る為に触媒系に脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩を導入する事の必要性が無い事を示す。

【 0 0 3 4 】

比較例7：本発明の低分子量線状SBRの製造

40

重合は、0.8リットルの徹底的に攪拌された反応器で連続的に行われた。

シクロヘキサン、ブタジエン、スチレン及びテトラメチルエチレンジアミンは、この反応器に、それぞれ、100：12.30：2：0.35の質量で導入された(反応媒体中のテトラメチルエチレンジアミンの量は凡そ3000ppmである)。モノマー100g当り200マイクロモルのn-ブチルリチウムがライン注入口を経て導入され、このライン注入口に存在する様々な構成成分によって導入されるプロトン性不純物が中和された。モノマー100g当り1500マイクロモルのn-ブチルリチウムが反応器の注入口から導入された。TMEDA：n-ブチルリチウムのモル比は凡そ14.1であった。

種々の流量は、反応器における平均滞留時間が40分である様に調整され、温度は80に維持された。

50

【 0 0 3 5 】

反応器出口で採取されたサンプルで測定された転化率は98%であり、トルエン中で0.1g/dlで測定された固有粘度は0.90dl/gであった。反応器の出口で、この得られたSBRは、上記比較例に記載の耐酸化剤処理に掛けられた。

このSBRの数平均分子量(Mn)は50,000g/molであった。

本発明のこの星状化SBRは、16%のビニル結合の質量含有率を有し、ブタジエン部分では、57%のビニル単位の質量含有率と17%のビニルシクロペンタン単位の質量含有率を有していた。

オイルで伸展する前の本発明のこのSBRのTgは-19であった。

この比較例は、又、重合(10より大きい極性剤：開始剤のモル比で連続的に行われる)後に、50,000g/molの数平均分子量(Mn)の線状エラストマーに対して15%よりも大きい環状ビニル単位の質量含有率を得る為に触媒系に脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩を導入する事の必要性が無い事を示す。

10

【 0 0 3 6 】

比較例8：本発明の低分子量線状SBRの製造

本発明のこのSBRは、上述の成分に加えて、ナトリウム：活性リチウムの比を0.4としてナトリウムt-アミレートの溶液が反応器に導入された以外は、実施例6と同じ条件下で連続的に製造された。ナトリウム：テトラメチルエチレンジアミンのモル比は0.05であった。反応器出口で採取されたサンプルで測定された転化率は99%であり、トルエン中で0.1g/dlで測定された得られたSBRの固有粘度は0.43dl/gであった。TMEDA：n-ブチルリチウムのモル比は凡そ14.1であった。

20

本発明のこの線状SBRは6,000g/molの数平均分子量(Mn)を有していた。

本発明のこのSBRにおいて、スチレン結合の質量含有率は16%であり、ブタジエン部分では、ビニル結合の質量含有率は43%であり、ビニルシクロペンタン単位の質量含有率は40%であった。

本発明のこのSBRのTgは-12であった。

この比較例は、触媒系に脂肪族又は脂環式アルコールのアルカリ金属塩を導入する事によって、重合が(10より大きい極性剤：開始剤のモル比で連続的に行われる)、30,000g/mol未満の分子量の線状エラストマーに対して(35%よりも大きい)環状ビニル単位の極めて高い質量含有率を増加させる事を示す。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(72)発明者 カビオッシュ ジャン - リュク

フランス エフ - 6 3 1 1 9 シャトーゲイ リュ デュ ポン - ド - レタン 1 0

(72)発明者 コワスー ローラン

フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン - フェラン リュ シャンプフリューリ 4 9

(72)発明者 ダジュー ニコール

フランス エフ - 6 3 1 2 2 セイラ アヴェニュー デュ ベルヴェデール 4 4 ボワセジュール

審査官 中島 玲奈

(56)参考文献 米国特許第 0 6 1 4 0 4 3 4 (U S , A)

特開平 0 9 - 1 3 2 6 0 9 (J P , A)

特開昭 6 4 - 0 0 1 7 0 5 (J P , A)

特開昭 5 9 - 0 9 6 1 1 2 (J P , A)

特開昭 6 0 - 0 7 1 6 1 6 (J P , A)

特開昭 6 0 - 2 0 6 8 0 4 (J P , A)

米国特許第 0 3 9 6 6 6 9 1 (U S , A)

特開昭 5 5 - 1 1 0 1 0 6 (J P , A)

特開昭 5 7 - 1 1 7 5 0 8 (J P , A)

特開平 0 6 - 2 3 9 9 0 9 (J P , A)

米国特許第 0 3 8 0 1 5 5 4 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 6/02 - 246/00

C08F 2/38

C08F 4/48