

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4617640号
(P4617640)

(45) 発行日 平成23年1月26日(2011.1.26)

(24) 登録日 平成22年11月5日(2010.11.5)

(51) Int.Cl.

C08F 8/46 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01)

F 1

C08F 8/46
C08L 23/26

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-174681 (P2003-174681)
 (22) 出願日 平成15年6月19日 (2003.6.19)
 (65) 公開番号 特開2004-91766 (P2004-91766A)
 (43) 公開日 平成16年3月25日 (2004.3.25)
 審査請求日 平成18年4月7日 (2006.4.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-201506 (P2002-201506)
 (32) 優先日 平成14年7月10日 (2002.7.10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006714
 横浜ゴム株式会社
 東京都港区新橋5丁目36番11号
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100105706
 弁理士 竹内 浩二
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】無水マレイン化ブチルゴムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 受酸剤並びに (ii) 6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、p,p'-ジオクチルジフェニルアミン、p,p'-ジクミルジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、p-(p-トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンから選ばれる单官能性ヒンダードアミンの存在下に、ハロゲン化ブチルゴムを無水マレイン酸と反応させることを特徴とする無水マレイン化ブチルゴムの製造方法。

【請求項2】

前記受酸剤が酸化マグネシウムである請求項1に記載の無水マレイン化ブチルゴムの製造方法。 10

【請求項3】

前記受酸剤の量がハロゲン化ブチルゴム100重量部当り0.05~1.0重量部である請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記单官能性ヒンダードアミンの量がハロゲン化ブチルゴム100重量部当り0.01~5重量部である請求項1~3のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、物性を維持したまま加工性が改良された変性ブチルゴムを製造する原料として使用することができる無水マレイン化ブチルゴムの製造方法と無水マレイン化ブチルゴムの利用に関する。

【0002】

【従来の技術】

ハロゲン化ブチルゴムは脱ハロゲン化水素することにより、共役ジエン構造が形成される。この共役ジエン構造は無水マレイン酸と反応して無水マレイン化させることができる。この無水マレイン化ブチルゴムにアミンや水酸基を含む化合物を反応させることもできる。これらの一連の技術は、特許文献1（共役ジエンブチルゴムの製法）、特許文献2（共役ジエンブチルの無溶媒製造方法）、特許文献3（共役ジエンブチルの調製法）及び特許文献4（変性ブチルゴム組成物）などにより、既に公知である。しかしながら、その変性ブチルゴムの加工性を考慮した変性技術は知られていない。

10

【0003】

【特許文献1】

特開昭48-90385号公報

【特許文献2】

特開昭53-42289号公報

【特許文献3】

特開昭59-84901号公報

【特許文献4】

特開平3-131643号公報

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明では、変性ブチルゴムの加工性が、他の物性を損なうこと無く、改善されるような原料無水マレイン化ブチルゴムの製造方法、それからの変性ブチルゴム及びそれを含むゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、(i)受酸剤並びに(ii)6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、p,p'-ジオクチルジフェニルアミン、p,p'-ジクミルジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、p-(p-トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンから選ばれる单官能性ヒンダードアミンの存在下に、ハロゲン化ブチルゴムを無水マレイン酸と反応させることを含む無水マレイン化ブチルゴムの製造方法が提供される。

30

【0007】

【発明の実施の形態】

ハロゲン化ブチルゴムは、そのハロゲン化部位が脱ハロゲン化水素されることにより共役ジエン構造を形成する。その共役ジエンに無水マレイン酸を反応させることにより無水マレイン化ブチルゴムへ誘導し、これに更にアミンや水酸基などを有する化合物を反応させることができる。これらの共役ジエンの形成及び無水マレイン化の一連の反応は、脱ハロゲン化剤の添加もしくは高温での反応を必要とする。脱ハロゲン化剤を添加した場合においても、高温で反応させる方が共役ジエンを形成し易い。

40

【0008】

しかしながら、ハロゲン化ブチルゴムを高温で反応させると分子量の低下が起こり、十分に脱ハロゲン化水素が進行しないと、残存したハロゲン化部位が最終過程で添加する変性剤（例えば、アミン、アルコール、チオールなど）と反応してしまい、後の変性ブチルゴムの物性並びに加工性が悪化してしまう。また、老化防止剤の添加は、分子量低下の抑制に効果的であるが、老化防止剤がハロゲン化部位と反応し加工性を悪化させてしまう場合もある。

【0009】

50

本発明者らは、前記共役ジエンの形成及びマレイン化の一連の反応過程において、(i)受酸剤及び(ii)立体障害が大きくかつ単官能性である老化防止剤である単官能性ヒンダードアミンを添加することにより、最終的に得られる変性ブチルゴムの加工性が、その物性を損なうことなく改善されることを見出した。

【0010】

本発明に係る製造法によれば、ハロゲン化ブチルゴムの共役ジエン形成及びその無水マレイン化の一連の反応過程において、受酸剤並びに単官能性ヒンダードアミンを添加することによって、物性及び加工性の優れた変性ブチルゴムを最終的に得ることができる。

【0011】

本発明の反応過程で使用される受酸剤としては、ハロゲン化水素を受容できる酸受容体であれば特に限定されないが、例えば金属石けん、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩などを挙げることができ、その中でも酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどが用いられる。そのうち、酸化マグネシウムの使用が特に好ましい。

10

【0012】

前記受酸剤の添加量には特に制限はないが、その添加量は、好ましくはハロゲン化ブチルゴム100重量部に対して0.05~1.0重量部、更に好ましくは0.1~5重量部である。この添加量が少な過ぎると、脱ハロゲン化が十分に促進されずにハロゲン化部位が残存して、所望の加工性が得られにくくなるおそれがあり、逆に、この添加量が多過ぎると、反応剤である無水マレイン酸の反応系中の濃度が低下して所望の反応率が得られにくくなり、所望の物性が得られないおそれがある。

20

【0013】

また、単官能性ヒンダードアミンとしては、特に限定されないが、具体的には6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、*p,p'*-ジオクチルジフェニルアミン、*p,p'*-ジクミルジフェニルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、*p*-(*p*-トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルを含むアルキル化ジフェニルアミンから選ばれる。

【0014】

前記単官能性ヒンダードアミンの添加量には特に制限はないが、それらの添加量は、好ましくはハロゲン化ブチルゴム100重量部に対して0.01~5重量部、更に好ましくは0.1~2重量部である。この添加量が少な過ぎると、分子量の低下が起こるおそれがあり、逆に多過ぎると、無水マレイン酸の付加反応が阻害されて反応率が低下するおそれがある。

30

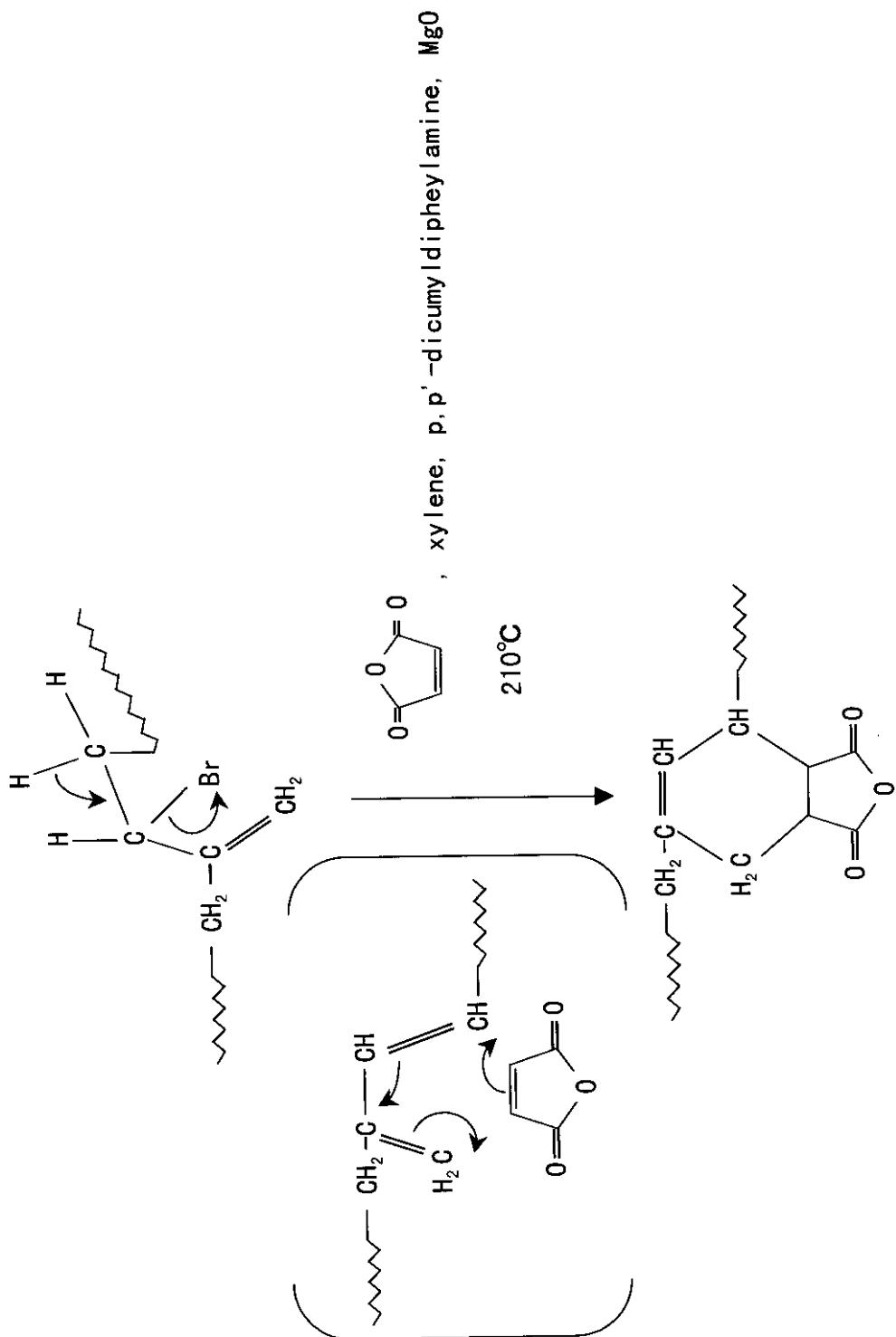
【0015】

本発明における無水マレイン化ゴムの反応機構を概略すれば以下のとおりである。

【0016】

【化1】

10



20

30

40

【0017】

本発明による変性ブチルゴムは、上で得た無水マレイン化ゴムに含窒素複素環含有化合物を従来法、例えば無水マレイン化ブチルゴムを含窒素複素環含有化合物と固体混合反応又は溶液混合反応で反応させることによって容易に得ることができる。その際に用いられる前記含窒素複素環含有化合物は、ピロレニン、ピロリドン、オキシインドール（2-オキシインドール）、インドキシリ（3-オキシインドール）、ジオキシインドール、イサチン、インドリル、フタルイミジン、-イソインジゴ、モノポルフィリン、ジポルフィリ

50

ン、トリポルフィリン、アザポルフィリン、フタロシアニン、ヘモグロビン、ウロポルフィリン、クロロフィル、フィロエリトリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン、イミダゾロン、イミダゾリドン、ヒダントイン、ピラゾリン、ピラゾロン、ピラゾリドン、インダゾール、ピリドインドール、プリン、シンノリン、ピロール、ピロリン、インドール、インドリン、オキシルインドール、カルバゾール、フェノチアジン、インドレニン、イソインドール、オキサゾール類、チアゾール類、イソオキサゾール類、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、フェナントロリン、オキサジン、ベンゾオキサジン、フタラジン、ブテリジン、ピラジン、フェナジン、テトラジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、アントラニル、ベンゾチアゾール、ベンゾフラサン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、アントラゾリン、ナフチリジン、チアジン、ピリダジン、ピリミジン、キナゾリン、キノキサリン、トリアジン、ヒスチジン、トリアゾリジン、メラミン、アデニン、グアニン、チミン、シトシンなどの含窒素複素環を有し、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよく、更に酸無水物基と反応し得る官能基、例えばアミノ基、水酸基、チオールなどを有する化合物であれば特に限定されない。具体的には、ジピリジルアミン、1,2-ジメチルイミダゾール、2-ベンズイミダゾールウレア、ピロール-2-カルボン酸、3-メチルピラゾール、4(または2)-ヒドロキシメチルピリジン、2(または4)-(2-ヒドロキシエチル)-ピリジン、2(または4)-(2-アミノエチル)-ピリジン、2(または4)-アミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、2-アミノ-6-ヒドロキシピリジン、6-アザチミン、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-アミノメチル-1,2,4-トリアゾール、3-メチルアミノ-1,2,4-トリアゾール、3-メチロール-1,2,4-トリアゾール、3-ヒドロキシ-1,2,4-トリアゾール、2-ヒドロキシトリアジン、2-アミノトリアジン、2-ヒドロキシ-5-メチルトリアジン、2-アミノ-5-メチルトリアジン、2-ヒドロキシピリミジン、2-アミノピリミジン、2-アミノピラジン、2-ヒドロキシピラジン、6-アミノブリン、6-ヒドロキシブリン、2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール、2-アミノ-5-エチル-1,3,4-チアジアゾールなどが挙げられる。

【0018】

前記含窒素複素環含有化合物の量には特に限定はないが、無水マレイン化ブチルゴム10重量部当たり、好ましくは0.1~5.0重量部、更に好ましくは0.1~3.0重量部である。

【0019】

また、本発明では、前記変性ブチルゴムを各種適宜な配合剤と混練して、これをタイヤ用他、例えば、ベルト、ホース、防振ゴム、ローラー、シート、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防舷材、各種医療、理化学用品、土木建築用品、海洋、自動車、鉄道、O A、航空機、包装用ゴム製品など種々の用途に供しうるようなゴム組成物とすれば、変性ブチルゴムの本来の物性を損なうことなく加工性が優れることから、極めて有用である。

【0020】

本発明に従ったゴム組成物は、前記変性ブチルゴムに加えて、一般的なゴム、例えば天然ゴム(NR)、ポリイソブレンゴム(IR)、各種スチレンブタジエン共重合体ゴム(SBR)、各種ポリブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリルブタジエン共重合体ゴム(NBR)、ポリイソブチレンゴム、ポリブテン、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、臭素化イソブチレン-p-メチルスチレン共重合体、スチレンイソブレンブタジエン共重合体、クロロブレンゴム、エチレンプロピレンジエン三元共重合体(EPDM)、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレンブテン三元共重合体、アクリルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、エピクロロヒドリンゴム、各種ポリメタクリレート、各種ポリエチレン、各種ポリプロピレン、各種ポリスチレン、各種ポリ(芳香族ビニル)、各種ポリ(ビニルエーテル)、各種ポリエステル、各種ポリアミド、セルロース、デンプン、各種ポリメタン、各種ポリ尿素、各種ポリアミン、各種汎用添加剤、例えば充填剤(カーボンプラ

10

20

30

40

50

ック、シリカ)、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、オイル、老化防止剤などを含むことができる。本発明のゴム組成物中の変性ブチルゴムの配合量には特に限定はないが、好ましい配合量は全ゴム中の0.5~100重量%、更に好ましくは10~100重量%である。

【0021】

【実施例】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に説明するが、本発明の技術的範囲をこの実施例によって限定するものではないことは言うまでもない。

【0022】

実施例1

10

表Iに示したように、臭素化ブチルゴム120.0g(100重量部)(2.08モル:ブチルユニット)、無水マレイン酸12.0g(10重量部)(0.123モル)、キシレン13.0g(11重量部)(0.123モル)、酸化マグネシウム1.43g(1.2重量部)(0.0354モル)及びp,p'-ジクミルジフェニルアミン1.2g(1.0重量部)を、90℃の温度に設定した密閉型ミキサーに入れ、20分間混合した。得られた混合物を、更に210℃に温度設定した密閉型ミキサー内で40分間混練した。得られたポリマーの一部をトルエンに溶解し、再沈殿操作によりポリマーを単離精製した。精製品を用いてIR分析及び¹H-NMR分析を行なうことにより、ポリマーへの酸無水物基の導入が確認され、その導入率は2.1モル%であった。

【0023】

20

実施例2

実施例1により得た無水マレイン化ブチルゴム120.0g(100重量部)(0.0413モル:酸無水物基含有量)と3-アミノ-1,2,4-トリアゾール3.47g(2.9重量部)(0.0413モル)を、120℃に温度設定した密閉型ミキサー内で40分間混練した。その一部をIR分析することにより、アミノトリアゾールの導入(導入率1.9モル%)を確認した。

【0024】

比較例1

臭素化ブチルゴム120.0g(100重量部)(2.08モル:ブチルユニット)、無水マレイン酸12.0g(10重量部)(0.123モル)、キシレン13.0g(11重量部)(0.123モル)及びN-フェニル-N'-1,3-ジメチル-p-フェニレンジアミン1.2g(1.0重量部)を、90℃の温度に設定した密閉型ミキサーに入れ、20分間混合した。得られた混合物を、更に210℃に温度設定した密閉型ミキサー内で40分間混練した。得られたポリマーの一部をトルエンに溶解し、再沈殿操作によりポリマーを単離精製した。精製品を用いてIR分析及び¹H-NMR分析を行なうことにより、ポリマーへの酸無水物基の導入が確認され、その導入率は2.0モル%であった。

30

【0025】

比較例2

40

比較例1により得た無水マレイン化ブチルゴム120.0g(100重量部)(0.0398モル:酸無水物基含有量)と3-アミノ-1,2,4-トリアゾール3.35g(2.8重量部)(0.0398モル)を、120℃に温度設定した密閉型ミキサー内で40分間混練した。その一部をIR分析することにより、アミノトリアゾールの導入(導入率1.8モル%)を確認した。

【0026】

比較例3

40

臭素化ブチルゴム120.0g(100重量部)(2.08モル:ブチルユニット)、無水マレイン酸12.0g(10重量部)(0.123モル)、キシレン13.0g(11重量部)(0.123モル)及び酸化マグネシウム1.43g(1.2重量部)(0.0354モル)を、90℃の温度に設定した密閉型ミキサーに入れ、20分間混合した。得られた混合物を、更に210℃に温度設定した密閉型ミキサー内で40分間混練した。得られたボ

50

リマーの一部をトルエンに溶解し、再沈殿操作によりポリマーを単離精製した。精製品を用いてIR分析及び¹H-NMR分析を行なうことにより、ポリマーへの酸無水物基の導入が確認され、その導入率は1.9モル%であった。

【0027】

比較例4

比較例3により得た無水マレイン化ブチルゴム111.7g(100重量部)(0.0352モル：酸無水物基含有量)と3-アミノ-1,2,4-トリアゾール2.96g(2.7重量部)(0.0352モル)を、120℃に温度設定した密閉型ミキサー中で40分間混練した。その一部をIR分析することにより、アミントリアゾールの導入(導入率1.7モル%)を確認した。

10

【0028】

比較例5

臭素化ブチルゴム120.0g(100重量部)(2.08モル：ブチルユニット)、無水マレイン酸12.0g(10重量部)(0.123モル)、キシレン13.0g(11重量部)(0.123モル)、酸化マグネシウム1.43g(1.2重量部)(0.0354モル)及びN-フェニル-N'-1,3-ジメチル-p-フェニレンジアミン1.2g(1.0重量部)を、90℃の温度に設定した密閉型ミキサーに入れ、20分間混合した。得られた混合物を、更に210℃に温度設定した密閉型ミキサー中で40分間混練した。得られたポリマーの一部をトルエンに溶解し、再沈殿操作によりポリマーを単離精製した。精製品を用いてIR分析及び¹H-NMR分析を行なうことにより、ポリマーへの酸無水物基の導入が確認され、その導入率は2.2モル%であった。

20

【0029】

比較例6

比較例5により得た無水マレイン化ブチルゴム126.3g(100重量部)(0.0486モル：酸無水物基含有量)と3-アミノ-1,2,4-トリアゾール4.08g(3.3重量部)(0.0486モル)を、120℃に温度設定した密閉型ミキサー中で40分間混練した。その一部をIR分析することにより、アミントリアゾールの導入(導入率：2.0モル%)を確認した。

【0030】

実施例3

30

実施例1及び比較例1,3,5により得られた無水マレイン化ブチルゴムにおいて、反応過程における受酸剤と老化防止剤の有無及び種類による生成物の粘度(分子量)の変化についてキャピラリーレオメーターで調べた結果を以下の表1に示す。

【0031】

【表1】

表 I

	実施例 1	比較例 1	比較例 3	比較例 5
<u>反応成分（重量部）</u>				
臭素化ブチルゴム ^{*1}	100	100	100	100
無水マレイン酸 ^{*2}	10	10	10	10
キシレン ^{*3}	11	11	11	11
MgO ^{*4}	1.2	—	1.2	1.2
6C ^{*5}	—	1	—	1
DCDP ^{*6}	1	—	—	—
無水マレイン酸の導入率（モル%）	2.1	2.0	1.9	2.2
粘度（分子量）	変化なし	変化なし	低下	変化なし

(註)

* 1 : Bayer Bromobutyl X2 (バイエル製)

* 2 : (三菱化学製)

* 3 : (関東化学製)

* 4 : キヨーマグ 150 (協和化学工業製)

* 5 : サントフレックス 13 (N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン) (フレキシス製)

* 6 : p、p'-ジクミルジフェニルアミン (東京化成製)

【0032】

実施例 4

実施例 2 及び比較例 2, 4, 6 により得られた変性ブチルゴムにカーボンブラックを 30 重量部配合、混練したゴム組成物について、その引張特性及び加工性をキャピラリーレオメーターにより測定、目視した結果を以下の表 II に示す。

【0033】

【表 2】

10

20

30

表2

		実施例 2	比較例 2	比較例 4	比較例 6
<u>配合成分（重量部）</u>					
無水マレイン化ブチルゴム		1 0 0 ^{±1}	1 0 0 ^{±2}	1 0 0 ^{±3}	1 0 0 ^{±4}
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール ^{±5}		3. 0	2. 8	2. 7	3. 3
カーボンブラック ^{±6}		3 0	3 0	3 0	3 0
<u>引張特性</u>	M 1 0 0 (M Pa)	0. 9	0. 8	0. 6	0. 7
	M 3 0 0 (M Pa)	1. 6	1. 4	1. 2	1. 2
	T _B (M Pa)	8. 0	9. 7	6. 0	6. 8
	E _B (%)	1 5 0 0	1 2 4 3	1 4 7 1	1 2 3 6
<u>キャピラリーレオメーター</u>	ストランド	最良	不良	良	不良
温度：210°C	粘度（ボイズ） (シェア率：1 2 1 6 sec ⁻¹)	3 3 9 8	6 1 9 3	2 6 2 6	5 2 8 6

(註)

* 1 : 実施例 1 の合成品

* 2 : 比較例 1 の合成品

* 3 : 比較例 3 の合成品

* 4 : 比較例 5 の合成品

* 5 : (日本カーバイト製)

* 6 : ダイアブラック G (三菱化学製)

10

20

【0034】

【発明の効果】

以上の結果によれば、本発明の製造方法によって得られる無水マレイン化ブチルゴムおよびその変性物は、反応、混練時における分子量の低下が抑制されて物性が維持され、かつ加工性が優れていることが判る。よって、本発明のゴム組成物は、各種用途において変性マレイン化ブチルゴムの本来の物性を遺憾なく発揮させ、また容易に加工することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 芦浦 誠
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内

審査官 宮本 純

(56)参考文献 特開2002-080529(JP,A)
特開平03-131643(JP,A)
特開2000-273103(JP,A)
特開昭55-133403(JP,A)
特開昭59-230002(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 8/00- 8/50
C08C 19/00- 19/44