

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3769294号

(P3769294)

(45) 発行日 平成18年4月19日(2006.4.19)

(24) 登録日 平成18年2月10日(2006.2.10)

(51) Int. Cl. F I
CO8C 19/22 (2006.01) CO8C 19/22
CO8C 19/20 (2006.01) CO8C 19/20

請求項の数 18 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平7-505745	(73) 特許権者	日本ゼオン株式会社
(86) (22) 出願日	平成6年8月1日(1994.8.1)		東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(86) 国際出願番号	PCT/JP1994/001258	(74) 代理人	弁理士 内田 幸男
(87) 国際公開番号	W01995/004090	(72) 発明者	深堀 隆彦
(87) 国際公開日	平成7年2月9日(1995.2.9)		神奈川県横浜市磯子区磯子2丁目15番3号 日本ゼオン磯子寮
審査請求日	平成13年7月27日(2001.7.27)	(72) 発明者	稲村 清之
(31) 優先権主張番号	特願平5-208525		神奈川県横浜市磯子区磯子2丁目15番3号 日本ゼオン磯子寮
(32) 優先日	平成5年7月30日(1993.7.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願平5-269617		
(32) 優先日	平成5年9月30日(1993.9.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	吉宗 亜弓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性共役ジエン系重合体およびその製造方法ならびにその組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ランタン系列希土類金属を含有する化合物を触媒として用い、有機溶媒中で重合して得られる共役ジエン系重合体を、N-置換アミノケトン、N-置換アミノチオケトン、N-置換アミノアルデヒド、N-置換アミノチオアルデヒド及び分子中に - C(=M) - N < 結合(式中、Mは酸素原子または硫黄原子を示す。)を有する化合物から選択される少なくとも1種の変性化合物と反応させて得られる変性共役ジエン系重合体であって、モノマーで且つ $M_w / M_n = 1.3 \sim 5$ の範囲の分子量分布を示し、重量平均分子量(Mw)が100,000 ~ 1,000,000であり、且つ末端変性率が50%以上である変性共役ジエン系重合体。

【請求項2】

ランタン系列希土類金属を含有する化合物がランタン系列希土類金属塩化合物である請求の範囲第1項記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項3】

ランタン系列希土類金属塩化合物が有機酸塩である請求の範囲第2項記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項4】

有機酸塩がカルボン酸塩である請求の範囲第3項記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項5】

カルボン酸が炭素数5以上のカルボン酸である請求の範囲第4項記載の共役ジエン系重合

体。

【請求項 6】

変性化合物が N - 置換アミノケトン類および N - 置換ラクタム類から選択される少なくとも 1 種の化合物である請求の範囲第 1 項ないし第 5 項のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 7】

共役ジエン系重合体がポリブタジエンである請求の範囲第 1 項ないし第 6 項のいずれかに記載の共役ジエン系重合体。

【請求項 8】

(1) ランタン系列希土類金属を含有する化合物と水素化有機アルミニウムとを反応させ、次いでルイス塩基とを反応させて得られる反応生成物 (i) とハロゲン含有化合物 (ii) とからなる触媒を用いて共役ジエン系単量体を重合し、(2) 得られるリビング重合体を、N - 置換アミノケトン、N - 置換アミノチオケトン、N - 置換アミノアルデヒド、N - 置換アミノチオアルデヒド及び分子中に - C (= M) - N < 結合 (式中、M は酸素原子または硫黄原子を示す。) を有する化合物から選択される少なくとも 1 種の変性化合物と反応させることを特徴とする、モノモダルで且つ $M_w / M_n = 1.3 \sim 5$ の範囲の分子量分布を示し、重量平均分子量 (M_w) が $100,000 \sim 1,000,000$ であり、且つ末端変性率が 50 % 以上である変性共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項 9】

(1) ランタン系列希土類金属を含有する化合物、水素化有機アルミニウム、ルイス塩基およびハロゲン含有化合物をその順に反応させ、且つ、ハロゲン含有化合物を反応させる前に共役ジエン系単量体の一部を反応させることによって得られる触媒を用いて共役ジエン系単量体を重合し、(2) 得られるリビング重合体を、N - 置換アミノケトン、N - 置換アミノチオケトン、N - 置換アミノアルデヒド、N - 置換アミノチオアルデヒド及び分子中に - C (= M) - N < 結合 (式中、M は酸素原子または硫黄原子を示す。) を有する化合物から選択される少なくとも 1 種の変性化合物と反応させることを特徴とする、モノモダルで且つ $M_w / M_n = 1.3 \sim 5$ の範囲の分子量分布を示し、重量平均分子量 (M_w) が $100,000 \sim 1,000,000$ であり、且つ末端変性率が 50 % 以上である変性共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項 10】

ランタン系列希土類金属を含有する化合物がランタン系列希土類金属塩化合物である請求の範囲第 8 項または第 9 項記載の製造方法。

【請求項 11】

ランタン系列希土類金属塩化合物が有機酸塩である請求の範囲第 10 項記載の製造方法。

【請求項 12】

有機酸塩がカルボン酸塩である請求の範囲第 11 項記載の製造方法。

【請求項 13】

カルボン酸が炭素数 5 以上のカルボン酸である請求の範囲第 12 項記載の製造方法。

【請求項 14】

ランタン系列希土類金属を含有する化合物に加えて遊離のカルボン酸を併用する請求の範囲第 8 項ないし第 13 項のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 15】

変性化合物が N - 置換アミノケトン類および N - 置換ラクタム類から選択される少なくとも 1 種の化合物である請求の範囲第 8 項ないし第 14 項のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 16】

共役ジエン系重合体がポリブタジエンである請求の範囲第 8 項ないし第 15 項のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 17】

請求の範囲第 1 項ないし第 7 項のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体を少なくとも 20 重量%含有するゴム組成物。

【請求項18】

該変性共役ジエン系重合体20重量%以上と、天然ゴム、合成イソプレングム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、シス-1,4-ポリブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、クロロプレングムおよびハロゲン化ブチルゴムの中から選ばれた少なくとも1種のゴム80重量%以下とからなる請求の範囲第17項記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、ランタン系希土類金属を含有する化合物を触媒として重合して得られる共役ジエン系重合体を特定化合物で高率に変性させた変性共役ジエン系重合体およびその製造方法、並びにその変性共役ジエン系重合体を含有するゴム組成物に関する。

10

背景技術

ランタン系希土類金属を含む触媒を用い重合して得られるハイシスポリブタジエンは、一般に分岐構造の少ない直鎖重合体であるから、従来のCo、NiまたはTiを主成分とする触媒を用い重合して得られるハイシスポリブタジエンに比べて耐摩耗性や耐疲労性などに優る特徴を持っている。しかしながら、近年強まっている低燃費への要求から車輪タイヤには高いレベルの耐摩耗性、反撥弾性値が要求され、それらの改善が望まれている。ランタン系希土類金属の化合物を含む触媒としては、例えば、ネオジウムなどのランタン系希土類金属のカルボン酸塩とアセチルアセトンなどのルイス塩基との反応生成物/ジエチルアルミニウムクロライドなどのハロゲン化有機アルミニウム化合物/トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウムとからなる触媒(特公平1-16244号公報)、このような触媒にさらにジイソブチルアルミニウムハライドなどの水素化有機アルミニウム化合物を加えた触媒(特公平1-55287号公報)などが提案されている。しかしながら、これらのランタン系希土類金属の化合物を用いた場合には、加工性、引張特性、反撥弾性などを同時に充分満足できるゴムはまだ得られていない。特にこれらの特性の中でも反撥弾性および引張特性の改善が望まれている。

20

ところで、有機リチウムなどのアルカリ金属触媒を用いた重合では、生成した活性末端を有するリビング重合体を、四塩化スズや四塩化ケイ素などの多官能化合物でカップリングすることによって、コールドフロー性や反撥弾性を改良したり、特定の極性化合物で末端変性することによって反撥弾性などの加硫物性を向上せしめることが知られている。特定の極性化合物としては、例えば、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(以下、EABと記す。)などの芳香族ケトン化合物(特開昭58-162604号公報)、また、N,N,N',N'-テトラメチルチオ尿素、N-メチル-β-カプロラクタムなどの-C(=M)-N<結合(式中、Mは酸素原子または硫黄原子を示す。)を有する鎖状あるいは環状化合物(特開昭60-137913号公報)などの化合物が報告されている。ランタン系希土類金属の化合物を含む触媒を用いた重合においても、リビング重合体が生成することは知られており、得られたリビング重合体の末端を変性することが検討されている。しかしながら、多官能化合物によるカップリング変性では耐摩耗性の向上が十分でなく、また末端変性による報告は僅かにしかない。例えば、カップリング反応としては、テトラハロメタン(特開昭60-40109号公報)、ハロゲン化アルキルスズあるいはゲルマニウム化合物(特開昭63-178102号公報)、カルボン酸化合物(特開平5-59103号公報)、エステル化合物(特開平5-51406号公報)などの多くのカップリング剤の例が開示されている。それに対して、末端変性としては、2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジンや安息香酸クロリドのような活性ハライド化合物(特開昭63-305101号公報)、ケテン、イソシアナート、カルボジイミド、エチレンイミン、エポキシ、チランなどの活性化合物(特開昭63-297403号公報)などの末端変性剤の使用が報告されるのみで、アルカリ金属化合物などを開始剤としたリビング重合体に有用とされる上記末端変性剤は、特開平4-142308号公報、特開平4-154819号公報、特開平5-51405号公報および特開平5-163310号公報に記載される引用例(特開昭62-149708号公報、特開昭62-15610

30

40

50

4号公報、特開昭62-161844号公報、特開昭63-3041号公報、特開昭62-22852号)中に記載されるがそれらの具体的且つ詳細な実施例の開示はない。

発明の開示

本発明者らは、上記事情に鑑み、ネオジウム金属触媒を用いたリビング重合体をEABのようなアミノベンゾフェノン化合物で変性すべく鋭意検討を重ねた結果、(1)従来知られる触媒では、生成するリビング重合体の活性が弱く、これら特定の化合物とでは殆ど反応できず、末端変性率もせいぜい数十%であること、(2)、触媒成分と特定の順序で反応させて触媒を調製することによって、十分に高い変性率の共役ジエン系重合体を得られること、そして(3)得られる高変性共役ジエン系重合体に十分に高い反撥弾性および耐摩耗性が付与されること、(4)さらに強度特性、低温特性、押出し加工性なども十分に改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

かくして本発明によれば、(1)ランタン系希土類金属を含有する化合物を触媒として用い有機溶媒中で重合して得られる共役ジエン系重合体を、N-置換アミノケトン、N-置換アミノチオケトン、N-置換アミノアルデヒド、N-置換アミノチオアルデヒド及び分子中に-C(=M)-N<結合(式中、Mは酸素原子または硫黄原子を示す。)を有する化合物から選択される少なくとも1種の化合物と反応させて得られる変性共役ジエン系重合体であって、モノモーダルで且つ $M_w/M_n = 1.3 \sim 5$ の範囲の分子量分布を示し、重量平均分子量(M_w)が100,000~1,000,000であり、且つ末端変性率が50%以上である変性共役ジエン系重合体を提供される。

さらに本発明によれば、ランタン系希土類金属を含有する化合物と水素化有機アルミニウムとを反応させ、次いでルイス塩基を反応させて得られる反応生成物(i)とハロゲン含有化合物(ii)とからなる触媒を用いて共役ジエン系単量体を重合し、(2)得られるリビング重合体を、N-置換アミノケトン、N-置換アミノチオケトン、N-置換アミノアルデヒド、N-置換アミノチオアルデヒド及び分子中に-C(=M)-N<結合(式中、Mは酸素原子または硫黄原子を示す。)を有する化合物から選択される少なくとも1種の化合物と反応させることを特徴とする、モノモーダルで且つ $M_w/M_n = 1.3 \sim 5$ の範囲の分子量分布を示し、重量平均分子量が100,000~1,000,000であり、且つ末端変性率が50%以上である変性共役ジエン系重合体の製造方法(以下、「第1の製造方法」ということがある)が提供される。

20

さらに本発明によれば、(1)ランタン系希土類金属を含有する化合物、水素化有機アルミニウム、ルイス塩基およびハロゲン含有化合物をその順に反応させ、且つハロゲン含有化合物を反応させる前に共役ジエン系単量体の一部を反応させることによって調製した触媒を用いて共役ジエン系単量体を重合し、(2)得られるリビング重合体を、N-置換アミノケトン、N-置換アミノチオケトン、N-置換アミノアルデヒド、N-置換アミノチオアルデヒド及び分子中に-C(=M)-N<結合(式中、Mは酸素原子または硫黄原子を示す。)を有する化合物から選択される少なくとも1種の化合物と反応させることを特徴とする、モノモーダルで且つ $M_w/M_n = 1.3 \sim 5$ の範囲の分子量分布を示し、重量平均分子量が100,000~1,000,000であり、且つ末端変性率が50%以上である変性共役ジエン系重合体の製造方法(以下、「第2の製造方法」ということがある)が提供される。

30

40

さらに本発明によれば、上記の変性共役ジエン系重合体を少なくとも20重量%含有するゴム組成物が提供される。

【図面の簡単な説明】

図1は、実施例の重合体の末端を変性する前のGPCチャートである。上段は示差屈折計で求めた分子量分布を示し、下段はUV検出計から求めた分子量分布を示している。上段および下段の図は図2~4も同じである。

図2は、実施例1の重合体の末端を変性した後のGPCによる分子量分布を示す。

図3は、比較例1の重合体の末端を変性した後のGPCによる分子量分布を示す。

図4は、比較例8の重合体の末端を変性した後のGPCによる分子量分布を示す。

発明を実施するための最良の形態

50

本発明の変性ジエン系重合体は、特に、N-置換アミノケトン、N-置換アミノチオケトン、N-置換アミノアルデヒド、N-置換アミノチオアルデヒド及び分子中に - C (= M) - N < 結合 (式中、Mは酸素原子または硫黄原子を示す。) を有する化合物から選択される少なくとも1種の化合物で、50%以上の高率で変性されていることを特徴とする。上記特定化合物で高い変性率を達成するためには、高いリビング活性を有する共役ジエン系重合体を得ることが重要であり、本発明では、新しい触媒系を使用することでその目的を達成している。

先ず、本発明では使用する触媒の構成成分について説明する。

ランタン系列希土類金属としては、原子番号57~71のセリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウムあるいはカドリウムなどが挙げられ、特に限定はされないが、入手の容易さからネオジウムが汎用される。これらは単独で、または混合して用いられる。

10

該金属を含有する化合物としては無機酸および有機酸との塩が挙げられる。中でも、有機酸塩が好ましく、カルボン酸塩が特に好ましい。ランタン系列金属のカルボン酸塩は、例えば一般式 $L_n (R^1CO_2)_3$ で示される。式中の L_n のランタン系列希土類金属であり、 R^1 は炭素数1~20の炭化水素残基を表わし、通常、直鎖状、分岐状及び環状の飽和及び不飽和のアルキル基を表わす。具体的には、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、オクテン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、フェニル酢酸、トリシクロヘキシル酢酸が例示される。中でも、炭素数が5以上のカルボン酸がより好ましい。

また、ランタン系列希土類金属化合物に遊離カルボン酸を添加することができる。カルボン酸の添加量は、特に制限はないが、通常ランタン系列希土類金属の使用モル当り0.001~3モル、好ましくは0.005~2モル、さらに好ましくは0.01~1.5モルの範囲である。遊離カルボン酸量が少ない場合は、ランタン系列希土類金属化合物の種類によっては有機溶媒に完全に溶解しないものもあり、触媒活性が低下することがある。一方過度に多くなると、水素化有機アルミニウム化合物の必要量を増加させることだけでなく、重合活性の低下も招く。

20

水素化有機アルミニウム化合物としては、例えば一般式 $AlH_nR^{2}_{3-n}$ で表わされる化合物が用いられる。式中の R^2 は、各々独立してアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、好ましくは炭素数1~8のものである。nは1~3の整数である。水素化有機アルミニウム化合物の具体例としては、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライドなどが挙げられ、好ましくはジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのモノハイドライド化合物である。これらは単独でまたは混合物として使用される。

30

ルイス塩基としては、具体的にはピリジン、トリエチルアミン、N, N' - ジメチルホルムアミドなどの含窒素化合物、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテルなどのエーテル化合物、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-またはイソプロピルホスフィン、1, 2 - ジフェニルホスフィンなどの有機リン化合物、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール (n - , i s o - , t e r t -)、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオールなどのアルコール化合物、アセチルアセトンなどのケトン化合物、ならびにこれらのエーテル化合物、アルコール化合物およびケトン化合物中の酸素原子を硫黄原子に置換した対応した化合物 (例えばチオフェン) などが挙げられる。特に好ましいルイス塩基は有機リン化合物である。

40

ハロゲン含有化合物としては、含ハロゲンルイス酸および容易にハロゲンを遊離し得る有機ハロゲン化合物が挙げられる。含ハロゲンルイス酸としては、一般式 $AlX_mR^3_{3-m}$ で表わされる化合物および該化合物中のAlをSi、Snなどで置き換えた化合物が用いられる。式中のXは塩素、臭素、フッ素またはヨウ素であり、 R^3 は炭素数1~8の炭化水素残基を表わし、通常、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基

50

であり、 R^3 は互いに同一でも異なってもよい。mは1、1.5及び2から選択される数である。含ハロゲンルイス酸の具体例としては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソ-ブチルアルミニウムクロライド、イソ-ブチルアルミニウムセスキクロライド、アルミニウムトリクロライドなど、ならびにこれらの含塩素ルイス酸に対応する臭素、フッ素及びヨウ素化合物が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上組合せて使用される。また、容易にハロゲンを遊離し得る有機ハロゲン化合物としては、有機酸ハライド、3級アルキルハロゲン化物などが挙げられる。

本発明では上記の各成分からなる触媒を使用するが、本発明の目的であるリビング性の高い共役ジエン重合体を生成するためには、各成分を特定の順序で反応させることによって触媒を調製することが肝要である。すなわち、第1の製造方法においては、先ず、ランタン系希土類金属の化合物と水素化有機アルミニウム化合物とを反応させ、次いで、得られた反応生成物とルイス塩基とを反応させ、得られた最終反応生成物を触媒の第1の成分として、ハロゲン含有化合物(触媒の第2の成分)とは別々に共役ジエン系単量体の重合反応系中に添加することが必要である。

上記触媒成分の反応順序を変えるとリビング性の高い共役ジエン系重合体は得られない。例えば、ランタン系希土類金属の化合物とルイス塩基を最初に反応させ、この反応生成物と水素化有機アルミニウム化合物とを反応させて得られる反応生成物を用いても、リビング性の高い共役ジエン系重合体は得られない。

第2の製造方法においては、ランタン系希土類金属の化合物と水素化有機アルミニウム化合物とを反応させ、次いで得られた反応生成物とルイス塩基とを反応させ、さらに得られた反応生成物をハロゲン含有化合物と反応させ、しかも、ハロゲン含有化合物を反応させる前の任意の段階で共役ジエン系単量体の一部を反応させることによって得られる生成物を触媒として共役ジエン系単量体の重合系に存在せしめる。

ランタン系希土類金属含有化合物と水素化有機アルミニウム化合物との使用割合は、モル比で1:5~1:150、好ましくは、1:10~1:100である。

ランタン系希土類金属含有化合物とルイス塩基との使用割合は、モル比で1:0.01~1:20、好ましくは1:2~1:10である。

ランタン系希土類金属含有化合物と触媒の第2成分であるハロゲン含有化合物との使用割合は、ランタン系希土類金属とハロゲン原子とのグラム原子比として1:0.1~1:10、好ましくは1:1~1:5である。

本発明の第1の製造方法と第2の製造方法をより具体的に説明する。

第1の製造方法において、上記の触媒第1成分を調製するには、先ず、ランタン系希土類金属含有化合物と水素化有機アルミニウム化合物とを反応させる。通常は、各成分を脂肪族、脂環族または芳香族溶剤などの適当な溶剤、例えば、ベンゼン、トルエン、ペンタン、ヘプタン、n-ヘキサンまたはシクロヘキサンに溶解し、充分混合して、-30~100、好ましくは0~80で反応させる。反応後、さらに熟成させることが好ましい。

次いで、上記の反応生成物とルイス塩基とを反応させるには、通常、上記の反応生成物を分離することなく、上記反応混合物中にルイス塩基を添加して反応させる方法が採られる。ルイス塩基を添加して充分混合した後、-30~100、好ましくは0~80で反応させる。反応終了後、十分に熟成することが重合活性を高めるために望ましい。かくして得られた触媒第1成分は、通常、反応混合物から分離せずに反応混合物のまま使用される。

第2の製造方法において、上記触媒を調製するには、先ずランタン系希土類金属を含有する化合物と水素化有機アルミニウム化合物とを反応させる。この際該希土類金属化合物と水素化有機アルミニウム化合物とを直接混合して反応させるか、または両者を適当な溶剤、例えばベンゼン、トルエン、ペンタン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサンのどの溶剤存在下で反応させる。次に、ルイス塩基、ハロゲン含有化合物の順に添加し反応させ

10

20

30

40

50

る。共役ジエン系単量体は、ハロゲン含有化合物を反応させる前に各添加順序の任意の時点で添加することができる。各反応の反応温度は、 $-30 \sim 100$ 、好ましくは $0 \sim 80$ の範囲で、反応時間は、数秒～数十時間、好ましくは数分～数時間の範囲である。但し、反応終了後、熟成することが重合活性の向上を図るうえで好ましい。

第2の製造方法における触媒の調製に際して使用するランタン系希土類金属の化合物対触媒調製用の共役ジエン系単量体の割合は、モル比で、 $1:1 \sim 1:1000$ 、好ましくは $1:2 \sim 1:100$ である。

触媒調製法で肝要な点は、先ず(1)ランタン系希土類金属化合物と水素化有機アルミニウム化合物を反応させること、(2)ルイス塩基はハロゲン含有化合物よりも前に(1)の反応生成物と反応させること、そして、(3)(1)の反応生成物とルイス塩基との反応生成物およびハロゲン含有化合物を共役ジエン系単量体の重合系中に存在せしめるか(第1の製造方法)、または、任意の段階で少量の共役ジエン系単量体を反応させたうえで、(1)の反応生成物とルイス塩基との反応生成物とハロゲン含有化合物とを反応せしめ、その反応生成物を共役ジエン系単量体の重合系中に存在せしめる(第2の製造方法)ことである。

共役ジエン系単量体の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ミルセンなどが挙げられ、好ましくは1,3-ブタジエン、イソプレンなどであり、さらに好ましくは1,3-ブタジエンである。これらは、単独または混合物として使用できる。また、共役ジエン系単量体と共重合可能な単量体も添加できる。共重合可能な単量体としては、例えば、スチレンなどの芳香族ビニル化合物などが挙げられ、添加量は特に制限されないが、通常40重量%以下、好ましくは10～30重量%の範囲である。

第1の製造方法においてリビング性の高い共役ジエン重合体を得るには、以上説明した触媒第1成分と第2成分としてのルイス酸からなる触媒を用いて共役ジエンを重合する。第1の製造方法において、触媒の重合系への添加方法は特に制限されず、共役ジエンと重合溶剤の混合物に触媒第1成分を添加し、次いで、触媒第2成分を添加して重合を開始する方法、共役ジエンと重合溶剤の混合物に触媒第1成分と第2成分の混合物を添加して重合を開始する方法など、通常のチーグラー触媒による共役ジエンの重合において実施されている触媒の添加方法が用いられる。第2の製造方法においては、共役ジエンと重合溶剤との混合物に触媒を添加する。

通常のコモonomer及びリビング性を高めた重合における触媒の使用量は、通常、共役ジエン単量体100gに対して、ランタン系希土類金属化合物を基準として、 $0.01 \sim 10$ ミリモル、好ましくは $0.05 \sim 5$ ミリモルである。

共役ジエンの重合は、有機溶剤中で行なわれるが、有機溶剤は使用する触媒系に対して不活性でなければならない。好適な溶剤としては、例えば、芳香族、脂肪族および脂環族炭化水素が挙げられる。具体的には、ベンゼン、トルエン、ペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどが例示される。

重合は連続的またはバッチ式のいずれでも行なうことができる。重合温度は、通常、 $-30 \sim 150$ 、好ましくは $10 \sim 120$ の範囲である。重合反応は、所定の重合転化率に達した後、重合停止剤、例えば、水、アルコールまたはカルボン酸の添加により触媒を不活性化し、重合を停止する。重合停止剤を添加しなければ活性末端を有するリビング重合体が生成する。

末端が変性された本発明の重合体を製造するには、重合終了後のリビング重合体を含む重合系に以下に記す末端変性剤を添加して反応させる。

末端変性剤としては、4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、1,3-ビス(ジフェニルアミノ)-2-プロパノン、1,7-ビス(メチルエチルアミノ)-4-ヘプタノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジ-t-ブチルアミノベンゾフェノン、4-ジフェニルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノンなどのN-置換アミノケトン類および対

10

20

30

40

50

応するN-置換アミノチオケトン類；4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド、4-ジビニルアミノベンズアルデヒドなどのN-置換アミノアルデヒド類および対応するN-置換アミノチオアルデヒド類；分子中に-C-(=M)-N<結合(Mは酸素原子または硫黄原子を表わす)を有する化合物、例えば、N-メチル-β-プロピオラクタム、N-フェニル-β-プロピオラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-t-ブチル-2-ピロリドン、N-フェニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-フェニル-2-ピペリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-フェニル-ε-カプロラクタム、N-メチル-γ-ラウリロラクタム、N-ビニル-γ-ラウリロラクタム等のN-置換ラクタム類及び対応するN-置換チオラクタム類；1,3-ジメチルエチレン尿素、1,3-ジビニルエチレン尿素、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のN-置換環状尿素類及び対応するN-置換環状チオ尿素類等が挙げられる。

10

上記の末端変性剤の使用量は、生成末端変性重合体の割合によって相違するが、活性重合体1モル当り0.1~100モルの範囲、好ましくは1.0~50モルの範囲である。反応は室温~100℃で数秒~数時間の範囲である。高リビング性重合触媒を用いて重合し、引続き末端変性反応を行なうことによって、末端変性割合の高い変性重合体を得られる。

なお、本発明の触媒を用いた共役ジエンの重合においては、リビング性の高い重合体を得られるので、重合を停止する前に本発明の重合触媒で重合可能な他のモノマーを重合系に添加し、重合を継続することによってブロック共重合体を製造することも可能である。また、活性末端と反応するカップリング剤との反応によって分子量分布の広い分岐重合体を製造することもできる。

20

分岐重合体を製造するには、リビング重合体と多官能性カップリング剤とを反応させる。反応は末端変性前または末端変性後の重合系にカップリング剤を添加して行うことができるが、重合終了後末端変性前の重合系に添加することが好ましい。

カップリング剤としては、アルカリ金属系触媒によるリビング重合体のカップリングに由来から用いられている多官能性カップリング剤が用いられる。多官能性カップリング剤の代表例としては、一般式 $R_p M X_{4-p}$ 、 $M' X_2$ 、 $X_3 M - R'$ 、 $M X_3$ あるいは $X_2 R M - R'$ 、 $M R X_2$ で示される金属ハライドが挙げられる。上記式中のMは、Si、Ge、SnまたはPbを、M'はSnまたはPbを、Xは塩素、臭素またはヨウ素を、Rはアルキル基、アリル基またはアリアル基を、R'はアルキレン基またはフェニレン基を、pは0~2の整数をそれぞれ表している。具体的には、四塩化スズ、二塩化スズ、四臭化スズ、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、二塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、二塩化鉛、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、ジブチルジクロロスズ、ビストリクロロシリルエタン、ビストリクロロスタニルエタン等が挙げられる。上記式で表されるもの以外のカップリング剤としては、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、安息香酸エチルなどのカルボン酸のエステル類、ジビニルベンゼンなどの多官能ジビニル化合物、ジブromoエタンなどが挙げられる。

30

カップリング剤の使用量は、生成分岐重合体の割合によって相違はあるが、金属ハライドを例にとると、使用したランタン系希土類金属1モル当り0.1~0.5当量、好ましくは0.2~0.3当量である。カップリング反応は、通常、0~150℃で0.5分~20時間の範囲で行われる。

40

必要に応じてカップリング反応を行い、さらに末端変性反応終了後の反応液から、末端変性重合体は、スチームストリッピングまたはアルコール類などの凝固剤の添加により分離、回収される。乾燥することによって目的とする末端変性重合体を得られる。

かくして得られる本発明の変性共役ジエン系共重合体のミクロ構造は、シス-1,4結合量が70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上という特性をもっている。シス-1,4結合が過度に低いと、耐摩耗性、耐疲労性に劣る。

重合体の重量平均分子量(Mw)は10万~100万、好ましくは20万~70万、更に

50

好ましくは30万～50万の範囲である。過度に分子量が小さいと引張強度、耐摩耗性、反撥弾性などが劣り、過度に高くなると加工性が悪くなる。分子量分布は、 M_w / M_n が1.3～5、好ましくは1.5～4、さらに好ましくは、1.7～3.5の範囲であり、モノモダルに分布する。 M_w / M_n が過度に大きいと反撥弾性や耐摩耗性に劣り、過度に小さいと加工性に劣る。またバイモダル以上になると末端変性率が落ちる傾向にある。

本発明の変性共役ジエン重合体の末端変性率は、全ポリマー数に対して50%以上、好ましくは60%以上、更に好ましくは70%以上である。末端変性率が50%未満では、特に40%以下では末端変性による引張強度、反撥弾性、耐摩耗性、耐疲労性、低温特性などへの改質の効果は殆ど得られない。

末端変性された重合体(Nd-Br)の変性率は、重合体のモル数中の導入された変性基のモル数であって、例えば、次式によって求められる。

$$\text{末端変性率} = \frac{A(UV)_{Nd-Br}}{A(RI)_{Nd-Br}} \times \frac{A(RI)_{Li-Br}}{A(UV)_{Li-Br}}$$

ここで、 $A(UV)_{Nd-Br}$ および $A(RI)_{Nd-Br}$ は、変性された重合体(Nd-Br)のGPC測定によって得られるUVピークの面積およびRIピークの面積であり、 $A(UV)_{Li-Br}$ および $A(RI)_{Li-Br}$ は、それぞれ、Nd-Brと同じ絶対分子量 M_n (数平均)をもち同じ末端変性剤で全末端変性された重合体(Li-Br)のGPC測定によって得られるUVピークの面積およびRIピークの面積である。

全末端変性Li-Brとしては、少なくとも3種類の分子量の異なるLi-Br(単分数)を合成し、Nd-Brを変性させた変性剤で全末端変性させる。これら末端変性Li-Brの絶対分子量 M_n (数平均)とGPC測定によって得られるUVピークとRIピークの面積比から、次式により、定数 α を求め、定数 β の値がLi-Brの分子量によって変化しないことを確認されるものである。

$$1 \text{ (末端変性率)} = \frac{\alpha \cdot A(UV)}{\beta A(RI)} = \gamma \frac{A(UV)}{A(RI)} \cdot Mn$$

$$\therefore \gamma = \frac{A(RI)}{A(UV) \cdot Mn}$$

本発明の変性共役ジエン重合体は、単独または他のゴムとブレンドして用いられる。他のゴムとブレンドして用いる場合には、本発明の特定の変性剤で変性した共役ジエン系重合体は、原料ゴムに対して20重量%以上、好ましくは30～90重量%、さらに好ましくは40～80重量%の範囲で用いられる。本発明の変性重合体の割合が過度に少ないと、反撥弾性、耐摩耗性、引張強度などに対する本発明の改良効果が失われる。

ブレンドするゴムとしては、天然ゴム、合成ポリイソブレンゴム、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、低シス-1,4-ポリブタジエンゴム、高シス-1,4-ポリブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、クロロブレンゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどが挙げられ、タイヤに使用する場合には天然ゴム、合成ポリイソブレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムなどが好ましい。特に好ましい組成は、本

10

20

30

40

50

発明の変性ポリブタジエンゴム/天然ゴムあるいは合成イソプレンゴム(重量組成比は20/80~80/20、より好ましくは40/60~60/40)および本発明の変性ポリブタジエンゴム/天然ゴムあるいは合成イソプレンゴム/スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(重量組成比80~20/10~70/10~70)などである。

その他ブレンドするゴムとしては、リビング活性を有する重合体に多官能化合物で変性させたカップリング化合物、または本発明以外の変性(共)重合体化合物も挙げることができる。

但し、本願発明の変性共役ジエン系重合体と同一単量体を用いて重合されてなる共役ジエン系重合体をブレンドする場合は、本発明の変性共役ジエン系重合体が、同一の単量体からなる全共役ジエン系重合体中の少なくとも40%以上、好ましくは50%以上、更に好ましくは60%以上であることが必要である。本発明の変性重合体が40%未満では改質の効果が殆ど発現できない。例えば、本発明の変性共役ジエン系重合体の変性ポリブタジエンゴムであって、低シス-1,4-ポリブタジエンゴム、高シス-1,4-ポリブタジエンゴムなどのポリブタジエンゴムと混合して使用するときは、全ポリブタジエンゴム中の本願発明の変性ポリブタジエンゴムの割合は、少なくとも40%以上である必要がある。

10

また、ブレンドする共役ジエン系重合体ゴムとして、本発明と同様のネオジウムなどのランタン系列の金属触媒を用いた共役ジエン系重合体を多官能化合物でカップリングした分岐状重合体を用いることもできる。この場合は、本発明の変性重合体と分岐状重合体を別々に調製したものを混合することもできるし、また本発明の変性剤を添加する時に、変性化合物と多官能化合物を同時、または別々に添加して変性させて製造してもよい。多官能カップリング剤で変性後に本発明の変性剤を添加する方法が好ましい。この場合の変性率は、全共役ジエン重合体中に本発明の変性重合体が少なくとも25%、好ましくは30%以上で未変性の重合体が30%以下とすることが好ましい。

20

本発明の上記共役ジエン系重合体組成物は、必要に応じて、通常使用されるカーボンブラック、シリカなどの補強剤、炭酸カルシウムなどの充填剤、アロマ系、ナフテン系、パラフィン系などの伸展油、硫黄、硫黄供与物質、パーオキサイドなどの加硫剤、ステアリン酸、亜鉛華などの加硫助剤、スルフェンアミド系、チウラム系、グアニジン系などの加硫促進剤、アミン系、フェノール系の老化防止剤、オゾン劣化防止剤、加工助剤、粘着付与剤などの各種薬品などが使用される。

30

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。

実施例 1

本発明の触媒を調製するために、触媒の各成分としてオクテン酸ネオジウム(Nd-oct)、水素化ジブチルアルミニウム(DiBAH)、トリブチルホスフィン(TBP)および塩化ジエチルアルミニウム(DEAC)を用いた。

100mlの耐圧ガラスアンプルを打栓し、窒素置換したのち、DiBAHのヘキサン溶液(0.93M、40ml)を注入し、Nd-octのヘキサン溶液(Nd-oct:0.73M、遊離のオクテン酸:12重量%)1.48mlをゆっくり滴下した。均一溶液となるまで充分反応させたのちTBP(5.4mmol)を添加し、数分間反応させた。得られた反応混合物を触媒第1成分として使用した。

40

100mlの耐圧ガラスアンプルを打栓し、窒素置換したのち、脱気した1,3-ブタジエン(6.6g)を含むシクロヘキサン溶液(53g)を仕込んだ。触媒第1成分(Nd:0.0066mmol量)を添加し、充分混合したのち触媒の第2成分であるDEAC(0.0165mmol)を添加した。60で重合容器を振とうさせながら30分間重合反応を行わせポリブタジエンを得た。

重合終了後、末端変性剤として、4,4'-ビス(ジエチルルアミノベンソフェノン)(EAB:0.264mmol)を添加し、60で更に70分間反応を行わせた。結果を表1に示す。

末端変性剤を添加する前のポリブタジエンの示差屈折計とUV検出計(波長:310nm

50

)を直列に接続したGPCのチャートを図1に、末端変性後のポリブタジエンのGPCのチャートを図2に示す。図から判るように分子量分布はモノモーダルであり、またポリブタジエンの大部分が変性されていることがわかる。

比較例1～3

触媒調製法の相違に基づくEAB変性率の変動を検討した。触媒調製法の手順を変えた他は実施例1と同様に行い、Nd-oct/DiBAH/TBPの順で混合させるのをNd-oct/TBP/DiBAHと順番を変えて混合させた場合(比較例1)、Nd-oct/DiBAH/TBPを一括して混合させた場合(比較例2)、TBPと第2成分であるDEACを入れ換えた場合(比較例3)、TBPを使わない場合(比較例4)の結果を表1に示す。

10

比較例1のGPCのチャートを図3に示す。図から判るように、分子量分布がバイモーダルになっており、高分子量側のピークの殆どが変性されていないことがわかる。

実施例2

100mlの耐圧ガラスアンプルを打栓し、窒素置換したのち、DiBAHのヘキサン溶液(0.93M、40ml)を注入し、Nd-octのヘキサン溶液(Nd-oct:0.73M、遊離のオクテン酸:12重量%)1.48mlをゆっくり滴下した。均一溶液となるまで充分反応させたのちTBP(5.4mmol)を添加し、数分間反応させた。得られた反応混合物に1,3-ブタジエン(0.462mmol)を加えた後にDEAC(2.7mmol)を滴下し触媒を調製した。

100mlの耐圧ガラスアンプルを打栓し、窒素置換したのち、脱気したブタジエン(6.6g)を含むシクロヘキサン溶液(53g)を仕込んだ。上記触媒(Nd:0.0066mmol)を添加し、60で重合容器を振とうさせながら30分間重合反応を行わせた。重合終了後、末端変性剤として(EAB:0.264mmol)を添加し、60で更に70分間反応を行わせた。結果を表1に示す。

20

比較例5～8

触媒の調製法以外は実施例2と同様に行い、1,3-ブタジエンを加えない場合(比較例5)、TBPを加えない場合(比較例6)、共役ジエン単量体が一番最後に反応させる場合(比較例7)、TBPを加えないで残り3成分を一括して混合する場合(比較例8)の結果を表1に示す。

比較例8のGPCのチャートを図4に示す。図からわかるように、分子量分布は大きな二山の形を示し、殆どの部分が変性されないことがわかる。

30

表 1.

実験番号	触媒成分の調製 順序(*1)	触媒成分の重合系 への添加方法	転化率 (%)	分子量 $M_w \times 10^{-4}$	分子量分布 M_w/M_n	分子量分布 の形態(*3)	ミクロ構造(*4) cis-1,4(%)	変性率(*5) (%)
実施例 1	[(A+B)+D], C	2成分分割	42	15.6	2.4	Mono	97.0	74.8
比較例 1	[(A+D)+B], C	2成分分割	42	19.2	3.0	Bi	96.7	35.0
比較例 2	[(A+B)+C], D	2成分分割	43	18.0	2.8	Bi	96.9	35.1
比較例 3	[A+B+D], C	2成分分割	39	20.8	3.1	Bi	96.5	33.2
比較例 4	[A+B], C	2成分分割	17	12.2	3.2	Bi	97.0	31.4
実施例 2	[(A+B)+D+E+C]	1成分一括	45	15.9	2.3	Mono	97.1	73.3
比較例 5	[A+B+D+C]	1成分一括	32	15.4	2.9	Bi	96.8	34.7
比較例 6	[A+B+E+C]	1成分一括	25	18.3	3.1	Bi	96.9	27.7
比較例 7	[A+D+B+C+E]	1成分一括	38	19.5	3.2	Bi	96.5	33.2
比較例 8	[A+B+C]	1成分一括	20	15.9	3.0	Bi	97.1	25.2

(*1) A: Nd-oct、B: DIBAH、C: DEAC、D: TBP E: BDをそれぞれ示す。

(*2) 絶対分子量: 東ソー社製、高速液体クロマトグラフ(カラムGMH-XLを2本

10

20

30

40

50

使用)にWyatt Technology社製、多角度光散乱検出器を連結して測定した。

分子量分布は絶対分子量の重量平均分子量/数平均分子量の値。

(*3)分子量の形態は、高速液体クロマトグラフから得られたRIチャートから目視により判定した。

判定の基準：

Mono：モノモーダル(1つのピークをもつ曲線からなる分子量分布)

Bi：バイモーダル(2つのピーク(完全に分離していなくても)をもつ曲線からなる分子量分布)

(*4)赤外分光光度計で測定し、モレロの方法で計算した。

(*5)明細書中に記述した方法により算出した。

10

実施例3~5

実施例1と同様に重合を行った後、変性剤としてEABの代わりにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-ビニル-2-ピロリドン(NVP)、N-フェニル-2-ピロリドン(NPP)を用いた他は実施例1と同様に末端変性を行った。変性率を表2に示す。

<表 2>

実験番号	変性剤	変性率(%)
実施例3	NMP	71.3
実施例4	NVP	70.2
実施例5	NPP	72.5

20

実施例6

攪拌付きオートクレーブにシクロヘキサン8400g、1,3-ブタジエン1,200gを仕込み、実施例1と同様に調製した触媒の第1成分(Nd:0.923mmol)を添加し、10分間攪拌したのち触媒第2成分であるDEAC(2.31mmol)を加え60に昇温した。転化率が90%以上に達したことを確認した後、EAB(24.0mmol)を添加し、さらに60で1時間反応させた。

30

この後、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを2%含むメタノール中にオートクレーブ中の反応混合物を抜き出し、重合体を凝固させ、さらに過剰量の変性剤を除いた。凝固したポリマーを乾燥させ、物性評価用末端変性ポリマー(ポリマーA)を得た。重量平均分子量(Mw)が 39.9×10^4 、 $Mw/Mn = 2.5$ (モノモーダル)変性率は72%であった。

比較例9

攪拌機付きオートクレーブにシクロヘキサン8400g、ブタジエン1200gを仕込み、比較例1と同様に調製した触媒を使用した他は実施例6と同様に重合作業を行った。転化率が90%以上に達したことを確認したのち、実施例6と同様に変性処理を行い、ポリマー(ポリマーB)を回収した。 $Mw: 48.3 \times 10^4$ 、 $Mw/Mn = 3.2$ (バイモーダル)、変性率:29%であった。

40

比較例10

実施例6と同様に重合を行い、変性剤を加えずに触媒をメタノールにより分解させ、実施例6と同様に凝固乾燥し物性評価用未変性ポリマー(ポリマーC)を得た。 $Mw: 40.0 \times 10^4$ 、 $Mw/Mn = 2.5$ (モノモーダル)。

実施例6および比較例9、10で得られた重合体および日本ゼオン(株)社製ハイシスポリブタジエン商品名Nipol BR-1220を原料ゴムとして表3(配合-1)に示

50

す配合にてゴム組成物を調製した。得られた各ゴム組成物を、160 で20分間プレス加硫して評価用試験片を作製した。評価結果を表4に示す。

なお、物性評価方法および押し出し加工性評価方法は下記に準じた。

300%引張応力：JIS K 6301に準拠。

反撥弾性：JIS K 6301に準じてリュブケ式反撥弾性試験を用いて60 で測定した。

耐摩耗性：ASTM D-2228に従い、ピコ摩耗試験機を用いて測定した。

耐疲労性：厚さ2mmの加硫シートからJIS 3号ダンベルで打ち抜いた測定試験片を、定伸長疲労試験機にて、室温、75%の伸長率、450r.p.mの回転数で試験し、6個のサンプルの破断回数の平均値より評価した。

硬度：JIS K 6301に準じて、-10 にて測定した。

押し出し長さ：ガーベダイ押し出し試験機を使用して、一定時間当りに押し出されるコンパンドの長さを測定した。

全ての評価項目は、比較例のBR-1220を使用した場合を100として指数表示した。硬度以外の評価項目は、指数が大きい程優れていることを示す。硬度は、指数が小さい程低温における硬度が小さいことを示す。

<表 3>

配合-1			配合-2		
ゴム	100	部	ゴム	100	部
N-339 (1)	50		N-339 (1)	50	
芳香族系オイル	5		芳香族系オイル	5	
ZnO No. 1	3		ZnO No. 1	3	
ステアリン酸	2		ステアリン酸	2	
老化防止剤 (2)	1		老化防止剤 (2)	1	
加硫促進剤 (3)	1.5		加硫促進剤 (3)	1.5	
硫黄 # 325	1.75		硫黄 # 325	1.5	

(1) 東海カーボン社製 シーストKH

(2) 大内新興社製 ノクラック6C

(3) 大内新興社製 ノクセラ-Cz

配合-1：ゴム成分にBR, SBR, NR, IRを含む時に使用。

配合-2：ゴム成分にNBR, 水素化NBR, EPDMを含む時に使用。

<表 4>

	実施 例 6	比較 例 9	比較 例10	比較 例11	実施 例 7	比較 例12	
ゴム							
ポリマー A (変性率:72%)	100				70		10
ポリマー B (変性率:29%)		100				70	
ポリマー C (未変性)			100				
B R 1220				100	30	30	20
評価結果							
300%引張応力 (指数)	115	102	100	100	107	100	
反撥弾性 (指数)	108	101	100	100	106	100	
耐摩耗性 (指数)	140	106	103	100	122	101	
硬度 (指数)	97	100	100	100	98	100	30
耐疲労性 (指数)	140	107	104	100	121	105	
押出し長さ (指数)	128	103	101	100	114	103	

表 5 に示す市販あるいは常法によって合成したゴムと実施例 6 および比較例 9 で得られた重合体 (ポリマー A、ポリマー B) を原料ゴムとして、表 3 の配合に従ってゴム組成物を調製し、160 で 20 分間 (配合 - 1)、NBR、水素化 NBR、EPDM をゴム成分とする場合は 170 で 20 分間 (配合 - 2) プレス加硫して評価用試験片を作成した。評価結果を表 6 ~ 表 17 に示す。

<表 5 >

ゴム	商品名/メーカーまたはマイクロ構造
E-SBR-1	Nippl 1502/日本ゼオン (株)
E-SBR-2	Nippl 9550/日本ゼオン (株)
NR	SMR-CV60
ハイツ IR	Nippl IR-2200/日本ゼオン (株)
ロ-ツ IR	ロ-ツ IR (n-BuLiを触媒として常法により合成)
S-SBR-1	S-SBR (スチレン:10%、ビニル:10%) (常法により合成)
S-SBR-2	S-SBR (スチレン:20%、ビニル:60%、EAB 末端変性) (常法により合成)
S-SBR-3	S-SBR (スチレン:45%、ビニル:50%) (常法により合成)
NBR	Nippl 1042/日本ゼオン (株)
H-NBR	Zeptol 2020/日本ゼオン (株)
EPDM	KELTAN 512/出光ケイエスエム (株)

10

20

30

表 6.

	実施例 8	比較例 13	比較例 14	実施例 9	比較例 15	比較例 16	実施例 10	比較例 17	比較例 18
ブレンド	ポリマーA (変性率: 72%) ポリマーB (変性率: 29%) BR1220 E-SBR-1	25 75	25 75	50 50	50 50	50 50	75 25	75 25	75 25
評価結果	300%引張応力 (指数) 反発弾性 (指数) 耐摩耗性 (指数) 硬度 (指数) 耐疲労性 (指数) 押しし長さ (指数)	103 102 104 99 107 104	100 100 100 100 103 100	106 106 110 98 113 110	101 100 101 100 104 103	100 100 100 100 100 100	110 112 120 97 123 121	101 100 102 100 107 104	100 100 100 100 100 100

表 7.

	実施例 11	比較例 19	比較例 20	実施例 12	比較例 21	比較例 22	実施例 13	比較例 23	比較例 24
ブレンド	ポリマーA (変性率: 72%) ポリマーB (変性率: 29%) BR1220 E-SBR-2	25 75	25 75	50 50	50 50	50 50	75 25	75 25	75 25
評価結果	300%引張応力 (指数) 反発弾性 (指数) 耐摩耗性 (指数) 硬度 (指数) 耐疲労性 (指数) 押しし長さ (指数)	102 103 104 99 108 104	100 100 100 100 104 100	105 104 109 99 114 109	100 100 101 100 105 101	100 100 100 100 100 100	109 107 115 98 123 116	101 101 101 100 107 103	100 100 100 100 100 100

表 8.

	実施例 14	比較例 25	比較例 26	実施例 15	比較例 27	比較例 28	実施例 16	比較例 29	比較例 30
ブレンド	ポリマーA (変性率: 72%) ポリマーB (変性率: 29%) BR1220 NR	25 75	25 75	50 50	50 50	50 50	75 25	75 25	75 25
評価結果	300%引張応力 (指数) 反発弾性 (指数) 耐摩耗性 (指数) 硬度 (指数) 耐疲労性 (指数) 押し出し長さ (指数)	103 102 105 99 110 108	100 100 100 100 100 100	107 105 113 99 116 113	100 100 101 100 104 102	100 100 100 100 100 100	112 108 129 97 125 120	101 100 101 99 106 105	100 100 100 100 100 100

表 9.

	実施例 17	比較例 31	比較例 32	実施例 18	比較例 33	比較例 34	実施例 19	比較例 35	比較例 36
ブレンド	ポリマーA (変性率: 72%) ポリマーB (変性率: 29%) BR1220 MシIR	25 75	25 75	50 50	50 50	50 50	75 25	75 25	75 25
評価結果	300%引張応力 (指数) 反発弾性 (指数) 耐摩耗性 (指数) 硬度 (指数) 耐疲労性 (指数) 押し出し長さ (指数)	102 102 104 99 109 107	100 100 100 100 103 100	105 105 110 98 114 110	100 100 101 100 104 102	100 100 100 100 100 100	108 107 119 97 120 115	100 101 101 100 105 104	100 100 100 100 100 100

表 10.

	実施例 20	比較例 37	比較例 38	実施例 21	比較例 39	比較例 40	実施例 22	比較例 41	比較例 42
ブレンド	25	25	25	50	50	50	75	75	75
	75	75	75	50	50	50	25	25	25
評価結果	103	100	100	106	100	100	111	101	100
	103	100	100	105	100	100	109	101	100
	104	100	100	111	100	100	120	102	100
	99	100	100	98	100	100	98	100	100
	107	104	100	113	105	100	122	106	100
	103	100	100	110	100	100	119	103	100

表 11.

	実施例 23	比較例 43	比較例 44	実施例 24	比較例 45	比較例 46	実施例 25	比較例 47	比較例 48
ブレンド	25	25	25	50	50	50	75	75	75
	75	75	75	50	50	50	25	25	25
評価結果	102	100	100	105	100	100	109	100	100
	103	100	100	106	100	100	112	101	100
	102	100	100	111	101	100	123	101	100
	99	100	100	98	100	100	98	99	100
	108	103	100	112	104	100	120	105	100
	104	100	100	105	101	100	117	104	100

表 12.

	実施例 26	比較例 49	比較例 50	実施例 27	比較例 51	比較例 52	実施例 28	比較例 53	比較例 54
ブレンド	ポリマーA (変性率: 72%) ポリマーB (変性率: 29%) BR1220 S-SBR-2	25	25 75	50	50 50	50 50	75	75	75 25
評価結果	300%引張応力 (指数) 反発弾性 (指数) 耐摩耗性 (指数) 硬度 (指数) 耐疲労性 (指数) 押し出し長さ (指数)	102 102 103 99 107 103	100 100 100 100 102 100	105 104 111 98 112 107	100 100 100 100 103 101	100 100 100 100 100 100	110 107 121 98 120 113	101 100 101 100 104 102	100 100 100 100 100 100

表 13.

	実施例 29	比較例 55	比較例 56	実施例 30	比較例 57	比較例 58	実施例 31	比較例 59	比較例 60
ブレンド	ポリマーA (変性率: 72%) ポリマーB (変性率: 29%) BR1220 S-SBR-3	25	25 75	50	50 50	50 50	75	75	75 25
評価結果	300%引張応力 (指数) 反発弾性 (指数) 耐摩耗性 (指数) 硬度 (指数) 耐疲労性 (指数) 押し出し長さ (指数)	102 101 103 99 108 105	100 100 100 100 100 100	105 104 110 98 112 110	100 100 100 100 102 101	100 100 100 100 100 100	111 109 122 98 120 119	101 100 100 100 105 104	100 100 100 100 100 100

表 14.

	実施例 32	比較例 61	比較例 62	実施例 33	比較例 63	比較例 64	実施例 34	比較例 65	比較例 66
ブレンド	25	25	25	50	50	50	75	75	75
	75	75	75	50	50	50	25	25	25
評価結果	103	100	100	107	100	100	112	101	100
	102	100	100	104	100	100	106	101	100
	106	100	100	113	100	100	127	100	100
	99	100	100	98	100	100	98	100	100
	110	102	100	117	103	100	130	106	100
	105	100	100	111	101	100	120	103	100

表 15.

	実施例 35	比較例 67	比較例 68	実施例 36	比較例 69	比較例 70	実施例 37	比較例 71	比較例 72
ブレンド	25	25	25	50	50	50	75	75	75
	75	75	75	50	50	50	25	25	25
評価結果	102	100	100	106	100	100	111	101	100
	102	100	100	103	100	100	105	100	100
	104	100	100	111	101	100	123	101	100
	100	100	100	99	100	100	99	100	100
	107	100	100	112	102	100	120	104	100
	105	100	100	107	100	100	110	103	100

表 16.

	実施例 38	比較例 73	比較例 74	実施例 39	比較例 75	比較例 76	実施例 40	比較例 77	比較例 78
ブレンド	ポリマーA (変性率: 72%) ポリマーB (変性率: 29%) BR1220 EPDM	25	25	50	50	50	75	75	
評価結果	300%引張応力 (指数) 反発弾性 (指数) 耐摩耗性 (指数) 硬度 (指数) 耐疲労性 (指数) 押しし長さ (指数)	103 101 103 100 109 107	100 100 100 100 100 100	104 103 107 99 113 110	100 100 100 100 102 100	100 100 100 100 100 100	108 106 115 99 120 115	101 100 100 100 104 103	100 100 100 100 100 100

表 17.

	実施例 41	比較例 79	比較例 80	実施例 42	比較例 81	比較例 82
ブレンド	ポリマーA (変性率: 72%) ポリマーB (変性率: 29%) BR1220 NR E-SBR-1 S-SBR-1	30	30	30	30	30
評価結果	300%引張応力 (指数) 反発弾性 (指数) 耐摩耗性 (指数) 硬度 (指数) 耐疲労性 (指数) 押しし長さ (指数)	104 102 106 98 112 107	100 100 101 100 105 100	105 103 107 99 119 110	100 100 101 100 104 100	100 100 100 100 100 100

産業上の利用可能性

本発明を実施することにより、従来ではランタン系列希土類金属含有触媒では得られな

10

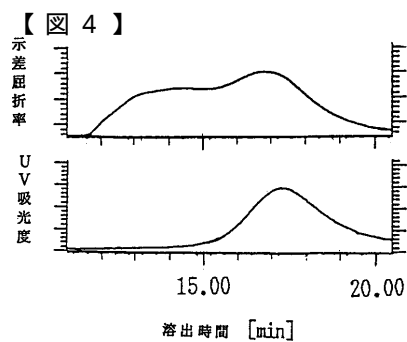
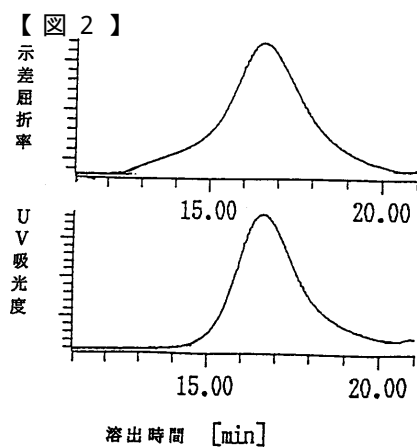
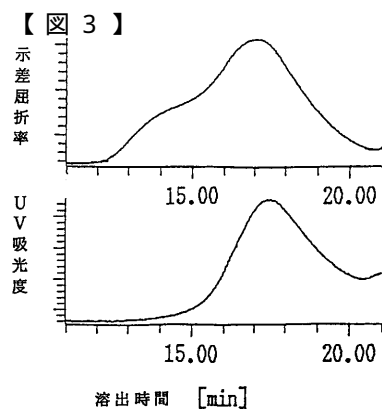
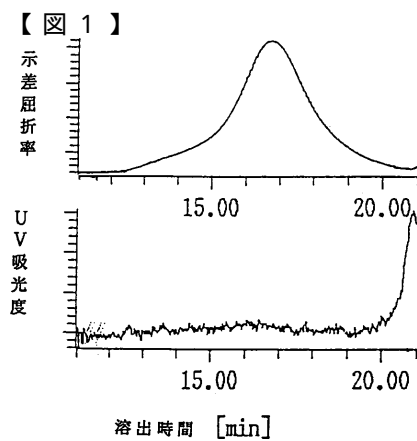
20

30

40

50

った高度に末端変性されたゴムが提供される。得られるゴム及びそのゴムを含有する組成物は、耐摩耗性、耐疲労性、引張特性、反撥弾性、加工性および低温特性などに優れた特性を示すので、その特性を生かす各種用途、例えば、トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ各部位への利用、あるいはホース、窓枠、ベルト、防振ゴム、自動車部品などのゴム製品への利用、さらには耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂等の樹脂強化ゴムとして利用が可能になる。



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03 - 190944 (JP, A)
特開昭63 - 118302 (JP, A)
特開昭61 - 042552 (JP, A)
特開平05 - 202102 (JP, A)
特開平06 - 080823 (JP, A)
特公平01 - 055287 (JP, B2)
特開平04 - 142308 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C 19/00 - 19/44

C08F 8/00 - 8/50

EUROPAT(QUESTEL)