

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5014536号
(P5014536)

(45) 発行日 平成24年8月29日 (2012. 8. 29)

(24) 登録日 平成24年6月15日 (2012. 6. 15)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 15/02 (2006.01) CO8L 15/02
CO8K 3/06 (2006.01) CO8K 3/06
CO8K 3/04 (2006.01) CO8K 3/04
CO8K 3/36 (2006.01) CO8K 3/36
CO8C 19/25 (2006.01) CO8C 19/25

請求項の数 2 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-195129 (P2001-195129)
 (22) 出願日 平成13年6月27日 (2001. 6. 27)
 (65) 公開番号 特開2002-212227 (P2002-212227A)
 (43) 公開日 平成14年7月31日 (2002. 7. 31)
 審査請求日 平成20年6月12日 (2008. 6. 12)
 (31) 優先権主張番号 2001-129
 (32) 優先日 平成13年1月3日 (2001. 1. 3)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 598174989
 コリア クンホ ペトロケミカル カンパ
 ニー リミテッド
 大韓民国 ソウル チョンノグ セオリ
 ンードン 70
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (72) 発明者 コ ユンフーン
 大韓民国 タエジョンシ ユスング
 ジュンミンードン セジョンアパート 1
 03-1003
 (72) 発明者 ヨーン ドンイル
 大韓民国 タエジョンシ ユスング
 シンスンードン ダエリムデューレアパー
 ト 101-306

最終頁に続く

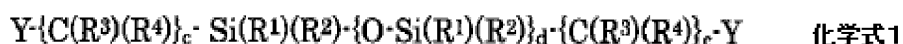
(54) 【発明の名称】 末端変性ジエン系共重合体及びこれを含むタイヤトレッド用ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非極性溶媒の存在下に有機リチウム開始剤に重合された共役ジエン単独重合体または一つ以上の共役ジエン化合物とビニル置換芳香族化合物からなる共重合体の活性化された末端を以下の化学式 1 に表示されるポリシロキサン系の化合物から選択された少なくとも一つの化合物で変性させた末端変性ジエン系共重合体を少なくとも 10 重量%以上含む原料ゴム 100 重量部、無機充てん材 10～100 重量部、硫黄 0.1～5 重量部及び加硫促進剤を含むタイヤトレッド用ゴム組成物。

【化 1】



前記式において、Yは $(X)_a(R)_bSi$ 、 $(X)_a(R)_bC$ または $(X)_e(R^1)_fBz-X$ で、Xはハロゲン原子で、Rは炭素原子数 1～20 の低級アルキル基で、 R^1 、 R^3 、 R^4 は相互同一であるかまたは異なり、水素原子、炭素原子数 1～20 の低級アルキル基、ハロゲンに置換されたアルキル基、またはハロゲンに置換されたシラン基のうちから選択され、 R^2 は X または R^1 と同一であるか、 $(X)_g(R^3)_hC-\{C(R^3)(R^4)\}_{c-1}$ で、a は 1～3 で、b は 0～2 で、 $a+b=3$ で、c は 1～1000、d は 1～50000 で、e と f はそれぞれ 0～4 で、 $e+f=4$ で、g と h はそれぞれ 0～3 で、 $g+h=3$ で、Bz-X はベンジルハロゲンである。

【請求項 2】

無機充てん材はシリカまたはカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、末端変性ジエン系共重合体及びこれを含むタイヤトレッド用ゴム組成物に係るもので、詳しくは、有機リチウム触媒を用いて重合開始された共役ジエン系単独重合体の活性末端または一つ以上の共役ジエン化合物及びビニル置換芳香族化合物の共重合体の活性末端を変性させて得られた加硫性弾性重合体及びこれを含むタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

最近、自動車業界の動向を見ると、天然資源節約とエネルギー節約を考慮した時には、経済的な側面も考慮しなければならない状況にある。また、耐久性と安定性及び燃料節減に対する必要性が絶えず求められており、このような需要を充足させようとする努力が継続して行われている。そこで、今日の自動車用タイヤ技術開発目標中の一つは燃料節減と直接に関連のある転がり抵抗 (rolling resistance) 値を低めることにある。

【0003】

運動状態にあるタイヤのゴムが比較的低い周波数帯域で規則的に変形されるとき、エネルギーが分散されながら自動車タイヤの転がり抵抗が形成される。このような抵抗は運転中に発生するエネルギーの損失 (hysteresis loss) を減らして減少させることができる。温度変換公式の Williams-Landel-Ferry 式に基づき周波数を温度に関する関数に変えた後、50~70℃の間の付近の $\tan \delta$ (hysteresis loss に対する損失含量を指数化した値、動的損失係数) 値を測定した時、この値が転がり抵抗を示す尺度となる。

20

【0004】

一方、安定性と直接的に関連のある雨降りの道の表面でのタイヤの制動性能を向上させるため、湿潤滑り抵抗 (Wet skid resistance) を高める努力も継続されている。自動車タイヤは運転者が制動を掛けると同時に道路の表面を滑っていく。このとき、道路の路面と直接に接しているタイヤのトレッド部分は摩擦抵抗のため多くのエネルギー損失をもたらす。転がり抵抗が形成される周波数帯域に比べ相対的に高い周波数帯域のタイヤの運動により形成される湿潤滑り抵抗は 0℃ 付近の $\tan \delta$ 値が性能を決定する尺度となる。

30

【0005】

このように、上述の相反されたタイヤの重要な二つの特性を満足させるため、エマルジョン重合方法によるスチレン/ブタジエンゴム、シス含量の高いブタジエンゴム、シス含量の低いブタジエンゴム、有機リチウムを触媒として用いて重合したスチレン/ブタジエンゴム、天然ゴム、及びシス含量の高いイソプレンゴムなどを単独或いは混合して原料ゴムとして使用してきた。しかし、このようなゴムは上述した二つの性質である湿潤滑り抵抗と転がり抵抗を同時に満足させるには不満足と判明された。

【0006】

40

特に、低い転がり抵抗値を得るためには低い湿潤滑り抵抗値を示すシス含量の低いブタジエンゴムまたは天然ゴムの含量を増加させ、カーボンブラックのようなフィラーの量を減らすか、硫黄のような架橋剤の量を増加させなければならない。

【0007】

しかし、このような方法はタイヤの転がり摩擦抵抗値を低めているが、これと共に機械的物性も減少させるという欠点を抱えている。

【0008】

一方、高い湿潤滑り抵抗値を得るためにはスチレン含量の多いスチレン/ブタジエンゴム (例えば最小限重さ比で 30% 程度のスチレン含量をさす) またはビニル含量の多いブタジエンゴム (例えば最小限重さ比で 60% 以上のビニル含量をさす) の量を増加させるか、カ

50

ーボンブラック及びオイルのようなフィラーの量を増加させるべきである。しかし、この方法は転がり抵抗値を増加させるという欠点を抱えている。このような特性を改善するために提案された技術を見ると、例えば、有機リチウムを開始剤として用いたビニル含量を高めたスチレンブタジエン共重合体の活性末端を四塩化スズ (SnCl_4) でカップリングしてタイヤトレッド用ゴムの配合の際に加工性と共に走行抵抗を改善した方法が提案されている（日本国特開昭57-87407、日本国特開昭58-162605）。しかし、この方法により改善されたタイヤは既存のタイヤの物性に比べ十分に満足できるほどではなかった。

【0009】

また、テトラクロロシランなどのハロゲン化ケイ素化合物を高分子のリビング末端と反応させる方法（米国特許第3,281,383号、第3,244,664号、第3,692,874号及び日本特開昭54-15994）が紹介されている。しかし、この方法により作られた高分子は機械的強度及び耐摩耗度に優れた反面、加工性が劣ると共に湿潤滑り抵抗値も低下されている。

10

【0010】

また、1,3,5-トリ（ブロモメチル）ベンゼンなどのマルチハロゲン置換炭化水素（米国特許第3,078,254）をカップリング剤として使用する例もあるが、この場合はカップリングの効率が低く、分子量が均一でなくて性能が劣るという問題点がある。その他、共役ジエンまたはスチレン類との共重合体の活性末端とカルボジイミド類を反応させて重合体を末端変性させてタイヤの特性中に湿潤滑り抵抗値、引っ張り強度、反発弾性、発熱性間の均衡を改善した例（大韓民国特許公告番号90-6274）がある。

【0011】

20

また、類似した技術として高分子の活性末端をジグリシジルアミノ基を含有する多官能化合物に変形させてタイヤの性能を改善させた例（大韓民国特許公告番号90-8331）もある。しかし、上記の例は最近全天候タイヤを要求する産業界の声が高くなるに従い用いられるゴムの特性のうち走行抵抗特性、湿潤滑り抵抗値及び耐摩耗性に対し一層改良されたゴムの組成物が求められている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、従来のタイヤトレッド用ゴムの問題点を解決するため研究努力し、有機リチウム触媒を用いて重合開始された共役ジエン系単独重合体の活性末端または一つ以上の共役ジエン化合物及びビニル置換芳香族化合物の共重合体の活性末端を以下の化学式1に表示されるカップリング剤を反応させて作った重合体を製造し、これを無機充填材、硫黄及び加硫促進剤などと混合して物性を測定した結果、タイヤの機械的物性だけでなく転がり抵抗値、湿潤滑り抵抗値を同時に向上させることができるのを分かって、本発明を完成した。

30

【0013】

本発明の目的は、タイヤの物性と直接的に関連のある機械的物性の向上だけでなく、転がり抵抗値と湿潤滑り抵抗値を同時に向上させることができる末端変性ジエン系共重合体を提供するにある。

【0014】

また、本発明の目的は、上記のような加硫性重合体を含むタイヤトレッド用ゴム組成物を提供するにある。

40

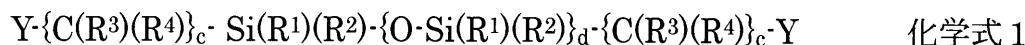
【0015】

【課題を解決するための手段】

このような目的を達成するため本発明の末端変性ジエン系共重合体は、有機リチウムを重合開始剤として用いて活性化された共役ジエン単独重合体の末端または共役ジエン系とビニル置換芳香族化合物との共重合体の活性化された末端に以下の化学式に表示されるシロキサン作用基を含んだ有機化合物を反応させて得ることを特徴とする。

【0016】

【化2】



【0017】

前記式において、Yは $(X)_a(R)_bSi$ 、 $(X)_a(R)_bC$ または $(X)_e(R^1)_fBz-X$ で、Xはフッ素、塩素、ブロムまたはヨードのようなハロゲン原子で、Rはメチル、エチル、プロピル基などを含んだ炭素原子数1~20の低級アルキル基で、 R^1, R^3, R^4 は相互に同一であるかまたは異なり、水素原子、炭素原子数1~20の低級アルキル基、ハロゲンに置換されたアルキル基、またはハロゲンに置換されたシラン基のうちから選択され、 R^2 はXまたは R^1 と同一であるか、 $(X)_g(R^3)_hC-\{C(R^3)(R^4)\}_{c-1}$ で、aは1-3で、bは0-2で、 $a+b=3$ で、cは1-1000、dは1-50000で、eとfはそれぞれ0-4で、 $e+f=4$ で、gとhはそれぞれ0-3で、 $g+h=3$ で、Bz-Xはベンジルハロゲンである。

10

【0018】

そして、このような加硫性重合体を少なくとも10重量%以上含む原料ゴム100重量部、無機充てん材10-100重量部、加硫0.1-5重量部及び加硫促進剤を含むタイヤトレッド用ゴム組成物にもその特徴がある。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

【0020】

(1) 末端変性ジエン系共重合体

20

まず、本発明でタイヤトレッド用ゴムの原料ゴムとして使用するための末端変性ジエン系共重合体は、先ず、有機リチウム開始剤を用いて共役ジエン化合物またはビニル置換芳香族化合物を共重合する通常の過程をへる。

【0021】

このように得た共役ジエン系単独重合体及び共役ジエン系とビニル置換芳香族化合物からなる共重合体ゴムは基準ポリスチレンに比較したGPC (Gel Permeation Chromatography) により測定した場合、初期重量平均分子量値 (Mw) が1,000~300000の間の値をもつ重合体である。

【0022】

このとき、重合開始剤として用いられる有機リチウム開始剤の例は、少なくとも一つ以上のリチウム原子を結合した炭化水素系化合物で、具体的な例はエチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウム、プロフェニルリチウム、ヘキシルリチウム、1,4-ジリチオ-n-ブタン、1,3-ジ(2-リチオ-2-ヘキシル)ベンゼンなどが上げられ、特に好ましくはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムなどである。

30

【0023】

このような有機リチウム開始剤は1種だけでなく2種以上の混合物としても用いられる。有機リチウム触媒の使用量は生成重合体の目標分子量に従い量を変更して用いるが、通常、単量体100g当たり0.1~5mmole、好ましくは、0.3~4mmoleを使用するのが好ましい。

【0024】

40

本発明において重合に用いられる炭化水素溶媒としては、n-ブタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ベンゼン、トルエンなどが例挙げられ、特に好ましくは、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンなどである。通常これは単量体1重量部当たり、1~20重量部の量として用いられる。

【0025】

前記共役ジエン系単独重合体及び共役ジエン系化合物とビニル置換芳香族化合物からなる共重合体の場合、共役ジエン化合物としてはイソプレン及び1,3-ブタジエンから選択された化合物を使用でき、ビニル置換芳香族化合物としてはスチレン及びα-メチルスチレンから選択された化合物を使用できる。

50

【0026】

このような共役ジエン系単独重合体及び共役ジエン系化合物とビニル置換芳香族化合物からなる共重合体の場合に、共役ジエン単量体は10～100重量%を使用でき、ビニル置換芳香族単量体は0～90重量%を使用できる。

【0027】

このような組成で得た共役ジエン系単独重合体及び共役ジエン系化合物とビニル置換芳香族化合物の共重合体の末端を変性させるのに、このとき用いられるカップリング剤は前記化学式1に表示されるシロキサン作用基を含んだ有機化合物である。

【0028】

このようなカップリング剤を用いて変性させた高分子の分子量は1,000～1,200,000の間の重量平均分子量値をもつ。

10

【0029】

末端の変性された本発明のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムの結合スチレン量は5～45重量%範囲が好ましい。その含量が45重量%よりも大きければ、発熱が大きくなって反発弾性が減少し、反面5重量%未満であれば引っ張り強度などの機械的物性が低下されて好ましくない。

【0030】

また、重合体のムーニー粘度 (ML_{1+4} 、100℃) は、カップリング前の重合体としては10～100が適当であり、もっと好ましくは、20～80が適切である。カップリング反応後のムーニー粘度は40～200で、カップリング反応後のムーニー粘度が40未満であれば引っ張り強度、発熱性、反発弾性などが低下し、ムーニー粘度が200超過であれば加工性が低下して適切でない。

20

【0031】

本発明において、上記した共役ジエンとビニル置換芳香族化合物からなる共重合体のビニル含量は共役ジエンと対比して20～90モル%の間の量をもち、また、ビニル置換芳香族化合物含量が45重量%を超えなく、各共役ジエンとビニル置換芳香族化合物からなる共重合体末端毎に既に言及した作用基グループが少なくとも使用された開始剤のモル数と対比して0.05モル当量以上を含有している。

【0032】

言い換えれば、前記化学式1に表示されるカップリング剤の使用量は有機リチウム開始剤1モルに対し0.05モル以上のものが好ましい。

30

【0033】

(2) タイヤトレッド用ゴム組成物

前記得られた末端変性ジエン系共重合体をタイヤトレッド用ゴム組成物に適用するにおいて、原料ゴムとして単独に使用するか、既存の他のゴムと混用することができる。混用のときには原料ゴム中に10重量%以上、好ましくは50重量%以上になるように末端変性ジエン系共重合体を混用することが転がり抵抗値の改善及び湿潤滑り抵抗などにおいて好ましい。

【0034】

このような原料ゴム100重量部に通常のタイヤトレッド用無機充てん材、加硫剤および加硫促進剤などを含み、無機充てん材としてはシリカ及びカーボンブラックが例として挙げられる。

40

【0035】

無機充てん材の含量は原料ゴム100重量部に対し10～100重量部のものが好ましいが、もしその含量が原料ゴム100重量部に対し10重量部未満であれば、ゴムに対する補強効果がなくてゴム組成物の機械的物性が向上せず、100重量部を超過すればゴムとの混和性が低下して均一な配合物性がよく現れない。

【0036】

そして、加硫は原料ゴム100重量部に対し0.1～5重量部で含有されるが、もしその含量が原料ゴム100重量部に対し0.1重量部未満であれば架橋効果を期待することができなくて機

50

械的物性が向上されず、5重量部を超過すれば架橋物の弾性を喪失してゴムとしての特性を期待することができない。

【0037】

そして、加硫促進剤を含み、必要に従って他のゴム配合剤をふくむことができるのは勿論である。

【0038】

このようなジエン系重合体はタイヤのトレッド用として用いられる方法で、単独または他のゴムとのブレンドによりカーボンブラック、シリカ、加硫剤などと配合されて加硫される。

【0039】

このように得られたタイヤトレッドゴムの特性をみると、湿潤滑り抵抗の向上と共に転がり抵抗値が改善され、転がり抵抗と湿潤滑り抵抗値を適切に調和させながらも引っ張り強度値などの他の機械的物性も同時に向上されるという結果を示している。

【0040】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき詳しく説明するが、本発明がこれに限定されるのでない。

【0041】

[実施例1：末端変性スチレンーブタジエン共重合体の製造]

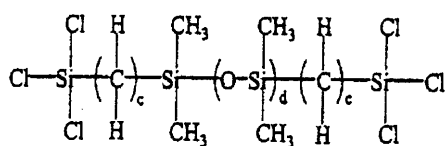
5リットルのステンレススチール重合反応器を洗浄及び乾燥した後に、乾燥した窒素に還流させた。その後、300gの1,3-ブタジエン、100gのスチレン、2400gのシクロヘキサン溶媒、テトラヒドロフラン(THF)5g及びn-ブチルリチウム（2モル濃度のシクロヘキサン溶液）1.6mlを反応容器に注入した。

【0042】

重合の開始は40℃で行い、以後に1時間の間に反応物を攪拌させた。重合を中止する以前に以下の化3で表示されるポリシロキサン化合物のうちシロキサン単位の平均長さが13で（d=13）、c=2の化合物を選択して前記n-ブチルリチウム1モル当たり0.09モルに該当する量だけ注入した。

【0043】

【化3】



【0044】

混合反応物を約30分間さらに攪拌させた後、続いて重合体溶液に開始剤のモル数と対比して過剰の2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール（15w/w%シクロヘキサン溶液）を注入して反応を停止させた。重合体を60℃の減圧下で24時間の間に乾燥させることにより、重合体末端に官能基を導入したスチレン/ブタジエン共重合体を得た。

【0045】

得られたゴムのムーニー値をムーニー粘度計で測定して、 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 76を得た。結合スチレン含量とブタジエンのビニル含量は $^1\text{H-NMR}$ 機器を用いて測定し、その結果、結合スチレン量は25重量%、ブタジエンのビニル含量は40重量%である。

【0046】

[実施例2：末端変性スチレンーブタジエン共重合体の製造]

前記実施例1と同一な組成及び方法により末端変性スチレンーブタジエン共重合体を製造し、但し、カップリング剤として前記化3中シロキサン単位の平均長さが7(d=7)で、c=2の化合物をカップリング剤として用いた。

【0047】

得られたゴムの微細構造及びムーニー値は以下の表1に要約した。

【0048】

[比較例1：末端変性スチレンーブタジエン共重合体の製造]

5リットルのステンレススチール重合反応器を洗浄及び乾燥した後、乾燥した窒素に還流させた。その後、295gの1,3-ブタジエン、100gのスチレン、2400gのシクロヘキサン溶媒、テトラヒドロフラン(THF)5g及びn-ブチルリチウム（2モル濃度シクロヘキサン溶液）1.6mlを反応容器に注入した。

【0049】

重合の開始は40℃で行って、それ以後1時間の間に反応物を攪拌させた。1時間重合した後5gの1,3-ブタジエンを追加に加え、重合を中止する以前に SnCl_4 をn-ブチルリチウム1モルに対し0.15モルを入れた後、再び30分程度反応を進行し、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール（15w/w%シクロヘキサン溶液）を注入して反応を完全に停止させ、化合物を合成した。

10

【0050】

[実施例3-4：末端変性スチレンーブタジエン共重合体の製造]

実施例3,4は前記実施例1,2と同様な製造過程を経てスチレン/ブタジエンゴムを製造した。但し、300gの1,3-ブタジエン、80gのスチレン、2280gのシクロヘキサン溶媒、テトラヒドロフラン(THF)45g及びn-ブチルリチウム（2モル濃度シクロヘキサン溶液）2.2mlを用いて重合を実施した。重合の開始は前記実施例1-2よりも若干低い温度の35℃で行った。反応が終結された後、重合体を60℃の減圧下で24時間の間に乾燥させることにより、重合体末端に官能基を導入したスチレン/ブタジエン共重合体を得た。

20

【0051】

このように得たゴムのムーニー粘度をムーニー粘度計で測定して、 ML_{1+4} （100℃）51を得た。結合スチレン含量とブタジエンのビニル含量は $^1\text{H-NMR}$ 機器を用いて測定した。結合スチレン量は21重量%、ブタジエンのビニル含量は63重量%である。

【0052】

前記化3のポリシロキサンを導入して製造されたゴムの微細構造及びムーニー値を以下の表1に整理した。重合体の微細構造は $^1\text{H-NMR}$ 機器を用いて測定した。

【0053】

[比較例2]

5リットルのステンレススチール重合反応器を洗浄及び乾燥した後、乾燥した窒素に還流させた。その後、295gの1,3-ブタジエン、100gのスチレン、2400gのシクロヘキサン溶媒、テトラヒドロフラン(THF)45g及びn-ブチルリチウム（2モル濃度シクロヘキサン溶液）2.2mlを反応容器に注入した。

30

【0054】

重合の開始は40℃で行って、以後1時間の間反応物を攪拌させた。1時間の間に重合した後5gの1,3-ブタジエンを追加に加えた後、重合を中止する以前に SnCl_4 をn-ブチルリチウム1モルに対し0.15モルを入れ、再び30分程度反応を進行させた後、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール（15w/w%シクロヘキサン溶液）を注入して反応を完全に停止させた化合物を合成した。

【0055】

40

【表1】

ゴム	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
結合スチレン 含量(重量%)	25	25	21	21	25	21
カップリング 剤	化3 (シロキサン 長さ=31)	化3 (シロキサン 長さ=7)	化3 (シロキサン 長さ=13)	化3 (シロキサン 長さ=7)	SnCl ₄	SnCl ₄
カップリング 前の重量平均 分子量($\times 10^4$)	15	15	10	10	15	10
ビニル含量 (重量%)	40	40	63	63	40	63
分子量分布	2.9	2.7	2.7	2.8	2.8	2.7
カップリング 後に重量平均 分子量($\times 10^4$)	52	51	34	35	48	33

10

【0056】

20

[実施例5～8及び比較例3～4：タイヤトレッド用ゴムの製造]

前記実施例1～4及び比較例1～2に従い得たジエン系共重合体を含むタイヤトレッド用ゴム組成は以下の表2のようである。

【0057】

前記表1に列挙した配合前のゴムを250mlブラベンダー型の混合器を用いて所望の組成の試片を製作した。硫黄と加硫促進剤はゴム組成物の最適条件をなすことができる量だけ使用した。それぞれのゴム組成物は145℃で10分乃至30分間加硫工程を経て、これを通して最終テスト用サンプルを作った。

【0058】

【表2】

30

	重量部
ゴム重合体	100
パラフィンオイル	20
シリカ	60
カップリング剤	4.8
亜鉛酸化物	3
ステアリン酸	2
酸化防止剤	1
硫黄	1.5
加硫促進剤	3.3

10

20

【0059】

上記のようなタイヤトレッド用ゴム組成物の加硫された後の測定された特性を以下の表3に示した。

30

【0060】

ここで、引っ張り強度に関する特性はJIS-K-6301に従い測定された。転がり抵抗及び湿潤滑り抵抗に関する特性はDMAにより測定された値を比較例と直接比較して示した。転がり抵抗は60℃で測定された値を用い湿潤滑り抵抗は0℃で測定された値を引用した。

【0061】

【表3】

タイヤトレッド用ゴム	実施例				比較例	
	5	6	7	8	3	4
ジエン系共重合体	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
配合前のムーニー粘度 (ML ₁₊₄ , 100°C)	76	75	51	52	74	52
配合後のムーニー粘度 (ML ₁₊₄ , 100°C)	85	81	60	61	60	43
ロール加工性	優れ	優れ	優れ	優れ	優れ	優れ
引っ張り強度(kgf/cm ²)	152	149	128	126	130	110
300%モジュラス(kgf/cm ²)	152	149	125	120	126	107
伸率(Elongation, %)	320	320	310	320	310	310
湿潤滑り抵抗(tan δ, 0°C)	0.168	0.159	0.289	0.281	0.140	0.271
転がり抵抗(tan δ, 0°C)	0.0689	0.0687	0.0897	0.0896	0.0729	0.0933

【0062】

前記表3の結果から、本発明によるシロキサン作用基をもつ有機化合物で末端の変性されたゴムを使用する場合、従来の4塩化スズに変性されたゴムを使用したものに比べ、引っ張り強度、湿潤滑り抵抗及び転がり抵抗値が向上されていることがわかる。特に、湿潤滑り抵抗及び転がり抵抗部分での向上が目につく。参考に、湿潤滑り抵抗の尺度である0°C付近のtan δ値は高ければ高いほどもっと優れた性能を示し、60°C付近のtan δ値に現れる転がり抵抗はtan δ値が低いほど向上された性能を示す。

【0063】

比較例4の場合は湿潤滑り抵抗は優秀しているが、転がり抵抗は劣る。

【0064】

[実施例9：末端変性スチレン-ブタジエン共重合体の製造]

5リットルのステンレススチール重合反応器を洗浄及び乾燥した後、乾燥した窒素に還流させた。その後、300gの1,3-ブタジエン、150gのスチレン、2,250gのシクロヘキサン溶媒、テトラヒドロフラン (THF) 5g及びn-ブチルリチウム (2モル濃度シクロヘキサンを溶媒として使う) 1.2mlを使用した。

【0065】

重合の開始は35°Cで行い、それ以後の約1時間の間に反応物を攪拌させた。重合を中止する以前に、前記化3に表示されるポリシロキサン化合物のうちシロキサン単位の平均長さが20 (d=20) で、c=3の化合物を選択して、重合開始剤として用いられたn-ブチルリチウム1モル当たり0.13モルに該当する量だけ注入した。

【0066】

混合反応物を約30~40分間更に攪拌させた後、継続して重合体溶液に過剰の2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール (15w/w%シクロヘキサン溶液) を注入して反応を停止させた。重合体を減圧された状態で乾燥させて、重合体の末端に官能基を導入した固体状態のスチレン/ブタジエン共重合体を得た。得られたゴムのムーニー値をムーニー粘度計で測定して、ML₁₊₄(100°C)129を得た。結合スチレン量は30重量%、ブタジエンのビニル含量は40重量%である。

【0067】

[実施例10：末端変性スチレン-ブタジエン共重合体の製造]

前記実施例9と同一な方法及び組成で末端変性スチレン-ブタジエン共重合体を製造し、但し、カップリング剤として前記化3に表示される化合物のうちシロキサン単位の平均長さが7 (d=7)、c=3の化合物をカップリング剤として用いた。製造されたゴムの微細構造及びムーニー値を以下の表4に示した。

【0068】

10

20

30

40

50

重合体の微細構造は¹H-NMR機器を用いて測定した。

【0069】

〔比較例5：末端変性スチレン-ブタジエン共重合体の製造〕

5リットルのステンレススチール重合反応器を洗浄及び乾燥した後、乾燥した窒素に還流させた。その後、295gの1,3-ブタジエン、100gのスチレン、2400gのシクロヘキサン溶媒、テトラヒドロフラン（THF）5g及びn-ブチルリチウム（2モル濃度シクロヘキサン溶液）1.2mlを反応容器に注入した。

【0070】

重合の開始は40℃で行い、以後の1時間の間反応物を攪拌させた。1時間重合し、5gの1,3-ブタジエンを追加に加えた後に重合を中止する以前にSnCl₄をn-ブチルリチウム1モルに対し0.15モルを入れ、再び30分ほど反応を進行させた後、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール（15w/w%シクロヘキサン溶液）を注入して反応を完全に停止させて、化合物を合成した。製造されたゴムの微細構造及びムーニー値は以下の表4に要約した。重合体の微細構造は¹H-NMR機器を用いて測定した。

【0071】

【表4】

ゴム	実施例 9	実施例 10	比較例 5
スチレン含量(重量%)	30	30	30
カップリング剤	化3 (d=20)	化3 (d=7)	SnCl ₄
ビニル含量(重量%)	40	40	40
ムーニー粘度(ML ₁₊₄ , 100℃)	128	129	127
カップリング前の重量平均分子量(×10 ⁴)	18.7	19	19
分子量分布	2.8	2.6	2.4
カップリング後の重量平均分子量(×10 ⁴)	75	80	79
評価試料	G	H	I

【0072】

〔実施例11～12及び比較例6：タイヤトレッド用ゴムの製造〕

前記実施例9～10及び比較例5に従い得られたジエン共重合体を含むタイヤトレッド用ゴム配合用化合物を以下の表5に示した。

【0073】

以下の表5のシリカ、オイル及びその他の化合物を含有する配合の組成物を得、加工性及び加硫物の物性を評価して、その結果を以下の表6に示した。

【0074】

【表5】

	重量部
ゴム重合体	100
パラフィンオイル	37
シリカ	64
カップリング剤	4.6
亜鉛酸化物	5
ステアリン酸	2
酸化防止剤	1
硫黄	1.5
加硫促進剤	2.9

10

20

【0075】

30

前記ゴム組成の加硫された後の測定された特性を以下の表6に示した。ここで、引っ張り強度に関する特性はJIS-K-6301に従い測定された。転がり抵抗及び湿潤滑り抵抗に関する特性はDMAにより測定された値を比較例と直接比較して示した。転がり抵抗は60℃で測定された値を用い、湿潤滑り抵抗は0℃で測定された値を引用した。

【0076】

【表6】

タイヤトレッド用ゴム	実施例 11	実施例 12	比較例 6
ジエン系共重合体	実施例 9	実施例 10	比較例 5
配合前のムーニー値 (ML ₁₊₄ , 100°C)	128	129	127
配合後のムーニー値 (ML ₁₊₄ , 100°C)	109.2	110	91
ロール加工性	良好	良好	良好
引っ張り強度(kgf/cm ²)	163	157	145
300%モジュラス(kgf/cm ²)	111	109	95
伸率(Elongation, %)	411	409	400
湿潤滑り抵抗(tan δ , 0°C)	0.584	0.545	0.511
転がり抵抗(tan δ , 0°C)	0.116	0.121	0.135

10

【0077】

前記表 6 の結果から、本発明に従い末端が有機シロキサン化合物に変性されたジエン系共重合体を含むタイヤトレッド用ゴムは引っ張り強度、湿潤滑り抵抗及び転がり抵抗値が比較例のものよりも向上されたことがわかる。特に、湿潤滑り抵抗及び転がり抵抗部分での向上が目につく。

20

【0078】

【発明の効果】

以上説明したように本発明は、有機リチウム触媒を用いて重合された共役ジエン単独重合体の活性末端及び一つ以上の共役ジエン系化合物とビニル置換芳香族化合物からなる共重合体の末端をシロキサン作用基を含んだ化合物により変性させ、このように変性されたゴムをタイヤトレッド用添加物と共に配合加工してゴムの組成物を製造したとき、引っ張り強度と同一な機械的物性が画期的に改良され、特に、安定性と直接に関連する雨降りの道路表面でのタイヤの制動性能を示す湿潤滑り抵抗値が高くなると共に、燃料節減と直接に関連する転がり抵抗値が低くなるという効果がある。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 81/02 (2006.01) C 0 8 G 81/02
B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A

(72)発明者 チョイ ダイーセウン
 大韓民国 タエジョンーシ ユスナーグ シンスーンドン ダエリムデューレアパート 1 0 1－
 1 1 0 7

(72)発明者 パーク ジュンース
 大韓民国 チュンナム アサンーシ ドゥンポーミョン ドゥンポーリ 4 1 3

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開 2 0 0 1－3 2 3 0 6 8 (J P, A)
 特開平 1 0－1 7 6 0 8 0 (J P, A)
 特開平 1 1－1 1 6 8 0 9 (J P, A)
 特開 2 0 0 0－1 5 4 3 2 8 (J P, A)
 特開平 0 3－0 9 7 7 3 5 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
 C08C 19/00- 19/44
 C08F 8/00- 8/50
 C08G 77/00- 77/62
 C08G 81/00- 81/02