

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年7月6日 (06.07.2006)

PCT

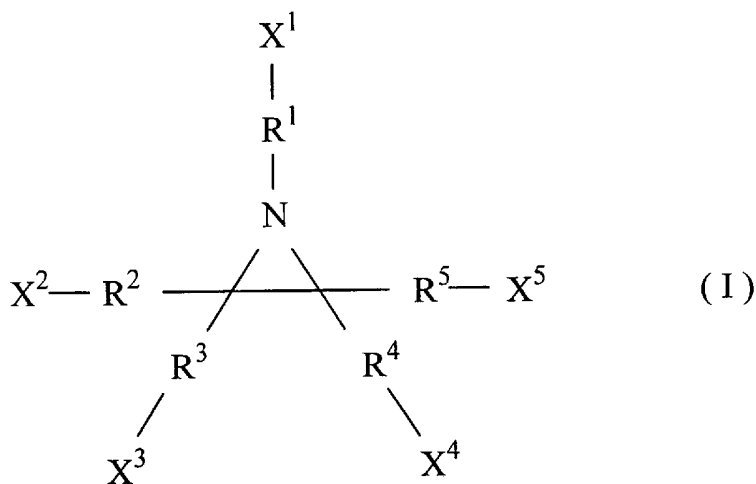
(10) 国際公開番号
WO 2006/070634 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/30 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023277
 - (22) 国際出願日: 2005年12月19日 (19.12.2005)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2004-380145
2004年12月28日 (28.12.2004) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 英寿 (SUZUKI, Eiju) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 大村 哲也 (OMURA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

/ 続葉有 /

(54) Title: MODIFIED POLYMER, RUBBER COMPOSITION, AND TIRE

(54) 発明の名称: 変性重合体、ゴム組成物及びタイヤ



(57) Abstract: A novel modified polymer which is obtained by reacting a modifier represented by the general formula (I) (wherein X^1 to X^5 each represents hydrogen or a specific monovalent functional group, provided that at least one of these is not hydrogen; R^1 to R^5 each represents a single bond or a C_{1-18} divalent hydrocarbon group; and two or more aziridine rings may have been bonded through any of X^1 to X^5 and R^1 to R^5) with an active metal bonded to a polymer. When used in a rubber composition containing carbon black incorporated therein, the modified polymer has excellent interaction with the carbon black to improve the dispersibility of the carbon black. Also provided are: a rubber composition which contains the modified polymer and can give a tire reduced in heat build-up and excellent in fracture resistance, wearing resistance, etc.; and a tire obtained from the rubber composition and having such properties.

/ 続葉有 /

WO 2006/070634 A1

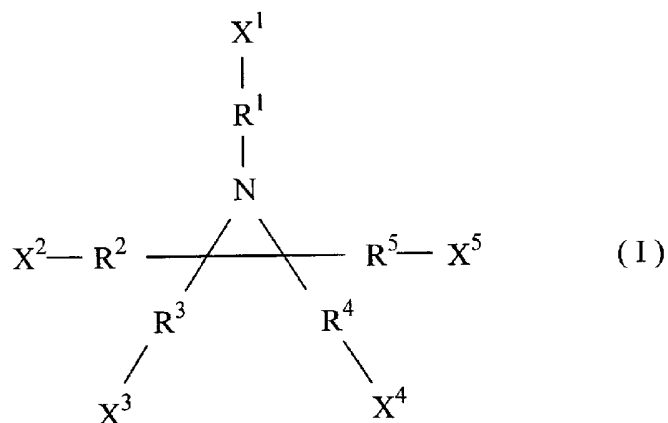


2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、一般式(I)

【化1】



($X^1 \sim X^5$ は水素原子又は特定の一価の官能基を示すが、その中の少なくとも1つは水素原子ではない。 $R^1 \sim R^5$ は単結合又は炭素数1~18の二価の炭化水素基を示し、また $X^1 \sim X^5$ 及び $R^1 \sim R^5$ のいずれかを介して複数のアジリジン環が結合していてもよい。)

で表される変性剤を、重合体に結合する活性金属と反応させてなる変性重合体であって、カーボンブラック系配合のゴム組成物に用いた場合に、カーボンブラックとの相互作用に優れ、カーボンブラックの分散性を改善し得る新規な変性重合体を提供することができる。また、この変性重合体を含み、低発熱性、破壊特性、耐摩耗性などに優れるタイヤを与えることができるゴム組成物及び該ゴム組成物を用いてなる、上記特性を有するタイヤを提供する

明 細 書

変性重合体、ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、変性重合体、ゴム組成物及びタイヤに関する。さらに詳しくは、本発明は、カーボンブラック系配合のゴム組成物に用いた場合に、カーボンブラックとの相互作用に優れ、カーボンブラックの分散性を改善し得る新規な変性重合体、この変性重合体を含み、低発熱性、破壊特性、耐摩耗性などに優れるタイヤを与えることができるゴム組成物及び該ゴム組成物を用いてなる、上記特性を有するタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、省エネルギーの社会的な要請及び環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出規制の動きに関連して、自動車の低燃費化に対する要求はより過酷なものとなりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗の減少が求められてきている。タイヤの転がり抵抗を下げる手法としては、タイヤ構造の最適化による手法についても検討されてきたものの、ゴム組成物としてより発熱性の低い材料を用いることが最も一般的な手法として行われている。

このような発熱性の低いゴム組成物を得るために、これまで、ゴム組成物に使用する充填材の分散性を高める技術開発が数多くなされてきた。その中でも特に、有機リチウム化合物を用いたアニオン重合で得られるジエン系重合体の重合活性末端を充填材と相互作用を持つ官能基にて修飾する方法が、最も一般的になりつつある。

このような方法としては、例えば充填材にカーボンブラックを用い、重合活性末端をスズ化合物にて修飾する方法(例えば、特許文献1参照)、同様にカーボンブラックを用い、重合活性末端にアミノ基を導入する方法(例えば、特許文献2参照)などが開示されている。これらの方法は、カーボンブラックの分散性を向上させることができるが、さらなる分散性の向上が望まれている。

[0003] 一方、アルキルリチウム又はリチウムアミドを重合開始剤とするアニオン重合により得られた重合体の活性末端に、ジアルキルアミノ基を有するアルコキシシランを導入

した変性重合体が開示されている(例えば、特許文献3及び4参照)。しかしながら、この変性重合体を用いる場合、アミノ基がカーボンブラックに対する効果が少ないジアルキル基置換型であるために、特にカーボンブラックの多い配合系に対しては、スズ系変性剤を使用して得られた変性重合体を用いる場合と比較すると、十分な効果が得られない。

また、変性剤としてアジリジン(エチレンイミンやプロピレンイミン)を用いた変性重合体が知られているが、この場合、変性反応でアジリジンが開環するため、変性重合体にはアジリジン構造は含まれない。

[0004] 特許文献1:特公平5-87530号公報

特許文献2:特開昭62-207342号公報

特許文献3:特公平6-53763号公報

特許文献4:特公平6-57767号公報

発明の開示

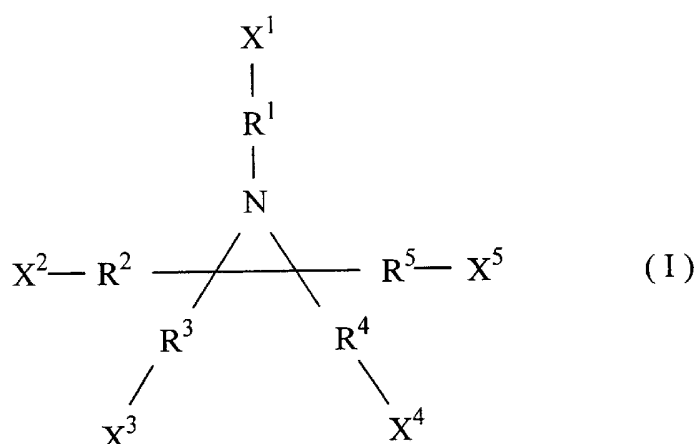
[0005] 本発明は、このような状況下で、カーボンブラック系配合のゴム組成物に用いた場合に、カーボンブラックとの相互作用に優れ、カーボンブラックの分散性を改善し得る新規な変性重合体、この変性重合体を含み、低発熱性、破壊特性、耐摩耗性などに優れたタイヤを与えることができるゴム組成物及び該ゴム組成物を用いてなる、上記特性を有するタイヤを提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、アジリジン骨格を有する特定構造の変性剤を用いて得られた変性重合体が、スズ系変性剤を用いて得られた変性重合体よりも、カーボンブラックに対する相互作用に優れこのものを含むゴム組成物は、低発熱性、破壊特性、耐摩耗性などに優れたタイヤを与えることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1)一般式(I)

[0006] [化1]



[0007] (式中、 $X^1 \sim X^5$ は水素原子、あるいはハロゲン原子、カルボニル基、チオカルボニル基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、エポキシ基、チオエポキシ基、ハロゲン化シリル基、ヒドロカルビルオキシシリル基及びスルホニルオキシ基の中から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ活性プロトン及びオニウム塩を含まない一価の官能基を示す。 $X^1 \sim X^5$ はたがいに同一でも異なってもよいが、それらの中の少なくとも1つは水素原子ではない。 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に単結合又は炭素数1~18の二価の炭化水素基を示す。また、 $X^1 \sim X^5$ 及び $R^1 \sim R^5$ のいずれかを介して複数のアジリジン環が結合していてもよい。)

で表される変性剤を、重合体に結合する活性金属と反応させてなる変性重合体、

(2) 変性剤が、一般式(I)において、 X^1 =水素原子及び R^1 =単結合を同時に満たさないものである上記(1)の変性重合体、

(3) 体に結合する活性金属が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び有機アルミニウムの中から選ばれる少なくとも1種である上記(1)又は(2)に記載の変性重合体、

(4) 重合体が、1, 3-ブタジエン又はイソプレンの単独重合体、あるいはこれらと芳香族ビニル化合物との共重合体である上記(1)~(3)のいずれかに記載の変性重合体、

(5) 芳香族ビニル化合物がスチレンである上記(4)に記載の変性重合体、

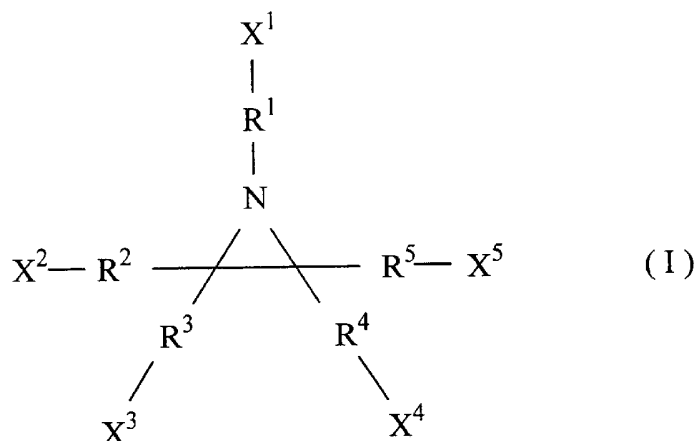
(6) ムーニー粘度($ML_{1+4} / 100^\circ C$)が10~150であり、ピーク分子量が50,000~500,000である上記(1)~(5)いずれかに記載の変性重合体、

- (7) 全ゴム成分中、上記(1)～(6)のいずれかに記載の変性重合体を10質量%以上の割合で含むことを特徴とするゴム組成物、
- (8) ゴム成分100質量部当たり、カーボンブラック又はカーボンブラックと無機充填材との組み合わせ10～100質量部を含む上記(7)に記載のゴム組成物、
- (9) 亜鉛華とカーボンブラックを同一配合ステージで混合して得られた上記(7)又は(8)に記載のゴム組成物、
- (10) 変性重合体と亜鉛華を混合した後の配合ステージで老化防止剤を混合して得られた上記(7)～(9)のいずれかに記載のゴム組成物、
- (11) 硫黄架橋性である上記(7)～(10)のいずれかに記載のゴム組成物、及び
- (12) 上記(7)～(11)のいずれかに記載のゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ、
- を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明の変性重合体は、一般式(I)

[0009] [化2]



[0010] で表される変性剤を、重合体に結合する活性金属と反応させて得られたものである。

前記一般式(I)において、 $X^1 \sim X^5$ は、水素原子、あるいはハロゲン原子、カルボニル基、チオカルボニル基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、エポキシ基、チオエポキシ基、ハロゲン化シリル基、ヒドロカルビルオキシシリル基及びスルホニルオキシ基の中から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ活性プロトン及びオニウム塩を含

まない一価の官能基を示す。 $X^1 \sim X^5$ はたがいにも同一でも異なってもよいが、それらの中の少なくとも1つは水素原子ではない。

$R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に単結合又は炭素数1~18の二価の炭化水素基を示す。この二価の炭化水素基としては、例えば炭素数1~18のアルキレン基、炭素数2~18のアルケニレン基、炭素数6~18のアリーレン基、炭素数7~18のアラルキレン基などが挙げられるが、これらの中で、炭素数1~18のアルキレン基、特に炭素数1~10のアルキレン基が好ましい。このアルキレン基は直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよいが、特に直鎖状のものが好適である。この直鎖状のアルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基などが挙げられる。

また、 $X^1 \sim X^5$ 及び $R^1 \sim R^5$ のいずれかを介して複数のアジリジン環が結合していてもよい。

この変性剤としては、前記一般式(I)において、 X^1 =水素原子及び R^1 =単結合を同時に満たさないものであることが好ましい。

[0011] 前記一般式(I)で表される変性剤としては、例えば1-アセチルアジリジン、1-プロピオニルアジリジン、1-ブチルアジリジン、1-イソブチルアジリジン、1-バレリルアジリジン、1-イソバレリルアジリジン、1-ピバロイルアジリジン、1-アセチル-2-メチルアジリジン、2-メチル-1-プロピオニルアジリジン、1-ブチル-2-メチルアジリジン、2-メチル-1-イソブチルアジリジン、2-メチル-1-バレリルアジリジン、1-イソバレリル-2-メチルアジリジン、2-メチル-1-ピバロイルアジリジン、エチル 3-(1-アジリジニル)プロピオネート、プロピル 3-(1-アジリジニル)プロピオネート、ブチル 3-(1-アジリジニル)プロピオネート、エチレングリコールビス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、トリメチロールプロパントリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、エチル 3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート、プロピル 3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート、ブチル 3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート、エチレングリコールビス[3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート]、トリメチロールプロパントリス[3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート]、ネオペンチルグリコールビス[3-(1-アジリジ

ニル)プロピオネート]、ネオペンチルグリコールビス[3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート]、ジ(1-アジリジニルカルボニル)メタン、1, 2-ジ(1-アジリジニルカルボニル)エタン、1, 3-ジ(1-アジリジニルカルボニル)プロパン、1, 4-ジ(1-アジリジニルカルボニル)ブタン、1, 5-ジ(1-アジリジニルカルボニル)ペンタン、ジ(2-メチル-1-アジリジニルカルボニル)メタン、1, 2-ジ(2-メチル-1-アジリジニルカルボニル)エタン、1, 3-ジ(2-メチル-1-アジリジニルカルボニル)プロパン、1, 4-ジ(2-メチル-1-アジリジニルカルボニル)ブタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- [0012] 本発明においては、前記変性剤を、重合体に結合する活性金属と反応させることにより変性重合体を製造するが、前記重合体に結合する活性金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び有機アルミニウムの中から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

このような活性金属を結合した重合体は、ジエン化合物単独又はジエン化合物と芳香族ビニル化合物をアニオン重合又は配位重合させることによって得ることができる。なお、活性金属のアルカリ金属やアルカリ土類金属は、通常アニオン重合により、一方遷移金属や有機アルミニウムは、通常配位重合により、重合体に結合させることができる。また、重合方法については特に制限はなく、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができるが、特に溶液重合法が好ましい。また、重合形式は、回分式及び連続式のいずれであってもよい。

上記溶液重合法においては、例えばリチウム化合物を重合開始剤とし、ジエン化合物単独又はジエン化合物と芳香族ビニル化合物をアニオン重合させることにより、目的の重合体を製造することができる。なお、前記活性金属は重合体の分子中に存在すればよく、特に限定されないが、重合体がアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を重合開始剤としたアニオン重合によるものである場合には、一般的に前記活性金属は重合体の末端に結合する。

- [0013] 上記ジエン化合物としては、共役ジエン化合物が好ましく、例えば1, 3-ブタジエン; イソプレン; 1, 3-ペンタジエン; 2, 3-ジメチルブタジエン; 2-フェニル-1, 3-ブタジエン; 1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、

二種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、1, 3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

また、これらの共役ジエン化合物との共重合に用いられる芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン； α -メチルスチレン；1-ビニルナフタレン；3-ビニルトルエン；エチルビニルベンゼン；ジビニルベンゼン；4-シクロヘキシルスチレン；2, 4, 6-トリメチルスチレンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせても用いてもよいが、これらの中で、スチレンが特に好ましい。

さらに、単量体として共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を用いて共重合を行う場合、それぞれ1, 3-ブタジエン及びスチレンの使用が、単量体の入手の容易さなどの実用性の面、及びアニオン重合特性がリビング性などの点で優れることなどから、特に好適である。

また、溶液重合法を用いた場合には、溶媒中の単量体濃度は、好ましくは5~50質量%、より好ましくは10~30質量%である。尚、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を用いて共重合を行う場合、仕込み単量体混合物中の芳香族ビニル化合物の含量は好ましくは3~50質量%、さらには5~45質量%の範囲が好ましい。

[0014] アニオン重合を採用する場合、重合開始剤としてはリチウム化合物が好ましく、このリチウム化合物としては、特に制限はないが、ヒドロカルビルリチウム及びリチウムアミド化合物が好ましく用いられ、前者のヒドロカルビルリチウムを用いる場合には、重合開始末端にヒドロカルビル基を有し、かつ他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、重合開始末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。

上記ヒドロカルビルリチウムとしては、炭素数2~20のヒドロカルビル基を有するものが好ましく、例えばエチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロピルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物などが挙げられるが、これらの中で、*n*-

ブチルリチウムが好ましい。

- [0015] 一方、リチウムアミド化合物としては、例えばリチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムメチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミドなどが挙げられる。これらの中で、カーボンブラックに対する相互作用効果及び重合開始能などの点から、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミドなどの環状リチウムアミドが好ましく、特にリチウムヘキサメチレンイミド及びリチウムピロリジドが好適である。

これらのリチウムアミド化合物は、一般に、二級アミンとリチウム化合物とから、予め調製したものを重合に使用することが多いが、重合系中 (in-situ) で調製することもできる。また、この重合開始剤の使用量は、好ましくは単量体100g当たり、0.2~20ミリモルの範囲で選定される。

- [0016] 前記リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によって共役ジエン系重合体を製造する方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。

具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物などの炭化水素系溶剤中において、共役ジエン化合物又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を、前記リチウム化合物を重合開始剤として、所望により、用いられるランダムマイザーの存在化にアニオン重合させることにより、目的の共役ジエン系重合体が得られる。

前記炭化水素系溶剤としては、炭素数3~8のものが好ましく、例えばプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテ

ン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0017] また、所望により用いられるランダマイザーとは、共役ジエン重合体のマイクロ構造の制御、例えばブタジエン-スチレン共重合体におけるブタジエン部分の1、2結合、イソプレン重合体における3、4結合の増加など、あるいは共役ジエン化合物-芳香族ビニル化合物共重合体における単量体単位の組成分布の制御、例えばブタジエン-スチレン共重合体におけるブタジエン単位、スチレン単位のランダム化などの作用を有する化合物のことである。このランダマイザーとしては、特に制限はなく、従来ランダマイザーとして一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。具体的には、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ビステトラヒドロフリルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタンなどのエーテル類及び第三級アミン類などを挙げることができる。また、カリウム-ターアミレート、カリウム-ターボトキシドなどのカリウム塩類、ナトリウム-ターアミレートなどのナトリウム塩類も用いることができる。

これらのランダマイザーは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その使用量は、リチウム化合物1モル当たり、好ましくは0.01~1000モル当量の範囲で選択される。

[0018] 一方配位重合を採用する場合、重合触媒としては下記(A)、(B)、(C)の各成分それぞれから選ばれる少なくとも一種の化合物を組み合わせてなるものが好ましい。すなわち、

(A)成分

次の(A1)~(A4)から選ばれる希土類化合物で、そのまま不活性有機溶媒溶液として用いても不活性固体上に担持して用いてもよい。

(A1)酸化数3の希土類化合物で、炭素数2から30のカルボキシル基、炭素数2から30のアルコキシ基、炭素数6から30のアリーロキシ基、および炭素数5から30の α

、 γ -ジケトンニル基、の内から自由に選ばれる配位子を合計三つ有するもの、またはこれとルイス塩基化合物(特に、遊離カルボン酸、遊離アルコール、 α 、 γ -ジケトン、環状エーテル、直鎖状エーテル、トリヒドロカルビルホスフィン、トリヒドロカルビルホスファイト等から選ばれる)の錯化合物である。具体的には、ネオジムトリ-2-エチルヘキサノエート、それとアセチルアセトンとの錯化合物、ネオジムトリネオデカノエート、それとアセチルアセトンとの錯化合物、ネオジムトリn-ブトキシドなどがある。

(A2) 希土類の3ハロゲン化物とルイス塩基の錯化合物である。例えばネオジム三塩化物のTHF錯体がある。

(A3) 少なくともひとつの(置換)アリル基が直接希土類原子に結合した、酸化数3の有機希土類化合物である。例えばテトラアリルネオジムとリチウムの塩がある。

(A4) 少なくともひとつの(置換)シクロペンタジエニル基が直接希土類原子に結合した酸化数2または3の有機希土類化合物、またはこの化合物と、トリアルキルアルミニウムまたは非配位性アニオンと対カチオンからなるイオン性化合物との反応生成物である。例えばジメチルアルミニウム(μ -ジメチル)ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)サマリウムがある。

上記希土類化合物の希土類元素としては、ランタン、ネオジム、プラセオジム、サマリウム、ガドリニウムが好ましく、更に好ましくはランタン、ネオジム、サマリウムである。

上記(A)成分の中では、ネオジムのカルボン酸塩及びサマリウム及びガドリニウムの置換シクロペンタジエニル化合物が好ましい。

[0019] (B)成分

次の一つから選ばれる少なくとも一種類の有機アルミニウム化合物で、複数を同時に用いることができる。

(B1) 式 R^6_3Al であらわされるトリヒドロカルビルアルミ化合物(ただし、 R^6 は炭素数1から30の炭化水素基で、互いに同一であっても異なってもよい)

(B2) 式 R^7_2AlH または R^7AlH_2 であらわされるヒドロカルビルアルミ水素化物(ただし、 R^7 は炭素数1から30の炭化水素基で、互いに同一であっても異なってもよい)

(B3) 炭素数1から30の炭化水素基をもつヒドロカルビルアルミノキサン化合物であ

る。

上記(B)成分としては、例えばトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムヒドリド、アルキルアルミニウムジヒドリド、アルキルアルミノキサンがある。これらの化合物は混合して用いてもよい。(B)成分の中では、アルミノキサンと他の有機アルミニウム化合物との併用が好ましい。

(C)成分

次の一から選ばれる化合物だが、(A)がハロゲンまたは非配位性アニオンを含む場合、および(B)がアルミノキサンを含む場合は必ずしも必要ない。

(C1)加水分解可能なハロゲンを有するII、III、IV族の無機または有機化合物またはこれらとルイス塩基の錯化合物である。例えばアルキルアルミニウム二塩化物、ジアルキルアルミニウム塩化物、四塩化珪素、四塩化スズ、塩化亜鉛とアルコール等ルイス塩基との錯体、塩化マグネシウムとアルコール等ルイス塩基との錯体などである。

(C2)少なくとも一つの三級アルキルハライド、ベンジルハライド、及びアリルハライドから選ばれる構造を有する有機ハロゲン化物である。例えば塩化ベンジル、塩化t-ブチル、臭化ベンジル、臭化t-ブチルなどである。

(C3)亜鉛のハロゲン化物又はこれとルイス塩基の錯化合物である。

(C4)非配位性アニオンと対カチオンからなるイオン性化合物である。例えばトリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが好ましく用いられる。

[0020] 上記触媒の調製は、予備的に、上記の(A)、(B)、(C)成分以外に、必要に応じて、重合用モノマーと同じ共役ジエン及び／又は非共役ジエンモノマーを用いてもよい。

また、(A)成分又は(C)成分の一部又は全部を不活性な固体上に担持して用いてもよく、この場合はいわゆる気相重合で行うことができる。

上記触媒の使用量は、適宜設定することができるが、通常(A)成分はモノマー100g当たり0.001から0.5ミリモルである。また、モル比で(B)成分／(A)成分は5～1000、(C)成分／(A)成分は0.5～10である。

溶液重合の場合において用いられる溶剤としては、反応に不活性な有機溶剤、例

えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物などの炭化水素系溶剤がある。具体的中には、炭素数3～8のものが好ましく、例えばプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0021] 前記アニオン重合反応における温度は、好ましくは0～150℃、より好ましくは20～130℃の範囲で選定される。一方配位重合反応における温度は、好ましくは-80～150℃、よりこのましくは-20～120℃の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つに十分な圧力で操作することが望ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならばより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。

これらの重合においては、重合開始剤、溶媒、単量体など、重合に関与する全ての原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物などの反応阻害物質を除去したものをを用いることが望ましい。

尚、エラストマーとして重合体を得る場合は、得られる重合体又は共重合体の、示差熱分析法により求めたガラス転移点(Tg)が-110℃～-15℃であることが好ましい。ガラス転移点が-110℃未満の重合体を得るのは困難であり、また-15℃を超える場合には室温領域で粘度が高くなりすぎ、取り扱いが困難となる場合がある。

[0022] 本発明においては、このようにして得られた活性金属を結合した重合体に、前記一般式(I)で表される変性剤を、該重合体の活性金属に対して、好ましくは化学量論的量又はそれより過剰に加え、該重合体に結合している活性金属と反応させる。

本発明においては、この変性反応後に、所望により、公知の老化防止剤や重合反応を停止する目的でアルコールなどを加えることができる。

このようにして変性処理したのち、脱溶媒などの従来公知の後処理を行い、目的の変性重合体を得ることができる。この変性重合体の重合鎖活性部位変性基の分析は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)や、核磁気共鳴分光(NMR)を用いて行うこと

ができる。

この変性重合体のムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)は、好ましくは10~150、より好ましくは15~100である。ムーニー粘度が10未満の場合は破壊特性を始めとするゴム物性が十分に得られず、150を超える場合は作業性が悪く配合剤とともに混練りすることが困難である。

また、該変性重合体のピーク分子量は、ゴム物性及び作業性などの面から、50,000~500,000の範囲が好ましく、特に100,000~300,000の範囲が好ましい。なお、上記ピーク分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)により測定したポリスチレン換算の値である。

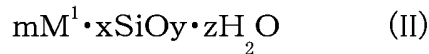
[0023] 本発明のゴム組成物においては、全ゴム成分中に、前記変性重合体が10質量%以上の割合で含まれることを要す。全ゴム成分中の変性重合体の含有量が10質量%以上であれば、カーボンブラックに対し、良好な相互作用が発揮される。全ゴム成分中の変性重合体の含有量は、好ましくは30~100質量%、より好ましくは40~100質量%である。

この変性重合体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、場合により、この変性重合体と併用されるゴム成分としては、天然ゴム及びジエン系合成ゴムが挙げられ、ジエン系合成ゴムとしては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレン共重合体及びこれらの混合物が挙げられる。また、その一部が多官能型変性剤、例えば四塩化スズのような変性剤を用いることにより分岐構造を有しているものでもよい。

[0024] 本発明のゴム組成物においては、補強用充填材として、カーボンブラック又はカーボンブラックと無機充填材との組み合わせを含むことができる。カーボンブラックとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意のものを選択して用いることができる。このカーボンブラックとしては、例えばFEF, SRF, HAF, ISAF, SAF等が挙げられる。好ましくはヨウ素吸着量(IA)が60mg/g以上で、かつ、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が80ミリリットル/100g以上のカーボンブラックである。このカーボンブラックを用いることにより、諸物性の改良効果は大き

くなるが、特に、耐摩耗性に優れるHAF, ISAF, SAFが好ましい。

一方、無機充填材としては、シリカ及び／又は一般式(II)



で表される化合物を用いることができる。

[0025] 上記一般式(II)において、 M^1 はアルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム、及びジルコニウムの中から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはこれらの金属の炭酸塩から選ばれる少なくとも一種であり、 m 、 x 、 y 及び z は、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である。尚、上記式において、 x 、 z がともに0である場合には、該無機化合物はアルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物となる。

上記一般式(II)で表わされる無機充填材としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ(Al_2O_3)、ベーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム $[Al(OH)_3]$ 、炭酸アルミニウム $[Al_2(CO_3)_2]$ 、水酸化マグネシウム $[Mg(OH)_2]$ 、酸化マグネシウム(MgO)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)、タルク($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白(TiO_2)、チタン黒(TiO_{2n-1})、酸化カルシウム(CaO)、水酸化カルシウム $[Ca(OH)_2]$ 、酸化アルミニウムマグネシウム($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム(Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム(Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム($Ca_2 \cdot SiO_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム($CaMgSiO_4$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、水酸化ジルコニウム $[ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O]$ 、炭酸ジルコニウム $[Zr(CO_3)_2]$ 、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩などが使用できる。また、前記一般式(II)中の M^1 がアルミニウム金属、アルミニウムの酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物、またはアルミニウムの炭酸塩から選ばれる少なくとも一つである場合が好ましい。

[0026] 上記一般式(II)で表されるこれらの無機化合物は、単独で使用してもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。また、これらの化合物はシリカと混合して使用することもできる。

本発明においては、無機充填材として最も好ましいのはシリカである。該シリカとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。

このシリカとしては、例えば湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられるが、中でも破壊特性の改良効果並びにウェットグリップ性の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。

本発明においては、カーボンブラックと無機充填材を併用する場合、その使用割合は、性能の面から質量比で、好ましくは95:5~5:95である。

また、この補強用充填材の配合量は、前記ゴム成分100質量部に対して、10~100質量部であることが好ましい。この補強用充填材の配合量が、前記ゴム成分に対し、10質量部以上であれば補強性や他の物性の改良効果が十分に発揮され、また、100質量部以下であると加工性などが良好である。補強性や他の物性及び加工性などを考慮すると、この補強用充填材の配合量は、20~80質量部の範囲が特に好ましい。

[0027] 本発明のゴム組成物においては、補強用充填材としてシリカを用いる場合、その補強性をさらに向上させる目的で、シランカップリング剤を配合することができる。このシランカップリング剤としては、例えばビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-

トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメチルシラン、ジメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどが挙げられるが、これらの中で補強性改善効果などの点から、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド及び3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドが好適である。これらのシランカップリング剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] 本発明のゴム組成物においては、好ましいシランカップリング剤の配合量は、シランカップリング剤の種類などにより異なるが、シリカに対して、好ましくは1~20質量%の範囲で選定される。この量が上記範囲にあれば、カップリング剤としての効果が十分に発揮されると共に、ゴム成分のゲル化が起こりにくい。カップリング剤としての効果及びゲル化防止などの点から、このシランカップリング剤の好ましい配合量は、5~15質量%の範囲である。

本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。

本発明のゴム組成物は、通常硫黄架橋性であり、加硫剤として硫黄などが好ましく用いられる。その使用量としては、ゴム成分100質量部に対し、硫黄分として、0.1~10.0質量部が好ましく、さらに好ましくは1.0~5.0質量部である。0.1質量部以上であると加硫ゴムは破壊強度、耐摩耗性、低発熱性が良好なものとなり、10.0質量部以下であるとゴム弾性も良好である。

[0029] 本発明で使用できる加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、例えば、M(2-メルカプトベンゾチアゾール)、DM(ジベンゾチアジルスルフィド)、CZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)等のチアゾール系、あるいはDPG(ジフェニルグアニジン)等のグアニジン系の加硫促進剤等を挙げることができ、その

使用量は、ゴム成分100質量部に対し、0.1～5.0質量部が好ましく、さらに好ましくは0.2～3.0質量部である。

また、本発明のゴム組成物で利用できるプロセス油としては、例えば、パラフィン系、ナフテン系、アロマチック系等を挙げることができる。引張強度、耐摩耗性を重視する用途にはアロマチック系が、ヒステリシスロス、低温特性を重視する用途にはナフテン系又はパラフィン系が用いられる。その使用量は、ゴム成分100質量部に対して、0～100質量部が好ましく、100質量部以下であれば加硫ゴムの引張強度、低発熱性が悪化するのを抑制することができる。

さらに、本発明のゴム組成物で利用できる老化防止剤としては、例えば3C(N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、6C[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]、AW(6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)、ジフェニルアミンとアセトンの高温縮合物などを挙げることができる。その使用量は、ゴム成分100質量部に対して、0.1～5.0質量部が好ましく、さらに好ましくは0.3～3.0質量部である。

[0030] 本発明のゴム組成物の調製方法としては例えば以下に示す配合処方(a)、配合処方(b)及び配合処方(c)を挙げることができる。

配合処方(a)は、まず、第一配合ステージで変性重合体を含むゴム成分、カーボンブラック又はカーボンブラックと無機充填材、必要によりシランカップリング剤、プロセス油、ステアリン酸及び老化防止剤を混合し、次いで第2配合ステージで、さらに亜鉛華、加硫促進剤及び硫黄を混合する。

配合処方(b)は、まず第1配合ステージで、変性重合体を含むゴム成分、亜鉛華(1)、カーボンブラック又はカーボンブラックと無機充填材、必要によりシランカップリング剤、プロセス油、ステアリン酸及び老化防止剤を混合し、次いで第2配合ステージで、さらに亜鉛華(2)、加硫促進剤及び硫黄を混合する。

配合処方(c)は、第1配合ステージで、変性重合体を含むゴム成分、亜鉛華(1)、カーボンブラック又はカーボンブラックと無機充填材、必要によりシランカップリング剤、プロセス油及びステアリン酸を混合し、第2配合ステージで、老化防止剤、亜鉛華(2)、加硫促進剤及び硫黄を混合する。

本発明においては、前記配合処方の中で、亜鉛華とカーボンブラックを同一配合ステージで混合することが好ましく、したがって、配合処方(b)及び配合処方(c)が好ましい。さらに変性重合体と亜鉛華を混合した後の配合ステージで老化防止剤を混合することが好ましく、したがって、前記配合処方(b)及び配合処方(c)の中で、配合処方(c)がさらに好ましい。

又、必要に応じて、第1配合ステージと第2配合ステージの間に配合ステージを追加することができる。

[0031] 本発明のゴム組成物は、前記配合処方により、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、タイヤトレッド、アンダートレッド、サイドウォール、カーカスコーティングゴム、ベルトコーティングゴム、ビードファイラー、チェーフアー、ビードコーティングゴム等のタイヤ用途を始め、防振ゴム、ベルト、ホースその他の工業品等の用途にも用いることができるが、特にタイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。

本発明のタイヤは、本発明のゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、上記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物が未加硫の段階で各部材に加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

このようにして得られた本発明のタイヤは、低燃費性が良好であると共に、特に破壊特性及び耐摩耗性に優れており、しかも該ゴム組成物の加工性が良好であるので、生産性にも優れている。

実施例

[0032] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、重合体の物性は、下記の方法に従って測定した。

《重合体の物性》

重合体のピーク分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー[GPC; 東ソー製HLC-8020、カラム; 東ソー製GMH-XL(2本直列)]により行い、示差屈折率(RI)を用いて、単分散ポリスチレンを標準としてポリスチレン換算で行った。

重合体のムーニー粘度は東洋精機社製のRLM-01型テスターを用いて、100℃で測定した。

また、加硫ゴムの低発熱性を下記の方法で測定すると共に、ゴム組成物のムーニー粘度を下記のようにして測定した。

《加硫ゴムの低発熱性》

粘弾性測定装置(レオメトリックス社製)を使用し、温度50℃、歪み5%、周波数15 Hzで $\tan \delta$ (50℃)を測定した。 $\tan \delta$ (50℃)が小さいほど、低発熱性である。

《ゴム組成物のムーニー粘度》

JIS K6300-1994に準拠し、130℃にてムーニー粘度[ML₁₊₄ / 130℃]を測定した。

また、重合に用いる原材料としては、特にことわりのない限り、乾燥精製したものを用いた。

[0033] 製造例1(重合体A)

乾燥し、窒素置換された800ミリリットルの耐圧ガラス容器に、1, 3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液(16質量%)、及びスチレンのシクロヘキサン溶液(21質量%)を1, 3-ブタジエン50g及びスチレン15gになるように加え、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン0. 29ミリモルを加え、これにn-ブチルリチウム(BuLi)0. 57ミリモルを加えた後、50℃で1. 5時間重合を行った。この際の重合転化率はほぼ100%であった。

この後、重合反応系に2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5質量%溶液0. 5ミリリットルを加えて重合反応の停止を行い、さらに常法に従い乾燥することにより重合体Aを得た。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

[0034] 製造例2(重合体B)

乾燥し、窒素置換された800ミリリットルの耐圧ガラス容器に、1, 3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液(16質量%)、及びスチレンのシクロヘキサン溶液(21質量%)を1, 3-ブタジエン50g及びスチレン15gになるように加え、これに2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン0. 36ミリモルを加え、さらにn-ブチルリチウム(BuLi)0. 72ミリモルを加えた後、50℃で1. 5時間重合を行った。この際の重合転化率はほぼ100%であった。

次に、この重合反応系に、変性剤として四塩化スズ(TTC)0.18ミリモルを加え、さらに50°Cで30分間変性反応を行った。その後、重合反応系に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5質量%溶液0.5ミリリットルを加えて重合反応を停止させ、常法に従い乾燥することにより、重合体Bを得た。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

[0035] 製造例3(重合体C)

製造例2において、変性剤として四塩化スズの代わりに、1-ブチルアジリジン0.72ミリモルを用いた以外は、製造例2と同様にして重合体Cを得た。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

製造例4(重合体D)

製造例2において、変性剤として四塩化スズの代わりに、1-イソブチルアジリジン0.72ミリモルを用いた以外は、製造例2と同様にして重合体Cを得た。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

製造例5(重合体E)

製造例2において、変性剤として四塩化スズの代わりに、トリメチロールプロパントリス[3-(2-メチル-1-アジリジニル)プロピオネート]0.24ミリモルを用いた以外は、製造例2と同様にして重合体Eを得た。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

[0036] 製造例6(重合体F)

(1) 触媒溶液の調製

乾燥し、窒素置換した100ミリリットルの耐圧ガラス容器に、順次ブタジエンのシクロヘキサン溶液(15.2質量%)7.11g、ネオジムネオデカネートのシクロヘキサン溶液(0.56モル/リットル濃度)0.59ミリリットル、メチルアルミノキサン(MAO)[東ソーファインケム社製「PMAO」]のトルエン溶液(アルミニウム濃度:3.23モル/リットル)10.32ミリリットル、水素化ジイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(濃度0.90モル/リットル)[関東化学社製]7.77ミリリットルを投入し、室温で2分間熟成したのち、塩化ジエチルアルミニウムのヘキサン溶液(濃度0.95モル/リットル)[関東化学社製]1.45ミリリットルを加え、室温でときおり攪拌しながら、15分間熟成した。このようにして得られた触媒溶液中のネオジム濃度は、0.011モル/リットルであった。

(2) 重合体Fの製造

乾燥し、窒素置換した800ミリリットルの耐圧ガラス容器に、1, 3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液(16質量%)を、1, 3-ブタジエンが50gになるように加え、上記(1)で調製した触媒溶液を3. 90ミリリットル(ネオジムとして0. 043ミリモル)を加えたのち、50°Cで1. 5時間重合を行った。この際の重合転化率はほぼ100%であった。

その後、重合反応系に2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5質量%溶液0. 5ミリリットルを加えて重合反応を停止させ、さらに微量のBHTを含むイソプロパノール溶液中で再沈殿させたのち、常法に従い乾燥することにより重合体Fを得た。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

[0037] 製造例7(重合体G)

乾燥し、窒素置換した800ミリリットルの耐圧ガラス容器に、1, 3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液(16質量%)を、1, 3-ブタジエンが50gになるように加え、製造例6(1)で調製した触媒溶液1. 82ミリリットル(ネオジムとして0. 020ミリモル)を加えたのち、50°Cで1. 5時間重合を行った。この際の重合転化率はほぼ100%であった。

次に、重合反応系に、変性剤としてトリメチロールプロパントリス[3-(2-メチルー1-アジリジニル)プロピオネート]0. 24ミリモルを加え、さらに50°Cで30分間変性反応を行った。その後、重合反応系に2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)のイソプロパノール5質量%溶液0. 5ミリリットルを加えて重合反応を停止させ、さらに微量のBHTを含むイソプロパノール溶液中で再沈殿させたのち、常法に従い乾燥することにより重合体を得た。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

[0038] [表1]

第1表

		重合体		
		種類	ピーク分子量 (kg/mol)	ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ /100°C]
製造例	1	A	282	49
	2	B	186	75
	3	C	213	28
	4	D	208	25
	5	E	211	42
	6	F	181	27
	7	G	212	36

- A～E : アニオン重合
 F、G : 配位重合
 A、F : 未変性重合体
 B : スズ変性重合体
 C、D、E、G : N-置換アジリジン変性重合体

[0039] 実施例1～6及び比較例1～5

製造例1～7で得られた重合体A～Gを用い、第2表に示す配合処方(a)、(b)又は(c)に従いゴム組成物を調製し、各ゴム組成物のムーニー粘度を測定すると共に、160°C、15分間の条件で加硫処理し、加硫ゴムの物性(低発熱性)を測定した。その結果を第3表に示す。

[0040] [表2]

第2表

混練工程	配合処方	
	[配合内容]	(質量部)
第1ステージ	重合体	100
	カーボンブラック	50
	アロマティックオイル	10
	ステアリン酸	2
	老化防止剤6C	1
第2ステージ	亜鉛華	3
	加硫促進剤DPG	0.5
	加硫促進剤DM	0.5
	加硫促進剤NS	0.5
	硫黄	1.5

混練工程	配合処方	
	[配合内容]	(質量部)
第1ステージ	重合体	100
	亜鉛華	1
	カーボンブラック	50
	アロマティックオイル	10
	ステアリン酸	2
	老化防止剤6C	1
第2ステージ	亜鉛華	2
	加硫促進剤DPG	0.5
	加硫促進剤DM	0.5
	加硫促進剤NS	0.5
	硫黄	1.5

混練工程	配合処方	
	[配合内容]	(質量部)
第1ステージ	重合体	100
	亜鉛華	1
	カーボンブラック	50
	アロマティックオイル	10
	ステアリン酸	2
第2ステージ	老化防止剤6C	1
	亜鉛華	2
	加硫促進剤DPG	0.5
	加硫促進剤DM	0.5
	加硫促進剤NS	0.5
	硫黄	1.5

[0041] [注]

カーボンブラック;東海カーボン(株)製「シーストKH(N339)(商標)」

老化防止剤6C;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

加硫促進剤DPG;ジフェニルグアニジン

加硫促進剤DM;メルカプトベンゾチアジルスルフィド

加硫促進剤NS;N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

[0042] [表3]

第3表

	ゴム組成物			
	重合体の種類	配合処方	ムーニー粘度 [ML ₁₊₄ /130°C]	tan δ
比較例1	A	a	35	0.160
比較例2	B	a	48	0.135
実施例1	C	a	38	0.128
実施例2	D	a	39	0.125
実施例3	E	a	44	0.119
比較例3	B	b	47	0.133
実施例4	E	b	42	0.102
比較例4	B	c	47	0.132
実施例5	E	c	41	0.094
比較例5	F	c	50	0.130
実施例6	G	c	54	0.095

[0043] 第3表から、以下に示すことが分かる。

本発明のゴム組成物(実施例1~6)は、N-置換アジリジン構造を有する変性剤を用いて得られた変性重合体を含むことにより、未変性重合体を含むゴム組成物(比較例1、5)及びスズ変性重合体を含むゴム組成物(比較例2、3、4)に比べ、低ロス性能(低発熱性)に優れている。

また、本発明のゴム組成物は、変性重合体、亜鉛華及びカーボンブラックを同一ステージで混合することにより、低ロス性能が向上する(実施例3と実施例4の比較)。

さらに、本発明のゴム組成物は、変性重合体、亜鉛華及びカーボンブラックを配合

した後のステージで老化防止剤を加えることにより、より一層低ロス性能が向上する(実施例4と実施例5の比較)。

なお、重合体A～Eはアニオン重合により得られたものであり、重合体F、Gは配位重合で得られたものである。

産業上の利用可能性

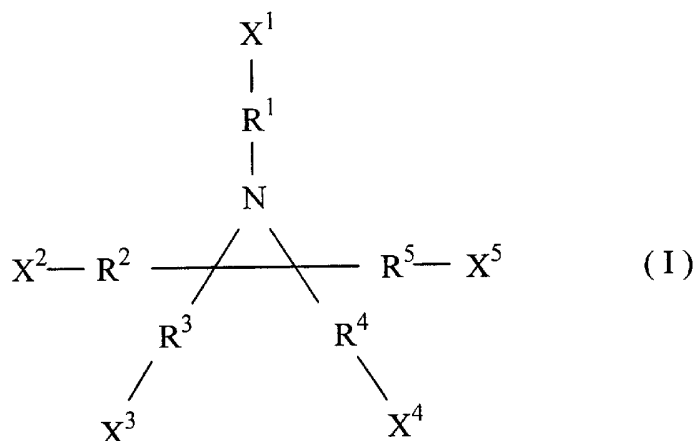
[0044] 本発明の変性重合体は、カーボンブラック系配合のゴム組成物に用いた場合に、カーボンブラックとの相互作用に優れ、カーボンブラックの分散性を改善することができる。

また、この変性重合体を含むゴム組成物は、低発熱性、破壊特性、耐摩耗性などに優れるタイヤを与えることができる。

請求の範囲

[1] 一般式(I)

[化1]



(式中、 $X^1 \sim X^5$ は水素原子、あるいはハロゲン原子、カルボニル基、チオカルボニル基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、エポキシ基、チオエポキシ基、ハロゲン化シリル基、ヒドロカルビルオキシシリル基及びスルホニルオキシ基の中から選ばれる少なくとも一種を含み、かつ活性プロトン及びオニウム塩を含まない一価の官能基を示す。 $X^1 \sim X^5$ はたがいに同一でも異なってもよいが、それらの中の少なくとも1つは水素原子ではない。 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に単結合又は炭素数1~18の二価の炭化水素基を示す。また、 $X^1 \sim X^5$ 及び $R^1 \sim R^5$ のいずれかを介して複数のアジリジン環が結合していてもよい。)

で表される変性剤を、重合体に結合する活性金属と反応させてなる変性重合体。

- [2] 変性剤が、一般式(I)において、 X^1 =水素原子及び R^1 =単結合を同時に満たさないものである請求項1に記載の変性重合体。
- [3] 重合体に結合する活性金属が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び有機アルミニウムの中から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載の変性重合体。
- [4] 重合体が、1, 3-ブタジエン又はイソプレンの単独重合体、あるいはこれらと芳香族ビニル化合物との共重合体である請求項1~3のいずれかに記載の変性重合体。
- [5] 芳香族ビニル化合物がスチレンである請求項4に記載の変性重合体。

- [6] ムーニー粘度 ($ML_{1+4} / 100^\circ\text{C}$) が 10～150 であり、ピーク分子量が 50,000～500,000 である請求項 1～5 いずれかに記載の変性重合体。
- [7] 全ゴム成分中、請求項 1～6 のいずれかに記載の変性重合体を 10 質量% 以上の割合で含むことを特徴とするゴム組成物。
- [8] ゴム成分 100 質量部当たり、カーボンブラック又はカーボンブラックと無機充填材との組み合わせ 10～100 質量部を含む請求項 7 に記載のゴム組成物。
- [9] 亜鉛華とカーボンブラックを同一配合ステージで混合して得られた請求項 7 又は 8 に記載のゴム組成物。
- [10] 変性重合体と亜鉛華を混合した後の配合ステージで老化防止剤を混合して得られた請求項 7～9 のいずれかに記載のゴム組成物。
- [11] 硫黄架橋性である請求項 7～10 のいずれかに記載のゴム組成物。
- [12] 請求項 7～11 のいずれかに記載のゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F8/30 (2006.01), B60C1/00 (2006.01), C08C19/22 (2006.01), C08K3/04 (2006.01), C08L15/00 (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F8/00-8/50, C08C19/00-19/44, C08L1/00-101/16, C08K3/04, B60C1/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-331775 A (Lintec Corp.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0008] to [0011] (Family: none)	1-6 7-12
Y	JP 63-289043 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 25 November, 1988 (25.11.88), Claims 1, 2; page 2, upper right column, line 1 to lower left column, line 11; page 3, upper right column, lines 7 to 12 & US 4880857 A1 & EP 272127 A2 & KR 9407357 B	7-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 March, 2006 (06.03.06)		Date of mailing of the international search report 14 March, 2006 (14.03.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023277

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Mamoru KOBAYASHI, Kentaro UCHINO, Takashi ISHIZONE, 'Synthesis of Well-Defined Polymers End-Functionalized with Crosslinkable Aziridine Groups by Living Anionic Polymerization', Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol.43, No.18, 15 September, 2005 (15.09.05), pages 4126 to 4135	1-6
A	JP 7-238188 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 September, 1995 (12.09.95), Claims 1, 2, 5; Par. Nos. [0015], [0024] & US 5880206 A1 & EP 747425 A1 & WO 1995/23185 A1	1-12
A	JP 11-189616 A (Bridgestone Corp.), 13 July, 1999 (13.07.99), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0001], [0002], [0031] (Family: none)	1-12
A	JP 10-195114 A (Bridgestone Corp.), 28 July, 1998 (28.07.98), Full text & US 5736617 A1 & EP 850953 A1	1-12
A	JP 62-246904 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 October, 1987 (28.10.87), Claim 1; page 5, upper right column, line 12 to lower left column, line 13 (Family: none)	1-7
A	JP 2001-508398 A (The Dow Chemical Co.), 26 June, 2001 (26.06.01), Full text & US 5721320 A1 & EP 889890 A & WO 1997/36894 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F8/30(2006.01), B60C1/00(2006.01), C08C19/22(2006.01), C08K3/04(2006.01), C08L15/00(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F8/00-8/50, C08C19/00-19/44, C08L1/00-101/16, C08K3/04, B60C1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-331775 A (リンテック株式会社) 2004. 11. 25, 請求項 1-6, [0008]-[0011] (ファミリーなし)	1-6 7-12
Y	JP 63-289043 A (日本触媒化学工業株式会社) 1988. 11. 25, 特許請求の範囲 1, 2, 第 2 頁右上欄第 1 行-左下欄第 11 行, 第 3 頁右 上欄第 7-12 行 & US 4880857 A1 & EP 272127 A2 & KR 9407357 B	7-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
06.03.2006

国際調査報告の発送日
14.03.2006

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 吉宗 亜弓
 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	Mamoru Kobayashi, Kentaro Uchino, Takashi Ishizone, 'Synthesis of Well-Defined Polymers End-Functionalized with Crosslinkable Aziridine Groups by Living Anionic Polymerization', Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 43 No. 18, 2005. 09. 15, pp. 4126-4135	1-6
A	JP 7-238188 A (日本ゼオン株式会社) 1995. 09. 12, 請求項 1, 2, 5, [0015], [0024] & US 5880206 A1 & EP 747425 A1 & WO 1995/23185 A1	1-12
A	JP 11-189616 A (株式会社ブリヂストン) 1999. 07. 13, 請求項 1-8, [0001], [0002], [0031] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-195114 A (株式会社ブリヂストン) 1998. 07. 28, 全文 & US 5736617 A1 & EP 850953 A1	1-12
A	JP 62-246904 A (旭化成工業株式会社) 1987. 10. 28, 特許請求の範囲 1, 第 5 頁右上欄第 12 行-左下欄第 13 行 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-508398 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 2001. 06. 26, 全文 & US 5721320 A1 & EP 889890 A & WO 1997/36894 A1	1-7