

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5629206号
(P5629206)

(45) 発行日 平成26年11月19日(2014.11.19)

(24) 登録日 平成26年10月10日(2014.10.10)

(51) Int.Cl.

F 1

| | | |
|-------------------|------------------|------------|
| C08G 81/00 | (2006.01) | C08G 81/00 |
| C08L 15/00 | (2006.01) | C08L 15/00 |
| B60C 1/00 | (2006.01) | B60C 1/00 |

A

請求項の数 11 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2010-513861 (P2010-513861)
 (86) (22) 出願日 平成20年6月19日 (2008.6.19)
 (65) 公表番号 特表2010-531374 (P2010-531374A)
 (43) 公表日 平成22年9月24日 (2010.9.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2008/057812
 (87) 國際公開番号 WO2009/000750
 (87) 國際公開日 平成20年12月31日 (2008.12.31)
 審査請求日 平成23年6月20日 (2011.6.20)
 (31) 優先権主張番号 0704733
 (32) 優先日 平成19年6月28日 (2007.6.28)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 512068547
 コンパニー ゼネラール デ エタブリッシュ
 スマン ミュラン
 フランス国 63040 クレルモン フ
 ェラン クール サブロン 12
 (73) 特許権者 508032479
 ミュラン ルシェルシュ エ テクニ
 ク ソシエテ アノニム
 スイス ツェーハー 1763 グランジュ
 パコ ルート ルイ ブレイウ 10
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 賢男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリエーテルブロックを含むジエンコポリマーの製造方法、ポリエーテルブロックを含むジエンコポリマー、補強ゴム組成物およびタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の工程を含むことを特徴とする、ブロックの少なくとも一つがジエンエラストマーからなり且つブロックの少なくとも他の1つがポリエーテルからなるジエンブロックコポリマーの製造方法：

リビングジエンエラストマーを、下記の一般式Iで示す150～5000g/モルの数平均分子量を有する官能性ポリエーテルブロックを有する官能化剤と反応させる工程：

【化1】

 $R^1-(A)_m$

10

式 I

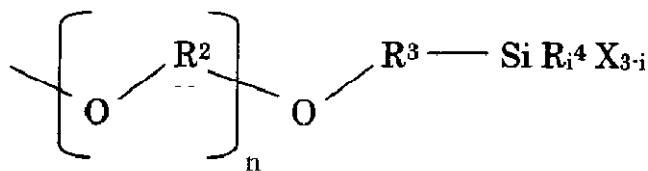
[式中、 R^1 は、結合価mが1のとき、 $C_1 \sim C_{15}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールまたは $C_7 \sim C_{15}$ アラルキルを示し、結合価mが2のとき、 $C_1 \sim C_{15}$ アルカンジイル、 $C_6 \sim C_{15}$ アレンジイルまたは $C_7 \sim C_{15}$ アラルカンジイルを示し、結合価mが3のとき、 $C_1 \sim C_{15}$ アルカントリイル、 $C_6 \sim C_{15}$ アレントリイルまたは $C_7 \sim C_{15}$ アラルカントリイルを示し、結合価mが4のとき、 $C_1 \sim C_{15}$ アルカンテトライル、 $C_6 \sim C_{15}$ アレンテトライルまたは $C_7 \sim C_{15}$ アラルカンテトライルを示し；

mは、1～4の整数であり；そして、

20

Aは、mが1よりも大きいときは同一または異なるものであって、下記の一般式IIの基を示す：

【化2】



式 II

10

(式中、R²は、C₁～C₁₀アルキレン基を示し；

R³は、C₁～C₅₀アルカンジイル、C₆～C₅₀アレーンジイルまたはC₇～C₅₀アラルカンジイルを示し；

R⁴は、C₁～C₅₀アルキル、C₆～C₅₀アリールまたはC₇～C₅₀アラルキル基を示し；

Xは、iが0または1に等しいときは同一または異なるものであって、ハロゲン原子および式 OR⁵ (式中、R⁵は、C₁～C₁₈アルキル、C₅～C₁₈シクロアルキルまたはC₆～C₁₈アリール基を示す)の基から選ばれる基を示し；

nは、前記ポリエーテルブロックが150～5000g/モルの数平均分子量を有するように1よりも大きい数であり；

iは、0～2の整数である)]。

【請求項2】

前記リビングジエンエラストマーを一般式Iの前記官能化剤と反応させる工程の前に、前記方法が、少なくとも1種のジエンモノマーを単官能性有機金属開始剤の存在下にアニオン重合させることによって前記リビングジエンエラストマーを調製する工程を含む、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記リビングジエンエラストマーを一般式Iの前記官能化剤と反応させる工程の前に、前記方法が、前記リビングポリマーを環状オルガノシロキサン化合物と反応させてシラノラート末端リビングジエンエラストマーを調製することによって前記リビングポリマーを中心官能化する工程を含み、その後、該予備官能化エラストマーを一般式Iの官能化剤と反応させる、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】

前記リビングジエンエラストマーを一般式Iの前記官能化剤と反応させる工程に続いて、加水分解またはアルコール分解工程を実施する、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

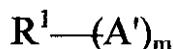
【請求項5】

前記方法が、環状オルガノシロキサン化合物以外で且つ一般式Iの官能化剤とは異なる官能化剤および/またはカップリング剤および/または星型分岐化剤による補完的官能化の工程を含む、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

150～5000g/モルの数平均分子量を有する少なくとも1つのポリエーテルブロックを含み、且つ下記の一般式IIIに相応することを特徴とするジエンブロックコポリマー：

【化3】



式 III

[式中、R¹は、結合価mが1のとき、C₁～C₁₅アルキル、C₆～C₁₅アリールまたはC₇～C₁₅アラ

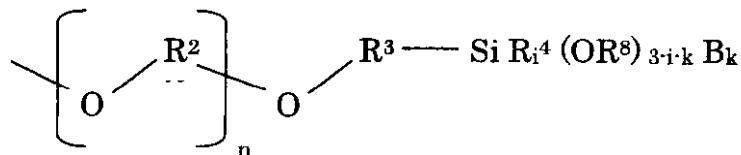
50

ルキルを示し、結合価mが2のとき、C₁～C₁₅アルカンジイル、C₆～C₁₅アレーンジイルまたはC₇～C₁₅アラルカンジイルを示し、結合価mが3のとき、C₁～C₁₅アルカントリイル、C₆～C₁₅アレーントリイルまたはC₇～C₁₅アラルカントリイルを示し、結合価mが4のとき、C₁～C₁₅アルカンテトライル、C₆～C₁₅アレーンテトライルまたはC₇～C₁₅アラルカンテトライルを示し；

mは、1～4の整数を示し；そして、

A'は、mが1以外のときは同一または異なるものであって、下記の一般式IVのブロックを示す：

【化4】



10

式 IV

(式中、R²は、C₁～C₁₀アルキレン基を示し；

R³は、C₁～C₅₀アルカンジイル、C₆～C₅₀アレーンジイルまたはC₇～C₅₀アラルカンジイルを示し；

R⁴は、互いに独立して、C₁～C₅₀アルキル、C₆～C₅₀アリールまたはC₇～C₅₀アラルキル基を示し；

R⁸は、水素原子、またはC₁～C₁₈アルキル、C₅～C₁₈シクロアルキルもしくはC₆～C₁₈アリール基を示し；

nは、前記ポリエーテルブロックが150～5000g/モルの数平均分子量を有するように1よりも大きい数であり；

iは、0～2の整数であり；

kは、i+k=3であるように、1～3の整数であり；そして、

Bは、[(O SiR⁹R¹⁰)_q]P基を示し、式中、R⁹およびR¹⁰は、互いに独立して、C₁～C₅₀アルキル、C₆～C₅₀アリールまたはC₇～C₅₀アラルキル基を示し、qは0～10の整数であり、Pはジエンエラストマーである)]。

【請求項7】

30

一般式IVにおいて、ジエンエラストマーPが、スチレン/ブタジエンコポリマーである、請求項6記載のジエンブロックコポリマー。

【請求項8】

前記ジエンブロックコポリマーが、請求項1～5のいずれか1項記載の方法を実施することによって得られる、請求項6または7記載のジエンブロックコポリマー。

【請求項9】

空気式タイヤの製造において使用することができ、請求項6～8のいずれか1項において定義した少なくとも1種のジエンブロックコポリマーをベースとし、補強用充填剤と相互作用させることを意図する、補強ゴム組成物。

【請求項10】

40

少なくとも1種の構成成分中に、請求項9記載のゴム組成物を含むことを特徴とするタイヤ。

【請求項11】

請求項9記載のゴム組成物を含むことを特徴とする、請求項10記載のタイヤ用のトレッド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも1種のポリエーテルブロックを含むジエンブロックコポリマー、さらにまた、その製造方法に関する。このコポリマーは、このコポリマーを含有する補強

50

ゴム組成物に対して、加硫状態での改良されたヒステリシス特性を、さらにまた、未加硫状態における有利な加工特性を付与する。また、本発明は、そのような組成物を含むタイヤにも関する。

【背景技術】

【0002】

燃料の節減および環境保護の必要性が優先事項となってきたことから、良好な機械的性質とできる限り低いヒステリシスを有する混合物を製造して、これらの混合物を、例えば、アンダートレッド、側壁、トレッドのような空気式タイヤの組成物中に組込む各種半製品の製造において使用することのできるゴム組成物の形で使用し、さらに、低減された転がり抵抗性を有するタイヤを得ることが望ましい。

10

【0003】

混合物のヒステリシスの低減は、混合物の加工性を保持しながらどうしても実施しなければならない永久的な目的である。

上記のヒステリシス低下目的を達成するためには、多くの解決策が既に試験されている。とりわけ、重合終了時のジエンポリマーおよびコポリマー構造体の官能化剤、カップリング剤または星型分岐化剤による変性(そのように変性したポリマーと充填剤(カーボンブラックまたは補強用無機充填剤のいずれであれ)間の良好な相互作用を得る目的における)に触れることができる。

【0004】

補強用無機充填剤を含有する混合物の関連においては、以前に使用されていた官能化されていないポリマーの代りに、官能化ジエンポリマー、とりわけ、アルコキシラン誘導体によって官能化したポリマーを使用することが提案されている。

20

補強用無機充填剤に関するこの従来技術の実例としては、例えば、米国特許US-A-5 066 721号を挙げることができ、この米国特許は、少なくとも1個の非加水分解性アルコキシ残基をシリカとの混合物として有するアルコキシランによって官能化したジエンポリマーを含むゴム組成物を記載している。

【0005】

アルコキシラン誘導体による官能化におけるこれらの反応の1つの欠点は、重合溶媒を除去するために必要であるその後の水蒸気ストリッピング操作の実施にある。

事実、概して経験によれば、得られた官能化ポリマーはこのストリッピング操作中にマクロ構造の変化を被り、官能化剤として、限られた群に属するアルコキシラン、例えば、上記の文献US-A-5 066 721号に記載されているアルコキシランの使用に限定されない限りそれらポリマーの性質の重大な劣化をもたらすことが明らかになっている。

30

このことが、依然としてそのようなゴム組成物を得る目的でもって、研究が他の官能化反応についてなされている理由である。

【0006】

例えば、本出願人名義の特許EP 0 778 311 B1号を挙げることができ、この特許は、補強用充填剤として主としてシリカを含むゴム組成物中への、鎖末端としてシラノール官能基を担持するジエンポリマーまたはシラノール末端を有するポリシロキサンブロックの取り込みを開示している。例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサンのような環状ポリシロキサンからなる官能化剤を使用している。得られた官能化ポリマーは、反応媒質から、溶媒の水蒸気抽出によって、ポリマーのマクロ構造、従って、ポリマーの物理的性質の変化なしで分離してポリマーの生成をもたらし得る。

40

【0007】

これらのポリマーにより、官能化されていないジエンポリマーをベースとする対照組成物のそれら特性と比較して改良されており、また、アルコキシラン官能基を含むジエンポリマーをベースとする組成物のそれら特性と少なくとも同等である加硫状態でのゴム(とりわけヒステリシス)特性および補強特性を付与するのを達成することは可能になってきている。

しかしながら、これらのポリマーは、シリカまたはシリカで表面変性しているカーボン

50

ブラックにカップリングさせるための活性シラノール官能基を含んでおり、これらポリマーを取込んでいるゴム組成物にヒステリシスおよび補強特性の改良を与えるものの、一般的には、官能化されていない“対照”ポリマーの加工性と比較して悪化している未架橋混合物の加工性をもたらす。

【0008】

従って、混合物のより良好な加工を可能にする他のヒステリシス低減手段が探求されている。

本出願人名義の特許EP 1 127 909 B1号は、鎖末端にポリエーテルブロックを有するコポリマーの製造方法および加硫可能なゴム組成物中のその使用を開示している。このコポリマーは、補強用無機充填剤と相互作用させて混合物のヒステリシスを低減させることを意図する。このコポリマーの製造方法は、上記ポリエーテルブロックを以下の3工程でグラフトさせる複雑な方法を含む：環状オルガノシロキサンによるリビングポリマー鎖末端の官能化、そのようにして官能化したリビングポリマーのジアルキルジハロシランとの反応、次いで、このSi-X(Xはハロゲンである)官能化ポリマーのジメチルアミノピリジンの存在下でのポリエチレングリコールとの反応。上記コポリマーを含むゴム組成物のヒステリシス特性は、非官能性エラストマーを含む組成物と比較して有意に改良されていると共に、シラノール官能基によって鎖末端で官能化したエラストマーを含む組成物と比較して加工性の改良も可能にしているようである。10

【0009】

特許US 6,518,369号は、ポリエーテルブロックを有するジエンコポリマーを含有する補強ゴム組成物、さらにまた、上記コポリマーの製造方法を提案している。使用する解決法は、ジエンエラストマーのリビング鎖を特定のポリエーテルと反応させることからなる。溶液中で調製したポリマーの鎖への上記ポリエーテルのグラフト化度の改良を提案しているものの、このグラフト化度は、この特許に記載されている方法によっては低く不十分なままである。ポリエーテルブロックのグラフト化効率は、補強ゴム組成物中の上記ブロックコポリマーと補強用充填剤との相互作用の質に対する、ひいてはこの組成物の機械的性質に対する決定的要因である。20

【発明の概要】

【0010】

従って、本発明の目的は、この状況を克服することである。とりわけ、1つの目的は、簡単な製造法を有し且つそれを含有するゴム組成物の補強用充填剤と十分に相互作用して上記組成物の機械的性質を改良する変性ジエンポリマーを提案することである。30

この目的は、本出願人が、そのブロックの少なくとも1つがポリエーテルであり、とりわけ空気式タイヤの製造用の加硫可能なゴム組成物において使用することのできるジエンブロックコポリマー、さらにまた、ポリマー鎖への上記ポリエーテルブロックの高グラフト化度を予期に反して得ることを可能にするこのジエンブロックコポリマーの簡単な製造方法をまさしく発見したことで達成される。本発明に従うこのコポリマーは、このポリマーを含有するゴム組成物において、架橋状態においてヒステリシス度合を有意に低下させ、且つ未架橋状態において加工性を最適化するのを可能にする。40

【0011】

詳細には、参照として、官能化されていない或いは鎖末端においてシラノールで官能化されている各ジエンエラストマーを含有する各“対照”ゴム組成物のヒステリシスを採用すれば、本発明に従うブロックコポリマーを含有するゴム組成物は、これらの“対照”組成物に関連するヒステリシスよりも低減されているヒステリシスに、さらにまた、鎖末端において官能化されたジエンポリマーをベースとする“対照”ゴム組成物と比較して改良された加工性に特徴を有する。

【0012】

従って、本発明の1つの主題は、ブロックの少なくとも一方がポリエーテルからなり且つブロックの少なくとも他の1つがジエンエラストマーからなるジエンブロックコポリマーの製造方法である。50

本発明のもう1つの主題は、本発明の上記方法によって得ることのできる、ブロックの少なくとも一方がポリエーテルからなり且つブロックの少なくとも他の1つがジエンエラストマーからなるジエンブロックコポリマーである。

本発明のもう1つの主題は、このジエンブロックコポリマーを含む補強ゴム組成物である。

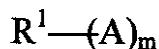
また、本発明の1つの主題は、そのような組成物を含むタイヤである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明に従う方法は、ブロックの少なくとも一つがポリエーテルからなり且つブロックの少なくとも他の1つがジエンエラストマーからなるジエンブロックコポリマーを製造することを可能にし、リビングジエンエラストマーからなる第1反応物を、下記の一般式Iで示すおよそ150～5000g/モル、好ましくは150～3000g/モル、より好ましくは200～3000g/モルの数平均分子量を有する官能性ポリエーテルブロックを有する官能化剤からなる第2成分と反応させることとなる：

【化1】

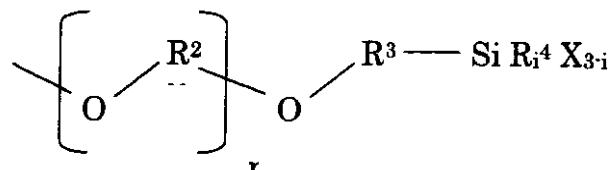


[式中、R¹は、結合価mのC₁～C₁₅アルキル、C₆～C₁₅アリールまたはC₇～C₁₅アラルキル炭化水素系誘導体を示し；好ましくは、R¹は、C₁～C₄アルキルまたはアルキレン基を示し；さらに好ましくは、R¹は、CH₃、CH₂、CH₂CH(CH₃)であり；

mは、1～4の整数であり；好ましくは、mは、製造するジエンブロックコポリマーのポリエーテルブロックがポリマー鎖の中央にあるように1または2に等しく；そして、

Aは、mが1以外であるときは同一または異なるものであって、下記の一般式IIの基を示す：

【化2】



式 II

(式中、R²は、C₁～C₁₀アルキレン基、とりわけ、下記の基：

【化3】



(式中、R⁶およびR⁷は、互いに独立して、水素原子またはC₁～C₄アルキル基である)を示し；好ましくは、R²は、エチレンまたはプロピレン、さらに好ましくはエチレン基であり

R³は、二価のC₁～C₅₀アルキル、C₆～C₅₀アリールまたはC₇～C₅₀アラルキル炭化水素系誘導体、好ましくはC₁～C₁₀アルキレン基、さらに好ましくはプロパン-1,3-ジイルを示し；

R⁴は、C₁～C₅₀アルキル、C₆～C₅₀アリールまたはC₇～C₅₀アラルキル基、好ましくはC₁～C₁₀アルキル基、さらに好ましくはメチルを示し；

10

20

30

40

50

各Xは、同一または異なるものであって、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子および式 OR^5 （式中、 R^5 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{18}$ シクロアルコキシルまたは $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル基、さらに好ましくはメチルまたはエチルを示す）の基から選ばれる少なくとも1つの基を示し；

n は、1よりも大きく好ましくは120よりも小さい数、さらに好ましくは2~60の数であり；

i は、0~2、好ましくは0または1の整数である]。

【0014】

当業者であれば、上記の式IおよびIIを見ると、 R^1 の結合価に応じて、少なくとも1個多くとも4個の同一または異なるA基が存在し、A基においては、ケイ素原子を介してポリエーテルブロックに結合した少なくとも1個多くとも3個の同一または異なるX基が存在することを容易に理解し得るであろう。 10

【0015】

一般式Iに相応する官能化剤のうちでは、例えば、ポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), メチル [3 (トリクロロシリル)プロポキシ (ABCR社から標章SIM6492.66として販売されているCAS番号[36493-41-1]の)；ポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), メチル [3 (トリメトキシシリル)プロポキシ (ABCR社から標章SIM6492.7として販売されているCAS番号[65994-07-2]の)；ポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), [3 (エトキシジメチルシリル)プロピル] [3 (エトキシジメチルシリル)プロポキシ] (CAS番号[164149-58-0]の)；ポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), [3 (ジメトキシメチルシリル)プロピル] [3 (ジメトキシメチルシリル)プロポキシ] (CAS番号[124417-81-8]の)；ポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), [3 (ジクロロメチルシリル)プロピル] [3 (ジクロロメチルシリル)プロポキシ] (CAS番号[123863-84-3]の)；ポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), [3 (メトキシジメチルシリル)プロピル] [3 (メトキシジメチルシリル)プロポキシ] (CAS番号[123863-83-2]の)；ポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), [3 (ジエトキシメチルシリル)プロピル] [3 (ジエトキシメチルシリル)プロポキシ] (CAS番号[123293-22-1]の)；および、ポリ[オキシ(メチル 1,2 エタンジイル)], [3 (ジクロロメチルシリル)プロポキシ] (CAS番号[64596-52-7]の)を挙げることができる。 20

【0016】

この官能化剤は、ポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), メチル [3 (トリクロロシリル)プロポキシ (ABCR社から標章SIM6492.66として販売されているCAS番号[36493-41-1]の)、またはポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), メチル [3 (トリメトキシシリル)プロポキシ (ABCR社から標章SIM6492.7として販売されているCAS番号[65994-07-2]の)]の場合におけるように、直接購入し得るか、或いは、例えば、臭化アリルおよび水酸化カリウムのような塩基の存在下での水溶液中、2相媒質中またはテトラヒドロフランのような有機溶媒中のいずれかでのポリエチレングリコールの最初のアリル化反応、その後の、例えば、白金触媒、例えば、白金(0) 1,3 ジビニル 1,1,3,3 テトラメチルジシロキサン複合体またはヘキサクロロ白金酸を使用する、溶媒の存在または不存在下、クロロジメチルシラン、ジクロロメチルシラン(この調製は、特許出願EP 0 455 137 A2号に記載されており、化合物CAS [138748-63-7]を得るのを可能にする)、トリクロロシラン(化合物CAS [36493-41-1] and CAS [65994-07-2]を得る調製法は、特許出願FR 2 366 340号およびFR 2 366 341号に記載されている)またはアルキルアルコキシシランのようなシランの存在下でのヒドロシリル化反応を実施することからなる文献記載の方法に従って調製し得る。 40

【0017】

ジエンエラストマーブロックは、ランダム、序列またはミクロ序列であり得る。このブロックは、重合反応の特定の処理条件、例えば、極性および/またはランダム化剤の存在または不存在、および使用する極性および/またはランダム化剤の量の関数である任意の適切なミクロ構造を有し得る。 50

“ジエンエラストマー”なる表現は、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得られる任意のホモポリマー、或いは1種以上の共役ジエンモノマー相互または8~20個の炭素原子を有する1種以上のビニル芳香族化合物との共重合によって得られる任意のコポリマーを意味するものと理解されたい。コポリマーの場合、これらのコポリマーは、20質量%~99質量%のジエン単位および1~80質量%のビニル芳香族単位を含有する。

【0018】

本発明に従う方法において使用することのできる適切な共役ジエンモノマーは、とりわけ、1,3-ブタジエン；2-メチル-1,3-ブタジエン；例えば、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエンまたは2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエンのような2,3-ジ(C_1 ~ C_5 アルキル)-1,3-ブタジエン類；フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン；、2,4-ヘキサジエン等である。10

適切なビニル芳香族化合物は、とりわけ、スチレン；オルソ-、メタ-またはパラ-メチルスチレン；“ビニルトルエン”市販混合物；パラ-(tert-ブチル)スチレン；メトキシスチレン類；ビニルメシチレン；ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン等である。

【0019】

好ましくは、このジエンブロックにおいては、溶液中で調製したポリブタジエン、ブタジエン-スチレンコポリマーおよびブタジエン-スチレン-イソプレンコポリマー、並びにポリイソプレンが適している。有利には、ジエンブロックは、溶液中で調製したブタジエン-スチレンコポリマーである。20

【0020】

従って、適切なのは、ポリブタジエン類、とりわけ、4%~80%の1,2-単位含有量(モル%)を有するポリブタジエン類または80%よりも多いシス-1,4-含有量(モル%)を有するポリブタジエン類；ポリイソプレン類；ブタジエン-スチレンコポリマー類、とりわけ、0~-70-、とりわけ-10~-60-のT_g(ASTM D3418に従って測定したガラス転移温度(T_g))、5質量%~60質量%とりわけ20質量%~50質量%のスチレン含有量、4%~75%のブタジエン成分1,2-結合含有量(モル%)、10%~80%のトランス-1,4-結合含有量(モル%)を有するコポリマー類；ブタジエン-イソプレンコポリマー類、とりわけ、5質量%~90質量%のイソプレン含有量および-40~-80-のT_gを有するコポリマー類；イソプレン-スチレンコポリマー類、とりわけ、5%~50質量%のスチレン含有量および-25~-50-のT_gを有するコポリマー類である。ブタジエン-スチレン-イソプレンコポリマー類の場合、適切であるコポリマーは、とりわけ、5質量%~50質量%とりわけ10質量%~40質量%のスチレン含有量、15質量%~60質量%とりわけ20質量%~50質量%のイソプレン含有量、5質量%~50質量%とりわけ20質量%~40質量%のブタジエン含有量、4%~85%のブタジエン成分1,2-単位含有量(モル%)、6%~80%のブタジエン成分トランス-1,4-単位含有量(モル%)、5%~70%のイソプレン成分1,2-単位+3,4-単位含有量(モル%)および10%~50%のイソプレン成分トランス-1,4-単位含有量(モル%)を有しており、さらに一般的なのは、-20~-70-のT_gを有する任意のブタジエン-スチレン-イソプレンコポリマーである。3040

【0021】

第1反応物を構成するリビングエラストマーは、それ自体既知の方法で、単官能性または多官能性の有機金属開始剤を使用するアニオン経路によって得ることができる。しかしながら、リチウムのようなアルカリ金属を含有する開始剤を、好ましくは使用する。適切な有機リチウム開始剤は、とりわけ、1以上の炭素-リチウム結合を含む開始剤である。典型的な化合物は、エチルリチウム、n-ブチルリチウム(n-BuLi)、イソブチルリチウム、1,4-ジリチオブタンのようなポリメチレンジリチウム等である。単官能性有機リチウム開始剤は、とりわけ少なくとも3個のブロックを有しポリエーテルブロックがポリマー鎖の中央にあるコポリマーを得る目的においては、とりわけ好ましい。また、リチウムアミドも好ましい開始剤である。リチウムアミドは、非環式または環式第二級アミンから得50

られ、これらのアミンの場合、ピロリジンおよびヘキサメチレンイミンが極めて好ましい；上記アミドは、必要に応じて、例えば、特許FR 2 250 774号に記載されているような溶媒和剤のエーテルとの組合せ使用により、炭化水素溶媒中で可溶性にする。

【0022】

上記重合は、好ましくは、それ自体既知の方法で、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサンまたはメチルシクロヘキサンのような脂肪族または脂環式炭化水素或いはベンゼン、トルエンまたはキシレンのような芳香族炭化水素であり得る不活性溶媒の存在下に実施する。

【0023】

数種のタイプの極性剤のうち、THFタイプの非キレート化極性剤および少なくとも2個の原子上に少なくとも1個の非結合性ダブレットを有する、例えば、テトラヒドロフルシリルエチルエーテルまたはテトラメチルエチレンジアミンタイプのようなキレート化極性剤を使用することができる。10

上記重合は、連続して或いはバッチ方式で実施し得る。一般に、上記重合は、20 ~ 120 の温度、好ましくは30 ~ 90 の近くで実施する。

【0024】

この重合工程の終了時に得られたリビングジエンエラストマーの官能化反応は、-20 ~ 100 の温度において、一般式Iの官能化剤を上記リビングポリマー鎖に付加させることによってまたはその逆によって生じ得る。この反応は、勿論、一般式Iに相応する1種以上の官能化剤によって実施し得る。20

上記リビングポリマーの一般式Iの官能化剤との混合は、任意の適切な手段により、とりわけ、静的タイプの攪拌を有する任意のミキサーおよび/または当業者にとって既知の好ましくは攪拌タイプの動的ミキサーを使用して実施し得る。ミキサーは、上記リビングジエンポリマーと官能化剤間の反応時間を決定する。例えば、この時間は、10秒~2時間であり得る。

【0025】

本発明の1つの変法によれば、上記官能化剤のケイ素原子が2以上のSi-Xハロゲン化反応部位を担持する場合、その官能化反応は、上記リビングエラストマーとは反応していないこれらのハロゲン化活性部位からシラノールSi-OHまたはアルコキシランSi-OR官能基を生成させるのを可能にするそれ自体既知の加水分解またはアルコール分解工程を経て存続する。この加水分解またはアルコール分解工程は、ポリマー溶液を水溶液またはアルコール含有溶液に添加するかまたはその逆により、水またはアルコールをポリマー溶液に添加することによって実施し得る。この工程は、塩基または緩衝剤の存在下では実施してもまたは実施しなくてもよい。例えば、トリエチルアミンのようなアミンを使用し得る。30

【0026】

また、本発明のもう1つの変法によれば、上記方法は、一般式Iの官能化剤との反応の前に、1つのリチウムシラノラート末端を有するポリマーを得るために実施する(特許EP 0 778 311 B1号に記載されているようにして)、上記リビングジエンエラストマーの環状オルガノシロキサン、例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサンによる中間官能化工程も含み得る。40

この中間官能化は、一般式Iの官能化剤が同じ原子上に数個のハロゲン化反応部位を含む場合の多置換反応を抑制するのを可能にすることに注目すべきである。従って、この中間官能化は、この場合、有利に実施する。

【0027】

本発明の方法は、もう1つの変法によれば、環状オルガノシロキサン以外で一般式Iの官能化剤と異なる化合物、例えば、とりわけスズ系誘導体のような元素の周期律表の第IV族からの元素を含むカップリングおよび/または星型分岐剤を使用する、当業者にとって既知のカップリングおよび/または星型分岐化の官能化補完工程を含み得る。

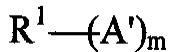
ジエンエラストマーのこの補完変性は、本発明のブロックコポリマーの低温流動を調節するために有利に実施し得ることに注目すべきである。50

本発明のもう1つの変形は、これらの変法の少なくとも2つを組合せることからなる。

【0028】

本発明のもう1つの主題は、150～5000g/モル、好ましくは150～3000g/モル、さらに好ましくは200～3000g/モルの数平均分子量を有する少なくとも1つのポリエーテルブロックを含み、下記の一般式IIIで示すジエンプロックコポリマーである：

【化4】

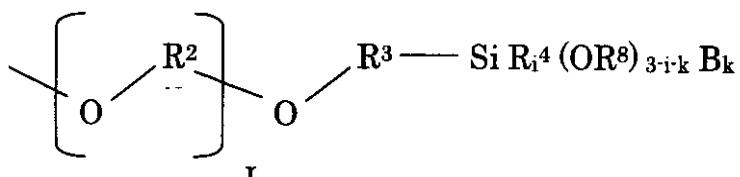


[式中、R¹は、結合価mのC₁～C₁₅アルキル、C₆～C₁₅アリールまたはC₇～C₁₅アラルキル炭化水素系誘導体を示し；好ましくは、R¹は、C₁～C₄アルキルまたはアルキレン基を示し；さらに好ましくは、R¹は、CH₃、CH₂CH₂、CH₂CH(CH₃)であり；

mは、1～4の整数であり；好ましくは、mは、製造するジエンプロックコポリマーのポリエーテルブロックが鎖中央にあるように1または2に等しく；そして、

A'は、mが1以外のときは同一または異なるものであって、下記の一般式IVの基を示す：

【化5】



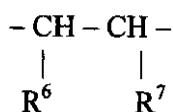
10

20

式 IV

(式中、R²は、C₁～C₁₀アルキレン基、とりわけ、下記の基：

【化6】



(式中、R⁶およびR⁷は、互いに独立して、水素原子またはC₁～C₄アルキル基である)を示し；好ましくは、R²は、エチレンまたはプロピレン基、さらに好ましくはエチレン基であり；

R³は、二価のC₁～C₅₀アルキル、C₆～C₅₀アリールまたはC₇～C₅₀アラルキル炭化水素系誘導体、好ましくはC₁～C₁₀アルキレン基、さらに好ましくはプロパン-1,3-ジイルを示し；

R⁴は、C₁～C₅₀アルキル、C₆～C₅₀アリールまたはC₇～C₅₀アラルキル基、好ましくはC₁～C₁₀アルキル基、さらに好ましくはメチルを示し；

R⁸は、水素原子、またはC₁～C₁₈アルキル、C₅～C₁₈シクロアルコキシルもしくはC₆～C₈アリール基、好ましくはC₁～C₄アルキル基を示し；さらに好ましくは、R⁸は、水素原子またはメチルもしくはエチル基を示し；

nは、前記ポリエーテルブロックがおよそ150～5000g/モルの数平均分子量を有するよう1よりも大きく、好ましくは120よりも小さい数、さらに好ましくは2～60の数であり；

iは、0～2の整数、好ましくは0または1であり；

kは、i+k=3であるように、1～3の整数であり；好ましくは、kは、1または2に等しく；そして、

Bは、[(O SiR⁹R¹⁰)_q]P基を示し、式中、R⁹およびR¹⁰は、互いに独立して、C₁～C₅₀アルキル、C₆～C₅₀アリールまたはC₇～C₅₀アラルキル基、好ましくはC₁～C₁₀アルキル基、さらに好ましくはメチルを示し；qは0～10の整数であり、好ましくはゼロではなく；さらに好ましくは、qは1に等しく；Pは、上記で定義したようなジエンエラストマーである]。50

【0029】

当業者であれば、上記の式IIIおよびIVを見ると、R¹の結合価に応じて、少なくとも1個多くとも4個の同一または異なるA'基が存在することを容易に理解し得るであろう。

本発明の1つの好ましい実施態様変形によれば、上記ジエンブロックコポリマーは、少なくとも3つのブロックを含むコポリマーであり、上記ブロックの1つは、ポリマー鎖の中央に位置するポリエーテルブロックからなる。さらに好ましくは、上記ジエンブロックコポリマーは、3つのブロックを含む。

【0030】

本発明のこの好ましい変形の1つの特定の実施によれば、mが1に等しいときは、その場合、kは2に等しい。この変形によれば、ポリエーテルブロックは、ポリマー鎖の中央に位置し、この鎖にペンドントしている。10

本発明のこの好ましい変形のもう1つの特定の実施によれば、mが2に等しいときは、その場合、kは1に等しい。この変形によれば、ポリエーテルブロックは、鎖中の2つのジエンブロック間のポリマー鎖の中央に位置する。

【0031】

本発明のもう1つの変形によれば、一般式IVにおいては、i + kは、1または2に等しい。本発明のブロックコポリマーは、その場合、有利なことに、コポリマー内に少なくとも1個のシラノールまたはアルコキシラン官能基を含む。このブロックコポリマーは、このコポリマーを含有する補強ゴム組成物に、充填剤とジエンポリマー間の良好な相互作用によってさらに改良されているゴム特性、とりわけヒステリシス特性を付与する。このことは、とりわけ、補強用充填剤がシリカを含む場合に観察されている。20

【0032】

また、本発明のジエンブロックコポリマーは、本発明のもう1つの変形によれば、上記コポリマーのジエンブロックと同じ性質を有する少なくとも1種のジエンエラストマーとのブレンド(または混合物)の形にあり得、一般式Iで示す官能化剤と異なる官能化剤カップリング剤および/または星型分岐剤で変性し得る。

本発明の1つの変形は、本発明のこれらの変形の少なくとも2つを組合せることからなる。

本発明に従うジエンブロックコポリマーは、上述したような製造方法を使用することによって得ることができる。30

【0033】

本発明のもう1つの主題は、補強用充填剤と相互作用させることを意図し且つ上述したようなおよそ150～5000g/モル、好ましくは150～3000g/モル、さらに好ましくは200～3000g/モルの数平均分子量を有する少なくとも1つのポリエーテルブロックを含む少なくとも1種のジエンブロックコポリマーをベースとする補強ゴム組成物である。

“ベースとする”なる表現は、本出願においては、使用する各種ベース構成成分の混合物および/または反応生成物を含む組成物を意味するものと理解すべきであり、これら構成成分のある種のものは、上記組成物の各種製造段階において、とりわけ、加硫(硬化)中に少なくとも部分的に一緒に反応し得るかまたは反応させることを意図する。

【0034】

本発明に従うゴム組成物は、上記ジエンブロックコポリマーを一方の補強用充填剤および他方の適切な添加剤を熱機械的加工によって混合して加硫可能なゴム組成物を得ることによって取得する。

本発明に従うこの組成物を得るための実施態様の変形によれば、上記のブロックコポリマーを、本発明に従う他のブロックコポリマー、および/または空気式タイヤにおいて通常使用されており、天然ゴム、合成ジエンエラストマーから選ばれ、必要に応じて、上記の本発明の製造方法において使用され一般式Iで示される官能化剤とは異なる官能化剤によってカップリングさせたおよび/または星型分岐させたおよび/または部分的または完全に官能化した1種以上のエラストマー、ジエンエラストマー以外の合成エラストマーとの或いはエラストマー以外のポリマーさえとのブレンドとして使用する。4050

【0035】

本発明に従うゴム組成物の諸性質の改良は、本発明に従う組成物中の上記通常のエラストマー(1種以上)の割合が低いときほど、一層高いことに留意すべきである。有利には、このまたはこれらの通常のエラストマーは、必要に応じて、本発明に従う組成物中で、少なくとも1個のケイ素原子によって少なくとも1つのジエンプロックに結合させた少なくとも1つのポリエーテルプロックを含む本発明に従うジエンプロックコポリマーの100質量部当り1~80質量部の範囲の量で存在し得る。

【0036】

補強用充填剤としては、タイヤの製造において使用することのできるゴム組成物を補強するその能力について知られている任意のタイプの補強用充填剤を使用することが可能である。本発明に従うゴム組成物の補強用充填剤は、にもかかわらず、少なくとも1種の補強用無機充填剤を含有する。

本特許出願においては、“補強用無機充填剤”とは、知られているとおり、カーボンブラック(本説明の関連においては有機充填剤とみなされている)に対比して、“白色”充填剤としてもまたは“透明”充填剤としても或いは“非黒色”充填剤としてさえも知られている、その色合およびその起源(天然または合成)の如何にかかわらない無機または鉱質充填剤を意味するものと理解すべきであり；この無機充填剤は、それ自体単独で、中間カップリング剤以外の手段によることなく、タイヤの製造を意図するゴム組成物を補強し得、換言すれば、無機充填剤は、通常のタイヤ級カーボンブラック充填剤とその補強役割において置換わり得る。そのような充填剤は、一般に、知られているとおり、その表面にヒドロキシル(-OH)基の存在に特徴を有し、この場合、エラストマーと充填剤間に安定な結合を付与することを意図するカップリング剤または系の使用を必要とする。

【0037】

有利には、上記補強用無機充填剤は、その全体または少なくとも主要量において、シリカ(SiO₂)である。使用するシリカは、当業者にとって既知の任意の補強用シリカ、とりわけ、共に450 m²/gよりも低いBET表面積およびCTAB比表面積を示す任意の沈降または焼成シリカであり、高分散性沈降シリカが好ましい。

本明細書においては、BET比表面積は、“The Journal of the American Chemical Society” Vol. 60, page 309, February 1938に記載され、規格AFNOR NFT 45007(1987年1月)に相応するBrunauer Emmett Tellerの方法に従い、既知の方法で測定する；CTAB比表面積は、1987年の同じ規格AFNOR NFT 45007に従って測定した外表面積である。

【0038】

高分散性シリカとは、薄い切片において電子または光学顕微鏡によって既知の方法で観察し得る、エラストマーマトリックス中で解凝集し分散する極めて高い能力を有する任意のシリカを意味するものと理解されたい。そのような好ましい高分散性シリカの非限定的な例としては、Akzo社からのシリカPerkasil KS 430; Degussa社からのシリカBV 3380; Rhodia社からのシリカ類Zeosil 1165 MP、1135 MPおよび1115 MP; PPG社からのシリカ類Hi Sil 2000およびHi Sil EZ150G; 出願WO 03/016387号に記載されているよう、Huber社からのZeopol 8715、8755または8745シリカ類；または、例えば、特許EP A 735 088号の明細書に記載されているアルミニウムで“ドーピング”したシリカのような処理沈降シリカ類を挙げることができる。

【0039】

補強用無機充填剤が存在するその物理的状態は、粉末、マイクロビーズ、顆粒またはビーズのいずれの形状であれ重要ではない。勿論、補強用無機充填剤なる用語は、種々の補強用無機充填剤の、とりわけ、上述したような高分散性シリカ類の混合物を意味することも理解されたい。また、補強用無機充填剤として適切であるのは、ヨーロッパ特許EP A 8 10 258号の明細書に記載されている30~400 m²/g、より好ましくは60~250 m²/gの範囲のBET比表面積および大きくとも500nmに等しい、より好ましくは大きくとも200nmに等しい平均粒度を有する高分散性アルミナ(Al₂O₃)である。そのような補強用アルミナ類の非限定的な例としては、“Baikalox A125”または“CR125”(Baikowski社)、“APA-100RDX”(

10

20

30

40

50

Condea社)、"Aluminoxide C" (Degussa社)または"AKP-G015" (Sumitomo Chemicals社)のアルミナ類を挙げることができる。また、特許WO A 99/28376号の明細書に記載されているもののような水酸化アルミニウムも適している。

【0040】

本発明に従うゴム組成物の補強用充填剤は、上記の補強用無機充填剤(1種以上)以外に、カーボンブラックのような有機充填剤および/または不活性(非補強用)充填剤も混合物として含み得ることに留意すべきである。

しかしながら、好ましくは、補強用無機充填剤は、補強用充填剤中で、50%よりも多くて100%まであり得る質量画分で存在する。

【0041】

適切なカーボンブラックは、タイヤ、とりわけタイヤトレッドにおいて通常使用される全てのカーボンブラック類、とりわけ、HAF、ISAFおよびSAFタイプのブラック類である。そのようなブラック類の非限定的な例としては、ブラック類N115、N134、N234、N339、N347またはN375を挙げることができる。適切な非補強用不活性充填剤は、クレー、ベントナイト、タルク、チョークまたはカオリンの粒子である。

カーボンブラック以外の有機充填剤の例としては、WO A 2006/069792号およびWO A 2006/069793号に記載されているような官能化ポリ(ビニル芳香族)有機充填剤をあげることができる。

【0042】

例えば、ブラック/シリカブレンドまたはシリカで部分的にもしくは完全に被覆したブラック類は、補強用充填剤を構成するのに適している。また、適切なのは、無機層、例えば、シリカで少なくとも部分的に被覆されたカーボンブラックを含み、エラストマーとの結合を達成するためにカップリング剤の使用をその1部において必要とする補強用充填剤、例えば、暗黙に限定することなしに、Cabot社から品名"CRX 2000"として販売され特許WO A 96/37547号の明細書に記載されている充填剤である。

【0043】

補強用充填剤が補強用無機充填剤とカーボンブラックのみを含有する場合、該補強用無機充填剤中のこのカーボンブラックの質量画分は、好ましくは、30%以下であるように選定する。

しかしながら、経験によれば、本発明に従う組成物の上記の各性質は、本発明に従う組成物が含む補強用充填剤がより多くの質量画分、即ち、70%よりも多くの補強用無機充填剤を含有する場合に、さらに改良されていることが明らかになっている。また、経験によれば、上記各性質は、上記組成物が、補強用充填剤として、補強用無機充填剤、例えば、シリカを単独で含有する場合に、最適であることも明らかになっている。従って、後者の場合は、本発明に従うゴム組成物の好ましい例を構成している。

【0044】

有利には、補強用無機充填剤は、本発明に従う組成物中で、20~200phr [phr:ゴム(1種以上)100質量部当りの質量部]、好ましくは35~150phrの量で存在する;最適量は、目標とする用途に応じて異なる。

さらにまた、本発明に従うゴム組成物の補強用充填剤が50%よりも多い、好ましくは70%よりも多い質量画分の補強用無機充填剤、例えば、シリカを含有する場合、とりわけ、この質量画分が100%である場合、加硫組成物のヒステリシス特性は、本発明のブロックコポリマーにおいて、ポリエーテルブロックを少なくとも1つのジエンエラストマーブロックに結合させている少なくとも1個のケイ素原子がヒドロキシルまたはアルコキシ官能基を担持しているときに、さらに一層改良される。

【0045】

さらに、本発明に従うゴム組成物は、通常、補強用無機充填剤/エラストマーマトリックス結合剤を通常含む。

結合剤とは、さらに詳細には、当該充填剤とエラストマー間に化学的および/または物理的性質の満足な結合を確立すると共にこの充填剤のエラストマーマトリックス中での分

10

20

30

40

50

散を容易にすることのできる薬剤を意味するものと理解されたい。そのような少なくとも二官能性の結合剤は、例えば、簡略化した一般式“Y T X'”を有し、式中、

Yは、無機充填剤と物理的および/または化学的に結合し得、そのような結合が、例えば、カップリング剤のシリコン原子と無機充填剤の表面ヒドロキシル(OH)基(例えば、シリカが関与する場合の表面シラノール類)間で確立され得る官能基(“Y”官能基)を示す；

X'は、例えば、イオウ原子を介してエラストマーに物理的および/または化学的に結合し得る官能基(“X'”官能基)を示す；

Tは、YとX'を結合させることのできる二価の基である。

【0046】

上記結合剤は、上記充填剤に対して活性であるY官能基を公知の形で含み得るが上記エラストマーに対して活性であるX'官能基は含んでいない上記充填剤を被覆するための単純な薬剤と混同すべきではない。タイヤの製造において使用することのできるゴム組成物において、シリカのような補強用無機充填剤とジエンエラストマー間に結合(またはカップリング)を効率的に付与することが知られているまたは付与することができる、例えば、上記X'およびY官能基を担持するオルガノシラン類(とりわけ、アルコキシシランポリスルフィド類またはメルカプトシラン類)またはポリオルガノシロキサン類のような任意の結合剤を使用し得る。シリカ/エラストマー結合剤は、とりわけ、多くの文献に記載されており、知られている最良のものは、アルコキシシランポリスルフィドのような二官能性アルコキシシラン類である。

【0047】

とりわけ、そのような既知の化合物を詳細に開示している出願WO 03/002648号(またはUS 2005/0016651号)およびWO 03/002649号(またはUS 2005/0016650号)に記載されているような、その特定の構造に従い、“対称形”または“非対称形”として知られているアルコキシシランポリスルフィド類を使用する。

【0048】

とりわけ適するのは、以下の定義に限定することなしに、下記の一般式(V)に相応する対称形のアルコキシシランポリスルフィドである：

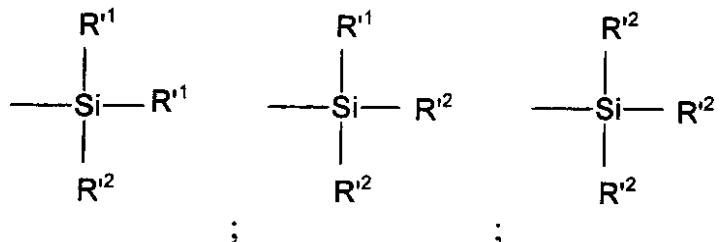
(V) Z - A" - S_{n'} - A" - Z

式中、n'は、2~8(好ましくは2~5)の整数であり；

A"は、2価の炭化水素基(好ましくはC₁~C₁₈アルキレン基またはC₆~C₁₂アリーレン基、とりわけC₁~C₁₀アルキレン基、とりわけC₁~C₄アルキレン基、とりわけプロピレン)であり；

Zは、下記の式の1つに相応する：

【化7】



(置換されたまたは置換されていないR'¹基は、互いに同一または異なるものであって、C₁~C₁₈アルキル基、C₅~C₁₈シクロアルキル基またはC₆~C₁₈アリール基(好ましくはC₁~C₆アルキル基、シクロヘキシルまたはフェニル基、とりわけC₁~C₄アルキル基、とりわけメチルおよび/またはエチル)を示す；

置換されたまたは置換されていないR'²基は、互いに同一または異なるものであって、ヒドロキシル、C₁~C₁₈アルコキシル基またはC₅~C₁₈シクロアルキル基(好ましくはC₁~C₈アルコキシル基またはC₅~C₈シクロアルコキシル基、より好ましくはC₁~C₄アルコキシル基、とりわけメトキシルおよびエトキシル)を示す。

10

20

30

40

50

【0049】

上記式(V)に相応するアルコキシシランポリスルフィド類の混合物、とりわけ商業的に入手し得る通常の混合物の場合、“n'”符号の平均値は、好ましくは2~5の範囲の分数、より好ましくはおよそ4であることを理解されたい。

【0050】

アルコキシシランポリスルフィドとしては、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ポリスルフィドまたはビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドのような、ビス((C₁~C₄)アルコキシル(C₁~C₄)アルキルシリル(C₁~C₄)アルキル)のポリスルフィド類(とりわけ、ジスルフィド類、トリスルフィド類またはテトラスルフィド類)を挙げることができる。これらの化合物のうちでは、とりわけ、式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂を有するTESPTと略称されるビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドまたは式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂を有するTESPDと略称されるビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドを使用する。また、本出願法人名義の特許出願WO 02/083782号(またはUS 2004/0132880号)に記載されているようなビス(モノ(C₁~C₄)アルコキシルジ(C₁~C₄)アルキルシリルプロピル)ポリスルフィド類(とりわけ、ジスルフィド類、トリスルフィド類またはテトラスルフィド類)、とりわけ、ビス(モノエトキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィド(MESPTと略称する)またはジスルフィドも挙げができる。10

【0051】

上記のアルコキシシランポリスルフィド以外の結合剤の例としては、二官能性ポリオルガノシラン(POS)類または出願WO 02/30939号(またはUS 6,774,255号)およびWO 02/31041号(またはUS 2004/051210号)に記載されているようなヒドロキシシランポリスルフィド類、或いは、例えば、特許出願WO 2006/125532号、WO 2006/125533号およびWO 2006/125534号に記載されているようなアゾジカルボニル基を担持するシランまたはPOS類が挙げられる。20

本発明に従う組成物においては、結合剤の量は、有利には20phrよりも少ない；その最小限の量を使用するのが一般に望ましいことを理解されたい。結合剤量は、好ましくは0.5~12phr、より好ましくは3~10phr、とりわけ4~7phrである。

【0052】

また、本発明に従う組成物は、本発明に従う上記ジエンブロックコポリマーおよび上記補強用無機充填剤以外に、可塑剤、顔料、酸化防止剤、疲労防止剤、オゾン劣化防止ワックス、接着促進剤、例えば文献WO 02/10269号に記載されているような補強用または可塑化用樹脂、過酸化物および/またはビスマレイミド、メチレン受容体(例えば、フェノールノボラック樹脂)またはメチレン供与体(例えば、HMTまたはH3M)、イオウおよび/または過酸化物および/またはビスマレイミドのいずれかをベースとする架橋系、一酸化亜鉛およびステアリン酸を含む架橋促進剤、グアニジン誘導体(とりわけ、ジフェニルグアニジン)、增量用オイル；アルコキシシラン、ポリオールまたはアミン類のようなシリカ被覆用の1種以上の薬剤も含む。30

【0053】

とりわけ、これらの組成物は、本発明に従う上記ジエンブロックコポリマーを、パラフイン系オイル、ナフテン系オイル、MESオイル、TDAEオイル、グリセリンエステル、好ましくは25 よりも高い高T_gを示す可塑化用炭化水素樹脂およびそのような可塑剤の混合物からなる群から選ばれる芳香族、非芳香族または極めて僅かに芳香族のオイルによって、0~50phrの增量用オイル量でもって增量するようにし得る。40

【0054】

本発明に従う加硫可能なゴム組成物は、下記の工程を含む方法に従って製造し得る：

(i) 130 ~ 200 の最高温度において、少なくとも1種の本発明に従うジエンブロックコポリマーおよび補強用充填剤を含む上記組成物において必要な架橋系を除いたベース構成成分の熱機械的加工の第1工程(“非生産”段階とも称する)を実施する工程；

(ii) 上記第1工程の上記最高温度よりも低い、好ましくは120 よりも低い温度で、機械的加工の第2工程を実施し、その間に、上記架橋系を混入する工程；50

(iii) そのようにして得られたゴム組成物を所望形状に押出またはカレンダー加工して、トレッドのような半製品を製造する工程。

【0055】

また、この方法は、上記段階(i)、(ii)および(iii)を実施する前に、本発明の方法に従うジエンブロックコポリマーの製造段階、即ち、第1段階において、モノマー(1種以上)を、不活性炭化水素溶媒の存在または不存在下で、極性剤の存在または不存在に重合開始剤と反応させてリビングジエンエラストマーを調製し、第2段階において、上記リビングエラストマーを一般式Iの官能化剤と反応させて上記ジエンブロックコポリマーを得る工程も含む。上記ジエンブロックコポリマーの製造は、上記の本発明方法の種々の変法に従って実施し得ることは、明らかに理解し得ることである。

10

【0056】

本発明のもう1つの主題は、少なくとも1つの構成成分中に、上述したようなゴム組成物を含むタイヤ、さらに詳細には、この組成物を含むタイヤの半製品である。

加硫状態の本発明に従うゴム組成物を特徴付けする低減されたヒステリシス故に、上記組成物を含むトレッドを有するタイヤは有利に低減された転がり抵抗性を示すことに注目すべきである。従って、本発明のもう1つの主題は、上述した組成物のような架橋可能なまたは架橋したゴム組成物を含むような或いはこの組成物からなるようなタイヤトレッドである。

【0057】

本発明の上記の特徴および他の特徴は、例示のためにまた非限定的に示す本発明の幾つかの典型的な実施態様についての以下の説明を読めば、より一層良好に理解し得るであろう。

20

【0058】

本発明の典型的な実施態様

使用する測定および試験法

得られたポリマーの硬化前特性決定において使用した試験方法：

(a) 溶液中の巨大分子を、それら分子のサイズに従い、多孔質ゲルを充填したカラムによって分離するのを可能にするSEC(サイズ排除クロマトグラフィー)法を使用する。巨大分子は、それら分子の流体力学的容積に従い分離し、最大嵩だか物が最初に溶出する。

絶対的な方法はなく、SECは、ポリマーの分子量分布を測定するのを可能にする。市販の標準製品から、各種数平均分子量(M_n)および質量平均分子量(M_w)を測定することができ、多分子性指数($(I_p = M_w/M_n)$)を“ムーア(Moore)”較正を経て算出する。

30

分析前に、ポリマーサンプルの特段の処理はない。このサンプルを、テトラヒドロフラン中に、およそ1g/lの濃度で単純に溶解する。その後、溶液を0.45 μmの有孔度を有するフィルターで注入前に濾過する。

【0059】

使用する装置は、“Waters Alliance”クロマトグラフである。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、系の温度は35である。その場合、2セットのカラムおよび相応するクロマトグラフィー条件を使用し得る：

1. 0.7mL/分の流量を有する、商品名STYRAGEL HMW7、STYRAGEL HMW6EおよびSTYRAGEL HT6E(2本)の各カラムを有する直列の4本のWatersカラムセット。

40

2. 1mL/分の流量を有する、商品名STYRAGEL HT6Eを有する2本のWatersカラムセット。

ポリマーサンプル溶液の注入容量は100 μlである。検出器はWaters 2410示差屈折計であり、クロマトグラフィーデータの操作ソフトウェアはWaters Empowerシステムである。

算出した平均分子量を、以下のミクロ構造を有するSBRについて描いた較正曲線と対比する：25質量%のスチレンタイプ単位、23質量%の1,2タイプ単位および50質量%のトランス1,4タイプ単位。

【0060】

(b) ポリマーおよびゴム組成物において、100でのムーニー粘度ML(1+4)をASTM D 1646規格に従い測定する。

50

ASTM D 1646規格に記載されているような振動(oscillating)稠度計を使用する。ムーニー可塑度測定は、次の原理に従って実施する：生状態(即ち、硬化前)の組成物を100 °Cに加熱した円筒状の室内で成形する。1分間の予熱後、ローターが試験標本内で2rpmで回転し、この運動を維持するための仕事トルクを4分間の回転後に測定する。ムーニー可塑度(ML 1+4)は、“ムーニー単位”(MU、1 MU = 0.83ニュートン・メートル)で表す。

【0061】

(c) ポリマーのガラス転移温度T_gは、示差走査熱量測定法を使用して測定する。

【0062】

(d) NMR分析は、5mmのBB1z “ブロードバンド”プローブを備えた500MHzのBruker分光計で測定する。定量¹H NMR試験においては、シーケンスは、30 °Cパルスおよび2秒の繰返し時間を使用する。サンプルを硫化炭素(CS₂)に溶解する。100 μLの重水素化シクロヘキサン(C₆D₁₂)をロックシグナルに対して加える。10

¹H NMRスペクトルは、エーテル官能基を = 3.4ppm近辺に位置するOCH₂基のプロトンのシグナル特性の集積化によって、また、(CH₃)₂Si官能基を = 0ppm近辺のSiCH₃プロトンのシグナル特性の集積化によって定量するのを可能にする。

2D ¹H-²⁹Si NMRスペクトルは、上記官能基の性質をケイ素核心および²J近辺のプロトンの化学シフト値(2つの結合を経ての)によって検証するのを可能にする。

【0063】

(e) 近赤外(NIR)分光法を使用して、エラストマー中のスチレンの質量含有量、さらによくまた、エラストマーのミクロ構造(1,2 ビニル、トランス 1,4 およびシス 1,4 ブタジエン単位の相対的分布)を定量的に測定する。該方法の原理は、多成分系に応用したランベルト・ペールの法則に基づく。該方法は、間接的であるので、¹³C NMRによって測定した組成を有する標準エラストマーを使用して実施する多変量検量法(Vilmin, F.; Dussap, C.; Coste, N. Applied Spectroscopy 2006, 60, 619-29)を必要とする。スチレン含有量およびミクロ構造は、その後、厚さ約730 μmのエラストマーフィルムのNIRスペクトルから算出する。スペクトルの捕捉は、ペルチェ冷却型InGaAs検出器を備えたBruker Tensor 37 Fourier変換近赤外分光計を使用して、2 cm⁻¹の解像力により、4000 ~ 6200 cm⁻¹間の転送方式で行う。20

【0064】

(f) ポリマーにおいて、トルエン中ポリマーの0.1/dl溶液の25 °Cでの固有粘度を、乾燥ポリマーから出発して測定する。30

原理：

固有粘度は、毛細管内で、ポリマー溶液の流動時間tおよびトルエンの流動時間t₀を測定することによって測定する。

トルエンの流動時間および0.1/dlポリマー溶液の流動時間を、25 ± 0.1 °Cに自動温度制御した浴内に置いた予め較正したUbbelohdeチューブ(毛細管の直径：0.46mm、18 ~ 22mLの容量)内で測定する。

固有粘度は、下記の関係式によって得られる：

【数1】

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{\left(t - \frac{H}{t} \right)}{\left(t_0 - \frac{H}{t_0} \right)} \right]$$

C : g/dlでのポリマートルエン溶液の濃度；

10

20

30

40

50

t : 秒でのポリマートルエン溶液の流動時間 ;

t_0 : 秒でのトルエンの流動時間 ;

η_{inh} : dL/gで表す固有粘度 ; および、

H : チューブの較正定数。

【0065】

I. 官能化剤の製造

A) 非対称形官能化剤

製造例 1

CAS番号[27252-80-8]のポリエチレングリコールアリルメチルエーテル

10mLのテトラヒドロフラン中の25.3mLのポリエチレングリコールモノメチルエーテル(Aldrich社から販売、供給元が示す M_n を有する；

$$M_n \approx 516 \text{ g. モル}^{-1}$$

に、水酸化カリウム(5.61g、0.1モル)および臭化アリル(8.7mL、0.1モル)を添加する。懸濁液を周囲温度で24時間攪拌する。その後、溶媒を減圧下に蒸発させ、残留物をシリカ上で濾過する(126g、溶離剤：95/5容量比のペンタン/アセトン)。蒸発後、22.2gの無色透明な油状物を回収する(収率：80%)。

【0066】

製造例 2

CAS番号[36493-41-1]のポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), メチル

[3 (ト

20

リクロロシリル)プロポキシ

この製品は、ABCR社から標章SIM6492.66として販売されており、ABCR社は、 CH_2CH_2O 単位の数が6~9であると明示している。

そうでなければ、この製品は、例えば、以下の手順に従って調製し得る：

不活性雰囲気下に、10mLの無水ジエチルエーテル中溶液中の製造例1からの4.8gのポリエチレングリコールアリルメチルエーテルに、テトラヒドロフラン中15 $g.L^{-1}$ のヘキサクロロ白金酸溶液の2.4mLおよび5.83gのトリクロロシランを添加する。溶液を周囲温度で17時間攪拌し、溶媒および過剰の反応物を減圧下に蒸発させる。6.6gの黄色油状物を回収する(収率：95%)。

【0067】

30

製造例 3

CAS番号[138748-63-7]のポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), メチル

[3 (ジ

クロロメチルシリル)プロポキシ

不活性雰囲気下に、10mLの無水ジエチルエーテル中溶液中の製造例1からの4.8gのポリエチレングリコールアリルメチルエーテルに、テトラヒドロフラン中15 $g.L^{-1}$ のヘキサクロロ白金酸溶液の2.4mLおよび4.95gのジクロロメチルシランを添加する。溶液を周囲温度で17時間攪拌し、溶媒および過剰の反応物を減圧下に蒸発させる。6.4gの黄色油状物を回収する(収率：95%)。

【0068】

40

製造例 4

CAS番号[275373-96-1]のポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), メチル

[3 (ク

ロジメチルシリル)プロポキシ

【0069】

不活性雰囲気下に、10mLの無水ジエチルエーテル中溶液中の製造例1からの4.8gのポリエチレングリコールアリルメチルエーテルに、テトラヒドロフラン中15 $g.L^{-1}$ のヘキサクロロ白金酸溶液の2.4mLおよび4.07gのクロロジメチルシランを添加する。溶液を周囲温度で17時間攪拌し、溶媒および過剰の反応物を減圧下に蒸発させる。6.2gの黄色油状物を回収する(収率：95%)。

【0070】

B) 対称形官能化剤

50

製造例 5CAS番号[59788-01-01]のポリエチレングリコールジアリルエーテル

20mLのテトラヒドロフラン中の20.7gのポリエチレングリコール(Aldrich社から販売、およそ400g.モル⁻¹のこの供給元が示すM_nを有する)に、水酸化カリウム(11.2g、0.2モル)および臭化アリル(17.3mL、0.2モル)を添加する。懸濁液を周囲温度で24時間攪拌する。その後、溶媒を減圧下に蒸発させ、残留物をシリカ上で濾過する(126g、溶離剤：95/5容量比のペンタン/アセトン)。蒸発後、20.7gの無色油状物を回収する(収率：83%)。

【0071】

製造例 6CAS番号[37273-13-1]のポリプロピレングリコールジアリルエーテル

10

20mLのテトラヒドロフラン中の20.7gのポリプロピレングリコール(Aldrich社から販売、およそ400g.モル⁻¹のこの供給元が示すM_nを有する)に、水酸化カリウム(11.2g、0.2モル)および臭化アリル(17.3mL、0.2モル)を添加する。懸濁液を周囲温度で24時間攪拌する。その後、溶媒を減圧下に蒸発させ、残留物をシリカ上で濾過する(126g、溶離剤：95/5容量比のペンタン/アセトン)。蒸発後、20.7gの無色油状物を回収する(収率：83%)。

【0072】

製造例 7ポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), [3 (ジクロロメチルシリル)プロピル][3 (ジクロロメチルシリル)プロポキシ]

20

不活性雰囲気下に、10mLの無水ジエチルエーテル中溶液中の製造例 5 からの4.8gのポリエチレングリコールジアリルエーテルに、テトラヒドロフラン中15 g.L⁻¹のヘキサクロロ白金酸溶液の2.7mLおよび5.7gのジクロロメチルシランを添加する。溶液を周囲温度で17時間攪拌し、溶媒および過剰の反応物を減圧下に蒸発させる。6.7gの黄色油状物を回収する(収率：95%)。

【0073】

製造例 8ポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), [3 (クロロジメチルシリル)プロピル][3 (クロロジメチルシリル)プロポキシ]

30

不活性雰囲気下に、10mLの無水ジエチルエーテル中溶液中の製造例 5 からの4.8gのポリエチレングリコールジアリルエーテルに、テトラヒドロフラン中15 g.L⁻¹のヘキサクロロ白金酸溶液の2.7mLおよび4.71gのクロロジメチルシランを添加する。溶液を周囲温度で17時間攪拌し、溶媒および過剰の反応物を減圧下に蒸発させる。6.35gの黄色油状物を回収する(収率：95%)。

【0074】

製造例 9ポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), [3 (ジメトキシメチルシリル)プロピル][3 (ジメトキシメチルシリル)プロポキシ]

40

0 度、メタノール(20mL)とトリエチルアミン(4.6mL)の溶液に、0.19 モル.L⁻¹の濃度を有する製造例 7 からの官能性ポリプロピレングリコールの溶液34mLを滴下して添加する。溶媒の蒸発後、残留物を、エーテル中の溶液に戻し、Et₃N.HClの沈降物を濾過する。減圧下での溶媒の蒸発後、3.6gの透明油状物を回収する(収率：80%)。

【0075】

製造例 10CAS番号[64596-52-7]のポリ[オキシ(メチル 1,2 エタンジイル)], [3 (ジクロロメチルシリル)プロピル] [3 (ジクロロメチルシリル)プロポキシ]

50

不活性雰囲気下に、10mLの無水ジエチルエーテル中溶液中の製造例 6 からの4.8gのポリプロピレングリコールジアリルエーテルに、テトラヒドロフラン中15 g.L⁻¹のヘキサクロロ白金酸溶液の2.7mLおよび5.7gのクロロジメチルシランを添加する。溶液を周囲温度で17時間攪拌し、溶媒および過剰の反応物を減圧下に蒸発させる。6.7gの黄色油状物を回収する(収率：95%)。

【0076】

製造例11

CAS番号[75009-88-0]のポリ[オキシ(メチル 1,2 エタンジイル)], [3 (ジメトキシメチルシリル)プロピル] [3 (ジメトキシメチルシリル)プロポキシ]

0 度、メタノール(50mL)とトリエチルアミン(4.2mL)の溶液に、4.8ミリモル.L⁻¹の濃度を有する製造例10からの官能性ポリプロピレングリコールの溶液110mLを滴下して添加する。溶媒の蒸発後、残留物を、エーテル中の溶液に戻し、Et₃N.HClの沈降物を濾過する。減圧下での溶媒の蒸発後、3.3gの透明油状物を回収する(収率:88%)。

【0077】

II. ポリマーの製造製造例1本発明に従うポリマーA2個のSiOH官能基を有する鎖中央のポリエーテルブロックを有するSBR

およそ2バールの窒素圧下に保ち、4200gのメチルシクロヘキサンを収容している10リットル反応器に、156gのスチレンおよび444gのブタジエン、さらにまた、0.45mLのテトラヒドロフルフリルエーテルを注入する。重合すべき溶液中の不純物をn-BuLiを添加する。重合を40 度で実施する。

【0078】

74分後、モノマーの転換率は96%に達する。この転換率は、26.664kPa (200mmHg)の減圧下に110 度乾燥させた抽出物を秤量することによって測定する。その後、対照サンプルを反応器から抜取り、次に、リチウムに対して過剰のメタノールで停止させる。トルエン中0.1g/dLにおいて25 度測定する固有粘度(“初期”粘度)は、1.01dL/gである。SEC法で測定したこの対照の分子量M_nは82 000g/モルであり、I_pは1.10である。

【0079】

その後、メチルシクロヘキサン中0.2モル.L⁻¹の溶液中の8.4mLのヘキサメチルシクロトリシロキサンを添加する。60 度30分後、ジエチルエーテル中0.22モル.L⁻¹のポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), [3 (ジクロロメチルシリル)プロピル] [3 (ジクロロメチルシリル)プロポキシ]の溶液11.8mLを注入する。60 度90分間反応させた後、溶液を、5.1ミリモルのトリエチルアミンを含む1200gの水上に注ぐ。測定した“最終”固有粘度は、1.75dL/gである。上記“最終”粘度対上記“初期”粘度の比として定義した粘度の上昇は、この場合、1.73である。そのようにしてカップリングさせたポリマーのML粘度は55である。

【0080】

その後、ポリマーを、ゴム100部当り0.8部(phr)の4,4' メチレンビス(2,6 tert ブチルフェノール)およびゴム100部当り0.2部(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を添加することによって酸化防止処理に供する。

そのようにして処理したコポリマーを、その溶液から、水蒸気ストリッピング操作によって分離し、次いで、100 度の開放ミル上で15分間、最後に、窒素流下の60 度のオープン内で乾燥させる。

【0081】

SEC法で測定したこのブロックコポリマーの分子量M_nは178 000g/モルであり、I_pは1.39である。ガウス分布の和(各集団の屈折率検出器の応答係数(dn/dc)が同一であると推定しての)に対するSECクロマトグラフの機械的機能停止は、カップリングしていない直鎖集団の15質量%の割合での存在を示唆している。コポリマーAにおいて¹H NMRにより測定したポリエーテル含有量は3.7ミリモル/kgであり、これは、ジエンポリマーの理論分子量M_nおよびポリエチレングリコールブロックの理論分子量M_nを考慮すると、およそ87%のポリエーテルブロックによる官能化度に相当する。

【0082】

このコポリマーAのミクロ構造をNIR法で測定している:

トランス 1,4 単位の質量含有量は20.8%であり、シス 1,4 単位の質量含有量は19.

10

20

30

40

50

2%であり、1,2 単位の質量含有量は60%である(これら3つの含有量の各々はブタジエン単位に関する)。

スチレンの質量含有量は、27%である。

【0083】

製造例2

本発明に従うポリマーB

1個のSiOH官能基を有する鎖中央でペンダントしているポリエーテルブロックを有するSBR

およそ2バールの窒素圧下に保ち、5500gのメチルシクロヘキサンを収容している10リットル反応器に、143gのスチレンおよび407gのブタジエン、さらにまた、0.57mLのテトラヒドロフルフリルエーテルを注入する。重合すべき溶液中の不純物をn ブチルリチウムの添加によって中和した後、5.1ミリモルのn BuLiを添加する。重合を40 分で実施する。

【0084】

71分後、モノマーの転換率は96%に達する。この転換率は、26.664kPa (200mmHg)の減圧下に110 ℃で乾燥させた抽出物を秤量することによって測定する。その後、対照サンプルを反応器から抜取り、次に、リチウムに対して過剰のメタノールで停止させる。トルエン中0.1g/dLにおいて25 ℃で測定する固有粘度(“初期”粘度)は、0.96dL/gである。SEC法で測定したこの対照の分子量 M_n は77 000g/モルであり、 I_p は1.06である。

【0085】

ジエチルエーテル中0.14モル·L⁻¹のポリ(オキシ 1,2 エタンジイル), メチル

[3 (トリクロロシリル)プロポキシ] (ABCR社から標章SIM6492-66として販売されているCAS番号[36493-41-1]の)の溶液19.6mLを注入する。-15 ℃で90分間反応させた後、溶液を、5.1ミリモルのトリエチルアミンを含む1200gの水上に注ぐ。測定した“最終”固有粘度は、1.65dL/gである。上記“最終”粘度対上記“初期”粘度の比として定義した粘度の上昇は、この場合、1.72である。そのようにしてカップリングさせたポリマーのML粘度は54である。

【0086】

その後、ポリマーを、ゴム100部当り0.8部(phr)の4,4' メチレンビス(2,6 tert ブチルフェノール)およびゴム100部当り0.2部(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を添加することによって酸化防止処理に供する。

そのようにして処理したコポリマーを、その溶液から、水蒸気ストリッピング操作によって分離し、次いで、100 ℃の開放ミル上で15分間、最後に、窒素流下の60 ℃のオープン内で乾燥させる。

【0087】

SEC法で測定したこのブロックコポリマーの分子量 M_n は167 000g/モルであり、 I_p は1.19である。ガウス分布の和(各集団の屈折率検出器の応答係数(dn/dc)が同一であると推定しての)に対するSECクロマトグラフの機械的機能停止は、カップリングしていない直鎖集団の10質量%の割合での存在を示唆している。

コポリマーBにおいて¹H NMRにより測定したポリエーテル含有量は4.1ミリモル/kgであり、これは、ジエンポリマーの理論分子量 M_n およびポリエチレングリコールブロックの理論分子量 M_n を考慮すると、およそ88%のポリエーテルブロックによる官能化度に相当する。

【0088】

このコポリマーBのミクロ構造をNIR法で測定している:

トランス 1,4 単位の質量含有量は20.9%であり、シス 1,4 単位の質量含有量は19.2%であり、1,2 単位の質量含有量は60%である(これら3つの含有量の各々はブタジエン単位に関する)。

スチレンの質量含有量は、25%である。

【0089】

製造例3

10

20

30

40

50

本発明に従うポリマーCSiOH官能基を有していない鎖中央のペンドントポリエーテルブロックを有するSBR

およそ2バールの窒素圧下に保ち、4200gのメチルシクロヘキサンを収容している10リットル反応器に、156gのスチレンおよび444gのブタジエン、さらにまた、0.45mLのテトラヒドロフルフリルエーテルを注入する。重合すべき溶液中の不純物をn-BuLiを添加する。重合を40℃で実施する。

【0090】

69分後、モノマーの転換率は96%に達する。この転換率は、26.664kPa(200mmHg)の減圧下に110℃で乾燥させた抽出物を秤量することによって測定する。その後、対照サンプルを反応器から抜取り、次に、リチウムに対して過剰のメタノールで停止させる。トルエン中0.1g/dLにおいて25℃で測定する固有粘度(“初期”粘度)は、1.00dL/gである。SEC法で測定したこの対照の分子量M_nは84 000g/molであり、I_pは1.10である。

【0091】

ジエチルエーテル中0.20モル.L⁻¹のCAS番号[138748-63-7]のポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、メチル-[3-(ジクロロメチルシリル)プロポキシ]の溶液11.1mLを注入する。60℃で60分間反応させた後、反応を、リチウムに対して過剰のメタノールで停止させる。測定した“最終”固有粘度は、1.61dL/gである。上記“最終”粘度対上記“初期”粘度の比として定義した粘度の上昇は、この場合、1.61である。そのようにしてカップリングさせたポリマーのML粘度は50である。

【0092】

その後、ポリマーを、ゴム100部当り0.8部(phr)の4,4'-メチレンビス(2,6-tert-ブチルフェノール)およびゴム100部当り0.2部(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を添加することによって酸化防止処理に供する。

そのようにして処理したコポリマーを、その溶液から、水蒸気ストリッピング操作によって分離し、次いで、100℃の開放ミル上で15分間、最後に、窒素流下の60℃のオープン内で乾燥させる。

【0093】

SEC法で測定したこのブロックコポリマーの分子量M_nは151 000g/molであり、I_pは1.23である。ガウス分布の和(各集団の屈折率検出器の応答係数(dn/dc)が同一であると推定しての)に対するSECクロマトグラフの機械的機能停止は、カップリングしていない直鎖集団の20質量%の割合での存在を示唆している。

コポリマーCにおいて¹H NMRにより測定したポリエーテル含有量は4.21ミリモル/kgであり、これは、ジエンポリマーの理論分子量M_nおよびポリエチレングリコールブロックの理論分子量M_nを考慮すると、およそ93%のポリエーテルブロックによる官能化度に相当する。

【0094】

このコポリマーBのミクロ構造をNIR法で測定している：

トランス-1,4-単位の質量含有量は20.2%であり、シス-1,4-単位の質量含有量は18.3%であり、1,2-単位の質量含有量は62%である(これら3つの含有量の各々はブタジエン単位に関する)。

スチレンの質量含有量は、25%である。

【0095】

製造例4“対照”SBR-Dの製造鎖末端においてSiOHで官能化したSBR

およそ2バールの窒素圧下に保ち、48.9kgのメチルシクロヘキサンを収容している100リットル反応器に、1.93kgのスチレンおよび5.21kgのブタジエン、さらにまた、メチルシクロヘキサン中の0.065モル.L⁻¹のテトラヒドロフルフリルエーテル溶液675mLを注入する。重合すべき溶液中の不純物をn-BuLiを添加する。重合を45℃で実施する。

10

20

30

40

50

【0096】

45分後、モノマーの転換率は92%に達する。この転換率は、26.664kPa (200mmHg)の減圧下に110℃で乾燥させた抽出物を秤量することによって測定する。その後、メチルシクロヘキサン中ヘキサメチルシクロトリシロキサンの0.0253モル・L⁻¹の溶液635mLを添加する。60℃で30分後、ポリマーを、ゴム100部当り0.8部(phr)の4,4'メチレンビス(2,6-tert-ブチルフェノール)およびゴム100部当り0.2部(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を添加することによって酸化防止処理に供する。

そのようにして処理したコポリマーを、その溶液から、水蒸気ストリッピング操作によって分離し、次いで、100℃の開放ミル上で15分間、最後に、窒素流下の60℃のオープン内で乾燥させる。

10

【0097】

上記コポリマーのML粘度は、58である。

SEC法によって測定したこのコポリマーの分子量M_nは161 000g/モルであり、I_pは1.09である。

このコポリマーDのミクロ構造をNIR法で測定している：

トランス1,4単位の質量含有量は20%であり、シス1,4単位の質量含有量は19%であり、1,2単位の質量含有量は61%である(これら3つの含有量の各々はブタジエン単位に関する)。

スチレンの質量含有量は、25%である。

このコポリマーにおいて¹H NMRにより測定した(CH₃)₂Si官能基の含有量は、3.73ミリモル/kgである。

20

【0098】

製造例5“対照”SBR Eの製造非官能性SBR

およそ2バールの窒素圧下に保ち、48.9kgのメチルシクロヘキサンを収容している100リットル反応器に、1.93kgのスチレンおよび5.21kgのブタジエン、さらにまた、メチルシクロヘキサン中の0.065モル・L⁻¹のテトラヒドロフルフリルエーテル溶液675mLを注入する。重合すべき溶液中の不純物をn-BuLiの添加によって中和した後、メチルシクロヘキサン中0.065モル・L⁻¹のn-BuLiの505mLを添加する。重合を45℃で実施する。

30

【0099】

45分後、モノマーの転換率は92%に達する。この転換率は、26.664kPa (200mmHg)の減圧下に110℃で乾燥させた抽出物を秤量することによって測定する。その後、トルエン中メタノールの0.15モル・L⁻¹の溶液0.55Lを添加する。トルエン中0.1g/dLにおいて25℃で測定する固有粘度は、1.57dL/gである。その後、ポリマーを、ゴム100部当り0.8部(phr)の4,4'メチレンビス(2,6-tert-ブチルフェノール)およびゴム100部当り0.2部(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を添加することによって酸化防止処理に供する。

そのようにして処理したコポリマーを、その溶液から、水蒸気ストリッピング操作によって分離し、次いで、100℃の開放ミル上で15分間、最後に、窒素流下の60℃のオープン内で乾燥させる。

40

【0100】

上記コポリマーのML粘度は、54である。

SEC法によって測定したこのコポリマーの分子量M_nは158 000g/モルであり、I_pは1.09である。

このコポリマーEのミクロ構造をNIR法で測定している：

トランス1,4単位の質量含有量は20%であり、シス1,4単位の質量含有量は19%であり、1,2単位の質量含有量は61%である(これら3つの含有量の各々はブタジエン単位に関する)。

スチレンの質量含有量は、26%である。

50

【0101】

III. ゴム組成物の実施例

A) 使用する測定および試験法

ゴム組成物の硬化前後の特性決定において使用した試験方法：

- (a) 100 °C でのムーニー粘度ML (1+4) : ASTM D-1646規格に従って測定、表では“ムーニー”と表示している。
- (b) ショアA硬度：測定は、DIN 53505規格に従って実施する。
- (c) 300%(EM 300)、100%(EM 100)および10%(EM10)での伸びモジュラス：測定は、ISO 37規格に従って実施する。

【0102】

10

(d) 23 °C でのスコット破壊指数：MPaでの破壊強度(Fr)および破壊時伸び(Eb)を測定する。これらの引張試験は、すべて、ISO 37規格に従い、標準の温度および湿度測定条件下で実施する。

(e) 60 °C での損失：6回目の衝撃において測定した、設定エネルギーでのリバウンドによる60 °C でのエネルギー損失。%で表す値は、供給エネルギーに対比しての供給エネルギーと再生エネルギーの差である。

【0103】

(f) 動的特性のデルタG*およびtan()maxは、ASTM D 5992-96規格に従って、粘度アナライザー(Met travib VA4000)において測定する。単純な交互剪断における正弦応力に、10Hzの周波数、ASTM D 1349-99規格に従う標準温度条件(23 °C)において供した加硫組成物のサンプル(厚さ2mmおよび79mm²の断面積を有する円筒状試験片)の応答を記録する。0.1%から50%まで(前進サイクル)、次いで50%から0.1%まで(戻りサイクル)の範囲の頂点間歪み振幅による走査を実施する。集積した結果が、複素動的剪断モジュラス(G*)および損失係数tan である。戻りサイクルにおいて、観察されたtan の最高値(tan()max)並びに0.1%歪みおよび50%歪みでの値間の複素モジュラスの差(デルタG*) (パイネ効果)が示される。

20

【0104】

B) 実施例

実施例1：本発明に従う鎖中央にポリエーテルブロックと少なくとも1個のシラノール基を有するエラストマーまたは本発明に従わないエラストマー($T_g = -25^\circ\text{C}$)のいずれかを含む組成物

30

本比較例においては、4種のエラストマーSBR A、SBR B、SBR DおよびSBR Eを、各々が補強用充填剤としてシリカを含むトレッドタイプのゴム組成物A、B、DおよびEを製造するのに使用した。

【0105】

これらの組成物A、B、DおよびEの各々は、下記の配合を示す(phrで表す：ゴム100質量部当りの質量部)

40

| | | |
|-------------------------|-----|----|
| エラストマー | 100 | |
| シリカ (1) | 80 | |
| N234 | 1 | |
| MESオイル (5) | 15 | |
| 樹脂 (6) | 15 | |
| 結合剤 (2) | 6.4 | |
| ZnO | 25 | |
| ステアリン酸 | 2 | |
| 酸化防止剤 (3) | 1.9 | |
| オゾン劣化防止ワックス "C32ST" (7) | 1.5 | 10 |
| ジフェニルグアニジン | 1.5 | |
| イオウ | 1.2 | |
| スルフエンアミド | 2 | |

(1) = Rhodia社からのシリカ "Zeosil 1165 MP" ;

(2) = Degussa社からの結合剤 "Si69" ;

(3) = 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 ;

(4) = N シクロヘキシル 2 ベンゾチアジルスルフェンアミド ;

20

(5) = Shell社からのCatenex^R SNR ;

(6) = DRT社からの樹脂Dercolyte L120またはArizona社からのSylvagum TR7125C ;

(7) = Repsol社からのオゾン劣化防止剤。

【0106】

以下の組成物の各々を、第1段階においては熱機械的加工によって、第2の仕上げ段階においては機械的加工によって製造する。

エラストマー、補強用充填剤の2/3、カップリング剤およびジフェニルグアニジンを、その後、約1分後に、補強用充填剤の残り、MESオイル、樹脂、酸化防止剤、ステアリン酸およびオゾン劣化防止ワックス "C32ST" を、その後、約2分後に、一酸化亜鉛を、容量が400cm₃であり、70%満たし且つ約90 の出発温度を有する "バンバリー(Banbury)" タイプの実験室密閉ミキサー内に連続して導入する。

30

熱機械的加工の段階は、約60 の最高落下温度まで4~5分で実施する。

【0107】

熱機械的加工の上記第1段階はそのようにして実施し、この第1段階中のブレードの平均速度が45rpmであるように定める。

そのようにして得られた混合物を回収し、冷却し、その後、開放ミキサー(ホモフィニシャー)内で、イオウとスルフエンアミドを30 で添加し、混ぜ合せた混合物を3~4分間さらに混合する(機械的加工の上記第2段階)。

【0108】

その後、そのようにして得られた組成物を、その物理的または機械的性質の測定のためのゴムのシート(2~3mmの厚さを有する)または微細シートの形、或いは、例えば、タイヤ用、とりわけトレッド用の半製品として、直接、所望寸法に切断および/または組立てた後に使用することのできる形状要素の形のいずれかにカレンダー加工する。

40

架橋は、150 で40分間実施する。

結果は、下記の表1に記録している。

表1

| 組成物 | A SBR A | B SBR B | D SBR D | E SBR E |
|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|
| エラストマー | | | | |
| 100°CでのML(1+4) (エラストマー) | 55 | 54 | 58 | 54 |
| <u>未硬化状態での性質</u> | | | | |
| 100°CでのML (1+4) (“ムーニー混合物”) | 62 | 68 | 108 | 78 |
| <u>架橋状態での性質</u> | | | | |
| ショアA | 62.4 | 64.9 | 63.9 | 70.2 |
| EM10 | 4.31 | 4.93 | 4.64 | 7.05 |
| EM100 | 2.21 | 2.36 | 2.23 | 2.16 |
| EM300 | 2.64 | 2.63 | 2.78 | 2.21 |
| EM300/EM100 | 1.19 | 1.11 | 1.25 | 1.02 |
| 23°Cでのスコット破壊指数 | | | | 10 |
| Fr (MPa) | 16.9 | 16.0 | 19.7 | 18.0 |
| Eb (%) | 389 | 381 | 413 | 490 |
| 60°Cでの損失 (%) | 27.5 | 28.5 | 21.8 | 36.3 |
| <u>歪みの関数としての動的特性</u> | | | | |
| 23°CでのデルタG* (MPa) | 1.06 | 1.79 | 1.67 | 6.58 |
| 23°CでのTan(δ)max | 0.309 | 0.324 | 0.367 | 0.476 |

【0109】

20

本発明に従う組成物AおよびBは、非官能性エラストマーをベースとする組成物Eの値よりも低いムーニー“混合物”値を示していることに注目すべきである。本発明に従う細組成物AおよびBは、鎖末端にSiOH官能基を含むエラストマーをベースとする組成物Dの値よりも極めて実質的に低いムーニー“混合物”値を有している。本発明に従う鎖中央にポリエーテルブロックと少なくとも1個のSiOH官能基を含むエラストマーAおよびBは、一方の鎖末端にSiOH官能基を有するエラストマーと対比して未硬化状態での加工性を極めて実質的に改良するのを可能にし、他方の非官能性エラストマーに対比して未硬化状態での加工性を僅かに改良するのを可能にしている。

【0110】

30

架橋状態における性質に関しては、本発明に従う組成物AおよびBのEM300/EM100比は、非官能性エラストマーをベースとする組成物Eの値よりも実質的に高いことに注目すべきである。本発明に従う鎖中央にポリエーテルブロックと少なくとも1個のSiOH官能基を含むエラストマーAおよびBは、非官能性エラストマーに対比して、補強性を改良するのを可能にしている。

【0111】

30

動的特性に関しては、本発明に従う組成物AのデルタG*およびtan maxの値は、鎖末端にSiOH官能基を含むエラストマーをベースとする組成物Dの値よりも低いことに注目すべきである。本発明に従う鎖中央にポリエーテルブロックと2個のSiOH官能基を含むエラストマーAは、鎖末端にSiOH官能基を含むエラストマーDに対比して、ヒステリシス特性を改良するのを可能にしている。

【0112】

40

動的特性に関しては、本発明に従う組成物Bのtan maxの値は、鎖末端にSiOH官能基を含むエラストマーをベースとする組成物Dの値よりも低いことに注目すべきである。本発明に従う鎖中央にポリエーテルブロックと1個のSiOH官能基を含むエラストマーBは、鎖末端にSiOH官能基を含むエラストマーDに対比して、ヒステリシス特性を改良するのを可能にしている。

【0113】

50

動的特性に関しては、本発明に従う組成物AおよびBのデルタG*およびtan maxの値は、非官能性エラストマーをベースとする組成物Eの値よりも極めて実質的に低いことに注目すべきである。本発明に従う鎖中央にポリエーテルブロックと少なくとも1個のSiOH官能

基を含むエラストマーAおよびBは、非官能性エラストマーに対比して、極めて実質的にヒステリシス特性を改良するのを可能にしている。

【0114】

換言すれば、鎖中央にポリエーテルブロックと少なくとも1個のSiOH官能基を含むエラストマーをベースとする本発明に従う組成物AおよびBは、極めて実質的に改良された加工性および僅かに低減されたヒステリシスの結果として、鎖末端にSiOH官能基を含むエラストマーをベースとする組成物Dのゴム特性と対比して改良されている未架橋状態および架橋状態でのゴム特性を示している。

【0115】

換言すれば、鎖中央にポリエーテルブロックと少なくとも1個のSiOH官能基を含むエラストマーをベースとする本発明に従う組成物AおよびBは、実質的に低減されたヒステリシスおよび僅かに改良された加工性の結果として、非官能性エラストマーをベースとする組成物Eのゴム特性と対比して改良されている未架橋状態および架橋状態でのゴム特性を示している。 10

フロントページの続き

(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(72)発明者 ロベール ピエール
アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 29650 グリーア ウッディー クリーク ロード
120
(72)発明者 セボート ニコラ
フランス エフ-63000 クレルモン フェラン リュー デュ マレシャル フォッシュ
18
(72)発明者 ファヴロー ジャン ミッシェル
フランス エフ-63800 クールノン ドーヴェルニュ リュー デ ヴエルジェル 33
(72)発明者 シャボーシュ フィリップ
フランス エフ-63000 クレルモン フェラン リュー ド ロシュファイユ 17

審査官 北澤 健一

(56)参考文献 特開2000-264970 (JP, A)
特開2002-037976 (JP, A)
特表2004-514749 (JP, A)
特表2003-533561 (JP, A)
Eunhyoung KIM et al., End Functionalization of Styrene-Butadiene Rubber with Poly(ethylene glycol)-poly(dimethylsiloxane) Terminator, Polymer Journal, 2002年, Vol. 34, No. 9, 674-681
Liming Wang and William P. Weber, Synthesis and Properties of Novel Comb Polymers: Unsaturated Carbosilane Polymers with Pendant Oligo(oxyethylene) Groups, Macromolecules, 1993年, 26, 969-974

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 81/00 - 85/00
C08G 65/00 - 67/04
C08F
CA、REGISTRY(STN)