

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4679704号
(P4679704)

(45) 発行日 平成23年4月27日(2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月10日(2011.2.10)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 L 9/00 (2006.01)	C O 8 L 9/00
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C 1/00 B
C O 8 K 3/04 (2006.01)	C O 8 K 3/04
C O 8 K 3/36 (2006.01)	C O 8 K 3/36
C O 8 L 9/06 (2006.01)	C O 8 L 9/06

請求項の数 3 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-274563 (P2000-274563)	(73) 特許権者	590002976
(22) 出願日	平成12年9月11日(2000.9.11)		ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ ー・カンパニー
(65) 公開番号	特開2001-114937 (P2001-114937A)		THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY
(43) 公開日	平成13年4月24日(2001.4.24)		アメリカ合衆国オハイオ州44316-0 001, アクロン, イースト・マーケット ・ストリート 1144
審査請求日	平成19年7月31日(2007.7.31)		1144 East Market St reet, Akron, Ohio 443 16-0001, U. S. A.
(31) 優先権主張番号	09/393550	(74) 代理人	100089705
(32) 優先日	平成11年9月10日(1999.9.10)		弁理士 社本 一夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100071124
			弁理士 今井 庄亮

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシル末端液体ポリマー含有ゴム組成物およびその側壁を有するタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エラストマー100重量部当たり(p h r)、(A)(i)シスー1, 4-ポリブタジエンゴム30~70 p h rおよび(ii)シスー1, 4-ポリイソプレンゴム0~30 p h r、(B)1個の第1級ヒドロキシル基を末端に有するポリマーから選択される液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマー2~30 p h r、ここで該液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーのアルキレンモノマー単位は2~5個の炭素原子を含む、(C)イソブチレンから誘導される単位85~99重量%を含む、イソブチレンとp-メチルスチレンとの後臭素化コポリマー30~70 p h r、並びに

(D)カーボンブラック強化充填材15~70 p h rおよび非晶質シリカ0~20 p h rを含む強化充填材を含み、さらに、

任意に、(a)有機溶媒重合で製造、(b)エマルジョン重合で製造または(c)錫カップリング溶媒重合で製造されたスチレン/ブタジエンコポリマー、イソプレン/ブタジエンコポリマーゴムおよびスチレン/イソプレン/ブタジエンターポリマーの少なくとも1種5~15 p h rを含有していてもよいことを特徴とする、ゴム組成物。

【請求項2】

該後臭素化コポリマーがイソプレンから誘導される単位0.5~3重量%を含む、該液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーがエチレン、プロピレンおよびブチレン単位の少なくとも1種を含む、かつ該液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーのポリアルキレン部分の当量が250~70,000であり、ただし、該液体ヒドロキシル末端ポ

10

20

リアルキレンポリマーが23℃で液体である特徴を有し、そして該組成物が(i)シス-1,4-ポリブタジエン35~65phrおよび(ii)シス-1,4-ポリイソプレン5~25phrを含むことを特徴とする、請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】

請求項1または2に記載のゴム組成物を含む側壁を有することを特徴とするタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シス-1,4-ポリブタジエンおよび少なくとも1種の液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーと、イソブチレンとp-メチルスチレンとのハロゲン化コポリマー、および少量の少なくとも1種の共役ジエンに基づくエラストマー、好ましくはシス-1,4-ポリイソプレンを含むゴム組成物に関する。ゴム組成物は、カーボンブラックとしての、またはカーボンブラック、およびカップリング剤と一緒にシリカとしての粒状強化材を含有する。本発明はまた、そのようなゴム組成物の側壁を有するタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】

空気入りタイヤは、良好な柔軟性を有しそしてさらにまた耐擦りきず性であることが一般に望ましい側壁を有する。

【0003】

従って、耐擦りきず性はタイヤ側壁にとって望ましいことである。しかしながら、ゴムタイヤ側壁には柔軟性もまた一般に必要とされる。

歴史的に、タイヤ側壁の一部に、タイヤ、すなわち側壁の残りの部分の色（例えば、黒色）と対照的に、色（例えば、白色）が付いている場合、タイヤ側壁ゴム組成物は、タイヤの隣接する黒色とは異なる色（白色）のタイヤ側壁の汚染を防ぐまたは少なくとも遅らせる非汚染性ゴム組成物であるのが通常望ましい。このことは本技術分野における当業者には周知のことである。

【0004】

しかしながら、一般に、側壁の着色（例えば、白色）ゴム組成物に隣接するゴム組成物の配合が、特にそのような汚染性成分（例えば、アミン系劣化防止剤）を含有しないように行われていなければ、タイヤ側壁ゴム組成物が着色側壁に対して汚染性であると考えられる成分、例えばアミン系劣化防止剤を一般に含有していることも周知のことである。

【0005】

側壁ゴム組成物が非汚染性であるかまたは少なくとも汚染が遅い傾向を有しているのが望ましい場合、本技術分野における当業者に周知のように、ゴム組成物中のアミン系劣化防止剤をフェノール系酸化防止剤に代えるのが一般的である。

【0006】

しかしながら、フェノール系酸化防止剤は、オゾン攻撃、およびその結果として生じるジエンに基づくエラストマーの硫黄加硫ゴム組成物の各種性質の低下の防止に有効ではないという理由のみでも、ゴム側壁組成物にフェノール系酸化防止剤を用いるのは、タイヤ側壁にアミンに基づく酸化防止剤を用いるのと同様に通常は望ましいものではない。

【0007】

歴史的に、タイヤのゴム側壁の耐擦りきず性は、例えば、本技術分野における当業者に周知のように、そのゴム組成物にシス-1,4-ポリブタジエンゴムを含有させることによって一般に高められる。

【0008】

歴史的に、タイヤのゴム側壁の柔軟性は、そのゴム組成物、特に天然ゴム中のシス-1,4-ポリブタジエンの含有率が高いブレンドにシス-1,4-ポリイソプレンを含有させることによって一般に得られるが、本技術分野における当業者に周知のように、その組成物に芳香族系ゴムプロセス油を含有させることによってときには高めうる。

【0009】

10

20

30

40

50

一般的なゴムプロセス油を選択されたヒドロキシル末端液体ポリアルキレンに基づくポリマーに代えると、アミンに基づく酸化防止剤の不在下で、シス-1, 4-ポリブタジエン、イソブチレンとp-メチルスチレンとの臭素化ポリマーおよび少量のシス-1, 4-ポリイソブレンを含む硫黄硬化タイヤ側壁ゴム組成物の屈曲疲れ抵抗が改善されることがここで観察された。

【0010】

さらに、天然ゴム（シス-1, 4-ポリイソブレン）およびシス-1, 4-ポリブタジエンのタイヤ側壁エラストマー組成物中の一般的なゴムプロセス油を汚染性酸化防止剤（アミン系劣化防止剤）に代えると、タイヤ側壁ゴム組成物の屈曲耐久性に関連する性質が改善されないことがここで観察された。

10

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

従って、汚染性アミン劣化防止剤の使用を必要とせずに製造しうるように十分に飽和したまたは不飽和は最少限で本質的に飽和したポリマーも含有する共役ジエンゴム組成物のタイヤ側壁を提供するために、適当に柔軟性の側壁を有し、さらに耐オゾン攻撃性を維持するタイヤを提供する手段が望ましい。

【0012】

歴史的に、各種ゴム組成物に含まれるゴムプロセス油の少なくとも一部の代わりに炭素-炭素二重結合不飽和を含む各種ジエンに基づく液体ポリマーを用いることが時には提案されてきた。1つの原理は、液体ポリマーが、その粘度を減じることによって高粘度未加硫ゴム組成物の加工性をまず高め、そしてその後、ゴム組成物の加硫時にエラストマーと同時に加硫するというものであった。

20

【0013】

ゴムプロセス油のそのような使用および提案された不飽和のジエンに基づく液体ポリマーの使用は、本技術分野における当業者に周知のことである。

実際に、ゴムプロセス油は各種未加硫高粘度エラストマーの加工性の改善に用いられてきたが、そのようなゴム組成物にプロセス油を含有させると、しばしばそれらの加硫弾性率が低下することになる。従って、未加硫加工性を高めるためにゴムコンパウンドに相当量のプロセス油を用いることは、必ずしも望ましい選択ではない。

【0014】

本発明の説明において、用語「p h r」は「ゴム100重量部当たりの各物質の部」を意味する。用語「ゴム」および「エラストマー」は、断りがなければ交換可能である。用語「ゴム組成物」、「配合ゴム」および「ゴムコンパウンド」は、「各種成分および物質とブレンドまたは混合したゴム」を意味し、用語「硬化する」および「加硫する」も断りがなければ交換可能であり、これらの用語はゴム混合またはゴム配合技術分野における当業者に周知の用語である。

30

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エラストマー100重量部当たり（p h r）、（A）（i）シス-1, 4-ポリブタジエンゴム約30～約70 p h r、あるいは約35～約65 p h rおよび（i i）シス-1, 4-ポリイソブレンゴム0～約30 p h r、あるいは約5～約25 p h r、（B）1個の第1級ヒドロキシル基を末端に有するポリマーから選択される液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマー（液体ポリマーのアルキレンのマー（m e r）単位は2～5個、あるいは2～4個の炭素原子を含む）約2～約30 p h r、あるいは約5～約25 p h r、（C）イソブチレンとp-メチルスチレンとの後臭素化コポリマー約30～約70 p h r、あるいは約40～約60 p h r、並びに（D）カーボンブラック強化充填材約15～約70 p h rおよび非晶質シリカ0～約15 p h rを含むゴム組成物に関する。

40

【0016】

本発明の重要な側面は、本ゴム組成物が、アミンに基づく酸化防止剤をゴム組成物自体に用いることなく、相当期間にわたる高い屈曲耐久性および良好な耐空中オゾン劣化防止性

50

が望まれるタイヤ側壁ゴム組成物に適していることである。

【0017】

このことは、側壁ゴム組成物自体の良好な耐久性を維持しながら、老化後のタイヤ側壁面の外観を改善または実質的に維持するために、タイヤ側壁ゴム組成物にとって有利なことであると考えられる。

【0018】

そのようなゴム組成物は、有機溶媒溶液重合製造またはエマルジョン重合製造のスチレン／ブタジエンコポリマーゴム、イソプレン／ブタジエンコポリマーおよびスチレン／イソプレン／ブタジエンターポリマーの少なくとも1種から選択される少なくとも1種の追加のジエンに基づくエラストマーを約15 phr以下、あるいは約2～約15 phr含有していてもよい。上記追加溶媒重合製造エラストマーは錫でカップリングされたエラストマーでもよい。

10

【0019】

ゴム組成物用のスー1，4－ポリイソプレンゴムは天然ゴムでも合成ゴムでもよく、通常は天然ゴムが好ましい。

さらに本発明では、少なくとも1つの部材を本発明のゴム組成物として有する製品を提供する。

【0020】

さらに本発明では、少なくとも1つの部材を本発明のゴム組成物として有するタイヤを提供する。

20

さらに本発明では、本発明のゴム組成物を含む側壁を有するタイヤ、すなわちゴムタイヤを提供する。

【0021】

上記強化材はカーボンブラックであるのが好ましい。所望ならば、シリカ、特にアルミノシリケートに含めうる非晶質シリカを、15 phr以下（例えば、約2～約15 phr）のレベルで存在させうる。本技術分野における当業者には明らかなように、シリカはカップリング剤なしで用いるが、上記シリカにはカップリング剤が通常用いられる。そのようなカップリング剤はシリカの表面のヒドロキシル基と反応性の部分（例えば、シラノール基）および上記エラストマーと相互作用性の別の部分を通常有する。

【0022】

そのようなカップリング剤は、例えば、ポリスルフィドブリッジに平均2～2.6個、または3.5～4個の接続硫黄原子を有するビスー（3－トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィドである。

30

【0023】

上記ヒドロキシル末端ポリアルキレンの上記ポリアルキレンのためのポリアルキレン成分は、例えば、陰イオン重合イソプレン、1，3－ブタジエンまたはこれらの組み合わせを水素添加して、少なくとも1つのエチレン、プロピレンおよびブチレン単位を含むヒドロキシル末端ポリアルキレンを得ることによって誘導される。

【0024】

室温、または約23℃で液体、すなわちそのような温度で容易に注ぐことができる液体である限り、上記液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーの当量は、好ましくは約250～約70,000、より好ましくは約500～約7,000であるのが好ましい。

40

【0025】

適した液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーの例は、シェル・ケミカル社から、モノ－ヒドロキシル末端ポリマーの場合はKraton L-1203としてそしてジ－ヒドロキシル末端ポリマーの場合はKraton L-2203として入手しうるものである。

【0026】

本発明の後ハロゲン化イソブチレンとパラ－アルキルスチレンとのゴム状コポリマーは、イソオレフィンが4～7個の炭素原子を有する、好ましくはイソブチレンである、イソオ

50

レフィンおよびパラアルキルスチレンからの反復単位を含むコポリマーである。パラアルキルスチレンのアルキル置換基は1～11個の炭素原子を有するが、パラメチルスチレンを用いるのが好ましい。パラアルキルスチレンは、パラメチルスチレンから誘導される単位を少なくとも約90%。通常は少なくとも約95%含むのが望ましい。従って、ここでは便宜上、「パラアルキルスチレン」成分を単に「p-メチルスチレン」と呼んでもよい。コポリマーは、約85～約99重量%がイソブチレンから誘導される単位であるのが好ましい。

【0027】

コポリマーは、約1～約15重量%がパラアルキルスチレン、好ましくはパラメチルスチレンであるのが望ましい。

10

コポリマーは後ハロゲン化、好ましくは後臭素化されており、コポリマー中のハロゲン（例えば、臭素）含有率は好ましくは約5重量%以下、より好ましくは約0.2～約1.5重量%、またはさらに2.5重量%以下であるのが望ましい。他のハロゲン（例えば、塩素）でのハロゲン化はあまり好ましくない。

【0028】

4～8個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーはコポリマーの約5重量%以下、または8重量%まで、より望ましくは約0.5～約3重量%の量で存在させてもよい。イソブチレンとパラメチルスチレンとの好ましいコポリマーは、イソプレンおよび他の共役ジエンを実質的に含まない（例えば、コポリマーの1重量%未満、好ましくは0.2重量%未満である）。

20

【0029】

好ましいコポリマーは、イソブチレンとパラメチルスチレンとの後臭素化コポリマー、例えば、エクソン・ケミカル社のEXXPROであり、これは125℃でのムーニー粘度ML(1-8)が50+/-10、イソブチレン含有率が約94～95重量%、パラメチルスチレン含有率が約5%、総臭素含有率が約0.8重量%であると報告されている。ヨーロッパ特許公開EP 0.344.021には、そのようなコポリマーの製造法が記載されている。また、ヨーロッパ特許公開EP 0.801.105も参考になる。

【0030】

そのような追加エラストマーは、一般に4～12個、好ましくは4～約8個の炭素原子を含む共役ジエンモノマーの重合により一般に誘導される。

30

そのような追加の共役ジエンモノマーの代表例は、1,3-ブタジエンおよびイソプレンである。追加エラストマーはまた、各種ビニル芳香族モノマーと1種以上のそのような共役ジエン、例えばスチレンとの共重合により誘導される単位を含んでいてもよい。ジエンモノマーから製造しうるかつ本発明のゴム組成物に用いるエラストマーの例は、溶液またはエマルジョン重合製造のシス-1,4-ポリブタジエン、スチレン/イソプレン/ブタジエンゴム、スチレン/ブタジエンゴム(SBR)、イソプレン/ブタジエンゴムおよびトランス-1,4-ポリブタジエンである。

【0031】

本発明のゴム組成物は、液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーをゴムエラストマーに単に混合することによって製造しうる。これは広範囲の混合技術を用いて行うことができる。たいていの場合、混合はバンバリーミキサーまたはミルミキサーを用いて行われる。ノンプロダクティブ配合段階の間に液体ポリマーをエラストマーに混合するのが一般に好ましい。

40

【0032】

しかしながら、これとは別に、ヒドロキシルポリアルキレン末端ポリマーを別の混合段階でエラストマー全体に混合してもよい。そのような場合、ノンプロダクティブおよびプロダクティブコンパウンドの製造時の加工性を改善する利点のために、他の物質との配合前にヒドロキシル液体末端液体ポリマーをエラストマーに混合するのが有利である。ノンプロダクティブコンパウンドは硬化剤、例えば硫黄、または硬化剤のための促進剤を含まないことに注意すべきである。他方、プロダクティブコンパウンドは、硬化温度に加熱した

50

後、ゴムを硬化（加硫）する硬化剤を含有する。

【0033】

本発明のゴム組成物は各種追加配合成分および／または添加剤をしばしば含有する。ゴム配合成分としての加工助剤の一般的な量は約1～約50 phrである。そのような加工助剤の例は芳香族系、ナフテン系および／またはパラフィン系プロセス油である。ステアリン酸は一般に「ゴム配合成分」と呼ばれる。購入時に、それは主としてステアリン酸を、そしてオレイン酸、リノレン酸および／またはパルミチン酸の少なくとも1種を少量含む。混合物はまた少量（約6重量%未満）のミリスチン酸、アラキジン酸および／またはアラキドン酸を含有していてもよい。そのような物質または混合物は、ゴム配合技術分野では「ステアリン酸」と呼ばれる。

10

【0034】

加硫は硫黄加硫剤の存在下で行われる。適した硫黄加硫剤の例は、元素硫黄（遊離硫黄）または硫黄供与加硫剤、例えばアミンジスルフィド、高分子量ポリスルフィド、アルキルフェノールポリスルフィドまたは硫黄オレフィン付加物である。本技術分野における当業者に公知のように、硫黄加硫剤は約0.5～4 phr、またはさらに、状況によっては、約8 phr以下の量で用いられ、約1.5～約2.5 phr、ときには2～2.5 phrが好ましい。しかしながら、望ましい硬化パッケージ成分並びに次に記載の硬化促進剤を含めた硬化系が、選択されたポリマーおよびエラストマーを含めたゴムコンパウンド成分により変化することは明らかである。

【0035】

促進剤は、加硫に要する時間および／または温度の調整、および加硫物の性質の改善に用いられる。1つの態様では、単一促進剤系、すなわち、第1促進剤を用いる。一般にかつ好ましくは、第1促進剤は約0.5～約4 phr、好ましくは約0.8～約2.8 phrの合計量で用いられる。別の態様では、活性化のためにおよび加硫物の性質の改善のために、第1および第2促進剤の組み合わせが用いられ、第2促進剤はより少ない量（約0.05～約3 phr）で用いられる。これらの促進剤を組み合わせることで、最終的な性質に相乗効果が生じることが期待され、促進剤のいずれかを単独で用いることによって製造されたものよりいくらかよくなる。さらに、遅延作用促進剤を用いてもよく、これらは普通の加工温度に影響されないが、通常の加硫温度で満足な硬化を行う。加硫遅延剤も用いる。本発明で用いる適した種類の促進剤は、アミン類、ジスルフィド類、グアニジン類、チオ尿素類、チアゾール類、チウラム類、スルフェンアミド類、ジチオカルバメート類およびキサンテート類である。用いる第1促進剤のいくつかの代表例は、チアゾール促進剤、例えばベンゾチアジルジスルフィドおよび2-メルカプトベンゾチアゾール；スルフェンアミド促進剤、例えばN-オキシジエチレンベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド、N-7-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドおよびN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド；ジチオカルバメート促進剤、例えばジメチルジチオカルバミン酸ビスマス、ジエチルジチオカルバミン酸カドミウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸鉛、ジエチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルルおよびジメチルジチオカルバミン酸亜鉛；チウラム促進剤、例えばジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィドおよびテトラエチルチウラムモノスルフィド；並びにチオ尿素促進剤、例えばトリメチルチオ尿素およびジメチルエチルチオ尿素である。第2促進剤を用いるならば、第2促進剤はグアニジン、ジチオカルバメートまたはチウラム化合物が好ましい。

20

30

40

【0036】

本発明の他の態様で論じたように、配合物はさらにシリカを、通常はシリカカップリング剤と共に含有していてもよく；粒状シリカ、すなわち非晶質シリカの量は約0～約15 phr、任意に約2～約10または15 phrであり、シリカカップリング剤を用いるならば、約0.1/1～約0.2/1のシリカカップリング剤対シリカの重量比で用いられる。

【0037】

50

熱分解法および沈降珪酸質顔料（シリカ）を含めたゴムの配合に一般に用いられる珪酸質顔料を、本発明でシリカとして用いることができるが、沈降シリカが好ましい。

【0038】

本発明で用いるのが好ましい珪酸質顔料は沈降シリカ、例えば、珪酸ナトリウムのような可溶性珪酸塩の酸性化によって得られるものである。

次の実施例は本発明の説明のためのものである。部および％は断りがなければ重量に基づく。

【0039】

【実施例】

実施例 I

10

一連の試料を製造して、カーボンブラックで強化したジエンに基づくゴム組成物における液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーの使用について評価した。これらの試料を試料A～Dとする。

【0040】

ジエンに基づくエラストマーはシス-1, 4-ポリブタジエンゴムおよびシス-1, 4-ポリイソプレン天然ゴムである。

対照試料Aは芳香族系ゴムプロセス油を含有していた。芳香族系ゴムプロセス油は、ゴム組成物に関する限り汚染性油であると通常考えられている。

【0041】

試料BおよびCゴム組成物は、液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーを含有し、そして対照試料Aの芳香族系ゴムプロセス油を含有していない以外は、対照試料Aと類似の組成物であった。

20

【0042】

試料Dゴム組成物は、オクタデカノールを含有し、そして対照試料Aの芳香族系ゴムプロセス油を含有していない以外は、対照Aと類似の組成物であった。

試料A～Dゴム組成物は次の表1に示す成分から製造される。表1は配合を示し、3.5 phrの芳香族系ゴムプロセス油は「可変」として示されている。

【0043】

芳香族系ゴムプロセス油の実際の量は次の表2に示す。

試料は密閉式ゴムミキサーでの2段階連続混合プロセス、すなわち、密閉式ゴムミキサーでのノンプロダクティブ混合段階およびその後の密閉式ゴムミキサーでのプロダクティブ混合段階で製造される。

30

【0044】

エラストマー、指示配合成分およびプロセス油をまずノンプロダクティブ混合段階で加える。混合は第1段階で約4分間、約160℃の温度まで行い、密閉式ミキサーから落とし、オープンロールミル処理をし、そして30℃より下の温度に冷却する。

【0045】

硫黄硬化剤および促進剤をその後のプロダクティブ混合段階に加え、約2.5分間、約110℃の温度まで混合した。

【0046】

40

【表1】

表 1	
	部
第1ノンプロダクティブ混合段階	
天然ゴム ¹	40
ポリブタジエンゴム ²	60
カーボンブラック ³	50
粘着付与剤としての樹脂油 ⁴	11
酸化亜鉛	3.5
脂肪酸 ⁵	1
耐崩壊剤 ⁶	5.3
ワックス ⁷	1
プロセス油 ⁸	可変
モノーヒドロキシ末端ポリアルキレン ポリマー ⁹	可変
ジーヒドロキシ末端ポリアルキレン ポリマー ¹⁰	可変
オクタデカノール	可変
プロダクティブ混合段階	
硫黄	1.6
促進剤 ¹¹	0.7

【0047】

1. 天然スー1, 4-ポリイソプレングム.
2. グットイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社のBUDENE (登録商標) 1207としての有機溶媒溶液重合によって製造されたスー1, 4-ポリブタジエンゴム.
3. N330 (ASTM表示).
4. 樹脂油+フェノールに基づく樹脂粘着付与剤.
5. 主にステアリン酸.
6. パラフェニレンジアミンタイプのもの.
7. マイクロクリスタリンワックス/パラフィンブレンド.
8. サン・オイル社からSundex 8125として得た芳香族系ゴムプロセス油.
9. シェル・ケミカル社からKraton Liquid L-1203として得た.
10. シェル・ケミカル社からKraton Liquid L-2203として得た.
11. スルフェンアミドおよびジフェニルグアニジンタイプのもの.

【0048】

上記の一連の試料A~D (試料Aは対照) は、次の表2に示す指示「可変」量のプロセス油およびKraton Liquid液体ヒドロキシル末端ポリマーおよびオクタデカノールを用いて、この実施例に記載のように製造した。

【0049】

ゴム組成物は約36分間、約150℃に加熱することによって適当な型の中で加硫した。加硫ゴム試料A~Dの様々な物理的性質も次の表2に示す。

【0050】

応力-歪、硬度および弾性反撥物理的性質は、自動操作試験システム (ATS) 装置により、自動操作基部上の環引っ張り試験体で測定した。

【0051】

【表2】

表2				
成分	試料 A 対照	試料 B	試料 C	試料 D
プロセス油、 芳香族系	3.5	0	0	0
モノーヒドロキシ 末端ポリアルキレン ポリマー	0	3.5	0	0
ジーヒドロキシ 末端ポリアルキレン ポリマー	0	0	3.5	
オクタデカノール				3.5
性質				
レオメーター (15.0℃)				
最大トルク、dNm	26.7	25.7	25.7	26.7
最小トルク、dNm	6.5	6	6	6.3
デルタトルク	20.2	19.7	19.6	20.4
T ₉₀ 、分	19	20	21	19
応力-歪				
引っ張り、%	13.8	13.4	13.4	13.4
伸び、%	713	714	709	696
モジュラス、100%、MPa	1.4	1.3	1.3	1.4
モジュラス、300%、MPa	5.0	4.7	4.7	5.0
弾性反撥、100℃、%	60.1	58	58.1	63.2
硬度、ショアーA 100℃	46.2	44.6	44.7	46.1
引き裂き強さ、N、 95℃	136	114	121	121
オゾン、目視 評価 ¹				
静的 ¹ 、25%	0	0	0	0
動的 ² 、25% ³	端	端	端	端
サイクル ³ 、20日	端	端	端	端
ルーフトップ、動的 ⁴	181	156	181	146

【0052】

1. 密閉容器内の、オゾンを50pphm（百万部当たりの部の気体濃度）含有する大気中の約15.2cm×1.3cm硬化試料に対して、約48時間、約23℃および25%歪（25%伸び率）で行う静的オゾン試験。目視評価ゼロは、試料に亀裂がないことを示す。

2. 動的試験は、試験の間、試料を緩和することなく動的に連続屈曲させる以外は、上記の静的試験と同様に行う。得られた試料の目視検査で、端にのみ亀裂があることが分かった。

3. サイクル試験は、試験の間、試料を動的屈曲および緩和の一連の連続サイクルを行う以外は、上記の静的試験と同様に行う。得られた試料の目視検査で、端にのみ亀裂があることが分かった。

4. 硬化試料（試料サイズは15.2×1.3cm）のルーフトップ試験は、試料が破壊するまであるいは約365日間のいずれか早い方まで、緩和することなく試料を動的に

10

20

30

40

50

連続屈曲させる屋根の上に置いた試験装置で、試料を大気条件にさらすことによって行う。

【0053】

表2から、芳香族系プロセス油を液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーまたはオクタデカノールに代えると、上記静的、動的、サイクルおよびブルーフトップオゾン暴露試験に関する限り、硬化試料の物理的性質に改善は得られなかったことが容易に分かる。

【0054】

実施例 I I

さらに一連の試料を製造して、液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーを、シスー1, 4-ポリブタジエンゴム、シスー1, 4-ポリイソプレンゴム、および少量のイソブレンを含んでいてもよいイソブチレンとp-メチルスチレンとの臭素化コポリマーを含有するゴム組成物に用いた場合の評価を行った。

10

【0055】

試料はここでは、試料E~Hとし、試料Eは対照試料であり、実施例Iの試料Aと同じ組成のものである。比較のためにこれをこの試験に混ぜた。

試料F~Hは、液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマー、イソブチレン/p-メチルスチレンコポリマー、並びにシスー1, 4-ポリイソプレンおよびシスー1, 4-ポリブタジエンエラストマーを含有する。試料E~Hの1つの重要な相違は、個々の配合物に対する油の選択である。

【0056】

20

特に、エラストマー組成物は表3に示す成分から製造され、表3は、液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーが試料FおよびGで用いられ、オクタデカノールが試料Hで用いられる配合を示している。各プロセス油および液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーまたはオクタデカノールの実際の量は、様々な関連する物理的性質と共に表4に示し、それらの試料はここでは試料E~Hとする。

【0057】

試料F~Hは、密閉式ゴムミキサーでの3段階連続混合工程、すなわち、第1および第2ノンプロダクティブ混合段階およびその後のプロダクティブ混合段階で製造される。

【0058】

エラストマー、指示配合成分および液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーは、第1のノンプロダクティブ混合段階で加える。第2ノンプロダクティブ混合段階は、上記第1混合段階で加えた成分の再混合である。混合は第1段階で約4分間、約160℃の温度まで行い、密閉式ミキサーから落とし、オープンロールミル処理を約30秒間行い、そして30℃より下の温度に冷却する。その後、ゴム組成物を約2分間、約150℃の温度まで第2混合段階で再混合する。混合物をミキサーさら落とし、オープンロールミル処理を約30秒間行い、そして30℃より下の温度に冷却する。

30

【0059】

硫黄硬化剤および促進剤を、その後のプロダクティブ混合段階に加え、約2分間、約110℃の温度まで混合した。

各種成分は次の表3に示す。密閉式ゴムミキサーでの第2ノンプロダクティブ混合は、第1ノンプロダクティブ混合段階とプロダクティブ混合段階との間で上記のようにかつ追加成分なしで行う。

40

【0060】

【表3】

表 3	
	部
<u>第1ノンプロダクティブ混合工程</u>	
天然ゴム ¹	10
ポリブタジエンゴム ²	50
E x x p r o ³	40
カーボンブラック ⁴	40
粘着付与剤／脂肪酸 ⁵	11
ナフテン系／パラフィン系ゴム プロセス油	7
液体ポリマー ⁷	ゼロまたは 5
液体ポリマー ⁸	ゼロまたは 5
オクタデカノール	ゼロまたは 5
<u>プロダクティブ混合工程</u>	
酸化亜鉛	0.75
ステアリン酸	0.5
硫黄	0.4
促進剤 ⁹	1.9

【0061】

1. 天然シスー1, 4-ポリイソプレンゴム.
2. グットイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社からのBUDENE (登録商標) 1207としての有機溶媒溶液重合製造シスー1, 4-ポリブタジエンゴム.
3. エクソン・ケミカル社からMDX93-4として得られるイソブチレンとp-メチルスチレンとの臭素化コポリマー.
4. ASTM表示のN990カーボンブラック.
5. フェノールホルムアルデヒドに基づく樹脂およびステアリン酸.
6. エクソン社からのFlexon641としてのナフテン系／パラフィン系ゴムプロセス油.
7. 実施例Iと同じ.
8. 実施例Iと同じ.
9. フェロー社からのベンゾチアゾールジスルフィド (MBTS) およびアルキルフェノールポリスルフィド (Ryl ex 3010) の組み合わせ.

【0062】

試料を、次の表4に示すような指示「可変」量のプロセス油を用いて、表3に示す配合から製造した。

ゴム組成物は、約36分間、約150℃に加熱することによって適当な型内で加硫した。

【0063】

加硫ゴム試料E～Hの様々な物理的性質も次の表4に示す。

応力-歪、硬度、および弾性反撥物理的性質は、自動操作試験システム (ATS) 装置により、自動操作基部上の環引っ張り試験体で測定した。

【0064】

【表4】

表 4				
成分	試料 E 対照	試料 F	試料 G	試料 H
プロセス油、 芳香族系	0	7	7	7
モノーヒドロキシ 末端ポリアルキレン ポリマー	0	5	0	0
ジーヒドロキシ 末端ポリアルキレン ポリマー	0	0	5	0
オクタデカノール	0	0	0	5
性質				
レオメーター (150℃)				
最大トルク、dNm	27.0	23.7	23.0	23.9
最小トルク、dNm	5.4	4.3	4.5	4
デルタトルク	21.6	19.4	18.5	19.9
Y ₉₀ 、分 応力-歪	19	19	18.5	19.9
引っ張り、%	13.4	10.5	10.4	10.8
伸び、%	677	605	596	657
モジュラス、100%、MPa	1.3	1.4	1.3	1.4
モジュラス、300%、MPa	5.2	5.3	5.0	4.8
弾性反撥、100℃、%	57.8	64.9	67.6	69.1
硬度、ショアー-A 100℃	45.7	42.2	41.0	41.5
引き裂き強さ、N、 95℃	132	39	38	38
オゾン試験 ¹				
静的 ¹ 、25%	0	0	0	0
動的 ² 、25% ³	端	0	0	0
サイクル ³ 、18日	端	0	0	0
ルーフトップ ⁴ 、動的 25%、破壊に至るまでの 動的日数 (432日試験)	185	193	434	193
穴あき溝屈曲、 cm/分 (240分) ⁵	0	0.0018	0	0.0069

【0065】

1、2、3、4. 静的、動的、サイクルおよびルーフトップ試験は、実施例 I に記載の
ように行った。

5. 穴あき溝屈曲試験は、試料の緩和なしでの動的連続屈曲中の亀裂成長の測定であり、
ここでは、cm/分の速度として表し、値が低いほどここではよりすぐれていると考え
られる。

【0066】

静的オゾン試験の目視結果から、試料の亀裂が観察されなかったことが分かる。

動的試験の目視結果から、試料 F、G および H は天然ゴム/ポリブタジデン含有対照試料
E よりも良好であることが分かる。

【0067】

サイクル試験目視結果から、試料 F、G および H は対照試料 E よりも同じようにすぐれて
いることが分かる。

ルーフトップ試験目視結果から、屈曲寿命については、試料 F、G および H は対照試料 E と同程度またはそれよりも良好であることが分かる。

【0068】

穴あき溝屈曲試験結果から、ヒドロキシルおよびジヒドロキシルポリマー含有ゴム組成物、すなわち試料 F および G は、オクタデカノール含有試料 H と比較して、耐切傷生長性が良好であることが分かる。

【0069】

硬化試料 F および G の耐疲労性が、対照試料 E と同じかまたはより良好であり、硬化試料 F、G および H の耐オゾン亀裂性が対照試料 E よりも良好であることは、表 4 から容易に分かる。

10

【0070】

試料 H は、対照試料 E よりも耐オゾン亀裂性が改善されているが、硬化試料 F および G は耐切傷生長性および耐屈曲性が良好でないことが分かる。

試料 F～G は、対照試料 E に用いられた汚染性のアミン系劣化防止剤の存在なしで、切傷生長屈曲寿命（耐屈曲疲労）およびすぐれた耐オゾン亀裂性を示すので、タイヤ側壁ゴム組成物に特に有利であると考ええる。

【0071】

実施例 I I I

一連の追加試料を製造して、液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーを、シスー 1，4-ポリイソプレン、シスー 1，4-ポリブタジエンエラストマー、並びに臭素化イソブチレン/p-メチルスチレンコポリマーを含有するジエンに基づくゴム組成物、およびカーボンブラックで強化されたものに用いた場合の評価を行った。試料はここでは、試料 I～K とし、試料 I は対照試料である。

20

【0072】

対照試料 I は、実施例 I および I I の対照試料 A および E と同じ組成物であり、それを本実施例に混ぜた。

試料 J は、12 phr のプロセス油および本組成物を含有し、混合条件は試料 F、G および H について表 3 に示したのと同じである。

【0073】

試料 K～N ゴム組成物は、試料 J のゴムプロセス油の代わりに、液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーを 5 phr または 12 phr 含有する以外は、試料 J と同様である。

30

【0074】

対照試料 I は、対照試料 A について実施例 I で記載した通りに製造した。試料 K～N は表 3 に示す実施例 I I の試料製造に従って製造した。

ゴムプロセス油および液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーの実際の量は次の表 5 に示す。

【0075】

試料 J～N は、密閉式ゴムミキサーでの 3 段階連続混合工程、すなわち、指示成分を加えた密閉式ゴムミキサーでの第 1 ノンプロダクティブ混合段階およびその後の追加成分を加えない密閉式ゴムミキサーでの第 2 ノンプロダクティブ混合段階、そしてその後の硫黄硬化剤を加えた密閉式ゴムミキサーでのプロダクティブ混合段階で製造した。

40

【0076】

ゴム組成物は、約 36 分間、約 150℃ に加熱することによって適当な型内で加硫した。加硫ゴム試料 I～N の様々な物理的性質も次の表 5 および 5 A に示す。

【0077】

【表 5】

表5			
成分	試料 I 対照	試料 J	試料 K
プロセス油、 ナフテン系/パラフィン系	0	12	7
モノーヒドロキシ末端 ポリアルキレンポリマー	0	0	5
性質			
レオメーター (150℃)			
最大トルク、dNm	26.9	24	23.1
最小トルク、dNm	6.2	4.6	5.1
デルタトルク	20.7	19.4	18
T ₉₀ 、分	19.3	21.5	21.4
応力-歪			
引っ張り、%	13.8	9.3	9.3
伸び、%	705	595	642
モジュラス、100%、MPa	1.3	1.3	1.3
モジュラス、300%、MPa	4.9	4.5	4.2
弾性反撥、100℃、%	58.6	65.2	63.8
硬度、ショアーA、100℃	46	41	41
引き裂き強さ、N、95℃	138	35	40
静的 ¹ 、25%	0	0	0
動的 ² 、25% ³	端	0	0
サイクル ³ 、20日	端	0	0
ルーフトップ ² 、動的 ⁴ 、 最高372日	83	24	373

【0078】

【表6】

表5 A			
成分	試料 L	試料 M	試料 N
プロセス油、 ナフテン系／パラフィン系	0	7	0
モノーヒドロキシ末端 ポリアルキレンポリマー	12	5	12
性質			
レオメーター (150℃)			
最大トルク、dNm	21.9	23.7	22.5
最小トルク、dNm	5.1	5.5	5.4
デルタトルク	16.8	18.2	17.1
T ₉₀ 、分	19.9	21.4	21.2
応力-歪			
引っ張り、%	11.2	9.1	11
伸び、%	715	638	698
モジュラス、100%、MPa	1.3	1.3	1.3
モジュラス、300%、MPa	4.4	4.1	4.3
弾性反撥、100℃、%	62.5	65.1	61.1
硬度、ショアーA、100℃	40	41-40	41
引き裂き強さ、N、95℃	42	30	45
静的 ¹ 、25%	0	0	0
動的 ² 、25% ³	0	0	0
サイクル ³ 、20日	0	0	0
ルーフトップ、動的 ⁴ 、 最高372日	372	372	372

【0079】

1. 静的オゾン試験は実施例 I におけるように行った。どの試料も亀裂を示さなかった。
2. 動的試験は実施例 I におけるように行った。対照試料 I だけがその端にのみ亀裂を示した。
3. サイクル試験は実施例 I におけるように行った。対照試料 I だけがその端にのみ亀裂を示した。
4. 硬化試料のルーフトップ試験は実施例 I におけるように行ったが、最高372日暴露した。試料Jおよび対照試料Iは、各々24日後および83日後に亀裂を示したが、試料K～Nは、372日後も亀裂を示さなかった。

【0080】

ナフタレン系／パラフィン系プロセス油を液体ヒドロキシ末端ポリアルキレンポリマーに代えたところ、動的、サイクルおよびルーフトップオゾン試験結果に改善が得られたことは、表5から容易に分かる。

【0081】

ゴムコンパウンドのオゾン亀裂を生じることなく、改善された側壁外観を得るには、通常非汚染性劣化防止剤の使用を必要とするので、このことはここでは重要なことであると考

える。また、前に述べたように、非汚染性劣化防止剤の使用はしばしばゴムコンパウンドの屈曲挙動を不十分なものにする。しかしながら、良好な耐オゾン亀裂性および耐屈曲性の組み合わせが、アミンタイプ（非汚染性）劣化防止剤を使用することなく得られることを、この実施例は示している

また、試料K～Nが、天然ゴム／シスー1，4－ポリブタジエンゴム組成物の対照試料I、並びに液体ヒドロキシル末端ポリアルキレンポリマーを含まない同じゴム組成物を用いた対照Jよりもすぐれていることは、表5から容易に分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 8 L 23/28 (2006.01) C O 8 L 23/28
C O 8 L 101/06 (2006.01) C O 8 L 101/06

(74)代理人 100076691
弁理士 増井 忠式

(74)代理人 100075270
弁理士 小林 泰

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行

(74)代理人 100104374
弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 ポール・ハリー・サンドストロム
アメリカ合衆国オハイオ州44278, トールマッジ, ミルトン・ドライブ 96

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特表平07-509018 (JP, A)
特開平06-240050 (JP, A)
特開平10-045954 (JP, A)
特開昭57-047337 (JP, A)
特開昭62-050345 (JP, A)
特開平05-320420 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08K 3/00-13/08
C08L 1/00-101/14