

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6480444号  
(P6480444)

(45) 発行日 平成31年3月13日(2019.3.13)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int.Cl.	F 1
C08C 19/25 (2006.01)	C08C 19/25
C08L 15/00 (2006.01)	C08L 15/00
C08K 3/36 (2006.01)	C08K 3/36
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00 Z

請求項の数 6 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2016-532333 (P2016-532333)
(86) (22) 出願日	平成26年7月31日 (2014.7.31)
(65) 公表番号	特表2016-527371 (P2016-527371A)
(43) 公表日	平成28年9月8日 (2016.9.8)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/066553
(87) 国際公開番号	W02015/018743
(87) 国際公開日	平成27年2月12日 (2015.2.12)
審査請求日	平成29年6月20日 (2017.6.20)
(31) 優先権主張番号	1357887
(32) 優先日	平成25年8月8日 (2013.8.8)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(73) 特許権者	514326694 コンパニー ゼネラール デ エタブリッシュ スマント ミュラン フランス共和国 63000 クレルモン フェラン プラス デ カルム ドゥシヨー 23
(74) 代理人	100086771 弁理士 西島 孝喜
(74) 代理人	100088694 弁理士 弟子丸 健
(74) 代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】変性されたジエンエラストマー、その合成法及びそれを含むゴム組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記ジエンエラストマーa)、b)、c)及びd)からなる変性ジエンエラストマー混合物であつて、

a) 变性ジエンエラストマー混合物の全質量に対して少なくとも55質量%の、-SiOR(式中、Rは水素原子又は1から10個までの炭素原子を有するアルキル基である)をもち、且つ補強充填剤と相互作用することができる機能を有する基によってカップリングした物質であつて、その基が-SiORのシリコン原子を介して2つのジエンエラストマーに結合されている前記物質、

b) 变性ジエンエラストマー混合物の全質量に対して10質量%以上25質量%までの、補強充填剤と相互作用することができる機能をもった又はもっていない基に属する全く同一のシリコン原子に接続された3つのジエンエラストマーをもつ星状枝分れ物質、 10

c) 变性ジエンエラストマー混合物の全質量に対して15質量%以下の、-Si(OR)<sub>2</sub> (式中、Rは水素原子又は1から10個までの炭素原子を有するアルキル基である)をもち、且つ補強充填剤と相互作用することができる機能をもつてもよい基によって鎖末端で官能基化された物質であつて、その基が-Si(OR)<sub>2</sub>のシリコン原子を介してジエンエラストマーに結合されている前記物質、及び

d) 变性ジエンエラストマー混合物の全質量に対して15質量%以下の、非官能性ジエンエラストマー

から構成され、前記ジエンエラストマーa)、b)、c)及びd)が、変性前に、同じマクロ構造

10

20

及び同じミクロ構造を有し、かつ補強充填剤と相互作用することができる機能が、第一級、第二級又は第三級の非環状アミンであり、前記第二級及び第三級の非環状アミンはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基により置換されている、変性ジエンエラストマー混合物。

【請求項2】

補強充填剤と相互作用することができる機能が、第三級の非環状アミンであることを特徴とする、請求項1に記載の変性エラストマー混合物。

【請求項3】

補強充填剤と相互作用することができる機能とエラストマーに結合されたシリコン原子とが、飽和又は不飽和の環状又は非環状の直鎖又は分枝鎖の二価のC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>脂肪族炭化水素基又は二価のC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>芳香族炭化水素基であると定義され且つ1つ以上の芳香族基及び/又は1つ以上のヘテロ原子を含むことができるスペーサ基を介して相互に結合されていることを特徴とする、請求項1または2に記載の変性エラストマー混合物。

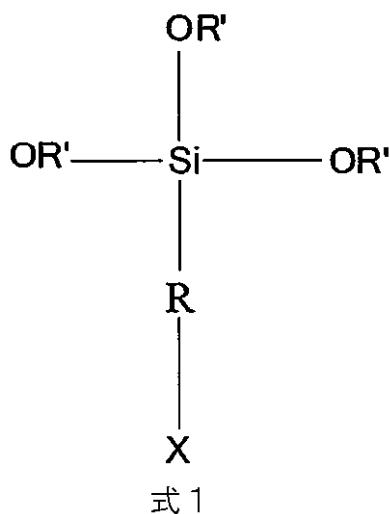
【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の変性エラストマー混合物の合成プロセスであって、全く同一の官能基化剤によって変性されている同じ性質で異なる組成を示す少なくとも2つのジエンエラストマーを混合する段階を含み、異なる組成のこれらのジエンエラストマーが、アニオン重合段階後、官能基化剤と重合開始剤とのモル比：

- カップリングした物質を形成するために、0.40から0.75まで、
- 星状枝分れ物質を形成するために、0.20から0.35まで、及び/又は
- 鎮末端で官能基化された物質を形成するために、少なくとも0.75

を変えつつ、変性段階を行うことによって得られ、官能基化剤が下記式1：

【化1】



(式中、

- Rは、飽和又は不飽和の環状又は非環状の二価のC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>脂肪族炭化水素基又は二価のC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>芳香族炭化水素基であり、

- Xは、水素原子又は補強充填剤と相互作用することができる機能であり、

- R'基は、置換されているか又は置換されてなく、同じか又は異なり、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基を表す)に対応する、前記プロセス。

【請求項5】

少なくとも1つの補強充填剤及びエラストマーマトリックスをベースとする補強されたゴム組成物であって、エラストマーマトリックスが、請求項1～4のいずれか1項に記載の少なくとも1つの変性ジエンエラストマー混合物を含むことを特徴とする、前記補強されたゴム組成物。

【請求項6】

その構成要素の1つが、請求項5に記載の架橋可能な又は架橋されたゴム組成物を含むことを特徴とする、タイヤ。

10

20

30

40

50

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、部分的に又は完全に加水分解されてもよい、アルコキシラン基によって変性された、適切な場合には、ゴム組成物の中で補強充填剤と相互作用することができる他の機能(function)をもったジエンエラストマーに関する。本発明は、また、このエラストマーを含む、特にタイヤの製造に使用し得る補強されたゴム組成物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

燃料の節約及び環境保護の必要性が優先事項になった現在、タイヤの成形に関する種々の半製品の製造に使用し得るゴム組成物の形で加工することが可能であるように良好な機械的性質及びできるだけ低いヒステリシスを有するポリマーを生成することが望ましい。ヒステリシスの低下目標を達成するためにすでに多くの解決策が実験してきた。特に、このようにして変性されたポリマーと、カーボンブラックにしても無機補強充填剤にしても、充填剤間の良好な相互作用を得るために、官能基化剤による重合のためのジエンポリマー及びコポリマーの構造の変性を挙げることができる。特に、アルコキシラン誘導体によって官能基化されるジエンポリマーを用いることが提供された。

10

**【0003】**

無機補強充填剤に関するこの従来技術の説明として、例えば、米国特許の米国特許第5066 721号明細書を挙げることができ、シリカとの混合物として少なくとも1つの非加水分解性アルコキシル残基を有するアルコキシランによって官能基化されたジエンポリマーを含むゴム組成物が記載されている。特許出願の欧洲特許出願公開第0 299 074号明細書も挙げることができ、鎖末端にアルコキシラン機能を含む官能基化されたポリマーが記載されている。これらの官能基化されたポリマーは、従来技術においてヒステリシスの低下及び耐摩耗性の改善に効果的であると記載されている; しかしながら、この特性は、タイヤのトレッドを構成することを意図した組成物においてこれらのポリマーの加工を可能にするには不充分なままである。

20

アルコキシラン機能による官能基化と他の機能、特にアミン機能による官能基化とを組み合わせることも提供された。従って、特許の欧洲特許第0 992 537号明細書には、鎖末端でアルコキシラン機能によって変性され且つもう一方の末端で又はその鎖に沿って1つ以上のアミン機能をもった延長されたエラストマーを含むゴム組成物が記載されている。更にまた、ブラック、シリカ又はハイブリッド混合物にしても、アミン基をもったアルコキシラン機能によって鎖末端で官能基化されたエラストマーを用いることによりゴム組成物の特性を改善することが提供された。例えば、特許出願の米国特許出願公開第2005/0203251号明細書が挙げられ、アミン基をもったアルコキシランによって鎖末端で官能基化されたエラストマーを含むシリカによって補強されたゴム組成物が記載されている。しかし、ブラック、シリカ又はハイブリッド混合物にしてもこのように変性されたエラストマーを含む組成物が許容され得る加工及びタイヤトレッドとして用いるのに満足のいくヒステリシスを必ずしも示さないことがわかる。

30

**【0004】**

40

文献の国際公開第2009133068 A1号パンフレットには、出願人の会社によって、本質的に、鎖内に、アルコキシラン機能及びアミン機能をもった基を有し、この基のシリコン原子がジエンエラストマーの鎖の2つの部分を結合しているエラストマーのカップリングした物質から構成された官能基化ジエンエラストマーが記載されている。この官能基化エラストマーは、特にタイヤトレッドとして用いるために、満足のいく生加工を保持しつつ、存在している組成物に機械的性質と動的性質の改善、特にヒステリシスの改善を与える。

存在しているタイヤの性能を改善するためのゴム組成物の機械的性質と動的性質の妥協を、しかしながら、エラストマーの製造又は性質の段階に損害を与えることなく、改善することは、タイヤの製造を意図した材料の設計者の関心が継続している。従って、例えば

50

、ゴムの運搬及び貯蔵の間に重大な不利益が生じるエラストマーのコールドフローを損なうほど特性の妥協がなされてはいけない。

#### 【0005】

過去に、コールドフローを適度にするためにスズ又はシリコンを含む追加のカップリング剤又は星状枝分れ剤を用いてカップリング又は星状枝分れしたエラストマーを添加することが既に提供されている。従って、例えば、特許出願の国際公開第2009/077837号パンフレットには、特にシリコンによって、星状枝分れしているエラストマーと組み合わせて各々の鎖末端で官能基化されたエラストマーが記載されている。しかしながら、例示された組み合わせによって補強されたゴム組成物が得られるが、その加工特性/ヒステリシス特性の妥協はタイヤ用途に満足のいくものではない。特許出願の国際公開第2011/042507号パンフレットには、出願人の会社によって、シラノール機能によって一方の鎖末端で官能基化されたジエンエラストマー及びある割合で、スズをベースとするカップリング又は星状枝分れしたジエンエラストマーから構成された官能基化ジエンエラストマーが記載されている。このエラストマーは、存在しているゴム組成物に、耐コールドフロー性を著しく向上させつつ、タイヤ使用に全体に満足のいく且つ許容され得るヒステリシス特性と加工特性を与える。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明が解決することを意図する技術的問題は、タイヤ用途のためのゴム組成物のヒステリシス特性と加工特性の妥協を、この組成物に存在するエラストマーの製造又は特性、特に耐コールドフロー性に損害を与えることなく、更に改善することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

発明者らは、ここで、特にある割合の星状枝分れ物質を含み且つ補強充填剤と相互作用することができる他の機能をもった又はもっていないトリアルコキシシラン化合物との反応によって得られた特定の組成物の主にカップリングしたジエンエラストマーが、存在しているゴム組成物に、エラストマーの満足のいくコールドフローを保持しつつ、生加工/ヒステリシス妥協の注目すべき且つ予想外の改善を与えることを証明した。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0008】

【図1】図1は、官能基化剤/リビングポリマー鎖(PLi)モル比の関数として物質P、PA、P<sub>2</sub>A及びP<sub>3</sub>Aの分布を示した図である。

【図2】図2は、滞留時間(tds)の関数として物質P、PA、P<sub>2</sub>A及びP<sub>3</sub>Aの分布を示した図である。

#### 【図3】図3は、測定された固有粘度の急上昇(VJ)を示した図である。

【図4】図4は、管状モデルに組み込まれた動力学モデル及び完全攪拌連続反応器によって算出される物質の分布を示した図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

従って、本発明の主題は、

a)変性ジエンエラストマーの全質量に対して少なくとも55質量%の、式-SiOR(式中、Rは水素原子又は1から10個までの炭素原子を有するアルキル基である)の機能をもち、且つ補強充填剤と相互作用することができる他の機能をもっていてもよい官能基によってカップリングした物質、

b)変性ジエンエラストマーの全質量に対して5質量%から30質量%までの、補強充填剤と相互作用することができる機能をもった又はもっていない官能基に属する全く同一のシリコン原子に接続された3つのエラストマー枝分れを有する星状枝分れ物質、

c)変性ジエンエラストマーの全質量に対して15質量%以下の含有量の、式-Si(OR)<sub>2</sub>(式中、Rは水素原子又は1から10個までの炭素原子を有するアルキル基である)の機能をもち

10

20

30

40

50

、且つ補強充填剤と相互作用することができる他の機能をもっていてもよい官能基によって鎖末端で官能基化された物質、及び

d)変性ジエンエラストマーの全質量に対して15質量%以下の含有量の非官能性ジエンエラストマー

をベースとする変性ジエンエラストマーであり、

前記ジエンエラストマーa)、b)、c)及びd)は、変性前には、同じマクロ構造及び同じミクロ構造を有する。

#### 【0010】

本発明の他の主題は、前記変性ジエンエラストマーの合成プロセスである。

本発明の他の主題は、少なくとも1つの補強充填剤及び少なくとも前記変性ジエンエラストマーを含むエラストマーマトリックスをベースとする補強されたゴム組成物である。

10

本説明において、特に別段の指示がない限り、示されたすべてのパーセント(%)は質量%である。更にまた、語句「aとbの間」によって示される数値の任意の間隔は、aより大きい数値からb未満までの数値の範囲を表している(すなわち、限度aとbを除く)が、語句「aからbまで」によって示される数値の任意の間隔は、aからbまでの範囲の数値を意味する(すなわち、厳密な限度aとbを含める)。

エラストマーが官能基化剤とアニオン重合段階から得られるリビングエラストマーとの反応によって変性される場合、このエラストマーの変性された物質の混合物が得られ、それの組成物が、特に、リビング鎖の数に対する官能基化剤の反応部位の割合に依存することが当業者に既知であることは明記されなければならない。この混合物は、鎖末端で官能基化された物質、カップリングした物質、星状枝分れした物質及び/又は非官能基化された物質を含んでいる。

20

#### 【0011】

本説明において、用語「変性ジエンエラストマー」は、少なくとも1つのシリコン原子を含む官能基を含み、更に補強充填剤と相互作用することができる機能を含んでいてもよく、補強充填剤と相互作用することができる他の機能をもった又はもたないトリアルコキシシラン型の官能基化剤による変性から得られるジエンエラストマーを意味すると理解される。これは、一般に、アニオン重合段階から得られるリビングジエンエラストマーと当該の官能基化剤との反応によって得られるエラストマーである。

基が鎖末端に位置する場合には、ジエンエラストマーが鎖末端で官能基化されると言われる。

30

基が主鎖の線状エラストマー鎖に位置する場合には、位置「鎖末端で」とは対照的に、ジエンエラストマーは鎖の中央でカップリングするか或いは官能基化されると言われるが、基は正確にエラストマー鎖の中央に位置していない。この基のシリコン原子は、ジエンエラストマーの鎖の2つの枝分れを結合している。

基が中心であり、これに3つのエラストマー鎖又は枝分れが結合し、エラストマーの星状枝分れ構造を形成する場合には、ジエンエラストマーが星状枝分れしていると言われる。この基のシリコン原子は、変性ジエンエラストマーの3つの枝分れを相互に結合している。

#### 【0012】

40

従って、本発明の主題は、上で指示された割合で物質a)、b)、c)及びd)から構成された変性ジエンエラストマーである。

星状枝分れ物質b)については、変性ジエンエラストマーは、好ましくは、変性ジエンエラストマーの全質量に対して少なくとも10質量%の前記星状枝分れ物質b)を含んでいる。好ましくはまた、変性ジエンエラストマーは、変性ジエンエラストマーの全質量に対して多くても25質量%、より好ましくは多くても20質量%の前記星状枝分れ物質b)を含んでいる。

非官能性物質d)については、変性ジエンエラストマーは、好ましくは、変性ジエンエラストマーの全質量に対して厳密に0質量%より多く10質量%未満の含有量の前記非官能性物質d)を含んでいる。

50

カップリングした物質a)については、変性ジエンエラストマーは、好ましくは、変性ジエンエラストマーの全質量に対して65質量%以上、実際には70質量%以上もの含有量の前記カップリングした物質a)を含んでいる。

鎖末端で官能基化された物質c)については、変性ジエンエラストマーは、好ましくは、変性ジエンエラストマーの全質量に対して10質量%以下の含有量の鎖末端で官能基化された前記物質c)を含んでいる。

物質a)、b)、c)及びd)に関する好ましい態様は、相互に組み合わせることができる。

#### 【0013】

用語「ジエンエラストマー」は、本発明によれば、4から12個まで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た任意のホモポリマー又は1つ以上の共役ジエンを相互に又は8から20個までの炭素原子を有する1つ以上のビニル芳香族化合物との共重合によって得られた任意のブロックコポリマー、ランダムコポリマー、逐次コポリマー又はミクロ逐次コポリマーを意味すると理解される。コポリマーの場合には、20%から99質量%までのジエン単位及び1%から80質量%までのビニル芳香族単位を含んでいる。10

以下のものは、共役ジエンとして特に適している：1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジ(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>アルキル)-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-ブタジエン又は2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエン、アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペントジエン、2,4-ヘキサジエン等。以下のものは、例えば、ビニル芳香族化合物として適している：スチレン、オルト-、メタ-又はパラ-メチルスチレン、市販の「ビニルトルエン」混合物、パラ(tert-ブチル)スチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、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。20

好ましくは、ジエンエラストマーは、ポリブタジエン、ブタジエン/スチレンコポリマー、ブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマー、スチレン/イソプレンコポリマー、ブタジエン/イソプレンコポリマー及び合成ポリイソプレンより選ばれる。有利には、ジエンエラストマーは、ブタジエン/スチレンコポリマーである。

#### 【0014】

本発明の別の形によれば、変性ジエンエラストマーは、エラストマー鎖に直接結合したシリコン原子を含んでいるものに比べて他の機能を含まない。

本発明の他の別の形によれば、変性ジエンエラストマーは、また、補強充填剤と相互作用することができる他の機能を含み、この機能はシリコン原子を含む基によって担持されている。この別の形は、エラストマー鎖に直接結合したシリコン原子を含む機能が有利には補強充填剤と相互作用するという事実を排除しないと理解される。30

用語「基」又は「補強充填剤と相互作用することができる機能」は、充填剤によって補強されるゴム組成物の中で、前記充填剤と物理的結合又は化学的結合を形成することができる任意の基又は機能を意味すると理解される。この相互作用は、例えば、前記機能と充填剤に存在する機能間の共有結合、水素結合、イオン結合及び/又は静電結合によって確立され得る。

用語「補強充填剤と相互作用することができる機能」は、好ましくは、N、S、O又はPより選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含む機能を意味すると理解される。一例として、これらの機能の中で、第一級、第二級又は第三級環状又は非環状アミン、イソシアネート、イミン、シアノ、チオール、カルボキシレート、エポキシド又は第一級、第二級又は第三級ホスフィンを挙げることができる。40

#### 【0015】

従って、第二級又は第三級アミン機能として、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>、アルキル基、より好ましくはメチル基又はエチル基によって置換されたアミン、或いは窒素原子及び少なくとも1つの炭素原子、好ましくは2から6個までの炭素原子を含む複素環を形成する環状アミンを挙げることができる。例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ジヘ

キシリアミノ基又はヘキサメチレンアミノ基、好ましくはジエチルアミノ基やジメチルアミノ基が適している。

イミン機能として、ケチミンを挙げることができる。例えば、(1,3-ジメチルブチリデン)アミノ基、(エチリデン)アミノ基、(1-メチルプロピリデン)アミノ基、(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)アミノ基、(シクロヘキシリデン)アミノ基、ジヒドロイミダゾール基、イミダゾール基が適している。

従って、カルボキシレート機能として、アクリレート又はメタクリレートを挙げができる。このような機能は、好ましくはメタクリレートである。

エポキシド機能として、エポキシ基又はグリシジルオキシ基を挙げができる。

第二級又は第三級ホスフィン機能として、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>、アルキル基、より好ましくはメチル基又はエチル基によって置換されたホスフィン、或いはジフェニルホスフィンを挙げができる。例えば、メチルホスフィノ基、ジメチルホスフィノ基、エチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基、エチルメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基が適している。

#### 【0016】

本発明の別の形によれば、補強充填剤と相互作用することができるその他の機能は、ジエンエラストマーに直接結合されるシリコン原子自体に直接結合される。

本発明の他の別の形によれば、補強充填剤と相互作用することができるその他の機能及びジエンエラストマーに直接結合されるシリコン原子は、原子又は原子の群であり得るスペーサ基を介して結合される。このスペーサ基は、飽和又は不飽和の環状又は非環状の直鎖又は分枝鎖の二価のC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>脂肪族炭化水素基又は二価のC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>芳香族炭化水素基であることができ、1つ以上の芳香族基及び/又は1つ以上のヘテロ原子を含むことができる。炭化水素基は、置換されていてもよい。

本発明の好ましい別の形によれば、スペーサ基は、直鎖又は分枝鎖の二価のC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>脂肪族炭化水素基、より好ましくは直鎖の二価のC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>脂肪族炭化水素基、より好ましくは直鎖の二価のC<sub>3</sub>炭化水素基である。

上で記載し、特に補強充填剤と相互作用することができるその他の機能の種類、スペーサ基の種類、ジエンエラストマーの種類、シリコン原子を含む機能の種類及び異なる物質の割合に關係する好ましい又は好ましくない異なる態様は、相互に組み合わせができる。

#### 【0017】

本発明の有利な別の形によれば、4つの以下の特性の少なくとも1つ、好ましくは4つが見られる：

- 補強充填剤と相互作用することができるその他の機能は、第三級アミン、より詳しくはジエチルアミノ基又はジメチルアミノ基である、
- スペーサ基は、直鎖C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>炭化水素基、より好ましく直鎖C<sub>3</sub>炭化水素基である、
- 式-SiOR及び-Si(OR)<sub>2</sub>において、Rは、水素原子又は1から4個までの炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はエチルである、
- ジエンエラストマーは、ブタジエン/ステレンコポリマーである。

本発明の変性ジエンエラストマーは、リビングジエンエラストマーと、リビングエラストマー鎖末端と反応する当業者によって既知の、補強充填剤と相互作用することができる他の機能をもった又はもっていないトリアルコキシシラン型物質との反応によるエラストマーの変性が含まれるプロセスに従って調製され得る。本発明によれば、プロセスは、連続又はバッチ式であり得る。

#### 【0018】

このような合成プロセスは、以下の段階を含んでいる。

- 重合開始剤の存在下に少なくとも1つの共役ジエンモノマーをアニオン重合する段階、
- 上記の段階で得られた活性部位をもったリビングジエンエラストマーをトリアルコキシシラン型の非重合性官能基化剤によって変性する段階であって、アルコキシ機能が、補

10

20

30

40

50

強充填剤と相互作用することができる他の機能をもっていてもよい、シラノール機能を得る加水分解性であるか又は加水分解性でなく、前記官能基化剤が、シリコン原子を介してエラストマーの少なくとも1つのリビング鎖に鎖末端で結合する、前記段階。

重合開始剤として、既知の任意の単官能性アニオン開始剤を使うことができる。しかしながら、好ましくはアルカリ金属、例えばリチウムを含む開始剤が用いられる。炭素-リチウム結合及び窒素-リチウム結合を含むものは、特に有機リチウム開始剤として適している。代表的な化合物は、脂肪族有機リチウム化合物、例えばエチルリチウム、n-ブチルリチウム(n-BuLi)又はイソブチルリチウム、又は環状第二級アミン、例えばピロリジンやヘキサメチレンイミンから得られるリチウムアミドである。

重合は、好ましくは、例えば、脂肪族炭化水素又は脂環式炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン又はメチルシクロヘキサン、又は芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン又はキシレンであり得る不活性炭化水素溶媒の存在下で行われる。

#### 【0019】

重合は、分散液又は溶液で、連続して又はバッチ式で行われ得る。重合は、一般的には20°Cと150°の間の温度で、好ましくは30°～110°付近で行われる。

ジエンエラストマーは、用いられる重合条件下によっては任意のミクロ構造を有し得る。エラストマーは、ブロック、ランダム、逐次、ミクロ逐次等であり得る。このエラストマーのミクロ構造は、変性剤及び/又はランダム化剤の有無及び使われる変性剤及び/又はランダム化剤の量によって決定され得る。

重合から得られるリビングジエンエラストマーは、引き続き、本発明の変性ジエンエラストマーを調製するために官能基化剤との反応によって変性される。

重合から得られるリビングジエンエラストマーと官能基化剤の間の反応のための時間は、10秒と2時間の間にあり得る。

当業者は、望ましい変性ジエンエラストマーの組成物となるために変性反応の操作条件をどのように決定するかを知っている。

調製の別の形によれば、本発明の変性ジエンエラストマーは、カップリングした物質、星状枝分れした物質、鎖末端で官能基化された物質及び非官能性物質の標的の内容物を得るために、同じ官能基化剤によって変性されている同じ性質で異なる組成を示す少なくとも2つのジエンエラストマーを混合することによって得られる。

#### 【0020】

混合物中の非官能性物質の含有量は、非官能性ジエンエラストマーを添加することによって調節することができ、その重合は、例えばメタノールの添加によって、停止され、変性段階に、直接混合物に又は混合前の各々のジエンエラストマーには供されていない。

混合物の異なる組成を有するジエンエラストマーは、それぞれ、官能基化剤と重合開始剤とのモル比を変動させつつ変性段階を行うことによって得られる。従って、0.40から0.75まで、好ましくは0.45から0.65まで、より好ましくは0.45から0.55までの範囲にある比については、カップリングした物質の形成が支持される。同じようにして、0.15から0.40まで、好ましくは0.20から0.35まで、より好ましくは0.30から0.35までの範囲にある比については、星状枝分れ(3つの枝分れ)した物質が主に形成される。0.75以上の、好ましくは1を超える比については、鎖末端で官能基化された物質が主に形成される。

従って、一例として、エラストマーが変性前に同じ種類(同一のミクロ構造と同一のマクロ構造)を有している、異なる組成の少なくとも2つの変性ジエンエラストマーは、全く同一の官能基化剤で調製され、その割合は標的にされる主な物質に従って変動させる。各々の変性ジエンエラストマーに対して、非官能性エラストマーの含有量は、約8%で調節される。

#### 【0021】

このバッチ式合成の終わりに、変性ジエンエラストマーの組成は、例えば高分解能SEC技術によって求められる。混合物中の各エラストマーの割合は、引き続き、本発明の変性ジエンエラストマー中の物質の各々の標的含有量を得るために当業者によって容易に評価

10

20

30

40

50

され得る。

これらのエラストマーの混合は、不活性溶媒、例えば脂肪族炭化水素又は脂環式炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン又はシクロヘキサン、又は芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン又はキシレン中で行うことができ、重合溶媒と同じであり得る。その場合、混合は、20 と 120 の間の温度、好ましくは 30 ~ 90 付近で行われる。

異なる組成のこれらのエラストマーは、搅拌反応器において好ましくはバッチ式で合成することができ、それ自体既知のように、当業者によると完全に搅拌されるとみなされる。

本発明者らは、また、連続して本発明の変性エラストマーを調製することを可能にする革新的なプロセスを開発したが、これまで、物質の分布の制御は、バッチ式で想定され得るだけであった。重合及び官能基化剤による変性の段階は、全く同一の製造ラインで連続して行われる。

#### 【 0 0 2 2 】

当業者は少なくとも1つの共役ジエンモノマーのアニオン重合を連続してどのように行うかを知っており、その重合はそれ自体で既知である。

重合後に得られた活性部位をもったリビングエラストマーの官能基化剤による変性段階に関しては、滞留時間における特定の分布及び特定の動力学モデルを特徴とする。

従って、ジエンエラストマーの変性段階は、官能基化装置において、重合後に得られた活性部位をもったリビングジエンエラストマーを(a)適切である場合には、補強充填剤と相互作用することができる機能及び(b)加水分解性又は非水解性アルコキシリル基が1から10個までの炭素原子を有するトリアルコキシラン基を含む非重合性官能基化剤と接触させることによって連続して行われる。

- ・連続して3つの反応を含む変性は

#### 【 0 0 2 3 】

反応	機構
R1	$PLi + A \xrightarrow{k_1} PA$
R2	$PLi + PA \xrightarrow{k_2} P_2A$
R3	$PLi + P_2A \xrightarrow{k_3} P_3A$

#### 【 0 0 2 4 】

ここで：

- Aは、官能基化剤を表し、
- PLiは、リビングエラストマー鎖を表し、
- PAは、鎖末端で官能基化されたエラストマーを表し、
- $P_2A$ は、カップリングしたエラストマーを表し、
- $P_3A$ は、3つの枝分れを含む星状枝分れエラストマーを表し、
- $k_i$ は、反応R<sub>i</sub>の速度定数を表す、

下記の反応速度式に従って行われる：

#### 【 0 0 2 5 】

10

20

30

40

反応	反応速度
R1	$V_1 = k_1[PLi][A]$
R2	$V_2 = k_2[PLi][PA]$
R3	$V_3 = k_3[PLi][P_2A]$

## 【0026】

ここで:

-  $k_1$ 、 $k_2$ 及び $k_3$ は、それぞれ反応R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の速度定数((m<sup>3</sup>/モル).s<sup>-1</sup>で表される)であり、

- [PLi]は、リビング鎖の濃度(mol/m<sup>3</sup>で表される)であり、
- [A]は、変性剤Aの濃度(mol/m<sup>3</sup>で表される)であり、
- [PA]は、鎖末端で官能基化されるエラストマーの濃度(mol/m<sup>3</sup>で表される)であり、
- [P<sub>2</sub>A]は、カップリングしたエラストマーの濃度(mol/m<sup>3</sup>で表される)であり、
- [P<sub>3</sub>A]は、3つの枝分れを含む星状枝分れエラストマーの濃度(mol/m<sup>3</sup>で表される)であり、

## 【0027】

## 【数1】

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_2}{k_3}$$

## 【0028】

として定義される速度定数の比Kは、1より大きく、

・官能基化装置における滞留時間分布は、下記の等式1及び3のうちの1つに従って表される:

(i) 少なくとも1つの連続管形反応器を備えるか又は少なくとも2つの攪拌反応器の少なくとも1つのカスケードを備えている官能基化装置においては、

## 【0029】

## 【数2】

$$E_1(t) = \frac{1}{2} \left( \frac{P}{\pi \theta_1 t} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{P(\theta_1-t)^2}{4\theta_1 t}}$$

## 【0030】

等式1

ここで、

- ・Pは、分散に対する抵抗の無次元数であり、
- ・ $\theta_1$ は、容積比で反応器容積/合計流量として定義される滞留時間、好ましくは少なくとも0.1分で長くても10分まで、より好ましくは長くても5分であり、
- ・tは、滞留時間分布の時間可変部分である、

(ii) 装置(i)と少なくとも1つの連続攪拌反応器を備える装置の組み合わせである官能基化装置においては、滞留時間分布は下記の等式に特徴を有する:

## 【0031】

## 【数3】

$$E_2(t) = \frac{e^{-\frac{t}{\theta_2}}}{\theta_2}$$

## 【0032】

等式2

ここで、

10

20

30

40

50

- $\tau_2$ は、容積比で反応器容積/合計流量として定義される滞留時間、好ましくは0と60分の間、より好ましくは5と50分の間であり、
- $t$ は、滞留時間分布の時間可変部分である、

装置(ii)は、等式1と2の畳み込みの結果である下記の等式3に特徴を有する滞留時間分布を示す：

【0033】

【数4】

$$E_{12}(t) = \int_0^t E_1(t-T) E_2(T) dT$$

$$E_{12}(t) = \int_0^t \frac{1}{2} \left( \frac{P}{\pi \theta_1 (t-T)} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{P(\theta_1 - (t-T))^2}{4\theta_1(t-T)}} \frac{e^{-\frac{T}{\theta_2}}}{\theta_2} dT \quad 10$$

【0034】

等式3

ここで

- $\tau_1$ 及び  $\tau_2$ は、上で定義した滞留時間であり、
- Pは、分散に対する抵抗の無次元数であり、
- tは、滞留時間分布の時間可変部分であり、
- Tは、積分変数である。

これらの等式において、Pは、参考文献「Villermeaux, J; Genie de la reaction chimique [Engineering of the Chemical Reaction]; 1993」において定義されているように、分散に対する抵抗の無次元数である。Pは、好ましくは6.9より大きく、より好ましくは9.6以上、実際には12以上である。Pは、本発明の明細書においては最大値によって制限されない。Pは、無限の傾向があり得る。Pが無限の傾向がある場合には、官能基化が行われる装置は栓流型流れを有する理想的な反応器としてふるまう。 20

【0035】

本発明の必須要素の1つは、Kを示す速度定数の比が1より大きい、上で定義した官能基化の動力学モデルに対応するためにこの官能基化剤の選択にある。

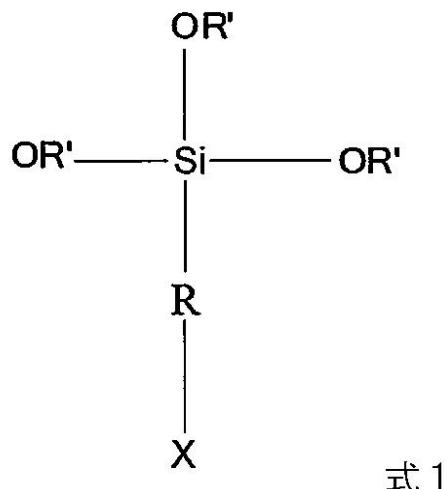
この比Kは、1より大きく、好ましくは10以上、実際には100以上である。この値が1より小さいと、異なる物質の分布により変性エラストマーとなるが、その使用は、補強されたゴム組成物においてタイヤトレッドの満足のいく使用に必ずしも最適化されない加工特性やヒステリシス特性によって反映される。Kに上限がない。当業者は、Kが大きいほど、反応が官能基化剤と重合開始剤とのモル比によってより制御されることを理解するであろう。この値が無限への傾向がある場合、プロセスは定量的及び化学量論的である。 30

本発明の官能基化剤は、加水分解されてシラノール機能を与えることができるアルコキシシラン機能、又は非加水分解性アルコキシシラン機能をもつことができ、補強充填剤と相互作用することができる他の機能をもっていてもよく、この2つの機能は、相互に直接結合されるか又はスペーサ基を介して結合される。補強充填剤と相互作用することができる他の機能及びスペーサ基は、上で定義した通りである。

官能基化剤は、下記式1によって表され得る：

【0036】

## 【化1】



10

## 【0037】

(式中、

- Rは、飽和又は不飽和の環状又は非環状の二価のC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>脂肪族炭化水素基又は二価のC<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>芳香族炭化水素基、好ましくは直鎖又は分枝鎖の二価のC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>脂肪族炭化水素基、より好ましくは直鎖のC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>脂肪族炭化水素基、より好ましくは直鎖のC<sub>3</sub>炭化水素基であり、

20

- Xは、水素原子又は補強充填剤と相互作用することができる機能であり、  
- R'基は、置換されているか又は置換されてなく、同一か又は異なり、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>、実際にはC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキル基、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基、より好ましくはメチルやエチルを表す)。

補強充填剤と相互作用することができる機能は、上で定義した通りである。

本発明の別の形によれば、補強充填剤と相互作用することができる機能は、保護された又は保護されていない第一級アミン、保護された又は保護されていない第二級アミン又は第三級アミンである。この場合、窒素原子は、トリアルキルシリル基(アルキル基は1から4個までの炭素原子、又はC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基、より好ましくはメチル基又はエチル基を有する)であり得る2つの同じか又は異なる基、或いはアルキル基を有する窒素の形の2つの置換基(複素環は窒素原子及び少なくとも1つの炭素原子、好ましくは2から6個までの炭素原子を含む)によって置換され得る。

30

## 【0038】

例えば、官能基化剤として、(N,N-ジアルキルアミノプロピル)トリアルコキシシラン、(N-アルキルアミノプロピル)トリアルコキシシラン(その第二級アミン機能がトリアルキルシリル基によって保護されている)、及びアミノプロピルトリアルコキシシラン(第一級アミン機能が2つのトリアルキルシリル基によって保護されている)を挙げができる。好ましくは、官能基化剤は、(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-N,N-ジエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3-N,N-ジエチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-N,N-ジプロピルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3-N,N-ジプロピルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-N,N-ジブチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3-N,N-ジブチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-N,N-ジペンチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3-N,N-ジペンチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-N,N-ジヘキシルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3-N,N-ジヘキシルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-ヘキサメチレンアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3-ヘキサメチレンアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-モルホリノプロピル)トリメトキシシラン、(3-モルホリノプロピル)トリエトキシシラン、(3-ペリジノプロピル)トリメトキシシラン又は(3-ペリジノプロピル)トリエトキシシランより選ばれ得る。より好ましくは、カップ

40

50

リング剤は、3-N,N-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシランである。

好ましくは、官能基化剤は、(3-N,N-メチルトリメチルシリルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3-N,N-メチルトリメチルシリルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-N,N-エチルトリメチルシリルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3-N,N-エチルトリメチルシリルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-N,N-プロピルトリメチルシリルアミノプロピル)トリメトキシシラン又は(3-N,N-プロピルトリメチルシリルアミノプロピル)トリエトキシシランより選ばれることができる。より好ましくは、カップリング剤は、(3-N,N-メチルトリメチルシリルアミノプロピル)トリメトキシシランである。

#### 【0039】

好ましくは、官能基化剤は、(3-N,N-ビストリメチルシリルアミノプロピル)トリメトキシシラン及び(3-N,N-ビストリメチルシリルアミノプロピル)トリエトキシシランより選ばれ得る。より好ましくは、カップリング剤は、(3-N,N-ビストリメチルシリルアミノプロピル)トリメトキシシランである。

本発明の別の形によれば、補強充填剤と相互作用することができる機能は、イソシアネート機能である。好ましくは、官能基化剤は、(3-イソシアナトプロピル)トリメトキシシラン及び(3-イソシアナト)トリエトキシシランより選ばれ得る。

本発明の別の形によれば、補強充填剤と相互作用することができる機能は、イミン機能である。好ましくは、官能基化剤は、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-イミダゾール又はN-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-イミダゾールより選ばれ得る。

#### 【0040】

本発明の別の形によれば、補強充填剤と相互作用することができる機能は、シアノ機能である。好ましくは、官能基化剤は、(3-シアノプロピル)トリメトキシシラン及び(3-シアノプロピル)トリエトキシシランより選ばれ得る。

本発明の別の形によれば、補強充填剤と相互作用することができる機能は、保護された又は保護されていないチオール機能である。一例として、(S-トリアルキルシリルメルカプトプロピル)トリアルコキシシランを挙げることができる。好ましくは、官能基化剤は、(S-トリメチルシリルメルカプトプロピル)トリメトキシシラン、(S-トリメチルシリルメルカプトプロピル)トリエトキシシラン、(S-tert-ブチルジメチルシリルメルカプトプロピル)トリメトキシシラン又は(S-tert-ブチルジメチルシリルメルカプトプロピル)トリエトキシシランより選ばれ得る。

本発明の別の形によれば、補強充填剤と相互作用することができる機能は、カルボキシレート機能である。カルボキシレート機能として、アクリレート又はメタクリレートを挙げができる。このような機能は、好ましくはメタクリレートである。好ましくは、官能基化剤は、(3-メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン及び(3-メタクリロイルオキシプロピル)トリエトキシシランより選ばれ得る。

#### 【0041】

本発明の別の形によれば、補強充填剤と相互作用することができる機能は、エポキシド機能である。好ましくは、官能基化剤は、(2-グリシジルオキシエチル)トリメトキシシラ

10

20

30

40

50

ン、(2-グリシジルオキシエチル)トリエトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)トリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン又は2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランより選ばれ得る。

本発明の別の形によれば、補強充填剤と相互作用することができる機能は、保護された又は保護されていない第一級ホスフィン機能、保護された又は保護されていない第二級ホスフィン機能又は第三級ホスフィン機能である。好ましくは、官能基化剤は、(3-P,P-ビストリメチルシリルホスフィノプロピル)トリメトキシシラン、(3-P,P-ビストリメチルシリルホスフィノプロピル)トリエトキシシラン、(3-メチルトリメチルシリルホスフィノプロピル)トリメトキシシラン、(3-メチルトリメチルシリルホスフィノプロピル)トリエトキシシラン、(3-エチルトリメチルシリルホスフィノプロピル)トリエトキシシラン、(3-ジメチルホスフィノプロピル)トリメトキシシラン、(3-ジメチルホスフィノプロピル)トリエトキシシラン、(3-ジエチルホスフィノプロピル)トリメトキシシラン、(3-ジエチルホスフィノプロピル)トリエトキシシラン、(3-エチルメチルホスフィノプロピル)トリエトキシシラン、(3-ジフェニルホスフィノプロピル)トリメトキシシラン又は(3-ジフェニルホスフィノプロピル)トリエトキシシランより選ばれ得る。  
10

#### 【0042】

官能基化剤が保護された第一級又は二級アミン機能をもっている本発明の別の形によれば、合成プロセスは、第一級又は第二級アミンの脱保護段階によって続けられ得る。この段階は、変性反応の後に行われる。保護されたアミン基によって官能基化された鎖は、このアミン機能を脱保護するために、一例として、酸、塩基、フッ素化誘導体、例えばフッ化テトラブチルアンモニウム、銀塩、例えば硝酸銀等と反応させることができる。これらの異なる方法は、論文Protective Groups in Organic Synthesis, T.W. Green and P.G.M. Wuts, Third Edition, 1999に記載されている。この脱保護段階は、変性ジエンエラストマーの加水分解性アルコキシシラン機能の全部又は一部をシラノール機能に変換するために加水分解する作用を有することができる。  
20

官能基化剤が保護されたチオール機能をもっている本発明の別の形によれば、合成プロセスは、チオールの脱保護段階によって続けられ得る。この段階は、変性反応後に行われる。保護されたチオール基によって官能基化された鎖は、一例として、水、アルコール又は酸(塩酸、硫酸、カルボン酸)と反応させることができる。この脱保護段階は、変性ジエンエラストマーの加水分解性アルコキシシラン機能の全部又は一部をシラノール機能に変換するために加水分解する作用を有することができる。  
30

#### 【0043】

官能基化剤が保護された第一級又は第二級ホスフィン機能をもっている本発明の別の形によれば、合成プロセスは、ホスフィンの脱保護段階によって続けられ得る。この段階は、変性反応の後に行われる。保護されたホスフィン基によって官能基化された鎖は、一例として、水、アルコール又は酸(塩酸、硫酸、カルボン酸)と反応させることができる。この脱保護段階は、変性ジエンエラストマーの加水分解性アルコキシシラン機能の全部又は一部をシラノール機能に変換するために加水分解する作用を有することができる。  
40

本発明の別の形によれば、文献の欧州特許出願公開第2 266 819 A1号明細書に記載されているように、合成プロセスは、酸性、塩基性又は中性の化合物の添加によって加水分解性アルコキシシラン機能の加水分解段階を含むことができる。その場合、加水分解性機能は、シラノール機能に変換される。

本発明の変性ジエンエラストマーの合成のためのプロセスは、変性エラストマーの回収段階によってそれ自体既知のように続けられ得る。

このプロセスの別の形によれば、これらの段階は、前の段階から得られるエラストマーを乾燥形態で回収するためにストリッピング段階を含んでいる。このストリッピング段階は、変性ジエンエラストマーの加水分解性アルコキシシラン機能の全部又は一部をシラノ  
50

ール機能に変換するために加水分解する作用を有することができる。有利には、少なくとも50～70モル%の機能がこのようにして加水分解され得る。

#### 【0044】

本発明の更なる主題は、少なくとも1つの補強充填剤及び本発明の少なくとも1つの変性ジエンエラストマーを含むエラストマーマトリックスをベースとする補強されたゴム組成物である。

エラストマーマトリックスは、100phrまでの本発明の変性ジエンエラストマーを含むことができる。補強されたゴム組成物に関連して、用語「本発明の変性ジエンエラストマー」は、また、本発明の少なくとも2つの変性エラストマーの任意の混合物を意味すると理解される。

本発明の別の形によれば、エラストマーマトリックスは、また、本発明の前記変性ジエンエラストマー以外の少なくとも1つのジエンエラストマーを含むこともできる。本発明の変性ジエンエラストマー以外のこの又はこれらのジエンエラストマーは、タイヤにおいて慣用的に用いられているジエンエラストマー、例えば天然ゴム又は合成エラストマー、或いはまた他の官能基化された、カップリングした又は星状枝分れエラストマーより選ばれ得る。その場合、本発明の前記変性ジエンエラストマー以外のこの又はこれらのジエンエラストマーは、本発明の変性ジエンエラストマー100部当たり1から70質量部まで存在し得る。

他の別の形によれば、マトリックスは、単に本発明のこの変性ジエンエラストマーから構成される。

#### 【0045】

補強充填剤として、タイヤの製造に使用し得るゴム組成物を補強するその能力が既知の任意のタイプ、例えばカーボンブラック、これと既知のように組み合わせられる、補強無機充填剤、例えばシリカ、カップリング剤、或いはまたこれらの2つのタイプの充填剤の混合物が使われ得る。

本発明の特に有利な別の形によれば、補強充填剤は、主にカーボンブラック以外であり；より好ましくは、充填剤の全質量の50質量%を超えるカーボンブラック以外の1つ以上の充填剤、特に補強無機充填剤、例えばシリカを含み；実際には、このような充填剤だけから構成される。

この他の別の形によれば、カーボンブラックも存在する場合、20phr未満、より好ましくは10phr未満の含有量で使用し得る(例えば、0.5と20phrの間、特に1から10phrまで)。

好ましくは、全補強充填剤(カーボンブラック及び/又は他の補強充填剤、例えばシリカ)の量は、10と200phrの間、より好ましくは30と150phrの間であり、最適は、既知のように、標的にされる特定の用途に従って異なる。

個々に又は混合物の形で用いられるすべてのカーボンブラックが、カーボンブラック、特にタイヤ又はそのトレッドに慣用的に使われるブラック('タイヤ-グレード'ブラック)として適している。これらのカーボンブラックは、市販のように分離された状態で、又は他の任意の形で、例えば用いられるゴム添加剤の一部の支持体として使用し得る。

#### 【0046】

「補強無機充填剤」は、ここでタイヤの製造を意図したゴム組成物を中間カップリング剤以外の手段を含まずにそれ自身単独で補強することができるその色及びその由来(天然又は合成)が何であっても他の任意の無機充填剤又は鉱物充填剤を意味すると理解されなければならない；このような充填剤は、一般的には、既知のように、その表面のヒドロキシル(-OH)基の存在に特徴を有する。

シリカ質タイプ、好ましくはシリカ( $\text{SiO}_2$ )の鉱物充填剤は、特に補強無機充填剤として適切である。用いられるシリカは、当業者に既知の任意の補強シリカ、特にBET比表面積及びCTAB比表面積がいずれも $450\text{m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは30から $400\text{m}^2/\text{g}$ まで、特に60と $300\text{m}^2/\text{g}$ の間である任意の沈降シリカ又はフュームドシリカであり得る。アルミニウムタイプの鉱物充填剤、特にアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )又は水酸化(酸化)アルミニウム、或いは例えば米国特許第6 610 261号明細書及び同第6 747 087号明細書に記載されている補強酸化チタンも

10

20

30

40

50

挙げられる。補強充填剤として他の種類の補強充填剤、特にカーボンブラックも適しているが、これらの補強充填剤は、シリカ質層でおおわれているか或いはその表面に機能部位、特にヒドロキシル部位を含み、充填剤とエラストマー間の結合を確立するためにカップリング剤の使用を必要とする。一例として、例えば、タイヤ用のカーボンブラック、例えば、特許文献の国際公開第96/37547号パンフレット及び同第99/28380号パンフレットに記載されているものが使われてもよい。

#### 【0047】

補強充填剤が供給される物理的状態は、それが粉末、ミクロビーズ、顆粒或いはまたビーズの形かは重要でない。もちろん、用語「補強無機充填剤」は、また、異なる補強充填剤、特に上記のように高度に分散可能なシリカの混合物を意味すると理解される。

10

シリカが補強充填剤として組成物中に存在する場合、カップリング剤として、オルガノシラン、特にアルコキシシランポリスルフィド又はメルカブトシラン、或いはまた少なくとも二官能性ポリオルガノシロキサンを使うことができる。シリカ/エラストマー結合剤は、特に、多数の文献に記載されており、二官能性アルコキシシラン、例えばアルコキシシランポリスルフィドが最も知られている。

本発明の組成物において、カップリング剤は有利には20phr未満であり、一般的にはできるだけ少なく用いることが望ましいと理解されている。その量は好ましくは0.5と12phrの間である。カップリング剤の存在は、補強無機充填剤の存在に左右される。その含有量は、この充填剤の含有量に従って当業者が容易に調整し；典型的には補強無機充填剤の量に対して0.5%～15質量%程度である。

20

本発明のゴム組成物は、また、カップリング剤に加えて、既知のように、ゴムマトリックス中の充填剤の分散及び組成物の粘度の低下の改善によって、生状態で加工されるその能力を改善することが可能なカップリングアクチベータ、充填剤を被覆する物質又はより一般的には加工助剤を含むことができ、これらの物質は、例えば、加水分解性シラン、例えばアルキルアルコキシシラン、ポリオール、ポリエーテル、第一級、第二級又は第三級アミン、又はヒドロキシル化又は加水分解性ポリオルガノシロキサンである。

#### 【0048】

本発明のゴム組成物は、また、カーボンブラック又は上記のその他の補強充填剤の全部又は一部を置き換えることができる補強有機充填剤を含むことができる。補強有機充填剤の例として、出願の国際公開第2006/069792号パンフレット、同第2006/069793号パンフレット、同第2008/003434号パンフレット及び同第2008/003435号パンフレットに記載されているような官能基化されたポリビニル有機充填剤を挙げることができる。

30

本発明のゴム組成物は、また、タイヤの製造を意図したエラストマー組成物に慣習的に用いられている通常の添加剤の全部又は一部、例えば、顔料、保護剤、例えば抗オゾンワックス、化学オゾン劣化防止剤又は酸化防止剤、疲労防止剤、強化用樹脂又は可塑化用樹脂、例えば、出願の国際公開第02/10269号パンフレットに記載されている、メチレン受容体(例えば、フェノールノボラック樹脂樹脂)又はメチレン供与体(例えば、HMT又はH3M)、硫黄又は硫黄供与体及び/又はペルオキシド及び/又はビスマレイミドをベースとする架橋系、加硫促進剤、加硫アクチベータ、接着促進剤、例えばコバルトベースの化合物、可塑剤、好ましくはナフテン系オイル、パラフィン系オイル、MES油、TDAE油、エーテル可塑剤、エステル可塑剤、高Tgを示す、好ましくは30 より高い炭化水素樹脂、例えば、出願の国際公開第2005/087859号パンフレット、同第2006/061064号パンフレット及び同第2007/017060号パンフレットに記載されているようなものからなる群より選ばれる非芳香族の又は非常にわずかな芳香族の可塑剤、及びこのような化合物の混合物を含むことができる。

40

#### 【0049】

本発明の他の主題は、上記のゴム組成物の調製方法である。

組成物は、適切なミキサー内で当業者に周知の2つの連続調製相を用いて製造される：10 と190 間の最高気温まで、好ましくは130 と180 の間の高温で熱機械的加工又は混練する第1の相(「非生産」相)、続いてより低い温度まで、典型的には110 未満、例え

50

ば40 と100 の間で機械的加工する第2の相(「生産」相)、仕上げ相の間に架橋系が組み込まれる。

本発明のゴム組成物を調製する本発明の方法は、少なくとも下記の段階：

・110 と190 の間、好ましくは130 と180 の間の最高温度で、本発明の変性ジエンエラストマーを含むエラストマーマトリックス中の組成物の成分を、1つ以上の段階で混練することによって、密接に組み込むことによる、架橋系及び、適切な場合には、接着促進剤を除く、ゴム組成物に必要なベース成分の熱機械的加工(時には「非生産」相として記載される)の第1の工程を行う段階、次に、

・前記第1の工程の前記最高温度より低い、好ましくは110 未満の温度で、前記架橋系及び、適切な場合には、接着促進剤が組み込まれる間に機械的加工の第2の工程を行う段階

を含む。

#### 【0050】

本発明の別の形によれば、ゴム組成物の調製方法は、その異なる合成方法に従って上記の本発明の変性ジエンエラストマーの調製段階を含んでいる。

このようにして得られた最終の組成物は、引き続き、例えば、シート又はブラークの形でカレンダー仕上げされるか或いはまた、例えば、タイヤを意図したゴム半製品として使用し得るゴムの所定形状要素を形成するために、押し出すことができる。

本発明の他の主題は、本発明の補強されたゴム組成物を含むゴムでできている半製品である。

本発明の他の主題はタイヤであり、その構成要素の少なくとも1つは本発明の補強されたゴム組成物を含むゴム半製品である。

本発明の補強されたゴム組成物に特徴を有するヒステリシス/加工の妥協の改善のため、このような組成物がタイヤ、非常に詳しくはトレッドの任意の半製品を構成することができるので、その転がり抵抗を低下させることに留意しなければならない。

本発明の上述の特徴、更に他の特徴は、例示として限定されるものでなく示される、本発明のいくつかの実施例の下記の説明を読み取ることでより良く理解される。

#### 【実施例】

#### 【0051】

##### I-測定及び用いられる試験

(a) サイズ排除クロマトグラフィ(慣用のSEC)技術によるエラストマーのモル質量分布の定量

SEC(サイズ排除クロマトグラフィ)技術は、多孔質ゲルで満たされたカラムを通してそのサイズの溶液中の巨大分子を分離することを可能にする。巨大分子は、その流体力学的容積に従って分離され、最も大きなものが最初に溶離される。

絶対方式でなく、慣用SECは、ポリマーのモル質量の分布を理解することを可能にする。種々の数平均モル質量( $M_n$ )及び質量平均モル質量( $M_w$ )は、商業規格から定量することができ、多分散指数( $PI = M_w/M_n$ )は、「Moore」キャリブレーションによって算出することができる。

分析前にポリマー試料は特定の処理をしない。ポリマー試料を約 $1g\cdot L^{-1}$ の濃度で溶出溶媒に簡単に溶解する。次に、この溶液を $0.45\mu m$ の多孔性を有するフィルターで濾過した後に注入する。用いられる装置は、Waters Allianceクロマトグラフィラインである。溶出溶媒はテトラヒドロフランか又はテトラヒドロフラン+1容積%のジイソプロピルアミン+1容積%のトリエチルアミンであり、流量は $1\text{ mL}\cdot \text{min}^{-1}$ であり、系の温度は35 であり、分析時間は30分である。Styragel HT6E商品名を有する一組の2本のWatersカラムを用いる。注入されるポリマー試料の溶液の容積は、 $100\mu L$ である。検出器はWaters 2410示差屈折計であり、クロマトグラフィデータを利用するためのソフトウェアはWaters Empowerシステムである。

算出された平均モル質量は、下記のミクロ構造を有するSBRに対して作成された校正曲線と相対的である：25質量%のスチレン型単位、23質量%の1,2型単位及び50質量%のトラン

10

20

30

40

50

ス-1,4型単位。

【0052】

(b)高分解能サイズ排除クロマトグラフィ(高分解能SEC)技術による、鎖末端で官能基化された鎖、鎖中央で官能基化された鎖及び星状枝分れ(3つの枝分れ)鎖の分布の定量

高分解能SEC技術を用いて、ポリマー試料中に存在する種々の集団の鎖の質量パーセントを定量する。

分析前にポリマー試料は特定の処理をしない。ポリマー試料を約 $1\text{g}.\text{l}^{-1}$ の濃度で溶出溶媒に簡単に溶解する。次にこの溶液を $0.45\text{ }\mu\text{m}$ の多孔性を有するフィルターで濾過した後に注入する。用いられる装置は、Waters Alliance 2695クロマトグラフィラインである。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は $0.2\text{ ml}.\text{min}^{-1}$ であり、系の温度は35 °Cである。一組の連続した3つの同一カラムを用いる(Shodex、長さ300mm、直径8mm)。一組のカラムの理論段数は、22 000より多い。注入されるポリマー試料の溶液の容積は、 $50\text{ }\mu\text{l}$ である。検出器はWaters 2414示差屈折計であり、クロマトグラフィデータを利用するためのソフトウェアはWaters Empowerシステムである。

算出されたモル質量は、以下のミクロ構造を有するSBRに対して作成された校正曲線と相対的である：25質量%のスチレン型単位、23質量%の1,2型単位及び50質量%のトランス-1,4-型単位。

【0053】

(c)近赤外分光法(NIR)技術によるエラストマーのミクロ構造の特性決定

近赤外分光法(NIR)を用いて、エラストマー、更にはそのミクロ構造におけるスチレンの質量含有率を量的に定量する(1,2-、トランス-1,4-及びシス-1,4-ブタジエン単位の相対分布)。方法の原理は、多成分系のために一般化されたランベルト・ペールの法則に基づく。方法が間接的であるので、 $^{13}\text{C}$  NMRによって定量される組成を有する標準エラストマーを用いて行われる多変量検量[Vilmin, F., Dussap, C. and Coste, N., Applied Spectroscopy, 2006, 60, 619-29]を必要とする。次に、約 $730\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有するエラストマーフィルムのNIRスペクトルからスチレン含有量及びミクロ構造を算出する。ペルチ工効果によって冷却したInGaAs検出器を備えたBruker Tensor 37フーリエ変換近赤外スペクトロメータを用いて $2\text{cm}^{-1}$ の分解能を有する4000と $6200\text{cm}^{-1}$ の間の伝送モードにおいてスペクトルを得る。

【0054】

(d)規格ASTM D-1646によるエラストマー及びゴム組成物に対するムーニーML<sub>(1+4)</sub>100 粘度の定量

規格ASTM D-1646に記載されているような振動コンシストメーターを利用する。ムーニー可塑性を以下の原理に従って測定する：エラストマー(又は生状態(すなわち、キュアリング前)の組成物)を100 °Cに加熱した円筒形チャンバにおいて成形する。1分間予熱した後、試験片の内部でローターが $2\text{rev}.\text{min}^{-1}$ で回転し、この動きを維持するための作動トルクを4分間の回転後に測定する。ムーニー可塑性(ML<sub>(1+4)</sub>)は、「ムーニー単位」(MU、ここで、1 MU = 0.83 N.m)で表される。

【0055】

(e)示差走査熱量計によるエラストマーのガラス転移温度(Tg)の定量

【0056】

(f)以下の原理に従って、トルエン中のエラストマーの $0.1\text{g}.\text{dl}^{-1}$ 溶液から開始する25 °Cにおけるエラストマーの固有粘度の定量：

ポリマー溶液のフロー時間t及び毛細管中のトルエンのフロー時間t<sub>0</sub>の測定によって固有粘度を求める。トルエンのフロー時間及び $0.1\text{g}.\text{dl}^{-1}$ ポリマー溶液のフロー時間を $25 \pm 0.1$  °Cでサーモスタット制御の槽内に置かれたウベローデ管(毛細管の直径0.46mm、容量18から22mlまで)において測定する。固有粘度は、下記の関係によって得られる：

【0057】

## 【数5】

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

## 【0058】

ここで:

C : トルエン中のポリマー溶液の濃度(g.dl<sup>-1</sup>)、  
 t : トルエン中のポリマー溶液のフロー時間(秒)、  
 t<sub>0</sub> : トルエンのフロー時間(秒)、  
 η<sub>inh</sub> : 固有粘度(dl.g<sup>-1</sup>で表される)

官能基化前のポリマーの粘度である「開始」固有粘度、及び官能基化後のポリマーの粘度である「最終」固有粘度の測定は、前記「最終」の固有粘度と前記「開始」固有粘度との比である粘度の急上昇を算出することを可能にする。

## 【0059】

(g) 下記の測定方法によるエラストマーのコールドフロー(CF<sub>(1+6)</sub>100 )の定量:

所定の時間(6時間)にわたって一定条件(T = 100 )下で目盛定めされたダイを通して押出されるゴムの質量を測定する内容である。ダイは、6.35mmの直径及び0.5mmの厚さを有し、直径52mmを有するくぼんだ円筒状の皿の底部及び中心部に位置する。前もってペレットに形成された40 ± 4gのゴム(厚さ2cm及び直径52mm)をこの装置に入れる。1kg(± 5g)の重さがある目盛定めされたピストンをゴムペレット上に位置決めする。引き続き、アセンブリを100 ± 0.5 の炉内に置く。

条件が炉内で1時間の間に安定化されないので、t = 1時間で押出される生成物を切り離して、捨てる。

引き続き、測定を6時間 ± 5分間続け、その間生成物は炉内のままである。6時間の終わりに、押出された生成物の試料を切り離し、次に計量する。測定の結果は、計量したゴムの質量である。この結果が小さいほど、エラストマーはコールドフローに対する耐性が大きい。

## 【0060】

(h) tan maxの動的性質の定量

動的性質、特にtan maxを、規格ASTM D 5992-96に従って粘度アナライザ(Metravib VA 4000)で測定する。10Hzの周期数で、単一の交互正弦波せん断応力に供した加硫された組成物(2mmの厚さ及び79mm<sup>2</sup>の断面積を有する円筒状試験片)の試料の応答を、規格ASTM D 1 349-99に従って標準温度条件(23 )下で記録する。0.1%から50%まで(フォワードサイクル)、次に50%から0.1%まで(リターンサイクル)のピーク・トゥ・ピーク歪みスウェープを行う。使われる結果は、損失係数tan である。リターンサイクルでは、実測されるtan の最大値(tan max)が示される。この値は、材料のヒステリシス、この場合は転がり抵抗を表す: tan maxの値が小さいほど、転がり抵抗が小さい。

## 【0061】

(i) 変性エラストマーの物質の分布の定量

1- バッチ式攪拌反応器における官能基化の動力学モデルの速度定数(K)の比の測定の実施例

鎖末端で官能基化された鎖、鎖の中央で官能基化された鎖及び星状枝分れ(3つの枝分れ)鎖の質量パーセント及び(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン/n-BuLiモル比の関数としての粘度の急上昇の実験的測定

91.6ml(70.5g)のメチルシクロヘキサン、14.8ml(9.65g)のブタジエン及び0.49mlの、メチルシクロヘキサン中のテトラヒドロフルフリルエーテルの0.078mol.l<sup>-1</sup>溶液を11個の250mlのガラスびん(スタイニーボトル)に導入する。n-ブチルリチウム(n-BuLi)の添加によって重合される溶液中の不純物を中和した後、1.90mlの、メチルシクロヘキサン中の0.097mol.l<sup>-1</sup> n-BuLiを添加する。重合を60 で行う。

15分後、モノマーの転化率は95%に達する。200mmHgの減圧下140 で乾燥した抽出物を

10

20

30

40

50

計量することによってこの含有量を定量する。対照びん(びんNo.1)をリチウムに対して過剰のメタノールで停止する。測定した「初期」固有粘度は、 $0.66 \text{ dL.g}^{-1}$ である。 $0.88\text{mL}$ の、メチルシクロヘキサン中の(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランの $0.1\text{mol.L}^{-1}$ 溶液をびん2~9に存在するリビングポリマーの溶液に添加し(Liに対して0.48モル当量)、 $0.73\text{mL}$ のこの同じ溶液をびん10に添加し(Liに対して0.40モル当量)、 $1.83\text{mL}$ のこの同じ溶液をびん11に添加する(Liに対して1.0モル当量)。60℃で15分間反応させた後、エラストマー100部に対して0.4部(phr)の4,4'-メチレンビス(2,6-ジ(tert-ブチル)フェノール)及びエラストマー100部に対して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溶液の酸化を防止する。このように処理したポリマーを減圧及び窒素流下に60℃で12時間乾燥することによってその溶液から分離する。

「初期」固有粘度に対する「最終」固有粘度の比として定義される、「最終」固有粘度、粘度の急上昇、更に、非活性化鎖(P)、鎖末端で官能基化された鎖(PA)、鎖の中央で官能基化された鎖( $P_2A$ )及び星状分枝鎖( $P_3A$ )の質量パーセントを下記の表1に示す。

#### 【0062】

表1-物質P+PA/ $P_2A$ / $P_3A$ の分布の変化及び(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン/n-BuLiモル比の関数としての粘度の急上昇

【表1】

びん	(3-N,N-ジメチルアミノプロピル) トリメトキシシラン/Liモル比	粘度の急上昇	P+PA/ $P_2A$ / $P_3A$ (質量%)
2	0.48		12/77/10
3	0.48		13/77/9
4	0.48		13/78/9
5	0.48		13/82/5
6	0.48		13/83/5
7	0.48		13, 83, 4).
8	0.48		14/83/4
9	0.48	1.54	11/84/4
10	0.40	1.61	15/53/25
11	1.00	1.09	72/20/7

10

20

30

#### 【0063】

リビングジエンエラストマーは、説明における上記の反応機構に従って官能基化される。

当事業者によると、完全攪拌バッチ式反応器モデルにおいて組み込まれた官能基化の動力学モデル(参考文献: Villermeaux, J; Genie de la reaction chimique; 1993)は、異なる物質の分布を定量することを可能にする。更にまた、鎖は、重合及び/又は官能基化段階の間に非活性化(P)され得る。従って、最終生成物は、非活性化エラストマー(P)、鎖末端で官能基化されたエラストマー(PA)、鎖の中央で官能基化されたエラストマー( $P_2A$ )及び星状枝分れエラストマー( $P_3A$ )の混合物である。

上記の表1の実験点に対して、 $K=10^{2 \pm 1}$ の値は、これらの実験に用いられた反応器を表す完全攪拌バッチ式反応器モデルの説明に従って推定した。

官能基化剤/リビングポリマー鎖(PLi)モル比の関数として物質P、PA、 $P_2A$ 及び $P_3A$ の分布を図1に示す: シミュレート値(線)及び測定値(点)。

#### 【0064】

##### 2- バッチ式攪拌反応器における官能基化の速度論の測定の実施例

(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン(Liに対して~0.5モル当量)によるカップリング時間の関数として鎖末端で官能基化された鎖、鎖の中央で官能基化された鎖及び星状枝分れ(3つの枝分れ)鎖の質量パーセントの実験的測定

40

50

91.6ml(70.5g)のメチルシクロヘキサン、14.8ml(9.65g)のブタジエン及び0.49mlの、メチルシクロヘキサン中のテトラヒドロフルフリルエーテルの0.078mol.l<sup>-1</sup>溶液を22個の250mlのガラスびん(スタイニーボトル)に導入する。n-ブチルリチウム(n-BuLi)の添加によって重合される溶液中の不純物を中和した後、1.90mlの、メチルシクロヘキサン中の0.097mol.l<sup>-1</sup> n-BuLiを添加する。重合を60℃で行う。

15分後、モノマーの転化率は95%に達する。200mmHgの減圧下140℃で乾燥した抽出物を計量することによってこの含有量を定量する。0.88mlの、メチルシクロヘキサン中の(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランの0.1mol.l<sup>-1</sup>溶液を残りの21個のびんに存在するリビングポリマー溶液(Liに対して0.48モル当量)に添加する。60℃で10秒間(びん12、13及び14)、15秒間(びん15、16及び17)、20秒間(びん18、19及び20)、30秒間(びん21及び22)、2分間(びん23)及び15分間(びん24、25、26、27、28、29、30、31及び32)反応させた後、エラストマ-100部に対して0.4部(phr)の4,4'-メチレンビス(2,6-ジ(tert-ブチル)フェノール)及びエラストマ-100部に対して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溶液の酸化を防止する。このように処理したポリマーを減圧及び窒素流下に60℃で12時間乾燥することによってその溶液から分離する。

非活性化鎖(P)、鎖末端で官能基化された鎖(PA)、鎖の中央で官能基化された鎖(P<sub>2</sub>A)及び星状分枝鎖(P<sub>3</sub>A)の質量パーセントを下記の表2に示す。

#### 【0065】

表2- (3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランとの反応時間の関数として物質P+PA/P<sub>2</sub>A/P<sub>3</sub>Aの分布の変化

【表2】

びん	(3-N,N-ジメチルアミノプロピル) トリメトキシシランとの反応時間	P+PA (質量%)	P <sub>2</sub> A (質量%)	P <sub>3</sub> A (質量%)
12	10秒間	23	76	1
13	10秒間	23	76	1
14	10秒間	22	77	1
15	15秒間	19	79	1
16	15秒間	20	79	1
17	15秒間	19	79	1
18	20秒間	18	81	1
19	20秒間	17	81	1
20	20(秒間)	18	81	1
21	30秒間	16	82	2
22	30秒間	14	83	2
23	2分間	11	86	2
24	15分間	12	77	10
25	15分間	13	77	9
26	15分間	13	78	9
27	15分間	13	82	5
28	15分間	13	83	4
29	15分間	13	83	4
30	15分間	14	83	4
31	15分間	11	84	4
32	15分間	9	88	3

#### 【0066】

上記の実施例と同じ動力学モデル及びK=10<sup>2±1</sup>の値を用いることにより、動力学モデルにおけるk<sub>1</sub>[PLi]の値を10<sup>4±0.2</sup>と推定する。図2において完全攪拌バッチ式反応器の反応時間の関数としてシミュレートされた収率が測定された収率に匹敵する。

10

20

30

40

50

## 【0067】

## 3- 連続構成における官能基化の速度定数(K)の比の測定の実施例

連続官能基化部分を確認するために、完全に攪拌されるとみなされる、連続攪拌重合反応器の出口で、官能基化剤の可変量を連続パイロットスケール重合プラントに注入する。官能基化部分は、完全に攪拌されるとみなされる、36.4リットルの要素を含むKenics型静的ミキサー及び32.5リットルの容積を有する連続攪拌反応器から構成される。攪拌反応器における最短滞留時間は、20分である。

メチルシクロヘキサン、ブタジエン、スチレン及びテトラヒドロフルフリルエチルエーテルを、以下の割合：ブタジエン質量流量 = 2.85 kg.h<sup>-1</sup>、スチレン質量流量 = 1.25 kg.h<sup>-1</sup>、モノマーの質量濃度 = 11質量%、60ppmのテトラヒドロフルフリルエチルエーテルに従って当業者によると完全に攪拌されるとみなされる32.5リットルの連続攪拌反応器に連続して導入する。ライン入口に存在する異なる成分によって導入されるプロトン性不純物を中和するために、n-ブチルリチウム(n-BuLi)を充分な量で導入する。100gのモノマー当たり850 μmolのn-BuLiを反応器の入口で導入する。

反応器内の平均滞留時間が40分であるように異なる流量を算出する。温度を90 に維持する。

反応器出口で取り出した試料で測定した転化率は、92.6%である。

## 【0068】

重合反応器の出口で、官能基化プロセスを確認するためにメチルシクロヘキサン中の溶液の(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランを異なる量(異なる(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン/PLiモル比)でリビングポリマー溶液に添加する。この溶液を、Kenics KMR型の36の混合要素から構成される静的ミキサーにおいて混合し、次に、空のパイプ(そのパイプにおける合計滞留時間は3分間である(静的ミキサー+空パイプ))、及び40分の滞留時間で当業者によると完全に攪拌されるとみなされる、32.5リットルの連続攪拌反応器を通過させる。引き続き、ポリマーを0.4phrの2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール)及び0.2phr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して抗酸化処理に供する。

このようにして処理したポリマーを、スチームストリッピング操作によってその溶液から分離し、次に100 のオーブンミルで乾燥する。

測定された固有粘度の急上昇(VJ)を図3に示す。

上記の官能基化の動力学モデルは、当業者によると、管形反応器(Kenics静的ミキサーの代表例)、続いて完全攪拌連続反応器(攪拌官能基化反応器の代表例)のモデルに組み込まれ(参考文献：Villermeaux, J; Genie de la reaction chimique; 1993)、PLi、P、PA、P<sub>2</sub>A及びP<sub>3</sub>A物質の分布を定量することを可能にする。

官能基化の動力学モデルによって算出される物質PLi、P、PA、P<sub>2</sub>A及びP<sub>3</sub>Aの分布と官能基化の前後の固有粘度の実験の比(VJ)の間を関係付けるために、VJを下記の等式によって理論的に算出する：

## 【0069】

## 【数6】

$$VJ = \left( \frac{\sum_{i=1}^n w_{PiA} \bar{M}_{w,PiA}^a g_i'}{\bar{M}_{w,P}^a} \right)$$

## 【0070】

ここで：

w<sub>P<sub>i</sub>A</sub>は、物質P<sub>i</sub>A、PLi及びPの質量分率であり；

M<sub>w</sub>は、質量平均分子量であり；

aは、MHS (Mark-Houwink-Sakurada)式のパラメータであり、0.75に等しい；

g<sub>i'</sub>は、星状枝分かれ重合体の補正である、例えば：

## 【0071】

## 【数7】

$$g_i' = \left( \frac{3i-2}{i^2} \right)^b$$

## 【0072】

ここで：

bは、0.58に等しい(論文: Structure and Rheology of Molten Polymers)。

滞留時間が無限であるとみなされるほど充分長いとすることによって、実験のVJと算出VJの差を最小化することによって速度定数Kの比を推定する。図3に示されるように、Kの値は $10^{1 \pm 1}$ である。

10

管状モデルに組み込まれた動力学モデル及び完全攪拌連続反応器によって算出される物質の分布から計算値VJを求める(図4)。

## 【0073】

II-試験

## II-1. エラストマーの調製

ポリマー1の調製：本発明の鎖の中央で(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランによって官能基化されたポリマー

メチルシクロヘキサン、ブタジエン、スチレン及びテトラヒドロフルフリルエチルエーテルを以下の割合：ブタジエン質量流量 =  $2.85 \text{ kg.h}^{-1}$ 、スチレン質量流量 =  $1.25 \text{ kg.h}^{-1}$ 、モノマーの質量濃度 = 11質量%、60ppmのテトラヒドロフルフリルエチルエーテルに従って、当業者によると完全に攪拌されるとみなされる32.5リットルの連続攪拌反応器に連続して導入する。n-ブチルリチウム(n-BuLi)を、ライン入口に存在する異なる成分によって導入されるプロトン性不純物を中和するために充分な量でライン入口に導入する。100gのモノマー当たり $850 \mu\text{mol}$ のn-BuLiを反応器の入口に導入する。

20

異なる流量を反応器内の平均滞留時間が40分であるように算出する。温度を90℃に維持する。

反応器出口で取り出した試料で測定した転化率は92.6%であり、固有粘度は $1.68 \text{ dl.g}^{-1}$ である。

## 【0074】

反応器出口で、100gのモノマー当たり386マイクロモルの、メチルシクロヘキサン中の溶液の(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランをリビングポリマー溶液に添加する。この溶液を、Kenics KMR型の36の混合要素から構成される静的ミキサー内で混合し、次に、空のパイプ(そのパイプにおける合計滞留時間は3分間である(静的ミキサー+空パイプ))、及び当業者によると40分の滞留時間で完全に攪拌されるとみなされる、32.5リットルの連続攪拌反応器に通過させる。引き続き、ポリマーを0.4phrの2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール)及び0.2phr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して抗酸化処理に供する。

30

このようにして処理したポリマーを、本発明の鎖の中央で(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランによって官能基化されたポリマー1を得るために、スチームストリッピング操作によってその溶液から分離し、次に100℃のオープンミルで乾燥する。

40

このポリマー1の固有粘度は $2.15 \text{ dl.g}^{-1}$ であり、粘度の急上昇は $1.28$ であり、粘度ML<sub>(1+4)</sub>100は72.0である。慣用のSEC技術によって定量されるポリマーの数平均モル質量Mnは $145,000 \text{ g.mol}^{-1}$ であり、多分散指数PIは1.72である。このエラストマーのコールドフローCF<sub>(1+6)</sub>100は、0.452である。

このポリマーのミクロ構造は、NIR法によって定量される：1,2-単位の質量含有率は24.1%であり、この含有率はブタジエン単位に対するものである。スチレンの質量含有率は、26.5%である。

## 【0075】

ポリマー2の調製：本発明の鎖の中央で(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランによって官能基化されたポリマー

50

メチルシクロヘキサン、ブタジエン、スチレン及びテトラヒドロフルフリルエチルエーテルを下記の割合：ブタジエン質量流量 = 2.85 kg.h<sup>-1</sup>、スチレン質量流量 = 1.25 kg.h<sup>-1</sup>、モノマーの質量濃度 = 11質量%、60ppmのテトラヒドロフルフリルエチルエーテルに従って、当業者によると完全に攪拌されるとみなされる32.5リットルの連続攪拌反応器に連続して導入する。n-ブチルリチウム(n-BuLi)を、ライン入口に存在する異なる成分によって導入されるプロトン性不純物を中和するために充分な量でライン入口に導入する。100gのモノマー当たり845 μmolのn-BuLiを反応器の入口に導入する。

異なる流量を反応器内の平均滞留時間が40分であるように算出する。温度を90 に維持する。

反応器出口で取り出した試料で測定した転化率は92.7%であり、固有粘度は1.66dL.g<sup>-1</sup> 10である。

#### 【0076】

反応器出口で、100gのモノマー当たり396マイクロモルの、メチルシクロヘキサン中の溶液の(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランをリビングポリマー溶液に添加する。この溶液を、Kenics KMR型の36の混合要素から構成される静的ミキサー内で混合し、次に、空のパイプ(そのパイプにおける合計滞留時間は3分間である(静的ミキサー+空パイプ))を通過させる。引き続き、ポリマーを0.4phrの2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール)及び0.2phr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して抗酸化処理に供する。

このようにして処理したポリマーを、本発明の鎖の中央で(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランによって官能基化されたポリマー2を得るために、スチームストリッピング操作によってその溶液から分離し、次に100 のオーブンミルで乾燥する。 20

このポリマー2の固有粘度は2.12 dL.g<sup>-1</sup>であり、粘度の急上昇は1.28であり、粘度ML<sub>(1+4)</sub> 100 は70.4である。慣用のSEC技術によって定量されるポリマーの数平均モル質量Mn<sub>(1+4)</sub>は142 000g.mol<sup>-1</sup>であり、多分散指数PIは1.73である。このエラストマーのコールドフロー-CF<sub>(1+6)</sub> 100 は、0.614である。

このポリマーのミクロ構造は、NIR法によって定量される：1,2-単位の質量含有率は23.6%であり、この含有率はブタジエン単位に対するものである。スチレンの質量含有率は、26.6%である。

#### 【0077】

ポリマー3の調製：鎖の中央で(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランによって官能基化されたポリマー

メチルシクロヘキサン、ブタジエン、スチレン及びテトラヒドロフルフリルエチルエーテルを以下の割合：ブタジエン質量流量 = 2.85 kg.h<sup>-1</sup>、スチレン質量流量 = 1.25 kg.h<sup>-1</sup>、モノマーの質量濃度 = 11質量%、60ppmのテトラヒドロフルフリルエチルエーテルに従って、当業者によると完全に攪拌されるとみなされる32.5リットルの連続攪拌反応器に連続して導入する。n-ブチルリチウム(n-BuLi)を、ライン入口に存在する異なる成分によって導入されるプロトン性不純物を中和するために充分な量でライン入口に導入する。100gのモノマー当たり840 μmolのn-BuLiを反応器の入口に導入する。

異なる流量を反応器内の平均滞留時間が40分であるように算出する。温度を90 に維持する。 40

反応器出口で取り出した試料で測定した転化率は93.5%であり、固有粘度は1.66dL.g<sup>-1</sup>である。

#### 【0078】

このリビングポリマー溶液を、40分の滞留時間によって、当業者によると完全に攪拌されるとみなされる、第2の32.5リットルの連続攪拌反応器に連続して導入し、これに100gのモノマー当たり396マイクロモルの、メチルシクロヘキサン中の溶液の(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランを連続して導入する。引き続き、ポリマーを0.4phrの2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール)及び0.2phr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して抗酸化処理に供する。 50

このようにして処理したポリマーを、鎖の中央で(3-N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランによって官能基化されたポリマー3を得るために、スチームストリッピング操作によってその溶液から分離し、次に100 のオープンミルで乾燥する。

このポリマー3の固有粘度は $2.14 \text{ dl.g}^{-1}$ であり、粘度の急上昇は1.29であり、粘度 $\text{ML}_{(1+4)} 100$  は76.4である。慣用のSEC技術によって定量されるポリマーの数平均モル質量 $M_n$ は $144\ 000 \text{ g.mol}^{-1}$ であり、多分散指数 $P_I$ は1.80である。このエラストマーのコールドフロー $-CF_{(1+6)} 100$  は、0.216である。

このポリマーのミクロ構造は、NIR法によって定量される：1,2-単位の質量含有率は24.4%であり、この含有率はブタジエン単位に対するものである。スチレンの質量含有率は、27.0%である。  
10

異なるエラストマーの特性を表3に示す：

### 【 0 0 7 9 】

表3:

#### 【 表 3 】

	実施例		比較例
	1	2	3
$\text{ML}_{(1+4)} 100^\circ \text{ C}$	72.0	70.4	76.4
$\text{CF}_{(1+6)} 100^\circ \text{ C}$	0.452	0.614	0.216
粘度急上昇( $\text{dl.g}^{-1}$ )	1.28	1.28	1.29
非官能性鎖(%)*	8.0	8.0	8.0
非官能基化リビング鎖(%)*	0.0	5.4	0.0
鎖末端で官能基化された鎖(%)*	5.4	9.0	8.9
鎖中央で官能基化された鎖(%)*	70.5	66.8	51.3
星状枝分れ鎖(%)*	16.1	10.8	31.8

\* 鎮分布の理論的評価(反応機構(上記)、動力学モデル(上記)及び $K=10$ とする)。

### 【 0 0 8 0 】

#### II-2. 組成物の調製

行われる試験のための手順は、以下の通りである：上で合成した変性ジエンエラストマーを $85\text{cm}^3$ のPolylab密閉式ミキサーに導入し、70%まで充填し、その初期容器温度は約10 である。引き続き、補強充填剤、カップリング剤、次に、1~2分間の混練後、加硫系を除く、他の種々の成分をミキサーに導入する。次に、熱機械的加工を、160 の最大「滴下」温度に達するまで、一段階(約5分の混練の合計時間)で行う(非生産相)。このようにして得られた混合物を回収し、冷却し、次に、加硫系(硫黄)を外部ミキサー(ホモフィニッシュ)に25 で添加し、すべてを約5~6分間混合する(生産相)。こうして得られた組成物を、引き続き、その物理的性質又は機械的性質の測定のためのゴムのブラーク(2~3mmの厚さ)又は薄いシートの形でカレンダー仕上げする。  
30

ゴム組成物を表4に示す。量は、エラストマー100質量部当たりの部で表される(phr)。

### 【 0 0 8 1 】

表4:

10

20

30

40

【表4】

組成物	実施例		比較例
	1	2	3
ポリマー1	100		
ポリマー2		100	
ポリマー3			100
シリカ(1)	80	80	80
N234	1	1	1
MES油(2)	15	15	15
樹脂(3)	15	15	15
カップリング剤(4)	6.4	6.4	6.4
ZnO	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2	2
酸化防止剤(5)	1.9	1.9	1.9
抗オゾンワックスC32ST(6)	1.5	1.5	1.5
ジフェニルグアニジン	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.2	1.2	1.2
スルフェンアミド(7)	2	2	2

(1) Rhodia製のシリカZeosil 1165MP.

20

(2) Shell製のCatenex(登録商標) SBR.

(3) DRT製の樹脂Dercolyte L120.

(4) Degussa製の「Si69」.

(5) 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.

(6) Repsol製の抗オゾン.

(7) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールフェンアミド.

## 【0082】

動的性質の測定の結果を下記の表5に示す:

表5:

【表5】

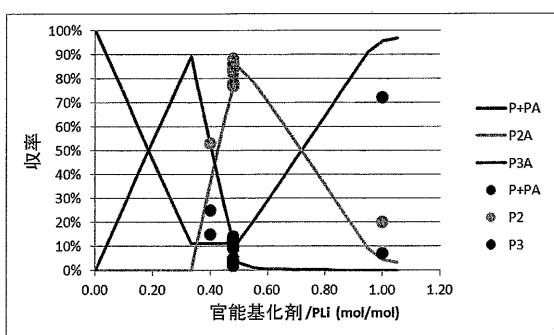
組成物	実施例		比較例
	1	2	3
tan δ max 23°C	0.197	0.203	0.217

## 【0083】

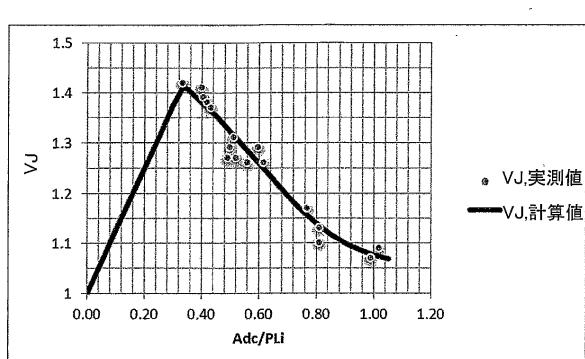
エラストマー1及び2が、補強されたゴム組成物において低ヒステリシスを表すtan δ 値を最小にしつつ、フロー問題を制限するのに充分に低いとみなされるコールドフロー値を示すことが見出される。逆に、エラストマー3は、存在している補強されたゴム組成物のヒステリシスを損なう以外に更に低下しているコールドフロー値を示す。存在しているエラストマーのコールドフローとゴム組成物のヒステリシスの間の妥協が最適化され、本発明のエラストマー1及び2にとって全体に満足のいくものである。

40

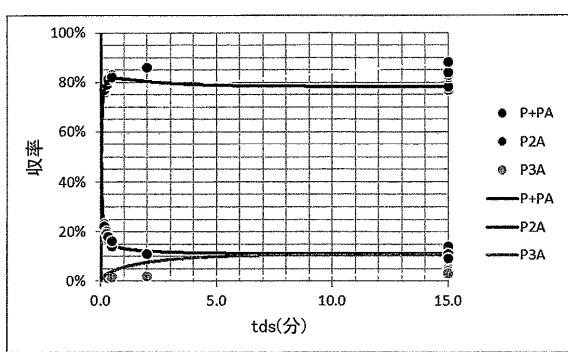
【図1】

Fig. 1

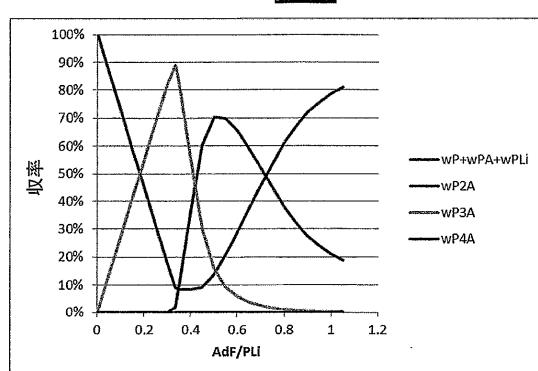
【図3】

Fig. 3

【図2】

Fig. 2

【図4】

Fig. 4

---

フロントページの続き

(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

(74)代理人 100170944  
弁理士 岩澤 朋之

(72)発明者 ディレ シャルロット  
フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラース デ カルム -  
デショ - 2 3 ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュ  
ラン ディージーディー / ピーアイ - エフ 3 5

(72)発明者 マレシャル ジャン - マルク  
フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラース デ カルム -  
デショ - 2 3 ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュ  
ラン ディージーディー / ピーアイ - エフ 3 5

(72)発明者 ドラート マルガリータ  
フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラース デ カルム -  
デショ - 2 3 ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュ  
ラン ディージーディー / ピーアイ - エフ 3 5

(72)発明者 マンソー マチュー  
フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラース デ カルム -  
デショ - 2 3 ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュ  
ラン ディージーディー / ピーアイ - エフ 3 5

(72)発明者 パチエコ ヌーノ  
フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラース デ カルム -  
デショ - 2 3 ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュ  
ラン ディージーディー / ピーアイ - エフ 3 5

審査官 今井 督

(56)参考文献 特開2009-030027(JP,A)  
特表2010-525087(JP,A)  
特表2011-518934(JP,A)  
特開2013-082841(JP,A)  
特開2011-102347(JP,A)  
特開2012-201863(JP,A)  
特開2005-290355(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 C	1 9 / 0 0 -	1 9 / 4 4
C 0 8 L	1 5 / 0 0	
C 0 8 K	3 / 0 0 -	1 3 / 0 8
B 6 0 C	1 / 0 0	