

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-260952

(P2008-260952A)

(43) 公開日 平成20年10月30日(2008.10.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	4J002
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	4J015
CO8F 4/48 (2006.01)	CO8F 4/48	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2008-177113 (P2008-177113)	(71) 出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22) 出願日	平成20年7月7日(2008.7.7)	(74) 代理人	110000741 特許業務法人小田島特許事務所
(62) 分割の表示	特願平10-207102の分割	(72) 発明者	デイビッド・エフ・ローソン アメリカ合衆国オハイオ州44685ユニ オンタウン・ノースウエスト・ガーデンレ イン11621
原出願日	平成10年7月8日(1998.7.8)	(72) 発明者	武市 秀雄 アメリカ合衆国オハイオ州44313アク ロン・ウォルサムドライブ2673
(31) 優先権主張番号	08/893868	(72) 発明者	ウイリアム・エル・ハーゲンロザー アメリカ合衆国オハイオ州44313アク ロン・ドーチエスターロード195 最終頁に続く
(32) 優先日	平成9年7月11日(1997.7.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 環状アミンで開始させたエラストマー類とシリカを含む組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 環状アミンで開始させたエラストマー類とシリカを含む組成物およびその製造方法

【解決手段】 リチウムアミン開始剤とジエン単量体と任意にモノビニル芳香族単量体と任意に修飾剤を混合し；重合条件を確立し；重合をアミノ基産生停止剤で停止させることでアミン官能化ジエンエラストマーを生じさせ；このアミン官能化ジエンエラストマーを非晶質シリカ充填材および加硫剤と一緒にしてコンパウンドにし；そして加硫を達成することを通して、シリカ充填加硫エラストマーコンパウンドのヒステリシスを低下させる。この加硫エラストマーコンパウンドを組み込んだ空気入りタイヤトレッドストックは、シリカ充填材と一緒にしてコンパウンドにして加硫を受けさせた時、タイヤの状態で、向上した低いヒステリシスを示すか或は非常に均衡の取れた湿潤ケン引力と転がり抵抗と雪/氷時のケン引力と機械的強度を示す。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリカ充填加硫性コンパウンドを製造する方法であって、

式 $R' - N - Li$ および $R' - N - R'' - Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が 3 から 18 の環状アミン基であり、 R'' は、炭素数が 2 から 20 の二価のヒドロカルビル基からなる群から選択され、そしてリチウム原子は、アミンの窒素に直接結合している炭素に結合していない] で表される化合物から成る群から選択されるリチウムアミン開始剤化合物と (i) ジエン単量体または (i i) ジエン単量体およびモノビニル芳香族単量体もしくはトリエンを混合すること、

重合条件を確立すること、

重合を停止剤で停止させることで官能化ジエンエラストマーを生じさせること、ここで、停止剤はアルコキシシラン基、アリーロキシシラン基及びアラルキルオキシシラン基のいずれをも欠いており、及び

この官能化ジエンエラストマーを非晶質シリカ充填材、シラン連成剤および加硫剤と一緒にしてコンパウンドにすること

を含み、

ここで、非晶質シリカ充填材は 5 - 80 phr の量で存在し且つ表面積 $32 - 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 及び pH 5 . 5 - 7 . 0 を有し、非晶質シリカ充填材の重量に対して 10 重量 % 未満のシラン連成剤が存在する

方法。

【請求項 2】

シリカ充填加硫性コンパウンドであって、式 $R' - N - Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が 3 から 18 の環状アミン基である] で表されるヒドロカルビルリチウムと第二級アミンの反応で生じるリチウムアミン開始剤の残基であるリチウムアミン開始剤由来官能性とアルコキシシラン基、アリーロキシシラン基及びアラルキルオキシシラン基を欠く停止剤由来官能性を含む官能化ジエンエラストマー、非晶質シリカ充填材、シラン連成剤および加硫剤を含有し、非晶質シリカ充填材は 5 - 80 phr の量で存在し且つ表面積 $32 - 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 及び pH 5 . 5 - 7 . 0 を有し、非晶質シリカ充填材の重量に対して 10 重量 % 未満のシラン連成剤が存在する、シリカ充填加硫性コンパウンド。

【請求項 3】

請求項 2 記載のシリカ充填加硫性コンパウンドの加硫で生じたトレッドストックを含む空気入りタイヤ。

【請求項 4】

シリカ充填加硫性コンパウンドであって、式 $R' - N - R'' - Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が 3 から 18 の環状アミン基であり、 R'' は、炭素数が 2 から 20 の二価のヒドロカルビル基からなる群から選択され、そしてリチウム原子は、アミンの窒素に直接結合している炭素に結合していない] で表されるリチウム - 炭化水素置換第三級アミンの残基であるリチウムアミン開始剤由来官能性とアルコキシシラン基、アリーロキシシラン基及びアラルキルオキシシラン基を欠く停止剤由来官能性を含む官能化ジエンエラストマー、非晶質シリカ充填材、シラン連成剤および加硫剤を含有し、非晶質シリカ充填材は 5 - 80 phr の量で存在し且つ表面積 $32 - 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 及び pH 5 . 5 - 7 . 0 を有し、非晶質シリカ充填材の重量に対して 10 重量 % 未満のシラン連成剤が存在する、シリカ充填加硫性コンパウンド。

【請求項 5】

請求項 4 記載のシリカ充填加硫性コンパウンドの加硫で生じたトレッドストックを含む空気入りタイヤ。

【請求項 6】

シリカ充填加硫性コンパウンドであって、式 $R' - N - R'' - P - Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が 3 から 18 の環状アミン基であり、 R'' は、炭素数が 2 から 20 の二価のヒドロカルビル基からなる群から選択され、そして P は、ジエン単量体単位数が 1 から

10

20

30

40

50

100のジエン型オリゴマーであり、ここで、該ジエン単量体はイソブレンまたは1,3-ブタジエンである]から誘導される開始剤の残基であるリチウムアミン開始剤由来官能性とアルコキシシラン基、アリーロキシシラン基及びアラルキルオキシシラン基を欠く停止剤由来官能性を含む官能化ジエンエラストマー、非晶質シリカ充填材、シラン連成剤および加硫剤を含有し、非晶質シリカ充填材は5-80phrの量で存在し且つ表面積 $32-400\text{m}^2/\text{g}$ 及びpH5.5-7.0を有し、非晶質シリカ充填材の重量に対して10重量%未満のシラン連成剤が存在する、シリカ充填加硫性コンパウンド。

【請求項7】

シリカ充填加硫性コンパウンドであって、式 $R'-N-Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が3から18の環状アミン基である]で表されるヒドロカルビルリチウムと第二級アミンの反応で生じるリチウムアミン開始剤の残基であるリチウムアミン開始剤由来官能性とアルコキシシラン基、アリーロキシシラン基及びアラルキルオキシシラン基を欠く停止剤由来官能性を含む官能化ジエンエラストマー、非晶質シリカ充填材、カーボンブラック充填材、シラン連成剤および加硫剤を含有し、非晶質シリカ充填材は5-80phrの量で存在し且つ表面積 $32-400\text{m}^2/\text{g}$ 及びpH5.5-7.0を有し、非晶質シリカ充填材の量がカーボンブラック充填材の量より多い、シリカ充填加硫性コンパウンド。

10

【請求項8】

請求項7記載のシリカ充填加硫性コンパウンドの加硫で生じたトレッドストックを含む空気入りタイヤ。

【請求項9】

シリカ充填加硫性コンパウンドであって、式 $R'-N-R''-Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が3から18の環状アミン基であり、 R'' は、炭素数が2から20の二価のヒドロカルビル基からなる群から選択され、そしてリチウム原子は、アミンの窒素に直接結合している炭素に結合していない]で表されるリチウム-炭化水素置換第三級アミンの残基であるリチウムアミン開始剤由来官能性とアルコキシシラン基、アリーロキシシラン基及びアラルキルオキシシラン基を欠く停止剤由来官能性を含む官能化ジエンエラストマー、非晶質シリカ充填材、カーボンブラック充填材、シラン連成剤および加硫剤を含有し、非晶質シリカ充填材は5-80phrの量で存在し且つ表面積 $32-400\text{m}^2/\text{g}$ 及びpH5.5-7.0を有し、非晶質シリカ充填材の量がカーボンブラック充填材の量より多い、シリカ充填加硫性コンパウンド。

20

30

【請求項10】

請求項9記載のシリカ充填加硫性コンパウンドの加硫で生じたトレッドストックを含む空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本主題発明は、シリカとアニオン重合ジエン重合体および共重合体エラストマー類を含む組成物に関する。より具体的には、本発明は、シリカがエラストマーコンパウンド (elastomeric compounds) 中で示す分散性を向上させる目的でリチウムアミン開始剤といるるな停止剤化合物を用いたアニオン重合に関する。

40

【0002】

本発明に従って生じさせた官能性ジエン重合体および共重合体を含有するシリカ充填コンパウンドは低下したヒステリシス特性を示しかつ向上したヒステリシス特性と湿潤ケン引力 (wet traction) または雪および氷時のケン引力の均衡を示す。タイヤ、パワーベルトなどの如き製品が典型的な用途であり、タイヤが特に好適である。

【背景技術】

【0003】

本技術分野では、エラストマーを他の材料、例えば補強材などと一緒にして適切にコンパウンドにし (compounded) た後にそれに加硫を受けさせた時に低下したヒステリシスを示すエラストマーコンパウンドを製造することが望まれている。そのようなエ

50

ラストマー類をコンパウンドにして加工して加硫を受けさせることで構造品、例えばタイヤ、パワーベルトなどの構成要素にした時、その特性は反発弾性が向上し、転がり抵抗が低下し、かつ通常使用中に機械的応力がかかった時に低い熱蓄積を示すことで明らかになる。

【0004】

エラストマーコンパウンドのヒステリシスは、エラストマーコンパウンドで作られた製品が変形する時にかかるエネルギーとそのエラストマーコンパウンドがその最初の未変形状態に戻る時に放出されるエネルギーとの間の差を指す。空気入りタイヤでヒステリシス特性が低いことは、転がり抵抗が低くかつタイヤ運転中の熱蓄積量が低いことに関連する。このような特性は、結果として今度は、そのようなタイヤを用いた車の燃料消費が低くなるといった望ましい特性をもたらす。

10

【0005】

上記文脈において、コンパウンドにした加硫性エラストマー組成物が低下したヒステリシス特性を示すことが特に重要である。そのようなコンパウンドにしたエラストマー系の例は本技術分野で公知であり、それは少なくとも1種のエラストマー（即ち、エラストマー特性を示す天然もしくは合成ポリマー、例えばゴムなど）、補強用充填材（例えば微細なカーボンブラック、サーマルブラック、または鉱物充填材、例えば粘土など）および加硫系、例えば硫黄含有加硫（即ち硬化）系で構成される。

【0006】

低下したヒステリシスを示す製品を製造しようとする以前の試みは、エラストマーとコンパウンド化（*compounding*）用材料、例えばカーボンブラックなどの間の相互作用を高めることに焦点が当てられており、そのような試みには、コンパウンド化用材料による補強度合を促進させる選択的反応性を示す促進剤の存在下で充填材とゴムの混合物を高温で混合すること、コンパウンド化用材料の表面を酸化させること、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（ミハエルのケトン）、錫連成剤などを用いて重合体の停止末端を化学的に修飾すること、そして表面のグラフト化（*grafting*）を行うことなどが含まれる。

20

【0007】

また、本技術分野ではいろいろな有機リチウム重合開始剤が知られている。本登録譲り受け人（*Assignee of record*）が所有する特許文献1には八口フェノールを炭化水素媒体中で用いて有機リチウム開始剤を製造することが開示されている。

30

【0008】

特許文献2はアミノ官能開始剤に向けた特許であり、その開始剤を用いてジエン単量体を重合させてジエン重合体を生じさせ、それに酸による加水分解を受けさせると、それはモノ-もしくはジ-第一アリアルアミン末端を有する。特許文献3には末端修飾剤（*terminal modifying agents*）が開示されており、それにはジアルキルアミノ置換芳香族ビニル化合物、例えばN,N-ジメチルアミノベンゾフェノンおよびp-ジメチルアミノスチレンなどが含まれ、それをゴム組成物に入れると、その組成物は低下したヒステリシス特性を示す。特許文献4では、アミノ基含有単量体、例えば2-N,N'-ジメチルアミノスチレンなどを重合させてアミノ基含有ジエンを基とする重合体を生じさせている。

40

【0009】

本登録譲り受け人が所有する、アミン含有重合開始剤および停止剤に向けた他の特許には、特許文献5；特許文献6；特許文献7；特許文献8；特許文献9；特許文献10；特許文献11；特許文献12；特許文献13；特許文献14；および特許文献15が含まれる。Lawson他は、非特許文献1に、エラストマーコンパウンドにカーボンブラックを充填する場合に特定の大きさを有する環状のアミノリチウム開始剤を用いると低下したヒステリシスを示すエラストマーコンパウンドが得られることを開示している。

【0010】

タイヤおよび機械製品のゴム構成要素に入れる補強用の粒子状充填材として沈澱シリカ

50

が益々用いられるようになってきた。シリカがタイヤで用いられる理由は、シリカを用いると湿潤ケン引力と転がり抵抗と雪/氷時のケン引力と機械的特性、例えば摩耗性能などの間の性能均衡が向上し得る点にある。しかしながら、以前は、シリカ充填ゴムストック (stocks) は、それを何らかのシラン連成剤 (silane-coupling agent) (これは産業で幅広く用いられるにはいくらか高価である) と一緒に用いないと比較的劣った反発弾性と高いコンパウンド粘度を示していた。シラン連成剤を特定量で用いたとしても上記性能全体の均衡はしばしば充分でなかった。

【0011】

本発明は、シリカ充填材がコンパウンド化中にエラストマー組成物の全体に渡って分散する割合を大きく向上させる官能基を産生しかつエラストマー鎖に組み込まれるアニオン重合開始剤ばかりでなくいろいろな重合停止剤も提供する。本明細書の以下に記述するように、上記開始剤はアミン基を有する。

10

【0012】

本発明では、シリカ充填材がジエン重合体および共重合体エラストマーコンパウンド中で示す分散性を向上させそしてそれによって硬化コンパウンドのヒステリシスを低下させるか或は重合体のアミン官能性とシリカの間の相互作用によって機械的特性を向上させる(補強する)目的でアミン産生 (amine producing) 開始剤を用いた重合体とシリカの組み合わせを用いる。このようにすると、高価なシラン連成剤の量を低くすることさえ可能になる。

20

【0013】

【特許文献1】米国特許第3,439,049号

【特許文献2】米国特許第4,015,061号

【特許文献3】米国特許第4,914,147号

【特許文献4】米国特許第4,894,409号

【特許文献5】米国特許第5,238,893号

【特許文献6】米国特許第5,274,106号

【特許文献7】米国特許第5,329,005号

【特許文献8】米国特許第5,332,810号

【特許文献9】米国特許第5,393,721号

【特許文献10】米国特許第5,496,940号

30

【特許文献11】米国特許第5,508,333号

【特許文献12】米国特許第5,519,086号

【特許文献13】米国特許第5,521,309号

【特許文献14】米国特許第5,523,371号

【特許文献15】米国特許第5,552,473号

【非特許文献1】Anionic Polymerization of Dienes Using Homogeneous Lithium Amide (N-Li) Initiators, ACS Preprint, Polymer Division, 37(2)1996の728頁

40

【発明の開示】

【0014】

従って、本発明の目的は、シリカ充填材がジエン重合体エラストマー類中で示す分散性または補強を向上させるアニオン重合開始剤および停止剤を提供することにある。

【0015】

本発明の別の目的は、シリカ充填加硫性エラストマーコンパウンドが示すヒステリシスを低下させる方法を提供することにある。

【0016】

本発明の別の目的は、加硫後に低下したヒステリシスを示すシリカ充填加硫性エラストマーコンパウンドを提供することにある。

【0017】

50

本発明の更に別の目的は、低下した転がり抵抗を示す改良空気入りタイヤを提供することにある。

【0018】

本発明の更に別の目的は、向上した湿潤ケン引力と雪および氷時のケン引力とヒステリシス特性と機械的強度の均衡を示す改良空気入りタイヤを提供することにある。

【0019】

本明細書の以下に記述しかつ請求する如き本発明を用いて上記目的の少なくとも1つ以上ばかりでなく現存技術に対するそれらの利点を達成し、これらは以下に示す明細から明らかになるであろう。

【0020】

本発明は、ジエンを基としていてシリカ充填材と一緒にコンパウンドにして加硫を受けた時に向上した低いヒステリシスを示すか或は非常に均衡の取れた湿潤ケン引力と転がり抵抗と雪/氷時のケン引力と機械的強度を示すエラストマー組成物を製造する方法を提供し、この方法は、式 $R' - N - Li$ および $R' - N - R'' - Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が3から18の環状アミン基で、窒素と一緒にいる時には、原子数が4から19の環であり、 R'' は、炭素数が2から20の二価のヒドロカルビル基であり、そしてリチウム原子は、アミンの窒素に直接結合している炭素に結合していない] で表される化合物から成る群から選択されるリチウムアミン開始剤化合物とジエン単量体と任意にモノビニル芳香族単量体またはトリエンを任意に修飾剤(modifier)の存在下で混合し、重合条件を確立し、重合を停止剤で停止させることで官能化ジエンエラストマーを生じさせ、この官能化ジエンエラストマーを非晶質シリカ充填材および加硫剤と一緒にしてコンパウンドにし、そしてこのシリカを充填した官能化ジエンエラストマーコンパウンドの加硫を達成することを含む。

【0021】

本発明は、更に、式 $R' - N - Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が3から18の環状アミン基で、窒素と一緒にいる時には、原子数が4から19の環である] で表されるヒドロカルビルリチウムと第二級アミンの反応で生じるリチウムアミン開始剤の残基であるリチウムアミン開始剤由来官能性と停止剤由来官能性を含むジエンエラストマー、シリカ充填材および加硫剤を含有するシリカ充填加硫性コンパウンドも提供する。

【0022】

本発明は、更に、式 $R' - N - R'' - Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が3から18の環状アミン基で、窒素と一緒にいる時には、原子数が4から19の環であり、 R'' は、炭素数が2から20の二価のヒドロカルビル基であり、そしてリチウム原子は、アミンの窒素に直接結合している炭素に結合していない] で表されるリチウム-炭化水素置換第三級アミンの残基であるリチウムアミン開始剤由来官能性と停止剤由来官能性を含むジエンエラストマー、シリカ充填材および加硫剤を含有するシリカ充填加硫性コンパウンドも提供する。

【0023】

本発明は、更に、式 $R' - N - R'' - P - Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が3から18の環状アミン基で、窒素と一緒にいる時には、原子数が4から19の環であり、 R'' は、炭素数が2から約20の二価のヒドロカルビル基であり、そしてPは、ジエン単量体単位数が1から約100のジエン型オリゴマーであり、ここで、該ジエン単量体はイソプレンまたは1,3-ブタジエンである] から誘導される開始剤の残基であるリチウムアミン開始剤由来官能性と停止剤[この停止剤はアルコキシシラン基を含まない]由来官能性を含むジエンエラストマー、シリカ充填材および加硫剤を含有するシリカ充填加硫性コンパウンドも提供する。

【0024】

(好適な態様の詳細な説明)

本発明は、一般に、シリカを用いた時の重合体と充填材の相互作用を向上させ、それによって向上した低いヒステリシスを示すか或は非常に均衡の取れた湿潤ケン引力と転がり

10

20

30

40

50

抵抗と雪/氷時のケン引力と機械的強度を示す空気入りタイヤの如き製品の製造で用いるに適した加硫性エラストマーを提供するものである。これを、環状アミノ含有開始剤（即ちリチウムアミン開始剤）と好適にはアミノ基産生停止剤を用いることで達成する。「アミノ基産生停止剤」は、「リビング」ジエン重合体の停止剤として働きかつ停止後にアミノ基を含有または与えることでアミン官能化ジエンエラストマーをもたらす窒素含有前駆体化合物を意味する。そのような環状アミノ含有開始剤とアミノ基産生停止剤の両方を組み合わせると、開始でほとんど全部の重合体鎖に反応性基が付着しそして次に行う停止中に追加的エンドキャッピングがいくらか起こることから、通常に開始させて停止でのみ修飾を受けさせた重合体に比較してシリカ充填材に対する反応性のレベルが向上した重合体が生じると言った利点を得られる。

10

【0025】

本発明で用いるリチウムアミン開始剤には、リチウム原子が第二級アミンの窒素に直接結合しているリチウムイミド類、またはリチウム原子がヒドロカルビル基（これは窒素に結合している）の一部である炭素に直接結合している（リチウム-ヒドロカルビル）置換アミンが含まれる。前者（即ちリチウムが窒素に結合している）の代表的な化合物は、構造式 $R'N-Li$ で表される化合物であり、そして後者（即ちリチウムが炭素に結合している）の代表的な化合物は、構造式 $R'N-R''-Li$ で表される化合物であり、ここで、両式中とも、各 R' は、環状アミン基の一部で、窒素およびもう1つの R' と一緒に結合しており、そして R'' は、好適には炭素数が2から20の二価のヒドロカルビル基である。より詳細には、2つの R' 基が窒素と一緒に結合して好適には環炭素原子数が3から18の環状アミン基を形成していてもよく、そしてそれが窒素と一緒にいる時、好適には原子数が4から19の環を形成し得る。このような環状アミン基の例は、メチレン基数が4から18のから環状メチレン環である。 R' は構造式内に更に追加的に非ヒドロカルビル成分も含み得ることは理解されるであろう。例えば、 R' にはモルホリンまたはアルキルピペラジンが含まれ得る。後者の式中、リチウム原子は、好適には、アミンの窒素に直接結合している炭素に結合しておらず、むしろそれから炭素原子少なくとも1個分、より好適には少なくとも3個分離れて位置することは理解されるであろう。

20

【0026】

本発明に従うリチウムアミン開始剤は全てのアニオン重合エラストマーの製造で用いられ、例えばポリブタジエン、ポリイソプレンなど、そしてそれらとモノビニル芳香族、例えばスチレン、アルファメチルスチレンなどまたはトリエン類、例えばミルセンなどから作られる共重合体の製造で用いられる。従って、このようなエラストマー類にはジエンのホモポリマー（A）、そしてそれとモノビニル芳香族単量体から作られた共重合体（B）が含まれる。典型的なジエンホモポリマー類は、炭素原子数が4から約12のジオレフィン単量体から作られたホモポリマー類である。典型的なビニル芳香族重合体は、炭素原子数が8から約20の単量体から作られた重合体である。本発明で用いるに有用な共役ジエン単量体などの例には、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンおよび1,3-ヘキサジエンなどが含まれ、そして芳香族ビニル単量体にはスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン類およびビニルナフタレン類が含まれる。上記共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体を通常は約90/10から約55/45、好適には約80/20から約65/35の重量比で用いる。

30

40

【0027】

好適なエラストマー類には、ジエンのホモポリマー類、例えばポリブタジエンおよびポリイソプレンなど、そして共重合体、例えばスチレンブタジエンゴム（SBR）などが含まれる。共重合体はジエン単位を約99から55重量パーセントとモノビニル芳香族もしくはトリエン単位を約1から約45重量パーセント含み得る（全体で100パーセント）。本発明の重合体および共重合体は、1,2-微細構造含有量が約10から約80パーセントの範囲のジエン部分を有する可能性があり、好適な重合体または共重合体の1,2-微細構造含有量は約12から65パーセントである。本発明に従って生じさせる重合体の

50

分子量は、好適には、プロトンでクエンチした (proton-quenched) サンプルが示すガムムニー粘度 ($ML_4 / 212$ 度 F) が約 10 から約 150 であるような分子量である。上記共重合体は、好適には、本技術分野で知られるように上記単量体を同時に共重合させる結果として生じるランダム共重合体である。

【0028】

本発明に従う環状アミン含有開始剤には、好適には、N-リチオヘキサメチレンイミド、ヘキサメチレンイミノプロピルリチウム、および環状アミン類のリチウム化付加体 (lithiated adducts)、例えばヘキサメチレンイミンと 1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼンおよびオルソ-キシレンとの付加体などが含まれる。

10

【0029】

更に別のリチウムアミン開始剤には、構造式 $R'N-R''-P-Li$ [式中、 R' は、再び、環炭素原子数が 3 から 18 の環状アミン基で、窒素と一緒にいる時には、原子数が 4 から 19 の環であり、 R'' は、再び、炭素数が 2 から 20 の二価のヒドロカルビル基であり、そして P は、ジエン単量体単位数が 1 から 100 のジエン型オリゴマーである] で表される化合物が含まれる。好適には、上記ジエン単量体をイソプレンまたは 1, 3-ブタジエンから成る群から選択する。オリゴマー類は典型的に単量体単位を約 50 以上は含まないが、この場合には、単量体単位を約 100 個に及んで有する可能性がある構造を表す目的で言葉「オリゴマー」を用いることは理解されるであろう。

20

【0030】

重合を通常はアニオン重合に通常の溶媒、例えばいろいろな環状および非環状ヘキサン類、ヘプタン類、オクタン類、ペンタン類、それらのアルキル置換誘導体およびそれらの混合物ばかりでなく芳香族溶媒、例えばベンゼン、t-ブチルベンゼン、トルエンなどで実施する。他の重合技術、例えば半バッチ式および連続式重合なども使用可能である。共重合におけるランダム化を助長しかつビニル含有量を高める目的で、任意に、修飾剤を重合材料に添加することも可能である。その量はリチウム 1 当量当たり 0 から 90 当量またはそれ以上の範囲である。この量は、所望ビニル量、スチレンの使用レベルおよび重合温度ばかりでなく使用する具体的な極性調整剤 (修飾剤) の性質に依存する。

【0031】

修飾剤として用いるに有用な化合物は有機化合物であり、それには酸素もしくは窒素ヘテロ原子および結合していない電子対を有する化合物が含まれる。その例には、モノおよびオリゴアルキレングリコール類のジアルキルエーテル類；「クラウン」エーテル類；第三級アミン類、例えばテトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) など；THF；THF のオリゴマー類；線状および環状のオリゴマー状オキソラニルアルカン類、例えば 2-2'-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン、ジ-ピペリジルエタン、ヘキサメチルホスホルアミド、N-N'-ジメチルピペラジン、ジアザビシクロオクタン、ジエチルエーテル、トリブチルアミンなどが含まれる。線状および環状のオリゴマー状オキソラニル修飾剤の詳細を、本登録譲受人が所有する米国特許第 4, 429, 091 号 (これの主題事項は引用することによって本明細書に組み入れられる) に見ることができる。

30

【0032】

重合は、通常、単量体 (類) と溶媒のブレンド物を適切な反応槽に仕込んだ後に修飾剤と開始剤を添加すると始まる。別法として、単量体と修飾剤を開始剤に添加することも可能である。この手順を無水の嫌気条件下で実施する。反応体を約 10 から約 150 の温度に加熱して約 0.1 から 24 時間攪拌する。重合が終了した後、生成物から熱を取り除いて、1 つ以上の様式で停止させる。

40

【0033】

重合停止では、停止剤 (terminating agent)、連成剤 (coupling agent) または連結剤 (linking agent) を用いることができ、本明細書ではそのような作用剤を全部総称的に「停止剤」と呼ぶ。特定の上記作用剤は、結果として生じる重合体に多官能性を与え得る。即ち、本発明に従って開始させた重合

50

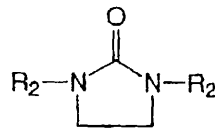
体は、本明細書の上で考察した如きアミン官能基を少なくとも1つ持ち、そしてまた、停止剤、連成剤および連結剤から成る群から選択されかつ誘導される2番目の官能基も持ち得る。

【0034】

本発明に従って用いるに有用な停止剤、連成剤または連結剤には、アミノ産生群が含まれ、その例は、これらに限定するものでないが下記である：4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン(例えば4,4'-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなど)；N,N-ジアルキルアミノ-ベンズアルデヒド(例えばジメチルアミノベンズアルデヒドなど)；1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類(例えば1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなど)；1-アルキル置換ピロリジノン類；1-アリール置換ピロリジノン類；炭素原子数が約5から約20のジアルキル-およびジシクロアルキル-カルボジイミド類；

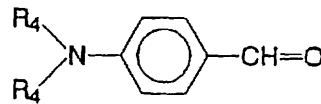
【0035】

【化1】

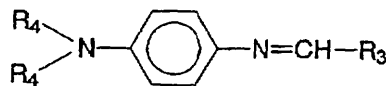
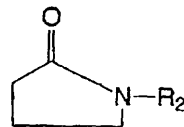


10

20

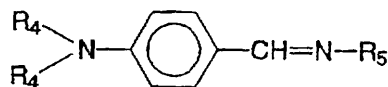


30



および

40



【0036】

ここで、

各R₂は、同一もしくは異なり、炭素原子数が1から約12のアルキル、シクロアルキルまたはアリールである。例えば、R₂にはメチル、エチル、ノニル、t-ブチル、フェニルなどが含まれ得る。

50

【0037】

R₃ は、炭素原子数が1から約20のアルキル、フェニル、アルキルフェニルまたはジアルキルアミノフェニルである。例えば、R₃にはt-ブチル、2-メチル-4-ペンテン-2-イル、フェニル、p-トリル、p-ブチルフェニル、p-ドデシルフェニル、p-ジエチル-アミノフェニル、p-(ピロリジノ)フェニルなどが含まれ得る。

【0038】

各R₄は、同一もしくは異なり、炭素原子数が1から約12のアルキルまたはシクロアルキルである。R₄基の2つが一緒になって環状基を形成していてもよい。例えば、R₄にはメチル、エチル、オクチル、テトラメチレン、ペンタメチレン、シクロヘキシルなどが含まれ得る。

10

【0039】

R₅には、炭素原子数が1から約20のアルキル、フェニル、アルキルフェニルまたはジアルキルアミノフェニルが含まれ得る。例えば、R₅にはメチル、ブチル、フェニル、p-ブチルフェニル、p-ノニルフェニル、p-ジメチルアミノフェニル、p-ジエチルアミノフェニル、p-(ピペリジノ)フェニルなどが含まれ得る。

【0040】

他の有用な停止剤には構造式(R₁)_aZX_b[式中、Zは錫またはケイ素である]で表される停止剤が含まれ得る。Zが錫であるのが好適であり、この時のR₁は、炭素原子数が1から約20のアルキル、炭素原子数が約3から約20のシクロアルキル、炭素原子数が約6から約20のアリール、または炭素原子数が約7から約20のアラルキルである。例えば、R₁にはメチル、エチル、n-ブチル、ネオフィル(neophyl)、フェニル、シクロヘキシルなどが含まれ得る。Zが錫の時のXは、ハロゲン、例えば塩素または臭素など、またはアルコキシであり、「a」は0から3であり、そして「b」は約1から4であり、ここで、a+b=4である。上記停止剤の例には、四塩化錫、(R₁)₃SnCl、(R₁)₂SnCl₂、R₁SnCl₃、R₁Sn(OR₁)₃および(R₁)₂Sn(OR₁)₂が含まれる。

20

【0041】

Zがケイ素である時のR₁も再び炭素原子数が1から20のアルキル、炭素原子数が約3から約20のシクロアルキル、炭素原子数が約6から約20のアリール、または炭素原子数が約7から約20のアラルキルである。即ち、R₁は再びメチル、エチル、n-ブチル、ネオフィル、フェニル、シクロヘキシルなどであってもよい。本明細書の上に示した式中のXは、Zがケイ素の時にはハロゲン、例えば塩素または臭素などのみである。即ち、特にアルコキシシラン類であるSi(OR)X[ここで、Rは、アルキル、シクロアルキル、アリールまたはアラルキルである]を排除する。実際、上記停止剤に如何なるアルコキシシラン基も含めないのが好適である。望ましい停止剤の例には、R₁SiCl₃、(R₁)₂SiCl₂、(R₁)₃SiClおよび四塩化ケイ素が含まれる。

30

【0042】

追加的停止剤の例には、水、蒸気、アルコール、例えばイソプロパノールなど、カルボジイミド類、N-メチルピロリジン、環状アミド類、環状尿素類、イソシアネート類、シッフ塩基、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどが含まれる。

40

【0043】

上記停止剤を反応槽に加えて反応槽を約1から約1000分間攪拌する。その結果として、コンパウンド化用シリカ材料に対する親和性が更により高くなった、従って更に低下したヒステリシスを示すエラストマーが生じる。停止剤の追加的例には、米国特許第4,616,069号(これは引用することによって本明細書に組み入れられる)に見られる停止剤が含まれる。所望の官能基を与える目的で、重合体に結合しているリチウム部分と反応し得る他の化合物を選択することも可能であることから、本発明の実施を単に上記停止剤に限定するものでないと理解されるべきである。

【0044】

クエンチング(quenching)を、通常は、重合体とクエンチング剤を反応の完

50

了を確保する目的で約30 から120 の温度で約0.05 から約2時間攪拌することで行う。本明細書の上で考察した如き官能基を末端に有する重合体を、その後、本明細書の上に記述した如きアルコールまたは他のクエンチング剤でクエンチする。

【0045】

最後に、通常技術、例えばドラム乾燥、押出し加工機乾燥、真空乾燥などを用いて重合体から溶媒を除去するが、上記技術は、水、アルコールまたは蒸気を用いた凝集、熱脱溶媒、または他の適切な任意方法と組み合わせて使用可能である。水または蒸気による凝集を用いる場合には、オープン乾燥が望ましいであろう。

【0046】

本発明のエラストマーが含む官能基または基類はシリカに親和性を示す。このようにしてコンパウンドにすると、結果として、低下したヒステリシスを示す製品が得られ、このことは、製品が向上した反発弾性および低下した転がり抵抗を示しかつ機械応力を受けた時の熱蓄積が低いか或は製品が非常に均衡の取れた湿潤ケン引力と転がり抵抗と雪ノ氷時のケン引力と機械的強度の均衡を示すことを意味する。考えられる製品にはタイヤ、パワーベルトなどが含まれる。転がり抵抗の低下は、勿論、ラジアル型タイヤばかりでなくバイアスプライ型タイヤの両方の空気入りタイヤにとって有用な特性であり、従って、本発明の加硫性エラストマー組成物は上記タイヤのトレッドストック (t r e a d s t o c k s) 製造で使用可能である。

【0047】

本発明の重合体は、トレッドストックコンパウンドに入れるゴム100部として使用可能であるか、或は通常用いられるトレッドストック用ゴム（これには天然ゴム、合成ゴムおよびそれらのブレンド物が含まれる）のいずれとブレンドされてもよい。そのようなゴムは本分野の技術者によく知られており、これらには合成ポリイソプレンゴム、スチレン/ブタジエンゴム (S B R)、ポリブタジエン、ブチルゴム、ネオプレン、エチレン/プロピレンゴム、エチレン/プロピレン/ジエンゴム (E P D M)、アクリロニトリル/ブタジエンゴム (N B R)、シリコンゴム、フルオロエラストマー類、エチレンアクリルゴム、エチレン酢酸ビニルコポリマー (E V A)、エピクロロヒドリンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、水添ニトリルゴム、テトラフルオロエチレン/プロピレンゴムなどが含まれる。本発明の重合体を通常のコムとブレンドする場合、この量の範囲は幅広く多様であり得、コム全体の約10から約99重量パーセントから成る範囲であり得る。最小量は主に望まれるヒステリシス低下度合と性能均衡に依存すると理解されるべきである。

【0048】

本発明に従い、上記エラストマーの充填材として非晶質シリカ (二酸化ケイ素) を用いる。シリカは一般に湿式方法の水和シリカとして分類分けされる、と言うのは、それらは水中の化学反応で製造されておりそしてそれらを超微細な球形粒子としてそこから沈澱させているからである。しかしながら、シリカは現実に酸性で硬化過程を邪魔することから、シリカ充填材の使用は過去には制限されていた。このような現象を補う必要があった。

【0049】

そのような一次粒子は強力に会合して集合体を生じ、これが次に弱く結合して集塊になる。BET方法で測定した時の表面積は、いろいろなシリカが示す補強特性の最良の尺度になる。本発明で興味を持たれるシリカの表面積は約32から約400 m² / g であるべきであり、約100から約250 m² / g の範囲が好適であり、約150から約220 m² / g の範囲が最も好適である。このシリカ充填材のpHは一般に約5.5から約7またはそれより若干高く、好適には約5.5から約6.8である。

【0050】

シリカの使用量は重合体100部当たり約1部から約100部 (p h r) であってもよく、好適には約5から80 p h r 以上の量である。有効な範囲の上限はこの種類の充填材が与える高い粘度によって限定される。使用可能な市販シリカのいくつかには下記が含まれ得る：P P G I n d u s t r i e s が製造しているH i - S i l (商標) 190、H

10

20

30

40

50

i - S i l (商 標) 2 1 5 お よ び H i - S i l (商 標) 2 3 3 。 ま た 、 有 用 な い ろ い ろ な 市 販 グ レ ー ド の シ リ カ を D e G u s s a C o r p o r a t i o n 、 R h o n e P o u l e n c お よ び J . M . H u b e r C o r p o r a t i o n か ら 数 多 く 入 手 可 能 で あ る 。

【 0 0 5 1 】

ま た 、 上 記 重 合 体 は 全 形 態 の カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク と 一 緒 に ゴ ム 1 0 0 部 当 たり 約 0 か ら 約 5 0 重 量 部 (p h r) の 範 囲 の 量 で コ ン パ ウ ン ド 化 可 能 で あ り 、 あ る 場 合 に は そ の 量 を 約 5 p h r 未 満 に す る の が 好 適 で あ る 。 こ の よ う な カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク に は 通 常 に 入 手 可 能 な 如 何 な る 商 業 製 造 カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク も 含 ま れ 得 る が 、 少 な く と も 2 0 m ² / g 、 よ り 好 適 に は 少 な く と も 3 5 m ² / g か ら 2 0 0 m ² / g ま た は そ れ 以 上 の 表 面 積 (E M S A) を 有 す る も の が 好 適 で あ る 。 本 出 願 で 用 い る 表 面 積 値 は 、 セ チ ル ト リ メ チ ル - ア ン モ ニ ウ ム ブ ロ マ イ ド (C T A B) 技 術 を 用 い た A S T M 試 験 D - 1 7 6 5 で 測 定 し た 値 で あ る 。 有 用 な カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク は 、 と り わ け 、 フ ァ ー ネ ス ブ ラ ッ ク 、 チ ャ ネ ル ブ ラ ッ ク お よ び ラ ン プ ブ ラ ッ ク で あ る 。 よ り 具 体 的 に は 、 上 記 カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク の 例 に は 、 超 摩 耗 フ ァ ー ネ ス (S A F) ブ ラ ッ ク 、 高 摩 耗 フ ァ ー ネ ス (H A F) ブ ラ ッ ク 、 高 速 押 出 し フ ァ ー ネ ス (F E F) ブ ラ ッ ク 、 微 細 フ ァ ー ネ ス (F F) ブ ラ ッ ク 、 中 超 摩 耗 フ ァ ー ネ ス (I S A F) ブ ラ ッ ク 、 半 補 強 用 フ ァ ー ネ ス (S R F) ブ ラ ッ ク 、 中 加 工 用 チ ャ ネ ル ブ ラ ッ ク 、 硬 質 加 工 用 チ ャ ネ ル ブ ラ ッ ク お よ び 導 電 性 チ ャ ネ ル ブ ラ ッ ク が 含 ま れ る 。 使 用 可 能 な 他 の カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク に は ア セ チ レ ン ブ ラ ッ ク が 含 ま れ る 。 本 発 明 の カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク 製 品 の 製 造 で は 、 上 記 ブ ラ ッ ク の 2 種 以 上 か ら 成 る 混 合 物 を 用 い る こ と が 可 能 だ ろ う 。 利 用 可 能 な カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク の 典 型 的 な 表 面 積 値 を 本 明 細 書 の 下 記 の 表 I に 要 約 す る 。

10

20

【 0 0 5 2 】

表 I
カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク

A S T M 表 示 (D - 1 7 6 5 - 8 2 a)	表 面 積 (m ² / g) (D - 3 7 6 5)
N - 1 1 0	1 2 6
N - 2 2 0	1 1 1
N - 3 3 9	9 5
N - 3 3 0	8 3
N - 3 5 1	7 4
N - 5 5 0	4 2
N - 6 6 0	3 5

30

【 0 0 5 3 】

本 発 明 の ゴ ム コ ン パ ウ ン ド 製 造 で 用 い る カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク は 、 ペ レ ッ ト 化 し た 形 態 か 、 或 は ペ レ ッ ト 化 し て い な い 凝 集 塊 で あ っ て も よ い 。

【 0 0 5 4 】

公 知 加 硫 剤 を 約 0 . 2 か ら 約 5 p h r で 用 い る 通 常 様 式 で 上 記 補 強 ゴ ム コ ン パ ウ ン ド に 硬 化 を 受 け さ せ る こ と が 可 能 だ ろ う 。 例 え ば 、 硫 黄 ま た は パ ー オ キ サ イ ド を 基 と す る 硬 化 系 を 用 い る こ と が 可 能 だ ろ う 。 適 切 な 加 硫 剤 の 一 般 的 開 示 に 関 し て は 、 K i r k - O t h m e r 著 「 化 学 技 術 の 百 科 事 典 」 (E n c y c l o p e d i a o f C h e m i c a l T e c h n o l o g y) 、 第 3 版 、 W i l e y I n t e r s c i e n c e 、 N . Y . 1 9 8 2 、 2 0 巻 、 3 6 5 - 4 6 8 頁 、 特 に 3 9 0 - 4 0 2 頁 の 「 加 硫 剤 お よ び 補 助 材 料 」 を 参 照 す る こ と が 可 能 だ ろ う 。 加 硫 剤 は 単 独 ま た は 組 み 合 わ せ て 使 用 可 能 で あ る 。

40

【 0 0 5 5 】

本 発 明 の 加 硫 性 エ ラ ス ト マ ー 組 成 物 の 調 製 は 、 標 準 的 な ゴ ム 混 合 装 置 お よ び 手 順 を 用 い て 本 明 細 書 の 官 能 化 重 合 体 を カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク 、 シ リ カ お よ び 他 の 通 常 の ゴ ム 添 加 剤 (こ れ に は 例 え ば 充 填 材 、 可 塑 剤 、 抗 酸 化 剤 、 硬 化 剤 な ど が 含 ま れ る) と 一 緒 に コ ン パ ウ ン ド 化 、 即 ち 混 合 す る こ と で 実 施 可 能 で あ る 。 上 記 エ ラ ス ト マ ー 組 成 物 に 加 硫 を 通 常 の ゴ ム 加 硫 条 件 下 で 受 け さ せ る と 、 そ れ は 低 下 し た ヒ ス テ リ シ ス 特 性 を 示 す こ と で 、 特 に 低 下 し た

50

転がり抵抗を示すか或は向上した雪および氷時のケン引力と湿潤ケン引力の均衡を示すタイヤ用のトレッドゴムとして用いるに適合している。言い換えれば、上記重合体をシリカ充填材の存在下で用いると、向上した低いヒステリシスを示す空気入りタイヤなど用の組成物を得ることができるか、或は上記重合体をシリカ充填材と一緒にコンパウンドにして加硫を受けさせた時のタイヤの状態ですべての均衡の取れた湿潤ケン引力と転がり抵抗と雪/氷時のケン引力と機械的強度を示す組成物を得ることができる。

【実施例】

【0056】

一般実験

本発明に従って生じさせるエラストマー組成物の製造および特性を実証する目的で、この上で行った開示に従って数種のジエンエラストマー類を調製した。シリカ充填サンプルの調製で用いたスチレンブタジエンゴム(SBR)配合では、環状アミン開始剤を用いてSBRを生じさせ、そしてこれらのサンプルを本明細書の以下に記述する対照サンプルと比較した。本発明の環状アミン開始剤-停止剤-シリカ充填材組み合わせでは、この上に示したように、本発明の範囲から逸脱することなく本技術分野で知られるいろいろな技術を重合の実施で用いることができる。

10

【0057】

重合を本技術分野でよく知られている様式で実施した。少なくとも1つの配合を下記の手順に従って調製した。乾燥窒素ブランケット(blanket)下のジャケット付きステンレス鋼製圧力反応槽内で重合を実施した。この反応槽内の圧力を重合過程中40から70psiの範囲に維持した。ヘキサン中24-26重量%のブタジエン溶液を最初に上記反応槽に仕込んだ。このブタジエンの添加に続いて、ヘキサン中33重量%のスチレン溶液を加えた。この単量体ブレンド物を攪拌しながら修飾剤および開始剤成分を加えた。重合を室温またはほぼ室温で開始させた。重合中に記録する温度の最大値が135度Fを越えないように重合温度を調節した。

20

【0058】

抗酸化剤を用いて上記共重合体の安定化を行った。このセメント(cements)にイソプロパノールを過剰量で加えて上記共重合体の単離を行った後にドラム乾燥を行った。この共重合体を6種類の配合の中の1つにコンパウンド化した。これらの配合全部に入れる主要な補強材はシリカであったが、いくつかのサンプルではカーボンブラックを含めた。本発明の配合を表IIに記述する。

30

【0059】

表II
実験組成物の硬化配合

サンプル番号	A	B	C
共重合体	75	75	75
天然ゴム	25	25	25
シリカ	50	30	60
ワックス	1	-	-
カーボンブラック(HAF)	-	35	6
抗酸化剤	0.95	0.95	0.95
芳香族油	15	6	4
ナフテン系油	-	15	15
シラン連成剤	-	1	2
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5
硫黄硬化用パッケージ	4.3	4.85	5.25
酸化亜鉛	3	3	3

40

【0060】

サンプル番号Aの重合では、最初に修飾剤を添加し、次にブチルリチウム(BuLi)を添加し、最後に第二級アミン、例えばヘキサメチレンイミンなどを添加した。このブチ

50

ルリチウムと第二級アミンがインサイチューで反応してリチウムイミド開始剤、即ちN - リチオヘキサメチレンイミンが生じた。これらの重合で用いる単量体、開始剤および修飾剤の正確な量を表 I I I A に報告し、そしてそれらを実施例 C - I から C - I I I (これらの実施例では重合体の製造で修飾剤とブチルリチウムのみを用いた) と比較する。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

表 I I I A

実施例番号	C-1	1	C-2	2	C-3	3
BuLi (ミリモル)	4.78	5.21	25.2	4.59	14.7	4.78
HMI (ミリモル)		4.69		4.13		4.3
ランダム化剤(ミリモル) (randomizer)	1.19	1.15	6.56	1.01	3.67	1.05
ブタジエン(グラム)	430	430	2148	430	1323	430
スチレン(グラム)	143	143	755	143	441	143
単量体(重量%)	25.3	25.3	25.6	25.3	25.9	25.3
時間(時)	2	2.5	2.5	3	3	3
温度(度F)(開始時/最大)	85/130	85/120	76/125	80/120	80/125	80/130
スチレン(%)	25	25	26	25	25	25
反応槽サイズ(加ツ)	1	1	5	1	5	1
バッチサイズ(モルフ)	5	5	25	5	15	5

BuLi: ブチルリチウム
HMI: ヘキサメチレンイミン
Me₂NPrLi: 3-ジメチルアミノプロピルリチウム

【表 2】

表 I I I B

実施例番号	C-1	1	C-2	2	C-3	3
固体(%) (理論値)	25.3	25.3	25.6	25.3	25.9	25.3
固体(%) (測定値)			24.0			
ML _(1→4)	14	14	18	18	41	33
Mn (×10 ⁻³ g/ℓ _ℓ , 理論値)	120	110	115	125	120	120
Mn (×10 ⁻³ g/ℓ _ℓ)	104	98	130	116	121	129
Mw (×10 ⁻³ g/ℓ _ℓ)	110	109	139	123	131	139
PDI	1.06	1.11	1.07	1.06	1.08	1.22
ビニル(%)	44	44	53	46	33	45
Tg (°C)	-44	-44	-34	-42	-58	-43

BuLi: ブチルリチウム
 LHMI: N-リチオヘキサメチレンイミン
 Me₂NPrLi: 3-ジメチルアルミノプロピルリチウム

【表 3】

表 I I I C

実施例番号	C-1	1	C-2	2	C-3	3
ML ₍₁₊₄₎	90	88	86	85	92	102
7%歪み時の tan δ (65°C)	0.053	0.055	0.046	0.053	0.066	0.051
反発弾性 (%) (65°C)	62	68	62	69	63	69
ΔG' (65°C, MPa)	9.45	7.89	9.40	7.35	8.31	7.37
300%引張り応力 (psi)	753	824	814	894	736	893
最大時の歪み (%)	536	526	497	517	580	523

10

20

30

40

表 I I I A に示して調製した如き重合体の特徴を更に表 I I I B に示す。比較の目的で表 I I I C にいろいろな物性を示す。このように、実施例 1、2 および 3 で本発明の態様を実証する一方で実施例 C - 1、C - 2 および C - 3 に従来技術の比較対照を与えることは理解されるであろう。シリカを充填、特に非晶質のシリカを充填したエラストマー組成物の調製で環状アミン開始剤を用いることを伴う本発明では結果として硬化コンパウンドのヒステリシスが顕著に低下することが容易に分かるであろう。このことは、本発明の実施例全部が示す G' 値で示される。

【 0 0 6 5 】

カーボンブラック充填ゴムストックの場合には開始剤として用いられるリチウムアミンの必ずしも全部が低下したヒステリシスを示すエラストマーをもたらすとは限らず、重合体のアミン官能性とシリカ充填材の間の相互作用は重合体のアミン官能性とカーボンブラック充填材の間の相互作用とはいくらか異なると結論付けることができる。

10

【 0 0 6 6 】

硬化配合 B および C に関する重合では、重合体を N - リチオヘキサメチレンイミンで開始させた後、錫連成剤、即ち四塩化錫で停止、即ち終結させた。少なくともサンプル B をコンパウンドにして、それを、シラン連成剤を本発明 [本発明ではシラン連成剤を低いレベル (1 p h r) で含め、配合中の官能性ポリマーとシリカの重量比を約 2 : 1 に維持した (約 0 . 2 5 / 1 から 5 / 1 の範囲が適切であろう)] に比較して十分なレベル (3 p h r) で含めて四塩化錫でのみ末端連結させた重合体を含むシリカ充填ゴムストックと比較した。表 I V に、本発明の組成物 (実施例 4 - 6) が示す物性をシラン連成剤を十分なレベルで含有させた対照組成物 (C - 4) との比較で示す。本発明の組成物が達成した結果は、表 I V に 5 0 の t a n で表すヒステリシス特性、転がり損失 (r o l l i n g l o s s) で表すタイヤデータ、表 I V に L a m b o u r n 摩耗指数で示す耐摩耗性、およびコンパウンドの湿潤ケン引力および乾燥ケン引力で表すタイヤデータで要約可能である。これらの結果を本明細書の以下に示す表 I V に挙げる。

20

【 0 0 6 7 】

表 I V

実施例番号	C - 4	4	5	6
官能性	BuLi/Sn	HMI/Sn	HMI/Sn	HMI/Sn
配合 (表 I I)	B	B	B	C
添加剤 (p h r)	シラン / 3	シラン / 1	シラン / 1	シラン / 2
M L ₄ / 130	57	59	53	59
応力歪み (25)				
50% 引張り応力 (p s i)	210	190	180	211
300% 引張り応力 (p s i)	1910	1450	1770	1710
張力 (p s i)	2320	2080	2290	2350
L a m b o u r n 摩耗				
25% インデックス	100	123	114	89
65% インデックス	100	114	117	94
D y n a s t a t				
M ₅₀ (M P a)	6.6	7.4	5.7	18.8
t a n	0.109	0.119	0.09	0.086
M ₅₀ (M P a)	9.1	10.9	7.8	26
t a n	0.183	0.211	0.173	0.143
タイヤデータ				
転がり損失 Z _{9G} (N)	31.86	31.77	30.72	-
乾燥ケン引力	100	100	101	-
湿潤ケン引力	100	100	98	-

30

40

50

【 0 0 6 8 】

従って、本発明の環状アミン開始剤および方法は重合体とシリカ充填材の間の相互作用を高めるに非常に有効であることが明らかになったであろう。本発明は特にタイヤ用加硫性エラストマー類の製造で用いるに適切であるが、必ずしもそれに限定するものでない。

【 0 0 6 9 】

この上で行った開示を基にして、ここに、本明細書に記述した環状アミン開始剤および方法を用いると本明細書の上に挙げた目的が実施されることが明らかになったであろう。従って、明らかな如何なる変形も請求する発明の範囲内に入り、従って具体的な構成要素の選択は本明細書に開示および記述する発明の精神から逸脱しない限り決定可能であると理解されるべきである。このように、本発明の範囲は添付請求の範囲の範囲内に入り得る全ての修飾形および変形を包含する。

10

【 0 0 7 0 】

本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【 0 0 7 1 】

1. ジエンを基としていてシリカ充填材と一緒にコンパウンドにして加硫を受けさせた時に向上した低いヒステリシスを示すか或は非常に均衡の取れた湿潤ケン引力と転がり抵抗と雪/氷時のケン引力と機械的強度を示すエラストマー組成物を製造する方法であって、

式 $R' - N - Li$ および $R' - N - R'' - Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が 3 から 18 の環状アミン基で、窒素と一緒にいる時には、原子数が 4 から 19 の環であり、 R'' は、炭素数が 2 から 20 の二価のヒドロカルビル基であり、そしてリチウム原子は、アミンの窒素に直接結合している炭素に結合していない] で表される化合物から成る群から選択されるリチウムアミン開始剤化合物とジエン単量体と任意にモノビニル芳香族単量体またはトリエンを任意に修飾剤の存在下で混合し、

20

重合条件を確立し、

重合を停止剤で停止させることで官能化ジエンエラストマーを生じさせ、

この官能化ジエンエラストマーを非晶質シリカ充填材および加硫剤と一緒にしてコンパウンドにし、そして

このシリカを充填した官能化ジエンエラストマーコンパウンドの加硫を達成する、ことを含む方法。

30

【 0 0 7 2 】

2. R' がメチレン基数が 4 から 18 の環状メチレン環である第 1 項記載の方法。

【 0 0 7 3 】

3. R'' が窒素原子とリチウム原子を炭素原子少なくとも 3 個分離して位置させる二価の C_{3-8} アルキレンである第 1 項記載の方法。

【 0 0 7 4 】

4. 該リチウムアミン開始剤を式 $R' - N - (CH_2)_n - Li$, $(CH_2)_m N - Li$ および $(CH_2)_m N - (CH_2)_n - Li$

[式中、 R' は、 C_{6-12} アリールまたは C_{6-12} アルキルアリール基から成る群から選択され、 m は 4 から 18 の整数であり、そして n は 2 から 20 の整数である]

40

で表される化合物から成る群から選択する第 1 項記載の方法。

【 0 0 7 5 】

5. 該リチウムアミン開始剤化合物を式 $R' - N - R'' - P - Li$ [式中、 P は、ジエン単量体単位数が 1 から 100 のジエン型オリゴマーでありそして該ジエン単量体がイソプレンまたは 1, 3 - ブタジエンである] で表される化合物から成る群から選択する第 1 項記載の方法。

【 0 0 7 6 】

6. 該リチウムアミン開始剤を N - リチオヘキサメチレンイミド、ヘキサメチレンイミノプロピルリチウム、および環状アミン類のリチウム化付加体から成る群から選択する第 1 項記載の方法。

50

【 0 0 7 7 】

7 . 該環状アミン類のリチウム化付加体にヘキサメチレンイミンと 1 , 3 - ブタジエン、イソプレン、1 , 3 - ジイソプロペニルベンゼンまたはオルソ - キシレンとの付加体を含める第 6 項記載の方法。

【 0 0 7 8 】

8 . 該停止剤が如何なるアルコキシシラン基も含まない第 1 項記載の方法。

【 0 0 7 9 】

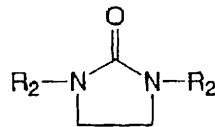
9 . 該停止段階でアミノ基産生停止剤を用いることでアミン官能化ジエンエラストマーを生じさせる第 1 項記載の方法。

【 0 0 8 0 】

1 0 . 該アミノ基産生停止剤を 4 , 4 ' - ビス (ジアルキルアミノ) ベンゾフェノン ; N , N - ジアルキルアミノ - ベンズアルデヒド ; 1 , 3 - ジアルキル - 2 - イミダゾリジノン類 ; 1 - アルキル置換ピロリジノン類 ; 1 - アリール置換ピロリジノン類 ; 炭素原子数が約 5 から約 2 0 のジアルキル - およびジシクロアルキル - カルボジイミド類 ;

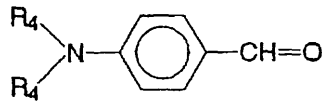
【 0 0 8 1 】

【 化 2 】

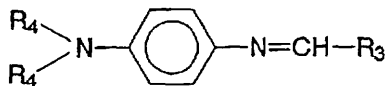
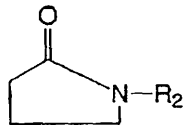


10

20

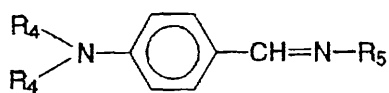


30



および

40



【 0 0 8 2 】

[ここで、

各 R₂ は、同一もしくは異なり、炭素原子数が 1 から約 1 2 のアルキル、シクロアルキルまたはアリールであり、

50

R₃ は、炭素原子数が 1 から約 20 のアルキル、フェニル、アルキルフェニルまたはジアルキルアミノフェニルであり、

各 R₄ は、同一もしくは異なり、炭素原子数が 1 から約 12 のアルキルまたはシクロアルキルであり、ここで、R₄ 基の 2 つが一緒になって環状基を形成していてもよく、

R₅ には、炭素原子数が 1 から約 20 のアルキル、フェニル、アルキルフェニルまたはジアルキルアミノフェニルが含まれ得る]

から成る群から選択する第 9 項記載の方法。

【0083】

11. 該停止段階で構造式 (R₁)_a Z X_b [式中、Z は錫であり、R₁ は、炭素原子数が 1 から約 20 のアルキル、炭素原子数が約 3 から約 20 のシクロアルキル、炭素原子数が約 6 から約 20 のアリール、または炭素原子数が約 7 から約 20 のアラルキルであり、X は、ハロゲンまたはアルコキシであり、a は 0 から 3 の整数であり、そして b は 1 から 4 の整数であり、ここで、a + b = 4 である] で表される停止剤を用いる第 1 項記載の方法。

10

【0084】

12. 該停止段階で構造式 (R₁)_a Z X_b [式中、Z はケイ素であり、R₁ は、炭素原子数が 1 から約 20 のアルキル、炭素原子数が約 3 から約 20 のシクロアルキル、炭素原子数が約 6 から約 20 のアリール、または炭素原子数が約 7 から約 20 のアラルキルであり、X はハロゲンであり、a は 0 から 3 の整数であり、そして b は 1 から 4 の整数であり、ここで、a + b = 4 である] で表される停止剤を用いる第 1 項記載の方法。

20

【0085】

13. 水、蒸気、アルコール、カルボジイミド類、N - メチルピロリジン、環状アミド類、環状尿素類、イソシアネート類、シッフ塩基、4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノンおよびそれらの混合物から成る群から選択される追加的停止剤で重合を停止させることを含み、各 R₁ が、同一もしくは異なっているとしてもよく、炭素原子数が 1 から約 20 のアルキル、炭素原子数が約 3 から約 20 のシクロアルキル、炭素原子数が約 6 から約 20 のアリール、または炭素原子数が約 7 から約 20 のアラルキルである第 10 項記載の方法。

【0086】

14. 各 R₁ が、同一もしくは異なっているとしてもよく、メチル、エチル、ブチル、オクチル、シクロヘキシル、3 - フェニル - 1 - プロピル、イソブチルおよびそれらの混合物である第 11 項記載の方法。

30

【0087】

15. 該シリカ充填材に約 32 から約 400 m² / g の表面積を持たせる第 1 項記載の方法。

【0088】

16. 該シリカ充填材に約 5.5 から約 7 の範囲の pH を持たせる第 1 項記載の方法。

【0089】

17. 該アミン官能化ジエンエラストマーをカーボンブラックと一緒にしてコンパウンドにすることを含む第 1 項記載の方法。

40

【0090】

18. シリカ充填加硫性コンパウンドであって、式 R' N - Li [式中、R' は、環炭素原子数が 3 から 18 の環状アミン基で、窒素と一緒にする時には、原子数が 4 から 19 の環である] で表されるヒドロカルビルリチウムと第二級アミンの反応で生じるリチウムアミン開始剤の残基であるリチウムアミン開始剤由来官能性と停止剤由来官能性を含むジエンエラストマー、シリカ充填材および加硫剤を含有するシリカ充填加硫性コンパウンド。

【0091】

19. 該エラストマーが共役ジエンの重合体そしてモノビニル芳香族単量体およびトリエン類から成る群から選択される単量体と共役ジエンから作られた共重合体から成る群から選択される第 18 項記載のシリカ充填材加硫性コンパウンド。

50

【 0 0 9 2 】

20. R' がメチレン基数が4から18の環状メチレン環である第18項記載のシリカ充填材加硫性コンパウンド。

【 0 0 9 3 】

21. 該リチウムアミン開始剤がN-リチオヘキサメチレンイミド、ヘキサメチレンイミノプロピルリチウム、および環状アミン類のリチウム化付加体から成る群から選択される第18項記載のシリカ充填材加硫性コンパウンド。

【 0 0 9 4 】

22. 該環状アミン類のリチウム化付加体がヘキサメチレンイミンと1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ジイソプロペニルベンゼンまたはオルソ-キシレンとの付加体を含む第21項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

10

【 0 0 9 5 】

23. 該停止剤がアルコキシシラン基を含まない第18項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

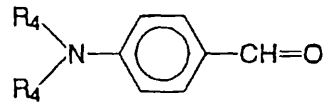
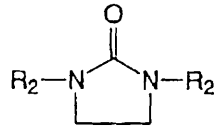
【 0 0 9 6 】

24. 該停止剤官能性がアミノ含有官能性でありそして該アミノ含有官能性が4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン; N,N-ジアルキルアミノ-ベンズアルデヒド; 1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類; 1-アルキル置換ピロリジノン類; 1-アリール置換ピロリジノン類; 炭素原子数が約5から約20のジアルキル-およびジシクロアルキル-カルボジイミド類;

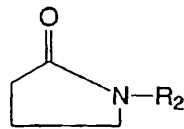
20

【 0 0 9 7 】

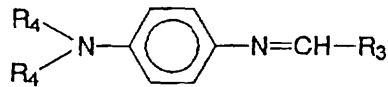
【化3】



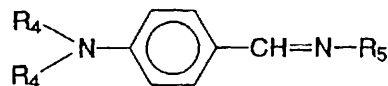
10



20



および



30

【0098】

[ここで、

各 R_2 は、同一もしくは異なり、炭素原子数が1から約12のアルキル、シクロアルキルまたはアリールであり、

R_3 は、炭素原子数が1から約20のアルキル、フェニル、アルキルフェニルまたはジアルキルアミノフェニルであり、

各 R_4 は、同一もしくは異なり、炭素原子数が1から約12のアルキルまたはシクロアルキルであり、ここで、 R_4 基の2つが一緒になって環状基を形成していてもよく、

R_5 には、炭素原子数が1から約20のアルキル、フェニル、アルキルフェニルまたはジアルキルアミノフェニルが含まれ得る]

から成る群から選択されるアミノ基産生停止剤の残基である第18項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

40

【0099】

25. 該停止剤官能性が構造式 $(R_1)_a Z X_b$ [式中、Zはケイ素であり、 R_1 は、炭素原子数が1から約20のアルキル、炭素原子数が約3から約20のシクロアルキル、炭素原子数が約6から約20のアリール、または炭素原子数が約7から約20のアラルキルであり、Xはハロゲンであり、aは0から3の整数であり、そしてbは約1から4の整数であり、ここで、 $a + b = 4$ である]で表される停止剤の残基である第18項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

50

【 0 1 0 0 】

26. 該停止剤官能性が構造式 $(R_1)_a Z X_b$ [式中、Z は錫であり、 R_1 は、炭素原子数が 1 から約 20 のアルキル、炭素原子数が約 3 から約 20 のシクロアルキル、炭素原子数が約 6 から約 20 のアリール、または炭素原子数が約 7 から約 20 のアラルキルであり、X は、ハロゲンまたはアルコキシであり、a は 0 から 3 の整数であり、そして b は 1 から 4 の整数であり、ここで、 $a + b = 4$ である] で表される停止剤の残基である第 18 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

【 0 1 0 1 】

27. 該シリカ充填材が約 32 から約 400 m^2 / g の表面積を有する第 18 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

【 0 1 0 2 】

28. 該シリカ充填材が約 5.5 から約 7 の範囲の pH を有する第 18 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

【 0 1 0 3 】

29. 該アミン官能化ジエンエラストマーをカーボンブラックと一緒にコンパウンドにしたものを含む第 18 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

【 0 1 0 4 】

30. 第 18 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンドの加硫で生じたトレッドストックを含んでいて低下した転がり抵抗を示す空気入りタイヤ。

【 0 1 0 5 】

31. シリカ充填加硫性コンパウンドであって、式 $R'N-R''-Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が 3 から 18 の環状アミン基で、窒素と一緒にいる時には、原子数が 4 から 19 の環であり、 R'' は、炭素数が 2 から 20 の二価のヒドロカルビル基であり、そしてリチウム原子は、アミンの窒素に直接結合している炭素に結合していない] で表されるリチウム-炭化水素置換第三級アミンの残基であるリチウムアミン開始剤由来官能性と停止剤由来官能性を含むジエンエラストマー、シリカ充填材および加硫剤を含有するシリカ充填加硫性コンパウンド。

【 0 1 0 6 】

32. 該エラストマーが共役ジエンの重合体そしてモノビニル芳香族単量体およびトリエン類から成る群から選択される単量体と共役ジエンから作られた共重合体から成る群から選択される第 31 項記載のシリカ充填材加硫性コンパウンド。

【 0 1 0 7 】

33. R' がメチレン基数が 4 から 18 の環状メチレン環である第 31 項記載のシリカ充填材加硫性コンパウンド。

【 0 1 0 8 】

34. R'' が窒素原子とリチウム原子を炭素原子少なくとも 3 個分離して位置させる二価の $C_3 - 8$ アルキレンである第 31 項記載のシリカ充填材加硫性コンパウンド。

【 0 1 0 9 】

35. 該リチウムアミン開始剤が N-リチオヘキサメチレンイミド、ヘキサメチレンイミノプロピルリチウム、および環状アミン類のリチウム化付加体から成る群から選択される第 31 項記載のシリカ充填材加硫性コンパウンド。

【 0 1 1 0 】

36. 該環状アミン類のリチウム化付加体がヘキサメチレンイミンと 1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ジイソプロピルベンゼンまたはオルソ-キシレンとの付加体を含む第 35 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

【 0 1 1 1 】

37. 該停止剤がアルコキシシラン基を含まない第 31 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

【 0 1 1 2 】

38. 該停止剤官能性がアミノ含有官能性でありそして該アミノ含有官能性が 4, 4'

10

20

30

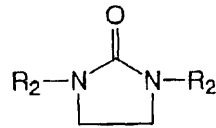
40

50

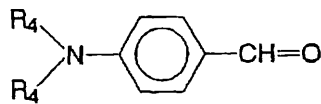
- ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン; N, N-ジアルキルアミノ-ベンズアルデヒド; 1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類; 1-アルキル置換ピロリジノン類; 1-アリール置換ピロリジノン類; 炭素原子数が約5から約20のジアルキル-およびジシクロアルキル-カルボジイミド類;

【0113】

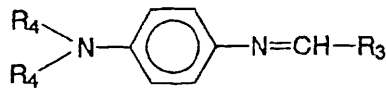
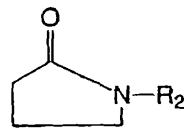
【化4】



10

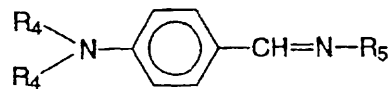


20



および

30



【0114】

[ここで、

各 R₂ は、同一もしくは異なり、炭素原子数が1から約12のアルキル、シクロアルキルまたはアリールであり、

40

R₃ は、炭素原子数が1から約20のアルキル、フェニル、アルキルフェニルまたはジアルキルアミノフェニルであり、

各 R₄ は、同一もしくは異なり、炭素原子数が1から約12のアルキルまたはシクロアルキルであり、ここで、R₄ 基の2つが一緒になって環状基を形成していてもよく、

R₅ には、炭素原子数が1から約20のアルキル、フェニル、アルキルフェニルまたはジアルキルアミノフェニルが含まれ得る]

から成る群から選択されるアミノ基産生停止剤の残基である第31項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

【0115】

39. 該停止剤官能性が構造式 (R₁)_a Z X_b [式中、Zはケイ素であり、R₁は、

50

炭素原子数が約 1 から約 20 のアルキル、炭素原子数が約 3 から約 20 のシクロアルキル、炭素原子数が約 6 から約 20 のアリール、または炭素原子数が約 7 から約 20 のアラルキルであり、X はハロゲンであり、a は 0 から 3 の整数であり、そして b は約 1 から 4 の整数であり、ここで、 $a + b = 4$ である] で表される停止剤の残基である第 31 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

【 0 1 1 6 】

40 . 該停止剤官能性が構造式 $(R_1)_a Z X_b$ [式中、Z は錫であり、 R_1 は、炭素原子数が 1 から約 20 のアルキル、炭素原子数が約 3 から約 20 のシクロアルキル、炭素原子数が約 6 から約 20 のアリール、または炭素原子数が約 7 から約 20 のアラルキルであり、X は、ハロゲンまたはアルコキシであり、a は 0 から 3 の整数であり、そして b は 1 から 4 の整数であり、ここで、 $a + b = 4$ である] で表される停止剤の残基である第 31 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

10

【 0 1 1 7 】

41 . 該シリカ充填材が約 32 から約 400 m^2 / g の表面積を有する第 29 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

【 0 1 1 8 】

42 . 該シリカ充填材が約 5 . 5 から約 7 の範囲の pH を有する第 31 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

【 0 1 1 9 】

43 . 該アミン官能化ジエンエラストマーをカーボンブラックと一緒にコンパウンドにしたものを含む第 31 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

20

【 0 1 2 0 】

44 . 第 31 項記載のシリカ充填加硫性コンパウンドの加硫で生じたトレッドストックを含んでいて低下した転がり抵抗を示す空気入りタイヤ。

【 0 1 2 1 】

45 . シリカ充填加硫性コンパウンドであって、式 $R' - N - R'' - P - Li$ [式中、 R' は、環炭素原子数が 3 から 18 の環状アミン基で、窒素と一緒にいる時には、原子数が 4 から 19 の環であり、 R'' は、炭素数が 2 から約 20 の二価のヒドロカルビル基であり、そして P は、ジエン単量体単位数が 1 から約 100 のジエン型オリゴマーであり、ここで、該ジエン単量体はイソプレンまたは 1, 3 - ブタジエンである] から誘導される開始剤の残基であるリチウムアミン開始剤由来官能性と停止剤 [この停止剤はアルコキシシラン基を含まない] 由来官能性を含むジエンエラストマー、シリカ充填材および加硫剤を含有するシリカ充填加硫性コンパウンド。

30

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス・ジエイ・リンチ

アメリカ合衆国オハイオ州 4 4 3 0 2 アクロン・アパートメントナンバー 2 ・ベックアベニュー 1
0 4

(72)発明者 ジエイムズ・オジオメク

アメリカ合衆国オハイオ州 4 4 2 2 3 クヤホガフオールズ・カルバートドライブ 1 8 3 4

Fターム(参考) 4J002 AC021 AC031 AC081 DJ016 EX007 GN01

4J015 DA02