

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5889787号
(P5889787)

(45) 発行日 平成28年3月22日 (2016. 3. 22)

(24) 登録日 平成28年2月26日 (2016. 2. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 246/00 (2006. 01)

C O 8 F 246/00

C O 8 F 236/10 (2006. 01)

C O 8 F 236/10

C O 8 F 212/14 (2006. 01)

C O 8 F 212/14

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2012-519600 (P2012-519600)
 (86) (22) 出願日 平成22年7月1日 (2010. 7. 1)
 (65) 公表番号 特表2013-527250 (P2013-527250A)
 (43) 公表日 平成25年6月27日 (2013. 6. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2010/040784
 (87) 国際公開番号 W02011/002994
 (87) 国際公開日 平成23年1月6日 (2011. 1. 6)
 審査請求日 平成25年6月18日 (2013. 6. 18)

(73) 特許権者 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋三丁目1番1号
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100119530
 弁理士 富田 和幸
 (74) 代理人 100150360
 弁理士 寺嶋 勇太
 (72) 発明者 ユエンーヨン ヤン
 アメリカ合衆国 オハイオ州 44321
 コプリー レッドフィールド レーン
 613

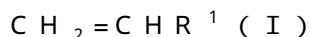
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フリーラジカル開始重合によるヒドロキシアリアル官能化共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のヒドロキシアリアル官能基を含むポリマーの製造方法であって、
 少なくとも1つのポリエン、少なくとも1つのビニル芳香族化合物、及び一般式 (I)



[式中、 R^1 は1～5個の -OR 置換基を有するアリアル基であり、R は保護基である。]

に規定される少なくとも1つの化合物を含む複数のモノマーのラジカル開始重合工程を備え、

前記ポリマーは、

a . 99重量%～28重量%のAモノマー単位、2重量%未満のBモノマー単位及び1重量%～70重量%のCモノマー単位を含むランダム共重合体であって、

前記Aモノマー単位は前記少なくとも1つのポリエンを含めることによって得られ、前記Bモノマー単位は一般式 (I) に規定される前記少なくとも1つの化合物を含めることによって得られ、前記Cモノマー単位は前記少なくとも1つのビニル芳香族化合物を含めることによって得られる、ランダム共重合体、又は、

b . 99重量%～8重量%のAモノマー単位、2重量%未満のBモノマー単位及び1重量%～90重量%のCモノマー単位を含むブロック共重合体であって、

前記Aモノマー単位は前記少なくとも1つのポリエンを含めることによって得ら

れ、前記 B モノマー単位は一般式 (I) に規定される前記少なくとも 1 つの化合物を含めることによって得られ、前記 C モノマー単位は前記少なくとも 1 つのビニル芳香族化合物を含めることによって得られる、ブロック共重合体、

を含み、

前記一般式 (I) の化合物は 2 ~ 5 個の - O R 置換基を含む、

ポリマーの製造方法。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つのビニル芳香族化合物は、少なくとも 1 つの C₈ ~ C₂₀ ビニル芳香族化合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ポリマーは、C モノマー単位を 20 % ~ 50 % 含み、前記 C モノマー単位は前記少なくとも 1 つの C₈ ~ C₂₀ ビニル芳香族化合物を含めることによって得られる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリマーに末端官能性を付与するために、前記ポリマーをヘテロ原子含有化合物と反応させる工程を更に備える、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記ポリマーは、連続ブロックを構成する、少なくとも 3 つの B モノマー単位を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記保護基を加水分解する工程を更に備える、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記一般式 (I) の化合物は、前記アリール基の環の 3 位及び 4 位にある - O R 置換基を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記アリール基は、フェニル基である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリマーは、モノマー単位の総数に対して 28 % 以上の A モノマー単位を含む、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

タイヤトレッドに関しては、主に良好なトラクション及び耐摩耗性が考慮される。一方、車両燃料効率に関しては、転がり抵抗の最小化が考慮される。転がり抵抗の最小化は、タイヤ動作時のヒステリシス及び発熱の低減と相関する。これらの考慮事項は両立が非常に困難であり、互いに相容れないところがある。良好なロードトラクションを与えるように設計された組成物で作製されたトレッドは、通常高い転がり抵抗を示し、逆も同様のことが言える。ヒステリシスの低減と引換えにトラクション特性、特に湿潤条件下のトラクション性能を低下させてはならない。湿潤条件化のトラクション性能は、路面凹凸に起因するトレッドゴムの変形、排水率、ゴムと路面の界面で生じ得る接着相互作用、充填剤粒子と路面構成要素の間で生じ得る相互作用といった多数の複雑な要因を組み合わせた特性である。

【0002】

トレッド組成物は、典型的には一種または複数種のエラストマーと、一種または複数種の微粒子のカーボンブラックやシリカ等の補強材料とを含有する（例えば The Vanderbilt Rubber Handbook, 13th ed. (1990), pp. 603-04 (非特許文献 1) 参照）。充填剤、ポリマー及び添加剤は、典型的には所望の特性の許容可能な両立またはバランスが得られるように選択される。補強性充填剤がエラストマー材料全体に十分分散ようにすることは、加工性を高めるだけでなく物理的特性も改善する働きをする。充填剤粒子の分散性は

10

20

30

40

50

、充填剤粒子とエラストマーの相互作用を増加させること、及び/または充填剤粒子同士の相互作用を減少させることにより改善することができる。

【0003】

粒子の分散性を高める1つの方法は、リビング（即ちアニオン開始）ポリマーを官能性停止剤（functional terminating agent）と反応させることにより、一種または複数のエラストマーを、典型的には末端において化学的に変性することによる方法である（例えば米国特許第3,109,871号（特許文献1）、同第4,647,625号（特許文献2）、同第4,677,153号（特許文献3）、同第5,109,907号（特許文献4）及び同第6,977,281号（特許文献5）ならびに特許文献1～5の引用文献及び特許文献1～5を引用する後の刊行物参照）。

10

【0004】

近年の手法では、化合物による官能化が行われる。このような化合物としては、複数のヒドロキシル官能基を有するアリール基が挙げられる。かかるアリール基は、シリカやカーボンブラックのような従来型の充填剤粒子だけでなく、各種金属酸化物や水酸化物のような非従来型の鉱物粒子（国際公開第09/086490号（国際出願番号：PCT/US2008/088384）（特許文献6）参照）と共に使用する場合も効果的であるという利点を有する。また、この手法は、湿潤条件下でも良好なトラクション特性を示す加硫物を提供することも証明されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【特許文献1】米国特許第3,109,871号明細書

【特許文献2】米国特許第4,647,625号明細書

【特許文献3】米国特許第4,677,153号明細書

【特許文献4】米国特許第5,109,907号明細書

【特許文献5】米国特許第6,977,281号明細書

【特許文献6】国際公開第09/086490号パンフレット

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】The Vanderbilt Rubber Handbook, 13th ed. (1990), pp. 603-04

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献6に開示されている官能化ポリマーは、アニオン開始及び配位触媒を可能な伝搬技術として用いる溶液技術により調製可能であると記載されている。しかしながら、ある種のモノマーは、これらの伝搬機序による重合が困難または不可能である可能性がある。したがって、アリール基を含有する化合物に複数のヒドロキシル部分を含めることによって得られるモノマー単位を含むポリマーを調製するための代替的なプロセスが依然として望まれている。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

ヒドロキシル基含有アリール官能基を含むポリマーを利用した化合物から、所望の特性を有する加硫物を得ることができる。かかるポリマーは、従来型と非従来型の両方の充填剤との相互作用を増加させる。

【0009】

本明細書に記載する方法は、一群のヒドロキシアリール化合物のうちの1つまたは複数のメンバーから誘導されるモノマー単位を含むポリマーを提供する方法である。本方法は、複数のモノマーのフリーラジカル開始反応を含む。重合すべきモノマーには、少なくとも1つ、好ましくは2つ以上の直接結合したヒドロキシル基及び/またはOR部分（Rは加水分解性の保護基である）を有するアリール基を含む少なくとも一種のモノマーが含

50

まれる可能性がある。任意選択的に、生成される「リビング」ポリマーを停止化合物と反応させることもできる。

【0010】

本方法は、少なくとも1つの直接結合したヒドロキシル基を有する1つまたは複数のアリール基が得られるように各保護基を加水分解する、付加的な反応工程を含んでもよい。この付加的な工程は、「リビング」ポリマーを1つまたは複数の停止化合物と反応させる処理を含むことができる。この処理により、エチレン性不飽和結合(ethylenic unsaturation)を含む複数のAモノマー単位と、1つまたは複数の直接結合したヒドロキシル基を有するペンダントアリール基を含む少なくとも1つのBモノマー単位(R部分の加水分解後)を含むポリマーを得ることができる。随意選択で他の種類のモノマー単位も含めることができる。結果として得られるポリマーに2つ以上のBモノマー単位が含まれる場合、それらのBモノマー単位は互いに分離することもあれば、連続する、すなわちブロックを形成することもある。Bモノマー単位のブロックが存在する場合、そのブロックは、ポリマーの末端の比較的近くに存在する可能性がある。即ち、当該ブロックは、末端単位から数えて6以下、4以下または2以下のポリマー鎖原子である可能性がある。Bモノマー単位が誘導されるモノマーを選択的に導入することにより、生成されるBモノマー単位の位置をポリマー鎖に沿って制御することが可能となる。例えば、他のモノマーが重合された後、任意選択的に更にクエンチを行ってから、またはポリマーに付加的な末端官能性を付与し得る化合物とポリマーを反応させてから、ポリマーに1つまたは複数のBモノマー単位を含めることができる。

10

20

【0011】

上記の種類のポリマーの使用方法、かかるポリマーが利用可能な加硫物等の組成物、ならびに該組成物を含む、及び/または該組成物から製造される、タイヤ構成要素等の製品も提供する。

【0012】

いくつかの実施形態では、重合すべきモノマーにポリエンを含めることができ、ポリエンの一部または全部を共役ジエンとすることができる。上記及び他の実施形態において、ポリマーは、好ましくはポリマー鎖に沿って共役ジエンモノマー単位と実質的にランダムに組み合わせられるビニル芳香族モノマー単位を含んでもよい。

【0013】

ポリマーは、実質的に線状、分岐、星型等を含めた様々な構造のうちの任意の構造をとることができる。特に(排他的な意味ではなく)ポリマーが実質的に線状である場合、ポリマーは、官能化合物のラジカルを末端部分として含むことができる。官能化合物の一例は、1つまたは複数のヒドロキシル部分及び/またはOR部分を有する少なくとも1つのアリール基を含む化合物である。

30

【0014】

構造、またはランダム性の程度にかかわらず、上記の種類のポリマーは、カーボンブラック及びシリカならびに各種無機酸化物、水酸化物、粘土のような非従来型の充填剤を含めた多種多様な微粒子充填剤と優れた相互作用を示すことが分かった。

【0015】

以下の説明によれば、本発明の他の態様が当業者には理解されるであろう。本発明の説明の理解を助けるために、以下にいくつかの用語の定義を示すものとする。以下の定義は、前後の文脈から明らかに矛盾しない限り、本明細書の全体で適用されるものである。

40

「ポリマー」とは、1つまたは複数のモノマーの重合生成物を意味し、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、テトラポリマー等を含む。

「モノマー単位」とは、単一の反応物分子から誘導されるポリマーの部分を意味する(例えばエチレンモノマー単位の一般式は CH_2CH_2 である)。

「コポリマー」とは、2つの反応物、典型的にはモノマーから誘導されるモノマー単位を含むポリマーを意味し、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、セグメント化コポリマー、グラフトコポリマー等を含む。

50

「共重合体」とは、少なくとも2つの反応物、典型的にはモノマーから誘導されるモノマー単位を含むポリマーを意味し、コポリマー、ターポリマー、テトラポリマー等を含む。

「ランダム共重合体」とは、各種構成モノマーから誘導されるモノマー単位を、本質的に非反復形式で含む共重合体であり、同じモノマー単位において3つ以上のブロック、即ちセグメントが実質的に存在しない共重合体を意味する。

「置換された」とは、該当する基の所期の目的を妨げない、ヘテロ原子または官能基（例えばヒドロカルビル基）を含有することを意味する。

「直接結合した」とは、原子または基を介在させずに共有結合したことを意味する。

「ポリエン」とは、その最長部分または鎖中に少なくとも2つの二重結合が位置する分子を意味し、特にジエン、トリエン等を含む。

「ポリジエン」とは、1つまたは複数のジエンから誘導されるモノマー単位を含むポリマーを意味する。

「p h r」とは、ゴム100重量部（p b w）当たりのp b wを意味する。

「ラジカル」とは、反応の結果原子が獲得されるか失われるかにかかわらず、他の分子との反応後に残存する分子の部分の意味する。

「アリール基」とは、フェニル基または多環式芳香族ラジカルを意味する。

「保護基」とは、（1）第1の組の反応条件下で該当する基のH原子と置換可能であり、ヒドロキシル官能基の酸素原子に対して十分な反応性を示す基、（2）フリーラジカルポリマーに対してもそれらを提供するのに使用される開始剤に対しても非反応性である基、及び任意選択的に（3）第1の組と異なる第2の反応条件下でH原子によって置換可能な基を意味する。

「ゴムムーニー粘度」とは、充填剤を添加する前の未硬化ポリマーのムーニー粘度である。

「化合物ムーニー粘度」とは、とりわけ未硬化または部分的に硬化したポリマー及び微粒子充填剤を含む組成物のムーニー粘度である。

「リビング」とは、本質的に連鎖移動がなく且つ本質的に連鎖停止がない重合から得られるポリマーを指す。

「末端」とは、ポリマー鎖の端部を意味する。

「末端部位」とは、末端に位置する基または官能基を意味する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

上記の課題を解決するための手段の項からも分かるように、本方法は諸種の可能な置き換えまたはそれらの組合せを含むことができ、それにより生成されるポリマーに様々な形の特性を付与することができる。一般に、本ポリマーは、ポリエンモノマー単位及び上述の1つまたは複数のBモノマー単位を含む。少なくともいくつかの実施形態では、本ポリマーは、直接結合したペンダント芳香族基を含んでいてもよい。

【0017】

以下、少なくとも1つのBモノマー単位を含むポリマー、即ち、少なくとも1つのヒドロキシル基及び/またはOR基が直接結合したペンダントアリール基、好ましくはフェニル基を有する単位を含むポリマーの製造及び使用について説明する。2つ以上のBモノマー単位が存在する場合、それらのBモノマー単位は互いに隣接しない、即ちポリマー中のブロックを構成する可能性がある。いくつかの実施形態では、Bモノマー単位のブロックは、ポリマーの末端から10、8、6、4または2ポリマー鎖原子以内である可能性がある。上述のいくつかの実施形態では、結果として得られるポリマーは、複数のAモノマー単位、即ちアルケン単位（そのうちの全部または一部が一種または複数種のジエン、特に一種または複数種の共役ジエン、例えば1,3-ブタジエンから誘導されるものであってもよい）と、任意選択的に複数種のCモノマー単位、即ちペンダントアリール基、特にフェニル基を含む単位とを含む。A、B及びCモノマー単位は、それぞれエチレン不飽和モノマーを含めることにより得られる。付加的にまたは代替的に、本ポリマーは、ビニル芳

10

20

30

40

50

香族モノマーのような他の種類のエチレン不飽和モノマーから誘導されるモノマー単位を含むこともできる。

【0018】

Aモノマー単位は、典型的にはポリエン、特にトリエン（例えばミルセン）と、ジエン、特に $C_4 \sim C_{12}$ ジエン、より詳細には共役ジエンとを含めることにより得られる。共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、2,4-ヘキサジエン等が挙げられる。Aモノマー単位の一部または全部は、一種または複数種のジエン、特に一種または複数種の共役ジエン、例えば1,3-ブタジエンから誘導されるものであってよい。いくつかの実施形態では、ポリエンの本質的にすべて（即ち少なくとも95%）がジエン、特に共役ジエンであってもよい。

10

【0019】

ポリエンは、複数の手法でポリマー鎖に組み込むことができる。特にタイヤトレッドの用途では、このような組み込み手法の制御が望ましい可能性があり、かかる制御を達成する技術は、以下に論じる通りである。全体的に1,2-ミクロ構造を有するポリマー鎖の、ポリエンの総モル数に対する1,2-ミクロ構造総モル数に対する百分率の値は、いくつかの最終使用形態では約8~約80%、任意選択的に約15~65%と、好適にすることができる。ポリエンの総モルに対して約50%以下、好ましくは約45%以下、より好ましくは約40%以下、更に好ましくは約35%以下、最も好ましくは約30%以下の、1,2-ミクロ構造を全体的に有するポリマーは、実質的に線状であると考えられる。

20

【0020】

ポリマー鎖は、Cモノマー単位、特にビニル芳香族から誘導されたCモノマー単位、特に例えばスチレン、メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン等の $C_8 \sim C_{20}$ ビニル芳香族から誘導されたCモノマー単位によって提供可能なペンダントビニル芳香族基も含むことができる。1つまたは複数のポリエンと共に使用する場合は、ポリマー鎖中のCモノマー単位の構成比率を約1~約70%、約10~約60%、または約20~約50%としてもよい。ランダムミクロ構造は、例えばタイヤトレッドの製造で使用されるゴム組成物として、特に有用である。ブロック共重合体が望まれる場合は、ポリマー鎖中のCモノマー単位の構成比率を約1~約90%とすることができ、通常は約2~約80%、一般的には約3~約75%、典型的には約5~約70%としてもよい。

30

【0021】

共重合体の例としては、1つまたは複数の共役ジエンを使用してAモノマー単位、即ちポリジエンが得られる共重合体が挙げられる。このうち、1,3-ブタジエンを、採用する複数のポリジエンのうちの一つ、または唯一のポリジエンとしてもよい。Cモノマー単位が望まれる場合は、Cモノマー単位をスチレンから得ることにより、例えばSBRを提供することができる。また、上記の種類の例示的な共重合体には、それぞれ1つまたは複数のBモノマー単位を含めることができる。

40

【0022】

Bモノマー単位としては、1つまたは複数の直接結合したヒドロキシル基、好ましくは少なくとも2つのヒドロキシル基を含むペンダントアリアル基が挙げられる。ヒドロキシル基のH原子は活性であり、ある種の重合工程を阻害するおそれがあるため、R基を含む化合物から1つまたは複数のBモノマー単位を提供してもよい。即ち、エチレン系不飽和モノマーを重合する際に用いるような条件下では非反応性であるが、所望のヒドロキシル基を得るために、典型的には加水分解または同様の反応により後で除去可能な、R基を含む化合物から、1つまたは複数のBモノマー単位を提供することができる。採用される特定の種類の保護基は、重合工程を阻害するものであってはならない。また、ヒドロキシル基を提供するために利用する脱保護工程は、Aモノマー単位の存在により生成されるポリ

50

マー中のエチレン性不飽和結合を破壊、または該不飽和結合と反応するものであってはならない。有用な保護基の非限定的なクラスとしては、ヒドロキシル基をトリアルキルシリルハライドと反応させて得られるトリアルキルシロキシ基が挙げられる。後述の実施例では *tert*-ブチルジメチルシロキシ基を採用しているが、アセタール、*tert*-ブチルエーテル、2-メトキシエトキシエーテルのような他の基も使用可能である。

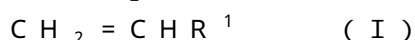
【0023】

各 B モノマー単位のアリール基、典型的にはフェニル基上のヒドロキシル基及び/または OR 基の数を必ずしも同じにする必要はない。数を同じにする場合も、ヒドロキシル基または OR 基は、それらの環上の同じ位置に存在する必要はない。代表的なアリール基としてフェニル基を使用することにより、ポリマー鎖に対するフェニル基の結合点に対して、単一のヒドロキシル基または OR 基をフェニル環上のオルト位、メタ位またはパラ位に配置し、複数のヒドロキシル基または OR 基をフェニル環上の 2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-, 3, 5-, 3, 6-, 2, 3, 4-, 2, 3, 5- 位等に配置することもできる。

【0024】

B モノマー単位は、典型的にはアリール環、典型的にはフェニル環と直接結合した 1 つまたは複数のヒドロキシル基及び/またはヒドロキシル生成基を含むビニル芳香族化合物から得られる。かかる化合物は、下記一般式によって表すことができる。

【0025】



【0026】

[式中、 R^1 は、 n 個 ($1 \leq n \leq 5$) のヒドロキシル基または OR 基 (各 R は独立して上記の保護基である。) を含むアリール基、特にフェニル基または 2 つ以上の縮合芳香環である (各 R は必ずしも同一である必要はないが、説明の便宜上、典型的には所与の化合物において単一の種類の R 部分を使用する)。]

ヒドロキシル基または OR 基は、 R^1 の同じ環における置換基であっても違う環における置換基であってもよい。 R^1 が 3 つ以上のヒドロキシル基または OR 基を含む場合は、そのうちの 2 つを一方の環の置換基とし、残りの 2 つを 1 つまたは複数の他の環の置換基としてもよい。一実施形態では、2 つのヒドロキシル基または OR 基がアリール基内、好ましくはフェニル基内の同じ環の 3 位及び 4 位にあってもよい。 R^1 がフェニル基以外であり、 R^1 が 2 つ以上のヒドロキシル基または OR 基を含む場合、且つ該ヒドロキシル基または OR 基が 2 つ以上の環上に存在する場合は、少なくとも 2 つのヒドロキシル基または OR 基が、他の環上の 4 つ以下の原子、好ましくは 3 つ、より好ましくは 2 つの原子により分離された環炭素原子と少なくともある程度近接すること、即ち直接結合することが好ましい。

【0027】

B モノマー単位の数、典型的には他のモノマー単位の数に比べて小さい。B モノマー単位数を相対的に小さくすることにより望ましい特性が、所望のレベルで提供されるが、これらの特性の更なる改善は存在する B モノマー単位の数に必ずしも比例しないことが分かった。この相対的に小さい数は様々な形で表現可能である。例えば、B モノマー単位に起因する最終的なポリマーの重量パーセントは、一般的には 2 % 未満、より一般的には約 0.1 ~ 約 1.5 %、典型的には約 0.2 ~ 約 1.0 % である。ポリマー中のモノマー単位の総数に対する B モノマー単位の割合は、一般的には 1 % 未満、より一般的には約 0.01 ~ 約 0.75 %、典型的には約 0.05 ~ 約 0.5 % である。所与のポリマー中の B モノマー単位の総数は、一般的には 1 ~ 数十個、一般的には 1 ~ 12 個、より一般的には 1 ~ 10 個、最も一般的には 1 ~ 5 個である。

【0028】

B モノマー単位が互いに分離することも、2 つ以上の B モノマー単位がポリマー鎖に沿って連続することもある (以下である程度詳しく論じるランダム共重合体及びブロック共重合体の合成手法は、当業者には理解されるであろう)。更に、B モノマー単位は、重合

10

20

30

40

50

の開始点付近、重合の終点付近、または任意の1つもしくは複数の中間点に組み込むことができる。このうち最初の2つの選択肢では、Bモノマー単位は、単独でまたはブロックの一部として、6つの鎖状原子以内に、または2単位以内に、またはポリマーの末端に近接して、または末端単位として提供することができる。

【0029】

結果として得られる共重合体中のBモノマー単位とCモノマー単位の相対的な量に関する上記の説明に基づいて、共重合体は、約99%～約28%のAモノマー単位、約90%～約38%のAモノマー単位もしくは約80%～約48%のAモノマー単位(ランダム共重合体の場合)、または約99%～約8%のAモノマー単位、約98%～約18%のAモノマー単位、約97%～約23%のAモノマー単位もしくは約95%～約28%のAモノマー単位(ブロック共重合体の場合)を含有することができる。以下、本明細書では、上述の種類の共重合体を提供するためのラジカル重合技術を中心に説明する。ラジカル重合及びフリーラジカル重合という用語は、本明細書では相互に置き換え可能に使用する。

10

【0030】

従来のラジカル重合条件下で、乳化または懸濁重合を行うことができる。乳化または懸濁重合は、-10～200、好ましくは0～100の温度で重合開始剤を利用して行うことができる。好ましくは、ラジカル重合は乳化重合とする。

【0031】

ラジカル重合で使用する重合開始剤は、従来の任意のラジカル重合開始剤であってよい。従来のラジカル重合開始剤としては、例えばベンゾイルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、tertブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、pメタンヒドロペルオキシド、ジtertブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド等の有機過酸化物が挙げられる。加えて、ラジカル重合開始剤としては、過酢酸や過硫酸カリウム等の過酸及びそのエステル、ラウリルペルオキシドやベンゾイルペルオキシド等の過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、及びそれらの混合物を挙げることができる。これらのラジカル重合開始剤のいずれかを単独で使用することも、2つ以上を組み合わせ使用することもできる。

20

【0032】

他の種類の「リビング」フリーラジカル重合によっても、本開示に従って製造されるポリマーの組成、構造、相形態及びマイクロ構造の高度な制御を実現することができる。これらの種類のフリーラジカル重合は、開示内容を参照により本願明細書に援用する米国特許第6,992,156号を含めた様々な文献に記載されている。かかる重合としては、原子移動ラジカル重合(ATRP)、ニトロキシド媒介重合(NMP)、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)及び退化的連鎖移動(DT)ならびに他の重合反応、例えば安定フリーラジカル(SFR)が挙げられる。これらの種類のラジカル重合のリビング性により、生成されるポリマーに付加的な、または他の更なる官能基を含めることができる。

30

【0033】

tertドデシルメルカプタン、nドデシルメルカプタン等を含むメルカプタンや、四塩化炭素、チオグリコール、ジテルペン、ターピノーレン、テルピネン等の連鎖移動剤を組み合わせ使用することもできる。

40

【0034】

乳化重合で利用する乳化剤は、例えばアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等であってよい。また、フッ素系の界面活性剤を利用することもできる。これらの乳化剤のいずれかを単独で使用することも、2つ以上を組み合わせ使用することもできる。

【0035】

懸濁重合で利用する懸濁安定化剤は、例えばポリビニルアルコール、ナトリウムポリアクリレート、ヒドロキシエチルセルロース等であってよい。これらの懸濁液安定化剤のいずれを単独で使用することも、2つ以上を組み合わせ使用することもできる。

【0036】

50

乳化または懸濁重合では、モノマーやラジカル重合開始剤等を反応容器に一度に全部投入することも、反応期間にわたって連続的にまたは断続的に添加することもできる。重合は、酸素を除去した0～80の反応容器において、反応途中に温度や攪拌条件等を所望の形で変更しながら行うことができる。重合方式は連続式であってもバッチ式であってもよい。

【0037】

重合は、広範な圧力範囲のうちの任意の圧力で行うことができるが、典型的にはすべてのモノマーが液相に維持され得る圧力下で行う。必要または要望に応じて、典型的には重合反応に対して不活性な気体で反応器を加圧することにより、より高い圧力を利用することもできる。

【0038】

重合中に攪拌を行うことができ、反応は、所望のポリマーを形成するのに十分な期間、通常は約0.01～約48時間、一般的には約0.02～約36時間、典型的には約0.05～約24時間にわたって進行させることができる。

【0039】

Bモノマー単位をポリマー鎖に沿った1つまたは複数の位置に選択的に配置することが望まれる場合は、式(I)で表した1つまたは複数の化合物を、それらが1つまたは複数の所望の位置に組み込まれるように段階化することができる。他の種類のモノマーが本質的に使い切られた(即ち重合された)場合は、重合容器に付加的なモノマーが投入されない限り、式(I)のタイプの化合物を段階的に供給することによってBモノマー単位のブロックが得られ、その結果末端Bブロックが得られる可能性がある。別法として、Bモノマー単位の開始ブロックが形成されるように、存在する式(I)のタイプの化合物のみを用いて重合を開始し、その後、他の種類の単位をランダム形式またはブロック形式で提供するように設計された他の種類のモノマーを添加することもできる。

【0040】

ランダムに分布するものであれブロックとして提供されるものであれ、1つまたは複数のBモノマー単位を含有するポリマーは、Bモノマー単位を含有しない同様のポリマーに比べてコールドフロー性を改善することができた。改善のレベルは存在するBモノマー単位の数に対応する可能性があるが、相関は必ずしも線状ではなく、Bモノマー単位の位置(例えば鎖の端部付近と鎖の中央付近の差)及び近接性(例えばランダムとブロックの差)の影響を受ける。

【0041】

所望の変換度が達成された後は、生成されたポリマーラテックスを安定化させ、未反応のモノマーを除去するために水蒸気蒸留にかけ、無機酸及び化学助剤を使用して凝固させ、洗浄・乾燥させることができる。

【0042】

粒状充填剤との相互作用を高めるために、このような付加的な官能性または他の官能性が所望される場合は、リビングポリマーを適切な停止試薬、カップリング剤及び/または連結剤と反応させることにより更に官能化させることができる。当業者は、この種の重合後官能化によって提供可能な末端官能基の様々な例を熟知している。かかる末端官能基としては、国際公開第09/____号に記載の末端官能基が挙げられる。更なる詳細に関心のある読者は、例えば米国特許第4,015,061号、同第4,616,069号、同第4,935,471号、同第5,153,159号、同第5,149,457号、同第5,196,138号、同第5,329,005号、同第5,496,940号、同第5,502,131号、同第5,567,815号、同第5,610,227号、同第5,663,398号、同第5,786,441号、同第6,812,295号、同第7,153,919号ならびにこれらの特許文献の引用文献及びこれらの特許文献を引用する後の刊行物等を参照されたい。また、米国特許出願公開第2007/0149744号、同第2007/0037956号、同第2007/0078232号、同第2008/0027171号等も参照されたい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

官能化合物とリビングポリマーとの反応は、適温（例えば 0 ～ 7 5 ）では殆どの種類の官能化合物について比較的迅速に行うことができる（数分～数時間）。必ずしもそうする必要はないが、ポリマー及び活性水素含有化合物（アルコールや酸等）を最大約 1 2 0 分間、約 2 5 ～ 約 1 5 0 の温度で攪拌することによりクエンチを行ってもよい。

【 0 0 4 4 】

重合及びあらゆる任意選択的な重合後官能化の間、重合容器内に典型的に存在する嫌気状態は、実質的にすべての R 部分が残存するような状態である。R 部分の全部ではないにせよ大部分が水素原子に変換されるようにすることは、典型的には官能化ポリマーと微粒子充填剤との間の相互作用を高める上で望ましい（当該ポリマーが充填組成物において使用される場合）。官能化反応条件（またはクエンチ及び後述の処理に關与する条件）は R² 基の一部を加水分解するのに十分であるが、H 原子への完全な変換を保証するように設計された別個の加水分解反応を利用してもよい。当業者は潜在的に有用な諸種の加水分解反応を認識していると思われるが、1 つの例示的な選択肢について以下の実施例で説明する。

【 0 0 4 5 】

上述の処理及び／または後述の配合操作中に、B モノマー単位の脱保護によって生成された一部のヒドロキシル基を、例えば化合物中に存在する他の官能基と更に反応させてもよい。

【 0 0 4 6 】

一般に、ラジカル技術に従って作製されるポリマーの数平均分子量（M_n）は、最大約 1, 0 0 0, 0 0 0 ダルトンである。いくつかの実施形態では、M_n を約 2 0 0 0 ダルトン程度に低減することができる。これら及び／または他の実施形態では、有利には、M_n を少なくとも約 1 0, 0 0 0 ダルトンとすることができ、または約 1 0, 0 0 0 ～ 約 5 0 0, 0 0 0 ダルトンもしくは約 2 0, 0 0 0 ～ 約 3 5 0, 0 0 0 ダルトンの範囲とすることができる。多くの場合、M_n は、ポリマー試料が約 2 ～ 約 1 5 0、より一般的には約 2. 5 ～ 約 1 2 5、更に一般的には約 5 ～ 約 1 0 0、最も一般的には約 1 0 ～ 約 7 5 のゴムムーニー粘度（M L₄ / 1 0 0）を示すような値とする。

【 0 0 4 7 】

生成されるポリマーは、トレッドストック化合物に利用してもよく、また、従来利用されている任意のトレッドストックゴムに配合してもよい。従来のトレッドストックゴムには天然ゴム及び／または非官能化合成ゴムが含まれる。天然ゴム及び／または非官能化合成ゴムとしては、例えば本明細書に記載のポリエン誘導モノマー単位（例えばポリ（ブタジエン）、ポリ（イソプレン）、及びブタジエンやイソプレン等を含むコポリマー）、S B R、ブチルゴム、ネオプレン、E P R、E P D M、アクリロニトリル／ブタジエンゴム（N B R）、シリコーンゴム、フルオロエラストマー、エチレン／アクリルゴム、E V A、エピクロルヒドリンゴム、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、水素化ニトリルゴム、テトラフルオロエチレン／プロピレンゴム等を含む単独重合体及び共重合体のうちの一つまたは複数が挙げられる。官能化ポリマーに従来のゴムを混合する場合、その量は全ゴムの約 5 ～ 約 9 9 % とすることができる（従来のゴムが全ゴムの残部を構成する）。最小量は、所望のヒステリシスの低減度に大きく依存する。

【 0 0 4 8 】

非晶質のシリカ（S i O₂）を充填剤として使用してもよい。シリカは、一般に水中での化学反応により生成されることから、湿式シリカ、即ち含水シリカとして分類される。シリカは、この化学反応により超微細球状粒子として沈殿する。これらの一次粒子が強く結合して凝集体（アグリゲート）となり、凝集体がより弱く組み合わさって凝集塊（アグロメレート）を形成する。「高分散性シリカ」は、エラストマーのマトリックス中で脱集塊（de-agglomerate）及び分散するための能力が非常に高いシリカを指す。この能力は切片顕微鏡法により観察可能である。

【 0 0 4 9 】

表面積は、様々なシリカの補強特性に関する信頼性のある基準を与えるものであり、ブルナウアー・エメット・テラー (Brunauer, Emmet and Teller: 「B E T」) 法 (J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p.309以降参照) が表面積を決定する方法として認識されている。シリカの B E T 表面積は、一般に $450 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である。表面の有効範囲としては、約 $32 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、約 $100 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、及び約 $150 \sim 220 \text{ m}^2 / \text{g}$ が挙げられる。

【0050】

シリカ充填剤の pH は、一般に約 5 ～ 約 7、またはそれより僅かに高い値、好ましくは約 5.5 ～ 約 6.8 である。

【0051】

使用可能な市販のシリカとしては、Hi Sil (商標) 215、Hi Sil (商標) 233 及び Hi Sil (商標) 190 (PPG Industries 社 (ペンシルバニア州ピッツバーグ)) が挙げられる。市販されているシリカの他の供給業者としては、Grace Davison 社 (メリーランド州ボルチモア)、Degussa 社 (ニュージャージー州パーシッパニー)、Rhodia Silica Systems 社 (ニュージャージー州クランバリー) 及び J. M. Huber 社 (ニュージャージー州エジソン) が挙げられる。

【0052】

シリカは、約 1 ～ 約 100 phr の量、好ましくは約 5 ～ 約 80 phr の量で 사용할ことができる。有効上限は、この種の充填剤によってもたらされる高い粘度によって制限される。

【0053】

他の有用な充填剤としては、ファーンエスブラック、チャンネルブラック及びランブラック (ただしこれらに限定されない) を含めたすべての形態のカーボンブラックが挙げられる。より詳細には、カーボンブラックの例として、超耐摩耗性ファーンエスブラック、高耐摩耗性ファーンエスブラック、高速押出性ファーンエスブラック、微粒子ファーンエスブラック、準超耐摩耗性ファーンエスブラック、半補強性ファーンエスブラック、中級作業性チャンネルブラック、ハード作業性チャンネルブラック、導電性チャンネルブラック、及びアセチレンブラックが挙げられ、これらの 2 種以上の混合物も使用可能である。カーボンブラックは、少なくとも $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に少なくとも約 $35 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積 (E M S A) を有するものが好ましく、該表面積の値は、ASTM D 1765 で C T A B 法を使用して決定される。カーボンブラックは造粒された形態であっても造粒されていない凝集塊であってもよいが、混合器によっては造粒されていないカーボンブラックを使用することが好ましいこともある。

【0054】

カーボンブラックの量は、最大約 50 phr とすることができるが、約 5 ～ 約 40 phr が一般的である。カーボンブラックをシリカと共に使用する場合は、シリカの量を約 1 phr 程度に低減することができる。シリカの量を少なくするほど、使用する加工助剤の量を低減することができ、場合によっては付加的に使用するシランの量も低減することができる。

【0055】

エラストマー混合物は、典型的にはある体積分率まで充填される。この体積分率は、添加される充填剤の全体積をエラストマーストックの全体積で割った値であり、約 25% である。したがって、補強性充填剤、即ち、シリカ及びカーボンブラックの一般的な量 (総量) は、約 30 ～ 100 phr である。

【0056】

補強性充填剤としてシリカを使用する場合は、1 つまたは複数のエラストマー中での良好な混合及び該エラストマーとの良好な相互作用を実現させるために、シラン等のカップリング剤を添加することが通例である。一般に、添加されるシランの量は、エラストマー化合物中に存在するシリカ充填剤の重量に対して約 4 ～ 20 重量% である。

【0057】

カップリング剤は、一般式 A-T-G で表すことができる。式中、A はシリカ充填剤の表面上にある基（例えば表面シラノール基）と物理的に且つ／または化学的に結合可能な官能基であり、T は連結炭化水素基であり、G は（例えば硫黄含有結合により）エラストマーと結合可能な官能基である。かかるカップリング剤としては、オルガノシラン、特に上述の G 官能基及び A 官能基を有する多硫化アルコキシシラン（例えば、米国特許第 3, 873, 489 号、同第 3, 978, 103 号、同第 3, 997, 581 号、同第 4, 002, 594 号、同第 5, 580, 919 号、同第 5, 583, 245 号、同第 5, 663, 396 号、同第 5, 684, 171 号、同第 5, 684, 172 号、同第 5, 696, 197 号等参照）またはポリオルガノシロキサンが挙げられる。カップリング剤の一例は、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィドである。

10

【0058】

加工助剤の添加を利用して、使用するシランの量を低減することができる。加工助剤として使用する糖類の脂肪酸エステルの説明については、例えば米国特許第 6, 525, 118 号を参照されたい。加工助剤として有用な追加の充填剤としては、クレー（含水ケイ酸アルミニウム）、タルク（含水ケイ酸マグネシウム）、マイカ等の無機充填剤、及び尿素や硫酸ナトリウム等の非無機充填剤が挙げられる（ただしこれらに限定されない）。好ましいマイカは主にアルミナ、シリカ及び炭酸カリウムを含むが、他の変形例も有用である。この追加充填剤は、最大約 40 phr、典型的には最大約 20 phr の量で利用することができる。

【0059】

20

他の従来のゴム添加剤を加えてもよい。これらのゴム添加剤としては、例えばプロセス油、可塑剤、酸化防止剤やオゾン劣化防止剤のような劣化防止剤、硬化剤等が挙げられる。

【0060】

すべての成分の混合は、例えばバンバリーミキサーやブラベンダーミキサー等の標準的な機器を使用して行うことができる。典型的には、混合は 2 段階以上で行う。第 1 段階（マスターバッチと称されることが多い）では、混合を典型的には約 120 ～ 約 130 の温度で開始し、その後いわゆる落下温度、典型的には約 165 に達するまで温度を上昇させる。

【0061】

30

組成物がシリカを含む場合は、一種または複数種のシラン成分を別々に添加するために別々のリミル（re-mill）段階が利用されることが多い。この段階は、マスターバッチ段階で採用したのと同程度の温度で行われるが、多くの場合、それよりもやや低い温度、即ち約 90 から落下温度である約 150 の範囲で行われる。

【0062】

補強されたゴム化合物は、従来、約 0.2 ～ 約 5 phr の一種または複数の既知の加硫剤、例えば硫黄または過酸化物を基礎とした硬化系を用いて硬化される。適当な加硫剤の一般的な開示として、関心のある読者は、例えば Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3d ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, pp. 365-468 等に概要が記載されているのでそちらを参照されたい。加硫剤や促進剤等は最終混合段階で添加される。加硫の早期開始を回避するために、この混合工程は、多くの場合より低い温度、例えば約 60 ～ 約 65 を開始温度とし、その後約 105 ～ 約 110 を超えない温度で行われる。

40

【0063】

上述のすべての特許文献の関連する教示内容は、参照により本願明細書に援用するものとする。

フロントページの続き

(72)発明者 ツェンチュアン チン

アメリカ合衆国 オハイオ州 44321 コプリー シリングス ウェイ 5126

(72)発明者 シャオ - ドン パン

アメリカ合衆国 オハイオ州 44309 アクロン アpartment 207 マラード ポイント ドライブ 260

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開昭63-117007(JP,A)

特開平03-200811(JP,A)

特開平04-248819(JP,A)

特開平07-070241(JP,A)

特開2006-225476(JP,A)

特開2009-258598(JP,A)

特開2011-063714(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 246/00

C08F 236/00 - 236/22

C08F 2/00 - 2/60

C08F 251/00 - 289/00

C08F 291/00 - 297/08