

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4996800号
(P4996800)

(45) 発行日 平成24年8月8日 (2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月18日 (2012.5.18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 23/26 (2006.01)

C O 8 L 23/26

C O 8 G 81/02 (2006.01)

C O 8 G 81/02

C O 8 J 3/20 (2006.01)

C O 8 J 3/20 C E R Z

C O 8 J 5/00 (2006.01)

C O 8 J 5/00

C O 8 L 9/00 (2006.01)

C O 8 L 9/00

請求項の数 1 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-514029 (P2001-514029)
 (86) (22) 出願日 平成12年7月27日 (2000.7.27)
 (65) 公表番号 特表2003-506510 (P2003-506510A)
 (43) 公表日 平成15年2月18日 (2003.2.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2000/000866
 (87) 国際公開番号 W02001/009225
 (87) 国際公開日 平成13年2月8日 (2001.2.8)
 審査請求日 平成19年7月25日 (2007.7.25)
 (31) 優先権主張番号 2,279,085
 (32) 優先日 平成11年7月29日 (1999.7.29)
 (33) 優先権主張国 カナダ (CA)

(73) 特許権者 504351677
 ランクセス・インコーポレイテッド
 Lanxess Inc.
 カナダ、エヌ7ティ・7エム2、オンタリオ、サーニア、バイダル・ストリート・サウス1265番
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体臭素化ブチルゴムを、ブタジエンを含む共役ジオレフィンモノマーからなり、ポリマー鎖が C-S-(S)_n-C 結合（式中、n は 1～7 の整数である。）により架橋された固体ポリマーと混合することを含み、混合を 50 を超える温度で行う、臭素化ブチルゴムとブタジエンを含む共役ジオレフィンモノマーからなるポリマーとのグラフトコポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、臭素化ブチルゴムへ共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーをグラフトさせる方法、および加硫により向上した物性を示すゴム組成物中におけるこれらグラフトコポリマーの使用に関する。該グラフトコポリマーは、特にタイヤトレッド組成物において使用するために好適であるが、これに限定されない。

【0002】

(背景技術)

自動車用安全装置および低燃費に対する要求が増大するにつれ、タイヤトレッド用ゴムコンパウンドに対する仕様は、より要求のきびしいものとなっている。タイヤトレッドは、十分に丈夫で十分に耐摩耗性であり、湿潤および乾燥表面の両方に対して高度な牽引力を有し、低い転がり抵抗および熱蓄積を提供し、幅広い温度範囲でそれらのゴム特性を維持

するように求められる。しかしながらいくつかのこれらの要求は、本質的に他の要求と両立しない。

【0003】

ブチルゴムのタイヤトレッド配合物への添加は、タイヤトレッドの湿潤スキッド抵抗を改良するが、同時にタイヤトレッドの耐摩耗性を減少させる。それゆえ、タイヤトレッド配合物中に使用する際、向上した湿潤スキッド抵抗を維持し、さらに他の物性との望ましいバランスを維持しながら向上した耐摩耗性があるような方法でブチルゴムを変性できるとすれば望ましい。

【0004】

ブチルゴムは非常に低度の不飽和を有するので、それらは高不飽和ゴム（例えばポリブタジエンまたはスチレン-ブタジエンコポリマー）と良好な混和性を有さない。その結果としていくつかの異なるグラフト手順が、さらなる不飽和物を導入し得ることにより開発されている。

【0005】

米国特許第5,264,494号は、ハロゲン化ブチルゴムと共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーとのグラフトコポリマーの製造方法の1つを開示する。この方法は、不活性溶媒中の塩素化ブチルゴムまたは臭素化ブチルゴムの溶液、および共役ジオレフィンモノマーをベースとするリビングアルカリ金属末端ポリマーの溶液を使用することを含む。この方法は費用がかかり、不都合である。なぜならリビングポリマーが極度に水分および不純物に対し敏感であり、それによりリビングポリマー、それを含有する反応混合物およびハロゲン化ブチルゴムを、水分および不純物から保護する極端な予防措置をとらなければならないからである。これゆえ不活性有機溶媒は無水分でなければならない、反応を不活性雰囲気（例えば窒素）下で行わなければならない。さらに、グラフトすべきポリマーを不純物で汚染しないように確保することは数回の洗浄工程を含む場合があり、溶媒をこれらの洗浄工程から、および反応後の生成物から除去しなければならない。環境的理由のために、可能な限り多量の有機溶媒の使用を回避することが望ましい。

【0006】

米国特許第5,342,896号も、ハロブチルゴムとジエンモノマーをベースとするポリマーとから構成されるグラフトコポリマーの製造に関する。この方法は、ハロブチルゴムと反応させるリチウム末端ジエンキャップ化ビニル芳香族ポリマーを使用する。リチウム末端ジエンキャップ化ビニル芳香族ポリマーを、少量のジエンモノマーをリビングリチウム末端ポリスチレン溶液に添加することにより製造し得る。この反応を、不活性溶媒（例えばシクロヘキサン）中不活性雰囲気下で行う。ここでもリビングポリマーの水分過敏性および不純物過敏性の故に、水分および不純物に対する予防措置をとらなければならない、また有機溶媒を使用する。

【0007】

（発明の開示）

（発明が解決しようとする技術的課題）

本発明は、臭素化ブチルゴムと共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーとのグラフトコポリマーの製造方法を提供し、該方法はリビングポリマーの使用を含まず、それゆえ、その使用に伴う不都合を回避する。該方法はグラフトコポリマーの形成において有機溶媒の使用も回避する。

【0008】

（その解決方法）

本発明は、固体臭素化ブチルゴムを、ブタジエンを含む共役ジオレフィンモノマーからなり、ポリマー鎖が $C-S-(S)_n-C$ 結合（式中、 n は1～7の整数である。）により架橋された固体ポリマーと混合することを含み、混合を50 を超える温度で行う、臭素化ブチルゴムとブタジエンを含む共役ジオレフィンモノマーからなるポリマーとのグラフトコポリマーの製造方法を提供する。

【0009】

(発明を実施するための最良の形態)

2つのポリマー、臭素化ゴムおよびジエンベースポリマーを相互に良好な分散を確保するような方法で混合し、2つのポリマーの反応基間の反応を確保することが必要である。必要な分散を確保する条件は、密閉式ミキサー、例えばバンバリーミキサー、およびハーケ (Haake) およびブラベンダー小型密閉式ミキサー内で生じる。二本ロールミルミキサーも1つのポリマーをもう1つと良好に分散させる。押出機は良好な混合を提供し、より短い反応時間を可能にする。混合を2つまたはそれ以上の段階で行うことができ、混合を異なる装置内、例えば1つの段階を密閉式ミキサー内で、1つの段階を押出機内で行うことができる。

【 0 0 1 0 】

10

混合ポリマーの温度は重要であり、50 を超える温度、好ましくは60 を超える温度であるべきであり、十分な程度でグラフト反応が起こるように確保する。この場合高温では、架橋形成、ゲル化誘発または連鎖切断によりポリマーの重大な劣化が生ずる場合があり、混合はこの劣化を引き起こさない温度で行うべきである。この理由のために、温度は通常180 を超えるべきではない。60 ~ 160 の範囲の温度が好ましく、80 ~ 140 の範囲の温度が特に好ましい。劣化は、高温を長期間維持する場合により悪化する。より低温であるほど、より長期間ポリマーを混合し得る。

【 0 0 1 1 】

ミルローラーを使用してポリマーを混合し、グラフトを形成させる際、ミルローラーの温度を設定して、混合を開始することができる。混合が進行するにつれ、ポリマー混合物の温度を測定する。これはミルローラーの温度とかなり異なる場合がある。混合が進行している時の温度を参照する場合、それは参照しているポリマー混合物の温度である。

20

【 0 0 1 2 】

混合を行う時間は、幅広い範囲で変化し得る。混合のために必要な時間は混合の程度により変化する。混合を押出機内で行う場合、混合はミキサー内で行う場合よりも効率的であり、それゆえより少ない時間で良い。時間は、1分程度、または2時間またはそれ以上であり得る。しばしば時間は1 ~ 20分の間である。

【 0 0 1 3 】

グラフトが生じた事を簡単な試験により明らかにすることができる。臭素化ブチルゴムと共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーとをヘキサンに溶解させ、ヘキサン100 g中ゴム5 gまたはポリマー5 gの溶液を形成する。臭素化ブチルゴムと共役ジオレフィンポリマーとの未グラフト化混合物がヘキサンに溶解し、室温で放置されている場合、臭素化ブチルゴムは溶液中に残るが共役ジオレフィンポリマーは沈殿するので、2 ~ 3時間以内に二相分離が起こる。対照的に臭素化ブチルゴムおよび共役ジオレフィンポリマーを50 を超える温度で混合してグラフトさせ、混合生成物をヘキサンに溶解させた場合、数日にわたりほとんどまたは全く沈殿は起こらず、これは大部分または全ての臭素化ブチルゴムおよび共役ジエンポリマーがグラフトしたことを示す。グラフトが起こったことの別のしるしは、グラフト化コポリマーのガラス転移点 T_g が、未グラフト化プロモブチルゴムの T_g および共役ジオレフィンをベースとするポリマーの T_g と比べて、シフトすることである。

30

40

【 0 0 1 4 】

ポリマー混合物を50 を越える温度で混合してグラフトさせる前に、50 未満の温度で予備混合工程を行うことができる。

【 0 0 1 5 】

本発明において使用するために好適な臭素化ブチルゴムは、ブチルゴムを臭素化することにより得られ、それはイソブチレンと、通常C4 ~ C6共役ジオレフィンであるコモノマー、好ましくはイソプレンとのコポリマーである。しかしながら共役ジオレフィン以外のコモノマーを使用することができ、アルキル置換ビニル芳香族コモノマー、例えばC₁ ~ C₄アルキル置換スチレンが挙げられる。市販されている1つの例は、コモノマーがp-メチルスチレンである臭素化イソブチレンメチルスチレンコポリマー (BIMS) である。

50

【 0 0 1 6 】

臭素化ブチルゴムは、典型的にポリマーの炭化水素含有量を基準に 1 ~ 3 質量 % の範囲のイソプレンおよび 9 7 ~ 9 9 質量 % の範囲のイソブチレン、およびプロモブチルポリマーを基準に 1 ~ 4 質量 % の範囲の臭素を含有する。典型的なプロモブチルポリマーは分子量範囲 (DIN 53 523 によるムーニー粘度 (ML 1+8、 1 2 5)) として表す。) 2 8 ~ 5 5 を有する。

【 0 0 1 7 】

本発明の方法において臭素化ブチルゴムは、ポリマーの炭化水素含有量を基準に好ましくは 1 ~ 2 質量 % の範囲のイソプレンおよび 9 8 ~ 9 9 質量 % の範囲のイソブチレン、および臭素化ブチルポリマーを基準に 0 . 5 ~ 2 . 5 質量 % の範囲、好ましくは 0 . 7 5 ~ 2 . 3 質量 % の範囲の臭素を含有する。

10

【 0 0 1 8 】

安定剤を臭素化ブチルゴムに添加し得る。好適な安定剤は、ステアリン酸カルシウムおよびエポキシ化大豆油を含み、好ましくは臭素化ブチルゴム 1 0 0 質量部あたり 0 . 5 ~ 5 質量部の範囲の量で使用する。

【 0 0 1 9 】

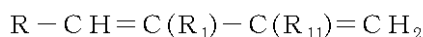
潜在的に、炭素-炭素二重結合を有するあらゆるポリマーは、例えば S_2C_{12} との反応により硫化して、次いで臭素化ブチルゴムとグラフトすることができ、共役ジオレフィンのポリマーおよびコポリマーが挙げられる。そのような共役ジオレフィンポリマーおよびコポリマーを、多くの異なる触媒系を用いて製造し得る。アニオン系、遷移金属をベースとする系、ランタニド金属 (例えばネオジウム) をベースとする系、およびフリーラジカル系が挙げられる。

20

【 0 0 2 0 】

共役ジオレフィンは、一般に

【 化 1 】



[式中、R は水素原子または 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_1 および R_{11} は同じまたは異なることができ、水素原子および 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選ばれる。]

30

の構造式を有する。好適な共役ジオレフィンのいくつかの代表的な非限定例は、1,3-ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、4-ブチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、2,3-ジブチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエンなどを含む。4 ~ 8 個の炭素原子を有する共役ジオレフィンモノマーが好ましく、1,3-ブタジエンおよびイソプレンが特に好ましい。

【 0 0 2 1 】

共役ジエンモノマーをベースとするポリマーは、ホモポリマー、または 2 種若しくはそれ以上の共役ジエンモノマーのコポリマー、またはビニル芳香族モノマーとのコポリマーであり得る。

40

【 0 0 2 2 】

任意に使用することができるビニル芳香族モノマーは、使用する共役ジオレフィンモノマーと共重合性であるように選択する。一般に、オルガノアルカリ金属開始剤を使用して重合することが知られているあらゆるビニル芳香族モノマーを使用し得る。そのようなビニル芳香族モノマーは、通常 8 ~ 2 0 個の炭素原子、好ましくは 8 ~ 1 4 個の炭素原子を有する。共重合することができるビニル芳香族モノマーのいくつかの例は、スチレン、 α -メチルスチレン、種々のアルキルスチレン、p-メトキシスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-ビニルトルエンなどを含む。スチレンが 1,3-ブタジエンのみとの共重合のために、または 1,3-ブタジエンおよびイソプレン両方とのターポリマー

50

化のために好ましい。

【 0 0 2 3 】

共役ジオレフィンモノマーをベースとする、臭素化ブチルゴムヘグラフトするために好ましいポリマーは、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンのランダムおよびブロックゴム状コポリマーおよびスチレン-イソプレン-ブタジエンゴムおよびこれらの混合物からなる群から、好ましくはブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンランダムコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から、より好ましくはブタジエンゴムから選ばれる。

【 0 0 2 4 】

使用する共役ジオレフィンモノマーとビニル芳香族モノマーとの相対量は幅広い範囲で変化し得る。しかしながらゴム状コポリマーを製造するために、一般に少なくとも 50 mol % の共役ジオレフィンモノマーが必要である。従って共役ジオレフィンモノマー対ビニル芳香族モノマーのモル比は、50 : 50 ~ 99 : 1 の範囲である。より典型的には共役ジオレフィンモノマー対ビニル芳香族モノマーのモル比は、65 : 35 ~ 95 : 5 の範囲である。

【 0 0 2 5 】

ポリマー鎖の共役ジオレフィン部分中におけるビニル含有量は、微細構造制御剤、例えばエーテルまたは第3級アミンを使用することにより制御し得る。微細構造制御剤として使用し得るエーテルの代表的な非限定例は、ジオキサン、テトラヒドロフランおよびその誘導体、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルおよびその誘導体などを含む。第3級アミンの代表的な非限定例は、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンなどを含む。微細構造制御剤の量は、所望の共役ジオレフィン含有ポリマーまたは共役ジオレフィン-ビニル置換芳香族モノマーコポリマーの微細構造に応じて変化し、それはオルガノ金属触媒 1 mol につき 0.05 ~ 2,000 mol、好ましくは 0.2 ~ 1,000 mol の範囲である。

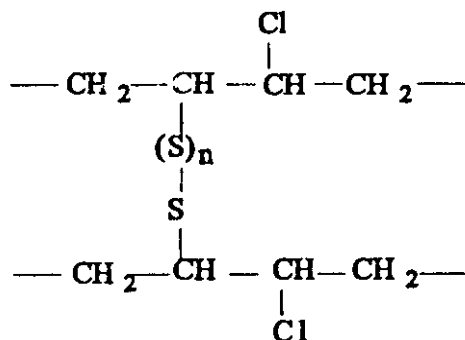
【 0 0 2 6 】

重合プロセスは、- 80 ~ 150 の範囲内のあらゆる温度で行うことができるが、好ましくは重合プロセスを - 20 ~ 80 の範囲の温度で行う。

【 0 0 2 7 】

共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーは、C-S-(S)_n-C 結合（式中、n は 1 ~ 7 の整数である。）を有し、自由原子価結合は数種の原子（炭素、水素または窒素を含む。）のいずれかにより化合され得る。これらの結合を、例えば共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーと硫化剤（例えば二臭化硫黄または好ましくは二塩化硫黄 S₂Cl₂）とを反応させることにより導入でき、ポリマー鎖間に C-S-(S)_n-C 結合を形成させる。ジオレフィンがブタジエンであり、硫化剤が二塩化硫黄である場合、鎖を結合する構造は次のようなものであると考えられる：

【化 2】



【 0 0 2 8 】

硫化剤が二塩化硫黄または二臭化硫黄である場合、n は通常 1 の値をとる。他の硫化剤、例えば硫黄 S₈ は、7 までのより高い値の n を生じさせる。例えば、Organic Sulphur Com

10

20

30

40

50

pounds, M. Kharasch 編, Pergamon Press, 第210および211頁参照(参照して本明細書中に組込む)。

【0029】

共役ジエンをベースとするポリマーは、ポリマー質量を基準に一般に0.001~5質量%、好ましくは0.01~1質量%の硫黄を含有する。

【0030】

硫化剤、好ましくは二塩化硫黄をポリマー形成重合反応の最終段階で添加することにより、または重合反応完了後にポリマーを二塩化硫黄と反応させることにより、硫化剤をポリマーと反応させることができる。2種類の硫黄含有ポリブタジエンが、Bayer から商標 BUNA CB24 および BUNA CB25 の下で市販されている。

10

【0031】

臭素化ブチルゴム対共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーの質量比は幅広い範囲で変化することができ、好適には90:10~10:90、好ましくは70:30~30:70の範囲である。多くの目的のために、50:50の比が好適である。

【0032】

反応完了時に、適当な酸化防止剤をグラフトコポリマーに添加し得る。適当な酸化防止剤は立体障害フェノールを含み、これを好ましくはグラフトコポリマー100質量部につき0.005~2質量部の範囲の量で使用する。

【0033】

グラフトポリマー自身、該グラフトポリマーを含有するゴム組成物、該グラフトポリマーを含有する加硫ゴム組成物、および該グラフトポリマー含有ゴム組成物から製造したゴム製品は、本発明のさらなる目的である。

20

【0034】

開示したグラフトポリマーを、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンのランダムおよびブロックコポリマー、スチレン-イソプレン-ブタジエンのランダムおよびブロックコポリマー、およびスチレン-イソプレン-ブタジエンゴムからなる群から選ばれるゴム状ポリマー少なくとも1種、並びにカーボンブラックおよび加硫剤と配合することができる。グラフトコポリマーおよびゴム状ポリマーの総量100質量部に対し、好ましくは10~90質量部の範囲のグラフトコポリマーを90~10質量部の範囲のゴム状ポリマー少なくとも1種と配合する。より好ましくは10~50質量部の範囲のグラフトコポリマーを、90~50質量部のゴム状ポリマーと配合する。

30

【0035】

ゴム組成物は、前記グラフトコポリマーと混和性で同時加硫性である天然ゴムおよび/または共役ジオレフィンモノマーベース合成ゴム状ポリマーをさらに含む。好ましくはポリマー総量100質量部に対し、10~90質量部の範囲のブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンのランダムおよびブロックゴム状コポリマー、イソプレンゴムおよび天然ゴムからなる群から選ばれるゴム状ポリマーすくなくとも1種を、90~10質量部の範囲のグラフトコポリマーと混合する。より好ましくは50~90部の範囲のゴム状ポリマーを、50~10部の範囲のグラフトコポリマーと混合する。

40

【0036】

加硫ゴムを強化するためにカーボンブラックを使用することは、該技術分野で周知であり、それにより最終加硫ゴムの向上した強度特性が生ずる。本発明を実施するために好適なカーボンブラックは、周知のファーネスブラックおよびガスブラック、好ましくはファーネスブラックを含み、これをゴム100質量部につき30~150質量部の範囲の量で使用する。他の好適なフィラーは、シリカ、クレーおよびシリカとカーボンブラックとの混合物を含む。

【0037】

本発明において使用するために好適な硬化系は、特に限定されない。典型的な硬化系は、(i)金属酸化物、(ii)任意に硫黄単体、および(iii)少なくとも1種の硫黄ベース促進剤を含む。硬化成分として金属酸化物を使用することは、該技術分野において周知であ

50

る。好適な金属酸化物は酸化亜鉛であり、これを1～10質量部、好ましくは2～5質量部の範囲の量で使用し得る。該硬化系の成分(ii)を構成する硫黄単体(存在する場合)を、0.2～2質量部の範囲の量で使用し得る。好適な硫黄系促進剤(該硬化系の成分(iii))を0.5～3質量部の範囲の量で使うことができ、これはチウラムスルフィド、例えばテトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、チオカーバメート、例えばジメチルジチオカルバミン酸亜鉛(ZDC)、およびスルフェンアミド、例えばN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドを含む。好ましくは硫黄ベース促進剤は、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドである。

【0038】

安定剤、酸化防止剤、炭化水素エキстенダー油および粘着付与剤も、配合技術において周知なように、添加し得る。

【0039】

本発明のグラフトコポリマーを、さらなる天然ゴムまたは合成ゴム状ポリマーと一緒に含有する組成物を、ゴム状ポリマーを混合するために周知な方法により製造することができ、この方法はゴム用ミル上またはバンブリーまたはブラベンダーの種類の密閉式ミキサー内で混合することを含む。一般に配合手順を二段階で行うことが好ましい。第1段階でポリマーを通例の配合成分と混合し得る。該配合成分はカーボンブラック、炭化水素エキстенダー油、粘着付与剤、安定剤、加工助剤および酸化防止剤を含む。配合手順の第2段階で硬化活性剤を、好ましくは、通常60を超えない温度で操作されるゴム用ミル上または密閉式ミキサー内の上記コンパウンドに添加する。コンパウンドを、通例の方法で150～200の範囲の温度で5～60分の範囲の時間加熱することにより硬化させて、弾性加硫ゴムを形成する。

【0040】

加硫後、上記ゴム組成物は向上した物性バランスを示す。物性は、硬度および伸び、および100%モジュラス、300%モジュラスおよび破断時引張強度を含む強度特性を意味する。

【0041】

(産業上の利用の可能性)

上記のように、グラフトポリマー自身または該グラフトポリマーを含有する組成物または該グラフトポリマーを含有する加硫組成物は、タイヤトレッド用組成物に使用するために特に好適である。しかしながらそれらは、あらゆる種類の製品、特にコンベヤーベルトのようなベルト、およびロールを製造するためにも有用である。それらは良好な制動性を示し、それゆえ振動絶縁装置、マウントおよびブッシュにおいても有用である。

【0042】

本発明およびその好ましい実施態様は以下のとおりである。

<1> 固体臭素化ブチルゴムを、共役ジオレフィンモノマーをベースとし、C-S-(S)_n-C結合(式中、nは1～7の整数である。)も含む固体ポリマーと混合することを含み、混合を50を超える温度でグラフトさせるために十分な時間行う、臭素化ブチルゴムと共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーとのグラフトコポリマーの製造方法。

<2> 混合を、60～180の範囲の温度で行う上記<1>に記載の方法。

<3> 共役ジオレフィンモノマーベースとするポリマーが、ポリブタジエンである上記<1>または<2>に記載の方法。

<4> 共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーが、スチレン-ブタジエンコポリマーである上記<1>～<3>のいずれかに記載の方法。

<5> 90～10質量部の範囲の臭素化ブチルゴムを、10～90質量部の範囲の共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーと混合する上記<1>～<4>のいずれかに記載の方法。

<6> 70～30質量部の範囲の臭素化ブチルゴムを、30～70質量部の範囲の共役ジオレフィンモノマーをベースとするポリマーと混合する上記<1>～<5>のい

10

20

30

40

50

れかに記載の方法。

< 7 > 混合を、密閉式ミキサー内で行う上記 < 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の方法。

< 8 > 混合を、押出機内で行う上記 < 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の方法。

< 9 > 混合の一部を密閉式ミキサー内で行い、一部を押出機内で行う上記 < 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の方法。

< 10 > 得られたグラフトコポリマーと、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンのランダムおよびブロックコポリマー、およびスチレン-イソプレン-ブタジエンゴムからなる群から選ばれるゴム状ポリマー、並びにカーボンブラックおよび加硫剤とを混合し、硬化させてタイヤトレッド組成物を形成するさらなる工程を含む上記 < 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の方法。

10

< 11 > 上記 < 1 > ~ < 10 > のいずれかに記載の方法により得ることができるグラフトポリマー。

< 12 > 上記 < 11 > に記載のグラフトポリマーおよび任意に 1 種またはそれ以上の加硫剤を含有するゴム組成物。

< 13 > 上記 < 11 > に記載のグラフトポリマーおよび任意に 1 種またはそれ以上の加硫剤を含有するタイヤトレッド組成物。

< 14 > 上記 < 11 > に記載のグラフトポリマーを含有する加硫ゴム組成物。

< 15 > 上記 < 12 > または < 14 > に記載のゴム組成物を含有するゴム組成物から形成されたゴム製品。

20

< 16 > 上記 < 12 > または < 14 > に記載のゴム組成物を含有するゴム組成物から形成されたベルトまたはロール。

< 17 > 上記 < 12 > または < 14 > に記載のゴム組成物を含有するゴム組成物から形成された制動装置。

(実施例)

以下の実施例は本発明を説明するが、その範囲に限定する意図は無い。全ての部数は、他に示されない限り、質量による。添付図面は、本発明のグラフト物の特性を示すグラフである。

【0043】

実施例において、以下に記載するポリマーを使用する：

30

Polysar BB2040(登録商標)。Bayer から入手できる臭素化ブチルゴム。これはムーニー粘度(RPML 1+8、125) 39 ± 4 、臭素含有量 2.0 ± 0.3 質量%および近似分子量 500,000 g/mol を有する。

BUNA(登録商標) CB24 および BUNA(登録商標) CB25。ランタニド(ネオジム)を触媒として使用して製造したポリブタジエン。シス1,4微細構造は 96%である。両方のムーニー粘度(RPML 1+4、100)は38~48である。

Polysar PB301(登録商標)。ブチルゴム。これはムーニー粘度(RPML 1+8、125) 51 ± 5 およびイソプレン含有量 1.75 ± 0.2 mol% を有する。および

Polysar CB1240(登録商標)。塩素化ブチルゴム。これはムーニー粘度(RPML 1+8、125) 38 ± 4 および塩素含有量 1.25 ± 0.1 質量% を有する。

40

これらのポリマーはすべて、Bayer, Inc., サーニア, オンタリオ, カナダから市販されている。

【0044】

実施例 1

C-S-S-C結合を有するポリブタジエン(BayerからのBUNA CB24)と臭素化ブチルゴム(BayerからのPolysar BB2040)とのブレンドを、冷却ミルで50で混合した。BUNA CB24と塩素化ブチルゴム(BayerからのPolysar CB1240)とのブレンドおよびBUNA CB24と未ハロゲン化ブチルゴム(BayerからのPolysar PB301)とのブレンドも同様な方法で混合した。

【0045】

50

ブレンド試料から、ヘキサン中 5 % のブレンド溶液を調製した。これらの溶液を室温で放置した。2 時間後ポリブタジエンの沈殿による二相分離が生じた。

他のブレンド試料を、75 ml 容量ヘッドを備えた小型密閉式ミキサー（ハーケ）内で 25 分まで混合および加熱した。出発温度は 130 °C であり、速度は 60 rpm であった。ゴム温度は反応中に 145 °C に上昇した。

【0046】

BUNA CB24 と Polysar BB2040 とのブレンドを、ハーケミキサー内で 5 ~ 15 分混合した後ヘキサンに溶解させた。数日にわたって溶液中におけるはっきりした分離は起こらず、ポリブタジエンと臭素化ゴムとの間の実質的なグラフトが示された。対照的に、BUNA CB24 と Polysar CB1240 とのブレンドのヘキサン溶液、および BUNA CB24 と Polysar PB301 とのブレンドのヘキサン溶液は分離し、ハーケミキサー内での混合では、ポリブタジエンと臭素化ブチルゴムまたは未ハロゲン化ブチルゴムとの間のグラフトが生じなかったことが示された。

10

【0047】

実施例 2

ポリブタジエン（BUNA CB24 または BUNA CB25、以下の表 1 参照）と臭素化ブチルゴム（Polysar BB2040）とのブレンドを、30 : 70、50 : 50 および 70 : 30 の割合で調製した。各ブレンドをモデル B のバンバリーミキサー内で混合させた。出発温度は 35 °C であった。ブレンドを以下の表 1 に示す時間で混合した。この時間中にゴム温度は 140 ~ 150 °C に上昇した。バンバリーミキサーから取出した時のグラフト化コポリマーの温度を表 1 に示す。

20

【0048】

ヘキサン中 5 % のポリマー溶液は室温で 24 時間以上放置した際にはっきりした分離を示さず、これはグラフトが起こったことを示す。次いでグラフト化ポリマーを硬化または加硫で通常使用されるオイルおよび成分と、次のように混合した：

グラフト化ポリマー : 100

Sundex 790（加工オイル） : 10

ステアリン酸 : 1.5

酸化亜鉛 : 3

硫黄 : 1.4

CBS : 0.8

30

（CBS = N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド）。

【0049】

次いでこれらの試料を、可動ダイ硬化レオメーター（MDR）内 170 °C で硬化させた。170 °C での最適な硬化時間（ $t_{90} + 5$ 分と定義）を決定した。次いでさらなる試料を 170 °C で $t_{90} + 5$ 分硬化させ、応力/歪特性を測定した。BUNA CB24 または BUNA CB25 と Polysar BB2040 との未グラフト化ブレンドも同じ成分と混合し、同じ方法で硬化させ、それらの応力/歪特性を測定して、対照とした。結果を表 1 に示し、グラフ的に図 1 に示す。グラフト化コポリマーを含有する全ての組成物が、ポリマーの未グラフト化ブレンドを含有する組成物よりも優れた引張強度を示すことが明らかである。

40

【0050】

表 1：

列 A は、BUNA CB25 と Polysar BB2040 とを当量でブレンドし、16 分間混合してグラフトさせた際に得られた結果を示す。BUNA CB25 と Polysar BB2040 との未グラフト化ブレンドに対する結果も示す。グラフトコポリマーを用いて得られた値、未グラフト化ブレンドを用いて得られた値（分割した値）、および割合（%）として表した値も示す。

【0051】

列 B は、BUNA CB24 と Polysar BB2040 とを当量でブレンドし、16 分間混合してグラフトさせた際に得られた結果を示す。

列 C は、BUNA CB25 と Polysar BB2040 とを当量でブレンドし、7 分間混合してグラフト

50

させた際に得られた結果を示す。

【 0 0 5 2 】

列 D は、 7 0 部の BUNA CB25 と 3 0 部の Polysar BB2040 とをブレンドし、 1 6 分間混合してグラフトさせた際に得られた結果を示す。BUNA CB25 と Polysar BB2040 との未グラフト化 7 0 / 3 0 ブレンドに対する結果も示す。および

列 E は、 3 0 部の BUNA CB25 と 7 0 部の Polysar BB2040 とをブレンドし、 1 7 分間混合してグラフトさせた際に得られた結果を示す。BUNA CB25 と Polysar BB2040 との未グラフト化 3 0 / 7 0 ブレンドに対する結果も示す。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

10

表 1

	列 A		列 B	列 C
グラフト時間 (分)	0	16	16	7
	(ブレンド)			
取出し温度 (°C)		147	147	147
BUNA CB24	—	—	50	—
BUNA CB25	50	50	—	50
Polysar BB2040	50	50	50	50
SUNDEX 790	10	10	10	10
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	3	3	3	3
S	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	0.8	0.8	0.8	0.8

20

30

【 0 0 5 4 】

【表 2】

表 1 の続き

	列 A			列 B		列 C	
歪応力強度 (170℃での $t'_{90}+5$ RT でのダイ C テンペル)	(G/B)%*			(G/B)%*		(G/B)%*	
ショア-A2 硬度 Inst.(pts)	31	34	110	32	103	31	100
極限引張強度 (MPa)	1.22	2.17	178	1.72	148	1.93	158
極限伸び (%)	335	330	99	280	84	365	109
25% 応力 (MPa)	0.31	0.32	103	0.35	113	0.32	103
50% 応力 (MPa)	0.47	0.51	109	0.52	111	0.51	109
100% 応力 (MPa)	0.65	0.8	123	0.77	118	0.72	111
200% 応力 (MPa)	0.91	1.38	152	1.18	130	1.09	120
300% 応力 (MPa)	1.27	1.8	142			1.51	119
MDR 硬化特性 (1.7 Hz、3° arc、 170℃で 30 分)							
MH (dN.m)	29.48	28.11	95	28.05	95	29.1	99
ML (dN.m)	4.89	4.09	84	4.61	94	4.55	93
t'_{90} (分)	15.41	16.48	107	16.47	107	16.09	104

* (グラフトを用いて測定した特性/グレント*を用いて測定した特性) × 100

【 0 0 5 5 】

【 表 3 】

10

20

30

表 1 の続き

	列D		列E	
グラフト時間 (分)	0	16	0	17
	(フﾟレントﾟ)		(フﾟレントﾟ)	
取出し温度 (°C)	150		143	
BUNA CB24	—	—	—	—
BUNA CB25	70	70	30	30
Polysar BB2040	30	30	70	70
SUNDEX 790	10	10	10	10
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	3	3	3	3
S	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	0.8	0.8	0.8	0.8

10

20

【 0 0 5 6 】

【 表 4 】

表 1 の続き

	列D			列E		
歪応力強度 (170℃での $t'_{90}+5$ RT でのダイ C テンペル)	(G/B)%*			(G/B)%*		
ショア-A2 硬度 Inst.(pts)	34	32	94	29	30	103
極限引張強度 (MPa)	1.49	2.09	140	2.51	2.76	110
極限伸び (%)	3.85	260	68	565	445	79
25% 応力 (MPa)	0.33	0.34	103	0.27	0.30	111
50% 応力 (MPa)	0.51	0.56	110	0.41	0.45	110
100% 応力 (MPa)	0.73	0.85	116	0.59	0.66	112
200% 応力 (MPa)	1.02	1.44	141	0.87	1.10	126
300% 応力 (MPa)	1.32	2.09	158	1.7	1.64	140
MDR 硬化特性 (1.7 Hz、3° arc、 170℃で 30 分)						
MH (dN.m)	36	34.23	95	21.98	21.49	98
ML (dN.m)	5.04	4.83	96	4.75	4.15	87
t'_{90} (分)	19.16	19.24	100	12.23	13.11	107

* (グラフトを用いて測定した特性/グラフト*を用いて測定した特性) × 100

【 0 0 5 7 】

特性が表 1 に示されている組成物と類似するが、カーボンブラックがフィラーとして添加されている組成物を製造し、表 1 の組成物と同じ条件下で試験した。結果を表 2 に示し、グラフ的に図 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

表 2 :

列 A は、BUNA CB25 と Polysar BB2040 とを当量でブレンドし、18 分間混合してグラフトさせた際に得られた結果を示す。BUNA CB25 と Polysar BB2040 との未グラフト化ブレンドに対する結果も示す。グラフトコポリマーを用いて得られた値、未グラフト化ブレンドを用いて得られた値 (分割した値)、および割合 (%) として表した値も示す。

【 0 0 5 9 】

列 B は、BUNA CB24 と Polysar BB2040 とを当量でブレンドし、16 分間混合してグラフトさせた際に得られた結果を示す。

列 C は、BUNA CB24 と Polysar BB2040 とを当量でブレンドし、7 分間混合してグラフトさせた際に得られた結果を示す。

【 0 0 6 0 】

列 D は、70 部の BUNA CB25 と 30 部の Polysar BB2040 とをブレンドし、16 分間混合してグラフトさせた際に得られた結果を示す。BUNA CB25 と Polysar BB2040 との未グラフト化 70 / 30 ブレンドに対する結果も示す。および

列 E は、30 部の BUNA CB25 と 70 部の Polysar BB2040 とをブレンドし、17 分間混

合してグラフトさせた際に得られた結果を示す。BUNA CB25 と Polysar BB2040 との未グラフト化 30 / 70 ブレンドに対する結果も示す。

【 0 0 6 1 】

【表 5】

表 2

	列 A		列 B	列 C
グラフト時間 (分)	0	18	18	7
	(ブレンド)			
BUNA CB24	—	—	50	—
BUNA CB25	50	50	—	50
Polysar BB2040	50	50	50	50
N-339	50	50	50	50
SUNDEX 790	10	10	10	10
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	3	3	3	3
S	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	0.8	0.8	0.8	0.8

10

20

【 0 0 6 2 】

【表 6】

表 2 の続き

	列 A			列 B		列 C	
歪応力強度 (170°Cでの $t'_{90}+5$ RT でのダイ C テンペル)	(G/B)%*			(G/B)%*		(G/B)%*	
硬化時間 (分)	21	21		21		20	
ショア-A2 硬度 Inst.(pts)	60	60	100	58	97	60	100
極限引張強度 (MPa)	14.64	15.64	107	18.89	115	15.8	108
極限伸び (%)	400	380	95	430	108	415	104
25% 応力 (MPa)	1.03	1.02	99	1.01	98	1.07	104
50% 応力 (MPa)	1.43	1.49	104	1.41	99	1.48	103
100% 応力 (MPa)	2.31	2.59	112	2.45	106	2.39	103
200% 応力 (MPa)	5.45	6.51	119	6.01	110	5.73	105
300% 応力 (MPa)	9.86	11.8	120	10.82	110	10.32	105
MDR 硬化特性 (1.7 Hz、3° arc、 170°Cで 30 分)							
MH (dN.m)	37.78	39.68	105	40.27	107	38.4	102
ML (dN.m)	7.33	7.34	100	7.41	101	7.49	102
t'_{90} (分)	16.39	15.58	95	16.39	100	15.23	93

*(グラフを用いて測定した特性/グレイドを用いて測定した特性)×100

【 0 0 6 3 】

【 表 7 】

10

20

30

表 2 の続き

	列D		列E	
グラフト時間 (分)	0	16	0	17
	(フﾟレントﾟ)		(フﾟレントﾟ)	
BUNA CB24	—	—	—	—
BUNA CB25	70	70	30	30
Polysar BB2040	30	30	70	70
N-339	50	50	50	50
SUNDEX 790	10	10	10	10
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	3	3	3	3
S	1.4	1.4	1.4	1.4
CBS	0.8	0.8	0.8	0.8

10

20

【 0 0 6 4 】

【 表 8 】

表 2 の続き

	列D			列E		
歪応力強度 (170℃での $t'_{90}+5$ RT でのダイ C テンペル)	(G/B)%*			(G/B)%*		
硬化時間 (分)	23	23		19	19	
ショア-A2 硬度 Inst.(pts)	58	58	100	60	63	105
極限引張強度 (MPa)	16.76	15.21	81	15.17	14.43	95
極限伸び (%)	525	420	80	430	370	86
25% 応力 (MPa)	0.94	0.89	95	1.08	1.12	104
50% 応力 (MPa)	1.27	1.26	99	1.54	1.66	108
100% 応力 (MPa)	1.88	2.01	107	2.62	3.05	116
200% 応力 (MPa)	3.88	5	130	6.03	7.32	121
300% 応力 (MPa)	7.32	9.27	127	10.11	11.91	118
MDR 硬化特性 (1.7 Hz、3° arc、 170℃で 30 分)						
MH (dN.m)	41.9	43.64	105	34.8	35.7	103
ML (dN.m)	7.5	7.6	101	7.13	7.09	99
t'_{90} (分)	18.01	18.24	101	14.44	14.35	99

*(グラフを用いて測定した特性/グレイドを用いて測定した特性)×100

【 0 0 6 5 】

図 3、4 および 5 は、表 1 にその結果が示されているグラフトコポリマーによるガラス転移点の変化を示す。図 3 は、臭素化ブチルゴム (Polysar BB2040) と共役ジオレフィンモノマーをベースとする硫化ポリマー (BUNA CB25) との 50 / 50 ブレンドについて、並びに Polysar BB2040 と BUNA CB24 と、および Polysar BB2040 と BUNA CB25 との 50 / 50 グラフト物についてのタンデルタ対温度のグラフである。線 1 は、バンバリーミキサー内で 16 分間混合することによりグラフト化した Polysar BB2040 と BUNA CB25 との 50 / 50 混合物 (取出し温度 147 °C) により得られた結果を示す。線 2 は、バンバリーミキサー内で 16 分間混合することによりグラフト化した Polysar BB2040 と BUNA CB24 との 50 / 50 混合物 (取出し温度 147 °C) により得られた結果を示す。線 3 は、バンバリーミキサー内で 7 分間混合することによりグラフト化した Polysar BB2040 と BUNA CB25 との 50 / 50 混合物 (取出し温度 140 °C) により得られた結果を示す。線 4 は、未グラフト化ブレンドにより得られた結果を示す。ピークシフトは、グラフトにより引き起こされたガラス転移点 T_g のシフトを明らかに示す。

【 0 0 6 6 】

図 4 は、BUNA CB25 と Polysar BB2040 との 70 / 30 ブレンドについて、およびバンバリーミキサー内で 16 分間混合することにより形成した BUNA CB25 と Polysar BB2040 との 70 / 30 グラフト物 (取出し温度 150 °C) についてのタンデルタ対温度のグラフである。

【 0 0 6 7 】

図 5 は、BUNA CB25 と Polysar BB2040 との 3 0 / 7 0 ブレンドについて、およびバンバリーミキサー内で 1 7 分間混合することにより形成した BUNA CB25 と Polysar BB2040 との 3 0 / 7 0 グラフト物（取出し温度 1 4 3 ）についてのタンデルタ対温度のグラフである。

【 0 0 6 8 】

実施例 3

ポリブタジン（BUNA CB24）と、（a）臭素化ブチルゴム（Polysar BB 2040）、（b）塩素化ブチルゴム（Polysar CB1240）、および（c）未ハロゲン化ゴム（Polysar PB301）とのブレンドを、冷却二本ロールミルにより 4 0 ~ 5 0 で予備混合した。次いでブレンドを二本ロールミルに戻し、8 0 ~ 1 2 0 の範囲のより高いゴム温度で 1 5 ~ 6 0 分間混合した。次いで生成物をヘキサンに溶解させた。Polysar CB1240 および Polysar PB 301 を用いたブレンドは 2 時間以内に分離し、グラフトが起こらなかったことを示したが、一方 Polysar BB2040 を用いたブレンドはゆっくりと分離し、グラフトが起こったことを示した。

10

【 0 0 6 9 】

実施例 4

ポリブタジエン（BUNA CB25）5 0 部に、臭素化ブチルゴム（Polysar BB 2040）5 0 部、ポリブテン（BP Chemicals; HYVIS 2000、分子量 5 9 0 0）5 部、および Irganox 305 2FF（Ciba）1 部を加えたものを、ミルにより室温で混合した。次いでこのブレンドを Berstorff 同方向回転かみ合い二軸スクリー押出機 ZE-25 に通した。この押出機は、スクリー長 1 3 5 0 mm、および直径 2 5 mm を有する。各パスで、典型的に 2 ~ 3 分間かかった。

20

【 0 0 7 0 】

表 3 ~ 5 に示すように、多くの反応条件を使用した。グラフトの定性分析を、反応ブレンドをヘキサンに溶解させた後の分離ポリマー量を測定することにより行った。分離ポリマーがより少なく、よりゆっくりと分離するほど、グラフト化が進行している。

【 0 0 7 1 】

【表 9】

表 3

回転速度 (rpm)	バレル温度 (°C)	押出機 パス	7 日後の 分離
対照			67.6
50	80	1	65.7
50	95	1	65.7
50	110	1	63.9
50	125	1	57.4
50	140	1	43.5
50	80	2	64.8
50	95	2	63.9
50	110	2	62.0
50	125	2	53.7
50	140	2	26.9

10

20

【 0 0 7 2 】

【 表 1 0 】

表 4

回転速度 (rpm)	バレル温度 (°C)	押出機 パス	7 日後の 分離
対照			70.8
50	125	1	66.7
50	125	2	63.3
50	125	3	25
50	125	4	0
50	140	1	31.7
50	140	2	0
50	140	3	0
50	140	4	0
100	140	1	53
100	140	2	0

30

40

【 0 0 7 3 】

表 5 に示す結果について、押出機のスクリー要素を変更した。

【 表 1 1 】

表 5

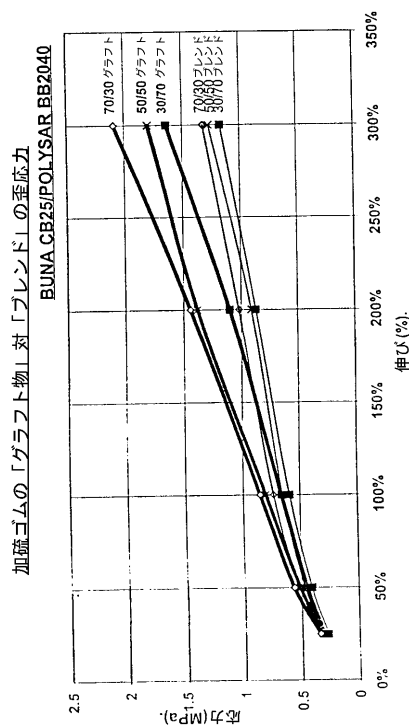
回転速度 (rpm)	バレル温度 (°C)	押出機 パス	7 日後の 分離
対照			70.8
50	140	1	66.7
50	140	2	0
50	140	3	0
50	140	4	0

10

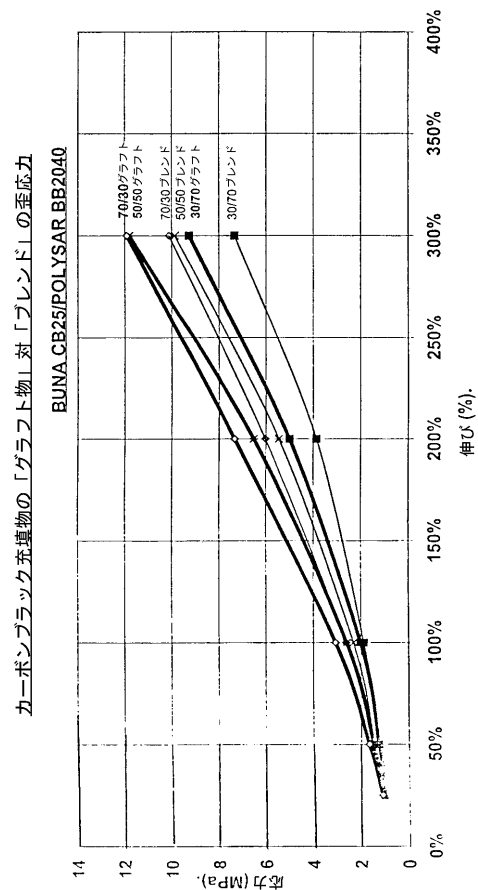
【 0 0 7 4 】

表 3 ～ 5 に示されるデータにより、グラフトが二軸スクリュウ押出機により、特に 1 1 0 を超えるバレル温度を使用することにより得られること、および滞留時間が増加（パス数が増加）することによりグラフト度が増加したことが示される。

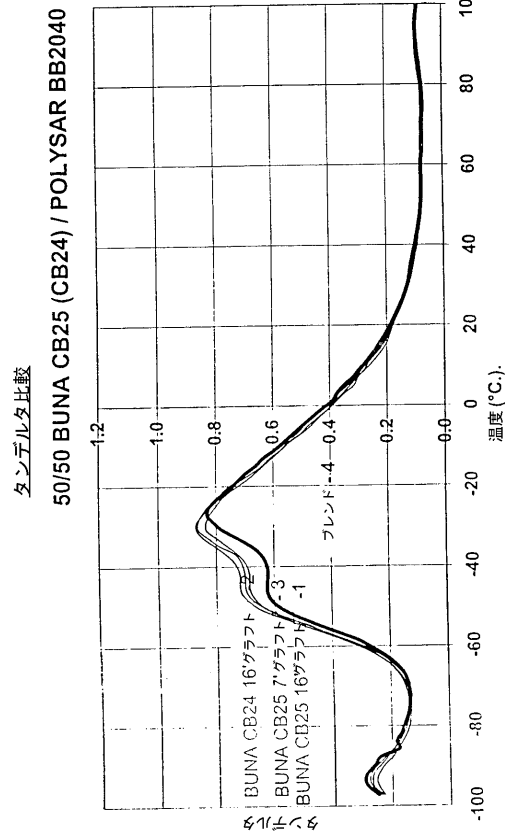
【 図 1 】



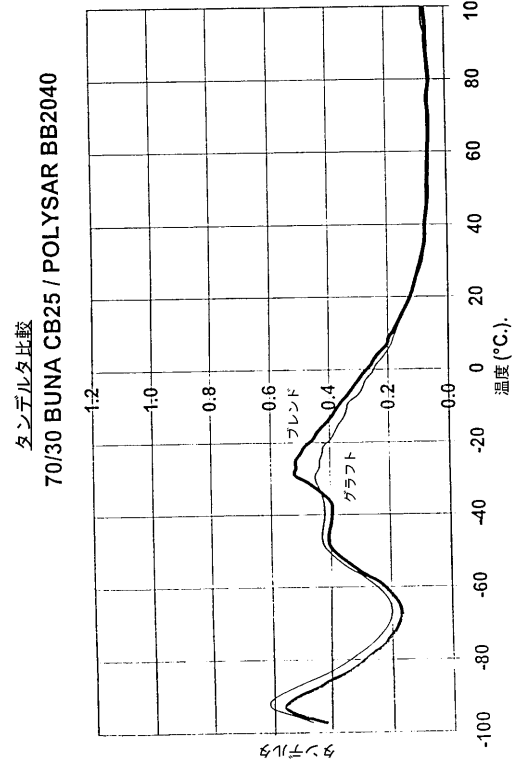
【 図 2 】



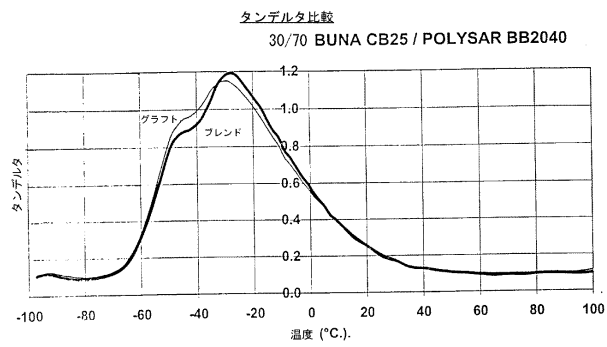
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 53/02 (2006.01) C 0 8 L 53/02

(74)代理人 100156144

弁理士 落合 康

(72)発明者 ウィリアム・ホプキンス

カナダ、エヌ7エス・6ジー2、オンタリオ、サーニア、ホールデン・ドライブ1604番

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開平05-209092(JP,A)

国際公開第98/027152(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08L 1/00-101/14

C08G 81/00-81/02

C08J 3/00-5/24