

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4399106号
(P4399106)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010. 1. 13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009. 10. 30)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 19/00 (2006. 01)

C O 8 L 19/00

B 6 0 C 1/00 (2006. 01)

B 6 0 C 1/00

A

C O 8 K 5/17 (2006. 01)

C O 8 K 5/17

C O 8 K 5/31 (2006. 01)

C O 8 K 5/31

C O 8 K 5/54 (2006. 01)

C O 8 K 5/54

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-502110 (P2000-502110)
 (86) (22) 出願日 平成10年6月26日 (1998. 6. 26)
 (65) 公表番号 特表2001-509529 (P2001-509529A)
 (43) 公表日 平成13年7月24日 (2001. 7. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1998/003917
 (87) 国際公開番号 W01999/002601
 (87) 国際公開日 平成11年1月21日 (1999. 1. 21)
 審査請求日 平成17年6月27日 (2005. 6. 27)
 (31) 優先権主張番号 97/08839
 (32) 優先日 平成9年7月9日 (1997. 7. 9)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 390040626
 コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
 スマン ミシュラン-ミシュラン エ コ
 ムパニー
 COMPAGNIE GENERALE
 DES ETABLISSEMENTS
 MICHELIN-MICHELIN &
 CONPAGNIE
 フランス国 63040 クレルモン フ
 ェラン セデックス クール サブロン
 12
 (74) 代理人 100059959
 弁理士 中村 稔
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄で加硫化可能なシリカ含有ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

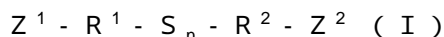
【請求項 1】

硫黄により加硫化可能なゴム組成物であって、以下の a) ~ d) 成分：

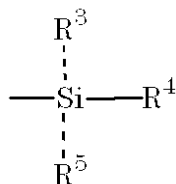
a) ジエンポリマー、オレフィン/モノマー性ジエンコポリマー及びハロゲン化イソオレフィン/パラアルキルスチレンコポリマーからなる群から選択された少なくとも 1 種のポリマー；

b) フィラーとしてのシリカ；

c) 次の一般式 (I) を有する、シリカ及びポリマー間の結合を促進する、少なくとも 1 種の剤：



式中、n は 2 ~ 8 の整数であり、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、全炭素原子数 1 ~ 18 の置換又は未置換アルキレン基及び全炭素原子数 6 ~ 12 の置換又は未置換アリーレン基から選択されたものであり、

 Z^1 及び Z^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、以下の基を表し：

10

20

ここで、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、炭素原子数1～4のアルキル基、フェニル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基及び炭素原子数5～8のシクロアルコキシ基から選択されたものであり、但し、 R^3 、 R^4 及び R^5 の少なくとも1つは、アルコキシ又はシクロアルコキシであり；

d) アルキル、アリアル又はアラルキル基から選択された、同一であっても異なってもよい、少なくとも2つの基により置換された、少なくとも1種のグアニジン；

を含み、以下の特徴(i)及び(ii)の少なくとも一方を有することを特徴とする該組成物：

(i) 組成物は、鎖の末端に結合した、脂肪族又は脂環式アミンでアミノ化した末端アミノ基を少なくとも1つを有するジエンポリマー少なくとも1つを含み、該ポリマーには、アルコキシシラン及びシラノール基は含まれない；

(ii) 組成物は、少なくとも1種の遊離脂肪族又は脂環式アミンを含む。

【請求項2】

フィラーの全てがシリカからなるか、又はフィラーが少なくとも40質量%のシリカを含む請求項1記載の組成物。

【請求項3】

グアニジン又はグアニジン混合物の含量が、シリカすなわちシリカ総量に基づいて0.5～4質量%である請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】

遊離脂肪族又は脂環式アミン、又は遊離脂肪族又は脂環式アミン混合物の含量が、シリカすなわちシリカ総量に基づいて0.5～4質量%である請求項1ないし3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】

ポリマーが溶液中において製造され、かつ、脂肪族又は脂環式アミンが重合終了後、溶媒のストリッピング前に該溶液に導入される請求項1ないし4のいずれか1項記載の組成物。

【請求項6】

請求項1ないし5のいずれか1項記載の組成物を少なくとも1種含むタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

本発明は、強化フィラーとしてシリカを含むエラストマー組成物に関するものであり、該組成物は、加硫化状態において改良されたヒステリシス特性を有する。

燃料の節約及び環境保護が重要視されてきているので、タイヤケーシングの構成(make-up)に取り入れられる半製品、下塗り、異なる種類のゴム間の結合ガム(binding gum)等の半製品としてそれらを使用するのを可能にするために、又は金属又は織物強化剤、側壁ガム又はトレッドをカレンダーリングするために、及び特にローリング(rolling)に対する低減された抵抗性を有する、改良された特性を有するタイヤを得るために、ヒステリシスの可能性が低い混合物を生成することが望まれる。

【0002】

この目的を達成するために、特に、カップリング剤、開始剤(starring agent)又は機能付与剤による重合の終了時にジエンポリマー及びコポリマーの性質を改良する、種々の溶液が提案されている。これらの溶液の大多数は、本質的に、改質ポリマー及びカーボンブラック間の良好な相互作用を得る目的で、強化フィラーとしてのカーボンブラックで改質されたポリマーの使用の際、濃縮されるが、それは、ホワイト強化剤(white reinforcing agent)、特にシリカの使用により、その特性のいくらか、及び結果としてこれらの組成物を用いるタイヤの数種の特性の低い値による不適性が改良されるからである。

従来例としては、米国特許第4,677,165号に、強化フィラーとしてカーボンブラックを含有する組成物において改良された特性を有するポリマーを得るためのベンゾフェノン誘導体により機能化されたリビングジエンポリマーの反応が記載されている。EP A 0,451,6

10

20

30

40

50

04号には、機能化剤として、アミノ官能基を有する化合物が記載されており、それにより、改良ポリマー及びカーボンブラック間の改良された相互作用が可能となる。同一目的で、米国特許第4,647,625号には、リビングポリマーとN - メチルピロリジンとの反応によるエラストマーの機能化が記載されている。EP A 0,590,491号及びEP A 0,593,049号には、鎖の末端に三級アミノ官能基を有するポリマーが記載されており、それにより、カーボンブラックとの反応が良好なものとなる。

【0003】

タイヤのトレッドを構成することが意図された組成物における強化フィラーとしてシリカを使用する数種の溶液が提案されている。この目的のために、EP A 0,299,074号及びEP A 0,447,066号に記載されたような、ポリマー鎖の末端にアルコキシシラン官能基を含む機能化されたポリマーが提案されている。ヒステリシスを低減し、耐磨耗性を改良するのに効果的であるとして従来記載されていたのは、これらの機能化ポリマーのみであるが、これらのポリマーの工業的生産には、ストリッピング又は乾燥などの回収工程間におけるマクロ構造開発(macrostructure development)の問題がある。これらの問題を解決すべく、米国特許第5,066,721号に記載されているように、非加水分解性アルコキシシラン官能基で機能化したポリマーを使用することが意図されているが、シリカを含む混合物におけるそれらの効果は低減される。アミノ官能基を有するジエンポリマーの製造は、例えば、米国特許第4,894,409号から当業者に公知であり、芳香族アミンで機能化したポリマーの製造が記載されている。アミン官能基を有するポリマーは、EP A 0,661,298号に記載されているように、シリカと共に使用すると特に効果的でない。

【0004】

シリカ強化組成物(silica-reinforced composition)に対する興味は、EP A 0,501,227号公報により回復し、該公報には、特定の沈澱シリカのエラストマー100重量部あたり30~150重量部での、溶液重合により得られた共役ジエン及びビニル芳香族化合物のコポリマーの熱処理により得られた、硫黄で加硫化可能なゴム組成物が開示されており、それは、数種の矛盾した特性の優秀な歩み寄りを示し、かつ、それは、最初に、必要とされる優秀な歩み寄りを示すシリカ充填トレッドを有するタイヤの製品化を可能にする。

また、欧州特許公報EP A 819,731号にも記載されており、該公報には、本質的に、アミノ官能基を有するコポリマーからなるジエンエラストマー及びスルファレートされたシランタイプのシリカ/エラストマー結合剤を含むシリカ強化組成物を開示している。その鎖の間では、このコポリマーは、非脂肪族又は脂環式アミン及びアミネートされたビニル芳香族モノマー由来のアミノ基を有する。

この最後の文献において解決されるべきことが支持されている問題は、改良されたヒステリシス特性を得ることに関連しないことに注意すべきであろう。

【0005】

発明の概要

本発明は、強化フィラーとしてのシリカ又はシリカ及びカーボンブラックの混合物を含有する新規なゴム組成物に関するものであり、該組成物は、粗原料状態で使用した時の満足のいく特性及び加硫化状態における改良された特性、特に優秀なヒステリシス及び優秀な強化性を有する。

本発明は、また、本発明の組成物を少なくとも1種含むタイヤのトレッド、及びこれらのトレッドの加硫化により得られたトレッドに関するものである。

本発明は、また、本発明の組成物を少なくとも1種含むタイヤのケーシング、及びこれらのケーシングの加硫化により得られたタイヤケーシングに関するものであり、本発明の組成物の少なくとも1種が、例えば、該トレッドにおいて使用される。

【0006】

本発明による、硫黄により加硫化可能なゴム組成物は次のように特徴付けられ、該組成物は以下の成分を含み：

a) ジエンポリマー、オレフィン/モノマー性ジエンコポリマー及びハロゲン化イソオレフィン/パラアルキルスチレンコポリマーからなる群から選択された少なくとも1種のポ

10

20

30

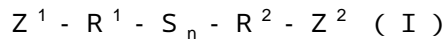
40

50

リマー；

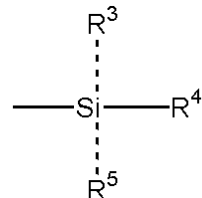
b) フィラーとしてのシリカ；

c) 次の一般式 (I) を有する、シリカ及びポリマー間の結合を促進する、少なくとも 1 種の剤：



式中、n は 2 ~ 8 の整数であり、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、全炭素原子数 1 ~ 18 の置換又は未置換アルキレン基及び全炭素原子数 6 ~ 12 の置換又は未置換アリーレン基から選択されたものであり、

Z^1 及び Z^2 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、以下の基を表し：



10

ここで、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基及び炭素原子数 5 ~ 8 のシクロアルコキシ基から選択されたものであり、但し、 R^3 、 R^4 及び R^5 の少なくとも 1 つは、アルコキシ又はシクロアルコキシであり；

d) アルキル、アリール又はアラルキル基から選択された、同一であっても異なってもよい、少なくとも 2 つの基により置換された、少なくとも 1 種のグアニジン；

20

また、本発明の組成物は、以下の少なくとも 1 つの特徴を有する：

- 鎖の末端に結合した、脂肪族又は脂環式アミンの末端アミノ基少なくとも 1 つを有するジエンポリマー少なくとも 1 つを含み、該ポリマーには、アルコキシシラン及びシラノール基は含まれない；
- 少なくとも 1 種の遊離脂肪族又は脂環式アミンを含む。

【0007】

発明の詳細な記載

用語“ポリマー”には、ホモポリマー及びコポリマーが含まれ；用語“コポリマー”は、2 種又は 2 種以上のモノマーから得られたポリマー、例えばターポリマーを意味する。ジエンポリマーは、炭素原子数 4 ~ 12 の共役ジエンモノマーの重合により得られた全てのホモポリマー、1 種又はそれ以上の共役ジエン同士又は炭素原子数 8 ~ 20 の 1 種又はそれ以上のビニル芳香族化合物との共重合により得られた全てのコポリマーであると理解される。共役ジエンとしては、例えば、1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジ (C₁₋₅ - 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、2 - メチル - 3 - イソプロピル - 1, 3 - ブタジエン、フェニル - 1, 3 - ブタジエン、アリール - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエン、及び 2, 4 - ヘキサジエンが挙げられる。

30

適切なビニル芳香族化合物としては、特に、スチレン、オルト - 、メタ - 及びパラメチルスチレン、商業的な“ビニル - トルエン”混合物、p - t e r t - 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、ジビニルベンゼン及びビニルナフタレンがある。

40

【0008】

コポリマーは、例えば、99 ~ 20 重量% のジエンユニット、及び 1 ~ 80 重量% のビニル芳香族ユニットを含み得る。ポリマーは、ミクロ構造を有していてもよく、それは、特に改良剤及び / 又はランダム化剤の存在下又は不存在下での重合条件の、及び使用する改良及び / 又はランダム化剤の量の関数である。

ポリブタジエンが好ましく、特に、好ましいのは、1 ~ 80 % の 1, 2 - 結合量を有するもの、及びポリイソブレン、ブタジエン及びスチレンのコポリマー、及び特に 5 ~ 50 重

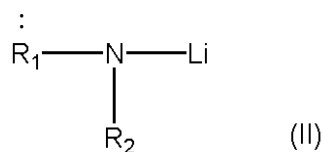
50

量%、及びより具体的には20～40重量%のスチレン含量、及び4～65%のブタジエン部の1,2-結合量、及び30～80%のトランス-1,4-結合量を有するものである。ブタジエン-スチレン-イソプレンの場合に好ましいのは、5～50重量%、より具体的には10～40重量%のスチレン含量、15～60重量%、より具体的には20～50重量%のイソプレン含量、5～50重量%、より具体的には20～40重量%のブタジエン含量、4～85%のブタジエン部の1,2-結合量、6～80%のブタジエン部のトランス1,4-結合量、5～70%のイソプレン部の1,2-結合量+3,4-ユニット含量、及び10～50%のイソプレン部のトランス-1,4-結合量を有するものである。

ジエンポリマーがアミノ末端基を有する場合、それは、アルコキシシラン基及びシラノール基を含まず、また、上述のモノマーから得られたホモポリマー又はコポリマーであってもよく、該ポリマーは、イニシエーション又は機能化により得ることができる。

【0009】

末端アミノ基がイニシエーションにより導入される場合には、重合は、有利には、文献、例えば、T.C.Chengの“アニオン重合”(American Chemical Society, Washington, p.513, 1981)に記載されているように、リチウムアミドタイプのイニシエーターで行うが、その記載は本件明細書に含まれるものとする。このリチウムアミドは、以下の式を有する



式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、アルキル基であり、又は互いにシクロアルキルを形成し、 R_1 及び R_2 により形成される化合物の炭素原子の数は好ましくは2～15である。

好ましい例として、 R_1 及び R_2 は、それぞれ、エチル又はブチル基であってもよく、又は互いに炭素原子数4～6のシクロアルキル基を形成してもよい。

必要であれば、式(II)のイニシエーターは、テトラヒドロフラン等の極性化剤(polar agent)の存在下で、ヘキサメチレンイミン等の対応アミン $\text{R}_1-\text{NH}-\text{R}_2$ をn-ブチルリチウム等のアルキルリチウムと反応させることにより製造する。

【0010】

アミノ末端基を重合終了時に機能化により導入する場合、機能化手段は、例えば、EP A 451,604号、米国特許第4,647,625号又はウエハラケンジらの“Synthesis of polymers with amino end groups. 3. Reactions of anionic living polymers with -halo- -amino alkanes with a protected amino functionality”Macromolecules 23: 939-945 (1990)に記載されたものを用いてもよい。

重合は、継続的に又は断続的に行うことができる。重合は、一般には、20～120、好ましくは30～90の温度で行う。

オレフィン/ジエンコポリマーは、特に、EPDM(エチレン-プロピレン-ジエンモノマー)、例えばエチレン-プロピレン-1,4-ヘキサジエンコポリマー、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエンコポリマー、ブチルゴム、特にイソブチレン-ハロゲン化イソブレンコポリマーであってもよい。イソオレフィン/ハロゲン化パラ-アルキルスチレンコポリマーは、例えば、商品名EXXPROのExxon製イソブチレン-ノハロゲン化パラメチルスチレンゴムであってもよい。

ポリマーは、例えば、ブロックポリマー、統計ポリマー(statistical polymer)、配列ポリマー(sequenced polymer)、ミクロ配列ポリマー(microsequenced polymer)であってもよく、分散重合、溶液重合、塊重合により、又は気相下において製造することができる。

【0011】

本発明の組成物は、上述の2種又はそれ以上のポリマーを含んでいてもよい。

遊離脂肪族又は脂環式アミンは、第一級、第二級又は第三級アミンであってもよい。制限されない例として例えば以下のアミン：ブチル、ジブチル、トリブチルアミン、ベンチル、ジベンチル、トリベンチルアミン、ヘキシル、ジヘキシル、トリヘキシルアミン、シクロヘキシル、ジシクロヘキシル、トリシクロヘキシルアミン、ベンジル、ジベンジル、トリベンジルアミン、オクチル、ジオクチル、トリオクチルアミン、デシル、ジデシルアミン、ドデシル、ジドデシルアミン、ピロリジン及びアルキルピロリジン、ピペリジン及びアルキルピペリジン、ヘキサメチレンイミン及びアルキルヘキサメチレンイミンを記載することができ、該アミンは、単独での使用又は他のものとの混合物での使用に適する。

好ましくは遊離のアミン含量または遊離のアミン混合物含量はシリカの総質量に基づく計算で0.5～4質量%の範囲であり、前記含量は1～3質量%であるのが好都合である。

【0012】

置換グアニジン例えばトリフェニルグアニジン、ジフェニルグアニジンまたはジ-*o*-トリルグアニジンであってもよい。本組成物は2種以上の置換グアニジンを含んでよい。

置換グアニジンまたは置換グアニジン混合物の含量はシリカすなわちシリカ総量に基づく計算で0.5～4質量%であり、前記含量は1～3質量%であるのが好都合である。

【0013】

フィラーとして使用されるシリカは450m²/gに等しいか又はそれ未満のBET表面、450 m²/gに等しいか又はそれ未満の比表面積CTABを有する、当業者に知られたどんなシリカであってもよいが、この改善は高度に分散性の沈降シリカによってより明瞭になる。「高度に分散性のシリカ」の語は大量のポリマーマトリックス中で非凝集性能および分散能を有する、電子顕微鏡または光学顕微鏡で微細な小片として観察されるいかなるシリカをも意味する。そのような好ましい、高度に分散性のシリカの非限定的な例としては、EP-A-0,157,703およびEP-A-0,520,862に記載された方法に従って得られるもの、またはRhone-Poulenc社のZeosilシリカ1165MP、Akzo社のPerksasilシリカKS 430、PPGのHi-Sil2000シリカ、Huber社のZeopol 8741およびZeopol 8745が挙げられる。本発明により、シリカが存在する物理的状态に関わりなく、すなわち粉末形態、微小ビーズ、顆粒形態、球状形態であっても、およびそのシリカの比表面積がどのようであっても有益な効果が得られる。実際、異なるシリカの配合物を使用することもチョーク、カオリンまたはアルミナのような白色フィラーを使用することもできる。

【0014】

必要であればシリカと組み合わせて強化フィラー中にカーボンブラック、とりわけ商業的に入手可能なまたはタイヤ、特にトレッドに慣習的に使用されるカーボンブラックを使用することもできる。

フィラーは1以上のシリカから本質的になるか、少なくとも40質量%、好都合には少なくとも50質量%のシリカまたはシリカの集合物を含む。

強化フィラーは、このようにカーボンブラックなしにシリカを含むか、またはシリカとカーボンブラックの両方を含み、本組成物中で例えばポリマーまたはポリマー混合物の30～100質量部の範囲の量で存在してよい。

【0015】

シリカまたはシリカの組み合わせとジエンポリマーまたはジエンポリマー集合との架橋を促進する式(1)の薬剤の例として、2,2'-ビス(トリメトキシシリルエチル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、2,2'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、2,2'-ビス(トリプロポキシシリルエチル)ポリスルフィド、2,2'-ビス(トリ-*sec*-ブトキシシリルエチル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(トリ-*tert*-ブトキシエチル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(トリエトキシシリルエチルトリレン)ポリスルフィド、3,3'-ビス(トリメトキシ-シリルエチルトリレン)ポリフルフィド、3,3'-ビス(トリソプロポキシプロピル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(トリオクトキシプロピル)ポリスルフィド、2,2'-ビス(2'-エチルヘキソキシシリルエチル)ポリスルフィド、2,2'-ビス(ジメ

トキシエトキシシリルエチル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(メトキシエトキシプロポキシシリルプロピル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(メトキシジメチルシリルプロピル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(シクロヘキソキシジメチルシリルプロピル)ポリスルフィド、4,4'-ビス(トリメトキシ-シリルブチル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(トリメトキシシリル-3-メチルプロピル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(トリプロポキシシリル-3-メチルプロピル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(トリメトキシメチルシリル-3-エチルプロピル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(トリメトキシ-シリル-2-メチルプロピル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(ジメトキシフェニルシリル-2-メチルプロピル)ポリスルフィド、3,3'-ビス(トリメトキシシリルシクロヘキシル)ポリスルフィド、12,12'-ビス(トリメトキシシリルドデシル)ポリスルフィド、12,12'-ビス(トリエトキシシリル-ドデシル)ポリスルフィド、18,18'-ビス(トリメトキシシリルオクタデシル)ポリスルフィド、18,18'-ビス(メトキシジメチルシリルオクタデシル)ポリスルフィド、2,2'-ビス(トリメトキシシリル-2-メチルエチル)ポリスルフィド、2,2'-ビス(トリエトキシシリル-2-メチルエチル)ポリスルフィド、2,2'-ビス(トリプロポキシシリル-2-メチルエチル)ポリスルフィド、および2,2'-ビス(トリオクトキシシリル-2-メチルエチル)ポリスルフィドを挙げることができる。このような架橋剤として、たとえばその平均的式がビス(3-トリエトキシシリルオリオイル)テトラスルフィドである、Degussa社からSi69の商品名で販売されているものがある。これらのポリスルフィドは単独で、あるいはそれらの混合物として使用することができる。

【0016】

特に式(1)の架橋剤中の n は2より大きく、そのような薬剤がいくつか存在する場合はそれらの化合物の全体について n の80%は2より大きい。

式(1)の薬剤またはそのような薬剤の混合物の含量はフィラーとして使用されるシリカまたはシリカ混合物の質量の少なくとも4%であることが好ましい。

本発明の組成物は可塑剤、色素、抗酸化剤、イオウ、加硫促進剤、エクステンダー油、式(1)以外の1以上の架橋剤および/またはポリオール、アルコキシシランのような1以上のシリカコーティング剤のようなゴム混合物に慣習的に使用される他の成分および添加剤を式(I)の薬剤に加えて含むこともできる。好ましくは、1以上の式(1)の薬剤のみがシリカコーティング剤として使用されるか、または、他の架橋剤が存在する場合は、式(1)の架橋剤の質量は全架橋剤質量の50%よりも大きい。

【0017】

本発明は以下の実施例によってより詳細に説明されるが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

実施例中、フィラーの特性、特にシリカの特性および組成物の特性は以下の用に評価される：

- ムーニー粘度：ASTP D-1646に従って100 にて測定したML(1+4)；以下では「ML(1+4) 100°」という。

- ISO37基準に従って測定した300%(EM 300)、100%(EM 1000)および10%(EM 10)における伸び率(elongation modulus)。

- 20 で測定したスコット比引裂強さ(以後、Scott20°という)、引き裂き力(Fr)はMPaで表し、破断における伸び(Er)は%で表す。

- ヒステリシス損失：60 におけるリバウンドによる測定、変形は40%のオーダーである；これらの損失は以後「HL」といい、変形はdef.と略記する。

- (1977年に再承認された)ASTM D2231-71に従った剪断力下の力学的特性、この測定は23、10Hzにおける変形の関数として行った。ピーク-ピーク変形の0.15%~50%の剪断弾性率の差である、MPaで表した非直線性は以下では「デルタG^{*}」と称する。ヒステリシスはtg および7%変形におけるG^{*}の測定値により表す。

以下の全ての実施例において、組成物の種々の成分に関する値は、特に示さない限り、エラストマーまたはエラストマー混合物の質量100部に対する質量部(pce)で与える；ポリマーのスチレン含量は質量%で表し、ポリマーの1,2-ビニル鎖の含量は取り込まれているブ

タジエン単位に対する % で表す。

【 0 0 1 8 】

実施例 1

以下の基本配合F1を使用した：

SBR	100
シリカ (1)	80
芳香油	40
架橋剤 (2)	6.4
ZnO	2.5
ステアリン酸	1.5
抗酸化剤 (6PPD)	1.9
オゾンワックスC32T	1.5
イオウ	1.1
スルフェンアミド (CBS)	2
ジフェニルグアニジン	1.5

(1) = ZEOSIL 1165シリカ (Rhone-Poulenc)

(2) = 架橋剤 : Si69 (Degussa)

10

【 0 0 1 9 】

略号「SBR」は以下の 3 種の製品からなる群より選ばれるスチレン-ブタジエンエラストマーであり、いずれも溶液重合 (solution-polymerized) (SSBR) である。

20

SSBR A : 1,2 含量 = 41 % ; スチレン含量 = 26 %

Tg = -38 ; ML(1+4)100 = 30 ;

SSBR B : SSBR A と同じマクロおよびミクロ構成

(Tg = -38 ; ML(1+4)100 ° = 30) 但しヘキサメチレンイミノリチウムHMINLiで開始 (SBR 鎖の末端で固定した三級環式脂肪族アミン)

SSBR C : SSBR A と同じマクロおよびミクロ構成

(Tg = -38 ; ML(1+4)100 ° = 30)、但し重合停止後ストリッピング段階の直前に導入した遊離のドデシル-ヘキサメチレンイミン (DDCHMI) を含む。

これらのエラストマーの合成は以下のように不連続工程によって行った。

30

【 0 0 2 0 】

SSBR A の調製

6.4 l の脱気シクロヘキサンを入れた 10-l 反応器へ 167g のスチレン、476g のブタジエンおよび 1,500ppm の THF を入れた。この混合物を n-ブチルリチウムで中和し、0.0035 モルの n-BuLi を次に加え、続いてランダム化剤 (randomizing agent) として 0.0019 モルのナトリウム tert-ブチレートを使用した。55 ° で重合を行った。

98% 転換の時点で 0.0050 モルのメタノールによってポリマーを停止させた。このポリマー溶液を 55 ° にて 15 分間攪拌した。

エラストマー 100g あたり (pce) 0.20g の 2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) および 0.20pce 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の添加によってこのポリマーを抗酸化処理した。溶媒を蒸気蒸留によって除去し、ポリマーを 100 ° にて円筒器具上で乾燥させた。

40

産物の固有粘度は 1.43dL/g であった。

スチレンのパーセンテージ (1H NMR) は 26% ; ビニル鎖の量は 41% であった。

【 0 0 2 1 】

SSBR B の調製

SSBR B は、n-BuLi の代わりに 0.038 モルのヘキサメチレンイミノリチウムによって開始を行ったこと以外は SBR A について記載したのと同じ条件下で調製した。

このポリマーの固有粘度は 1.45dL/g であった。

SSBR C の調製

50

SSBR Cは、反応の終わり以外はSSBR Aについて記載したのと同じの条件下で合成した。メタノールによる反応停止後で蒸気蒸留による溶媒のストリッピングの前に、30mEq/kgのドデシルヘキサメチレンイミン(0.8pce)を重合溶液に添加した。

【 0 0 2 2 】

前述したエラストマーを用いて以下の4種の組成物を調製した：

組成物 1：配合F1において、SBRがSSBR A

組成物 2：配合F1において、SBRがSSBR B

組成物 3：配合F1において、SBRがSSBR C

組成物 4：配合F1において、SBRがSSBR Aであり、さらに0.8pceの遊離のドデシルヘキサメチレンイミン(DDCHMI)を含む。

組成物 1は対照組成物であるが、組成物 2、3および4は本発明に従ったものである。

この組成物を導く混合物を調製するため、内部パドルミキサーを用いて45prmのパドル速度で最大温度160 に達するまでそれぞれ5分間および4分間続く2段階の熱機械的操作を行い、終了段階は30で行った。組成物4の場合は、遊離アミン(DDCHMI)の添加はこの熱機械的操作の第1段階の際に内部ミキサーの助けを借りて行った。

全ての組成物は150 にて50分間加硫を行った。

得られた組成物 1～4の非加硫状態および加硫状態の両方における特性を互いに比較した。

その結果を表1に示す。

【 0 0 2 3 】

【表 1】

表1.

	1	2	3	4
組成物	F1	F1	F1	F1+0.8pceアミン
	SSBR A	SSBR B	SSBR C	SSBR A
開始剤	nBuLi	HMINLi	nBuLi	NBuLi
停止剤	MeOH	MeOH	MeOH+アミン	MeOH
	発明	発明	発明	
非加硫状態における特性：				
ML(1+4)100°	51	55	54	51
加硫状態における特性				
ショア	64.0	58.8	56.5	59.4
EM10	5.10	3.83	3.48	3.95
EM 100	1.72	1.71	1.61	1.57
EM 300	2.03	2.26	2.19	1.96
EM 300/EM100	1.18	1.32	1.36	1.25
スコット20° Fr	18.1	20.9	20.4	19.0
Er%	520	580	580	570
HL	33.2	25.1	26.1	29.4
(def.=40%)				
変形下の力学的特性(10Hz/def. 0.15%—50%)				
デルタG*	4.05	1.09	1.03	1.95
tgδ	0.355	0.216	0.224	0.266
G''	1.230	0.433	0.436	0.690

【 0 0 2 4 】

表1は本発明の3種の組成物、組成物 2 - 4は対照組成物 1に比較してかなり改善されたヒステリシス特性を有していることを示している。これは低変形(tg 値およびG'')および高変形(HL値)においてもそうであり、本発明の組成物が対照組成物よりも優れた強化

特性(reinforcing property)および破損特性(rupture property) (EM 300/EM 100およびスコット20°値)を有していることを示している。このように、この改良は非官能化ポリマーで達成され得るものである(組成物3および4)。

さらに、組成物4は上記理由から対照組成物よりも優れているものの、組成物2および3よりも僅かに特性が劣っていることが示されており、そのことはポリマーへ結合したアミンの導入またはストリッピング前に溶液の形態で添加することによるエラストマーマトリックス中の完全な分散がヒステリシス特性および機械的合着性を改善するために効果的であることを示すものである。

【0025】

実施例2

実施例1と同じ基本配合F1および以下の3種のSSBRを使用した。

- SSBR D: Tg = -38 ; 1,2含量 = 41% ; スチレン含量26% ; ML(1+4)100° = 70
- SSBR E: Tg = -38 ; 1,2含量 = 41% ; スチレン含量26% ; ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)で官能化 ; ML(1+4)100° = 60
- SSBR F: Tg = -38 ; 1,2含量 = 41% ; スチレン含量26% ; 四塩化スズによって星形化(starred) ; ML(1+4)100° = 70
- SSBR G: Tg = -38 ; 1,2含量 = 41% ; スチレン含量26% ; ビス-ジエチルアミノベンゾフェノンで官能化 ; ML(1+4)100° = 70

これらのエラストマーは全て以下のように連続工程で合成した：

【0026】

SSBR D、E及びGの製造

タービン型攪拌機を備えた有効容積14リットルの反応器へ、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ラン(質量比100:10.00:4.30:0.3)及びn-ブチルリチウム溶液(SSBR D及びG:モノマー100gあたり460マイクロモルの活性n-BuLi、SSBR E:500マイクロモル)を連続的に導入した。これらの異なる溶液の流量を計算したところ、強攪拌下で滞留時間は40分であった。温度は60°で一定に維持した。反応器の出口において、測定されたサンプルの転換率は、85%(SSBR D及びG)及び88%(SSBR E)であった。3つのSSBRは26%(重量基準)の組み込まれたスチレンを含み、かつブタジエン部分については41%の1,2結合含量(bond content)を有していた。

【0027】

SSBR Dは、メタノール(MeOH/n-BuLi比=1.5)により停止させた。SSBR Eは、D3(D3/n-BuLi比=0.40)の添加により停止させた。SSBR Gは、ビス-ジエチルアミノベンゾフェノン(BDEAB/n-BuLi比=1.5)の添加により停止させた。2つのポリマーE及びGについては、攪拌し、60°で加熱する第二の反応器により、ポリマーとアミンとの間の接触時間(contact time)40分を達成した。

【0028】

3つのエラストマーについて、0.8pceの2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)及び酸化防止剤として使用した0.2pce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た。蒸気蒸留により溶媒を除去することにより溶媒からポリマーを分離し、ついて100°ツール(tool)で10分間乾燥した。除去操作の前に内部粘度(トルエン中)を測定した。

【0029】

プロトンNMR分析により、官能基含量(function content) [Si(CH₃)₂OH]を決定した。

¹H NMR分析は、トルエン中において3回の分解サイクルを受け、メタノール中において凝固し、可能性のあるあらゆる残留ヘキサメチルシクロトリシロキサン(ポリマーに結合していない)を除去したサンプルに対して行った。SSBR Eの分子量は175,000g/molであった。

10

20

30

40

50

ジメチル - シラノール - 官能基化 S S B R E の ^1H NMR スペクトルは、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 基に対応する 0.05 ppm 及び 0.1 ppm のピークにより特徴付けられた。[$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$] 単位の含量は、 4.6 m当量/kg 又は 80% 官能基化鎖 (functionalized chain) であった。S S B R G の [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4$] COH 単位の含量は、 5 m当量/kg 又は 90% 官能基化鎖であった。S S B R G の分子量は $180,000 \text{ g/mol}$ であった。

【0030】

S S B R F の製造

S S B R F を、使用した B u L i 量及び停止の態様を除いては S S B R D 及び E について記載した条件に類似の条件下で合成した。

10

活性 n - B u L i 量は、モノマー 100 g あたり 900 マイクロモル であった。

反応器の出口における転換率は 92% (粘度: 1.26 デシリットル/g) であり、 24 要素 (element) を含むスタティックミキサー (static mixer) の上流で、四塩化スズを注入した。S n C l₄ 注入 5 分後、酸化防止剤を添加した。攪拌後の粘度は 1.85 デシリットル/g であった。

番号 5 ~ 11 の 8 つの組成物を下記のようにして製造した。

【0031】

組成物 5 : 組成 F 1 において、S B R が S S B R D であるもの。

組成物 6 : 組成物 5 において、 0.8 pce の D D C H M I を添加したもの。

組成物 7 : 組成 F 1 において、S B R が S S B R E であるもの。

20

組成物 8 : 組成物 7 において、 0.8 pce の D D C H M I を添加したもの。

組成物 9 : 組成 F 1 において、S B R が S S B R F であるもの。

組成物 10 : 組成物 9 において、 0.8 pce の D D C H M I を添加したもの。

組成物 11 : 組成 F 1 において、S B R が S S B R G であるもの。

組成物 12 : 組成物 11 において、 0.8 pce の D D C H M I を添加したもの。

【0032】

混合及び加硫による組成物の製造を、実施例 1 と同様に行った。組成物 6、8、10 及び 12 については、熱力学的 (thermo-mechanical) 操作の第一段階の間に密閉式ミキサーによりアミンを添加した。

組成物 5、7、9、11 及び 12 は対照組成物であるが、組成物 6、8 及び 10 は本発明に一致した。

30

実施例 1 の様にして、同一条件下で試験を行った。結果を表 2 に示す。

【0033】

表 2

組成物	5	6	7	8	9	10	11	12
	F1	F1 +アミン	F1	F1 +アミン	F1	F1 +アミン	F1	F1 +アミン
DDCH MI	0.8pce		0.8pce		0.8pce		0.8pce	
	SSBR D		SSBR E		SSBR F		SSBR G	
停止剤	MeOH		D3		SnCl ₄		BDEAB	
非加硫化状態における特性								
ML(1+4) 100°	79	76	87	86	43	42	85	80
加硫化状態における特性								
シ ョ ア ー	63.3	59.0	59.2	58.8	60.8	58.7	62.8	59.7
EM10	5.12	4.05	3.89	3.72	4.53	4.13	5.00	4.10
EM100	1.57	1.43	1.61	1.69	1.54	1.46	1.58	1.48
EM300	1.75	1.73	2.01	2.23	1.74	1.71	1.81	1.81
EM300 /EM100	1.11	1.21	1.25	1.32	1.13	1.17	1.14	1.22
ス コ ッ ト 20° Fr	21.1	20.9	24.0	25.0	17.6	18.1	21.6	21.8
Er%	650	680	610	590	600	620	610	640
HL	33.1	29.1	24.6	22.5	37.4	35.6	32.4	28.6
(def= 40%)								
変形下における力学的特性(10Hz/def 0.15%～50%)								
デルタ G*	4.81	2.70	1.48	1.18	3.00	2.23	3.43	2.12
Tg δ	0.370	0.281	0.249	0.228	0.336	0.305	0.321	0.265
G''	1.430	0.890	0.576	0.488	1.060	0.843	1.150	0.840

10

20

30

【 0 0 3 4 】

本発明の組成物 6、8 及び 10 は、あらゆる官能基化又は優れた (starred) エラストマーへの遊離アミンの添加により、遊離アミンを添加せずに製造した従来の組成物について得られた特性、更には鎖の末端に芳香族ジアルキルアミン官能基を有するポリマーを含む組成物と比較して、ヒステリシス及び強化性が有意に改善されたことを示している。

【 0 0 3 5 】

実施例 3

下記の基本組成 F 2 及び F 3 を使用した。

組成 F 2

S B R 1 0 0

シリカ (1) 6 0

芳香油 2 0

カップリング剤 (2) 4 . 8

Z n O 2 . 5

ステアリン酸 1 . 5

酸化防止剤 (6 P P D) 1 . 9

40

50

オゾンワックス C 3 2 T 1 . 5
 イオウ 1 . 1
 スルフェンアミド (C B S) 2
 ジフェニルグアニジン 1 . 1
 (1) = Z E O S I L 1 1 6 5 シリカ (ローヌ・プーラン (Rhone-Poulenc) 製造)
 (2) = カップリング剤 : S i 6 9 (デグッサ (Degussa))

【 0 0 3 6 】

組成 F 3
 S B R 1 0 0
 シリカ (1) 4 0
 N 2 3 4 ブラック 4 0
 芳香油 4 0
 カップリング剤 (2) 3 . 2
 Z n O 2 . 5
 ステアリン酸 1 . 5
 酸化防止剤 (6 P P D) 1 . 9
 オゾンワックス C 3 2 T 1 . 5

10

イオウ 1 . 1
 スルフェンアミド (C B S) 2
 ジフェニルグアニジン 0 . 8
 (1) = Z E O S I L 1 1 6 5 シリカ (ローヌ・プーラン製造)
 (2) = カップリング剤 : S i 6 9 (デグッサ)

20

【 0 0 3 7 】

これら 2 つの基本組成を用い、実施例 1 のエラストマー S S B R A 及び S S B R B を使用して組成物を製造した。

これらの組成物は下記の通りであった。

【 0 0 3 8 】

組成物 11 : 組成 F 2 において、S B R として S S B R A を用いたもの。
 組成物 12 : 組成 F 2 において、S B R として S S B R B を用いたもの。
 組成物 13 : 組成 F 2 において、S B R として S S B R A を用い、更に 0 . 8 p c e の D D C H M I を含むもの。

30

組成物 14 : 組成 F 3 において、S B R として S S B R A を用いたもの。

組成物 15 : 組成 F 3 において、S B R として S S B R A を用いたもの。

組成物 11 及び 14 は対照組成物であるが、組成物 12、13 及び 15 は本発明に一致した。

混合及び加硫による組成物の製造を、実施例 1 と同様に行った。組成物 13 への遊離アミンの添加は、熱力学的操作の第一段階の間に密閉式ミキサーを用いて行った。

結果を表 3 及び 4 に示す。

【 0 0 3 9 】

表 3

組成物	11	12	13
組成	F2	F2	F2+アミン
アミン			0.8pce DDCHMI
SSBR	SSBR A	SSBR B	SSBR A
開始剤	Nbuli	HMINLi	nBuli
停止剤	MeOH	MeOH	MeOH
非加硫化状態における特性			
ML(1+4)100°	64	78	69
加硫化状態における特性			
ショアー	64.2	57.2	55.3
EM10	5.41	3.68	3.38
EM100	1.88	1.72	1.52
EM300	2.20	2.44	2.13
EM300/EM100	1.17	1.42	1.40
スコット 20° Fr	22.8	23.5	23.1
Er%	570	540	570
HL	27.2	18.9	22.8
(def=35%)			
変形下における力学的特性(10Hz/def 0.15%~50%)			
デルタ G*	3.07	0.39	0.38
tg δ	0.281	0.143	0.148
G''	0.878	0.247	0.252

10

20

30

【 0 0 4 0 】

表 3 は、加硫化状態の特性の観点において、遊離のドデシルヘキサメチレンイミンの添加（組成物13）又は鎖末端におけるヘキサメチレンイミンの存在（組成物12）は、本発明に一致しない従来の組成物11を用いて得られた特性と比較して、ヒステリシス及び強化性が有意に改善することを可能にしたことを示している。

40

【 0 0 4 1 】

表 4

組成物	14	15
組成	F3	F3
SSBR	SSBR A	SSBR B
開始剤	nBuli	HMINLi
停止剤	MeOH	MeOH
非加硫化状態における特性		
ML(1+4)100°	56	72
加硫化状態における特性		
ショアー	63.4	61.9
EM10	5.22	4.77
EM100	1.62	1.75
EM300	1.72	2.07
EM300/EM100	1.06	1.18
スコット 20° Fr	17.8	19.0
Er%	650	580
HL	42.1	35.3
(def=40%)		
変形下における力学的特性(10Hz/def 0.15%~50%)		
デルタ G*	6.04	3.91
tg δ	0.421	0.365
G''	1.770	1.250

10

20

30

【 0 0 4 2 】

この表は、50 : 50の質量比のカーボンブラック及びシリカを基本とするフィラーの場合において、エラストマー鎖へのアミンの添加は、アミンを含まない対応の対照混合物14を用いて得られた特性と比較して、ヒステリシス及び強化性が有意に改善したことを示している。

40

【 0 0 4 3 】

実施例 4

本実施例において、以下の4つの化合物を使用した。

組成物16：基本組成F1において、SBRがSSBR Aであるもの。

組成物17：組成物16において、DPGが、ドデシルヘキサメチレンイミン（DDCHMI）1.9pce、すなわち7.1mmolで置換されたもの。DDCHMI含有量は、mmolで、基本組成F1中のDPGと同じである（同じく7.1mmol）。

組成物18：組成物16において、DPG含有量が、1.50pce(7.1mmol)の代わりに

50

、2.5 pce(すなわち 11.8 mmol)であるもの。

組成物 19：組成物 16において、DDCHMI 1.2 pce(4.5 mmol)が添加されたもの。

組成物 19は、ただ一つ、本発明に基づくものである。組成物 16～18は、対照組成物である。

この組成物を、実施例 1のように調製し、加硫した。アミンの組成物 17及び 19中への添加は、内部ミキサーの補助によって、この熱力学的操作の第 1段階の間に行った。

【0044】

結果を表 5 に示す。

表 5

10

組成物	16	17	18	19
組成	F1	F1	F1	F1
DPG(PCE)(mmol)	1.50(7.1)	0	2.5(11.8)	1.5(7.1)
DDCHMI 添加	0	1.9(7.1)	0	1.2(4.5)

非加硫状態における特性

ML(1+4)100°	51	46	47	54
-------------	----	----	----	----

20

加硫状態における特性

ショアー	64.0	63.3	62.8	60.0
EM10	5.10	5.17	4.32	4.15
EM100	1.72	1.50	1.89	1.65
EM300	2.03	1.57	2.59	2.07
EM300/EM100	1.18	1.05	1.37	1.25
Scott20° Fr	18.1	18.3	20.4	20.8
Er%	520	670	500	560
HL	33.2	38.4	26.2	29.3
(def.=35%)				

30

変形下の動的特性 (10Hz/def 0.15%～50%)

DeltaG*	4.05	3.43	2.71	1.64
tg δ	0.355	0.308	0.306	0.254
G''	1.230	1.050	0.872	0.605

40

本実施例は、ヒステリシスを低変形で減少するのに最も効果的な組成物が、DPGとDDCHMIの双方が存在する組成物(組成物 19)であることを示す。

【0045】

実施例 5

以下の 4つの化合物を使用した。

50

組成物 20：基本組成 F1 において、SBR が SSBRA であるもの。

組成物 21：組成物 20 において、ジシクロヘキシルアミン (DCHA) 0.4 pce (2.2 mmol) が添加されたもの。

組成物 22：組成物 20 において、DCHA 0.8 pce (3.8 mmol) が添加されたもの。

組成物 23：組成物 20 において、DDCHMI 0.8 pce (3 mmol) が添加されたもの。

組成物 20 は、対照化合物であるのに対し、組成物 21 ~ 23 は、本発明に基づく。

これらの組成物を、実施例 1 のように調製し、加硫した。組成物 21、22 及び 23 へのアミンの添加は、内部ミキサーの補助によって、この熱力学的操作の第 1 段階の間に行った。

結果を表 6 に示す。

10

【0046】

表 6

組成物	20	21	22	23
組成	F1	F1	F1	F1
DCHA(pce)(mmol)	0	0.4/2.2	0.8/3.8	
DDCHMI 添加	0	0	0	0.8/3
(pce/mmole)				
非加硫状態における特性				
ML(1+4)100°	51	51	50	51
ショアー	64.0	63.1	61.8	59.4
EM10	5.10	4.78	4.79	3.95
EM100	1.72	1.70	1.72	1.57
EM300	2.03	2.03	2.06	1.96
EM300/EM100	1.18	1.19	1.20	1.25
Scott20° Fr	18.1	19.8	20.3	19.0
Er%	520	550	560	570
HL	33.6	30.5	30.3	29.4
(def.=35%)				
変形下の動的特性 (10Hz/def 0.15%~50%)				
DeltaG*	4.05	3.42	3.23	1.95
tg δ	0.355	0.327	0.322	0.266
G''	1.230	1.070	1.010	0.690

20

30

40

本実施例は、アミン DCHA 及び DDCHMI の添加により、ヒステリシスを、対照と比

50

べて低い及び高い変形で減少することが可能であることを示す。しかしながら、DDCHMI (組成物23)が、より効果的である。

【0047】

実施例6

以下の化合物を使用した。

組成物24：組成F1において、SBRがSSBRAであるもの。

組成物25：組成物24において、DDCHMI 0.8 pceが添加されたもの。

組成物26：組成物24において、Degussa製のSi266(ビスプロピルトリエトキシシランジスルフィド) 5.7 pceがSi696.4 pceのかわりに使用されたもの。

組成物27：組成物26において、DDCHMI 0.8 pceを付加的に含有するもの。

10

組成物25及び27は、本発明に従って調製され、組成物24及び26は、対照組成物である。

これらの組成物を、実施例1に従って調製し、加硫した。組成物25及び27に対して、アミンを、内部ミキサーの補助によって、この熱力学的操作の第1段階の間に添加した。結果を表7に示す。

【0048】

表7

組成物	2 4	2 5	2 6	2 7
組成	F 1	F 1	F 1	F 1
Si69(pce)	6.4	6.4	0	0
Si266(pce)	0	0	5.7	5.7
DDCHMI(pce)	0	0.8	0	0.8

非加硫状態における特性

10

ML(1+4)100°	51	51	49	48
-------------	----	----	----	----

加硫状態における特性

ショアー	64.0	59.4	59.0	58.2
EM10	5.10	3.95	4.09	4.01
EM100	1.72	1.57	1.20	1.18
EM300	2.03	1.96	1.19	1.11
EM300/EM100	1.18	1.25	0.99	0.94
Scott20° Fr	18.1	19.0	16.1	15.0
Er%	520	570	720	750
HL	33.2	29.4	42.8	44.1
(def.=35%)				

20

変形下の動的特性 (10Hz/def 0.15%~50%)

30

DeltaG*	4.05	1.95	2.68	2.38
tg δ	0.355	0.266	0.312	0.295
G''	1.230	0.690	0.905	0.818

本実施例は、DDCHMIの添加により、低い変形において、本発明に基づく結合剤(Si69又はSi266)の場合、ヒステリシスを大きく改善することを示し、かつ、Si69(分子内に4つのイオウ原子を含有する)を使用すると、低い及び高い変形におけるヒステリシス及び強化(reinforcement)に関し、分子内に2つのイオウ原子しか有さないSi266を使用するよりも良好な結果を与えることを示す。

40

【0049】

実施例 7

以下の化合物を使用した。

組成物 28：組成 F1 において、SBR が SSBRA であるもの。

組成物 29：組成 F1 において、SBR が SSBRA であるもの。

組成物 30：組成物 29 において、Si69 を 3 . 2 pce だけ含むもの。

組成物 31：組成物 29 において、結合剤のないもの。

組成物 32：組成 F1 において、SBR が SSBRC であるもの。

50

組成物 3 3 : 組成物 3 2 において、Si69含有量が、3.2 pceだけであるもの。

組成物 3 4 : 組成物 3 2 において、結合剤のないもの。

組成物 2 9、3 0、3 2 及び 3 3 は、本発明に従うものである。組成物 2 8、3 1 及び 3 4 は、対照組成物である。

これらの組成物を、実施例 1 に従って調製し、加硫した。

結果を表 8 に示す。

【 0 0 5 0 】

表 8

組成物	2 8	2 9	3 0	3 1	3 2	3 3	3 4	10
組成	F 1	F 1	F 1	F 1	F 1	F 1	F 1	
Si69(pce)	6.4	6.4	3.2	0	6.4	3.2	0	
SSBR	A	B	B	B	C	C	C	
非加硫状態における特性								
ML(1+4)100°	51	55	68	147	54	59	132	
加硫状態における特性								
ショアー	64.0	58.8	60.0	66.8	56.5	59.2	65.0	20
EM10	5.10	3.83	4.64	7.65	3.48	4.33	7.28	
EM100	1.72	1.71	1.36	0.94	1.61	1.37	0.78	
EM300	2.03	2.26	1.52	0.52	2.19	1.59	0.41	
EM300/EM100	1.18	1.32	1.12	0.55	1.36	1.16	0.53	
Scott20° Fr	18.1	20.9	18.0	8.0	20.4	18.6	7.1	30
Er%	520	580	720	1030	580	680	1020	
HL	33.2	25.1	33.5	54.7	26.1	33.7	59.9	
(def=35%)								
変形下の動的特性 (10Hz/def 0.15%~50%)								
DeltaG*	4.05	1.09	1.74	4.32	1.03	1.77	5.15	
tg δ	0.355	0.216	0.242	0.263	0.224	0.252	0.297	40
G''	1.230	0.433	0.590	1.110	0.436	0.618	1.390	

本実施例は、アミノ基の存在が、ヒステリシスの特性と機械的結合との折衷を改善するのに十分ではなく、組成 (I) に従う結合剤の存在が必要であり、この組成に従う結合剤の含有量又は結合剤の集合は、組成物 2 9、3 0、3 2 及び 3 3 の場合、好ましくは、少なくとも 4 質量 % の含有量に等しいシリカ又はシリカの集合であるべきであることを示す。この結果は、結合剤の含有量がシリカ質量が 4 % より多い組成物 2 9 及び 3 2 で良好である。

本発明は、上記態様に限定されることなく理解される。これは、本発明を実行する他の

様式を考慮し得ることに基づくものである。

フロントページの続き

- (74)代理人 100082005
弁理士 熊倉 禎男
- (74)代理人 100065189
弁理士 宍戸 嘉一
- (74)代理人 100096194
弁理士 竹内 英人
- (74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (72)発明者 ダニエル マルク
フランス エフ - 6 3 1 7 0 オービエール レ テルラーゼ デュ ミロンド リュー ポール
ゴーギャン 4
- (72)発明者 ラボーズ ジェラル
フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン フェラン リュー デュ パルク ド モンジュール
3

審査官 川上 智昭

- (56)参考文献 特開昭 5 0 - 0 8 8 1 5 0 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 3 3 2 8 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L7/00-25/00