

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6313751号
(P6313751)

(45) 発行日 平成30年4月18日 (2018. 4. 18)

(24) 登録日 平成30年3月30日 (2018. 3. 30)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L	15/02	(2006.01)	CO8L 15/02
CO8K	3/00	(2018.01)	CO8K 3/00
CO8C	19/12	(2006.01)	CO8C 19/12
B60C	1/00	(2006.01)	B60C 1/00

A

請求項の数 12 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2015-512795 (P2015-512795)	(73) 特許権者	000005278
(86) (22) 出願日	平成25年5月15日 (2013. 5. 15)		株式会社ブリヂストン
(65) 公表番号	特表2015-517596 (P2015-517596A)		東京都中央区京橋三丁目1番1号
(43) 公表日	平成27年6月22日 (2015. 6. 22)	(74) 代理人	100078732
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/041199		弁理士 大谷 保
(87) 国際公開番号	W02013/173486	(72) 発明者	ランドル エイミー エム
(87) 国際公開日	平成25年11月21日 (2013. 11. 21)		アメリカ合衆国、オハイオ州44313、
審査請求日	平成28年3月11日 (2016. 3. 11)		アクロン、サンド ラン ノウルズ ドラ
(31) 優先権主張番号	61/647, 258		イブ 2136
(32) 優先日	平成24年5月15日 (2012. 5. 15)	(72) 発明者	チェン ヤオホン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、オハイオ州44333、
前置審査			アクロン、ペント ブランチ コート 2
			301
			最終頁に続く

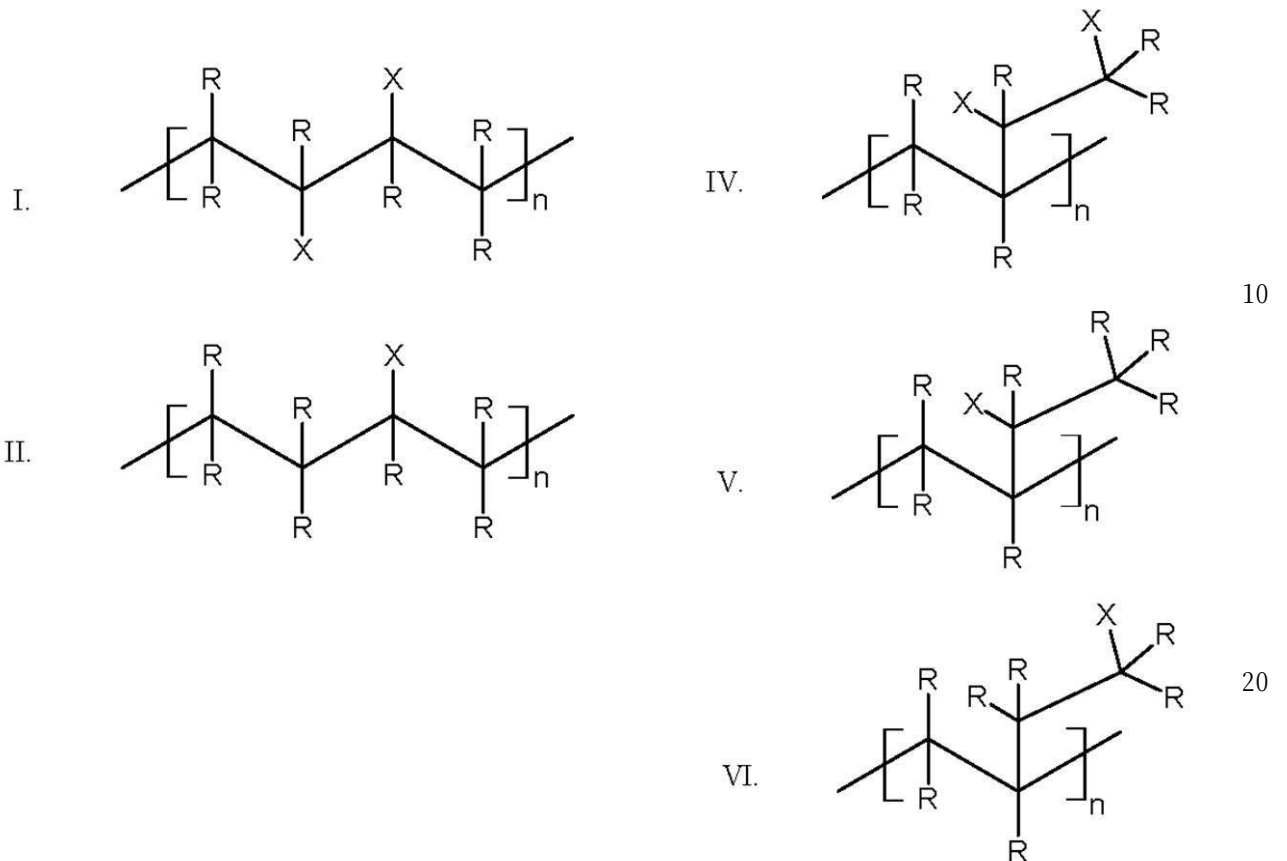
(54) 【発明の名称】 タイヤ用ハロゲン化ジエンゴム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の式 I - I I 及び I V - V I の1種以上のn個の繰り返し単位：

【化 1】

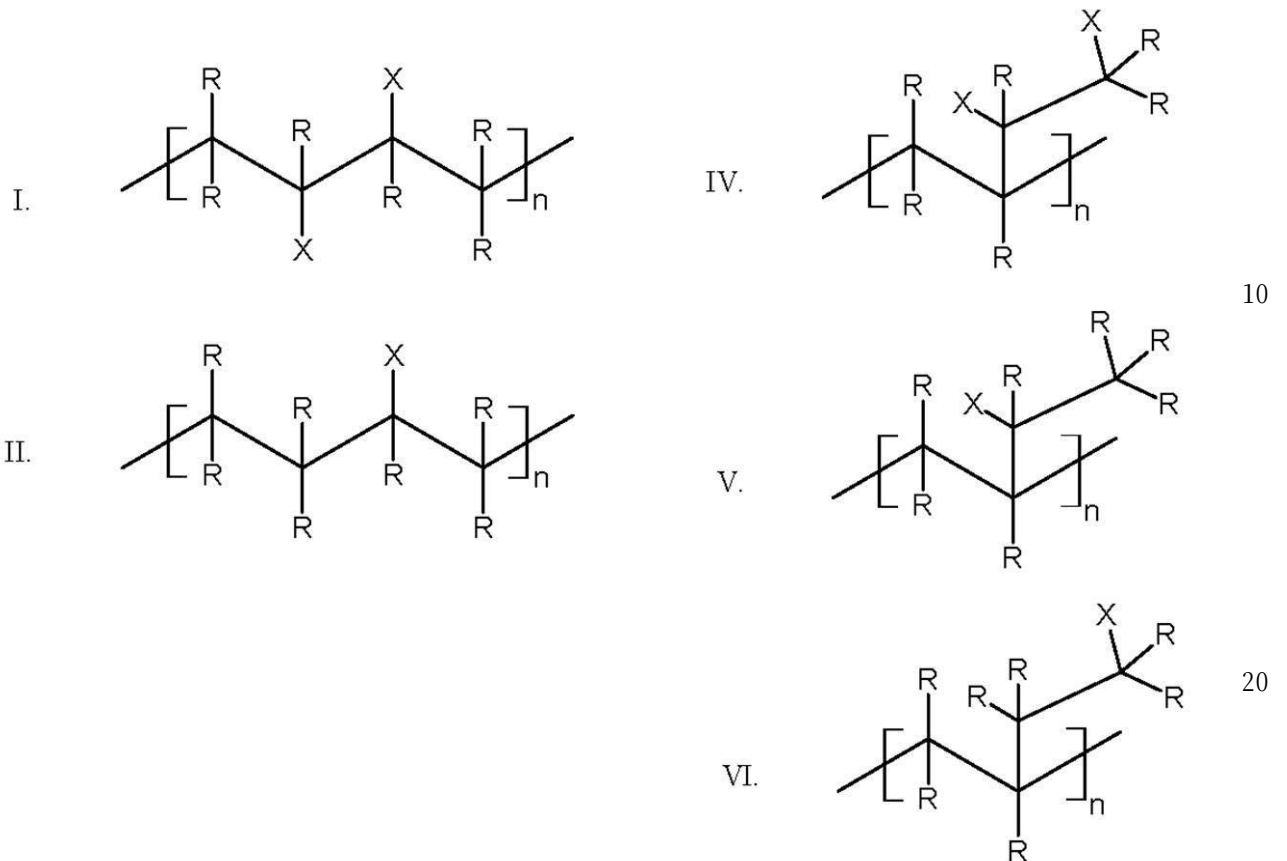


式中、Xは、ハロゲンであり、各Rは、HまたはC₁～C₂₀アルキル基から独立して選択され、前記n個の繰り返し単位のうち約50%以下が、3個以上の連続する単位のブロックにあり、ジエンポリマー中の部分的な個数の二重結合にハロゲンが付加されている；を含む部分ハロゲン化溶液合成ジエンポリマーと、
補強フィラーと、
硬化剤と
を含み、部分ハロゲン化溶液合成ジエンポリマーのゲル含有率が5%未満である、ゴム組成物。

【請求項 2】

以下の式 I - II 及び IV - VI の 1 種以上の n 個の繰り返し単位：

【化 2】



式中、Xは、ハロゲンであり、各Rは、HまたはC₁～C₂₀アルキル基から独立して選択され；前記n個の繰り返し単位のうち約50%以下が、3個以上の連続する単位のブロックにあり、ジエンポリマー中の部分的な個数の二重結合にハロゲンが付加されている；を含む部分ハロゲン化溶液合成ジエンポリマーと、

補強フィラーと

を含み、部分ハロゲン化溶液合成ジエンポリマーのゲル含有率が5%未満である、ゴム組成物を含有する加硫タイヤトレッド構成要素

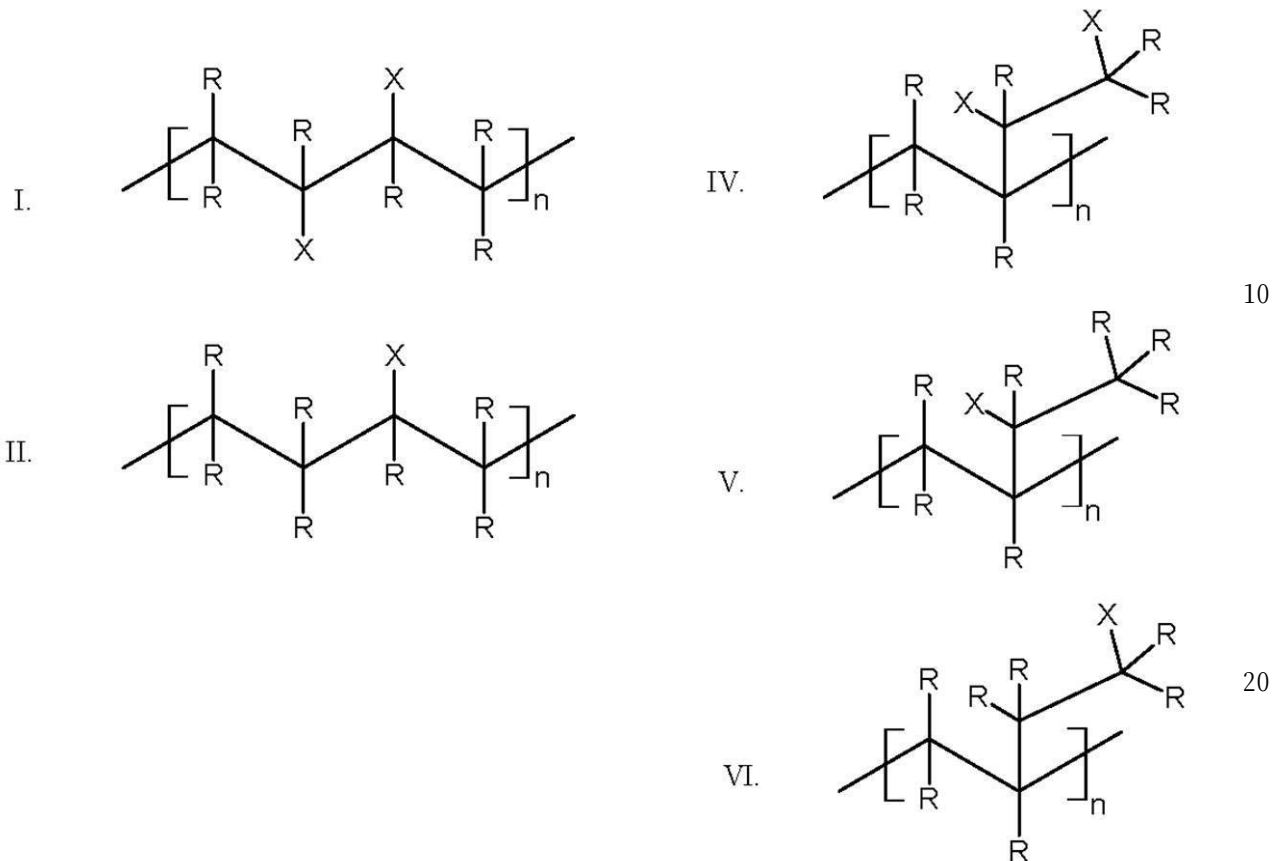
を含むタイヤ。

【請求項 3】

タイヤ構成要素のための組成物を作製する方法であって、

以下の式 I - II 及び IV - VI の 1 種以上の n 個の繰り返し単位：

【化 3】



式中、Xは、ハロゲンであり、各Rは、HまたはC₁～C₂₀アルキル基から独立して選択され；

前記n個の繰り返し単位のうち約50%以下が、3個以上の連続する単位のブロックにあり、ジエンポリマー中の部分的な個数の二重結合にハロゲンが付加されている；を含む

部分ハロゲン化溶液合成ジエンゴムと、

補強フィラーと、

硬化剤と、を混合すること

を含む、部分ハロゲン化溶液合成ジエンゴムのゲル含有率が5%未満である、タイヤ構成要素のための組成物を作製する方法。

【請求項4】

前記n個の繰り返し単位が、一種以上の前記式I又は式IIの繰り返し単位を含む、請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項5】

前記n個の繰り返し単位が、一種以上の前記式I又は式IIの繰り返し単位を含む、請求項2に記載のタイヤ。

【請求項6】

前記n個の繰り返し単位が、一種以上の前記式I又は式IIの繰り返し単位を含む、請求項3に記載のタイヤ構成要素のための組成物を作製する方法。

【請求項7】

部分ハロゲン化ジエンポリマーが、シス含有率が約80%～約99.9%の溶液合成ジエンゴムポリマーであるか、又は、部分ハロゲン化ジエンポリマーが、単一のガラス転移ピークを示す、請求項1又は4に記載のゴム組成物。

【請求項8】

部分ハロゲン化溶液合成ジエンポリマーが、シス含有率が約80%～約99.9%の溶

液合成ジエンゴムポリマーであるか、又は、部分ハロゲン化溶液合成ジエンポリマーが、単一のガラス転移ピークを示す、請求項 2 又は 5 に記載のタイヤ。

【請求項 9】

部分ハロゲン化溶液合成ジエンゴムが、シス含有率が約 80 %～約 99.9 % の溶液合成ジエンゴムポリマーであるか、又は、部分ハロゲン化溶液合成ジエンゴムが、単一のガラス転移ピークを示す、請求項 3 又は 6 に記載のタイヤ構成要素のための組成物を作製する方法。

【請求項 10】

部分ハロゲン化ジエンポリマーが、50 %～65 % の百分率でハロゲン化されている、請求項 1 に記載のゴム組成物。

10

【請求項 11】

部分ハロゲン化溶液合成ジエンポリマーが、50 %～65 % の百分率でハロゲン化されている、請求項 2 に記載のタイヤ。

【請求項 12】

部分ハロゲン化溶液合成ジエンゴムが、50 %～65 % の百分率でハロゲン化されている、請求項 3 に記載のタイヤ構成要素のための組成物を作製する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書において議論する技術は、ハロゲン化ゴムポリマーに一般に関する。

20

【背景技術】

【0002】

タイヤ業界において、ゴム組成物は、特性：例えば、耐久性（すなわち、引張強度および引裂抵抗）、転がり抵抗、および牽引力；のバランスが取れるように設計されている。湿潤牽引力は、オールシーズンタイヤで価値があるとされており、湿潤牽引力を増加させるための新規のポリマーおよび方法が望まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ハロゲン化ゴムは、長年にわたって知られている。ハロゲン化ブチルゴムは、タイヤのインナーライナーまたはインナーチューブ用のエアバリアとしてタイヤ業界において一般的に用いられている。しかし、ハロゲン化ジエンゴム、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、およびポリ（スチレン-ブタジエン）は、ゴム組成物の用途に、特にタイヤに有利な形態で得るのが困難であった。これは、部分的には、典型的に用いられているハロゲン化方法が多量のゲルおよび制御不完全な微細構造をもたらすからである。

30

【課題を解決するための手段】

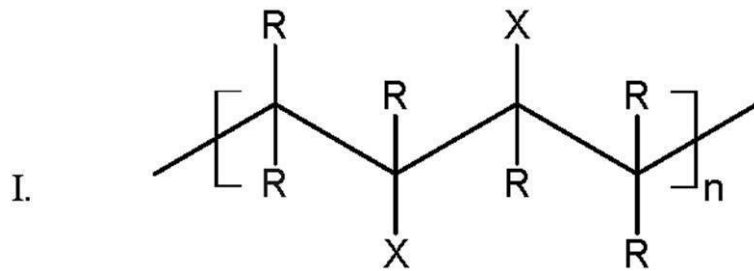
【0004】

部分ハロゲン化ジエンポリマーと補強フィラーとを含むゴム組成物を提供する。部分ハロゲン化ジエンポリマーは、以下の式 I および II の 1 種以上の n 個の繰り返し単位を含む：

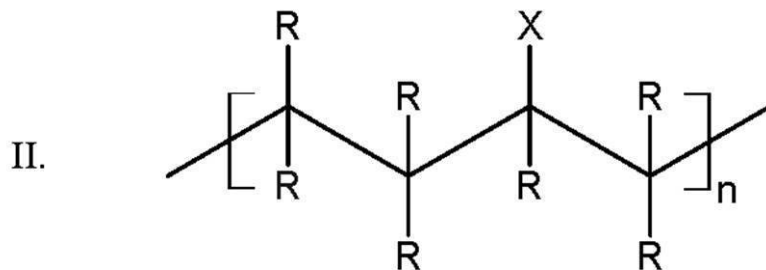
40

【0005】

【化 1】



10



【0006】

20

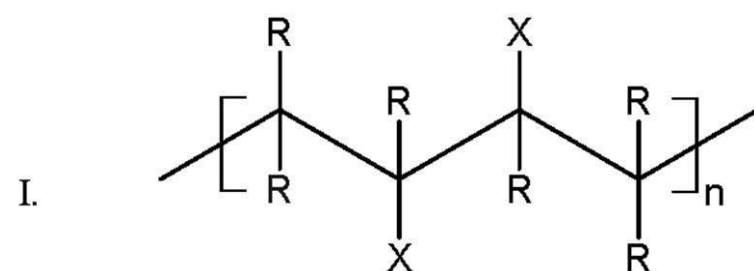
式中、Xは、ハロゲンであり、各Rは、HまたはC₁～C₂₀アルキル基から独立して選択され、上記n個の繰り返し単位のうち約50%以下が、3個以上の連続する単位のブロックにある。

【0007】

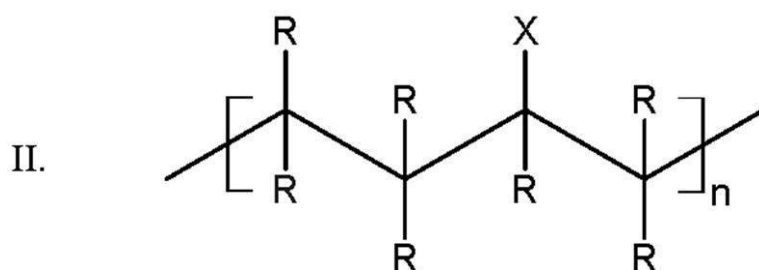
タイヤは、部分ハロゲン化ジエンポリマーと補強フィラーとを含むゴム組成物を含むタイヤトレッド構成要素を備える。部分ハロゲン化ジエンポリマーは、以下の式IおよびIIの1種以上のn個の繰り返し単位を含む：

【0008】

【化 2】



30



40

式中、Xは、ハロゲンであり、各Rは、HまたはC₁～C₂₀アルキル基から独立して選択され、上記n個の繰り返し単位のうち約50%以下が、3個以上の連続する単位のブロックにある。

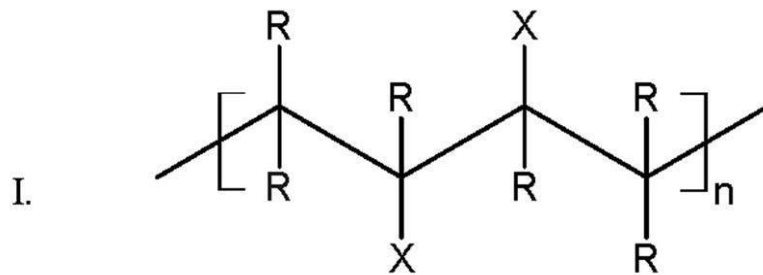
50

【0009】

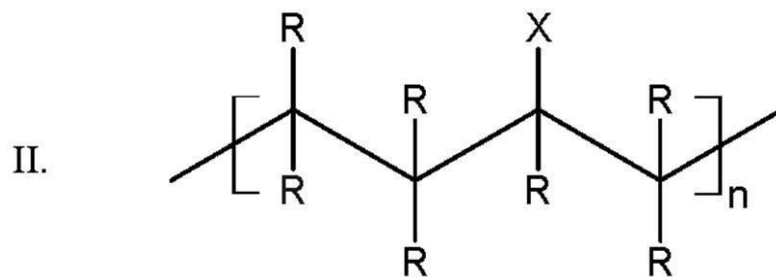
一実施形態において、ゴム組成物を作製する方法は、部分ハロゲン化ジエンポリマーと補強フィラーとを混合することを含み、部分ハロゲン化ジエンポリマーは、以下の式 I および II の 1 種以上の n 個の繰り返し単位：

【0010】

【化 3】



10



20

式中、Xは、ハロゲンであり、各Rは、Hまたは $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基から独立して選択され、上記 n 個の繰り返し単位のうち約50%以下が、3個以上の連続する単位のブロックにある；を含む。

【0011】

一実施形態において、加硫性ゴム組成物は、部分的にハロゲン化されている、シス含有率が約80%～約99.9%の溶液合成（「溶液重合」ともいう）ジエンゴムポリマーと；補強フィラーと；を含み、上記部分ハロゲン化ジエンゴムが、単一のガラス転移ピークを示す。

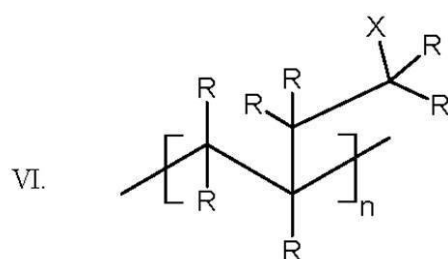
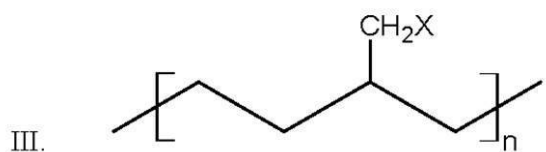
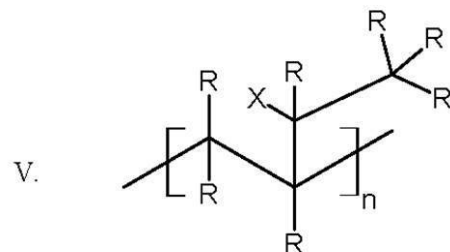
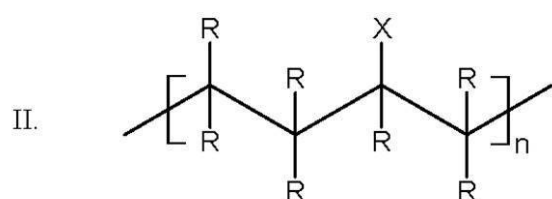
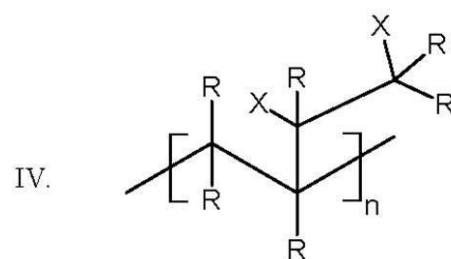
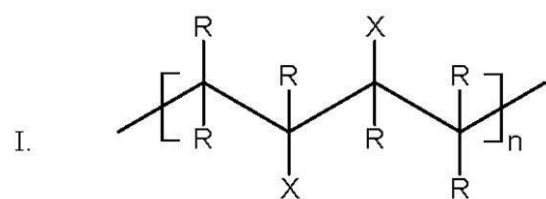
30

【0012】

一実施形態において、ゴム組成物は、以下の式 I - V I の 1 種以上の n 個の繰り返し単位：

【0013】

【化 4】



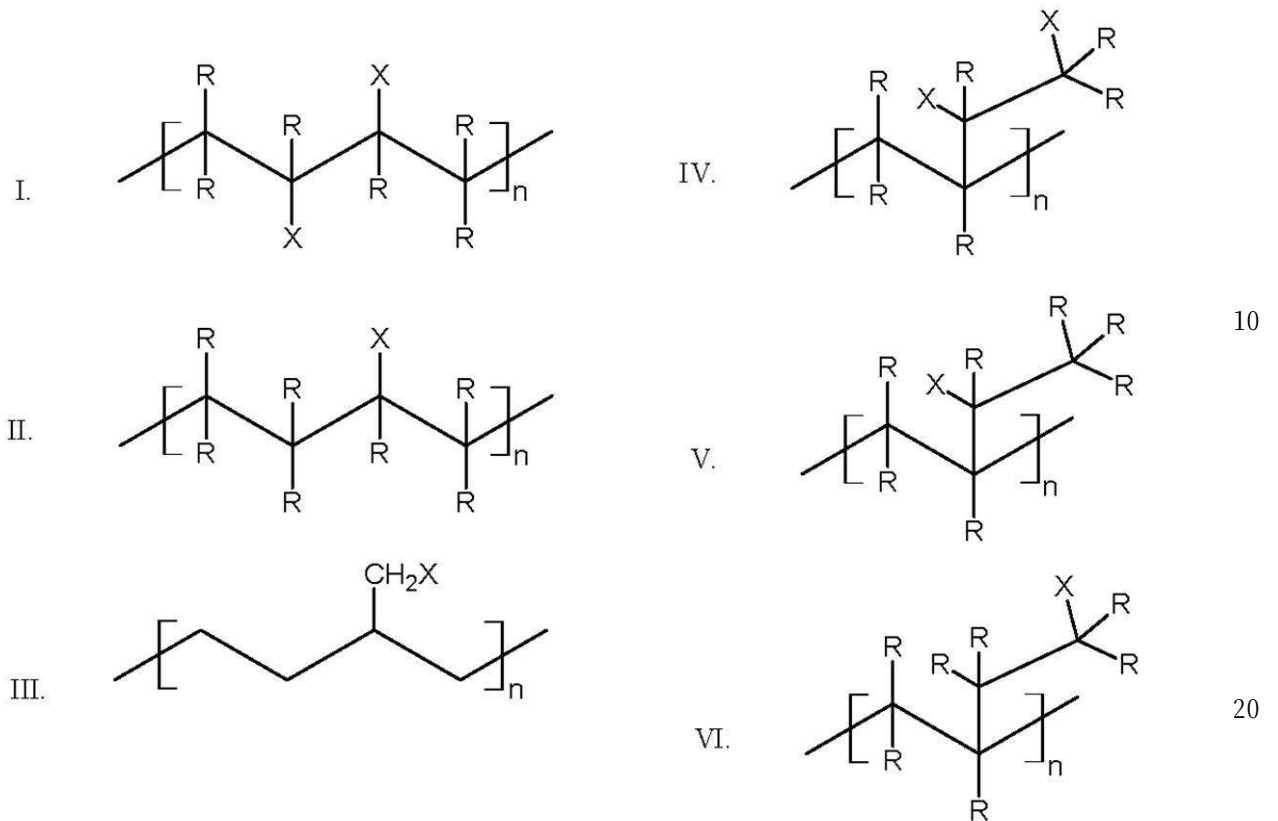
式中、Xは、ハロゲンであり、各Rは、HまたはC₁～C₂₀アルキル基から独立して選択される；を含む部分ハロゲン化ジエンポリマーと；補強フィラーと；硬化剤とを含む。

【0014】

一実施形態において、タイヤは：以下の式I～VIの1種以上のn個の繰り返し単位：

【0015】

【化 5】



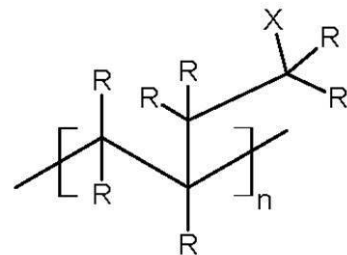
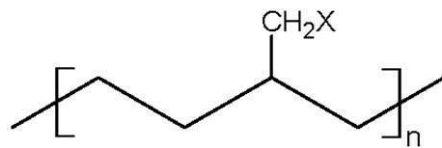
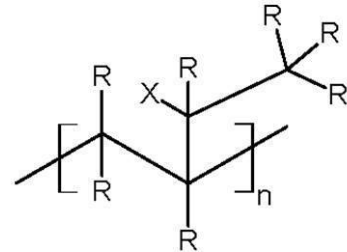
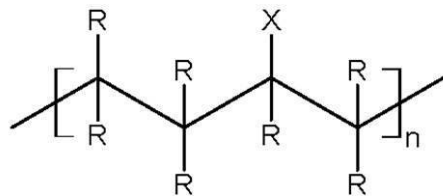
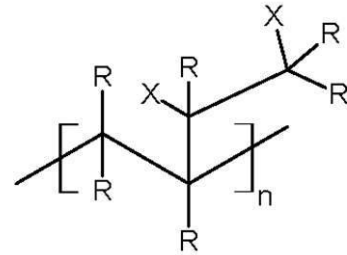
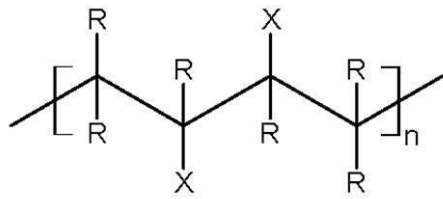
式中、Xは、ハロゲンであり、各Rは、HまたはC₁～C₂₀アルキル基から独立して選択され；上記n個の繰り返し単位のうち約50%以下が、3個以上の連続する単位のブロックにある；を含む部分ハロゲン化溶液合成ジエンポリマーと；補強フィラーと；を含むゴム組成物を含む加硫タイヤトレッド構成要素を含む。

【0016】

一実施形態において、タイヤ構成要素のための組成物を作製する方法は、以下の式の1種以上のn個の繰り返し単位：

【0017】

I.



【 0 0 1 8 】

【 0 0 1 9 】

【 0 0 2 0 】

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

【図 2】元素分析によって測定された実施例 1、2 および 4～9 における塩素の百分率対同ポリマーの T_gを示すグラフである。

【図3】実施例4の塩素化ポリブタジエン（上部）および実施例1の対照の非塩素化ポリブタジエン（底部）のプロトンNMRスペクトルを示す図である。

【図4】図4は、実施例27の塩素化ポリ（スチレンーブタジエン）（上部）および実施例26の対照の非塩素化ポリ（スチレンーブタジエン）（底部）のプロトンNMRスペクトルを示す図である。

【図5】実施例10のポリマーの、詳細なラベル化 ^{13}C のNMRスペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

予想外なことに、ある方法によって溶液合成ジエンポリマーをハロゲン化することによって、低いゲル含有率を有しかつタイヤにおける湿潤牽引力を改善する特性を有するハロゲン化ポリマーを合成することを見出した。ハロゲンを溶液合成ジエンポリマーの二重結合への添加反応によって添加し、その結果、ゲル含有率が低い新規の微細構造が生じる。これは、従来技術のハロゲン化方法、特に、ガス状の塩素によるポリマーの塩素化とは対照的である。ハロゲン化のためのフリーラジカル機構に関しては、ハロゲン化剤、例えば、トリクロロイソシアヌル酸が有機溶媒に対して非常に限られた溶解性しか示さず、その結果、ゲルおよび明確に規定されていない微細構造の含有率を高くした。

【0023】

理論に束縛されるものではないが、この微細構造は、ゲル含有率の低下および湿潤牽引力の改善に寄与すると考えられる。さらに、理論に束縛されるものではないが、充填されたゴム組成物におけるハロゲン化ポリマーの1つの効果に、フィラーの表面のヒドロキシル基に対するハロゲン基の親和性がより大きいということが考えられる。

【0024】

試験データは、ポリマーのハロゲン化が、ベースポリマーの T_g を大幅に増加させることを示した。この効果は、湿潤牽引力挙動の損失正接（ 0°C ）の予測が増加する一因となり得るが、British Pendulum Skid Tester（BPN）の結果もまた、湿潤牽引力の改善を示した。

【0025】

一実施形態において、ハロゲン化ポリマーは、ジエンモノマー単位を有する溶液合成ポリマーまたはコポリマーであって、部分的にハロゲン化されている、すなわち、ハロゲン化ジエンポリマーであり、以下の式I～IIIの1種以上の n 個の繰り返し単位を含む：

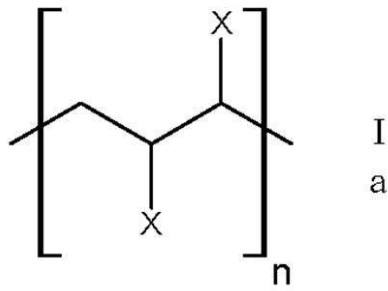
【0026】

10

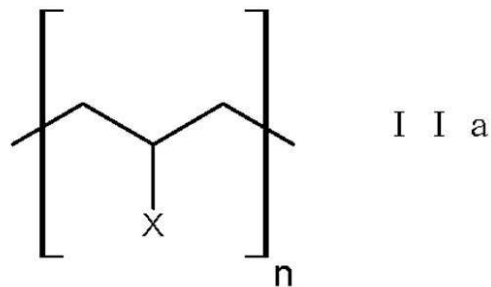
20

30

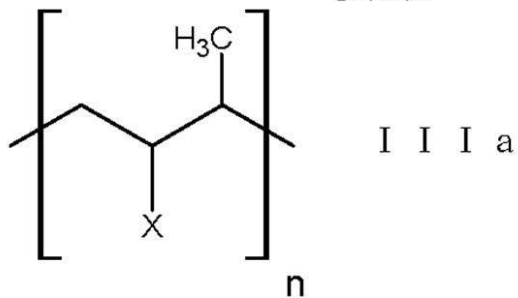
【化 7】



10



または



20

【0027】

Xは、塩素、ヨウ素、フッ素、臭素、またはアスタチンなどのハロゲンを表す。誤解を避けるために記すと、上記式は、ハロゲン化ポリマーの末端部を CH_3 基に限定することを意図していない。実際、一実施形態において、ハロゲン化ポリマーは、官能末端基によって終端されていてよい。一実施形態において、ハロゲン化ジエンポリマーは、明確に規定された微細構造を有し、環状化していない。上記構造は、限定されないが、たとえ全ての4個の炭素原子が式I aおよび式I I aにおいて特定されていなくても、例えば、ハロゲン化ブタジエンの繰り返し単位を含むことを意味する。

30

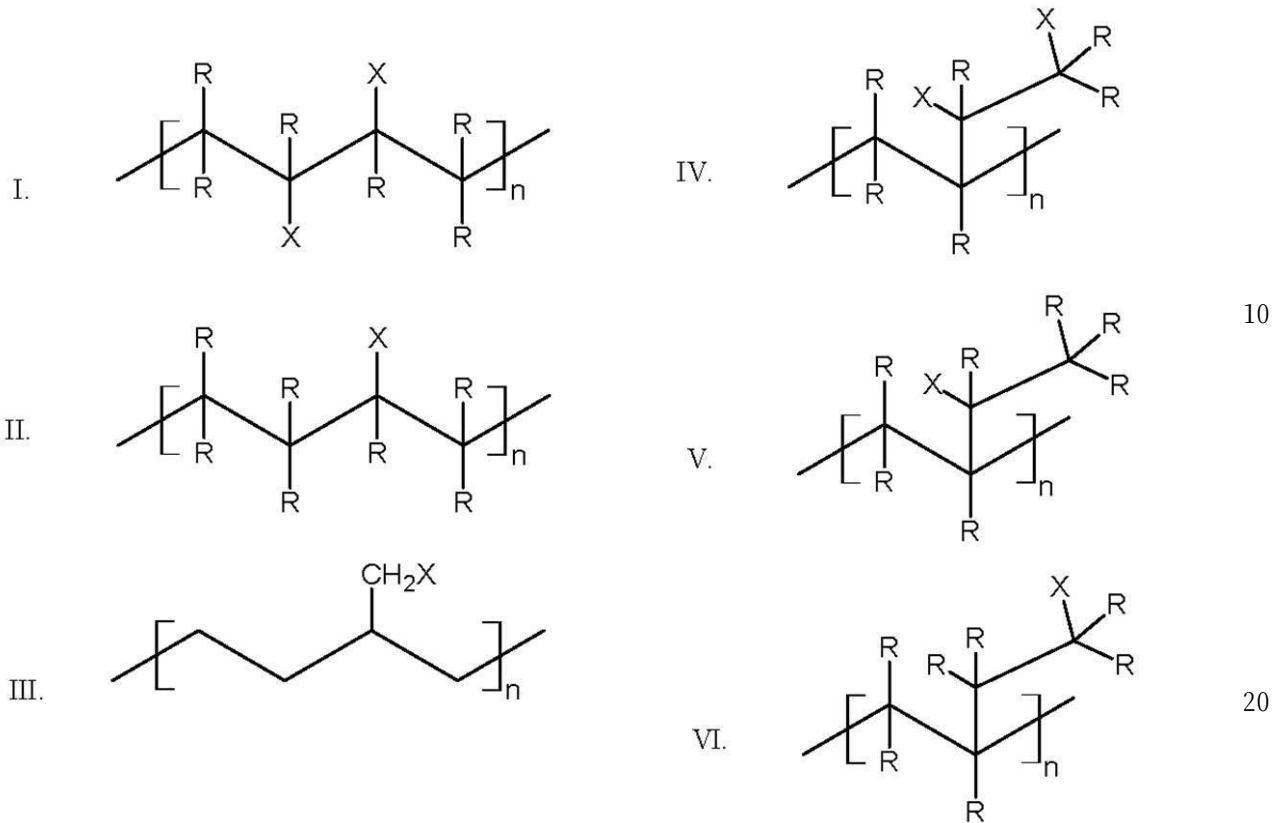
【0028】

一実施形態において、ハロゲン化ポリマーは、ジエンモノマー単位を有する溶液合成ポリマーまたはコポリマーであって、部分的にハロゲン化されている、すなわち、ハロゲン化ジエンポリマーであり、以下の式I～V Iの1種以上のn個の繰り返し単位を含む：

【0029】

40

【化 8】



【0030】

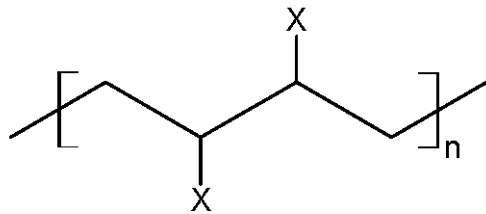
Xは、塩素、ヨウ素、フッ素、臭素、またはアスタチンなどのハロゲンを表す。Rは、HまたはC₁～C₂₀アルキル基から独立して選択される。誤解を避けるために記すと、上記式は、ハロゲン化ポリマーの末端部をCH₃基に限定することを意図していない。実際、一実施形態において、ハロゲン化ポリマーは、官能末端基によって終端されていてよい。一実施形態において、ハロゲン化ジエンポリマーは、明確に規定された微細構造を有し、環状化していない。一実施形態において、部分ハロゲン化ポリマーは、上記式Iおよび式IIのサブセットである単位を含む。

【0031】

上記実施形態のより具体的な例において、ハロゲン化ポリマーは、ジエンモノマー単位を有する溶液合成ポリマーまたはコポリマーであって、部分的にハロゲン化されている、すなわち、ハロゲン化ジエンポリマーであり、以下の式Ib～IVbの1種以上のn個の繰り返し単位を含む：

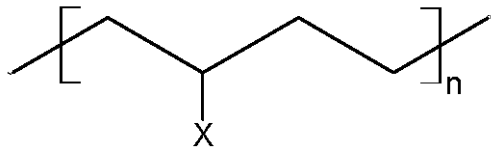
【0032】

【化 9】

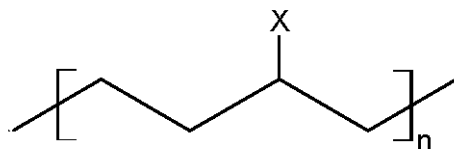


I b

10

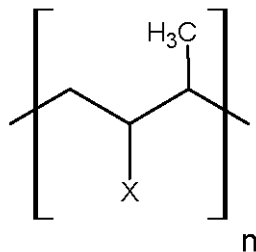


I I b



I I I b

20



I V b

【0033】

Xは、塩素、ヨウ素、フッ素、臭素、またはアスタチンなどのハロゲンを表す。誤解を避けるために記すと、上記式は、ハロゲン化ポリマーの末端部をCH₃基に限定することを意図していない。実際、一実施形態において、ハロゲン化ポリマーは、官能末端基によって終端されていてよい。一実施形態において、ハロゲン化ジエンポリマーは、明確に規定された微細構造を有し、環状化していない。

30

【0034】

一実施形態において、本明細書に開示されているようにハロゲン化されているブタジエン寄与単位を含有するポリブタジエンまたはコポリマーは、上記式のハロゲン化されている繰り返し単位の混合物を生ずるであろう。一実施形態において、本明細書に開示されているようにハロゲン化されているイソプレン寄与モノマー単位（「イソプレン共役モノマー単位」ともいう）を含有するポリイソプレンまたはコポリマーは、式I I I a、式I V b、または式I I のハロゲン化されている繰り返し単位の混合物を生ずるであろう。

40

【0035】

上記構造を有する繰り返し単位の存在は、当業者に理解されているように、プロトンNMRによって検出され得る。例えば、ハロゲン化ポリマーの微細構造および塩素含有率は、図5におけるH-NMRスペクトルに示されているように、ビニル（5 ppm）、1,4-ポリイソプレン（5.5 ppm）およびCl（3.8 ppm）のピークの積分面積に基づいて算出され得る。

【0036】

変数nは、ポリマーのハロゲン化率（%）およびポリマーにおける繰り返し単位の総数に関する。一実施形態において、nは、5～約10000、例えば、約100～約1000、または約250～約500で変動してよい。一実施形態において、ハロゲン化ジエ

50

ンポリマーは、約1%～約70重量%、例えば、約5%～約25%、約6%～約15%、または約50%～約65%の百分率でハロゲン化されている。ハロゲン化率(%)およびnは、ハロゲン化剤の量を増加させるまたは反応時間を延長することによって変動してよい。

【0037】

一実施形態において、ジエンポリマーは、例えば、スチレンなどの異なるモノマー寄与単位も含む。例えば、ジエンポリマーは、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソプレン)、ポリ(ブタジエン-イソプレン)、またはスチレン、ブタジエンおよびイソプレンのターポリマーから選択されてよい。一実施形態において、ジエンポリマーは、ブタジエンまたはイソプレンを含有するコポリマーである。

10

【0038】

一実施形態において、ハロゲン化ポリマーは、シス含有率が、例えば、約50%～約99.9%、例えば、約80%～約95%または約90%～約99%であるシス-1,4ポリブタジエンである。一実施形態において、ハロゲン化ポリマーは、トランス含有率が約50%～約99%、例えば、約60%～約80%、または約65%～約75%であるトランスポリブタジエンである。一実施形態において、ビニル含有率は、約0.1%～約70%、例えば約1%～約10%、約5%～約25%、または約40%～約60%の範囲であってよい。

【0039】

20

一実施形態において、ハロゲン化ポリマーは、重量平均分子量(Mw)が、ポリスチレン標準を用いたGPCで約50,000～約1,000,000、例えば、約100,000～約700,000、または約150,000～約500,000などである。多分散度(Mw/Mn)は、例えば、約1.03～約5、例えば、約1.25～約3、または約1.5～約3.5の範囲であってよい。

【0040】

一実施形態において、ハロゲン化ジエンポリマーのTgは、ハロゲン化後に大幅に増加し、ハロゲン化度に応じて、非ハロゲン化ポリマーよりも例えば少なくとも約1℃、例えば、約3℃～約40℃、約4℃～約20℃、または約5℃～約25℃高くなる。一実施形態において、それぞれおよそ1%のハロゲン化では、Tgにおいておよそ2程度の対応する増加が観察された。ハロゲン化ポリマーは、例えば、-10℃～-115℃、例えば、約-50℃～約-85℃、または約-15℃～約-45℃のTgを有してよい。

30

【0041】

一実施形態において、上記n個の繰り返し単位のうち約50%以下が、3個以上の連続する単位のブロックにあり、例えば、約40%～約1%、または約25%～約10%などが、4個以上の繰り返し単位のブロックにある。この微細構造は、塩素化および非塩素化ブロックの別個のTgピークよりもむしろ単一のTgピークの観察によって特徴付けられる。

【0042】

一実施形態において、ハロゲン化ジエンポリマーのゲル含有率は、約5重量%未満、例えば、約2%～約0.001%、または約0.5%～約0.01%である。ゲル含有率に関する試験の手順は、実施例セクションに記載されている。

40

【0043】

ポリマーは、ハロゲン化剤、例えばリン系ハロゲン化剤の残余部を含有してよい。これは、約1ppm～約1000ppm、例えば、約50ppm～約500ppm、または約100ppm～約300ppmの量で存在してよい。

【0044】

本明細書におけるジエンポリマーのハロゲン化方法において、ポリブタジエンは、ゲルを実質的に形成することなくハロゲン化され得る。例えば、ハロゲン化は、塩化メチレン溶媒中、五塩化リンハロゲン化剤を用いることによって実施されてよい。

50

【0045】

一実施形態において、上記方法は、ジエンモノマー寄与単位を含む有機溶液合成ポリマーを合成または付与することを含む。合成は、希土類触媒による溶液合成によるハイスポリブタジエンの合成を含めた、当該分野において公知の方法に従ってなされてよい。

【0046】

一実施形態において、ハロゲン化方法は、ジエンポリマーを好適な溶媒に溶解することを含む。好適な溶媒は、ポリマーおよびハロゲン化剤を溶解するものである。溶媒の例として、 CH_2Cl_2 、 CCl_4 、トルエン、クロロホルム、およびベンゼンが挙げられる。溶液中のポリマーの濃度は、例えば、約0.001～約0.5 g/ml、例えば、約0.01～約0.10 g/ml、または0.03～約0.07 g/mlなどであってよい。

10

【0047】

ハロゲン化剤は、溶液に溶解したポリマーに添加される。ハロゲン化剤は、リン系化合物、例えば、 PCl_5 または PCl_3 であってよい。一実施形態において、リンの化合物および他のハロゲン、例えばXがハロゲンである PX_5 などが用いられてもよい。ポリマーの重量百分率を変動させて、例えば、約0.5～約50、約1～約40、または約1.5～約25で、ハロゲン化剤を添加してよい。他の変数の中でも、ハロゲン化剤の重量百分率は、ハロゲン化の百分率を制御するであろう。

【0048】

一実施形態において、溶液におけるハロゲン化剤およびジエンポリマーの混合物を、例えば、約 -20°C ～約 10°C 、約 -5°C ～約 10°C 、または約 0°C ～約 5°C などの低温で添加する。混合物を、室温以上にて、約1時間～約24時間、または約6～約12時間を含めた時間の長さで混合してよい。当業者に公知のように、温度および攪拌時間を、反応を望むように終了させるように変動させてよい。この方法では、室温よりも低い温度まで反応物を冷却する必要はない。

20

【0049】

反応後、ハロゲン化ジエンポリマーを、凝析、例えば、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含有するエタノール中での凝析によって単離し、当該分野において公知の方法によって乾燥させてよい。

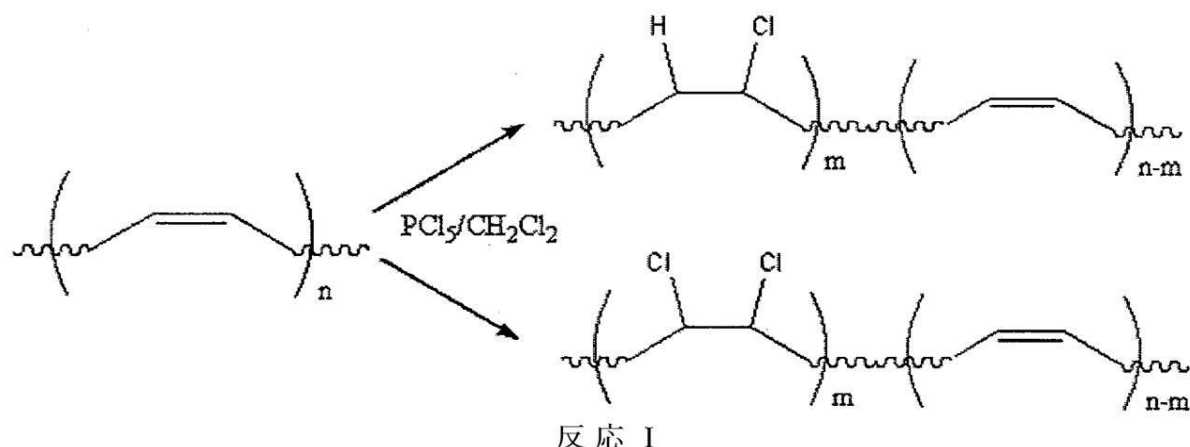
【0050】

ジエンポリマーを塩化メチレン溶媒中の PCl_5 によってハロゲン化するハロゲン化方法の一実施形態において、以下の反応Iが生じて、上記に列挙した繰り返し単位構造IおよびIIを形成してよい：

30

【0051】

【化10】



40

【0052】

式中、nは、ベースポリマーにおけるアクリル脂肪族炭素-炭素二重結合繰り返し単位を表し、mは、ハロゲン化されている繰り返し単位の数を表し、n-mは、反応後に残存

50

する非ハロゲン化アクリル脂肪族炭素－炭素二重結合繰返し単位の数に等しい。この反応は、ホモポリマー、例えば、ポリイソプレン、および、例えばスチレンなどのモノマーを含有するジエン含有コポリマーに適用することも期待される。

【0053】

一実施形態において、ハロゲン化ジエンポリマーは、約1～約100 phr、例えば、約50～約75 phr、約7～約20、約5～約30 phr、または約15～約50 phrの量でゴム組成物に存在してよい。

【0054】

ハロゲン化ジエンポリマーは、ゴム配合技術において一般に公知の方法、例えば、ハロゲン化ジエンポリマーのみまたはさらなるポリマーと常套量の種々の一般的に用いられている添加剤材料とを、ゴム混合装置および手順を用いて混合することによって配合されてよい。一般的な添加剤として、例えば、硬化剤、活性化剤、抑制剤および促進剤、加工用添加剤、例えば、油、増粘樹脂を含む樹脂、可塑剤、顔料、さらなるフィラー、脂肪酸、酸化亜鉛（「亜鉛華」ともいう）、ワックス、抗酸化剤、オゾン化防止剤、および解膠剤が挙げられる。当業者に公知のように、ゴム組成物の使用目的に応じて、先に言及した添加剤は、例えば、他のフィラー、可塑剤、抗酸化剤、硬化剤などを含めた他の常套のゴム添加剤に加えて選択されて、標準のゴム混合装置および手順を用いて常套量で一般的に用いられる。

【0055】

例えば、さらなるポリマーは、公知の好適な方法に従って、乳化、溶液または塊状重合によって調製されてよい。一般に、成分の混合は、Brabenderまたは小型Banburyミキサーなどの内部ミキサーにおいて行われ、せん断力が関与することから、配合プロセスは一般に発熱であり、高温が通常である。

【0056】

一実施形態において、ゴム組成物は、(a) 約110℃～約200℃の温度（落下温度）で、添加硫黄および硬化剤の不在下に、ハロゲン化ジエンポリマー、任意の他のポリマー、シリカを含む補強フィラーまたはこれらの混合物と、カーボンブラック、およびフィラーカップリング剤とを一緒に混合する工程、(b) 混合物を混合温度未満に冷却させる工程；(c) 工程(b)で得られた混合物を、加硫温度よりも低い温度で硬化剤および有効量の硫黄と混合して、十分な硬化を達成する工程；ならびに(d) 工程(c)で得られた混合物を硬化する工程によって調製される。化合物を、通常、約140℃～約190℃で約5～約120分間硬化する。成分と一緒に混合するための落下温度は、約145℃～約190℃、例えば、約155℃～約180℃であってもよい。

【0057】

最初の混合工程は、少なくとも2つのサブ工程：(i) 約110℃～約180℃の温度で、ハロゲン化ジエンポリマーおよび任意の他のエラストマー、ならびに少なくとも一部のフィラーと一緒に混合するサブ工程、(ii) 混合物を混合温度未満に冷却するサブ工程；ならびに(iii) 工程(ii)で得られた混合物をフィラーの残りと混合するサブ工程を、任意に、場合により含むことができる。少なくとも2つのサブ工程によって達成される温度は、約110℃～約180℃の温度範囲内で互いに同じでも異なってもよい。

【0058】

上記方法は、成分を第1の混合物に添加しないか、または非硬化、非ポリマー、および非フィラー成分のみを添加する再粉碎工程をさらに含むことができる。再粉碎段階では、化合物粘度を低下させ、補強フィラーの分散を改善することができる。再粉碎工程の落下温度は、典型的には約130℃～約175℃、例えば、約145℃～約165℃である。

【0059】

混合プロセスの最終工程は、有効量の硫黄を含めた混合物に硬化剤を添加して、最終化合物の十分な硬化を達成する。最終混合物を混合する温度は、化合物の望ましくない前硬化を回避するために、加硫温度未満である必要がある。そのため、最終混合工程の温度は

10

20

30

40

50

、約120℃を超えるべきではなく、典型的には約40℃～約120℃、好適には約60℃～約110℃、または約75℃～約100℃である。

【0060】

上記のハロゲン化ジエンポリマーを含む例示的なゴム組成物は、(a)任意のさらなるポリマー、および(b)補強フィラー、例えば、カーボンブラックまたはシリカも含む。フィラーカップリング剤、加硫剤、加硫促進剤、増粘剤樹脂、抗酸化剤、脂肪酸、ワックス、解膠剤、加硫抑制剤、活性化剤、加工用添加剤、可塑剤、顔料、およびオゾン化防止剤からなる群から選択される1種以上の成分。

【0061】

さらなる(非ハロゲン化)ポリマーとして、例えば、以下のポリマー：天然ゴム、合成ゴムおよびこれらのブレンド；の1種を挙げることができる。かかるゴムとして、合成ポリイソプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム(SBR)、スチレンーイソプレンーブタジエンゴム、スチレンーイソプレンゴム、ブタジエンーイソプレンゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ネオプレン、エチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴム(EPDM)、アクリロニトリルーブタジエンゴム(NBR)、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、エチレン酢酸ビニルコポリマー(EVA)、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、水素化ニトリルゴム、テトラフルオロエチレンープロピレンゴムが挙げられる。

【0062】

加硫剤の例として、硫黄および硫黄供与性化合物が挙げられる。好適な加硫剤の一般の開示では、Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Wiley Interscience, N. Y. 1982, Vol. 20, pp. 365 to 468、特に、“Vulcanization Agents and Auxiliary Materials,” pp. 390 to 402を参照することができる。加硫剤は、単独で用いても組み合わせて用いてもよい。ゴム組成物において用いられる加硫剤の量は、ゴム成分100重量部あたり0.1～10重量部、または1～5重量部であってよい。具体例として、1.5、1.7、1.87、および2.0が挙げられ、これらの終点を含めた範囲である。

【0063】

加硫促進剤は特に限定されない。多数の促進剤が当該分野において公知であり、限定されないが、ジフェニルグアニジン(DPG)、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、4,4'-ジチオジモルホリン(DTDM)、テトラブチルチウラムジスルフィド(TBTD)、ベンゾチアジルジスルフィド(MBTS)、2-(モルホリノチオ)ベンゾチアゾール(MBS)が挙げられる。促進剤の量の例として、0.25、0.5、1.0、1.5、1.65、および2.0 phrが挙げられ、これらの終点を含めた範囲である。1種を超える促進剤を用いてもよい。

【0064】

ゴム組成物における配合助剤としてオイルが用いられてよい。オイルの例として、限定されないが、芳香族、ナフテン系、および/またはパラフィン系プロセスオイルが挙げられる。いくつかの用途において、低多環式芳香族(PCA)オイル、特に、3%未満のPCA含有率を有するオイルを用いることが好ましい場合がある。組成物中のオイルの典型的な量は、ゴム組成物中のゴムマトリックス100 phrあたり、約0 phr～約100 phr、約2 phr～約70 phr、または約10 phr～約50 phr、例えば、約15 phr、約20 phr、または約30 phrの幅広い範囲であってよく、これらの終点を含めた範囲である。

【0065】

補強フィラーは、カーボンブラック、シリカ、およびこれらの混合物からなる群から選択されてよい。補強フィラーの合計量は、フィラーの約1～約100 phr、約30～約80 phr、約40～約70 phr、または約50～約100 phrであってよい。

【0066】

10

20

30

40

50

好適なカーボンブラックとして、あらゆる一般的に入手可能な、商業的に生産されているカーボンブラックが挙げられる。具体例として、少なくとも $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または少なくとも $35 \text{ m}^2/\text{g}$ から $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上での表面積を有するカーボンブラックが挙げられる。有用なカーボンブラックの中でも、ファーネスブラック、チャンネルブラック、およびランプブラックである。上記ブラックの2種以上の混合物が用いられてよい。例示的なカーボンブラックとして、限定されないが、ASTM D-1765-82aによって指定されているN-110、N-220、N-339、N-330、N-352、N-550、およびN-660が挙げられる。

【0067】

用いられ得る補強シリカフィラーの例として、湿潤シリカ（含水ケイ酸）、乾燥シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウムなどが挙げられる。これらの中でも、沈殿したアモルファス状の、湿潤プロセスによる含水シリカが好ましい。シリカは、約1～約100 phrの量、約5～80 phrの量、または約30～約80 phrの量で使用され得る。有用な上限範囲は、このタイプのフィラーによって付与される高い粘度によって制限される。用いられ得る市販のシリカの一部として、限定されないが、PPG Industries (Pittsburgh, Pa.) 製のHiSil（登録商標）190、HiSil（登録商標）210、HiSil（登録商標）215、HiSil（登録商標）233、およびHiSil（登録商標）243が挙げられる。多くの有用な市販グレードの種々のシリカが、DeGussa Corporation（例えば、VN2、VN3）、Rhône Poulenc（例えば、Zeosil（登録商標）1165MP0）、およびJ. M. Huber Corporationからも入手可能である。

【0068】

シリカがフィラーとして用いられるとき、カップリング剤を用いてシリカをポリマーとカップリングすることが望ましい場合がある。限定されないが、有機スルフィド、ポリスルフィドを含めた多数のカップリング剤が公知である。いずれのオルガノシランポリスルフィドが用いられてもよい。好適なオルガノシランポリスルフィドとして、限定されないが、3,3'-ビス（トリメトキシシリルプロピル）ジスルフィド、3,3'-ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、3,3'-ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3,3'-ビス（トリエトキシシリルプロピル）オクタスルフィド、3,3'-ビス（トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、2,2'-ビス（トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、3,3'-ビス（トリメトキシシリルプロピル）トリスルフィド、3,3'-ビス（トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、3,3'-ビス（トリブトキシシリルプロピル）ジスルフィド、3,3'-ビス（トリメトキシシリルプロピル）ヘキサスルフィド、3,3'-ビス（トリメトキシシリルプロピル）オクタスルフィド、3,3'-ビス（トリオクトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3,3'-ビス（トリヘキソキシシリルプロピル）ジスルフィド、3,3'-ビス（トリ-2"-エチルヘキソキシシリルプロピル）トリスルフィド、3,3'-ビス（トリイソオクトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3,3'-ビス（トリ-テ-ブトキシシリルプロピル）ジスルフィド、2,2'-ビス（メトキシジエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、2,2'-ビス（トリプロポキシシリルエチル）ペンタスルフィド、3,3'-ビス（トリシクロネオキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3,3'-ビス（トリシクロペントキシシリルプロピル）トリスルフィド、2,2'-ビス（トリ-2"-メチルシクロヘキソキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（トリメトキシシリルメチル）テトラスルフィド、3-メトキシエトキシプロポキシシリル3'-ジエトキシブトキシシリルプロピルテトラスルフィド、2,2'-ビス（ジメチルメトキシシリルエチル）ジスルフィド、2,2'-ビス（ジメチルsecブトキシシリルエチル）トリスルフィド、3,3'-ビス（メチルブチルエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3,3'-ビス（ジ-ブチルメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、2,2'-ビス（フェニルメチルメトキシシリルエチル）トリスルフィド、3,3'-ビス（ジフェニルイソプロポキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3,3'-ビス（ジフ

10

20

30

40

50

ェニルシクロヘキシキシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(ジメチルエチルメルカプトシリルプロピル)テトラスルフィド、2, 2'-ビス(メチルジメトキシシリルエチル)トリスルフィド、2, 2'-ビス(メチルエトキシプロポキシシリルエチル)テトラスルフィド、3, 3'-ビス(ジエチルメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3, 3'-ビス(エチルジ-secブトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(プロピルジエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(ブチルジメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、3, 3'-ビス(フェニルジメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3'-トリメトキシシリルプロピルテトラスルフィド、4, 4'-ビス(トリメトキシシリルブチル)テトラスルフィド、6, 6'-ビス(トリエトキシシリルヘキシル)テトラスルフィド、12, 12'-ビス(トリイソプロポキシシリルドデシル)ジスルフィド、18, 18'-ビス(トリメトキシシリルオクタデシル)テトラスルフィド、18, 18'-ビス(トリプロポキシシリルオクタデセニル)テトラスルフィド、4, 4'-ビス(トリメトキシシリルブテン-2-イル)テトラスルフィド、4, 4'-ビス(トリメトキシシリルシクロヘキシレン)テトラスルフィド、5, 5'-ビス(ジメトキシメチルシリルペンチル)トリスルフィド、3, 3'-ビス(トリメトキシシリル-2-メチルプロピル)テトラスルフィド、3, 3'-ビス(ジメトキシフェニルシリル-2-メチルプロピル)ジスルフィド、および3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン(NXT)が挙げられる。種々のオルガノシランポリスルフィド化合物の混合物を用いてもよい。

10

【0069】

20

組成物中のカップリング剤の量は、組成物中のシリカの重量を基準とする。組成物中に存在するカップリング剤の量は、シリカの約0.1%~約20重量%、シリカの約1%~約15重量%、またはシリカの約1%~約10重量%であってよい。例えば、カップリング剤の典型的な量として、4、6、8、および10phrが挙げられる。

【0070】

鉱物フィラー、例えば、クレイ、タルク、アルミニウム水和物、水酸化アルミニウムおよびマイカを含む、ある一定のさらなるフィラーが利用されてもよい。上記さらなるフィラーは、任意選択的であり、約0.5phr~約40phrの量で利用され得る。

【0071】

抗酸化剤は、0.5、1、1.5、2.0、および2.5phrを含めた量で用いられ、これら

30

【0072】

加硫ゴム製品は、上記のハロゲン化ゴムおよび他の添加剤を含むゴム組成物から、化合物を成形および硬化することによって製造することができる。上記の例示的なゴム組成物は、タイヤトレッドストック、サイドウォールストック、または他のタイヤ構成要素のストック化合物に用いられてよい。かかる製品は、公知であり当業者に容易に理解されるであろう種々の方法によって構築、成形、成型および硬化され得る。一実施形態において、成型された加硫タイヤを加硫用金型に投入し、次いで加硫してタイヤを製造する。

【0073】

40

以下の実施例を挙げることにより、特許請求の範囲の発明を実施するにおいて当業者にさらなるガイダンスを提供する。したがって、これらの例は、添付の特許請求の範囲に定義されているように発明を限定することを何ら意図していない。

【実施例】**【0074】****実施例1**

実施例1において、対照の低ビニルポリブタジエンを合成した。攪拌機を備えた、2ガロンのN₂がパージされている反応器に、0.79kgのヘキサンおよび3.69kgのブタジエン(ヘキサン中22.2重量%)を添加した。反応器に、4.96mlのヘキサン中n-BuLi(1.60M)を投入し、反応器ジャケットを60℃に加熱した。25

50

分後、バッチ温度のピークが111℃であった。さらなる30分の後に、ポリマーセメントを、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含有するイソプロパノールにおいて凝析させ、ドラム乾燥した。これを2回行い、対照のポリブタジエンおよび塩素化用のベースのポリブタジエンを生成した（以下参照）。

【0075】

実施例2

実施例2において、対照の高ビニルポリブタジエンを以下のように合成した。攪拌機を備えた、2ガロンのN₂がパージされている反応器に、0.79kgのヘキサンおよび3.69kgのブタジエン（ヘキサン中22.2重量%）を添加した。反応器に、4.96mlのヘキサン中n-BuLi（1.60M）および2.44mlのヘキサン中2,2-ビス（2'-テトラヒドロフリル）プロパン（1.6M）を投入し、次いで、反応器ジャケットを60℃に加熱した。15分後、バッチ温度のピークが96℃であった。さらなる30分の後に、ポリマーセメントを、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含有するイソプロパノールにおいて凝析させ、ドラム乾燥した。これを2回行い、対照のポリブタジエンおよび塩素化用のベースのポリブタジエンを生成した（以下参照）。

【0076】

実施例3

実施例3において、ハイスポリブタジエンを合成した。10.84mLのメチルアルミノキサン（MAO、3.03M）および2.53mLのブタジエン（22.2%）、0.59mLのNdV₃（0.537M）および6.17mLの水素化ジイソブチルアルミニウム（DIBAH、1.08M）を混合することによって、ネオジム触媒を調製した。2分後、混合物に1.19mLの塩素化ジエチルアルミニウム（DEAC、1.07M）を添加し、14分間時効させた。

【0077】

攪拌機を備えた、2ガロンのN₂がパージされている反応器に、1.36kgのヘキサンおよび3.09kgのブタジエン（ヘキサン中22.2重量%）を添加した。反応器にトルエン中Nd触媒を投入し、30mlのトルエンで濯いだ。次いで反応器ジャケットを66℃に加熱した。16分後、バッチ温度のピークが92℃であった。さらなる60分の後、ポリマーセメントをボトルに収集し、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含有するイソプロパノールによって停止させ、対照ポリマーとしてIPA中に凝析させてドラム乾燥した。これを2回行い、対照のポリブタジエンおよび塩素化用のベースのポリブタジエンを生成した（以下参照）。

【0078】

実施例4～6

実施例4～6において、実施例1の低ビニルポリブタジエンの塩素化を行った。25gの各ポリマーを、500mlのCH₂Cl₂に溶解した。CH₂Cl₂に溶解したPCl₅（実施例4では4g、実施例5では6g、実施例6では8g）を各混合物に0～5℃で添加し、室温で一晩攪拌した。ポリマーと反応したPCl₅の量を、ポリマー中の塩素含有率で決定した。塩素化ポリマーを、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含有するエタノールにおいて凝析させ、真空乾燥した。塩素化ポリマーはゲルを含まなかった。

【0079】

実施例7～9

実施例7～9において、実施例2の高ビニルポリブタジエンの塩素化を行った。25gの各ポリマーを、500mlのCH₂Cl₂に溶解した。CH₂Cl₂に溶解したPCl₅（実施例7では4g、実施例8では6g、実施例9では8g）を各混合物に0～5℃で添加し、室温で一晩攪拌した。ポリマーと反応したPCl₅の量を、ポリマー中の塩素含有率で決定した。塩素化ポリマーを、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含有するエタノールにおいて凝析させ、真空乾燥した。塩素化ポリマーはゲルを含まなかった。

【0080】

実施例10および11

実施例 10 および実施例 11 において、実施例 3 のハイスポリブタジエンを塩素化した。実施例 10 および実施例 11 の両方において、10 g のポリマーを、400 ml の CH_2Cl_2 に溶解した。 CH_2Cl_2 に溶解した PCl_5 (実施例 10 では 6 g、実施例 11 では 12 g) を各混合物に 0～5℃ で添加し、室温で 1 時間攪拌した。反応した PCl_5 の量を、ポリマー中の塩素含有率で決定した。塩素化ポリマーを、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) を含有するエタノールにおいて凝析させ、真空乾燥した。塩素化ポリマーはゲルを含まなかった。

【0081】

比較例 12

比較例 12 は、比較目的で付与した市販のハイスポリブタジエンであった。表 1 は、その特性を列挙する。

10

【0082】

比較例 13

比較例として、一般的に用いられている塩素化剤、トリクロロイソシアヌル酸 (TCCA) を、数種の異なる溶媒および種々の塩素化条件で、低ビニルポリブタジエン、高ビニルポリブタジエン、およびハイスポリブタジエンと組み合わせて試験した。TCCA は、親水性溶媒中での塩素化および酸化に安全かつ効果的な試薬であると報告されているが、有機溶媒中での TCCA の適用は、その難溶性、ポリマーゲルの形成に起因して制限されていた。TCCA は、溶媒、例えば、THF およびトルエンの塩素化も引き起こした。そもそもゲル含有率が高いことから、実施例 4～6 と比較するための有意なデータは得られなかった。

20

【0083】

表 1 および表 2 に、塩素化ポリマーの種々の特性を示す。分子量を GPC によって決定した。ビニルー、シスーおよびトランスー BR の含有率を、塩素を考慮せず、FTIR によって決定した。塩素化ポリブタジエンを、FTIR、 ^{13}C および ^1H -NMR 分析によって確認した。絶対塩素含有率は、元素分析によって得、IR または NMR の概算と良好な相関を示した (図 1)。元素分析により、塩素化ポリマーにおける識別可能なリン (113 ppm) も確認した。これは、ハロゲン化剤の残余部であった。IR または NMR 分析は、ポリマーにおける塩素化度を概算するのに有用なツールを提供する。

【0084】

30

以下に報告されているゲル含有率を、以下のように決定した。

【0085】

0.2 g のサンプルを 0.1 mg 付近に秤量した。重量を記録し、ボトルに入れた。100 ml の溶媒をピペットで添加し、キャップをしたサンプルを一晩溶解させた。サンプルが溶解した後に、溶液を 802 濾紙によって濾過した。10 ml の濾過した溶液を、風袋計量したアルミニウムパンにピペットで取り、温かいホットプレートにおいて乾固するまで蒸発させた。残りの重量を 0.1 mg 付近と記録した。濾過した溶液を粘度測定装置に入れ、サンプルの粘度を決定した。以下の式は、計算式を示す。

$$DSV = \ln (\text{溶液のフロー時間} / \text{溶媒のフロー時間}) / W2 * 10$$

$$\% \text{ゲル} = (1 - (W2 * 10 / W1)) * 100$$

40

式中、W1 は、最初のポリマーの重量であり、W2 は、残りの重量である。

【0086】

【表 1】

	M _n (kg/ mol)	M _w (kg/ mol)	M _w /M _n	シス %	トラ ンス %	ビニ ル %	C1%				T _g (°C)	トル エン 中 ゲル %
							元素 分析	IR	¹ H- NMR	¹³ C -NMR		
実施 例 1	86	95	1.10	39.93	49.40	10.67	0	0	0	0	-95.63	0
実施 例 4	81	118	1.46	42.76	46.45	10.79	4.47	4.01	3.07	n/a	-86.99	0.5
実施 例 5	83	116	1.39	44.67	44.47	10.86	7.08	5.57	5.24	n/a	-81.93	0.5
実施 例 6	111	174	1.57	43.89	45.67	10.45	9.55	6.70	7.67	7.6	-76.50	0
実施 例 2	82	87	1.05	19.56	28.54	51.90	0	0	0	0	-65.54	0
実施 例 7	74	109	1.48	23.56	26.99	49.45	5.02	4.26	3.24	n/a	-53.38	0.4
実施 例 8	83	110	1.33	22.97	26.99	50.03	7.89	5.10	5.18	n/a	-47.40	0.8
実施 例 9	86	132	1.53	24.88	26.00	49.12	10.22	7.07	7.98	n/a	-40.51	0.8

10

20

30

【0087】

【表 2】

	M _n (Kg/mol)	M _w (Kg/mol)	M _w /M _n	シス %	トランス %	ビニル %	Cl% (元素 分析)	T _g (°C)	トルエン中 ゲル%
実施 例 3	105	214	2.04	96.21	3.03	0.75	0	-108.70	0
実施 例 10	90	221	2.45	95.24	3.81	0.95	12.94	-86.48	0.5
実施 例 11	98	256	2.62	92.66	5.53	1.82	26.85	-49.49	0.4
比較 例 12	113	260	2.3	95.5	3.2	1.3	0	-105.0	

10

【0088】

ポリマー骨格における 1, 4-ブタジエン部分は、ビニル-ブタジエン部分よりも容易に修飾されると思われるにもかかわらず、分子量およびポリマー微細構造の有意な変化はなかった。図 2 に示されるように、塩素含有率が増加すると T_g が概して増加した。実施例では単一の T_g ピークが観察され、これは、塩素化が、単位のブロックにおいてではなく、ポリマー鎖に対してランダムに分布していることを示した。アニオン重合によるポリブタジエンの塩素化は、ポリマー微細構造の顕著な変化を伴うことなく、T_g を有意に増加させた。

20

【0089】

図 1 は、NMR / IR スペクトルによって測定された実施例 1、実施例 2 および実施例 4～9 における塩素含有率 (%) 対元素分析によって測定された塩素含有率の相関を示すグラフである。

【0090】

30

図 2 は、元素分析によって測定された実施例 1、実施例 2 および実施例 4～9 における塩素の百分率対同ポリマーの T_g を示す。

【0091】

図 3 は、実施例 1 の非ハロゲン化ベースポリマー（底部のスペクトル）、および実施例 4 の部分ハロゲン化ポリマー（上部のスペクトル）の NMR データである。約 3.8 ppm のピークは、相当量の CHCl 基が、ジエンポリマーの二重結合炭素から形成されたことを示す。対照的に、比較例 3 および実施例 12 の NMR スペクトルは、このピークを 3.8 ppm に示さなかった。

【0092】

図 5 は、実施例 10 の詳細なラベル化 ¹³C NMR スペクトルを示す。とりわけ、-CHCl-CHCl-単位は、ブロック化されているもの（D4）よりもランダムであった（D3）。

40

【0093】

実施例 14～22

実施例 14～22 において、上記で合成したポリマーの数種を、加硫ゴム組成物に用いる一般的な添加剤と配合した。表 3 は、混合されてゴム化合物を形成した成分を、100 ゴムあたりの部数 (phr) で示す。表 4 は、混合条件を示す。

【表 3】

	実施 例14	実施 例15	実施 例16	実施 例17	実施 例18	実施 例19	実施 例20	実施 例21	実施 例22
実施例2	100	0	0	0	0	0	0	0	0
実施例1	0	100	0	0	0	0	0	0	0
実施例3	0	0	100	0	0	0	0	0	0
実施例12	0	0	0	0	0	0	0	20	80
実施例4	0	0	0	100	0	0	0	0	0
実施例5	0	0	0	0	100	0	0	0	0
実施例8	0	0	0	0	0	100	0	0	0
実施例9	0	0	0	0	0	0	100	0	0
実施例10	0	0	0	0	0	0	0	80	20
シリカ (phr)	55	55	55	55	55	55	55	55	55
シラン (phr)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリ ン酸 (phr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ワックス (phr)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
抗酸化剤 (phr)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ブラック オイル (phr)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
硫黄 (phr)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TBBS (phr)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
MBTS (phr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
DPG (phr)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
ZnO (phr)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

【0094】

【表 4】

攪拌機：65g Brabender	かき混ぜ速度：60rpm
マスターバッチ段階	
初期温度	110℃
0分	ポリマーを投入
0.5分	フィラー、オイル、ワックス、ステアリン酸、抗酸化剤を投入
5.5分	滴下
再粉碎段階	
初期温度	110℃
0分	ストック、少量のシリカおよびシランを投入
3.0分	滴下
最終バッチ段階	
初期温度	75℃
0秒	マスターストックを投入
30秒	硬化剤および促進剤を投入
150秒	105℃で滴下

10

20

【0095】

【表 5】

	実施 例 14	実施 例 15	実施 例 17	実施 例 18	実施 例 19	実施 例 20	実施 例 16	実施 例 21	実施 例 22
T90(分) : 160℃(分)で 硬化: 化合物のムー ニー (130℃) ML1+4 : マイクロダンベル引張(23℃)	14.73	7.25	10.95	10.9	17.91	18.19	4.8	8.4	7.42
300%弾 性 (MPa): 伸び(%): 靱性(MPa):	20	15	15	15	20	20	12	12	12
英国振り子式スキッド試験機	9	12.6	35.5	60.6	48.9	81.8	-	-	-
平均: 差:	-	12.30	-	-	-	-	14.61	-	-
転がり抵抗(60℃ tan δ)	260.21	307.69	282.28	252.80	248.34	244.29	308.16	131.2	196.10
平均: %低下 :	14.97	18.82	16.11	15.39	15.23	16.76	22.54	7.43	11.66
湿潤牽引力(0℃ tan δ)	45.6	37.8	39.0	39.2	48.8	50.6	41	47	44
平均: %改善 :	0	0.0	1.2	1.4	3.2	5	0	6	3
2%における温度掃引	0.1319	0.1248	0.1382	0.1203	0.1121	0.1109	0.0836	0.0795	0.0755
Tg(℃) : ΔTg(℃) :	0	0	11	-4	-15	-16	0	-5	-10
(60℃)における歪み掃引 [0.25-14%]:	0.1807	0.1574	0.1634	0.1567	0.2354	0.3407	0.1272	0.1081	0.1202
ΔG' (MPa):	0	0	4	0	30	88	0	-15	-6
(0℃)における歪み掃引 [0.25-14%]:	-43.4	-73.6	-66.3	-60.5	-27.6	-21.6	-89.38	-89.9	-65.2
ΔG' (MPa):	0.0	0.0	7.3	13.1	15.8	21.7	0	0	24.2
(60℃)における歪み掃引 [0.25-14%]:	5.46	6.12	2.49	2.50	1.00	1.03	5.162	3.573	4.713
ΔG' (MPa):	8.86	0.06	3.82	3.30	2.38	2.62	7.617	5.985	6.477

【0096】

表5は、実施例14～22の化合物の物理試験の結果を示す。塩素化化合物は、僅かに長いT90硬化時間を有し、化合物のムーニー値が増加する。引張特性は、高ビニル塩素化化合物では等価であり／僅かに改善され、低ビニルおよびハイシス塩素化化合物では、等価であり／僅かに低下した。0℃および60℃における歪み掃引結果は、塩素化ポリマーが対照よりも低いペイン効果(ΔG')を有することを示し、塩素化ポリマーとシリカフィラーとの間で、ある改善されたポリマー／フィラー相互作用を示す。塩素化化合物の

10

20

30

40

50

T_gは、対照の非塩素化化合物よりも、およそ7～21℃高く、有意に増加する。これは、湿潤牽引力挙動の損失正接（0℃）の予測に有意に影響する。そのため、より良好な湿潤牽引力を予測するものが、英国振り子式スキッド試験機（BPN）の結果である。BPNは、非塩素化対照と比較すると、塩素化化合物では1.2～6ポイントの改善を示す。

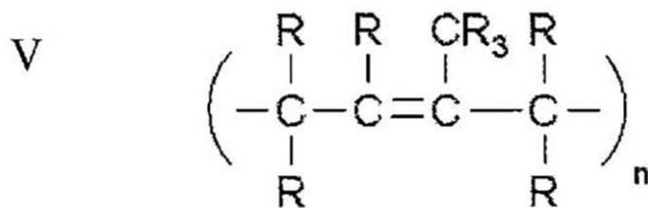
【0097】

実施例23～26

実施例23～26において、湿潤牽引力の改善がT_gの増加のみに起因するかを判断する試験を行った。ここで、部分塩素化ポリイソプレンの市販サンプルを市販のポリイソプレン（GOODYEAR製NATSYN）と混合した。塩素化ポリイソプレンは、65重量%の塩素化を含有し、Sigma Aldrich（カタログNo. 462527）から得た。塩素化および非塩素化ポリマーの両方が、DSC測定（-65℃）によって、同じT_gを有すると判断された。塩素化ポリイソプレンは、n個の繰り返し単位の以下の式Vを有した。

【0098】

【化11】



R=HまたはCl

【0099】

表6は、試験した配合物の成分をphrで示す。65%塩素化ポリイソプレンを増加的に（5phr、10phr、および15phr）添加した。これにより、実施例24～26において、塩素化のレベルがそれぞれ効果的に3.25phr、6.5phr、および9.75phrであった。表4の条件につき混合を行った。

【0100】

【表6】

	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26
NATSYN (イソプレン)	100	95	90	85
Aldrich製 65%Cl-IR	0	5	10	15
Si(phr)	55	55	55	55
シラン(phr)	5	5	5	5
ステアリン酸 (phr)	2	2	2	2
ワックス(phr)	2	2	2	2
抗酸化剤(phr)	1	1	1	1
ブラックオイル (phr)	10	10	10	10
硫黄(phr)	1.5	1.5	1.5	1.5
TBBS(phr)	0.5	0.5	0.5	0.5
MBTS(phr)	0.5	0.5	0.5	0.5
DPG(phr)	0.3	0.3	0.3	0.3
ZnO(phr)	2.5	2.5	2.5	2.5

【0101】

表7は、物理試験の結果を示す。組成物において、塩素化ポリマーの含有率が上昇するにしたがって化合物のムーニー値が僅かに増加している。温度掃引結果は、損失正接（0℃）が塩素化ポリマーによって増加することを示す。しかし、塩素化化合物のTgは、実施例23の対照と塩素化化合物との間では変化しない。BPNは、実施例23の対照に対して、実施例24～26ではそれぞれ0.8、3.6および2.8ポイントの改善を示す。これは、3.25 phr、6.5 phrおよび9.75 phrの塩素レベルに相当する。これらの結果は、湿潤牽引力の増加がTgの増加に起因するだけではないという見解を支持している。

【0102】

【表7】

10

	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
T90(分)：	4.06	3.84	3.86	4.21
160℃(分)で硬化：	10	10	10	10
化合物のムーニー (130℃)	49	53.3	55	61.1
ML1+4：				
マイクロダンベル引張(23℃)				
300%弾性				
(MPa)：	13.28	14.59	16.01	16.92
伸び(%)：	561.93	479.93	430.92	384.71
靱性(MPa)：	73.86	56.54	49.01	41.60
英国振り子式スキッド試験機				
揺れ6～10(平均)：	51	51.8	54.6	53.8
差：	0	0.8	3.6	2.8
転がり抵抗(60℃ tan δ)				
平均：	0.1133	0.1197	0.1388	0.1419
%低下：	0	6	23	25
湿潤牽引力(0℃ tan δ)				
平均：	0.1523	0.1593	0.1641	0.1721
%改善：	0	5	8	13
2%における温度掃引				
2%、10Hzにおける				
Tg(℃)：	-48.17	-47.75	-47.44	-48.43
(60℃)における歪み掃引 [0.25-14%]：				
ΔG' (MPa)：	5.956	7.400	8.750	11.065

20

30

【0103】

実施例27および28

実施例27において、攪拌機を備えた、2ガロンのN₂がパージされている反応器に、1.02kgのヘキサン、3.0kgのブタジエン（ヘキサン中22.2重量%）および0.47kgのスチレン（ヘキサン中33%）を添加した。反応器に3.31mLのヘキサン中n-BuLi（1.60M）、1.63mLのヘキサン中2,2-ビス（2'-テトラヒドロフルリ）プロパン（1.6M）を投入し、次いで、反応器ジャケットを60℃に加熱した。15分後、バッチ温度のピークが96℃であった。さらなる30分の後に、ポリマーセメントを、対照実施例として、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含有するイソプロパノールにおいて凝析させてドラム乾燥した。

40

【0104】

実施例28において、10gの、実施例27で合成したSBRポリマーを500mLのCH₂Cl₂に溶解した。150mLのCH₂Cl₂に溶解した6.5gのPCl₅を混合物に0～5℃で添加し、室温で一晩攪拌した。塩素化ポリマーを、ブチル化ヒドロキシ

50

トルエン（BHT）を含有するエタノールにおいて凝析させ、真空乾燥した。

【0105】

表8に、対照実施例27および対照実施例28の数種の特性を報告する。図4は、対照実施例27のNMRスペクトル（底部）および実施例28の塩素化SBR（上部）を示す。ラベル化CHClのピークは、SBRが、脂肪族炭素において官能化されたことを示す。このピークは、対照実施例27のスペクトルには存在しない。

【0106】

【表8】

サンプル ID	M_n (k_g/mol)	M_w (k_g/mol)	M_w/M_n	1, 4 mol%	ビニ ル mol%	スチ レン mol%	Cl mol %	T_g ($^{\circ}C$)	トルエ ン中 ゲル%
実施例 27	145	154	1.07	48.2	39.8	12.0	0	-45.22	0
実施例 28	135	190	1.41	21.3	39.6	12.3	16.8	-13.35	0

10

【0107】

本発明を典型的な実施形態において例示して記載したが、本発明は、その精神から何ら逸脱することなく種々の変更および置換がなされ得るため、示した詳細に限定されることを意図していない。そのため、本明細書に開示されている本発明のさらなる変更および等価物が日常の実験を用いずとも当業者によって生じることができ、全てのかかる変更および等価物は以下の特許請求の範囲によって定義されている発明の精神および範囲内にあるとされる。

20

【図1】

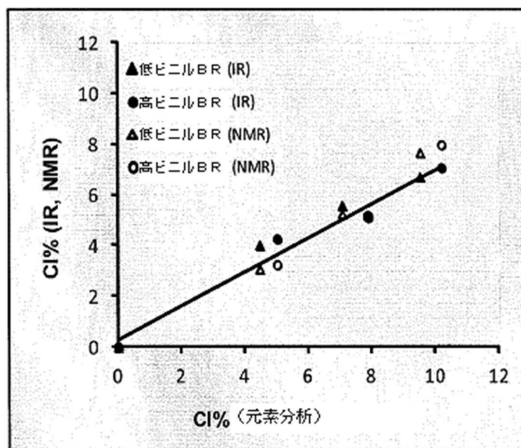


図1

【図2】

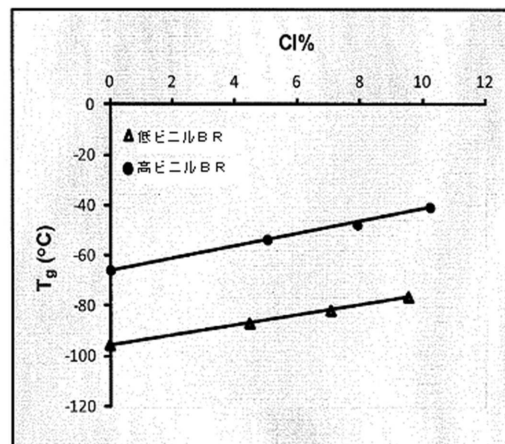


図2

【図 3】

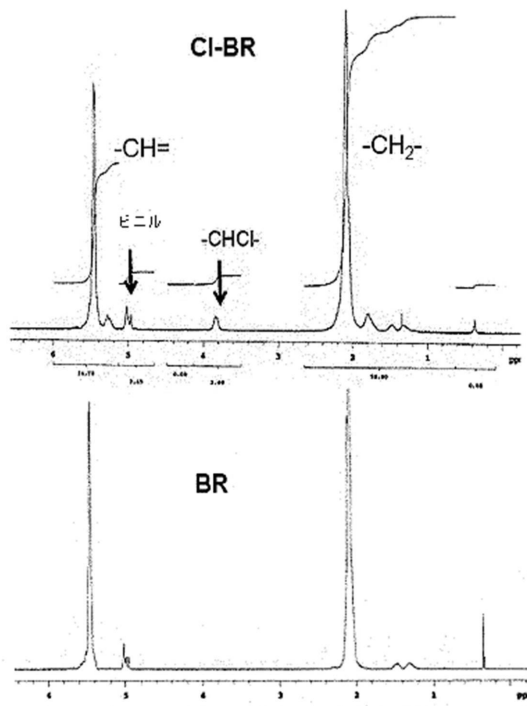


図 3

【図 4】

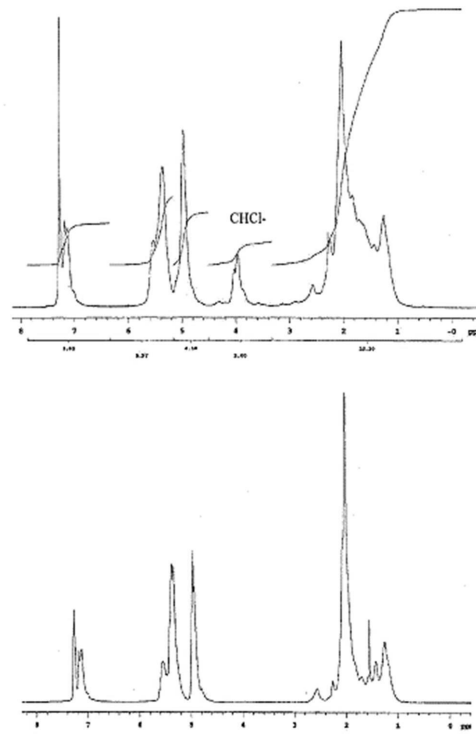


図 4

【図 5】

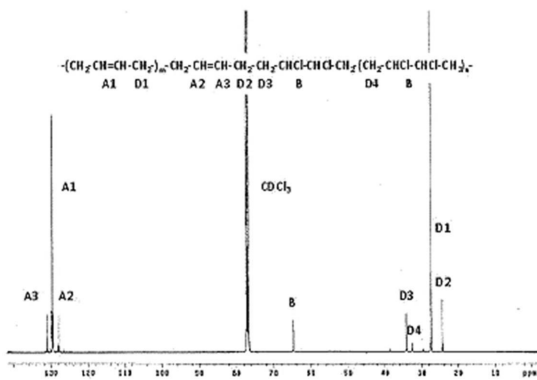


図 5

フロントページの続き

- (72)発明者 ハーゲンローザー ウィリアム エル
アメリカ合衆国、オハイオ州44313、アクロン、ドールチェスター ロード 195
- (72)発明者 アガーワル シール ピー
アメリカ合衆国、オハイオ州44139、ソロン、ロックローモンド コート 6120

審査官 尾立 信広

- (56)参考文献 特開平01-284501 (JP, A)
特開昭59-081352 (JP, A)
米国特許第02980656 (US, A)
米国特許第04405759 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 15/02
C08K 3/00- 3/40
C08C 19/00- 19/44
CAplus/REGISTRY (STN)