(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4067140号
(P4067140)

(45)発行日　平成20年3月26日(2008.3.26)　(24)登録日　平成20年1月18日(2008.1.18)

| (51)Int.Cl. | | | F I | |
|---|---|---|---|---|
| C08F | 8/42 | (2006.01) | C08F | 8/42 |
| C08K | 3/36 | (2006.01) | C08K | 3/36 |
| C08K | 5/15 | (2006.01) | C08K | 5/15 |
| C08L | 9/00 | (2006.01) | C08L | 9/00 |

請求項の数 17　(全 23 頁)

(21)出願番号　特願平7-178539
(22)出願日　平成7年7月14日(1995.7.14)
(65)公開番号　特開平8-53513
(43)公開日　平成8年2月27日(1996.2.27)
審査請求日　平成14年5月29日(2002.5.29)
(31)優先権主張番号　9408887
(32)優先日　平成6年7月15日(1994.7.15)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

前置審査

(73)特許権者　390040626
コンパニー　ゼネラール　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】機能性ジエンポリマー、その調製方法及びタイヤ用シリカ充填エラストマー組成物における使用

(57)【特許請求の範囲】

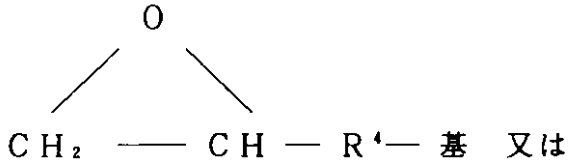
【請求項１】

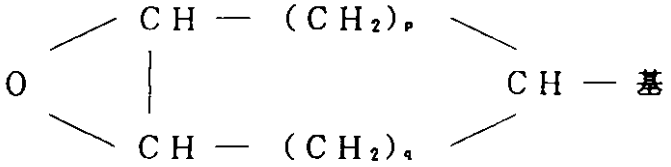
機能化ジエンポリマーと補強性充填剤としてシリカとを含む、機能化ジエンポリマー系イオウ加硫性ゴム組成物であって、前記機能化ジエンポリマーが下記一般式：

$(Y)_m - R^1 - Si(OR^2)_{3-n} - R^3n$

（式中、Ｙは

【化１】





を表し、
$R^1$ は炭素原子１～１０個を有するアルカン、シクロアルカン又はアレーンの２価又は３価の基を表し、
$R^2$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルカリル基又はアラルキル基を表し、
$R^3$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基又はアルカリル基を表し、
$R^4$ は炭素原子１～６個を有する炭化水素基を表しかつ炭化水素鎖に１個以上の酸素原子を含んでもよく、
ｎは０又は１の整数であり、
ｍは１又は２の整数であり、
ｐ及びｑは０～４の整数であり、ｐ＋ｑの合計は２～５の整数を表さねばならない。）
を有する機能化剤で機能化され、下記の２つの関係：
ＰＦ＝Ｎｓ／（Ｎｐ×（ｆｎ））≧0.８５及びＰＶ＝Ｎｅ／（Ｎｓ×ｍ）≧0.９０（式中、
Ｎｓは該機能化ジエンポリマーの一方のポリマー鎖端に結合したシリコンのモル数を表し、
Ｎｐは機能化前のジエンポリマーのモル数を表し、
ｆ（ｎ）は重合開始剤の官能性を表し、
Ｎｅは該機能化ジエンポリマーのポリマー鎖端に結合したエポキシ官能基のモル数を表し、
ｍは前に示した意味を有する。）
を同時に満たすジエンポリマーであることを特徴とする組成物。

【請求項２】
該機能化ジエンポリマーが機能化鎖８０～１００％含む請求項１記載の組成物。

【請求項３】
該機能化剤が３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び２－（3,４－エポキシシクロヘキシル）－エチルトリメトキシシランより選ばれる請求項１記載のゴム組成物。

【請求項４】
該シリカがＢＥＴ表面積４５０$m^2$／ｇ以下及びＣＴＡＢ比表面積４５０$m^2$／ｇ以下を有する沈降シリカである請求項１記載の組成物。

【請求項５】
該シリカが粉末、マイクロビーズ、ボール又は顆粒の形の高分散性シリカである請求項４記載の組成物。

【請求項６】

該機能化ジエンポリマーがポリブタジエン及びブタジエン－スチレンコポリマー又はブタジエン－スチレン－イソプレンコポリマーからなる群より選ばれる請求項１～５のいずれか１項記載の組成物。

【請求項７】

該ブタジエン－スチレンコポリマーが1,２－結合含量４～６５％を有する請求項６記載の組成物。

【請求項８】

天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン－スチレン及びブタジエン－スチレン－イソプレンからなる群より選ばれた少なくとも１種の他のジエンエラストマー１～７０重量部を含む請求項１～７のいずれか１項記載の組成物。

【請求項９】

カーボンブラックを更に含む請求項１～８のいずれか１項記載の組成物。

【請求項１０】

カーボンブラックの量が存在するシリカの量の≦２００％である請求項９記載の組成物。

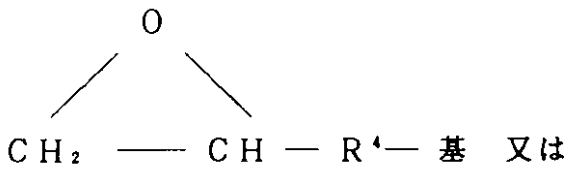
【請求項１１】

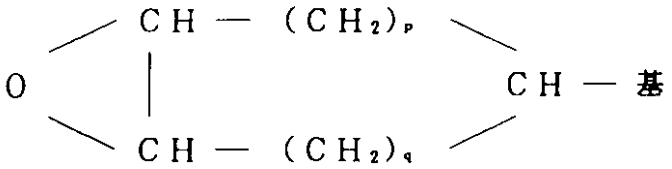
補強性充填剤としてのシリカ及びジエンポリマーであって下記一般式：

$(Y)_m - R^1 - Si(OR^2)_{3-n} - R^3n$

（式中、Ｙは

【化２】




を表し、

$R^1$ は炭素原子１～１０個を有するアルカン、シクロアルカン又はアレーンの２価又は３価の基を表し、

$R^2$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルカリル基又はアラルキル基を表し、

$R^3$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基又はアルカリル基を表し、

$R^4$ は炭素原子１～６個を有する炭化水素基を表しかつ炭化水素鎖に１個以上の酸素原子を含んでもよく、

ｎは０又は１の整数であり、

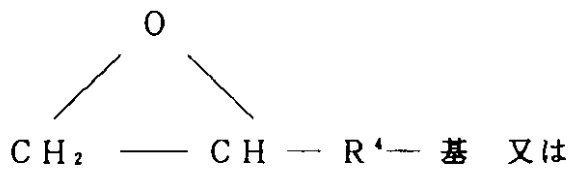
ｍは１又は２の整数であり、

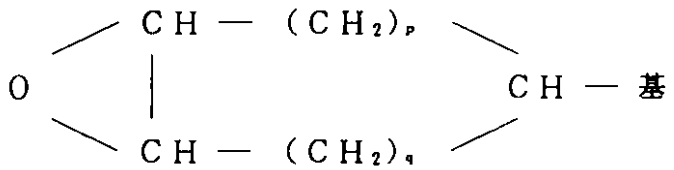
ｐ及びｑは０～４の整数であり、ｐ＋ｑの合計は２～５の整数を表さねばならない。）

を有する機能化剤で機能化され、下記の２つの関係：

$PF = Ns/(Np \times (fn)) \geqq 0.85$ 及び $PV = Ne/(Ns \times m) \geqq 0.90$（式中、Ｎｓは該機能化ジエンポリマーの一方のポリマー鎖端に結合したシリコンのモル数を表し

、
Ｎｐは機能化前のジエンポリマーのモル数を表し、
ｆ（ｎ）は重合開始剤の官能性を表し、
Ｎｅは該機能化ジエンポリマーのポリマー鎖端に結合したエポキシ官能基のモル数を表し、
ｍは前に示した意味を有する。）
を同時に満たすジエンポリマーを含むことを特徴とするタイヤトレッド。
【請求項１２】
該機能化剤が３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び２－（3,４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランより選ばれる請求項１１記載のタイヤトレッド。
【請求項１３】
該シリカがＢＥＴ表面積４５０$m^2$／ｇ以下及びＣＴＡＢ比表面積４５０$m^2$／ｇ以下を有する沈降シリカである請求項１１記載のタイヤトレッド。
【請求項１４】
該機能化ジエンポリマーがポリブタジエン及びブタジエン－スチレンコポリマー又はブタジエン－スチレン－イソプレンコポリマーからなる群より選ばれる請求項１１～１３のいずれか１項記載のタイヤトレッド。
【請求項１５】
該ブタジエン－スチレンコポリマーが1,２－結合含量４～６５％を有することを特徴とする請求項１４記載のタイヤトレッド。
【請求項１６】
ローリング抵抗性を改善したタイヤであって、充填剤としてのシリカ及びジエンポリマーであって下記一般式：
$(Y)_m - R^1 - Si(OR^2)_{3-n} - R^3n$
（式中、Ｙは
【化３】




を表し、
$R^1$ は炭素原子１～１０個を有するアルカン、シクロアルカン又はアレーンの２価又は３価の基を表し、
$R^2$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルカリル基又はアラルキル基を表し、
$R^3$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基又はアルカリル基を表し、

$R^4$ は炭素原子１～６個を有する炭化水素基を表しかつ炭化水素鎖に１個以上の酸素原子を含んでもよく、
ｎは０又は１の整数であり、
ｍは１又は２の整数であり、
ｐ及びｑは０～４の整数であり、ｐ＋ｑの合計は２～５の整数を表さねばならない。）
を有する機能化剤で機能化され、下記の２つの関係：
ＰＦ＝Ｎｓ／（Ｎｐ×（ｆｎ))≧0.８５及びＰＶ＝Ｎｅ／（Ｎｓ×ｍ）≧0.９０（式中、
Ｎｓは該機能化ジエンポリマーの一方のポリマー鎖端に結合したシリコンのモル数を表し、
Ｎｐは機能化前のジエンポリマーのモル数を表し、
ｆ（ｎ）は重合開始剤の官能性を表し、
Ｎｅは該機能化ジエンポリマーのポリマー鎖端に結合したエポキシ官能基のモル数を表し、
ｍは前に示した意味を有する。）
を同時に満たすジエンポリマーを含むトレッドを特徴とするタイヤ。
【請求項１７】
請求項１に記載の組成物を加硫したものである、ポリマー系加硫組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、充填剤としてシリカを含むエラストマー組成物の未加硫状態における使用特性及び加硫状態におけるヒステリシス特性の改良された機能化ジエンポリマー、タイヤにおけるその使用及び前記機能化ポリマーの新規な調製方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
燃料の節約及び環境保護の必要が優先されるようになったので、タイヤの構成部分、例えば、アンダーレイヤー、異種ゴム間の結合ゴム又は金属もしくは繊維補強用カレンダーゴム、サイドウォールゴム又はトレッドの一部となる種々の半加工製品の製造に用いることができるゴム組成物として使用することができるように機械的性質が良好でかつヒステリシスができるだけわずかなポリマーを製造すると共に改良された特性を有する、特に耐ローリング性の低下したタイヤを得ることが望ましい。
【０００３】
これを達成するために、特に重合用ジエンポリマー及びコポリマーの性質をカップリングもしくはスターリング剤又は機能化剤によって変性することからなる多くの解決法が提案された。これらの解決法の大部分は、白色補強充填剤、特にシリカを使用するとそのような組成物のある種の性質、従ってこれらの組成物を用いるタイヤのある種の性質のレベルが低いために不適当であることがわかったので、変性ポリマーとカーボンブラック間の良好な相互作用を得るために補強充填剤としてカーボンブラックで変性したポリマーを使用することに実質的に集中している。更に、シリカを使用すると、未加硫状態においては混合前に、混合後でさえシリカ粒子を凝集させるので、ゴム組成物のコンシステンシーを増大し、いずれにしてもカーボンブラックの使用よりも困難にする傾向があるシリカ／シリカ相互作用のために使用中困難が生じる。この従来技術の具体例として、米国特許第 3,135,716号には、改良された特性を有するポリマーを得るためにリビングジエンポリマーと多官能有機カップリング剤とを鎖端で反応させることが記載されており、米国特許第 3,281,383号には、リビングジエンポリマーのカップリング又はグラフト剤としてポリエポキシド、ポリイソシアネート、ポリイミン、ポリアルデヒド、ポリケトン、ポリアンヒドリド、ポリエステル及びシリコンのポリハロゲン化組成物を含むポリハライドが記載されており、米国特許第 3,244,664号にはジエンポリマーのカップリング剤及び／又はスターリング剤としてテトラアルコキシシランが記載されており、フランス特許第69 24444号には、スターリング剤として－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－Ｏ－基あるいは－Ｏ－Ｃ（Ｏ）－Ｒ－Ｃ（Ｏ）

－Ｏ－基を含み、改良された使用特性及び加硫状態において改良された特性を有するジエンポリマーを生じる組成物が記載されている。

【０００４】

米国特許第 4,185,042号には、カップリング及び／又はスターリングされたポリマーの調製のためのジエンポリマーのカップリング及び／又はスターリング剤としてエポキシド基を含むシリコン化合物の使用が記載されている。このカップリング及び／又はスターリング剤は、リビングポリマー又はコポリマー１モルにつき0.０５～４モルの量で存在させ、カップリング及び／又はスターリング反応を生じる操作条件下にそのリビングポリマーと反応させている。その特許に記載されているカップリング又はスターリングされたポリマーは、エラストマーと熱可塑性の双方の性質を有することが記載されている。充填混合物に言及されてなく、当業者はそのカップリング又はスターリングされたポリマーが補強充填剤としてシリカを含む組成物の場合に興味深いと考えることもできない。更に最近、 A. Crespy & M.J. Abadie, the European Polymer Journal, Vol. 17, 1981, p.213-220において、アニオン触媒によって調製されたリビングオリゴマーを機能化剤に１滴ずつ注ぎ入れることにより得られた３－グリシドキシプロピル－トリメトキシシラン（ＧＰＴＳＩ）によってエポキシ環を開環し、次いでメタノールで失活させることにより機能化されたポリスチレン及びポリイソプレンオリゴマーが記載された。ＧＰＴＳＩをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）の溶液に入れると収量が改善されることが述べられている。この文献の p.221-227には、まず第１にアニオン重合によりポリマーを調製し、次いで過剰のナフタレンリチウムによって金属化に供し、次いでそのリビングポリマーを過剰のＧＰＴＳＩ溶液に１滴ずつ注ぎ入れることにより得られるＧＰＴＳＩによって機能化されたある種のポリマーが記載されている。この文献に記載されている機能化法は、工業的には全く使用に適さない。

【０００５】

エラストマー組成物において補強性充填剤としてシリカを用いることの関心は長く存在してきたが、補強性充填剤としてシリカの使用は上述の欠点のために依然として非常に制限されている。それにもかかわらずその組成物によって示された特性の不足を改善する試みがなされた。即ち、非機能化ポリマーの代わりに機能化ジエンポリマーを使用することが提案された。その従来技術の例として、欧州特許出願第 0 299 074号には、加水分解できないアルコキシ基を有するシランによって機能化されたジエンポリマーをベースにしたシリカ充填ジエンゴムが記載されている。欧州特許出願第 0 447 066号には、ハロゲン化シラン化合物によって機能化されたジエンポリマーを含むシリカ充填組成物が記載されている。その機能化ポリマーの使用で得られた特性の改善にもかかわらず、この従来技術に記載されたシリカ組成物は、示された特性が改善されたにもかかわらず必要なレベルについては不十分なままであるのでタイヤのトレッドを形成するのに使用できなかった。シリカ補強組成物のこの関心は、最近欧州特許出願第 0 501 227号で再燃され、溶液重合によって調製された共役ジエンコポリマーと芳香族ビニル化合物を欧州特許出願第 0 157 703号の目的をなす方法によって得られた特別な沈降シリカのエラストマー１００重量部に対して３０～１５０重量部で熱機械的に作用することにより得られたイオウ加硫性ゴム組成物を開示し、いくつかの矛盾する特性の優れた折衷を表し、必要とされた優れた折衷を実際に有するシリカ充填トレッドを有するタイヤを市販することを初めて可能にしている。

【０００６】

補強性充填剤としてシリカを含有する組成物について非常に興味深い特性を付与する機能化ジエンポリマーが機能化剤として用いられるテトラアルコキシシラン、特にテトラメトキシシラン（ＴＭＳＩ）で得られることは当業者に既知である。これは、例えば、オルトケイ酸塩を言及しかつテトラエトキシシランで変性されたポリマーを使用する改良された特性を示す組成物を記載している既に引用された米国特許第 3,244,664号からわかる。

テトラアルコキシシラン成分がシリカについて鎖端で反応する可能性がある最も興味深い教示も、日本特許公開公報第56/104 906号に関係する既に引用された欧州特許出願第 0 299 074号からわかり、アルコキシシラン機能化剤を記載しており、これらの化合物がポリ

マーの特性を極めて顕著に増大すると共にこのように機能化されるポリマーが重合溶媒を除去するためにスチームストリッピングに供すると興味深い可能性のある特性の致命的な劣化をもたらすマクロ構造を生じる。更に、この発生は制御が非常に困難である。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

従って、テトラアルコキシシランの最も反応性のある可能性があるＴＭＳＩで機能化されたものと実質的に同じレベルの特性を有するが、慣用の工業的手段、特にスチームストリッピング操作の使用を可能にする適切に制御された方法によって機能化ジエンポリマーを得ることが望ましい。

本発明の目的は、補強性充填剤としてシリカを含有するエラストマー組成物について特にヒステリシス及び補強性の改善された特性を付与することができる機能化ジエンポリマーを得ることである。

更に、本発明の目的は、新規な工業製品としてある種の機能化ジエンポリマーを提供することである。

更に、本発明の目的は、慣用の工業手法で用いることができる、特にスチームストリッピングの使用を可能にする機能化ジエンポリマーの新規な調製方法を提供することである。

更に、本発明は、未加硫状態で使用に満足な特性を有しかつ加硫状態で改良された特性を有する、特にヒステリシス及び補強性のより良好な機能化ジエンポリマーをベースにした補強性充填剤としてシリカを含有する新規なゴム組成物に関する。

更に、本発明は、改良された特性を有する、特に耐ローリング性の低下したタイヤトレッド及びタイヤに関する。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

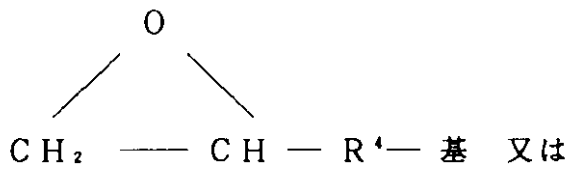
本発明は、機能化ジエンポリマーの新規な調製方法であって、１個以上のリビング鎖端を有するリビングジエンポリマーを既知の方法で調製し、下記一般式Ｉ：

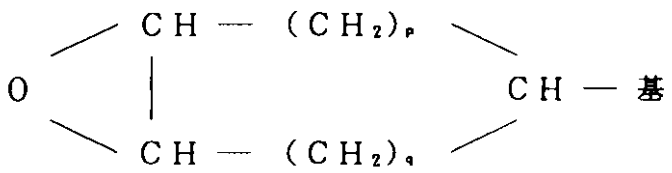
$(Y)_m - R^1 - Si(OR^2)_{3-n} - R^3n$

（式中、Ｙは

【０００９】

【化５】





【００１０】

を表し、

$R^1$ は炭素原子１～１０個を有するアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、

$R^2$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルカリル基又はアラルキル基を表し、
$R^3$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基又はアルカリル基を表し、
$R^4$ は炭素原子１～６個を有する炭化水素基を表しかつ炭化水素鎖に１個以上の酸素原子を含んでもよく、
ｎは０又は１の整数であり、
ｍは１又は２の整数であり、
ｐ及びｑは０～４の整数であり、ｐ＋ｑの合計は２～５の整数を表さねばならない。）を有する機能化剤を開始剤の活性部位数に対する機能化剤のモル比（ＭＲ）が１以上であるように前記リビングポリマーに混合することにより添加し、該リビングポリマーを該機能化剤と反応させ、その機能化ポリマーを回収する方法を提供するものである。

【００１１】

機能化ジエンポリマーは、本明細書において下記の２つの比率を同時に満たす一般式Ｉの化合物で完全に又は実質的に機能化されたすべてのポリマーと理解される。

ＰＦ＝Ｎｓ／（Ｎｐ×（ｆｎ））≧0.８５及びＰＶ＝Ｎｅ／（Ｎｓ×ｍ）≧0.９０

（式中、Ｎｓは該機能化ポリマーの一方のポリマー鎖端に結合したシリコンのモル数を表し、Ｎｐは機能化前のポリマーのモル数を表し、ｆ（ｎ）は重合開始剤の官能性を表し、Ｎｅは該機能化ポリマーのポリマー鎖端に結合したエポキシ官能基のモル数を表し、ｍは前に示した意味を有する。）機能化ポリマー内に有するシリコンのモル数及びエポキシ官能基のモル数は、核磁気共鳴（ＮＭＲ）、比色分析等の当業者に既知の手法による測定によって求められる。

【００１２】

Ｎｐ数は、ポリマーの数分子量に対するポリマーの重量比によって得られ、前者は浸透圧測定法又は圧力測定法によって求められる。

一般式Ｉを有する物質の中で好ましくは２－グリシドキシエチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（ＧＰＴＳＩ）、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン及び２－（3,４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（ＥＣＥＴＳＩ）が適切である。

ジエンポリマーは、炭素原子４～１２個を有する共役ジエンモノマーの重合によって得られたホモポリマー又は１種以上の共役ジエンの相互又は炭素原子８～２０個を有する１種以上の芳香族ビニル化合物との共重合によって得られたコポリマーと理解される。共役ジエンとしては、特に、ブタジエン－1,３、２－メチル－1,３－ブタジエン、2,３－ジ（$C_1$～$C_5$ 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、1,３－ペンタジエン、2,４－ヘキサジエン等が適切である。

【００１３】

芳香族ビニル化合物としては、特に、スチレン、オルト、メタ及びパラメチルスチレン、市販の『ビニル－トルエン』混合液、パラテルチオブチルスチレン、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、ビニルナフタレン等が適切である。

コポリマーは、ジエン単位の９９～２０重量％及び芳香族ビニル単位の１～８０重量％含んでもよい。ポリマーはマクロ構造を有してもよく、これは用いられる重合条件、特に変性剤及び／又はランダム化剤の有無及び変性剤及び／又はランダム化剤の使用量の関数である。ポリマーは、ブロックポリマー、統計的ポリマー、配列ポリマー、マイクロ配列ポリマー等であってもよく、分散又は溶液で調製される。

ポリブタジエンは、特に1,２－単位含量４～８０％、ポリイソプレン、ブタジエン－スチレンコポリマーを有するもの、特にスチレン含量５～５０重量％、更に好ましくは２０～４０重量％、ブタジエン部分の1,２－単位含量４～６５％及びトランス－1,４結合含量３０～８０％を有するものが好ましい。ブタジエン－スチレン－イソプレンコポリマーの場

合には、スチレン含量５～５０％、更に好ましくは１０～４０％、イソプレン含量１５～６０重量％、更に好ましくは２０～５０重量％、ブタジエン含量５～５０％、更に好ましくは２０～４０重量％、ブタジエン部分の1,２単位含量４～８５％、ブタジエン部分のトランス－1,４単位含量６～８０％、イソプレン部分の1,２と3,４単位含量５～７０％及びイソプレン部分のトランス－1,４単位含量１０～５０％を有するものが適切である。

【００１４】

重合開始剤としては、既知の単又は多官能アニオン又は非アニオン開始剤を用いることができる。しかしながら、リチウムのようなアルカリ金属又はバリウムのようなアルカリ土類金属を含む開始剤を用いることも好ましい。有機リチウム開始剤としては、特に１個以上の炭素－リチウム結合を有するものが適切である。代表的な化合物は、エチルリチウム、ｎ－ブチルリチウム（Ｎ－ＢｕＬｉ）、イソブチルリチウム、ジリチウムポリメチレン、例えば1,４－ジリチオブタン等のような脂肪族有機リチウムである。バリウムを含む代表的な化合物は、フランス特許第 2 302 311号及び同第 2 273 822号並びに追加のフランス特許第 2 338 953号及び同第 2 340 958号に記載されているものであり、その内容を本明細書に引用する。

活性部位数は、重合を開始するのに実際に用いうる部位数と理解される。

それ自体既知であるように、重合は、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン又はシクロヘキサンのような脂肪族又は脂環式炭化水素又はベンゼン、トルエン又はキシレンのような芳香族炭化水素である不活性溶媒の存在下に行われることが好ましい。

【００１５】

重合は、連続又はバッチ方式で行われる。重合は、一般に２０～１２０℃、好ましくは３０～９０℃に近い温度で行われる。リビング鎖端の反応性を変えるために重合の終わりに金属基転移剤を添加できることも当然のことである。

機能化剤のリビングポリマーへの添加は、最高レベルのマイクロ構造を達成することに指向される適切な混合によって行われた後、その２成分がリビングポリマーの単一反応性部位と機能化剤の単一の$SiOR^2$とのみ実質的に反応させるような均一度を得るために適切な量で相互に顕著に反応させることができることが必須である。これを目的として、固有の混合時間はその２成分間の固有の反応時間に同じか又は短く、好ましくははるかに短く、更にその成分の分子拡散の固有の時間より短く、好ましくは非常に短くなければならない。

混合は、適切な手段によって、特に当業者に既知のスタチックミキサー及び／又はダイナミックミキサーによって行われる。0.１～１００ｋＷ／$m^3$／反応混合液の動的粘度単位Ｐａ.ｓ程度の容量電力を消散させ、好ましくは１～１０ｋＷ／$m^3$／Ｐａ.ｓの容量電力を消散させる特に適切な混合装置がある。

【００１６】

相互に化学的に反応することができる２成分の混合温度が混合された成分の化学反応速度及び混合から生じた反応液の物理的特性に非常に影響するパラメーターの１つであることが当業者に周知であるように、予め規定された特性を有する機能化及び／又は実質的に機能化されたジエンポリマーを製造するために当業者が相互に異なるパラメーター、特に混合時間、混合装置、混合の強さ及び分子比ＭＲの選択を適応させることは確かであり、工業的見地からＭＲ＝１値に近づくことが経済的に有利であることが理解される。従って、本発明の方法は、機能化反応を獲得及び指向すること並びにカップリング及び／又はスターリング反応に損害を与えてこれを獲得及び指向することを非常に適応性をもって可能にする。ポリマーの機能特性は、たとえポリマーの単又は多官能特性であっても、ＮＭＲ，比色分析等のシリコン及びエポキシ官能基の存在モル数の測定の当業者に既知の適切な手法により当業者によって量的に求められる。機能化反応の事実は、ＰＦ及びＰＶの２つの比率によって示される。本発明の方法によって機能化されたジエンポリマーは、比率ＰＦ≧0.８５及びＰＶ≧0.９０を同時に有する。

【００１７】

カップリング及び／又はスターリング反応の事実は、見掛けのスターリング（ＡＤＳ）あ

るいは粘度ジャンプ（ＶＪ）度によって示される。単官能開始剤の場合には、ＡＤＳは機能化ポリマー／非機能化ポリマーの分子量比に等しい。この比率が高いほど、大きなカップリング又はスターリングを表す。粘度ジャンプ（ＶＪ）は、メタノールで停止したリビングポリマーの固有粘度に対する機能化ポリマー、即ち機能化剤と反応した後に回収されたポリマーの固有粘度の比率に等しい。粘度ジャンプの比率１は、純粋な機能化反応を表す。この比率が高いほど、カップリング及び／又はスターリング反応の存在を表す。固有粘度（dl／ｇ）は、１ｇ／リットルのトルエン溶液中２５℃で測定される。
機能化が一般式Ｉを有する１種又は数種の化合物で行われることは当然のことである。機能化は、完全に機能化されたジエンポリマーを生じるように単一工程で行われる。

【００１８】

更に、機能化は、実質的に機能化されたジエンポリマー、即ち、単官能開始剤を用いる場合、式II：$(Y)_m-R^1-Si(OR^2)_2-P$を有する分子少なくとも７０％を有するポリマー又は多官能開始剤を用いる場合、式 III：$(Y)_m-R^1-Si(OR^2)_2-P'$を有する鎖端少なくとも６０％を有するポリマーを生じるように数工程で行われる（式中、
$R^1$ は炭素原子１～１０個を有するアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、
$R^2$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルカリル基又はアラルキル基を表し、
$R^3$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基又はアルカリル基を表し、
$R^4$ は炭素原子１～６個を有する炭化水素基を表しかつ炭化水素鎖に１個以上の酸素原子を含んでもよく、
ｎは０又は１の整数であり、
ｍは１又は２の整数であり、
ｐ及びｑは０～４の整数であり、ｐ＋ｑの合計は２～５の整数を表さねばならず、
Ｐはジエンポリマー鎖を表し、Ｐ′多官能開始剤の場合にはジエンポリマー鎖端、好ましくは８０～１００％及びスターリング又はカップリング鎖多くても２０％を表す。）。

【００１９】

リビングポリマーの変性が２工程以上で行われると、機能化反応は常に最後に、前の工程で停止されたリビング鎖が機能化されるようにカップリング及び／又はスターリング反応後に起こらねばならない。一般式Ｉを有するものと異なる機能化剤、例えばベンゾフェノン又はスズの適切な誘導体、ハロゲン化又は非ハロゲン化アルコキシシラン化合物等でリビングポリマーを機能化することは、２工程以上の数工程で機能化する範囲内で可能であることは当然のことである。
また、従来技術に記載されたジエンポリマーカップリング及び／又はスターリング剤、カーボンブラックに親和性を有する特にスズ誘導体のようなものを第１工程で使用することが可能であると同様な方法でカップリング及び／又はスターリング剤として式Ｉの化合物を第１工程で使用することが可能である。即ち、補強性充填剤としてシリカ及びカーボンブラックの双方を含有する組成物にシリカ及びカーボンブラックの双方について改良された特性を付与するために特に興味深い実質的に機能化されたポリマーを得ることが可能である。

【００２０】

１種以上の酸化防止剤を反応混合液に添加した後、機能化ポリマーを回収することは当然のことである。機能化ポリマーは、慣用の手法、即ち凝固あるいは溶媒のスチームストリッピング又は蒸発によって、例えば減圧蒸発及び必要があれば乾燥といったどのような手段によっても反応媒体から分離される。
従来技術と対照的に本発明による方法は、工業的操作と適合しうるリビングポリマーの機能化反応の迅速性の理由だけでなく、主として、ストリッピングとして慣用的に知られるスチーム移動によって引き続き機能化ポリマー中に存在する重合溶媒の除去を可能にしかつその場合及びシリカに最も反応性のある機能化ポリマー及び特にヒステリシスについて

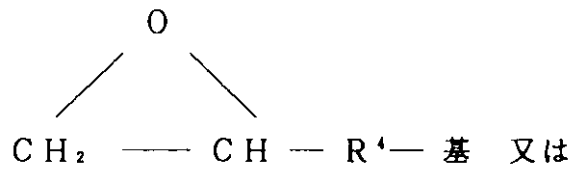
優れた特性を有する充填剤としてシリカを含有する組成物を生じるシラン機能化剤として更に当業者がみなすＴＭＳＩによる当業者に周知であるものと対照的に例えばムーニー粘度のかなりの増加によって示される機能化ポリマーのマクロ構造を発生させずにこれを可能にする事実のために工業上経済的に用いられる。本発明の方法は、１０～１５０、好ましくは３０～１００の広範囲に及ぶムーニー粘度を有する機能化ジエンポリマーを得ることを可能にする。

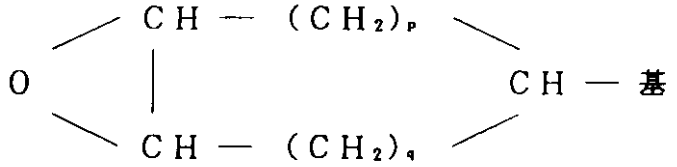
【００２１】

更に、本発明は、その目的として、新規な工業製品として、重合開始剤が単官能性である場合、一般式II：$(Y)_m-R^1-Si(OR^2)_2-P$を有する分子少なくとも７０％を有するか又は開始剤が多官能性を用いる場合、式 III：$(Y)_m-R^1-Si(OR^2)_2-P'$を満たす鎖端少なくとも６０％を有する機能化ジエンポリマーを有する（式中、Ｙは

【００２２】

【化６】




【００２３】

を表し、

$R^1$ は炭素原子１～１０個を有するアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、

$R^2$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルカリル基又はアラルキル基を表し、

$R^3$ は炭素原子１～１２個を有するアルキル基、アリール基又はアルカリル基を表し、

$R^4$ は炭素原子１～６個を有する炭化水素基を表しかつ炭化水素鎖に１個以上の酸素原子を含んでもよく、

ｎは０又は１の整数であり、

ｍは１又は２の整数であり、

ｐ及びｑは０～４の整数であり、ｐ＋ｑの合計は２～５の整数を表さねばならず、

Ｐは次の群：1,３－ブタジエン、2,３－ジ（$C_1$～$C_5$ アルキル）－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－ヘキサジエンのホモポリマー、１種以上の共役ジエンと１種以上の芳香族ビニル化合物を含み、ムーニー粘度１０～１５０を有する炭素原子４～１２個を有する共役ジエンのコポリマーに含まれるポリマーのポリマー鎖を表し、Ｐ′は前記群に含まれるポリマーの１種のポリマー鎖端を表す。）

【００２４】

一般式II又は IIIを有する新規な機能化ポリマーとしては、ポリブタジエン、ブタジエン

－スチレンコポリマー、更に好ましくはスチレン含量５～５０重量％、ブタジエン部分の1,２－含量４～６５％、トランス－1,４結合３０～８０％を有するブタジエン－スチレンコポリマーが適切である。適切なブタジエン－スチレン－イソプレンコポリマーは、スチレン含量５～５０重量％、更に好ましくは１０～４０％、イソプレン含量１５～６０重量％、更に好ましくは２０～５０重量％、ブタジエン含量５～５０％、更に好ましくは２０～４０重量％、ブタジエン部分の1,２－単位含量４～８５％、ブタジエン部分のトランス－1,４－単位含量６～８０％、イソプレン部分の1,２と3,４単位含量５～７０％及びイソプレン部分のトランス－1,４単位含量１０～５０％を有するものである。種々の結合の全含量が常に１００％に等しいことは当然のことである。

一般式Ｉを有する機能化剤で機能化されたポリマーは、補強性充填剤としてシリカを含むゴム組成物を形成するために使用するのに特に適切である。これらのポリマーは、満足な使用特性、特に工業装置と適合する押出機によって取り出すするための押出性又は適合性を有すると共に補強性充填剤としてシリカを少なくとも一部又は全部含有する未加硫組成物に付与する。更に、これらのポリマーは、タイヤの製造に使用するのに特に適切にする改良された機械的性質及びヒステリシスの減少を有する加硫組成物を得ることを可能にする。機能化ポリマー鎖８０～１００％を有するジエンポリマーをベースにした組成物が特に適切である。

【００２５】

特性について有益なこの効果は、たとえこの改良が高分散性沈降シリカで顕著であるにしても、すべてＢＥＴ表面積４５０$m^2$／ｇ以下及びＣＴＡＢ比表面積４５０$m^2$／ｇ以下を有する当業者に既知の沈降シリカで得られる。高分散性シリカは、薄片について電子又は光学顕微鏡で観察されるようにかなりの非凝集能及びポリマーマトリックスにおける分散能を有するシリカと理解される。その好ましい高分散性シリカの限定されない例としては、欧州特許出願第 0 157 703号及び同第 0 520 862号に記載されているもの又はRhoene PoulencのシリカZeosil 1165 MP、AkzoのシリカPerkasil KS 430 又は PPGのシリカ Hi-Sil 2000が言及される。

シリカがどのような物理的状態で存在しても、即ち、粉末、マイクロビーズ、顆粒又はボールの形であろうと及びシリカがどのような比表面積であっても有益な効果が得られる。組成物中補強剤としてシリカとカーボンブラックが共に用いられると、加硫組成物の場合に改良された性質が常に得られる。また、異なるシリカの混合物及び他の白色充填剤を使用できることも当然のことである。

カーボンブラックとして、すべてのカーボンブラック、特に市販の又はタイヤ、特にタイヤのトレッドに慣用的に用いられているすべてのカーボンブラックが適切である。カーボンブラックの存在量は広い限定内で異なるが、カーボンブラックの存在量が多くなるほど特性の改良が大きくなることが理解される。カーボンブラックの存在量は、組成物中に存在するシリカの量の２００％以上であることが好ましい。

【００２６】

機能化ポリマーは、ゴム組成物に単独で用いられるか又は他のジエンエラストマー、特にタイヤのトレッドに慣用的に用いられているエラストマーと混合される。しかしながら、組成物中に存在する慣用のエラストマーの割合が多いほど、改良されなくなる。これは、慣用のエラストマー、例えば天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン－スチレンコポリマー又はブタジエン－スチレン－イソプレンコポリマー等が本発明の機能化ポリマー１００部に対して１～７０重量部の量で存在するためである。この慣用のエラストマーは、それ自体本発明の方法において用いられるもの以外の機能化剤で全部又は部分的に機能化されるポリマーであるか又は一般式Ｉの化合物を含むカップリング又はスターリングポリマーであることは当然のことである。

本発明の組成物は、可塑剤、顔料、酸化防止剤、イオウ、加硫促進剤、伸長油、１種以上のシリカカップリング又は結合剤又はシリカ結合剤及び／又は１種以上のシリカ被覆剤、例えばポリオール、アミン、アルコキシシラン等のゴムミックスに通常用いられる他の成分及び添加剤を含めてもよいことは当然のことである。

本発明を実施例によって具体的に説明するがこれらに限定されるものでなく、決して本発明の範囲を限定するものでもない。

【００２７】

【実施例】

好ましい実施態様の説明

実施例において、組成物の性質は次のように評価した。

-- ３００％（ＭＥ３００）、１００％（ＭＥ１００）及び１０％（ＭＥ１０）の伸び率：測定はＩＳＯ規格３７に準じた

-- スコット破壊指数：２０℃及び１００℃で測定

破壊力（ＲＦ）ＭＰａ

破壊時伸び（ＥＲ）％

-- ヒステリシスロス（ＨＬ）：６０℃の反発弾性によって測定

-- せん断の動的性質：

変形の関数として測定：１０ Hertzにおいて0.１５～５０％の範囲のピーク－ピーク変形を用いて行った。非直線表示は、0.１５％と５０％変形ＭＰａ間の差異とした。ヒステリシスは７％変形のタンデルタ(tanδ）を測定することにより示した。

温度の関数として測定：反復応力２０ $N/cm^2$で１０ Hertzにおいて温度掃引－８０～１００℃を用いて行った。ヒステリシスはＡＳＴＭ規格 D2231-71(　1977年に再認可）に準じて０℃及び６０℃の tanδを測定することにより示した。

【００２８】

実施例１

本実施例の目的は、本発明の機能化ポリマーの調製方法を行うバッチ法を記載することである。

本実施例においては、６試験を行い、各試験に用いられる機能化剤の可変量以外は同じとした。窒素圧下１０リットルの反応器に、溶媒として6.３５リットルのトルエン、次に５００ｇの1,３－ブタジエン、最後にビニル結合促進剤として２５０ ppmのＴＨＦを導入した。次いでｎ－ＢｕＬｉを反応媒体に存在する不純物を中和するのに適した量で加えた後、重合を開始するのに活性な開始剤の量を示す0.００３００モルのｎ－ＢｕＬｉを加えた。重合を６０℃で４８時間行い、測定転化率は１００％であった。全ポリブタジエンは、1,２結合含量２３％、トランス－1,４結合含量４４％及びシス－1,４結合含量３３％を有していた。

Ｃ－リチウムリビング端を有するポリブタジエンを含有する反応器に、ＧＰＴＳＩ（商品名DYNASYLAN GLYMO として Huelsで販売）を各試験に適した可変量で強く攪拌しながら加えた。機能化反応は６０℃で行った。対照試験１においては、ＧＰＴＳＩの代わりにメタノールを開始剤に対するメタノールの比率２であるような量で加えた。ＧＰＴＳＩ又はメタノール添加の３分後、酸化剤として１００部につき0.５部の4,４′－メチレン－ビス－2,６－ジテルチオブチルフェノールエラストマーを加えた。メタノールに凝固すると各試験のポリブタジエンが得られ、減圧下５０℃で３６時間乾燥した。

【００２９】

各ポリマーの最終固有粘度、ムーニー粘度（１＋４、１００℃）、浸透圧法によって求められる数分子量（Ｍｎ）、エポキシ官能基及びシリコン原子の含量、見掛けのスターリング度及び粘度ジャンプを測定した。エポキシ官能基及びシリコン原子の含量の測定は、次の方法で行った：各試験に対して、１０ｇの変性ポリマーを用い、二硫化炭素によって数溶解サイクルにより抽出し、次いで式Ｉを有する物質、即ちポリマーに結合されない物質の残留量の存在を除去するためにメタノールに凝固させた。ポリマーの $^1H$ ＮＭＲスペクトルは、エポキシ官能基のＣＨ－Ｏ単位の化学置換に対応する2.９ ppmのブロック及び$SiCH_2$ の化学置換に対応する0.５ ppmのブロックによって確認した。試験３で調製されたポリマーに対して得られたスペクトルに基づく計算は、ポリマーが１００ブタジエン単位に対して$SiCH_2$ 0.０２８単位及びエポキシ0.０２６単位を含むことを求めることを可能にし、ポリマー１キログラムにつき$SiCH_2$ 単位5.２ミリモル及びエポキシ単

位4.８ミリモルに相当する。未変性ポリマーの分子量は、１６９,０００ｇ／モルであった。このようにして得られた数値は、ＰＦ及びＰＶ比率の数値を求めることを可能にし、各々次の通りであった。
ＰＦ＝［0.００５２／（１０００／１６９,０００）］×１＝0.８８ＰＶ＝（0.００４８／0.００５２）×１＝0.９２結果を表１に示す。

【００３０】

【表１】

表１

| 試験 | MR | 固有粘度 | ムーニー粘度 | Mn×$10^3$ | VJ | ADS | PF | PV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 1.97 | 25 | 169 | -- | -- | -- | -- |
| 2 | 0.5 | 2.57 | 82 | 252 | 1.30 | 1.49 | 0.52 | 0.71 |
| 3 | 1.0 | 2.17 | 46 | 195 | 1.12 | 1.15 | 0.88 | 0.92 |
| 4 | 1.5 | 2.11 | 43 | 188 | 1.08 | 1.10 | 0.90 | 0.93 |
| 5 | 3.0 | 2.05 | 34 | 177 | 1.05 | 1.05 | 0.93 | 0.96 |
| 6 | 5.0 | 1.99 | 31 | 171 | 1.01 | 1.01 | 0.95 | 0.97 |

【００３１】

試験１、２、４及び６のポリマーのサイズ排除クロマトグラフィーによって得られた分子量分布を図１～４に示す。
これらの図において、Ｘ軸は、ポリマーの分子量（Ｍｉ）ｇ／モルの目盛りを底１０の対数として示す。1,２結合１１％及びトランス－1,４結合４８％を含むポリブタジエン対照を用いて、分子量Ｍｉ軸の目盛りを決めた。
Ｙ軸は、分子量Ｍｉのポリマーの重量に比例する任意の目盛りを表す。
結果は、ＭＲ比が１以上であると、米国特許第 4,185,042号からなる従来技術による試験２で主として起こるカップリング反応と対照的に試験６でのように機能化反応のみ又は試験３～５でのように実質的に機能化反応であることを示している。試験２に従って調製されたポリマーのＡＤＳは高いが、前記特許に示されるものより低く≧２である。

【００３２】

実施例２

本発明の目的は、本発明に従って機能化されたブタジエン－スチレンコポリマーの調製方法を連続的に行う方法及びその機能化反応に関する混合及びその強さの影響を記載することである。
タービン型アジテーターを備えた有効容量３２リットルの反応器に、トルエン、ブタジエン、スチレン及びＴＨＦを重量比１００：１０：4.３：0.３で及びモノマー１００ｇにつき５３０マイクロモルの活性ｎ－ＢｕＬｉ溶液を連続的に導入した。これらの種々の溶液の流速は、強く攪拌しつつ４５分間の平均ドゥエル時間を有するように算出した。温度は、６０℃で一定に維持した。反応器の出口における測定転化率は８８％であった。ＳＢＲコポリマーは、スチレンが２６％取り込まれており、ブタジエン部分の1,２結合含量４１％を有していた。

【００３３】

反応器から出す際に、２６要素及び容量２５０mlを含む慣用のスタチックミキサー（ＳＭ）の入口あるいは３１００ rpmの回転速度に調整されたアジテーターを備えた２５０mlのダイナミックミキサー（ＤＭ）の入口のポリマーに機能化剤を加えた。ＧＰＴＳＩの種々の量を用いて８試験が行った。機能化反応は、６０℃で行った。対照試験１４においては、ＧＰＴＳＩの代わりにメタノールを開始剤に対するメタノールの比率２であるような量で添加した。更に、ＭＲ比≧1.００で行われる試験７～１１の各々に対して、ｂの付いた対照試験が行われ、各対応試験の機能化コポリマーと実質的に同じ固有粘度を有するコポリマーを得るのに適した活性開始剤量を用いる以外は７～１１の４試験でのようにメタノール／開始剤比２を有するメタノールでコポリマーを停止した。すべての試験に対して、

２分後にコポリマー１００部につき0.８部の2,２′－メチレンビス（４－メチル－６－テルチオブチルフェノール）と0.２部の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酸化防止剤として添加した。コポリマーを、慣用の溶媒スチームストリッピングによって回収し、次いで５０℃のオーブン内で乾燥した。ストリッピング操作前に固有粘度を測定した。
結果を表２に示す。
【００３４】
【表２】

表２

| 試験 | MR | ミキサー | 固有粘度 | ムーニー粘度 | Mn×$10^3$ | VJ | ADS | PF | PV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 4.13 | SM | 2.28 | 84 | 196 | 1.09 | 1.11 | 0.90 | 0.94 |
| 7b | 0 | SM | 2.26 | 82 | - | - | - | - | - |
| 8 | 3.00 | DM | 2.12 | 72 | 184 | 1.01 | 1.05 | 0.94 | 0.96 |
| 8b | 0 | SM | 2.10 | 69 | - | - | - | - | - |
| 9 | 2.00 | DM | 2.10 | 70 | 178 | 1.00 | 1.01 | 0.95 | 0.98 |
| 9b | 0 | SM | 2.10 | 69 | - | - | - | - | - |
| 10 | 1.65 | SM | 2.33 | 86 | 207 | 1.11 | 1.18 | 0.86 | 0.92 |
| 10b | 0 | SM | 2.30 | 85 | - | - | - | - | - |
| 11 | 1.00 | DM | 2.23 | 77 | 187 | 1.06 | 1.06 | 0.92 | 0.94 |
| 11b | 0 | SM | 2.20 | 76 | - | - | - | - | - |
| 12 | 0.83 | SM | 2.43 | 91 | 220 | 1.16 | 1.25 | 0.78 | 0.86 |
| 13 | 0.20 | SM | 2.62 | 109 | 240 | 1.25 | 1.36 | 0.22 | 0.36 |
| 14 | 0 | SM | 2.10 | 68 | 176 | - | - | - | - |

【００３５】
試験７～１１の結果は、２成分の混合がダイナミックミキサーによって行われると、即ち混合の強さが大きいと機能化が大きく、これはＭＲ比が１に近づくにつれて機能化を可能にし、その比が工業的見地から経済的に興味深いことを示している。試験８及び９に関する数値はほとんどシリコンについての機能化反応のみであり、試験１２及び１３に関する数値は主としてエポキシ官能基の開環による多くのカップリング及び／又はスターリングであることを示している。本実施例は、混合法の公正な選択によりＭＲモル比の数値について制御することが可能であるので、機能化反応を指向及び制御することが可能である。また、試験７～１１は、本発明の方法に従って機能化されたポリマーがストリッピング前に同一固有粘度の対応する対照試験のポリマーと比較してムーニー粘度指数によって示されるようにストリッピング操作の際にマクロ構造の発生を生じないことを示している。
【００３６】
実施例３
本実施例の目的は、本発明の方法によって機能化されたブタジエン－スチレン－イソプレンコポリマーを調製することである。
タービン型アジテーターを備えた有効容量３２リットルの反応器に、トルエン、ブタジエン、スチレン、イソプレン及びＴＨＦを重量比１００：3.０：4.０：4.１：0.０６で及び

モノマー１００ｇにつき４１０マイクロモルの活性ｎ－ＢｕＬｉ溶液を連続的に導入した。これらの種々の溶液の流速は、４５分間の平均ドゥエル時間を有するように算出した。温度は、７５℃で一定に維持した。反応器の出口における測定転化率は８１％であった。ターポリマーＳＢＩＲは、スチレンが２５％取り込まれており、1,２結合含量２５％を有するブタジエンが３３％取り込まれており、イソプレン部分の3,４結合含量が２０％であった。

反応器から出す際に、２６要素及び容量２５０mlを含むスタチックミキサー（ＳＭ）の入口のリビングポリマーにＧＰＴＳＩを加えた。

機能化反応は、６０℃で行われる。対照試験１６においては、ＧＰＴＳＩの代わりにメタノールを開始剤に対するメタノールの比率２であるような量で添加した。２分後、コポリマー１００部につき0.８部の2,２′－メチレンビス（４－メチル－６－テルチオブチルフェノール）と0.２部の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酸化防止剤として添加した。コポリマーを回収し、次いで慣用のスチームストリッピング操作に供し、次いで５０℃のオーブン内で乾燥した。ストリッピング操作前に固有粘度を測定した。

結果を表３に示す。

【００３７】

【表３】

表３

| 試験 | 機能化剤 | MR | 固有粘度 | ムーニー粘度 | $Mn\times10^3$ | VJ | ADS | PF | PV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | GPTSI | 2.0 | 2.38 | 69 | 220 | 1.10 | 1.16 | 0.88 | 0.91 |
| 16 | - | - | 2.16 | 54 | 190 | - | - | - | - |

【００３８】

実施例４

本実施例の目的は、補強性充填剤としてシリカを含みかつ一般式Ｉを有する機能化剤で機能化されたポリマーを含むゴム組成物の優れた特性を示すために種々の機能化剤で機能化されたコポリマーの調製を記載することである。

実施例２に記載された合成法に従って７ポリマーを調製し、これは各機能化ポリマーのムーニー粘度指数の数値が７０±３であるような方法で活性開始剤の使用量を調整する事実によってのみ区別される。粘度ジャンプＶＪを求めることができるように、ストリッピング前の機能化前後に固有粘度を測定した。７ポリマーは、実施例２で調製されたものと同じミクロ構造を有する。

５試験を行うために、次の機能化剤を用いた。

試験Ａとして、ＧＰＴＳＩ

試験Ａ′として、ＥＣＥＴＳＩ

試験Ｂとして、プロピルトリメトキシシラン（ＰＴＳＩ）

試験Ｃとして、３－クロロプロピルトリメトキシシラン（ＣＰＴＳＩ）

試験Ｄとして、ＴＭＳＩ。

【００３９】

対照試験である最後の試験を行うために、米国特許第 4 185 042号の条件下試験Ｅのスターリング剤としてＧＰＴＳＩを用い、試験Ｔとしてメタノールで簡単に停止するＳＢＲを調製する。７試験に対して実施例２と同じスタチックミキサーを用いた。

ＴＭＳＩで機能化されたポリマーは、ＴＭＳＩをカップリング又はスターリング剤としてでなく機能化剤として用いると、当業者に周知の発生によってムーニー粘度測定値７８～１０７によって示されるようにストリッピング操作の際にマクロ構造の発生が避けられないので、実施例２に記載された方法でなく実施例１に記載された方法で集められる。

結果を表４に示す。

【００４０】

【表４】
表４

| 試験 | 機能化剤 | MR | 固有粘度 | ムーニー粘度 | VJ | Mn×$10^3$ | PF |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | GPTSI | 2.0 | 2.16 | 72 | 1.08 | 180 | 0.91 |
| A′ | ECETSI | 2.0 | 2.12 | 70 | 1.00 | 178 | 0.95 |
| B | PTSI | 1.5 | 2.14 | 73 | 1.02 | 185 | 0.93 |
| C | CPTSI | 1.5 | 2.18 | 70 | 1.02 | 180 | 0.90 |
| D | TMSI | 2.6 | 2.10 | 68 | 1.07 | 175 | 0.90 |
| E | GPTSI | 0.2 | 2.08 | 72 | 1.32 | 180 | 0.91 |
| T | MEOH | 1.5 | 2.12 | 70 | - | 182 | 0 |

【００４１】
試験Ａ及びＡ′においてストリッピングの際に発生がないと、ストリッピング前の固有粘度に対するムーニー粘度の比率に示されるようにメタノールで停止した対照Ｔと極めて近いことが特に言及される。
【００４２】
実施例５
補強充填剤としてシリカによってのみ補強されかつ客車タイヤトレッドを形成するように適応させた組成物において、実施例４で得られた７コポリマーを実験した。
本明細書に引用される欧州特許出願第 0 501 227号に記載されている方法に従って各組成物を製造し、熱機械的作用は２工程で行われ、パレットの平均速度４５ rpmの場合同じ低下最大温度１６０℃に達するまで各々５及び４分間続き、仕上げ工程は３０℃で行われることが指摘されている。
下記処方を用いて７組成物を製造する。部はすべて重量で表される。

| | |
|---|---|
| エラストマー： | 100 |
| シリカ(*)： | 75 |
| 芳香油（ｄ）： | 37.5 |
| 結合剤(**)： | 6 |
| 酸化亜鉛： | 2.5 |
| ステアリン酸： | 1.5 |
| 酸化防止剤（ａ）： | 1.9 |
| パラフィンろう（ｂ）： | 1.5 |
| イオウ： | 1.1 |
| スルフェンアミド（ｃ）： | 2 |
| ジフェニルグアニジン： | 1.5 |

【００４３】
(*) このシリカは商品名 Zeosil 1165 MP として Rhone Poulencで販売されているマイクロビーズの形の高分散性シリカである。
(**)商品名 SI 69として Degussaで販売されているポリイオウオルガノシラン。
（ａ）酸化防止剤：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。
（ｂ）パラフィンろう：マクロクリスタリン及びマイクロクリスタリンワックスの混合物。
（ｃ）スルフェンアミド：Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアジルスルフェンアミド。
（ｄ）芳香油： ENERFLEX 65, BPで販売。
加硫は、１５０℃で４０分間行った。これらの７組成物の特性を、未加硫状態及び加硫状態の双方において相互に比較した。
結果を表５に示す。
【００４４】

【表５】
表５

| 組成物 | SBR A | SBR A′ | SBR B | SBR C | SBR D | SBR E | SBR T |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 未加硫状態における特性 | | | | | | | |
| ムーニー | 88 | 90 | 92 | 92 | 90 | 68 | 76 |
| 加硫状態における特性 | | | | | | | |
| ショアー反発硬さ | 65 | 65 | 66 | 65 | 64 | 66 | 66 |
| ME10 | 4.50 | 4.55 | 5.10 | 4.90 | 4.40 | 5.00 | 5.40 |
| ME100 | 1.62 | 1.65 | 1.70 | 1.70 | 1.60 | 1.65 | 1.75 |
| ME300 | 1.97 | 2.03 | 1.99 | 2.03 | 2.00 | 1.90 | 1.78 |
| ME300/ME100 | 1.22 | 1.23 | 1.17 | 1.19 | 1.25 | 1.15 | 1.01 |
| スコット破壊指数 | | | | | | | |
| 20℃RF | 23.5 | 24 | 22.5 | 22 | 23 | 21.5 | 22 |
| 20℃ER% | 590 | 600 | 630 | 610 | 600 | 600 | 650 |
| 100 ℃RF | 9 | 9.1 | 8.9 | 8.2 | 8.8 | 8.5 | 8.5 |
| 100 ℃AR% | 400 | 400 | 420 | 380 | 390 | 400 | 450 |
| HL 60℃* | 24.5 | 24.5 | 27 | 25 | 24 | 30 | 32 |
| 変形の関数としての動的性質 | | | | | | | |
| ΔG 23℃ | 2.20 | 2.25 | 3.30 | 2.70 | 2.10 | 3.30 | 4.50 |
| tan δ 23℃ | 0.27 | 0.27 | 0.31 | 0.29 | 0.26 | 0.31 | 0.39 |
| 温度の関数としての動的性質 | | | | | | | |
| tan δ 0℃ | 0.54 | 0.54 | 0.54 | 0.54 | 0.54 | 0.54 | 0.52 |
| tan δ 60 ℃ | 0.140 | 0.140 | 0.150 | 0.145 | 0.140 | 0.155 | 0.180 |

(*) このヒステリシスロスの変形は３４％である。

【００４５】
加硫状態における性質について、一方では全体として機能化組成物Ａ及びＡ′の機械的耐性が組成物Ｄに極めて近く、組成物Ｂ及びＣよりわずかに大きく、その組成物によって形成されたトレッドを設けたタイヤの耐摩耗性に関して好ましく、他方では強い変形と小さい変形の両方を有するヒステリシス特性が組成物Ｂ及びＣによって示されるものと比べて改良され、組成物Ｄによって示されるものに極めて近く、その組成物で形成されたトレッドを設けたタイヤの耐ローリング性を低下させるためにかつトレッドアンダーレイヤー又はサイドウォールゴムを構成するために好ましいことが特に言及される。機能化コポリマーＡ及びＡ′はＧＰＴＳＩでスターリングしたポリマーＳＢＲＥ及びメタノールで停止したポリマーＳＢＲＴより明らかに優れた特性を有することが特に言及される。
言い換えると、一般式Ｉの機能化剤で機能化されたポリマー及びコポリマーは、ＴＭＳＩによって実験室において機能化されたポリマーをベースにした組成物で得られたものと実質的に同じゴム状の性質を有するがストリッピング操作の際にマクロ構造の発生を生じない組成物を得ることを可能にする。

【００４６】
実施例６
本実施例の目的は、改良された特性がシリカのどの比面積でもまたどの形を示すものでも得られることを示すことである。
本実施例においては、２組の試験を行い、一方は商品名 Zeosil 85 MP としてRhoene Poulencで販売されているＢＥＴ比表面積８５$m^2$／ｇを有するマイクロビーズの形のシリカを用い、もう一方は商品名 Ultrasil VN3 として Degussaで市販され、ＣＴＡＢ比表面積８５$m^2$／ｇを有する顆粒の形の沈降シリカを用いた。
両試験の場合、実施例４に記載されている処方により３組成物が実施例４で調製された機能化コポリマーＡ及びＢで調製され、３番目の組成物は対照組成物として働く機能化され

ない同じＳＢＲＴで行った。

【００４７】

【表６】

表６

| | ZEOSIL 85 MP | | | ULTRASIL VN3 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 組成物 | SBR A | SBR B | SBR T | SBR A | SBR B | SBR T |
| ムーニー | 66 | 72 | 57 | 86 | 92 | 71 |
| 未加硫状態における特性 | | | | | | |
| ショアー反発硬さ | 60 | 61 | 63 | 63 | 64 | 66 |
| ME10 | 3.60 | 3.80 | 4.00 | 4.20 | 4.90 | 5.20 |
| ME100 | 1.82 | 1.85 | 1.90 | 1.72 | 1.80 | 1.85 |
| ME300 | 2.93 | 2.86 | 2.75 | 2.03 | 2.01 | 1.87 |
| ME300/ME100 | 1.61 | 1.55 | 1.45 | 1.18 | 1.12 | 1.01 |
| スコット破壊指数 | | | | | | |
| 20℃RF | 16.5 | 15.5 | 15 | 18.5 | 16.5 | 16 |
| 20℃ER% | 420 | 400 | 450 | 520 | 500 | 600 |
| 100 ℃RF | 5.5 | 5.1 | 4.8 | 7.0 | 6.5 | 6 |
| 100 ℃ER% | 230 | 200 | 260 | 330 | 300 | 330 |
| HL 60℃* | 14.5 | 15 | 19 | 20.5 | 24 | 29 |
| 変形の関数としての動的性質 | | | | | | |
| ΔG 23℃ | 1.00 | 1.20 | 1.60 | 1.50 | 1.70 | 2.70 |
| tan δ 23℃ | 0.15 | 0.16 | 0.20 | 0.21 | 0.23 | 0.30 |
| 温度の関数としての動的性質 | | | | | | |
| tan δ 0℃ | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.42 | 0.42 | 0.42 |
| tan δ 60 ℃ | 0.070 | 0.070 | 0.100 | 0.110 | 0.118 | 0.140 |

（＊）このヒステリシスロスの変形はシリカ Zeosil 85 MP の場合３７％及びシリカ Ultrasil VN3 の場合３４％である。

【００４８】

シリカのどの比表面積でもまたどの形、マイクロビーズ又は顆粒を示すものでも機能化コポリマーＡを用いる組成物は、全体として興味深い補強特性（ＭＥ３００／ＭＥ１００）、特に他の組成物によって示されるものと比べて実質的に改良された強い変形と小さな変形を有するヒステリシス特性を有することが特に言及される。即ち、一般式Ｉの機能化剤で機能化されたポリマー及びコポリマーをベースにした本発明の組成物は、特に耐摩耗性及び耐ローリング性について改良された特性を有するトレッド及びタイヤを形成するのに特に適する。

【００４９】

実施例７

本発明の目的は、補強性充填剤がシリカのみでなく、例えば、カーボンブラック／シリカ混合物で形成されると、一般式Ｉの機能化剤で機能化されたポリマーを用いる組成物が改良された特性を有することを示すことである。

本実施例においては、下記処方が用いられ、実施例４の操作方法を繰り返した。

エラストマー： 100
シリカ(*)： 40
カーボンブラック N234 ： 40
芳香油（ｄ）： 37.5
結合剤(**)： 3.2
酸化亜鉛： 2.5
ステアリン酸： 1.5
酸化防止剤（ａ）： 1.9
パラフィンろう（ｂ）： 1.5
イオウ： 1.1
スルフェンアミド（ｃ）： 2
ジフェニルグアニジン： 0.75

(*)、(**)、（ａ）、（ｂ）、（ｃ）、（ｄ）：実施例５で使用したものと同じ。

結果を表７に示す。

【００５０】

【表７】

表７

| 組成物 | SBR A | SBR B | SBR T |
|---|---|---|---|
| 未加硫状態における特性 | | | |
| ムーニー | 83 | 86 | 72 |
| 加硫状態における特性 | | | |
| ショアー反発硬さ | 61 | 63 | 64 |
| ME10 | 3.90 | 4.10 | 4.55 |
| ME100 | 1.51 | 1.51 | 1.50 |
| ME300 | 1.93 | 1.89 | 1.74 |
| ME300/ME100 | 1.28 | 1.24 | 1.16 |
| スコット破壊指数 | | | |
| 20℃RF | 20 | 20.5 | 19 |
| 20℃ER% | 600 | 610 | 620 |
| 100 ℃RF | 10.5 | 9.9 | 9.5 |
| 100 ℃ER% | 450 | 450 | 500 |
| HL 60℃* | 32.5 | 33.5 | 39 |
| 変形の関数としての動的性質 | | | |
| ΔG 23℃ | 3.40 | 4.40 | 6.30 |
| tan δ 23℃ | 0.35 | 0.38 | 0.43 |
| 温度の関数としての動的性質 | | | |
| tan δ 0℃ | 0.70 | 0.70 | 0.67 |
| tan δ 60 ℃ | 0.180 | 0.200 | 0.220 |

(*) このヒステリシスロスの変形は３５％である。

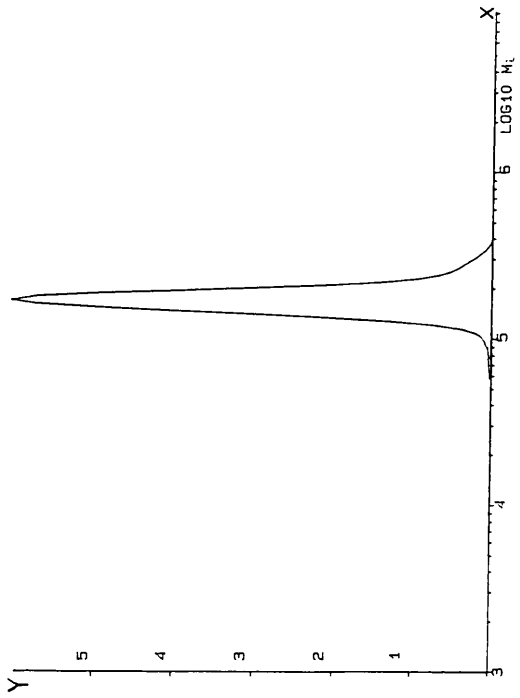
【００５１】

一般式Ｉの化合物によって機能化されたポリマーを含む組成物の特性が他の組成物に比べてカーボンブラック／シリカ混合物の場合に改良されることが特に言及される。

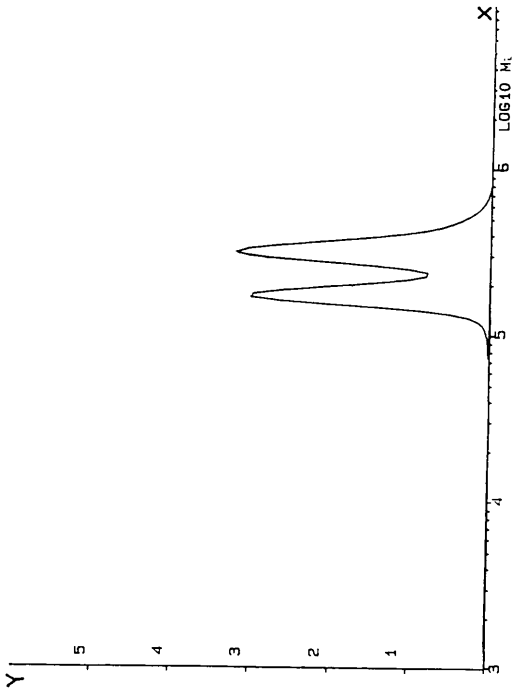
【図面の簡単な説明】

【図１】試験１のポリマーのサイズ排除クロマトグラフィーによって得られた分子量分布を示すグラフである。
【図２】試験２のポリマーのサイズ排除クロマトグラフィーによって得られた分子量分布を示すグラフである。
【図３】試験４のポリマーのサイズ排除クロマトグラフィーによって得られた分子量分布を示すグラフである。
【図４】試験６のポリマーのサイズ排除クロマトグラフィーによって得られた分子量分布を示すグラフである。

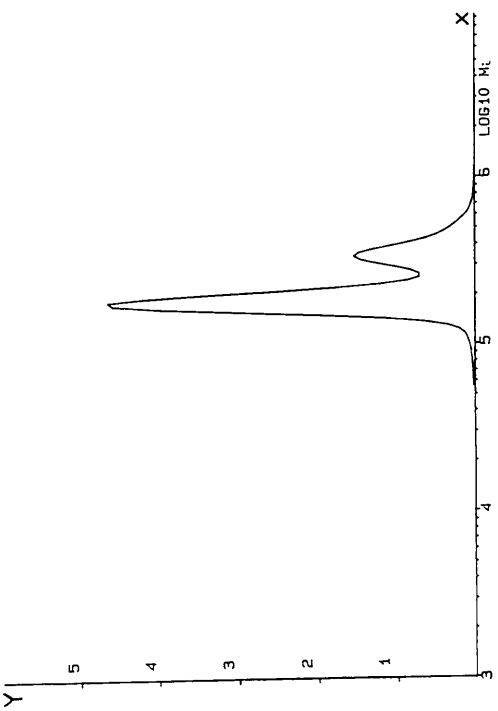
【図１】



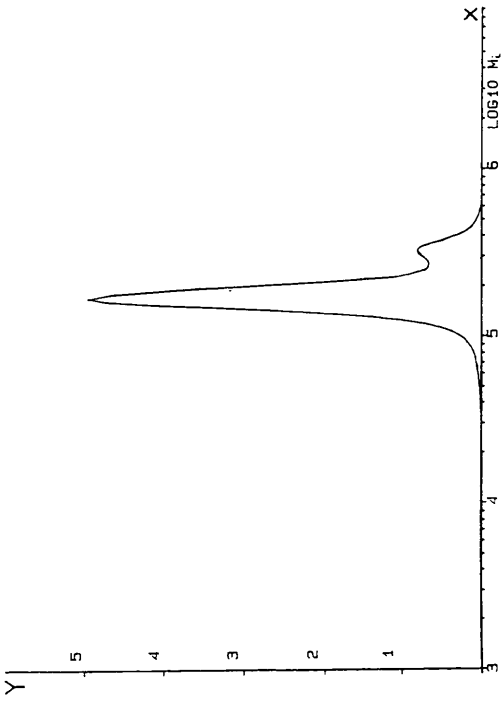

【図２】



【図３】




【図４】



フロントページの続き

(74)代理人 100065189
弁理士 宍戸 嘉一
(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
(72)発明者 ジャン ノエール ゴールス
フランス ６３２００ リオン リュー エマニュエル シャブリエール ２５テル
(72)発明者 ジェラール ラボーズ
フランス ６３１００ クレルモン フェラン リュー デュ パル ド モンジューズ ３

審査官 渡辺 仁

(56)参考文献 特開昭５４－０９４５９７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２３３２１７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 8/42
C08K 3/36
C08K 5/15
C08L 9/00