

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4739565号
(P4739565)

(45) 発行日 平成23年8月3日(2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 53/00	(2006.01)	CO8L	53/00
B60C 1/00	(2006.01)	B60C	1/00 A
CO8F 8/42	(2006.01)	CO8F	8/42
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K	3/00

請求項の数 6 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-102097 (P2001-102097)	(73) 特許権者	599093568
(22) 出願日	平成13年2月23日(2001.2.23)		ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン
(65) 公開番号	特開2002-37976 (P2002-37976A)		フランス エフ-63000 クレルモン
(43) 公開日	平成14年2月6日(2002.2.6)		フェラン リュー プレッシュ 23
審査請求日	平成20年2月22日(2008.2.22)	(73) 特許権者	508032479
(31) 優先権主張番号	0002367		ミシュラン ルシェルシュ エ テクニ-
(32) 優先日	平成12年2月24日(2000.2.24)		ク ソシエテ アノニム
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		スイス ツェーハー-1763 グランジュ
			パコ ルート ルイ プレイウ 10
		(74) 復代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100059959
			弁理士 中村 稔
		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭

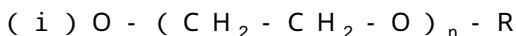
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤの製造に使用できる加硫性ゴム組成物及びこの組成物を含むタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

強化白色充填剤を含むタイヤ用加硫性ゴム組成物であって、少なくとも一種のジエンブロックコポリマーを含み、該ジエンブロックコポリマーが、その鎖末端の少なくとも一つの末端に、その分子量が $1000\text{ g/mol} \sim 3000\text{ g/mol}$ であって、式：



(式中、nは、ゼロ以外の自然数であり、Rは、飽和又は不飽和の炭化水素基である)に相当するポリエーテルブロックを含む事の特徴とするゴム組成物。

【請求項2】

請求項1に記載のゴム組成物の製造方法であって、

(1) その鎖末端にハロシラン基を含むジエンポリマーで形成された第一試薬と、その鎖末端において少なくとも一つのヒドロキシル基を含むポリエーテルで形成された第二試薬とを反応させて、その鎖末端の少なくとも一つの末端に前記ポリエーテルブロックを含む前記ブロックコポリマーを得る第一工程、及び、

(2) 前記ブロックコポリマーを、強化充填剤における質量分率が50%より多い強化白色充填剤及び通常の添加剤と熱機械的作業によって混合して加硫性ゴム組成物を得る第二工程、

を含む事の特徴とする方法。

【請求項3】

第三級アミンの存在下で前記第一工程を実施することから成る、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

リビングジエンポリマーとジハロジアルキルシランとを反応させて前記第一試薬を得ることから成る、請求項 2 又は 3 に記載の方法。

【請求項 5】

第一工程において、リビングジエンポリマーと環状オルガノシロキサンとの反応によってリチウムシラノレート末端を有するポリマーを得、次いで第二工程で、該ポリマーとジアルキルジハロシランとを反応させることによって前記第一試薬を調製することから成る、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載のゴム組成物を含むトレッドを含むことを特徴とするタイヤ。

10

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、タイヤの製造の為に特に意図された加硫性ゴム組成物、及び、加硫状態において改善されたヒステリシス性及び物性を有し、然も非加硫状態において十分な加工特性を有する組成物を含むトレッドを備えたタイヤに関する。

【従来の技術】

燃費並びに環境保護の必要性が優先されることから、タイヤの構造に含まれる様々な半製品、例えば、アンダーレイヤー、サイドウォール又はトレッドの製造及びローリング抵抗を減少させたタイヤを得る為に使用できるゴム組成物の形成において加工可能な良好な機械的特性並びに出来るだけ小さいヒステリシスを持つ混合物を製造することが望まれている。

20

その様な目的を達成する為には、多数の解決策が提案されており、特に、重合の最後で、官能化、カップリング或いは星状化剤によりジエンポリマー及びコポリマーの構造を変性することが提案されている。これらの解決策の殆どは、変性されたポリマーとカーボンブラックとの間の良好な相互反応を得る事を目的として、カーボンブラックに関して活性化ポリマーの使用に集中している。

【0002】

カーボンブラックで形成される強化充填剤に関する先行技術の例としては、米国特許第 3,135,716 号明細書が挙げられる。この明細書は、改善された性質を有するポリマーを得る為に、多官能有機カップリング剤と、鎖の末端におけるリビングジエンポリマーとの反応を開示している。又、米国特許第 3,244,664 号明細書は、ジエンポリマーのカップリング剤として或いは星状化剤としてテトラアルコキシシランの使用を開示している。

30

シリカは、加硫性ゴム組成物、特に、タイヤトレッドを構成する組成物における強化充填剤として長い間使用されて来ている。然しながら、その様な組成物の或種の物性、特に摩耗抵抗が不十分である為にこの使用は極めて限定されていた。

これらの欠点を除く為に、以前に使用されていた非官能化ポリマーに代えて官能化ジエンポリマーを使用すること、特に、アルコキシシラン誘導体、例えば、テトラエトキシシランで官能化されたポリマーを使用することが提案されて来た理由である。例えば、米国特許第 5,066,721 号明細書は、スチームストリッピングで重合溶媒を除去可能にする少なくとも一つの非加水分解性アルコキシ基を有するアルコキシシランによって官能化されたジエンポリマーから成るゴム組成物を開示している。

40

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

これらの官能化反応の欠点の一つは、それらに伴って起るカップリング反応にあり、これらのカップリング反応を最小化する為には、過剰のアルコキシシランの使用及び/又は強力な混合を必要とする。

これらの反応のその他の欠点は、重合溶媒を除去する為に必要なスチームストリッピング操作のその後の実施にある。

50

事実、一般に、得られた官能化ポリマーは、このストリッピング操作中にマクロ構造の変化を受け、前述の米国特許第5,066,721号明細書に開示されている様な限定された種類に属するアルコキシシランを官能化剤として使用しない限り、それらの性質の重大な劣化をもたらすことが経験的に示されている。

従って、それらの組成物の物性が改善されるにも拘わらず、強化充填剤としてシリカを含むゴム組成物を得る為にアルコキシシラン官能を含むジエンポリマーの使用は満足なものでないことは、上記の事から明らかである。

その様なゴム組成物を得る為に、其の他の官能化反応についての研究が尚行われている理由である。

例えば、FRA2,740,778号明細書は、シラノール官能又は鎖末端にシラノール末端を有するポリシロキサブロックを含むジエンポリマーの使用を開示している。例えば、環状ポリシロキサンから成る官能化剤として、ヘキサメチルシクロトリシロキサンが使用される。得られた官能化ポリマーは、溶媒のスチーム抽出によって、それらのマクロ構造、従ってそれらの物性の変化なしに反応媒体から分離できる。

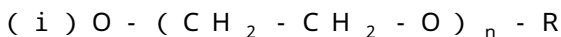
【0004】

これらの官能化ポリマーは、強化充填剤、例えば、シリカとカーボンブラックのブレンドから成る大割合の強化充填剤としてシリカを含む加硫された組成物に導入されるものである。これらのポリマーが、ゴム特性、特に、非官能化ジエンポリマーをベースとした対照組成物のそれに比べて改善された、そしてアルコキシシラン官能を含むジエンポリマーをベースとした組成物と少なくとも類似の加硫状態におけるヒステリシス及び強化特性を与えることは可能であった。

然しながら、ヒステリシス及び強化特性の加硫状態でのこの改善は、非加硫状態では、前記の対照組成物に関してテストされた組成物のムーニー粘度の増加、即ち、加工特性の低下をもたらすことは明らかである。

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、この状態を克服することにある。本発明の目的は、強化白色充填剤と、前記強化白色充填剤と相互反応させる為の少なくとも一種のジエンブロックコポリマーを含み、該ジエンブロックコポリマーが、その鎖末端の少なくとも一つの末端に、その分子量が実質的に1000g/モル~3000g/モルであって、式：



(式中、nは、ゼロ以外の自然数であり、Rは、飽和又は不飽和の炭化水素基である)に相当するポリエーテルブロックを含むゴム組成物が、上記の官能化ジエンポリマーで達成されたものと比肩し得る小さな及び大きな変形でのヒステリシス特性をもたらす一方で、非官能化ジエンポリマーをベースとした組成物で得られるものに近いので特に有利な非加硫状態での加工性をもたらすことを発見したことにより達成された。

【0005】

【発明の実施の態様】

このジエンブロックコポリマーは、幾つかの方法によって得ても良い。それは、順次重合又はグラフト反応によって得る事が出来る。後者の場合、ジエンブロックコポリマーは、その鎖末端にハロシラン基を含むジエンポリマーから形成される第一試薬と、その鎖末端に少なくとも一つのヒドロキシル基を含むポリエーテルから成る第二試薬とを反応させる事によって得られる。

この反応は、第三級アミン、例えば、ジメチルアミノピリジンの存在下で行われ、分散中で或いは溶液中で行っても良い。更に、連続又は非連続で行っても良い。

得られる第一ジエンブロックは、例えば、統計的、順次的又はマイクロ順次的であっても良い。

更に、この第一ジエンブロックは、この反応の特定の処理条件、例えば、変性及び/又はランダム化剤の有無及び使用される変性及び/又はランダム化剤の量の関数である適当なマイクロ構造を有していても良い。

【0006】

10

20

30

40

50

第一ジエンブロックとは、4～12個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーの重合によって得られるホモポリマーを、或いは、一種以上の共役ジエンと一種以上の8～20個の炭素原子を有するビニル芳香族化合物との共重合によって得られるコポリマーを意味するものである。コポリマーの場合には、それらは20質量%～99質量%のジエン単位と、1～80質量%のビニル芳香族単位を含む。

適当な共役ジエンは、特に、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジ(C1～C5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-ペンタジエン及び2,4-ヘキサジエンである。

適当なビニル芳香族化合物は、例えば、スチレン、o-、p-又はm-メチルスチレン、市販混合物の「ビニル-トルエン」、p-t-ブチルスチレン、メトキシスチレン、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である。

【0007】

好ましくは、次のものがこの第一ジエンブロックとして適当である。

- 1) ポリブタジエン、特に、4%～80%の1,2単位の質量含有量を有するもの。
- 2) 80%未満のビニル単位含有量を有するポリイソブレン。
- 3) ブタジエン-スチレンコポリマー、特に、4%～50%、より好ましくは20%～40%のスチレンの質量含有量を有する一方、4%～65%の1,2-結合と30%～80%の1,4-結合をそれぞれ有するもの。
- 4) ブタジエン-イソブレンコポリマー、特に、5%～90%のイソブレンの質量含有量と、-80～-20の範囲であっても良いガラス転移温度(T_g)を有するもの。
- 5) イソブレン-スチレンコポリマー、特に、5%～50%のスチレンの質量含有量と、90%未満のビニル単位の量を有するもの。
- 6) ブタジエン-スチレン-イソブレンターポリマー、特に、5%～50%、更に好ましくは10%～40%のスチレンの質量含有量と、15%～60%、更に好ましくは20%～50%のイソブレンの質量含有量と、5%～50%、更に好ましくは20%～40%のブタジエンの質量含有量と、4%～85%のブタジエン部分の1,2-単位の質量含有量と、6%～80%のブタジエン部分のトランス-1,4単位の質量含有量と、5%～70%のイソブレン部分の1,2-及び3,4-単位の質量含有量と、10%～50%のイソブレン部分のトランス-1,4単位の質量含有量を有するもの。

【0008】

第一試薬を構成するこのジエンポリマーは、リビングジエンポリマーとジハロジアルキルシランとの反応によって得る事が出来る。本発明の好ましい実施態様によれば、この第一試薬は、第一工程で、リビングジエンポリマーと環状オルガノシロキサン(FRA2740778の特許明細書に記載されている様な)とを反応させてリチウムシラノレート末端を有するポリマーを得、次いで、第二工程で、この後者のポリマーをジアルキルジハロシランと反応させる事によって得られる。

第一試薬を得る為のこの方法は、カップリングポリマーの量を減少させる利点を有することが認められる。

上記の第一工程で使用されるリビングポリマーは、本発明のブロックコポリマーに対して、単鎖末端或いは両鎖末端でポリエーテルブロックを得るかによって、一官能或いは二官能有機金属開始剤によってアニオンの得られる。この開始剤は、例えば、アルキルリチウム、好ましくはn-ブチルリチウム、或いはリチウムアミドから成る。

第二試薬としてのポリエーテルは、前記ブロックコポリマーに対して、前記式(i)に相当するポリエーテルブロックを得る為、その鎖末端の一つの末端にヒドロキシル基を有し、他端にアルキル基又はアリール基を有するものである。

好ましくは、ヒドロキシル基を持つ以外の前記ポリエーテルの鎖末端はアルキル基を有する。

【0009】

本発明のゴム組成物は、得られる前記ブロックコポリマーを、使用される強化充填剤の大割合で存在する強化白色充填剤と共に、そして、他方、加硫性ゴム組成物を得るのに適した添加剤と共に混合し、熱機械的作業によって得られる。

本発明のこの組成物を得る為の様々な実施態様によって、前記ブロックコポリマーは、タイヤに通常使用される一種以上の他のエラストマー、例えば、天然ゴムとのブレンドとして、或いは、天然ゴムと合成エラストマー又はカップリング及び/又は星状化可能な他のジエンエラストマー、或いは、前記式(i)のポリエーテルブロック以外のブロックで部分的に或いは完全に官能化されている他のジエンエラストマーをベースとしたブレンドとして使用される。

本発明のゴム組成物の性質の改善は、本発明の組成物において前記の通常のエラストマーの割合が大きい程小さくなる。好ましくは、これ又はこれらの通常のエラストマーは、若し適用可能であれば、本発明の組成物中に、本発明の少なくとも1つのポリエーテルブロックを含むエラストマーコポリマー100質量部当たり1~70質量部の量で存在する。

本発明において、「強化白色充填剤」とは、「白色」充填剤(即ち、無機充填剤、特に無機質充填剤)、特に、「クリアー」充填剤と呼ばれる充填剤を意味し、それ自身で、中間カップリング系以外の手段を用いずして、タイヤの製造用のゴム組成物を強化できるもの、換言すれば、その強化機能において、通常充填剤のタイヤグレードのカーボンブラックを置換えることの出来るものである。

【0010】

好ましくは、強化白色充填剤は、その全体において或いは少なくとも大割合において、シリカ(SiO_2)である。使用されるシリカは、当業者に知られた強化用シリカであっても良く、特に、高分散性沈降シリカが好ましいけれども、BET表面積及びCTAB比表面積が共に $450\text{ m}^2/\text{g}$ 未満を有する沈降性又は熱分解法シリカであっても良い。

本明細書では、BET比表面積は、公知の方法である、"The Journal of the American Chemical Society", vol. 60, page 309, February 1938に記載のBrunauer, Emmet and Tellerの方法であって、AFNOR - NFT - 45007(1987年11月)に相当する方法によって決定され、CTAB比表面積は、同じAFNOR - NFT - 45007(1987年11月)によって決定される外部表面積である。

「高分散性シリカ」とは、薄片上での電子又は光学顕微鏡によって公知の方法で観察することの出来る実質的な解凝集能力とエラストマートリックス中への分散能力を有するものを意味する。その様な好ましい高分散性シリカの非限定的例としては、Perkasil KS 430 (Akzo)、BV 3380 (Degussa)、Zeosil 1165 MP及び1115 MP (Rhodia)、Hi-Sil 2000 (PPG)、Zeopol 8741又は8745 (Huber)及びEPA 0735088に開示されている、処理された沈降シリカ、例えば、アルミニウムを「ドーブ」したシリカが挙げられる。

強化白色充填剤が存在する物理的状態は重要ではなく、粉末、マイクロビーズ、粒状或いはボールの形態で存在する。勿論、「強化白色充填剤」とは、異なる強化白色充填剤、特に、上述の高分散性シリカの混合物をも意味する。

【0011】

本発明の実施態様の好ましい例では、ゴム組成物の強化充填剤は、強化白色充填剤を大割合で含む(即ち、前記強化充填剤における強化白色充填剤の質量分率が50%より多い)。

本発明のゴム組成物の強化充填剤は、上記の強化白色充填剤に加えて、少割合のカーボンブラック(即ち、50%未満の質量分率)とのブレンド(混合物)で含まれても良い。適当なカーボンブラックは、全てのカーボンブラックであり、特に、HAF、ISAF及びSAFタイプのカーボンブラックであり、これらは、通常、タイヤ、特にタイヤのトレッド用に使用される。その様なカーボンブラックの非限定的例としては、N115、N134、N234、N339、N347及びN375が挙げられる。

例えば、カーボンブラック/シリカブレンド又はシリカで部分的に或いは全体に被覆したカーボンブラックは、強化充填剤の形成に適する。又、シリカで変性されたカーボンブラック、例えば、これに限定されるものではないが、CABOT社から市販されている「C

10

20

30

40

50

R X 2 0 0 0」充填剤（国際特許明細書 W O - A - 9 6 / 3 7 5 4 7 に開示されている）も適当である。

強化充填剤が強化白色充填剤とカーボンブラックのみを含む場合は、前記強化充填剤中のこのカーボンブラックの質量分率は、好ましくは、30%以下である。

然しながら、本発明の組成物の前述の性質は、組成物が含む強化充填剤に含まれる強化白色充填剤の質量分率が多い程、多く改善される事、そして、前記性質は、前記組成物が強化白色充填剤、例えば、シリカを強化充填剤として単独で含む時が最適である事が経験的に知られている。この後者の場合は、従って、本発明のゴム組成物の好ましい実施例を構成するものである。

【0012】

本発明のゴム組成物は、通常の方法で、強化白色充填剤/エラストマーマトリック結合剤（又はカップリング剤とも言う）を含む。結合剤の機能は、前記白色充填剤とマトリックス間の十分な化学的及び/又は物理的結合（又はカップリング）を確実にし、一方この白色充填剤の前記マトリックス内への分散を促進するものである。

少なくとも二官能であるその様な結合剤は、例えば、簡単な一般式： $Y - T - X$ 、（式中、

Yは、白色充填剤と物理的に及び/又は化学的に結合できる官能基（「Y」官能）を表し、その様な結合は、例えば、カップリング剤のケイ素原子と充填剤のヒドロキシル（OH）表面基（例えば、シリカの場合は表面シラノール）との間に確立される；

Xは、例えば、硫黄原子によって、エラストマーと物理的に及び/又は化学的に結合できる官能基（「X」官能）を表し、

Tは、Y及びXを結合させることの出来る炭化水素基を表す）を有する。

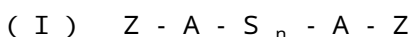
これらの結合剤は、特に、公知の方法では、充填剤に関して活性であるY官能を含み、エラストマーに関して活性であるX官能を欠く場合において充填剤を被覆する為の単純な試薬と混同してはならない。

様々な有効性のその様な結合剤は、多数の刊行物に記載されており、当業者にとって周知である。事実、タイヤ製造の為に使用できるジエンゴム組成物において、シリカとジエンエラストマーとの間の有効な結合を確実にすることが知られている結合剤、例えば、上述のX及びY官能を有する有機シラン、特に、多硫化アルコキシシラン又はメルカプトシラン、或いはポリオルガノシロキサンが使用されても良い。

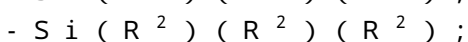
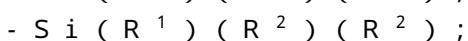
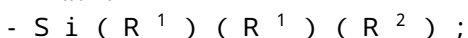
特に、多硫化アルコキシシランは、例えば、その様な公知の化合物を詳細に開示している米国特許第3,842,111号明細書、第3,873,489号明細書、第3,978,103号明細書、第3,997,581号明細書、第4,002,594号明細書、又は極最近では、第5,580,919号明細書、第5,583,245号明細書、第5,663,396号明細書、第5,684,171号明細書、第5,684,172号明細書及び第5,696,197号明細書において開示されている様に使用される。

【0013】

本発明の組成物にとって特に適当なものは、以下の定義に限定されること無しに、次の一般式を満足する、所謂「対称」多硫化アルコキシシランである：



（式中、nは、2～8の整数であり、Aは、二価炭化水素基であり、Zは、以下の式の一つに相当する：



（式中、

基 R^1 は、置換されていてもいなくても良く、同じでも異なっても良く、1～18個の炭素原子を有するアルキル基、5～18個の炭素原子を有するシクロアルキル基、又は6～18個の炭素原子を有するアリール基を表し、

基 R^2 は、置換されていてもいなくても良く、同じでも異なっても良く、1～18個

10

20

30

40

50

の炭素原子を有するアルコキシ基又は5～18個の炭素原子を有するシクロアルコキシ基を表す))。

上記式(I)において、nの数は、3～5の整数が好ましい。

上記式(I)による多硫化アルコキシシランの混合物、特に通常の市販の混合物の場合は、「n」の平均値は、好ましくは3～5の間、更に好ましくは4に近い画分数である。

基Aは、置換されていてもいなくても良く、好ましくは、1～18個の炭素原子を含む二価の飽和又は不飽和炭化水素基である。特に、1～18個の炭素原子を有するアルキレン基又は6～12個の炭素原子を有するアリーレン基、より特定的には1～10個の炭素原子を有するアルキレン基、特に2～4個の炭素原子を有するアルキレン基、特にプロピレンが適当である。

10

【0014】

基R¹は、1～6個の炭素原子を有するアルキル、シクロヘキシル、又はフェニル基、特に、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、更に特定的にはメチル及びノ又はエチルが好ましい。

基R²は、1～8個の炭素原子を有するアルコキシ基又は5～8個の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、更に、特定的にはメトキシ及びノ又はエトキシが好ましい。

所謂「対称」多硫化アルコキシシランとそれらを得る為の方法の幾つかは、例えば、米国特許第5,684,171号明細書及び第5,684,172号明細書において開示されており、nを2～8に変化させたそれら公知の化合物の詳細な一覧表が示されている。

好ましくは、本発明で使用される多硫化アルコキシシランは、ポリスルフィド、特に、ビス(アルコキシ(C₁～C₄)シリルプロピル、更に、好ましくはビス(トリアルコキシ(C₁～C₄)シリルプロピル、特に、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)又はビス(3-トリメトキシシリルプロピル)のテトラスルフィドである。

20

特に好ましい例としては、式： $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ のビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド又はTESPTが使用される。これは、Si69(又はカーボンブラックの50質量%に担持される時はX50S)の名称でDegussa社から市販されており、或いは、Witco社から、Silquest A1289の名称で市販されている(両方の場合、多硫化物の市販混合物は、4に近いnの平均値を有する)。

【0015】

当業者は、本発明の組成物において、カップリング剤の含有量を調整することが出来、適用用途によって、使用されるエラストマーマトリックス及び使用される強化白色充填剤の量を調整することが出来る。

30

本発明のゴム組成物において、カップリング剤の含有量は、強化白色充填剤の質量に関して0.5～15%の範囲内、好ましくは5～15%の範囲内であっても良い。

勿論、カップリング剤は、本発明の組成物のジエンエラストマーに予めグラフトさせることが出来(「X」官能を介して)、この様にして官能化された或いは「予備カップリングされた」エラストマーは、次いで、強化白色充填剤の為の遊離の「Y」官能を含む。又、強化白色充填剤に予めグラフトさせることが出来(「Y」官能を介して)、この様にして「予備カップリングされた」充填剤は、次いで、遊離の「X」官能によってジエンエラストマーに結合できる。

40

然しながら、特に、非加硫状態での組成物の良好な加工の為には、強化白色充填剤にグラフトされているカップリング剤或いは遊離の状態(即ち、グラフトされていない)のカップリング剤を使用することが好ましい。

この組成物に使用される前述の添加剤に関しては、それらは、特に、可塑剤、顔料、耐酸化剤、耐オゾンワックス、硫黄及びノ又は過酸化物及びノ又はビスマレイミドをベースとした加硫系、加硫促進剤、エクステンダー油、シリカ被覆用の一種以上の試薬、例えば、アルコキシシラン、ポリオール又はアミンを含んでも良い。

【0016】

本発明のその他の目的は、上述のゴム組成物を含むタイヤ用のトレッドである。

加硫状態において本発明によるゴム組成物を特徴づける減少されたヒステリシスによって

50

、トレッドが前記組成物を含むタイヤは、減少されたローリング抵抗を有する事が認められる。

本発明の前述の特徴及び其の他の特徴は、例示であって限定するものではない本発明の実施態様の幾つかの実施例についての以下の記述を読むことによって良く理解されるであろう。

実施例において、粘度は固有粘度であり、これは、トルエン中で、1 g / l の濃度で測定された。

【0017】

【実施例】

I . 2 - ブロック スチレン - ブタジエンコポリマー及び分子量 2 0 0 0 g / モルのポリエーテルの製造の実施例

5 . 8 リットルのトルエンを含む 1 0 リットルの反応器中に、2 3 1 g のスチレンと 4 1 0 g のブタジエン及び 2 0 0 0 p p m のテトラヒドロフラン (T H F 百万当りの部) を注入した。重合溶液中の不純物を一度、n - B u L i を添加して中和した後、0 . 0 0 3 2 モルの活性 n - B u L i を添加した。重合は 4 0 で行った。

モノマーの転化率が 7 5 % (3 0 分後に到達した割合で、反応媒体の固有粘度の 1 . 4 0 d l / g に等しい) を達成した時に、1 0 c m ³ の予め脱気したトルエン中のヘキサメチルシクロトリシロキサン 0 . 0 1 2 モルを反応器に注入した。この様にして得られた溶液を、3 0 分間、4 0 で攪拌した。次いで、0 . 0 3 0 モルのジクロロジメチルシランを添加し、次いで、得られた重合溶液を、再度、1 5 分間、4 0 で攪拌した。

次いで、5 0 c m ³ の脱気トルエン溶液に、その鎖末端の一端にメチル基を含み、他の鎖末端にヒドロキシル基を含む無水ポリエチレングリコールから形成されるポリエーテル 9 0 g と 0 . 0 0 5 モルのジメチルアミノピリジンを添加した。この重合溶液を一時間、6 0 で攪拌した。

このポリエーテル (F L U K A として市販されている) は、予め、エチレンオキシドのアニオン重合によって製造されたもので、R がメチル基である上記式 (i) に相当する。

重合を停止し、得られたコポリマーを、エラストマー 1 0 0 部当り (p h r) 0 . 2 部の 2 , 2 - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) 及び 0 . 2 p h r 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それぞれを添加して耐酸化処理をした。

得られたブロックコポリマーを、次いで、通常のスチームストリッピングで溶媒を回収し、次いで、1 0 0 で 1 0 分間乾燥機で乾燥した。

ストリッピング及び乾燥後のこのブロックコポリマーの固有粘度 (トルエン中) は、1 . 5 d l / g であり、ムーニー粘度 M L (1 + 4 , 1 0 0) は 3 0 であった。

近赤外によるブロックコポリマーの分析では、この S B R ブロックは、2 6 質量 % のスチレンを含むことを示した。その部分のブタジエン画分は 4 1 % のビニル単位を含んでいた。

サイズ排除クロマトグラフィー (S E C 法) による分析では、遊離のポリエーテルは残留していないことを示した。

浸透圧法で決定されたブロックコポリマーの数平均分子量 (M n) は、1 7 5 , 0 0 0 g / モルであった。

ブロックコポリマーの ¹ H N M R は、それぞれがメタノール凝固とそれに続くトルエンでの再溶解から成る三つの連続処理を受けたサンプルについて行われた。

この ¹ H N M R 分析には、「B R U K E R A C 2 0 0」として市販されている装置が使用された。

ここで、このブロックコポリマーに対して、化学的置換としてスチレン - ブタジエン 1 0 0 単位当りの [- O C H ₂ C H ₂ -] 単位の数 が 1 . 2 である事が決定された。前記の数平均分子量 (M n) 並びに S E C 法で測定されたポリエーテルブロックの分子量 (2 0 0 0 g / モル) を考慮すると、ポリエーテルブロックを含むコポリマーの量は、凡そ 7 5 % となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

I I . 本発明によるゴム組成物の比較例

以下の実施例において、本発明の組成物の性質は、次の様にして評価された：100 のムーニー粘度ML (1 + 4) : ASTM D - 1646 (表中の「ムーニー」の表題) によって測定された。

300% (ME300) 伸び弾性率、100% (ME100) 伸び弾性率及び10% (ME10) 伸び弾性率：ISO37により測定された。

ヒステリシス損失(HL)：60 の反発を測定した(%)。測定される損失の為の変形は35%である。

ショアーA硬度：DIN53505によって測定が行われた。

動的剪断特性：0.15%~50%の山から山の変形を伴う、10ヘルツで行われる変形による測定。表示される非線形は、0.15%~50%の間の剪断弾性率の差(MPa)である。ヒステリシスは、ASTM D2231-71(1977年に再検定された)により、7%変形及び23 のtan の測定によって表示される。

【 0 0 1 9 】

実施例 I I . 1

この実施例では、三つのエラストマー、SBR-A、SBR-B、SBR-Cそれぞれの貢献度が、乗用車のタイヤ用のトレッドの為のゴム組成物A、B及びCの中で、強化充填剤としてシリカのみを用いて検討された。これら三つのエラストマーは、以下の特性を有する：

SBR-Aは対照のSBRで、メタノールを使用して重合を停止した以外は、本発明の実施例Iによって合成された。

SBR-Bはジメチルシラノール官能を有するSBRで、モノマー転化率が70%に達した時にヘキサメチルシクロトリシロキサンを添加して得られた(この官能化の記述についてはFRA2740778を参照しても良い)。及び、

SBR-Cは本発明によるSBRで、このものの合成は、実施例Iに記載されている。

これらの三つの組成物A、B及びCのそれぞれの為に使用される組成は、エラストマー100部当りの質量部(phr)で、以下の通りである：

エラストマー	100
シリカ(1)	80
芳香油(2)	40
結合剤(3)	6.4
ZnO	2.5
ステアリン酸	1.5
耐酸化剤(4)	1.9
耐オゾンワックス(5)	1.5
硫黄	1.1
スルフェンアミド(6)	2
ジフェニルグアニジン	1.5

(1) = シリカZeosil 1165 (ローンブーラン社)。

(2) = Enerflex 65の名称で市販されている油。

(3) = 結合剤Si69 (デグッサ社)。

(4) = N - (1, 3 - ジメチルブチル) - n - N - フェニル - p - フェニレンジアミン。

(5) = ワックスC32ST。

(6) = N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド。

それぞれの組成物A、B、Cは、熱機械的作業が、それぞれに5分間と4分間持続する、平均ブレード速度が45rpmで、160 の同じ最大低下温度が達成されるまで、加硫系の導入段階が30 の「均質仕上げ機」で行われる二段階で行われることを述べているEP A501227に開示の方法によって調製された。加硫は150 で40分間行われた。

10

20

30

40

50

結果は表 1 に示される。

【 0 0 2 0 】

【 表 1 】

表 1

組成物	A	B	C
<u>SBR エラストマーの性質</u>			
ML(1+4)@100℃	30	30	29
非加硫状態での性質			
ML(1+4)@100℃	53	85	74
加硫状態での性質			
ショアー	65.6	58.4	59.4
ME10	5.52	3.66	3.76
ME100	1.74	1.62	1.87
ME300	1.99	2.34	2.64
ME300/ME100	1.14	1.44	1.41
HL 損失(60℃、35%変形)	33.0	21.3	19.2
<u>変形の関数としての動的性質</u>			
$\Delta G^* 23^\circ\text{C}$	4.03	1.16	1.13
$\tan_{\max} 23^\circ\text{C}$	0.352	0.229	0.232

10

20

30

【 0 0 2 1 】

この結果から、シリカ混合物において、及び加硫された状態での性質に関して、本発明の SBR-C は、対照の SBR-A で得られる組成物より優れた強化特性を組成物 C に与えることが認められる。同じ事が、SBR-A と比較して、SBR - B を含む組成物 B にも適用できる。

更に、本発明の組成物 C の小さい変形及び大きい変形でのヒステリシス特性は、先ず第一に、対照組成物 A に比較して著しく改善されており、第二に、組成物 B のそれに近いことが分かる。

40

非加硫状態に関しては、本発明の組成物 C は、組成物 B よりも低いムーニー粘度を有する。従って、本発明の組成物 C は、通常の官能化エラストマーを含む組成物 B に比べて改善された加工能力を有する。

換言すれば、本発明の実施例 I によるエラストマー、例えば、SBR - C のゴム組成物への導入は、非官能化エラストマー、例えば、SBR - A を有する組成物と比較して顕著に改善されたゴム特性をこの組成物に得させる事を可能とし、一方において、通常の官能化エラストマー、例えば、SBR - B を有する組成物に関して改善された加工能力を有する事を可能とすることが明らかである。

50

【 0 0 2 2 】

実施例 I I . 2

この実施例では、それぞれが実施例 I I . 1 の S B R - A と実施例 I で使用されたポリエーテルで形成された二つのブレンドのそれぞれの貢献度が、ゴム組成物 D 及び E 内で検討された。

組成物 D 及び E のそれぞれに対して使用された組成は、以下の点を除き実施例 I I . 1 と同じである：

組成物 D は、前記 S B R - A 9 9 p h r と前記ポリエーテル 1 p h r、及び

組成物 E は、前記 S B R - A 9 5 p h r と前記ポリエーテル 5 p h r。

それぞれの組成物 D 及び E に対しては、混合方法は、前記ポリエーテルが前記 S B R - A と同時に密閉式混合機に導入された以外は、実施例 I I . 1 に記載の方法と同じである。これら二つの組成物 D 及び E に対して得られた結果は、以下の表 2 において、組成物 A、B 及び C に対して先に得られた結果と比較される。

【 0 0 2 3 】

【表 2】

表 2

組成物	A	B	C	D	E
<u>SBR エラストマ</u> <u>一の性質</u>					
ML(1+4) @ 10 0℃	30	30	29	30	30
非加硫状態での 性質					
ML(1+4) @ 10 0℃	53	85	74	53	43
加硫状態での性 質					
ショアー	65.6	58.4	59.4	62.0	66.8
ME10	5.52	3.66	3.76	4.47	5.70
ME100	1.74	1.62	1.87	1.86	2.15
ME300	1.99	2.34	2.64	2.43	2.57
ME300/ME100	1.14	1.44	1.41	1.31	1.20
HL 損失(60℃、3 5%変形)	33.0	21.3	19.2	26.9	27.9
<u>変形の関数として</u> <u>の動的性質</u>					
$\Delta G^* 23^\circ\text{C}$	4.03	1.16	1.13	2.41	4.40
$\tan_{\max} 23^\circ\text{C}$	0.352	0.229	0.232	0.294	0.340

10

20

30

40

この結果から、シリカ混合物において、加硫された状態での性質に関して、本発明のSBR-Cは、組成物A、D及びEに対する対照のSBR-Aによって与えられるものよりも優れた強化特性を、相当する組成物Cに与えることが認められる。同じ事が、これらの同じ組成物A、D及びEと比較して、SBR-Bを含む組成物Bにも適用される。

【0024】

更に、本発明の組成物Cの小さい変形及び大きい変形でのヒステリシス特性は、対照組成物A及び組成物D及びEの特性と比較して改善されていることが認められる。同じ事が、これらの同じ組成物A、D及びEと比較して、組成物Bにも適用される。

本発明の組成物Cと組成物Bは、それぞれに、組成物D及Eのそれよりも著しく小さい、小さい変形でのヒステリシスを有する事が認められる。

50

更に、本発明の実施例 I によって官能化されたエラストマー、例えば S B R - C のゴム組成物 C 中への導入は、組成物 B にジメチルシラノール官能を持つエラストマー S B R - B を導入することによって得られるゴム特性に近いゴム特性をこの組成物 C が得る事を可能とすることが認められる。

組成物 D 及び E で得られた結果によって示される通り、ポリエーテルの非官能化 S B R、例えば、S B R - A への直接添加は、この添加の為に使用される質量画分の如何に拘わらず、この結果を得る事を可能とするものではない。

更に、対照組成物 A に類似のゴム特性、従って加工性能を有する組成物 D は、組成物 A よりも小さいヒステリシス損失及び組成物 A よりも大きな M E 3 0 0 / M E 1 0 0 比によって対照組成物 A とは異なることが認められる。

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 ピエール ロベール
フランス 63170 ペリニャ レ サルリエブ リュー ド リエーブル 39
- (72)発明者 ジャン リュック カピオック
フランス 63119 シャトーゲイ リュー ドゥ ボン デ レタン 10
- (72)発明者 ジャン ミッシェル ファプロ
フランス 63800 クーノン ドーベルーニュリュウ デ ベルジェール 33

審査官 和田 勇生

- (56)参考文献 特開昭61-278502(JP,A)
特開平02-500279(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 53/00-02
B60C 1/00
C08F 8/42
C08K 3/00