

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6828737号
(P6828737)

(45) 発行日 令和3年2月10日 (2021.2.10)

(24) 登録日 令和3年1月25日 (2021.1.25)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 C	19/25	(2006.01)	C O 8 C	19/25
C O 8 L	15/00	(2006.01)	C O 8 L	15/00
C O 8 K	3/36	(2006.01)	C O 8 K	3/36
C O 8 F	8/42	(2006.01)	C O 8 F	8/42

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2018-509420 (P2018-509420)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成29年3月30日 (2017.3.30)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/013188		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02017/170839	(74) 代理人	100101203
(87) 国際公開日	平成29年10月5日 (2017.10.5)		弁理士 山下 昭彦
審査請求日	令和1年9月30日 (2019.9.30)	(74) 代理人	100104499
(31) 優先権主張番号	特願2016-68484 (P2016-68484)		弁理士 岸本 達人
(32) 優先日	平成28年3月30日 (2016.3.30)	(74) 代理人	100129838
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	野澤 淳
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	亀山 涼嗣
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラン変性炭化水素樹脂およびタイヤ用エラストマー組成物

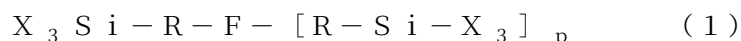
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 3-ペンタジエン単量体単位 20 質量%～70 質量%、
炭素数 4～6 の脂環式モノオレフィン単量体単位 10 質量%～35 質量%、
炭素数 4～8 の非環式モノオレフィン単量体単位 3 質量%～30 質量%、
脂環式ジオレフィン単量体単位 0 質量%～10 質量%、及び
芳香族モノオレフィン単量体単位 0 質量%～40 質量%を含む炭化水素樹脂 100 質量部を、下記式 (1) で表される有機シラン化合物 0.1 質量部～10 質量部で変性して得られたものであり、

重量平均分子量 (Mw) が 1000～8000 の範囲内であり、
Z 平均分子量 (Mz) が 2000～25000 の範囲内であり、
重量平均分子量に対する Z 平均分子量の比 (Mz/Mw) が 1.0～4.5 の範囲内であり、

軟化点温度が 80℃～110℃の範囲内であることを特徴とするシラン変性炭化水素樹脂。



(式 (1) 中、各 X は、独立に、ヒドロキシ基または R¹-O- (式中、R¹ は、20 個までの炭素原子の、アルキル基、アルコキシアルキル基、アリール基、アラルキル基もしくはシクロアルキル基である) であり、各 R は、独立に、1～20 個の炭素原子の 2 価の置換もしくは無置換の炭化水素基であり、F は、1 価または多価の有機官能基であり、F

10

20

が1価である場合、pは0であり、Fが多価である場合、pは少なくとも1である。)

【請求項2】

— Rが、アルキレン基であり、

pが0または1であり、

pが0である場合、Fが、アミノ基、アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロ基、メルカプト基、ヒドロシリル基、カルボキシ基、アシル基、ビニル基、アリル基、スチリル基、ウレイド基、エポキシ基、イソシアナト基、ヒドラジノ基、グリシドキシ基、およびアクリロキシ基から選択され、

pが1である場合、Fが2～20個の硫黄原子の2価のポリスルフィド基であることを特徴とする請求項1に記載のシラン変性炭化水素樹脂。

10

【請求項3】

少なくとも1種のエラストマーと、少なくとも1種のフィラーと、請求項1または請求項2に記載のシラン変性炭化水素樹脂と、を含むことを特徴とするタイヤ用エラストマー組成物。

【請求項4】

前記フィラーがシリカであることを特徴とする請求項3に記載のタイヤ用エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えるシラン変性炭化水素樹脂に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車用のタイヤには、環境問題および資源問題から低燃費性が強く求められる一方で、安全性の面から例えば、ウェットグリップ性の向上が要求されている。エラストマーに充填剤としてシリカを配合したエラストマー組成物の架橋物は、カーボンブラックを配合したエラストマー組成物の架橋物に比べて、タイヤを構成した場合の転がり抵抗が小さくなる。そのため、シリカを配合したエラストマー組成物の架橋物を用いてタイヤを構成することにより、低燃費性に優れたタイヤを得ることができる。

30

【0003】

しかしながら、従来のエラストマーにシリカを配合しても、エラストマーとシリカとの親和性が不十分で、これらが分離しやすいことに起因して、架橋前のエラストマー組成物の加工性が悪く、また、これを架橋して得られるエラストマー架橋物は、タイヤを構成した場合の転がり抵抗が不十分となるといった不具合がある。

【0004】

また、特許文献1では、タイヤの転がり抵抗およびウェットグリップ性の向上を図ることを目的として、エラストマーにシラン変性炭化水素樹脂を混合して用いることが開示されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2015-4074号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1に記載のシラン変性炭化水素樹脂では、これを添加して得られるエラストマー架橋物によりタイヤを製造した場合に、ウェットグリップ性および転がり抵抗の両特性をバランスよく向上させることが困難であるといった問題がある。

【0007】

50

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えるシラン変性炭化水素樹脂を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えるシラン変性炭化水素樹脂について鋭意検討を進めた結果、例えば、特許文献1に記載されるような従来のシラン変性炭化水素樹脂はガラス転移温度（T_g）や、重量平均分子量（M_w）等が高く、これが転がり抵抗の低下に関与していることを見出して本発明を完成させるに至ったものである。

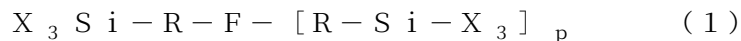
10

【0009】

かくして、本発明によれば、1, 3-ペンタジエン単量体単位20質量%～70質量%、炭素数4～6の脂環式モノオレフィン単量体単位10質量%～35質量%、炭素数4～8の非環式モノオレフィン単量体単位3質量%～30質量%、脂環式ジオレフィン単量体単位0質量%～10質量%、及び芳香族モノオレフィン単量体単位0質量%～40質量%を含む炭化水素樹脂100質量部を、下記式（1）で表される有機シラン化合物0.1質量部～10質量部で変性して得られたものであり、重量平均分子量（M_w）が1000～8000の範囲内であり、Z平均分子量（M_z）が2000～25000の範囲内であり、重量平均分子量に対するZ平均分子量の比（M_z/M_w）が1.0～4.5の範囲内であり、軟化点温度が80℃～110℃の範囲内であることを特徴とするシラン変性炭化水素樹脂が提供される。

20

【0010】



【0011】

（式（1）中、各Xは、独立に、ケイ素原子結合官能基であり、各Rは、独立に、1～20個の炭素原子の2価の置換もしくは無置換の炭化水素基であり、Fは、1価または多価の有機官能基であり、Fが1価である場合、pは0であり、Fが多価である場合、pは少なくとも1である。）

【0012】

上記Xが、ヒドロキシ基またはR¹-O-（式中、R¹は、20個までの炭素原子の、アルキル基、アルコキシアルキル基、アリール基、アラルキル基もしくはシクロアルキル基である）であり、Rが、アルキレン基であり、pが0または1であり、pが0である場合、Fが、アミノ基、アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロ基、メルカプト基、ヒドロシリル基、カルボキシ基、アシル基、ビニル基、アリル基、スチリル基、ウレイド基、エポキシ基、イソシアナト基、ヒドラジノ基、グリシドキシ基、およびアクリロキシ基から選択され、pが1である場合、Fが2～20個の硫黄原子の2価のポリスルフィド基であることが好ましい。

30

【0013】

また、本発明によれば、少なくとも1種のエラストマーと、少なくとも1種のフィラーと、上述のシラン変性炭化水素樹脂と、を含むことを特徴とするタイヤ用エラストマー組成物が提供される。

40

【0014】

上記フィラーがシリカであることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えるシラン変性炭化水素樹脂を提供できるという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

50

本発明は、シラン変性炭化水素樹脂およびそれを用いたタイヤ用エラストマー組成物に関するものである。

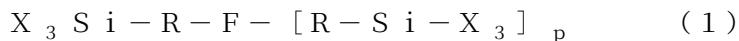
以下、本発明のシラン変性炭化水素樹脂およびタイヤ用エラストマー組成物について詳細に説明する。

【0017】

A. シラン変性炭化水素樹脂

本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、1, 3-ペンタジエン単量体単位20質量%~70質量%、炭素数4~6の脂環式モノオレフィン単量体単位10質量%~35質量%、炭素数4~8の非環式モノオレフィン単量体単位3質量%~30質量%、脂環式ジオレフィン単量体単位0質量%~10質量%、及び芳香族モノオレフィン単量体単位0質量%~40質量%を含む炭化水素樹脂100質量部を、下記式(1)で表される有機シラン化合物0.1質量部~10質量部で変性して得られたものであり、重量平均分子量(Mw)が1000~8000の範囲内であり、Z平均分子量(Mz)が2000~25000の範囲内であり、重量平均分子量に対するZ平均分子量の比(Mz/Mw)が1.0~4.5の範囲内であり、軟化点温度が80℃~110℃の範囲内であることを特徴とするものである。

【0018】



【0019】

(式(1)中、各Xは、独立に、ケイ素原子結合官能基であり、各Rは、独立に、1~20個の炭素原子の2価の置換もしくは無置換の炭化水素基であり、Fは、1価または多価の有機官能基であり、Fが1価である場合、pは0であり、Fが多価である場合、pは少なくとも1である。)

【0020】

本発明によれば、シラン変性炭化水素樹脂が、上記所定の単量体単位を所定の割合で含む炭化水素樹脂を、所定量の有機シラン化合物で変性され、かつ、所定の重量平均分子量、Z平均分子量、重量平均分子量に対するZ平均分子量の比、軟化点温度等の特性を有するものであることで、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を得ることができる。

ここで、上記シラン変性炭化水素を用いることで、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を得ることができる理由については明確ではないが、以下のように推察される。

すなわち、上記所定の単量体単位および割合の炭化水素樹脂を用い、さらに、上記所定の特性を有するものであることにより、本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、重量平均分子量(Mw)及びガラス転移温度が適度に低いものとすることができる。

このため、本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、エラストマー等と混合してエラストマー組成物を形成する際に、エラストマーとの相溶性に優れたものとなり、例えば、得られたエラストマー組成物について、その架橋物の60℃での損失係数tanδを低く、また0℃での損失係数tanδを適度に高くすることができる。

その結果、このようなエラストマー組成物を用いてタイヤを製造した場合には、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ等を形成可能となるのである。

また、上記シラン変性炭化水素樹脂がエラストマーとの相溶性に優れることにより、例えば、エラストマーとの均一な混合等が容易となることから、加工特性に優れたものとすることができる。

さらに、上記シラン変性炭化水素樹脂は、所定量の有機シラン化合物で変性され、所定量のシラン変性部位を含むことにより、例えば、シリカの分散性を高めることでシリカの見かけの表面積を高めエラストマーとシリカの結合を促進させ60℃での損失係数tanδを低くすることができ、転がり抵抗に優れたタイヤを製造可能なエラストマー組成物を得ることが可能となる。

このように、上記所定の単量体単位を所定の割合で含む炭化水素樹脂を、所定量の有機

10

20

30

40

50

シラン化合物で変性したシラン変性炭化水素樹脂は、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができるのである。

【0021】

本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、炭化水素樹脂の有機シラン化合物による変性物である。

以下、有機シラン化合物で変性する前の炭化水素樹脂（以下、単に、変性前樹脂と称する場合がある。）、これを変性する有機シラン化合物およびシラン変性炭化水素樹脂（以下、単に変性樹脂と称する場合がある。）について詳細に説明する。

【0022】

1. 炭化水素樹脂

上記炭化水素樹脂は、有機シラン化合物により変性される前の原料樹脂であり、1, 3-ペンタジエン単量体単位20質量%～70質量%、炭素数4～6の脂環式モノオレフィン単量体単位10質量%～35質量%、炭素数4～8の非環式モノオレフィン単量体単位3質量%～30質量%、脂環式ジオレフィン単量体単位0質量%～10質量%、及び芳香族モノオレフィン単量体単位0質量%～40質量%を含むものである。

なお、上記単量体単位の含有割合は、変性樹脂においても同様であり、当該含有割合の好適範囲も変性前樹脂と同様である。

【0023】

1, 3-ペンタジエン単量体単位の変性前樹脂中の含有量としては、20質量%～70質量%の範囲内であればよく、25質量%～69質量%の範囲内であることが好ましく、なかでも30質量%～68質量%の範囲内であることが好ましく、特に、35質量%～67質量%の範囲内であることが好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができるからである。

なお、1, 3-ペンタジエンにおけるシス／トランス異性体比は任意の比でよく、特に限定されない。

【0024】

炭素数4～6の脂環式モノオレフィンは、その分子構造中にエチレン性不飽和結合を1つと非芳香族性の環構造とを有する炭素数が4～6の炭化水素化合物である。炭素数4～6の脂環式モノオレフィンの具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロブテン、メチルシクロペンテンを挙げることができる。

炭素数4～6の脂環式モノオレフィン単量体単位の変性前樹脂中の含有量としては、10質量%～35質量%の範囲内であればよく、13質量%～34質量%の範囲内であることが好ましく、なかでも16質量%～32質量%の範囲内であることが好ましく、特に、19質量%～30質量%の範囲内であることが好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができるからである。

なお、炭素数4～6の脂環式モノオレフィンにおいて、これに該当する各化合物の割合は任意の割合でよく、特に限定されないが、少なくともシクロペンテンが含まれることが好ましく、炭素数4～6の脂環式モノオレフィン中にシクロペンテンの占める割合が50質量%以上であることがより好ましい。

【0025】

炭素数4～8の非環式モノオレフィンは、その分子構造中にエチレン性不飽和結合1つを有し、環構造を有さない炭素数が4～8の鎖状炭化水素化合物である。炭素数4～8の非環式モノオレフィンの具体例としては、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン（2-メチルプロペン）などのブテン類；1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテンなどのペンテン類；1-ヘキセン

10

20

30

40

50

、2-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテンなどのヘキセン類；1-ヘプテン、2-ヘプテン、2-メチル-1-ヘキセンなどのヘプテン類；1-オクテン、2-オクテン、2-メチル-1-ヘプテン、ジイソブチレン（2，4，4-トリメチル-1-ペンテン及び2，4，4-トリメチル-1-ペンテン）などのオクテン類を挙げることができる。

炭素数4～8の非環式モノオレフィン単量体単位の変性前樹脂中の含有量としては、3質量%～30質量%の範囲内であればよく、3質量%～25質量%の範囲内であることが好ましく、なかでも3質量%～22質量%の範囲内であることが好ましく、特に、3質量%～20質量%の範囲内であることが好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができるからである。

10

なお、炭素数4～8の非環式モノオレフィンにおいて、これに該当する各化合物（異性体を含む）の割合は任意の割合でよく、特に限定されないが、少なくとも2-メチル-2-ブテン、イソブチレン及びジイソブチレンからなる群から選択される少なくとも一種が含まれることが好ましく、炭素数4～8の非環式モノオレフィン中に2-メチル-2-ブテン、イソブチレン及びジイソブチレンの合計量が占める割合が50質量%以上であることがより好ましい。

【0026】

変性前樹脂は、脂環式ジオレフィンをその原料に含んでいてもよい。

脂環式ジオレフィンは、その分子構造中にエチレン性不飽和結合を2つ以上と非芳香族性の環構造とを有する炭化水素化合物である。脂環式ジオレフィンの具体例としては、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどのシクロペンタジエンの多量体、メチルシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエンの多量体を挙げることができる。

20

脂環式ジオレフィン単量体単位の変性前樹脂中の含有量としては、0質量%～10質量%の範囲内であればよく、0質量%～7質量%の範囲内であることが好ましく、なかでも0質量%～5質量%の範囲内であることが好ましく、特に、0質量%～3質量%の範囲内であることが好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができるからである。

【0027】

30

変性前樹脂は、芳香族モノオレフィン単量体単位をその原料に含んでいてもよい。

芳香族モノオレフィンは、その分子構造中にエチレン性不飽和結合1つを有する芳香族化合物である。芳香族モノオレフィンの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン、クマロンなどが挙げられる。

芳香族モノオレフィン単量体単位の変性前樹脂中の含有量としては、0質量%～40質量%の範囲内であればよく、0質量%～35質量%の範囲内であることが好ましく、なかでも0質量%～30質量%の範囲内であることが好ましく、特に、0質量%～28質量%の範囲内であることが好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができるからである。

40

【0028】

変性前樹脂は、1，3-ペンタジエン単量体単位、炭素数4～6の脂環式モノオレフィン単量体単位、炭素数4～8の非環式モノオレフィン単量体単位、脂環式ジオレフィン単量体単位、及び芳香族モノオレフィン単量体単位以外に、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与える変性炭化水素樹脂を得ることができる範囲内で、その他の単量体単位を含んでいてもよい。

このようなその他の単量体単位を構成するために用いられるその他の単量体は、前述した単量体以外で1，3-ペンタジエンなどと付加共重合され得る付加重合性を有する化合物であれば、特に限定されない。上記その他の単量体には、例えば、1，3-ブタジエン、1，2-ブタジエン、イソブレン、1，3-ヘキサジエン、1，4-ペンタジエンなど

50

の1, 3-ペンタジエン以外の炭素数4~6の不飽和炭化水素; シクロヘプテンなどの炭素数7以上の脂環式モノオレフィン; エチレン、プロピレン、ノネンなどの炭素数4~8以外の非環式モノオレフィン等が包含される。

但し、変性前樹脂中の上記その他の単量体単位の変性前樹脂中の含有量としては、上記所定の特性を有する変性炭化水素樹脂を得ることができるものであればよく、具体的には、通常、0質量%~30質量%の範囲内であり、0質量%~25質量%の範囲内であることが好ましく、0質量%~20質量%の範囲内であることがより好ましい。本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができるからである。

【0029】

変性前樹脂を製造する方法は、上記した単量体単位を構成可能な単量体を有する重合性成分(単量体混合物A)を、好適には付加重合する限りにおいて、特に限定されない。例えば、フリーデルクラフツ型のカチオン重合触媒を用いた付加重合によって、変性前樹脂を得ることができる。変性前樹脂を製造するために好適に用いられる方法としては、次に述べる、ハロゲン化アルミニウム(A)と、3級炭素原子にハロゲン原子が結合したハロゲン化炭化水素(B1)及び炭素-炭素不飽和結合に隣接する炭素原子にハロゲン原子が結合したハロゲン化炭化水素(B2)からなる群より選ばれるハロゲン化炭化水素(B)とを組み合わせ、重合触媒とし、1, 3-ペンタジエン20質量%~70質量%、炭素数4~6の脂環式モノオレフィン10質量%~35質量%、炭素数4~8の非環式モノオレフィン3質量%~30質量%、脂環式ジオレフィン0質量%~10質量%、及び芳香族モノオレフィン0質量%~40質量%を含む単量体混合物Aを重合する重合工程を有する方法を挙げることができる。

【0030】

ハロゲン化アルミニウム(A)の具体例としては、塩化アルミニウム($AlCl_3$)、臭化アルミニウム($AlBr_3$)などを挙げることができる。なかでも汎用性などの観点から、塩化アルミニウムが好適に用いられる。

ハロゲン化アルミニウム(A)の使用量は、特に限定されないが、重合性成分(単量体混合物A)100質量部に対し、好ましくは0.05質量部~10質量部の範囲内、より好ましくは0.1質量部~5質量部の範囲内である。

【0031】

ハロゲン化炭化水素(B)を、ハロゲン化アルミニウム(A)と併用することにより、重合触媒の活性が極めて良好なものとなる。

3級炭素原子にハロゲン原子が結合したハロゲン化炭化水素(B1)の具体例としては、*t*-ブチルクロライド、*t*-ブチルブロマイド、2-クロロ-2-メチルブタン、トリフェニルメチルクロライドを挙げることができる。これらのなかでも、活性と取り扱いやすさとのバランスに優れる点で、*t*-ブチルクロライドが特に好適に用いられる。

炭素-炭素不飽和結合に隣接する炭素原子にハロゲン原子が結合したハロゲン化炭化水素(B2)における不飽和結合としては、炭素-炭素二重結合および炭素-炭素三重結合が挙げられ、芳香族環などにおける炭素-炭素共役二重結合も含むものである。このような化合物の具体例としては、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、(1-クロロエチル)ベンゼン、アリルクロライド、3-クロロ-1-プロピン、3-クロロ-1-ブテン、3-クロロ-1-ブチン、ケイ皮クロライドが挙げられる。これらのなかでも、活性と取り扱いやすさとのバランスに優れる点で、ベンジルクロライドが好適に用いられる。なお、ハロゲン化炭化水素(B)は、1種類で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

ハロゲン化炭化水素(B)の使用量は、ハロゲン化アルミニウム(A)に対するモル比で、好ましくは0.05~50の範囲内、より好ましくは0.1~10の範囲内である。

【0032】

重合反応を行うに当たり、単量体混合物や重合触媒のそれぞれの成分を重合反応器に添加する順序は特に限定されず、任意の順で添加すればよいが、重合反応を良好に制御して

10

20

30

40

50

、より重量平均分子量等を精度よく制御する観点からは、単量体混合物と重合触媒の成分の一部とを重合反応器に添加して、重合反応を開始した後に、重合触媒の残部を重合反応器に添加することが好ましい。

【0033】

変性前樹脂の製造に当たっては、まず、ハロゲン化アルミニウム（A）と脂環式モノオレフィンとを混合することが好ましい。ハロゲン化アルミニウム（A）と脂環式モノオレフィンとを接触処理することによって、ゲルの生成を防止でき、重量平均分子量等を精度よく制御された変性前樹脂が得られるためである。

【0034】

ハロゲン化アルミニウム（A）と混合する脂環式モノオレフィンの量は、ハロゲン化アルミニウム（A）の量の少なくとも5倍（質量比）が好ましい。脂環式モノオレフィンの量が過少であるとゲル生成防止の効果が不十分となるおそれがある。脂環式モノオレフィンとハロゲン化アルミニウム（A）との質量比は好ましくは5：1～120：1、より好ましくは10：1～100：1、さらに好ましくは15：1～80：1である。この割合より脂環式モノオレフィンを過度に多く使用すると触媒活性が低下し、重合が十分に進行しなくなるおそれがある。

【0035】

ハロゲン化アルミニウム（A）と脂環式モノオレフィンとを混合するに際し、投入順序は特に制限されず、脂環式モノオレフィン中にハロゲン化アルミニウム（A）を投入してもよいし、逆に、ハロゲン化アルミニウム（A）中に脂環式モノオレフィンを投入してもよい。混合は通常、発熱をとまなうので、適当な希釈剤を用いることもできる。希釈剤としては後述する溶媒を用いることができる。

【0036】

上記のようにして、ハロゲン化アルミニウム（A）と脂環式モノオレフィンとの混合物Mを調製した後、少なくとも1，3－ペンタジエンおよび非環式モノオレフィンを含む混合物aと、混合物Mとを混合することが好ましい。前記混合物aには脂環式ジオレフィンが含まれていてもよい。

混合物aの調製方法は特に限定されず、それぞれ純粋な化合物を混合して目的の混合物aを得てもよいし、例えばナフサ分解物の留分などに由来する、目的の単量体を含む混合物を用いて、目的の混合物aを得てもよい。例えば、混合物aに1，3－ペンタジエンなどを配合するためには、イソブレンおよびシクロペンタジエン（その多量体を含む）を抽出した後のC5留分を好適に用いることができる。

混合物aと混合物Mと共に、ハロゲン化炭化水素（B）をさらに混合することが好ましい。これら3者の投入順序は特に制限されない。

【0037】

重合反応をより良好に制御する観点からは、重合反応系に溶媒を添加して、重合反応を行うことが好ましい。溶媒の種類は、重合反応を阻害しないものであれば特に制限はないが、飽和脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素が好適である。溶媒として用いられる飽和脂肪族炭化水素としては、例えば、n－ペンタン、n－ヘキサン、2－メチルペンタン、3－メチルペンタン、n－ヘプタン、2－メチルヘキサン、3－メチルヘキサン、3－エチルペンタン、2，2－ジメチルペンタン、2，3－ジメチルペンタン、2，4－ジメチルペンタン、3，3－ジメチルペンタン、2，2，3－トリメチルブタン、2，2，4－トリメチルペンタンなどの炭素数5～10の鎖状飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの炭素数5～10の範囲内の環状飽和脂肪族炭化水素が挙げられる。溶媒として用いられる芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭素数6～10の範囲内の芳香族炭化水素が挙げられる。溶媒は1種を単独で使用してもよいし、2種以上の混合溶媒として用いてもよい。溶媒の使用量は、特に限定されないが、重合性成分（単量体混合物A）100質量部に対して、10質量部～1，000質量部の範囲内であることが好ましく、50質量部～500質量部の範囲内であることがより好ましい。なお、例えば、C5留分に由来するシ

10

20

30

40

50

クロペンタンとシクロペンテンとの混合物のような、付加重合性成分と非付加重合性成分との混合物を重合反応系に添加して、付加重合性成分は単量体混合物の成分として用い、非付加重合性成分は溶媒として用いるようにすることもできる。

【0038】

重合反応を行う際の重合温度は、特に限定されないが、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、 $0^{\circ}\text{C} \sim 75^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。重合温度が低すぎると重合活性が低下して生産性が劣る可能性があり、重合温度が高すぎると得られる変性前樹脂の重量平均分子量等の制御性に劣るおそれがある。重合反応を行う際の圧力は、大気圧下でも加圧下でもよい。重合反応時間は、適宜選択できるが、通常10分間～12時間、好ましくは30分間～6時間の範囲で選択される。

10

【0039】

重合反応は、所望の重合転化率が得られた時点で、メタノール、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水溶液などの重合停止剤を重合反応系に添加することにより停止することができる。なお、重合停止剤を添加して、重合触媒を不活性化した際に生成する、溶媒に不溶な触媒残渣は濾過などにより除去してもよい。重合反応停止後、未反応の単量体と溶媒を除去し、さらに水蒸気蒸留などにより低分子量のオリゴマー成分を除去し、冷却することにより、固体状の変性前樹脂を得ることができる。

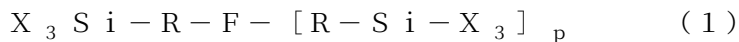
【0040】

2. 有機シラン化合物

上記有機シラン化合物は、下記式(1)で表されるものである。

20

【0041】



【0042】

(式(1)中、各Xは、独立に、ケイ素原子結合官能基であり、各Rは、独立に、1～20個の炭素原子の2価の置換もしくは無置換の炭化水素基であり、Fは、1価または多価の有機官能基であり、Fが1価である場合、pは0であり、Fが多価である場合、pは少なくとも1である。)

【0043】

式(1)中のXは、ケイ素原子結合官能基であればよく、例えば、ヒドロキシもしくは $\text{R}^1-\text{O}-$ で表わされる基とすることができる。ここで、ケイ素原子結合官能基とは、ケイ素原子に結合した官能基の意である。

30

なお、 R^1 は、20個までの炭素原子、好ましくは10個までの炭素原子、特に1～5個の炭素原子の、アルキル基、アルコキシアルキル基、アリール基、アラルキル基もしくはシクロアルキル基であることが好ましい。

本発明においては、なかでもシリカの分散性の観点から上記Xが、アルコキシアルキル基であることが好ましい。本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、ウェットグリップ性能に優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができるからである。

【0044】

式(1)中のRは、独立に、1～20個の炭素原子の2価の置換もしくは無置換の炭化水素基であればよく、好ましくは10個までの炭素原子、特に1個～5個の炭素原子のアルキレン基であることが好ましい。Rが上記炭化水素基であることにより、本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、ウェットグリップ性能に優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができるからである。

40

【0045】

式(1)中のFは、1価または多価の有機官能基であり、変性前樹脂との直接又は間接の結合部位となるものである。

このような有機官能基Fとしては、pが0である場合、例えば、アミノ基、アミド基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(通常、20個までの炭素原子)、ハロ基、メルカプト基、ヒドロシリル基、カルボキシ基、アシル基(通常、20個までの炭素原子)、ビニル基、アリル基、スチリル基、ウレイド基、エポキシ基、イソシアナト基、ヒドラジノ基、グリ

50

シドキシ基、およびアクリロキシ基から選択される基とすることができる。

式(1)中の有機官能基Fは、pが1である場合、例えば、2個～20個の硫黄原子の2価のポリスルフィド基とすることができる。

本発明においては、なかでも、有機官能基Fが、ビニル基、メルカプト基、ポリスルフィド基、アミノ基であることが好ましい。上記有機官能基Fは、変性前樹脂のシラン変性が容易だからである。

【0046】

このような有機シラン化合物の具体例については、例えば、特開2015-4074号公報に記載の2官能性有機シラン架橋剤として挙げられたものを用いることができる。

本発明においては、なかでも、有機シラン化合物が、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド等であることが好ましい。上記シラン化合物は変性前樹脂との反応性に優れるからである。

【0047】

また、有機シラン化合物は、1種類のみを含むものであってもよく、2種類以上を混合して使用するものであってもよい。

【0048】

本発明のシラン変性炭化水素樹脂における上記有機シラン化合物の含有量、すなわち、変性前樹脂である炭化水素樹脂100質量部に対して結合した有機シラン化合物の含有量としては、0.1質量部～10質量部の範囲内であればよく、0.1質量部～9質量部の範囲内であることが好ましく、なかでも0.1質量部～8質量部の範囲内であることが好ましく、特に、0.1質量部～7質量部の範囲内であることが好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができるからである。

【0049】

上記有機シラン化合物を用いた変性前樹脂のシラン変性方法としては、変性前樹脂に有機シラン化合物の有機官能基Fを介して結合し、シラン構造($-R-SiX_3$)を有する変性炭化水素樹脂を得ることができる方法であればよい。

このようなシラン変性方法としては、適宜公知の方法を用いることができる。

具体的には、上記シラン変性反応としては、変性前樹脂と、有機シラン化合物および過酸化物開始剤と、混合することで、過酸化物開始剤により変性前樹脂にフリーラジカルを生成し、これを、有機シラン化合物が有する有機官能基Fと反応させる方法、活性末端を有する変性前樹脂に対して、有機シラン化合物を混合する方法等を用いることができる。

なお、このようなシラン変性反応では、有機官能基Fがポリスルフィド基である場合には、例えば、ポリスルフィド部分が開裂し、その開裂箇所の末端の硫黄原子が変性前樹脂に結合するものとすることができる。

【0050】

上記シラン変性方法において、変性前樹脂に対して添加される有機シラン化合物の添加量は、所望量の有機シラン化合物を結合可能なものであればよく、例えば、シラン変性炭化水素樹脂中の有機シラン化合物の含有量と同量かそれ以上の量とすることができる。

上記のフリーラジカルを用いたシラン変性方法での反応条件としては、変性前樹脂に所望量の有機シラン化合物を結合させることができるものであればよく、変性前樹脂の種類、有機シラン化合物の種類等に応じて適宜設定することができ、例えば、反応温度0℃～200℃で反応時間5分～20時間とすることができる。

また、上記シラン変性方法は、例えば、有機溶剤中で行うこともできる。

このような有機溶剤としては、上記「1.炭化水素樹脂」の項に記載の変性前樹脂の重合反応に使用可能な溶媒と同様とすることができる。上記シラン変性方法は、例えば、変性前樹脂の重合で用いた溶媒中でシラン変性を行う方法であってもよい。

【0051】

上記過酸化物開始剤としては、変性前樹脂に所望量の有機シラン化合物を結合させるこ

とができるものであればよく、例えば、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物等の公知の過酸化物開始剤を用いることができる。

なお、このような無機過酸化物、有機過酸化物等については、例えば、特開 2004-285230 号公報等に記載のものを使用できる。

上記過酸化物開始剤の使用量は、変性前樹脂に所望量の有機シラン化合物を結合させることができるものであればよく、有機シラン化合物の添加量等に応じて適宜設定されるものである。

【0052】

上記シラン変性方法は、必要に応じて、公知のシランカップリング剤（前記有機シラン化合物に相当するものを除く。）を介して、有機シラン化合物を変性前樹脂に結合する方法であってもよい。なお、シランカップリング剤を変性前樹脂に結合する方法については、上述のシラン変性方法と同様とすることができる。

上記シランカップリング剤については、例えば、ビニル基と、有機シラン化合物が有する有機官能基 F と結合可能な反応用官能基と、を有する 2 官能シランカップリング剤等を用いることができる。

上記反応用官能基については、有機シラン化合物の有機官能基 F に応じて適宜設定することができる。

例えば、有機官能基 F がアミノ基等である場合には、上記反応用官能基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、ウレイド基、グリシドキシ基、ハロ基、スルホン酸基等を用いることができる。また、有機官能基 F が反応用官能基の例として挙げたこれらのヒドロキシ基等である場合には、反応用官能基としてアミノ基等を用いることもできる。

なお、このようなビニル基および反応用官能基を有する 2 官能シランカップリング剤については、公知のシランカップリング剤から適宜選択することができる。

また、このような有機シラン化合物および変性前樹脂の間のスペーサとして用いるシランカップリング剤の配合量は、本発明の効果の発現が阻害されない範囲で適宜設定すればよい。

シランカップリング剤が結合した変性前樹脂と有機シラン化合物とを結合する方法としては、例えば、シランカップリング剤が結合した変性前樹脂と有機シラン化合物とを混合し、加熱処理する方法を挙げることができる。

上記加熱処理条件としては、例えば、温度 50℃～300℃の範囲内で 5 分～20 時間行うものとすることができる。

上記加熱処理では、必要に応じて希釈剤、ゲル化防止剤および反応促進剤などを存在せしめてもよい。

このような希釈剤としては、上記「1. 炭化水素樹脂」の項に記載の変性前樹脂の重合反応に使用可能な溶媒と同様とすることができる。上記加熱処理は、例えば、変性前樹脂の重合で用いた溶媒中で行う方法であってもよい。

【0053】

また、有機シラン化合物の有機官能基 F がアミノ基、アミド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、メルカプト基、ビニル基、アリル基、スチリル基、ウレイド基、ヒドラジノ基、アクリロキシ基、ハロ基である場合、上記シラン変性方法としては、変性前樹脂に含まれるカルボキシル基等の酸性基に有機シラン化合物の有機官能基 F を反応させることで、有機シラン化合物を変性前樹脂に結合する方法であってもよい。

上記酸性基については、酸性基を有する単量体を含む重合性成分（単量体混合物 A）を用いることで変性前樹脂に導入された酸性基を用いてもよく、変性前樹脂を酸変性することで導入された酸性基を用いてもよい。

ここで、変性前樹脂を酸変性する方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、酸性基としてカルボキシル基を導入する場合には、変性前樹脂および不飽和カルボン酸を混合し、加熱処理する方法を挙げることができる。

カルボキシル基導入に用いられる不飽和カルボン酸の例としては、マレイン酸等の共役ジエンと炭素数8以下の α 、 β -不飽和ジカルボン酸とのディールス・アルダー付加物が挙げられる。

また、このような変性前樹脂を酸変性するために導入される不飽和カルボン酸等の酸変性剤の配合量は、本発明の効果の発現が阻害されない範囲で適宜設定すればよい。

上記酸変性反応の反応条件としては、例えば、温度50℃～300℃の範囲内で5分～20時間行うものとすることができる。

上記酸変性反応は、必要に応じて希釈剤、ゲル化防止剤および反応促進剤などを存在せしめてもよい。

また、酸性基と有機シラン化合物とを結合する反応としては、変性前樹脂または酸変性後の変性前樹脂と有機シラン化合物とを混合し、加熱処理する方法を挙げることができる。加熱処理する方法については、例えば、上述のシランカップリング剤が結合した変性前樹脂と有機シラン化合物とを結合する加熱処理方法と同様とすることができる。

【0054】

3. シラン変性炭化水素樹脂

上記シラン変性炭化水素樹脂の重量平均分子量(Mw)は、1,000～8,000の範囲内であれば特に限定されるものではないが、なかでも、1,200～6,000の範囲内であることが好ましく、特に、1,400～4,500の範囲内であることがより好ましい。重量平均分子量(Mw)が上述の範囲内であることにより、シラン変性炭化水素樹脂はエラストマーとの相溶性に優れたものとすることができるからである。また、その結果、シラン変性炭化水素樹脂は、エラストマー組成物の架橋物について、60℃での損失係数tan δ を低くすることが容易であり、転がり抵抗に優れたものとすることができるからである。

また、重量平均分子量(Mw)が上述の範囲内であることにより、シラン変性炭化水素樹脂は、0℃での損失係数tan δ を高くすることが容易であり、転がり抵抗に優れたものとすることができるからである。

【0055】

上記シラン変性炭化水素樹脂のZ平均分子量(Mz)は、2,000～25,000の範囲内であれば特に限定されるものではないが、なかでも、3,000～20,000の範囲内であることが好ましく、特に、4,000～15,000の範囲内であることが好ましい。Z平均分子量(Mz)が上述の範囲内であることにより、シラン変性炭化水素樹脂はエラストマーとの相溶性に優れたものとすることができるからである。また、その結果、シラン変性炭化水素樹脂は、エラストマー組成物の架橋物について、60℃での損失係数tan δ を低くすることが容易であり、転がり抵抗に優れたものとすることができるからである。

【0056】

なお、本発明において、シラン変性炭化水素樹脂の重量平均分子量(Mw)およびZ平均分子量(Mz)は、高速液体クロマトグラフィの測定による、ポリスチレン換算の値として求めるものとする。

重量平均分子量およびZ平均分子量の測定は、より具体的には、測定装置として、東ソー社製「HLC-8320GPC」を使用し、カラムは東ソー社製「TSKgel SuperMultiporeHZ」を3本連結したものを用い、テトラヒドロフランを溶媒として、40℃、1.0mL/minの流量で測定できる。

【0057】

上記シラン変性炭化水素樹脂の重量平均分子量に対するZ平均分子量の比(Mz/Mw)は、1.0～4.5の範囲内であれば特に限定されるものではないが、なかでも、1.0～4.0の範囲内であることが好ましく、特に、1.0～3.5の範囲内であることがより好ましい。上記比が上述の範囲内であることにより、シラン変性炭化水素樹脂はエラストマーとの相溶性に優れたものとすることができるからである。また、その結果、シラン変性炭化水素樹脂は、エラストマー組成物の架橋物について、60℃での損失係数tan δ

$\tan \delta$ を低くすることが容易であり、ウェットグリップ性能に優れたものとすることができるからである。

【0058】

上記シラン変性炭化水素樹脂の軟化点は、 $80^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲内であれば特に限定されるものではないが、なかでも、 $85^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $90^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。上記軟化点が上述の範囲内であることにより、シラン変性炭化水素樹脂はエラストマーとの相溶性に優れたものとすることができるからである。また、その結果、シラン変性炭化水素樹脂は、エラストマー組成物の架橋物について、 60°C での損失係数 $\tan \delta$ を低くすることが容易であり、転がり抵抗に優れたものとすることができるからである。

10

また、軟化点が上述の範囲内であることにより、シラン変性炭化水素樹脂は、 0°C での損失係数 $\tan \delta$ を高くすることが容易であり、ウェットグリップ性能に優れたものとすることができるからである。

なお、本発明における軟化点は、例えば、変性炭化水素樹脂についてJIS K 6863に従い測定する値である。

【0059】

上記シラン変性炭化水素樹脂のガラス転移温度としては、エラストマーとの相溶性に優れたものとすることができるものであればよく、例えば、 $30^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲内とすることができ、なかでも、 $35^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $40^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。ガラス転移温度が上述の範囲内であることにより、シラン変性炭化水素樹脂はエラストマーとの相溶性に優れたものとすることができるからである。また、その結果、例えば、エラストマー組成物の 60°C での損失係数 $\tan \delta$ を低くすることが容易であり、加工性に優れ、転がり抵抗に優れたものとするできるとともに、 0°C での損失係数 $\tan \delta$ を高くすることが容易であり、ウェットグリップ性能に優れたものとすることができる。

20

このようなことから、ガラス転移温度が上述の範囲内であることにより、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができる。

なお、本発明におけるガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量測定(DSC)にて、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定することができる。また、測定器としては、例えば、Pyris 1 DSC (パーキンエルマー社製)を用いることができる。

30

【0060】

本発明のシラン変性炭化水素樹脂は、例えば、様々な用途のエラストマー組成物において、エラストマーと混合して用いられる炭化水素樹脂として使用することができる。

本発明において、上記シラン変性炭化水素樹脂は、上述のように、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を与えることができるものである。

したがって、上記シラン変性炭化水素樹脂は、その特性を活かして、例えば、タイヤ用エラストマー組成物においてエラストマーと共に混合して用いられる炭化水素樹脂として好適に用いることができる。

40

【0061】

上記シラン変性炭化水素樹脂の製造方法としては、変性前樹脂である炭化水素樹脂10質量部を、上記式(1)で表される有機シラン化合物0.1質量部～10質量部で変性するシラン変性工程を有する方法を用いることができる。

なお、上記有機シラン化合物で変性する方法、すなわち、シラン変性方法等については、上記「2. 有機シラン化合物」の項に記載した内容と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

【0062】

B. タイヤ用エラストマー組成物

次に、本発明のタイヤ用エラストマー組成物について説明する。

50

本発明のタイヤ用エラストマー組成物は、少なくとも1種のエラストマーと、少なくとも1種のフィラーと、上述のシラン変性炭化水素樹脂と、を含むことを特徴とするものである。

【0063】

本発明によれば、上述のシラン変性炭化水素樹脂を用いることにより、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤを製造することができる。

【0064】

本発明のタイヤ用エラストマー組成物は、エラストマー、フィラーおよびシラン変性炭化水素樹脂を有するものである。

以下、本発明のタイヤ用エラストマー組成物の各成分について詳細に説明する。

【0065】

1. シラン変性炭化水素樹脂

上記シラン変性炭化水素樹脂の含有量としては、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を得ることができるものであればよい。

上記含有量は、例えば、エラストマー100質量部に対する割合で、0.1質量部～50質量部の範囲内とすることができ、なかでも1質量部～30質量部の範囲内であることが好ましく、特に、1.5質量部～20質量部の範囲内であることが好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、タイヤ用エラストマー組成物は、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたものとなるからである。

【0066】

なお、上記シラン変性炭化水素樹脂については、上記「A. シラン変性炭化水素樹脂」の項に記載の内容と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

【0067】

2. エラストマー

上記エラストマーとしては、タイヤ用エラストマー組成物に使用される公知のエラストマーを使用できる。

このようなエラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、乳化重合スチレンーブタジエン共重合ゴム、溶液重合スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム（高シスBR、低シスBRであってもよい。また、1,2-ポリブタジエン重合体からなる結晶繊維を含むポリブタジエンゴムであってもよい）、スチレンーイソブレン共重合ゴム、ブタジエンーイソブレン共重合ゴム、スチレンーイソブレンーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルースチレンーブタジエン共重合ゴムなど等を挙げることができる。

なお、上記エラストマーは、少なくとも1種を含むものであればよく、1種類のみを含むものであってもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0068】

3. フィラー

上記フィラーとしては、タイヤ用エラストマー組成物に一般的に使用されるものを用いることができ、例えば、カーボンブラック、クレー、珪藻土、シリカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム、各種の金属粉、木粉、ガラス粉、セラミックス粉などの他、ガラスバルーン、シリカバルーンなどの無機中空フィラー；ポリスチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン共重合体などからなる有機中空フィラー等を挙げることができる。

これらのフィラーのうち、例えば、シリカ、カーボンブラック等については、特開2016-30795号公報に記載のものを用いることができる。

本発明においては、なかでも、上記フィラーが、シリカであることが好ましい。フィラーがシリカであることにより、タイヤ用エラストマー組成物は、ウェットグリップ性に優れたものとなるからである。

また、フィラーは、少なくとも1種を含むものであればよく、1種類のみを含むものであってもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0069】

上記フィラーの含有量としては、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を得ることができるものであればよい。

上記含有量は、例えば、エラストマー100質量部に対する割合で、30質量部～250質量部の範囲内とすることができ、なかでも30質量部～200質量部の範囲内であることが好ましく、特に、40質量部～150質量部の範囲内であることが好ましく、なかでも特に、50質量部～130質量部の範囲内であることが好ましい。上記含有量が上述の範囲内であることにより、タイヤ用エラストマー組成物は、加工性およびウェットグリップ性に優れたものとなるからである。

10

【0070】

4. タイヤ用エラストマー組成物

本発明のタイヤ用エラストマー組成物は、エラストマー、フィラーおよびシラン変性炭化水素樹脂を有するものであるが、必要に応じて、その他の成分を含むものであってもよい。

上記その他の成分としては、例えば、シランカップリング剤、架橋剤、架橋促進剤、架橋活性化剤、老化防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、粘着付与剤などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。

20

なお、このようなその他の成分およびその含有量としては、例えば、特開2016-30795号公報に記載の内容と同様とすることができ。

【0071】

本発明のタイヤ用エラストマー組成物の製造方法は、常法に従って各成分を混練すればよく、例えば、架橋剤や架橋促進剤などの熱に不安定な成分を除く成分とエラストマーとを混練後、その混練物に架橋剤や架橋促進剤などの熱に不安定な成分を混合して目的の組成物を得ることができる。熱に不安定な成分を除く成分とエラストマーとの混練温度は、好ましくは80℃～200℃の範囲内、より好ましくは120℃～180℃の範囲内であり、その混練時間は、好ましくは30秒～30分である。また、その混練物と熱に不安定な成分との混合は、通常100℃以下、好ましくは80℃以下まで冷却した後に行われる。

30

【0072】

本発明のタイヤ用エラストマー組成物をタイヤ用エラストマー架橋物とする架橋方法としては、公知の架橋方法を用いることができ、例えば、所望の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、ロールなどにより成形を行い、加熱することにより架橋反応を行い、架橋物として形状を固定化する方法を挙げることができる。この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行うこともできる。成形温度は、通常、10℃～200℃の範囲内、好ましくは25℃～120℃の範囲内である。架橋温度は、通常、100℃～200℃の範囲内、好ましくは130℃～190℃の範囲内であり、架橋時間は、通常、1分～24時間の範囲内、好ましくは2分～12時間の範囲内、特に好ましくは3分～6時間の範囲内である。

40

【0073】

また、タイヤ用エラストマー架橋物の形状、大きさなどによっては、表面が架橋していても内部まで十分に架橋していない場合があるので、上記架橋方法は、さらに加熱して二次架橋を行ってもよい。

【0074】

加熱方法としては、プレス加熱、スチーム加熱、オープン加熱、熱風加熱などのエラストマー組成物の架橋に用いられる一般的な方法を適宜選択すればよい。

【0075】

本発明のタイヤ用エラストマー組成物は、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバラ

50

ンスに優れたタイヤを得ることができるのであるため、低発熱性およびウェットグリップ性に優れるものである。そして、本発明のエラストマー組成物は、このような特性を活かし、例えば、タイヤの、キャップトレッド、ベーストレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ各部位の材料に用いることが好ましく、なかでも、オールシーズンタイヤ、高性能タイヤ、およびスタッドレスタイヤなどの各種タイヤにおいて、トレッド、カーカス、サイドウォール、およびビード部などのタイヤ各部位に好適に用いることができ、特に低発熱性に優れるので、低燃費タイヤのトレッド用として、特に好適に用いることができる。

【0076】

本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0077】

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、各例中の部および％は、特に断りのない限り、質量基準である。

【0078】

各種の測定については、以下の方法に従って行った。

【0079】

〔重量平均分子量、Z平均分子量および分子量分布〕

試料となるシラン変性炭化水素樹脂について、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー分析し、標準ポリスチレン換算値の重量平均分子量（Mw）およびZ平均分子量（Mz）を求め、分子量分布はMz/Mwの比で示した。なお、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー分析は、測定装置として、東ソー社製「HLC-8320GPC」を使用し、カラムは東ソー社製「TSKgel SuperMultiPoreHZ」を3本連結したものをを用い、テトラヒドロフランを溶媒として、40℃、1.0mL/minの流量で測定した。

【0080】

〔軟化点（℃）〕

試料となるシラン変性炭化水素樹脂について、JIS K 6863に従い測定した。

【0081】

〔ムーニー粘度（ML1+4）〕

試料となるエラストマー組成物について、JIS K 6300-1：2001に従い、以下の条件で測定した。

- ・試験温度：100℃
- ・ロータの種類：L形
- ・使用試験機：（株）島津製作所製島津ムーニービスコメーターSMV-300J

【0082】

〔引張強さ（MPa）および伸び（％）〕

試料となるエラストマー架橋物の試験片について、JIS K 6251：2010に従い、以下の条件で引張強さ（tensile stress（MPa））および伸び（elongation（％））を測定した。

- ・試験片作製方法：プレス加硫によりシート作製後、打抜き加工
- ・試験片形状：ダンベル状3号形
- ・試験片採取方向：列理に対し平行方向
- ・試験片数：3
- ・測定温度：23℃
- ・試験速度：500mm/min
- ・使用試験機：ALPHA TECHNOLOGIES社製TENSOMETER 10k

・試験機容量：ロードセル式 1 kN

【0083】

〔損失正接 $\tan \delta$ 〕

試料となるエラストマー架橋物の試験片について、JIS K 7244-4に従い、以下の測定条件で、動的歪み0.5%、10Hzの条件で、0℃および60℃での損失正接 $\tan \delta$ を測定した。この特性については、基準サンプル（後述の比較例1）を100とする指数で示した。

なお、0℃での損失正接 $\tan \delta$ が高いほど、ウェットグリップ性能に優れ、60℃での損失正接 $\tan \delta$ が低いほど、転がり抵抗に優れる。

測定項目：動的貯蔵弾性率 E'

：動的損失弾性率 E''

：損失正接 $\tan \delta$

・試料調製方法：シートより打抜き加工

・試験片形状：長さ50mm×幅2mm×厚さ2mm

・試験片数：1

・クランプ間距離：20mm

【0084】

〔実施例1〕

重合反応器にシクロペンタン47.3部及びシクロペンテン28.3部の混合物を重合反応器に仕込み、70℃に昇温した後、塩化アルミニウム0.75部を添加した（混合物 M_1 ）。

引き続き、1,3-ペンタジエン63.6部、イソブチレン6.2部、ジシクロペンタジエン0.1部、C4-C6不飽和炭化水素0.3部、及びC4-C6飽和炭化水素5.7部からなる混合物 a_1 を、60分間に亘り温度（70℃）を維持して、前記混合物 M_1 を含む重合反応器に連続的に添加しながら重合を行った。その後、水酸化ナトリウム水溶液を重合反応器に添加して、重合反応を停止した。なお、重合反応時の重合反応器中の成分の種類及び量を表1にまとめて示した。重合停止により生成した沈殿物をろ過により除去した後、得られた重合体溶液を蒸留釜に仕込み、窒素雰囲気下で加熱し、重合溶媒と未反応単量体を除去した。次いで、240℃以上で、飽和水蒸気を吹き込みながら、低分子量のオリゴマー成分を留去した。

【0085】

溶融状態の樹脂100部に対して、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]（BAF社製、商品名：イルガノックス1010）0.2部を添加し、次いで無水マレイン酸2.0部を添加し230℃で1時間付加反応させたのち、有機シラン化合物として、3-アミノプロピルトリエトキシシラン1.5部を添加し、230℃で1時間付加反応させた。その後、蒸留釜から溶融樹脂を取り出し、室温まで放冷して、実施例1のシラン変性炭化水素樹脂を得た。得られた実施例1のシラン変性炭化水素樹脂については、重量平均分子量、Z平均分子量、分子量分布、及び軟化点を測定した。これらの測定結果は、下記表1にまとめて示した。

なお、表1中の有機シラン化合物(部)/変性前樹脂(100部)の値は、酸変性に用いた無水マレイン酸を変性前樹脂の原料の一部として計算したものであり、表1に記載の変性前樹脂を構成する単量体混合物と無水マレイン酸との合計100部当たりの有機シラン化合物添加量(部)を示すものである。

【0086】

〔実施例2〕

重合反応器に添加する成分の種類及び量、並びに重合温度を下記表1に示すとおりにそれぞれ変更したこと以外は実施例1と同様にして炭化水素樹脂を得た。なお、ジイソブチレンおよび芳香族モノオレフィン、1,3-ペンタジエン等と共に混合し、重合に供した。

10

20

30

40

50

さらに、熔融状態の上記樹脂 100 部に対して、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（BASF 社製、商品名：イルガノックス 1010）0.2 部を添加し、有機シラン化合物として、ビス〔3-（トリエトキシシリル）プロピル〕テトラスルフィド 3.0 部を添加し、230℃で 1 時間付加反応させた。その後、蒸留釜から熔融樹脂を取り出し、室温まで放冷して、実施例 2 のシラン変性炭化水素樹脂を得た。得られた実施例 2 のシラン変性炭化水素樹脂については、重量平均分子量、Z 平均分子量、分子量分布、及び軟化点を測定した。これらの測定結果は、下記表 1 にまとめて示した。

なお、表 1 中の有機シラン化合物(部)／変性前樹脂(100 部)の値は、表 1 に記載の変性前樹脂の原料となる単量体混合物 100 部当たりの有機シラン化合物添加量(部)を示すものである。

【0087】

〔実施例 3～4，比較例 1～4〕

重合反応器に添加する成分の種類及び量、並びに重合温度を下記表 1 に示すとおりにそれぞれ変更したこと以外は、実施例 1 または 2 と同様にして、実施例 3～4 及び比較例 1～4 のシラン変性炭化水素樹脂をそれぞれ得た。具体的には、実施例 3 および比較例 3 は実施例 1 と同様に変性前樹脂を酸変性した後、シラン変性炭化水素樹脂を得た。また、実施例 4 および比較例 4 は、実施例 2 と同様に変性前樹脂に直接有機シラン化合物を結合してシラン変性炭化水素樹脂を製造した。さらに、比較例 1 および比較例 2 は、それぞれ有機シラン化合物によりシラン変性を行わずに未変性炭化水素樹脂を得た。

なお、実施例 1 または 2 に記載のないジイソブチレン、芳香族モノオレフィン及びトルエンは、1，3-ペンタジエン等と共に混合し、重合に供した。

【0088】

〔エラストマー組成物およびエラストマー架橋物の製造と評価〕

バンバリー型ミキサー中で、溶液重合スチレン-ブタジエンゴム（S-SBR）100 部を 30 秒素練りし、次いでシリカ（ローディア社製、商品名「Zeosil 11115 MP」）53.0 部、シランカップリング剤：ビス〔3-（トリエトキシシリル）プロピル〕テトラスルフィド（デグッサ社製、商品名「Si69」）7.0 部および実施例 1 で得たシラン変性炭化水素樹脂 5 部を添加して、90 秒混練後、シリカ（ローディア社製、商品名「Zeosil 11115 MP」）32.0 部、酸化亜鉛 3.0 部、ステアリン酸 2.0 部および老化防止剤：N-フェニル-N'-（1，3-ジメチルブチル）-p-フェニレンジアミン（大内新興社製、商品名「ノクラック 6C」）2.0 部を添加し、更に 90 秒間混練し、次いで、プロセスオイル（新日本石油社製、商品名「アロマックス T-DAE」）25 部を投入した。

その後、90℃を開始温度として混練し、145℃～155℃で 60 秒間以上混練（一次練り）した後、ミキサーから混練物を排出させた。

【0089】

得られた混練物を、室温まで冷却した後、再度バンバリー型ミキサー中で、90℃を開始温度として 2 分間混練（二次練り）した後、ミキサーから混練物を排出させた。混練終了時の混練物の温度は 145℃であった。

【0090】

次いで、50℃の 2 本のロールで、得られた混練物に、硫黄 2.0 部、加硫促進剤：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（CBS 商品名「ノクセラー CZ-G」、大内新興化学工業社製）1.9 部、およびジフェニルグアニジン（DPG 商品名「ノクセラー D」、大内新興化学工業社製）1.9 部を加えてこれらを混練（加硫剤混練り）した後、シート状のエラストマー組成物を取り出した。

【0091】

このエラストマー組成物を、プレス圧力約 8 MPa、プレス温度 160℃で 40 分間プレス架橋し、その後さらに 23℃の恒温槽で一晩熟成した後、150 mm×150 mm×厚さ 2 mm のエラストマー架橋物の試験片を作製した。

【0092】

得られた実施例1のシラン変性炭化水素樹脂を用いて作製されたエラストマー組成物およびエラストマー架橋物について、エラストマー組成物のムーニー粘度、エラストマー架橋物の引張強さ(MPa)、伸び(%)および損失正接 $\tan \delta$ を測定した。結果を表1に示す。

得られた実施例2～4及び比較例1～4のシラン変性炭化水素樹脂についても、それぞれ、同様にして、エラストマー組成物およびエラストマー架橋物を作製し、エラストマー組成物のムーニー粘度、エラストマー架橋物の引張強さ(MPa)、伸び(%)および損失正接 $\tan \delta$ を測定した。結果を表1に示す。

なお、一次練り、二次練りおよび加硫剤混練りの混練条件は、以下に示す条件とした。

10

【0093】

(一次練りおよび二次練りの混練条件)

- ・試験機：(株)東洋精機製作所製ラボプラストミル バンバリー型ミキサーB-600
- ・充填率：70～75vol%
- ・ローター回転数：50rpm
- ・試験開始設定温度：90℃

【0094】

(加硫剤混練りの混練条件)

- ・試験機：池田機械工業(株)製電気加熱式高温ロール機
- ・ロールサイズ：6φ×16
- ・前ロール回転数：24rpm
- ・前後ロール回転比：1：1.22
- ・ロール温度：50℃±5℃
- ・切り返し回数：左右2回ずつ
- ・丸め通し幅：ロール間隔約0.8mm
- ・丸め通し回数：5回

20

【0095】

【表 1】

			実施例				比較例			
			1	2	3	4	1	2	3	4
変性前樹脂	1,3-ペンタジエン		63.6	46.7	46.0	40.1	64.5	48.8	68.7	33.8
	C4-C6脂環式モノオレフィン	シクロペンテン	28.3	25.5	25.5	25.3	28.8	26.4	27.4	14.5
	C4-C6非環式モノオレフィン	イソブチレン	6.2	6.4	11.4	13.2	6.4	6.5	2.4	3.0
		ジイソブチレン	-	0.1	-	0.1	-	-	-	-
	脂環式ジオレフィン	ジシクロペンタジエン	0.1	2.1	1.1	2.0	0.2	2.1	-	0.2
	その他の単量体	C4-C6不飽和炭化水素	0.3	0.2	-	0.3	0.1	0.2	-	48.5
	芳香族モノオレフィン	芳香族モノオレフィン	-	16.0	14.0	16.0	-	16.0	-	-
有機シラン化合物		3-アミノプロピルトリエトキシシラン	1.5	-	2.0	-	-	-	1.5	-
		ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド	-	3.0	-	3.0	-	-	-	1.5
単量体混合物および有機シラン化合物全体の部数			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
有機シラン化合物添加量(部)／ 変性前樹脂(100部)			1.5	3.1	2.0	3.1	-	-	1.5	1.5
溶媒組成(部)		C4-C6飽和炭化水素	5.7	7.2	6.8	9.7	5.7	7.2	3.7	6.8
		シクロペンタン	47.3	56.1	56.2	65.0	47.3	56.1	36.9	56.2
		トルエン	-	-	-	-	-	-	2.1	-
重合触媒(部)		塩化アルミニウム	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	1.2
重合温度(℃)			70	70	70	70	70	70	70	70
シラン変性炭化水素樹脂物性		軟化点(℃)	102	101	98	93	101	98	114	73
		重量平均分子量(Mw)	4500	2800	3000	2300	4300	2300	6500	1400
		Z平均分子量(Mz)	12000	6100	9000	5500	9300	5000	29000	1900
		分子量分布(Mz/Mw)	2.7	2.2	3.0	2.4	2.2	2.2	4.5	1.4
エラストマー組成物物性		ムーニー粘度(M1+4)	78	76	77	75	78	79	82	74
エラストマー架橋物物性		引張強さ(MPa)	22.5	21.5	20	19.4	17.5	20.2	18.9	19.7
		伸び(%)	320	300	280	290	250	270	250	270
		損失正接tan δ (0℃)	110	109	109	111	100	104	85	85
		損失正接tan δ (60℃)	95	93	95	92	100	96	122	100

【0096】

表1から、実施例では、0°Cでの損失正接tan δが高く、60°Cでの損失正接tan δが低いものとなることが確認できた。この結果から、転がり抵抗およびウェットグリップ性能の両者に優れたものとなることが確認できた。

すなわち、表1から、転がり抵抗およびウェットグリップ性能の両者に優れるものは、所定の重量平均分子量、Z平均分子量、重量平均分子量に対するZ平均分子量の比、軟化

10

20

30

40

50

点温度等の特性を有するもの、特に例えば、重量平均分子量および軟化点温度が所定の範囲内であるシラン変性炭化水素樹脂であることが確認できた。

このように、上記所定の単量体単位を所定の割合で含む炭化水素樹脂を、所定量の有機シラン化合物で変性され、かつ、重量平均分子量および軟化点温度等が所定の範囲内であるシラン変性炭化水素樹脂であることで、ガラス転移温度の上昇を抑制することができ、加工性に優れ、かつ、転がり抵抗及びウェットグリップ性能のバランスに優れたタイヤ用エラストマー組成物を得ることができることが確認できた。

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 貞治
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

審査官 佐藤 貴浩

(56)参考文献 特開平11-172193 (JP, A)
特開平11-172215 (JP, A)
特開平06-228522 (JP, A)
国際公開第2016/039384 (WO, A1)
国際公開第2014/069398 (WO, A1)
国際公開第2013/058262 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08C19/00- 19/44
C08F 8/00- 8/50
C08L 1/00-101/14
C08K 3/00- 3/40
B60C 1/00
CAplus/REGISTRY (STN)