

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4907878号
(P4907878)

(45) 発行日 平成24年4月4日(2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int. Cl.

F 1

CO8L	15/00	(2006.01)	CO8L	15/00	
B60C	1/00	(2006.01)	B60C	1/00	A
CO8K	3/04	(2006.01)	CO8K	3/04	
CO8K	3/36	(2006.01)	CO8K	3/36	
CO8L	9/00	(2006.01)	CO8L	9/00	

請求項の数 1 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-23095 (P2005-23095)
 (22) 出願日 平成17年1月31日(2005.1.31)
 (65) 公開番号 特開2005-213508 (P2005-213508A)
 (43) 公開日 平成17年8月11日(2005.8.11)
 審査請求日 平成19年12月26日(2007.12.26)
 (31) 優先権主張番号 60/540235
 (32) 優先日 平成16年1月29日(2004.1.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590002976
 ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ
 ー・カンパニー
 THE GOODYEAR TIRE &
 RUBBER COMPANY
 アメリカ合衆国オハイオ州44316-0
 001, アクロン, イースト・マーケット
 ・ストリート 1144
 1144 East Market St
 reet, Akron, Ohio 443
 16-0001, U. S. A.

(74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫

(74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 官能化スチレン／ブタジエンエラストマー、シリカおよびスチレン／ α -メチルスチレン樹脂を
 含むゴム組成物部材を有するタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エラストマー 100 重量部 (phr) に基づいて以下の成分を含むことを特徴とするゴム
 組成物の少なくとも 1 つの部材を有するタイヤ：

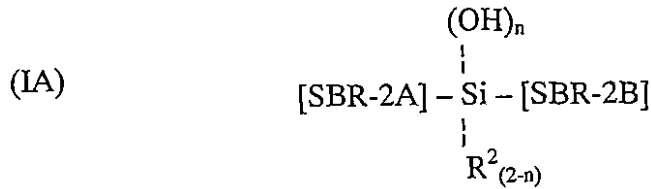
(A) 次の成分を含むエラストマー 100 phr：

(1) スチレン／ブタジエンエラストマー複合材料 (SBR 複合材料) 60 ~ 90 phr
 、ここで、

(a) 該 SBR 複合材料は、スチレン／ブタジエンコポリマーエラストマー (SBR - 1)
) および官能性スチレン／ブタジエンコポリマーエラストマー (SBR - 2) を含み、該
 (SBR - 2) は、(SBR - 2) エラストマー鎖の一部として、珪素原子から結合した
 側基のヒドロキシルおよび / またはアルコキシ基を有する少なくとも 1 つの珪素原子をエ
 ラストマー内に含み、これによって該エラストマーは、少なくとも 2 つのセグメント (S
 BR - 2 A および SBR - 2 B) に、それらの 2 つのセグメントの間のシラノールおよび
 / またはシロキシ基の珪素原子で分けられ、

ここで官能性スチレン／ブタジエンコポリマーエラストマー (SBR - 2) が次の式 (I A)

【化1】



(nは0～2の値であり、そしてR²はイソプロピル、t-ブチル、フェニルおよびトリル基から選択される基である)によって表され;

(b)該SBR複合材料はこれによって、35～55重量%の数平均分子量(Mn)200,000～300,000の(SBR-1)、そして対応して、65～35重量%の数平均分子量(Mn)400,000～550,000の(SBR-2)を含む多モード(例えば、主として2モード)の分子量構造を含み、ここで、(SBR-1)および(SBR-2)は2以下の重量平均分子量対数平均分子量の比(Mw/Mn)を有し;

(c)該エラストマーは、該珪素原子に結合した側基である、550,000を越える数平均分子量(Mn)を有しかつ(SBR-1)および(SBR-2)の範囲内のスチレン含有率およびガラス転移温度(Tg)値を有する、少なくとも1種の追加のスチレン/ブタジエンコポリマーエラストマー(SBR-3)を0～10重量%含有する;

(2)少なくとも1種の追加のジエンエラストマー10～40phr;および

(B)次の成分を含む粒状強化材35～100phr;

(1)表面上にヒドロキシル基を含む合成非晶質沈降シリカの凝集体45～100phr、および

(2)ヨウ素吸収価が140～180g/kg、同時にジブチルフタレート(DBP)吸収価が120～140cc/100gであることを特徴とするカーボンブラック0～15phr、

(C)スチレンから誘導される40～70%の単位、および対応して、-メチルスチレンから誘導される60～30%の単位よりなるスチレン/-メチルスチレンコポリマー樹脂5～12phr、ここで該スチレン/-メチルスチレンコポリマー樹脂は約30～約80のガラス転位温度(Tg)及び約1.5/1～約2.5/1の重量平均分子量対数平均分子量の比(Mw/Mn)を有する;および

(D)カップリング剤であって、

シリカ凝集体の表面に含まれるヒドロキシル基および(SBR-2)エラストマーのシラノールおよび/またはシロキシ基と反応性の部分、および追加のジエンエラストマー並びに(SBR)複合材料の(SBR-1)および(SBR-2)と相互作用性の別の部分を有するカップリング剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多モード(例えば、2モード)分子量分布のペンダントシラノールおよび/またはアルコキシ基を有する内部シラノールおよび/またはシロキシ基を含む官能化スチレン/ブタジエンエラストマー、並びに、その中に分散されている、合成非晶質シリカ(例えば、沈降シリカの凝集体)およびスチレン/-メチルスチレン樹脂を含んでなるゴム組成物の少なくとも1つの部材(例えば、トレッド)を有するタイヤに関する。1つの側面では、該ゴム組成物は少なくとも1種の追加のジエンエラストマーを含有していてもよい。別の側面では、該合成非晶質シリカの少なくとも一部は、官能化スチレン/ブタジエンエラストマーとブレンドする前に、表面上のヒドロキシル基を還元する前処理をした前処理沈降シリカ凝集体の形でもよい。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

タイヤは、シス1, 4-ポリブタジエンとスチレン/ブタジエンコポリマーエラストマーとの組み合わせであることも多い各種エラストマーを含むゴム組成物のトレッドで歴史的に製造されているが、少量の他のエラストマー、例えばシス1, 4-ポリイソプレン、イソプレン/ブタジエンおよび3, 4-ポリイソプレンも存在しうる。

【0003】

タイヤトレッドゴム組成物は、通常はカーボンブラックおよび/または合成シリカ(例えば、沈降シリカ)の凝集体である粒状強化充填材を一般に含有する。タイヤトレッドを含めた各種ゴム組成物のためのそのような強化充填材は、本技術分野における当業者によく知られている。

【0004】

歴史的には、米国特許第5, 877, 249号は、カーボンブラックおよび沈降シリカで強化された、ジエンエラストマー、例えばスチレン/ブタジエンエラストマーからなるゴム組成物のトレッドを有するタイヤに関するものであり、スチレン/ -メチルスチレン樹脂と共に、約20~約60phrのカーボンブラックの有意な含有量で、カーボンブラックおよびシリカが相対的に同量で用いられると説明されている。官能化スチレン/ブタジエンエラストマーを用いることについては教示も示唆もない。

【0005】

時おり、沈降シリカと共に用いるための様々な官能化エラストマーが教示される。例えば、米国特許第6, 013, 718号には、官能化ジエンポリマーがシラノール官能基のような鎖の端およびシラノール末端を有するポリシロキサブロックを有する、官能化ジエンポリマーおよびシリカを含むゴム組成物が提案されている。別の例の米国特許第6, 071, 995号では、カーボンブラックが表面に固着したシリカを官能化ジエンポリマーと共に用いることが提案されている。しかしながら、スチレン/ -メチルスチレン樹脂をそのような官能化ジエンポリマーと共に用いることは教示も示唆もない。

【0006】

本発明の説明において、用語「phr」は、ゴム組成物中に含有される、ゴム100重量部当たりの個々の成分の重量部に関する。用語「ゴム」および「エラストマー」は、断りがなければ、互いに取り替えて用いることができ、用語「硬化」および「加硫」は、断りがなければ、互いに取り替えて用いることができる。

【発明の開示】

【0007】

発明の概要

本発明では、エラストマー100重量部(phr)に基づいて以下の成分を含むゴム組成物の少なくとも1つの部材を有するタイヤを提供する：

(A) 次の成分を含むエラストマー100phr：

(1) スチレン/ブタジエンエラストマー複合材料(SBR複合材料)約60~約90phr、ここで、該SBR複合材料は、スチレン/ブタジエンコポリマーエラストマー(SBR-1)および官能性スチレン/ブタジエンコポリマーエラストマー(SBR-2)を含み、該(SBR-2)は、(SBR-2)エラストマー鎖の一部として、珪素原子から吊り下がって結合したヒドロキシルおよび/またはアルコキシ基を有する少なくとも珪素原子をエラストマー内に含み、これによって該エラストマーは、少なくとも2つのセグメント(SBR-2AおよびSBR-2B)に、それらの間のシラノールおよび/またはシロキシ基の珪素原子で分けられ、該SBR複合材料はこれによって、約35~約55重量%の数平均分子量(Mn)約200, 000~約300, 000の(SBR-1)、そして対応して、約65~約35重量%の数平均分子量(Mn)約400, 000~約550, 000の(SBR-2)を含む多モード(例えば、主として2モード)分子量構造を含み；ここで、該エラストマーは、該珪素原子に吊り下がった、550, 000を越える、あるいは550, 000~約650, 000の数平均分子量(Mn)を有し、かつSBR-1およびSBR-2の範囲内のスチレン含有率およびTg値を有する、少なくとも1種の追加スチレン/ブタジエンコポリマーエラストマー(SBR-3)を0~10重

10

20

30

40

50

量%含有する；

(2) 少なくとも1種のジエンに基づく追加エラストマー、好ましくはシス1,4-ポリブタジエンエラストマー約10~約40phr；および

(B) 次の成分を含む粒状強化材約35~約100phr、あるいは約50~約100phr：

(1) 表面にヒドロキシル基（例えば、シラノール基）を含む合成非晶質シリカ、好ましくは沈降シリカの凝集体約45~約100phr、あるいは約81~約95phr、好ましくは少なくとも85phrおよび

(2) ヨウ素吸収価（ASTM D-1510）が約140~約180g/kg、同時にジブチルフタレート（DBP）吸収価（ASTM D-2414）が約120~約140cc/100gであることを特徴とするゴム強化カーボンブラック0~約15phr、あるいは約5~約12phr、あるいは0から最大15phr、

ここで、シリカ/カーボンブラック重量比は、好ましくは少なくとも5.67/1、より好ましくは少なくとも8.5/1である、

(C) スチレンから誘導される約40~約70%の単位、および対応して、-メチルスチレンから誘導される約60~約30%の単位よりなるスチレン/ -メチルスチレンコポリマー樹脂約5~約12phr、および

(D) カップリング剤：

(1) 次の部分を有するカップリング剤：

(a) シリカ凝集体の表面に含まれるヒドロキシル基および（SBR-2）エラストマーのシラノールおよび/またはシロキシ基と反応性の部分、および

(b) 追加のジエンエラストマー並びに（SBR）複合材料の（SBR-1）および（SBR-2）と相互作用性の別の部分、または

(2) ポリスルフィド橋中に平均2~2.5個の連続硫黄原子を有するビス-（3-トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィドと、ポリスルフィド橋中に平均3~4個の連続硫黄原子を有するビス-（3-トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィドとの組み合わせ、ここで、ポリスルフィド橋中に平均2~2.5個の連続硫黄原子を有するポリスルフィド（ポリスルフィド橋中に平均3~4個の連続硫黄原子を有するポリスルフィドは除く）は、硫黄および硫黄加硫促進剤の不在下でゴム組成物とブレンドされ、ポリスルフィド橋中に平均3~4個の連続硫黄原子を有するポリスルフィドは、その後、硫黄および少なくとも1種の硫黄加硫促進剤の存在下でゴム組成物とブレンドされる、および

(E) 任意に、重量比約0.5/1~約5/1のデンブンプンおよび可塑剤を含むデンブンプン/可塑剤複合材料約1~約10phr、ここで、デンブンプン/可塑剤は約110~約170の軟化点を有する。

【0008】

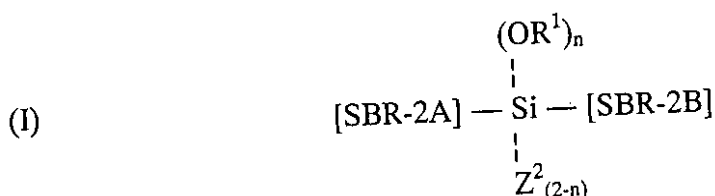
該SBR複合材料のエラストマー、（SBR-1）および（SBR-2）の重量平均分子量対数平均分子量比（Mw/Mn）は2以下、好ましくは約1.01~約1.15である。

【0009】

本発明の1つの側面では、（SBR-2）官能化スチレン/ブタジエンエラストマーは一般式（I）：

【0010】

【化1】



【0011】

10

20

30

40

50

を有し、ここで、[SBR-2A]および[SBR-2B]は、各スチレン/ブタジエン(SBR-2)コポリマーのブタジエン成分に基づいて、結合スチレン含有率が約25~約35%、ビニル1,2-含有率が約50~約70%、Tgが約-15~約-30の個々のエラストマーセグメントであり；珪素(Si)原子は各(SBR-2A)および(SBR-2B)のブタジエン部分に結合し；R¹は、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチルおよびフェニル基、好ましくは水素(これによって、シラノール側基を形成する)またはメチルもしくはエチル基(従って、アルコキシ側基を形成する)から選択され；Z²は該スチレン含有率および該Tgの追加SBRセグメント、1~約18の炭素原子を含むアルキル基、6~約12の炭素原子を含む芳香族基から選択され、好ましくは実質的に線状の珪素で連結されたエラストマーとなる該アルキル基および該芳香族基から選択され；nは0~2、あるいは1~2、好ましくは約2の値である。

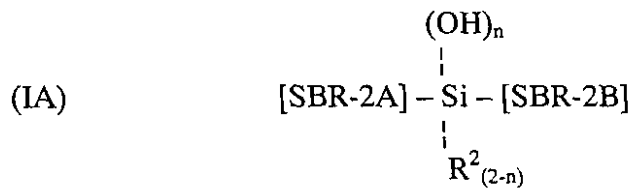
10

【0012】

従って、本発明の1つの側面では、該式(I)は、式(IA)または(IB)：

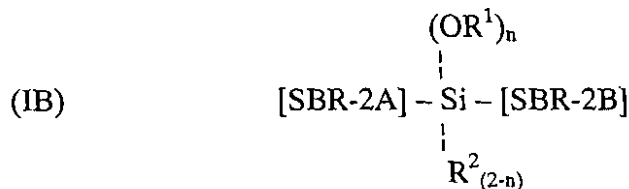
【0013】

【化2】



20

または



【0014】

(式中、R¹は、メチル、エチル、プロピル、ブチルおよびフェニル基、好ましくはエチル基から選択され、nは0~2の値である)

30

のような実質的に線状の珪素で連結されたエラストマー(SBR-2B)として表しうると考えられる。

【0015】

R²基の代表例は、例えば、イソプロピル、t-ブチル、フェニルおよびトリル基から選択される基である。

実際には、(SBR-2A)および(SBR-2B)は個々の物理的特性が実質的に等しいと考えられる。

【0016】

そのような高構造のカーボンブラック強化材の代表例は、例えば、The Vanderbilt Rubber Handbook, 13版, (1990), p.416-417に見られる。ASTM指定に従うそのようなカーボンブラック強化材の代表例は、例えば、N220、N234、N299、N115、N110およびN134であるが、N134自体はThe Vanderbilt Rubber Handbookに挙げられておらず、これはヨウ素吸収価約142g/kgおよびDBP吸収価約130cc/100gを有すると報告されている。

40

【0017】

該スチレン/メチルスチレン樹脂は本発明の重要な側面である。実際には、樹脂は約30~約80のガラス転位温度(Tg)を有する。その軟化点(ASTM E-28)は約75~約110、あるいは約80~約90である。

【0018】

樹脂の分子量分布、すなわち、その重量平均分子量(Mw)対数平均分子量(Mn)の

50

比 (Mw/Mn) は約 1.5 / 1 ~ 約 2.5 / 1 であり、これはここでは比較的狭い範囲と考えられる。SBR 複合材料 / ポリブタジエンゴムマトリックスとの混和性を促進して、広い条件範囲にわたるタイヤトレッドのウェットおよびドライけん引力を促進するために重要であると考えられるより広い温度範囲にわたるコンパウンドのヒステリシスを高めることが観察されるので、これはここでは有利であると考えられる。

【0019】

そのような樹脂は、スチレン / -メチルスチレンモル比が約 0.4 / 1 ~ 約 1.5 / 1 であるのが望ましいスチレンと -メチルスチレンとの比較的短鎖コポリマーであると考えられる。1つの側面では、そのような樹脂は、例えば、炭化水素溶媒中でのスチレンと -メチルスチレンとの陽イオン共重合によって製造するのが適している。

10

【0020】

本発明の重要な側面は、スチレン / -メチルスチレン樹脂と上記官能化スチレン / ブタジエンエラストマーとの組み合わせを含めることである。そのような組み合わせのトレッドを有するタイヤのウェットけん引力の増加を示す低温 (例えば、0) でのヒステリシスの増加を促進することが観察されたので、これはここでは重要であると考えられる。

【0021】

本発明の別の重要な側面は、上記のヨウ素および DBP 値を有する高構造カーボンブラックの使用である。これは、そのような組み合わせを含むトレッドを有するタイヤのコーナリング能力を高めることを示すモジュラスの増加の促進が観察されたので、そしてそのような組み合わせを含むトレッドを有するタイヤの耐摩滅性を高めることを示す耐磨耗性の促進が観察されたので、特に上記スチレン / -メチルスチレン樹脂との組み合わせで用いるとき、ここでは有意であると考えられる。従って、高構造カーボンブラック強化材の使用は、トレッドゴム組成物の耐久性と極端な車の操作条件下でのタイヤのコーナリング能力との両方を促す本発明の重要な部分と考えられる。

20

【0022】

本発明の別の有意な側面は、デンブン / 可塑剤複合材料および / またはビス - (3 - エトキシシリルプロピル) ポリスルフィドカップリング剤を任意に含めることである。

本発明の1つの側面では、SBR 複合材料は官能化スチレン / ブタジエンエラストマー (SBR - 2) を有し、(SBR - 1) および (SBR - 2) の2モード重量分布特性を示し、該官能化 (SBR - 2) の珪素原子はペンダントヒドロキシルまたはアルコキシ基を有する。スチレン / ブタジエンコポリマーゴム (SBR - 1) と珪素結合、シラノールおよび / またはシロキサン含有スチレン / ブタジエンエラストマー (SBR - 2) との該 (SBR) 複合材料の代表例は、日本合成ゴム社 (JSR) の T596 (登録商標) であるところでは考えられる。

30

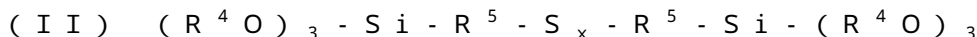
【0023】

本発明の1つの側面では、該ゴム組成物はデンブン / 可塑剤複合材料の少なくとも1種およびビス - (3 - トリエトキシシリルプロピル) ポリスルフィドカップリング剤の組み合わせを含んでいるのが望ましい。

【0024】

本発明の1つの側面では、カップリング剤は一般式 (II) :

40



(式中、R⁴ は、メチルおよびエチル基の少なくとも1つから選択されるアルキル基、好ましくはエチル基であり、R⁵ は 1 ~ 18 個、好ましくは 2 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、そして x は 2 ~ 8 の値、平均 2 ~ 約 2.6 または約 3.5 ~ 約 4、好ましくは 2 ~ 2.6 である)

の有機硫黄シランである。

【0025】

本発明の1つの側面では、沈降シリカを、1種又は複数種のエラストマーとブレンドする前に、

(A) 一般式 (III) のアルキルシランで前処理し、その後、エラストマーおよびカ

50

カップリング剤とブレンドするか；

(B)式(II)のカップリング剤で前処理するか；

(C)式(IV)の有機メルカプトシランで前処理するか；あるいは

(D)式(III)のアルキルシランと

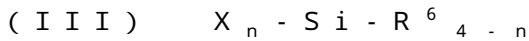
(1)一般式(II)のカップリング剤および/または

(2)式(IV)の有機メルカプトシラン

との組み合わせで前処理し、

ここで、

一般式(III)のアルキルシランは



(式中、 R^6 は、1～18個、好ましくは1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり； n は1～3の値であり； X は、ハロゲン、好ましくは塩素、およびメトキシおよびエトキシ基から選ばれるアルコキシ基よりなる群から選択される基である)

で表され、そして

一般式(IV)の有機メルカプトシランは



(式中、 X は、ハロゲン、すなわち塩素または臭素、好ましくは塩素、および1～16個、好ましくは1～4個の炭素原子を有するアルキル基から選択される基、好ましくはメチル、エチル、 n -プロピルおよび n -ブチル基から選択される基であり； R^7 は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチルおよびエチル基から選択される基、より好ましくはエチル基であり； R^8 は1～16個、好ましくは1～4個の炭素原子を有するアルキレン基、より好ましくはプロピレン基であり；そして n は0～3の平均値、好ましくは0である)

で表される。

【0026】

シリカの前処理は、シリカとエラストマーとの混合中に、例えば、エラストマーコンパウンドに含まれる式(II)のカップリング剤とシリカの表面に含まれるヒドロキシ基(例えば、シラノール基)との反応によって生じうる、ゴム組成物内でのアルコールのその場での発生を減じたりなくすのに重要であると考えられる。

【0027】

従って、本発明のこの側面では、タイヤは、その場で形成されるアルコールをほとんど含まないゴム組成物の部材(例えば、タイヤトレッド)を含むと考えられる。

式(I)の官能化されたジエンエラストマーをタイヤトレッドゴム組成物として用いることは、特に沈降シリカを式(II)の有機硫黄シランおよび/または式(III)のアルキルシランで前処理する場合に、沈降シリカとジエンエラストマーおよび官能化エラストマー中のカップリング剤(式II)との混合中にアルコールの発生を減じたりなくすことにおいて、そのカップリング剤が関係する限り重要であると考えられる。各成分と各エラストマーとの混合時にアルコールが放出されないことが望ましい、このことは例えば、アルコールがタイヤ製造プラントのようなゴム製品の製造設備の雰囲気には放出されないことが望ましい場合に考慮される。従って、アルコール副生成物が含まれるのは、ゴム組成物との混合を除く、そのためゴム製品の製造設備を除く、シリカ製造またはシリカ処理設備に限られる。

【0028】

本発明の実施の際に用いられる式(III)の代表的なアルキルシランは、例えば、トリクロロメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、クロロトリメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリメトキシオクチルシラン、トリメトキシヘキサデシルシラン、ジメトキシジプロピルシラン、トリエトキシメチルシランおよびジエトキシジメチルシランである。好ましい有機シランはジクロロジメチルシラン、クロロトリメチルシランおよびヘキサメチルジシラザンである。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明の実施の際に用いられる式(IV)の有機メルカプトシランの代表例は、有機メルカプトシラン、例えば、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、メルカプトエチルトリプロボキシシランおよびメルカプトプロピルトリエトキシシランである。式(IV)の好ましい有機メルカプトシランはメルカプトプロピルトリエトキシシランおよびメルカプトプロピルトリメトキシシランである。

【0030】

式(II)の有機硫黄シランの代表例は、2~約6個、平均2~2.6個または3.5~4個の接続硫黄原子をポリスルフィド橋に有するビス-(3-アルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドである。例えば、そのような材料は、ポリスルフィド橋中に平均2~2.6個の接続硫黄原子をもつビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド材料およびポリスルフィド橋中に平均3.5~4個の接続硫黄原子をもつビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド材料の少なくとも1種から選択される。

10

【0031】

本発明の1つの側面では、前述のように、沈降シリカを、式(III)で表される疎水性化剤としてのアルキルシランで、任意に式(II)で表されるカップリング剤と共にあるいは式(IV)の有機メルカプトシラン自体またはこれと上記アルキルシランおよび/またはカップリング剤と組み合わせたものと共に処理してもよい。

【0032】

本発明の実施の際に、各種ジエンエラストマー(上記の官能化されたジエンエラストマー)をタイヤトレッドゴム組成物に用いる。

20

そのようなジエンエラストマーは、例えば、イソプレンおよび1,3-ブタジエンのような共役ジエンのホモポリマーおよびコポリマー、並びにそのようなジエンとスチレンまたはメチルスチレン、好ましくはスチレンのようなビニル芳香族化合物とのコポリマーである。

【0033】

そのような追加エラストマーの代表例は、シス1,4-ポリイソプレンゴム(天然および合成)、シス1,4-ポリブタジエンゴム、スチレン/ブタジエンコポリマーゴム(有機溶媒重合の水性エマルジョンによって製造される)、スチレン/イソプレン/ブタジエンターポリマーゴム、ブタジエン/アクリロニトリルゴム、3,4-ポリイソプレンゴムおよびイソプレン/ブタジエンコポリマーゴムである。

30

【0034】

実際には、ゴム組成物は、イソプレンおよび1,3-ブタジエンモノマーの少なくとも1種の、またはスチレンと、イソプレンおよび1,3-ブタジエンモノマーの少なくとも1種との、適当なスズに基づく触媒複合体の存在下での有機溶媒重合によって製造された、スズおよび/または珪素結合、好ましくはスズ結合のジエンエラストマーを含んでいてもよい。上記スズおよび/または珪素結合エラストマーは、例えば、スチレン/ブタジエンコポリマー、イソプレン/ブタジエンコポリマー、スチレン/イソプレンコポリマーおよびスチレン/イソプレン/ブタジエンターポリマーから選択しうる。有機溶媒重合によるスズおよび珪素結合エラストマーの製造は本技術分野における当業者によく知られている。

40

【0035】

実際には、ゴム組成物は官能化されたジエンエラストマーを含有しうる。例えば、官能化エラストマーは、ゴム強化充填材、例えばカーボンブラック(実際には、カーボンブラック表面の少量のカルボキシル基のような部分)、表面にシリカのドメインを含むカーボンブラック、非晶質シリカ、クレー(特に水膨潤性クレー、例えばモンモリロナイトクレー)、およびデンプンに基づく強化材との反応に加えることができる、1つ以上の官能基、例えば1つ以上のヒドロキシル基、カルボキシル基、シラノール基、アミン基およびエポキシ基を含む、上記のようなジエンエラストマーとして提供しうる。そのような官能化

50

されたジエンエラストマー、およびそれらの製造については、本技術分野における当業者によく知られている。

【0036】

実際には、本発明で用いられるデンブun/可塑剤複合材料は、従って、デンブunおよび可塑剤の複合材料である。そのようなデンブunは、例えば、約10/90~約35/65、あるいは約20/80~約30/70の比率のアミロース単位およびアミロペクチン単位で構成されており、ASTM No. D1228による軟化点は約180~約220であり；デンブun/可塑剤複合材料自体のASTM No. D1228による軟化点は約110~約170である。

【0037】

実際には、デンブun/可塑剤複合材料は、例えば、さらさらした乾燥粉末またはさらさらした乾燥ペレット形として用いるのが望ましい。実際には、合成可塑剤自体がデンブunと混和性であり、そして可塑剤とデンブunとのブレンドの軟化点がデンブun単独のそれよりも低くなるように、合成可塑剤自体の軟化点がデンブunの軟化点よりも低いのが望ましい。

【0038】

本発明では、デンブun/可塑剤複合材料に対する可塑剤効果（複合材料の軟化点がデンブunの軟化点より低いことを意味する）は、軟化点が160未満のポリ（エチレンビニルアルコール）のような高分子可塑剤を用いることによって得られる。他の可塑剤およびそれらの混合物は、デンブunの軟化点より低い、好ましくは160未満の軟化点を有していれば、本発明での使用が考慮され、それらは例えば、ビニルアセテートモル含有率が約5~約90%、あるいは約20~約70%のエチレン-ビニルアセテートコポリマー、エチレン-グリシダリアルクリレートコポリマーおよびエチレン-無水マレイン酸コポリマーから選択される1種以上のコポリマーおよびそれらの加水分解コポリマーである。上述のように、コポリマーの加水分解形も考えられる。例えば、相当するエチレン-ビニルアルコールコポリマーおよびエチレン-アセテートビニルアルコールターポリマーも、軟化点がデンブunよりも低い、好ましくは160未満でありさえすれば考慮される。

【0039】

一般に、デンブunおよび可塑剤をブレンドすることは、デンブunと可塑剤との間に比較的強い化学的および/または物理的相互作用があると考えられていることが関係している。

【0040】

一般に、デンブun/可塑剤複合材料が必要な軟化点範囲を有し、そして、好ましくは、エラストマーと混合する前に、さらさらした乾燥粉末または押出しペレットでありえる限り、デンブun/可塑剤複合材料は、約0.5/1~約4/1、あるいは約1/1~約2/1の望ましいデンブun対可塑剤重量比を有する。

【0041】

本合成可塑剤は室温すなわち約23で粘性を有し、従って、説明のために液体であると考えるが、多くの可塑剤は高分子量のものであると認められるので、可塑剤は実際には室温で粘性の液体の形でありうる。

【0042】

合成可塑剤の代表例は、デンブun/可塑剤複合材料の軟化点が必要とされる範囲となるように組み合わせられるデンブunの軟化点よりも十分に低い軟化点を有する限り、ポリ（エチレンビニルアルコール）、セルロースアセテートおよび二塩基性有機酸のジエステルである。

【0043】

好ましくは、合成可塑剤はポリ（エチレンビニルアルコール）およびセルロースアセテートの少なくとも1種から選択される。

例えば、上記のポリ（エチレンビニルアルコール）は、酢酸ビニルを重合してポリ（ビニルアセテート）を形成し、その後、加水分解（酸または塩基触媒された）してポリ（エ

10

20

30

40

50

チレンビニルアルコール)を形成することによって製造しうる。酢酸ビニルのそのような反応および得られる生成物の加水分解は、本技術分野における当業者にとって周知のことである。

【0044】

例えば、ビニルアルコール/エチレン(60/40モル比)コポリマーは、様々な分子量および結晶化度、例えば、分子量約11700、平均粒子サイズ約11.5ミクロンの、または分子量(重量平均)約60,000、平均粒子直径50ミクロン未満の粉末形で得ることができる。

【0045】

デンプンおよびエチレンビニルアルコールコポリマーの各種ブレンドは、本技術分野における当業者にとって周知の混合法により製造することができる。例えば、A Polymer Composition Including Destructured Starch An Ethylene Copolymer と題するBellottiおよびDel Trediuによる特許公報、米国特許第5,403,374号に記載の方法を用いる。

10

【0046】

他の可塑剤は、例えば、適切なTgおよびデンプン混和性要件を有する限り、1種以上の適切な有機二塩基性酸を脂肪族または芳香族ジオールと、エステル化縮合反応とも呼ばれる反応で、反応させることによって製造しうる。そのようなエステル化反応は本技術分野における当業者にとって周知の反応である。

【0047】

本技術分野における当業者であれば、本発明のタイヤコンパウンドのゴム組成物は、ゴム配合技術において一般に知られている方法、例えば、様々な加硫しうる構成ゴムを、一般に用いられる各種添加材料、例えば、硫黄のような硬化助剤、活性剤、遅延剤および促進剤、油のような加工添加剤、上記スチレン/ -メチルスチレン樹脂の他の樹脂、例えば粘着付与樹脂、シリカ、および可塑剤、充填材、顔料、脂肪酸、酸化亜鉛、ワックス、酸化防止剤およびオゾン亀裂防止剤、解凝固剤および高構造強化カーボンブラックと混合する方法によって配合される。本技術分野における当業者にとって公知のように、加硫しうるおよび加硫した材料(ゴム)の使用目的により、上記添加物は選択され、慣例の量で一般的に用いられる。

20

【0048】

スチレン/ -メチルスチレン樹脂および高構造強化カーボンブラック以外の上記添加物の存在および相対的な量は、タイヤトレッドゴム組成物に上記官能化エラストマーおよび沈降シリカの特定の凝集体を用いることを主にめざす、本発明の側面であるとは考えない。

30

【0049】

タイヤは、本技術分野における当業者にとって明らかな様々な方法によって、組み立て、造形、成形および硬化することができる。

本発明は次の実施例を参照することによってさらに理解することができる。実施例中の部および%は断りがなければ重量によるものである。

【実施例】

40

【0050】

実施例 I

ジエンゴムに基づくコンパウンドの試料を製造した。

試料Aは、シス1,4-ポリブタジエンゴムと乳化重合製造スチレン/ブタジエンゴム、沈降シリカおよびシリカカップリング剤との組み合わせからなる比較試料Aとここでは呼ぶ。

【0051】

試料Bは比較試料Bとここでは呼び、シス1,4-ポリブタジエンゴムおよび内部シロキサン側基を含む溶媒溶液重合製造官能化スチレン/ブタジエンゴムと沈降シリカおよびシリカカップリング剤とのブレンドからなる。

50

【 0 0 5 2 】

試料Cは、試料Cのゴム組成物を用いたタイヤトレッドのウェットけん引力を促進することがここでは観察されるスチレン/α-メチルスチレン樹脂を含有する以外は比較試料Bと似ている。

【 0 0 5 3 】

成分を1つのノンプロダクティブ混合工程（硫黄および加硫促進剤のない）において、密閉式ゴムミキサー中で約3分間、約165℃まで混合し、得られたゴム組成物のバッチをミキサーから出し、40℃より下の温度に冷却し、次いで、バッチをプロダクティブ混合工程（硫黄および加硫促進剤を加える）において、密閉式ゴムミキサー中で約2分間、約115℃の冷却器混合温度まで混合した。密閉式ゴムミキサー中での少なくとも1つのノンプロダクティブ混合工程、次いで、プロダクティブ混合工程における逐次混合によるゴム混合物の製造は、一般に、本技術分野における当業者にはよく知られている。

10

【 0 0 5 4 】

ゴムブレンドは次の表1に例示する。

【 0 0 5 5 】

【表1】

材料	比較 試料A	比較 試料B	試料C
<u>第1ノンプロダクティブ混合工程 (約165℃)</u>			
乳化スチレン/ブタジエンゴム ¹	70	0	0
官能化スチレン/ブタジエンゴムを含む SBR 複合材料 ²	0	75	75
シス1, 4-ポリブタジエンゴム ³	30	25	25
スチレン/α-メチルスチレン樹脂 ⁴	5	0	6
加工助剤 ⁵	28	35.9	33.9
高構造カーボンブラック ⁶	0	10	10
沈降シリカ ⁷	86	90	86
カップリング剤 (50%活性) ⁸	15.8	14.4	13.8
<u>プロダクティブ混合工程 (約110℃)</u>			
硫黄、ゴムメーカーのグレード 促進剤 ⁹	1.4 4	1.8 3.6	1.9 3.6

20

30

【 0 0 5 6 】

¹ オランダのダウ・ケミカル社から Se S 1 7 2 1 S (登録商標)として得た結合スチレン含有率約40%、Tg約-30℃の乳化重合製造スチレン/ブタジエンコポリマーエラストマー。エラストマーは、エラストマー100重量部当たり約37.5重量部のゴム加工油を含めることによって油展され、表ではエキステンダー油を含まない乾燥重量として示されている。

【 0 0 5 7 】

² ポリマー鎖に内部シロキシ側基を含む官能化された溶液重合製造スチレン/ブタジエンコポリマーゴムは、一般式(I)で表されるものとしてここでは考え、結合スチレン含有率は約25重量%、ゴムのブタジエン誘導部分に基づくビニル含有率は約47%である。

40

【 0 0 5 8 】

³ グッドイヤー・タイヤ&ラバー社から Budene (登録商標)として得たシス1, 4-ポリブタジエンゴム。

⁴ イーストマン・コダック社から Resin 2 3 3 6 (登録商標)として得た、スチレンおよびα-メチルスチレンの陽イオン重合によって製造された、Tg約40℃、軟化点約85℃の、スチレンから誘導された単位約60%からなるスチレン/α-メチルスチレン樹脂。

【 0 0 5 9 】

50

⁵ 芳香族ゴム加工油およびマイクロクリスタリンおよびパラフィンワックス

⁶ キャボット社から Vulcan 10H (登録商標) として得た、ヨウ素吸収価約 142 g/kg および DBP 吸収価約 130 cc/100 g の N134 (ASTM 指定) カーボンブラック。

【0060】

⁷ ローディア社から Zeosil 1165MPTM として得た合成非晶質沈降シリカ。

⁸ デグサ - ハルス社から X266S (登録商標) として得た、重量比 50/50 の炭素担体担持複合材料としての、ポリスルフィド橋に約 2 ~ 約 2.6 個の硫黄原子を含むビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドカップリング剤。表 1 では複合材料として、従って、カップリング剤として 50% 活性と示されている。

【0061】

⁹ ジフェニルグアニジンと一緒にしたスルフェンアミドとしての促進剤

実施例 I I

実施例 I で製造したゴム試料を約 160 で約 14 分間硬化した。硬化および非硬化試料の様々な物理的特性 (多くの値は概数として示す) は次の表 2 に示す。

【0062】

【表 2】

	試料			20
	対照 試料A	対照 試料B	試料C	
官能化 SBR を含む SBR 複合材料(phr)	0	75	75	
スチレン/ α -メチルスチレン樹脂 (phr)	5	0	6	
<u>MDRレオメーター (150°C)</u>				
T90 (分) ¹	12.6	19.6	17.1	
<u>応力-歪、150°Cで32分硬化</u>				
300%モジュラス (リング) (MPa)	8.5	9.7	9.1	
極限引っ張り強さ (MPa)	18.1	16.2	16.9	
極限伸び (%)	600	485	525	30
ショア-A硬度 (23°C)	66	67	66	
弾性反撥 (コールド)、Zwick (0°C)	13	10	9.4	
弾性反撥、Zwick (23°C)	28	26	24	
弾性反撥 (ホット)、Zwick (100°C)	55	54	55	
<u>RPAデータ²</u>				
貯蔵モジュラス、G', 1%歪、100°C (MPa)	3.05	4.09	3.4	
タンデルタ (100°C)	0.17	0.158	0.157	40

【0063】

MDR 装置 (ムービング・ダイ・レオメーター) はアルファ・テクノロジーズ社のモデル MDR - 2000 であった。そのような装置は、例えば、T90 特性のようなエラストマー材料の硬化特性の測定に使用しうる。

【0064】

¹ T90 は、ゴム試料の 90% が硬化される時間を MDR 分析装置によって測定した時間である。

² 例えば 1 ~ 50% 歪の範囲にわたって選択された温度 (例えば、40 ~ 100) にて選択された周波数 (例えば、1 または 10 ヘルツ) で動的歪スイープを測定する RPA (ラバー・プロセス・アナライザー) 装置。1% 歪はこの実施例では貯蔵弾性率 G' の

10

20

30

40

50

測定を指す。RPA装置は、選択された温度（例えば、40～100）でのタンデルタの測定にも用いうる。そのようなラバー・プロセス・アナライザーはアルファ・テクノロジー社（もとはフレクシス社およびモンサント社）のRPA2000（登録商標）である。RPA2000装置については次を参照：H. A. Palowski等，Rubber World，1992年6月および1997年1月並びにRubber & Plastics News，1993年4月26日および5月10日。そのような貯蔵弾性率G'の測定法は本技術分野における当業者に周知の方法である。

【0065】

表2から、試料Cが、ウエットけん引力の改善を示す0 および23 での最低弾性反発値を有し、そしてそのようなゴム組成物のトレッドを有するタイヤの転がり抵抗の改善（より少ない転がり抵抗）を示す100 での最低のタンデルタ有することが分かる。

10

【0066】

実施例 I I I

実施例 I および I I において対照試料 A、対照試料 B および試料 C とされるゴム組成物のトレッドを有し、そして対応して表3において対照タイヤ A、対照タイヤ B およびタイヤ C とされるサイズ 205 / 55 R 16 のタイヤを製造した。

【0067】

トレッドゴム組成物は、4つの逐次ノンプロダクティブ混合工程、その後のプロダクティブ混合工程からなる大きな密閉式（バンバリー型）ゴムミキサー中で混合した。ゴム混合物は、最初の3つのノンプロダクティブ混合工程では約165 で、最後のノンプロダクティブ混合工程では約135 で混合した。

20

【0068】

タイヤは金属リムに取り付け、膨張させた。得られたタイヤ/リムアセンブリーは、直径170.2cm（67インチ）の実験室用弾性計ホイールに取り付けて、各タイヤの転がり抵抗を評価した。他の得られたタイヤ/リムアセンブリーは車に取り付けて、ウエットハンドリング、ドライハンドリングおよびブレーキングについて評価した。

【0069】

試験結果は次の表3にまとめる。対照タイヤ A の値を100の値に標準化し、対照タイヤ B およびタイヤ C の各試験は、対照タイヤ A に対して表される100の値と比較したものと表す。

【0070】

表3に示される転がり抵抗、ウエットハンドリング、ドライハンドリングおよびブレーキングの値が高いほど、タイヤの性能がよいことを表している。

30

【0071】

【表3】

	対照 タイヤA	対照 タイヤB	タイヤC
<u>各トレッドに含まれる</u>			
<u>官能化SBRを含むSBR複合材料及び樹脂の量</u>			
官能化SBRを含むSBR複合材料(phr)	0	75	75
スチレン/ α -メチルスチレン樹脂(phr)	5	0	6
<u>タイヤ試験</u>			
転がり抵抗 ¹	100	102	101
ウエットブレーキング ²	100	104	109
ウエットハンドリング ³	100	103	103
ドライハンドリング ⁴	100	104	106
ドライブレーキング ⁵	100	102	102

40

【0072】

¹ 転がり抵抗は転がりに対する抵抗の大きさである。数が大きくなる（例えば、102）ほど、対照タイヤ A の100の標準化値と比較して、転がりに対する抵抗が低くなること、従って、車の燃費改善が促進されることを意味する。

50

【 0 0 7 3 】

² ウエットブレーキングは、濡れた路面で車にブレーキをかけたときの走行距離の大きさである。対照タイヤAの100の標準化値と比較して数がより大きいことは、ブレーキをかけた後に濡れた道路で車が停止するまでの距離がより短くなること、従って、濡れた道路での各タイヤトレッドのけん引力がよくなることを意味する。

【 0 0 7 4 】

³ ウエットハンドリングは、湿った路面条件での車のかじ取りおよびコーナリング安定性、並びに運転面のタイヤ掌握力、同時にその運転条件での比較的高速下での操作性の大きさである。数が大きくなるほど、安定性およびコントロールがよくなること、従って、そのようなゴム組成物のタイヤトレッドの掌握力およびコーナリング安定性がよくなることを意味する。

10

【 0 0 7 5 】

⁴ ドライハンドリングは、乾燥した路面での車のかじ取りおよびコーナリング安定性、並びに運転面のタイヤ掌握力、同時にその運転条件での比較的高速下での操作性の大きさである。数が大きくなるほど、安定性およびコントロールがよくなること、従って、そのようなゴム組成物のタイヤトレッドの掌握力およびコーナリング安定性がよくなることを意味する。

【 0 0 7 6 】

⁵ ドライブレーキングは、乾燥路面で車にブレーキをかけたときの走行距離の大きさである。対照タイヤAの100の標準化値と比較して数がより大きいことは、ブレーキをかけた後に乾燥した道路で車が停止するまでの距離が短くなること、従って、乾燥した道路での各タイヤトレッドのけん引力がよくなることを意味する。

20

【 0 0 7 7 】

表3から、スチレン/ブタジエンゴムおよびスチレン/ -メチルスチレン樹脂の両者を含有するタイヤCのトレッドを含めて、トレッドがスチレン/ブタジエンゴムを含有する場合、タイヤBおよびCの転がり抵抗が、対照タイヤAと比較して、改善されることが分かる。これは、ここでは、車の燃費を改善するのに十分であると考えられる。

【 0 0 7 8 】

表3から、対照タイヤAおよびBと比較して、タイヤCのウエットブレーキングがかなり改善されたことが分かる。これは、ここでは、そのようなタイヤを有する車が濡れた条件でより速く（短時間で）、すなわちより短い停止距離で停止することができることが予想されるので、有意であると考えられる。

30

【 0 0 7 9 】

転がり抵抗の改善とウエットブレーキングの有意な改善とが共に観察されることが意外な組み合わせであると認めることが重要である。一方の性質を改善することが他方の性質を危うくする点でこれらの性質は相反すると一般的に予想されるはずとここでは考えられるので、この各性質の組み合わせは予想外のことである。

【 0 0 8 0 】

表3から、タイヤCのウエットハンドリングが対照タイヤAと比較して改善されることが分かる。これは、濡れた道路条件での車のかじ取りコーナリング安定性、すなわちコントロールの改善が予想されるので、ここでは有意であると考えられる。

40

【 0 0 8 1 】

表3から、タイヤCのドライハンドリングが対照タイヤAおよびBと比較して改善されることが分かる。これは、乾燥した道路条件での車のかじ取りコーナリング安定性、すなわちコントロールの改善が予想されるので、ここでは有意であると考えられる。これは高性能タイヤに望ましい特性である。

【 0 0 8 2 】

表3から、タイヤCのドライブレーキングが対照タイヤAと比較して改善されることが分かる。これは、そのようなタイヤを有する車が乾燥した条件でより速く（短時間で）、すなわちより短い停止距離で停止することができることが予想される、従って、そのよう

50

なタイヤの安全性が高まると考えられるので、ここでは有意であると考えられる。

【 0 0 8 3 】

全般的に、官能化スチレン/ブタジエンエラストマー、スチレン/ -メチルスチレン樹脂を、85 phrを超える沈降シリカ（並びにカップリング剤）および約10 phrの高構造カーボンブラックの指定粒状強化材と共に含有する、トレッドコンパウンドCを有するタイヤの場合、上記タイヤ特性のバランスが有意に改善される。

【 0 0 8 4 】

本発明を説明するために特定の代表的な態様および詳細を示してきたが、本発明の精神および範囲を逸脱することなく様々な変更を加えることは、本技術分野における当業者にとって明らかであろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 25/08 (2006.01) C 0 8 L 25/08

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74)代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 デーヴィッド・ジョン・ザンズィグ

ルクセンブルク国 エル - 8 0 6 4 ベルトランジュ, スィテ・ミレウイー 6 0

(72)発明者 オリヴィオ・パリャリーニ

ルクセンブルク国 エル - 6 2 1 2 コンズドルフ, リュー・ヒクト 3 5

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2002-338741(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 5 / 0 0

B 6 0 C 1 / 0 0

C 0 8 K 3 / 0 4

C 0 8 K 3 / 3 6

C 0 8 L 9 / 0 0