

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5548615号
(P5548615)

(45) 発行日 平成26年7月16日 (2014. 7. 16)

(24) 登録日 平成26年5月23日 (2014. 5. 23)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 8 L 7/00 (2006. 01)	C O 8 L 7/00	
C O 8 L 9/00 (2006. 01)	C O 8 L 9/00	
B 6 O C 1/00 (2006. 01)	B 6 O C 1/00	A
B 6 O C 15/06 (2006. 01)	B 6 O C 1/00	B
B 6 O C 17/00 (2006. 01)	B 6 O C 1/00	Z
請求項の数 6 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-516886 (P2010-516886)
 (86) (22) 出願日 平成21年6月11日 (2009. 6. 11)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/060712
 (87) 国際公開番号 W02009/151103
 (87) 国際公開日 平成21年12月17日 (2009. 12. 17)
 審査請求日 平成24年6月6日 (2012. 6. 6)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-153110 (P2008-153110)
 (32) 優先日 平成20年6月11日 (2008. 6. 11)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋三丁目1番1号
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100119530
 弁理士 富田 和幸
 (72) 発明者 額賀 英幸
 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会
 社ブリヂストン 技術センター内

審査官 米村 耕一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いたタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも二種類のゴム成分からなり、ポリマー相 A 及びポリマー相 B を形成する非相溶ポリマーブレンドに対し、

ポリマー相 A を形成する単量体単位と同一の単量体単位からなるブロック a と、ポリマー相 B を形成する単量体単位と同一の単量体単位からなるブロック b とからなるブロックコポリマーを配合してなり、

前記ゴム成分の少なくとも一種が、スズを含む官能基、ケイ素を含む官能基及び窒素を含む官能基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有し、

前記ポリマー相 A 及びポリマー相 B の内の一方が天然ゴム及び / 又はポリイソプレンゴムを含み、他方のポリマー相がポリブタジエンゴムを含む

ことを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】

ゴム成分の重量平均分子量が20万以上であり、ブロックコポリマーを形成するブロック a 及びブロック b の重量平均分子量がいずれも5万～50万であることを特徴する請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】

前記ブロックコポリマーの配合量が、前記ゴム成分の合計100質量部に対し0.3～20質量部であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項4】

10

20

前記ゴム成分の合計100質量部に対し、更に充填剤を10～100質量部含有することを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とするタイヤ。

【請求項6】

前記タイヤ部材が、トレッド部、サイドウォール部、サイド補強ゴム、ビード部又はゴムチェーファアであることを特徴とする請求項5に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ゴム組成物及び該ゴム組成物を用いたタイヤに関し、特にタイヤの破壊特性及び耐摩耗性を向上させることが可能なゴム組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車の低燃費性や安全性等に対する要求が一段と厳しくなっており、自動車のタイヤトレッド用ゴム材料に従来から要求されてきた耐摩耗性や破壊特性に加えて、グリップ性能等の他の性能にも優れたゴム組成物が強く望まれるようになってきた。通常、ゴム組成物の各種性能を改善する手法としては、異なる特性を有するゴム成分（ポリマー）をブレンドして用いたり、各種配合剤を加えたりする手法が行われるが、この場合、ゴム組成物中には相分離界面が存在し、かかる界面が破壊の起点となって、引張強さ（Tb）、切断時伸び（Eb）等の破壊特性や耐摩耗性等に悪影響を与えられている。

20

【0003】

タイヤトレッド用ゴム組成物に存在する相分離界面は、主として充填剤／ポリマー間の界面と、ポリマー／ポリマー間の界面に分けることができる。特開平11-29660号公報（特許文献1）では、ポリマー／ポリマー間に相分離界面が存在する非相溶ポリマーブレンド系に対し、複数のブロックを有し、各ブロックが異なるポリマー相と相溶性であるブロックコポリマーを配合することで、ポリマー／ポリマー間の界面親和性が向上し、破壊特性や耐摩耗性等を改善できることが開示されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平11-29660号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、本発明者が検討したところ、ゴム組成物中に存在する充填剤／ポリマー間の界面は、ポリマー／ポリマー間の界面に比べてゴム変形時の歪みが集中し易く、充填剤／ポリマー間の界面の方が破壊の起点となり易いことが分かった。このため、ポリマー／ポリマー間の界面による影響は、充填剤／ポリマー間の界面に比べて小さく、ポリマー／ポリマー間の界面親和性の向上効果を有効に作用させるまでには至っていなかった。

40

【0006】

そこで、本発明の目的は、充填剤／ポリマー間の界面に集中する歪みを抑えることで、ポリマー／ポリマー間の界面親和性の向上効果を効果的に発現し、タイヤの破壊特性及び耐摩耗性を向上させることが可能なゴム組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、該ゴム組成物をトレッド部に用いた、破壊特性及び耐摩耗性に優れたタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ポリマー相A及びポリマー

50

相 B を形成する非相溶ポリマーブレンドに対し、ポリマー相 A と相溶性であるがポリマー相 B と非相溶性であるブロック a と、ポリマー相 B と相溶性であるがポリマー相 A と非相溶性であるブロック b とからなるブロックコポリマーを配合し、更に非相溶ポリマーブレンドを構成するゴム成分の少なくとも一種に少なくとも一つの官能基を導入することで、破壊特性及び耐摩耗性が向上できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明のゴム組成物は、少なくとも二種類のゴム成分からなり、ポリマー相 A 及びポリマー相 B を形成する非相溶ポリマーブレンドに対し、

ポリマー相 A を形成する単量体単位と同一の単量体単位からなるブロック a と、ポリマー相 B を形成する単量体単位と同一の単量体単位からなるブロック b とからなるブロックコポリマーを配合してなり、

前記ゴム成分の少なくとも一種が、スズを含む官能基、ケイ素を含む官能基及び窒素を含む官能基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有し、

前記ポリマー相 A 及びポリマー相 B の内の一方が天然ゴム及び / 又はポリイソプレンゴムを含み、他方のポリマー相がポリブタジエンゴムを含む

ことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

非相溶ポリマーブレンドのポリマー相 A とポリマー相 B の非相溶性、ブロックコポリマーのブロック a とブロック b の非相溶性、及び非相溶ポリマーブレンドのポリマー相 A 又はポリマー相 B とブロックコポリマーのブロック b 又はブロック a の非相溶性は、試験用ロールを用いて対象とする組み合わせからなるゴム組成物をシート状に加工し、15cm × 15cm × 1cm の試験用モールドにて 150 × 30 分間のプレス加硫を行い加硫シートを作製し、得られた加硫シートをミクロトームにより超薄切片として、走査型プローブ顕微鏡を用いて観察することによって評価される。相分離構造が確認された場合、ポリマー相及び / 又はブロックは非相溶性である。なお、相溶性や非相溶性の判定には、 $\tan \delta$ の温度分散曲線によりピークがバイモダルであるか否かを判断する手法や、DSC 測定によりブレンドポリマーのガラス転移温度が複数観測されるか否かを判断する手法を用いてもよいし、更に相分離構造が数十ミクロンに及ぶ場合には、光学顕微鏡を用いることもできる。

【 0 0 1 1 】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分の重量平均分子量が 20 万以上であり、ブロックコポリマーを形成するブロック a 及びブロック b の重量平均分子量がいずれも 5 万 ~ 50 万であることが好ましい。ここで、「重量平均分子量」とは、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定したポリスチレン換算の値である。

【 0 0 1 2 】

本発明のゴム組成物においては、前記ブロックコポリマーの配合量が、前記ゴム成分の合計 100 質量部に対し 0.3 ~ 20 質量部であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム成分の合計 100 質量部に対し、更に充填剤を 10 ~ 100 質量部含有する。

【 0 0 1 4 】

また、本発明のタイヤは、上記ゴム組成物をタイヤ部材のいずれかに用いたことを特徴とする。ここで、前記タイヤ部材としては、トレッド部、サイドウォール部、サイド補強ゴム、ビード部又はゴムチェーファークが好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、ポリマー相 A 及びポリマー相 B を形成する非相溶ポリマーブレンドに対し、ポリマー相 A と相溶性であるがポリマー相 B と非相溶性であるブロック a と、ポリマー相 B と相溶性であるがポリマー相 A と非相溶性であるブロック b とからなるブロックコポリマーを配合し、更に非相溶ポリマーブレンドを構成するゴム成分の少なくとも一種に少なくとも一つの官能基を導入することで、タイヤの破壊特性及び耐摩耗性を向上させ

10

20

30

40

50

ることが可能なゴム組成物を提供することができる。また、かかるゴム組成物をトレッド部に用いた、破壊特性及び耐摩耗性に優れたタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、少なくとも二種類のゴム成分からなり、ポリマー相 A 及びポリマー相 B を形成する非相溶ポリマーブレンドに対し、ポリマー相 A を形成する単量体単位と同一の単量体単位からなるブロック a と、ポリマー相 B を形成する単量体単位と同一の単量体単位からなるブロック b とからなるブロックコポリマーを配合してなり、前記ゴム成分の少なくとも一種が、スズを含む官能基、ケイ素を含む官能基及び窒素を含む官能基からなる群から選択される少なくとも一つの官能基を有し、前記ポリマー相 A 及びポリマー相 B の内の一方が天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムを含み、他方のポリマー相がポリブタジエンゴムを含むことを特徴とする。

10

【0017】

非相溶ポリマーブレンドを構成するゴム成分の少なくとも一種に少なくとも一つの官能基が導入されたゴム成分（変性ポリマー）を用いることで、バウンドラバーとして広く知られる充填剤／ポリマー間の補強効果が増加し、更に充填剤／ポリマー間の界面に集中する応力や歪みを抑えることで、上記非相溶ポリマーブレンドへの上記ブロックコポリマーの配合によって生じるポリマー／ポリマー間の界面親和性の向上効果が効果的に発現され、その結果、タイヤの破壊特性及び耐摩耗性を大幅に向上させることができる。

【0018】

20

本発明のゴム組成物の非相溶ポリマーブレンドは、少なくとも二種類のゴム成分からなり、ポリマー相 A 及びポリマー相 B を形成し、該ポリマー相 A 及びポリマー相 B が非相溶性である。上記ゴム成分としては、例えば、天然ゴム（NR）及び合成ゴムが挙げられ、該合成ゴムとして、具体的には、ポリイソプレンゴム（IR）、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、エチレン－プロピレン－ジエンゴム（EPDM）、クロロプレンゴム（CR）、イソブチレンイソプレンゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニリトル－ブタジエンゴム（NBR）等が挙げられる。また、上記ゴム成分としては、未変性ポリマー及び変性ポリマーのいずれを用いてもよいが、ポリマー相 A 及びポリマー相 B を構成するゴム成分の少なくとも一種が、少なくとも一つの官能基を有する（変性ポリマーである）ことを要する。ここで、官能基は、カーボンブラック、シリカ等の充填剤と親和性を有する官能基であり、スズを含む官能基、ケイ素を含む官能基及び窒素を含む官能基からなる群から選択される。少なくとも一つの官能基を導入したゴム成分を用いることで、ゴム成分の充填剤に対する親和性が高まり、充填剤／ポリマー間の界面が補強され、充填剤／ポリマー間の界面に集中する歪みを抑制することができる。なお、非相溶ポリマーブレンド中に占める少なくとも一つの官能基を有するゴム成分の割合は、充填剤／ポリマー間の界面を補強する観点から、20質量％以上であることが好ましい。

30

【0019】

本発明のゴム組成物においては、非相溶ポリマーブレンドを形成するため、ポリマー相 A 及びポリマー相 B の内の一方が天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムを含み、他方のポリマー相がポリブタジエンゴムを含む。即ち、本発明のゴム組成物のゴム成分として、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムと、ポリブタジエンゴムとを用いることで、非相溶ポリマーブレンドを容易に形成することができる。

40

【0020】

本発明のゴム組成物においては、非相溶ポリマーブレンドを構成するゴム成分の少なくとも一種に少なくとも一つの官能基を導入することが必要であるが、変性ポリマーによる充填剤／ポリマー間の界面補強効果は大きく、非相溶ポリマーブレンドに存在する界面の破壊特性改善への貢献度が高いため、変性ポリマーとして上記ゴム成分のいずれを用いても本発明の目的を達成することができる。

【0021】

50

本発明において、天然ゴムを変性ポリマーとして用いる場合、変性天然ゴムの製造方法としては、特に限定されず、例えば、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、該極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子にグラフト重合させ、更に凝固及び乾燥させる方法が挙げられる。

【0022】

上記変性天然ゴムの製造に用いる天然ゴムラテックスとしては、特に限定されず、例えば、フィールドラテックス、アンモニア処理ラテックス、遠心分離濃縮ラテックス、界面活性剤や酵素で処理した脱タンパク質ラテックス、及びこれらを組み合わせたもの等を用いることができる。

【0023】

上記天然ゴムラテックスに添加される極性基含有単量体は、分子内に少なくとも一つの極性基を有し、天然ゴム分子とグラフト重合できる限り特に制限されるものでない。ここで、該極性基含有単量体は、天然ゴム分子とグラフト重合するために、分子内に炭素-炭素二重結合を有することが好ましく、極性基含有ビニル系単量体であることが好ましい。上記極性基の具体例としては、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、含窒素複素環基、及びアルコキシシリル基等を好適に挙げるることができる。これら極性基を含有する単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

上記アミノ基を含有する単量体としては、1分子中に第1級、第2級及び第3級アミノ基から選ばれる少なくとも1つのアミノ基を含有する重合性単量体が挙げられる。該アミノ基を有する重合性単量体の中でも、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート等の第3級アミノ基含有単量体が特に好ましい。これらアミノ基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】

ここで、第1級アミノ基含有単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、4-ビニルアニリン、アミノメチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0026】

また、第2級アミノ基含有単量体としては、(1) アニリノスチレン、 β -フェニル-p-アニリノスチレン、 β -シアノ-p-アニリノスチレン、 β -シアノ- β -メチル-p-アニリノスチレン、 β -クロロ-p-アニリノスチレン、 β -カルボキシ-p-アニリノスチレン、 β -メトキシカルボニル-p-アニリノスチレン、 β -(2-ヒドロキシエトキシ)カルボニル-p-アニリノスチレン、 β -ホルミル-p-アニリノスチレン、 β -ホルミル- β -メチル-p-アニリノスチレン、 α -カルボキシ- β -カルボキシ- β -フェニル-p-アニリノスチレン等のアニリノスチレン類、(2) 1-アニリノフェニル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-メチル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-クロロ-1,3-ブタジエン、3-アニリノフェニル-2-メチル-1,3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-2-クロロ-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-メチル-1,3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-クロロ-1,3-ブタジエン等のアニリノフェニルブタジエン類、(3) N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド等のN-モノ置換(メタ)アクリルアミド類等が挙げられる。

【0027】

更に、第3級アミノ基含有単量体としては、N,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリレート及びN,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。上記N,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリレートとしては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、

10

20

30

40

50

N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が好適に挙げられる。また、上記N,N-ジ置換アミノアルキル(メタ)アクリルアミドとしては、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が好適に挙げられる。

【0028】

上記ニトリル基を含有する単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。これらニトリル基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0032】

上記含窒素複素環基を含有する単量体において、該含窒素複素環としては、ピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。なお、該含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでもよい。ここで、含窒素複素環基としてピリジル基を含有する単量体としては、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等のピリジル基含有ビニル化合物等が挙げられ、これらの中でも、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が特に好ましい。これら含窒素複素環基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0033】

上記アルコキシシリル基を含有する単量体としては、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジベンジロキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルベンジロキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、6-トリメトキシシリル-1,2-ヘキセン、p-トリメトキシシリルスチレン等が挙げられる。これらアルコキシシリル基含有単量体は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】

上記極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中の天然ゴム分子にグラフト重合させる場合は、上記極性基含有単量体の天然ゴム分子へのグラフト重合を、乳化重合で行う。ここで、該乳化重合においては、一般的に、天然ゴムラテックスに水及び必要に応じて乳化剤を加えた溶液中に、上記極性基含有単量体を加え、更に重合開始剤を加えて、所定の温度で攪拌して極性基含有単量体を重合させることが好ましい。なお、上記極性基含有単量体の天然ゴムラテックスへの添加においては、予め天然ゴムラテックス中に乳化剤を加えてもよいし、極性基含有単量体を乳化剤で乳化した後に天然ゴムラテックス中に加えてもよい。なお、天然ゴムラテックス及び/又は極性基含有単量体の乳化に使用できる乳化剤としては、特に限定されず、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のノニオン系の界面活性剤が挙げられる。

【0035】

上記重合開始剤としては、特に制限はなく、種々の乳化重合用の重合開始剤を用いるこ

10

20

30

40

50

とができ、その添加方法についても特に制限はない。一般に用いられる重合開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ヒドロクロライド、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。なお、重合温度を低下させるためには、レドックス系の重合開始剤を用いることが好ましい。かかるレドックス系重合開始剤において、過酸化物と組み合わせる還元剤としては、例えば、テトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸等が挙げられる。レドックス系重合開始剤における過酸化物と還元剤との好ましい組み合わせとしては、tert-ブチルハイドロパーオキシドとテトラエチレンペンタミンとの組み合わせ等が挙げられる。

10

【0036】

上記変性天然ゴムに充填剤を配合して、ゴム組成物の加工性を低下させることなく低ロス性及び耐摩耗性を向上させるには、各天然ゴム分子に上記極性基含有単量体が少量且つ均一に導入されることが重要であるため、上記重合開始剤の添加量は、上記極性基含有単量体に対し1~100mol%の範囲が好ましく、10~100mol%の範囲が更に好ましい。

【0037】

上述した各成分を反応容器に仕込み、30~80℃で10分~7時間反応させることで、天然ゴム分子に上記極性基含有単量体がグラフト共重合した変性天然ゴムラテックスが得られる。また、該変性天然ゴムラテックスを凝固させ、洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー等の乾燥機を用いて乾燥することで変性天然ゴムが得られる。ここで、変性天然ゴムラテックスを凝固するのに用いる凝固剤としては、特に限定されるものではないが、ギ酸、硫酸等の酸や、塩化ナトリウム等の塩が挙げられる。

20

【0038】

上記変性天然ゴムラテックス及び変性天然ゴムにおいて、上記極性基含有単量体のグラフト量は、天然ゴムラテックス中のゴム成分に対して0.01~5.0質量%の範囲が好ましく、0.01~1.0質量%の範囲が更に好ましい。極性基含有単量体のグラフト量が0.01質量%未満では、ゴム組成物の低ロス性及び耐摩耗性を十分に改良できないことがある。また、極性基含有単量体のグラフト量が5.0質量%を超えると、粘弾性、S-S特性(引張試験機における応力-歪曲線)等の天然ゴム本来の物理特性を大きく変えてしまい、天然ゴム本来の優れた物理特性が損なわれると共に、ゴム組成物の加工性が大幅に悪化するおそれがある。

30

【0039】

一方、本発明において、合成ゴムを変性ポリマーとして用いる場合、かかる変性合成ゴムは、特に限定されないが、共役ジエン系重合体、即ち、共役ジエン化合物の単独重合体又は芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体が好ましく、この場合、例えば、(1)単量体である共役ジエン化合物を単独で又は単量体である芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との混合物を重合開始剤を用いて重合させ、重合活性部位を有する重合体を生成させた後、該重合活性部位を各種変性剤で変性する方法や、(2)単量体を官能基を有する重合開始剤を用いて重合させる方法で得ることができる。ここで、重合活性部位を有する共役ジエン系重合体は、アニオン重合により製造されたものであっても、配位重合により製造されたものであってもよい。

40

【0040】

なお、単量体としての共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。一方、単量体としての芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

50

【0041】

アニオン重合で変性合成ゴムを製造する場合、重合開始剤としては、リチウム化合物が好ましく、ヒドロカルビルリチウム及びリチウムアミド化合物が更に好ましい。重合開始剤としてヒドロカルビルリチウムを用いる場合、重合開始末端にヒドロカルビル基を有し、他方の末端が重合活性部位である重合体を得られる。一方、重合開始剤としてリチウムアミド化合物を用いる場合、重合開始末端に窒素含有官能基を有し、他方の末端が重合活性部位である重合体を得られ、該重合体は、変性剤で変性することなく、変性合成ゴムとして用いることができる。なお、重合開始剤の使用量は、単量体100g当り0.2～20mmolの範囲が好ましい。

【0042】

一方、上記リチウムアミド化合物としては、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムメチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド等が挙げられ、これらの中でも、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド等の環状のリチウムアミド化合物が好ましく、リチウムヘキサメチレンイミド及びリチウムピロリジドが特に好ましい。

【0043】

上記重合開始剤を用いて、変性合成ゴムを製造する方法としては、例えば、重合反応に不活性な炭化水素溶媒中で、単量体を重合させることで変性合成ゴムを製造することができる。ここで、重合反応に不活性な炭化水素溶媒としては、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0044】

上記アニオン重合は、ランダムマイザーの存在下で実施してもよい。該ランダムマイザーは、重合体の共役ジエン化合物部分のミクロ構造を制御することができ、より具体的には、重合体の共役ジエン化合物部分のビニル結合量を制御したり、重合体中の共役ジエン化合物単位と芳香族ビニル化合物単位とをランダム化する等の作用を有する。上記ランダムマイザーとしては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ビステトラヒドロフリルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、1,2-ジピペリジノエタン、カリウム-t-アミレート、カリウム-t-ブトキシド、ナトリウム-t-アミレート等が挙げられる。これらランダムマイザーの使用量は、重合開始剤1モル当り0.01～100モル当量の範囲が好ましい。また、混合して使用してもよい。

【0045】

上記アニオン重合は、溶液重合で実施することが好ましく、重合反応溶液中の上記単量体の濃度は、5～50質量%の範囲が好ましく、10～30質量%の範囲が更に好ましい。なお、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を併用する場合、単量体混合物中の芳香族ビニル化合物の含有率は、目的とする共重合体の芳香族ビニル化合物量に応じて適宜選択することができる。また、重合形式は特に限定されず、回分式でも連続式でもよい。

【0046】

上記アニオン重合の重合温度は、0～150 の範囲が好ましく、20～130 の範囲が更に

10

20

30

40

50

好ましい。また、該重合は、発生圧力下で実施できるが、通常は、使用する単量体を実質的に液相に保つのに十分な圧力下で行うことが好ましい。ここで、重合反応を発生圧力より高い圧力下で実施する場合、反応系を不活性ガスで加圧することが好ましい。また、重合に使用する単量体、重合開始剤、溶媒等の原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を予め除去したものをを用いることが好ましい。

【0047】

一方、配位重合で変性合成ゴムを製造する場合、重合開始剤としては、希土類金属化合物を用いることが好ましく、下記(a)成分、(b)成分、(c)成分を組み合わせる用いることが更に好ましい。該配位重合により、重合活性部位を有する共役ジエン系重合体が得られる。

10

【0048】

上記配位重合に用いる(a)成分は、希土類金属化合物、及び希土類金属化合物とルイス塩基との錯化合物等から選択される。ここで、希土類金属化合物としては、希土類元素のカルボン酸塩、アルコキサイド、 β -ジケトン錯体、リン酸塩及び亜リン酸塩等が挙げられ、ルイス塩基としては、アセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機リン化合物、1価又は2価のアルコール等が挙げられる。上記希土類金属化合物の希土類元素としては、ランタン、ネオジム、プラセオジム、サマリウム、ガドリニウムが好ましく、これらの中でも、ネオジムが特に好ましい。また、(a)成分として、具体的には、ネオジムトリ-2-エチルヘキサノエート、それとアセチルアセトンとの錯化合物、ネオジムトリネオデカノエート、それとアセチルアセトンとの錯化合物、ネオジムトリn-ブトキシド等が挙げられる。これら(a)成分は一種単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。

20

【0049】

上記配位重合に用いる(b)成分は、有機アルミニウム化合物から選択される。該有機アルミニウム化合物として、具体的には、式： R_3Al で表されるトリヒドロカルビルアルミニウム化合物、式： R_2AlH 又は RA_2H_2 で表されるヒドロカルビルアルミニウム水素化物(式中、Rは、それぞれ独立して炭素数1~30の炭化水素基である)、炭素数1~30の炭化水素基をもつヒドロカルビルアルミノキサン化合物等が挙げられる。該有機アルミニウム化合物として、具体的には、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムヒドリド、アルキルアルミニウムジヒドリド、アルキルアルミノキサン等が挙げられる。これらの化合物は一種単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。なお、(b)成分としては、アルミノキサンと他の有機アルミニウム化合物とを併用することが好ましい。

30

【0050】

上記配位重合に用いる(c)成分は、加水分解可能なハロゲンを含む化合物又はこれらとルイス塩基の錯化合物；三級アルキルハライド、ベンジルハライド又はアリルハライドを含む有機ハロゲン化合物；非配位性アニオン及び対カチオンからなるイオン性化合物等から選択される。かかる(c)成分として、具体的には、アルキルアルミニウム二塩化物、ジアルキルアルミニウム塩化物、四塩化ケイ素、四塩化スズ、塩化亜鉛とアルコール等のルイス塩基との錯体、塩化マグネシウムとアルコール等のルイス塩基との錯体、塩化ベンジル、塩化t-ブチル、臭化ベンジル、臭化t-ブチル、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。これら(c)成分は一種単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。

40

【0051】

上記重合開始剤は、上記の(a)、(b)、(c)成分以外に、必要に応じて、重合用単量体と同じ共役ジエン化合物及び/又は芳香族ビニル化合物を用いて予備的に調製してもよい。また、(a)成分又は(c)成分の一部又は全部を不活性な固体上に担持して用いてもよい。上記各成分の使用量は、適宜設定することができるが、通常、(a)成分は単量体100g当たり0.001~0.5mmolである。また、モル比で(b)成分/(a)成分は5~1

50

000、(c)成分/(a)成分は0.5~10の範囲が好ましい。

【0052】

上記配位重合における重合温度は、-80~150 の範囲が好ましく、-20~120 の範囲が更に好ましい。また、配位重合に用いる溶媒としては、上述のアニオン重合で例示した反応に不活性な炭化水素溶媒を用いることができ、反応溶液中の単量体の濃度もアニオン重合の場合と同様である。更に、配位重合における反応圧力もアニオン重合の場合と同様であり、反応に使用する原材料も、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を実質的に除去したものが望ましい。

【0053】

上記重合活性部位を有する重合体の重合活性部位を変性剤で変性するにあたって、使用する変性剤としては、窒素含有化合物、ケイ素含有化合物及びスズ含有化合物が好ましい。この場合、変性反応により、窒素含有官能基、ケイ素含有官能基又はスズ含有官能基を導入することができる。なお、上記重合活性部位を有する重合体が、官能基を有する重合開始剤を用いて合成され、既に少なくとも一つの官能基を有している場合、重合反応に通常使用される重合停止剤を反応系に加えて、重合反応を停止してもよい。

【0054】

上記変性剤として用いることができる窒素含有化合物は、置換若しくは非置換のアミノ基、アミド基、イミノ基、イミダゾール基、ニトリル基又はピリジル基を有することが好ましい。該変性剤として好適な窒素含有化合物としては、ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードMDI、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンジリデンアニリン、4-ジメチルアミノベンジリデンブチルアミン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、1-ブチルアジリジン等が挙げられる。

【0055】

また、上記変性剤として用いることができるケイ素含有化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル(トリエトキシ)シラン、(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル(トリメトキシ)シラン、3-ジエチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、3-ジメチルアミノプロピル(トリエトキシ)シラン、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジン、2-(トリエトキシシリルエチル)ピリジン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。これらケイ素含有化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、該ケイ素含有化合物の部分縮合物も用いることができる。

【0056】

更に、上記変性剤としては、下記式(I)：



[式中、 R^1 は、それぞれ独立して炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数7~20のアラルキル基からなる群から選択され；Zは、スズ又はケイ素であり；Xは、それぞれ独立して塩素又は臭素であり；aは0~3で、bは1~4で、但し、 $a+b=4$ である]で表されるカップリング剤も好ましい。式(I)のカップリング剤で変性することで、変性合成ゴムの耐コールドフロー性を改良することができる。なお、式(I)のカップリング剤で変性して得られる変性合成ゴムは、少なくとも一種のスズ-炭素結合又はケイ素-炭素結合を有する。

【0057】

式(I)の R^1 として、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブチル基、ネオフィル基、

シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。また、式(1)のカップリング剤として、具体的には、 SnCl_4 、 R^1SnCl_3 、 $\text{R}^1_2\text{SnCl}_2$ 、 R^1_3SnCl 、 SiCl_4 、 R^1SiCl_3 、 $\text{R}^1_2\text{SiCl}_2$ 、 R^1_3SiCl 等が好ましく、 SnCl_4 及び SiCl_4 が特に好ましい。

【0058】

上記変性剤による重合活性部位の変性反応は、溶液反応で行うことが好ましく、該溶液中には、重合時に使用した単量体が含まれていてもよい。また、変性反応の反応形式は特に制限されず、バッチ式でも連続式でもよい。更に、変性反応の反応温度は、反応が進行する限り特に限定されず、重合反応の反応温度をそのまま採用してもよい。なお、変性剤の使用量は、重合体の製造に使用した重合開始剤1molに対し、0.25～3.0molの範囲が好ましく、0.5～1.5molの範囲が更に好ましい。

10

【0059】

本発明のゴム組成物において、上記非相溶ポリマーブレンドを構成するゴム成分は、重量平均分子量が20万以上であることが好ましい。該ゴム成分の重量平均分子量が20万未満では、未加硫粘度が下がりすぎ、混練り時のトルクがかからず、練り不十分となる可能性が考えられる。

【0060】

本発明のゴム組成物に用いるブロックコポリマーは、ポリマー相Aを形成する単量体単位と同一の単量体単位からなるブロックaと、ポリマー相Bを形成する単量体単位と同一の単量体単位からなるブロックbとからなる。なお、各ポリマー相が、二種類以上の単量体単位から形成されるゴム成分から構成されたり、二種類以上のゴム成分から構成される場合、対応するブロックもまた二種類以上の単量体単位から形成されることになる。ここで、ブロックコポリマーのブロックaは、ポリマー相Aを形成する単量体単位と同一の単量体単位から形成されるため、ポリマー相Aと相溶性であるがポリマー相Bと非相溶性である。一方、ブロックコポリマーのブロックbは、ポリマー相Bを形成する単量体単位と同一の単量体単位から形成されるため、ポリマー相Bと相溶性であるがポリマー相Aと非相溶性である。即ち、ブロックa及びブロックbは互いに非相溶性を示すが、これによって、各ブロックが対応するポリマー相にのみ進入することができ、破壊特性や耐摩耗性等を改善することができる。

20

【0061】

また、特開平11-29660号公報に記載されているように、上記ブロックコポリマーの各ブロックに含まれるミクロ構造を調整することで、各ブロックと各ゴム成分との架橋反応がほぼ等しい速さで行われ、その結果、破壊特性や耐摩耗性等の改良効果を大幅に向上させることができる。

30

【0062】

上記ブロックコポリマーは、特に限定されないが、共役ジエン系重合体、即ち、共役ジエン化合物の重合体又は芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との重合体が好ましい。また、上記ブロックコポリマーは、例えば、単量体である共役ジエン化合物又は単量体である芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との混合物を重合開始剤を用いて重合させ、単量体の重合転化率が少なくとも5質量%、好ましくは10質量%以上まで重合反応を行いブロックaを製造し、次いで単量体である共役ジエン化合物又は単量体である芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との混合物を加えて更に重合させてブロックbを製造する方法で得ることができる。ここで、ブロックコポリマーは、アニオン重合により製造されたものであっても、配位重合により製造されたものであってもよい。また、ブロックコポリマーは、未変性ポリマー及び変性ポリマーのいずれでもよい。更に、変性剤の種類により得られる変性ポリマーの形態は異なるが、該変性ポリマーの形態は特に限定されるものではなく、線状ポリマー、分岐ポリマー及び星型ポリマー等のいずれの形態をとってもよい。なお、これら変性ポリマーの形態の中でも、線状ポリマーが好ましい。

40

【0063】

上記ブロックコポリマーの製造に用いることができる共役ジエン化合物、芳香族ビニル

50

化合物及び重合開始剤としては、上記変性合成ゴムに用いることができる共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物及び重合開始剤として例示したものと同様のものを例示することができる。また、アニオン重合、配位重合及び変性反応についても、上記変性合成ゴムの製造方法において記載したものと同様の方法で行うことができる。

【0064】

本発明のゴム組成物のブロックコポリマーは、ブロックa及びブロックbの重量平均分子量がそれぞれ5万～50万であることが好ましい。ブロックa又はブロックbの重量平均分子量が5万未満では、非相溶ポリマーブレンドを構成するゴム成分と絡み合い難くなり、ポリマー／ポリマー間の界面親和性の向上効果を十分に確保することができず、一方、50万を超えると、ブロックコポリマーの合成が困難になる傾向がある。また、ブロックコポリマーを形成するブロックa及びブロックbは、特に限定されるものではないが、互いに同程度の重量平均分子量を有することが好ましい。なお、各ブロックの重量平均分子量とは、ブロックa及びブロックbをモデルとした重合体をそれぞれ合成し、得られた各重合体についての重量平均分子量を指す。

10

【0065】

本発明のゴム組成物においては、上記ブロックコポリマーの配合量が、非相溶ポリマーブレンドを構成するゴム成分の合計100質量部に対し0.3～20質量部であることが好ましく、0.3～9質量部であることが更に好ましい。該ゴム成分の合計100質量部に対するブロックコポリマーの配合量が0.3質量部未満では、ポリマー／ポリマー間の界面親和性の向上効果が十分に得られず、一方、20質量部を超えると、ゴム組成物の物性が低下する傾向がある。

20

【0066】

本発明のゴム組成物は、非相溶ポリマーブレンドを構成するゴム成分の合計100質量部に対し、更に充填剤を10～100質量部含有することが好ましく、20～80質量部含有することが更に好ましい。該ゴム成分の合計100質量部に対する充填剤の配合量が10質量部未満では、加硫ゴムの破壊特性及び耐摩耗性が十分でなく、一方、100質量部を超えると、作業性が悪化する傾向がある。ここで、充填剤としては、カーボンブラック及びシリカが好ましい。なお、カーボンブラックとしては、FEF、SRF、HAF、ISAF、SAFグレードのものが好ましく、HAF、ISAF、SAFグレードのものが更に好ましい。一方、シリカとしては、湿式シリカ及び乾式シリカ等が好ましく、湿式シリカが更に好ましい。これら補強性の充填剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

30

【0067】

本発明のゴム組成物は、上記ゴム成分に、ブロックコポリマー、充填剤の他、ゴム工業界で通常使用される配合剤、例えば、シランカップリング剤、軟化剤、ステアリン酸、老化防止剤、亜鉛華、加硫促進剤、加硫剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

【0068】

本発明のタイヤは、上述したゴム組成物をトレッド部に用いたことを特徴とする。該タイヤは、トレッド部に、充填剤／ポリマー間の界面に集中する歪みを抑え、ポリマー／ポリマー間の界面親和性の向上効果を効果的に発現したゴム組成物を用いており、引張強さ(Tb)、切断時伸び(Eb)等の破壊特性及び耐摩耗性が大幅に向上している。なお、本発明のタイヤは、上述のゴム組成物をトレッド部に用いる以外特に制限はなく、常法に従って製造することができる。また、該タイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

40

【実施例】

【0069】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

50

【 0 0 7 0 】

< ゴム成分の製造例 1 : 未変性 H C B R >

触媒成分としてパーサチック酸ネオジム (0.09ミリモル) のシクロヘキサン溶液、メチルアルミノキサン (M A O : 東ソーアクゾ社製 P M A O) (1.8ミリモル) のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム (D I B A H : 関東化学社製) (5.0ミリモル) 及びジエチルアルミニウムクロリド (0.18ミリモル) のトルエン溶液と、 1, 3 - ブタジエン (4.5ミリモル) とを 50 で 30 分間反応熟成させた触媒 A を得た。次に、窒素置換された 5 リットルのオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 2.4kg 及び 1, 3 - ブタジエン 300g を仕込み、得られた溶液中に更に触媒 A を加えて、 80 で 60 分間重合を行った。この際の 1, 3 - ブタジエンの反応転化率は、ほぼ 100 % であった。その後、重合反応系に 2, 4 - ジ - tert - ブチル - p - クレゾール 1.5g を含むメタノール溶液を添加し、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体 A (未変性 H C B R : 重量平均分子量 (Mw) = 30 万 , シス - 1, 4 結合量 = 97 %) を得た。

10

【 0 0 7 1 】

< ゴム成分の製造例 2 : 変性 H C B R >

窒素置換された 5 リットルのオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 2.4kg 及び 1, 3 - ブタジエン 300g を仕込み、得られた溶液中に更に上記触媒 A を加えて、 80 で 60 分間重合を行った。この際の 1, 3 - ブタジエンの反応転化率は、ほぼ 100 % であった。次に、重合反応系に末端変性剤として 4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (0.55 ミリモル) を加え、更に 30 分間変性反応を行った。その後、重合反応系に 2, 4 - ジ - tert - ブチル - p - クレゾール 1.5g を含むメタノール溶液を添加し、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体 B (変性 H C B R : 重量平均分子量 (Mw) = 30 万 , シス - 1, 4 結合量 = 97 %) を得た。

20

【 0 0 7 2 】

< ゴム成分の製造例 3 : 変性 H C B R >

窒素置換された 5 リットルのオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 2.4kg 及び 1, 3 - ブタジエン 300g を仕込み、得られた溶液中に更に上記触媒 A を加えて、 80 で 60 分間重合を行った。この際の 1, 3 - ブタジエンの反応転化率は、ほぼ 100 % であった。次に、重合反応系に末端変性剤として 1 - ブチルアジリジン (0.55 ミリモル) を加え、更に 30 分間変性反応を行った。その後、重合反応系に 2, 4 - ジ - tert - ブチル - p - クレゾール 1.5 g を含むメタノール溶液を添加し、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体 C (変性 H C B R : 重量平均分子量 (Mw) = 30 万 , シス - 1, 4 結合量 = 96 %) を得た。

30

【 0 0 7 3 】

< ゴム成分の製造例 4 : 未変性 L C B R >

乾燥し、窒素置換した内容積約 900ml の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 283g、 1, 3 - ブタジエン 100g、 2, 2 - ジテトラヒドロフリルプロパン 0.015mmol をシクロヘキサン溶液として注入し、更に n - ブチルリチウム (n - B u L i) 0.50mmol を加えた後、攪拌装置を備えた 50 の温水浴中で 4.5 時間重合反応を行った。この際の 1, 3 - ブタジエンの反応転化率は、ほぼ 100 % であった。その後、重合反応系に 2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール (B H T) のイソプロパノール溶液 (B H T 濃度 : 5 質量 %) 0.5mL を添加し、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体 D (未変性 L C B R : 重量平均分子量 (Mw) = 30 万 , シス - 1, 4 結合量 = 32 %) を得た。

40

【 0 0 7 4 】

< ゴム成分の製造例 5 : 変性 L C B R >

乾燥し、窒素置換した内容積約 900ml の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 283g、 1, 3 - ブタジエン 100g、 2, 2 - ジテトラヒドロフリルプロパン 0.015mmol をシクロヘキサン溶液として注入し、更に n - ブチルリチウム (n - B u L i) 0.50mmol を加えた後、攪拌装置を備えた 50 の温水浴中で 4.5 時間重合反応を行った。この際の 1, 3 - ブタジエンの反応転化率は、ほぼ 100 % であった。次に、重合反応系に変性剤として四塩化スズ (0.50mmol)

50

のシクロヘキサン溶液を加え、攪拌しながら更に50℃で30分間変性反応を行った。その後、重合反応系に2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%)0.5mLを添加し、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体E(変性LCBR:重量平均分子量(Mw)=30万,シス-1,4結合量=31%)を得た。

【0075】

<ブロックコポリマーの製造例6:HCブロック>

窒素置換された5リットルのオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン2.4kg及び1,3-ブタジエン(ブロックa成分)100gを仕込み、得られた溶液中に更に上記触媒Aを加えて、80℃で60分間重合を行った。この際の1,3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。次に、重合反応系にイソプレン(ブロックb成分)100gを含むシクロヘキサン溶液を添加し、更に60分間重合を行った。その後、重合反応系に2,4-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体F(HCブロック:ブロックaの重量平均分子量(Mw)=10万,ブロックbの重量平均分子量(Mw)=10万,シス-1,4結合量=96%)を得た。なお、1,3-ブタジエン及びイソプレンの使用量を変えることで、ブロックa及びブロックbの重量平均分子量が異なるHCブロックを合成した(表3参照)。

【0076】

<ブロックコポリマーの製造例7:LCブロック>

乾燥し、窒素置換した内容積約900mlの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン283g、1,3-ブタジエン(ブロックa成分)35g、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.015mmolをシクロヘキサン溶液として注入し、更に*n*-ブチルリチウム(*n*-BuLi)0.50mmolを加えた後、攪拌装置を備えた50℃の温水浴中で1.5時間重合反応を行った。この際の1,3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。次に、重合反応系にイソプレン(ブロックb成分)35gを含むシクロヘキサン溶液を添加し、更に1.5時間重合を行った。その後、重合反応系に2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液(BHT濃度:5質量%)0.5mLを添加し、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して重合体G(LCブロック:ブロックaの重量平均分子量(Mw)= 100×10^3 ,ブロックbの重量平均分子量(Mw)= 100×10^3 ,シス-1,4結合量=30%)を得た。

【0077】

なお、上記のようにして製造した重合体(ゴム成分及びブロックコポリマー)の重量平均分子量(Mw)及びミクロ構造は、下記の方法で測定された。

【0078】

(1)重量平均分子量(Mw)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー[GPC:東ソー製HLC-8020、カラム:東ソー製GMH-XL(2本直列)、検出器:示差屈折率計(RI)]で単分散ポリスチレンを基準として、各重合体の変性停止なしの状態でのポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)を求めた。なお、ブロックコポリマーについては、ブロックコポリマーの各ブロックの重量平均分子量(Mw)を求めた。

【0079】

(2)ミクロ構造

重合体のミクロ構造を赤外法(モレロ法)で求めた。

【0080】

<ゴム組成物の物性評価>

次に、表1に示す配合処方 of ゴム組成物を調製し、更に、該ゴム組成物を160℃で15分間加硫して加硫ゴムに対し、引張強さ(Tb)、切断時伸び(Eb)、tanδ及び耐摩耗性を測定・評価した。結果を表2~4に示す。

【0081】

(3)引張強さ

JIS K6251-1993に準拠して、引張強さ(Tb)を測定し、表2においては

比較例 1 の引張強さを100とし、表 3 においては実施例 6 の引張強さを100とし、表 4 においては比較例 5 の引張強さを100として指数表示した。指数値が大きい程、耐破壊性が良好であることを示す。

【 0 0 8 2 】

(4) 切断時伸び

J I S K 6 2 5 1 - 1 9 9 3 に準拠して、切断時伸び (E b) を測定し、表 2 においては比較例 1 の切断時伸びを100とし、表 3 においては実施例 6 の切断時伸びを100とし、表 4 においては比較例 5 の切断時伸びを100として指数表示した。指数値が大きい程、耐破壊性が良好であることを示す。

【 0 0 8 3 】

(5) $\tan \delta$

粘弾性測定装置 [レオメトリックス社製] を用い、温度50 、歪み5%、周波数15Hzで損失正接 ($\tan \delta$) を測定し、表 2 においては比較例 1 の $\tan \delta$ を100とし、表 3 においては実施例 6 の $\tan \delta$ を100とし、表 4 においては比較例 5 の $\tan \delta$ を100として指数表示した。指数値が小さい程、低ロス性に優れることを示す。

【 0 0 8 4 】

(6) 耐摩耗性

ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率60%での摩耗量を測定し、表 2 においては比較例 1 の摩耗量の逆数を100とし、表 3 においては実施例 6 の摩耗量の逆数を100とし、表 4 においては比較例 5 の摩耗量の逆数を100として指数表示した。指数値が大きい程、摩耗量が少なく、耐摩耗性に優れることを示す。

【 0 0 8 5 】

表1

		配合量(質量部)
ゴム成分(A)	天然ゴム *1	50
	ポリブタジエンゴム *2	50
ブロックコポリマー *3		X
カーボンブラック		45
老化防止剤6C *4		1
ステアリン酸		2
亜鉛華		3
加硫促進剤 CZ *5		1.2
硫黄		1

【 0 0 8 6 】

*1 R S S # 1 , 重量平均分子量 = 200万 .

*2 上記の方法で調製したポリブタジエンゴム , 使用したポリブタジエンゴムの種類を表 2 ~ 4 に示す . なお , いずれのポリブタジエンゴムも天然ゴムと非相溶性を示し , 非相溶ポリマーブレンドを形成していた .

*3 上記の方法で調製したブロックコポリマー , 使用したブロックコポリマーの種類及びゴム成分の合計100質量部に対する配合量を表 2 ~ 4 に示す .

*4 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 .

*5 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 .

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

表2

		実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4
天然ゴム *6	質量部	50	50	50	50	50
変性 HCBR *7		50	50	50	50	50
HC ブロック *8		7	—	—	3	15
LC ブロック *9		—	7	—	—	—
ブロックaの重量平均分子量 ($\times 10^3$)		100	100	—	100	100
ブロックbの重量平均分子量 ($\times 10^3$)		100	100	—	100	100
引張強さ (指数)		110	105	100	105	112
切断時伸び (指数)		110	105	100	104	110
$\tan \delta$ (指数)		100	99	100	100	100
耐摩耗性 (指数)		111	106	100	104	105

10

【 0 0 8 8 】

- *6 R S S # 1 , 重量平均分子量 = 200万 .
 *7 上記製造例 2 に従い製造された変性 H C B R .
 *8 上記製造例 6 に従い製造された H C ブロック .
 *9 上記製造例 7 に従い製造された L C ブロック .

【 0 0 8 9 】

表 2 から明らかなように、非相溶ポリマーブレンドを構成するゴム成分の少なくとも一
 種を変性ポリマーとし、更にブロックコポリマーを含有した実施例 1 ~ 4 のゴム組成物は
 、同様の非相溶ポリマーブレンドにブロックコポリマーを配合していない比較例 1 のゴム
 組成物と比較して、耐破壊性及び耐摩耗性を大幅に改善できることが分かる。

20

【 0 0 9 0 】

表3

		実施例5	実施例6	実施例7
天然ゴム *10	質量部	50	50	50
変性 HCBR *11		50	50	50
HC ブロック *12		7	7	7
ブロックaの重量平均分子量 ($\times 10^3$)		100	20	20
ブロックbの重量平均分子量 ($\times 10^3$)		100	100	800
引張強さ (指数)		110	100	102
切断時伸び (指数)		105	100	98
$\tan \delta$ (指数)		96	100	98
耐摩耗性 (指数)		107	100	99

30

【 0 0 9 1 】

- *10 R S S # 1 , 重量平均分子量 = 200万 .
 *11 上記製造例 2 に従い製造された変性 H C B R .
 *12 上記製造例 6 に従い製造された H C ブロック .

40

【 0 0 9 2 】

表 3 から明らかなように、ブロックコポリマーを形成するブロック a 及びブロック b の
 重量平均分子量にバラツキが見られると、耐破壊性及び耐摩耗性の向上効果が低下するこ
 とが分かる。

【 0 0 9 3 】

表4

	実施 例8	比較 例2	実施 例9	比較 例3	実施 例10	比較 例4	実施 例11	比較 例5	比較 例6	比較 例7	比較 例8	実施 例12
天然ゴム *13	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
未変性 HCBR *14	-	-	-	50	-	-	-	50	-	-	-	-
変性 HCBR *15	50	-	-	-	50	-	-	-	50	-	-	-
変性 HCBR *16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
未変性 LCBR *17	-	50	-	-	-	50	-	-	-	50	-	-
変性 LCBR *18	-	-	50	-	-	-	50	-	-	-	50	-
HC ブロック *19	7	7	7	-	-	-	-	-	-	-	-	7
LC ブロック *20	-	-	-	7	7	7	7	-	-	-	-	-
ブロックaの重量平均分子量 ($\times 10^3$)	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-	-	100
ブロックbの重量平均分子量 ($\times 10^3$)	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-	-	100
引張強さ (指数)	110	98	108	105	105	97	105	100	98	95	98	109
切断時伸び (指数)	108	104	110	102	104	102	105	100	105	102	107	111
tan δ (指数)	90	95	85	100	90	95	85	100	90	95	85	87
耐摩耗性 (指数)	122	85	100	103	117	83	97	100	110	80	90	123

- *13 R S S # 1 , 重量平均分子量 = 200万 .
- *14 上記製造例 1 に従い製造された未変性 H C B R .
- *15 上記製造例 2 に従い製造された変性 H C B R .
- *16 上記製造例 3 に従い製造された変性 H C B R .
- *17 上記製造例 4 に従い製造された未変性 L C B R .
- *18 上記製造例 5 に従い製造された変性 L C B R .
- *19 上記製造例 6 に従い製造された H C ブロック .
- *20 上記製造例 7 に従い製造された L C ブロック .

【 0 0 9 5 】

表 4 の比較例 2、実施例 9、比較例 7 及び比較例 8 の比較から、非相溶ポリマーブレンドを構成するゴム成分の少なくとも一種を変性ポリマーとし、更にブロックコポリマーを配合することによって得られる効果（実施例 9）は、非相溶ポリマーブレンドを構成するゴム成分の少なくとも一種を変性ポリマーとするだけで得られる効果（比較例 8）と、ブロックコポリマーを配合するだけで得られる効果（比較例 2）との和をはるかに凌ぐものであることが分かる。また、比較例 3、実施例 10、比較例 5 及び比較例 6 の比較、並びに比較例 4、実施例 11、比較例 7 及び比較例 8 の比較からも同様の結果が得られる。

10

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 15/00 (2006.01) B 6 0 C 15/06 B
B 6 0 C 15/06 C
B 6 0 C 17/00 B
C 0 8 L 15/00

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 5 6 1 0 8 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 9 1 6 1 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 1 2 7 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 3 3 0 1 7 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 8 3 4 6 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4