

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6823708号  
(P6823708)

(45) 発行日 令和3年2月3日(2021.2.3)

(24) 登録日 令和3年1月13日(2021.1.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 15/00 (2006.01)	C08L 15/00
C08K 3/36 (2006.01)	C08K 3/36
C08K 5/548 (2006.01)	C08K 5/548
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00 A

請求項の数 14 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2019-504935 (P2019-504935)	(73) 特許権者	510156561 コンチネンタル・ライフエン・ドイチュラント・ゲゼルシャフト・ミト・ベシェレンクテル・ハフツング ドイツ連邦共和国、30165 ハノーファー、ファーレンヴァルダー・ストラーゼ 9
(86) (22) 出願日	平成29年8月14日 (2017.8.14)	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(65) 公表番号	特表2019-523330 (P2019-523330A)	(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛冶澤 實
(43) 公表日	令和1年8月22日 (2019.8.22)	(74) 代理人	100139527 弁理士 上西 克礼
(86) 國際出願番号	PCT/EP2017/070551	(74) 代理人	100164781 弁理士 虎山 一郎
(87) 國際公開番号	W02018/033505		
(87) 國際公開日	平成30年2月22日 (2018.2.22)		
審査請求日	平成31年1月29日 (2019.1.29)		
(31) 優先権主張番号	102016215355.2		
(32) 優先日	平成28年8月17日 (2016.8.17)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硫黄架橋性ゴム混合物および車両用タイヤ

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

硫黄架橋性ゴム混合物であって、

- 0重量%～50重量%のビニル芳香族化合物の含量、ジエン含量を基準として8重量%～80重量%のビニル含量、 $-100 < T_g < +20$  のDSCによるガラス転移温度 $T_g$ 、 $350,000\text{ g/mol}$ 超のGPCによる分子量 $M_w$ 、かつ $1.1 < P_D < 3$  の多分散性PDを有し、かつ少なくとも1つの共役ジエンおよび任意選択的に1つ以上のビニル芳香族化合物から形成される、高分子量の少なくとも1つの溶液重合ジエンポリマーA、ならびに

- 0重量%～50重量%のビニル芳香族化合物の含量、ジエン含量を基準として8重量%～80重量%のビニル含量、 $-100 < T_g < +80$  のDSCによるガラス転移温度 $T_g$ 、 $1300\text{ g/mol} < M_w < 10,000\text{ g/mol}$ のGPCによる分子量 $M_w$ 、かつ $1 < P_D < 1.5$  の多分散性PDを有し、かつ少なくとも1つの共役ジエン、

または少なくとも1つの共役ジエンおよび1つ以上のビニル芳香族化合物、から形成される、低分子量の少なくとも1つの溶液重合ポリマーB、から構成されるゴムブレンドであって、

ポリマーBのみがまたはポリマーAとBの両方が、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シランスルフィド基、アミノ基、シロキサン基、有機ケイ素基、フタロシアニン基およびアミノ基含有アルコキシリル基から選択される少なくとも1つの基で鎖末

10

20

端でおよび／またはポリマー鎖に沿っておよび／またはカップリング部位（複数のポリマーが1つの官能化部位に結合していてもよい）で官能化されているゴムブレンドと、  
 - 30～300phrの少なくとも1つのシリカと、  
 - シランカップリング剤としての1～20phfのビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（T E S P T）と  
 を含む硫黄架橋性ゴム混合物。

## 【請求項2】

前記ポリマーBのみがまたはポリマーAとBの両方が、アミノ基含有アルコキシリル基ならびに少なくとも1つのさらなるアミノ基および／または少なくとも1つのさらなるアルコキシリル基および／または少なくとも1つのさらなるアミノ基含有アルコキシリル基で前記鎖末端で官能化されており、ここで、前記アミノ基がスペーサーありまたはなしで前記ポリマー鎖の前記鎖末端に結合していることを特徴とする、請求項1に記載のゴム混合物。

10

## 【請求項3】

前記ポリマーBのみがまたはポリマーAとBの両方が、前記鎖末端でおよび／または前記ポリマー鎖に沿っておよび／またはカップリング部位でシランスルフィド基で官能化されていることを特徴とする、請求項1に記載のゴム混合物。

## 【請求項4】

前記ポリマーBのみがまたはポリマーAとBの両方が、前記鎖末端でおよび／または前記ポリマー鎖に沿っておよび／またはカップリング部位でシロキサン基で官能化されていることを特徴とする、請求項1に記載のゴム混合物。

20

## 【請求項5】

硫黄架橋性ゴム混合物であって、  
 - 0重量%～50重量%のビニル芳香族化合物の含量、ジエン含量を基準として8重量%～80重量%のビニル含量、-100 < T<sub>g</sub> < +20 のDSCによるガラス転移温度T<sub>g</sub>、350,000g / モル超のGPCによる分子量M<sub>w</sub>、かつ1.1 < PD < 3の多分散性PDを有し、かつ少なくとも1つの共役ジエンおよび任意選択的に1つ以上のビニル芳香族化合物から形成される、高分子量の少なくとも1つの溶液重合ジエンポリマーA、ならびに

- 0重量%～50重量%のビニル芳香族化合物の含量、ジエン含量を基準として8重量%～80重量%のビニル含量、-100 < T<sub>g</sub> < +80 のDSCによるガラス転移温度T<sub>g</sub>、1300g / モル < M<sub>w</sub> < 10,000g / モルのGPCによる分子量M<sub>w</sub>、かつ1 < PD < 1.5の多分散性PDを有し、かつ

30

少なくとも1つの共役ジエン、

または少なくとも1つの共役ジエンおよび1つ以上のビニル芳香族化合物、  
から形成される、低分子量の少なくとも1つの溶液重合ポリマーB  
から構成されるゴムブレンドであって、

ポリマーAおよびBの少なくとも1つが、シランスルフィド基またはシロキサン基で鎖末端でおよび／またはポリマー鎖に沿っておよび／またはカップリング部位（複数のポリマーが1つの官能化部位に結合していてもよい）で官能化されているゴムブレンドと、

40

- 30～300phrの少なくとも1つのシリカと、  
 - シランカップリング剤としての1～20phfのビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（T E S P T）と  
 を含む硫黄架橋性ゴム混合物。

## 【請求項6】

少なくとも、低分子量の前記溶液重合ポリマーBが官能化されていることを特徴とする、請求項5に記載のゴム混合物。

## 【請求項7】

高分子量の前記溶液重合ジエンポリマーAもまた官能化されていることを特徴とする、請求項6に記載のゴム混合物。

50

**【請求項 8】**

前記ポリマー A および B の少なくとも 1 つがカップリング部位を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のゴム混合物。

**【請求項 9】**

前記ゴムブレンドが、5 ~ 100 p h r (高分子量の少なくとも 1 つの溶液重合ジエンポリマー A を基準として) の低分子量の少なくとも 1 つの溶液重合ポリマー B を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のゴム混合物。

**【請求項 10】**

前記ゴムブレンドが、40 ~ 100 ムーニー単位のムーニー粘度 (ASTM-D 1646 に従って M L 1 + 4, 100 ) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のゴム混合物。 10

**【請求項 11】**

前記ゴム混合物中の前記ゴムブレンドの前記ジエンポリマー A の割合が、前記ゴム混合物中に存在する固体ゴムの総量を基準として少なくとも 50 p h r であることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のゴム混合物。

**【請求項 12】**

0.1 ~ 20 p h r のカーボンブラックを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のゴム混合物。

**【請求項 13】**

少なくとも 1 つの構成要素が、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の硫黄で架橋されたゴム混合物を含む、車両用タイヤ、とりわけ空気車両用タイヤ。 20

**【請求項 14】**

少なくとも車道と接触するトレッド部が、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の硫黄で架橋されたゴム混合物を含むことを特徴とする、請求項 13 に記載の車両用タイヤ。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ゴムブレンドを含む硫黄架橋性ゴム混合物に、およびそのようなゴム混合物を含む車両用タイヤに関する。

**【背景技術】****【0002】**

タイヤの、とりわけ空気車両用タイヤの走行特性は、トレッドのゴム組成物に大きく依存し、トレッド混合物の組成物に対する要求は特に高い。ゴム混合物におけるカーボンブラック充填材のシリカとの部分的なまたは完全な置き換えにより、過去数年にわたって走行特性が概してより高いレベルに達している。しかしながら、シリカ含有トレッド混合物においても同じく、反対の傾向に従うタイヤ特性の公知のトレードオフは依然として存在する。例えば、ウェットグリップおよびドライ制動の改善は、依然として一般に、転がり抵抗の冬季特性および摩耗特性の悪化を必然的に伴う。

**【0003】**

トレッドにおけるトレードオフを解決するために様々なアプローチが既に追求されてきた。例えば、変性ポリマーを含めて、多種多様な異なるポリマー、樹脂、可塑剤および微粉化された充填材がゴム混合物用に使用されてきており、混合物製造を変更することによって加硫物特性に影響を及ぼす試みが行われてきた。 40

**【0004】**

欧州特許出願公開第 1052270 A 号明細書は、例えば、充填材としてのカーボンブラックをベースとするトレッド混合物であって、氷上での効果的なグリップのために他の成分の中でも液体ポリマー、例えばポリブタジエンを含むトレッド混合物を開示している。

**【0005】**

獨国特許出願公開第 3804908 A 1 号明細書は同様に、充填材としてのカーボン

10

20

30

40

50

ブラックをベースとするトレッド混合物であって、良好な冬季特性のために液体ポリブタジエンを含むトレッド混合物を開示している。

【0006】

高いビニル含量および高いガラス転移温度( $T_g$ )を有する液体ポリブタジエンが、従来の可塑剤油の代用品としてタイヤトレッド用に欧州特許出願公開第1035164 A号明細書に提案されている。

【0007】

国際公開第2012/084360 A1号パンフレットはまた、改善された転がり抵抗を有するゴム混合物であって、固体スチレン-ブタジエンゴムと並行して液体ブタジエンゴムを含むゴム混合物を開示している。

10

【0008】

欧州特許出願公開第2 778 184 A1号明細書において、ポリマー混合物が高分子量のSSBRおよび低分子量のSSBRから製造されており、ここで、SSBRはまた官能化されていてもよい。このポリマー混合物は、タイヤ用のゴム混合物に使用される。

【0009】

独国特許出願公開第102008058996 A1号明細書および独国特許出願公開第102008058991 A1号明細書は、従来の可塑剤油の代用品として、多量の非官能化合成ゴムを有するトレッド混合物における末端アミン変性液体ポリブタジエンまたは末端カルボキシル変性液体ポリブタジエンを開示している。このタイヤは、耐摩耗性を同時に維持しながら、低燃費および良好な接着特性と、プロフィル溝底部での亀裂を抑える能力との間に非常に良好なバランスを特徴とすると言われている。

20

【0010】

欧州特許第2060604 B1号明細書は、60phrの天然ゴムと組み合わせて、20,000g/molのM<sub>w</sub>を有する官能化ポリマーと、充填材としてのカーボンプラックとを含むゴム混合物を開示している。

【0011】

米国特許出願公開第20020082333 A1号明細書は、非官能化合成ゴムと、充填材としてのシリカとをベースとするNRを含まないゴム混合物においてシランよりも三トリエトキシシラン変性ポリブタジエンを使用することによって加工性を改善している。

30

【0012】

欧州特許第1 535 948 B1号明細書は、官能基として、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン基を有するスチレン-ブタジエンゴムであって、3つ以上のポリマー鎖が1つのポリオルガノシロキサン基とつながっている、スチレン-ブタジエンゴムを開示している。シリカ含有ゴム混合物におけるこのポリマーと非官能化ブタジエンゴムとの組み合わせは、改善された転がり抵抗、摩耗およびウェットグリップ特性をもたらすと言われている。

【0013】

欧州特許出願公開第2 853 558 A1号明細書は、フタロシアニン基および/またはヒドロキシル基および/またはエポキシ基および/またはシランスルフィド基で官能化された、そして0重量%~12重量%のスチレン含量を有する、および非加硫状態で、-75~-120 のDSCによるガラス転移温度( $T_g$ )を有するスチレン-ブタジエンゴムを使用することによって車両用タイヤ用のゴム混合物における転がり抵抗および摩耗特性を改善することを開示している。

40

【0014】

欧州特許第1 925 363 B1号明細書は、高分子量の変性ジエンゴムと組み合わせて低分子量を有する変性(官能化)SBRを含むタイヤ用のゴム組成物を開示している。これは、他の特性の中でも転がり抵抗を改善すると言われている。

【発明の概要】

50

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0015】**

良好な加工性を有するゴム混合物を提供することが本発明の目的である。ゴムブレンドを含み、そしてウェットグリップ特性を損なうことなく、改善された冬季特性および／または摩耗特性および／または転がり抵抗特性を有するタイヤをもたらすゴム混合物を提供することが本発明のさらなる目的である。

**【課題を解決するための手段】**

**【0016】**

この目的は、

- 0重量%～50重量%のビニル芳香族化合物の含量を有する、ジエン含量を基準として8重量%～80重量%のビニル含量を有する、 $-100 < T_g < +20$  のDSCによるガラス転移温度 $T_g$ を有する、350,000g／モル超のGPCによる分子量 $M_w$ を有する、そして $1.1 < PD < 3$ の多分散性PDを有する、少なくとも1つの共役ジエンおよび任意選択的に1つ以上のビニル芳香族化合物から形成される、高分子量の少なくとも1つの溶液重合ジエンポリマーA、ならびに

- 0重量%～50重量%のビニル芳香族化合物の含量を有する、存在する任意のジエン含量を基準として8重量%～80重量%のビニル含量を有する、 $-100 < T_g < +80$  のDSCによるガラス転移温度 $T_g$ を有する、1300g／モル $< M_w < 10,000$  g／モルのGPCによる分子量 $M_w$ を有する、そして $1 < PD < 1.5$ の多分散性PDを有する、

少なくとも1つの共役ジエン、

または少なくとも1つの共役ジエンおよび1つ以上のビニル芳香族化合物、

または少なくとも1つもしくは2つ以上のビニル芳香族化合物

から形成される、低分子量の少なくとも1つの溶液重合ポリマーB

からなるゴムブレンドであって、

ポリマーAおよびBの少なくとも1つが、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シランスルフィド基、アミノ基、シロキサン基、有機ケイ素基、フタロシアニン基およびアミノ基含有アルコキシリル基から選択される少なくとも1つの基で鎖末端および／またはポリマー鎖に沿っておよび／またはカップリング部位（複数のポリマーが1つの官能化部位に結合していてもよい）で官能化されているゴムブレンドと、

- 30～300phrの少なくとも1つのシリカと、

- シランカップリング剤としての式I)



(ここで、構造における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、同じもしくは異なるものであってもよく、1～20個の炭素原子を有する線状もしくは分岐のアルコキシ、シクロアルコキシ、アルキル、シクロアルキルまたはアリール基から選択されてもよい)

の1～20phfの少なくとも1つの物質と

を含む硫黄架橋性ゴム混合物によって達成される。

**【0017】**

意外にも、明記される比率でシリカおよび式I)の物質と組み合わせて特有のジエンポリマーAおよび特有のポリマーBの特有のゴムブレンドを含む前述のゴム混合物が特に良好な加工性を有することが見いだされた。ポリマーBはここでは可塑剤のような役割をする。これらの良好な加工特性は、高い充填材レベルを有し、かつ高い可塑剤含量を有する混合物（ポリマーBおよび存在するさらなる可塑剤から構成される）の場合にまさに明らかにされる。

**【0018】**

本混合物を使って製造されたタイヤの場合に、冬季特性／摩耗特性／転がり抵抗特性とウェットグリップ特性との間のトレードオフの明確な改善が達成された。

**【発明を実施するための形態】**

**【0019】**

10

20

30

40

50

この文献に用いられる多分散性 P D についての数字は、ポリマーの重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  との商である ( $P D = M_w / M_n$ )。

#### 【 0 0 2 0 】

この文献に用いられる単位「 p h r 」(重量でゴムの百部当たりの部)は、ゴム業界におけるブレンドレシピについての量の標準単位である。個々の物質の重量部の用量は、この文献では、混合物またはブレンド中に存在する、高分子量の、したがって一般に固体である全てのゴムの総質量の 100 重量部を基準とする。本発明に従って存在する 1300 ~ 10,000 g / モルの  $M_w$  を有するポリマー B はそれ故、 p h r 計算のための百部のゴムとして含まれない。

#### 【 0 0 2 1 】

10

この本文で用いられる表現 p h f (重量で充填材の百部当たりの部)は、ゴム業界において充填材用のカップリング剤についての量の慣習単位である。本出願との関連で、 p h f は、存在するシリカに関するものであり、カーボンブラックなどの、存在する任意の他の充填材はシランの量の計算に含まれないことを意味する。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明によれば、ゴム混合物用のゴムブレンドは、室温でそのまで一般に固体ゴムである、高分子量のジエンポリマー A、および室温でそのまで一般に液体である、低分子量のポリマー B を含む。

#### 【 0 0 2 3 】

20

少なくとも 1 つの共役ジエンおよび任意選択的に 1 つ以上のビニル芳香族化合物から形成される、高分子量の溶液重合ジエンポリマー A は、例えば、ブタジエン、イソプレンおよびスチレンをベースとする多種多様な異なるジエンポリマーであってもよい。ジエンポリマー A が置換共役ジエン単位を含有する場合には、ビニル含量についての数字は、当量を、例えばイソプレン単位の場合には 3, 4 - 結合成分を基準とするのに対して、ブタジエン単位の存在下では、ビニル含量についての数字は、 1, 2 - 結合成分を基準とする。

#### 【 0 0 2 4 】

好ましくは、ジエンポリマー A は、ポリブタジエンまたはスチレン - ブタジエンゴム (スチレン - ブタジエンコポリマー) である。

#### 【 0 0 2 5 】

本発明のゴム混合物はさらに、ゴムブレンド中に、少なくとも 1 つの共役ジエン、または少なくとも 1 つの共役ジエンおよび 1 つ以上のビニル芳香族化合物、または少なくとも 1 つもしくは 2 つ以上のビニル芳香族化合物から形成される、低分子量の溶液重合ポリマー B を含む。これは、例えば、低分子量の液体ポリブタジエン、低分子量のスチレン - ブタジエンコポリマーまたはビニル芳香族化合物をベースとする樹脂様化合物であってもよい。

30

#### 【 0 0 2 6 】

ポリマー A および B の少なくとも 1 つが、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シランスルフィド基、アミノ基、シロキサン基、有機ケイ素基、フタロシアニン基およびアミノ基含有アルコキシリル基から選択される少なくとも 1 つの基で鎖末端および / またはポリマー鎖に沿っておよび / またはカップリング部位で官能化されていることは、本発明に絶対不可欠である。官能化に関して、複数のポリマー鎖が 1 つの官能化部位または 1 つのカップリング部位に結合していることが可能である。

40

#### 【 0 0 2 7 】

官能化は、ゴム混合物における最適加工性を可能にし、ゴム混合物における良好な充填材 - ポリマー相互作用をもたらし、それは究極的に、特性の改善された特性のプロファイルをもたらす。

#### 【 0 0 2 8 】

本発明のゴム混合物用のゴムブレンドは、当業者に公知の方法によって製造されてもよい。例えば、ジエンポリマー A およびポリマー B は、官能化試薬のその後の投与ありで有機溶媒中のアニオン重合によって互いに別々に製造されてもよい。その場合、 2 つの反

50

応液は、組み合わせられ、効率的に輸送できる、かつ、加工できるブレンドを得るように、溶媒なし（例えば、蒸留または真空蒸発による溶媒の除去）のゴムブレンドを得るために一緒に処理される。

#### 【0029】

本発明の好ましい進展において、少なくとも低分子量の溶液重合ポリマーBは、明記される基で官能化されている。このようにして、ポリマーマトリックス中のポリマーBの良好な分配を達成することが可能であり、充填材をうまく組み入れることができる。

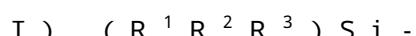
#### 【0030】

高分子量の溶液重合ジエンポリマーAもまた官能化されている場合が特に好ましい。これは、加工性と、結果として生じるゴム混合物の特性へのプラス効果とをさらに改善する。

10

#### 【0031】

ポリマーAおよびBは、異なる基で官能化されている。これらは、例えば、次の構造I) :



(ここで、構造におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、同じもしくは異なるものであってもよく、1~20個の炭素原子を有する線状もしくは分岐のアルコキシ、シクロアルコキシ、アルキル、シクロアルキルまたはアリール基から選択されてもよい)

の有機ケイ素基であってもよく、ここで、式I)の官能基は、直接にまたはブリッジを介してポリマーのポリマー鎖に結合しており、そしてここで、ブリッジは、環式および/または脂肪族および/または芳香族要素と鎖中のまたは鎖上のヘテロ原子とをまた含有してもよい飽和もしくは不飽和炭素鎖からなる。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>ラジカルは好ましくは、アルコキシ基、例えばエトキシ基である。構造I)がブリッジを介してポリマーに結合している場合、ブリッジは、例えば、次の構造II) :



(ここで、式II)において、Yは、n = 1~8のアルキル鎖(-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-であり、Xは、エステル、エーテル、ウレタン、ウレア、アミン、アミド、チオエーテル、チオエステルからなる群から選択される官能基である)

の連結であってもよい。XおよびYがここではブリッジを形成する。

#### 【0032】

30

ゴム混合物の特に良好な特性を得るために、ポリマーAおよびBの少なくとも1つが、アミノ含有アルコキシリル基ならびに少なくとも1つのさらなるアミノ基および/または少なくとも1つのさらなるアルコキシリル基および/または少なくとも1つのさらなるアミノ基含有アルコキシリル基（ここで、アミノ基は、スペーサーありもしくはなしでポリマー鎖の鎖末端に結合している）で鎖末端で官能化されている場合に有利であることが見いだされた。

#### 【0033】

同様に良好な混合特性は、ポリマーAおよびBの少なくとも1つが、シランスルフィド基で鎖末端および/またはポリマー鎖に沿っておよび/またはカップリング部位で官能化されている場合に達成することができる。本発明との関連で、シランスルフィド基は、少なくとも1個の硫黄原子と少なくとも1つの置換シリル基-SiR<sub>3</sub>とを含有する有機ラジカルを意味する。

40

#### 【0034】

少なくとも1つのシランスルフィド基で官能化された官能化ポリマーは、シロキシ、シロキサン、シロキシ-アルジミンまたはアミノシロキサン基で官能化された、しかしながら、硫黄を含まない、すなわち、いかなる硫黄原子も含有しない官能化ポリマーと比較して、特に、改善された転がり抵抗指標および/または改善された摩耗特性および/または改善された引裂特性および/または、特に、高められた剛性などの改善されたハンドリング予知因子、および/または改善されたウェットグリップ特性などの改善された物理的特性を達成することが見いだされた。

50

## 【0035】

シランスルフィド基で官能化されたポリマーは、例えば、欧州特許出願公開第2 853 558 A 1号明細書に開示されている。それらは、シランスルフィド官能化試薬の存在下でのアニオン重合によって得られてもよい。使用されてもよいシランスルフィド官能化試薬の例としては、 $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2C(Me)_3$ 、 $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2C(Me)_3$ または $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2C(Me)_3$ が挙げられる。

## 【0036】

ポリマーAおよびBの少なくとも1つがシロキサン基で鎖末端でおよび/またはポリマー鎖に沿っておよび/またはカップリング部位で官能化されている場合もまた好ましい。この種のシロキサン基は、例えば、国際公開第2009077295 A 1号パンフレットおよび国際公開第2009077296 A 1号パンフレットに開示されている。

10

## 【0037】

本発明の好ましい進展において、ポリマーAおよびBの少なくとも1つは、カップリング部位を有する。これらのカップリング部位は、例えば、スズ(Sn)またはケイ素(Si)であってもよい。

## 【0038】

特に良好な加工性のゴム混合物を得るために、ゴムブレンドが5~100 phr(高分子量の少なくとも1つの溶液重合ジエンポリマーAを基準として)の低分子量の少なくとも1つの溶液重合ポリマーBを含む場合に有利であることが見いだされた。したがってそれは、1:1以下のジエンポリマーA対ポリマーBの重量比を有してもよい。

20

## 【0039】

加工特性は、ゴム混合物用のゴムブレンドが40~100ムーニー(Mooney)単位のムーニー粘度(ASTM-D 1646に従ったML 1+4、100)を有するので、さらに改善することができる。

## 【0040】

車両用タイヤに使用される場合にウェットグリップ特性を損なうことなく、改善された冬季特性および/または摩耗特性および/または転がり抵抗特性を有する本発明の硫黄架橋性ゴム混合物は、請求項1に記載のゴムブレンドだけでなく、30~300 phr、好ましくは20~250 phr、より好ましくは20~150 phr、最も好ましくは80~110 phrの少なくとも1つのシリカを含む。少なくとも1つの官能化ポリマーAまたはBの存在は、官能基によるポリマーとのシリカの良好な連結の同時の可能性があって、ポリマーマトリックス中のシリカの最適分配をもたらすことができる。これは、特性の改善されたプロファイルをもたらす。

30

## 【0041】

存在するシリカは、タイヤゴム混合物用の充填材として典型的に好適である、当業者に公知のいずれかのタイプのシリカであってもよい。しかしながら、35~400 m<sup>2</sup>/g、好ましくは35~350 m<sup>2</sup>/g、より好ましくは100~320 m<sup>2</sup>/g、最も好ましくは120~235 m<sup>2</sup>/gの窒素表面積(BET表面積)(DIN ISO 9277およびDIN 66132に従って)、および30~400 m<sup>2</sup>/g、好ましくは50~330 m<sup>2</sup>/g、より好ましくは100~300 m<sup>2</sup>/g、最も好ましくは110~230 m<sup>2</sup>/gのCTAB表面積(ASTM D 3765に従って)を有する、微粉化された、沈澱シリカを使用することが特に好ましい。そのようなシリカは、例えばタイヤトレッド用のゴム混合物において、加硫物の特に良好な物理的特性をもたらす。加えて、利点は、同じ製品特性を維持しながら改善された生産性をもたらす混合時間の減少の結果として混合物の加工に現れることがある。使用されるシリカはしたがって、例えば、Evonik製のUltrasil(VN3タイプ(商品名)のものか、またはHDシリカとして公知の高分散性シリカ(例えば、Solvay製のZeosil(登録商標)1165 MP)かのどちらかであってもよい。

40

## 【0042】

50

本発明のゴム混合物はまた、シランカップリング剤として1～20 p h f、好ましくは1～15 p h fの式I)の少なくとも1つの物質を含有する。

#### 【0043】

シランカップリング剤は、加工性をさらに改善するために、およびゴム混合物中のジエンゴムへの存在するシリカおよび任意の他の極性充填材の連結のために使用される。ここでは、互いに組み合わせて1つ以上の異なるシランカップリング剤を使用することが可能である。

#### 【0044】

ゴム混合物は好ましくは、式I)を有する物質としてビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(T E S P T)を含む。T E S P Tは、例えば、工業用カーボンブラック(E v o n i k 製のX 5 0 S(登録商標)商品名)との混合物としてまた添加することができる。テトラスルフィドだけでなく、合成の結果として、ケイ素原子間に1～8個の硫黄原子を有する分子もまた存在することは、多くの場合事実である。しかしながら、重要なのは、少なくとも1～20 p h fのテトラスルフィドがゴム混合物中に存在することである。

#### 【0045】

加えて、ゴム混合物は、さらなる活性化剤および/または充填材、特にカーボンブラックの結合のための試剤を含有してもよい。後者は、例えば、欧州特許出願公開第2589619 A1号明細書に開示されているような化合物S-(3-アミノプロピル)チオ硫酸および/またはその金属塩であってもよく、それは、充填材としての少なくとも1つのカーボンブラックととりわけ組み合わせて、ゴム混合物の非常に良好な物理的特性を生じさせる。

#### 【0046】

述べられたシランおよび活性化剤は、ゴム混合物の製造において、好ましくは少なくとも1つのマスターバッチ混合段階において添加される。

#### 【0047】

ゴム混合物は、特有のゴムブレンドだけでなくさらなるゴムを含んでもよい。

#### 【0048】

これらのさらなるゴムは、天然ポリイソブレン、合成ポリイソブレン、ブタジエンゴム、溶液重合スチレン-ブタジエンゴム、乳化重合スチレン-ブタジエンゴム、ハロブチルゴム、ポリノルボルネン、イソブレン-イソブチレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴム、アクリレートゴム、フルオロゴム、シリコーンゴム、ポリスルフィドゴム、エピクロロヒドリンゴム、スチレン-イソブレン-ブタジエンターポリマー、水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム、イソブレン-ブタジエンコポリマーおよび水素化スチレン-ブタジエンゴムからなる群から選択されてもよい。

#### 【0049】

さらなるゴムは好ましくは、少なくとも1つのジエンゴムである。

#### 【0050】

ジエンゴムは、ジエンおよび/またはシクロアルケンの重合または共重合によって生じるゴムを意味し、したがって主鎖、または側基のどちらかにC=C二重結合を有する。

#### 【0051】

少なくとも1つのジエンゴムは好ましくは、合成ポリイソブレン(I R)および天然ポリイソブレン(N R)およびスチレン-ブタジエンゴム(S B R)およびポリブタジエン(B R)からなる群から選択される。

#### 【0052】

全ての実施形態の天然および/または合成ポリイソブレンは、シス-1,4-ポリイソブレン、または3,4-ポリイソブレンのどちらかであってもよい。しかしながら、シス-1,4-含量が90重量%超のシス-1,4-ポリイソブレンの使用が好ましい。第一に、Z i e g l e r - N a t t a(チーグラー-ナッタ)触媒を使って、または細かく分

10

20

30

40

50

離されたリチウムアルキルを使用して溶液中での立体特異的な重合によってそのようなポリイソブレンを得ることが可能である。第二に、天然ゴム（N R）は、1つのそのようなシス-1,4-ポリイソブレンであり；天然ゴム中のシス-1,4含量は、99重量%超である。

#### 【0053】

加えて、1つ以上の天然ポリイソブレンと、1つ以上の合成ポリイソブレンとの混合物もまた考えられる。

#### 【0054】

ブタジエンゴム（＝B R、ポリブタジエン）は、当業者に公知の任意のタイプであってもよい。これらには、いわゆる高-シスおよび低-シスタイプが含まれ、ここで、90重量%以上のシス含量を有するポリブタジエンは、高-シスタイプと言われ、90重量%未満のシス含量を有するポリブタジエンは、低-シスタイプと言われる。低-シスポリブタジエンの例は、20重量%～50重量%のシス含量を有するL i - B R（リチウム触媒ブタジエンゴム）である。高-シスB Rは、特に良好な摩耗特性およびゴム混合物の低いヒステリシスを達成する。

10

#### 【0055】

さらなるゴムとしてのスチレン-ブタジエンゴムは、溶液重合スチレン-ブタジエンゴム（S S B R）、または乳化重合スチレン-ブタジエンゴム（E S B R）のどちらかであってもよく、少なくとも1つのS S B Rと、少なくとも1つのE S B Rとの混合物を使用することもまた可能である。用語「スチレン-ブタジエンゴム」および「スチレン-ブタジエンコポリマー」は、本発明との関連で同意語として用いられる。

20

#### 【0056】

好ましくは、ゴム混合物におけるゴムブレンド中のジエンポリマーAの割合は、ゴム混合物中に存在する固体ゴムの総量を基準として少なくとも50phrであり、ここで、-既に述べられたように-低分子量のポリマーBは、phr基準について百重量部の決定には含まれない。

#### 【0057】

シリカだけでなく、ゴム混合物は、通常の量で当業者に公知のさらなる充填材を含んでもよい。これらは、カーボンブラックまたは他の充填剤、例えば、アルミニノシリケート、カオリン、チョーク、デンブン、酸化マグネシウム、二酸化チタン、ゴムゲル、繊維（例えばアラミド繊維、ガラス繊維、炭素繊維、セルロース繊維）、カーボンナノチューブ（C N T、離散C N T、中空炭素繊維（H C F）および、ヒドロキシル、カルボキシルおよびカルボニル基などの、1つ以上の官能基を含有する変性C N Tなどの）、黒鉛およびグラフェン、ならびに炭素-シリカ二重相充填材であってよい。

30

#### 【0058】

可能なカーボンブラックは、当技術分野の精通者に公知の全てのタイプのカーボンブラックである。

#### 【0059】

一実施形態において、カーボンブラックは、30g/kg～250g/kg、好ましくは20～180g/kg、より好ましくは40～180g/kg、最も好ましくは40～130g/kgの、ヨウ素吸着数とも言われる、A S T M D 1510に従ったヨウ素価、および30～200mL/100g、好ましくは70～200mL/100g、より好ましくは90～200mL/100gのA S T M D 2414に従ったD B P価を有する。

40

#### 【0060】

A S T M D 2414に従ったD B P価は、ジブチルフタレートを用いてカーボンブラックまたは淡色充填材の比吸収体積を決定する。

#### 【0061】

特に車両用タイヤ用の、ゴム混合物でのそのようなタイプのカーボンブラックの使用は、生態学的に適切な転がり抵抗に順繰りに影響を及ぼす、耐摩耗性と熱増成との間の最良

50

の可能な折衷を確実にする。ここでは、たった1つのタイプのカーボンブラックがそれぞれのゴム混合物に使用されることが好ましいが、ゴム混合物へ様々なタイプのカーボンブラックを混ぜ込むこともまた可能である。しかし、存在するカーボンブラックの総量は、最大で300 phrに相当する。

#### 【0062】

本発明の好ましい進展において、ゴム混合物は、0.1~20 phrのカーボンブラックを含有する。これらの少量を前提として、転がり抵抗およびウェットグリップに関して最良のタイヤ特性の、カーボンブラックを達成することができた。

#### 【0063】

本発明のゴム混合物は、150 phr以下、好ましくは80 phrの少なくとも1つの可塑剤を含有してもよい。

#### 【0064】

本発明との関連で使用される可塑剤には、芳香族、ナフテン系またはパラフィン系鉱油可塑剤、例えばM E S (マイルド抽出溶媒和物)またはR A E (残留芳香族抽出物)またはT D A E (処理留出物芳香族抽出物)、または方法I P 346に従って3重量%未満の多環芳香族化合物の含量を好ましくは有するゴム液化油(r u b b e r - t o - l i q u i d o i l) (R T L) もしくはバイオマス液化油(b i o m a s s - t o - l i q u i d o i l) (B T L) または菜種油もしくは油ゴムもしくは可塑剤樹脂もしくはポリマーB以外のさらなる液体ポリマーなどの、当業者に公知である可塑剤全てが含まれる。可塑剤は好ましくは、本発明のゴム混合物の製造における少なくとも1つのマスターbatch混合段階で添加される。

#### 【0065】

さらに、本発明のゴム混合物は、通常の重量割合で標準添加剤を含んでもよい。これらの添加剤には、

a ) 老化安定剤、例えば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(6 P P D)、N , N ' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン(D P P D)、N , N ' - ジトリル - p - フェニレンジアミン(D T P D)、N - イソプロピル - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン(I P P D)、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 2 - ジヒドロキノリン(T M Q)、N , N ' - ビス - (1 , 4 - ジメチルペンチル) - p - フェニレンジアミン(77 P D)、

b ) 活性化剤、例えば酸化亜鉛および脂肪酸(例えばステアリン酸)、

c ) ワックス、

d ) 樹脂、とりわけ粘着性付与樹脂、

e ) 2 , 2 ' - ジベンズアミドジフェニルジスルフィド(D B D)などの素練り助剤、ならびに

f ) 加工助剤、例えば脂肪酸塩、例えば亜鉛石鹼、ならびに脂肪酸エステルおよびそれらの誘導体

が含まれる。

#### 【0066】

本発明のゴム混合物がタイヤの内部構成要素または存在する強化要素と直接接触する工業用ゴム物品のために使用される場合に特に、多くの場合粘着性付与樹脂の形態での、好適な接合システムが一般にまた、ゴム混合物に添加される。

#### 【0067】

さらなる添加剤の総量の割合は、3~150 phr、好ましくは3~100 phr、より好ましくは5~80 phrである。

#### 【0068】

総割合のさらなる添加剤は、0.1~10 phr、好ましくは0.2~8 phr、より好ましくは0.2~4 phrの酸化亜鉛(Z n O)を含む。

#### 【0069】

これは、当業者に公知の任意のタイプの酸化亜鉛、例えばZ n Oペレットまたは粉末で

10

20

30

40

50

あってもよい。従来使用されている酸化亜鉛は一般に、 $10\text{ m}^2/\text{g}$  未満の BET 表面積を有する。しかしながら、 $10 \sim 60\text{ m}^2/\text{g}$  の BET 表面積を有するナノ酸化亜鉛と呼ばれるものを使用することもまた可能である。

#### 【0070】

加硫は任意選択的に、いくつかの加硫促進剤が同時に硫黄供与体として機能することができる状態で、硫黄および／または硫黄供与体の存在下でおよび加硫促進剤の助けを借りて実施される。

#### 【0071】

硫黄および／またはさらなる硫黄供与体ならびにまた 1 つ以上の加硫促進剤は、最後の混合工程において通常の量でゴム混合物に添加される。加硫促進剤は、チアゾール加硫促進剤、メルカブト加硫促進剤および／またはスルフェンアミド加硫促進剤、チオカルバメート加硫促進剤、チウラム加硫促進剤、チオホスフェート加硫促進剤、チオウレア加硫促進剤、キサントゲネート加硫促進剤ならびにグアニジン加硫促進剤からなる群から選択される。10

#### 【0072】

N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド (CBS)、N, N - ジシクロヘキシルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド (DCBS)、ベンゾチアジル - 2 - スルフェノモルホリド (MBS) および N - tert - ブチル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド (TBB) からなる群から選択される少なくとも 1 つのスルフェンアミド加硫促進剤、ならびに／またはグアニジン加硫促進剤、例えばジフェニルグアニジン (DPG) を使用することが好ましい。20

#### 【0073】

使用される硫黄供与体物質は、当業者に公知の任意の硫黄供与体物質であってもよい。ゴム混合物が硫黄供与体物質を含む場合、それは好ましくは、例えば、チウラムジスルフィド、例えばテトラベンジルチウラムジスルフィド (TBzTD)、テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド (TETD)、ビス [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] テトラスルフィド (TESPT)、チウラムテトラスルフィド、例えばジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド (DPTT)、ジチオホスフェート、例えば DipDis (ビス (ジイソプロピル) チオホスホリルジスルフィド)、ビス (O, O - 2 - エチルヘキシルチオホスホリル) ポリスルフィド (例えば Rheinocure SDT 50 (登録商標)、Rheinchemie GmbH)、亜鉛ジクロリルジチオホスフェート (例えば Rheinocure ZDT/S (登録商標)、Rheinchemie GmbH)、亜鉛アルキルジチオホスフェート、1, 6 - ビス (N, N - ジベンジルチオカルバモイルジチオ) ヘキサン、ジアリールポリスルフィドおよびジアルキルポリスルフィドからなる群から選択される。30

#### 【0074】

例えば、Vulkuren (登録商標)、Duralink (登録商標) もしくは Perkalink (登録商標) 商品名で得られるようなさらなる網状構造形成システム、または国際公開第 2010 / 049216 A2 号パンフレットに記載されているような網状構造形成システムもまた、ゴム混合物において使用することができる。このシステムは、4 超の官能価で架橋する加硫剤と少なくとも 1 つの加硫促進剤とを含有する。40

#### 【0075】

加えて、加硫抑制剤がゴム混合物中に存在してもよい。

#### 【0076】

本発明による硫黄架橋性ゴム混合物は、最初に、1 つ以上の混合段階において、加硫システム (硫黄および加硫に影響を及ぼす物質) を除いて全ての成分を含む予備混合物が製造されるゴム業界において通常の方法によって製造される。最終混合物は、最終混合段階において加硫システムを添加することによって製造される。最終混合物は、例えば、押出操作によってさらに処理され、適切な形状に変換される。これに、本発明との関連で添加された加硫システムのおかげで硫黄架橋が起こる、加硫によるさらなる処理が続く。50

**【 0 0 7 7 】**

ゴム混合物は、蛇腹、コンベヤーベルト、エアスプリング、コード、ベルト、ホースまたは履物底などの、多種多様な異なるゴム物品のために使用され得る。

**【 0 0 7 8 】**

しかしながら、ゴム混合物は好ましくは、工業および建設現場車両、トラック、自動車および二輪車用タイヤなどの、空気車両用タイヤおよび全ゴムタイヤを意味すると理解される、車両用タイヤに用途を見いだす。

**【 0 0 7 9 】**

本発明のゴム混合物は、車両用タイヤ、とりわけ空気車両用タイヤの異なる構成要素に使用され得る。これは、例えば、側壁、フランジプロファイルおよび内部タイヤ構成要素であってもよい。しかしながら、運転表面と接触する車両用タイヤのトレッド部用に本ゴム混合物を使用することが好ましい。これは、ウェットグリップ特性を損なうことなく、改善された冬季特性および／または摩耗特性および／または転がり抵抗特性を特徴とするタイヤを提供する。

10

**【 0 0 8 0 】**

トレッドは、本ゴム混合物から完全にまたは部分的にのみなってもよい。例えば、トレッドは、キャップのみまたは基部のみが請求項1に記載のゴム混合物からなってもよい、キャップ／基部構造を有してもよい。本発明との関連で、「キャップ」は、外側上に放射状に配列されている、道路と接触するトレッド部を意味すると理解される（上方トレッド部またはトレッドキャップ）。本発明との関連で、「基部」は、内側上に放射状に配列されたトレッド部を意味すると理解され、それ故に、運転操作において道路と接触しないか、またはタイヤ寿命の終わりにのみ接触する（下方トレッド部またはトレッド基部）。

20

**【 0 0 8 1 】**

本発明のゴム混合物はさらにまた、お互いにおよび／または別のもの（多成分トレッド）の最上部上の1つに並行して配置された様々なトレッド混合物からなるトレッドにも好適である。

**【 0 0 8 2 】**

車両用タイヤの製造において、本混合物は、所望の構成要素の形状で押し出され、公知の方法によってタイヤプランクに適用される。構成要素が、ゴム混合物の狭いストリップの巻き取りによって製造されることもまた可能である。その後、タイヤは、標準条件下で加硫される。

30

**【 0 0 8 3 】**

本発明はこれから、比較例および実施例によって詳細に例示される。

**【 実施例 】****【 0 0 8 4 】****ゴムブレンドの製造****1 , 3 - ブタジエンとスチレンとの共重合（ジエンポリマーA）**

共重合は、有機溶媒、モノマー、極性コーディネーター化合物、開始剤化合物および他の成分の添加前に窒素でバージされたジャケット付き40Lスチール反応器で行った。次の成分：シクロヘキサン溶媒（18,560g）、ブタジエンモノマー（1777g）、スチレンモノマー（448g）およびテトラメチルエチレンジアミン（TMEDA、1.0g）を明記される順に添加し、混合物を40に加熱し、これに、痕跡の水分または他の不純物を除去するためのn-ブチルリチウムでの滴定が続いた。n-BuLi（14.08ミリモル）を重合反応器に添加して重合反応を開始した。重合を20分間行い、その過程で重合温度を70超に上昇させなかった。次に、モノマーとしてのブタジエン（1202g）およびスチレン（91g）を55分にわたって添加した。重合をさらなる20分間行い、これに、63gのブタジエンモノマーの添加が続いた。20分後に、重合を、官能化のためのヘキサメチルシクロトリシロキサン（D3）（開始剤を基準として0.5当量）を添加することによって停止した。得られたポリマーは、シロキサン基官能化されている。総モノマー重量を基準として、0.25重量%のIRGANOX（登録商標）1

40

50

520、BASFを安定剤としてポリマー溶液に添加した。この混合物を10分間攪拌した。

**【0085】**

非官能化ポリマーA-1の調製のためには、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)よりはむしろ、メタノールの添加によって重合を終わらせた。

**【0086】**

1,3-ブタジエンとスチレンとの共重合(低分子量のポリマーB)

共重合は、有機溶媒、モノマー、極性コーディネーター化合物、開始剤化合物および他の成分の添加前に窒素でバージされたジャケット付き5Lスチール反応器で行った。次の成分:シクロヘキサン溶媒(3000g)、テトラヒドロフラン(45g)、ブタジエンモノマー(375g)、スチレンモノマー(125g)を明記される順に添加し、混合物を25℃に加熱し、これに、痕跡の水分または他の不純物を除去するためのn-ブチルリチウムでの滴定が続いた。n-BuLi(5.6g)を重合反応器に添加して重合反応を開始した。重合を15分間行い、その過程で重合温度を70℃超に上昇させなかった。15分後に、重合を、官能化のためのヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)(開始剤を基準として0.5当量)を添加することによって停止した。得られたポリマーは、シロキサン基官能化されている。総モノマー重量を基準として、0.25重量%のIRGANOX(登録商標)1520、BASFを安定剤としてポリマー溶液に添加した。この混合物を10分間攪拌した。

**【0087】**

非官能化比較ポリマーB-1の調製のためには、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)よりはむしろ、メタノールの添加によって重合を終わらせた。

**【0088】**

1,3-ブタジエンとスチレンとの共重合(ジエンポリマーC)

共重合は、有機溶媒、モノマー、極性コーディネーター化合物、開始剤化合物および他の成分の添加前に窒素でバージされたジャケット付き40Lスチール反応器で行った。次の成分:シクロヘキサン溶媒(18,560g)、ブタジエンモノマー(1412g)、スチレンモノマー(507g)およびテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA、7.8g)を明記される順に添加し、混合物を40℃に加熱し、これに、痕跡の水分または他の不純物を除去するためのn-ブチルリチウムでの滴定が続いた。n-BuLi(8.32ミリモル)を重合反応器に添加して重合反応を開始した。重合を20分間行い、その過程で重合温度を70℃超に上昇させなかった。次に、モノマーとしてのブタジエン(955g)およびスチレン(103g)を55分にわたって添加した。重合をさらなる20分間行い、これに、50gのブタジエンモノマーの添加が続いた。20分後に、ポリマーを、3-tert-ブチルジメチルシリルチオプロピルジメトキシメチルシラン[(MeO)<sub>2</sub>(Me)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-SiMe<sub>2</sub>C(Me)<sub>3</sub>](開始剤を基準として0.97当量)の添加によって官能化した。さらなる20分後に、重合を、メタノールを添加することによって終わらせた。得られたポリマーは、シランスルフィド基官能化されている。総モノマー重量を基準として、0.25重量%のIRGANOX(登録商標)1520、BASFを安定剤としてポリマー溶液に添加した。この混合物を10分間攪拌した。

**【0089】**

1,3-ブタジエンの重合(低分子量のポリマーD-1およびD-2)

共重合は、有機溶媒、モノマー、極性コーディネーター化合物、開始剤化合物および他の成分の添加前に窒素でバージされたジャケット付き5Lスチール反応器で行った。次の成分:シクロヘキサン溶媒(3000g)、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン(1.05g)、ブタジエンモノマー(409g)を明記される順に添加し、混合物を40℃に加熱し、これに、痕跡の水分または他の不純物を除去するためのn-ブチルリチウムでの滴定が続いた。n-BuLi(5.2g)を重合反応器に添加して重合反応を開始した。重合を15分間行い、その過程で重合温度を70℃超に上昇させなかった。15分後に

10

20

30

40

50

、ポリマーを、官能化のための 3 - t e r t - プチルジメチルシリルチオプロピルメトキシジメチルシラン（開始剤を基準として 0 . 97 当量）を添加することによって停止した。60 分後に、残っているリビングポリマー鎖をメタノールの添加によって停止させた。得られたポリマーは、シランスルフィド基官能化されている。総モノマー重量を基準として、0 . 25 重量 % の IRGANOX（登録商標）1520、BASF を安定剤としてポリマー溶液に添加した。この混合物を 10 分間攪拌した。

#### 【 0090 】

非官能化ポリマー D - 1 の調製のためには、3 - t e r t - プチルジメチルシリルチオプロピルメトキシジメチルシラン [ (MeO)(Me)<sub>2</sub>Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - S - SiMe<sub>2</sub>C(Me)<sub>3</sub>] よりはむしろ、メタノールの添加によって重合を終わらせた。 10

#### 【 0091 】

1 , 3 - ブタジエンとスチレンとの共重合（低分子量のポリマー D - 3 および D - 4 ）

共重合は、有機溶媒、モノマー、極性コーディネーター化合物、開始剤化合物および他の成分の添加前に窒素でバージされたジャケット付き 5 L スチール反応器で行った。次の成分：シクロヘキサン溶媒（3000 g）、テトラヒドロフラン（45 g）、ブタジエンモノマー（400 g）、スチレンモノマー（100 g）を明記される順に添加し、混合物を 25 ℃ に加熱し、これに、痕跡の水分または他の不純物を除去するための n - プチルリチウムでの滴定が続いた。n - BuLi（5 . 7 g）を重合反応器に添加して重合反応を開始した。重合を 15 分間行い、その過程で重合温度を 70 ℃ 超に上昇させなかった。15 分後に、ポリマーを、官能化のための 3 - t e r t - プチルジメチルシリルチオプロピルメトキシジメチルシラン（開始剤を基準として 0 . 97 当量）を添加することによって停止した。60 分後に、残っているリビングポリマー鎖をメタノールの添加によって停止させた。得られたポリマーは、シランスルフィド基官能化されている。総モノマー重量を基準として、0 . 25 重量 % の IRGANOX（登録商標）1520、BASF を安定剤としてポリマー溶液に添加した。この混合物を 10 分間攪拌した。 20

#### 【 0092 】

非官能化ポリマー D - 3 の調製のためには、3 - t e r t - プチルジメチルシリルチオプロピルメトキシジメチルシラン [ (MeO)(Me)<sub>2</sub>Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - S - SiMe<sub>2</sub>C(Me)<sub>3</sub>] よりはむしろ、メタノールの添加によって重合を終わらせた。

#### 【 0093 】

表 1 は、ポリマー A ~ D についての分析データをリストアップする。

#### 【 0094 】

【表1】

表1

	M <sub>w</sub> [g/モル]	M <sub>n</sub> [g/モル]	ムーニー 粘度	ビニル 含量 [重量%]	スチレン 含量 [重量%]	T <sub>g</sub> [°C]
ジエンポリマー A (官能化)	436080	396421	92.5	29.3	15.0	-60.5
ジエンポリマー A-1 (非官能化)	438020	393900	95.3	29.2	15.1	-60.6
ポリマー B-1 (非官能化)	9450	7800	n. d.	66.0	25.0	-32
ポリマー B	9450	7800	n. d.	66.0	25.0	-32
ジエンポリマー C (官能化)	568000	418000	91.7	59.1	19.1	-22.5
ポリマー D-1 (非官能化)	8280	7990	n. d.	20	0	-83
ポリマー D-2 (官能化)	9260	8860	n. d.	21	0	-83
ポリマー D-3 (非官能化)	8340	7840	n. d.	67	20	-19.1
ポリマー D-4 (官能化)	9230	8500	n. d.	63	22	-21

## 【0095】

ジエンポリマー A または A - 1 およびポリマー B または B - 1 の 2 . 1 4 9 混合物のポリマー溶液を、様々な組み合わせで組み合わせた。これに、溶媒および他の揮発性物質を除去するためにスチームでのストリッピング、および 30 分間の 70 °C のオープン中の、次にさらに 3 日間の室温での乾燥が続いた。このようにして得られたゴムブレンドは、100 部のジエンポリマー A または A - 1 を基準として、そして 30 部 (phr) のポリマー B または B - 1 を含有した。

## 【0096】

純ポリマー A / B または A - 1 / B - 1 の調製のためには、ポリマー溶液を、これらの成分の調製のための混合物から直接に、すなわち、いかなる他のポリマー溶液との組み合わせなしにワーク - アップした。

## 【0097】

表 2a は、製造された様々なブレンドについての呼称をリストアップする。E は、本発明のブレンドを、V は、相当する比較ブレンドを特定する。加えて、表 2a は、分析索引としての MU (ムーニー単位) でのそれぞれのブレンドのムーニー粘度をリストアップする。

## 【0098】

## 【表2a】

表2a

	ポリマー A の含量 (phr)	ポリマー A-1 の含量 (phr)	ポリマー B の含量 (phr)	ポリマー B-1 の含量 (phr)	ムーニー 粘度 (ML 1+4) (MU)
ゴムブレンド V	0	100	0	30	61
ゴムブレンド E-1	100	0	0	30	62
ゴムブレンド E-2	0	100	30	0	62
ゴムブレンド E-3	100	0	30	0	65

10

20

30

40

50

## 【0099】

存在するポリマーC対存在するポリマーD-1/D-2/D-3/D-4に基づく重量比が100:20であるような割合のジエンポリマーCのポリマー溶液と、この割合のポリマーD-1/D-2/D-3/D-4の混合物のポリマー溶液とを同様に組み合わせた。これに、溶媒および他の揮発性物質を除去するためにスチームでのストリッピング、および30分間の70℃のオープン中での、次にさらに3日間の室温での乾燥が続いた。このようにして得られたゴムブレンドは、100部のジエンポリマーCを基準として、各場合に20部(phr)のポリマーD-1/D-2/D-3/D-4を含有した。

## 【0100】

表2bは、製造されたこれらの様々なブレンドについての呼称をリストアップする。ここでもまた、Eは、本発明のブレンドを特定する。加えて、表2bは、分析索引としてのMU(ムーニー単位)でのそれぞれのブレンドのムーニー粘度をリストアップする。

## 【0101】

## 【表2b】

表2b

	ポリマーCの含量(phr)	ポリマーD-1の含量(phr)	ポリマーD-2の含量(phr)	ポリマーD-3の含量(phr)	ポリマーD-4の含量(phr)	ムーニー粘度(ML1+4)(MU)
ゴムブレンド E-4	100	20	0	0	0	64.9
ゴムブレンド E-5	100	0	20	0	0	66.1
ゴムブレンド E-6	100	0	0	20	0	76.6
ゴムブレンド E-7	100	0	0	0	20	75.7

## 【0102】

表2aのゴムブレンドを使用し、比較混合物V1~V5のようにシランカップリング剤としてのTESPDを使って、非官能化ポリマーA-1およびB-1から構成されるゴムブレンドVならびに本発明のゴムブレンドE-1~E-3を使って使って表3のゴム混合物を生み出した。加えて、本発明のゴム混合物E1~E3を、シランカップリング剤としての式I)の物質と組み合わせて特有のゴムブレンドE-1~E-3を使って製造した。

## 【0103】

10

20

30

## 【表3】

表3

成分	単位	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3
BR <sup>a</sup>	phr	20	20	20	20	20	20	20	20
ブレンド V	phr	104	-	-	-	104	-	-	-
ブレンド E-1	phr	-	104	-	-	-	104	-	-
ブレンド E-2	phr	-	-	104	-	-	-	104	-
ブレンド E-3	phr	-	-	-	104	-	-	-	104
N339 カーボンブラック	phr	9	9	9	9	9	9	9	9
シリカ <sup>e</sup>	phr	90	90	90	90	90	90	90	90
シラン カップリング剤 <sup>f</sup>	phr	6.5	6.5	6.5	6.5	--	--	--	--
シラン カップリング剤 <sup>g</sup>	phr	--	--	--	--	7.2	7.2	7.2	7.2
ZnO	phr	2	2	2	2	2	2	2	2
老化安定剤/ オゾン劣化防止剤/ ステアリン酸	phr	5	5	5	5	5	5	5	5
加工助剤 <sup>j</sup>	phr	3	3	3	3	3	3	3	3
DPG	phr	2	2	2	2	2	2	2	2
CBS	phr	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
硫黄	phr	2.1	2.1	2.1	2.1	1.4	1.4	1.4	1.4

<sup>a</sup>80重量%超のシス含量のBR;<sup>e</sup> Rhodia 製の Zeosil 1165MP (BET 149 m<sup>2</sup>/g, CTAB 154 m<sup>2</sup>/g);<sup>f</sup> Evonik 製の TESPD Si261;<sup>g</sup> Evonik 製の TESPT Si69;<sup>j</sup> Rheinchemie 製の Aktiplast TS

## 【0104】

表4にまとめられた試験結果は、ContiWinterContact TS 830プロフィルの195/65 R15サイズタイヤに関して確認された。このために、各場合にタイヤのトレッド用のゴム混合物を、表3に示される組成物と類似して製造した。全ての結果は、タイヤV1についての100%を基準とする相対評価として報告する。100%を越える値は、比較タイヤV1よりも優れており、改善を表す。

## 【0105】

ABSウェット制動特性は、ウェット車道上で80 km/hからの制動距離によって測定した。

## 【0106】

ABSドライ制動特性は、ドライ車道上で100 km/hからの制動距離によって測定した。

## 【0107】

転がり抵抗は、90 km/hでの対応する機械で測定された転がり抵抗力に相当する。

## 【0108】

摩耗値は、10,000キロメートルについて運転後のタイヤの減量である。

## 【0109】

冬季特性を評価するために、スノー牽引力、すなわち、雪で覆われた車道上の加速走行における牽引力を確認する。

## 【0110】

10

20

30

40

## 【表4】

表4

タイヤ特性	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3
ABS ドライ制動	100	100	101	103	101	102	102	103
ABS ウェット制動	100	100	102	101	100	100	101	102
転がり抵抗	100	104	104	108	102	106	106	110
冬季特性	100	100	101	101	102	104	104	106
摩耗	100	106	106	106	104	116	116	116
加工	o	o	o	-	o	o	+	o

10

## 【0111】

表4は、シランカップリング剤としての式I)の物質と組み合わせた特有のゴムブレンドの使用が、ウェットグリップ特性のいかなる悪化もなしに、転がり抵抗、冬季特性および耐摩耗性に関して明確な改善を提供することを示す；E1～E3を参照されたい。結果として、ドライ制動性能は、ほとんど影響されないままであるか、または同様にわずかに改善される。しかしながら、同様に理解できるように、これらの利点は、ゴムブレンドEの1つの成分が官能化されている場合にのみ現れる。特有のゴムブレンドを含有する混合物はまた、残りの混合物を上回って加工特性（+ = 非常に良好な、o = 良好な、- = 困難な）において利点を有する。

## 【0112】

20

加えて、表2bのゴムブレンドを使用して表5のゴム混合物を生み出した。官能化SBR入り混合物をまた、混合物V6、V7、V13およびV14の形態で比較混合物として導入した。V7およびV13では、液体SBRを混合物製造において添加する。混合物V6～V11は、シランカップリング剤としてTESPDを含有し、そして一方、混合物V12、V13およびE4～E7は、シランカップリング剤として式I)の物質（TESPT）を含有する。混合物は、接線実験室ミキサーでベース混合物およびその後完成混合物の製造の標準条件下に製造した。全ての混合物を使用して160で圧力下の最適加硫によって試験検体を製造し、これらの試験検体を使用して次の試験方法によってゴム業界に典型的な材料特性を測定した。

- ・ DIN ISO 7619-1に合わせたデュロメーターによる室温および70でのショア（Shore）A硬度
- ・ DIN 53512に合わせた室温および70での回復力（Resil.）
- ・ 膨張振幅±0.2%および10Hzの振動数で10%の予備圧縮で、DIN 53513に合わせた動的機械測定からの0および70での損失係数tan（温度掃引）
- ・ DIN 53516または新DIN/ISO 4649に合わせた室温での摩耗

## 【0113】

30

【表5】

表5

成分	単位	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13	E4	E5	E6	E7
NR	phr	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
SBR <sup>b</sup>	phr	90	90	-	-	-	-	90	90	-	-	-	-
ブレンド E-4	phr	-	-	108	-	-	-	-	-	108	-	-	-
ブレンド E-5	phr	-	-	-	108	-	-	-	-	-	108	-	-
ブレンド E-6	phr	-	-	-	-	108	-	-	-	-	-	108	-
ブレンド E-7	phr	-	-	-	-	-	108	-	-	-	-	-	108
液体 SBR <sup>c</sup>	phr	-	18	-	-	-	-	-	18	-	-	-	-
可塑剤油 <sup>g</sup>	phr	35	17	17	17	17	17	35	17	17	17	17	17
シリカ <sup>h</sup>	phr	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
シラン c. 剤 <sup>f</sup>	phr	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	-	-	-	-	-	-
シラン c. 剤 <sup>g</sup>	phr	-	-	-	-	-	-	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
ZnO	phr	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
老化安定剤/ オゾン劣化防止剤/ ステアリン酸	phr	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
DPG	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
CBS	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
特性													
ショア硬度	ShA	71.2	69.2	70.0	65.3	71.4	66.3	72.5	69.9	69.5	64.7	69.7	65.4
ショア硬度	ShA	66.8	64.8	66.5	62.1	67.2	63.2	67.0	65.2	66.4	60.4	66.8	62.7
回復力 RT	%	17.6	15.2	19.0	24.4	15.4	16.2	18.2	16.2	18.6	23.8	15.4	15.2
回復力 70°C	%	51.4	47.7	46.6	57.6	47.4	53.2	52.8	49.1	47.2	58.8	49.2	54.6
$\tan \delta$ 0°C	-	0.627	0.686	0.529	0.539	0.643	0.691	0.589	0.638	0.500	0.551	0.649	0.683
$\tan \delta$ 70°C	-	0.113	0.139	0.135	0.091	0.14	0.111	0.114	0.134	0.129	0.076	0.135	00
摩耗	mm <sup>3</sup>	136	147	125	131	143	147	131	140	101	110	126	121

<sup>b</sup> SBR, Trinseo 製の Sprintan® SLR-4602, ビニル含量: 63 重量%, スチレン含量: 21 重量%, 官能化<sup>c</sup> Cray Valley 製の液体 SBR, Ricon® 100<sup>d</sup> TDAE 油;<sup>e</sup> Evonik 製の Ultrasil® VN3 (BET 180 m<sup>2</sup>/g)<sup>f</sup> Evonik 製の TESPD Si261;<sup>g</sup> Evonik 製の TESPT Si69

## 【0114】

表5にリストアップされる結果は、特有のゴムブレンドと組み合わせて式I)の物質に代わるシランカップリング剤としてのTESPDの交換に関して摩耗特性の明確な改善があることを示す。同時に、ウェットグリップ特性(指標: 室温での回復力)は、同じレベルのままであるか、またはわずかに改善される。転がり抵抗(指標: 70°での回復力または70°での損失係数  $\tan \delta$ )もまた、同じレベルのままである。摩耗、転がり抵抗およびウェットグリップ間のトレードオフの改善を達成することが可能である。表5のデータはまた、表4に示された利点を反映している。

本願は特許請求の範囲に記載の発明に係るものであるが、本願の開示は以下も包含する

:

## 1.

硫黄架橋性ゴム混合物であって、

- 0 重量% ~ 50 重量% のビニル芳香族化合物の含量を有する、存在する任意のジエン含量を基準として 8 重量% ~ 80 重量% のビニル含量を有する、-100 <  $T_g$  < +20 の DSC によるガラス転移温度  $T_g$  を有する、350,000 g / モル超の GPC による分子量  $M_w$  を有する、かつ  $1.1 < P_D < 3$  の多分散性 PD を有する、少なくとも 1 つの共役ジエンおよび任意選択的に 1 つ以上のビニル芳香族化合物から形成される、高分子量の少なくとも 1 つの溶液重合ジエンポリマー A、ならびに -0 重量% ~ 50 重量% のビニル芳香族化合物の含量を有する、存在する任意のジエン含量を基準として 8 重量% ~ 80 重量% のビニル含量を有する、-100 <  $T_g$  < +80 の DSC によるガラス転移温度  $T_g$  を有する、1300 g / モル <  $M_w$  < 10,000 g / モルの GPC による分子量  $M_w$  を有する、かつ  $1 < P_D < 1.5$  の多分散性 PD を有する、

10

20

30

40

50

少なくとも 1 つの共役ジエン、  
 または少なくとも 1 つの共役ジエンおよび 1 つ以上のビニル芳香族化合物、  
 または少なくとも 1 つもしくは 2 つ以上のビニル芳香族化合物  
 から形成される、低分子量の少なくとも 1 つの溶液重合ポリマー B  
 から構成されるゴムブレンドであって、  
 ポリマー A および B の少なくとも 1 つが、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基  
 、シランスルフィド基、アミノ基、シロキサン基、有機ケイ素基、フタロシアニン基およ  
 びアミノ基含有アルコキシリル基から選択される少なくとも 1 つの基で鎖末端でおよび  
 / またはポリマー鎖に沿っておよび / またはカップリング部位（複数のポリマーが 1 つの  
 官能化部位に結合していてもよい）で官能化されているゴムブレンドと、

10

- 30 ~ 300 phr の少なくとも 1 つのシリカと、
- シランカップリング剤としての式 I )



(ここで、構造における R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> は、同じもしくは異なるものであってもよく、  
 1 ~ 20 個の炭素原子を有する線状もしくは分岐のアルコキシ、シクロアルコキシ、アル  
 キル、シクロアルキルまたはアリール基から選択されてもよい)

の 1 ~ 20 phf の少なくとも 1 つの物質と  
 を含む硫黄架橋性ゴム混合物。

2.

少なくとも、低分子量の前記溶液重合ポリマー B が官能化されていることを特徴とする、  
 上記 1 に記載のゴム混合物。

20

3.

高分子量の前記溶液重合ジエンポリマー A もまた官能化されていることを特徴とする、上  
 記 2 に記載のゴム混合物。

4.

ポリマー A および B の少なくとも 1 つが、アミノ基含有アルコキシリル基ならびに少  
 なくとも 1 つのさらなるアミノ基および / または少なくとも 1 つのさらなるアルコキシリ  
 ルおよび / または少なくとも 1 つのさらなるアミノ基含有アルコキシリル基で前記鎖末  
 端で官能化されており、ここで、前記アミノ基がスペーサーありまたはなしで前記ポリ  
 マー鎖の前記鎖末端に結合していることを特徴とする、上記 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の  
 ゴム混合物。

30

5.

前記ポリマー A および B の少なくとも 1 つが、前記鎖末端でおよび / または前記ポリマー  
 鎖に沿っておよび / またはカップリング部位でシランスルフィド基で官能化されているこ  
 とを特徴とする、上記 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のゴム混合物。

6.

前記ポリマー A および B の少なくとも 1 つが、前記鎖末端でおよび / または前記ポリマー  
 鎖に沿っておよび / またはカップリング部位でシロキサン基で官能化されていることを特  
 徴とする、上記 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のゴム混合物。

40

7.

前記ポリマー A および B の少なくとも 1 つがカップリング部位を有することを特徴とする  
 、上記 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のゴム混合物。

8.

前記ゴムブレンドが、5 ~ 100 phr (高分子量の少なくとも 1 つの溶液重合ジエンポ  
 リマー A を基準として) の低分子量の少なくとも 1 つの溶液重合ポリマー B を含むこと  
 を特徴とする、上記 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のゴム混合物。

9.

前記ゴムブレンドが、40 ~ 100 ムーニー単位のムーニー粘度 (ASTM-D 164  
 6 に従って M L 1 + 4, 100 ) を有することを特徴とする、上記 1 ~ 8 のいずれか一  
 項に記載のゴム混合物。

50

10.

前記ゴム混合物中の前記ゴムブレンドの前記ジエンポリマーAの割合が、前記ゴム混合物中に存在する固体ゴムの総量を基準として少なくとも50phrであることを特徴とする、上記1～9のいずれか一項に記載のゴム混合物。

11.

ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(TEST)を式I)を有する物質として含むことを特徴とする、上記1～10のいずれか一項に記載のゴム混合物。

12.

0.1～20phrのカーボンブラックを含有することを特徴とする、上記1～11のい 10  
ずれか一項に記載のゴム混合物。

13.

少なくとも1つの構成要素が、上記1～12のいずれか一項に記載の硫黄で架橋されたゴム混合物を含む、車両用タイヤ、とりわけ空気車両用タイヤ。

14.

少なくとも車道と接触するトレッド部が、上記1～12のいずれか一項に記載の硫黄で架橋されたゴム混合物を含むことを特徴とする、上記13に記載の車両用タイヤ。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 レッカー・カルラ  
　　ドイツ連邦共和国、30167 ハノーファー、ブルーメンハーゲンストラーセ、13
- (72)発明者 サー・カタリナ  
　　ドイツ連邦共和国、30916 イーザーンハーゲン、ゼックブルッフ、1
- (72)発明者 ヴェーミング - ボムカンプ・カトリーン  
　　ドイツ連邦共和国、30161 ハノーファー、フォスストラーセ、38
- (72)発明者 パーフォン・ジエラ・ヴィクトーリア  
　　ドイツ連邦共和国、30419 ハノーファー、コルトヴェーク、12
- (72)発明者 ミュラー・ノルベルト  
　　ドイツ連邦共和国、29336 ニーンハーゲン、ヴィリー - 口ホテ - ヴェーク、7
- (72)発明者 ラドケ・ミヒヤエル  
　　ドイツ連邦共和国、30159 ハノーファー、アム・マルシュタル、21

審査官 幸田 俊希

- (56)参考文献 特開2014-231550 (JP, A)  
　　国際公開第2013/099324 (WO, A1)  
　　特開2015-113425 (JP, A)  
　　特開2011-111489 (JP, A)  
　　特開2005-350603 (JP, A)  
　　特開2015-083649 (JP, A)  
　　特開2014-231575 (JP, A)  
　　特開2011-089066 (JP, A)  
　　特開2014-015583 (JP, A)  
　　特開平06-065419 (JP, A)  
　　米国特許出願公開第2014/0121316 (US, A1)  
　　特開2008-169350 (JP, A)  
　　特開2012-025802 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 15/00  
C08K 5/548