

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5551383号  
(P5551383)

(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30日(2014.5.30)

(51) Int.Cl.	F 1	
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00	
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
CO8F 2/38 (2006.01)	CO8F 2/38	
CO8F 36/00 (2006.01)	CO8F 36/00	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A

請求項の数 4 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2009-107898 (P2009-107898)  
 (22) 出願日 平成21年4月27日(2009.4.27)  
 (62) 分割の表示 特願平10-208542の分割  
 原出願日 平成10年7月9日(1998.7.9)  
 (65) 公開番号 特開2009-235408 (P2009-235408A)  
 (43) 公開日 平成21年10月15日(2009.10.15)  
 審査請求日 平成21年4月27日(2009.4.27)  
 (31) 優先権主張番号 08/891569  
 (32) 優先日 平成9年7月11日(1997.7.11)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(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 110000741  
 特許業務法人小田島特許事務所  
 (72) 発明者 ジエイムズ・オジオメク  
 アメリカ合衆国オハイオ州44223クヤ  
 ホガフオールズ・カルバートドライブ18  
 34  
 (72) 発明者 ウイリアム・エル・ハーゲンロザー  
 アメリカ合衆国オハイオ州44313アク  
 ロン・ドーチエスターロード195

審査官 阪野 誠司

最終頁に続く

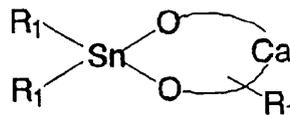
(54) 【発明の名称】 重合体とシリカ表面の相互作用によって低下したヒステリシスを示すエラストマー類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジエンを基とするエラストマー組成物を製造する方法であって、  
 ジエン単量体を開始剤と一緒に混合し、  
 重合条件を確立し、  
 重合を  $(R_1)_2Sn(OR_1)_2$ 、 $R_1Sn(OR_1)_3$ 、式

【化1】



10

[式中、Cは1 - 2個の水素原子が結合している炭素原子であり、aは2または3であり、各R<sub>1</sub>は独立してC1からC18の脂肪族、C6からC12の環状脂肪族、またはC6からC18の芳香族である]で表されるジアルキルジオキサスタニラン類およびそれらの混合物から成る群から選択される停止剤で停止させることで有機錫連成ジエンエラストマーを生じさせ、

この有機錫連成ジエンエラストマーを非晶質シリカ充填材および加硫剤と一緒にしてコンパウンドにし、そして

このシリカを充填した有機錫連成ジエンエラストマー組成物の加硫を達成する、

20

ここで、該シリカ充填有機錫連成ジエンエラストマー組成物が、ケイ素ベース停止剤由来の有機ケイ素官能基を含有する同じ種類のジエンエラストマーを含むシリカ充填組成物より低い粘度を有する、  
ことを含む方法。

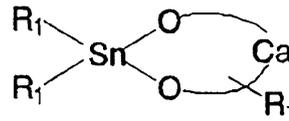
【請求項2】

ジエンを基とするエラストマー組成物を製造する方法であって、  
ジエン単量体を式  $R'_2N-Li$  および  $R''-Li$  [式中、各  $R'$  は、同一もしくは異なり、 $C_{1-12}$  ヒドロカルビル基であり、 $R''$  は、炭素数が2から20の二価のヒドロカルビル基であり、そしてリチウムは、アミンの窒素に直接結合している炭素に結合していない] で表される開始剤と一緒に混合し、

重合条件を確立し、

重合を  $(R_1)_2Sn(OR_1)_2$ 、 $R_1Sn(OR_1)_3$ 、式

【化2】



[式中、Cは1-2個の水素原子が結合している炭素原子であり、aは2または3であり、各  $R_1$  は独立してC1からC18の脂肪族、C6からC12の環状脂肪族、またはC6からC18の芳香族である] で表されるジアルキルジオキサスタニラン類およびそれらの混合物から成る群から選択される停止剤で停止させることで有機錫連成ジエンエラストマーを生じさせ、

この有機錫連成ジエンエラストマーを非晶質シリカ充填材および加硫剤と一緒にしてコンパウンドにし、そして

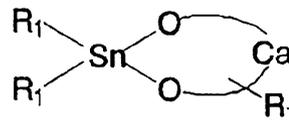
このシリカを充填した有機錫連成ジエンエラストマー組成物の加硫を達成する、

ここで、該シリカ充填有機錫連成ジエンエラストマー組成物が、ケイ素ベース停止剤由来の有機ケイ素官能基を含有する同じ種類のジエンエラストマーを含むシリカ充填組成物より低い粘度を有する、  
ことを含む方法。

【請求項3】

シリカ充填加硫性コンパウンドであって、 $(R_1)_2Sn(OR_1)_2$ 、 $R_1Sn(OR_1)_3$ 、式

【化3】



[式中、Cは1-2個の水素原子が結合している炭素原子であり、aは2または3であり、各  $R_1$  は独立してC1からC18の脂肪族、C6からC12の環状脂肪族、またはC6からC18の芳香族である]

で表されるジアルキルジオキサスタニラン類およびそれらの混合物から成る群から選択される停止剤に由来する有機錫官能性を含むジエンエラストマー、シリカ充填材および加硫剤を含有し、

ここで、該シリカ充填有機錫連成ジエンエラストマーコンパウンドが、ケイ素ベース停止剤由来の有機ケイ素官能基を含有する同じ種類のジエンエラストマーを含むシリカ充填コンパウンドより低い粘度を有する、  
シリカ充填加硫性コンパウンド。

【請求項4】

請求項3記載のシリカ充填加硫性コンパウンドのトレッドストックを含む空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本主題発明は、ジエン重合体および共重合体エラストマー類のアニオン重合に関する。より具体的には、本発明は、有機リチウム開始剤を用いそして加工がより良好になるようにシリカ充填材表面との相互作用を向上させかつコンパウンドの粘度を低下させる連成剤で修飾した停止剤を用いたアニオン重合に関する。

【0002】

本発明に従って生じさせたジエン重合体および共重合体を含むシリカ充填コンパウンドは低下したヒステリシス特性を示す。このようなコンパウンドから生じさせた製品、例えばタイヤ、パワーベルトなどは向上した反発弾性および低下した転がり抵抗を示しかつ機械的応力運転中にそれらが示す熱蓄積量は低い。

【背景技術】

【0003】

本技術分野では、エラストマーを他の材料、例えば補強材などと一緒にして適切にコンパウンドにし (compounded) た後にそれに加硫を受けさせた時に低下したヒステリシスを示すエラストマーコンパウンドを製造することが望まれている。そのようなエラストマー類をコンパウンドにして加工して加硫を受けさせることで構造品、例えばタイヤ、パワーベルトなどの構成要素にした時、その特性は反発弾性が向上し、転がり抵抗が低下し、かつ通常使用中に機械的応力がかかった時に低い熱蓄積を示すことで明らかになる。

【0004】

エラストマーコンパウンドのヒステリシスは、エラストマーコンパウンドで作られた製品が変形する時にかかるエネルギーとそのエラストマーコンパウンドがその最初の未変形状態に戻る時に放出されるエネルギーとの間の差を指す。空気入りタイヤでヒステリシス特性が低いことは、転がり抵抗が低くかつタイヤ運転中の熱蓄積量が低いことに関連する。このような特性は、結果として今度は、そのようなタイヤを用いた車の燃料消費が低くなると言った望ましい特性をもたらす。

【0005】

上記文脈において、コンパウンドにした加硫性エラストマー組成物が低下したヒステリシス特性を示すことが特に重要である。そのようなコンパウンドにしたエラストマー系の例は本技術分野で公知であり、それは少なくとも1種のエラストマー (即ち、エラストマー特性を示す天然もしくは合成ポリマー、例えばゴムなど)、補強用充填材 (例えば微細なカーボンブラック、サーマルブラック、または鉱物充填材、例えば粘土など) および加硫系、例えば硫黄含有加硫 (即ち硬化) 系で構成される。

【0006】

低下したヒステリシスを示す製品を製造しようとする以前の試みは、エラストマーとコンパウンド化 (compounding) 用材料、例えばカーボンブラックなどの間の相互作用を高めることに焦点が当てられており、そのような試みには、コンパウンド化用材料による補強度合を促進させる選択的反応性を示す促進剤の存在下で充填材とゴムの混合物を高温で混合すること、コンパウンド化用材料の表面を酸化させること、テトラメチルジアミノベンゾフェノン (ミハエルのケトン)、錫連成剤 (tin coupling agent) などを用いて重合体の停止末端を化学的に修飾すること、そして表面のグラフト化 (grafting) を行うことなどが含まれる。

【0007】

また、ゴムコンパウンドで補強用充填材として用いられるカーボンブラックがいろいろな物性を高めるにはそれがゴム全体に渡って十分に分散している必要があることも認識されている。このような認識の1つの例が特許文献1に与えられており、上記出願には、金

10

20

30

40

50

属末端を有するポリジエンとキャッピング剤 (capping agent)、例えばハロゲン化ニトリル、窒素含有複素環式芳香族化合物または安息香酸アルキルなどを反応させることでポリジエンをエンドキャッピング (end capping) する方法が開示されている。上記出願には、更に、官能化 (functionalized) 開始剤、例えばリチウムアミド類などを利用してポリジエン鎖の両末端を極性基でキャッピングすることができることも開示されている。

【0008】

また、本技術分野ではいろいろな有機リチウム重合開始剤が知られている。本登録譲り受け人 (Assignee of record) が所有する特許文献2にはハロフェノールを炭化水素媒体中で用いて有機リチウム開始剤を製造することが開示されている。

10

【0009】

タイヤおよび機械製品のカーボンブラック充填ゴム構成要素に入れる補強用の粒子状充填材として沈澱シリカが益々用いられるようになってきた。しかしながら、シリカを充填したゴムストック (stocks) が示す反発弾性は比較的劣っており、従って上昇したヒステリシスを示す。

【0010】

本発明は、重合体鎖に組み込まれることで重合体とシリカ充填材表面の相互作用を大きく向上させる (結果として加硫コンパウンドが示すヒステリシスを低下させる) 官能基を与えるアニオン重合用停止剤を提供するものである。

【0011】

20

アルコキシアルキルシラン類はシリカ粒子表面のヒドロキシル基と反応することでアルコールの放出を伴って上記表面と Si-O-Si 結合を形成し得ることは公知である。ケイ素に結合しているアルキル基に、重合体がシリカに結合する部位として働き得る官能基を含めることも可能である (非特許文献1)。

【0012】

また、(アルキル)<sub>4</sub>Sn 化合物は表面のヒドロキシルによって開裂して炭化水素の生成を伴って上記表面と錫および残存炭化水素 (重合体) 置換基の結合がもたらされ得ることも公知である (非特許文献2)。この反応では、錫連成 (tin coupled) 重合体が開裂して分子量がより低い断片がもたらされるであろう。炭素-ケイ素結合の場合のそのような過程による開裂は、同様な反応条件下では起こらない。

30

【0013】

重合体組成物では、重合体をシリカに結合させる目的でシラン類が用いられて来たが、錫化合物をそのように用いることは報告されていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】ヨーロッパ特許出願公開第0 3 1 6 2 5 5 A 2号

【特許文献2】米国特許第3, 439, 049号

【非特許文献】

【0015】

40

【非特許文献1】Langmuir 1993、3513-17

【非特許文献2】J. Amer. Chem. Soc. 1993、113、722-9

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

従って、本発明の目的は、ジエン重合体エラストマー類とシリカ充填材表面の相互作用を向上させるアニオン重合停止剤を提供することにある。

【0017】

本発明の別の目的は、シリカ充填加硫性エラストマーコンパウンドが示すヒステリシスを低下させる方法を提供することにある。

50

## 【 0 0 1 8 】

本発明の別の目的は、シリカ充填加硫性エラストマーコンパウンドの粘度を低くする方法を提供することにある。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の別の目的は、シリカ充填加硫性エラストマーコンパウンドの加工性を向上させる方法を提供することにある。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の別の目的は、加硫後に低下したヒステリシスを示すシリカ充填加硫性エラストマーコンパウンドを提供することにある。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の更に別の目的は、低下した転がり抵抗を示す改良空気入り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】

## 【 0 0 2 2 】

本明細書の以下に記述しかつ請求する如き本発明を用いて上記目的ばかりでなく現存技術に対するそれらの利点を達成し、これらは以下に示す明細から明らかになるであろう。

## 【 0 0 2 3 】

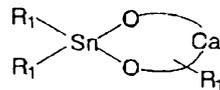
本発明は、ジエンを基としていてシリカ充填材と一緒にコンパウンドにして加硫を受けた時に低下したヒステリシス特性を示すエラストマー組成物を製造する方法を提供し、この方法は、ジエン単量体および任意にモノビニル芳香族単量体またはトリエンを開始剤および調整剤 ( c o o r d i n a t o r ) と一緒に混合し；重合条件を確立し；重合を有機錫停止剤で停止させることで錫連成ジエンエラストマーを生じさせ；この錫連成ジエンエラストマーを非晶質シリカ充填材および加硫剤と一緒にしてコンパウンドにし；そしてこのシリカを充填した錫連成ジエンエラストマー組成物の加硫を達成することを含む。

## 【 0 0 2 4 】

本発明は、更に、四塩化錫、 $(R_1)_2SnCl_2$ 、 $R_1SnCl_3$ 、 $(R_1)_2Sn(OR_1)_2$ 、 $R_1Sn(OR_1)_3$ 、 $Sn(OR_1)_4$ 、式

## 【 0 0 2 5 】

## 【化 1】



## 【 0 0 2 6 】

[ 式中、a は 2 または 3 であり、各  $R_1$  は独立して C 1 から約 C 1 8 の脂肪族、約 C 6 から約 C 1 2 の環状脂肪族、または約 C 6 から約 C 1 8 の芳香族である ]

で表されるジアルキルジオキサスタニラン類およびそれらの混合物から成る群から選択される停止剤に由来する有機錫官能性を含むジエンエラストマー、シリカ充填材および加硫剤を含有するシリカ充填加硫性コンパウンドも提供する。任意に、上記エラストマーは少なくとも 1 種のジエンと少なくとも 1 種のモノビニル芳香族単量体から作られた共重合体であり、そしてカーボンブラック充填材を含んでいてもよい。このコンパウンドの加工は混合中に錫 - 炭素結合が開裂することからより容易である。

## 【 0 0 2 7 】

本発明は、本発明のシリカ充填加硫性コンパウンドの加硫で生じさせたトレッドストックを有していて低下した転がり抵抗を示す空気入りタイヤを提供する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 2 8 】

【図 1】 1 0 0 におけるコンパウンドのムーニー粘度 ( $ML_4$ ) をガムムーニー粘度に対してプロットしたグラフである。

【図 2】 トルク最低値 ( $ML$ ) をガムムーニー粘度 ( $ML_4$ ) に対してプロットしたグラ

10

20

30

40

50

フである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

本発明は、一般に、エラストマー重合体とシリカ充填材の相互作用を高めてヒステリシスを低くする手段、即ち有機リチウム重合の停止で有機錫修飾剤(modifiers)を用いることを提供するものである。本発明は、更に、シリカ充填配合およびカーボンブラック/シリカ混合充填配合においてコンパウンドの粘度が低下して加工がより良好になるように錫連成重合体鎖を開裂させる手段を提供するものである。

【0030】

本発明に従い、有機リチウム開始剤、好適にはアルキルリチウム開始剤を用いて、狭い分子量分布を示すアニオン重合エラストマー、例えばポリブタジエン、ポリイソプレンなど、そしてそれらとモノビニル芳香族、例えばスチレン、アルファメチルスチレンなどまたはトリエン類、例えばミルセンなどの共重合体を製造する。従って、このようなエラストマー類にはジエンのホモポリマー(A)、そしてそれとモノビニル芳香族単量体から作られた共重合体(B)が含まれる。典型的なジエンホモポリマー類は、炭素原子数が4から約12のジオレフィン単量体から作られたホモポリマー類である。典型的なビニル芳香族重合体は、炭素原子数が8から約20の単量体から作られた重合体である。本発明で用いるに有用な共役ジエン単量体などの例には、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-1,3-ブタジエンおよび1,3-ヘキサジエンなどが含まれ、そして芳香族ビニル単量体にはスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン類およびビニルナフタレン類が含まれる。上記共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体を通常は約90:10から約55:45、好適には約80:20から約65:35の重量比で用いる。

【0031】

好適なエラストマー類には、ジエンのホモポリマー類、例えばポリブタジエンおよびポリイソプレンなど、そして共重合体、例えばスチレンブタジエンゴム(SBR)などが含まれる。共重合体はジエン単位を約99から55重量パーセントとモノビニル芳香族もしくはトリエン単位を約1から約45重量パーセント含み得る(全体で100パーセント)。本発明の重合体および共重合体は、1,2-微細構造含有量が約10から約80パーセントの範囲のジエン部分を有する可能性があり、好適な重合体または共重合体の1,2-微細構造含有量は約25から約65パーセントである。本発明に従って生じさせる重合体の分子量は、好適には、プロトンでクエンチした(proton-quenched)サンプルが示すガムムーニー粘度( $ML_4 / 212$ 度F)が約2から約150であるような分子量である。上記共重合体は、好適には、本技術分野で知られるように上記単量体を同時に共重合させる結果として生じるランダム共重合体である。

【0032】

本発明で用いる開始剤には、有機リチウム化合物、例えば*n*-ブチルリチウム、トリブチル錫リチウムなどばかりでなく、リチウム原子が第二級アミンの窒素に直接結合しているリチウムイミド化合物、またはリチウム原子がヒドロカルビル基(これは窒素に結合している)の一部である炭素に直接結合している(リチウム-ヒドロカルビル)置換アミンが含まれる。前者(即ちリチウムが窒素に結合している)の代表的な化合物は、構造式  $R'_2N-Li$  で表されるアミノリチウム化合物であり、そして後者(即ちリチウムが炭素に結合している)の代表的な化合物は、構造式  $R'_2N-R''-Li$  で表される化合物であり、ここで、両式中とも、各  $R'$  は、好適には炭素数が1から12、より好適には炭素原子数が1から4の一価のヒドロカルビル基であり、そして  $R''$  は、好適には炭素数が2から20の二価のヒドロカルビル基である。より詳細には、上記式の両方とも、 $R'$  は  $C_{1-12}$  ヒドロカルビル基、例えば  $C_{1-12}$  アルキル基などであってもよい。後者の式中、リチウム原子は、好適には、アミンの窒素に直接結合している炭素に結合しておらず、むしろそれから炭素原子少なくとも1個分、より好適には少なくとも3個分離れて位置することは理解されるであろう。このような化合物のさらなる例には、ジアルキルアミノ

10

20

30

40

50

リチウム化合物、例えばジメチルアミノリチウム、ジエチルアミノリチウム、ジプロピルアミノリチウム、ジブチルアミノリチウムなど、ジアルキルアミノアルキルリチウム化合物、例えばジエチルアミノプロピルリチウムなど、そしてトリアルキルスタニルリチウムなどが含まれ、ここで、上記アルキル基は炭素原子を1から約12個、好適には炭素原子を1から約4個含む。

【0033】

重合を通常はアニオン重合に通常の溶媒、例えばいろいろな環状および非環状ヘキサン類、ヘプタン類、オクタン類、ペンタン類、それらのアルキル置換誘導体およびそれらの混合物ばかりでなく芳香族溶媒、例えばベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、トルエンなど中で実施する。他の重合技術、例えば半バッチ式および連続式重合なども使用可能である。共重合におけるランダム化を助長しかつビニル含有量を高める目的で、任意に、調整剤を重合材料に添加することも可能である。その量はリチウム1当量当たり0から90当量またはそれ以上の範囲である。この量は、所望ビニル量、スチレンの使用レベルおよび重合温度ばかりでなく使用する具体的な極性調整剤の性質に依存する。

10

【0034】

調整剤として用いるに有用な化合物は有機化合物であり、それには酸素もしくは窒素ヘテロ原子および結合していない電子対を有する化合物が含まれる。その例には、モノおよびオリゴアルキレングリコール類のジアルキルエーテル類；「クラウン」エーテル類；第三級アミン類、例えばテトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）など；THF；THFのオリゴマー類；線状および環状のオリゴマー状オキソラニルアルカン類、例えば2-2'-ジ（テトラヒドロフリル）プロパン、ジ-ピペリジルエタン、ヘキサメチルホスホルアミド、*N*-*N*'-ジメチルピペラジン、ジアザビシクロオクタン、ジエチルエーテル、トリブチルアミンなどが含まれる。線状および環状のオリゴマー状オキソラニル調整剤の詳細を、本登録譲受人が所有する米国特許第4,429,091号（この主題事項は引用することによって本明細書に組み入れられる）に見ることができる。

20

【0035】

重合は、通常、単量体（類）と溶媒のブレンド物を適切な反応槽に仕込んだ後に調整剤と開始剤を添加すると始まる。別法として、単量体と調整剤を開始剤に添加することも可能である。この手順を無水の嫌気条件下で実施する。反応体を約10 から約150 の温度に加熱して約0.1から24時間攪拌する。重合が終了した後、生成物から熱を取り除いて、1つ以上の様式で停止させる。

30

【0036】

重合停止では、本発明に従う停止剤（terminating agent）を用い、これはまた連成剤（coupling agent）または連結剤（linking agent）としても知られ、本明細書ではそのような作用剤を全部総称的に「停止剤」と呼ぶ。

【0037】

停止剤を用いると、結果として生じる重合体が多官能性を持ち得る。即ち、本発明に従って開始させた重合体は、アミン官能基を少なくとも1つ持ち、そしてまた、停止剤、連成剤および連結剤から成る群から選択されかつ誘導される2番目の官能基も持ち得る。

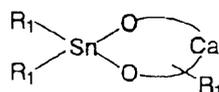
40

【0038】

本発明に従う停止剤の例には、四塩化錫、 $(R_1)_2SnCl_2$ 、 $R_1SnCl_3$ 、 $(R_1)_2Sn(OR_1)_2$ 、 $R_1Sn(OR_1)_3$ 、 $Sn(OR_1)_4$ 、および式

【0039】

【化2】



【0040】

50

[ 式中、a は 2 または 3 であり、R<sub>1</sub> は C 1 から約 C 1 8 の脂肪族、約 C 6 から約 C 1 2 の環状脂肪族、または約 C 6 から約 C 1 8 の芳香族であり、好適には C 1 から約 C 1 0 の脂肪族、約 C 6 から約 C 1 0 の環状脂肪族、または約 C 6 から約 C 1 2 の芳香族である ] で表されるジアルキルジオキサスタニラン類などが含まれる。

【 0 0 4 1 】

上記停止剤を反応槽に加えて反応槽を約 1 から約 1 0 0 0 分間攪拌する。その結果として、コンパウンド化用シリカ材料に対する親和性が更により高くなった、従って更に低下したヒステリシスを示すエラストマーが生じる。

【 0 0 4 2 】

クエンチング ( q u e n c h i n g ) を、通常は、重合体とクエンチング剤を反応の完了を確保する目的で約 3 0 から 1 2 0 の温度で約 0 . 0 5 から約 2 時間攪拌することで行う。本明細書の上で考察した如き官能基を末端に有する重合体を、その後、本明細書の上に記述した如きアルコールまたは他のクエンチング剤でクエンチする。

【 0 0 4 3 】

最後に、通常技術、例えばドラム乾燥、押出し加工機乾燥、真空乾燥などを用いて重合体から溶媒を除去するが、上記技術は、水、アルコールまたは蒸気を用いた凝集、熱脱溶媒、または他の適切な任意方法と組み合わせて使用可能である。水または蒸気による凝集を用いる場合には、オープン乾燥が望ましいであろう。

【 0 0 4 4 】

本発明の重合体は、重合体鎖の頭部と鎖停止末端部の両方に官能基を含む。このような官能基はシリカに親和性を示す。

【 0 0 4 5 】

本発明に従ってエラストマーをシリカ充填材に S n - O - S i 連成させると、結果として混合時に炭素 - S n 結合が開裂することで、コンパウンドの粘度が低下する結果として加工および混合がより容易になる。

【 0 0 4 6 】

このようにしてコンパウンドにすると、さらなる結果として、低下したヒステリシスを示す製品が得られ、このことは、製品が向上した反発弾性および低下した転がり抵抗を示しかつ機械応力を受けた時の熱蓄積が低いことを意味する。考えられる製品にはタイヤ、パワーベルトなどが含まれる。転がり抵抗の低下は、勿論、ラジアル型タイヤばかりでなくバイアスプライ型タイヤの両方の空気入りタイヤにとって有用な特性であり、従って、本発明の加硫性エラストマー組成物は上記タイヤのトレッドストック ( t r e a d s t o c k s ) 製造で使用可能である。

【 0 0 4 7 】

本発明の重合体は、トレッドストックコンパウンドに入れるゴム 1 0 0 部として使用可能であるか、或は通常用いられるトレッドストック用ゴム ( これには天然ゴム、合成ゴムおよびそれらのブレンド物が含まれる ) のいずれとブレンドされてもよい。そのようなゴムは本分野の技術者によく知られており、これらには合成ポリイソブレンゴム、スチレン / ブタジエンゴム ( S B R )、ポリブタジエン、ブチルゴム、ネオプレン、エチレン / プロピレンゴム、エチレン / プロピレン / ジエンゴム ( E P D M )、アクリロニトリル / ブタジエンゴム ( N B R )、シリコンゴム、フルオロエラストマー類、エチレンアクリルゴム、エチレン酢酸ビニルコポリマー ( E V A )、エピクロロヒドリンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、水添ニトリルゴム、テトラフルオロエチレン / プロピレンゴムなどが含まれる。本発明の重合体を通常のコムとブレンドする場合、この量の範囲は幅広く多様であり得、コム全体の約 1 0 から約 9 9 重量パーセントから成る範囲であり得る。最小量は主に望まれるヒステリシス低下度合に依存すると理解されるべきである。

【 0 0 4 8 】

本発明に従い、上記ジエン重合体もしくは共重合体エラストマー含有加硫性コンパウンドの充填材として非晶質シリカ ( 二酸化ケイ素 ) を用いる。シリカは一般に湿式方法の水

10

20

30

40

50

和シリカとして分類分けされる、と言うのは、それらは水中の化学反応で製造されておりそしてそれらを超微細な球形粒子としてそこから沈澱させているからである。

【0049】

そのような一次粒子は強力に会合して集合体を生じ、これが次に弱く結合して集塊になる。BET方法で測定した時の表面積は、いろいろなシリカが示す補強特性の最良の尺度になる。本発明で興味を持たれるシリカの表面積は約32から約400 m<sup>2</sup>/gであるべきであり、約100から約250 m<sup>2</sup>/gの範囲が好適であり、約150から約220 m<sup>2</sup>/gの範囲が最も好適である。このシリカ充填材のpHは一般に約5.5から約7またはそれより若干高く、好適には約5.5から約6.8である。

【0050】

シリカの使用量は重合体100部当たり約1部から約100部(phr)であってもよく、好適には約5から約80 phrの量である。有効な範囲の上限はこの種類の充填材が与える高い粘度によって限定される。使用可能な市販シリカのいくつかには下記が含まれ得る：PPG Industriesが製造しているHi-Sil(商標)190、Hi-Sil(商標)215およびHi-Sil(商標)233。また、有用ないろいろな市販グレードのシリカをDe Gussa Corporation、Rhone PoulencおよびJ.M. Huber Corporationから数多く入手可能である。

【0051】

また、上記重合体は全形態のカーボンブラックと一緒にゴム100部当たり約0から約50重量部(phr)の範囲の量でコンパウンド化可能であり、約10 phr未満にするのが好適である。このようなカーボンブラックには通常に入手可能な如何なる商業製造カーボンブラックも含まれ得るが、少なくとも20 m<sup>2</sup>/g、より好適には少なくとも35 m<sup>2</sup>/gから200 m<sup>2</sup>/gまたはそれ以上の表面積(EMSA)を有するものが好適である。本出願で用いる表面積値は、セチルトリメチル-アンモニウムブロマイド(CTAB)技術を用いたASTM試験D-1765で測定した値である。有用なカーボンブラックは、とりわけ、ファーンブラック、チャンネルブラックおよびランプブラックである。より具体的には、上記カーボンブラックの例には、超摩耗ファーン(SAF)ブラック、高摩耗ファーン(HAF)ブラック、高速押し出しファーン(FEF)ブラック、微細ファーン(FF)ブラック、中超摩耗ファーン(ISAF)ブラック、半補強用ファーン(SRF)ブラック、中加工用チャンネルブラック、硬質加工用チャンネルブラックおよび導電性チャンネルブラックが含まれる。使用可能な他のカーボンブラックにはアセチレンブラックが含まれる。本発明のカーボンブラック製品の製造では、上記ブラックの2種以上から成る混合物を用いることができる。利用できるカーボンブラックの典型的な表面積値を本明細書の下記の表Iに要約する。

【0052】

表I  
カーボンブラック

ASTM表示 (D-1765-82a)	表面積(m <sup>2</sup> /g) (D-3765)
N-110	126
N-220	111
N-339	95
N-330	83
N-351	74
N-550	42
N-660	35

【0053】

本発明のゴムコンパウンド製造で用いるカーボンブラックは、ペレット化した形態か、或はペレット化していない凝集塊であってもよい。好適には、混合をより均一に行う目的

10

20

30

40

50

で、ペレット化していないカーボンブラックが好ましい。

【0054】

公知加硫剤を約0.2から約5 phrで用いる通常様式で上記補強ゴムコンパウンドに硬化を受けさせることができる。例えば、硫黄またはパーオキサイドを基とする硬化系を用いることができる。適切な加硫剤の一般的開示に関しては、Kirk-Othmer著「化学技術の百科事典」(Encyclopedia of Chemical Technology)、第3版、Wiley Interscience、N.Y.1982、20巻、365-468頁、特に390-402頁の「加硫剤および補助材料」を参照することができる。加硫剤は単独または組み合わせて使用可能である。

【0055】

本発明の加硫性エラストマー組成物の調製は、標準的なゴム混合装置および手順を用いて本明細書の官能化重合体をカーボンブラック、シリカおよび他の通常のゴム添加剤(これには例えば充填材、可塑剤、抗酸化剤、硬化剤などが含まれる)と一緒にコンパウンド化、即ち混合することで実施可能である。上記エラストマー組成物に加硫を通常のゴム加硫条件下で受けさせると、それは低下したヒステリシス特性を示すことで、特に低下した転がり抵抗を示すタイヤ用のトレッドゴムとして用いるに適合している。

【実施例】

【0056】

一般実験

実施例番号1-10および比較実施例A-G

本発明に従って生じさせるエラストマー組成物の製造および特性を実証する目的で、スチレンとブタジエンの重合体の製造を、 $n$ -BuLi修飾で開始させて $R(n)SnX(4-n)$ または $R(n)SiX(4-n)$ [ここで、 $n$ は0、1または2の整数である]またはそれらの混合物で連成させることで行った。この連成剤と活性リチウムのモル比および生じた重合体の特性を以下の表IIに示す。アルキルリチウムによる開始で生じた狭い分布を示す重合体を連成させると、分子量が高くなって分子量分布が広がりかつ重合体の粘着性と低温流れの度合いが低下することで、単離および通常のゴム乾燥装置による重合体の乾燥が助長される。上記停止剤を用いる場合、この上に示したように、本発明の範囲から逸脱することなく本技術分野で知られるいろいろな技術を重合の実施で用いることができる。

【0057】

表中、実施例番号に関連させて用いる「C」は「対照」を表すか或は停止前に行った測定を表す一方、実施例番号に関連させて用いる「T」は停止後に行った測定を表し、「R」は参考例を表す。

【0058】

10

20

30

【 表 1 】

表 1 I

実施例番号	停止剤/ L i モル比	停止剤	ML <sub>1</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	達成%	スチレン %	Bk スチレン%	% I,2 (Bd=100)	DSV	T <sub>g</sub> (°C)
1C			10.4	107000	1.04	2.3	27.5	5.4	54.0	0.97	33.2
1TR	1:1	Sn (-O-t-7#)4	66.8	251000	1.27	81.0	27.5	5.5	53.9	1.85	33.6
2C			9.9	110000	1.04	2.5	27.5	4.4	48.7	0.96	37.0
2TR	0.25:1	SnCl <sub>4</sub>	77.8	262000	1.26	84.1	28.6	4.7	48.6	1.87	37.4
3C			8.3	97000	1.04	2.2	27.3	4.4	53.5	0.94	34.4
3TR	1:1	SnCl <sub>4</sub>	38.8	139000	1.61	43.0	27.5	5.1	53.2	1.30	34.9
Comp AC			12.0	118000	1.03	1.7	27.5	5.4	54.2	1.01	32.5
Comp AT	0.25:1	SiCl <sub>4</sub>	76.6	273000	1.30	68.5	28.8	5.2	52.9	1.84	33.4
Comp BC			10.2	105000	1.05	2.3	26.2	4.3	53.7	0.98	35.0
Comp BT	1:1	SiCl <sub>4</sub>	90.1	311000	1.15	95.4	26.3	4.1	51.8	2.04	36.4
4C			11.1	115000	1.03	1.2	27.7	5.8	54.5	1.02	34.3
4T	1:1	BuSn (-O-t-7:8)3	81.2	226000	1.21	76.8	27.5	5.2	53.4	1.71	34.5
5C			7.8		1.05	2.9	27.1	4.5	53.0	0.93	35.0
5TR	0.33:1	BuSnCl <sub>3</sub>	81.6	233000	1.11	95	28.5	5.4	52.7	1.73	34.1
6C			12.7	114000	1.04	2.8	26.8	4.9	53.2	1.05	35.5
6TR	1:1	BuSnCl <sub>3</sub>	75.0	232000	1.19	81.3	26.9	4.5	52.3	1.71	35.7

【 0 0 5 9 】

10

20

30

【表 2】

表 I I 続き

実施例番号	停止剤/ Liモル比	停止剤	ML <sub>n</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	達成%	スチレン %	Bk スチレン%	% 1,2 (Bd=100)	DSV	T <sub>g</sub> (°C)
Comp CC			8.0	102000	1.04		26.0	4.7	52.7	0.95	36.1
Comp CT	0.33:1	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	85.0	258000	1.08	91.2	27.3	5.1	52.1	1.74	35.2
Comp DC			19.1	131000	1.05		27.0	5.3	55.8	1.12	33.2
Comp DT	1:1	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	103.7	294000	1.12	91.3	27.2	5.3	55.5	2.07	33.1
7C			9.0	111000	1.04	2.1	27.0	5.4	53.5	0.99	32.7
7T	1:1	Bu <sub>2</sub> Sn (-O-t-7:R) <sub>2</sub>	55.5	173000	1.13	69.2	27.2	5.2	53.6	1.46	34.4
8C			31.8	152000	1.04	2.4	28.7	6.7	58.7	1.24	28.2
8T	1:1	ジオキサスタニラン	104.4	265000	1.09	84.6	28.7	6.7	58.1	1.99	28.8
9C			9.4	105000	1.04	2.5	27.1	5.0	52.7	0.97	36.0
9TR	0.5:1	Bu <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	77.4	206000	1.06	95	28.8	5.0	50.5	1.60	35.6
10C			9.1	107000	1.04	2.3	26.5	4.1	51.4	0.98	36.7
10TR	1:1	Bu <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	68.0	202000	1.04	95.9	26.9	4.6	50.5	1.57	36.4
Comp EC			11.0	112000	1.03		26.6	4.6	53.2	1.02	35.6
Comp ET	0.5:1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	64.9	188000	1.11	72.0	27.4	4.8	52.0	1.54	34.3
Comp FC			11.9	116000	1.04		26.7	4.4	52.0	1.05	35.3
Comp FT	1:1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	82.6	210000	1.08	87.2	27.3	4.9	51.9	1.64	34.8
Comp GC		停止剤なし	42.5	163000	1.07	2.7	26.1	3.8	48.2	1.44	39.5

ジオキサスタニラン = Bu<sub>2</sub>Sn(-O-CH(ET)CH(ME)CH<sub>2</sub>-O-)

【0060】

実施例番号 11 - 20 および 比較実施例 H - N

この上で調製した重合体を下記の高シリカ配合でコンパウンドにし、対照重合体ではメチルトリフェノキシシランで連成させた。

【0061】

表 I I I  
シリカ配合

材料	量 (重合体 100 部当たりの部数)
重合体	100
シリカ	40
カーボンブラック	8

10

20

30

40

50

Si - 69	1
DCHA	1
ステアリン酸	2
硫黄	1 . 4
促進剤	2 . 4
酸化亜鉛	3
総量	1 5 9 . 8

Si - 69およびDCHAは加工助剤である。

【 0 0 6 2 】

錫およびケイ素で連成させた重合体組成物の高シリカ配合が示すコンパウンド特性および硬化特性をそれぞれ表IVおよびVに挙げる。 10

【 0 0 6 3 】

【表 3】

表IV			
実施例	対照 *	11C	11TR
重合体の実施例番号	**	1C	1T
ガムML <sub>4</sub>	42.0	10.4	66.8
混合(70rpm) 時間 (分)	8:00	9:00	2:35
Cpd ML <sub>4</sub> 100°C	96.4	42.7	96.6
ML	7.6	2.7	8.09
MH	40.27	43.11	49.11
ショアA	64	73	74
Pendulum 反発弾性 (65°C)	71.2	55.8	61.0
環引張り(ring tensile)@24°C			
100%引張り応力(psi)	542	586	537
最大応力(psi)	1946	1857	1890
最大歪み (%)	260	299.7	294.8
環引張り@100°C			
100%引張り応力(psi)	467	418	403
最大応力(psi)	1116	1065	1203
最大歪み (%)	187.4	230.1	252
環引裂き(ring tear)(171°C) (ポンド/インチ)			
65°C Tanδ (7%)	0.0690	0.1544	0.1332
65°C G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	2:5103	6.8237	6.2568
65°C ΔG' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	0.4173	3.9148	3.2356
湿潤滑走	44	46	45

\* 添加剤 = MeSi(OPh)<sub>3</sub>  
\*\* (-OPh) Siで停止

【 0 0 6 4 】

【表 4】

表 I V 続き

実施例	12C	12TR	13C	13TR	
重合体の実施例番号	2C	2T	3C	3T	
ガムML <sub>4</sub>	9.9	77.8	8.3	38.8	
混合(70rpm) 時間(分)	9:00	3:20	10:00	8:30	
Cpd ML <sub>4</sub> 100°C	45.7	103.9	37.1	66	10
ML	3.22	8.95	2.83	4.37	
MH	38.01	44.2	43.0	41.71	
ショアA	70	70	74	69	
Pendulum 反発弾性(65°C)	59.6	65.4	59.4	69.2	
環引張り(ring tensile)@24°C					
100%引張り応力(psi)	467	444	490	567	
最大応力(psi)	1600	1989	1519	2435	
最大歪み(%)	326.5	355.8	294.8	330.2	
環引張り@100°C					
100%引張り応力(psi)	351	356	424	423	20
最大応力(psi)	1150	1258	1037	1266	
最大歪み(%)	294.8	293.5	228.9	238	
環引裂き(ring tear)(171°C) (ポンド/インチ)					
65°C Tanδ(7%)	0.1827	0.1425	0.1804	0.1040	
65°C G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	4.6614	4.7899	6.4380	2.9845	
65°C ΔG' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	2.4610	2.1762	3.7863	0.8863	
湿潤滑走	45	45	48	47	30

【 0 0 6 5 】

【表5】

表I V 続き

実施例	14C	14T	15CR	15TR
重合体の実施例番号	4C	4T	5C	5T
ガムML <sub>4</sub>	11.1	81.2	7.8	81.6
混合(70rpm) 時間(分)	9:00	3:45	9:00	3:25
Cpd ML <sub>4</sub> 100°C	51.1	100	37.2	110.3
ML	2.94	8.39	2.59	9.70
MH	42.62	47.67	42.33	47.18
ショアA	72	69	72	68
Pendulum 反発弾性(65°C)	58.8	63.2	56.8	65.2
環引張り(ring tensile)@24°C				
100%引張り応力(psi)	565	564	573	497
最大応力(psi)	1979	2012	1891	2321
最大歪み(%)	319.8	287.4	314.3	354
環引張り@100°C				
100%引張り応力(psi)	409	433	447	434
最大応力(psi)	970	1207	1080	1410
最大歪み(%)	214.2	230.7	231.9	265.5
環引裂き(ring tear)(171°C) (ポンド/インチ)	126	136	205	200
65°C Tanδ(7%)	0.1482	0.1183	0.1757	0.1341
65°C G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	5.6181	5.6024	7.6755	4.7822
65°C ΔG' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	2.9627	2.6276	4.5172	2.2409
湿潤滑走	47	46	46	47

10

20

30

【0066】

## 【表 6】

表 1 V 続き

実施例	16CR	161R	17C	17T
重合体の実施例番号	6C	6T	7C	7T
ゴムML <sub>4</sub>	12.7	75	9.0	55.5
混合(70rpm) 時間(分)	8:00	4:00	9:00	3:20
Cpd ML, 100°C	55.3	107.2	46.3	96.9
ML	3.36	9.41	3.04	6.92
MH	44.49	46.55	43.46	48.80
ショアA	74	70	73	73
Pendulum 反発弾性(65°C)	58.8	65	58	63.4
環引張り(ring tensile)@24°C				
100%引張り応力(psi)	571	553	559	581
最大応力(psi)	1839	2291	1883	1982
最大歪み(%)	314.3	321.6	317.3	291.1
環引張り@100°C				
100%引張り応力(psi)	469	428	413	442
最大応力(psi)	988	1143	978	1062
最大歪み(%)	212.4	228.9	218.5	209.9
環引裂き(ring tear)(171°C) (ポンド/インチ)	154	157	142	140
65°C Tanδ(7%)	0.1396	0.1036	0.1475	0.1219
65°C G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	9.9941	4.8918	6.235	6.3746
65°C ΔG' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	6.8434	1.9762	3.4199	3.2375
湿潤滑走	44	45	47	46

10

20

30

【 0 0 6 7 】

【表 7】

表 1 V 続き

実施例	18C	18T	19CR	19TR
重合体の実施例番号	8C	8T	9C	9T
ゴムML <sub>4</sub>	32.9	104.7	9.4	77.4
混合(70rpm) 時間 (分)	4:50	3:55	9:00	4:15
Cpd ML <sub>4</sub> 100°C	89.5	140	42.6	114
ML	5.93	12.16	2.88	8.25
MH	48.41	50.27	43.19	47.27
ショア A	76	72	74	72
Pendulum 反発弾性 (65°C)	57.4	64	59.2	66
環引張り (ring tensile) @ 24°C				
100%引張り応力(psi)	678	537	601	541
最大応力(psi)	2362	2227	2105	2241
最大歪み (%)	302.7	306.4	328.3	327.1
環引張り@100°C				
100%引張り応力(psi)	486	409	491	466
最大応力(psi)	1158	1096	1038	1299
最大歪み (%)	208.1	215.4	200.2	234.4
環引裂き (ring tear) (171°C) (ポンド/インチ)	128	113	206	191
65°C Tanδ (7%)	0.1447	0.1099	0.158	0.124
65°C G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	7.1809	5.9496	6.1124	5.4797
65°C ΔG' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	4.0888	2.8411	3.2406	2.5985
湿潤滑走	47	46	47	46

10

20

30

【 0 0 6 8 】

## 【表 8】

表 1 V 続き

実施例	20CR	20TR	H	
重合体の実施例番号	10C	10T	GC	
ゴムML <sub>4</sub>	9.1	68.0	42.5	
混合(70rpm) 時間(分)	8:00	4:00	5:00	
Cpd ML <sub>4</sub> 100°C	43.6	111.6	110.5	10
ML	2.40	7.49	8.30	
MH	43.24	47.42	48.28	
ショアA	74	73	72	
Pendulum 反発弾性(65°C)	58.4	65	67.8	
環引張り(ring tensile)@24°C				
100%引張り応力(psi)	590	595	501	
最大応力(psi)	1667	2025	2146	
最大歪み(%)	285.6	303.9	346	
環引張り@100°C				20
100%引張り応力(psi)	493	486	464	
最大応力(psi)	825	967	1319	
最大歪み(%)	175.2	192.2	250.2	
環引裂き(ring tear)(171°C) (ポンド/インチ)	153	134	176	
65°C Tanδ (7%)	0.1427	0.1087	0.1177	
65°C G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	6.7624	5.7533	5.5921	
65°C ΔG' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	3.7138	2.5195	2.6384	
湿潤滑走	44	44	46	30

【0069】

【表9】

表V

実施例	対照	I-C	I-T	J-C	J-T	K-C	K-T	H
ガムML <sub>4</sub>	42.0	12.0	76.7	10.2	90.1	8.0	85.2	42.5
混合(70rpm) 時間(分)	8:00	9:00	3:00	10:00	4:00	9:00	2:35	5:00
Cpd ML <sub>4</sub> 100°C	96.4	52.6	143.2	45.5	153.2	40.5	138.8	110.5
ML	7.6	3.12	18.14	3.31	22.6	2.93	21.07	8.30
MH	40.27	38.25	48.28	42.95	49.67	42.91	52.79	48.28
ショアA	64	71	74	70	73	73	74	72
反発弾性(65°C)	71.2	60.5	65.6	61.8	72	59.8	66.8	67.8
環引張り @24°C								
100%引張り応力(psi)	542	492	482	540	596	552	571	501
最大応力(psi)	1946	1828	1981	1925	2513	1881	2406	2146
最大歪み(%)	260	336.3	318.0	321.6	289.9	318	329.6	346.0
環引張り @100°C								
100%引張り応力(psi)	467	340	442	475	544	437	494	464
最大応力(psi)	1116	1046	1371	1084	1773	874	1303	1319
最大歪み(%)	187	268	260	213	241	193	228	250
環引裂き(171°C)								
(ポンド/インチ)	82	242	218	200	117	215	152	176
65°C Tanδ(7%)	0.0690	0.1622	0.1439	0.1582	0.1084	0.1748	0.1389	0.1177
65°C G' (ダイン/平方 cm x10 <sup>7</sup> )	2.5103	4.972	6.4684	5.9731	5.5394	6.3189	7.0029	5.5921
65°C ΔG' (ダイン/平方 cm x10 <sup>7</sup> )	0.4173	2.5448	3.4362	3.3037	2.4024	3.6587	3.7746	2.6384
湿潤滑走	44	47	47	48	47	47	45	46

添加剤 = MeSi(OPh)<sub>3</sub>

【0070】

10

20

30

【表 10】

表V続き

実施例	L-C	L-C	M-C	M-T	N-C	N-T	H
重合体の 実施例番号	D-C	D-T	E-C	E-T	F-C	F-T	G
ガムML <sub>4</sub>	19.1	103.7	11.0	64.9	11.9	82.6	42.5
混合(70rpm) 時間(分)	7:00	2:35	9:00	4:00	9:00	4:00	5:00
Cpd ML <sub>4</sub> 100°C	70.8	155.9	54.2	134.8	56.3	138.5	110.5
ML	4.75	21.79	3.41	10.89	3.46	13.44	8.30
MR	44.92	52.07	42.76	48.95	42.04	50.10	48.28
ショアA	68	72	73	74	73	70	72
反発弾性(65°C)	64	68.2	59	63.6	59.6	65.2	67.8
環引張り @24°C							
100%引張り応力(psi)	512	515	525	545	534	506	501
最大応力(psi)	2064	2431	1947	2460	1962	2289	2146
最大歪み(%)	339.3	332.6	333.2	360.1	329.6	35	346.0
環引張り @100°C							
100%引張り応力(psi)	449	466	472	507	489	481	464
最大応力(psi)	1073	1370	1141	1641	1238	1286	1319
最大歪み(%)	210	237	228	274	236	228	250
環引裂き(171°C) (ポンド/インチ)	189	148	191	137	175	127	176
65°C Tanδ (7%)	0.1529	0.1270	0.1437	0.1212	0.1300	0.122	0.1177
65°C G' (ダイン/平方cm x10 <sup>-7</sup> )	5.303	7.2911	5.7372	6.3407	5.1064	6.9139	5.5921
65°C ΔG' (ダイン/平方cm x10 <sup>-7</sup> )	2.8111	3.8403	2.9548	3.2143	2.3348	3.6410	2.6384
湿潤滑走	47	47	47	45	46	47	46

10

20

30

## 【0071】

ガムML<sub>4</sub>に対する100におけるコンパウンドのムーニー粘度(M L<sub>4</sub>)のプロットで示されるように、錫で連成させた重合体は全部、化学量論にもXの性質にも関係なく、ケイ素で連成させた類似物に比較して低いコンパウンドML<sub>4</sub>を示す、即ち一般的傾向で予測される値よりも低いML<sub>4</sub>を示し、これを図1に示す。同様に、Monsantoのレオメーター(Rheometer)で測定した時のトルク最低値(ML)も、錫化合物で連成させた方がケイ素で連成させた場合よりも低い(図2)。

## 【0072】

錫で連成させた重合体が表示するML<sub>4</sub>およびML値は両方とも生重合体のガムMLで予測される値よりも低く、このことは、ケイ素で連成させた対照物に比較してゴム混合装置および押出し加工装置における重合体の加工がより容易であることを示している。

40

## 【0073】

この上に示した高シリカ配合では、錫で連成させた重合体は混合時に明らかに開裂を起こしたにも拘らず、このような材料が表示する引張りおよび動的特性は、ケイ素で連成させた未開裂の重合体に比較して有意な影響を受けておらず、これを表IV(錫連成)およびV(ケイ素連成)に報告する。

## 【0074】

## 実施例番号21-34および比較実施例O-R

この上で生じさせた連成エラストマー重合体をまた以下に記述する如きカーボンブラッ

50

ク/シリカが50/50の配合でもコンパウンドにし、ここでは、このコンパウンド化を加工助剤(PA)であるジシクロヘキシルアミンおよびSi-69の存在有り無しで行った。

【0075】

表VI

50カーボンブラック/50シリカを用いたスクリーニング配合

材料	量(加工助剤有り)	量(加工助剤無し)
重合体	100	100
シリカ	23.4	23.4
カーボンブラック	23.4	23.4
Si-69	0.5	0
DCHA	0.5	0
抗酸化剤	1	1
ステアリン酸	2	2
硫黄	1.4	1.4
促進剤	2.4	2.4
酸化亜鉛	3	3
総量	157.6	156.6

10

Si-69およびDCHA = 加工助剤

【0076】

20

最初にカーボンブラックまたはシリカいずれかの充填材を分割して加えた。6種類の錫連成重合体から成る第一群では、最初に充填材のカーボンブラック部分を混合し、そして錫連成重合体の第二群では最初にシリカを混合した。第三群の重合体、即ちケイ素で連成させた対照重合体の場合には、最初にカーボンブラックのみを混合した。各群で各重合体を用いて2種類の混合物を調製した。各場合とも、最初の混合にこの上に記述した如き加工助剤(PA)を含めた。これらのサンプルで得た試験データを表VIIに示す。

【0077】

【表 1 1】

表V I I

最初にカーボンブラックを混合

実施例	21R	22R	23R	24R	25R	26R
重合体の実施例番号	2T	2T	5T	5T	9T	9T
加工助剤	PA	No	PA	No	PA	No
ML	4.27	5.57	4.70	6.19	4.27	4.99
MH	40.12	41.18	40.31	42.14	40.31	41.47
環引張り @24°C						
100%引張り応力(psi)	397	452	473	378	544	385
最大応力(psi)	1699	1551	1527	1283	1848	1203
最大歪み(%)	305	302	246	288	270	271
環引張り @100°C						
100%引張り応力(psi)	388	322	365	285	330	298
最大応力(psi)	878	896	832	882	864	842
最大歪み(%)	195	255	190	261	209	245
65°C Tanδ (7%)	0.0896	0.1080	0.0918	0.1166	0.0937	0.1130
65°C G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	2.8663	3.5918	2.9081	4.2332	2.973	3.7034
65°C Δ G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	0.6638	1.1552	0.7146	1.6425	0.8210	1.3596

10

20

【 0 0 7 8 】

【表 1 2】

表V I I 続き

最初にシリカ充填材を混合

実施例	27R	28R	29R	30R	31R	32R
重合体の実施例番号	2T	2T	5T	5T	9T	9T
加工助剤	PA	No	PA	No	PA	No
ML	4.08	4.66	4.61	5.38	4.42	5.33
MH	38.97	40.17	38.68	39.98	39.45	40.89
環引張り @24°C						
100%引張り応力(psi)	552	394	524	449	501	440
最大応力(psi)	2198	1663	2141	1809	1724	1914
最大歪み(%)	307	334	303	320	267	321
環引張り @100°C						
100%引張り応力(psi)	379	296	371	292	405	160
最大応力(psi)	1012	890	929	852	993	553
最大歪み(%)	212	261	201	246	202	272
65°C Tanδ (7%)	0.0914	0.1068	0.0861	0.1042	0.0802	0.0983
65°C G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	2.5034	2.8631	2.5706	3.1576	2.5445	3.1999
65°C Δ G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	0.5319	0.7882	0.4841	0.9227	0.4398	0.9355

30

40

【 0 0 7 9 】

【表 13】

表V I I 続き

実施例	O	P	33R	34R	Q	R
重合体の実施例番号	A-T	A-T	10T	10T	E-T	E-T
加工助剤	PA	NO	PA	No	PA	No
ML	13.29	15.31	15.93	18.05	8.69	10.27
MH	43.67	44.78	44.63	45.11	44.23	44.35
環引張り @24°C						
100%引張り応力(psi)	517	428	496	378	529	382
最大応力(psi)	1615	1440	1543	1396	1699	1343
最大歪み(%)	246	281	251	298	270	303
環引張り @100°C						
100%引張り応力(psi)	412	320	364	330	408	307
最大応力(psi)	790	898	722	715	964	714
最大歪み(%)	167	239	177	203	212	217
65°C Tanδ (7%)	0.1062	0.1227	0.1082	0.1167	0.0900	0.1225
65°C G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	4.0933	4.8684	4.1319	4.6017	3.4593	4.9706
65°C Δ G' (ダイン/平方cm x 10 <sup>-7</sup> )	1.5395	2.2642	1.5178	2.0057	1.0515	2.4469

10

20

## 【0080】

表V I I に示すデータが実証するように、錫で連成させた重合体はケイ素で連成させた重合体のそれに本質的に相当するガムML<sub>4</sub>および他の特性を示すが、錫で連成させた重合体を用いると、ケイ素連成重合体を用いた場合に比較してずっと低いMLを示すコンパウンドが得られる。同時に、錫で連成させた重合体を示すtanδはケイ素で連成させた重合体のそれに相当するか或はそれより低く、このことは、錫で連成させた重合体を示すヒステリシス特性はケイ素で連成させた重合体のそれに相当するか或はより良好である。この錫で連成させた重合体を示す引張り特性は混合時の開裂による悪影響を受けない。

## 【0081】

従って、本発明はエラストマー重合体とシリカ充填材を相互作用させてヒステリシスを低くする手段を与えかつシリカ充填配合およびカーボンブラック/シリカ混合充填配合においてコンパウンドの粘度が低下して加工がより良好になるように錫連成重合体鎖を開裂するさらなる手段を与えるものであることが実証された。

## 【0082】

本発明はこの上に記述した具体的な態様に限定されるものでなく、本発明は本請求の範囲に明示する変形、修飾形および相当する態様を包含すると理解されるべきである。

## 【0083】

本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

## 【0084】

1. ジエンを基としていてシリカ充填材と一緒にコンパウンドにして加硫を受けさせた時に低下したヒステリシス特性を示すエラストマー組成物を製造する方法であって、

ジエン単量体および任意にモノビニル芳香族単量体またはトリエンを開始剤および調整剤と一緒に混合し、

重合条件を確立し、

重合を有機錫停止剤で停止させることで錫連成ジエンエラストマーを生じさせ、

この錫連成ジエンエラストマーを非晶質シリカ充填材および加硫剤と一緒にしてコンパウンドにし、そして

このシリカを充填した錫連成ジエンエラストマー組成物の加硫を達成する、ことを含む方法。

30

40

50

## 【0085】

2. 該開始剤を式  $R'_2N-Li$  および  $R'_2N-R''-Li$  [式中、各  $R'$  は、同一もしくは異なり、 $C_{1-12}$  ヒドロカルビル基であり、 $R''$  は、炭素数が2から20の二価のヒドロカルビル基であり、そしてリチウムは、アミンの窒素に直接結合している炭素に結合していない] で表される化合物および有機リチウム化合物から選択する第1項記載の方法。

## 【0086】

3. 該開始剤をアルキルリチウム、ジアルキルアミノリチウム、ジアルキルアミノアルキルリチウム、トリアルキルスタニルリチウムおよびそれらの混合物から成る群から選択し、ここで、各アルキル基が独立して炭素原子を1から約12個含む第1項記載の方法。

10

## 【0087】

4. 各アルキル基が独立して炭素原子を1から約4個含む第3項記載の方法。

## 【0088】

5. 該開始剤を  $n$ -ブチルリチウム、トリブチル錫リチウム、ジメチルアミノリチウム、ジエチルアミノリチウム、ジプロピルアミノリチウム、ジブチルアミノリチウム、ジエチルアミノプロピルリチウム、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、およびそれらの混合物から成る群から選択する第1項記載の方法。

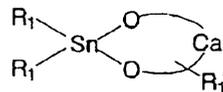
## 【0089】

6. 該有機錫停止剤を四塩化錫、 $(R_1)_2SnCl_2$ 、 $R_1SnCl_3$ 、 $(R_1)_2Sn(OR_1)_2$ 、 $R_1Sn(OR_1)_3$ 、 $Sn(OR_1)_4$ 、式

20

## 【0090】

## 【化3】



## 【0091】

[式中、 $a$  は2または3であり、各  $R_1$  は独立して  $C_1$  から約  $C_{18}$  の脂肪族、約  $C_6$  から約  $C_{12}$  の環状脂肪族、または約  $C_6$  から約  $C_{18}$  の芳香族である]

で表されるジアルキルジオキサスタニラン類およびそれらの混合物から成る群から選択する第1項記載の方法。

30

## 【0092】

7. 各  $R_1$  が独立して  $C_1$  から約  $C_{10}$  の脂肪族、約  $C_6$  から約  $C_{10}$  の環状脂肪族、または約  $C_6$  から約  $C_{12}$  の芳香族である第6項記載の方法。

## 【0093】

8. 該シリカ充填材に約  $32$  から約  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を持たせる第1項記載の方法。

## 【0094】

9. 該シリカ充填材に約  $5.5$  から約  $7$  の  $\text{pH}$  を持たせる第1項記載の方法。

## 【0095】

10. 該錫連成ジエンエラストマーをカーボンブラックと一緒にしてコンパウンドにすることを含み第1項記載の方法。

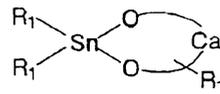
40

## 【0096】

11. シリカ充填加硫性コンパウンドであって、四塩化錫、 $(R_1)_2SnCl_2$ 、 $R_1SnCl_3$ 、 $(R_1)_2Sn(OR_1)_2$ 、 $R_1Sn(OR_1)_3$ 、 $Sn(OR_1)_4$ 、式

## 【0097】

## 【化4】



## 【0098】

[式中、aは2または3であり、各R<sub>1</sub>は独立してC1から約C18の脂肪族、約C6から約C12の環状脂肪族、または約C6から約C18の芳香族である]  
 で表されるジアルキルジオキサスタニラン類およびそれらの混合物から成る群から選択される停止剤に由来する有機錫官能性を含むジエンエラストマー、シリカ充填材および加硫剤を含有するシリカ充填加硫性コンパウンド。

10

## 【0099】

12. 該エラストマーが共役ジエンの重合体そしてモノビニル芳香族単量体およびトリエン類から成る群から選択される単量体と共役ジエンから作られた共重合体から成る群から選択される第11項記載のシリカ充填材加硫性コンパウンド。

## 【0100】

13. 各R<sub>1</sub>が独立してC1から約C10の脂肪族、約C6から約C10の環状脂肪族、または約C6から約C12の芳香族である第11項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

## 【0101】

14. 該シリカ充填材が約32から約400m<sup>2</sup>/gの表面積を有する第11項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

20

## 【0102】

15. 該シリカ充填材が約5.5から約7のpHを有する第11項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

## 【0103】

16. カーボンブラック充填材を更に含有する第11項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

## 【0104】

17. シリカが約1phrから約100phrの量で存在している第11項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

30

## 【0105】

18. シリカが約5phrから約80phrの量で存在している第11項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

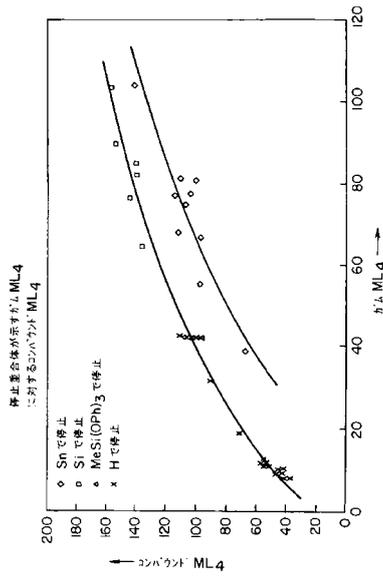
## 【0106】

19. 更に天然ゴムを含む第11項記載のシリカ充填加硫性コンパウンド。

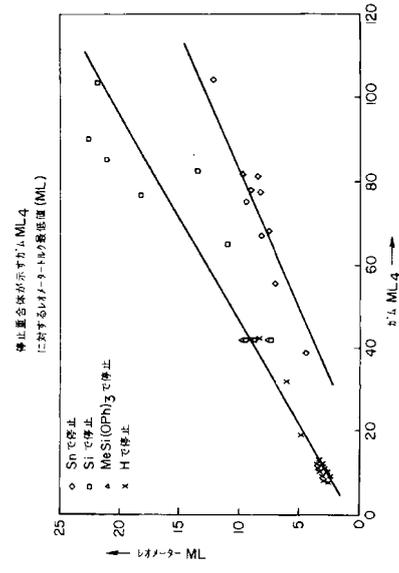
## 【0107】

20. 第11項記載のシリカ充填加硫性コンパウンドの加硫で生じたトレッドストックを含んでいて低下した転がり抵抗を示す空気入りタイヤ。

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 8 9 6 7 8 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 0 1 4 2 1 4 ( J P , A )  
特開昭 6 4 - 0 6 9 6 4 5 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 2 9 2 1 6 2 ( J P , A )  
国際公開第 9 6 / 0 3 0 4 1 9 ( W O , A 1 )  
特開平 0 1 - 1 3 5 8 4 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L      7 / 0 0 -   2 1 / 0 0  
C 0 8 F      3 6 / 0 0  
C 0 8 F    2 3 6 / 0 0  
C 0 8 F      2 / 0 0