

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分
 【発行日】平成 17 年 10 月 27 日 (2005.10.27)

【公開番号】特開 2004-168903 (P2004-168903A)
 【公開日】平成 16 年 6 月 17 日 (2004.6.17)
 【年通号数】公開・登録公報 2004-023
 【出願番号】特願 2002-336904 (P2002-336904)
 【国際特許分類第 7 版】

C 0 8 F 8/42
 B 6 0 C 1/00
 C 0 8 K 3/36
 C 0 8 K 5/01
 C 0 8 K 5/541
 C 0 8 L 15/00

【 F I 】

C 0 8 F 8/42
 B 6 0 C 1/00 A
 B 6 0 C 1/00 B
 C 0 8 K 3/36
 C 0 8 K 5/01
 C 0 8 L 15/00
 C 0 8 K 5/54

【手続補正書】
 【提出日】平成 17 年 7 月 6 日 (2005.7.6)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項 1】

共役ジオレフィンあるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の（共）重合ゴムであって、（共）重合体鎖に結合した第 1 級アミノ基とアルコキシシリル基とを有し、かつガラス転移点（ T_g ）が - 25 以下であり、さらに重量平均分子量が 15 万～200 万であることを特徴とする共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

【請求項 2】

芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が（共）重合ゴムの 30 重量%未満であり、共役ジオレフィンの重合単位の含有量が（共）重合ゴムの 70 重量%以上であり、共重合可能な第 3 モノマーの重合単位の含有量が（共）重合ゴムの 0 重量%以上 25 重量%未満であり、そして、ビニル結合含有量が共役ジオレフィンの重合単位の 50 モル%未満である請求項 1 に記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

【請求項 3】

第 1 級アミノ基の含有量が 0.5～200 mmol/kg・（共）重合ゴムポリマーであり、そしてアルコキシシリル基の含有量が 0.5～200 mmol/kg・（共）重合ゴムポリマーである請求項 1 または 2 に記載の共役ジオレフィン（共）重合ゴム。

【請求項 4】

（共）重合体鎖に結合した第 1 級アミノ基とアルコキシシリル基とを有する（共）重合ゴムが、下記式（1）

$$\begin{array}{c} (\text{R}^1 - \text{NH}_2)_n \\ | \\ \text{P}_k - \text{Si} - (\text{OR}^2)_m \\ | \\ \text{R}^3_{4-(n-m+k)} \end{array} \quad (1)$$

または下記式(2)

$$\begin{array}{c} (\text{NH}_2 - \text{R}^1 - \text{P})_j - \text{Si} - (\text{OR}^2)_h \\ | \\ \text{R}^3_{4-(j+h)} \end{array} \quad (2)$$

【請求項 5】

炭化水素溶媒中で、有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属よりなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物を開始剤として用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、その重合活性末端と下記式（３）

$$\text{R}^2\text{O} - \left[\begin{array}{c} \text{R}^3_{2-g} \\ | \\ \text{Si} - \text{R}^1 - \text{N} \\ | \quad | \\ (\text{OR}^2)_g \quad \text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6 \end{array} \right]_f \text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6 \quad (3)$$

または下記式（４）

$$(\text{R}^2\text{O})_e - \underset{\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \curvearrowright \end{array}}{\overset{\text{R}^3_{2-e}}{|}}{\text{Si}} - \text{N} - \text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6 \quad (4)$$

ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、 R^4 、 R^5 および R^6 の

定義は上記式(3)に同じであり、eは1～2の整数である、

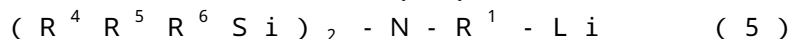
で表される少なくとも1つのアミノ基含有アルコキシシラン化合物を反応させ、しかる後、加水分解することの特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴムを製造する方法。

【請求項6】

上記アミノ基含有アルコキシシラン化合物が、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、またはN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、または1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタンである請求項5に記載の方法。

【請求項7】

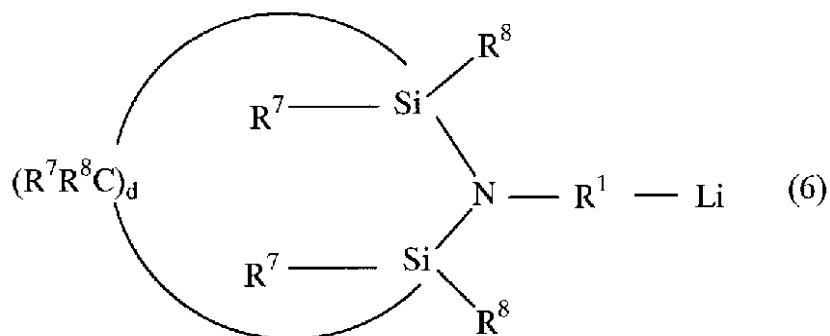
炭化水素溶媒中で、下記式(5)



ここで、 R^1 の定義は上記式(1)に同じであり、 R^4 、 R^5 および R^6 の定義は、上記式(3)に同じである、

または下記式(6)

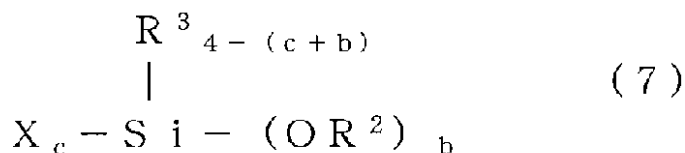
【化5】



ここで、 R^1 の定義は上記式(1)に同じであり、 R^7 、 R^8 は、各々独立に水素または炭素数1～20のアルキル基、アリール基であり、dは1～7の整数である、
で表されるリチウムアミド開始剤を用いて、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物をアニオン重合させた後、その重合活性末端と

【化6】

下記式(7)



ここで、 R^2 、 R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、Xはハロゲン原子、cは0～2の整数であり、bは1～4の整数である、ただしc+bは2～4の整数である、
で表されるアルコキシシラン化合物を反応させ、しかる後加水分解することの特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴムを製造する方法。

【請求項8】

請求項1～4のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム100重量部に対し、伸展油を10～100重量部を含有していることを特徴とする油展(共)重合ゴム。

【請求項9】

請求項1～4のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴムが全ゴム成分の30重量%以上を占める全ゴム成分100重量部に対し、フィラーを20～120重量部を含有してなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項10】

上記フィラーの少なくとも1重量部がシリカであり、さらにシリカに対してシランカッ

ブリング剤を 0.5 ~ 20 重量% 含有する請求項 9 に記載のゴム組成物。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載のゴム組成物をトレッド部材またはサイドウォール部材に用いたタイヤ。

【請求項 12】

オールシーズン用または冬用である請求項 10 に記載のタイヤ。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

ここで、 R^1 は炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基であり、 R^2 および R^3 は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアリール基であり、 R^4 、 $\underline{\underline{R^5}}$ および R^6 は、各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアリール基であるかあるいはそれらの 2 つは互いに結合してそれらが結合している珪素原子と一緒にあって環を形成してもよく、 g は 1 ~ 2 の整数であり、そして f は 1 ~ 10 の整数である、

または下記式 (4)

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

ここで、 R^1 、 $\underline{\underline{R^2}}$ 、 $\underline{\underline{R^3}}$ 、 $\underline{\underline{R^4}}$ 、 $\underline{\underline{R^5}}$ および R^6 の定義は上記式 (3) に同じであり、そして e は 1 ~ 2 の整数である、

で表される少なくとも 1 つのアミノ基含有アルコキシシラン化合物を反応させ、しかる後加水分解することの特徴とする本発明の上記共役ジオレフィン (共) 重合ゴムを製造する方法 (以下、第 1 製造法という) によって達成される。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

本発明の上記目的および利点は、第 3 に、炭化水素溶媒中で、下記式 (5)



ここで、 R^1 、 $\underline{\underline{R^4}}$ 、 $\underline{\underline{R^5}}$ および R^6 の定義は、上記式 (3) に同じである、

または下記式 (6)

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

また、 R^4 、 $\underline{\underline{R^5}}$ および R^6 の 2 つが結合してそれらが結合している珪素原子と一緒にあって形成する環は、4 ~ 7 員環であることができる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

また、本発明の（共）重合ゴムは、第2製造法によれば、炭化水素溶媒中で、共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物を、下記式（5）



ここで、 R^1 、 R^4 、 R^5 および R^6 の定義は、上記式（3）に同じである、

または下記式（6）

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

ここで、 P 、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式（1）に同じであり、 j は1～3の整数であり、そして h は1～3の整数である、ただし $j + h$ は2～4の整数である、で表されるものが好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

さらに、共役ジオレフィンの重合単位におけるビニル結合（1,2-結合および/または3,4-結合）含量は、本発明の第1（共）重合ゴムにあっては、共役ジオレフィンの重合単位に基づいて、50モル%未満、好ましくは15%以上50モル%未満、さらに好ましくは18～47モル%である。ビニル結合含量が50モル%以上では、破壊強度、耐摩耗性が悪化し、ヒステリシスロス性が大きくなる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

有機アルカリ金属と反応させる第2級アミン化合物の例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-（2-エチルヘキシル）アミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルベンジルアミン、ジアリルアミン、モルホリン、ピペラジン、2,6-ジメチルモルホリン、2,6-ジメチルピペラジン、1-エチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1-ベンジルピペラジン、ピペリジン、3,3-ジメチルピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、1-メチル-4-（メチルアミノ）ピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ピロリジン、2,5-ジメチルピロリジン、アゼチジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、5-ベンジルオキシインドール、3-アザスピロ[5.5]ウンデカン、3-アザビシクロ[3.2.2]ノナン、カルバゾールなどが挙げられる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 8 3 】

本発明の（共）重合ゴムのGPCで測定される分子量分布を多峰性（ポリモーダル型）にする方法には特に限定されないが、例えば以下の方法がある。

方法（１）：共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを（共）重合したのち、重合転化率が90%～100%になった時点で、式（３）、（４）に示すカップリング剤に加えて、他の官能性の特定のカップリング剤を添加して、該カップリング剤と一部の重合体の活性末端とを反応させて分子量をジャンプさせる。カップリング剤の添加量を調節することで分子量をジャンプさせた重合体と、特定カップリング剤と反応しない重合体との量をコントロールして、分子量分布を多峰性にする事ができる。

方法（２）：共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを（共）重合させる際、少量の多官能性モノマーを存在させておく。多官能性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、ジ-iso-プロピルベンゼンなどが挙げられ、その添加量は、共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の合計100重量部に対し、0.001～10重量部、好ましくは0.003～3重量部である。

方法（３）：共役ジオレフィン、あるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物とを（共）重合させる際に、重合転化率が50%以下の時点で、重合活性末端の一部を失活させる試薬（いわゆる重合停止剤）を添加する。失活していない重合末端は、さらに残ったモノマーを重合するので、失活した重合体より分子量が増大し、分子量分布が多峰性となる。

【 手 続 補 正 1 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 0 7

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 1 0 7 】

ここで、 R^1 の定義は上記式（３）に同じであり、 R^7 、 R^8 は、各々独立に水素または炭素数1～20のアルキル基、アリール基であり、 d は1～7の整数である、を挙げることができる。

【 手 続 補 正 1 2 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 1 2

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 1 1 2 】

このうち、上記粘度比重恒数を満たすアロマティック系伸展油としては、出光興産（株）製の、ダイアナプロセスオイルAC-12、AC460、AH-16、AH-58、エクソンモービル（有）製の、モービルゾールK、同22、同130、日鉱共石（株）製の、共石プロセスX50、X100、X140、シェル化学（株）製の、レゾックスNo.3、デュートレックス729UK、日石三菱（株）〔旧日本石油（株）〕製の、コウモレックス200、300、500、700、エクソンモービル（有）製の、エッソプロセスオイル110、同120、日石三菱（株）〔旧三菱石油（株）〕製の、三菱34ヘビープロセス油、三菱44ヘビープロセス油、三菱38ヘビープロセス油、三菱39ヘビープロセス油などが挙げられる。

【 手 続 補 正 1 3 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 1 3

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 1 1 3 】

また、上記粘度比重恒数を満たすナフテン系伸展油としては、出光興産（株）製の、ダイアナプロセスオイル NS - 24、NS - 100、NM - 26、NM - 280、NP - 24、エクソンモービル（有）製のナプレックス 38、富士興産（株）製の、フッコール FLEX # 1060N、# 1150N、# 1400N、# 2040N、# 2050N、日鉱共石（株）製の、共石プロセス R25、R50、R200、R1000、シェル化学（株）製の、シェルフレックス 371JY、同 371N、同 451、同 N - 40、同 22、同 22R、同 32R、同 100R、同 100S、同 100SA、同 220RS、同 220S、同 260、同 320R、同 680、日石三菱（株）〔旧日本石油（株）〕製のコウモレックス 2 号プロセスオイル、エクソンモービル（有）製の、エッソプロセスオイル L - 2、同 765、日石三菱（株）〔旧三菱石油（株）〕製の三菱 20 ライトプロセス油などが挙げられる。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0114

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0114】

さらに、上記粘度比重恒数を満たすパラフィン系伸展油としては、出光興産（株）製の、ダイアナプロセスオイル PW - 90、PW - 380、PS - 32、PS - 90、PS - 430、富士興産（株）製の、フッコールプロセス P - 100、P - 200、P - 300、P400、P - 500、日鉱共石（株）製の、共石プロセス P - 200、P - 300、P - 500、共石 EPT 750、同 1000、共石プロセス S90、シェル化学（株）製の、ルプレックス 26、同 100、同 460、エクソンモービル（有）製の、エッソプロセスオイル 815、同 845、同 B - 1、エクソンモービル（有）製のナプレックス 32、日石三菱（株）〔旧三菱石油（株）〕製の三菱 10 ライトプロセス油などが挙げられる。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0160

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0160】

表 6～7 の結果より以下のことが分かる。

表 6 のシリカとカーボンブラックを併用した配合での評価結果より、本発明の共役ジオレフィン（共）重合ゴムを用いた実施例 5～8 は、比較例 7～10 に比べ、良好な加工性を有し、耐摩耗性を損なうことなく、低温特性（ -20 における G' ）、ウェットスキッド特性/グリップ性能（ 0 における \tan ）、および低ヒステリシスロス性（ 50 における \tan ）が同時に高水準にバランスされている。このことは、表 7 のカーボンブラック配合（実施例 9、10、比較例 13、14）においても同様である。

一方、アルコキシシリル基のみを有する共役ジオレフィン（共）重合ゴム I を用いた比較例 11、15 の場合、諸物性の改良効果が小さく、特にカーボン配合では改良効果がない。また、第 1 級アミノ基とアルコキシシリル基とを有しガラス転移点（ T_g ）が -25 を超える共役ジオレフィン（共）重合ゴム J を用いた比較例 12、16 においても、本発明の共役ジオレフィン（共）重合ゴムにおける諸物性の改良には及んでいない。