

【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 08 F 8/42

B 60 C 1/00

C 08 K 3/36

C 08 K 5/01

C 08 K 5/541

C 08 L 15/00

【F I】

C 08 F 8/42

B 60 C 1/00 A

B 60 C 1/00 B

C 08 K 3/36

C 08 K 5/01

C 08 L 15/00

C 08 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。

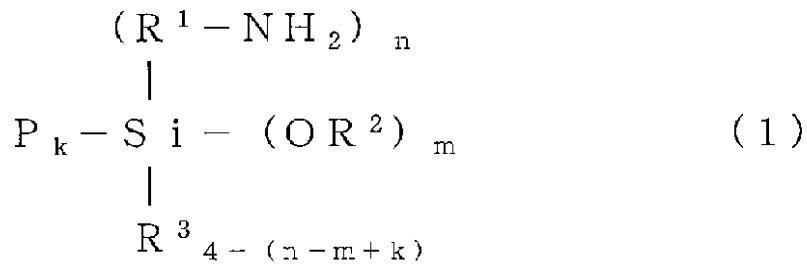
【請求項3】

第1級アミノ基の含有量が0.5~200mmol/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0.5~200mmol/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)

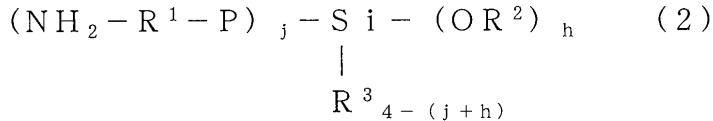
【化1】



ここで、Pは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)重合体鎖であり、R¹は炭素数1~12のアルキレン基であり、R²およびR³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、nは1~2の整数であり、mは1~2の整数であり、そしてkは1~2の整数である、ただし n+m+kは3~4の整数である。

または下記式(2)

【化2】

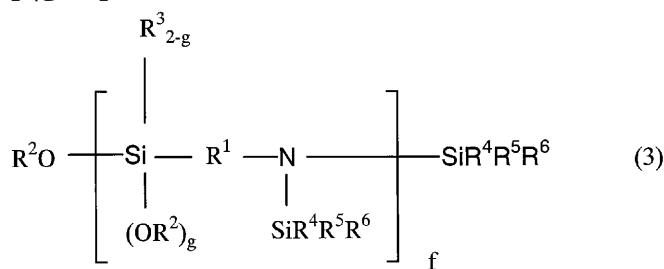


ここで、P、R¹、R²およびR³の定義は上記式(1)と同じであり、jは1~3の整数であり、そしてhは1~3の整数である、ただし j+hは2~4の整数である、で表される請求項1~3のいずれかに記載の共役ジオレフィン(共)重合ゴム。

【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)

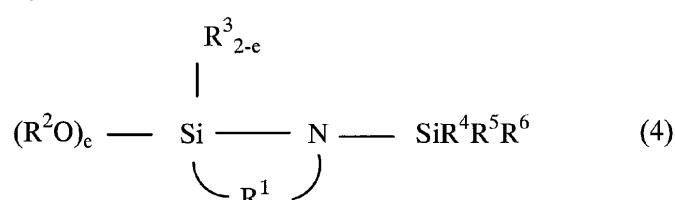
【化3】



ここで、R¹、R²およびR³の定義は上記式(1)と同じであり、R⁴、R⁵、R⁶は、各々独立に炭素数1~20のアルキル基、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にな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)

【化4】



ここで、R¹、R²およびR³の定義は上記式(1)と同じであり、R⁴、R⁵およびR⁶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ラン化合物を反応させ、かかる後
、加水分解することを特徴とする請求項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ラン、またはN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノブ
ロピルメチルジエトキシラン、または1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1
-アザ-2-シラシクロヘキサンである請求項5に記載の方法。

【請求項7】

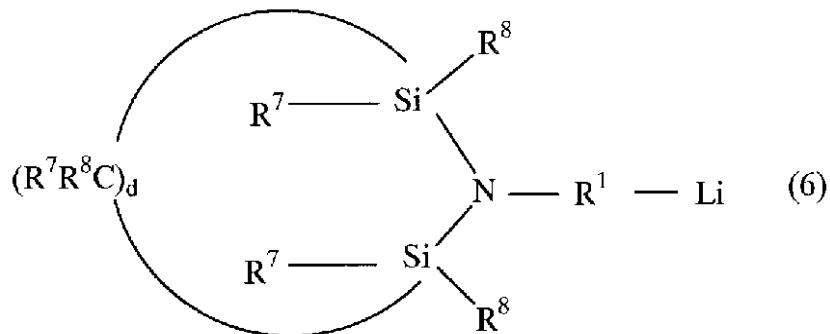
炭化水素溶媒中で、下記式(5)



ここで、R¹の定義は上記式(1)に同じであり、R⁴、R⁵およびR⁶の定義は、上記式
(3)に同じである、

または下記式(6)

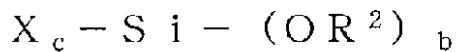
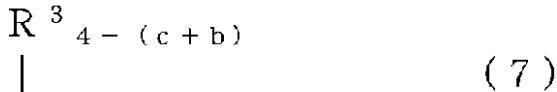
【化5】



ここで、R¹の定義は上記式(1)に同じであり、R⁷、R⁸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、R²、R³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ラン化合物を反応させ、かかる後加水分解することを特徴とする
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

プリング剤を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、R¹は炭素数1~12のアルキレン基であり、R²およびR³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、R⁴、R⁵およびR⁶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にな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、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶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ラン化合物を反応させ、しかる後加水分解することを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

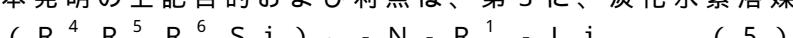
【補正対象項目名】0020

【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、R¹、R⁴、R⁵およびR⁶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、R⁴、R⁵およびR⁶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になって形成する環は、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】

【0083】

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ことができる。

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-isoo-プロペニ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11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

ここで、R¹の定義は上記式(3)と同じであり、R⁷、R⁸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12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】

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13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0113】

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、P-400、P-500、日鉱共石(株)製の、共石プロセスP-200、P-300、P-500、共石EPT750、同1000、共石プロセスS90、シェル化学(株)製の、ルブレックス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リル基とを有しガラス転移点(Tg)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。