

【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24年10月4日(2012.10.4)

【公開番号】特開2011-6548(P2011-6548A)

【公開日】平成23年1月13日(2011.1.13)

【年通号数】公開・登録公報2011-002

【出願番号】特願2009-150067(P2009-150067)

【国際特許分類】

C 0 8 L 15/00 (2006.01)

C 0 8 K 3/36 (2006.01)

C 0 8 K 5/541 (2006.01)

B 6 0 C 1/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 L 15/00

C 0 8 K 3/36

C 0 8 K 5/541

B 6 0 C 1/00 A

B 6 0 C 1/00 B

【手続補正書】

【提出日】平成24年8月20日(2012.8.20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 主鎖上に反応性官能基を有するエラストマーと、(B) 無機充填材と、(C) 前記(A)成分のエラストマーにおける主鎖上の反応性官能基に対して、結合反応性をもつ変性官能基を一分子当たり平均 1 個以下有し、かつ前記(B)成分と親和性を有するか、あるいは化学結合する官能基を有するカップリング剤を含むことを特徴とするポリマー組成物。

【請求項 2】

(A) 成分と(C)成分とを混練りして得られた混合物に、(B)成分を配合してなる請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

(A) 成分の主鎖上に反応性官能基を有するエラストマーにおける主鎖上の反応性官能基が、エポキシ基である請求項 1 又は 2 に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

(A) 成分のエラストマーが、ジエン系エラストマーである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

ジエン系エラストマーが、エポキシ化天然ゴムである請求項 4 に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

ジエン系エラストマーが、エポキシ化スチレン - ブタジエン共重合体ゴム又はエポキシ化ブロック共重合体である請求項 4 に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

エポキシ化ブロック共重合体が、エポキシ化スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体である請求項 6 に記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

(B) 成分の無機充填材が、シリカ及び / 又は下記一般式 (1) で表わされる無機化合物である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリマー組成物。



[式中、M は Al、Mg、Ti、Ca から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物であり、x、y は共に 0 ~ 10 の整数であり、x、y が共に 0 である場合には、Al、Mg、Ti、Ca から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物又は金属水酸化物となる。]

【請求項 9】

(C) 成分のカップリング剤が、一般式 (2) で表される構造を有する化合物である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のポリマー組成物。

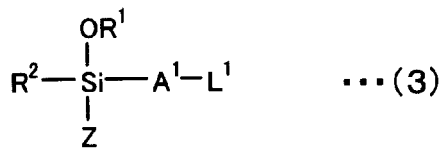


[式中、L<sup>1</sup> は (A) 成分の主鎖上の反応性官能基に対して、結合反応性をもつ基を有する官能基、R<sup>a</sup> は鎖中にヘテロ原子を含んでも良い炭素数 2 ~ 25 の二価の炭化水素基、L<sup>2</sup> は - Si (R<sup>b</sup>)<sub>p</sub> (OR<sup>c</sup>)<sub>q</sub>、- Si (R<sup>b</sup>)<sub>r</sub> (OH)<sub>s</sub>、又は無機充填材に対して親和性をもつ基を有する官能基であり、R<sup>b</sup> 及び R<sup>c</sup> はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 18 の一価の炭化水素基であり、p 及び r はそれぞれ 0 ~ 2 の整数、q 及び s はそれぞれ 1 ~ 3 の整数、p + q = 3、r + s = 3 である。]

【請求項 10】

一般式 (2) で表される構造を有する化合物が、下記一般式 (3) で表される構造を有する化合物である請求項 9 に記載のポリマー組成物。

【化 1】



[式中、R<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 18 の一価の炭化水素基、R<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 18 の一価の炭化水素基又は - OR<sup>d</sup>、R<sup>d</sup> は炭素数 1 ~ 18 の一価の炭化水素基、A<sup>1</sup> は鎖中にヘテロ原子を含んでも良い炭素数 2 ~ 10 の二価の炭化水素基、L<sup>1</sup> は (A) 成分の主鎖上の反応性官能基に対して、結合反応性をもつ基を有する官能基、Z は、R<sup>3</sup>O - 又は - A<sup>2</sup> - L<sup>3</sup> を示し、R<sup>3</sup> は炭素数 1 ~ 18 の一価の炭化水素基、A<sup>2</sup> は、鎖中にヘテロ原子を含んでも良い炭素数 2 ~ 10 の二価の炭化水素基、L<sup>3</sup> は、無機充填材に対して親和性をもつ基を有する官能基である。]

【請求項 11】

(A) 成分の主鎖上の反応性官能基がエポキシ基であって、一般式 (2) 又は一般式 (3) における L<sup>1</sup> が、活性水素含有基又は酸無水物基を有する官能基である請求項 9 又は 10 に記載のポリマー組成物。

【請求項 12】

活性水素含有基が、カルボキシ基、第一アミノ基、第二アミノ基、ヒドロキシ基、酸アミド基、N - モノ置換酸アミド基及びこれらが加水分解性の保護基で保護された基から選ばれる基である請求項 11 に記載のポリマー組成物。

【請求項 13】

一般式 (2) において、又は一般式 (3) における L<sup>3</sup> において、無機充填材に対して親和性をもつ基が、イソシアネート基、シラノール基、第一アミノ基含有基、第二アミノ基含有基、非環状第三アミノ基含有基及び環状第三アミノ基含有基から選ばれる基である請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載のポリマー組成物。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載のポリマー組成物を含むことを特徴とするゴム組成物。

【請求項 15】

(B) 成分であるシリカ及び / 又は上記一般式 (1) で表わされる無機化合物の含有量が、全ゴム成分 100 質量部に対して、10 ~ 120 質量部である請求項 14 に記載のゴム組成物。

【請求項 16】

請求項 14 又は 15 に記載のゴム組成物を、タイヤ部材に用いたことを特徴とするタイヤ。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

一方、特許文献 8 には、主鎖エポキシ化した末端水酸基をもつ部分水添ジエン系液状ポリマーを、無水マレイン化スチレン - エチレン・ブチレン - スチレン共重合体と部分的にグラフトさせたのちに、感圧型粘接着剤処方に用いる方法が開示されている。しかしながら、この技術では、エポキシ化ジエン系ポリマーの分子量範囲が非常に低く、またグラフト反応に供するホストポリマーが主鎖変性であるため、カップリング剤の官能基が関与する反応ではない上、該ホストポリマーは、1 分子当たり 1 個を超える官能基が導入されたものである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

(11) (A) 成分の主鎖上の反応性官能基がエポキシ基であって、一般式 (2) 又は一般式 (3) における  $L^1$  が、活性水素含有基又は酸無水物基を有する官能基である上記 (9) 又は (10) に記載のポリマー組成物、

(12) 活性水素含有基が、カルボキシ基、第一アミノ基、第二アミノ基、ヒドロキシ基、酸アミド基、N - モノ置換酸アミド基及びこれらが加水分解性の保護基で保護された基から選ばれる基である上記 (11) に記載のポリマー組成物、

(13) 一般式 (2) において、又は一般式 (1) における  $L^3$  において、無機充填材に対して親和性をもつ基が、イソシアネート基、シラノール基、第一アミノ基含有基、第二アミノ基含有基、非環状第三アミノ基含有基及び環状第三アミノ基含有基から選ばれる基である上記 (10) ~ (12) のいずれかに記載のポリマー組成物、

(14) 上記 (1) ~ (13) のいずれかに記載のポリマー組成物を含むことを特徴とするゴム組成物、

(15) (B) 成分であるシリカ及び / 又は上記一般式 (1) で表わされる無機化合物の含有量が、全ゴム成分 100 質量部に対して、10 ~ 120 質量部である上記 (14) に記載のゴム組成物、及び

(16) 上記 (14) 又は (15) に記載のゴム組成物を、タイヤ部材に用いたことを特徴とするタイヤ、

を提供するものである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0016】

( ( A ) 主鎖上に反応性官能基を有するエラストマー )

本発明のポリマー組成物において、( A ) 成分として用いられるエラストマーは、主鎖上に反応性官能基を有するものであって、主鎖上に反応性官能基を導入する前のエラストマーとしては特に制限はないが、ジエン系エラストマーが好ましく、具体的には天然ゴムを始め、合成ジエン系ゴム、例えばポリイソプレンゴム ( I R )、スチレン - ブタジエン共重合体ゴム ( S B R )、ポリブタジエンゴム ( B R )、エチレン - プロピレン - ジエンゴム ( E P D M )、クロロプレンゴム ( C R )、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム ( N B R ) 等、さらにはジエン系三元ブロック共重合体、例えばスチレン - ブタジエン - スチレン三元共重合体 ( S B S )、スチレン - イソプレン - スチレン三元共重合体 ( S I S ) 等を用いることができる。

これらの中で、天然ゴム、スチレン - ブタジエン共重合体ゴム ( S B R )、ポリブタジエンゴム ( B R ) 及びスチレン - ブタジエン - スチレン三元共重合体 ( S B S ) が好ましく、前記ポリマー組成物を、本発明のゴム組成物の調製に用いる場合には、天然ゴム、ポリブタジエンゴム ( B R ) 及びスチレン - ブタジエン共重合体ゴム ( S B R ) がより好ましく、特に天然ゴムが好ましい。

前記 S B R は、溶液重合又は乳化重合により製造されたものを用いることができ、例えば溶液重合 S B R として、J S R 社製の「J S R S L 5 6 3」や「J S R S L 5 5 2」等が上市されており、乳化重合 S B R として、J S R 社製の「J S R 1 5 0 0」等が上市されている。

また、前記 S B S としては、例えば旭化成ケミカルズ社製の「タフブレン・アサブレン T」等が上市されている。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0026】

上記一般式 ( 1 ) で表される無機化合物は、その平均粒径が  $100\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $1\sim90\ \mu\text{m}$  であることがさらに好ましい。シリカに比較して上記のように平均粒径の大きな上記一般式 ( 1 ) で表される無機化合物を用いることによってゴム組成物の特に優れたウェット性能 ( 湿潤路面性能 ) 及び氷上性能 ( 氷上路面性能 ) を得ることができる。

本発明のポリマー組成物において、( B ) 成分として用いられる無機充填材は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0027】

( ( B ) 無機充填材以外の他の充填材 )

本発明のゴム組成物においては、( B ) 成分である無機充填材に加えて、無機充填材以外の他の充填材を用いても良い。無機充填材以外の他の充填材としては、カーボンブラックを好適に用いることができる。

カーボンブラックとしては特に制限はなく、例えば S R F、G P F、F E F、H A F、N 3 3 9、I I S A F、I S A F、S A F 等が用いられ、ヨウ素吸着量 ( I A ) が  $60\ \text{mg/g}$  以上、かつジブチルフタレート吸油量 ( D B P ) が  $80\ \text{ml/100g}$  以上のカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックを用いることにより、グリップ性能及び耐破

壊特性の改良効果は大きくなるが、耐摩耗性に優れるH A F、N 3 3 9、I I S A F、I S A F、S A F等が特に好ましい。