

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6959940号
(P6959940)

(45) 発行日 令和3年11月5日(2021.11.5)

(24) 登録日 令和3年10月12日(2021.10.12)

(51) Int.Cl.

F I

B29D 30/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 25/16 (2006.01)

B29D 30/00

B60C 1/00

C08J 3/12

C08L 21/00

C08L 25/16

A

A

請求項の数 12 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-553852 (P2018-553852)
 (86) (22) 出願日 平成28年12月30日(2016.12.30)
 (65) 公表番号 特表2019-507233 (P2019-507233A)
 (43) 公表日 平成31年3月14日(2019.3.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/069598
 (87) 国際公開番号 W02017/117578
 (87) 国際公開日 平成29年7月6日(2017.7.6)
 審査請求日 令和1年12月16日(2019.12.16)
 (31) 優先権主張番号 62/273,680
 (32) 優先日 平成27年12月31日(2015.12.31)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 518232401
 クレイトン・ケミカル・エルエルシー
 アメリカ合衆国、フロリダ・32256、
 ジャクソンビル、サウスサイド・プールバ
 ード・9000、スイート・1300
 (74) 代理人 110001173
 特許業務法人川口国際特許事務所
 (72) 発明者
 ビレーウォルフ、ウォルフガング
 オランダ国、1322・セー・エー・アル
 メール、トランシストルストラート・16
 審査官 千葉 直紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂伸展ゴム組成物及びそれを用いて調製されたタイヤゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タイヤを製造する方法であって、

i) ゴム化合物をエクステンダー化合物と有機溶媒中で組み合わせて混合物を製造するステップと；

前記混合物を乾燥させて乾燥混合物を製造するステップと；

前記乾燥混合物を、粒子、顆粒、ベール、フレーク又はブロックに成形するステップとを含む、成形ゴム組成物を調製する工程であって、

前記エクステンダー化合物が、 $-70 \sim 約120$ のガラス転移温度及び 50 mg K OH / g 以下の酸価を有する天然又は炭化水素樹脂を含み、

前記天然又は炭化水素樹脂が、脂肪族炭化水素樹脂、環状脂肪族樹脂、テルペン樹脂、オリゴエステル、ロジン及び / 又はロジンエステル、又はそれらの組み合わせであり、

前記天然又は炭化水素樹脂が、 $20 \sim 75 \text{ phr}$ の範囲の量で存在する、工程と、

ii) 粒子、顆粒、ベール、フレーク又はブロックの形状であり、前記天然又は炭化水素樹脂が均質に分配されている工程 i) で得られた成形ゴム組成物に、硬化助剤、加工添加剤、充填剤、顔料、補強材、及びこれらの組み合わせから選択される 1 種以上の添加剤を配合してゴム配合物を形成する工程と、

iii) 前記ゴム配合物をタイヤ構成要素に成型する工程と、

iv) 前記タイヤ構成要素を硬化する工程と

を含む方法。

【請求項 2】

前記天然又は炭化水素樹脂が、400～2000ダルトン（ M_w ）の範囲の分子量及び-10～100のガラス転移温度（ T_g ）を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記樹脂が天然起源のものである、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記成形ゴム組成物が、1種以上の添加剤を配合するためのマスターバッチとして使用される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 5】

1種以上の添加剤を配合する前に、前記成形ゴム組成物を貯蔵及び／又は輸送する工程をさらに含む、請求項1又は2に記載の方法。

10

【請求項 6】

追加のエクステンダー化合物を除外する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 7】

前記天然又は炭化水素樹脂が脂肪族炭化水素樹脂を含む、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 8】

前記天然又は炭化水素樹脂が、テルペン、二環式テルペン、単環式テルペン、-2-カレン、-3-カレン、ジペンテン、リモネン、ミルセン、-フェランドレン、-ピネン、-ピネン、-テルピネン、-テルピネン又はテルピノレンを含む、請求項1又は2に記載の方法。

20

【請求項 9】

前記天然又は炭化水素樹脂が、オリゴテルペン樹脂、テルペン炭化水素樹脂、テルペンフェノール樹脂、スチレン化テルペン又はそれらの混合物である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 10】

前記天然又は炭化水素樹脂がロジンエステルである、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 11】

前記ロジンエステルが、ロジンと、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、マンニトール、ソルビトール及びそれらの混合物からなる群から選択される多価アルコールとのエステルである、請求項1又は2に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記ゴム化合物がスチレンブタジエン共重合体を含む、請求項1又は2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

（関連出願の相互参照）

40

本出願は、その開示全体があらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる、2015年12月31日に提出された米国仮特許出願第62/273680号に基づく優先権を主張する。

【0002】

本開示は、タイヤ構成要素、タイヤゴム組成物、より具体的にはタイヤトレッド組成物のゴム組成物、及び本開示による組成物を用いて調製されたタイヤの分野にある。

【背景技術】**【0003】**

タイヤ構成要素用のゴム組成物は、一般に、いくつかの段階で調製される。第1のステップは、一般に、未硬化ゴム組成物の製造である。ゴム製造工場では、エラストマーを加

50

工して未硬化ゴムを形成する。タイヤ業界で現在使用されているゴム組成物は、比較的高分子量であり、したがって非常に粘性である。ゴムを取り扱うことができるようにするために、ゴム製造工場での加工中に加工油がゴムに添加される。前記加工油は粘度を低下させるので、結果として組成物は、ゴム化合物配合業者又はタイヤ製造業者で行われ得る内部ゴムミキサー、オープンロール混練、押出及びカレンダー加工などの従来のゴム加工装置でより容易に加工可能になる。前記油展ゴム組成物は、タイヤ製造業者に出荷するために、乾燥され、粒子、顆粒、フレーク、ブロック等のいずれかに成形される。

【 0 0 0 4 】

第2のステップは、一般に、タイヤ製造業者による配合を含む。油展ゴム組成物は、タイヤ製造会社に輸送される。タイヤ会社は、ゴム組成物を、充填剤、硬化助剤（硫黄、活性化剤、遅延剤及び促進剤など）、加工添加剤（油、樹脂（例えば、粘着付与樹脂）、シリカ及び可塑剤など）、顔料、加工助剤、可塑剤及び補強材（カーボンブラックなど）などの添加剤と組み合わせ、種々の成分をブレンドして配合ゴム組成物：ゴムトレッド組成物、インナーライナー組成物等などのタイヤゴム組成物を調製する。最後のステップは、一般に、タイヤ製造業者によるタイヤの組み立てを含む。その後、タイヤが種々のタイヤゴム組成物を用いて組み立てられ、成型され、成型され、最後に硬化されてタイヤが得られる。

【 0 0 0 5 】

上述のように、種々のタイヤ構成要素に使用されるゴム配合物は、以前は、従来の加工油を使用してゴムを軟化及び伸展するように設計されていた。典型的には、一定含量の多環芳香族（PCA）化合物又はポリ芳香族炭化水素（PAH）を有する芳香族加工油が使用されている。例えば、高芳香族油及びゴム組成物並びにこれらを用いた油展合成ゴムを開示するUS 6 1 0 3 8 0 8を参照されたい。

【 0 0 0 6 】

ゴム加工中のエクステンダー油としての使用に加えて、これらの油は、ゴムの配合を容易にする加工助剤として、及び加硫後のゴム化合物の機械特性を改変するための可塑剤として、タイヤ業界において使用され得る。これらの油はまた、タイヤ化合物の粘弾性特性に影響を及ぼすためにも使用され得る。エクステンダー油の芳香族含量は、ウェットグリップ特性を高めることができる。合成ゴム及び加工ゴム化合物の伸展に使用される油の性質は同じであり得る。

【 0 0 0 7 】

鉱油は、その種類によって分類される：芳香族、ナフテン系及びパラフィン系。最も一般的に使用されるのは、高多環芳香族炭化水素（PAH）含量を有する加工油である留出物芳香族抽出物（distillate aromatic extract）（DAE）油である。これらのDAE油は、PAH含量のために環境及び人の健康に悪影響を及ぼすと考えられている。近年、規制、環境及び社会の懸念により、より低いPAH含量を有する加工油の使用が必要とされている。結果として、ゴム及びタイヤ業界が、ロンドンのエネルギー研究所の試験方法IP 3 4 6によって決定される3%より多いDM SO抽出物を含有するプロセス油の使用を中止することが望まれている。DAEからの切り替えに伴い年間約100万メートルトンのDAEを置き換えることが必要となるため、タイヤ業界は大きな課題に直面すると推定される。

【 0 0 0 8 】

例えば、US 5 5 0 4 1 3 5は、100 で32～50 cStの動粘度を有し、ゴム化合物、特に芳香族ゴム用のプロセス油として使用される3重量%未満の多核芳香族化合物を含有する油組成物を開示している。

【 0 0 0 9 】

US 2 0 0 1 / 0 0 2 3 3 0 7には、IP 3 4 6法によって決定される多環芳香族（PCA）の含量が3質量%未満であり、芳香族炭化水素が豊富なゴムプロセス油及びその製造方法が開示されている。

【 0 0 1 0 】

少なくとも１種のジエンエラストマー、充填剤としての少なくとも微細に分散した沈降シリカ及びカーボン、軟化剤、少なくとも１種のシランカップリング剤及び追加の一般的な添加剤を含む芳香族プロセス油を含有しない硫黄加硫性ゴム組成物並びにそれらの製造方法を開示するUS 2002/0045697。

【0011】

多環式芳香族化合物の含量が３重量％未満であり、芳香族炭化水素の含量が１８重量％以上であり、極性化合物の含量が１１～２５重量％であり、１００における動粘度が１０～７０mm²/sであり、引火点が２１０以上である要件を満たすプロセス油を開示するUS 6399697。

【0012】

US 2005/0145312は、タイヤ構成要素用のゴム組成物に関する。前記ゴムでは、エクステンダー油の一部が大豆油で置換され、通常ゴム中に存在するカーボンブラックの一部がデンプン/可塑剤複合材料で置換されている。

【0013】

US 4478993では、脱炭酸ロジンの使用が、ゴム配合物中の油の全部又は部分的な置換のために開示されている。

【0014】

US 4515713では、ポリマー、特にタイヤトレッド配合物用のエクステンダー油として使用することができる脱炭酸ロジン酸が開示されている。

【0015】

WO 2002/10277は、空気タイヤインナーライナーとして使用するためのブチルエラストマーを記載している。生強度及び低温流動特性を改善するために、スチレン樹脂がブチルポリマー組成物に添加される。任意選択的に、空気非透過性を損なわないように、最大7phrのエクステンダー油が組成物に添加される。実施例では、エクステンダー油がスチレンポリマーで置換されている。

【0016】

ゴム加工中のこれらのエクステンダー油の使用を置換するために、タイヤ業界は、処理留出物芳香族抽出物(TDAE)及び軽度抽出溶媒和物(Mild Extract Solvate)(MES)油を使用し始めた。これらの油は共に、優れた転がり抵抗を有するが、残念なことに、悪いウエットグリップ特性を有するタイヤを提供する。別の可能な代替物として、残留芳香族抽出物(Residual Aromatic Extract)(RAE)油が提供され、これらの油は、少なくとも良好な転がり抵抗特性を有し、他の油よりも良好なウエットグリップ特性を提供する。

【0017】

しかしながら、より低いPAH含量油の使用への変更において、ゴム化合物性能のいくらかの損失が注目されている。そのため、このような低PAH含量油を提供するために、低PAH油の使用を組み込みながら望ましい性能レベルを提供する新しいゴム化合物を開発することが必要である。

【0018】

この仕様を満たす最も商業的に望ましい代替油は、一般に、ウエットグリップの低いタイヤを提供する。新しい油のほとんどは、まだ再生不可能な鉱油に基づいている。

【0019】

最終的なゴム組成物中の再生不可能な鉱油の量を低下させるために、ゴム組成物に加工助剤として使用される加工油に代わるいくつかの他の化合物が提案された。

【0020】

タイヤゴム業界における別の展開は、存在する加工油の減少又は加工油の置換の結果としての物理的特性の障害を補償するために配合中の添加剤の量を増加させる傾向である。例えば、湿潤牽引力及び転がり抵抗などの得られたタイヤの物理的特性を改善するために、配合中のトレッド増強添加剤(Tread Enhancing Additives)(TEA)の量を増加させる。しかしながら、従来のゴム組成物は、通常、スチレンブ

10

20

30

40

50

タジエンゴム中に一定量のエクステンダー油、例えば通常 37.5 phr を含有するので、ゴム組成物に添加することができる T E A の最大量は制限される。一般に、油展ゴム組成物に対して、最大 20 phr の T E A を配合中に添加することができる。

【0021】

WO2010/144890 では、不飽和脂肪族、環状脂肪族及びビシクロ脂肪族炭化水素、並びにノ又はオレフィン性不飽和非酸性テルペン化合物、ビニル芳香族炭化水素及びフェノール化合物を含む添加剤を、油展含有スチレンブタジエンゴム及び天然ゴムのブレンドにトレッド増強添加剤として含めたタイヤトレッド組成物が開示されている。

【0022】

US4324710 では、高融点脂肪族炭化水素不溶性樹脂を配合中に他の加工油と共に天然ゴムマスターバッチに添加して従来のトレッドプライスキムを形成した。

10

【0023】

US4419470 では、低酸価の低軟化点熱可塑性樹脂をゴムストックに添加した。この樹脂は、タイヤ製造用のゴムストックに通常使用される加工油及び石油由来樹脂を置換するために使用される。樹脂は、最終的なカーボンブラック添加後、すなわち配合中に添加される。実施例では、従来の天然ゴム/SBR-油展(15 phr のナフテン系プロセス油で伸展)ゴムに、ブレンド添加剤が配合される。添加剤の1つは、ナフテン系プロセス油である。添加剤として添加されるナフテン系プロセス油の半分が樹脂で置換される。

【0024】

20

US6239203 では、ゴムを配合及び硬化する間に、30 phr の C12-C39 アルコール及び硫黄を乾燥した単離された硫黄加硫性ゴムに分散させることによって、タイヤトレッド化合物用の硬化ゴムの耐摩耗性を改善する方法が開示されている。アルコールを使用して加工油を置換する。

【0025】

米国特許第6057392号明細書では、0.5~50 phr の脂肪酸エステルを添加して加工油を置換するゴム組成物が記載されている。実施例では、油展(37.5 phr の芳香族油を用いる)スチレン/ブタジエンコポリマーエラストマー及びポリイソプレンが使用される。配合中に使用される加工油は、脂肪酸エステルで置換される。

【0026】

30

WO2012/050657 は、例えばタイヤトレッド及び側壁用のエラストマー組成物を記載している。炭化水素ポリマー改質剤が、他の加工助剤及び油に加えて又はその代わりに配合中に添加される。炭化水素ポリマー改質剤は、少なくとも1種のピペリレン成分、少なくとも1種の環状ペンタジエン成分及び少なくとも1種の芳香族成分のインターポリマーである。炭化水素ポリマー改質剤は、80~160 の軟化点、10.000 より多い分子量(M_w)、少なくとも1モル%の芳香族水素を有する。炭化水素ポリマー改質剤は、油展ゴムと非油展ゴムの両方に添加される。

【0027】

WO2011/130525 では、加工油がトール油ピッチを含む、加工油を含むゴム組成物が記載されている。トール油ピッチは、ゴム組成物中のエクステンダーと配合中の加工油として存在する油を共に置換することができると述べられている。

40

【0028】

WO2015/124679 では、配合中に可塑剤の組み合わせが可塑化油及び炭化水素樹脂の形態で添加されるゴム組成物が開示されている。

【0029】

さらに、有望な候補 T E A はしばしば、それらを加工可能にするためにさらにより多くの添加物の使用を必要とする物理特性を有する。例えば、有望な T E A は、粉塵の問題を提起する又は再集結 (re-massing) 若しくは焼結に感受性である。これらの加工の課題を避けるために、T E A の最大総量がさらに低下するように添加剤を使用しなければならない。タイヤゴム組成物中に存在し得る T E A の量及び種類を増加させることが業

50

界において要求されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0030】

【特許文献1】米国特許第6103808号明細書

【特許文献2】米国特許第5504135号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2001/0023307号明細書

【特許文献4】米国特許出願第2002/0045697号明細書

【特許文献5】米国特許第6399697号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2005/0145312号明細書

10

【特許文献7】米国特許第4478993号明細書

【特許文献8】米国特許第4515713号明細書

【特許文献9】国際公開第2002/10277号

【特許文献10】国際公開第2010/144890号

【特許文献11】米国特許第4324710号明細書

【特許文献12】米国特許第4419470号明細書

【特許文献13】米国特許第6239203号明細書

【特許文献14】米国特許第6057392号明細書

【特許文献15】国際公開第2012/050657号

【特許文献16】国際公開第2011/130525号

20

【特許文献17】国際公開第2015/124679号

【発明の概要】

【0031】

ゴム化合物をエクステンダー化合物と組み合わせて混合物を製造するステップと；混合物を乾燥させて乾燥混合物を製造するステップと；混合物を成形するステップとを含む、成形ゴム組成物を調製する方法であって、エクステンダー化合物が、約 - 70 ~ 約 + 120 のガラス転移温度及び 50 mg KOH / g 以下の酸価を有する天然又は炭化水素樹脂を含み、混合物が、粒子又はパールに成形される、方法が本明細書で開示される。

【0032】

ゴム化合物及びエクステンダー化合物を配合するステップを含む、タイヤゴム組成物を調製する方法であって、エクステンダー化合物が、約 - 10 以上のガラス転移温度及び 50 mg KOH / g 以下の酸価を有する天然又は炭化水素樹脂を含み、エクステンダー化合物が約 10 phr より多い量で存在する、方法も本明細書で開示される。

30

【0033】

ゴム化合物をエクステンダー化合物と組み合わせて混合物を製造することを含む、成形ゴム組成物を調製するステップであって、エクステンダー化合物が、約 - 10 以上のガラス転移温度及び 50 mg KOH / g 以下の酸価を有する天然又は炭化水素樹脂を含む、ステップと；混合物を乾燥させて乾燥混合物を製造するステップと；b) 混合物を粒子に成形するステップと；c) 粒子をタイヤ構成要素に成型し、前記成型した粒子を硬化するステップとを含む、タイヤを製造する方法も本明細書で開示される。

40

【発明を実施するための形態】

【0034】

本明細書に記載されるいくつかの態様は、ゴム加工における鉱油の持続可能な代替物としての、少なくとも - 10 のガラス転移温度及び 50 mg KOH / g 以下の酸価（又は 0 以下のガラス転移温度（T_g）及び少なくとも 300 ダルトン（M_w）の分子量）を有する天然又は炭化水素樹脂の使用に関する。本開示の他の態様は、タイヤゴム組成物及びタイヤトレッド組成物の性能特性を改善するための、400 ~ 2000 ダルトン（M_w）の範囲の分子量及び - 10 ~ 100 のガラス転移温度（T_g）を有する、又は天然炭化水素樹脂が少なくとも - 10 のガラス転移温度及び 50 mg KOH / g 以下の酸価（又は 0 以下のガラス転移温度（T_g）及び少なくとも 300 ダルトン（M_w）の分子量

50

）を有する天然又は炭化水素樹脂の使用に関する。本開示のさらに他の態様は、これらの樹脂と鉱油のブレンドを使用してタイヤの持続可能性を高めることに関する。

【0035】

ジエンゴムとエクステンダー化合物とを含むゴム組成物であって、エクステンダー化合物が少なくとも - 10 のガラス転移温度及び 50 mg KOH / g 以下の酸価（又は 0 以下のガラス転移温度（Tg）及び少なくとも 300 ダルトン（Mw）の分子量）を有する天然又は炭化水素樹脂を含む、ゴム組成物が本明細書で開示される。

【0036】

少なくとも - 10 のガラス転移温度及び 50 mg KOH / g 以下の酸価（又は 0 以下のガラス転移温度（Tg）及び少なくとも 300 ダルトン（Mw）の分子量）を有する天然又は炭化水素樹脂は、ゴム組成物の製造中にゴムの加工性を保証する。鉱油とは対照的に、本明細書に開示される種類の天然又は炭化水素樹脂は、環境に脅威を与えず、したがってこの用途における鉱油の持続可能な代替物を提供する。

【0037】

これらの種類の樹脂の非限定的な例は、脂肪族炭化水素樹脂、フェノール樹脂、クマロン-インデン樹脂、C9樹脂、C5樹脂、芳香族樹脂、例えば - メチルスチレン樹脂、環状脂肪族樹脂、テルペン樹脂、オリゴエステル樹脂、ロジン及び / 又はロジンエステルである。

【0038】

それらの優れた粘度低下品質及び物理特性改善効果のために、一態様では、樹脂が - メチルスチレン樹脂、テルペン樹脂、オリゴエステル樹脂、ロジン及び / 又はロジンエステルを含む。一態様では、本開示に使用するのに適した樹脂が、ASTM D1084に従ってガラス転移温度よりも約 100 上で測定した場合、約 500 mPa s ~ 約 3000 mPa s、又は約 500 mPa s ~ 約 5000 mPa s、又は約 2000 mPa s ~ 約 30000 mPa s 又は約 10000 mPa s ~ 約 50000 mPa s の熔融粘度を有することができる。

【0039】

一態様では、本明細書に開示される種類の方法は、高いTg（例えば、約 + 100 より高い）又は高い軟化点（例えば、約 + 155 より高い）を有する樹脂の使用を可能にし、したがって、反応性シランなどの添加剤の存在による材料の焦げ付きを防止するために 150 ~ 160 の範囲の温度最大で行われる配合工程中の混合に伴う困難を軽減する。

【0040】

少なくとも - 10 のガラス転移温度及び 50 mg KOH / g 以下の酸価（又は 0 以下のガラス転移温度（Tg）及び少なくとも 300 ダルトン（Mw）の分子量）を有する天然又は炭化水素樹脂をジエンゴムと組み合わせるので、配合時に一定の種類の樹脂に関連し得る粉塵の問題又は再集結若しくは焼結に関する問題が回避される。さらに、天然又は炭化水素樹脂を従来の加工油エクステンダーの代わりに添加するので、ゴム組成物にエクステンダー化合物を最大 75 phr までと非常に多量に充填することができる。例えば、天然又は炭化水素樹脂は、約 20 phr より多い、又は約 10 phr ~ 約 75 phr、又は約 10 phr ~ 約 50 phr、又は約 10 ~ 約 30 phr、又は約 20 phr ~ 約 75 phr の量で存在し得る、又は樹脂はゴム組成物内に非常に均質に分配され、乾燥及び成形後に、容易に貯蔵及び / 又は配合業者に輸送され、タイヤゴム組成物及びタイヤトレッド組成物などのさらなるゴム組成物に加工される。そのため、本開示はまた、樹脂が少なくとも - 10 のガラス転移温度及び 50 mg KOH / g 以下の酸価（又は 0 以下のガラス転移温度（Tg）及び少なくとも 300 ダルトン（Mw）の分子量）を有する、天然又は炭化水素樹脂伸展ゴムを含む粒子状ゴム組成物に関する。

【0041】

本明細書では、「粒子状」という用語は、貯蔵、輸送及び配合によるさらなる処理を可能にする粒子に成形されたことを意味する。一般に、これは、ゴム組成物が、小粒子、顆

10

20

30

40

50

粒、パール、フレークに粉碎され、ブロック又は貯蔵、輸送及び配合によるさらなる加工に適した任意の他の形状に成形されることを意味する。

【0042】

本開示で使用する樹脂は、性質上天然であっても合成であってもよい。目的は鉱油を置換することであるので、一態様では、樹脂が天然起源のものである。その最も広い態様では、樹脂が - 70 ~ 170 の範囲の Tg 及び 200 ダルトン ~ 4000 ダルトンの範囲の分子量を有し得る、又はオリゴエステル組成物が少なくとも - 10 のガラス転移温度及び 50 mg KOH / g 以下の酸価を有する任意の樹脂を含み得る、又は樹脂が 400 ~ 2000 ダルトンの範囲の分子量及び - 10 ~ 100 のガラス転移温度 (Tg) を有する。樹脂がこれらの特性を有する場合、非常に高い粘度のゴム化合物を使用することができる。別の態様では、本開示に使用するのに適した樹脂が、0 以下の Tg 及び少なくとも 300 ダルトン (Mw) の分子量を有する、又は - 70 ~ 10 (又は - 60 ~ 0、又は - 55 ~ - 5、又は - 50 ~ - 10) の Tg 及び 300 ~ 3000 ダルトン (又は 300 ~ 2500 ダルトン、又は 325 ~ 2000 ダルトン、又は 350 ~ 2000 ダルトン) の範囲の分子量を有し得る。一態様では、樹脂が - 70 ~ 120 の範囲の Tg を有し得る。いくつかの態様では、単独で又は上記の Tg のいずれかと組み合わせて、樹脂が 500 ダルトン ~ 4000 ダルトン、又は 800 ダルトン ~ 4000 ダルトン又は 300 ダルトン ~ 3000 ダルトンの範囲の分子量を有し得る。

10

【0043】

本開示では、樹脂がゴムのエクステンダーとして作用する。ゴム組成物は、(ゴム化合物 100 部に基いて) 1、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75 部の、又は前記の数のいずれか 2 つの範囲若しくは間のエクステンダーとしての樹脂を含むことができる。例えば、ゴム組成物は、100 ~ 7500 分率の樹脂、2500 ~ 7500 分率の樹脂又は 5000 ~ 7500 分率の樹脂を含有することができるだろう。

20

【0044】

比較的高い樹脂充填量を使用する場合、ゴム組成物を、タイヤゴム組成物を形成するための他の添加剤と組み合わせて配合するためのマスターバッチとして好適に使用することができる。例えば、20 phr より多い又は 30 phr より多い樹脂濃度を有するゴム組成物が適している。しかし、50 ~ 75 phr を含有するゴム組成物も、マスターバッチとして好適に使用することができる。

30

【0045】

20 phr より多い、又は 30 ~ 50 phr の樹脂充填量を使用する場合、ゴム組成物に適切な他の添加剤を配合することによって、ゴム組成物をゴムタイヤ組成物及び / 又はタイヤトレッド組成物に最適に使用することができる。樹脂充填は、ゴム加工の間及び少なくとも油エクステンダーの一部の代わりに行われるので、樹脂充填量を、配合まで樹脂を添加しなかった先行技術のゴムタイヤ組成物及びタイヤトレッド組成物で可能であるより高くすることができる。

【0046】

樹脂 (通常は適切な TEA を含む) は、ゴム加工中にゴム組成物内に既に均質に分配されているので、配合中にトレッド増強添加剤 (TEA) の添加を減らす、又は省略することができる。

40

【0047】

他の加工油と組み合わせた樹脂のエクステンダー加工油混合物を利用する態様の場合、樹脂が、少なくとも 1、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、95 若しくは 99 重量%、又は前記の数のいずれか 2 つの範囲若しくは間のエクステンダー混合物を含むことができる。

【0048】

しかしながら、他のエクステンダー化合物は、本開示によるゴム組成物中に存在しない。本開示による態様では、鉱油がテルペン及び / 又はロジンエステル樹脂で完全に置換さ

50

れる。

【 0 0 4 9 】

上述のように、本開示によりエクステンダーとして使用される樹脂は、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族樹脂、例えば - メチルスチレン樹脂、環状脂肪族樹脂、テルペン樹脂、オリゴエステル樹脂、ロジン及び/又はロジンエステルを含む。

【 0 0 5 0 】

脂肪族炭化水素樹脂は公知のタイヤゴム添加剤であり、市販されている。ガラス転移温度要件及び酸価要件を満たすものはいずれも、本開示において適切に使用することができる。適切な市販の脂肪族炭化水素樹脂の非限定的な例は、C 5 ピペリレン含有樹脂である。液体 C 5 供給原料を、ルイス酸触媒を使用し、所望の T g 及び分子量を得るように温度及び圧力を選択して、硬質樹脂に重合させることができる。C 5 樹脂は本質的に脂肪族材料である。C 5 樹脂は、広範囲の軟化点及び分子量で入手可能である。例は、Zeon Chemical の Q U I N T O N E (R) A 1 0 0 並びに Exxon mobile Chemical によって製造された E S C O R E Z (商 標) 1 0 0 0 、 2 0 0 0 及び 5 0 0 0 シリーズである。

10

【 0 0 5 1 】

メチルスチレン樹脂などの芳香族樹脂は、市販のタイヤゴム添加剤である。それらは通常 - メチルスチレン樹脂などの C 9 樹脂油である。これらの樹脂は、他のスチレン系モノマーを含んでいてもよい。又は、他のスチレン系モノマーは、スチレン、ビニルスチレン、p- メチルスチレン (ビニルトルエン) 、 p - クロロスチレン、p - メトキシスチレン、インデン、インデン誘導体及びそれらの混合物からなる群から選択される。一態様では、スチレン系モノマーが、スチレン、p - メチルスチレン及びそれらの混合物からなる群から選択され得る。

20

【 0 0 5 2 】

本開示で有用な - メチルスチレン及びスチレンの樹脂は、商品名 K R I S T A L E X (R) F 8 5 で Eastman Corp . から市販されている。本発明で有用な - メチルスチレン及びビニルトルエンの樹脂は、商品名 P I C C O T E X (R) L C で Eastman Corp . から市販されている。ガラス転移温度要件及び酸価要件を満たすメチルスチレンはいずれも、本開示において適切に使用することができる。適切な市販のメチルスチレン樹脂の他の非限定的な例は、Cray Valley (又は Total) の N O R S O L E N E (R) W - 8 5 及び Arizona Chemical Company の S Y L V A T R A X X (商 標) 4 4 0 1 又は S Y L V A T R A X X (商 標) 4 4 1 2 である。

30

【 0 0 5 3 】

脂肪族 (及び環状脂肪族) 樹脂には、炭素原子が、ベンゼン環を含有するのではなく、直鎖又は分岐又は環状で、開鎖で結合している有機化合物が含まれる。それらは飽和であっても不飽和であってもよく、アルカン、アルケン及びアルキンを含む。脂肪族樹脂は、その主題全体が参照により本明細書に組み込まれる、Mildenberg, Rolf et al . (2 0 0 8) . Hydrocarbon Resins . New York, NY : V C H P u b l i s h e r s にさらに定義されている。

40

【 0 0 5 4 】

本開示によりエクステンダーとして使用され得るテルペン樹脂は、二環式テルペン及び単環式テルペン、例えば - 2 - カレン、 - 3 - カレン、ジベンテン、リモネン、ミルセン、 - フェランドレン、 - ピネン、 - ピネン、 - テルピネン、 - テルピネン及びテルピノレンなどのテルペンを含む。

【 0 0 5 5 】

テルペン樹脂は、例えばオリゴテルペン樹脂 (すなわち、唯一の炭化水素モノマーとしてのテルペンから調製された樹脂) 、テルペン炭化水素樹脂 (すなわち、テルペン及び非テルペン炭化水素モノマーから調製された樹脂) 及び/又はテルペンフェノール樹脂 (すなわち、テルペン及びフェノール化合物から調製された樹脂) であり得、これらの樹脂を

50

本明細書では「テルペン樹脂」と総称する。一態様では、樹脂がテルペン炭化水素樹脂、例えばテルペンビニル芳香族樹脂である。別の態様では、樹脂がテルペンフェノール樹脂である。さらに別の態様では、樹脂がオリゴテルペン樹脂である。テルペン樹脂はまた、上記テルペン樹脂のいずれかの混合物であってもよい。

【0056】

一態様では、テルペン樹脂が、少なくとも部分的に、 α -ピネンから調製される。別の態様では、選択されたテルペン樹脂が、少なくとも部分的に、 α -ピネンから調製される。別の態様では、選択されたテルペン樹脂が、少なくとも部分的に、リモネンから調製される。別の態様では、選択されたテルペン樹脂が、少なくとも部分的に、カレンから調製される。別の態様では、選択されたテルペン樹脂が、少なくとも部分的に、ジペンテンから調製される。これらのテルペンの各々は、種々の商業的供給業者、例えば Aldrich Chemical (Milwaukee, Wis.), Arizona Chemical Company (Jacksonville, Fla.), Millennium Specialty Chemicals (Jacksonville, Fla.), International Flavors and Fragrances (以前は Jacksonville の Bush Boake Allen, Fla.) 若しくは DRT (Les Derives Resiniques et Terpeniques of Dax, フランス) から、又は α -ピネンのジペンテンへの異性化、若しくは β -3-カレンの β -2-カレンへの異性化若しくは α -ピネンのミルセンへの異性化などの変換によって得ることができる。 α -ピネン、 β -ピネン、 β -3-カレン及びジペンテンは、しばしば最終的に樹木、特に松の木から得られる。リモネンは、柑橘類加工業界から得ることができる。

【0057】

一態様では、樹脂が、テルペンのカチオン重合生成物であり、例えば、樹脂等級の α -テルペン、モノマー、リモネンモノマー又は2つのモノマーの混合物のカチオン重合によって調製され得る。テルペンのカチオン重合は、テルペンをルイス酸触媒で処理することによって達成され得る。より具体的には、使用され得る触媒には、塩化アルミニウム ($AlCl_3$) 及び三フッ化ホウ素 (BF_3) 及びそれらの誘導体 (例えば、それらのエーテラート又は他の溶媒和形態) ; 並びに酸性粘土、ハロゲン化アンチモン、強プロトン酸 (フッ化水素酸及び硫酸など) 及び四塩化チタンが含まれる。触媒は、任意の数の適切な工程によって樹脂から除去され得る。このようにして製造されたテルペン樹脂を、高温での処理に供して溶媒を留去して副生成物を除去し、それによって樹脂の所望の軟化点を達成することができる。

【0058】

一態様では、樹脂が、テルペンのカチオン重合生成物であり、例えば、樹脂等級の α -テルペン、モノマー、リモネンモノマー又は2つのモノマーの混合物のカチオン重合によって調製され得る。テルペンのカチオン重合は、テルペンをルイス酸触媒で処理することによって達成され得る。より具体的には、使用され得る触媒には、塩化アルミニウム ($AlCl_3$) 及び三フッ化ホウ素 (BF_3) 及びそれらの誘導体 (例えば、それらのエーテラート又は他の溶媒和形態) ; 並びに酸性粘土、ハロゲン化アンチモン、強プロトン酸 (フッ化水素酸及び硫酸など) 及び四塩化チタンが含まれる。触媒は、任意の数の適切な工程によって樹脂から除去され得る。このようにして製造されたテルペン樹脂を、高温での処理に供して溶媒を留去して副生成物を除去し、それによって樹脂の所望の軟化点を達成することができる。

【0059】

一態様では、テルペン樹脂を製造するために α -ピネンが使用される。 α -ピネンモノマーは、一般に、製紙業界の副産物である粗硫酸テレピン油の蒸留によって得られる。樹脂等級の α -ピネンは、一般に、約80重量%の α -ピネンであり、残りの多くは β -ピネンである。90重量%より多い α -ピネンである高純度等級の α -ピネン、例えばいわゆるその香料等級もまた、テルペン樹脂の調製に使用することができる。例えば、 β -ピ

ネン樹脂を生成することを目的とした開示については、米国特許第 4 4 8 7 9 0 1 号明細書を参照されたい。樹脂を、 α -ピネンから調製することもできる（例えば、参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第 4 1 1 3 6 5 3 号明細書及び第 4 0 5 7 6 8 2 号明細書参照）。

【 0 0 6 0 】

別の態様では、テルペン樹脂を調製するために使用されるテルペンが、リモネン及びジペンテンである。リモネンは、柑橘類産業の副産物として得ることができる。精製粗硫酸テレピン油 C S T からの画分として、又は α -ピネン（すなわち、ラセミリモネン）の接触異性化によって得られるジペンテンもまた、テルペン樹脂の調製に使用することができる。

10

【 0 0 6 1 】

テルペン樹脂は、上記テルペンからの残渣に加えて、種々の非テルペン系不飽和化合物、特に不飽和炭化水素、例えばオレフィン及びジエンの残渣を含み得る。その例としては、限定されないが、イソブチレン、ジイソブチレン、1-アルケン（例えば、1-オクタデセン）、2-アルケン、三置換アルケン、ビニルシクロヘキセン、並びに石油蒸留物の水蒸気分解から得られるピペリレン及びジシクロペンタジエン流が挙げられる。後者の流れは、一般に、ピペリレン、イソブレン、2-メチル-2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、シクロペンテン、非環式ペンテン、シクロペンタジエン及びジシクロペンタジエンを含む。例えば、参照により本明細書に組み込まれる、 α -ピネン及び種々の不飽和炭化水素から製造された樹脂に関する開示に関する米国特許第 6 1 2 1 3 9 2 号明細書及び第 3 9 5 9 2 3 8 号明細書を参照されたい。

20

【 0 0 6 2 】

代表的なテルペン-炭化水素樹脂は、65～35重量%のジシクロペンタジエンに由来する重合単位及び35～65重量%の α -ピネンに由来する重合単位を含有する。一態様では、重合反応出発材料中のジシクロペンタジエンと α -ピネンのモル比が約1：2～約2：1の範囲。ジシクロペンタジエンと α -ピネンとの間の重合反応は、熱的であっても（すなわち、触媒を使用しない）、又は触媒されてもよい（すなわち、触媒、例えば酸触媒の存在下で行う）。使用され得る酸触媒の例としては、ブレンステッド酸及びルイス酸型触媒、例えば H_2SO_4 、 HCl 、 H_3PO_4 ；金属ハロゲン化物、例えば BF_3 、 BCl_3 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SbCl_3$ 並びにそれらのエーテラートが挙げられる。触媒重合工程において、触媒の量は、重合される反応物質の総重量に基準で約0.1～約20重量%の触媒に及び得る。重合反応は、反応物質の融点以上でニート（溶媒を用いない）で実施してもよく、又は溶媒の存在下で行うことができる。反応圧力は変動してもよく、約1気圧～約100気圧に及んでよく、約2気圧～約10気圧の圧力が好ましい。反応温度は約0～100℃に及び得る。約1～8時間の反応時間が、一般に、約550～約55000（重量平均分子量）の所望の分子量分布及び約100～約170℃の範囲の軟化点を達成するのに十分である。他のリモネン含有炭化水素樹脂には、参照により本明細書に組み込まれる、US 6 3 5 7 4 9 9 及び US 6 2 2 8 9 4 4 に記載されているものが含まれる。

30

【 0 0 6 3 】

本開示の上に開示される方法に使用され得るテルペン-フェノール樹脂（「テルペン-フェノール樹脂」）は、適切な溶媒中での上記のテルペンのいずれかとフェノール及び/又はその誘導体の酸触媒重合によって調製され得る。これは、参照により本明細書に組み込まれる、US 5 7 2 3 5 6 6 及び US 5 8 4 4 0 6 3 に、より詳細に記載されている。それだけに限らないが、三フッ化ホウ素及びその誘導体又は錯体を含むルイス酸、並びに上に列挙されるような強プロトン酸を使用することができる。テルペンフェノール樹脂のフェノール部分は、例えば、フェノール自体又は置換フェノールであってもよい。

40

【 0 0 6 4 】

テルペン-フェノール樹脂を調製するためにテルペンに加えて使用され得る非テルペンオレフィン及びジエンには、テルペン樹脂について上に列挙されるものが含まれる。例え

50

ば、以下の非テルペンオレフィン及びジオレフィンの残基がテルペンフェノール樹脂に存在し得る：ビニル芳香族、例えばスチレン、インデン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1個以上のアルキル基を有するジビニルベンゼン、イソブチレン、ジイソブチレン、1-アルケン、2-アルケン、三置換アルケン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、ピペリレン、イソブレン、2-メチル-2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、シクロペンテン、非環式ペンテン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン及びアルキル芳香族スチレン。

【0065】

本開示の上に開示される方法に使用するのに適したテルペン-フェノール樹脂のいくつかの具体的な非限定的な例は、Arizona Chemical Company (Jacksonville, Fla.) によって販売されているSYLVATRAXX (商標) 4201、SYLVATRAXX (商標) 4202、SYLVATRAXX (商標) 4401、SYLVATRAXX (商標) 6701と呼ばれる市販品である。他の適切な例は、Arizona Chemical CompanyのSYLVAGUM (商標) TRシリーズのポリテルペン並びにArizona Chemical CompanyのSYLVARES (商標) ZT及びZONATAC (商標) シリーズのスチレン化テルペンである。

【0066】

上記テルペン、テルペン-フェノール、テルペン-ビニル芳香族及び炭化水素樹脂を調製するために使用され得る方法のいくつかは、参照により本明細書に組み込まれる、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 13, pp. 717-743, John Wiley & Sons, New York, N.Y. に記載されている。

【0067】

ロジンは、公知のタイヤゴム添加剤であり、市販されている。ロジンは、松の木に自然に生じる固体樹脂状物質である。(1) 生木のオレオレジン抽出物(extrudate)から得られるガムロジン、(2) 老朽化した切り株に含まれるオレオレジンから得られるウッドロジン；及び(3) クラフト製紙業界において副産物として回収された液体の廃カルボキシル基のトール油ロジン、の3つの主要なロジン源が存在する。ガラス転移温度要件及び酸価要件を満たすロジンはいずれも、本開示において適切に使用することができる。適切な市販のロジンエステルは、Arizona Chemical CompanyのSYLVALITE (商標) RE 100、SYLVALITE (商標) RE 95、SYLVALITE (商標) RE 85である。

【0068】

本開示で使用され得るロジンエステル樹脂は、ロジンと多価フェノールのエステルであってもよい。多価アルコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、マンニトール、ソルビトール及びそれらの混合物からなる群から選択することができる。上に開示されるゴム組成物に使用するのに適したロジンエステル樹脂は、Arizona Chemical Company (Jacksonville, フロリダ) のSYLVAGUM (商標) REシリーズ及びSYLVALITE (商標) REシリーズ並びにSYLVATRAXX (商標) シリーズで販売されている市販品である。

【0069】

別の態様では、オリゴエステル樹脂も樹脂エクステンダーとして本開示に使用され得る。本明細書で提供されるオリゴエステル組成物は、1種以上のロジン；1種以上のモノカルボン酸；1種以上の多価アルコール；及び任意選択的に1種以上のポリカルボン酸から誘導され得る。一態様では、オリゴエステル組成物が、オリゴエステル組成物を形成する

10

20

30

40

50

ために使用される成分の総重量基準で、5重量%～85重量%（例えば、30重量%～75重量%又は30重量%～60重量%）のロジンから誘導され得る。ロジンは、トール油ロジン、ガムロジン、ウッドロジン又はそれらの組み合わせから誘導され得る。いくつかの態様では、ロジンが、ASTM D5974-00（2010）に記載される方法に従って決定される、15未満（例えば、10未満又は5未満）のPAN数（PAN number）を有することができる。一定の態様では、ロジンがトール油ロジンから誘導され得る。いくつかの態様では、ロジンが、ロジンの総重量基準で、少なくとも35重量%のデヒドロアビエチン酸（例えば、少なくとも45重量%のデヒドロアビエチン酸）を含むことができる。オリゴエステル組成物は、少なくとも15重量%（例えば、少なくとも20重量%）の1種以上のモノカルボン酸から誘導され得る。例えば、いくつかの態様では、オリゴエステル組成物が、オリゴエステル組成物を形成するために使用される成分の総重量基準で、15重量%～90重量%（例えば、25重量%～85重量%、35重量%～85重量%又は40重量%～80重量%）の1種以上のモノカルボン酸から誘導され得る。いくつかの態様では、1種以上のモノカルボン酸が、少なくとも6個の炭素原子（例えば、6～32個の炭素原子、6～25個の炭素原子、6～22個の炭素原子、6～18個の炭素原子又は6～12個の炭素原子）を含むことができる。いくつかの態様では、1種以上のモノカルボン酸が脂肪酸（例えば、水素化脂肪酸）を含むことができる。いくつかの態様では、脂肪酸が、植物油又は動物油に由来する脂肪酸を含むことができる。一定の態様では、1種以上のモノカルボン酸が、オレイン酸、リノール酸、 γ -リノレン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及びそれらの組み合わせからなる群から選択され得る。一定の態様では、1種以上のモノカルボン酸がトール油脂肪酸を含むことができる。一定の態様では、1種以上のモノカルボン酸が、ASTM D5768-02（2014）に記載される方法に従って測定される、115mg/g未満（例えば、80mg/g未満）のヨウ素価を有することができる。

【0070】

本明細書に開示される種類のオリゴエステル組成物は、オリゴエステル組成物を形成するために使用される成分の総重量基準で、5重量%～30重量%（例えば、9重量%～18重量%）の1種以上の多価アルコールから誘導され得る。一定の態様では、オリゴエステル組成物が、9.7重量%～12.7重量%の1種以上の多価アルコールから誘導され得る。1種以上の多価アルコールは、2～10（例えば、2～6又は2～5）の平均ヒドロキシル官能価を有することができる。ある場合には、1種以上の多価アルコールが2～30個の炭素原子（例えば、2～16個の炭素原子）を含む。ある場合には、1種以上の多価アルコールが240より高い沸点を有することができる。

【0071】

ある場合には、1種以上の多価アルコールが脂肪族アルコール（例えば、脂環式アルコール）を含む。いくつかの態様では、1種以上の多価アルコールが、少なくとも3個の炭素原子（例えば、少なくとも6個の炭素原子）によって第2のヒドロキシル基から分離された第1のヒドロキシル基を含むポリオールを含むことができる。いくつかの態様では、1種以上の多価アルコールが、少なくとも3個の炭素原子（例えば、少なくとも6個の炭素原子）によってポリオールの他のヒドロキシル基から分離されたポリオールの各ヒドロキシル基を含むポリオールを含む。いくつかの態様では、1種以上の多価アルコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ペンタエリスリトールの技術的等級、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,4-シクロヘキサジオール、ポリグリセロール、ポリグリセロールの技術的等級、ポリグリセロール-3、ポリグリセロール-4、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、トリシクロ[5.2.1.0(2.6)]デカン-4,8-ジメタノール、水素化ビスフェノールA（4,4'-イソプロピリデンジシクロヘキサノール）、マンニトール、ソルビトール、キシリトール、マルチトール、ラクチトール及びそれらの組み合わせ

せからなる群から選択され得る。ある場合には、1種以上の多価アルコールが、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ペンタエリスリトールの技術的等級、ジペンタエリスリトール、ポリグリセロール、ポリグリセロール-4、トリシクロ[5.2.1.0(2.6)]デカン-4,8-ジメタノール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、水素化ビスフェノールA(4,4'-イソプロピリデンジシクロヘキサノール)及びそれらの組み合わせから選択され得る。いくつかの態様では、組成物が、オリゴエステル組成物を形成するために使用される成分の総重量基準で、0~4重量%より多い(例えば、0~3重量%又は0~1重量%より多い)の1種以上のポリカルボン酸から誘導され得る。一定の態様では、組成物が、オリゴエステル組成物を形成するために使用される成分の総重量基準で、0~4重量%より多い(例えば、0~3重量%又は0~1重量%より多い)の1種以上のジカルボン酸から誘導され得る。他の態様では、組成物がいかなるポリカルボン酸からも誘導され得ない。ある場合には、1種以上のポリカルボン酸が、アジピン酸、3-メチルアジピン酸、コハク酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、ロジン二量体、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、トール油脂肪酸二量体、水素化トール油脂肪酸二量体、2-(2-カルボキシフェニル)安息香酸、2,5-フランジカルボン酸及びそれらの組み合わせから選択され得る。

10

【0072】

1種以上のポリカルボン酸の重量とロジン及び1種以上のモノカルボン酸の重量の比は、1:20未満(例えば、1:30未満、1:50未満又は1未満:100)となり得る。ロジンの重量と1種以上のモノカルボン酸の重量の比は、60:40~10:85に及び得る。ロジン及び1種以上のモノカルボン酸の重量と1種以上のポリカルボン酸の重量の比は、少なくとも6.5:1(例えば、少なくとも9:1、少なくとも12:1又は少なくとも15:1)となり得る。ある場合には、オリゴエステル組成物が、30~75重量%のロジン、25~60重量%の1種以上のモノカルボン酸、3~18重量%の1種以上の多価アルコール;及び0~4重量%未満の1種以上のポリカルボン酸から誘導され得る。

20

【0073】

いくつかの態様では、オリゴエステル組成物が、少なくとも1000Daの重量平均分子量(例えば、1000Da~5000Daの重量平均分子量)を有することができる。いくつかの態様では、オリゴエステル組成物の35重量%未満(例えば、20重量%未満又は10重量%未満)が、1000Da未満の分子量を有することができる。オリゴエステル組成物は、12mg KOH/g未満(例えば、6mg KOH/g未満)の酸価を有することができる。オリゴエステル組成物は、12mg KOH/g未満(例えば、6mg KOH/g未満又は3mg KOH/g未満)のヒドロキシル価を有することができる。

30

【0074】

本開示によるゴム組成物には、樹脂の組み合わせを使用することができる。

【0075】

「phr」という用語は、ゴム100重量部当たりの重量部を意味し、組成物の成分を全てのゴム(エラストマー)成分の合計に対して測定する当技術分野で一般的な尺度である。2種、3種以上の異なるゴム成分が所与のレシピに存在するかどうかにかかわらず、全てのゴム成分についての総phr又は部は、常に100phrとして定義される。他の非ゴム成分は、一般に、ゴム100部に比例し、phrで表すことができる。換言すれば、非ゴム成分を100部のゴムに対して表すことができる。

40

【0076】

樹脂はゴム組成物中のエクステンダーとして使用され得るが、配合中に追加の樹脂を添加してもよい。本開示により使用される樹脂は、優れたゴム増強添加剤又は加工添加剤であることが分かっており、エクステンダーとして従来使用されている鉱油が樹脂で完全に又は部分的に置換されるので、エクステンダーの最大量はもはや最大20phrに制限さ

50

れず、最大75phrまで増加させることができる。樹脂は、最終ゴム組成物の特性を向上させるために、又は加工性を高めるために、ゴム配合中、例えばミキサー又はミル中に添加することもできる。

【0077】

一定の態様は100%樹脂であるエクステンダー化合物を利用するが、他の態様は樹脂と加工油などの他の公知のエクステンダーの混合物を熟慮する。適切な他の公知の加工油には、芳香族、パラフィン系、ナフテン系、植物油（ヒマシ油以外）及び低ポリ芳香族炭化水素（PAH）油、例えばメチル化種子（MES）、処理留出物芳香族抽出物（TDAE）、SRAE及び重質ナフテン油を含む、当技術分野で公知である種々の油が含まれる。適切な低PAH油には、IP346によると3重量%未満のDMO抽出物含量を有するものが含まれる。

10

【0078】

ゴム組成物はジエンゴムを含む。ゴム組成物がゴムとして任意の適切なジエンゴムポリマー又はゴムポリマーの組み合わせを含み得ることが理解されるべきである。ジエンゴムとして選択される種類のゴムポリマーには、所望の最終用途に応じて、天然ゴム並びにその種々の未加工及び再生形態並びに種々の合成ゴムポリマー並びにそれらの任意の組み合わせが含まれ得る。

【0079】

代表的な合成ゴムポリマーは、ブタジエン並びにその同族体及び誘導体、例えばメチルブタジエン、ジメチルブタジエン及びペンタジエンの単独重合生成物、並びにブタジエン又はその同族体若しくは誘導体と他の不飽和単量体から形成されたものなどの共重合体である。後者の中にはアセチレン、例えばビニルアセチレン；オレフィン、例えばソブレンと共重合してブチルゴムを形成するイソブチレン；ビニル化合物、例えばアクリル酸、アクリロニトリル（ブタジエンと重合してNBRを形成する）、メタクリル酸及びスチレン（後者の化合物はブタジエンと重合してSBRを形成する）、並びにビニルエステル及び種々の不飽和アルデヒド、ケトン及びエーテル、例えばアクロレイン、メチルイソプロペニルケトン及びビニルエチルエーテルがある。合成ゴムの具体例としては、ネオプレン（ポリクロロプレン）、ポリブタジエン（シス-1,4-ポリブタジエンを含む）、ポリイソブレン（シス-1,4-ポリイソブレンを含む）、ブチルゴム、ハロブチルゴム、例えばクロロブチルゴム又はプロモブチルゴム、スチレン/イソブレンブタジエンゴム、1,3-ブタジエン又はイソブレンとスチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレートなどのモノマーのコポリマー、並びにエチレン/プロピレン/ジエンモノマー（EPDM）としても知られるエチレン/プロピレンターポリマー、特にエチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエンターポリマーが挙げられる。使用することができるゴムのさらなる非限定的な例としては、アルコキシ-シリル末端官能化溶液重合ポリマー（SBR、PBR、IBR及びSIBR）、ケイ素結合及びスズ結合星状分枝ポリマー（star-branched polymer）が挙げられる。ゴムのいずれも末端修飾され得ることを理解すべきである。このような末端修飾基は、例えば、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はシラノール基（-SiOH）であり得る。一方、ゴムは、ゴム鎖の内側に修飾基を含有していてもよい。このような修飾基は、例えば、エポキシ基又はケトン基であり得る。これらのゴムのいずれも、単一の形態又は任意にブレンドされた形態のいずれかで使用することができる。又は、タイヤゴム組成物にしばしば使用されるので、スチレン/ブタジエンコポリマーブレンドが使用される。

20

30

40

【0080】

上述のように、ゴム組成物は、タイヤゴム組成物を調製するために適切に使用され得る。本開示はまた、タイヤゴム組成物に関する。本開示のタイヤゴム組成物では、ゴム組成物が所望され得るように任意の適切な添加剤及び充填剤を配合されている。本開示によるゴム組成物は樹脂で伸展されているので、これらのエクステンダーの分布は、これらの化合物が配合中まで添加されなかったゴム組成物よりも均質であると考えられる。そのため、再集結にあまり感受性でない、非常に安定なタイヤゴム組成物が得られる。さらに、ゴ

50

ム加工中に樹脂が添加されているので、樹脂の選択の自由が得られる。ゴム加工工場に通常存在する装置は、配合業者に存在する装置よりも粉塵の問題を取り扱うのに適合している。ゴム加工機での組み込みにより、ゴム組成物に最適な特性を与える樹脂を組み込むことが可能になるが、加工性に関しては配合業者に問題を提起する。

【 0 0 8 1 】

硬化助剤、例えば硫黄、活性化剤、遅延剤及び促進剤、粘着付与樹脂を含む油状樹脂、シリカ及び可塑剤などの加工添加剤、充填剤、顔料、酸化防止剤カップリング剤、増粘剤、軟化剤及び補強材、例えばカーボンブラックなどを含むタイヤゴム組成物に一般的に使用される種々の添加剤をブレンドして本開示のタイヤゴム組成物を形成することが可能である。

10

【 0 0 8 2 】

このような添加剤は、一般的な方法によってゴム組成物と混練し、それによって硬化工程又は架橋工程に使用することができる。これらの添加剤の配合量は、その使用が本開示の目的と矛盾しない限り、従来の及び一般的な配合量に設定することができる。本開示のタイヤゴム組成物は、例えば、バンバリーミキサー、ニーダー及びロールミルを含む公知のゴム混練機を用いて上記成分を混合することによって製造することができる。

【 0 0 8 3 】

本開示によるゴム組成物に、タイヤトレッド組成物を形成するようにトレッド増強添加剤 (T E A) をさらに配合してもよい。任意の適切なトレッド増強添加剤を添加してもよい。上記の樹脂は、優れたトレッド増強添加剤であることが分かっているので、本開示によるゴム組成物は、タイヤトレッド組成物に極めて好適した成分である。そのため、本開示はまた、本開示によるゴム組成物を含むタイヤトレッド組成物に関する。上で説明されるように、本開示による樹脂伸展ゴム組成物を使用することにより、樹脂の形態で 20 p h r より多い T E A を有するタイヤトレッド組成物を調製することができる。従来の技術では、これは、少なくともタイヤ業界で一般的に使用されているジエンゴムの全てのタイプでは可能でなかった。そのため、本開示はまた、20 p h r より多い T E A、好ましくは 30 p h r より多い T E A を含むタイヤゴム組成物に関する。上述のように、樹脂をゴム化合物と組み合わせるので、配合時にある種の樹脂と関連し得るの粉塵の問題又は再集結若しくは焼結に関するいずれの問題も回避される。これにより、組み込む樹脂の選択の自由が増す。タイヤトレッド組成物を含む樹脂伸展ゴムは安定であり、樹脂はゴム組成物内に非常に均質に分配されている。

20

30

【 0 0 8 4 】

本開示はさらに、本開示によるタイヤトレッド組成物を使用して組み立てられたタイヤの調製方法及びタイヤに関する。

【 実施例 】

【 0 0 8 5 】

本開示を、以下の実施例によってさらに説明する。これらの実施例は、以下の特許請求の範囲の範囲又は性質を限定するのではなく、例示として解釈されるべきである。本明細書に記載される要素について等価の機能的及び/又は構造的代替物の使用、本明細書に記載されるカップリングについて等価な機能的カップリングの使用、及び/又は本明細書に記載される作用について等価な機能的作用の使用を含む多数の変形が本開示を研究した後、当業者に明らかになるだろう。重要でない変形は、以下の特許請求の範囲の範囲内であるとみなされるべきである。

40

【 0 0 8 6 】

樹脂伸展ポリマーの調製：

透明な非油展スチレンブタジエンゴム 100 g を無水トルエン 2 L に溶解する。この溶液に、-20 ~ +100 の T g 及び 400 ~ 950 D a の M n を有する樹脂 37 g を添加する。完成した溶液を 1 時間攪拌し、溶媒を蒸発によって除去し、次いで、残りの塊を一定重量になるまで 1 トルの真空中 50 の高温で乾燥させる。得られたポリマー樹脂混合物を、その後の化合物処方に使用する。表 1 は、ポリマー及び樹脂並びにそれらの組み

50

合わせの詳細を提供する。樹脂伸展ポリマーを調製する他の方法論は、例えば、樹脂及び100未満の沸点を有する適切な溶媒の溶液をスチレンブタジエンゴム及び有機溶媒（例えば、シクロヘキサン）を含む溶液と接触させて混合物を形成することを伴い得る。その後、混合物を熱水に注ぎ入れて有機溶媒を除去してポリマー樹脂成分を凝固させることができる。次いで、凝固したポリマー - 樹脂成分を水から分離し、乾燥させることができる。

【0087】

【表1】

表1. ポリマー、樹脂及びそれらの組み合わせ

実施例	混合物1	混合物2	混合物3	混合物4
ポリマー	SPRINTAN(商標) 4601	SPRINTAN(商標) 4601	SPRINTAN(商標) 3401	SPRINTAN(商標) 3401
ポリマー 重量(phr)	100	100	100	100
樹脂	SYLVATRAXX(商標) 4150	SYLVATRAXX(商標) 4401	SYLVATAC(商標) RE12	SYLVATRAXX(商標) 4202
樹脂重量 (phr)	37.5	37.5	37.5	37.5

10

20

表2は、比較実施例を含むゴム化合物の配合を提供する。

【0088】

表2. ゴム化合物配合

40

酸化亜鉛RS(商標)	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
iPPD/劣化防止剤VULKANOX(商標)4010	1	1	1	1	1	1	1	1
6PPD/劣化防止剤VULKANOX(商標)4020	2	2	2	2	2	2	2	2
TMQ/抗酸化剤VULKANOX(商標)HS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ワックスANTILUX(商標)654	1	1	1	1	1	1	1	1
CBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SDPG	2	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2

10

20

30

【0089】

SPRINTAN(商標)はTrinseoの商標であり; SYLVATRAXX(商標)及びSYLVATAC(商標)はKraton Corpの商標であり; ULTRASIL(商標)及びSi-69(商標)はEvonikの商標であり; 酸化亜鉛RS(商標)はBrueggemann Chemicalの商標であり、VULKANOX(商標)はLanxess AGの商標であり、ANTILUX(商標)はRheinchemie AGの商標である。

【0090】

PCRトレッド化合物を、表3a及び表3bに提供される混合プロトコルに従って、表2に提供される配合に従って混合する。

40

【0091】

【表 3】

表3a. 混合物A～Dについての混合プロトコル

1. 非生産段階NP1		部	時間	ロータ速度	温度
NP1		(phr)	(分)	(rpm)	(° C)
1	混合物A又はB又はC又はDを添加する	100.0	0.5	60	75
2	素練りする		1	60	
3	成分を添加する: シリカ	30.0	0.5	60	
	ステアリン酸	2.5			
4	素練りする		1	60	
5	成分を添加する: シリカ	30.0	0.5	60	
	シラン	6.4			
6	素練りする		1	60	
7	成分を添加する: シリカ	20.0	0.5	60	
	カーボンプラック	15.0			
	iPPD	3.1			
	6PPD	1.0			
	TMQ	1.2			
	ワックス	1.0			
8	素練りする		0.5	60	
9	ラムを上げる		0.1	60	
10	温度にする			100	150
11	ダンプする				
	合計	229.2			

10

20

30

40

2. 非生産段階NP2			部	時間	ロータ速度	温度
			(phr)	(分)	(rpm)	(° C)
1	NP1を添加する		229.2	0.5	90	75
2	温度にする				120	145
3	混合する:シラン処理する			4	80rpmで開始し、安定な温度に調整する	
4	ダンプする					
		合計	229.2			

10

3. 生産段階FINAL			部	時間	ロータ速度	温度
			(phr)	(分)	(rpm)	(° C)
1	NP2を添加する			0.5	55	75
2	素練りする			0.3	55	
3	硬化剤を添加する	CBS	1.5	0.3	55	
		SDPG	2.0			
		硫黄	2.0			
4		温度にする			55	100
5		ダンプする				
		合計	240.2			

20

30

【 0 0 9 2 】

【表 4】

表3b. 比較実施例についての非生産段階NP1

1. 非生産段階NP1		部	時間	ロータ速度	温度
		(phr)	(分)	(rpm)	(° C)
1	ゴムを添加する	100.0	0.5	60	75
2	素練りする		1	60	
3	成分を添加する:				
	シリカ	30.0			
	ステアリン酸	2.5	0.5	60	
	樹脂	15.0			
4	素練りする		1	60	
5	成分を添加する:				
	シリカ	30.0			
	樹脂	15.0	0.5	60	
	シラン	6.4			
6	素練りする		1	60	
7	成分を添加する:				
	シリカ	20.0			
	樹脂	7.5			
	カーボンブラッ ク	15.0			
	iPPD	3.1	0.5	60	
	6PPD	1.0			
	TMQ	1.2			
	ワックス	1.0			
8	素練りする		0.5	60	
9	ラムを上げる		0.1	60	
10	温度にする			100	150
11	ダンプする				
	合計	229.2			

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

非生産段階 N P 2 及び生産段階 F I N A L は、表 3 a . c に記載されるものと同じである。

【 0 0 9 4 】

加硫を 1 6 0 のホットプレスで、以下の式から計算される時間行う：

硬化時間 = T_{90} (I S O 6 5 0 2 - 1 9 9 9 に従って M D R により測定) + 化合物の厚さ 1 m m 毎に追加の 2 分。

【 0 0 9 5 】

追加の開示

本開示の以下の列挙される態様は、非限定的な例として提供するものである。

10

【 0 0 9 6 】

ゴム化合物をエクステンダー化合物と組み合わせて混合物を製造するステップと；混合物を乾燥させて乾燥混合物を製造するステップと；混合物を成形するステップとを含む、成形ゴム組成物を調製する方法であって、エクステンダー化合物が、約 - 7 0 以上のガラス転移温度及び 5 0 m g K O H / g 以下の酸価を有する天然又は炭化水素樹脂を含み、混合物が、粒子又はベールに成形される、方法である第 1 の態様。

【 0 0 9 7 】

天然又は炭化水素樹脂が脂肪族炭化水素樹脂、芳香族樹脂、環状脂肪族樹脂、テルペン樹脂、オリゴエステル、ロジン及び / 又はロジンエステルである、第 1 の態様のゴム組成物である第 2 の態様。

20

【 0 0 9 8 】

天然又は炭化水素樹脂が - メチルスチレン樹脂、テルペン樹脂、オリゴエステル、ロジン及び / 又はロジンエステルである、第 2 の態様のゴム組成物である第 3 の態様。

【 0 0 9 9 】

樹脂が天然起源のものである、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 4 の態様。

【 0 1 0 0 】

ゴム組成物が粒子状形態である、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 5 の態様。

【 0 1 0 1 】

粒状形態が小粒子に粉碎され、顆粒若しくはフレークに成形される、又はブロックに成形される、第 5 の態様に記載のゴム組成物である第 6 の態様。

30

【 0 1 0 2 】

天然又は炭化水素が、4 0 0 ~ 2 0 0 0 ダルトン (M w) の範囲の分子量及び - 1 0 ~ 1 0 0 のガラス転移温度 (T g) を有する、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 7 の態様。

【 0 1 0 3 】

天然又は炭化水素が、1 ~ 7 5 p h r、好ましくは 2 5 ~ 7 5 p h r、より好ましくは 5 0 ~ 7 5 p h r の範囲の量で存在する、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 8 の態様。

40

【 0 1 0 4 】

天然又は炭化水素樹脂が 2 0 p h r 以上、好ましくは 3 0 ~ 5 0 p h r の量で存在する、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 9 の態様。

【 0 1 0 5 】

天然又は炭化水素樹脂の他に、少なくとも - 1 0 のガラス転移温度及び 5 0 m g K O H / g 以下の酸価を有する追加のエクステンダー化合物が存在しない、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 1 0 の態様。

【 0 1 0 6 】

天然又は炭化水素樹脂が脂肪族炭化水素樹脂を含む、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 1 1 の態様。

50

【 0 1 0 7 】

天然又は炭化水素樹脂が芳香族樹脂、好ましくは - メチルスチレン樹脂を含む、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 1 2 の態様。

【 0 1 0 8 】

天然又は炭化水素樹脂が、二環式テルペン及び単環式テルペン、例えば - 2 - カレン、 - 3 - カレン、ジペンテン、リモネン、ミルセン、 - フェランドレン、 - ピネン、 - ピネン、 - テルピネン、 - テルピネン及びテルピノレンなどのテルペンを含む、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 1 3 の態様。

【 0 1 0 9 】

天然又は炭化水素樹脂がオリゴテルペン樹脂、テルペン炭化水素樹脂、テルペンフェノール樹脂若しくはスチレン化テルペン又はそれらの混合物である、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 1 4 の態様。

10

【 0 1 1 0 】

天然又は炭化水素樹脂がロジンエステルである、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 1 5 の態様。

【 0 1 1 1 】

ロジンエステルが、ロジンと多価フェノールのエステルである第 1 5 の態様に記載のゴム組成物である第 1 6 の態様。

【 0 1 1 2 】

ゴム化合物がスチレンブタジエン共重合体を含む、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 1 7 の態様。

20

【 0 1 1 3 】

ゴム化合物をエクステンダー化合物と組み合わせ、乾燥させ、粒子に成形するステップを含む、成形ゴム組成物を調製する方法であって、エクステンダー化合物が、少なくとも - 1 0 のガラス転移温度及び 5 0 m g K O H / g 以下の酸価を有する天然又は炭化水素樹脂を含む、方法である第 1 8 の態様。

【 0 1 1 4 】

第 1 8 の態様に記載の方法によって得られる成形ゴム組成物である第 1 9 の態様。

【 0 1 1 5 】

ゴム組成物がタイヤゴム組成物を形成するための添加剤を配合される、前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物である第 2 0 の態様。

30

【 0 1 1 6 】

添加剤が硬化助剤、加工添加剤、充填剤、顔料及び補強材を含む、第 2 0 の態様に記載のゴム組成物である第 2 1 の態様。

【 0 1 1 7 】

第 2 0 又は第 2 1 の態様に記載のゴム組成物を含むタイヤゴム組成物である第 2 2 の態様。

【 0 1 1 8 】

前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物が硬化助剤、加工添加剤、充填剤、顔料、抗酸化剤、カップリング剤、増粘剤、軟化剤及び補強材などの添加剤を配合される、タイヤゴム組成物を調製する方法である第 2 3 の態様。

40

【 0 1 1 9 】

2 0 p h r より多い樹脂濃度を有する前記態様のいずれか 1 つに記載のゴム組成物がタイヤゴム組成物を形成するための他の添加剤を配合するためのマスターバッチとして使用される、タイヤゴム組成物を調製する方法である第 2 4 の態様。

【 0 1 2 0 】

第 2 3 又は第 2 4 の態様に記載の方法によって得られるタイヤゴム組成物である第 2 5 の態様。

【 0 1 2 1 】

T E A (トレッド増強添加剤) 及びタイヤトレッド組成物を形成するための他の添加剤

50

を含む、前記態様のいずれか１つに記載のゴム組成物である第２６の態様。

【０１２２】

第２６の態様に記載のゴム組成物を含むタイヤトレッド組成物である第２７の態様。

【０１２３】

ゴム組成物が２０ｐｈｒより多い、好ましくは３０ｐｈｒ～５０ｐｈｒのＴＥＡを含む、第２７の態様のタイヤトレッド組成物である第２８の態様。

【０１２４】

前記請求項のいずれか一項に記載のゴム組成物がＴＥＡ及びタイヤトレッド組成物を形成するための他の添加剤を配合される、タイヤトレッド組成物を調製する方法である第２９の態様。

【０１２５】

第２９の態様に記載の方法によって得られるタイヤトレッド組成物である第３０の態様。

【０１２６】

ａ）タイヤが第２５～第３０の態様のいずれか１つに記載のタイヤトレッド組成物及び他のタイヤ構成要素から組み立てられ、ｂ）組み立てられたタイヤが成形され、硬化されてタイヤを形成する、タイヤを製造する方法である第３１の態様。

【０１２７】

第２５～第３０の態様のいずれか１つに記載のタイヤトレッド組成物を用いて組み立てられた第３２の態様。

【０１２８】

ゴムとエクステンダー化合物とを含むゴム組成物であって、エクステンダー化合物が０以下のガラス転移温度（Ｔｇ）及び少なくとも３００ダルトン（Ｍｗ）の分子量を有する天然又は炭化水素樹脂を含む、ゴム組成物である第３３の態様。

【０１２９】

天然又は炭化水素樹脂が脂肪族炭化水素樹脂、芳香族樹脂、環状脂肪族樹脂、テルペン樹脂、オリゴエステル、ロジン及び／又はロジンエステルである、第３３の態様のゴム組成物である第３４の態様。

【０１３０】

天然又は炭化水素樹脂が－メチルスチレン樹脂、テルペン樹脂、オリゴエステル、ロジン及び／又はロジンエステルである、第３４の態様のゴム組成物である第３５の態様。

【０１３１】

樹脂が天然起源のものである、第３４～第３５の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第３６の態様。

【０１３２】

ゴム組成物が粒子状形態である、第３４～第３６の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第３７の態様。

【０１３３】

粒状形態が小粒子に粉碎され、顆粒若しくはフレークに成形される、又はブロックに成形される、第３７の態様のゴム組成物である第３８の態様。

【０１３４】

天然又は炭化水素が３００～２０００ダルトン（Ｍｗ）の範囲の分子量及び－６０～０のガラス転移温度（Ｔｇ）を有する、第３４～第３８の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第３９の態様。

【０１３５】

天然又は炭化水素が１～７５ｐｈｒ、好ましくは２～７５ｐｈｒ、より好ましくは５～７５ｐｈｒの範囲の量で存在する、第３４～第３９の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第４０の態様。

【０１３６】

天然又は炭化水素樹脂が２ｐｈｒより多い、好ましくは５～５０ｐｈｒの量で存在する

10

20

30

40

50

、第34～第40の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第41の態様。

【0137】

天然又は炭化水素樹脂の他に、300～2000ダルトン(Mw)の範囲の分子量及び-60～0のガラス転移温度(Tg)を有する追加のエクステンダー化合物が存在しない、第34～第41の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第42の態様。

【0138】

天然又は炭化水素樹脂が脂肪族炭化水素樹脂を含む、第34～第42の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第43の態様。

【0139】

天然又は炭化水素樹脂が芳香族樹脂、好ましくは-メチルスチレン樹脂を含む、第34～第43の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第44の態様。

10

【0140】

天然又は炭化水素樹脂が、二環式テルペン及び単環式テルペン、例えば-2-カレン、-3-カレン、ジベンテン、リモネン、ミルセン、-フェランドレン、-ピネン、-ピネン、-テルピネン、-テルピネン及びテルピノレンなどのテルペンを含む、第34～第44の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第45の態様。

【0141】

天然又は炭化水素樹脂がオリゴテルペン樹脂、テルペン炭化水素樹脂、テルペンフェノール樹脂若しくはスチレン化テルペン又はそれらの混合物である、第34～第45の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第46の態様。

20

【0142】

天然又は炭化水素樹脂がロジンエステルである、第34～第46の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第47の態様。

【0143】

ロジンエステルが、ロジンと多価フェノールのエステルである第47の態様のゴム組成物である第48の態様。

【0144】

オリゴエステルがロジンとポリカルボン酸脂肪酸のエステルである前記第34～第48の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第49の態様。

30

【0145】

ゴム化合物がスチレンブタジエン共重合体を含む、第34～第49の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第50の態様。

【0146】

ゴム化合物をエクステンダー化合物と組み合わせ、乾燥させ、粒子に成形するステップを含む、成形ゴム組成物を調製する方法であって、エクステンダー化合物が300～2000ダルトン(Mw)の範囲の分子量及び-60～0のガラス転移温度(Tg)を有する天然又は炭化水素樹脂を含む、方法である第51の態様。

【0147】

第51の態様に記載の方法によって得られる成形ゴム組成物である第52の態様。

【0148】

ゴム組成物がタイヤゴム組成物を形成するための添加剤を配合される、第51～第52の態様のいずれかに記載のゴム組成物である第53の態様。

40

【0149】

添加剤が硬化助剤、加工添加剤、充填剤、顔料及び補強材を含む、第53の態様のゴム組成物である第54の態様。

【0150】

第53～第54の態様のいずれかに記載のゴム組成物を含むタイヤゴム組成物である第55の態様。

【0151】

第34～第55の態様のいずれかに記載のゴム組成物が硬化助剤、加工添加剤、充填剤

50

、顔料、抗酸化剤、カップリング剤、増粘剤、軟化剤及び補強材などの添加剤を配合される、タイヤゴム組成物を調製する方法である第56の態様。

【0152】

20phrより多い樹脂濃度を有する第34～第56の態様のいずれかに記載のゴム組成物がタイヤゴム組成物を形成するための他の添加剤を配合するためのマスターバッチとして使用される、タイヤゴム組成物を調製する方法である第57の態様。

【0153】

第56～第57の態様のいずれかに記載の方法により得られるタイヤゴム組成物である第58の態様。

【0154】

TEA(トレッド増強添加剤)及びタイヤトレッド組成物を形成するための他の添加剤を含む、第34～第58の態様のいずれか1つに記載のゴム組成物である第59の態様。

【0155】

第59の態様に記載のゴム組成物を含むタイヤトレッド組成物である第60の態様。

【0156】

20phrより多い、好ましくは30phr～50phrのTEAを含む、第60の態様に記載のタイヤトレッド組成物である第61の態様。

【0157】

第34～第61の態様のいずれか1つに記載のゴム組成物がTEA及びタイヤトレッド組成物を形成するための他の添加剤を配合される、タイヤトレッド組成物を調製する方法である第62の態様。

【0158】

第62の態様に記載の方法によって得られるタイヤトレッド組成物である第63の態様。

【0159】

a)タイヤが第57～第63の態様のいずれか1つに記載のタイヤトレッド組成物及び他のタイヤ構成要素から組み立てられ、b)組み立てられたタイヤが成形され、硬化されてタイヤを形成する、タイヤを製造する方法である第64の態様。

【0160】

第57～第63の態様のいずれか1つに記載のタイヤトレッド組成物を用いて組み立てられた第65の態様。

【0161】

添付の特許請求の範囲の組成物及び方法は、特許請求の範囲のいくつかの態様の例示として意図された本明細書に記載される特定の組成物及び方法によって範囲が限定されるものではない。機能的に等価であるいずれの組成物及び方法も、特許請求の範囲の範囲内に入ることが意図される。本明細書に示され、説明されたものに加えて、組成物及び方法の種々の改変が、添付の特許請求の範囲内に入ることが意図される。さらに、本明細書に開示される一定の代表的な組成物及び方法ステップのみが具体的に記載されているが、組成物及び方法ステップの他の組み合わせも、特に列挙されていなくても、添付の特許請求の範囲内に入ることが意図される。したがって、ステップ、要素、構成要素又は成分の組み合わせが、本明細書で明示的に言及され得るが、明示されていないとしてもステップ、要素、構成要素及び成分の他の組み合わせが含まれる。

【0162】

本明細書で使用される「含む(comprising)」という用語及びその変形は、「含む(including)」という用語及びその変形と同義で使用され、オープンで非限定的な用語である。「含む(comprising)」及び「含む(including)」という用語は、本明細書で種々の態様を説明するために使用されているが、本開示のより具体的な態様を提供するために、「含む(comprising)」及び「含む(including)」の代わりに「～から本質的になる(consisting essentially of)」及び「～からなる(consisting of)」を使用す

10

20

30

40

50

ることができ、同様に開示される。特に注記しない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される幾何学、寸法などを表す全ての数字は、特許請求の範囲の等価物の原理の適用に限定しようとする試みとして理解されるべきでなく、有効数字及び通常の手法に照らして解釈されるべきである。

【0163】

特に定義しない限り、本明細書で使用される全ての技術用語及び科学用語は、開示された開示が属する技術分野の当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。本明細書に引用される刊行物及びそれらが引用される資料は、参照により具体的に組み込まれる。

【0164】

特に注記しない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される幾何学、寸法などを表す全ての数字は、特許請求の範囲の等価物の原理の適用に限定しようとする試みとして理解されるべきでなく、有効数字及び通常の手法に照らして解釈されるべきである。さらに、特性、測定単位、条件、物理的状态又はパーセンテージの特定のセットを表すものなど、本明細書又は特許請求の範囲に列挙されている任意の数の範囲は、参照により又は他の方法で、そのように列挙されている任意の範囲内の任意の数のサブセットを含む、このような範囲内に入る任意の数を明示的に文字通り組み込むことが意図される。例えば、下限値 R_L 及び上限 R_U を有する数値範囲が開示されている場合は常に、範囲内に入る任意の数 R が具体的に開示される。特に、範囲内の以下の数 R が具体的に開示される： $R = R_L + k(R_U - R_L)$ (k は 1% 増分を有する 1% ~ 100% の範囲の変数であり、例えば k は 1%、2%、3%、4%、5%、... 50%、51%、52%、... 95%、96%、97%、98%、99% 又は 100% である)。さらに、上で計算される R の任意の 2 つの値によって表される任意の数値範囲も具体的に開示される。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 8 L</i>	<i>45/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>45/02</i>	
<i>C 0 8 L</i>	<i>57/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>57/02</i>	
<i>C 0 8 L</i>	<i>65/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>65/00</i>	
<i>C 0 8 L</i>	<i>91/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>91/00</i>	
<i>C 0 8 L</i>	<i>93/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>93/04</i>	
<i>C 0 8 J</i>	<i>3/21</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 J</i>	<i>3/21</i>	<i>C E Q</i>

(56)参考文献 中国特許出願公開第105164193(CN,A)
 国際公開第2006/070529(WO,A1)
 特開2014-077036(JP,A)
 特開2016-176022(JP,A)
 特開2001-240704(JP,A)
 特表平06-501515(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
 B29D30/00-30/72
 C08J3/00-3/28;99/00
 C08K3/00-13/08
 C08L1/00-101/14
 B60C1/00-19/12