

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6313775号  
(P6313775)

(45) 発行日 平成30年4月18日 (2018. 4. 18)

(24) 登録日 平成30年3月30日 (2018. 3. 30)

(51) Int. Cl.	F I
<b>CO8L</b> 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00
<b>CO8K</b> 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04
<b>CO8K</b> 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36
<b>CO8K</b> 5/098 (2006.01)	CO8K 5/098
<b>CO8K</b> 5/54 (2006.01)	CO8K 5/54

請求項の数 6 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-540848 (P2015-540848)	(73) 特許権者	000005278
(86) (22) 出願日	平成25年11月4日 (2013. 11. 4)		株式会社ブリヂストン
(65) 公表番号	特表2015-533388 (P2015-533388A)		東京都中央区京橋三丁目1番1号
(43) 公表日	平成27年11月24日 (2015. 11. 24)	(74) 代理人	100078732
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/068296		弁理士 大谷 保
(87) 国際公開番号	W02014/071301	(74) 代理人	100119666
(87) 国際公開日	平成26年5月8日 (2014. 5. 8)		弁理士 平澤 賢一
審査請求日	平成28年9月9日 (2016. 9. 9)	(74) 代理人	100153866
(31) 優先権主張番号	61/722, 002		弁理士 滝沢 喜夫
(32) 優先日	平成24年11月2日 (2012. 11. 2)	(72) 発明者	チェン ヤオホン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、オハイオ州44333、 アクロン、ペント ブランチ コート 2 301
		(72) 発明者	内山 俊宏
			日本国東京都中央区京橋一丁目10番1号
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属カルボキシレートを含むゴム組成物およびその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

加硫性ゴム組成物であって、

(a) 共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分と、

(b) 補強充填剤構成成分であって、

(i) カーボンブラック、

(ii) シリカおよびシランカップリング剤、および

(iii) シリカ

の少なくとも1つを含む、補強充填剤構成成分と、

(c) 下記式

$$(RCOO)Al(OH)_2,$$

(式中、

Rは、1～25個の炭素原子を有し、ハロゲン原子、窒素、酸素およびイオウから選択されたヘテロ原子を任意に含むヒドロカルビル基である。)

からなる少なくとも1つの金属カルボキシレートを、(a) 共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分100重量部(phr)に対して、0.5～40重量部(phr)含む、加硫性ゴム組成物。

【請求項2】

少なくとも1つの金属カルボキシレートは、(a) 共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分100重量部(phr)に対して、0.5～20重量部(phr)の量で存在

する、請求項 1 に記載の加硫性ゴム組成物。

【請求項 3】

以下の a .、b . 及び c . の少なくとも一つを満足する請求項 1 又は 2 に記載の加硫性ゴム組成物。

a . 比較ゴム組成物が少なくとも一つの金属カルボキシレートを含むこと以外は前記加硫性ゴム組成物と同じであって、未加硫時において、前記加硫性ゴム組成物のムーニー粘度 ( 130 における  $ML_{1+4}$  ) が前記比較ゴム組成物のムーニー粘度より低い、

b . 比較ゴム組成物が少なくとも一つの金属カルボキシレートを含むこと以外は前記加硫性ゴム組成物と同じであって、加硫されている場合において、前記加硫性ゴム組成物の弾性率  $G'$  ( 50 、 5 % 歪、 15 Hz ) が前記比較ゴム組成物の弾性率  $G'$  の少なくとも 90 % である、又は

c . 比較ゴム組成物が少なくとも一つの金属カルボキシレートを含むこと以外は前記加硫性ゴム組成物と同じであって、加硫されている場合において、前記加硫性ゴム組成物のヒステリシス損失 ( 50 、 5 % 歪、 15 Hz ) が前記比較ゴム組成物のヒステリシス損失と比較して同じ又はより低い。

【請求項 4】

前記加硫性ゴム組成物はさらに硬化剤構成成分を含み、前記硬化剤構成成分は、加硫剤、加硫促進剤、加硫活性剤、加硫阻害剤およびスコーチ防止剤の少なくとも一つを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の加硫性ゴム組成物。

【請求項 5】

( 1 ) マスターバッチを混合することであって、  
( a ) 前記共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分、  
( b ) 前記補強充填剤構成成分、および  
( c ) 少なくとも一つの前記金属カルボキシレートを含む、マスターバッチを混合することと、

( 2 ) 最終バッチを混合することであって、  
( a ) 前記硬化剤構成成分、および  
( b ) 前記マスターバッチを含む、最終バッチを混合することと、

( 3 ) 前記最終バッチを加硫することを含む、請求項 4 に記載のゴム組成物を調製する方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物又は請求項 5 に記載の調製する方法から生成するゴム組成物を含むトレッドを含むタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

( 関連出願の相互参照 )

本出願は、2013 年 11 月 2 日に提出された米国特許仮出願第 61 / 722 , 002 号の優先権を主張するものであり、その全体が参照により本明細書に援用される。

【0002】

( 発明の分野 )

本開示は、補強充填剤を含むゴム組成物のムーニー粘度を低減するために金属カルボキシレートを使用することに関する。この開示は、また、そのようなゴム組成物の弾性率を向上するために、特定の形態ではそのようなゴム組成物のヒステリシス損失を減少させるために金属カルボキシレートを使用することに関する。

【背景技術】

【0003】

タイヤで使用されるゴム組成物は、シリカまたはカーボンブラックなどの補強充填剤を典型的に含む。補強充填剤が、ゴム組成物に望ましい特性 ( 例えば、向上された弾性、強

10

20

30

40

50

度、低減された転がり抵抗など)をもたらし得る一方、そのような補強充填剤は、ムーニー粘度を一般に増大させ、それによって、ゴム組成物を処理することをより困難にする。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

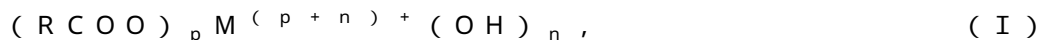
【0004】

本開示は、タイヤ、特にタイヤトレッドでの使用に適した補強充填剤含有ゴム組成物を提供する。これらのゴム組成物は金属カルボキシレートを含む。これらのゴム組成物は金属カルボキシレートを含む。金属カルボキシレートは、低減されたムーニー粘度の形態のゴム組成物に向上された加工性をもたらす。ある例示の実施形態では、金属カルボキシレートを含むこれらのゴム組成物は、低減されたムーニー粘度および向上された弾性率を有する。さらに、ある例示の実施形態では、金属カルボキシレートを含むゴム組成物は、低減されたムーニー粘度、向上された弾性率、および減少されたヒステリシス損失を有する。

10

【0005】

本開示は、(a) 共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分と、(b) (i) カーボンブラック、(ii) シリカおよびシランカップリング剤、および(iii) シリカの少なくとも1つを含む補強充填剤構成成分と、(c) 下記式(I)によって表される少なくとも1つの金属カルボキシレート  $0.5 \sim 40 \text{ phr}$  とを含む加硫性ゴム組成物を提供する：



20

ここで、Rは、1～25個の炭素原子を有し、ハロゲン原子、窒素、酸素およびイオウから選択されたヘテロ原子を任意に含むヒドロカルビル基であり、Mは、アルミニウム、バリウム、カドミウム、カルシウム、コバルト、鉄、リチウム、マグネシウム、ナトリウム、錫、亜鉛およびジルコニウムからなる群から選択され、 $p+n$ はMの原子価に等しく、 $n$ および $p$ の各々は0～( $p+n$ )に及ぶ整数から独立して選択される。

【0006】

本開示は、また、前述の組成物を有する加硫性ゴム組成物を調製する方法を提供する。そのような方法は、(1) (a) 共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分と、(b) 補強充填剤構成成分と、(c) 少なくとも1つの金属カルボキシレートとを含むマスターバッチを混合すること、(2) (a) 硬化剤構成成分および(b) マスターバッチを含む最終バッチを混合すること、(3) 最終バッチを加硫することを含む。

30

【発明を実施するための形態】

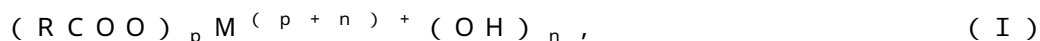
【0007】

タイヤ、特にタイヤのトレッド部分での使用に適した補強充填剤含有ゴム組成物を本明細書で開示する。これらのゴム組成物は金属カルボキシレートを含む。金属カルボキシレートは、低減されたムーニー粘度の形態のゴム組成物に向上された加工性をもたらす。ある例示の実施形態では、金属カルボキシレートを含むこれらのゴム組成物は、低減されたムーニー粘度および向上された弾性率( $G'$ とも称する)を有する。さらに、ある例示の実施形態では、金属カルボキシレートを含むゴム組成物は、低減されたムーニー粘度、向上された弾性率、減少されたヒステリシス損失を有している。

40

【0008】

本明細書で開示されるゴム組成物は、(a) 共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分と、(b) (i) カーボンブラック、(ii) シリカおよびシランカップリング剤、および(iii) シリカの少なくとも1つを含む補強充填剤構成成分と、(c) 下記式(I)によって表される少なくとも1つの金属カルボキシレートの100重量部(phr)に対して  $0.5 \sim 40$  重量部とを含み、



ここで、Rは、1～25個の炭素原子を有し、ハロゲン原子、窒素、酸素およびイオウから選択されたヘテロ原子を任意に含むヒドロカルビル基であり、Mは、アルミニウム、バリウム、カドミウム、カルシウム、コバルト、鉄、リチウム、マグネシウム、ナトリウ

50

ム、錫、亜鉛およびジルコニウムからなる群から選択され、 $p + n$ はMの原子価に等しく、 $n$ および $p$ の各々は $0 \sim (p + n)$ に及ぶ整数から独立して選択される。例えば、Mが $Al^{3+}$ である場合、 $p$ および $n$ の各々は、 $0$ 、 $1$ 、 $2$ および $3$ から独立して選択される。より具体的には、Mは $1 \sim 4$ に及ぶだろう。誤解を避けるために、式 $M^{(p+n)+}$ の第2番目の「+」は、金属の原子価が正であることを示すことが意図される。

#### 【0009】

本開示は、また、前述の組成物を有する加硫性ゴム組成物を調製する方法を提供する。そのような方法は、(1)(a)共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分と、(b)補強充填剤構成成分と、(c)少なくとも1つの金属カルボキシレートとを含むマスターバッチを混合すること、(2)(a)硬化剤構成成分および(b)マスターバッチを含む最終バッチを混合すること、(3)最終バッチを加硫することを含む。

10

#### 【0010】

式(I)のMは、上に提供されるような定義を有する。ある例示の実施形態では、Mはアルミニウムである。他の例示の実施形態では、Mはアルミニウムまたは亜鉛である。

#### 【0011】

本明細書に別途記載のない限り、用語「ムーニー粘度」は化合物のムーニー粘度、 $M_1 + 4$ を称する。

#### 【0012】

別段示されない限り、用語「G'」、「弾性率」、および「弾性率G」は、互換的に本明細書で使用される。

20

#### 【0013】

本明細書で開示されるある例示の実施形態によれば、ゴム組成物は加硫されていない。他の実施形態によれば、ゴム組成物は加硫されている。

#### 【0014】

上記のように、本明細書で開示されるゴム組成物は、明示的に開示される方法を含めて様々な方法によって製造することができ、開示される方法に限定されない。先に議論されたように、ゴム組成物において、および方法のある例示の実施形態で使用される金属カルボキシレートの量は、式(I)によって表される少なくとも1つの金属カルボキシレート $0.5 \sim 40 \text{ phr}$ である。(金属カルボキシレートの量に関して本明細書に提供される説明および本開示の他の態様は、特に明記しない限り、ないしは別の方法で文脈から明らかにされない限り、ゴム組成物および本明細書で開示される方法に等しく適用されることが理解されるに違いない。)ある例示の実施形態では、ゴム組成物は、1つのみの金属カルボキシレートを含み、他の実施形態では、ゴム組成物は2、3以上の異なる金属カルボキシレートを含む。ある例示の実施形態では、ゴム組成物は、少なくとも1つの金属カルボキシレート $0.5 \sim 20 \text{ phr}$ を含み、その例としては少なくとも1つの金属カルボキシレート $0.5 \sim 5 \text{ phr}$ が挙げられ、 $2 \sim 20 \text{ phr}$ が挙げられ、 $5 \sim 15 \text{ phr}$ が挙げられ、 $4 \sim 20 \text{ phr}$ が挙げられ、 $2 \sim 5 \text{ phr}$ が挙げられる。先のある実施形態では、ゴム組成物は、少なくとも1つの金属カルボキシレート $2 \sim 40 \text{ phr}$ を含み、その例としては少なくとも1つの金属カルボキシレート $5 \sim 40 \text{ phr}$ が挙げられ、 $10 \sim 40 \text{ phr}$ が挙げられ、 $20 \sim 40 \text{ phr}$ が挙げられる。

30

40

#### 【0015】

式(I)に関して、ある例示の実施形態では、Rは、 $4 \sim 20$ 個の炭素原子を含み、その例としては $16 \sim 20$ 個の炭素原子が挙げられる。さらに、ある例示の実施形態では、金属Mは、アルミニウム、バリウム、カルシウム、リチウム、マグネシウム、ナトリウムおよび亜鉛から選択される。先のある実施形態では、Mはアルミニウムおよび亜鉛から選択され、他の実施形態では、Mはアルミニウムである。Mがアルミニウムである場合、適したタイプのカルボキシレートとしては、これらに限定されないが、アルミニウムトリカルボキシレート、ジヒドロキシアリミニウムカルボキシレート、およびヒドロキシアリミニウムジカルボキシレートが挙げられる。

#### 【0016】

50

ゴム組成物で、および本明細書で開示される方法での使用に適した式(Ⅰ)によって表された金属カルボキシレートの限定しない特定の例としては、ジヒドロキシアリミニウムステアレート、ヒドロキシアリミニウムジステアレート、アリミニウムトリステアレート、アリミニウムトリ(n-デカノエート)、ヒドロキシアリミニウムジ(2-エチルヘキサノエート)、アリミニウムトリ(n-オクタノエート)、アリミニウムトリ(5-フェニルブタノエート)、トリリノール酸アリミニウム、亜鉛ジステアレート、バリウムジステアレート、カルシウムジステアレート、マグネシウムジステアレート、ナトリウムモノステアレート、リチウムモノステアレート、それらの組み合わせなどが挙げられる。

#### 【0017】

ある例示の実施形態では、Mがアリミニウムである場合、金属カルボキシレートとしては、ジヒドロキシアリミニウムステアレート、ヒドロキシアリミニウムジステアレート、アリミニウムトリステアレート、アリミニウムトリ(n-デカノエート)、ヒドロキシアリミニウムジ(2-エチルヘキサノエート)、アリミニウムトリ(n-オクタノエート)、アリミニウムトリ(5-フェニルブタノエート)、アリミニウムトリリノレート、それらの組み合わせなどが挙げられる。

#### 【0018】

金属カルボキシレート中の任意のハロゲンヘテロ原子に関して、適したハロゲン原子の例としては、これらに限定されないが、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

#### 【0019】

本明細書で開示されるゴム組成物、および本明細書で開示される方法は、補強充填剤構成成分を含む/使用する。補強充填剤構成成分は、(i)カーボンブラック、(ii)シリカおよびシランカップリング剤、および(iii)シリカの少なくとも1つを含む。換言すれば(ii)および(iii)に関して、補強充填剤構成成分は、シランカップリング剤が存在していようがいまいがシリカを含むことができる。全体として、(i)カーボンブラック、(ii)シリカおよびシランカップリング剤、および(iii)シリカ、またはそれらの組み合わせの各々は、補強充填剤構成成分のすべてまたは一部を含んでもよい。好ましくは、シリカが補強充填剤構成成分中に存在する場合、シランカップリング剤も存在する。ある例示の実施形態によれば、式(Ⅰ)のMがアリミニウムである(つまり、金属カルボキシレートがアリミニウムカルボキシレートである)場合、好ましい補強充填剤構成成分は、(i)カーボンブラックおよび(ii)シリカおよびシランカップリング剤の少なくとも1つを含む。他の実施形態によれば、式(Ⅰ)のMが亜鉛である(つまり、金属カルボキシレートが亜鉛カルボキシレートである)場合、好ましい補強充填剤構成成分は(i)カーボンブラックを含む。

#### 【0020】

ある例示の実施形態では、本明細書で開示されるゴム組成物は、補強充填剤構成成分5~200phrを含み、方法はそれを利用し、その例としては補強充填剤構成成分10~130phrが挙げられ、40~100phrが挙げられ、40~80phrが挙げられ、50~70phrが挙げられる。

#### 【0021】

本明細書で開示されるゴム組成物および方法において補強充填剤構成成分のすべてまたは一部として使用される適したタイプのカーボンブラックの例としては、これらに限定されないが、ファーンズブラック、チャンネルブラックおよびランプブラックが挙げられる。そのようなカーボンブラックは、任意の、一般に入手可能な、商業上生産されるカーボンブラックが包含される。それらのカーボンブラックは、少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ の、より好ましくは、少なくとも $35\text{ m}^2/\text{g}$ の $200\text{ m}^2/\text{g}$ までのかまたはそれより高い表面積(EMSA)を有するのが好ましい。この開示で使用される表面積の値は、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)の技術を用いるASTM D-1765によって決定される。適したカーボンブラックの特定の限定しない例としては、超耐摩耗性ファーンズ(SAF)ブラック、高耐摩耗性ファーンズ(HAF)ブラック、良押出性ファーンズ(FEF)ブラック、微粒性ファーンズ(FF)ブラック、準超耐摩耗性ファーンズ(

ISAF)ブラック、中補強性ファーンズ(SRF)ブラック、中級作業性チャンネルブラック、硬質作業性(hard processing)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挙げられる。適したカーボンブラックの他の例としては、これらに限定されないが、アセチレンブラックが挙げられる。さらに、上記カーボンブラックの2つ以上の混合物を、本明細書で開示されるゴム組成物のある例示の実施形態で充填材として使用することができる。本明細書で開示されるゴム組成物のある例示の実施形態での使用に適したカーボンブラックの等級は、N-110、N-220、N-339、N-330、N-351、N-550、N-660およびN990等級などの、ASTM D-1765によって特性が示されるものである。カーボンブラックは、ペレット化された形態またはペレット化されていない綿状塊とすることができる。より一層均一な混合のために、ペレット化されないカーボンブラックが好ましい。ある例示の実施形態によれば、補強充填剤構成成分は、カーボンブラック5~200 phrを含み、その例としてはカーボンブラック40~100 phrが挙げられ、40~80 phrが挙げられ、50~70 phrが挙げられる。4. ある例示の実施形態では、ゴム組成物は、カーボンブラック10 phr以下を含む。

#### 【0022】

本明細書で開示されるゴム組成物の補強充填剤構成成分および方法のすべてまたは一部として使用される適したシリカの例としては、これらに限定されないが、沈澱させた非晶質シリカ、湿ったシリカ(水和ケイ酸)、ヒュームドシリカなどの乾燥したシリカ、ケイ酸カルシウムなどが挙げられる。他の適した充填材としては、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなどが挙げられる。BET法で測定された表面積は、異なるシリカ充填材の補強特性の最良の尺度を付与する。ある例示の実施形態では、シリカ充填材の表面積は約 $32\text{ m}^2/\text{g}$ ~約 $400\text{ m}^2/\text{g}$ であり、約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ ~約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましく、約 $150\text{ m}^2/\text{g}$ ~約 $220\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が最も好ましい。このシリカ充填材のpHは一般に約5.5~約7またはそれよりも若干高く、好ましくは約5.5~約6.8である(シリカについてのASTM D6379-11標準テスト法によるシリカの溶液で決定することができるようなpH、pH値)。ある例示の実施形態によれば、補強充填剤構成成分は、シリカ5~200 phrを含み、その例としてはシリカ10~130 phrが挙げられ、40~80 phrが挙げられる。

#### 【0023】

上記のように、本明細書で開示されるある例示の実施形態では、シリカが本明細書で開示されるゴム組成物の補強充填剤構成成分のすべてまたは一部として使用される場合、シランカップリング剤が使用されてもよい。ある例示の実施形態によれば、シランカップリング剤は、シリカの0.01~40重量%の量で存在し、その例としてはシリカの0.01~30重量%が挙げられ、0.01~25重量%が挙げられる。ある例示の実施形態では、シランカップリング剤は、1 phr以下の量で存在する。

#### 【0024】

一般的に言えば、シラン、およびポリマー、特に加硫性ポリマーと反応することができる構成成分または部分を有するものなどの任意の従来のタイプのシランカップリング剤を使用することができる。シランカップリング剤は、シリカとポリマーとの間の結合ブリッジとしての機能を果たす。適したシランカップリング剤としては、メルカプト、ブロック化メルカプト、ポリスルフィド、アミノ、ビニル、エポキシおよびそれらの組み合わせなどの基を含むものが挙げられる。

#### 【0025】

本明細書で開示されるある例示の実施形態での使用に適したタイプのシランカップリング剤の例としては、これらに限定されないが、アルキルアルコキシシラン(ビス(トリアルキルシリルオルガノポリスルフィド)、ブロック化メルカプトシランおよびメルカプトシランを含む)が挙げられる。アルキルアルコキシシランは、一般式 $\text{R}^6\text{pSi}(\text{OR}^2)_4\text{-p}$ を有し、ここで、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立して1価の有機基であり、pは、少なくとも1つの $\text{R}^6$ がアルキル基であるという条件で1~3の整数である。好ましくは、pは1

10

20

30

40

50

である。一般に、 $R^6$  は、それぞれ独立して  $C_1 \sim C_{20}$  の脂肪族基、 $C_5 \sim C_{20}$  の脂環式基、 $C_6 \sim C_{20}$  の芳香族基を含み、 $R^2$  は、それぞれ独立して  $C_1 \sim C_6$  の脂肪族基を含む。ある例示の実施形態では、 $R^6$  は、それぞれ独立して、 $C_6 \sim C_{15}$  の脂肪族基を含み、さらなる実施形態では、 $R^6$  は、それぞれ独立して、 $C_8 \sim C_{14}$  の脂肪族基を含む。メルカプトシランは、一般式  $HS - R^3 - Si(R^4)(R^5)(R^5)$  を有し、ここで、 $R^3$  は二価の有機基であり、 $R^4$  はハロゲン原子またはアルコキシ基であり、 $R^5$  は、それぞれ独立してハロゲン、アルコキシ基または一価の有機基である。ハロゲンは、塩素、臭素、フッ素またはヨウ素である。アルコキシ基は、好ましくは1～3個の炭素原子を有する。ブロック化メルカプトシランは、一般式  $B - S - R^7 - Si - X_3$  を有し、シリカシラン反応でのシリカとの反応のための入手可能なシリル基、およびメルカプト水素原子を置換してポリマーとイオウ原子の反応をブロックする保護基  $B$  を有する。前述の一般式では、 $B$  は、単結合によってイオウに直接結合した不飽和ヘテロ原子または炭素の形態とすることができるブロック基であり、 $R^7$  は直鎖または分岐  $C_1 \sim C_6$  アルキリデンであり、 $X$  は、それぞれ独立して  $C_1 \sim C_4$  アルキルまたは  $C_1 \sim C_4$  アルコキシからなる群から選択される。

#### 【0026】

本明細書で開示されるある例示の実施形態での使用に適したアルキルアルコキシシランの限定しない例としては、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリブトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、メチルオクチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシランおよびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0027】

本明細書で開示されるある例示の実施形態では、アルキルアルコキシシランは、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランおよびこれらの混合物から選択される。

#### 【0028】

本明細書で開示されるある例示の実施形態での使用に適したビス(トリアルコキシシリルオルガノ)ポリスルフィドとしては、ビス(トリアルコキシシリルオルガノ)ジスルフィドおよびビス(トリアルコキシシリルオルガノ)テトラスルフィドが挙げられる。本明細書で開示されるある例示の実施形態での使用に適したビス(トリアルコキシシリルオルガノ)ジスルフィドの特定の限定しない例としては、3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(トリブトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(トリヘキソキシシリルプロピル)ジスルフィド、2, 2'-ビス(ジメチルメトキシシリルエチル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(ジフェニルシクロヘキソキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(エチル-ジ-*sec*-ブトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'

10

20

30

40

50

- ビス(プロピルジエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、12, 12' - ビス(トリイソプロポキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3' - ビス(ジメトキシフェニルシリル - 2 - メチルプロピル)ジスルフィド、およびこれらの混合物が挙げられる。本明細書で開示されるある例示の実施形態での使用に適したビス(トリアルコキシシリルオルガノ)テトラスルフィドシリカカップリング剤の限定しない例としては、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2 - トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3 - トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3 - トリメトキシシリルプロピル - N, N - ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3 - トリエトキシシリルプロピル - N, N - ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2 - トリエトキシシリル - N, N - ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3 - トリメトキシシリルプロピル - ベンゾチアゾールテトラスルフィド、3 - トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、およびこれらの混合物が挙げられる。ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドは、エボニックデグッサ株式会社から Si 69 (登録商標)として市販されている。

#### 【0029】

本明細書で開示されるある例示の実施形態での使用に適したメルカプトシランの限定しない例としては、1 - メルカプトメチルトリエトキシシラン、2 - メルカプトエチルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、2 - メルカプトエチルトリプロポキシシラン、18 - メルカプトオクタデシルジエトキシクロロシランおよびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0030】

本明細書で開示されるある例示の実施形態での使用に適したブロック化メルカプトシランの限定しない例としては、これらに限定されないが、米国特許第6, 127, 468号、同第6, 204, 339号、同第6, 528, 673号、同第6, 635, 700号、同第6, 649, 684号、同第6, 683, 135号に記載されているものが挙げられ、これらの開示内容は、参照により本明細書に援用される。本明細書で開示されるある例示の実施形態において本明細書での使用のためのシランの代表的な例としては、これらに限定されないが、2 - トリエトキシシリル - 1 - エチルチオアセテート；2 - トリメトキシシリル - 1 - エチルチオアセテート；2 - (メチルジメトキシ - シリル) - 1 - エチルチオアセテート；3 - トリメトキシシリル - 1 - プロピルチオアセテート；トリエトキシシリルメチル - チオアセテート；トリメトキシシリルメチルチオアセテート；トリエトキシシリルメチルチオアセテート；メチルジエトキシシリルメチルチオアセテート；メチルジメトキシシリルメチルチオアセテート；メチルジイソ - プロポキシシリルメチルチオアセテート；ジメチルエトキシシリルメチルチオアセテート；ジメトキシメトキシシリルメチルチオアセテート；ジメチルイソプロポキシシリルメチルチオアセテート；2 - トリエトキシシリル - 1 - エチルチオアセテート；2 - (メチルジエトキシシリル) - 1 - エチルチオアセテート；2 - (メチルジイソプロポキシシリル) - 1 - エチルチオアセテート；2 - (ジメチルエトキシシリル - 1 - エチルチオアセテート；2 - (ジメチルメトキシシリル) - 1 - エチルチオアセテート；2 - (ジメチルイソプロポキシシリル) - 1 - エチルチオアセテート；3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピル - チオアセテート；3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルチオアセテート；3 - メチルジエトキシシリル - 1 - プロピル - チオアセテート；3 - メチルジメトキシシリル - 1 - プロピルチオアセテート；3 - メチルジイソプロポキシシリル - 1 - プロピルチオアセテート；1 - (2 - トリエトキシシリル - 1 - エチル) - 4 - チオアセチルシクロヘキサン；1 - (2 - トリエトキシシリル - 1 - エチル) - 3 - チオアセチルシクロヘキサン；2 - トリエトキシシリル - 5 - チオアセチルノルボルネン；2 - トリエトキシシリル - 4 - チオアセチルノルボルネン；2 - (2 - トリエトキシシリル - 1 - エチル) - 5 - チオアセチルノルボルネン；2 - (2 - トリエトキシ - シリル - 1 - エチル) - 4 - チオアセチルノルボルネン；1 - (1 - オキソ - 2 - チア - 5 - トリエトキシシリルフェニル)安息香酸；6 - トリエトキシシリル - 1 - ヘキシルチオアセテート；1 - トリエトキシシリル - 5 - ヘ

10

20

30

40

50



キシルチオアセテート； 8 - トリエトキシシリル - 1 - オクチルチオアセテート； 1 - トリエトキシシリル - 7 - オクチルチオアセテート； 6 - トリエトキシシリル - 1 - ヘキシルチオアセテート； 1 - トリエトキシシリル - 5 - オクチルチオアセテート； 8 - トリメトキシシリル - 1 - オクチルチオアセテート； 1 - トリメトキシシリル - 7 - オクチルチオアセテート； 10 - トリエトキシシリル - 1 - デシルチオアセテート； 1 - トリエトキシシリル - 9 - デシルチオアセテート； 1 - トリエトキシシリル - 2 - ブチルチオアセテート； 1 - トリエトキシシリル - 3 - ブチルチオアセテート； 1 - トリエトキシシリル - 3 - メチル - 2 - ブチルチオアセテート； 1 - トリエトキシシリル - 3 - メチル - 3 - ブチルチオアセテート； 3 - トリメトキシシリル - 1 - プロピルチオオクタノエート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピル - 1 - プロピルチオパルミテート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルチオオクタノエート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルチオベンゾアート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルチオ - 2 - エチルヘキサノエート； 3 - メチルジアセトキシシリル - 1 - プロピルチオアセテート； 3 - トリアセトキシシリル - 1 - プロピルチオアセテート； 2 - メチルジアセトキシシリル - 1 - エチルチオアセテート； 2 - トリアセトキシシリル - 1 - エチルチオアセテート； 1 - メチルジアセトキシシリル - 1 - エチルチオアセテート； 1 - トリアセトキシシリル - 1 - エチル - チオアセテート； トリス - ( 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピル ) トリチオフォスフェイト； ビス - ( 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピル ) メチルジチオホスホナート； ビス - ( 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピル ) エチルジチオホスホナート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルジメチルチオホスフィナート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルジエチルチオ - ホスフィナート； トリス - ( 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピル ) テトラチオフォスフェイト； ビス - ( 3 - トリエトキシシリル - 1 ( プロピル ) メチルトリチオホスホナート； ビス - ( 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピル ) エチルトリチオホスホナート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルジメチルジチオホスフィナート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルジエチルジチオ - ホスフィナート； トリス - ( 3 - メチルジメトキシシリル - 1 - プロピル ) トリチオフォスフェイト； ビス - ( 3 - メチルジメトキシシリル - 1 - プロピル ) メチルジチオホスホナート； ビス - ( 3 - メチルジメトキシシリル - 1 - プロピル ) - エチルジチオホスホナート； 3 - メチルジメトキシシリル - 1 - プロピルジメチルチオホスフィナート； 3 - メチルジメトキシシリル - 1 - プロピルジエチルチオホスフィナート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルメチル - チオスルファート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルメタンチオスルホナート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピル - エタンチオスルホナート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルベンゼンチオスルホナート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルトルエンチオスルホナート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルナフタレンチオスルホナート； 3 - トリエトキシシリル - 1 - プロピルキシレンチオスルホナート； トリエトキシシリルメチルメチルチオスルファート； トリエトキシシリルメチルメタンチオスルホナート； トリエトキシシリルメチルエタンチオスルホナート； トリエトキシシリルメチルベンゼンチオスルホナート； トリエトキシシリルメチルトルエンチオスルホナート； トリエトキシシリルメチルナフタレンチオスルホナート； トリエトキシシリルメチルキシレンチオスルホナートなどが挙げられる。様々なブロック化メルカプトシランの混合物を使用することができる。ある例示の実施形態での使用に適したブロック化メルカプトシランのさらなる例としては、モメンティブパフォーマンスマテリアルズインコーポレイテッド（ニューヨーク州、オールバニー）から市販されている N X T（商標）シラン（ 3 - オクタノイルチオ - 1 - プロピルトリエトキシシラン）が挙げられる。

#### 【 0 0 3 1 】

本明細書で開示されるある例示の実施形態によれば、本明細書で開示されるゴム組成物の補強充填剤構成成分は、粘土、雲母、デンブ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛および二酸化チタンの少なくとも 1 つをさらに含んでもよい。本明細書で開示されるシランカップリング剤は、前述の任意の無機充填材のうちのいくつかに関連して使用されてもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 2 】

上述のように、ゴム組成物および方法は、共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分を含む／使用する。（ゴム組成物または方法が共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分を含む／利用すると主張することによって、1より多い（例えば、2、3以上の）共役ジエンポリマーまたはコポリマーを利用してもよいことが理解されるに違いない。換言すれば、表現「共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分」の使用は、1つのみのそのようなポリマーまたはコポリマーに限定されると理解されるべきではない。）本明細書で開示される実施形態によれば、共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分は、ゴム組成物の100phrで存在している。本明細書で開示されるある例示の実施形態によれば、共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分は、例えば、次の共役ジエンモノマー単位の1つ以上の重合に由来する共役ジエンポリマーまたはコポリマーの少なくとも1つを含む：1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、2,4-ヘキサジエン、1,3-シクロペンタンジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘブタジエン、1,3-シクロオクタジエンおよびそれらの組み合わせ。本明細書で開示されるある例示の実施形態では、本明細書で開示されるゴム組成物での使用に適した共役ジエンポリマーおよび共役ジエンコポリマーは、上に開示された共役ジエンモノマーの1つ以上とビニル芳香族炭化水素モノマーの1つ以上の重合から誘導することができる。ある例示の実施形態での使用に適したビニル芳香族炭化水素モノマーの例としては、これらに限定されないが、スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-ブチルスチレン、ビニルナフタレンおよびそれらの組み合わせが挙げられる。

10

20

## 【 0 0 3 3 】

前述のモノマーから由来し、本明細書で開示されるある例示の実施形態での使用に適したそのような共役ジエンポリマーまたはコポリマーは、バッチ式、半連続式、または連続式操作など、様々な適した方法によって、調製および回収してもよい。重合は、多くの異なる重合反応器系において行うこともでき、これらに限定されないが、バルク重合、気相重合、溶液重合、懸濁重合、配位重合および乳化重合が挙げられる。重合は、フリーラジカル機構、アニオン機構、カチオン機構、または配位機構を用いて行ってもよい。上記重合方法はすべて、当業者に周知である。

30

## 【 0 0 3 4 】

これらのモノマーから由来し、本明細書で開示されるある例示の実施形態での使用に適した共役ジエンポリマーまたはコポリマーの限定しない例としては、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ブタジエン-イソプレンコポリマー、ブタジエン-イソプレン-スチレンコポリマー、イソプレン-スチレンコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、ブチルゴムおよびハロゲン化ブチルゴムが挙げられる。

## 【 0 0 3 5 】

本明細書で開示されるある例示の実施形態によれば、共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分は、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ブタジエン-イソプレンコポリマー、ブタジエン-イソプレン-スチレンコポリマー、イソプレン-スチレンコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、天然ゴム、ブチルゴムおよびハロゲン化ブチルゴムの少なくとも1つを含む。

40

## 【 0 0 3 6 】

本明細書で開示されるある例示の実施形態では、共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分は、少なくとも1つのシリカ反応官能性共役ジエンポリマーまたはコポリマーを含む。これらのある実施形態では、シリカ反応官能性共役ジエンポリマーまたはコポリマーは、共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分を、すべてまたは一部を形成してもよく、形成しなくてもよい。換言すれば、本明細書で開示されるゴム組成物は、シリカ反応官能性共役ジエンポリマーまたはコポリマー0～100phrを含んでいてもよく、そ

50

の例としては10～90 phr、20～80 phrおよび30～70 phrが挙げられる。このように、シリカ反応官能性共役ジエンポリマーまたはコポリマーは、共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分の一部を形式する場合、本明細書で開示されるこれらの共役ジエンポリマーまたはコポリマーによる、未修飾、つまり、非官能性共役ジエンポリマーまたはコポリマーも、この構成成分中に存在する。

【0037】

ある例示の実施形態によれば、シリカ反応官能性共役ジエンポリマーまたはコポリマーは、シリカ反応官能性スチレン-ブタジエンコポリマー、シリカ反応官能性ポリブタジエン、シリカ反応官能性ポリイソプレンなどを含む。シリカ反応官能性共役ジエンポリマーまたはコポリマー中に存在する適したシリカ反応性官能基の例としては、これらに限定されないが、窒素含有官能基、シリコン含有官能基、酸素またはイオウ含有官能基および金属含有官能基が挙げられる。シリカ反応官能性ポリマーまたはコポリマーは、官能基を末端または主鎖中に有していてもよい。

10

【0038】

シリカ反応官能性共役ジエンポリマーまたはコポリマーに適した窒素含有官能基の限定しない例としては、これらに限定されないが、置換または非置換のアミノ基、アミド残基、イソシアネート基、イミダゾリル基、インドリル基、ニトリル基、ピリジル基、およびケチミン基が挙げられる。置換または非置換のアミノ基としては、一級アルキルアミン、二級アルキルアミンまたは環状アミン、および置換または非置換のイミンに由来するアミノ基が挙げられる。

20

【0039】

シリカ反応官能性共役ジエンポリマーまたはコポリマーに適したシリコン含有官能基の限定しない例としては、これらに限定されないが、有機シリル基またはシロキシ基が挙げられ、より正確には、官能基はアルコキシシリル基、アルキルハロシリル基、シロキシ基、アルキルアミノシリル基およびアルコキシハロシリル基から選択されてもよい。適したシリコン含有官能基は、また、米国特許第6,369,167号に開示されるものを含み、その全開示内容は、参照により本明細書に援用される。

【0040】

シリカ反応官能性共役ジエンポリマーまたはコポリマーに適した酸素またはイオウ含有官能基の限定しない例としては、これらに限定されないが、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、グリシドキシ基、ジグリシジルアミノ基、サイクリックジチアン由来の官能基、エステル基、アルデヒド基、アルコキシ基、ケトン基、チオカルボキシル基、チオエポキシ基、チオグリシドキシ基、チオジグリシジルアミノ基、チオエステル基、チオアルデヒド基、チオアルコキシ基およびチオケトン基が挙げられる。アルコキシ基としては、ペンゾフェノンに由来するアルコール由来のアルコキシ基であってもよい。

30

【0041】

本明細書で開示されるある例示の実施形態では、ゴム組成物は他の従来のゴム添加物を含む。これらは、例えば、加工油、可塑剤、加工助材、ろう、酸化防止剤およびオゾン化防止剤などの分解防止剤、粘着性樹脂、補強樹脂、脂肪酸、解膠剤、酸化亜鉛等を含む。本明細書に別途記載のない限り、そのような成分の適した量は、当業者によって決定することができる。

40

【0042】

本明細書で開示されるある例示の実施形態では、加工油は配合物に添加してゴム組成物を軟化してもよい。加工油を添加して、ムーニー粘度を低減することによって加工性を向上してもよい。本明細書で開示されるある例示の実施形態によりゴム組成物で使用する加工油の限定しない例としては、パラフィン、ナフテン、芳香族加工などが挙げられる。ある適した油は、前述の油を含み、低多環式芳香族含有量（低PCA）油である。低PCA油は、多環式芳香族化合物の3wt%未満、2wt%未満または1wt%未満を含むものを含む（IP346によって測定された）。市販の低PCA油は、様々なナフテン油、Mild Extraction Solvate（MES）およびTreated D

50

i s t i l l a t e A r o m a t i c E x t r a c t s ( T D A E ) を含む。ある例示の実施形態によれば、ゴム組成物は、加工油 0 ~ 3 0 p h r を含み、その例としては加工油 5 ~ 2 0 p h r が挙げられ、7 ~ 1 2 p h r が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

本明細書で開示されるある例示の実施形態によれば、金属カルボキシレートは、加工油または他の加工助材の使用を低減、除去、置換し得る。下により詳細に議論されるように、金属カルボキシレートは、ムーニー粘度の低減により本明細書で開示されるゴム組成物の加工性を向上し、それによって、加工油または他の加工助材を加える必要を軽減または弱めて、処理中にそのようなゴム組成物の粘度を低減する。

【 0 0 4 4 】

本明細書で開示されるある例示の実施形態によれば、ゴム組成物は硬化剤構成成分を含む。硬化剤構成成分は、加硫剤；加硫促進剤；酸化亜鉛、ステアリン酸などの加硫活性剤；加硫阻害剤およびスコッチ防止剤の少なくとも 1 つを含む。加硫阻害剤およびスコッチ防止剤は本技術分野で公知であり、所望の加硫物の特性に基づいて当業者によって選択することができる。本明細書に別途記載のない限り、「加硫剤」は、加硫中にゴム組成物を硬化、つまり架橋するために、単独で、または系の一部として使用される化合物を称する。

【 0 0 4 5 】

ある例示の実施形態によりゴム組成物および方法での使用に適したタイプの加硫剤の例としては、これらに限定されないが、イオウまたは過氧化物系硬化構成成分が挙げられる。このように、あるそのような実施形態では、硬化剤構成成分は、イオウ系硬化剤または過氧化物系硬化剤を含む。本明細書で開示されるある例示の実施形態での使用に具体的に適したイオウ加硫剤の例としては、「ゴム製造業者 ( rubbermaker ) 」の可溶イオウ；イオウを与える硬化剤、例えば二硫化アミン、高分子量のポリスルフィドまたはイオウとオレフィンの付加体；および不溶な高分子量イオウが挙げられる。好ましくは、イオウ加硫剤は可溶なイオウまたは可溶なイオウと不溶な高分子量イオウの混合物である。硬化に使用される適した加硫剤および他の成分、例えば、加硫阻害剤、スコッチ防止剤の一般的開示に関しては、K i r k - O t h m e r 著「工業化学百科事典」( E n c y c l o p e d i a o f C h e m i c a l T e c h n o l o g y )、第 3 版、W i l e y I n t e r s c i e n c e、N . Y . 1 9 8 2、2 0 巻、3 6 5 から 4 6 8 頁、特に 3 9 0 から 4 0 2 頁の「加硫剤および補助材料」、または A . Y . C o r a n 著、「ポリマーの化学と工学百科事典」( 第 2 版、1 9 8 9 年、J o h n W i l e y & S o n s , I n c . ) を参照することができ、それらの両方は参照により本明細書に援用される。加硫剤は、一種単独でも、組み合わせて使用してもよい。加硫剤は、0 . 1 ~ 1 0 p h r の量で使用され、その例としては 1 ~ 7 . 5 p h r が挙げられ、1 ~ 5 p h r が挙げられ、好ましくは 1 ~ 3 . 5 p h r が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

加硫促進剤を使用して、加硫に必要な時間および / または温度を制御し、加硫物の特性を向上する。本明細書で開示されるある例示の実施形態によりゴム組成物で使用される適した加硫促進剤の例としては、これらに限定されないが、2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 , 2 ' - ジチオビス ( ベンゾチアゾール ) ( M B T S )、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾール - スルフェンアミド ( C B S )、N - t e r t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾール - スルフェンアミド ( T B B S ) 等のチアゾール加硫促進剤；ジフェニルグアニジン ( D P G ) 等のグアニジン加硫促進剤；チウラム加硫促進剤；およびカーバメート加硫促進剤等が挙げられる。使用される加硫促進剤の量は、0 . 1 ~ 1 0 p h r、好ましくは 0 . 5 ~ 5 p h r である。

【 0 0 4 7 】

上述のように、本開示は、ゴム組成物を調製する方法を含む。この方法を使用して、予め開示されるゴム組成物を調製し、かつ明示的に本明細書で開示される任意のものに必ずしも対応しないゴム組成物を調製し得ることが特に理解されるに違いない。さらに、予め

10

20

30

40

50

議論されたゴム組成物は、この方法を使用して調製され得、または方法に必ずしも対応しない方法によって調製され得ることが理解されるに違いない。このように、方法の次の説明は、予め議論されたゴム組成物が調製され得る1つの方法に適用するが1つのみの方法ではないとして理解されるに違いない。この方法は、一般に、本技術分野において公知の方法、例えば、パンバリーミキサーまたはミルロールで成分と一緒に混練するなど、により、成分と一緒に混合することを必要とする。前記方法は、一般的に、少なくとも1つの非生成マスターバッチ混合段階および最終生成混合段階を含む。非生成マスターバッチ段階は、当業者に公知であり、一般に、加硫剤または加硫促進剤が添加されない混合段階であると理解される。ある例示の実施形態では、1を超える非生成マスターバッチ混合段階を用いてもよい。最終生成混合段階も当業者に公知であり、一般に、加硫剤および加硫促進剤が前記ゴム組成物に添加される混合段階であると理解される。本明細書で使用されるように、用語「最終バッチ」は、生成混合段階自体、または加硫剤および加硫促進剤がゴム組成物に添加されるこの段階に存在するゴム配合物を称する。本明細書で使用されるように、用語「マスターバッチ」は、1つ以上の非生成段階自体（つまり、最終バッチ／生成段階に先立って）、またはこの段階に存在する配合物を称する。このように、用語「マスターバッチ」としては、これらに限定されないが、初期マスターバッチ配合物および／または混合段階、および任意の後の混合または再混練配合物および／または段階が挙げられる。

10

#### 【0048】

ゴム組成物を調製する当業者によって理解されるように、成分の混合（例えば、マスターバッチおよび最終バッチ）中に利用される温度は、特定の硬化剤系などの、利用される成分に依存して変化し得る。適したrpmでの高いせん断混合を含む様々なタイプの混合を利用してもよく、その限定しない例は60rpmである。一般に、マスターバッチ混合段階は、約80～約200の温度で混合することによって行われる。本明細書で開示されるある例示の実施形態によれば、マスターバッチは、最終バッチ段階に先立って、金属カルボキシレートの少なくとも一部を溶解するのに十分な温度に加熱される（混合しながら）。一般に、この温度は、利用されている特定の金属カルボキシレートの溶解温度の10（+または-）内である。当業者によって理解されるに違いないように、異なる金属カルボキシレートが異なる溶解温度を有し、他の成分と組み合わせた場合、例えば、マスターバッチで、そのような溶解温度は純粋な金属カルボキシレートのそれと異なる。他の実施形態では、金属カルボキシレートを溶解するのに十分な温度へのマスターバッチの加熱は任意である。本明細書で開示される先のある実施形態では、マスターバッチは、最終バッチ段階に先立って約170の温度に加熱される（混合しながら）。一般に、最終バッチ段階混合は、ゴム組成物の望ましくない早期硬化を避けるために、その加硫温度未満の温度で行ってもよい。従って、前のパラメータによれば、生成混合段階の温度は、約120を超えない方がよく、典型的には約40～約120、または約60～約110、特に、約75～約100である。

20

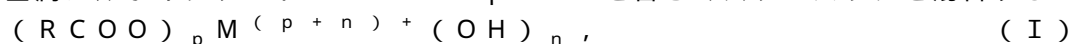
30

#### 【0049】

本開示によれば、本明細書で開示されるゴム組成物を調製する方法は、以下を含む。

(1)(a) 共役ジエンポリマーまたはコポリマー構成成分と、(b)(i)カーボンブラック、(ii)シリカおよびシランカップリング剤および(iii)シリカの少なくとも1つを含む補強充填剤構成成分と、(c)式(I)によって表される少なくとも1つの金属カルボキシレート0.5～40phrとを含むマスターバッチを混合すること、

40



ここで、

Rは、1～25個の炭素原子を有し、ハロゲン原子、窒素、酸素およびイオウから選択されたヘテロ原子を任意に含むヒドロカルビル基であり、

Mは、アルミニウム、亜鉛、バリウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、リチウム、カドミウム、コバルト、鉄、錫およびジルコニウムからなる群から選択され、

p+nはMの原子価に等しく、nおよびpの各々は0～(p+n)に及ぶ整数から独立

50

して選択される、

(2)(a)硬化剤構成成分および(b)マスターバッチを含む最終バッチを混合すること、ここで、硬化剤構成成分は、加硫剤、加硫促進剤、加硫活性剤、加硫阻害剤およびスコッチ防止剤の少なくとも1つを含む、

(3)最終バッチを加硫すること。

#### 【0050】

先の方法のある例示の実施形態では、特に補強充填剤構成成分がシリカを含む場合、方法は、マスターバッチを再混練することをさらに含む。先のある実施形態によれば、補強充填剤構成成分がシリカを含む場合、再混練することは、マスターバッチと少なくともシリカの一部を混合することを含む。さらに、先のある実施形態では、方法は、最終バッチを混合するステップに先立ってマスターバッチ中に存在する金属カルボキシレートの少なくとも一部を溶解するのに十分な温度にマスターバッチを加熱することをさらに含む。他の実施形態では、方法は、マスターバッチ中の金属カルボキシレートを溶解するのに十分な温度に、または硬化前でさえマスターバッチを加熱することを必要としない。

#### 【0051】

本明細書で開示されるある例示の実施形態では、ゴム組成物をタイヤ製造に使用する。これらの組成物は、標準的なゴム成形、成型および硬化技術を含む通常のタイヤ製造技術に従ってタイヤ部品へ加工できる。任意の様々なゴムタイヤ部品としては、トレッド、サイドウォール、ベルトスキムおよびカーカスが挙げられるが、それらに限定されずに製造することができる。典型的に、加硫は成形型内で加硫性組成物を加熱することによって成され、例えばそれは約130 ~ 約180 まで加熱されてもよい。硬化または架橋したゴム組成物は、一般に熱硬化性の三次元ポリマーネットワークを含む加硫物とも呼ぶことができる。加工助材および充填剤等の他の成分を、加硫したネットワークの全体に均一に分散させてもよい。空気入りタイヤを、米国特許第5,866,171号明細書、米国特許第5,876,527号明細書、米国特許第5,931,211号明細書および米国特許第5,971,046号明細書において議論されているようにして作ることができ、それらは参照により本明細書に援用される。この開示の1つ以上の実施形態によれば、タイヤの少なくとも一部は、本明細書で開示されるゴム組成物から形成される。さらに、この開示のある例示の実施形態によれば、本明細書で開示されるゴム組成物としてトレッドの少なくとも一部を有するタイヤは、ゴム組成物を使用して製造される。

#### 【0052】

低減されたムーニー粘度

本明細書で開示される金属カルボキシレートは、未加硫(未硬化)の実施形態における低減されたムーニー粘度の形態で加工性が向上された、本明細書で開示されるゴム組成物を提供する。ムーニー粘度は、ゴム配合物での加工性および配合の適切な手段のうちの1つである。より高いムーニー粘度は、特に補強充填剤がゴム組成物に組み込まれる実例において、一般に、より粘着性の配合物、従ってより困難な加工条件を示す。

#### 【0053】

上記のように、タイヤで使用されるゴム組成物はシリカまたはカーボンブラックなどの補強充填剤を含むことが典型的である。補強充填剤が、ゴム組成物に望ましい特性(例えば、向上された弾性、強度、低減された転がり抵抗など)をもたらす一方、そのような補強充填剤は、ムーニー粘度を一般に増大させ、それによって、ゴム組成物を処理することをより困難にする。補強充填剤を含むゴム組成物における本明細書で開示される金属カルボキシレートの使用は、ムーニー粘度を低減し、それによって、ゴム組成物の加工性を向上する。加工油などのムーニー粘度を低減するために機能する他の加工助材加えて、または代わりに金属カルボキシレートを\_usingしてもよい。

#### 【0054】

加硫に先立って、本開示によって開示、製造されるゴム組成物は、比較ゴム組成物のムーニー粘度未満のムーニー粘度を有し、ここで、比較ゴム組成物は、少なくとも1つの金属カルボキシレートを含まないことを除いて同じである。「比較ゴム組成物が少なくとも

1つの金属カルボキシレートを含まないことを除いて同じである」ことを主張することによって、比較ゴム組成物の成分が同じである（少なくとも1つの金属カルボキシレートを除いて）ことを意味する。本明細書で開示されるある例示の実施形態によれば、ムーニー粘度は、比較ゴム組成物のムーニー粘度の50%（つまり、比較ゴム組成物のムーニー粘度の50%未満）であり、その例としては比較ゴム組成物のムーニー粘度の60%、70%、80%、85%、90%および96%が挙げられる。本明細書で開示されるある例示の実施形態では、ムーニー粘度は、比較ゴム組成物のムーニー粘度の50～95%であり、その例としては比較ゴム組成物のムーニー粘度の50～90%、50～85%、50～80%、60～90%、60～85%および60～80%が挙げられる。本明細書で開示されるある例示の実施形態によれば、ムーニー粘度は、比較ゴム組成物のムーニー粘度の40%（つまり、比較ゴム組成物のムーニー粘度の40%未満）であり、その例としては45%、50%、60%、70%、80%、85%、90%および96%が挙げられる。本明細書で開示されるある例示の実施形態では、ムーニー粘度は、比較ゴム組成物のムーニー粘度の40～95%であり、その例としては比較ゴム組成物のムーニー粘度の40～90%、40～85%、40～80%、45～95%、45～90%、45～85%、45～80%、50～95%、50～90%、50～85%、50～80%、60～95%、60～90%、60～85%および60～80%が挙げられる。

10

#### 【0055】

向上された弾性率

例示の実施形態によれば、ゴム組成物は向上された弾性率を有する。弾性率は、ゴム組成物に力が適用される場合に弾力的に変形されるゴム組成物の傾向を表す。弾性率は加硫状態のゴム組成物から決定される。

20

#### 【0056】

本明細書で使用されるように、表現「向上された弾性率」、「弾性率は向上される」、「弾性率向上」などは、互換的に使用され、下記の少なくとも1つを称する：

(A) 加硫ゴム組成物の弾性率 $G'$ は、比較ゴム組成物の弾性率 $G'$ の少なくとも90%、つまり、比較ゴム組成物の弾性率 $G'$ の90%より大きく、その例としては90%～130%が挙げられ、95%～130%が挙げられ、100%～130%が挙げられ、101%～130%が挙げられ、90%～125%が挙げられ、95%～120%が挙げられ、100%～116%が挙げられ、101%～120%が挙げられ、90%～116%が挙げられ、比較ゴム組成物が少なくとも1つの金属カルボキシレートを含まないことを除いて比較ゴム組成物は同じである；または

30

(B) 加硫ゴム組成物の弾性率 $G'$ は、比較ゴム組成物の弾性率 $G'$ 以上であり、つまり、 $G'$ は比較ゴム組成物の $G'$ の100%以上であり、その例としては100%～130%が挙げられ、105%～130%が挙げられ、110%～130%が挙げられ、100%～120%が挙げられ、105%～120%が挙げられ、110%～120%が挙げられ、100%～110%が挙げられ、比較ゴム組成物が少なくとも1つの金属カルボキシレートを含まないことを除いて比較ゴム組成物は同じである；または

(C) 加硫ゴム組成物の弾性率 $G'$ は、等価のムーニー粘度を有する比較ゴム組成物の弾性率 $G'$ 以上であり、つまり、 $G'$ はそのような比較ゴム組成物の $G'$ の100%以上であり、比較ゴム組成物は少なくとも1つの金属カルボキシレートを含んでいないが、加工油（例えば、芳香油またはナフテン油）の少なくとも1つを含む。

40

#### 【0057】

上記(A)、(B)、(C)によって定義された弾性率向上は、相互に排他的でなく、したがって、定義が重複してもよい。換言すれば、本明細書で開示される実施形態によるあるゴム組成物は、上記(A)、(B)、(C)の1つ以上の定義を満足させる $G'$ 向上を有していてもよい。例えば、(B)での向上は、ゴム組成物の $G'$ が比較ゴム組成物の $G'$ と同じ(100%)、またはより高く、(A)での向上も満足する。

#### 【0058】

ある例示の実施形態によれば、本明細書で開示されるゴム組成物における弾性率 $G'$ 向

50

上をもたらすために使用される好ましい金属カルボキシレートは、アルミニウムカルボキシレートおよび亜鉛カルボキシレート（つまり、式（I）からのMはアルミニウムおよび亜鉛からそれぞれ選択される）であり、より好ましくはアルミニウムカルボキシレートである（つまり、式（I）からのMはアルミニウムから選択される）。G' 向上を示す先のある実施形態では、Mがアルミニウム（つまり、アルミニウムカルボキシレート）である場合、ゴム組成物は、（i）カーボンブラック、および（ii）シリカおよびシランカップリング剤から選択された補強充填剤を有する。G' 向上を示す先のある実施形態では、Mが亜鉛（つまり、亜鉛カルボキシレート）である場合、ゴム組成物はカーボンブラック補強充填剤を有する。

#### 【0059】

減少されたヒステリシス損失

本明細書で開示されるある例示の実施形態によれば、ゴム組成物は、比較ゴム組成物と比較して減少されたヒステリシス損失を有し、比較ゴム組成物が少なくとも1つの金属カルボキシレートを含まないことを除いて比較ゴム組成物は同じである。ヒステリシス損失は、ゴムの変形の結果不可逆的に熱に変換されたゴムからの機械的エネルギーの量を表す。一般に、当業者は、減少されたムーニー粘度（加工油の添加など）を備えたゴム組成物が、減少された弾性率G'を有し、かつ弾性率G'の減少とともにヒステリシス損失が増加することを期待する。本明細書で開示されるある例示の実施形態によれば、ムーニー粘度は金属カルボキシレートの添加とともに減少するが、弾性率G'は、金属カルボキシレートのない比較ゴム組成物と比較して、増加、または比較ゴム組成物の少なくとも90%に維持され、ヒステリシス損失が減少する。このように、これらのゴム組成物は、さもなければ期待される弾性率G'の大きさが減少することなく、ヒステリシス損失の望ましい減少とともにムーニー粘度に望ましい減少を示す（ゴム組成物がタイヤトレッドで使用された場合、減少された転がり抵抗に変換する）。本明細書で開示されるゴム組成物でのこの効果をもたらすために使用される好ましい金属カルボキシレートは、アルミニウムカルボキシレートおよび亜鉛カルボキシレート（つまり、式（I）からのMは、アルミニウムおよび亜鉛からそれぞれ選択される）であり、より好ましくはアルミニウムカルボキシレートである（つまり、式（I）からのMはアルミニウムから選択される）。G' 向上を示す先のある実施形態では、Mがアルミニウム（つまり、アルミニウムカルボキシレート）である場合、ゴム組成物は、（i）カーボンブラック、および（ii）シリカおよびシランカップリング剤から選択された補強充填剤を有する。G' 向上を示す先のある実施形態では、Mが亜鉛である（つまり、亜鉛カルボキシレート）である場合、ゴム組成物はカーボンブラック補強充填剤を有する。

#### 【0060】

以下の実施例は、説明を目的としたものにすぎず、ここに添付する特許請求の範囲を限定することを意図するものではない。

#### 【実施例】

#### 【0061】

実施例1：アルミニウムカルボキシレートの調製

実施例1A：アルミニウムトリ（n-オクタノエート）の調製

乾燥トルエン300ml中のアルミニウム・イソプロポキシド20.4グラム（0.1mol）およびオクタン酸48ml（0.3mol）が、140～150℃でディーン・スターク装置で還流された。放出されたイソプロピルアルコールを取り除いた後に、残りの溶媒は真空下で揮散された。生成物のオクタノエート鎖は<sup>1</sup>H-NMRによって確認された。ICP（誘導結合プラズマ）質量分析によって決定されたアルミニウム含有量は、理論値の5.4%と比較して5.04%であった。

#### 【0062】

実施例1B：アルミニウムトリ（n-デカノエート）の調製

乾燥トルエン300ml中のアルミニウム・イソプロポキシド20.4グラム（0.1mol）およびn-トリデカノエート64.2ml（0.3mol）が、140～150℃



でディーン・スターク装置で還流された。放出されたイソプロピルアルコールを取り除いた後に、残りの溶媒は、真空下で揮散された。生成物のトリデカノエート鎖は<sup>1</sup>H-NMRによって確認された。ICP（誘導結合プラズマ）質量分析によって決定されたアルミニウム含有量は、理論値の4.05%と比較して4.50%であった。

【0063】

実施例1C：アルミニウムトリ（5-フェニルブタノエート）の調製）

乾燥トルエン300ml中のアルミニウム・イソプロポキシド20.4グラム（0.1mol）および5-フェニルバレリアン酸53.4g（0.3mol）が、140～150℃でディーン・スターク装置で還流された。放出されたイソプロピルアルコールを取り除いた後に、残りの溶媒は、真空下で揮散された。生成物のフェニルブタノエート鎖は<sup>1</sup>H-NMRによって確認された。ICP（誘導結合プラズマ）質量分析によって決定されたアルミニウム含有量は、理論値の4.84%と比較して5.06%であった。

10

【0064】

実施例1D：アルミニウムトリリノレートの調製

乾燥トルエン300ml中のアルミニウム・イソプロポキシド11グラム（0.054mol）およびリノール酸50ml（0.16mol）が、140～150℃でディーン・スターク装置で還流された。放出されたイソプロピルアルコールを取り除いた後に、残りの溶媒は、真空下で揮散された。生成物のリノール酸鎖は<sup>1</sup>H-NMRによって確認された。ICP（誘導結合プラズマ）質量分析によって決定されたアルミニウム含有量は、理論値の3.13%と比較して3.09%であった。

20

【0065】

実施例2：シリカ、シランカップリング剤およびアルミニウムカルボキシレートを含むゴム配合物の配合評価

シリカおよびシランカップリング剤を含む8つのゴム組成物が、表1に示される配合物によって3段階混合処理（つまり、マスターバッチ、再混練および最終バッチ）で調製された。使用された各成分の量は、ゴム100部あたりの部（phr）として報告される。これらの配合物に使用された3段階混合処理は、下の表1Aで概略が述べられる。表1の配合物の配合結果は、下の表2に示される。

【0066】

## 【表 1】

表 1 : ゴム配合物

バッチ #	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>マスターバッチ</b>								
S-SBR <sup>a</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100
シリカ <sup>b</sup>	50	50	50	50	50	50	50	50
シランカップリング剤 <sup>c</sup>	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
6PPD <sup>d</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ジヒドロキシアルミニウムステアレート <sup>e</sup>	—	1	2	4	—	—	—	—
ヒドロキシアルミニウムジステアレート <sup>f</sup>	—	—	—	—	2	4	—	—
アルミニウムトリステアレート <sup>g</sup>	—	—	—	—	—	—	2	4
<b>最終バッチ</b>								
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS <sup>h</sup>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG <sup>i</sup>	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
TBBS <sup>j</sup>	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
イオウ	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
<sup>a</sup> オハイオ州アクロンの Firestone Polymers から入手可能な HX263/Duradyne (登録商標) 706、結合スチレン含有量 23.5%、ビニル結合含有量 12% およびガラス転移温度 ( $T_g$ ) $-62^{\circ}\text{C}$ <sup>b</sup> ペンシルバニア州ピッツバーグの PPG Industries から入手可能な Hi-Sil (商標) 190 <sup>c</sup> オハイオ州ストウの Struktol から入手可能な トリエトキシシラン <sup>d</sup> オハイオ州アクロンから入手可能な酸化防止剤 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミン <sup>e</sup> ペンシルバニア州モリスビル の Gelest から入手可能 <sup>f</sup> 日本国大阪の和光純薬工業株式会社から入手可能 <sup>g</sup> マサチューセッツ州ニューベリーポートの Strem Chemicals から入手可能 <sup>h</sup> 2,2'-ジチオビス(ベンゾチアゾール) <sup>i</sup> ジフェニルグアニジン <sup>j</sup> (N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド)								

## 【0067】

## 【表 2】

表 1 A : 3 段階混合パラメータ

段階	時間	条件
マスターバッチ段階 (初期温度: 100°C、ローターは 60rpm で開始)	0 秒	ポリマー投入
	30 秒	任意の油、充填材 (例えば、任意のカーボンブラックおよび/またはシリカ) および他のマスターバッチ成分投入
	300 秒	時間または 160°C の最高温度に基づいて滴下
再混練段階 (初期温度: 100°C、ローター 50rpm)	0 秒	マスターバッチ投入
	120 秒	混合時間または 130°C の最高温度に基づいて滴下
最終バッチ段階 (初期温度: 70°C、ローター 40rpm)	0 秒	再混練投入
	0 秒	硬化剤投入
	120 秒	混合時間または 110°C の最高温度に基づいて滴下

## 【0068】

## 【表 3】

表 2 : 表 1 の配合物について指数化された配合結果

バッチ #	1	2	3	4	5	6	7	8
アルミニウムカルボキシレートの量	0	1	2	4	2	4	2	4
ML <sub>1+4</sub> @ 130°C	100	85	83	71	81	72	82	73
G' @ 50°C、5% 歪、15Hz	100	96	96	98	97	100	96	97
tan δ @ 50°C、5% 歪、15Hz	100	94	93	90	94	92	91	88

## 【0069】

表 1 および 2 の配合物について、バッチ 1 は、それが他と同じ配合物を有するが、いずれのアルミニウムカルボキシレートもないので対照であった。バッチ 2 ~ 8 はアルミニウムカルボキシレートの量を変化させて調製した。表 2 に報告されたムーニー粘度、弾性率  $G'$ 、および  $\tan \delta$  についての配合結果は、対照バッチ 1 に対して指数化される (例

10

20

30

40

50

例えば、バッチ # 2 の指数化されたムーニー粘度 = ( バッチ # 2 のムーニー粘度 / ( 対照バッチ # 1 のムーニー粘度 ) × 100 )。本明細書で開示される指数化されたムーニー粘度、弾性率  $G'$ 、 $\tan$  値は、また各バッチに対応する対照に対する割合と説明することができる (例えば、85 の指数化されたムーニーは、対照の 85 % であるムーニー粘度を称する)。

#### 【0070】

本明細書で開示されるムーニー粘度は、大きなローター、1 分の起動時間および 4 分の実行時間で Alpha Technologies ムーニー粘度計を使用して、130 で決定された。より具体的には、ムーニー粘度は、ローターがスタートする前に、1 分間各バッチからのサンプルを 130 に予熱することによって測定された。ムーニー粘度はローターがスタートした後 4 分間でのトルクとして各サンプルについて記録された。

#### 【0071】

指数化された値によって示されるように、アルミニウムカルボキシレートを含むバッチ 2 ~ 8 は、対照と比較してムーニー粘度の低減を示す (対照の約 70 ~ 85 % に及ぶ)。特に、指数化された値は、バッチのグループ分け 2 ~ 4、5 ~ 6 および 7 ~ 8 に示されるように、アルミニウムカルボキシレート量の増加につれてムーニー粘度が減少することを示す。例えば、バッチ 2 ~ 4 では、それらは同じアルミニウムカルボキシレートを含み、指数化されたムーニー粘度は、バッチ 2 (ジヒドロキシアルミニウムステアレート 1 phr を有する) では 85 であり、指数化されたムーニーは、バッチ 3 (ジヒドロキシアルミニウムステアレート 2 phr を有する) で 83 でより低く、バッチ 4 では 71 でさらに低い (バッチ 4 はジヒドロキシアルミニウムステアレート 4 phr を有する)。

#### 【0072】

硬化されたゴム化合物の粘弾特性は 2 つの異なる方法によって測定された。 $G'$  は、TA Instruments 社製の Advanced Rheometric Expansion System (ARES) で行われる歪掃引を含む第 1 の方法によって測定された。試験片は、直径 7.8 mm および長さ 6 mm の円筒形ボタン形状である。その試験は、振動数 15 Hz を用いて行う。温度は、所望温度 (50) で一定に保つ。歪は、0.25 % ~ 14.75 % で掃引する。

#### 【0073】

$\tan$  は、円筒形試験片 (直径 7.8 mm × 高さ 6 mm) を用いて、Dynastat (商標) mechanical spectrometer (Dynastatic Instruments Corp; Albany, New York) で行う動的圧縮試験を含む第 2 の方法を用いて測定された。温度は、所望温度 (50) で一定に保つ。サンプルを、試験前に 2 kg の静的荷重下で圧縮する。それが平衡状態に達した後、試験を振動数 15 Hz、動的圧縮荷重 1.25 kg で開始した。次いで、そのサンプルを動的に圧縮し、次いで、延伸し、ヒステリシス ( $\tan$ ) を記録した。ムーニー粘度の場合と同様に、 $G'$  および  $\tan$  の結果は、対照バッチに対して指数化された値として表に示される。表 2 は、アルミニウムカルボキシレートを含む配合物、つまり、バッチ 2 ~ 8 が 96 以上の弾性率  $G'$  指数値を有していることを示す。上記のように、その対照に対して 90 (または、換言すれば、対照の弾性率  $G'$  の 90 %) 以上の指数化された値を有する弾性率  $G'$  は、 $G'$  向上を示すと考えられる。

#### 【0074】

さらに、表 2 は、これらのゴム配合物についての指数化された値が対照の値未満である (つまり、指数化された値は対照の 100 未満であり、約 90 ~ 94 % に及ぶ) ことを示す。各バッチの測定された  $\tan$  はヒステリシス損失を表す。対照の値に対する  $\tan$  の増加 (つまり、対照に対して指数化された  $\tan$  の増加) は、対照と比較してゴムについてより大きなヒステリシス損失を示す。反対に、対照の  $\tan$  に対する  $\tan$  の減少 (つまり、対照に対して指数化された  $\tan$  の減少) は、対照と比較してより少ないヒステリシス損失を示す。ここで、指数化された  $\tan$  値は、バッチ 2 ~ 8 についての対照未満であるので、表 1 に示されるような配合物でのアルミ

ニウムカルボキシレートの使用は、対照と比較してより少ないヒステリシス損失を有することは明らかである。

【 0 0 7 5 】

実施例 3：シリカ、シランカップリング剤、油およびアルミニウムカルボキシレートを  
含むゴム配合物の配合評価

表 3 に示される配合物によるシリカ、シランカップリング剤および加工油を含む 9 つの  
さらなるゴム組成物が、実施例 2 において述べられたのと同様の方法で調製された。実施  
例 2 で上記と同様の方法で測定、報告された表 3 に示される配合物についての配合結果が  
、下の表 4 に示される。

【 0 0 7 6 】

【表 4】

表 3：ゴム配合物

バッチ #	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<u>マスターバッチ</u>									
S-SBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100
シリカ	55	55	55	55	55	55	55	55	55
シランカップリング剤	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
6PPD	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
油 <sup>k</sup>	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ジヒドロキシアリミニウムステアレート	—	4	—	—	—	—	—	—	—
ヒドロキシアリミニウムジステアレート	—	—	4	—	—	—	—	—	—
アルミニウムトリステアレート	—	—	—	4	—	—	—	—	—
アルミニウムトリデカノエート <sup>l</sup>	—	—	—	—	4	—	—	—	—
ヒドロキシアリミニウムジ (2-エチルヘキサノエート)	—	—	—	—	—	4	—	—	—
アルミニウムトリ(n-オクタノエート) <sup>m</sup>	—	—	—	—	—	—	4	—	—
アルミニウムトリ (5-フェニルブタノエート) <sup>n</sup>	—	—	—	—	—	—	—	4	—
アルミニウムトリリノレート <sup>o</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	4
<u>最終バッチ</u>									
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
TBBS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
イオウ	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
* 本明細書に別途記載のない限り、これらの配合物で使用される成分は表 1 のものと同じである。									
<sup>k</sup> ナフテン油									
<sup>l</sup> 実施例 1B によって調製された									
<sup>m</sup> 実施例 1A によって調製された									
<sup>n</sup> 実施例 1C によって調製された									
<sup>o</sup> 実施例 1D によって調製された									

【 0 0 7 7 】

【表 5】

表 4：表 3 の配合物についての指数化された配合結果

バッチ #	1	2	3	4	5	6	7	8	9
アルミニウムカルボキシレートの量	0	4	4	4	4	4	4	4	4
ML <sub>1+4</sub> @ 130°C	100	75	74	72	70	86	69	66	75
G' @ 50°C、5%歪、15Hz	100	105	101	102	100	108	87	97	112
tan δ @ 50°C、5%歪、15Hz	100	89	91	88	86	94	85	97	85

【 0 0 7 8 】

表 3 に示されるように、バッチ 1 は、それが他と同じ配合物を有するが、いずれのアル  
ミニウムカルボキシレートもないので対照であった。バッチ 2 ~ 9 は、各々、様々なアル  
ミニウムカルボキシレート 4 p h r を含む。表 4 に示される値は、対照（バッチ 1）に対

して指数化されたそれぞれのムーニー粘度 ( $G'$ ) および  $\tan \delta$  値である。

【0079】

指数化された値は、アルミニウムカルボキシレートを含むそれらの配合物、つまり、バッチ2～9についてのムーニー粘度は、アルミニウムカルボキシレートを含まない比較の配合物（つまり、対照）のムーニー粘度より低いことを示す。ムーニー粘度は、対照ムーニー粘度の約70～約85%である。

【0080】

表4は、また、バッチ7を除いてアルミニウムカルボキシレートを含む配合物（アルミニウムカルボキシレートはアルミニウムトリ（ $n$ -オクタノエート）である）、つまり、バッチ2～6および8～9のすべては、90以上の弾性率  $G'$  指数値を有することを示す。上記のように、その対照に対して90以上の指数化された値を有する弾性率  $G'$  は、 $G'$  向上を示すと考えられる。顕著に、バッチ2～4、6および9は、100を超える指数化された  $G'$  値を有し、それによって、測定された  $G'$  値が対照の  $G'$  値より高いことを示す。

10

【0081】

表2は、アルミニウムカルボキシレート含有配合物、つまり、バッチ2～9のすべてについての  $\tan \delta$  値が100未満、つまり、85の低い指数化された値（バッチ7）から97の高い指数化された値（バッチ8）に及び、他のバッチは指数化されたその間のおよその  $\tan \delta$  値を有することを示す。これは、バッチ2～9から配合されたゴム配合物のすべてが対照の  $\tan \delta$  未満の実際の  $\tan \delta$  を有することを示す。換言すれば、バッチ2～9のゴムは、試験条件下で対照のヒステリシス損失より少ないヒステリシス損失を示す。先に議論されたように、一般に、当業者は、対照組成物の約70～約85%であるムーニー粘度を有するゴム組成物がより低い  $G'$  およびより高い  $\tan \delta$  を有することを期待する。代わりに、バッチ2～9のゴムは、より低いムーニー、およびより高い  $G'$  または  $\tan \delta$  の望ましい減少とともにムーニーの減少量について期待されるより高い  $G'$  を有する。全体として、これらのゴム組成物は、 $G'$  の望ましい向上および  $\tan \delta$  の望ましい減少とともにムーニー粘度の望ましい減少を示す。

20

【0082】

実施例4：シリカおよびシランカップリング剤およびアルミニウムカルボキシレートを含むゴム配合物の配合評価

30

表5Aおよび5Bを示された配合物によるシリカおよびシランカップリング剤を含むさらなる13のゴム組成物が、実施例2において述べられたのと同様の方法で調製された。実施例2で上記と同様の方法で測定、報告された表5に示される配合物についての配合結果が、下の表6に示される。

【0083】

## 【表 6】

表 5 A : ゴム配合物

バッチ#	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<u>マスターバッチ</u>									
S-SBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100
シリカ	50	50	50	50	50	50	50	50	50
シランカップリング剤	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
6PPD	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
油	—	10.0	—	—	—	—	—	—	—
ジヒドロキシアルミニウム ステアレート	—	—	5.4	10.0	15.0	20.0	—	—	—
アルミニウム トリステアレート	—	—	—	—	—	—	10.0	13.6	20
<u>最終バッチ</u>									
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
TBBS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
イオウ	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
*本明細書に別途記載のない限り、これらの配合物で使用される成分は前の表のものと同一である。									

10

20

## 【0084】

## 【表 7】

表 6 : 表 5 A の配合物について指数化された配合結果

バッチ#	1	2	3	4	5	6	7	8	9
アルミニウム カルボキシレートの量 (表 5A から)	0	0	5.4	10.0	15.0	20.0	10	13.6	20.0
ML <sub>1+4</sub> @ 130°C	100	69	70	58	56	55	56	50	45
G' @ 50°C、5% 歪、15Hz	100	76	105	109	113	108	106	116	110
tan δ @ 50°C、 5% 歪、15Hz	100	103	93	100	100	98	93	100	103

30

## 【0085】

表 5 および 6 に示される配合物については、バッチ 1 は、それが他と同じ配合物を有するが、いずれのアルミニウムカルボキシレートもないので対照である。顕著に、バッチ 2 は、(1) バッチ 2 が油 10 phr を含む、および (2) バッチ 2 がいずれのアルミニウムカルボキシレートを含まないこと以外、残りと同じ配合物を有する。これらの表に示されたバッチ 3 ~ 6 は、各種量のジヒドロキシアルミニウムステアレートを含む。バッチ 7 ~ 9 は各種量のアルミニウムトリステアレートを含む。表 6 に示される値は、対照 (バッチ 1) に対して指数化されたバッチ 2 ~ 9 についてのそれぞれのムーニー粘度 (G') および tan δ 値である。

40

## 【0086】

指数化された値は、アルミニウムカルボキシレートを含むそれらの配合物、つまり、バッチ 3 ~ 9 についてのムーニー粘度は、対照バッチ 1、つまり、アルミニウムカルボキシレートを含まない比較の配合物のムーニー粘度より低いことを示す。さらに、表 6 は、金属カルボキシレートを含む配合物は、バッチ 2 で生じる G' の減少なしで、バッチ 1 に比較して等価または低いムーニー粘度を有することができることを示す (バッチ 2 は、それが加工油を含んでおり、いずれのアルミニウムカルボキシレートを含まないことを除いて同じ配合物である)。例えば、バッチ 2 は、69 の指数化されたムーニーを有するが、指数化された G' について減少された値、つまり、76 を有する。バッチ 3 ~ 9 は、バッチ

50

2のムーニー粘度より低い、または釣り合う指数ムーニー粘度を有しているが、それらのすべてがバッチ1のムーニー粘度より低く、各々はバッチ2だけでなくバッチ1より高い指数化された $G'$ を有する。

【0087】

さらに、表6は、また、使用された各タイプのアルミニウムカルボキシレートについてのアルミニウムカルボキシレートの量が増加するにつれてムーニー粘度を減少する傾向を示す。例えば、バッチ3～6はジヒドロキシアルミニウムステアレートを含む配合物である。ジヒドロキシアルミニウムステアレートの量が増加するにつれて、ムーニー粘度は減少する。バッチ7～9は各種量のアルミニウムトリステアレートを含む。これらのバッチにおいてアルミニウムトリステアレートの量が増加するにつれて、ムーニー粘度が減少する。

10

【0088】

表6はまた、アルミニウムカルボキシレートを含む配合物、つまり、バッチ3～9は、100を超える指数化された $G'$ 値を有し、それによって、測定 $G'$ 値は対照の $G'$ 値より高いことを示す。これは、また、本明細書に定義されるような $G'$ 向上を示す。

【0089】

さらに、表6は、バッチ9を除くアルミニウムカルボキシレート含有配合物、つまり、バッチ3～8のすべてについての指数化された $\tan \delta$ 値は、対照の $\tan \delta$ 値と同じ(100)または低い。これは、バッチ3～8から配合されたゴムのすべてが対照の $\tan \delta$ 未満(または以下)の実際の $\tan \delta$ を有していることを示し、その結果として、バッチ3～8のゴムは試験条件下で対照のヒステリシス損失より少ないヒステリシス損失を示す。上記のように、当業者は、より低いムーニー粘度ゴム組成物が減少された $G'$ および増加された $\tan \delta$ を有することを典型的に期待するならば、低下されたムーニー粘度の全体的効果は、 $G'$ の望ましい増加および $\tan \delta$ の非増加とともに、予期されず驚くべきことである。

20

【0090】

実施例5：シリカおよびアルミニウムカルボキシレートを含むがシランカップリング剤のないゴム配合物の配合評価

表7に示された配合物によるシランカップリング剤のないシリカを含むさらなる8つのゴム組成物が、実施例2において述べられたのと同様の方法で調製された。実施例2で上記と同様の方法で測定、報告された表5に示される配合物についての配合結果が、下の表8に示される。

30

【0091】

## 【表 8】

表 7 : ゴム配合物

バッチ#	1	2	3	4	5	6	7	8
<u>マスターバッチ</u>								
S-SBR	100	100	100	100	100	100	100	100
シリカ	40	40	40	40	40	40	40	40
6PPD	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ジヒドロキシアルミニウムステアレート	—	1	2	4	0	0	0	0
ヒドロキシアルミニウムジステアレート	—	0	0	0	2	4	0	0
アルミニウムトリステアレート	—	0	0	0	0	0	2	4
<u>最終バッチ</u>								
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
TBBS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
イオウ	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
*本明細書に別途記載のない限り、これらの配合物で使用する成分は前の表のものと同一である。								

## 【0092】

## 【表 9】

表 8 : 表 7 の配合物について指数化された配合結果

バッチ#	1	2	3	4	5	6	7	8
アルミニウムカルボキシレートの量	0	1	2	4	2	4	2	4
ML <sub>1+4</sub> @130℃	100	94	92	85	92	84	89	81
G' @50℃、5%歪、15Hz	100	101	101	95	102	92	99	93
tan δ @50℃、5%歪15Hz	100	88	86	79	86	78	83	76

## 【0093】

表 7 および 8 に示される配合物については、バッチ 1 は、それが他と同じ配合物を有するが、いずれのアルミニウムカルボキシレートもないので対照である。これらの表に示されるバッチ 2 ~ 4 は、各種量のジヒドロキシアルミニウムステアレートを含み、バッチ 5 および 6 は各種量のヒドロキシアルミニウムジステアレートを含み、バッチ 7 および 8 は各種量のアルミニウムトリステアレートを含む。

## 【0094】

表 8 に示される値は、対照（バッチ 1）に対して指数化されたそれぞれのムーニー粘度（G'）および tan δ 値である。

## 【0095】

顕著に、指数化された値は、アルミニウムカルボキシレートを含むそれらの配合物、つまり、バッチ 2 ~ 8 についてのムーニー粘度が、対照のムーニー粘度より低いことを示す。さらに、表 8 は、また、各タイプのアルミニウムカルボキシレートについて、アルミニウムカルボキシレートの量が増加するにつれてムーニー粘度は減少することを示す。例えば、バッチ 2 ~ 4 はジヒドロキシアルミニウムステアレートを含む配合物である。バッチ 2 ~ 4 において、ジヒドロキシアルミニウムステアレートの量が増加するにつれて、ムーニー粘度は減少する。バッチ 5 および 6 は各種量のヒドロキシアルミニウムジステアレートを含む。再び、これらのバッチにおいてヒドロキシアルミニウムジステアレートの量が増加するにつれて、ムーニー粘度が減少する。最後に、バッチ 7 および 8 は各種量のアルミニウムトリステアレートを含む。アルミニウムトリステアレートの量が増加するにつれ



て、表 8 は、これらのバッチについてムーニー粘度の減少を示す。

【 0 0 9 6 】

表 8 は、また、アルミニウムカルボキシレートを含む配合物、つまり、バッチ 2 ~ 8 が 9 2 以上の弾性率  $G'$  指数値を有することを示す。上記のように、その対照に対して 9 0 以上の指数化された値を有する弾性率  $G'$  は、 $G'$  向上を示すと考えられる。顕著に、バッチ 2、4 および 6 は、1 0 0 を超える指数化された  $G'$  値を有し、それによって、測定された  $G'$  値が対照の  $G'$  値より高いことを示す。

【 0 0 9 7 】

さらに、表 8 は、アルミニウムカルボキシレート含有配合物、つまり、バッチ 2 ~ 8 のすべてについての  $\tan \delta$  値が 1 0 0 未満であり、7 6 の低い指数化された値（バッチ 8）から 8 8 の高い指数化された値（バッチ 2）に及び、他のバッチは指数化されたその間のおよその値を有することを示す。これは、バッチ 2 ~ 8 から配合されたゴムのすべてが対照の  $\tan \delta$  未満の実際の  $\tan \delta$  を有することを示す。換言すれば、バッチ 2 ~ 8 のゴムは、試験条件下で対照のヒステリシス損失より少ないヒステリシス損失を示す。先に議論された理由で、当業者は、より低いムーニー粘度ゴム組成物が減少された  $G'$  および増加された  $\tan \delta$  を有することを典型的に期待するならば、低下されたムーニー粘度の全体的効果は、 $G'$  の望ましい増加および  $\tan \delta$  の非増加とともに、予期されず驚くべきことである。

【 0 0 9 8 】

さらに、上記のように、バッチ 2 ~ 4 は、1 つのタイプのアルミニウムカルボキシレートを含み、バッチ 5 および 6 は、別のタイプのアルミニウムカルボキシレートを含み、バッチ 7 および 8 は、さらに別のアルミニウムカルボキシレートを含む。表 8 の結果は、これらのグループ分けの各々の中で、アルミニウムカルボキシレートの量が増加するにつれて、 $\tan \delta$  は減少することを示す。いかなる理論にも限定されることを意図するものではないが、これは、アルミニウムカルボキシレートの量が、シリカ補強充填剤を含みシランカップリング剤を含まない配合物での  $\tan \delta$ （つまり、ヒステリシス損失）との反比例関係を共有することを示し得る。

【 0 0 9 9 】

実施例 6：シランカップリング剤およびアルミニウムカルボキシレートの有無にかかわらずシリカを含むゴム配合物の配合評価

表 9 に示された配合物によるシリカを含むさらなる 4 つのゴム組成物、シランカップリング剤を備える 2 つのバッチ、シランカップリング剤を備えない 2 つのバッチは、実施例 2 におけるものと同様の方法で調製された。

【 0 1 0 0 】

10

20

30

## 【表 10】

表 9 : ゴム配合物

バッチ #	1	2	3	4
<u>マスターバッチ</u>				
S-SBR	100	100	100	100
シリカ	50	50	40	40
シランカップリング剤	4.4	4.4	—	—
6PPD	1.0	1.0	1.0	1.0
ジヒドロキシアルミニウムステアレート	0	5.4	0	5.4
<u>再混練</u>				
マスターバッチで混合された組成物	155.4	160.8	141.0	146.4
<u>最終バッチ</u>				
再混練で混合された組成物	155.4	160.8	141.0	146.4
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG	1.4	1.4	1.4	1.4
TBBS	0.7	0.7	0.7	0.7
イオウ	1.4	1.4	1.4	1.4
* 本明細書に別途記載のない限り、これらの配合物で使用する成分は前の表のものと同一である。				

## 【0101】

## 【表 11】

表 10 : 表 9 の配合物について指数化された配合結果

バッチ #	1	2	3	4
アルミニウムカルボキシレート	0	5.4	0	5.4
ML <sub>1+4</sub> @130℃	100	68	100	72
G' @50℃、5%歪、15Hz	100	95	100	67
tan δ @50℃、5%歪、15Hz	100	95	100	85

## 【0102】

表 9 および 10 に示される配合物については、バッチ 1 は、バッチ 1 がアルミニウムカルボキシレートを除いてバッチ 2 と同じであるのでバッチ 2 についての対照である。バッチ 3 は、バッチ 3 がアルミニウムカルボキシレートを除いてバッチ 4 と同じであるのでバッチ 4 についての対照である。バッチ 1 およびバッチ 3 はシランカップリング剤の存在に関して異なる。バッチ 1 は、シランカップリング剤 4.4 phr を含み、バッチ 3 は含まない。表 10 に示される値は、それぞれの対照（バッチ 1 またはバッチ 3）に対して指数化されたそれぞれのムーニー粘度（G'）および tan δ 値である。

## 【0103】

指数化された値は、アルミニウムカルボキシレートを含むそれらの配合物、つまり、バッチ 2 および 4 についてのムーニー粘度は、それらのそれぞれの対照のムーニー粘度より低いことを示す。表 10 は、また、バッチ 2 が、アルミニウムカルボキシレートと、シリカおよびシランカップリング剤との両方を含み、（対照 1 に対して）95 の指数化された弾性率 G' を有し、本明細書に定義されるような弾性率向上と考えられることを示す。バッチ 4 は、アルミニウムカルボキシレートおよびシリカを含むが、シランカップリング剤を含まず、本明細書に定義されるようなその対照に対してそのような G' 向上を示さない

。

## 【 0 1 0 4 】

アルミニウムカルボキシレートを含む配合物（バッチ 2 および 4）についての  $\tan$  値は、それらのそれぞれの対照（バッチ 1 および 3）より低く、それによって、それらのそれぞれの対照と比較してより少ないヒステリシス損失を示す。

## 【 0 1 0 5 】

実施例 7：シリカ、シランカップリング剤および様々な金属カルボキシレートを含むゴム配合物の配合評価

表 1 1 に示される配合物によるシリカおよびシランカップリング剤を含むさらなる 7 つのゴム組成物が、実施例 2 において述べられたのと同様の方法で調製された。実施例 2 で上記と同様の方法で測定、報告された表 1 1 に示される配合物についての配合結果が、下の表 1 2 に示される。

## 【 0 1 0 6 】

## 【表 1 2】

表 1 1：ゴム配合物

バッチ #	1	2	3	4	5	6	7
<u>マスターバッチ</u>							
S-SBR	100	100	100	100	100	100	100
シリカ	50	50	50	50	50	50	50
シランカップリング剤	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
6PPD	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
リチウムモノステアレート <sup>s</sup>	—	4	—	—	—	—	—
ナトリウムモノステアレート <sup>t</sup>	—	—	4	—	—	—	—
マグネシウムジステアレート <sup>u</sup>	—	—	—	4	—	—	—
カルシウムジステアレート <sup>v</sup>	—	—	—	—	4	—	—
亜鉛ジステアレート <sup>w</sup>	—	—	—	—	—	4	—
バリウムジステアレート <sup>x</sup>	—	—	—	—	—	—	4
<u>最終バッチ</u>							
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
TBBS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
イオウ	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
* 本明細書に別途記載のない限り、これらの配合物で使用される成分は表 1 のものと同じである。							
<sup>s</sup> オレゴン州ポートランドの TCI America から入手可能							
<sup>t</sup> ミズーリ州セントルイスの Sigma-Aldrich から入手可能							
<sup>u</sup> Sigma-Aldrich から入手可能							
<sup>v</sup> TCI America から入手可能							
<sup>w</sup> Sigma-Aldrich から入手可能							
<sup>x</sup> TCI America から入手可能							

## 【 0 1 0 7 】

## 【表 1 3】

表 1 2：表 1 1 の配合物について指数化された配合結果

バッチ #	1	2	3	4	5	6	7
金属カルボキシレートの量	0	4	4	4	4	4	4
ML <sub>1+4</sub> @ 130°C	100	73	76	69	74	74	80
G' @ 50°C、5% 歪、15Hz	100	81	89	85	85	93	86
$\tan \delta$ @ 50°C、5% 歪、15Hz	100	72	73	78	78	86	78

## 【 0 1 0 8 】

表 1 1 および 1 2 に示される配合物については、バッチ 1 は、それが他と同じ配合物を有するが、いずれのアルミニウムカルボキシレートもないので対照であった。これらの表

に示されるバッチ 2 ~ 7 は、各々、異なる金属カルボキシレート 4 p h r を含む。特に、バッチ 2 はリチウムモノステアレートを含み、バッチ 3 はナトリウムモノステアレートを含み、バッチ 4 はマグネシウムジステアレートを含み、バッチ 5 はカルシウムジステアレートを含み、バッチ 6 は亜鉛ジステアレートを含み、バッチ 7 はバリウムジステアレートを含む。表 1 2 に示される値は、対照（バッチ 1）に対して指数化されたそれぞれのムーニー粘度（ $G'$ ）および  $\tan \delta$  値である。

【0109】

顕著に、指数化された値は、金属カルボキシレートを含むこれらの配合物、つまり、バッチ 2 ~ 7 についてのムーニー粘度が、対照（バッチ 1）のムーニー粘度より低いことを示す。

10

【0110】

表 1 2 は、また、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、およびバリウムカルボキシレートを含む配合物（シリカ補強充填剤およびシランカップリング剤が配合された）が対照と比較して減少された弾性率  $G'$  を有することを示す。例えば、バッチ 2 ~ 7 についての最低の指数化された  $G'$  は、バッチ 2 のリチウムモノステアレートであり、81 の指数化された  $G'$  を有し、これらのバッチについての最も高いものは、93 の指数化された  $G'$  でバッチ 6 の亜鉛ジステアレートである。上記のように、指数化された弾性率  $G'$  がその対照に対して 90 以上の値を有する場合には、それは  $G'$  向上を示すと考えられる。ここで、亜鉛ジステアレートを含むバッチ 6 は、90 を超える指数化された  $G'$  値を有し、それによって、本明細書に定義されるような向上された  $G'$  を示す。

20

【0111】

さらに、表 1 2 は、金属カルボキシレート含有配合物のすべて、つまり、バッチ 2 ~ 7 についての指数化された  $\tan \delta$  値がバッチ 1 の対照の  $\tan \delta$  値より低いことを示す。これは、リチウムモノステアレート（バッチ 2）、ナトリウムモノステアレート（バッチ 3）、マグネシウムジステアレート（バッチ 4）、カルシウムジステアレート（バッチ 5）、亜鉛ジステアレート（バッチ 6）、バリウムジステアレート（バッチ 7）を含むバッチ 2 ~ 7 から配合されたシリカ補強配合物のすべてが、対照の  $\tan \delta$  未満の実際の  $\tan \delta$  および従って対照のヒステリシス損失より少ないヒステリシス損失を有することを示す。

【0112】

30

実施例 8：カーボンブラック、油およびアルミニウムカルボキシレートを含むゴム配合物の配合評価

表 1 3 に示される配合物によるカーボンブラックおよび加工油を含むさらなる 3 つのゴム組成物が、再混練段階が除去されたことを除いて、実施例 2 において述べられたのと同様の方法で調製された。実施例 2 で上記と同様の方法で測定、報告された表 1 3 に示される配合物についての配合結果が、下の表 1 4 に示される。

【0113】

## 【表 1 4】

表 1 3 : ゴム配合物

バッチ #	1	2	3
<u>マスターバッチ</u>			
S-SBR	100	100	100
カーボンブラック <sup>y</sup>	50	50	50
油	10	10	10
ステアリン酸	2	2	2
ろう	2	2	2
6PPD	0.95	0.95	0.95
ジヒドロキシアルミニウムステアレート	—	4	—
アルミニウムトリステアレート	—	—	4
<u>最終バッチ</u>			
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5
MBTS	0.5	0.5	0.5
DPG	0.3	0.3	0.3
TBBS	0.5	0.5	0.5
イオウ	1.5	1.5	1.5
* 本明細書に別途記載のない限り、これらの配合物で使用される成分は表 1 のものと同じである。 <sup>y</sup> HAF 等級			

10

20

## 【0 1 1 4】

## 【表 1 5】

表 1 4 : 表 1 3 の配合物について指数化された配合結果

バッチ #	1	2	3
金属カルボキシレートの量	0	4	4
ML <sub>1+4</sub> @130℃	100	88	85
G' @50℃、5%歪、15Hz	100	111	113
tan δ @50℃、5%歪、15Hz	100	96	100

30

## 【0 1 1 5】

バッチ 1 は、それが他と同じ配合物を有するが、いずれのアルミニウムカルボキシレートもないので対照である。表 1 4 に示される値は、対照（バッチ 1）に対して指数化されたそれぞれのムーニー粘度（G'）および tan δ 値である。

## 【0 1 1 6】

顕著に、指数化された値は、アルミニウムカルボキシレートを含むそれらの配合物、つまり、バッチ 2 および 3 についてのムーニー粘度が、対照（バッチ 1）のムーニー粘度より低いことを示す。

## 【0 1 1 7】

表 1 4 は、また、これらのカーボンブラック補強ゴム配合物について指数化された弾性率 G' が対照より著しく高いことを示す。バッチ 2 については、対照に比較して指数化された G' は 111 である。バッチ 3 について、指数化された G' 値が 113 である。

40

## 【0 1 1 8】

さらに、指数化された tan δ 値は、対照と同じ（バッチ 3 は 100）または対照より低い（バッチ 2 は 96）であり、それによって、対照と比較して同じまたは低いヒステリシス損失を示す。上述のように、より低いムーニー粘度ゴム組成物（つまり、バッチ 2 および 3）での tan δ の増加の不足と相まった G' の増加は予期されない。

## 【0 1 1 9】

実施例 9 : カーボンブラック、油および様々な金属カルボキシレートを含むゴム配合物

50

## の配合評価

表 1 5 に示される配合物によるカーボンブラックおよび加工油を含むさらなる 7 つのゴム組成物が、再混練段階が除去されたことを除いて、実施例 2 において述べられたのと同様の方法で調製された。実施例 2 で上記と同様の方法で測定、報告された表 1 5 に示される配合物についての配合結果が、下の表 1 6 に示される。

【 0 1 2 0 】

【表 1 6】

表 1 5 : ゴム配合物

バッチ #	1	2	3	4	5	6	7
<u>マスターバッチ</u>							
S-SBR	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック	50	50	50	50	50	50	50
油	10	10	10	10	10	10	10
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
ろう	2	2	2	2	2	2	2
6PPD	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
アルミニウムトリステアレート	—	4	—	—	—	—	—
亜鉛ジステアレート	—	—	4	—	—	—	—
リチウムモノステアレート	—	—	—	4	—	—	—
マグネシウムジステアレート	—	—	—	—	4	—	—
カルシウムジステアレート	—	—	—	—	—	4	—
バリウムジステアレート	—	—	—	—	—	—	4
<u>最終バッチ</u>							
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DPG	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
TBBS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
* 本明細書に別途記載のない限り、これらの配合物で使用する成分は表 1 のものと同じである。							

【 0 1 2 1 】

【表 1 7】

表 1 6 : 表 1 5 の配合物について指数化された配合結果

バッチ #	1	2	3	4	5	6	7
金属カルボキシレートの量	0	4	4	4	4	4	4
ML <sub>1+4</sub> @ 130°C	100	85	79	91	93	93	96
G' @ 50°C、5%歪、15Hz	100	113	119	108	104	102	108
tan δ @ 50°C、5%歪、15Hz	100	100	99	104	107	108	106

【 0 1 2 2 】

表 1 5 および 1 6 に示される配合物については、バッチ 1 は、それが他と同じ配合物を有するが、いずれの金属カルボキシレートもないので対照であった。これらの表に示されるバッチ 2 ~ 7 は、各々、異なる金属カルボキシレート 4 p h r を含む。特に、バッチ 2 はアルミニウムトリステアレートを含み、バッチ 3 は亜鉛ジステアレートを含み、バッチ 4 はリチウムモノステアレートを含み、バッチ 5 はマグネシウムジステアレートを含み、バッチ 6 はカルシウムジステアレートを含み、バッチ 7 はバリウムジステアレートを含む。表 1 6 に示される値は、対照（バッチ 1）に対して指数化されたそれぞれのムーニー粘度（G'）および tan δ 値である。

## 【 0 1 2 3 】

顕著に、指数化された値は、金属カルボキシレートを含むそれらの配合物、つまり、バッチ 2 ~ 7 についてのムーニー粘度が対照のムーニー粘度より低いことを示す。

## 【 0 1 2 4 】

表 1 6 は、また、様々な金属カルボキシレート含有配合物のすべてが、対照と比較して増加された弾性率  $G'$  を有することを示す。例えば、バッチ 2 ~ 7 について最低の指数化された  $G'$  は、バッチ 6 のカルシウムモノステアレートであり、1 0 2 の指数化された  $G'$  を有する。これらのバッチについて最も高いものは、1 1 9 の指数化された  $G'$  でバッチ 3 の亜鉛ジステアレートである。バッチのすべてが対照より高い（つまり、1 0 0 を超える）指数化された  $G'$  を有するので、異なる金属カルボキシレートを含むこれらのバッチは、本明細書に記載されるような  $G'$  向上を示すと考えられる。

10

## 【 0 1 2 5 】

さらに、表 1 6 は、金属カルボキシレート含有配合物、つまり、バッチ 2 および 3 のうちの 2 つのみにについての指数化された  $\tan \delta$  値が対照（バッチ 1）の  $\tan \delta$  値と同じ（1 0 0）またはより低いことを示す。特に、バッチ 2 は、アルミニウムトリステアレートが配合され、対照と同じ  $\tan \delta$  を有し、バッチ 3 は、亜鉛ジステアレートが配合され、対照の  $\tan \delta$  未満の  $\tan \delta$  を有する。従って、バッチ 2 および 3 は、対照と比較して同じまたは低いヒステリシス損失を有する表 1 6 に報告された 2 つのバッチのみである。上述のように、より低いムーニー粘度ゴム組成物（つまり、バッチ 2 および 3）での  $\tan \delta$  の増加の不足と相まった  $G'$  の増加は予期されない。

20

## 【 0 1 2 6 】

本明細書に別途記載のない限り、すべてのサブ実施形態および任意の実施形態は、本明細書に記載されたすべての実施形態に対するそれぞれのサブ実施形態および任意の実施形態である。本出願をその実施形態の記載により説明してきたが、またこれらの実施形態をかなり詳細に記載してきたが、添付の特許請求の範囲をこのような詳細に制限するまたは多少なりとも限定することは本出願人の意図ではない。追加の利点および修正が当業者に容易に明らかになるだろう。そのため、本出願は、そのより広範な態様において、示されるおよび記載される具体的な詳細、代表的な装置および例示の実施例に限定されない。従って、本出願人の一般的発明概念の精神または範囲から逸脱することなく、このような詳細からの逸脱を行うことができる。本明細書で参照されたすべての特許および公開特許出願は、明示的に参照により本明細書に援用される。

30

## 【 0 1 2 7 】

「～を含む」または「～を含めて」という用語が当該明細書または特許請求の範囲で用いられる範囲で、それは、特許請求の範囲において転換語として用いられる場合に、その用語が解釈されるように「～からなる」という用語と同様のやり方で包括的であるよう意図される。さらに、「または」という用語が用いられる（例えば、A または B）範囲で、それは、「A または B あるいは両方」を意味するよう意図される。当該出願人等が「A または B のみで、両方ではない」ことを示すよう意図する場合には、「A または B のみであるが両方ではない」という用語が用いられる。従って、本明細書中の「または」という用語の使用は包括的であり、排他的使用でない。Bryan A. Garner, A Dictionary of Modern Legal Usage 624 (2d. Ed. 1995) を参照。さらにまた、「中で」または「中に」という用語が当該明細書または特許請求の範囲で用いられる範囲で、付加的に「～の上」または「～の上に」を意味するよう意図される。さらに、「連結する」という用語が当該明細書または特許請求の範囲で用いられる範囲で、「～と直接的に連結される」だけでなく、別の単数または複数の構成成分を介して連結されるといったように、「～と間接的に連結される」ことを意味するよう意図される。

40

## 【 0 1 2 8 】

本発明の説明および添付の特許請求の範囲に使用する場合、単数形「a」、「an」および「the」は、文脈上そうでないとする明確な指示がない限り、複数形も含むことを

50

意図している。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>C 0 8 J</b>	<b>3/22</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 J</b>	<b>3/22</b>	<b>C E Q</b>
<b>B 6 0 C</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 6 0 C</b>	<b>1/00</b>	<b>A</b>

(72)発明者 ゴッツェン アリフ オマー  
 アメリカ合衆国、オハイオ州 4 4 3 1 9、アクロン、アプト 3 1 2、マラード ポイント ドラ  
 イブ 2 1 0

(72)発明者 ラカイトイス ミンダウガス  
 アメリカ合衆国、オハイオ州 4 4 6 4 6、マシロン、オークデール ストリート 7 6 6 0

審査官 横山 法緒

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
 B 6 0 C 1 / 0 0  
 C 0 8 J 3 / 2 2  
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8