

(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 1
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36
CO8K 5/098 (2006.01)	CO8K 5/098
CO8K 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) 國際出願番号	PCT/US2013/068296	弁理士 大谷 保
(87) 國際公開番号	W02014/071301	(74) 代理人 100119666
(87) 國際公開日	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

10

20

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有しない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 M_L_{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有しない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 10

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有しない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 1 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 1 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日に出願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、特定の実施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 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】

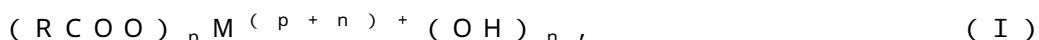
【課題を解決するための手段】

【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。

【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0.5~40phrとを含む加硫性ゴム組成物を提供する：



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。

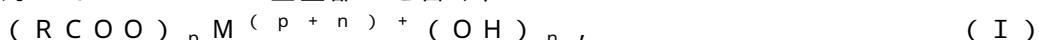
【発明を実施するための形態】

【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。

【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0.5~40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、ナトリウム、錫、亜鉛およびジルコニウムからなる群から選択される。

10

20

30

40

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 ~ ($p + n$) に及ぶ整数から独立して選択される。例えば、M が A^{13+} 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 ~ 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 ~ 40 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 ~ 20 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 ~ 5 phr が挙げられ、2 ~ 20 phr が挙げられ、5 ~ 15 phr が挙げられ、4 ~ 20 phr が挙げられ、2 ~ 5 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 ~ 40 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 ~ 40 phr が挙げられ、10 ~ 40 phr が挙げられ、20 ~ 40 phr が挙げられる。

30

【0015】

式 (I) に関して、ある例示の実施形態では、R は、4 ~ 20 個の炭素原子を含み、その例としては 16 ~ 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、ジヒドロキシアルミニウムカルボキシレート、およびヒドロキシアルミニウムジカルボキシレートが挙げられる。

40

【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、ジヒドロキシアルミニウムステアレート、ヒドロキシアルミニウムジステアレート、アルミニウムトリステアレート、アルミニウムトリ(*n*-デカノエート)、ヒドロキシアルミニウムジ(2-エチルヘキサノエート)、アルミニウムトリ(*n*-オクタノエート)、アルミニウムトリ(5-フェニルブタノエート)、トリリノール酸アルミニウム、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がアルミニウムである場合、金属カルボキシレートとしては、ジヒドロキシアルミニウムステアレート、ヒドロキシアルミニウムジステアレート、アルミニウムトリステアレート、アルミニウムトリ(*n*-デカノエート)、ヒドロキシアルミニウムジ(2-エチルヘキサノエート)、アルミニウムトリ(*n*-オクタノエート)、アルミニウムトリ(5-フェニルブタノエート)、トリリノール酸アルミニウム、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。

【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いてもよい。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がアルミニウムである(つまり、金属カルボキシレートがアル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、ファーネスブラック、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含まれる。それらのカーボンブラックは、少なくとも20m²/gの、より好ましくは、少なくとも35m²/gの200m²/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、超耐摩耗性ファーネス(SAF)ブラック、高耐摩耗性ファーネス(HAF)ブラック、良押出性ファーネス(FEF)ブラック、微粒性ファーネス(FF)ブラック、準超耐摩耗性ファーネス(

10

20

30

40

50

I S A F) ブラック、中補強性ファーネス (S R F) 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 N 990 等級などの、A S T M 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ます。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 p h r を含み、その例としてはカーボンブラック 40 ~ 100 p h r が挙げられ、40 ~ 80 p h r が挙げられ、50 ~ 70 p h r が挙げられる。
10 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 p h r 以下を含む。

【 0 0 2 2 】

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。B E T 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 m² / g ~ 約 400 m² / g であり、約 100 m² / g ~ 約 250 m² / g の範囲が好ましく、約 150 m² / g ~ 約 220 m² / 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 A S T M D 6379 - 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 p h r を含み、その例としてはシリカ 10 ~ 130 p h r が挙げられ、40 ~ 80 p h r が挙げられる。
20

【 0 0 2 3 】

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 p h r 以下の量で存在する。
30

【 0 0 2 4 】

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。
40

【 0 0 2 5 】

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 R⁶ p S i (O R²)_{4-p} を有し、ここで、R² はそれぞれ独立して 1 値の有機基であり、p は、少なくとも 1 つの R⁶ 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
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1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ますブロック基であり、 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。
10

【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ランの限定しない例としては、オクチルトリエトキシラン、オクチルトリメトキシラン、トリメチルエトキシラン、シクロヘキシルトリエトキシラン、イソブチルトリエトキシラン、エチルトリメトキシラン、シクロヘキシルトリエトキシラン、ジメチルジエトキシラン、メチルトリエトキシラン、プロピルトリエトキシラン、ヘキシルトリエトキシラン、ヘプチルトリエトキシラン、ノニルトリエトキシラン、デシルトリエトキシラン、ドデシルトリエトキシラン、テトラデシルトリエトキシラン、オクタデシルトリエトキシラン、メチルオクチルジエトキシラン、ジメチルジメトキシラン、メチルトリメトキシラン、プロピルトリメトキシラン、ヘキシルトリメトキシラン、ヘプチルトリメトキシラン、ノニルトリメトキシラン、デシルトリメトキシラン、ドデシルトリメトキシラン、テトラデシルトリメトキシラン、オクタデシルトリメトキ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ランは、ヘキシルトリエトキシラン、ヘプチルトリエトキシラン、オクチルトリエトキシラン、ノニルトリエトキシラン、デシルトリエトキシラン、ドデシルトリエトキシラン、テトラデシルトリエトキシラン、オクタデシルトリエトキシラン、ヘキシルトリメトキシラン、ヘプチルトリメトキシラン、オクチルトリメトキシラン、ノニルトリメトキシラン、デシルトリメトキシラン、ドデシルトリメトキシラン、テトラデシルトリメトキシラン、オクタデシルトリメトキシランおよびこれらの混合物から選択される。
30

【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(トリアルコキシリルオルガノ)ジスルフィドおよびビス(トリアルコキシリルオルガノ)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(トリエトキシリルプロピル)ジスルフィド、3,3'-ビス(トリメトキシリルプロピル)ジスルフィド、3,3'-ビス(トリブトキシリルプロピル)ジスルフィド、3,3'-ビス(トリヘキソキシリルプロピル)ジスルフィド、3,3'-ビス(ジフェニルシクロヘキソキシリルプロピル)ジスルフィド、3,3'-ビス(エチル-ジ-sec-ブトキシリルプロピル)ジスルフィド、3,3'-
40

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 S i 6 9 (登録商標) として市販されている。

【 0 0 2 9 】

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。

【 0 0 3 0 】

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； トリイソプロピル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 - トリイソプロポキシシリル - 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 - (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 - トリイソプロポキシシリル - 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； 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

キシリチオアセテート；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 - ヘキシリチオアセテート；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 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 - 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 - 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 - 3 - メチル - 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 - 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；ト里斯 - (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；ト里斯 - (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；ト里斯 - (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ゴレイテッド(ニューヨーク州、オールバニー)から市販されているNXT(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リラン)が挙げられる。

【0031】

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、デンプン、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つをさらに含んでいてもよい。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。

【0032】

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、イソブレン、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-シクロヘプタジエン、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、-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。

【0033】

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。

【0034】

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、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ブタジエン-イソブレンコポリマー、ブタジエン-イソブレン-スチレンコポリマー、イソブレン-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。

【0035】

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、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ブタジエン-イソブレンコポリマー、ブタジエン-イソブレン-スチレンコポリマー、イソブレン-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。

【0036】

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

10

20

30

40

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ブレンなどを含む。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、一级アルキルアミン、二级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、ベ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され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 3 wt % 未満、2 wt % 未満または 1 wt % 未満を含むものを含む(IPP346 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

is 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ー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ー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、イオウまたは過酸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酸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で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、スコーチ防止剤の一般的な開示に関しては、Kirk-Othmer 著「工業化学百科事典」(Encyclopedia of Chemical Technology)、第 3 版、Wiley Interscience、N.Y. 1982、20巻、365 から 468 頁、特に 390 から 402 頁の「加硫剤および補助材料」、または A.Y. Coran 著、「ポリマーの化学と工学百科事典」(第 2 版、1989 年、John Wiley & Sons, Inc.) を参照することができ、それらの両方は参考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 ~ 10 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)(MBTS)、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(CBS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド(TBBS)等のチアゾール加硫促進剤；ジフェニルグアニジン(DPG)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 ~ 10 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

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、バンバリーミキサーまたはミルロールで成分を一緒に混練するなど、により、成分を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。

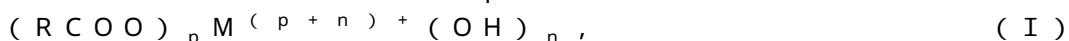
【0048】

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 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 60 rpm 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。

【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 $0.5 \sim 40 \text{ phr}$ を含むマスター バッチを混合すること、



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

10

20

30

40

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ー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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。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使用してもよい。

40

【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

50

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。

【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。

【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

(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。

【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

10

20

30

40

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】

10

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。

20

【0060】

30

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

40

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¹H-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

50

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¹ 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 300 ml 中のアルミニウム・イソプロポキシド 20.4 グラム (0.1 mol) および 5-フェニルバレリアン酸 53.4 g (0.3 mol) 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¹ 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。

【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 300 ml 中のアルミニウム・イソプロポキシド 11 グラム (0.054 mol) およびリノール酸 50 ml (0.16 mol) 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¹ 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。

10

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
<u>マスター・バッチ</u>								
S-SBR ^a	100	100	100	100	100	100	100	100
シリカ ^b	50	50	50	50	50	50	50	50
シランカップリング剤 ^c	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
6PPD ^d	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 ^e	—	1	2	4	—	—	—	—
ヒドロキシアルミニウムジステアレート ^f	—	—	—	—	2	4	—	—
アルミニウムトリステアレート ^g	—	—	—	—	—	—	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 ^h	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG ⁱ	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
TBBS ^j	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

^a 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°C
^b 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
^c 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
^d 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
^e ペンシルバニア州モリスビルのGelestから入手可能
^f 日本国大阪の和光純薬工業株式会社から入手可能
^g 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
^h 2,2'-ジチオビス(ベンゾチアゾール)
ⁱ ジフェニルグアニジン
^j (N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾール-スルフェニアミド)

【0067】

【表2】

表1A：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 ₁₊₄ @ 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 δ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

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' 、 $\tan \delta$ 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。 10

【 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) 。 20

【 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。 30

【 0073 】

$\tan \delta$ 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 (Dynastatics 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 ($\tan \delta$) を記録した。ムーニー粘度の場合と同様に、 G' および $\tan \delta$ 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。 40

【 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 $\tan \delta$ 値が対照の $\tan \delta$ 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 $\tan \delta$ はヒステリシス損失を表す。対照の $\tan \delta$ 値に対する $\tan \delta$ の増加 (つまり、対照に対して指数化された $\tan \delta$ 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 $\tan \delta$ に対する $\tan \delta$ の減少 (つまり、対照に対して指数化された $\tan \delta$ 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 $\tan \delta$ 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 50

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。

【0075】

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。

【0076】

【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 ^k	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ジヒドロキシアルミニウムステアレート	—	4	—	—	—	—	—	—	—
ヒドロキシアルミニウムジステアレート	—	—	4	—	—	—	—	—	—
アルミニウムトリスティアレート	—	—	—	4	—	—	—	—	—
アルミニウムトリデカノエート ^l	—	—	—	—	4	—	—	—	—
ヒドロキシアルミニウムジ(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) ^m	—	—	—	—	—	—	4	—	—
アルミニウムトリ(5-フェニルブタノエート) ⁿ	—	—	—	—	—	—	—	4	—
アルミニウムトリリノレート ^o	—	—	—	—	—	—	—	—	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。									
k ナフテン油									
l 実施例1Bによって調製された									
m 実施例1Aによって調製された									
n 実施例1Cによって調製された									
o 実施例1Dによって調製された									

【0077】

【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 ₁₊₄ @ 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

【0078】

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 phrを含む。表4に示される値は、対照(バッチ1)に対

10

20

30

40

50

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5A: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じである。									

10

20

【0084】

【表7】

表6:表5A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 ₁₊₄ @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対照である。顕著に、バッチ2は、(1)バッチ2が油10phr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これらの配合物、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。

【 0 0 8 7 】

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

【 0 0 8 8 】

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。

【 0 0 8 9 】

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效果は、 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

【 0 0 9 0 】

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

【 0 0 9 1 】

【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される成分は前の表のものと同じである。

10

20

【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 ₁₊₄ @ 130°C	100	94	92	85	92	84	89	81
G' @ 50°C、5%歪、15Hz	100	101	101	95	102	92	99	93
tan δ @ 50°C、5%歪15Hz	100	88	86	79	86	78	83	76

30

【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

40

50

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。

【0096】

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 92 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 および 6 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。

【0097】

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 100 未満であり、76 の低い指数化された値（バッチ 8）から 88 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。

【0098】

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。

【0099】

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。

【0100】

【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される成分は前の表のものと同じである。

【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の量	0	5.4	0	5.4
ML ₁₊₄ @ 130°C	100	68	100	72
G' @ 50°C、5%歪、15Hz	100	95	100	67
tan δ @ 50°C、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する異なる。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

10

20

30

40

50

。

【0104】

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 $\tan \delta$ 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。

【0105】

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11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11に示される配合物についての配合結果が、以下の表12に示される。

【0106】

【表12】

表11: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 ^s	—	4	—	—	—	—	—
ナトリウムモノステアレート ^t	—	—	4	—	—	—	—
マグネシウムジステアレート ^u	—	—	—	4	—	—	—
カルシウムジステアレート ^v	—	—	—	—	4	—	—
亜鉛ジステアレート ^w	—	—	—	—	—	4	—
バリウムジステアレート ^x	—	—	—	—	—	—	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。

^s オレゴン州ポートランドのTCI Americaから入手可能

^t ミズーリ州セントルイスのSigma-Aldrichから入手可能

^u Sigma-Aldrichから入手可能

^v TCI Americaから入手可能

^w Sigma-Aldrichから入手可能

^x TCI Americaから入手可能

【0107】

【表13】

表12:表11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 ₁₊₄ @ 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

【0108】

表11および12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で対照であった。これらの表

10

20

30

40

50

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14】

表13：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 ^γ	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。			
^γ HAF等級			

【0114】

【表15】

表14：表13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 ₁₊₄ @130°C	100	88	85
G'@50°C、5%歪、15Hz	100	111	113
tan δ@50°C、5%歪、15Hz	100	96	100

【0115】

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で対照である。表14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。

【0116】

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。

【0117】

表14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。

【0118】

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。

【0119】

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

10

20

30

40

50

の配合評価

表15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15に示される配合物についての配合結果が、下の表16に示される。

【0120】

【表16】

表15：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される成分は表1のものと同じである。							

【0121】

【表17】

表16：表15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 ₁₊₄ @ 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

【0122】

表15および16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 phr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16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。

10

20

30

40

50

【0123】

顯著に、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、バッヂ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。

【0124】

表16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、バッヂ2～7について最低の指数化されたG'は、バッヂ6のカルシウムモノステアレートであり、102の指数化されたG'を有する。これらのバッヂについて最も高いものは、119の指数化されたG'でバッヂ3の亜鉛ジステアレートである。バッヂのすべてが対照より高い（つまり、100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ヂは、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

【0125】

さらに、表16は、金属カルボキシレート含有配合物、つまり、バッヂ2および3のうちの2つのみについての指数化されたtan δ 値が対照（バッヂ1）のtan δ 値と同じ（100）またはより低いことを示す。特に、バッヂ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 δ を有し、バッヂ3は、亜鉛ジステアレートが配合され、対照のtan δ 未満のtan δ を有する。従って、バッヂ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16に報告された2つのバッヂのみである。上述のように、より低いムーニー粘度ゴム組成物（つまり、バッヂ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。

20

【0126】

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的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

【0127】

「～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、本明細書中での「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

【0128】

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.CI. F I
C 0 8 J 3/22 (2006.01) C 0 8 J 3/22 C E Q
B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A

(72) 発明者 ゴツツエン アリフ オマー
アメリカ合衆国、オハイオ州 44319、アクロン、アプト 312、マラード ポイント ドラ
イブ 210
(72) 発明者 ラカイティス ミンダウガス
アメリカ合衆国、オハイオ州 44646、マシロン、オークデール ストリート 7660

審査官 横山 法緒

(56) 参考文献 特開2011-246640 (JP, A)
特開2001-026672 (JP, A)
特開平09-151276 (JP, A)
国際公開第2011/158509 (WO, A1)
特開2012-180448 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int.CI., DB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