

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年11月30日(2006.11.30)

【公開番号】特開2000-119444(P2000-119444A)

【公開日】平成12年4月25日(2000.4.25)

【出願番号】特願平11-290716

【国際特許分類】

C 08 L	9/00	(2006.01)
B 60 C	1/00	(2006.01)
C 08 K	3/04	(2006.01)
C 08 K	3/06	(2006.01)
C 08 K	3/22	(2006.01)
C 08 K	3/34	(2006.01)
C 08 K	5/548	(2006.01)
C 08 K	9/02	(2006.01)
C 08 L	3/14	(2006.01)

【F I】

C 08 L	9/00	
B 60 C	1/00	A
C 08 K	3/04	
C 08 K	3/06	
C 08 K	3/22	
C 08 K	3/34	
C 08 K	5/548	
C 08 K	9/02	
C 08 L	3/14	

【手続補正書】

【提出日】平成18年10月13日(2006.10.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

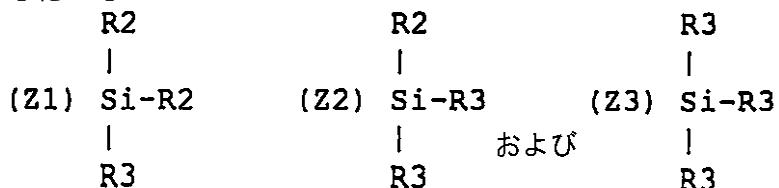
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) (1) 共役ジエンホモポリマー、共役ジエンコポリマー、ならびに少なくとも1種の共役ジエンと芳香族ビニル化合物とのコポリマーから選ばれる、100重量部の少なくとも1種のジエンベースのエラストマー；

(2) (a) 約4～約90重量%のスターチ/可塑剤複合物、このとき前記スターチは、約15/85～約35/65の比のアミロース単位とアミロペクチン単位とで構成されていて、ASTM D1228にて約180～約220の範囲の軟化点を有しており、前記のスターチ/可塑剤複合物は、ASTM D1228にて約110～約170の範囲の軟化点を有する；およびこれに対応して、(b) カーボンブラック、アルミナ、沈降シリカとアルミニノケイ酸塩の少なくとも一方から選ばれるシリカベースの充填剤、および表面に水酸化ケイ素を含んだ変性カーボンブラック、から選ばれる約96～約10重量%の少なくとも1種の追加の強化用充填剤；で構成される約30～約100phrの粒状充填剤；および(3)前記のスターチ/可塑剤複合物、アルミナ、およびシリカベース充填剤の1重量部当たり約0.05～約20重量部の、式(I) (I)  $Z - R^1 - S_n - R^1 - Z$  (式中、nは2～約6の範囲の数であって、nのための平均値は約2～2.6であり；R<sup>1</sup>は、合計で1～18個の炭素原子を有する置換もしくは非置換

のアルキル基、および合計で6～12個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基からなる群から選ばれ；Zは、

【化 1】



からなる群から選ばれ、このとき  $R^2$  は同一であっても異なっていてもよく、1～4個の炭素原子を有するアルキル基およびフェニル基からなる群から独立的に選ばれ；そして  $R^3$  は同一であっても異なっていてもよく、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、1～8個の炭素原子を有するアルコキシ基、及び5～8個の炭素原子を有するシクロアルコキシ基からなる群から独立的に選ばれる)で示される少なくとも1種の有機シランジスルフィド化合物；を、少なくとも1つの予備混合段階において、遊離イオウを加えずに約150～約185の範囲内の温度で熱機械的に混合する工程；次いで(B)式(1)）

(II)  $Z - R^1 - S_m - R^1 - Z$  (式中、 $m$ は2~約8の数であって、 $m$ のための平均値は約3.5~約4.5であり； $R^1$ と $Z$ は前記にて定義した通りである)で示される少なくとも1種の有機シランポリスルフィド化合物とイオウとを、その後に行われる混合工程において、約100~約130の範囲の温度にて混合する工程；を含むことを特徴とするゴム組成物の製造法。

【請求項 2】 前記のスター<sup>チ</sup>/可塑剤複合物が約 0.5 / 1 ~ 約 4 / 1 の範囲のスター<sup>チ</sup>対可塑剤重量比を有しており、前記混合工程 (B) に対し、遊離イオウの添加量と、前記ポリスルフィド化合物のポリスルフィドブリッジ中のイオウの約 50% との合計が約 0.93 ~ 約 4 phr の範囲であることを特徴とする、請求項 1 記載の製造法。

【請求項 3】 前記可塑剤が、前記スターチ/可塑剤複合物が約110 ~ 約170 の範囲の軟化点を有するように混合されるスターチの軟化点よりかなり低くて且つ160 未満の軟化点を有するポリ(エチレンビニルアルコール)、酢酸セルロース、および二塩基性有機酸のジエステルのうちの少なくとも1種から選択されることを特徴とする、請求項1 ~ 2のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項4】前記有機シランジスルフィド化合物(Ⅰ)の有機シラン成分を、前記予備混合段階時に、前記のアルミノケイ酸塩、沈降シリカ、および変性カーボンブラックのうちの少なくとも1種のヒドロキシル基および前記スターチ複合物と反応させ、このとき前記のその後に加えられる有機シランポリスルフィドが前記の予め形成させたシランベースの複合物と相互作用し、その後に約140～約190の範囲の温度で行われるゴム組成物の加硫において遊離イオウを生成することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項5】 前記予備混合が、非生産的な前記予備混合工程に対しては約4分～約15分の範囲のトータル内部混合時間にわたって、そして生産的な前記その後の内部混合工程に対しては約1分～約3分の範囲の混合時間にわたって少なくとも2つの内部混合工程で行われ、このときそれぞれの混合工程間でゴム組成物が、開放形練りロール機により約2分～約6分混合され、次いで約40℃未満の温度に冷却され、前記の有機シランジスルフィド化合物(I)と有機シランポリスルフィド化合物(II)が、アルコキシ成分のアルキル基がメチル基とエチル基から選ばれ、そしてシリルアルキル基のアルキル基がエチル基、プロピル基、およびブチル基から選ばれるビス-(3-アルコキシリルアルキル)ポリスルフィド化合物(複数)であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項6】前記の有機シランジスルフィド化合物(Ⅰ)と有機シランポリスルフィド化合物(Ⅱ)が、アルコキシ成分のアルキル基がメチル基とエチル基から選ばれ、シリル

アルキル成分のアルキル基がエチル基、n - プロピル基、およびブチル基から選ばれるというビス - (3 - アルコキシリルアルキル) ポリスルフィド化合物（複数）であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項 7】 前記の有機シランジスルフィド化合物（I）と有機シランポリスルフィド化合物（II）が、約 25 ~ 約 75 重量 % の前記各化合物と、これに対応した約 75 ~ 約 25 重量 % の粒状カーボンブラックとで構成される個々の複合物の形態にて個別に加えられることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項 8】 前記粒状強化剤が、(a) 前記スターチ複合物と (b) 沈降シリカ、アルミノケイ酸塩、および前記変性カーボンブラックのうちの前記少なくとも 1 種とで構成され；このとき前記アルミノケイ酸塩が、ケイ酸塩電解質とアルミニウム電解質とを共沈させて、約 5 ~ 約 95 重量 % のアルミニウムを含有するシリカ/アルミニウム複合物を形成させることによって製造され、また前記変性カーボンブラックが、有機シランとカーボンブラックを高温で反応させるか、あるいは有機シランとオイルを高温でコヒュームさせることによって製造されることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項 9】 トータルで約 0.05 ~ 約 5 phr の少なくとも 1 種のアルキルアルコキシランが前記の熱機械的予備混合工程に加えられ；このとき前記アルキルアルコキシランが式 (III) (III) R' - Si - (OR")<sub>3</sub> (式中、R" は、メチル基、エチル基、プロピル基、およびイソプロピル基のうちの少なくとも 1 種から選ばれ、R' は、1 ~ 18 個の炭素原子を有する飽和アルキル基、または 6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基もしくは飽和アルキル置換アリール基である) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項 10】 前記アルキルアルコキシランが、プロピルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、およびオクタデシルトリエトキシシランのうちの少なくとも 1 種から選ばれることを特徴とする、請求項 9 記載の製造法。

【請求項 11】 前記ジエンベースのエラストマーに対し、前記共役ジエンがイソブレンと 1,3 - ブタジエンから選ばれ、前記ビニル芳香族化合物がスチレンと - メチルスチレンから選ばれることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項 12】 前記ジエンベースのエラストマーが、天然のシス - 1,4 - ポリイソブレンゴム、合成によるシス - 1,4 - ポリイソブレンゴム、エマルジョン重合により製造されるスチレン/ブタジエンコポリマーゴム、有機溶液重合により製造されるスチレン/ブタジエンコポリマーゴム、3,4 - ポリイソブレンゴム、イソブレン/ブタジエンゴム、スチレン/イソブレン/ブタジエンターポリマーゴム、シス - 1,4 - ポリブタジエンゴム、35 ~ 50 % のビニルを含有する中ビニルポリブタジエンゴム、50 ~ 90 % のビニルを含有する高ビニルポリブタジエン、およびエマルジョン重合により製造されるスチレン/ブタジエン/アクリロニトリルターポリマーゴムとブタジエン/アクリロニトリルコポリマーゴムのうちの少なくとも 1 種から選ばれることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項 13】 前記有機シランジスルフィド化合物のための前記有機シランジスルフィドが、2,2'-ビス(トリメトキシリルエチル)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(トリエトキシリルプロピル)ジスルフィド；2,2'-ビス(トリエトキシリルエチル)ジスルフィド；2,2'-ビス(トリプロポキシリルエチル)ジスルフィド；2,2'-ビス(トリ-sec-ブトキシリルエチル)ジスルフィド；3,3'-ビス(トリ-t-ブトキシエチル)ジスルフィド；3,3'-ビス(トリエトキシリルエチルトリレン)ジスルフィド；3,3'-ビス(トリメトキシリルエチルトリレン)ジスルフィド；3,3'-ビス(トリイソプロポキシプロピル)ジスルフィド；3,3'-ビス(トリオクトキシリルエチル)ジスルフィド；2,2'-ビス(2'-エチルヘキソキシリルエチル)ジスルフィド；2,2'-ビス(ジメトキシエトキシリルエチル)ジスルフィド；3,3'-ビス(メトキシエトキシリルエチル)ジスルフィド；3,3'-ビス(メトキシジメチルシリルプロピル)ジスルフィド；3,3'-ビス(メトキシジメチルシリルプロピル)ジスルフィド

; 3,3'-ビス(シクロヘキソキシジメチルシリルプロピル)ジスルフィド; 4,4'-ビス(トリメトキシシリルブチル)ジスルフィド; 3,3'-ビス(トリメトキシシリル-3-メチルプロピル)ジスルフィド; 3,3'-ビス(トリプロポキシシリル-3-メチルプロピル)ジスルフィド; 3,3'-ビス(ジメトキシメチルシリル-3-エチルプロピル)ジスルフィド; 3,3'-ビス(トリメトキシシリル-2-メチルプロピル)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; 3,3'-ビス(トリメトキシシリルシクロヘキシル)ジスルフィド; 12,12'-ビス(トリメトキシシリルドデシル)ジスルフィド; 12,12'-ビス(トリエトキシシリルドデシル)ジスルフィド; 18,18'-ビス(トリメトキシシリルオクタデシル)ジスルフィド; 18,18'-ビス(メトキシジメチルシリルオクタデシル)ジスルフィド; 2,2'-ビス(トリメトキシシリル-2-メチルエチル)ジスルフィド; 2,2'-ビス(トリエトキシシリル-2-メチルエチル)ジスルフィド; 2,2'-ビス(トリオクトキシシリル-2-メチルエチル)ジスルフィド; のうちの少なくとも1種から選ばれ、そして前記有機シランポリスルフィド(I)のための前記有機シランポリスルフィドが、ビス-(3-トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド; ビス-(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド; ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド; 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-(3-トリエトキシシリルエチルトリレン)トリスルフィド; およびビス-(3-トリエトキシシリルエチルトリレン)テトラスルフィド; のうちの少なくとも1種から選ばれることを特徴とする、請求項1~12のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項14】 前記有機シランジスルフィド化合物(I)のための前記有機シランジスルフィドが3,3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドであり、そして前記有機シランポリスルフィド化合物(I)のための前記有機シランポリスルフィドが、ビス-(3-トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス-(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、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-(3-トリエトキシシリルエチルトリレン)トリスルフィド、およびビス-(3-トリエトキシシリルエチルトリレン)テトラスルフィドのうちの少なくとも1種から選ばれることを特徴とする、請求項1~13のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項15】 前記混合工程(B)に対し、遊離イオウの添加量と、前記ポリスルフィド化合物のポリスルフィドブリッジ中のイオウの約50%との合計が約0.93~約2.8phrの範囲であることを特徴とする、請求項14記載の製造法。

【請求項16】 請求項1~15のいずれか一項に記載の製造法によって製造されることを特徴とするゴム組成物。

【請求項17】 前記ゴム組成物を造形してタイヤトレッドストックを形成させる追加工程、前記タイヤトレッドストックをゴムタイヤカーカスに施してアセンブリーを形成させる追加工程、および前記アセンブリーを適切なモールド中で成形・加硫してタイヤを形成させる追加工程を含み、このとき前記混合工程(B)に対し、遊離イオウの添加量と、前記ポリスルフィド化合物のポリスルフィドブリッジ中のイオウの約50%との合計が約0.93~約4phrの範囲であることを特徴とする、請求項1~15のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項18】 前記ゴム組成物を造形してタイヤトレッドストックを形成させる追加工程、前記タイヤトレッドストックをゴムタイヤカーカスに施してアセンブリーを形成させる追加工程、および前記アセンブリーを約140~約190の範囲の温度で成形・加硫してタイヤを形成させる追加工程を含むことを特徴とする、請求項1~7のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項19】 請求項17または18に記載の製造法にしたがって製造されることを特徴とする加硫ゴムタイヤ。

【請求項20】 請求項16記載の組成物の成分を含有することを特徴とするタイヤ。