

【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 0 8 L 9/00 (2006.01)**

**B 6 0 C 1/00 (2006.01)**

**C 0 8 K 3/04 (2006.01)**

**C 0 8 K 3/06 (2006.01)**

**C 0 8 K 3/22 (2006.01)**

**C 0 8 K 3/34 (2006.01)**

**C 0 8 K 5/548 (2006.01)**

**C 0 8 K 9/02 (2006.01)**

**C 0 8 L 3/14 (2006.01)**

【 F I 】

C 0 8 L 9/00

B 6 0 C 1/00 A

C 0 8 K 3/04

C 0 8 K 3/06

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 5/548

C 0 8 K 9/02

C 0 8 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】

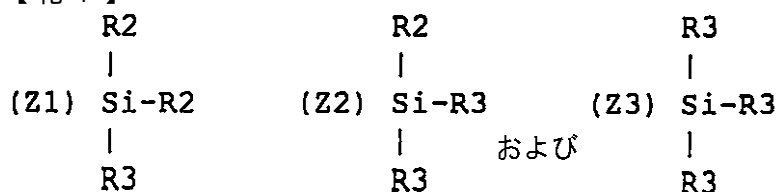
【請求項 1】(A) (1) 共役ジエンホモポリマー、共役ジエンコポリマー、ならびに少なくとも 1 種の共役ジエンと芳香族ビニル化合物とのコポリマーから選ばれる、100 重量部の少なくとも 1 種のジエンベースのエラストマー；

(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 100 phr 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； $R^1$  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（I）

（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】 前記のスターチ/可塑剤複合物が約0.5/1～約4/1の範囲のスターチ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中の少なくとも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中の少なくとも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つの内部混合工程にて行われ、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シランが式(III)(III)  $R'-Si-(OR'')_3$  (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(トリメトキシシリルエチル)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(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド；2,2'-ビス(トリエトキシシリルエチル)ジスルフィド；2,2'-ビス(トリプロポキシシリルエチル)ジスルフィド；2,2'-ビス(トリ-sec-ブトキシシリルエチル)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(トリオクトキシプロピル)ジスルフィド；2,2'-ビス(2'-エチルヘキソキシシリルエチル)ジスルフィド；2,2'-ビス(ジメトキシエトキシシリルエチル)ジスルフィド；3,3'-ビス(メトキシエトキシプロポキシシリルプロピル)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（トリプロポキシシリル - 2 - メチルエチル）ジスルフィド； および 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（II）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（II）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 2.8 phr 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 4 phr 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。