(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4091846号
(P4091846)

(45)発行日　平成20年5月28日(2008.5.28)　(24)登録日　平成20年3月7日(2008.3.7)

(51)Int.Cl.		F I		
B60C 1/00	(2006.01)	B60C	1/00	A
C08L 9/00	(2006.01)	C08L	9/00	
C08L 13/00	(2006.01)	C08L	13/00	
C08L 23/26	(2006.01)	C08L	23/26	
C08L 51/00	(2006.01)	C08L	51/00	

請求項の数 8　(全 26 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-579248 (P2002-579248)
(86)(22)出願日	平成14年4月4日(2002.4.4)
(65)公表番号	特表2004-524420 (P2004-524420A)
(43)公表日	平成16年8月12日(2004.8.12)
(86)国際出願番号	PCT/US2002/010621
(87)国際公開番号	WO2002/081233
(87)国際公開日	平成14年10月17日(2002.10.17)
審査請求日	平成17年4月4日(2005.4.4)
(31)優先権主張番号	60/281,425
(32)優先日	平成13年4月4日(2001.4.4)
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	60/281,427
(32)優先日	平成13年4月4日(2001.4.4)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋１丁目１０番１号
(74)代理人　110000741
特許業務法人小田島特許事務所
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　リン，チエン－チー
アメリカ合衆国オハイオ州４４２３６ハドソン・ロングフエローレーン４０４１
(72)発明者　ハーゲンロザー，ウイリアム
アメリカ合衆国オハイオ州４４３１３アクロン・ドーチエスターロード１９５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改良された弾性率を有するタイヤ部品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

１．（ｉ）グラフト反応から導かれ、不飽和カルボン酸の金属塩がポリマーのバックボーンにグラフトしているペンダント基を含む不飽和ポリマー、および

（ｉｉ）カルボン酸もしくは無水物基を含むペンダント基又は末端基を含有し、ポリ（ブタジエン）、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン）、ポリ（イソプレン）、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン－コ－イソプレン）、ポリ（スチレン－コ－イソプレン）、及びエチレンとα－オレフィンとジエンモノマーのターポリマー、から選択される不飽和ポリマー

からなる群から選択される変性ゴム、

を含有する加硫ゴム、

２．シリカ、水酸化アルミニウム、及びシリカと水酸化アルミニウムの両方、からなる群から選択される無機充填剤、および

３．カルボン酸もしくは無水物基を含むペンダント基又は末端官能性基を含有する変性ポリオレフィン、

を含んでなるタイヤトレッド、を含有するタイヤ。

【請求項２】

１．（ｉ）グラフト反応から導かれ、不飽和カルボン酸の金属塩がポリマーのバックボーンにグラフトしているペンダント基を含む不飽和ポリマー、および

（ｉｉ）カルボン酸もしくは無水物基を含むペンダント基又は末端基を含有し、ポリ

（ブタジエン）、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン）、ポリ（イソプレン）、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン－コ－イソプレン）、ポリ（スチレン－コ－イソプレン）、及びエチレンとα－オレフィンとジエンモノマーのターポリマー、からなる群から選択される不飽和ポリマー
からなる群から選択される変性ゴム、
を含有する加硫ゴム、
２．シリカ、水酸化アルミニウム、及びシリカと水酸化アルミニウムの両方、からなる群から選択される無機充填剤、および
３．カルボン酸もしくは無水物基を含むペンダント基又は末端官能性基を含有する変性ポリオレフィン、
を含んでなる成分を配合することにより製造されたゴム組成物を加硫する段階を含んでなる方法により製造されたタイヤ。

【請求項３】
ゴム組成物が更にカップリング剤、遮蔽剤又はその両方を含んでなる請求項１に記載のタイヤ。

【請求項４】
重合された不飽和カルボン酸の金属塩が３～８個の炭素原子を有するα、β－エチレン系不飽和カルボン酸塩から形成される請求項１に記載のタイヤ。

【請求項５】
変性ゴムが変性ゴム１グラム当たり０．０２～２８ミリ当量の官能性基を含有する請求項１に記載のタイヤ。

【請求項６】
無機充填剤の重量が１～１００重量部であり、変性ポリオレフィンの重量が０．１～２５重量部である請求項１に記載のタイヤ。

【請求項７】
タイヤが粒状ナイロンを欠いている請求項１に記載のタイヤ。

【請求項８】
更にカーボンブラックを含んでなる請求項１に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は増加した動的弾性率（ｄｙｎａｍｉｃ　ｍｏｄｕｌｉ）を有するゴム組成物及びタイヤ部品（ｔｉｒｅ　ｃｏｍｐｏｎｅｎｔｓ）並びにより高い温度で改良された安定な弾性率を有するタイヤ部品に関する。

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００２】
ヒステリシス損失及び貯蔵弾性率（ｓｔｏｒａｇｅ　ｍｏｄｕｌｕｓ）はタイヤの性能に対する有意な影響を及ぼすゴムの性質である。ヒスリシス損失は、式
ｔａｎδ＝Ｇ″／Ｇ′、ここでＧ″は動的損失弾性率（ｄｙｎａｍｉｃ　ｌｏｓｓ　ｍｏｄｕｌｕｓ）の目安であり、そしてＧ′は貯蔵弾性率の目安である、により定義することができる。一般に、タイヤの温度が増加するにつれてＧ′は減少する。その結果として、操縦の際に減少がありうる。

【０００３】
無機充填剤、例えば、シリカは、タイヤトレッド内の充填剤として使用されるとき、改良されたウエットトラクション（ｗｅｔ　ｔｒａｃｔｉｏｎ）（０℃における高いｔａｎδにより示される）及び改良されたスノートラクション（ｓｎｏｗ　ｔｒａｃｔｉｏｎ）（－２０℃における低いｔａｎδにより示されている）を与える。しかしながら、シリカをタイヤストックに混合することは困難である。何故ならば、シリカ粒子は凝集し、それ故それらは容易に分散されないからである。これに応答して、加工助剤及び分散助剤が配

合期間中に使用される。都合の悪いことに、これらの加工助剤及び分散助剤の使用は、典型的には高温で観察される弾性率の減少を高める。

【０００４】

無機充填剤は工学的に有用であるので、無機充填剤を含有するタイヤトレッドにおける高められた温度でのＧ′の損失と関連した問題を克服する必要がある。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

一般に、本発明は、加硫ゴム（ｖｕｌｃａｎｉｚｅｄ　ｒｕｂｂｅｒ）、無機充填剤、及び変性ゴム（ｍｏｄｉｆｉｅｄ　ｒｕｂｂｅｒ）、ここで、変性ゴムは、ｉ）カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がった（ｐｅｎｄｅｎｔ）もしくは官能性（ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌ）基を含有するか、ｉｉ）それにぶら下がっているようにグラフト化された（ｐｅｎｄｅｎｔｌｙ　ｇｒａｆｔｅｄ）重合された不飽和カルボン酸の金属塩を有するか、又はｉｉｉ）ｉとｉｉの両方を含有する、を含んでなるタイヤトレッドを含むタイヤ部品を提供する。

【０００６】

本発明は、加硫ゴムと、ゴム１００重量部当たり約１０～約１００重量部の無機充填剤、と、ゴム１００重量部当たり約０．２～約１０重量部の変性ゴムを含んでなるタイヤトレッドも包含する。

【０００７】

本発明は、加硫ゴム、無機充填剤、カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がった（ｐｅｎｄｅｎｔ）もしくは末端（ｔｅｒｍｉｎａｌ）官能性基を含有する変性ポリオレフィン、及びカルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基を含有する変性ゴム、を含んでなるタイヤトレッドを含むタイヤ部品も提供する。

【０００８】

本発明は、加硫ゴム、無機充填剤、重合された不飽和カルボン酸の金属塩を含有する変性ゴムを含んでなるタイヤトレッドを含むタイヤ部品であって、酸化亜鉛を欠いているタイヤ部品も提供する。

【０００９】

更に本発明は、ｉ）ゴム、ｉｉ）無機充填剤、ｉｉｉ）変性ゴムであって、カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基、又は重合された不飽和カルボン酸の金属塩を含有する変性ゴム、及びｉｖ）場合により、カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基を含有する変性ポリオレフィンを含んでなる成分を配合することにより製造されたゴム組成物を加硫する段階を含んでなる方法によ製造されたタイヤも提供する。

【００１０】

本発明は、加硫ゴム、無機充填剤、及び変性ゴムであって、ｉ）不飽和カルボン酸、ｉｉ）不飽和無水物、ｉｉｉ）不飽和カルボン酸の金属塩又はｉｖ）ｉ、ｉｉ又はｉｉｉの組み合わせをエラストマー主鎖に遊離基重合により重合させることにより製造される変性ゴム、を含んでなるタイヤトレッドを含むタイヤ部品も提供する。

【００１１】

無機充填剤を含むタイヤ配合物へのポリ（金属カルボキシレート）グラフト化ゴムの添加は、驚くべきことに、高温でのタイヤゴムの動的弾性率を安定化させることが見いだされた。また、これらのポリ（金属カルボキシレート）グラフト化ゴムの使用は、驚くべきことに、より高い温度における増加したｔａｎδ並びに無機充填剤で充填されたタイヤにおける減少したタイヤ摩耗をもたらした。

【００１２】

本発明はゴム充填剤を含有するタイヤトレッドのＧ′を有利に増加させる。他の利点の中でも、本発明の変性ゴムを含有するタイヤトレッドは、ドライトラクション（ｄｒｙ　ｔｒａｃｔｉｏｎ）も改良した。本発明のある態様の他の利点は、タイヤゴム配合物中の添加剤としての酸化亜鉛の排除である。

【発明を実施するための最良の形態】
【００１３】
タイヤ及びタイヤ部品は、ａ）ゴム、ｂ）変性ゴムであって、ｉ）カルボン酸又は無水物基を含有するぶら下がったもしくは官能性基を含有するか、ｉｉ）それにぶら下がっているようにグラフト化されている重合された不飽和カルボン酸の金属塩を含有するか又はｉｉｉ）ｉとｉｉの両方を含有する変性ゴム、及びｃ）無機充填剤、及びｄ）場合により、変性ポリオレフィンであって、カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基を含有する変性ポリオレフィン、を含むゴム組成物から製造される。
【００１４】
合成ゴムと天然ゴムの両方ともゴム組成物内に使用することができる。エラストマーと呼ぶこともできるこれらのゴムは、天然ゴム、合成ポリ（イソプレン）、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン）、ポリ（ブタジエン）、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン－コ－イソプレン）、ポリ（スチレン－コ－イソプレン）及びそれらの混合物を包含するが、それらに限定はされない。
【００１５】
第１の態様では、変性ゴム添加剤は、カルボン酸もしくは無水物基を含有する末端もしくはぶら下がった官能性基を含有するエラストマーポリマーである。
【００１６】
カルボン酸もしくは無水物基を含有する末端もしくはぶら下がった官能性基は、ポリマー鎖に官能性基をグラフト化させることにより又は所望の官能性基を生じる少なくとも１種のモノマーを使用してコポリマーを製造することにより得ることができる。
【００１７】
変性ゴム添加剤は、エラストマーポリマー上に不飽和カルボン酸もしくは不飽和無水物をグラフト点から重合させることにより得ることができる。例えば、官能性基は、ジエンゴムの存在下にメタクリル酸の遊離基重合により得ることができる。このグラフト化反応を行うことができるエラストマーの例は、ポリ（ブタジエン）、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン、ポリ（イソプレン）、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン－コ－イソプレン、ポリ（スチレン－コ－イソプレン）及びエチレンとα－オレフィンとジエンモノマーのターポリマーを包含する。重合を受けることができそしてエラストマーにグラフト化することができる不飽和カルボン酸の例は、シトラコン酸、ケイ皮酸、メタクリル酸、イタコン酸及びアクリル酸を包含する。重合を受けることができそしてエラストマーにグラフト化することができる不飽和無水物の例は無水マレイン酸、無水シトラコン酸及び無水イタソン酸を包含する。
【００１８】
遊離基重合はこれらのモノマーをエラストマーにグラフト化させるための好ましい反応である。好ましくは、この技術は熱分解開始剤の如き開始剤を使用する。これらの開始剤の例は、ジ－ｓｅｃ－ブチルペルオキシジカーボネート、ｔ－アミルペルオキシピバレート、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（２－エチルヘキサノイル－ペルオキシ）ヘキサン、ｔ－アミルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチル－２－エチルヘキサノエート、２，２－アゾ－ビス－（２－メチルプロピオニトリル）、アゾービス－イソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）等を包含するが、これらに限定はされない。このグラフト化反応は好ましくは炭化水素溶媒の如き不活性溶媒中で行われる。
【００１９】
官能性基がエラストマーポリマーにグラフト化されて変性ゴム添加剤を形成する場合に、得られるグラフト化コポリマーは約１～約５０重量％、好ましくは約２～約３５重量％、更に好ましくは約３～約２５重量％のグラフト化官能性基を含有することができる。
【００２０】
別法として、変性ゴムは不飽和カルボン酸モノマー又は不飽和無水物モノマーを、ジエン又はゴム状ポリマーを与える他のモノマーと共重合させることにより得ることができる。不飽和カルボン酸及び不飽和無水物の例は上記に示されている。ゴム状ポリマーを生じ

させるジエンモノマーの例は、１，３－ブタジエン及びイソプレンの如きジエンモノマーを包含する。これらのジエンモノマーと共重合することができる他のモノマーはスチレンの如きビニル芳香族モノマーを包含する。この共重合技術は周知されており、そしてそれは典型的には乳化重合においてペルオキシドレドックス系の如きラジカル源の使用により行われる。

【００２１】

この態様の変性ゴム添加剤の数平均分子量は大きく変わることができるが、数平均分子量（M_n）は約２００，０００～約５００，０００であることが好ましい。

【００２２】

第１の態様の変性ゴム添加剤は、一般に変性ポリマーグラム当たり約０．０２～約２８ミリ当量の官能性基（例えば、メタクリル酸由来の単位）、好ましくは変性ポリマーグラム当たり約０．１～約２５ミリ当量、更に好ましくは約　０．５～約２０ミリ当量の官能性基を含有する。

【００２３】

本発明の第２の態様は、不飽和炭化水素ゴム主鎖にぶら下がっているようにグラフト化されている重合された不飽和カルボン酸の金属塩を有する不飽和炭化水素ゴム主鎖を含んでなる巨大分子構造であるポリ（金属カルボキシレート）グラフトゴムである。各巨大分子構造は、ゴムポリマー鎖のモル当たり少なくとも１個のぶら下がったグラフト、好ましくは少なくとも２個のぶら下がったグラフト、更に好ましくは少なくとも５個のぶら下がったグラフトを含有するであろう。このグラフト化ゴムは米国特許第５，９６２，５９３号に記載されており、この特許は引用により本明細書に組み込まれる。

【００２４】

グラフトコポリマーゴムのポリマー主鎖を形成するのにいかなる不飽和炭化水素ゴムも使用することができる。好ましい不飽和炭化水素ゴムは、共役ジエンのホモポリマー及び共役ジエンと他のモノマー、例えばビニル芳香族化合物とのコポリマーを包含する。例示的共役ジエンモノマーは１，３－ブタジエン、イソプレン及び２，３－ジメチル－１，３－フダジエンを包含する。例示的ビニル芳香族モノマーはスチレン、α－メチルスチレン及びｐ－メチルスチレンを包含する。他の好ましい炭化水素ゴムは、エチレンとプロピレンとジエン、例えば、５－エチリデン－２－ノルボルネン及び１，４－ヘキサジエン（これらに限定はされない）とのターポリマーを包含する。

【００２５】

いくらかの例示的ポリマーは、ポリ（ブタジエン）、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン）、ポリ（エチレン－コ－プロピレン－コ－ジエン）、ポリ（イソプレン）、ポリ（スチレン－コ－イソプレン）及びポリ（ブタジエン－コ－スチレン－コ－イソプレン）を包含する。

【００２６】

金属塩を形成するのにいかなる不飽和カルボン酸も使用することができる。不飽和カルボン酸は、３～８個の炭素原子を有するα，β－エチレン系不飽和カルボン酸を包含する。例示的カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸及びクロトン酸を包含し、アクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。金属塩を形成するのに使用することができる適当な金属イオンは、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウム、錫、ジルコニウム、リチウム及びカドミウムを包含するが、亜鉛及びマグネシウムが好ましい、金属イオンは好ましくはカルボン酸の塩の形態で導入される。好ましい金属塩は亜鉛ジメタクリレートである。

【００２７】

ポリ（金属カルボキシレート）グラフトゴムは、ｉ）不飽和炭化水素ゴムを溶媒中に溶解し、ｉｉ）溶解したゴムに不飽和カルボン酸の金属塩を加えてゴム／カルボン酸ブレンドを形成させ、ｉｉｉ）ゴム／カルボン酸ブレンドに遊離基開始剤を加え、そしてｉｖ）反応混合物を約４０～約１５０℃の温度に約０．１～約１００時間加熱することにより製造することができる。好ましくは、ゴム／カルボン酸ブレンドを含む反応器は開始剤を加

える前にシールされる。シールされると、開始剤は好ましくは圧力下に液体形態で加えられる。

【００２８】

金属塩は好ましくは撹拌しながら窒素雰囲気下に微細な粉末として加えられて、ポリマー溶液中の金属塩の分散液を形成する。好ましくは、ポリマー溶液中の金属塩のより安定な分散液を与えるために金属塩と共に界面活性剤を加える。好ましい界面活性剤はＴｒｉｔｏｎＸ－１５、ＴｒｉｔｏｎＸ－４５及びＴｒｉｔｏｎＸ－１００（Ｒｏｈｍ ａｎｄ Ｈａａｓ Ｃｏ；Ｐｈｉｌａｄｅｌｐｈｉａ，ＰＡ）として入手可能な非イオン性オクチルフェノキシポリエトキシエタノール界面活性剤を包含する。

【００２９】

好ましくは、ゴム及び遊離基開始剤の両方を溶解することができるいかなる溶媒も使用することができる。好ましい溶媒は、元のポリマーを製造した炭化水素溶媒である。例示的溶媒は芳香族及び脂肪族炭化水素であり、それらは、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン及びトルエンを包含するがそれらに限定はされない。ヘキサン及びトルエンが好ましい。

【００３０】

適当な遊離基開始剤は、ジ－ｓｅｃ－ブチルペルオキシジカーボネート、ｔ－アミルペルオキシピバレート、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（２－エチルヘキサノイル－ペルオキシ）ヘキサン、ｔ－アミルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチル－２－エチルヘキサノエート、２，２－アゾ－ビス－（２－メチルプロピオニトリル）、アゾ－ビス－イソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）等を包含するがそれらに限定はされない。

【００３１】

場合により使用される変性ポリオレフィン添加剤は、酸又は無水物基を含有する末端もしくはぶら下がった部分（ｐｅｎｄｅｎｔ ｍｏｉｅｔｉｅｓ）を含有するα－オレフィンポリマーを包含する。

【００３２】

末端もしくはぶら下がった部分は典型的には不飽和カルボン酸もしくは不飽和無水物に由来する。不飽和カルボン酸の例はシトラコン酸、ケイ皮酸、メタクリル酸及びイタコン酸を包含する。不飽和無水物の例は無水マレイン酸、無水シトラコン酸及び無水イタコン酸を包含する。好ましい末端もしくはぶら下がった部分は無水コハク酸基又は無水マレイン酸由来の開環構造からの対応する酸である。

【００３３】

α－オレフィンポリマーはα－オレフィンホモポリマー、２種又はそれより多くのα－オレフィンのコポリマー、α－オレフィンと適合性モノマーとのコポリマーを包含する。α－オレフィンは約２～約８個の炭素原子、更に好ましくは３～約５個の炭素原子を含むことができる。例示的α－オレフィンモノマーの例はエチレン、プロピレン、ブテン－１及びペンテン－１を包含する。α－オレフィンと共重合することができる例示的モノマーはビニル芳香族モノマー及びジエンモノマーを包含する。例示的コポリマーはポリエチレン結晶を含有するポリ（プロピレン－コ－エチレン）である。

【００３４】

変性ポリオレフィンは、全体のポリマーの重量を基準として約０．０１～約３ｐｂｗの官能性部分を含有するべきである。更に好ましくは、変性ポリオレフィンは、約０．１～約２ｐｂｗの官能性部分、なお一層好ましくは約０．１５～約１．０ｐｂｗの官能性部分を含有するべきである。

【００３５】

変性ポリオレフィンの数平均分子量は大きく変わることができるけれども、数平均分子量（M_n）は、標準としてポリスチレンを使用する標準ＧＰＣ分析を用いて決定して、約２０，０００～約５００，０００、更に好ましくは約１００，０００～約４００，０００、なお更に好ましくは約１５０，０００～約４００，０００であることが好ましい。一般

に、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は約４．５未満、好ましくは約４．０未満、なお更に好ましくは約３．８未満であるべきである。

【００３６】

変性ポリオレフィン添加剤は、典型的には、ポリオレフィンポリマーに不飽和カルボン酸もしくは不飽和無水物をグラフト化させることにより製造される。

【００３７】

カルボン酸もしくは無水物基を含有する末端もしくはぶら下がった部分をポリオレフィンポリマーに結合させるために使用される技術は当該技術分野で周知である。例えば、無水マレイン酸をポリオレフィンにグラフト化させることは米国特許第６，０４６，２７９号に開示されており、この特許は引用により本明細書に組み込まれる。

【００３８】

α－オレフィンポリマーは、多数の重合技術、例えば、「フイリップス触媒反応」（“Ｐｈｉｌｉｐｓ ｃａｔａｌｙｚｅｄ ｒｅａｃｔｉｏｎ”）、慣用のチーグラー－ナッタ型重合及びメタロセン－アルミノキサン及びメタロセン－イオン性活性化剤触媒を包含する（これらに限定されない）メタロセン触媒反応を使用することにより合成することができる。

【００３９】

例示的α－オレフィンポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（エチレン－コ－プロピレン）、ポリ（プロピレン－コ－ブテン－１）、及びポリ（ブテン－１－コ－エチレン）を包含する。これらのα－オレフィンポリマーは、無定形、半結晶性又は結晶性ポリマーであることができる。好ましいポリオレフィンは結晶性又は立体規則性ポリプロピレンを包含する。商業的に製造される大抵のポリプロピレンホモポリマーはアイソタクチック微細構造を有する。ポリ（プロピレン－コ－エチレン）コポリマーはランダム又はブロックコポリマーであることができる。好ましくは、これらのコポリマーはいくらかのポリエチレン結晶を含有するが、それらは主要量のプロピレン単位と少量のみのエチレン単位を含むべきである。好ましくは、これらのコポリマーは約４０重量％（ｐｂｗ）未満、更に好ましくは約１～約３０ｐｂｗ）のエチレン単位、更に好ましくは約１．５～約２５ｐｂｗ）のエチレン単位を含有するべきである。

【００４０】

変性ポリオレフィンは商業的に入手可能である。例えば、無水マレイン酸官能化ポリプロピレンは商品名ＥＸＸＥＬＯＲ™ＰＯ１０１５ ＆ １０２０（Ｅｘｘｏｎ Ｍｏｂｉｌ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ；Ｈｏｕｓｔｏｎ，Ｔｅｘａｓ）下に、商品名ＰＰ－Ｃ™、ＣＡ１０００又は１８７０７（Ｅｌｆ Ａｔｏｃｈｅｍ；Ｐｈｉｌａｄｅｌｐｈｉａ，Ｐｅｎｎｓｙｌｖａｎｉａ）の下に、又は商品名Ｐｏｌｙｂｏｎｄ™３００１、３００２又は３１５０（Ｕｎｉｒｏｙａｌ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ；Ｍｉｄｄｌｅｂｕｒｙ，Ｃｏｎｎｅｃｔｉｃｕｔ）の下に入手可能である。

【００４１】

ゴム組成物は好ましくは無機充填剤及び場合により有機充填剤を含む。無機充填剤はシリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及びクレー（水和ケイ酸アルミニウム）を包含することができる。場合により使用される有機充填剤はカーボンブラックを包含する。

【００４２】

有用なシリカ（二酸化ケイ素）は、水中の化学反応により製造されそして超微細球状粒子として沈降した湿式法、水和シリカを包含する。これらの粒子は強く会合して凝集体（ａｇｇｒｅｇａｔｅｓ）となり、これらの凝集体はあまり強くなく結合して塊状化（ａｇｇｌｏｍｅｒａｔｅｓ）する。ＢＥＴ法により測定された表面積は種々のシリカの強化特性の最善の目安を与える。有用なシリカは好ましくは約３２～約４００ｍ^2／ｇ、好ましくは約１００～約２５０ｍ^2／ｇ、更に好ましくは約１５０～約２２０ｍ^2／ｇの表面積を有する。シリカ充填剤のｐＨは一般に約５．５～約７、好ましくは約５．５～約６．８である。商業的に入手可能なシリカはＨｉ－Ｓｉｌ™２１５、Ｈｉ－Ｓｉｌ™２３３

及びＨｉ－Ｓｉｌ™１９０（ＰＰＧ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ；Ｐｉｔｔｓｂｕｒｇｈ，Ｐｅｎｎｓｙｌｖａｎｉａ）を包含する。種々のシリカの有用な商業的銘柄はＲｈｏｎｅ　Ｐｏｕｌｅｎｃを含む他のソースからも入手可能である。

【００４３】

有用な水酸化アルミニウム充填剤はゴム組成物及びタイヤ部品を強化するために従来使用されてきた水酸化アルミニウム充填剤を包含するいかなる水酸化アルミニウム充填剤も包含する。

【００４４】

水酸化アルミニウム充填剤は好ましくは約２０ナノメートル（ｎｍ）～約２，０００ｎｍ、更に好ましくは約２５ｎｍ～約１，０００ｎｍ以下、なお更に好ましくは約３０ｎｍ～約５０ｎｍもの平均直径を有する。

【００４５】

有用な水酸化アルミニウムは好ましくは約０．５～約５００ｍ^2／ｇ、更に好ましくは約１～約４００ｍ^2／ｇ、なお更に好ましくは約２～約３００ｍ^2／ｇのＢＥＴ比表面積を有する。

【００４６】

水酸化アルミニウム充填剤は、種々の表面処理剤で処理することができる。表面処理剤の非限定的例は有機処理剤、例えば脂肪酸及びアルコール並びに無機分散剤、例えばカップリング剤及び脂肪酸金属塩を包含する。

【００４７】

有用な水酸化アルミニウム充填剤は、商品名Ｈｙｇｉｌｉｔｅ™（Ｓｈｏｗａ　Ｄｅｎｄｏ　Ｋ．Ｋ．；Ｊａｐａｎ）、Ｂａｉｋａｌｏｘ™（Ｂａｉｋｏｗｓｋｉ　Ｃｈｉｍｉｅ；Ｆｒａｎｃｅ）及びＲＦ２２™（Ｓｕｍｉｔｏｍｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．；Ｊａｐａｎ）の下に入手可能なソースを包含する多数のソースから商業的に入手可能である。

【００４８】

有用なカーボンブラックはいかなる普通に入手可能なカーボンブラックも包含するが、少なくとも２０ｍ^2／ｇ、更に好ましくは少なくとも３５ｍ^2／ｇ、～２００ｍ^2／ｇ以上の表面積（ＥＭＳＡ）を有するカーボンブラックが好ましい。本願で使用された表面積値は、セチルトリメチル－アンモニウムブロミド（ＣＴＡＢ）技術を使用することによりＡＳＴＭ　ｔｅｓｔ　Ｄ－１７６５により決定された表面積値である。

【００４９】

シリカの如き無機充填剤が使用される場合に、カップリング剤を場合により加えることができる。カップリング剤は、ゴムと無機充填剤の両方と反応すると考えられるこれらの化合物を包含する。従来使用された１つのカップリング剤はビス－［３（トリエトキシシリル）プロピル］－テトラスルフィドであり、これは商品名ＳＩ６９（Ｄｅｇｕｓｓａ，Ｉｎｃ；Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ，Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ）の下に商業的に入手可能である。他のカップリング剤は、商品名Ｓｉｌｑｕｅｓｔ™（Ｗｉｔｃｏ；Ｇｒｅｅｎｗｉｃｈ，Ｃｏｎｎｅｃｔｉｃｕｔ）の下に商業的に入手可能であるビス－［３（トリエトキシシリル）プロピル］－ジスルフィド、商品名Ｃｉｐｔａｎｅ™（Ｄｏｗ　Ｃｏｒｎｉｎｇ；Ｍｉｄｌａｎｄ，Ｍｉｃｈｉｇａｎ）の下に商業的に入手可能なメルカプトプロピルアルコキシシラン、及びＡｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから商業的に入手可能なジチオジプロプリオン酸又はカルボン酸ジスルフイドを包含する。一般に、これらのカップリング剤は無機充填剤の重量を基準として約０．１～２０重量％の量で使用されるべきである。

【００５０】

シリカの如き無機充填剤粒子の塊状化を防止又は緩和する遮蔽剤（ｓｈｉｅｌｄｉｎｇ　ａｇｅｎｔｓ）及び分散剤（ｄｉｓｐｅｒｓｉｎｇ　ａｇｅｎｔｓ）を使用することもできる。典型的には、これらの剤は充填剤と反応又は相互作用する。例示的分散剤又は遮蔽剤はシラン、アミン、ジオール、ポリエーテル、アミド及び糖脂肪酸エステルを包含す

る。米国特許第５，７１９，２０７号第５，７８０，５３８号、第５，７１７，０２２号及びＥＰ０８９０６０６はこれに関して引用により本明細書に組み込まれる。これらの作用剤の特定の例は糖、脂肪酸、例えば、ＢＡＳＦ（Ｍｏｕｎｔ Ｏｌｉｖｅ，Ｎｅｗ Ｊｅｒｓｅｙ）から入手可能なソルビタン脂肪酸及びＤｏｗ Ｃｏｒｎｉｎｇ（Ｍｉｄｌａｎｄ，Ｍｉｃｈｉｇａｎ）から入手可能なオクチルトリエトキシシランを包含する。一般に、これらの遮蔽剤又は分散剤は無機充填剤の重量を基準として約０．１～約２０重量％の量で使用することができる。好ましい態様では、カップリング剤、遮蔽剤及び分散剤を組み合わせて使用することができる。

【００５１】

本発明のゴム組成物は既知の加硫剤で慣用の方法で加硫することができる。例えば、硫黄又はペルオキシドをベースとする加硫系を使用することができる。Ｋｉｒｋ－Ｏｔｈｍｅｒ，ＥＮＣＹＣＬＯＰＥＤＩＡ ＯＦ ＣＨＥＭＩＣＡＬ ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ，３ｒｄ Ｅｄｉｔｉｏｎ，Ｗｉｌｅｙ Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ，Ｎ．Ｙ．１９８２，Ｖｏｌ．２０，ｐｐ．３６５－４６８，ｐａｒｔｉｃｕｌａｒｌｙ ＶＵＬＣＡＮＩＺＡＴＩＯＮ ＡＧＥＮＴＳ ＡＮＤ ＡＵＸＩＬＩＡＲＹ ＭＡＴＥＲＩＡＬＳ ｐｐ．３９０－４０２，ｏｒ Ｖｕｌｃａｎｉｚａｔｉｏｎ ｂｙ Ａ．Ｙ．Ｃｏｒａｎ，ＥＮＣＹＣＬＯＰＥＤＩＡ ＯＦ ＰＯＬＹＭＥＲ ＳＣＩＥＮＣＥ ＡＮＤ ＥＮＧＩＮＥＥＲＩＮＧ，２ｎｄ Ｅｄｉｔｉｏｎ，Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ，Ｉｎｃ．，１９８９，を参照されたい。これらは引用により本明細書に組み込まれる。加硫剤は単独で又は組み合わせて使用することができる。本発明は認められる程に加硫時間に影響を与えない。典型的には、加硫は加硫可能な組成物を加熱することにより行われ、例えば、それは約１７０℃に加熱される。加硫又は架橋されたポリマーは、一般に熱硬化される三次元ポリマー網状構造である加硫ゴム（ｖｕｌｃａｎｉｚａｔｅｓ）として表すことができる。変性ゴムの不飽和度に依存して、それは加硫ゴムを構成する架橋された網状構造の一部となることができる。別法として、変性ゴムが高度に飽和しているならば、それは架橋したポリマー網状構造内に分散されるであろう。他の成分、例えば、変性ポリオレフィン及び充填剤は一般にこの熱硬化網状構造全体にわたり分散される。

【００５２】

ゴム組成物及びタイヤ部品は他の配合添加剤、例えば、促進剤、油、ワックス、スコーチ抑制剤、及び加工助剤を含むこともできる。合成ゴムを含有する組成物は、典型的には、劣化防止剤、プロセス油、酸化亜鉛、場合により粘着付与樹脂、場合により強化樹脂、場合により脂肪酸、場合によりペプタイザー及び場合によりスコーチ抑制剤を含む。本発明に従うポリ（金属カルボキシレート）グラフトゴムの使用は、有利には、酸化亜鉛及びステアリン酸の如き成分の必要をなくすることができる。カルボン酸もしくは無水物基を含有する末端もしくはぶら下がった官能性基の変性ポリオレフィンについての使用は、酸化亜鉛の如き成分の必要もなくすることができる。従って、本発明のある態様のゴム組成物は本質的に酸化亜鉛とステアリン酸に欠けていてもよく、この場合に本質的に欠けているとは、配合又は加硫に影響を与えるのに従来必要ないかなる量も存在しないことを指す。

【００５３】

本発明のゴム組成物及びタイヤ部品は、一般にゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約０．１～約２５重量部の変性ゴム添加剤を含有するであろう。好ましくは、ゴム組成物及びタイヤ部品はゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約０．２～約２０重量部、更に好ましくは１００重量部当たり約０．５～約１５重量部、なお更に好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約１～約１０重量部の変性ゴム添加剤を含有するであろう。

【００５４】

本発明のゴム組成物及びタイヤ部品は、ゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約０．１～約２５重量部の変性ポリオレフィン添加剤を場合により含有するであろう。好ましくは、ゴム組成物及びタイヤ部品はゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約０．２～約２０重量部、なお更に好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約０．５～約１５重量部の、な

お一層好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約１～約１０重量部の変性ポリオレフィン添加剤を含有するであろう。

【００５５】

充填剤、例えば、カーボンブラック、シリカ又は水酸化アルミニウムは、典型的には、ゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約１～約１００重量部、好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約２０～約９０重量部、更に好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約４０～約８０重量部の量で使用される。

【００５６】

シリカは、場合により、ゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約１０～約１００重量部、好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約１５～約９０重量部、更に好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約２０～約８０重量部の量で使用することができる。

【００５７】

カーボンブラックは、場合により、ゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約０．５～約８０重量部、好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約１～約４０重量部、更に好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約２～約３０重量部の量で使用することができる。

【００５８】

場合により、水酸化アルミニウム充填剤は、ゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約１～約２５重量部、好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約２～約２０重量部、更に好ましくはゴム１００重量部当たり約５～約１５重量部の量で使用されるべきである。

【００５９】

好ましい態様では、水酸化アルミニウム、シリカ及びカーボンブラックは組み合わせて使用される。この態様では、シリカ：カーボンブラック比は約１：１０～約９９：１、更に好ましくは約１：５～約５：１、なお一層好ましくは約１：３～約３：１である。そしてシリカ：水酸化アルミニウム比は約３：１～約３０：１、更に好ましくは約５：１～約２０：１、なお一層好ましくは約６：１～約１５：１である。

【００６０】

当業者は、本発明を実施する際に使用することができる他の成分の有用な量を選ぶことができるであろう。例えば、硫黄が典型的にはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約０．５～約１０重量部、好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約１～約６重量部の量で使用されることは、タイヤ部品、例えばトレッドを製造する分野で公知である。油は、典型的にはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約１～約６０重量部の量、好ましくはゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約１～約５０重量部の量で使用される。酸化亜鉛は、典型的には、ゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約０．５～約８重量部、好ましくはゴム１００重量部当たり約１～約５重量部の量で使用されるが、しかしながら、本発明に従うポリ（金属カルボキシレート）グラフトゴム、又はカルボン酸もしくは無水物基を含有する末端もしくはぶら下がった官能性基を有する変性ゴム、及び本発明の変性ポリオレフィンを含有する組成物は、酸化亜鉛及びステアリン酸の如き成分の必要を排除することができる。

【００６１】

タイヤ配合物は、当該技術分野で慣用の混合装置及び方法を使用することにより配合される。好ましくは、エラストマー成分及び強化充填剤並びにプロセス油及び酸化防止剤の如き場合により使用される他の添加剤を含む最初のマスターバッチを製造する。変性ゴムは、好ましくは最初のマスターバッチの製造期間中加えられる。この最初のマスターバッチが製造されると、加硫剤を組成物にブレンドする。ゴム配合技術及びそれにおいて使用される添加剤は、一般に、Ｔｈｅ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｉｎｇ ａｎｄ Ｖｕｌｃａｎｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ Ｒｕｂｂｅｒ, ｂｙ Ｓｔｅｖｅｎｓ ｉｎ ＲＵＢＢＥＲ ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ ＳＥＣＯＮＤ ＥＤＩＴＩＯＮ（１９７３ Ｖａｎ Ｎｏｓｔｒａｎｄ Ｒｅｉｈｏｌｄ Ｃｏｍｐａｎｙ）に開示されているとおり公知である。シリカ充填タイヤ配合物に適用可能な混合条件及び方法は、米国特許第５，２２７，４２５号、第５，

７１９，２０７号、第５，７１７，０２２号及びＥＰ０８９０６０６に記載の如く周知である。これらの特許のすべては引用により本明細書に組み込まれる。次いで組成物を、標準ゴム加硫技術を含む通常のタイヤ製造技術に従ってタイヤ部品に加工することができる。本発明のタイヤ部品は好ましくはタイヤトレッドを含む。しかしながら、組成物は、サブトレッド（ｓｕｂｔｒｅａｄｓ）、ブラックサイドウオール（ｂｌａｃｋ　ｓｉｄｅｗａｌｌｓ）、ボデープライスキム（ｂｏｄｙ　ｐｌｙ　ｓｋｉｍｓ）、ビード充填剤（ｂｅａｄ　ｆｉｌｌｅｒｓ）等の如き他のエラストマータイヤ部品を形成するのに使用することもできる。空気入りタイヤは米国特許第５，８６６，１７１号、第５，８７６，５２７号、第５，９３１，２１１号及び第５，９７１，０４６号に従って製造することができる。これらの特許は引用により本明細書に組み込まれる。

【００６２】

本発明のタイヤ部品は好ましくはタイヤトレッドを含む。組成物はサブトレッド、サイドウオール、ボデープライスキム、ビード充填剤等の如き他のエラストマータイヤ部品を形成するのに使用することもできる。本発明の変性ゴムを含有するタイヤトレッド内のポリオレフィン添加剤の使用は、粒状ナイロンの如き他の添加剤を必要とすることなく取り扱い性能を改良する共にヒステリシス損失を減少させる。

【００６３】

本発明の実施を示すために、下記の実施例を、下記に開示される一般実験の節に記載の如くして製造しそして試験した。しかしながら、実施例は本発明の範囲を限定するものとみなすべきではない。特許請求の範囲が本発明を規定するのに役立つであろう。

【実施例】

【００６４】

実施例１

ストック１～２

６０ｒ．ｐ．ｍ．に設定された３１０グラムのブラベンダーミキサー内で表ＩＩに記載の配合プロトコルを使用して表Ｉの配合物から２つのタイヤストックを製造した。

【００６５】

【表１】

表 I

	ストック1	ストック2
ポリブタジエン	100	90
ポリ(ブタジエン-g-メタクリル酸)	0	10
沈降シリカ	65.00	65.00
芳香族プロセス油	16.25	16.25
ワックス	1.5	1.5
酸化防止剤[N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン	1.70	1.70
Si69	6.5	6.5
硫黄	2.85	2.85
ステリック酸(Steric acid)	2.00	2.00
促進剤[N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジル-スルフェンアミド]	1.50	1.50
ジフェニルグアニジン	0.50	0.50
酸化亜鉛	2.5	2.5

【００６６】

商品名ＨＤ５５^{TM}（Ｆｉｒｅｓｔｏｎｅ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ；Ａｋｒｏｎ，Ｏｈｉｏ）の下にポリブタジエンが得られた。開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）を使用することにより不飽和メタクリル酸をポリブタジエンにグラフト化することによりポリ（ブタジエン－ｇ－メタクリル酸）を製造した。このグラフト化はポリブタジエン１００重量部当たり１０重量部のメタクリル酸により６０～８０℃で炭化水素溶媒中で行なった。ポリブタジエンは５２のムーニー粘度（１００℃におけるＭＬ$_{1+4}$）及び約３３重量％のシス微細構造を有していた。ポリ（ブタジエン－ｇ－メタクリル酸）は５６のムーニー粘度（１００℃におけるＭＬ$_{1+4}$）、約３３重量％のシス微細構造を有しておりそしてメタクリル酸由来の単位約１０重量％を含有していた。

【００６７】

【表２】

表Ⅱ

ﾏｽﾀｰﾊﾞｯﾁ段階	
初期温度	100°C
0秒	ﾎﾟﾘﾏｰを投入する
30秒	ｼﾘｶ及びすべての顔料を投入する
5分	落下(drop)
落下温度	155°C
1ﾊﾞｯﾁ段階を再練りする(remill)	
初期温度	70°C
0秒	再練りされたｽﾄｯｸを投入する
30秒	Si69を投入する
落下温度	155°C
最終ﾊﾞｯﾁ段階	
初期温度	90°C
0秒	再練りされたｽﾄｯｸを投入する
30秒	硫剤及び促進剤を投入する
落下温度	105°C

【００６８】
最終ストックをシートにし、次いでその後１７１℃で１５分で成形した。未加硫ストックのムーニー粘度、δ（ΔＧ′）及び加硫特性も評価した。各ストックの加硫されたサンプルを２５℃における引っ張り機械的性質についても評価した。更に、各ストックの加硫したサンプルの動的粘弾性特性も評価した。この分析の結果を表ＩＩＩに示す。
【００６９】

【表３】

表Ⅲ

ストック番号	1	2
未加硫分析		
ムーニー粘度(ML1+4 @ 100°C)	80.8	81.7
T5 スコーチ @ 130°C(秒)	951	1,037
tS2 @ 171°C(分)	1.07	1.18
T90 @ 171°C(分)	6.82	6.77
δ(ΔG') (kPa)	2,062	1,106
引張特性		
50%弾性率(MPa))	1.63	1.79
300%弾性率(MPa)	9.86	10.74
破断時引張強度(MPa)	10.90	12.64
破断時伸び(%)	314	333
靭性(MPa)	14.82	17.97
粘弾性		
Tanδ @ 0°C(温度掃引)	0.1733	0.1612
Tanδ @ 50°C(温度掃引)	0.1245	0.1131
ΔG' (G'@.25%-G'@14.75%) @ 65°C(歪掃引)(MPa)	0.253	0.2414
Tanδ @ 7% 歪及び 65°C (歪掃引)	0.1055	0.1026
British Portable Skid Tester	42	42
耐摩耗性(%)	100	111

【００７０】

ムーニー粘度の測定はより大きいロータを使用することにより１３０℃で行い、そしてロータが４分間回転したときのトルクとして記録された。各サンプルをロータが始動する前に１３０℃で１分間予備加熱した。

【００７１】

T_5はムーニースコーチ測定期間中５ムーニー単位増加させるのに必要な時間である。このインデックスは、加工期間中コンパウンド粘度がいかに速く上昇するかを予想するのに使用される。ｔＳ２及びＴ９０は、１７１℃で加硫特徴付け実験期間中全トルク増加の２％及び９０％へのトルク上昇のために必要な時間である。これらの測定値は、典型的には、粘度がいかに速く増加するか（ｔＳ２）及び加硫期間中の加硫速度を予想するのに使用される。未加硫ストックのＧ′はＲＰＡ２０００　Ｒｕｂｂｅｒ　Ｐｒｏｃｅｓｓ　Ａ

ｎａｌｙｚｅｒ（Ａｌｐｈａ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ）を使用することにより歪み掃引（ｓｔｒａｉｎ　ｓｗｅｅｐ）測定から得られた。これらの歪み掃引実験は、０．２５％から１，０００％までの歪み掃引で０．１Ｈｚの周波数で５０℃で行った。０．２５％及び１，０００％の歪みにおけるＧ′の差はΔＧ′として記録された。ΔＧ′はストックが１７１℃で１５分間アニールされた後にも決定した。それ故、δ（ΔＧ′）はアニーリング前のΔＧ′とアニーリング後のΔＧ′との差（熱処理後のΔＧ′－熱処理前のΔＧ′）である。

【００７２】

引っ張り機械的性質は、２５℃におけるＡＳＴＭ－Ｄ４１２に記載の標準方法を使用することにより測定された。引っ張り試験片は幅１．２７ｍｍ及び厚さ１．９０５ｍｍの寸法を有する丸いリングであった。２５．４ｍｍの特定のゲージ長さを引っ張り試験のために使用した。

【００７３】

温度掃引実験を－１００℃～－１０℃の範囲の温度について０．５％歪みを使用しそして－１０℃～１００℃の範囲の温度について２％の歪みを使用することにより３１．４ｒａｄ／ｓｅｃの周波数で行った。７％歪みにおけるＰａｙｎｅ効果（ΔＧ′）及びｔａｎδは歪み掃引実験から得られた。０．２５％～１４．７５％の歪み掃引で６５℃で行われた歪み掃引実験のために３．１４ｒａｄ／ｓｅｃの周波数を使用した。

【００７４】

Ｂｒｉｔｉｓｈ　Ｐｏｒｔａｂｌｅ　Ｓｋｉｄ　Ｔｅｓｔｅｒを使用することによりゴムのウエットトラクションを評価した。この試験の詳細はＡＳＴＭ　Ｅ－３０３，ＶＯＬ．０４．０３．に記載されている。この試験に従って、試験片を振り子のアームの基部に取り付け、そして試験片は振り子の揺動期間中対向する表面に接触する。重みをつけた振り子のヘッドは、振り子のアーム上で鉛直に移動することが自由であり、それにより揺動振幅は舗道表面に対するゴムの摩擦を決定する。表面に接触した後振り子が揺動する振幅（試験器のスケールでより高い値として記録された）が低ければ低い程、表面に対するゴムの摩擦は高い。

【００７５】

加硫されたサンプルの耐摩耗性はランボーン試験（Ｌａｍｂｏｕｒｎｅ　ｔｅｓｔ）に従う摩耗の量を計ることにより評価した。摩耗インデックスは、対照の重量損失対試験サンプルの重量損失の比から得られた。より高い摩耗インデックスを有するサンプルは、より良好な耐摩耗性を有する。このＬａｍｂｏｕｒｎｅ試験に使用されるサンプルは、下記の近似的寸法：内径２２．８６ｍｍ及び外径４８．２６ｍｍ、厚さ４．９５ｍｍを有する円形ドーナツである。試験片は軸上に配置されそして被駆動摩擦表面（ｄｒｉｖｅｎ　ａｂｒａｓｉｖｅ　ｓｕｒｆａｃｅ）に対する２５％のスリップ比で試験された（ｒｕｎ）。

【００７６】

ストック３～６

６０ｒ．ｐ．ｍ．に設定された３１０グラムのブラベンダーミキサー内で表Ⅴに記載の配合プロトコルを使用して表ＩＶの配合物から４つのタイヤストックを製造した。

【００７７】

【表４】

表Ⅳ

	ｽﾄｯｸ3	ｽﾄｯｸ4	ｽﾄｯｸ5	ｽﾄｯｸ6
ﾎﾟﾘﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ	90	90	100	90
ﾎﾟﾘ(ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ-g-ﾒﾀｸﾘﾙ酸)	10	10	0	10
ﾎﾟﾘﾌﾟﾛﾋﾚﾝ	0	10	0	00
ﾎﾟﾘ((ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ-ｺ-ｴﾁﾚﾝ)-g-無水ﾏﾚｲﾝ酸)	0	0	10	10
沈降ｼﾘｶ	65	65	65	65
芳香族ﾌﾟﾛｾｽ油	16.25	16.25	16.25	16.25
ﾜｯｸｽ	1.5	1.5	1.5	1.5
酸化防止剤[N-(1,3-ｼﾞﾒﾁﾙﾌﾞﾁﾙ)-N'-ﾌｪﾆﾙ-p-ﾌｪﾆﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ	0.95	0.95	0.95	0.95
Si69	6.50	6.50	6.50	6.50
硫黄	2.85	2.85	2.85	2.85
ｽﾃﾘｯｸ酸(Steric acid)	1.50	1.50	1.50	1.50
促進剤[N-ｼｸﾛﾍｷｼﾙ-2-ﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｼﾞﾙ-ｽﾙﾌｪﾝｱﾐﾄﾞ]	1.50	1.50	1.50	1.50
ｼﾞﾌｪﾆﾙｸﾞｱﾆｼﾞﾝ	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5

【００７８】

ポリブタジエン及びポリ（ブタジエン－ｇ－メタクリル酸）は表Ｉからのそれらと同じであった。このグラフト化はサンプル１及び２で使用したのと実質的に同じ条件下に行われた。商品名ＰＰ３４０^{TM}（Ａｌｄｒｉｃｈ）の下にポリプロピレンが得られ、そして約３４０，０００の重量平均分子量（Ｍｗ）、約１６１℃の溶融温度（Ｔｍ）及び約７５％より高い結晶化度を有することにより特徴付けられた。商品名Ｏｒｅｖａｃ^{TM}１８７０７（Ｅｌｆ　Ａｔｏｃｈｅｍ）の下にポリ（（プロピレン－コ－エチレン）－ｇ－マレイン酸）が得られそして約３６０，０００のＭｗ、約１２０℃及び１５０℃のＴｍ、約７５％より高い結晶化度、約２１重量％のエチレン含有率を有することにより特徴付けられ、そして無水マレイン酸由来の部分約０．４８重量％を含有していた。

【００７９】

【表５】

表Ｖ

ﾏｽﾀｰﾊﾞｯﾁ段階	
初期温度	100℃
0秒	ﾎﾟﾘﾏｰ及びﾎﾟﾘｵﾚﾌｨﾝ(もし加えられるならば)を投入する
30秒	ｼﾘｶ及びすべての顔料を投入する
5分	落下(drop)
落下温度	175℃
1ﾊﾞｯﾁ段階を再繰りする(remill)	
初期温度	70℃
0秒	再練りされたｽﾄｯｸを投入する ｼﾘｶの残りを投入する
30秒	Si69を投入する
落下温度	155℃
最終ﾊﾞｯﾁ段階	
初期温度	90℃
0秒	再練りされたｽｯｸを投入する
30秒	加硫剤及び促進剤を投入する
落下温度	105℃

【００８０】

最終ストックをシートにし、次いでその後１７１℃で１５分で成形した。未加硫ストックのムーニー粘度、δ（ΔＧ′）及び加硫特性を評価した。各ストックの加硫されたサンプルも２５℃においてそして１００℃で２４時間熱老化の後引っ張り機械的性質について評価した。更に、各ストックの加硫したサンプルの動的粘弾性特性も評価した。この分析の結果を表ＶＩに示す。

【００８１】

【表６】

表VI

ストック番号	3	4	5	6
未加硫分析				
ムーニー粘度(ML1+4 @ 100°C)	81.7	110.7	98.4	101.1
T5スコーチ @ 130°C(分)	1,037	874	926	930
tS2 @ 171°C (分)	1.18	1.37	1.27	1.23
T90 @ 171°C(分)	6.77	6.47	6.79	6.90
Δ(ΔG') (kPa)	1,106	3,224	1,622	987
引張特性(リング形状サンプル)				
50%弾性率(MPa)	1.79	2.56	2.10	2.12
300%弾性率(MPa)	10.74	13.56	11.09	11.16
破断時引張強度(MPa)	12.64	16.55	14.24	16.02
破断時伸び(%)	333	353	361	389
靭性(MPa)	17.97	27.54	23.74	27.98
引張特性(ダンベル形状サンプル)				
50%弾性率(MPa)	1.79	3.08	2.37	2.33
300%弾性率(MPa)	7.52	11.75	9.43	9.25
破断時引張強度(MPa)	13.73	16.35	14.15	16.28
破断時伸び(%)	511	432	448	518
靭性(MPa)	33.90	38.00	33.00	42.46

【００８２】

【表７】

表VI 続き

ストック番号	3	4	5	6
粘弾性				
Tanδ @ 0°C (温度掃引)	0.1612	0.1754	0.1744	0.1689
Tanδ @ 50°C (温度掃引)	0.1131	0.1255	0.1206	0.1217
ΔG' (G'@.25%-G'@14.75%)@ 65°C (歪掃引)(MPa)	0.79	1.37	0.98	1.085
Tanδ @ 7% 歪及び65°C(歪掃引)	0.2414	0.476	0.3813	0.3762
British Portable Skid Tester	0.1026	0.1115	0.1106	0.1120
耐摩耗性 (%)	100	100	109	110.4

表VII

ストック番号	3	4	5	6
引張特性@25°C(熱老化後)				
50%弾性率 (MPa)	2.37	3.61	2.85	2.79
破断時引張強度(MPa)	14.15	16.86	15.79	17.24
破断時伸び(%)	249	241	258	286
靭性(MPa)	15.34	19.71	18.24	22.21
引張特性@100°C				
強度(MPa)	1.84	1.70	1.98	2.22
破断時伸び(%)	284	192	290	320

【００８３】

ストック７～８

６０ｒ．ｐ．ｍ．に設定された３１０グラムのブラベンダーミキサー内で表ＩＩに記載の配合プロトコルを使用して表ＶＩＩＩの配合物（重量部で表された）から２つのタイヤストックを製造した。

【００８４】

【表８】

表VIII

	ｽﾄｯｸ7	ｽﾄｯｸ8
天然ｺﾞﾑ	20.0	20.0
溶液SBR	50.0	50.0
ﾎﾟﾘ(金属ｶﾙﾎﾞｷｼﾚｰﾄ)ｸﾞﾗﾌﾄ化ｺﾞﾑ	0.0	5.0
油増量溶液(ﾎﾟﾘ(ｽﾁﾚﾝ-ｺｰﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ)	27.5	27.5
ﾎﾟﾘ(ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ)	10.0	10.0
ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ	33.3	33.3
沈降ｼﾘｶ	33.0	33.0
ﾜｯｸｽ	1.0	1.0
酸化防止剤[N-(1,3-ｼﾞﾒﾁﾙﾌﾞﾁﾙ)-N'-ﾌｪﾆﾙ-p-ﾌｪﾆﾚﾝ-ｼﾞｱﾐﾝ	0.95	0.95
硫黄	2.7	2.7
促進剤[N-ｼｸﾛﾍｷｼﾙ-2-ﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙｽﾙﾌｪﾝｱﾐﾄﾞ]	0.5	0.5
酸化亜鉛	1.5	1.5
ｼﾞﾌｪﾆﾚﾝｸﾞｱﾆｼﾞﾝ	0.5	0.5
ｼﾞｵｸﾁﾙﾌﾀﾚｰﾄ	6.0	6.0
芳香族ﾌﾟﾛｾｽ油	5.0	5.0
N-ｵｸﾁﾙﾄﾘｴﾄｷｼｼﾗﾝ	1.8	1.8
ｿﾙﾋﾞﾀﾝﾓﾉｵﾚｴｰﾄ	5.0	5.0
Si69	0.28	0.28

【００８５】

アルキルリチウム開始剤によりヘキサン溶媒中で１，３－ブタジエンモノマーとスチレンモノマーを重合させることにより溶液ＳＢＲが得られた。次いでリビングポリマーを四塩化錫でカップリングさせた。得られるポリマーは約５０のムーニー粘度（１００℃におけるML_{1+4}）、約５８％のビニル含有率及び約２０％のスチレン含有率を有していた。油で増量された溶液ポリ（スチレン－コーブタジエン）を同様に製造しそして油中で増量した（ｅｘｔｅｎｄｅｄ）。ＡＩＢＮ開始剤を使用することにより商品名ＤＩＥＮＥ５５^{TM}（Ｆｉｒｅｓｔｏｎｅ　Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ；Ａｋｒｏｎ，Ｏｈｉｏ）の下に得られたポリ（ブタジエン）ポリマーにメタクリル酸亜鉛をグラフト化させることによりポリ（金属カルボキシレート）グラフトゴムを製造した。得られるグラフトゴムは約３３重量％のポリ（メタクリル酸亜鉛）グラフを有していた。

【００８６】

最終コンパウンドをシートにしそして加硫した。動的貯蔵弾性率実験のための試験片を形成した。動的貯蔵弾性率は温度掃引実験により測定した。これらの測定は－１００℃～－１０℃の範囲の温度について０．５％歪み及び－１０℃～１００℃の範囲の温度について２％歪みを使用することにより３１．４ｒａｄ／ｓｅｃの周波数で行った。歪み掃引には３．１４ｒａｄ／ｓｅｃの周波数を使用し、これは０．２５％～１４．７５％の歪み掃引で６５℃で行った。ストック１及び２のＧ'の温度依存性を図１に示す。ストック７及び８の加硫ゴムも歪み掃引実験に付した。これらの実験を歪み掃引のために使用された３．１４ｒａｄ／ｓｅｃの周波数で行い、これは０．２５％～１４．７５％の歪み掃引で６５℃で行われた。このデータからｔａｎδを計算しそして図２に示された如く歪み掃引にわたりプロットした。

【００８７】

次いで加硫ゴムを２５℃でＡＳＴＭＤ４１２に従って引っ張り特性について試験した。引っ張り試験片は０．１２７ｃｍの直径及び０．１９１ｃｍの厚さを有する丸いリングであった。２．５４ｃｍの特定のゲージ長さを使用した。表ＩＩＩは試験の結果を与える。

【００８８】

ストック７及び８の加硫ゴムもランボーン試験による耐摩耗性についても評価した。この試験のサンプルは、下記の近似的寸法：内径２２．８６ｍｍ及び外径４８．２６ｍｍ、厚さ４．９５ｍｍを有する円形ドーナツであった。この試験片を軸（ａｘｌｅ）上に配置しそして被駆動摩擦表面に対する２５％スリップ比で試験した（ｒｕｎ）。摩耗インデックスは、対照の重量損失対試験サンプルの重量損失の比から得られた。より高い摩耗インデックス（ｗｅａｒ　ｉｎｄｉｃｅｓ）を有するサンプルはより良好な耐摩耗性を有する。

【００８９】

表ＩＸはこれらの試験の結果を与える。

【００９０】

【表９】

表IX

	ｽﾄｯｸ7	ｽﾄｯｸ8
50%弾性率(MPa)	1.39	1.30
300%弾性率(MPa)	10.36	9.302
破断時引張(MPa)	16.27	18.14
破断時伸び(%)	419	485
靭性(MPa)	29.60	39.96
ﾗﾝﾎﾞｰﾝ重量損失 (Lambourne Weight loss)(g)	0.1108	0.0808
ﾗﾝﾎﾞｰﾝ摩耗ｲﾝﾃﾞｯｸｽ (Lambourne Wear Index)	100	127

【００９１】

ストック９～１１

６０ｒ．ｐ．ｍ．に設定された３１０グラムのブラベンダーミキサー内で表ＩＩに記載の配合プロトコルを使用して表Ｘの配合物（重量部で表された）から３つのタイヤストックを製造した。

【００９２】

【表１０】

表X

	ストック9	ストック10	ストック11
天然ゴム	20.0	20.0	20.0
変性される鎖端を有する溶液SBR	50.0	50.0	50.0
ポリ(金属カルボキシレート)グラフト化ゴム	0.0	5.0	5.0
油増量溶液(ポリ(スチレン-コ-ブタジエン)	27.5	27.5	27.5
ポリ(ブタジエン)	10.0	10.0	10.0
カーボンブラック(SAF)	33.3	33.3	66.4
沈降シリカ	33.0	33.0	0
ワックス	1.0	1.0	1.0
酸化防止剤[N-(1,3ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレン-ジアミン	0.95	0.95	.95
硫黄	2.7	2.7	2.7
促進剤[N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミン]	0.5	0.5	0.5
酸化亜鉛	1.5	1.5	1.5
ジフェニルグアニジン	0.5	0.5	0.5
ジオクチルフタレート	6.0	6.0	6.0
芳香族プロセス油	5.0	5.0	5.0
オクチルトリエチルシラン	1.8	1.8	1.8
ソルビタンモノオレエート	5.0	5.0	5.0
Si69	0.28	0.28	0.28

【００９３】

表Ｘに示された成分は表ＶＩＩＩに記載の成分と本質的に同じであった。

【００９４】

【表１１】

表XI

ﾏｽﾀｰﾊﾞｯﾁ段階1	
初期温度	100°C
0秒	ﾎﾟﾘﾏｰを投入する
30秒	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ, ｼﾘｶ, 遮蔽剤, 又はｼﾗﾝ (もし加えられるならば)及びすべての顔料を投入する
5分	落下
落下温度	175-180°C
ﾏｽﾀｰﾊﾞｯﾁ段階2	
初期温度	70°C
0秒	再練りされたｽﾄｯｸを投入する
30秒	Si69(もし加えられるならば)及び残りのｼﾘｶを投入する
落下温度	155°C

【００９５】
動的貯蔵弾性率実験のための試験片をストック７及び８のために製造した試験片と同様な方法で製造し、そしてそれらは同様な方法で同様に分析された。ストック９～１１についてのＧ′の温度依存性は図３に示される。

【００９６】
本発明の範囲及び精神から逸脱しない種々の修正及び変更は当業者には明らかであろう。本発明は本明細書に記載の例示的態様に限定されるものではない。

本発明の好適な実施態様は次のとおりである。

１．加硫ゴム、
無機充填剤及び
変性ゴムであって、ｉ）カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基、又はｉｉ）重合された不飽和カルボン酸の金属塩を含有する変性ゴム、
を含んでなるタイヤトレッドを含むタイヤ部品。

２．加硫ゴム、
無機充填剤、
カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基を含有する変性ポリオレフィン、及び
カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基を含有する変性ゴム、
を含んでなるタイヤトレッドを含むタイヤ部品。

３．タイヤ部品が酸化亜鉛を欠いている上記２に記載のタイヤ部品。

４．加硫ゴム、
無機充填剤、
重合され不飽和カルボン酸の金属塩を含有する変性ゴム
を含んでなるタイヤトレッドを含むタイヤ部品であって、酸化亜鉛を欠いているタイヤ部品。

５．加硫ゴム、
ゴム１００重量部当たり約１０～約１００重量部の無機充填剤、及び
ゴム１００重量部当たり約０．２～約１０重量部の変性ゴム、
を含んでなるタイヤトレッドであって、
該変性ゴムがｉ）カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基又はｉｉ）重合された不飽和カルボン酸の金属塩を含有する、
タイヤトレッド。
６．ゴム、
無機充填剤、
ｉ）カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基又はｉｉ）重合された不飽和カルボン酸の金属塩を含有する変性ゴム、及び
場合により、カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基を含有する変性ポリオレフィン、
を含んでなる成分を配合することにより製造されたゴム組成物を加硫する段階を含んでなる方法により製造されたタイヤ。
７．変性ゴムが加硫されている上記１～５のいずれか１項に記載のタイヤ部品もしくはトレッド又は上記６に記載のタイヤ。
８．ゴム組成物がカーボンブラックを更に含んでなる上記１～５のいずれか１項に記載のタイヤ部品もしくはトレッド又は上記６に記載のタイヤ。
９．無機充填剤がシリカ、水酸化アルミニウム又はその両方を含んでなる上記１～５のいずれか１項に記載のタイヤ部品もしくはトレッド又は上記６に記載のタイヤ。
１０．重合した不飽和カルボン酸の金属塩が３～８個の炭素原子を有するα，β－エチレン系不飽和カルボン酸塩に由来する上記１又は４に記載のタイヤ部品。
１１．不飽和カルボン酸塩がナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウム、錫、ジルコニウム、リチウム又はカルボニウムを含有する上記１０に記載のタイヤ部品。
１２．変性ゴムが、シトラコン酸、ケイ皮酸、メタクリル酸、イタコン酸又はそれらの混合物及び無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸又はそれらの混合物由来の官能性基を含む上記１～３又は５のいずれか１項に記載のタイヤ部品もしくはトレッド又は上記６に記載のタイヤ。
１３．ゴム組成物が更にカップリング剤、分散剤又はその両方を含んでなる上記１～５のいずれか１項に記載のタイヤ部品もしくはトレッド又は上記６に記載のタイヤ。
１４．変性ゴムが、不飽和炭化水素ゴム主鎖にぶら下がっているようにグラフト化された重合された不飽和カルボン酸の金属塩を有する不飽和炭化水素ゴム主鎖を含んでなる巨大分子である上記１及び４～５のいずれか１項に記載のタイヤ部品もしくはトレッド又は上記６に記載のタイヤ。
１５．不飽和ゴム主鎖が、共役ジエンのホモポリマー、共役ジエンとビニル芳香族モノマーのコポリマー又はエチレンとプロピレンとジエンのターポリマーである上記１４に記載のタイヤ部品又はトレッド又はタイヤ。
１６．変性ゴムが、変性ポリマー１グラム当たり約０．０２～約２８ミリ当量の官能性基を含有する上記１２に記載のタイヤ部品又はトレッド又はタイヤ。
１７．ゴム組成物が、ゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約１～約１００重量部の無機充填剤、ゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約０．１～約２５重量部の変性ゴム及びゴム１００重量部当たり（ｐｈｒ）約０．１～約２５重量部の変性ポリオレフィンを含んでなる上記６に記載のタイヤ。
１８．タイヤが粒状ナイロンを欠いている上記１～５のいずれか１項に記載のタイヤ部品もしくはトレッド又は上記６に記載のタイヤ。
１９．ポリ（金属カルボキシレート）グラフトゴムが、ｉ）不飽和炭化水素ゴムを溶媒中に溶解し、ｉｉ）溶解したゴムに不飽和カルボン酸の金属塩を加えてゴム／カルボン酸ブレンドを形成させ、ｉｉｉ）ゴム／カルボン酸ブレンドに遊離基開始剤を加え、そして

ｉｖ）反応混合物を約４０～約１５０℃の温度に約０．１～約１００時間加熱することにより製造される上記１～４のいずれか１項に記載のタイヤ部品もしくはトレッド又は上記６に記載のタイヤ。

２０．加硫可能なゴム、

充填剤、及び

カルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基を含有する変性ゴム、

を含んでなるゴム組成物。

２１．ゴム組成物が更にカルボン酸もしくは無水物基を含有するぶら下がったもしくは末端官能性基を含有する変性ポリオレフィンを含んでなる上記２０に記載のゴム組成物。

２２．充填剤がカーボンブラックである上記２０又は２１に記載のゴム組成物。

２３．充填剤がカーボンブラックとシリカの混合物である上記２０又は２１に記載のゴム組成物。

【図面の簡単な説明】

【００９７】

【図１】対照と比較した本発明に従って製造された加硫ゴムのＧ′の温度依存性のグラフプロットである。

【図２】対照と比較した本発明に従って製造された加硫ゴムのｔａｎδの歪み依存性のグラフプロットである。

【図３】１つの対照が充填剤としてカーボンブラックを使用している、対照と比較した本発明に従う加硫ゴムのＧ′の歪み依存性のグラフプロットである。

【図１】

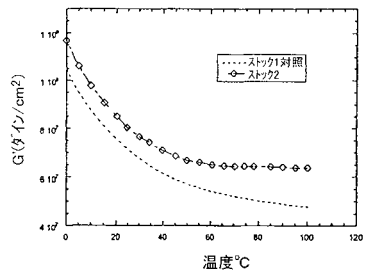

Figure 1

【図２】

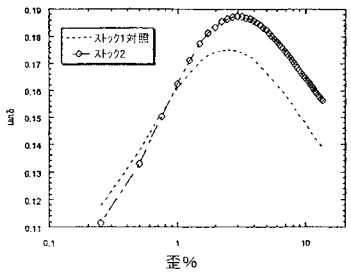

Figure 2

【図３】

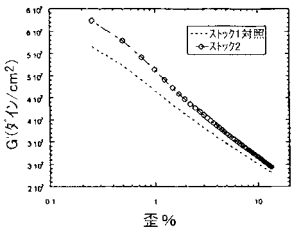

Figure 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C08K	*3/04*	*(2006.01)*	C08K	3/04	
C08K	*3/22*	*(2006.01)*	C08K	3/22	
C08K	*3/36*	*(2006.01)*	C08K	3/36	
C08J	*3/24*	*(2006.01)*	C08J	3/24	CEQ

(72)発明者 グレイブス，ダニエル
アメリカ合衆国オハイオ州４４６１４カナルフアルトン・タムウツドドライブ７８９
(72)発明者 ボーン，ゲオルグ
アメリカ合衆国オハイオ州４４３１３アクロン・サンセツトビユードライブ１２１２

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開平０８－０５３５０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２３３７３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０１１５０１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L7/00-23/00