

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6849596号
(P6849596)

(45) 発行日 令和3年3月24日 (2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月8日 (2021.3.8)

(51) Int. Cl.	F I
CO8F 8/42 (2006.01)	CO8F 8/42
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36
CO8L 15/00 (2006.01)	CO8L 15/00

請求項の数 8 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2017-534919 (P2017-534919)	(73) 特許権者	000005278
(86) (22) 出願日	平成27年12月22日 (2015.12.22)		株式会社ブリヂストン
(65) 公表番号	特表2018-500444 (P2018-500444A)		東京都中央区京橋三丁目1番1号
(43) 公表日	平成30年1月11日 (2018.1.11)	(74) 代理人	100078732
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/067396		弁理士 大谷 保
(87) 国際公開番号	W02016/109345	(74) 代理人	100153866
(87) 国際公開日	平成28年7月7日 (2016.7.7)		弁理士 滝沢 喜夫
審査請求日	平成30年12月21日 (2018.12.21)	(72) 発明者	ヤン ユンヨン
(31) 優先権主張番号	62/098,031		アメリカ合衆国、オハイオ州44321、
(32) 優先日	平成26年12月30日 (2014.12.30)		コプリ、レッドフィールド レーン 6
(33) 優先権主張国・地域又は機関			13
	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	62/134,034	審査官	中川 裕文
(32) 優先日	平成27年3月17日 (2015.3.17)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関			
	米国 (US)		

最終頁に続く

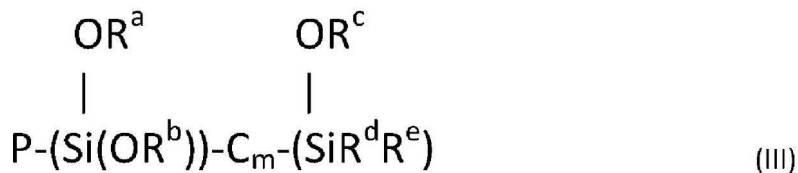
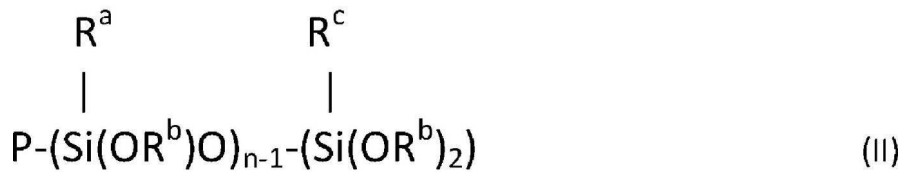
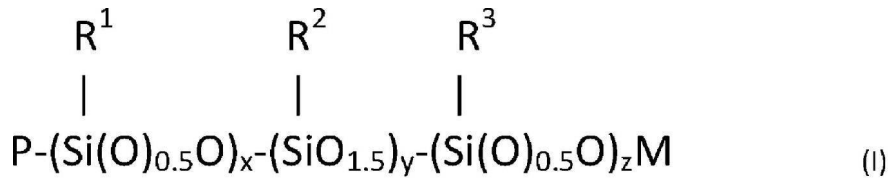
(54) 【発明の名称】 末端官能性ポリマー及び関連する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次のとおり、以下の構造 (I)、(II)、又は (III) を有する末端官能性ポリマー：

【化 1】



式 (I)、(II) 及び (III) 中、P は少なくとも 1 種の共役ジエンモノマーを含むポリマー鎖であり、

式 (I) では、x、y 及び z は整数であり、z は 0 と等しくなく、x 又は y の両方ではなくそのどちらかが 0 であってよく、また $x + y + z \geq 8$ であり、

R^1 及び R^2 は、同一又は異なり、かつ次からなる群から選択され：

(i) H、1～20 個の炭素有するアルキル基、又は 1～20 個の炭素有するアルコキシ基、

(ii) 3～20 個の炭素有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、

(iii) 7～20 個の炭素有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基、

(iv) $R^5 X$ であって、X が Cl、Br、 SR^6 、 NR^6_2 、 OR^6 、 $SCOR^6$ 、 CO_2R^6 、オレフィン、アミノ基及びビニル含有基から選択され、ここで、 R^5 が 1～20 個の炭素有するアルキレン基、3～20 個の炭素有するシクロアルキレン基から選択され、 R^6 が 1～20 個の炭素有するアルキル基、3～20 個の炭素有するシクロアルキル基、及び 7～20 個の炭素有するアルキルアリール基から選択され、及び

(v) メタクリロキシプロピル基、ヒドロキシシル基、フェニル基又はビニル基から選択され、また M は、H 又は金属から選択され、並びに、

R^3 は、各 R^3 がアリル基、H、メタクリロキシプロピル基、メチルプロピオネート基、ヒドロキシシル基、3-クロロプロピル基、及びビニル基から選択される；

式 (II) では、 R^a 及び R^c は同一であるか異なり、またそれぞれ H、1～20 個の炭素有するアルキル基、3～20 個の炭素有するシクロアルキル基、7～20 個の炭素有するアルキルアリール基、及び前述のビニル含有基から独立して選択され、

R^b は、以下から選択され：

(i) 1～20 個の炭素有するアルキル基、

(ii) 3～20 個の炭素有するシクロアルキル基、及び

(iii) 7～20 個の炭素有するアルキルアリール基、及び

n は、2～20 であり；また、

式 (III) では、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d は同一であるか異なり、またそれぞれ H、1～20 個の炭素有するアルキル基、3～20 個の炭素有するシクロアルキル基、7～20 個の炭素有するアルキルアリール基から独立して選択され、

R^e は、以下から独立して選択される：

(i) H、1～20 個の炭素有するアルキル基、又は 1～20 個の炭素有するア

10

20

30

40

50

ルコキシ基、

(i i) 3 ～ 20 個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び

(i i i) 7 ～ 20 個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基、C は、メチレン基を表し、C_m は炭素数 m のアルキレン基を表し、また m は、1 ～ 20 である。

【請求項 2】

前記末端官能性ポリマーが上記構造 (I) を有する、請求項 1 に記載の前記末端官能性ポリマー。

【請求項 3】

前記末端官能性ポリマーが上記構造 (I) を有し、R³ がビニル基を含む、請求項 1 に記載の前記末端官能性ポリマー。

10

【請求項 4】

前記末端官能性ポリマーが上記構造 (I I) を有する、請求項 1 に記載の前記末端官能性ポリマー。

【請求項 5】

前記末端官能性ポリマーが上記構造 (I I I) を有する、請求項 1 に記載の前記末端官能性ポリマー。

【請求項 6】

ゴム組成物であって、

10 ～ 100 phr の、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の前記末端官能性ポリマーと、

20

シリカ充填剤と、

及び硬化パッケージと、を含むゴム組成物。

【請求項 7】

少なくとも 1 種の共役ジエン含有モノマーを含有するポリマーのリビング末端を、Si 含有化合物により末端処理し、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の前記末端官能性ポリマーを生成することを含む、ポリマーの低温流れ抵抗を向上させる方法。

【請求項 8】

シリカ充填ゴム組成物中の充填剤の分散を向上させる方法であって、10 ～ 100 phr の請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の前記末端官能性ポリマーと、0 ～ 90 phr の少なくとも 1 種のゴムと、シリカ充填剤と、及び硬化パッケージとを用いて、シリカ充填ゴム組成物を生成することを含む方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、シリコンを含有する官能化剤、ポリマーを含むゴム組成物、及び関連する方法により官能化される、末端官能性ポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

ゴム組成物におけるシリカ充填剤の使用は、ゴム組成物がタイヤトレッド中に組み込まれる場合に、転がり抵抗を減少させるなどの利点を提供する。転がり抵抗を減少させることは、一般に燃料の経済性を改善させることを伴う。しかし、シリカ充填剤をゴム組成物中に分散させるのが困難な場合がある。

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

シリコン含有官能化剤により官能化させた末端官能性ポリマー、ポリマーを含むゴム組成物、ポリマーの低温流れ抵抗を向上させる方法、シリカ充填ゴム組成物の充填剤の分散を向上させる方法、及び末端官能性ポリマーの調製方法を、本明細書にて開示する。

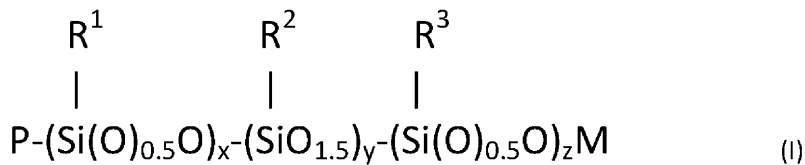
【0004】

50

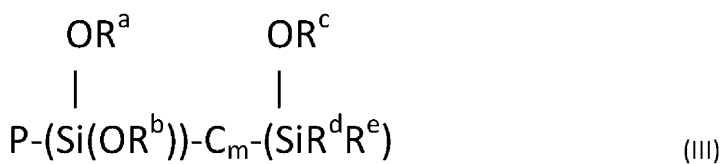
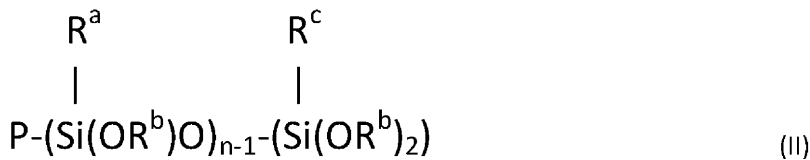
第1の実施形態では、末端官能性ポリマーを開示する。第1の実施形態では、末端官能性ポリマーを開示する。ポリマーは、式(I)、(II)、又は(III)のうち1つに従った構造を有する。

【0005】

【化1】



10



【0006】

20

式(I)、及び(II)によれば、Pは少なくとも1種の共役ジエンモノマーを含むポリマー鎖である。式(I)によれば、x、y及びzは整数であり、zは0と等しくなく、x又はyの両方ではなくそのどちらかが0であってよく、また $x+y+z \geq 8$ である。更に式(I)によれば、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一であるか異なり、かつ(i)H、1~20個の炭素有するアルキル基、又は1~20個の炭素有するアルコキシ基、(ii)3~20個の炭素有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、(iii)7~20個の炭素有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基、及び(iv) R^5X であって、XがCl、Br、 SR^6 、 NR^6_2 、 OR^6 、 $SCOR^6$ 、 CO_2R^6 、オレフィン、アミノ基及びビニル含有基から選択され、ここで $d=1 \sim 10$ であり、 R^5 が1~20個の炭素有するアルキレン基、3~20個の炭素有するシクロアルキレン基から選択され、 R^4 及び R^6 が1~20個の炭素有するアルキル基、3~20個の炭素有するシクロアルキル基、及び7~20個の炭素有するアルキルアリール基から選択される、 R^5X 、からなる群から選択され、またMは、H又は金属から選択される。

30

式(II)によれば、 R^a 及び R^c は同一であるか異なり、またそれぞれH、1~20個の炭素有するアルキル基、3~20個の炭素有するシクロアルキル基、7~20個の炭素有するアルキルアリール基、及び前述のビニル含有基から独立して選択され、 R^b は、以下から選択される。(i)1~20個の炭素有するアルキル基、又は1~20個の炭素有するアルコキシ基、(ii)3~20個の炭素有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び(iii)7~20個の炭素有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。またnは2~20である。式(III)によれば、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d は同一であるか異なり、またそれぞれH、1~20個の炭素有するアルキル基、3~20個の炭素有するシクロアルキル基、7~20個の炭素有するアルキルアリール基から独立して選択され、 R^e は、以下から独立して選択される。(i)H、1~20個の炭素有するアルキル基、又は1~20個の炭素有するアルコキシ基、(ii)3~20個の炭素有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び(iii)7~20個の炭素有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。またmは1~20である。

40

【0007】

第2実施形態では、第1実施形態に従った10~100phrの末端官能性ポリマー、シリカ充填剤、及び硬化パッケージを含むゴム組成物が開示されている。

50

【0008】

第3実施形態では、ポリマーの低温流れ抵抗を向上させる方法が開示されている。前記方法は、少なくとも1種の共役ジエン含有モノマーを含有するポリマーのリビング末端を、Si含有官能化剤により末端処理し、第1実施形態に従った末端官能性ポリマーを生成することを含む。

【0009】

第4の実施形態では、シリカ充填ゴム組成物中における、充填剤の分散を向上させる方法が開示されている。本方法は、10～100phrの第1実施形態の末端官能性ポリマー、0～90phrの少なくとも1種のゴム、シリカ充填剤、及び硬化パッケージを用いて、シリカ充填ゴム組成物を生成することを含む。

10

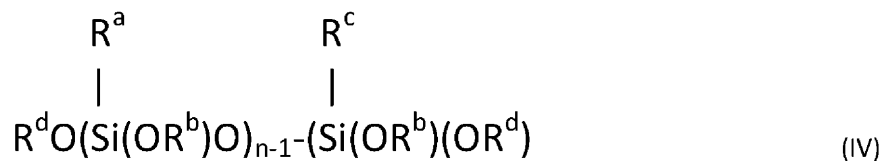
【0010】

第5実施形態では、第1実施形態に従った末端官能性ポリマーの調製方法が開示されている。本方法は、共役ジエンモノマー含有ポリマー鎖のリビング末端を、以下のどちらかと反応させることを含む。(a)各Siが3個のOに結合し、かつ各Siがまた R^1 、 R^2 、 R^3 のうち1つと結合し、 R^1 、 R^2 、 R^3 が同一であるか異なり、かつ(i)H、1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、(ii)3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、(iii)7～20個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基、及び(iv) R^5X であって、XがCl、Br、 SR^6 、 NR^6_2 、 OR^6 、 $SCOR^6$ 、 CO_2R^6 、オレフィン、アミノ基及びビニル含有基から選択され、ここで $d=2\sim8$ であり、 R^5 が1～20個の炭素を有するアルキレン基、3～20個の炭素を有するシクロアルキレン基から選択され、また R^4 及び R^5 が1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、及び7～20個の炭素を有するアルキルアリール基から独立して選択される、 R^5X 、からなる群から選択される、少なくとも8個のSiを有するポリシルセスキオキサン、又は(b)式(IV)若しくは(V)を有する化合物。式(IV)及び(V)を以下に示す。

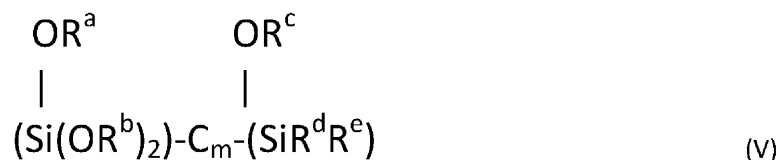
20

【0011】

【化2】



30



【0012】

式(IV)では、 R^a 及び R^c は同一であるか異なり、またそれぞれH、1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、7～20個の炭素を有するアルキルアリール基、及び前述のビニル含有基から独立して選択され、 R^b 及び R^d は同一であるか異なり、かつそれぞれ以下から選択される。(i)1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、(ii)3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び(iii)7～20個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。またnは、2～20であり、かつ式(V)では、 R^a 、各 R^b 、 R^c 及び R^d は同一であるか異なり、またそれぞれH、1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、7～20個の炭素を有するアルキルアリール基から独立して選択される。 R^e は、以下から選択される。(i)H、1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、(ii)3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又

40

50

はシクロアルコキシ基、及び (i i i) 7～20個の炭素有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。またmは、1～20である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

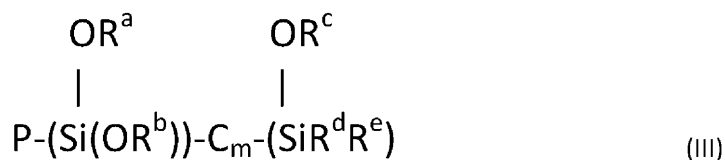
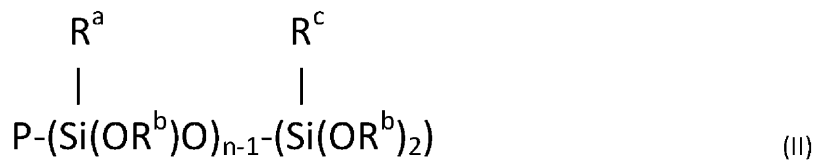
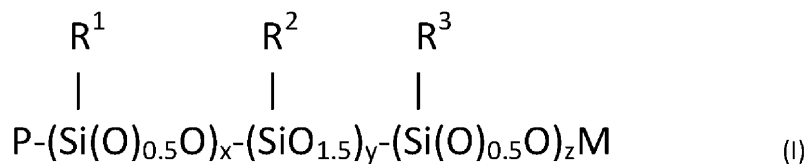
シリコン含有官能化剤により官能化させた末端官能性ポリマー、ポリマーを含むゴム組成物、ポリマーの低温流れ抵抗を向上させる方法、シリカ充填ゴム組成物の充填剤の分散を向上させる方法、及び末端官能性ポリマーの調製方法を、本明細書にて開示する。

【0014】

第1の実施形態では、末端官能性ポリマーを開示する。第1の実施形態では、末端官能性ポリマーを開示する。ポリマーは、式(I)、(II)、又は(III)のうち1つに従った構造を有する。

【0015】

【化3】



【0016】

式(I)、及び(II)によれば、Pは少なくとも1種の共役ジエンモノマーを含むポリマー鎖である。式(I)によれば、x、y及びzは整数であり、zは0と等しくなく、x又はyの両方ではなくそのどちらかが0であってよく、また $x+y+z \geq 8$ である。更に式(I)によれば、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一であるか異なり、かつ(i)H、1～20個の炭素有するアルキル基、又は1～20個の炭素有するアルコキシ基、(ii)3～20個の炭素有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、(iii)7～20個の炭素有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基、及び(iv) R^5X であって、XがCl、Br、 S_dR^6 、 NR^6_2 、 OR^6 、 $SCOR^6$ 、 CO_2R^6 、オレフィン、アミノ基及びビニル含有基から選択され、ここで $d=1 \sim 10$ であり、 R^5 が1～20個の炭素有するアルキレン基、3～20個の炭素有するシクロアルキレン基から選択され、 R^4 及び R^6 が1～20個の炭素有するアルキル基、3～20個の炭素有するシクロアルキル基、及び7～20個の炭素有するアルキルアリール基から選択される、 R^5X 、からなる群から選択され、またMは、H又は金属から選択される。式(II)によれば、 R^a 及び R^c は同一であるか異なり、またそれぞれH、1～20個の炭素有するアルキル基、3～20個の炭素有するシクロアルキル基、7～20個の炭素有するアルキルアリール基、及び前述のビニル含有基から独立して選択され、 R^b は、以下から選択される。(i)1～20個の炭素有するアルキル基、又は1～20個の炭素有するアルコキシ基、(ii)3～20個の炭素有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び(iii)7～20個の炭素有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。またnは2～20である。式(III)によれば、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d は同一であるか異なり、またそれぞれH、1～20個の炭素有するアルキル基、3～20個の炭素有するシクロアルキル基、7～20個の炭素有するアル

キルアリール基から独立して選択され、 R^e は、以下から独立して選択される。(i) H、1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、(ii) 3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び(iii) 7～20個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。またmは1～20である。

【0017】

第2実施形態では、第1実施形態に従った10～100phrの末端官能性ポリマー、シリカ充填剤、及び硬化パッケージを含むゴム組成物が開示されている。

【0018】

第3実施形態では、ポリマーの低温流れ抵抗を向上させる方法が開示されている。前記方法は、少なくとも1種の共役ジエン含有モノマーを含有するポリマーのリビング末端を、Si含有官能化剤により末端処理し、第1実施形態に従った末端官能性ポリマーを生成することを含む。

【0019】

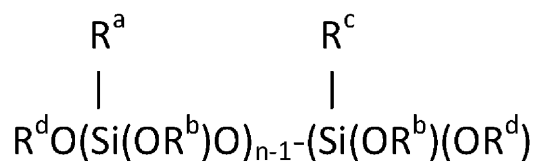
第4の実施形態では、シリカ充填ゴム組成物中における、充填剤の分散を向上させる方法が開示されている。本方法は、10～100phrの第1実施形態の末端官能性ポリマー、0～90phrの少なくとも1種のゴム、シリカ充填剤、及び硬化パッケージを用いて、シリカ充填ゴム組成物を生成することを含む。

【0020】

第5実施形態では、第1実施形態に従った末端官能性ポリマーの調製方法が開示されている。本方法は、共役ジエンモノマー含有ポリマー鎖のリビング末端を、以下のどちらかと反応させることを含む。(a) 各Siが3個のOに結合し、かつ各Siがまた R^1 、 R^2 、 R^3 のうち1つと結合し、 R^1 、 R^2 、 R^3 が同一であるか異なり、かつ(i) H、1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、(ii) 3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、(iii) 7～20個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基、及び(iv) R^5X であって、XがCl、Br、 SR^6 、 NR^6_2 、 OR^6 、 $SCOR^6$ 、 CO_2R^6 、オレフィン、アミノ基及びビニル含有基から選択され、ここでd=2～8であり、 R^5 が1～20個の炭素を有するアルキレン基、3～20個の炭素を有するシクロアルキレン基から選択され、また R^4 及び R^5 が1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、及び7～20個の炭素を有するアルキルアリール基から独立して選択される、 R^5X 、からなる群から選択される、少なくとも8個のSiを有するポリシルセスキオキサン、又は(b)式(IV)若しくは(V)を有する化合物。式(IV)及び(V)を以下に示す。

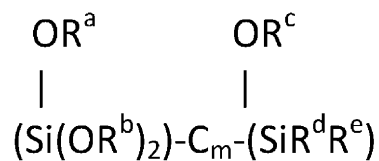
【0021】

【化4】



(IV)

40



(V)

式(IV)では、 R^a 及び R^c は同一であるか異なり、またそれぞれH、1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、7～20個の炭素を有するアルキルアリール基、及び前述のビニル含有基から独立して選択され、 R^b 及び R^d は同一であるか異なり、かつそれぞれ以下から選択される。(i) 1～20個の炭

50

素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、(ii) 3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び(iii) 7～20個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。またnは、2～20であり、かつ式(V)では、 R^a 、各 R^b 、 R^c 及び R^d は同一であるか異なり、またそれぞれH、1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、7～20個の炭素を有するアルキルアリール基から独立して選択される。 R^e は、以下から選択される。(i) H、1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、(ii) 3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び(iii) 7～20個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。またmは、1～20である。

10

【0022】

定義

本明細書に記載する用語は、実施形態を説明するためだけのものであり、全体として本発明を限定すると解釈すべきではない。

【0023】

特に指示がない限り、用語「アルキル」及び「アルキル基」とは、任意の炭素原子から水素原子を除去することによりアルカンから誘導される一価の基を意味し、本明細書では同じ意味で用いられる。一般に、本用語（複数）には分枝鎖及び直鎖構造／非分岐鎖構造の両方が包含されると理解しなければならない。

20

【0024】

特に指示がない限り、用語「アルキデン」は、分離した炭素原子から2個の水素原子を除去することによりアルカンから誘導される二価の基を指すために使用される。一般に、本用語には分枝鎖及び直鎖構造／非分岐鎖構造の両方が包含されると理解しなければならない。

【0025】

本明細書で特に指示がない限り、略語「mL」はミリメートルに使用される。

【0026】

本明細書で特に指示がない限り、溶液の濃度との関係において使用される場合、略語「M」はモル濃度（即ち、リットル当たりのモル）を意味する。

30

【0027】

本明細書で特に指示がない限り、用語「ムーニー粘度」とは、コンパウンドムーニー粘度、 ML_{1+4} を意味する。ゴム組成物のムーニー粘度は、加硫又は硬化に先立って測定されることを、当業者は理解するであろう。

【0028】

本発明で使用する場合、用語「p h r」とは、ゴム100部当たりの部を意味する。

【0029】

少なくとも1種の共役ジエンモノマーを含むポリマー鎖

上述のように、本明細書にて開示した第1実施形態に従って、末端官能性ポリマーは少なくとも1種の共役ジエンモノマーを含む、ポリマー鎖Pを含む。更に上述したように、本明細書にて開示した第2～第5実施形態は、少なくとも1種の共役ジエンモノマーを含むポリマー鎖Pを含む末端官能性ポリマー、又は共役ジエンモノマー含有ポリマー鎖のリビング末端の反応を含む。少なくとも1種の共役ジエンモノマーを含むポリマー鎖Pに関する以下の議論は、第1～第5実施形態に等しく適用されると理解しなければならない。

40

【0030】

各種実施形態では、ポリマー鎖Pは、少なくとも1種の共役ジエンモノマー又は少なくとも1種のビニル芳香族モノマーと組み合わせられた少なくとも1種の共役ジエンモノマーを含んでよい。換言すれば、ポリマー鎖Pはポリマー若しくはコポリマーであってよい、又はポリマー若しくはコポリマーという結果をもたらす。特に異議を唱えない限り、本明細書におけるポリマーの議論は、コポリマーを含むと理解しなければならない。

【0031】

50

ポリマー鎖Pにて使用する好適な共役ジエンモノマーの例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、2, 4-ヘキサジエン、1, 3-シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、及び1, 3-シクロオクタジエン、並びにこれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、2種又はそれ以上の共役ジエンの混合物を利用できると理解すべきである。特定の実施形態では、ポリマー鎖Pは、少なくとも1種のビニル芳香族モノマーを更に含む。ポリマー鎖Pにて使用する好適なビニル芳香族モノマーの例として、スチレン、 α -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、p-tert-ブチルスチレン、ビニルカテコール系、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、ポリマー鎖Pは、1, 3-ブタジエンモノマーとスチレンモノマーとの組み合わせを含む。ポリマー鎖Pにて使用する好適なモノマーの組み合わせの非限定例としては、次のポリマー及びコポリマーであるポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム、スチレン-ブタジエン-イソプレンゴム、及びポリイソプレンをもたらすようなものが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0032】

特定の実施形態では、本明細書にて開示した第1～第5実施形態に従って、ポリマー鎖Pは、ポリマー鎖の主鎖に沿って、ポリマー鎖の先頭に、又はその両方に少なくとも1種の官能基を含む（即ち、官能化開始剤によるなど）。特定のこのような実施形態では、ポリマー鎖の主鎖に沿った、ポリマー鎖の先頭の、又はその両方の官能基は、シリカ反応性官能基を含む。共役ジエンポリマー又はコポリマーの官能化に利用されることが既知であり、主鎖に沿ったポリマー鎖Pの官能化での使用に好適なシリカ反応性官能基の非限定例としては、窒素含有官能基、ケイ素含有官能基、酸素又は硫黄含有官能基、及び金属含有官能基が挙げられる。

20

【0033】

窒素含有官能基の非限定例としては、置換又は非置換アミノ基、アミド残基、イソシアネート基、イミダゾリル基、インドリル基、ニトリル基、ピリジル基、及びケチミン基のうち任意のものが挙げられるが、これらに限定されない。上記置換又は非置換アミノ基は、一級アルキルアミン、二級アルキルアミン、又は環状アミン、及び、置換又は非置換イミン由来のアミノ基を含むと理解されたい。本明細書にて開示した第1～第5実施形態に従った特定の実施形態では、ポリマー鎖Pは、前述のリストから選択される少なくとも1種の官能基を伴い、その主鎖に沿って、その先頭で、又はその両方で官能化される。

30

【0034】

ケイ素含有官能基の非限定例としては、有機シリル又はシロキシ基が挙げられるが、これらに限定されず、より正確には、官能基は、アルコキシシリル基、アルキルハロシリル基、シロキシ基、アルキルアミノシリル基、及びアルコキシハロシリル基から選択されてよい。ゴムの官能化での使用に好適なケイ素含有官能基としては、米国特許第6, 369, 167号（その開示全部が、参照により本明細書に組み込まれる）に開示されるようなものが挙げられる。本明細書にて開示した第1～第5実施形態に従った特定の実施形態では、ポリマー鎖Pは、前述のリストから選択される少なくとも1種の官能基を伴い、その主鎖に沿って、その先頭で、又はその両方で官能化される。

40

【0035】

酸素又は硫黄含有官能基の非限定例としては、ヒドロキシル基、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、環状ジチアン由来官能基、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、チオアルコキシ基及びチオケトン基が挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、上記アルコキシ基は、ベンゾフェノン由来のアルコール由来アルコキシ基であって

50

よい。本明細書にて開示した第1～第5実施形態に従った特定の実施形態では、ポリマー鎖Pは、前述のリストから選択される少なくとも1種の官能基を伴い、その主鎖に沿って、その先頭で、又はその両方で官能化される。

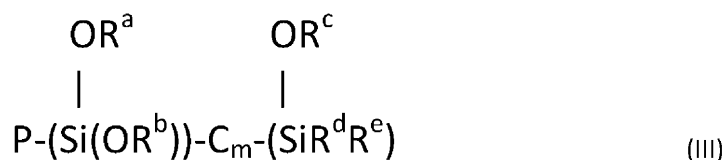
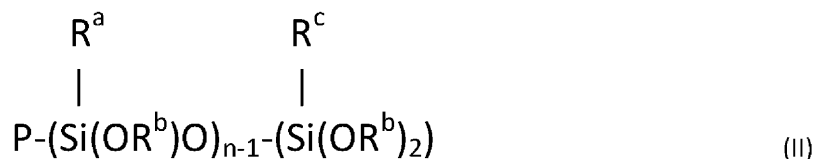
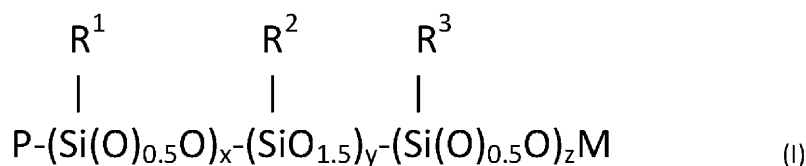
【0036】

末端官能性ポリマー及び官能化剤の構造

上述のように、第1実施形態に従った（又は第2実施形態のゴム組成物にて使用され、第3実施形態の方法に従って生成され、第4実施形態のシリカ充填ゴム組成物にて使用又は第5実施形態の方法に従って生成された）末端官能性ポリマーは、式（I）、（II）、及び（III）のうち1つで表される構造を有する。換言すれば、これらの式のうち1つはポリマーの構造を表し、またポリマーはこれらの式のうちいずれか1つに従った構造を有することができる。式（I）、（II）、及び（III）を以下に示す。

【0037】

【化5】



【0038】

式（I）、（II）、及び（III）によれば、Pは少なくとも1種の共役ジエンモノマーを含むポリマー鎖である。式（I）によれば、x、y及びzは整数であり、zは0と等しくなく、x又はyの両方ではなくそのどちらかが0であってよく、またx+y+z≥8である。更に式（I）によれば、R¹、R²及びR³は同一であるか異なり、かつ（i）H、1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、（ii）3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、（iii）7～20個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基、及び（iv）R⁵Xであって、XがCl、Br、S_dR⁶、NR⁶₂、OR⁶、SCOR⁶、CO₂R⁶、オレフィン、アミノ基及びビニル含有基から選択され、ここでd=1～10であり、R⁵が1～20個の炭素を有するアルキレン基、3～20個の炭素を有するシクロアルキレン基から選択され、R⁴及びR⁶が1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、及び7～20個の炭素を有するアルキルアリール基から選択される、R⁵X、からなる群から選択され、またMは、H又は金属から選択される。式（II）によれば、R^a及びR^cは同一であるか異なり、またそれぞれH、1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、7～20個の炭素を有するアルキルアリール基、及び前述のビニル含有基から独立して選択され、R^bは、以下から選択される。（i）1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、（ii）3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び（iii）7～20個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。またnは2～20である。式（III）によれば

ば、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d は同一であるか異なり、またそれぞれ H、1～20 個の炭素を有するアルキル基、3～20 個の炭素を有するシクロアルキル基、7～20 個の炭素を有するアルキルアリール基から独立して選択され、 R^e は、以下から独立して選択される。(i) H、1～20 個の炭素を有するアルキル基、又は 1～20 個の炭素を有するアルコキシ基、(ii) 3～20 個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び (iii) 7～20 個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。また m は 1～20 である。

【0039】

特定の実施形態では、M は H 又は金属 (Li、Na、K、若しくは Mg から選択される) を含む。一般に、M 用に存在する任意の金属は、反応開始剤 (例えば、アルキルリチウム開始剤、又はナトリウム含有開始剤)、改質剤 (例えば、カリウム α -アマライト、ナトリウム α -アマライト)、又は重合の間に添加される別の金属含有化合物 (例えば、ジブチルマグネシウム) によってもたらされる。停止剤の添加による反応が完了した後、特定の実施形態では、残っている場合のあるあらゆるアルカリ金属のリビング末端基 (例えば、リチウム末端基) を不活性化させるために、末端官能性ポリマーの混合物の重合を停止させる (いわゆる、クエンチする)。重合を停止させるとは、存在し得るあらゆる二酸化炭素又は酸素とポリマーが反応するのを防止するよう作用する。重合を停止させるためには (すなわち、クエンチ) は、水又はアルコール (例えば、イソプロパノール) をポリマー混合物に添加するなどの、任意の既知の方法で実施することができる。重合の停止後、M は、H を主に、H 又は Li を含む。

【0040】

式 (I)、(II) 及び (III) のそれぞれに従い、ポリマー鎖 P は Si に直接結合する。この Si はまた、2 つの酸素原子及び 1 つの炭素原子と結合する。

【0041】

式 (I) 又は (II) に従った構造を有する末端官能性ポリマーを、以下のポリシルセスキオキサンであって、各 Si が 3 個の O に結合し、かつ各 Si がまた R^1 、 R^2 、 R^3 のうち 1 つと結合し、 R^1 、 R^2 、 R^3 が同一であるか異なり、かつ (i) H、1～20 個の炭素を有するアルキル基、又は 1～20 個の炭素を有するアルコキシ基、(ii) 3～20 個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、(iii) 7～20 個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基、及び (iv) R^5 X であって、X が Cl、Br、 $S_d R^6$ 、 NR^6_2 、 OR^6 、 $SCOR^6$ 、 $CO_2 R^6$ 、オレフィン、アミノ基及びビニル含有基から選択され、ここで $d = 2 \sim 8$ であり、 R^5 が 1～20 個の炭素を有するアルキレン基、3～20 個の炭素を有するシクロアルキレン基から選択され、また R^4 及び R^5 が 1～20 個の炭素を有するアルキル基、3～20 個の炭素を有するシクロアルキル基、及び 7～20 個の炭素を有するアルキルアリール基から独立して選択される、 $R^5 X$ 、からなる群から選択される、少なくとも 8 個の Si を有するポリシルセスキオキサン、を含む官能化剤によってポリマー鎖 P のリビング末端を停止させることにより、生成してよい。1 種又は 2 種以上のポリシルセスキオキサンを用いてよい。式 (I)、又は (II) に従った構造を有する種々の好適なポリシルセスキオキサンは、ゲレスト社 (Gelco, Inc.、ペンシルバニア州モリスビル) 及びシグマ-アルドリッチ LLC (Sigma-Aldrich LLC、ミズーリ州セントルイス) などの企業から市販されている。式 (I) 又は (II) に従った構造を有する末端官能性ポリマーの調製に用いるのに適した、好適な官能化剤 (a) として適切なポリシルセスキオキサンの非限定例としては、ポリ (メチルシルセスキオキサン)、ポリ (メチルシルセスキオキサン) メトキシ末端処理、ポリ (プロピルシルセスキオキサン) エトキシ末端処理、ポリ (オクチルシルセスキオキサン) エトキシ末端処理、ポリ (メチルーヒドリドシルセスキオキサン)、ポリ (フェニルービニルシルセスキオキサン)、及びポリ (メタクリロキシプロピルシルセスキオキサン) が挙げられる。本明細書にて開示した第 1～第 5 実施形態の特定の実施形態では、ポリマーを官能化させるのに使用するポリシルセスキオキサン (例えば、式 (I) 又は (II) に従った構造を有する) は、少なくとも 8 個か

ら約150個以下のSi（例えば、8個、10個、12個、15個、20個、25個、50個、75個、100個、110個、120個、130個、140個又は150個）のSiを有し、少なくとも8～150個以下、少なくとも8～約100個以下、少なくとも8～約100個以下、少なくとも8～約50個以下、少なくとも8～50個以下、少なくとも8～約20個以下、少なくとも8～20個、少なくとも8～約12個、又は8～12個のSiを含む。第5実施形態の特定の実施形態では、ポリシルセスキオキサンを含む官能化剤は（前述のとおり）少なくとも8個から約150個以下のSi（例えば、8個、10個、12個、15個、20個、25個、50個、75個、100個、110個、120個、130個、140個又は150個）のSiを有し、少なくとも8～150個以下、少なくとも8～約100個以下、少なくとも8～約100個以下、少なくとも8～約50個以下、
 10 少なくとも8～50個以下、少なくとも8～約20個以下、又は少なくとも8～20個のSiを含む。第5実施形態の特定の実施形態では、官能化剤は（前述のとおり）8～12個のSiを有するポリシルセスキオキサンを含む。第1～第5実施形態の特定の実施形態では、末端官能性ポリマーは、少なくとも約500グラム／モルの分子量を有するポリシルセスキオキサン部分を有し、特定の実施形態では、ポリマーのポリシルセスキオキサン部分の分子量は、約500～約10,000グラム／モルであり、500～10,000グラム／モル（例えば、500、1,000、1,500、2,000、2,500、3,000、4,000、5,000、6,000、7,000、8,000、9,000、10,000グラム／モル）を含む。

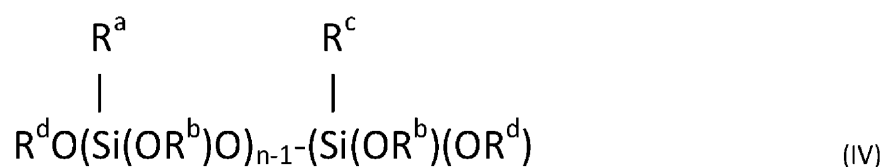
【0042】

20

式（I I）に従った構造を有する末端官能性ポリマーを、式（I V）に従った構造を有する官能化剤を使用して生成してよい。式（I V）を以下に示す。

【0043】

【化6】



30

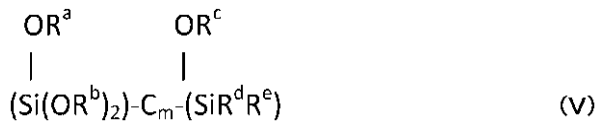
式（I V）では、 R^a 及び R^c は同一であるか異なり、またそれぞれH、1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、7～20個の炭素を有するアルキルアリール基、及び前述のビニル含有基から独立して選択され、 R^b 及び R^d は同一であるか異なり、またそれぞれ（i）1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、（ii）3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び（iii）7～20個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基から選択され、またnは2～20である。式（I V）に従った構造を有する種々の好適な材料は、ゲレスト社（Gelco, Inc.、ペンシルバニア州モリスビル）などの企業から市販されている。式（I V）に従った構造を有する材料、又は式（I I）に従った構造を有する末端官能性ポリマーの調製に用いるのに好適な材料の非限定例としては、ビニルトリエトキシシランオリゴマー加水分解物、
 40 ビニルトリエトキシシランープロピルトリエトキシシランーオリゴマー共加水分解物、ビニルトリメトキシシランオリゴマー加水分解物が挙げられる。

【0044】

式（I I）に従った構造を有する末端官能性ポリマーを、式（V）に従った構造を有する官能化剤を使用して生成してよい。式（V）を以下に示す。

【0045】

【化 7】



式 (V) 中では、 R^a 、各 R^b 、 R^c 及び R^d は同一であるか異なり、またそれぞれ H、1～20 個の炭素有するアルキル基、3～20 個の炭素有するシクロアルキル基、7～20 個の炭素有するアルキルアリール基から独立して選択され、 R^e は、(i) H、1～20 個の炭素有するアルキル基、又は 1～20 個の炭素有するアルコキシ基、
 (ii) 3～20 個の炭素有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び (iii) 7～20 個の炭素有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基から
 選択され、また m は 1～20 である。1 種又は 2 種以上の官能化剤を使用してよい。式 (V) に従った構造を有する種々の好適な材料は、ゲレスト社 (Gelst, Inc.、ペンシルバニア州モリスビル) などの企業から市販されている。特定の実施形態では、式 (V) に従った構造を有する材料は、1 個の Si が 3 個のアルコキシ (又はシクロアルコキシ若しくはアルキルアリールオキシ) 基に結合しており、またその他の Si が 2 個のアルコキシ (又はシクロアルコキシ若しくはアルキルアリールオキシ) 基及び 1 個のアルキル基、シクロアルキル基又はアルキルアリール基に結合している、少なくとも 2 個の Si を含有する二官能性アルキデンであるということが出来る。式 (V) に従った構造を有する材料、又は式 (III) に従った構造を有する末端官能化ポリマーの調製に用いるのに好適な材料の非限定例：1-ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1-(ジイソプロポキシメチルシリル)-1-(トリイソプロポキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジsec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリsec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジtert-ブトキシメチルシリル)-1-(トリtert-ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1-(ジイソプロポキシメチルシリル)-2-(トリイソプロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1-(ジsec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリsec-ブトキシシリル)エタン、1-(ジtert-ブトキシメチルシリル)-2-(トリtert-ブトキシシリル)エタン。

【0046】

少なくとも 1 種のゴム

本明細書に開示される第 2 及び第 4 実施形態の特定の実施形態では、ゴム組成物は、末端官能性ポリマーに加えて少なくとも 1 種のゴムを含み、このような特定の実施形態では、末端官能性ポリマーに加えて、少なくとも 1 種のゴムの総量は 10～90 phr である。同様に、特定の実施形態では、第 1 実施形態の末端官能性ポリマー又は第 5 実施形態の方法により生成される末端官能性ポリマーは、末端官能性ポリマーに加えて少なくとも 1 種のゴムを含む、ゴム組成物にて利用される。このようなゴム組成物は、追加のゴムに加えて末端官能性ポリマーを含む、全体で 100 部のゴムを含むと理解することができる。本明細書にて開示した第 1、第 2、第 4 及び第 5 実施形態の特定の実施形態では、少なくとも 1 種のゴムは、天然ゴム、合成ゴム、又はそれらの組み合わせから選択される。本明細書にて開示した第 1、第 2、第 4 及び第 5 実施形態の特定の実施形態での使用に適したゴムは、当業者には周知であり、その例としては、合成ポリイソプレンゴム、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、スチレン-イソプレンゴム、ブタジエン-イソプレンゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム (ハロ

ゲン化及び非ハロゲン化)、ネオプレン(ポリクロロプレン)、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(E P D M)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(N B R)、シリコンゴム、フッ素ゴム、ポリアクリル酸ゴム(アクリレートモノマー及びビニルエーテルのコポリマー)、エチレンアクリルゴム、エチレン酢酸ビニルコポリマー(E V A)、エピクロルヒドリンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ニトリルゴム、ハロゲン化ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレンゴムが挙げられるが、これらに限定されない。フッ素ゴムの例としては、パーフルオロエラストマーゴム、フルオロエラストマーゴム、フルオロシリコンゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレンゴム、及びこれらの組み合わせが挙げられる。本明細書にて開示した第1、第2、第4及び第5実施形態の特定の実施形態では、末端官能性ポリマーは10~100 phrを含み、また少なくとも1種のゴムは0~90 phr(の量で存在する)を含み、このような特定の実施形態では、末端官能性ポリマーは10~90 phr(10~80 phr、10~70 phr、10~60 phr、及び10~50 phrを含む)を含み、また少なくとも1種のゴムは90~10 phr(90~20 phr、90~30 phr、90~40 phr、及び90~50 phrを含む)(の量で存在する)を含む。本明細書にて開示した第1、第2、第4及び第5実施形態のこのような特定の実施形態では、少なくとも1種のゴムは10~90 phr(10~80 phr、10~70 phr、10~60 phr、及び10~50 phrを含む)(の量で存在する)を含み、また末端官能性ポリマーは90~10 phr(90~20 phr、90~30 phr、90~40 phr、及び90~50 phrを含む)(の量で存在する)を含む。

10

20

【0047】

シリカ充填剤

上述のように、第2及び第4実施形態に従い、また第3実施形態の特定の実施形態では、シリカ充填剤が利用される。一般に、シリカ充填剤は補強充填剤である。特定のこのような実施形態では、約5~約200 phrのシリカ充填剤が利用され、かつ1種又は2種以上のシリカ充填剤を利用してよい。本明細書に開示される第2、第3及び第4の実施形態の特定の実施形態では、シリカ充填剤の総量は、5~200 phrであって、これには約10~約200 phr(10~200 phrを含む)、約10~約175 phr(10~175 phrを含む)、約25~約150 phr(25~150 phrを含む)、約35~約150 phr(35~150 phrを含む)、約25~約125 phr(25~125 phrを含む)、約25~約100 phr(25~100 phrを含む)、約25~約80 phr(25~80 phrを含む)、約35~約125 phr(35~125 phrを含む)、約35~約100 phr(35~100 phrを含む)、約35~約80 phr(35~80 phrを含む)の少なくとも1種の充填剤を含む。特定の実施形態では、シリカ充填剤の量の範囲の有用な上限は、この種の充填剤によって付与される高い粘度によってある程度制限され则认为られ得る。

30

【0048】

用語「補強充填剤」は、窒素吸着比表面積($N_2 SA$)が、約 $20 m^2/g$ 以上($20 m^2/g$ 以上を含む)、約 $50 m^2/g$ 超($50 m^2/g$ 超を含む)、約 $100 m^2/g$ 超($100 m^2/g$ 超を含む)、及び約 $125 m^2/g$ 超($125 m^2/g$ 超を含む)である、粒子材料を指すために本明細書で使用される。特定の実施形態では、用語「補強充填剤」は、約10 nm~約1000 nm以下(10 nm~1000 nm以下を含む)、約10 nm~約50 nm以下(10 nm~50 nm以下を含む)の粒径を有する、粒子材料を指すために使用される。

40

【0049】

本明細書にて開示したゴム組成物中での使用に好適なシリカ充填剤は、周知である。本明細書に開示される第2、第3及び第4の実施形態の特定の実施形態での使用に好適な、シリカ充填剤の非限定例としては、沈殿アモルファスシリカ、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、ヒュームドシリカ、ケイ酸カルシウムなどが挙げられるが

50

、これらに限定されない。本明細書にて開示した第1～第3実施形態の特定の実施形態のゴム組成物中での使用に好適なその他のシリカ充填剤としては、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 など)、ケイ酸マグネシウムカルシウム (CaMgSiO_4)、ケイ酸カルシウム (Ca_2SiO_4 など)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ など)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}_2\text{SiO}_2$ 、など) が挙げられるが、これらに限定されない。これらのシリカ充填剤のうち、沈殿アモルファス湿式プロセス、含水シリカ充填剤が好ましい。このようなシリカ充填剤は、水中の化学反応により生成され、そこから一次凝集体へと強力に結合し、順次、二次凝集体へとわずかに強く結合する一次粒子を伴う超微粒の球状粒子として、沈殿される。BET法で測定されるとき、表面積は、様々なシリカ充填剤の補強特性を決定するために好ましい値である。本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態では、ゴム組成物は、約 $32\text{m}^2/\text{g}$ ～約 $400\text{m}^2/\text{g}$ ($32\text{m}^2/\text{g}$ ～ $400\text{m}^2/\text{g}$ を含む) の表面積 (BET法で測定) を有するシリカ充填剤を含み、約 $100\text{m}^2/\text{g}$ ～約 $300\text{m}^2/\text{g}$ ($100\text{m}^2/\text{g}$ ～ $300\text{m}^2/\text{g}$ を含む) の範囲が好ましく、約 $150\text{m}^2/\text{g}$ ～約 $220\text{m}^2/\text{g}$ ($150\text{m}^2/\text{g}$ ～ $220\text{m}^2/\text{g}$ を含む) の範囲が含まれる。本明細書にて開示した第2、第3、及び第4実施形態のうちの一定の実施形態では、ゴム組成物は、約5.5～約7又は7をわずかに超える、好ましくは、約5.5～約6.8のpHを有するシリカ充填剤を含む。本明細書にて開示した第1～第3実施形態の特定の実施形態のゴム組成物中で使用できるいくつかの市販のシリカ充填剤としては、PPG Industries (Pittsburgh, Pa.) 製のHi-Sil (登録商標) 190、Hi-Sil (登録商標) 210、Hi-Sil (登録商標) 215、Hi-Sil (登録商標) 233、Hi-Sil (登録商標) 243などが挙げられるが、これらに限定されない。同様に、多くの有用な商用グレードの異なるシリカ充填剤は、Degussa Corporation (例えば、VN2、VN3)、Rhone Poulenc (例えば、Zeosil (商標) 1165MP)、及びJ. M. Huber Corporationからも入手できる。

【0050】

本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態では、以下に詳述するように、シリカ充填剤は、シリカカップリング剤で予反応させたシリカを含み、前処理したシリカは、好ましくはシラン含有シリカカップリング剤で前処理させたシリカを含む。

【0051】

シリカカップリング剤

本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態では、1種以上のシリカカップリング剤が利用される。シリカカップリング剤は、ゴム組成物中のシリカ充填剤の凝集を防止する又は減少させるのに有用である。シリカ充填剤粒子の凝集は、ゴム組成物の粘度を上昇させると考えられ、このため、当該凝集を防止することにより、粘度が抑えられ、ゴム組成物を加工及び混合しやすくなる。

【0052】

一般に、任意の従来のシリカカップリング剤の種類、例えば、シラン及び構成成分、又はポリマー、特に加硫性ポリマーと反応可能な部分を有するものなどが、使用可能である。シリカカップリング剤は、シリカとポリマーの間の架橋として作用する。本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態において使用する好適なシリカカップリング剤としては、アルキルアルコキシ、メルカプト、ブロックされたメルカプト、硫化物含有 (例えば、一硫化系アルコキシ含有、二硫化系アルコキシ含有、四硫化系アルコキシ含有)、アミノ、ビニル、エポキシ、及びこれらの組み合わせなどの基を含むものが挙げられる。特定の実施形態では、シリカカップリング剤は、前処理されたシリカの形態でゴム組成物に添加されてもよく、当該前処理されたシリカは、ゴム組成物に添加される前にシランで前処理されている。前処理されたシリカを使用することにより、1つの成分に2つの成分 (即ち、シリカとシリカカップリング剤) を添加することが可能になり、

これによって一般にゴムの配合が容易になる傾向がある。

【0053】

アルキルアルコキシシランは、一般式 $R^1_p Si(OR^2)_{4-p}$ で表され、ここで R^2 は独立して一価の有機基であり、 p は1～3の整数であり、少なくとも1つの R^1 はアルキル基である。好ましくは、 p は1である。通常、各 R^1 は、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ 脂肪族、 $C_5 \sim C_{20}$ 環式脂肪族、又は $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族を含み、各 R^2 は、独立して、 $C_1 \sim C_6$ 脂肪族を含む。特定の例示的实施形態では、各 R^1 は独立して $C_6 \sim C_{15}$ 脂肪族を含み、追加の実施形態では、各 R^1 は独立して $C_8 \sim C_{14}$ 脂肪族を含む。メルカプトシランは、一般式 $HS-R^3-Si(R^4)(R^5)_2$ で表され、ここで R^3 は二価の有機基であり、 R^4 はハロゲン原子又はアルコキシ基であり、各 R^5 は独立してハロゲン、アルコキシ基、又は一価の有機基である。前記ハロゲンは、塩素、臭素、フッ素、又はヨウ素である。前記アルコキシ基は、好ましくは1～3の炭素原子を有する。ブロックされたメルカプトシランは、一般式 $B-S-R^6-Si-X_3$ で表され、シリル基がシリカ・シラン反応におけるシリカとの反応に利用可能であり、ブロッキング基 B がメルカプト水素原子を置換して硫黄原子とポリマーとの反応をブロックする。上述の一般式において、 B は、不飽和ヘテロ原子の形態であり得る、又は単結合を介して硫黄に直接結合される炭素であり得るブロック基である。 R^6 は $C_1 \sim C_6$ 直鎖又は分岐アルキリデンであり、各 X は独立して $C_1 \sim C_4$ アルキル又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシからなる群から選択される。

10

【0054】

20

本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の实施形態において使用するのに好適なアルキルアルコキシシランの非限定例としては、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリブトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、メチルオクチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシラン、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0055】

本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の实施形態における使用に好適なビス(トリアルコキシシリルオルガノ)ポリスルフィドの非限定例としては、ビス(トリアルコキシシリルオルガノ)ジスルフィド及びビス(トリアルコキシシリルオルガノ)テトラスルフィドが挙げられる。本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の例示的实施形態における使用に好適なビス(トリアルコキシシリルオルガノ)ジスルフィドの、特定の非限定例としては、3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(トリブトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(トリヘキソキシシリルプロピル)ジスルフィド、2, 2'-ビス(ジメチルメトキシシリルエチル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(ジフェニルシクロヘキソキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(エチルージーsec-ブトキシシリルプロピル)ジスルフィド、3, 3'-ビス(プロピルジエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、1, 2, 1, 2'-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、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の实施形態における使用に

40

50

好適なビス（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非限定例としては、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、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。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、Evonik Degussa Corporation製のSi 69（登録商標）として市販されている。

10

【0056】

本明細書にて開示した第２、第３及び第４実施形態の特定の実施形態における使用に好適なメルカプトシランの非限定例としては、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ボキシシラン、１８－メルカプトオクタデシルジエトキシクロロシラン、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0057】

本明細書にて開示した第２、第３及び第４実施形態の特定の実施形態における使用に好適なブロックされたメルカプトシランの非限定例としては、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、及び同第6, 683, 135号（これらの開示内容は参照により本明細書に組み込まれる）に記載されたものが挙げられるが、これらに限定されない。本明細書に開示される特定の例示的实施形態に本明細書で使用されるブロックされたメルカプトシランの代表例として、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、トリイソプロボキシシリルメチルチオアセテート、メチルジエトキシシリルメチルチオアセテート、メチルジメトキシシリルメチルチオアセテート、メチルジイソプロボ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、ジメチルメトキシシリルメチルチオアセテート、ジメチルイソプロボキシシリルメチルチオアセテート、２－トリイソプロボキシシリル－１－エチルチオアセテート、２－（メチルジエトキシシリル）－１－エチルチオアセテート、２－（メチルジイソプロボキシシリル）－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－（ジメチルイソプロボキシシリル）－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－トリイソプロボキシシリル－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－ヘキシルチオアセテート、８－トリエトキシシリル－１－オクチルチオアセテート、１－トリエトキシシリル－７－オクチルチオアセテート、６－トリエトキシシリル

20

30

40

50

ー 1ーヘキシルチオアセテート、1ートリエトキシシリルー 5ーオクチルチオアセテート
 、 8ートリメトキシシリルー 1ーオクチルチオアセテート、1ートリメトキシシリルー 7
 ーオクチルチオアセテート、10ートリエトキシシリルー 1ーデシルチオアセテート、1
 ートリエトキシシリルー 9ーデシルチオアセテート、1ートリエトキシシリルー 2ーブチ
 ルチオアセテート、1ートリエトキシシリルー 3ーブチルチオアセテート、1ートリエト
 キシリルー 3ーメチルー 2ーブチルチオアセテート、1ートリエトキシシリルー 3ーメ
 チルー 3ーブチルチオアセテート、3ートリメトキシシリルー 1ープロピルチオオクタノ
 エート、3ートリエトキシシリルー 1ープロピルー 1ープロピルチオパルミテート、3ー
 10 トリエトキシシリルー 1ープロピルチオオクタノエート、3ートリエトキシシリルー 1ー
 プロピルチオベンゾエート、3ートリエトキシシリルー 1ープロピルチオー 2ーエチルヘ
 キサノエート、3ーメチルジアセトキシシリルー 1ープロピルチオアセテート、3ートリ
 アセトキシシリルー 1ープロピルチオアセテート、2ーメチルジアセトキシシリルー 1ー
 エチルチオアセテート、2ートリアセトキシシリルー 1ーエチルチオアセテート、1ーメ
 チルジアセトキシシリルー 1ーエチルチオアセテート、1ートリアセトキシシリルー 1ー
 エチルーチオアセテート、トリスー（3ートリエトキシシリルー 1ープロピル）トリチオ
 ホスフェート、ビスー（3ートリエトキシシリルー 1ープロピル）メチルジチオホスホネ
 ート、ビスー（3ートリエトキシシリルー 1ープロピル）エチルジチオホスホネート、3
 ートリエトキシシリルー 1ープロピルジメチルチオホスフィネート、3ートリエトキシシ
 20 リルー 1ープロピルジエチルチオホスフィネート、トリスー（3ートリエトキシシリルー
 1ープロピル）テトラチオホスフェート、ビスー（3ートリエトキシシリルー 1ープロピ
 ル）メチルトリチオホスホネート、ビスー（3ートリエトキシシリルー 1ープロピル）エ
 チルトリチオホスホネート、3ートリエトキシシリルー 1ープロピルジメチルジチオホス
 フィネート、3ートリエトキシシリルー 1ープロピルジエチルジチオホスフィネート、ト
 リスー（3ーメチルジメトキシシリルー 1ープロピル）トリチオホスフェート、ビスー（
 3ーメチルジメトキシシリルー 1ープロピル）ーメチルジチオホスホネート、ビスー（3
 ーメチルジメトキシシリルー 1ープロピル）ーエチルジチオホスホネート、3ーメチルジ
 メトキシシリルー 1ープロピルジメチルチオホスフィネート、3ーメチルジメトキシシリ
 ルー 1ープロピルジエチルチオホスフィネート、3ートリエトキシシリルー 1ープロピル
 メチルチオスルホネート、3ートリエトキシシリルー 1ープロピルメタンチオスルホネ
 ート、3ートリエトキシシリルー 1ープロピルエタンチオスルホネート、3ートリエトキシ
 30 シリルー 1ープロピルベンゼンチオスルホネート、3ートリエトキシシリルー 1ープロピ
 ルトルエンチオスルホネート、3ートリエトキシシリルー 1ープロピルナフタレンチオス
 ルホネート、3ートリエトキシシリルー 1ープロピルキシレンチオスルホネート、トリエ
 トキシシリルメチルメチルチオサルフェート、トリエトキシシリルメチルメタンチオスル
 ホネート、トリエトキシシリルメチルエタンチオスルホネート、トリエトキシシリルメチ
 ルベンゼンチオスルホネート、トリエトキシシリルメチルトルエンチオスルホネート、ト
 リエトキシシリルメチルナフタレンチオスルホネート、トリエトキシシリルメチルキシレ
 ンチオスルホネートなどが挙げられるが、これらに限定されない。様々なブロックされた
 メルカプトシランの混合物が使用され得る。特定の例示的实施形態における使用に好適な
 ブロックされたメルカプトシランの更に別の例としては、モメンティヴ・パフォーマンス
 40 ・マテリアルズ社（Momentive Performance Materials
 Inc.、ニューヨーク州オールバニ）から入手可能な N X T（商標）シラン（3ーオ
 クタノイルチオー 1ープロピルトリエトキシシラン）がある。

【0058】

本明細書にて開示した第 2、第 3 及び第 4 実施形態の特定の实施形態における使用に好
 適な前処理されたシリカ（即ち、シランで前処理されたシリカ）の非限定例として、メル
 カプトシランで前処理された C i p t a n e（登録商標）255 LD 及び C i p t a n e（登録商標）LP（PPG Industries 製）シリカ、オルガノシランのビス
 （トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィド（Si 69）と U l t r a s i l（登録
 50 商標）VN 3 シリカとの間の反応の生成物である C o u p s i l（登録商標）8113（

Degussa製)が挙げられるが、これらに限定されない。Coupsil 6508、Agilon 400 (商標)シリカ (PPG Industries製)、Agilon 454 (登録商標)シリカ (PPG Industries製)、及びAgilon 458 (登録商標)シリカ (PPG Industries製)も挙げられる。シリカが前処理されたシリカを含む実施形態では、前処理されたシリカは、シリカ充填剤について上記に開示されたような量で使用される (即ち、約5～約200 phr (5～200 phrを含む)、約10～約200 phr (10～200 phrを含む)、約10～約175 phr (10～175 phrを含む)、約25～約150 phr (25～150 phrを含む)、約35～約150 phr (35～150 phrを含む)、約25～約125 phr (25～125 phrを含む)、約25～約100 phr (25～100 phrを含む)、約25～約80 phr (25～80 phrを含む)、約35～約125 phr (35～125 phrを含む)、約35～約100 phr (35～100 phrを含む)、約35～約80 phr (35～80 phrを含む)、約5～約200 phr (約25～約150 phr、約35～約150 phr、約25～約125 phr、約25～約100 phr、約25～約80 phr、約35～約125 phr、約35～約100 phr、及び約35～約80 phrを含む)。

【0059】

本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態においてシリカカップリング剤を利用する場合、使用するその量を変更してもよい。本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態では、ゴム組成物は、いずれのシリカカップリング剤も含まない。本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の別の実施形態では、シリカカップリング剤は、シリカ充填剤に対するシリカカップリング剤の総量の比が約1:100～約1:5 (即ち、シリカ100部に対して約0.01～約20重量部) (1:100～1:5を含む)、約1:100～約1:10 (1:100～1:10を含む)、約1:100～約1:20 (1:100～1:20を含む)、約1:100～約1:25 (1:100～1:25を含む)、また約1:100～約0:100 (1:100～0:100を含む)と十分に提供されるように、好適な量で存在している。本明細書にて開示した第1～第3の実施形態の特定の実施形態では、ゴム組成物は、約0.01～約10 phr (0.01～10 phrを含む)、約0.01～約5 phr (0.01～5 phrを含む)、約0.01～約3 phr (0.01～3 phrを含む)のシリカカップリング剤を含む。

【0060】

その他の充填剤

本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態では、カーボンブラック充填剤が利用される。換言すれば、カーボンブラックは、本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の必須の構成成分ではないと見なされる。カーボンブラックは一般に、補強充填剤である。1種以上のカーボンブラックを含む第2、第3及び第4実施形態のこれら実施形態では、カーボンブラックの総量及び任意のその他の補強充填剤 (例えば、シリカ充填剤) は、約10～約200 phr (10～200 phrを含む)である。本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態では、総補強充填剤のゼロ～約50重量% (ゼロ～50重量%を含む)、約5重量%～約30重量% (5～30重量%を含む)、約5重量%～約20重量% (5～20重量%を含む)、約10重量%～約30重量% (10～30重量%を含む)、及び約10重量%～約20重量% (10～20重量%を含む)の量でカーボンブラックを含む。本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態では、カーボンブラックは、ゴム組成物中の総補強充填剤の約30重量%以下 (30重量%以下を含む)で含まれる。本明細書に開示される第1～第3の実施形態の特定の実施形態では、ゴム組成物は、約5～約100 phr (5～100 phrを含む) 1種又は2種以上のカーボンブラックを含む。一般に、本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態における使用に好適なカーボンブラックとしては、通常入手可能な商用製造された任意のカーボンブラック、例えば、表

面積が、少なくとも約 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ ($20 \text{ m}^2 / \text{g}$ を含む)、より好ましくは少なくとも約 $35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、最大約 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 ($35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、最大 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ を含む) のものが挙げられる。本明細書で使用される表面積値は、臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) 技法を使用して、ASTM D-1765 によって決定される。中でも有用なカーボンブラックは、ファーネスブラック、チャンネルブラック、及びランプブラックである。より具体的には、有用なカーボンブラックの例としては、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、微細ファーネス (FF) ブラック、準超耐摩耗性ファーネス (ISAF) ブラック、中補強性ファーネス (SRF) ブラック、中加工性チャンネルブラック、難加工性チャンネルブラック、及び導電性チャンネルブラックが挙げられる。利用され得る他のカーボンブラックとしては、アセチレンブラックが挙げられる。本明細書に開示される第1～第3の実施形態の特定の実施形態では、ゴム組成物は、上記ブラックのうち2種又はそれ以上の混合物を含む。本明細書に開示される第1～第3の実施形態の特定の実施形態での使用に典型的に好適なカーボンブラックは、ASTM D-1765-82aと指定される、N-110、N-220、N-339、N-330、N-351、N-550、及びN-660である。使用されるカーボンブラックは、ペレット化形状又は非ペレット化綿状塊であり得る。好ましくは、より均一な混合のため、非ペレット化カーボンブラックが好ましい。

10

【0061】

第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態では、シリカ充填剤及び任意のカーボンブラックに加えて、少なくとも1種の追加の補強充填剤が利用される。本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態における使用に好適な追加の補強充填剤の非限定例としては、アルミナ、水酸化アルミニウム、粘土、水酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、二酸化チタン、補強酸化亜鉛、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態では、シリカ充填剤及び任意のカーボンブラックに加えて、少なくとも1種の無機充填剤が利用される。本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態における使用に好適な無機充填剤は特に限定されず、また非限定例としては、水酸化アルミニウム、タルク、粘土、アルミナ (Al_2O_3)、酸化アルミニウム水和物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、炭酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2$)、硝酸アルミニウム、酸化マグネシウムアルミニウム ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、パイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ベントナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、窒化ホウ素、雲母、カオリン、ガラスバルーン、ガラスビーズ、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム ($\text{MH}(\text{OH})_2$)、酸化マグネシウム (MgO)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、酸化チタン、二酸化チタン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、水酸化ジルコニウム [$\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]、炭酸ジルコニウム [$\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$]、結晶性アルミノケイ酸塩、強化等級の酸化亜鉛 (即ち、強化酸化亜鉛)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

20

30

【0062】

硬化パッケージ

上述のように、第2及び第4実施形態に従い、また第3実施形態の特定の実施形態では、硬化パッケージが利用される。一般的に、硬化パッケージは、少なくとも1種の加硫剤、加硫促進剤、加硫活性化剤 (例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸など)、加硫阻害剤、スコッチ防止剤の内の少なくとも1つを含む。特定の実施形態では、硬化パッケージは、少なくとも1種の加硫剤と、少なくとも1種の加硫促進剤と、少なくとも1種の加硫活性化剤と、任意に、加硫阻害剤及び/又はスコッチ防止剤と、を含む。加硫促進剤及び加硫活性化剤は、加硫剤の触媒として作用する。加硫阻害剤及びスコッチ防止剤は、当該技術分野において周知であり、所望の加硫特性に基づいて当業者が選択することができる。

40

【0063】

50

第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態において使用される好適な型の加硫剤の例としては、硫黄又は過酸化物系硬化成分が挙げられるが、これらに限定されない。したがって、特定のこのような実施形態では、硬化成分は、硫黄系硬化剤又は過酸化物系硬化剤を含む。特定の好適な硫黄加硫剤の例としては、「ゴム製造業者(rubbermaker)」の可溶性硫黄、二硫化アミン、ポリマー性ポリスルフィド、又は硫黄オレフィン付加物などの硫黄供与性硬化剤、及び不溶性のポリマー性硫黄が挙げられる。好ましくは、硫黄加硫剤は、可溶性硫黄、又は可溶性及び不溶性の高分子量硫黄の混合物である。硬化に用いられる好適な加硫剤及びその他の組成物(例えば、加硫阻害剤、スコッチ防止剤)の一般的な開示として、Kirk-Othmer、「Encyclopedia of Chemical Technology」第3版、Wiley Interscience、N. Y.、1982年、Vol. 20、pp. 365~468、特に「Vulcanization Agents and Auxiliary Materials」、pp. 390~402、又はA. Y. Coran、「Encyclopedia of Polymer Science and Engineering」第2版(1989年、John Wiley & Sons, Inc.)を参照可能であり、これらは参照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。一般的に、加硫剤は、1~7.5 phr、1~5 phr、及び好ましくは1~3.5 phrを含む0.1~10 phrの範囲の量で使用される。

【0064】

加硫促進剤は、加硫に必要な時間及び/又は温度を制御し、加硫物の特性を向上させるために使用される。本明細書にて開示した第2、第3、及び第4実施形態の特定の実施形態において使用される好適な加硫促進剤の実施例としては、チアゾール加硫促進剤、例えば、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)、及び同様のものなど、グアニジン加硫促進剤、例えば、ジフェニルグアニジン(DPG)など、チウラム加硫促進剤、カルバメート加硫促進剤などが挙げられるが、これらに限定されない。一般的に、使用される加硫促進剤の量は、0.1~10 phr、好ましくは0.5~5 phrの範囲である。

【0065】

加硫活性化剤は、加硫を補助するために使用される添加剤である。一般的に、加硫活性化剤は、無機成分及び有機成分の両方を含む。酸化亜鉛は、最も広く使用されている無機加硫活性化剤である。ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、及びこれらのそれぞれの亜鉛塩を含む様々な有機加硫活性化剤が、一般的に使用されている。一般的に、使用される加硫活性化剤の量は、0.1~6 phr、好ましくは0.5~4 phrの範囲である。

【0066】

加硫阻害剤は、加硫プロセスを制御するため、そして一般的には、所望の時間及び/又は温度に達するまで加硫を遅らせるか又は阻害するために使用される。一般的な加硫阻害剤としては、Santogard製のPVI(シクロヘキシルチオフタルミド)が挙げられるが、これらに限定されない。一般的に、加硫阻害剤の量は、0.1~3 phr、好ましくは0.5~2 phrである。

【0067】

ゴム組成物のためのその他の成分

本明細書にて開示した第2、第3及び第4実施形態の特定の実施形態において用いてもよい種々のその他成分は、当業者に周知であり、油(加工用及び伸展用)、ワックス、加工助剤、粘着付与樹脂、補強樹脂、しゃく解剤、及び1種以上の追加のゴムが挙げられる。

【0068】

芳香族、ナフテン系、及び低PCA油が挙げられるがこれらに限定されない、様々な種

10

20

30

40

50

類のプロセス油及びエクステンダー油を利用してよい。好適な低PCA油としては、IP 346法によって測定したとき3重量パーセント未満の多環式芳香族含量を有するものが挙げられる。IP 346法の手順は、Institute of Petroleum (英国) 発行のStandard Methods for Analysis & Testing of Petroleum and Related Products and British Standard 2000 Parts, 2003, 62nd editionに見出しうる。好適な低PCA油として、軽度溶出溶媒和物(MES)、処理留出物芳香族抽出物(TDAE)、TRA E、及び重ナフテン系が挙げられる。好適なMES油は、CATENEX SNR (SHELL製)、PROREX 15及びFLEXON 683 (EXXONMOBIL製)、VIVATEC 200 (BP製)、PLAXOLENE MS (TOTAL FINA ELF製)、TUDALEN 4160/4225 (DAHLEKE製)、MES-H (REPSOL製)、MES (Z8製)、並びにOLIO MES S201 (AGIP製)として市販されている。好適なTDAE油は、TYREX 20 (EXXONMOBIL製)、VIVATEC 500、VIVATEC 180、及びENERTHENE 1849 (BP製)、並びにEXTENSOIL 1996 (REPSOL製)として入手可能である。好適な重ナフテン系油は、SHELLFELX 794、ERGON BLACK OIL、ERGON H2000、CROSS C2000、CROSS C2400、及びSAN JOAQUIN 2000Lとして入手可能である。好適な低PCA油としてはまた、野菜、木の実、及び種子から採取できるものなど、様々な植物源油も挙げられる。非限定的な例としては、ダイズ油、ヒマワリ油、サフラワー油、コーン油、亜麻仁油、綿実油、菜種油、カシュー油、ゴマ油、ツバキ油、ホホバ油、マカダミアナッツ油、ココナツ油、及びヤシ油が挙げられるが、これらに限定されない。上記加工油を、伸展油として、即ち、油展ポリマー又はコポリマーの調製のために使用することもできる。一般的に、多くの用途について、本明細書に開示されるゴム組成物及び方法において使用されるオイル(加工油及び伸展油)の総量は、約1~約70 phr (1~70 phrを含む)、約2~約60 phr (2~60 phrを含む)、約3~約50 phr (3~50 phrを含む)の範囲であり、しかし、特定の用途では、本明細書に開示されるゴム組成物及び方法において使用されるオイル(加工油及び伸展油)の総量はより多く、約175 phr以下(175 phr以下を含む)、約150 phr以下(150 phr以下を含む)、約100 phr以下(100 phr以下を含む)にも及ぶ範囲である。

【0069】

ゴム組成物の調製方法

本明細書にて開示した第2及び第4実施形態に従ったゴム組成物に加えて、第1若しくは第3実施形態の末端官能性ポリマー又は第5実施形態の方法から生じた末端官能性ポリマーに組み込まれるゴム組成物は、例えば、バンベリーミキサー又は粉碎ロールにて成分を一体的に混練することによるなどの当該技術分野において既知の方法によって、(上記で開示したように)ゴム組成物用の成分を一体的に混合することにより、一般に形成してよい。これらの方法は、一般に、少なくとも1回の非生産用マスターバッチ混合段階と、最終生産用混合段階とを含む。「非生産用マスターバッチ混合段階」という語句は、当業者に既知であり、一般に、加硫剤又は加硫促進剤を添加しない混合段階であると理解されている。「最終生産用混合段階」という用語も当業者に既知であり、一般に、ゴム組成物中に加硫剤及び加硫促進剤を添加する混合段階であると理解されている。本明細書に開示される組成物及び方法の特定の実施形態では、2回以上の非生産用マスターバッチ混合段階が含まれてもよい。本明細書に開示される組成物及び方法の特定の実施形態では、2回以上の非生産用マスターバッチ混合段階が含まれ、大麻油は1回目の(初回の)マスターバッチ混合段階において添加される。本明細書に開示される組成物及び方法の別の実施形態では、少なくとも2回の非生産用マスターバッチ混合段階が含まれ、大麻油は2回目のマスターバッチ混合段階において添加される。本明細書に開示される組成物及び方法の別の実施形態では、少なくとも2回の非生産用マスターバッチ混合段階が含まれ、大麻油は2回以上のマ

スターバッチ段階において添加される。本明細書に開示される組成物及び方法の更に別の実施形態では、2回以上の非生産用マスターバッチ混合段階が含まれ、大麻油は最終非生産用マスターバッチ混合段階において添加される。

【0070】

本明細書に開示される第1～第3の実施形態によるゴム組成物の調整方法の特定の実施形態では、(1回又は複数回の)非生産用マスターバッチ混合段階は、約130℃～約200℃の温度で実施されてもよい。特定の実施形態では、最終生産用混合段階は、ゴム組成物の望まない早期硬化を防ぐために加硫温度未満の温度で実施されてもよい。したがって、生産用混合段階の温度は、約120℃を超えてはならず、典型的には約40℃～約120℃、又は約60℃～約110℃、特に、約75℃～約100℃である。

10

【0071】

ポリマーの低温流れ抵抗を向上させる方法

上述のように、第3実施形態に従って、ポリマー(又はポリマーを含むゴム組成物)の低温流れ抵抗を向上させる方法を開示する。前記方法は、少なくとも1種の共役ジエン含有モノマーを含有するポリマーのリビング末端を、Si含有化合物により末端処理し、第1実施形態に従った末端官能性ポリマーを生成することを含む。第3実施形態の特定の実施形態では、低温流れ抵抗の向上は、可塑性試験により測定した際に(例えば、以下に記載されているようなスコット可塑性試験機を使用)、残留試料ゲージの増大(即ち、サンプルの厚み)により測定される。低温流れ抵抗の向上は、同一モノマーを有するポリマー(又は末端官能性ポリマー以外の同一成分を有する組成物)と比較すると、末端官能化を欠いている。特定の実施形態では、残留試料ゲージは、少なくとも約5%(少なくとも5%を含む)、少なくとも約10%、少なくとも約10%、少なくとも約15%、少なくとも約15%、少なくとも約20%、少なくとも約20%、少なくとも約25%、少なくとも約25%、少なくとも約30%、少なくとも約30%、少なくとも約35%、少なくとも約35%、少なくとも約40%、及び少なくとも約40%増大する。特定の実施形態では、低温流れ抵抗は、少なくとも約5%～約40%(5%～40%を含む)、約5%～約30%、5%～30%、約5%～約25%、5%～25%、約5%～約20%、5%～20%、約10%～約40%、及び10%～40%増大する。

20

【0072】

特定の実施形態では、ポリマーの低温流れ抵抗の向上は、次の方法に従いスコット試験機を使用して測定することができる。ポリマーサンプル(15.5グラム)を、カーバプレス(Carver Press)を使用して100℃で20分間、インストロン圧縮型中で溶融圧縮する。冷却後、それぞれ均一の厚さ40.0mm×13.0mmの直径及び高さに伴う円筒形状にて、サンプルを成形機から取り出す。スコット試験機を次に重さ(5,000グラム)を用いて円筒の上部に定置させ、円筒形状のサンプルを30分間(約25℃)圧縮し、この時点でのポリマーサンプルの厚さを測定する。比較的厚い厚みは、ポリマーの低温流れ抵抗の増大(即ち、低温流れ抵抗の向上)を示す。

30

【0073】

シリカ充填ゴム組成物の、充填剤の分散を向上させる方法

上述のように、本明細書にて開示した第4の実施形態に従い、シリカ充填ゴム組成物における、充填剤の分散を向上させる方法が開示されている。本方法は、10～100phrの第1実施形態の末端官能性ポリマー、0～90phrの少なくとも1種のゴム、シリカ充填剤、及び硬化パッケージを用いて、シリカ充填ゴム組成物を生成することを含む。第4の実施形態の特定の実施形態では、充填剤の分散における向上は、結合ゴムのパーセンテージの増大により測定される(後述の結合ゴム試験による)。第4の実施形態の特定の実施形態では、充填剤の分散における向上は、鏡検法データを使用して測定される。充填剤の分散における向上は、末端官能性ポリマーを等量の非末端官能性ポリマーで置換することを除く、同一成分を含むゴム組成物と比較される。特定の実施形態では、結合ゴムのパーセンテージは、少なくとも約50%(少なくとも50%を含む)、少なくとも約100%(即ち、少なくとも倍加)、少なくとも100%(即ち、少なくとも倍加)、少

40

50

なくとも約150%、及び少なくとも150%増大する。特定の実施形態では、結合ゴムのパーセンテージは、少なくとも約50%～約200%（50%～200%を含む）、約50%～約150%、及び50%～150%増大する。

【0074】

本明細書にて開示した第4実施形態に従ったシリカ充填剤及び硬化パッケージ並びにゴム組成物のその他の任意成分に関わる詳細を上述し、また本条項に完全に記述されている場合として、第4実施形態に適用すると考えるべきである。

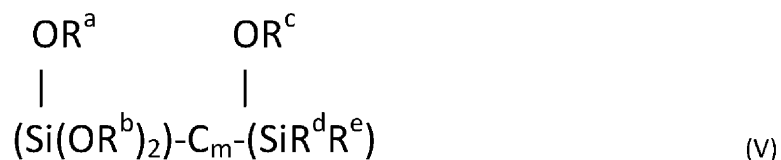
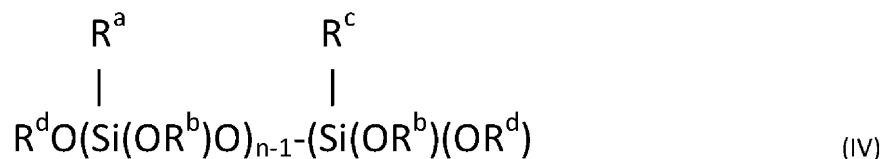
【0075】

末端官能性ポリマーの調製方法

上述のように、本明細書にて開示した第5実施形態は、（構造（I）、（II）、又は（III）を有する）末端官能性ポリマーの調製方法に関し、本方法は、共役ジエンモノマー含有ポリマー鎖のリビング末端を、以下のどちらかと反応させることを含む。（a）各Siが3個のOに結合し、かつ各SiがまたR¹、R²、R³のうち1つと結合し、R¹、R²、R³が同一であるか異なり、かつ（i）H、1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、（ii）3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、（iii）7～20個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基、及び（iv）R⁵Xであって、XがCl、Br、S_dR⁶、NR⁶₂、OR⁶、SCOR⁶、CO₂R⁶、オレフィン、アミノ基及びビニル含有基から選択され、ここでd=2～8であり、R⁵が1～20個の炭素を有するアルキレン基、3～20個の炭素を有するシクロアルキレン基から選択され、またR⁴及びR⁵が1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、及び7～20個の炭素を有するアルキルアリール基から独立して選択される、R⁵X、からなる群から選択される、少なくとも8個のSiを有するポリシルセスキオキサン、又は（b）構造（IV）若しくは（V）を有する化合物。構造（IV）及び（V）を以下に示す。

【0076】

【化8】



式（IV）では、R^a及びR^cは同一であるか異なり、またそれぞれH、1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、7～20個の炭素を有するアルキルアリール基、及び前述のビニル含有基から独立して選択され、R^b及びR^dは同一であるか異なり、かつそれぞれ以下から選択される。（i）1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20個の炭素を有するアルコキシ基、（ii）3～20個の炭素を有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び（iii）7～20個の炭素を有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。またnは、2～20であり、かつ式（V）では、R^a、各R^b、R^c及びR^dは同一であるか異なり、またそれぞれH、1～20個の炭素を有するアルキル基、3～20個の炭素を有するシクロアルキル基、7～20個の炭素を有するアルキルアリール基から独立して選択される。R^eは、以下から選択される。（i）H、1～20個の炭素を有するアルキル基、又は1～20

個の炭素有するアルコキシ基、(i i) 3～20個の炭素有するシクロアルキル基又はシクロアルコキシ基、及び(i i i) 7～20個の炭素有するアルキルアリール基又はアルキルアリールオキシ基。またmは、1～20である。

【0077】

本明細書にて開示した第5実施形態の方法に従って生成される末端官能性ポリマーは、本明細書にて開示した第2及び第4実施形態に従ったゴム組成物、又はその他のゴム組成物に利用してよい。

【0078】

一般に、本明細書にて開示した第5実施形態に従った方法はアニオン重合を含み、一般的な詳細(即ち、(a)又は(b))に従った停止剤の使用以外)が当該技術分野においてよく知られている。通常、共役ジエンモノマー含有ポリマー又はコポリマーは、当業者には周知であるような様々な好適な方法、例えばバッチ式、半連続式、又は連続式操作に従って、調製され、回収されてよい。また重合は、バルク重合、蒸気相重合、溶液重合、懸濁重合、配位重合、及びエマルジョン重合が挙げられるが、これらに限定されない、多くの異なる重合反応装置系においても実施できる。第5実施形態の特定の実施形態によれば、アニオン重合が実施され、有機アルカリ金属化合物、好ましくはリチウム含有化合物が、典型的に重合反応開始剤として使用される。重合反応開始剤として使用されるリチウム含有化合物の例として、ヒドロカルビルリチウム化合物、リチウムアミド化合物、及び類似のリチウム化合物が挙げられるが、これらに限定されない。重合反応開始剤として使用されるリチウム化合物の量は、好ましくは、モノマー100g当たり0.2～20ミリモルの範囲内である。

【0079】

ヒドロカルビルリチウム化合物の非限定例として、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-オクチルリチウム、n-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼン及びブチルリチウムの反応生成物、並びにこれらの混合物が挙げられる。これらのなかでも、アルキルリチウム化合物、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-オクチルリチウム、n-デシルリチウムなどが好ましく、n-ブチルリチウムが特に好ましい。一般に、重合反応に不活性な炭化水素溶媒中で、共役ジエンモノマーのみ、又は共役ジエンモノマー及び芳香族ビニル化合物の混合物を使用して重合が実施される。重合反応に不活性な炭化水素溶媒の非限定例として、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、trans-2-ブテン、cis-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0080】

特定の実施形態では、アニオン重合プロセスを、ランダムマイザーの存在下で実施してもよい。ランダムマイザーは、共役ジエン化合物の微細構造を制御でき、例えば、ブタジエンをモノマーとして用いて、ポリマーのブタジエン単位中の1,2-結合含量を制御し、ブタジエン及びスチレンをモノマーとして用いて、コポリマー中のブタジエン単位及びスチレン単位をランダム化させるなどの作用を有する。ランダムマイザーの非限定例として、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ビステトラヒドロフリルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1,2-ジピペリジノエタン、カリウム-t-アミレート、カリウム-t-ブトキシド、ナトリウム-t-アミレートなどが挙げられる。使用されるランダムマイザーの量は、好ましくは、重合反応開始剤としての有機アルカリ金属化合物1モル当たり、0.01～100モル当量の範囲内である。

【0081】

アニオン性重合は、溶液重合、蒸気相重合及びバルク重合のうち任意のものによって実施されてよい。溶液重合では、溶液中のモノマーの濃度は、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～30質量%の範囲内である。共役ジエンモノマー及びビニル芳香族モノマーを共に使用するとき、混合物中のビニル芳香族モノマー含量は、好ましくは3～50質量%、より好ましくは4～45質量%の範囲内である。また、重合系は特に限定されず、バッチ式又は連続式であってよい。

【0082】

アニオン性重合における重合温度は、好ましくは0～150℃、より好ましくは20～130℃である。重合は発生圧力下で、好ましくは反応モノマーを実質的に液相に維持するために十分な圧力下で実施されてもよい。重合反応が発生圧力より高圧下で実施されるとき、反応系は、不活性ガスによって好ましくは加圧される。好ましくは、任意の反応妨害物質、例えば水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物などを、重合反応開始前に除去する。

【実施例】

【0083】

以下の実施例は、特定の及び代表的な実施形態、並びに／又は本開示の実施形態の特徴を例示するものである。実施例は、単に説明の目的で提供されており、本開示を限定するものとして解釈すべきでない。本開示の実施形態の趣旨及び範囲を逸脱することなく、これらの特定の実施例に対する多くの変更が可能である。

【0084】

実施例1：20%のスチレン及び55%のビニル結合微細構造を伴うSBRsの合成

実施例1(a)～1(e)では、20%のスチレン及び55%のビニル結合微細構造(ポリマーのブタジエン部分内)を有するスチレン-ブタジエンポリマーを調製した。各4個のポリマーを、異なる化合物を使用して末端処理した。実施例1(a)のポリマーを、イソプロパノールを使用して末端処理したが、参考例と考えることができる。実施例1(b)～1(e)のポリマーを、ポリ(メチルシルセスキオキサン)メトキシ末端処理、ポリ(プロピルシルセスキオキサン)メトキシ末端処理、ビニルトリメトキシシランオリゴマー加水分解物、及び1-(トリエトキシ-シリル)-2-(ジエトキシメチルシリル)エタンを使用して、それぞれ末端処理した。得られたポリマーの特性を以下の表1に提供する。

【0085】

実施例1(a)～(d)のポリマーを調製するために、以下の方法を使用した。攪拌棒を装備し、2ガロンのN₂でパージされて窒素置換された反応器に、ヘキサン1.341kg、ヘキサン中で33.5重量%のスチレン0.446kg、及びヘキサン中で19.0重量%の1,3-ブタジエン3.151kgを添加した。反応器に、ヘキサン中で3.9mlのn-ブチルリチウム(BuLi)(1.6M)、続いてヘキサン中で1.20mlの2,2-ビス(2'-テトラヒドロフリル)プロパン(1.6M)を充填し、かつ反応器ジャケットを50℃まで加熱した。36分後、バッチ温度は63.5℃でピークに達した。追加で30分後、ポリマーセメントは乾燥した828-ml(28-oz)ガラス容器に滴下し、また実施例1(a)用ではイソプロピルアルコール、実施例1(b)ではポリ(メチルシルセスキオキサン)メトキシ末端処理(1.3M)、実施例1(c)ではポリ(プロピルシルセスキオキサン)メトキシ末端処理(0.9M)、実施例1(d)ではビニルトリメトキシシランオリゴマー加水分解物(1.6M)、又は実施例1(e)では1-(トリエトキシ-シリル)-2-(ジエトキシメチルシリル)エタン(2.9M)と反応(末端処理)した。各容器を50℃の水浴中に約30分間置いた。得られたポリマーセメントを、それぞれブチル化ヒドロキシルエン(BHT)を含有するイソプロピルアルコール中へと滴下し、かつ次にドラム乾燥させた。得られたポリマーは、数平均分子量をグラム/モルで示すM_n(GPCによる)、重量平均分子量をグラム/モルで示すM_w(GPCによる)、ピーク時の分子量をグラム/モルで示すM_p(GPCによる)、分

子量の分散度又は多分散性を示すMWD (M_w/M_n で割ることにより計算される)、及びガラス転移温度を示すTgにより、次の特性を有した(表1)。一般に、これらのポリマーの数平均分子量(M_n)は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を使用することにより測定してよく、議論されているポリマーとしてポリスチレンを基準とし及びMark-Houwink定数を用いて検量される。

【0086】

【表1】

表1						
ポリマー	M_n (g/モル)	M_w (g/モル)	M_p (g/モル)	MWD	カップリング%	Tg (°C)
実施例1 (a)	112734	117635	115556	1.04	0.0	-40.14
実施例1 (b)	175599	235457	117350	1.34	58.83	-39.63
実施例1 (c)	150610	187370	118506	1.24	42.89	-41.88
実施例1 (d)	195829	243303	227895	1.24	74.87	-40.51
実施例1 (e)	137103	174096	118340	1.27	27.94	-41.7

【0087】

実施例2：36%のスチレン及び28%のビニルの結合微細構造を伴うSBRsの合成
 実施例2(a)～2(e)では、36%のスチレン及び28%のビニルの結合微細構造(ポリマーのブタジエン部分内)を有するスチレン-ブタジエンポリマーを調製した。各4個のポリマーを、異なる化合物を使用して末端処理した。実施例2(a)のポリマーを、イソプロパノールを使用して末端処理したが、参考例と考えることができる。実施例2(b)～2(e)のポリマーを、ポリ(メチルシルセスキオキサン)メトキシ末端処理、ポリ(プロピルシルセスキオキサン)メトキシ末端処理、ビニルトリメトキシシランオリゴマー加水分解物、及び1-(トリエトキシ-シリル)-2-(ジエトキシメチルシリル)エタンを使用して、それぞれ末端処理した。得られたポリマーの特性を以下の表2に提供する。

【0088】

実施例2(a)～2(d)のポリマーを調製するために、以下の方法を使用した。攪拌棒を装備し、2ガロンのN₂でパージされた窒素置換された反応器に、ヘキサン1.557kg、ヘキサン中で32.3重量%のスチレン0.834kg、及びヘキサン中で18.8重量%の1,3-ブタジエン2.548kgを添加した。反応器に、ヘキサン中で3.9mlのn-ブチルリチウム(BuLi)(1.6M)、続いてカリウムt-アミラーゼ(KTA)0.5ml(1.0M)及び0.3mlの2,2-ビス(2'-テトラヒドロフル)プロパン(ヘキサン中で1.6M)を充填し、かつ反応器ジャケットを65℃まで加熱した。29分後、バッチ温度は75.3℃でピークに達した。追加で30分後、ポリマーセメントは乾燥した4つのガラス容器(28oz)に滴下し、また実施例2(a)用ではイソプロピルアルコール、実施例2(b)ではポリ(メチルシルセスキオキサン)メトキシ末端処理(1.3M)、実施例2(c)ではポリ(プロピルシルセスキオキサン)メトキシ末端処理(0.9モル)、実施例2(d)ではビニルトリメトキシシランオリゴマー加水分解物(1.6モル)、実施例2(e)では1-(トリエトキシ-シリル)-2-(ジエトキシメチルシリル)エタン(2.9M)と反応(末端処理)した。各容器

を50℃の水浴中に約30分間置いた。得られたポリマーセメントを、それぞれブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含有するイソプロピルアルコール中へと滴下し、かつ次に円筒乾燥させた。得られたポリマーは次の特性を有した（表2）。

【0089】

【表2】

表2						
ポリマー	M _n (g/モル)	M _w (g/モル)	M _p (g/モル)	MWD	カップリング%	T _g (℃)
実施例2 (a)	102395	107932	105793	1.05	0	-41.52
実施例2 (b)	162144	275662	105645	1.70	56.14	-43.17
実施例2 (c)	142805	191563	106239	1.34	49.84	-42.41
実施例2 (d)	166834	234306	208905	1.40	66.3	-41.46
実施例2 (e)	117485	163657	101253	1.39	29.23	-39.27

【0090】

実施例3－実施例1及び2のSBRsを含有するゴム組成物の調製

実施例1及び2において調製したSBRsを利用して、シリカ充填剤を伴う加硫性ゴム組成物を生成した。ゴム組成物のための完全な配合物を、表3に示す。ゴム組成物を調製するために使用する混合方法を、表4に示す。

【0091】

【表3】

表3	
実施例番号	量 (phr)
マスターバッチ	
SBRポリマー	80
天然ゴム	20
シリカ充填剤	52.5
ワックス	2
プロセス油	10
ステアリン酸	2
6PPD	0.95
再練り	
シリカ充填剤	2.5
シラン（ビス（3-トリエトキシシリル）プロピルテトラ-硫化合物）	5
最終	
硫黄	1.5
N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルホンアミド（TBBS）	0.7
2, 2'-ジチオビスベンゾチアゾール（MBTS）	2
N, N'-ジフェニルグアニジン（DPG）	1.4
酸化亜鉛	2.5
総phr	183.05

【0092】

【表 4】

表 4：混合パラメーター		
段階	時間	状態
マスターバッチ第 1 段階 (初期温度：120～125℃、 ローター：50 rpmから開始)	0 秒	ポリマー投入
	30 秒	任意の油、シリカ充填剤及びその他のマスターバッチ成分を充填して、 ローター回転数を90 rpmまで増大させる。
		最大温度165℃を基準として降下させる、又は5.5分間混合する (どちらかを最初に行う)。
再練り段階 (初期温度： 130～135℃、 ローター：50 rpm)	0 秒	マスターバッチ投入
		最大温度150℃を基準として降下させる、又は3.5分間混合する (どちらかを最初に行う)。
最終バッチ段階 (初期温度： 65～70℃、 ローター：45 rpm)	0 秒	再練り物投入
	0 秒	硬化剤投入
		最大温度100℃を基準として降下させる、又は2.5分間混合する (どちらかを最初に行う)。

10

【0093】

それぞれSBR用に実施例1(a)～1(e)又は実施例2(a)～2(e)のゴムのうち1つを使用してゴム組成物を調製した。10個のゴム組成物はサンプル9～18として番号づけされた。サンプル9～14(非官能化SBRを含有する)は、参考例と考えることができる。ゴム組成物のある種の特性を測定し、また下表5に報告した。本開示に従って、ゴム組成物の値(即ち、サンプル10～13及び15～18)をその比較例(即ち、それぞれサンプル9～14)で割ることにより、指標値を計算した。

20

【0094】

$\tan \delta$ 値を測定するために、動的圧縮試験をDynastat(商標)機械的分光計(Dynastatics Instruments Corp. (ニューヨーク州Albany)製)を使用して、円筒形ボタン形状試験標本(直径7.8mm×高さ6mm)に対して実施した。温度は、60℃の好適な温度に一定に保った。標本は、試験前に2kgの静的荷重下で圧縮された。平衡状態に達すると、1.25kgの動的圧縮荷重で15Hzの周波数で試験を開始した。その後、標本は動的に圧縮され、伸長され、ヒステリシス結果($\tan \delta$)を記録した。ゴム組成物の60℃における指標 $\tan \delta$ は、タイヤトレッドに組み込まれる場合の、その圧延抵抗の指標である。

30

【0095】

本明細書にて開示したムーニー粘度を、大型ローターを伴うアルファ・テクノロジーズ(Alpha Technologies)製ムーニー粘度計を使用して130℃にて決定し、また1分間の熱入れ時間、及び4分間の稼働時間は、それ故にムーニー₁₊₄又はML₁₊₄と称される。より具体的には、各バッチから130℃で1分間、ローターが始動する前にサンプルを予備加熱することにより、ムーニー粘度を測定した。ローターが始動した後に4分間トルクとして、各サンプルについてムーニー粘度を記録した。一般に、低いムーニー粘度が有利である。したがって、低い指標値のムーニー粘度が有益であると考えることができる。

40

【0096】

結合ゴムの含量試験を使用して、各ゴム組成物における、充填剤粒子に結合したポリマーのパーセントを決定した。大過剰のトルエン中における未硬化素材の小試験片を3日間浸漬させることにより、結合ゴムを測定した。溶剤により、可溶性ゴムをサンプルから抽出した。3日後、過剰なトルエンを排液して、サンプルを空気乾燥させ、次にオープン内で約100℃にて一定の重量へと乾燥させた。残留する試験片は、充填剤及び元の幾らかのゴムの含有する弱い凝集性ゲルを形成する。充填剤を伴い残留するゴムの量は、結合

50

ゴムである。結合ゴムの含量は、次に以下の式に従って計算される。

【0097】

【数1】

$$\% \text{ 結合ゴム} = \frac{100 (Wd - F)}{R}$$

10

【0098】

Wdは乾燥ゲルの重量であり、Fはゲル中の充填剤の重量又は溶媒不溶性材料（元のサンプル中の充填剤の重量と同一）であり、またRは元のサンプル中のポリマーの重量である。ゴム（ポリマー）と充填剤との間の、増大し、かつ有益な相互作用を示す比較的高い結合ゴムパーセンテージを伴う結合ゴムのパーセンテージは、ゴム組成物中のゴム（ポリマー）と充填剤との間の相互作用の測定手段を提供する。

【0099】

各ポリマーサンプルのコールドフロー耐性を、スコット可塑性試験機を使用して測定した。100℃にて20分間、約2.5gのポリマーを直径15mm及び高さ12mmの円筒形のボタンに型入れした。室温まで冷却後、ボタンを型から除去して、室温にてスコット可塑性試験機内に置いた。5kgの荷重を試料に負荷した。8分後、残留試料ゲージ（即ち、試料の厚さ）が測定された。一般的に、残留試料ゲージは、ポリマーのコールドフロー耐性の指標とすることができ、残留試料ゲージが高いほど、良好なコールドフロー耐性を示す。

20

【0100】

【表5】

表5										
特性	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
指標 ML ₁₊₄	1.00	2.70	1.79	3.35	2.36	1.00	2.51	1.96	3.17	2.03
60℃における 指標tanδ	1.00	0.54	0.65	0.54	0.54	1.00	0.59	0.74	0.61	0.66
指標結合 ゴム%	1.00	2.90	2.17	2.93	3.47	1.00	3.33	2.36	3.54	3.28

30

【0101】

表5のデータから見て取れるように、シリコン含有官能化剤を使用してポリマー（即ち、サンプル10～13及び15～18）の末端処理を停止させることは、結合ゴムのパーセンテージ及びtanδの有益な減少における顕著な向上を提供する。本データは、シリコン含有停止剤のうち1つで末端処理されたポリマーを含有する、ゴム組成物のようなものの中の、シリカ充填剤の分散における向上を示す。更に、シリコン含有停止剤のうち1つで末端処理されたポリマーを含有するゴム組成物は、向上した低温流れ抵抗を示した。

40

【0102】

本出願は、本明細書に開示される組成物及び方法の実施形態が開示される数値範囲全体で実行できるため、明確な範囲限界が明細書内に言葉どおりに言及されていなくても、開示される数値範囲内の任意の範囲を支持する、いくつかの数値範囲限界を開示している。実質的に任意の複数又は単数の用語を本明細書で用いることに関して、当業者は、状況又は用途に適切となるように、複数から単数へ、又は単数から複数へ置き換えることができる。様々な単数又は複数の置き換えは、簡潔にするため、本明細書では明示的に記述されない場合がある。

50

【0103】

一般的に、当業者は、本明細書及び特に添付の特許請求の範囲で使用された用語は、概して「オープン」な用語を意図していることを理解するだろう。例えば、用語「含む」は、「含むがこれらに限定されない」と解釈されるべきであり、用語「有する」は、「少なくとも有する」と解釈されるべきであり、用語「挙げられる」は、「挙げられるがこれらに限定されない」と解釈されるべきである。更に、当業者は、前置きされた請求項の記載において特定の数が意図される場合、そのような意図は当該請求項中に明示的に記載されるものとし、そのような記載がない場合は、そのような意図も存在しないことを理解するだろう。例えば、理解を助けるものとして、以下の添付の特許請求の範囲には、請求項の記載を前置きするために、前置き語句「少なくとも1つ」及び「1つ又は2つ以上」の使用を含む場合がある。しかしながら、かかる語句の使用は、同じ請求項が、前置き語句「1つ又は2つ以上」又は「少なくとも1つ」、及び、「a」又は「an」などの不定冠詞を含む場合であっても、不定冠詞「a」又は「an」による請求項の記載の前置きが、そのように前置きされた請求項の記載を含む任意の特定の請求項を、かかる記載を1つのみ含む発明に限定することを意味するものとして解釈されてはならず（例えば、「a」又は「an」は、典型的には、「少なくとも1つ」又は「1つ又は2つ以上」を意味すると解釈されるべきである）、請求項の記載の前置きに使用される定冠詞の使用についても同じことが言える。加えて、前置きされた請求項の記載において特定の数が明示的に記載される場合でも、当業者は、かかる記載が、少なくとも記載される番号を意味するものと解釈されるべきであることを理解している（例えば、他の修飾語句を持たない明らかな記載である「2つの記載」は、典型的には、少なくとも2つの記載、又は2つ若しくはそれ以上の記載を意味する）。更に、「A、B、及びCなどのうち少なくとも1つ」に類似する慣例表現を用いる場合、一般に、かかる構成は、当業者がその慣例を理解し得るという意味において意図される（例えば、「A、B、及びCのうち少なくとも1つを有するシステム」として、Aのみ、Bのみ、Cのみ、A及びBを共に、A及びCを共に、B及びCを共に、並びに／又は、A、B、及びCを共になどを有するシステムが挙げられ得るが、これらに限定されない）。更に、当業者は、事実上、2つ又はそれ以上の代替用語を示す任意の離接的単語又は語句は、明細書、請求項、又は図面を問わず、これらの用語のうちの1つ、これらの用語のうちのいずれか、又はこれらの用語の両方を含む可能性を企図すると理解されるべきであることを、理解するであろう。例えば、語句「A又はB」は、「A」又は「B」又は「A及びB」の可能性を含むと理解されるだろう。

10

20

30

【0104】

特許、特許出願、及び非特許文献を含むがこれらに限定されない全ての参考文献は、それらの全体を参照により本明細書に組み込まれる。

【0105】

組成物及び方法の様々な態様及び実施形態が本明細書に開示されているが、別の態様及び実施形態が、当業者には明らかであろう。本明細書に開示される様々な態様及び実施形態は、例示目的であり、特許請求の範囲に示されている真の範囲及び趣旨を限定することを意図していない。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-282908 (JP, A)
特開平10-176080 (JP, A)
特開2002-080682 (JP, A)
特開2002-080534 (JP, A)
特開2002-145930 (JP, A)
特開2011-016997 (JP, A)
国際公開第2008/108302 (WO, A1)
特開2008-291029 (JP, A)
中国特許出願公開第103755901 (CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/00-246/00
C08K 3/00- 13/08
C08L 1/00-101/14
CAplus/REGISTRY (STN)