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

特許第5196947号
(P5196947)

(45)発行日　平成25年5月15日(2013.5.15)　(24)登録日　平成25年2月15日(2013.2.15)

(51)Int.Cl.		F I		
C08C 19/22	(2006.01)	C08C	19/22	
C08F 36/00	(2006.01)	C08F	36/00	510
C08L 15/00	(2006.01)	C08L	15/00	

請求項の数 10　外国語出願　(全 17 頁)

(21)出願番号	特願2007-278136 (P2007-278136)
(22)出願日	平成19年10月25日 (2007.10.25)
(65)公開番号	特開2008-106277 (P2008-106277A)
(43)公開日	平成20年5月8日 (2008.5.8)
審査請求日	平成21年9月14日 (2009.9.14)
(31)優先権主張番号	60/854,472
(32)優先日	平成18年10月26日 (2006.10.26)
(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　100147485
弁理士　杉村　憲司
(74)代理人　100072051
弁理士　杉村　興作
(74)代理人　100114292
弁理士　来間　清志
(74)代理人　100107227
弁理士　藤谷　史朗
(74)代理人　100134005
弁理士　澤田　達也
(74)代理人　100135172
弁理士　野田　裕子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】官能化重合体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

官能化重合体であって、

ａ）重合体鎖が、ポリエンを含み；

ｂ）前記重合体鎖の末端のみに位置する部分であって、式：

－ＮＨ－ＮＲ^{1}Ｒ^{2}

式中、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、それらが結合するＮ原子と一体となって、複素環式の、置換シクロアルキレン基、置換シクロアルケニレン基、又は置換アリーレン基を形成する、

により規定される部分、

を含み、任意選択的に線状である官能化重合体。

【請求項２】

前記部分は、ヒドラゾンラジカルである、請求項１に記載の官能化重合体。

【請求項３】

前記ヒドラゾンラジカルは、シクロアルカン及びアミノ置換複素環式基の官能基を具える請求項２に記載の官能化重合体。

【請求項４】

Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、それらが結合するＮ原子と一体となって、ピペリジニル基、ピロリジニル基、又はホモピペリジニル基を形成する、請求項１に記載の官能化重合体。

【請求項５】

前記重合体鎖は、ポリエンのみからなる、請求項１に記載の官能化重合体。

【請求項６】
前記重合体鎖は、ビニル芳香族基を更に含む、請求項１に記載の官能化重合体。
【請求項７】
前記重合体鎖は、全体のポリエン含有量に基づき５０％以下の１，２－ミクロ構造を有する、請求項１に記載の官能化重合体。
【請求項８】
前記重合体鎖は、全体のポリエン含有量に基づき３５％以下の１，２－ミクロ構造を有する、請求項７に記載の官能化重合体。
【請求項９】
３０～１００ｐｈｒの少なくとも一種の粒子状充填剤と、０．２～５ｐｈｒの加硫剤と、請求項１に記載の官能化重合体とを含むゴム組成物。
【請求項１０】
請求項９に記載のゴム組成物の加硫産物を含むゴム製品。
【発明の詳細な説明】
【背景技術】
【０００１】
タイヤトレッド等のゴム製品は、例えば、粒子状カーボンブラック及びシリカ等の一種以上の補強材を含有するエラストマー組成物でしばしば作製される。例えば、「バンダービルトラバーハンドブック（The Vanderbilt Rubber Handbook）」第13版、1990年、pp.603-04を参照。
【０００２】
タイヤトレッドにおいては、優れた牽引力及び耐摩耗性が第一の考慮すべき事項であるが、自動車の燃料効率の関係は、タイヤ転動時のヒステリシス及び発熱性の低減と相関する転がり抵抗の最小化について主張する。それらの考慮すべき事項は、非常に競合し、いくらか相反しており、優れた路上牽引力を与えるために設計された組成物から作製されるトレッドは、通常、増大した転がり抵抗を示し、またその逆の場合も同様である。
【０００３】
一般に、一つ又は複数の充填剤、一つ又は複数の重合体及び添加剤が選択され、それらの特性の許容される妥協又はバランスを提供する。一つ又は複数のエラストマー材料の至る所に、一つ又は複数の補強充填剤を十分に分散させることを確保することは、加工性を高め、そして、物理的特性を改良するために作用する。充填剤の分散は、一つ又は複数のエラストマーと充填剤の相互作用を増大させることにより、改善することができる。このタイプの試みの例としては、選択的反応性促進剤の存在下での高温混合、配合材料の表面酸化、表面グラフト、及び重合体、主としてその末端への化学修飾が挙げられる。
【０００４】
種々のエラストマー材料は、例えば、タイヤコンパウンド等の加硫ゴムの製造にしばしば使用される。天然ゴムに加えて、最も一般的に使用されるものの中には、しばしば触媒を用いる方法により作製される高シスポリブタジエンや、しばしばアニオン開始剤を用いる方法により作製される実質的にランダムなスチレン／ブタジエンインターポリマーが含まれる。高シスブタジエンに組み込むことができる官能基は、アニオンで開始したスチレン／ブタジエンインターポリマーに組み込むことができず、またその逆の場合も同様である。
【発明の開示】
【課題を解決するための手段】
【０００５】
一の態様においては、任意に重合体の末端に位置することができる直接結合したヒドラゾンラジカルを含む重合体を提供する。これは、カルバニオン性（リビング）重合体をヒドラゾン化合物と反応させることにより提供することができる。
【０００６】
他の態様においては、重合体鎖と、該鎖に直接結合した、次式：

－ＮＨ－ＮＲ^{1}Ｒ^{2}　(I)

［式中、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、それらが結合するＮ原子と一体となって、複素環式の、置換シクロアルキレン基、置換シクロアルケニレン基、又は置換アリーレン基を形成する］により規定される部分とを含む高分子を提供する。

【０００７】

他の態様においては、官能化重合体の製造方法を提供する。該方法は、ヒドラジン官能基を含む重合体を提供するため、カルバニオン性重合体をヒドラゾンと反応させることを含む。特定の態様においては、ヒドラジン官能基を構成する一つの窒素原子が、環状部分の一つの原子を構成する場合がある。任意には、ヒドラジン官能基を第１級アミン基に還元することができる。

【０００８】

他の態様においては、重合体にアミン官能基を与える方法を提供する。該方法は、アミン官能基を含む重合体を提供するため、カルバニオン性重合体をヒドラゾンと反応させることを含む。特定の態様においては、アミン官能基が、アミノの窒素が環構造の原子を構成する環状構造である場合がある。必要に応じて、該官能基を第１級アミンに還元することができる。

【０００９】

どのように特徴づけられるかに関係なく、上記重合体は、例えば、カーボンブラック等の粒子状充填剤と相互作用することができる。また、粒子状充填剤及びかかる重合体を含む加硫ゴム等の組成物を提供する方法や使用する方法があるので、かかる組成物も提供する。

【００１０】

それらの態様のいずれか又はそれぞれにおいて、上記重合体は、直接結合した芳香族側基を含むことができ、実質的に線状とすることができ、及び／又は該重合体鎖の内部及び／又は側鎖に不飽和を含むことができる。この不飽和は、ポリエン単量体単位の組み込みをもたらすことができ、重合体鎖に沿って実質的にランダムに存在することが好ましい。

【００１１】

本発明の他の態様は、下記に示す実施態様の説明から当業者に明らかになる。下記に示す様々な実施態様の説明の理解を助けるため、確かな定義を真下に提供する。これらは、周囲の文章が反対の意図を明確に示さない限り、明細書中にわたって適用するよう意図されており：「重合体」は、一つ以上の単量体の重合生成物を意味し、単独重合体、共重合体、三元共重合体、四元共重合体等を含めたものであり；「単量体単位」は、単一の反応分子から誘導される重合体の部分を意味しており（例えば、エチレンの単量体単位は一般式-ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$-を有する）；「共重合体」は、二つの反応体、典型的には単量体から誘導される単量体単位を含む重合体を意味し、ランダム、ブロック、セグメント化、グラフト等の共重合体を含めたものであり；「インターポリマー」は、少なくとも二つの反応体、典型的には単量体から誘導される単量体単位を含む重合体を意味し、共重合体、三元共重合体、四元共重合体及び同類のものを含めたものであり；「カルバニオン性」及び「リビング」は、交換して使用されており；「ヒドラゾン」は、＞Ｃ＝Ｎ－Ｎ＜の構成単位を含む化合物を意味しており；「ヒドラジン」は、－ＮＨ－Ｎ＜の構成単位を含む化合物を意味しており；「置換」は、対象となる基の本来の目的の妨げとならないヘテロ原子又は官能基（例えば、ヒドロカルビル基）を含有するものを意味しており；「直接結合」は、原子又は基を介在又は挿入しないで、共有結合したことを意味しており；「ポリエン」は、分子の最も長い部分又は鎖に位置した少なくとも二つの二重結合を有する分子を意味し、特にジエン、トリエン及び同類のものを含めたものであり；「ラジカル」は、反応の結果としていずれかの原子を得るか失うかにかかわらず、他の分子と反応した後に残存する分子の部分を意味しており；「末端」は、重合体鎖の末端を意味しており；「末端部分」は、末端に位置した基又は官能基を意味している。

【００１２】

この文書を通して、百分率の形で与えられる全ての値は、周囲の文章が反対の意図を明

確に示さない限り、重量百分率である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１３】
上記の要旨から明らかなように、上記重合体を様々な方法で説明し又は特徴づけることができる。概して、それは式(I)の一つにより規定される部分を含む。この重合体は、ヒドラゾン化合物をカルバニオン性（リビング）重合体、有利には芳香族側基と、該重合体鎖の内部又は側鎖の不飽和とを含むものと反応させることにより提供することができる。
【００１４】
上記重合体は、エラストマーである場合があり、ポリエン、特にジエン及びトリエン（例えば、ミルセン）から誘導されるもの等の不飽和を含有する単量体単位を含むことができる。ポリエンの例としては、C_4～C_{12}ジエン、特に制限されないが１，３-ブタジエン、イソプレン、１，３-ペンタジエン、２，３-ジメチル-１，３-ブタジエン及び１，３-ヘキサジエン等の共役ジエンが挙げられる。
【００１５】
直接結合した芳香族側基は、ビニル芳香族、特にスチレン、α-メチルスチレン、ｐ-メチルスチレン、ビニルトルエン類及びビニルナフタレン類等のC_8～C_{20}ビニル芳香族から誘導される単量体単位の組み込みにより提供されることができる。一種以上のポリエンと共に使用する場合、芳香族側基を有する単量体単位は、重合体鎖の約1～約50％、約10～約45％又は約20～約35％を構成することができる。このようなインターポリマーのミクロ構造は、それぞれの種類の構成単量体から誘導される単量体単位が通常ブロックを形成せず、代わりに繰り返しのない、実質的に同時の方法で組み込まれることを意味するランダムである場合がある。ランダムのミクロ構造は、例えば、タイヤトレッドの製造に用いるゴム組成物等の一部の最終用途に特別な利点を与えることができる。
【００１６】
例示的なエラストマーとしては、例えばＳＢＲとしても知られるポリ(スチレン-co-ブタジエン)等の一種以上のポリエンとスチレンのインターポリマーが挙げられる。
【００１７】
ポリエンは、二つ以上の方法で重合体鎖に組み込むことができる。特にタイヤトレッドの用途を意図したゴム組成物については、このポリエンの組み込みの方法を制御することが望ましい場合がある。全体のポリエン含有量に基づいた数値の百分率として与えられる約10～約80％、任意に約25～65％の全体の１，２-ミクロ構造を有する重合体鎖が、特定の最終用途に望ましい場合がある。全体のポリエン含有量に基づき、約50％以下、好ましくは約45％以下、より好ましくは約40％以下、更に好ましくは約35％以下、最も好ましくは約30％以下の全体の１，２-ミクロ構造を有する重合体は、実質的に線状であるとみなされる。
【００１８】
上記重合体の数平均分子量（M_n）は、一般に失活した試料が2～150、より通常には2.5～125、更に通常には5～100、最も通常には10～75のゴムのムーニー粘度（ML_4/100℃）を示すようなものである。
【００１９】
これらの種類の重合体は、様々な重合技術のいずれかにより製造することができる。溶液重合が、ランダム性、ミクロ構造等の特性に関して一般に高度な制御を与えるが、他の技術、例えば乳化重合を利用することもできる。溶液重合は、20世紀半ば頃から実施されており、その一般的な態様が当業者に知られるが、参照の便宜上、特定の態様をここに提供する。
【００２０】
溶液重合は、一般に、例えば触媒に対するものとして開始剤を必要とする。例示的な開始剤としては、有機リチウム化合物、特にアルキルリチウム化合物が挙げられる。有機リチウム開始剤の例としては、N-リチオ-ヘキサメチレンイミン；ｎ-ブチルリチウム；トリブチルスズリチウム；ジメチルアミノリチウム、ジエチルアミノリチウム、ジプロピル

アミノリチウム、ジブチルアミノリチウム及び同類のもの等のジアルキルアミノリチウム化合物；ジエチルアミノプロピルリチウム等のジアルキルアミノアルキルリチウム化合物；並びにC_1～C_{12}、好ましくはC_1～C_4アルキル基を含むそれらのトリアルキルスタニルリチウム化合物が挙げられる。

【００２１】

多官能開始剤、即ち二つ以上のリビング末端を有する重合体を形成可能な開始剤を用いることもできる。多官能開始剤の例としては、制限されるものではないが、１,４-ジリチオブタン、１,１０-ジリチオデカン、１,２０-ジリチオエイコサン、１,４-ジリチオベンゼン、１,４-ジリチオナフタレン、１,１０-ジリチオアントラセン、１,２-ジリチオ-１,２-ジフェニルエタン、１,３,５-トリリチオペンタン、１,５,１５-トリリチオエイコサン、１,３,５-トリリチオシクロヘキサン、１,３,５,８-テトラリチオデカン、１,５,１０,２０-テトラリチオエイコサン、１,２,４,６-テトラリチオシクロヘキサン及び４,４'-ジリチオビフェニルが挙げられる。

【００２２】

また、有機リチウム開始剤に加えて、重合体鎖に組み込まれることになり、そのようにして鎖の開始末端に官能基を付与する、いわゆる官能化開始剤を用いることができる。かかる物質の例としては、リチオ化アリールチオアセタール（例えば、米国特許公報第２００６／００３０６５７号参照）及び有機リチウム化合物の反応生成物、例えば、任意にジイソプロペニルベンゼン等の化合物と予備反応した、置換したアルジミン、ケチミン、第２級アミン等のN-含有有機化合物が挙げられる（例えば、米国特許第５,１５３,１５９号及び第５,５６７,８１５号参照）。

【００２３】

有用なアニオン重合溶媒としては、C_5～C_{12}環式及び非環式アルカン、並びにそれらのアルキル化誘導体、特定の液状芳香族化合物、並びにそれらの混合物が挙げられる。当業者は、他の有用な溶媒の選択及び組み合わせを知っている。

【００２４】

溶液重合では、重合成分中に調整剤、通常、極性化合物を含むことにより、ランダム化及びビニル含有量（即ち、１,２-ミクロ構造）の両方を増大させることができる。開始剤1当量当たり90当量以上までの調整剤を使用することができ、その量は、例えば、所望のビニル含有量、使用される非ポリエン単量体のレベル、反応温度及び用いる特定の調整剤の性質によって決まる。調整剤として有用な化合物としては、非結合電子対を有するヘテロ原子（例えば、O又はN）を含む有機化合物が挙げられる。例としては、モノ及びオリゴアルキレングリコールのジアルキルエーテル；クラウンエーテル；テトラメチルエチレンジアミン等の第３級アミン；ＴＨＦ；ＴＨＦオリゴマー；２,２'-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン等の線状及び環式のオリゴメリックオキソラニルアルカン（例えば、米国特許第４,４２９,０９１号参照）、ジピペリジルエタン、ヘキサメチルホスホラミド、N,N'-ジメチルピペラジン、ジアザビシクロオクタン、ジエチルエーテル、トリブチルアミン及び同類のものが挙げられる。

【００２５】

当業者が、溶液重合に典型的に使用される条件を理解するが、読者の利便性のために代表的な説明を提供する。下記に示すものは、バッチ法に基づくものであるが、この記載を、例えば、半バッチ法又は連続法にまで拡張することは、当業者の能力の範囲内である。

【００２６】

溶液重合は、一般に、適した反応容器に一つ又は複数の単量体と溶媒のブレンドを装填した後に、溶液又はブレンドの一環としてしばしば添加される調整剤（使用する場合）や開始剤の添加により開始し；或いは、一つ又は複数の単量体と調整剤を開始剤に添加することができる。手順は、一般に、ほとんどの開始剤とそれと共に製造されるリビング重合体との湿気及び空気に対する感受性の主とした理由のために、無水で嫌気の条件下で行われる。反応体を約150℃まで加熱して、攪拌することができる。望ましい程度の転化が達成された後に熱源（使用する場合）を除去することができ、また、反応容器が単に重合の

ために用意されたものである場合には、その反応混合物を官能化及び／又は失活用の重合後の容器に移動する。この時点で、該反応混合物は、重合体の比較的高い濃度から、通常「ポリマーセメント」と称される。

【００２７】

本発明の重合体は、式(I)により規定される部分を含む。このような基を重合体に付与する都合の良い方法は、一つ以上のヒドラジン官能基の導入によるものである。

【００２８】

ヒドラジン官能基を提供するための一つの技術は、カルバニオン性重合体を一つ以上のヒドラゾンと反応させることであり、該ヒドラゾンのいくつかは市販されている。また、ヒドラゾンは、＞Ｎ－ＮＨ$_2$基を含有する化合物とアルデヒド又はケトンを、一般には適した溶媒中１：１のモル比で縮合することにより形成される場合があり、一般的には、中温（例えば、約10°～約60℃、しばしば約20°～約50℃）が妥当な時間（例えば、数時間）の範囲内でほぼ完了した反応を可能にさせるのに十分である。ヒドラゾンの単離及び精製を減圧蒸留、カラムクロマトグラフィ等の標準的な手順により達成することができる。

【００２９】

＞Ｎ－ＮＨ$_2$基を含有する化合物としては、一般式：

$$R^1R^2N-NH_2 \qquad (II)$$

［式中、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、式(I)に関する上記のものとして定義される］により表されるものが挙げられる。かかる物質の例としては、制限されるものではないが、１,１-ジメチルヒドラジン、１,１-ジメチルヒドラジン、１-メチル-１-エチルヒドラジン、１-メチル-１-フェニルヒドラジン等、並びに１-アミノピペリジン、１-アミノピペラジン、１-アミノ-４-メチルピペラジン、１-アミノピロリジン、１-アミノホモピペリジン（即ち、Ｎ-アミノヘキサメチレンイミン）、１-アミノピリジニウム及び同類のもの、並びに一つ以上の環の炭素原子上に置換基を含む同様のピペリジン及びピペラジン等のアミノ置換複素環式化合物が挙げられる。特定の実施態様においては、アミノ置換複素環式化合物、特に１-アミノピロリジン、１-アミノピペリジン及び１-アミノホモピペリジンが好ましい場合がある。

【００３０】

ヒドラゾンを形成するのに用いる縮合反応は、ケトン又はアルデヒドを用いることができる。下記に示す考察は、アルデヒドに焦点を合わせるが、当業者は、ケトンの同様のリストを提供するために教示を拡張することができる。

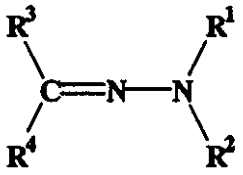
【００３１】

有用なヒドラゾンを形成するのに用いることができるアルデヒドは、構造上の観点から特に制限されない。潜在的に有用なアルデヒドの限定されない例としては、ホルムアルデヒド；エタナール（アセトアルデヒド）、プロパナール（プロピオンアルデヒド）、ブタナール（ブチルアルデヒド）、ペンタナール（バレルアルデヒド）、ヘキサナール（カプロアルデヒド）、ヘプタナール、オクタナール等のアルキルアルデヒド；シクロペンタンカルボキサルデヒド、シクロヘキサンカルボキサルデヒド、シクロヘプタンカルボキサルデヒド、シクロオクタンカルボキサルデヒド等のシクロアルカンカルボキサルデヒド；ベンズアルデヒドや制限されないが２-，３-又は４-ジメチル-アミノベンズアルデヒドを含む様々な置換ベンズアルデヒドのいずれか等のアルデヒド官能基を有する芳香族化合物；２-，３-又は４-ピリジンカルボキサルデヒド、２-又は３-ピロールカルボキサルデヒド、２-又は３-フルアルデヒド、Ｎ-メチルピロール-２-カルボキサルデヒド及びＮ-メチルイミダゾール-２-カルボキサルデヒド等のアルデヒド官能基を有する複素環式化合物；並びにフェロセンカルボキサルデヒド等のメタロセンアルデヒドが挙げられる。特定の実施態様においては、アルキルアルデヒド、特にプロパナール及びブタナール、並びにシクロアルカンカルボキサルデヒド、特にシクロヘキサンカルオキサルデヒドが好ましい場合がある。

【００３２】

例示的なヒドラゾンとしては、一般式：

【化１】



(III)

［式中、R^1及びR^2は、式(I)に関して上記に定義される通りであり、そしてR^3及びR^4は、独立してＨ又は置換若しくは未置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルカリール基若しくはアルキニル基であるか、又は一体となって置換若しくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基若しくはアリーレン基を形成する］により表すことができる。

【００３３】

好適なヒドラゾンとしては、アミノ置換複素環式化合物、特に１-アミノピペリジン、１-アミノピロリジン又は１-アミノホモピペリジンと、アルキルアルデヒド、特にプロパナール及びブタナール等のC_2～C_6アルキルアルデヒド又はシクロアルカンカルボキサルデヒド、特にシクロヘキサカルボキサルデヒドとの縮合によりもたらされるものが挙げられる。この分類に分けられる代表的な物質の一つは、シクロヘキサンカルボキサルデヒドピペリジンヒドラゾンである。

【００３４】

ヒドラゾンラジカルは、失活に先立ち、有利には前述のポリマーセメントの状態である場合に重合体を官能化することにより、末端部分として与えることができる。この官能化を達成する方法の一つは、ポリマーセメントに一つ以上のヒドラゾンを導入し、このような一つ又は複数のヒドラゾンを重合体のリビング末端で反応させることを含む。上記ヒドラゾンからの＞Ｃ＝Ｎ－Ｎ＜基の炭素原子は、カルバニオン性重合体に付加され、活性水素含有化合物（例えば、水、アルコール、酸等）で失活した後に、式：－ＮＨ－ＮR^1R^2（式I）［式中、R^1及びR^2は、それぞれ独立して置換若しくは未置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルカリール基若しくはアルキニル基であるか、又は一体となって置換若しくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基若しくはアリーレン基を形成する］により表される末端部分をもたらすと信じられている。（前述のように、置換したシクロアルキレン及びシクロアルケニレンの用語は、モルホリン及びその誘導体、Ｎ-アルキル-ピペラジン、ピリジン及び同類のもの等の複素環式化合物を包含する。）例示的な末端部分の一つは、－ＮＨ－Ｐｉｐ［式中、Ｐｉｐはピペリジニル官能基（R^1及びR^2が一体となって５-炭素のアルキレン基を構成する場合の一般式(II)で表される化合物から提供することができる）を表す］である。特定の実施態様において、この官能基を前述の好適なヒドラゾンの一つから提供することにより、とりわけカーボンブラック等の補強充填剤と共に配合する場合に特に有利な特性を示す重合体をもたらすことができる。

【００３５】

リビング重合体とヒドラゾンの反応を中温（例えば0°～75℃）で比較的速く行うことができる。

【００３６】

必ずしも必要とされないが、例えば、様々な金属（特に亜鉛、とりわけ酸性条件下で）又は$Na_2S_2O_4$のいずれか等の還元剤の使用により、式Iで表されるような末端部分を第１級アミン官能基に転換することができる。

【００３７】

失活は、約25°～約150℃の温度で約120分までの間、重合体とアルコール又は酸等の活性水素含有化合物とを攪拌することにより行うことができる。

【００３８】

溶媒は、ドラム乾燥、押出機乾燥、真空乾燥又は同類のもの等の通常の技術により失活したポリマーセメントから除去することができ、水、アルコール又は蒸気、熱脱溶媒和での凝固と組み合わせてもよい。凝固を行う場合、オーブン乾燥が望ましい場合がある。

【００３９】

結果として生じる重合体をトレッドストック配合物に利用することができ、或いは、天然ゴム及び／又は、例えば単にポリエンから誘導された単量体単位を含む単独重合体及びインターポリマー（例えば、ポリ(ブタジエン)、ポリ(イソプレン)並びにブタジエン、イソプレン及び同類のものを組み込む共重合体）、ＳＢＲ、ブチルゴム、ネオプレン、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、アクリロニトリル／ブタジエンゴム、シリコーンゴム、フルオロエラストマー、エチレン／アクリルゴム、エチレン／酢酸ビニルインターポリマー、エピクロロヒドリンゴム、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、水素化ニトリルゴム、テトラフルオロエチレン／プロピレンゴム及び同類のものの一種以上等の非官能化合成ゴムを含めた、通常使用されるあらゆるトレッドストックゴムともブレンドすることができる。一つ又は複数の官能化重合体を一つ又は複数の通常のゴムとブレンドする場合、その量は、ゴム全体の約5～約99％の範囲で変えることができ、一つ又は複数の通常のゴムは、ゴム全体のバランスを補っている。最小限の量は、所望のヒステリシス低減の程度に大きく依存する。

【００４０】

エラストマー配合物は、一般にある体積分率まで充填されており、該体積分率は、エラストマーストックの全体積で除した一つ又は複数の添加した充填剤の全体積であり、しばしば～25％であって、補強充填剤の一般的な（総合）量は、約30～約100phrの範囲であり、該範囲の上限は、主としてかかる充填剤を用いる際に付与される増大した粘度を加工装置がどのくらい効率的に扱うことができるかによって規定される。

【００４１】

有用な充填剤としては、制限されないが、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を含めて、多様な形態のカーボンブラックが挙げられる。更に具体的には、カーボンブラックの例として、超耐摩性ファーネスブラック、高耐摩性ファーネスブラック、高速押出性ファーネスブラック、微粒子ファーネスブラック、準超耐摩性ファーネスブラック、半補強性ファーネスブラック、中級作業性チャンネルブラック、難作業性チャンネルブラック、導電性チャンネルブラック、及びアセチレンブラックが挙げられ；それらの内の二種以上の混合物を用いてもよい。少なくとも20m^2/g、好ましくは少なくとも約35m^2/gの表面積（ＥＭＳＡ）を有するカーボンブラックが好適であり、表面積の値は、セチルトリメチル-アンモニウムブロマイド（ＣＴＡＢ）技術を用いてＡＳＴＭ Ｄ-１７６５により決定することができる。カーボンブラックは、ペレット化した形態でもよいし、ペレット化されていない綿状の塊でもよいが、ペレット化されていないカーボンブラックが、特定のミキサーでの使用に好まれる場合がある。

【００４２】

カーボンブラックの量は、約50phrまでとすることができ、約5～約40phrが一般的である。

【００４３】

また、非晶質シリカ（SiO_2）を充填剤として利用することができる。シリカは、水中での化学反応により製造し、超微細球状粒子として沈殿させることから、一般に湿式法ケイ酸として分類する。これらの一次粒子は、順に塊の中でそれほど強くなく結合している凝集体の中で強く会合する。「高分散性シリカ」は、解凝集し且つエラストマーマトリクスに分散するのに非常に十分な能力を有する任意のシリカであり、薄形材鏡検法により観測することができる。

【００４４】

表面積は、異なるシリカの補強特性について信頼できる測度を与え、ブルナウアー（Brunauer）、エメット（Emmet）及びテラー（Teller）（「ＢＥＴ」）法（J. Am. Chem. Soc., vol.60, p.309以下参照に記載）が表面積を決定するのに認められた方法である。シ

リカのＢＥＴ表面積は、一般に450m^2/g未満であり、通常32～400m^2/g又は100～250m^2/g又は150～220m^2/gである。

【００４５】

シリカ充填剤のpH（使用時）は、一般に約5～約7であるか、又はわずかに超えており、好ましくは約5.5～約6.8である。

【００４６】

市販のシリカとしては、Ｈｉ－Ｓｉｌ^{TM}粉状及び粒状シリカ（ＰＰＧインダストリーズ社；ピッツバーグ，ペンシルバニア州）の様々な等級が挙げられる。市販のシリカの他の供給者としては、グレースダビソン社（ボルティモア，メリーランド州）、デグサ社（パーシッパニー,ニュージャージー州）、ロディアシリカシステムズ社（クランバリー,ニュージャージー州）、Ｊ．Ｍ．フーバー社（エジソン,ニュージャージー州）が挙げられる。

【００４７】

シリカを、重合体100部当たり（phr）約1～約100重量部（pbw）の量で用いることができ、約5～約80phrの量であることが好ましい。カーボンブラックと共に使用する場合、シリカの量を約1phrぐらいまで低く低減することができ、シリカの量が減少するにつれて、少量の加工助剤や、場合によってはさらにシランを使用することができる。

【００４８】

シリカを使用する場合、一つ又は複数のエラストマー内の優れた混合及び該エラストマーとの優れた相互作用を確保するために、シラン等のカップリング剤をしばしば添加する。一般に、添加されるシランは、エラストマー配合物中に存在するシリカ充填剤の重量に基づき、約4～20％の範囲である。

【００４９】

カップリング剤は、一般式：Ａ－Ｔ－Ｘ［式中、Ａはシリカ充填剤の表面上の基（例えば、表面シラノール基）と物理的及び／又は化学的に結合可能な官能基を表し、Ｔは炭化水素基の結合を表し、Ｘは（例えば、硫黄含有結合を介し）エラストマーと結合可能な官能基を表す］を有することができる。かかるカップリング剤としては、オルガノシラン、特に多硫化アルコキシシラン（例えば、米国特許第３,８７３,４８９号、第３,９７８,１０３号、第３,９９７,５８１号、第４,００２,５９４号、第５,５８０,９１９号、第５,５８３,２４５号、第５,６６３,３９６号、第５,６８４,１７１号、第５,６８４,１７２号、第５,６９６,１９７号等を参照）又は上記したＸ及びＡの官能基を有しているポリオルガノシロキサンが挙げられる。例示的なカップリング剤は、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る。

【００５０】

使用されるシランの量を低減させるのに、加工助剤の添加を用いることができる。加工助剤として使用した、糖の脂肪酸エステルの記載については、米国特許第６,５２５,１１８号を参照。加工助剤として有用な追加の充填剤としては、制限されるものでないが、クレー（含水ケイ酸アルミニウム）、タルク（含水ケイ酸マグネシウム）及びマイカ等の無機充填剤、並びに尿素及び硫酸ナトリウム等の非無機充填剤が挙げられる。好ましいマイカは、他の変異体も有用であるが、以下に記載の通り、主としてアルミナ、シリカ及びカリを含む。追加の充填剤を、約40phrまで、一般には約20phrまでの量で利用することができる。

【００５１】

また、他の通常のゴム添加剤を添加することもできる。例えば、プロセスオイル、可塑剤、酸化防止剤及びオゾン亀裂防止剤等の抗分解剤、硬化剤並びに同類のものが挙げられる。

【００５２】

全ての構成成分を、例えばバンバリーミキサー又はブラベンダーミキサー等の標準的な装置を用いて混合することができる。典型的に、混合は二つ以上の段階で行う。第一段階（しばしば、マスターバッチ段階と称される）の間、混合は一般に120°～130℃の温度で

開始され、所謂ドロップ温度、一般には～165℃に達するまで上昇させる。

【００５３】

配合がシリカを含む場合、一つ又は複数のシラン成分の分離した添加のために、分離再混練段階がしばしば用いられる。この段階は、大抵わずかに低いが、マスターバッチ段階に用いるのと同程度の温度、即ち、90℃～150℃のドロップ温度に傾斜する温度にてしばしば行われる。

【００５４】

補強されたゴム配合物は、通常、例えば、硫黄又は過酸化物に基づく硬化系等の一つ以上の既知の加硫剤を約0.2～約5phr用いて硬化される。適した加硫剤の一般的な開示について、関心がある読者には、カーク・オスマー，Encyclopedia of Chem. Tech.，第3版，（ワイリーインターサイエンス，ニューヨーク州，1982年），20巻，pp.365-468において提供されたもの等の概説を教示する。加硫剤、促進剤等は、最終混合段階で添加される。望ましくないスコーチ及び／又は加硫の早期開始の機会を低減するため、この混合段階は、しばしば低温、例えば、60°～65℃で開始し、105°～110℃より高くはならない温度で行われる。

【００５５】

次に、様々な構成部材や、一般に混合段階時に用いた最高温度より5℃～15℃高い、通常約170℃で行うその後の加硫により得られるもののいずれかに成形されるのに先立って、配合した混合物をシートに加工（混練）する。

【００５６】

下記に示す制限されない実施例は、読者に本発明の実施に有用となり得る詳細な条件及び材料を提供する。

【実施例】

【００５７】

例においては、陽性窒素のパージを受け、抽出したセプタムライナー及び有孔クラウンキャップで前もって密封した乾燥ガラス容器を、全ての調製に使用した。ブタジエン（ヘキサン中22.1%）、スチレン（ヘキサン中33%）、ヘキサン、ｎ-ブチルリチウム（ヘキサン中1.60M）、２，２-ビス(２'-テトラヒドロフリル)プロパン溶液（ヘキサン中1.6M、CaH_2で貯蔵）、及びブチル化ヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）ヘキサン溶液を使用した。

【００５８】

市販の試薬及び出発物質としては、下記に示すもの（丸括弧に購入したときの純度が与えられる）が挙げられ、それらの全てをシグマアルドリッチ社（セントルイス，ミズーリ州）から入手し、特定の例において特に断りのない限り、更に精製することなく用いた：シクロヘキサンカルバルデヒド（98%）、２-ピリジンカルボキサルデヒド（99%）、Ｎ-メチル-２-ピロールカルボキサルデヒド（98%）、ピリジン（99%）、ホルムアルデヒド溶液、プロパナール（97%）、ブタナール（99.5%）、アセトン（99.9%）、ベンズアルデヒド（99.5%）、Ｎ-メチル-イミダゾール-２-カルボキサルデヒド（98%）、４-ジメチルアミノベンズアルデヒド（99%）、フェロセンカルボキサルデヒド（98%）、２-フルアルデヒド（99%）、１-アミノピペリジン（97%）、１-アミノ-４-メチルピペラジン（97%）、１-アミノホモピペリジン（95%）、１，１-ジメチルヒドラジン（98%）及び１-メチル-１-フェニルヒドラジン（97%）。

【００５９】

例において利用したヒドラゾン物質は、種々のアルデヒド又はケトン及び種々の式(II)の化合物を等モル量含むピリジン中での一連の縮合反応により調製された。例に用いた各種のヒドラゾンを調製するのに用いた試薬を、下記の表１中に示す。

【００６０】

【表１】

表1:ヒドラゾンの製造に用いた試薬

例	アルデヒド又はケトン	式IIの化合物
2	ホルムアルデヒド	1-アミノピペリジン
3	プロパナール	1-アミノピペリジン
4	ブタナール	1-アミノピペリジン
5	シクロヘキサンカルボキサルデヒド	1-アミノピペリジン
6	アセトン	1-アミノピペリジン
7	ベンズアルデヒド	1-アミノピペリジン
8	2-ピリジンカルボキサルデヒド	1-アミノピペリジン
9	N-メチル-2-ピロールカルボキサルデヒド	1-アミノピペリジン
10	N-メチル-2-イミダゾール-2-カルボキサルデヒド	1-アミノピペリジン
11	4-ジメチルアミノベンズアルデヒド	1-アミノピペリジン
12	フェロセンアルデヒド	1-アミノピペリジン
13	シクロヘキサンカルボキサルデヒド	1-アミノ-4-メチルピペラジン
14	シクロヘキサンカルボキサルデヒド	1,1-ジメチルヒドラジン
15	ベンズアルデヒド	1,1-ジメチルヒドラジン
16	2-フルアルデヒド	1,1-ジメチルヒドラジン
17	シクロヘキサンカルバルデヒド	1-メチル-1-フェニルヒドラジン

【００６１】

それぞれの単離及び精製は、減圧蒸留及びカラムクロマトグラフィ（酢酸エチル及びヘキサン（20：80混合物）並びにジエチルエーテル及びヘキサン（10：90混合物）等の溶出溶媒を利用）を含む標準的な技術を必要とした。脂肪族ヒドラゾン用の溶媒としてヘキサン及び芳香族ヒドラゾン用の溶媒としてトルエンを用い、それぞれの精製したヒドラゾンから1.0Mの溶液を調製した。

【００６２】

例の試験データは、表２ａ（カーボンブラック単独）及び２ｂ（カーボンブラック及びシリカ）に示す配合処方に従い作製された充填剤入り組成物について実施されたものである。これらの表において、Ｎ-フェニル-Ｎ'-(１,３-ジメチルブチル)-ｐ-フェニレンジアミンは酸化防止剤として作用し、ベンゾチアジル-２-シクロヘキシルスルフェンアミド及びＮ,Ｎ'-ジフェニルグアニジンは促進剤として作用し、Ｎ-(シクロヘキシルチオ)フタルイミドは早期加硫に対する阻害剤として作用する。

【００６３】

【表２】

表2a：配合物処方，カーボンブラックのみ

ノンプロ	量(phr)
重合体	100
カーボンブラック(N343タイプ)	55
ワックス	1
N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン	0.95
ZnO	2.5
ステアリン酸	2
芳香族プロセスオイル	10
プロ	
硫黄	1.3
N-シクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド	1.7
N,N'-ジフェニルグアニジン	0.2
合計	174.65

【００６４】

【表３】

表2b：配合物処方，カーボンブラック及びシリカ

ノンプロ	量(phr)
重合体	100
シリカ	30
カーボンブラック(N343タイプ)	35
N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン	0.95
ステアリン酸	1.5
芳香族プロセスオイル	10
担体上の60%ジスルフィドシラン	4.57
プロ	
ZnO	2.5
硫黄	1.7
N-シクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド	1.5
N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド	0.25
N,N'-ジフェニルグアニジン	0.5
合計	188.47

【００６５】

「50℃ダイナスタット（Dynastat）tanδ」に対応するデータは、1Hz、静的質量2kg及び動荷重1.25kg、円筒型（直径9.5mm×高さ16mm）加硫ゴムサンプル及び50℃の条件を用い、Ｄｙｎａｓｔａｔ™質量分析計（ダイナスタティクス インスツルメンツ社；アルバニー，ニューヨーク州）で行った試験から得られた。

【００６６】

「分散指数」に対応するデータは、方程式：

$$DI = 100 - \exp[A \times \log_{10}(F^2 H) + B]$$

[式中、Ｆは粗さピークの数/cmであり、Ｈは平均粗さピーク高さであり、Ａ及びＢはＡＳＴＭ－Ｄ ２６６３－８９のＢ法からの定数である]を用いて算出される。Ｆ及びＨの曲線データは、サーフアナライザー（Surfanalyzer）^{TM}表面形状測定装置（マールフェデラル社；プロビデンス，ロードアイランド州）を用い、Ｃ法（ＡＳＴＭ－Ｄ ２６６３－８９）に記載の手順によって、切断試料（～3.5×2×0.2cm）を分析することにより得られた。

【００６７】

「バウンドラバー」に対応するデータは、Ｊ.Ｊ.ブレナンら，Rubber Chem. and Tech.，40，817(1967)により記載された手順を用いて決定された。

【００６８】

例１～１７

攪拌機を備え、N_2でパージした反応装置に、ヘキサン1.61kg、スチレン溶液0.41kg及びブタジエン溶液2.46kgを加えた。その反応装置をｎ-ブチルリチウム3.60mLで装填した後、２,２-ビス(２'-テトラヒドロフリル)プロパン溶液1.05mLで装填した。反応装置のジャケットを50℃に加熱し、～26分後、バッチ温度は～66℃でピークに達した。

【００６９】

更に～30分後、ポリマーセメントを反応装置から乾燥ガラス容器に移した。対照（試料１）をイソプロパノールで失活した。

【００７０】

他の１６の試料のそれぞれは、1.0M溶液を作製するのに用いる追加の溶媒20mLにより表１に記載の反応体から用意されたヒドラゾン生成物の1.0M溶液の内の一つを～6mL用いて停止された（50℃の浴槽で～30分間）。

【００７１】

それらと対照（試料１）は、ＢＨＴを含有するイソプロパノール中で凝固し、ドラム乾燥した。

【００７２】

上記の表２ａに示す配合処方を用いて、補強充填剤を含有する加硫可能なエラストマー配合物を試料１～１７から調製した。それら配合物の物理試験の結果を、下記の表３に示す。なお、試料１は本発明の官能化重合体の対照例となる重合体であり、試料２～１３は本発明の官能化重合体の実施例となる官能化重合体であり、試料１４～１７は本発明の比較例となる官能化重合体である。

【００７３】

【表４】

表3: 例1～6からの試験データ

	1	2	3	4	5	6
M_n (kg/mol)	131	113	126	113	126	107
M_w / M_n	1.06	1.04	1.05	1.06	1.05	1.07
%カップリング	0	0.0	1.9	2.7	2.5	5.2
T_g (℃)	-35.9	-35.6	-33.0	-37.9	-35.9	-38.3
分散指数	96.5	98.2	95.1	96.2	95.4	97.3
バウンドラバー (%)	13.9	23.5	37.1	35.8	36.5	25.5
171℃ MDR t_{50} (分)	2.73	2.51	2.46	2.04	1.92	2.43
171℃ MH-ML (kg-cm)	19.8	18.5	16.1	16.3	16.7	17.6
ML_{1+4} @130℃	32.0	29.1	48.7	41.4	52.2	27.3
300%モジュラス @23℃ (MPa)	13.2	12.4	12.8	13.9	14.6	10.8
引張強さ @23℃ (MPa)	15.5	18.8	18.6	22.4	22.8	17.5
温度スイープ 0℃ tan δ	0.228	0.218	0.288	0.226	0.279	0.207
温度スイープ 50℃ tan δ	0.258	0.235	0.165	0.169	0.160	0.218
RDA 0.25-14% ΔG' (MPa)	3.885	2.121	0.614	0.642	0.584	1.812
50℃ RDA 歪みスイープ (5%歪み) tan δ	0.2196	0.1698	0.1157	0.1113	0.1030	0.1857
50℃ ダイナスタット tan δ	0.2062	0.1674	0.1210	0.1100	0.1060	0.1782

【００７４】

【表５】

表3(続き): 例7～12からの試験データ

	7	8	9	10	11	12
M_n (kg/mol)	128	148	127	102	106	109
M_w / M_n	1.04	1.16	1.05	1.07	1.04	1.06
%カップリング	0.0	27.1	0.0	3.3	0.0	2.8
T_g (℃)	-35.8	-35.9	-35.9	-36.8	-35.6	-35.5
分散指数	94.8	92.8	94.5	96.3	93.8	97.7
バウンドラバー (%)	33.9	26.1	27.6	25.5	24.1	25.4
171℃ MDR t_{50} (分)	2.23	2.51	2.24	2.35	2.49	2.24
171℃ MH-ML (kg-cm)	17.8	18.2	18.3	18.7	16.8	17.5
ML_{1+4} @130℃	42.2	52.0	39.2	34.3	28.6	29.2
300%モジュラス @23℃ (MPa)	14.0	14.4	13.5	12.1	11.5	12.1
引張強さ @23℃ (MPa)	19.1	22.6	19.2	18.7	19.6	19.2
温度スイープ 0℃ tan δ	0.266	0.243	0.243	0.225	0.221	0.217
温度スイープ 50℃ tan δ	0.188	0.216	0.218	0.218	0.232	0.231
RDA 0.25-14% ΔG' (MPa)	0.969	1.513	1.467	1.917	1.706	1.814
50℃ RDA 歪みスイープ (5%歪み) tan δ	0.1230	0.1377	0.1454	0.1619	0.1802	0.1738
50℃ ダイナスタット tan δ	0.1217	0.1378	0.1426	0.1521	0.1663	0.1698

【００７５】

【表６】

表3(続き)： 例13～17からの試験データ

	13	14	15	16	17
M_n (kg/mol)	113	110	111	125	122
M_w / M_n	1.13	1.05	1.05	1.05	1.05
%カップリング	21.5	2.4	2.6	0.0	1.7
T_g (℃)	-37.1	-36.3	-35.3	-36.9	-34.5
分散指数	95.9	97.4	97.2	93.0	97.6
バウンドラバー (%)	28.9	22.4	20.3	22.7	17.0
171℃ MDR t_{50} (分)	2.48	2.48	2.42	2.44	2.82
171℃ MH-ML (kg-cm)	17.6	18.4	18.1	19.1	18.5
ML_{1+4} @130℃	35.7	28.1	27.8	34.2	30.0
300%モジュラス @23℃ (MPa)	11.3	12.0	11.2	13.2	11.2
引張強さ @23℃ (MPa)	18.8	19.9	18.8	19.0	17.2
温度スイープ 0℃ tan δ	0.209	0.217	0.209	0.222	0.216
温度スイープ 50℃ tan δ	0.231	0.241	0.247	0.242	0.239
RDA 0.25-14% ΔG' (MPa)	2.320	2.284	2.712	2.191	3.680
50℃ RDA 歪みスイープ (5%歪み) tan δ	0.1943	0.1895	0.2117	0.1719	0.2354
50℃ ダイナスタット tan δ	0.1873	0.1679	0.1894	0.1679	0.2210

【００７６】

表３のデータから、末端の－ＮＨ－ＮＲ^{1}Ｒ^{2}官能化を有するスチレン／ブタジエンインターポリマーが、カーボンブラックのみの配合処方において、50℃歪みスイープtanδ（低減したヒステリシスの指標）、バウンドラバー、モジュラス、引張強さ、ΔＧ'等の物理特性の優れた組み合わせを提供できることが分かる。対照のインターポリマーと比較して、かかる官能化インターポリマーは、tanδの有意な低減を示すことができ、例えば例３～５のそれぞれについては～50%までの低減を示す。

【００７７】

上記の表２ｂに示す配合処方を用いて、補強充填剤を含有する加硫可能なエラストマー配合物を試料１、５、１１～１２及び１４～１５から調製した。それら配合物の物理試験の結果を、下記の表４に示す。

【００７８】

【表７】

表4：試験データ，混合した充填剤の配合処方

	1	5	11	12	14	15
M_n (kg/mol)	131	126	106	109	110	111
M_w / M_n	1.06	1.05	1.04	1.06	1.05	1.05
%カップリング	0	2.5	0.0	2.8	2.4	2.6
T_g (℃)	-35.9	-35.9	-35.6	-35.5	-36.3	-35.3
分散指数	79.3	77.4	76.5	81.6	77.4	81.4
バウンドラバー (%)	15.1	39.1	33.0	25.9	35.6	32.5
171℃ MDR t_{50} (分)	4.44	3.44	4.28	4.08	4.12	4.26
171℃ MH-ML (kg-cm)	24.02	20.04	22.87	23.67	22.82	22.45
ML_{1+4} @130℃	32.5	53.6	37.3	33.1	44.8	45.4
300%モジュラス @23℃ (MPa)	12.6	18.3	14.4	13.6	15.6	14.5
引張強さ @23℃ (MPa)	14.3	17.8	13.8	14.7	17.1	14.9
温度スイープ 0℃ tan δ	0.209	0.245	0.217	0.208	0.223	0.221
温度スイープ 50℃ tan δ	0.231	0.184	0.221	0.226	0.215	0.213
RDA 0.25-14% ΔG' (MPa)	7.641	0.832	4.543	6.431	3.790	3.205
50℃ RDA 歪みスイープ (5%歪み) tan δ	0.2231	0.1185	0.1903	0.2125	0.1726	0.1686
50℃ ダイナスタット tan δ	0.1978	0.1170	0.1706	0.1826	0.1566	0.1472

【００７９】

表４のデータから、ヒドラジン官能重合体が、混合した充填剤の配合処方において、50℃歪みスイープtanδ（低減したヒステリシスの指標）、バウンドラバー、モジュラス、引張強さ、ΔG'等の物理特性の優れた組み合わせを示すことが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者　デニス　アール　ブランボー
アメリカ合衆国　オハイオ州　４４７２１　ノース　カントン　エヌイー　ラバーズ　レーン　１９５１
(72)発明者　スティーブン　ルオ
アメリカ合衆国　オハイオ州　４４３２１　コプリー　ヒルサイド　ドライヴ　４４５３
(72)発明者　クリスティン　エム　レドゥマシェール
アメリカ合衆国　オハイオ州　４４３２０　アクロン　ハーズストーン　サークル　７１４
(72)発明者　ヤン　ユエン　ヨン
アメリカ合衆国　オハイオ州　４４３２１　コプリー　レッドフィールド　レーン　６１３

審査官　松本　淳

(56)参考文献　特開昭６２－２６５３０５（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１８６６９６（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５４４８０６（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１００９１（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１３１２２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１１４９７０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０４１３０７（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３１９４７９７（ＵＳ，Ａ）
特開２００３－３２５６４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２４６４０１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｃ　１９／００－　１９／４４
Ｃ０８Ｆ　６／００－２４６／００；３０１／００