

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成27年2月19日(2015.2.19)

【公表番号】特表2014-501827(P2014-501827A)
 【公表日】平成26年1月23日(2014.1.23)
 【年通号数】公開・登録公報2014-004
 【出願番号】特願2013-545264(P2013-545264)
 【国際特許分類】

C 0 8 L 7/00 (2006.01)
 C 0 8 K 3/04 (2006.01)
 C 0 8 K 5/25 (2006.01)
 C 0 8 J 3/22 (2006.01)
 B 6 0 C 1/00 (2006.01)

【 F I 】

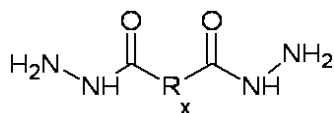
C 0 8 L 7/00
 C 0 8 K 3/04
 C 0 8 K 5/25
 C 0 8 J 3/22 C E Q
 B 6 0 C 1/00 Z

【手続補正書】
 【提出日】平成26年12月19日(2014.12.19)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】特許請求の範囲
 【補正対象項目名】全文
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項1】

少なくとも(a)主なジエンエラストマーとして天然ゴムを含むエラストマーマトリックス、(b)充填剤の全質量に対して50%よりも多い質量分率でカーボンブラックを含む補強性充填剤、及び(c)下記化合物:

- 式 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$ のカルボヒドラジド及び
- 下記式I、II、III、IV、V及びVIの1つに対応する化合物:

【化1】

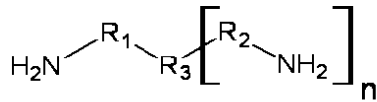


式I

(式中:

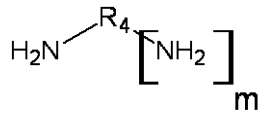
- Rは、炭素原子6から20個までを有する置換又は非置換芳香族基、炭素原子1から20個までを有する直鎖又は分枝鎖の飽和又は不飽和脂肪族基、二価のヒダントイン残基より選ばれる、1つ以上のヘテロ原子、例えばO、N、S又はSiを含んでもよい二価の炭化水素ベースの基であり;
- xは、0又は1である)、

【化2】



式II

【化3】



式III

(式中:

- R_1 及び R_2 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキリデン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリデン、炭素原子6から18個までを有するアリーリデン、炭素原子7から25個までを有するアラルキリデン及び炭素原子4から25個までを有する同一か又は異なる複素環からなる群より選ばれ;

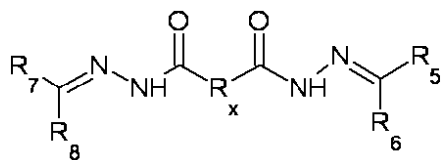
- R_3 及び R_4 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキリデン、炭素原子1から20個までを有するアルキリジン、炭素原子1から20個までを有するアルキリリジン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリデン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリジン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリリジン、炭素原子6から18個までを有するアリーリデン、炭素原子6から18個までを有するアリーリジン、炭素原子6から18個までを有するアリーリリジン、炭素原子7から25個までを有するアラルキリデン、炭素原子6から18個までを有するアラルキリジン、炭素原子6から18個までを有するアラルキリリジン、及び炭素原子4から25個までを有する同一か又は異なる複素環からなる群より選ばれ;

- R_3 は、必要により、O、N、S及びSiより選ばれる1つ以上の同一か又は異なるヘテロ原子を含んでもよく;

- m は、1、2又は3であり;

- n は、1、2又は3である)、

【化4】



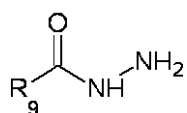
式IV

(式中:

- R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキル基、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキル基、炭素原子6から18個までを有するアリール基又は炭素原子7から25個までを有するアラルキル基より選ばれ;

- R 及び x は、式Iについて上で定義した通りである)、

【化5】



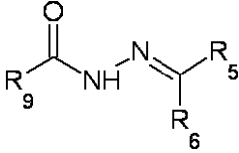
式V

(式中:

- R_9 は、少なくとも1つのイミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシド基、

オキシカルボニル基、スズ基又はアルコキシシリル基を有するアルキレン基、フェニレン基又は窒素又は酸素を含有する複素環の少なくとも1つより選ばれる極性基である)、

【化6】



式VI

(式中:

R_5 、 R_6 及び R_9 は、式IV及びVについて上で定義した通りである)

より選ばれる化合物をベースとする補強されたゴム組成物であって、充填剤が85以上のZ値で組成物のエラストマーマトリックスに分散されていることを特徴とする、前記ゴム組成物。

【請求項2】

補強性充填剤が、100%カーボンブラックからなることを特徴とする、請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】

少なくとも天然ゴム及びカーボンブラックを含むマスターバッチから得られ、前記マスターバッチにおけるカーボンブラックの分散が90以上のZ値を有することを特徴とする、請求項1または2に記載のゴム組成物。

【請求項4】

カーボンブラックが少なくとも天然ゴムに分散されて、ジエンエラストマーラテックス及び水性カーボンブラック分散液から開始する液相配合によってマスターバッチを形成することを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項5】

カーボンブラックが下記のプロセス工程:

- ジエンエラストマーラテックスの第1の連続フローを、混合ゾーンと出口の間に伸びている細長い凝固ゾーンを画成する凝固反応器の混合ゾーンに供給する工程、
- 凝固反応器の前記混合ゾーンに圧力下に充填剤を含む流体の第2の連続フローを供給して、出口の前にエラストマーラテックスと充填剤とを凝固させるのに十分なエネルギー的方法で第1の流体及び第2の流体を混合ゾーンにおいて混合することによってエラストマーラテックスとの混合物を形成する工程であって、前記混合物が連続フローとして出口ゾーンに流れ且つ前記充填剤がエラストマーラテックスを凝固することのできる前記工程、
- 反応器の出口において上記で得られた凝固物を連続フローの形で回収し且つその凝固物を乾燥させて、マスターバッチを回収する工程

を実施することによって少なくとも天然ゴムに分散されることを特徴とする、請求項4に記載のゴム組成物。

【請求項6】

エラストマーマトリックスにおける天然ゴムの質量分率が、マトリックスの全質量の少なくとも50質量%、多くても100質量%の値を有することを特徴とする、請求項1~5のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項7】

化合物(c)が、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドリド、シュウ酸ジヒドラジド及びドデカン酸ジヒドラジドからなる群より選ばれる式Iのジヒドラジドであることを特徴とする、請求項1~6のいずれか1項に記載のゴム組成物。

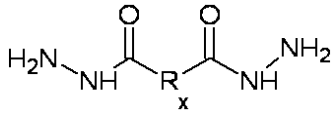
【請求項8】

少なくとも(a)主なジエンエラストマーとして天然ゴムを含むエラストマーマトリック

ス、(b) 充填剤の全質量に対して50%よりも多い質量分率でカーボンブラックを含む補強性充填剤、及び(c)下記化合物:

- 式 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$ のカルボヒドラジド及び
- 下記式I、II、III、IV、V及びVIの1つに対応する化合物:

【化7】



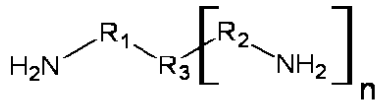
式I

(式中:

- Rは、炭素原子6から20個までを有する置換又は非置換芳香族基、炭素原子1から20個までを有する直鎖又は分枝鎖の飽和又は不飽和脂肪族基、二価のヒダントイン残基より選ばれる、1つ以上のヘテロ原子、例えばO、N、S又はSiを含んでいてもよい二価の炭化水素ベースの基であり;

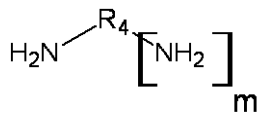
- xは、0又は1である)、

【化8】



式II

【化9】



式III

(式中:

- R_1 及び R_2 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキリデン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリデン、炭素原子6から18個までを有するアリーリデン、炭素原子7から25個までを有するアラルキリデン及び炭素原子4から25個までを有する同一か又は異なる複素環からなる群より選ばれ;

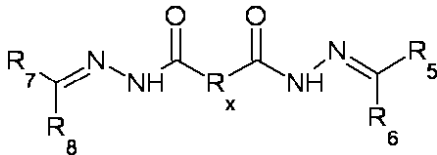
- R_3 及び R_4 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキリデン、炭素原子1から20個までを有するアルキリジン、炭素原子1から20個までを有するアルキリリジン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリデン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリジン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリリジン、炭素原子6から18個までを有するアリーリデン、炭素原子6から18個までを有するアリーリジン、炭素原子6から18個までを有するアリーリリジン、炭素原子7から25個までを有するアラルキリデン、炭素原子6から18個までを有するアラルキリジン、炭素原子6から18個までを有するアラルキリリジン、及び炭素原子4から25個までを有する同一か又は異なる複素環からなる群より選ばれ;

- R_3 は、必要により、O、N、S及びSiより選ばれる1つ以上の同一か又は異なるヘテロ原子を含んでもよく;

- mは、1、2又は3であり;

- nは、1、2又は3である)、

【化10】



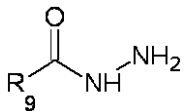
式IV

(式中:

- R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキル基、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキル基、炭素原子6から18個までを有するアリール基又は炭素原子7から25個までを有するアラルキル基より選ばれ;

- R 及び x は、式Iについて上で定義した通りである)、

【化11】

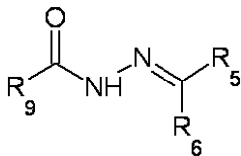


式V

(式中:

- R_9 は、少なくとも1つのイミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシド基、オキシカルボニル基、スズ基又はアルコキシシリル基を有するアルキレン基、フェニレン基又は窒素又は酸素を含有する複素環の少なくとも1つより選ばれる極性基である)、

【化12】



式VI

(式中:

R_5 、 R_6 及び R_9 は、式IV及びVについて上で定義した通りである)

より選ばれる化合物をベースとする補強されたゴム組成物を調製する方法であって、下記工程:

(i) 少なくとも天然ゴム及びカーボンブラックからカーボンブラックを少なくとも天然ゴムに90以上の分散Z値で分散することによってマスターバッチを製造する工程、

(ii) 天然ゴム及びカーボンブラックをベースとする(i)において得られたマスターバッチに化合物(c)を添加して、第2のマスターバッチを形成する工程;

(ii) 130 と200 の間の最高温度で、(i)において得られたマスターバッチに組成物の成分を混練により緊密に組み入れることによって、架橋系を除く、ゴム組成物の必要なベース成分の熱機械加工の第1の工程を行う工程、次に

(iii) 前記第1の工程の前記最高温度よりも低い温度、好ましくは120 よりも低い温度で、前記架橋系、及び適切な場合には接着促進剤が組み入れられる機械加工の第2の工程を行う工程

を含む、前記方法。

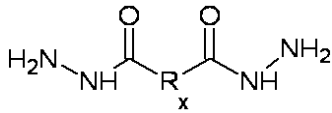
【請求項9】

少なくとも(a)主なジエンエラストマーとして天然ゴムを含むエラストマーマトリックス、(b)充填剤の全質量に対して50%よりも多い質量分率でカーボンブラックを含む補強性充填剤、及び(c)下記化合物:

- 式 $H_2N-NH-CO-NH-NH_2$ のカルボヒドラジド及び

- 下記式I、II、III、IV、V及びVIの1つに対応する化合物:

【化13】



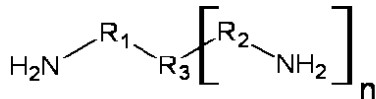
式I

(式中:

- Rは、炭素原子6から20個までを有する置換又は非置換芳香族基、炭素原子1から20個までを有する直鎖又は分枝鎖の飽和又は不飽和脂肪族基、二価のヒダントイン残基より選ばれる、1つ以上のヘテロ原子、例えばO、N、S又はSiを含んでいてもよい二価の炭化水素ベースの基であり;

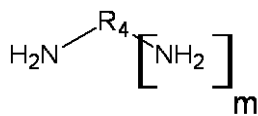
- xは、0又は1である)、

【化14】



式II

【化15】



式III

(式中:

- R₁及びR₂は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキリデン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリデン、炭素原子6から18個までを有するアリーリデン、炭素原子7から25個までを有するアラルキリデン及び炭素原子4から25個までを有する同一か又は異なる複素環からなる群より選ばれ;

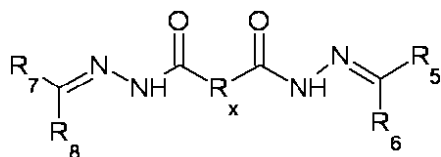
- R₃及びR₄は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキリデン、炭素原子1から20個までを有するアルキリジン、炭素原子1から20個までを有するアルキリリジン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリデン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリジン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリリジン、炭素原子6から18個までを有するアリーリデン、炭素原子6から18個までを有するアリーリジン、炭素原子6から18個までを有するアリーリリジン、炭素原子7から25個までを有するアラルキリデン、炭素原子6から18個までを有するアラルキリジン、炭素原子6から18個までを有するアラルキリリジン、及び炭素原子4から25個までを有する同一か又は異なる複素環からなる群より選ばれ;

- R₃は、必要により、O、N、S及びSiより選ばれる1つ以上の同一か又は異なるヘテロ原子を含んでもよく;

- mは、1、2又は3であり;

- nは、1、2又は3である)、

【化16】



式IV

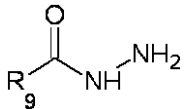
(式中:

- R₅、R₆、R₇及びR₈は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキル

基、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキル基、炭素原子6から18個までを有するアリール基又は炭素原子7から25個までを有するアラルキル基より選ばれ;

- R及びxは、式Iについて上で定義した通りである)、

【化17】

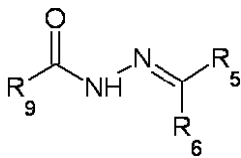


式V

(式中:

- R₉は、少なくとも1つのイミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシド基、オキシカルボニル基、スズ基又はアルコキシシリル基を有するアルキレン基、フェニレン基又は窒素又は酸素を含有する複素環の少なくとも1つより選ばれる極性基である)、

【化18】



式VI

(式中:

R₅、R₆及びR₉は、式IV及びVについて上で定義した通りである)

より選ばれる化合物をベースとする補強されたゴム組成物を調製する方法であって、下記工程:

(i) 少なくとも天然ゴムラテックス及び水性カーボンブラック分散液から出発する液相配合によって少なくとも天然ゴム及びカーボンブラックからマスターバッチを製造する工程;

(ii) 130 と200 の間の最高温度で、(i)において得られたマスターバッチに組成物の成分を混練により緊密に組み入れることによって、架橋系を除く、ゴム組成物の必要なベース成分の熱機械加工の第1の工程を行う工程、次に

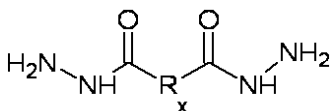
(iii) 前記第1の段階の前記最高温度よりも低い温度、好ましくは120 よりも低い温度で、前記架橋系、及び適切な場合には接着促進剤が組み入れられる機械加工の第2の工程を含む、前記方法。

【請求項10】

少なくとも、主なジエンエラストマーとして天然ゴム、カーボンブラック及び下記化合物:

- 式H₂N-NH-CO-NH-NH₂のカルボヒドラジド及び
- 下記式I、II、III、IV、V及びVIの1つに対応する化合物:

【化19】



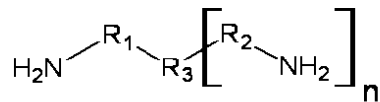
式I

(式中:

- Rは、炭素原子6から20個までを有する置換又は非置換芳香族基、炭素原子1から20個までを有する直鎖又は分枝鎖の飽和又は不飽和脂肪族基、二価のヒダントイン残基より選ばれる、1つ以上のヘテロ原子、例えばO、N、S又はSiを含んでいてもよい二価の炭化水素ベースの基であり;

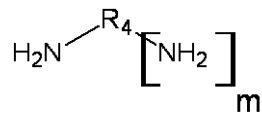
- xは、0又は1である)、

【化 2 0】



式 II

【化 2 1】



式 III

(式中:

- R_1 及び R_2 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキリデン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリデン、炭素原子6から18個までを有するアリーリデン、炭素原子7から25個までを有するアラルキリデン及び炭素原子4から25個までを有する同一か又は異なる複素環からなる群より選ばれ;

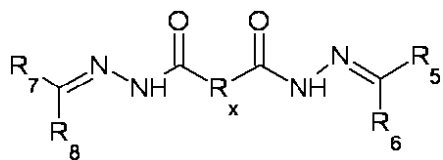
- R_3 及び R_4 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキリデン、炭素原子1から20個までを有するアルキリジン、炭素原子1から20個までを有するアルキリリジン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリデン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリジン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリリジン、炭素原子6から18個までを有するアリーリデン、炭素原子6から18個までを有するアリーリジン、炭素原子6から18個までを有するアリーリリジン、炭素原子7から25個までを有するアラルキリデン、炭素原子6から18個までを有するアラルキリジン、炭素原子6から18個までを有するアラルキリリジン、及び炭素原子4から25個までを有する同一か又は異なる複素環からなる群より選ばれ;

- R_3 は、必要により、O、N、S及びSiより選ばれる1つ以上の同一か又は異なるヘテロ原子を含んでもよく;

- m は、1、2又は3であり;

- n は、1、2又は3である)、

【化 2 2】



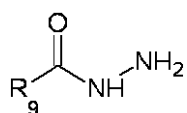
式 IV

(式中:

- R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキル基、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキル基、炭素原子6から18個までを有するアリール基又は炭素原子7から25個までを有するアラルキル基より選ばれ;

- R 及び x は、式 I について上で定義した通りである)、

【化 2 3】



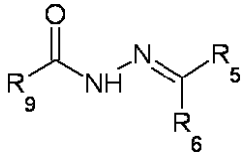
式 V

(式中:

- R_9 は、少なくとも1つのイミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシド基、

オキシカルボニル基、スズ基又はアルコキシシリル基を有するアルキレン基、フェニレン基又は窒素又は酸素を含有する複素環の少なくとも1つより選ばれる極性基である)、

【化24】



式VI

(式中:

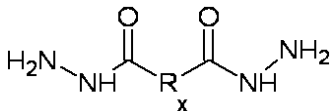
R_5 、 R_6 及び R_9 は、式IV及びVについて上で定義した通りである)、より選ばれる化合物を含むマスターバッチであって、カーボンブラックが、マスターバッチのエラストマーマトリックスに90以上の分散Z値で分散されている、前記マスターバッチ。

【請求項11】

少なくとも、主なジエンエラストマーとして天然ゴム、カーボンブラック及び下記化合物:

- 式 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$ のカルボヒドラジド及び
- 下記式I、II、III、IV、V及びVIの1つに対応する化合物:

【化25】



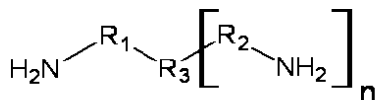
式I

(式中:

- R は、炭素原子6から20個までを有する置換又は非置換芳香族基、炭素原子1から20個までを有する直鎖又は分枝鎖の飽和又は不飽和脂肪族基、二価のヒダントイン残基より選ばれる、1つ以上のヘテロ原子、例えばO、N、S又はSiを含んでもよい二価の炭化水素ベースの基であり;

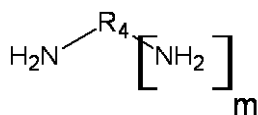
- x は、0又は1である)、

【化26】



式II

【化27】



式III

(式中:

- R_1 及び R_2 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキリデン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリデン、炭素原子6から18個までを有するアリーリデン、炭素原子7から25個までを有するアラリデン及び炭素原子4から25個までを有する同一か又は異なる複素環からなる群より選ばれ;

- R_3 及び R_4 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキリデン、炭素原子1から20個までを有するアルキリジン、炭素原子1から20個までを有するアルキリジン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリデン、炭素原子5から24個までを有

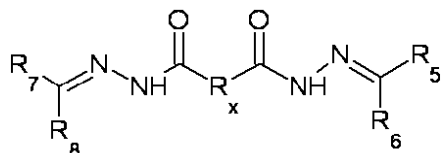
するシクロアルキリジン、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキリリジン、炭素原子6から18個までを有するアリーリデン、炭素原子6から18個までを有するアリーリジン、炭素原子6から18個までを有するアリーリリジン、炭素原子7から25個までを有するアラルキリデン、炭素原子6から18個までを有するアラルキリジン、炭素原子6から18個までを有するアラルキリリジン、及び炭素原子4から25個までを有する同一か又は異なる複素環からなる群より選ばれ;

- R_3 は、必要により、O、N、S及びSiより選ばれる1つ以上の同一か又は異なるヘテロ原子を含んでもよく;

- m は、1、2又は3であり;

- n は、1、2又は3である)、

【化28】



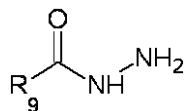
式IV

(式中:

- R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、同一か又は異なり、炭素原子1から20個までを有するアルキル基、炭素原子5から24個までを有するシクロアルキル基、炭素原子6から18個までを有するアール基又は炭素原子7から25個までを有するアラルキル基より選ばれ;

- R 及び x は、式Iについて上で定義した通りである)、

【化29】

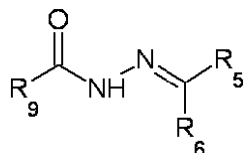


式V

(式中:

- R_9 は、少なくとも1つのイミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシド基、オキシカルボニル基、スズ基又はアルコキシシリル基を有するアルキレン基、フェニレン基又は窒素又は酸素を含有する複素環の少なくとも1つより選ばれる極性基である)、

【化30】



式VI

(式中:

R_5 、 R_6 及び R_9 は、式IV及びVについて上で定義した通りである)、

より選ばれる化合物をベースとするマスターバッチを調製する方法であって、マスターバッチが、下記プロセス工程:

- ジエンエラストマーラテックスの第1の連続フローを、混合ゾーンと出口の間に伸びている細長い凝固ゾーンを画成する凝固反応器の混合ゾーンに供給する工程、

- 凝固反応器の前記混合ゾーンに圧力下に充填剤を含む流体の第2の連続フローを供給して、出口の前にエラストマーラテックスと充填剤とを凝固させるのに十分なエネルギー的方法で第1の流体及び第2の流体を混合ゾーンにおいて混合することによってエラストマーラテックスとの混合物を形成する工程であって、前記混合物が連続フローとして出口ゾーンに流れ且つ前記充填剤がエラストマーラテックスを凝固することのできる前記工程、

- 反応器の出口において上記で得られた凝固物を連続フローの形で回収し且つその凝固物を乾燥させて、マスターバッチを回収する工程、

- 第1のマスターバッチにカルボヒドラジド又は式 I、II、III、IV、V及びVIの1つに対応する化合物より選ばれる化合物を添加して、第2のマスターバッチを形成する工程を実施することによって少なくとも天然ゴムラテックス及び水性カーボンブラック分散液から出発する液相配合によって得られる、前記方法。

【請求項 1 2】

請求項1~7のいずれか1項に記載のゴム組成物を含むことを特徴とするゴム仕上げ製品又は半製品。

【請求項 1 3】

請求項12に記載の仕上げ製品又は半製品を含むことを特徴とするタイヤ。