

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6591422号
(P6591422)

(45) 発行日 令和1年10月16日 (2019. 10. 16)

(24) 登録日 令和1年9月27日 (2019. 9. 27)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 3/24 (2006. 01)	C O 8 J 3/24 C E Q A
B 6 0 C 1/00 (2006. 01)	B 6 0 C 1/00 A
C O 8 L 21/00 (2006. 01)	C O 8 L 21/00
C O 8 L 83/04 (2006. 01)	C O 8 L 83/04
C O 8 K 3/36 (2006. 01)	C O 8 K 3/36

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-542908 (P2016-542908)	(73) 特許権者	000005278
(86) (22) 出願日	平成26年12月29日 (2014. 12. 29)		株式会社ブリヂストン
(65) 公表番号	特表2017-502149 (P2017-502149A)		東京都中央区京橋三丁目1番1号
(43) 公表日	平成29年1月19日 (2017. 1. 19)	(74) 代理人	100078732
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/072511		弁理士 大谷 保
(87) 国際公開番号	W02015/100449	(74) 代理人	100153866
(87) 国際公開日	平成27年7月2日 (2015. 7. 2)		弁理士 滝沢 喜夫
審査請求日	平成29年12月26日 (2017. 12. 26)	(72) 発明者	萱嶋 堅太郎
(31) 優先権主張番号	61/921, 153		東京都中央区京橋三丁目1番1号 株式会
(32) 優先日	平成25年12月27日 (2013. 12. 27)		社ブリヂストン内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(72) 発明者	ホーガン テレンス イー
			アメリカ合衆国、オハイオ州44685、
			ユニオンタウン、キャッスルゲート プー
			ルバード 4393

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メルカプト官能性シロキサンを含む組成物から調製した加硫ゴム及びタイヤ部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

加硫ゴムであって、

a. ジエン系エラストマーと、充填材と、メルカプト官能性シロキサンと、を導入して、マスターバッチを形成する工程であって、

該ジエン系エラストマーが、天然ゴム、合成ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン - コ - イソブレン、ネオプレン、ポリ (エチレン - コ - プロピレン)、ポリ (スチレン - コ - ブタジエン)、ポリ (スチレン - コ - イソブレン)、ポリ (スチレン - コ - イソブレン - コ - ブタジエン)、ポリ (イソブレン - コ - ブタジエン)、ポリ (エチレン - コ - プロピレン - コ - ジエン) 及びこれらの混合物からなる群から選択され、

該メルカプト官能性シロキサンが、ポリ (ジメチルシロキサン - コ - メルカプトプロピルメチルシロキサン) 及びジメトキシメルカプトプロピル末端化シロキサンから選択される工程と、

b. 硬化剤を該マスターバッチに導入して、加硫性組成物を形成する工程と、を含む方法によって調製される、加硫ゴム。

【請求項 2】

前記充填材が、シリカを含む、請求項 1 に記載の加硫ゴム。

【請求項 3】

前記導入する工程が、100重量部のエラストマーあたり、5 ~ 200重量部の充填材と、100重量部のエラストマーあたり、0.5 ~ 2.0重量部のメルカプト官能性シロキ

10

20

サンと、を導入する、請求項 1 又は 2 に記載の加硫ゴム。

【請求項 4】

a. 天然ゴム、合成ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン - コ - イソブレン、ネオプレン、ポリ(エチレン - コ - プロピレン)、ポリ(スチレン - コ - ブタジエン)、ポリ(スチレン - コ - イソブレン)、ポリ(スチレン - コ - イソブレン - コ - ブタジエン)、ポリ(イソブレン - コ - ブタジエン)、ポリ(エチレン - コ - プロピレン - コ - ジエン)及びこれらの混合物からなる群から選択されるジエン系エラストマーと、

b. 100 重量部のエラストマーあたり、0.5 ~ 20 重量部のメルカプト官能性シロキサンであって、該メルカプト官能性シロキサンが、ポリ(ジメチルシロキサン - コ - メルカプトプロピルメチルシロキサン)及びジメトキシメルカプトプロピル末端化シロキサンから選択されるメルカプト官能性シロキサンと、

c. 5 ~ 200 重量部の充填材と、

d. 該エラストマーのための硬化剤と、を含む、加硫性組成物。

【請求項 5】

前記メルカプト官能性シロキサンが、前記加硫性組成物内で別個の分子種であり、前記充填材が、シリカを含む、請求項 4 に記載の加硫性組成物。

【請求項 6】

前記メルカプト官能性シロキサンが、前記エラストマーの少なくとも 1 つに共有結合し、前記充填材が、シリカを含む、請求項 4 に記載の加硫性組成物。

【請求項 7】

さらに、メルカプト官能性シロキサンをジエン系エラストマーと反応させることによって形成されるグラフトコポリマーを含む、請求項 4 に記載の加硫性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、米国特許仮出願第 61 / 921, 153 号(2013 年 12 月 27 日出願、参照により本明細書に組み込む)の利益を主張するものである。

【0002】

(発明の分野)

本発明の実施形態は、メルカプト官能性ポリシロキサンを用いて調製する加硫性組成物から調製した、加硫ゴム及びタイヤ部品に関する。1 つ又は 2 つ以上の実施形態において、メルカプト官能性ポリシロキサンは、加硫性組成物内のジエン系ゴムと反応して、ポリシロキサングラフトジエン系ポリマーを産出すると考えられる。

【背景技術】

【0003】

タイヤトレッドを使用するゴムタイヤが、一世紀以上使用されてきている。当業者が理解するように、タイヤトレッドは、タイヤと道路表面の間の界面を提供し、したがってタイヤのトラクション性能に対して重要である。特定の適用に対してとりわけ有用なのは、優れたウェットトラクション性能を有するタイヤトレッドである。しかしながら、道路表面の凹凸によって誘導されるトレッドゴムのヒステリック嵩変形、トレッドゴムと道路間の排水率、トラップされた水又は他の可能性ある潤滑物による潤滑、及びトレッドゴムと道路間の可能性ある接着相互作用のような、関与する多数の複雑な要因によって、ウェットトラクション性能の向上に寄与し得る定量的機構は完全に理解されてはいない。

【0004】

米国特許第 6,667,362 号は、非加硫状態における有利な処理特性を有する一方で、先行技術の官能化ジエンポリマーと同等である小及び大変形におけるヒステリシス特性を有するゴム組成物を教示する。このゴム組成物には、補強白色充填材と、この補強白色充填材と相互作用することが意図される少なくとも 1 つのジエンブロックコポリマーと、が含まれ、前記コポリマーには、その少なくとも 1 つの末端において、トリアルキルシ

10

20

30

40

50

リル基で終端するポリシロキサンプロックが含まれる。このジエンプロックコポリマーは、リビングジエンポリマーをポリシロキサンプロックと反応させることによって、又は逐次重合によって調製する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の1つ又は2つ以上の実施形態は、エラストマーと、充填材と、メルカプト官能性シロキサンと、を導入して、マスターバッチを形成する工程と、硬化剤を該マスターバッチに導入して、加硫性組成物を形成する工程と、を含む方法によって調製される、加硫ゴムを提供する。

10

【0006】

本発明の他の実施形態は、エラストマーと、100重量部のエラストマーあたり、約0.5～約20重量部のメルカプト官能性シロキサンと、約5～約200重量部の充填材と、エラストマーに対する硬化剤と、を含む加硫性組成物を提供する。

【0007】

本発明の他の実施形態は、タイヤトレッドの調製における、メルカプト官能性シロキサンの使用を提供する。

【0008】

本発明の他の実施形態は、ジエン系エラストマーと、メルカプト官能性シロキサンとを導入して、混合物を形成する工程と、該混合物を、該メルカプト官能性シロキサンが該ジエン系エラストマーと反応する条件にさらす工程と、によって調製される、グラフトコポリマーを提供する。

20

【0009】

本発明の他の実施形態は、タイヤを調製するための方法を提供し、本方法は、エラストマーと、充填材と、メルカプト官能性シロキサンと、を導入して、マスターバッチを形成する工程と、硬化剤を該マスターバッチに導入して、加硫性組成物を形成する工程と、該加硫性組成物を生タイヤトレッドに形成する工程と、生タイヤのタイヤトレッド部品として、該生タイヤトレッドを用いることによって、該生タイヤを構築する工程と、該生タイヤを硬化条件にさらして、タイヤを形成する工程と、を含む。

【0010】

本発明の他の実施形態は、エラストマーと、メルカプト官能性シロキサンを、ジエン系エラストマーと反応させることによって調製したグラフトコポリマーと、充填材と、硬化剤と、を含む、加硫性組成物を提供する。

30

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の実施形態は、少なくとも部分的に、メルカプト官能性シロキサンポリマーを含む、加硫性組成物から調製されるゴム加硫物の発見に基づく。1つ又は2つ以上の実施形態の加硫ゴムは有利に、比較的低いヒステリシス損、比較的高いウェットスキッド抵抗性、及び比較的低い加硫ゴムからのシロキサンポリマーのブリードのうちの1つ又は2つ以上を実証する。結果として、本発明の加硫ゴムは有利に、タイヤトレッドとして有用である。

40

【0012】

[加硫性組成物]

1つ又は2つ以上の実施形態において、本発明の加硫性組成物は、エラストマーと、充填材と、硬化剤と、メルカプト官能性ポリシロキサンとを混合することによって調製する。他の任意の成分としては、この種の加硫性組成物に含まれる成分を挙げることができ、例えば、硬化活性剤、硬化促進剤、オイル、樹脂、可塑剤、色素、脂肪酸、酸化亜鉛及び解膠剤などが挙げられるが、これらに限定されない。1つ又は2つ以上のこれらの実施形態において、メルカプト官能性ポリシロキサンが、エラストマー（たとえばジエン系エラストマー）と反応して、グラフトコポリマーを形成すると考えられる。1つ又は2つ以上

50

の実施形態において、この反応は、グラフトコポリマー形成をもたらす1つ又は2つ以上の好ましい条件にて、エラストマーとメルカプト官能性ポリシロキサンとの固相混合の間、その場にて発生すると考えられる。

【0013】

他の実施形態において、グラフトコポリマーを、ジエン系エラストマーをメルカプト官能性ポリシロキサンと反応させることによって前形成する。このグラフトコポリマーをついで使用して、任意の追加エラストマー、充填材及び硬化剤をこのグラフトコポリマーに混合することによって、加硫性組成物を形成してよい。

【0014】

[ゴム]

1つ又は2つ以上の実施形態において、本発明の加硫性組成物を調製するために使用されるエラストマーには、ゴム特性又は弾性特性を有する組成物を形成するために加硫可能なポリマーが含まれてよい。これらのエラストマーには、天然及び合成ゴムが含まれてよい。これらのエラストマーには、メルカプト官能性シロキサンと反応するものが含まれてよく、これらには、他に加硫性組成物に加えられるもの、及び加硫性組成物中に存在するものが含まれてよい。言い換えれば、加硫性組成物には、メルカプト官能性シロキサンと反応するもの以外のエラストマーが含まれてよい。

【0015】

1つ又は2つ以上の実施形態においては、共役ジエンモノマーの重合、又は共役ジエンモノマーと、ビニル置換芳香族モノマーのような1つ若しくは2つ以上のコモノマーとの共重合に由来する合成ゴムを含む、ジエン系エラストマーについて言及される場合もある。本明細書の目的のために、共役ジエンの重合に由来するエラストマーは、ジエン系エラストマーと呼ばれる場合がある。共役ジエンモノマーとしては、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。以上で示唆したように、ジエン系エラストマーには、共役ジエンが、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、ビニルナフタレン及びこれらの組み合わせなどの、ビニル芳香族モノマーなどの、しかしこれに限定されないコモノマーと共重合する、コポリマーを含み得る。

【0016】

例示的なエラストマーとしては、天然ゴム、合成ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン-コ-イソプレン、ネオプレン、ポリ(エチレン-コ-プロピレン)、ポリ(スチレン-コ-ブタジエン)、ポリ(スチレン-コ-イソプレン)、ポリ(スチレン-コ-イソブレン-コ-ブタジエン)、ポリ(イソブレン-コ-ブタジエン)、ポリ(エチレン-コ-プロピレン-コ-ジエン)、ポリスルフィドゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、及びこれらの混合物などが挙げられる。これらのエラストマーは、無数の巨大分子構造、例えば、直線状、分岐、及び星形構造を有することができる。これらのエラストマーにはまた、1つ又は2つ以上の官能単位が含まれてよく、これには、典型的にヘテロ原子が含まれる。

【0017】

1つ又は2つ以上の実施形態において、有用なエラストマーには、50 kg/molを超える、他の実施形態においては、100 kg/molを超える、他の実施形態においては、125 kg/molを超える、他の実施形態においては、150 kg/molを超える数平均分子量を有するものなどの高分子量ポリマーが含まれる。

【0018】

[充填材]

充填材には、1つ又は2つ以上の従来の補強又は非補強充填材が含まれてよい。例えば、有用な充填材には、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、及び、ケイ酸カルシウム、

10

20

30

40

50

ケイ酸アルミニウム及びケイ酸マグネシウムなどのケイ酸塩が含まれる。特定の実施形態において、本発明の加硫性組成物には、シランカップリング剤との組み合わせで使用されるシリカ充填材が含まれる。

【0019】

1つ又は2つ以上の実施形態において、カーボンブラックには、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が含まれる。カーボンブラックのより具体的な例としては、超摩耗ファーネス(SAF)ブラック、中間超摩耗ファーネス(ISA F)ブラック、高摩耗ファーネス(HAF)ブラック、高速押出ファーネス(FEF)ブラック、微細ファーネス(FF)ブラック、半強化ファーネス(SRF)ブラック、中級加工チャンネルブラック、ハード加工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る。1つ又は2つ以上の実施形態にて有用な代表的カーボンブラックとしては、N326、N330、N339、N343、N347、N351、N358、N550、N650、N660、N762、N772及びN774などのASTM D1765によって指定されるものが挙げられ得る。

10

【0020】

特定の実施形態において、カーボンブラックは、少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、他の実施形態において、少なくとも $35\text{ m}^2/\text{g}$ 、他の実施形態において、少なくとも $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、他の実施形態において、少なくとも $60\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積(EMSA)を有してよい。表面積値の測定は、ASTM D-1765によって、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)技術を用いて行うことができる。特定の実施形態において、側壁が、約 $60\sim 110\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積(EMSA)を有するカーボンブラック充填材を含む。カーボンブラックは、ペレット化された形態又はペレット化されていない綿状形態であることができる。カーボンブラックの好ましい形態は、ゴム化合物を混合するために使用される混合機器のタイプに依存してよい。本発明の実施にて有用な例示的なカーボンブラックには、N-110、N-220、N-339、N-330、N-351、N-550、N-660及びN990グレードなどの、ASTM D-1765によって特徴付けられるものが含まれる。

20

【0021】

1つ又は2つ以上の実施形態において、充填材には、シリカが含まれてよい。シリカを充填材として使用する場合、シリカは、カップリング剤との組み合わせで使用されてよい。これら又は他の実施形態において、シリカは、シリカ分散剤との組み合わせで使用されてよい。

30

【0022】

1つ又は2つ以上の実施形態において、有用なシリカには、沈殿非晶質シリカ、湿性シリカ(水和ケイ酸)、乾燥シリカ(非晶質ケイ酸)、フュームドシリカ、ケイ酸カルシウムなどが含まれるが、これらに限定されない。他の好適な充填材としては、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなどが挙げられる。特定の実施形態において、シリカは、沈殿非晶質湿性処理水和シリカである。1つ又は2つ以上の実施形態において、これらのシリカは、水中の化学反応によって産出され、それにより、超微細球形粒子として沈殿する。これらの一次粒子は、集合体に強く結合すると考えられており、ひいては、凝集体にわずかに結合する。

40

【0023】

使用されてよいいくつかの市販されているシリカには、Hi-Sil(商標)215、Hi-Sil(商標)233及びHi-Sil(商標)190(PPG Industries, Inc; Pittsburgh, Pa.)が含まれる。市販シリカの他の供給源としては、Grace Davison(Baltimore, Md.)、Degussa Corp.(Parsippany, N.J.)、Rhodia Silica Systems(Cranbury, N.J.)、及びJ.M. Huber Corp.(Edison, N.J.)が含まれる。

【0024】

50

1つ又は2つ以上の実施形態において、シリカは、その表面積によって特徴付けることができ、これにより、その補強特性の目安が与えられる。ブルナウアー、エメット、テラー（「BET」）法（J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 et seq. にて記述される）は表面積を決定するための方法として認知されている。シリカのBET表面積は一般に $450\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。表面積の有用な範囲には、約 $32\sim$ 約 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $100\sim$ 約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 、及び約 $150\sim$ 約 $220\text{ m}^2/\text{g}$ が含まれる。

【0025】

1つ又は2つ以上の実施形態において、シリカのpHは約5～約7、又はわずかに7を超える、又は他の実施形態において、約5.5～約6.8であってよい。

10

【0026】

1つ又は2つ以上の実施形態において、有用なシランカップリング剤には、硫黄含有シランカップリング剤が含まれる。硫黄含有シランカップリング剤の例としては、ビス（トリアルコキシシリルオルガノ）ポリスルフィド類又はメルカプト-オルガノアルコキシシラン類が挙げられる。ビス（トリアルコキシシリルオルガノ）ポリスルフィド類の種類としては、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。例示的なシリカ分散補助剤としては、アルキルアルコキシシラン、水素添加又は非水素添加 C_5 又は C_6 糖の脂肪酸エステル、水素添加又は非水素添加 C_5 又は C_6 糖の脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体、及びこれらの混合物、又は鉱物又は非鉱物添加充填材が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0027】

とりわけ、シリカ及び/又はカーボンブラックとの組み合わせで使用されてよい、更なる他の有用な充填材としては、粘土などの鉱物充填材（例えば、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）、水和アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）及びマイカ、並びに酸化アルミニウムなどの金属酸化物、などが挙げられるが、これらに限定されない。本明細書で記述したゴム組成物中に好適な更なる有用な充填材が、当業者に既知である。

【0028】

[硬化剤]

30

硫黄又は過酸化物系硬化系を含む、多数のゴム硬化剤（加硫剤とも言う）を用いてもよい。硬化剤は、Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 20, pgs 365~468, (3rd Ed. 1982)、特にVulcanization Agents and Auxiliary Materials, pgs. 390~402、及びA. Y. Coran, Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, (2nd Ed. 1989) にて記述されており、これらは、参照により本明細書に組み込まれる。1つ又は2つ以上の実施形態において、硬化剤は硫黄である。好適な硫黄加硫剤の例としては、「ゴムマーカ-」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加硫剤、及び不溶性ポリマー性硫黄が挙げられる。加硫剤は、単独で又は組み合わせで使用することができる。

40

【0029】

1つ又は2つ以上の実施形態において、硬化剤は、硬化促進剤との組み合わせで使用される。1つ又は2つ以上の実施形態において、促進剤を使用して、加硫に必要な時間及び/又は温度を制御し、加硫ゴムの特性を改善する。促進剤の例としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジール-スルフェンアミド（CBS）などのチアゾール加硫促進剤、及びジフェニルグアニジン（DPG）などのグアニジン加硫促進剤が挙げられる。

【0030】

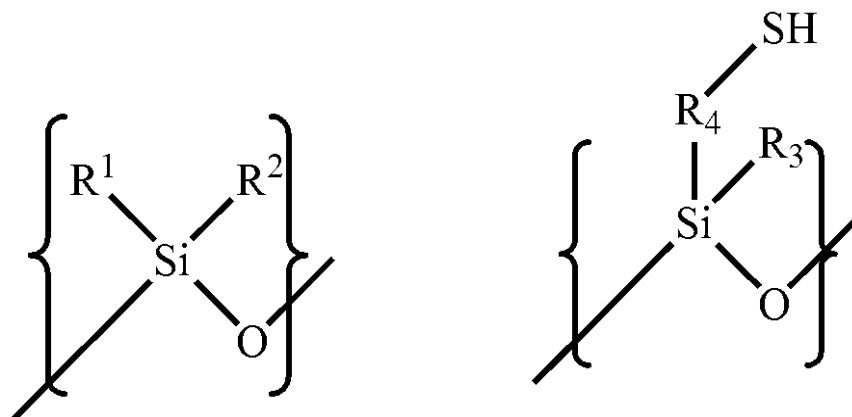
50

〔メルカプト官能性ポリシロキサン〕

1つ又は2つ以上の実施形態において、メルカプト官能性ポリシロキサン（メルカプト変性シロキサン、メルカプト変性ポリシロキサン又はメルカプト変性シリコーンとも呼ばれ得る）には、以下の単位のそれぞれの少なくとも1つを含むコポリマーが含まれ、

【0031】

【化1】



10

式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して一価の有機基であり、各 R^4 は、二価の有機基である。

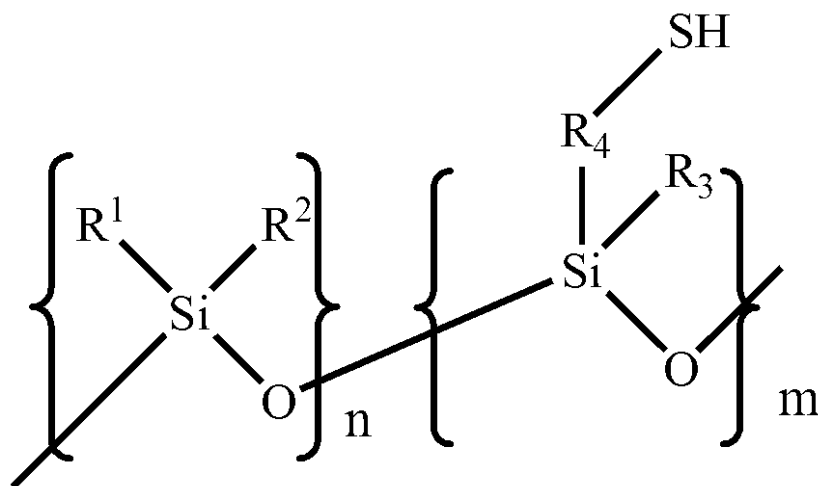
20

【0032】

特定の実施形態において、メルカプト変性ポリシロキサンは、式

【0033】

【化2】



30

（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して一価の有機基であり、各 R^4 は、二価の有機基であり、 m と n は、整数であり、 m の $(m+n)$ に対する比は、約 0.03 ~ 約 0.08 である）で定義され得る。

40

【0034】

1つ又は2つ以上の実施形態において、一価の有機基としては、アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、置換シクロアルケニル、アリール、アリル、置換アリール、アラルキル、アルカリル、及びアルキニル基などであって、各基が、1個の炭素原子又は基を形成するために適切な最小数の炭素原子～最大約20個の炭素原子を好ましくは含有するヒドロカルビル基が挙げられるが、これらに限定されない。これらのヒドロカルビル基には、窒素、酸素、ケイ素、硫黄、及びリン原子などの、しかしこれらに限定されないヘテロ原子が含有されてよい。

50

【 0 0 3 5 】

二価の有機基としては、アルキレン、シクロアルキレン、置換アルキレン、置換シクロアルキレン、アルケニレン、シクロアルケニレン、置換シクロアルケニレン、置換シクロアルケニレン、アリーレン及び置換アリーレンなどであって、基が、1個の炭素原子又は基を形成するために適切な最小数の炭素原子～最大約20個の炭素原子を好ましくは含有するヒドロカルビレン基、又は置換ヒドロカルビレン基が挙げられるが、これらに限定されない。置換ヒドロカルビレン基は、1つ又は2つ以上の水素原子が、アルキル基などの置換基で置換された、ヒドロカルビレン基である。二価の有機基はまた、窒素、酸素、ホウ素、ケイ素、硫黄、及びリン原子などの、しかしこれらに限定されない、1つ又は2つ以上のヘテロ原子を含有してよい。

10

【 0 0 3 6 】

1つ又は2つ以上の実施形態において、好適なメルカプト官能化ポリシロキサンには、ポリ(ジメチルシロキサン-コ-メルカプトプロピルメチルシロキサン)が含まれる。他の実施形態において、有用なメルカプト官能化シロキサンには、ジメトキシメルカプトプロピル末端化シロキサンが含まれる。

【 0 0 3 7 】

1つ又は2つ以上の実施形態において、有用なメルカプト官能性ポリシロキサンは、米国特許出願公開第2009/0126845号及び同第2010/0284957号(参照によって本明細書に組み込まれている)に記述されているように、当該技術分野で既知である。有用なメルカプト官能性シロキサンは、信越化学工業株式会社より、商品名KF-2001及びKF-2004のもと、Gelest, Inc.より商品名SMS-022、SMS-042及びSMS-992のもと、及びUnited Chemical Technologiesより商品名PS848、PS849、PS849.5、PS850、PS850.5及びPS927のもと、購入可能である。これらの市販品は、重量平均分子量、分子量分布及びメルカプト基比率に関してそれぞれ異なり、これらは望むように選択可能である。

20

【 0 0 3 8 】

1つ又は2つ以上の実施形態において、メルカプト変性シロキサンを有する繰り返しモノマー単位の平均数は、約90～約410、他の実施形態において、約110～約350、他の実施形態において、約130～約300である。これら又は他の実施形態において、メルカプト変性シロキサンの分子量は、約5,000～約50,000g/mol、他の実施形態において、約6,800～約30,000g/mol、及び他の実施形態において、約7,500～約25,000g/molである。

30

【 0 0 3 9 】

1つ又は2つ以上の実施形態において、重合及び架橋後、固体シロキサン試料は、外部疎水性表面を呈するであろう。この表面化学反応は、(水などの)極性溶媒が、シロキサン表面を湿らすのを難しくし、疎水性汚染物の吸着をもたらす得る。プラズマ酸化が、表面化学反応を変更して、シラノール(SiOH)基を表面に付加するために使用可能である。この処理により、シロキサン表面に親水性を与え、水で表面を湿らすことが可能となる。酸化表面が、疎水性で負に荷電した種の吸着に抵抗する。酸化表面は、トリクロロシランとの反応によって更に官能化可能である。酸化表面は、表面の疎水性回復が、真空、空気又は水いずれかの周辺媒体に依存せず不可避である特定の時間の後、空中で約30分間安定である。

40

【 0 0 4 0 】

1つ又は2つ以上の実施形態において、メチルトリクロロシランなどの、より多くの酸形成基とより少ないメチル基を有するシラン前駆体を、ポリマー鎖中の分岐又は架橋を導入するために使用可能である。理想的な条件下では、そのような化合物の各分子は、分岐点となる。これは、硬質シリコン樹脂を産出するために使用可能である。同様に、3個のメチル基を有する前駆体を、分子量を制限するために使用可能であり、これは、そのような各分子が1つの反応部位のみを有し、したがってシラン鎖の末端を形成するためであ

50

る。

【0041】

1つ又は2つ以上の実施形態において、シロキサンポリマーは、薄い注入可能液（ n が非常に小さい場合）から、濃いゴム状半固体（ n が非常に大きい場合）までの範囲で、多数の粘度で製造される。シロキサン分子は、それらのシロキサン結合により、きわめて柔軟なポリマー骨格（又は鎖）を有する。1つ又は2つ以上の実施形態において、これらの柔軟な鎖が、分子量が高い場合に、緩く絡むようになり、通常とは異なる高レベルの粘弾性を有するシロキサンをもたらすことができ、損失正接は非常に低い（ $\tan \delta < 0.001$ ）。

【0042】

〔他の成分〕

またゴム配合において典型的に使用する他の構成成分を、ゴム組成物に添加してもよい。これらには、オイル、可塑剤、蠟、スコーチ阻害剤、加工助剤、酸化亜鉛、粘着付与樹脂、補強用樹脂、ステアリン酸などの脂肪酸や、嚼解剤、抗酸化剤、抗オゾン剤及び蠟などの劣化阻害剤が挙げられる。特定の実施形態において、使用されるオイルとしては、従来から伸展油として用いられるものが挙げられ、これは前述している。使用してもよい有用なオイル又は伸展剤としては以下の、芳香族オイル、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、ヒマシ油以外の植物油、MES、TDAE及びSRAEなどの低PCAオイル、及び重ナフテン系オイルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0043】

〔成分量〕

<ゴム>

1つ又は2つ以上の実施形態において、加硫性組成物は、組成物の全重量に対して、少なくとも20重量パーセント、他の実施形態において、少なくとも30重量パーセント、他の実施形態において、少なくとも40重量パーセントのゴム成分を含む。これら又は他の実施形態において、加硫性組成物は、組成物の全重量に対して、最大で90重量パーセント、他の実施形態において、最大で70重量パーセント、他の実施形態において、最大で60重量パーセントのゴム成分を含む。1つ又は2つ以上の実施形態において、加硫性組成物は、組成物の全重量に対して、約20～約90重量パーセント、他の実施形態において、約30～約70重量パーセント、他の実施形態において、約40～約60重量パーセントのゴム成分を含む。

【0044】

<充填材>

1つ又は2つ以上の実施形態において、加硫性組成物は、少なくとも5重量部（pbw）、他の実施形態において、少なくとも25重量部（pbw）、他の実施形態において、少なくとも40重量部（pbw）の充填材（例えばシリカ）を、100重量部のゴムあたり（phr）に含む。これら又は他の実施形態において、加硫性組成物は、最大で200 pbw、他の実施形態において、最大で120 pbw、他の実施形態において、最大で70 pbwの充填材 phr を含む。1つ又は2つ以上の実施形態において、加硫性組成物は、約5～約200 pbw、他の実施形態において、約10～約100 pbw、他の実施形態において、約25～約120 pbw、他の実施形態において、約40～約70 pbwの充填材 phr を含む。

【0045】

<メルカプト官能性シロキサン>

1つ又は2つ以上の実施形態において、加硫性組成物は、少なくとも0.5重量部（pbw）、他の実施形態において、少なくとも2.0重量部（pbw）、他の実施形態において、少なくとも3.0重量部（pbw）、他の実施形態において、少なくとも4.0重量部（pbw）、他の実施形態において、少なくとも5.0重量部（pbw）のメルカプト官能性シロキサンを、100重量部のゴムあたり（phr）に含む。これら又は他の実施形態において、加硫性組成物は、最大で20 pbw、他の実施形態において、最大で1

10

20

30

40

50

5 p b w、他の実施形態において、最大で 1 2 p b w、他の実施形態において、最大で 1 0 p b w のメルカプト官能性シロキサン p h r を含む。1 つ又は 2 つ以上の実施形態において、加硫性組成物は、約 0 . 5 ~ 約 2 0、他の実施形態において、約 3 . 0 ~ 約 1 2、他の実施形態において、約 5 . 0 ~ 約 1 0 p b w のメルカプト官能性シロキサンの量に対する言及は、ジエン系エラストマーとの任意の反応前に存在するような、未反応メルカプト官能性シロキサンを意味する。反応したメルカプト官能性シロキサンの重量が、ジエン系エラストマーとの反応（例えばグラフト反応）に際して、明確に変化しない限りは、グラフトコポリマーのメルカプト官能性シロキサン残基（すなわちメルカプト官能性シロキサンをジエン系エラストマーと反応させることによって形成されるグラフトコポリマーのシロキサン部分）の重量をも指し得る。

10

【 0 0 4 6 】

< 硬化系 >

当業者は、望む硬化レベルを達成するための、加硫剤の量を簡単に選択可能であろう。また、当業者は、望む硬化レベルを達成するために、硬化促進剤の量を簡単に選択可能であろう。

【 0 0 4 7 】

< 混合手順 >

加硫性組成物のすべての成分を、B a n b u r y 又は B r a b e n d e r 混合機、押出機、捏和機及び 2 ロールミルなどの標準の混合装置で混合可能である。1 つ又は 2 つ以上の実施形態において、これには、成分が 2 つ以上の段階にて混合される、多段階混合手順が含まれてよい。例えば、（大抵マスターバッチ混合段階と呼ばれる）第一段階において、エラストマーと、充填材と、任意にメルカプト官能性シロキサンとが混合される。硬化剤がない状態で実施されるこの混合は、硬化剤が存在した場合に硬化が発生するよりも高い温度で処理可能である。例えば、この混合は、1 2 0 を超える温度で、他の実施形態では、1 3 0 を超える、他の実施形態では、1 4 0 を超える、他の実施形態では、1 5 0 を超える温度で実施可能である。1 つ又は 2 つ以上の実施形態において、これらの条件は、ジエン系エラストマーとメルカプト官能性シロキサンとの間の反応に影響を与えるのに十分であると考えられる。

20

【 0 0 4 8 】

いったんマスターバッチが調製されたならば、加硫剤を、最終混合段階において、マスターバッチ内に導入し、混合してよく、これは典型的には、早期加硫の機会を減少させるように、比較的低温で実施される。例えば、この混合は、1 2 0 未満、他の実施形態において 1 1 0 未満、他の実施形態において、1 0 0 未満の温度で実施されてよい。しばしばリミル（remill）と呼ばれる、追加の混合段階を、マスターバッチ混合段階と最終混合段階の間で使用可能である。

30

【 0 0 4 9 】

以上で示唆するように、1 つ又は 2 つ以上の実施形態において、メルカプト官能性シロキサンは、ジエン系エラストマーと反応して、シロキサンポリマーがグラフトとしてジエン系エラストマーから伸長するグラフトコポリマーを形成する。いかなる特定の理論にも束縛されるものではないが、メルカプト官能性シロキサンの硫黄官能性は、ジエン系エラストマーの骨格に沿った不飽和と反応することによって、ジエン系エラストマーの骨格に沿って 1 つ又は 2 つ以上の位置で、シロキサングラフトとなる、共有結合を形成するものと考えられる。反応が、ジエン系ポリマーの骨格内で、不飽和にて発生すると考えられるので、ジエン系ポリマーはさもなければ、反応性である必要はない。例えば、1 つ又は 2 つ以上の実施形態において、ジエン系エラストマーがリビングではないままで、メルカプト官能性ポリマーと、ジエン系エラストマーとの間の反応が発生する。特定の実施形態によると、メルカプト官能性ポリジメチルシロキサンコポリマーは、ポリマー鎖の末端から、重合単位が少なくとも約 1 0 0 0 g / モルとなる箇所、不飽和ジエンポリマー鎖に沿って反応する。あるいは、ポリマー鎖の末端から重合単位が約 2 0 0 0 g / モル、又は最

40

50

大でポリマー鎖の末端から残り約3000g/モルである。

【0050】

以上で示唆するように、反応が、メルカプト官能性シロキサンとジエン系エラストマーとの間で発生する場合、この反応はその場で発生しており、これは、充填材などの、加硫性組成物の少なくとも1つの追加成分の存在下で発生する反応を意味する。この、その場反応は、マスターバッチの形成の間に行われ得る（すなわち、固体状態混合の間に行われる）。他の実施形態において、反応は、リミル中などの、マスターバッチの形成後に行われ得る。例えば、エラストマーと充填材は混合可能であり、ついでメルカプト官能性エラストマーを、リミルなどの、続く混合工程で添加可能である。混合を、マスターバッチを調製するために使用したものなどの高温で続けるか、又はより低温でリミル混合を行ってよい。

10

【0051】

また他の実施形態において、グラフトコポリマーを、加硫性組成物の形成の前に調製可能である。例えば、メルカプト官能性シロキサンをジエン系エラストマーにグラフトするために十分な、温度などの条件にて、メルカプト官能性シロキサンとジエン系エラストマーとを、加硫性組成物の他の成分を除いて混合してよい。得られた混合物は、グラフトしたコポリマーを含んでよいが、ついで、本発明の加硫性組成物の形成にて使用可能である。

【0052】

[タイヤの調製]

20

本発明の加硫性組成物を、標準ゴム形成、成形及び硬化技術を含む通常のタイヤ製造技術に従って、タイヤ部品に加工可能である。典型的に、加硫は、加硫性組成物を成型型内で加熱することによって行われる。加硫性組成物は、例えば、約140～約180℃まで加熱してよい。硬化したか、架橋したゴム組成物は、加硫ゴムと呼ばれる場合もあり、これは一般に、熱硬化する三次元ポリマーネットワークを含有する。充填材及び加工助剤などのその他の構成成分を、架橋ネットワークの全体に渡って一様に分散させてもよい。特定の実施形態において、メルカプト官能性シロキサン又はメルカプト官能性シロキサンとジエン系エラストマーとの間の反応で得られるグラフトコポリマーなどの、1つ又は2つ以上の化合物成分が、架橋ゴムネットワークに架橋、又は化学的に結合するようになってよい。当業者が理解するであろうように、特定の量の種々の成分（とりわけ反応しないもの）が、化合物内に存在したのと同様に、硬化したタイヤ部品内に残ることになる。

30

【0053】

1つ又は2つ以上の実施形態において、本発明の加硫性組成物はとりわけ、タイヤトレッドを作製するために有用である。空気入りタイヤを以下の、参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第5,866,171号、同第5,876,527号、同第5,931,211号、及び同第5,971,046号にて記述のように作製可能である。例えば、種々のタイヤ部品を、生タイヤ部品（すなわち、未硬化タイヤ部品）として調製し、生タイヤに組立可能である。生タイヤをついで、硬化条件にさらし、加硫処理により種々の生の部品が概ね互いに接着された加硫タイヤを形成し得る。ゴム組成物の最終用途に応じて、種々の部品のいずれかに形成される前に、シートに加工（例えば、ミル加工）してから、加硫してもよく、この加硫は典型的に、混合段階の間に使用される最も高い温度よりも、約5～約15℃高く、最も一般的には約170℃で行われる。

40

【0054】

[加硫ゴムの特性]

1つ又は2つ以上の実施形態において、本発明の加硫ゴムは、特性の有利なバランスによって特徴付けられる。特定の実施形態において、加硫ゴムは、ヒステリシス損と、ウェットスキッド抵抗性と、ブリーディングによるポリシロキサンなどのオイルの損失の低減と間の有利なバランスによって特徴付けられる。

【0055】

1つ又は2つ以上の実施形態において、本発明の加硫ゴムは、親水/疎水特性によって

50

特徴付けられる。これらの特性は、加硫ゴムのウェットスキッド抵抗性の向上に寄与するものと考えられている。

【0056】

これら又は他の実施形態において、本発明の加硫ゴムは、有利なヒステリシス損特性によって特徴付けられ、これは本発明の組成物から調製された1つ又は2つ以上の部品を含むタイヤの、低い転がり抵抗性を示す。1つ又は2つ以上の実施形態において、本発明の加硫性組成物（したがって、産生される加硫ゴム）は、ウェットトラクションの向上のみならず、低い転がり抵抗性によっても特徴付けられる。

【0057】

特定の実施形態によると、本明細書で開示したゴム組成物から調製した加硫ゴムの表面は、同一の処方を用いるが、メルカプト官能性ポリジメチルシロキサングラフトポリマーの代わりに、従来のポリマーを用いて調製したゴム組成物から形成した加硫ゴムの表面と比較して、調節された相対疎水性又は親水性を示す。

10

【0058】

ゴム表面の相対疎水性又は親水性の調節は、本明細書で開示したゴム組成物で作製したタイヤトレッドのウェットトラクション性能の向上に寄与可能である。上述したように、関与する多数の複雑な要因により、ウェットトラクション性能の向上に寄与可能な定量的機構は完全には理解されていない。

【0059】

しかしながら、調節された相対疎水性又は親水性は、他の関与する複雑な要因と組み合わせ、本明細書で開示したゴム組成物から作製したタイヤトレッドのウェットトラクション性能、とりわけウェットスキッド抵抗性を向上させるように働き得る。例えば、疎水性の表面を有するタイヤトレッドは、トレッド表面にて水をはじきやすく、タイヤトレッドの表面と道路表面との間からの排水が促進されやすい。

20

【0060】

逆に、親水性表面を有するタイヤトレッドは、水を引き寄せやすく、タイヤトレッドの表面と道路表面との間に「接着性」毛細管ブリッジがより形成されやすくなる。したがって、相対疎水性又は相対親水性を調節することによって、本明細書で開示したゴム組成物は、メルカプト官能性ポリジメチルシロキサングラフトポリマーの代わりに従来のグラフトポリマーを用いた以外は同一の組成物から作製した加硫ゴムと比較して、タイヤトレッドのウェットスキッド抵抗性の向上に寄与できる。

30

【0061】

更に、メルカプト官能性ポリジメチルシロキサングラフトポリマーの利用は、動的粘弾性と引張強度を対象とする特性を含むが、これらに限定されない、そのようなゴムの特定の重要なバルク機械的特性に大きな影響を与えない。

【0062】

また更に、1つ又は2つ以上の実施形態の加硫ゴムでは、有利なことに、ポリシロキサンなどの低分子量ポリマーのゴム組成物の表面へのブリードが比較的低い。

【0063】

以下の実施例は、専ら例示目的のものであり、本明細書に添付する特許請求の範囲を制限する意図はない。

40

【実施例】

【0064】

【表 1】

表1 メルカプト官能化ポリジメチルシロキサン特性

	ポリマー	供給元	粘度(CPs)	分子量(g／モル)	モル% メルカプトモノマー
コポリマー1	SMS-022	Gelest社	120～180	6000～8000	2～3
コポリマー2	PS849	United Chemical Technology	100～200	報告なし	20～25

【 0 0 6 5 】

【表 2】

表2 ゴムストックの処方及び配合特性

	比較例1	実施例1	実施例2
化合物(phr)			
SBR	80	80	80
NR	20	20	20
シリカ	55	55	55
シランカップリング剤	5	5	5
コポリマー1	-	10	-
コポリマー2	-	-	10
ブラックオイル	10	10	10
ステアリン酸	2	2	2
蠟	2	2	2
抗酸化剤	0.95	0.95	0.95
硫黄	1.5	1.5	1.5
促進剤	0.7	0.7	0.7
促進剤	2	2	2
促進剤	1.4	1.4	1.4
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5
特性			
転がり抵抗性指数	100	103	111
ウェットスキッド抵抗性指数	100	105	105

【0066】

メルカプト官能化ポリジメチルシロキサンコポリマーの特徴を表1に示す。各試料で使用する成分を、表2で示す。各ゴム化合物を、初期、リミル及び最終と命名した3段階で調製した。初期混合においては、SBR、NR、シリカ、抗酸化剤、ステアリン酸、オイル及び任意にメルカプト官能化シロキサンコポリマーを混合した。

【0067】

化合物の初期の部分、50RPM及び133にて動作する65g Banbury ミキサーで混合した。まず、ポリマーをミキサー内に入れて0.5分後、ステアリン酸以外の残りの成分を加えた。ステアリン酸をついで3分後に加えた。初期段階を5～6分間、混合した。混合の最後、温度はおよそ165であった。試料を、温度60にて動作

するミルに移し、そこでシート化して、続いて室温まで冷却した。

【0068】

得られた初期混合物とシラン遮蔽剤をミキサーに同時に加えることによって、リミルを混合した。初期ミキサー温度は、95 であり、50 R P Mで動作させた。最終材料を、3分後、材料温度が、150 のときにミキサーより取り出した。試料を、温度60 にて動作するミルに移し、そこでシート化して、続いて室温まで冷却した。

【0069】

最終段階を、リミル混合物と、硬化性材料とをミキサーに同時に加えることによって混合した。初期ミキサー温度は、65 であり、45 R P Mで動作させた。最終材料を、2.5分後、材料温度が、95 ~ 105 のときにミキサーより取り出した。最終混合物を、ウェットトラクションを試験するために、ボタン及び棒にシート化した。試料を171にて15分間、ホットプレス中に配置した標準成型型中で硬化させた。

10

【0070】

加硫ゴムの評価のために、ウェットスキッド抵抗性指数をStanley社によって作製されたポータブルスキッドテストを用いて、ASTM E303-83に従って測定した。ウェットスキッド数を、比較例1に対して指数化した。

【0071】

転がり抵抗性指数を、TA Instruments - Water LLCによって製造されたARES粘弾性テストを用いて、50、周波数15 Hz及び10%動的歪の条件下にて、各化合物のタンジェントデルタ値として測定した。転がり抵抗性を、比較例1に対して指数化した。指数値が大きいほど、転がり抵抗性は小さい。転がり抵抗性指数と、ウェットスキッド抵抗性指数を、表2で示す。

20

【0072】

表1で示すように、実施例1及び2は、コポリマー1及び2として同定されたメルカプト官能化ポリジメチルシロキサンコポリマーを用いて調製した。比較例1は、メルカプト官能化ポリジメチルシロキサンコポリマーを含まなかった。

【0073】

表2で提供された結果は、メルカプト官能化ポリジメチルシロキサンコポリマーの使用(実施例1及び2)により、加硫ゴムの相対疎水性又は親水性が、メルカプト官能化ポリジメチルシロキサンコポリマーを含めずに調製した比較例1の対照加硫ゴムと比較して、調節されていることを示している。

30

【0074】

同様の実験を、メルカプト官能化されていないポリシロキサン(すなわちポリシロキサンが、メルカプト官能性基を含まない)を用いて実施した。これらの非官能性シロキサンを含む加硫性組成物を加硫すると、エージングの際に、ポリシロキサンオイルを含むと考えられるオイルが、明確に加硫ゴムからブリードしたことが観察された。このオイルブリードのレベルは、メルカプト官能性シロキサンを使用した試料と比較して、多くかつ明確であった。

【0075】

当業者には、本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない様々な改変及び変更が明らかとなるであろう。本発明は、本明細書に記載の例示的实施形態のとおりに限定されるものではない。

40

フロントページの続き

審査官 大村 博一

- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 1 4 9 2 2 2 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 1 8 5 3 3 9 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 1 2 1 4 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 7 6 0 8 1 (J P , A)
特開昭 5 5 - 0 1 9 6 9 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 3 1 4 8 8 (W O , A 1)
特表 2 0 0 8 - 5 3 7 7 4 0 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 0 9 5 3 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J	3 / 0 0 - 3 / 2 8 ; 9 9 / 0 0
C 0 8 K	3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L	1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
B 6 0 C	1 / 0 0