

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-162018

(P2007-162018A)

(43) 公開日 平成19年6月28日(2007.6.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 9/00 (2006.01)	C08L 9/00	4H006
C08K 3/36 (2006.01)	C08K 3/36	4H049
C08K 5/54 (2006.01)	C08K 5/54	4J002
C08F 236/10 (2006.01)	C08F 236/10	4J100
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00 A	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 28 頁) 最終頁に続く		

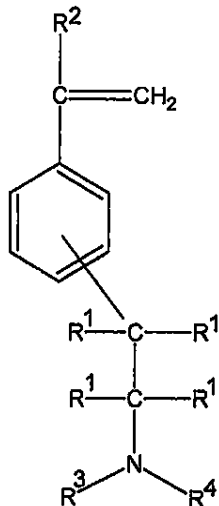
(21) 出願番号	特願2006-318745 (P2006-318745)	(71) 出願人	590002976
(22) 出願日	平成18年11月27日 (2006.11.27)		ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー
(31) 優先権主張番号	60/741, 023		THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY
(32) 優先日	平成17年11月30日 (2005.11.30)		アメリカ合衆国オハイオ州44316-0001, アクロン, イースト・マーケット・ストリート 1144
(33) 優先権主張国	米国 (US)		1144 East Market Street, Akron, Ohio 44316-0001, U. S. A.
		(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 機能化したゴム状重合体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 充填剤との良好な相溶性を有するゴム状重合体を製造するために、共役ジオレフィン単量体と共重合させるのに特に有用な単量体とその共重合体とを提供する。

【解決手段】 (1) 共役ジオレフィン単量体と (2) 次の構造式を有する機能化した単量体とを乳化重合させる。

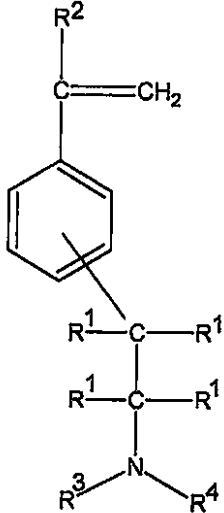


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム状組成物であって、(A) シリカ充填剤、(B) 場合によってシリカカップリング剤（このシリカカップリング剤は 5 phr未満の最大量で存在する）、および (C) (1) 少なくとも一つの共役ジオレフィン単量体と (2) 次の構造式を有する機能化した単量体：

【化 1】



10

20

（ここで R^1 基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または 1～約 8 の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子または 1～約 8 の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 は水素原子または 1～約 8 の炭素原子を含むアルキル基を表わし、そして R^4 は水素原子または 1～約 8 の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 がアルキル基を表わす場合 R^4 は水素原子を表わし、そして R^4 がアルキル基を表わす場合 R^3 は水素原子を表わす）

とから誘導された繰返し単位を含むゴム状重合体、
を含むゴム状組成物。

【請求項 2】

前記組成物はシリカカップリング剤を含んでいない、請求項 1 に記載のゴム状組成物。

30

【請求項 3】

前記ゴム状組成物は硬化される、請求項 2 に記載のゴム状組成物。

【請求項 4】

前記ゴム状組成物は硫黄を用いて硬化される、請求項 3 に記載のゴム状組成物。

【請求項 5】

前記シリカカップリング剤は約 1 phr～約 4 phrの範囲内の量で存在する、請求項 1 に記載のゴム状組成物。

【請求項 6】

前記シリカカップリング剤は約 1 phr～約 2 phrの範囲内の量で存在する、請求項 1 に記載のゴム状組成物。

40

【請求項 7】

機能化した単量体はゴム状重合体中に約 0.1 重量パーセント～約 5 重量パーセントの範囲内の量で存在する、請求項 1 に記載のゴム状組成物。

【請求項 8】

外周のトレッドを伴う概ねドーナツ形をしたカーカス、間隔をおいた二つのビード、ビードからビードまで延びる少なくとも一つのプライ、および前記トレッドから放射状に延びていてトレッドを前記ビードに接続しているサイドウォールを含むタイヤであって、前記トレッドは接地するように適用され、このとき前記トレッドは (I) 充填剤と (II) 請求項 1 に記載のゴム状組成物を含む、前記タイヤ。

【請求項 9】

50

充填剤はシリカであり、そして前記トレッドはシリカカップリング剤を含んでいない、請求項 8 に記載のタイヤ。

【請求項 10】

前記トレッドは硬化される、請求項 9 に記載のタイヤ。

【請求項 11】

前記トレッドは硫黄を用いて硬化される、請求項 10 に記載のタイヤ。

【請求項 12】

シリカカップリング剤は約 1 phr～約 4 phr の範囲内の量で存在する、請求項 8 に記載のタイヤ。

【請求項 13】

前記シリカカップリング剤は約 1 phr～約 2 phr の範囲内の量で存在する、請求項 8 に記載のタイヤ。

【請求項 14】

トレッドはカーボンブラックをさらに含む、請求項 8 に記載のタイヤ。

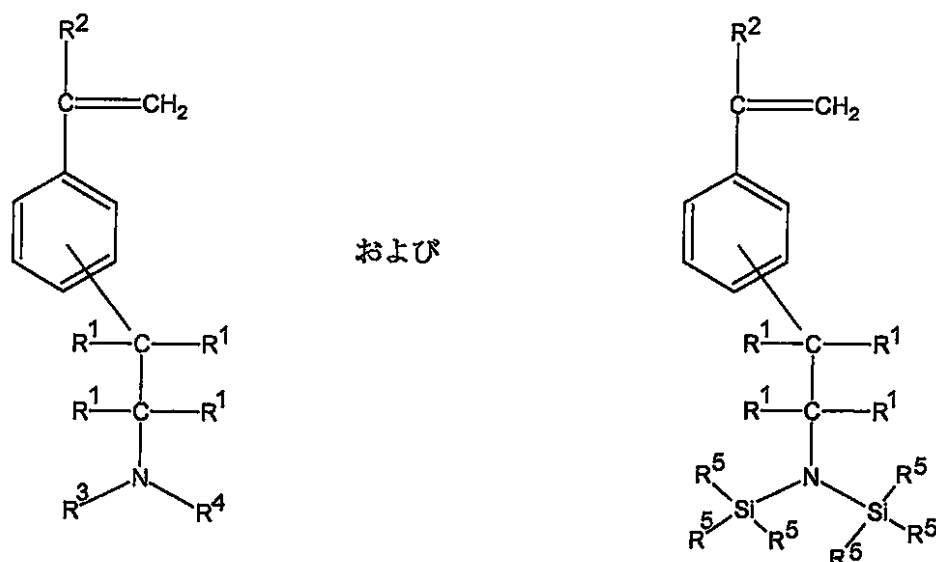
【請求項 15】

機能化した単量体はゴム状重合体中に約 0.1 重量パーセント～5 重量パーセントの範囲内の量で存在する、請求項 8 に記載のタイヤ。

【請求項 16】

単量体であって、次の群から選択される構造式：

【化 2】



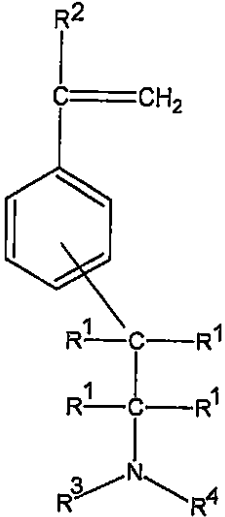
(ここで R^1 基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または 1～約 8 の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子または 1～約 8 の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 は水素原子または 1～約 8 の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^4 は水素原子または 1～約 8 の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 がアルキル基を表わす場合 R^4 は水素原子を表わし、そして R^4 がアルキル基を表わす場合 R^3 は水素原子を表わし、 R^5 基は同じであっても異なってもよく、そして 1～約 8 の炭素原子を含むアルキル基を表わす)

を有する単量体。

【請求項 17】

重合体であって、(1) 共役ジオレフィン単量体と (2) 次の構造式を有する機能化した単量体：

【化 3】



10

(ここで R^1 基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、そして R^4 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 がアルキル基を表わす場合 R^4 は水素原子を表わし、そして R^4 がアルキル基を表わす場合 R^3 は水素原子を表わす)

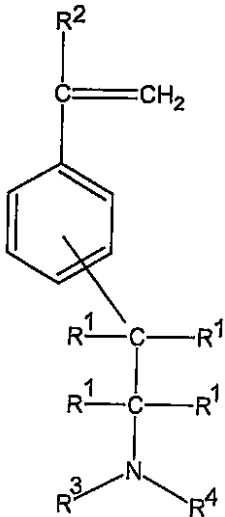
20

とから誘導された繰返し単位を含む重合体。

【請求項 1 8】

乳化重合によってゴム状重合体を合成するための方法であって、(1) 共役ジオレフィン単量体と(2) 次の構造式を有する機能化した単量体：

【化 4】



30

40

(ここで R^1 基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、そして R^4 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 がアルキル基を表わす場合 R^4 は水素原子を表わし、そして R^4 がアルキル基を表わす場合 R^3 は水素原子を表わす)

とを重合させることを含み、

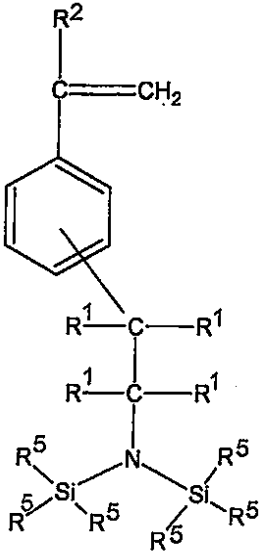
前記重合は水性媒体中に行なわれ、そして前記重合は遊離基開始剤を用いて開始される、前記方法。

【請求項 1 9】

50

陰イオン重合によってゴム状重合体を合成するための方法であって、(1) 共役ジオレフィン単量体と(2) 次の構造式を有する機能化した単量体：

【化 5】



(ここで R^1 基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^5 基は同じであっても異なってもよく、そして1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わす)

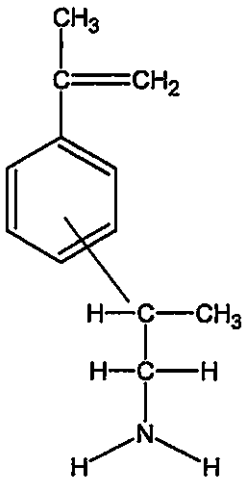
とを重合させることを含み、

前記重合は有機溶剤中に行なわれ、そして前記重合は陰イオン開始剤を用いて開始される、前記方法。

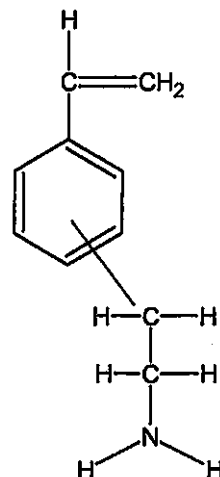
【請求項 20】

機能化した単量体は次の群から選択される構造式：

【化 6】



および



を有する、請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

タイヤ、ホース、伝動ベルトおよびその他の工業製品において用いられるゴム状重合体については、カーボンブラックやシリカなどの充填剤と良好な相溶性を有することが重要である。充填剤との改善された相互作用を得るために、そのようなゴム状重合体は、アミンなどの様々な化合物で機能化することができる。米国特許第4,935,471号は、カーボン

10

20

30

40

50

ブラックに対して高いレベルの親和性を有するポリジエンを調製するための方法を開示し、この方法は、金属を末端基とするポリジエンを、(a) 構造式 $X-A-C\equiv N$ を有するハロゲン化ニトリル（ここで X はハロゲン原子を表わし、 A は 1～20 の炭素原子を含むアルキレン基を表わす）、(b) 複素環式芳香族窒素含有化合物、および (c) アルキルベンゾエート、からなる群から選択されるキャッピング剤 (capping agent) と反応させることを含む。米国特許第4,935,471号で開示されたキャッピング剤は金属を末端基とするポリジエンと反応し、そしてその金属を、末端のシアン化物基、複素環式芳香族窒素含有基またはアルキルベンゾエートから誘導される末端基と置換させる。例えば、金属を末端基とするポリジエンがニトリルでキャップ (cap) されると、シアン化物基が末端となったポリジエン鎖が生じるだろう。複素環式芳香族窒素含有化合物をキャッピング剤として使用する

10

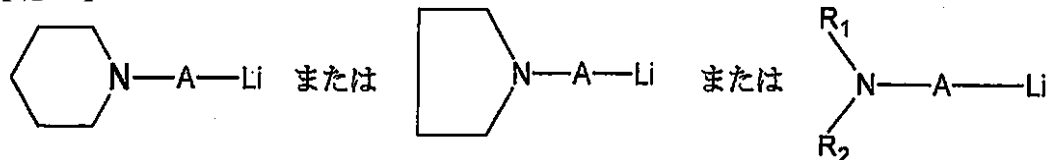
20

【0002】

米国特許第4,935,471号はまた、リチウムアミドが非常に好ましい開始剤であることを開示し、その理由は、ポリマー鎖の両方の末端で極性基が末端となったポリジエンを調製するためにそれらを用いることができるからであるとしている。リチウムアミドによって与えられる余分の極性官能価のためにカーボンブラックとの相互作用が増大し、その結果、良好なポリマー-カーボンブラック分散性が得られる。米国特許第4,935,471号で開示されたリチウムアミドはリチウムピロリジドを含む。米国特許第4,935,471号はまた、好ましい開始剤としては、次の構造式を有するアミノアルキルリチウム化合物があることを示している：

【0003】

【化1】



30

【0004】

ここで A は 1～20 の炭素原子を含むアルキレン基を表わし、そして R_1 と R_2 は同じであっても異なってもよく、そして 1～20 の炭素原子を含むアルキル基を表わす。

合成ゴムについては、低いレベルのヒステリシスを示すことも望ましい。このことは、タイヤトレッド化合物で用いられるゴムの場合に特に重要である。そのような重合体は通常、硫黄、カーボンブラック、促進剤、分解防止剤およびその他の所望のゴム薬品と配合され、続いて有用な物品の形状に加硫または硬化される。そのような硬化したゴムの物理的特性は、カーボンブラックがポリジエンゴムの全体にわたって均質に分散している度合いに依存する、ということが確立されている。このことはひいては、ゴムに対してカーボンブラックが有する親和性のレベルに関係する。このことは、ポリジエンゴムを利用して製造されるゴム製品の物理的性質を改善する際に、実際に重要になることがある。例えば、タイヤの回転抵抗性とトレッドの摩耗特性は、カーボンブラックが中に添加されているゴム状重合体に対するそのカーボンブラックの親和性を増大させることによって改善される。従って、カーボンブラックおよび／またはシリカに対する所定のポリジエンゴムの親和性を改善することが、非常に望ましいであろう。というのは、タイヤトレッド組成物を配合するのに用いられるポリジエンゴムの全体にわたってカーボンブラックの分散性が良好であれば、より低いヒステリシス値が得られ、その結果、その組成物から製造されるタイヤは低い回転抵抗を有するからである。また、ヒステリシスの主な原因は、十分に弾性回復をすることのできないポリマー鎖の末端によるものである、ということも知られている。従って、充填剤に対するゴム鎖の末端の親和性を改善することが、ヒステリシスを

40

50

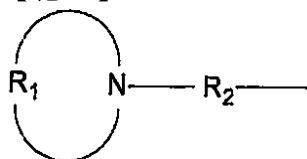
低減させるのに非常に重要である。

【0005】

米国特許第6,080,835号は、次の式によって定義される官能基を含む機能化したエラストマーを開示する：

【0006】

【化2】



10

【0007】

ここでR₁は二価のアルキレン基、オキシアルキレン基、アミノアルキレン基、および置換アルキレン基からなる群から選択され、各々の基は約6～約20の炭素原子を有し、R₂はエラストマーに共有結合していて、そして線状アルキレン基、枝分れアルキレン基、およびシクロアルキレン基からなる群から選択され、各々の基は約2～約20の炭素原子を有する。

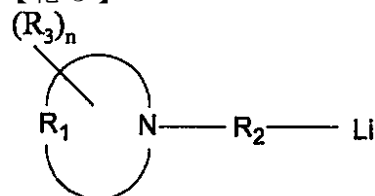
【0008】

米国特許第5,932,662号は、重合体を調製する方法を開示し、この方法は、溶剤中で1以上の陰イオン重合性の単量体の溶液を調製し、そして有効な条件下で重合させることを含み、前記単量体は次の式を有する重合開始剤の存在下にある、

20

【0009】

【化3】



【0010】

ここでR₁は6～約20の炭素原子を有する二価のアルキレン、オキシアルキレン、またはアミノアルキレンであり、そしてR₂は約2～約20の炭素原子を有する線状アルキレン、枝分れアルキレン、またはシクロアルキレン、LiはR₂の炭素原子に直接結合したリチウム原子、そしてR₃は第三アミノ、約1～約12の炭素原子を有するアルキル、約6～約20の炭素原子を有するアリール、約7～約20の炭素原子を有するアルカリール、約2～約12の炭素原子を有するアルケニル、約5～約20の炭素原子を有するシクロアルキル、約5～約20の炭素原子を有するシクロアルケニル、約6～約20の炭素原子を有するビスシクロアルキル、および約6～約20の炭素原子を有するビスシクロアルケニルであり、ここでnは0～約10の整数である。

30

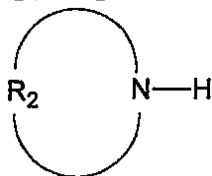
【0011】

米国特許第6,084,025号は、以下の工程を含むプロセスによって調製される機能化した重合体を開示する：環状アミン化合物と、有機リチウム化合物と、リチウムの1当量を基準として3～約300当量のビニル芳香族単量体およびその混合物から選択される単量体との溶液を調製する工程、このとき前記環状アミン化合物は次の式によって定義され、

40

【0012】

【化 4】



【0013】

ここで R_2 は約3～約16のメチレン基を有するアルキレン、置換アルキレン、ビシクロアルカン、およびオキシ-またはN-アルキルアミノアルキレン基からなる群から選択され、Nは窒素原子であり、そしてHは水素原子である；それによって、式 $A(SOL)_yLi$ を有する重合開始剤を形成する工程、ここでLiはリチウム原子であり、SOLは3～約300の重合した単量体単位を有する二価の炭化水素基であり、yは0.5～約3であり、そしてAは前記環状アミンから誘導された環状アミン基である；リチウムの1当量当り約0.01～約2当量の $A(SOL)_yLi$ のキレート化剤と、式 R_4OM 、 $R_5C(O)OM$ 、 R_6R_7NM 、および R_8SO_3M を有する化合物から選択される有機アルカリ金属化合物とを含む溶液を装填する工程、ここで R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、および R_8 はそれぞれ1～約12の炭素原子を有するアルキル類、シクロアルキル類、アルケニル類、アリール類、またはフェニル類から選択され、ここでMはNa、K、RbまたはCs、およびリビングポリマー構造体を形成するのに十分な単量体であり；およびリビングポリマー構造体を急冷する工程。

10

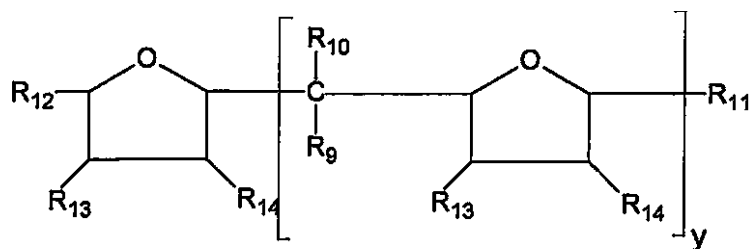
【0014】

20

米国特許第6,084,025号の開始剤系においては、不均質な重合を防ぐのを助けるためにキレート化剤を用いることができる。有用であるとして報告されているキレート化剤としては、テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、オキシラニル環状アセタール、および環状オリゴマーオキシラニルアルカンがある。そのオリゴマーオキシラニルアルカンは次の構造式によって表わすことができる：

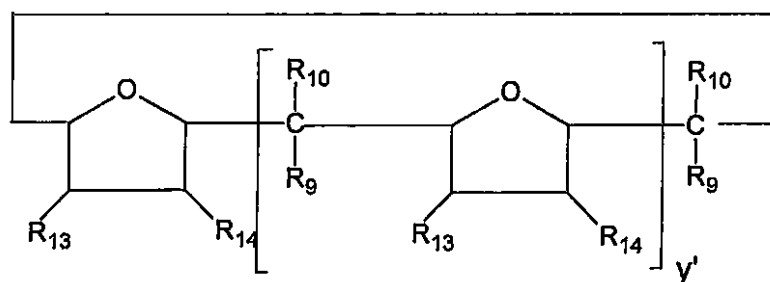
【0015】

【化 5】



30

および



40

【0016】

ここで R_9 と R_{10} は独立して水素またはアルキル基であり、 $-CR_9R_{10}-$ における炭素原子の総数は1～9の範囲内であり、yは1～5の整数であり、y'は3～5の整数であり、そして R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、および R_{14} は独立して-Hまたは $-C_nH_{2n+1}$ であり、ここで $n=1\sim6$ である。

50

【0017】

米国特許第6,344,538号は、2-(N,N-ジメチルアミノメチル)-1,3-ブタジエン、2-(N,N-ジエチルアミノメチル)-1,3-ブタジエン、2-(N,N-ジ-n-プロピルアミノメチル)-1,3-ブタジエン、2-(シアノメチル)-1,3-ブタジエン、2-(アミノメチル)-1,3-ブタジエン、2-(ヒドロキシメチル)-1,3-ブタジエン、2-(カルボキシメチル)-1,3-ブタジエン、2-(アセトキシメチル)-1,3-ブタジエン、2-(2-アルコキシ-2-オキソエチル)-1,3-ブタジエン、2,3-ビス(シアノメチル)-1,3-ブタジエン、2,3-ビス(ジアルキルアミノメチル)-1,3-ブタジエン、2,3-ビス(4-エトキシ-4-オキソブチル)-1,3-ブタジエン、および2,3-ビス(3-シアノプロピル)-1,3-ブタジエンからなる群から選択される機能化した単量体および重合し機能化した単量体、およびこのような機能化したジエン単量体および重合体を調製するための方法を開示する。

10

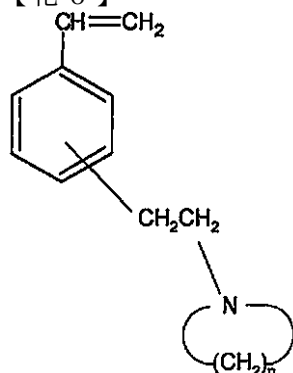
【0018】

米国特許第6,812,307号は、1,3-ブタジエン単量体と3-(2-ピロリジノエチル)スチレンおよび／または4-(2-ピロリジノエチル)スチレンのランダム共重合体であって低いビニル含量を有するものを、慣用の極性改質剤を必要とすることなく通常の重合温度において陰イオン重合によって合成することができることを開示する。より具体的には、米国特許第6,812,307号は、少なくとも一つの共役ジオレフィン単量体と少なくとも一つの機能化した単量体を有機溶剤中で20℃～約100℃の範囲内の温度において共重合させることを含む、ゴム状重合体を合成するための方法を開示し、このとき重合は陰イオン開始剤を用いて開始され、このとき、機能化した単量体は次の構造式からなる：

20

【0019】

【化6】



30

【0020】

ここでnは4～約10の整数を表わし、このとき重合は慣用の極性改質剤の不存在下で行なわれる。

発明の概要

本発明は、低いヒステリシスおよびカーボンブラックやシリカなどの充填剤との良好な相溶性を有するゴム状重合体に重合させることのできる機能化した単量体に関する。本発明の機能化した単量体は典型的に、1以上の共役ジオレフィン単量体および場合によってビニル芳香族単量体などの共重合性の他の単量体と共重合させることによって、ゴム状重合体に組み込まれる。いずれの場合であっても、本発明の機能化した単量体はカーボンブラックやシリカなどのゴムコンパウンドにおいて典型的に用いられるタイプの充填剤とのゴムの相溶性を改善するので、重合体の特性が改善されることが認められる。

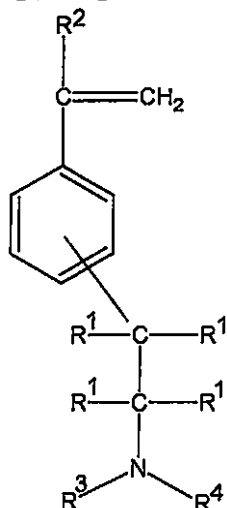
40

【0021】

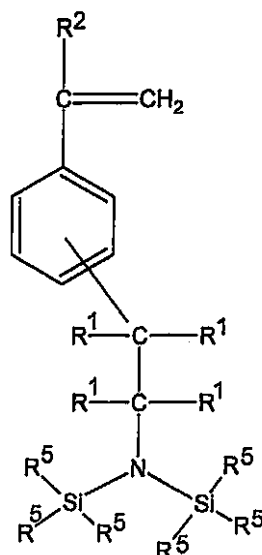
より具体的には、本発明は、充填剤との良好な相溶性を有するゴム状重合体を製造するために、共役ジオレフィン単量体と共重合させるのに特に有用な単量体を開示する。本発明の単量体は次の群から選択される構造式を有する、

【0022】

【化 7】



および



10

【0023】

ここでR¹基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、R²は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、R³は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、R⁴は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、R³がアルキル基を表わす場合R⁴は水素原子を表わし、そしてR⁴がアルキル基を表わす場合R³は水素原子を表わし、R⁵基は同じであっても異なってもよく、そして1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わす。

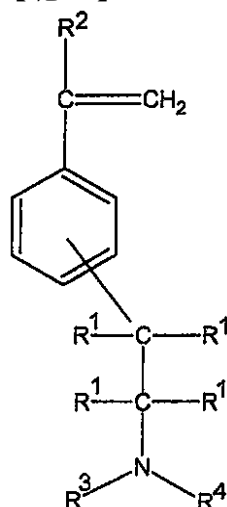
20

【0024】

本発明は乳化重合によってゴム状重合体を合成するための方法を開示し、この方法は（1）共役ジオレフィン単量体と（2）次の構造式を有する機能化した単量体とを重合させることを含む：

【0025】

【化 8】



30

40

【0026】

ここでR¹基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、R²は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、R³は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、そしてR⁴は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、R³がアルキル基を表わす場合R⁴は水素原子を表わし、そしてR⁴がアルキル基を表わす場合R³は水素原子を表わ

50

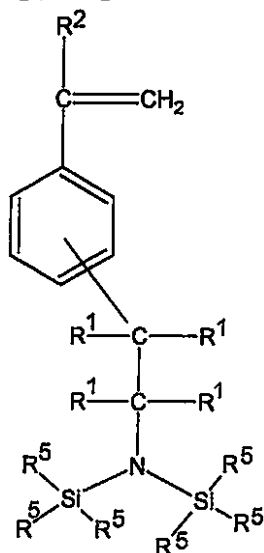
し、前記重合は水性媒体中に行なわれ、そして前記重合は遊離基開始剤を用いて開始される。

【0027】

本発明はさらに、陰イオン重合によってゴム状重合体を合成するための方法を開示し、この方法は（１）共役ジオレフィン単量体と（２）次の構造式を有する機能化した単量体とを重合させることを含む：

【0028】

【化 9】



10

20

【0029】

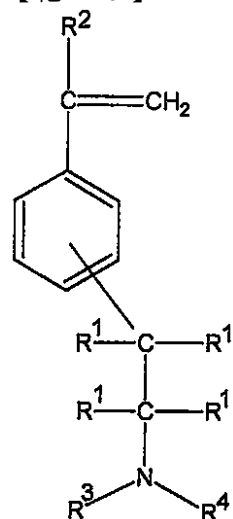
ここで R^1 基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または１～約８の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子または１～約８の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^5 基は同じであっても異なってもよく、そして１～約８の炭素原子を含むアルキル基を表わし、前記重合は有機溶剤中に行なわれ、そして前記重合は陰イオン開始剤を用いて開始される。

【0030】

本発明はさらに、（１）共役ジオレフィン単量体と（２）次の構造式を有する機能化した単量体とから誘導された繰返し単位を含む重合体を開示する：

【0031】

【化 10】



40

【0032】

ここで R^1 基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または１～約８の炭素

50

原子を含むアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、そして R^4 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 がアルキル基を表わす場合 R^4 は水素原子を表わし、そして R^4 がアルキル基を表わす場合 R^3 は水素原子を表わす。

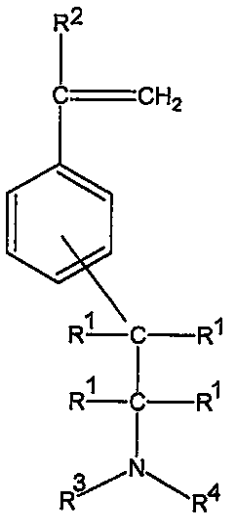
【0033】

本発明はさらにゴム状組成物を開示し、この組成物は、(A)シリカ充填剤、(B)場合によってシリカカップリング剤（このシリカカップリング剤は5 phr未満の最大量で存在する）、および(C) (1)少なくとも一つの共役ジオレフィン単量体と(2)次の構造式を有する機能化した単量体とから誘導された繰返し単位を含むゴム状重合体、を含む：

10

【0034】

【化11】



20

【0035】

ここで R^1 基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、そして R^4 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 がアルキル基を表わす場合 R^4 は水素原子を表わし、そして R^4 がアルキル基を表わす場合 R^3 は水素原子を表わす。

30

【0036】

本発明のゴム組成物において、シリカカップリング剤は代表的には約1 phr～約4 phrの範囲内の量で存在する。このシリカカップリング剤はより代表的にはそのゴム組成物中に約1 phr～約2 phrの範囲内の量で存在する。

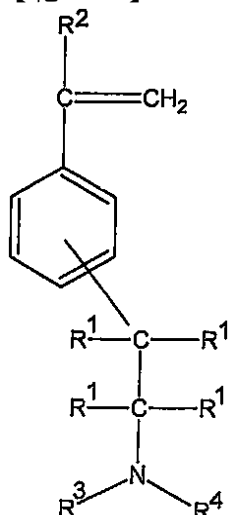
【0037】

本発明はさらに、外周のトレッドを伴う概ねドーナツ形をしたカーカス、間隔をおいた二つのビード、ビードからビードまで延びる少なくとも一つのプライ、および前記トレッドから放射状に延びていてトレッドを前記ビードに接続しているサイドウォールを含むタイヤを開示し、前記トレッドは接地するように適用され、このとき前記トレッドは(I)充填剤と(II)ゴム状組成物を含み、このゴム状組成物は(A)シリカ充填剤、(B)場合によってシリカカップリング剤（このシリカカップリング剤は5 phr未満の最大量で存在する）、および(C) (1)少なくとも一つの共役ジオレフィン単量体と(2)次の構造式を有する機能化した単量体とから誘導された繰返し単位を含むゴム状重合体、を含む：

40

【0038】

【化 1 2】



10

【0039】

ここで R^1 基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、そして R^4 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 がアルキル基を表わす場合 R^4 は水素原子を表わし、そして R^4 がアルキル基を表わす場合 R^3 は水素原子を表わす。

20

【0040】

発明の詳細な説明

本発明の機能化した単量体は、共重合させて実質的にあらゆるタイプの合成ゴムにすることができる。たいいていの場合、その機能化した単量体は、少なくとも一つの共役ジオレフィン単量体と共重合するだろう。場合によって、共役ジオレフィン単量体と共重合しうるビニル芳香族単量体などの他の単量体も、重合に組み込むことができる。いずれの場合であっても、典型的に約0.1 phm（100重量部の単量体当りの重量部）から約100 phmまでの機能化した単量体が、重合に組み込まれるだろう。より典型的には、約0.05 phmから約10 phmまでの機能化した単量体が、ゴム状重合体に含まれるだろう。良好な結果は通常、0.1 phm～5 phmの機能化した単量体をゴム状重合体中に含めることによって得られる。最も典型的には、機能化した単量体はゴム状重合体に0.5 phm～2 phmの範囲内の量で組み込まれるだろう。

30

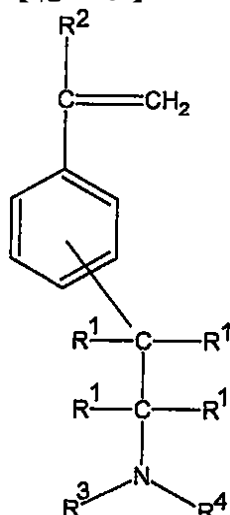
【0041】

本発明によれば、ジエン単量体の重合プロセスのために適した様々な方法に従って、重合体の重合と回収が適切に実施される。これは、回分式、半連続式、または連続式の操作を含む。本発明の機能化した単量体の重合はまた、限定するものではないが、塊状重合、気相重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、および沈殿重合の装置を含む、幾つかの異なる重合反応器の装置において実施してもよい。次の構造式を有する本発明の単量体の重合においては、遊離基乳化重合法が典型的に用いられる、

40

【0042】

【化 1 3】



10

【0043】

ここで R^1 基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、そして R^4 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^3 がアルキル基を表わす場合 R^4 は水素原子を表わし、そして R^4 がアルキル基を表わす場合 R^3 は水素原子を表わす。このタイプの単量体は典型的に、それらはアルキルリチウム化合物などの陰イオン開始剤を用いて溶液重合によって重合させることができないという事実のために、乳化重合条件の下で遊離基開始剤を用いて重合される。

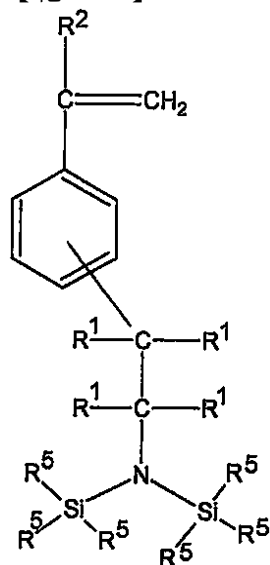
20

【0044】

陰イオン開始剤を用いて開始される溶液重合または遊離基開始剤を用いて開始される乳化重合は、次の構造式の単量体を重合するために用いることができる、

【0045】

【化 1 4】



30

40

【0046】

ここで R^1 基は同じであっても異なってもよく、そして水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、 R^5 基は同じであっても異なってもよく、そして1～約8の炭素原子を含むアルキル基を表わし、前記重合は有機溶剤中に行なわれ、そして前記重合は陰イオン開始剤を用いて開始される。

50

【0047】

単量体に応じて、重合反応においては遊離基開始剤、レドックス開始剤、陰イオン開始剤、陽イオン開始剤、またはチーグラー・ナッタ触媒系を用いることができる。好ましい開始系は、重合される特定の単量体および合成されるゴム状重合体の所望の特性に依存する。乳化重合においては、遊離基開始剤が典型的に用いられる。溶液重合においては、アルキルリチウム化合物などのチーグラー・ナッタ触媒系または陰イオン開始剤が、重合を開始させるために典型的に用いられる。遊離基重合の利点は、イオン重合よりも厳密でない条件下で反応を典型的に行なうことができる、ということである。遊離基開始系はまた、微量不純物について大きな許容量を示す。

【0048】

本発明の実施において有用な遊離基開始剤の例は、「レドックス」開始剤として知られているものであり、それには例えば、キレート化した鉄塩、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、および有機ヒドロペルオキシドの組み合わせがある。有機ヒドロペルオキシドの典型的なものとしては、クメンヒドロペルオキシド、パラメンタンヒドロペルオキシド、および第三ブチルヒドロペルオキシドがある。第三ブチルヒドロペルオキシド（t-BHP）、第三ブチルペルアセテート（t-BPA）およびアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）などの「アゾ」開始剤が好ましい。

【0049】

反応温度は典型的には、0℃～150℃の範囲に維持される。約20～80℃の温度が一般に好ましい。反応の圧力は重要ではない。典型的には液相反応条件が維持される高さであれば十分であり、それは自己発生的な圧力であるかもしれず、反応混合物の成分と温度に応じて変化するだろう。あるいはそれは、例えば1000 psiまでの高さであってもよい。

【0050】

回分式の操作において、機能化したジエン単量体の重合時間は、所望に応じて変えることができる。それは例えば、数分から数日まで変化するだろう。回分式プロセスにおける重合は、単量体がもはや吸収されなくなったときに終結させてよく、あるいは所望によりもっと早くてもよく、例えば反応混合物の粘度が過度に高くなったときに終結させてもよい。連続式の操作においては、重合混合物は、いかなる適当な構造の反応器を通過させてもよい。その場合の重合反応は、滞留時間を変えることによって適当に調節される。滞留時間は反応器装置のタイプに応じて変化する、例えば10～15分から24時間以上までの範囲である。

【0051】

反応混合物中の単量体の濃度は、反応混合物の5重量パーセント以上で変化させてよく、これは用いられる条件に依存し、20～80重量パーセントの範囲が好ましい。

本発明に従う重合反応は、反応条件の下で液体であって比較的不活性な適当な溶剤中で実施することができる。溶剤はジエン反応物質と同数の1分子当りの炭素原子を有していてもよく、あるいはそれは異なる沸点範囲のものであってもよい。好ましい溶剤はアルカン炭化水素およびシクロアルカン炭化水素である。適当な溶剤は例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、または様々な飽和炭化水素の混合物である。ベンゼン、トルエン、イソプロピルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素あるいはクロロベンゼン、プロモベンゼン、またはオルトジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族化合物を用いてもよい。その他の有用な溶剤としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン等がある。

【0052】

本発明とともに慣用の乳化手段も用いてもよいが、しかし、重合性単量体自体または重合のパラメータのいずれかから、何らかの限定と修正が生じるかもしれない。スルホネート洗剤やカルボキシレート石鹼、スルフェート石鹼、およびホスフェート石鹼などの当分野で知られているイオン性界面活性剤が、本発明において有用である。イオン性界面活性剤の量は有機成分の総重量に基づいて計算され、有機成分の100重量部当りイオン性界

10

20

30

40

50

面活性剤を約 2 ～ 30 重量部の範囲とすることができる。

【0053】

好ましくは、重合性の官能基を有する単量体の本質的に全てを組み込むために、重合は、機能化したジエン単量体の転化が完了するように行なわれる。過剰なゲルの形成を避けるために、漸増する付加、すなわち連鎖移動剤を用いてもよい。そのような小さな修正は当業者の知る範囲内のことである。重合が完了した後、重合体は、その重合体のスラリーまたは溶液から回収される。希釈液から重合体を分離するために、簡単なる過を行なうのが適当であるかもしれない。希釈液から重合体を分離するための他の手段を用いてもよい。残留物を分離するために、重合体を単独に、あるいは反応混合物中でスラリー化している間に、処理してもよい。そのような処理は、メタノール、エタノールまたはイソプロパノールなどのアルコールを用いて、酸性にしたアルコールを用いて、あるいはその他の類似の極性液体を用いて行なってもよい。多くの場合、重合体は炭化水素の溶液中で得られ、そしてその重合体は酸性にしたアルコール、例えば 2 % の塩酸を含む急速に攪拌したメタノールまたはイソプロパノールを用いて凝固させることによって回収することができる。この最初の凝固に続いて、重合体をメタノール中でさらに数回洗浄してもよい。

【0054】

本発明に従う機能化したジエン単量体はまた、1 以上のモノマーと重合させてもよい。含まれる機能化した単量体および関係する他の単量体の量に応じて、満足できる速度の重合体形成を得るために、重合手段または反応条件の何らかの調整が必要かもしれない。本発明の実施において有用なモノマーの例は、ブタジエン、イソプレン、およびヘキサジエンなどのジエン単量体である。ジエン単量体に加えて、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、塩化ビニル、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸、イタコン酸およびアクリル酸などのビニル単量体を用いてもよい。異なる機能化した単量体の混合物および異なるモノマーの混合物を用いてもよい。重量による単量体の装填率は通常、およそ 0.10/99.9 ～ 99.9/0.10 の機能化した単量体/モノマー（あらゆる追加のビニル単量体を含めて）である。約 5/95 ～ 約 80/20 の重量での装填率が好ましく、10/90 ～ 40/60 が最も好ましい。一つの態様によれば、機能化したジエン単量体：ジエン単量体：ビニル単量体の重量比率は、5：75：20 ～ 95：5：0 の範囲とすることができる。比率は、組み込むべき所望の化学官能価の量および用いられる特定の重合系における単量体の反応性比に依存して、変化するだろう。

【0055】

本発明の機能化した単量体は、20℃以上の温度で行なわれる溶液重合において共役ジオレフィン単量体とランダムに共重合するという独特な能力を提供する。本発明の機能化した単量体は、陰イオン開始剤またはチーグラー・ナッタ型の触媒を用いる溶液重合によって製造することのできる実質的にあらゆるタイプのゴム状重合体に組み込むことができる。ゴム状重合体を合成するのに用いられる重合は通常、炭化水素溶剤中で行なわれる。そのような炭化水素溶剤は、1 以上の芳香族化合物、パラフィン系化合物またはシクロパラフィン系化合物を含む。これらの溶剤は通常、1 分子当たり約 4 ～ 約 10 の炭素原子を含み、そして重合の条件下で液体であろう。適当な有機溶剤の幾つかの代表的な例としては、ペンタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソブチルベンゼン、石油エーテル、ケロセン、ペトロリウムスピリット、石油ナフサ、およびその他同種類のものの単独物または混合物がある。

【0056】

溶液重合においては、通常、重合媒体中に 5 ～ 30 重量パーセントの単量体が存在するだろう。そのような重合媒体は当然、有機溶剤と単量体を含む。たいていの場合、重合媒体は 10 ～ 25 重量パーセントの単量体を含むのが好ましいだろう。一般的には、重合媒体は 15 ～ 20 重量パーセントの単量体を含むのがより好ましい。

【0057】

本発明のプロセスによって製造される合成ゴムは、機能化した単量体と共役ジオレフィン単量体とのランダム共重合によって、または機能化した単量体と共役ジオレフィン単量体とビニル芳香族単量体とのランダム三元共重合によって製造することができる。また当然に、そのようなゴム状重合体は、共役ジオレフィン単量体とビニル芳香族単量体などの1以上のエチレン性不飽和単量体との混合物を重合させることによって製造することもできる。本発明に従って結合させうるゴム状重合体の合成において用いることのできる共役ジオレフィン単量体は一般に、4～12の炭素原子を含む。4～8の炭素原子を含むものは一般に、商業的な目的のために好ましい。同様の理由から、1,3-ブタジエンとイソプレンは最もよく用いられる共役ジオレフィン単量体である。用いることのできる幾つかの追加の共役ジオレフィン単量体としては、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、およびその他同種類のものの単独物または混合物がある。

10

【0058】

本発明の機能化した単量体を含むゴム状重合体に重合することのできる可能性のあるエチレン性不飽和単量体の幾つかの代表的な例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、およびその他同種類のものなどのアルキルアクリレート；1以上の末端 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 基を有するビニリデン単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、プロモスチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、およびその他同種類のものなどのビニル芳香族化合物；エチレン、プロピレン、1-ブテン、およびその他同種類のものなどの α -オレフィン；臭化ビニル、クロロエタン（塩化ビニル）、弗化ビニル、ヨウ化ビニル、1,2-ジブロモエテン、1,1-ジクロロエテン（塩化ビニリデン）、1,2-ジクロロエテン、およびその他同種類のものなどのハロゲン化ビニル；酢酸ビニルなどのビニルエステル；アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどの α, β -オレフィン性不飽和ニトリル；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、メタクリルアミド、およびその他同種類のものなどの α, β -オレフィン性不飽和アミドなどがある。

20

【0059】

1以上のジエン単量体と1以上のその他のエチレン性不飽和単量体の共重合体であるゴム状重合体は通常、約50重量パーセントから約99重量パーセントまでの共役ジオレフィン単量体と、この共役ジオレフィン単量体に加えて約1重量パーセントから約50重量パーセントまでのその他のエチレン性不飽和単量体を含むであろう。例えば、50～95重量パーセントの共役ジオレフィン単量体と5～50重量パーセントのビニル芳香族単量体を含むスチレンブタジエンゴムなどの、共役ジオレフィン単量体とビニル芳香族単量体の共重合体は、多くの適用において有用である。

30

【0060】

ビニル芳香族単量体はおそらく、ポリジエンゴムに一般的に組み込まれるエチレン性不飽和単量体のうちで最も重要なグループである。そのようなビニル芳香族単量体は当然に、用いられる共役ジオレフィン単量体と共重合可能であるように選択される。一般に、有機リチウム開始剤と重合するものとして知られているあらゆるビニル芳香族単量体を用いることができる。そのようなビニル芳香族単量体は典型的に、8～20の炭素原子を含む。通常、ビニル芳香族単量体は8～14の炭素原子を含むだろう。最も広く用いられるビニル芳香族単量体はスチレンである。用いることのできるビニル芳香族単量体の幾つかの例としては、スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、 α -メチルスチレン、4-フェニルスチレン、3-メチルスチレン、およびその他同種類のものがある。

40

【0061】

本発明の機能化した単量体で機能化されうるゴム状重合体の幾つかの代表的な例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム（SBR）、 α -メチルスチレンブタジエンゴム、 α -メチルスチレンイソプレンゴム、スチレンイソプレンブタジエンゴム（SIBR）、スチレンイソプレンゴム（SIR）、イソプレンブタジエンゴム（IBR）、 α -メチルスチレンイソプレンブタジエンゴムおよび α -メチルスチレンスチレンイソプレ

50

ンブタジエンゴムなどがある。ゴム状重合体が2以上の単量体から誘導される繰返し単位を含む場合、機能化した単量体を含めた異なる単量体から誘導されるその繰返し単位は通常、本質的にランダムな形で分布されるだろう。単量体から誘導されたその繰返し単位は、重合反応によって二重結合が通常使い尽くされるという点で、その単量体とは異なる。

【0062】

ゴム状重合体は、少なくとも一つの共役ジオレフィン単量体、機能化した単量体、および全ての追加の単量体を重合領域に連続的に装填することによって、回分式プロセスにおいて、あるいは連続式プロセスによって、溶液重合によって製造することができる。重合領域は典型的には、重合反応器または重合反応器の連なりであろう。通常、重合領域の有機溶剤の全体にわたって単量体、重合体、開始剤、および改質剤が良好に分散した状態が維持されるように、重合領域は攪拌されるだろう。そのような連続的な重合は典型的に、多重反応器系において行なわれる。合成されたゴム状重合体は、重合領域から連続的に取り出される。重合領域において達成される単量体の転化率は通常、少なくとも約85パーセントであろう。単量体の転化率は少なくとも約90パーセントであるのが好ましい。

10

【0063】

重合は、アルキルリチウム化合物すなわちチーグラ・ナッタ触媒などの陰イオン開始剤を用いて開始されるだろう。用いることのできるアルキルリチウム化合物は典型的に、*n*-ブチルリチウムなどのように、1～約8の炭素原子を含むだろう。

【0064】

用いられるリチウム開始剤の量は、重合される単量体に伴って、また合成される重合体について所望される分子量に伴って変化するだろう。しかし、一般に、0.01～1 phm (100重量部の単量体当りの重量部) のリチウム開始剤が用いられるだろう。たいていの場合、0.01～0.1 phmのリチウム開始剤が用いられ、0.025～0.07 phmのリチウム開始剤を用いるのが好ましい。

20

【0065】

本発明の重合プロセスは通常、アルキルテトラヒドロフルフリルエーテルなどの極性改質剤の存在下で行なわれる。用いることのできる特定の極性改質剤の幾つかの代表的な例としては、メチルテトラヒドロフルフリルエーテル、エチルテトラヒドロフルフリルエーテル、プロピルテトラヒドロフルフリルエーテル、ブチルテトラヒドロフルフリルエーテル、ヘキシルテトラヒドロフルフリルエーテル、オクチルテトラヒドロフルフリルエーテル、ドデシルテトラヒドロフルフリルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*-メチルモルホリン、*N*-エチルモルホリン、または*N*-フェニルモルホリンなどがある。

30

【0066】

極性改質剤は典型的に、極性改質剤対リチウム開始剤のモル比がおよそ0.01：1～およそ5：1の範囲内であるような量で用いられるだろう。極性改質剤対リチウム開始剤のモル比は、より典型的には、およそ0.1：1～およそ4：1の範囲内であろう。極性改質剤対リチウム開始剤のモル比はおよそ0.25：1～およそ3：1の範囲内であるのが、一般的には好ましい。極性改質剤対リチウム開始剤のモル比はおよそ0.5：1～およそ3：2の範囲内であるのが、一般的には最も好ましい。

40

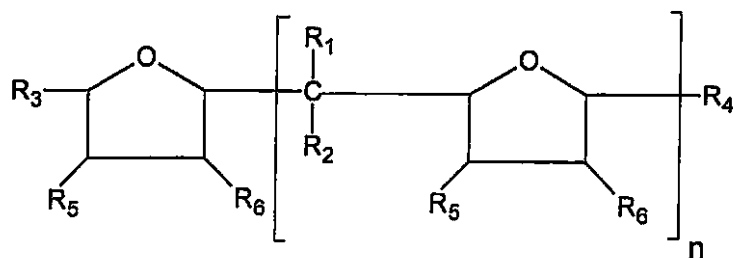
【0067】

重合は場合によって、改質剤としてオリゴマーオキシラニルアルカンを用いて行なうことができる。そのようなオリゴマーオキシラニルアルカンは典型的には、次の群から選択される構造式を有するだろう：

【0068】

【化 15】

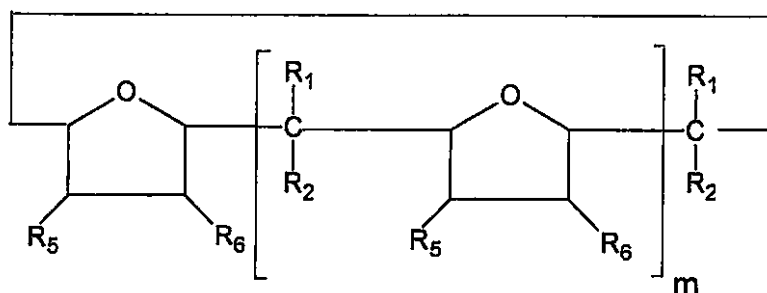
(a)



10

および

(b)



20

【0069】

ここで n は1～5の整数を表わし、 m は3～5の整数を表わし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 は同じであっても異なってもよく、そして R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 は水素原子および1～約8の炭素原子を含むアルキル基からなる群から選択される要素を表わす。典型的には、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 は、水素原子および1～4の炭素原子を含むアルキル基からなる群から選択される要素を表わすのが好ましい。

【0070】

また重合は、アルカリ金属アルコキシドの存在下でも行なわれるだろう。用いられるアルカリ金属アルコキシドは典型的には、構造式： $M-O-R$ からなるであろう。ここで M はアルカリ金属を表わし、そして R はアルキル基（シクロアルキル基を含む）、アリール基、アルカリール基、またはアリールアルキル基を表わす。アルカリ金属は通常、周期表のI族の金属であり、リチウム、ナトリウム、およびカリウムが好ましい。用いることのできるアルカリ金属アルコキシドの幾つかの代表的な例としては、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウム n -ブトキシド、リチウム sec -ブトキシド、リチウム t -ブトキシド、リチウム1,1-ジメチルプロポキシド、リチウム1,2-ジメチルプロポキシド、リチウム1,1-ジメチルブトキシド、リチウム1,10-ジメチルペントキシド、リチウム2-エチルヘキサノキシド、リチウム1-メチルヘプトキシド、リチウムフェノキシド、リチウム p -メチルフェノキシド、リチウム p -オクチルフェノキシド、リチウム p -ノニルフェノキシド、リチウム p -ドデシルフェノキシド、リチウム α -ナフトキシド、リチウム β -ナフトキシド、リチウム o -メトキシフェノキシド、リチウム o -メトキシフェノキシド、リチウム m -メトキシフェノキシド、リチウム p -メトキシフェノキシド、リチウム o -エトキシフェノキシド、リチウム4-メトキシ-1-ナフトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、ナトリウム n -ブトキシド、ナトリウム sec -ブトキシド、ナトリウム t -ブトキシド、ナトリウム1,1-ジメチルプロポキシド、ナトリウム1,2-ジメチルプロポキシド、ナトリウム1,1-ジメチルブトキシド、ナトリウム1,10-ジメチルペントキシド、ナトリウム2-エチルヘキサノキシド、ナトリウム1-メチルヘプトキシド、ナトリウムフェノキシド、ナトリウム p -メチルフェノキシド、ナトリウム p -オクチルフェノキシド、ナトリウム p -ノニルフェノキシド、ナトリウム p -ドデシルフェノキシド、ナトリウム α -ナフトキシド、ナトリウム β -ナフトキシド、ナトリウム o -

30

40

50

メトキシフェノキシド、ナトリウムo-メトキシフェノキシド、ナトリウムm-メトキシフェノキシド、ナトリウムp-メトキシフェノキシド、ナトリウムo-エトキシフェノキシド、ナトリウム4-メトキシ-1-ナフトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウムn-ブトキシド、カリウムsec-ブトキシド、カリウムt-ブトキシド、カリウム1,1-ジメチルプロポキシド、カリウム1,2-ジメチルプロポキシド、カリウム1,1-ジメチルブトキシド、カリウム1,10-ジメチルペントキシド、カリウム2-エチルヘキサノキシド、カリウム1-メチルヘプトキシド、カリウムフェノキシド、カリウムp-メチルフェノキシド、カリウムp-オクチルフェノキシド、カリウムp-ノニルフェノキシド、カリウムp-ドデシルフェノキシド、カリウム α -ナフトキシド、カリウム β -ナフトキシド、カリウムo-メトキシフェノキシド、カリウムo-メトキシフェノキシド、カリウムm-メトキシフェノキシド、カリウムp-メトキシフェノキシド、カリウムo-エトキシフェノキシド、カリウム4-メトキシ-1-ナフトキシド、およびその他同種類のものがある。

10

【0071】

アルカリ金属アルコキシドは、環状アルコールのアルカリ金属塩であるのが好ましい。環状アルコールの金属塩は典型的には、Ia族金属の塩であろう。リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、およびセシウムの塩がそのような塩の代表的な例であり、リチウム、ナトリウム、およびカリウムの塩が好ましい。ナトリウム塩が典型的に最も好ましい。環状アルコールは単環式のもの、二環式のもの、または三環式のものであってよく、また脂肪族化合物または芳香族化合物であってよい。それらは1～5の炭化水素成分で置換することができ、また場合によってヘテロ原子を含むこともできる。例えば、環状アルコールの金属塩は、2-イソプロピル-5-メチルシクロヘキサノールまたは2-t-ブチル-5-メチルシクロヘキサノールなどのジアルキル化シクロヘキサノールの金属塩とすることができる。これらの塩はヘキサン中に溶解できるので好ましい。2個の置換基をもったシクロヘキサノールの金属塩は非常に好ましく、というのは、それらはヘキサン中に溶解することができて、またナトリウムt-アミレートと同様の改質効率を与えるからである。ナトリウムメントレートは、本発明の実施において用いることのできる最も好ましい環状アルコールの金属塩である。チモールの金属塩を用いることもできる。環状アルコールの金属塩は、脂肪族化合物または芳香族化合物の溶剤中で、環状アルコールを金属または水素化ナトリウムなどの別の金属源と直接反応させることによって調製することができる。リチウムアルコキシドを調製するのに用いることのできるアルコールの幾つかの代表的な例としては、t-ブタノール、sec-ブタノール、シクロヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、p-クレゾール、m-クレゾール、ノニルフェノール、ヘキシルフェノール、テトラヒドロフリルアルコール、フルフリルアルコール、およびテトラヒドロフルフリル、およびその他同種類のものがある。

20

30

【0072】

アルカリ金属アルコキシド対リチウム開始剤のモル比は典型的に、およそ0.001：1～およそ2：1の範囲内であろう。アルカリ金属アルコキシド対リチウム開始剤のモル比は、より典型的には、およそ0.005：1～およそ1：1の範囲内であろう。アルカリ金属アルコキシド対リチウム開始剤のモル比は、好ましくはおよそ0.008：1～およそ0.3：1の範囲内であろう。

40

【0073】

用いられる重合温度は、約-20℃から約180℃までの広い範囲にわたって変化しうる。たいていの場合、約30℃～約125℃の範囲内の重合温度が用いられるだろう。典型的には、重合温度は約45℃～約100℃の範囲内であるのが好ましい。典型的には、重合温度は約60℃～約90℃の範囲内であるのが最も好ましい。用いられる圧力は通常、重合反応の条件下で実質的に液相が維持されれば十分であろう。

【0074】

重合は、単量体の重合が実質的に完了するのに十分な長さの時間で行なわれる。言い換えると、重合は通常、少なくとも約85パーセントの高い転化率が達成されるまで行なわれる。次いで重合は、アルコール、停止剤、またはカップリング剤などの薬剤の添加によ

50

って停止される。例えば、ハロゲン化スズおよび／またはハロゲン化ケイ素をカップリング剤として用いることができる。不斉カップリングが所望される場合、ハロゲン化スズおよび／またはハロゲン化ケイ素は連続的に添加される。スズカップリング剤および／またはケイ素カップリング剤のこの連続的な添加は通常、塊状の重合が起きている領域から離れた反応領域で行なわれる。カップリング剤は通常、所望の程度の転化が達成された後に、別の反応容器内に添加されるだろう。カップリング剤は、シクロヘキサンなどの炭化水素溶液中で、分散と反応のための適当な混合を行いながら重合混合物に添加することができる。言い換えると、カップリング剤は典型的には、高い程度の転化がすでに達成された後にだけ添加されるだろう。例えば、カップリング剤は通常、約 85 パーセントより多い単量体の転化率の実現した後にだけ添加されるだろう。典型的には、カップリング剤が添加される前に単量体の転化率が少なくとも約 90 パーセントに達するのが好ましいだろう。

10

【0075】

カップリング剤として用いられるハロゲン化スズは通常、四塩化スズ、四臭化スズ、四フッ化スズまたは四ヨウ化スズなどの四ハロゲン化スズであろう。しかし、三ハロゲン化スズも場合によって用いることができる。三ハロゲン化スズと結びついた重合体は、最大で三つの腕を有する。これはもちろん、最大で四つの腕を有する四ハロゲン化スズと結びついた重合体と対比したものである。より高いレベルの枝分れを誘発させるためには、四ハロゲン化スズが通常好ましい。一般に、四塩化スズが最も好ましい。

20

【0076】

用いることのできるケイ素カップリング剤は通常、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四フッ化ケイ素または四ヨウ化ケイ素などの四ハロゲン化ケイ素であろう。しかし、三ハロゲン化ケイ素も場合によって用いることができる。三ハロゲン化ケイ素と結びついた重合体は、最大で三つの腕を有する。これはもちろん、最大で四つの腕を有する四ハロゲン化ケイ素と結びついた重合体と対比したものである。より高いレベルの枝分れを誘発させるためには、四ハロゲン化ケイ素が通常好ましい。一般に、ケイ素カップリング剤の中では四塩化ケイ素が最も好ましい。

【0077】

ゴム状重合体を結合させるために、ハロゲン化スズとハロゲン化ケイ素の組み合わせを場合によって用いることができる。そのようなスズとケイ素のカップリング剤の組み合わせを用いることによって、低いヒステリシスなどタイヤ用ゴムのための改善された特性を達成することができる。シリカとカーボンブラックの両方を含むタイヤトレッドコンパウンドにおいて、スズとケイ素のカップリング剤の組み合わせを用いることは、特に望ましい。そのような場合、ゴム状重合体を結合させるのに用いられるハロゲン化スズ対ハロゲン化ケイ素のモル比は通常、20:80~95:5の範囲内であろう。ゴム状重合体を結合させるのに用いられるハロゲン化スズ対ハロゲン化ケイ素のモル比は、より典型的には、40:60~90:10の範囲内であろう。ゴム状重合体を結合させるのに用いられるハロゲン化スズ対ハロゲン化ケイ素のモル比は好ましくは、60:40~85:15の範囲内であろう。ゴム状重合体を結合させるのに用いられるハロゲン化スズ対ハロゲン化ケイ素のモル比は、最も好ましくは、65:35~80:20の範囲内であろう。

30

40

【0078】

概括的には、そして典型的には、ゴム状重合体の100グラム当たり約0.01~4.5ミリ当量の範囲のスズカップリング剤（ハロゲン化スズとハロゲン化ケイ素）が用いられる。望ましいムーニー粘度を得るために、通常は重合体の100グラム当たり約0.01~約1.5ミリ当量のカップリング剤を用いるのが望ましい。もっと多い量にすると、末端に反応性の基または不十分な結合を含む重合体が生成する結果になりやすい。最大量の枝分れを生成させるためには、1当量のリチウムにつき1当量のスズカップリング剤が最適な量であると考えられる。例えば、カップリング剤として四ハロゲン化スズと四ハロゲン化ケイ素の混合物が用いられる場合、4モルの活性なリチウム末端につき1モルのカップリング剤が用いられるだろう。カップリング剤として三ハロゲン化スズと三ハロゲン化ケイ

50

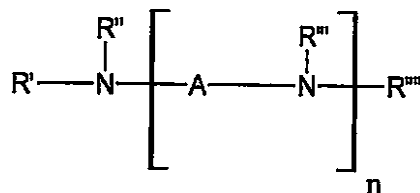
素の混合物が用いられる場合、3モルの活性なリチウム末端につき1モルのカップリング剤を用いるのが最適であろう。カップリング剤は、シクロヘキサンなどの炭化水素溶液中で、分散と反応のための適当な混合を行いながら反応器中で重合混合物に添加することができる。

【0079】

結合が完了した後、結合したゴム状重合体を安定化するために、第三キレート化アルキル1,2-エチレンジアミンまたは環状アルコールの金属塩を、ポリマーセメントに場合によって添加することができる。用いることのできる第三キレート化アミンは通常、次の構造式のキレート化アルキルジアミンである：

【0080】

【化16】



【0081】

ここでnは1～約6の整数を表わし、Aは1～約6の炭素原子を含むアルキレン基を表わし、そしてR'、R''、R'''およびR''''は同じであっても異なってもよく、そして1～約6の炭素原子を含むアルキル基を表わす。アルキレン基Aは式-(CH₂)_mを有し、ここでmは1～約6の整数である。アルキレン基は典型的には1～4の炭素原子を含むだろう(mは1～4だろう)。そしてこれは好ましくは2の炭素原子を含むだろう。たいていの場合、nは1～約3の整数であり、nは1であるのが好ましい。R'、R''、R'''およびR''''は、1～3の炭素原子を含むアルキル基を表わすのが好ましい。たいていの場合、R'、R''、R'''およびR''''はメチル基を表わすだろう。

【0082】

たいていの場合、ゴム状重合体を安定化させるために、約0.01 phr(100重量部の乾燥ゴム当りの重量部)から約2 phrまでのキレート化アルキル1,2-エチレンジアミンまたは環状アルコールの金属塩がポリマーセメントに添加されるだろう。典型的には、約0.05 phrから約1 phrまでのキレート化アルキル1,2-エチレンジアミンまたは環状アルコールの金属塩が添加されるだろう。より典型的には、ゴム状重合体を安定化させるために、約0.1 phrから約0.6 phrまでのキレート化アルキル1,2-エチレンジアミンまたは環状アルコールの金属塩がポリマーセメントに添加されるだろう。

【0083】

重合を停止させるために、またゴム状のリビングポリマーを「終結させる(terminate)」ために用いることのできる停止剤としては、一ハロゲン化スズ、一ハロゲン化ケイ素、N,N,N',N'-テトラジアルキルジアミノ-ベンゾフェノン(例えばテトラメチルジアミノベンゾフェノン、その他同種類のもの)、N,N-ジアルキルアミノ-ベンズアルデヒド(例えばジメチルアミノベンズアルデヒド、その他同種類のもの)、1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン(例えば1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、その他同種類のもの)、1-アルキル置換ピロリジノン、1-アリール置換ピロリジノン、約5～約20の炭素原子を含むジアルキル-ジシクロアルキル-カルボジイミド、および約5～約20の炭素原子を含むジシクロアルキル-カルボジイミドがある。

【0084】

停止工程が完了した後、そして場合によって採用する安定化工程が完了した後、ゴム状重合体を有機溶剤から回収することができる。結合したゴム状重合体は、例えば化学的(アルコール)凝固、熱脱溶媒(thermal desolventization)、またはその他の適当な方法によって、有機溶剤および残りのものから回収することができる。例えば、約1～約4の炭素原子を含む低級アルコールを重合体の溶液に添加することによって、有機溶剤からゴ

10

20

30

40

50

ム状重合体を沈殿させるのがしばしば望ましい。ポリマーセメントからゴムを沈殿させるための適当な低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコールおよびt-ブチルアルコールなどがある。ポリマーセメントからゴム状重合体を沈殿させるために低級アルコールを使用することによっても、リチウム末端基を不活性化させることによって全ての残りのリビングポリマーを「終結させる(terminate)」ことになる。結合したゴム状重合体が溶液から回収された後、結合したゴム状重合体の中の揮発性の有機化合物の量を低減させるために蒸気ストリッピングを用いることができる。さらに、有機溶剤をゴム状重合体からドラム乾燥、押出機乾燥、真空乾燥、およびその他同種類の手段によって除去することができる。

【0085】

本発明の重合体は、タイヤのトレッド素材、サイドウォール素材、またはその他のタイヤ要素の素材コンパウンドなどのゴムコンパウンドを調製するために、単独で、または他のエラストマーと組み合わせて用いることができる。本発明のタイヤにおいて、少なくとも一つのそのような要素は、加硫性のエラストマー組成物またはゴム組成物から製造される。例えば、本発明の方法によって製造されたゴム状重合体は、天然ゴム、合成ゴムおよびそれらの配合物を含めた慣用的に用いられるあらゆるトレッド素材ゴムとブレンドすることができる。そのようなゴムは当業者に周知であり、例えば合成ポリイソプレングム、スチレン/ブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエン、ブチルゴム、ネオプレン、エチレン/プロピレングム、エチレン/プロピレン/ジエンゴム(EPDM)、アクリロニトリル/ブタジエンゴム(NBR)、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共重合体(EVA)、エピクロロヒドリンゴム、塩素化ポリエチレングム、クロロスルホン化ポリエチレングム、水素化ニトリルゴム、テトラフルオロエチレン/プロピレングム、その他同種類のものがある。

【0086】

本発明の方法によって製造されたゴム状重合体が通常のコムとブレンドされる場合、その量は10~99重量パーセントのような広範囲で変化しうる。いずれにせよ、本発明の方法を用いて合成される合成ゴムで製造されるタイヤは、低い回転抵抗を示す。最大の利益は、本発明の方法を用いて合成されるゴム状重合体でタイヤトレッドコンパウンドが製造される場合に実現される。しかし、サブトレッド、サイドウォール、ボディプライスキムあるいはビードフィラーなど、タイヤの少なくとも一つの構造要素がこのゴム状重合体を含む場合にも、利益は得られる。

【0087】

本発明に従って製造される合成ゴムは、約5~約100 phr(100重量部のゴム当りの重量部)の範囲の量でのカーボンブラックと配合することができて、約5~約80 phrが好ましく、そして約40~約70 phrがさらに好ましい。カーボンブラックは通常に入手できて商業的に製造されるカーボンブラックのいかなるものでもよいが、しかし少なくとも20 m²/gの表面積(EMSA)を有するものが好ましく、少なくとも35 m²/g~200 m²/gあるいはそれ以上のものがもっと好ましい。この適用において用いられる表面積の値は、ASTM試験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)法を用いて決定されるものである。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およびランプブラックである。より具体的には、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、高速押出しファーネス(FEF)ブラック、微細ファーネス(FF)ブラック、中間超耐摩耗性ファーネス(ISAF)ブラック、半強化ファーネス(SRF)ブラック、半処理チャンネルブラック、強処理チャンネルブラック、および導電性チャンネルブラックがある。用いることのできるその他のカーボンブラックとしてはアセチレンブラックがある。本発明のカーボンブラック製品を調製するのに、上記のカーボンブラックの2以上の混合物を用いてもよい。用いることのできるカーボンブラックの表面積についての代表的な値を下の表に要約する。

【0088】

10

20

30

40

50

【表 1】

カーボンブラック

<u>ASTM 呼称 (D-1765-82a)</u>	<u>表面積 (D-3765)</u>
N-110	126 m ² /g
N-220	111 m ² /g
N-330	83 m ² /g
N-339	95 m ² /g
N-550	42 m ² /g
N-660	35 m ² /g

10

【0089】

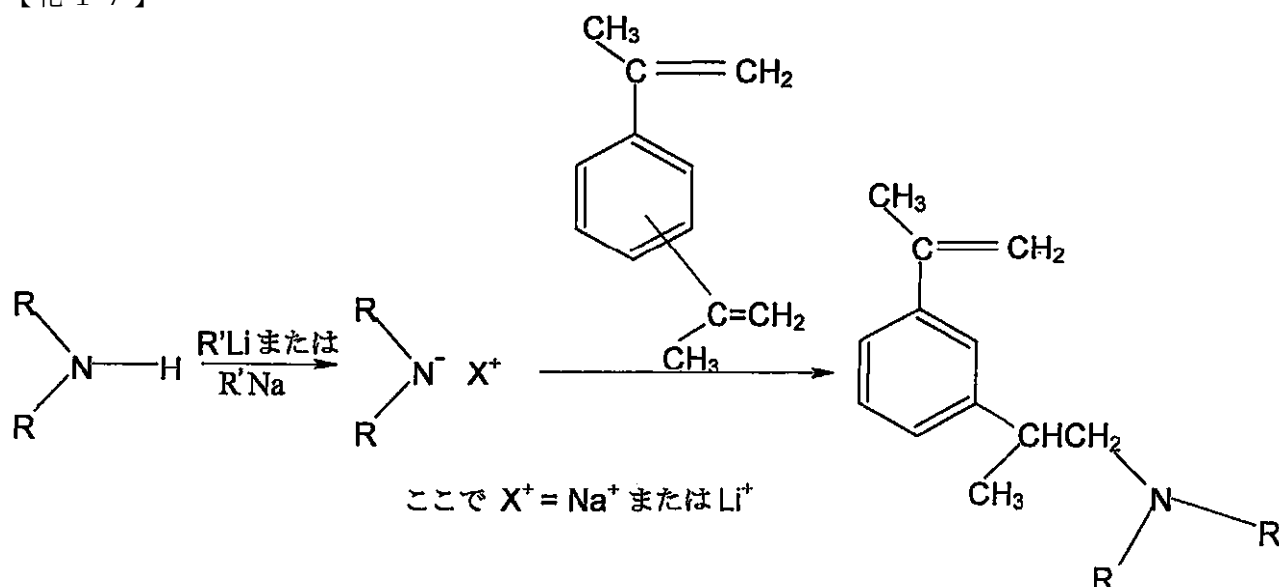
ゴムコンパウンドの調製において用いられるカーボンブラックは、ペレット化した形であってもペレット化していない柔毛性の塊であってもよい。好ましくは、より均一な混合を行なうためには、ペレット化していないカーボンブラックが好ましい。強化されたゴムコンパウンドは、約0.5～約4 phrの公知の加硫剤を用いて通常の方法で硬化することができる。例えば、硫黄または過酸化物をベースとする硬化系を用いてもよい。適当な加硫剤の一般的な開示として、Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Wiley Interscience, N.Y. 1982, Vol.20, pp.365-468、特に“Vulcanization Agents and Auxiliary Materials (加硫剤および補助材料)” pp.390-402を参照することができる。加硫剤は、当然に、単独または組み合わせの形で用いることができる。加硫性のエラストマー組成物またはゴム組成物は、それらの重合体をカーボンブラックおよびその他の通常のゴム添加剤（例えば充填剤、可塑剤、酸化防止剤、硬化剤、その他同種類のもの）とともに、標準的なゴム混合装置と手順およびそれら添加剤の通常用量を用いて、配合または混合することによって調製することができる。

【0090】

機能化したスチレン単量体は、(1) 第一アミンまたは第二アミンを有機リチウム化合物と反応させ、それによってリチウムアミドを生成させ、そして(2) リチウムアミドをジビニルベンゼンまたはジイソプロペニルベンゼンと反応させ、それによって機能化したスチレン単量体を生成させることによって合成することができる。第一の工程では第二アミンを用いるのが好ましい。この手順は次のように記述することができる：

【0091】

【化 17】



10

【0092】

上に示す反応機構において、R基は水素原子または1～約8の炭素原子を含むアルキル成分を表わし、R'基は1～約8の炭素原子を含むアルキル成分を表す。R'はn-ブチル基などの3～6の炭素原子を含むアルキル成分を表すことが好ましい。R基は同一又は異なるものであり得、R基の1つは水素原子を表し、その他のR基はアルキル成分を表すことが好ましい。

20

【0093】

本発明を以下の実施例によって例証するが、これらは単に例示の目的のためのものであり、これらによって本発明の範囲あるいは本発明を実施することのできるやり方が限定されるとみなされるべきではない。特に示されない限り、部およびパーセントは重量によって与えられる。

【0094】

実施例 1～5

この一連の実験においては、10℃においてn-ブチル-リチウムの存在下でヘキサン溶液中のジビニルベンゼンの混合物に適当な第一アミンまたは第二アミンを添加することによって、3,4-(2-N-アルキルアミノエチル)スチレンが調製された。

30

【0095】

実施例 1 において、上で説明した一般的な手順を用いて3,4-(2-N-ブチルアミノエチル)スチレンが調製された。用いられた手順において、2リットルのヘキサン溶剤中の1モルのジビニルベンゼン（パラ異性体とメタ異性体の両者の60/40混合物）と1モルのブチルアミンが、窒素雰囲気下で空気駆動モーターを備えた三つ口フラスコに添加された。この溶液は10℃まで冷却され、次いで30ミリモルのブチルリチウムが添加された。溶液は赤みがかった色に変化した。1時間の反応時間の後、全てのヘキサン溶剤を除去するために、溶剤は回転真空の下で蒸発された。残留物は真空下で蒸留され、単離された生成物は3,4-(2-N-ブチルアミノエチル)スチレンの混合物であることが確認された。

40

【0096】

次の実験（実施例 2）において、同様の一般的な手順を用いて3,4-(2-アミノエチル)スチレンが合成された。用いられた手順において、2リットルのヘキサン溶剤中の1モルのジビニルベンゼン（パラ異性体とメタ異性体の両者の60/40混合物）が、窒素雰囲気下で空気駆動モーターを備えた三つ口フラスコに添加された。次いで、1モルの無水アンモニアが添加され、溶液は10℃まで冷却され、次いで30ミリモルのn-ブチル-リチウムが添加された。1時間の反応時間の後、混合物は蒸留され、次いで溶剤は回転真空の下で蒸発された。単離された生成物は、 C_{13} NMRによって、3,4-(2-アミノエチル)スチレンの混合

50

物であることが確認された。

【0097】

別の実験（実施例3）において、同様の一般的な手順を用いて3,4-(2-アミノエチル)スチレンが再び調製された。用いられた手順において、2リットルのテトラヒドロフラン中の1モルのジビニルベンゼン（パラ異性体とメタ異性体の両者の60/40混合物）が、窒素雰囲気下で空気駆動モーターを備えた三口フラスコに添加された。次いで、1モルのナトリウムアミドが添加され、溶液は10℃まで冷却され、次いで30ミリモルのn-ブチル-リチウムが添加された。1時間の反応時間の後、溶液は炭酸ナトリウムを用いて中和され、そして溶液は真空下で蒸留された。次いで、回転真空の下で蒸発させることによってテトラヒドロフラン溶剤が除去された。単離された生成物は3,4-(2-アミノエチル)スチレンであることが確認された。 10

【0098】

別の実験（実施例4）において、同様の一般的な手順を用いて3,4-(2-アミノエチル)スチレンが再び調製された。用いられた手順において、2リットルのテトラヒドロフラン中の1モルのジビニルベンゼン（パラ異性体とメタ異性体の両者の60/40混合物）が、窒素雰囲気下で空気駆動モーターを備えた三口フラスコに添加された。次いで、1モルのリチウムアミドが添加され、溶液は10℃まで冷却され、次いで30ミリモルのn-ブチル-リチウムが添加された。1時間の反応時間の後、溶液は炭酸ナトリウムを用いて中和され、そして溶液は真空下で蒸留された。次いで、回転真空の下で蒸発させることによってテトラヒドロフラン溶剤が除去された。単離された生成物は3,4-(2-アミノエチル)スチレンであることが確認された。 20

【0099】

次の実験（実施例5）において、同様の一般的な手順を用いて3,4-(2-N-メチルアミノエチル)スチレンが調製された。用いられた手順において、2リットルのヘキサン溶剤中の1モルのジビニルベンゼン（パラ異性体とメタ異性体の両者の60/40混合物）が、窒素雰囲気下で空気駆動モーターを備えた三口フラスコに添加された。次いで、1モルのメチルアミンが添加され、溶液は10℃まで冷却され、次いで30ミリモルのn-ブチル-リチウムが添加された。1時間の反応時間の後、混合物は蒸留され、次いで溶剤は回転真空の下で蒸発された。単離された生成物は、 C_{13} NMRによって、3,4-(2-N-メチルアミノエチル)スチレンの混合物であることが確認された。 30

【0100】

実施例6

この実験においては、3,4-(2-N-メチルアミノエチル)スチレン単量体の上のアミン基がクロロトリメチルシランを用いて保護され、それによってそれが溶液重合の条件下で陰イオン開始剤を用いて重合されうるようにした。用いられた手順において、三口フラスコに1リットルのヘキサンと実施例2で合成された1モルの3,4-(2-アミノエチル)スチレン単量体が装填され、そして室温まで冷却された。次いで、2モルのトリメチルクロロシランが混合物に非常にゆっくりした速度で滴下して添加された。添加が完了した後、反応混合物は炭酸ナトリウムを用いて中和された。ヘキサン溶剤が除去され、そして残留物は真空蒸留された。得られた生成物は、 C_{13} NMRによって、3,4-(2-N,N-ジ-トリメチルシリルアミノエチル)スチレンであることが同定された。次いで、保護されたアミン基を有するこの単量体は、陰イオン重合において用いることができた。 40

【0101】

実施例7

ヘキサン中の19.50重量パーセントのスチレンと1,3-ブタジエンを含む2350gのシリカ/アルミナ/モレキュラーシーブ乾燥プレミックスを1ガロン（3.8リットル）の反応器の中に装填することによって、3,4-(2-アミノエチル)スチレン単量体で機能化されたスチレンブタジエンゴムを陰イオン溶液重合によって調製することができる。そのような重合においては、4.6グラムのニートな3,4-(2-N,N-ジ-トリメチルシリルアミノエチル)スチレンを、スチレン単量体とブタジエン単量体を収容した反応器の中に装填するこ 50

とができる。次いで、ヘキサン中のN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) の 1 M 溶液 2.9 ml と 1.6 M の n-ブチルリチウム (n-BuLi) 2.3 ml が、それぞれ反応器に添加された。そのような重合は 70 °C において 90 分間行なうことができる。全ての利用可能な単量体はその時間で消費され、次いで重合を停止させるためにエタノールが添加された。次いで、機能化したスチレンブタジエンゴムを反応器から取り出し、そして 1 ph m の酸化防止剤を用いて安定化することができる。ヘキサン溶剤を蒸発させた後、得られた重合体を真空炉中で 50 °C において乾燥することができる。3,4-(2-N,N-ジ-トリメチルシリルアミノエチル)スチレン単量体の上の保護されたアミン基は、溶液から重合体を回収する間に脱保護され、3,4-(2-アミノエチル)スチレンが形成された。

【0102】

10

実施例 8

この手順においては、実施例 7 で説明したのと同じ方法を繰り返すことができるが、ただし 3,4-(2-N,N-ジ-トリメチルシリルアミノエチル)スチレン単量体は、反応器の中に装填される前にスチレン単量体およびブタジエン単量体とプレミックスされる。このような手順によって高いレベルの単量体の転化がもたらされるだろう。そして、製造された機能化したスチレンブタジエンゴムは、実施例 7 で説明したようにして回収することができる。

【0103】

本発明を例証する目的で特定の代表的な態様と詳細が示されたが、当業者であれば、本発明の範囲から離れることなく様々な変更と修正を行いうることが明らかであろう。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 C 211/27	(2006.01)	C 0 7 C 211/27	C S P	
C 0 7 F 7/10	(2006.01)	C 0 7 F 7/10	F	

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74)代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 アデル・ファーン・ハラサ

アメリカ合衆国オハイオ州44333, バス, エベレット・ロード 5040

(72)発明者 ウェンーリャン・シュウ

アメリカ合衆国オハイオ州44223, キュヤオーガ・フォールズ, ベント・クリーク・トレイル
2034

(72)発明者 ジンーピン・チョウ

アメリカ合衆国オクラホマ州74004, バートレスビル, ピー・オー・ボックス1441

(72)発明者 テレサ・ダイアン・マーター

アメリカ合衆国オハイオ州44320, アクロン, ハーストーン・サークル 718

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB46

4H049 VN01 VP01 VQ01 VQ35 VR23 VR51 VU20 VW02

4J002 AC021 AC082 DJ016 FD016 GN01

4J100 AB02Q AB03Q AB07Q AB07R AS02P AS03P BA27Q BA27R BA30Q BA30R

BA72Q BA72R CA04 CA05 FA08 FA09 FA19 FA20 JA29

【要約の続き】

【選択図】 なし