

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4391238号
(P4391238)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月16日(2009.10.16)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 L 21/00 (2006.01)	C O 8 L 21/00
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C 1/00 A
C O 8 J 3/20 (2006.01)	C O 8 J 3/20 C E Q Z
C O 8 K 3/00 (2006.01)	C O 8 K 3/00
C O 8 K 5/548 (2006.01)	C O 8 K 5/548

請求項の数 4 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2003-554786 (P2003-554786)	(73) 特許権者	599093568
(86) (22) 出願日	平成14年12月19日(2002.12.19)		ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン
(65) 公表番号	特表2005-536575 (P2005-536575A)		フランス エフー63000 クレルモン
(43) 公表日	平成17年12月2日(2005.12.2)		フェラン リュー プレッシュ 23
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/014522	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開番号	W02003/054075		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
(87) 国際公開日	平成15年7月3日(2003.7.3)		ク ソシエテ アノニム
審査請求日	平成17年12月19日(2005.12.19)		スイス ツェーハー1763 グランジュ
(31) 優先権主張番号	01/16853		パコ ルート ルイ プレイウ 10
(32) 優先日	平成13年12月20日(2001.12.20)	(74) 代理人	100082005
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリチオスルフェンアミド官能基を有するカップリング剤を含むタイヤ用ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも(i) ジエンエラストマー、(ii) 補強用充填剤としての無機充填剤および(iii) (無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング剤としての、ジ(イソプロピル)トリエトキシシリルプロピルジチオ - スルフェンアミド又はジ(イソプロピル)エトキシジメチルシリルプロピルジチオ - スルフェンアミドをベースとする、エラストマー組成物を含むタイヤ。

【請求項 2】

前記補強用無機充填剤が主としてシリカである、請求項 1 記載のタイヤ。

【請求項 3】

前記ジエンエラストマーが、5質量% ~ 50質量%のスチレン含有量、4% ~ 65%のブタジエン成分1,2-結合含有量、および20% ~ 80%のトランス-1,4結合含有量を有するブタジエン-スチレンコポリマー(SBR)である、請求項 1 又は 2 記載のタイヤ。

【請求項 4】

前記ジエンエラストマーが、イソプレンエラストマーである、請求項 1 又は 2 記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、白色または無機充填剤で補強した、とりわけタイヤ類またはタイヤ用の半製

品、とりわけこれらタイヤ用のトレッド類の製造を意図するジエンエラストマー組成物に関する。

さらに詳細には、本発明は、補強用無機充填剤とジエンエラストマーとをカップリングさせるための結合剤のそのような組成物における使用に関する。

【背景技術】

【0002】

充填剤によって与えられる最適の補強特性を得るためには、充填剤を、エラストマーマトリックス中に、可能な限り微分割し且つ可能な限り均質に分布させるような両方の最終形で存在させなければならないことは、一般に知られている。現在のところ、そのような条件は、充填剤が先ず第1にエラストマーとの混合中にエラストマーマトリックス中に混入して離解し且つ第2にこのマトリックス中で均質に分散するという極めて良好な能力を有する限りにおいてのみしか、得ることはできない。

10

カーボンブラックがそのような能力を有することは良く知られているが、このことは無機充填剤には一般に当てはまらない。何故ならば、無機充填剤粒子は、相互に引付け合うために、エラストマーマトリックス内で一緒に凝集するという刺激的な性向を有するからである。これらの相互作用は、無機充填剤の分散性、従って、補強特性を、混合操作中に生じ得る(無機充填剤/エラストマー)結合のすべてが実際に得られたと想定した場合の理論的に達成できたであろうレベルよりも実質的に低いレベルに制約するという有害な結果を有する。これらの相互作用は、さらにまた、未硬化状態のゴム組成物の粘度を増大させる傾向を有し、従って、それらのゴム組成物の加工(“加工性”)をカーボンブラックの存在におけるよりも困難にしている。

20

しかしながら、燃料経済性および環境保護の必要性が優先事項となってきたことから、耐摩耗性に悪影響を及ぼすことなく低減された転がり抵抗性を有するタイヤを製造する必要性が明白となっている。このことは、とりわけ“補強用”充填剤と称する特定の無機充填剤で補強した新しいゴム組成物の発見に基づき可能となっており、これらの充填剤は、補強の見地から、通常のタイヤ級カーボンブラックと拮抗し、さらにまた、これらの組成物に、そのゴム組成物を含むタイヤにおけるより低い転がり抵抗性と同義であるより低いヒステリシスを、さらにまた、湿潤、積雪または氷結地面上での極めて良好なグリップ特性を与え得る。

【0003】

30

例えば、シリカまたはアルミ質タイプの補強用無機充填剤を含むそのようなゴム組成物は、例えば、特許または特許出願：EP 501 227号または米国特許第5,227,425号、EP 735 088号または米国特許第5,852,099号、EP 810 258号または米国特許第5,900,449号、EP 881 252号、W099/02590号、W099/06480号、W000/05300号、およびW000/05301号において記載されている。

とりわけ、特許文献EP 501 227号、EP 735 088号あるいは、EP 881 252号を挙げれば、これらの文献は、高分散性を有する沈降シリカで補強したジエンゴム組成物を開示しており、そのような組成物は、著しく改良された転がり抵抗性を有するトレッド類を、他の特性、とりわけ、グリップ特性、耐久性および耐摩耗性に悪影響を与えることなく製造することを可能にしている。相反する諸特性のそのような妥協点を有するそのような組成物は、補強用無機充填剤としての高分散性を有する特定のアルミナ類による特許出願EP 810 258号においても記載されている。

40

これら特定の高分散性無機充填剤の使用は、これら充填剤を含有するゴム組成物を未硬化状態で加工する困難性を低減しているものの、そのようなゴム組成物も、まだ依然として、カーボンブラックを通常に充填したゴム組成物におけるよりも加工するのが困難である。

とりわけ、結合剤とも称するカップリング剤を使用することを必要とし、そのカップリング剤の機能は、エラストマーマトリックス内での無機充填剤の分散を容易にしながら、無機充填剤粒子表面とジエンエラストマー間の結合を与えることである。

【0004】

50

(無機充填剤/エラストマー) “カップリング剤” なる用語は、公知のとおり、無機充填剤とジエンエラストマー間で十分な化学的および/または物理的結合を確立することのできる化合物を意味するものと理解されたい；そのようなカップリング剤は、少なくとも2官能性であり、例えば、簡略化した一般式 “Y-T-X” を有し、式中、

- Yは、無機充填剤と物理的および/または化学的に結合し得、そのような結合が、例えば、カップリング剤のシリコン原子と無機充填剤の表面ヒドロキシル(OH)基(例えば、シリカの場合の表面シラノール類)間で確立され得る官能基(官能基 “Y”)を示し；

- Xは、ジエンエラストマーと、例えば、イオウ原子により物理的および/または化学的に結合し得る官能基 (“X” 官能基)を示し；

- Tは、YとXを結合させることのできる2価の有機基を示す。

10

これらのカップリング剤は、とりわけ、無機充填剤に対して活性である官能Yを公知の形で含み得るがジエンエラストマーに対して活性である官能Xは含んでいない無機充填剤を被覆するための単純な薬剤と混同すべきではない。

カップリング剤、とりわけ、(シリカ/ジエンエラストマー)カップリング剤は多数の文献に記載されており、知られている最良ものは、Y官能基として3個のオルガノキシシリル(とりわけ、アルコキシシリル)官能基を、また、X官能基として、とりわけ硫化官能基(即ち、イオウを含む)のようなジエンエラストマーと反応し得る少なくとも1個の官能基を担持する2官能性オルガノシラン類である。

【0005】

即ち、メルカプトアルコキシシランカップリング剤をタイヤ用のトレッド類の製造において使用することは、特許出願FR 2 094 859号、あるいはGB 1 310 379号において提案されている。それらのメルカプトアルコキシシラン類が優れたシリカ/エラストマーカップリング特性を与え得ること、しかし、これらのカップリング剤は、そのチオールタイプのイオウ官能基-SH (“X” 官能基)の極めて高い反応性故に、工業的に使用できないことが直ぐに判明し今日では周知となっている。この高反応性は、密閉式ミキサー内でのゴム組成物の調製中に、早期の加硫 (“スコーチ (scorching)”) としても知られている)を極めて急速に生じ、未硬化状態において極めて高い粘度を生じ、最終的には、工業的に加工し処理することが実際に不可能であるゴム組成物を生ずる。この問題を例証するためには、例えば、特許文献FR 2 206 330号、米国特許第3,873,489号および米国特許第4,002,594号を挙げることができる。

20

30

この欠点を克服するために、これらのメルカプトアルコキシシラン類をポリ硫化アルコキシシラン類、とりわけ、多くの文献に記載されているようなビス-(アルコキシシリルプロピル)ポリスルファイド類に置換えることが提案されている(例えば、特許文献FR 2 149 339号、FR 2 206 330号、米国特許第3,842,111号、米国特許第3,873,489号、または米国特許第3,997,581号を参照されたい)。これらのポリスルフィド類のうち、ビス-3-トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド(TESPTと略記する)およびビス-3-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド(TESPDと略記する)は、とりわけ取り上げなければならない。

これらのポリ硫化アルコキシシラン類、とりわけTESPTは、補強用無機充填剤とりわけシリカを含む加硫ゴム組成物において、スコーチに対する抵抗性、加工性の容易さおよび補強作用の点で最良の妥協点を提供している製品であると一般にみなされている。従って、ポリ硫化アルコキシシラン類は、タイヤ用のゴム組成物において今日のところ最も使用されているカップリング剤である。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

今回、予想に反し、研究の途中において、本出願人は、特定のカップリング剤が、タイヤ用のゴム組成物において、ポリ硫化アルコキシシラン類とりわけTESPTの使用と比較して、さらに一層改良された性能の妥協点を提供し得ることを見出した。

これらのカップリング剤は、X官能基として、特定のポリチオスルフェンアミド官能基を担持する本質的な特徴を有するオルガノシリコン化合物である。これらのオルガノシリ

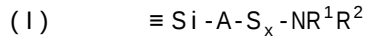
50

コン化合物は、一方で未硬化状態における優れた加工処理能力と極めて良好な加硫性能を併せ持つ高補強特性を上記ゴム組成物に与えながら、とりわけメルカプトシラン類において見出される上述のスコーチ問題を有していない。

【課題を解決するための手段】

【0007】

従って、本発明の第1の主題は、ベース成分として、少なくとも(i) ジエンエラストマー、(ii) 補強用充填剤としての無機充填剤および(iii) (無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング剤としての、少なくとも2官能性であり、下記の式のポリチオスルフェンアミド官能基を有するイオウ基によって上記エラストマー上にグラフトさせ得るオルガノシリコン化合物を含む、タイヤの製造において有用なエラストマー組成物に関する：



(式中、Aは、上記ポリチオスルフェンアミド基を上記オルガノシリコン化合物のシリコン原子に結合させるのを可能にする直鎖または枝分れの2価の結合基であり；

xは、2～4の整数または分数であり；

R¹は、水素または1価の炭化水素基を示し；

R²は、直鎖または枝分れのC₃～C₈アルキル、C₅～C₁₀シクロアルキル、C₆～C₁₈アリール、および(C₆～C₁₈)アリール-(C₁～C₈)アルキルから選ばれた1価の炭化水素基を示し；

R¹およびR²は、一緒になって、R¹およびR²が結合している窒素原子と共に単一の炭化水素環を形成し得る)。

本発明のもう1つの主題は、タイヤ類の製造およびそのようなタイヤ用の半製品の製造における本発明に従うゴム組成物の使用であり、これらの半製品は、トレッド類、例えばこれらトレッド類の下に置くための下地層類、クラウン補強プライ類、側壁類、カーカス補強プライ類、ビーズ類、プロテクター類、内部チューブ類およびチューブレスタイヤ用の気密内部ゴム類からなる群からとりわけ選ばれる。

【0008】

本発明のさらなる主題は、本発明に従うエラストマー組成物を含む場合の上記のタイヤ類および上記の半製品自体であり、これらのタイヤ類は、乗用車類、4x4車両類(4駆動輪を有する)、SUV(“スポーツ・ユーティリティ・ビークル”)類、2輪車両類(とりわけ、自転車またはモーターサイクル)；さらにまた、パン類、“重量車両類”(即ち、地下鉄列車、バス、道路輸送機械類(トラック、トラクター、トレーラー)、道路外車両類(農業機械、または建設機械)、航空機および他の輸送または操作車両から選ばれた産業用車両に装着することを意図する。

本発明は、とりわけタイヤ類用のトレッドに関し、これらのトレッドは、新品タイヤの製造においてあるいは磨耗タイヤの再キャッピングにおいて使用できる；本発明の組成物故に、これらのトレッド類は、次の特性すべてを有する：低転がり抵抗性、極めて良好なグリップ性および高耐摩耗性。

また、本発明は、タイヤ類の製造において有用なゴム組成物の製造方法に関し、そのような方法は、下記の各工程：

・ミキサー内で、ジエンエラストマー中に、少なくとも下記を混入する工程：

- 補強用無機充填剤、

- (無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング剤としての、少なくとも2官能性でありイオウ基によって上記エラストマー上にグラフトさせ得るオルガノシリコン化合物；

・混合物全体を、1以上の工程で、110～190の最高温度に達するまで熱機械的に混練する工程；

・混合物全体を100未満の温度に冷却する工程；

・次いで、加硫系を混入する工程；

・混合物全体を、120未満の最高温度に達するまで混練する工程；

を含み、上記イオウ基が上述の式(I)を満たすことを特徴とする。

【0009】

本発明のさらなる主題は、タイヤ類の製造を意図する無機充填剤によって補強されたジエンエラストマーをベースとする組成物における、少なくとも2官能性であり、上述の式(1)のポリチオスルフェンアミド官能基を有するイオウ基によって上記エラストマー上にグラフトさせ得るオルガノシリコン化合物の(無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング剤としての使用である。

最後に、本発明の主題は、タイヤ類の製造において有用なエラストマー組成物における無機充填剤とジエンエラストマーのカップリング方法であり、そのような方法は、下記の各工程：

- ・ミキサー内で、ジエンエラストマー中に、少なくとも下記を混入する工程：
 - 補強用無機充填剤、
 - (無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング剤としての、少なくとも2官能性でありイオウ基によって上記エラストマー上にグラフトさせ得るオルガノシリコン化合物；
 - ・混合物全体を、1以上の工程で、110 ~ 190 の最高温度に達するまで熱機械的に混練する工程；
 - ・混合物全体を100 未満の温度に冷却する工程；
- を含み、上記イオウ基が上述の式(1)を満たすことを特徴とする。

本発明およびその利点は、下記の説明および各実施例、並びにジエンゴム組成物における伸びの関数としてのモジュラス変数の曲線(本発明に従うまたは従わない)を示すこれらの実施例に関連する添付図面に照らして容易に理解されるであろう。

【 0 0 1 0 】

1. 使用する測定および試験法

各ゴム組成物は、以下に示すように、硬化の前後において特性決定する。

1-1. ムーニー可塑性

フランス規格(French Standard) NF T 43-005(1991年)に記載されているような振動(oscillating)稠度計を使用する。ムーニー可塑性は、次の原理に従って測定する：未硬化状態(即ち、硬化前の)組成物を100 に加熱した円筒状の囲い内で成形する。1 分間の予熱後、ローターが試験片内で2 rpmで回転し、この運動を維持するのに使用したトルクを4 分間の回転後に測定する。ムーニー可塑性(ML 1 + 4)は、“ ムーニー単位 ” (MU、1 MU = 0.83ニュートン・メートル)で表す。

1-2 スコーチ時間

測定は、フランス規格NF T 43-005(1991年)に従って130 で行う。時間の関数としての稠度測定指数の展開によって、パラメーターT5(大きいローターの場合)により上記規格に従って評価し、分で表示し、この指数において測定した最低値よりも5単位高い稠度測定指数(MUで表示)の増加を得るのに必要な時間として定義したゴム組成物におけるスコーチ時間を測定することが可能である。

【 0 0 1 1 】

1-3 引張試験

これらの試験は、弾性応力および破壊時諸特性の測定を可能にする。特に断らない限り、これらの試験は、1988年9月のフランス規格NF T 46-002に従って行う。10%伸び(ME10)、100%伸び(ME100)および300%伸び(ME300)での公称割線モジュラス(または見掛け応力、MPaでの)を2回目の伸び(即ち、調節サイクル後)に測定する。破壊応力(MPaでの)および破壊時伸び(%での)も測定する。これらの引張測定は、すべて、フランス規格NF T 40-101 (1979年12月)に従う規定の温度(23 ± 2)および湿度($50 \pm 5\%$ 相対湿度)条件下で行う。

記録した引張データを処理することにより、伸びの関数としてのモジュラス曲線をトレースすることも可能となり(添付図面参照)、ここで使用するモジュラスは、1回目の伸びで測定し、試験サンプルの真の横断面に縮小して算出した、公称モジュラスにおける従来のような初期断面に基づいて算出したものでない真の割線モジュラスである。

1-4. 流動度測定

測定は、DIN規格 53529-パート3 (1983年6月)に従い、振動室レオメーターを使用して150 で実施する。時間の関数としての流動度測定トルクの展開が加硫反応後の組成物の剛

10

20

30

40

50

化の展開を説明する。測定値は、DIN規格 53529-パート2 (1983年3月)に従って加工する： T_i は、誘導遅延、即ち、加硫反応が始まるのに要する時間であり； T_α (例えば、 t_{99})は、 $\alpha\%$ の転化率、即ち、最低(C_{min})トルク値と最高(C_{max})トルク値間の偏差 $\alpha\%$ (例えば、99%)を得るのに要する時間である。また、加硫率の評価を可能にする C_{max} と C_{min} 間の偏差(dN.mで表す Δ トルク)、さらにまた、加硫速度の評価を1部で可能にする30%転化と80%転化間で算出した位数(order) 1の転化率定数 $K(\text{min}^{-1}$ で表す)も測定する(K が高いほど、加硫速度は速い)。

【0012】

II. 本発明を実施する条件

本発明に従うゴム組成物は、少なくとも次の各成分をベースとする：(i) (少なくとも1種の)ジエンエラストマー、(ii) 補強用充填剤としての(少なくとも1種の)無機充填剤、(iii) (無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング剤としての(少なくとも1種の)特定のオルガノシリコン化合物。

勿論、“ベースとする”組成物なる表現は、使用する上記各成分の混合物および/または現場反応生成物を含む組成物を意味するものと理解すべきであり、これらベース成分の幾つかは、本発明の組成物製造の種々の段階において、とりわけその加硫中に、少なくとも部分的に一緒に反応する性向を有するか或いは反応するように意図される。

【0013】

II-1 ジエンエラストマー

“ジエン”エラストマーまたはゴムは、公知のとおり、ジエンモノマー類(共役型であるかそうでないかにかかわらず、2個の二重炭素-炭素結合を有するモノマー類)から少なくとも1部生じたエラストマー(即ち、ホモポリマーまたはコポリマー)を意味するものと理解されたい。

一般に、“本質的に不飽和”のジエンエラストマーは、本明細書においては、共役ジエンモノマー類から少なくとも1部得られ、ジエン起源(共役ジエン類)の1員または単位の含有量が15%(モル%)よりも多いジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。

従って、例えば、ブチルゴムまたはEPDMタイプのジエン類とアルファ-オレフィン類とのコポリマー類のようなジエンエラストマーは、上述の定義に属せず、詳細には、“本質的に飽和”のジエンエラストマー類(常に15%未満である低いまたは極めて低いジエン起源単位含有量)として説明し得る。

“本質的に不飽和”のジエンエラストマーのカテゴリーにおいては、“高不飽和”ジエンエラストマーは、とりわけ、50%よりも多いジエン起源(共役ジエン類)の単位含有量を有するジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。

上記の定義を考慮して、とりわけ、下記のエラストマーが本発明に従う組成物において使用することのできるジエンエラストマーを意味するものと理解されたい：

(a) 4~12個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーの重合によって得られた任意のホモポリマー；

(b) 1種以上の共役ジエン類のその相互間または8~20個の炭素原子を有する1種以上のビニル芳香族化合物との共重合によって得られる任意のコポリマー；

(c) 例えば、エチレン、プロピレンと上述のタイプの、とりわけ1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネンまたはジシクロペンタジエンのような非共役ジエンモノマーとから得られるエラストマーのような、エチレン、3~6個の炭素原子を有する α -オレフィンと6~12個の炭素原子を有する非共役ジエンモノマーとの共重合によって得られる3成分コポリマー；

(d) イソブテンとイソプレンのコポリマー(ブチルゴム)、さらにまた、このタイプのコポリマーのハロゲン化形、とりわけ塩素化または臭素化形。

【0014】

本発明は任意のタイプのジエンエラストマーに適応するけれども、当タイヤ技術における熟練者であれば、とりわけ上記ゴム組成物をタイヤトレッド類として意図する場合、本発明を真っ先に本質的に不飽和のジエンエラストマー類、とりわけ上述のタイプ(a)また

10

20

30

40

50

は(b)のエラストマーにおいて使用するものであることは理解し得ることである。

適切な共役ジエン類は、とりわけ、1,3-ブタジエン；2-メチル-1,3-ブタジエン；例えば、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエンのような2,3-ジ(C₁~C₅アルキル)-1,3-ブタジエン類；アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよび2,4-ヘキサジエンである。適切なビニル芳香族化合物は、例えば、スチレン；オルソ-、メタ-およびパラ-メチルスチレン；市販混合物の“ビニルトルエン”；パラ-tert.-ブチルスチレン；メトキシスチレン類；クロロスチレン類；ビニルメシチレン；ジビニルベンゼンおよびビニルナフタレンである。

上記コポリマー類は、99~20質量%のジエン単位と1~80質量%のビニル芳香族単位を含有し得る。上記エラストマー類は、使用する重合条件、とりわけ、変性剤および/またはランダム化剤の存在または不存在、および使用する変性剤および/またはランダム化剤の量の関数である任意のミクロ構造を有し得る。上記エラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、序列または微細序列エラストマーであり得、分散液または溶液中で調製でき、さらに、カップリング剤および/または星型化剤(starring agent)或いは官能化剤によってカップリング化および/または星型化或いは官能化し得る。

【0015】

好ましいのは、ポリブタジエン類、とりわけ4%~80%の1,2-単位含有量を有するポリブタジエン類または80%よりも多いシス-1,4含有量を有するポリブタジエン類；ポリイソブレン類；ブタジエン-スチレンコポリマー類、とりわけ、5質量%~50質量%特に20質量%~40質量%のスチレン含有量、4%~65%のブタジエン成分1,2-結合含有量および20%~80%のトランス-1,4結合含有量を有するコポリマー類；ブタジエン-イソブレンコポリマー類、とりわけ5質量%~90質量%のイソブレン含有量および-40~-80のガラス転移温度(典g煤AASTM規格D3418-82により測定)を有するコポリマー類；イソブレン-スチレンコポリマー類、とりわけ5質量%~50質量%のスチレン含有量および-25~-50のT_gを有するコポリマー類である。ブタジエン/スチレン/イソブレンコポリマー類の場合、適切なのは、とりわけ、5質量%~50質量%特に10質量%~40質量%のスチレン含有量、15質量%~60質量%とりわけ20質量%~50質量%のイソブレン含有量、5質量%~50質量%とりわけ20質量%~40質量%のブタジエン含有量、4%~85%のブタジエン成分1,2-単位含有量、6%~80%のブタジエン成分トランス-1,4単位含有量、5%~70%のイソブレン成分1,2-+3,4-単位含有量および10%~50%のイソブレン成分トランス-1,4単位含有量を有するコポリマー類、さらに一般的には、-20~-70のT_gを有する任意のブタジエン/スチレン/イソブレンコポリマーである。

要するに、とりわけ好ましいのは、本発明に従う組成物のジエンエラストマーを、ポリブタジエン(BR)類、ポリイソブレン(IR)類、天然ゴム(NR)、ブタジエンコポリマー類、イソブレンコポリマー類およびこれらエラストマー類の混合物からなる高不飽和ジエンエラストマー類の群から選択することである。そのようなコポリマー類は、より好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)類、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)類、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)類およびイソブレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)類からなる群から選択する。

【0016】

本発明に従う組成物は、とりわけ、新品または中古タイヤ(再トレッド付けの場合)用のトレッドを意図する。

乗用車タイヤの場合、ジエンエラストマーは、例えば、SBR [エマルジョン中で調製されたSBR(“ESBR”)または溶液中で調製されたSBR(“SSBR”)]、SBR/BR、SBR/NR(またはSBR/IR)、またはBR/NR(BR/IR)、ブレンド(混合物)である。SBRエラストマーの場合、とりわけ、20質量%~30質量%のスチレン含有量、15%~65%のブタジエン成分ビニル結合含有量、15%~75%のトランス-1,4結合含有量および-20~-55のT_gを有するSBRが使用される。好ましくは溶液中で調製(SSBR)されたそのようなSBRコポリマーは、必要に応じ、好ましくは90%よりも多いシス-1,4結合を有するポリブタジエン(BR)との混合物において

10

20

30

40

50

使用する。

実用車両用、とりわけ重量車両用のタイヤの場合、ジエンエラストマーは、とりわけイソプレンエラストマーである；“イソプレンエラストマー”は、公知のとおり、イソプレンホモポリマーまたはコポリマー、換言すれば、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)類、各種イソプレンコポリマー類およびこれらエラストマーの混合物からなる群から選ばれるジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。イソプレンコポリマー類のうち、とりわけ、イソプテン/イソプレンコポリマー(ブチルゴム(IIR))類、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)類、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)類、またはイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)類が挙げられる。このイソプレンエラストマーは、好ましくは天然ゴムまたは合成シス-1,4ポリイソプレンであり；これらの合成ポリイソプレンのうちでは、好ましくは90%よりも多い、より好ましくは98%よりも多いシス-1,4結合含有量(モル%)を有するポリイソプレンが使用される。そのような実用車両用のタイヤにおいては、そのジエンエラストマーは、例えば、SBRエラストマーのような他の高不飽和エラストマーによってその全体または1部を構成させることもできる。

10

本発明のもう1つの有利な実施態様によれば、とりわけ本発明をタイヤ側壁として意図する場合、本発明に従う組成物は、少なくとも1種の本質的に飽和のジエンエラストマー、とりわけ少なくとも1種のEPDMコポリマーを、このコポリマーを、例えば、上述の1種以上の高不飽和ジエンエラストマー類との混合物として使用するまたは使用しないにかかわらず、含有し得る。

本発明の組成物は、単一のジエンエラストマーまたは数種のジエンエラストマーの混合物を含有し得、これら1種以上のエラストマーは、ジエンエラストマー以外の任意のタイプの合成エラストマーあるいはエラストマー以外のポリマー類、例えば、熱可塑性ポリマー類とさえも一緒に使用し得る。

20

【0017】

11-2 補強用充填剤

補強用充填剤として使用する白色または無機充填剤は、補強用充填剤全体の全部または1部のみを構成し得、後者の場合、例えば、カーボンブラックと併用し得る。

好ましくは、本発明に従うゴム組成物においては、補強用無機充填剤は、補強用充填剤全体の大割合、即ち、50質量%よりも多く、より好ましくは補強用充填剤全体の80質量%よりも多くを構成する。

30

本出願においては、“補強用無機充填剤”は、その色合いおよび起原(天然または合成)の如何にかかわらず、カーボンブラックに対比しての“白色”充填剤、時には“透明”充填剤とも称される無機または鉱物充填剤を意味するものと、公知のとおり理解されたい。この無機充填剤は、それ自体で、中間カップリング剤以外の手段に何らよることなく、タイヤの製造用に意図されるゴム組成物を補強し得、換言すれば、通常のタイヤ級カーボンブラック充填剤とその補強機能において置き換わり得る。

好ましくは、上記補強用無機充填剤は、シリカ(SiO_2)またはアルミナ(Al_2O_3)タイプの無機充填剤、またはこれら2種類の充填剤の混合物である。

【0018】

使用するシリカは、当業者にとって公知の任意の補強用シリカ、とりわけ、各々450 m^2/g 未満、好ましくは30~400 m^2/g であるBET表面積と比CTAB表面積を有する任意の沈降またはヒュームドシリカであり得る。高分散性沈降シリカ(“HDS”と称する)が、とりわけ、本発明を低転がり抵抗性を有するタイヤの製造において使用する場合に好ましい；“高分散性シリカ”は、エラストマーマトリックス中で離解し且つ分散する実質的な能力を有する任意のシリカを意味するものと公知のとおり理解され、その能力は、電子または光学顕微鏡によって薄い切片上で公知の方法により観察できる。そのような好ましい高分散性シリカの非限定的な例としては、Akzo社からのシリカPerkasil KS 430；Degussa社からのシリカBV3380；Rhodia社からのシリカ類Zeosil 1165 MPおよび1115 MP；PPG社からのシリカHi-Sil 2000；Huber社からのシリカ類Zeopol 8741または8745；および出願EP-A-0 735 088号に記載されている、例えば、アルミニウム-“ドーブ化”シリカのような処理沈降

40

50

シリカである。

好ましく使用し得る補強用アルミナは、先述の出願EP-A-0.810 258号に記載されているような、 $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $60 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積と最大で 500 nm に等しい、より好ましくは最大で 200 nm に等しい平均粒度とを有する高分散性アルミナである。そのような補強用アルミナの非限定的な例は、とりわけ、Baikowski社からのアルミナ類“Baikalox”、“A125”、“CR125”および“D65CR”である。

【0019】

補強用無機充填剤が存在する物理的状态は、粉末、マイクロビーズ、顆粒、ペレット、球体または任意の他の濃密系のいずれの形であれ、重要なことではない。勿論、“補強用無機充填剤”は、種々の補強用無機充填剤類の、とりわけ上述したような高分散性シリカ類および/またはアルミナ類の混合物も意味するものと理解されたい。

10

本発明のゴム組成物をタイヤ用のトレッド類として使用する場合、使用する補強用無機充填剤は、とりわけシリカである場合、好ましくは $60 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $80 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する。

補強用無機充填剤は、カーボンブラックとのブレンド(混合物)においても使用できる。適切なカーボンブラックは、任意のカーボンブラック、とりわけ、タイヤにおいてとりわけタイヤ用のトレッドにおいて通常使用されているタイプHAF、ISAFおよびSAFのカーボンブラックである。そのようなカーボンブラックの非限定的な例としては、ブラックN115、N134、N234、N339、N347およびN375を挙げることができる。

補強用充填剤全体に存在するカーボンブラックの量は、広い範囲で変化し得るが、カーボンブラック量は、好ましくは、本発明のゴム組成物において存在する補強用無機充填剤の量よりも少ない。

20

【0020】

本発明に従う組成物においては、とりわけそのような組成物を含むトレッド類においては、好ましくは $2 \sim 20 \text{ phr}$ 、より好ましくは $5 \sim 15 \text{ phr}$ 範囲の量の小割合のカーボンブラックを補強用無機充填剤と一緒に使用することである。これらの範囲において、カーボンブラックからの着色特性(ブラック着色剤)および耐UV特性を、上記補強用無機充填剤によって得られる典型的な性能、即ち、低ヒステリシス(低減された転がり抵抗性)並びに湿潤、積雪または氷結地面での高接地性にさらなる悪影響を及ぼすことなく、有するという利点が存在する。

30

補強用充填剤全体量(補強用無機充填剤+使用する場合のカーボンブラック)は、好ましくは $10 \sim 200 \text{ phr}$ 、より好ましくは $20 \sim 150 \text{ phr}$ であり、その最適量は、意図する用途に従って異なる。何故ならば、例えば自転車タイヤで期待される補強レベルは、連続して高速移動しがちなタイヤ、例えば、モーターサイクルタイヤ、乗用車タイヤまたは重量車両のような実用車両タイヤにおいて要求される補強レベルよりも、公知のとおり明らかに低いからである。

高速で移動し得るそのようなタイヤ用のトレッドにおいては、補強用無機充填剤の量は、とりわけシリカである場合、好ましくは $30 \sim 140 \text{ phr}$ 、より好ましくは $50 \sim 120 \text{ phr}$ の範囲内である。

本明細書においては、BET比表面積は、典the Journal of the American Chemical Society vol. 60, page 309, February 1938に記載されたBrunauer-Emmett-Tellerの方法を使用するガス吸着によって、より正確には、1996年12月のフランス規格NF ISO 9277に従って測定する[多点容積測定法(5点法)；ガス：窒素、脱ガス： 160°C で1時間、相対圧力 P/P_0 範囲： $0.05 \sim 0.17$]；CTAB比表面積は、1987年11月のフランス規格NF T 45-007(方法B)に従って測定した外表面積である。

40

最後に、当業者であれば、この項において説明した補強用無機充填剤と等価の充填剤として、補強用有機充填剤、とりわけ、無機層、例えば、シリカで被覆したカーボンブラック(その1部は、エラストマーに対する結合を与えるカップリング剤の使用を必要とする)も使用し得ることを理解し得るであろう。

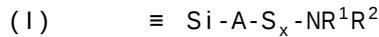
【0021】

50

11-3. カップリング剤(オルガノシリコン化合物)

前述したように、(無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング剤は、公知のとおり、本明細書では“Y”および“X”と称する少なくとも2個の官能基を担持し、一方でY基、例えば、ヒドロキシル基または加水分解性基によって補強用無機充填剤に、他方でX基、例えば、イオウ基によってジエンエラストマーにグラフトさせ得る。

本発明に従う組成物中でカップリング剤として使用するオルガノシリコン化合物の1つの本質的な特徴は、この化合物を、下記の式のポリチオスルフェンアミド官能基を有するイオウ基によって上記エラストマーにグラフトさせ得ることである：



(式中、Aは、前記ポリチオスルフェンアミド基を前記オルガノシリコン化合物のシリコン原子に結合させるのを可能にする直鎖または枝分れの2価の結合基であり；

xは、2~4の整数または分数であり；

R¹は、水素または1価の炭化水素基を示し；

R²は、直鎖または枝分れのC₃~C₈アルキル、C₅~C₁₀シクロアルキル、C₆~C₁₈アリールおよび(C₆-C₁₈)アリール-(C₁~C₈)アルキルの中から選ばれた1価の炭化水素基を示し；

R¹およびR²は、一緒になって、R¹およびR²が結合している窒素原子と共に単一の炭化水素環を形成し得る)。

“オルガノシリコン”(“有機ケイ素”)化合物は、定義により、少なくとも1個の炭素-ケイ素結合を含む有機化合物であると理解すべきことを再認識されたい。

【0022】

2価の基Aは、好ましくは、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基；飽和、不飽和および/または芳香族、単環式または多環式の炭素環基；および飽和または不飽和の脂肪族炭化水素部分および上述したような炭素環部分を有する基の中から選択する。

この結合基Aは、好ましくは1~18個の炭素原子を含み、より好ましくはアルキレン鎖、飽和シクロアルキレン基、アリーレン基、またはこれらの基の少なくとも2つの組合せからなる2価の基を示す。基Aは、さらに好ましくは、C₁~C₁₈アルキレン類およびC₆~C₁₂アリーレン類の中から選択する；基Aは、置換されていてもあるいはとりわけS、OおよびNの中から選ばれた1個以上のヘテロ原子によって遮断されていてもよい。

本発明のとりわけ好ましい実施態様によれば、基Aは、C₁~C₈アルキレン、さらに好ましくはC₁~C₄アルキレン鎖、とりわけメチレン、エチレンまたはプロピレン、さらに好ましくはプロピレンを示す。

上記式(I)において、当該化合物の合成経路が単一タイプのポリ硫化基のみを生じ得る場合には、数xは、2、3または4に等しい、好ましくは2または3に等しい整数である。

しかしながら、当業者であれば、この数は、合成経路によって異なる数のイオウ原子を各々有するポリ硫化基の混合物が生ずる場合、平均して分数であり得ることは容易に理解し得るであろう；そのような場合、合成されたポリチオスルフェンアミド基は、実際に、2~4、より好ましくは2~3の間の“x”数(分数)の平均値(モル)を中心とするジスルフィドS₂からより重質のポリスルフィドまでのポリスルフィドの分布を有して形成される。

【0023】

R¹によって示される1価の炭化水素基は、脂肪族の直鎖または枝分れ基、または炭素環式、とりわけ芳香族基であり得；置換または非置換形、飽和または不飽和形であり得る。

脂肪族炭化水素基の場合、この基は、とりわけ1~25個の炭素原子、より好ましくは1~12個の炭素原子を含む。

飽和脂肪族炭化水素基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、2-メチルブチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、ネオヘキシル、1-メチルペンチル、3-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、1-メチル-1-エチルプロピル、ヘプチル、1-メチルヘキシル、1-プロピルブチル、4,4-ジメチルペンチル、オクチル、1-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、5,5-ジメチルヘキシル、ノニル、デシル、1-メチルノニル、3,7-ジメチルオクチルおよび7,7-ジメチルオクチルのよう

なアルキル基を挙げることができる。

使用し得る不飽和脂肪族炭化水素基は、1個以上の不飽和部位、好ましくは1個、2個または3個のエチレンタイプ(二重結合)および/またはアセチレンタイプ(三重結合)の不飽和部位を含む。これらの例は、2個以上の水素原子を除去することによって上述のアルキル基から誘導されるアルケニルまたはアルキニル基である。好ましくは、上記不飽和脂肪族炭化水素基は1個の不飽和部位を含む。

【0024】

“炭素環基”とは、必要に応じて置換された単環式または多環式基、好ましくは $C_3 \sim C_{18}$ 基を意味するものと理解されたい。有利には、炭素環基は、好ましくは単環、2環または3環である $C_3 \sim C_{18}$ 基である。炭素環基が2個以上の環状コアを含む場合(多環式炭素環の場合のような)、その環状コアは、2個ずつ縮合している。2個の縮合コアは、オルソ縮合またはペリ縮合型であり得る。炭素環基は、特に断らない限り、飽和成分および/または芳香族成分および/または不飽和成分を含み得る。

飽和炭素環基の例は、シクロアルキル基である。シクロアルキル基は、好ましくは $C_3 \sim C_{18}$ 基、より良好には $C_5 \sim C_{10}$ 基である。とりわけ、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、アダマンチルまたはノルボルニルの各基を挙げることができる。

不飽和炭素環または炭素環タイプの任意の不飽和成分は、1個以上、好ましくは1個、2個または3個のエチレン系不飽和部位を有する。当該炭素環または成分は、有利には6~50個の炭素原子、より好ましくは6~20個、例えば、6~18個の炭素原子を含む。

不飽和炭素環の例は、 $C_6 \sim C_{10}$ シクロアルケニル基である。芳香族炭素環基は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、とりわけフェニル、ナフチル、アントリルおよびフェナントリルである。

上述したような脂肪族炭化水素成分と炭素環成分の双方を有する基は、例えば、ベンジルのようなアリールアルキル基、またはトリルのようなアルキルアリール基である。

脂肪族炭化水素基もしくは成分および炭素環基もしくは成分の各置換基は、例えば、アルキル成分が好ましくは上述したようなものであるアルコキシル基である。

R^1 は、好ましくは1~25個の炭素原子を含む。1つのとりわけ好ましい実施態様によれば、 R^1 は、水素、直鎖または枝分れの $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリールおよび($C_6 \sim C_{18}$)アリール- $(C_1 \sim C_8)$ アルキルからなる群から選ばれる。より好ましくは、 R^1 は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ベンジルおよびフェニルからなる群から、とりわけ、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロヘキシルおよびベンジルの中から選ばれる。

【0025】

基 R^2 は、好ましくは、直鎖または枝分れの $C_3 \sim C_6$ アルキル(とりわけ、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチルまたはヘキシル)、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル(とりわけ、シクロペンチルまたはシクロヘキシル)、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール(とりわけ、フェニル)および($C_6 \sim C_{12}$)アリール- $(C_1 \sim C_6)$ アルキル(とりわけ、ベンジル)からなる群から選択する。さらに好ましくは、 R^2 は、プロピル、イソプロピル、シクロヘキシルおよびベンジルから選択する。

さらにまた、 R^1 および R^2 は、一緒になって R^1 および R^2 が結合している窒素原子と共に、単一の炭化水素環、例えば、好ましくは5~7個の鎖結合を有し且つ環状の3~6個の炭素原子内に少なくとも1個の窒素原子と必要に応じての1個または2個の不飽和二重結合を含む炭化水素環を形成し得る。

式(I)中に存在する窒素原子から置換基 R^1 および R^2 と一緒に形成され得る単一環としては、例えば、窒素原子によって生ずる遊離の原子価を基 S_x に結合させた以下の環状体を挙げることができる：ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピロリジン、 $\Delta 2$ -ピロリン、イミダゾリジン、 $\Delta 2$ -イミダゾリン、ピラゾリジン、 $\Delta 3$ -ピラゾリン、ピペリジン。好ましい例は、ピロール、イミダゾールおよびピラゾールである。

【0026】

当業者であれば、Y官能基の本質を、結合基Aにより前記ポリチオスルフェンアミド基をグラフトさせる当該特定のオルガノシリコン化合物に適応させることは可能であろう；この官能基Yは、おそらくは、当該オルガノシリコン化合物のタイプ、とりわけ多官能性シランまたはポリシロキサンに依りて、異なるもの、例えば、ヒドロキシルまたは加水分解性基であろう。

当業者であれば、“多官能性シラン”なる表現は、一方でシリコン原子の結合した1個、2個または3個のヒドロキシル基または1価の加水分解性基からなるY官能基と他方で2価の結合基AによってY官能基のシリコン原子に結合している式(1)のポリチオスルフェンアミド基からなるX官能基とを担持するシランを意味するものと理解すべきことを理解されたい。また、当業者であれば、“多官能性ポリシロキサン”なる表現は、鎖中および/または鎖末端に、Y官能基としての、1個、2個または3個のOH基または加水分解性1価の基を有する少なくとも1個のシロキシル単位と、X官能基としての、式(1)ポリチオスルフェンアミド基を有する少なくとも1個のシロキシル単位とを担持するポリシロキサンを意味するものと理解すべきことも理解されたい。

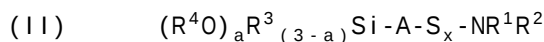
10

この実施態様に限定するものではないが、式(1)のオルガノシリコン化合物は、好ましくは、Y官能基として、シリコン原子に固定させた1個以上(最高3個)の(OR)基を担持するシラン化合物であり；Rは、水素または直鎖もしくは枝分れの1価の炭化水素基(とりわけ、アルキル)を示す。

【0027】

即ち、本発明においてとりわけ適切なオルガノシリコン化合物としては、下記の一般式のポリチオスルフェンアミドシランを使用し得る：

20



(式中、 R^3 は、1価の炭化水素基を示し；

R^4 は、水素、または R^3 と同一もしくは異なるものでもよい1価の炭化水素基を示し；

aは、1、2または3に等しい整数であり；

R^1 および R^2 は、前述した定義を有する)。

当業者であれば、このタイプの式(II)の2官能性オルガノシリコン化合物は、結合基Aによって式(1)のポリチオスルフェンアミド官能基[- $S_x-NR^1R^2$ で示した(第2の)“X”官能基]に結合させた(第1の)“Y”官能基[シリコン原子に固定させた1~3個の(OR^4)_a基で示した]を含むことを容易に理解し得るであろう。

30

基 R^3 および R^4 は、同一または異なるものであり得、とりわけ、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基；飽和、不飽和および/または芳香族単環式または多環式の炭素環基；および飽和または不飽和の脂肪族炭化水素成分と上述したような炭素環成分とを有する基の中から選ばれる炭化水素基であり、好ましくは1~18個の炭素原子を含み、これらの種々の基は必要に応じて置換されているかあるいは置換されていない。

基 R^3 は、複数である場合同一または異なるものであり得、好ましくはアルキル、シクロアルキルまたはアリールを示す。これらの基は、より好ましくは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル(とりわけ、シクロヘキシル)およびフェニルからなる群から選ばれる。さらに好ましくは、 R^3 は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル(とりわけ、メチル、エチル、プロピルおよびイソプロピル)からなる群から選ばれる。

40

基 R^4 は、複数である場合同一または異なるものであり得、好ましくはアルキル、シクロアルキル、アシルまたはアリールを示す。これらの基は、より好ましくは、必要に応じてハロゲン化および/または必要に応じて1個以上の($C_2 \sim C_8$)アルコキシで置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル；必要に応じてハロゲン化および/または必要に応じて1個以上の($C_2 \sim C_8$)アルコキシで置換された $C_2 \sim C_9$ アシル； $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキルおよび $C_6 \sim C_{18}$ アリールからなる群から選ばれる。さらに好ましくは、 R^4 は、必要に応じて1個以上の($C_2 \sim C_8$)アルコキシ(とりわけ、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ)で置換された $C_1 \sim C_8$ アルキル(とりわけ、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、β-クロロプロピル、β-クロロエチル)； $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキルおよびフェニルからなる群から選ばれる。

50

認知している最良の実施態様によれば、 R^3 および R^4 は、同一または異なるものであり得、共に $C_1 \sim C_4$ アルキルの中から、とりわけメチルおよびエチルの中から選ばれる($a \neq 3$ の場合)。

【0028】

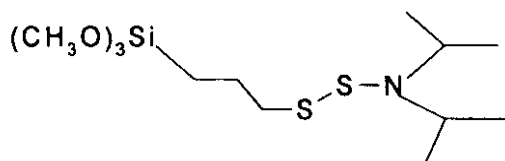
本発明の組成物において使用し得るさらに好ましいオルガノシリコン化合物としては、とりわけ、基Aが $C_1 \sim C_4$ アルキレン、とりわけメチレン、エチレンまたはプロピレン(より好ましくはプロピレン)を示し、基 R^3 および R^4 が、同一または異なるものであり得て、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル、とりわけメチルまたはエチルを示す式(II)のポリチオスルフェンアミドシラン類を、さらに詳細には、これらの化合物の中から、 x が2に等しいジチオスルフェンアミドシラン類を挙げることができる。

10

これらのより好ましい式(II)の化合物のうち、例えば、下記のような、 R^1 が水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロヘキシルおよびベンジルからなる上記のより好ましい群から選ばれ、 R^2 が、その1部において、プロピル、イソプロピル、シクロヘキシルおよびベンジルからなる上記のより好ましい群から選ばれるポリチオスルフェンアミドアルコキシシラン類を挙げることができる：

・式(III-1)のジ(イソプロピル)トリメトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド：

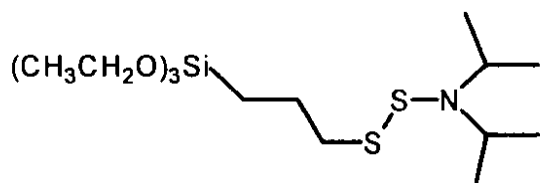
【化1】



20

・式(III-2)のジ(イソプロピル)トリエトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド：

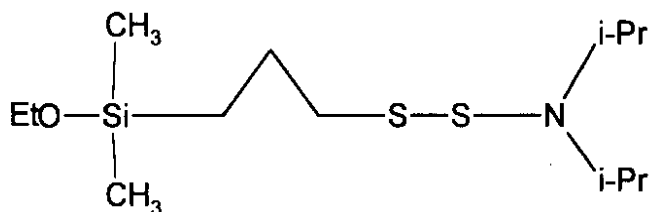
【化2】



30

・式(III-3)のジ(イソプロピル)エトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド：

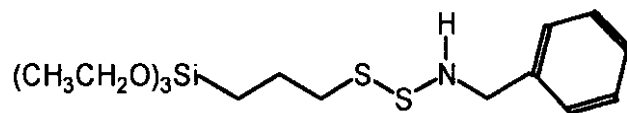
【化3】



40

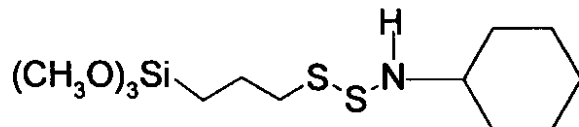
・式(IV)の(N-ベンジルアミン)トリエトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド：

【化 4】



・式(V)の(N-シクロヘキシルアミン)トリメトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド:

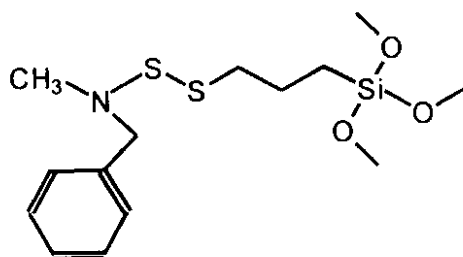
【化 5】



10

・式(VI)の(N-メチル-N-ベンジルアミン)トリメトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド:

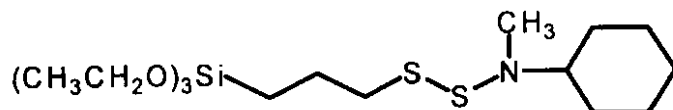
【化 6】



20

・式(VII)の(N-メチル-N-シクロヘキシルアミン)トリエトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド:

【化 7】



30

【0029】

式(II)の他の好ましい化合物としては、下記を挙げることができる:

- ジ(イソプロピル)メトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド;
- ジ(イソプロピル)ジメトキシメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド;
- ジ(イソプロピル)エトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド;
- ジ(イソプロピル)ジエトキシメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド;
- (N-シクロヘキシルアミン)メトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド;
- (N-シクロヘキシルアミン)ジメトキシメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド;
- (N-シクロヘキシルアミン)エトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド;
- (N-シクロヘキシルアミン)ジエトキシメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド;
- (N-メチル-N-シクロヘキシルアミン)メトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド;
- (N-メチル-N-シクロヘキシルアミン)ジメトキシメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド;

40

50

- (N-メチル-N-シクロヘキシルアミン)エトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド；

- (N-メチル-N-シクロヘキシルアミン)ジエトキシメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド；

- (N-ベンジルアミン)エトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド；

- (N-ベンジルアミン)ジエトキシメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド；

- (N-ベンジルアミン)メトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド；

- (N-ベンジルアミン)ジメトキシメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド；

- (N-メチル-N-ベンジルアミン)エトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド；

- (N-メチル-N-ベンジルアミン)ジエトキシメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド；

- (N-メチル-N-ベンジルアミン)メトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド；

- (N-メチル-N-ベンジルアミン)ジメトキシメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド。

上記の一般式(II)の化合物のうち、とりわけ選択される化合物は、とりわけ上記の式(III-1)、(III-2)および(III-3)のジチオスルフェンアミドシラン類のような、下記で表す化合物である；

- R^1 および R^2 が、同一または異なるものであり得て、共に、プロピル、イソプロピル、シクロヘキシルおよびベンジルの中から、より好ましくはプロピルおよびイソプロピルの中から選ばれ；

- x が、2~4の整数または分数であり、より好ましくは2に等しく；

- A が、メチレン、エチレンまたはプロピレンの中から選ばれ、さらに好ましくはプロピレンを示し；

- R^3 および R^4 が、同一または異なるものであり得て、共に $C_1 \sim C_4$ アルキルの中から、より好ましくはメチルおよびエチルの中から選ばれ($a \neq 3$ の場合)；

- a が1、2または3に等しい整数である。

【0030】

ポリチオスルフェンアミド基を担持する上記の多官能性カップリング剤は、タイヤ用のゴム組成物において使用するジエンエラストマーに対して極めて良好な反応性を示し、そのようなエラストマーとシリカのような補強用無機充填剤とのカップリングにおいてそれ自体で十分に有効であることが判明した。このことに限定されるものではないが、上記多官能性カップリング剤は、本発明のゴム組成物において存在する単独のカップリング剤を有利に構成する。

使用し得る補強用無機充填剤の比表面積と密度における差異並びに特定の使用するカップリング剤のモル質量において寛容性を持たせるためには、使用する補強用無機充填剤毎に、補強用無機充填剤の平方メートル当りのモル数において、カップリング剤の最適量を決定するのが好ましい；この最適量は、下記の既知の等式に従い、質量比[カップリング剤/補強用無機充填剤]、充填剤のBET表面積およびカップリング剤のモル質量(以下、 M として示す)から算出する；

$$(\text{モル数}/\text{m}^2 \text{無機充填剤}) = [\text{カップリング剤}/\text{無機充填剤}] (1/\text{BET}) (1/M)$$

即ち、好ましくは、本発明に従う組成物中で使用するカップリング剤の量は、補強用無機充填剤の m^2 当り $10^{-7} \sim 10^{-5}$ モルである。さらに好ましくは、カップリング剤の量は、無機充填剤全体の平方メートル当り $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ モルである。

【0031】

上記で表す量を勘案すると、一般的に、カップリング剤の含有量は、好ましくは1 phrよりも多く、より好ましくは2~20 phrであろう。この最低量よりも少ないと、有効性リスクが不適切であり、一方、推奨する最高量よりも多いと、カップリングにおけるさらなる改善は一般に観察されず、組成物のコストが上昇する；これらの種々の理由により、こ

10

20

30

40

50

のカップリング剤含有量は、さらに好ましくは、3~12 phrである。

当業者であれば、このカップリング剤含有量は、意図する用途、例えば、本発明の組成物が目的とするタイヤ部品、ジエンエラストマーの性質、使用する補強用無機充填剤の量および当該オルガノシリコン化合物の性質に従って調整し得ることである。

勿論、ゴム組成物のコストを節減するためには、できるだけ少なく、即ち、ジエンエラストマーと補強用無機充填剤間の十分なカップリングのために正しく必要である量を使用するのが好ましい。その有効性により、多くの場合において、補強用無機充填剤量に対して0.5質量%~20質量%を示す好ましい量で上記カップリング剤を使用することが可能である；15%未満、とりわけ10%未満の量がより好ましい。

最後に、上述のオルガノシリコン化合物は、補強用無機充填剤上に前以ってグラフトさせ(“Y”官能基により)、その後、このような“予備カップリング”させた充填剤を遊離の“X”官能基によってジエンエラストマーに結合させ得ることにも留意されたい。

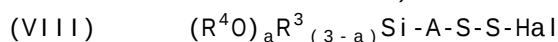
【0032】

II-4. カップリング剤(オルガノシリコン化合物)の合成

例えば、前述したようなオルガノシリコン化合物は、以下に示す好ましい合成経路(A~Eとして示す方法)に従って調製し得る。

A) 方法“A”

X = 2である一般式(II)のオルガノシリコン化合物(ジチオスルフェンアミド官能基を有するオルガノシリコン化合物)は、下記の式：



(式中、A、 R^3 、 R^4 およびaは、前記で定義したとおりであり；Halは、ハロゲン(臭素、塩素、フッ素またはヨウ素、好ましくは塩素)である)

のハロゲン化ジスルフィドを、下記の式：



(式中、 R^1 および R^2 は、前記で定義したとおりである)

の適切なアミン上で、塩基、好ましくは有機塩基の存在下に反応させることによって得ることができる。

適切な塩基は、例えば、N-メチルモルホリン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルピペリジン、ピリジン、4-(1-ピロリジニル)ピリジン、ピコリン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジン、キノリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデセ-7-エン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-ノン-5-エン(DBN)および1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]-オクタン(DABCOまたはトリエチレンジアミン)である。

反応は、好ましくは、エーテル類、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンまたはジエチレングリコールジメチルエーテルのような極性非プロトン性溶媒中で実施する。ジエチルエーテルが好ましい。

反応温度は、存在する分子の反応性と使用する塩基の力との関数である。この温度は、-78 ~ 周囲温度(15~25)で一般に変動する。有利には、-78 ~ -50の温度が適している。その後、媒質を周囲温度に戻すのが好ましい。

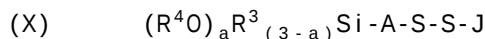
アミン(IX)が第2級アミン(R^1 がH以外)である場合、反応は、化学量論的である；この場合、アミン(IX)対ハロゲン化ジスルフィド(VIII)のモル比は、1~2、さらに良好には1~1.5に選定する。

アミン(IX)が第1級アミン(R^1 がHを示す)である場合、その使用量は、所望反応生成物の性質による。 R^1 がHを示す一般式(II)のオルガノシリコン化合物を得るためには、アミン(IX)は、反応媒質中で過剰である。モル比(IX)/(VIII)は、一般に1~3で変動し、この比は、一般に1に最も近く、例えば、1~1.2に選定する。

【0033】

B) 方法“B”

また、 $X = 2$ である一般式(II)のオルガノシリコン化合物は、下記の式：



(式中、 A 、 R^3 、 R^4 および a は、前記で定義したとおりであり； J は、必要に応じて置換し得るスクシンイミドまたはフタルイミド基を示す)

のジスルフィドを、上述のアミン(IX)上で、塩基、好ましくは有機塩基の存在下に反応させることによって得ることができる。スクシンイミドおよびフタルイミドの置換基は、使用する反応と両立し得る、即ち、使用する操作条件下において非反応性である有機置換基である。使用し得る塩基は、方法Aにおいて上述した塩基である。

有利には、反応は、非プロトン性極性溶媒、好ましくは脂肪族ハロゲン化炭化水素(塩化メチレンまたは四塩化炭素のような)または必要に応じてハロゲン化した芳香族炭化水素(必要に応じてハロゲン化したベンゼンまたはトルエンのような)中で実施する。好ましくは、上記溶媒は CCl_4 である。反応温度は、好ましくは $10 \sim 100$ 、より好ましくは $10 \sim 50$ である。使用する化合物(IX)と(X)のそれぞれの量は、正しく上述の場合(方法A)におけるように、所望するオルガノシリコン化合物のタイプによる。

従って、(IX)、(X)のモル量および反応させる塩基の決定については、方法Aを参照されたい。

【0034】

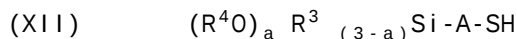
C) 方法“C”

また、 $X = 2$ である一般式(II)のオルガノシリコン化合物は、下記の式：



(式中、 R^1 、 R^2 および J は、前記で定義したとおりである)

のアミノスルフィドを、下記の式：



(式中、 A 、 R^3 、 R^4 および a は、前記で定義したとおりである)

のチオールと、塩基(その塩基は、好ましくは上述したものである)の存在下に反応させることによって得ることができる。

この反応においては、反応温度は、有利には $10 \sim 40$ 、より好ましくは $15 \sim 30$ 、例えば、 $18 \sim 25$ で変動する。

化合物(XI)上での化合物(XII)の反応は、一般に、方法Bの場合において述べたような極性非プロトン溶媒中で実施する。好ましくは、溶媒は、ベンゼンまたはトルエンである。反応は、化学量論反応である。しかしながら、僅かに過剰の化合物(XI)の存在下で操作するのが好ましい。即ち、(XI)対(XII)のモル比は、一般に $1 \sim 1.5$ 、さらに良好には $1 \sim 1.3$ である。

この変法Cは、とりわけ、 R^1 が水素原子以外である一般式(II)のオルガノシリコン化合物の調製において実施する。

式(VIII)の化合物は、二塩化イオウ(SCI_2)を上述したような式(XII)の適切なメルカプトシラン上で有機塩基の存在下、好ましくはトリエチルアミンの存在下に反応させることによって調製し得る。この反応は、例えば、エーテル中で、 $-78 \sim -50$ の温度で実施する。有機塩基およびエーテル類は、一般に上述したようなものである。

アミン類(IX)は、市販のアミン類であるか、あるいは市販製品から容易に調製し得る。

【0035】

式(X)の化合物は、上述したような式(XII)のチオールを、下記の式のハライド上で反応させることによって容易に調製し得る：



(式中、 J および Hal は、上記で定義したとおりである)。

この反応は、好ましくは、塩基、とりわけ有機塩基の存在下、 $10 \sim 50$ 、例えば、 $15 \sim 30$ 、とりわけ $18 \sim 25$ の温度で、方法Bにおいて一般的に述べた極性非プロトン溶媒中で実施する。好ましくは、溶媒は四塩化炭素であり、塩基はトリエチルアミンであり、温度は周囲温度である。この反応は、化学量論的であるが、にもかかわらず、チオール(XII)の不足下で操作するのが好ましい。即ち、化合物(XIII)対化合物(XII)のモル比は、

有利には1~1.5、より良好には1~1.3である。

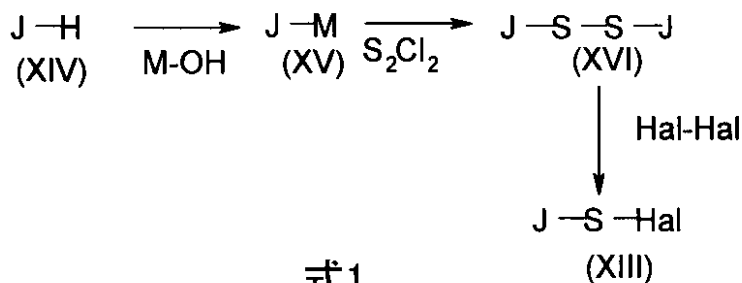
式(XI)の化合物は、アミン(IX)を式(XIII)のハライド上で有機塩基の存在下に反応させることによって容易に得られる。この反応は、好ましくは、ハロゲン化炭化水素タイプの溶媒(とりわけ、四塩化炭素)中で、一般に10 ~ 50、好ましくは15 ~ 30、例えば18 ~ 25の温度(周囲温度)で実施する。有機塩基としては、上述した塩基の任意のもの、例えば、トリエチルアミンを選定する。変法においては、塩基として、試薬(IX)を使用し得る。この場合、少なくとも2当量のアミン(IX)を、1当量のハライド(XIII)に対し使用する。

式(XII)の化合物は、市販化合物であり、あるいは市販化合物から容易に調製し得る。

下記の式1は、化合物(XIII)の合成経路を例示する：

10

【化8】



式1

20

(式中、JおよびHalは、上記で定義したとおりであり；Mは、アルカリ金属、好ましくはNaまたはKを示す)。

市販化合物(XIV)を、アルカリ金属水酸化物タイプの適切な無機塩基、即ち、M-OH (Mはアルカリ金属である)の作用により、メタノールまたはエタノールのようなC₁~C₄低級アルコール中でアルカリ金属塩に転換する。この反応は、一般に、15 ~ 25の温度で生ずる。得られる式(XV)の塩をS₂Cl₂と反応せしめて化合物(XVI)を得る。この反応における有利な反応条件は、ハロゲン化脂肪族炭化水素タイプの極性非プロトン性溶媒(例えば、CH₂Cl₂、CCl₄)と-20 ~ 10の温度である。その後、化合物(XVI)上でのHal-Halの作用により、所望の化合物(XIII)を得る。この後者の工程においては、操作は、好ましくは、ハロゲン化脂肪族または芳香族炭化水素タイプの極性非プロトン性溶媒(クロロホルム、ジクロロメタンまたはクロロベンゼンのような)中での、15 から溶媒の還流温度までまたはそれ以上の温度、好ましくは40 ~ 80、例えば50 ~ 70においてである。1つの好ましい実施態様によれば、Halは塩素であり、この場合、Hal-Halは反応媒質中にガス形で導入する。

30

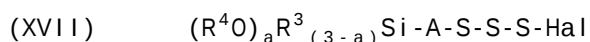
【0036】

D) 方法“D”

X = 3である一般式(II)のオルガノシリコン化合物は、下記の各工程を組合せることによって得ることができる：

(1) 式(XII)のチオールをS₂(Hal)₂ (Halは、ハロゲン原子、好ましくは塩素を示す)と、塩基、好ましくは有機塩基の存在下に反応させて、下記を得る：

40



この反応は、例えば、エーテル中で、-78 ~ -50の温度で実施する。有機塩基およびエーテル類は、一般に、方法Aにおいて述べたものである。

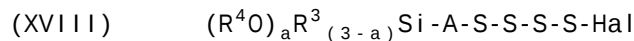
(2) 化合物(XVII)を適切な式(IX)のアミン上で塩基、好ましくは有機塩基の存在下に反応させる；さらなる詳細については、方法Aの実施において上述した操作方法を参照し得る。

E) 方法“E”

X = 4である一般式(II)のオルガノシリコン化合物は、下記の各工程を組合せることによって得ることができる：

50

(1) 式(VIII)のハロゲン化ジスルフィドまたは式(XVII)のハロゲン化トリスルフィドを必要量の元素状イオウと反応させ(化合物(VIII)の場合は2イオウ原子を供給し、化合物(XVII)の場合は1イオウ原子を供給し)、70 ~ 170 の温度で、必要に応じての芳香族溶媒の存在下において操作して、下記の式の化合物を得る：



(2) 式(XVIII)の化合物を適切な式(IX)のアミン上で塩基、好ましくは有機塩基の存在下に反応させる；さらなる詳細については、方法Aの実施において上述した操作方法を参照し得る。

【0037】

II-5. 各種添加剤

勿論、本発明に従うゴム組成物は、例えば、可塑剤；増量剤オイル類；耐オゾン性ワックス、化学耐オゾン剤、酸化防止剤のような保護剤；疲労防止剤；接着促進剤；例えば前述の特許出願WO 00/05300号およびWO 00/05301号に記載されているようなカップリング活性化剤；イオウ系、またはイオウおよび/またはパーオキサイドおよび/またはビスマレイミド供与体のいずれかをベースとする架橋系；加硫促進剤；加硫活性化剤等のような、タイヤ類の製造を意図するジエンゴム組成物において通常使用される添加剤類のすべてまたは幾つかも含み得る。また、必要に応じて、通常の補強性に乏しいまたは非補強用の白色充填剤、例えば、クレー、ペントナイト、タルク、チョークまたはカオリンの粒子類も上記補強用無機充填剤と一緒に使用し得る。

本発明に従うゴム組成物は、上述のオルガノシリコン化合物以外に、補強用無機充填剤を被覆するための、例えば、1個の官能基Yを含む薬剤、或いは未硬化状態における加工能力を改善するためのゴムマトリックス中での無機充填剤の分散性改善のためのさらにゴム組成物の粘度を低下させるためのより一般的な加工助剤も、公知のとおり含有し得る。これら薬剤は、例えば、アルキルアルコキシシラン類、とりわけアルキルトリエトキシシラン類；ポリオール類；ポリエーテル類(例えば、ポリエチレングリコール類)；第1級、第2級または第3級アミン類(例えば、トリアルカノールアミン類)；ヒドロキシル化または加水分解性ポリオルガノシロキサン類、例えば、 α, ω -ジヒドロキシポリオルガノシロキサン類(とりわけ、 α, ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン類)である。

【0038】

II-6. ゴム組成物の調製

本発明の組成物は、当業者にとって周知の2つの連続する製造段階、即ち、110 ~ 190、好ましくは130 ~ 180 の最高温度(T_{max} と表示)までの高温で熱機械加工または混練する第1段階(“非生産”段階とも称する)、その後の、典型的には110 よりも低い、例えば、60 ~ 100 の低めの温度で機械加工し、この仕上げ段階において架橋または加硫系を混入する第2段階(“生産”段階とも称する)を使用して、適切なミキサー内で製造する；そのような各段階は、例えば、前述した特許出願 EP-A-501 227号、EP 735 088号、EP 810,258号、EP 881 252号、WO 00/05300号およびWO 00/05301号に記載されている。

本発明に従う組成物の製造方法は、少なくとも前記補強用無機充填剤とオルガノシリコン化合物を、第1のいわゆる非生産段階において、ジエンエラストマー中に混練によって混入させること、即ち、少なくともこれらの各ベース構成成分をミキサー内に導入し、1以上の工程で、110 ~ 190、好ましくは130 ~ 180 の最高温度に達するまで熱機械的に混練することに特徴を有する。

【0039】

例えば、第1の(非生産)段階は、単一の熱機械工程において実施し、その間に、第1段階において、必要なベース構成成分(ジエンエラストマー、補強用無機充填剤およびオルガノシリコン化合物)のすべてを、次いで、第2段階において、例えば1~2分の混練後、加硫系を除いた任意の補足的な被覆剤または加工剤および他の各種添加剤を、通常の密閉式ミキサーのような適切なミキサー内に導入する；補強用無機充填剤の見掛け密度が低い場合(一般に、シリカの場合)、その導入を2以上の部分に分割するのが有利であり得る。熱機械加工の第2工程は、この密閉式ミキサー内で、混合物を落下させた後で且つ中間冷

10

20

30

40

50

却した後に(好ましくは100 よりも低い冷却温度)、組成物に補足的な熱機械処理を受けさせる目的で、とりわけ、補強用無機充填剤とそのカップリング剤とのエラストマートリックス内での分散をさらに改善するために追加し得る。この非生産段階における総混練時間は、好ましくは2~10分間である。

このようにして得られた混合物を冷却した後に、加硫系を、低温で、一般的に開放ミルのような開放式ミキサー内で混入する；その後、混合物全体を数分間、例えば、5~15分間混合する(生産段階)。

その後、このようにして得た最終組成物を、例えば、フィルムまたはシートの形にカレンダー加工するか、或いは、押出加工して、例えば、トレッド、クラウン補強プライ、側壁、カーカス補強プライ、ビーズ、プロテクター、内部チューブまたはチューブレスタイヤ用の気密性内部ゴムのような半製品の製造において使用するゴム形状要素を製造する。

10

【0040】

要するに、タイヤ用の半製品の製造において使用し得るエラストマー組成物の製造のための本発明に従う方法は、下記の各工程を含む：

- ・ミキサー内で、ジエンエラストマー中に、少なくとも下記を混入する工程：
 - 補強用無機充填剤、
 - (無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング剤としての、少なくとも2官能性でありイオウ基によって上記エラストマー上にグラフトさせ得るオルガノシリコン化合物；
- ・混合物全体を、1以上の工程で、110 ~ 190 の最高温度に達するまで熱機械的に混練する工程；
- ・混合物全体を100 未満の温度に冷却する工程；
- ・次いで、硬化系即ち加硫系を混入する工程；
- ・混合物全体を、120 未満の最高温度に達するまで混練する工程；

20

を含み、上記イオウ基は、前記式(I)、とりわけ式(II)、とりわけ式(III-1)、(III-2)もしくは(III-3)、(IV)、(V)、(VI)もしくは(VII)のポリチオスルフェンアミド官能基を有する基である。

加硫(即ち、硬化)は、公知の方法で、一般的に130 ~ 200 の温度で、好ましくは加圧下に、とりわけ硬化温度、使用する加硫系および当該組成物の加硫速度またはタイヤサイズに依存して変動し得る十分な時間、例えば、5~90分間で実施する。

30

適切な加硫系は、好ましくは、イオウと一次加硫促進剤とりわけスルフェンアミドタイプの促進剤とをベースとする。この架橋系に、上記第1の非生産段階中および/または上記生産段階中に、酸化亜鉛、ステアリン酸、グアニジン誘導体(とりわけ、ジフェニルグアニジン)等のような種々の公知の二次促進剤または加硫活性化剤を加え、混入する。イオウは、好ましくは0.5~10 phr、より好ましくは0.5~5.0 phrの量で、例えば、本発明をタイヤトレッドに応用する場合には0.5~3.0 phrで使用する。一次加硫促進剤は、とりわけ本発明をタイヤトレッドに応用する場合、好ましくは0.5~10 phr、より好ましくは0.5~5.0 phrの量で使用する。

本発明は、“未硬化”状態(即ち、硬化前)および“硬化”即ち加硫状態(即ち、架橋または加硫後)双方の上述のゴム組成物に関する。本発明に従う組成物は、単独で、或いはタイヤ製造において使用することのできる任意の他のゴム組成物とのブレンド(即ち、混合物)において使用することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

III. 本発明の実施例

III-1. カップリング剤の合成

本発明の組成物において好ましく使用し得るカップリング剤は、ジチオスルフェンアミドシラン類、より好ましくは前述の特定式(III)~(VII)のジチオスルフェンアミドシランに相応するアルコキシシラン類であり、これらの合成方法を、非限定的な実施例により以下に説明する。

50

摂氏温度()で表す融点(Mp)は、前以って校正($\Delta T = \pm 2$)したKOFFLER装置上の突起体によって測定する。沸点($Bp_{pressure}$)は、ミリバール(mbar)で示す。250MHzプロトン(1H -NMR)および炭素(^{13}C -NMR)スペクトルは、BRUCKER AC 250スペクトロメーター上に記録する。化学シフト(δ_c および δ_h)は、重クロロホルム($CDCl_3$)に対する質量百万分率(ppm)で表す。カップリング定数Jは、Hzで表す。次の略号を使用する：s、一重項；bs、広い一重項；d、二重線；t、三重線；q、四重線；m、多重線。

上記アルコキシシラン類における操作は、すべて不活性雰囲気中および無水条件下において実施する。

【実施例 1】

【0042】

この試験においては、ジ(イソプロピル)トリメトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミドとも称するN-(3-トリメトキシシリルプロピルジスルファニル)-ビス(プロピル)アミンを3工程で合成する。

a) フタルイミドスルフェニルクロライド：

350 mlのクロロホルム中0.1モル(35.6 g)のフタルイミドジスルフィド懸濁液を、磁力攪拌子を備えた三ツ口フラスコ内で60 に加熱する。塩素ガス流を完全溶解が生ずるまで通す。反応媒質を周囲温度に戻し、次いで、溶媒を減圧下に蒸発させる。得られたフタルイミドスルフェニルクロライドをジクロロメタン中で再結晶化させる。

このようにして合成したクロライドは、NMR分析によって立証されるように、黄色結晶外観と114 の融点を有する(反応収率は99%に等しい)。

収率：99%

外観：黄色結晶

融点：114

1H NMR ($CDCl_3$) δ_H ：

7.90 (m、芳香族 2H)；8.01 (m、芳香族 2H)

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ_C ：

124.7 (2 芳香族 CH)；131.6 (2 芳香族 C)；

135.6 (2 芳香族 CH)；165.8 (2 C=O)。

【0043】

b) N-(N',N'-ビス(イソプロピル)アミノスルファニル)フタルイミド：

上記フタルイミドスルフェニルクロライド(0.1モル、即ち21.35 g)を、磁力攪拌子を備えた三ツ口フラスコ内で、350 mlのクロロホルム中に不活性雰囲気中で溶解させる。50 mlのクロロホルム中に希釈した0.21モルのジイソプロピルアミンを周囲温度で滴下して添加する。混合物を3時間攪拌し、次いで、溶媒を蒸発させる。混合物をジエチルエーテルで処理し、上記アミンのクロロハイドレートを濾過し、次いで減圧下に濃縮する。

収率：86%

外観：黄色結晶

M.p.：88

1H NMR ($CDCl_3$) δ_H ：

1.15 (d, 6H, CH_3)；1.21 (d, 6H, CH_3)；3.69 (m, 2H, CH)；7.73 (m, 芳香族 2H)；7.88 (m, 芳香族 2H)。

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ_C ：

22.0 ($2 \times CH_3$)；22.3 ($2 \times CH_3$)；56.6 (CH)；123.5 (2 芳香族 CH)；

132.3 (2 芳香族 CH)；134.1 (2 芳香族 CH)；169.4 (2 C=O)。

【0044】

c) N-(3-トリメトキシシリルプロピルジスルファニル)-ビス(イソプロピル)アミン：

上記工程で得られたスルフィド(50ミリモル)を、磁力攪拌子を備えた三ツ口フラスコ内で、250 mlのベンゼン中に不活性雰囲気中で溶解させる。最小量のベンゼン中に希釈した

10

20

30

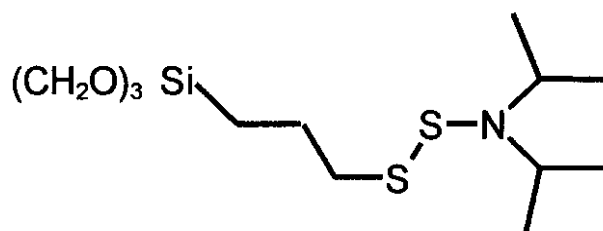
40

50

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(45ミリモル)を1度に添加する。混合物を、攪拌しながら、周囲温度で48時間放置する。沈降した上記フタルイミドおよび過剰のスルフィドを濾別し、次いで、溶媒を減圧下に蒸発させる。

NMR分析および質量分光分析により、このようにして得られた最終化合物(オレンジ色油状物の外観、収率94%)が、その化学式として、前述の特定式(III-1)を有することが明らかになる：

【化9】



10

^1H NMR (CDCl_3) δ_{H} :

0.76 (t, 2H, Si-CH₂) ; 1.19 (d, 12H, CH₃-CH) ; 1.80 (m, 2H, CH₂) ; 2.94 (t, 2H, S-CH₂) ; 3.37 (p, 2H, CH₃-CH) ; 3.56 (s, 9H, -OCH₃)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ_{C} :

8.3 (Si-CH₂) ; 22.4 (CH₃-CH) ; 23.4 (CH₂) ; 42.3 (S-CH₂) ; 50.5 (-OCH₃) ; 55.8(N-CH)。

20

即ち、下記のとおりである一般式(II)のオルガノキシシランカップリング剤を調製した：

- $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$ イソプロピル；
- $\text{A} = (\text{CH}_2)_3$ (プロピレン)；
- $\text{R}^4 =$ メチル；
- $a = 3$ 。

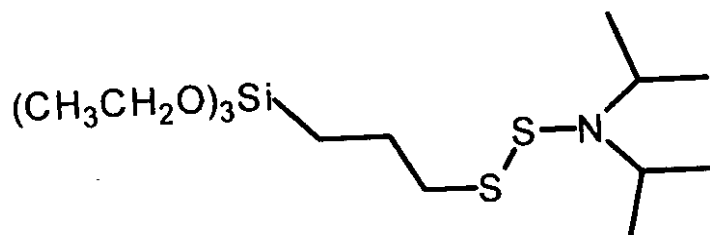
【実施例2】

30

【0045】

実施例1の方法を実施するが、上記3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを3-メルカプトプロピルトリエトキシシランと置換えることにより、NMR分析によって証明されるように、前述の特定式(III-2)のジ(イソプロピル)トリエトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミドとも称するN-(3-トリエトキシシリルプロピルジスルファニル)-ビス(イソプロピル)アミン (オレンジ色油状物の外観、収率92%)を得る：

【化10】



40

^1H NMR (CDCl_3) δ_{H} :

0.76 (t, 2H, Si-CH₂) ; 1.23 (m, 21H, CH₃-CH₂-O および CH₃-CH-N) ; 1.80 (m, 2H, CH₂) ; 2.94 (t, 2H, S-CH₂) ; 3.37 (p, 2H, CH₃-CH) ; 3.81 (q, 6H, -OCH₂)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ_{C} :

9.7 (Si-CH₂) ; 18.3 (CH₃-CH₂-O) ; 22.5 (CH₃-CH) ; 23.7 (CH₂) ; 42.6 (S-CH₂) ;

50

55.8

(N-CH) ; 58.4 (-OCH₂)質量スペクトル (IE 70eV) : MM= 369 g モル⁻¹

m/z (%) : 369(30), 354(5), 225(32), 205(10), 191(25), 179(28), 163(53), 147(10), 132(20), 119(26), 100(12), 90(87), 84(55), 79(40), 63(22), 58(52), 43(100).

I.R. (KBr) cm⁻¹ : 980, 1070, 1120, 1180, 1410, 2380, 2830.

即ち、下記のとおりである一般式(II)のオルガノキシシランカップリング剤を調製した :

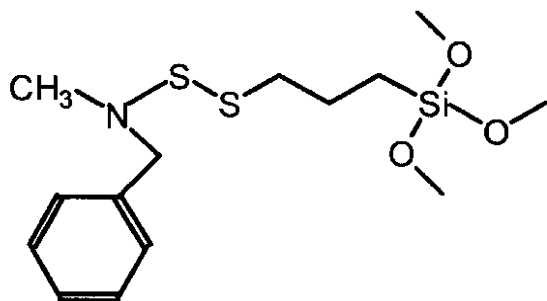
- R¹ = R² = イソプロピル ;
- A = (CH₂)₃ (プロピレン) ;
- R⁴ = エチル ;
- a = 3。

【実施例 3】

【0046】

実施例 1 の方法に従うが、上記ジ-イソプロピルアミンをベンジルメチルアミンと置換えることにより、NMR分析によって証明されるように、前述の特定式(VI)の(N-メチル-N-ベンジルアミン)トリメトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミドとも称するN-メチル-N-(3'-トリメトキシシリルプロピルジスルファニル)ベンジルアミン(黄色油状物の外観、収率95%)を得る :

【化 1 1】

¹H NMR (CDCl₃) δ_H :

0.78 (t, 2H, Si-CH₂) ; 1.86 (m, 2H, CH₂) ; 2.74 (NCH₃) ; 2.89 (t, 2H, S-CH₂) ; 3.57 (s, 9H, -OCH₃) ; 4.10 (s, 2H, N-CH₂) ; 7.31 (m, 芳香族 5H)

¹³C NMR (CDCl₃) δ_C :

8.2 (Si-CH₂) ; 22.2 (CH₂) ; 42.6 (S-CH₂) ; 44.9 (N-CH₃) ; 50.5 (-OCH₃) ; 64.1 (N-CH₂) ; 127.6-128.4-128.9 (5 芳香族 CH) ; 137.4 (芳香族 C)

【実施例 4】

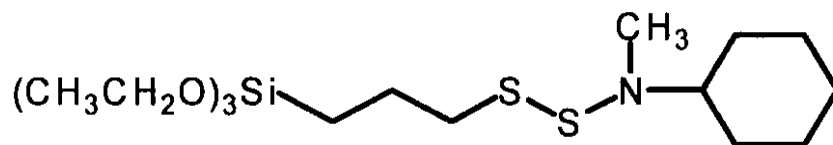
【0047】

400 mlの無水ジエチルエーテル中100ミリモル(即ち、10.3 g)の二塩化イオウ溶液を、2リットル三口フラスコ内でアルゴン雰囲気下に -78℃ に冷却する。機械的に攪拌しながら、150 mlの無水ジエチルエーテル中の3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(100ミリモル)とトリエチルアミン(100ミリモル、即ち10.2 g)との混合物を1時間で滴下により添加する。反応媒質をこの温度で1時間攪拌し、次いで、100 mlの無水ジエチルエーテル中のシクロヘキシルメチルアミン(110ミリモル)とトリエチルアミン(100ミリモル、即ち10.2 g)との混合物を1時間で滴下により添加する。反応媒質を周囲温度に戻し、次いで、トリエチルアミンクロロハイドレートを濾過し、濃縮を減圧下を実施する。減圧下での蒸留は、痕跡量の未反応試薬の除去を可能にする。

NMR分析によって証明されるように、このようにして、前述の特定式(VII)の(N-メチル-N-シクロヘキシルアミン)トリメトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミドとも称す

るN-メチル-N-(3-トリエトキシシリルプロピルジスルファニル)シクロヘキシルアミン(黄色油状物の外観、収率85%)を得る：

【化 1 2】



^1H NMR (CDCl_3) δ_{H} :

0.75 (t, 2H, Si- CH_2) ; 1.18 (m, 11H, 3x CH_3 および CH_2) ; 1.68-1.95 (m, 6H, CH_2) ; 2.28 (m, 2H, CH_2) ; 2.30 (m, 2H, CH_2) ; 2.90 (t, 2H, SCH_2) ; 3.05 (m, 1H, NCH) ; 3.15 (s, 3H, N CH_3) ; 3.81 (q, 6H, - OCH_2)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ_{C} :

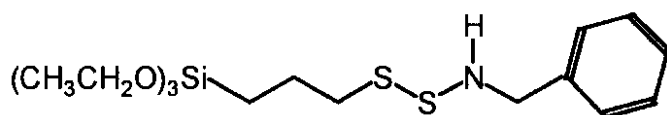
9.5 (Si- CH_2) ; 18.2 (CH_3) ; 22.2 (CH_2) ; 26.7 (CH_2) ; 25.9 (2 x CH_2) ; 32.8 (2 x CH_2) ; 41.6 (S- CH_2) ; 45.9 (N- CH_3) ; 58.4 (- OCH_2) ; 60.2 (N-CH)。

【実施例 5】

【 0 0 4 8 】

実施例 4 の操作手順を実施するが、シクロヘキシルメチルアミンをベンジルアミンに置き換えることにより、NMR分析によって証明されるように、前述の特定式(IV)の(N-ベンジ

【化 1 3】



^1H NMR (CDCl_3) δ_{H} :

0.74 (t, 2H, Si- CH_2) ; 1.21 (t, 9H, CH_3) ; 1.77 (m, 2H, CH_2) ; 2.91 (t, 2H, S- CH_2) ; 3.80 (q, 9H, OCH_2) ; 4.10 (s, 2H, S- CH_2) ; 7.29 (m, 芳香族 5H)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ_{C} :

9.5 (Si- CH_2) ; 22.1 (CH_2) ; 41.2 (S- CH_2) ; 58.4 (- OCH_2) ; 60.5 (N- CH_2) ; 127.5-128.5-129.1 (5 芳香族 CH) ; 137.4 (芳香族C)。

【実施例 6】

【 0 0 4 9 】

500 mlの無水ジエチルエーテル中110.4ミリモル(即ち、11.34 g)の二塩化イオウ溶液を、2リットル三ツ口フラスコ内でアルゴン雰囲気下に - 90 に冷却する。機械的に攪拌しながら、100 mlの無水ジエチルエーテル中の3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(104.9ミリモル ; 20.56 g)とトリエチルアミン(104.9ミリモル ; 10.61 g)との混合物を1時間

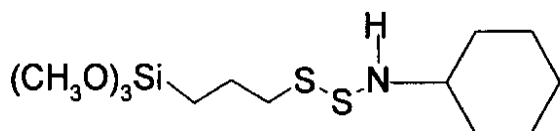
間で滴下により添加する。反応媒質を - 90 で1時間攪拌し、次いで、100 mlの無水ジエチルエーテル中のシクロヘキシルアミン(209.8ミリモル ; 20.80 g)とトリエチルアミン(104.9モル ; 10.61 g)との混合物を1時間で滴下により添加する。

反応媒質を12時間攪拌し、反応媒質を周囲温度に戻し、次いで、沈降したトリエチルアミンシクロロハイドレートを濾過し、沈降物を無水ジエチルエーテルで洗浄し、濃縮を減圧下に実施する。源圧下での蒸留は、過剰のトリエチルアミンとシクロヘキシルアミンの除去および30 gの所望化合物の単離を可能にする。

このようにして、前述の特定式(V)のN-(3-トリエトキシシリルプロピルジスルファニル)-シクロヘキシルアミン即ち(N-シクロヘキシルアミン)-トリメトキシシリルプロピルジ

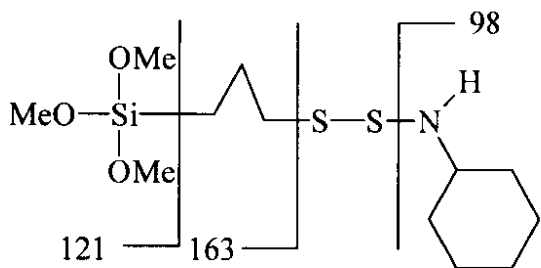
チオ-スルフェンアミドを得る(収率88%; 黄色油状物の外観):

【化 1 4】



質量スペクトル(IE 70eV): MM= 下記の構造(Me = CH₃)に従う325 g モル⁻¹

【化 1 5】



10

【実施例 7】

【0050】

この試験においては、N-(3-エトキシジメチルシリルプロピルジスルファニル)-ビス(イソプロピル)アミン、即ちジ(イソプロピル)エトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミドを4工程において合成する。

a) フタルイミドスルフェニルクロライド:

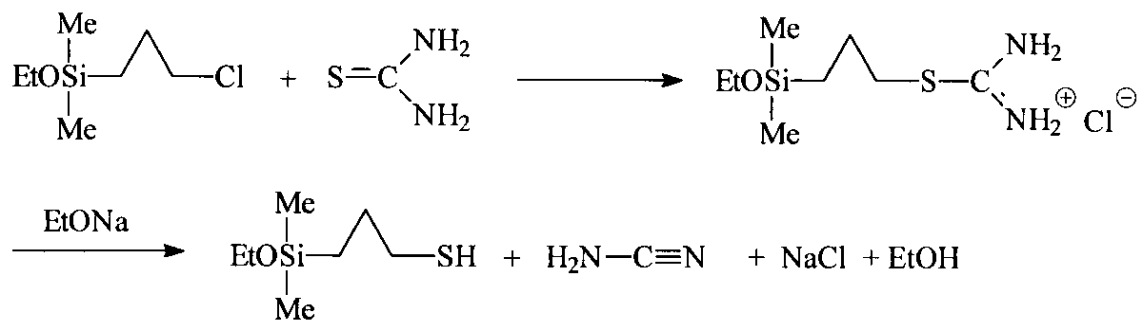
上記クロライドを、上記実施例1のa)において述べたようにして調製する。

b) N-(N'-N'-ビス(イソプロピル)アミノスルファニル)フタルイミド:

上記フタルイミドを、上記実施例1のb)において述べたようにして調製する。

c) 3-メルカプトプロピルジメチルエトキシシラン:

【化 1 6】



30

1133 mlのエタノール、300 gのチオ尿素(3.922モル)、2.42 gのNaI (25.58ミリモル)および711.5 gのクロロプロピルジメチルエトキシシラン(3.942モル)を、機械的攪拌手段を備えた5リットルの二重ケーシング反応器中に導入する。媒質を攪拌し、20時間還流させる。その後、1273.8 gのナトリウムエチレート溶液(エタノール中21% EtONa、3.934モルのEtONa)を、この温度で10分間に亘って注ぎ入れる。

40

反応媒質をこれらの条件で3時間放置する。沈降物が生じる。反応媒質を周囲温度に戻し、反応媒質を濾過し、エタノールを蒸発させる。黄色油状物を得る。この油状物を減圧下に蒸留する。

収率: 34%

Bp_{4 mbar} = 58

50

外観：無色油状物

^1H NMR (CDCl₃) δ H :

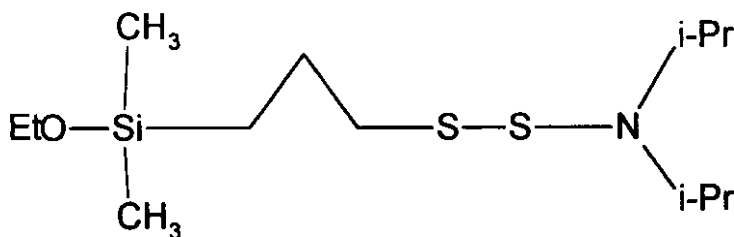
-0.01 (s, 6H, Si-CH₃) ; 0.57 (m, 2H, CH₂) ; 1.05 (t, 3H, CH₃) ; 1.55 (m, 2H, CH₂-CH₂) ; 2.42 (t, 2H, -S-CH₂) ; 3.55 (q, 2H, CH₂O)。

d) N-(3-エトキシジメチルシリルプロピルジスルファニル)-ビス(イソプロピル)アミン

上記N-(N'-N'-ビス(イソプロピル)アミノスルファニル)フタルイミド(30.51 g、即ち10 9.7モル)を、磁力攪拌子を備えた三口フラスコ内で、不活性雰囲気中でジクロロメタン (600 ml)中に溶解させる。上記3-メルカプトプロピルエトキシ-ジメチルシラン(18.02 g 10
、即ち101ミリモル)を周囲温度で5 ml/分の流量で添加する。これを攪拌しながら周囲温度で20時間放置する。沈降したフタルイミドを濾別し、次いで、溶媒を減圧下に蒸発させる。得られたペーストをトルエン中に取り込む。沈降したフタルイミドと過剰のスルフィドを濾別し、次いで、蒸発を減圧下を実施する。

得られた化合物(外観：黄色油状物、収率82%)は、前述の式(III-3)に相応する：

【化 17】



^1H NMR (CDCl₃) δ H :

0.11 (s, 6H, Si-CH₃) ; 0.67 (m, 2H, Si-CH₂) ; 1.16-1.21 (数個のシグナル, 15H, CH₂-CH₃ + CH-CH₃) ; 1.73 (m, 2H, CH₂) ; 2.92 (m, 2H, S-CH₂) ; 3.38 (m, 2H, CH) ; 3.66(q, 2H, CH₂O)。

【0051】

III-2. ゴム組成物の調製

以下の各試験において、手順は次のとおりである：ジエンエラストマー(または、必要に応じてジエンエラストマー混合物)、補強用充填剤、カップリング剤を、次いで、1~2分間の混練後に、加硫系を除く他の各種成分を密閉式ミキサーに入れ、70%まで満す。ミキサーの初期タンク温度は約60 である。その後、熱機械加工(非生産段階)を、約165の最高“落下”温度に達するまで、2段階で実施する(総混練時間約7分)。このようにして得た混合物を回収し、冷却し、次いで、加硫系(イオウとスルフェンアミド促進剤)を、30 の開放型ミキサー(ホモ-フィニッシャー)で、すべてを3~4分間混合する(生産段階)ことによって添加する。

その後、このようにして得た組成物を、その物理特性または機械特性を測定するためのゴムの薄いスラブ(2~3 mm厚)または薄いシートの形に、あるいは所望寸法に切断しおよび/または組み立てた後に、例えば、タイヤ類用の半製品、とりわけタイヤ用のトレッドとして直接使用できる形状要素の形状にカレンダー加工する。

以下の試験において、ジエンエラストマーはSBR/BRブレンドであり、補強用無機充填剤(HDシリカ)は、50~120 phr範囲内の好ましい量で使用する。

【0052】

III-3. ゴム組成物の特性決定

A) 試験No.1

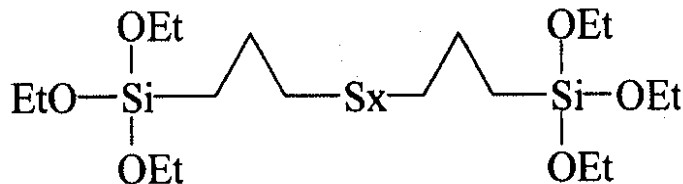
この試験の目的は、通常のTESPTカップリング剤を使用する従来技術の組成物と比較して、本発明に従う組成物における改良された(無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング性能を実証することである：

- 組成物No.1：通常のTESPTシラン
- 組成物No.2：式III-2のジチオスルフェンアミドシラン。

TESPTは、式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ を有するビス(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ことを再認識されたい；TESPTは、例えば、Degussa社から商品名 Si69(または、カーボンブラック上に50質量%まで支持されている場合には、X50S)として、あるいはWitco社から商品名 Silquest A1289として市販されている(双方とも、4に近い平均x値を有するポリスルフィド S_x の市販混合物)。

TESPTの構造式は、下記のとおりである：

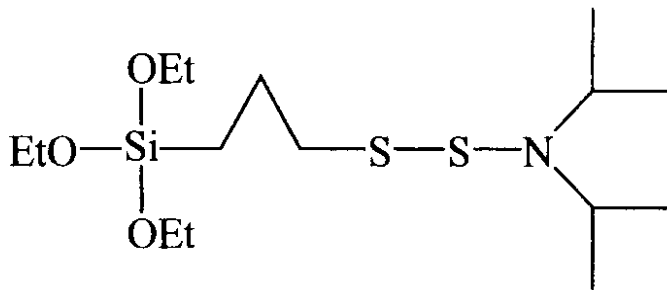
【化18】



10

この式を、下記の式III-2のジ(イソプロピル)トリエトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミドの式と比較すべきである：

【化19】



20

上記2つの化学構造体の1部は同一であり[Y官能基(この場合、 $Si(OEt)_3$)、およびYとXとの結合を可能にしている炭化水素基A(この場合、プロピレン鎖)]、唯一の差異は、ジエンエラストマー上にグラフトさせ得るイオウ官能基(X官能基)の性格、即ち、通常の組成物におけるポリスルフィド基 S_x と本発明の組成物におけるジチオスルフェンアミド基にあることに注目されたい。

30

上記2つのカップリング剤は、この場合、シリコンの等モル量で使用している、即ち、組成物の如何にかかわらず、シリカおよびそのヒドロキシル表面基に対して反応性であるY官能基(この場合、 $Y = Si(OEt)_3$)を同じモル数で使用している。

補強用無機充填剤の量に対しては、カップリング剤の量は、双方共、10 phr未満であり、この量は補強用無機充填剤量に対し15質量%未満を示す。

【0053】

表1および2は、各組成物の配合(表1、phrでの各種成分の量)および硬化(150 で40分)前後のこれら組成物の特性を示している。添付図面は、伸び(%)の関数としてのモジュラス(MPa)曲線を示しており、これらの曲線は、C1およびC2として記しており、それぞれ、組成物No.1およびNo.2に相応する。

40

種々の結果の検証は、下記の観察に導いている：

- スコーチ時間(T5)は、本発明の組成物(C-2)において有利に短縮(-5分)されているが、十分に長いままであり(10分以上)、スコーチ問題に対して有意な安全性限界を提供している；

- ムーニー可塑性値は、対照組成物において既に低いものの(約80 MU)、本発明の組成物(C-2)においては、予想外に明確に低下しており(-23%)、この値は、本発明の組成物の未硬化状態における優れた加工能力の指標である。

50

- 硬化後においても、同じく予想外なことに、本発明の組成物(C-2)は、とりわけ高変形(モジュラスME100およびME300)において最高のモジュラス値を有しており、このモジュラス値は、当業者にとって、無機充填剤とその結合カップリング剤によって与えられた補強品質の既知の指標であることに注目されたい。

添付図面に関しては、上記の観察が確認される：本発明の組成物(曲線C-2)は、対照組成物(曲線C-1)と比較して、伸び量の如何にかかわらず、とりわけ高変形(100%以上の伸び)において高い補強(モジュラス)値を明らかにしている；そのような範囲の伸びにおいては、この挙動は、補強用無機充填剤とジエンエラストマー間の良好な結合またはカップリング品質を明白に例証しており、本発明の組成物の磨耗に耐える極めて良好な能力の指標である。

10

【 0 0 5 4 】

B) 試験No.2

この新しい試験においては、本発明に従う組成物の改良された性能を、公知のカップリング剤を使用する従来技術の2つの組成物と比較して再度実証する。

試験した3つの組成物は、下記の相違を除いて同一である：

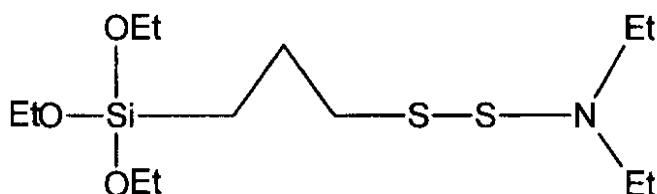
- 組成物No.3：TESPTシラン(対照)；
- 組成物No.4：式XIXのジチオスルフェンアミドシラン(本発明に従わない)；
- 組成物No.5：式III-3のジチオスルフェンアミドシラン(本発明)。

上記2つのジチオスルフェンアミドシランは、極めて近似した式を有するが、それらの構造はそれらの基 R^1 および R^2 の性格において本質的に異なっている：

20

- 式XIXのジ(エチル)トリエトキシシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド(Et = エチル)：

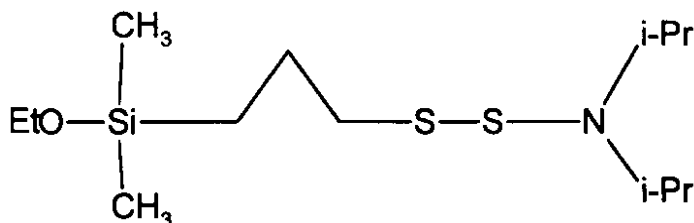
【 化 2 0 】



30

- 式III-3のジ(イソプロピル)エトキシジメチルシリルプロピルジチオ-スルフェンアミド(Pr = プロピル)：

【 化 2 1 】



40

上記式XIXのシランは、その基 R^1 および R^2 の性格($C_3 \sim C_8$ アルキルの代りにエチル)により、本発明に要求される条件を満たしていないことに留意されたい。

そのような式XIXのシランは、米国特許第4,292,234号に詳細に記載されており、シリカで補強したエラストマー組成物におけるカップリング剤として具現化されている(表IV参照)。

上記のシランを、フタルイミドスルフェニルクロライド(実施例1aにおけるようにして調製した)およびN-(N',N'-ビス(エチル)アミノスルファニル)フタルイミド(実施例1bにおけるようにして調製した、但し、ジイソプロピルアミンをジエチルアミンと置換えた)から、実施例7の工程d)において述べた方法に従い、3-メルカプトプロピルエトキシジメチルシランを商業的に入手可能な3-メルカプトプロピルトリエトキシシランと置換えるこ

50

とによって合成した(オレンジ色油状物の外観、収率88%)。

^1H NMR (CDCl₃) δ H :

0.72 (m, 2H, Si-CH₂) ; 1.14-1.25 (数個のシグナル, 15H, O-CH₂-CH₃ +

N-CH₂-CH₃) ; 1.80 (m, 2H, CH₂-CH₂) ; 2.83-2.90 (数個のシグナル, 6H, N-CH₂ +
-S-CH₂) ; 3.81 (q, 6H, CH₂O)。

【 0 0 5 5 】

試験No.1において前述したように、試験した3つのカップリング剤は、シリコンの等モル量で使用している、即ち、組成物の如何にかかわらず、シリカのヒドロキシル表面基に対して反応性であるY官能基(Si(OEt)₃または場合によってはSi(OEt)Me₂)を同じモル数で使用
10
使用する。全ての場合において、カップリング剤の量は10 phr未満(またはシリカ量に対し15質量%未満)である。

表3および4は、各組成物の配合(表3、phrでの各種成分の量)および硬化(150 で40分)前後のこれら組成物の特性を、さらにまた150 での流動特性もを示している。

表4の結果を見るに、本発明に従う組成物は、2つの対照組成物と比較して、多くの改良された特性を有していることに注目されたい：

- 組成物C-3のスコーチ時間よりも短いスコーチ時間(T₅)、10分(組成物C-4)よりも有利に長いままである；

- 参照組成物C-3と比較して(試験No.1において先に観察されたように、23%の低下)、さらに他の対照組成物C-4に対比して、共に極めて明白に低下しているムーニー可塑性値
20
；

- 硬化時間(より短い、T₉₉ - T_i参照)、加硫率(より高い、 Δ トルク参照)および硬化速度(より速い、定数K参照)の双方の点での、実質的に改良された流動特性；

- 最後に、高伸長度(モジュラスME100およびME300)での少なくとも高いままのモジュラス値。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 6 】

結論として、本発明に従う組成物用に選定したカップリング剤は、後での高補強特性、低くなった可塑性による未硬化状態での優れた加工特性、極めて良好な加硫能力を与えており、補強用シリカのような無機充填剤で補強したジエンゴム組成物における参照カップ
30
リング剤であるTESPTの有効性よりも、さらに、前述の文献米国特許第4,292,234号に記載されているジチオスルフェンアミドシランの有効性よりも全体的に高い有効性を明白にしている。

本発明は、低転がり抵抗性と高耐摩耗性の双方を有するタイヤ用のトレッド類の製造を意図するゴム組成物において、とりわけこれらのトレッド類を乗用車類、モーターサイクル類または重量車両タイプのような産業用車両類のタイヤ用に意図する場合に、とりわけ有利に応用することができる。

【 0 0 5 7 】

表 1

組成物 No.	C-1	C-2
SBR (1)	88.5	88.5
BR (2)	25	25
シリカ (3)	80	80
芳香族油 (4)	21.5	21.5
アルコキシシラン (5)	6.4	-
アルコキシシラン (6)	-	8.8
ZnO	2.5	2.5
DPG (7)	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2
パラフィン	1.5	1.5
酸化防止剤 (8)	1.9	1.9
イオウ	1.1	1.1
促進剤 (9)	2	2

(1) 57%の1-2ポリブタジエン単位、25%のスチレンを含む溶液SBR ; Tg = -26 ;
13.5phrの芳香族油で増量した75phrのSBR(即ち、総計88.5 phr)。

(2) 4.3%の1-2、2.7%のトランス、93%のシス1-4を含むBR (Tg = -104)。

(3) マイクロビーズ形のRhodia社からのシリカタイプ “ HD ” (“ Zeosil 1165 MP ”
(BETおよびCTAB : 約150 ~ 160 m²/g))。

(4) BP社からのオイル “ Enerflex 65 ”。

(5) TESPT (Degussa社からの “ Si69 ”)。

(6) 式(III-2)のジチオスルフェンアミドシラン。

(7) ジフェニルグアニジン (Bayer社からの “ Vulkacit D ”)。

(8) N-1,3-ジメチルブチル-N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン
(Flexsys社からの “ Santoflex 6-PPD ”)。

(9) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(Flexsys社からの
“ Santocure CBS ”)。

【 0 0 5 8 】

表 2

組成物 No.	C-1	C-2
硬化前の特性 :		
ML1+4 (MU)	81	63
T5 (分)	22	17
硬化後の特性 :		
ME10 (MPa)	5.6	7.0
ME100 (MPa)	1.9	2.4
ME300 (MPa)	2.4	3.0
破壊応力 (MPa)	21.9	20.9
破壊時伸び (%)	527	455

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

表 3

組成物 No.	C-3	C-4	C-5
SBR (1)	88.5	88.5	88.5
BR (2)	25	25	25
シリカ (3)	80	80	80
芳香族油 (4)	21.5	21.5	21.5
アルコキシシラン (5)	6.4	—	—
アルコキシシラン (10)	—	8.3	—
アルコキシシラン (11)	—	—	7.5
ZnO	2.5	2.5	2.5
DPG (7)	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2	2
パラフィン	1.5	1.5	1.5
酸化防止剤 (8)	1.9	1.9	1.9
イオウ	1.1	1.1	1.1
促進剤 (9)	2	2	2

10

20

(1) ~ (9) 表 1 に同じ。

(10) 式(XIX)のジチオスルフェンアミドシラン

(11) 式(III-3)のジチオスルフェンアミドシラン

【 0 0 6 0 】

表 4

組成物 No.	C-3	C-4	C-5
<u>硬化前の特性：</u>			
ML1+4 (MU)	98	87	76
T5 (分)	17	10	12
<u>流動特性：</u>			
T _i (分)	7.6	5.1	5.8
T ₉₉ (分)	37	31	28
T ₉₉ - T _i (分)	29	26	22
Δトルク (dN.m)	17.5	18.7	19.9
K (分 ⁻¹)	0.157	0.180	0.206
<u>硬化後の特性：</u>			
ME10 (MPa)	5.9	6.4	6.9
ME100 (MPa)	1.9	2.1	2.3
ME300 (MPa)	2.4	2.7	2.7
破壊応力 (MPa)	21.6	22.1	20.7
破壊時伸び (%)	508	466	492

30

40

【 図面の簡単な説明 】

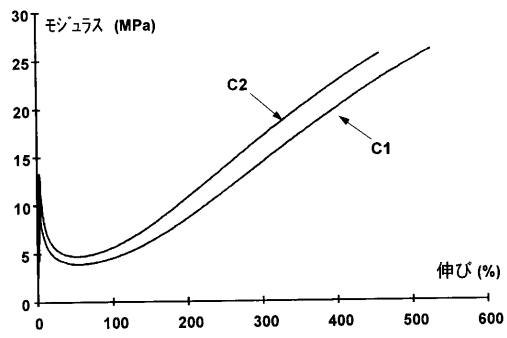
【 0 0 6 1 】

【 図 1 】 本発明に従うまたは従わないゴム組成物における伸びの関数としてのモジュラスの変化曲線である。

50

【図 1】

Figure



フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 アロウジョ ダ シルヴァ ジョセ カルロス

フランス エフ - 6 3 4 3 0 ボン デュ シャトー リュー モーパッサン 2

(72)発明者 ブランシャール クリスティアン

フランス エフ - 6 3 2 0 0 マルザ リュー デュ シャノー 3

(72)発明者 ミニャーニ ジェラルド

フランス エフ - 6 9 0 0 8 リヨン アベニュー デュ フレール ルミエール 2

(72)発明者 パガノ サルヴァトーレ

フランス エフ - 6 3 4 0 0 シャマリエール アベニュー ガンベッタ 4 8

(72)発明者 タルディヴァ ジャン クロード

フランス エフ - 6 3 0 0 0 クレルモン フェラン リュー デュ ドクトール シブレ 7

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開昭 5 5 - 1 3 1 0 2 9 (J P , A)

特開平 1 1 - 3 4 9 6 3 2 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 6 7 8 8 4 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 1 5 1 9 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

IPC C08L 7/00-21/02

C08K 3/00-13/08