

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4659212号  
(P4659212)

(45) 発行日 平成23年3月30日(2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 9/00 (2006.01)

C O 8 L 9/00

B 6 0 C 1/00 (2006.01)

B 6 0 C 1/00

A

C O 8 K 3/34 (2006.01)

C O 8 K 3/34

C O 8 K 5/17 (2006.01)

C O 8 K 5/17

C O 8 K 5/31 (2006.01)

C O 8 K 5/31

請求項の数 10 (全 50 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-561254 (P2000-561254)  
 (86) (22) 出願日 平成11年7月20日(1999.7.20)  
 (65) 公表番号 特表2002-521515 (P2002-521515A)  
 (43) 公表日 平成14年7月16日(2002.7.16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1999/005158  
 (87) 国際公開番号 W02000/005300  
 (87) 国際公開日 平成12年2月3日(2000.2.3)  
 審査請求日 平成18年7月19日(2006.7.19)  
 (31) 優先権主張番号 98/09392  
 (32) 優先日 平成10年7月22日(1998.7.22)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)  
 (31) 優先権主張番号 99/02605  
 (32) 優先日 平成11年3月1日(1999.3.1)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 599093568  
 ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン  
 フランス エフ-63000 クレルモン  
 フェラン リュー プレッシュ 23  
 (73) 特許権者 508032479  
 ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー  
 ク ソシエテ アノニム  
 スイス ツェーハー 1763 グランジュ  
 パコ ルート ルイ ブレイウ 10  
 (74) 代理人 100059959  
 弁理士 中村 稔  
 (74) 代理人 100067013  
 弁理士 大塚 文昭  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 禎男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ硫化アルコキシシラン、エナミン及びグアニジン誘導体に基づくカップリング系（白色充填剤／ジエンエラストマー）

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タイヤ用のゴム組成物であって、基本成分として、少なくとも(i)1種のジエンエラストマー、(ii)補強性充填剤として白色充填剤、(iii)カップリング剤としてポリ硫化アルコキシシランを、(iv)エナミン及び(v)グアニジン誘導体と一緒に含む、前記ゴム組成物。

【請求項 2】

該グアニジン誘導体がジフェニルグアニジンである、請求項1記載のゴム組成物。

【請求項 3】

ポリ硫化アルコキシシランがビスアルコキシ(C1-C4)シリルプロピルポリスルフィドである、請求項1又は2記載のゴム組成物。

【請求項 4】

該ポリ硫化アルコキシシランがビス-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、請求項3記載のゴム組成物。

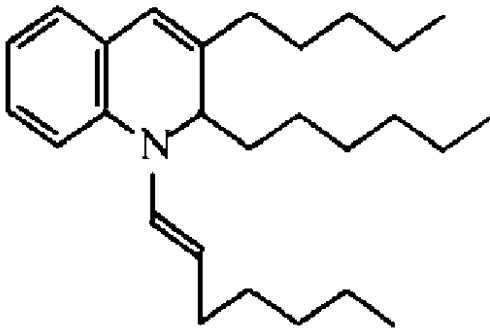
【請求項 5】

該ポリ硫化アルコキシシランがビス-3-トリエトキシシリルプロピルジスルフィドである、請求項3記載のゴム組成物。

【請求項 6】

該エナミンが以下の式で表される、請求項1～5のいずれか1項に記載のゴム組成物。

## 【化 1】



10

## 【請求項 7】

該エナミンがジブチルアミン、アニリン、ピペリジン又はピロリジンから誘導されたエナミンより選ばれる、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

## 【請求項 8】

該ジエンエラストマーが、ポリブタジエン、ポリイソプレン又は天然ゴム、ブタジエン-スチレンコポリマー、ブタジエン-イソプレンコポリマー、イソプレン-スチレンコポリマー、ブタジエン-スチレン-イソプレンコポリマー、又はこれらの化合物の 2 種以上の混合物からなる群より選ばれる、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

20

## 【請求項 9】

請求項 1 に記載のゴム組成物を含むタイヤ。

## 【請求項 10】

白色充填剤によって補強されたジエンエラストマーに基づくタイヤ用のゴム組成物のためのカップリング組成物であって、ポリ硫化アルコキシシラン、エナミン及びグアニジン誘導体を含むことを特徴とする、前記カップリング組成物。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【0001】

本発明は、タイヤ又はタイヤの半加工製品、特にタイヤのトレッドの製造に特に企図された、白色充填剤で補強されたジエンゴム組成物に関する。

燃料経済や環境を保護する要望が優先してきたので、タイヤの構成に関係する様々な半加工製品、例えば、アンダーレイヤ、カレンダーゴム又はサイドウォールゴム、又はトレッドの製造に用いるゴム組成物として使用し得るように機械的性質が良好でかつヒステリシスのできるだけ小さいエラストマーを製造すること、及び特性の改善された、特にこりがり抵抗の低下したタイヤを得ることが望ましい。

そのような目的を達成するために、多くの解決法が提案され、まず、変性したエラストマーとカーボンブラック間の良好な相互作用を得るという目標で、補強性充填剤としてのカーボンブラックと共にカップリング剤、スターリング剤又は機能付与剤のような物質によって変性したエラストマーの使用にほとんどが集中している。というのは、充填剤によって与えられる最適補強性を得るために、最終の形ができるだけ微細でありかつできるだけ均一に分配している充填剤がエラストマートリックスに存在しなければならないことは一般的に既知であるからである。いまでは、充填剤の非常に良好な性能が、第1にエラストマーと混合する間にマトリックスに取込まれ凝集しないこと及び第2にそのマトリックスに均一に分散することである限りそのような状態だけは得ることができる。

40

## 【0002】

カーボンブラックがそのような性能をもつが白色充填剤にはたいていあてはまらないことは周知である。相互引力のために、白色充填剤粒子は刺激する傾向があり、エラストマー

50

マトリックス内で共に凝集してしまう。これらの相互作用によって、充填剤の分散、つまり、混合操作中に生じ得るすべての(白色充填剤/エラストマー)結合が実際に得られた場合に理論的に得ることが可能であるよりもかなり低いレベルまでその補強性を制限する有害な結果となる。これらの相互作用は、更に、ゴム組成物のコンシステンシーを高める傾向があり、よってカーボンブラックの存在するときよりも未加硫状態で加工すること(『成形性』)を難しくする傾向がある。

しかしながら、白色充填剤で補強したゴム組成物の関心は、ころがり抵抗が他の特性、特にグリップ、疲労や摩耗抵抗に悪影響を与えずにかなり改善されたタイヤ又はトレッドを製造することを可能にする、高分散性タイプの特種な沈降シリカで補強されたイオウ加硫可能なジエンゴム組成物を開示している、欧州特許出願第0 501 227号の公報で大いに復活した。欧州特許出願第0 810 258号には、矛盾した性質のそのような優れた妥協をもつタイヤ又はトレッドを得ることを可能にする、他の特種な白色充填剤、この場合高分散性を有する特種なアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )で補強された新規なジエンゴム組成物が開示されている。

10

#### 【0003】

補強性充填剤として特定の高分散性シリカ又はアルミナの使用は、主成分であってもなくてもそれを含むゴム組成物を加工する難しさを減少したが、カーボンブラックで慣用的に充填したゴム組成物よりは加工がなお困難である。

特に、結合剤として既知であるカップリング剤を用いることが必要であり、その作用は、エラストマーマトリックス内での白色充填剤の分散を容易にしつつ白色充填剤粒子とエラストマーの表面間の結合を与えることである。

20

『カップリング剤』(白色充填剤/エラストマー)という用語は、既知のように白色充填剤とエラストマー間の十分な化学的及び/又は物理的結合を与えることができる物質を意味すると理解される。そのようなカップリング剤は、少なくとも二官能性であり、例えば、単純にした一般式『Y-T-X』(式中、

Yは白色充填剤と物理的に及び/又は化学的に結合することができ、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白色充填剤のヒドロキシル(OH)表面基(例えば、シリカの場合には表面シラノール)間で与えることができる、官能基(『Y』官能基)であり；

Xは、例えば、イオウ原子によって、エラストマーと物理的に及び/又は化学的に結合することができる官能基(『X』官能基)であり；

30

TはYとXを結合することを可能にする炭化水素基である。)

を有する。

#### 【0004】

カップリング剤は、既知のように白色充填剤については活性であるY官能基を含むことができるがエラストマーについては活性であるX官能基を欠いている白色充填剤を被覆するための単純な物質と特に混同してはならない。

シリカ/エラストマーカップリング剤は、特に多くの論文が記載されており、既知の最良のものは二官能アルコキシシランである。

このように、フランス特許出願第2 094 859号には、タイヤトレッドの製造にメルカプトシランを用いることが提案された。メルカプトシラン、特に -メルカプトプロピルトリメトキシシラン又は -メルカプトプロピルトリエトキシシランは優れたシリカ/エラストマーカップリング特性を与えることができるが、これらのカップリング剤は-SH官能基の反応性が大きく、インターナルミキサ内でゴム組成物の調製中に早期加硫を非常に急速に生じ、これが『スコーチ』として知られ、非常に高いムーニー可塑性値を生じ、最後には工業的に操作したり加工することがほとんどできないゴム組成物を生じることから工業的に用いることができないことが急速に知られ、現在では周知のことである。-SH官能基をもったカップリング剤とそれを含むゴム組成物を工業的に用いることができないことを示すために、例えば、フランス特許第2 206 330号や米国特許第4 002 594号の明細書を挙げることができる。

40

50

## 【0005】

その欠点を克服するために、メルカプトシランを多くの特許又は特許出願(例えば、フランス特許第2 206 330号、米国特許第3 842 111号、同第3 873 489号、同第3 978 103号又は同第3 997 581号を参照されたい)に記載されているようなポリ硫化アルコキシシラン、特にビストリアルコキシ( $C_1 - C_4$ )シリルプロピルポリスルフィドで置き換えることが提案された。ポリスルフィドの中でも特にビス-3-トリエトキシシリルプロピルジスルフィド(TESPDと略される)、更に特にビス-3-トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド(TESPTと略される)が言及され、いまでは、シリカで充填した加硫ゴム組成物についてはスコッチに対する耐性、加工性及び補強力によって最良の妥協を示す製品とみなされている。研究の過程で、出願人は、少量のエナミンをグアニジン誘導体と共に用いるとポリ硫化アルコキシシランのカップリング作用を活性化し、即ち、ポリ硫化アルコキシシランの効力を更に高めるという予想できない効果をもつことを発見した。

この活性化により、通常用いられるポリ硫化アルコキシシランの量をかなり減少させることが特に可能である。これは、そのアルコキシシランが第1に非常に高価であり、第2に等価のカップリング特性のレベルを得るのに必要な -メルカプトプロピルトリアルコキシシランの量より2~3倍程度多量に用いなければならないことから特に有利である。これらの周知の欠点は、例えば、米国特許第5 652 310号、同第5 684 171号や同第5 684 172号に記載されている。このように、ゴム組成物の全体のコストを著しく下げることができ、それを含むタイヤのコストも下げることができる。

## 【0006】

従って、本発明は、まず、タイヤの製造に用いるゴム組成物であって、(i)少なくとも1種のジエンエラストマー、(ii)補強性充填剤として白色充填剤、(iii)カップリング剤(白色充填剤/ジエンエラストマー)としてポリ硫化アルコキシシランを、(iv)エナミン及び(v)グアニジン誘導体と会合して含む、前記ゴム組成物に関する。

本発明は、また、ゴム製品、特にタイヤ又はタイヤに企図された半加工製品を製造するための本発明のゴム組成物の使用に関し、その半加工製品は、特にトレッド、そのトレッドの下に位置するように企図されたアンダーレイヤ、クラウンプライ、サイドウォール、カーカスプライ、ビード、プロテクタ、インナーチューブ又はチューブレスタイヤ用の空気を通さない内部ゴムを含む群より選ばれる。本発明は、更に、ヒステリシス特性が良好なために、サイドウォール又はトレッドを製造するためのゴム組成物の使用に関する。

本発明は、また、本発明の組成物の調製方法であって、(i)少なくとも1種のジエンエラストマーに、(ii)補強性充填剤として少なくとも白色充填剤、(iii)カップリング剤(白色充填剤/ジエンエラストマー)としてポリ硫化アルコキシシラン、(iv)エナミン及び(v)グアニジン誘導体を混練りすることにより混合することを特徴とする、前記方法に関する。

## 【0007】

本発明の組成物は、乗用車、4輪駆動車、バン、二輪車及び質量車両、航空機、又は構築物、農機具又はハンドリングマシンに取付けられるように企図されたタイヤのトレッドの製造に特に適し、そのトレッドはニュータイヤの製造に又はすり減ったタイヤを再生するために使用し得る。

本発明は、また、本発明のゴム組成物を含むときのタイヤ、又は半加工ゴム製品、特にトレッドに関する。

本発明は、また、ポリ硫化アルコキシシラン、エナミン及びグアニジン誘導体の会合によって形成される、タイヤの製造に用いる、白色充填剤で補強されたジエンゴム組成物のカップリング系(白色充填剤/ジエンエラストマー)に関する。

本発明は、また、タイヤのゴム組成物におけるカップリング系(白色充填剤/ジエンエラストマー)の使用に関する。

本発明は、更に、ポリ硫化アルコキシシランのカップリング作用(白色充填剤/ジエンエラストマー)を活性化するための、タイヤの製造に用いる、白色充填剤で補強されたゴム組成物における、エナミンとグアニジン誘導体の組合わせの使用に関する。

本発明とその利点は、下記の実施態様の説明と実施例、及び本発明であってもなくても異

10

20

30

40

50

なるジエンゴム組成物の伸びの関数としてのモジュラスの変化の曲線を示す実施例に関する図面の観点から容易に理解されるであろう。

#### 【0008】

##### I. 用いた測定と試験

下記に示されるように加硫前後のゴム組成物を確認する。

##### I-1. ムーニー可塑性

規格AFNOR-NFT-43005(Nov. 1980)に記載されているような振動コンシストメータを用いる。ムーニー可塑性は次の原理に従って測定される。未加硫組成物(即ち、加硫前に)を100に加熱した円筒エンクロージャで成形する。1分間予熱した後に、試験試料の中で回転子が2rpmで回転し、4分間回転した後にこの移動を維持するために用いられたトルクを測定する。ムーニー可塑性は『ムーニー単位』(MU、1MU=0.83ニュートンメートル)で表される。

10

##### I-2. スコーチタイム

測定は、規格AFNOR-NFT-43004(1980年11月)に準じて、130℃で行われる。時間の関数としてのコンシステンシーインデックスの展開は、上記規格に準じてパラメータT5で評価され、分で表され、かつそのインデックスが測定される最低値より5単位高いコンシステンシーインデックス(MUで表される)の上昇を得るまでに要した時間であると定義される、ゴム組成物のスコーチタイムを求めることを可能にする。

#### 【0009】

##### I-3. 引張試験:

これらの試験により、可塑性応力と破断時特性を求めることが可能である。特にことわらない限り、1988年9月の規格AFNOR-NFT-46002に準じて行われる。10%伸び(M10)、100%伸び(M100)及び300%伸び(M300)における名目上のセカントモジュラス(MPa)を、第2伸び(即ち、適応サイクル後に)で測定する。破壊応力(MPa)と破断時伸び(%)も測定する。これらの引張測定は全て、規格AFNOR-NFT-40101(Dec. 1979)に準じて温度と湿度の標準条件下で行われる。

20

記録した引張データを処理すると伸びの関数としてのモジュラスの曲線を追跡することが可能であり、ここで用いられるモジュラスは最初の伸びで測定された真のセカントモジュラスであり、試験試料の真の断面に換算して算出され、前の名目上のモジュラスのように最初の断面に換算しない。

30

##### I-4. ヒステリシスロス:

ヒステリシスロス(HL)を60℃における6回目の衝撃のリバウンドで測定し、次式によって%で表される。

$$HL(\%) = 100[(W_0 - W_1)/W_0],$$

$W_0$ : 供給エネルギー;  $W_1$ : 回復エネルギー。

#### 【0010】

##### II. 本発明を実施する条件

通常の添加剤又はタイヤの製造に特に企図されたイオウ架橋可能なジエンゴム組成物に用いることができるもののほかに、本発明の組成物は、基本成分として、(i)少なくとも1種のジエンエラストマー、(ii)補強性充填剤として少なくとも白色充填剤、(iii)カップリング剤(白色充填剤/ジエンエラストマー)として少なくとも1種のポリ硫化アルコキシシランを、カップリングを活性化するために、(iv)少なくとも1種のエナミン及び(v)少なくとも1種のグアニジン誘導体と会合して含んでいる。

40

本発明のカップリング系は、好ましくは大部分(50質量%を超える)のポリ硫化アルコキシシランカップリング剤、及びエナミンとグアニジン誘導体の会合によって形成されたカップリング促進剤から形成される。

#### 【0011】

##### II-1. ジエンエラストマー

『ジエン』エラストマー又はゴムは、既知のように、ジエンモノマー(モノマーは共役でも非共役でも2つの炭素-炭素二重結合を有する)から少なくとも部分的に得られるエラス

50

トマー(即ち、ホモポリマー又はコポリマー)を意味すると理解される。

一般的には、『実質的に不飽和の』ジエンエラストマーは、ここではジエン起源部分又は単位(共役ジエン)の含量が15%(モル%)より多い共役ジエンモノマーから少なくとも部分的に得られるジエンエラストマーを意味すると理解される。

従って、例えば、ブチルゴム又はEPDM型のジエンと $\alpha$ -オレフィンのコポリマーのようなジエンエラストマーは、上記定義には包含せず、特に、『実質的に飽和の』ジエンエラストマー(常に15%未満である低含量又は非常に低含量のジエン起源単位)として記載される。

『実質的に不飽和の』ジエンエラストマーの類別の中で、『高度に不飽和の』ジエンエラストマーは、特に、ジエン起源単位(共役ジエン)の含量が50%より多いジエンエラストマーを意味すると理解される。

#### 【0012】

これらの定義が示されたが、下記のものは、特に、本発明の組成物に用いることができるジエンエラストマーを意味すると理解される。

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

(b) 炭素原子8~20個を有する1種以上のビニル芳香族化合物と共に共役した1種以上のジエンの共重合によって得られたコポリマー；

(c) エチレン、炭素原子3~6個を有する $\alpha$ -オレフィンと炭素原子6~12個を有する非共役ジエンモノマーの共重合によって得られた三元共重合体、例えば、エチレン、プロピレンと上記タイプの非共役ジエンモノマー、特に1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン又はジシクロペンタジエンから得られたエラストマー；

(d) イソブテンとイソプレンのコポリマー(ブチルゴム)、及びこのタイプのコポリマーのハロゲン化、特に塩素化又は臭素化した形。

いずれのタイプのジエンエラストマーにもあてはまるが、特にゴム組成物がタイヤトレッドに企図される場合に本発明がまず一番に実質的に不飽和のジエンエラストマー、特に上記タイプ(a)又は(b)と用いることをタイヤ業界の当業者は理解するであろう。

#### 【0013】

適切な共役ジエンは、特に、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-(C1~C5アルキル)-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-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、アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及び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、オルト、メタ又はパラメチルスチレン、市販の混合物『ビニル-トルエン』、パラテルチオブチルスチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタレンである。

コポリマーは、99質量%~20質量%のジエン単位及び1質量%~80質量%のビニル芳香族単位を含むことができる。エラストマーは、用いられる重合条件、特に変性剤及び/又はランダム化剤の有無及び変性剤及び/又はランダム化剤の使用量の関数であるミクロ構造をもつことができる。エラストマーは、例えば、ブロックエラストマー、統計的エラストマー、配列エラストマー又は小配列エラストマーであってもよく、分散液又は溶液で調製することができる。カップリング剤及び/又はスターリング剤又は官能基化剤でカップリング及び/又はスターリング又は官能基化することができる。

#### 【0014】

ポリブタジエン、及び特に1,2-単位の含量が4%~80%であるもの、又はシス-1,4[結合]の含量が80%を超えるもの、ポリイソプレン、ブタジエン-スチレンコポリマー、特にスチレン含量が5質量%~50質量%、更に特に20質量%~40質量%であるもの、ブタジエン部分の1,2-結合の含量が4%~65%、及びトランス-1,4結合の含量が20%~80%のもの、ブタジエン-イソプレンコポリマー、特に、イソプレン含量が5質量%~90質量%及びガラス転移温度(Tg)が-40~-80であるもの、イソプレン-スチレンコポリマー、特に、スチレン含量が5質量%~50質量%及びTgが-25~-50であるものが好ましい。

ブタジエン-スチレン-イソプレンコポリマーの場合には、スチレン含量が特に、5質量%

10

20

30

40

50

～50質量%、更に特に10%～40%、イソプレン含量が特に15質量%～60質量%、更に特に20%～50%、ブタジエンが含量が5質量%～50質量%、更に特に20%～40%、ブタジエン部分の1,2単位の含量が4%～85%、ブタジエン部分のトランス-1,4単位の含量が6%～80%、イソプレン部分の1,2単位と3,4単位の含量が5%～70%、及びイソプレン部分のトランス-1,4単位の含量が10%～50%であるもの、及び更に一般的には、Tgが-20～-70であるブタジエン-スチレン-イソプレンコポリマーが適切である。

#### 【0015】

特に好ましくは、本発明の組成物のジエンエラストマーは、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)又は天然ゴム(NR)、ブタジエン-スチレンコポリマー(SBR)、ブタジエン-イソプレンコポリマー(BIR)、イソプレン-スチレンコポリマー(SIR)、ブタジエン-スチレン-イソプレンコポリマー(SBIR)又はこれらの化合物の2種以上の混合物からなる高度に不飽和のジエンエラストマーの群より選ばれる。

本発明の組成物は、好ましくはタイヤのトレッドに企図される。その場合、ジエンエラストマーは、好ましくはブタジエン-スチレンコポリマーであり、ポリブタジエンとの混合物で用いられてもよい。更に好ましくは、ジエンエラストマーは、スチレン含量が20質量%～30質量%、ブタジエン部分のビニル結合の含量が15%～65%、トランス-1,4結合の含量が15%～75%、及びTgが-20～-55である溶液で調製されたSBRであり、このSBRコポリマーは、好ましくは90%を超えるシス-1,4結合を有するポリブタジエンとの混合物として用いられてもよい。

本発明の組成物は、単一ジエンエラストマー又は数種のジエンエラストマーの混合物を含むことができ、1種以上のジエンエラストマーは、ジエンエラストマー以外のあらゆるタイプの合成エラストマーと、又はエラストマー以外のポリマー、例えば、熱可塑性ポリマーとさえ会合して用いられてもよいことは当然のことである。

#### 【0016】

##### II-2. 補強性充填剤

補強性充填剤として用いられる白色充填剤は、補強性充填剤全体の全部又は一部だけを構成することができ、後者の場合には、例えば、カーボンブラックと会合している。

本発明のゴム組成物においては、補強性白色充填剤は、大部分、即ち、補強性充填剤全体の好ましくは50質量%を超え、更に好ましくはその補強性充填剤全体の80質量%を超える。

本出願においては、『補強性』白色充填剤は、それ自体で中間カップリング剤以外の手段を含まずに、タイヤの製造に企図されたゴム組成物を補強することができ、言い換えると補強作用において慣用のカーボンブラック充填剤を置き換えることができる白色充填剤を意味すると理解されることは当然のことである。

#### 【0017】

好ましくは、補強性白色充填剤は、シリカ( $\text{SiO}_2$ )タイプの鉱物充填剤である。用いられるシリカは、当業者に既知の補強性シリカ、特にBET表面積及びCTAB比表面積が共に $450\text{m}^2/\text{g}$ である沈降シリカ又は発熱性シリカであってもよく、特に本発明がころがり抵抗の小さいタイヤを製造するために用いられる場合には高分散性沈降シリカが好ましい。『高分散性シリカ』は、既知のように薄い切片について電子顕微鏡又は光学顕微鏡で観察し得る、エラストマートリックス中で凝集せずに分散する非常に重要な性能をもつシリカを意味すると理解される。その好ましい高分散性シリカの限定されない例として、Akzo製のシリカPerkasil KS 430、Degussa製のシリカBV3380及びUltrasil 7000、Rhodia製のシリカZeosil 1165 MP及び1115 MP、PPG製のシリカHi-Sil 2000、Huber製のシリカZeopol 8715、8741又は8745、及び欧州特許出願第0 735 088号に記載されているアルミニウム『ドーブした』シリカのような処理された沈降シリカを挙げることができる。補強性アルミナが用いられる場合には、上で言及した欧州特許出願第0 810 258号に記載されているような高分散性アルミナ、例えば、アルミナA125又はCR125(Ba?kowlki製)、APA-100RDX(Condea製)、Aluminoxid C(Degussa製)又はAKP-G015(住友化学)が好ましい。

#### 【0018】

補強性白色充填剤が存在する物理的状態は、粉末、マイクロビーズ、顆粒又はボールの形であっても重要ではない。『補強性白色充填剤』は、また、異なる補強性白色充填剤の混合物、特に上記のような高分散性シリカの混合物を意味すると理解される。

補強性白色充填剤は、また、カーボンブラックとのブレンド(混合物)で用いることができる。適切なカーボンブラックは、タイヤ、特にタイヤのトレッドに慣用的に用いられる全てのカーボンブラック、特にHAF、ISAF及びSAFのタイプのブラックである。そのようなブラックの制限されない例として、N115、N134、N234、N339、N347及びN375のブラックを挙げることができる。全補強性充填剤中のカーボンブラックの量は、広い範囲内で変動することができ、その量はゴム組成物中に存在する補強性白色充填剤の全量より少ない。

補強性充填剤全体(補強性白色充填剤+用いる場合にはカーボンブラック)の量は、好ましくは20~300phr、更に好ましくは30~150phr、なお更に好ましくは50~130phr(エラストマー100部に対する質量部)の範囲にあり、最適量は用いられる補強性白色充填剤の種類及び企図される用途に従って異なる。例えば、二輪車のタイヤに予想される補強レベルは、既知のように高速を持続して走行することができるタイヤ、例えば、オートバイのタイヤ、乗用車のタイヤ又は大型質量車両のような実用車のタイヤに必要とされるより低いことは明白である。

【0019】

### II-3. カップリング剤

本発明のゴム組成物に用いられるカップリング剤は、既知のように、ここでは『Y』及び『X』と呼ばれ、第1に『Y』官能基(アルコキシシリル官能基)によって白色充填剤に、第2に『X』官能基(イオウ官能基)によってエラストマーにグラフトし得る2種類の官能基をもつポリ硫化アルコキシシランである。

ポリ硫化アルコキシシランは、タイヤの製造に企図されたゴム組成物中のカップリング剤(白色充填剤/ジエンエラストマー)として当業者に広く知られている。特に前述の特許の米国特許第3 842 111号、同第3 873 489号、同第3 978 103号、同第3 997 581号、又は最近の特許の同第米国特許第5 580 919号、同第5 583 245号、同第5 663 396号、同第5 684 171号、同第5 684 172号、同第5 696 197号が挙げられ、その既知の化合物が詳述されている。

下記一般式(1)を満たすいわゆる『対称』のポリ硫化アルコキシシランは、下記の定義に限定されないが本発明を実施するのに特に適している。

(1)  $Z-A-S_n-A-Z$

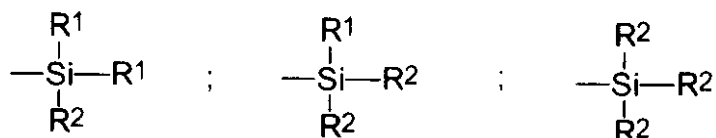
(式中、nは2~8の整数であり；

Aは2価の炭化水素基であり；

Zは下記式の1つに対応する。)

【0020】

【化10】



【0021】

(式中、 $R^1$ は置換されてもされなくてもよく、同じでも異なってもよく、 $C_1$ - $C_{18}$ アルキル基、 $C_5$ - $C_{18}$ シクロアルキル基、又は $C_6$ - $C_{18}$ アリール基であり；

$R^2$ は置換されてもされなくてもよく、同じでも異なってもよく、 $C_1$ - $C_{18}$ アルコキシシル基又は $C_5$ - $C_{18}$ シクロアルコキシシル基である。)

上記式(1)においては、nの数は、好ましくは2~5の整数、更に好ましくは3~5である。

上記式(1)のポリ硫化アルコキシシランの混合物、特に慣用的な市販の混合物の場合には



、『 $n$ 』の平均値は、好ましくは3~5、更に好ましくは4に近い小数である。しかしながら、本発明は、例えば、二硫化アルコキシシラン( $n=2$ )で有利に実施することができる。

置換されていてもされていなくてもA基は、好ましくは炭素原子1~18個を含む2価の飽和又は不飽和炭化水素基である。特に $C_1$ - $C_{18}$ アルキレン基又は $C_6$ - $C_{12}$ アリーレン基、更に特に $C_1$ - $C_{10}$ アルキレン基、特に $C_2$ - $C_4$ アルキレン基、特にプロピレン基が適する。

$R^1$ 基は、好ましくは $C_1$ - $C_6$ アルキル基、シクロヘキシル基又はフェニル基、特に $C_1$ - $C_4$ アルキル基、更に特にメチル基及び/又はエチル基である。

$R^2$ 基は、好ましくは $C_1$ - $C_8$ アルコキシシル基又は $C_5$ - $C_8$ シクロアルコキシシル基、更に特にメトキシシル基及び/又はエトキシシル基である。

#### 【0022】

そのいわゆる『対称』のポリ硫化アルコキシシラン、及びそれを得る方法の一部は、例えば、最近の特許の米国特許第5 684 171号及び同第5 684 172号に記載され、 $n$ が2~8であるこれらの既知の化合物の詳細なリストが示されている。

本発明に用いられるポリ硫化アルコキシシランは、好ましくはビス(アルコキシ( $C_1$ - $C_4$ )シリルプロピル)、更に好ましくはビス(トリアルコキシ( $C_1$ - $C_4$ )シリルプロピル)、特にビス(3-トリエトキシシリルプロピル)又はビス(3-トリメトキシシリルプロピル)のポリスルフィド、特にジスルフィド又はテトラスルフィドである。一例として、式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ のビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、又はTESPDは、例えば、商品名Si269(又はカーボンブラック上に50質量%まで支持された場合はX50S)としてDegussaから、又は商品名Silquest A1289としてWitcoから販売されている(いずれの場合も、 $n$ の平均値が4に近い市販のポリスルフィドの混合物)。

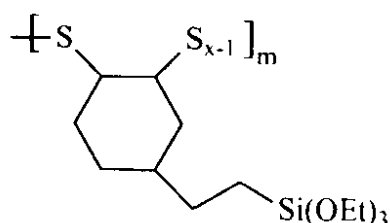
TESPTを用いることが非常に好ましい。しかしながら、本発明の有利な実施態様は、それ自体で用いるときのTESPTより活性が小さいがエナミンとグアニジン誘導体の存在によってかなり改善される有効性を有するTESPDを用いることからなる。

ポリ硫化オルガノシランの他の例として、例えば、国際出願第96/10604号又はドイツ特許出願第A-44 35 311号に記載され、下記式(II)を有するポリマー(又はオリゴマー)型のオルガノシランを挙げることができる。

#### 【0023】

#### 【化11】

(II)



#### 【0024】

(式中、 $x=1\sim 8$ 、 $m=1\sim 200$ 、及びOEtはエトキシ基である。)

本発明のゴム組成物においては、ポリ硫化アルコキシシランの含量は、補強性白色充填剤の質量に対して0.5~15%の範囲内でもよいが、一般的にはできるだけ少なく用いることが望ましい。組成物中のエナミンとグアニジン誘導体の存在は、補強性白色充填剤の質量に対して、有利には8%未満、更に好ましくは6%未満の好ましい量でポリ硫化アルコキシシランを使用し得ることを可能にする。例えば、3%~6%の量が可能である。

本発明の組成物のジエンエラストマーにまずポリ硫化アルコキシシランがグラフトし得るので、エラストマーが官能基化又は『プレカップリング』され、次に補強性白色充填剤の

10

20

30

40

50

遊離『Y』官能基を含むことは当然のことである。補強性白色充填剤に予め(Y官能基によって)ポリ硫化アルコキシシランがグラフトし得るので、『プレカップリング』された充填剤は遊離『X』官能基によってジエンエラストマーに結合し得る。

しかしながら、補強性白色充填剤にグラフトしたカップリング剤が又は、特に、本発明のカップリング系において会合しているエナミンとグアニジン誘導体のように未加硫状態の組成物の加工が良好であるために、遊離(即ち、グラフトしていない)状態で使用することが好ましい。

【0025】

#### 11-4. カップリングの活性化

本発明のカップリング系は、前に定義したポリ硫化アルコキシシランカップリング剤とそのアルコキシシランのカップリング促進剤からできている。カップリング『促進剤』は、ここではカップリング剤と混合した場合にカップリング剤の効力を高める物体(化合物又は化合物の会合体)を意味すると理解される。

本発明に用いられるカップリング促進剤は、エナミンとグアニジン誘導体の会合によって形成される。

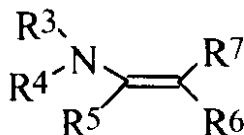
##### A) エナミン

エナミンは、既知のように、一般式 $R_2C=CR-NR_2$ 、言い換えると下記展開式(III)を有する。

【0026】

【化12】

(III)



【0027】

(式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は同じでも異なってもよく、好ましくは炭素原子1~20個を有する炭化水素基であり； $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は同じでも異なってもよく、水素原子又は、好ましくは炭素原子1~20個を有する炭化水素基である。)

上記 $R^3$ ~ $R^7$ 基は、直鎖、環状又は分枝鎖であってもよく、置換されていても無置換でもよい。一例として、これらの基の2つが結合して窒素原子と環を形成することができ、S、O及びNより選ばれた第2ヘテロ原子が存在してもよい

エナミンは、既知のように、第2アミン上でアルデヒド又はケトンを反応させることにより得られ、例えば、米国特許第4 082 706号又は欧州特許出願第0 634 448号の明細書には天然ゴム又は合成ゴムのオゾン亀裂防止剤又は加硫促進剤として得る方法であるように記載されている。

本発明の組成物に使用し得る好ましいエナミンとして、特に、下記式(III-0)を有するエナミンが挙げられる。

【0028】

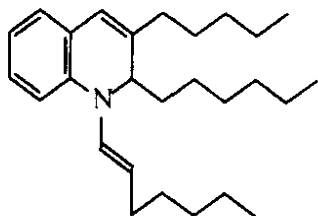
【化13】

10

20

30

40



## 【 0 0 2 9 】

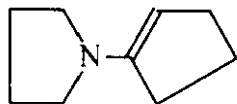
そのようなエナミンは、特に、上記欧州特許出願第0 634 448号に記載されている(式IIIを参照されたい)。この式(III-0)を有する市販のエナミンの例として、商品名Meramid FC及びMeramid ENとしてGreat Lakes Chemical Italia(イタリア)から販売されているエナミンが挙げられる。

他の好ましいエナミンとして、ジブチルアミン、アニリン、ピペリジン又はピロリジンから誘導されるエナミン、例えば、1-ピロリジノ-1-シクロペンテン(式III-1の化合物)又は1-ピロリジノ-1-シクロヘキセン(式III-2の化合物)が挙げられ、その化学式を下記に示す。

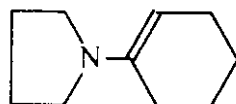
## 【 0 0 3 0 】

## 【 化 1 4 】

(III-1)



(III-2)



## 【 0 0 3 1 】

当業者は、企図された用途、使用した白色充填剤及び使用したエラストマーの種類に従ってエナミンの最適含量を、好ましくは0.1～3phr、更に好ましくは0.2～1phrの範囲内で調整し得る。有利には0.2～0.6phrの量が可能である。

エナミンの最適含量は、まず一番にポリ硫化アルコキシシランの使用量の関数として選ばれることは当然のことである。本発明のカップリング系においては、エナミンの量は、ポリ硫化アルコキシシランの質量に対して、好ましくは1%～25%である。指示した最小量より少ないと、効果のリスクが不十分であり、指示した最大量を超えると、カップリングの改善がほとんど見られず、組成物のコストが高くなり、第2に前述のスコーチのリスクに曝されるというリスクもある。上記の理由から、エナミンの量は、ポリ硫化アルコキシシランの質量に対して、更に好ましくは3%～17.5%である。

本発明のゴム組成物においては、ポリ硫化アルコキシシランとエナミンの全量は、補強性白色充填剤の質量に対して、好ましくは10%未満、更に好ましくは8%未満である。この量は、有利には4%～8%であってもよい。

## B) グアニジン誘導體

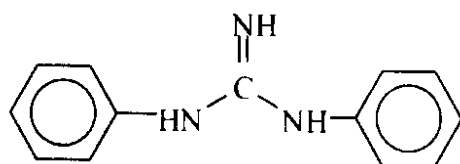
カップリングの活性化に必要な第2成分は、グアニジン誘導體、即ち、置換グアニジンである。置換グアニジンは、特に加硫剤として当業者に周知であり、多くの論文に記載されてきた(例えば、『Vulcanization and vulcanizing agents』, W. Hofmann, Ed. MacLaren & Sons Ltd(ロンドン), 1967, pp. 180-182; 欧州特許出願第0 683 203号又は米国特許第5 569 721号を参照されたい)。

本発明の組成物においては、個々の下記式(IV-1)を有する、好ましくはN,N'-ジフェニルグアニジン(『DPG』と略される)が用いられる。

【 0 0 3 2 】

【 化 1 5 】

(IV-1)



10

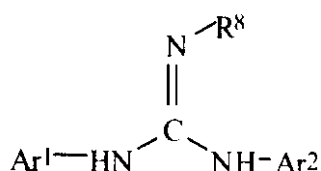
【 0 0 3 3 】

しかしながら、DPG以外のグアニジン誘導体、特に下記一般式(IV-2)を有する他の芳香族グアニジン誘導体も用いられる。

【 0 0 3 4 】

【 化 1 6 】

(IV-2)



20

【 0 0 3 5 】

(式中、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は置換又は無置換アリール基、好ましくはフェニル基であり、 $R^8$ は水素又は炭化水素基である。)

式(IV-2)を有する化合物の例として、既に挙げたDPGのほかにトリフェニルグアニジン又はジ-o-トリルグアニジンを挙げることができる。

30

本発明の組成物においては、グアニジン誘導体の量は、補強性白色充填剤の質量に対して、好ましくは0.5～4%、更に好ましくは1～3%、又は好ましくは0.25～4phr、更に好ましくは0.5～2phrである。指示した最小量より少ないと、活性化効果のリスクが不十分であり、指定した最大量を超えると、カップリングの改善が見られず、スコーチのリスクがある。

本発明の組成物においては、ポリ硫化アルコキシシランカップリング剤とカップリング促進剤(エナミン+グアニジン誘導体)によって形成された本発明のカップリング系の量は、補強性白色充填剤の質量に対して、好ましくは全量2～20%、更に好ましくは5%～15%である。大多数の場合に、本カップリング系は、補強性白色充填剤の質量に対して、12%未

40

【 0 0 3 6 】

#### II-5. 種々の添加剤

本発明のゴム組成物は、また、可塑剤、顔料、酸化防止剤タイプの保護剤、オゾン亀裂防止剤、イオウか又はイオウ供与体及び/又はペルオキシド及び/又はビスマレイミドに基づく架橋系、加硫促進剤、エキステンダー油等のタイヤの製造に企図されたイオウ架橋可能

50

なジエンゴム組成物に通常用いられる添加剤の全部又は一部を含むことは当然のことである。また、補強性白色充填剤、必要な場合には、クレー、ベントナイト、タルク、チョーク、カオリン又は酸化チタンの粒子のような慣用の非補強性白色充填剤を会合することもできる。

本発明の組成物は、また、ポリ硫化アルコキシシランのほかに、既知のように、白色充填剤のゴムマトリックス中の分散の向上及び組成物の粘度の低下による、未加硫状態で加工される性能を向上させる傾向のある補強性白色充填剤の被覆剤(例えば、単一のY官能基を含む)又は更に一般的に加工助剤を含むことができ、これらは、例えば、アルキルアルコキシシラン(特にアルキルトリエトキシシラン)、ポリオール、ポリエーテル(例えば、ポリエチレングリコール)、第一アミン、第二アミン又は第三アミン、ヒドロキシル化又は加水分解可能なポリオルガノシロキサン、例えば、 $\text{--ジヒドロキシポリオルガノシロキサン}$ (特に $\text{--ジヒドロキシポリジメチルシロキサン}$ )である。これらの組成物は、更に、ポリ硫化アルコキシシラン以外のカップリング剤を含み得る。

【0037】

#### II-6. ゴム組成物の調製

当業者に周知の2連続調製相: 130 ~ 200、好ましくは145 ~ 185 の最高温度までの高温でのサーモメカニカルワーキング又は混練りの第1相(しばしば『非生産』相と呼ばれる)、続いて典型的には120 未満、例えば、60 ~ 100 の低い温度でのメカニカルワーキングの第2相(しばしば『生産』相と呼ばれる)、その間での架橋又は加硫系が混合される最終相を用いて適切なミキサで組成物を製造する。そのような相は、例えば、上記欧州特許出願第0 501 227号に記載されている。

本発明の好適実施態様によれば、本発明の組成物の基本成分のすべて、即ち、(ii)補強性白色充填剤と(iii)ポリ硫化アルコキシシラン、(iv)エナミン及び(v)グアニジン誘導体の会合によって形成される本発明のカップリング系を、(i)ジエンエラストマーに第1相、いわゆる非生産相で混合する。即ち、少なくともこれらの異なる基本成分をミキサに導入し、1以上の段階で、130 ~ 200、好ましくは145 ~ 185 の最高温度に達するまで熱力学的に混練りする。

一例として、第1(非生産)層が単一の熱力学工程で行われ、その間に加硫系を除く、本発明のカップリングを含む必要な成分すべて、追加の被覆剤又は処理剤及び種々の他の添加剤が、慣用のインターナルミキサのような適切なミキサに導入される。このインターナルミキサ内で、混合物が滴下した後で中間冷却段階(好ましくは100 未満の温度まで)後に、組成物に補完的な熱処理を受けさせることによって、特に、エラストマーマトリックス中の補強性白色充填剤とそのカップリング系の分散を更に改善するために、第2段階のサーモメカニカルワーキングを加えることができる。

【0038】

このようにして得られた混合物の冷却後に、加硫系が低温で、たいていはオープンミルのような外部ミキサ内で混合される。次に、組成物全体を数分間、例えば、5~15分間混合する。

次に、このようにして得られた最終組成物は、例えば、シート、プレート又はトレッドのような半加工製品の製造に使用し得るゴムプロファイル要素の形にカレンダー圧延される。

加硫(又はキュア)は、既知のように一般的には130 ~ 200 の温度で、特に、加硫温度、用いられる加硫系及び問題の組成物の加硫速度論によって、例えば、5~90分に変動してもよい十分な時間行われる。

本発明が未加硫状態(即ち、加硫前)及び加硫状態(即ち、架橋又は加硫後)双方の上記ゴム組成物に関することは言うまでもない。

本発明の組成物が単独で又はタイヤを製造するために使用し得る他のゴム組成物とのブレンドで用いることができることは当然のことである。

【0039】

#### III. 本発明の実施態様の実施例

### III-1. ゴム組成物の調製

下記の試験のための手順は次の通りである。加硫系を除いた、補強性充填剤、本発明のカップリング剤、ジエンエラストマー又はジエンエラストマーの混合物、それから種々の他の成分を、はじめのタンク温度が約60℃である、70%の容量まで充填されるインターナルミキサへ連続して導入する。次に、165℃の最大『降下』温度が得られるまで、サーモメカニカルワーキング(非生産相)の場合(全混練り持続時間: 2~5分間)によって1又は2段階で行う。

このようにして得られた混合物を回収し、冷却してから、イオウとスルフェンアミドを、既知のように外部ミキサ(類似の仕上機)で30℃においてすべてのもの(生産相)の場合によっては5~12分間の適切な時間混合することにより加える。

このようにして得られた組成物は、物理的性質又は機械的性質を測定するためにゴムのシート(2~3mmの厚さ)又は薄膜の形か又は所望の寸法に切断及び/又はアセンブリした後に直接使用し得るプロファイル要素の形、例えば、タイヤの半加工製品、特にトレッドとしてカレンダー圧延される。

下記の試験においては、補強性白色充填剤(シリカ又はシリカ/アルミナブレンド)は補強性充填剤全体を構成するが、後者の一部、好ましくは少量がカーボンブラックで置き換え得ることは言うまでもない。

【0040】

### III-2. 試験

#### A) 試験1

この最初の試験においては、タイヤ又はタイヤのトレッドの製造に企図されたシリカで補強された2種のゴム組成物(SBRとBRのジエンエラストマーの混合物)を比較する。SBRエラストマーは、溶液で調製され、スチレン26.5%、1,2-ポリブタジエン単位59.5%及びトランス-1,4-ポリブタジエン単位23%を含有する。BRエラストマーは、1,4-シス単位を93%含んでいる。

これら2種の組成物は、下記の違いを除いて同じである。

組成物No.1: TESPT(6.4phr);

組成物No.2: TESPT(6.4phr)、式III-0のエナミン(0.5phr、又はTESPT質量に対して7.8%)と会合している。

それぞれの組成物は、更に、1.5phrのグアニジン誘導体(又は補強性白色充填剤質量に対して1.9%)を含んでいる。組成物No.1は、本試験の対照であり、補強性白色充填剤の質量に対して8%量のTESPTを含有する(80phrのシリカに対して6.4phrのTESPT)が、エナミンを欠いている。本発明の組成物No.2においては、アルコシキシランとエナミンの量は、補強性白色充填剤の質量に対して10%未満(正確には8.6%)である。本発明のカップリング系(TESPT + エナミン + DPG)については、補強性白色充填剤に対して、有利には12%未満の量で存在する。

【0041】

表1と表2は、異なる組成物の処方(表1-phrで表される種々の製品の量)、及び加硫(150℃、40分間)前後の性質を示すものである。図1は、伸び(%)の関数としてのモジュラス(MPa)の曲線を示すグラフである。これらの曲線にはC1~C2のマークがつけられ、それぞれゴム組成物No.1とNo.2に対応している。

表2の結果の検討から、本発明の組成物No.2が対照組成物No.1に比べて、未加硫状態のムーニー粘度がほとんど差がなく(よって加工特性が同等である)、スコーチタイムが短いとはいえ十分であり、加硫状態の特性がかなり改善されていることがわかる。

高変形時のモジュラス(M100及びM300)が大きい、M300/M100比も高い、(当業者に既知のように、補強性が大きいことを意味する);

ヒステリシスロス(HL)が小さい;

破壊応力が大きい。

添付した図1から前の所見が確認される。100%以上の伸びについては、組成物No.2(曲線C2)の場合にはモジュラス値がすべて大きい。その範囲の伸びについては、その挙動から補

10

20

30

40

50

強性白色充填剤とエラストマー間の良好な相互作用が示される。

要するに、加硫後に得られた結果はすべて補強性白色充填剤とジエンエラストマー間の良好なカップリング、言い換えるとポリ硫化アルコキシシランのカップリング作用がエナミンとグアニジン誘導体によって活性化されることを示している。

【 0 0 4 2 】

#### B) 試験2

本実験の目的は、エナミンによって得られる活性化により、ポリ硫化アルコキシシラン、特にTESPTの量を、白色充填剤による組成物の補強性に悪影響を及ぼさずに著しく減少させることが可能であることを示すものである。

上記試験1と同様である4種のゴム組成物(SBRとBRのブレンド)を比較する。これらの組成物は、下記の違いを除いて同じである。

組成物No.3: TESPT(6.4phr);

組成物No.4: TESPT(4phr);

組成物No.5: TESPT(4phr) + 式III-0のエナミン(0.5phr、又はTESPT質量に対して12.5%);

組成物No.6: TESPT(4.8phr) + 式III-0のエナミン(0.25phr、又はTESPTの質量に対して5.2%)。

それぞれの組成物は、更に、1.5phrのグアニジン誘導体を含んでいる。従って、組成物No.5とNo.6は本発明である。組成物No.3は従来技術の対照組成物であり、組成物No.4は組成物No.5と比べてTESPTの量が同じである対照を示している。表3と表4は、異なる組成物の処方(表1-phrで表される種々の製品の量)、及び加硫(150、40分間)前後の性質を示すものである。図2は、伸び(%)の関数としてのモジュラス(MPa)の曲線を示すグラフである。これらの曲線にはC3~C5のマークがつけられ、それぞれゴム組成物No.3~No.6に対応している。

【 0 0 4 3 】

従来技術の組成物No.3においては、TESPTの量がシリカ質量に対して8%であり、組成物No.5に用いられたTESPTの量より60%だけ多く、組成物No.6に用いられたものより30%を超える量だけ多いことがわかる。そのいずれの組成物も本発明である。

本発明の組成物においては、ポリ硫化アルコキシシラン量は、補強性白色充填剤の質量に対して8%未満(正確には組成物No.6については6%)、更に好ましくは6%未満(正確には組成物No.5については5%)である。本発明のこれら2種の組成物においては、(TESPT + エナミン)の全量は、補強性白色充填剤の質量に対して、有利には8%未満(組成物No.6については6.3%)、更に有利には6%未満(組成物No.5については5.6%)である。カップリング系(TESPT + エナミン + DPG)については、その量は、補強性白色充填剤の質量に対して、有利には10%未満(組成物No.6については8.2%)、更に有利には(組成物No.5については7.5%)である。

異なる結果の検討から、第1に、著しく少量のTESPTにもかかわらず加硫後の性能が同等である対照組成物No.3に比べて、第2に、同量のTESPTを含むがエナミンを欠く対照組成物No.4に比べて、本発明の組成物No.5とNo.6の性能が全体に高いことがわかる。

高変形時のモジュラス(M100及びM300)及びM300/M100比は対照組成物No.3と実質的に同じであり、対照組成物No.4より著しく大きい;

ヒステリシスロス(HL)が実質的に同じである;

破断時の性質が同等である。

【 0 0 4 4 】

添付の図2から、エナミンとジフェニルグアニジンによって得られるカップリング活性化の効果が確認される。明らかにわかるように、伸び100%以上に対するモジュラス値は、本発明の組成物No.3、No.5及びNo.6(曲線C3、C5及びC6はほとんど重なっている)が実質的に同じであり、対照組成物No.4に見られるものより明らかに大きい。

従って、補強性を実質的に同じレベルに保ちつつ、本発明のゴム組成物におけるTESPTの量をかなり減少させること(6.4phrから4phrまで)が可能である。

シラン量の減少は、予想されるように、未加硫状態の粘度の上昇及びスコーチタイムの非

10

20

30

40

50

常にわずかな短縮を含むが、観察される変化は依然として全く許容しうるものである。特に、当業者は、必要な場合には、少量の被覆剤を添加することにより未加硫状態の粘度の上昇を修正し得る。例えば、本発明の組成物に2.4phrの1-オクチルトリエトキシシラン(商品名Dynasylan OcteoとしてHuelsから販売されている製品)のような被覆剤を添加すると、ムーニー粘度が78MU値まで下がり、M10モジュラスが4.4MPaまで下がり(シリカのコーティングが良好であるというもう1つの指標である)、更にヒステリシスが良好であり(HLが2.5ポイントより小さい)、補強性が変化しないことを示す、補完的な試験が行われる。

【 0 0 4 5 】

#### C) 試験3

本試験は、エナミンとグアニジン誘導体によって得られた活性化により、ゴム組成物の特性にほとんど悪影響を及ぼさずに、四硫化アルコキシシラン(TESPT)をこれより活性の低いことが既知である二硫化アルコキシシラン(TESPD)で置き換えることが可能であることを示すものである。

上記試験1と2と同様の3種ゴム組成物を比較する。これら3種の組成物は下記の違いを除いて同じである。

組成物No.7: TESPT(6.4phr);

組成物No.8: TESPT(5.6phr);

組成物No.9: TESPT(5.6phr) + 式III-0のエナミン(0.5phr、又はTESPD質量に対して8.9%)

。それぞれの組成物は、更に、1.5phrのグアニジン誘導体を含んでいる。組成物No.7は、この試験の対照であり(補強性白色充填剤の質量に対して8%のTESPT)、本発明ではない組成物No.8は、TESPTの量に対して等モル量のTESPDを含む。即ち、この2種の組成物No.7とNo.8については、シリカとヒドロキシル表面基に対して反応性のトリエトキシシラン官能基の同量が用いられる。組成物No.9のみが本発明の組成物である。そのアルコキシシランの量は、シリカ(80phr)の質量に対して8%未満(正確には7%)であり、(TESPD + エナミン)の量は、その同じ質量に対して8%未満(正確には7.6%)である。本発明のカップリング系(ここでは、TESPD + エナミン + DPG)については、その量は、補強性白色充填剤の質量に対して、有利には10%(正確には9.5%)である。

【 0 0 4 6 】

表5と表6は、異なる組成物の処方、及び加硫(150℃、40分間)前後の性質を示すものである。図3は、伸び(%)の関数としてモジュラス(MPa)の曲線を示すグラフである。これらの曲線にはC7~C9のマークがつけられ、それぞれ組成物No.7~No.9に対応している。

本発明組成物No.8は、組成物No.7に比べて、加硫後の補強性(M100、M300及びM300/M100比)がかなり低く、破壊強さが小さく、ヒステリシスロスが大きいことがわかる。これはすべて、四硫化アルコキシシランに比べて二硫化アルコキシシランのカップリング(白色充填剤/ジエンエラストマー)の有効性が低いことによる。

しかしながら、少量のエナミンを組成物No.9に添加することにより、補強性(M100、M300、M300/M100、破壊応力)のかなりの増大及びHLの低下を認めることができ、これらの特性は組成物No.7に認められるものと同じレベルまでかなり低下する。TESPDのカップリング促進剤としてグアニジン誘導体と組合わせたエナミンのこの有効性は、図3の曲線でも明らかに示される(曲線C7とC9はほとんど重なり、100%の伸びについては曲線C8を十分に超えて位置している)。

【 0 0 4 7 】

#### D) 試験4

この試験においては、タイヤ又はタイヤのトレッドの製造に企図された、前の試験と同様の3種のゴム組成物(SBRとBRのジエンエラストマーの混合物)を調製する。

これら3種の組成物は、下記の違いを除いて同じである。

組成物No.10: TESPT(6.4phr);

組成物No.11: TESPT(6.4phr)、式III-0のエナミン(0.5phr、又はTESPT質量に対して7.8%)と会合している;



組成物No.12: TESPT(6.4phr)、式III-2のエナミン(0.55phr、又はTESPT質量に対して8.6%)と会合している

それぞれの組成物は、更に、1.5phrのグアニジン誘導体を含んでいる。組成物No.10は、本試験の対照であり、補強性白色充填剤の質量に対して8%量のTESPTを含有する(80phrのシリカに対して6.4phrのTESPT)が、エナミンを欠いている。本発明の組成物No.11及びNo.12は、本発明のカップリング系(TESPT + エナミン + DPG)を補強性白色充填剤の質量に対して12%未満の量で含有する。これらの組成物については、(TESPT + エナミン)の量は補強性白色充填剤の質量に対して10%未満である。

#### 【0048】

表7と表8は、異なる組成物の処方(表7-phrで表される異なる製品の量)、及び加硫(150、40分間)前後の性質を示すものである。図4は、伸び(%)の関数としてのモジュラス(MPa)の曲線を示すグラフである。これらの曲線にはC10、C11及びC12のマークがつけられ、それぞれゴム組成物No.10、No.11及びNo.12に対応している。

表8の結果の検討から、本発明の組成物No.11とNo.12が対照組成物No.10に比べて、未加硫状態のムーニー粘度がほとんど差がなく(よって加工特性が同等である)、加硫状態の特性がかなり改善されていることがわかる。

高変形時のモジュラス(M100及びM300)が大きい、M300/M100比も高い、(当業者に既知のように、補強性が良好であることを意味する)；

ヒステリシスロス(HL)がわずかに小さい；

破壊応力が大きい。

添付した図4から前の所見が確認される。100%以上の伸びについては、組成物No.11とNo.12(曲線C11とC12はほとんど重なっている)の場合にはモジュラス値がすべて大きく、補強性白色充填剤とエラストマー間の良好な相互作用が示される。

#### 【0049】

#### E) 試験5

上記試験2と同様であるが異なるエナミンの存在下の本実験の目的は、エナミンとグアニジン誘導体によって得られる活性化により、ポリ硫化アルコキシシラン、特にTESPTの量を、白色充填剤による組成物の補強性に悪影響を及ぼさずに著しく減少させることが可能であることを確認するものである。

上記試験1と同様である4種のゴム組成物を比較する。これら4種の組成物は、下記の違いを除いて同じである。

組成物No.13: TESPT(6.4phr)；

組成物No.14: TESPT(4phr)；

組成物No.15: TESPT(4phr) + 式III-1のエナミン(0.5phr、又はTESPT質量に対して12.5%)；

組成物No.16: TESPT(4phr) + 式III-2のエナミン(0.55phr、又はTESPTの質量に対して13.75%)。

それぞれの組成物は、更に、1.5phrのグアニジン誘導体を含んでいる。従って、組成物No.15とNo.16だけが本発明である。組成物No.13は従来技術の対照組成物であり、組成物No.14は組成物No.15とNo.16に対して同じ量のTESPTを有する対照である。表9と表10は、異なる組成物の処方、及び加硫(150、40分間)前後の性質を示すものである。図5は、伸び(%)の関数としてのモジュラス(MPa)の曲線を示すグラフである。これらの曲線にはC13~C16のマークがつけられ、それぞれゴム組成物No.13~No.16に対応している。

#### 【0050】

従来技術の組成物No.13においては、TESPTの量がシリカ質量に対して8%であり、組成物No.15とNo.16に用いられたTESPTの量より60%だけ多いことがわかる。そのいずれの組成物も本発明である。これらの組成物No.15とNo.16においては、ポリ硫化アルコキシシラン量は、補強性白色充填剤の質量に対して、有利には6%未満(正確には5%)、(TESPT + エナミン)の全量は、6%未満(組成物No.15については5.6%及び組成物No.16については5.7%)である。カップリング系(TESPT + エナミン + DPG)については、その量は、補強性白色充填剤

10

20

30

40

50

の質量に対して、有利には8%未満(組成物No.15については7.5%及び組成物No.16については7.6%)である。

異なる結果の検討から、本発明の組成物No.15とNo.16が、第1に、対照組成物No.13に比べてTESPTの量が著しく少ないにもかかわらず加硫後の性能が非常に近く、第2に、同量のTESPTを含む対照組成物No.14に比べて性能が全体に高いことがわかる。

高変形時のモジュラス(M100及びM300)及びM300/M100比は対照組成物No.13と実質的に同じであり、対照組成物No.14より著しく大きい；

ヒステリシスロス(HL)が組成物No.13に非常に近く、組成物No.14より小さい；

破断時の性質が同等である。

【0051】

添付の図5から、エナミンとグアニジン誘導体によって得られるカップリング活性化の効果が確認される。明らかにわかるように、伸び100%以上に対するモジュラス値は、組成物No.13、No.15及びNo.16(曲線C13、C15及びC16はほとんど重なっている)が実質的に同じであり、対照組成物No.14に見られるものよりかなり大きい。

従って、補強性を実質的に同じレベルに保ちつつ、本発明のゴム組成物におけるTESPTの量をかなり減少させること(6.4phrから4phrへ)が可能であることが確認される。

シラン量の減少は、予想されるように、未加硫状態の粘度の上昇を含むが、観察される変化は依然として許容しうるものである。上で示したように、当業者は、必要な場合には、少量の被覆剤を添加することにより未加硫状態の粘度の増加を修正し得る。例えば、本発明の組成物に1.5phrの、 $\gamma$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン(商品名PS340としてAB CRから販売されている製品)のような被覆剤を添加すると、ムーニー粘度が95MU値まで下がり、M10モジュラスが5.35MPaまで下がり(シリカのコーティングが良好であるというもう1つの指標である)、更にヒステリシスが良好であり(HLが2ポイントより小さい)、補強性が変化しないことを示す、補完的な試験が行われる。

【0052】

#### F) 試験6

上記試験3と同様である本実験の目的は、エナミンとグアニジン誘導体によって得られる活性化により、ゴム組成物の性質にほとんど悪影響を及ぼさずに、四硫化アルコキシシラン(TESPT)を、それよりも活性が低いことが既知である二硫化アルコキシシラン(TESPD)で置き換えることが可能であることを確認するものである。

このために、上記試験1と同様である2種のゴム組成物を比較する。これら2種の組成物は、下記の違いを除いて同じである。

組成物No.17: TESPT(5.6phr)；

組成物No.18: TESPT(5.6phr) + 式III-1のエナミン(0.5phr、又はTESPT質量に対して8.9%)。

【0053】

2種の組成物は、1.5phrのグアニジン誘導体を含んでいる。本発明ではない組成物No.17は、TESPDを上記対照組成物の大部分に用いられる6.4phrのTESPTの量に対して等モル量で含有する。即ち、シリカとヒドロキシル表面基に対して反応性のトリエトキシシラン官能基の同量が用いられる。補強性白色充填剤の質量に対して、本発明の組成物No.18は8%未満(正確には7%)のTESPD、8%未満(正確には7.6%)の(TESPD + エナミン)、及び10%未満(正確には9.5%)の(TESPD + エナミン + DPG)を含んでいる(質量%)。

表11と表12は、異なる組成物の処方、及び加硫(150℃、40分間)前後の性質を示すものである。図6は、伸び(%)の関数としてのモジュラス(MPa)の曲線を示すグラフであり、曲線にはC17~C18のマークがつけられ、それぞれ組成物No.17~No.18に対応している。

組成物No.18に少量(0.75phr)のエナミン(わずかに0.5phr)を添加することにより、組成物No.17に対して補強性の増大(M100、M300、M300/M100、破壊応力が大きい)及びHLロスの低下が見出されることがわかる。グアニジン誘導体と組合わせたエナミンによって得られたカップリングの活性化は、図6の曲線によって明らかに示される(100%より大きい伸びについては、曲線C18は曲線C17を超えた位置にある)。

## 【 0 0 5 4 】

## G) 試験7

本実験の目的は、本発明が上記試験に用いられる対称のポリ硫化アルコキシシラン以外のポリ硫化アルコキシシランにあてはまることを示すものである。

下記の違いを除いて同じである2種のゴム組成物を調製する。

組成物No.19: 式IIのシラン(6.4phr);

組成物No.20: 式IIのシラン(6.4phr)、式III-0のエナミン(0.5phr、又はアルコキシシラン質量に対して7.8%)と会合している。

それぞれの組成物は、1.5phrのグアニジン誘導体を含んでいる。組成物No.19は、本試験の対照であり、補強性白色充填剤の質量に対して8%の量のシランを含んでいる(80phrのシリカに対して6.4phr)が、エナミンを欠いている。本発明である組成物No.20は、本発明のカップリング系(シラン+エナミン+グアニジン誘導体)を補強性白色充填剤の質量に対して12%未満(正確には10.5%)の量で含んでいる。

10

## 【 0 0 5 5 】

表13と表14は、異なる組成物の処方、及び加硫(150℃、40分間)前後の性質を示すものである。図7は、伸び(%)の関数としてのモジュラス(MPa)の曲線を示すグラフであり、曲線にはC19~C20のマークがつけられ、それぞれ組成物No.19とNo.20に対応している。

表14の結果の検討から、本発明の組成物No.20が対照組成物No.19に比べて、未加硫状態のムーニー粘度が同じであり(よって加工特性が同等である)、スコーチタイムが短いとはいえず十分であり、加硫状態の特性がかなり改善されていることがわかる。

20

高変形時のモジュラス(M100及びM300)が大きい、M300/M100比も高い(よって、補強性が良好である);

ヒステリシスロス(HL)が小さい;

破壊応力が大きい。

図7から上記結果が確認される。100%以上の伸びについては、組成物No.20の場合にはモジュラス値が明らかに良好であり、補強性白色充填剤とエラストマー間の良好な相互作用が示されることが明らかである。

## 【 0 0 5 6 】

## H) 試験8

前に試験したものと同様の2種のゴム組成物を調製する。ここでの補強性充填剤は、補強性シリカとアルミナの(50/50)混合物で構成されている。アルミナは、前述の欧州特許出願第0 810 258号に記載されているようなアルミナである。

30

これら2種の組成物は、下記の違いを除いて同じである。

組成物No.21: TESPT(6.5phr);

組成物No.22: TESPT(6.5phr)、式III-0のエナミン(0.5phr、又はTESPTの質量に対して7.7%)と会合している。

それぞれの組成物は、更に、0.9phrのジフェニルグアニジン(又は補強性白色充填剤の質量に対して約0.9%)を含んでいる。組成物No.21は、本試験の対照であり、補強性白色充填剤の質量に対して約6.6%の量のシランを含んでいる(99phrの補強性白色充填剤に対して6.5phrのシラン)が、エナミンを欠いている。本発明である組成物No.22は、本発明のカップリング系(TESPT+エナミン+DPG)を補強性白色充填剤の質量に対して有利には8%未満(正確には7.9%)の量で含んでいる。

40

表15と表16は、異なる組成物の処方、及び加硫(150℃、40分間)前後の性質を示すものである。

表16の結果の検討から、本発明の組成物が、未加硫状態で匹敵する特性を示し、加硫状態でも特性がかなり改善されている: M100及びM300のモジュラスが大きい、M300/M100比が高い、ヒステリシスロス(HL)がわずかに小さい、破壊応力が大きいことがわかる。

## 【 0 0 5 7 】

## I) 試験9

前の試験と同様の3種のゴム組成物を調製する。この補強性充填剤は、シリカとアルミナ

50

の(70/30ブレンド)混合物で構成されている。ここで用いられるアルミナは、欧州特許出願第0 810 258号に記載されているような補強性アルミナである。

これら3種の組成物は、下記の違いを除いて同じである。

組成物No.23: TESPT(6phr);

組成物No.24: TESPT(6phr)、式III-0のエナミン(0.5phr、又はTESPTの質量に対して8.3%)と会合している。

組成物No.25: TESPT(6phr)、式III-2のエナミン(0.55phr、又はTESPTの質量に対して9.2%)と会合している。

それぞれの組成物は、更に、1.2phrのグアニジン誘導体を含んでいる。組成物No.23は、本試験の対照であり、補強性白色充填剤の質量に対して約6.8%の量のTESPTを含んでいる(88phrの補強性白色充填剤に対して6phrのシラン)が、エナミンを欠いている。本発明の組成物No.24とNo.25は、本発明のカップリング系(TESPT + エナミン + DPG)を全補強性白色充填剤の質量に対して10%未満(約8.8%)の量で含んでいる。

表17と表18は、異なる組成物の処方、及び加硫(150℃、40分間)前後の性質を示すものである。

表18の結果から、本発明の組成物が、対照組成物に比べて、未加硫状態の粘度が同等であり、加硫状態の特性が改善されている: M100とM300のモジュラスが大きい、M300/M100比が高い、ヒステリシスロス(HL)が小さいことがわかる。これは、補強性白色充填剤とエラストマー間の相互作用が良好であることを示し、図8の曲線で確認される(曲線C24とC25は対照曲線C23の上に位置している)。

【0058】

#### J) 試験10

本試験は、グアニジン誘導体の存在が本発明のカップリング系において不可欠であることを示すものである。

下記の違いを除いて同じである3種の組成物を調製する。

組成物No.26: TESPT(6.4phr)、グアニジン誘導体を含むがエナミンを含まない;

組成物No.27: TESPT(6.4phr) + 式III-0のエナミン(0.5phr、又はTESPTの質量に対して7.8%)、グアニジン誘導体(1.5phr)と会合している。

組成物No.28: TESPT(6.4phr)、エナミンを含むがグアニジン誘導体を含まない。

従って、組成物No.27のみが本発明である。組成物No.26は、本試験の対照である。表19と表20は、異なる組成物の処方、及び加硫(150℃、40分間)前後の性質を示すものである。異なる結果の検討から、本発明の組成物No.27が、対照組成物No.26に比べて、未加硫状態の粘度がほとんど差がなく、スコーチタイムが短いにしても十分であり、加硫状態の特性が改善されている: M100とM300のモジュラスが著しく大きい、M300/M100比が高い、ヒステリシスロス(HL)が小さいことがわかる。

グアニジン誘導体を欠く組成物No.28については、これらの性質が本発明の組成物に比べて未加硫状態及び加硫後共に低下することがわかる(M100、M300及びM300/M100により粘度が高く、HLロスが大きく、補強性レベルが低い)。グアニジン誘導体が存在しないとき、エナミンはカップリング剤に対して効果がないことが明らかである。

【0059】

#### K) 試験11

本試験は、本発明の組成物を製造したときに、グアニジン誘導体をエラストマー、補強性白色充填剤及び残りのカップリング系(ポリ硫化アルコキシシランとエナミン)と第1相のサーモメカニカルワーキング(非生産相)中で後の加硫系(生産相)とではなく混合することが好ましいことを示すものである。

下記の違いを除いて同じである3種の組成物を調製する。

組成物No.29: TESPT(6.4phr)、グアニジン誘導体を含むがエナミンを含まない;

組成物No.30及びNo.31: TESPT(6.4phr) + 式III-2のエナミン(0.55phr、又はTESPTの質量に対して8.6%)、グアニジン誘導体(1.5phr)と会合している。

従って、組成物No.30とNo.31は本発明である。組成物No.29は、本試験の対照である。組

成物No.29とNo.30については、グアニジン誘導体は、補強性白色充填剤と残りの本発明のカップリング系と組成物として、即ち、インターナルミキサ(非生産相)で混合した。組成物No.31については、グアニジン誘導体は、加硫系(イオウとスルフェンアミド)と共に、即ち、外部ミキサ(生産相)で混合した。

#### 【0060】

表21と表22は、異なる組成物の処方、及び加硫(150℃、40分間)前後の性質を示すものである。図9は、伸び(%)の関数としてのモジュラス(MPa)の曲線を示すグラフである。これらの曲線にはC29～C31のマークがつけられ、それぞれゴム組成物No.29～31に対応している。

結果から、再び、本発明の予想できない効果がわかる。本発明の組成物No.30は、対照組成物No.29に比べて、未加硫状態のムーニー粘度がわずかに高いが十分であり、加硫状態での特性が改善される：M100とM300のモジュラス及びM300/M100比が高く、ロス(HL)が小さく、破壊応力が大きい。図9から、エナミンとジフェニルグアニジンによって得られたカップリングの活性化の効果が確認され、100%以上の伸びについては、本発明の組成物No.30(曲線C30)の場合に、対照組成物(曲線C29)に比べて非常に大きいモジュラス値が記録される。

組成物No.31については、これらの補強性(M100とM300を参照されたい)が対照組成物No.29に対してかなり改善され、本発明の組成物No.30より低いことがわかる(図9においては、曲線C31は曲線C29とC30との間に位置する)。

#### 【0061】

##### L) 試験12

本発明は、ここでは、既知のように製造されかつ表23に示されるトレッドを構成するゴム組成物の組成を除いてすべての点で同じである、寸法175/70 R14のラジアルカーカスタイヤについて試験を行うことにより示される。

補強性白色充填剤は高分散性シリカである。対照組成物の場合は8%のTESPTで、本発明の組成物No.33の場合は5%のTESPTだけで(補強性白色充填剤の質量に対して質量%)、即ち、ポリ硫化アルコキシシランの量の約40%の減少によりカップリング(白色充填剤/ジエンエラストマー)を行わせる。

本発明の組成物においては、5%のTESPTを式III-0のエナミン(0.5phr、又はポリ硫化アルコキシシランの質量に対して12.5%)でグアニジン誘導体(1.5phr)と組合わせて活性化する。アルコキシシランの量とエナミンの量は、補強性白色充填剤に対して、有利には6%未満(正確には5.6%)である。本発明のカップリング系については(TESPT+エナミン+DPG)、補強性白色充填剤の質量に対して、有利には8%未満(正確には7.5%)である。

#### 【0062】

このように調製したタイヤを車種シトロエンZX(ブレークタイプ)の車で、運転による摩耗がトレッドのグループに位置する摩耗指示体に達するまで路上走行に供する。当業者に既知のように、タイヤの走行中のゴム組成物の摩耗抵抗は、補強性充填剤によって与えられた補強の品質、即ち、得られたカップリング(充填剤/エラストマー)の量に直接関連する。言い換えると、摩耗抵抗の測定は、最善でないとしても、製造した最終製品について評価されるので、用いられるカップリング系の性能が優れていることを意味する。

走行後に本発明のトレッドをもつタイヤが、対照タイヤと同じ性能を示し、実質的に同じ総マイル数にわたることがわかる。非常に少量のカップリングにもかかわらずこの等価な摩耗抵抗は、エナミンとグアニジン誘導体化合物の併用によって得られたカップリングの強い活性化によって得ることができた。

#### 【0063】

##### M) 試験13

本試験の目的は、TESPT以外のポリ硫化アルコキシシランの存在下に上記試験12の結果を確認することである。表24に示されるトレッドを構成するゴム組成物の組成を除いてすべての点で同じである、寸法175/70 R14のラジアルカーカスタイヤを製造する(対照組成物No.34、本発明の組成物No.35)。

いずれの場合も8%の式IIのポリ硫化アルコキシシラン(補強性白色充填剤の量に対して質量%)でカップリング(白色充填剤/ジエンエラストマー)を行わせる。本発明の組成物No.35においては、8%のシランを0.5phrのエナミン(又はポリ硫化アルコキシシランの質量に対して12.5%のエナミン)と1.5phrのグアニジン誘導体で活性化する。この組成物においては、全量(TESPT + エナミン)は10%未満(正確には8.6%)であり、本発明のカップリング系(TESPD + エナミン + DPG)の量は、補強性白色充填剤(80phr)の質量に対して12%未満(正確には10.5%)である。

タイヤを車種シトロエンXsaraの車で路上走行に供することによる手順は、前の試験の通りである。試験の終わりに、他の運転性能に悪影響を及ぼさずに本発明のタイヤの摩耗抵抗が4%増加したことがわかる。

【0064】

#### N) 試験14

表25に示されるトレッドを構成するゴム組成物の組成を除いてすべての点で同じである、ラジアルカーカスタイヤ(175/70 R14)から始めて他の運転試験を行う(対照組成物No.36、本発明の組成物No.37)。

対照組成物No.36の場合は8%のTESPTで、本発明の組成物の場合はわずか6%のTESPTで(補強性白色充填剤の量に対して質量%)、カップリング(白色充填剤/ジエンエラストマー)を行わせる。これにより、本発明の組成物No.37のポリ硫化アルコキシシランの量がほぼ25%減少する。6%のTESPTは、1.5phrのDPGと組合わせたわずか0.3phrのエナミン(又はアルコキシシランの質量に対して6.3%のエナミン)で活性化する。本発明の組成物においては、全量(TESPT + エナミン)は8%未満(正確には6.4%)であり、本発明のカップリング系(TESPD + エナミン + DPG)の量は、補強性白色充填剤(80phr)の質量に対して、有利には10%未満(正確には8.3%)である。

【0065】

タイヤを今度は車種シトロエンキサンチアの車で路上走行に供することによる手順は、試験12と13の通りである。試験の終わりに、他の運転性能に悪影響を及ぼさずに、トレッドのゴム組成物が30%を超えるTESPTの量を含有する対照タイヤに比べて本発明のタイヤの摩耗抵抗が3%増加したことがわかる。

結論として、上記の様々な試験によって示されるように、ポリ硫化アルコキシシラン、エナミン及びグアニジン誘導体の会合によって形成される本発明の新規なカップリング系(白色充填剤/ジエンエラストマー)は、従来技術の白色充填剤で補強された組成物に比べて本発明の組成物に性質の特に有利な妥協を与える。この新規なカップリング系においては、カップリング促進剤として併用して用いられるエナミンとグアニジン誘導体は、特に、白色充填剤で補強されたタイヤのゴム組成物に慣用的に用いられるポリ硫化アルコキシシランの量をかなり減少させることを可能にする。従って、本発明は、ゴム組成物のコスト、つまりその組成物から製造されたタイヤのコストを下げることを可能にする。

本発明は、また、多量のポリ硫化アルコキシシランが維持される場合、カップリングの良好なレベルを得ること、つまり良好なレベルの補強性白色充填剤によるゴム組成物の補強を得ることを可能にする。

【0066】

表 1

10

20

30

40

組成物 No. :	1	2
SBR (1)	75	75
BR (2)	25	25
シリカ (3)	80	80
芳香油	35	35
TESPT (Si69)	6.4	6.4
エナミン (4)	—	0.5
ZnO	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5
イオウ	1.1	1.1
CBS (7)	2	2

10

20

(1) 1,2-ポリブタジエン単位59.5%；スチレン26.5%のSBR；エキステンダー油37.5%を含むSBR(Tg = -29℃)；ドライSBRとして表される；

(2) 1,2 4.3%；trans 2.7%；cis-1,4 93%のBR (Tg -106℃)；

(4) シリカ Zeosil 1165MP、Rhodia製；

(4) 式III-0のエナミン(Great Lakes製のMeramid FC)；

(5) N-1,3-ジメチルブチル-N-フェニル-p-フェニレンジアミン；

(6) ジフェニルグアニジン；

(7) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド。

【 0 0 6 7 】

表 2

30

組成物 No. :	1	2
加硫前の性質:		
ムーニー (MU)	78	83
T5 (min)	19	13
加硫後の性質:		
M10 (MPa)	5.2	5.0
M100 (MPa)	1.7	1.8
M300 (MPa)	2.2	2.6
M300/M100	1.3	1.4
HL (%)	27	24
破壊応力 (MPa)	20.3	22.9
破断時伸び (%)	516	495

10

20

【 0 0 6 8 】

30

表3



組成物 No. :	3	4	5	6
SBR (1)	75	75	75	75
BR (2)	25	25	25	25
シリカ (3)	80	80	80	80
TESPT (Si69)	6.4	4	4	4.8
エナミン (4)	—	—	0.5	0.25
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5	1.5	1.5
イオウ	1.1	1.1	1.1	1.1
CBS (7)	2	2	2	2

10

20

(1) ~ (7) 表1と同じ;

【 0 0 6 9 】

表 4

組成物 No.	3	4	5	6
加硫前の性質:				
ムーニー (MU)	80	103	92	87
T5 (min)	18	16	14	16
加硫後の性質:				
M10 (MPa)	5.6	5.9	5.8	5.8
M100 (MPa)	1.6	1.4	1.6	1.5
M300 (MPa)	1.9	1.6	1.8	1.8
M300/M100	1.19	1.09	1.18	1.19
HL (%)	30	32	30	31
破壊応力 (MPa)	21.7	21.7	21.7	22.2
破断時伸び (%)	615	669	605	625

10

20

【 0 0 7 0 】

30

表 5

組成物 No. :	7	8	9
SBR (1)	75	75	75
BR (2)	25	25	25
シリカ (3)	80	80	80
芳香油	35	35	35
TESPT (Si69)	6.4	—	—
TESPD (Si266)	—	5.6	5.6
エナミン (4)	—	—	0.5
ZnO	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5	1.5
イオウ	1.1	1.1	1.1
CBS (7)	2	2	2

10

20

(1) ~ (7) 表1と同じ;

【 0 0 7 1 】

表 6

組成物 No.	7	8	9
加硫前の性質:			
ムーニー (MU)	98	103	94
T5(min)	29	> 30	26
加硫後の性質:			
M10 (MPa)	4.5	4.4	4.3
M100 (MPa)	1.4	1.1	1.3
M300 (MPa)	1.8	1.2	1.7
M300/M100	1.29	1.05	1.28
HL (%)	26	32	26
破壊応力 (MPa)	24.3	22.3	25.7
破断時伸び (%)	647	730	685

10

20

【 0 0 7 2 】

30

表 7

組成物 No. :	10	11	12
SBR (1)	75	75	75
BR (2)	25	25	25
シリカ (3)	80	80	80
芳香油	35	35	35
TESPT (Si69)	6.4	6.4	6.4
エナミン (4)	—	0.5	—
エナミン (4')	—	—	0.55
ZnO	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5	1.5
イオウ	1.1	1.1	1.1
CBS (7)	2	2	2

(1) ~ (3) 表1と同じ;

(4) 式III-1のエナミン(1-ピロリジノ-1-シクロペンテン; Aldrich);

(4') 式III-2のエナミン(1-ピロリジノ-1-シクロヘキセン; Aldrich);

(5) ~ (7) 表1と同じ

【 0 0 7 3 】

表8

10

20

30

組成物 No.	10	11	12
加硫前の性質:			
ムーニー (MU)	91	95	95
加硫後の性質:			
M10 (MPa)	5.6	5.6	5.7
M100 (MPa)	1.8	2.0	1.9
M300 (MPa)	2.2	2.7	2.6
M300/M100	1.23	1.36	1.32
HL (%)	30	27	28
破壊応力 (MPa)	22.2	23.1	22.6
破断時伸び (%)	561	504	502

10

20

【 0 0 7 4 】

表9

組成物 No. :	13	14	15	16
SBR (1)	75	75	75	75
BR (2)	25	25	25	25
シリカ (3)	80	80	80	80
TESPT (Si69)	6.4	4	4	4
エナミン (4)	—	—	0.5	—
エナミン (4')	—	—	—	0.55
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5	1.5	1.5
イオウ	1.1	1.1	1.1	1.1
CBS (7)	2	2	2	2

10

20

(1) ~ (7) 表7と同じ;

【 0 0 7 5 】

表 10

組成物 No.	13	14	15	16
加硫前の性質:				
ムーニー (MU)	91	116	113	108
加硫後の性質:				
M10 (MPa)	5.6	5.5	5.8	5.7
M100 (MPa)	1.8	1.5	1.7	1.6
M300 (MPa)	2.2	1.6	2.2	2.0
M300/M100	1.23	1.06	1.25	1.21
HL (%)	30	36	32	32
破壊応力 (MPa)	22.2	22.2	23	23.7
破断時伸び (%)	561	712	574	624

10

20

【 0 0 7 6 】

表 11



組成物 No. :	17	18
SBR (1)	75	75
BR (2)	25	25
シリカ (3)	80	80
芳香油	35	35
TESPD (Si266)	5.6	5.6
エナミン (4)	—	0.5
ZnO	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9
DPG (5)	1.5	1.5
イオウ	1.1	1.1
CBS (6)	2	2

10

20

(1) ~ (7) 表7と同じ;

【 0 0 7 7 】

表 12

組成物 No. :	17	18
加硫前の性質:		
ムーニー (MU)	92	80
加硫後の性質:		
M10 (MPa)	4.4	4.6
M100 (MPa)	1.2	1.3
M300 (MPa)	1.3	1.4
M300/M100	1.02	1.08
HL (%)	37	34
破壊応力 (MPa)	21	22.4
破断時伸び (%)	750	734

10

20

【 0 0 7 8 】

表 13

組成物 No. :	19	20
SBR (1)	75	75
BR (2)	25	25
シリカ (3)	80	80
芳香油	35	35
シラン (8)	6.4	6.4
エナミン (4)	—	0.5
ZnO	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5
イオウ	1.1	1.1
CBS (7)	2	2

10

20

(1) ~ (7) 表1と同じ;

(8) シラン式(11)

【 0 0 7 9 】

表14

組成物 No. :	19	20
加硫前の性質:		
ムーニー (MU)	90	91
T5 (min)	16	12
加硫後の性質:		
M10 (MPa)	5.6	5.8
M100 (MPa)	1.5	1.8
M300 (MPa)	1.7	2.3
M300/M100	1.13	1.27
HL (%)	33	28.5
破壊応力 (MPa)	20.4	20.1
破断時伸び (%)	675	540

10

20

【 0 0 8 0 】

30

表 15

組成物 No. :	21	22
SBR (1)	75	75
BR (2)	25	25
シリカ (3)	49.5	49.5
アルミナ (3')	49.5	49.5
芳香油	35	35
TESPD (Si69)	6.5	6.5
エナミン (4)	—	0.5
ZnO	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9
DPG (6)	0.9	0.9
イオウ	1.1	1.1
CBS (6)	2	2

10

20

(1) ~ (7) 表1と同じ;

(3') アルミナCR125, Bałkowski製

【 0 0 8 1 】

表16

組成物 No. :	21	22
加硫前の性質:		
ムーニー (MU)	50	52
T5 (min)	14	12
加硫後の性質:		
M10 (MPa)	5.1	5.1
M100 (MPa)	1.7	1.8
M300 (MPa)	2.1	2.2
M300/M100	1.18	1.23
HL (%)	31	29
破壊応力 (MPa)	21.7	23.2
破断時伸び (%)	591	609

10

20

【 0 0 8 2 】

30

表 17

組成物 No. :	23	24	25
SBR (1)	75	75	75
BR (2)	25	25	25
シリカ (3)	62	62	62
アルミナ (3')	26	26	26
芳香油	35	35	35
TESPT ( Si69 )	6.0	6.0	6.0
エナミン (4)	—	0.5	—
エナミン (4')	—	—	0.55
ZnO	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9	1.9
DPG (6)	1.2	1.2	1.2
イオウ	1.1	1.1	1.1
CBS (7)	2	2	2

10

20

(1) ~ (7) 表1と同じ；  
 (3') アルミナAPA-100RDX, Condea製；  
 (4') 表7と同じ(式III-2のエナミン)  
**【 0 0 8 3 】**

30

表18

組成物 No. :	23	24	25
加硫前の性質:			
ムーニー (MU)	74	74	77
加硫後の性質:			
M10 (MPa)	4.7	4.8	4.2
M100 (MPa)	1.6	1.9	1.7
M300 (MPa)	2.0	2.4	2.1
M300/M100	1.20	1.28	1.30
HL (%)	28	25	26
破壊応力 (MPa)	20.7	20.8	21.3
破断時伸び (%)	587	539	560

10

20

【 0 0 8 4 】

表 19



組成物 No. :	26	27	28
SBR (1)	75	75	75
BR (2)	25	25	25
シリカ (3)	80	80	80
芳香油	35	35	35
TESPT (Si69)	6.4	6.4	6.4
エナミン (4)	—	0.5	0.5
ZnO	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5	—
イオウ	1.1	1.1	1.1
CBS (7)	2	2	2

10

20

(1) ~ (7) 表1と同じ

【 0 0 8 5 】

表 20

組成物 No. :	26	27	28
加硫前の性質:			
ムーニー (MU)	84	87	98
T5 (min)	20	12	20
加硫後の性質:			
M10 (MPa)	5.7	6.1	4.7
M100 (MPa)	1.7	2.0	1.6
M300 (MPa)	2.0	2.5	1.8
M300/M100	1.20	1.25	1.10
HL (%)	30	27	32
破壊応力 (MPa)	19.3	19.5	20.9
破断時伸び (%)	532	473	663

10

20

【 0 0 8 6 】

30

表 21

組成物 No. :	29	30	31
SBR (1)	75	75	75
BR (2)	25	25	25
シリカ (3)	80	80	80
芳香油	35	35	35
TESPT (Si69)	6.4	6.4	6.4
エナミン (4')	—	0.55	0.55
ZnO	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5	1.5
イオウ	1.1	1.1	1.1
CBS (7)	2	2	2

10

20

(1) ~ (3), (4'), (5) ~ (7) 表1と同じ

【 0 0 8 7 】

表22

組成物 No. :	29	30	31
加硫前の性質:			
ムーニー (MU)	84	90	98
加硫後の性質:			
M10 (MPa)	5.6	5.3	5.5
M100 (MPa)	1.7	1.8	1.8
M300 (MPa)	2.1	2.4	2.2
M300/M100	1.20	1.31	1.22
HL (%)	29.5	27	29.5
破壊応力 (MPa)	19.4	22	22.1
破断時伸び (%)	533	509	536

10

20

【 0 0 8 8 】

表 23

組成物 No. :	32	33
SBR (1)	75	75
BR (2)	25	25
シリカ (3)	80	80
芳香油	34	34
TESPT (Si69)	6.4	4
エナミン (4)	—	0.5
ZnO	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2
パラフィン油 (9)	1.5	1.5
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5
イオウ	1.1	1.1
CBS (7)	2	2

10

20

(1) ~ (7) 表1と同じ;

(9) マクロクリスタリンとミクロクリスタリンのワックスオゾン亀裂防止ワックスの混合物。

【 0 0 8 9 】

表 24

30

組成物 No. :	34	35
SBR (1)	75	75
BR (2)	25	25
シリカ (3)	80	80
芳香油	34	34
シラン (8)	6.4	6.4
エナミン (4)	—	0.5
ZnO	2.5	2.5
パラフィン油 (9)	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5
イオウ	1.1	1.1
CBS (7)	2	2

10

20

(1) ~ (8) 表13と同じ;

(9) 表23と同じ。

【 0 0 9 0 】

表25

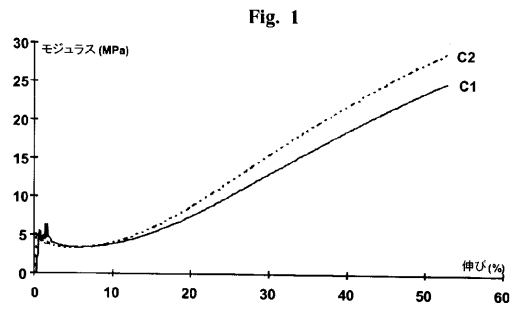
組成物 No. :	36	37
SBR (1)	75	75
BR (2)	25	25
シリカ (3)	80	80
芳香油	34	34
TESPT (Si69)	6.4	4.8
エナミン (4)	—	0.3
ZnO	2.5	2.5
パラフィン油 (9)	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9
DPG (6)	1.5	1.5
イオウ	1.1	1.1
CBS (7)	2	2

10

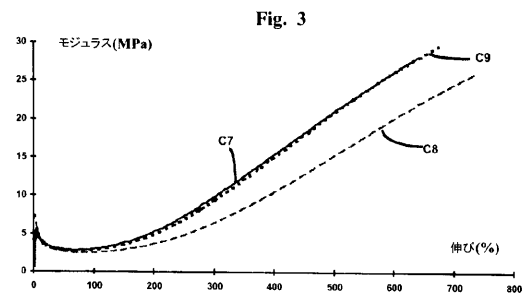
20

(1) ~ (9) 表23と同じ。

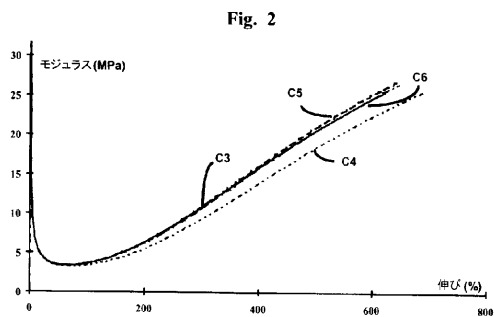
【図 1】



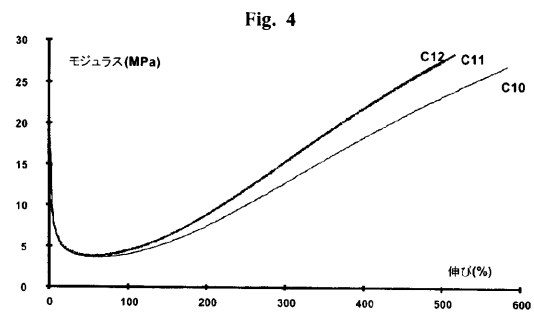
【図 3】



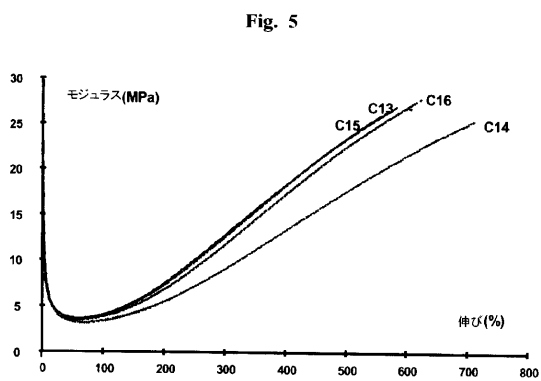
【図 2】



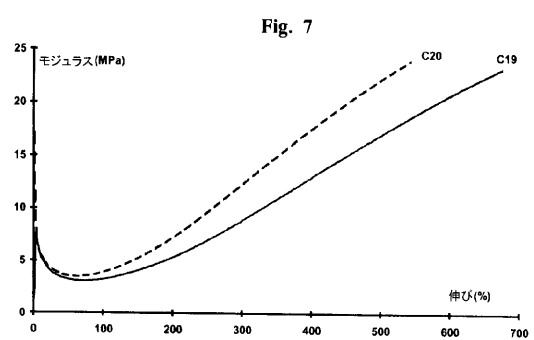
【図 4】



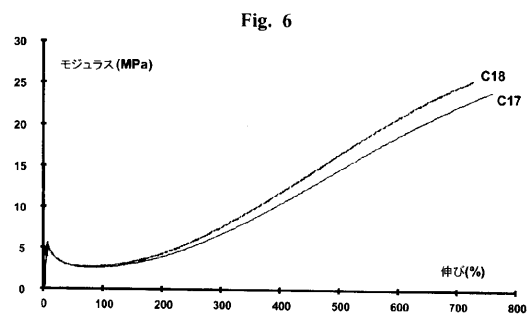
【図 5】



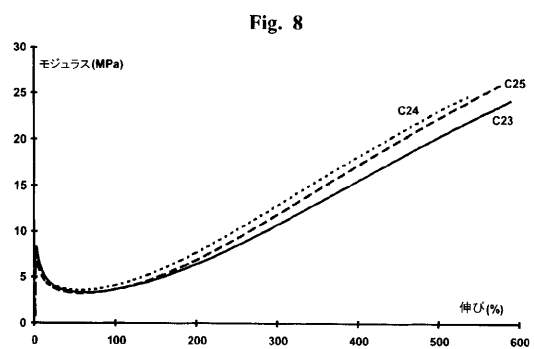
【図 7】



【図 6】



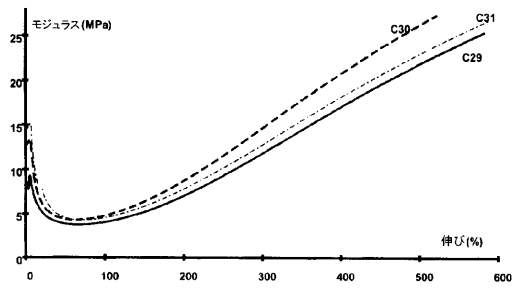
【図 8】





【図 9】

Fig. 9



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<b>C 0 8 K 5/548 (2006.01)</b>		C 0 8 K 5/548
<b>C 0 8 L 81/04 (2006.01)</b>		C 0 8 L 81/04

(74)代理人 100065189  
弁理士 宍戸 嘉一

(74)代理人 100096194  
弁理士 竹内 英人

(74)代理人 100074228  
弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009  
弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821  
弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771  
弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤

(72)発明者 ペノー クリストフ  
フランス エフ - 6 3 4 0 0 シャマリエール アベニュー パスツール 5 0

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 4 9 9 4 6 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 1 6 5 9 9 1 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 2 9 2 1 6 2 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 2 7 7 3 4 8 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 1 8 7 8 4 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 1 3 0 4 3 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C08L 1/00-101/14