

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-515508
(P2024-515508A)

(43)公表日 令和6年4月10日(2024.4.10)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
B 3 2 B	25/02 (2006.01)	B 3 2 B	25/02	3 D 1 3 1	
C 0 8 K	3/06 (2006.01)	C 0 8 K	3/06	4 F 0 7 2	
C 0 8 L	9/00 (2006.01)	C 0 8 L	9/00	4 F 1 0 0	
C 0 8 L	61/06 (2006.01)	C 0 8 L	61/06	4 J 0 0 2	
C 0 8 K	3/22 (2006.01)	C 0 8 K	3/22		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全27頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2023-560545(P2023-560545)	(71)出願人	514326694	コンパニー ゼネラル デ エタブリッ スマン ミシュラン フランス共和国 6 3 0 0 0 クレルモン フェラン プラス デ カルム ドゥショー 2 3	
(86)(22)出願日	令和4年3月21日(2022.3.21)				
(85)翻訳文提出日	令和5年9月29日(2023.9.29)				
(86)国際出願番号	PCT/FR2022/050512				
(87)国際公開番号	WO2022/207998				
(87)国際公開日	令和4年10月6日(2022.10.6)	(74)代理人	100094569	弁理士 田中 伸一郎 100103610 弁理士 ▲吉▼田 和彦 100109070 弁理士 須田 洋之 100119013 弁理士 山崎 一夫 100123777	
(31)優先権主張番号	2103178				
(32)優先日	令和3年3月29日(2021.3.29)				
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)				
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く				
				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 金属補強要素及び接着促進樹脂を含有するエラストマー組成物を含む複合材

(57)【要約】

本発明は、銅と亜鉛の合金を含む表面を示す少なくとも1種の補強要素を含まない複合材であって、前記補強要素が、少なくとも1種のジエンエラストマー、補強充填剤、硫黄架橋系、並びに少なくとも1種の芳香族ポリフェノール及び2つのアルデヒド官能基を有する少なくとも1種のジアルデヒド化合物をベースとするフェノール - アルデヒド樹脂をベースとするエラストマー性組成物に埋め込まれており、フェノール - アルデヒド樹脂の含量が、10 phr未満、好ましくは6 phr未満である、複合材に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

銅と亜鉛の合金を含む表面を示す少なくとも 1 種の補強要素を含む複合材であって、前記補強要素が、少なくともジエンエラストマー、補強充填剤、硫黄架橋系、並びに

- 少なくとも 2 つのヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位に有し、前記ヒドロキシル官能基の少なくとも 1 つに対してオルトの 2 つの位置が非置換である少なくとも 1 つの芳香核を含む少なくとも 1 種の芳香族ポリフェノール、及び
- 2 つのアルデヒド官能基を含む少なくとも 1 種のジアルデヒド化合物

をベースとするフェノール / アルデヒド樹脂をベースとするエラストマー性組成物に埋め込まれており、フェノール / アルデヒド樹脂の含量が、10 phr 未満、好ましくは 6 phr 未満である、
複合材。

【請求項 2】

前記ジアルデヒド化合物が、置換されていてもよい少なくとも 1 つの芳香核を含む、請求項 1 に記載の複合材。

【請求項 3】

少なくとも 1 つのアルデヒド官能基に対してメタの 2 つの位置が非置換である、請求項 2 に記載の複合材。

【請求項 4】

前記ジアルデヒド化合物が、6 つの炭素原子を有する芳香核を含む化合物から選択され、優先的には 1, 4 - ベンゼンジカルボキシアリデヒド及び 1, 3 - ベンゼンジカルボキシアリデヒドから選択される、請求項 2 又は 3 に記載の複合材。

【請求項 5】

前記架橋系が、金属酸化物、ステアリン酸誘導体、及び加硫促進剤を含み、硫黄含量が 1 ~ 5 phr であり、金属酸化物とステアリン酸誘導体の質量比が 3 未満である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の複合材。

【請求項 6】

前記補強要素の表面が、55 質量% ~ 75 質量%の銅を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の複合材。

【請求項 7】

前記エラストマー性組成物が、少なくとも 50 phr、優先的には少なくとも 70 phr、好ましくは少なくとも 90 phr の少なくとも 1 種のイソプレンエラストマーを含み、非常に優先的には 100 phr の少なくとも 1 種のイソプレンエラストマーを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の複合材。

【請求項 8】

前記エラストマー性組成物が 1 ~ 4 phr の硫黄を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の複合材。

【請求項 9】

硫黄 / 加硫促進剤の質量比が、5 以下、好ましくは 4 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の複合材。

【請求項 10】

前記エラストマー性組成物がコバルト塩を含まないか、又はその 1 phr 未満、好ましくは 0.5 phr 未満を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の複合材。

【請求項 11】

前記エラストマー性組成物の前記補強充填剤が、主にカーボンブラックを含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の複合材。

【請求項 12】

前記エラストマー性組成物の前記補強充填剤が、主にシリカを含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の複合材。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記エラストマー性組成物が、前記シリカをカップリングするための作用物質を含み、カップリング剤の含量が、シリカの量に対して5質量%～18質量%の範囲であり、優先的にはシリカの量に対して8質量%～12質量%の範囲である、請求項12に記載の複合材。

【請求項14】

請求項1～13のいずれか1項に記載の複合材を含む、完成品又は半完成品。

【請求項15】

請求項1～13のいずれか1項に記載の複合材を含む、空気圧タイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、特に空気圧又は非空気圧タイヤ向けの補強されたゴム製品の分野に、及びそのような補強された製品を含む物品にも関する。

【背景技術】

【0002】

空気圧タイヤ又は補強されたゴム物品の補強層は、通常、「カレンダー加工」ゴム組成物及び金属補強コードを含む。カレンダー加工組成物は、金属補強コードへの接着の良好な性質、層に転がり抵抗への低い寄与を与えるヒステリシス性、及びまた亀裂に対する良好な抵抗性などの多くの特性に対応しなくてはならず、これはタイヤの寿命全体にわたり当てはまる。

20

金属コードと周囲のゴムとの間の接着は、空気圧タイヤ又は補強されたゴム物品の補強層の有効性のための主要な性質の1つである。カレンダー加工組成物は、ジエンエラストマー、特に天然ゴム、補強充填剤を含むが、一般的に、特定の加硫系及び接着促進剤としてコバルト塩も含む。この特定の加硫系は、通常、高い硫黄含量、酸化亜鉛とステアリン酸の高い質量比、「緩徐」加硫促進剤、及び加硫遅延剤を含む。これらの系において、カレンダー加工組成物と金属コードとの間の接着はコードの真鍮被覆表面の硫化の現象により作られ、コバルト塩は接着の耐久性に対する効果を有する。

【0003】

カレンダー加工組成物の性能品質の1つ又は複数及びそれらの耐久性も維持しながら、硫黄、金属酸化物、及び/又はコバルト塩の含量を制限するために、多くの研究が空気圧タイヤの製造者により実施されてきた。例えば、文書WO2016/058942及びWO2016/058943は、金属補強要素の外装を提供し、そのように外装された補強材をカレンダー加工するための組成物における硫黄及び酸化亜鉛の含量を低下させること並びにコバルトを減少させ、実際にカレンダー加工組成物からコバルトを無くすることが可能である。しかし、この手法は、補強要素の外装を必要とする。

30

文書EP3476624は、エラストマー性組成物及び補強要素を含む複合材であって、その表面が、真鍮並びに1質量%～10質量%のコバルト、ニッケル、スズ、インジウム、マンガン、鉄、ビスマス、及びモリブデンから選択される1種又は複数の金属を含む複合材を教示する。実施例は、接着促進樹脂（レゾルシノール/ヘキサ（メトキシメチル）メラミン系、H3Mと称される）を含み、コバルト塩を含まないエラストマー性組成物が、経時的な接着性の良好な保持を示すことを示す。

40

しかし、H3Mとレゾルシノールなどのフェノール性化合物の組合せは、その使用が、そのHSEインパクトのために限定されることがさらに求められており、ゴム組成物の硬化の間にホルムアルデヒドを発生させる。その結果、多くの研究は、このメチレンアクセプター/ドナー系を、環境への影響がより低い系に替えることを目標としている。文書WO2017/103404は、例えば、ゴム組成物を固めるために高含量で使用されるフロログリスノール/1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド系を含む補強要素のカレンダー加工に使用できるゴム組成物の例を示す。この文書は、補強要素への接着の問題に対処していない。

【発明の概要】

50

【 0 0 0 4 】

本出願会社は、その調査研究を継続して、銅と亜鉛の合金を含む表面を示す少なくとも 1 種の補強要素を含む複合材であって、前記補強要素が、少なくともジエンエラストマー、補強充填剤、硫黄架橋系、並びに：

- 少なくとも 2 つのヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位に有し、ヒドロキシル官能基の少なくとも 1 つに対してオルトの 2 つの位置が非置換である少なくとも 1 つの芳香核を含む少なくとも 1 種の芳香族ポリフェノール、及び

- 2 つのアルデヒド官能基を含む少なくとも 1 種のジアルデヒド化合物

をベースとするフェノール / アルデヒド樹脂をベースとするエラストマー性組成物に埋め込まれており、フェノール / アルデヒド樹脂の含量が、10 phr 未満、好ましくは 6 phr 未満である複合材を発見した。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、以下の実施の少なくとも 1 つに関する：

1 . 銅と亜鉛の合金を含む表面を示す少なくとも 1 種の補強要素を含む複合材であって、前記補強要素が、少なくともジエンエラストマー、補強充填剤、硫黄架橋系、並びに：

- 少なくとも 2 つのヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位に有し、ヒドロキシル官能基の少なくとも 1 つに対してオルトの 2 つの位置が非置換である少なくとも 1 つの芳香核を含む少なくとも 1 種の芳香族ポリフェノール、及び

- 2 つのアルデヒド官能基を含む少なくとも 1 種のジアルデヒド化合物

をベースとするフェノール / アルデヒド樹脂をベースとするエラストマー性組成物に埋め込まれており、フェノール / アルデヒド樹脂の含量が、10 phr 未満、好ましくは 6 phr 未満である、複合材。

2 . ジアルデヒド化合物が、任意選択で置換されている少なくとも 1 つの芳香核を含む、前述の実施による複合材。

3 . 少なくとも 1 つのアルデヒド官能基に対してメタの 2 つの位置が非置換である、前述の実施による複合材。

4 . ジアルデヒド化合物が、6 つの炭素原子を有する芳香核を含む化合物から選択され、優先的には、1, 4 - ベンゼンジカルボキシアルデヒド及び 1, 3 - ベンゼンジカルボキシアルデヒドから選択される、前述の 2 つの実施のいずれかによる複合材。

5 . 架橋系が、金属酸化物、ステアリン酸誘導体、及び加硫促進剤を含み、硫黄含量が 1 ~ 5 phr であり、金属酸化物とステアリン酸誘導体の質量比が 3 未満である、前述の実施のいずれか 1 つによる複合材。

6 . 補強要素の表面が 55 質量% ~ 75 質量% の銅を含む、前述の実施のいずれか 1 つによる複合材。

7 . エラストマー性組成物が、少なくとも 50 phr、優先的には少なくとも 70 phr、好ましくは少なくとも 90 phr の少なくとも 1 種のイソプレンエラストマーを含み、非常に優先的には 100 phr の少なくとも 1 種のイソプレンエラストマーを含む、前述の実施のいずれか 1 つによる複合材。

8 . イソプレンエラストマーが、合成ポリイソプレン、天然ゴム、イソプレンコポリマー、及びそれらの混合物からなる群から選択され、優先的には、天然ゴム及びイソプレンエラストマーの質量に対して少なくとも 90 %、より優先的には少なくとも 98 % の質量による含量のシス - 1, 4 - 結合を含むポリイソプレン、及びそれらの混合物からなる群から選択される、前述の実施による複合材。

9 . エラストマー性組成物が 1 ~ 4 phr の硫黄を含む、前述の実施のいずれか 1 つによる複合材。

10 . 硫黄 / 加硫促進剤の質量比が 5 以下、好ましくは 4 以下である、前述の実施のいずれか 1 つによる複合材。

11 . 架橋系の金属酸化物が酸化亜鉛である、前述の実施のいずれか 1 つによる複合材。

12 . エラストマー性組成物がコバルト塩を含まないか、又はその 1 phr 未満、好まし

10

20

30

40

50

くは 0.5 phr 未満を含む、前述の実施のいずれか 1 つによる複合材。

13. エラストマー性組成物の補強充填剤が、主にカーボンプラックを含む、前述の実施のいずれか 1 つによる複合材。

14. エラストマー性組成物の補強充填剤が、主にシリカを含む、実施 1 ~ 12 のいずれか 1 つによる複合材。

15. エラストマー性組成物が、シリカをカップリングするための作用物質を含み、カップリング剤の含量が、シリカの量に対して、5 質量% ~ 18 質量% の範囲であり、優先的には、シリカの量に対して、8 質量% ~ 12 質量% の範囲である、前述の実施による複合材。

16. 前述の実施のいずれか 1 つによる複合材を含む、完成品又は半完成品。

17. 実施 1 ~ 15 のいずれか 1 つによる複合材を含む、空気圧タイヤ。

【0006】

定義

明細書中で言及される炭素を含む化合物は、化石由来でもバイオ系由来でもあり得る。後者の場合、それらは、部分的若しくは完全にバイオマスから生じ得るか、又はバイオマスから生じた再生可能な出発物質から得ることができる。ポリマー、可塑剤、充填剤などが特に関係する。

複合材

本発明は、銅と亜鉛の合金を含む表面を示す少なくとも 1 種の補強要素を含み、前記補強要素がエラストマー性組成物に埋め込まれている複合材に関する。

「少なくとも 1 種の補強要素を含み、前記補強材がエラストマー性組成物に埋め込まれている」複合材という表現は、補強要素及び前記組成物を含む複合材であって、複合材の製造の種々の期の間に、特に組成物の架橋の間又は組成物の架橋の前の複合材の調製の間に、組成物が補強要素の表面と反応することが可能であって、前記補強要素が前記組成物により完全に覆われている複合材を意味すると理解されるべきである。

【0007】

前記補強要素は糸状要素である。それは、完全又は部分的に金属であり得る。用語「糸状要素」は、その断面の形状が何であれ：円形、楕円形、長円形、多角形、特に長方形又は正方形又は楕円形であれ、その断面の最大寸法の少なくとも 10 倍の長さを示す要素を意味すると理解される。長方形の断面の場合、糸状要素は条片の形状を示す。

前記補強要素は金属表面を含む。

補強要素の金属表面は、前記要素の表面の少なくとも一部、優先的には全てを構成し、エラストマー性組成物と直接接触することが意図される。好ましくは、補強要素は金属であり、すなわち、金属材料で構成されている。優先的には、補強要素は、本文書で定義される金属表面で覆われたスチール補強要素である。

スチール補強要素のスチールは、優先的には、カーボンスチール又はステンレススチールである。スチールがカーボンスチールである場合、質量% として表されるその炭素含量は、好ましくは、0.01% ~ 1.2% 又は 0.05% ~ 1.2%、又は 0.2% ~ 1.2%、特に 0.4% ~ 1.1% である。スチールがステンレスである場合、それは、好ましくは、少なくとも 11 質量% のクロム及び少なくとも 50 質量% の鉄を含む。

【0008】

補強要素は、1000 MPa ~ 5000 MPa の範囲の機械的強度を示す。そのような機械的強度は、タイヤ分野で通常遭遇されるスチールのグレード、すなわち、NT (ノーマルテンシル)、HT (ハイテンシル)、ST (スーパーテンシル)、SHT (スーパーハイテンシル)、UT (ウルトラテンシル)、UHT (ウルトラハイテンシル)、及び MT (メガテンシル) グレードに相当し、高機械的強度の使用は、任意選択で、補強要素が埋め込まれているエラストマー性組成物の改善された補強及びそのように補強されたエラストマー性組成物の軽量化を可能にする。

エラストマー性組成物は、複合材の切断面を有し得る例外として、補強要素全体を被覆する。

10

20

30

40

50

好ましくは、補強要素の金属表面は、55質量%～75質量%の銅を含む。

特定の金属は周囲空気との接触で酸化を起こしやすいので、金属は部分的に酸化されていることがある。

【0009】

好ましい実施形態によると、複合材は、上記で定義されたいくつかの補強要素及び補強要素が埋め込まれているカレンダー加工エラストマー性組成物を含む補強された製品であり、カレンダー加工エラストマー性組成物は、本発明による複合材のエラストマー性組成物からなる。この実施形態によると、補強要素は、一般的に、主要な方向に沿って並んで配置される。空気圧タイヤに想定される用途では、複合材は、このように、空気圧タイヤのための補強を構成し得る。

10

本発明による複合材は、未硬化状態（エラストマー性組成物の架橋前）でも、硬化状態（エラストマー性組成物の架橋後）でもあり得る。複合材は、補強要素を本文書に記載されるエラストマー性組成物と接触させた後に硬化される。

【0010】

複合材は、以下の段階を含むプロセスにより製造できる：

- 本発明による複合材のエラストマー性組成物の2層を製造する段階、
- 補強要素を2層の間に配置することにより、補強要素を2層の中に挟み込む段階、
- 適切な場合、複合材を硬化する段階。

或いは、複合材は、補強要素を層の一部の上に配置することにより製造でき、次いで、層はそれ自体の上で折られて補強要素を覆い、そのようにしてその全長又はその長さの一部にわたって挟み込まれる。

20

層はカレンダー加工により製造され得る。複合材の硬化の間、エラストマー性組成物は架橋される。

複合材が空気圧タイヤ中の補強として使用されることが意図される場合、複合材の硬化は、一般的に、空気圧タイヤの硬化の間に起こる。

【0011】

ジエンエラストマー

本発明による複合材は、少なくとも1種のジエンエラストマーをベースとするエラストマー性組成物を含む。用語「ジエンタイプのエラストマー」が、少なくとも一部分ジエンモノマー（2つの共役又は非共役炭素-炭素二重結合を有するモノマー）から生じるエラストマー（すなわち、ホモポリマー又はコポリマー）を意味すると理解されるべきであることが記憶されるべきである。

30

これらのジエンエラストマーは、2つの区分：「基本的に不飽和」又は「基本的に飽和」に分類され得る。用語「基本的に不飽和」は、一般的に、15%（mol%）より高いジエン由来（共役ジエン）の単位の含量を有する共役ジエンモノマーから少なくとも一部分生じるジエンエラストマーを意味すると理解される。そのため、ブチルゴム又はEPDMタイプのジエンと α -オレフィンのコポリマーなどのジエンエラストマーは、前述の定義に入らず、特に、「基本的に飽和」ジエンエラストマー（低い又は非常に低い含量、常に15%（mol%）未満のジエン由来の単位）と記載され得る。本発明による組成物に含まれるジエンエラストマーは、優先的には基本的に不飽和である。

40

【0012】

本発明による組成物に使用されることが可能なジエンエラストマーは、特に、下記を意味すると理解される：

- a) 4～18個の炭素原子を有する共役又は非共役ジエンモノマーの任意のホモポリマー；
- b) 4～18個の炭素原子を有する共役又は非共役ジエンと少なくとも1種の他のモノマーとの任意のコポリマー。

他のモノマーは、エチレン、オレフィン、又は共役若しくは非共役ジエンであり得る。

共役ジエンとして好適なのは、4～12個の炭素原子を有する共役ジエン、特に1,3-ジエン、特に、1,3-ブタジエン及びイソプレンなどである。

50

オレフィンとして好適なのは、8～20個の炭素原子を有するビニル芳香族化合物及び3～12個の炭素原子を有する脂肪族 α -モノオレフィンである。

ビニル芳香族化合物として好適なのは、例えば、スチレン、オルト-、メタ-、若しくはパラ-メチルスチレン、「ビニルトルエン」市販混合物、又はパラ-(tert-ブチル)スチレンである。

脂肪族 α -モノオレフィンとして好適なのは、特に、3～18個の炭素原子を有する非環式脂肪族 α -モノオレフィンである。

【0013】

ジエンエラストマーは、好ましくは、高度不飽和型のジエンエラストマー、特に天然ゴム(NR)、合成ポリイソブレン(IR)、ポリブタジエン(BR)、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマー、及びこれらのエラストマーの混合物からなる群から選択されるジエンエラストマーである。そのようなコポリマーは、より優先的には、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)、イソブレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)、エチレン/ブタジエンコポリマー(EBR)、及びそのようなコポリマーの混合物からなる群から選択される。

10

【0014】

上記ジエンエラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、シーケンシャル、又はマイクロシーケンシャル(microseque ntial)エラストマーであり得て、分散状態又は溶解状態で調製され得る。それらは、カップリング剤及び/若しくは星型分岐剤又は官能化剤により、カップリング及び/若しくは星型分岐されていてよく、又は官能化されていてよく、例えばエポキシ化されていてよい。

20

好ましくは、本発明による複合材のエラストマー性組成物は、少なくとも50phr、優先的には少なくとも70phr、好ましくは少なくとも90phrの少なくとも1種のイソブレンエラストマーを含む。非常に好ましい実施形態において、本発明による複合材のエラストマー性組成物は、100phrの少なくとも1種のイソブレンエラストマーを含む。

用語「イソブレンエラストマー」は、イソブレンホモポリマー又はコポリマー、言い換えると、可塑化又は解膠され得る天然ゴム(NR)、合成ポリイソブレン(IR)、種々のイソブレンコポリマー、特にイソブレン/スチレン(SIR)、イソブレン/ブタジエン(BIR)、又はイソブレン/ブタジエン/スチレン(SBIR)コポリマー、及びこれらのエラストマーの混合物からなる群から選択されるジエンエラストマーを意味すると理解される。

30

好ましくは、イソブレンエラストマーは、合成ポリイソブレン、天然ゴム、イソブレンコポリマー、及びそれらの混合物からなる群から選択され、好ましくは、天然ゴム、イソブレンエラストマーの質量に対して少なくとも90%、より優先的には少なくとも98%の質量による含量のシス-1,4-結合を含むポリイソブレン、及びそれらの混合物からなる群から選択される。非常に好ましくは、イソブレンエラストマーは天然ゴムである。

【0015】

補強充填剤

40

本発明による複合材のエラストマー性組成物は補強充填剤を含む。空気圧タイヤの製造に使用できるエラストマー性組成物を補強するその能力で知られているあらゆる種類の補強充填剤、例えば、カーボンブラックなどの有機充填剤、シリカなどの補強無機充填剤、又はこれら2種の充填剤のブレンド、特にカーボンブラックとシリカのブレンドが利用され得る。

【0016】

全てのカーボンブラック、特に従来タイヤに使用されているHAF、ISAF、又はSAFタイプのブラック(「タイヤグレード」ブラック)がカーボンブラックとして好適である。後者の中で、より詳細には、例えば、N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、又はN375ブラックなどの100、200又は300

50

シリーズ（ASTMグレード）の補強カーボンブラック、又は目的とされる用途に応じて、より高いシリーズのブラック（例えばN660、N683、又はN772）が言及されるだろう。カーボンブラックは、例えば、マスターバッチの形態でイソプレンエラストマーに既に組み込まれている可能性がある（例えば、出願WO97/36724及びWO99/16600参照）。カーボンブラックのBET比表面は、規格D6556-10[多点（最低で5点）法 - ガス：窒素 - 相対圧力 p/p_0 範囲：0.1 ~ 0.3]に従って測定される。

【0017】

用語「補強無機充填剤」は、本特許出願において、定義によれば、カーボンブラックとは対照的に「白色充填剤」、「透明充填剤」又はさらには実際に「非黒色充填剤」として10
も知られ、それ自体単独で、中間カップリング剤以外の手段無しに、空気圧タイヤの製造向けのゴム組成物を補強することが可能な、言い換えると、その補強する役割において、従来タイヤ - グレードのカーボンブラックに替わることが可能な、あらゆる無機又は鉱物充填剤（その色及びその由来、天然か合成かを問わず）を意味すると理解されるべきである。そのような充填剤は、一般的に、公知の方法で、その表面でのヒドロキシル（-OH）基の存在を特徴とする。

【0018】

ケイ酸含有タイプの鉱物充填剤、特にシリカ（ SiO_2 ）、又はアルミニウム含有タイプの鉱物充填剤、特にアルミナ（ Al_2O_3 ）は、特に補強無機充填剤として好適である。使用されるシリカは、当業者に公知であるあらゆる補強シリカ、特に、どちらも45020
 m^2/g 未満、好ましくは30 ~ 400 m^2/g のBET表面及びCTAB比表面を示すあらゆる沈降又はヒュームドシリカであり得る。高分散性沈降シリカ（「HDS」）として、例えば、DegussaのUltrasil 7000及びUltrasil 7005シリカ、RhodiaのZeosil 1165MP、1135MP、及び1115MPシリカ、PPGのHi-Sil EZ150Gシリカ、HuberのZeopol 8715、8745、及び8755シリカ、又は出願WO03/16837に記載される高い比表面を有するシリカが言及されるだろう。

補強無機充填剤が提供される物理的状态は、それが、粉末、マイクロビーズ、顆粒、ビーズの形態、又は他の適切な高密度化された形態であろうと重要ではない。当然ながら、用語「補強無機充填剤」は、異なる補強無機充填剤、特に高分散性ケイ酸含有及び/又は30
アルミニウム含有充填剤の混合物を意味するとも理解される。

使用される補強無機充填剤は、特にそれがシリカである場合、好ましくは、45 ~ 400 m^2/g 、より優先的には60 ~ 300 m^2/g のBET表面を有する。

【0019】

優先的には、本発明による複合材のエラストマー性組成物は、10 ~ 100 phr、より優先的には10 ~ 80 phr、及び好ましくは10 ~ 60 phrのカーボンブラックを含み、最適なものは、公知の方法で、目的とされる特定の用途に応じて異なる。自転車空気圧タイヤに関して期待される補強のレベルは、例えば、当然ながら、持続的に高速で走ることが可能な空気圧タイヤ、例えば、オートバイタイヤ、乗用車又は重量車などの多目的車のタイヤに関して要求されるものより低い。好ましい配置において、補強充填剤は、40
主にカーボンブラックを含み、好ましくはカーボンブラックからなる。

優先的には、本発明による複合材のエラストマー性組成物は、10 ~ 150 phr、好ましくは10 ~ 100 phrのシリカを含む。好ましい配置において、補強充填剤は、主にシリカを含み、好ましくはシリカからなる。

【0020】

補強無機充填剤をエラストマーにカップリングするために、公知の方法で、無機充填剤（その粒子の表面）とエラストマーとの間の化学的及び/又は物理的性質の満足できる接続を与えることが意図される少なくとも二官能性のカップリング剤（又は結合剤）、特に二官能性であるオルガノシラン又はポリオルガノシロキサンが任意選択で利用される。

例えば、出願WO03/002648（又はUS2005/016651）及びWO050

10

20

30

40

50

3 / 0 0 2 6 4 9 (又は U S 2 0 0 5 / 0 1 6 6 5 0) に記載されるものなど、それらの特定の構造に応じて「対称」又は「非対称」と称されるシランポリスルフィドが特に使用され得る。

【 0 0 2 1 】

より詳細には、シランポリスルフィドの例として、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)又はビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドなどの、ビス((C₁-C₄)アルコキシ(C₁-C₄)アルキルシリル(C₁-C₄)アルキル)ポリスルフィド(特にジスルフィド、トリスルフィド、又はテトラスルフィド)が言及されるだろう。特に、これらの化合物の中で、TESPTと略される、式[(C₂H₅O)₃Si(C₂H₅)₃Si(C₂H₅)₃Si]₂のビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、又はTESPDと略される、式[(C₂H₅O)₃Si(C₂H₅)₃Si]₂のビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドが使用される。優先的な例として、ビス(モノ(C₁-C₄)アルコキシジ(C₁-C₄)アルキルシリルプロピル)ポリスルフィド(特に、ジスルフィド、トリスルフィド、又はテトラスルフィド)、より詳細には特許出願US 2 0 0 4 / 1 3 2 8 8 0 に記載されるものなどのビス(モノエトキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィドも言及されるだろう。

10

【 0 0 2 2 】

特に、アルコキシシランポリスルフィド以外のカップリング剤として、特許出願WO 0 2 / 3 0 9 3 9 及びWO 0 2 / 3 1 0 4 1 に記載されるものなどの二官能性POS(ポリオルガノシロキサン)若しくはヒドロキシシランポリスルフィド、又は例えば、特許出願WO 2 0 0 6 / 1 2 5 5 3 2、WO 2 0 0 6 / 1 2 5 5 3 3、及びWO 2 0 0 6 / 1 2 5 5 3 4 に記載されるものなどアゾジカルボニル官能基を有するシラン若しくはPOSも言及されるだろう。

20

本発明によるエラストマー性組成物において、カップリング剤の含量は、優先的には、シリカの量に対して5質量%~18質量%の範囲、優先的にはシリカの量に対して8質量%~12質量%の範囲である。

当業者は、本項に記載される補強無機充填剤と同等の充填剤として、別の性質、特に有機的な性質の補強充填剤が、この補強充填剤がシリカなどの無機層により覆われるならば、或いは、その表面で、官能部位、特にヒドロキシ部位を含み、被覆剤又はカップリング剤の存在下又は非存在下で充填剤とエラストマーの間の結合を確立することが可能であるならば、使用され得ることを理解するだろう。

30

【 0 0 2 3 】

架橋系

本発明による複合材のエラストマー性組成物は、金属酸化物、ステアリン酸誘導体、及び加硫促進剤を含む硫黄系架橋系を含む。その場合、これは加硫系と称される。硫黄は、あらゆる形態で、特に分子の硫黄又は硫黄供与剤の形態で提供できる。

硫黄は、優先的には1~5 phr、特に1~4 phrの範囲の含量で使用される。この含量は、通常のカレンダー加工組成物と比べて低い、本発明の状況において、エラストマー性組成物の良好な架橋と金属補強要素への充分で持続する接着の両方を確実にするのに充分である。

40

加硫促進剤は、硫黄/加硫促進剤の質量比が、5以下、好ましくは4以下であるような優先的な含量で使用される。

【 0 0 2 4 】

促進剤として、硫黄の存在下でジエンエラストマーの加硫の促進剤として作用することが可能なあらゆる化合物、特にチアゾールタイプの促進剤及びそれらの誘導体、又はスルフェンアミド、チウラム、ジチオカルバメート、ジチオホスフェート、チオウレア、及びキサンテートタイプの促進剤が使用され得る。特に、そのような促進剤の例として、以下の化合物：2-メルカプトベンゾチアジルスルフィド(「MBTS」と略される)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(「CBS」)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(「DCBS」)、N-(te

50

r t - ブチル) - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド (「T B B S」)、N - (t e r t - ブチル) - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンイミド (「T B S I」)、テトラベンジルチウラムジスルフィド (「T B Z T D」)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛 (「Z B E C」)、及びこれらの化合物の混合物が言及され得る。

架橋系中の金属酸化物とステアリン酸誘導体の質量比は、優先的には3未満である。金属酸化物は、優先的には酸化亜鉛である。

架橋系は、任意選択で加硫遅延剤を含む。

【0025】

フェノール/アルデヒド樹脂

本発明によると、本発明による複合材のエラストマー性組成物は、

- ・少なくとも2つのヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位に有し、ヒドロキシル官能基の少なくとも1つに対してオルトの2つの位置が非置換である少なくとも1つの芳香核を含む少なくとも1種の芳香族ポリフェノール、及び
 - ・2つのアルデヒド官能基を含む少なくとも1種のジアルデヒド化合物
- をベースとするフェノール/アルデヒド樹脂をベースとする。

好ましくは、本発明による複合材のエラストマー性組成物中のフェノール/アルデヒド樹脂の含量は、10phr未満、好ましくは6phr未満である。用語「フェノール/アルデヒド樹脂の含量」は、フェノール/アルデヒド樹脂をベースとする芳香族ポリフェノールの含量とアルデヒド化合物の含量の和を意味すると理解される。これらのレベルにより、混合物の剛性を著しく変更することなく、樹脂が接着促進剤のその役割を果たすことが可能になる。

【0026】

芳香族ポリフェノール

一実施形態において、芳香族ポリフェノールは、1つ又は複数の芳香核を含む単純な分子であって、これらの芳香核の少なくとも1つ、実際に各芳香核ですら、少なくとも2つのヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位に有し、ヒドロキシル官能基の少なくとも1つに対してオルトの2つの位置が非置換である分子であり得る。そのような単純な分子は繰り返し単位を含まない。

【0027】

別の実施形態において、芳香族ポリフェノールは、

- ・少なくとも2つのヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位に有し、ヒドロキシル官能基の少なくとも1つに対してオルトの2つの位置が非置換である少なくとも1つの芳香核を含む少なくとも1種の芳香族ポリフェノール；及び
 - ・2つのアルデヒド官能基を含む少なくとも1種のジアルデヒド化合物
- をベースとする予備縮合された樹脂であり得る。

芳香族ポリフェノールをベースとするそのような予備縮合された樹脂は、本発明によるものであり、上述の単純な分子とは異なり、繰り返し単位を含む。好例において、繰り返し単位は、少なくとも2つのヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位に有する少なくとも1つの芳香核を含む。

別の実施形態において、芳香族ポリフェノールは、単純な分子を形成する芳香族ポリフェノールと芳香族ポリフェノールをベースとする予備縮合された樹脂の混合物である。

【0028】

以下の具体的な実施形態において、芳香族ポリフェノールの芳香核又は複数の核が記載される。分かりやすさのために、「芳香族ポリフェノール」は、その中でその単純な分子形態で記載される。この芳香族ポリフェノールは、その後に縮合されることが可能であり、繰り返し単位を一部分定義するだろう。

好ましい実施形態において、芳香族ポリフェノールの芳香核は、3つの-O-H基を互いに対してメタ位に有する。

好ましくは、芳香族ポリフェノールの各-O-H基に対してオルトの2つの位置は非置換である。これは、-O-H基を有する炭素原子の両側(オルトの位置)に位置する2つ

10

20

30

40

50

の炭素原子が単純な水素原子を有することを意味すると理解される。

さらにより優先的には、芳香族ポリフェノールの芳香核の残りは非置換である。これは、芳香核の残りの他の炭素原子（-O-H基を有する炭素原子以外の炭素原子）が単純な水素原子を有することを意味すると理解される。

【0029】

一実施形態において、芳香族ポリフェノールは、いくつかの芳香核を含み、それらの少なくとも2つは、それぞれ少なくとも2つの-O-H基を互いに対してメタ位に有し、少なくとも1つの芳香核の-O-H基の少なくとも1つに対してオルトの2つの位置は非置換である。

好ましい実施形態において、芳香族ポリフェノールの芳香核の少なくとも1つは、3つの-O-H基を互いに対してメタ位に有する。 10

好ましくは、少なくとも1つの芳香核の各-O-H基に対してオルトの2つの位置は非置換である。

さらにより優先的には、各芳香核の各-O-H基に対してオルトの2つの位置は非置換である。

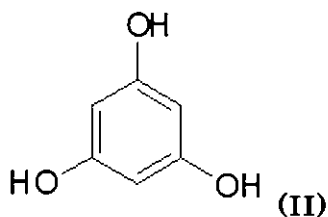
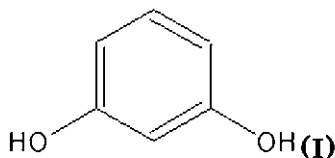
好都合には、芳香族ポリフェノールの芳香核又は各芳香核はベンゼン核である。

【0030】

1つの芳香核のみを含む芳香族ポリフェノールの例として、それぞれの式I及びIIのレゾルシノール及びフロログルシノールが特に言及され得る：

【化1】

20



30

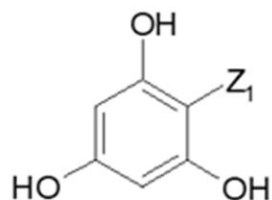
【0031】

例としては、芳香族ポリフェノールがいくつかの芳香核を含む場合、これらの芳香核の少なくとも2つは、同一又は異なり、以下の一般式のものから選択される：

40

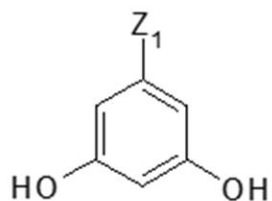
50

【化 2】



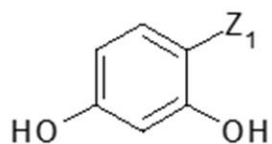
(III-a)

10



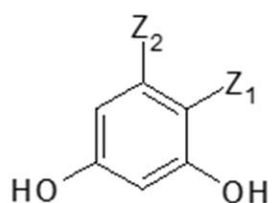
(III-b)

20



(III-c)

30



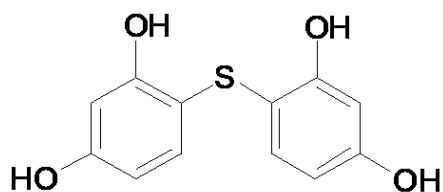
(III-d)

(式中、記号 Z_1 及び Z_2 は、同一又は異なり、同じ芳香核上にいくつかある場合、原子 (例えば、炭素、硫黄、又は酸素) 又は結合基を表し、定義により、少なくとも二価であり、少なくともこれらの 2 つの芳香核を芳香族ポリフェノールの残りに接続する)。

【0032】

芳香族ポリフェノールの別の例は、以下の式を有する 2, 2', 4, 4' - テトラヒドロ 40 キシジフェニルスルフィドである：

【化 3】



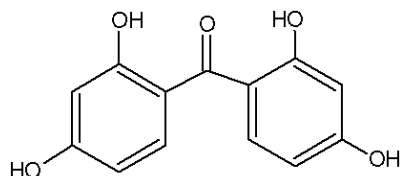
(IV)

【0033】

50

芳香族ポリフェノールの別の例は、以下の式の 2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンである：

【化 4】



(V)

10

各化合物ⅠⅤ及びⅤが、(式ⅠⅠⅠ - cの) 2つの芳香核を含む芳香族ポリフェノールであり、そのそれぞれが、少なくとも2つの(好例において2つ) - O - H基を互いに対してメタ位に有することが留意される。

【0034】

式ⅠⅠⅠ - bによる少なくとも1つの芳香核を含む芳香族ポリフェノールの場合、少なくとも1つの芳香核の各 - O - H基に対してオルトの2つの位置が非置換であることが留意される。式ⅠⅠⅠ - bによるいくつかの芳香核を含む芳香族ポリフェノールの場合、各芳香核の各 - O - H基に対してオルトの2つの位置は非置換である。

【0035】

本発明の一実施形態によると、芳香族ポリフェノールは、レゾルシノールⅠ、フロログルシノールⅠⅠ、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシジフェニルスルフィドⅠⅤ、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンⅤ、及びこれらの化合物の混合物からなる群から選択される。特に有利な実施形態において、芳香族ポリフェノールはフロログルシノールⅠⅠである。

20

【0036】

ジアルデヒド化合物

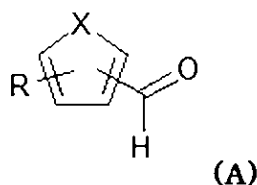
好ましくは、ジアルデヒド化合物は芳香族ジアルデヒド化合物である。そのようなアルデヒドは、従来のメチレンドナーとは異なり、ホルムアルデヒドの産出を避けることが可能であるので非常に好都合である。芳香族ジアルデヒドは、少なくとも1つの芳香核を含み、この芳香核が少なくとも2つのアルデヒド官能基を有する化合物である。

30

【0037】

好ましい配置において、芳香族ジアルデヒド化合物は式Aのアルデヒドである：

【化 5】

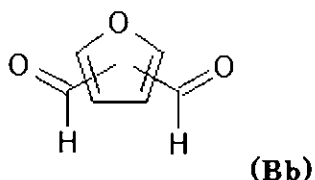


40

(式中、Xは、N、S、又はOを含み、Rは - CHOを表す)。

好ましい実施形態によると、XはOを表す。その場合、芳香族ジアルデヒド化合物は式Bbのものである：

【化 6】

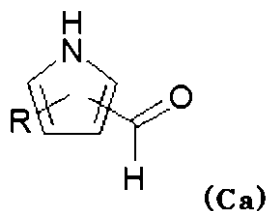


50

この実施形態において、芳香族ジアルデヒド化合物は、優先的には 2, 5 - フランジカルボキシアルデヒドである。

別の優先的な実施形態において、X は N を含む。この実施形態の代替形態において、X は NH を表す。その場合、芳香族ジアルデヒド化合物は式 C a のものである：

【化 7】



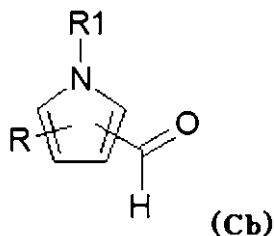
10

好ましくは、この代替形態において、芳香族ジアルデヒド化合物は 2, 5 - 1 H - ピロールジカルボキシアルデヒドである。

【0038】

この実施形態の別の代替形態において、X は、R₁ が、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、及びシクロアルキルラジカルからなる群から選択されるラジカルを表す NR₁ を表す。その場合、芳香族ジアルデヒド化合物は式 C b のものである：

【化 8】

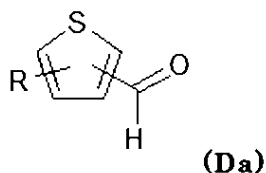


20

【0039】

別の優先的な実施形態において、X は S を含む。この実施形態の代替形態において、X は S を表し、その場合、芳香族ジアルデヒド化合物は式 D a のものである：

【化 9】



30

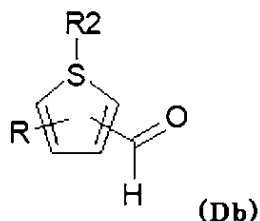
好ましくは、この代替形態において、芳香族ジアルデヒド化合物は 2, 5 - チオフェンジカルボキシアルデヒドである。

【0040】

この実施形態の別の代替形態において、X は、R₂ が、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、及びシクロアルキルラジカルからなる群から選択されるラジカルを表す SR₂ を表す。その場合、芳香族ジアルデヒド化合物は式 D b のものである：

40

【化 1 0】

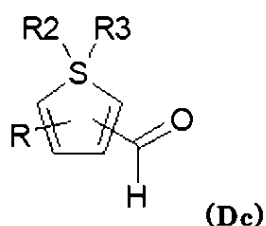


【 0 0 4 1】

この実施形態の別の代替形態において、Xは、R₂及びR₃が、互いに独立に、アルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、及びシクロアルキルラジカルからなる群から選択されるラジカルをそれぞれ表すR₃-S-R₂を表す。その場合、芳香族ジアルデヒド化合物は式D_cのものである：

10

【化 1 1】

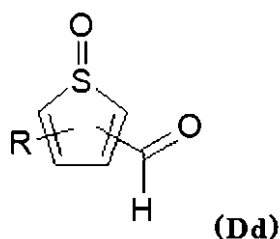


20

【 0 0 4 2】

この実施形態の別の代替形態において、XはS=Oを表す。その場合、芳香族ジアルデヒド化合物は式D_dのものである：

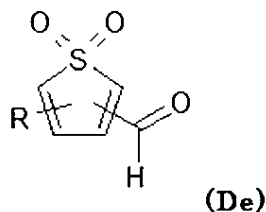
【化 1 2】



30

この実施形態の別の代替形態において、XはO=S=Oを表す。その場合、芳香族ジアルデヒド化合物は式D_eのものである：

【化 1 3】



40

上述の種々の実施形態の中で、Xが、NH、S、又はOを表す実施形態及び代替形態が優先されるだろう。これらの実施形態及び代替形態において、優先的には、Rは、-CHO基を表して5位にあり、-CHO基は芳香核上の2位にあるだろう。

非常に優先的には、芳香族アルデヒドは、1,4-ベンゼンジカルボキシアリデヒド、1,3-ベンゼンジカルボキシアリデヒド、2,5-フランジカルボキシアリデヒド、及びこれらの化合物の混合物からなる群から選択され、非常に優先的には1,4-ベンゼン

50

ジカルボキシアルデヒドである。

【 0 0 4 3 】

種々の添加剤

本発明による複合材のエラストマー性組成物は、例えば、可塑剤又は性質として芳香族が非芳香族のいずれであれエクステンダー油、顔料、保護剤、例えば、抗オゾンワックス、化学的オゾン劣化防止剤、又は酸化防止剤、又は疲労防止剤など、空気圧タイヤの製造向けのエラストマー組成物に慣習的に使用される通常の添加剤の全て又は一部も含み得る。

好ましくは、本発明による複合材のエラストマー性組成物はコバルト塩を含まないか、又はその 1 p h r 未満、好ましくは 0 . 5 p h r 未満を含む。

10

このように、本発明による複合材のエラストマー性組成物及び金属表面の具体的特性により、特に、接着、ヒステリシス損失、及び亀裂に対する抵抗性の点で優れた性能品質を達成し、維持することが可能である。

【 0 0 4 4 】

完成品又は半完成品、及びタイヤ

本発明の別の主題は、本発明による複合材を含む完成品又は半完成品である。完成品又は半完成品は、複合材を含む任意の物品であり得る。例としては、非限定的に、コンベアベルト、空気圧タイヤ、又は非空気圧タイヤが言及され得る。

空気圧タイヤは、本発明の別の主題であり、本発明による複合材を含むという基本的な特性を有する。空気圧タイヤは、未硬化状態（エラストマー性組成物の架橋の前）でも、硬化状態（エラストマー性組成物の架橋の後）でもあり得る。一般的に、空気圧タイヤの製造の間、複合材は未硬化状態で（すなわち、エラストマー性組成物の架橋の前）空気圧タイヤの構造中に配置されてから、空気圧タイヤを硬化させる段階がある。

20

本発明は、特に、乗用車タイプの自動車、S U V（スポーツ用多目的車）、又は二輪車（特にオートバイ）、又は航空機、又はバン、重量車、すなわち、地下鉄、バス、重量道路輸送車（貨物自動車、トラクター、トレーラー）から選択される産業車両、又は農業用重量車若しくは地ならし機などのオフロード車などに装備することを意図される空気圧タイヤに関する。

【 実施例 】

【 0 0 4 5 】

試験片の調製

以下の試験を以下の方法で実施する：ジエンエラストマー、補強充填剤、並びにまた、樹脂が組成物中にある場合には加硫系及びH M T又はテレフタルアルデヒド（ t e r e p h t h a l d e h y d e ）を除く、種々の他の成分を、連続的に内部ミキサーに導入し（最終的な充填度：およそ70体積%）、その初期容器温度はおよそ60 である。次いで、熱機械加工（非生産段階）を一段階で実施するが、それは、165 の最大「降下」温度に達するまで全部でおよそ3～4分間続く。

このように得られた混合物を回収し、冷却し、次いで樹脂が組成物中に存在する場合硫黄及び促進剤（スルフェンアミド）及びH M T又はテレフタルアルデヒドを、30 でミキサー（ホモフィニッシャー）に取り入れ、全てを適切な時間（例えば5～12分）混合する（生産段階）。

40

このように得られた組成物を、その後に、ゴムのブラック（2～3mmの厚さ）又は薄板の形態でカレンダー加工し、次いで、150 で15分間硬化段階に付してからそれらの物理的若しくは機械的性質を測定するか、又は以下に記載される接着試験の測定試験片の調製に使用する。

【 0 0 4 6 】

測定方法

接着試験

このように調製したエラストマー性組成物を使用して、以下に詳述されるプロトコルに従って、複合材を試験片の形態で作製する。

50

【 0 0 4 7 】

この試験に使用される金属 / ゴム複合材は、200 mm × 4 . 5 mm (ミリメートル) で 3 . 5 mm の厚さの硬化前に互いにあてがわれた 2 つのブラックからなるエラストマー性組成物のブロックである。その場合生じたブロックの厚さは 7 mm である。このブロックの製造の間に、例えば、15 個の補強材を、2 つの未硬化ブラックの間に捕捉する。補強材の所定の長さのみ、例えば 4 . 5 mm がそのままエラストマー性組成物と接触して、補強材のこの長さに硬化の間結合するだろう。残りの長さの補強材は、エラストマー性組成物から離され (例えば、プラスチック又は金属フィルムを使用して)、所定の接触領域外の接着を防ぐ。各補強材はゴムのブロックを貫通し、その自由端の少なくとも 1 つの十分な長さ (少なくとも 5 cm、例えば 5 ~ 10 cm) が、補強材のその後の引張試験を可能にするために保持される。

10

各金属補強材は、0 . 7 % の炭素を有し、直径が 30 / 100 ミリメートルの、共により合わせた 2 スレッドのスチールからなる。評価されるコーティングは、63 % の銅を含み残りが亜鉛でできた「真鍮」コーティングである。

次いで、15 個の補強材を含むブロックを好適な型の中に配置し、次いで 150 で 15 分間、およそ 15 バールの圧力をかけて硬化させる。

ブロックの硬化後、以下の加速老化条件を適用し、熱と湿度の合わさった作用に対する試料の抵抗性を測定することを可能とする。ゴムブロックを、55 の温度のオープンに、14 日間及び 95 % の相対湿度で配置する。

【 0 0 4 8 】

20

引抜き力 (tearing-out forces) の測定

上述の硬化及び老化のまとめとして、ブロックを、補強材をそれぞれ含む試料として使用する試験片に切り、ASTM 規格 D 2229 - 02 に記載の方法に従って引張試験機を使用してゴムブロックから補強材を引き抜く。引張速度は 100 mm / 分である。接着は、このように、周囲温度で、補強材を試験片から引き抜くのに必要な力により特性化される。引抜き力は、複合材の 15 個の補強材に対応する 15 の測定の平均を表す。

力の値が高いほど、コードとエラストマー性組成物の間の接着が高い。結果は、補強充填剤としてカーボンブラックのみを含む混合物の組成物 C 0 1 及びシリカを含む混合物の組成物 C 0 9 の非老化対照試験片に対してベース 100 で表す。自由裁量により 100 に設定した非老化対照試験片のものよりも高い値は改善された結果を示し、すなわち、非老化対照試験片のものより大きい引抜き力を示す。

30

【 0 0 4 9 】

ヒステリシス損失の評価

試験組成物により誘導される転がり抵抗を、2000 年 4 月の DIN 規格 53 - 512 に記載されるなど、初期のエネルギーがかけられた試料の 6 回目の跳ね返りで戻ったエネルギーの、60 の温度でのエネルギー損失の測定により評価する。この測定は下記の通り計算する： $P60 (\%) = 100 \times (E0 - E1) / E0$ 、式中、E0 は初期エネルギーを表し、E1 は戻ったエネルギーを表す。試験片を、硬化後、並びに 77 で 14 日間及び 21 日間換気チャンバー内での加速老化の後に試験する。

結果を、補強充填剤としてカーボンブラックのみを含む混合物の組成物 C 0 1 及びシリカを含む混合物の組成物 C 0 9 の非老化対照試験片に対してベース 100 で表す。自由裁量により 100 に設定した非老化対照試験片のものより高い値は劣った結果を示し、すなわち、非老化対照試験片のものより高いヒステリシス損失 (P60 の値) を示す。

40

亀裂伝搬に対する抵抗性の試験

亀裂の速度を、エラストマー性組成物 C 0 1 ~ C 16 の試験片で、MTS の 381 型のサイクル疲労装置 (Elastomer Test System) を使用して、以下に説明される通り測定した。

【 0 0 5 0 】

亀裂に対する抵抗性を、最初に順応させ (最初の引張サイクルの後) 次いでノッチを入れた試験片に対する反復的引張作用を使用して測定する。引張試験片は、例えば 0 . 5 ~

50

1.5 mmの厚さ、60～100 mmの長さ、及び4～8 mmの幅を有する平行六面体形状のゴムブラックで構成されており、2つの側端は、それぞれ長さ方向に円柱状ゴムビーズ（直径5 mm）により覆われて、引張試験装置の顎部に固定することが可能である。そのように調製した試験片を、硬化後、並びに換気チャンバー内の77 °Cのオープン中14日間及び21日間の加速老化の後で試験する。試験を、空气中で、60 °Cの温度で実施した。順応後、かみそりの刃を使用して、5～7 mmの長さの4つの非常に微細なノッチを製造し、試験片の幅の中心で長さ方向に沿って整列させて、各端部で1つ、及び試験片の中心の両側に2つを配置して、試験開始前に入れる。各引張サイクルで、エネルギーリターン率（亀裂の進行の間に放出されるエネルギーの量）を、およそ1000 J/m²に等しい値で一定に保つために、試験片の歪みの程度は自動的に調整される。亀裂伝搬速度を、サイクルあたりナノメートルで測定する。 10

【0051】

結果を、補強充填剤としてカーボンブラックのみを含む混合物の組成物C01及びシリカを含む混合物の組成物C09の非老化対照試験片に対してベース100で表す。自由裁量により100に設定した非老化試験片のものより高い値は劣った結果を示し、すなわち、非老化対照試験片のものより高い亀裂伝搬速度を示す。試験片が壊れる場合、「測定不能」のコメント「nm」を示す。このコメントは、試験片が亀裂の伝搬に対して低い抵抗性を示すことを証言する。

【0052】

引張試験

1988年9月のフランス規格NF T 46-002に従って試験を実施した。全ての引張測定は、フランス規格NF T 40-101（1979年12月）に従って、温度（23±2 °C）及び湿度測定（50%±5%相対湿度）の標準条件下で実施した。

第2の伸びで（すなわち、順応後）、試験片の初期断面に換算することにより計算される公称割線係数（又はMPaで表す見かけの応力）を、150 °Cで15分間硬化させた試験片について、MA10で示される10%伸びで測定した。

結果を、値100を対照に割り当てて、ベース100で表す。100より高い結果は、検討している実施例の組成物が対照より高い剛性を示すことを示す。

結果

混合物C01～C16に対して実施した測定の結果を以下の表に示す。混合物C01～C08は、補強充填剤としてカーボンブラックのみを含む。混合物C09～C16は、補強充填剤としてシリカのみを含む。 30

【0053】

これらの実施例は、本発明による混合物が、担体が本発明によるものである場合、接着性能/ヒステリシス性質/亀裂の伝搬に対する抵抗性、及び改善された接着性の優れた妥協を示すことを示す。

【0054】

【 表 1 】

〔表 1〕

組成物 (phr)	C01	C02	C03	C04	C05	C06	C07	C08
NR	100	100	100	100	100	100	100	100
N347	50	50	50	50	50	50	50	50
6-PPD	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	8	8	8	8	4	4	4	4
Zno/ステアリン酸	16	16	16	16	2.7	2.7	2.7	2.7
コバルト塩	1	1	1	-	-	-	-	-
TBBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1	0.75	0.75
硫黄	6	6	6	6	4	4	3	3
レゾルシノール		1						
HMT		0.5						
フロログルシノール			1	1		1		1
テレフタルデヒド			2	2		2		2
測定結果・ベース 100								
剛性								
MA10 (23℃)	100	139	94	79	77	63	64	55
「三元」被覆接着・55℃ 及び 95% RH で老化								
T=0 日	100	96	93	96	111	106	99	106
T=14 日	59	35	62	58	85	91	97	98
「真鍮」被覆接着・55℃ 及び 95% RH で老化								
T=0 日	100	104	96	101	108	100	110	94
T=14 日	35	23	51	47	41	65	41	77
ヒステリシス・空気の下 77℃で老化								
T=0 日	100	114	121	102	97	96	100	113
T=14 日	118	124	136	112	102	-	104	-
T=21 日	132	124	142	118	111	-	110	-
亀裂・空気の下 77℃で老 化・G=1000 J/m ²								
T=0 日	100	47	3	3	14	3	5	5
T=14 日	3081	nm	1889	332	382	-	8	-
T=21 日	nm	nm	nm	nm	752	-	10	-

・測定せず; nm:測定不能

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

【表 2】

[表 2]

組成物 (phr)	C09	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16
NR	100	100	100	100	100	100	100	100
N347								
Silica 160MP	45	45	45	45	45	45	45	45
シラン	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8	8
DPG	1	1	1	1	1	1	1.25	1.25
6-PPD	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5
ZnO	8	8	8	8	8	8	4	4
ZnO/ステアリン酸	16	16	16	16	16	16	2.7	2.7
コバルト塩	1	1	1	-	-	-	-	-
TBBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	6	6	6	6	6	6	2	2
レゾルシノール		1			1			
HMT		0.5			0.5			
フロログルシノール			1			1		1
テレフタルデヒド			2			2		2
測定結果・ベース 100								
剛性								
MA10 (23℃)	100	108	93	108	129	82	56	56
「三元」被覆接着・55℃ 及び95% RH で老化								
T=0 日	100	105	114	91	100	105	38	99
T=14 日	61	38	77	45	29	64	27	93
ヒステリシス・空気の下 77℃で老化								
T=0 日	100	125	122	92	123	100	75	110
T=14 日	125	131	141	106	129	118	87	-
T=21 日	125	132	144	105	127	119	92	-
亀裂・空気の下 77℃で老 化・G=1000 J/m ²								
T=0 日	100	156	20	491	538	51	10	10
T=14 日	21 238	53 115	5701	nm	nm	324	-	-
T=21 日	nm	nm	nm	nm	nm	284	-	-

・測定せず; nm:測定不能

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/FR2022/050512
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B60C 9/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 7/00</i> (2006.01)i; <i>B60C 1/00</i> (2006.01)i; <i>D07B 1/06</i> (2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J; B60C; C09J; C08L; D07B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2018362754 A1 (THUILLIEZ ANNE-LISE [FR] ET AL.) 20 December 2018 (2018-12-20) paragraph [0247] Composition T2, Compositions I1-I13; table 1 claims 76, 100-102	1-15
A	FR 3041647 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 March 2017 (2017-03-31) paragraphs [0096], [0163] - [0201] table 1 claims 1, 7, 24, 25	1-15
A	FR 3089987 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 19 June 2020 (2020-06-19) example C6; table 1 claims 1, 9, 12-15	1-15
A	EP 3102645 B1 (MICHELIN & CIE [FR]) 14 November 2018 (2018-11-14) claims 1, 6, 10, 14, 15	1-15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 June 2022		Date of mailing of the international search report 01 July 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Vandoolaeghe, P Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

International application No.

PCT/FR2022/050512

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5284713 A (MURAOKA KIYOSHIGE [JP] ET AL) 08 February 1994 (1994-02-08) column 1, lines 11-18 tables 1-3, 5 claims 1, 4	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2022/050512

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2018362754	A1	20 December 2018	CN	108431130	A	21 August 2018
				EP	3390536	A1	24 October 2018
				JP	6840150	B2	10 March 2021
				JP	2019500459	A	10 January 2019
				US	2018362754	A1	20 December 2018
				WO	2017103403	A1	22 June 2017
				WO	2017103404	A1	22 June 2017
				WO	2017103406	A1	22 June 2017
FR	3041647	A1	31 March 2017	NONE			
FR	3089987	A1	19 June 2020	CN	113242878	A	10 August 2021
				EP	3898804	A1	27 October 2021
				FR	3089987	A1	19 June 2020
				FR	3089988	A3	19 June 2020
				JP	2022513250	A	07 February 2022
				US	2022025163	A1	27 January 2022
				WO	2020128234	A1	25 June 2020
EP	3102645	B1	14 November 2018	CN	105940073	A	14 September 2016
				EP	3102645	A1	14 December 2016
				FR	3017069	A1	07 August 2015
				JP	2017515969	A	15 June 2017
				US	2017165942	A1	15 June 2017
				WO	2015118040	A1	13 August 2015
US	5284713	A	08 February 1994	NONE			

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2022/050512

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C9/00 C08L7/00 B60C1/00 ADD. D07B1/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08J B60C C09J C08L D07B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2018/362754 A1 (THUILLIEZ ANNE-LISE [FR] ET AL) 20 décembre 2018 (2018-12-20) alinéa [0247] Composition T2, Compositions I1-I13; tableau 1 revendications 76, 100-102 -----	1-15
A	FR 3 041 647 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 mars 2017 (2017-03-31) alinéas [0096], [0163] - [0201] tableau 1 revendications 1, 7, 24, 25 -----	1-15
A	FR 3 089 987 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 19 juin 2020 (2020-06-19) exemple C6; tableau 1 revendications 1, 9, 12-15 -----	1-15
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 juin 2022		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 01/07/2022
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Vandoolaeghe, P

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°
PCT/FR2022/050512

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 3 102 645 B1 (MICHELIN & CIE [FR]) 14 novembre 2018 (2018-11-14) revendications 1, 6, 10, 14, 15 -----	1-15
A	US 5 284 713 A (MURAOKA KIYOSHIGE [JP] ET AL) 8 février 1994 (1994-02-08) colonne 1, lignes 11-18 tableaux 1-3, 5 revendications 1, 4 -----	1-15

1

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale n°

PCT/FR2022/050512

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2018362754	A1	20-12-2018	CN 108431130 A	21-08-2018
			EP 3390536 A1	24-10-2018
			JP 6840150 B2	10-03-2021
			JP 2019500459 A	10-01-2019
			US 2018362754 A1	20-12-2018
			WO 2017103403 A1	22-06-2017
			WO 2017103404 A1	22-06-2017
			WO 2017103406 A1	22-06-2017

FR 3041647	A1	31-03-2017	AUCUN	

FR 3089987	A1	19-06-2020	CN 113242878 A	10-08-2021
			EP 3898804 A1	27-10-2021
			FR 3089987 A1	19-06-2020
			FR 3089988 A3	19-06-2020
			JP 2022513250 A	07-02-2022
			US 2022025163 A1	27-01-2022
			WO 2020128234 A1	25-06-2020

EP 3102645	B1	14-11-2018	CN 105940073 A	14-09-2016
			EP 3102645 A1	14-12-2016
			FR 3017069 A1	07-08-2015
			JP 2017515969 A	15-06-2017
			US 2017165942 A1	15-06-2017
			WO 2015118040 A1	13-08-2015

US 5284713	A	08-02-1994	AUCUN	

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 K	5/09 (2006.01)	C 0 8 K	5/09	
B 3 2 B	25/16 (2006.01)	B 3 2 B	25/16	
B 3 2 B	15/06 (2006.01)	B 3 2 B	15/06	Z
C 0 8 J	5/24 (2006.01)	C 0 8 J	5/24	C E Q
B 6 0 C	1/00 (2006.01)	B 6 0 C	1/00	C

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JM,JO,J
P,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,N
A,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,
TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(74)代理人 100123766

弁理士 松田 七重

(72)発明者 トゥイリエ アン - リセ

フランス 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラス デ カルム - デショー 2
3 サービス ジュリディク シテ ド ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマ
ティーク ミシュラン ピーアイ ディーシージェイ / ピーアイ エフ 3 5

(72)発明者 ガヴァール - ロンシェ オディル

フランス 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラス デ カルム - デショー 2
3 サービス ジュリディク シテ ド ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマ
ティーク ミシュラン ピーアイ ディーシージェイ / ピーアイ エフ 3 5

(72)発明者 ル クレル クリストフ

フランス 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラス デ カルム - デショー 2
3 サービス ジュリディク シテ ド ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマ
ティーク ミシュラン ピーアイ ディーシージェイ / ピーアイ エフ 3 5

(72)発明者 レトシエ ジュリアン

フランス 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラス デ カルム - デショー 2
3 サービス ジュリディク シテ ド ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマ
ティーク ミシュラン ピーアイ ディーシージェイ / ピーアイ エフ 3 5

F ターム (参考) 3D131 AA13 AA40 BA02 BA05 BA12 BB01 BB03 BB04 BB05 BB06

BB07 BC35 BC36

4F072 AA04 AA07 AB11 AB22 AC04 AD02 AD14 AE01 AE02 AE06

AF01 AF06 AF19 AK05 AK14 AL18

4F100 AB17B AB18B AK32A AK32H AK73A AK73J AL05A AL09A AN02A AR00A

AT00 BA02 CA02A CA02H CA23A CA23H DA20 DG04B DG07B DH00B GB32

GB90

4J002 AC011 AC021 AC031 AC061 AC081 CC032 CC061 CC072 DA036 DA047

DE048 DE108 DJ016 EF059 FD147 FD159 GN00 GN01