

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6975049号
(P6975049)

(45) 発行日 令和3年12月1日 (2021. 12. 1)

(24) 登録日 令和3年11月9日 (2021. 11. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 9/06 (2006. 01)

C O 8 L 9/06

C O 8 K 3/013 (2018. 01)

C O 8 K 3/013

C O 8 K 3/36 (2006. 01)

C O 8 K 3/36

C O 8 L 91/00 (2006. 01)

C O 8 L 91/00

C O 8 L 9/00 (2006. 01)

C O 8 L 9/00

請求項の数 10 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-564867 (P2017-564867)
 (86) (22) 出願日 平成28年6月17日 (2016. 6. 17)
 (65) 公表番号 特表2018-519382 (P2018-519382A)
 (43) 公表日 平成30年7月19日 (2018. 7. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/063987
 (87) 国際公開番号 W02016/202968
 (87) 国際公開日 平成28年12月22日 (2016. 12. 22)
 審査請求日 令和1年6月14日 (2019. 6. 14)
 (31) 優先権主張番号 1555567
 (32) 優先日 平成27年6月18日 (2015. 6. 18)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 フランス (FR)

(73) 特許権者 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 63000 クレルモン
 フェラン プラス デ カルム ドゥシ
 ョー 23
 (74) 代理人 100179305
 弁理士 和田 幸大
 (72) 発明者 アバド ヴァンサン
 フランス 63040 クレルモン-フェ
 ラン セデックス 9 ラドゥー マニユ
 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 ディージーディ
 ー/ピーアイ-エフ35

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低ガラス転移温度を有するスチレン/ブタジエンコポリマーと、高含有量の充填剤および可塑剤
 とを含むゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記をベースとするゴム組成物：

- ・ガラス転移温度 (Tg) が - 60 よりも低い、低Tg SBRと称する少なくとも80phr (エラストマー100質量部当りの質量部) のスチレン/ブタジエンエラストマー (SBR)、
- ・130phrよりも多いシリカを含有する、少なくとも130phrの補強用充填剤、
- ・70 ~ 100phrの範囲内の含有量の炭化水素系樹脂および15phrと35phrの間の含有量の可塑化用オイルを含む総量で115 ~ 130phrの範囲内の可塑化系、および
- ・加硫系。

【請求項 2】

前記低Tg SBRが、3 ~ 40質量%の範囲内のスチレン含有量を有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

前記低Tg SBRが、炭素 - スズ結合を含む官能基、アミノ官能基、シラノールを含む官能基、アルコキシシランを含む官能基、カルボキシル基、ポリエーテル基、エポキシド基およびこれらの基の混合物からなる群から選ばれる官能基によって官能化されている、請求項 1 および 2 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 4】

前記補強用充填剤が、シリカ、カーボンブラックおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 5】

主要補強用充填剤が、シリカである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 6】

炭化水素系樹脂の含有量が、80 ~ 95phr の範囲内である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 7】

前記炭化水素系樹脂が、0 よりも高いTgを有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 8】

前記可塑化用オイルが、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、MES(中度抽出溶媒和物)オイル、TDAE(処理留出物芳香族系抽出物)オイル、鉱油、植物油、エーテル可塑剤、エステル可塑剤、ホスフェート可塑剤、スルホネート可塑剤およびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の組成物を含むタイヤ。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の組成物をトレッドの全体または 1 部において含む、請求項 9 記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、特にタイヤ用の組成物、さらに詳細には、低ガラス転移温度(Tg)を有するスチレンとブタジエンのコポリマーエラストマーを含む組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

燃料節減および環境保護の必要性は優先事項となっているので、低下した転がり抵抗性を有するタイヤをそのタイヤの他の性質に悪影響を及ぼすことなく製造する必要性が判明している。製造業者は、この転がり抵抗性を低下させることを可能にするタイヤ組成物を、特に補強用充填剤としてシリカをまたは可塑剤として高ガラス転移温度を有する樹脂を導入することによって開発してきている。

【0003】

例えば、本出願人は、文献WO 2005/087859号またはWO 2006/061064号に記載しているように、高Tg樹脂の使用を開示している。

【0004】

さらにまた、文献WO 2013/039499号は、高充填剤含有物と、炭化水素系樹脂および可塑化用オイルを含む可塑化系とを含む組成物を開示しており、その総可塑剤含有量はおおよそ20 ~ 40phrのオイルと40 ~ 60phrの樹脂でもって、60 ~ 100phrほどであり、これらの組成物はタイヤにおいて変動可能なグリップおよび摩耗特性を得ることを可能にしている。

【0005】

にもかかわらず、製造業者は、タイヤ用の組成物の性能、特に、道路挙動および運転快適性に関連する硬化組成物の転がり抵抗性、グリップ性、摩耗性および剛性、同時にこれら組成物の工業的加工の容易性(加工性)に関する未硬化組成物の粘度を改良するための方策を常に探求している。

【発明の概要】**【0006】**

本出願人は、今回、少なくとも 1 種の特定のエラストマー、高含有量の補強用充填剤および極めて高含有量の樹脂を含む特定の可塑化系をベースとする特定の組成物が、タイヤ組成物における多くの所望性能特性、即ち、道路挙動および運転快適性に関連する硬化組成物の転がり抵抗性、グリップ性、摩耗性および剛性、同時に、これら組成物の工業的加工の容易性(加工性)に関する未硬化組成物の粘度の間で改良された妥協点を有することを

10

20

30

40

50

可能にすることを見出した。

【 0 0 0 7 】

従って、本発明は、ガラス転移温度(Tg)が - 60 よりも低い、低Tg SBRと称する少なくとも80phr (エラストマー100質量部当りの質量部)のエラストマー；少なくとも130phrの補強用充填剤；70～100phrの範囲内の含有量の炭化水素系樹脂および10～40phrの範囲内の含有量の可塑化用オイルを含む総計で少なくとも110phrの可塑化系；および、加硫系をベースとするゴム組成物に関する。

【 0 0 0 8 】

本発明は、好ましくは、上記低Tg SBRが3～40質量%、好ましくは3～30質量%の範囲内のスチレン含有量を有する、上記で定義したような組成物に関する。同様に好ましくは、上記低Tg SBRは、4%と30%(モル%)の間、好ましくは4%と25%の間の量の1,2 - ビニル結合含有量を有するブタジエン画分を有する。好ましくは、上記低Tg SBRは、 - 60 よりも低い、好ましくは - 60 ～ - 110 、好ましくは - 65 ～ - 95 の範囲内のTgを有する。同様に好ましくは、上記低Tg SBRは、炭素 - スズ結合を含む官能基、アミノ官能基、シラノールを含む官能基、アルコキシシランを含む官能基、カルボキシル基、ポリエーテル基、エポキシド基およびこれらの基の混合物からなる群から選ばれる官能基によって官能化されており；より好ましくは、上記低Tg SBRは、炭素 - スズ結合を含む官能基、アミノ官能基、シラノールを含む官能基、アルコキシシランを含む官能基およびこれらの基の混合物からなる群から選ばれる官能基によって官能化されている。

【 0 0 0 9 】

本発明の好ましい実施態様によれば、上記組成物は、他のジエンエラストマーを含まず、低Tg SBRの総含有量は100phrである。

【 0 0 1 0 】

本発明のもう1つの好ましい実施態様によれば、上記組成物は、もう1種のジエンエラストマーも5～20phr、好ましくは5～15phrの範囲内の含有量で含む。この場合、上記他のジエンエラストマーは、ポリブタジエン、合成ポリイソプレン、天然ゴム、ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマー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。

【 0 0 1 1 】

好ましくは、本発明は、上記補強用充填剤がシリカ、カーボンブラックおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる、上記で定義したような組成物に関する。

【 0 0 1 2 】

同様に好ましくは、本発明は、補強用充填剤の含有量が130～160phr、好ましくは135～155phrの範囲内である、上記で定義したような組成物に関する。

【 0 0 1 3 】

好ましい変形によれば、本発明は、主要補強用充填剤がカーボンブラックである、上記で定義したような組成物に関する。好ましくは、カーボンブラックの含有量は、70～155phr、好ましくは95～150phrの範囲内である。

【 0 0 1 4 】

もう1つの好ましい変形によれば、本発明は、主要補強用充填剤がシリカである、上記で定義したような組成物に関する。シリカの含有量は、70～155phr、好ましくは95～150phrの範囲内である。

【 0 0 1 5 】

本発明は、好ましくは、可塑剤の総含有量が110～160phr、好ましくは110～150phr、好ましくは115～130phrの範囲内である、上記で定義したような組成物に関する。

【 0 0 1 6 】

同様に好ましくは、本発明は、炭化水素系樹脂の含有量が80～95phr、好ましくは85～90phrの範囲内である、上記で定義したような組成物に関する。

【 0 0 1 7 】

好ましくは、本発明は、上記炭化水素系樹脂が0 よりも高い、好ましくは30 よりも

10

20

30

40

50

高いTgを有する、上記で定義したような組成物に関する。

【0018】

同様に好ましくは、本発明は、上記炭化水素系樹脂が400g/モルと2000g/モルの間、好ましくは500g/モルと1500g/モルの間の数平均分子量を有する、上記で定義したような組成物に関する。

【0019】

好ましくは、本発明は、上記炭化水素系樹脂が3よりも低い、好ましくは2よりも低い多分散性指数(PI)を有する、上記で定義したような組成物に関する。

【0020】

同様に好ましくは、本発明は、上記可塑化用オイルがナフテン系オイル、パラフィン系オイル、MES (中度抽出溶媒和物)オイル、TDAE (処理留出物芳香族系抽出物)オイル、鉱油、植物油、エーテル可塑剤、エステル可塑剤、ホスフェート可塑剤、スルホネート可塑剤およびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる、上記で定義したような組成物に関する。

10

【0021】

本発明は、可塑化用オイルの含有量が15~35phr、好ましくは20~30phrの範囲内である、上記で定義したような組成物に関する。

【0022】

また、本発明は、上記で定義したような組成物を好ましくはタイヤトレッドの全体または1部において含むタイヤにも関する。

20

【0023】

本発明に従うタイヤは、好ましくは、二輪車、乗用車、或いは“大型”車両(即ち、地下鉄、バス、道路外車両、大型道路輸送車(トラック、トラクターまたはトレーラーのような))、或いは航空機、建設装置、大型農業用車両または操作用車両に装着することを意図するタイヤから選ばれる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

I 上記組成物の構成成分

本発明に従うゴム組成物は、ガラス転移温度(Tg)が-60よりも低い、低Tg SBRと称する少なくとも80phr (エラストマー100質量部当りの質量部)のエラストマー；少なくとも130phrの補強用充填剤；70~100phrの範囲内の含有量の炭化水素系樹脂および10~40phrの範囲内の含有量の可塑化用オイルを含む総計で少なくとも110phrの可塑化系；および加硫系をベースとする。

30

【0025】

“ベースとする組成物”なる表現は、使用する各種ベース構成成分の混合物おまたは現場反応物を意味するものと理解すべきであり、これらの構成成分の幾つかは、互いに、少なくとも部分的に、上記組成物の種々の製造段階中またはその後の硬化中に、反応し得るかおよび/または反応するように意図して出発時に調製したときの組成物を変性するものとして理解すべきである。即ち、本発明において使用するときの組成物は、非架橋状態と架橋状態において異なる。

40

【0026】

本発明説明においては、他で明確に断らない限り、示す全ての百分率(%)は、質量%である。

【0027】

さらにまた、用語“phr”は、本特許出願の意義の範囲内において、一緒に混合したエラストマー、熱可塑性および非熱可塑性エラストマーの100質量部当りの質量部を意味する。本発明の意義の範囲内において、熱可塑性エラストマー(TPE)は、上記エラストマーのうちに包含される。

【0028】

さらにまた、“aとbの間”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aよりも

50

大きくからbよりも小さいまでに及ぶ値の範囲を示し(即ち、限界値aとbは除外する)、一方、“a~b”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aからbまでに及ぶ値の範囲を意味する(即ち、厳格な限定値aおよびbを包含する)。

【0029】

最後に、“主要”化合物に言及する場合、この化合物は、本発明の関連において、この化合物が上記組成物において同じタイプの化合物のうちで主要であること、即ち、この化合物が同じタイプの化合物のうちで最大の質量を示す化合物であることを意味するものとする。従って、例えば、主要補強用充填剤は、上記組成物における補強用充填剤の総質量に対して最大の質量を示す補強用充填剤である。これに対して、“少量”化合物は、同じタイプの化合物のうちで最大質量画分を示さない化合物である。

10

【0030】

1.1 ジエンエラストマー

本発明に従う組成物は、エラストマーとして、少なくとも80phrの低Tgエラストマーと称するエラストマー、即ち、そのガラス転移温度(Tg)が規格ASTM D3418に従ってDSCによって測定して-60以下であるスチレン/ブタジエンランダムコポリマーを含む。また、上記組成物は、上記低Tg SBRに対する任意の補充成分として、他のジエンエラストマーも20phrの最大含有量で含み得る。

【0031】

上記低Tg SBRは、99質量%と20質量%の間の量のブタジエン単位および1質量%と80質量%の間の量のスチレン単位を含み得る。上記低Tg SBRは、このSBRが-60よりも低いTgを有する限り、使用する重合条件、特に、変性剤および/またはランダム化剤の存在または不存並びに使用する変性剤および/またはランダム化剤の量に依存する任意のミクロ構造を有し得る。上記低Tg SBRは、分散液中または溶液中で調製し得る；これらの低Tg SBRは、カップリング剤および/または星型枝分れ化剤或いは官能化剤によってカップリングしおよび/または星型枝分れ化し或いは官能化し得る。カーボンブラックとカップリングさせるには、例えば、C-Sn結合を含む官能基、または、例えば、アミノベンゾフェノンのようなアミノ化官能基を挙げることができる；シリカのような補強用無機充填剤とカップリングさせるには、シラノール官能基またはシラノール末端を有するポリシロキサン官能基(例えば、FR 2 740 778号またはUS 6 013 718号およびWO 2008/141702号に記載されているような)、アルコキシシラン基(例えば、FR 2 765 882号またはUS 5 977 238号およびWO 2008/141702号に記載されているような)、カルボキシル基(例えば、WO 01/92402号またはUS 6 815 473号、WO 2004/096865号またはUS 2006/0089445号に記載されているような)、或いはポリエーテル基(例えば、EP 1 127 909号またはUS 6 503 973号、WO 2009/000750号およびWO 2009/000752号に記載されているような)を挙げることができる。また、官能化低Tg SBRの他の例としては、エポキシ化タイプのSBRも挙げることができる。

20

30

【0032】

従って、1つの好ましい実施態様によれば、上記低Tg SBRは、炭素-スズ結合を含む官能基、アミノ官能基、シラノールを含む官能基、アルコキシシランを含む官能基、カルボキシル基、ポリエーテル基、エポキシド基およびこれらの基の混合物からなる群から選ばれる官能基によって官能化されている。より好ましくは、上記官能基は、好ましくは、炭素-スズ結合を含む官能基、アミノ官能基、シラノールを含む官能基、アルコキシシランを含む官能基およびこれらの基の混合物からなる群から選ばれる。

40

【0033】

これらの官能化低Tg SBRは、相互間のまたは官能化されていない低Tg SBRとのブレンドにおいて使用し得る。例えば、シラノール末端を有するシラノールまたはポリシロキサン末端化低Tg SBRを、スズとカップリングさせたおよび/またはスズによって星型枝分れさせた低Tg SBR(WO 11/042507号に記載されている)との混合物において使用するが可能であり、後者は5%~50%、例えば、25%~50%の含有量を示す。

【0034】

特に、規格ASTM D3418に従いDSCによって測定して、-60よりも低い、好ましくは-6

50

0 ~ -110、好ましくは -65 ~ -95 の範囲内のT_gを有する低T_g SBRは適している。

【0035】

特に、3%と40%の間、より詳細には、3%と30%の間、好ましくは3%と25%の間または15%と30%の間のスチレン含有量(質量%)を有する低T_g SBRが適している。

【0036】

特に、4%と30%の間、好ましくは4%と25%の間、さらに好ましくは4%と20%の間の1,2-ビニル結合含有量(モル%)を有するブタジエン画分を有する低T_g SBRが適している。

【0037】

1. 2 他のジエンエラストマー

また、上記組成物は、上記低T_g SBRに対する任意構成補填成分として、当業者にとって既知の全てのジエンエラストマーから選択し得るもう1種のジエンエラストマーも含み得る。

10

【0038】

ここで、ジエンタイプのエラストマー(または“ゴム”これら2つの用語は同義とみなす)は、知られている通り、ジエンモノマー(共役型または非共役型炭素-炭素二重結合を担持するモノマー)に少なくとも一部由来する1種以上のエラストマー(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すべきであることを思い起されたい。

【0039】

ジエンエラストマーは、2つのカテゴリー：“本質的に不飽和”または“本質的に飽和”に分類し得る。“本質的に不飽和”は、一般に、15%(モル%)よりも多いジエン由来(共役ジエン)の単位の含有量を有する共役ジエンモノマーに少なくとも部分的に由来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；従って、ブチルゴムまたはEPDMタイプのジエンと -オレフィンとのコポリマーのようなジエンエラストマーは、上記の定義に属さず、特に、“飽和”のジエンエラストマー(低いまたは極めて低いジエン由来単位含有量、常に15%よりも低い)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、特に、50%よりも多いジエン由来(共役ジエン)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。

20

【0040】

これらの定義を考慮すれば、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は、さらに詳細には、以下を意味するものと理解されたい：

30

(a) 4~12個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーを重合させることによって得られる任意のホモポリマー；

(b) 1種以上の共役ジエンの相互間または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) エチレン、3~6個の炭素原子を含有する -オレフィンを、6~12個の炭素原子を含有する非共役ジエンモノマーと共重合させることによって得られる3成分コポリマー、例えば、上記タイプの非共役ジエンモノマー、例えば、特に、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と一緒にエチレンおよびプロピレンから得られるエラストマーのような；

40

(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、特に、塩素化または臭素化形。

【0041】

本発明は任意のタイプのジエンエラストマーに当てはまるけれども、当業者であれば、本発明は、好ましくは、特に上記のタイプ(a)または(b)の本質的に不飽和のジエンエラストマーと共に使用することを理解されたい。

【0042】

以下は、共役ジエン類として特に適している：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-3-エチル-1,3-ブタジエンまたは2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブ

50

タジエンのような2,3 - ジ($C_1 \sim C_5$ アルキル) - 1,3 - ブタジエン ; アリール - 1,3 - ブタジエン ; 1,3 - ペンタジエンまたは2,4 - ヘキサジエン。以下は、例えば、ビニル芳香族化合物として適している : スチレン ; オルト - 、メタ - またはパラ - メチルスチレン ; “ ビニルトルエン ” 市販混合物 ; パラ - (tert - ブチル)スチレン ; メトキシスチレン ; クロロスチレン ; ビニルメチレン ; ジビニルベンゼンまたはビニルナフタレン。

【 0 0 4 3 】

上記のコポリマーは、99質量%と20質量%の間の量のジエン単位および1質量%と80質量%の間の量のビニル芳香族単位を含み得る。上記エラストマーは、使用する重合条件、特に、変性剤および/またはランダム化剤の存在または不存在並びに使用する変性剤および/またはランダム化剤の量に依存す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、分散液中または溶液中で調製し得る ; これらのエラストマーは、カップリング剤および/または星型枝分れ化剤或いは官能化剤によってカップリングしおよび/または星型枝分れ化し或いは官能化し得る。カーボンブラックとカップリングさせるには、例えば、C Sn結合を含む官能基、または、例えば、アミノベンゾフェノンのようなアミノ化官能基を挙げることができる ; シリカのような補強用無機充填剤とカップリングさせるには、シラノール官能基またはシラノール末端を有するポリシロキサン官能基(例えば、FR 2 740 778号、US 6 013 718号およびWO 2008/141702号に記載されているような)、アルコキシシラン基(例えば、FR 2 765 882号またはUS 5 977 238号に記載されているような)、カルボキシル基(例えば、WO 01/92402号またはUS 6 815 473号、WO 2004/096865号またはUS 2006/0089445号に記載されているような)、或いはポリエーテル基(例えば、EP 1 127 909号またはUS 6 503 973号、WO 2009/000750号およびWO 2009/000752号に記載されているような)を挙げることができる。また、官能化エラストマーの他の例としては、エポキシ化タイプのエラストマー(SBR、BR、NRまたはIRのような)も挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

これらの官能化エラストマーは、相互間のまたは官能化していないエラストマーとのブレンドにおいて使用し得る。例えば、シラノール末端を有するシラノール またはポリシロキサン 官能化エラストマーを、スズとカップリングさせたおよび/またはスズによって星型枝分れさせたエラストマー (WO 11/042507号に記載されている)との混合物において使用するが可能であり、後者は5%~50%、例えば、25%~50%の含有量を示す。

【 0 0 4 5 】

下記が適している : ポリブタジエン、特に、4%と80%の間の1,2 単位含有量(モル%)を有するポリブジエンまたは80%よりも多いシス 1,4 単位含有量(モル%)を有するポリブタジエン ; ポリイソプレン ; ブタジエン/スチレンコポリマー、特に、0 と - 60 の間、特に - 10 と - 60 の間のTg (ガラス転移温度Tg、規格ASTM D3418に従い測定)、5質量%と60質量%の間、特に20質量%と50質量%の間のスチレン含有量、4%と75%の間のブタジエン成分1,2 結合含有量(モル%)および10%と80%の間のトランス 1,4 結合含有量(モル%)を有するコポリマー ; ブタジエン/イソプレンコポリマー、特に、5質量%と90質量%の間のイソプレン含有量および - 40 ~ - 80 のTgを有するコポリマー ; または、イソプレン/スチレンコポリマー、特に、5質量%と50質量%の間のスチレン含有量および - 5 と - 60 の間のTgを有するコポリマー。ブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマーの場合は、5質量%と50質量%の間、特に10質量%と40質量%の間のスチレン含有量、15質量%と60質量%の間、特に20質量%と50質量%の間のイソプレン含有量、5質量%と50質量%の間、特に20質量%と40質量%の間のブタジエン含有量、4%と85%の間のブタジエン成分1,2 単位含有量(モル%)、6%と80%の間のブタジエン成分トランス 1,4 単位含有量(モル%)、5%と70%の間のイソプレン成分1,2 + 3,4 単位含有量(モル%)および10%と50%の間のイソプレン成分トランス 1,4 単位含有量(モル%)を有するコポリマー、さらに一般的には、- 20 と - 70 の間のTgを有する任意のブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマーが特に適している。

【 0 0 4 6 】

要するに、上記組成物のジエンエラストマーは、好ましくは、ポリブタジエン(“ BR ”

10

20

30

40

50

と略記する)、合成ポリイソブレン(IR)、天然ゴム(NR)、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマーおよびこれらのエラストマーの混合物からなる高不飽和ジエンエラストマーの群から選ばれる。そのようなコポリマーは、さらに好ましくは、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)、ブタジエン/アクリロニトリルコポリマー(NBR)、ブタジエン/スチレン/アクリロニトリルコポリマー(NSBR)またはこれらの化合物の2種以上の混合物からなる群から選ばれる。

【0047】

本発明の好ましい実施態様によれば、上記組成物は、100phr全量の低Tg SBRを含み、従って、何ら他のジエンエラストマーを含まない。

10

本発明のもう1つの特定の実施態様によれば、上記ゴム組成物は、例えば、5phrと20phrの間、特に5phrと15phrの間の量の上記で説明したようなもう1種のジエンエラストマーを含む。

【0048】

I 2. 補強用充填剤

本発明に従う組成物は、補強用充填剤を含む。タイヤの製造において使用することのできるゴム組成物を補強するその能力について知られている任意のタイプの補強用充填剤、例えば、カーボンブラックのような有機充填剤、シリカまたはアルミナのような補強用無機充填剤、またはこれら2つのタイプの充填剤のブレンドを使用することができる。

【0049】

20

全てのカーボンブラック類、特に、“タイヤ級”ブラック類が、カーボンブラックとして適している。さらに詳細には、例えば、N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347またはN375ブラック類のような100、200または300シリーズの補強用カーボンブラック類(ASTM級)が、或いは、目標とする用途次第では、より高級シリーズのブラック類(例えば、N660、N683またはN772)も挙げられる。カーボンブラックは、例えば、マスターバッチの形で、イソブレンエラストマー中に既に混入させていてもよい(例えば、出願 WO 97/36724号またはWO 99/16600号を参照されたい)。

【0050】

カーボンブラック以外の有機充填剤の例としては、出願 WO A 2006/069792号、WO - A - 2006/069793号、WO A 2008/003434号およびWO A 2008/003435号に記載されているような官能化ポリビニル有機充填剤を挙げることができる。

30

【0051】

上記組成物は、1種類のシリカまたは数種のシリカのブレンドを含有し得る。使用するシリカは、当業者にとって既知の任意の補強用シリカ、特に、共に450m²/g未満、好ましくは30~400m²/gであるBET表面積とCTAB比表面積を示す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”)としては、例えば、Degussa社からのUltrasil 7000およびUltrasil 7005シリカ類; Rhodia社からのZeosil 1165MP、1135MPおよび1115MPシリカ類; PPG社からのHi Sil EZ150Gシリカ; Huber社からのZeopol 8715、8745または8755シリカ類; 出願EP A 0735088号に記載されているアルミニウムでドーピングしたシリカ類; または、出願 WO 03/16837号に記載されているような高比表面積を有するシリカ類が挙げられる。

40

【0052】

上記シリカは、好ましくは45m²/gと400m²/gの間、より好ましくは60m²/gと300m²/gの間のBET表面積を有する。

【0053】

これらの組成物は、カップリング剤以外に、カップリング活性化剤、無機充填剤の被覆の薬剤、或いは、知られている通り、ゴムマトリックス中での充填剤の分散性を改良し且つ組成物の粘度を低下させることによって、生状態における組成物の加工されるべき能力を改良することのできるより一般的な加工助剤も任意構成成分として含み得る; これらの薬剤は、例えば、アルキルアルコキシシランのような加水分解性シラン; ポリオール;

50

ポリエーテル；第一級、第二級または第三級アミン；或いは、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である。

【 0 0 5 4 】

また、これらの組成物は、カップリング剤以外に、カップリング活性化剤、無機充填剤の被覆用の薬剤、或いは、知られている通り、ゴムマトリックス中での充填剤の分散性を改良し且つ組成物の粘度を低下させることによって、生状態における組成物の加工されるべき能力を改良することのできるより一般的な加工助剤も含み得る；これらの薬剤は、例えば、アルキルアルコキシシランのような加水分解性シラン；ポリオール；脂肪酸；ポリエーテル；第一級、第二級または第三級アミン；或いは、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である。

10

【 0 0 5 5 】

特に、例えば出願 WO03/002648号(またはUS 2005/016651号)およびWO03/002649号(またはUS 2005/016650号)に記載されているような、その特定の構造に応じて“ 対称形 ”または“ 非対称形 ”と称するシランポリスルフィドを使用する。

【 0 0 5 6 】

特に適するのは、以下の定義に限定されることなく、下記の一般式(III)に相応する“ 対称形 ”と称するシランポリスルフィドである：



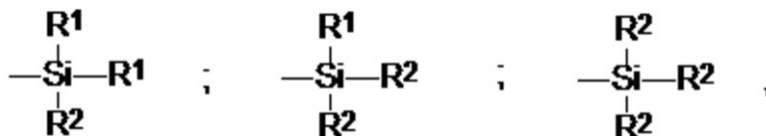
20

[式中、xは、2～8 (好ましくは2～5)の整数であり；

Aは、2価の炭化水素基(好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ アルキレン基または $C_6 \sim C_{12}$ アリーレン基、特に $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン、特に $C_1 \sim C_4$ アルキレン、特にプロピレン)であり；

Zは、下記の式の1つに相応する：

【 化 1 】



30

(式中、 R_1 基は、置換されているかまたは置換されていない、互いに同一かまたは異なるものであって、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{18}$ シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{18}$ アリール基(好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、シクロヘキシルまたはフェニル基、特に $C_1 \sim C_4$ アルキル基、特にメチルおよび/またはエチル)を示し；

R_2 基は、置換されているかまたは置換されていない、互いに同一かまたは異なるものであって、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシまたは $C_5 \sim C_{18}$ シクロアルコキシ基(好ましくは、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシおよび $C_5 \sim C_8$ シクロアルコキシから選ばれる基、さらにより好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシから選ばれる基、特にメトキシおよびエトキシ)を示す)]。

【 0 0 5 7 】

上記式(III)に相応するアルコキシシランポリスルフィド類の混合物、特に、通常の商業的に入手可能な混合物の場合、“ x ” 指数の平均値は、好ましくは2と5の間の、より好ましくは4に近い分数である。しかしながら、本発明は、例えば、アルコキシシランジスルフィド($x = 2$)によっても有利に実施し得る。

40

【 0 0 5 8 】

さらに詳細には、シランポリスルフィドの例としては、例えば、ビス(3 トリメトキシシリルプロピル)またはビス(3 トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドのような、ビス(($C_1 \sim C_4$)アルコキシル($C_1 \sim C_4$)アルキルシリル($C_1 \sim C_4$)アルキル)ポリスルフィド類(特に、ジスルフィド、トリスルフィドまたはテトラスルフィド類)が挙げられる。特に、これらの化合物のうちでは、式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ を有するTESPTと略称されるビス(3 トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、または式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ を有

50

するTESPDと略称されるビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドを使用する。また、好ましい例としては、特許出願WO 02/083782号(または、US 2004/132880号)に記載されているような、ビス(モノ(C₁~C₄)アルコキシシルジ(C₁~C₄)アルキルシリルプロピル)ポリスルフィド類(特に、ジスルフィド、トリスルフィドまたはテトラスルフィド類)、特に、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挙げられる。

【0059】

アルコキシシランポリスルフィド類以外のカップリング剤の例としては、特に、特許出願WO 02/30939号(またはUS 6 774 255号)およびWO 02/31041号(またはUS 2004/051210号)に記載されているような、二官能性POS (ポリオルガノシロキサン)類またはヒドロキシシランポリスルフィド(上記式IIIにおいて、R² = OH)、或いは、例えば、特許出願WO 2006/125532号、WO 2006/125533号およびWO 2006/125534号に記載されているような、アゾジカルボニル官能基を担持するシランまたはPOS類が挙げられる。

10

【0060】

本発明に従うゴム組成物においては、カップリング剤の含有量は、好ましくは7phrと18phrの間、より好ましくは9phrと15phrの間の量である。

【0061】

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、もう1つの性質、特に、有機性を有する補強用充填剤を、この補強用充填剤がシリカのような無機層で被覆されているか、或いは、その表面に、充填剤とエラストマー間の結合を形成させるためにカップリング剤の使用を必要とする官能部位、特にヒドロキシルを含むかを条件として使用し得ることを理解されたい。

20

【0062】

補強用無機充填剤を供給する物理的状态は、粉末、マイクロビーズ、顆粒、ビーズまたは任意の他の適切な濃密化形のいずれの形状であれ重要ではない。

【0063】

本発明の目的において、補強用充填剤全体(カーボンブラックおよび/またはシリカのような補強用無機充填剤)の含有量は、130phrよりも多く、好ましくは130~160phr、より好ましくは135~155phr、極めて好ましくは145~155phrの範囲内である。130phrよりも少ない充填剤では、上記組成物は、乾燥および湿潤グリップ性に関してより貧弱な性能を有し得、一方、160phrよりも多い充填剤では、上記組成物は、転がり抵抗性に関してより貧弱な性能を有し得る。

30

【0064】

主要補強用充填剤とは、上記組成物中に存在する補強用充填剤のうちで最大の含有量を有する補強用充填剤を意味するものと理解されたい。主要補強用充填剤は、特に、存在する補強用充填剤の少なくとも50質量%、好ましくは50質量%よりも多く、より好ましくは60質量%よりも多くを示す任意の補強用充填剤を意味するものと理解されたい。

【0065】

1つの好ましい実施態様によれば、上記組成物は、少量充填剤としてのシリカとの任意のブレンドにおいてカーボンブラックを主要充填剤として含む。この場合、ブラックの含有量は、好ましくは、70~155phr、好ましくは95~150phrの範囲内である。シリカの含有量は、好ましくは、0~60phr、好ましくは0~35phrの範囲内である。この実施態様においては、カーボンブラックの含有量は、好ましくは、130phrよりも多く；シリカの含有量は、好ましくは、0phrまたは10phrよりも少ない。

40

【0066】

もう1つのより好ましい実施態様によれば、上記組成物は、少量充填剤としてのカーボンブラックとの任意のブレンドにおいてシリカを主要充填剤として含む。この場合、シリカの含有量は、好ましくは、70~155phr、好ましくは95~150phrの範囲内である。好ましくは、カーボンブラックの含有量は、0~60phr、好ましくは0~35phrの範囲内である。この実施態様においては、シリカの含有量は、好ましくは、130phrよりも多く；カーボンブラックの含有量は、好ましくは5phr以下であり、好ましくは1~5phrの範囲内である。

50

【 0 0 6 7 】

I 3. 加硫系

加硫系は、それ自体、イオウ(またはイオウ供与剤)と一次加硫促進剤をベースとする。このベース加硫系に、各種既知の二次加硫促進剤または加硫活性化剤、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸または等価の化合物、またはグアニジン誘導体(特にジフェニルグアニジン)を添加し、後述するような第1の非生産段階および/または生産段階において混和させる。

【 0 0 6 8 】

イオウは、好ましくは0.5phrと10phrの間、より好ましくは0.5phrと5.0phrの間、特に本発明の組成物を本発明の好ましい態様に従ってタイヤトレッドを構築することを意図する場合は0.5phrと3.0phrの間の含有量で使用する。

10

【 0 0 6 9 】

また、本発明に従う組成物の加硫系は、1種以上の更なる促進剤、例えば、チウラム、ジチオカルバミン酸亜鉛誘導体、スルフェンアミド、グアニジンまたはチオホスフェートの群の化合物も含み得る。特に、イオウの存在下でのジエンエラストマーの加硫用の促進剤として作用し得る任意の化合物、特に、チアゾールタイプの促進剤およびその誘導体、さらにまた、チウラムおよびジチオカルバミン酸亜鉛タイプの促進剤を使用し得る。これらの促進剤は、さらに好ましくは、2-メルカプトベンゾチアジルスルフィド(MBTSと略記する)、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と略記する)、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と略記する)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(TBBSと略記する)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンイミド(TBSIと略記する)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(ZBECと略記する)およびこれらの化合物の混合物からなる群から選択する。好ましくは、上記スルフェンアミドタイプの一次促進剤を使用する。

20

【 0 0 7 0 】

I 4. 可塑化系

本発明に従う組成物は、可塑化系を含む。この可塑化系は、少なくとも1種の炭化水素系樹脂と可塑化用オイルからなる。

【 0 0 7 1 】

上記組成物における可塑剤の総含有量は、110phr以上、好ましくは110~160phr、特に10~150phr、例えば115~130phrの範囲内である。110phrよりも低いと、上記組成物は、工業的生産性に関して貧弱な性能を有し得る。

30

【 0 0 7 2 】

I 4 1. 炭化水素系樹脂

上記可塑化系は、熱可塑性炭化水素系樹脂を含む。この樹脂は、室温(23)において固体であり、オイルのような可塑化用化合物と異なる。

【 0 0 7 3 】

好ましくは、上記熱可塑性可塑化用炭化水素系樹脂は、下記の特性の少なくともいずれか1つを有する：

- ・ 0 よりも高い、好ましくは30 よりも高いTg；
- ・ 400g/モルと2000g/モルの間、より好ましくは500g/モルと1500g/モルの間の数平均分子量(Mn)；
- ・ 3よりも低い、好ましくは2よりも低い多分散性指数(PI) (注記：PI = Mw/Mn；Mwは質量平均分子量である)

40

さらに好ましくは、この熱可塑性可塑化用炭化水素系樹脂は、上記の好ましい特性の全てを有する。

【 0 0 7 4 】

上記炭化水素系樹脂のマクロ構造(Mn、MwおよびPI)は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって測定する；溶出溶媒 テトラヒドロフラン、温度 35 、濃度 1g/l、流量 1 ml/分、0.45 μmの有孔度を有するフィルターにより注入前に濾過した溶液；ポリスチレン

50

標準によるムーア校正；直列の3本の“Waters”カラムセット(Styragel HR4E、Styragel HR1およびStyragel HR0.5)；示差屈折計(Waters 2410)およびその関連操作ソフトウェア(Waters Empower)による検出。

【0075】

上記熱可塑性炭化水素系樹脂は、脂肪族または芳香族或いは脂肪族/芳香族タイプ、即ち、脂肪族および/または芳香族モノマーをベースとし得る。これらの炭化水素系樹脂は、石油をベースとするか(この場合、石油樹脂の名称で知られている)または石油をベースとしない天然または合成系であり得る。

【0076】

芳香族モノマーとして適切なものは、例えば、スチレン； α -メチルスチレン；オルト-、メタ-またはパラ-メチルスチレン；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；クロロスチレン；ビニルメシチレン；ジビニルベンゼン、ビニルナフタレンおよび C_9 留分(または、より一般的には $C_8 \sim C_{10}$ 留分)に由来する任意のビニル芳香族モノマーである。好ましくは、上記ビニル芳香族モノマーは、スチレンまたは C_9 留分(または、より一般的には $C_8 \sim C_{10}$ 留分)に由来する任意のビニル芳香族モノマーである。好ましくは、上記ビニル芳香族モノマーは、該当するコポリマーにおいては、モル画分で表して少量モノマーである。

【0077】

特に好ましい実施態様によれば、上記可塑化用炭化水素系樹脂は、シクロペンタジエン(CPDと略記する)またはジシクロペンタジエン(DCPDと略記する)のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、テルペンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、テルペン/フェノールのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、 C_5 留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、 C_9 留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、 α -メチルスチレンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂およびこれらの樹脂の混合物からなる群から選ばれ、これらの樹脂は、単独で或いは液体可塑剤、例えば、MESまたはTDAEオイルと組合せて使用し得る。用語“テルペン”は、この場合、知られている通り、 α -ピネンモノマー、 β -ピネンモノマーおよびリモネンモノマーを包含する。好ましくは、リモネンモノマーを使用する；この化合物は、知られている通り、3種の可能性ある異性体の形で存在する：L-リモネン(左旋性鏡像体)、D-リモネン(右旋性鏡像体)或いはジベンテン、即ち、右旋性鏡像体と左旋性鏡像体のラセミ化合物。上記可塑化用炭化水素系樹脂のうちでは、特に、 α -ピネン、 β -ピネン、ジベンテンまたはポリベンテンのホモまたはコポリマー樹脂が挙げられる。

【0078】

上記の好ましい樹脂は、当業者にとって周知であって、商業的に入手可能であり、下記に関しては販売されている：

・ポリリモネン樹脂：DRT社から品名Dercolyteとして($M_n = 625g/\text{モル}$ 、 $M_w = 1010g/\text{モル}$ 、 $PI = 1.6$ 、 $T_g = 72^\circ\text{C}$)；または、Arizona社から品名Sylvagum TR7125Cとして($M_n = 630g/\text{モル}$ 、 $M_w = 950g/\text{モル}$ 、 $PI = 1.5$ 、 $T_g = 70^\circ\text{C}$)；

・ C_5 留分/ビニル芳香族コポリマー樹脂、特に、 C_5 留分/スチレン樹脂または C_5 留分/ C_9 留分樹脂：Neville Chemical Company社から品名Super Nevtac 78、Super Nevtac 85およびSuper Nevtac 99として；Goodyear Chemicals社から品名Wingtack Extraとして；Kolon社から品名Hikorez T1095およびHikorez T1100として；或いは、Exxon社から品名Escorez 2101およびECR 1273として；

・リモネン/スチレンコポリマー樹脂：DRT社から品名Dercolyte TS 105として；または、Arizona Chemical Company社から品名ZT115LTおよびZT5100として。

【0079】

また、他の好ましい樹脂の例としては、フェノール変性 α -メチルスチレン樹脂を挙げることができる。これらのフェノール変性樹脂を特性決定するには、“ヒドロキシル価”と称する数値(規格ISO 4326に従って測定し、 mg KOH/g で表す)を既知の通りに使用することを思い起すべきである。 α -メチルスチレン樹脂、特に、フェノール変性されている樹脂は、当業者にとって周知であって、商業的に入手可能であり、例えば、Arizona Chemca

10

20

30

40

50

1社から品名Sylvares SA 100 (Mn = 660g/モル、PI = 1.5、Tg = 53)、Sylvares SA 120 (Mn = 1030g/モル、PI = 1.9、Tg = 64)、Sylvares 540 (Mn = 620g/モル、PI = 1.3、Tg = 36)、ヒドロキシル価 = 56 mg KOH/g)およびSylvares SA 600 (Mn = 850g/モル、PI = 1.4、Tg = 50)、ヒドロキシル価 = 31mg KOH/g)として販売されている。

【0080】

本発明の組成物においては、可塑化用炭化水素系樹脂の含有量は、70～100phr、好ましくは80～95phr、さらにより好ましくは85～90phrの範囲内である。

【0081】

1 4 2. 可塑化用オイル

また、上記可塑化系は、“低Tg”と称し、即ち、定義によれば、0 よりも低い、好ましくは-20 よりも低い、好ましくは-40 よりも低いTgを有する、20 で液体である増量用オイルを含む。

【0082】

ジエンエラストマーに対してその可塑化特性について知られており、芳香族性または非芳香族性のいずれかを有する任意の増量剤オイルを使用し得る。室温(20)において、これらのオイル類は、比較的粘稠であり、特に室温において本来固体である可塑化用炭化水素系樹脂と対比して液体(即ち、注記すれば、最終的にその容器の形に適合する能力を有する物質)である。

【0083】

ナフテン系オイル(低または高粘度、水素化されたまたはされていない)、パラフィン系オイル、MES (中度抽出溶媒和物)オイル、TDAE (処理留出物芳香族系抽出物)オイル、鉱油、植物油、エーテル可塑剤、エステル可塑剤、ホスフェート可塑剤、スルホネート可塑剤およびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる増量剤オイルが、特に適している。例えば、12個と30個の間の炭素原子を含む増量剤オイル、例えば、リン酸トリオクチルを挙げることができる。非水性で水不溶性のステル可塑剤としては、特に、トリメリテート、ピロメリテート、フタレート、1,2-シクロヘキサジカルボキシレート、アジベート、アゼレート、セバケート、グリセリントリエステルおよびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる化合物を挙げることができる。上記トリエステルのうちでは、好ましくは、C₁₈不飽和脂肪酸、即ち、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびこれらの酸の混合物からなる群から選ばれる脂肪酸を主として(50質量%よりも多く、より好ましくは80質量%よりも多くにおいて)含むグリセリントリエステルを挙げることができる。さらに好ましくは、合成由来または天然由来(この場合は、例えば、ヒマワリまたはナタネ植物油)のいずれであれ、使用する脂肪酸は、50質量%よりも多くの、さらにより好ましくは80質量%よりも多くのオレイン酸を含む。高オレイン酸含有量を有するようなトリエステル(トリオレート)は周知である；そのようなトリエステル類は、例えば、出願WO 02/088238号に記載されている。

【0084】

本発明に従う組成物においては、増量剤オイルの含有量は、10phrと40phrの間、さらに好ましくは15phrと35phrの間、さらにより好ましくは20phrと30phrの間の量である。10phrよりも少ないオイルまたは40phrよりも多いオイルにおいては、上記組成物が、混合物の高過ぎるまたは低過ぎるTg故に、グリップ性に関して貧弱な性能を有し得る。

【0085】

1 5. 他の可能性のある添加剤

また、本発明に従うゴム組成物は、例えば、顔料；オゾン劣化防止ワックス、化学オゾン劣化防止剤または酸化防止剤のような保護剤；上記で説明した剤以外の可塑化剤；疲労防止剤；補強用樹脂；或いは、メチレン受容体(例えば、ノボラックフェノール樹脂)または供与体(例えば、HMTまたはH3M)のような、特にトレッドの製造を意図するエラストマー組成物において一般的に使用する通常の添加剤の全部または一部も含み得る。

【0086】

勿論、本発明に従う組成物は、単独で、或いはタイヤの製造において使用し得る任意の

10

20

30

40

50

他のゴム組成物とのブレンドにおいて(即ち、混合物において)使用し得る。

【0087】

明白に、本発明は、“未硬化”または加硫していない状態(即ち、硬化前)および“硬化”または架橋或いは加硫状態(即ち、架橋または加硫後)双方の上記で説明したゴム組成物に関する。

【0088】

II ゴム組成物の製造

上記組成物は、適切なミキサー内で、当業者にとって周知である2つの連続する製造段階、即ち、110 と190 の間、好ましくは130 と180 の間の最高温度までの高温において熱機械的に加工または混練する第1段階(“非生産”段階とも称する)、および、その後の、典型的には110 よりも低い、例えば、60 と100 の間の低めの温度において機械的
10
加工する第2段階を使用して製造し、この仕上げ段階において、架橋または加硫系を混入する；そのような段階は、例えば、出願EP A 0 501 227号、EP A 0 735 088号、EP A 0 810 258号、WO00/05300号またはWO00/05301号に記載されている。

【0089】

上記第1(非生産)段階は、好ましくは、数回の熱機械的工程において実施する。最初の工程においては、エラストマー、補強用充填剤および可塑剤の組合せ(並びに、架橋系を除いた任意構成成分としてのカップリング剤および/または他の成分)を、慣用の密閉ミキサーのような適切なミキサー内に20 と100 の間、好ましくは25 と100 の間の小野
20
で導入する。数分、好ましくは0.5~2分経過し、90 または100 まで温度が上昇した後、他の成分(即ち、全てを出発時に導入しなかった場合の残存成分)を、加硫系を除いて、20秒~数分の範囲の混合中に一度に全部または小分けして添加する。混練の総時間は、この非生産段階においては、好ましくは、180 以下、好ましくは170 以下の温度において2分と10分の間の時間である。

【0090】

そのようにして得られた混合物を冷却した後、加硫系を、この場合、低温(典型的には100 よりも低い)で、一般的にはオープンミルのような開放ミキサー内で混入する；次いで、混ぜ合せた混合物を、数分間、例えば、5分と10分の間の時間混合する(生産段階)。

【0091】

そのようにして得られた最終組成物を、その後、例えばシートまたはスラブの形に、特に試験室での特性決定用にカレンダー加工するか、或いは、押出加工して、例えば、トレッドのような製品を得るための半製品の製造において使用するゴム形状要素を形成する。これらの製品は、引続いて、当業者にとって既知の技法に従いタイヤの製造において使用
30
し得る。

【0092】

加硫(または硬化)は、既知の方法で、一般的には130 と200 の間の温度において、圧力下に、特に硬化温度、採用する加硫系、該当する組成物の加硫速度またはタイヤのサイズの関数として5分と90分の間で変動し得る十分な時間で実施する。

【0093】

以下、実施例によって本発明を例示するが、本発明を限定するものではない。
40

【0094】

III. 本発明の典型的な実施態様

III 1. 実例の製造

以下の実施例において、ゴム組成物を上記で説明したようにして製造した。

【0095】

III 2. 実例の特性決定

ゴム組成物を、硬化の前後において、下記に示すようにして特性決定した。

上記組成物について試験室において実施した試験

・ムーニー粘度またはムーニー可塑性(硬化前)

フランス規格NF T 43 005 (1991年)に記載されているような振動(oscillating)稠度計
50

を使用する。ムーニー可塑性測定は、次の原理に従って実施する：未硬化状態(即ち、硬化前)の組成物を100 に加熱した円筒状チャンバー内で成形する。1 分間の予熱後、ローターが試験標本内で2回転/分で回転し、この運動を維持するための仕事トルクを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。ムーニー値が低いほど、硬化前の粘度は低く、上記組成物の加工性は良好である。

【0096】

・引張強度(硬化後)

これらの試験は、弾性応力および破壊点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、2005年12月の規格 NF ISO 37に基づく。10%の伸び(“MA10”)における“公称”割線モジュラス(または、単位無しの歪みに対するMPaでの見掛け応力)を、2 回目の伸びにおいて(即ち、順応サイクル後に)測定する。これらの引張測定は、全て、温度(23±2)および湿度(50±5%相対湿度)の標準条件下において実施する。また、破壊応力(MPaでの)および破断点伸び(%での)も測定する。より高い可読性のために、結果を基本点100で示し、値100は、対照に対して割り当てる。100よりの低い結果は、関連の値の低下を示し、逆に、100よりも高い結果は関連の値の向上を示す。

10

【0097】

・動的特性

動的特性tan maxは、規格ASTM D 5992 96に従って、粘度アナライザー(Metravib VA4 000)において測定する。10Hzの周波数において、単純な交互正弦波剪断応力に、規格ASTM D 1349 99に従う標準温度条件(23)下に供した加硫組成物のサンプル(4mmの厚さおよび400mm²の断面積を有する円筒状試験標本)の応答を記録する。頂点間歪み振幅掃引を、0.1%から50%まで(前向きサイクル)、次いで、50%から0.1%まで(戻りサイクル)において実施する。使用する結果は、損失係数tan()である。戻りサイクルにおいて、観察されたtan()の最高値(tan()max)は、戻りサイクルにおいて示される。

20

【0098】

23 におけるtan()maxの値が低いほど、上記組成物のヒステリシスは低く、ひいては、その転がり抵抗性も低い。より高い可読性のために、結果を基本点100での性能単位として示す。値100は、対照に対して割り当てる。100よりも低い結果は、23 におけるtan()maxの値の低下(転がり抵抗性能の向上)を示し、逆に、100よりも高い結果は、23 におけるtan()maxの値の上昇(転がり抵抗性能の悪化)を示す。

30

【0099】

また、温度掃引中に単純交互正弦波剪断応力に供し、0.7MPaおよび10Hzの周波数の強制正弦波、1.5 /分の速度での-60 から100 までの範囲の温度供した加硫組成物サンプルの応答も記録する。混合物のTgは、tan()の最高値の温度によって示され、“Tg() tan() max”で表す。使用するもう1つの結果は、例えば60 における複素動的剪断モジュラス(G*)である。より高い可読性のために、G*結果を基本点100での性能単位として示す。値100は、対照に対して割り当てる。100よりも低い結果は、関連する値の低下を示し、逆に、100よりも高い結果は、関連する値の上昇を示す。

40

【0100】

タイヤに対して実施した試験

引続き、本発明に従うタイヤを、通常の方法に従い、当業者にとって既知の通常の構成要素、即ち、クラウン、2枚の側壁および2本のビード、2本のビードに固定されたカーカス補強材、クラウン補強材およびトレッドによって製造した；トレッドは、本発明の前提条件において説明したトレッドである。

【0101】

本発明に従うタイヤの諸性質を、下記で示すように、タイヤに対して実施した試験によって評価した。

【0102】

・耐摩耗性測定試験

50

各タイヤの耐摩耗性を、サーキット上での回転と称する試験によって、380kg/後輪タイヤおよび480kg/前輪タイヤの理論荷重を有し、全て2パールの圧力によるAudi A4乗用車において測定した。サーキットを、試験する対照と解法タイヤ間で再現性ある方法でタイヤを摩耗することを可能にする条件下に運転する：車両は、集団で走行し、各タイヤが同じ条件の速度、加速、温度および地面性質に供されることを担保する。回転サーキットを、2500kmよりも長距離に達するまで周回する。

【0103】

車両の前輪右側タイヤを検証する。試験した対照タイヤおよび解法タイヤを回転前および2500kmも長い回転後に秤量する。対照による損失重量を100%の摩耗性能と定める。100よりも高い値を有する解法タイヤが改良結果、即ち、より小さい重量損失を示す。

10

【0104】

・グリップ試験：乾燥湿潤地面上での制動、ABSシステムによる

各タイヤをFolkswagen Golf乗用車に装着し、各車軸をその最高許容重量までパラストさせ、80km/時から20km/時まで至るのに必要な距離を、湿潤地面(アスファルトコンクリート)上で急ブレーキ中に測定する。100よりも高い値を有する解法タイヤが改良された結果、即ち、より短い制動距離を示す。

【実施例】

【0105】

III 3. 実施例

各組成物は、加硫系を除いた構成成分の全てを密閉ミキサーに導入することによって製造する。加硫剤(イオウと促進剤)を開放ミキサーに低温で導入する(このミキサーの構成要素のロールはおよそ30 である)。

20

【0106】

下記の表1に示す実施例の目的は、本発明に従う組成物C1の種々のゴム特性を1連の対照組成物(T1~T6)と比較することである。硬化前後で測定した諸特性の測定結果は、下記の表2に示している。

【0107】

表 1

組成物	T1	T2	T3	T4	T5	T6	C1
SBR1 (1)	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック (2)	5	5	5	5	5	5	5
シリカ (3)	110	90	110	90	150	150	150
カップリング剤 (4)	12	12	8.8	7.2	12	12	12
液体可塑剤 1 (5)	30	30	30	30	10	20	30
炭化水素系樹脂 (6)	85	85	85	85	90	80	85
可塑剤総量	115	115	115	115	100	100	115
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
酸化防止剤 (7)	2	2	2	2	2	2	2
促進剤 (8)	3	3	3	3	3	3	3
ジフェニルグアニジン (9)	2	2	2	2	2	2	2
イオウ	1	1	1	1	1	1	1

30

40

(1) 15%のスチレン単位、24%の1,2-ブタジエン単位、30%のシス-1,4-ブタジエン単位および46%のトランス-1,4-単位を含むSBR、Tg = -65 ；

(2) ASTM級 N234 (Cabot社) ；

(3) シリカ、Solvay社からのZeosil 1165 MP、HDSタイプ ；

(4) カップリング剤：TESPT (Evonik社からのSi69) ；

50

- (5) TDAEオイル、Klaus DahlekeからのVivatec 500 ;
 (6) 高Tg C₅/C₉ 炭化水素系樹脂、EXXON社からのEscorez 2173 (Mn 810g/モル) ;
 (7) 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、Lanxess社からのVulkanox 4020およびオゾン劣化防止剤 ;
 (8) 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、Lanxess社からのVulkacit ;
 (9) ジフェニルグアニジン、Lanxess社からのVulkacit D。

【 0 1 0 8 】

表 2

組成物	T1	T2	T3	T4	T5	T6	C1
可塑性 ML (1+4)	32	26	34	29	67	65	52
MA10 (基本点 100)	40	34	37	27	137	127	100
G* モジュラス (基本点 100)	58	43	53	38	125	124	100
Tan δ max (基本点 100)	71	52	70	53	114	106	100
Tg (° C) Tan δ max	-6.8	-9.6	-7.0	-9.8	7.3	5.7	-4

10

【 0 1 0 9 】

対照組成物と比較して、本発明に従う組成物は、ムーニー(未硬化粘度)、剛性(MA10およびG*)、ヒステリシス(23 におけるTan()max)および高い時のグリップ性の良好な指標であるTg () Tan()maxの間の最良の性能バランスを有することが特筆される。事実、組成物C1は、組成物T1~T4のグリップ性、未硬化粘度および剛性よりもはるかに高いこれらの性質を有している。同じ組成物C1は、組成物T5およびT6と比較して、タイヤの改良された転がり抵抗性の兆候である低いヒステリシスを有している。これらの結果は、本発明の組成物が、加工性、道路挙動、グリップ性および転がり抵抗性である本質的な局面に関して良好な性能を可能にしている。これら全ての性能特性のバランスを同時に良好なものとして有効にしている対照組成物はない。

20

【 0 1 1 0 】

表 3 は、もう 1 群の実施例を示して、組成物C1を対照T7~T10と比較しており、結果を下記の表 4 に示している。

30

結果は、かさねて、未硬化粘度(ムーニー)、剛性(MA10およびG*)、ヒステリシス(23 におけるTan()max)およびグリップ性(Tg () Tan()max)間の最良の性能特性のバランスを示している。

【 0 1 1 1 】

組成物T7、T8およびC1を、寸法225/45 R17の、それぞれ、タイヤP T7、P T8およびP C1上の各トレッドにおいて使用し、これらのタイヤをそれらの摩耗およびグリップ性能に関して試験した。結果は、下記の表 5 に示している。

【 0 1 1 2 】

本発明に従う組成物C1が、組成物T7およびT8と比較して、摩耗およびグリップ性能間のバランスにおいて極めて優位な改良を可能にしていることは、疑いなく明白である。

40

【 0 1 1 3 】

表 3

組成物	T7	T8	T9	T10	C1
SBR1 (1)	0	0	100	0	100
SBR2 (1a)	70	0	0	0	0
SBR3 (1b)	30	0	0	0	0
SBR4 (1c)	0	100	0	100	0
カーボンブラック (2)	5	5	5	5	5
シリカ (3)	90	150	150	150	150
カップリング剤 (4)	7	12	12	12	12
液体可塑剤 1 (5)	0	85	85	30	30
液体可塑剤 2 (5a)	25	25	25	0	0
炭化水素系樹脂 (6)	20	15	15	85	85
可塑剤総量	45	125	125	115	115
酸化亜鉛	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
酸化防止剤 (7)	2	2	2	2	2
促進剤 (8)	2	3	3	3	3
ジフェニルグアニジン	1.5	2	2	2	2
イオウ	1	1	1	1	1

参照番号(1)～(9)：表1を参照されたい；

(1a) 27%のスチレン単位、5%の1,2-ブタジエン単位、15%のシス-1,4-ブタジエン単位および80%のトランス-1,4-単位を含むSBR； $T_g = -48$ ；

(1b) 40%のスチレン単位、24%の1,2-ブタジエン単位、30%のシス-1,4-ブタジエン単位および46%のトランス-1,4-単位を含むSBR； $T_g = -30$ ；

(1c) 31%のスチレン単位、63%の1,2-ブタジエン単位、20%のシス-1,4-ブタジエン単位および17%のトランス-1,4-単位を含むSBR； $T_g = -13$ ；

(5a) トリフェニルホスフェート、Lanxess社からのDisflamoll TP。

【0114】

表4

組成物	T7	T8	T9	T10	C1
可塑度 ML (1+4)	72	41	30	48	52
MA10 (基本点100)	120	115	96	80	100
G*モジュラス (基本点100)	155	109	33	203	100
Tan δ max (基本点100)	52	125	26	230	100
T_g (°C) Tan δ max	-8	-6	-28	22	-4

【0115】

表5

タイヤ	P-T7	P-T8	P-C1
グリップ (基本点100)	71	100	100
摩耗 (基本点100)	111	44	100
平均摩耗/グリップ	91	72	100

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 57/00 (2006.01) C 0 8 L 57/00
B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A

審査官 三宅 澄也

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

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