

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5172662号

(P5172662)

(45) 発行日 平成25年3月27日 (2013.3.27)

(24) 登録日 平成25年1月11日 (2013.1.11)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 9/00 (2006.01)	CO8L 9/00
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00
CO8K 5/544 (2006.01)	CO8K 5/544
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00 A

請求項の数 12 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-512725 (P2008-512725)	(73) 特許権者	512068547
(86) (22) 出願日	平成18年5月11日 (2006.5.11)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(65) 公表番号	特表2008-542455 (P2008-542455A)		スマン ミシュラン
(43) 公表日	平成20年11月27日 (2008.11.27)		フランス国 63040 クレルモン フ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/004435		ェラン クール サブロン 12
(87) 国際公開番号	W02006/125532	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開日	平成18年11月30日 (2006.11.30)		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
審査請求日	平成21年5月11日 (2009.5.11)		ク ソシエテ アノニム
(31) 優先権主張番号	0505518		スイス ツェーハー 1763 グランジュ
(32) 優先日	平成17年5月26日 (2005.5.26)		パコ ルート ルイ ブレイウ 10
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガノシロキサンカップリング剤を含むタイヤ用ゴム組成物

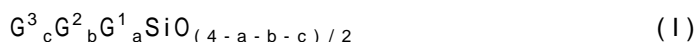
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種のイソブレンエラストマー、補強用充填剤としての無機充填剤、および前記補強用無機充填剤と前記イソブレンエラストマー間の結合をもたらす多官能性オルガノシロキサンカップリング剤をベースとするゴム組成物を含むタイヤであって、前記無機充填剤が、シリカ、アルミナ、水酸化（酸化）アルミニウム、アルミノシリケート、酸化チタン、炭化又は窒化ケイ素から選択され、前記オルガノシロキサンが、分子当り、そのケイ素原子にグラフトさせた、一方で前記補強用無機充填剤にグラフトさせ得る少なくとも1個のヒドロキシルまたは加水分解性官能基と、他方で前記イソブレンエラストマーにグラフトさせ得る少なくとも1個のアゾジカルボニル官能基 -CO-N=N-CO- を担持する少なくとも1個の基とを含むことを特徴とする前記タイヤ。

【請求項 2】

オルガノシロキサンが、同一または異なる下記の平均式を有するシロキシル単位からなる、請求項1記載のタイヤ：



(式中、a、bおよびcは、各々、0～3の整数または分数であり；

G¹基は、複数個が存在する場合は同一または異なるものであって、一価の炭化水素基を示し；

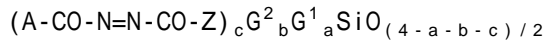
G²基は、複数個が存在する場合は同一または異なるものであって、ヒドロキシルまたは加水分解性基を示し；

G³基は、複数個が存在する場合は同一または異なるものであって、アゾジカルボニル官能基(-CO-N=N-CO-)を担持する基を示す；

但し、 $0 < (a+b+c) \leq 3$ であり；少なくとも1個のG²基（即ち、 $b \geq 1$ ）および少なくとも1個のG³基（即ち、 $c \geq 1$ ）が前記シロキサン分子内に存在することを条件とする）。

【請求項3】

前記オルガノシロキサンが、同一または異なる下記の平均式(III)を有するシロキシル単位からなる、請求項2記載のタイヤ：



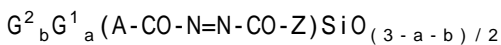
(式中、Zは、前記アゾジカルボニル官能基を前記オルガノシロキサンのケイ素原子に連結する二価の結合基であり；

Aは、一価の炭化水素基または式Z'の基を示し；Z'は、Zと同一または異なるものであって、前記アゾジカルボニル官能基を前記オルガノシロキサンのケイ素原子(Zに結合しているSi原子と同一または異なる)に結合させ得る二価の結合基であり；

A、Zおよび該当する場合のZ'は、個々に、1個以上のヘテロ原子を含み得る）。

【請求項4】

前記オルガノシロキサンが、同一または異なる下記の平均式(V)を有するシロキシル単位からなる、請求項3記載のタイヤ：



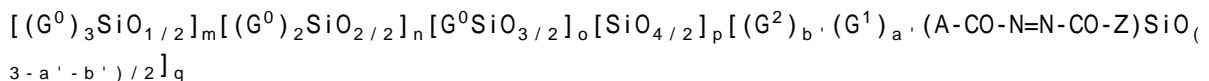
(式中、aは、0～2の整数または分数であり；

bは、1～2の整数または分数であり；

($a+b \leq 2$ である)。

【請求項5】

前記オルガノシロキサンが、下記の式(VII)に対応する、請求項4記載のタイヤ：



(式中、a'は、0、1および2から選ばれた整数であり；

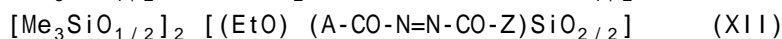
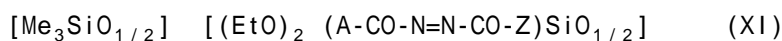
b'は、0、1および2から選ばれた整数であり；

和 $a'+b'$ は、 $b' = 0$ の場合符号G⁰の少なくとも1個がG²の定義に対応することを条件として、0～2に及ぶ範囲内にあり；そして、符号m、n、oまたはpのいずれか少なくとも1つは0(ゼロ)以外の整数または分数であり、qは1に等しいまたは1よりも大きい整数または分数を示し；或いは、qは1よりも大きく、その場合、符号m、n、oまたはpの各々は任意の値を有し；

符号G⁰は、同一または異なるものであって、各々、G²またはG¹に対応する基の1つを示す）。

【請求項6】

前記オルガノシロキサンが、下記の式(XI)および(XII) (Et = エチル)の少なくとも1つに対応する、請求項5記載のタイヤ：



【請求項7】

G¹基が、互いに同一または異なるものであって、C₁～C₆アルキル基、シクロヘキシル基およびフェニル基からなる群から選ばれ；G²基が、互いに同一または異なるものであって、ヒドロキシル基、C₁～C₈アルコキシ基およびC₅～C₈シクロアルコキシ基からなる群から選ばれる、請求項2記載のタイヤ。

【請求項8】

基G¹が、メチルおよびエチルから選ばれ；基G²が、ヒドロキシル、メトキシおよびエトキシから選ばれる、請求項7記載のタイヤ。

【請求項9】

前記オルガノシロキサンが、同一または異なる下記の平均式(VIII)を有するシロキシル単位からなる、請求項1記載のタイヤ：

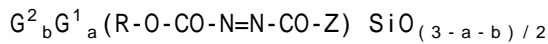
10

20

30

40

50

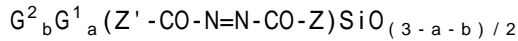


(式中、a、b、Z、G¹およびG²は、前記で示した定義を有し；

Rは、C₁～C₄アルキルを示す)。

【請求項 1 0】

前記オルガノシロキサンが、同一または異なる下記の平均式(IX)を有するシロキシル単位からなる、請求項 1 記載のタイヤ：



(式中、a、b、G¹およびG²は、請求項 2 で示した定義を有し；

Z及びZ'は、請求項 3 で示した定義を有する)。

【請求項 1 1】

G¹が、メチルまたはエチル基であり；G²が、ヒドロキシル、メトキシルまたはエトキシル基であり；Z(および、該当する場合のZ')が、1～18個の炭素原子を含む二価の炭化水素基を示す、請求項 2 記載のタイヤ。

【請求項 1 2】

ゴム組成物がタイヤのトレッド中に存在する、請求項 1 記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

(技術分野)

本発明は、タイヤまたタイヤ半製品、とりわけこれらタイヤのトレッドの製造用の、シリカのような無機充填剤で補強したジエンエラストマー組成物に関する。

本発明は、さらに詳細には、そのような組成物において、これらのジエンエラストマーとこれらの補強用無機充填剤間の結合をもたらすことを意図するカップリング剤に関する。

【0 0 0 2】

(技術背景)

燃料の消費および自動車が放出する汚染物を低減せんがための、乾燥表面上および湿潤または積雪表面上の双方での極めて低い転がり抵抗性、改良されたグリップ性並びに良好な耐摩耗性の双方を示すタイヤを得るための多大な努力がタイヤ設計者によってなされている。

このことは、とりわけ、高分散性を示し、補強の観点からは通常のカーボンブラックと拮抗し得、且つ、これらエラストマー組成物を含むタイヤにおける低転がり抵抗性と同等である低減されたヒステリシスをこれらの組成物にさらに与える、“補強用”として説明されている特定の無機充填剤によって補強した新規のエラストマー組成物の開発によって可能になってきている。例えばシリカまたはアルミナタイプの補強用無機充填剤を含むそのようなゴム組成物は、例えば、特許または特許出願 EP 501 227号または米国特許題5 27 425号、EP 735 088号または米国特許第5 852 099号、EP 810 258号または米国特許第5 900 449号、EP 881 252号、WO 99/02590号、WO 99/06480号、WO 00/05300号、WO 00/053 01号およびWO 02/10269号に記載されている。

にもかかわらず、そのような充填剤を含むゴム組成物の加工性は、充填剤としてカーボンブラックを通常含むゴム組成物におけるよりも困難な状態にある。とりわけ、結合剤とも称するカップリング剤の使用を必要とし、このカップリングの役割は、無機充填剤の粒子表面とエラストマー間の結合をもたらすと同時にこの無機充填剤のエラストマートリックス内での分散を容易にすることである。

ここで、(無機充填剤/エラストマー)“カップリング”剤とは、知られているとおり、上記無機充填剤と上記ジエンエラストマー間に化学的および/または物理的性質を有する満足し得る結合を確立することのできる薬剤を意味するものとして理解すべきであることを再認識されたい。

【0 0 0 3】

そのようなカップリング剤、少なくとも二官能性であり、簡略化された一般式“Y-W-X

10

20

30

40

50

”を有し、式中、

Yは、上記無機充填剤に物理的および/または化学的に結合させることのできる官能基(“Y”官能基)を示し、そのような結合を、例えば、上記カップリング剤のケイ素原子と上記無機充填剤の表面ヒドロキシル(OH)基(例えば、シリカに関する場合の表面シラノール)間に確立させるのを可能にし；

Xは、上記ジエンエラストマーに、例えばイオウ原子によって物理的および/または化学的に結合させることのできる官能基(“X”官能基)を示し；

Wは、“Y”と“X”の連結を可能にする二価の基を示す。

上記カップリング剤は、とりわけ、上記無機充填剤に対しては活性な“Y”官能基を知られているとおりに含み得るが、全ての場合において、上記ジエンエラストマーに対しては活性な“X”官能基を欠いている上記無機充填剤用の単純な被覆剤と混同すべきではない。

10

カップリング剤、とりわけ(シリカ/ジエンエラストマー)カップリング剤は、多くの特許文献において記載されており、最も良く知られているのは、充填剤としてシリカを含む加硫物において、スコーチ安全性、加工の容易さおよび補強力の点で最良の妥協点に寄与している現在のところの製品に関しては、シラン二官能性スルフィド類、とりわけ、アルコキシシラン類である。とりわけ、これらのシランスルフィドのうちでは、ビス(3トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(TESPTと略記する)、即ち、“エネルギー節減性グリーンタイヤ(Energy-saving Green Tyres)”として説明されている低転がり抵抗性を有するタイヤにおける参照カップリング剤を挙げなければならない。

20

シリカのような無機充填剤用のこれらのカップリング剤の性能を改良する研究は、現在も依然として進行中である。

その必要性は、とりわけ、重量車両用のタイヤトレッドにおいて使用されるゴムマトリックスのようなイソプレンエラストマーをベースとするゴムマトリックスの場合において存在し、知られているとおり、上記エラストマーが有効な結合を得るのは、カーボンブラックの使用と比較して遥かに困難である。

【0004】

(発明の開示)

研究の続行中、本出願法人は、イソプレンエラストマーの存在において、上記ゴム組成物のヒステリシス、結果として、タイヤの転がり抵抗性ひいてはそのようなタイヤを装着した自動車のエネルギー消費性を極めて有意に改良することのできる無機充填剤用の新規なカップリング剤を発見した。

30

従って、本発明の第1の主題は、少なくとも1種のイソプレンエラストマー；補強用充填剤としての無機充填剤；および、上記補強用無機充填剤と上記イソプレンエラストマー間の結合をもたらすための、分子当り、そのケイ素原子にグラフトさせた、一方で上記補強用無機充填剤にグラフトさせ得る少なくとも1個のヒドロキシルまたは加水分解性官能基と、他方で上記イソプレンエラストマーにグラフトさせ得る少なくとも1個の官能基を担持する少なくとも1個の基とを含む多官能性オルガノシロキサンカップリング剤をベースとするタイヤまたはタイヤ半製品の製造用のゴム組成物であり、該組成物は、上記官能基がアゾジカルボニル基 $-CO-N=N-CO-$ であることを特徴とする。

40

本発明のもう1つの主題は、改良されたヒステリシスを示すタイヤまたはタイヤ半製品の製造用のゴム組成物の製造方法であり、この組成物は、イソプレンエラストマー、補強用無機充填剤および多官能性オルガノシロキサンカップリング剤をベースとし、上記方法は、下記の工程：

イソプレンエラストマー中に、第1の“非生産”段階において、1回以上で、少なくとも1種の補強用無機充填剤並びに該補強用無機充填剤とイソプレンエラストマー間の結合をもたらす上記オルガノシロキサンカップリング剤の全部または最初の一部を混入し、混合した混合物を、1回以上の工程で、110 ~ 190 の最高温度に達するまで熱機械的に混練する工程；

上記混合物を100 未満の温度に冷却する工程；

50

その後、第2の“生産”段階において、該当する場合の上記カップリング系の2回目の一部、そしてその後、架橋(または加硫)系を導入する工程；

混合物全体を120 未満の最高温度に達するまで混練する工程；
を含み、そして、上記オルガノシロキサンカップリング剤が上記で示した定義に相応することを特徴とする。

【0005】

本発明のもう1つの主題は、本発明に従う組成物のタイヤ類またはこれらタイヤ用に意図するゴム製半製品の製造における使用であり、これらの半製品は、とりわけ、トレッド、クラウン補強プライ、側壁、カーカス補強プライ、ビーズ、プロテクター、下地層、ゴムブロック、および他の内部ゴム、とりわけタイヤの上記各領域間の結合または界面を構成することを意図するデカップリングゴムからなる群から選ばれる。

10

本発明のもう1つの主題は、本発明に従うゴム組成物を含む場合のこれらのタイヤおよびこれらの半製品自体である。本発明は、とりわけ、タイヤトレッド類に関し、本発明は、これらのトレッドを新品タイヤの製造または消耗タイヤの再トレッド形成において使用するのを可能にする；本発明の組成物により、これらのトレッドは、高耐摩耗性および低い転がり抵抗性の双方を示す。

本発明に従う組成物は、乗用車；バン類；4×4（4輪駆動）車；二輪車；重量車両、即ち、地下鉄、バス、重量道路輸送車両（トラック、トラクター、トレーラー）または道路外車両；航空機、地ならし機、重量農業用車両または作業用車両に装着するのを意図するタイヤまたはタイヤトレッドの製造においてとりわけ適切である。

20

本発明およびその利点は、以下の説明および例示としての実施態様に照らして容易に理解し得るであろう。

【0006】

（発明を実施するための最良の形態）

1. 使用する測定および試験法

上記ゴム組成物は、以下で示すようにして、硬化の前後において特性決定する。

1-1. 流動度測定

測定は、規格DIN 53529：パート3（1983年6月）従い、振動ディスクレオメーターのより150 で実施する。時間の関数としての流動度測定トルクの変化によって、加硫反応の結果としての組成物の剛化の変化を説明する。測定値を規格DIN 53529：パート2（1983年3月）従い処理する：Tiは、誘導時間、即ち、加硫反応を開始するのに必要な時間であり；T（例えば、T₉₉）は、%、即ち、最低トルクと最高トルクとの差の%（例えば、99%）の転換を達成するのに必要な時間である。30%転換と80%転換の間で算出した最初の位数であり、加硫速度の評価を可能にするK（分⁻¹として表す）として記録した転換速度定数も測定する。

30

1-2. 引張試験

これらの試験は、弾性応力および破壊時諸特性の測定を可能にする。特に断らない限り、これらの試験は、1988年9月のフランス規格 NF T 46-002に従って行う。公称割線モジュラス（即ち、見掛け応力、MPa）を、10%伸び（M10として記録）、100%伸び（M100として記録）および300%伸び（M300として記録）において、2回目の伸びで（即ち、順応サイクル後に）測定する。破壊応力（MPaでの）および破壊時伸び（%での）も測定する。

40

1-3. 動的特性

動的特性 G^* および $\tan(\delta)_{\max}$ は、規格ASTM D 5992-96に従って、粘度アナライザー（Metravib VA4000）において測定する。単純な交互正弦剪断応力に、10Hzの周波数、60 で供した加硫組成物のサンプル（厚さ4mmおよび400mm²の断面積を有する円筒状試験片）の応答を記録する。歪み振幅掃引を、0.1%から50%まで行い（外方向サイクル）、次いで50%から1%まで行う（戻りサイクル）。使用した結果が、複素動的剪断モジュラス(G^*)および損失係数 $\tan \delta$ である。観察された $\tan \delta$ の最高値($\tan(\delta)_{\max}$)および0.1%歪みと50%歪みの複素モジュラスの差(G^*)（パイネ効果）が戻りサイクルにおいて示される。

【0007】

50

II. 発明の詳細な説明

本発明に従うゴム組成物は、少なくとも1つの(即ち、少なくとも1種の)イソプレンエラストマー；(少なくとも1種の)補強用充填剤としての無機充填剤；並びに、上記無機充填剤と上記イソプレンエラストマー間の結合をもたらし下記で詳述するような(少なくとも1種の)オルガノシロキサンカップリング剤をベースとする。

勿論、“ベースとする”組成物なる表現は、使用する上記各種構成成分の混合物および/または反応生成物を含む組成物を意味するものと理解すべきであり、これらのベース構成成分のある種のもの(例えば、上記カップリング系と補強用無機充填剤)は、上記組成物製造の種々の段階において、とりわけその加硫(硬化)中に、少なくとも部分的に一緒に反応し得るか或いは反応するように意図する。

本説明においては、特に明確に断らない限り、パーセント(%)は、全て質量%を示す。

【0008】

II-1. イソプレンエラストマー

用語“ジエン”エラストマー(またはゴム；これら2つの用語はこの場合同義とみなす)は、定義によれば、ジエンモノマー類、即ち、共役型であってもまたはなくてもよい2個の炭素-炭素二重結合を担持するモノマー類に少なくとも一部由来するエラストマー(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ことを再認識されたい。

“本質的に不飽和”のジエンエラストマーなる用語は、この場合、15%(モル%)よりも多いジエン起源(共役ジエン類)の単位量を有する共役ジエンモノマー類に少なくとも一部由来するジエンエラストマーを意味するものと理解すべきである。“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、用語“高不飽和”ジエンエラストマーは、とりわけ、50%よりも多いジエン起源(共役ジエン類)の単位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。

これらの一般的定義を考慮すると、用語“イソプレンエラストマー”は、本特許出願においては、知られているとおり、イソプレンホモポリマーまたはコポリマー、換言すれば、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)類、イソプレンの各種コポリマー、およびこれらエラストマーのブレンドからなる群から選ばれるジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。とりわけ、イソプレンコポリマーのうちでは、イソブテン/イソプレンコポリマー(ブチルゴム-IIR)、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)またはイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)が挙げられる。

このイソプレンエラストマーは、好ましくは、天然ゴムまたはシス-1,4タイプの合成ポリイソプレンである。好ましくは、これらの合成ポリイソプレンのうちでは、90%よりも多い、さらにより好ましくは98%よりも多いシス-1,4結含量(モル%)を有するポリイソプレンを使用する。

【0009】

本発明の組成物は、上記イソプレンエラストマーとのブレンドとして、目的とする用途に応じて、少量成分(即ち、50質量%未満)としてまたは多量成分(即ち、50質量%よりも多い)としてのイソプレンエラストマー以外のジエンエラストマーを含有し得る。また、本発明の組成物は、非ジエンエラストマー、実際には、エラストマー以外のポリマー類、例えば、熱可塑性ポリマーでさえも含み得る。そのような非イソプレンジエンエラストマーの例としては、とりわけ、ポリブタジエン(BR)類；ブタジエンコポリマー類、とりわけ、スチレン/ブタジエンコポリマー(SBR)；およびこれら各種エラストマーのブレンドからなる群から選ばれる任意の高不飽和ジエンエラストマーが挙げられる。

本発明が寄与する上記カップリングの改良は、エラストマーベースが、主として(即ち、50質量%よりも多くが)、ポリイソプレン、即ち、天然ゴムまたは合成ポリイソプレンからなるゴム組成物に関してとりわけ注目に値する。

本発明に従う組成物は、とりわけ、新品タイヤまたは消耗タイヤ(再トレッド形成)のいずれであれ、とりわけ、重量車両、即ち、地下鉄、バス、重量道路輸送車(トラック、トラクター、トレーラー)または道路外車両のような商業用車両または実用車両用に意図す

10

20

30

40

50

るタイヤ用のタイヤトレッドを意図する。

そのような場合、本発明の知るところの最良の実施態様は、イソプレンエラストマーとして、ポリイソプレン、より好ましくは天然ゴムを単独で使用するることからなる。そのような条件においては、転がり抵抗性および耐摩耗性の点で最良の結果が観察されている。

しかしながら、タイヤ技術における熟練者であれば、イソプレンエラストマー(とりわけ、天然ゴム)と他のジエンエラストマー(とりわけ、SBRおよび/またはBR)との各種ブレンドも、例えば、タイヤトレッド以外の各種タイヤ部品、例えば、クラウン補強プライ(例えば、作動プライ、保護プライ、フーピングプライ)、カーカス補強プライ、側壁、ビーズ、プロテクター、下地層、ゴムブロックおよびタイヤの上記各領域間の界面を構成する他の内部ゴム用に使用し得る本発明に従う組成物においては可能であることを理解されたい。

10

本発明のもう1つの好ましい実施態様によれば、とりわけ、本発明をタイヤ側壁用またはチューブレスタイヤの気密内部ゴム(または他の空気不透過性コンポーネント)用に意図する場合、本発明に従う組成物は、少なくとも1種の本質的に飽和のジエンエラストマー、とりわけ少なくとも1種のEPDMコポリマーまたは1種のブチルゴム(必要に応じて、塩素化または臭素化された)を、これらのコポリマーを単独で或いは上述したような高不飽和ジエンエラストマー、とりわけ、NRまたはIR、BRまたはSBRとのブレンドとして使用するかの如何にかかわらず含有し得る。

【0010】

11.-2. 補強用無機充填剤

20

用語“補強用無機充填剤”とは、本明細書においては、知られているとおり、カーボンブラックに対比して“白色”充填剤、“透明”充填剤または“非黒色”充填剤としてさえも知られている、その色合およびその起源(天然または合成)の如何にかかわらない任意の無機または鉱質充填剤を意味するものと理解すべきである；この無機充填剤は、それ自体単独で、中間カップリング剤以外の手段によることなく、タイヤトレッドの製造用のゴム組成物を補強し得、換言すれば、無機充填剤は、通常のトレッド用のタイヤ級カーボンブラックとその補強役割において置換わり得る。そのような充填剤は、一般に、その表面での官能基、とりわけ、ヒドロキシル(-OH)基の存在に特徴を有し、従って、上記イソプレンエラストマーと該充填剤との間に安定な化学結合を付与することを意図するカップリング剤またはカップリング系の使用を必要とする。

30

好ましくは、補強用無機充填剤は、シリカ質またはアルミナ質タイプの充填剤、或いはこれら2つのタイプの充填剤の混合物である。

使用するシリカ(SiO_2)は、当業者にとって公知の任意の補強用シリカ、とりわけ、共に $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であるBET比表面とCTAB比表面積を有する任意の沈降または火成シリカであり得る。高分散性沈降シリカ(“HDS”)類が、とりわけ本発明を低転がり抵抗性を示すタイヤの製造において使用する場合に好ましい；そのようなシリカ類の例としては、Degussa社からのUltrasil 7000シリカ類；Rhodia社からのZeosil 1165 MP、1135 MPおよび1115 MP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；および出願WO 03/016387号に記載されているシリカ類を挙げることができる。

40

好ましく使用する補強用アルミナ(Al_2O_3)は、 $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $60 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のBET比表面積および大きくとも500nmに等しい、より好ましくは大きくとも200nmに等しい平均粒度を有する高分散性アルミナである。そのような補強用アルミナ類の非限定的な例としては、とりわけ、“Baikalox A125”または“CR125”(Baikowski社)、“APA-100RDX”(Condea社)、“Aluminoxide C”(Degussa社)または“AKP-G015”(Sumitomo Chemicals社)のアルミナ類を挙げることができる。

また、本発明のゴム組成物において使用し得る無機充填剤の他の例としては、水酸化(酸化)アルミニウム類、アルミノシリケート類、酸化チタン類、炭化または窒化ケイ素類；例えば、出願WO 99/28376号、WO 00/73372号、WO 02/053634号、WO 2004/003067号およびWO 2004/056915号に記載されているような補強用タイプの全てを挙げることができる。

50

【 0 0 1 1 】

本発明のトレッドを低転がり抵抗性を有するタイヤ用に意図する場合、使用する補強用無機充填剤は、とりわけシリカである場合、好ましくは、 $60 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する。本発明の有利な実施態様は、そのような充填剤において認められている高補強力故に、 $130 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の高BET比表面積を有する補強用無機充填剤、とりわけシリカを使用することからなる。本発明のもう1つの好ましい実施態様によれば、好ましくは $60 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ のような場合の、 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満のBET比表面積を示す補強用無機充填剤、とりわけシリカを使用し得る(例えば、出願WO03/002648号およびWO03/002649号を参照されたい)。

補強用無機充填剤を使用するその物理的状態は、粉末、マイクロビーズ、顆粒、球形または任意の他の適切な濃密形のいずれの形状であれ重要ではない。勿論、補強用無機充填剤なる用語は、種々の補強用無機充填剤の、とりわけ、上述したような高分散性シリカ質および/またはアルミナ質充填剤の混合物を意味することも理解されたい。

当業者であれば、補強用無機充填剤の量を、使用する無機充填剤の性質に応じて、さらに、関連するタイヤのタイプ、例えば、オートバイ用、乗用車用或いはバンまたは重量車両のような実用車用のタイヤに応じて如何に調整するかは承知していることであろう。好ましくは、この補強用無機充填剤の量は、 $20 \sim 200\text{phr}$ 、より好ましくは $30 \sim 150\text{phr}$ 、とりわけ 40phr よりも多く(例えば、 $40 \sim 120\text{phr}$ 、とりわけ $40 \sim 80\text{phr}$)から選択する。

本明細書においては、BET比表面積は、知られているとおり、"The Journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, February 1938に記載されているBrunauer-Emmett-Teller法を使用して、さらに具体的には、1996年12月のフランス規格 NF ISO 9277の従って、ガス吸着によって測定する(多点容量測定法(5点法)；ガス：窒素、脱ガス： 160°C で1時間、相対圧力範囲 p/p_0 : $0.05 \sim 0.17$)。CTAB比表面積は、1987年11月のフランス規格 NF T 45-007 (方法B)に従って測定した外表面積である。

最後に、当業者であれば、他の性質を有する補強用充填剤、とりわけ有機充填剤を、この補強用充填剤がシリカのような無機充填剤によって被覆されているか或いはその表面に、官能基、とりわけヒドロキシル部位を含み、該充填剤と上記エラストマー間の結合を確立するためのカップリング剤の使用を必要とすることを条件として、この項で説明する補強用無機充填剤と等価の充填剤として使用し得ることを理解されたい。

【 0 0 1 2 】

II-3. オルガノシロキサンカップリング剤

先ず第一に、当業者にとって周知の定義によれば、下記のことを再認識すべきである：

用語“オルガノシロキサン化合物”は、少なくとも1個の炭素-ケイ素結合を含む有機化合物を意味するものであることを理解すべきである；

用語“シリル”基は、正しく1個(以下、モノシリル基として説明する)のまたは数個(以下、ポリシリル基として説明する)のケイ素原子を担持する基を意味するものと理解すべきである。

用語“オルガノシロキサン”は、少なくとも1個(即ち、1個以上)の Si-O-Si 基を含む任意のオリゴマーまたは重合体有機化合物またはそのような化合物の混合物を意味するものと理解すべきである。

上記で説明したように、(無機充填剤/ジエンエラストマー)カップリング剤は、知られているとおり、本明細書においては“Y”および“X”として表す少なくとも2個の官能基を担持しており、一方で“Y”官能基により補強用無機充填剤に、他方で“X”官能基によりジエンエラストマーにグラフトさせ得ることが可能である。

無機充填剤用の被覆剤は、無機充填剤の官能部位(例えば、ヒドロキシル-OH部位)に対して活性な“Y”官能基のみ、例えば、ヒドロキシル基または加水分解性基を含むが、如何なる場合も、ジエンエラストマーに対して活性な第2の“X”官能基を欠いている。

本発明に従うゴム組成物において使用するカップリング剤は、分子当り、そのケイ素原子にグラフトさせた、一方で上記補強用無機充填剤にグラフトさせ得る少なくとも1個のヒドロキシルまたは加水分解性官能基(上記の“Y”基または官能基)と、他方で、目的と

10

20

30

40

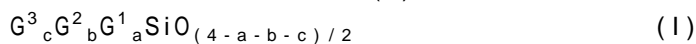
50

する用途におけるこのオルガノシロキサンの本質的な特徴である上記イソプレネラストマーにグラフトさせ得る少なくとも1個のアゾカルボニル官能基 CO-N=N-CO- (“X”基または官能基)を担持する少なくとも1個の基とを含む多官能性(即ち、少なくとも二官能性)のオルガノシロキサンである。

【0013】

当業者であれば、上記の“多官能性オルガノシロキサン”なる表現は、そのように、“Y”官能基としての、1個、2個または3個のOH基または加水分解性一価の基を備えた少なくとも1個のシロキシル単位、さらに、“X”官能基としての、2個の窒素原子の各々上のカルボニル基($>\text{C=O}$)の存在によって活性化されて上記イソプレネラストマーとの共有結合の形成を可能にする少なくとも1個のアゾ二重結合を備えた少なくとも1個のシロキシル単位を担持する任意のシロキサン化合物を意味するものと理解することを容易に理解するであろう。

換言すれば、本発明の組成物において使用し得る多官能性オルガノシロキサンは、同一または異なる下記の平均式(I)を有するシロキシル単位からなる：



(式中、a、bおよびcは、各々、0~3の整数または分数であり；

G^1 基は、複数個が存在する場合は同一または異なるものであって、一価の炭化水素基を示し；

G^2 基は、複数個が存在する場合は同一または異なるものであって、ヒドロキシルまたは加水分解性基(“Y”官能基)を示し；

G^3 基は、複数個が存在する場合は同一または異なるものであって、アゾジカルボニル官能基($-\text{CO-N=N-CO-}$)を担持する基(“X”官能基)を示す；

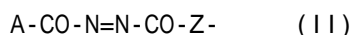
但し、 $0 < (a+b+c) \leq 3$ であり；少なくとも1個の G^2 基(即ち、 $b \geq 1$)および少なくとも1個の G^3 基(即ち、 $c \geq 1$)が前記シロキサン分子内に存在することを条件とする)。

上記式(I)において使用する簡略化した表示法は、オルガノシロキサンの分野の技術における熟練者にとっては周知である；この表現方法は、シロキシル単位について、とりわけその官能化度合、シロキサン分子または連鎖の位置(例えば、連鎖に沿ってか或いは連鎖末端においてか)またはシロキサンの性質(例えば、線状、枝分れまたは環状ポリオルガノシロキサンか或いはランダム、序列またはブロックコポリマーか)の如何にかかわらず、可能性ある種々の特定の式を包含する。

とりわけ、 G^2 および G^3 基は、同じケイ素原子または2個の異なるケイ素原子によって担持され得ることを理解されたい。

【0014】

好ましい実施態様によれば、 G^3 は、下記の特定の式(II)を有する：

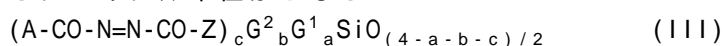


(式中、Zは、上記アゾジカルボニル官能基を上記オルガノシロキサンのケイ素原子に連結し得る二価の結合基であり；

Aは、一価の炭化水素基または式Z'の基を示し；Z'は、Zと同一または異なるものであって、上記アゾジカルボニル官能基を上記オルガノシロキサンのケイ素原子(Zに結合しているSi原子と同一または異なる)に結合させ得る二価の結合基であり

A、Zおよび該当する場合のZ'は、個々に、1個以上ヘテロ原子を含み得る)。

換言すれば、上記オルガノシロキサンは、同一または異なる下記の平均式(III)を有するシロキシル単位からなる：



(式中、AおよびZは、式(II)について上記で示した定義を有する)。

この式(III)においては、 G^3 基(A-CO-N=N-CO-Z)は、Si原子に-Z-の二価基を介して連結していることを明白に理解すべきである。

とりわけ好ましい実施態様によれば、上記オルガノシロキサンは、1個の G^3 基を担持している、即ち、 $c = 1$ である。

換言すれば、上記の好ましいオルガノシロキサンは、同一または異なる下記の等価の平

10

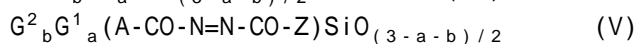
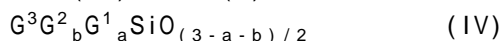
20

30

40

50

均式(IV)または(V)を有するシロキシル単位からなる：



(式中、 G^1 、 G^2 および G^3 基は、上記で示した定義を有し；

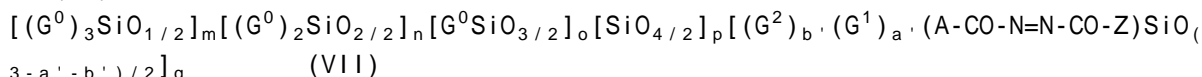
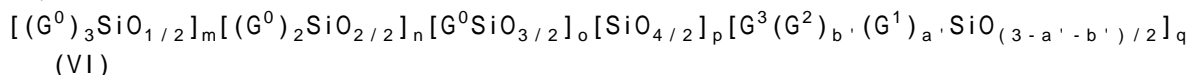
a は、0～2の整数または分数であり；

b は、1～2の整数または分数である；

但し、 $(a+b) \leq 2$ であることを条件とする)。

【0015】

式(IV)または(V)のこのオルガノシロキサンは、オルガノシロキサン化合物についての当業者にとって周知のもう1つの象徴によれば、それぞれ、下記の等価の式(VI)または(VII)に従っても示し得る。



(式中、 a' は、0、1および2から選ばれた整数であり；

b' は、0、1および2から選ばれた整数であり；

和 $a'+b'$ は、 $b' = 0$ の場合符号 G^0 の少なくとも1個が G^2 の定義に相応することを条件として、0～2に及ぶ範囲内にあり；そして、符号 m 、 n 、 o または p のいずれか少なくとも1つは0(ゼロ)以外の整数または分数であり、 q は1に等しいまたは1よりも大きい整数または分数を示し；或いは、 q は1よりも大きく、その場合、符号 m 、 n 、 o または p の各々は任意の値を有し；

符号 G^0 は、同一または異なるものであって、各々、 G^2 または G^1 に相応する基の1つを示し；

A 、 Z 、 G^1 、 G^2 および G^3 は、一般式(I)または特定の式(II)～(V)について上記で示した定義を有する)。

上記オルガノシロキサンは、好ましくは2～20個、より好ましくは2～12個(例えば、2～6個)のケイ素原子(式(VII)の和 $m+n+o+p+q$ に相応する個数)を含むシロキサンオリゴマーである。

そのような好ましいシロキサンオリゴマーは、例えば、 $a + b = 1$ 又は2； m が1～2に及ぶ範囲内にあり； $n = p = o = 0$ (ゼロ)、そして $q = 1$ である式(VII)におけるオリゴマーである；これらのシロキサンオリゴマーは、必要に応じ、その特定の合成条件により、 $a + b = 3$ ； $m = n = o = p = 0$ (ゼロ)；そして、 $q = 1$ である上記式(VII)に実際に相応する1種(またはそれ以上)のアゾ官能性オルガノシロキサン(G^3 基を担持する)と結合させ得る。

【0016】

二価の基 Z は、好ましくは、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基；飽和、不飽和および/または芳香族の単環式または多環式の炭素環基；および上記で定義したような飽和または不飽和の脂肪族炭化水素部分と炭素環部分を示す基から選択する。この着 Z は、好ましくは、1～18個の炭素原子を含む；より好ましくは、基 Z は、アルキレン鎖、飽和シクロアルキレン基、アリーレン基、またはこれらの基の少なくとも2つの組合せからなる二価の基を示す。

A によって示され得る一価の炭化水素は、線状または枝分れの脂肪族または炭素環式、とりわけ芳香族であり得る；該炭化水素基は、飽和または不飽和であっても、さらに、置換させていてもまたは置換されてなくてもよい。

本説明においては、脂肪族炭化水素基なる用語は、好ましくは1～18個の炭素原子を含む必要に応じて置換された線状または枝分れの基を意味するものと理解されたい。有利には、上記脂肪族炭化水素基は、1～12個の炭素原子、さらに良好には1～8個の炭素原子、さらにより好ましくは1～6個の炭素原子を含む。

飽和脂肪族炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル

、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、2-メチルブチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、ネオヘキシル、1-メチルペンチル、3-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、1-メチル-1-エチルプロピル、ヘプチル、1-メチルヘキシル、1-プロピルブチル、4,4-ジメチルペンチル、オクチル、1-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、5,5-ジメチルヘキシル、ノニル、デシル、1-メチルノニル、3,7-ジメチルオクチル、7,7-ジメチルオクチルおよびヘキサデシルのようなアルキル基を挙げることができる。

【0017】

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

10

炭素環基なる用語は、必要に応じて置換された、好ましくは $C_3 \sim C_{50}$ の単環式または多環式基を意味するものと理解されたい。有利には、炭素環基は、好ましくは単環式、二環式または三環式である $C_3 \sim C_{18}$ 基である。炭素環基は2個以上の環状核を含む場合(多環式炭素環の場合)、環状核は、対になって縮合している。2個の縮合核は、オルソ-縮合またはペリ縮合型であり得る。炭素環基は、特に断らない限り、飽和部分および/または芳香族部分および/または不飽和部分を含み得る。

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

20

不飽和炭素環または炭素環タイプの任意の不飽和部分は、1個以上の、好ましくは1個、2個または3個のエチレン系不飽和を示す。これらの炭素環または部分は、有利には6~50個の炭素原子、より良好には6~20個の炭素原子、例えば、6~18個の炭素原子を含む。

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

30

上記で定義したような脂肪族炭化水素部分および上記で定義したような炭素環部分の双方を示す基は、例えば、ベンジルのようなアリールアルキル基、またはトリルのようなアルキルアリール基である。

脂肪族炭化水素基または部分および炭素環基または部分の置換基は、例えば、そのアルキル部分が好ましくは上記で定義しているものであるアルコキシル基である。

【0018】

Z'は、Zと同一またはZと異なるものであり得；Z'は、アゾジカルボニル官能基を上記オルガノシロキサンのSi原子に連結させ得、このSi原子は、Zに結合しているSi原子と同一または異なるものであり得る。Z'は、Zについて上記で説明したのと同じ定義および同じ好ましい特徴を有する。

40

とりわけ好ましい実施態様によれば、A、Zおよび該当する場合のZ'基の少なくとも1つは、好ましくはO、SおよびNから選ばれた(少なくとも1個の)ヘテロ原子を有する。このヘテロ原子は、好ましくは、隣接カルボニル結合に直接結合している。

そのようなヘテロ原子が一価の炭化水素基Aによって担持されている場合、ヘテロ原子は、好ましくは、-OR、-NRおよび-SR (Rは、好ましくは1~18個の炭素原子を含む任意の一価の炭化水素基である)から選ばれた一価の炭化水素残基の形で担持されており、その自由原子価は、より好ましくは、隣接カルボニル結合に直接結合している；-OR残基が好ましく、Rは、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル(メチル、エチル、プロピル、ブチル)、より好ましくは C_1 アルキル(メチル)または C_2 アルキル(エチル)を示す。

そのようなヘテロ原子がZおよび/または該当する場合のZ'によって(即ち、Zのみ、Z'の

50

みまたはその双方によって)担持されている場合、ヘテロ原子は、好ましくは、 $-R'-NH-$ 、 $-R'-O-$ 、および $-R'-S-$ 残基(R' は、好ましくは1~18個の炭素原子を含む任意の二価の炭化水素基である)から選ばれた二価の炭化水素残基の形で担持されている； $-R'-NH-$ 残基が好ましく、 R' は、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、好ましくは、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン(メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン)、より好ましくは、 C_3 アルキレン(プロピレン)を示す。

【0019】

とりわけ好ましい実施態様によれば、下記の特徴の少なくとも1つ、より好ましくは全てを、上記の式(I)~(VII)において確認する：

G^1 基は、互いに同一または異なるものであり、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、シクロヘキシル基およびフェニル基からなる群から選ばれ；

G^2 基は、互いに同一または異なるものであり、ヒドロキシル基、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシル基および $C_5 \sim C_8$ シクロアルコキシル基からなる群から選ばれる。

さらにとりわけ好ましい実施態様によれば、下記の特徴の少なくとも1つ、より好ましくは全てを、上記の式(I)~(VII)において確認する：

G^1 基は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基から、とりわけ、メチルおよびエチルから選ばれ；

G^2 基は、ヒドロキシルおよび $C_1 \sim C_4$ アルコキシルから、とりわけ、ヒドロキシル、メトキシルおよびエトキシルから選ばれる。

また、 G^1 および G^2 は、一緒になって或いはこれらを担持するケイ素原子と一緒に、2~10個の環状炭素原子を有し且つ酸素である1個以上の環ヘテロ原子を含み得る単環式または多環式炭素環基も形成し得る。例としては、例えば、下記の環が挙げられる：

【化1】



【0020】

符号Aがヘテロ原子として酸素原子を含み且つ上記で示した好ましい特徴に相応する構造の式(V)のアゾシラン類は、とりわけ、同一または異なる下記の平均式(VIII)を有するシロキシル単位からなる：

$$G^2_b G^1_a (R-O-CO-N=N-CO-Z) SiO_{(3-a-b)/2} \quad (VIII)$$

(式中、a、b、Z、 G^1 および G^2 は、上記で示した定義を有し；

Rは、 $C_1 \sim C_6$ 、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル(とりわけ、メチルまたはエチル)を示す)。

A = Z'であり且つ上記で示した好ましい特徴に相応する構造の式(V)のアゾシラン類は、とりわけ、同一または異なる下記の平均式(IX)を有するシロキシル単位からなる：

$$G^2_b G^1_a (Z'-CO-N=N-CO-Z) SiO_{(3-a-b)/2} \quad (IX)$$

(式中、a、b、Z、Z'、 G^1 および G^2 は、上記で示した定義を有する)。

下記の特徴を、好ましくは、上記の式、とりわけ(VIII)および(IX)において確認する。

G^1 は、メチルまたはエチル基であり；

G^2 は、ヒドロキシル、メトキシルまたはエトキシル基であり；

Z (および、該当する場合のZ')は、1~18個の炭素原子を含む二価の炭化水素基、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ アルキレンを示す。

下記の特徴を、より好ましくは、これら上記の式、とりわけ(VIII)および(IX)において確認する。

G^1 は、メチル基であり；

G^2 は、ヒドロキシルまたはエトキシル基であり；

Z (および、該当する場合のZ')は、好ましくはO、SおよびNから選ばれたヘテロ原子を含む $C_1 \sim C_{10}$ アルキレンである。

これら上記の式においては、さらにより好ましくは、Z(および、該当する場合のZ')は、 $-(CH_2)_y-$ 、 $-NH-(CH_2)_y-$ および $-O-(CH_2)_y-$ からなる群から選ばれる二価の基であり；yが

10

20

30

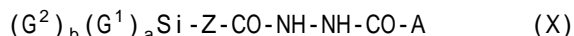
40

50

、1～6、とりわけ1～4の整数であり、とりわけ3に等しい。

【0021】

上記で説明したオルガノシロキサンカップリング剤は、例えば、下記の式(X)：



を有するプレカーサー反応物のヒドラゾ基を、

少なくとも1種の酸化剤(例えば、臭素のようなハロゲン)および少なくとも1種の塩基(例えば、 Na_2CO_3 のような無機塩基)を含む酸化系を使用し、モノ-およびポリアルコキシシラン類から選ばれるさらなる反応物(例えば、トリメチルエトキシシラン)を含ませ、好ましくは有機液媒中で操作しながら(例えば、ジクロロメタンのような溶媒を使用しながら)酸化させることからなる合成方法に従って調製し得る。

10

この方法を実施する有利な手順は、反応器に、周囲温度(23)で、上記プレカーサー反応物(X)、上記塩基(その量は、使用する酸化剤に依存する；例えば、臭素の場合は、2モル当量の塩基を臭素に対して使用する)、有機溶媒および上記さらなる反応物(その量は、例えば、上記プレカーサーに対して少なくとも1モル当量に相当する)を装填し、次いで、上記酸化系を反応媒に漸次的に添加することからなる(酸化系のモル量は、例えば、プレカーサーの量に対して化学量論的である)。

プレカーサー反応物(X)に関しては、該反応物は、先ずは最初に、式 $(G^2)_b(G^1)_aSiP^1$ のプレカーサーシランを式 $P^2NHNHCOA$ のプレカーサーヒドラゾ誘導体と反応させて(これらの式中、 G^1 、 G^2 およびA符号は、上記で定義したとおりであり； $a+b=3$ であり； P^1 および P^2 は、これらの基が互いに反応して中央配列-Z-CO-をもたらしうような構造と官能性を各々有する基である)、式(X)のヒドラゾ化合物を生成させることによって調製し得る。

20

例えば、Z符号が二価の基-NH-(CH_2)_y- (yは、1～6、好ましくは1～4の整数であり、より好ましくは3に等しい)の構造のこの式(X)のヒドラゾ化合物を調製する場合は、応用する合成方式は、例えば、下記のとおりである：

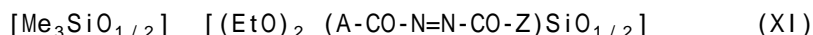
式 $(G^2)_a(G^1)_{3-a}Si-(CH_2)_y-NCO$ のプレカーサーシランを式 $H_2N-NH-CO-A$ のプレカーサーヒドラゾ誘導体と反応させて、式(X)の最終ヒドラゾシラン化合物を生成させる。

上記ヒドラゾ化合物(X)を得るために正しく説明した上記方法を実施する実際の方法に関しては、特許文献FR-A-2 340 323号(または米国特許第4,118,367号)を参照し得る。

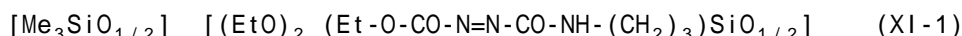
【0022】

30

$a' = 0$ (ゼロ)、 $b' = 2$ 、 $q = 1$ 、 $m = 1$ 、 $n = p = o = 0$ (ゼロ)である包括式(VII)のアゾシロキサン化合物の例としては、例えば、下記の式(XI) (Me = メチル、Et = エチル)：



を有する化合物、とりわけ、符号Aが一価の基Et-O-を示し、符号Zが二価の基-NH-(CH_2)₃-を示す構造の下記の特定の式(XI-1)を有する化合物を挙げることができる：

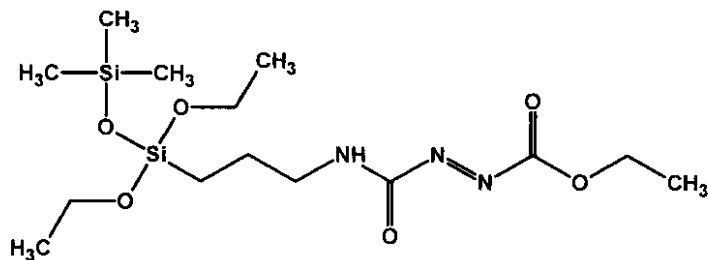


式(XI)および(XI-1)の上記表示は、当業者にとっては周知であるように、“X”(活性化アゾ)官能基と2個の“Y”(エトキシ)官能基を担持する第1のSi原子が存在し、このSi原子は、(その第4原子価上で)、酸素原子を、3個のメチル基のみを担持している第2のSi原子と共有していることを意味することを再認識すべきである。

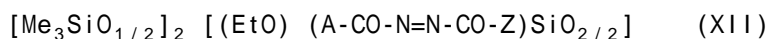
40

従って、そのような式(XI-1)の化合物は、拡大形においては、下記の式を示す：

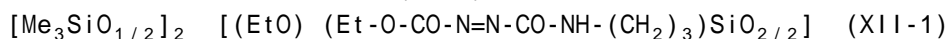
【化 2】



$a' = 1$ 、 $b' = 1$ 、 $q = 1$ 、 $m = 2$ 、 $n = p = o = 0$ (ゼロ)である包括式(VII)のアゾシロキサン化合物のもう 1 つの例としては、例えば、下記の式(XII) (Me = メチル、Et = エチル) :



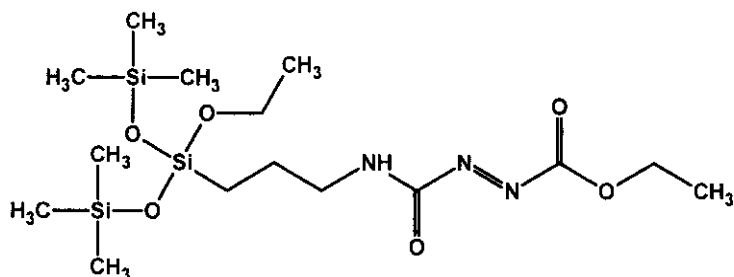
を有する化合物、とりわけ、符号Aが一価の基Et-O-を示し、符号Zが二価の基-NH-(CH₂)₃-を示す構造の下記の特定の式(XI-1)を有する化合物を挙げることができる :



式(XII)および(XII-1)の上記表示は、知られているとおり、2つのその原子価上に“X”(活性化アゾ)官能基と“Y”(エトキシ)官能基を担持し、酸素原子を、各々3個のメチル基のみを担持している2個の隣接Si原子と共有している中心Si原子が存在すること意味する。

従って、そのような式(XII-1)の化合物は、拡大形においては、下記の式を示す :

【化 3】



【0023】

本発明に従うゴム組成物においては、カップリング系の全体的含有量は、好ましくは2~15phr、より好ましくは2~12phr(例えば、4~8phr)である。しかしながら、一般的には、カップリング系は、できる限り少なく使用するのが望ましい。補強用非黒色無機充填剤の質量に対しては、カップリング系の量は、無機充填剤の量に対して0.5~15質量%を典型的に示す;好ましくは、カップリング系の量は、この充填剤量に対して、12質量%未満、より好ましくは10質量%未満である。

本発明に従うカップリング系の全部または一部を本発明の組成物のイソプレンエラストマーに前以ってグラフトさせることができ(“X”官能基により)、このようにして官能化したまたは“前以ってカップリング”させたエラストマーは、この場合、補強用無機充填剤に対する遊離の“Y”官能基を含む。また、このカップリング系の全部または一部を補強用無機充填剤に前以ってグラフトさせてもよく(“Y”官能基により)、このようにして“前以ってカップリング”させた充填剤は、その後、遊離の“X”官能基により上記ジエンエラストマーに結合させ得る。しかしながら、とりわけ生状態のゴム組成物のより良好な使用を理由として、充填剤にグラフトさせたまたは遊離状態(即ち、グラフトさせていない)のカップリングの全部または一部を使用するのが好ましい。

【0024】

11-4. 各種添加剤

本発明に従うゴム組成物は、例えば、可塑剤または増量剤(後者は性質的に芳香族または非芳香族のいずれかである);顔料;耐オゾン性ワックス、化学耐オゾン剤、酸化防止

10

20

30

40

50

剤のような保護剤(本体内で存在を保つのが好ましい)；疲労防止剤；補強用または可塑化用樹脂；ビスマレイミド類；例えば、上述の出願WO 02/10269号に記載されているようなメチレン受容体(例えば、フェノールノボラック樹脂)またはメチレン供与体(例えば、HMTまたはH3M)；イオウまたはイオウ供与体のいずれかおよび/または過酸化物および/またはビスマレイミド類をベースとする架橋系；加硫促進剤および/または活性化剤；または、例えば、ヘキサチオスルホン酸ナトリウムまたはN,N'-m-フェニレンビスシトラコンイミドのような戻り防止剤のような、タイヤまたはタイヤ半製品の製造用の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てまたは一部も含み得る。当業者であれば、その特定の要求に応じて、組成物の配合を如何に調整するかは承知していることである。

10

好ましくは、これらの組成物は、好ましい非芳香族系または極めて僅かに芳香族系の可塑剤として、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、MESオイル、TDAEオイル、グリセリンエステル類(とりわけ、トリオレート類)、高T_g値(好ましくは30 よりも高い)を示す可塑化用炭化水素樹脂、およびそのような化合物の混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む。そのような好ましい可塑剤の全体的量は、好ましくは15~45phr、より好ましくは20~40phrである。

例えば、着色タイヤの側壁またはトレッドにおいて使用し得るクレー、ベントナイト、タルク、チョーク、カオリンの粒子のような不活性充填剤(即ち、非補強用充填剤)も、目的とする用途に応じて、上述の補強用充填剤、即ち、非黒色補強用充填剤(とりわけ、無機充填剤) + 必要に応じてのカーボンブラックに添加し得る。

20

また、これらの組成物は、上記のカップリング剤以外に、カップリング活性化剤、非黒色補強用充填剤用の被覆剤(例えば、官能基“Y”のみを含む)、或いは、知られているとおり、ゴムマトリックス中での非黒色充填剤の分散を改善し且つゴム組成物の粘度を低下させることによって、生状態における加工特性を改善するためのより一般的な加工助剤も含有し得る；これら助剤は、例えば、ヒドロキシシラン類またはアルキルアルコキシシラン類(とりわけ、アルキルトリエトキシシラン類)のようなヒドロキシル化または加水分解性シラン類；ポリオール類；ポリエーテル類(例えば、ポリエチレングリコール類)；第一級、第二級または第三級アミン類(例えば、トリアルカノールアミン類)；ヒドロキシル化または加水分解性ポリオルガノシロキサン類、例えば、 $\text{--Si(CH}_3\text{)}_2\text{--}$ -ジヒドロキシポリオルガノシロキサン類(とりわけ、 $\text{--Si(CH}_3\text{)}_2\text{--}$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン類)、およびそのような化合物の混合物である。

30

【0025】

11-5. 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の以下の2つの連続する製造段階を使用して製造する：110 ~ 190 °C、好ましくは130 ~ 180 °Cの最高温度(T_{max}と記す)までの高温で熱機械加工または混練する第1段階(“非生産”段階とも称する)；および、その後の典型的には120 °C未満、例えば、60 ~ 100 °Cの低めの温度で機械加工する第2段階(“生産”段階と称する)；この仕上げ段階において架橋または加硫系を混入する。

本発明に従う製造方法は、少なくとも補強用無機充填剤およびカップリング剤の全部または一部を、上記ジエンエラストマーとの混練により、第1の“非生産”段階において混入すること、即ち、少なくともこれらの各種ベース成分をミキサーに導入すること並びに混練を、1以上の工程で、110 ~ 190 °C、好ましくは130 ~ 180 °Cの最高温度に達するまで熱機械的に実施することに特徴を有する。

40

例えば、第1の(非生産)段階は、1回の熱機械段階で実施し、その間に、第1工程において、必要なベース成分の全て(ジエンエラストマー、補強用充填剤およびカップリング剤の全部または一部)を通常の密閉ミキサーのような適切なミキサーに導入し、次いで、第2工程において、例えば、1~2分間の混練後に、加硫系を除いた任意成分としてのさらなる被覆剤または加工助剤および各種他の添加剤を導入する。この非生産段階における総混練時間は、好ましくは、2~10分である。その後、そのようにして得られた混合物を冷

50

種々の可能性ある別の実施態様によれば、上記オルガノシロキサンカップリング剤の全部を、非生産段階において、補強用無機充填剤と同時に、或いは分割した形(例えば、それぞれ75/25、50/50または25/75部の割合)で、それぞれ、非生産(即ち、密閉ミキサー内で)およびその後の生産(例えば、開放ミキサー内で)の2段階に亘って導入し得る。

上記オルガノシロキサン⁽¹⁾の全部または一部は、この化合物に相応する化学構造と適合性のある固形物上に支持された形(支持体上への配置を予め実施している)で導入し得ることを留意すべきである；そのような支持体は、とりわけ、カーボンブラックである。例えば、上記の連続する2つの段階間で分割する場合、上記オルガノシロキサン⁽¹⁾の第2の一部は、開放ミキサー上で、支持体上に置いた後に導入して、当該化合物⁽¹⁾の混入と分散を容易にすることが有利であり得る。

加硫(即ち、硬化)は、知られているとおりに、一般的に130 ~ 200 の温度で、好ましくは加圧下に、とりわけ硬化温度、使用する加硫系および検討中の組成物の加硫速度によって、例えば、5~90分で変動し得る十分な時間で実施し得る。

適切な加硫系は、好ましくは、イオウおよび一次加硫促進剤、とりわけスルフェンアミドタイプの促進剤をベースとする。上記の第1非生産段階中および/または生産段階中に混入した酸化亜鉛、ステアリン酸、グアニジン誘導体(とりわけ、ジフェニルグアニジン)、任意成分としての戻り防止剤等のような各種既知の加硫活性化剤または二次促進剤が、この架橋系に加わる。イオウは、本発明をタイヤトレッドに応用する場合、好ましくは0.5~10phr、より好ましくは0.5~5.0phr、例えば、0.5~3.0phrの量で使用する。一次加硫促進剤は、とりわけ本発明をタイヤトレッドに応用する場合、好ましくは0.5~10phr、より好ましくは0.5~5.0phrの量で使用する。

本発明は、“生”状態(即ち、硬化前)および“硬化”または加硫状態(即ち、架橋または加硫後)の双方の上記ゴム組成物に関する。本発明に従う組成物は、単独で、またはタイヤ類の製造において使用し得る任意の他のゴム組成物とのブレンドとして(即ち、混合物として)使用し得る。

III. 实施例

III-1. アゾシロキサンカップリング剤の合成

本実施例は、符号Aが一価の基Et-O-を示し、符号Zが二価の基-NH-(CH₂)₃-を示す構造においてとりわけ良好に適する式(XI)および(XII)のオルガノシロキサンの調製を例示しており、使用する合成方式は、例えば、下記のとおりである：

10g (28.4ミリモル、1当量)の下記の化合物 1 (Et = エチル)を250mlの反応器に導入し、次いで、7.53g (71ミリモル、即ち、2.5当量)の乾燥 Na_2CO_3 および50mlのトリメチルエトキシシランとジクロロメタンの50/50(容量/容量)混合物を導入する。

CCOC(=O)N[NH]C(=O)NCC[Si](CC)(CC)CC

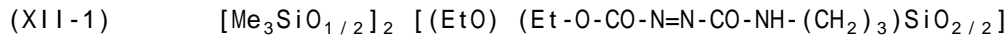
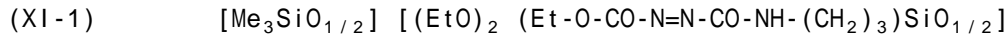
1

15ml のジクロロメタン中4.55g (28.4ミリモル、即ち、1当量)の臭素溶液を1時間に亘って

滴下により添加する。反応混合物を、臭素の添加終了後、さらに30分間攪拌する。

その後、反応混合物を濾過し、真空下に濃縮する。9.77gの明橙色流動性液体を得る。¹H NMR分析は、化合物 1 が完全に消費されていること、アゾ基が選択的に形成されていること、およびSiOEt損失が抑制されていることを示している。

得られた最終生成物は、下記の式(XI-1)と(XII-1)の2つのシロキサン存在物の混合物である：



これらの拡大式は、式C₂H₅-O-CO-N=N-CO-NH-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃のシランの付加と一緒に上記で示している。

【0028】

III-2. ゴム組成物の製造

以下の試験を、以下の方法で実施する：天然ゴム、補強用充填剤、カップリング剤の一部(約1/3)、さらにその後、1～2分の混練後に、加硫系を除く各種他の成分を、70%満たし且つ約80 の初期容器温度を有する密閉ミキサーに導入する。その後、熱機械的加工(非生産段階)を、1工程において、約160 の最高“落下”温度に達するまで実施する(約4分に等しい総混練時間)。そのようにして得られた混合物を回収して冷却し、次いで、加硫系(イオウおよびスルフェンアミド促進剤)を開放ミキサー(ホモフィニッシャー)上で添加し、混ぜ合せた混合物を約5～10分間混合する(生産段階)。

その後、そのようにして得られた組成物を、その物理的または機械的性質を測定するためのゴムのシート(2～3mm厚)または微細シートの形状に、或いは、所望寸法に切断および/または組み立てた後に、例えば、タイヤ半製品として、とりわけタイヤトレッドとして直接使用し得る形状要素の形にカレンダー加工する。

【0029】

III-3. ゴム組成物の特性決定

この試験の目的は、アルコキシシランタイプの通常のカップリング剤(TESPT)と比較して、上記(項III-1)で合成したシロキサンカップリング剤が寄与する改良されたカップリング性能を実証することである。

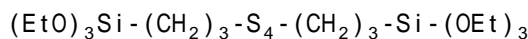
そのために、HDSシリカによって補強する天然ゴムをベースとする2つの組成物を調製する；これら2つの組成物は、使用するカップリング剤の性質においてのみ異なる：

組成物C-1：通常シランカップリング剤；

組成物C-2：アゾシロキサンカップリング剤。

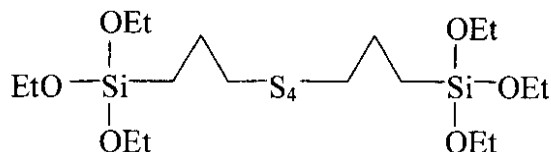
等モル数の“Y”官能基、即ち、シリカおよびその表面ヒドロキシル基に対して反応性の少なくとも1個の官能基-OEtを担持するシリル基をこれら2つの組成物において使用した。

対照組成物C-1の通常のカップリング剤は、TESPTである。TESPTは、下記の式(Et = エチル)：



を有し、即ち、拡大形では、下記：

【化5】



である、とりわけ、Degussa社から品名“Si69”として市販されているビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドであることを再認識すべきである。

【0030】

下記の表1および2は、各組成物の配合(表1：phr(エラストマー100質量部当りの質量部)で表す各種成分の量を示している)、さらにまた、それら組成物の流動度測定特性お

10

20

30

40

50

よび硬化(150 で約20分間)後の諸特性を示している；加硫系は、イオウとスルフェンアミドからなる。

表2の各種結果を検証すれば、まずは第一に、対照組成物C-1と比較した本発明に従う組成物C-2においては、著しく高い転換速度定数K(約1.8倍乗じた)によって、さらに、著しく短縮した硬化時間(T_{99-Ti})(1.8で除した)によって例証された著しく速い加硫速度が示されている。

硬化後においては、本発明に従う組成物は、破壊時においては実質的に等価の特性を示しているが、強い歪み(M100およびM300)下でのモジュラスおよびM300/M100比における最高の値、即ち、無機充填剤と上記シロキサンカップリング剤が寄与した良好な補強の当業者に対する明確な指標を示している。

最後に、また何をおいても、本発明の組成物は、タイヤの転がり抵抗性の低下および結果としてのそのようなタイヤを装着した自動車のエネルギー消費の低減の認識された指標である $\tan(\delta)_{max}$ および G^* における実質的に低下した値によって示されているように、著しく改良されたヒステリシスを明確にしている。

本発明は、イソプレンエラストマーをベースとするタイヤトレッドの製造用のゴム組成物において、とりわけ、これらのトレッドを重量タイプの商業用車両のタイヤ用に意図する場合にとりわけ有利な用途を有する。

【0031】

表1

組成物番号：	C-1	C-2
NR (1)	100	100
シリカ (2)	50	50
カーボンブラック (3)	4	4
カップリング剤 (4)	4	—
カップリング剤 (5)	—	5.5
ZnO	3	3
酸化防止剤 (6)	1.9	1.9
ステアリン酸	2.5	2.5
イオウ	1.5	1.5
促進剤 (7)	1.8	1.8

(1) 素練り天然ゴムNR；

(2) Rhodia社からのマイクロビーズ形の“Zeosil 1165 MP”シリカ (BETおよびCTAB : 約150~160m²/g)；

(3) カーボンブラックN330 (Degussa社)；

(4) TESPT (“Si69”、Degussa社)；

(5) アゾシラン(項III-1で合成)；

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

(7) 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 (Flexsys社からの“Santocure CBS”)。

【0032】

表2

組成物番号：	C- <u>1</u>	C- <u>2</u>
硬化前の特性：		
Ti (分)	7.9	10.6
T ₉₉ - Ti (分)	17.6	9.9
K (分 ⁻¹)	0.261	0.467
硬化後の特性：		
M10 (MPa)	5.11	5.41
M100 (MPa)	1.84	2.49
M300 (MPa)	1.81	3.73
M300/M100	0.99	1.50
$\tan(\delta)_{\max}$	0.147	0.105
ΔG^*	1.97	1.29
破壊応力 (MPa)	20	19
破壊時伸び (%)	720	530

フロントページの続き

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 アロジョー ダ シルヴァ ジョゼ カルロス

フランス エフ - 6 3 4 3 0 ボン デュ シャトー シュマン ド ヴィヨウー 4 2

(72)発明者 ロンシャンボン カリーヌ

フランス エフ - 6 3 1 1 0 ボーモン アレー デュ パルク 7 レジダンス ランヴァル

(72)発明者 ステリン セバスティアン

フランス エフ - 6 9 4 5 0 サン シール オー モン ドール リュー デュ ラヴォワール
3

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開昭 5 2 - 1 0 6 8 2 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 9/00

B60C 1/00

C08K 3/00

C08K 5/544