

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4990879号
(P4990879)

(45) 発行日 平成24年8月1日 (2012. 8. 1)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L

9/00

(2006. 01)

CO8K

5/3415

(2006. 01)

CO8K

3/36

(2006. 01)

CO8K

3/04

(2006. 01)

B60C

1/00

(2006. 01)

CO8L

9/00

CO8K

5/3415

CO8K

3/36

CO8K

3/04

B60C

1/00

Z

請求項の数 6 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-502291 (P2008-502291)	(73) 特許権者	599093568
(86) (22) 出願日	平成18年3月15日 (2006. 3. 15)		ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン
(65) 公表番号	特表2008-536964 (P2008-536964A)		フランス エフー 6 3 0 0 0 クレルモン
(43) 公表日	平成20年9月11日 (2008. 9. 11)		フェラン リュー プレッシュ 2 3
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/002391	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開番号	W02006/099985		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
(87) 国際公開日	平成18年9月28日 (2006. 9. 28)		ク ソシエテ アノニム
審査請求日	平成21年3月16日 (2009. 3. 16)		スイス ツェーハー 1 7 6 3 グランジュ
(31) 優先権主張番号	0502916		パコ ルート ルイ プレイウ 1 0
(32) 優先日	平成17年3月24日 (2005. 3. 24)	(74) 代理人	100082005
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イタコンイミドマレイミドを含むゴム組成物

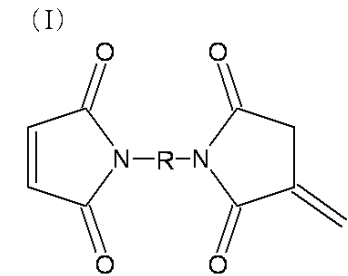
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも (i) 1 種のジエンエラストマー、(ii) 1 種の補強用充填剤、(iii) 1 種の加硫系および (iv) 1 種のマレイミド化合物をベースとするタイヤ用ゴム組成物において、

前記マレイミド化合物が、下記の式 (I) のイタコンイミドマレイミド

【化 1】



10

(式中、Rが、1～25個の炭素原子および任意構成成分としてのO、NおよびSから選ばれた 1 個以上のヘテロ原子を含む炭化水素基である) であることを特徴とする組成物。

【請求項 2】

20

Rが、1～20個の炭素原子を有するアルキレン、6～24個の炭素原子を有するシクロアルキレン、6～18個の炭素原子を有するアリーレンおよび7～25個の炭素原子を有するアラルキレンからなる群から選ばれる、請求項1記載の組成物。

【請求項3】

前記イタコンイミドマレイミドが、N-(イタコンイミド-m-フェニル)マレイミド、N-(イタコンイミド-p-フェニル)マレイミド、N-(イタコンイミド-o-フェニル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-4,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-4-メチルフェニル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-6-メチルフェニル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-2-メチルフェニル)マレイミド、N-(1'-イタコンイミド-4,4'-メチレンビフェニル)マレイミド、N-[2-(メチレンイタコンイミド)フェニル]メチレンマレイミド、N-[3-(メチレンイタコンイミド)フェニル]メチレンマレイミド、N-[4-(メチレンイタコンイミド)フェニル]メチレンマレイミド、およびこれら化合物の混合物からなる群から選ばれる、請求項1記載の組成物。

10

【請求項4】

前記ジエンエラストマーが、ポリブタジエン類、天然ゴム、合成ポリイソプレン類、ブタジエンコポリマー類、イソプレンコポリマー類およびこれらエラストマーの混合物からなる群から選ばれる、請求項1記載の組成物。

【請求項5】

戻りに対する改良された抵抗性を示し、ジエンエラストマー、補強用充填剤および加硫系をベースとするタイヤ用ゴム組成物の製造方法であって、下記の工程：

20

・少なくとも1種の補強用充填剤を、第1の“非生産”段階において、ジエンエラストマー中に混入し、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；

・混合した混合物を100未満の温度に冷却する工程；

・引き続き、加硫系を、第2の“生産”段階において混入する工程；

・混合した混合物を110未満の最高温度まで混練する工程；

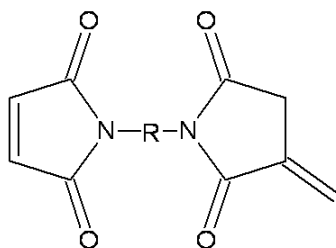
を含む方法において、

下記の式(I)：

【化2】

(I)

30



(式中、Rが、1～25個の炭素原子および任意構成成分としてのO、NおよびSから選ばれた1個以上のヘテロ原子を含む炭化水素基である)

を有するイタコンイミドマレイミド化合物を、前記方法のいずれか1つの工程においてさらに混入することを特徴とする方法。

40

【請求項6】

請求項1～4のいずれか1項記載の組成物を含む、タイヤを意図する最終製品または半製品。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、とりわけタイヤまたはタイヤ半製品の製造を意図するゴム組成物、およびそのような組成物を熱から保護するのに使用し得る戻り防止剤に関する。

50

【 0 0 0 2 】

(背景技術)

イオウによるゴムの加硫または架橋の発見以来、数多くの改良が該基本的方法に対してなされてきているが、イオウは、今日でも、ジエンエラストマーを架橋させる工業的見地から依然として本質的な成分のままである。

加硫の原理は、これらのジエンエラストマー二重結合による反応によって2つのマクロ分子間にイオウブリッジを形成させることにある。加硫の1つの注目すべき特性は、この反応を促進または遅延作用を示す化合物の添加によって制御し得る単純性である。イオウおよび促進剤のそれぞれの量を変えることによって、とりわけ加硫効率を制御すること並びに所定のゴム組成物において、生状態および硬化状態の双方における諸性質に実行可能な調整をもたらす種々の構造を有するイオウブリッジを得ることが可能である。

10

しかしながら、イオウの加硫は、加硫物の熱エージングによって得られる加硫物に限られた抵抗性しかもたらさないという既知の欠点を有する。とりわけ、イオウから出発して架橋させたジエンエラストマーの加硫物は、温度が初期硬化または加硫温度に近い値に達するときときに、温度に対して高い感受性を示す。このことは、加硫中の初期に形成されたイオウブリッジ密度の低下をもたらし、加硫ネットワークの分布は、短縮、即ち、モノスルフィドブリッジの消費時におけるポリスルフィドブリッジの低減の方向に変化する。

“ 戻り ” なる用語で知られているこの現象は、加硫物の機械的諸性質の低下を伴う。

従って、この戻り現象をせめて最低限でも排除せんとする試みが、加硫物を熱的に安定させることのできる戻り防止剤として知られる特定の添加剤をゴム組成物において使用することによってなされてきている。これらの戻り防止剤は、現在、とりわけ、最適の熱安定性が所望されるタイヤの分野における重要な研究領域を構成している。

20

戻り防止剤の広範に開示されている群は、マレイミド化合物、とりわけ、単独または他の化合物と組合せて使用されるビスマレイミド類からなる(例えば、EP 191 931号または米国特許第4 803 250号、EP 640 114号またはWO 93/23467号、EP 703 943号または米国特許第5 872 188号、EP 709 234号または米国特許第5 503 940号、EP 823 453号または米国特許第6 079 468号、EP 988 999号、米国特許第5 328 636号、米国特許第5 616 279号、米国特許第5 623 007号、WO 92/07904号または米国特許第5 426 155号、WO 95/16738号、出願JP 2001-226528号を参照されたい)。

【 0 0 0 3 】

30

(発明の開示)

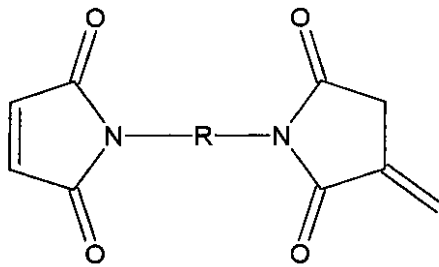
本出願法人は、研究中に、予期に反して、ある種の極めて特定のマレイミド化合物が、上述のビスマレイミド類と比較して戻りに対する改良された抵抗性を有する加硫物を提供し得ることを見出した。さらに、これらの化合物は、加硫物の戻りレベルを有意に低下させるのに、何ら共働剤の存在を必要としない。

従って、本発明の第1の主題は、少なくとも (i) 1種のジエンエラストマー、(ii) 1種の補強用充填剤、(iii) 1種の加硫系および(iv) 1種のマレイミド化合物をベースとするタイヤの製造において使用し得、上記マレイミド化合物が、下記の特定の式のイタコンイミドマレイミド (式中、Rは炭化水素基である)であることを特徴とするゴム組成物である：

40

【化 1】

(I)



10

本出願法人が知るまで、そのようなイタコンイミドマレイミド化合物は、今日まで、とりわけタイヤの製造において使用し得るゴム組成物においては決して使用されていない。

【 0 0 0 4 】

本発明のもう 1 つの主題は、タイヤの製造において使用し得且つ戻りに対する改良された抵抗性を示すゴム組成物の製造方法であり、この組成物は、ジエンエラストマー、補強用充填剤および加硫系をベースとし、該方法は、下記の工程：

- ・少なくとも 1 種の補強用充填剤を、第 1 の“非生産”段階において、ジエンエラストマー中に混入し、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；

20

- ・混合した混合物を 100 未満の温度冷却する工程；
- ・引き続き、加硫系を、第 2 の“生産”段階において混入する工程；
- ・混合した混合物を 110 未満の最高温度まで混練する工程；

を含み、式(I)のイタコンイミドマレイミド化合物を、前記方法のいずれか 1 つの工程においてさらに混入することを特徴とする。

本発明のもう 1 つの主題は、本発明に従う組成物の、何らかの自動車接地系、例えば、タイヤ、タイヤの内部安全支持体、車輪、ゴムスプリング、弾性接合部、他の懸架要素および振動ダンパーを意図するゴム製の最終製品または半製品の製造における使用である。

本発明の極めて特定の主題は、本発明に従う組成物の、タイヤ類またはこれらのタイヤ用を意図するゴム製の半製品の製造における使用である；これらの半製品は、好ましくは、トレッド、クラウン補強用プライ、側壁、カーカス補強用プライ、ビーズ、プロテクター、下地層、ゴムブロック、並びに他の内部ゴム類、とりわけタイヤの上記各領域間の結合または界面を与え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。

30

本発明のもう 1 つの主題は、ゴム製の最終製品および半製品自体、とりわけ、これら製品が本発明に従うエラストマー組成物を含む場合のタイヤおよびタイヤ用の半製品である。本発明に従うタイヤは、とりわけ、乗用車；バン類、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、重量農業用車両または地ならし機、飛行機、および他の輸送用または作業用車両から選ばれた産業用車両用に意図する。

本発明およびその利点は、以下の説明および実施例、並びに本発明の組成物において使用し得るイタコンイミドマレイミド化合物の製造方法を図表示している添付図面に照らして、容易に理解し得るであろう。

40

【 0 0 0 5 】

(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、硬化の前後において、以下に示すようにして特性決定する。

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

50

月)従い処理する: dN.m (デシニュートン・メートル)で測定した最低および最高トルクを、それぞれ、 C_{min} および C_{max} として示す; また、加硫降伏の評価を可能にする C_{min} および C_{max} 間のトルクとして記録する差異(dN.mで)も測定する。

特に断らない限り、以下(項I-4)で示す諸機械的性質は、“硬化最適条件”において測定した性質、即ち、既知の方法で、特定の硬化温度において、最高流動度測定トルク C_{max} に達する最低硬化時間後に得られる性質である。

I-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での)を、10%伸び(EM10として記録)、100%伸び(EM100として記録)および300%伸び(EM250として記録)において、2回目の伸びで(即ち、測定自体において予測した伸張度への順応サイクル後に)測定する。これらの引張測定は、全て、フランス規格 NF T40-101 (1979年12月)に従う標準の温度(23 ± 2)および湿度($50 \pm 5\%$ 相対湿度)条件下において実施する。

I-3. 戻りの測定

戻りは種々の方法で分析することができ、その目的は、“最適条件”での硬化(最高トルク C_{max} に相応する)と延長硬化間のイオウブリッジ密度の変化を間接的に測定することである。

第1の方法は、流動度測定トルクの変化(低下)を測定することからなる: パラメーター R_{60} は、 C_{max} と特定の硬化温度(例えば、150)で60分間硬化後に測定したトルク間のトルクの%での変化を示す。パラメーター R_{60} が大きいほど、戻り現象は有意である。

第2の方法は、上記のEM100またはEM300モジュラスにおける変化(低下)を測定することからなる。パラメーター EM100および EM300は、硬化最適条件(C_{max})においておよび特定の硬化温度(150)で6時間の硬化後に測定したそれぞれのモジュラスの%での変化に相応する。パラメーター EM100および EM300が大きいほど、戻り現象は有意である。

【0006】

II. 本発明を実施する条件

本発明に従うゴム組成物は、少なくとも1種(即ち、1種以上)のジエンエラストマー、少なくとも1種(1種以上)の補強用充填剤、少なくとも1種(1種以上)の架橋系、および少なくとも1種(1種以上)の上述の式(I)のイタコンイミドマレイミド化合物をベースとする。

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反応混合物および/または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、とりわけその加硫中に、少なくとも部分的に互いに反応し得るか或いは反応するように意図される。

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

II-1. ジエンエラストマー

“ジエン”エラストマーまたはゴムなる用語は、公知のとおり、ジエンモノマー類(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されたい。

これらのジエンエラストマーは、2つのカテゴリー、即ち、“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”なる用語は、一般に、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

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

10

20

30

40

50

単位量)として説明し得る。

“本質的に不飽和”のジエンエラストマーのカテゴリーにおいては、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。

【0007】

上記の一般的定義を考慮すると、本発明に従う組成物中で使用し得るジエンエラストマーなる用語は、とりわけ下記を意味するものと理解されたい：

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

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

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

本発明は任意のタイプのジエンエラストマーに適応するけれども、タイヤ技術における熟練者であれば、本発明は、まず第一に、とりわけ上記のタイプ(a)または(b)の本質的に不飽和のジエンエラストマー類において使用するものであることを理解されたい。

以下は、共役ジエン類として、とりわけ適している：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-ブタジエンのような2,3-ジ(C₁~C₅アルキル)-1,3-ブタジエン類；アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンまたは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；オルソ-、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；メトキシスチレン類；クロロスチレン類；ビニルメシチレン；ジビニルベンゼンまたはビニルナフタレン。

上記のコポリマー類は、99~20質量%のジエン単位と1~80質量%のビニル芳香族単位を含有し得る。これらのエラストマーは、使用する重合条件、とりわけ、変性剤および/またはランダム化剤の存在または不存在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。これらのエラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、序列または微細序列エラストマーであり得；分散液または溶液中で調製し得；これらのエラストマーは、カップリング剤および/または星型化剤(starring agent)或いは官能化剤によってカップリング化および/または星型化或いは官能化し得る。

【0008】

以下が適切であり得る：ポリブタジエン類、とりわけ、4%~80%の1,2-単位含有量を有するポリブタジエン類または80%よりも多いシス-1,4-単位含有量を有するポリブタジエン類；ポリイソプレン類；ブタジエン/スチレンコポリマー類、とりわけ、5質量%~50質量%とりわけ20質量%~40質量%のスチレン含有量、4%~65%のブタジエン成分1,2-結合含有量および20%~80%のトランス-1,4結合含有量を有するコポリマー類；ブタジエン/イソプレンコポリマー類、とりわけ、5質量%~90質量%のイソプレン含有量および-40

~-80 のガラス転移温度(Tg、ASTM規格 D3418-82に従って測定)を有するコポリマー類；または、イソプレン/スチレンコポリマー類、とりわけ、5%~50質量%のスチレン含有量および-25~-50 のTgを有するコポリマー類。ブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマー類の場合、5質量%~50質量%とりわけ10質量%~40質量%のスチレン含有量、15質量%~60質量%とりわけ20質量%~50質量%のイソプレン含有量、5質量%~50質量%とりわけ20質量%~40質量%のブタジエン含有量、4%~85%のブタジエン成分1,2-単位含有量、6%~80%のブタジエン成分トランス-1,4単位含有量、5%~70%のイソプレン成

分1,2- + 3,4-単位含有量および10%~50%のイソプレン成分トランス-1,4単位含有量を有するコポリマー類、さらに一般的には、 $-20 \sim -70$ 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、とりわけ適している。

要するに、本発明に従う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)類、ポリイソプレン(IR)類、天然ゴム(NR)、ブタジエンコポリマー類、イソプレンコポリマー類およびこれらエラストマー類の混合物からなる高不飽和ジエンエラストマーの群から選択する。そのようなコポリマー類は、さらに好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)類、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)類、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)類およびイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)類からなる群から選択する。

10

【0009】

とりわけ好ましい実施態様によれば、ジエンエラストマーは、主として(即ち、50pecよりも多くにおいて)、SBR(エマルジョン中で調製したSBR (“ESBR”)または溶液中で調製したSBR (“SSBR”)のいずれか)、或いはSBR/BR、SBR/NR(またはSBR/IR)、またはBR/NR(またはBR/IR)ブレンドである。SBRエラストマーの場合、とりわけ、20質量%~30質量%のスチレン含有量、15%~65%のブタジエン成分ビニル結合含有量、15%~75%のトランス-1,4結合含有量および $-20 \sim -55$ のTgを有するSBRを使用する；そのようなSBRは、有利には、好ましくは90%よりも多いシス-1,4結合を有するBRとのブレンドとして使用し得る。

もう1つのとりわけ好ましい実施態様によれば、ジエンエラストマーは、主として(50pceよりも多くにおいて)、イソプレンエラストマーである。これは、とりわけ、本発明の組成物を、タイヤにおいて、ある種のトレッド類(例えば、産業用車両)、クラウン補強用プライ(例えば、作動プライ、保護プライまたはフーピングプライ)、カーカス補強用パイル、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領域間の界面を提供する他の内部ゴムのゴムマトリックスを構成させることを意図する場合である。

20

本発明に従う組成物は、例えば、上記タイヤの2つの異なる部材間の機械的デカップリングを与える役割を有するタイヤの領域(“デカップリング領域”)内の“デカップリングゴムとして有利に使用し得る；これらの領域は、公知のとおり、最大の加熱、従って、戻りのリスクに晒される。また、これらの領域は、有利には、ランフラットタイヤの側壁を剛化させるのに使用する環状ゴム形状要素を構成し得る(例えば、米国特許第5,427,166号を参照されたい)

30

【0010】

用語“イソプレンエラストマー”は、公知のとおり、イソプレンホモポリマーまたはコポリマー、換言すれば、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、各種イソプレンコポリマー類およびこれらエラストマーのブレンドからなる群から選ばれたジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。イソプレンコポリマーのうちでは、とりわけ、イソプレン/イソプレンコポリマー(ブチルゴム；IIR)類、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)類、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)類またはイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)類が挙げられる。このイソプレンエラストマーは、好ましくは、天然ゴムまたは合成シス-1,4ポリイソプレンである；これらの合成ポリイソプレンのうちでは、好ましくは90%よりも多い、より好ましくは98%よりも多いシス-1,4結合量(モル%)を有するポリイソプレンを使用する。

40

本発明のさらにもう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、他の空気不透過性部材)として意図する場合、本発明に従う組成物は、少なくとも1種の本質的に飽和のジエンエラストマー、とりわけ、少なくとも1種のEPDMコポリマーまたは1種のブチルゴム(必要に応じて塩素化または臭素化した)を、これらのコポリマーが単独でまた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されるかどうかにかかわらず含み得る。

50

本発明の組成物は、単一のジエンエラストマーまたは数種のジエンエラストマーの混合物を含み得、これらのジエンエラストマーまたはエラストマー類は、ジエンエラストマー以外の任意のタイプの合成エラストマー或いは実際には、エラストマー以外のポリマー類、例えば、熱可塑性ポリマー類とさえも組合せて使用し得る。

【0011】

II-2. 補強用充填剤

タイヤ類の製造において使用し得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またはシリカのような補強用無機充填剤(この第2の場合は、カップリングと結合させる)を使用することができる。

10

タイヤ類において通常使用される全てのカーボンブラック、とりわけ、HAF、ISAFまたはSAFタイプのブラック類(“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、後者のうちでは、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)を、さらにまた、目標とする用途次第で、より高級シリーズのブラック類(例えば、N660、N683またはN722)も挙げることができる。

用語“無機補強用充填剤”とは、本明細書においては、公知のとおり、カーボンブラックに対比して“白色”充填剤、“明色充填剤”または“非黒色”充填剤としてさえも知られる、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、タイヤ製造を意図するゴム組成物を補強し得、換言すれば、無機充填剤は、通常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、公知のとおり、その表面でのヒドロキシル(-OH)基の存在に特徴を有する。

20

【0012】

シリカ質タイプの鉱質充填剤、とりわけシリカ(SiO_2)、またはアルミナ質タイプの鉱質充填剤、とりわけアルミナ(Al_2O_3)が、補強用無機充填剤としてとりわけ適している。使用するシリカは、当業者にとって公知の任意の補強用シリカ、とりわけ、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表面積と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”)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シリカ類が挙げられる。補強用アルミナ類の例としては、Baikowski社からの“Baikalox”“A125”または“CR125”アルミナ類；Condea社からの“APA-100RDX”アルミナ；Degussa社からの“Aluminoxid C”アルミナ；またはSumitomo Chemicals社からの“AKP-G015”アルミナを挙げることができる。

30

補強用無機充填剤をジエンエラストマーにカップリングさせるためには、周知の方法において、無機充填剤(その粒子表面)とジエンエラストマー間に化学および/または物理的性質の十分な結合を与えることを意図する少なくとも二官能性のカップリング剤(または結合剤)、とりわけ、二官能性オルガノシランまたはポリオルガノシロキサン類を使用する。

40

好ましくは、補強用充填剤全体(カーボンブラックおよび/または補強用無機充填剤)の量は、 $20 \sim 200 \text{ pce}$ 、より好ましくは $30 \sim 150 \text{ pce}$ (エラストマー100質量部当りの質量部)であり、最適量は、目標とする用途により異なる：自転車タイヤに関して期待される補強レベルは、例えば、公知のとおり、継続的に高速走行し得るタイヤ、例えば、モーターサイクルタイヤ、乗用車用タイヤ、または重量車両のような商業車両用タイヤに関して要求される補強レベルよりも著しく低い。

【0013】

II-3. イタコンイミドマレイミド

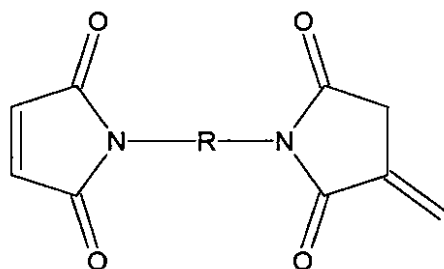
本発明のゴム組成物は、戻り防止剤として、下記の式(I)に相応するマレイミド官能基

50

とイタコンアミド官能基の双方を含むイタコンイミドマレイミド化合物を使用するという新規且つ発明的な特徴を有する：

【化 2】

(I)



基Rは、芳香族または脂肪族であり、環式もしくは非環式であり、置換されたまたは置換されていない、或いは線状または枝分れの任意の炭化水素基である。好ましくは、基Rは、1～25個の炭素原子および任意構成成分としてのO、NおよびSから選ばれた1個以上のヘテロ原子を含む。

より好ましくは、Rは、1～20個の炭素原子を有するアルキレン、6～24個の炭素原子を有するシクロアルキレン、6～18個の炭素原子を有するアリーレンおよび7～25個の炭素原子を有するアラルキレンからなる群から選ばれる。

【0014】

この定義に相応するイタコンイミドマレイミドの例としては、N-(イタコンイミドエチル)マレイミド、N-(イタコンイミドヘキサメチル)マレイミド、N-(イタコンイミドドデカメチル)マレイミド、N-(イタコンイミド-1,3-シクロヘキシル)マレイミド、N-(イタコンイミド-1,4-シクロヘキシル)マレイミド、N-(1'-イタコンイミド-3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニル)マレイミド、N-(イタコンイミド-m-フェニル)マレイミド、N-(イタコンイミド-p-フェニル)マレイミド、N-(イタコンイミド-o-フェニル)マレイミド、N-(イタコンイミド-1,3-ナフチル)マレイミド、N-(イタコンイミド-1,4-ナフチル)マレイミド、N-(イタコンイミド-1,5-ナフチル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-4,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-4-メチルフェニル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-6-メチルフェニル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-2-メチルフェニル)マレイミド、N-(1'-イタコンイミド-4,4'-メチレンビフェニル)マレイミド、N-[2-(メチレンイタコンイミド)フェニル]メチレンマレイミド、N-[3-(メチレンイタコンイミド)フェニル]メチレンマレイミド、N-[4-(メチレンイタコンイミド)フェニル]メチレンマレイミド、N-(イタコンイミドオキシジプロピル)マレイミド、N-(イタコンイミドオキシジ-p-フェニル)マレイミド、N-(1'-イタコンイミド-4,4'-ジチオビフェニル)マレイミド、およびこれら化合物の混合物からなる好ましい群に属するイタコンイミドマレイミド類が挙げられる。

本発明のとりわけ好ましい実施態様によれば、上記イタコンイミドマレイミドは、より好ましくは、N-(イタコンイミド-m-フェニル)マレイミド、N-(イタコンイミド-p-フェニル)マレイミド、N-(イタコンイミド-o-フェニル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-4,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-4-メチルフェニル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-6-メチルフェニル)マレイミド、N-(3-イタコンイミド-2-メチルフェニル)マレイミド、N-(1'-イタコンイミド-4,4'-メチレンビフェニル)マレイミド、N-[2-(メチレンイタコンイミド)フェニル]メチレンマレイミド、N-[3-(メチレンイタコンイミド)フェニル]メチレンマレイミド、N-[4-(メチレンイタコンイミド)フェニル]メチレンマレイミド、およびこれら化合物の混合物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、Rはフェニレン基であり、選択するイタコンイミドマレイミドは、より好ましくは、N-(イタコンイミド-p-フェニル)マレイミドである。

上記イタコンイミドマレイミドは、本発明に従う組成物中に、0.1～10pceの好ましい量

10

20

30

40

50

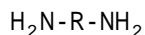
で存在する。上記最低値よりも低いと、目標とする技術的効果は不適切であり得、一方、上記の最大値よりも高いと、組成物は、生状態での可塑性および硬化状態での過剰の剛化のリスクを二倍受けやすい。全てこれらの理由により、より好ましくは0.2～5pceの範囲内の量を使用する。0.2～2.5pceの範囲内の量が、タイヤ用途にとってとりわけ良好に適していることが判明している。

【0015】

上記式(1)の化合物は、無水マレイン酸および無水イタコン酸の存在下でのジアミンの二重富化/脱離反応およびその後の環化工程によって調製し得る。

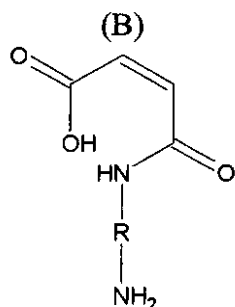
例えば、図1は、既知の方法においてモデル化した下記の工程を含む好ましい合成経路を例示している(Rは上記の意味を有する)：

a) 出発物質は、下記の式(A)のジアミン(以下、生成物A)である：



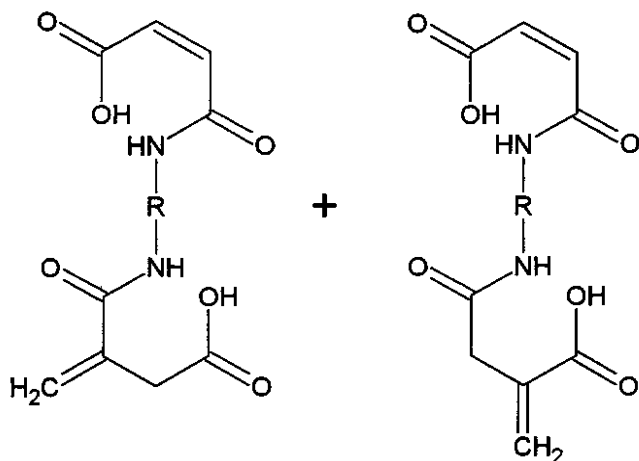
b) 上記ジアミンを無水マレイン酸と不活性有機溶媒中で接触させると、1回目の付加/脱離反応が起って式(B)のマレアミド酸を生じ、単離せずに、これを無水イタコン酸と不活性有機溶媒中で接触させると、上記の反応と同様な2回目の付加/脱離反応を生じて、マレアミド酸およびイタコンアミド二酸(生成物C)が生じる；この生成物は、それぞれ下記の式(C1)および(C2)の2つの位置異性体(生成物C1およびC2)の形で存在し得る：

【化3】



(C1)

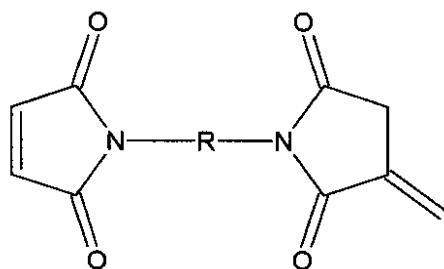
(C2)



c) その後、生成物Cを環化する工程を、無水有機溶媒(例えば、トルエン)、ルイス酸タイプの触媒(例えば、 ZnCl_2)および環化剤、例えば、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)の存在下を実施して、下記の式(1)の目的生成物を生成させる：

【化 4】

(I)



10

当業者であれば、この合成方式の必要に応じた代替形は、上記ジアミンを第 1 工程において無水イタコン酸と、次いで、第 2 工程において無水マレイン酸と反応させること、換言すれば、上記工程 b) における反応物の順序を逆にすることは容易に理解し得るであろう。

【 0 0 1 6 】

11-4. 加硫系

適切な加硫系は、イオウ(またはイオウ供与剤)および一次加硫促進剤をベースとする。後述するような第 1 の非生産段階中および/または生産段階中に混入する酸化亜鉛、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(とりわけ、ジフェニルグアニジン)のような各種公知の二次促進剤または加硫活性化剤を、このベース加硫系に追加し得る。

20

イオウは、本発明の組成物を、本発明の好ましい実施態様に従い、タイヤ内部ゴム、とりわけデカップリングゴムを構成させることを意図する場合、0.5~10pce、より好ましくは1~8pce、とりわけ1~6pceの好ましい量で使用する。

一次加硫促進剤は、その 1 部として、0.5~10pce、より好ましくは0.5~5.0pceの好ましい量で使用する。

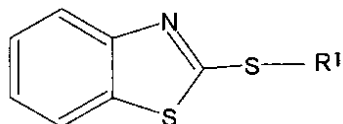
そのような促進剤は、ゴム組成物を、工業的に許容し得る時間内で、組成物を早期の加硫(“スコーチ”)のリスクなしで成形し得る最低限の安全期間(“スコーチ時間”)を維持しながら架橋させねばならないことは知られているとおりである。

30

イオウの存在下にジエンエラストマーに対する加硫促進剤として作用し得る任意の化合物を使用し得る。

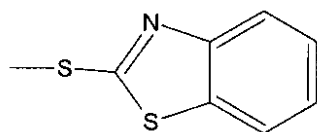
下記の式(II)を有するチアゾールおよびその誘導体タイプの促進剤は、とりわけ適している：

【化 5】



式中、R¹は、水素原子、下記の式(III)：

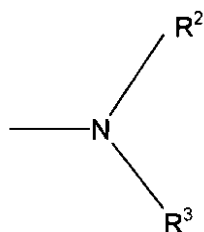
【化 6】



を有する2-メルカプトベンゾチアゾリル基、または下記の式(IV)：

40

【化7】



を有する基を示す。式中、 R^2 および R^3 は、個々に、水素原子、2-メルカプトベンゾチアゾリル基(式III)、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、または好ましくは6個の環員を含みその環が少なくとも1個のヘテロ原子、例えば、S、OまたはNを含み得る $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル基を示す。

10

【0017】

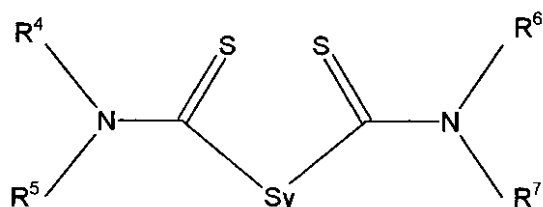
好ましいチアゾールおよび誘導体促進剤は、とりわけ、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアジリジスルフィド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンイミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンイミド、およびこれら化合物の混合物からなる群から選ばれる。

また、チウラム類(下記の式V)および亜鉛ジチオカルバメート誘導体(下記の式VI)の群の化合物も促進剤として適している：

20

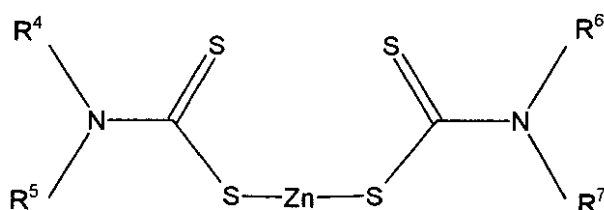
【化8】

(V)



30

(VI)



式中、 y は1~4で変動し、 y は、とりわけ1または2に等しく； R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、各々個々に、1~8個の炭素原子を含むアルキル基、ベンジル基、 R^4 および R^5 並びに R^6 および R^7 が互いに結合している環状ペンタメチレン基または環状メチルペンタメチレン基を形成する R^4 および R^5 の組合せ並びに R^6 および R^7 の組合せを示す)。

40

チウラムタイプの促進剤は、とりわけ、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラ(イソブチル)チウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、およびこれら化合物の混合物からなる好ましい群から選ばれる。より好ましくは、テトラベンジルチウラムジスルフィドがこれらの中から選ばれる。

本発明の組成物において使用し得る促進剤の他の例としては、亜鉛ジチオカルバメート類、とりわけ、亜鉛テトラメチルジチオカルバメート、亜鉛テトラエチルジチオカルバメートおよび亜鉛テトラベンジルジチオカルバメートが挙げられる。これらのうちでは、よ

50

り好ましくは、亜鉛テトラベンジルジチオカルバメートが選ばれる。

要するに、本発明に従う組成物において使用する一次加硫促進剤は、好ましくは、2-メルカプトベンゾチジルジスルフィド(“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)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。

【0018】

11-5. 各種添加剤

勿論、本発明に従う異性体組成物は、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、酸化防止剤のような保護剤; 疲労防止剤; 接着促進剤; カップリング活性化剤、補強用樹脂、メチレン受容体および/または供与体のようなタイヤ製造を意図するゴム組成物において使用する通常の添加剤の全てまたは一部も、実際には他の戻り防止剤、例えば、通常のビスマレイミド類でさえも含み得る。

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)、好ましくは高Tg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。

使用する補強用充填剤が無機充填剤である場合、有利には、そのような無機充填剤を被覆するための薬剤、より一般的には、公知のとおり、ゴムマトリックス中での無機充填剤の分散を改善し且つ組成物粘度を低下させることにより、生状態の組成物の加工特性を改善することのできる加工助剤を使用し得る。

【0019】

11-6. ゴム組成物の調製

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、好ましくは130 ~ 180 の最高温度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”); および、その後の典型的には110 未満、例えば、40 ~ 100 の低めの温度まで機械加工する第2段階(“生産段階”)、この仕上げ段階において加硫系を混入する。

戻りに対する改良された抵抗性を示すゴム組成物を製造するための本発明に従う方法は、下記の工程:

- ・少なくとも1種の補強用充填剤を、第1の(“非生産”)段階において、ジエンエラストマー中に混入し、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;

- ・混合した混合物を100 未満の温度冷却する工程;

- ・引き続き、加硫系を、第2の(“生産”)段階において混入する工程;

- ・混合した混合物を110 未満の最高温度まで混練する工程;

を含み、そして、上記式(I)のイタコンイミドマレイミド化合物を、上記方法のいずれか1つの工程においてさらに混入することの特徴とする。

【0020】

例えば、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、必要に応じて、任意成分としてのイタコンイミドマレイミド化合物の全部または1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、加硫系を除いた他の添加剤、任意成分としてのさらなる被覆剤または加工助剤を導入する。この非生産段階における総混練時間は、好ましくは、1~15分である。

その後、そのようにして得られた混合物を冷却した後、加硫系およびイタコンイミドマ

レイミド化合物(必要に応じて、全部または残余)を、開放ミルのような開放ミキサー内で混入し、低温(例えば、40 ~ 100)に維持する。次いで、混ぜ合せた混合物を数分間、例えば、2~15分間低温で混合する(生産段階)。

引き続き、このようにして得られた最終組成物は、カレンダー加工して、例えば、シートを形成させるか、或いは押出加工して、例えば、ブライ、バンド、下地層、各種ゴムブロック(繊維または金属補強用要素によって補強してもしなくてもよい)のような、タイヤ構造体の1部を形成させることを意図するタイヤ半製品の製造に使用するゴム形状要素を形成させ得る。

その後、加硫(即ち、硬化)を、公知の方法において、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。

本発明は、“生”状態(即ち、硬化前)および“硬化”即ち加硫状態(即ち、加硫後)の双方の上記ゴム組成物に関する。

【0021】

III. 実施例

III-1. イタコンイミドマレイミドの合成

N-(p-イタコンイミドフェニル)マレイミドを、1,4-フェニレンジアミンを無水マレイン酸、次いで、無水イタコン酸と反応させることによって調製する；その後、その時生成した二酸を環化する。モデルは、J. Org. Chem., Vol. 62, No. 8, 2652-2654, 1997に記載されているようなN-アルキル-およびN-アリールイミド誘導体の合成方法である。

さらに詳細には、この合成は、図2に図式的に示している2工程で実施する。

A) 第1工程：1,4-フェニレン-N-イタコンアミド-N'-マレアミド二酸(図2における生成物(2a)および(2b))の合成

1,4-フェニレンジアミン(1) (10.50g、即ち、0.094モル、1当量)および222mlのTHF (テトラヒドロフラン)を500mlの二口フラスコに加える。48mlのTHF中の無水マレイン酸(9.34g、即ち、0.094モル、1当量)溶液を、この溶液に、アルゴン雰囲気下に周囲温度にて10分以内で添加する。周囲温度で1時間30分撹拌した後、60mlのTHF中の無水イタコン酸(16.68ml、即ち、0.141モル、1.5当量)の溶液を媒質に10分以内で添加する、媒質は、均質且つオレンジ色となる。媒質を周囲温度で16時間撹拌しながら放置する。沈降物を焼結ガラス漏斗上で濾別し、その後、エチルエーテルで洗浄する。沈降物を周囲温度で乾燥させ、そのようにして、30gの1,4-フェニレン-N-イタコンアミド-N'-マレアミド二酸を微細淡黄色粉末形で得る。

B) 第2工程：N-(p-イタコンイミドフェニル)マレイミド(図2における生成物(3))の合成

上記二酸(2aおよび2b) (11.7g、即ち、0.0347モル、1当量)および1.5mlの無水トルエンを、不活性雰囲気下に、乾燥三口フラスコに導入する。生成させた混合物を周囲温度で数分間の機械的撹拌に供し、その後、ZnCl₂ (10.16g、即ち、0.728モル、2.1当量)を一度に全部添加する。反応混合物を80 にし、次いで、HMDS (18.16ml、即ち、0.0869モル、2.5当量)を10分以内で添加する。混合物を激しく撹拌し加熱しながら24時間放置し、その後、回転蒸発器(133Pa (1mmHg)下80 の水浴)を使用して蒸発乾固させる。得られた粗生成物を745mlのジクロロメタン中に50 で20分間取込ませて生成物をできる限り溶解させ、濾過を焼結ガラス漏斗上で高温条件下に行い、ZnCl₂に相応するベージュ色沈降物を集める。その後、単離した有機相をそれぞれ100mlの飽和NaHCO₃溶液およびその後の飽和Na₂CO₃溶液で洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、濾過し、蒸発させる。

そのようにして、1.70gのN-(p-イタコンイミドフェニル)マレイミド(3)を、極めて粉末状のベージュ色粉末形で得る。

【0022】

III-2. 組成物の製造

以下の試験は、次の方法で実施する：ジエンエラストマー(または、必要に応じて、ジエンエラストマー混合物)および補強用充填剤(カーボンブラック)を、70%まで満たし且

10

20

30

40

50

つ約60 の初期容器温度を有する“Banbury”タイプの通常の密閉パドルミキサー(容量：およそ3.5リットル)中に導入し、次いで、1~2分間混練後、加硫系および戻り防止剤を除く各種他の成分を導入する。

その後、熱機械加工(非生産段階)を、1工程で、約160 の最高“落下”温度に達するまで実施する(約5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、冷却し、その後、加硫系および(組成物中に存在させる場合の)戻り防止剤を開放ミキサー(ホモフィニシャー)上で40 にて添加し、混ぜ合せた混合物をこの開放ミル上で3~4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にカレンダー加工するか、或いは、押出加工して、所望寸法に切断および/または組立てた後、タイヤ半製品として直接使用し得る形状要素を形成する。

【0023】

III-3. 特性決定試験(結果)

本試験の目的は、地ならし機タイプのタイヤのクラウン補強とラジアルカーカス補強間に位置させたデカップリングゴムを構成するように意図した本発明に従う組成物の戻りに対する改良された抵抗性を実証することである。

本発明に従うこの組成物を、戻り防止剤を含むまたは含まない2つの対照組成物と比較する；試験する3つの組成物は、下記の違いを別にすれば同一である：

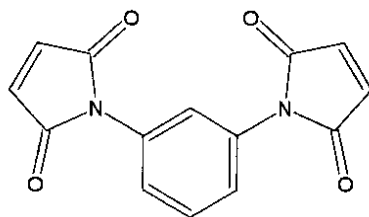
組成物T-1：戻り防止剤を含まない対照；

組成物T-2：通常の戻り防止剤(ビスマレイミド)を含む対照；

組成物C-1：本発明に従う組成物(イタコンイミドマレイミド)

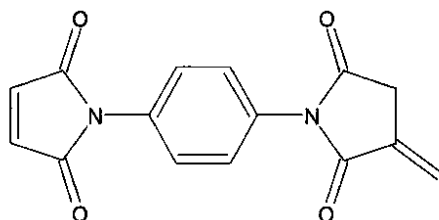
対照組成物T-2において使用したビスマレイミド化合物は、メタ-フェニレンビスマレイミド(“MPBM”と略称する)であり、これは当業者にとって周知であり、下記の特定の式に相応する：

【化9】



本発明に従う組成物(C-1)において使用するイタコンイミドマレイミドは、下記の特定の式に相応することを再認識すべきである：

【化10】



即ち、2つの上記化合物を、従って、本発明に従う組成物C-1と対照組成物T-2を区別する本質的特徴は、2つの環状イミド基の1つ、まさしく1つ上での外側位置での二重結合の存在である。

上記2つのマレイミド化合物は、等モル量で使用する。

【0024】

表1および2は、各組成物の配合(表1：pceで表した各種成分量)、硬化後の特性、流動度測定特性および戻りを評価する各種パラメーターを示している。各組成物の戻りに対

する抵抗性は、150 で60分後の流動度測定トルクの変化をモニターすることによって評価する。また、各組成物の熱安定性も、硬化最適条件下でと6時間の延長硬化(150 の温度)後での測定間の100%伸びおよび300%伸びでの公称割線モジュラスの変化によって評価する。

表2を見るに、まず第一は、硬化後の各組成物の標準特性は実質的に同一であることに注目されたい：引張モジュラス(EM100、EM300)およびEM300/EM100比(既知の補強指数)極めて類似し、流動度特性はかなり類似している。

しかしながら、戻りを評価する各パラメーターは、全て、2つの対照組成物と対比して本発明に従う組成物の利点を実証している。

組成物C-1の熱安定性は、使用するパラメーター(項I-5に示した指標に従う)の如何にかかわらず、2つの対照組成物T-1およびT-2に関して観察されるよりも著しく顕著に高いことが分かる：損失 R60は、モジュラス EM100および EM300の変化と同様に、戻り現象が本発明の組成物に関しては生じていないことを全て極めて明白に示しており、一方、戻り現象は、対照組成物T-2に関しては、通常のビスマレイミド(MPBM)の存在にもかかわらず、相対的に目立つ程度である。

従って、分子のイミド基の1つ上のイタコンアミド環上の外側位置での二重結合の存在は、この予想外の熱安定性を本発明のゴム組成物に付与している。

【0025】

表1

組成物番号：	T-1	T-2	C-1
NR (1)	100	100	100
カーボンブラック (2)	35	35	35
ZnO (3)	5	5	5
ステアリン酸 (4)	1.5	1.5	1.5
酸化防止剤 (5)	1.5	1.5	1.5
ビスマレイミド (6)	—	1.5	—
イタコンイミドマレイミド (7)	—	—	1.6
イオウ (8)	1.6	1.6	1.6
促進剤 (9)	0.6	0.6	0.6

(1) 天然ゴム(解凝固)；

(2) N375 (Cabot社)；

(3) 酸化亜鉛(工業級、Umicore社)；

(4) Uniqema社からのステアリン(“Pristerene 4931”)；

(5) 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 13”)；

(6) MPBM (Safic Alcan社)；

(7) N-(p-マレイミドフェニル)イタコンイミド、項III-1に従って合成；

(8) イオウ(Solvey社からの合成イオウ)；

(9) TBBS (N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド)(Flexsys社からの“Santocure TBBS”)。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

表 2

組成物	T1	T2	C1
<u>150℃での流動度測定特性：</u>			
C_{\min} (dN. m)	0.5	0.5	0.5
C_{\max} (dN. m)	6.1	9.3	8.0
Δ トルク (dN. m)	5.6	8.7	7.4
<u>150℃での最適条件で冷却後の特性：</u>			
EM100 (MPa)	1.48	1.71	1.53
EM300 (MPa)	1.84	2.27	1.94
EM300/EM100	1.24	1.32	1.26
<u>戻り (150℃で1時間)：</u>			
$\Delta R60$ (%)	-14	-10	-5
ϵ			
<u>150℃で6時間の延長硬化後の特性および戻り</u>			
EM100 (MPa)	1.12	1.42	1.58
EM300 (MPa)	1.25	1.70	1.96
$\Delta EM100$ (%)	-24	-17	3
$\Delta EM300$ (%)	-32	-25	1

10

20

30

【 図面の簡単な説明 】

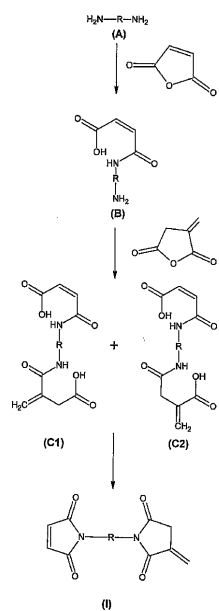
【 0 0 2 7 】

【 図 1 】 本発明において使用するイタコンイミドマレイミド化合物の好ましい合成経路を示す図式である。

【 図 2 】 本発明において使用する好ましい戻り防止剤としてのN-(p-マレイミドフェニル)イタコンイミドの合成を示す図式である。

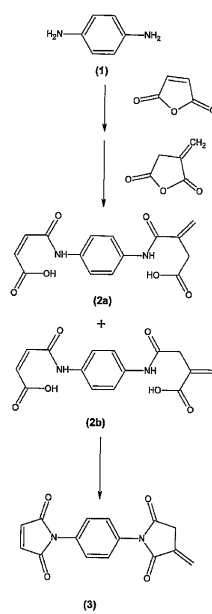
【 図 1 】

Fig. 1



【 図 2 】

Fig. 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 207/448 (2006.01) C 0 7 D 207/448
C 0 7 D 403/10 (2006.01) C 0 7 D 403/10

(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 ベラン ロール
 フランス エフ - 6 3 2 0 0 リオム リュー ド トゥーロン 5

(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 ガンドン ペン シルヴィー
 フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン フェラン リュー ド グラヴーズ 4 4

(72)発明者 ラファルゲ ジェラルディン
 フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン フェラン アベニュー デュ ピュイ ド ドーム
 レジダンス ル 4 ルート

審査官 岩田 行剛

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C08L 1/00-101/14
 B60C 1/00- 19/12
 C07D 207/00-207/50