

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4861588号
(P4861588)

(45) 発行日 平成24年1月25日 (2012. 1. 25)

(24) 登録日 平成23年11月11日 (2011. 11. 11)

(51) Int. Cl.

F I

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

B 6 0 C 1/00 (2006. 01)

C O 8 K 3/00 (2006. 01)

C O 8 K 5/00 (2006. 01)

C O 8 K 5/5455 (2006. 01)

C O 8 L 9/00

B 6 0 C 1/00

B 6 0 C 1/00

C O 8 K 3/00

C O 8 K 5/00

A

B

請求項の数 10 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-550319 (P2001-550319)
 (86) (22) 出願日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)
 (65) 公表番号 特表2003-519271 (P2003-519271A)
 (43) 公表日 平成15年6月17日 (2003. 6. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/013292
 (87) 国際公開番号 W02001/049782
 (87) 国際公開日 平成13年7月12日 (2001. 7. 12)
 審査請求日 平成19年12月27日 (2007. 12. 27)
 (31) 優先権主張番号 99/16844
 (32) 優先日 平成11年12月30日 (1999. 12. 30)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

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

最終頁に続く

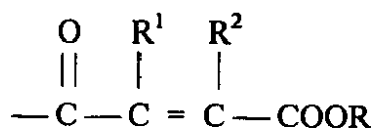
(54) 【発明の名称】 エステル官能を有する (白色フィラー/エラストマー) カップリング剤を含むタイヤ用ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム組成物を含むタイヤであって、前記ゴム組成物が、ジエンエラストマー、補強白色フィラー、及び“Y”と“X”で示される官能を持っているカップリング剤であって、該カップリング剤が、一方で前記Y官能によって前記補強白色フィラーに結合することができ、かつ他方で前記X官能によって前記ジエンエラストマーに結合することができるカップリング剤をベースとし、前記X官能が、その 位にカルボニル基を持っている不飽和 - 酸のエステル官能であり、かつ下記一般式 (X) を有することを特徴とするゴム組成物。

(X)



(γ) (β) (α)

(式中、R、R¹及びR²は、同一又は異なってよく、Rは、一価の炭化水素基を表し、及びR¹とR²は、それぞれ一価の炭化水素基又は水素原子を表す。)

【請求項 2】

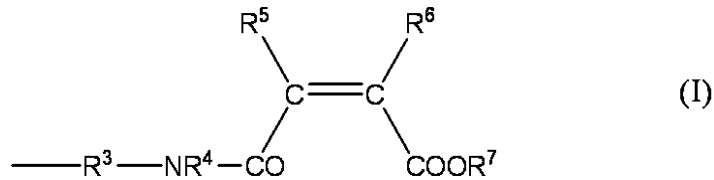
前記ジエンエラストマーが、天然ゴム、合成ポリイソプレン、イソプレンのコポリマー、及びこれらの混合物から成る群より選択される、請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 3】

前記ジエンエラストマーが、天然ゴム又は合成ポリイソプレンである、請求項 2 に記載のタイヤ。

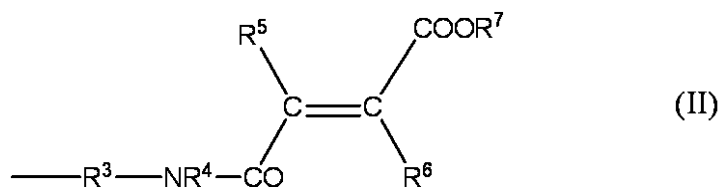
【請求項 4】

前記カップリング剤 X 官能が下記一般式 (I) を有するマレアミド - エステル官能：



10

又は下記一般式 (II) を有するフマルアミド - エステル官能：



である、請求項 1 に記載のタイヤ。

20

(式中：R³は、1～10個の炭素原子を有する二価の直鎖若しくは分岐アルキレン基であり；

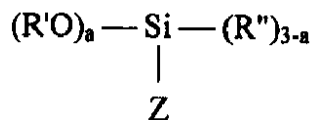
R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は相互に異なってよく、各R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ水素原子又は、1～6個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、1～6個の炭素原子を有する分岐アルキル基、及びフェニル基からなる群から選択される一価の炭化水素基を表し；及びR⁷は、1～6個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、1～6個の炭素原子を有する分岐アルキル基、及びフェニル基からなる群から選択される一価の炭化水素基である。)

【請求項 5】

前記カップリング剤が、下記一般式 (III) を有するアルコキシシランである、請求項 1 に記載のタイヤ。

30

(III)



(式中：基R'は、同一又は相互に異なってよく、該基R'はそれぞれ、1～4個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキル、2～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルコキシアルキル、5～8個の炭素原子を有するシクロアルキル、及びフェニル基からなる群から選択される一価の炭化水素基を表し；

40

基R''は、同一又は相互に異なってよく、該基R''は、1～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキル、5～8個の炭素原子を有するシクロアルキル、及びフェニル基からなる群から選択される一価の炭化水素基を表し；

Z = -L-X；ここでLは、ケイ素原子に結合しており、1～16個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐二価結合基であり、及び適宜S、O及びNからなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含み；

Xは、カップリング剤X官能を表し；及び

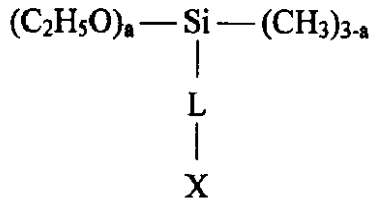
aは、1、2又は3に等しい。)

【請求項 6】

50

アルコキシシランが、下記式(III-1)を有することを特徴とする請求項5に記載のタイヤ。

(III-1)

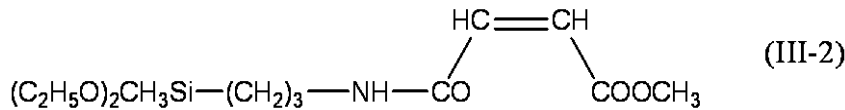


10

(式中：L = -R³-NR⁴-であり、ここでR³は、1～10個の炭素原子を有する二価の直鎖若しくは分岐アルキレン基であり、R⁴は、水素原子又は、1～6個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、1～6個の炭素原子を有する分岐アルキル基、及びフェニル基からなる群から選択される一価の炭化水素基を表し；
Xは、カップリング剤X官能を表す。)

【請求項7】

前記アルコキシシランが、下記式(III-2)：

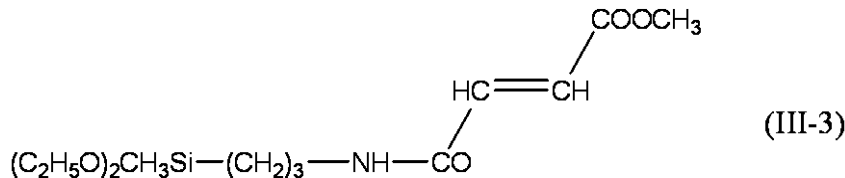


20

を有するN[-プロピル(メチル-ジエトキシ)シラン]マレアミド酸のメチルエステルであることを特徴とする請求項6に記載のタイヤ。

【請求項8】

前記アルコキシシランが、下記式(III-3)：



30

を有するN[-プロピル(メチル-ジエトキシ)シラン]フマルアミド酸のメチルエステルであることを特徴とする請求項6に記載のタイヤ。

【請求項9】

前記補強白色フィラーが、シリカを含む、請求項1に記載のタイヤ。

【請求項10】

前記ゴム組成物が、さらにカーボンブラックを含む、請求項1に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、白色フィラーで補強されるジエンゴム組成物であって、特にタイヤ又はタイヤ用半製品の製造を意図しているジエンゴム組成物に係り、特にこれらタイヤ用トレッドに関する。

40

燃料経済及び環境保護の必要性が重要になって以来、例えば、アンダーレイヤー、カレンダー加工若しくはサイドウォールゴム、又はトレッドのようなタイヤの構成に含まれる種々の半製品の製造に使用可能なゴム組成物の形で使用できるように、かつ特に転がり抵抗が低減された、改良された特性を有するタイヤを得るために、良い機械特性及びできる限り低いヒステリシスを有するエラストマーを製造することが望ましくなってきた。

【0002】

このような目的を達成するため、多くの解決法が提案されており、何よりも本質的に補強フィラーとしてカーボンブラックを有する、カップリング、星状化又は官能化剤のような薬剤によって変性されたエラストマーの使用に集中し、その変性エラストマーとカーボン

50

ブラックとの間の良い相互作用を得ることを目的にしている。フィラーによって与えられる最適な補強特性を得るため、後者は、できる限り微細であり、かつできる限り均一に分布して最終形態のエラストマーマトリックス中に存在すべきであることが一般的に知られている。今、フィラーが、まず脱凝集し、ミキシング時にマトリックス内に取り込まれ、かつ他方でエラストマー内に均一に分散される非常に良い能力を有する場合にだけ、このような条件を現実化できる。

【 0 0 0 3 】

一般に白色フィラーではなくカーボンブラックがこのような能力を有することは周知である。相互の吸引力のため、白色フィラー粒子はエラストマーマトリックス内で一緒に凝集する刺激傾向を有する。これら相互作用は、フィラーの分散を制限するという有害な結果を有し、それゆえにミキシング操作時に生じるであろうすべての（白色フィラー／エラストマー）結合が実際に得られたら、理論的に達成できるよりもその補強特性を実質的に低レベルにし；その上、これら相互作用は未硬化状態のゴム組成物のコンシステンシーを高め、そしてそれらをカーボンブラックが存在する場合よりも作業（“加工性”）し難くする傾向がある。

【 0 0 0 4 】

しかし、白色フィラーで補強されるゴム組成物の関心が、高分散性タイプの特種沈降シリカで補強されたイオウ加硫性ジエンゴム組成物であって、他の特性、特にグリップ、耐久性及び耐摩耗性という特性に逆効果を及ぼすことなく、実質的に改良された転がり抵抗を有するタイヤ又はトレッドの製造を可能にする組成物を開示している欧州特許出願EP-A0 501 227の公開で大いに再調査された。

その一部について、欧州特許出願EP-A-0 810 258は、他の特定白色フィラー、この場合、高分散性の特有のアルミナ（ Al_2O_3 ）で補強されたジエンゴム組成物を開示しており、それから矛盾した特性の間で優れた妥協案を示すタイヤ又はトレッドも製造できる。

【 0 0 0 5 】

これら特有の高分散性シリカ又はアルミナの補強フィラーとしての使用は、それらを含むゴム組成物を加工する難しさを確かに低減したが、従来のようにカーボンブラックで充填されたゴム組成物よりも、まだ加工し難い。

特に、結合剤としても知られるカップリング剤を使用することが必要であり、その機能は、白色フィラー粒子とエラストマーとの表面間に結合を与えることであり、さらにエラストマーマトリックス内におけるこの白色フィラーの分散をも促進する。

【 0 0 0 6 】

用語“カップリング剤”（白色フィラー／エラストマー）は、公知のように、白色フィラーとジエンエラストマーとの間に十分な化学的及び／又は物理的結合を確立できる薬剤；例えば、簡略一般式“Y - W - X”を有する少なくとも二官能性であるカップリング剤のような薬剤を意味することが理解される。式中：

- Yは、物理的及び／又は化学的に白色フィラーと結合できる官能基（“Y”官能）を示し、このような結合は、例えば、カップリング剤のケイ素原子と白色フィラーのヒドロキシル（OH）表面基（例えば、シリカの場合の表面シラノール）との間で確立され；

- Xは、例えば、イオウ原子によって、物理的及び／又は化学的にジエンエラストマーに結合できる官能基（“X”官能）を表し；

- Wは、YとXの結合を可能にする炭化水素基を表す。

【 0 0 0 7 】

特に、カップリング剤は、公知のように、白色フィラーについて活性であるY官能を含むが、ジエンエラストマーについて活性であるX官能を持たない、白色フィラーを覆うための単なる薬剤と混同すべきでない。

カップリング剤、特に（シリカ／ジエンエラストマー）薬剤は、多くの文書に記述されており、最も知られている薬剤は二官能性アルコキシシランである。

従って、特許出願FR-A-2 094 859では、タイヤトレッドの製造のためにメルカプトシランカップリング剤を使用することを提案した。メルカプトシラン、特に -メルカプトプロ

10

20

30

40

50

ピルトリメトキシシラン又は -メルカプトプロピルトリエトキシシランが優れたシリカ/エラストマーカップリング特性を与え得ることは、急速に発見され、かつ今日よく知られているが、これらカップリング剤は、-SH官能の高い反応性のため、内部ミキサー内におけるゴム組成物の調製の際に非常に速く早すぎる加硫をもたらし、これは“スコーチング(scorching)”としても知られるが、非常に高いムーニー塑性値という結果になり、結局、事実上工業的に作業及び加工できないので、工業的に使用できないことは周知である。この-SH官能を有するこのようなカップリング剤及びそれらを含むゴム組成物を工業的に使用することの不可能を説明するため、文献FR-A-2 206 330及び/又はUS-A-4 002 594を引用できる。

【0008】

この欠点を克服するため、これらメルカプトシランを多硫化アルコキシシラン、特に多くの特許又は特許出願で記載されているような(例えば、FR-A-2,206,330、US-A-3,842,111、US-A-3,873,489、US-A-3,978,103又はUS-A-3,997,581参照)ビス-トリアルコキシ(C_1-C_4)シリルプロピルポリスルフィドで置き換えることが提案されている。これら多硫化アルコキシシランは、今日では、シリカで充填される加硫ゴムの場合、スコーチング抵抗、加工性及び補強力の関係で最高の妥協案を与える製品とみなされている。これらポリスルフィドのうち、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と略す)から製造されるものを言及すべきであり、現在最も有効と認識されている(白色フィラー/ジエンエラストマー)カップリング剤であり、それゆえにタイヤ、特にタイヤトレッドを意図したゴム組成物で今日最も広く使用されているものであり;例えば、名称“Si69”でDegussa社によって市販されている。しかし、この製品は、非常に高価であり、かつ通常かなり大量で使用しなければならないという公知の欠点を有している(例えば特許US-A-5,652,310、US-A-5,684,171、US-A-5,684,172参照)。

【0009】

今、かなり予想外なことに、本出願人は、その研究の際に、特定の活性化エチレン性二重結合を持っている特有のカップリング剤が、タイヤ用ゴム組成物中の多硫化アルコキシシランの性能より、特にTESPTの性能より優れたカップリング性能を示しうることを発見した。その上、これら特有のカップリング剤は、未硬化状態のゴム組成物の過剰粘度に関連する前述の早すぎるスコーチングの問題及び加工の問題、すなわちメルカプトシランに伴う欠点を生じない。

確かに、活性化エチレン性二重結合を有するアルコキシシランは、特にタイヤ用ゴム組成物において既述されているが(例えば出願JP 1989/29385参照)、今まで、これらカップリング剤は常に不十分なカップリング性能を示し、又はいずれの場合も、TESPTタイプの多硫化アルコキシシランによって提供される性能よりも明らかに劣っていた。

【0010】

結果として、本発明の第1主題は、イオウで加硫可能なゴム組成物であって、タイヤの製造に使用でき、かつ少なくとも1種のジエンエラストマー(成分A);補強フィラーとしての白色フィラー(成分B);“Y”と“X”で示される少なくとも2つの官能を持っている(白色フィラー/エラストマー)カップリング剤であって、一方でY官能によって白色フィラーにグラフトすることができ、かつ他方でX官能によってエラストマーにグラフトすることができるカップリング剤(成分C)に基づき、該カップリング剤のX官能が、その位にカルボニル基を持っている不飽和 - 酸のエステル官能であり、かつ下記一般式(X)を有することを特徴とする組成物に関し:

【化12】

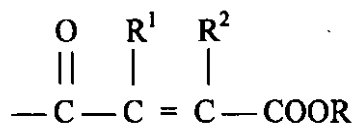
10

20

30

40

(X)



(γ) (β) (α)

式中、R、R¹及びR²は、同一又は異なってよく、それぞれ一価の炭化水素基を表し、又はR¹とR²の場合は、水素結合をも表すことができる。

10

【0011】

本発明の他の主題は、本発明のゴム組成物の、タイヤ又は該タイヤ用を意図した半製品の製造のための使用であり、これら半製品は、特にトレッド、例えばこれらトレッドの下に配置することを意図したアンダーレイヤー、クラウンプライ、サイドウォール、カーカスプライ、ビーズ、プロテクター、インナーチューブ又はチューブレスタイヤ用気密内部ゴムを含む群から選択される。

本発明のさらなる主題は、本発明のゴム組成物を含む前記タイヤ及び半製品自体でもある。

特に、本発明は、新しいタイヤの製造又は破損タイヤの再生のために使用可能なタイヤトレッドに関し；本発明の組成物のおかげで、前記トレッドは、低い転がり抵抗と高い耐摩耗性の両方を示す。

20

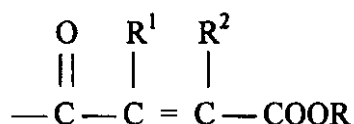
【0012】

本発明は、タイヤの製造に使用可能なゴム組成物の製造方法であって、以下の成分が取り込まれ：

(i) - 少なくとも1種のジエンエラストマー（成分A）、
 (ii) - 補強フィラーとしての少なくとも1種の白色フィラー（成分B）、及び(iii) - “Y”及び“X”で示される少なくとも2つの官能を持っている（白色フィラー/ジエンエラストマー）カップリング剤（成分C）であって、一方でY官能によって白色フィラーにグラフトすることができ、かつ他方でX官能によってエラストマーにグラフトすることができ、前記X官能は、その位にカルボニル基を持っている不飽和 - 酸のエステル官能であり、かつ下記一般式(X)を有し：

30

【化13】



(γ) (β) (α)

式中、R、R¹及びR²は、同一又は異なってよく、それぞれ一価炭化水素基を表し、又はR¹とR²の場合は水素結合をも表すことができるカップリング剤；かつ全体の混合物が、熱機械的に1回以上の段階で、最高温度が110 ~ 190 に達するまで混練されることを特徴とする方法にも関する。

40

【0013】

他方、本発明の別の主題は、白色フィラーで補強されるジエンエラストマーに基づくゴム組成物における、（白色フィラー/エラストマー）カップリング剤としての、“Y”及び“X”で示される少なくとも2つの官能を持っている化合物（成分C）であって、一方でY官能によって白色フィラーにグラフトすることができ、かつ他方でX官能によってエラストマーにグラフトすることができ、前記X官能は、その位にカルボニル基を持ってい

50

る不飽和 - 酸のエステル官能であり、かつ前記一般式 (X) を有する化合物の使用である。

【0014】

最後に、本発明の主題は、タイヤ製造に使用可能なゴム組成物における白色フィラーとジエンエラストマーのカップリング方法であって、以下の成分が取り込まれ：

(i) - 少なくとも1種のジエンエラストマー (成分A)、少なくとも

(ii) - 補強フィラーとして1種の白色フィラー (成分B)、及び

(iii) - “Y” 及び “X” で示される少なくとも2つの官能を持っている (白色フィラー/ジエンエラストマー) カップリング剤 (成分C) であって、一方でY官能によって白色フィラーにグラフトすることができ、かつ他方でX官能によってエラストマーにグラフトすることができ、前記X官能は、その位にカルボニル基を持っている不飽和 - 酸のエステル官能であり、かつ前記一般式 (X) を有するカップリング剤；

かつ、全体の混合物が、熱機械的に1回以上の段階で、最高温度が110 ~ 190 に達するまで混練されることを特徴とする方法である。

本発明及びその利点は、以下の説明及び実施形態、及びこれら実施例に関する図面によって容易に理解されるだろう。図面は、いくつかは本発明に従い、他はそうでない種々のジエンゴム組成物について、伸びの関数としてのモジュラスの変化の曲線を示す。

【0015】

I. 利用した測定及び試験

ゴム組成物は、後述するように、硬化前後に特徴づけた。

I-1. ムーニー塑性

規格AFNOR-NFT-43005 (1980年11月) に記載されているような振動コンシストメーターを用いる。ムーニー塑性は、以下の原理に従って測定される：原料のまま (すなわち硬化前) の組成物が、100 に加熱された円筒金型中に流し込まれる。1分間の予備加熱後、ローターが試料内を2 rpmで回転し、4分の回転後この運動を持続するのに使われるトルクが測定される。ムーニー塑性 (ML 1+4) は、“ムーニー単位” (MU、1 MU = 0.83ニュートン・メートル) で表される。

【0016】

I-2. スコーチング時間

規格AFNOR-NFT-43004 (1980年11月) に準拠し、130 で測定される。時間の関数としての粘稠度指数の進化により、ゴム組成物のスコーチング時間を決定することができ、分で表されるパラメータT5によって上記規格に従って評価され、かつこの指数に対して測定される最小値を超える5単位の粘稠度指数の増加 (MUで表される) を得るのに必要な時間として定義される。

【0017】

I-3. 引張り試験

これら試験により、弾性応力及び破断点特性を決定できる。特に言及しない限り、測定は1988年11月の規格AFNOR-NFT-46002に準拠して実施される。10%伸び (M10)、100%伸び (M100) 及び300%伸び (M300) における公称セカントモジュラス (MPaで) は、第2の伸びで (すなわち、適応サイクル後) 測定される。破壊応力 (MPaで) 及び破断点伸び (%) も測定される。すべてのこれら引張り測定は、規格AFNOR-NFT-40101 (1979年12月) に準拠し、標準状態の温度及び湿度下で行われる。

記録された引張りデータを加工して、伸びの関数としてモジュラスの曲線を引くことができ (添付図1 ~ 3参照)、ここで使用するモジュラスは、第1の伸びで測定された真のセカントモジュラスであり、試験片の実断面に関して計算され、以前のように標準モジュラスの初期断面に関してではない。

【0018】

II. 本発明を実施するための条件

本発明のゴム組成物は、少なくとも以下の各成分に基づく：(i) 少なくとも1種のジエンエラストマー (成分A、前に定義した)、(ii) 補強フィラーとして少なくとも1種の

白色フィラー（成分B）、及び（iii）（白色フィラー/ジエンエラストマー）カップリング剤として少なくとも1種の特有化合物（成分C、前に定義した）。

当然に、“...に基づく組成物”は、現場生成される種々の使用成分の混合物及び/又は反応生成物を意味し、これら化合物のいくつかは、該組成物の処理のいろいろな段階、特にその加硫時に、少なくとも部分的に、相互に反応可能であり、又は反応することが予定されている。

【0019】

II-1. ジエンエラストマー（成分A）

公知のように、用語“ジエン”エラストマー又はゴムは、少なくとも部分的にジエンモノマー、すなわち共役又は非共役の2つの炭素-炭素二重結合を持っているモノマー由来のエラストマー（すなわちホモポリマー又はコポリマー）を意味することが分かる。

一般的に、“本質的に不飽和の”ジエンエラストマーは、本明細書では、少なくとも部分的に共役ジエンモノマーから得られ、ジエン起源（共役ジエン）のメンバー又は単位の含量が15%（モル%）より大きいジエンを意味する。

【0020】

いずれのタイプのジエンエラストマーも適用できるが、タイヤ製造の分野に精通した人は、本発明がまず真っ先に本質的に不飽和のジエンエラストマー、特に以下：

（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るいずれかのホモポリマー；

（b）- 1種以上と一緒に共役したジエン又は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いずれかのコポリマー；と共に使用されることを理解するだろう。

【0021】

“本質的に不飽和の”ジエンエラストマーのカテゴリー内では、“高度に不飽和の”ジエンエラストマーは、特にジエン起源（共役ジエン）のメンバーの割合が50%より大きいジエンエラストマーを意味することが理解される。

かりにこれら定義としても、本発明の組成物のジエンエラストマー（成分A）は、好ましくはポリブタジエン（BR）、天然ゴム（NR）、合成ポリイソプレン（IR）、ブタジエンの種々のコポリマー、イソプレンの種々のコポリマー、及びこれらエラストマーの混合物から成る群より選択される。

上記群の中で、ブタジエン又はイソプレンのコポリマーは、好ましくはブタジエン-スチレンのコポリマー、ブタジエン-イソプレンのコポリマー、イソプレン-スチレンのコポリマー、ブタジエン-スチレン-イソプレンのコポリマー、及びこれらコポリマーの混合物から選択される。

ポリブタジエンの中では、最も好適には4%～8%の-1,2-単位含量を有するもの、又は80%より高いシス-1,4の含量を有するものである。合成ポリイソプレンの中では、最も好適にはシス-1,4ポリイソプレンである。

【0022】

ブタジエン又はイソプレンのコポリマーの中では、最も好適には、これら2つのモノマーの少なくとも1種と、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で得られるコポリマーである。好適なビニル芳香族化合物は、例えば、スチレン、オルト-、メタ-及びパラ-メチルスチレン、市販混合物“ビニル-トルエン”、パラ-tertioブチルスチレン、メトキシ-スチレン、クロロ-スチレン、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタレンである。コポリマーは、99質量%～20質量%のジエン単位と、1質量%～80質量%のビニル芳香族単位を含有することができる。

ブタジエンのコポリマーの中で、特にブタジエン-スチレン（“SBR”として知られる）のコポリマー、ブタジエン-イソプレンのコポリマー（BIR）、及びブタジエン-スチレン-イソプレンのコポリマー（SBIR）が挙げられる。イソプレンのコポリマーの中では、特にイソプレン-イソプレンのコポリマー（ブチルゴム-IIR）、イソプレン-スチレンのコポリマー（SIR）、及びイソプレン-ブタジエンのコポリマー（BIR）又は前述したイ

10

20

30

40

50

ソブレン - ブタジエン - スチレンのコポリマーが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

ブタジエン - スチレン - イソブレンのコポリマーの中では、特に好適なものは、5 質量% ~ 50 質量%、さらに好ましくは20 質量% ~ 40 質量%のスチレン含量、ブタジエン部分の-1,2-結合含量が4 % ~ 65%、かつ20% ~ 80%のトランス-1,4単位の含量を有するものである。ブタジエン - イソブレンのコポリマーのうち、最も好適には、5 質量% ~ 90 質量%のイソブレン含量及び-40 ~ -80 のガラス転移温度(T_g)を有するものである。イソブレン - スチレンコポリマーについては、最も好適には、5 質量% ~ 50 質量%のスチレン含量及び-25 ~ -50 の T_g を有するものである。ブタジエン - スチレン - イソブレンの場合、最も好適には、スチレン含量が5 質量% ~ 50 質量%、さらに好ましくは10 質量% ~ 40 質量%、イソブレン含量が15 質量% ~ 60 質量%、さらに好ましくは20 質量% ~ 50 質量%、ブタジエン含量が5 質量% ~ 50 質量%、さらに好ましくは20 質量% ~ 40 質量%、ブタジエン部分の-1,2単位の含量が4 % ~ 85%、ブタジエン部分のトランス-1,4単位の含量が6 % ~ 80%、イソブレン部分の-1,2プラストランス-3,4単位の含量が5 % ~ 70%、イソブレン部分のトランス-1,4単位の含量が10% ~ 50%のものであり、さらに一般的に、いずれのブタジエン - スチレン - イソブレンコポリマーも-20 ~ -70 の T_g を有する。

10

【 0 0 2 4 】

要約すると、成分Aとしてのジエンエラストマーは、特に好適には、ポリブタジエン、天然ゴム、合成ポリイソブレン、ブタジエン - スチレンのコポリマー、ブタジエン - イソブレンのコポリマー、イソブレン - スチレンのコポリマー、ブタジエン - スチレン - イソブレンのコポリマー、及びこれらエラストマーの混合物から成る高度に不飽和のジエンエラストマーの群より選択された。

20

選択されたジエンエラストマーは、いずれのミクロ構造を有してもよく、使用する重合条件、特に変性及び/又はランダム化剤の存否、及び使用する変性及び/又はランダム化剤の量の相関である。それは、例えばブロック、統計的、配列された又はミクロ配列されたエラストマーでよく、分散系又は溶液中で調製され；該エラストマーは、カップリング及び/又は星状化又は官能化剤によってカップリング、及び/又は星状化又は代わりに官能化されうる。

【 0 0 2 5 】

本発明の組成物は、新しいタイヤであろうと、破損タイヤ用であろうと（再生）特にタイヤトレッド用を意図している。

30

乗用車タイヤの場合、成分Aは、例えばSBR又はSBR/BR、SBR/NR（若しくはSBR/IR）、又はBR/NR（若しくはBR/IR）でさえブレンド（混合物）である。SBRエラストマーの場合、特に、スチレン含量が20 質量% ~ 30 質量%、ブタジエン部分のビニル結合の含量が15% ~ 65%、トランス-1,4結合の含量が15% ~ 75%及び T_g が-20 ~ -55 のSBRが使用され、前記SBRは、好ましくは溶液中で調製され、任意に、好ましくは90%を超えるシス-1,4結合を有するポリブタジエン（BR）と混ぜて使用される。

実用車、特に“ヘビーデューティー”車、すなわち地下鉄、バス、道路輸送車（貨物自動車、トラクター、トレーラー）、オフロード車 - 用のタイヤの場合、成分Aは、例えば、天然ゴム、合成ポリイソブレン、イソブレンのコポリマー（イソブレン - ブタジエン、イソブレン - スチレン、ブタジエン - スチレン - イソブレン）のコポリマー及びこれらエラストマーの混合物からなる群より選択される。このような場合、成分Aは、全体的に又は部分的にSBRエラストマーのようなもう一つの高度に不飽和なエラストマーからも成りうる。

40

【 0 0 2 6 】

本発明によって与えられるカップリングの改良は、天然ゴム又は合成ポリイソブレンに基づく組成物で特に顕著である。これによって、ジエンエラストマー（成分A）の大部分（すなわち50 質量%より多く）が、天然ゴム、合成ポリイソブレン又はこれらエラストマーの混合物から成るゴムの組成物を意味する。

有利には、成分Aは、排他的に天然ゴム、合成ポリイソブレン又はこれらエラストマーの

50

混合物から成りうる。

本発明の組成物は、当然に、前に定義した成分Aのほかに、成分A以外のジエンエラストマー、非ジエンエラストマー、又はエラストマー以外のポリマー、例えば熱可塑性ポリマーを含有することができる。

【0027】

II-2. 補強フィラー（成分B）

補強フィラーとして使用する白色フィラーは、全補強フィラーの全部又は一部のみを構成してよく、後者の場合、例えばカーボンブラックと併用できる。

好ましくは、本発明のゴム組成物では、補強白色フィラーは、全補強フィラーの大部分、すなわち50質量%より多く、さらに好ましくは、この全補強フィラーの80質量%より多くを構成する。

10

本出願では、用語“補強白色フィラー”は、“白色”（すなわち無機又は鉱物）フィラーを意味し、その色にかかわらず（カーボンブラックに対立するものとして）、時には、中間のカップリング系以外は如何なる手段も無しにそれ自体で、タイヤ製造を意図したゴム組成物を補強できる、すなわちタイヤグレードのカーボンブラックという従来のフィラーをその補強機能で置き換えることのできる“透明な”フィラーとも呼ばれる。

好ましくは、補強白色フィラーは、シリカ（ SiO_2 ）若しくはアルミナ（ Al_2O_3 ）型の鉱物フィラー、又はこれら2つのフィラーの混合物である。

【0028】

使用するシリカは、本分野の当業者に公知のいずれの補強シリカでもよく、特にBET表面積及び比CTAB表面積の両方が、 $450\text{m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ であるいずれの沈降又は熱分解法シリカでもよい。高分散性沈降シリカ（“HD”シリカとして知られる）が好ましく、特に本発明が低い転がり抵抗を有するタイヤの製造のために実施される場合；公知のように、高分散性シリカは、エラストマートリックス内で脱凝集しかつ分散するかなりの能力を有するシリカであり、薄切片についての電子若しくは光学顕微鏡による公知の方法で観察することができる。このような好ましい高分散性シリカの非限定的例としては、AkzoからのシリカPerkasil KS 430、DegussaからのシリカBV 3380、RhodiaからのシリカZeosil 1165 MP及び1115 MP、PPGからのシリカHi-Sil 2000、HuberからのシリカZeopol 8741又は8745、及び例えば、出願EP-A-0 735 088に記載されているアルミナ“ドープド”シリカのような処理された沈降シリカが挙げられる。

20

30

【0029】

優先的に使用される補強アルミナは、前出の出願EP-A-0 810 258に記載されているようなBET表面積が $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $60\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が500nm以下、さらに好ましくは200nmを超えない高分散性のアルミナである。このような補強アルミナの非限定的例としては、特にBaikowskiからのアルミナA125、CR125及びD65CRが挙げられる。

補強白色フィラーが存在する物理的状態は、粉末、マイクロビーズ、顆粒、又は代わりにボール形状であれ重要でない。当然、“補強白色フィラー”は、異なる補強白色フィラーの混合物、特に上述したような高分散性シリカ及び/又はアルミナの混合物を意味することも理解される。

【0030】

40

本発明の組成物がタイヤトレッドとして使用される場合、用いられる白色フィラーは、特にシリカの場合、好ましくはBET表面積が $60\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $80\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ である。

補強白色フィラーは、カーボンブラックとのブレンド（混合物）でも使用できる。好適なカーボンブラックは、すべてのカーボンブラックであり、特に、慣習的にタイヤ特にタイヤトレッドに使用されているタイプHAF、ISAF及び/又はSAFのカーボンブラックである。このようなカーボンブラックの非限定的例としては、カーボンブラックN115、N134、N234、N339、N347及びN375が挙げられる。全補強フィラー中のカーボンブラックの量は、広い範囲で変えることができ、このカーボンブラックの量は、好ましくはゴム組成物中の補強白色フィラーの全量より少ない。

50

【 0 0 3 1 】

好ましくは、補強フィラーの全含量（補強白色フィラー、存在するときはカーボンブラックを加えた）は、10～200phr、好ましくは20～150phrであり、最適値は、想定する用途によって決まり；事実上、公知のように、自転車タイヤで期待される補強レベルは、高速を保持して移動可能なタイヤ、例えばオートバイのタイヤ、乗用車のタイヤ又は重車両のような実用車用のタイヤに要求されるより明らかに低い。

高速で移動しがちなタイヤ用トレッドのためには、白色フィラーの量、特にシリカの場合、好ましくは30～120phr、さらに好ましくは40～100phrである。

本明細書では、BET比表面積は公知の方法で、“The Journal of the American Chemical Society”, Vol. 60, 309ページ, 1938年2月に記載され、かつ規格AFNOR-NFT-45007 (1987年11月)に対応しているBrunauer, Emmet及びTellerの方法に準拠して決定され；CTAB比表面積は、1987年11月の同一規格AFNOR-NFT-45007に準拠して決定される外部表面積である。

10

【 0 0 3 2 】

II-3. カップリング剤（成分C）

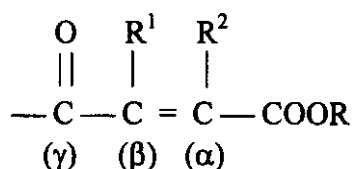
公知のように、かつ既に説明したように、（白色フィラー／ジエンエラストマー）カップリング剤は、本明細書では“Y”及び“X”で示される少なくとも2つの官能を有し、一方でY官能によってそれを補強白色フィラーにグラフトすることができ、かつ他方でX官能によってジエンエラストマーにグラフトすることができる。

本発明のゴム組成物に使用されるカップリング剤の基本的特徴は、そのX官能が、その位にカルボニル基を持っている不飽和 - 酸のエステル官能から成り、かつ下記一般式（X）を有することである：

20

【 化 1 4 】

(X)



30

式中、R、R¹及びR²は、同一又は異なってよく、それぞれ一価の炭化水素基を表し、好ましくは1～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキル基の中から選択され、又はR¹とR²の場合は、水素結合でもよい。

【 0 0 3 3 】

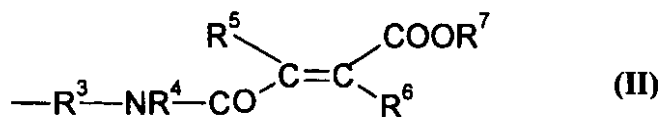
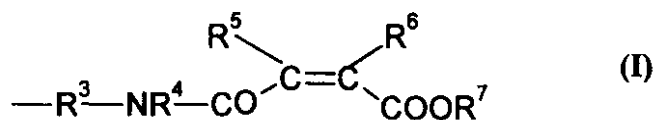
このカップリング剤のY官能は、有利にはアルコキシシリル官能であり；公知のように、用語“アルコキシシリル官能”は、ケイ素原子に固定された1個以上の（OR'）基を意味し、式中R'は、一価の直鎖若しくは分岐炭化水素基である。R'は、好ましくは1～18個の炭素原子を含有し、かつ好ましくはC₁～C₁₈のアルキル、C₂～C₁₈のアルコキシアルキル、C₅～C₁₈のシクロアルキル又はC₆～C₁₈のアリールの中から、特にC₁～C₆のアルキル、C₂～C₆のアルコキシアルキル、C₅～C₈のシクロアルキル又はフェニル基の中から選択される。

40

【 0 0 3 4 】

式（X）のX官能の例として、特に好適には、下記式（I）を有するマレアミド - エステル官能又は下記式（II）を有するフマルアミド - エステル官能であり：

【 化 1 5 】



10

式中：

- R^3 は、好ましくは1～10個の炭素原子を有する二価の直鎖若しくは分岐アルキレン炭化水素基であり；
- 記号 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一又は相互に異なってよく、それぞれ水素原子又は、好ましくは1～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキルの中から選択される一価の炭化水素基、又はフェニル基を表し；
- R^7 は、好ましくは1～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキルの中から選択される一価の炭化水素基、又はフェニル基である。

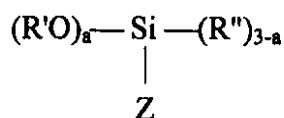
【0035】

20

従って、本発明の実施に好適かつ有利なカップリング剤として、かつ以下の定義で限定するものではなく、下記一般式(III)を有するアルコキシシランカップリング剤を使用することができる：

【化16】

(III)



30

式中：

- 記号 R' は、同一又は相互に異なってよく、それぞれ、1～4個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキル、2～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルコキシアルキル、5～8個の炭素原子を有するシクロアルキルの中から選択される一価の炭化水素基、又はフェニル基を表し；
- 記号 R'' は、同一又は相互に異なってよく、それぞれ、1～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキル、5～8個の炭素原子を有するシクロアルキルの中から選択される一価の炭化水素基、又はフェニル基を表し；
- $\text{Z} = \text{—L—X}$ ；ケイ素原子に結合している L は、好ましくは1～16個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐二価結合基であり、かつ任意に、好ましくは S 、 O 又は N の中から選択される1つ以上のヘテロ原子を含む；
- a は、1、2又は3に等しい。

40

【0036】

本分野の当業者は、上記一般式(III)において、上述のアルコキシシリル官能(Y 官能)は、ケイ素原子に結合された基 $(\text{R}'\text{O})_a$ で表されており、一方連結基 L は、元のシランを酸のエステルに連結するのに必要な鎖であり、式を決定する(例えば：上記式I及びIIでは、 $\text{L} = \text{—R}^3\text{—NR}^4\text{—}$)ことが容易にわかるだろう。

上記式I、II及びIIIは、好ましくは以下の特徴に従う：

- 式(III)の基 R' は、基：メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、

50

- CH_3OCH_2- 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ の中から選択され；
- 式(III)の基 R' は、基：メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、シクロヘキシル又はフェニルの中から選択され；
 - 式(I)又は(II)の基 R^3 は、以下の式： $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ を有するアルキレン残基を表し；
 - 式(I)又は(II)の基 R^4 、 R^5 及び R^6 は、水素原子又はメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル若しくは n -ブチル基の中から選択され；
 - 式(I)又は(II)の基 R^7 は、基メチル、エチル、 n -プロピル又はイソプロピルの中から選択される。

10

【0037】

さらになお好ましくは、以下の特徴が満足される：

- 基 R' は、メチル、エチル、 n -プロピル及びイソプロピル基の中から選択され；
- 基 R'' は、メチル基であり；
- R^3 は、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 又は $-(\text{CH}_2)_3-$ 残基であり；
- 基 R^4 、 R^5 及び R^6 は、水素原子又はメチル基の中から選択され；
- 基 R^7 は、メチル基である。

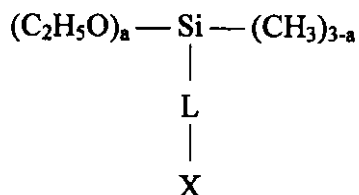
【0038】

このような一般式(III)を有するシランの好ましい例としては、下記式(III-1)を有するアルコキシシランが挙げられ：

20

【化17】

(III-1)



30

式中：

- $\text{L} = -\text{R}^3-\text{NR}^4-$ （上記式I及びIIに従う）；
- X は、式(I)を有するマレアミド-エステル官能、又は上記式(II)を有するフマルアミド-エステル官能である。

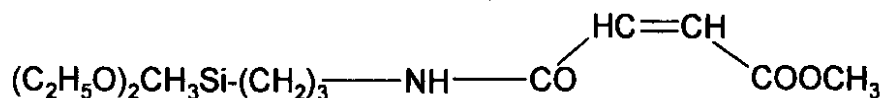
【0039】

上記式(III-1)を有する好ましい化合物として、特にN[n -プロピル(メチル-ジエトキシ)シラン]マレアミド酸のメチルエステル(下記式III-2)、そうでなければN[n -プロピル(メチル-ジエトキシ)シラン]フマルアミド酸のメチルエステル(下記式III-3)が挙げられ：

【化18】

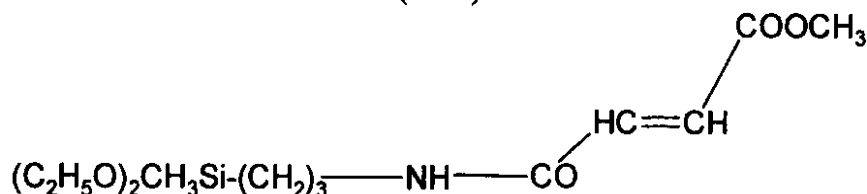
40

(III-2)



【化19】

(III-3)



すなわち、以下：

- a = 2 ;
- L = -(CH₂)₃-NH- ;
- X = -CO-CH=CH-COOCH₃ ;
- Z = -L-X = -(CH₂)₃-NH-CO-CH=CH-COOCH₃ ;

を有するカップリング剤である。

【0040】

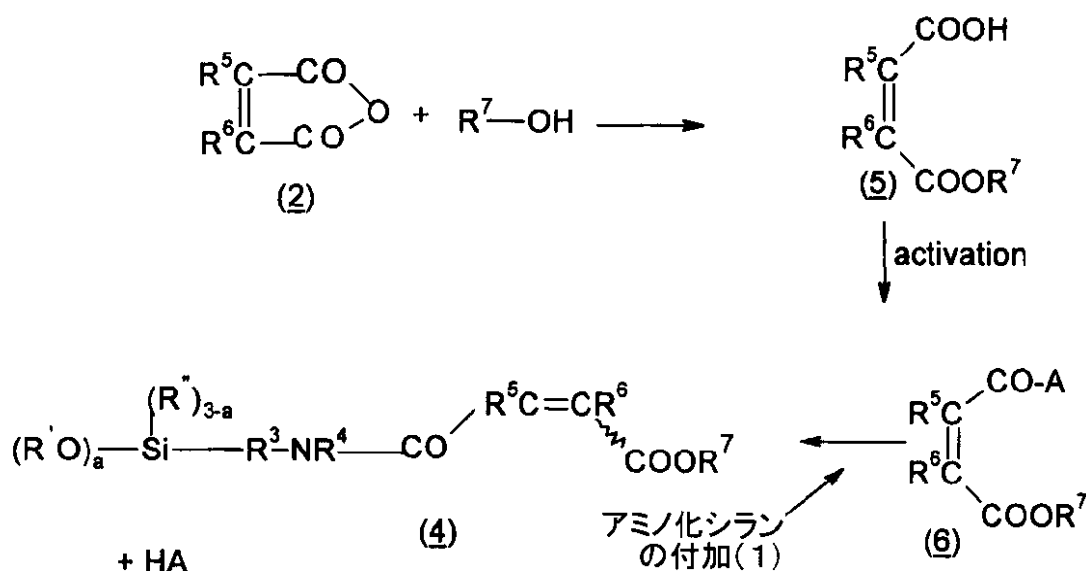
上記一般式(III)を有する官能化シラン、及び特に上記特定式(III-2)又は(III-3)を有するものは、マレアミド - 又はフマルアミド - エステル官能を所有しており、タイヤ用ゴム組成物に使用されるジエンエラストマーについて非常に良い反応性を示した。

【0041】

それらは、以下の段階：

- (1) アルコール R⁷-OH による無水マレイン酸(2)のアルコール分解段階、
- (2) ペプチド合成の分野で述べられる種々の活性化法を用いて得られる、マレイン酸のモノ - エステル(5)のカルボン酸官能の活性化により、活性化エステル誘導体(6)を得る段階、それから
- (3) 前記活性化エステル誘導体(6)に、アミノ化シラン(1)を添加して、基本的に所望の官能化オルガノシランから成る化合物を得る段階で、マレイン酸のモノ - エステル(5)から得られる活性化エステル誘導体(6)にアミノ化シラン(1)を添加することによるアミド官能の形成による好ましい合成経路に従い、以下の合成スキーム(スキーム中、誘導体(6)の記号 A は、活性化官能を表す)を適用することによって調製することができる。

【化20】



【0042】

段階(1)～(3)を実施できる実際の方法に関しては、より詳細には、時には他の試薬で開始し、合成プロセスの種々の段階を行うのに適用可能な実施形態が考えられることを述べ

ている以下の文書を参照すべきである：

- 段階(1)について：特にJ. Med. Chem., 1983, 26, 174-181ページ参照；
- 段階(2)及び(3)について：John JONES, Amino Acid and Peptide Synthesis, 25-41ページ, Oxford University Press, 1994参照。

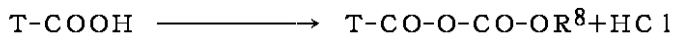
マレイン酸のモノ - エステル(5)のカルボン酸へのアミン官能の付加を可能にするためには、先に前記カルボン酸官能を活性化することがベストである。

【0043】

この活性化は、特に以下の方法を採用することで行うことができる：

(i)以下のスキームによるアルキルクロロホルミエートとの反応による活性化(T-CO-基の右に位置する官能、すなわちこの場合にはO-CO-OR⁸を活性化する)：

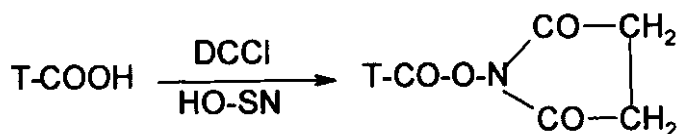
10



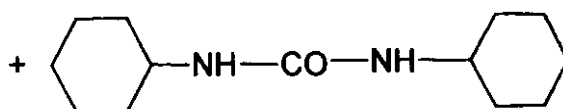
式中、Tは残基-R⁵C=C R⁶-COOR⁷を表し、R⁸は、例えば1～3個の炭素原子を有する直鎖アルキル基を表す。

(2i)以下のスキームによる、好ましくはN-ヒドロキシスクシンイミド(HO-SN)の存在下でジシクロヘキシルカルボジイミド(DCCI)との反応による活性化：

【化21】

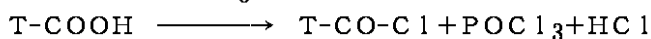


20



(3i)以下のスキームによる、塩化チオニル又は五塩化リンのような塩素化合物との反応による活性化(活性化官能：-C1)：

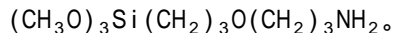
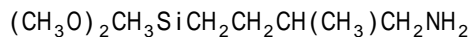
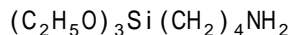
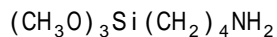
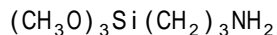
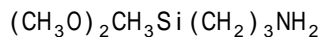
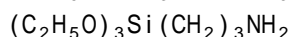
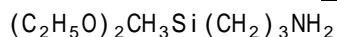
30



活性化法(i)及び(2i)が特に好ましい。

【0044】

オルガノアミノシラン(1)の具体例として、下記式を有する化合物が挙げられる：



40

上述の成分Cは、アルコキシシリル官能と式(X)のエステル官能を有しており、それ自体で十分に有効であることが分かり、かつ有利には本発明の組成物中に存在する唯一のカップリング剤を構成しうる。

【0045】

成分Cの含量は、補強白色フィラーの質量に対して好ましくは0.5質量%～20質量%である。この指定した最小量未満では、効果が不十分になるおそれがあり、一方指定した最大量を超えると、組成物のコストが高くなるにもかかわらず、一般的にもはやカップリング

50

における改良が認められない。これら理由のため、成分Cの前記含量は、補強白色フィラーの質量に対して好ましくは3～15質量%、さらに好ましくは5～12質量%である。

いずれにしても、本分野の当業者は、想定される用途、使用するエラストマーの性質及び補強白色フィラーの量との関係で、成分Cの含量の調整方法が分かるだろう。

【0046】

言うまでもなく、ゴム組成物のコストを低減するため、できる限り少量、すなわち、ジエンエラストマーと補強白色フィラーとの十分なカップリングを確実にするのに必要な量だけを使用することが望ましい。非常に多くの場合、選択したX官能の効力は、補強白色フィラーの質量に対して10%未満、さらに好ましくは8%未満の好ましい量で成分Cを使用することを許容する。

最後に、上述のカップリング剤（成分C）は、あらかじめ補強白色フィラーにグラフト（官能“Y”を介して）することができ、そうして得られた“プレ-カップルド”フィラーは、引き続き自由な官能“X”によってジエンエラストマーに結合することができる。

【0047】

11-4. 種々の添加剤

当然、本発明のゴム組成物は、例えば、可塑剤、保護剤、イオウ若しくはイオウ供与体のいずれかに基づく架橋系、加硫促進剤、エクステンダー油等のようなタイヤ製造を意図したジエンゴム組成物に通常用いられる添加剤のすべて又は一部をも含有する。補強白色フィラーは、必要ならば、クレー、ベントナイト、タルク、チョーク、カオリン又は酸化チタンのようなほとんど又は全く補強作用のない慣習的な白色フィラーと併用してもよい。

【0048】

本発明のゴム組成物は、前述のカップリング剤（成分C）に加え、該補強白色フィラーのための被覆剤（例えば、単一Y官能を有する）又はさらに一般的には公知手段でゴムマトリックス中の白色フィラーの分散における改良及び該組成物の粘度低減のために加工助剤をも含有して、未硬化状態での作業能力を改善することができ、これら薬剤は、例えば、アルキルアルコキシシラン（特にアルキルトリエトキシシラン）、ポリオール、ポリエーテル（例えば、ポリエチレングリコール）、一級、二級又は三級アミン（例えば、トリアルカノール-アミン）、及びヒドロキシ化若しくは加水分解性ポリオルガノシロキサン、例えば、 $\text{--ジヒドロキシ-ポリオルガノシロキサン}$ （特に $\text{--ジヒドロキシ-ポリジメチルシロキサン}$ ）である。本発明の組成物は、成分Cに対応するもの以外のカップリング剤、例えば多硫化アルコキシシランを含有することもできる。

【0049】

11-6. ゴム組成物の調製

本組成物は、本分野の当業者には周知の連続的な2段階：110～190、好ましくは130～180の最高温度 T_{max} までの高温での熱機械的作業又は混練（時には“非生産”段階と言われる）という第1段階、次いで低温、典型的には110未満、例えば60～100での機械的作業（時には“生産”段階と言われる）という第2段階、最終段階の際に架橋剤又は加硫系が取り込まれる；によって、適切なミキサー内で製造される。このような段階は、例えば、上述した出願EP-A-0 501 227に記載されている。

【0050】

本発明の製造方法は、少なくとも成分Bと成分Cが、第1の、いわゆる非生産段階の際に、成分A中に混練することによって取り込まれ、すなわち、少なくともこれら異なる基本成分がミキサーに導入され、110～190、好ましくは130～180の最高温度が達成されるまで、1以上の段階で熱機械的に混練されることを特徴とする。

例として、第1（非生産）段階は、加硫系を除き、本発明のカップリング系、いずれの追加被覆剤又は加工剤及び種々の他の添加剤をも含む必要なすべての基本成分が、従来の内部ミキサーのような適切なミキサー中に導入される、単一の熱機械的工程で達成される。熱機械的作業の第2段階は、混合物が滴下後、かつ中間冷却（好ましくは100未満の温度に）後、この内部ミキサー内で、特にエラストママトリックス内における補強白色フィラー及びそのカップリング剤の分散をさらに高めるために、組成物に補完的熱処理を受

10

20

30

40

50

けさせる目的で行われる。この非生産段階の混練の全持続時間は、好ましくは2～10分である。

【0051】

こうして得られた混合物を冷却後、低温で、一般的にはオープンミルのような外部ミキサー内で加硫系が導入され；全組成物が数分間、例えば5～15分間混合される（生産段階）。

そのように得られた最終組成物は、例えばシート、プレート又は代わりにトレッドのような半製品の製造に使用できるゴムプロフィルド要素の形態でカレンダー加工される。

加硫（つまり硬化）は、公知の方法で、一般的には130～200の温度で、十分な時間、変えられるが、例えば5～90分、特に硬化温度、採用する加硫系及び問題の組成物の加硫

10

キネティクスによって決まる時間行われる。本発明が、“原料のまま”と言及される状態（すなわち硬化前）と、“硬化”又は加硫（すなわち架橋又は加硫後）状態との両方の前記ゴム組成物に関することは当然である。

もちろん、本発明の組成物は単独で使用でき、又はタイヤ製造に使用可能な他のいずれのゴム組成物とも併用できる。

【0052】

III. 発明の実施形態

III-1. カップリング剤の合成

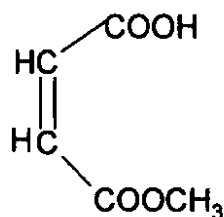
この実施例は、マレアミド・エステル又はフマルアミド・エステル官能を含む式(III)を有するカップリング剤の調製について述べる。合成は、活性化エステル誘導体という中間

20

1) 無水マレイン酸のアルコール分解：

2リットルのテトラコール反応器内に無水マレイン酸（698.1g、つまり7.12モル）を導入し、反応器を70の油浴上で加熱することによって融解する。すべての無水物が融解したら、滴下漏斗からメタノール（221.4g、つまり6.92モル）を攪拌しながら導入する。溶媒を20時間23で攪拌し、1時間10.10²Paの減圧を確立することによって、蒸気を液化し、ろ紙によってろ過する。これにより、下記式を有するマレイン酸モノメチルエステル（収率：86%）を得る。

【化22】



30

【0053】

2) アミノ化シランとカップリングすることによる活性化エステル誘導体の調製：

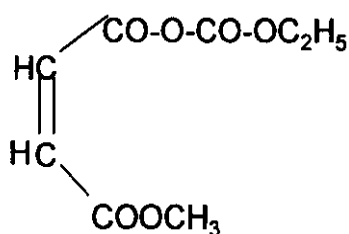
機械的攪拌装置を備え、かつアルゴン雰囲気下に置かれた2リットルのトリコール反応器内にマレイン酸モノエステル（219.17g、つまり1.685モル）を導入し、ジクロロメタンC

40

H₂Cl₂ (950g)に溶解する。反応中間物を-60に冷却し、N-メチルモルフォリン(187.58g、つまり1.854モル)を4分間かけて徐々に添加する。この時間の最後に、同一温度-60で、エチルクロロホルミエートCl-CO-OC₂H₅ (201.21g、つまり1.854モル)を10分間かけて徐々に添加する。

そのように得られる反応中間物は、下記式を有する活性化エステル誘導体を含有しており、その温度で10分間放置される。

【化23】



【 0 0 5 4 】

そして、式 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ のアミノ化シラン (322.43 g、つまり1.685モル) を滴下漏斗から15分かけて徐々に流す。温度が周囲温度23℃までゆっくり上昇する間、反応混合物の撹拌を続ける。周囲温度に達したら、その温度で2時間撹拌を続け、焼結ガラスを通して混合物をろ過し、最後に溶媒をエバポレーションによって除去する。

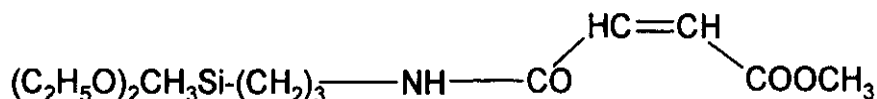
そのように得られる残留化合物は、溶離剤としてヘプタン / 酢酸エチル混合物 (容量で50/50) を用い、シリカゲル上でクロマトグラフィーによって精製される；溶離剤は、最後にエバポレーションで除去される。

【 0 0 5 5 】

そのように得られる精製化合物は、プロトンNMR及びケイ素 (^{29}Si) のNMRによる分析に供され、その化合物が以下から成ることが明らかになる：

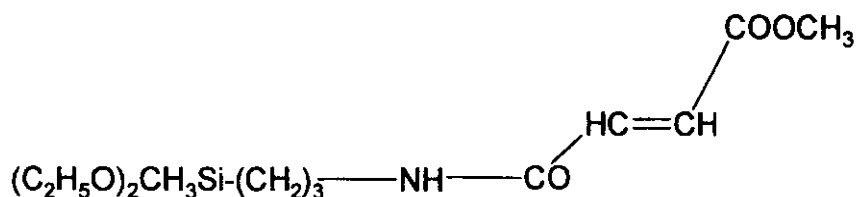
- 約82モル%の、式 (III-2) のマレアミド - エステル官能を有するシランに属する式 $\text{CH}_3\text{ZSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ を有する $\text{D}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ とコード化される単位 (83.2質量%の量で存在する)：

【 化 2 4 】



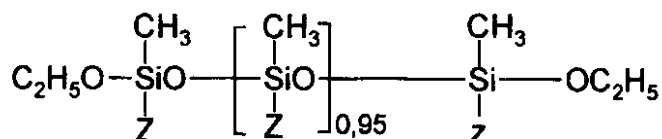
- 約9モル%の、式 (III-3) のマレアミド - エステル官能を有するシランに属する式 $\text{CH}_3\text{ZSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ を有する $\text{D}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ とコード化される単位 (9.2質量%の量で存在する)：

【 化 2 5 】



- 及び約9モル%の、下記式を有するオリゴマーに属する式 $\text{CH}_3\text{Z}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}_{1/2}$ 及び $\text{CH}_3\text{ZSiO}_{2/2}$ を有する $\text{D}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 及び D とコード化される単位 (7.6質量%の量で存在する)：

【 化 2 6 】



その結果、これら3式では、

$\text{Z} = -(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$

又は $\text{L} = -(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$

及び $\text{X} = -\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ 。

【 0 0 5 6 】

111-2. ゴム組成物の調製

以下の試験のため、手順は次の通りである：ジエンエラストマー又はジエンエラストマーの混合物、補強フィラー、本発明のカップリング系、及び加硫系以外の種々の他成分を、初期タンク温度が約60 の内部ミキサー内に導入して70%容量まで充填する。熱機械的作業（非生産段階）は、約165 の最大“滴下”温度が得られるまで二段階で行われる（混練の全持続時間：約7分）。そのように得られる混合物を回収し、冷却してから、30 の外部ミキサー（均質仕上げ機）内にイオウ及びスルフェンアミドが添加され、すべて一緒に3～4分間混合される（生産段階）。

そのように得られる組成物は、それらの物理的及び機械的性質を測定するためにシート（2～3mm厚）若しくはゴムの薄フィルムの形態で、又は所望の寸法に裁断し、及び／又は組立て後、例えばタイヤ用、特にトレッド用半製品として直接使用できるプロファイルド要素の形態でカレンダー加工される。

以下の試験では、補強白色フィラー（シリカ及び／又はアルミナ）は、全補強フィラーを構成し、30～80phrの好ましい割合で使用される；しかし、補強フィラーのフラクション、好ましくは少量フラクションは、カーボンブラックで置き換えることができる。

【0057】

111-3. 特徴づけ試験

A) 試験1

この試験の目的は、従来のTESPTカップリング剤を用いた先行技術の組成物と比較した本発明の組成物の改良された（白色フィラー／ジエンエラストマー）カップリング性能を示すことである。

このため、2種のゴム組成物は天然ゴムに基づき、かつシリカ（高分散性沈降シリカ）で補強して調製され、前記組成物は、ヘビーデューティータイヤトレッド用を意図している。

【0058】

これら2種の組成物は、以下の差異以外は同一である：

- 組成物番号1：従来のTESPTカップリング剤；
- 組成物番号2：大部分（82モル%）がN[-プロピル(メチル-ジエトキシ)シラン]マレアミド酸のメチルエステル(式111-2)から成る上述したように合成されるカップリング剤

試験する2種のカップリング剤は、同モル量のケイ素内で使用される、すなわち、どんな試験組成物でも、シリカについて活性化されるY官能（ $Y = Si(OR')_a$ ； $a = 1, 2$ 又は3）とその表面ヒドロキシル基は同一数存在する。

補強白色フィラーの質量に対するTESPT及びマレアミド酸エステルの含量は、両者の場合に10%未満である。

下表1及び2は、種々の組成物の配合（表1 - phrで表される種々の生成物の量）、及び硬化（150 で25分）前後のそれらの特性を示す。添付図1は、その一部について、伸び（%で）の関数としてのモジュラス（MPaで）の曲線を示し、これら曲線は、記号C1及びC2が付され、それぞれ組成物番号1及び2に相当する。加硫系は、イオウとスルフェンアミドから成る。

【0059】

これら種々の結果の研究から、以下の考察が導かれる：

- スコーチング時間（T5）は、すべての場合に十分長く（20分を超える）、かつこれはスコーチング問題についての非常に安全な限界を与え；
- どんな組成物を斟酌してもムーニー塑性値は、低く留まっており（明らかに50 MU以下）、未硬化状態で処理される該組成物の非常に良い能力を示しており；
- 硬化後、本発明の組成物（番号2）は、特に高変形（M100及びM300）における高いモジュラス値、及び高い（M300/M100）比を示し、これら指標は、白色フィラーによって与えられる補強の質を示すものとして、本技術の当業者には周知であり；
- 本発明の組成物で観測されたムーニー粘度の増加（+7ポイント）は、熱機械的混練

10

20

30

40

50

の際に、白色フィラーとジエンエラストマーとの間のさらなる結合の形成のため、他言すれば、より良い（白色フィラー／エラストマー）カップリングのためであると推論されるにちがいない。

【 0 0 6 0 】

添付図 1 は、前述の考察を確認している：本発明の組成物（曲線 C2）は、補強レベル（モジュラス）が、伸びと無関係に高く、特に高変形で（100%以上の伸び）で高いことを示しており；このような伸び範囲では、この挙動は明らかに補強白色フィラーとジエンエラストマーとの間の結合の優れた特質を明らかにしている。

【 0 0 6 1 】

B) 試験 2

この試験は、今度は補強白色フィラーとして、シリカとアルミナ（前出の出願 EP-A-0 810 258 に記載されているようなアルミナ）のブレンド（容積で 50/50）を含む場合の前の試験の結果を確認する

このため、天然ゴムに基づき、かつヘビーデューティータイヤトレッドを意図している 2 種の組成物が比較され；2 種の組成物は、以下の差異以外は同一である：

- 組成物番号 3：TESPT カップリング剤（4 phr）；
- 組成物番号 4：マレアミドエステル官能を有するカップリング剤（4.5 phr）。

従って、組成物番号 4 が本発明に従い、組成物番号 3 は参考組成物である。以前と同様に、カップリング剤は、同モル量のトリエトキシシラン官能を含有する量で使用される（全白色フィラーと反応性の官能数が同一）。白色フィラーの質量（65 phr）に対し、カップリング剤の含量は、両者の場合に 8 % 未満である。

【 0 0 6 2 】

表 3 及び 4 は、異なる組成物の配合と、それらの硬化（150 で 20 分）前後の特性を示す。添付図 2 は、伸び（%）の関数としてのモジュラス（MPa）の曲線を示し、これら曲線は、記号 C3 及び C4 が付され、それぞれ組成物番号 3 及び 4 に相当する。

表 4 の結果の調査により、本発明の組成物の特に下記利点が確認される：

- 両方の場合に十分な（少なくとも 10 分に等しい T5）スコーチングに対する安全性；
- ムーニー塑性は両方の場合に十分低く（50 MU 未満）、未硬化状態で処理されるための非常に良い能力を示しており；
- 高変形下での（M300）モジュラス値と（M300/M100）比が本発明の組成物で両方とも高く、より良い補強を示しており；
- 本発明の組成物の塑性増加（+ 8 ポイント）に関しては、混練操作時のフィラー及びエラストマー間のさらなる結合の形成に起因し得る；
- 破断点における等価な特性。

図 2 は、明らかに上記考察を確認している：確かに、曲線 C3 と C4 は、100 ~ 300 % の伸びでは本質的に重なっているが、参考曲線 C3 に比し、曲線 C4 は、高変形で（300 % 以上の伸び）高い補強レベル（モジュラス）を示しており、フィラー及びエラストマー間の良い結合を表している。

【 0 0 6 3 】

C) 試験 3

この試験は、上記マレアミドエステル官能を有するカップリング剤（成分 C）が、補強白色フィラーを被覆するための薬剤として、特に特許出願 EP-A-0784072 の提案通りの、ジヒドロキシ-ポリオルガノシロキサンと併用される本発明の他の好ましい実施形態について説明する。

官能化ポリオルガノシロキサンが、オルガノシランカップリング剤と同時に（非生産段階）本発明の組成物に取り込まれ、未硬化状態での加工性及びエラストマートリックス中における白色フィラーの分散を高める。

【 0 0 6 4 】

この試験のため、以下の差異以外は同一の 2 種の組成物が比較される：

- 組成物番号 5（参考）：カップリング剤 TESPT（4 phr）；

- 組成物番号 6 (発明) : マレアミドエステル官能 (3 phr) とポリオルガノシロキサン (1.2phr) を有するカップリング剤。

補強白色フィラーに対する本発明の組成物は、有利には、 8 % 未満 (詳細には、 6 %) のカップリング剤を含有する。

表 5 及び 6 は、異なる組成物の配合及びそれらの硬化 (30 で 150 分) 前後の特性を示す。図 3 は、伸び (% で) の関数としてのモジュラス (MPa で) の曲線を示し、これら曲線は、記号 C5 及び C6 が付され、それぞれ組成物番号 5 及び 6 に相当する。

【 0 0 6 5 】

種々の結果の研究から、参考組成物に比し、本発明の組成物番号 6 が、全体的な特性を改良することを示している：

- 両方で低いムーニー塑性；
- スコーチングに対する等価又はわずかに優れた安全性；
- M100 及び M300 モジュラスと、 (M300/M100) 比がかなり高く、より良い補強ひいてはエラストマーと白色フィラーとの間の高められたカップリングを示しており；これは、図 3 の曲線によって明らかに確証される (曲線 C6 は、伸びとは無関係にかなり曲線 C5 より上である) 。

【 0 0 6 6 】

結論として、本発明の組成物用に選択されたカップリング剤は、当該組成物に特に優れた機械的性質を与えると同時に、非常に優れた加工性及び改良されたヒステリシス特性を与える。

このカップリング剤は、特有の (X) 官能の結果、活性化エチレン性二重結合を有するタイプの他の公知カップリング剤の性能より顕著に優れた性能を示すのみならず、さらに、予想外にも、それは、シリカのような白色フィラーで補強されるゴム組成物で現在最高の (白色フィラー / エラストマー) カップリング剤とみなされている多硫化アルコキシシラン TESPT よりもかなり高い効力を示す。

本発明は、一体となってかつ同時に低い転がり抵抗と高い耐摩耗性を有するタイヤトレッドの製造に使用可能なゴム組成物で特に有利に適用することができ、特に前記トレッドが、天然ゴム又は合成ポリイソブレンに基づき、かつ重荷タイプの産業車のタイヤでの使用を意図している場合に有利に適用できる。

【 0 0 6 7 】

表 1

10

20

30

組成物番号:	1	2
NR (1)	100	100
シリカ (2)	50	50
シラン (3)	4	—
シラン (4)	—	4.5
ZnO	3	3
ステアリン酸	2.5	2.5
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9
イオウ	1.5	1.5
CBS (6)	1.8	1.8

10

20

(1)天然ゴム；

(2)マイクロパール形態のRhodia製のタイプ"HD"- Zeosil 1165MPのシリカ (BET及びCTAB: 約150-160 m²/g)；

(3)Degussa製カップリング剤TESPT - Si69；

(4)マレアミドエステル官能を有するカップリング剤(式III-2)；

(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；

(6)N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド。

【 0 0 6 8 】

30

表 2

組成物番号:	1	2
<u>硬化前の特性:</u>		
ムーニー (MU)	33	40
T5 (分)	21	22
<u>硬化後の特性:</u>		
M10 (MPa)	5.10	7.30
M100 (MPa)	1.74	2.23
M300 (MPa)	1.76	2.60
M300 / M100	1.01	1.17
破壊応力 (MPa)	31	31
破断点伸び (%)	620	540

10

20

30

【 0 0 6 9 】

表 3

組成物番号:	3	4
NR (1)	100	100
シリカ (2)	25	25
アルミナ (7)	40	40
シラン (3)	4	—
シラン (4)	—	4.5
ZnO	3	3
ステアリン酸	2.5	2.5
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9
イオウ	1.5	1.5
CBS (6)	1.8	1.8

10

20

(1) ~ (6) 表 1 と同一 ;

(7) Baikowski 製のアルミナ CR125 (粉末形態 - BET: 約 105 m²/g)。

【 0 0 7 0 】

表 4

組成物番号:	3	4
<u>硬化前の特性</u>		
ムーニー (MU)	38	46
T5 (分)	12	10
<u>硬化後の特性</u>		
M10 (MPa)	5.2	5.3
M100 (MPa)	3.3	3.0
M300 (MPa)	6.7	7.1
M300 / M100	2.0	2.4
破壊応力 (MPa)	30	29
破断点伸び (%)	625	573

10

20

【 0 0 7 1 】

30

表 5

組成物番号:	5	6
NR (1)	100	100
シリカ (2)	50	50
シラン (3)	4	—
シラン (4)	—	3
PDMS (8)	—	1.2
ZnO	3	3
ステアリン酸	2.5	2.5
酸化防止剤 (5)	1.9	1.9
イオウ	1.5	1.5
CBS (6)	1.8	1.8

10

20

(1) ~ (6) 表 1 と同一 ;

(8)被覆剤 : , -ジヒドロキシ-ポリジメチルシロキサン (Rhodia製油H48V50)。

【 0 0 7 2 】

30

表 6

組成物番号:	5	6
<u>硬化前の特性</u>		
ムーニー (MU)	36	32
T5 (分)	18	20
<u>硬化後の特性</u>		
M10 (MPa)	5.2	7.2
M100 (MPa)	3.6	4.4
M300 (MPa)	7.6	10.5
M300 / M100	2.1	2.4
破壊応力 (MPa)	30	30
破断点伸び (%)	633	555

10

20

30

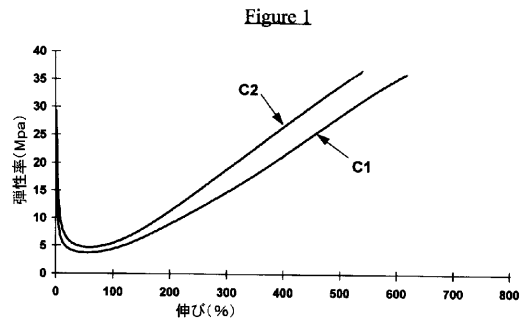
【図面の簡単な説明】

【図 1】 伸び (%) の関数としての弾性率 (MPa) の曲線を示す。

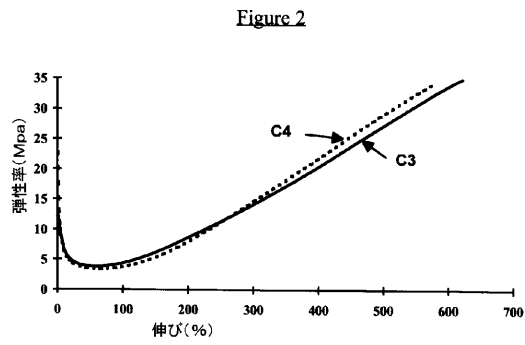
【図 2】 伸び (%) の関数としての弾性率 (MPa) の曲線を示す。

【図 3】 伸び (%) の関数としての弾性率 (MPa) の曲線を示す。

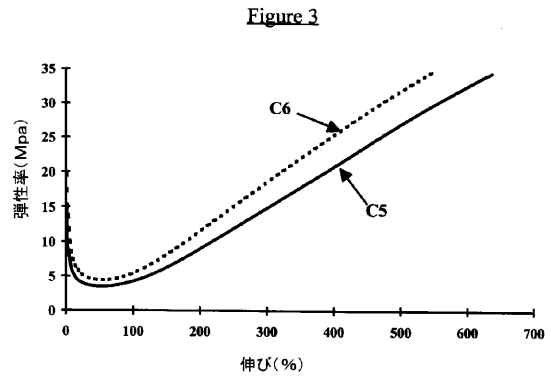
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 K 5/5415 (2006.01)		C 0 8 K 5/5455
C 0 8 K 5/5425 (2006.01)		C 0 8 K 5/5415
		C 0 8 K 5/5425

(74)代理人 100065189
弁理士 宍戸 嘉一

(74)代理人 100096194
弁理士 竹内 英人

(74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤

(72)発明者 パガノ サルヴァトーレ
フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン - フェラン ブールヴァール シャルコ 3 4

(72)発明者 トーニエール クリステル
フランス エフ - 6 3 2 0 0 モザ リュ ド ローテル ド ヴィレ 2 0

(72)発明者 ミニャーニ ジェラルド
フランス エフ - 6 9 0 0 8 リヨン アヴニュ デ フレール ルミエール 2

審査官 米村 耕一

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14