

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4959551号
(P4959551)

(45) 発行日 平成24年6月27日 (2012.6.27)

(24) 登録日 平成24年3月30日 (2012.3.30)

(51) Int. Cl. F I
C09J 109/00 (2006.01) C O 9 J 109/00
C08L 9/00 (2006.01) C O 8 L 9/00
C08K 3/10 (2006.01) C O 8 K 3/10
B60C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 C

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2007-509976 (P2007-509976)
(86) (22) 出願日 平成17年4月29日 (2005.4.29)
(65) 公表番号 特表2007-535598 (P2007-535598A)
(43) 公表日 平成19年12月6日 (2007.12.6)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2005/004613
(87) 国際公開番号 W02005/113666
(87) 国際公開日 平成17年12月1日 (2005.12.1)
審査請求日 平成20年3月27日 (2008.3.27)
(31) 優先権主張番号 04/04603
(32) 優先日 平成16年4月30日 (2004.4.30)
(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 ルシェルシュ 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 100082005
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】 金属製強化部材に対する改善された接着性を持つゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種のジエン系エラストマー、強化フィラー、架橋剤系およびランタニド化合物を含み、前記ランタニド化合物が0.2~5 phrのアセチルアセトネートのランタニドであることを特徴とするゴム接着剤。

【請求項2】

前記ジエン系エラストマーが、ポリブタジエン、天然ゴム、合成ポリイソプレン、ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマーおよびこれらエラストマーの混合物からなる群から選択される、請求項1記載のゴム接着剤。

【請求項3】

前記ランタニドが、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、エルビウムおよびこれら希土類元素の混合物からなる群から選択される、請求項1に記載のゴム接着剤。

【請求項4】

前記アセチルアセトネートのランタニドが、ネオジウムアセチルアセトネートである、請求項1記載のゴム接着剤。

【請求項5】

更に、コバルト化合物をも含む、請求項1に記載のゴム接着剤。

【請求項6】

前記ランタニド化合物の量が0.5~2.5 phrの範囲内にある、請求項1に記載の

ゴム接着剤。

【請求項 7】

前記コバルト化合物が、アビエテート、アセチルアセトネート、ナフテネート、レジネートおよびこれら化合物の混合物からなる群から選択される請求項 5 に記載のゴム接着剤。

【請求項 8】

前記コバルト化合物の量が 0 . 1 ~ 1 0 p h r の範囲内にある、請求項 7 に記載のゴム接着剤。

【請求項 9】

前記コバルト化合物の量が 0 . 2 ~ 5 p h r の範囲内にある、請求項 8 に記載のゴム接着剤。

10

【請求項 10】

金属製強化部材に対して接着するために使用される、請求項 1 に記載のゴム接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物および金属/ゴム複合体、特に自動車の接地系、特にタイヤの製造に利用できる組成物および複合体に関する。

本発明は、より詳しくは、金属と、このような複合体中のゴムとの間の結合をもたらす、接着剤系に関する。

20

【背景技術】

【0002】

特にタイヤ用の、金属/ゴム複合体は周知であり、一般にワイヤまたはワイヤアセンブリ形状にあり、一般に金属製の強化要素(あるいは「強化部材」)を含む、硫黄架橋性ジエン系ゴムマトリックスで作られている。

該タイヤの回転中に極めて大きな応力作用の下に置かれる、特に反復的な圧縮、屈曲または曲率における変動をこうむるこれらの複合体は、しばしば相互に矛盾する、多数の技術的基準、例えば均一性、可撓性、曲げ作用下でのおよび圧縮作用下での耐久性、引張り強さ、耐摩耗性および耐腐食性等を満たし、またできる限り長期に渡り、これらの性能を極めて高いレベルに維持する必要がある。

30

【0003】

ゴムと金属との間の接着性中間層が、これらの型の性能の長い実用寿命において、主要な役割を演じていることは、容易に理解されよう。これを例示するために、特にゴム組成物を、炭素鋼に結合するための伝統的な方法が、該鋼の表面を黄銅(銅/亜鉛合金)で被覆する工程からなることを思い起こすことができ、該鋼とゴムマトリックスとの結合は、加硫の際の該黄銅の硫化によってもたらされ、また接着性を改善するために、更に高頻度で、有機塩またはコバルト錯体が、該ゴム組成物における接着促進添加剤として使用される(例えば、特許明細書FR-A-2 501 700またはUS-A-4,549,594; US-A-4,933,385; US-A-5,624,764を参照のこと)。

現在、該炭素鋼とゴムマトリックスとの接着は、遭遇する様々な応力、特に機械的および/または熱的な応力の作用下で、徐々に硫化物が発生することにより、時間の経過に伴って脆弱化する傾向を持つことが知られており、この劣化過程は、水分の存在下で促進される可能性がある。他方において、コバルト化合物の使用は、該ゴム組成物の経費を大幅に増加するという事実に加えて、該ゴム組成物の酸化し易さ並びに老化し易さを高める。

40

【発明の開示】

【0004】

これらの研究を続けたところ、本出願人等は、明らかにコバルト化合物よりも高価ではなく、また予想外のことに、特に湿潤条件下で、特に熱的な老化後における、金属製強化部材に対する、ゴム組成物の接着性能の改善をも可能とする、新規な接着促進添加剤を見出した。従って、これらは、上記コバルト化合物の全てまたは一部と、有利に置換えるこ

50

とができる。

結果として、本発明の第一の課題は、金属/ゴム複合体を製造するのに適した、また金属製強化部材と接着することのできるゴム組成物にあり、該組成物は、少なくとも1種のジエン系エラストマー、強化フィラー、架橋剤系および接着促進剤を含み、該接着促進剤が、ランタニド化合物を含むことを特徴とする。

本発明は、またこのようなランタニド化合物を、ジエン系ゴム組成物における、金属製強化部材に対する接着促進剤としての使用にも関連する。

本発明は、また金属/ゴム複合体の接着-促進剤系にも係り、これはランタニド化合物およびコバルト化合物を組合せて含むことを特徴とする。

【0005】

本発明の課題は、更に本発明のジエン系ゴム組成物と、該ゴム組成物と接着する、少なくとも1種の金属製強化部材とを含む、金属/ゴム複合体を提供することにある。

この金属/ゴム複合体は、改善された金属/ゴム接着性中間相により特徴付けられ、従来公知の解決策と比較して、初期状態(硬化直後)において、少なくとも匹敵するレベルの接着性をもたらし、更に熱的な老化後に、特に湿潤状態において、明らかに改善された性能を示す。

本発明は、またこの種の複合体の、自動車の接地系、例えばタイヤ、タイヤ用の内部安全支持体、車輪、ゴムスプリング、弾性ジョイントおよび他のサスペンション、および防振要素等の製造もしくは強化、あるいはまたこのような接地系において使用するための、ゴム製の半完成品の製造もしくは強化のための使用にも係る。

本発明の複合体は、特に乗用車、SUV(スポーツユーティリティービークル(Sport Utility Vehicles))、二輪自動車(特に、オートバイ)、飛行機、およびバン、大型貨物車両、即ち地下・高架鉄道車両、バス、ロード輸送機械(ローリー、トラクター、トレーラー)、オフロード車両、例えば農業機械または建設機械、および他の輸送並びに取扱い車両等の型の自動車に取付けるための、クラウン、カーカスまたはタイヤビード領域の強化材を強化するためのものである。

【0006】

本発明は、また本発明の複合体を含む場合には、該接地系および半完成ゴム製品自体にも係る。本発明は、100万キロメートルにも及ぶ可能性のある、タイヤ再生における技術的な進歩のために、今日において予想される、特に大型貨物車両用タイヤの、カーカス強化材において、および乗用車並びに工業用自動車両者を意図する、タイヤ用クラウン強化材において、これら利点の全てを示す。このように、これらタイヤの寿命は、特に極めて過酷な走行条件下に置かれるタイヤの寿命、特に湿潤時点、腐食性大気中での該寿命を大幅に改善できる。

本発明およびその利点は、以下の説明および以下に記載する本発明の態様の例、および動径方向のカーカス強化材を含む、タイヤの動径方向の断面を示す、これらの例に関連する模式的な図面に照らして、容易に理解されるであろう。

【0007】

1. 測定およびテスト

1-1. 動力的測定

金属製強化部材(ワイヤまたはケーブル)が関連する限りにおいて、ブレーキング負荷 F_m (N で表した最大負荷)、引っ張り強さ R_m (MPa 単位で表す)および破断点伸び A_t (%で表した全伸び)の測定は、1984年の標準ISO 6892に従って、張力の作用下で行う。ゴム組成物が関与する限り、モジュラスの測定は、特に述べない限り、1998年の標準ASTM D412に従って、張力の作用下で行い、真の割線モジュラス、即ち E_{10} および MPa で表された(1999年の標準ASTM D1349に従って、正常な温度並びに湿度条件)、10%伸びにおけるテスト片の実際の断面に換算されたモジュラスは、第二の伸びにおいて(即ち、適合サイクルにおいて)測定される。

1-2. 接着テスト

該金属製強化部材と該ゴムマトリックスとの結合の性能は、加硫状態において、該ゴム

10

20

30

40

50

マトリックスから該金属製強化部材を抜取るのに必要な、引裂き力と呼ばれる力を測定する、テストにおいて評価される。

【0008】

このテストで使用する、該金属/ゴム複合体は、硬化前に相互に貼り合わされた、寸法300mm×150mm(ミリメートル)で、厚み3.5mmの二枚のプレートで作られた、ゴム組成物のブロックであり、結果として得られるブロックの厚みは、7mmである。このブロックの構築中には、例えば12枚の該強化部材を、2枚の未硬化のプレート間に拘束し、例えば12.5mmなる所定の長さを持つ一つの強化部材のみが、該ゴム組成物と接触するように、自由な状態に置かれ、この長さの強化部材が、硬化の際に該ゴム組成物と結合することになり、残りの長さの強化部材は、該ゴム組成物から分離され(例えば、プラスチックまたは金属フィルムを使用して)、所定の接触領域以外の如何なる接着をも防止する。各強化部材はこのゴムブロックを垂直に通過し、その自由末端の少なくとも一つは、十分な長さを持つように維持され(少なくとも5cm、例えば5~10cm)、その後の該強化部材への引張り負荷の印加を可能とする。

10

【0009】

従って、12個の強化部材を含むこのブロックは、適当な金型内に配置され、特に述べない限り、次いで150℃、約1.1MPa(約11バール)にて40分間硬化される。

この複合体を硬化した後、適当ならば、以下に述べる促進老化条件を適用するが、これは、場合によるが、熱および/または水分の総合作用に対する、該サンプルの抵抗性の測定を可能とする：

20

・「熱」老化と呼ばれる作用：これらゴムブロックは、135℃にて16時間、オープン内に入れられる；または

・「熱および水分」老化と呼ばれる作用：これらゴムブロックは、温度105℃、相対湿度100%のオープン内に、16時間入れられる。

該硬化およびあらゆるその後の老化処理の終了時点において、該ブロックをサンプルとして機能するテスト片に裁断し、その各々は、牽引装置を用いて、該ゴムブロックから採取される強化部材を含み、その牽引速度は、50mm/分であり、従って、これらの接着は、温度20℃における、該テスト片からの該強化部材の引裂きに必要とされる力として特徴付けられ、引裂き力(Fa)は、この複合体の該12枚の強化部材に対応する、12回の測定の平均値を表す。

30

【0010】

II. 発明の詳細な説明

タイヤ等の自動車の接地系を製造しまたは強化するのに利用できる、本発明の金属/ゴム複合体は、少なくとも1種の組成物またはゴムマトリックス(これ自体が、本発明の課題の一つでもある)、および該マトリックスと接着し得る金属製強化部材を含む。以下、これら両者を詳細に説明する。

この説明において、特に述べない限り、提示される全ての百分率(%)は、質量%である。

II-1. ゴム組成物

本発明の組成物は、少なくとも1種のジエン系エラストマー、強化フィラー、架橋剤系および接着促進剤を主成分とする(即ち、これらを混合物または反応生成物として含む)、エラストマー組成物である。

40

その新規なかつ本質的な特徴は、該接着促進剤が、完全にまたは部分的に、ランタニド化合物で構成されていることにある。

【0011】

A) ジエン系エラストマー

「ジエン」エラストマー(または、あまり具体的ではないが、ゴム)は、公知の通り、少なくとも部分的にジエンモノマー(共役であるか否かに拘らず、2つの炭素-炭素二重結合を含むモノマー)から得られるエラストマー(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る。

公知の如く、ジエン系エラストマーは、2つの区分、即ち「本質的に不飽和」なエラス

50

トマーと呼ばれるものと、「本質的に飽和」なエラストマーと呼ばれるものとに分けることができる。一般に、「本質的に不飽和」なジエン系エラストマーは、本明細書においては、少なくとも部分的に、15%(モル%)を越える、ジエン(共役ジエン)起源の構成員または単位の含有率を持つ、共役ジエンモノマーから得られるジエン系エラストマーを意味するものと理解される。従って、例えばジエン系エラストマー、例えばブチルゴムまたはジエンと α -オレフィンとの、EPDM型のコポリマーは、前の定義中には含まれず、また特に「本質的に飽和」なジエン系エラストマー(常に15%未満の、低いまたは極めて低い、ジエンを起源とする単位の含有率を持つ)として説明されているものであり得る。「本質的に不飽和」なジエン系エラストマーの区分において、「高度に不飽和」のジエン系エラストマーは、特に50%を越える、ジエン(共役ジエン)を起源とする単位の含有率を持つ、ジエン系エラストマーを意味するものと理解される。

10

【0012】

これらの定義が与えられたので、より具体的には、「本発明の組成物で使用するこ
のできるジエン系エラストマー」とは、以下のものを意味するものと理解される：

(a) 好ましくは、4~12個の炭素原子を持つ共役ジエンモノマーの重合によって得られる任意のホモポリマー；

(b) 1またはそれ以上の共役ジエンと一緒に、または好ましくは8~20個の炭素原子を持つ、1種またはそれ以上のビニル芳香族化合物と共に共重合することによって得られる任意のコポリマー；

(c) エチレンと、好ましくは炭素原子数3~6の α -オレフィンと、好ましくは炭素原子数6~12の、非-共役ジエンモノマーとの共重合により得られる、3成分コポリマー；例えばエチレンとプロピレンと、上記の型の非-共役ジエンモノマー、例えば特に1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、またはジシクロペンタジエンとから得られるエラストマー；

20

(d) イソブテンとイソプレンとのコポリマー(ブチルゴム)、および特にこの種のコポリマーのハロゲン化された、特に塩素化または臭素化されたもの。

【0013】

あらゆる型のジエン系エラストマーについて当てはまるが、タイヤ業界の当業者は、本発明が、本質的に不飽和のジエン系エラストマー、特に上記の(a)または(b)型のエラストマーについて、真先に利用されることを理解するであろう。

30

より好ましくは、該ジエン系エラストマーは、ポリブタジエン(BR)、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、様々なブタジエンコポリマー、様々なイソプレンコポリマーおよびこれらエラストマーの混合物からなる群から選択される。このようなコポリマーは、より好ましくは、乳化重合(ESBR)または溶液重合(SSBR)により製造される、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)およびイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)からなる群から選択される。

【0014】

ポリブタジエンとしては、特に4~80%なる範囲内の1,2-単位含有率を持つものまたは80%を越えるシス-1,4単位含有率を持つものが適している。合成ポリイソプレンとしては、特にシス-1,4-ポリイソプレン、好ましくは90%を越えるシス-1,4-結合の量を持つものが適している。ブタジエンまたはイソプレンコポリマーとしては、特にこれら二種のモノマーの内の少なくとも1種と、1種またはそれ以上の8~20個の炭素原子を持つビニル芳香族化合物との共重合によって得られるコポリマーであるものと理解される。適当なビニル芳香族化合物は、例えばスチレン、*o*-、*m*-および*p*-メチルスチレン、市販の混合物「ビニルトルエン」、*p*-*tert*-ブチルスチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼンおよびビニルナフタレンである。これらのコポリマーは、99~20質量%なる範囲のジエン単位と、1~80質量%なる範囲のビニル芳香族単位とを含むことができる。

40

本発明の複合体は、好ましくはタイヤ、特に工業用自動車、例えばバンまたは大型貨物

50

車両用タイヤのカーカス強化材、および乗用車および工業用自動車両者に用いるタイヤ用のクラウン強化材に適用される。

【0015】

その場合、好ましくは、少なくとも1種のイソプレンエラストマー、即ち公知のように、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)、様々なイソプレンコポリマーからなる群から選択されるジエン系エラストマー、およびこれらエラストマーの混合物を使用する。該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-型の、好ましくは90%を越える、より好ましくは更に98%を越える、シス-1,4-結合の量を持つ、合成ポリイソプレンである。

上記イソプレンエラストマーとのブレンドにおいて、該ゴム組成物は、使用する全てのジエン系エラストマーの中で、該イソプレンエラストマーが、主成分として存在しようがしまいが、イソプレン由来のエラストマー以外のジエン系エラストマー、特にSBRおよび/またはBRエラストマー、例えば上記したものを含むことができる。

【0016】

従って、本発明の特定の態様では、例えば該イソプレンエラストマーとのブレンド、特に、好ましくは-70 ~ -10 なる範囲のTg(ASTM D3418に従って測定した、ガラス転移点)を持つ、天然ゴム、SBRコポリマー(これらは乳化重合(ESBR)または溶液重合(SSBR)何れによって製造したもので良い)とのブレンドにおいて使用することができる。その割合は、0~70phr(エラストマー100重量部に対する重量部)であり、その残り(30~100phr)は、該イソプレンエラストマーである。その場合、より具体的にはSSBRを使用する。該SBR(SSBRまたはESBR)を用いた場合、好ましくは90%を越えるシス-1,4-結合を持つBRと組み合わせることも可能であり、該BRは、好ましくは-110 ~ -50 なる範囲のTgを持つ。

該ゴムマトリックスは、単一のまたは数種のジエン系エラストマーを含むものであり得、これまたはこれらは、ジエン系のもの以外の任意の型の合成エラストマーと組み合わせ、また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と組み合わせ使用することさえ可能である。

【0017】

B) 強化フィラー

タイヤの製造において使用できるゴム組成物を強化する能力を持つことが知られている、任意の型の強化フィラーを使用することができ、例えばカーボンブラック等の有機フィラー、あるいはまたシリカ等の無機強化フィラーを使用でき、これらは公知の様式でカップリング剤と組み合わせられる。

好ましくは、カーボンブラックを使用する。適当なカーボンブラックは、あらゆる種類のカーボンブラック、特にタイヤにおいて従来使用されている(タイヤ-グレードと呼ばれる)HAF、ISAF、およびSAF型のカーボンブラックである。後者については、より具体的には、100、200または300(ASTMグレード)シリーズの強化用カーボンブラック、例えばブラックN115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375などを挙げることができ、あるいはまた意図した用途に依存して、より高級なシリーズの(例えば、N660、N683、N772)カーボンブラックが挙げられる。

「無機強化フィラー」とは、本明細書において、その色およびその起源(天然または合成)の如何に拘らず、任意の無機または鉱物性フィラーを意味するものと理解すべきであり、またカーボンブラックとの対比で、「白色」フィラーまたはしばしば「透明」フィラーとも呼ばれ、中間的なカップリング剤以外に、如何なる手段をも必要とすること無しに、それ自体で、タイヤ製造用のゴム組成物の強化を可能とし、換言すればその強化機能において、従来-グレードのカーボンブラックと置換することができ、公知のように、このようなフィラーは、一般にその表面におけるヒドロキシル(-OH)基の存在によって、特徴付けられる。

【0018】

適当な無機強化フィラーは、特に石英質型の、とりわけシリカ(SiO₂)、またはアルミナ型、とりわけアルミナ(Al₂O₃)等の無機フィラーである。使用するシリカは、当業者には

10

20

30

40

50

公知の任意の強化用シリカ、特にBET表面積およびCTAB比表面積両者が、 $450\text{m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ なる範囲にある、任意の沈降シリカまたはヒュームドシリカであり得る。高度に分散性の沈降シリカ(「HD」と呼ぶ)としては、例えばデグッサ(Degussa)社から入手できる、シリカウルトラシル(Ultrasil) 7000およびウルトラシル7005; ロディア(Rhodia)社から入手できる、シリカゼオシル(Zeosil) 1165MP、1135MP、および1115MP; PPG社から入手できるシリカハイ-シル(Hi-Sil) EZ150G; およびフーバー(Huber)社から入手できる、シリカゼオポル(Zeopol) 8715、8745および8755を挙げることができる。強化アルミナの例は、バイコースキー(Baikowski)から入手できる、アルミナ「バイコロックス(Baikalox)」A125またはCR125; コンデア(Condea)から入手できる、「APA-100RDX」; デグッサ(Degussa)社から入手できる、「アルミノキシド(Aluminoxid) C」; またはスミトモケミカル(Sumitomo Chemicals)から入手できる「AKP-G015」である。

10

【0019】

周知の如く、該無機強化フィラーと上記のジエン系エラストマーとをカップリングするためには、該無機強化フィラー(該粒子の表面)と該ジエン系エラストマーとの間に、十分な物理的および/または化学的結合を与えるために、少なくとも2官能性のカップリング剤(または結合剤)、特に二官能性の有機シランまたはポリオルガノシロキサンを使用するであろう。

好ましくは、全強化フィラー(カーボンブラックおよび/または無機強化フィラー)の量は、 $20\sim 200\text{phr}$ なる範囲内、より好ましくは $30\sim 150\text{phr}$ なる範囲内にあるが、公知の如く、最適な量は、意図した用途に依存して異なる。

20

C) 架橋剤系

架橋剤系は、好ましくは加硫剤系、即ち硫黄(または硫黄ドナー)および第一加硫促進剤を主成分とする系である。この基本的な加硫剤系には、第一非-製造段階および/または製造段階(両者ともに以下に説明されるような)に、様々な公知の第二促進剤または加硫活性化剤、例えば酸化亜鉛、ステアリン酸または等価な化合物、あるいはグアニジン誘導体(特に、ジフェニルグアニジン)を添加、配合する。

【0020】

該硫黄は、本発明の好ましい態様に従って、本発明の組成物を、内側タイヤ「ゴム」(またはゴム組成物)を構成するために使用する場合には、好ましくは $0.5\sim 10\text{phr}$ なる範囲、より好ましくは $1\sim 8\text{phr}$ なる範囲、特に $1\sim 6\text{phr}$ なる範囲の量で使用される。該第一加硫促進剤は、好ましくは $0.5\sim 10\text{phr}$ なる範囲、より好ましくは $0.5\sim 5.0\text{phr}$ なる範囲の量で使用される。

30

硫黄の存在下で、該ジエン系エラストマー用の加硫促進剤、特にチアゾール型およびその誘導体からなる促進剤、およびチウラム、亜鉛チオカルバメート型の促進剤として機能できる任意の化合物を、促進剤として使用することができる。これらの第一促進剤は、より好ましくは2-メルカプトベンゾチアジルスルフィド(MBTSと略称される)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェナミド(CBSと略称される)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェナミド(DCBSと略称される)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェナミド(TBBSと略称される)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンイミド(TBSIと略称される)およびこれら化合物の混合物からなる群から選択される。

40

【0021】

D) ランタニド化合物

用語「ランタニド」とは、「希土類元素」として知られる、原子番号が57(ランタン)から71(ルテチウム)の範囲で変動する、金属について使用されるものであることを思い起こすであろう。

好ましくは、このランタニドは、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、エルビウム、およびこれら希土類元素の混合物からなる群から選択される。より好ましくは、セリウムまたはネオジウム、特にネオジウムを使用する。

該ランタニド化合物は、無機または有機型何れであっても良い。

無機化合物の例としては、特にリン-含有化合物、例えば燐酸ランタニド、特に燐酸ネ

50

オジムを挙げることができる。

好ましくは、有機ランタニド化合物または「有機ランタニド」が使用され、特に有機塩および誘導体、とりわけアルコラートまたはカルボキシレート、およびランタニド錯体からなる群から選択される。好ましくは、このような錯体のリガンドは、1~20個の炭素原子を含み、これらは、一般にo-ヒドロキシアルデヒド、o-ヒドロキシフェノン、ヒドロキシエステル、 β -ジケトン、o-ジヒドロフェノール、アルキレングリコール、モノ-カルボン酸、ジカルボン酸、およびジカルボン酸のアルキル化誘導体からなる群から選択される。

【0022】

このような有機ランタニドは、好ましくはアビエテート、アセテート、ジエチルアセテート、アセトネート、アセチルアセトネート、ベンゾエート、ブタノレート、ブチレート、シクロヘキサン-カルボキシレート、デカノレート、エチルヘキサノエート、エチルヘキサノレート、ホルメート、リノレエート、マレエート、ナフテネート、ネオデカノエート、オクタノエート、オレエート、プロパノレート、プロピオネート、レジネート、ステアレート、タレート、ベルサテート、およびこれら化合物の混合物(塩、錯体または他の混合誘導体)からなる群から選択される。

更に好ましくは、アビエテート、アセテート、アセチルアセトネート、ベンゾエート、ブチレート、ホルメート、リノレエート、マレエート、オレエート、プロピオネート、ナフテネート、レジネート、ステアレート、およびこれら化合物の混合物(塩、錯体または他の混合誘導体)からなる群から選択されるものを使用する。アセチルアセトネートおよびナフテネートが、多くの場合において好ましい有機ランタニドであり、より具体的にはアセチルアセトネートである。

【0023】

本発明の組成物において、ランタニド化合物の量は、好ましくは0.1~10phrなる範囲にある。0.1phr以下では、意図した所定の技術的効果が不十分であり、一方10phrを越える場合には、コストの増加を招き、また初期状態および老化後の両者において、該組成物の幾つかの機械的特性を弱める恐れがある。これら様々な理由から、該ランタニド化合物の量は、より好ましくは0.2~5phrなる範囲、更に一層好ましくは0.5~2.5phrなる範囲にある。

該ランタニド化合物、例えばカルボキシレート等のネオジウム塩は、これまで本質的にジエン系等のポリマーまたはエラストマーの重合触媒として使用されていたことを思い起こすであろう(例えば、US-A-3,803,053、US-A-5,484,897、US-A-5,858,903、US-A-5,914,377、US-B-6,800,705を参照のこと)。

【0024】

E) 他の成分

本発明による複合体のゴムマトリックスは、自動車の接地系、特にタイヤを製造するために、ゴム組成物において通常使用されている添加剤の全てまたはその幾つかをも含み、該添加剤の例は、老化防止剤、酸化防止剤、可塑剤またはエキステンダー油(その特性が芳香族性であれ、非-芳香族性であれ)、特に極めて芳香族性の低いまたは非-芳香族性の油(例えば、ナフテン系またはパラフィン系の油、MESまたはTDAE油)、未硬化状態にある該組成物の処理を容易にする薬剤、硫黄または硫黄および/またはパーオキシドドナーを主成分とする架橋剤系、促進剤、加硫活性化剤または遅延剤、加硫戻り防止剤、例えばナトリウムヘキサチオスルホネートまたはN,N'-m-フェニレン-ビスシトラコンイミド、メチレンアクセプタおよびドナー(例えば、レゾルシノール、HMTまたはH3M)または他の強化用樹脂、ビスマレイミド、金属製強化部材、特に黄銅を被覆したものに対する他の接着促進剤系、例えば有機コバルトまたはニッケル塩を含む。当業者は、その特定の要件に応じて、該組成物の処方調節することができる。

本発明の組成物および複合体の性能を強化するために、一特定の態様は、ビスマレイミド化合物を使用することからなる。硬化剤無しで使用できるこの型の化合物は、タイヤの硬化にとって極めて適した硬化速度を有し、接着速度論の活発化および本発明の複合体に

10

20

30

40

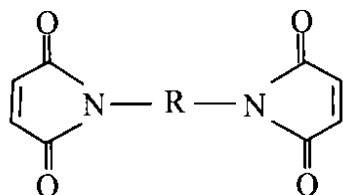
50

おける接着性中間層の、湿潤老化条件下における耐久性を、更に改善することを可能とする。

ビスマレイミドが、公知の通り、以下の一般式に相当するものであることを思い起こすであろう：

【0025】

【化1】



10

【0026】

ここで、Rは、芳香族または脂肪族の、環式または非-環式の、飽和または不飽和炭化水素基であり、このような基は、O、NおよびSから選択されるヘテロ原子を含むことができ、この基Rは、好ましくは2~24個の炭素原子を含む。

より好ましくは、使用するビスマレイミドは、N,N'-エチレン-ビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-(m-フェニレン)-ビスマレイミド、N,N'-(p-フェニレン)-ビスマレイミド、N,N'-(p-トリレン)-ビスマレイミド、N,N'-(メチレンジ-p-フェニレン)-ビスマレイミド、N,N'-(オキシジ-p-フェニレン)-ビスマレイミド、およびこれら化合物の混合物からなる群から選択される。このようなビスマレイミドは、当業者には周知である。

20

強化樹脂またはビスマレイミドを使用する場合には、本発明の組成物中に、該ゴム組成物の質量の、好ましくは0.1~20%なる範囲、より好ましくは1~8%なる範囲の量で存在する。指定した最大値を越える量では、該組成物の剛性を過度に高いものとし、結果的に該複合体を脆弱化する恐れがあり、指定した最小値に満たない量では、意図した所定の技術的効果が不十分である。

【0027】

本発明の好ましい態様によれば、該組成物は、該ランタニド化合物との組合せで、少なくとも1種のコバルト化合物を、好ましくは0.1~10phrなる範囲の量で含む。これら2種の化合物の間には、特に加熱下でのおよび湿潤老化条件下における性能の大幅な改善をもたらすという、ある相乗的な作用があることに気付いた。ランタニド化合物に関連して上記したものと同様な理由から、該コバルト化合物の量は、従ってより好ましくは、0.2~5phrなる範囲、より一層好ましくは0.5~2.5phrなる範囲にある。

30

該コバルト化合物は、好ましくは有機コバルト化合物であり、より好ましくはアビエート、アセテート、アセチルアセトネート、ベンゾエート、ブチレート、ホルメート、リノレエート、マレエート、オレエート、プロピオネート、ナフテネート、レジネート、ステアレート、およびこれら化合物の混合物(即ち、塩、錯体または他の混合誘導体)からなる群から選択され、特にアビエート、アセチルアセトネート、ナフテネート、レジネートおよびこれら化合物の混合物からなる群から選択される。大多数の場合においては、アセチルアセトネートおよびナフテネートが好ましい。

40

【0028】

F) ゴム組成物の製造

本発明の組成物は、当業者には周知の連続する2つの製造段階：110~190 なる範囲、好ましくは130~180 なる範囲の最大温度までの、高温における、熱機械的加工または混練(「非-製造段階」と呼ばれる)から成る第一段階、およびこれに伴う、典型的には110未満のより低い温度までの機械的な加工の第二段階(その最終段階に、架橋剤系を添加する)を用いて、適当なミキサー内で製造する。

一例として、該非-製造段階は、数分間に及ぶ(例えば、2~10分間)単一の熱機械的処理段階において行われ、その間に、該架橋剤系または加硫剤系を除いて、必要な基本的成分

50

および他の添加剤全てを、適当なミキサー、例えば公知の密閉式ミキサーに導入する。このようにして得た混合物を冷却した後、開放式ミキサー、例えば開放型ロール機等において、該加硫剤系を配合し、低温(例えば、30~100 なる範囲の温度)に維持する。この全体を、次に数分間(例えば、5~15分間)に渡り、混合(製造段階)する。

このようにして得た最終的な組成物を、次にカレンダー処理して、例えばフィルムまたはシートに形成し、あるいはまた押出して、例えばタイヤ構造の一部を形成するための、積層体、トレッド、下層、金属製強化部材により強化された他のゴムブロック等といった、複合体または半完成品を製造するのに使用される、ゴム製賦形要素を製造することができる。

【0029】

次いで、加硫(または硬化)を、一般的には130~200 なる範囲の温度にて、好ましくは加圧下で、特に硬化温度、採用した加硫剤系および問題とする組成物の加硫速度に応じて、5~90分なる範囲で変動する、十分な時間に渡り、公知の方法で行うことができる。

本発明は、ゴム組成物および複合体に係り、これらは両者共に「未硬化の」状態(即ち、硬化する前の状態)および「硬化された」または加硫された状態(即ち、加硫処理後の状態)にある。

11-2. 金属製強化部材

「金属製強化部材」とは、該ゴムマトリックスを強化し得る任意の強化要素を意味するものと理解すべきであり、完全に金属であってもまたそうでなくても良く、該ゴムと接触することになる、その少なくとも表面部分または外側部分が、金属製のものであり得る。

この強化部材は、様々な形状、好ましくは一体式のコード(単位コード)、フィルム(例えば、ストリップまたはバンド)またはコードアセンブリー形状を持つことができ、該コードアセンブリーにおいて、これらを構成するコードは、一緒に拵じられていても(例えば、ケーブル形状に)あるいは本質的に相互に平行であっても良い(例えば、コードの束、連続繊維または短繊維のアセンブリー)。

【0030】

本発明の複合体およびタイヤにおいて、この強化部材は、より好ましくは一体式のコードまたはコードアセンブリー形状、例えばケーブルまたはストランド製造装置、および当業者には公知の、説明を簡略化するために、ここでは説明されていない方法を用いて製造した、ケーブルまたはストランド形状にある。

該金属製強化部材の金属、または適用可能な場合にはその表面の金属は、好ましくはFe、Cu、Zn、Al、Sn、Ni、Co、Cr、Mn、およびこれら元素の酸化物、水酸化物および合金から選択され、より好ましくはFe、Cu、Zn、Al、Sn、およびこれら元素の酸化物、水酸化物および合金から選択される。

好ましくは、鋼製強化部材、特に公知のように、「炭素鋼」とも呼ばれている、パーライト系(または、フェライト-パーライト系)炭素鋼、またはステンレススチール製のもの、例えば特許出願EP-A-648 891またはWO 98/41682に記載されているようなものを使用する。しかし、勿論他の鋼または他の合金を用いることも可能である。

炭素鋼を使用する場合、その炭素含有率は、好ましくは0.1~1.2%なる範囲、特に0.5~1.1%(鋼に対する質量%)なる範囲にあり、より好ましくは0.6~1.0%なる範囲にあり、このような含有率が、タイヤに要求される機械的諸特性と該ワイヤの実現可能性との間の良好な折衷をもたらす。

【0031】

当業者は、その特定の要求に従って、鋼を含む組成物を採用することができ、Cr、Ni、Co、V、または様々な他の公知の元素(例えば、Research Disclosure 34984: タイヤ用の微細-合金化鋼製コードの構造(Micro-alloyed steel cord constructions for tyres), 1993年5月; Research Disclosure 34054: タイヤ用の高引張り強さを持つ鋼製コードの構造(High tensile strength steel cord constructions for tyres), 1992年8月を参照のこと)等の特定の合金元素を含む、微細-合金化炭素を使用することができる。

前に述べたように、使用する金属または鋼、特に炭素鋼またはステンレススチールは、

10

20

30

40

50

そのまま(「ブライト(bright)」鋼と呼ばれる)または例えば該金属製強化部材および/またはその構成元素の加工特性、または該強化部材および/または該複合体自体の使用特性を改善する、付随的な金属層で被覆したこれらの鋼材料として使用できる。

好ましい態様によれば、該使用する鋼が、特に炭素鋼である場合には、該鋼は、アルミニウム、亜鉛、銅から選択される金属およびこれら金属の2成分または3成分合金の、追加の層により被覆される。

【0032】

アルミニウム合金としては、好ましくは2成分合金：Al-Mg、Al-Cu、Al-Ni、Al-Zn、およびAlと以下の元素：Mg、Cu、Ni、Znの内の2種との3成分合金から選択されるもの、より具体的にはAl-Zn合金を使用する。

亜鉛の合金としては、好ましくは2成分合金：Zn-Cu、Zn-Al、Zn-Mn、Zn-Co、Zn-Mo、Zn-Fe、Zn-Ni、Zn-Sn、およびZnと上記元素の内の2種との3成分合金(例えば、Zn-Cu-NiあるいはまたZn-Cu-Co)から選択されるもの、より具体的には上記のようなZn-Al合金またはZn-Cu合金(黄銅)を使用する。

銅の合金として、好ましい2成分合金は、Cu-Zn(上記の黄銅)およびCu-Sn(青銅)である。

追加の金属層を、該金属製強化部材上、またはこの強化部材の個々の構成元素上に設ける場合、特にこれがアセンブリーである場合には、金属基板に、連続的または不連続的に金属被膜を適用することのできる任意の堆積法を使用することができる。例えば、該金属または合金を、その熔融状態で含む浴中に、連続的に浸漬する簡単な技術、電解により、あるいはまた噴霧法により堆積する技術を使用する。

【0033】

使用する該金属製強化部材が、微細なコードで作られたケーブルである、最も頻繁に利用される場合には、該追加の金属層は、好ましくは最終的なケーブルではなく、該コード上に堆積されるであろう。このような場合には、特に引抜き操作を容易にするために、該堆積は、「中間的な」径、例えば1mm程度の径を持つと言われる、ワイヤに対して、意図した最終的な径を持つ最終的なワイヤを得るための、最後の湿式の引抜き段階前の、最後の加熱処理(パテントイング)工程から出てきた時に、行うことが有利であろう。

本発明の複合体が、ラジアルタイヤ用のカーカスまたはクラウン強化材を強化するのに使用する場合、使用する該強化部材は、好ましくは、以下の特性を持つ、微細な炭素鋼またはステンレススチールのアセンブリー(ストランドまたはケーブル)である：

- ・2000MPaを越える、より好ましくは2500MPaを越える、特に3000MPaを越える引張り強さ；当業者は、特に該鋼の組成およびこれらワイヤの最終的な加工-硬化比を調節することによる、このような強度を持つ微細なワイヤの製法を熟知している；
- ・強度/曲げ強さ/実現可能性の良好な折衷を確保するために、該複合体を用いて、カーカス強化材を強化したい場合には、およそ0.10~0.40mmなる範囲、より好ましくは0.10~0.30mmなる範囲；該複合体を用いて、クラウン強化材を強化したい場合には、およそ0.20~0.40mmなる範囲の径を持つ。

【0034】

本発明の組成物を、タイヤのビード領域を強化するのに使用する場合には、該強化部材は、特に、単一であれアセンブリーであれ、以下の特性を持つ炭素鋼またはステンレススチールワイヤで作られた、ビードワイヤ形状であり得る：

- ・1500MPaを越える、より好ましくは2000MPaを越える、引張り強さ；
- ・0.5~3mmなる範囲、より好ましくは0.8~2.2mmなる範囲の、径(あるいは円筒以外の形状を持つワイヤである場合には、その特性寸法)を持つ。

II-3. 本発明の複合体およびタイヤ

本発明のゴム組成物および前に説明した該金属製強化部材は、本発明のもう一つの課題をなす金属/ゴム複合体を製造するために使用でき、この複合体において、該金属と該ゴムとの接着は、該組成物における上記ランタニド化合物の使用によって、もたらされる。

この複合体は、様々な形状、例えば層、バンド、ストリップ、または該金属製強化部材

10

20

30

40

50

を組込んだゴムのブロック、あるいはまた該金属製強化部材を被覆するゴムラップ(該金属部材は該ゴム組成物と直接接触する)等として存在し得る。最終的な該金属と該ゴムとの接着は、該複合体を含有する完成製品の硬化段階から出てくる際に、達成することができ、好ましくは、この硬化は、加圧下で行われる。

【0035】

本発明の複合体は、好ましくはタイヤ、特にラジアルタイヤに使用され、完全なまたは部分的な、このようなタイヤのビード領域の強化材、クラウン強化材またはカーカス強化材を形成する。

一例として、添付図面は、一般的な表示において、大型貨物車両または乗用車に対して等しく良好に利用される、本発明によるラジアルカーカス強化材を含む、タイヤ1の動径方向の、極めて模式的な断面を示す。

このタイヤ1は、クラウン2、2つの側壁3、2つのビード4および一方のビードから他方のビードまで伸びたカーカス強化材7を含む。上部にトレッド(簡単化の目的で本図には図示してない)が設けられた、該クラウン2は、例えば少なくとも2つの重なり合い、交叉した、恐らく少なくとも一層の保護層または零次のラッピングクラウン層で被覆されている、クラウン層(「作用(working)」クラウン層と呼ばれるもの)で形成された、クラウン強化材6により、公知の方法で強化される。このカーカス強化材7は、各ビード4内の2つのビードワイヤ5の周りに巻き付けられ、この強化材7の上向き部分8は、例えば該タイヤ1の外側に向かって配列され、これは本図ではタイヤリム9の上に載せられている。該カーカス強化材7は、「ラジアル」ケーブルと呼ばれるものによって強化された、少なくとも一つの層で作られている。換言すれば、これらのケーブルは、実際に相互に平行に配列され、かつ中央周面(該2つのビード4間の中間に位置し、かつ該クラウン強化材の中心を通る、該タイヤ回転軸に対して垂直の面)に対して80~90度なる範囲の角度をなすように、一方のビードから他方のビードまで伸びている。

【0036】

勿論、このタイヤ1は、公知の如く、更に動径方向に該タイヤの内側面を画成し、かつ該タイヤの内部からの空気の拡散から、該カーカス層を保護するための、内側ゴムまたはエラストマー層(通常、「内部ゴム(internal rubber)」と呼ばれる)を含む。有利には、特に大型貨物車両用のタイヤの場合には、これは、更に中間的なエラストマー強化材層をも含むことができ、この層は、該カーカス層と該内側層との間に位置し、該内側層を、また結果として該カーカス強化材を補強するものであり、また該カーカス強化材が受ける力を、部分的に非-局在化するためのものである。

本発明のタイヤは、その構造において、少なくとも1種の本発明の金属/ゴム複合体を含むという、必須の特徴を持ち、この複合体は、恐らく、例えば該ビードワイヤ5を含む該ビード領域4の一部、該クラウン強化材6に対する、交叉したクラウン層または保護層、あるいは該カーカス強化材7の全体または一部をなす層である。

【0037】

前に示したように、本発明の複合体は、あらゆる型のタイヤ、例えば乗用車の、バンまたは大型貨物車両用タイヤの、クラウン強化材において有利に使用できる。好ましくは、このような場合において、本発明のゴム組成物は、その加硫された状態(即ち、硬化後の状態)において、モジュラスE10を有し、これは、4MPaを越えるものであり、より好ましくは6~20MPaなる範囲、例えば6~15MPaなる範囲にある。

しかし、本発明の複合体は、工業用自動車、例えば大型貨物車両用タイヤの、カーカス強化材においても、同様に有利な用途を持つ。好ましくは、このような場合においては、本発明のゴム組成物は、その加硫された状態において、9MPa未満の、より好ましくは4~9MPaなる範囲の、モジュラスE10を有する。

【実施例】

【0038】

III. 本発明の態様の実施例

III-1. 本発明のゴム組成物の製造

10

20

30

40

50

以下のテストに関連して、その手順は以下の通りである：ジエン系エラストマー(または適用可能な場合には、ジエン系エラストマー混合物)、強化フィラー、および加硫剤系を除く、様々な他の成分を、充填率70%まで、密閉式ミキサに投入する。その初期タンク温度は約60 である。次いで、熱機械的加工(非-製造段階)を、単一の段階(例えば、約7分間に等しい、全混練期間)で、最大の「降下(dropping)」温度が約165~170 に達するまで行う。このようにして得た混合物を回収し、これを冷却し、次いで該加硫剤系(硫黄とスルフェナミド促進剤)を、30 にて、開放式ミキサ(ホモ-フィニッシャー)に添加し、次いで例えば3~10分間に渡り、全てを混合する(製造段階)。

次に、このようにして得た組成物を、薄い(2~3mmなる範囲の厚みを持つ)スラブに押し出して、その物理的または機械的諸特性を測定し、あるいはカレンダー掛けして、乗用車のタイヤのクラウン強化材の一部をなす、金属製のケーブル織物を製造する。

【0039】

以下のテストにおいて、天然ゴムおよびカーボンブラックを主成分とし、また8~12MPaなる範囲の、硬化後のモジュラスE10を持つ8種の異なるゴム組成物またはマトリックス、M-1~M-8(組成物M-1~M-4に対して約11MPa、およびマトリックスM-5~M-8に対して約9MPa)を使用する。

これら組成物の処方を、添付する表1および2に示す。これらは、本質的に、該エラストマーおよび該強化フィラーに加えて、パラフィン油、酸化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、硫黄およびスルフェナミド促進剤、これらの幾つか(M-1~M-4)に対して、強化用樹脂(フェノール樹脂+メチレンドナー)、および最後にコントロール組成物(M-1およびM-5)に対して、コバルト化合物単独、または本発明の組成物(M-2~M-4、M-6~M-8)に対して、コバルト化合物とランタニド化合物を含む金属/ゴム接着促進剤を含む。

【0040】

III-2. 金属製強化部材

黄銅で被覆した、乗用車用タイヤのクラウン強化材を強化するのに適した、微細な炭素鋼ワイヤ製のケーブルを使用する。

例えば、まず1mm近傍の中間径となるまで、圧延および/または引抜により加工-硬化した、機械ワイヤ(machine wires)(径5~6mm)から、あるいはまた径が1mm近傍にある市販の中間的ワイヤから直接、炭素鋼の微細ワイヤを製造する。使用した鋼は、公知の炭素鋼、例えばUSA AISI 1069型のものであり、その炭素含有率は約0.8%であり、約0.5%のマンガンを含み、残部は、鉄および該鋼の製造工程に関連する、通常の不可避の不純物(例えば、含有率は、珪素：0.25%；リン：0.01%；硫黄：0.01%；クロム：0.11%；ニッケル：0.03%；銅：0.01%；アルミニウム：0.005%；窒素：0.003%)からなる。次いで、これらの中間的径を持つワイヤを、その後の変換に先立ち、脱脂処理および/または酸洗い処理に掛ける。これらの中間的ワイヤ上に黄銅または亜鉛の被膜を堆積した後、「最終」加工-硬化と呼ばれる処理を、引抜き潤滑剤を含む湿潤媒体中で冷間引抜きすることによって、各ワイヤについて行う(即ち、パテントの最終的な加熱処理後に行う)。該引抜き潤滑剤は、例えば水性エマルジョンまたは分散液形状にある。

【0041】

使用するケーブルは、ラッピング処理されていない、また径約0.26mmを持つ3本のワイヤから作られた、公知の構造[1+2]を持つケーブル(Fm=180N；Rm=3200MPa；At=2.3%)であり、これらケーブルは、単一の真直ぐなコアワイヤを含み、その周りには、2本の他のワイヤで、12mmなるピッチにて、一緒にヘリックス状に(S方向)巻かれている。各炭素鋼ワイヤは、黄銅(64%の銅および36%の亜鉛)の層で被覆されている。この黄銅の被膜は、極めて薄く、実質上1μm未満であり、ワイヤ100g当たり、約0.35~0.40gの黄銅に等価である。これらケーブルの機械的諸特性は、以下の通りである：Fm=480N；Rm=3000MPa；At=2.7%。

III-3. 複合体-接着テスト

上記第I-2章において説明した接着テストにおいて使用するための、ゴムブロック形状にある、夫々C-1~C-8と命名した、8種の炭素鋼/ゴム複合体を、8種のゴムマトリックスM

10

20

30

40

50

-1~M-8および前に説明した該金属製強化部材から、カレンダー掛け処理により製造する。

【0042】

A) テスト1

この最初のテストでは、「熱的老化」条件下においた、複合体C-1~C-4の接着性能を比較する。

複合体C-1は、コントロールであり、従来のゴムマトリックスを含み、更に強化樹脂および接着促進剤としてのコバルト化合物を含む(マトリックスM-1)。複合体C-2~C-4は、3種とも全て本発明の複合体であり、これらは、そのゴムマトリックス(M-2~M-4)における有機ランタニド(ネオジウム、セリウムまたはサマリウム)の、付随的な存在のみによって区別される。

この接着テストにおいて得られた結果は、相対的単位(r.u.)で、添付した表3にまとめられており、ベースの値100は、該コントロール複合体について記録された、初期引裂き力(硬化直後)について使用している。

第一に、本発明による複合体は全て、コントロール(C-1)の値よりも僅かに大きい初期接着性(引裂き力Fa)を示し、問題とする複合体にしては、極めて高い(30daN程度)初期接着レベルによって特徴付けられる。

【0043】

熱的な老化後に、該コントロール複合体の引裂き力Faは、半分に低下するが、予想外のことに、本発明の複合体に関しては、基準値に対して、測定精度の範囲内で、約25%を越えない、僅かに逆の変化のみが示される。ここでは、より良好な結果は、有機セリウム化合物(複合体C-3)について得られ、これは初期状態において僅かに改善された(+4%)接着性を与え、また熱的な老化後においても実際上弱められることはなく、該コントロール複合体C-1と比較して、注目に値する。

従って、該有機ランタニド化合物の添加は、初期接着性を僅かに改善することを可能とし、また熱的老化後の接着性能の、著しい増加を可能とする。

B) テスト2

本発明の有利な効果を確認するために、本テストにおいては、今回は「熱および水分による老化」の条件下においた、複合体C-5~C-8の接着性能を比較する。複合体C-5はコントロールであり、特にコバルト化合物を接着促進剤として含有し、更に強化樹脂を含まない、従来のゴムマトリックス(マトリックスM-5)を含む。複合体C-6~C-8は、3種とも全て本発明の複合体であり、これらは、そのゴムマトリックス(M-6~M-8)における有機ランタニド(ネオジウム、セリウムまたはサマリウム)の、付随的な存在のみによって区別される。

【0044】

得られた結果を、相対的な単位(ベースの値100は、該コントロール複合体C-5について記録された初期引裂き力Faに対する値)で表して、添付した表4にまとめた。

問題とする複合体が何であれ、接着の初期レベルは常に極めて高いことに気付くであろう。老化後には、該コントロール複合体に関する引裂き力Faは、65%も減少し、一方で、過酷な老化にも拘らず、本発明の複合体に関しては、比較によると、約25%を越えない、極めて僅かな逆の変化のみが示されることに気付く。最良の結果は複合体C-7(セリウム)について得られ、初期状態において20%を越える接着性の改善が見られ、このことは注目に値することであり、また前のテストに関連して、該コントロール複合体(C-5)に対して、見かけ上は影響を受けない。

同一の金属製強化部材および同様なゴムマトリックスについて行った、補足的な接着テストは、更に唯一の接着促進剤としてのコバルト塩の代わりに、ランタニド化合物(2~4p hrのネオジウムまたはサマリウムアセチルアセトネート)を含む複合体が、熱および水分による老化後に、該コバルト塩を用いた場合よりも1.5~2.0倍も高い残留接着力(引裂き力)を示すことを明らかにした。

まとめると、上記のテストは、明らかに有機ランタニド塩が、金属とゴムとの間の接着性の、極めて有効な促進剤であり、また熱的な老化、特に湿潤条件下での老化後における

10

20

30

40

50

、該金属/ゴム複合体、および結果的にこれらを含むタイヤの寿命の大幅な増加を可能とすることを立証している。

10

【 0 0 4 5 】

【表 1】

ゴム組成	M-1	M-2	M-3	M-4
ジエン系エラストマー(1)	100	100	100	100
カーボンブラック(2)	55	55	55	55
酸化防止剤(3)	1.5	1.5	1.5	1.5
可塑剤(パラフィン油)	2	2	2	2
酸化亜鉛	8	8	8	8
ステアリン酸	0.6	0.6	0.6	0.6
メチレンアクセプタ(4)	1.0	1.0	1.0	1.0
メチレンドナー(5)	0.5	0.5	0.5	0.5
コバルト化合物(6)	1.0	1.0	1.0	1.0
ネオジムアセチルアセトネート(7)	--	1.0	--	--
セリウムアセチルアセトネート(8)	--	--	1.0	--
サマリウムアセチルアセトネート(9)	--	--	--	1.0
硫黄	4.5	4.5	4.5	4.5
スルフェナミド(10)	0.8	0.8	0.8	0.8

20

30

- (1) 天然ゴム；
- (2) N330 (標準ASTM D-1765に従う名称)；
- (3) N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン(Flexsys社からの「サントフレックス(Santoflex) 6-PPD」)；
- (4) レゾルシノール(スミトモ(Sumitomo)社から入手)；
- (5) HMT(Degussa社から入手したヘキサメチレンテトラミン)；
- (6) コバルトナフテネート(Sigma-Aldrich、製品番号544574)；
- (7) $C_{15}H_{21}NdO_6 \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich、製品番号460427)；
- (8) $C_{15}H_{21}CeO_6 \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich、製品番号381403)；
- (9) $C_{15}H_{21}SmO_6 \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich、製品番号517666)；
- (10) N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾール-スルフェナミド(Flexsys社からの「サントキュア(Santocure) CBS」)

40

【 0 0 4 6 】

【表 2】

ゴム組成	M-5	M-6	M-7	M-8
ジエン系エラストマー(1)	100	100	100	100
カーボンブラック(2)	55	55	55	55
酸化防止剤(3)	1.5	1.5	1.5	1.5
可塑剤(パラフィン油)	2	2	2	2
酸化亜鉛	8	8	8	8
ステアリン酸	0.6	0.6	0.6	0.6
コバルト化合物(4)	1.0	1.0	1.0	1.0
ネオジムアセチルアセトネート(5)	--	1.0	--	--
セリウムアセチルアセトネート(6)	--	--	1.0	--
サマリウムアセチルアセトネート(7)	--	--	--	1.0
硫黄	4.5	4.5	4.5	4.5
スルフェナミド(8)	0.8	0.8	0.8	0.8

10

(1) 天然ゴム；

(2) N330 (標準ASTM D-1765に従う名称)；

(3) N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン(Flexsys社からの「サントフレックス6-PPD」)；

20

(4) コバルトナフテネート(Sigma-Aldrich、製品番号544574)；

(5) $C_{15}H_{21}NdO_6 \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich、製品番号460427)；(6) $C_{15}H_{21}CeO_6 \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich、製品番号381403)；(7) $C_{15}H_{21}SmO_6 \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich、製品番号517666)；

(8) N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾール-スルフェナミド(Flexsys社からの「サントキュアCBS」)

【 0 0 4 7 】

【表 3】

複合体	Fa(r. u.)；初期状態	Fa(r. u.)；熱老化後
C-1(コントロール)	100	48
C-2(本発明)	110	74
C-3(本発明)	104	96
C-4(本発明)	107	85

30

【 0 0 4 8 】

【表 4】

複合体	Fa(r. u.)；初期状態	Fa(r. u.)；湿潤条件下での熱老化後
C-5(コントロール)	100	35
C-6(本発明)	94	74
C-7(本発明)	122	96
C-8(本発明)	99	92

40

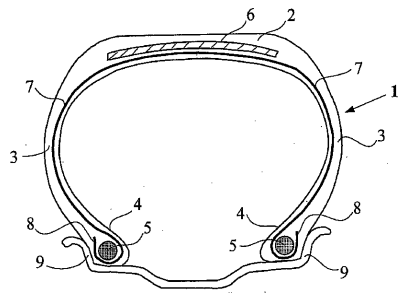
【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 9 】

【図 1】本発明によるラジアルカーカス強化材を含む、タイヤ1の動径方向の、極めて模式的な断面図である。

【 図 1 】

Figure 1



フロントページの続き

- (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 バルボタン ファニー
フランス エフ - 6 3 0 0 0 クレルモン フェラン ブールヴァール アリスティード ブリア
ン 5 6
- (72)発明者 カピオシュ ジャン リューク
フランス エフ - 6 3 1 4 0 シャテル ギュイヨン リュー アルフレッド ピュネット 4
- (72)発明者 グレヴァルディングール マルク
フランス エフ - 6 3 1 4 0 シャテル ギュイヨン ブールヴァール ドゥゼー 1 6
- (72)発明者 プーゼ ジェラルド
フランス エフ - 6 3 1 2 0 セイラ リュー ピエール シャヌー 9

審査官 岩田 行剛

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 3 / 0 5 4 0 8 1 (W O , A 1)
米国特許第 0 4 7 8 5 0 3 3 (U S , A)
特開 2 0 0 5 - 0 4 1 9 2 7 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 8 9 9 4 9 (J P , A)
特開昭 5 9 - 0 6 6 4 4 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 2 7 7 0 3 (J P , A)
特開昭 6 1 - 1 0 3 9 4 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L 1/00-101/14
C09J 1/00- 5/10
C09J 9/00-201/10