

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5997759号
(P5997759)

(45) 発行日 平成28年9月28日 (2016. 9. 28)

(24) 登録日 平成28年9月2日 (2016. 9. 2)

(51) Int. Cl.

F I

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

C O 8 L 9/00

C O 8 K 3/04 (2006. 01)

C O 8 K 3/04

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

C O 8 K 3/36

C O 7 F 9/6539 (2006. 01)

C O 7 F 9/6539 C S P

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

B 6 O C 1/00 A

請求項の数 10 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-504357 (P2014-504357)
 (86) (22) 出願日 平成24年4月16日 (2012. 4. 16)
 (65) 公表番号 特表2014-519529 (P2014-519529A)
 (43) 公表日 平成26年8月14日 (2014. 8. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/056912
 (87) 国際公開番号 W02012/140258
 (87) 国際公開日 平成24年10月18日 (2012. 10. 18)
 審査請求日 平成27年4月16日 (2015. 4. 16)
 (31) 優先権主張番号 11/01169
 (32) 優先日 平成23年4月14日 (2011. 4. 14)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 514326694
 カンパニー ジェネラレ デ エスタブリ
 シュメンツ ミシュラン
 フランス国 63000 クレルモン-フ
 ェラン クール サブロン 12
 (73) 特許権者 508032479
 ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
 ク ソシエテ アノニム
 スイス ツューハー 1763 グランジュ
 パコ ルート ルイ ブレイウ 10
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男

最終頁に続く

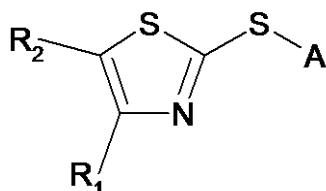
(54) 【発明の名称】 チアゾール誘導体を含むゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 種以上のジエンエラストマー、1 種以上の補強用充填剤および加硫系をベースとし、
 前記加硫系が、下記の式 (I) を有する化合物から選ばれる 1 種以上のチアゾール化合物を
 含むことを特徴とするタイヤ製造用のゴム組成物：

【化 1】

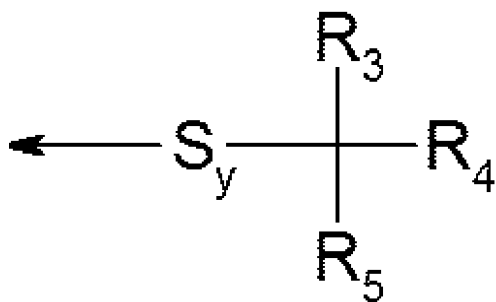


(I)

[式中、R₁およびR₂は、個々に、水素原子；或いは、線状、枝分れまたは環状のアルキル基、アラルキル基、アルキルアリール基およびアリール基から選ばれ、必要に応じて 1 個以上のヘテロ原子によって遮断されているC₁～C₂₅炭化水素基を示し、R₁およびR₂は一緒になって非芳香族環を形成し得るが、R₁およびR₂は一緒になって芳香族環は形成し得ず；Aは、下記から選ばれる：

・ 基：

【化 2】



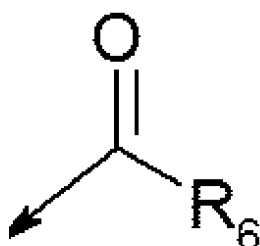
10

(式中、 R_3 、 R_4 および R_5 は、個々に、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を示し；

y は、1以上の整数である)；

・基：

【化 3】

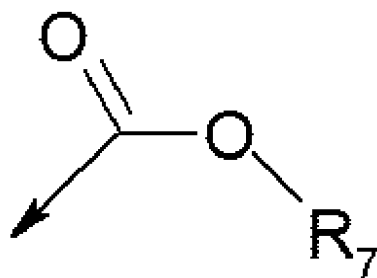


20

(式中、 R_6 は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である)；

・基：

【化 4】

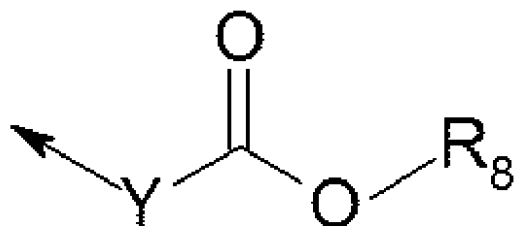


30

(式中、 R_7 は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である)；

・基：

【化 5】



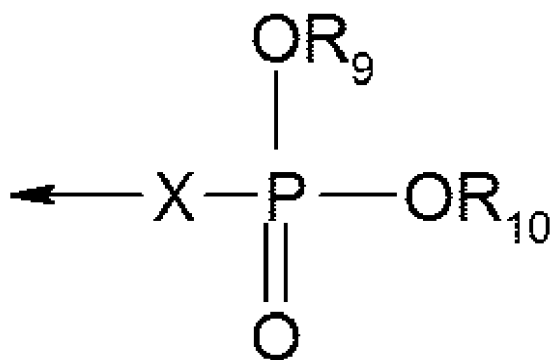
40

(式中、 Y は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断または置換されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素鎖であり；

R_8 は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である)；

50

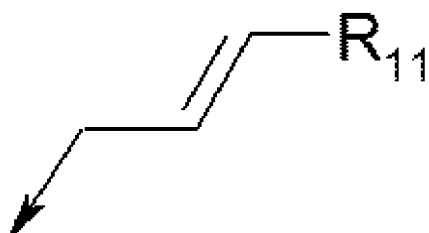
・基：
【化 6】



10

(式中、Xは、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断または置換されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素鎖であり；
 R_9 および R_{10} は、個々に、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を示す)；および、

・基：
【化 7】



20

(式中、 R_{11} は、水素原子、または必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である)]]。

【請求項 2】

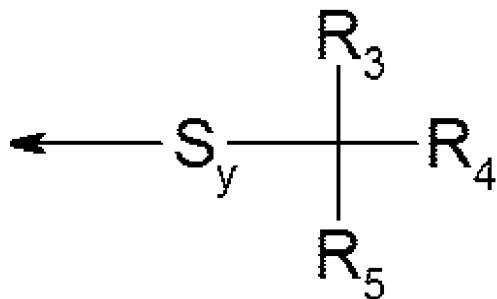
R_1 および R_2 が、個々に、水素原子またはメチル基を示す、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

30

Aが、下記の基から選ばれる、請求項 1 又は 2 記載の組成物：

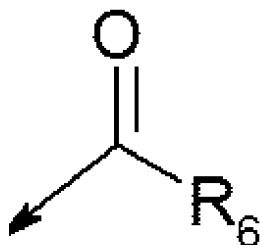
・基：
【化 8】



40

・基：

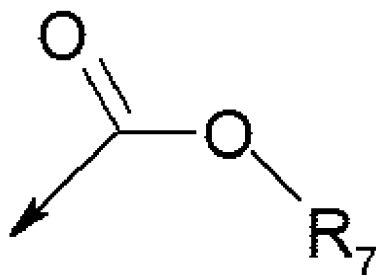
【化 9】



および、

・基：

【化 10】

(式中、yおよびR₃～R₇は、請求項1において定義したとおりである)。

【請求項4】

R₃～R₁₁基が、個々に、線状、枝分れまたは環状のアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアルキルアリール基から選ばれる、請求項1～3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】

XおよびY基が、個々に、線状、枝分れまたは環状アルキレン基、アリーレン基およびアルキルアリーレン基から選ばれる、請求項1～4のいずれか1項記載の組成物。

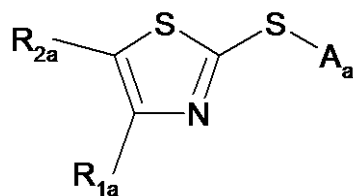
【請求項6】

前記1種以上のチアゾール化合物が、0.1～7phrを示す(phr：ジエンエラストマー100質量部当りの質量部)、請求項1～5のいずれか1項記載の組成物。

【請求項7】

下記の式(I')を有するチアゾール：

【化 11】



(I')

[式中、R_{1a}およびR_{2a}は、個々に、水素原子；或いは、線状、枝分れまたは環状のアルキル基、アラルキル基、アルキルアリール基およびアリール基から選ばれ、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されているC₁～C₂₅炭化水素基を示し、R_{1a}およびR_{2a}は一緒になって非芳香族環を形成し得るが、R_{1a}およびR_{2a}は一緒になって芳香族環は形成し得ず；

A_aは、下記の基から選ばれる：

・基：

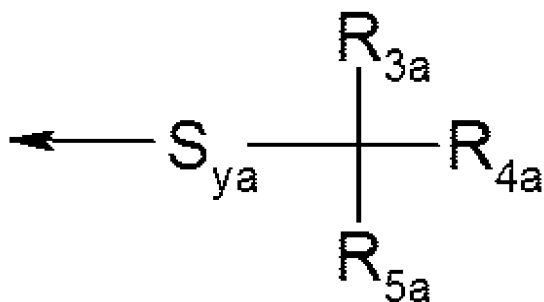
10

20

30

40

【化 1 2】



10

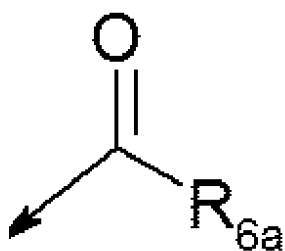
(式中、 R_{3a} 、 R_{4a} および R_{5a} は、個々に、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を示し；

y_a は、1以上の整数である；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、同時に、それぞれ、メチルおよび水素原子を示さないこと或いはアリールおよび水素原子を示さないことを条件とする)；

・基：

【化 1 3】



20

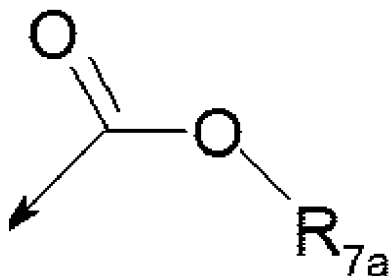
(式中、 R_{6a} は、必要に応じて1個以上のハロゲン、1個以上の線状または枝分かれのアルキル基、線状または枝分れのアルコキシ基、ヒドロキシルまたはニトロによって置換されている線状、枝分れまたは環状のアルキル基或いはアラルキル基から選ばれる、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、個々に、水素原子またはアルキル基を示すことを条件とする)；

30

・基

【化 1 4】



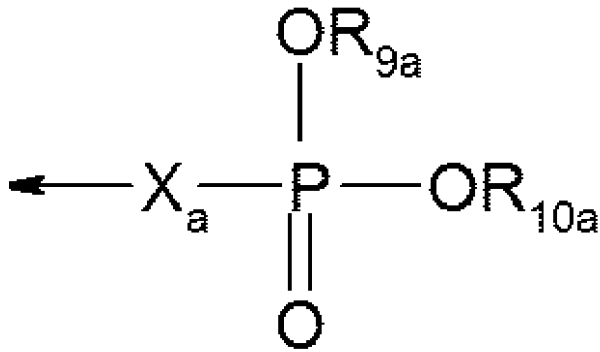
40

(式中、 R_{7a} は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、各々、メチルを示すことを条件とする)；

・基：

【化 1 5】



10

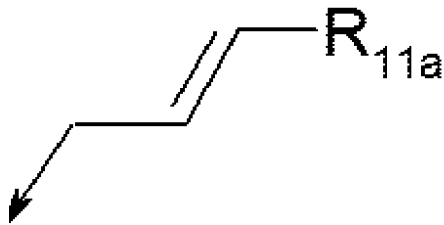
(式中、 X_a は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断または置換されているが、もう1個のホスホネート基を担持し得ない $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素鎖であり；

R_{9a} および R_{10a} は、個々に、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を示す；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、個々に、水素原子またはアルキル基を示すことを条件とする)；および、

・基；

【化 1 6】



20

(式中、 R_{11a} は、水素原子または $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、個々に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基を示すことを条件とする)】。

【請求項 8】

30

R_{1a} および R_{2a} が、個々に、水素原子またはメチル基を示す、請求項 7 記載のチアゾール。

【請求項 9】

$R_{3a} \sim R_{7a}$ および $R_{9a} \sim R_{11a}$ 基が、個々に、線状、枝分れまたは環状のアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアルキルアリール基から選ばれる、請求項 7 又は 8 のいずれか 1 項記載のチアゾール。

【請求項 10】

X_a 基が、線状、枝分れまたは環状のアルキレン基、アリーレン基およびアルキルアリーレン基から選ばれる、請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項記載のチアゾール。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、特にタイヤまたはタイヤ用の半製品、例えば、トレッドの製造において使用することのできるゴム組成物に関する；該組成物は、ジエンエラストマー、補強用充填剤、および特定のチアゾール化合物を含む加硫系をベースとする。

【背景技術】

【0002】

ジエンエラストマーのイオウによる加硫は、ゴム工業において、特に、タイヤ工業において広く使用されている。ジエンエラストマーを加硫するには、イオウ以外に、ベンゾチアゾール環系を有するスルフェンアミドのような一次加硫促進剤と、さらにまた、各種二

50

次加硫促進剤または加硫活性化剤、特に、単独のまたは脂肪酸と一緒に使って使用する酸化亜鉛(ZnO)のような亜鉛誘導体とを含む比較的複雑な加硫系を使用する。

【0003】

一次加硫促進剤として使用する上記ベンゾチアゾール環系を有するスルフェンアミドは、例えば、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)およびこれらの化合物の混合物である。

【0004】

また、2 (1,3 ベンゾチアゾール 2 イルジチオ) 1,3 ベンゾチアゾール(“MBTS”と略記する)も、一次加硫促進剤として知られている。

ゴム組成物は、十分な架橋性を示すと共に種々の流動特性間の許容し得る妥協点を保持していなければならない。

【発明の概要】

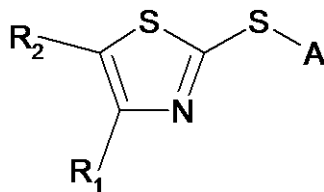
【0005】

この問題に因って、本出願法人は、チアゾール化合物を加硫促進剤として含む新規なゴム組成物を見出した。この新規なゴム組成物は、既知の促進剤に取って代る促進剤を使用して加硫し、通常使用する加硫促進剤を含むゴム組成物によって得られる流動特性の妥協点と同様な妥協点を理想的に有する組成物を得ることを可能にする。

【0006】

従って、本発明の主題は、1種以上のジエンエラストマー、1種以上の補強用充填剤および加硫系をベースとし、上記加硫系が、下記の式(I)を有する化合物から選ばれる1種以上のチアゾール化合物を含むことを特徴とするタイヤ製造用のゴム組成物である：

【化1】



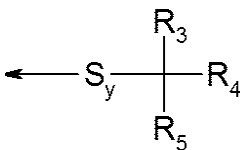
(I)

[式中、R₁およびR₂は、個々に、水素原子；或いは、線状、枝分れまたは環状のアルキル基、アラルキル基、アルキルアリール基およびアリール基から選ばれ、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されているC₁~C₂₅炭化水素基を示し、R₁およびR₂は一緒になって非芳香族環を形成し得るが、R₁およびR₂は一緒になって芳香族環は形成し得ず；

Aは、下記から選ばれる：

- ・水素原子；
- ・基：

【化2】

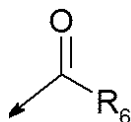


(式中、R₃、R₄およびR₅は、個々に、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されているC₁~C₁₈炭化水素基を示し；

yは、1以上、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、極めて好ましくは6以下の整数である)；

- ・基：

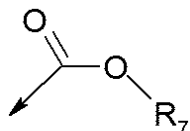
【化 3】



(式中、 R_6 は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 炭化水素基である)；

・基：

【化 4】

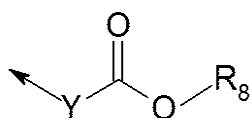


10

(式中、 R_7 は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 炭化水素基である)；

・基：

【化 5】



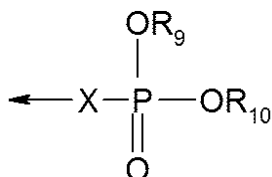
20

(式中、 Y は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断または置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 炭化水素鎖であり；

R_8 は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 炭化水素基である)；

・基：

【化 6】



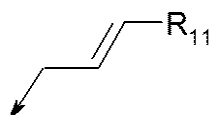
30

(式中、 X は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断または置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 炭化水素鎖であり；

R_9 および R_{10} は、個々に、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 炭化水素基を示す)；および、

・基：

【化 7】



40

(式中、 R_{11} は、水素原子、または必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 炭化水素基である)]]。

【0007】

上記および後記の式において、矢印()は、式(I)および(I')それぞれのAおよびA_g基のイオウ原子への結合点を意味する。

【0008】

本発明のもう1つの主題は、下記の段階を含むことを特徴とする、上述したようなタイヤの製造用のゴム組成物の製造方法である：

50

・上記１種以上の補強用充填剤を、上記ジエンエラストマー中に、第１段階において混入し、全てを、１回以上、110 と190 の間の最高温度に達するまで熱機械的に混練する段階；

・その後、第２段階において、上記架橋系を混入し、全てを110 よりも低い最高温度まで混練する段階。

【０００９】

好ましくは、本発明は、上記熱機械的混練段階と上記架橋系の混入段階の間に、混ぜ合せた生成物を100 以下の温度に冷却する段階を含む上記で定義したような方法に関する。好ましくは、この場合、上記最終段階は、第２のミキサーにおいて実施する。

【００１０】

本発明のさらなる主題は、本発明に従う組成物の、自動車接地系を意図する最終物品または半製品、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、エラストマー接合部、他の懸架要素および振動ダンパーの製造における使用である。特に、本発明に従う組成物は、タイヤを意図するゴム製の半製品、例えば、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、ビード、プロテクター、下地層、ゴムブロックおよび他の内部ゴム、特に、タイヤの上記領域間の結合または界面を提供することを意図するデカップリングゴムの製造において使用し得る。

【００１１】

本発明のさらなる主題は、本発明に従う組成物を含む、自動車接地系を意図する最終物品または半製品、特に、タイヤおよびタイヤ用半製品、特に、トレッドである。本発明に従うタイヤは、特に、乗用車、二輪車用；バン類、大型車両(即ち、地下鉄列車、バス、大型道路輸送車(トラック、けん引車両、トレーラー)または道路外車両、大型農業用車両および地ならし機から選ばれる産業用車両；航空機；および、他の輸送または操作用車両用を意図する。

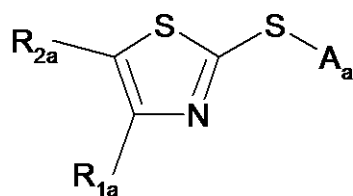
【００１２】

本発明のさらなる主題は、式(I)の１種以上のチアゾール化合物の、１種以上のジエンエラストマー、１種以上の補強用充填剤および加硫系をベースとする組成物中の加硫促進剤としての使用である。

【００１３】

本発明の最後の主題は、下記の式(I')を有するチアゾールである：

【化８】



(I')

[式中、R_{1a}およびR_{2a}は、個々に、水素原子；或いは、線状、枝分れまたは環状のアルキル基、アラルキル基、アルキルアリール基およびアリール基から選ばれ、必要に応じて１個以上のヘテロ原子によって遮断されているC₁～C₂₅炭化水素基を示し、R_{1a}およびR_{2a}は一緒になって非芳香族環を形成し得るが、R_{1a}およびR_{2a}は一緒になって芳香族環は形成し得ず；

A_aは、下記の基から選ばれる：

・基：

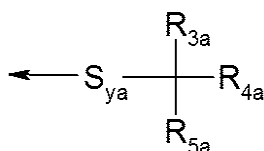
10

20

30

40

【化 9】



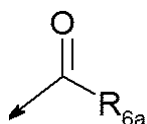
(式中、 R_{3a} 、 R_{4a} および R_{5a} は、個々に、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を示し；

y_a は、1以上、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、極めて好ましくは6以下の整数である；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、同時に、それぞれ、メチルおよび水素原子を示さないこと或いはアリールおよび水素原子を示さないことを条件とする)；

・基；

【化 10】



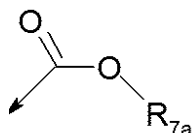
(式中、 R_{6a} は、必要に応じて1個以上のハロゲン、1個以上の線状または枝分れのアルキル基、線状または枝分れのアルコキシ基、ヒドロキシルまたはニトロによって置換されている線状、枝分れまたは環状のアルキル基或いはアラルキル基から選ばれる、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、個々に、水素原子またはアルキル基を示すことを条件とする)

；

・基

【化 11】

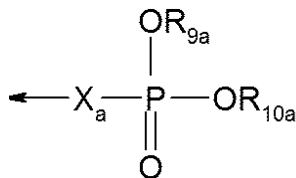


(式中、 R_{7a} は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、各々、メチルを示すことを条件とする)；

・基；

【化 12】



(式中、 X_a は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断または置換されているが、もう1個のホスホネート基を担持し得ない $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素鎖であり；

R_{9a} および R_{10a} は、個々に、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を示す；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、個々に、水素原子またはアルキル基を示すことを条件とする)

；

・基；

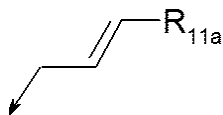
10

20

30

40

【化 1 3】



(式中、 R_{11a} は、水素原子または $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である；
但し、 R_{1a} および R_{2a} が、個々に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基を示すことを条件とする)。

【0014】

本発明およびその利点は、以下の説明および実施例に照らせば容易に理解し得るであろう。

【発明を実施するための形態】

【0015】

I. 使用する測定および試験方法

加硫促進剤として合成した化合物は、以下で示す装置および方法による質量分析およびNMRによって特性決定した。

【0016】

質量分析

期待される生成物の構造分析および不純物の構造測定は、DI/CI分析(イオン化モードとしての化学イオン化による質量分析への直接導入)によって実施した。

操作条件：

反応物ガス：2ml/分でのメタン/アンモニア(85/15)

供給物温度：200

掃引した質量範囲：1000m/zにおいて50

【0017】

NMR

合成した分子の構造分析とモル純度の測定は、NMR分析によって実施する。スペクトルは、5mm BBIz級“ブロードバンド”プローブを備えたBruker Avance 500 MHz分光計において獲得する。定量的 1H NMR試験は、単純な30°パルスシーケンスおよび64回獲得の各々間で3秒の繰返し時間を使用する。2D $^1H/^{13}C$ HSQCおよび $^1H/^{13}C$ HMBC試験結果と組合せた 1H NMRスペクトルは、分子の構造判定を可能にする(割当表参照)。モル定量は、定量的1D 1H NMRスペクトルから実施する。

【0018】

チアゾール加硫促進剤を試験するゴム組成物は、以下で示すようにして、硬化の前後において特性決定する。

【0019】

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により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 トルク(dN.mでの)によって、加硫反応の結果としての組成物の剛化の変化を説明する。測定値を規格DIN 53529：パート2 (1983年3月)従い処理する(転換速度定数は除く)： T_0 は、誘導時間、即ち、加硫反応を開始するのに必要な時間であり； T (例えば、 T_{99})は、%、即ち、最低トルクと最高トルクとの差の%(例えば、99%)の転換を達成するのに必要な時間である。

また、30%転換と80%転換の間で算出した最初の位数であり、加硫速度の評価を可能にする $K(\text{min}^{-1})$ として表す)で示す転換速度定数も測定する。この定数Kは、150 の硬化における流動曲線上のトルク上昇の勾配を測定することによって判定する。

【0020】

II. 発明を実施する条件

上記で説明したように、本発明に従う組成物は、1種以上のジエンエラストマー、1種以上の補強用充填剤、および加硫系をベースとする。

“ベースとする”組成物なる表現は、使用する各種構成成分の混合物および/または反

10

20

30

40

50

応生成物を含む組成物を意味するものと理解すべきである；これらベース構成成分のある種のもは、上記組成物の種々の製造段階において、特に、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する。

【0021】

本説明においては、特に明確に断らない限り、百分率(%)は、全て質量%である。さらにまた、“aとbの間”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aよりも大きくからbよりも小さいまでに及ぶ値の範囲を示し(即ち、限界値aとbを除く)、一方、“a~b”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aからbまでに及ぶ値の範囲を意味する(即ち、厳格な限定値aおよびbを含む)。

【0022】

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は、知られている通り、ジエンモノマー(2個の共役型または非共役型炭素 炭素二重結合を担持するモノマー)に少なくとも部分的に由来するエラストマー(即ち、ホモポリマーまたはコポリマー)を意味するものと理解すべきである。

【0023】

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。一般に、“本質的に不飽和”とは、15%(モル%)よりも多いジエン由来(共役ジエン)の単位含有量を有する、共役ジエンモノマー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されたい；従って、ブチルゴムまたはEPDMタイプのジエンと オレフィンとのコポリマーのようなジエンエラストマーは、上記の定義に属さず、特に、“本質的に飽和”のジエンエラストマー(低いまたは極めて低い常に15%よりも低いジエン由来単位含有量)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、“高不飽和”のジエンエラストマーは、特に50%よりも多いジエン由来(共役ジエン類)の単位含有量を有するジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。

【0024】

これらの定義を考慮すると、本発明に従う組成物において使用することのできるジエンエラストマーは、さらに具体的には、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を重合させることによって得られる任意のホモポリマー；

(b) 1種以上の共役ジエンを他のジエンまたは8~20個の炭素原子を有する1種以上のビニル芳香族化合物と共重合させること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個の炭素原子を含有する オレフィンを、6~12個の炭素原子を含有する非共役ジエンモノマーと共重合させることによって得られる3成分コポリマー、例えば、上記タイプの非共役ジエンモノマー、例えば、特に、1,4 ヘキサジエン、エチリデンノルボルネンまたはジシクロペンタジエンと一緒にエチレンおよびプロピレンから得られるエラストマー；および、

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

【0025】

本発明は任意のタイプのジエンエラストマーに当てはまるけれども、タイヤ技術における熟練者であれば、本発明は、好ましくは、特に上記のタイプ(a)または(b)の本質的に不飽和のジエンエラストマーと一緒に使用するものであることを理解されたい。

【0026】

以下は、共役ジエン類として特に適している：1,3 ブタジエン；2 メチル 1,3 ブタジエン；例えば、2,3 ジメチル 1,3-ブタジエン、2,3 ジエチル 1,3 ブタジエン、2 メチル 3 エチル 1,3 ブタジエンまたは2 メチル 3 イソプロピル 1,3 ブタジエンのような2,3 ジ(C₁~C₅アルキル) 1,3 ブタジエン；アリール 1,3 ブタジエン、1,3 ペンタジエンまたは2,4 ヘキサジエン。以下は、例えば、ビニル芳香族化合

10

20

30

40

50

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；クロロスチレン；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である。

【0027】

上記コポリマーは、99質量%と20質量%の間の量のジエン単位と1質量%と80質量%の間の量のビニル芳香族単位を含み得る。これらのエラストマーは、使用する重合条件、特に、変性剤および/またはランダム化剤の存在または不存在並びに使用する変性剤および/またはランダム化剤の量に依存する任意のミクロ構造を有し得る。上記エラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、序列または微細序列エラストマーであり得、分散液中、エマルジョン中または溶液中で調製し得る；これらのエラストマーは、カップリング剤および/または星型枝分れ剤(star branching agent)或いは官能化剤によってカップリングし得および/または星型枝分れ化し得或いは官能化し得る。カーボンブラックとカップリングさせるには、例えば、C-Sn結合を含む官能基または、例えば、アミノベンゾフェノンのようなアミノ化官能基を挙げることができる；シリカのような補強用無機充填剤とカップリングさせるには、例えば、シラノール基またはシラノール末端を有するポリシロキサン官能基(例えば、FR 2 740 778号、US 6 013 718号またはWO2008/141702号に記載されているような)、アルコキシシラン基(例えば、FR 2 765 882号またはUS 5 977 238号に記載されているような)、カルボキシシラン基(例えば、WO 01/92402号またはUS 6 815 473号、WO 2004/096865号またはUS 2006/0089445号に記載されているような)、或いはポリエーテル基(例えば、EP 1 127 909号、US 6 503 973号、WO 2009/000750号またはWO 2009/000752号に記載されているような)を挙げることができる。また、そのような官能化エラストマー類の他の例としては、エポキシ化タイプのエラストマー(SBR、BR、NRまたはIRのような)も挙げることができる。

【0028】

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

【0029】

要するに、本発明に従う組成物の1種以上のジエンエラストマーは、好ましくは、ポリブタジエン(“BR”と略記する)、合成ポリイソプレン(IR)、天然ゴム(NR)、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は、さらに好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、イソプレン/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する。

【 0 0 3 0 】

1つの実施態様によれば、上記ジエンエラストマーは、天然ゴムである。

もう1つの特定の実施態様によれば、上記ジエンエラストマーは、主として(即ち、50phr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)であるか、或いはSBR/BR、SBR/NR(またはSBR/IR)、またはBR/NR(またはBR/IR)、またはSBR/BR/NR(またはSBR/BR/IR)のブレンド(混合物)である。SBR(ESBRまたはSSBR)エラストマーの場合、特に、例えば20質量%と35質量%の間の中程度のスチレン含有量または例えば35質量%～45質量%の高スチレン含有量、15%と70%の間のブタジエン成分ビニル結合含有量、15%と75%の間のトランス 1,4 結合含有量(モル%)および - 10 と - 55 の間の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%(モル%)よりも多いシス 1,4 結合を有するBRとの混合物として使用し得る。

10

【 0 0 3 1 】

もう1つの特定の実施態様によれば、上記ジエンエラストマーは、主として(50phrよりも多くにおいて)、イソプレンエラストマーである。この態様は、特に、本発明の組成物を、タイヤにおいて、ある種のトレッド(例えば、産業車両用の)、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ビングプライ)、カーカス補強用プライ、側壁、ビード、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するように意図する場合である。

【 0 0 3 2 】

20

“イソプレンエラストマー”とは、知られている通り、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およびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれるジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。イソプレンコポリマーのうちでは、特に、イソブテン/イソプレンコポリマー(ブチルゴム; IIR)、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)またはイソブレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)が挙げられる。このイソプレンエラストマーは、好ましくは、天然ゴムまたは合成シス 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、さらにより好ましくは98%よりも多いシス 1,4 結合含有量(モル%)を有するポリイソプレンを使用する。

30

【 0 0 3 3 】

もう1つの特定の実施態様によれば、特に、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品)を意図する場合、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、特に、少なくとも1種のEPDMコポリマーまたは少なくとも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)を含み得る;これらのコポリマーは、単独で或いは上述したような高不飽和ジエンエラストマー、特に、NRもしくはIR、BRまたはSBRとの混合物として使用する。

【 0 0 3 4 】

本発明のもう1つの好ましい実施態様によれば、上記ゴム組成物は、- 70 と0 の間のTgを示す1種以上の“高Tg”ジエンエラストマーと- 110 と- 80 の間、より好ましくは- 105 と- 90 の間の1種以上の“低Tg”ジエンエラストマーとのブレンドを含む。高Tgエラストマーは、好ましくは、S SBR、E SBR、天然ゴム、合成ポリイソプレン(好ましくは95%よりも高いシス 1,4 連鎖化物(enchainment)含有量(モル%)を示す)、BIR、SIR、SBIR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。低Tgエラストマーは、好ましくは、少なくとも70%に等しい含有量(モル%)に従うブタジエン単位を含む;低Tgエラストマーは、好ましくは、90%よりも多いシス 1,4 連鎖化物含有量(モル%)を示すポリブタジエン(BR)からなる。

40

【 0 0 3 5 】

本発明のもう1つの特定の実施態様によれば、上記ゴム組成物は、例えば、30～100phr、特に50～100phrの高Tgエラストマーを、0～70phr、特に0～50phrの低Tgエラストマーと

50

のブレンドとして含む；もう1つの例によれば、上記ゴム組成物は、100phrの全体において、溶液中で調製した1種以上のSBRを含む。

本発明のもう1つの特定の実施態様によれば、本発明に従う組成物のジエンエラストマーは、90%よりも多いシス 1,4 連鎖化含有量(モル%)を示すBR(低Tgエラストマーとして)と1種以上のS SBRまたはE SBR(高Tgエラストマーとして)とのブレンドを含む。

【0036】

本発明に従う組成物は、1種だけ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、これらの単独または複数のジエンエラストマーは、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と、実際に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さえ組合せて使用することが可能である。

【0037】

II 2. 補強用充填剤

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

【0038】

全てのカーボンブラック、特に、タイヤにおいて通常使用する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)が、或いは、目標とする用途次第では、より高級シリーズのブラック類(例えば、N660、N683またはN722)も挙げられる。カーボンブラックは、マスターバッチの形で、イソプレンエラストマー中に既に混入させていてもよい(例えば、出願 WO 97/36724号またはWO 99/16600号を参照されたい)。

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

【0039】

用語“補強用無機充填剤”とは、本特許出願においては、定義によれば、カーボンブラックと対比して、“白色充填剤”、“透明充填剤”としても、または“非黒色充填剤”としてさえも知られており、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る、換言すれば、その補強役割において、通常のタイヤ級カーボンブラックと置換わり得る、その色合およびその由来(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；そのような充填剤は、一般に、知られているとおり、その表面でのヒドロキシル(OH)基の存在に特徴を有する。

【0040】

補強用無機充填剤を供給する物理的状態は、粉末、マイクロビーズ、顆粒、ビーズまたは任意の他の適切な濃密化形のいずれの形状であれ重要ではない。勿論、用語“補強用無機充填剤”は、種々の補強用無機充填剤、特に、下記で説明するような高分散性シリカ質および/またはアルミナ質充填剤の混合物を意味することも理解されたい。

【0041】

シリカ質タイプの鉱質充填剤、特にシリカ(SiO_2)、またはアルミナ質タイプの鉱質充填剤、特にアルミナ(Al_2O_3)が、補強用無機充填剤として特に適している。使用するシリカは、当業者にとって既知の任意の補強用シリカ、特に、共に $450\text{m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ であるBET比表面積とCTAB比表面積を示す任意の沈降またはヒュームドシリカであり得る。高分散性沈降シリカ(“HDS”)としては、例えば、Degussa社からのUltrasil 7000およびUltrasil 7005シリカ類；Rhodia社からのZeosil 1165MP、1135MPおよび1115MPシリカ類；PPG社からのHi Sil EZ150Gシリカ；Huber社からのZeopol 8715、8745または8

10

20

30

40

50

755シリカ類；または、出願 WO 03/16837号に記載されているような高比表面積を有するシリカ類が挙げられる。

【0042】

本発明に従う組成物を、低転がり抵抗性を有するタイヤトレッド用に意図する場合、使用する補強用無機充填剤は、特にシリカである場合、好ましくは $45\text{m}^2/\text{g}$ と $400\text{m}^2/\text{g}$ の間、より好ましくは $60\text{m}^2/\text{g}$ と $300\text{m}^2/\text{g}$ の間のBET比表面積を有する。

【0043】

好ましくは、補強用充填剤全体(カーボンブラックおよび/またはシリカのような補強用無機充填剤)の含有量は、20phrと200phrの間、より好ましくは30phrと150phrの間の量であり、最適量は、知られている通り、目標とする特定の用途によって異なる：例えば、自動車タイヤに関して期待される補強レベルは、勿論、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、または大型車のような実用車用タイヤに関して要求される補強レベルよりも低い。

【0044】

本発明の1つの実施態様によれば、30phrと150phrの間、より好ましくは50phrと120phrの間の量の無機充填剤、特にシリカと、任意構成成分としてのカーボンブラックとを含む補強用充填剤を使用する；カーボンブラックは、存在する場合、好ましくは20phr未満、より好ましくは10phr未満(例えば、0.1phrと10phrの間)の含有量で使用する。

もう1つの実施態様によれば、補強用充填剤は、カーボンブラックである。

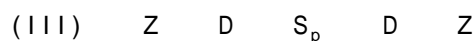
【0045】

知られている通り、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、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的および/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)、特に、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。

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

【0046】

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

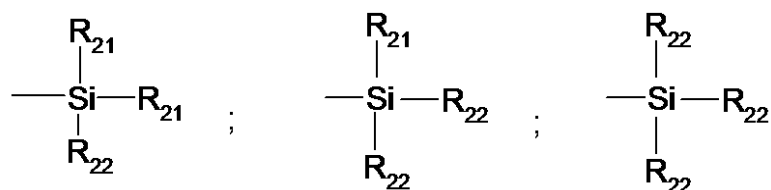


[式中、pは、2～8(好ましくは2～5)の整数であり；

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

Zは、下記の式の1つに相応する：

【化14】



(式中、 R_{21} 基は、置換されているかまたは置換されてなく、互いに同一かまたは異なるものであって、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{18}$ シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{18}$ アリール基(好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、シクロヘキシルまたはフェニル基、特に $C_1 \sim C_4$ アルキル基、特にメチルおよび/またはエチル)を示し；

R_{22} 基は、置換されているかまたは置換されてなく、互いに同一かまたは異なるものであって、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシルまたは $C_5 \sim C_{18}$ シクロアルコキシル基(好ましくは、 $C_1 \sim C_8$

アルコキシルおよび $C_5 \sim C_8$ シクロアルコキシルから選ばれる基、さらにより好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシルから選ばれる基、特にメトキシルおよびエトキシル)を示す)】。

【0047】

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

【0048】

さらに詳細には、シランポリスルフィドの例としては、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)またはビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドのような、
ビス($(C_1 \sim C_4)$ アルコキシル($C_1 \sim C_4$)アルキルシリル($C_1 \sim C_4$)アルキル)ポリスルフィド類
(特に、ジスルフィド、トリスルフィドまたはテトラスルフィド類)が挙げられる。特に、
これらの化合物のうちでは、式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ を有するTESPTと略称されるビス(3-
トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、または式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ を有
するTESPDと略称されるビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドを使用する。ま
た、好ましい例としては、特許出願WO 02/083782号(または、US 2004/132880号)に記載さ
れているような、ビス(モノ($C_1 \sim C_4$)アルコキシルジ($C_1 \sim C_4$)アルキルシリルプロピル)ポ
リスルフィド類(特に、ジスルフィド、トリスルフィドまたはテトラスルフィド類)、特に
、ビス(モノエトキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィドも挙げられる。

【0049】

アルコキシシランポリスルフィド類以外のカップリング剤の例としては、特に、特許出
願WO 02/30939号(またはUS 6 774 255号)およびWO 02/31041号(またはUS 2004/051210号)
に記載されているような、二官能性POS (ポリオルガノシロキサン)類またはヒドロキシシ
ランポリスルフィド(上記式(III)において、 $R_{22} = OH$)、或いは、例えば、特許出願WO 20
06/125532号、WO 2006/125533号およびWO 2006/125534号に記載されているような、アゾ
ジカルボニル官能基を担持するシランまたはPOS類が挙げられる。

【0050】

本発明に従うゴム組成物においては、カップリング剤の含有量は、好ましくは4phrと12
phrの間、より好ましくは3phrと8phrの間の量である。

【0051】

当業者であれば、もう1つの性質、特に、有機性を有する補強用充填剤を、この項にお
いて説明した補強用無機充填剤と等価の充填剤として、この補強用充填剤がシリカのよう
な無機層で被覆されているか、或いは、その表面上に、充填剤とエラストマー間の結合を
形成させるためにカップリング剤の使用を必要とする官能部位、特にヒドロキシル部位を
含むかを条件として使用し得ることを理解されたい。

【0052】

II 3. 加硫系

適切な架橋系は、イオウ(またはイオウ供与剤)と、一次加硫促進剤とをベースとする。
このベース架橋系に各種既知の二次加硫促進剤または加硫活性化剤、例えば、酸化亜鉛、
ステアリン酸もしくは等価の化合物、またはグアニジン誘導体(特に、ジフェニルグアニ
ジン)が加わってきて、下記で説明するような第1の非生産段階および/または生産段階に
おいて混入する。

【0053】

イオウは、本発明の組成物を本発明の好ましい形態に従ってタイヤトレッドを形成する
ことを意図する場合、好ましくは0.5phrと10phrの間、より好ましくは0.5phrと5phrの間
、特に0.5phrと3phrの間の含有量で使用する。

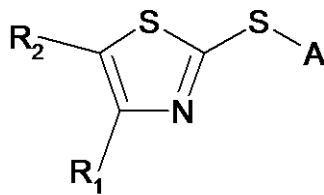
【0054】

一次加硫促進剤は、上記ゴム組成物を工業的に許容し得る時間内で架橋させると共に、
最低限の安全時間(“スコーチ”時間)を保持して、その間に、上記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ことを可能にしなければならない。

【 0 0 5 5 】

本発明によれば、加硫系は、一次加硫促進剤として、下記の式(I)を有する化合物から選ばれる1種以上のチアゾール化合物を含む：

【 化 1 5 】



(I)

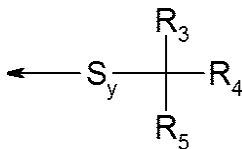
10

〔式中、 R_1 および R_2 は、個々に、水素原子；或いは、線状、枝分れまたは環状のアルキル基、アラルキル基、アルキルアリール基およびアリール基から選ばれ、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{25}$ 炭化水素基を示し、 R_1 および R_2 は一緒になって非芳香族環を形成し得るが、 R_1 および R_2 は一緒になって芳香族環は形成し得ず；

Aは、下記から選ばれる：

- ・ 水素原子；
- ・ 基；

【 化 1 6 】



20

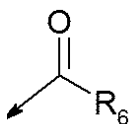
〔式中、 R_3 、 R_4 および R_5 は、個々に、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を示し；

yは、1以上、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、極めて好ましくは6以下の整数である)；

- ・ 基；

30

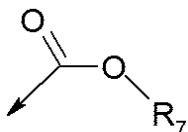
【 化 1 7 】



〔式中、 R_6 は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である)；

- ・ 基；

【 化 1 8 】

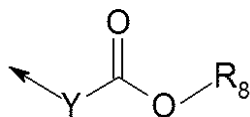


40

〔式中、 R_7 は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である)；

- ・ 基；

【化 19】



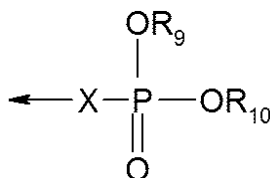
(式中、Yは、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断または置換されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素鎖であり；

R_8 は、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である)；

・基：

10

【化 20】



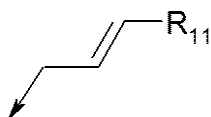
(式中、Xは、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断または置換されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素鎖であり；

R_9 および R_{10} は、個々に、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を示す)；および、

・基：

20

【化 21】



(式中、 R_{11} は、水素原子または必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である)]]。

【0056】

式(I)を有する上記化合物は、有利には、通常使用している促進剤化合物と全部または1部置換わり得る。

30

【0057】

環状アルキル基は、1個以上の環からなるアルキル基を意味するものと理解されたい。

1個以上のヘテロ原子によって遮断されている炭化水素基または鎖は、1個以上のヘテロ原子を含む基または鎖を意味するものと理解されたい；各ヘテロ原子は、上記の基または上記の鎖の2個の炭素原子間、上記の基または上記の鎖の1個の炭素原子と上記の基または上記の鎖のもう1つのヘテロ原子との間、または上記の基または上記の鎖の2個の他のヘテロ原子間に存在する。

上記1個以上のヘテロ原子は、窒素、イオウまたは酸素原子であり得る。

【0058】

40

第1の実施態様によれば、 R_1 および R_2 は、個々に、水素原子またはメチル基を示す。

第2の実施態様によれば、 R_2 は、各々水素原子を示す。

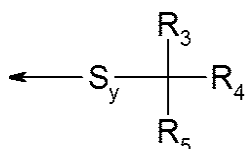
第3の実施態様によれば、 R_1 および R_2 は、各々メチル基を示す。

【0059】

式(I)の1種以上の化合物は、有利には、A基が下記の基から選ばれる化合物から選択する：

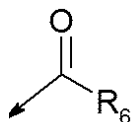
・基：

【化 2 2】



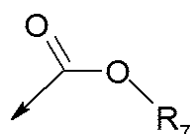
・基：

【化 2 3】



・基：

【化 2 4】



(式中、 y および $R_3 \sim R_7$ は、上記で定義したとおりである)。

【0 0 6 0】

$R_3 \sim R_{11}$ 基は、個々に、線状、枝分れまたは環状のアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアルキルアリール基から選ばれ得る。

XおよびY基は、個々に、線状、枝分れまたは環状アルキレン基、アリーレン基およびアルキルアリーレン基から選ばれ得る。

【0 0 6 1】

特定の実施態様によれば、 R_3 、 R_4 および R_5 基は、メチル基を示す。

特定の実施態様によれば、 R_6 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル、極めて好ましくはメチル基またはエチル基を示す。

特定の実施態様によれば、 R_7 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル、極めて好ましくはメチル基またはエチル基を示し、或いは、 R_7 は、例えばベンジル基のようなアラルキル基を示す。

【0 0 6 2】

特定の実施態様によれば、Yは、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキレン、極めて好ましくはプロピレン基またはエチレン基を示し； R_8 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル、極めて好ましくはメチル基またはエチル基を示す。

特定の実施態様によれば、Xは、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキレン、極めて好ましくはメチレン基またはエチレン基を示し； R_9 および R_{10} は、個々に、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル、極めて好ましくはメチル基またはエチル基を示す。

特定の実施例によれば、 R_{11} は水素原子を示す。

【0 0 6 3】

式(I)の特定の化合物としては、下記の化合物を挙げることができる：

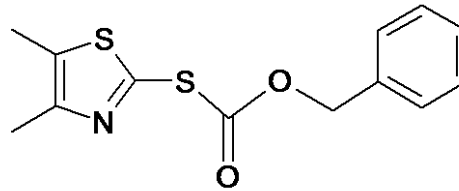
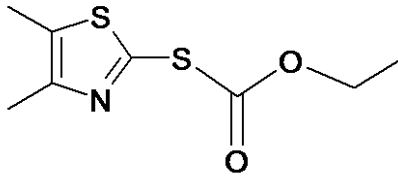
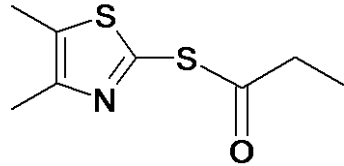
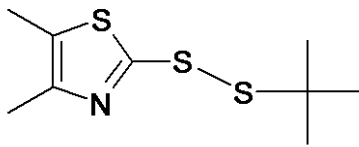
10

20

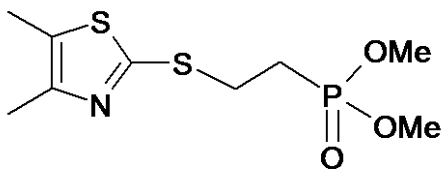
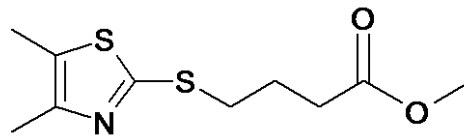
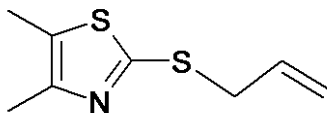
30

40

【化 2 5】



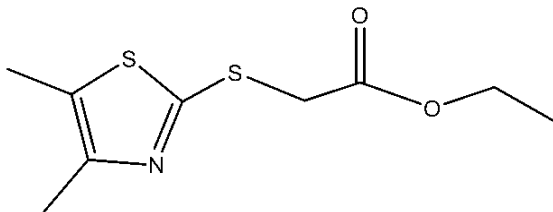
10



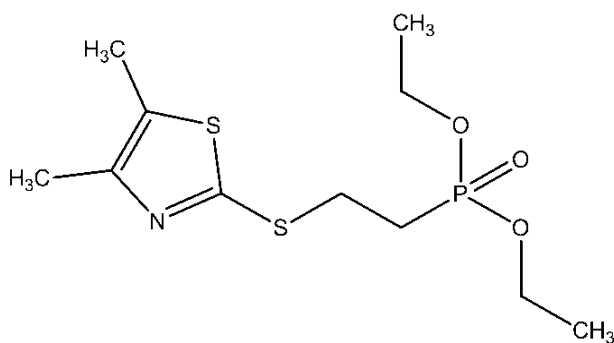
20

【 0 0 6 4】

【化 2 6】



30



40

【 0 0 6 5】

式(I))の1種以上の化合物は、一般に0.1~7phr、好ましくは0.2~7phr、より好ましくは0.5~7phr、さらに良好には0.5~5phrを示す。

【 0 0 6 6】

また、本発明に従う組成物の加硫系は、1種以上のさらなる一次促進剤、特に、チウラム、ジチオカルバミン酸亜鉛誘導体、スルフェンアミド、グアニジンまたはチオホスフェートの群の化合物も含み得る。

【 0 0 6 7】

II 4. 各種添加剤

50

また、本発明に従うゴム組成物は、例えば、可塑剤または増量剤オイル(後者は、性質的に芳香族系または非芳香族系のいずれかである)；顔料；オゾン劣化防止ワックス(Cire Ozone C32 STのような)、化学オゾン劣化防止剤、酸化防止剤(6 PPD)のような保護剤；疲労防止剤；補強用樹脂；例えば出願WO 02/10269号に記載されているような、メチレン受容体(例えば、フェノールノボラック樹脂)またはメチレン供与体(例えば、HMTまたはH3M)のような、タイヤ、特に、トレッドの製造を意図するエラストマー組成物において一般的に使用する通常の添加剤の全部または1部も含み得る。

【0068】

好ましくは、本発明に従う組成物は、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、パラフィンオイル、MESオイル、TDAEオイル、グリセリンエステル(特にトリオレアート)、好ましくは30よりも高い高Tg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。

【0069】

また、本発明に従う組成物は、カップリング剤以外に、補強用無機充填剤のカップリングの活性化剤、或いは、より一般的には、知られている通り、ゴムマトリックス中での無機充填剤の分散性を改良し組成物の粘度を低下させることによって、生状態における組成物の加工容易性を改良することのできる加工助剤も含有し得る；これらの加工助剤は、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)のような加水分解性シラン；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)；第一級、第二級または第三級アミン類(例えば、トリアルカノールアミン類)；ヒドロキシル化または加水分解性POS類、例えば、ジヒドロキシポリオルガノシロキサン類(特に、ジヒドロキシポリジメチルシロキサン類)；例えば、ステアリン酸のような脂肪酸である。

【0070】

II 5. ゴム組成物の製造

本発明に従うゴム組成物は、適切なミキサー内で、一般に、当業者にとって周知の一般的手順に従う2つの連続する製造段階、即ち、110と190の間、好ましくは115と150の間、さらにより好ましくは115と140の間の最高温度までの高温で熱機械的に加工または混練する第1段階(“非生産”段階とも称する)、および、その後の、典型的には110よりも低い、例えば、40と100の間の低めの温度で機械加工する第2の段階(“生産”段階とも称する)を使用して製造し、この仕上げ段階において、架橋または加硫系を混入し得る。

【0071】

本発明の好ましい実施態様によれば、加硫系を除いた本発明の組成物の全てのベース構成成分、即ち、1種以上の補強用充填剤および必要な場合のカップリング剤を、上記1種以上のジエンエラストマー中に、上記第1の“非生産”段階において、混練により、緊密に混入する、即ち、少なくともこれらの各種ベース構成成分を上記ミキサー内に導入し、混練を、1以上の工程において、110と190の間、好ましくは115と150の間の最高温度に達するまで熱機械的に実施する。

上記2つの段階は、1つの同じミキサーにおいて連続して実施してもよく、或いは、100よりも低い温度への冷却段階によって分離し、その後、最終段階を第2のミキサーにおいて実施してもよい。

【0072】

例えば、第1(非生産)段階は、1回の熱機械段階で実施し、その間に、全ての必須成分、任意構成成分としての補完的な加工助剤および加硫系を除いた各種他の添加剤を、通常の密閉ミキサーのような適切なミキサー内に導入する。この非生産段階の総混練時間は、好ましくは、1分と15分の間の時間である。上記第1非生産段階においてそのようにして得られた混合物を冷却した後、加硫系を、この場合、一般的にはオープンミルのような開放ミキサー内に低温で混入する；その後、全てを、数分間、例えば、2分と15分の間の時間混合する(生産段階)。

【 0 0 7 3 】

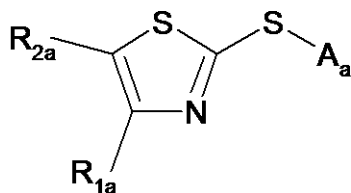
その後、そのようにして得られた最終組成物を、例えば、特に実験室での特性決定のためのシートまたはブランクの形にカレンダー加工するか、或いは、例えば、乗用車用のタイヤトレッドとして使用することのできるゴム形状要素の形に押出加工する。

【 0 0 7 4 】

II 6. 特定のチアゾール化合物

本発明のもう1つの主題は、下記の式(I')を有するチアゾール化合物である：

【 化 2 7 】



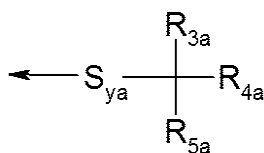
(I')

[式中、 R_{1a} および R_{2a} は、個々に、水素原子；或いは、線状、枝分れまたは環状のアルキル基、アラルキル基、アルキルアリール基およびアリール基から選ばれ、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{25}$ 炭化水素基を示し、 R_{1a} および R_{2a} は一緒になって非芳香族環を形成し得るが、 R_{1a} および R_{2a} は一緒になって芳香族環は形成し得ず；

A_a は、下記の基から選ばれる：

・基：

【 化 2 8 】



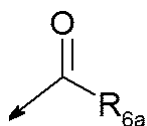
(式中、 R_{3a} 、 R_{4a} および R_{5a} は、個々に、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を示し；

y_a は、1以上、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、極めて好ましくは6以下の整数である；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、同時に、それぞれ、メチルおよび水素原子を示さないこと或いはアリールおよび水素原子を示さないことを条件とする)；

・基：

【 化 2 9 】



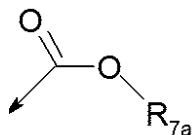
(式中、 R_{6a} は、必要に応じて1個以上のハロゲン、1個以上の線状または枝分れのアルキル基、線状または枝分れのアルコキシ基、ヒドロキシルまたはニトロによって置換されている線状、枝分れまたは環状のアルキル基或いはアラルキル基から選ばれる、必要に応じて1個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、個々に、水素原子またはアルキル基を示すことを条件とする)

；

・基

【化 3 0】

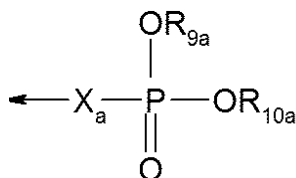


(式中、 R_{7a} は、必要に応じて 1 個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、それぞれ、メチルを示すことを条件とする)；

・基：

【化 3 1】



(式中、 X_a は、必要に応じて 1 個以上のヘテロ原子によって遮断または置換されているが、他のホスホン酸基を担持し得ない $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素鎖であり；

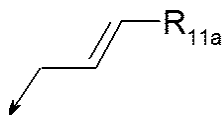
R_{9a} および R_{10a} は、個々に、必要に応じて 1 個以上のヘテロ原子によって遮断されている $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を示す；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、個々に、水素原子またはアルキル基を示すことを条件とする)

：

・基：

【化 3 2】



(式中、 R_{11a} は、水素原子または $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基である；

但し、 R_{1a} および R_{2a} が、個々に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基を示すことを条件とする)。

【0075】

環状アルキル基は、1 個以上の環からなるアルキル基を意味するものと理解されたい。

1 個以上のヘテロ原子によって遮断されている炭化水素基または鎖は、1 個以上のヘテロ原子を含む基または鎖を意味するものと理解されたい；各ヘテロ原子は、上記の基または上記の鎖の 2 個の炭素原子間、上記の基または上記の鎖の 1 個の炭素原子と上記の基または上記の鎖のもう 1 つのヘテロ原子との間、または上記の基または上記の鎖の 2 個の他のヘテロ原子間に存在する。

上記 1 個以上のヘテロ原子は、窒素、イオウまたは酸素原子であり得る。

【0076】

第 1 の実施態様によれば、 R_{1a} および R_{2a} は、個々に、水素原子またはメチル基を示す。

第 2 の実施態様によれば、 R_{1a} および R_{2a} は、各々水素原子を示す。

第 3 の実施態様によれば、 R_{1a} および R_{2a} は、各々メチル基を示す。

【0077】

有利には、式(1')のチアゾール化合物は、Aaが下記の基から選ばれるような化合物である：

・基：

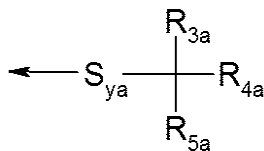
10

20

30

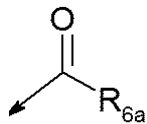
40

【化 3 3】



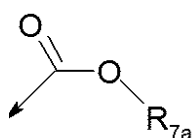
・基：

【化 3 4】



・基：

【化 3 5】



(式中、 y_a および $R_{3a} \sim R_{7a}$ は、上記で定義したとおりである)。

【0078】

$R_{3a} \sim R_{7a}$ および $R_{9a} \sim R_{11a}$ 基は、個々に、線状、枝分れまたは環状のアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアルキルアリール基から選ばれる；但し、これらの基の各々について上記で明確にした任意選択的条件付きとする。

X_a 基は、個々に、線状、枝分れまたは環状のアルキレン基、アリーレン基およびアルキルアリーレン基から選ばれ得る。

【0079】

特定の実施態様によれば、 R_{3a} 、 R_{4a} および R_{5a} は、メチル基を示す。

特定の実施態様によれば、 R_{7a} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル、極めて好ましくはメチル基またはエチル基を示し、或いは、 R_{7a} は、例えば、ベンジル基のようなアラルキル基を示す。

特定の実施態様によれば、 X_a 基は、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキレン、極めて好ましくはメチレン基またはエチレン基を示し、 R_{9a} および R_{10a} は、個々に、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル、極めて好ましくはメチル基またはエチル基を示す。

【0080】

II 7. 一般式(I)および(I')の促進剤の調製

当業者であれば、A基が水素原子である場合の一般式(I)のチアゾール化合物を如何にして調製するかは承知していることであり、この場合は、これらのチアゾールをチオールで置換する。このチオールは、当業者にとって既知の方法で塩化してチオラート化合物を得ることができる。

【0081】

当業者であれば、上記のチオールまたはチオラートから出発し、また、Aまたは A_a 基の性質に応じて、一般式(I)または(I')の化合物を下記で説明するようにして得ることができる：

・Aまたは A_a 基が、上記で定義したような、下記の基：

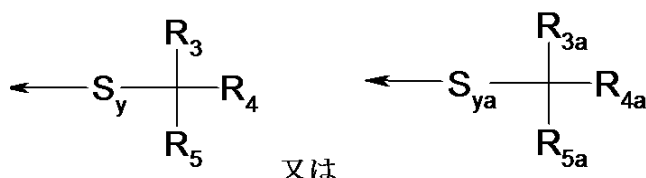
10

20

30

40

【化 3 6】



である場合、その化合物は、酸化的カップリングによって調製し得る。

【0082】

有機または無機酸化剤(例えば、アゾジカルボン酸ジイソプロピルまたは過硫酸アンモニウム或いはヨウ素または次亜塩素酸ナトリウム溶液)を、上記2種のチオールプレカー

10

サーの溶液に添加する。例えば、このタイプの手順は、下記の文献に記載されている：

- ・US 2 196 607号(1940年)におけるMathesによるNaOClによって；
- ・Stewart, Mathes, J. Org. Chem., 1949, vol.14, pp. 1111 1117における $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{20_8}$ によって。

【0083】

例えば、Birchは、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの存在下でのメチルメルカプタンの tert プチルメルカプタンによる酸化的カップリングを説明している(Birch et al. Journal of the Institute of Petroleum, 1953, vol. 39, pp. 206 210)。

【0084】

また、例えば、Brzezinska, EwaおよびTernay, Andrew L., Jr.により、論文Disulfide

20

s Syntheses Using 2,2' Dithiobis(benzothiazole), Journal of Organic Chemistry (1994), 59, 8239 8244において説明されているような、対称形ジスルフィドに対する再分配反応をアルキルメルカプタンの存在下を実施することからなるもう1つの手順に従うことも可能である。この方法は、対称形ジスルフィドと、例えばtert プチルメルカプタンのようなメルカプタンとをクロロホルム中で反応させて再分配をもたらすことからなる。

【0085】

この反応によれば、yまたはya = 1である誘導体を得られる。yまたはyaが1よりも大きい化合物を得るためには、イオウ原子を存在するイオウ イオウ結合間に挿入することが、例えば、例えばTetrahedron Letters, Volume 41, Issue 37, September 2000, pages

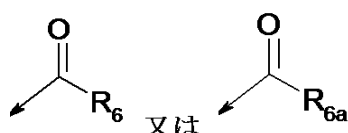
30

7169 7172に提示されているように、酢酸の存在下でのジクロロメタン中トリフェニルチオスルフェニルクロリドとの反応によって可能である。

【0086】

- ・AまたはA_a基が、上記で定義したような、下記の基：

【化 3 7】



を示す場合、この化合物は、チオールおよびその相応するチオラートと、R₆またはR_{6a}基を担持するカルボン酸またはその誘導体(酸クロリド、無水物)とのチオエステル交換反応に従って調製し得る。

40

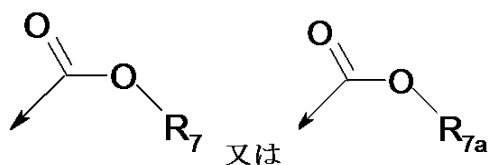
【0087】

例えば、Jan LarsenおよびChristine Lenoirは、Organic Syntheses, Coll. Vol. 9, p. 72 (1998) において、チオールと酸クロリドとの、生成した塩酸を捕捉するトリエチルアミンの存在下でのチオエステル交換反応を説明している；その反応は、ジクロロメタン中で、0 と10 の間の温度で実施する。

【0088】

- ・AまたはA_a基が、上記で定義したような、下記の基：

【化 3 8】



を示す場合、この化合物は、チオールと、R₇またはR_{7a}基を担持するアルキルクロロホルメート(この化合物自体は、商業的に入手可能であり得或いはアルコールとホスゲンまたはその誘導体の1種との反応によって調製し得る)との付加/脱離反応によって調製し得る。有機または無機塩基を添加して、生成した塩酸を捕捉することができる。

10

【0089】

この方法は、Taylor, Rogerによって、Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972~1999), 1983, pp. 291 296において説明されている。著者等は、エチルメルカプタンをメチルクロロホルメートとピリジンの存在下に反応させている。

チオールを使用する代りに、相応するチオラートを使用することも可能である。この方法は、Suzuki Shigenori, Hisamichi KanehikoおよびEndo Katsuyaによって、Heterocycles, 1993, vol. 35, # 2 pp. 895 900において説明されている。著者等は、ナトリウムメチルチオラートをメチルクロロホルメートと反応させてチオカルボネート誘導体を得ている。

20

【0090】

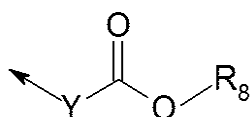
もう1つの合成経路は、チオールまたはそのチオラートをホスゲン(Chen, H.W. et al., Journal of the American Chemical Society, 1978, vol. 100, pp. 2370 2375) またはその誘導体の1種、例えば、トリホスゲン(WO 2008/038175号)と、必要に応じて例えば第三級アミンのような無機または有機塩基の存在下に反応させてクロロチオホルメート中間体を形成させている。この中間体は、その後、アルコールと第三級アミンのような有機塩基の存在下に反応させてチオカルボネート化合物を形成させている。この方法は、例えば、Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, p.166 (1973); Vol. 44, p.20 (1964) に記載されている。

【0091】

・A基が、上記で定義したような、下記の基：

30

【化 3 9】



を示す場合、この化合物は、チオールまたはそのチオラートと、例えばブromoエチルアセテートまたはメチル4 ブromoブチレートのような、ハロゲン基で置換され且つYおよびR₈基を担持するエステルとの間の求核置換によって調製し得る。

【0092】

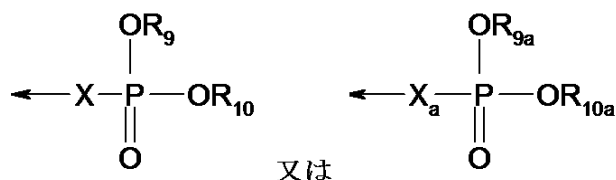
例えば、3メルカプタト 5,6ジフェニル 1,2,4 トリアジンとエチル3 ブロモプロピオネートとの酢酸エチル中での、生成した臭化水素酸を捕捉するためのトリエチルアミンの存在下での反応は、Bhalla, M., Srivastava, V.K., Bhalla, T.N.およびShanker, Kによって、Bollettino Chimico Farmaceutico (1995), 134(1), 9 15において説明されている。

40

【0093】

・AまたはA_a基が、上記で定義したような、下記の基：

【化 4 0】



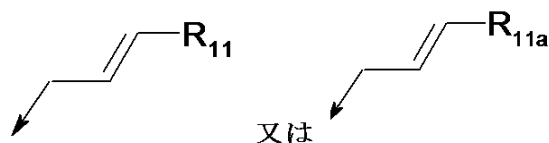
を示す場合、この化合物は、チオールまたはそのチオラートと、X、R₉およびR₁₀基またはX_a、R_{9a}およびR_{10a}基を担持するホスホネートまたはホスホン酸のハロゲン化誘導体、特に、プロモ またはクロロアルキルホスホネートとの間の求核置換によって調製し得る。

この反応は、例えば、ジエチル(2-プロモエチル)ホスホネートとナトリウムエタンチオラートとのエーテル中での反応について説明されている(Mikolajczyk, Marian, Costisella, Burkhard and Grzejszczak, Slawomir, Tetrahedron, 1983, vol. 39, # 7 pp. 1189-1193)。

【0094】

・AまたはA_a基が、上記で定義したような、下記の基：

【化 4 1】



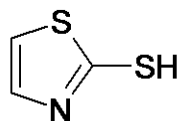
を示す場合、この化合物は、チオールまたはそのチオラートと、R₁₁およびR_{11a}基を担持するハロゲン化アリルとの間の、例えば、チオールと臭化アリルとの間の求核置換によって調製し得る。

例えば、トリアジンチオールとハロゲン化アリルの、アルコール中炭酸カリウムの存在下での反応は、Societe Belge de l'azote et des produits chimiques du Marlyの特許B E 503980号(1951年)に記載されている。

【0095】

式(1)の化合物の例は、例えばABCR社によって販売されている下記の式(1)の2-メルカプトチアゾールである：

【化 4 2】



(1)

【実施例】

【0096】

III. 実施例

A. 化合物の合成例

1. 化合物A：ジエチル 2-(4,5-ジメチルチアゾール-2-イルチオ)エチルホスホネートの合成

化合物Aを、下記の反応スキームに従って合成する：

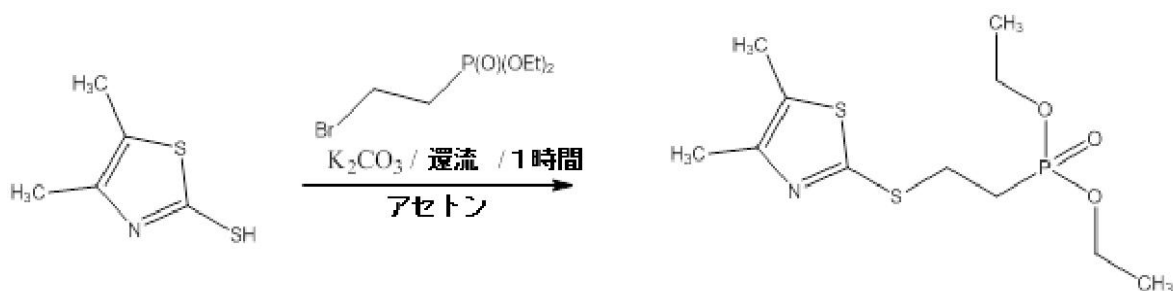
10

20

30

40

【化 4 3】



【 0 0 9 7 】

10

K_2CO_3 (2.85g、0.021モル、Aldrich社、>99%)を、1度に、30mlのアセトン中の4,5 ジメチルチアゾール 2 チオール(3.00g、0.021モル)の溶液に添加する。反応媒体を40と45 の間の温度で撹拌する。20分間撹拌した後、ジエチル 2 プロモエチルホスホネート(5.00g、0.020モル、Aldrich社、97%)を3分間に亘って添加する。反応媒体を還流下に1時間撹拌し、次いで周囲温度にゆっくり冷却する(2時間)。

【 0 0 9 8 】

残留塩から生成した沈降物を濾別し、フィルター上で、5mlのアセトンで洗浄する。濾液を、一定質量が得られるまで減圧(5~6ミリバール、23)下に濃縮する。

褐色油状物(5.382g、0.017モル、収率84%)を得る。

モル純度は、93%よりも高い(1H NMR)。

20

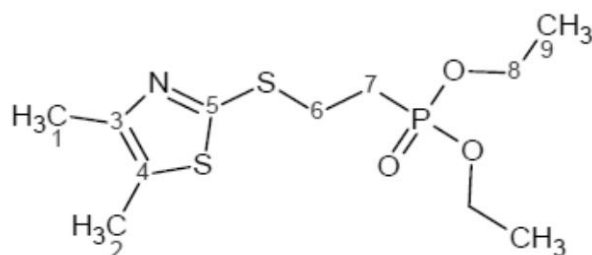
TLC : $R_f = 0.5$ (SiO_2 、EtOAc、UVおよび I_2 による可視化)。

【 0 0 9 9 】

得られた生成物のNMR特性決定：

d_6 DMSO中の 1H および ^{13}C NMRによって得られた化学シフトは、下記の表に示している。較正は、DMSOに対して実施している(1H 中2.44ppm、 ^{13}C 中39.5ppmにて、さらに、 $rs = 0$ による ^{31}P 較正；rs：参照スペクトル)。

【化 4 4】



30

【 0 1 0 0 】

番号	δ 1H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	2.15	14.2
2	2.23	10.7
3	/	147.8
4	/	126.5
5	/	156.9
6	3.17	26.9
7	2.15+2.12 (等価でない 1H)	25.2
8	3.95	61.1
9	1.18	16.0

40

50

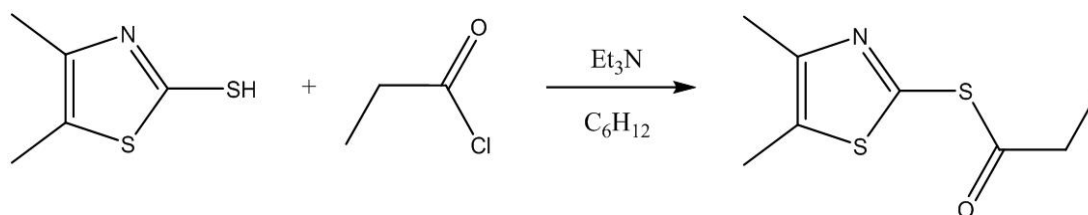
^{31}P の化学シフトは、27.2ppmである。

【0101】

2. 化合物B：4,5 ジメチルチアゾール 2 イル プロパンチオエートの合成

化合物Bを、下記の反応スキームに従って合成する：

【化45】



10

【0102】

シクロヘキサン(60ml)中の塩化プロピオニル(9.24g、0.100モル)の溶液を、シクロヘキサン(400ml)中の4,5 ジメチルチアゾール 2 チオール(14.5g、0.100モル)とトリエチルアミン(11.11g、0.110モル)の溶液に、5 で15分間に亘って添加する。反応媒体の温度を23 にゆっくり戻す(2時間)。引続き、反応媒体をこの周囲温度で2.0~2.5時間攪拌する。トリエチルアミンヒドロクロリド $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ をCelite(登録商標)上で濾別し、このフィルター上で、石油エーテルで洗浄する(50mlで3回、40/60 留分)。濾液を水洗する(50mlで3回)。有機相を分離し、混ぜ合せ、次いで、減圧(3~4ミリバール、32)下に濃縮して、17.93gの粗反応生成物を得る。

20

【0103】

粗反応生成物を石油エーテル(500ml)中に溶解し、この溶液を、水(150ml)中のトリエチルアミン(3.0g、0.030モル)の溶液で洗浄する。2相混合物を周囲温度で2時間激しく攪拌する。有機相を分離し、水洗する(50mlで3回)。分離し混ぜ合せた有機相を、減圧(32、3~4ミリバール)下に濃縮する。

液体(淡黄色)(16.1g、0.080モル、収率80%)を得る。

モル純度は、93%よりも高い(^1H NMR)。

TLC： $R_f = 0.61$ (SiO_2 、ヘプタン： $\text{EtOAc} = 1:1$ 、UVおよび I_2 による可視化)。

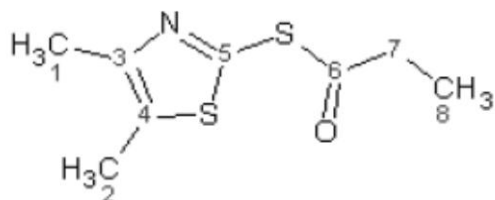
【0104】

得られた生成物のNMR特性決定：

30

d_1 クロロメタンの ^1H および ^{13}C NMRによって得られた化学シフトは、下記の表に示している。較正は、クロロホルムに対して実施している(^1H 中7.2ppm、 ^{13}C 中77ppmにて)。

【化46】



【0105】

40

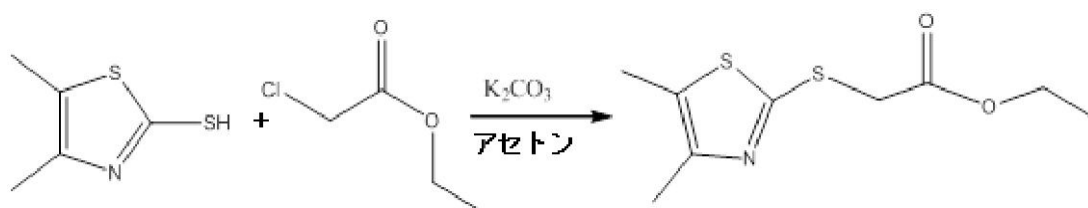
番号	^1H の δ (ppm)	^{13}C の δ (ppm)
1	2.29	14.5
2	2.32	11.3
3	/	149.4
4	/	131.9
5	/	148.2
6	/	193.3
7	2.65	37.0
8	1.17	9.1

10

【 0 1 0 6 】

3. 化合物C：エチル 2-(4,5-ジメチルチアゾール-2-イルチオ)アセテートの合成
化合物Cを、下記の反応スキームに従って合成する：

【 化 4 7 】



20

【 0 1 0 7 】

K_2CO_3 (10.50g、0.076モル)を、1度に、アセトン(400ml)中の4,5-ジメチルチアゾール-2-チオール(10.53g、0.073モル)の溶液に添加する。反応混合物を撹拌し、その後、クロロ酢酸エチル(8.89g、0.073モル)を滴下して添加する。反応媒体を2.5時間還流させる。その後、反応媒体を20℃に冷却する。反応媒体を濾過し、濾液を減圧下に濃縮して油状物(15.384g、0.067モル、収率92%)を得る。

モル純度は、96%よりも高い(^1H NMR)。

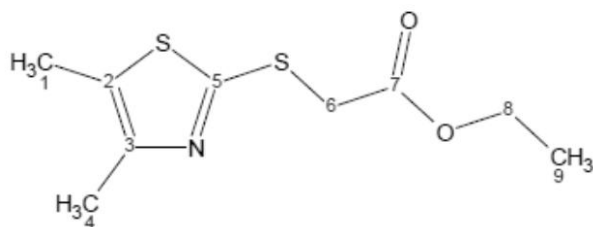
TLC： $R_f = 0.8$ (SiO_2 、シクロヘキサン： $\text{EtOAc} = 1:1$ 、UVおよび I_2 による可視化)。

【 0 1 0 8 】

NMR特性決定：

d_6 アセトン中の ^1H および ^{13}C NMRによって得られた化学シフトは、下記の表に示している。較正は、DMSOに対して実施している(^1H 中1.98ppm、 ^{13}C 中29.8ppmにて)。

【 化 4 8 】



40

【 0 1 0 9 】

	δ ^1H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	2.14	14.2
2	-	127.1
3	-	148.6
4	2.23	10.5
5	-	157.1
6	3.93	35.5
7	-	168.5
8	4.08	61.4
9	1.15	13.7

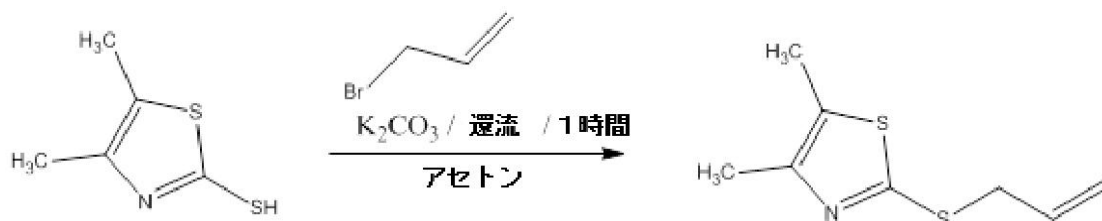
10

【 0 1 1 0 】

4. 化合物D : 2 (アリルチオ) 4,5 ジメチルチアゾールの合成

化合物Dを、下記の反応スキームに従って合成する：

【 化 4 9 】



20

【 0 1 1 1 】

K_2CO_3 (10.00g、0.072モル、Aldrich社、>99%)を、1度に、160mlのアセトン中の4,5ジメチルチアゾール 2 チオール(11.00g、0.075モル)の溶液に添加する。反応媒体を40と45 の間の温度で20分間攪拌する。その後、臭化アリル(11.00g、0.090モル、Acros社、99%)を2分間に亘って添加する。反応媒体を還流下に1時間攪拌し、次いで、周囲温度にゆっくり冷却する(1時間)。

【 0 1 1 2 】

沈降物を濾別し、フィルター上で、10mlのアセトンで洗浄する。濾液を、一定質量が得られるまで減圧(9~10ミリバール、24)下に濃縮する。

褐色油状物(12.22g、0.066モル、収率87%)を得る。

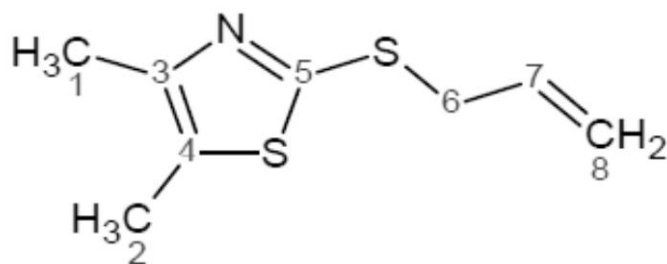
モル純度は、97%よりも高い(^1H NMR)。

【 0 1 1 3 】

NMR特性決定：

d_6 DMSO中の ^1H および ^{13}C NMRによって得られた化学シフトは、下記の表に示している。較正は、DMSOに対して実施している(^1H 中2.44ppm、 ^{13}C 中39.5ppmにて)。

【 化 5 0 】



40

【 0 1 1 4 】

50

番号	δ ^1H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	2.14	14.2
2	2.22	10.7
3	/	147.8
4	/	126.5
5	/	156.8
6	5.72	36.3
7	5.84	132.9
8	5.06+5.20	118.3

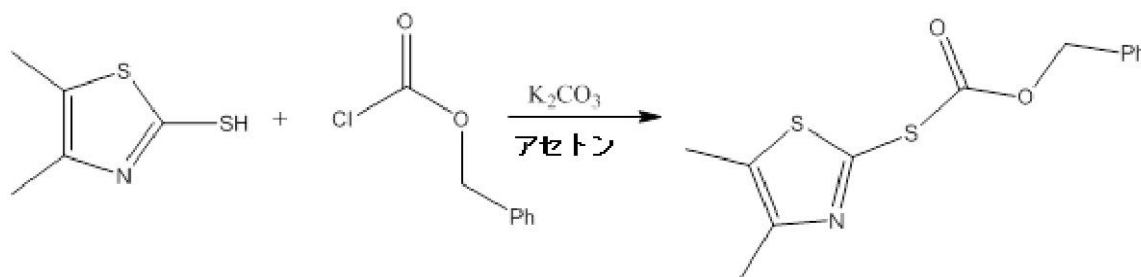
10

【0115】

5. 化合物E: 0 ベンジル S 4,5 ジメチルチアゾール 2 イル カルボノチオエートの合成

化合物Eを、下記の反応スキームに従って合成する:

【化51】



20

【0116】

K₂CO₃ (11.480g、0.083モル)を、1度に、アセトン(370ml)中の4,5 ジメチルチアゾール 2 チオール(10.041g、0.069モル)の溶液に添加する。反応混合物を攪拌し、ベンジルククロホルメート(11.810g、0.069モル)を滴下して添加する。反応媒体を3.5時間還流させる。その後、反応媒体を20 に冷却し、次いで濾過する。濾液を減圧(9~10ミリバー、30 ~35)下に濃縮する。得られた固形物を150mlのエタノールから再結晶化して、72 ~73 の融点を有する白色固形物(14.695g、0.053モル、収率76%)を得る。

30

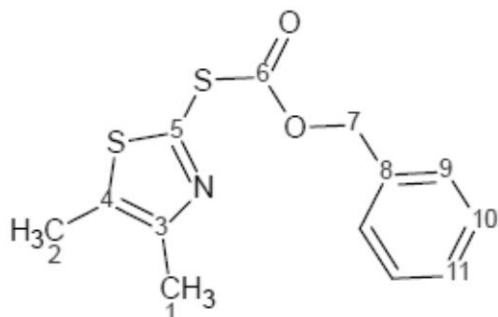
モル純度は、99%よりも高い(^1H NMR)。

【0117】

NMR特性決定:

d₆-DMSO中の ^1H および ^{13}C NMRによって得られた化学シフトは、下記の表に示している。較正は、DMSOに対して実施している(^1H 中2.44ppm、 ^{13}C 中39.5ppmにて)。

【化52】



40

【0118】

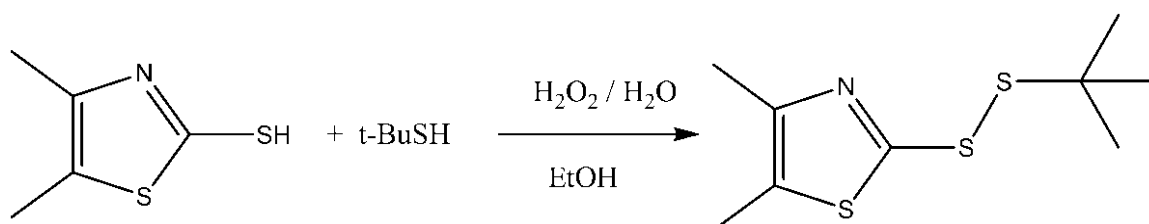
原子の番号	^1H の δ (ppm)	^{13}C の δ (ppm)
1	2.31	14.2
2	2.22	10.9
3	/	133.3
4	/	146.4
5	/	149.5
6	/	166.2
7	5.28	70.2
8	/	134.5
9/10/11	7.34	128.50 + 128.55 + 128.65

10

【 0 1 1 9 】

6. 化合物F : 2 (tert ブチルジスルファニル) 4,5 ジメチルチアゾールの合成
化合物Fを、下記の反応スキームに従って合成する :

【 化 5 3 】



20

【 0 1 2 0 】

H_2O_2 溶液 (9.0ml、0.080モル、水中30%) を、エタノール (60ml) 中の 2-メチル-2-プロパンチオール (6.31g、0.070モル) および 4,5-ジメチルチアゾール-2-チオール (10.17g、0.070モル) の溶液を50分間に亘って滴下して添加して、反応媒体の温度が31℃よりも低いようにする。反応媒体を還流させ、3.0時間攪拌する。周囲温度に戻した後、反応媒体をヘプタン (200ml) で希釈し、次いで、溶液を水洗する (50ml で 4 回)。水性相をヘプタンで洗浄する (25ml で 4 回)。混ぜ合せた有機相を水洗し (50ml で 2 回)、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、減圧 (T 浴 35℃、7 ミリバール) 下に濃縮する。

30

31℃の融点を有する固形物 (15.85g、0.068モル、収率97%) を得る。

モル純度は、99% よりも高い (^1H NMR)。

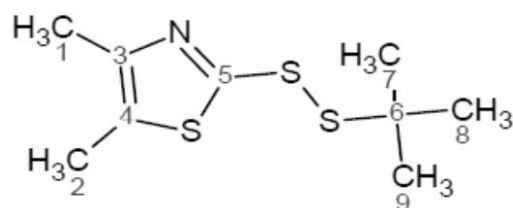
TLC : $R_f = 0.78$ (SiO_2 、ヘプタン : EtOAc = 1 : 1、UV および I_2 による可視化)。

【 0 1 2 1 】

NMR 特性決定 :

d_6 -DMSO 中の ^1H および ^{13}C NMR によって得られた化学シフトは、下記の表に示している。較正は、DMSO に対して実施している (^1H 中 2.44ppm、 ^{13}C 中 39.5ppm にて)。

【 化 5 4 】



40

【 0 1 2 2 】

番号	δ ^1H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	2.12	14.2
2	2.22	10.7
3	/	149.6
4	/	128.9
5	/	/
6	/	50.3
7/8/9	1.28	29.2

10

【 0 1 2 3 】

B. 組成物例

【 0 1 2 4 】

〔 実施例 1 〕

この実施例の目的は、カーボンブラックとシリカを含み、タイヤトレッドの製造において使用することができ、MBTSを一次加硫促進剤として含むゴム組成物(組成物C1)の性質を、化合物F(組成物C2)、化合物B(組成物C3)または化合物E(組成物C4)を一次加硫促進剤として含む本発明に従うゴム組成物の性質と比較することである。

各組成物の配合は、下記の表1に示している。量は、エラストマー100質量部当りの質量部(phr)で表している。

20

【 0 1 2 5 】

表 1

試験	C1	C2	C3	C4
BR (1)	30	30	30	30
SBR (2)	70	70	70	70
カーボンブラック(N234) (3)	4	4	4	4
シリカ (4)	80	80	80	80
6-PPD (5)	2	2	2	2
オゾン劣化防止ワックス C32 ST (6)	1.5	1.5	1.5	1.5
樹脂 (7)	20	20	20	20
シラン、液体 (8)	6.5	6.5	6.5	6.5
SAD (9)	2	2	2	2
DPG (10)	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	1.5	1.5	1.5	1.5
イオウ	1.2	1.2	1.2	1.2
MBTS*	1.2	-	-	-
化合物F	-	1.7	-	-
化合物B	-	-	1.5	-
化合物E	-	-	-	2.0

30

40

(1) 0.7%の1,2 ; 1.7%のトランス 1,4 ; 98%のシス 1,4 を含むポリブタジエン (Tg = -105) (モル%) ;

(2) 25%のスチレン、59%の1,2 ポリブタジエン単位および20%のトランス 1,4 ポリブタジエン単位を含むブタジエン/スチレンコポリマーSSBR (溶液中で調製したSBR) (Tg = -24) (モル%) ; 乾燥SBRとして表した含有量 (9質量%のMESオイルで増量したSBR、即ち、76phrに等しいSSBR+オイルの合計量) ;

(3) カーボンブラック ;

4) Rhodia社からのシリカ “Zeosil 1165MP”、“HDS”タイプ (BETおよびCTAB : 約160m²/g) ;

50

- (5) 酸化防止剤 6-PPD ;
 (6) オゾン劣化防止剤 ;
 (7) 脂肪族樹脂(C₅ ピュア) “Hikorez A 1100”、Kolon社から販売 ;
 (8) カップリング剤 ;
 (9) Uniqema社からのStearin “Pristerene” ;
 (10) ジフェニルグアニジン (Flexsys社からのPerkacit DPG) ;
 * 標章Rubator MBTSとしてG Quimica社から販売されているMBTS。

【 0 1 2 6 】

150 における流動特性を下記の表 2 に示している。

10

表 2

試験	C1	C2	C3	C4
K	0.59	0.28	0.44	0.44
T0 (分)	0.92	11.50	1.91	1.75

【 0 1 2 7 】

本発明に従う各組成物において得られた流動特性は、化合物F、BおよびEが、1 種以上の補強用充填剤を含むゴム組成物中の加硫促進剤として使用し得ることを明らかにしている。

20

【 0 1 2 8 】

〔 実施例 2 〕

この実施例の目的は、カーボンブラックを含み、タイヤトレッドの製造において使用することができ、MBTSを一次加硫促進剤として含むゴム組成物(組成物C1)の性質を、化合物F (組成物C2)、化合物B (組成物C3)または化合物E (組成物C4)を一次加硫促進剤として含む本発明に従うゴム組成物の性質と比較することである。

各組成物の配合は、下記の表 3 に示している。量は、エラストマー100質量部当りの質量部(phr)で表している。

【 0 1 2 9 】

表 3

試験	C1	C2	C3	C4
NR (1)	100	100	100	100
カーボンブラック(N234)	47	47	47	47
SAD (2)	2.5	2.5	2.5	2.5
ZnO	3	2.7	2.7	2.7
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5
MBTS (3)	0.38	-	-	-
化合物F	-	0.53	-	-
化合物B	-	-	0.46	-
化合物E	-	-	-	0.64

30

40

- (1) 天然ゴム ;
 (2) Uniqema社からのStearin “Pristerene” ;
 (3) 標章Rubator MBTSとしてG Quimica社から販売されているMBTS。

【 0 1 3 0 】

150 における流動特性を下記の表 4 に示している。

表 4

試験	C1	C2	C3	C4
K	0.32	0.16	0.42	0.37
T0 (分)	1.25	10.66	0.88	1.57

【 0 1 3 1 】

本発明に従う各組成物において得られた流動特性は、化合物F、BおよびEが、1種以上の補強用充填剤を含むゴム組成物中の加硫促進剤として使用し得ることを明らかにしている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 7 D 277/36	(2006.01)	B 6 0 C	1/00	Z
C 0 8 K 5/47	(2006.01)	C 0 7 D	277/36	
		C 0 8 K	5/47	

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100170944

弁理士 岩澤 朋之

(72)発明者 ヴェイランド アンネ

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 0 9 ラドゥー マニユファ
クチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エ
フ 3 5

(72)発明者 セボート ニコラ

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 0 9 ラドゥー マニユファ
クチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エ
フ 3 5

審査官 藤本 保

(56)参考文献 米国特許第 0 2 3 8 1 3 9 7 (U S , A)

特開平 0 5 - 0 1 7 4 9 0 (J P , A)

米国特許第 0 2 3 9 2 9 3 5 (U S , A)

米国特許第 0 2 6 0 3 6 4 7 (U S , A)

特開平 0 2 - 0 4 9 0 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 2

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

B 6 0 C 1 / 0 0

C 0 7 D 2 7 7 / 3 6

C 0 7 F 9 / 6 5 3 9

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)