

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-509469

(P2013-509469A)

(43) 公表日 平成25年3月14日(2013.3.14)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08L 21/00	(2006.01)	C08L 21/00		4 F 0 7 0
C08K 3/36	(2006.01)	C08K 3/36		4 J 0 0 2
C08J 3/22	(2006.01)	C08J 3/22	C E Q	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2012-535764 (P2012-535764) (86) (22) 出願日 平成22年10月25日 (2010.10.25) (85) 翻訳文提出日 平成24年6月26日 (2012.6.26) (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/066042 (87) 国際公開番号 W02011/051214 (87) 国際公開日 平成23年5月5日 (2011.5.5) (31) 優先権主張番号 0957692 (32) 優先日 平成21年10月30日 (2009.10.30) (33) 優先権主張国 フランス (FR)	(71) 出願人 512068547 コンパニー ゼネラル デ エタブリッ スマン ミシュラン フランス国 63040 クレルモン フ ェラン クール サブロン 12 (71) 出願人 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 ツェーハー 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】 ジエンエラストマーとシリカのマスターバッチの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シリカ/ジエンエラストマーマスターバッチの製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、下記の連続する工程を含むことを特徴とする、シリカ/ジエンエラストマーマスターバッチの製造方法に関する：

- ・シリカを少なくとも二価の金属元素でドーピングする工程；
- ・得られたドーブシリカの少なくとも1種の水中分散液を調製する工程；
- ・ジエンエラストマーラテックスを上記水性ドーブシリカ分散液と接触させ、これらを一緒に混合して凝固物を得る工程；
- ・凝固物を回収する工程；および、
- ・回収凝固物を乾燥させてマスターバッチを得る工程。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

下記の連続する工程を含むことを特徴とする、シリカ/ジエンエラストマーマスターバッチの製造方法：

- ・シリカを少なくとも 2 価の金属元素でドーピングする工程；
- ・得られたドーブシリカの少なくとも 1 種の水中分散液を調製する工程；
- ・少なくとも 1 種のジエンエラストマーラテックスを前記水性ドーブシリカ分散液と接触させ、これらを一緒に混合して凝固物を得る工程；
- ・凝固物を回収する工程；および、
- ・回収凝固物を乾燥させてマスターバッチを得る工程。

10

【請求項 2】

前記凝固物の回収工程を、濾過操作によって実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記凝固物の回収工程を、遠心分離操作によって実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記ジエンエラストマーラテックスが、天然ゴムラテックスである、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記ジエンエラストマーラテックスが、濃縮天然ゴムラテックスである、請求項 4 記載の方法。

20

【請求項 6】

シリカが、沈降シリカである、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

前記金属元素が、アルミニウムである、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

シリカのアルミニウムドーピング量が 2 質量 % 以上であり、接触時の配合物 pH が 4 よりも高い、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

シリカのアルミニウムドーピング量が、2.5 質量 % よりも多い、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記配合物 pH が、10 よりも低い、請求項 7 および 8 のいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 11】

前記配合物 pH が、8 と 10 の間である、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記 2 つの分散液を互いに接触させるときのシリカの量が、20phr と 150phr の間の量である (phr = エラストマー 100 質量部当りの質量部)、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

前記 2 つの分散液を互いに接触させるときのシリカの量が、30phr と 100phr の間の量である、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項記載の方法。

40

【請求項 14】

前記 2 つの分散液を互いに接触させるときのシリカの量が、30phr と 90phr の間である、請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

水性カップリング剤分散液を、前記水性ドーブシリカ分散液を前記ジエンエラストマーラテックスと接触させる前または接触させるときに添加する、請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】

請求項 1 ～ 15 のいずれか 1 項に従って製造したシリカ/ジエンエラストマーマスターバッチ。

50

【請求項 17】

シリカ含有量が、20phrと150phrの間である、請求項 16 記載のマスターバッチ。

【請求項 18】

シリカ含有量が、30phrと100phrの間である、請求項 16 および 17 のいずれか 1 記載のマスターバッチ。

【請求項 19】

シリカ含有量が、30phrと90phrの間、好ましくは30phrと70phrの間である、請求項 16 ~ 18 のいずれか 1 項記載のマスターバッチ。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に従って製造した少なくとも 1 種のシリカ/ジエンエラストマーマスターバッチをベースとするゴム組成物。

10

【請求項 21】

請求項 20 記載の組成物を含む最終物品または半製品。

【請求項 22】

請求項 20 記載の組成物を含むタイヤトレッド。

【請求項 23】

請求項 20 記載の少なくとも 1 種のゴム組成物を含むタイヤまたは半製品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、変性シリカとジエンエラストマーラテックス、特に天然ゴムラテックスを少なくとも含むシリカ/ジエンエラストマーマスターバッチの製造に関する。用語“マスターバッチ”は、充填剤および必要に応じて他の添加剤を導入しているエラストマーをベースとする組成物を示す。

本発明は、特に、そのようなマスターバッチの、無機充填剤で補強したジエンゴム組成物の製造における使用に関する；これらの組成物は、タイヤまたはタイヤ用の半製品、特にこれらのタイヤ用のトレッドの製造を意図する。

【背景技術】**【0002】**

タイヤトレッドにおいて充填剤によって付与される最適の補強特性をひいては高耐摩耗性を得るには、この充填剤は、エラストマーマトリックス中で、できる限り微分割され且つできる限る均一に分布する双方の最終形で存在することが適切であるが一般に知られている。しかしながら、そのような条件は、この充填剤が、一方では上記エラストマーとの配合中にマトリックス中に取込まれて且つ解凝固し、そして、他方ではこのマトリックス中に均一に分散する極めて良好な能力を有する場合にのみ得ることができる。

30

【0003】

知られているように、カーボンブラックはそのような能力を有するが、一般に、無機充填剤、特に、シリカの場合は異なる。このことは、相互親和性故に、これらの無機充填剤粒子がエラストマーマトリックス中で一緒に凝集する厄介な性向を有することによる。そのような相互作用は、充填剤の分散を、従って、補強特性を、配合操作中に生じさせ得る無機充填剤/エラストマー結合の全てを実際に得られるとした場合に達成することが理論的に可能であるレベルよりも実質に低いレベルに制限するという有害な結果を有する。これらの相互作用は、さらにまた、ゴム組成物の未硬化状態における粘度を上昇させ、従って、ゴム組成物を加工することがカーボンブラックが存在する場合よりも困難にしている傾向も有する。

40

【0004】

燃料節減および環境保護の必要性が優先事項となって以来、低下した負荷抵抗性を有するタイヤをその耐摩耗性を損なうことなく生産する必要性が判明してきている。

このことは、特に、これらのタイヤのトレッドにおいて、無機充填剤、特に、高分散性タイプの特定のシリカで補強した新規なゴム組成物を使用することによって可能になって

50

きている；上記特定のシリカは、補強の点で通常のタイヤ級カーボンブラックと拮抗し得ると共に、これらの組成物に、これらの組成物を含有するタイヤにおける低い転がり抵抗性と同義である低いヒステリシスを、さらにまた、降雨、積雪または氷結地面上での改良されたグリップ性をも付与する。

【0005】

使用者に提供するエネルギー節減性故に“グリーンタイヤ”とも称する低転がり抵抗性を有するタイヤ(“グリーンタイヤ概念”)において使用することのできる、HD(高分散性)シリカまたはHDS(高分散性シリカ)を充填剤したトレッドは、数多く開示されている。特に、特許出願EP 501 227号、EP 692 492号、EP 692 493号、EP 735 088号、EP 767 206号、EP 786 493号、EP 881 252号、WO99/02590号、WO99/02601号、WO99/02602号、WO99/06480号、WO00/05300号およびWO00/05301号を参照し得る。 10

【0006】

これらの従来技術の文献は、 $100\text{m}^2/\text{g}$ と $250\text{m}^2/\text{g}$ の間のBET比表面積を有するHDシリカの使用を教示している。実際に、“グリーンタイヤ”分野において使用されている高比表面積を有する1つのHDシリカは、特に、Rhodia社から販売されているシリカ“Zeosil 1165 MP”(約 $160\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する)である。このZeosil 1165 MPシリカの使用は、タイヤ性能、特に、満足し得る耐摩耗性と転がり抵抗性の点での良好な妥協点を得ることを可能にする。

【0007】

高比表面積を有するシリカを使用する利点は、主として、シリカ エラストマー結合数を増大させること、従って、エラストマーの補強レベルを増進させることが可能である点にある。このことが、タイヤトレッドゴム組成物において、通常使用する比表面積よりもおそらく高い、即ち、 $160\text{m}^2/\text{g}$ 辺りの高比表面積を有するシリカを使用して、特に、これらのトレッドの耐摩耗性を改良することが有利である理由である。しかしながら、充填剤の分散性と充填剤の比表面積の増大は、相反する性質であるとみなされている。このことが、高比表面積が充填剤粒子間の相互作用の増進を、ひいてはエラストマーマトリックス中での貧弱な充填剤分散および加工の困難性を意味する理由である。 20

【0008】

充填剤とエラストマーを“液”相中で配合することからなる、エラストマーマトリックス中での充填剤の分散性を改良するもう1つのタイプの解決法も構想されてきている。そうするためには、その方法は、水分散エラストマー粒子の形にあるラテックス形のエラストマーおよび充填剤の水性分散液、即ち、通常“スラリー”と称する水中に分散させたシリカに関連する。しかしながら、上記エラストマーラテックスを上記スラリーと接触させても、液媒中での凝固を可能にしない；この凝固は、乾燥後、所望のシリカ/エラストマーマスターバッチを得ることとなる固形物を得るためには必須である。このことは、シリカ凝結体(aggregate)が本来典型的に親和性であり、水との親和性を有することによる。そのように、シリカ凝結体は、エラストマー粒子自体とよりも水と高い親和性を有する。 30

【0009】

しかしながら、“液”相中でのこの凝固およびエラストマーマトリックス中の充填剤の良好な分散を得るための、エラストマーとシリカとの親和性を増進させるための薬剤、例えば、カップリング剤と、凝固を起させるための凝固剤と称する薬剤との組合せ使用による種々の解決法が提案されている。 40

即ち、例えば、特許 US 5 763 388号は、シリカを、ゴムラテックス中に、シリカを切断剤(cutting agent)で処理し、得られた処理シリカを通常の凝固剤と混合することによって取込ませることを提案している。

また、特許 EP 1 321 488号は、負荷電シリカの水性分散液を、ポリアミンのような凝固剤の存在下に、ジエンエラストマーラテックスおよびポリスルフィド切断剤含有エマルジョンと接触させることを提案している。

【発明の概要】

【0010】

本出願人等は、驚くべきことに、凝固剤もカップリング剤も使用しないで“液”相中で製造したシリカ/エラストマーマスターバッチを得る方法を見出した。そのような方法は、さらに、予め導入した充填剤の量に対して極めて良好な収率(80質量%よりも高い)のみならず充填剤のエラストマーマトリックス中での良好な分散も得ることを可能にする。

勿論、そのような方法は、上記したような高分散性シリカによって実施した場合に、なお一層有益であろう。

【0011】

本発明に従うシリカ/ジエンエラストマーマスターバッチの製造方法は、下記の連続する工程を含む：

- ・シリカを少なくとも二価の金属元素でドーピングする工程；
- ・得られたドーブシリカの少なくとも1種の水中分散液を調製する工程；
- ・ジエンエラストマーラテックスを上記水性ドーブシリカ分散液と接触させ、これらを一緒に混合して凝固物を得る工程；
- ・凝固物を回収する工程；および、
- ・回収凝固物を乾燥させてマスターバッチを得る工程。

10

【0012】

上記方法の1つの実施態様によれば、上記凝固物回収工程は、濾過操作によって実施する。

もう1つの実施態様によれば、上記凝固物回収工程は、遠心分離操作によって実施する。

20

好ましくは、ジエンエラストマーラテックスは、天然ゴムラテックス、さらにより好ましくは濃縮天然ゴムラテックスである。

本発明の1つの実施態様によれば、シリカは、沈降シリカである。

有利には、上記金属元素はアルミニウムであり、シリカのアルミニウムドーピング量は、好ましくは、2質量%以上であり、接触時の配合物pHは4よりも高い。

【0013】

本発明のもう1つの主題は、下記の連続する工程を含む方法に従って製造したシリカ/ジエンエラストマーマスターバッチである：

- ・シリカを少なくとも二価の金属元素でドーピングする工程；
- ・得られたドーブシリカの少なくとも1種の水中分散液を調製する工程；
- ・ジエンエラストマーラテックスを上記水性ドーブシリカ分散液と接触させ、これらを一緒に混合して凝固物を得る工程；
- ・凝固物を回収する工程；および、
- ・回収凝固物を乾燥させてマスターバッチを得る工程。

30

【0014】

本発明のさらにもう1つの主題は、上述の発明に従う本発明によって製造した少なくとも1種のシリカ/ジエンエラストマーマスターバッチをベースとするゴム組成物、さらにまた、少なくとも1種のそのようなゴム組成物を含む最終物品または半製品、タイヤトレッド、およびタイヤまたは半製品である。

また、本発明の主題は、シリカの量が20phrと150phrの間の量であり、アルミニウムを0.5phrよりも多い量で含み、シリカの質量に対するアルミニウム含有量が2質量%以上であり、好ましくは、ジエンエラストマーは主として天然ゴムを含むシリカ/ジエンエラストマーマスターバッチである。

40

【0015】

本発明の最後の主題は、シリカの量が20phrと150phrの間の量であり、アルミニウムを0.5phrよりも多い量でもって含み、シリカの質量に対するアルミニウム含有量が2質量%以上である少なくとも1種のシリカ/ジエンエラストマーマスターバッチをベースとするゴム組成物、さらにまた、少なくとも1種のそのような組成物を含む最終物品または半製品、タイヤトレッド、およびタイヤまたは半製品である。

【0016】

50

“ シリカを金属元素でドーピングする ” なる表現は、シリカの表面を修飾してこの金属元素をシリカの周辺層内部および/またはこのシリカの表面上に取込ませることを意味するものと理解されたい。拡大解釈すれば、用語 “ ドープシリカ ”、特に、“ アルミニウムドープシリカ ” は、金属元素、特に、アルミニウムをその周辺層の内部におよび/またはその表面上に含むシリカを意味するものと理解されたい。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

1. 測定および試験法

1) アルミニウムドーピングの測定

この方法は、原子発光分析法(ICP AES)によりドープシリカの表面アルミニウムを測定するのに使用する。これらのシリカは、市販シリカをドーピングすることによって調製する。

上記シリカは消化されないので、この方法により、シリカの芯部に存在するアルミニウムを測定することはできない。

【 0 0 1 8 】

a) 原理

アルミニウムを高温硫酸により溶解し、その後、誘導結合プラズマ 原子発光分析法(ICP AES)により測定する。表面アルミニウム含有量は、出発市販シリカのアルミニウム含有量を差引くことによって算出する。使用する校正範囲は、0 ~ 20mg/lのアルミニウムである。2回の測定を試験標本毎に実施する。

【 0 0 1 9 】

b) 装置

- ・ 精密(0.1mgスケール)てんびん；
- ・ 漏斗；
- ・ 100ml クラスA容量フラスコ；
- ・ 250ml クラスA容量フラスコ；
- ・ 10ml メスシリンダーまたは10ml 酸ディスペンサー；
- ・ 50ml メスシリンダー；
- ・ 0.1 ~ 1ml 容量可変目盛り付きマイクロピペット(例えば、エッペンドルフ型マイクロピペット)；
- ・ 0.5 ~ 5ml 容量可変目盛り付きマイクロピペット(例えば、エッペンドルフ型マイクロピペット)；
- ・ 0.45 μ m 孔径を有する酢酸セルロースシリンジフィルター；
- ・ 30ml サンプルホルダー；
- ・ ICP分光計(例えば、Jobin Yvon Activa M分光計)；
- ・ 250ml 広口エーレンマイヤーフラスコ；
- ・ 砂浴。

【 0 0 2 0 】

c) 反応剤

- ・ 超純水；
- ・ 濃硝酸(例えば、RP NORMAPUR REF 20.422.297)
 - d = 1.41
 - %HNO₃ = 65；
- ・ 濃塩酸(例えば、RP NORMAPUR REF 20.252.290)
 - d = 1.18
 - %HCl = 37；
- ・ 濃硫酸(例えば、RP MERCK REF 1.00731.1000)
 - d = 1.84
 - %H₂SO₄ = 95 ~ 97；
- ・ 1g/l アルミニウム標準溶液(例えば、MERCK REF HC 812641)。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

d) 操作方法

d) 1. 5容量%硫酸溶液の調製

200mlの脱塩水を、1リットルのクラスA容量フラスコに、メスシリンダーを使用して導入する。次に、50mlの濃(3.4)硫酸を、メスシリンダーを使用して導入する。均質化後、溶液を放置して冷却する。フラスコを脱塩水で容量ラインまでにする。

【 0 0 2 2 】

d) 2. 砂浴上の開放装置内でのシリカの調製

測定は、2回実施する。好ましくは、試験群毎に、ブランク試験を実施する(同じ条件下であるが試験標本を含まない調製物)。また、ドーピング前の原料シリカも分析する。

- ・ 250mgのシリカを、エーレンマイヤーフラスコに秤量する；
- ・ 20mlの5% (§ 5.1) 硫酸を上記フラスコ内に注ぎ込む；
- ・ 砂浴を使用して、内容物を完全に乾燥するまで加熱する；
- ・ フラスコを放置して冷却する；
- ・ エーレンマイヤーフラスコの壁を少量の水で濯ぎ、その後、12.5mlの65% (§ 3.2) 濃硝酸と12.5mlの37%濃塩酸を添加する(AIドーブシリカに対してのみ) (§ 3.3)；

- ・ 内容物を煮沸させる；
- ・ フラスコを放置して冷却し、その後、内容物を250ml目盛り付きフラスコに定量的に移す；

- ・ フラスコを、脱塩水を使用して容量ラインまでにする；
- ・ 溶液を、0.45 μmシリンジフィルターを使用して濾過する；
- ・ ICP AES分析を実施する。

【 0 0 2 3 】

d) 3. 較正範囲の調製物アルミニウム較正範囲の調製物

下記の表に示す反応剤は、c項において上述した濃度に相応する。

E0	E1	E2	E3	E4	
0	5	15	30	20	アルミニウム (mg/l)
90	89.5	89.0	88.5	88.0	超純水 (ml)
5	5	5	5	5	ディスペンサーを使用しての塩酸 (ml)
5	5	5	5	5	ディスペンサーを使用しての硝酸 (ml)
0	0.5	1.0	1.5	2.0	マイクロピペットを使用しての1000mg/lアルミニウム較正溶液 (mL)
100	100	100	100	100	総容量 (ml)

これらの較正標準は、4ヶ月間保存可能である。

【 0 0 2 4 】

10mg/lバリデーション対照の調製

検証対照は、測定群毎に、上記較正標準と同じ方法で、異なるバッチの1mlの1g/lアルミニウム標準溶液を導入することによって調製し、較正を検証することを可能にする。検証対照は、使用後保存しない。

【 0 0 2 5 】

d) 4. ICP AESによる測定分析順序

- 1) 較正；
- 2) 10mg/l (マグネシウム)または10mg/l (アルミニウム)バリデーション対照；
- 3) 試験標本 + ブランク試験；
- 4) E5 (20mg/lアルミニウム)検証標準。

【 0 0 2 6 】

0～50mg/lアルミニウム範囲における校正のバリデーション：

バリデーション対照(理論値：20mg/l)

許容範囲：19.6mg/l < [アルミニウム] < 20.4mg/l。

0～50mg/lアルミニウム範囲における分析順序のバリデーション(このバリデーションはドリフトが存在しないことを実証する)

E5検証標準(理論値：50mg/l)

許容範囲：49mg/l < [アルミニウム] < 51mg/l。

【 0 0 2 7 】

Activa ICP AESパラメーター

- ・ プラズマおよびスプレー設定：
- ・ サイクロスプレーチャンバー(スコットチャンバー)；
- ・ ポンプ速度：20rpm；
- ・ プラズマガス流量：12 l/分；
- ・ シースガス流量：0.2 l/分；
- ・ 補助ガス流量：0 l/分；
- ・ スプレー流量*：0.87ml/分；
- ・ スプレー圧*：2.97バール；
- ・ 濯ぎ時間：20秒；
- ・ 移送時間：30秒；
- ・ 安定化時間：20秒；
- ・ 同心スプレーノズル(Meinhard)；
- ・ ジェネレーター出力：1100W。

10

20

【 0 0 2 8 】

検出パラメーター：

パラメーター	Al
分析線	$\lambda_{Al} = 394.401\text{nm}$ ； 垂直背景：0.0741nm
	$\lambda_{Al} = 396.152\text{nm}$ ； 垂直背景：0.0783
積分時間	0.5秒
算出方式	平均(一点)
観測領域	1～512
インプットスロット	10
重複数	3

30

【 0 0 2 9 】

e) 結果

試験標本の表面アルミニウム含有量(質量%での)は、下記によって得られる：

表面Al = %Al_{ドーブシリカ} - %Al_{原料シリカ}；

例：Al_{160 MP} = 0.23質量%。

測定不確定性は、Jobin Yvon Activa M ICP AES分光計において、6日間に亘って1日3回測定を用いて判定した。得られる不確定性は、3つの標準偏差である。2.53質量%Alドーブシリカにおいては、不確定性は±0.23質量%であり、9.09%の相対的不確定性に相当する。

40

【 0 0 3 0 】

1) 2) pH測定

pHは、ISO 787/9規格に由来する下記の方法を使用して測定する(水中5%懸濁液のpH)。

50

装置

- ・Mettler Toledo MP225 pHメーター；
- ・自動温度補償による電極：
 - Inlab (登録商標) Reach Pro電極 (スラリーの合成およびpH用)；
 - Inlab (登録商標) Solids Pro電極 (配合物のpH用)；
- ・Heidolph MR3003加熱マグネチックスターラー。

【0031】

小器具

- ・水性シリカ分散液のpH用の100mlガラスビーカー(直径：4.7cm、高さ：7cm)；
- ・配合物のpH用の250mlガラスビーカー(直径：6.5cm、高さ：9.3cm)；
- ・上記各ビーカーのサイズに合致した棒磁石；
- ・5Lガラス二重壁反応器。

10

【0032】

操作方法

水性分散液または配合物のpH測定のための操作方法：

- 1) 4.01、7.01および10.01pH緩衝液による電極の較正；
- 2) 磁力攪拌により500rpmで攪拌する水性分散液(または配合物)；
- 3) ビーカー内での電極の浸漬およびpHの読取り。

ドーピング合成中のpH測定のための操作方法：

- 1) 4.01、7.01および10.01pH緩衝液による電極の較正；
- 2) 磁力攪拌(約650rpm)により攪拌する反応混合物；
- 3) 反応器内での電極の浸漬およびpHの読取り。

20

【0033】

1) 3) TGAによる充填剤量の測定

この操作方法の目的は、ゴムコンパウンドの各カテゴリーの構成成分を定量することである。構成成分の1つカテゴリーに相応する各々の3つの温度範囲を区分する：

- ・有機物、即ち、エラストマー、オイル、加硫剤等に相応する250 と550 の間の温度；
- ・損失物に相応する550 と750 の間の温度；
- ・灰分、即ち、ZnO、おそらくはシリカ等に相応する750 よりも高い温度。

30

上記方法は、未硬化コンパウンドおよび硬化コンパウンドの双方に適用する。

【0034】

a) 装置

・Mettler Toledoアナライザーをベースとする熱重量分析装置：TGA 851またはDSC1 TGAモデル；

- ・1/100mgてんびん(てんびんの型式およびモデル)；
- ・70μl(ふた無し)アルミナるつぼ(Mettler Toledo リファレンス 00024123)
- ・各種実験室器具品目：ピンセット、はさみ等。

【0035】

b) 原理

40

温度上昇に供したコンパウンド試験標本の質量損失をモニターする。温度上昇は、下記の2段階において生じる：

1) 揮発性物質を蒸発させ且つ有機物を熱分解させるための不活性(N₂)雰囲気中での25から550 までの加熱。これらの物質に由来する生成物の揮発は、先ず(300 未満において)揮発性物質に相応し、次いでコンパウンド中に当初から存在する有機物に相応する質量損失をもたらす。

2) 酸化性雰囲気(空気またはO₂)中でのカーボンブラック(および/または炭素物質)を焼失させるための750 までの加熱継続。カーボンブラック等に由来する生成物の揮発は、カーボンブラック(および/または炭素物質)の初期量に相応する質量損失をもたらす。

これらの処理後の残存する生成物は、一般に、無機物質、例えば、ZnO、シリカ等から

50

なる。

【 0 0 3 6 】

c) 測定

c) 1. 試験標本の調製

分析する生成物の量は、0.01mg内で秤量しなければならず、20mgと30mgの間である。その後、生成物を70 μ lのアルミナるつぼ(ふた無し)に入れる。

c) 2. 上記“方法”の明確化(温度プログラム)

以下の区分を連続して明確にする：

- ・第1区分：窒素中50 /分での25 から550 までの動的区分(40ml /分)；
- ・第2区分：空気(またはO₂)中10 /分での550 から750 までの動的区分(40ml /分)；
- “ブランク曲線減算”フィールドを活性化する。

10

測定は、いずれもブランク曲線によって自動的に補正される。ブランク曲線は、測定と同じ条件であるが空のるつぼによって得られる。ブランク曲線は、保存し、全てのその後の測定に対して使用する(各測定の前に新たなブランク試験は必要でない)。

【 0 0 3 7 】

c) 3. 測定の開始

炉の制御窓口を調べることによって、事前チェックを行い、窒素および空気流量(40ml /分)が適切に設定されているかを確認する。適切でなければ、これらの流量を、“ガスボックス”上に設置した調整器を使用して調整する。

ブランク曲線

20

ブランク曲線は、TGA操作マニュアルに記載されている手順を使用して描く。

測定

測定は、TGA操作マニュアルに記載されている手順を使用して実施する。

【 0 0 3 8 】

c) 4. 上記曲線の活用

TGA操作マニュアルの使用説明に従う：

- ・活用すべき曲線を選択し、開く；
- ・揮発性物質に相応する第1プラトーを、この曲線において、それぞれ25 とほぼ250の間で明確にする；
- ・揮発性物質の量に相応する質量損失(%での)を算出する；
- ・有機物に相応する第2プラトーを、この曲線において、それぞれほぼ250 の第1プラトー温度と550 の間で明確にする；
- ・有機物の量に相応する質量損失(%での)を算出する；
- ・損失物に相応する第3プラトーを、この曲線において、それぞれ550 と750 の間で明確にする；
- ・これらの損失物の量に相応する質量損失(%での)を算出する；そして、
- ・%での残留物または灰分含有量を算出する。

30

【 0 0 3 9 】

c) 5. 揮発性物質の存在

室温で蒸発し得る揮発性物質を含有するある種のコンパウンドにおいては、試験標本の調製と実際の測定開始の間で物質損失のリスクが存在する。これらの損失を、装置は考慮しない。

40

【 0 0 4 0 】

これらの損失を考慮し、コンパウンドの実際の組成を得るためには、下記の手順を実施し得る：

上記の工程c) 1～c) 3を、下記の設定点によって実施する：

- ・試験標本の調製中：空のるつぼの質量(P0)と試験標本の質量(P1)を記録する；
- ・測定の実施中：“るつぼ質量”フィールドおよび“試験標本質量”フィールドを、それぞれ、P0およびP1で示す。

【 0 0 4 1 】

50

実施(工程c) 4)においては、TGA装置は、損失物の判定において、TGA装置が測定の有効な出発時になるつばの質量から算出する試験標本の質量P2を考慮する、このことは、残留物を算出するのに最重要性を有する；P2は、時間T0 - P0での質量P3 (るつば + 試験標本) - P0を考慮するTGA装置が算出する。

各種構成成分および残留物の量は、調製中に明確にした試験標本質量P1に対して算出する(P2に対してではない)。

【 0 0 4 2 】

装置がそのとき算出した揮発性物質の量は、揮発性物質MVの1部、即ち、(P1 - P2)が調製と実際の測定開始の間の待機時間中に蒸発しているので間違いである。従って、MV値は、手入力で再算出しなければならない；

- ・ 質量に関して：MV (mgでの) = (P1 - P2) (mgでの) + 第1プラトー損失物(mgでの)；
- ・ 量について：T x MV (%での) = 100 x MV (mgでの)/P1、または100 - 第1プラトー残留物(%での)。

【 0 0 4 3 】

c) 6. %moでの充填剤量

この量は、%mo、即ち、有機物のパーセントで表し、TGA測定を下記の式を使用して解釈したときの計算によって得られる：

$$T \times \text{充填剤}(\%mo\text{での}) = 100 \times [(D)/(B + C)]$$

この式においては、Bは有機物(250 と550 の間の間隔における)のパーセントを示し、Cは損失物(550 と750 の間における)のパーセントを示し、Dは残留物(750 よりも上における)のパーセントを示す。

【 0 0 4 4 】

I 4) 凝固収率の測定

凝固収率は、回収乾燥質量(上記の各パラグラフにおけるTGA測定プロトコールにおいて明確にしたような揮発性物質の質量を差引いた)対意図した出発質量の100を掛けた比に相当する。

【 0 0 4 5 】

II. 本発明の詳細な説明

本発明に従うシリカ/ジエンエラストマーマスターバッチの製造方法は、下記の連続する工程を含む：

- ・ シリカを少なくとも二価の金属元素でドーピングする工程；
- ・ 得られたドーブシリカの水中分散液を調製する工程；
- ・ ジエンエラストマーラテックス、特に、天然ゴムラテックスを上記ドーブシリカ分散液と接触させ、これらを一緒に混合する工程；および、
- ・ 得られたマスターバッチを回収し、乾燥させる工程。

【 0 0 4 6 】

II 1) 水性シリカ分散液の調製

上記方法の第1工程においては、シリカを、少なくとも二価の金属元素によってドーピングする。少なくとも二価の金属元素としては、特に、アルミニウムを挙げることができる。シリカを“ドーピング”するこの工程は、有利には、特許出願WO 02/051750号に詳細に説明されているプロトコールに従って実施し得る。得られるドーピングレベルは、シリカの100質量部当りのアルミニウム質量パーセントに相応する。

【 0 0 4 7 】

本発明においては、当業者にとって既知の任意のシリカ(SiO₂)、特に、共に450m²/g未満であり、好ましくは30～400m²/gの範囲にあるBET表面積およびCTAB比表面積を示す任意の沈降または焼成シリカを使用し得る。特に、高特異性シリカ(“HDS”)を使用し得る。例えば、下記のシリカ類を挙げることができる：Degussa社からのUltrasil 7000およびUltrasil 7005；Rhodia社からのZeosil 1165MP、1135MPおよび1115MPシリカ類；PPG社からのHi Sil EZ150Gシリカ；Huber社からのZeopol 8715、8745または8755シリカ類；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。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

好ましくは2質量%以上の、さらにより好ましくは2.5質量%よりも高いドーピングレベルを有するドーブシリカを製造する；ドーピングレベルは、質量で示すドーブシリカ中に存在するアルミニウム含有量を示す。

【 0 0 4 9 】

その後、得られたドーブシリカを水中に分散させ、好ましくは、容易に“取扱い可能”であるように十分な粘度を有する分散液を得るようにする。例えば、水中で4質量%のシリカ含有量を有するドーブシリカ水性分散液を製造することができる。

有利には、上記分散液は、音波処理して凝結体を水中で安定化させるようにし、それによって後で製造するマスターバッチ中での上記水性ドーブシリカの分散を改良することを可能にする。この音波処理は、特に、PTZ (レファレンス75010) 結晶圧電コンバーター、プローブ用のプースターおよび直径19mm(127mmの高さに対して)のチタン合金プローブを備えたSonics and Materials社製の1500ワットVibracellジェネレーターを使用して実施し得る。

【 0 0 5 0 】

この水性ドーブシリカ分散液に強酸または弱酸のような酸化剤を添加して、この水性ドーブシリカ分散液のpHを改変して下記で説明する2つの分散液を互いに接触させるときに所望の配合物pHを得るようにすることは、有用であり得る。

当業者であれば、その場合、数回の操作の細分化を実施して上記水性分散液のpHを調整して所望の配合物pHを得るようにしなければならない。当業者であれば、あるべき配合物のpHを、注入容量および分散液各々のpHに従い、先験的に判定することは、pH変化に対する影響を有するエラストマーラテックスの本質に伴う極めて多くの変動要因のために可能ではないことは承知していることである。

【 0 0 5 1 】

II 2) ジエンエラストマーラテックス

上述したように、エラストマーラテックスは、水中に分散したエラストマー粒子の形にあるエラストマーの特定の形態である。

本発明は、ジエンエラストマーラテックスに関連する；ジエンエラストマーは、下記のように定義する。

知られている通り、用語“ジエン”エラストマーまたはゴムは、ジエンモノマー(共役型であり得るまたはあり得ない2個の炭素 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すべきである。

【 0 0 5 2 】

これら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。用語“本質的に不飽和”とは、一般に、共役ジエンモノマーに少なくとも部分的に由来し、15%(モル%)よりも多いジエン単位数またはジエン起源(共役ジエン類)単位数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。従って、ブチルゴムまたはEPDMタイプのジエン/ オレフィンコポリマーのようなジエンエラストマーは、上記の定義には属さず、特に“本質的に飽和”のジエンエラストマー(常に15%未満である、少ないまたは極めて少ないジエン起原単位数)と称し得る。“本質的に不飽和”のジエンエラストマーのカテゴリーにおいては、用語“高不飽和”ジエンエラストマーとは、特に50%よりも多いジエン起源(共役ジエン)の単位数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。

【 0 0 5 3 】

これらのジエンエラストマーのうちでは、天然ゴムと合成エラストマーとも区分し得る。

天然ゴム(NR)は、本発明にとって特に使用可能であり、“Natural Rubber Science and Technology”, edited by A.D. Roberts, Oxford University Press, 1988におけるK.F. Gaseley、A.D.T. GordonおよびT.D. Pendleによる第3章“Latex concentrates: properties

10

20

30

40

50

s and composition"に詳細に説明されているような種々の形態で存在する。

【0054】

特に、数種の形態の天然ゴムラテックスが商業的に入手可能である：“農園ラテックス”と称する天然ゴムラテックス；濃縮天然ゴムラテックス；エポキシ化ラテックス（即ち、ENR）；脱タンパク質ラテックス；および予備加硫ラテックス。農園天然ゴムラテックスは、アンモニアを添加して早期の凝固を回避しているラテックスであり；濃縮天然ゴムラテックスは、洗浄およびその後のさらなる濃縮に相当する処理を受けている農園ラテックスに相当する。種々のカテゴリーの濃縮天然ゴムラテックスが、ASTM D 1076 06規格に詳細に記載されている。これらの濃縮天然ゴムラテックスのうちでは、以下の濃縮天然ゴムラテックスを特に区分し得る：“HA”（高アンモニア）および“LA”（低アンモニア）ラテックス。本発明においては、HA濃縮天然ゴムラテックスを使用するのが有利である。

上記ラテックスは、直接使用してもよく、或いは前以って水に希釈してその加工を容易にすることもできる。

【0055】

本発明に従って使用することのできる“合成ジエンエラストマー”なる表現は、さらに詳細には、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) 例えば、エチレンと、プロピレンと、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のような下記のタイプの非共役ジエンモノマーとから得られるエラストマーのような、エチレンと、3～6個の炭素原子を有するオレフィンとを、6～12個の炭素原子を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、；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。

【0056】

以下は、共役ジエン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；および2,4-ヘキサジエン。適切なビニル芳香族化合物は、例えば、スチレン；オルソ、メタおよびパラ-メチルスチレン；市販の“ビニルトルエン”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；ジビニルベンゼンおよびビニルナフタレンである。

【0057】

上記コポリマーは、99質量%と20質量%の間のジエン単位および1質量%と80質量%の間のビニル芳香族単位を含み得る。上記エラストマーは、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。これらのエラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、序列または微細序列エラストマーであり得、分散液として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/または星型形状化剤(star configuring agent)或いは官能化剤によってカップリングしおよび/または星型形状化し或いは官能化し得る。カーボンブラックに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ン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にカップリングさせるには、例えば、シラノール官能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号およびWO 2008/141702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）

、カルボキシル基(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、他の官能化エラストマーの例としては、エポキシ化エラストマー(SBR、BR、NRまたはIRのような)も挙げることができる。

【0058】

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ASTM D3418に従って測定したTg (ガラス転移温度)、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；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類の場合は、特に適しているのは、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、および、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である。

【0059】

要するに、本発明に従う1種以上の合成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)、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ブレンドによって形成され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、スチレン/ブタジエン(SBR)コポリマー、ブタジエン/イソプレン(BIR)コポリマー、スチレン/イソプレン(SIR)コポリマーおよびスチレン/ブタジエン/イソプレン(SBIR)コポリマーによって形成される群から選択する。

【0060】

合成エラストマーラテックスとして、上記ラテックスは、特に、エマルジョン形で既に入手し得る合成ジエンエラストマー(例えば、エマルジョン中で調製したスチレン/ブタジエンコポリマー即ちSBR)から、或いは有機溶媒/水混合物中に一般的には界面活性剤によって乳化する当初は溶液中の合成ジエンエラストマー(例えば、溶液中で調製したSBR)からなり得る。

本発明において特に適するのは、SBRラテックス、特にエマルジョン中で調製したSBR (即ちESBR)または溶液中で調製したSBR (即ちSSBR)、特にエマルジョン中で調製したSBRである。

【0061】

2つの広いタイプのスチレンとブタジエンとのエマルジョン共重合方法が存在する。その1つは、高温処理(50 近い温度で実施する)含み、高枝分れSBRの調製に適している；一方、他の方法は、低温処理(15 ~ 40 の範囲であり得る温度で実施する)を含み、より線状のSBRを得るのを可能にする。

上記高温処理において使用し得る数種の乳化剤の有効性(これらの乳化剤の量に依存する)の詳細な説明については、例えば、Journal of Polymer Science, Vol. V, No. 2, pp. 201-206, 1950およびVol. VI, No. 1, pp. 73-81, 1951において公表されている、ミネソタ州ミネアポリスのミネソタ大学のC. W. Carr、I. M. KolthoffおよびE. J. Meehan

による 2 つの論文を参照し得る。

【 0 0 6 2 】

上記低温処理実施の比較例としては、例えば、デラウェア州ウィルミントンのHercules Powder Company社のE. J. VandenbergおよびG. E. HulseによるIndustrial and Engineering Chemistry, 1948, Vol. 40, No. 5, pp. 932 937における論文、およびオハイオ州アクロンのB. F. Goodrich Chemical社のJ. R. MillerおよびH. E. DiemによるIndustrial and Engineering Chemistry, 1954, Vol. 46, No. 5, pp. 1065 1073における論文を参照し得る。

【 0 0 6 3 】

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と一緒に使用し得る。

【 0 0 6 4 】

一緒にブレンドした 1 種以上の天然ゴムラテックス、または一緒にブレンドした 1 種以上の合成ゴムラテックス、または 1 種以上の天然ゴムラテックスと 1 種以上の合成ゴムラテックスのブレンドを使用することを目論むことも可能であることに留意すべきである。

【 0 0 6 5 】

II 3) 2 つの分散液を互いに接触させる工程

上記 2 つの分散液は、互いに接触させる。これらの液の良好な混合を可能にするためには、これらの液を、磁力攪拌によるピーカー内に注ぎ込み得る。また、2 つの生成物の液相における“有効な”混合を可能にする任意のタイプの装置を使用することも、さらに、Noritake Co., Limited社、米国のTAH社、米国のKOFLO社またはTokushu Kika Kogyo社から販売されている静的ミキサーのような静的ミキサー、或いはTokushu Kika Kogyo社、ドイツのPUC社、ドイツのCavitron社または英国のSilverson社から販売されているミキサーのような高剪断ミキサーを使用することも可能である。

【 0 0 6 6 】

混合工程が有効であるほど、分散も良好であることは明白である。従って、高剪断ミキサーのようなミキサーを使用することが好ましい。

2 つの分散液を一緒に混合するこの段階においては、シリカ/エラストマー凝固物は、溶液中の単一の固形成分の形または数個の個々の固形成分の形のいずれかで生じる。

2 つの分散液の接触が生じると直ぐに、この新たな分散液のpH、この場合は、配合物pHを、試験における上述のプロトコールを使用して測定する。

【 0 0 6 7 】

驚くべきことに、4よりも高い配合物pHが、凝固物を、エラストマーに対する初期充填剤質量比を順守するマスターバッチを得ることに相当する80%以上の凝固物収率でもって効果的に得るのに必要であることを見出した；そのように、当初算出比に対する20%の違いは許容し得るものとみなす。さらに詳細には、配合物pHは、4と10の間、好ましくは8と10の間である。

【 0 0 6 8 】

互いに接触させる 2 つの分散液の容量、特に、シリカ分散液の容量は、製造するマスターバッチにおいて意図するシリカ含有量による。従って、上記容量は、相応に適合化する。有利には、マスターバッチにおける意図するシリカ含有量は、20phrと150phrの間、好ましくは30phrと100phrの間、より好ましくは30phrと90phrの間、さらにより好ましくは30phrと70phrの間の量である(phr：ゴム100質量部当りの質量部)。

【 0 0 6 9 】

II 4) 形成させた固形物の回収

回収した 1 個以上の固形物を濾過または遠心分離する。濾過篩いを使用して実施し得る濾過操作は、凝固物が多数の細かい固体成分の形をとる場合不適切であることが判明し得

10

20

30

40

50

ている。そのような場合、さらなる遠心分離操作を実施するのが好ましい。この濾過または遠心分離工程の後、得られた凝固物は、例えば、オープン内で乾燥させる。

この操作の後、充填剤量をTGAによって測定し、凝固収率も測定する。

【0070】

11 5) ゴム組成物

有利には、そのようにして製造したマスターバッチは、ゴム組成物において、特にタイヤ用に使用し得る。当業者であれば、そのようなゴム組成物における高過ぎるアルミニウム量が加硫に関しての困難性の原因となり得ることは承知しており、好ましくは、上記マスターバッチ中に存在するアルミニウム含有量を、シリカドーピング量を3.5質量%に限定することによって制限するであろう。

10

【0071】

また、本発明に従うマスターバッチをベースとするタイヤ用のゴム組成物は、知られている通り、カップリング剤および加硫系も含む。

用語“カップリング剤”とは、知られている通り、上記無機充填剤と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確立し得る薬剤を意味するものと理解すべきことを思い起されたい。そのような少なくとも二官能性のカップリング剤は、例えば、簡略化した一般式“Y Z X”を有し、式中、

Yは、無機充填剤に物理的および/または化学的に結合し得、そのような結合を、例えば、カップリング剤のシリコン原子と無機充填剤の表面上のヒドロキシル(OH)基(例えば、充填剤がシリカである場合の表面シラノール)間で確立させることが可能である官能基(“Y”官能基)を示し；

20

Xは、ジエンエラストマーに、例えば、イオウ原子により物理的および/または化学的に結合し得る官能基(“X”官能基)を示し；

Zは、YをXに連結させ得る2価の基である。

【0072】

カップリング剤、特に、シリカ/ジエンエラストマーカップリング剤は、多くの文献に記載されており、最も周知であるのは、“Y”官能基を有するアルコキシ官能基と、“X”官能基としての、例えば、ポリスルフィド官能基のようなジエンエラストマーと反応し得る官能基とを担持する二官能性オルガノシラン(即ち、定義すれば、アルコキシシラン)である。

30

【0073】

特に挙げなければならない既知のアルコキシシランポリスルフィド化合物のうちには、特にDegussa社から品名“Si69”(または、カーボンブラック上に50質量%でもって支持されている場合の“X50S”)として販売されており、4に近い平均x値を有するポリスルフィド S_x の市販ブレンドの形の式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ を有するビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(TESPTと略称される)がある。

【0074】

カップリング剤をマスターバッチの製造中に導入して、カップリング剤も含有するシリカ/エラストマーマスターバッチを直接得ることを目論むこともできることに留意すべきである。従って、カップリング剤は、水性ドーブシリカ分散液をジエンエラストマーラテックスと接触させる操作の前または操作中に添加し得る。

40

【0075】

また、本発明に従うこれらのゴム組成物は、例えば、可塑剤、オイル増量剤(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、化学オゾン劣化防止剤、酸化防止剤のような保護剤；疲労防止剤；補強用樹脂；出願WO 02/10269号に記載されているような、メチレン受容体(例えば、フェノール・ノボラック樹脂)またはメチレン供与体(例えば、HMTまたはH3M)；イオウまたはイオウ供与体および/または過氧化物および/またはビスマレイミドのいずれかをベースとする架橋系；加硫促進剤および加硫活性化剤のような、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通常使用する添加剤の全部または1部も含有し得る。

50

【0076】

好ましくは、これらの組成物は、好ましい非芳香族系または極めて弱い芳香族系の可塑剤として、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、MESオイル、TDAEオイル、グリセリンエステル（特にトリオレアート）、好ましくは30 よりも高い高Tgを示す炭化水素系可塑化用樹脂、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。

【0077】

また、これらの組成物は、カップリング剤以外に、カップリング活性化剤；補強用無機充填剤の被覆剤（例えば、Y官能基のみを含む）、或いは、ゴムマトリックス中での無機充填剤の分散性を改良することについて、また、組成物の粘度を低下させることについて、未硬化状態における組成物の加工の容易性を改良することについて知られているより一般的な加工助剤も含有し得る；これらの薬剤は、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）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。

【0078】

また、上記の添加剤（オイル、酸化防止剤および被覆剤）も、マスターバッチ中に、凝固物の形成前に混入し得る。

【0079】

II 6) ゴム組成物の製造

本発明のゴム組成物は、適切なミキサー内で、例えば、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、130 と200 の間、好ましくは145 と185 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）、並びに、その後の典型的には120 よりも低い、例えば、60 と100 の間の低めの温度で機械加工する第2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する。

【0080】

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、上記マスターバッチ、カップリング剤（カップリング剤がマスターバッチ中に既に存在しない場合）、および適切な場合のカーボンブラックを、混練により、上記非生産第1段階中のジエンエラストマー中に緊密に混入する、即ち、少なくともこれらの各種ベース構成成分を、ミキサー内に導入し、1回以上の工程で、130 と200 の間、好ましくは145 と185 の間の最高温度に達するまで熱機械的に混練する。

【0081】

1例を挙げれば、上記第1（非生産）段階は、1回の熱機械段階で実施し、その間に、全ての必須構成成分、必要に応じての補完的な被覆剤または加工剤、および加硫系を除いた他の各種添加剤を、標準の密閉ミキサーのような適切なミキサー内に導入する。この非生産段階における総混練時間は、好ましくは1分と15分の間である。上記非生産第1段階においてそのようにして得られたコンパウンドを冷却した後、加硫系を、低温において、一般的には2本ロールミルのような開放ミキサー内で混入し、その後、全ての成分を、数分間、例えば、2分と15分間の時間混合する（生産段階において）。

【0082】

被覆剤を使用する場合、その混入は、上記非生産段階において、無機充填剤と同時に完全に、または上記生産段階において、加硫系と同時に完全に実施し得、或いは被覆剤は、上記2つの連続段階に亘って分割し得る。

被覆剤の全部または1部を、この化合物に相応する化学構造と適合性のある固体上に支持された形（被覆剤を前以って支持体上に配置しておく）で導入することも可能であることに留意すべきである。例えば、上記2つの連続段階間での分割においては、被覆剤の第2

10

20

30

40

50

の部分、開放ミキサー上で、支持体上に置いた後に導入して被覆剤の混入および分散を容易にすることが有利であり得る。

【0083】

架橋系は、好ましくは、加硫系、即ち、イオウ(またはイオウ供与体)と、一次加硫促進剤とをベースとする系である。酸化亜鉛、ステアリン酸または等価の化合物、グアニジン誘導体(特にジフェニルグアニジン)等のような各種既知の加硫活性剤または二次促進剤を、このベース加硫系に添加する。これらは、下記で説明するように上記非生産第1段階および/または上記生産段階中に混入する。

イオウは、0.5phrと12phrの間、特に1phrと10phrの間の好ましい含有量で使用する。一次加硫促進剤は、0.5phrと10phrの間、より好ましくは0.5phrと5.0phrの間の好ましい含有量で使用する。

10

【0084】

促進剤(一次または二次)としては、イオウの存在下でのジエンエラストマーの加硫の促進剤として作用し得る任意の化合物、特に、チアゾールタイプの促進剤およびその誘導体、チウラムタイプの促進剤またはジチオカルバミン酸亜鉛を使用し得る。これらの促進剤は、例えば、2-メルカプトベンゾチアジルスルフィド(MBTSと略記する)、テトラベンジルチウラムジルスルフィド(TBZTD)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(CBS)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(DCBS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(TBBS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンイミド(TBSI)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(ZBEC)およびこれらの化合物の混合物によって形成される群から選ばれる。

20

【0085】

その後、そのようにして得られた最終組成物は、特に実験室における特性決定のための、例えば、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、例えば乗用車のタイヤトレッドとして使用することのできるゴムストリップの形に押出加工する。

【0086】

III 本発明の典型的な実施態様

III.1 アルミニウムドーブシリカの製造

実験室において実施したAIドーピング操作手法(意図するドーピングレベル:5質量%) Rhodia社から品名Zeosil Z1165MPとして販売されているシリカに対する意図する5質量%でのAIドーピング操作(製造するドーブ生成物の理論質量:165.30g):

30

・意図する5質量%AIに対して、6.2質量%のAIを導入する;ドーピング収率がほぼ70~80質量%であることによる(情報源:特許WO 2002/051750 A1号);

・pHを、硫酸アルミニウムの添加中、7.5に保って媒質の粘度が強く上昇するのを防止する。

【0087】

装置

・6枚のテフロン(登録商標)パドルを有するブレード型攪拌機を装着した1個の5リットル二重壁反応器;

40

・1個のHeidoff攪拌用モーター、モデルRZR2101;

・1槽のHuber恒温槽、モデルCC245;

・イーゲーロードポンプヘッド(モデル7518 60)を装着した2個のMasterflex蠕動ポンプ(10~600rpm用のモデル7523 25または1~100rpm用のモデル7523 37);

・1個の目盛り付き温度補償Mettler Toledo Inlab(登録商標) Reach Pro pH電極+1個のMP225 Mettler Toledo pHメーター;

・1個の磁力攪拌機+1本の棒磁石;

・タイゴンチューブ、ガラス製;

・シールジェネレーターシャフトを装着したUltra-Turrax(登録商標) T25Bローター・スターターホモジナイザー、NタイプS25N 18G、並びにPTZ(レファレンス75010)結晶圧電コンバーター、プローブ用のプースターおよび直径19mm(127mmの高さに対して)のチタ

50

ン合金プローブを有するSonics and Materials社製の1500ワットVibracellジェネレーター。

【 0 0 8 8 】

反応剤は、下記の表に示す。

媒体中への 添加速度	反応剤	詳細	量
-	160MP	MV : 6.26質量%	157.43g乾燥当量、 即ち、167.95g秤量
-	脱塩水	-	3.935 l
15ml/分	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	208g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液 (約350ml)	水258.78g中131.05g
11～15ml/分	NaOH	5M	約280ml
15ml/分	H_2SO_4	0.82M	約90ml

10

【 0 0 8 9 】

操作方法

2個のビーカーの内容物[2×(485.17gの水中83.97gの160MP)]を、上記のホモジナイザーを使用して、17500rpmで5分間剪断処理し、その後、1500Wプローブの100%最高出力にて8分間音波処理する。

20

そのようにして剪断処理した懸濁液を上記反応器内に導入し、2964.67mlの脱塩水を添加して40g/l、即ち、3.8質量%の初期濃度を得る。

媒体を650rpmで撹拌し、60（電極中に一体化させ、この温度に設定した温度プローブを使用して制御）に加熱する。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 塩を15ml/分で添加し、媒体のpHを、水酸化ナトリウムを同時に添加することによって7.5に安定化させる。

【 0 0 9 0 】

反応混合物を、撹拌し加熱しながら、30分間放置し(pHの7.5への調整)、その後、pHを、 H_2SO_4 を添加することによって4.5に下げる。

媒体を、撹拌しながら温度にてさらに10分間放置して、pHを4.5に安定化させ、その後、Rousselet Centrifugation S.A.社から販売されているRC30VxRタイプのスピンドライヤーを使用して脱水し、そのようにして生成させたフィルターケーキを10リットルの脱塩水で洗浄する。得られたケーキを、脱塩水中に約10質量%の濃度に再懸濁させる。

30

【 0 0 9 1 】

懸濁液フラスコ内に収容した懸濁液(マスターバッチを製造するために使用する目的の)の揮発性物質を測定して、懸濁液の正確な質量濃度を知る。

装置

・コンピュータに接続したMettler Toledoハロゲン水分アナライザー(熱てんびん)、モデルHR73；

・使い捨てアルミニウムサンプル皿(上記装置に適する消耗品)。

40

【 0 0 9 2 】

操作方法

試験標本および測定条件(温度傾斜無しの160、時間30分)についての情報を入手した後、さらに、上記アルミニウムサンプル皿を校正した後に、約2.5gの試験標本を上記サンプル皿に導入し、測定を開始する。

種々のドーピングレベルについて従うべきプロトコールは、導入するアルミニウムプレカーサー塩の量を除いて同一であり、下記の表1に要約している；この表においては、使用するアルミニウム塩の量は、意図するドーピングレベルに対して示している。

【 0 0 9 3 】

表 1

Alドーピング	
意図するドーピングレベル	アルミニウム塩の質量 (g)
5	131.05
3.5	82.37
2.5	52.42
1	19.44

【0094】

III.2 マスターバッチの製造

10

上記で得られたアルミニウムドーブシリカを水中に分散させて、水中4質量%濃度のシリカを得る。

音波処理し、その後、攪拌しながら10分間放置した(最後の瞬間におけるpHの必要に応じた調整もつての)各シリカ分散液を、磁力攪拌下に維持した濃縮天然ゴムラテックスと接触させる；水性シリカ分散液は、このラテックス中に極めて迅速に注ぎ込む。

【0095】

水性ドーブシリカ分散液の容量は、シリカの濃度およびラテックスの濃度に従って、ラテックスの容量に対して変化させて、2つの分散液(シリカとエラストマーラテックス)を互いに接触させたときに所望の配合物pHを有するようにする。

例えば、この場合50%moに相当する、エラストマー100質量部当り50質量部のシリカw量を選択した(ここで説明するマスターバッチはシリカとジエンエラストマーのみを含むので)。

20

【0096】

全ての水性ドーブシリカ分散液を注ぎ込み終わると直ぐに、pH測定電極を混合物中に挿入して配合物pHを測定する。先に説明したように、所望のpHを得るには、水性ドーブシリカ分散液のpHを、この分散液を剪断処理した後であるがこの分散液をラテックスと接触させる前に調整することが必要である。従って、水性ドーブシリカ分散液のpHを調整するための試験を実施する必要がある。

【0097】

混合物を、形成させた凝固物を回収する前に磁力攪拌しながら数分間保つ。各試験において同一の操作方法条件を有するには、形成させた凝固物、即ち、形成させた固形物(一般にクラムと称する)を、外観により濾過操作を想定することが可能である場合を含めて遠心分離する。250mlナルゲンボトル(Nalgene bottle)に移した後、遠心分離を、Sigma 4 K15遠心分離機を使用して、8000rpmで10分間実施する。

30

そのようにして回収した凝固物を、ドラフト下に室温で24時間、次いで、オープン内で300ミリバールの圧力下に65℃で24時間乾燥させて、最後の痕跡量の水分を除去する。

その後、充填剤含有量をTGAによって測定し、凝固収率を判定する。

【実施例1】

【0098】

III.3 実施例1

40

本実施例の目的は、本発明に従う方法の適切な操作を、特に測定した配合物pHに関して実証することである。

試験E1、E2およびE3を、下記によって、上記の項で詳述した方法に従って実施した：

・61.68%の測定固形分を有し、且つ2倍希釈した供給元Beetex社からの高アンモニア天然ゴムの濃縮ラテックス；

・2.5質量%のドーピングレベルを有するアルミニウムドーブシリカ；および、

・50phrの、2つの分散液の接触時のシリカ量。

【0099】

これらの3つの試験における唯一の違いは、上記で詳述した操作方法において、水性ドーブシリカ分散液のpHを変えて配合物pHを変えたことからなる。

50

従って、試験E1、E2およびE3は、下記のように、上記分散液(水性シリカ分散液とエラストマーラテックス)の接触時の配合物pHにより互いに異なっている：

- ・E1の場合、配合物pHは3.7であった。
- ・E2の場合、配合物pHは6.5であった。
- ・E3の場合、配合物pHは9であった(この配合物pHを得るのに、酸を水性シリカ分散液に添加する必要はなかったことに留意すべきである)。

【0100】

これらの3つの試験において得られた結果(収率および充填剤含有量)を、下記の表2に示している：

表 2

試験	配合物pH	収率 (質量%)	充填剤含有量 (%mo)
E1	3.7	87.7	38.5
E2	6.5	94	43.6
E3	9	92.7	46.0

【0101】

試験E1 (その配合物pHは3.7である)においては、上記の表は、シリカ含有量が許容範囲内にないことを示している(50%moの目標に対して20%の差)。試験E2およびE3においては、許容し得るシリカ含有量(40%moと60%moの間)が、80%よりも高い収率と同時に得られている。

明らかに、充填剤含有量の順守および得られる収率に関して所望の基準を満たすには所定のpH範囲内にいることが重要であるようである。

【実施例2】

【0102】

III.4 実施例2

本実施例の目的は、本発明に従う方法の適切な操作を、特にシリカドーピングレベルに関して実証することである。

E'1、E'2およびE'3を、下記によって、上記の項で詳述した方法に従って製造した：

- ・実施例1の天然ゴムラテックスと同一の濃縮天然ゴムラテックス；
- ・配合物pH 8；
- ・50phrの、2つの分散液の接触時のシリカ量。

【0103】

これら3つの試験における唯一の違いは、シリカドーピングレベルにある。即ち、試験E'1、E'2およびE'3は、下記のように区別される：

- ・E'1の場合、シリカドーピングレベルは1質量%である；
- ・E'2の場合、シリカドーピングレベルは3.5質量%である；
- ・E'3の場合、シリカドーピングレベルは5質量%である；

【0104】

これらの3つの試験において得られた結果を、下記の表3に示している。

表 3

試験	ドーピングレベル	収率 (質量%)	充填剤含有量 (%mo)
E'1	1	-	-
E'2	3.5	94.3	44.9
E'3	5	96	44.2

【0105】

試験E'1は、ドープシリカを含むエラストマーが凝固するのを可能にできなかった。シリカとラテックス間のデミキシングが遠心分離回収工程において生じており、従って、凝固物は得られなかった。

試験E'2およびE'3は、80%よりも高い収率および意図する50%moに対する20%の差を満たすシリカ含有量でもってマスターバッチを得ることを可能にしている。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/066042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08K3/08 C08K3/22 C08K3/36 C08J3/22
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 321 488 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 25 June 2003 (2003-06-25)	20,21
Y	paragraph [0044] - paragraph [0045]; claims	1-19

X	EP 1 834 980 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 19 September 2007 (2007-09-19)	20,21
Y	claims 13-15 paragraph [0048]; claims 1-12	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 2010

Date of mailing of the international search report

13/07/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Devriese, Karel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2010/066042

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-21

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP2010/066042
--

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims: 1-21

A method characterised in that an aqueous dispersion of doped silica is mixed with a dienic elastomer latex.

2. Claims: 22, 23

A tyre tread or a tyre.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/066042

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1321488	A1	25-06-2003	DE	60212052 T2	23-11-2006

EP 1834980	A1	19-09-2007	WO	2006054713 A1	26-05-2006
			US	2008125534 A1	29-05-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/066042

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K3/08 C08K3/22 C08K3/36 C08J3/22 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K C08J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 321 488 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 25 juin 2003 (2003-06-25)	20,21
Y	alinéa [0044] - alinéa [0045]; revendications	1-19

X	EP 1 834 980 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 19 septembre 2007 (2007-09-19)	20,21
Y	revendications 13-15 alinéa [0048]; revendications 1-12	1-19

<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
15 décembre 2010		13/07/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé
		Devriese, Karel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2010/066042**Cadre n°. II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. ☐ Les revendications n° se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :

2. ☐ Les revendications n° parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :

3. ☐ Les revendications n° parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n°. III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir :

voir feuille supplémentaire

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°:

4. ☒ Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°:
1-21

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

Demande internationale No. PCT/ EP2010/ 066042

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-21

méthode caractérisée en ce que une dispersion aqueuse de silice dopée est mélangée avec un latex d'elastomère diénique

2. revendications: 22, 23

bande de roulement de pneumatique ou pneumatique

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/066042

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1321488	A1	25-06-2003	DE 60212052 T2	23-11-2006
EP 1834980	A1	19-09-2007	WO 2006054713 A1	26-05-2006
			US 2008125534 A1	29-05-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(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 100156982

弁理士 秋澤 慈

(72)発明者 ベリオ ジュリアン

フランス エフ - 6 3 7 3 0 レ マルトル ド ヴェール プラス ド レグリーズ 9

(72)発明者 ド ゴードマリ ペノワ

フランス エフ - 6 3 0 0 0 クレルモン - フェラン プールヴァール デュクロー 1 5

(72)発明者 ラファルゲ ジェラルディーヌ

フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン - フェラン アベニュー デュ ピュイ - ド - ドーム
レジダンス レ 4 ルート

F ターム(参考) 4F070 AA05 AA06 AA08 AC23 FB03 FB04

4J002 AC011 AC041 AC051 AC061 AC081 AC111 CD181 DJ016 FD016 GN01