

(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2016-527370

(P2016-527370A)

(43) 公表日 平成28年9月8日(2016.9.8)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08C 19/25 (2006.01)	C08C 19/25	4 J 002
C08F 236/10 (2006.01)	C08F 236/10	4 J 100
C08K 3/36 (2006.01)	C08K 3/36	
C08L 15/00 (2006.01)	C08L 15/00	
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00	A
		審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)
(21) 出願番号	特願2016-532285 (P2016-532285)	(71) 出願人 512068547 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 6300 クレルモンーフエ ラン クール サブロン 12
(86) (22) 出願日	平成26年7月11日 (2014.7.11)	(71) 出願人 508032479 ミシュラン ルシェルシュ エ テクニ ク ソシエテ アノニム スイス ツェーハー 1763 グランジュ パコ ルート ルイ ブレイウ 10
(85) 翻訳文提出日	平成28年2月8日 (2016.2.8)	(74) 代理人 100086771 弁理士 西島 孝喜
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/064980	(74) 代理人 10008694 弁理士 弟子丸 健
(87) 国際公開番号	W02015/018600	
(87) 国際公開日	平成27年2月12日 (2015.2.12)	
(31) 優先権主張番号	1357889	
(32) 優先日	平成25年8月8日 (2013.8.8)	
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シラノール機能を有するカップリングによって変性されたジエンエラストマー、その合成法及びそれを含むゴム組成物

(57) 【要約】

本発明は、主にシラノールに加水分解されるシリコン原子を含む機能及び第三級アミン機能をもった基を介してカップリングした物質を主に含み、そのシリコン原子を介してジエンエラストマーに結合された変性ジエンエラストマー、及びそれを合成する方法に関する。このエラストマーは、その貯蔵の間、ムーニー粘度の変化を受けないある特定の特徴を有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

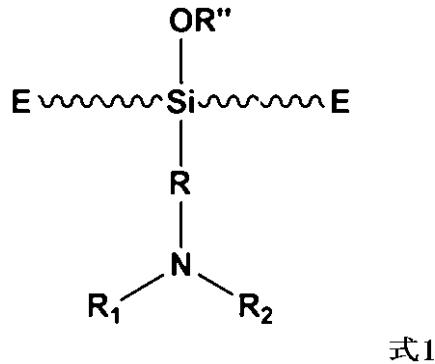
【請求項1】

主にシラノールに加水分解されるシリコン原子を含む機能及び第三級アミン機能をもった基を介してカップリングした物質を主に含む、そのシリコン原子を介してジエンエラストマーに結合された、変性ジエンエラストマー。

【請求項2】

エラストマーのカップリングした物質が、式(1)

【化1】



(式中、

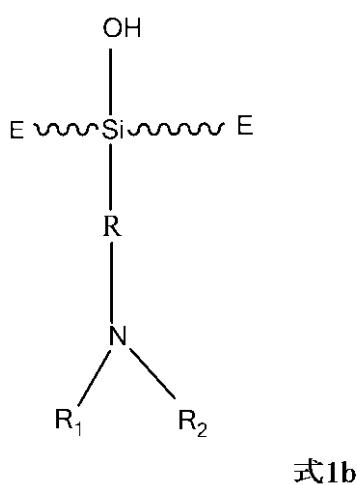
- 記号Eは、ジエンエラストマーを示し、
- Rは、直鎖又は分枝鎖C₁-C₁₀アルキレン、C₆-C₁₈アリーレン又はC₇-C₁₈アラルキレンの二価の炭化水素ベース基であり、
- R₁及びR₂は、同じでも異なってもよく、C₁-C₁₈アルキル基を表すか、或いはR₁とR₂が、これらが結合しているNと、窒素原子及び少なくとも1つの炭素原子を含有する複素環を形成し、
- -OR''は、少なくとも50%、好ましくは少なくとも80%、より好ましくは100%まで加水分解されるアルコキシ機能を表し、アルキル基は1~5個、好ましくは1又は2個の炭素原子を含んでいる)

によって表されることを特徴とする、請求項1に記載の変性ジエンエラストマー。

【請求項3】

エラストマーのカップリングした物質が、式(1b)

【化2】



(式中、

- 記号Eは、ジエンエラストマーを示し、
- Rは、直鎖又は分枝鎖C₁-C₁₀アルキレン、C₆-C₁₈アリーレン又はC₇-C₁₈アラルキレンの二価の炭化水素ベース基であり、
- R₁及びR₂は、同じでも異なってもよく、C₁-C₁₈アルキル基を表すか、或いはR₁とR₂

10

20

30

40

50

が、これらが結合しているNと、窒素原子及び少なくとも1つの炭素原子を含有する複素環を形成する)

によって表されることを特徴とする、請求項1に記載の変性ジエンエラストマー。

【請求項4】

式(1)において、Rが直鎖C3アルキル基を表すことを特徴とする、請求項2又は3に記載の変性ジエンエラストマー。

【請求項5】

式(1)において、R₁及びR₂が、同じでも異なってもよく、メチル基又はエチル基、好ましくはメチル基を表すことを特徴とする、請求項2~4のいずれか1項に記載の変性ジエンエラストマー。

10

【請求項6】

変性ジエンエラストマーが、ブタジエンとビニル芳香族モノマーのコポリマー、特にSBRであることを特徴とする、請求項1~5のいずれか1項に記載の変性ジエンエラストマー。

【請求項7】

変性ジエンエラストマーを合成する方法であって、下記の工程:

- 重合開始剤の存在下に少なくとも1つの共役ジエンモノマーをアニオン重合する工程

- 上記の工程において得られた活性部位をもったリビングジエンエラストマーを、シラノールに加水分解可能である少なくとも1つの機能及び各々がシリコン原子に直接結合される、リビングエラストマーと反応性である2つの機能、更に第三級アミン機能をもった官能基化剤で変性する工程であって、官能基化剤と重合開始剤とのモル比が0.35から0.65までの範囲にある値を有する前記工程、

- 上記の工程において得られた変性エラストマーを加水分解する工程を含む、前記方法。

20

【請求項8】

官能基化剤が、タイプ-Si(OR)₃ (Rは、加水分解性C₁-C₅、好ましくはC₁-C₂アルキル基である)の基、及び第三級アミン機能をもった化合物であることを特徴とする、請求項7に記載の変性ジエンエラストマーを合成する方法。

【請求項9】

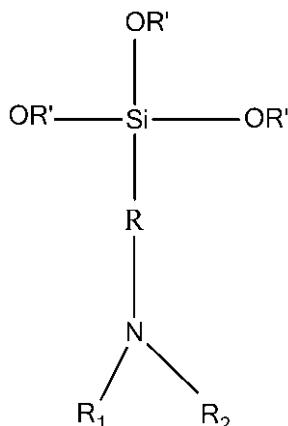
官能基化剤が、基-SiX₃ (Xはハロゲン、より詳しくはClを示す)、及び第三級アミン機能をもった化合物であることを特徴とする、請求項7に記載の変性ジエンエラストマーを合成する方法。

30

【請求項10】

官能基化剤が、式2:

【化3】



式2

(式中、

- Rは、直鎖又は分枝鎖C₁-C₁₀アルキレン、C₆-C₁₈アリーレン又はC₇-C₁₈アラルキレン

40

50

の二価の炭化水素ベース基であり、

- R_1 及び R_2 は、同じでも異なってもよく、 C_1 - C_{18} アルキル基を表すか、或いは R_1 と R_2 が、これらが結合しているNと、窒素原子及び少なくとも1つの炭素原子を含有する複素環を形成し、

- 置換された又は置換されていない基 R' は、相互に同じでも異なってもよく、 C_1 - C_5 アルキル基、好ましくは C_1 - C_2 アルキル基を表す)

によって表されることを特徴とする、請求項7又は8に記載の変性ジエンエラストマーを合成する方法。

【請求項 1 1】

加水分解工程が、塩酸水溶液を添加することによって行われることを特徴とする、請求項7~10のいずれか1項に記載の変性ジエンエラストマーを合成する方法。 10

【請求項 1 2】

少なくとも1つの補強充填剤及び請求項1~6のいずれか1項に記載の少なくとも1つの変性ジエンエラストマーを含むエラストマーマトリックスをベースとする補強された架橋可能な又は架橋されたゴム組成物。

【請求項 1 3】

補強充填剤が、シリカ質タイプの補強鉱物充填剤を含んでいることを特徴とする、請求項12に記載の補強されたゴム組成物。

【請求項 1 4】

請求項12又は13に記載の架橋可能な又は架橋されたゴム組成物を含んでいることを特徴とする、タイヤトレッド。 20

【請求項 1 5】

請求項14に記載のトレッドを含んでいることを特徴とする、タイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、主にシラノールに加水分解されるシリコン原子を含んでいる機能(function)及び第三級アミン機能をもった基を含む変性ジエンエラストマー、更に、このジエンエラストマーを合成する方法に関する。

本発明は、また、この変性ジエンエラストマーを含む、特にタイヤの製造に使用し得る補強されたゴム組成物に関する。 30

【背景技術】

【0 0 0 2】

燃料の節約及び環境保護の必要性が優先事項になった現在、タイヤの組成物に含まれる種々の半製品の製造に用いることができるゴム組成物の形で用いることが可能であるよう良好な機械的性質及びできるだけ低いヒステリシスを有するブレンドを生成することが望ましい。

ヒステリシスの低下目標を達成するためには多くの解決策が追究されてきた。特に、このようにして変性されたポリマーと、カーボンブラックにしても無機補強充填剤にしても充填剤と間の良好な相互作用を得るために、官能基化剤によるジエンポリマー及びコポリマーの構造の変性を挙げることができる。 40

多数のジエンエラストマー変性の中では、特に、シラノール機能によって官能基化されたエラストマーを用いることによってゴム組成物の特性を改善することが提案された。

特許出願の欧州特許出願公開第0 778 311 A1号明細書、同第0 786 493 A1号明細書及び同第0 877 047 A1号明細書には、それぞれ、補強充填剤として、シリカ、カーボンブラック及びその表面上に固定されたシリカをもったカーボンブラックを用いて補強された、鎖末端にシラノール機能又は少なくとも1つのシラノール末端基をもったポリシロキサンプロックで官能基化されたジエンポリマー又はその鎖に沿ってシラノール機能で官能基化されたジエンポリマーをベースとするゴム組成物が記載されている。

【0 0 0 3】

50

特許出願の欧州特許出願公開第2 139 703号明細書には、本質的に鎖の中央に位置するシラノール機能をもった、鎖の数平均分子量の単峰形分布を有する官能性エラストマーが提案されている。この官能性エラストマーは、それを含有する組成物に生形態での使用/特に鎖末端でシラノール機能によって本質的に官能基化されたエラストマーと関連するヒステリシスの点で妥協の改善を与える。

シラノール機能と他の機能を組み合わせることによってジエンエラストマーの官能基化を組み合わせることも提案されている。従って、特許出願の国際公開第2009/077 837号パンフレットには、一方の鎖末端でシラノール機能によって官能基化され、もう一方の鎖末端がアミン機能をもっているエラストマーが記載されている。

更に、特許出願の欧州特許出願公開第2 266 819 A1号明細書には、加熱を弱めるその特性及び揮発性有機化合物の生成を制限するその合成を考慮して、エラストマーのシラノール機能とゴム組成物中の補強充填剤の間の結合を促進する機能をもったシラノール機能によって鎖末端で官能基化されたジエンエラストマーが提案されている。

しかし、アミン機能とシラノール機能双方をもった基で変性されたある種のジエンエラストマーが、特に貯蔵の間に、マクロ構造の発生の問題を提起し、これによりこれらのエラストマーの潜在的に有利な特性の低下につながることがわかつってきた。最も詳しくは、アミン機能をもったシラノール機能によって鎖末端で官能基化されたある種のジエンエラストマーによってムーニー粘度の大きい変化が生じる結果になる。

合成中のマクロ構造の発生又は変性ジエンエラストマーの貯蔵の問題は、特にアルコキシシラン機能を含む変性エラストマーとの関係において既知である。

【0004】

多くの研究が、このタイプの変性エラストマーの合成の間及びその貯蔵の間のムーニー安定化に集中した。実例として、アニオン重合開始剤によって導入される塩基性を中和し且つアルコキシシラン基の加水分解を最小限にするために、ストリッピング工程の前に、エラストマー溶液へのカルボン酸の添加を請求している特許の欧州特許第0 801 078 B1号明細書を挙げることができる。特許の欧州特許第1 198 506 B1号明細書には、ストリッピング工程の前に、エラストマー溶液にアルキルアルコキシシラン型化合物($R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$)を、ストリッピングの際にアルキルアルコキシシランと、ポリマー-SiOH、全体に又は部分的に加水分解された形であるポリマーの一部の間の反応を促進するように、高($20/1$) n ($R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$)/ n (ポリマー-SiOR')モル比で、添加することが提案されている。最後に、ストリッピングの際に加水分解反応を最小限にするように、その結果として貯蔵の間のSi-O-Si結合の形成を最小限にするように、ストリッピング工程の前に、エラストマー溶液への長鎖アルコールの添加を記載している特許の欧州特許第1 237 934 B1号明細書を挙げることができる。

【0005】

しかし、これらのプロセスは、揮発性有機化合物の放出に対する合成プロセスの影響を最小限にする特許出願の欧州特許出願公開第2 266 819 A1号明細書において開始された手法を採用していない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決するために提案する問題は、作業特性が安定化される変性ジエンエラストマーを提供することである。本発明の1つの目的は、特に、ムーニー粘度の変化の著しい減少を特に貯蔵期間の間に受ける変性ジエンエラストマーを提案することであり、このことは合成することが簡単であり、且つ特に転がり抵抗を低減させることに貢献する、タイヤの製造に用いるのに有利である特性を保存している。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明が少なくとも1つの第三級アミン機能及びシラノールに加水分解され得る機能をもった物質を用いてカップリングすることによって変性され、シリコン原子が2つのエラ

10

20

30

40

50

ストマー鎖を結合しているジエンエラストマーを提案するという点で技術的問題が解決される。特に、主にシラノールに加水分解されるシリコン原子を含む機能及び第三級アミン機能をもつこの変性ジエンエラストマーは、ムーニー粘度の変化が少なくとも130日間の貯蔵期間の間に見られないので貯蔵に対して著しく改善された安定性を有する。このエラストマーは、重合の後、加水分解性機能の全部又は一部をシラノールに加水分解する加水分解工程を含むプロセスを介して合成され得る。このような合成方法は、特許出願の欧州特許出願公開第2 266 819 A1号明細書に開示されており、揮発性有機化合物の放出を制限することも記載されている。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の1つの主題は、主にシラノールに加水分解されるシリコン原子を含む機能及び第三級アミン機能をもった基を介してカップリングした物質を主に含み、前記基がシリコン原子を介してジエンエラストマーに結合されている、変性ジエンエラストマーである。

本発明の他の主題は、前記変性ジエンエラストマーを合成する方法である。

本発明の他の主題は、少なくとも1つの補強充填剤及び少なくとも前記変性ジエンエラストマーを含むエラストマーマトリックスをベースとする補強されたゴム組成物である。

本説明において、特に別段の指示がない限り、示されたすべてのパーセント(%)は質量%である。更にまた、語句「aとbの間」によって示される数値の任意の間隔は、aより大きい数値からb未満までの数値の範囲を表している(すなわち、限度aとbを除く)が、語句「aからbまで」によって示される数値の任意の間隔は、aからbまでの範囲の数値を意味する(すなわち、厳密な限度aとbを含める)。

エラストマーが官能基化剤とアニオン重合工程から得られるリビングエラストマーとの反応によって変性される場合、このエラストマーの変性された物質の混合物が得られ、それの組成物が、特に、リビング鎖の数に対する官能基化剤の反応部位の割合に依存することが当業者に既知であることは指摘されなければならない。この混合物は、鎖末端で官能基化された物質、カップリングした物質、星状枝分れした物質及び/又は非官能基化された物質を含んでいる。

【0009】

本説明において、主にシラノールに加水分解されるシリコン原子を含む機能及び第三級アミン機能をもった基を介して用語「カップリングした物質」又は「カップリングしたエラストマー」は、そのエラストマー鎖の中に問題の基をもち、この基のシリコン原子がジエンエラストマーの鎖の2つの部分を結合しているジエンエラストマーを意味する。エラストマーが、基が正確にエラストマー鎖の中央に位置しないとしても、位置「鎖末端で」と対照的に、鎖の中央でカップリング又は官能基化されると言われる。

本特許出願において、化合物に関連して、用語「主に」又は「主な」は、この化合物が組成物において同じタイプの化合物の中で支配的であること、すなわち、同じタイプの化合物の中で最大質量分率を表すものであることを意味する。従って、例えば、主なエラストマーは、組成物におけるエラストマーの全質量に対して、最大質量分率を表しているエラストマーである。同様に、「主な」充填剤は、組成物の組み合わせた充填剤の全質量に対して、最大質量分率を表していることである。また、変性ジエンエラストマーの「主な」官能性物質は、変性ジエンエラストマーの全質量に対して、ジエンエラストマーを構成する官能基化された物質の中で最大質量分率を表していることである。あるタイプの1つだけの化合物を含む系において、その化合物は、本発明の意味の範囲内の主なである。

【0010】

組成物に関連して語句「ベースとする組成物」は、限定されない方法で、用いられる種々の成分の混合物及び/又は反応生成物を含み、これらのベース成分の一部が、少なくとも部分的には、組成物の製造の種々の相の間、特にその架橋又は加硫の間、相互に反応することができるか又は反応することを意図する組成物を意味すると理解されなければならない。

従って、本発明の1つの主題は、主にシラノールに加水分解されるシリコン原子を含む

機能及び第三級アミン機能をもった基を介してカップリングした物質を主に含み、そのシリコン原子を介してジエンエラストマーに結合された変性ジエンエラストマーである。好ましくは、変性ジエンエラストマーは、変性ジエンエラストマーの全質量に対して少なくとも50質量%、より好ましくは少なくとも70質量%のカップリングした物質を含む。

用語「主にシラノールに加水分解されるシリコン原子を含む機能」は、加水分解性機能の合計数の少なくとも50%がシラノールに加水分解される、シラノールに加水分解可能である機能、すなわち、少なくとも50mol%まで加水分解されるシラノールに加水分解可能である機能を意味する。

【0011】

用語「ジエンエラストマー」は、既知のように、少なくとも部分的には(すなわち、ホモポリマー又はコポリマー)ジエンモノマー(2つの共役又は非共役の炭素-炭素二重結合をもったモノマー)から得られるエラストマー(1つ以上が理解される)を意味すると理解されなければならない。より詳しくは、用語「ジエンエラストマー」は、4から12個までの炭素原子を含有する共役ジエンモノマーの重合によって得られた任意のホモポリマー、又は1つ以上の共役ジエンが相互に又は8から20個の炭素原子を含有する1つ以上のビニル芳香族化合物との共重合によって得られた任意のコポリマーを意味する。ビニル芳香族化合物に基づくコポリマーの場合には、20%から99質量%までのジエン単位及び1%から80質量%のビニル芳香族単位を含有する。

以下のものは、特に、本発明の方法で用いることができる共役ジエンとして適している: 1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジ(C1~C5アルキル)-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-ブタジエン又は2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン又は2,4-ヘキサジエン等。

【0012】

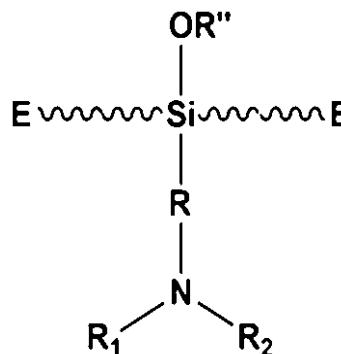
以下のものは、特にビニル芳香族化合物として適している: スチレン、オルト-、メタ-又はパラ-メチルスチレン、市販の「ビニルトルエン」混合物、パラ-(tert-ブチル)スチレン、メトキシスチレン、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン等。

本発明の組成物のジエンエラストマーは、好ましくは、ポリブタジエン(BR)、合成ポリイソブレン(IR)、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマー及びこれらのエラストマーの混合物からなる高度に不飽和のジエンエラストマーの群より選ばれる。このようなコポリマーは、より詳しくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)及びイソブレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)である。これらのコポリマーの中で、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)が特に好ましい。

本発明の一実施態様によれば、変性ジエンエラストマーのカップリング物質は、式1:

【0013】

【化1】



式1

【0014】

(式中、

10

20

30

40

50

- 記号Eは、ジエンエラストマーを示し、
- Rは、直鎖又は分枝鎖C₁-C₁₀アルキレン、C₆-C₁₈アリーレン又はC₇-C₁₈アラルキレンの二価の炭化水素ベース基、好ましくはC₁-C₁₀アルキレン基、より好ましくは直鎖C₃アルキレン基であり、
- R₁及びR₂は、同じでも異なってもよく、C₁-C₁₈、又はC₁-C₁₀、好ましくはC₁-C₄アルキル基、特にメチル基又はエチル基、より好ましくはメチル基を表すか、或いはR₁とR₂が、これらが結合しているNと、窒素原子及び少なくとも1つの炭素原子、好ましくは2から6個までの炭素原子を含有する複素環を形成し、

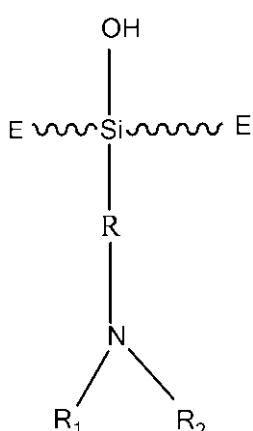
- -OR''は、少なくとも50%、好ましくは少なくとも80%、より好ましくは100%まで加水分解されるアルコキシ機能を表し、アルキル基は1~5個、好ましくは1又は2個の炭素原子を含んでいる)

によって表され得る。

従って、本発明の好ましい変形例によれば、シラノールに加水分解可能である機能の100%が加水分解され且つ変性ジエンエラストマーのカップリングした物質は、式1b:

【0015】

【化2】



式1b

【0016】

(式中、E、R、R₁及びR₂は上で定義した通りある)

によって表され得る。

本発明の変性ジエンエラストマーは、リビングジエンエラストマーと、適切な官能基化剤、すなわち、カップリングのために、その機能がリビング鎖末端と反応することが当業者によって既知の任意のタイプの化学基である、少なくとも二官能性分子との反応によってエラストマーの変性を含むプロセスに従って調製され得る。このようなプロセスもまた、本発明の主題をなしている。

一合成プロセスによれば、変性ジエンエラストマーは、下記の工程:

- 重合開始剤の存在下で少なくとも1つの共役ジエンモノマーをアニオン重合する工程、

- 上記の工程において得られた活性部位をもったリビングジエンエラストマーを、シラノールに加水分解可能である少なくとも1つの機能及び第三級アミン機能をもった、エラストマー鎖をカップリングすることができる官能基化剤で変性する工程であって、官能基化剤と重合開始剤とのモル比が0.35から0.65までの範囲にある値を有する、前記工程、

- 上記の工程において得られた変性エラストマーを加水分解する工程
を行うことによって得ることができる。

【0017】

重合開始剤として、既知の任意の単官能性アニオン開始剤を使うことができる。しかしながら、好ましくは、アルカリ金属、例えばリチウムを含む開始剤が用いられる。代表的な化合物は、脂肪族有機リチウム化合物、例えば、エチルリチウム、n-ブチルリチウム(n

10

20

30

40

50

-BuLi)又はイソブチルリチウム、又は環状第二級アミンから得られるリチウムアミド、例えばピロリジンやヘキサメチレンイミンである。

重合は、好ましくは、不活性炭化水素ベースの溶媒の存在下で行われ、例えば、脂肪族又は脂環式炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン又はメチルシクロヘキサン、又は芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン又はキシレンであり得る。

重合は、連続して又はバッチ式で行われ得る。重合は、一般的には20 と150 の間、好ましくは30 ~ 110 の領域にある温度で行われる。

ジエンエラストマーは、任意のミクロ構造を有してもよく、用いられる重合条件に左右される。エラストマーは、ブロック、統計的、逐次、ミクロ逐次等のエラストマーであってもよく、分散又は溶液で調製され得る。このエラストマーのミクロ構造は、変性剤及び/又はランダム化剤の有無及び使われる変性剤及び/又はランダム化剤の量によって求めることができる。

【0018】

本発明のプロセスの第2の工程は、ジエンエラストマーと適切な官能基化剤とのカップリング反応を促進する操作条件下で、アニオン重合工程後に得られたリビングジエンエラストマーの変性からなる。この工程により、主にカップリングした物質を含む変性ジエンエラストマーの合成がもたらされる。

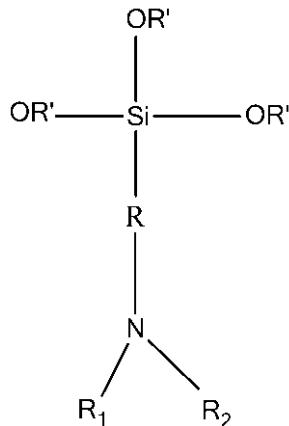
従って、第1の工程の後に得られるリビングジエンエラストマーの変性のための反応は、-20 と100 の間の温度で、シラノールに加水分解可能である機能及び第三級アミン機能をもった基を形成することができる非重合性官能基化剤のリビングポリマー鎖への添加又はその逆によって行われ、そのシリコン原子を介して2つのエラストマー鎖が結合され得る。この非重合性官能基化剤は、特に上記の式1の構造を得ることを可能にする。この非重合性官能基化剤は、特に、シラノールに加水分解可能である少なくとも1つの機能、及びリビングエラストマーと反応性である2つの機能(これらの2つの機能の各々がシリコン原子に直接結合されている)、更に第三級アミン機能をもった官能基化剤である。

例えば、タイプ-Si(OR)₃ (RはC₁-C₅、好ましくはC₁-C₂加水分解性アルキル基である)の基、及び第三級アミン機能をもった化合物、或いは機能-SiX₃ (置換基Xは、各々独立して、基-OR(Rは、C₁-C₅、好ましくはC₁-C₂アルキル、又はハロゲン、より詳しくはClである)を示す)、及び第三級アミン機能をもった化合物であり得る。

本発明のプロセスの一変形例によれば、官能基化剤は、式2:

【0019】

【化3】



式2

【0020】

(式中、

- Rは、直鎖又は分枝鎖C₁-C₁₀アルキレン、C₆-C₁₈アリーレン又はC₇-C₁₈アラルキレンの二価の炭化水素ベース基、好ましくはC₁-C₁₀アルキレン基、より好ましくは直鎖C₃アル

10

20

30

40

50

キレン基であり、

- R_1 及び R_2 は、同じでも異なってもよく、 C_1-C_{18} 、又は C_1-C_{10} 、好ましくは C_1-C_4 アルキル基、特にメチル基又はエチル基、より好ましくはメチル基を表すか、又は R_1 と R_2 が、これらが結合しているNと、窒素原子及び少なくとも1つの炭素原子、好ましくは2から6個までの炭素原子を含有する複素環を形成し、

- 置換された又は置換されていない基 R' は、相互に同じでも異なってもよく、 C_1-C_5 アルキル基、好ましくは C_1-C_2 アルキル基を表す)

に対応する。

式2に対応する官能基化剤の例としては、 N,N -ジアルキルアミノプロピルトリアルコキシシランを挙げることができ、これらの物質のアルキル置換基は直鎖又は分枝鎖であり、一般的には1から18個まで、又は1から10個まで、好ましくは1から4個までの炭素原子、又はメチルやエチル、より好ましくはメチルを含有する。アルコキシ置換基は、直鎖又は分枝鎖であり、一般的には1から5個まで、好ましくは1から2個までの炭素原子を含有する。

【0021】

好ましくは、官能基化剤は、(3- N,N -ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3- N,N -ジメチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3- N,N -ジエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3- N,N -ジエチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3- N,N -ジプロピルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3- N,N -ジプロピルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3- N,N -ジブチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3- N,N -ジブチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3- N,N -ジペンチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3- N,N -ジペンチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3- N,N -ジヘキシルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(3- N,N -ジヘキシルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-ヘキサメチレンイミノプロピル)トリメトキシシラン及び(3-ヘキサメチレンイミノプロピル)トリエトキシシランより選ばれ得る。より好ましくは、官能基化剤は、3-(N,N -ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシランである。

本発明のプロセスの他の変形例によれば、官能基化剤は、機能- SiX_3 (Xは、ハロゲン、特にBr又はCl、より詳しくはClである)、及び第三級アミン機能(アルキル置換基は、直鎖又は分枝鎖であり、一般的には1から18個まで、又は1から10個まで、好ましくは1から4個までの炭素原子、又はメチルやエチル、より好ましくはメチルを含有する)をもった化合物である。

【0022】

この他の変形例の官能基化剤の例としては、3-(N,N -ジメチルアミノプロピル)トリクロロシラン、3-(N,N -ジプロピルアミノプロピル)トリエトキシシラン、3-(N,N -ジエチルアミノプロピル)トリクロロシラン、3-(N,N -ジブチルアミノプロピル)トリクロロシラン、3-(N,N -ジペンチルアミノプロピル)トリクロロシラン、3-(N,N -ジヘキシルアミノプロピル)トリクロロシラン、及び3-(ヘキサメチレンイミノプロピル)トリクロロシランが挙げられる。

官能基化剤とリビングポリマー鎖の開始剤の金属間のモル比は、0.35から0.65まで、好ましくは0.40から0.60まで、より好ましくは0.45から0.55までである。

リビングジエンポリマーと官能基化剤間の反応のための時間は、10秒と2時間の間にあり得る。

本発明によればリビングジエンエラストマーの変性工程後に、加水分解工程が続き、変性ジエンエラストマーがもつシラノールに加水分解可能である機能の全部又は少なくとも50%を加水分解することができる。好ましくは機能の少なくとも80%、より好ましくは100%が加水分解される。

【0023】

上記の工程で得られた変性エラストマーの加水分解のための反応は、既知の任意の手段を介して行われ得る。特に、加水分解は、酸性、中性又は塩基性条件下に水の存在下で行われる。水は、重合開始剤に対して過剰量で用いられる(1より大きいモル比)。加水分解時間は、10秒と数時間の間にあり得る。酸性条件下で行われ且つ少なくとも80%、好まし

10

20

30

40

50

くは100%の程度の加水分解を達成することを可能にする加水分解の場合、鉱酸(例えば塩酸、硫酸又は硝酸)、カルボン酸(例えばギ酸又は酢酸)、四塩化チタン又は四塩化ケイ素のようなタイプの化合物が添加され得る。塩基性条件下で行われ且つ少なくとも80%、好ましくは100%程度の加水分解を達成することを可能にする加水分解の場合、アルカリ金属水酸化物(例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム)のようなタイプの化合物が添加され得る。本発明のプロセスの一変形例によれば、このプロセスは、シラノールに加水分解可能である少なくとも1つの機能及び第三級アミン機能をもった官能基化剤によるエラストマーの変性のための工程の前に、それ自体既知である、例えばスズ又はシリコンをベースとする星状形成剤又はカップリング剤との反応による変性工程を含んでもよい。この変形例は、有利には本発明の変性ジエンエラストマーの生状態でクリープを低減するために行われる。

ゴム組成物のヒステリシスに対してそれがもっている機能の既知の作用、及び生形態での使用の改善の結果として、本発明の変性ジエンエラストマーは、特にタイヤの製造を意図するゴム組成物において有利に用いられる。従って、本発明の他の主題は、少なくとも1つの補強充填剤及び上で記載されている少なくとも1つの変性ジエンエラストマーを含むエラストマーマトリックスをベースとする補強されたゴム組成物である。

【0024】

本発明の補強されたゴム組成物は、架橋状態で又は非架橋、言い換えれば架橋可能状態で提供され得る。

ゴム組成物が本発明のこれらの変性ジエンエラストマーの1つ以上を含むことができることは理解されなければならない。

主にシラノールに加水分解されるシリコン原子を含む機能及び第三級アミン機能をもった基を介してカップリングした、そのシリコン原子を介してジエンエラストマーに結合されたエラストマーを主に含む変性ジエンエラストマーは、本発明の異なる変形例によれば、組成物において単独で用いられてもよく、又は少なくとも1つの他の慣用のジエンエラストマーと、それが星状枝分れ、カップリング、官能基化又は非官能基化であるとしても、ブレンドされてもよい。好ましくは、本発明に用いられるこの他のジエンエラストマーは、ポリブタジエン(BRと略記される)、合成ポリイソブレン(IR)、天然ゴム(NR)、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマー及びこれらのエラストマーの混合物からなる高度に不飽和のジエンエラストマーの群より選ばれる。このようなコポリマーは、より好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)及びイソブレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)からなる群より選ばれる。また、ジエンエラストマー以外の任意の合成エラストマーとのブレンド、又はエラストマー以外の任意のポリマー、例えば熱可塑性ポリマーとのブレンドさえも想定することが可能である。

【0025】

本発明の一変形例によれば、補強されたゴム組成物は、主にシラノールに加水分解されるシリコン原子を含む機能及び第三級アミン機能をもった基とカップリングした物質を主に含む、そのシリコン原子を介してジエンエラストマーに結合された変性ジエンエラストマーを主に含む(すなわち質量分率はエラストマーマトリックスの全質量に対して最も高い)エラストマーマトリックスをベースとする。ブレンドするのに用いられる慣用のエラストマーが天然ゴム及び/又は1つ以上のジエンポリマー、例えば、ポリブタジエン、ポリイソブレン又はブタジエン/スチレン又はブタジエン/スチレン/イソブレンコポリマーである場合には、この又はこれらの変性又は未変性エラストマーは、本発明の変性ジエンエラストマー100部当たり1から70質量部までで存在してもよい。より詳しくは、このマトリックスは、単独で本発明のこの変性ジエンエラストマーからなる。

本発明のゴム組成物は、上で記載されている少なくとも1つのエラストマーマトリックスの他に、少なくとも1つの補強充填剤を含む。この補強充填剤は、例えば、カーボンブラック、鉱物補強充填剤、例えばシリカ(これとカップリング剤を既知のように併用する)、或いはこれらの2つのタイプの充填剤の混合物であり得る。本発明の一変形例によれば

10

20

30

40

50

、補強充填剤は、シリカ質タイプを有する。

【0026】

本発明のゴム組成物は、また、タイヤの製造を意図したエラストマー組成物に一般的に用いられている通常の添加剤の全部又は一部、例えば、顔料、非補強充填剤、保護剤、例えば抗オゾンワックス、化学オゾン劣化防止剤又は酸化防止剤、疲労防止剤、可塑剤、強化用樹脂又は可塑化用樹脂、メチレン受容体又はメチレン供与体、硫黄又は硫黄供与体及び/又はペルオキシド及び/又はビスマレイミドをベースとする架橋系、加硫促進剤、加硫アクチベータを含むことができる。

本発明の主題は、また、構成要素の少なくとも1つに、本発明の補強されたゴム組成物を組み込んでいるタイヤ、より詳しくはこの組成物を含むタイヤの半製品、特にトレッドである。

本発明の上述の特徴、更に他の特徴は、例示として限定されるものでなく示される、本発明のいくつかの実施例の下記の説明を読み取ることでより良く理解される。

【実施例】

【0027】

エラストマーの調製の実施例

測定及び用いられる試験

得られたポリマーのキュアリング前の特性決定のために用いられる実験技術:

(a) SEC(サイズ排除クロマトグラフィ)技術は、多孔質ゲルで満たされたカラムを通してそのサイズの溶液中の巨大分子を分離することを可能にする。巨大分子は、その流体力学的容積に従って分離され、最も大きなものが最初に溶離される。

絶対方式でなく、SECは、ポリマーのモル質量の分布を理解することを可能にする。種々の数平均モル質量(M_n)及び質量平均モル質量(M_w)は、商業規格から定量することができ、多分散指数($PI = M_w/M_n$)は、「Moore」キャリブレーションによって算出することができる。

分析前にポリマー試料は特定の処理をしない。ポリマー試料を約 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の濃度で溶出溶媒に簡単に溶解する。次に、この溶液を $0.45\text{ }\mu\text{m}$ の多孔性を有するフィルターで濾過した後に注入する。

用いられる装置は、Waters Allianceクロマトグラフィラインである。溶出溶媒はテトラヒドロフランか又はテトラヒドロフラン+1容積%のジイソプロピルアミン+1容積%のトリエチルアミンであり、流量は $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ であり、系の温度は35°である、分析時間は30分である。Styragel HT6E商品名を有する一組の2本のWatersカラムを用いる。注入されるポリマー試料の溶液の容積は、 $100\text{ }\mu\text{l}$ である。検出器はWaters 2410示差屈折計であり、クロマトグラフィデータを処理するためのソフトウェアはWaters Empowerシステムである。

算出された平均モル質量は、以下のミクロ構造を有するSBRに対して作成された校正曲線と相対的である: 25質量%のスチレン型単位、23質量%の1,2型単位及び50質量%のトランス-1,4型単位。

【0028】

(b) 高分解能SEC技術を用いて、ポリマー試料中に存在する種々の集団の鎖の質量パーセントを定量する。

分析前にポリマー試料は特定の処理をしない。ポリマー試料を約 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の濃度で溶出溶媒に簡単に溶解する。次にこの溶液を $0.45\text{ }\mu\text{m}$ の多孔性を有するフィルターで濾過した後に注入する。

用いられる装置は、Waters Alliance 2695クロマトグラフィラインである。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は $0.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ であり、系の温度は35°である。一組の連続した3つの同一カラムを用いる(Shodex、長さ300mm、直径8mm)。一組のカラムの理論段数は、22 000より多い。注入されるポリマー試料の溶液の容積は、 $50\text{ }\mu\text{l}$ である。検出器はWaters 2414示差屈折計であり、クロマトグラフィデータを処理するためのソフトウェアはWaters Empowerシステムである。

算出されたモル質量は、以下のミクロ構造を有するSBRに対して作成された校正曲線と

10

20

30

40

50

相対的である：25質量%のスチレン型単位、23質量%の1,2型単位及び50質量%のトランス-1,4-型単位。

【0029】

(c) 規格ASTM D-1646によるエラストマーに対するムーニー $ML_{(1+4)}$ 100 粘度の定量

規格ASTM D-1646に記載されている振動コンシストメーターを利用する。ムーニー可塑性を以下の原理に従って測定する：エラストマーを100℃に加熱した円筒形チャンバ内で成形する。1分間予熱した後、試験片の内部でローターが2rev.min⁻¹で回転し、この動きを維持するための作動トルクを4分間の回転後に測定する。ムーニー可塑性($ML_{(1+4)}$)は、「ムーニー単位」(MU、ここで、1 MU = 0.83 N.m)で表される。

【0030】

(d) 示差走査熱量計によるエラストマーのガラス転移温度(T_g)の定量

【0031】

(e) 核磁気共鳴(NMR)による $SiOCH_3$ 機能の含有量の定量。

5mmのBB1z「広帯域」プローブを備えたBruker 500 MHzスペクトロメータによりNMR分析を行う。定量的¹H NMR実験のために、シーケンスは、30°パルス及び繰返し時間2秒を用いる。試料を二硫化炭素(CS_2)に溶解する。100 μLの重水素化シクロヘキサン(C_6D_{12})をロックシグナルのために添加する。

【0032】

(f) 近赤外分光法(NIR)技術によるエラストマーのミクロ構造の特性決定

近赤外分光法(NIR)を用いて、エラストマー中のスチレンの質量含有率、更にそのミクロ構造を量的に定量する(1,2-、トランス-1,4-及びシス-1,4-ブタジエン単位の相対分布)。方法の原理は、多成分系のために一般化されたランベルト・ペールの法則に基づく。方法が間接的であるので、¹³C NMRによって定量される組成を有する標準エラストマーを用いて行われる多变量検量[Vilmin, F., Dussap, C. and Coste, N., *Applied Spectroscopy*, 2006, 60, 619-29]を必要とする。次に、約730 μmの厚さを有するエラストマーフィルムのNIRスペクトルからスチレン含有量及びミクロ構造を算出する。ペルチ工効果によって冷却したInGaAs検出器を備えたBruker Tensor 37フーリエ変換近赤外スペクトロメータを用いて2cm⁻¹の分解能を有する4000と6200cm⁻¹の間の伝送モードにおいてスペクトルを得る。

【0033】

(g) 以下の原理に従って、トルエン中のエラストマーの0.1g.dL⁻¹溶液を用いて25℃におけるエラストマーの固有粘度の定量：

ポリマー溶液のフロー時間t及び毛細管中のトルエンのフロー時間 t_0 の測定によって固有粘度を求める。トルエンのフロー時間及び0.1g.dL⁻¹ポリマー溶液のフロー時間を 25 ± 0.1 ℃でサーモスタット制御の槽内に置かれたウベローデ管(毛細管の直径0.46mm、容量18から22mLまで)において測定する。

固有粘度は、下記の関係によって得られる：

【0034】

【数1】

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{(t)}{(t_0)} \right]$$

【0035】

ここで：

C：トルエン中のポリマー溶液の濃度(g.dL⁻¹)、

t：トルエン中のポリマー溶液のフロー時間(秒)、

t_0 ：トルエンのフロー時間(秒)、

η_{inh} ：固有粘度(dL.g⁻¹で表される)。

【0036】

ポリマーAの調製：本発明のカップリングしたSBR

10

20

30

40

50

2.0kgのスチレン及び4.7kgのブタジエン、更に354mlの、メチルシクロヘキサン中のテトラヒドロフルフリルエーテルの0.0695mol.L⁻¹溶液を、44.7kgのメチルシクロヘキサンを含有する、約2バールの窒素圧下で維持される90リットルの反応器に注入する。n-ブチルリチウムの添加によって重合される溶液中の不純物の中和後、1.3Lの、メチルシクロヘキサン中の0.059mol.L⁻¹ n-ブチルリチウムを添加する。重合を40 で行う。

70分後、モノマーの転化率は90%に達する。この含有量は、200mmHgの減圧下140 で乾燥した抽出物を計量することによって求められる。次に対照試料を反応器から取り出し、次にリチウムに対して過剰量のメタノールで停止させる。25 においてトルエン中0.1 g.dL⁻¹で測定される固有粘度(「開始」粘度)は、0.87dL.g⁻¹である。743mLの、メチルシクロヘキサン中の0.0516mol.L⁻¹のCAS番号[2530-86-1]の3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシランの溶液を、リビングポリマー溶液に添加する。40 で10分間反応させた後、0.1mol.L⁻¹塩酸水溶液(n-ブチルリチウムに対して2モル当量のHCl)を添加し、この溶液を30分間攪拌する。引き続き、エラストマー100部当たり0.8部(phr)の4,4'-メチレンビス(2,6-ジ(tert-ブチル)フェノール)及びエラストマー100部当たり0.2部(phr)のN-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンの添加によってこの溶液の酸化を防止する。このようにして処理したコポリマーをスチームストリッピング操作によってその溶液から分離し、次にオーブンミルにより100 で15分間乾燥する。

【0037】

測定された「最終」固有粘度は、1.37dL.g⁻¹である。前記「開始」粘度に対する前記「最終」粘度の比として定義される粘度の急上昇は、この場合1.57である。このようにしてカップリングしたポリマーのムーニー粘度は、35である。

SEC技術によって定量されるこのポリマーの数平均モル質量M_nは190 000g.mol⁻¹であり、多分散指数PIは1.07である。

高分解能SEC技術によって定量されたカップリング物質の質量パーセントは、80%である。

このコポリマーのミクロ構造は、NIR法によって定量される：1,4-トランス単位の質量含有率は23%であり、1,4-シス単位のそれは20%であり、1,2単位のそれは57%であり、これらの3つの含有率の各々はブタジエン単位に対するものである。スチレンの質量含有率は、27%である。

このコポリマーのガラス転移温度は、-24 である。

¹H NMRによって求めた加水分解/ストリッピング/乾燥後の残留SiOCH₃機能の含有量は、ゼロである。

【0038】

ポリマーBの調製：本発明でない鎖末端で官能性のSBR

2.0kgのスチレン及び4.7kgのブタジエン、更に354mlの、メチルシクロヘキサン中のテトラヒドロフルフリルエーテルの0.0695mol.L⁻¹溶液を、45.3kgのメチルシクロヘキサンを含有する、約2バールの窒素圧下で維持される90リットルの反応器に注入する。n-ブチルリチウムの添加による重合される溶液中の不純物の中和後、644mlの、メチルシクロヘキサン中の0.059mol.L⁻¹ n-ブチルリチウムを添加する。重合を40 で行う。

70分後、モノマーの転化率は90%に達する。この含有量は、200mmHgの減圧下140 で乾燥した抽出物を計量することによって求められる。次に対照試料を反応器から取り出し、次にリチウムに対して過剰量のメタノールで停止させる。25 においてトルエン中0.1g.dL⁻¹で測定される固有粘度(「開始」粘度)は、1.40dL.g⁻¹である。737mLの、メチルシクロヘキサン中の0.0516 mol.L⁻¹のCAS番号[2530-86-1]の3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシランの溶液を、リビングポリマー溶液に添加する。40 で1分間反応させた後、0.1mol.L⁻¹塩酸水溶液(n-ブチルリチウムに対して2モル当量のHCl)を添加し、この溶液を30分間攪拌する。引き続き、エラストマー100部当たり0.8部(phr)の4,4'-メチレンビス(2,6-ジ(tert-ブチル)フェノール)及びエラストマー100部当たり0.2部(phr)のN-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンの添加によってこの溶液の酸化を防止する。このようにして処理したコポリマーをスチームストリッピング操作によってその

10

20

30

40

50

溶液から分離し、次にオープンミルにより100℃で15分間乾燥する。

【0039】

測定された「最終」固有粘度は、 1.58dL.g^{-1} である。前記「開始」粘度に対する前記「最終」粘度の比として定義される粘度の急上昇は、この場合1.13である。このようにして官能基化されたポリマーのムーニー粘度は、72である。

SEC技術によって定量されるこのポリマーの数平均モル質量 M_n は $245,000 \text{g.mol}^{-1}$ であり、多分散指数PIは1.20である。

高分解能SEC技術によって定量された鎖末端で官能基化された物質の質量パーセントは、65%である。

このコポリマーのミクロ構造は、NIR法によって定量される：1,4-トランス単位の質量含有率は22%であり、1,4-シス単位のそれは19%であり、1,2単位のそれは59%であり、これらの3つの含有率の各々はブタジエン単位に対するものである。スチレンの質量含有率は、28%である。

このコポリマーのガラス転移温度は、-23℃である。

$^1\text{H NMR}$ によって求めた加水分解/ストリッピング/乾燥後の残留 SiOCH_3 機能の含有量は、ゼロである。

これらのポリマーのムーニー粘度の経時変化を通常の貯蔵条件下の貯蔵の間に評価した。

ポリマーA及びBの試料を通気性ポリエチレンフィルムに包み、25℃の温度で、大気圧下で且つ遮光して貯蔵した。

これらの試料のムーニー粘度を下記の表1に示される時間間隔で測定した。

結果を下記の表1に示す。

【0040】

表1：

【表1】

時間 (日間)	ML ₍₁₊₄₎ 100°C	
	ポリマー A	ポリマー B
0	35	72
4	35	85
7	35	85
11	35	92
15	35	98
19	35	/
30	35	/
61	35	/
130	35	/

【0041】

表において、「/」は、ムーニー測定がなされなかったことを意味する(測定値100を超える信頼できない)。

ポリマーA、シラノール機能及びアミン機能をもった基とカップリングした物質を主に含む本発明の変性ジエンエラストマーが、鎖末端で、シラノール機能及びアミン機能をもった基をもっている鎖末端で官能基化された物質を主に含む以外は、同じ官能基化剤によって変性された対照エラストマーと対照的に、130日間に及ぶ貯蔵期間の間、ムーニー粘度の変化を受けないことがわかる。

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2014/064980												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08C19/25 B60C1/00 C08C19/44 C08L15/00 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) C08C B60C C08L														
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">FR 2 915 202 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 October 2008 (2008-10-24) cited in the application pages 25-37 claims 1-22 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">EP 1 398 347 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 17 March 2004 (2004-03-17) claim 2 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">FR 2 930 554 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 October 2009 (2009-10-30) claims 1-22 pages 27-34 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	FR 2 915 202 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 October 2008 (2008-10-24) cited in the application pages 25-37 claims 1-22 -----	1-15	Y	EP 1 398 347 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 17 March 2004 (2004-03-17) claim 2 -----	1-15	Y	FR 2 930 554 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 October 2009 (2009-10-30) claims 1-22 pages 27-34 -----	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	FR 2 915 202 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 October 2008 (2008-10-24) cited in the application pages 25-37 claims 1-22 -----	1-15												
Y	EP 1 398 347 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 17 March 2004 (2004-03-17) claim 2 -----	1-15												
Y	FR 2 930 554 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 October 2009 (2009-10-30) claims 1-22 pages 27-34 -----	1-15												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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														
Date of the actual completion of the international search 12 November 2014		Date of mailing of the international search report 19/11/2014												
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 Mensah, Laure												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/064980

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2915202	A1 24-10-2008	BR	PI0810117 A2	21-10-2014
		CN	101674946 A	17-03-2010
		EA	200970966 A1	30-04-2010
		EP	2139703 A1	06-01-2010
		FR	2915202 A1	24-10-2008
		JP	5599704 B2	01-10-2014
		JP	2010525087 A	22-07-2010
		KR	20100021414 A	24-02-2010
		US	2010184912 A1	22-07-2010
		WO	2008141702 A1	27-11-2008

EP 1398347	A1 17-03-2004	DE	60300674 D1	23-06-2005
		DE	60300674 T2	16-03-2006
		EP	1398347 A1	17-03-2004
		US	2004054065 A1	18-03-2004

FR 2930554	A1 30-10-2009	CN	102015799 A	13-04-2011
		EA	201071242 A1	30-06-2011
		EP	2285852 A1	23-02-2011
		FR	2930554 A1	30-10-2009
		JP	2011518934 A	30-06-2011
		KR	20110021821 A	04-03-2011
		US	2011178233 A1	21-07-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n° PCT/EP2014/064980
--

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08C19/25 B60C1/00 C08C19/44 C08L15/00 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) C08C B60C C08L

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, 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
Y	FR 2 915 202 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 octobre 2008 (2008-10-24) cité dans la demande pages 25-37 revendications 1-22 -----	1-15
Y	EP 1 398 347 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 17 mars 2004 (2004-03-17) revendication 2 -----	1-15
Y	FR 2 930 554 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 octobre 2009 (2009-10-30) revendications 1-22 pages 27-34 -----	1-15

<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

& 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
--

12 novembre 2014

19/11/2014

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

Mensah, Laure

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale n°

PCT/EP2014/064980

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2915202	A1 24-10-2008	BR PI0810117 A2 CN 101674946 A EA 200970966 A1 EP 2139703 A1 FR 2915202 A1 JP 5599704 B2 JP 2010525087 A KR 20100021414 A US 2010184912 A1 WO 2008141702 A1	21-10-2014 17-03-2010 30-04-2010 06-01-2010 24-10-2008 01-10-2014 22-07-2010 24-02-2010 22-07-2010 27-11-2008
EP 1398347	A1 17-03-2004	DE 60300674 D1 DE 60300674 T2 EP 1398347 A1 US 2004054065 A1	23-06-2005 16-03-2006 17-03-2004 18-03-2004
FR 2930554	A1 30-10-2009	CN 102015799 A EA 201071242 A1 EP 2285852 A1 FR 2930554 A1 JP 2011518934 A KR 20110021821 A US 2011178233 A1 WO 2009133068 A1	13-04-2011 30-06-2011 23-02-2011 30-10-2009 30-06-2011 04-03-2011 21-07-2011 05-11-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100094569

弁理士 田中 伸一郎

(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 ディレ シャルロット

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 9 ラドゥー マニュファクチュール 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 マレシャル ジャン - マルク

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 9 ラドゥー マニュファクチュール 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 ドラート マルガリータ

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 9 ラドゥー マニュファクチュール 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

F ターム(参考) 4J002 AC111 DJ016 FD016 GN01

4J100 AB02Q AS02P BA77H CA04 CA31 FA03 FA19 HC78 JA29