

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4382925号
(P4382925)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 8 F 240/00 (2006.01)

C O 8 F 240/00

C O 8 F 236/20 (2006.01)

C O 8 F 236/20

C O 8 F 232/08 (2006.01)

C O 8 F 232/08

C O 8 L 9/00 (2006.01)

C O 8 L 9/00

B 6 O C 1/00 (2006.01)

B 6 O C 1/00

A

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-268909
 (22) 出願日 平成11年9月22日(1999.9.22)
 (65) 公開番号 特開2000-204274(P2000-204274A)
 (43) 公開日 平成12年7月25日(2000.7.25)
 審査請求日 平成18年7月31日(2006.7.31)
 (31) 優先権主張番号 60/102917
 (32) 優先日 平成10年10月2日(1998.10.2)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 590002976
 ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ
 ー・カンパニー
 THE GOODYEAR TIRE &
 RUBBER COMPANY
 アメリカ合衆国オハイオ州44316-0
 001, アクロン, イースト・マーケット
 ・ストリート 1144
 1144 East Market St
 reet, Akron, Ohio 443
 16-0001, U. S. A.
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100071124
 弁理士 今井 庄亮

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リモネン、ジシクロペンタジエン、インデンおよびトーブチルスチレンから誘導したポリマー樹脂物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) リモネンから誘導した単位が5～70重量%；
 (b) ジシクロペンタジエンから誘導した単位が5～70重量%；
 (c) インデンから誘導した単位が5～45重量%；および
 (d) トーブチルスチレンから誘導した単位が5～45重量%

であり、リモネンおよびジシクロペンタジエンから誘導した単位の重量%の合計が、樹脂の単位の40～75重量%、インデンおよびトーブチルスチレンから誘導した単位の重量%の合計が、樹脂の単位の25～60重量%であることを特徴とする、ポリマー樹脂物質。

【請求項 2】

(a) オレフィン不飽和を含むジエンに基づくエラストマーおよび(b) 1～80 phrの請求項1のポリマー樹脂物質を含むゴム組成物。

【請求項 3】

請求項2のゴム組成物を含んでなるトレッドを有する空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リモネン、ジシクロペンタジエン、インデンおよびトーブチルスチレンから誘導したポリマー樹脂物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリマー樹脂は、けん引力を改善するためにタイヤのトレッドに用いられてきた。都合の悪いことには、これらを用いた結果の1つは、耐久性および耐トレッド摩耗性の減少である。

【0003】

ピペリレンから誘導した単位、2-メチル-2-ブテンから誘導した単位およびジシクロペンタジエンから誘導した単位を含むポリマー樹脂物質は、ザグッドイヤータイヤ & ラバー社からWINGTACK（登録商標）の名称で商業的に入手しうる。これらのポリマー樹脂物質は接着剤に用いられることが知られている。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、リモネン、ジシクロペンタジエン、インデンおよび1,3-ブチルスチレンから誘導したポリマー樹脂物質に関し、これを用いてけん引力、耐久性および耐トレッド摩耗性のすぐれた空気入りタイヤを提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

- (a) リモネンから誘導した単位を5～70重量%；
- (b) ジシクロペンタジエンから誘導した単位を5～70重量%；
- (c) インデンから誘導した単位を5～45重量%；および
- (d) 1,3-ブチルスチレンから誘導した単位を5～45重量%

20

含み、リモネンおよびジシクロペンタジエンから誘導した単位の重量%の合計が、樹脂の単位の40～75重量%、インデンおよび1,3-ブチルスチレンから誘導した単位の重量%の合計が、樹脂の単位の25～60重量%である、ポリマー樹脂物質を開示するものである。

【0006】

さらに、

- (a) オレフィン不飽和を含むジエンに基づくエラストマー、および
- (b) (1) リモネンから誘導した単位を5～70重量%；
- (2) ジシクロペンタジエンから誘導した単位を5～70重量%；
- (3) インデンから誘導した単位を5～45重量%；および
- (4) 1,3-ブチルスチレンから誘導した単位を5～45重量%

30

含み、リモネンおよびジシクロペンタジエンから誘導した単位の重量%の合計が、樹脂の単位の40～75重量%、インデンおよび1,3-ブチルスチレンから誘導した単位の重量%の合計が、樹脂の単位の25～60重量%であるポリマー樹脂物質 1～80 phr を含むゴム組成物を開示する。

【0007】

さらに、

- (a) オレフィン不飽和を含むジエンに基づくエラストマー、および
- (b) (1) リモネンから誘導した単位を5～70重量%；
- (2) ジシクロペンタジエンから誘導した単位を5～70重量%；
- (3) インデンから誘導した単位を5～45重量%；および
- (4) 1,3-ブチルスチレンから誘導した単位を5～45重量%

40

含み、リモネンおよびジシクロペンタジエンから誘導した単位の重量%の合計が、樹脂の単位の40～75重量%、インデンおよび1,3-ブチルスチレンから誘導した単位の重量%の合計が、樹脂の単位の25～60重量%であるポリマー樹脂物質 1～80 phr を含んでなるトレッドを有する空気入りタイヤを開示する。

【0008】

本発明で用いるためのポリマー樹脂物質は、リモネンから誘導した単位を約5～約70重

50

量%；ジシクロペンタジエンから誘導した単位を約5～約70重量%；インデンから誘導した単位を5～45重量%；およびトリーブチルスチレンから誘導した単位を5～45重量%含む。好ましくは、樹脂は、リモネンから誘導した単位を約20～約30重量%；ジシクロペンタジエンから誘導した単位を約20～約30重量%；インデンから誘導した単位を約20～約30重量%；およびトリーブチルスチレンから誘導した単位を約20～約30重量%含む。

【0009】

特に好ましい態様では、リモネン、ジシクロペンタジエン、インデン、トリーブチルスチレンから誘導した単位の重量比は各々1：1：1：1である。

ポリマー樹脂はジエンに基づくエラストマーに、約1～80phr（ゴム100重量部当たりの重量部）の量で用いるのが特に適している。好ましくは、ポリマー樹脂は20～40phrの量で存在する。

【0010】

樹脂は各種の無水金属ハライド触媒を用いて製造しうる。そのような触媒の代表例は、アルミニウム、スズおよび硼素のフッ化物、塩化物および臭化物である。そのような触媒には、例えば、塩化アルミニウム、塩化第二スズおよび三フッ化硼素が含まれる。アルキルアルミニウムジハライドも適しており、それらの代表例は、二塩化メチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウムおよび二塩化イソプロピルアルミニウムである。

【0011】

重合反応を実施する際、炭化水素混合物を無水ハライド触媒と接触させる。一般に、触媒は、粒子サイズが約5～約200メッシュサイズの粒状形で用いられるが、これより大きいまたはこれより小さい粒子を用いてもよい。触媒の使用量は限定されないが、重合反応が生じるのに十分な触媒を用いなければならない。触媒をオレフィン系炭化水素混合物に加えても、あるいは炭化水素混合物を触媒に加えてもよい。必要ならば、触媒および炭化水素混合物を同時にまたは断続的に反応器へ加えてもよい。反応は本技術分野における当業者に一般的に知られている連続またはバッチ法で行うことができる。

【0012】

反応は通常発熱性であるので、希釈剤の存在下で行うのが好都合である。重合反応に加わらない不活性な各種希釈剤を用いる。不活性希釈剤の代表例は、脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンおよびヘプタン、芳香族炭化水素、例えばトルエン、キシレンおよびベンゼン、並びに反応からの未反応残留炭化水素である。

【0013】

重合反応には広い範囲の温度を用いることができる。重合は約-20～約100℃で行うことができるが、通常、反応は約0～約50℃で行う。重合反応圧は限定されないが、大気圧または大気圧の上もしくは下でもよい。一般に、反応を、用いる操作条件下の反応器によって生じるほぼ自己発生的圧で行うと、満足な重合を行うことができる。反応時間は一般に限定されず、数秒～12時間またはそれ以上でもよい。

【0014】

反応が完了したら、炭化水素混合物を中和し、その後、樹脂溶液を単離する。樹脂溶液を水蒸気蒸留して、得られた物質を冷却する。

約25重量%以下の他の不飽和炭化水素、特に9～10個の炭素原子を含む炭化水素およびそれらの混合物を加えることによって、樹脂を任意に変性してもよい。そのような炭化水素の代表例は、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、1-メチルインデン、2-メチルインデン、3-メチルインデンおよびそれらの混合物である。

【0015】

本発明の樹脂物質は、ASTM法E28による測定で、ガードナーカラー約2～約10、軟化点約100～約160℃、良好な熱安定性および比重約0.85～約1.0を有することを特徴とする。蒸気ストリッピングを行って低分子量化合物を除去した後、これらは100～160℃の軟化点を一般に有するが、塩素化炭化水素溶媒の存在下で製造すると、それらの軟化点はその範囲内で上昇する。これらの樹脂は脂肪族炭化水素、例えばペン

10

20

30

40

50

タン、ヘキサン、ヘプタン、および芳香族炭化水素、例えばベンゼンおよびトルエンに一般に可溶性である。

【0016】

本発明のタイヤのトレッドは、オレフィン不飽和を含むエラストマーを含有する。「オレフィン不飽和を含むゴムまたはエラストマー」という用語には、天然ゴム、およびその各種原料および再生材料形、並びに各種合成ゴムが含まれている。本発明の記載において、「ゴム」および「エラストマー」は、特に断りがなければ置き換えて用いることができる。「ゴム組成物」、「配合ゴム」および「ゴムコンパウンド」は置き換えて用いることができ、各種成分および物質とブレンドまたは混合したゴムの意味し、そのような語は、ゴム混合またはゴム配合分野における当業者に周知の用語である。代表的な合成ポリマーは、ブタジエン、並びにその類似体および誘導体、たとえばメチルブタジエン、ジメチルブタジエンおよびペンタジエンのホモ重合生成物、並びにブタジエンまたはその類似体もしくは誘導体と他の不飽和モノマーから形成されるようなコポリマーである。他の不飽和モノマーの例は、アセチレン類、例えばビニルアセチレン；オレフィン類、例えばイソプレン（イソプレンと共重合してブチルゴムを形成する）；ビニル化合物、例えばアクリル酸、アクリロニトリル（ブタジエンと重合してNBRを形成する）、メタクリル酸およびスチレン（ブタジエンと重合してSBRを形成する）、並びにビニルエステルおよび各種不飽和アルデヒド、ケトンおよびエーテル、例えばアクロレイン、メチルイソプロペニルケトンおよびビニルエチルエーテルである。合成ゴムの具体例は、ネオプレン（ポリクロロプレン）、ポリブタジエン（シス-1, 4-ポリブタジエンを含む）、ポリイソプレン（シス-1, 4-ポリイソプレンを含む）、ブチルゴム、スチレン/イソプレン/ブタジエンゴム、1, 3-ブタジエンまたはイソプレンと、スチレン、アクリロニトリルおよびメチルメタクリレートのようなモノマーとのコポリマー、並びにエチレン/プロピレン/ジエンモノマー（EPDM）としても知られるエチレン/プロピレンターポリマー、特にエチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエンターポリマーである。好ましいゴムまたはエラストマーはポリブタジエンおよびSBRである。

【0017】

1つの側面において、ゴムは少なくとも2種類のジエンをベースにしたゴムであるのが好ましい。例えば、シス-1, 4-ポリイソプレンゴム（天然または合成、天然のものが好ましい）、3, 4-ポリイソプレンゴム、スチレン/イソプレン/ブタジエンゴム、エマルジョンおよび溶液重合誘導スチレン/ブタジエンゴム、シス-1, 4-ポリブタジエンゴムおよびエマルジョン重合製造ブタジエン/アクリロニトリルコポリマーのような2種以上のゴムの組み合わせが好ましい。

【0018】

本発明の1つの側面では、結合スチレンが約20～約28重量%の比較的一般的なスチレン含有率のエマルジョン重合誘導スチレン/ブタジエン（E-SBR）、あるいは用途によっては、結合スチレン含有率が中程度ないし比較的高い、すなわち、約30～約45%の結合スチレン含有率のE-SBRを用いる。

【0019】

E-SBRの場合、約30～約45%の比較的高いスチレン含有率は、タイヤトレッドのけん引力、またはスキッド抵抗を高めるために有利であると考えられる。特に溶液重合製造SBR（S-SBR）を用いるのと比較して、E-SBR自体の存在は、未硬化エラストマー組成物混合物の加工性を高めるために有利であると考えられる。

【0020】

エマルジョン重合製造E-SBRとは、スチレンおよび1, 3-ブタジエンを水性エマルジョンとして共重合することを意味する。これはそのような分野における当業者に周知のことである。結合スチレン含有率は、例えば、約5～約50%で変化させうる。1つの側面において、E-SBRは、アクリロニトリルを、例えば、ターポリマー中に約2～約30重量%結合アクリロニトリルの量で、含有してE-SBARとしてターポリマーゴムを形成してもよい。

【0021】

ターポリマー中に約2～約30重量%結合アクリロニトリルを含むエマルジョン重合製造スチレン／ブタジエン／アクリロニトリルターポリマーゴムも、本発明で用いるためのジェンに基づくゴムとして考えられる。

【0022】

溶液重合製造SBR（S-SBR）の結合スチレン含有率は一般に、約5～約50%、好ましくは約9～約36%である。S-SBRは、例えば、有機炭化水素溶媒の存在下での有機リチウム触媒作用によって、都合よく製造することができる。

【0023】

S-SBRを用いる目的は、これをタイヤトレッド組成物に用いたとき、ヒステリシスが低下する結果として、タイヤの転がり抵抗を改善することである。

3, 4-ポリイソプレンゴム（3, 4-PI）は、これをタイヤトレッド組成物に用いたとき、タイヤのけん引力を高めるために有利であると考えられる。3, 4-PIおよびその使用については、米国特許第5, 087, 668号（参照することによってここに記載されたものとする）にさらに詳しく記載されている。T_gとは、10℃/分の加熱速度で示差走査熱量計により都合よく測定しうるガラス転移温度を意味する。

【0024】

シス-1, 4-ポリブタジエンゴム（BR）は、タイヤトレッドの耐摩耗性、すなわち耐トレッド摩耗性を高めるために有利であると考えられる。そのようなBRは、例えば、1, 3-ブタジエンの有機溶液重合によって製造することができる。BRは、例えば、シス-1, 4含有率が少なくとも90%であることによって便宜的に特徴づけられる。

【0025】

シス-1, 4-ポリイソプレン（合成）およびシス-1, 4-ポリイソプレン天然ゴムはゴム技術分野における当業者に周知である。

ここでおよび慣例的に用いられる「phr」とは、「ゴム100重量部当たりの各物質の重量部」を意味する。

【0026】

1つの態様では、トレッド中のゴム組成物は、妥当に高いモジュラスおよび高引き裂き抵抗に寄与するのに十分な量の充填材を含有する。充填材は10～250phrの量で加えうる。充填材がシリカであるとき、シリカは10～80phrの量で一般に存在する。好ましくは、シリカは15～70phrの量で存在する。充填材がカーボンブラックであるとき、カーボンブラックの量は0～80phrで変化する。好ましくは、カーボンブラックの量は0～40phrである。

【0027】

ゴムの配合に一般に用いられる粒状沈降シリカは、本発明におけるシリカとして用いることができる。これらの沈降シリカの例は、珪酸ナトリウムのような可溶性珪酸塩の酸性化によって得られるものである。

【0028】

そのような珪酸塩は、例えば、窒素ガスを用いて測定した、BET表面積が好ましくは約40～約600m²/g、より一般的には、約50～約300m²/gであることによって特徴づけられる。表面積を測定するBET法は、ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティ、第60巻、304頁（1930）に記載されている。

【0029】

シリカも、ジブチルフタレート（DBP）吸収値が約100～約400、より一般的には約150～約300であることによって一般に特徴づけられる。

シリカは、電子顕微鏡で測定した平均極限粒子サイズが、例えば0.01～0.05ミクロンであることが求められるが、シリカ粒子はこれより小さくても、大きくてもよい。

【0030】

下記の各種の商業的に入手しうるシリカを本発明に用いることが考えられるが、これらは例にすぎず、これらに限定されない：PPGインダストリーズ社から表示210、243

10

20

30

40

50

等のH i - S i lの商標名で商業的に入手しうるシリカ；ロームーポーレンク社から入手しうる、例えば表示Z 1 1 6 5 M PおよびZ 1 6 5 G Rのシリカ、並びにデグサ社から入手しうる、例えば表示V N 2およびV N 3等のシリカ。

【0031】

硫黄加硫性ゴムの処理は、硫黄含有有機珪素化合物の存在下で行いうる。適した硫黄含有有機珪素化合物の例は、式：

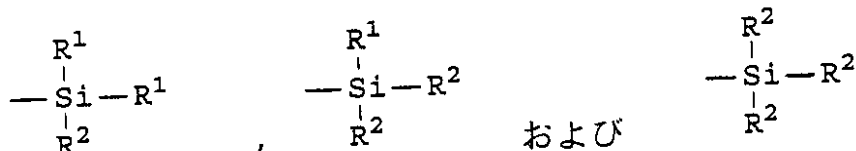


[式中、

Zは

【0032】

【化1】



【0033】

(式中、 R^1 は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、シクロヘキシルまたはペンチルであり；

R^2 は、1～8個の炭素原子を有するアルコキシ、または5～8個の炭素原子を有するシクロアルコキシである)

よりなる群から選択され、

A l kは1～18個の炭素原子を有する2価の炭化水素であり、nは2～8の整数である]

を有する。

【0034】

本発明により用いうる硫黄含有有機珪素化合物の具体例を次に示す：

- 3, 3'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)オクタスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 2, 2'-ビス(トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)トリスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリブトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)ヘキサスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)オクタスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリオクトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリヘキソキシシリルプロピル)ジスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリ-2"-エチルヘキソキシシリルプロピル)トリスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリイソオクトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリ-7-ブトキシシリルプロピル)ジスルフィド、
- 2, 2'-ビス(メトキシジエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、
- 2, 2'-ビス(トリプロポキシシリルエチル)ペンタスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリシクロヘキソキシシリルプロピル)テトラスルフィド、
- 3, 3'-ビス(トリシクロペントキシシリルプロピル)トリスルフィド、
- 2, 2'-ビス(トリ-2"-メチルシクロヘキソキシシリルエチル)テトラスルフィド、
- 、
- ビス(トリメトキシシリルメチル)テトラスルフィド、

3-メトキシエトキシプロポキシシリル 3"-ジエトキシブトキシシリルプロピルテトラスルフィド、

2, 2'-ビス (ジメチルメトキシシリルエチル) ジスルフィド、

2, 2'-ビス (ジメチル-s e c-ブトキシシリルエチル) トリスルフィド、

3, 3'-ビス (メチルブチルエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、

3, 3'-ビス (ジ-tert-ブチルメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、

2, 2'-ビス (フェニルメチルメトキシシリルエチル) トリスルフィド、

3, 3'-ビス (ジフェニルイソプロポキシシリルプロピル) テトラスルフィド、

3, 3'-ビス (ジフェニルシクロヘキソキシシリルプロピル) ジスルフィド、

3, 3'-ビス (ジメチルエチルメルカプトシリルプロピル) テトラスルフィド、

2, 2'-ビス (メチルジメトキシシリルエチル) トリスルフィド、

2, 2'-ビス (メチルエトキシプロポキシシリルエチル) テトラスルフィド、

3, 3'-ビス (ジエチルメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、

3, 3'-ビス (エチルジ-s e c-ブトキシシリルプロピル) ジスルフィド、

3, 3'-ビス (プロピルジエトキシシリルプロピル) ジスルフィド、

3, 3'-ビス (ブチルジメトキシシリルプロピル) トリスルフィド、

3, 3'-ビス (フェニルジメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、

3-フェニルエトキシブトキシシリル 3'-トリメトキシシリルプロピルテトラスルフィド、

4, 4'-ビス (トリメトキシシリルブチル) テトラスルフィド、

6, 6'-ビス (トリエトキシシリルヘキシル) テトラスルフィド、

12, 12'-ビス (トリイソプロポキシシリルデシル) ジスルフィド、

18, 18'-ビス (トリメトキシシリルオクタデシル) テトラスルフィド、

18, 18'-ビス (トリプロポキシシリルオクタデセニル) テトラスルフィド、

4, 4'-ビス (トリメトキシシリル-ブテン-2-イル) テトラスルフィド、

4, 4'-ビス (トリメトキシシリルシクロヘキシレン) テトラスルフィド、

5, 5'-ビス (ジメトキシメチルシリルペンチル) トリスルフィド、

3, 3'-ビス (トリメトキシシリル-2-メチルプロピル) テトラスルフィド、

3, 3'-ビス (ジメトキシフェニルシリル-2-メチルプロピル) ジスルフィド。

【0035】

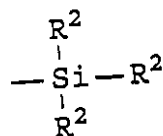
好ましい硫黄含有有機珪素化合物は3, 3'-ビス (トリメトキシまたはトリエトキシシリルプロピル) スルフィドである。最も好ましい化合物は3, 3'-ビス (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィドである。

【0036】

従って、上記式に関しては、好ましくは、Zは

【0037】

【化2】



【0038】

(式中、R²は、2～4個、特に好ましくは2個の炭素原子を有するアルコキシであり；Alkは2～4個、特に好ましくは3個の炭素原子を有する2価の炭化水素であり；そしてnは3～5の整数、特に好ましくは4である。

【0039】

ゴム組成物中の上式Iの硫黄含有有機珪素化合物の量は、シリカの使用量により変わる。一般に、式Iの化合物を用いるのならば、その量はシリカ1重量部当たり0.01～1.

10

20

30

40

50

0重量部である。シリカ1重量部当たり0.05～0.4重量部であるのが好ましい。

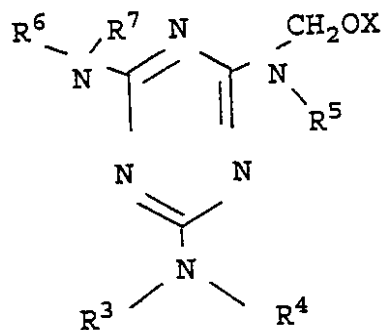
【0040】

本発明のゴム組成物はメチレン供与体およびメチレン受容体を含有しうる。用語「メチレン供与体」とは、メチレン受容体（例えば、レゾルシノールまたはそのヒドロキシ基を含む同等物）と反応して、その場で樹脂を生じうる化合物を意味するものである。本発明で用いるのに適したメチレン供与体の例は、ヘキサメチレンテトラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ラウリルオキシメチルピリジニウムクロリド、エトキシメチルピリジニウムクロリド、トリオキサンヘキサメトキシメチルメラミン（ヒドロキシ基はエステル化または部分エステル化されていてもよい）、およびパラホルムアルデヒドのようなホルムアルデヒドのポリマーである。さらに、メチレン供与体

10

【0041】

【化3】



II

20

【0042】

（式中、Xは1～8個の炭素原子を有するアルキルであり、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、水素、1～8個の炭素原子を有するアルキル、および基-CH₂OXよりなる群から独立して選択される）

のN-置換オキシメチルメラミンでもよい。具体的なメチレン供与体の例は、ヘキサキスー（メトキシメチル）メラミン、N, N', N''-トリメチル/N, N', N''-トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、N, N', N''-ジメチロールメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-ジメチロールメラミン、N, N', N''-トリス（メトキシメチル）メラミン、およびN, N', N''-トリブチル-N, N', N''-トリメチロールメラミンである。メラミンのN-メチロール誘導体は公知の方法によって製造される。

30

【0043】

ゴム素材中のメチレン供与体およびメチレン受容体の量は変化しうる。一般に、存在するメチレン供与体およびメチレン受容体の量は約0.1～10.0phrである。好ましくは、メチレン供与体およびメチレン受容体の量は各々約2.0～5.0phrである。

【0044】

メチレン供与体対メチレン受容体の重量比は変化しうる。一般に、その重量比は約1：10～約10：1、好ましくは約1：3～約3：1である。

40

各種硫黄加硫性成分ゴムと一般に用いられる各種添加物質とを混合するような、ゴム配合技術分野で一般に知られている方法によって、ゴム組成物が配合されることは、本技術分野における当業者に容易に理解されることである。当業者には公知のように、硫黄加硫性および硫黄加硫物質（ゴム）の使用目的により、上記添加物が選択され、そして普通は一般的な量で用いられる。硫黄供与体の代表例は、元素硫黄（遊離硫黄）、アミンジスルフィド、高分子量ポリスルフィドおよび硫黄オレフィン付加物である。硫黄加硫剤は元素硫黄が好ましい。硫黄加硫剤は0.5～8phr、好ましくは1.5～6phrの量で用い

50

的な量は約1～約5 phrである。代表的な酸化防止剤の例は、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、およびその他、例えば Vanderbilt Rubber Handbook (1978), 344-346 頁に記載のものである。オゾン亀裂防止剤の一般的な量は約1～5 phrである。ステアリン酸が含まれる脂肪酸を用いるのならば、その一般的な量は約0.5～約3 phrである。酸化亜鉛の一般的な量は約2～約5 phrである。マイクロクリスタリンおよびパラフィンワックスの一般的な量は約1～約10 phrである。しばしばマイクロクリスタリンワックスが用いられる。しゃく解剤の一般的な量は約0.1～約1 phrである。一般的なしゃく解剤は、例えばペンタクロロチオフェノールおよびジベンズアミドジフェニルジスルフィドである。

【0045】

促進剤は、加硫に要する時間および／または温度の調整、および加硫ゴムの性質の改善に用いられる。1つの態様では、単一促進剤系、すなわち、第1促進剤を用いる。第1促進剤は約0.5～約4 phr、好ましくは約0.8～約1.5 phrの合計量で用いる。別の態様では、活性化および加硫ゴムの性質の改善のために、第1および第2促進剤の組み合わせを用い、第2促進剤は約0.05～約3 phrのようなより少ない量で用いる。これらの促進剤を組み合わせることで、最終的な性質に相乗効果が生じることが期待され、促進剤のいずれかを単独で用いることによって製造されたものよりいくらかよくなる。さらに、遅延作用促進剤を用いてもよく、これらは普通の加工温度に影響されないが、通常の加硫温度で満足な加硫を行う。加硫遅延剤も用いる。本発明で用いる適した種類の促進剤は、アミン類、ジスルフィド類、グアニジン類、チオ尿素類、チアゾール類、チウラム類、スルフェンアミド類、ジチオカルバメート類およびキサントール類である。第1促進剤はスルフェンアミドであるのが好ましい。第2促進剤を用いるならば、第2促進剤はグアニジン、ジチオカルバメートまたはチウラム化合物であるのが好ましい。

【0046】

ゴム組成物の混合は、ゴム混合分野における当業者に公知の方法によって行うことができる。例えば、成分は少なくとも2つの段階、すなわち、少なくとも1つのノンプロダクティブ段階およびその後のプロダクティブ混合段階で一般に混合される。硫黄加硫剤を含めた最終硬化剤は、「プロダクティブ」混合段階と慣用的に呼ばれる最終段階で混合されるのが一般的であり、この段階では、先のノンプロダクティブ混合段階よりも低い混合温度の温度、すなわち最終温度で一般に混合される。ゴムおよびポリマー樹脂は1つ以上のノンプロダクティブ混合段階で混合される。「ノンプロダクティブ」および「プロダクティブ」混合段階という用語は、ゴム混合技術分野における当業者に周知の用語である。

【0047】

本発明の空気入りタイヤの加硫は約100～200℃の一般的な温度で行う。好ましくは、加硫は約110～180℃の温度で行う。プレスまたは型内での加熱、過熱蒸気もしくは熱空気でのまたは塩浴中での加熱のようななどのような通常の加硫プロセスも用いる。

【0048】

次の実施例は本発明の説明のためのものであり、本発明を限定するものではない。硬化特性は、150℃および周波数11ヘルツで操作したモンサント振動円板レオメーターを使用して測定した。振動円板レオメーターについては、Robert O. Ohm 編集の Vanderbilt Rubber Handbook (コネチカット州ノーウォーク、R. T. バンデルビルト社、1990) 554-557 頁に説明がある。この硬化測定装置および硬化から読み取った標準化値はASTM D-2084に明記されている。振動円板レオメーターで得られる一般的な硬化曲線は、Vanderbilt Rubber Handbook の1990年版の555頁に示されている。

【0049】

そのような振動円板レオメーターでは、配合ゴム試料に一定振幅の振動剪断作用を加える。加硫温度でローターを振動させるのに必要な、試験素材に埋めた振動円板のトルクを測定する。この硬化試験で得られる値は、ゴムまたは配合における変化が非常に容易に認められるので、大変重要である。速い硬化速度を有することが通常有利であることは明らか

である。

【0050】

次の実施例では、Flexsys Rubber Process Analyzer (RPA) 2000を用いて、動的機械的流動学的性質を測定した。硬化条件は160℃、1.667Hz、15.8分および0.7%歪率であった。RPA2000の説明、その性能、試料調製、テストおよびサブテストは次の引例に記載されている。H. A. PawlowskiおよびJ. S. Dick、Rubber World、1992年6月；J. S. DickおよびH. A. Pawlowski、Rubber World、1997年1月；並びにJ. S. DickおよびH. A. Pawlowski、Rubber & Plastics News、1993年4月26日および5月10日。

10

【0051】

配合ゴム試料を低部ダイ上に置く。ダイが一緒になったとき、試料は加圧キャビティ内にあり、そこで低部ダイの正弦波振動剪断作用を受ける。上部ダイに接続されたトルク変換器は、振動の結果として試料により伝えられるトルクの量を測定する。トルクは、ダイの形状ファクターおよび歪みに対して補正した剪断弾性率、Gに直す。RPA2000は高い反復精度および再現精度で未硬化または硬化ゴムをテストすることができる。利用するテストおよびサブテストには、一定の温度および歪みでの周波数スイープ、一定の温度および周波数での硬化、一定の温度および周波数での歪みスイープ、一定の歪みおよび周波数での温度スイープが含まれる。装置の正確さおよび精度は、配合試料における変化の再現性のある検出を可能にする。

20

【0052】

貯蔵弾性率 (G')、損失コンプライアンス (J'') およびタンデルタの値は、硬化テスト後、100℃および1Hzでの歪みスイープから得られる。これらの性質は一定の温度および周波数での剪断変形に対するテスト試料の粘弾性レスポンスを表している。

【0053】

【実施例】

実施例 1

300部のシクロヘキサンおよび50部の無水塩化アルミニウムを反応器に入れた。混合物を攪拌し続けながら、600部の炭化水素混合物を、約60分間かけて、反応器にゆっくり加えた。炭化水素混合物は30%の不活性炭化水素を含み、混合物の残りの70重量%は次の樹脂形成成分を含む：

30

成分	%
リモネン	25.0
ジシクロペンタジエン	25.0
インデン	25.0
ターピチルスチレン	25.0

反応温度は約25～30℃に維持した。最終添加時間から1時間攪拌した後、炭化水素混合物をイソプロピルアルコールの25%水溶液約1,000部に加えて、中和し、そして塩化アルミニウムを分解した。水性層を除去し、樹脂溶液を追加の1,000部のアルコール/水ブレンドで洗浄した。

40

【0054】

得られた樹脂溶液を約235℃のポット温度で水蒸気蒸留した。得られた残留溶融樹脂をポットからアルミニウムトレイに注ぎ、室温に冷却して、硬くて脆い淡黄色樹脂を収率98%で得た。数回繰り返し調整した後のASTM法F28-58Tによる軟化点（環球法）は148～156℃であった。小さい分子のGPC分析から、14%が14,800MW範囲、47%が3300MW範囲、32%が1700MW範囲、および5%が540MW範囲の分子量分布であることが分かった。

実施例 2

この実施例では、各種樹脂をゴムコンパウンドにおいて評価した。

【0055】

50

表1および2に示す物質を含有するゴム組成物を、BRバンバリー（登録商標）ミキサー中で、2つの別個の添加（混合）段階、すなわち、1つのノンプロダクティブ混合段階および1つのプロダクティブ混合段階を用いて製造した。ノンプロダクティブ段階は、3.5分間あるいは160℃のゴム温度になるまでまず混合する。プロダクティブ段階の混合時間は120℃のゴム温度になるまでである。

【0056】

ゴム組成物はここでは試料1～3とする。試料1および2は、ゴム組成物に加える本発明で用いられる樹脂を使用しない対照とする。試料1および2は商業的に入手しうる樹脂を各々含有する。

【0057】

試料は約150℃で約28分間硬化した。

表2は、硬化試料1～3の作用および物理的性質を示す。

物理的性質（表2）は、実施例1からの樹脂がけん引力および耐久性を同時に高めることを示している。フェノール系樹脂を含有する試料1は、けん引力（高いJ''および低い100℃弾性反撥力）は良好であるが、耐久性に乏しい（低い300%モジュラス、低い破断強さおよび低い剪断弾性率、G'）化合物であることを示している。クマロンインデン樹脂を含有する試料2は、けん引力は不十分である（低いタンデルタ、低いJ''および高い100℃弾性反撥力）が、耐久性は良好な（高い300%モジュラス、高い破断強さおよび高い剪断弾性率G'）化合物であることを示している。実施例1からの樹脂を含有する試料3は、試料1と同じまたはこれより良好なけん引力（より高いタンデルタ、より低い100℃弾性反撥力および同等のJ''）を有するが、試料2よりもすぐれた耐久性（より高い300%モジュラス、より高い破断強さおよびより高い剪断弾性率、G'）を有する。新規な樹脂（実施例1）は、けん引力を改善するために耐久性を犠牲にする公知の二律背反性を改善する。

【0058】

【表1】

10

20

試料	対照 1	対照 2	3	
<u>ノンプロダクティブ</u>				
溶液 SBR ¹	100	100	100	
カーボンブラック ²	84.5	84.5	84.5	
芳香族油	44	44	44	
ステアリン酸	0.96	0.96	0.96	
酸化亜鉛	1.20	1.20	1.20	10
酸化防止剤 ³	0.67	0.67	0.67	
フェノール系樹脂 ⁴	20.6	0	0	
クマロンインデン ⁵ 樹脂	0	20.6	0	
実施例1の樹脂	0	0	20.6	
<u>プロダクティブ</u>				
促進剤 ⁶	2.4	2.4	2.4	
促進剤 ⁷	0.20	0.20	0.20	
硫黄	1.22	1.22	1.22	20

¹ 32%のスチレンを含有する溶液 SBR、T_g -17℃、ベースムーニー 88、オイルで延ばした (20 phr オイル) ときのムーニー 45。溶液 SBR はグッドイヤー タイヤ & ラバー社から得た。

² I₂ = 122 および DBT = 114

³ 重合した 1, 2-ジヒドロ-2, 2, 4-トリメチルキノリン

⁴ CRJ-418 の名称でスキーネクタディ ケミカル社から商業的に入手しうる、融点 106 ~ 114 (環球法) の未反応フェノール-ホルムアルデヒド樹脂

⁵ Cumar (登録商標) R-13 の名称でネビル ケミカル社から商業的に入手しうる、軟化点 100℃のクマロンインデン樹脂

⁶ N-シクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド

⁷ テトラメチルチウラムジスルフィド

【0059】

【表 2】

試料	1	2	3
フェノール系樹脂	20.6	0	0
クマロンインデン樹脂	0	20.6	0
実施例1の樹脂	0	0	20.6

レオメーター、150℃

T25 (分)	5.83	8.73	8.34
T90 (分)	16.05	13.58	14.70
最小トルク	2.21	2.43	2.32
最大トルク	7.79	9.53	8.60
デルタトルク	5.58	7.10	6.28
最終トルク	7.79	9.51	8.59

10

RPA2000

G' 40% (KPa)	386	456	461
タンデルタ40%	0.253	0.256	0.295
J'' 40% 1/MPa	0.61	0.53	0.59

20

ATS、硬化28分 @150℃

300%モジュラス、MPa	3.51	5.13	5.71
破断強さ、MPa	8.50	10.30	10.95
伸び率、%	627	572	574
弾性反撥力 RT	8.2	8.2	9.6
弾性反撥力 100℃	28.9	32.0	28.3

【0060】

30

特定の代表的な態様および詳細を本発明の説明のために示してきたが、本発明の精神または範囲を逸脱することなく様々な変更が可能なことは、本技術分野における当業者にとって明らかなことである。

フロントページの続き

- (74)代理人 100076691
弁理士 増井 忠弼
- (74)代理人 100075236
弁理士 栗田 忠彦
- (74)代理人 100075270
弁理士 小林 泰
- (74)代理人 100104374
弁理士 野矢 宏彰
- (72)発明者 マーク・レスリー・クラレヴィッチ, ジュニア
アメリカ合衆国オハイオ州44321, コブリー, サニーエイカーズ・ロード 1591
- (72)発明者 エドワード・ジョン・ブロック
アメリカ合衆国オハイオ州44281, ワズワース, ダーリング・ドライブ 154
- (72)発明者 ポール・ハリー・サンドストロム
アメリカ合衆国オハイオ州44278, トールマッジ, ミルトン・ドライブ 96
- (72)発明者 ローソン・ギブソン・ワイドマン
アメリカ合衆国オハイオ州44236, ハドソン, ウェストヘヴン・ドライブ 1004
- (72)発明者 ジョセフ・マイルズ・ラスキャック
アメリカ合衆国オハイオ州44313, アクロン, ケニルワース・ドライブ 207

審査官 中島 玲奈

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C08F 6/00- 246/00
- C08L 9/00
- CA/REGISTRY(STN)