

(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2016-500739

(P2016-500739A)

(43) 公表日 平成28年1月14日(2016.1.14)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C08L 9/00</b> (2006.01)	C08L 9/00	4 J 002
<b>C08L 25/10</b> (2006.01)	C08L 25/10	
<b>C08K 3/04</b> (2006.01)	C08K 3/04	
<b>C08K 3/36</b> (2006.01)	C08K 3/36	
<b>B60C 1/00</b> (2006.01)	B60C 1/00	Z

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-539563 (P2015-539563)	(71) 出願人	512068547 コンパニー ゼネラール デ エタブリッシュ スマニ ミュラン フランス国 63040 クレルモン フ エラン クール サブロン 12
(86) (22) 出願日	平成24年10月24日 (2012.10.24)	(71) 出願人	508032479 ミュラン 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27年6月22日 (2015.6.22)	(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(86) 國際出願番号	PCT/US2012/061745	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(87) 國際公開番号	W02014/065795		
(87) 國際公開日	平成26年5月1日 (2014.5.1)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゴム組成物中の高スチレン含有量SBR

## (57) 【要約】

ゴム組成物で構成されたタイヤ構成成分であって、ゴム100重量部(phr)あたり100phrの本質的に不飽和のジエンゴム; 30phr~150phrの強化フィラー; および2phr~50phrの高スチレン含有量スチレン-ブタジエンコポリマー添加剤を含み、スチレン-ブタジエンコポリマー添加剤が、50重量%~90重量%のスチレン含有量を有する。あるいはスチレン-ブタジエンコポリマー添加剤のスチレン含有量が、55重量%~80重量%であってもよい。得られた硬化ゴム組成物の剛性が高いので、特定の実施形態は、タイヤのビード領域周り、およびタイヤトレッド(冬用タイヤトレッドを含む)の構成成分を含んでいてもよい。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

タイヤ構成成分であって、ゴム組成物を含むタイヤ構成成分が、架橋性エラストマー組成物に基づくゴム組成物を含み、架橋性エラストマー組成物が、ゴム 100重量% ( p h r )あたり：

100 p h r の本質的に不飽和のジエンゴム；

30 p h r ~ 150 p h r の強化フィラー；

2 p h r ~ 50 p h r の高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマー添加剤であって、このスチレン - ブタジエンコポリマー添加剤が、50重量% ~ 90重量%のスチレン含有量を有する添加剤；および

加硫システムを含む、タイヤ構成成分。

10

**【請求項 2】**

前記スチレン含有量が 55重量% ~ 80重量%である、請求項 1 に記載のタイヤ構成成分。

**【請求項 3】**

前記スチレン含有量が 60重量% ~ 75重量%である、請求項 1 に記載のタイヤ構成成分。

**【請求項 4】**

前記高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマー添加剤が、10 p h r ~ 30 p h r の量である、請求項 3 に記載のタイヤ構成成分。

20

**【請求項 5】**

前記本質的に不飽和のジエンエラストマーが、高度に不飽和のジエンエラストマーである、請求項 4 に記載のタイヤ構成成分。

**【請求項 6】**

前記タイヤ構成成分が、ビード領域構成成分である、請求項 5 に記載のタイヤ構成成分。

**【請求項 7】**

前記高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマー添加剤が、5 p h r ~ 40 p h r の量である、請求項 1 に記載のタイヤ構成成分。

30

**【請求項 8】**

前記高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマー添加剤が、10 p h r ~ 30 p h r の量である、請求項 1 に記載のタイヤ構成成分。

**【請求項 9】**

前記強化フィラーがカーボンブラックである、請求項 1 に記載のタイヤ構成成分。

**【請求項 10】**

前記強化フィラーがカーボンブラック、シリカまたはこれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載のタイヤ構成成分。

**【請求項 11】**

前記本質的に不飽和のジエンエラストマーが高度に不飽和のジエンエラストマーである、請求項 1 に記載のタイヤ構成成分。

40

**【請求項 12】**

前記高度に不飽和のジエンエラストマーが、ポリブタジエン、合成ポリイソプレン、天然ゴム、ブタジエン - スチレンコポリマーまたはこれらの組み合わせから選択される、請求項 11 に記載のタイヤ構成成分。

**【請求項 13】**

前記タイヤ構成成分がビード領域構成成分である、請求項 1 に記載のタイヤ構成成分。

**【請求項 14】**

前記タイヤ構成成分がトレッドである、請求項 1 に記載のタイヤ構成成分。

**【請求項 15】**

タイヤ構成成分を製造するための方法であって、この方法が：

50

ゴム組成物の構成成分を共に非生産性混合物に混合する工程であって、この構成成分が 100 p h r の高度に不飽和のジエンエラストマー、30 p h r ~ 150 p h r の強化フィラーおよび 2 p h r ~ 50 p h r の高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマー添加剤を含み、このスチレン - ブタジエンコポリマー添加剤が、50重量% ~ 90重量% のスチレン含有量を有する工程；

この非生産性混合物を冷却する工程；

加硫システムをこの非生産性混合物に混合し、非生産性混合物を生産性混合物に転換する工程；

生産性混合物からこのタイヤ構成成分を形成する工程を含む、方法。

【請求項 16】

前記スチレン含有量が 55重量% ~ 80重量% である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記タイヤ構成成分がビード領域構成成分である、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にゴム組成物、より詳細には高スチレン含有量を有するスチレン - ブタジエンコポリマーを有するゴム組成物、こうしたゴム組成物から製造された物品、およびこれらを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

少なくとも一部がゴム組成物で構成されるいくつかの物品は、高い剛性および / または硬度を有することを特徴とするゴム組成物で形成される必要がある。例えば強化フィラーの高充填、強化樹脂の使用および / または加硫剤の高充填を用いることによって、ゴム組成物の剛性を増大させるために、当業者に既知の様々な技術が存在し、これらによりゴム組成物中でさらに架橋され、ひいては硬化したゴム組成物の剛性特性が増大する。

【0003】

タイヤ設計者は、多くの場合、設計しているタイヤの特定の特徴に対して妥協しなければならないことが、これらの当業者に知られている。1つの特徴を改善するためにタイヤ設計を変更することにより、結果として妥協が生じることが多い；すなわち別のタイヤ特徴の低下により相殺される。1つのこうした妥協が、強化フィラーまたは加硫剤の高充填を用いる場合または硬化ゴム組成物の剛性を増大させるために強化樹脂を用いる場合に存在し、この妥協は、得られる増大した所望の剛性と、硬化および未硬化ゴム組成物の他の特性における劣化との間にある。実際、こうした高充填の結果として、粘度が増大し、未硬化ゴム組成物のスコーチが低下し、硬化ゴム組成物の伸びおよび引裂特性が劣化する。

【0004】

タイヤ産業を含むゴム産業においては、既知の妥協の一部を開拓できる新しい材料およびタイヤ構造の研究が続けられている。1つの領域においてゴムの所望の特性を増大させるが、別の領域において予測される特性に悪影響を与えないゴム組成物に含まれ得る添加剤または他の材料が、既知の妥協を開拓する材料である。

【発明の概要】

【0005】

本発明の特定の実施形態は、架橋性エラストマー組成物に基づくゴム組成物で構成されたタイヤ構成成分を含み、この組成物は、ゴムの 100 重量部あたり ( p h r ) 、 100 p h r の本質的に不飽和のジエンゴム、30 p h r ~ 150 p h r の強化フィラーおよび 2 p h r ~ 50 p h r の高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマー添加剤を含み、このスチレン - ブタジエンコポリマー添加剤は、50重量% ~ 90重量% のスチレン含有量を有する。ゴム組成物はさらに、エラストマー組成物を硬化するための加硫システムを含んでいてもよい。

【0006】

10

20

30

40

50

一部の実施形態において、スチレン - プタジエンコポリマー添加剤のスチレン含有量は、55重量% ~ 80重量%であってもよい。得られた硬化ゴム組成物の剛性が高剛性であることを特徴とし得るので、本発明の特定の実施形態のタイヤ構成成分は、タイヤのビード領域および冬用タイヤトレッドを含むタイヤトレッドの周りの構成成分を含んでいてよい。

#### 【0007】

本発明の前述および他の目的、特徴および利点は、以下の本発明の特定の実施形態のより詳細な説明から明らかになる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0008】

本発明の特定の実施形態は、高スチレン含有量スチレン - プタジエンコポリマーを含有するゴム組成物を含み、このゴム組成物は、ゴム物品を製造するのに有用であり、高い剛性を有するゴム物品を製造するのに特に有用である。こうしたゴム組成物に添加されるスチレン - プタジエンコポリマーは、高スチレン含有量；すなわち少なくとも50重量%のスチレン含有量を有することを特徴とする。

#### 【0009】

驚くべきことに、高スチレン含有量スチレン - プタジエンコポリマーをゴム組成物に添加することによって、多量の強化フィラーもしくは加硫剤を用いることによりまたは強化樹脂を添加することにより剛性を増大させる場合に通常生じるような硬化ゴム組成物の粘着特性の対応する低下を生じることなく、ゴム組成物の硬化剛性を増大させることを見出した。さらにゴム組成物の未硬化特性は、ムーニー粘度が低下するにつれて改善され、スコッチ時間が増大し、さらにその妥協性を開拓する。

#### 【0010】

本明細書で使用される場合、「ジエンエラストマー」および「ゴム」は、同意語であり、交換可能に使用されてもよい。

#### 【0011】

本明細書で使用される場合、「基づく」は、本発明の実施形態が、それらの組立時には未硬化であった加硫または硬化ゴム組成物で構成されることを認識する用語である。そのため硬化ゴム組成物は、未硬化ゴム組成物に「基づく」。換言すれば、架橋されたゴム組成物は、架橋性ゴム組成物の構成要素に基づくまたは架橋性ゴム組成物の構成要素を含む。

#### 【0012】

ここで、説明として提供され、本発明の実施形態の例によって提供される本発明の実施形態を詳細に参照する。例えば、1つの実施形態の一部として例示または記載される特徴は、さらに第3の実施形態を得るために別の実施形態と共に使用できる。本発明は、これらおよび他の変更および変形を含むことが意図される。

#### 【0013】

本明細書に開示されるゴム組成物は、ゴム（タイヤ構成成分を含む）、ホース、コンベヤーベルトなどで構成される多くのタイプの物品に有用である。これらのゴム組成物が硬化時に、高い剛性を有することを特徴とし得るので、それらは特に、高い剛性特性が所望されることが多いタイヤ構成成分の製造、例えばビード領域において、例えばアペックス、ビードフィラーおよびチーファーに有用である。当該技術分野において既知のビードは、ビードからビードへ延びるタイヤコードを繋ぎ止めるワイヤフープである。ゴム組成物はまた、タイヤのリトレッドに有用なリトレッドゴムを含むタイヤトレッドのための材料として有用である。それらはまた、高い剛性を必要とするが、通常高温操作を受けないトレッドに有用である、例えば冬用または雪用タイヤおよび農業用タイヤに有用である。

#### 【0014】

本明細書に開示されるゴム組成物に含まれる高スチレン含有量スチレン - プタジエンコポリマー添加剤は、スチレンおよびブタジエンのコポリマーである。スチレンおよびブタジエンのコポリマーであるSBRゴムは、産業上で最も一般的に使用されるゴムの1つ

である。こうしたコポリマーは、通常、2つのプロセス - E - S B R を製造するエマルションプロセスおよびS - S B R を製造する溶液プロセスの1つによって製造される。スチレン含有量が開示された範囲内である限り、本明細書に開示されるゴム組成物に添加剤として有用な高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマーに関して、いずれのプロセスも許容可能である。

#### 【0015】

タイヤ製造に通常使用されるS B R ゴムは、約25重量%のスチレンまたは45重量%程度の高さであることに留意すべきである。スチレン含有量がそのレベルに対して増大するにつれて、ゴムの「ゴム様」性質が低下し始め、エラストマーがより剛性になる。故に、さらに高レベルのスチレンを有するこれらのS B R は、通常タイヤ製造に使用されていない。

10

#### 【0016】

本明細書に開示されるゴム組成物において、高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマー添加剤は、少なくとも50重量%または代替として50重量%~90重量%のスチレン含有量を有する。特定の実施形態において、スチレン含有量は、55重量%~80重量%、60重量%~80重量%または60重量%~75重量%であってもよい。ゴム組成物に添加されたスチレン - ブタジエンコポリマーの量は、2 p h r ~ 50 p h r 、または代替として5 p h r ~ 50 p h r 、10 p h r ~ 40 p h r 、5 p h r ~ 40 p h r 、5 p h r ~ 30 p h r 、または10 p h r ~ 30 p h r であってもよい。

20

#### 【0017】

高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマー添加剤は、ゴム組成物のゴム構成成分の一部としてではなく、別個の添加剤として本明細書に開示されるゴム組成物に含まれることに留意すべきである。そういうものとして、ゴム構成成分は、組成物に添加されたエラストマー材料すべてを含むが、本明細書で議論されるような、高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマー添加剤は、ゴム構成成分の一部として含まれない。換言すれば、本明細書に開示されるゴム組成物のすべては、100 p h r のゴムを有するが、高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマー添加剤は、この100 p h r 含有量に含まれていない。もちろん当業者は、高スチレン含有量スチレン - ブタジエンコポリマーは、組成物に対する因子を増やすことによってゴム組成物の「エラストマー」部分に含まれ得るが、こうした包含は、単にゴム組成物における構成成分を説明する方法が異なることを理解する。

30

#### 【0018】

本明細書に開示されるゴム組成物の有用なエラストマーは、高度に不飽和のジエンエラストマーを含む。ジエンエラストマーまたはゴムは、ジエンモノマー（共役しているかどうかに拘わらず、2つの二重炭素 - 炭素結合を保持するモノマー）から少なくとも部分的に（すなわちホモポリマーまたはコポリマー）もたらされるエラストマーを意味すると理解される。特に不飽和ジエンエラストマーは、15 m o l %を超えるジエン起源（共役ジエン）のメンバーまたはユニットの含有量を有する共役ジエンモノマーから少なくとも部分的にもたらされるジエンエラストマーを意味することが理解される。

40

#### 【0019】

故に、例えばジエンエラストマー、例えばブチルゴム、ニトリルゴムまたはジエンのコポリマーおよびエチレン - プロピレンジエンターポリマー（E P D M ）タイプまたはエチレン - ビニルアセテートコポリマータイプの - オレフィンのコポリマーは、先行する定義内にはなく、特に「本質的に飽和の」ジエンエラストマー（ジエン起源ユニットの低いまたは非常に低い含有量、すなわち15 m o l %未満）として記載されてもよい。本発明の特定の実施形態は、本質的に飽和のジエンエラストマーを含んでいない。

#### 【0020】

高度に不飽和のジエンエラストマーは本質的に不飽和のジエンエラストマーのカテゴリーの範囲内であり、これは、特に50 m o l %を超えるジエン起源（共役ジエン）ユニットの含有量を有するジエンエラストマーを意味すると理解される。本発明の特定の実施形

50

態は、本質的に飽和のジエンエラストマーを含んでいないだけでなく、高度には不飽和でない本質的に不飽和のジエンエラストマーも含み得ない。

#### 【0021】

本発明の特定実施形態を用いて使用するために好適なゴムエラストマーとしては、高度に不飽和のジエンエラストマー、例えばポリブタジエン(BR)、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、およびこれらのエラストマーの混合物が挙げられる。ポリイソブレンとしては、合成cis-1,4-ポリイソブレンが挙げられ、これは90mol%を超えて、または代替として98mol%を超えてcis-1,4-結合を保持することを特徴とし得る。

10

#### 【0022】

コポリマーであるゴムエラストマーは、本発明の特定の実施形態に使用するにも好適であり、それらとしては、例えばブタジエン-スチレンコポリマー(SBR)、ブタジエン-イソブレンコポリマー(BIR)、イソブレン-スチレンコポリマー(SIR)およびイソブレン-ブタジエン-スチレンコポリマー(SBIR)およびこれらの混合物が挙げられる。明確にするために、これらのコポリマーのスチレン含有量は、50重量%未満、または代替として40重量%未満、30重量%未満、または20重量%~45重量%のスチレンである。

20

#### 【0023】

高度に不飽和のエラストマーのいずれかは、官能化工ラストマーとして特定の実施形態において利用されてもよいことに留意すべきである。エラストマーは、エラストマーを末端処理する前にまたは末端処理の代わりに好適な官能化剤と反応させることによって官能化できる。例示的な官能化剤としては、金属ハロゲン化物、半金属ハロゲン化物、アルコキシラン、イミン含有化合物、エステル、エステル-カルボキシレート金属錯体、アルキルエステルカルボキシレート金属錯体、アルデヒドまたはケトン、アミド、イソシアネート、イソチオシアネート、イミンおよびエポキシドが挙げられるが、これらに限定されない。これらのタイプの官能化工ラストマーは、当業者に既知である。特定の実施形態は、ゴム構成成分として1つ以上のこれらの官能化工ラストマーを単独で含んでいてもよいが、他の実施形態は、1つ以上の非官能化の高度に不飽和のエラストマーと混合された1つ以上のこれらの官能化工ラストマーを含んでいてもよい。

30

#### 【0024】

ゴム構成成分および高スチレン含有量スチレン-ブタジエンコポリマー添加剤に加えて、強化フィラーが、本明細書に開示されるゴム組成物に含まれる。強化フィラーは、当該技術分野において周知であり、それらとしては、例えばカーボンブラックおよびシリカが挙げられる。当業者に既知のいずれかの強化フィラーが、単独でまたは他の強化フィラーと組み合わせてゴム組成物に使用されてもよい。本明細書に開示されるゴム組成物の特定の実施形態において、フィラーは本質的にカーボンブラックである。

40

#### 【0025】

有機フィラーであるカーボンブラックは、ゴムコンパウンド分野の当業者に周知である。本明細書に開示される方法によって製造されるゴム組成物に含まれるカーボンブラックは、例えば特定の実施形態において、30phr~150phrまたは代替として40phr~150phr、50phr~100phr、20phr~60phrの量であってもよい。有利なことには、本明細書に開示される高スチレン含有量スチレン-ブタジエンコポリマー添加剤を添加することによって、カーボンブラックの量は低減され得るが、依然として硬化ゴム組成物の所望の剛性を得ることができ、それによって、カーボンブラック妥協による有害な影響、すなわち硬化後の粘着特性の低下およびグリーン状態での一般的な加工処理性の低下を低減して、添加剤の有益な影響をさらに増大させる。

50

#### 【0026】

好適なカーボンブラックは、当該技術分野において既知のいずれかのカーボンブラックであり、所与の目的のために好適である。例えばタイプHAF、ISAFおよびSAFの好適なカーボンブラックは、従来通りタイヤトレッドに使用される。カーボンブラックの

非限定例としては、例えばN 1 1 5、N 1 3 4、N 2 3 4、N 2 9 9、N 3 2 6、N 3 3 0、N 3 3 9、N 3 4 3、N 3 4 7、N 3 7 5および6 0 0シリーズのカーボンブラック（N 6 3 0、N 6 5 0およびN 6 6 0カーボンブラックが挙げられるが、これらに限定されない）が挙げられる。

#### 【0 0 2 7】

上記で記述されたように、シリカは、強化フィラーとして有用でもあり得る。シリカは、当業者に既知のいずれかの強化シリカであってもよく、それらとしては、例えば両方とも $450\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるB E T表面積および比C T A B表面積を有するいずれかの沈澱または発熱性シリカが挙げられ、または代替として $30\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ は、硬化ゴム組成物の所望の特性に基づいて特定の実施形態にとって好適であり得る。本明細書に開示されるゴム組成物の特定の実施形態は、 $80\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100\sim190\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $120\sim190\text{ m}^2/\text{g}$ または $140\sim180\text{ m}^2/\text{g}$ のC T A Bを有するシリカを含んでいてもよい。C T A B比表面積は、1987年11月の標準A F N O R - N F T - 450 0 7に従って決定される外表面積である。10

#### 【0 0 2 8】

高度に分散性の沈澱シリカ（「H D S」と称される）は、本明細書に開示されるこうしたゴム組成物の特定実施形態において有用であることができ、ここで「高度に分散性シリカ」は、脱アグロメレートし、エラストマー性マトリックスに分散する実質的な能力を有するいずれかのシリカを意味することを理解する。こうした決定は、薄いセクションにおいて電子または光学顕微鏡によって既知の様式で観察されてもよい。既知の高度に分散性のシリカの例としては、例えばAkzoからのPerkasil KS 4 3 0、DegussaからのシリカB V 3 3 8 0、RhodiaからのシリカZ eosil 1 1 6 5および1 1 1 5 M P、PPGからのシリカHi - Sil 2 0 0 0およびHuberからのシリカZ e o p o 1 8 7 4 1または8 7 4 5が挙げられる。20

#### 【0 0 2 9】

シリカがゴム組成物に添加される場合、シランカップリング剤の比例量もゴム組成物に添加される。シランカップリング剤は、硬化ゴム組成物の改善された特性を提供するために、混合中にシリカのシラノール基と反応し、加硫中にエラストマーと反応する硫黄含有有機ケイ素化合物である。好適なカップリング剤は、無機フィラーとジエンエラストマーとの間の十分な化学的および/または物理的結合を確立できるものであり；これは少なくとも二官能性であり、例えば単純化された一般式「Y - T - X」を有し、式中：Yは、官能基（「Y」官能）を表し、無機フィラーと物理的および/または化学的に結合でき、こうした結合は、例えばカップリング剤のケイ素原子と無機フィラーの表面ヒドロキシル（OH）基（例えばシリカの場合に表面シラノール）との間に確立でき；Xは、官能基（「X」官能）を表し、これは例えば硫黄原子によってジエンエラストマーと物理的および/または化学的に結合でき；Tは、YおよびXを連結できる二価の有機基を表す。30

#### 【0 0 3 0】

硫黄を含有し、当業者に既知である有機ケイ素化合物のいずれかは、本発明の実施形態を実施するために有用である。シラン分子中の2個のケイ素原子を有する好適なシランカップリング剤の例としては、3 , 3' - ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィドおよび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（S i 6 9として既知）が挙げられる。これらの両方は、純粋な形態ではないが、DegussaからそれぞれX 7 5 - SおよびX 5 0 - Sとして市販されている。Degussaは、X 5 0 - Sの分子量が $532\text{ g/mol}$ であり、X 7 5 - Sが $486\text{ g/mol}$ であることを報告している。これらの市販の製品の両方は、N 3 3 0カーボンブラックと重量で混合された5 0 - 5 0の活性構成成分を含む。シラン分子に2個のケイ素原子を有する好適なシランカップリング剤の他の例としては、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 - t - プトキシ - シリルプロピル）ジスルフィドおよび3 , 3' - ビス（ジt - ブチルメトキシリルプロピル）テトラスルフィドが挙げられる。シラン分子にただ1つのケイ素原子を有するシランカップリング剤の例としては、例4050

えば 3 , 3' (トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドおよび 3 , 3' (トリエトキシ - シシリルプロピル)テトラスルフィドが挙げられる。シランカップリング剤の量は、当業者に既知のように好適な範囲にわたって変動できる。通常、添加される量は、ゴム組成物に添加されたシリカの総重量の 7 重量 % ~ 15 重量 %、または代替として 8 重量 % ~ 12 重量 %、または 9 重量 % ~ 11 重量 % である。

#### 【0031】

本明細書に開示されるゴム組成物の特定の実施形態は、加工処理油を全く含まなくてもよく、または非常にわずかに、例えば 5 p h r 以下で含んでいてもよい。加工処理油は、当業者に周知であり、一般に石油から抽出され、パラフィン、芳香族またはナフタレンタイプの加工処理油 (M E S および T D A E 油を含む) であると分類される。加工処理油はまた、とりわけ植物系油、例えばヒマワリ油、菜種油および植物油を含むことが知られている。本明細書に開示されるゴム組成物の一部は、エラストマー、例えばスチレン - ブタジエンゴムを含んでいてもよく、これは 1 つ以上のこうした加工処理油で拡張されているが、こうした油は、ゴム組成物の総エラストマー含有量の 10 p h r 以下であるように、特定の実施形態のゴム組成物において制限される。

10

#### 【0032】

本明細書に開示されるゴム組成物はさらに、既に記載された化合物に加えて、タイヤの製造のために意図されるジエンゴム組成物に使用されることが多い構成成分のすべてまたは一部、例えば可塑剤、顔料、酸化防止剤および / またはオゾン劣化防止剤を含むタイプの保護剤、加硫遮延剤、例えば硫黄または過酸化物に基づく加硫システム、加硫促進剤、加硫活性化剤、エクステンダー油などが挙げられる。所望により、1 つ以上の従来の非強化フィラー、例えば粘土、ベントナイト、タルク、チョークまたはカオリンを添加してもよい。

20

#### 【0033】

加硫システムは、好ましくは特定の実施形態に関して、硫黄に基づくものおよび促進剤に基づくものであるが、当業者に既知の他の加硫剤も同様に有用であり得る。硫黄の存在下、エラストマーの加硫の促進剤として作用できるいすれかの化合物、特に 2 - メルカプトベンゾチアジルジスルフィド ('M B T S' と略記)、N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド ('C B S' と略記)、N , N - ジシクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド ('D C B S' と略記)、N - t e r t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド ('T B B S' と略記)、N - t e r t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンイミド ('T B S I' と略記)、およびこれらの化合物の混合物からなる群から選択される化合物を使用できる。好ましくはスルフェンアミドタイプの一次促進剤が使用される。

30

#### 【0034】

加硫システムは、種々の既知の二次促進剤または加硫活性化剤、例えば酸化亜鉛、ステアリン酸およびグアニジン誘導体（特にジフェニルグアニジン）を含んでいてもよい。

#### 【0035】

本発明の実施形態であるゴム組成物は、当業者に既知の様式で好適なミキサで製造されてもよい。通常、混合は、2 つの連続調製段階を用いて行ってもよく、高温での熱機械的作業の第 1 段階、続いて低温での機械的作業の第 2 の段階である。

40

#### 【0036】

「非生産性」段階とも称されることがある第 1 の段階は、例えばバンバリー タイプのミキサにおいて、加硫剤を除く組成物の種々の成分を混練することによって完全に混合することを含む。機械的作業の作用および混合物に課される高剪断下で、一般に 120 ~ 190 の最大温度に到達するまで、好適な混練デバイス、例えば内部ミキサにおいて行われる。

#### 【0037】

混合物を冷却した後、機械的作業の第 2 の段階は、低温にて実施される。「生産性」段階と称されることもあるこの仕上げ段階は、好適なデバイス、例えば開放ミルを用いる加

50

硫剤のゴム組成物への組み込みからなる。それは、適切な時間（通常、例えば1～30分、または2～10分）、十分低い温度にて、すなわち混合物の加硫温度よりも低い温度にて行われ、早期加硫から保護する。

#### 【0038】

ゴム組成物は、タイヤ構成成分を含む有用な物品に形成できる。タイヤトレッドは、例えばトレッドバンドとして形成されてもよく、次いで後にプロキュアされるかまたはプロキュアなしでタイヤの一部として製造されてもよく、またはそれらは、例えば押出、および次いでモールド中の硬化によってタイヤカーカスに直接形成されてもよい。他の構成成分、例えばタイヤのビード領域または側壁に一般に位置する構成成分が形成されて、グリーンタイヤに組み立てられ、次いでタイヤの硬化時に硬化し得る。

10

#### 【0039】

本発明はさらに、以下の実施例によってさらに例示され、これらは例示としてのみ扱われ、いかなる方法によっても本発明を制限するものではない。実施例に開示される組成物の特性は、以下に記載されるように評価された。

#### 【0040】

ムーニー可塑度（M L 1 + 4）は、ASTM標準D 1 6 4 6に従って測定された。一般に、未硬化状態の組成物は、シリンドラ状のエンクロージャにおいてモールドされ、100に加熱される。1分の予備加熱後、ローターを2 r p mにてテストサンプル内で回転させ、この動作を維持するために使用されるトルクが回転4分後に測定される。ムーニー可塑度は、「ムーニー単位」（M U、1 M U = 0.83ニュートン・メートル）で表現される。

20

#### 【0041】

スコーチは、130にてASTM標準D 1 6 4 6に従って測定された。一般に、ムニースコーチは、粘度が、測定温度において最小粘度を超えて設定数のムーニー単位に上昇するのに必要とされる時間として報告される。

#### 【0042】

伸び弾性率（M P a）は、ダンベルテスト片にてASTM標準D 4 1 2に基づいて23の温度において、10%（M A 1 0）および100%（M A 1 0 0）で測定された。測定値は、第2伸び、すなわち適合サイクルの後に得られた。これらの測定値は、テスト片の元々の断面に基づくM P a単位の割線係数である。

30

#### 【0043】

伸び特性は、破断時の伸び（%）および対応する伸び応力（M P a）として測定されたが、これはASTM標準D 4 1 2に従ってASTMテスト片にて23で測定される。

#### 【0044】

引裂特性は、約2.5mmの厚さを有する硬化ブラークから切断されたテストサンプルから決定された。ノッチ（テスト方向に垂直）は、試験の前にサンプルにおいて創出された。破断応力および破断伸びは、Instron 5565一軸試験システムを用いて測定された。クロスヘッド速度は、500mm/分であった。サンプルは23で試験した。

#### 【実施例】

#### 【0045】

#### 実施例1

本実施例は、高スチレン含有量スチレン-ブタジエンコポリマー添加剤のゴム組成物への添加が、増大した低歪剛性と、その加工処理性および粘着性に与える影響との間の妥協を開することを示す。

40

#### 【0046】

ゴム配合物は、表1に示される構成成分の量で調製された。第1の証明配合物（W 1）は、強化樹脂も、追加のカーボンブラックも、高スチレン含有量スチレン-ブタジエンコポリマー添加剤も含んでいなかった。他の証明配合物は、カーボンブラックレベル（W 2、W 3）をW 1のレベルに対して増大させること、およびホルムアルデヒド-フェノール性樹脂（W 4、W 5）をベース証明配合物（W 1）にその剛性を増大させる別の手段とし

50

て添加することを含んでいた。ヘキサメチレンテトラミンは、強化樹脂の分野において知られるような架橋メチレンドナーとしての樹脂と共に添加した。

【表1】

表1-配合物

	W1	W2	W3	W4	W5	F1	F2	F3
構成成分								
NR	50	50	50	50	50	50	50	50
SBR	50	50	50	50	50	50	50	50
N326	50	50	50	50	50	50	50	50
N326		10	20					
ホルマールーフエノール樹脂				10	20			
ヘキサメチレンテトラミン				1.5	3			
S B R 添加剤、6 3 重量%スチレン						10	20	30
添加剤	3	3	3	3	3	3	3	3
加硫P k g。	7	7	7	7	7	7	7	7

【0047】

配合物F1～F3は、ベース証明W1と同じ構成成分を用いて調製したが、剛性を増大させるために高スチレン含有量スチレン・ブタジエンコポリマー添加剤を添加した。スチレン・ブタジエンコポリマー添加剤は、63重量%のスチレン含有量を有していたが、Industrias Negromex S.A.de C.V.of Mexicoから商標名EMULPRENE260として入手可能である。

【0048】

すべての配合物のゴム構成成分は、天然ゴムとSBRとの50-50混合物であった。カーボンブラックN326は、強化フィラーとして、配合物それぞれに添加された。添加剤は、劣化防止剤を含んでいたが、加硫パッケージは、硫黄、促進剤、ステアリン酸、および酸化亜鉛を含んでいた。

【0049】

配合物それぞれを調製するために、硫黄および促進剤（および使用される場合はヘキサメチレンテトラミン）を除くすべての材料は、バンパリーミキサに添加し、十分組み込まれるまで加工処理した。次いで混合物をミキサから滴下して、ミルに移し、冷却した。

【0050】

硫黄および促進剤（および使用される場合ヘキサメチレンテトラミン）を、次いで冷却された混合物に添加し、完全に組み込まれるまでミル上で加工処理した。次いで生成物は、上記で記載される試験手順に従ってその特性について試験された。硬化特性に関して、生成物は、150で25分間硬化させた。

10

20

30

## 【表2】

表2—物理的特性

	W1	W2	W3	W4	W5	F1	F2	F3
未硬化特性								
ムーニーML 1 + 4	64	73	86	72	76	61	59	59
130℃でのスコーチ、分	13	11	9	7	5	16	18	20
硬化特性								
MA10, MPa	5.5	6.3	7.5	10.4	16.8	6.7	8.3	10.0
MA100, MPa	2.2	2.5	3.1	2.5	3.3	2.2	2.4	2.6
伸び応力、MPa	25	22	24	20	15	26	24	25
破断伸び、%	542	469	433	527	426	580	560	583
23℃での引裂応力、N/mm	63	68	71	51	38	74	73	54
23℃での引裂歪、%	228	217	192	210	129	270	256	220

## 【0051】

表2に示される結果からわかるように、配合物W2およびW3のカーボンブラックのレベルが増大すると、低歪剛性(MA10)が増大したが、ムーニー粘度、スコーチ、伸び特性および引裂特性を犠牲にした。同様に、配合物のW4およびW5において強化樹脂を添加すると、低歪剛性(MA10)が増大したが、ムーニー粘度、スコーチ、伸び特性および引裂特性を犠牲にした。

## 【0052】

特許請求の範囲および本明細書に使用される場合に用語「含む(comprising)」、「含む(including)」および「有する(having)」は、明示されていない他の要素を含んでいてもよい開放群を示すと考えられる。特許請求の範囲および本明細書に使用される場合に用語「から本質的になる」は、明示されていない他の要素が実質的に特許請求された本発明の基本的な新規特徴を変更しない限り、こうした明示されていない他の要素を含んでいてもよい部分開放群を示すと考えられる。用語「a」、「an」、および単数形の言葉は、複数形の同じ言葉を含み、これらの用語が1つ以上のものを与えることを意味するように解釈される。用語「少なくとも1つ」および「1つ以上」は、交換可能に使用される。用語「1つ」または「单一」は、1つおよび1つだけのものを意図することを示すために使用される。同様に、他の特定の整数値、例えば「2」は、特定数のものを意図する場合に使用される。用語「好ましくは」、「好ましい」、「好む」、「場合により」、「であってもよい」および同様の用語は、アイテム、条件または工程が本発明の任意の(必要ではない)特徴であることを指すことを示すために使用される。「a～b」であると記載される範囲は、「a」および「b」の値を含む。

## 【0053】

種々の変更および変化が、本発明の趣旨から逸脱することなく本発明の実施形態に対して行われ得ることを前述の説明から理解すべきである。前述の説明は、例示のためだけに与えられ、限定を意味すると解釈されるべきではない。以下の特許請求の範囲の言語のみが、本発明の範囲を限定すべきである。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US12/61745
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - C08L 23/00, 25/08, 25/10 (2013.01) USPC - 152/151; 156/110.1; 524/571 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8): C08L 23/00, 23/04, 25/02, 25/08, 25/10 (2013.01) USPC: 152/151; 156/110.1, 1, 60; 524/1, 570, 571; 525/50, 55, 191, 240, 241		
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) MicroPatent (US-G, US-A, EP-A, EP-B, WO, JP-bib, DE-C,B, DE-A, DE-T, DE-U, GB-A, FR-A); DialogPro; SpringerLink; Google / Google Scholar; tire, tyre, cross linkable elastomer, rubber, phr, parts by weight of rubber, essentially unsaturated diene rubber, styrene, styrene butadiene copolymers, vulcanization, reinforcing filler		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 8182626 B2 (RECKER, C et al.) May 22, 2012; column 9, lines 23-26; column 9, lines 39-40; column 10, lines 5-8; column 11, lines 49-52	1-17
Y	US 2004/0112490 A1 (SANDSTROM, PH) June 17, 2004; figures 1, 2; paragraphs [0039], [0049], [0064], [0065], [0072]; Claims 8, 18-20	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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		
"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	Date of mailing of the international search report	
15 March 2013 (15.03.2013)	26 MAR 2013	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

## フロントページの続き

(51) Int.CI. F I テーマコード(参考)  
B 6 0 C 1/00 A

(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,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,HR,H,U,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(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 100168631  
弁理士 佐々木 康匡  
(72) 発明者 ヤン シャオフェン ショー  
アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 29605 グリーンビル ミシュラン ロード 515  
ミシュラン ノース アメリカ インコーポレイテッド インテレクチュアル プロパティー  
デパートメント内

F ターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC081 AC082 BC052 CC023 DA047 DJ016 EU188  
FD016 FD147 FD158 GN01