

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4637487号  
(P4637487)

(45) 発行日 平成23年2月23日(2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C08L</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C08L</b>	<b>9/00</b>
<b>B60C</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B60C</b>	<b>1/00</b>
<b>B60C</b>	<b>5/14</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B60C</b>	<b>1/00</b>
<b>C08J</b>	<b>3/20</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B60C</b>	<b>1/00</b>
<b>C08K</b>	<b>3/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B60C</b>	<b>5/14</b>

請求項の数 8 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-584164 (P2003-584164)
(86) (22) 出願日	平成15年4月15日 (2003.4.15)
(65) 公表番号	特表2005-522548 (P2005-522548A)
(43) 公表日	平成17年7月28日 (2005.7.28)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2003/003906
(87) 國際公開番号	W02003/087212
(87) 國際公開日	平成15年10月23日 (2003.10.23)
審査請求日	平成18年4月17日 (2006.4.17)
(31) 優先権主張番号	02/04963
(32) 優先日	平成14年4月18日 (2002.4.18)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(73) 特許権者	599093568 ソシエテ ド テクノロジー ミュラン フランス エフ-63000 クレルモン フェラン リュー ブレッッシュ 23
(73) 特許権者	508032479 ミュラン ルシェルシュ 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	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シロキサンポリスルフィドを含むゴム組成物

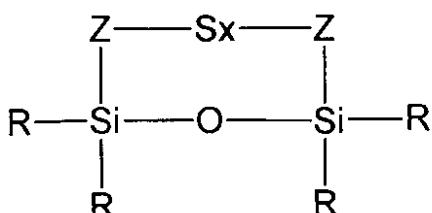
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくともジエンエラストマー、補強用充填剤および下記の一般式(I)のシロキサンポリスルフィドをベースとするタイヤ類の製造において有用なゴム組成物：

## 【化 1】

(I)



10

(式中、数xは、整数または分数であり得て、2以上であり；

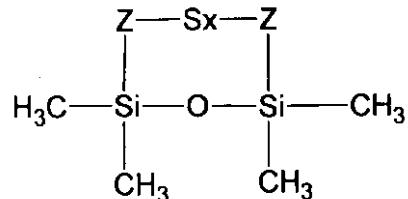
基Zは、同一または異なるものであり得て、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルキレンであり；

基Rは、同一または異なるものであり得て、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキルである)。

## 【請求項 2】

前記シロキサンポリスルフィドが下記の式(II)に相当する請求項1記載の組成物：

## 【化2】



(II)

10

## 【請求項3】

Zがプロピレン基を示す、請求項2記載の組成物。

## 【請求項4】

前記ジエンエラストマーが、ポリブタジエン類、天然ゴム、合成ポリイソプレン類、ブタジエンコポリマー類、イソブレンコポリマー類およびこれらエラストマーの混合物からなる群から選ばれる、請求項1～3のいずれか1項記載の組成物。

## 【請求項5】

前記ジエンエラストマーが、合成ポリイソプレンまたは天然ゴムである、請求項4記載の組成物。

## 【請求項6】

20

シロキサンポリスルフィドの量が、0.5 phrよりも多い、請求項1～5のいずれか1項記載の組成物。

## 【請求項7】

シロキサンポリスルフィドの量が3～12 phrである、請求項6記載の組成物。

## 【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項記載のゴム組成物を含むタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、タイヤ類またはタイヤ類用の半製品の製造においてとりわけ有用なゴム組成物、さらにまた、そのような組成物におけるエラストマーネットワークを架橋させるのに有効な架橋剤に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

イオウによるゴムの加硫即ち架橋の発見以来、数多くの改良が基本方法に対してなされてきているが、イオウは、現在も依然として、ジエンエラストマーを架橋させるという工業的見地からは不可欠の要素のままである。

加硫の原理は、これらジエンエラストマーの二重結合上での反応による2つのマクロ分子間のイオウブリッジの創生にある。加硫の顕著な特徴の1つは、促進または遅延効果を有する化合物を添加することによってこの反応を制御できる単純性である。イオウおよび促進剤ぞれぞれの量を調整することにより、加硫降伏を制御して、与えられたゴム組成物において、未硬化状態および硬化状態の双方において諸特性の可能性ある調整をもたらす種々の形状のイオウブリッジを得ることがとりわけ可能である。

40

しかしながら、イオウ加硫は、該当ゴム物品の表面へのイオウの移行による未硬化状態におけるブルーミング問題、なかんずく、加硫ゴム組成物の熱老化による硬化状態の加硫ゴム組成物の限られた耐性のようである種の既知の欠点を有する。

とりわけ、イオウから架橋させたジエンエラストマーの加硫ゴム組成物が、温度が硬化温度に近い値即ち初期加硫温度に達したとき、温度に対し高度に感受性であることは周知である。結果は、加硫時初期に形成されたイオウブリッジ密度の低下、縮小(shortening)へと進む加硫ネットワーク分布、即ち、ポリスルフィドブリッジのモノスルフィドブリッ

50

ジ利益までの低下である。この現象は、“戻り”としても知られており、加硫ゴム組成物の機械的諸性質の劣化によって生ずる。

即ち、当業者であれば、今現在も、上述の欠点を克服するのを、とりわけ良好な熱安定性を保持しながらジエンエラストマーの連鎖を架橋させるのを可能にする新規な化合物を常に研究している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

今回、本出願人は、研究中に、予期に反して、シロキサンタイプのある種の新規な化合物が、何ライオウを添加することなしに、ゴム組成物の加硫即ち架橋を可能にすると共に、改良された戻り抵抗性を有する加硫ゴム組成物を提供することを見出した。さらにまた、これらの化合物は、上述のブルーミング問題も有していない。

【課題を解決するための手段】

【0004】

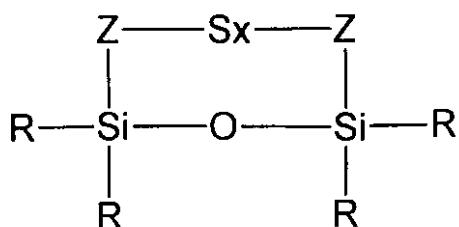
従って、本発明の第1の主題は、少なくともジエンエラストマー、補強用充填剤および下記の一般式(I)のシロキサンポリスルフィドをベースとするタイヤ類の製造において有用なゴム組成物に関する：

10

20

【化1】

(I)



30

(式中、数xは、整数または分数であり得て、2以上であり；

基Zは、同一または異なるものであり得て、好ましくは1~18個の炭素原子を含む2価の結合基であり；

基Rは、同一または異なるものであり得て、好ましくは1~18個の炭素原子を含む炭化水素基である)。

改良された戻り抵抗性を有し、ジエンエラストマー、補強用充填剤および架橋系をベースとする本発明に従うゴム組成物は、本発明のもう1つの主題を構成する方法によって製造でき、該方法は、下記の各工程：

・ジエンエラストマー中に、“非生産性”と称する第1段階において、少なくとも1種の補強用充填剤を、混合物全体を1以上の工程で110~190の最高温度に達するまで熱機械的に混練することによって混入する工程；

・混合物全体を100未満の温度に冷却する工程；

・その後、“生産性”と称する第2段階において、架橋系を混入する工程；

・混合物全体を、110未満の最高温度に達するまで混練する工程；

を含み、上記架橋系が、上記一般式(I)のシロキサンポリスルフィドを含むことを特徴とする。

40

50

## 【0005】

本発明のもう1つの主題は、本発明に従うゴム組成物を含む最終物品または半製品の製造における本発明に従う組成物の使用であり、これらの物品または製品は、タイヤ類、タイヤ類用の内部安全支持体、車輪類、ゴムスプリング類、エラストマー系接合部、並びに他の懸垂および振動防止素子のような自動車車両の任意の懸垂装置用を意図する。

本発明の極めて特定の主題は、タイヤ類またはそのようなタイヤ類を意図するゴム半製品の製造における本発明に従う組成物の使用であり、これらの半製品は、トレッド類、これらトレッド類の例えば下に置くための下地層類、クラウン補強プライ類、側壁類、カーカス補強プライ類、ビーズ類、プロテクター類、内部チューブ類およびチューブレスタイヤ用の気密性内部ゴム類からなる群から選ばれる。

また、本発明の主題は、本発明に従うエラストマー組成物を含む場合のこれらの最終物品または半製品自体、とりわけタイヤ類およびタイヤ類用の半製品でもある。本発明に従うタイヤ類は、とりわけ、乗用車、並びにバン類、“重量車両”(即ち、地下鉄列車、バス類)、道路輸送機種(トラック、トラクター、トレーラー類)、道路外車両(農業機械、または建設機械)、航空機および他の輸送または荷役車両の中から選ばれた産業用車両用を意図する。

本発明および本発明の利点は、以下の説明および実施態様例、並びに本発明の組成物において有用なシロキサンポリスルフィド類の取得方法を示しましたは本発明に従うまたは従わないゴム組成物において記録したレオグラム(硬化曲線)を示す添付図面に照らして容易に理解し得るであろう。

## 【0006】

## I. 使用する測定および試験方法

上記ゴム組成物は、以下に説明するように、硬化の前後において特性決定する。

## I-1. ムーニー可塑度

フランス規格(French Standard) NF T 43-005(1991年)に記載されているような振動( oscillating)稠度計を使用する。ムーニー可塑度は、次の原理に従って測定する：原組成物(即ち、硬化前の)を100℃に加熱した円筒状の囲い内で成形する。1分間の予熱後、ローターが試験片内で2 rpmで回転し、この運動を維持するのに使用したトルクを4分間の回転後に測定する。ムーニー可塑度(ML 1 + 4)は、“ムーニー単位”(MU、1 MU = 0.83 N.m)で表す。

## I-2 スコート時間

測定は、フランス規格NF T 43-005(1991年)に従って130℃で行う。時間の関数としての稠度測定指數の進展によって、パラメーターT5(大きいローターの場合)により上記規格に従って評価し、分で表示し、この指數において測定した最低値よりも5単位高い稠度測定指數(MUで表示)の増加を得るのに必要な時間として定義したゴム組成物におけるスコート時間を測定することが可能である。

## I-3. 流動度測定

測定は、DIN規格 53529-パート3(1983年6月)に従い、振動室レオメーターを使用し、場合に応じて150℃または165℃で実施する。時間の関数としての流動度測定トルクの進展が加硫反応後の組成物の剛化の進展を説明する(図4参照)。測定値は、DIN規格 53529-パート2(1983年3月)に従って加工する：dN.m(デシニュートン・メートル)で測定した最低および最高トルクをそれぞれC<sub>min</sub>およびC<sub>max</sub>と称し；t<sub>i</sub>は、誘導遅延、即ち、加硫反応が始まるのに要する時間である。加硫降伏の評価を可能にする偏差トルク(dN.mでの)も、C<sub>max</sub>とC<sub>min</sub>間で測定する。

## 【0007】

以下に説明する機械的または動的特性(項I-4およびI-5)は、“硬化最適”で測定した特性、即ち、公知の方法において、一定の硬化温度において、最高流動度測定トルクC<sub>max</sub>を得る最短硬化時間後に得られた特性である。

## I-4 引張試験

これらの試験は、弾性応力および破壊時諸特性の測定を可能にする。特に断らない限り

10

20

30

40

50

、これらの試験は、1988年9月のフランス規格NF T 46-002に従って行う。10%伸び(ME10)、100%伸び(ME100)および300%伸び(ME300)での公称割線モジュラス(または見掛け応力、MPaでの)を2回目の伸び(即ち、測定自体において生じた拡大量に対する調節サイクル後に測定する。破壊応力(MPaでの)および破壊時伸び(%での)も測定する。これらの引張測定は、すべて、フランス規格NF T 40-101(1979年12月)に従う規定の温度( $23 \pm 2$ )および湿度( $50 \pm 5\%$ 相対湿度)条件下で行う。

#### I.5 動的特性：

動的特性  $G^*$  および  $\tan(\delta)_{max}$  は、ASTM規格 D 5992-96に従い、ビスコアナライザーメトロビブ VA4000で測定する。規格ASTM D 1349-99に従って、交互の単シヌソイド剪断応力に、規定温度条件( $23$ )で10 Hzの周波数で供した加硫組成物サンプル(厚さ4 mmと断面400 mm<sup>2</sup>の円筒状試験片)の応答を記録する。スキャンニングは、0.1から50%(外方向サイクル)、次いで50%から1%(戻りサイクル)の変形増幅において行う。使用する結果は、複合動的剪断モジュラス( $G^*$ )と損失係数  $\tan(\delta)$  である。戻りサイクルにおいて、観察された  $\tan(\delta)$  の最高値( $\tan(\delta)_{max}$ )を、0.15%および50%変形での各値間の複合モジュラスの偏差( $\Delta G^*$ )と同じように示す(パイネ効果)。

#### I-6. 戻りの測定

戻りは種々の方法を使用して分析し得、その目的は、最適での硬化( $C_{max}$ )と延長された硬化間のイオウブリッジ密度の進展を間接的に測定することである。

第1の方法は、流動度測定トルクの進展を測定することからなる：パラメーター  $R_{60}$  および  $R_{120}$  は、それぞれ、 $C_{max}$  と一定の硬化温度(例えば、150 または 165 )で60分または120分硬化させた後に測定したトルク間の%での進展を示す。

第2の方法は、モジュラスME100またはME300の進展を測定することからなる：パラメーター ME100および ME300は、硬化最適( $C_{max}$ )と一定の硬化温度(例えば、150 または 165 )での2時間の延長硬化後間のそれぞれのモジュラスの%での進展に相応する。

#### 【0008】

#### II. 本発明を実施する条件

本発明に従うゴム組成物は、少なくともジエンエラストマー、補強用充填剤および前述の一般式(I)のシロキサンポリスルフィドをベースとする。

勿論、“ベースとする”組成物なる表現は、上記混合物および/または使用する上記各成分の現場反応生成物を含む組成物を意味するものと理解すべきであり、これらベース成分の幾つかは、当該組成物の製造の種々の段階、とりわけその架橋中に、少なくとも部分的に一緒に反応する性向を有するか或いは反応するように意図される。

この説明においては、特に断らない限り、使用するすべてのパーセント(%)は質量%である。

#### 【0009】

##### II-1 ジエンエラストマー

“ジエン”エラストマーまたはゴムは、公知のとおり、ジエンモノマー類(共役型あるいはそうでないにしろ、2個の二重炭素-炭素結合を有するモノマー類)に少なくとも1部由来するエラストマー(即ち、ホモポリマーまたはコポリマー)を意味するものと理解されたい。

一般に、“本質的に不飽和”のジエンエラストマーは、共役ジエンモノマー類に少なくとも1部由来し、15%(モル%)よりも多いジエン起源(共役ジエン類)の1員または単位の含有量を有するジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。

従って、例えば、ブチルゴムまたはEPDMタイプのジエン類とアルファ-オレフィン類とのコポリマー類のようなジエンエラストマーは、上述の定義に属さず、詳細には、“本質的に飽和”のジエンエラストマー類(常に15%未満である低いまたは極めて低いジエン起原単位含有量)として説明し得る。

“本質的に不飽和”のジエンエラストマーのカテゴリーにおいては、“高不飽和”ジエンエラストマーは、とりわけ、50%よりも多いジエン起源(共役ジエン類)の単位含有量を有するジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。

10

20

30

40

50

これらの定義を考慮すれば、下記のものが本発明に従う組成物において使用し得るジエンエラストマー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の重合によって得られた任意のホモポリマー；

(b) 1種以上の共役ジエン類相互或いは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の共重合によって得られる任意のコポリマー；

(c) 例えば、エチレン、プロピレンと上述のタイプの、とりわけ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ニタジエンのような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、3~6個の炭素原子を有する-オレフィンおよび6~12個の炭素原子を有する非共役ジエンモノマーとの共重合によって得られる任意の3成分コポリマー；  
10

(d) イソブテンとイソプレンの任意のコポリマー(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、とりわけ塩素化または臭素化形。

#### 【0010】

本発明は任意のタイプのジエンエラストマーに適用するけれども、タイヤ技術における熟練者であれば、とりわけ上記ゴム組成物をタイヤまたはタイヤ用半製品として意図する場合、本発明を真っ先に本質的に不飽和のジエンエラストマー類、とりわけ上述のタイプ(a)または(b)のエラストマーにおいて使用することを理解し得るであろう。

適切な共役ジエン類は、とりわけ、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、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( $C_1 \sim C_5$ アルキル)-1,3-ブタジエン類；アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよび2,4-ヘキサジエンである。  
20

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；市販混合物の“ビニルトルエン”；パラ-tert.-ブチルスチレン；メトキシスチレン類；クロロスチレン類；ビニルメチレン；ジビニルベンゼンおよびビニルナフタレンである。

コポリマー類は、99~20質量%のジエン単位と1~80質量%のビニル芳香族単位を含有し得る。これらのエラストマー類は、使用する重合条件、とりわけ、変性剤および/またはランダム化剤の存在または不存在、および使用する変性剤および/またはランダム化剤の量の関数である任意のミクロ構造を有し得る。これらのエラストマー類は、例えば、ブラック、ランダム、序列または微細序列エラストマーであり得、分散液または溶液中で調製でき、さらに、カップリング剤および/または星型化剤(starring agent)および官能化剤によってカップリング化および/または星型化或いは官能化し得る。  
30

#### 【0011】

好ましいのは、ポリブタジエン類、とりわけ、4%~80%の1,2-単位含有量を有するポリブタジエン類または80%よりも多いシス-1,4含有量を有するポリブタジエン類；ポリイソプレン類；ブタジエン/スチレンコポリマー類、とりわけ、5質量%~50質量%とりわけ20質量%~40質量%のスチレン含有量、4%~65%のブタジエン画分1,2-結合含有量および20%~80%のトランス-1,4結合含有量を有するコポリマー類；ブタジエン/イソプレンコポリマー類、とりわけ、5質量%~90質量%のイソプレン含有量および-40~-80のガラス転移温度(ASTM規格 D3418-82に従って測定した“Tg”)を有するコポリマー類；イソプレン/スチレンコポリマー類、とりわけ5質量%~50質量%のスチレン含有量および-25~-50のTgを有するコポリマーである。  
40

ブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマー類の場合、適し得るコポリマー類は、とりわけ、5質量%~50質量%とりわけ10質量%~40質量%のスチレン含有量、15質量%~60質量%とりわけ20質量%~50質量%のイソプレン含有量、5質量%~50質量%とりわけ20質量%~40質量%のブタジエン含有量、4%~85%のブタジエン画分1,2-単位含有量、6%~8%のブタジエン画分トランス-1,4単位含有量、5%~70%のイソプレン画分1,2-+3,4-単位含有量および10%~50%のイソプレン画分トランス-1,4単位含有量を有するコポリマー類、  
50

さらに一般的には、-20 ~ -70 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。

本発明の好ましい実施態様によれば、本発明に従う組成物のジエンエラストマーは、ポリブタジエン(BR)類、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、ブタジエンコポリマー類(とりわけ、ブタジエン/スチレン(SBR)、ブタジエン/イソプレン(BIR)、ブタジエン/アクリロニトリル(NBR))、イソプレンコポリマー類(とりわけ、イソプレン/スチレン(SIR)またはブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマー(SBIR))、およびこれらエラストマー類の混合物からなる高不飽和ジエンエラストマー類の群から選択する。

#### 【0012】

本発明に従う組成物は、例えば、新品または中古タイヤ(トレッド再生の場合)のタイヤトレッドとして有用である。 10

本発明に従うゴム組成物を乗用車タイプのトレッド用に意図する場合、上記ジエンエラストマーは、好ましくは、SBR、またはSBR/BR、SBR/NR(またはSBR/IR)もしくはBR/NR(またはBR/IR)のブレンド(混合物)である。SBRエラストマーの場合、とりわけ、20質量%~30質量%のスチレン含有量、15%~65%のブタジエン画分ビニル結合含有量、15%~75%のトランス-1,4結合含有量および-20 ~ -55 のTgを有するSBRを使用し、このSBRコポリマーは、好ましくは溶液中で調製され(SSBR)、必要に応じて、好ましくは90%よりも多いシス-1,4結合を有するポリブタジエン(BR)との混合物において使用し得る。

本発明に従うゴム組成物を重量車両のような実用車タイヤトレッド用に意図するかあるいは例えば下地層の製造用、クラウンまたはカーカス補強材のカレンダー加工用のタイヤの内部混合物として使用する場合、上記ジエンエラストマーは、好ましくは、少なくとも大部分がイソプレンエラストマーである。“イソプレンエラストマー”は、公知のとおり、イソプレンホモポリマーまたはコポリマー、換言すれば、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、各種イソプレンコポリマー類およびこれらエラストマーの混合物からなる群から選ばれるジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。イソプレンコポリマー類のうちでは、とりわけ、イソブテン/イソプレンコポリマー(ブチルゴム、IIR)類、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)類、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)類およびイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)類が挙げられる。イソプレンエラストマーは、好ましくは、天然ゴムまたはシス-1,4タイプの合成ポリイソプレンである。これらの合成ポリイソプレンのうちでは、好ましくは90%よりも多い、より好ましくは98%よりも多いシス-1,4結合含有量(モル%)を有するポリイソプレンを使用する。勿論、該ジエンエラストマーは、例えば、SBRエラストマーのような他の高不飽和エラストマーから1部形成させてもよい。 20 30

本発明のもう1つの有利な実施態様によれば、とりわけ本発明をタイヤ側壁として意図する場合、本発明に従う組成物は、少なくとも1種の本質的に飽和のジエンエラストマー、とりわけ少なくとも1種のEPDMコポリマーを、このコポリマーを、例えば、上述の1種以上の高不飽和ジエンエラストマー類との混合物として使用するまたは使用しないにかかわらず、含有し得る。

本発明のタイヤ用ジエンゴム組成物は、単一のジエンエラストマーまたは数種のジエンエラストマーの混合物を含有し得、これら1種以上のエラストマーは、ジエンエラストマー以外の任意のタイプの合成エラストマー或いはエラストマー以外のポリマー類、例えば、熱可塑性ポリマー類とさえも一緒に使用し得る。 40

#### 【0013】

##### II-2. 補強用充填剤

タイヤ類の製造において有用なゴム組成物を補強するその能力について知られている任意のタイプの補強用充填剤、例えば、カーボンブラックのような有機充填剤またはシリカのような補強用無機充填剤(この場合、カップリング剤によって結合させる)を使用することができる。

適切なカーボンブラックは、すべてのカーボンブラック類、とりわけ、タイヤ類において通常使用される(タイヤ級ブラックと称される)、例えば、これらタイヤ類のトレッドに 50

おいて使用されるタイプHAF(“High Abrasion Furnace”)、ISAF(“Intermediate Super Abrasion Furnace”)およびSAF(“Super Abrasion Furnace”)のブラック類である。トレッド用のうち、例えば、ブラックN115、N134、N234、N330、N339、N347、N375のようなシリーズ100、200または300の補強用カーボンブラック(ASTM級)は、とりわけ挙げられる。

適切な補強用無機充填剤は、とりわけ、シリカ質タイプ(とりわけ、シリカ( $\text{SiO}_2$ ))またはアルミナ質タイプ(とりわけ、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )またはアルミニウム(オキサイド-)ヒドロキサイド)の無機充填剤である。使用するシリカは、当業者にとって公知の任意の補強用シリカ、とりわけ、共に $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積および比C TAB表面積を有する任意の沈降またはヒュームドシリカであり得る。高分散性沈降シリカ(“HD”と称する)は、とりわけ本発明を低転がり抵抗性を有するタイヤ類の製造において10 使用する場合に好ましい; HDシリカの例としては、Degussa社からのシリカ類Ultrasil 70 00およびUltrasil 7005; Rhodia社からのシリカ類Zeosil 1165 MP、1135MPおよび1115MP; PPG社からのシリカHi-Sil EZ150G; およびHuber社からのシリカ類Zeopol 8715、8745および8755を挙げることができる。補強用アルミナの例は、アルミナ類“Baikalox”、“A1 25”または“CR125”(Baikowski社); “APA-100RDX”(Condea社)“Aluminoxid C”(Degussa社)または“AKP-G015”(Sumitomo Chemicals社)である。

#### 【0014】

任意の公知のカップリングまたは結合剤、とりわけ、少なくとも2官能性であるオルガノシラン類またはポリオルガノシロキサン類を、上記補強用無機充填剤をジエンエラストマーにカップリングさせてのに使用し得る。とりわけ、その特定の構造に応じて“対称形”または“非対称形”と称されるポリスルフィド化シラン類、例えば、以下の特許または特許出願において記載されているシラン類を使用する: FR 2 149 339号、FR 2 206 330号、米国特許第3,842,111号、米国特許第3,873,489号、米国特許第3,978,103号、米国特許第3,997,581号、米国特許第4,002,594号、米国特許第4,072,701号、米国特許第4,129,585号、米国特許第5,580,919号、米国特許第5,583,245号、米国特許第5,650,457号、米国特許第5,663,358号、米国特許第5,663,395号、米国特許第5,663,396号、米国特許第5,674,932号、米国特許第5,675,014号、米国特許第5,684,171号、米国特許第5,684,172号、米国特許5,696,197号、米国特許5,708,053号、米国特許第5,892,085号、EP 1 043 357号、WO 01/49782号、WO 02/22728号、WO 02/31041号またはWO 02/083782号。

補強用充填剤全体(カーボンブラックおよび/または補強用無機充填剤)の量は、好ましくは $20 \sim 200 \text{ phr}$ 、より好ましくは $30 \sim 150 \text{ phr}$ (エラストマー100部当たりの質量部)であり、最適量は意図する用途によって異なる: 例えば、自転車タイヤにおいて予期される補強レベルは、公知のとおり、継続的に高速で走行し得るタイヤ、例えば、オートバイタイヤ、乗用車タイヤまたは重量車両のような実用車用のタイヤにおいて要求される補強レベルよりも明らかに低い。

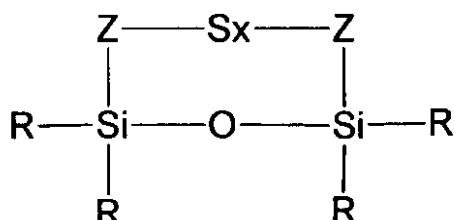
#### 【0015】

##### II-3. シロキサンポリスルフィド

然るに、本発明のゴム組成物において架橋剤として使用するシロキサンポリスルフィドは、下記の一般式(I)に相当する:

#### 【化2】

(I)



(式中、数xは、整数または分数であり得て、2以上であり;

10

20

30

40

50

基Zは、同一または異なるものであり得て、好ましくは1~18個の炭素原子を含む2価の結合基であり；

基Rは、同一または異なるものであり得て、好ましくは1~18個の炭素原子を含む炭化水素基である)。

この化合物は、2個のケイ素原子を介して結合してジ-シロキサン構造(環) Si-O-Si を形成するポリスルフィド基S<sub>x</sub> (x = 2、即ち、ジスルフィド基を含む)のその分子中の存在に特徴を有する。

基Rは、直鎖または枝分れであり得、好ましくは1~18個の炭素原子を含み、より好ましくはアルキル、シクロアルキルまたはアリールの中から、とりわけC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>シクロアルキルおよびフェニル基の中から選ばれ；これらのアルキル、シクロアルキルまたはフェニル基は、N、OまたはSのようなヘテロ原子も含有し得る。 10

これらの基Rのうちでは、例え、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec.-ブチル、tert.-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、イソ-オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、フェニル、トルイルおよびベンジルからなる群から選ばる基がとりわけ挙げられる。より好ましくは、基Rは、同一または異なっていてもよく、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル(即ち、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル)であり、とりわけメチルおよびエチルの中から選ばれる。

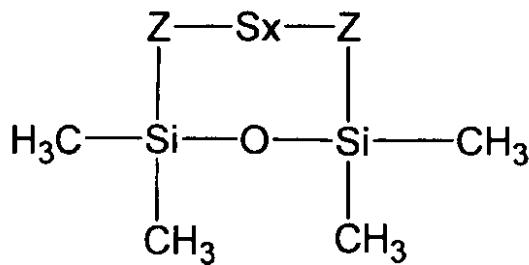
基Zは、置換されていてもまたは置換されてなくてもよくて、1~18個の炭素原子を含み、好ましくは飽和または飽和でない炭化水素基であり；これらの基Zは、必要に応じて、O、SまたはNのような少なくとも1個のヘテロ原子によって炭化水素鎖内で遮断され得る。 20とりわけC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキレン基またはC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アリーレン基、より好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキレン基が適している。

#### 【0016】

式(I)のとりわけ好ましい化合物は、基Rが、同一または異なっていてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル基であり、基Zが、同一または異なっていてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキレン(メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン)、とりわけC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルキレンである化合物であり、xは好ましくは2よりも大きい。

上記好ましい化合物のうちでは、下記の式(II)の環状テトラメチル-ジシロキサンポリスルフィド(即ち、R = メチル)がとりわけ挙げられる： 30

#### 【化3】

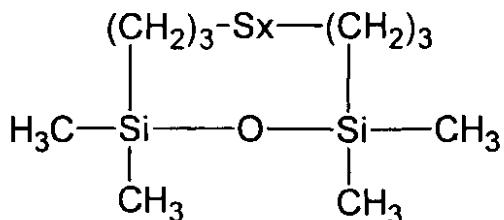


(式中、“x”は、好ましくは3と5の間の平均値であり、より好ましくは4に近く(即ち、3.5~4.5)；Zは、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルキレンである)。

式(II)の化合物の特定の例としては、Zがプロピレン基を示す下記の構造式(II-1)の化合物がとりわけ挙げられる：

## 【化4】

(II-1)



10

上記式(I)および(II)においては、イオウ原子数xは、上記ポリスルフィドの特定の合成条件次第で、大きい度合いで、例えば、2から9まで変化し得る；しかしながら、x値は、好ましくは、2(ジスルフィド)から相応するトリスルフィド( $x = 3$ )、テトラスルフィド( $x = 4$ )およびペンタスルフィド( $x = 5$ )を経ての6(ヘキサスルフィド)までの範囲から選ばれる。より好ましくは、xは、3と5の間から選ばれ、とりわけ4に近い(即ち、3.5~4.5)。

一般的に、本発明のゴム組成物においては、シロキサンポリスルフィドの含有量は、好ましくは0.5 phrよりも多く、より好ましくは1~15 phrである。上記最低量よりも低いと、硬化リスクが不適切であり、一方、推奨した最大量を超えると、一般に、架橋におけるさらなる改善は観察されず、組成物のコストが増大する；これらの各理由により、このシロキサンポリスルフィドの含有量は、より好ましくは、3~12 phrから選択する。

本説明に照らして、当業者であれば、この含有量を、上記の範囲内において、意図する用途、例えば、本発明のゴム組成物が意図するタイヤの1部；ジエンエラストマーの性質；または使用する補強用充填剤の量に応じて調整し得るであろう。

上述のシロキサンポリスルフィドは、それ単独で、ジエンエラストマーを架橋させるのに十分に有効であることを証明している。限定するものではないが、上記シロキサンポリスルフィドは、本発明の組成物において、イオウおよび他の通常のイオウ供与体(1種以上)のすべてを有利に置換え得る。

## 【0017】

II-4. シロキサンポリスルフィドの合成

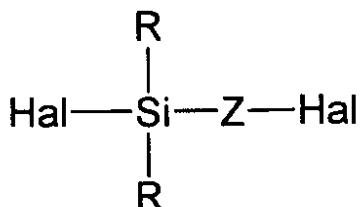
30

上記式(I)の化合物は、図1に例示している各工程、即ち、下記の工程を含む合成方法を使用して調製し得る(R、Zおよびxは、上記の意味を有する)：

a) 出発点は、下記の式(Hal = ハロゲンである)：

## 【化5】

(A)



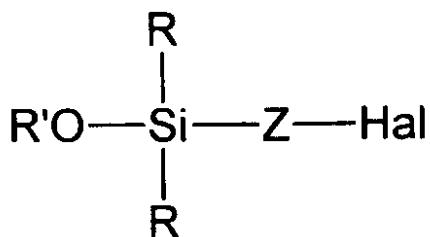
40

のハロゲン化オルガノシラン(以下、生成物A)である；

b) 生成物Aを、アルコールR'-OH(R' = 炭化水素基である)の作用によるアルコール分解または不活性有機溶媒中の水の作用による加水分解のいずれかに、いずれの場合も生成する酸ハライドを捕捉するための有機塩基の存在下に供して、下記の式：

【化6】

(B)



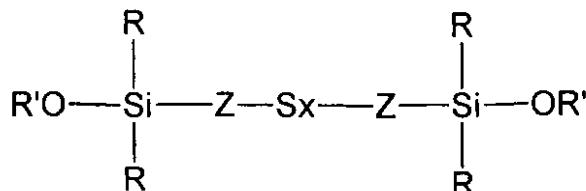
10

のモノアルコキシシラン(この場合、R'は式(B)において炭化水素基である)またはモノヒドロキシシラン(この場合、R'は式(B)においてHである)のいずれか(以下、生成物B)を得る;

c) 硫化工程を生成物Bにおいてポリスルフィドの作用により実施して、下記の式:

【化7】

(C)



20

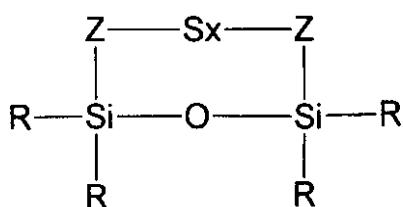
のアルコキシシランまたはヒドロキシシランポリスルフィドを中間生成物(以下、生成物C)として得る; そして、

d) その後、生成物Cにおいて環化工程を実施して、下記の式(I):

30

【化8】

(I)



40

の所望生成物を調製する。

出発シラン(生成物A)のハロゲン(Hal)は、同一または異なっていてもよく、好ましくは臭素および塩素中から選択し; より好ましくは、塩素を使用する。一般に、出発ハロシラン(生成物A)およびその中間誘導体(生成物BまたはC)は、液体生成物であり; 従って、これらの生成物は、上記合成方法の各種工程を実施する場合、そのまままたは適切な溶媒中で希釈した形で使用し得る。

【0018】

50

生成物Aにおける加水分解工程は、該当する場合、出発ハロゲン化シラン(生成物A)において、不活性有機溶媒、例えばエーテル中の水の作用により、生成する酸ハライドを捕捉するための有機塩基の存在下に直接実施する。

生成物Aのアルコール分解工程は、その1部として、反応中に放出される酸ハライドを捕捉するための有機塩基の存在下において、生成物Aのケイ素原子が担持するハロゲン(Hal)をアルコールのアルコキシリル基(OR')で置換することからなる。アルコール(R'-OH)の炭化水素基R'は、好ましくは1~8個の炭素原子を含み、より好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルの中から、さらにより好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>アルキル、とりわけメチルまたはエチルの中から選択する。アミン、好ましくはトリエチルアミンのような第3級アミンを、生成する酸ハライドを捕捉するための有機塩基として使用し得る。酸ハライドをより良好に捕捉するためには、アルコール分解を、好ましくは15℃未満、より好ましくは10℃未満の温度において実施する。10

上記硫化工程においては、とりわけ式M<sub>2</sub>S<sub>x</sub>またはM'S<sub>x</sub>(M = アルカリ金属またはNH<sub>4</sub>であり; M' = Znまたはアルカリ土類金属である)のアンモニウムまたは金属ポリスルフィド(x=2)を使用し得; そのような化合物の例は、Na、K、Cs、Rb、Ca、Mg、ZnおよびNH<sub>4</sub>のポリスルフィド類であり、xは、好ましくは2~6、より好ましくは3~5(とりわけ3.5~4.5)の範囲である。好ましくは、ナトリウムポリスルフィドNa<sub>2</sub>S<sub>x</sub>、とりわけNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>6</sub>を使用し、このポリスルフィドは、好ましくはNa<sub>2</sub>Sに対するイオウ(S<sub>8</sub>)の作用によって生成させる。公知の方法においては、そのようなポリスルフィドの調製は、例えば、水、アルコール類、ケトン類またはエーテル類のような有機または有機でない溶媒中で実施し、これらの溶媒においては、各試薬は部分的にまたは完全に可溶性である。20

しかしながら、好ましいのは、上記硫化工程を何らアルコールを存在させないで実施することであり; その後、操作を、例えば、ポリスルフィド化アルコキシシランの合成に関するEP-A-694 552号または米国特許第5,405,985号に記載されているようにして、好ましくは水性相中、より好ましくは2相媒質の水/有機溶媒(例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、ヘプタンまたは等価物)中で行う。その後、反応は、好ましくは相間移動触媒の存在下に、より好ましくは式M"HalまたはM"SO<sub>4</sub>の塩を添加して実施し、M"はLi、NaおよびKの中から選ばれ、HalはF、ClおよびBrの中から選ばれる。その場合、使用する塩は、好ましくは、NaCl、NaBrおよびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の中から選ばれ; より好ましくは、NaClを使用する。塩の量は、例えば、水溶液の10質量%から溶液の完全飽和まで変動し得る。相間移動触媒は、例えば、テトラブチルアンモニウムプロマイド(TBAB)である。30

#### 【0019】

上記硫化工程は、好ましくは、アルゴンのような不活性ガス下に実施する。反応媒質温度は臨界的ではなく、例えば、周囲温度での操作も可能である; しかしながら、反応速度を増大させるための高熱状態、例えば、60℃~100℃であるいは溶媒の沸点までさえもで操作するのが好ましい。上記ヒドロキシシランまたはアルコキシシラン(生成物B)のポリスルフィドに対するモル比は、好ましくは、化学量論量に対して僅かに過剰のポリスルフィドを有するように調整する。

上記硫化を有機相中で実施する場合、生成物B自体を、好ましくは、アルコール、ケトンまたはエーテルのような不活性有機溶媒中に前以って希釈する。反応が終了したとき、生ずる塩(金属ハライド)を濾別し、有機溶媒を真空蒸留により濾液から除去する。水性相での硫化または2相(水/有機溶媒)硫化の場合には、該当する場合、生成物Cを含有する有機相を単離し、反応溶媒次いで未反応試薬Bを真空にて連続蒸留する。40

生成物Cにおける環化工程は、ヒドロキシシランポリスルフィド(この場合は、酸または塩基の存在による触媒縮合工程による)またはアルコキシシランポリスルフィド(この場合、酸または塩基加水分解工程、好ましくは酸タイプの加水分解による)のいずれかに応じて別々に実施する。この環化工程を実施するには、例えば、有機溶媒中に希釈した生成物Cを、適切量の、例えば、反応させるポリスルフィドに対して2モル当量の割合の水と触媒量の有機酸のような触媒、例えば、カルボン酸、とりわけトリフルオロ酢酸との混合物に50

導入する。

上述の各方法に従って合成したシロキサンポリスルフィド類は、実際には、ポリスルフィド類の混合物であり、従って、整数以外のx平均値を有する。

【0020】

II-5. 加硫促進剤

上述のシロキサンポリスルフィドは、好ましくは、適切な架橋系において、好ましくは0.1~5 phr、より好ましくは0.5~3 phrの量の1次加硫促進剤と組合せ得る。

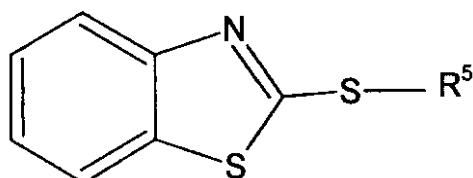
そのような促進剤が、ゴム組成物を何ら早期の加硫(“スコーチ”)リスクなしに成形し得る最短の安全期間(“スコーチ時間”)を保持しながら、工業的に許容し得る時間内でのゴム組成物の架橋を可能にしなければならないことは既知である。

イオウの存在下にジエンエラストマー用の加硫促進剤として作用し得る任意の化合物を使用し得る。

とりわけ、チアゾールタイプの促進剤が、下記の式(III)のその誘導体同様に適している：

【化9】

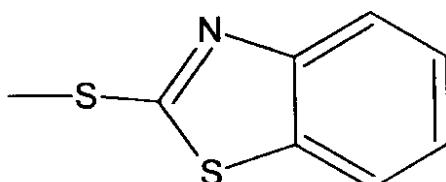
(III)



(式中、R<sup>5</sup>は、水素原子、下記の式(IV)：

【化10】

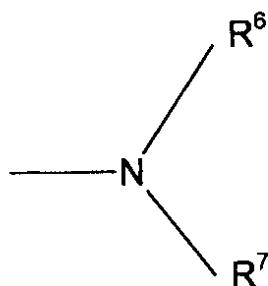
(IV)



の2-メルカプトベンゾチアジル基、または下記の式(V)：

【化11】

(V)



の基であり；

R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、個々に、水素原子、2-メルカプトベンゾチアジル基(式IV)、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル基、または好ましくは6単位を含み、その環が少なくとも1個のS、OまたはNのようなヘテロ原子を含み得るC<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>シクロアルキル基を示す)。

チアゾール促進剤および好ましい誘導体類は、とりわけ、2-メルカプトベンゾチアゾー

10

20

30

40

50

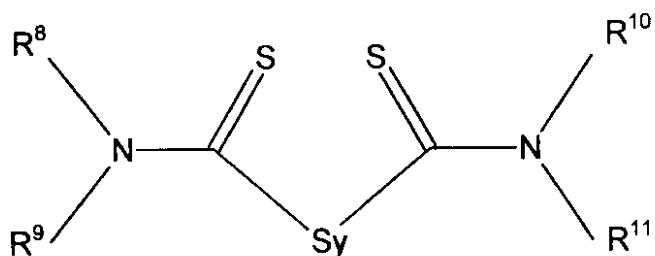
ル、2-メルカプトベンゾチアジルジスルフィド、N-シクロヘキシリ-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N,N-ジシクロヘキシリ-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-シクロヘキシリ-2-ベンゾチアジルスルフェンイミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンイミドおよびこれら化合物の混合物からなる群から選ばれる。

## 【0021】

また、適切な促進剤は、チウラム群の化合物(下記の式VI)または亜鉛ジチオカルバメート誘導体(下記の式VII)である：

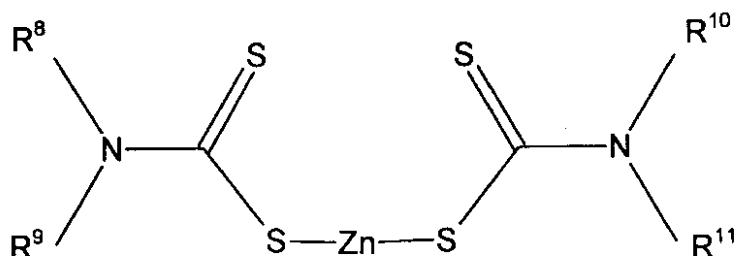
## 【化12】

(VI)



10

(VII)



30

(式中、yは、1~4で変動し、とりわけ1または2に等しく；R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は、各々個々に、1~8個の炭素原子を含むアルキル基、ベンジル基、環状ペントメチレン基または環状メチル-ペントメチレン基を形成するR<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>が一緒に結合しているR<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>の組合せおよびR<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>の組合せを示す)。

チウラムタイプの促進剤は、とりわけ、テトラメチルチウラムモノサルフェート、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラ-イソブチルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィドおよびこれら化合物の混合物からなる好ましい群から選ばれる。これらのうち、より好ましくは、テトラベンジルチウラムジスルフィドを使用する。

本発明の組成物において有用な促進剤の他の例としては、亜鉛ジチオカルバメート類、とりわけ亜鉛テトラメチルジチオカルバメート、亜鉛テトラエチルジチオカルバメートおよび亜鉛テトラベンジルジチオカルバメートが挙げられる。これらのうち、より好ましくは、亜鉛テトラベンジルジチオカルバメートを使用する。

結論として、本発明の概念において使用する1次加硫促進剤は、さらに好ましくは、2-メルカプトベンゾチアジルジスルフィド("MBTS"と略記する)、N-シクロヘキシリ-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド("CBS"と略記する)、N,N-ジシクロヘキシリ-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド("DCBS"と略記する)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド("TBBS"と略記する)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンイミド("TBSI"と略記する)およびこれら化合物の混合物からなる群から選ばれる。

40

50

## 【0022】

11-6 各種添加剤

勿論、本発明に従うゴム組成物は、例えば、可塑剤；耐オゾン性ワックス、化学耐オゾン剤、酸化防止剤のような保護剤；疲労防止剤；接着促進剤；例えばWO 02/10269号に記載されているような補強用樹脂類；パーオキサイド類および/またはビスマレイミド類；または、イオウおよび/またはイオウ供与体；酸化亜鉛、ステアリン酸、グアニジン誘導体類(とりわけ、ジフェニルグアニジン)のような各種公知の2次促進剤または加硫活性化剤等のような、ジエンエラストマーを含みタイヤ類またはタイヤ類用の半製品の製造を意図するゴム組成物において通常使用される添加剤類のすべてまたは1部をも含み得る。また、上記補強用充填剤と一緒に、とりわけその充填剤が補強用無機充填剤である場合、必要に応じて、通常の補強性に乏しいまたは非補強性の無機充填剤、例えば、クレー、ベントナイト、タルク、チョークまたはカオリンの粒子類も使用し得る。10

使用する補強用充填剤が無機充填剤である場合、有利には補強用無機充填剤を被覆するための薬剤、あるいは、より一般的には、ゴムマトリックス中での無機充填剤の分散性の改良および組成物の粘度低下に基づき、未硬化状態における組成物の加工能力を改善する性向を公知の形で有する加工助剤を使用し得る；これら薬剤は、例えば、アルキルアルコキシシラン類、とりわけDegussa-Huhs社から商品名Dynasylan Octeoとして市販されている1-オクチルトリエトキシシランまたはDegussa-Huhs社から商品名Si216として市販されている1-ヘキサデシルトリエトキシシランのようなアルキルトリエトキシシラン類；ポリオール類；ポリエーテル類(例えば、ポリエチレングリコール類)；第1級、第2級または第3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ポリオルガノシロキサン類、例えば、-ジヒドロキシポリオルガノシロキサン類(とりわけ、-ジヒドロキシポリジメチルシロキサン類)である。20

## 【0023】

11.7 ゴム組成物の製造

上記組成物は、当業者にとって周知の2つの連続する製造段階を使用して適切なミキサー内で調製する：110 ~ 190 、好ましくは130 ~ 180 の最高温度( $T_{max}$ )までの高温で熱機械加工または混練する第1段階(“非生産”段階とも称する)；その後の、典型的には110 より低い、例えば、40 ~ 100 の低めの温度で機械加工し、この仕上げ段階において架橋即ち加硫系を混入する第2段階(“生産”段階とも称する)。そのような各段階は、例えば、出願EP-A-0 501 227号、EP-A-0 735 088号、EP-A-0 810 258号、EP-A-0 881 252号、WO 99/28376号、WO 00/05300号、WO 00/05301号またはWO 02/10269号に記載されている。30

改良された戻り抵抗性を有する本発明に従う組成物の製造方法は、下記の各工程：

- ・ジエンエラストマー中に、“非生産性”と称する第1段階において、少なくとも1種の補強用充填剤を、混合物全体を、1以上の工程で、110 ~ 190 の最高温度に達するまで熱機械的に混練することによって混入する工程；
- ・混合物全体を100 未満の温度に冷却する工程；
- ・その後、“生産性”と称する第2段階において、架橋系を混入する工程；
- ・混合物全体を、110 未満の最高温度に達するまで混練する工程；40

を含み、上記架橋系が前述の一般式(I)のシロキサンポリスルフィドを含むことを特徴とする。

## 【0024】

例えば、上記第1(非生産)段階は、1回の熱機械工程において実施し、この工程中に、上記加硫系を除いて、すべての必要な基材成分、任意の補助的被覆剤または加工助剤および各種他の添加剤を通常の密閉式ミキサーのような適切なミキサー中に導入する。熱機械加工の第2工程は、この密閉式ミキサーにおいて、混合物が落下した後で且つ中間冷却(好ましくは100 未満の冷却温度)後に、組成物に補完的な熱機械処理を受けさせる目的で、とりわけエラストマートリックス中の補強用充填剤および他の成分の分散をさらに改良するために追加し得る。総混練時間は、この非生産段階においては、好ましくは2~150

0分である。

このようにして得られた混合物の冷却後、上記加硫系を、低温で、一般的に開放ミルのような開放式ミキサー内で混入する；その後、混合物全体を数分間、例えば、5～15分間混合する(生産段階)。

その後、このようにして得た最終組成物を、例えばフィルムまたはシートの形にカレンダー加工するか、或いは、押出加工して、トレッド、クラウンプライ、側壁、カーカスプライ、ビーズ、プロテクター、内部チューブまたはチューブレスタイヤ用の気密性内部ゴムのような半製品の製造において使用するゴム形状要素を製造する。

加硫(即ち、硬化)は、公知の方法で、一般的に130～200の温度で、とりわけ硬化温度、使用する加硫系および該当する組成物の加硫速度、または例えばタイヤサイズに応じて変動し得る十分な時間、例えば、5～90分で実施する。

上記シロキサンポリスルフィドおよび1次加硫促進剤をベースとする適切な加硫系には、上記第1の非生産段階中および/または生産段階中に、酸化亜鉛、ステアリン酸、グアニジン誘導体等のような各種公知の2次促進剤または加硫活性化剤を添加し、混入する。

本発明が“未硬化”状態(即ち、硬化前)および“硬化”即ち加硫状態(即ち、架橋または加硫後)双方の上述したゴム組成物に関するものであることは、言うまでもない。

本発明に従う組成物は、単独、または例えばタイヤ製造において有用な任意の他のゴム組成物とのブレンド(即ち、混合物)において使用し得る。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

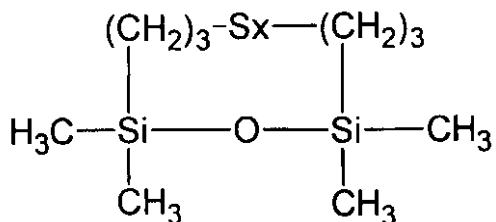
##### 【0025】

##### III 本発明の実施態様例

以下の実施態様例においては、本発明を、下記の特定式(II-1)の環状ポリスルフィド化テトラメチル-ジシロキサンによって実施する：

##### 【化13】

(II-1)



##### III-1. 上記シロキサンポリスルフィドの合成

式(II-1)の上記生成物(以下、生成物Dと称する)を、以下の実施例において、図1に図式的に示す2つの異なる方法(加水分解またはアルコール分解)に従って合成する。

##### A) 合成1(加水分解)

生成物Dを、クロロプロピルジメチルクロロシラン(以下、生成物Aと称する)から出発し、クロロプロピルジメチルシラノール(以下、生成物Bと称す)およびビス-(プロピルジメチルシラノール)ポリスルフィド(以下、生成物Cと称す)を経る数工程からなる本発明に従う方法を使用して合成する。使用した合成式は、図2に示す式である。

##### a) クロロプロピルジメチルシラノール(生成物B)の調製

前述したように、生成物Bは、不活性有機溶媒(エーテル)中でのヒドロキシル供与体としての水および放出塩酸を捕捉するためのトリエチルアミンの存在下での出発生成物Aの加水分解によって直接調製し得る。好ましくは、過剰の水を導入して、所望反応を促進させ且つ添加した上記クロロシラン上で生成したシラノールの縮合反応を回避するようする。僅かに過剰のトリエチルアミンの使用により、すべての塩酸を捕捉し、残留トリエチルアミンを反応が終了すると同時に蒸留するのを確実にする。

手順は、より正確には、下記のとおりである：

10

20

30

40

50

9.78 mlのトリエチルアミン(70.1ミリモル、即ち、生成物Aに対して1.5当量)、3.36 gの水(187ミリモル、即ち、生成物Aに対して4当量)、次いで150 mlのエーテルを、コンデンサーを取付け磁力攪拌子を備えた500 mlの三ツ口フラスコ中に導入する。この溶液を、生成物Aの溶液(80 mlのエーテル中8.0 g、即ち46.7ミリモル)をゆっくり添加する前に、氷浴を使用して10 未満の温度に冷却する。白色沈降物の即時の出現が観察され、これは、トリエチルアミンクロロハイドレートに相当する。生成物Aの添加を終えると、反応媒質の攪拌を10 未満の温度のままで30分続行する。その後、生成した沈降物を濾別し、集めた濾液を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、次いで真空中で濃縮させる。残留トリエチルアミンを留別する。このようにして、NMRおよび質量分光分析により、所望生成物Bに相当する6.1 gの鮮明な黄色液体(95%よりも高い生成物純度)を集める。

10

## 【0026】

## b) ビス-(プロピルジメチルシラノール)ポリスルフィド(生成物C)の調製

この工程においては、水性媒質中のイオウの硫化ナトリウムNa<sub>2</sub>S中への挿入によって生成させたナトリウムポリスルフィドがトルエン中溶液中の生成物Cの2分子の塩素原子を置換する。反応は、相間移動触媒(TBAB)および塩化ナトリウムNaClの存在下に実施する。

40 mlのNaCl (5.73 g、即ち98.2ミリモル)の水溶液と8 mlのトルエン中に溶解させた4.01 g (即ち、16.7ミリモル)のNa<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>Oおよび1.60 g (即ち、50.1ミリモル)のイオウを、コンデンサーを取付け磁力攪拌子を備えた250 mlの三ツ口フラスコ中に導入する。この混合物を85 に加熱する；温度上昇時に、反応媒質が黄色から暗赤色に変色するのが観察される。

20

操作温度に達すると同時に、0.286 gのTBAB (即ち、0.88ミリモル)を一度に導入し、次いで、30 mlのトルエン中溶液中の生成物B (5.0 g、即ち32.7ミリモル)の滴下による添加を開始する。添加中、トルエン相は鮮明な赤色を有するが次第にオレンジ色に変り、一方、初期の鮮明赤色水性相は薄くなり、注ぎ入れを終えると最終的には無色透明になる。反応をこのようにして85 の温度で75分間続行し、次いで、反応媒質をアルゴン下に冷却する。

その後、反応媒質を分離漏斗に移してトルエン相を分離し、この相を水洗した後硫酸マグネシウム上で乾燥させる。次いで、有機溶液を濾過し、ボールオーブン(40 )内で蒸留させる前に、再びエーテル中に取込んで、残留クロロプロピルジメチルシラノール(生成物B)を除去する。

30

最後に、3.92 gの粘稠オレンジ色液体を集め、そのNMRおよび質量分光分析により、痕跡量の出生成物および生成物Dを伴なうビス-(プロピルジメチルシラノール)ポリスルフィド(生成物C)の主要存在を確認する。

## 【0027】

## c) 環状テトラメチル-ジシロキサンポリスルフィド(生成物D)の調製

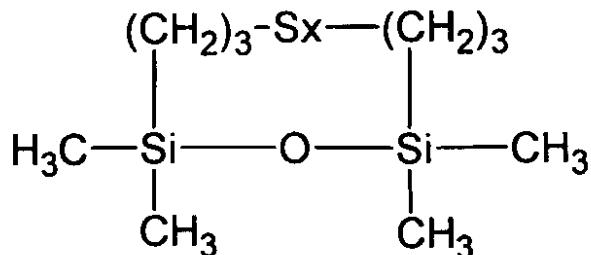
0.24 gの水(2当量、即ち13.4ミリモル)と触媒量のトリフルオロ酢酸(0.1当量、即ち0.67ミリモル)に、18 mlのジクロロメタン中に希釈した2 gの生成物Cを加え、100 ml三ツ口フラスコに導入する。

反応媒質を硫酸マグネシウム上で乾燥させる前に24時間攪拌し続け、濾過し、真空中で濃縮する。

40

1.8 gの生成物Dを集め、その下記の構造をNMR分析により確認する：

## 【化14】



50

このようにして合成した生成物Dは、4.0に近い平均値( $x = 3.9$ )を中心とするジスルフィド( $x = 2$ )からヘキサスルフィド( $x = 6$ )までのポリスルフィド分布から実際に形成されている。NMRにより確認したジスルフィドS<sub>2</sub>の量は、ポリスルフィド単位のおよそ18%に等しい。

当業者であれば、修正した合成条件により、変動し得るが好ましくは3~5であるxの平均値を有する他のポリスルフィド分布を取得し得ることは、理解し得るであろう。

### 【0028】

#### B) 合成2(アルコール分解)

生成物Dを、クロロプロピルジメチルクロロシラン(生成物A)から出発し、クロロプロピルジメチルエトキシシラン(生成物B')およびビス-(プロピルジメチルエトキシシラン)ポリスルフィド(生成物C')を経る数工程からなる本発明に従うもう1つの方法を使用して合成する。使用した合成式は、図3に示す式である。

#### a) クロロプロピルジメチルエトキシシラン(生成物B')の調製

第1工程は、生成物Aのケイ素原子が担持する塩素をエタノールのエトキシ基で置換することを可能にするアルコール分解からなり、この反応は、反応中に放出される塩酸を捕捉するためのトリエチルアミンの存在下に実施する。

手順は、より正確には、下記のとおりである：

950 mlのエタノール(Normapur級)、次いで288 mlのトリエチルアミン(2.07モル、即ち209 g)を、シリングを使用して、アルゴン流下に、コンデンサーを取付け磁力攪拌子を備えた2リットル三ツ口フラスコ(前以って24時間オーブン中で乾燥させた)中に導入する。  
その後、混合物を、生成物A (237.7 g、即ち1.38モル；参照SIC2336.0としてABCR社から市販されている製品)の添加を開始する前に、約5 °Cの温度に冷却し、添加を蠕動ポンプを使用して実施し；放出される塩酸をトリエチルアミンで直ちに捕捉し、トリエチルアミンクロロハイドレートを生成させる。

注ぎ入れが終わると同時に(約8時間後)、氷浴を取り除き、攪拌を周囲温度で1夜に亘ってアルゴン流下に続行する。8時間後、GPC(ガス相クロマトグラフィー)分析は、出生成物Aに相応するピークが消失したことおよびクロロプロピルジメチルエトキシシラン(生成物B')が生成したことを示す。その後、反応媒質をAllihnコンデンサーにより濾過して、エタノール中溶液中の生成物B'をトリエチルアミンクロロハイドレートから分離する。

生成物B'を含有する濾液を濃縮し、次いで、真空中(2 mmHg (19.6 Pa)；油浴温度70 °C；カラムのヘッド温度45 °C)で蒸留して、過剰の遊離トリエチルアミンを除去し、生成物B'を純粋形で単離する。このようにして、160 gの無色液体を、そのNMRおよび質量分光分析によりこの液体が実際に所望生成物B'であることを確認して集める。

### 【0029】

#### b) ビス-(プロピルジメチルエトキシシラン)ポリスルフィド(生成物C')の調製

この工程においては、水性媒質中のイオウの硫化ナトリウムNa<sub>2</sub>S中への挿入によって生成させたナトリウムポリスルフィドがトルエン中溶液中の生成物B'の2分子の塩素原子を置換する。反応は、相間移動触媒(TBAB)および塩化ナトリウムNaClの存在下に実施する。

40 mlのNaCl (5.0 g、即ち85.8ミリモル)の水溶液と8 mlのトルエン中に溶解させた3.50 g (即ち、14.5ミリモル)のNa<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>Oおよび1.40 g (即ち、43.7ミリモル)のイオウを、コンデンサーを取付け磁力攪拌子を備えた250 mlの三ツ口フラスコ中に導入する。この混合物を85 °Cに加熱する；温度上昇時に、反応媒質が黄色から暗赤色に変色するのが観察される。

操作温度に達すると同時に、0.25 gのTBAB (即ち、0.77ミリモル)を一度に導入し、次いで、30 mlのトルエン中溶液中の生成物(B') (5.17 g、即ち28.6ミリモル)の滴下による添加を開始する。添加中、トルエン相は鮮明な赤色を有するが次第にオレンジ色に変り、一方、初期の鮮明赤色水性相は薄くなり、注ぎ入れを終えると最終的には無色透明になる。反応をこのようにして85 °Cの温度で75分間続行し、次いで、反応媒質をアルゴン下に冷

10

20

30

40

50

却する。

その後、反応媒質を分離漏斗中にデカンテーションしてトルエン相を分離し、この相を水洗した後硫酸マグネシウム上で乾燥させる。次いで、有機溶液を濾過し、ポールオーブン(40 )内で蒸留させる前に、再びエーテル中に取込んで、残留クロロプロピルジメチルエトキシシラノール(生成物B')、即ち0.52 gを除去する。最後に、3.84 gの粘稠赤オレンジ色液体を集め、そのNMRおよび質量分光分析により、痕跡量の出生成物を伴なうビス-(プロピルジメチルエトキシシラン)ポリスルフィドの主要存在を確認する。

#### 【 0 0 3 0 】

##### c) 環状ポリスルフィド化テトラメチル-ジシロキサン(生成物D)の調製

2.23 gの水(2当量、即ち0.124モル)、次いで触媒量のトリフルオロ酢酸(0.1当量、即ち、6.21ミリモルまたは0.7 g)に、210 mlのジクロロメタン中に希釈した26 g (0.0621モル)のビス-(プロピルジメチルエトキシシラン)ポリスルフィド(生成物C')を加え、500 ml三ツ口フラスコに導入する。

反応媒質を周囲温度で24時間攪拌しながら放置し、その後、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、真空中で濃縮する。このようにして、NMR分析によれば、所定生成物に主として相応する20.5 gの極めて粘稠な淡黄色液体を単離し、痕跡量の潜在的残留溶媒は、生成物を40 の温度で48時間200 mmHg (1961 Pa)の真空に供することによって除去し得る。

このようにして合成した生成物Dは、加水分解により上記で得た生成物Dと実質的に同一であるようである( $x = 2$ から $x = 6$ までのポリスルフィド分布；平均値 $x = 4.0$ ；ポリスルフィド単位のおよそ17%に等しいジスルフィドS<sub>2</sub>量)。

#### 【 0 0 3 1 】

##### III-2. ゴム組成物の調製

以下の各試験において、手順は次のとおりである：ジエンエラストマー(場合によってのジエンエラストマー混合物)、補強用充填剤、次いで、少なくとも上記シロキサンポリスルフィド(生成物D)と1次促進剤を含む架橋系を除いて、各種他の成分を密閉式ミキサー中に導入し、70%まで満たす。ミキサーの初期タンク温度は約60 である。

その後、熱機械加工(非生産段階)を、約165 の最高“落下”温度に達するまで、1回または2回の工程で実施する(約7分に等しい総混練時間)。このようにして得られた混合物を回収し、冷却し、次いで、上記シロキサンポリスルフィド(生成物D)および促進剤を開放ミキサー(ホモフィッシュヤー)において40 すべてを3~4分間混合することによって添加する(生産段階)。

その後、このようにして得られた組成物を、その物理的または機械的特性を測定するためのゴムのシート(2~3 mm厚)または薄いフィルムの形状にカレンダー加工するか、あるいは押出加工して、所望寸法に切断および/または組立てた後に、例えば、タイヤ用半製品として、とりわけタイヤトレッドとして直接使用し得る形状素子を形成する。

#### 【 0 0 3 2 】

##### III-3. 特性決定試験

###### A) 試験 1

試験用ミキサーを使用して実施したこの最初の試験の目的は、上記で合成した生成物Dを使用して、ゴム組成物をイオウの添加なしで架橋させ得ることを実証することである。

また、本発明に従う組成物の熱安定性(戻り拳動)の改善を、架橋剤としてイオウをベースとする通常の組成物と比較して実証する。

試験した3つの組成物は、架橋剤の本質は別として、同一である：

組成物C-1：イオウ (1 phr)

組成物C-2：生成物D (3.7 phr)

組成物C-3：生成物D (7.5 phr)

組成物C-1はこの試験における対照であり、組成物C-2およびC-3は、本発明に従い、上記シロキサンポリスルフィドを3~12 phrの好ましい量で含む。

表1および2は、各種組成物の配合(表1 : phrで示す各種成分量)、流動度測定特性(16

10

20

30

40

50

5 での)、および各組成物の熱安定性を示し得る165 で2時間後の流動度測定トルクの進展を示す。図4は、その1部において、165 の温度における時間(分)の関数としての流動度測定トルク(dN.m)の進展を示し、曲線C1～C3は、それぞれ、組成物C1～C3に相応する。

表2の結果は、 $C_{max}$  および トルク値によって例証されているように、エラストマー鎖を架橋させる上記シロキサンポリスルフィドの予想外の能力を実証している。さらにまた、シロキサンポリスルフィド量の増大につれてのトルク $C_{max}$  および トルクの増大に注目されたい。組成物C-2およびC-3の熱安定性(戻り抵抗性)は、対照において観察された熱安定よりも、しかも、使用するシロキサンポリスルフィド量の如何にかかわらず対照組成物C-1において記録された損失  $R_{60}$  および  $R_{120}$  よりも明白に低いことが分る損失  $R_{60}$  および  $R_{120}$  よって実証されているように、顕著に高い。  
10

図4は、良好な戻り抵抗性を与えるながらゴム組成物を架橋させる生成物Dの能力を確証している。表2のパラメーター  $R_{60}$  および  $R_{120}$  および図4の曲線C2の形状(極めて長い硫化プラトーネの存在)の双方によって例証されている組成物C-2における極めて低い戻り( $C_{max}$  以降のトルクの低下)にとりわけ注目されたい。

#### 【0033】

##### B) 試験2

この試験は、上記シロキサンポリスルフィドの架橋剤としての予想外の技術的効果、さらにまた、各種公知の加硫促進剤の存在下でのゴム組成物の改良された熱安定性を確認する。  
20

そのために、上記試験1の組成物と同様な5つの組成物を調製するが、これらの組成物は、架橋系の本質(イオウまたはシロキサンポリスルフィド、1次加硫促進剤の本質)は別として、同一である。

組成物C-4は対照組成物(イオウ+スルフェンアミド促進剤)であり、組成物C-5～C-8は、本発明に従い、シロキサンポリスルフィドを各種促進剤と一緒に含む。

表3および4は、各種組成物の配合(表3: phrで示す各種成分量)、165 での流動度測定特性、および165 で2時間後の流動度測定トルクの進展(戻り)を示す。

表4の結果の検証は、シロキサンポリスルフィドをベースとする組成物のすべてが、使用する促進剤またはその量(0.5～2.0 phr)の如何にかかわらず、とりわけ対照における加硫降伏 トルクよりも大きい加硫降伏 トルクによって、有効な架橋性を示していることを明らかに示唆している。戻り抵抗性は、使用する促進剤のタイプの如何にかかわらず明らかに低い損失  $R_{60}$  および  $R_{120}$  よって例証されているように、本発明に従う組成物において明らかに高い。  
30

#### 【0034】

##### C) 試験3

この試験は、上記の各試験よりも大きいミキサーにおいて実施し、未硬化状態並びに150 での硬化最適時および延長した硬化(150 で2時間)後の硬化状態のゴム組成物の特性決定を行った。

この試験は、本発明に従う組成物の改良された熱安定性を他の特性(モジュラスの進展)に基づき確認する。  
40

そのために、上記試験1の組成物と同様な2つのゴム組成物(架橋剤は別として同一である)を比較した。

組成物C-9(対照): イオウ (1phr)

組成物C-10(本発明): 生成物D (7.5 phr)

表5および6は、2つの組成物の配合並びに硬化前および150 での硬化後の各組成物の諸特性を示す。各組成物の熱安定性は、モジュラス ME100および ME300の進展によって特性決定する。

本発明に従う組成物C-10は、組成物C-9に比較して、未硬化状態における諸特性に対して有害な作用を有していないだけでなく、対照的に、未硬化状態における改良された加工能力と同義であるムーニー可塑度の明白な低下を明らかにしていることに注目されたい。ス  
50

コーキ時間T5は、両組成物において同一である。

150 (硬化最適)での硬化後、下記の点が本発明に従う組成物において予期に反して観察されている：

高品質の補強を示唆する、高変形ME100、ME300でのモジュラスおよび比ME300/ME100の増大した値；

等価の破壊時特性；

転がり抵抗性にとって好ましい、有意に低い  $G^*$  および  $\tan(\delta)_{max}$  の値によって例証されるように、改良されたヒステリス特性；

最後に、イオウを通常に使用して架橋させた対照組成物の熱安定性と比較して、本発明に従う組成物の極めて良好な熱安定性を確証するパラメーター ME100および ME300の進展。10

#### 【0035】

##### D) 試験4

この新たな試験においては、架橋系の本質(イオウまたはシロキサンポリスルフィド、促進剤の量)を別にすれば同一である、NRおよびBRをベースとする4つの組成物を調製する。

表7および8は、これら組成物の配合、これら組成物の流動度測定特性、150℃で2時間後の流動度測定トルクおよびモジュラスの進展(戻り)を示している。組成物C-11およびC-13は対照組成物(イオウ+スルフェンアミド促進剤)であり、組成物C-12およびC-14は上記シロキサンポリスルフィドを含む、従って、本発明に従う組成物である。20

表8の結果の検証は、異なるエラストマーマトリックスの場合においても、本発明に従う組成物が、使用する促進剤の量にかかわらず明らかに低い損失  $R_{60}$  および  $R_{120}$  並びにモジュラス ME100および ME300の進展の双方によって例証されている明らかに高いさらなる熱安定性によって、促進剤の量(0.5~2.0 phrの好ましい量)の如何にかかわらず、有効な架橋性を示していることを再び示唆している。

#### 【0036】

##### E) 試験5

この最後の試験においては、NRと補強用無機充填剤としてのシリカをベースとする4つの新たな組成物(これらの4つの組成物は架橋系を別にすれば同一である)を調製する。30

表9および10は、これら組成物の配合、これら組成物の流動度測定特性、150℃で2時間後の流動度測定トルクおよびモジュラスの進展(戻り)を示している。組成物C-15およびC-17は対照組成物(イオウ+スルフェンアミド促進剤)であり、組成物C-16およびC-18は上記シロキサンポリスルフィドを含む、従って、本発明に従う組成物である。

表10の結果の検証は、異なる補強用充填剤の場合においても、本発明に従う組成物が、使用する促進剤の量にかかわらず明らかに低い損失  $R_{60}$  および  $R_{120}$  並びにモジュラス ME100および ME300の進展の双方によって例証されているさらなる改良された熱安定性によって、促進剤の量(1.0~2.0 phrの好ましい量)の如何にかかわらず、極めて良好な架橋能力を示していることを再び明白に示唆している。

#### 【0037】

即ち、要するに、通常のイオウに代り、本発明のゴム組成物中に架橋剤としてジシロキサンポリスルフィドを混入させることにより、有効な架橋性と改良された熱安定性(戻り抵抗性)を組合せることが可能である。40

本発明は、タイヤ、タイヤの内部安全支持材、車輪、ゴムスプリング、弾性継手並びに他の懸垂および振動防止素子のような、自動車車両用のあらゆる懸垂装置用に意図する最終物品または半製品の製造において有用なゴム組成物においてとりわけ有利に応用し得る。

#### 【0038】

表1

組成物番号	C-1	C-2	C-3
NR (1)	100	100	100
カーボンブラック (2)	50	50	50
ZnO (3)	4	4	4
ステアリン酸 (4)	2	2	2
酸化防止剤 (5)	2	2	2
イオウ (6)	1	-	-
生成物D (7)	-	3.7	7.5
促進剤 (8)	1	1	1

10

- (1) 天然ゴム；  
 (2) N375 (Cabot社)；  
 (3) 酸化亜鉛 (工業級；Umicore社)；  
 (4) Uniqema社からのステアリン (“Pristerene 4931” )；  
 (5) N-1,3-ジメチルブチル-N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン (Flexsys社からの “Santoflex 13” )；  
 (6) イオウ (Solvay社からの合成イオウ)  
 (7) 項III-1-Aに従って合成した式(II-1)のシロキサンポリスルフィド；  
 (8) N-シクロヘキシリ-2-ベンゾチアジル-スルフェンアミド(Flexsys社からの “Santocure CBS” )。

## 【0039】

表2

組成物番号	C-1	C-2	C-3
<u>流動度測定特性 (165°C)</u>			
C <sub>min</sub> (dN.m)	1.03	0.93	0.77
C <sub>max</sub> (dN.m)	7.07	5.65	6.91
Δトルク (dN.m)	6.04	4.72	6.14
t <sub>i</sub> (分)	0	1.5	1.5
戻り (165°Cで2時間)			
ΔR <sub>60</sub> (%)	-23	-4	-12
ΔR <sub>120</sub> (%)	-25	-5	-13

20

30

## 【0040】

表3

組成物番号	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
NR (1)	100	100	100	100	100
カーボンブラック (2)	50	50	50	50	50
ZnO (3)	4	4	4	4	4
ステアリン酸 (4)	2	2	2	2	2
酸化防止剤 (5)	2	2	2	2	2
イオウ (6)	1	-	-	-	-
生成物D (7)	-	7.5	7.5	7.5	7.5
CBS促進剤 (8)	1	1	-	-	-
TBBS促進剤 (9)	-	-	0.9	-	-
TBSI促進剤 (10)	-	-	-	1.5	-
MBTS促進剤 (11)	-	-	-	-	1.3

(1) ~ (8) 表 1 に同じ ;

(9) N-tert.-ブチル-2-ベンゾチアジル-スルフェンアミド(Flexsys社からの  
“Stantocure TBBS”);(10) N-tert.-ブチル-2-ベンゾチアジル-スルフェンイミド(Flexsys社からの  
“Stantocure TBSI”);(11) 2-メルカプトベンゾチアジルジスルフィド(Flexsys社からの  
“Perkacit MBTS”).

## 【0041】

表4

組成物番号 <u>流動度測定特性 (165°C)</u>	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
C <sub>min</sub> (dN.m)	0.97	0.80	0.84	0.76	0.84
C <sub>max</sub> (dN.m)	6.85	7.24	7.39	8.72	7.17
Δトルク (dN.m)	5.88	6.44	6.55	7.96	6.33
t <sub>i</sub> (分)	0	1.7	1.9	2.0	0.8
戻り (165°Cで2時間)					
ΔR <sub>60</sub> (%)	-24	-10	-7	-4	-5
ΔR <sub>120</sub> (%)	-26	-14	-10	-5	-7

## 【0042】

表5

組成物番号	C-9	C-10
NR (1)	100	100
カーボンブラック (2)	50	50
ZnO (3)	4	4
ステアリン酸 (4)	2	2
酸化防止剤 (5)	2	2
イオウ (6)	1	-
生成物D (7)	-	7.5
促進剤 (8)	1	1

(1) ~ (8) 表 1 に同じ

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

表 6

組成物番号	C-9	C-10	
<u>硬化前の特性</u>			
ムードー (MU)	83	62	
T <sub>5</sub> (分)	16	16	
<u>硬化後の特性(150°C最適で)</u>			
ME10 (MPa)	4.5	4.6	
ME100 (MPa)	1.8	2.0	10
ME300 (MPa)	2.5	2.7	
ME300/ME100	1.35	1.38	
Δ G*	2.74	2.43	
$\tan(\delta)_{\max}$	0.215	0.193	
破壊応力 (MPa)	29.5	28.8	
破壊時伸び (%)	561	546	
<u>戻り (150°Cで2時間)</u>			
Δ ME100 (%)	-10	-3	
Δ ME300 (%)	-13	-4	20

## 【 0 0 4 4 】

表 7

組成物番号	C-11	C-12	C-13	C-14
NR (1)	80	80	80	80
BR (12)	20	20	20	50
カーボンブラック (2)	50	50	50	50
ZnO (3)	3	3	3	30
ステアリン酸 (4)	2	2	2	2
酸化防止剤 (5)	2	2	2	2
イオウ (6)	1.5	-	1.5	-
生成物D (7)	-	8.5	-	8.5
CBS 促進剤 (8)	0.8	0.8	1.5	1.5

(1)、(3) ~ (6)および(8) 表 1 に同じ ;

(2) N330 (Cabot社) ;

(7) III-1-Bに従い合成した式(II-1)のシロキサンポリスルフィド ;

(12) 4.3%の1-2、2.7%のトランス、93%のシス1-4を含むBR  
(T<sub>g</sub> = -104 °C)。 40

## 【0045】

表8

組成物番号 流動度測定特性 (150°C)	C-11	C-12	C-13	C-14
C <sub>min</sub> (dN·m)	1.46	1.10	1.56	1.09
C <sub>max</sub> (dN·m)	8.39	8.26	10.45	9.41
Δトルク (dN·m)	6.93	7.16	8.84	8.32
t <sub>i</sub> (分)	2.6	3.0	2.6	3.0
戻り (150°Cで2時間)				
ΔR <sub>60</sub> (%)	-8	0	-6	0
ΔR <sub>120</sub> (%)	-14	-3	-11	-2
ΔME100 (%)	-19	0	-13	-2
ΔME300 (%)	-21	-1	-13	-1

10

## 【0046】

表9

組成物番号	C-15	C-16	C-17	C-18
NR (1)	100	100	100	100
シリカ (13)	50	50	50	50
カーボンブラック (2)	4	4	4	4
カップリング剤 (13)	4	4	4	4
ZnO (3)	3	3	3	3
ステアリン酸 (4)	2.5	2.5	2.5	2.5
酸化防止剤 (5)	2	2	2	2
イオウ (6)	1.5	-	1.5	-
生成物D (7)	-	8.5	-	8.5
促進剤 (8)	1.8	1.8	1.3	1.3

20

30

(1) ~ (6) および(8) 表1に同じ;

(7) 表7に同じ;

(12) シリカのタイプ "HD" (Rhodia社からの "Zeosil 1165 MP") ;

マイクロビーズ形(BETおよびCTAB 約150~160m<sup>2</sup>/g) ;(13) ビス-3-トリエトキシリルプロピルテトラスルフィド  
(Degussa社からのシラン "TESPT" - "Si69")。

40

50

## 【0047】

表10

組成物番号	C-15	C-16	C-17	C-18	
<u>流動度測定特性 (150°C)</u>					
C <sub>min</sub> (dN.m)	1.94	1.19	1.91	1.26	
C <sub>max</sub> (dN.m)	11.87	10.89	10.94	10.0	
Δトルク (dN.m)	9.93	9.7	9.03	8.74	
t <sub>i</sub> (分)	6.9	5.1	6.3	4.6	10
<u>戻り (150°Cで2時間)</u>					
ΔR <sub>80</sub> (%)	-8	0	-8	0	
ΔR <sub>120</sub> (%)	-16	-7	-16	-7	
ΔME100 (%)	-15	-5	-14	-4	
ΔME300 (%)	-14	-1	-16	-2	
<u>硬化後特性(150°Cでの最適)</u>					
ME10 (MPa)	4.4	5.2	4.1	4.8	
ME100 (MPa)	1.9	2.0	1.5	1.7	20
ME300 (MPa)	1.9	2.0	1.5	1.6	
ME300/ME100	1.0	1.0	1.0	1.0	
ΔG*	1.45	1.43	1.70	1.59	
tan(δ) <sub>max</sub>	0.144	0.152	0.167	0.164	
破壊応力 (MPa)	30.7	28.8	29.3	29.9	
破壊時伸び (%)	642	617	616	670	

## 【図面の簡単な説明】

## 【0048】

30

【図1】本発明の化合物の2つの合成経路(加水分解およびアルコール分解)を含む各合成工程を示す流れ図である。

【図2】クロロプロピルジメチルシラン(生成物A)から出発し、クロロプロピルジメチルシラノール(生成物B)およびビス-(プロピルジメチルシラノール)ポリスルフィド(生成物C)を経る各工程からなる本発明化合物の本発明に従う合成方法を示す合成式である。

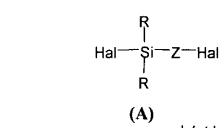
【図3】生成物Dを、クロロプロピルジメチルシラン(生成物A)から出発し、クロロプロピルジメチルエトキシシラン(生成物B')およびビス-(プロピルジメチルエトキシシラン)ポリスルフィド(生成物C')を経る各工程からなる本発明に従うもう1つの合成方法を示す合成式である。

【図4】本発明に従うまたは従わない架橋剤を使用したゴム組成物における165 °Cの温度での時間(分)の関数としての流動度測定トルク(dN.m)の進展を示すグラフである。

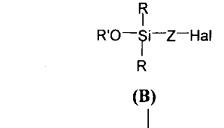
40

【図1】

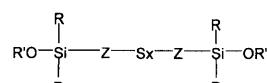
Fig.1



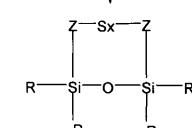
加水分解  
R'OH, R'=H  
または  
アルコール分解、R'OH  
R'はHではない



硫化



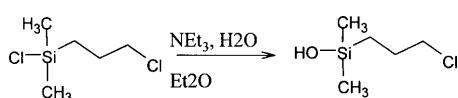
環化



(I)

【図2】

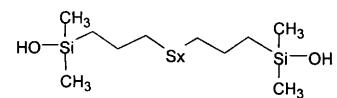
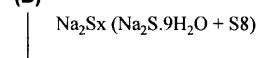
Fig.2



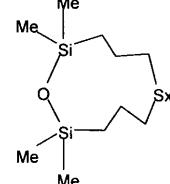
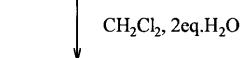
(A)



(B)



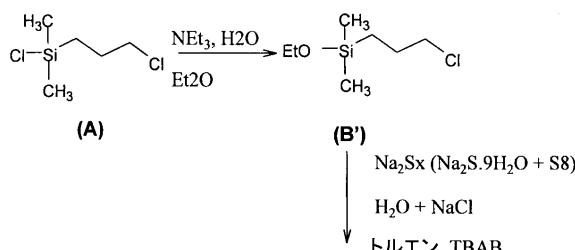
(C)



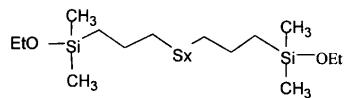
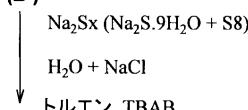
(D)

【図3】

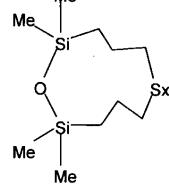
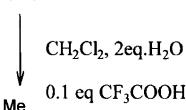
Fig.3



(B')



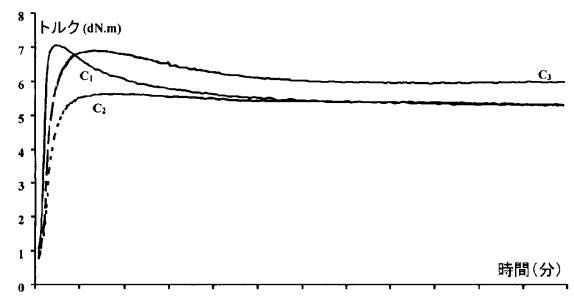
(C')



(D)

【図4】

Fig.4



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 08 K 3/36 (2006.01)	C 08 J 3/20 C E Q D
C 08 K 5/47 (2006.01)	C 08 K 3/04
C 08 K 5/549 (2006.01)	C 08 K 3/36
C 08 L 7/00 (2006.01)	C 08 K 5/47
	C 08 K 5/549
	C 08 L 7/00

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 ベラン ロール

フランス エフ - 6 3 2 0 0 リヨン リュー ド トゥーロン 5

(72)発明者 パガノ サルヴァトーレ

フランス エフ - 6 3 4 0 0 シャマリエール アベニュ ガンベッタ 4 8

(72)発明者 ロイ ヴァネッサ

フランス エフ - 6 3 0 0 0 クレルモン フエラン ブールヴァール ジャン ジョレ 4 0

審査官 村上 駒見高

(56)参考文献 特表2005-522515(JP,A)

特開平11-080209(JP,A)

特開平07-304905(JP,A)

特開平07-228588(JP,A)

特開昭56-163131(JP,A)

米国特許第03284466(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08L 7/00-21/02

C08K 3/00-13/08