

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5775461号
(P5775461)

(45) 発行日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int.Cl.			F I			
C O 8 L	7/00	(2006.01)	C O 8 L	7/00		
C O 8 L	25/04	(2006.01)	C O 8 L	25/04		
C O 8 K	3/36	(2006.01)	C O 8 K	3/36		
C O 8 K	3/04	(2006.01)	C O 8 K	3/04		
B 6 O C	1/00	(2006.01)	B 6 O C	1/00	A	

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-541203 (P2011-541203)	(73) 特許権者	512068547
(86) (22) 出願日	平成21年12月16日 (2009.12.16)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(65) 公表番号	特表2012-512290 (P2012-512290A)		スマン ミシュラン
(43) 公表日	平成24年5月31日 (2012.5.31)		フランス国 63040 クレルモン フ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/009044		ェラン クール サブロン 12
(87) 国際公開番号	W02010/069559	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開日	平成22年6月24日 (2010.6.24)		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
審査請求日	平成24年12月14日 (2012.12.14)		ク ソシエテ アノニム
(31) 優先権主張番号	0858862		スイス ツェーハー1763 グランジュ
(32) 優先日	平成20年12月19日 (2008.12.19)		パコ ルート ルイ ブレイウ 10
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100092093
			弁理士 辻居 幸一
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシド天然ゴムと可塑化用樹脂を含有するタイヤ用のゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、エポキシ化天然ゴム(“ENR”と略記する)、補強用充填剤、および可塑剤としてのアルファ メチルスチレンポリマー樹脂をベースとするゴム組成物であって、前記アルファ メチルスチレンポリマー樹脂が、アルファ-メチルスチレンホモポリマー樹脂、またはアルファ-メチルスチレンモノマーの含有量が50モル%より多いアルファ-メチルスチレンコポリマー樹脂であり、アルファ-メチルスチレンポリマー樹脂の含有量が、5～60phr(エラストマー100質量部当りの質量部)の範囲内である、前記組成物。

【請求項 2】

ENR含有量が、30phr(エラストマー100質量部当りの質量部)よりも多い、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

ENR含有量が、50～100phr(エラストマー100質量部当りの質量部)の範囲内である、請求項2記載の組成物。

【請求項 4】

前記アルファ メチルスチレンポリマー樹脂が、20 よりも高いTgを有する、請求項1～3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項 5】

前記アルファ メチルスチレンポリマー樹脂が、フェノール変性樹脂である、請求項1

～ 4 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載のゴム組成物を含むタイヤ。

【請求項 7】

前記ゴム組成物が、このタイヤのトレッド中に存在する、請求項 6 記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特にタイヤまたはタイヤ用の半製品の製造を意図するゴム組成物に関し、さらに詳細には、エポキシ化天然ゴム(以下、“ENR”)と可塑化系とをベースとし、タイヤトレッドの製造において使用することのできるゴム組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

知られている通り、タイヤトレッドは、低転がり抵抗性、高耐摩耗性並びに乾燥道路および湿潤道路双方上での高グリップ性のような数多くのしばしば相反する技術的条件を満たさなければならない。

転がり抵抗性とグリップ特性の組合さった改良は、タイヤ設計者等の絶え間のない懸念ごととなっている。

ENRエラストマーをタイヤトレッドにおいて使用して、トレッドの幾つかの標準的性質、特に、湿潤地面上でのグリップ性能、転がり抵抗性および耐摩耗性を改良することは、例えば、文献 US 7371791号、EP 0644235号またはEP 1577341号に記載されているように既知である。

20

【0003】

さらにまた、タイヤ用のゴム組成物は、知られている通り、ある種のジエンエラストマーの調製および合成において使用して未硬化状態の上記組成物の加工性、さらにまた、例えば、タイヤトレッドの場合におけるそれらトレッドの湿潤地面上でのグリップ性或いはそれらトレッドの磨耗および切断抵抗性のような硬化状態における幾つかの標準的性質を改良する可塑剤を含む。特に、出願 WO 2005/087859号は、耐チップング性を改良するための、ポリリモネン樹脂のようなテルペン炭化水素系樹脂の使用を記載している。

30

また、テルペン(コ)ポリマー樹脂は、改良された耐摩耗性を有するタイヤトレッドを意図するENR系ゴム組成物を製造するのにも使用されている(上述の特許US 7371791号を参照されたい)。

【発明の概要】

【0004】

研究の後、本出願人等は、タイヤトレッドの湿潤道路上でのグリップ性および転がり抵抗性に有利な諸性質のさらに改良された妥協点を得ることを可能にする、特定の可塑剤と組合せたENRエラストマーを含む新規なゴム組成物を見出した。

従って、本発明の第1の主題は、少なくとも下記をベースとする、特にタイヤトレッドとして使用することのできるゴム組成物に関する：

40

- ・エポキシ化天然ゴム(ENR)；
- ・補強用充填剤；
- ・可塑剤としての、アルファ メチルスチレンポリマー樹脂。

【0005】

本発明のもう1つの主題は、本発明に従う組成物を、特にタイヤトレッドにおいて含む場合のこれらタイヤ自体である。

本発明のタイヤは、特に、乗用車タイプ、SUV (スポーツ用多目的車)タイプの自動車；二輪車(特にオートバイ)および航空機；パン類、重量車両(即ち、地下鉄列車、バス、道路輸送車(トラック、けん引車両、トレーラー)、農業用および土木工学車両のような道路外車両)から選ばれる産業用車両；および、他の輸送または操作用車両に装着することを

50

意図する。

本発明およびその利点は、以下の説明および典型的な実施態様を考慮すれば容易に理解し得るであろう。

【発明を実施するための形態】

【0006】

I. 使用する測定および試験方法

上記ゴム組成物は、硬化の前後において、下記に示すようにして特性決定する。

I. 1. 引張試験

これらの試験は、弾性応力および破断点特性の測定を可能にする。他に断らない限り、これら試験は、1988年9月のフランス規格NF T 46 002に従って実施する。2回目の伸びにおいて(即ち、測定自体対して提示されている伸び率での順応サイクル後に)、公称割線モジュラス(または見掛け応力、MPaでの)を100%の伸びで測定する(MA100で示す)。また、引張強度(MPaでの、CRで示す)および破断点伸び(%での、ARで示す)も測定する。これらの張力測定は、全て、フランス規格NF T 40 101(1979年12月)に従い、標準の温度(23 ± 2)および湿度($50 \pm 5\%$ 相対湿度)条件下に実施する。

【0007】

I. 2. ショアA硬度

硬化後の組成物のショアA硬度を、規格ASTM D 2240 86に従って評価する。

【0008】

I. 3. 動的特性：

動的特性は、規格ASTM D 5992 96に従って、粘度アナライザー(Metravib VA4000)において測定する。単純な交互正弦剪断応力に10Hzの周波数において供した加硫組成物のサンプル(厚さ4mmおよび400mm²の断面を有する円筒状試験片)の応答を、0.7MPaの固定応力での温度掃引中に記録する；-10において観察された $\tan(\delta)$ の値(即ち、 $\tan(\delta)_{-10}$)および40において観察された $\tan(\delta)$ の値(即ち、 $\tan(\delta)_{40}$)を記録する。

当業者にとっては周知の通り、 $\tan(\delta)_{-10}$ の値は、湿潤地面上でのグリップ性に対する潜在力を代表することを思い起されたい： $\tan(\delta)_{-10}$ が高いほど、グリップ性は良好である。 $\tan(\delta)_{40}$ の値は、材料のヒステリシス、ひいては転がり抵抗性を代表する： $\tan(\delta)_{40}$ が低いほど、転がり抵抗性は低い。

【0009】

II. 発明を実施する条件

“ベースとする”組成物なる表現は、使用する各種構成成分のブレンドおよび/またはこれら構成成分から得られる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、これらのベース構成成分の幾つかは、上記組成物製造の各種段階において、特に、上記組成物の架橋または加硫中に、互いに少なくとも部分的に反応し得るか或いは反応させることを意図する。

【0010】

本説明においては、他に明確に断らない限り、示す百分率(%)は、全て質量%である。さらにまた、“aとbの間”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aよりも大きい値からbよりも小さい値に至る値の範囲を示し(即ち、限界値aとbを除く)、一方、“a~b”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aからbに至る値の範囲を意味する(即ち、厳格な限定値aおよびbを含む)。

【0011】

従って、本発明に従うゴム組成物は、少なくとも1種のエポキシ化天然ゴム(ENR)、補強用充填剤、および可塑剤としてのアルファメチルスチレンポリマー樹脂を含む；これらの成分を以下で詳細に説明する。

【0012】

II. 1. エポキシ化天然ゴム

本発明に従うゴム組成物は、エポキシ化天然ゴム(“ENR”と略記する)を含むという第

10

20

30

40

50

1の本質的な特徴を有する。

エポキシ化天然ゴムは、その優れた耐摩耗性、耐疲労性、曲げ強度特性のために使用されており、特に、タイヤのトレッドまたは側壁の製造において使用し得る。

エポキシ化天然ゴムは、例えば、クロロヒドリンまたはプロモヒドリンをベースとする方法或いは過酸化水素、アルキルペルオキシドまたは過酸(過酢酸または過ギ酸のような)をベースとする方法により天然ゴムをエポキシ化することによって得ることができる。

【0013】

ENRのエポキシ化度(モル%)は、好ましくは少なくとも3%、より好ましくは少なくとも5%、例えば、10~60%の範囲内である。エポキシ化度が3%よりも低い場合、目標とする技術的効果(グリップ性および転がり抵抗性の改良)が不十分である; 60%を越えると、上記ポリマーの分子量が大きく低下する。これら全てを理由として、ENRのエポキシ化度は、さらに好ましくは、10%~50%の範囲内である。

10

【0014】

好ましいENRは、商業的に入手可能であり、例えば、品名“ENR 25”および“ENR 50”(それぞれ、25%および50%のエポキシ化度)としてGuthrie Polymer社から販売されている。

本発明に従うゴム組成物は、好ましくは30phrよりも多い、より好ましくは40phrよりも多いENRを含む; さらにより好ましくは、ENR含有量は、50~100phrの範囲内、特に、70~100phrの範囲内である。

【0015】

20

1種以上の他のジエンエラストマーを、上記エポキシ化天然ゴムと組合せ得る。用語“ジエン”エラストマーまたはゴムは、知られている通り、ジエンモノマー(共役型であり得るまたは共役型であり得ない2個の炭素 炭素二重結合を担持するモノマー)に少なくとも一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すべきである。

任意構成成分としてのさらなるジエンエラストマーは、好ましくは、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、天然ゴム(NR)、ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマーおよびこれらのエラストマーの混合物によって形成される高不飽和ジエンエラストマーの群から選ばれる。そのようなコポリマーは、さらに好ましくは、ブタジエン スチレンコポリマー(SBR)、イソプレン ブタジエンコポリマー(BIR)、イソプレン スチレンコポリマー(SIR)およびイソプレン ブタジエン スチレンコポリマー(SBIR)によって形成される群から選ばれる。

30

【0016】

特に適切なのは、4%と80%の間の1,2 単位含有量(モル%)を有するポリブタジエンまたは80%よりも多いシス 1,4 単位含有量(モル%)を有するポリブタジエン; ブタジエン スチレンコポリマー、特に、0 と - 70 の間特に - 10 と - 60 の間の T_g (ガラス転移温度、ASTM D3418に従って測定)、5質量%と60質量%の間特に20質量%と50質量%の間のスチレン含有量、4%と75%の間のブタジエン成分1,2

結合含有量(モル%)および10%と80%の間のトランス 1,4 結合含有量(モル%)を有するコポリマー; ブタジエン イソプレンコポリマー類、特に、5質量%と90質量%の間のイソプレン含有量および - 40 ~ - 80 の T_g を有するコポリマー; または、イソプレン スチレンコポリマー、特に、5質量%と50質量%の間のスチレン含有量および - 10 ~ - 50 の T_g を有するコポリマーである。

40

【0017】

ブタジエン スチレン イソプレンコポリマーの場合は、適切なコポリマーは、特に、5質量%と50質量%の間特に10質量%と40質量%の間のスチレン含有量、15質量%と60質量%の間特に20質量%と50質量%の間のイソプレン含有量、5質量%と50質量%の間特に20質量%と40質量%の間のブタジエン含有量、4%と85%の間のブタジエン成分1,2 単位含有量(モル%)、6%と80%の間のブタジエン成分トランス 1,4 単位含有量(モル%)、5%と70%の間のイソプレン成分1,2 単位 + 3,4 単位

50

含有量(モル%)および10%と50%の間のイソプレン成分トランス 1,4 単位含有量(モル%)を有するコポリマー、さらに一般的には、-20 と -70 の間の T_g 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。

【0018】

もう1つの特定の実施態様によれば、上記任意構成成分としてのさらなるジエンエラストマーは、イソプレンエラストマーでもあり得る。“イソプレンエラストマー”なる表現は、知られている通り、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およびこれらのエラストマーのブレンドによって形成され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のうちでは、特に、イソプテン イソプレンコポリマー(ブチルゴム; IIR)、イソプレン スチレンコポリマー(SIR)、イソプレン ブタジエンコポリマー(BIR)またはイソプレン ブタジエン スチレンコポリマー(SBIR)が挙げられる。このイソプレンエラストマーは、好ましくは、天然ゴムまたは合成シス 1,4 ポリイソプレンである; 好ましくは、これらの合成ポリイソプレンのうちでは、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。

任意構成成分としてのさらなるジエンエラストマーの含有量は、好ましくは多くとも70 phrに等しく、より好ましくは60 phrよりも少なく、特に0 ~ 30 phrの範囲内である。

【0019】

II. 2. 補強用充填剤

タイヤの製造において使用することのできる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、シリカのような補強用無機充填剤、或いはこれら2つのタイプの充填剤ブレンド、特に、カーボンブラックとシリカのブレンドを使用し得る。

【0020】

タイヤにおいて通常使用される全てのカーボンブラック類、特に、HAF、ISAFまたはSAFタイプのブラック類(“タイヤ級”ブラック類)は、カーボンブラックとして適している。さらに詳細には、後者のうちでは、例えば、N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347またはN375ブラック類のような100、200または300シリーズの補強用カーボンブラック(ASTM級)類、或いは、目的とする用途次第では、より高級シリーズのブラック類(例えば、N660、N683またはN772)が挙げられる。カーボンブラックは、例えば、マスターバッチの形で、イソプレンエラストマー中に既に混入させていてもよい(例えば、出願 WO 97/36724号またはWO 99/16600号を参照されたい)。

カーボンブラック以外の有機充填剤の例としては、出願 WO A 2006/069792号、WO A 2006/069793号、WO A 2008/003434号およびWO A 2008/003435号に記載されているような官能化ポリビニル有機充填剤を挙げることができる。

【0021】

“補強用無機充填剤”なる表現は、本特許出願においては、定義によれば、カーボンブラックに対比して“白色充填剤”、“透明充填剤”または“非黒色充填剤”としてさえも知られており、それ自体単独で、中間カップリング剤以外の手段によることなく、タイヤの製造を意図するゴム組成物を補強し得、換言すれば、通常のタイヤ級カーボンブラックとその補強役割において置換わり得る任意の無機または鉱質充填剤(その色合およびその天然または合成起原の如何にかかわらない)を意味するものと理解すべきである; そのような充填剤は、一般に、知られている通り、その表面でのヒドロキシル(OH)基の存在に特徴を有する。

補強用無機充填剤を使用する物理的状態は、粉末、微小球状物、顆粒、ビーズまたは任意の他の適切な濃密形のいずれの形であれ、重要ではない、勿論、“補強用無機充填剤”

10

20

30

40

50

なる表現は、各種補強用無機充填剤、特に、下記で説明するような高分散性シリカ質充填剤および/またはアルミナ質充填剤の混合物を意味することも理解されたい。

【0022】

シリカ質タイプの鉱質充填剤、特に、シリカ(SiO_2)またはアルミナ質充填剤、特にアルミナ(Al_2O_3)は、補強用無機充填剤として特に適している。使用するシリカは、当業者にとって既知の任意の補強用シリカ、特に、共に $450\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30 \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ である BET 表面積と CTAB 比表面積を有する任意の沈降または焼成シリカであり得る。高分散性沈降シリカ(“HDS”)としては、例えば、Degussa 社からの Ultrasil 7000 および Ultrasil 7005 シリカ類; Rhodia 社からの Zeosil 1165 MP、1135 MP および 1115 MP シリカ類; PPG 社からの Hi Sil EZ 150G シリカ; Huber 社からの Zeopol 8715、8745 または 8755 シリカ類; または、出願 WO 03/16837 号に記載されているような高比表面積を有するシリカ類が挙げられる。

10

使用する補強用無機充填剤は、特にシリカである場合、好ましくは $45\text{ m}^2/\text{g}$ と $400\text{ m}^2/\text{g}$ の間、より好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ と $300\text{ m}^2/\text{g}$ の間の BET 表面積を有する。

【0023】

好ましくは、補強用充填剤全体(カーボンブラックおよび/またはシリカのような補強用無機充填剤)の含有量は、 50 phr よりも多く、より好ましくは 50 phr と 150 phr の間である; 最適量は、知られている通り、目的とする特定の用途によって異なる: 例えば、自転車に関して期待される補強レベルは、勿論、継続的に高速で走行することのできるタイヤ、例えば、オートバイタイヤ、乗用車用タイヤまたは重量車両のような実用車用のタイヤに関して必要とする補強レベルよりも低い。

20

本発明の好ましい実施態様によれば、 50 phr と 150 phr の間、より好ましくは 50 phr と 130 phr の間の無機充填剤、特にシリカと、任意構成成分としてのカーボンブラックを含む補強用充填剤を使用する; カーボンブラックは、存在する場合、 20 phr 以上の少ない、より好ましくは 10 phr 以上の少ない(例えば、 0.1 phr と 10 phr の間の)含有量で使用する。

【0024】

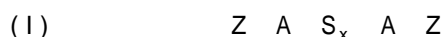
補強用無機充填剤をジエンエラストマーにカップリングさせるためには、知られている通り、無機充填剤(その粒子表面)とジエンエラストマー間に化学および/または物理的性質の満足し得る結合を付与することを意図する少なくとも二官能性のカップリング剤(または結合剤)、特に、少なくとも二官能性のオルガノシランまたはポリオルガノシロキサン類を使用する。

30

特に、例えば、出願 WO 03/002648 号(または US 2005/016651 号)および WO 03/002649 号(または US 2005/016650 号)に記載されているような、その特定の構造によって“対称形”または“非対称形”と称されるポリスルフィド含有シラン類を使用する。

【0025】

特に適切なものは、以下の定義に限定されることなく、下記の一般式(I)に相応する“対称形”ポリスルフィド含有シランである:



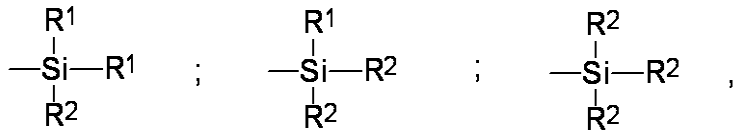
40

[式中、 x は、 $2 \sim 8$ (好ましくは $2 \sim 5$) の整数であり;

A 符号は、同一または異なるものであって、2 価の炭化水素基(好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ アルキレン基または $C_6 \sim C_{12}$ アリーレン基、特に $C_1 \sim C_{10}$ 、特に $C_1 \sim C_4$ アルキレン基、特にプロピレン)であり;

Z 符号は、同一または異なるものであって、下記の 3 つの式の 1 つに相応する:

【化 1】



(式中、R¹基は、置換されているかまたは置換されてなく、互いに同一かまたは異なるものであって、C₁～C₁₈アルキル、C₅～C₁₈シクロアルキルまたはC₆～C₁₈アリール基(好ましくはC₁～C₆アルキル、シクロヘキシルまたはフェニル基、特にC₁～C₄アルキル基、特にメチルおよび/またはエチル)を示し；

R²基は、置換されているかまたは置換されてなく、互いに同一かまたは異なるものであって、C₁～C₁₈アルコキシルまたはC₅～C₁₈シクロアルコキシル基(好ましくはC₁～C₈アルコキシルおよびC₅～C₈シクロアルコキシル基から選ばれた基、より好ましくはC₁～C₄アルコキシル基、特に、メトキシルおよびエトキシルから選ばれた基)を示す)。

【0026】

上記式(1)に対応するポリスルフィド含有アルコキシシランの混合物、特に、標準の商業的に入手可能な混合物の場合、指数“x”の平均値は、好ましくは2と5の間、より好ましくは4に近い分数である。しかしながら、本発明は、例えば、ジスルフィド含有アルコキシシラン(x = 2)によっても有利に実施し得る。

【0027】

さらに詳細には、ポリスルフィド含有シランの例としては、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ポリスルフィドまたはビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドのようなビス((C₁～C₄)アルコキシル(C₁～C₄)アルキルシリル(C₁～C₄)アルキル)ポリスルフィド(特に、ジスルフィド、トリスルフィドまたはテトラスルフィド)が挙げられる。特に、これらの化合物のうちでは、式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂を有するTESPTと略記するビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、または式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂を有するTESPDと略記するビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドを使用する。また、好ましい例としては、上述した特許出願WO 02/083782号(またはUS 7 217 751号)に記載されているような、ビス(モノ(C₁～C₄)アルコキシルジ(C₁～C₄)アルキルシリルプロピル)ポリスルフィド類(特に、ジスルフィド、トリスルフィドまたはテトラスルフィド)、特に、ビス(モノエトキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィドも挙げられる。

【0028】

ポリスルフィド含有アルコキシシラン以外のカップリング剤としては、例えば、特許出願WO 02/30939号(またはUS 6 774 255号)およびWO 02/31041号(またはUS 2 004/051 210号)およびWO 2 007/061 550号に記載されているような、二官能性POS(ポリオルガノシロキサン)類またはヒドロキシシランポリスルフィド(上記式(1)において、R² = OH)、または、例えば、特許出願WO 2 006/125532号、WO 2 006/125533号およびWO 2 006/125534号に記載されているような、アゾジカルボニル官能基を担持するシランまたはPOS類が挙げられる。

【0029】

他のスルフィド含有シランの例としては、例えば、特許または特許出願US 6 849 754号、WO 99/09036号、WO 2 006/023815号またはWO 2 007/08080号に記載されているような、少なくとも1個のチオール(-SH)官能基および/または少なくとも1個のプロクトチオール官能基を担持するシラン(メルカプトシランとして知られている)が挙げられる。

勿論、上述した、特に、上記の特許出願WO 2 006/125534号に記載されているようなカップリング剤の混合物も使用し得る。

上記保護エラストマー層においては、シリカのような無機充填剤で補強した場合、カップリング剤の含有量は、好ましくは4 phrと15 phrの間、より好ましくは4 phrと12 phr

10

20

30

40

50

の間である。

【0030】

当業者であれば、この項で説明した補強用無機充填剤と等価の充填剤として、もう1つの性質、特に有機性を有する補強用充填剤を、この補強用充填剤がシリカのような無機層によって被覆されているか或いはその表面に、官能部位、特にヒドロキシルを含み、該充填剤と上記エラストマー間の結合を形成させるためのカップリング剤の使用を必要とすることを条件として使用し得ることを理解されたい。

【0031】

11. 3. アルファ メチルスチレンポリマー樹脂

本発明に従う組成物は、可塑剤としてアルファ メチルスチレンポリマー樹脂を含むというもう1つの本質的な特徴を有する。

10

当業者にとっては既知であるように、用語“樹脂”は、本特許出願においては、定義によれば、一方では、室温(23)で固体であり(オイルのような液体可塑剤化合物とは対照的に)、且つ、他方では、真の希釈剤として作用するように、意図するゴム組成物と相溶性(即ち、使用する量において混和性)である化合物に対して使用される。

【0032】

炭化水素樹脂は、当業者にとって周知のポリマーであり、“可塑化用”として付加的に説明されている場合、ジエンエラストマー組成物中に本来混和性である。炭化水素樹脂は、例えば、R. Mildenberg, M. ZanderおよびG. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3 527 28617 9)による“Hydrocarbon Resins”と題した著作物に記載されており、その第5章は、炭化水素樹脂の特にタイヤゴム分野に当てられている(5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods")。

20

【0033】

好ましくは、アルファ メチルスチレンポリマー樹脂は、下記の特徴の少なくとも1つ、より好ましくは全部を有する：

- ・ 20 よりも高い、より好ましくは30 よりも高い T_g ；
- ・ 400 g/モルと2000 g/モルの間、より好ましくは500 g/モルと1500 g/モルの間の数平均分子量(M_n)；
- ・ 3 よりも低い、好ましくは2 よりも低い多分散性指数(I_p) (注： $I_p = M_w/M_n$ 、 M_w は質量平均分子量である)。

30

【0034】

ガラス転移温度 T_g は、ASTM D3418規格(1999年)に従い、DSC(示差走査熱量法)によって既知の方法で測定する。上記アルファ メチルスチレンポリマー樹脂のマクロ構造(M_w 、 M_n および I_p)は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって測定する：溶媒 テトラヒドロフラン；温度 35；濃度 1 g/l；流量 1 ml/分；注入前に0.45 μ mの有孔度を有するフィルターにより濾過した溶液；ポリスチレン標準によるムーア(Moore)校正；直列の3本WATERSカラムセット(“STYRAGEL” HR4E、HR1およびHR0.5)；示差屈折計(“WATERS 2410”)およびその関連操作ソフトウェア(WATERS EMPOWER)による検出。

【0035】

“アルファ メチルスチレンポリマー樹脂”なる表現は、本特許出願においては、定義によれば、アルファ メチルスチレンモノマーの任意のホモポリマー、アルファ メチルスチレンモノマーに由来する少なくとも数個の単位と1種または数種の他のモノマーに由来する単位とを含む任意のコポリマーまたはそのようなポリマーの任意のブレンドを意味するものと理解されたい。

40

コポリマーの場合は、アルファ メチルスチレンモノマーに由来する単位の含有量は、好ましくは50%よりも多く、より好ましくは60%よりも多く、特に70~95%(モル%)の範囲内にある。

【0036】

本発明の1つの特定の実施態様によれば、アルファ メチルスチレンホモポリマーを使

50

用する。もう1つの特定の実施態様によれば、少なくとも以下の2種のモノマーのコポリマーを使用する：一方のアルファ メチルスチレン、他方のスチレン。

好ましい樹脂の例としては、特に、フェノール変性アルファ メチルスチレン樹脂、特に、スチレン/アルファ メチルスチレンコポリマーのフェノール変性樹脂を挙げることができる。これらのフェノール変性樹脂を特性決定するためには、知られている通り、“ヒドロキシル価”として知られている値(規格ISO 4326に従って測定し、mg KOH/gで表す)を使用することを思い起されたい。

【0037】

上記のアルファ メチルスチレン樹脂、特に、フェノール変性アルファ メチルスチレン樹脂は、当業者にとって周知であって、商業的に入手可能であり、例えば、Arizona Chemical社から、品名“Sylvares 540”(M_n 620g/モル；I_p 1.3；T_g 36；ヒドロキシル価 56mg KOH/g)；“Sylvares 600”(M_n 850g/モル；I_p 1.4；T_g 50；ヒドロキシル価 31mg KOH/g)として販売されている。

好ましくは、アルファ メチルスチレンポリマー樹脂の含有量は、5～60phrの範囲内である。上記の最低値よりも低いと、目的とする技術的效果が不十分であることが判明し得ており、一方、上記最高値を越えると、未硬化状態の組成物の混合器具上への粘着が、ある場合には、工業的見地から許容し得なくなり得る。これらの理由によって、アルファ メチルスチレンポリマー樹脂の含有量は、さらに好ましくは、10～50phrの範囲内である。

【0038】

II. 4. 各種添加剤

また、本発明に従うゴム組成物は、例えば、顔料；オゾン劣化防止ワックス、化学オゾン劣化防止剤、酸化防止剤のような保護剤；上述した可塑剤以外の可塑剤、例えば、増量剤オイル(後者は芳香族または非芳香族性のいずれか、特に、高粘度を有するまたは好ましくは低粘度を有する、例えば、ナフテン系またはパラフィン系タイプの非芳香族オイルまたは芳香性の極めて低いオイル、MESオイル、TDAEオイル、植物油)；疲労防止剤；補強用樹脂；メチレン受容体(例えば、フェノール ノボラック樹脂)またはメチレン供与体(例えば、HMTまたはH3M)；イオウまたはイオウ供与体および/または過酸化物および/またはビスマレイミドをベースとする架橋系；加硫促進剤または加硫活性化剤のような、特にトレッドの製造を意図するエラストマー組成物において慣例的に使用する通常の添加剤の全部または数種を含み得る。

【0039】

また、これらのエラストマー組成物は、カップリング剤以外に、カップリング活性化剤、無機充填剤の被覆用の薬剤、或いはゴムマトリックス中での充填剤の分散性の改善および組成物の粘度の低下のために、知られている通り、未硬化状態における組成物の加工能力を改善することのできるより一般的な加工助剤も含有し得る；これらの薬剤は、例えば、アルキルアルコキシシランのような加水分解性シラン類；ポリオール類；ポリエーテル類；第一級、第二級または第三級アミン類；または、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である。

【0040】

II. 5. ゴム組成物の製造

本発明の組成物は、適切なミキサー内で、例えば、当業者にとって周知の2つの連続する製造段階、即ち、110と190の間、好ましくは130と180の間の最高温度までの高温で熱機械的に加工または混練する第1段階(“非生産”段階と称する)、並びに、その後の典型的には110よりも低い、例えば、40と100の間の低めの温度で機械加工する第2段階(“生産”段階と称する)を使用して製造し、この仕上げ段階において架橋系を混入する。

【0041】

そのような組成物の製造方法は、例えば、下記の工程を含む：

ENRジエンエラストマー中に、第1段階(“非生産”段階と称する)において、少なく

10

20

30

40

50

とも補強用充填剤とアルファ メチルスチレンポリマー樹脂を混入し、全てを、110と190の間の最高温度に達するまで熱機械的に混練する工程(例えば、1回以上の工程で)；

混ぜ合せた混合物を100よりも低い温度に冷却する工程；

その後、第2段階(“生産”段階と称する)において、架橋系を混入する工程；

全てを110よりも低い最高温度まで混練する工程；

【0042】

例えば、上記非生産段階は、1回の熱機械的段階で実施し、その間に、最初の工程において、全ての必須ベース成分(ENRおよび任意構成成分としての他のジエンエラストマー、アルファ メチルスチレンポリマー樹脂、補強用充填剤、および無機充填剤の場合のカップリング剤)を標準の密閉ミキサーのような適切なミキサー内に導入し、その後、例えば1～2分間混練した後の2回目の工程において、架橋系を除いた他の添加剤、必要に応じてのさらなる充填剤被覆剤または加工助剤を導入する。この非生産段階における総混練時間は、好ましくは、1分と15分の間である。

そのようにして得られた混合物を冷却した後、架橋系を、低温(例えば、40と100の間)に維持した開放ミルのような開放ミキサー内で混入する；その後、混ぜ合せた混合物を、数分間、例えば、2分と15分の間で混合する(生産段階)。

【0043】

架橋系自体は、好ましくは、イオウおよび一次加硫促進剤、特にスルフェンアミドタイプの促進剤をベースとする。この加硫系に、各種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、グアニジン誘導体(特にジフェニルグアニジン)等を添加し、上記第1非生産段階中および/または上記生産段階中に混入する。イオウ含有量は、好ましくは、0.5 phrと3.0 phrの間であり、また、一次促進剤の含有量は、好ましくは、0.5 phrと5.0 phrの間である。

【0044】

(一次または二次)促進剤としては、イオウの存在下にジエンエラストマーの加硫促進剤として作用し得る任意の化合物、特に、チアゾールタイプの促進剤およびその誘導体、チウラムおよびジチオカルバミン酸亜鉛タイプの促進剤を使用することができる。これらの促進剤は、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シクロヘキシル 2ベンゾチアジルスルフェンアミド(“CBS”と略記する)、N,Nジシクロヘキシル 2ベンゾチアジルスルフェンアミド(“DCBS”と略記する)、Ntert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)、Ntert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)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(“ZBEC”と略記する)およびこれらの化合物の混合物によって形成される群から選ばれる。好ましくは、スルフェンアミドタイプの一次促進剤を使用する。

【0045】

その後、そのようにして得られた最終組成物を、例えば、特に実験室での特性決定のためのシートまたはスラブの形にカレンダー加工するか、或いは、押出加工して、例えば、トレッドを製造するのに使用するゴム形状要素を形成する。

本発明は、未硬化状態(即ち、硬化前)および硬化状態(即ち、架橋または加硫後)双方の上述した組成物、タイヤおよびタイヤトレッドに関する。

【0046】

III. 本発明の典型的な実施態様

III. 1. 組成物の製造

以下の試験を以下の方法で実施した：充填剤(シリカまたはカーボンブラック)、シリカの存在下でのカップリング剤、ENR、アルファ メチルスチレンポリマー樹脂(この場合、フェノール変性スチレン/アルファ メチルスチレンコポリマー)、さらにまた、加硫系を除く各種他の添加剤を、初期容器温度がほぼ60である密閉ミキサーに連続して導入する(最終充填比：ほぼ70容量%)。その後、熱機械加工(非生産段階)を、165の最高

10

20

30

40

50

“落下”温度に達するまで、全体でおよそ3～4分間継続する1工程で実施する。

【0047】

そのようにして得られた混合物を回収し、冷却し、次いで、イオウとスルフェンアミドタイプの促進剤とを30のミキサー(ホモフィッシャー)内で混入し、混ぜ合せた混合物を適切な時間(例えば、5分と12分の間)で混合する(生産段階)。

そ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性質を測定するためのスラブ(2～3mmの厚さ)または微細シートの形にカレンダー加工するか、或いはトレッド形状に押出加工する。

【0048】

III. 2. 試験

これらの試験は、本発明に従う組成物によってもたらされる湿潤地面上でのグリップ性および転がり抵抗性に関する改良を対照組成物との比較において実証する。

そうするために、2通りのゴム組成物、即ち、本発明に従う組成物(以下C. 2で示す)と本発明に従わない組成物(対照、以下C. 1で示す)を上述したようにして製造した。

組成物C. 1およびC. 2は、100 phrのENRを含む。対照組成物C. 1はポリリモネン樹脂を含み、本発明に従う組成物C. 2はアルファメチルスチレンポリマー樹脂(フェノール変性スチレン/アルファメチルスチレンコポリマー)を含む。

これら組成物の配合(phr、即ち、エラストマー100質量部当りの質量部での)およびこれら組成物の機械的性質を下記の表1および2に要約している。

【0049】

まずは、組成物C. 1とC. 2の機械的性質(モジュラスMA100および破断点性質)は実質的に同等であることに注目されたい。アルファメチルスチレンポリマー樹脂の添加は、本発明に従う組成物の剛性(ショアA硬度)を対照C. 1との比較において変化させていない。

しかしながら、本発明に従う組成物C. 2は、下記によって、予期に反して実質的に改良されている動的性質を有することに特に注目されたい：

一方での、当業者にとってはヒステリシスの低下ひいては転がり抵抗性の低下と同義である、対照組成物C. 1と対比して低い40での $\tan(\delta)$ 値；および、

他方での、組成物C. 1の値よりも著しく高い-10での $\tan(\delta)$ 値、即ち、湿潤地面上での改良されたグリップ性の認証された指標。

【0050】

従って、上記の改良は、アルファメチルスチレンポリマー樹脂の使用によって得られたものと結論付けし得る。

要するに、これらの試験の結果は、エポキシ化天然ゴムのアルファメチルスチレンポリマー樹脂との組合せ使用が、タイヤトレッドの湿潤地面上でのグリップ性および転がり抵抗性にとって有利な改良された諸性質の妥協点を得ることを可能にしていることを実証している。

【0051】

表1

10

20

30

組成物番号	C.1	C.2
ENR (1)	1 0 0	1 0 0
充填剤 (2)	1 1 0	1 1 0
充填剤 (3)	4	4
カップリング剤 (4)	8.8	8.8
可塑化用樹脂 (5)	2 9	-
可塑化用樹脂 (6)	-	2 9
オイル (7)	6	6
ステアリン酸 (8)	2.0	2.0
ZnO (9)	1.8	1.8
イオウ (10)	1.3	1.3
CBS (11)	2.0	2.0
DPG (12)	1.5	1.5
酸化防止剤 (13)	1.5	1.5

10

- (1) “ENR 25” (Guthrie Polymer社) ;
- (2) シリカ : “HD” タイプのRhodia社からの “Zeosil 1165 MP” (BETおよびCTAB : およそ 160 m²/g) ;
- (3) カーボンブラック N234 (ASTM級) ;
- (4) TESTPカップリング剤 (Degussa社からの “Si69” ;
- (5) ポリリモネン樹脂 (DRT社からの “Dercolyte L120”) ;
- (6) アルファ メチルスチレンポリマー樹脂 (Arizona Chemical社からの “Sylvares 600” ;
- (7) グリセリントリオレート (85質量%のオレイン酸を含むヒマワリ油 ; Novance社からの “Lubrirob Tod 1880” ;
- (8) ステアリン (stearine) (Uniquema社からの “Pristerene”) ;
- (9) 酸化亜鉛 (工業級 ; Umicore社) ;
- (10) イオウ ;
- (11) N シクロヘキシル 2 ベンゾチアジルスルフェンアミド (Flexsys社からの Santocure CBS) ;
- (12) DPG = ジフェニルグアニジン (Flexsys社からの “Perkacit DPG”) ;
- (13) 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 6 PPD)。

20

30

【0052】

表 2

組成物番号	C.1	C.2
ショアA	71	71
MA100	2.4	2.6
破断点伸び	412	417
引張強度	11	12
tan(δ) _{-10℃}	0.720	0.860
tan(δ) _{40℃}	0.333	0.310

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
- (74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
- (74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
- (74)代理人 100156982
弁理士 秋澤 慈
- (72)発明者 ロビトー ガランス
フランス エフ - 0 3 3 3 0 ヴァリニャ レ プティット ウーシュ
- (72)発明者 ヴァスール ディディエ
フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン フェラン リュー クローディウス ラブロス 6
- (72)発明者 小林 京子
フランス 6 3 1 0 0 クレルモン フェラン アレー デ ペシェル 6

審査官 柳本 航佑

- (56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 3 0 3 3 2 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 9 5 2 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 3 0 2 7 1 3 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 0 0 1 7 2 0 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 4 9 8 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 8 9 8 4 6 (J P , A)
特開平 0 4 - 3 3 9 8 4 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
B 6 0 C 1 / 0 0