

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5088787号  
(P5088787)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 21/00	(2006.01) CO8L 21/00
CO8L 25/08	(2006.01) CO8L 25/08
CO8F 212/08	(2006.01) CO8F 212/08
CO8J 3/22	(2006.01) CO8J 3/22 C E Q
B60C 1/00	(2006.01) B60C 1/00 Z

請求項の数 15 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2007-548761 (P2007-548761)
(86) (22) 出願日	平成17年12月30日 (2005.12.30)
(65) 公表番号	特表2008-527061 (P2008-527061A)
(43) 公表日	平成20年7月24日 (2008.7.24)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/014135
(87) 国際公開番号	W02006/069793
(87) 国際公開日	平成18年7月6日 (2006.7.6)
審査請求日	平成21年1月5日 (2009.1.5)
(31) 優先権主張番号	0414126
(32) 優先日	平成16年12月31日 (2004.12.31)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(73) 特許権者	512068547 コンパニー ゼネラール デ エタブリッシュ スマント 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
(73) 特許権者	508032479 ミュラン ルシェルシユ 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
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】官能化ポリビニル芳香族充填剤によって補強されたエラストマー組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも1種のジエンエラストマー、高分子充填剤、及び前記高分子充填剤と前記エラストマー間の結合用のカップリング剤をベースとし、前記高分子充填剤が、官能化されかつ架橋されたポリビニル芳香族のナノ粒子を含み、前記ポリビニル芳香族が、少なくとも

- ・モル含有量が40%～90%であるスチレンコモノマーA；
- ・モル含有量が5%～30%である、式 Si-X (式中、Xは、ヒドロキシル又は加水分解性基を示す)の官能基を有するコモノマーB；
- ・モル含有量が5%～30%である、少なくとも二官能で、付加反応によって重合可能である架橋性のコモノマーC；

のコポリマーであることを特徴とするゴム組成物。

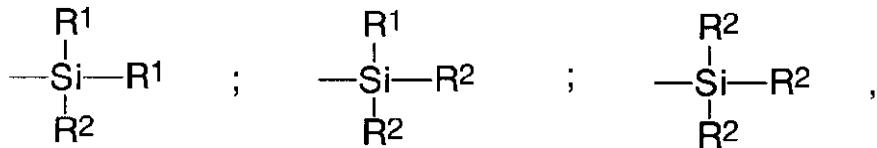
## 【請求項 2】

Xが式 ORを満たし、Rが水素又は1価の線状もしくは枝分れ炭化水素基を示す、請求項1記載の組成物。

## 【請求項 3】

Si-Xが、下記の式の1つを満たす、請求項1記載の組成物。

## 【化1】



(式中、基R<sup>1</sup>は、置換され又は置換されてない同一又は異なるものであって、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>シクロアルキル及びC<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>アリールからなる群から選ばれ、

基R<sup>2</sup>は、置換され又は置換されてない同一又は異なるものであって、ヒドロキシル、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルコキシル及びC<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>シクロアルコキシルからなる群から選ばれる)。 10

## 【請求項4】

コモノマーBが、ヒドロキシシリル(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルアクリレート及びメタクリレート、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシシリル(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルアクリレート及びメタクリレート、並びにそのようなモノ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】

コモノマーBが、スチリル(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキルヒドロキシシラン、スチリル(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシシラン、及びそのようなモノ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6】

コモノマーCが、少なくとも2個の重合性不飽和基を有する、請求項1～5のいずれか1項記載の組成物。 20

## 【請求項7】

コモノマーCが、ポリオール類のジ(メタ)アクリレート、アルキレンジ(メタ)アクリルアミド、少なくとも2個のビニル基を有するビニル芳香族化合物、及びそのようなコモノマーの混合物からなる群から選ばれる、請求項1～6のいずれか1項記載の組成物。

## 【請求項8】

前記ポリビニル芳香族が、スチレン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン及びトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートのコポリマーである、請求項6又は7記載の組成物。 30

## 【請求項9】

トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートの質量含有量が、10～30%である、請求項8記載の組成物。

## 【請求項10】

前記ナノ粒子の平均直径が、10～100nmである、請求項1～9のいずれか1項記載の組成物。

## 【請求項11】

少なくとも1種の前記ジエンエラストマー、前記高分子充填剤、及び前記高分子充填剤とエラストマー間の結合用の前記カップリング剤を混入し、これらの全てを、1以上の工程において、110～190の最高温度に達するまで熱機械的に混合する、請求項1～10のいずれか1項記載のゴム組成物の取得方法。 40

## 【請求項12】

少なくとも1種のジエンエラストマーと高分子充填剤をベースとし、前記高分子充填剤が、官能化されかつ架橋されたポリビニル芳香族のナノ粒子を含み、前記ポリビニル芳香族が、少なくとも

- ・モル含有量が40%～90%であるスチレンコモノマーA；
- ・モル含有量が5%～30%である、式 Si-X (式中、Xは、ヒドロキシル又は加水分解性基を示す)の官能基を有するコモノマーB；
- ・モル含有量が5%～30%である、少なくとも二官能で、付加反応によって重合可能である架橋性のコモノマーC；

のコポリマーであることを特徴とするマスターバッチ。

【請求項 1 3】

下記の工程、

前記ジエンエラストマーのラテックス及び前記高分子充填剤のラテックスを最初に取得する工程、

各ラテックスを緊密に混合する工程、

そのようにして得られた混合物を沈降させる工程、及び、

その後、そのようにして得られた沈降物を洗浄し、乾燥させる工程、  
を含む、請求項 1 2 記載のマスターバッチの取得方法。

【請求項 1 4】

10

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項記載の組成物を含むゴムから製造した物品又は半製品。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 0 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】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

(技術分野)

本発明は、とりわけタイヤ類又はタイヤ類用の半製品、例えば、これらタイヤ類用のトレッドの製造を意図するジエンエラストマー組成物に関する。

また、本発明は、そのようなゴム組成物を補強することのできる補強用充填剤、とりわけ有機又は高分子タイプの補強用充填剤、更にまた、そのようなゴム組成物の補強におけるそれら充填剤の使用にも関する。

20

【0 0 0 2】

(背景技術)

燃費及び自動車が放出する汚染を低減するために、著しい努力がタイヤ設計者等によって費やされ、極めて低い走行抵抗性；乾燥、湿潤又は積雪表面上での改良されたグリップ性；及び良好な耐摩耗性を有するタイヤが得られてきている。この問題の有効な解決法の 1 つは、過去 15 年間において、“非ブラック充填剤”の名称でも知られている無機であるが真の補強タイプ、最も特定的には HDS (高分散性シリカ) 充填剤を含有する新規なゴム組成物を開発することによって見出されており、これらの充填剤は、その補強用充填剤機能において、通常のタイヤ用カーボンブラックに置換わり得ることが証明されている。

30

しかしながら、これらの無機補強用充填剤は、等価の補強力のための僅かに高い密度故に、カーボンブラックの使用と比較して、上記組成物及び上記組成物に由来するゴム物品の重量を増大させるという既知の欠点を有する。このことは、もう 1 つのより一般的な目的の、タイヤ、ひいてはタイヤを含む車両を軽量化するという目的にいくらか反する。

【0 0 0 3】

(発明の開示)

研究を続けることによって、出願人等は、ある種の合成有機充填剤がこれらの組成物中で真の補強用充填剤として使用できること、即ち、HDS シリカのような通常のタイヤ用カーボンブラックに置換わり得ることを見出した。

40

これらの有機合成充填剤は、約半分程度の大きさの密度を有するために、組成物の重量及び組成物を含むゴム物品の重量を、タイヤ類の使用特性を妥協させることなく、極めて顕著に低減せしめる。

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、高分子充填剤、及び上記高分子充填剤と上記エラストマー間の結合用のカップリング剤をベースとし、上記高分子充填剤が、式  $Si-X$  (式中、X は、ヒドロキシル又は加水分解性基を示す) の Z で示される官能基を有するポリビニル芳香族(以下、“PVA<sub>Ar</sub>”と略記する)のナノ粒子を含むことを特徴とするゴム組成物である。

また、本発明の主題は、少なくとも 1 種のジエンエラストマー及び上記 Z 官能化 PVA<sub>Ar</sub> ナノ粒子を含む高分子充填剤をベースとするマスターバッチでもある。

50

また、本発明の主題は、下記の工程：

ジエンエラストマーラテックスと官能化PVA<sub>r</sub>ラテックスを最初に取得する工程：

各ラテックスを緊密に混合する工程；

そのようにして得られた混合物を沈降させる工程；及び、

その後、そのようにして得られた沈降物を洗浄し、乾燥させる工程；

を含み、上記高分子充填剤が上記Z官能化PVA<sub>r</sub>のナノ粒子を含むことを特徴とするマスターバッチの取得方法もある。

また、本発明の主題は、本発明に従うマスターバッチの、ジエンエラストマー組成物の製造における使用もある。

【0004】

10

また、本発明の主題は、少なくとも1種のジエンエラストマー、少なくとも1種の高分子充填剤、及び上記充填剤と上記エラストマー間の結合用のカップリング剤を混入し、これらの全てを、1以上の工程において、110～190の最高温度に達するまで熱機械的に混合することを含むゴム組成物の取得方法であって、上記高分子充填剤がZ官能化PVA<sub>r</sub>ナノ粒子を含むことを特徴とする上記取得方法もある。好ましくは、これら成分を本発明の組成物中に混入するのを容易にするためには、上記PVA<sub>r</sub>ナノ粒子を本発明のマスターバッチの形で組成物中に混入する。

本発明のもう1つの主題は、最終ゴム物品又はゴム半製品の製造における本発明に従う組成物の使用、更にまた、本発明に従うゴム組成物を含むこれらの最終物品及び半製品自身でもあり、これらの物品及び製品は、とりわけ、タイヤ、タイヤ用の内部安全支持体、車輪、ゴムスプリング、エラストマー接合部、並びに他の懸架及び振動防止要素のような自動車の任意の接地系を意図する。

20

本発明の主題は、最も特定的には、本発明に従うゴム組成物の、タイヤ類又はタイヤ類用の、とりわけ以下からなる群から選ばれる半製品の製造における使用である：トレッド類、例えばこれらトレッド類の下に置くための下地層；クラウン補強ブライ類；側壁類；カーカス補強ブライ類；ビーズ類；プロテクター類；内部チューブ類；チューブレスタイヤ用の不透過性内部ゴムコンパウンド類；側壁補強用の内部ゴムコンパウンド類；並びに、パンクタイヤによる走行の場合の荷重支持を意図する他のゴムコンパウンド類。

本発明に従う組成物は、乗用車類、ピックアップトラック類、4-by-4(4輪駆動)車、SUV(スポーツ用多目的車)類、二輪車、重量物運搬車(即ち、地下鉄、バス類、重量道路輸送車(トラック類、トラクター類、トレーラー類)、又は道路外車両)；航空機；土木機械及び農業用車両；又は、作業用車両に装着するのを意図するタイヤ類の製造においてとりわけ適する。

30

本発明及び本発明の利点は、以下の説明及び例としての実施例に照らして、更にまた、これらの実施例に関連する図面から、容易に理解し得るであろう。

【0005】

(発明を実施するための最良の形態)

I. 使用する測定及び試験法

I-1. PVA<sub>r</sub>高分子充填剤の特性決定

上記のPVA<sub>r</sub>高分子充填剤は、ナノ粒子、即ち、主要寸法(直径又は長さ)が典型的には1ミクロン未満であり、一般的には、約10ナノメートルないし100又は数100ナノメートル程度の範囲内にある粒子からなる。

40

これらのナノ粒子は素粒子(又は“一次粒子”)の形にあり、これらの素粒子又はナノ粒子は、おそらくはこれらナノ粒子の少なくとも2個の凝結体(又は“二次粒子”)を形成し得、場合によっては、ナノ粒子及び/又は凝結体が引き続き凝集体を形成することが可能であり、凝集体は、外力の作用下に、例えば、機械仕事の作用下にこれらのナノ粒子及び/又は凝結体に離散し得る。

【0006】

この高分子充填剤は、以下に示すように、透過型電子顕微鏡(TEM)によって特性決定する。

50

A) エマルジョン(ラテックス)中の特性決定:

水で予備希釈したPVA充填剤ラテックス(例えば、水1リットル当り8gの充填剤)をイソプロパノール中に約50倍希釈する。そのようにして得られた40mlの溶液を背高ビーカー(50ml容量)に注入し、その後、600W超音波プローブ(Vibracellsプローブ、リファレンス72412、Bioblock Scientific社により販売されている)を使用し、パルスモード(1秒オン/1秒オフ)で8分間100%出力下に分散させる。その後、そのようにして得られた溶液の液滴を、炭素膜を有する銅頭顕微鏡グリッド上に付着させ、次いで、カメラ(Soft Imaging System社により販売されているMegaView IIカメラ)及び画像分析システム(Soft Imaging System社からのAnalySIS Pro A、バージョン3.0)を備えたTEM(FEI社より販売されているCM200; 200kV加速電圧)により観測する。

10

TEM調節条件は、試験標本及びフィラメントのエーディング状態に従って既知の方法で最適化する(典型的には、コンデンサー隔膜2(直径50μm)及び対物レンズ3(直径40μm))。顕微鏡倍率は、ナノ粒子に対して十分な解像力を有するように適応させる。例えば、65000の倍率は、1248×1024個のピクセルからなるデジタル画像に対して約0.96nm/ピクセルの解像力に相応する。そのような解像力により、例えば、40nm直径の球形ナノ粒子を1000個以上のピクセルでもって明確にし得る。カメラは、通常標準規格を使用して較正する(低倍率においては、2160本の線/mmの金グリッド; 高倍率においては、直径0.235nmの金球)。

上記ナノ粒子の直径は、AnalySIS Pro A、バージョン3.0ソフトウェア(“Mesure”メニューからの“Cercle”オプションによる)を使用して測定する。各画像及び所定のナノ粒子において、操作者は、スクリーン上に、ナノ粒子画像の周辺上に存在する3つの点を定める(マウスを使用して)。その後、上記のソフトウェアがこれらの3点を通る円を自動的にプロットし、ファイル(Excel)中に、ナノ粒子の円面積、円周及び円直径の各値を保存する。この操作は良好に形成された輪郭を有するナノ粒子に対してのみ可能であるので、凝集体中に存在するナノ粒子は測定から除外する。試験を、試験標本を代表する最低200個のナノ粒子(少なくとも10、典型的には50の異なる画像から得られる)において繰返す。

20

## 【0007】

B) ゴム組成物形における特性決定:

PVA充填剤試験標本を、加硫ゴム組成物形で、凍結超薄切片法(ultracryomicrotomy)による既知の方法で作成する(例えば、L. Sawyer and D. Grubb, Polymer Microscopy, page 92, Chapman and Hallを参照されたい)。

30

この場合使用する装置は、ダイアモンドナイフを備えたLeicaウルトラクリオマイクロトーム(EMFCs)である。試験標本を矩形基底の切断ピラミットの形で切断し、切片を作成する切断面は、600μm未満の各辺を有する。この切断ピラミッドは、切断操作中は強固に保持する。試験標本を適切な温度(試験標本のガラス転移温度に近い)に冷却して試験標本が十分に堅くて切断できるようにする; ナイフの温度は、試験標本の温度に典型的に近い。切断速度と厚さ(上記装置によって示されるような)は、好ましくは、それぞれ、1~2mm/秒及び20~30nmである。サッカロース水溶液(40mlの水中40g)の液滴を使用して、切片を、上記ウルトラクリオマイクロトームのチャンバー内で回収し、次いで、TEMグリッド上に室温で付着させる。その後、サッカロースは、蒸留水を充填した結晶器の表面上にグリッドを付着させることによって除去する。

40

切片をCM200顕微鏡内で観察する(200kV電圧)。コントラストを最適化するために、観察は、GIF(Gatan Imaging Filter)画像化システム及び関連ソフトウェア(Filter Control and Digital Micrograph 3.4)により、通常のエネルギーフィルター処理画像形成法(約15eVに等しいEエネルギー窓)において行なう。

## 【0008】

I-2. ゴム組成物の特性決定

ゴム組成物は、下記で示すように、硬化の前後で特性決定する。

A) 引張試験:

50

これらの試験は、硬化後の弾性応力及び破壊時諸特性を測定するのに使用する。特に断らない限り、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。1回目の伸び(即ち、順応サイクルなしの)で行なった測定値は、100%伸び(モジュラスM100)、300%伸び(モジュラスM300)、400%伸び(モジュラス400)における、更に600%伸び(M600モジュラス)においてさえのMPaで表す真の割線モジュラス(即ち、試験片の実際の断面に對して算出した)である。

また、引張強度(MPaでの)及び破壊時伸び(%での)も測定する。これらの引張測定は、すべて、標準温度及び湿分条件((23±2 ; 50±5%相対湿度)下において実施する。

また、引張記録を加工することによって、伸びの関数としてのモジュラス曲線をプロットすることが可能であり(図3～図5参照)、この場合使用するモジュラスは1回目の伸びにおいて測定した真の割線モジュラスである。

#### B) 流動度測定 :

測定は、DIN 53529-パート3(1983年6月)規格に従う振動室レオメーターにより、150で実施する。時間の関数としての流動度測定トルクの変化が、加硫反応の結果としての組成物の剛性の変化を説明する。測定値を、DIN 53529-パート2(1983年3月)規格に従つて加工する。T<sub>i</sub>(分での)は、誘導時間、即ち、加硫反応の開始前に必要な時間である。また、転換定数K(min<sup>-1</sup>)の第1順位率(1-order rate)も測定し、30～80%転換率において算出する。これによって、加硫速度の測定が可能となる(Kが高いほど、その速度は速い)。

#### C) 動的特性 :

動的特性 G\*及びtan<sub>max</sub>を、ASTM D 5992-96規格に従い、ビスコアナライザー(Metra vib VA4000)で測定する。ASTM D 1349-99規格に従う標準温度条件(23 )下に10Hzの周波数での単純交互正弦剪断応力に供した加硫組成物の試験標本(厚さ2mm及び断面積79mm<sup>2</sup>を有する円筒状試験片)の応答を記録する。0.1～50%範囲(前進サイクル)及び50%～0.1%範囲(戻りサイクル)のピーク-ピーク歪み増幅によるスキャンを実施する。得られた結果は、複素動的剪断弾性率(G\*)及び損失係数tan<sub>loss</sub>である。戻りサイクルにおいて、観察したtan<sub>loss</sub>の最高値(tan<sub>max</sub>)及び0.1～50%歪み値間の複素弾性率の差( G\*) (パイン効果)が示される。

### 【0009】

#### II. 発明の詳細な説明

本発明に従うゴム組成物は、少なくとも以下の成分、即ち、(少なくとも1種の)ジエンエラストマー、(少なくとも1種の)補強用充填剤としての高分子充填剤、及びこの高分子充填剤とこのジエンエラストマー間の結合用の(少なくとも1種の)カップリング剤をベースとし、上記高分子充填剤は、下記で詳細に説明するようなPVArナノ粒子を含む。

勿論、“ベースとする”なる表現は、使用する上記各種ベース成分の混合物及び/又は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あるものは、組成物の製造の種々の段階において或いはその後の硬化中に、少なくとも部分的に一緒に反応し得るか或いは反応するように意図する。また、この定義は、本発明のマスター・バッチにも当てはまる。

本説明においては、特に断らない限り、使用する全てのパーセント(%)は、質量%である。

### 【0010】

#### II-1 ジエンエラストマー

“ジエン”タイプの“エラストマー”又は“ゴム”なる用語(2つの用語は同義である)は、一般に、ジエンモノマー類(共役型あるいはそうでないにしろ、2個の炭素-炭素二重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、ホモポリマー又はコポリマー)を意味するものと理解されたい。

これらのジエンエラストマーは、2つのカテゴリー、即ち“本質的に不飽和”及び“本質的に飽和”に分類し得る。用語“本質的に不飽和”とは、共役ジエンモノマー類に少なくとも1部由来し、15%(モル%)よりも多いジエン単位又はジエン起源単位(共役ジエ

10

20

30

40

50

ン)数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。即ち、ブチルゴム又はEPDMタイプのジエン/-オレフィンコポリマー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(常に15%未満である少數又は極めて少數のジエン起原単位)と称し得る。“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、用語“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)の単位数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。

これらの一般的定義を考慮して、より詳細には、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は、下記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一緒にの共重合によって得られる任意のコポリマー；

(c) エチレン、3~6個の炭素原子を有する-オレフィンを6~12個の炭素原子を有する非共役ジエンモノマーと共に重合させることによって得られる3成分コポリマー；例えば、エチレン、プロピレン及びとりわけ1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン又はジシクロペンタジエンのような上述のタイプの非共役ジエンモノマーとから得られるエラストマー；

(d) イソブテンとイソブレンのコポリマー(ブチルゴム)、更にまた、このタイプのコポリマーのハロゲン化形、とりわけ塩素化又は臭素化形。

本発明は任意のタイプのジエンエラストマーに適応するけれども、タイヤ技術における熟練者であれば、本発明は、好ましくは、とりわけ上述のタイプ(a)又は(b)の本質的に不飽和のジエンエラストマーにおいて使用するものであることを理解されたい。

#### 【0011】

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；1,3-アリールブタジエン、1,3-ペンタジエン及び2,4-ヘキサジエンである。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-及びパラ-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；ビニルメシチレン；ジビニルベンゼン及びビニルナフタレンである。

上記のコポリマー類は、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は、使用する重合条件、とりわけ、変性剤及び/又はランダム化剤の存在又は不存在並びに使用する変性剤及び/又はランダム化剤の量に依存する任意のミクロ構造を有し得る。これらのエラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、序列又は微細序列エラストマーであり得、分散液(とりわけ、エマルジョン)中又は溶液中で調製し得る。これらのエラストマーは、カップリング剤及び/又は星型化剤(starring agent)或いは官能化剤によってカップリング化及び/又は星型化或いは官能化し得る。

適切なポリマー類は、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又は80%よりも多いシス-1,4単位含有量を有するポリブタジエン類；ポリイソブレン類；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%のブタジエン成分1,2-結合含有量及び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-イソブレンコポリマー類、とりわけ、5質量%~90質量%のイソブレン含有量及び40~80のガラス転移温度( $T_g$ 、ASTM D3418に従って測定)を有するコポリマー類；イソブレン-スチレンコポリマー類、とりわけ、5%~50質量%のスチレン含有量及び25~50の $T_g$ を有するコポリマー類である。ブタジエン-スチレン-イソブレンコポリマー類の場合、とりわけ適するのは、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

10

20

30

40

50

質量%～60質量%とりわけ20質量%～50質量%のイソブレン含有量、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%のブタジエン成分1,2-単位含有量、6%～80%のブタジエン成分トランス-1,4単位含有量、5%～70%のイソブレン成分1,2-+3,4-単位含有量及び10%～50%のイソブレン成分トランス-1,4単位含有量を有するコポリマー類、更に一般的には、-20～-70のTgを有する任意のブタジエン-スチレン-イソブレンコポリマーである。

#### 【0012】

要するに、本発明に従う組成物のジエンエラストマーは、好ましくは、ポリブタジエン(BRと略記する)類、ポリイソブレン(IR)類、天然ゴム(NR)、ブタジエンコポリマー類、イソブレンコポリマー類及びこれらエラストマー類の混合物により構成される高不飽和ジエンエラストマーの群から選択し得る。そのようなコポリマー類は、好ましくは、ブタジエン-スチレン(SBR)コポリマー類、イソブレン-ブタジエン(BIR)コポリマー類、イソブレン-スチレン(SIR)コポリマー類、及びイソブレン-ブタジエン-スチレン(SBIR)コポリマー類によって構成される群から選択する。

1つの特定の実施態様によれば、ジエンエラストマーは、主として(即ち、50phrよりも多くが)、SBR(エマルジョン中で調製したSBR(E-SBR)又は溶液中で調製したSBR(S-SBRのいずれか)、或いはSBR/BR、SBR/NR(又はSBR/IR)又はBR/NR(又はBR/IR)の混合物(ブレンド)である。

もう1つの特定の実施態様によれば、ジエンエラストマーは、主として(即ち、50phrよりも多くが)、イソブレンエラストマーである。この実施態様は、とりわけ、本発明の組成物を、タイヤにおいて、ある種のトレッド類(例えば、工業用車両用の)、クラウン補強プライ類(例えば、操作用プライ、保護プライ又はフープ用補強プライ)、カーカス補強プライ類、側壁類、ビーズ類、プロテクター類、下地層類、ゴムブロック類及びタイヤの上記領域間の界面を提供する他の内部ゴムコンパウンド類を製造するように意図する場合である。

用語“イソブレンエラストマー”とは、公知のとおり、イソブレンホモポリマー又はイソブレンコポリマーのいずれか、換言すれば、天然ゴム(NR)、合成ポリイソブレン(IR)類、各種イソブレンコポリマー類及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ことを理解されたい。イソブレンコポリマーのうつでは、とりわけ、イソブテン-イソブレン(ブチルゴム-IIR)コポリマー類、イソブレン-スチレン(SIR)コポリマー類、イソブレン-ブタジエン(BIR)コポリマー類及びイソブレン-ブタジエン-スチレン(SBIR)コポリマー類を挙げることができる。このイソブレンエラストマーは、好ましくは、天然ゴム又は合成シス-1,4ポリイソブレンである。90%よりも多い、更に好ましくは98%よりも多いシス-1,4結合含有量(モル%)を有するポリイソブレンを使用するのが好ましい。

#### 【0013】

もう1つの特定の実施態様によれば、とりわけ本発明をタイヤ側壁又はチューブレスタイヤ(又は他の気密コンポーネント)用の気密内部ゴムコンパウンド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コポリマー又はブチルゴム(必要に応じて、塩素化又は臭素化した)を、これらのコポリマーをそれら自体で使用するか或いは高不飽和ジエンエラストマー類、例えば、上述の高不飽和ジエンエラストマー類、とりわけ、NR又はIR又はBR又はSBRとブレンドするかのいずれであれ、含有し得る。

本発明の組成物は、単一のジエンエラストマー又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種以上のジエンエラストマーは、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。

#### 【0014】

##### II-2. PVArポリマー充填剤

本発明の組成物の補強用高分子充填剤は、下記の式(I)の“Z”で示す1個(少なくとも

10

20

30

40

50

1 個の)官能基を有する官能化ポリビニル芳香族(PVAr)のナノ粒子を含むという本質的な特徴を有する：

Si-X

(式中、Siは、ケイ素原子を示し；Xは、ヒドロキシル基又は加水分解性の1価の基を示す)。

当業者であれば、PVArに4価のケイ素原子を介して結合している少なくとも1個多くとも3個のヒドロキシル又は加水分解性1価の基Xが存在するこの式(I)は、試験を行なえば容易に理解し得るであろう。

用語“ポリビニル芳香族”(PVArと略記する)とは、本発明においては、定義によれば、下記を意味するものと理解されたい：

ビニル芳香族化合物(即ち、定義すれば、芳香族基によって 位置において置換されている任意のビニルモノマー)の任意のホモポリマー；又は、

少なくとも主要画分(好ましくは少なくとも50%以上、より好ましくは70%以上)がビニル芳香族基を含み、少量画分(好ましくは50%未満、より好ましくは30%未満)が他の性質を有する1種以上のモノマーに由来し得る任意のコポリマー。

ビニル芳香族化合物としてとりわけ適するのは、例えば、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、メトキシスチレン、tert-ブトキシスチレン、クロロスチレン、及びクロロメチルスチレンのような任意のスチレン化合物(定義すれば、スチリル基を含有する任意のモノマー)である。スチレン化合物の他の好ましい例としては、エチルビニルベンゼン(以下、EVBと略記する)、ジビニルベンゼン(DVB)及びこれらの各種異性体を挙げることができる。

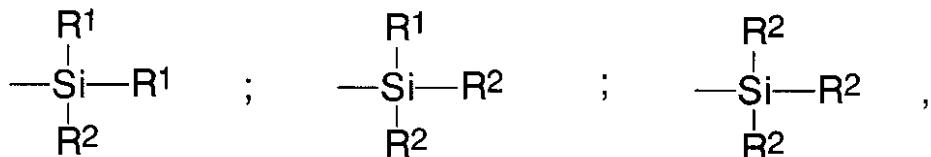
#### 【0015】

好ましくは、下記の式(I)において、Xは、ハロゲン、とりわけ塩素であるか、或いはXは、式：OR(式中、Oは、酸素であり；Rは、水素、又は好ましくは1~15個の炭素原子を含有する1価の線状又は枝分れ炭化水素基である)を満たす。

とりわけ適るのは、“ヒドロキシシリル”(Si-OH)又は“アルコキシシリル”(Si-OR')と称する官能基から選ばれるZ官能基であり、R'は、好ましくは1~15個の炭素原子を含有し、より好ましくはアルキル、アルコキシアルキル、シクロアルキル及びアリールから、とりわけ、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>アルコキシアルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>シクロアルキル及びC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アリールから選ばれる炭化水素基である。

本発明の好ましい実施態様によれば、Zは、下記の式の1つを満たす：

#### 【化1】



(式中、基R<sup>1</sup>は、置換され又は置換されてない同一又は異なるものであって、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>シクロアルキル及びC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アリールからなる群から選ばれ；

基R<sup>2</sup>は、置換され又は置換されてない同一又は異なるものであって、ヒドロキシル、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルコキシル及びC<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>シクロアルコキシルからなる群から選ばれる)。

より好ましくは、これらの式においては、

基R<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、シクロヘキシル及びフェニル、とりわけC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル、より具体的にはメチル及びエチルからなる群から選ばれ；

基R<sup>2</sup>は、ヒドロキシル及びC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシル、とりわけヒドロキシル及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシル、より具体的にはヒドロキシル、メトキシル及びエトキシルからなる群から選ばれる。

更により好ましくは、基R<sup>1</sup>の1つはメチル及びエチルから選ばれ、基R<sup>2</sup>はヒドロキシル、メトキシル及びエトキシルから選ばれる。

10

20

30

40

50

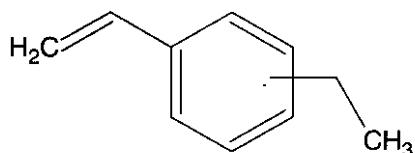
## 【0016】

好ましくは、PVArは、スチレンホモポリマー、とりわけポリスチレン、或いは主要質量画分(好ましくは少なくとも50%以上、より好ましくは70%以上)を有するスチレン単位、例えば、スチレンホモポリマー、スチレン-DVBコポリマー又はスチレン-EVBコポリマー又はEVB-DVBコポリマー又はスチレン-EVB-DVBコポリマーから誘導されるコポリマーであり、該コポリマーの少量画分(好ましくは50%未満、より好ましくは30%未満)は、他のコモノマーを更に含み得る。

説明の明確化のために、スチレン化合物EVB及びDVBの下記の式及びこれら化合物とスチレンの比較を再認識されたい：

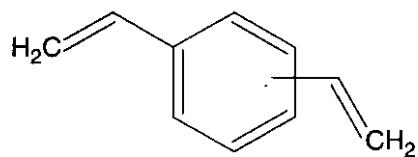
## 【化2】

10



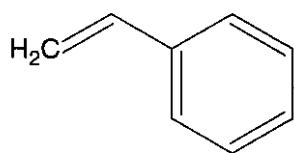
"EVB"(エチルビニルベンゼン)

20



"DVB"(ジビニルベンゼン)

30



スチレン

40

## 【0017】

PVArの官能化は、最終ポリマーに対して、例えば、その残留二重結合上での反応により実施し得る。

好ましくは、この官能化は、官能基Zを有する少なくとも1種の開始コモノマーによって付与する。換言すれば、PVArは、一方の少なくとも1種の第1ビニル芳香族コモノマー(コモノマーA)と他方の官能基Zを有する少なくとも1種の第2の官能化コモノマー(コモノマーB)とのコポリマーであり、この第2コモノマーのモル含有量は、好ましくは5%以上、とりわけ5~30%、とりわけ5~20%である。

コモノマーAは、好ましくは、スチレンコモノマーであり、より好ましくはスチレン、EVB、DVB及びそのようなモノマーの混合物からなる群から選ばれる。

50

第1の好ましい実施態様によれば、コモノマーBは、ヒドロキシシリル( $C_1 \sim C_4$ )アルキルアクリレート及びメタクリレート、( $C_1 \sim C_4$ )アルコキシシリル( $C_1 \sim C_4$ )アルキルアクリレート及びメタクリレート、並びにそのようなモノマーの混合物からなる群から選ばれる。より好ましくは、コモノマーBは、ヒドロキシシリル( $C_1 \sim C_4$ )アルキル、メトキシシリル( $C_1 \sim C_4$ )アルキル及びエトキシシリル( $C_1 \sim C_4$ )アルキルアクリレート及びメタクリレート、並びにそのようなモノマーの混合物からなる群から、とりわけ、ヒドロキシシリルプロピル、メトキシシリルプロピル及びエトキシシリルプロピルアクリレート及びメタクリレートから、更に具体的にはトリメトキシシリルプロピルアクリレート及びトリメトキシシリルプロピルメタクリレートから選ばれる。

第2の好ましい実施態様によれば、コモノマーBは、スチリル( $C_1 \sim C_4$ )アルキルヒドロキシシラン、スチリル( $C_1 \sim C_4$ )アルキル( $C_1 \sim C_4$ )アルコキシシラン、及びそのようなモノマーの混合物からなる群から選ばれる。より好ましくは、コモノマーBは、スチリル( $C_1 \sim C_4$ )アルキルヒドロキシシラン、スチリル( $C_1 \sim C_4$ )アルキルメトキシシラン及びスチリル( $C_1 \sim C_4$ )アルキルエトキシシラン、並びにそのようなモノマーの混合物、とりわけ、スチリルエチルヒドロキシシラン、スチリルエチルメトキシシラン及びスチリルエチルエトキシシランからなる群から選ばれる。更に具体的には、スチリルエチルトリメトキシシラン(又はトリメトキシシリルエチルスチレン)を使用する。

官能基Zを有するこのコモノマーBについて上述した好ましいモル含有量を考慮すれば、該コモノマーは、好ましくは10%以上、より好ましくは10~30%、とりわけ15~30%である質量含有量でもって使用する。

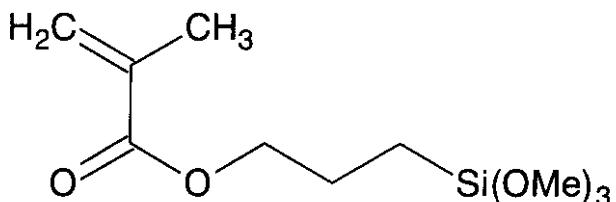
#### 【0018】

タイプBのコモノマー、とりわけ、それぞれ下記の式を有するトリメトキシシリルプロピルメタクリレート(MTSPと略記する)、トリメトキシシリルプロピルアクリレート(ATSP)及びトリメトキシシリルエチルスチレン(TSES)又はスチリルエチルトリメトキシシランは、周知である：

10

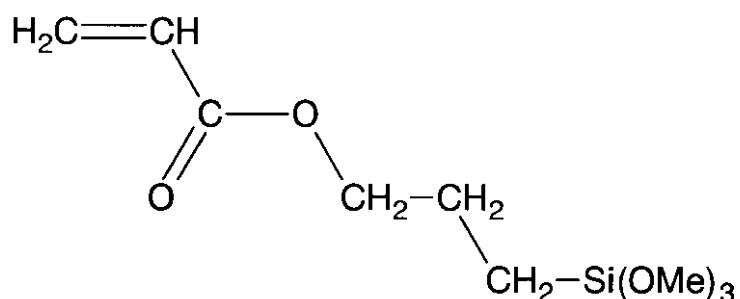
20

【化3】



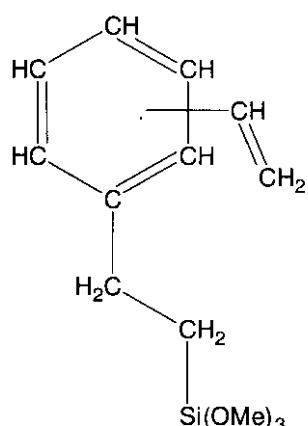
MTSP (トリメトキシシリルプロピルメタクリレート)

10



20

ATSP (トリメトキシシリルプロピルアクリレート)



30

TSES (トリメトキシシリルエチルスチレン)

【0019】

更に、本発明の1つの特定の好ましい実施態様によれば、官能化PVA<sub>r</sub>は、高温における充填剤形態を維持するように、架橋状態、即ち、三次元形状にある。

40

そのような架橋は、例えば、任意の公知の手段、例えば、後処理を使用することによって、或いは、より好ましい実施態様によれば、少なくとも1種の開始コモノマー(勿論、該コモノマーは、少なくとも二官能性であること、即ち、重合中に三次元PVA<sub>r</sub>ネットワークを形成し得る少なくとも1個の第2官能基を有していることを条件とする)によって達成し得る。

この架橋用コモノマー(以下、コモノマーCと称する)は、好ましくは、付加反応によって重合させ得るコモノマーである。該コモノマーは、ビニル芳香族(上記のコモノマーAと同一又は異なる)又は非ビニル芳香族であり得る。

コモノマーCとしてより好ましく適するのは、ラジカル経路によって重合し得る2個の不

50

飽和基、とりわけエチレン系基を有するコモノマー、とりわけ、ポリオールの、とりわけジオール又はトリオール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール及びトリメチロールプロパン)のジ(メタ)アクリレート；アルキレンジ(メタ)アクリルアミド(例えば、メチレンビス-アクリルアミド)；少なくとも2個のビニル基を有するビニル芳香族化合物、好ましくはスチレン化合物(例えば、ジイソプロペニルベンゼン(DIB)、ジビニルベンゼン(DVB)、トリビニルベンゼン(TVB)；並びにそのようなコモノマーの混合物からなる群から選ばれるコモノマーである。

また、架橋用コモノマーとしては、上述の官能基Zを有するコモノマー(コモノマーB)も、勿論、このコモノマーBが少なくとも二官能性であり、好ましくはラジカル経路により、他のコモノマーと共に重合可能であることを条件として、使用することが可能である。

架橋用コモノマーの質量含有量は、とりわけ該コモノマーがビニル芳香族コモノマー、とりわけスチレンコモノマーである場合、好ましくは1%以上、より好ましくは5%以上、とりわけ10~30%である。

例えば、ブタジエン、イソプレン及びビペリレンのようなジエンモノマーのような種々の他のモノマー類も、必要に応じて、好ましくはモノマー総質量の20%未満の少量で添加し得る。

#### 【0020】

Z官能化PVA<sub>r</sub>は、ビニル芳香族ホモポリマー又はコポリマーを官能化するのに適する任意の合成方法によって調製し得る。

好ましくは、そのような合成は、1種(少なくとも1種)のビニル芳香族第1モノマー(コモノマーA)をそれ自体ラジカル経路により重合可能であり且つ上述の官能基Zを有する1種(少なくとも1種)の第2のコモノマー(ビニル芳香族又は非ビニル芳香族コモノマーB)とラジカル重合させることによって実施し、これら2つのコモノマーA及びBには、有利には、上述したように、架橋性官能基を有する1種(少なくとも1種)の第3モノマー(コモノマーC)を追加することが可能である。

そのような合成の一般的な原理は、周知であり、具体的には、Z(アルコキシラン又はヒドロキシラン)官能化ポリスチレンのMTSPの存在下でのラジカルエマルジョン重合(例えば、Macromolecules 2001, 34, 5737及びMacromolecules 2002, 35, 6185参照)又は架橋(但し、官能化されていない)ポリスチレンのDVBの存在下での合成(Polymer 2000, 41, 481)に応用されている。これらの刊行物に記載されているポリマーは、塗料、インク、磁性液、紙及びバイオテクノロジーのような多様な用途を意図している。補強用充填剤としての、とりわけタイヤ用のジエンエラストマー・マトリックス中の用途は、何も記載されていない。

好ましくは、上記の合成においては、コモノマーAは、スチレン、EVB、DVB及びこれらのモノマーの混合物からなる群から選ばれるスチレンモノマーである。官能化用コモノマーBは、好ましくは、MTSP、ATSP、TSES及びこれらのモノマーの混合物からなる群から選ばれる。任意成分としての架橋用コモノマーCは、それ自体、好ましくはDIB、DVB、TVB及びこれらのモノマーの混合物からなる群から選ばれるスチレン化合物である。

#### 【0021】

即ち、Z官能化、とりわけ架橋PVA<sub>r</sub>ナノ粒子は、水中エマルジョン中で、即ち、ラテックスの形で得ることが可能である(典型的には、例えば、水1リットル当り100gのポリマー)。用語“ポリマー・ラテックス”は、公知のとおり、水性媒質中のポリマー粒子の懸濁液又はエマルジョンからなるコロイド系として理解すべきであることを再認識すべきである。

図1において再現しているように、前記の項I-1-Aにおいて説明したようなTEMによって特性決定したこれらのPVA<sub>r</sub>ナノ粒子は、好ましくは、単離状態又は凝結体(これら自体はおそらく凝集化する)のいずれであれ、実質的に球形の素粒子の形(従って、ナノビーズの形)にある。凝結体当りのナノ粒子の数は、典型的には、2~100個である。これらのナノビーズの平均直径は、項I-1-Aにおいて示したようにTEMによって測定し得、好ましくは10~100nm、より好ましくは10~60nm、とりわけ10~40nmである。

10

20

30

40

50

本発明のゴム組成物においては、PVAr充填剤含有量は、好ましくは、10～100phrである(phr = ゴム100質量部当り質量分であることを思い出されたい)。該充填剤の低密度故に、この含有量は、有利には10～80phr、更により好ましくは20～50phrである。

更にまた、好ましくは、PVAr充填剤は、補強用充填剤の総含有量の80%よりも多く、より好ましくは90%(容量%)よりも多くを構成し、この総含有量の小画分(好ましくは20容量%未満、より好ましくは10容量%未満)は、別の補強用充填剤、例えば、無機補強用充填剤又はカーボンブラックからなることが可能である。有利には、補強用充填剤の全含有量をPVAr充填剤から構成する。

#### 【 0 0 2 2 】

用語“無機補強用充填剤”とは、この場合、カーボンブラックに対比したときに“白色”充填剤、“透明”充填剤又は“非黒色”充填剤とさえも称される、その色合及びその起源(天然又は合成)の如何にかかわらない無機又は鉱質充填剤を意味するものと理解されたい；この無機充填剤は、それ自体で、中間カップリング剤以外の手段に何らよることなく、タイヤ製造を意図するゴム組成物を補強し得る、換言すれば、その補強機能において、通常のタイヤ級カーボンブラック充填剤と置換わり得る。10

PVAr充填剤と一緒に使用し得る無機補強用充填剤としては、ケイ質タイプ(とりわけ、シリカ(SiO<sub>2</sub>))又はアルミナ質タイプ(とりわけ、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))の無機充填剤がとりわけ適している。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、とりわけ、共に450m<sup>2</sup>/g未満、好ましくは30～400m<sup>2</sup>/gであるBET表面積及びCTAB比表面積を有する任意の沈降又は焼成シリカであり得る。沈降高分散性シリカ(HDSシリカ)の例としては、例えば、Degussa社からのシリカ類Ultrasil 7000及びUltrasil 7005；Rhodia社からのシリカ類Zeosil 1165 MP、1135MP及び1115 MP；PPG社からのシリカHi-Sil EZ150G；Huber社からのシリカ類Zeopol 8715、8745及び8775；及び、出願WO 03/016387号に記載されているシリカ類を挙げることができる。補強用アルミナの例としては、Baikowski社からのアルミナ類“A125”又は“CR125”“Baikalox”；Condea社からの“APA-100RDX”；Degussa社からのAluminoxid C；及びSumitomo Chemicals社からの“AKP-G015”を挙げができる。20

また、カーボンブラック、例えば、タイヤにおいて通常使用されるHAF、ISAF又はSAFタイプのブラック(例えば、N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、或いは、意図する用途次第の、より高級群のブラック類、例えば、N660、N683、N772)も、PVAr充填剤と一緒にし得る。30

補強用充填剤全体に存在するカーボンブラックの量は、広く変動し得、好ましくは、PVAr充填剤の量よりも少ない。有利には、カーボンブラックを、低い又は極めて低い含有量、好ましくは10phr未満、より好ましくは6phr未満、例えば、0～3phrの含有量で使用し得る。組成物は、上記の範囲内で、PVAr高分子充填剤によって付与される典型的な性能特性を損なうことなく、カーボンブラックの着色(黒色着色剤)及び耐UV特性の利益をとりわけ受ける。

好ましくは、本発明の組成物中の総補強用充填剤含有量は、20～400phr、より好ましくは30～200phrの範囲にある。

#### 【 0 0 2 3 】

##### II-3. PVAr充填剤マスターbatch

本発明を実施する最良の形態によれば、上述のPVArナノ粒子は、本発明のゴム組成物中にマスターbatchにより混入する、即ち、これらの粒子を少なくとも1種のジエンエラストマーと予備配合してこれら粒子のその後の最終ゴム組成物中への混入を容易にする。

用語“マスターbatch”は、公知のとおり、即使用状態の最終エラストマー(又はポリマー)組成物のプレカーサー配合物としての少なくとも1種のエラストマー(より一般的には、ポリマー)と補強用充填剤との配合物を意味するものと理解すべきである。

少なくとも上述したような官能化PVAr充填剤及びジエンエラストマー(又はジエンエラストマー混合物)を含むこのマスターbatchは、本発明のもう1つの主題を構成する。

このマスターbatchは、下記の工程を含む、それ自体本発明のもう1つの主題である方50

法によって製造する：

ジエンエラストマーラテックスと官能化PVA<sub>r</sub>ラテックスを最初に取得する工程：

各ラテックスを緊密に混合する工程；

そのようにして得られた混合物を沈降させる工程；及び、

そのようにして得られた沈降物を、その後、洗浄し、乾燥させる工程。

上記ジエンエラストマーは、エマルジョンとして既に入手し得るエラストマー(例えば、SBRエマルジョン)、又は有機溶媒と水の混合物中で一般的には界面活性剤によって乳化させる最初は溶液のジエンエラストマー(例えば、SBR溶液)からなり得る(有機溶媒は、凝固又は沈降時に消失する)。

2つのラテックスを緊密に混合する操作は、上記高分子充填剤をジエンエラストマー中に適切に配合し且つ系を均質化するように実施して、好ましくは20~500g/l、より好ましくは50~350g/lの固形分濃度を有するラテックス混合物を調製する。好ましくは、2つの出発ラテックスは、混合する前に水で希釈する(例えば、ラテックス1容量当り水1容量)。

#### 【0024】

上記2つのラテックスの混合物は、当業者にとって既知の任意の方法により、例えば、機械的作用により或いは好ましくは凝固剤の作用により沈降させ得る。

凝固剤は、水と混和性であるがエラストマーに対する溶媒でない任意の液体化合物(即ち、貧溶媒である)、例えば、食塩水溶液、好ましくはアルコール、又は少なくとも1種のアルコールを含有する溶媒混合物(例えば、アルコールと水、又はアルコールとトルエン)である。より好ましくは、凝固剤は、メタノール又はイソプロパノールのような全くのアルコールである。

凝固は、好ましくは、大容量の凝固剤中で攪拌しながら室温で実施する。典型的には、2つの希釈ラテックスの総容量と実質的に同じ容量のアルコールを使用する。この工程においては、2つのラテックスの混合物を凝固剤上に注ぎ込むのが好ましく、他の方法は円滑ではない。

洗浄し乾燥させた後に、マスターバッチは、少なくとも選択したジエンエラストマー(例えば、NR又はSBR)とエラストマーマトリックス中に埋込まれたPVA<sub>r</sub>ナノ粒子を含むいわゆる“ゴム小片”の形で得られる。

必要に応じて、各種添加剤も、これらの添加剤をマスターバッチにおいて適切と意図するか(例えば、安定剤、着色剤及びUV防止剤としてのカーボンブラック、可塑剤、酸化防止剤等)、或いはマスターバッチを意図する最終ゴム組成物において適切と意図するか(例えば、カップリング剤)によって、マスターバッチ中に混入し得る。

マスターバッチのエラストマーは、任意のジエンエラストマーであり得、本発明のゴムマトリックスのエラストマー(1種以上)と同じであっても同じでなくてもよい。同じジエンエラストマーを使用し且つマスターバッチ中のPVA<sub>r</sub>含有量を組成物において意図する最終含有量に調整して後の本発明の組成物の製造中にはジエンエラストマーを追加しないようにすることが有利である。

#### 【0025】

##### II-4 カップリング剤

シリカのようないずれの無機補強用充填剤とも同様に、Z官能化PVA<sub>r</sub>充填剤も、その粒子表面とジエンエラストマー間の十分な結合を確立し且つ補強用充填剤が本発明の組成物においてその機能を完全に満たすのを確実にするためのカップリング剤(結合剤とも称する)の使用を必要とする。

カップリング剤、少なくとも二官能性のカップリング剤は、とりわけ、簡略化した一般式：Y-T-Uを有することを再認識されたい：

上記式中、

Yは、充填剤に物理的及び/又は化学的に結合し得る官能基(官能基Y)を示し；

Uは、ジエンエラストマーに、例えば、イオウ原子を介して物理的及び/又は化学的に結合し得る官能基(官能基U)を示し；そして、

10

20

30

40

50

Tは、YをUに結合させる2価の基である。

上記カップリング剤は、とりわけ、上記充填剤に対して活性である官能基Yを公知の形で含み得るがジエンエラストマーに対して活性である官能基Uは含んでいない単純な被覆剤と混同すべきではない。

多様な有効性を有するカップリング(シリカ/ジエンエラストマー)剤は、極めて多数の文献に記載されており、当業者にとっては周知である。タイヤの製造において使用し得るジエンゴム組成物において、シリカのような無機補強用充填剤とジエンエラストマー間の有効な結合を確保し得る任意のカップリング剤、とりわけ、官能基U及びYを有する多官能性オルガノシラン類及びポリオルガノシロキサン類を使用し得る。

ポリ硫化シラン類は、とりわけ使用されており、これらは、例えば、特許出願WO 03/00 10 2648号及びWO 03/002649号に記載されているように、その特定の構造によって“対称”又は“非対称”である。

#### 【0026】

本発明を実施するのにとりわけ適するのは、以下の定義に限定することなしに、下記の一般式(I)を満たす対称形ポリ硫化シラン類である：

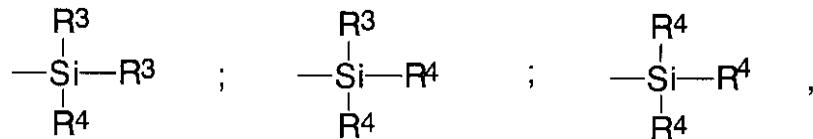
(I)  $Q-A-S_n-A-Q$

(式中、nは、2~8(好ましくは2~5)の整数であり；

Aは、2価の炭化水素基(好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキレン基又はC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アリーレン基、とりわけC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキレン基、とりわけC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキレン基、特にプロピレン)であり；

Qは、下記の式の1つを満たす：

#### 【化4】



(式中、基R<sup>3</sup>は、置換され又は置換されていない、同一又は異なるものであり、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>5</sub>~C<sub>18</sub>シクロアルキル又はC<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アリール基(好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル基、シクロヘキシル又はフェニル基、とりわけC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル基、とりわけメチル及び/又はエチル)を示す；

基R<sup>4</sup>は、置換され又は置換されていない、同一又は異なるものであり、ヒドロキシル基、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルコキシル又はC<sub>5</sub>~C<sub>18</sub>シクロアルキル基(好ましくはヒドロキシル、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルコキシル及びC<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>シクロアルコキシルから選ばれた基、より好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>ヒドロキシル及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシル基から、とりわけヒドロキシル、メトキシル及びエトキシルから選ばれた基)を示す)。

上記式(I)を満たすポリ硫化シラン類の混合物、とりわけ標準の商業的に入手し得る混合物の場合、“n”的平均値は、好ましくは2~5の、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、ジ硫化シラン類(n=2)によっても有利に実施し得る。

#### 【0027】

ポリ硫化シラン類の例としては、とりわけ、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)又はビス(3-トリエトキシシリルプロピル)のポリスルフィド類のような、ビス((C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルコキシル-(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルキルシリル(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)アルキル)のポリスルフィド類(とりわけ、ジスルフィド類、トリスルフィド類又はテトラスルフィド類)を挙げることができる。これらの化合物のうち、とりわけ、式[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]<sub>2</sub>を有するTESPTと略称されるビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド又は式[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S]<sub>2</sub>を有するTESPDと略称されるビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドがとりわけ使用される。

有利なカップリング剤の例としては、特許出願WO 02/083782号に記載されているような、ビス((C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)モノアルコキシル(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)ジアルキルシリルプロピル)ポリスルフィド類

10

20

30

40

50

(とりわけ、ジスルフィド類、トリスルフィド類又はテトラスルフィド類)、とりわけ、ビス(モノエトキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィド又はジスルフィドも挙げることができる。

上記のポリスルフィドアルコキシラン類以外のカップリング剤の例としては、とりわけ、二官能性ポリオルガノシロキサン類又は特許出願WO 02/30939号及びWO 02/31041号に記載されているようなヒドロキシシランポリスルフィド類(上記式11において、 $R^4 = OH$ )を挙げることができる。

本発明に従う組成物においては、カップリング剤の含有量は、有利には、10phr未満であり、一般的には、可能な限り少量のカップリング剤を使用することが望ましいことを理解されたい。カップリング剤の含有量は、好ましくは7phr未満、より好ましくは5phr未満、とりわけ0.5~4phrである。

カップリング剤は、本発明の組成物のジエンエラストマー上に予めグラフトさせ得(官能基Uにより)、そのようにして官能化即ち“予備カップリングさせた”エラストマーは、その場合、上記高分子充填剤の場合の遊離の官能基Yを含む。また、カップリング剤は、PVA<sub>r</sub>充填剤上にその官能基Zを介して予めグラフトさせ得(官能基Yにより)、そのようにして“予備カップリングさせた”充填剤は、その場合、遊離の官能基Uによりジエンエラストマーに結合し得る。しかしながら、とりわけ未硬化状態での組成物のより良好な加工のためには、上記高分子充填剤にグラフトさせた又は遊離状態(即ち、グラフトさせない)のいずれかのカップリング剤を使用するのが好ましい。

#### 【0028】

##### 11-5. 各種添加剤

また、本発明に従うゴム組成物は、例えば、可塑剤及びオイル増量剤(後者は芳香族又は非芳香族オイルのいずれかである)；顔料；耐オゾンワックス、化学耐オゾン剤、酸化防止剤のような保護剤；疲労防止剤；補強用又は可塑化用樹脂；メチレン受容体(例えば、フェノールノボラック樹脂)又はメチレン供与体(例えば、HMT又はH3M)；イオウ又はイオウ供与体及び/又は過酸化物及び/又はビスマレイミドのいずれかをベースとする架橋系；加硫促進剤及び加硫活性化剤のような、タイヤの製造を意図するエラストマー組成物において通常使用される標準の添加剤の数種又は全部も含む。

好ましくは、これらの組成物は、好ましい非芳香族系又は極めて僅かに芳香族系の可塑剤として、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、MESオイル、TDAEオイル、グリセリンエステル(とりわけ、トリオレート類)、好ましくは30よりも高い高Tgを有する炭化水素可塑化用樹脂、及びそのような化合物の混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む。そのような好ましい可塑剤の全体的含有量は、好ましくは10~50phr、より好ましくは20~40phrである。

これらの炭化水素可塑化用樹脂(“樹脂”なる名称は、固体化合物に対する定義によって留保されることを思い出されたい)のうちでは、とりわけ、それら自体で又はMESもしくはTDAEオイルのような可塑化用オイルと組合せて使用する-ピネン、-ピネン、ジペンテンのホモポリマー又はコポリマー；ポリリモネン；C5留分、例えば、C5留分/スチレンコポリマーを上げることができる。

また、上述の補強用充填剤(即ち、上記PVA<sub>r</sub>高分子充填剤+必要に応じてのカーボンブラック及び/又はHDSシリカのような無機充填剤)には、クレー、ベントナイト、タルク、チョーク及びカオリン粒子のような不活性(非補強用)充填剤も意図する用途に応じて添加し得、これらは、例えば、着色タイヤ側壁又はトレッドにおいて使用し得る。

また、これらの組成物は、上記カップリング剤以外に、カップリング活性化剤又は無機補強用充填剤用の被覆剤(例えば、まさに官能基Yを含む)、或いはゴムマトリックス中の補強用無機充填剤の分散性改善及び組成物の粘度の低下により、公知の方法で、未硬化状態における加工能力を改善させるためのより一般的な加工助剤も含有し得、これらの薬剤は、例えば、アルキルアルコキシラン(とりわけ、アルキルトリエトキシラン)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(例えば、ポリエチレングリコール類)；第1級、第2級又は第3級アミン類(例えば、トリアルカノールアミン類)；ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシル化又は加水分解性ポリオルガノシロキサン類、例えば、 $\text{--CH}_2\text{CH(OH)CH}_2$ 、 $\text{--CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{CH}_2$ ジヒドロキシポリオルガノシロキサン類(とりわけ、 $\text{--CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ジヒドロキシポリジメチルシロキサン類)である。

〔 0 0 2 9 〕

## II-6. 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一般的手順に従う2つの連続する製造工程、即ち、所定の最高温度(この場合、110 ~ 190 、好ましくは120 ~ 170 )までの高温で熱機械的に加工又は混練する第1工程(“非生産”工程とも称する)、及び、その後の典型的には120 よりも低い、例えば、60 ~ 100 の低めの温度での第2の機械加工工程(“生産”工程とも称する)を使用して製造し、この仕上げ工程において架橋又は加硫系を混入する。

知り得た最良の実施方法によれば、PVA<sub>n</sub>ナノ粒子は、上述のマスター・バッチの形で、本発明の組成物中に混入する。

例えば、加硫系を除いた本発明の組成物の全ての構成成分、とりわけそのマスターバッチ中のPVAr充填剤及びそのカップリング剤を、上記“非生産”第1工程において、組成物のジエンエラストマー(又はジエンエラストマー混合物)中に混練により緊密に混入する、即ち、これらの各種ベース成分をミキサー内に導入し、1以上の工程において、所定の最高温度に達するまで熱機械的に混合する。この“非生産”工程における総混合時間は、好ましくは、1~15分である。

“非生産”第1工程においてこの方法で得られた配合物を冷却した後、加硫系を、一般的には2本ロールミルのような開放ミキサー内で、低温で混入する。その後、全ての成分を、数分間、例えば、2~15分間混合する(生産工程)。

【 0 0 3 0 】

適切な加硫系は、好ましくは、イオウ及び促進剤をベースとする。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、とりわけ、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)、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)及びこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる化合物を使用し得る。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。

この加硫系には、種々の公知の二次促進剤又は加硫活性化剤、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸のような脂肪酸、グアニジン誘導体(とりわけ、ジフェニルグアニジン)等を添加することができ、これらは、上記“非生産”第1工程及び/又は生産工程において混入する。イオウ含有量は、好ましくは、0.5~3.0phr、一方、一次促進剤の含有量は、好ましくは、0.5~5.0phrである。

その後、そのようにして得られた最終組成物を、例えば、とりわけ実験室での特性決定のためのフィルム又はシートの形にカレンダー加工するか、或いは、例えば、乗用車用のタイヤトレッドとして使用し得るゴムストリップの形に押出加工する。

加硫(即ち硬化)は、公知の方法で、一般的には130 ~ 200 の温度で、とりわけ硬化温度、使用する加硫系及び当該組成物の加硫速度に応じて、例えば5 ~ 90分で変動し得る十分な時間で実施する。

[ 0 0 3 1 ]

### III. 実施例

III-1. 試験 1

以下の実施例においては、Z官能化し架橋させたPVAr充填剤を、4種のモノマー、即ち、スチレン、EVB、DVB及びMTSPのラジカル重合によって合成し、その後、本発明のゴム組成物中に、PVAr充填剤のラテックスとジエンエラストマー(SBR)のラテックスを共沈させることによって得られたヌスター・バッヂの形で混入した。

1つのとりわけ好ましい実施態様によれば、高能基乙を有するモノマー(この場合、MTSP)

)の質量含有量は20～30%であり、架橋用モノマー(この場合、DVB)の質量含有量は10%～30%であり、スチレン単位(即ち、本例においては、EVB及びDVB)の総質量画分は70%よりも多かった。

### III-1-A. PVAr充填剤の合成

ラジカルエマルジョン重合を、pH 7に緩衝した媒質中で、反応器中へのスチレン、MTSP (Aldrich社製品)、及びDVB/EVB混合物(実際に50%のDVBと50%のEVB異性体を含有するFluka社からのDVB製品)の同時導入により実施し、上記混合物を、1M水酸化ナトリウム水溶液で前以って3回洗浄し(200mlのDVB/EVB混合物当り3×165ml)、次いで中性pHに達するまで水洗した。

各モノマーを、水性溶液を使用する場合、前以って窒素噴霧処理に供したが、SDS溶液は省いた(粉末状態で噴霧処理)。反応は、機械的攪拌機及びコンデンサーを装着した1.5リットル反応器内で実施した。845mlの水を導入し、攪拌しながら30分間窒素により噴霧処理した後、界面活性剤としての50mlの0.9モル/lドデシル硫酸ナトリウム(SDS)水溶液、及び50mlのリン酸水素ナトリウムとリン酸二水素アンモニウムの等モルの1モル/lの緩衝溶液を連続して導入した。pH 7に緩衝し、150rpmでゆっくり攪拌し、60℃に加熱しているこの溶液に、36.4gのスチレン(即ち、37%の質量画分)、24.8gのMTSP (25%の質量画分)、18.7gのDVB (19%の質量画分)及び18.7gのEVB (19%の質量画分)からなるモノマー投入物(総計で98.6gのモノマーを与える)を添加した。

その後、得られたエマルジョンに、激しく攪拌しながら(350rpm)、36mlの過硫酸カリウム水溶液(0.125モル/l)を添加した。60℃で2時間45分攪拌後、18mlのヒドロキノン水溶液(0.5モル/l)を重合媒質に添加した、反応媒質をエラストマーと混合する前に冷却した(転換率は、固体分として測定したとき、95%であった)。

そのようにして得られた官能化し架橋したPVAr充填剤は、約10質量%のポリマーを含み、残り(約90%)が水からなるラテックスの形であった。

#### 【0032】

上記の充填剤ラテックスを、項I-1-Aに示したようにして特性決定した。図1のTEM顕微鏡写真は、上記ナノ粒子(素粒子)が20～60nmの直径を主として有するナノビーズの形にあることを示している。平均円直径は、30nm (6nmの標準偏差)であった。

この段階で、PVAr充填剤を単離し、乾燥させて、MTSPモノマーによって付与された官能化度(Zによる)を、ケイ素含有量を分析することによって判定した;手順は、下記のとおりであった:

水性媒質中の試験標本を、力焼し、次いで、得られた灰分のアルカリ融合によって溶解する第1工程;

ケイ素を、誘導結合プラズマ原子発光分析(ICP/AES)により定量分析する第2工程。

更に正確には、手順は、以下のとおりである:試験標本を525℃で2時間力焼させた。次いで、融合操作を、得られた灰分において、1150℃(±50℃)でテトラホウ酸リチウム(例えば、1gの力焼充填剤当り2g)により約25分間行なった。冷却後、得られた融合塊全体を水中2%に希釈した塩酸中で80℃で溶解した。その後、溶液を目盛り付きフラスコに移し、調整した。

その後、ケイ素分析を、目盛り付きフラスコの内容物において、ICP/AESによって実施した。水溶液を導入装置によりアルゴンプラズマ中に送り、そこで、水溶液は、存在する原子の脱溶媒和、原子化、次いで励起/イオン化を受けた。その後、251.611nmでのケイ素発光線を、モノクロメーターにより選択し、次いで、相応する元素の認証標準溶液から作成した較正曲線との比較によって定量した(発光線の強度Iは、相応する元素の濃度Cに比例する)。

#### 【0033】

結果は、下記の式に従う、乾燥試験標本(105℃で2時間予備乾燥させた)に対するケイ素の質量%として表した:

$$\%S = C \times V \times (100/M)$$

10

20

30

40

50

式中、下記のとおりである：

$C = mg/l$  で表す Si 濃度；

$V = l$  での目盛り付きフラスコの容量；

$M = mg$  での試験標本の質量。

測定した値を、同一の方法で合成したが MTSP を含まないポリ(スチレン-DVB-EVB) 対照の値と比較した。

下記の結果は、PVAr 充填剤中に存在するケイ素が MTSP モノマーによって付与された PVAr の官能化に明らかに基づいていることを実証している：

Si 含有量(±0.2%)	MTSP 含まず	MTSP 含む
分析(%)	検出せず	2.9%

10

また、得られた粉末を、CPMAS モード(200 MHz AV 分光計；4 kHz 回転速度)での<sup>29</sup>Si NMR によっても分析した。この分析により、-41 ppm ~ -38 ppm 間の主要特徴、即ち、上述したような Si-X タイプのケイ素の特徴が明らかになった。

上記充填剤の密度を、ヘリウムピクノメーターを使用して粉末で測定したところ、得られた値は 1.1 g/cm<sup>3</sup> であった。

#### 【0034】

##### III-1-B. マスター バッチの製造

20

その後、上記 PVAr 充填剤ラテックスを SBR ジエンエラストマー中に直接混入して、前記の項 III-3 に示したようにしてマスター バッチを得た。該マスター バッチ中の意図する PVAr 充填剤含有量は、意図する最終ゴム組成物におけるように、39phr であった。

SBR ラテックスは、当業者にとって公知の方法で、以下の条件下に調製した：重合温度 : 5 ；界面活性剤：ドデシル硫酸ナトリウム；開始剤：鉄<sup>II</sup> 塩/ヒドロパーオキサイド ドックス系。転換率は、50 ~ 60% の辺りであった。そのようにして調製した SBR は、以下の特性を有していた：25 でのトルエン中 0.1 g/dl での固有粘度 : 3.11；67 に等しいムーニー粘度(MS)；T<sub>g</sub> (DSC) = -52 ；微構造 : 23.6% のスチレン、ブタジエン相 : 15.0% のビニル、70.1% のトランス及び 14.9% のシス。

SBR ラテックスの固形分含有量は、マスター バッチを調製する前に、乾燥抽出物について秤量することによって測定した。SBR ラテックスは、水で 3 倍希釈、即ち、734 ml の 216.6 g/l の SBR ラテックス(159 g の SBR) と 1468 ml の希釈水であった。

30

PVAr 充填剤ラテックスを合成した後、このラテックスを室温に冷却し、次いで、39phr の充填剤に相当する量、即ち、734 ml の 83.4 g/l の高分子充填剤ラテックス(62 g の充填剤)に希釈した SBR ラテックスに添加した。得られた混合物を緩やかに均質化した。その後、混合物を、100 ml/分の速度で、350 rpm で攪拌している 6000 ml のメタノールに添加した。そのようにして得られた沈降物を濾紙上で濾過し、洗浄水の持続的残存泡立ちが殆ど無く且つ洗浄水の陰性硝酸銀試験が得られるまで水洗した。そのようにして洗浄した沈降物を 60 で 3 ~ 4 日間窒素中で減圧下に乾燥させ、かかる後、212 g の乾燥マスター バッチをそのようにして回収した。

40

#### 【0035】

##### III-1-C. ゴム組成物の製造

対照組成物(HDS シリカ充填剤を含む)を以下のようにして通常に製造した：37.5 phr の芳香族オイルで前以って增量した SBR エラストマー、更にまた充填剤の 1 部を、密閉ミキサー内に先ず導入した(“非生産工程”)；ミキサーの初期チャンバー温度は、約 90 であった。1 分程度の適切な混合時間後、カップリング剤及び残りの充填剤の 1 部を添加した。加硫系を除く他の成分を、2 分後に添加した。密閉ミキサーは、そのとき、75% 満杯であった。その後、混合物を、70 rpm の平均ブレード速度により、約 135 の落下温度に達するまでの約 6 分間熱機械加工に供した。

本発明に従う組成物(PVAr 充填剤を含む)における処置と同じ方法で実施したが、高分子

50

充填剤とジエンエラストマーは、39phrのPVA<sub>r</sub>粒子を含有する前以って調製したマスター バッチの形で、開始時にまさに一度で導入した；その後、オイル増量剤を漸次的に混入した。

熱機械的混合加工後、得られた配合物を回収し、冷却し、次いで、加硫系(スルフェンアミドタイプ一次促進剤及びイオウ)を開放ミキサー上の配合物に30°で添加し、成分全てを適切な時間(5~12分間)混合する(“生産工程”において)。

その後、そのようにして得られた組成物を、ゴムシート(厚さ2~3mm)の形にカレンダー加工してその機械特性を測定し、又はタイヤ用の半製品、例えば、トレッドの形に押出加工した。加硫(硬化)は、加圧下に150°で40分間実施した。

図2に示すTEM顕微鏡写真(項I-1-Bに示したようにして作成した)は、本発明の組成物に10 対して得られた顕微鏡写真である。この写真は、PVA<sub>r</sub>充填剤がエラストマー相中に均一に分散した凝結体中に集合した球形素粒子(ナノビーズ)の形にあることを示している。

### 【0036】

#### III-1-D. 比較ゴム試験

この試験の目的は、PVA<sub>r</sub>充填剤の性能を通常の無機充填剤(HDSシリカ)の性能と比較することであった。

このことを実施するために、低走行抵抗性と高耐摩耗性を併せ持った高性能タイヤトレッド(“グリーンタイヤ”と称する低エネルギー消費自動車タイヤ)の場合において常套的である一般的配合の2つの組成物を比較した。対照組成物を補強するのに選択したHDSシリカは、公知のとおり、極めて高い補強力を有するタイヤ級シリカ(Rhodia社からのZeosi I 1165MP、約2.1 g/cm<sup>3</sup>の密度を有する)であった。

対照組成物においては、使用したジエンエラストマーはSBRであり、その合成は上記の項III-1-Bに説明しており、前以って37.5%の芳香族オイルで増量した(100phrの乾燥SBR当たり37.5phrのオイル)。

試験した2つの組成物は、補強用充填剤の本質は別にして、厳密に同一であった：

組成物C-1：HDSシリカ(対照)

組成物C-2：MTSP官能化PVA<sub>r</sub>

補強用充填剤含有量は、等容量充填剤画分(同じ容量、即ち、各組成物において19%の充填剤)に調整した。高分子充填剤の比表面積の方が低いので、組成物C-2に導入するTESPTカップリング剤の量は相応に低かった。

本発明の組成物C-2においては、PVA<sub>r</sub>充填剤は、補強用充填剤の全体含有量の約97%(容量)を示しており、補強用充填剤は小割合(2phr)のカーボンブラックを含んでいた。

### 【0037】

表1及び2は、各組成物の配合(表1:phrで表す各種成分の含有量)及び150°で40分の硬化前後の各組成物の特性(表2)を続けて示している。図3は、伸び(%での)の関数としての真の割線モジュラス(MPaでの)の曲線を再現している。これらの曲線は、C1及びC2と表示しており、それぞれ、ゴム組成物C-1及びC-2に相応する。

表2の種々の結果の検証は、対照組成物C-1と比較した本発明に従う組成物C-2について、下記のことを示している：

未硬化状態においては、スコーチ安全時間( $T_i$ )及び加硫速度(定数K)は、僅かに改善されている；

対照組成物と比較して約16%の密度(ヘリウムピクノメーターを使用して測定した)の極めて実質的な低下(この差異は、勿論、硬化後も維持される)；

硬化後の、高歪み(M300及びM400)での高モジュラス値、即ち、HDS対照シリカによって付与された補強レベルよりも高くはないとしても、少なくとも同等の極めて高い補強レベルの当業者に対する明白な指標；

最後に、重要な事項としての、 $\tan \delta_{max}$ 及び $G^*$ 値の大幅な低下によって例証されているような、予想外の、極めて実質的に改良されているヒステリシス特性。このことは、転がり抵抗性の低下及びヒートアップの低減の認識された指標である。

図3は、上記の結果を明白に確証している：曲線C-2は、曲線C1のかなり上にあり、そ

10

20

30

40

50

の差は、伸びが増大したとき、より顕著になっていることに注目すべきである。このことは、HDSシリカによって付与された補強レベルと少なくとも同等の高補強レベル、換言すれば、官能化PVA<sub>r</sub>とジエンエラストマー間の高性能の結合又はカップリングを例証している。

【0038】

III-2. 試験2

以下の実施例においては、3種の官能化し架橋させたPVA<sub>r</sub>高分子充填剤(それぞれ、充填剤A、充填剤B及び充填剤Cで示している)を、4種のモノマーのラジカル重合によって合成した：

充填剤A：スチレン、EVB、DVB及びMTSP (トリメトキシシリルプロピルメタクリレート)；

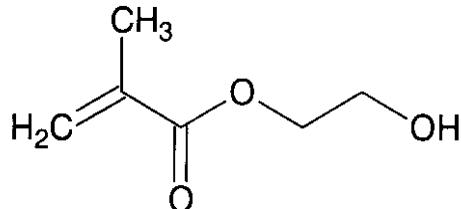
充填剤B：スチレン、EVB、DVB及びTSES (スチリルエチルトリメトキシシラン)；及び、

充填剤C：スチレン、EVB、DVB及びHEMA (ヒドロキシエチルメタクリレート)。

従って、充填剤A及びBのみが、式：Si-X (式中、Xは、ヒドロキシル又は加水分解性基を示す)の官能基Zを有し、従って、本発明の組成物に適していた。

ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)は下記の式を有することを再認識されたい：

【化5】



20

このモノマーは、とりわけ、例えば、特許文献 EP-A-1 063 259号又はUS-B-6 399 706号に記載されているようなある種の高分子充填剤の合成における官能化用コモノマーとして使用されていた。

前述の試験1におけるように、試験し比較するためには、これらの3種の充填剤を、ゴム組成物中に、PVA<sub>r</sub>充填剤のラテックスとジエンエラストマー(SBR)ラテックスを共沈させることによって得られたマスターbatch形で混入した。

【0039】

III-2-A. PVA<sub>r</sub>充填剤の合成

ラジカルエマルジョン重合を、pH 7に緩衝した媒質中で、反応器中へのスチレン、意図する官能化に応じてのMTSP(充填剤A)、TSES(充填剤B)又はHEMA(充填剤C)、及びDVB/EVB混合物(実際に50%DVBと50%EVB異性体を含有するFluka社からのDVB製品)の同時導入により実施した。上記混合物を、1M水酸化ナトリウム水溶液で前以って3回洗浄し(200mlのDVB/EVB混合物当り3×165ml)、次いで、中性pHに達するまで水洗した。

各モノマーを、水性溶液を使用する場合、前以って窒素噴霧処理に供したが、SDS溶液は省いた(粉末状態で噴霧処理)。HEMAは、前以って蒸留した。反応は、機械的攪拌機及びコンデンサーを装着した1.5リットル反応器内で実施した。845mlの水又はTSESの場合は773mlの水を導入し、攪拌しながら30分間窒素により噴霧処理した後、50mlの0.9モル/l SDS水溶液及び50mlの等モルのリン酸水素ナトリウムとリン酸二水素アンモニウムの1モル/lの緩衝溶液を連続して導入した。

下記のような各モノマー充填剤を、pH 7に緩衝し、150rpmでゆっくり攪拌し、60℃に加熱しているこの溶液に添加した：

- 充填剤A：36.4gのスチレン(即ち、37%の質量画分)、24.8gのMTSP (25%の質量画分)、18.7gのDVB (19%の質量画分)及び18.7gのEVB (19%の質量画分)からなり、総計で98.6gのモノマーを与える；

- 充填剤B：36.4gのスチレン(即ち、36%の質量画分)、26.9gのTSES (26.7%の質量画分)

40  
50

、18.7gのDVB (18.6%の質量画分)及び18.7gのEVB (18.6%の質量画分)からなり、総計で100.7gのモノマーを与える；

・充填剤C：36.4gのスチレン(即ち、42%の質量画分)、13.1gのHEMA (15.1%の質量画分)、18.7gのDVB (21.5%の質量画分)及び18.7gのEVB (21.5%の質量画分)からなり、総計で86.9gのモノマーを与える。

次に、36mlの過硫酸カリウム水溶液(0.125モル/l)を、得られたエマルジョンに、激しく攪拌(350rpm)しながら添加した。TSESはTBC (4-tert-ブチルカテコール)により安定化されているので、この場合の導入溶液体量は108mlであった。60 で2時間45分攪拌後、18mlのヒドロキノン水溶液(0.5モル/l)を重合媒質に添加した、反応媒質を、エラストマーと混合する前に冷却した(転換率は、固形分として測定したとき、95%であった)。

そのようにして得られた官能化し架橋したPVA充填剤は、約10質量%のポリマーを含み、残り(約90%)が水からなるラテックスの形であった。試験1において前述したようにして実施した充填剤A及びBについてのケイ素含有量分析は、MTSP及びTSESモノマーによって付与された官能化を明白に確証していた(約2.7~2.9%のケイ素含有量)。これらの充填剤A及びBにおいては、NMR分析により、-41nm~-38nmでの主要特徴、即ち、Si-Xタイプのケイ素の特徴の存在が明白に確認された。

#### 【0040】

##### III-2-B. マスター バッチの製造

各充填剤ラテックスを合成すると同時に、これらのラテックスを室温に冷却し、次いで、各々を試験1(項III-1-B)において前述したようにして調製したSBRラテックス(216.6g/lに希釈した)に添加してマスター バッチを得た。前述したように、マスター バッチ中の意図するPVA充填剤含有量は、最終ゴム組成物におけるように、39phrであった。

##### III-2-C. ゴム組成物の製造

39phrのPVA粒子を含む前以って調製したマスター バッチの形の高分子充填剤とジエンエラストマーを、先ず、密閉ミキサー内に一度に導入した(“非生産工程”)；ミキサーの初期チャンバー温度は、約90 であった。1分程度の適切な時間混合した後、カップリング剤を添加し、次いで、オイル增量剤を漸次的に混入した。加硫系を除く他の成分を、2分後に添加した。密閉ミキサーは、そのとき、75%満杯であった。その後、混合物を、70rpmの平均ブレード速度により、約135 の落下温度に達するまでの約6分間熱機械加工に供した。

熱機械的混合加工後、得られた混合物を回収し、冷却し、次いで、加硫系(スルフェンアミドタイプ一次促進剤及びイオウ)を開放ミキサー上に30 で添加し、全ての成分を適切な時間(5~12分間)混合した(“生産工程”)。そのようにして得られた組成物を、ゴムシート(厚さ2~3mm)の形にカレンダー加工してその機械特性を測定し、又はタイヤ用の半製品、例えば、トレッドの形に押出加工した。加硫(硬化)は、加圧下に150 で40分間実施した。

#### 【0041】

##### III-2-D. 比較ゴム試験

この試験の目的は、充填剤A及びBをと混入している本発明に従う2つの組成物(それぞれ、C-3及びC-4と表示している)の性能を対照充填剤Cを混入している本発明に従わない組成物と比較することである。これらの3つの組成物は、例えば、タイヤトレッドを意図していた。

表3及び4は、各組成物の配合(表3:phrで表す各種成分の含有量)及び150 で40分の硬化前後の各組成物の特性(表4)を続けて示している。3つの組成物において、官能化PVA充填剤は、補強用充填剤全体の約97%(容量)を示し、補強用充填剤は極めて小割合(2phr)のカーボンブラックも更に含んでいる。図4は、伸び(%での)の関数としての真の割線モジュラス(MPaでの)の曲線を再現している。これらの曲線は、C3、C4及びC5と表示しており、それぞれ、ゴム組成物C-3、C-4及びC-5に相応する。

表4の結果の検証は、本発明に従わない組成物C-5と比較した本発明に従う2つの組成物C-3及びC-4について、下記のことを示している：

10

20

30

40

50

同等の密度；

硬化後の、著しく高い高歪みモジュラス値(M100及びM300)、即ち、充填剤A及びBによって付与された高い補強レベルの明白な指標。図4は、上記の結果を明らかに確認しており、曲線C3及びC4は、伸びが増大するにつれて増大する差を有して、曲線C5の上に良好に位置している；そして、

最後に、何にもましての、上記組成物C-1の著しく低いレベルに維持され、組成物C-5において観測された値よりも極めてはるかに低いヒステリシス値( $\tan_{\max}$ 及び $G^*$ 値によって例証されている)。このことは、高分子充填剤A及びBの使用により実質的に低下している転がり抵抗性及び熱蓄積を予測させる。

【0042】

10

### III-3. 試験3

この試験においては、新たなZ官能化し架橋させたPVAr充填剤を、試験1において前述したようにして、より大量に合成した。その後、この充填剤を、マスターバッチの形で、本発明に従うゴム組成物に混入し、最後に、この組成物を、HDSシリカを通常に充填した対照ゴム組成物と比較した。

#### III-3-A. PVAr充填剤の合成

前記各試験におけるように、ラジカルエマルジョン重合を、緩衝化媒質(7に等しいpH)中で、反応器中へのスチレン、MTSP (Aldrich社製品)、及びDVB/EVB混合物(Fluka社からのDVB製品)の同時導入により実施し、上記混合物を、1M水酸化ナトリウム水溶液で前以って3回洗浄し、次いで中性pHに達するまで水洗した。

20

各モノマーを、水性溶液を使用する場合、前以って窒素噴霧処理に供したが、SDS溶液は省いた(粉末状態で噴霧処理)。反応は、機械的攪拌機を装着した30リットル反応器内で実施した。16.3 lの水を導入し、攪拌しながら30分間窒素により噴霧処理した後、温度を60 に上昇させた。次に、965mlの0.9モル/lのSDS水溶液及び965mlのリン酸水素ナトリウムとリン酸二水素アンモニウムの等モルの1モル/lの緩衝溶液を連続して導入した。pH 7に緩衝し、150rpmでゆっくり攪拌し、60 に加熱しているこの溶液に、701gのスチレン(即ち、37%の質量画分)、478gのMTSP (25%の質量画分)、361.5gのDVB (19%の質量画分)及び361.5gのEVB (19%の質量画分)からなり、総計で1902gのモノマーを与えるモノマー充填剤を添加した。

次に、695mlの過硫酸カリウム水溶液(0.125モル/l)を、得られたエマルジョンに、激しく攪拌(350rpm)しながら添加した。60 で2時間45分攪拌後、345mlのヒドロキノン水溶液(0.5モル/l)を重合混合物に添加した、反応媒質を冷却し、エラストマーラテックスと混合する前に、42 lの水で、即ち、63.3 lの28.5g/lのZ官能化PVAr充填剤ラテックス(1807gの充填剤)に希釈した。

30

そのようにして調製した充填剤ラテックスの物理化学特性は、少量で合成した生成物(試験1)において判明した特性と実質的に同じであった。詳細には、分析は、上記ナノ粒子(素粒子)が20~60nmの直径(平均円直径約30nm)を主として有するナノビーズの形状にあることを示していた。充填剤の密度は、粉末で測定して、1.1g/cm<sup>3</sup>であった。

【0043】

40

#### III-3-B. マスターバッチの製造

その後、希釈し、室温に冷却した上記PVAr充填剤ラテックスをSBRラテックス(21.5 lの216g/lのSBRラテックス)に添加して、39phrの最終濃度を達成した。得られた混合物を緩やかに均質化した。この段階で、とりわけ、酸化防止剤(トルエンのような適切な溶媒中に溶解した)を、例えば、水性エマルジョンの形で添加できた。その後、混合物を2 l/分の速度で、168 lの激しく攪拌したメタノールに添加して、マスターバッチを沈降させた。そのようにして得られた沈降物を濾過し、洗浄水の持続的残存泡立ちが殆ど無く且つ洗浄水の陰性硝酸銀試験が得られるまで水洗した。そのようにして洗浄したマスターバッチを60 にて2日間窒素中で減圧下に乾燥させた。

【0044】

50

#### III-3-C. ゴム試験

その後、C-6及びC-7と表示した2つのゴム組成物を、試験1の場合に前述したようにして調製した。試験した2つの組成物は、補強用充填剤の本質は別にして、厳密に同一であった：

組成物C-6：HDSシリカ(対照)

組成物C-7：MTSP官能化PVA<sub>r</sub>

補強用充填剤含有量は、等容量充填剤画分(同じ容量、即ち、各組成物において約19%の充填剤)に調整した。有機充填剤の低密度故に、組成物C-7の密度は、有意に低下していた(1.19 g/cm<sup>3</sup>の代りに1.01 g/cm<sup>3</sup>)。高分子充填剤の比表面積の方が低いので、組成物C-7に導入するTESPTカップリング剤の量は相応に低かった。

表5及び6は、各組成物の配合(表5:phrで表す各種成分の含有量)及び150 10で40分の硬化後の各組成物の特性(表6)を続けて示している。

表6の結果の検証は、対照組成物C-6と硬化後に比較した本発明に従う組成物C-7について、下記のことを示している：

高い高歪みモジュラス(M300、M400)値、即ち、対照としてのHDSシリカによって付与された補強レベルよりも高くはないにしても、少なくとも同等の極めて高い補強レベルの明白な指標。

極めて実質的に改良されたヒステリシス特性( $\tan \delta_{max}$ 及び  $G^*$ 値の大幅な低下)。このことは、上記の試験1及び2において既に観測された予想外の結果を実質的に確認している。

上記の組成物C-6及びC-7と同様な2つの組成物(芳香族オイルの代りにTDAEオイルを配合した)を、乗用車タイヤについての実際の走行試験の関連内でトレッドとして比較した。対照組成物と比較して、本発明に従う組成物は、転がり抵抗性の9.5%の全く明白な低下(改善)を示し、そのようにして、実験質段階において観測された明白なヒステリシスの獲得を確認した。更にまた、全く予想外にも、本発明のトレッドの耐摩耗性の13%の増大(改善)も観測された。

#### 【0045】

##### III-4. 試験4

この新たな試験においては、試験2(30リットル反応器)において上記で示したようにして合成したPVA<sub>r</sub>充填剤を、ゴム組成物中に、PVA<sub>r</sub>充填剤ラテックスと天然ゴム(NR)ラテックスを共沈させることによって得られたマスターバッチに形で混入した。最後に、本発明に従う上記組成物を、NRをベースとしHDSシリカを通常に充填した対照ゴム組成物と比較した。

##### III-4-A. マスターバッチの製造

上記のPVA<sub>r</sub>充填剤ラテックスを天然ゴムに混入してマスターバッチを得た。マスターバッチ中の意図するPVA<sub>r</sub>充填剤含有量は、最終ゴム組成物におけるように、39phrであった。NRラテックスの固形分含有量は、乾燥抽出物について秤量することによって測定した。マスターバッチを調製する前に、NRラテックスを、水で200g/lのNR含有量に希釈した。

希釈し室温に冷却したPVA<sub>r</sub>充填剤ラテックスを、39phrの充填剤量で、希釈NRラテックスに添加した(即ち、23 lの200g/lのNRラテックス)。次に、64gの酸化防止剤(N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)を水性エマルジョンの形で添加し、得られた混合物を緩やかに均質化した。その後、この混合物を、2 l/分の速度で、168 lの激しく攪拌しているメタノールに添加して、マスターバッチを沈降させた。

そのようにして得られた沈降物を濾過し、水洗し、次いで、メタノールを水蒸気蒸留により除去した。その後、マスターバッチを水洗し、界面活性剤及び緩衝塩を、洗浄水の持続的残存泡立ちが殆ど無く且つ洗浄水の陰性硝酸銀試験が得られるまでの連続希釈及び沈降操作の数回のサイクルによって除去した。次いで、そのようにして洗浄したマスターバッチを濾過し、次いで、60 40で2日間減圧下(窒素中)に乾燥させた。

#### 【0046】

##### III-4-B. ゴム試験

2つのNRゴム組成物を試験1の場合に前記で示したようにして調製した(最高温度約145

10

20

30

40

50

) ; これら 2 つの組成物は、下記のように、補強用充填剤の本質によってのみ異なつて  
いた :

組成物C-8 (対照) : HDSシリカ ;

組成物C-9 (本発明) : MTSP官能化PVAr。

好ましい用途の例としては、そのようなゴム組成物は、典型的には、例えば、とりわけ重量物車両用の、タイヤの内部安全支持体、側壁、タイヤビーズ領域、トレッド下部層、更にまた、タイヤ用のトレッドのような、NR系ゴムマトリックスを通常使用する接地系、とりわけタイヤの部品において使用される。

補強用充填剤含有量は、等容量充填剤画分(同じ容量、即ち、各組成物において約17%の充填剤)に調整した。高分子充填剤の比表面積の方が低いので、組成物C-9に導入するTESP Tカップリング剤の量は相応に明らかに低かった。本発明の組成物C-9においては、PVAr充填剤は、補強用充填剤全体の約97% (容量)を示しており、補強用充填剤は小割合(1phr)のカーボンブラックを含んでいた。

表 7 及び 8 は、各組成物の配合(表 7 : phr で表す各種成分の含有量)及び 150 °C で 30 分の硬化前後の各組成物の特性(表 8 )を続けて示している。図 5 は、伸び(%での)の関数としての真の割線モジュラス(MPaでの)の曲線を再現している。これらの曲線は、C8 及び C9 と表示しており、それぞれ、組成物C-8 及び C-9 に相応する。

表 8 の種々の結果の検証は、対照組成物C-8と比較した本発明に従う組成物C-9について、下記のことを示している :

未硬化状態における、同様な又は幾分改良されているスコーチ安全時間( $T_i$ )及び加硫速度(定数K) ;

極めて実質的な密度の低下(約-14%) ;

硬化後の、高い超高歪みモジュラス値(M600値参照)、図 5 は、上記の結果を明白に確証しており、曲線C9が上記の最高歪みにおいて曲線C8の上に良好に位置しており 2 つの曲線の差は伸びが増大するにつれて増大していることを示している。このことは、対照としてのHDSシリカによって付与された補強レベルよりも高くはないとしても、少なくとも同等の、PVArによって付与される高い補強レベルを例証している ; そして、

最後に、また何よりもまして、このことは、合成ジエンエラストマー(SBR)によって観測された上記結果の全てを明白に確証しており、ヒステリシス特性は、今度も、再び大きく改良されている(極めて実質的に低下した  $\tan \delta_{max}$  及び  $G^*$  値)。

#### 【 0 0 4 7 】

結論として、本発明に従う組成物の上記特定の高分子充填剤は、カーボンブラック又はHDSシリカのような通常の補強用充填剤と比較してのその極めて大幅に低下した密度故に、当該組成物の重量を極めて実質的に低下させることを可能にしている。

この目的は、これらの通常の充填剤と匹敵して、耐摩耗性又は耐亀裂性と同義の補強性を損なうこともなく、また、HDSシリカのような通常の無機補強用充填剤に対して更に改良された、転がり抵抗性又はヒートアップと同義のヒステリシスの明らかな低下を達成するのを可能にすることによっても達成される。

最後に、上記PVAr充填剤の 1 つの顕著な利点を強調しなければならない : 本発明の組成物の密度は上記高分子充填剤自体の密度と実質的に等しくなるので、それによって、ゴムマトリックスの密度を増大させることなく補強用充填剤含有量を増大させることが可能である。

10

20

30

40

50

## 【0048】

表1

組成物番号 :	C-1	C-2
SBR (1)	100	100
HDSシリカ (2)	77	-
PVAr充填剤 (3)	-	39
カップリング剤 (4)	6.2	1.8
カーボンブラック (N234)	2	2
芳香族オイル (5)	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2
酸化防止剤 (6)	1.9	1.9
イオウ	1.5	1.5
促進剤 (7)	2.5	2.5

10

- (1) SBR (項III-1-Bで説明したように合成) ;  
 (2) HDSシリカ (Rhodia社からのZeosil 1165MP) ;  
 (3) MTSP官能化PVAr (項III-1に従って合成) ;  
 (4) TESPT (Degussa社からのSi69) ;  
 (5) 芳香族オイル (Total社からのExarol MX 140) ;  
 (6) 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) ;  
 (7) 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)。

20

表2

組成物番号 :	C-1	C-2
<u>硬化前の特性 :</u>		
T <sub>i</sub> (分)	8	12
K (min <sup>-1</sup> )	0.136	0.157
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.19	1.01
<u>硬化後の特性 :</u>		
M100 (MPa)	3.7	4.8
M300 (MPa)	11.8	13.2
M400 (MPa)	17.2	19.8
引張強度 (MPa)	23.3	22.0
破壊時伸び (%)	601	484
Δ G*	6.2	1.6
Tan δ <sub>max</sub>	0.330	0.199

30

40

50

【 0 0 4 9 】

表 3

組成物番号 :	C-3	C-4	C-5
SBR (1)	100	100	100
PVAr充填剤 (2)	39	-	-
PVAr充填剤 (3)	-	39	-
PVAr充填剤 (4)	-	-	39
カップリング剤 (5)	1.8	1.8	1.8
カーボンブラック (N234)	2	2	2
芳香族オイル (6)	37.5	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2	2
酸化防止剤 (7)	1.9	1.9	1.9
イオウ	1.5	1.5	1.5
促進剤 (8)	2.5	2.5	2.5

(1) SBR (項III-1-Bで説明したように合成) ;

(2) 充填剤A (MTSP官能化PVAr) ;

(3) 充填剤B (TSES官能化PVAr) ;

(4) 充填剤C (HEMA官能化PVAr)

(5) TESPT (Degussa社からのSi69) ;

(6) 芳香族オイル (Total社からのExarol MX 140) ;

(7) 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) ;

(8) 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)。

表 4

組成物番号 :	C-3	C-4	C-5
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.01	1.01	1.01
硬化後の特性 :			
M100 (MPa)	4.8	4.0	3.5
M300 (MPa)	13.2	12.2	7.5
Δ G*	1.6	1.2	4.3
Tan δ <sub>max</sub>	0.199	0.197	0.291

10

20

30

40

50

## 【0050】

表5

組成物番号 :	C-6	C-7
SBR (1)	100	100
HDSシリカ (2)	77	-
PVAr充填剤 (3)	-	39
カップリング剤 (4)	6.2	1.8
カーボンブラック (N234)	2	2
芳香族オイル (5)	37.5	37.5
ZnO	2.5	2.5
ステアリン酸	2	2
酸化防止剤 (6)	1.9	1.9
イオウ	1.5	1.5
促進剤 (7)	2.5	2.5

10

- (1) SBR (項III-1-Bで説明したように合成) ;  
 (2) HDSシリカ (Rhodia社からのZeosil 1165MP) ;  
 (3) MTSP官能化PVAr (項III-1に従って合成) ;  
 (4) TESPT (Degussa社からのSi69) ;  
 (5) 芳香族オイル (Total社からのExarol MX 140) ;  
 (6) 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) ;  
 (7) 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)。

20

表6

組成物番号 :	C-6	C-7
<u>硬化後の特性 :</u>		
M100 (MPa)	3.5	4.0
M300 (MPa)	11.3	12.9
M400 (MPa)	17.2	17.7
引張強度 (MPa)	15.1	14.4
破壊時伸び (%)	426	406
Δ G*	5.1	1.0
Tan δ <sub>max</sub>	0.326	0.197

30

## 【0051】

表7

40

組成物番号 :	C-8	C-9
NR (1)	100	100
HDSシリカ (2)	50	-
PVAr充填剤 (3)	-	25.7
カーボンブラック (N234)	1	1
カップリング剤 (4)	4	1.16
ZnO	3	3
ステアリン酸	2.5	2.5
酸化防止剤 (5)	2.0	2.0
イオウ	1.5	1.5
促進剤 (6)	1.8	1.8

10

- (1) 天然ゴム ;  
 (2) HDSシリカ (Rhodia社からのZeosil 1165MP) ;  
 (3) MTSP官能化PVAr ;  
 (4) TESPT (Degussa社からのSi69) ;  
 (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 6-PPD) ;  
 (6) 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)。

20

表 8

組成物番号 :	C-8	C-9
<u>硬化前の特性 :</u>		
T <sub>i</sub> (分)	9	10
K (min <sup>-1</sup> )	0.307	0.381
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.15	0.99
<u>硬化後の特性 :</u>		
M100 (MPa)	3.4	4.1
M300 (MPa)	11.1	9.8
M400 (MPa)	16.7	15.8
M600 (MPa)	30.4	34.6
引張強度 (MPa)	29.2	29.6
破壊時伸び (%)	644	600
Δ G*	1.92	0.83
Tan δ <sub>max</sub>	0.198	0.114

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0052】

【図1】水性エマルジョン中のPVAr充填剤試験標本のTEM (透過型電子顕微鏡)顕微鏡写真である。

【図2】このPVAr充填剤で補強した本発明に従うゴム組成物の試験標本のTEM顕微鏡写真である。

【図3】本発明に従う又は従わない各種ゴム組成物における伸びの関数としてのモジュラスの変化を示す曲線である。

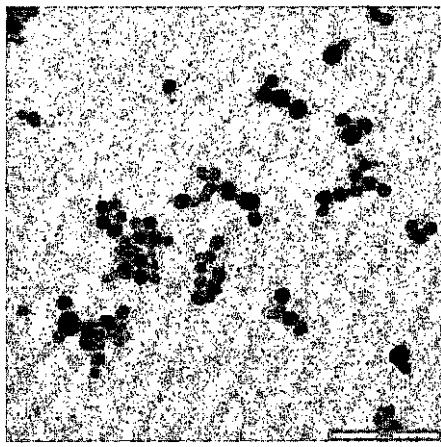
【図4】本発明に従う又は従わない各種ゴム組成物における伸びの関数としてのモジュラスの変化を示す曲線である。

40

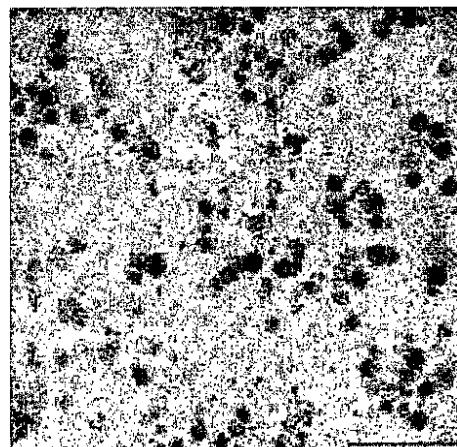
50

【図5】本発明に従う又は従わない各種ゴム組成物における伸びの関数としてのモジュラスの変化を示す曲線である。

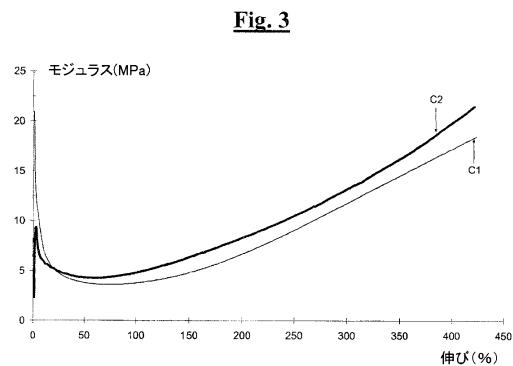
【図1】

Fig. 1

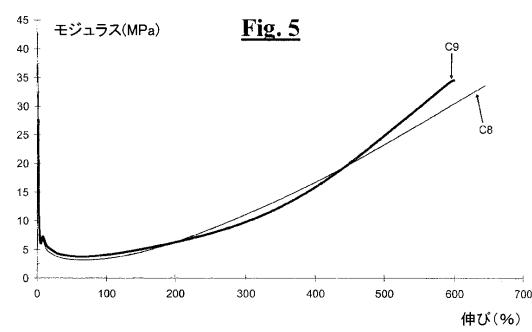
【図2】

Fig. 2

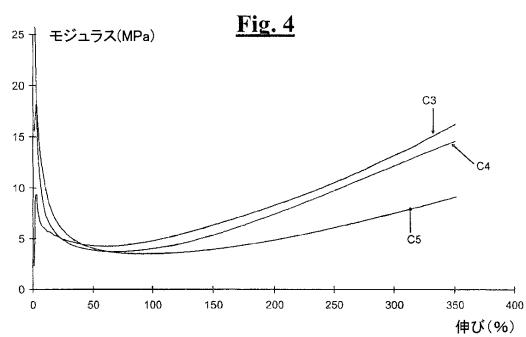
【図3】



【図5】



【図4】



---

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 100114007  
弁理士 平山 孝二  
(72)発明者 ラプラ アルノー  
フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン フェラン リュー ド ブロー 2 バティマン デ  
(72)発明者 ガンドン ペン シルヴィー  
フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン フェラン リュー ド グラヴーズ 4 4  
(72)発明者 ヴァラニア フランク  
フランス エフ - 6 3 1 2 2 セイラ リュー ド シャルドネール 1 8

審査官 松本 淳

(56)参考文献 特開平03-177444 (JP, A)  
特開2003-155302 (JP, A)  
特表2005-537341 (JP, A)  
特開平10-265616 (JP, A)  
特表2008-527060 (JP, A)  
特開2005-194418 (JP, A)  
特開2005-070318 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/14  
C08F 6/00-246/00;301/00  
B60C 1/00- 19/12