

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6634382号
(P6634382)

(45) 発行日 令和2年1月22日 (2020.1.22)

(24) 登録日 令和1年12月20日 (2019.12.20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 25/08 (2006.01)

C O 8 L 25/08

C O 8 K 3/04 (2006.01)

C O 8 K 3/04

C O 8 L 9/00 (2006.01)

C O 8 L 9/00

C O 8 L 65/00 (2006.01)

C O 8 L 65/00

B 6 0 C 1/00 (2006.01)

B 6 0 C 1/00

A

請求項の数 11 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-560658 (P2016-560658)
 (86) (22) 出願日 平成27年4月2日 (2015.4.2)
 (65) 公表番号 特表2017-511413 (P2017-511413A)
 (43) 公表日 平成29年4月20日 (2017.4.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/057366
 (87) 国際公開番号 W02015/150542
 (87) 国際公開日 平成27年10月8日 (2015.10.8)
 審査請求日 平成30年4月2日 (2018.4.2)
 (31) 優先権主張番号 1452952
 (32) 優先日 平成26年4月3日 (2014.4.3)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 フランス (FR)

(73) 特許権者 514326694
 コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
 スマン ミシュラン
 フランス共和国 63000 クレルモン
 フェラン プラス デ カルム ドゥシ
 ヨー 23
 (74) 代理人 100086771
 弁理士 西島 孝喜
 (74) 代理人 100088694
 弁理士 弟子丸 健
 (74) 代理人 100094569
 弁理士 田中 伸一郎
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ジシクロペンタジエン樹脂を含むゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種のスチレン/ブタジエンコポリマー-SBRであって、50phr (エラストマー100質量部当りの質量部)以上の含有量を有する前記SBRと、90m²/g以上のCTAB比表面積を有するカーボンブラックを主として含む補強用充填剤とをベースとするゴム組成物であって、本質的にスチレン、エチレンおよびジシクロペンタジエンの各単位を含む芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂を4~15phrの含有量で含み、5phr未満のもう1種の可塑剤も含むことを特徴とする前記組成物。

【請求項 2】

前記SBR含有量が、60~100phrの範囲である、請求項1記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記SBR含有量が、80~100phrの範囲である、請求項2記載の組成物。

【請求項 4】

前記SBRを、少なくとも1種の他のジエンエラストマーとのブレンドにおいて使用し、前記他のジエンエラストマーが、ポリブタジエン、合成ポリイソプレン、天然ゴム、ブタジエンコポリマー、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SBRを、5~25phrの範囲の含有量で存在する天然ゴムまたは合成ポリイソプレンとのブレンドにおいて使用する、請求項1および2のいずれか1項記載の組成物。

20

【請求項 6】

前記カーボンブラックが、補強用充填剤の総量の60質量%よりも多くを示す、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 7】

補強用充填剤の総含有量が、30 ~ 80phrの範囲である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 8】

前記芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂が、合計で少なくとも90質量%の、スチレン、エチレンおよびジシクロペンタジエンの各単位を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の組成物。

10

【請求項 9】

前記芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂以外の可塑剤を含んでいない、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 10】

カーボンブラックの含有量が65phr以下であり、芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂の含有量が5 ~ 13phrの範囲である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 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】

20

【0001】

本発明は、特に土木工事において使用するタイヤまたはタイヤ用の半製品、特にこれらタイヤ用のトレッドの製造を意図する、有機充填剤によって補強されたジエンゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

タイヤ、特に土木工事において使用するタイヤの諸性質、特にそれらタイヤの耐摩耗性を改良することは、絶え間なく探求されている。

【0003】

そのような改良は、一般に、トレッド中でより微細な補強用充填剤を使用するか、或いは補強用充填剤の含有量を増量させることによって得られている。

30

残念なことに、採用する上記解決策の如何にかかわらず、その解決策は、特に極めて大型の土木工事用タイヤにおいて深刻な困難性をもたらしている。補強用充填剤の含有量の増量は、ベルト混合物の自己燃焼およびタイヤの劣化に至り得る補強用ベルトの著しい内部加熱の問題をもたらし得るからである。

【0004】

さらにまた、より微細な補強用充填剤の使用は、そのような充填剤の処理性または加工性の難しさを克服するための可塑剤の使用を必要とする。しかしながら、これらの組成物における可塑剤の存在は、これら組成物の限界特性(変形、破壊エネルギー)のようなある種の機械的性質の劣化を引起す。

40

【発明の概要】

【0005】

本出願人は、驚くべきことに、特定なタイプの可塑化用樹脂と組合せた微細な補強用充填剤の使用が上述した欠点の全てを克服するのを可能にすることを見出した。

【0006】

即ち、本発明の主題は、少なくとも1種のスチレン/ブタジエンコポリマーSBRであって、50phr (エラストマー100質量部当りの質量部)以上の含有量を有する上記SBR、90m²/g以上のCTAB比表面積を有するカーボンブラックを主として含む補強用充填剤をベースとするゴム組成物であり、この組成物は、本質的にスチレン、エチレンおよびジシクロペンタジエンの各単位を含む芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂を2 ~ 40phrの含有量で含み

50

、5phr未満のもう1種の可塑剤も含むことを特徴とする。

【0007】

好ましくは、上記ゴム組成物の上記SBR含有量は、60～100phr、より好ましくは、80～100phrの範囲である。

【0008】

本発明の1つの実施態様によれば、上記SBRは、特にポリブタジエン、合成ポリイソプレン、天然ゴム、ブタジエンコポリマー、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からなる群から選ばれる少なくとも1種の他のジエンエラストマーとの、特に、天然ゴムまたは合成ポリイソプレンとのブレンドにおいて使用する。

【0009】

好ましくは、上記ゴム組成物中に存在するカーボンブラックは、補強用充填剤の総量の60質量%よりも多く、さらにより好ましくは補強用充填剤の総量の90質量%よりも多くを示す。

有利には、上記芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂は、少なくとも90質量%の、スチレン、エチレンおよびジシクロペンタジエン単位から選ばれた各単位を含む。

【0010】

また、本発明は、上記で説明したようなゴム組成物を含むタイヤ、さらにまた、上記で説明したようなゴム組成物を含むトレッドにも関する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

I. 使用する測定および試験法

上記ゴム組成物は、以下で示すように、硬化後に特性決定する。

【0012】

引張試験

これらの試験は、弾性応力および破断点諸性質を測定するのを可能にする；硬化混合物において実施するこれらの試験は、1988年9月の規格AFNOR - NF - T 46 - 002に従って実施する。

100度±2の温度において、また、標準の湿度測定条件(50±5%相対湿度)下に、フランス規格NF T 40 - 101 (1979年12月)に従い、破断点応力(MPaでの)を測定し、さらに、破断点伸びも測定する；破断点エネルギー(破壊エネルギー)は、破断点応力と破断点伸びの積である。

【0013】

引裂性

引裂性指数を100で測定する。破壊を得るために発揮させるべき力(FRD、MPaでの(N/mmでの))を特に測定し、破断点歪み(DRD、%での)を、10×85×2.5mmの寸法を有しその長さの中心に5mmの深さに亘って3本のノッチを切り込んでその試験標本の破壊をもたらすようにした試験標本において測定する。そのようにして、上記FRDとDRDの積である、上記試験標本の破壊(エネルギー)をもたらすためのエネルギーを測定し得る。

【0014】

II. 発明の詳細な説明

本発明は、少なくとも1種のスチレン/ブタジエンコポリマー-SBRであって、50phr (エラストマー100質量部当りの質量部)以上の含有量を有する上記SBR、90m²/g以上のCTAB比表面積を有するカーボンブラックを主として含む補強用充填剤をベースとするゴム組成物に関し、この組成物は、本質的にスチレン、エチレンおよびジシクロペンタジエンの各単位を含む芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂を2～40phrの含有量で含み、5phr未満のもう1種の可塑剤も含むことを特徴とする。

【0015】

“ベースとする”組成物なる表現は、使用する各種ベース構成成分の混合物および/また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る；これらのベース構成成分のある種のものは、上記組成物の種々の製造段階において、特に、その後の架橋または

10

20

30

40

50

加硫中に、少なくとも部分的に互いに反応し得るか或いは反応するように意図する。

【0016】

本説明においては、特に明確に断らない限り、示す全てのパーセント(%)は、質量パーセントである。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よりも大きくからbよりも小さいまでの範囲の値の範囲を示し(即ち、限界値aとbは除外する)、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までの範囲の値の範囲を意味する(即ち、厳格な限定値aおよびbを包含する)。

【0017】

ジエンエラストマー

用語“ジエン”エラストマー(また、同等にゴム)は、天然または合成のいずれであれ、知られている通り、ジエンモノマー単位(2個の共役型または非共役型炭素・炭素二重結合を担持するモノマー)から少なくとも部分的になるエラストマー(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。

10

【0018】

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”または“本質的に飽和”に分類し得る。一般に、“本質的に不飽和”なる表現は、15%(モル%)よりも多いジエン由来の単位(共役ジエン)含有量を有する共役ジエンモノマーに少なくとも部分的に由来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、ブチルゴムまたはEPDMタイプのジエンと オレフィンとのコポリマーのようなジエンエラストマーは、上記の定義に属さず、特に、“本質的に飽和”のジエンエラストマー(低いまたは極めて低い、常に15%よりも低いジエン由来の単位含有量)として分類し得る。“本質的に不飽和”のジエンエラストマーのカテゴリーのうちでは、“高不飽和”ジエンエラストマーは、特に、50%よりも多いジエン由来の単位(共役ジエン)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。

20

【0019】

これらの定義を考慮すれば、本発明に従う組成物において使用することのできるジエンエラストマーは、さらに詳細には、下記を意味するものと理解されたい：

- (a) 共役ジエンモノマーの任意のホモポリマー、特に、4~12個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーを重合させることによって得られる任意のホモポリマー；
- (b) 1種以上の共役ジエンを他のジエンまたは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共重合させることによって得られる任意のコポリマー；
- (c) エチレンおよび3~6個の炭素原子を含有する オレフィンを、6~12個の炭素原子を含有する非共役ジエンモノマーと共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、上記タイプの非共役ジエンモノマー、例えば、特に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ンタジエンと一緒にエチレンおよびプロピレンから得られるエラストマーのような；
- (d) イソプテンとイソプレンのコポリマー(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、特に、塩素化または臭素化形。

30

【0020】

本発明は、任意のタイプのジエンエラストマーに当てはまるけれども、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、特に上記タイプ(a)または(b)の本質的に不飽和のジエンエラストマーと一緒に使用するものであることを理解されたい。

40

【0021】

本発明に従う組成物のエラストマーマトリックスは、50phr以上の含有量を有する、好ましくは60~100phr、より好ましくは80~100phrの含有量を有する少なくとも1種のSBRを含む。

【0022】

上記SBRは、有利には、特に、ポリブタジエン、合成ポリイソプレン、天然ゴム、ブタジエンコポリマー、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からなる群から選ばれる少なくとも1種の他のジエンエラストマーとのブレンドにおいて使用し得

50

る。

特に、上記SBRは、1～40phrの範囲、好ましくは5～25phrの範囲の含有量で存在する天然ゴムまたは合成ポリイソプレンとのブレンドにおいて使用し得る。

【0023】

上記エラストマーは、使用する重合条件、特に、変性剤および/またはランダム化剤の存在または不存在並びに使用する変性剤および/また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。上記エラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、序列または微細序列エラストマーであり得、分散液中または溶液中で調製し得る；これらのエラストマーは、カップリング剤および/または星型枝分れ化剤或いは官能化剤によってカップリングしおよび/または星型枝分れ化し或いは官能化し得る。カーボンブラックにカップリングさせるには、例えば、C-Sn結合を含む官能基または例えばアミノベンゾフェノンのようなアミノ化官能基を挙げることができる；シリカのような補強用無機充填剤とカップリングさせるには、例えば、シラノール官能基またはシラノール末端を有するポリシロキサン官能基(例えば、FR 2 740 778号またはUS 6 013 718号およびWO 2008/141702号に記載されているような)、アルコキシシラン基(例えば、FR 2 765 882号またはUS 5 977 238号に記載されているような)、カルボキシシル基(例えば、WO 01/92402号またはUS 6 815 473号、WO 2004/096865号またはUS 2006/0089445号に記載されているような)或いはポリエーテル基(例えば、EP 1 127 909号、US 6 503 973号、WO 2009/000750号およびWO 2009/000752号に記載されているような)を挙げることができる。

【0024】

また、官能性エラストマーとしては、官能性開始剤、特に、アミンまたはスズ官能基を担持する官能性開始剤を使用して調製したエラストマーを挙げることができる(例えば、WO 2010/072761号を参照されたい)。

官能化エラストマーの他の例としては、エポキシ化タイプのエラストマー(SBR、BR、NRまたはIRのような)を挙げることができる。

【0025】

上記SBRは、エマルジョン(ESBR)としてまたは溶液(SSBR)として調製し得ることに注目されたい。上記SBRがESBRまたはSSBRのいずれであれ、特に、例えば10質量%と35質量%の間の中程度のスチレン含有量または例えば35～45質量%の高スチレン含有量、15%と70%の間のブタジエン成分ビニル結合含有量、15%と75%の間のトランス-1,4-結合含有量(モル%)および-10と-65の間の、好ましくは-50以上のTgを有するSBRを使用する。

【0026】

本発明に従う組成物は、ジエンエラストマー以外の1種以上の合成エラストマーを或いはエラストマー以外のポリマー、例えば、熱可塑性ポリマーでさえも含有し得る。

【0027】

補強用充填剤

本説明においては、CTAB比表面積は、1987年のフランス規格NF T 45 - 007 (方法B)に従って測定する。

【0028】

本発明の組成物は、主として、即ち、50質量%以上の含有量で、いわゆる“微細な”即ち90m²/g以上のCTAB比表面積を有するカーボンブラックを含む少なくとも1種の補強用充填剤を含む。

上記カーボンブラックのうちでは、さらに詳細には、例えば、N115、N134またはN234ブラック類のような100または200シリーズの補強用カーボンブラック(ASTM級)が挙げられる。

勿論、上記の特徴を有する2種のカーボンブラックのブレンドは、本発明にとって適している。

【0029】

また、“低”構造を有する、即ち、95ml/g未満のCOAN値を有するブラック類も適してい

10

20

30

40

50

る。

カーボンブラックの圧縮サンプルのオイル吸収価(COAN)はカーボンブラックが液体を吸収する能力の尺度であることに留意されたい。COAN価は、規格ISO 4656/2012を使用して、カーボンブラックの圧縮サンプルによって測定する。

【0030】

カーボンブラックは、例えば、必要に応じてSBRまたは特にイソプレン系のNR中に、乾燥または液体経路により製造したマスターバッチの形ですでに混入していてもよい(例えば、出願WO 97/36724号またはWO 99/16600号参照)。

【0031】

このカーボンブラックは、有利には、補強用充填剤全体の60質量%よりも多くを、好ましくは上記組成物の補強用充填剤全体の70質量%よりも多くを、さらにより好ましくは90質量%よりも多くを構成する。

上記カーボンブラックは、有利には、上記組成物の唯一の補強用充填剤を示す。

【0032】

本発明の1つの実施態様の変形によれば、上記CTAB比表面積を有するカーボンブラックは、少量の、好ましくは1phrと10phrの間の含有量のもう1種の補強用充填剤とのブレンドにおいて使用し得る。この他の補強用充填剤は、タイヤの製造において使用し得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からなり得る。

【0033】

例えば、もう1種のカーボンブラック、例えば出願WO - A - 2,006/069792号およびWO - A - 2,006/069793号に記載されているもののような官能化ポリビニル芳香族有機充填剤、知られている通りカップリング剤と組合せるシリカのような補強用無機充填剤、或いはこれら種々の充填剤の混合物。

【0034】

即ち、用語“無機充填剤”とは、本明細書においては、知られている通り、カーボンブラックと対比して、“白色充填剤”、“透明充填剤”としても、または“非黒色充填剤”としてさえも知られており、その色合いおよび由来(天然または合成)にかかわらない任意の無機または鉱質充填剤を意味するものと理解すべきである；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よることなく、タイヤトレッドの製造を意図するゴム組成物を補強し得る、換言すれば、その補強役割において、トレッド用の通常のタイヤ級カーボンブラックと置換わり得る。そのような充填剤は、一般に、知られているとおり、その表面でのヒドロキシル(-OH)基の存在に特徴を有し、補強用充填剤として使用するためには、上記イソプレンエラストマーと上記充填剤との間に安定な化学結合を付与すること意図するカップリング剤または系の使用を必要とする。従って、そのような無機充填剤は、カップリング剤と一緒に使用して、そのような無機充填剤を含ませたゴム組成物の補強を可能にする。また、無機充填剤は、カップリング剤以外にまたはカップリング剤無しで(この場合は、その無機充填剤は補強材として機能しない)、被覆材(充填剤とエラストマーマトリックス間の結合をもたらさない)と一緒に使用することもできる。

【0035】

補強用無機充填剤を供給する物理的状態は、粉末、マイクロビーズ、顆粒、ビーズまたは任意の他の適切な濃密化形のいずれの形状であれ重要ではない。勿論、用語“補強用無機充填剤”は、種々の補強用無機充填剤、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。

【0036】

シリカ質タイプの鉱質充填剤、特にシリカ(SiO_2)、またはアルミナ質タイプの鉱質充填剤、特にアルミナ(Al_2O_3)は、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比表面積を示す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(“HDS”)としては、例えば、Evonik社からのUltrasil 7000および

10

20

30

40

50

Ultrasil 7005シリカ類；Rhodia 社からのZeosil 1165MP、1135MPおよび1115MPシリカ類；PPG社からのHi Sil EZ150G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。BET比表面積は、The Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, page 309, February 1938に記載された、さらに詳細には、1996年12月のフランス規格NF ISO 9277に従い、Brunauer - Emmett - Tellerの方法を使用して、既知の方法で測定する(多点(5点)容積法、ガス：窒素、脱気：160 で1時間、相対圧 p/p_0 範囲：0.05～0.17)。

【0037】

また、上記組成物の特定のカーボンブラックに、少量の、好ましくは10phr以下の含有量の他の充填剤、例えば、非限定的に、品名Ecoblack(登録商標) CRX 2000またはCRX 4000としてCabot Corporation社から販売されている充填剤のような後処理によってシリカで部分的にまたは完全に被覆したカーボンブラック或いはシリカで現場変性したカーボンブラックを添加することを意図することも可能である。

【0038】

好ましくは、充填剤(カーボンブラックおよび必要に応じて他の充填剤)の総含有量は、20phrと150phrの間、より好ましくは20phrと100phrの間の量である。本発明に従うカーボンブラックは、20～90phr、より好ましくは30～80phr、さらにより好ましくは45～65phrの範囲の含有量で存在する。

【0039】

可塑化用樹脂

当業者にとっては既知であるように、“可塑化用樹脂”なる名称は、本出願においては、定義によれば、一方では、周囲温度(23)において固体であり(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、意図するゴム組成物と相溶性(即ち、典型的には5phrよりも多い使用量において混和性)であって真の希釈剤として作用する化合物に対して使用される。

【0040】

炭化水素樹脂は、当業者にとって周知のポリマーであって、これらの樹脂をさらに“可塑化用”と分類する場合、ジエンエラストマー組成物(1種以上)に本質的に混和性である。これらの炭化水素樹脂は、例えば、R. Mildeberg, 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の用途に当てられている(5.5. “Rubber Tires and Mechanical Goods”)。炭化水素樹脂は、脂肪族、芳香族或いは脂肪族/芳香族タイプであり得、即ち、脂肪族および/または芳香族モノマーをベースとし得る。炭化水素樹脂は、天然または合成系であり得、石油をベースとしていてもよく或いはしていなくてもよい(石油系ある場合、これらの樹脂は、石油樹脂の名称でも知られている)。炭化水素樹脂は、好ましくは、もっぱら炭化水素系である、即ち、炭化水素樹脂は、炭素および水素原子のみを含む。

【0041】

ガラス転移温度、 T_g は、規格ASTM D3418 (1999年)に従うDSC (示差走査熱量測定法)によって、既知の方法で測定する。上記炭化水素系樹脂のマクロ構造(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 1g/l；流量 1ml/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)較正；直列の3本の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。

【0042】

タイヤ用のゴム組成物において、下記の特徴の少なくともいずれか1つを有する炭化水素系可塑化用樹脂を使用することは既知の実務である：

- ・20 よりも高い、より好ましくは30 よりも高い T_g ；

・ 400g/モルと2000g/モルの間の数平均分子量(Mn) ;
・ 4よりも低い、好ましくは3よりも低い多分散性指数(PI) (注: PI = Mw/Mn、Mwは質量平均分子量である)。

さらに好ましくは、この炭化水素系可塑化用樹脂は、上記好ましい特徴の全てを示す。

【 0 0 4 3 】

特に、これらの可塑化用樹脂をシクロペンタジエン(CPDと略記する)またはジシクロペンタジエン(DCPDと略記する)のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、テルペンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、C₅留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、およびこれらの樹脂の混合物からなる群から選択することは、既知の実務である。

【 0 0 4 4 】

本出願人は、これらの芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂のうち、スチレン、本質的にエチレンおよびジシクロペンタジエンの各単位を含むジシクロペンタジエン樹脂が、主としてSBRをベースとし且つ90m²/g以上のCTAB比表面積を有するカーボンブラックを含有する組成物において使用したところ、驚くべきことに、改良された性質を得るのを可能にすることを見出した。

“本質的に”とは、上記樹脂が、少なくとも80%の、スチレン、エチレンおよびジシクロペンタジエンの各単位から選ばれた単位を含むという事実を意味するものと理解されたい。

【 0 0 4 5 】

さらにより好ましくは、本発明において適切な上記芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂は、少なくとも90%の、スチレン、エチレンおよびジシクロペンタジエンの各単位から選ばれた単位を含む。

【 0 0 4 6 】

本発明に従う樹脂の例としては、特に、Rutgers社から販売されているNovares TC160 (Mn = 710g/モル ; Mw = 2000g/モル ; PI = 2.8、Tg = 106)またはNovares TC100 (Mn = 460g/モル ; Mw = 840g/モル ; PI = 1.8、Tg = 42)のような10%と30%の間のジシクロペンタジエン単位を有する芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂である。

【 0 0 4 7 】

芳香族ジシクロペンタジエン樹脂の含有量は、好ましくは、2~40phrである。好ましくは、芳香族ジシクロペンタジエン樹脂の含有量は、上記ゴム組成物が、本発明に従い、65 phr以下の含有量のカーボンブラックを含む場合、より好ましくは2~20phrの範囲であり、さらに好ましくは可塑化用樹脂の含有量は、4~15phr、さらにより好ましくは5~13phrの範囲である。

【 0 0 4 8 】

上記最少値よりも低いと、目標とする技術的效果が不十分であることを検認し得、一方、上記上限値よりも高いと、該当するゴム組成物において目標とする諸性質の妥協点がもはや達成されない。

【 0 0 4 9 】

架橋系

架橋系は、好ましくは、加硫系、即ち、好ましくは、イオウ(またはイオウ供与体)と一次加硫促進剤とをベースとする系である。酸化亜鉛、ステアリン酸または等価の化合物、或いはグアニジン誘導体(特に、ジフェニルグアニジン)のような各種既知の二次加硫促進剤または加硫活性化剤をこの基本加硫系に添加し、後述するような第1の非生産段階および/または千三段階において混和させる。

【 0 0 5 0 】

イオウは、0.5phrと12phrの間、特に1phrと10phrの間、例えば0.5phrと3.0phrの間の好ましい含有量で使用する。一次加硫促進剤は、好ましくは0.5phrと10phrの間、より好ましくは0.5phrと5.0phrの間の好ましい含有量で使用する。

【 0 0 5 1 】

(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

10

20

30

40

50

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、或いは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し得る。これらの促進剤は、例えば、2-メルカプトベンゾチアジルスルフィド(“MBTS”と略記する)、テトラベンジルチウラムジルスルフィド(“TBZTD”)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(“CBS”)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(“DCBS”)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(“TBS”)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンイミド(“TBSI”)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(“ZBEC”)およびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる。

【0052】

各種添加剤

また、本発明に従うゴム組成物は、例えば、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；上述した以外の可塑剤；疲労防止剤；粘着付与剤；例えば、出願WO 02/10269号に記載されているような加工助剤；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のいずれかをベースとする架橋系；加硫促進剤および加硫活性化剤のような、タイヤ、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一般的に使用する通常の添加剤の全部または数種も含む。

【0053】

しかしながら、本発明に従うゴム組成物は、上記芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂以外可塑剤を5phr未満、好ましくは2phr、好ましくは1phr未満のみの含有量で含み得る。

さらに好ましくは、本発明に従うゴム組成物は、上記芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂以外の可塑剤を含まない。

目的の使用における機能に応じて、クレイ、ベントナイト、タルク、チョーク、カオリンのような不活性(すなわち非補強)充填剤を、10phr以下の量、好ましくは5phr以下の量において、上述の補強用充填剤に添加してもよい。

【0054】

ゴム組成物の製造

本発明のゴム組成物は、適切なミキサー内で、当業者にとって周知の一般的な手順に従う2つの連続する製造段階、即ち、130 と200 の間、好ましくは145 と185 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”段階とも称する)、および、その後の、典型的には120 よりも低い、例えば、60 と100 の間の低めの温度において機械加工する第2の段階(“生産”段階とも称する)を使用して製造し、この仕上げ段階において、架橋または加硫系、特に本発明に従う産生物の過酸化物を混入する。

【実施例】

【0055】

III. 本発明の典型的な実施態様

以下の実施例は、本発明を説明することを可能にする；しかしながら、本発明を、これらに実施例のみに限定することはできない。

【0056】

III-1. ゴム組成物の調製

下記の試験を以下の方法で実施する：上記SBR、上記カーボンブラックを、そして、その後、1~2分間混練後に、加硫系を除いた各種他の成分、特に必要に応じての可塑化用樹脂を、70%満たし且つその初期容器温度がおおよそ90 である密閉ミキサー内に導入する。その後、熱機械加工を、1工程(おおよそ5分に等しい混練総時間)において、おおよそ165 の最高“落下”温度に達するまで実施する(非生産段階)。そのようにして得られた混合物を回収し、冷却し、その後、被覆材(存在する場合)および加硫系(イオウおよびスルフェンアミド促進剤)を70 の開放ミキサー(ホモフィニッシャー)上で加え、全てをおおよそ5~6分間混合する(生産段階)。

【0057】

そのようにして得られた組成物を、引続いて、その物理的または機械的性質の測定のためのゴムのスラブ(2~3mmの厚さ)の形にカレンダー加工する。

【0058】

III-2. 試験1

この試験の目的は、可塑化用樹脂を含まないまたは芳香族ジシクロペンタジエン樹脂以外の可塑化用樹脂のみを使用する本発明に従わない組成物と比較して、本発明に従うゴム組成物の改良された性質を実証することである。

【0059】

このため、カーボンブラック N134で補強した100phrのSBRをベースとする9通りの組成物を比較した；これらの組成物は、本質的に下記の技術的特徴により互いに異なる：

- ・組成物C1は、何らの可塑化用樹脂も含まない対照組成物である；
- ・本発明に従わない組成物C2は、6phrのポリリモネン可塑化用樹脂($T_g = 72$)を含む；
- ・本発明に従わない組成物C'2は、12phrの、組成物C2のポリリモネン樹脂と同一のポリリモネン樹脂を含む；
- ・本発明に従わない組成物C3は、6phrのポリリモネン可塑化用樹脂($T_g = 44$)を含む；
- ・本発明に従わない組成物C'3は、12phrの、組成物C3のポリリモネン樹脂と同一のポリリモネン樹脂を含む；
- ・本発明に従う組成物C4は、6phrの芳香族ジシクロペンタジエン樹脂($T_g = 106$)を含む；
- ・本発明に従う組成物C'4は、12phrの、組成物C4の樹脂と同一の樹脂を含む；
- ・本発明に従う組成物C5は、6phrの芳香族ジシクロペンタジエン樹脂($T_g = 42$)を含む；
- ・本発明に従う組成物C'5は、12phrの、組成物C5の樹脂と同一の樹脂を含む。

【0060】

表1および2は、各組成物の配合(表1：phrで表した各種成分の含有量)およびおよそ40分間150 で硬化させた後のそれら組成物の性質(表2)を示している；加硫系は、イオウとスルフェンアミドからなる。

【0061】

表2に照らすと、可塑化用樹脂を含有する組成物は、全て、対照組成物C1と比較して各組成物の限界特性(引裂性または破壊)を改良するのを可能にしていることは明白である。

【0062】

しかしながら、驚くべきことに、本発明に従う組成物C4およびC5が、組成物C2およびC3と比較して、極めて有意に大きい改良を可能にしていることが明白である：

- ・組成物C1と比較しての組成物C2およびC3における20~22%程度の破壊エネルギーの上昇、さらに、組成物C1と比較しての本発明に従う組成物C4およびC5における30~35%の上昇；
- ・組成物C1と比較しての組成物C2およびC3における22%程度のエネルギーの上昇、さらに、組成物C1と比較しての本発明に従う組成物C4およびC5における50%の上昇。

この差異は、組成物C' (12phrの樹脂を含む)においてより一層顕著である。

この効果は、これら各樹脂の T_g との関連ではなくて単にこれら樹脂の化学構造との関連を可能にしていることから、なお一層驚くべきことである。

【0063】

III-3. 試験2

この試験の目的は、試験1とは別の等級からの $90m^2/g$ 以上のCTAB比表面積を有するもう1つのカーボンブラックを含む、可塑化用樹脂を含まないまたは芳香族ジシクロペンタジエン樹脂以外の可塑化用樹脂のみを使用する本発明に従わない組成物と比較しての本発明に従うゴム組成物の改良された性質を実証することである。

【0064】

10

20

30

40

50

この試験の 9 通りの組成物は、本質的に下記の技術的特徴によって異なる：

このため、カーボンブラック N234で補強した100phrのSBRをベースとする 9 通りの組成物を比較した；これらの組成物は、本質的に下記の技術的特徴により互いに異なる：

- ・ 組成物C6は、何らの可塑化用樹脂も含まない対照組成物である；
- ・ 本発明に従わない組成物C7は、6phrのポリリモネン可塑化用樹脂($T_g = 72$)を含む；
- ・ 本発明に従わない組成物C' 7は、12phrの、組成物C7のポリリモネン樹脂と同一のポリリモネン樹脂を含む；
- ・ 本発明に従わない組成物C8は、6phrのポリリモネン可塑化用樹脂($T_g = 44$)を含む；
- ・ 本発明に従わない組成物C' 8は、12phrの、組成物C8のポリリモネン樹脂と同一のポリリモネン樹脂を含む；
- ・ 本発明に従う組成物C9は、6phrの芳香族ジシクロペンタジエン樹脂($T_g = 106$)を含む；
- ・ 本発明に従う組成物C' 9は、12phrの、組成物C9の樹脂と同一の樹脂を含む；
- ・ 本発明に従う組成物C10は、6phrの芳香族ジシクロペンタジエン樹脂($T_g = 42$)を含む；
- ・ 本発明に従う組成物C' 10は、12phrの、組成物C10の樹脂と同一の樹脂を含む。

【 0 0 6 5 】

表 3 および 4 は、各組成物の配合(表 3 : phrで表した各種成分の含有量)およびおよそ40分間150 で硬化させた後のこれら組成物の性質(表 4)を示している；加硫系は、イオウとスルフェンアミドからなる。

【 0 0 6 6 】

表 4 に照らすと、異なる等級のカーボンブラックによる試験 1 において観察された現象と同じ現象が観察される。

【 0 0 6 7 】

即ち、これらの実施例は、ゴム組成物における、微細な補強用充填剤、即ち、 $90\text{m}^2/\text{g}$ 以上の CTAB比表面積を有するカーボンブラックの、特定タイプの可塑化用樹脂、即ち、芳香族ジシクロペンタジエン可塑化用樹脂と組合せた使用がこれらの組成物を有意に且つ驚くべきほどに改良するのを可能にしていることを証明している。

【 0 0 6 8 】

表 1.

組成物	C1	C2	C' 2	C3	C' 3	C4	C' 4	C5	C' 5
SBR (1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック (2)	55	55	55	55	55	55	55	55	55
可塑化用樹脂 (3)	-	6	12	-	-	-	-	-	-
可塑化用樹脂 (4)	-	-	-	6	12	-	-	-	-
可塑化用樹脂 (5)	-	-	-	-	-	6	12	-	-
可塑化用樹脂 (6)	-	-	-	-	-	-	-	6	12
酸化防止剤 (7)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
酸化亜鉛 (8)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸d (9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
イオウ	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
促進剤 (10)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3

(1) 25%のスチレン、27%の1,2-ポリブタジエン単位および48%のトランス-1,4-ポリブタジエン単位を含むSSBR (Tg = -48°C) ; 乾燥SBRとして表す含有量 (9%のMESオイルによって増量したSBR、即ち、SSBR×オイルの総量は76phrに等しい) ;

(2) Cabot Corporation社から販売されているN134 (GTAB 130m²/g) ;

(3) Arizona社から販売されているSYLVARES 7125 ポリリモノネ樹脂 (Tg = 72°C、軟化点 = 120°C) ;

(4) ポリリモノネ樹脂 (Gray Valley社からのResine THER 8644) ;

(5) Rutgers社から販売されているNovares TC160樹脂 (Mn = 710g/モル ; Mw = 2000g/モル ; PI = 2.8、Tg = 106°C) ;

(6) Rutgers社から販売されているNovares TC100樹脂 (Mn = 460g/モル ; Mw = 840g/モル ; PI = 1.8、Tg = 42°C) ; ;

(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) 酸化亜鉛 (工業級 ; Uniqore社) ;

(9) Stearin (Pristerene 4931 ; Uniqema社) ;

(10) N-シクロヘキシル-2-ベンゾアゾールスルフェンアミド (Flexsys社からのSantocure CBS)。

表 2

組成物	C1	C2	C' 2	C3	C' 3	C4	C' 4	C5	C' 5
破断点伸び (%)	419	513	579	506	565	542	710	566	784
破壊応力 (MPa)	14	13	13	13	12	13	11	13	12
破壊エネルギー	57	68	74	64	66	70	81	71	90
DRD (%)	199	248	264	251	284	283	502	293	465
FRD (N/mm)	47.0	46.3	41.4	46.0	42.8	50.1	61.7	47.6	51.7
エネルギー	93	115	109	115	122	142	310	139	240

表 3

組成物	C6	C7	C' 7	C8	C' 8	C9	C' 9	C10	C' 10
SBR (1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック (11)	55	55	55	55	55	55	55	55	55
可塑化用樹脂 (3)	-	6	12	-	-	-	-	-	-
可塑化用樹脂 (4)	-	-	-	6	12	-	-	-	-
可塑化用樹脂 (5)	-	-	-	-	-	6	12	-	-
可塑化用樹脂 (6)	-	-	-	-	-	-	-	6	12
酸化防止剤 (7)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
酸化亜鉛 (8)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸d (9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
イオウ	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
促進剤 (10)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3

(11) Cabot Corporation社から販売されているN234 (CTAB 115m²/g)。

表 4

組成物	C6	C7	C' 7	C8	C' 8	C9	C' 9	C10	C' 10
破断点伸び (%)	417	518	575	488	565	619	778	595	769
破壊応力 (MPa)	14	14	12	13	12	13	12	13	12
破壊エネルギー	58	70	70	63	67	82	92	79	92
DRD (%)	210	263	272	240	279	294	499	289	449
FRD (N/mm)	53.3	54.3	45.4	48.2	44.7	50.1	57.9	50.9	57.4
エネルギー	112	143	124	116	125	147	289	147	258

10

20

30

40

フロントページの続き

(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 100111796

弁理士 服部 博信

(72)発明者 ベラン セシル

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファク
 チュール フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ
 3 5

(72)発明者 ゴンカルヴス オリヴィエ

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファク
 チュール フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ
 3 5

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特公昭48 - 038615 (JP, B1)

特開昭50 - 154903 (JP, A)

特開昭62 - 011765 (JP, A)

特開平02 - 064139 (JP, A)

特開平07 - 330989 (JP, A)

特開2001 - 089597 (JP, A)

特開2004 - 137463 (JP, A)

特開2009 - 155526 (JP, A)

特開2009 - 263403 (JP, A)

特開2011 - 137067 (JP, A)

12394の化学商品, 化学工業日報社, 1994年 1月26日, 1027-1029

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 25/00 - 25/18

C08L 9/00 - 9/10

C08L 57/00 - 57/12

C08L 65/00

B60C 1/00 - 19/12