

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5538717号
(P5538717)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 9/00	(2006.01)	CO8L 9/00
CO8K 3/00	(2006.01)	CO8K 3/00
CO8L 91/00	(2006.01)	CO8L 91/00
CO8L 55/00	(2006.01)	CO8L 55/00
CO8J 3/20	(2006.01)	CO8J 3/20

CE QA 請求項の数 15 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-525413 (P2008-525413)
(86) (22) 出願日	平成18年7月18日 (2006.7.18)
(65) 公表番号	特表2009-504810 (P2009-504810A)
(43) 公表日	平成21年2月5日 (2009.2.5)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2006/007056
(87) 國際公開番号	W02007/017060
(87) 國際公開日	平成19年2月15日 (2007.2.15)
審査請求日	平成21年7月10日 (2009.7.10)
(31) 優先権主張番号	0508502
(32) 優先日	平成17年8月8日 (2005.8.8)
(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 袞男
(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゴム組成物用の可塑系

(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、可塑系および架橋系をベースとし、前記可塑系が、下記を含むことを特徴とするゴム組成物(phr = エラストマー100質量部当たりの質量部)：

5~35phrのMESまたはTDAEオイル；

5~35phrのリモネンとスチレンのコポリマー樹脂。

【請求項 2】

前記樹脂のガラス転移温度が、25 よりも高い、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

前記樹脂の数平均分子量が、400~2000g/モルである、請求項1記載の組成物。 10

【請求項 4】

前記樹脂の量が、5~25phrである、請求項1記載の組成物。

【請求項 5】

MESまたはTDAEオイルの量が、10~30phrである、請求項1記載の組成物。

【請求項 6】

総可塑系量が、15~45phrである、請求項1記載の組成物。

【請求項 7】

前記可塑系が、5~35phrのグリセリン不飽和(C_{12} ~ C_{22})脂肪酸トリエステルをさらに含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 8】

前記トリエステルが、グリセリントリオレアートである、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】

総可塑系量が、20～70phr である、請求項 7 又は 8 記載の組成物。

【請求項 10】

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、イソプレンコポリマー類およびこれらエラストマーのブレンドからなる群から選ばれる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 11】

請求項 1 記載のゴム組成物を含むタイヤ。

10

【請求項 12】

請求項 1 記載のゴム組成物を含むタイヤトレッド。

【請求項 13】

ジエンエラストマーを含むジエンゴム組成物の可塑化に使用するための可塑系であって
MESまたはTDAEオイルと、5～35 phr(phr = エラストマー100質量部当りの質量部)の
リモネン/スチレンコポリマーから形成された樹脂とを含むことを特徴とする可塑系。

【請求項 14】

グリセリン不飽和(C₁₂～C₂₂)脂肪酸トリエステルをさらに含む、請求項 13 記載の可塑系。

【請求項 15】

前記トリエステルが、グリセリントリオレアートである、請求項 14 記載の可塑系。

20

【発明の詳細な説明】**【発明の詳細な説明】****【0001】****(技術分野)**

本発明は、とりわけ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する。さら詳細には、本発明は、そのような組成物を可塑化するのに使用し得る可塑系に関する。

(背景技術)

タイヤ用のゴム組成物は、知られているとおり、生状態の該組成物の加工性、さらには、例えばタイヤトレッドの場合における、湿潤地面でのそのグリップ性またはその耐摩耗性および耐切断性のような硬化状態での幾つかのそれらの使用特性を改善するために、ある種のジエンエラストマーの製造または合成において使用する可塑剤を含む。

極めて長い間、可塑剤は、本質的に、石油に由来し高度に芳香族性の、DAE (“留出芳香族系抽出物(Distillate Aromatic Extracts)”)の名称で知られているオイル類であり、可塑剤のこの目的を奏するために使用されている。多くのタイヤ製造業者は、今日、環境的な理由により、これらのDAEオイルを、“非芳香族”タイプの代替オイル類、とりわけ、極めて低レベルの多環芳香族物(およそ20～50倍低い)に特徴を有する“MES” (“中度抽出溶媒和物(Medium Extracted Solvates)”)または“TDEA” (“処理留出芳香族系抽出物(Treated Distillate Aromatic Extracts)”)オイル類によって次第に置換わることを予想している。

30

本出願人等は、タイヤ組成物におけるDAE芳香族オイルのこれらMESまたはTDAEオイルによる置換えが、予想に反して、上記組成物の耐摩耗性および耐切断性の低下に反映され、この低下は、ある種の用途において、とりわけ、タイヤトレッドのチッピングの問題に関して全体的に許容し得なくさえなり得ることに注目した。

40

“チッピング”(即ち、“スケーリング”)は、ある種の過酷な走行条件下においてトレッドの構成成分“ゴム”(またはゴム組成物)から引きちぎられる剥れの形の層状表面片に相応する既知の劣化メカニズムである。この問題は、種々のタイプの表層土(そのある種ものは石が多く相対的に過酷である)上を走行しなければならない道路外車両用または建設もしくは土木工事現場において見出せる車両用のタイヤにおいてとりわけ遭遇する；こ

50

の問題は、例えば、この問題を克服する幾つかの解決法と一緒に、特許出願 EP-A-0 030 579号(またはAU-A-6429780号)およびFR-A-2 080 661号(またはGB-A-1 343 487号)に記載されている。

【0002】

(発明の開示)

研究の継続中、本出願人等は、これらのMESまたはTDAEオイルの1部をもう1種の特定の可塑剤によって置換えることにより、上記の問題を解決し得るのみならず、さらに驚くべきことに、可塑剤として通常の芳香族オイルを使用するゴム組成物の耐摩耗性および耐切断性をも改善し得ることを見出した。

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、可塑系および架橋系をベースとし、前記可塑系が、下記を含むことを特徴とするゴム組成物である(phr = エラストマー100質量部当りの質量部)：

5~35phrのMESまたはTDAEオイル；

5~35phrのテルペン/ビニル芳香族コポリマー樹脂。

本発明のもう1つの主題は、改良された耐摩耗性および耐切断性を示すゴム組成物の製造方法であり、この組成物は、ジエンエラストマー、補強用充填剤、可塑系および架橋系をベースとし、上記方法は、下記の工程：

- ・ジエンエラストマー中に、第1の“非生産”と称する段階において、少なくとも補強用充填剤および可塑系を、全体を、1回以上、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り混入する工程；

- ・混合物全体を100未満の温度に冷却する工程；

- ・その後、第2の“生産”と称する段階において、前記架橋系を混入する工程；

- ・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、上記可塑系が、下記を含むことを特徴とする：

5~35phrのMESまたはTDAEオイル；

5~35phrのテルペン/ビニル芳香族コポリマー樹脂。

【0003】

また、本発明は、それ自体、MESまたはTDAEオイルとテルペン/ビニル芳香族コポリマー樹脂を組合せて含むジエンゴム組成物を可塑化するのに使用し得る可塑化系、並びにそのような系のジエンゴム組成物を可塑化するための使用にも関する。

本発明のもう1つの主題は、本発明に従う組成物の、あらゆるタイヤまたはタイヤ/自動車連結系を意図するゴム製の最終物品または半製品、例えば、タイヤ用のタイヤ内部安全支持体、ホイール、ゴムスプリング、エラストマー接合部、他の懸架要素および振動ダンパーの製造における使用に関する。

本発明の特定の主題は、本発明に従う組成物の、タイヤ類またはこれらタイヤ用に意図するゴム製の半製品の製造における使用に関し、これらの半製品は、好ましくは、トレッド、クラウン補強ブライ、サイドウォール、カーカス補強ブライ、ビーズ、プロテクター、下地層、ゴムブロック、および他の内部ゴム、とりわけタイヤの上記領域間の結合または界面を与えるよう意図するデカップリングゴムからなる群から選ばれる。

本発明のさらに具体的な主題は、本発明に従う組成物の、改良された耐切断性および耐チッピング性を有するタイヤトレッドの製造における使用である。

本発明のさらなる主題は、本発明に従うエラストマー組成物を含む場合のゴム製の最終物品または半製品自体、とりわけ、タイヤおよびタイヤ用の半製品である。本発明に従うタイヤは、とりわけ、乗用車、例えば、二輪車(オートバイ、自転車)；バン類、重量物車両(即ち、地下鉄、バス、重量道路輸送車両(トラック、トラクター、トレーラー類)または道路外車両、重量農業用車両または土木機械器具から選ばれる産業用車両；航空機；および他の輸送用または作業用車両用に意図する。

本発明およびその利点は、以下の詳細な説明および例示としての実施態様に照らして容易に理解し得るであろう。

【0004】

10

20

30

40

50

(発明を実施するための最良の形態)

発明の詳細な説明

とりわけタイヤまたはタイヤトレッドの製造において使用し得る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、架橋系および特定の可塑系をベースとする。

“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り、これらベース構成成分のある種のものは、上記組成物製造の種々の段階において、とりわけその架橋または加硫中に、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し得る。

本説明においては、特に明確に断らない限り、示したパーセント(%)は、全て質量%である。

10

ジエンエラストマー

用語“ジエン”エラストマーまたはゴムは、知られているとおり、ジエンモノマー類(共役型またはそうでないにしろ、2個の炭素-炭素二重結合を担持するモノマー類)に少なくとも1部由来する(1種以上の)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。

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。用語“本質的に不飽和”とは、一般的に15%(モル%)よりも多いジエン由来(共役ジエン類)の単位量を有する共役ジエンモノマー類に少なくとも1部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タイプのジエン類と-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、とりわけ、“本質的に飽和”的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由来単位量)として説明し得る。“本質的に不飽和”的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%よりも多いジエン由来(共役ジエン類)の単位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

【0005】

これらの定義を考慮すると、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なる用語は、より詳細には、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；

30

(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) エチレンおよび3~6個の炭素原子を有する-オレフィンと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、例えば、エチレンおよびプロピレンととりわけ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；および、

(d) イソブテンとイソブ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。

40

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、とりわけ上記のタイプ(a)または(b)の本質的に不飽和のジエンエラストマー類によって実施することを理解されたい。

以下のものは、共役ジエン類としてとりわけ適している：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-ブタジエンまたは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-ペンタジエンまたは2,4-ヘキサジエン。以下のものは、例えば、ビニル芳香族化合物として適している：スチレン；オルソ-、メタ-またはパラ-メチルスチレン；“ビニルトルエン”市販混合物；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

50

ニルメチレン；ジビニルベンゼンまたはビニルナフタレン。

【0006】

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、使用する重合条件に、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。これらのエラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、序列または微細序列ブロックであり得、分散液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/または星型枝分れ剤(star-branched agent)或いは官能化剤によってカップリング化および/または星型枝分れ化或いは官能化し得る。

以下のものが適し得る：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および-40～-80 のガラス転移温度(Tg, ASTM D3418に従って測定)を有するコポリマー類；または、イソブレン/スチレンコポリマー類、とりわけ、5%～50質量%のスチレン含有量および-25～-50 のTgを有するコポリマー類。ブタジエン/スチレン/イソブレンコポリマー類の場合は、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-単位含有量および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、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/イソブレンコポリマーが、とりわけ適している。

【0007】

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およびこれらエラストマー類のブレンドからなる高不飽和ジエンエラストマーの群から選択する。そのようなコポリマー類は、さらに好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)類、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)類、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)類およびイソブレン/ブタジエン/スチレン-コポリマー(SBIR)類からなる群から選択する。

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")または溶液中で調製したSBR("S-SBR"))のいずれか)、またはSBR/BR、SBR/NR(またはSBR/IR)、或いはBR/NR(またはBR/IR)のブレンドである。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%のブタジエン成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を使用する；そのようなSBRは、有利には、好ましくは90%よりも多いシス-1,4結合を有するBRとのブレンドとして使用し得る。

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(50phrよりも多くが)、イソブレンエラストマーである。この態様は、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(例えば、産業車両用)、クラウン補強ブライ(例えば、作動ブライ、保護ブライまたはフーピングブライ)、カーカス補強ブライ、サイドウォール、ビーズ、プロテクター、下地層、ゴムブロックおよびタイヤの上記領域間の界面を提供する他の内部ゴムのゴムマトリックスを構成するように意図する場合である。

“イソブレンエラストマー”なる表現は、知られている通り、イソブ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)、合成ポリイソブレン(IR)類、各種イソブレンコポリマー類およびこれらのエラストマーのブレンドからなる群から選ばれるジエン

10

20

30

40

50

エラストマーを意味するものと理解されたい。イソブレンコポリマーのうちでは、とりわけ、イソブテン/イソブレンコポリマー(ブチルゴム; IIR)、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)、イソブレン-ブタジエンコポリマー(BIR)またはイソブレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)類が挙げられる。このイソブ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-ポリイソブレンであり；これらの合成ポリイソブレンのうちでは、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結合量(モル%)を有するポリイソブレンを使用する。

【 0 0 0 8 】

もう1つの特定の実施態様によれば、とりわけタイヤサイドウォール用またはチューブレスタイヤの気密内部ゴム(または他の空気不透過性コンポーネント)用に意図する場合、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コポリマーまたはブチルゴム(必要に応じて塩素化または臭素化した)を、これらのコポリマーを単独で使用する或いは上述したような高不飽和ジエンエラストマー、とりわけ、NRまたはIR、BRまたはSBRとのブレンドとして使用するかの如何にかかわらず、含有し得る。10

本発明のもう1つの好ましい実施態様によれば、上記ゴム組成物は、(1種以上の)-65 ~ -10 のTgを示す“高Tg”ジエンエラストマーと(1種以上の)-110 ~ -80、好ましくは-105 ~ -90のTgを示す“低Tg”ジエンエラストマーとのブレンドを含む。高Tgエラストマーは、好ましくは、S-SBR類、E-SBR類、天然ゴム、合成ポリイソブレン類(好ましくは95%よりも多いシス-1,4-構造量を示す)、BIR類、SIR類、SBIR類およびこれらのエラストマーのブレンドからなる群から選ばれる。低Tgエラストマーは、好ましくは、少なくとも70%に等しい量のブタジエン単位を含む；低Tgエラストマーは、好ましくは、90%よりも多いシス-1,4-構造量を示すポリブタジエン(BR)からなる。20

本発明のもう1つの特定の実施態様によれば、上記ゴム組成物は、例えば、40~100phr、とりわけ50~100phrの高Tgエラストマーを、0~60phr、とりわけ0~50phrの低Tgエラストマー、例えば、100phrの溶液中で調製したスチレンとブタジエンとの1種以上のコポリマーとのブレンドとして含む。

本発明のもう1つの特定の実施態様によれば、本発明に従う組成物のジエンエラストマーは、90%よりも多いシス-1,4-構造量を示すBR(低Tgエラストマーとして)とS-SBRまたはE-SBR(高Tgエラストマーとして)とのブレンドを含む。30

本発明の組成物は、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ブレンドを含み得、上記のジエンエラストマー(1種以上)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と、或いはエラストマー以外のポリマー類、例えば、熱可塑性ポリマーとさえも組合せて使用し得る。

【 0 0 0 9 】

補強用充填剤

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既知の補強用充填剤、例えば、カーボンブラックのような有機充填剤、或いはカップリング剤によって結合させるシリカのような補強用無機充填剤を使用することができる。40

全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するHAF、ISAFまたはSAFタイプのブラック類(“タイヤグレード”ブラック類)がカーボンブラックとして適している。後者のうちでは、とりわけ、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(ASTMグレード)の補強用カーボンブラック、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、N682またはN772)が挙げられる。

用語“補強用無機充填剤”とは、本特許出願においては、定義すれば、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、通常のタイヤグレードカーボンブラックとその補強役割において置換わり得、カーボンブラックに対比して“白色”充填剤、“透明”充填剤或いは“非黒

10

20

30

40

50

色”充填剤としてさえも知られている、その色合およびその由来(天然または合成)の如何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；そのような充填剤は、知かれているとおり、一般にその表面のヒドロキシル(-OH)基の存在に特徴を有する。

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であれ、補強用無機充填剤に付与した物理的状態は、重要ではない。勿論、補強用無機充填剤なる用語は、種々の補強用無機充填剤、とりわけ、下記で説明するような高分散性シリカ質および/またはアルミニウム質充填剤の混合物を意味することも理解されたい。

【0010】

シリカ質タイプ、とりわけ、シリカ(SiO₂)、またはアルミニウム質タイプ、とりわけ、アルミナ(Al₂O₃)の鉱質充填剤が、補強用無機充填剤として適している。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450m²/g未満、好ましくは30～400m²/gのBET表面積およびCTAB比表面積を示す任意の沈降または火成シリカであり得る。高分散性(“HD”)沈降シリカとしては、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 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および8755シリカ類、または出願WO 03/16387号に開示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。補強用アルミナの例としては、Baikowski社からの“Baikalox”“A125”または“CR125”アルミナ類、Condea社からの“APA-100RDX”アルミナ、Degussa社からの“Aluminoxid C”アルミナ、またはSumitomo Chemicals社からのAKP-G015アルミナを挙げることができる。

また、使用することのできる無機充填剤の他の例としては、補強用(酸化)水酸化アルミニウム、酸化チタン類または炭化ケイ素類も挙げができる(例えば、出願WO 02/053634号またはUS 2004/030017号を参照されたい)。

本発明の組成物を低転がり抵抗性を有するタイヤトレッド用に意図する場合、使用する補強用無機充填剤は、とりわけ該充填剤がシリカである場合、好ましくは45～400m²/g、より好ましくは60～300m²/gのBET表面積を有する。

好ましくは、補強用充填剤全体(カーボンブラックおよび/または補強用無機充填剤)の量は、20～200phr、より好ましくは30～150phrであり、最適量は、知かれているとおり、目的とする特定の用途に応じて異なる：例えば、自転車タイヤにおいて期待される補強レベルは、勿論、継続的に高速で回転し得るタイヤ、例えば、オートバイタイヤ、乗用車用タイヤまたは重量物車両のような実用車用のタイヤにおいて必要とする補強レベルよりも低い。

【0011】

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には、知かれている通り、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十分な結合を与えるように意図する少なくとも二官能性のカップリング(即ち、結合剤)、とりわけ、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を使用する。

とりわけ、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)に開示されているような、その特定の構造により、“対称”または“非対称”と称するポリ硫化シラン類を使用する。

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”的ポリ硫化シラン類である：

(I) Z-A-S_n-A-Z

(式中、nは、2～8(好ましくは2～5)の整数であり；

Aは、二価の炭化水素基(好ましくはC₁～C₁₈アルキレン基またはC₆～C₁₂アリーレン基、とりわけC₁～C₁₀、とりわけC₁～C₄アルキレン基、特にプロピレン)であり；

Zは、下記の式の1つに相応する：

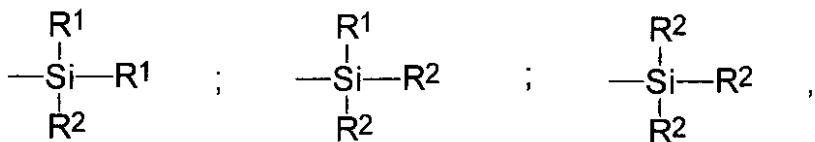
10

20

30

40

【化1】



(式中、基R¹は、置換されていないかまたは置換されており、互いに同一かまたは異なるものであって、C₁～C₁₈アルキル基、C₅～C₁₈シクロアルキル基またはC₆～C₁₈アリール基(好ましくはC₁～C₆アルキル基、シクロヘキシル基またはフェニル基、とりわけC₁～C₄アルキル基、とりわけメチルおよび/またはエチル)を示し；

10

基R²は、置換されていないかまたは置換されており、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アルコキシルまたはC₅～C₈シクロアルコキシル基の中から選ばれた基、より好ましくは、C₁～C₄アルコキシル基、とりわけメトキシルおよびエトキシルから選ばれた基)を示す)。

上記式(I)に相応するアルコキシランポリスルフィド類の混合物、とりわけ商業的に入手し得る通常の混合物の場合、“n”指数の平均値は、好ましくは2～5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、アルコキシランジスルフィド(n = 2)によっても有利に実施し得る。

【0012】

20

シランポリスルフィドの例としては、とりわけ、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)またはビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド類のような、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)ポリスルフィド類(とりわけ、ジスルフィド類、トリスルフィド類、テトラスルフィド類)が挙げられる。これらの化合物のうちでは、とりわけ、式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂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、または式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂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)ジスルフィドを使用する。また、好ましい例としては、特許出願WO 02/083782号(またはUS 2004/132880号)に開示されているような、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(とりわけ、ジスルフィド類、トリスルフィド類また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)テトラスルフィドが挙げられる。

30

上記のアルコキシランポリスルフィド以外のカップリング剤としては、とりわけ、特許出願WO 02/30939号(米国特許第6 774 255号)およびWO 02/31041号(US 2004/051210号)に開示されているような、二官能性POP(ポリオルガノシロキサン)類またはヒドロキシランポリスルフィド類(上記式Iにおいて、R² = OH)が挙げられる。

本発明に従うゴム組成物においては、カップリング剤の含有量は、好ましくは4～12phr、より好ましくは3～8phrである。

カップリング剤は、ジエンエラストマーまたは補強用無機充填剤に前以ってグラフトさせ得る。しかしながら、とりわけ生状態の組成物のより良好な加工性を理由として、補強用無機充填剤にグラフトさせるか或いは遊離状態(即ち、グラフトさせてない)カップリング剤を使用するのが好ましい。

40

【0013】

可塑系

結果として、本発明のゴム組成物は、少なくとも下記を含む可塑系を使用するという本質的な特徴を有する：

5～35phrのMESまたはTDAEオイル；

5～35phrの少なくとも1種のテルペンモノマーと少なくとも1種のビニル芳香族モノマーとのコポリマーから形成された樹脂。

MESまたはTDAEオイルは、当業者にとって周知である；例えば、“Safe Process Oils f

50

or Tires with Low Environmental Impact”と題した最近の刊行物：KGK (Kautschuk Gummi Kunstoffe), 52nd year, No.12/99, pp. 799-805を参照されたい。通常の芳香族オイルの代替物としてのそのようなオイル類の使用を開示している特許出願は、例えば、EP-A-1 179 560号(またはUS2002/0045697号)またはEP-A-1 270 657号である。

MESオイル(“抽出”または“水素処理”タイプのいずれかである)またはTDAEオイルの例としては、例えば、ExxonMobil社から品名“Flexon 683”として、H&R European社から“Vivatec 200”または“Vivatec 500”として、Total社から“Plaxolene MS”として、またはShell社から“Catenex SNR”として販売されている製品を挙げることができる。

テルペン/ビニル芳香族コポリマー、とりわけ、テルペン/スチレンコポリマーから形成された樹脂(用語“樹脂”とは周囲温度で固体である出発化合物についての定義によって限定されることを思い起されたい)は、周知である；これらの樹脂は、今日まで、食品工業における接着剤(粘着剤)として或いはタイヤゴム組成物における可塑剤または加工助剤としての用途において本質的に使用されている。10

例えば、スチレン；オルソ-、メタ-またはパラ-メチルスチレン；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；クロロスチレン；ビニルメシチレン；ジビニルベンゼンおよびビニルナフタレンは、ビニル芳香族モノマーとして適切である。好ましくは、ビニル芳香族化合物は、スチレンである。

用語“テルペン”は、この場合、知られている通り、モノマー類の-ピネン、-ピネンおよびリモネンと結び付く。好ましくは、リモネンモノマー、即ち、知られている通り3つの可能性ある異性体：L-リモネン(左旋性鏡像体)、D-リモネン(右旋性鏡像体)またはジペンテン(右旋性および左旋性鏡像体のラセミ体)の形のリモネン存在物を使用する。20

【0014】

商業的に入手し得るリモネン/スチレンコポリマーから形成された樹脂の例としては、例えば、DRT社からの製品“Dercolyte TS 105”並びにArizona Chemical Company社からの製品“ZT115LT”および“ZT5100”を挙げることができる。

また、そのような樹脂は、例えば、次のような既知の重合方法に従っても調製し得る：反応器に、1380mlのトルエンと6gの三塩化アルミニウム(Aldrich社製品、純度 = 99%)を装入する。懸濁液を25 $^{\circ}$ Cとする。196gのスチレンと204gのリモネン(または4-イソプロペニル-1-メチル-1-シクロヘキセン；Fluka社製品；純度 99%)からなるモノマー混合物を、懸濁液に5分間に亘って滴下により添加する。反応混合物の温度は、58 $^{\circ}$ Cに上昇する。15分間重合させた後、反応を250mlの脱イオン水により中断する。有機相を回収する。酸化防止剤(例えば、1.6gの2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール)を溶液中の樹脂に添加してもよい。大部分のトルエンを、回転蒸発器上で、減圧下に70 $^{\circ}$ Cで除去する。最終生成物は、200 $^{\circ}$ Cのオーブン内で減圧下に乾燥させた後に得られる。リモネン/スチレンコポリマーから形成された樹脂(T_g = 52 $^{\circ}$ C； M_n = 720, I_p = 1.4)は、そのようにして、モノマー類の完全転換率(99~100%；ガスクロマトグラフィーによる)でもって、色合いがベージュであり且つ周囲温度において硬質で脆くて砕けやすい物質の形で得られる。30

テルペン/ビニル芳香族コポリマーから形成された樹脂の量は、5~35phrでなければならない。上記の最低量よりも低いと、目標とする技術的効果は不適切であり、一方、35phrよりも高いと、混合装置に対しての生状態の組成物の粘着性が工業的見地から全体的に許容し得なくなる。この理由により、この樹脂量は、好ましくは5~25phr、より好ましくは5~20phrである。40

MESまたはTDAEオイルの量は、好ましくは10~30phr、より好ましくは10~25phrであり、また、MESおよび/またはTDAEオイルおよび上記樹脂を含む本発明の総可塑化系量は、好ましくは15~45phr、より好ましくは20~40phrである。

【0015】

テルペン/ビニル芳香族コポリマーから、とりわけテルペン/スチレンコポリマーから形成された樹脂は、下記の好ましい特性の少なくとも1つ(好ましくは全部)を示す：

25 よりも高い(とりわけ30 よりも高い) T_g ；

10

20

30

40

50

400 ~ 2000g/モルの数平均分子量(Mn) ;

3よりも低い多分子性指数(IP) (注記 : IP = Mw/Mn、Mwは質量平均分子量) ;

各々5% ~ 95% (とりわけ10 ~ 90%) であるテルペンモノマー(とりわけリモネン)に由来する単位量とビニル芳香族モノマー(とりわけスチレン)に由来する単位量。

さらにより好ましくは、この樹脂は、下記の好ましい特性の少なくとも1つ(好ましくは全部)を示す :

30 ~ 80 (とりわけ35 ~ 60) のTg ;

600 ~ 1500g/モルの分子量Mn ;

2.5よりも低い多分子性指数Pi ;

40% よりも多い(とりわけ40 ~ 90%) のビニル芳香族モノマー(とりわけスチレン)に由来する単位量。 10

ガラス転移温度Tgは、規格ASTM D3418 (1999年)に従い、DSC(示差走査熱量測定法)により既知の方法で測定する。

テルペン/ビニル芳香族コポリマーのマクロ構造(Mw、MnおよびIp)は、立体排除クロマトグラフィー(SEC)により測定する: 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 μm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; 直列で3本の "Waters" カラムセット("Styragel" HR4E、HR1およびHR0.5); 示差屈折率検出器("Waters 2410")による検出; および、その関連操作ソフトウェア("Waters empower")。

【0016】

本発明の好ましい実施態様によれば、とりわけ本発明の組成物をタイヤトレッド用に意図する場合、本発明の可塑化系は、5 ~ 35phr(より一般的には10 ~ 30phr)のグリセリン不飽和(C₁₂ ~ C₂₂)脂肪酸トリエステル、とりわけ、例えば、ヒマワリまたはナタネ植物油の形で存在するグリセリントリオレアート(オレイン酸とグリセリンに由来する)をさらに含む。そのようなトリエステルは、上記のトレッドにおいて、一方で圧延下での圧縮による可塑化形全体の滲出を、他方で上記可塑剤のトレッドに隣接する混合物への移行を最小限にするのを可能にする。このことは、これもトレッドにおいて最低化される沈降および固化によって、ひいては、グリップ性能の経時的保持によって反映される。そのような場合、好ましくは、上記脂肪酸(または、数種が存在する場合の脂肪酸混合物)は、少なくとも60%の質量画分に従うオレイン酸を含む。 30

本発明の可塑化系が、MESまたはTDAEオイルおよびテルペン/ビニル芳香族コポリマーから形成された樹脂以外に、そのようなグリセリン脂肪酸トリエステルを含む場合、本発明のゴム組成物中の可塑化系の全体量は、好ましくは20 ~ 70phr、より好ましくは30 ~ 60phrである。

また、本発明の可塑化系は、他の非芳香族系または極めて僅かに芳香族系の可塑剤、例えば、ナフテン系またはパラフィン系オイル、或いは好ましくは25 よりも高い高Tgを示す他の可塑化用炭化水素樹脂も、上述したテルペン/ビニル芳香族コポリマー樹脂およびMESまたはTDAEオイルと組合せて含み得る。

【0017】

各種添加剤

また、本発明に従うゴム組成物は、例えば、顔料; 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; 補強用樹脂; 例えば、出願WO 02/10269号(またはUS 2003/212185号)に記載されているようなメチレン受容体(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のいずれか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、タイヤ、とりわけ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される通常の添加剤の全部または数種も含む。

また、これらの組成物は、カップリング剤以外に、カップリング活性化剤、無機充填剤を被覆するための薬剤、或いは、知られている通り、ゴムマトリックス中の無機充填剤の分散性を改善しまた組成物の粘度を低下させる故に、生状態におけるその加工性を改善し 50

得るより一般的な加工助剤も含み得、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；ポリエステル類；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。

【0018】

ゴム組成物の製造

上記組成物は、適切なミキサー内で、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製造する：110 ~ 190、好ましくは130 ~ 180 の最高温度(T_{max} で示す)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 未満、例えば、40 ~ 100 の低めの温度で機械加工する第2段階(“生産”段階とも称する)；架橋系を混入する最終段階。

改良された耐磨耗性および耐切断性を示すゴム組成物を製造する本発明に従う方法は、下記の工程：

- ・ジエンエラストマー中に、第1の段階(“非生産”段階と称する)において、少なくとも補強用充填剤および可塑系を、全体を、1回以上、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り混入する工程；

- ・混合物全体を100 未満の温度に冷却する工程；

- ・その後、第2の段階(“生産”段階と称する)において、上記架橋系を混入する工程；

- ・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、前記可塑系が、下記を含むことを特徴とする：

5 ~ 35phrのMESまたはTDAEオイル；

5 ~ 35phrのテルペン/ビニル芳香族コポリマー(好ましくはテルペン/スチレンコポリマー、とりわけリモネン/スチレンコポリマー)樹脂。

例えば、上記非生産段階は、第1工程において、必須ベース構成成分の全部(ジエンエラストマー、補強用充填剤およびカップリング剤(必要な場合)、可塑化系)を、次いで、第2工程において、例えば1~2分間の混練後、架橋系を除く他の添加剤、任意成分としてのさらなる被覆剤または加工助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する1回の熱機械段階において実施する。その後、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 ~ 100)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、全体を、数分間、例えば、2~15分間混合する(生産段階)。

【0019】

架橋系は、好ましくは、イオウおよび促進剤をベースとする加硫系である。イオウの存在下にジエンエラストマーの加硫の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-シクロヘキシリ-2-ベンゾチアゾー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-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(“DCBS”と略記する)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(“TBBS”と略記する)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾー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、上記第1の非生産段階中および/または生産段階中に混入した酸化亜鉛、ステアリン酸、グアニジン誘導体(とりわけジフェニルグアニジン)等のような各種既知の二次促進剤または加硫活性化剤が加わる。本発明の組成物をタイヤトレッドとして使用する場合、イオウの量は、例えば、0.5 ~ 3.0phrであり、一次促進剤量は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、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、例えば、トレッド、プライ類または他のストリップ類、下地層、各種ゴムプロックのようなタイヤ半製品を製造するのに使用するゴム形状要素を成形し得る；これらの要素は、タイヤ構造体の部品、特にそのトレッドの形成を意図する纖維または金属補強要素で補強しても或いは補強しなくてもよい。

その後、加硫(または硬化)を、既知の方法で、一般に130 ~ 200 の温度にて、好まし

10

20

30

40

50

くは圧力下に、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によって、例えば、5~90分で変動し得る十分な時間で実施する。

本発明は、“生”状態(即ち、硬化前)および“硬化”即ち加硫状態(即ち、加硫後)双方の上記ゴム組成物に関する。

【0020】

耐切斷性および耐チッピング性についての試験

本発明に従う組成物(下記でC-3として記した)を2つの対照組成物(C-1およびC-2と記した)を比較した; 試験した3つの組成物は、以下の違いを除いては同一である:

C-1: 芳香族オイル(37phr)を含む従来技術による対照;

C-2: MESオイル単独(31.5phr)を含む対照

C-3: 本発明に従う可塑化系(12phrのMESオイルと19.5phrのリモネン/スチレンコポリマー樹脂の混合物)を含む組成物。

これらの3つの組成物は、その可塑化系を除いて、タイヤトレッド用ゴム組成物における通常の配合、即ち、本質的に、ジエンエラストマー混合物(70phrのSSBR/30phrのBR)、シリカ(78phr)、カーボンブラック(4phr)および加硫系を含む。組成物C-1とC-2は、同じ容量の可塑化用オイルを配合した。組成物C-3においては、対照組成物C-2と比較して、約2/3(即ち、19.5phr)のMESオイルを上記で合成したリモネン/スチレン樹脂(19.5phr)で置換えた。

上記3つの組成物を、195/65R15のサイズ(速度指数H)を有し、通常に製造し、トレッドの構成ゴム組成物を除いて全ての点で同一であるラジアルカーカス乗用車タイヤのトレッドとして試験した。これらのタイヤを、それぞれ、P-1、P-2およびP-3として記す; これらのタイヤを、乗用車に装着して(シトロエンモデル“C5”車(前輪および後輪圧: 2.2バル)、試験タイヤは車両前輪に装着、周囲温度25°)、ゴム組成物の耐切斷性および耐チッピング性を評価するのを可能にする耐久力試験に供した。

試験は、2本の連続するサーキット上で適度の走行速度(60km/時未満)で実施した:

トレッドを切断またはそのトレッドパターンの構成ゴムスラブに対する他の表面攻撃の形で弱化させることを意図した、石ころ(大粒度の石)の多い踏み固めた地面から作られたサーキット上で第1の走行;

ゴム片が弱化した面に沿って引きちぎれる(剥れの形で)結果としてのチッピングを“明白”にすることを意図した、極めて複雑なタール舗装サーキット上で第2の走行。

走行試験の終了時に、トレッドの状態を、一方では目視(写真)により、格付け(1~10の重傷度尺度)を付すことによって、他方では質量損失を測定することによって評価する。耐チッピング性は、最後に、相対的全体格付け(参照製品に対して基礎点100)によって評価する。

各組成物の通常の特性は、硬化前後において、実質的に同等であるものの、耐チッピング性の試験のみは、本発明に従う組成物の利点を、2つの対照組成物と比較して全体的に実証している。

結果は、相対単位で、下記の表に示している; 基礎点100は、トレッドが通常の芳香族オイルを含む対照タイヤP-1に対して選定している(100よりも高い値が、基礎点100の対照に対して改良された性能を示す)。

表

タイヤ番号	P-1	P-2	P-3
耐チッピング性	100	85	114

先ずは最初に、芳香族オイルのMESオイルによる置換え(タイヤP-1と比較したタイヤP-2)は、全く注目に値し、ある種の用途のタイヤにおいて全く許容し得ないものとみなされ得る耐チッピング性の予想外の15%の落込みによって反映されていることが注目される。

対照的に、MESオイルの1部のテルペン/スチレンポリマー樹脂による置換えは、驚くべ

10

20

30

40

50

きことに、性能の見事な回復(タイヤP-2と比較してタイヤP-3における + 34%)に反映されており、本発明のタイヤP-3に関して観測された耐性は、出発参照を構成するタイヤP-1の耐性よりも14%良好でさえある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A
B 2 9 B 7/88 (2006.01) B 2 9 B 7/88

(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 ロベール ピエール
フランス エフ - 6 3 0 0 0 クレルモン フェラン ブールヴァール ラファイエット 85
(72)発明者 ド ランドツェール ステファニー
フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン フェラン リュー ジュール ファヴル 51
(72)発明者 ファヴロー ジャン ミッシェル
フランス エフ - 6 3 8 0 0 クールノン ドーヴェルニュ リュー ド ヴェルジェール 33
(72)発明者 ロピトー ガランス
フランス エフ - 0 3 3 0 0 ベルナーヴ リュー ディ ル ブレイ 6

審査官 赤澤 高之

(56)参考文献 特表2006-528253 (JP, A)
特開2002-088192 (JP, A)
特開2001-098036 (JP, A)
特表2005-537369 (JP, A)
特開平09-328577 (JP, A)
特開2004-161958 (JP, A)
特表2004-519551 (JP, A)
特表2008-518065 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 7 / 0 0 - 2 1 / 0 2
C 0 8 L 9 1 / 0 0 - 9 1 / 0 8
C 0 8 L 5 5 / 0 0 - 5 5 / 0 4