(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3647963号
(P3647963)
(45)発行日　平成17年5月18日(2005.5.18)　(24)登録日　平成17年2月18日(2005.2.18)

(51)Int.Cl.[7]		F I		
C08L	9/00	C08L	9/00	
B60C	1/00	B60C	1/00	A
C08J	3/24	C08J	3/24	
C08K	3/06	C08K	3/06	
C08K	3/36	C08K	3/36	

請求項の数 3　(全 14 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-53521
(22)出願日　平成8年3月11日(1996.3.11)
(65)公開番号　特開平8-259736
(43)公開日　平成8年10月8日(1996.10.8)
審査請求日　平成15年3月11日(2003.3.11)
(31)優先権主張番号　402427
(32)優先日　平成7年3月10日(1995.3.10)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590002976
ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー
THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY
アメリカ合衆国オハイオ州４４３１６－０００１，アクロン，イースト・マーケット・ストリート　１１４４
１１４４ East Market Street, Akron, Ohio 44316-0001, U. S. A.
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100071124
弁理士　今井　庄亮

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリカ強化ゴム配合物及びそのトレッドを有するタイヤ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）少なくとも１つの個々の予備混合工程において、１４０℃～１９０℃の温度範囲で４～２０分間の全混合時間、次のものを熱機械的に混合する工程：
（１）共役ジエンホモポリマー及びコポリマー並びに少なくとも１種の共役ジエンと芳香族ビニル化合物とのコポリマーから選択される少なくとも１種の硫黄加硫可能なエラストマー１００重量部、
（２）粒状沈降シリカ１５～１００ｐｈｒ、
（３）前記シリカの１重量部あたり、ビス－（３－トリアルコキシシリルアルキル）ポリスルフィド０．０１～０．２重量部、ただしスルフィドブリッヂ部は２～８個の連結した硫黄原子を含み、平均的なポリスルフィドブリッヂは４．５～５．５個の硫黄原子を含み、そしてスルフィドブリッヂ部の少なくとも７５％は少なくとも３個の硫黄原子を含む、並びに
（４）シランカップリング剤の１重量部あたり元素硫黄及びポリマー硫黄の少なくとも１種０．０１～１重量部；
（Ｂ）続いて最終の、別個の熱機械的混合工程において、１００℃～１３０℃の温度範囲で１～３分間、元素及びまたはポリマー硫黄並びに少なくとも１種の硫黄加硫促進剤０．５～５ｐｈｒをそれらと共にブレンドする工程、ただしゴム混合物に添加する全硫黄（予備混合工程において添加される硫黄を含む）は１．０～８ｐｈｒの範囲である、
の逐次工程を含んで成る、ゴム組成物の製造方法。

【請求項２】
（Ａ）少なくとも１種のジエンに基づくエラストマー１００重量部、（Ｂ）粒状シリカ２５～９０ｐｈｒ、（Ｃ）カーボンブラック０～８０ｐｈｒ、（Ｄ）ビス－（３－トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィドシリカカップリング剤及び（Ｅ）元素及び／またはポリマー硫黄から成り、
ここで前記シリカカップリング剤のシリカに対する重量比が０．０１／１～０．２／１の範囲であり、シリカのカーボンブラックに対する重量比（ゴム組成物がカーボンブラックを含む場合）が少なくとも０．１／１であり、そしてシリカとカーボンブラックの全量（ゴム組成物がカーボンブラックを含む場合）が３０～１２０ｐｈｒの範囲である、
請求項１記載の方法によって製造されたゴム組成物。
【請求項３】
請求項２記載の組成物のトレッドを有するタイヤ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、シリカカップリング剤を使用するシリカ強化剤を含むゴム組成物に関し、そして特にそれを製造する方法に関する。
【０００２】
本発明はそのような組成物のトレッドを有するタイヤにも関し、その製造方法を含む。
【０００３】
【従来の技術】
高い強度及び抗磨耗特性を必要とするゴムを利用する種々の用途、特にタイヤ及び種々の工業製品のような用途のために、実質的な量の強化充填剤を含む硫黄硬化ゴムが利用される。カーボンブラックはそのような目的のために慣用的に使用され、そして硫黄硬化ゴムのために通常良好な物理的特性を与えるか高める。粒状シリカもときどき、特にシリカがカップリング剤と組み合わせて使用されるときにそのような目的のために使用される。場合によってはシリカとカーボンブラックとの組み合わせがタイヤ用トレッドを含む種々のゴム製品のための強化充填剤に利用される。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
もしシリカがカップリング剤（または本明細書中においてときどき呼称するようにシリカカップラー）なしで使用されると、カーボンブラックはゴム製品特にゴムタイヤトレッドのための、シリカよりも効果的な強化充填剤であるとしばしば見なされる。
【０００５】
ゴム組成物を強化するためのこのようなシリカの欠点を克服するために、種々の物質がシリカカップラー（ときどきカップリング剤または粘着剤としても既知）として使用されてきた。一般に、そのようなシリカカップラーはシリカ表面及びゴムエラストマー分子双方と反応できる能力を有する化合物である。硫黄加硫可能なゴムは通常、炭素－炭素不飽和を含むエラストマーと考えられ、それらは通常他の炭素原子に二重結合している炭素原子に隣接した炭素原子を通じて、そのような不飽和による硫黄加硫を普通に受ける。このような加硫は本技術分野の当業者に周知であると考えられる。
【０００６】
例えば、シリカカップリング剤はシリカ粒子と予備混合若しくは予備反応されることができ、またはゴム／シリカ加工若しくは混合段階の間にゴム混合物に添加され得る。もしカップリング剤及びシリカがゴム／シリカ加工または混合工程の間にゴム混合物に別々に添加されるのなら、カップリング剤は次にその場でシリカと、そしてゴムと結合すると考えられる。
【０００７】
一面において、そのようなカップリング剤は、シリカ表面と反応可能な構成成分または部分（シラン部）及びゴム特に炭素－炭素二重結合または不飽和を含むゴム特に硫黄加硫可

能なゴムと反応可能な構成成分または部分（ポリスルフィド部）を有するオルガノシランポリスルフィドから成ることができる。このように、カップラーはシリカとゴムとの間の連結ブリッジ（橋）として働き、そしてそれによってシリカのゴム強化の面を高める。

【０００８】

他の面において、カップリング剤のシランは明らかにシリカ表面への結合を、ゴム／シリカ混合工程の間にむしろ迅速に形成し、そしてカップリング剤のゴム反応性成分はゴムと、それよりかなり遅い速度で結合する。通常、カップターラーのゴム反応性の成分は温度に感受性であり、ゴム混合工程の間はむしろゆっくりと、そしてより高い温度の硫黄加硫段階の間にさらに完全にゴムと結合する傾向がある。

【０００９】

シリカとゴムとの結合における使用のためのそのようなカップリング剤の例は、例えばビス－（３－トリアルコキシシリルアルキル）ポリスルフィドのようなオルガノシランポリスルフィドであり、平均のスルフィドブリッジが２～８個の連結硫黄原子を含み、平均のポリスルフィドブリッジが約４．５～約５．５の硫黄原子を含み、その結果このポリスルフィドはさらに一般的にはテトラスルフィドと呼ばれることができ、そしてさらにポリスルフィドブリッジ部の２５％以下が２以下の硫黄原子を含む。すなわち、このようなポリスルフィドは、そのポリスルフィドブリッジ部に優勢に３以上の連結硫黄原子を含む。商業的に入手できるそのようなシリカカップラーの例はＤｅｇｕｓｓａＡＧカンパニーによって製造されているＳｉ６９である。

【００１０】

シリカ及びシリカ強化タイヤトレッドに関する種々の、これらに限定されない特許は、米国特許第３，４５１，４５８号、３，６６４，４０３号、３，７６８，５３７号、３，８８４，２８５号、３，９３８，５７４号、４，４８２，６６３号、４，５９０，０５２号、５，０８９，５５４号及び英国１，４２４，５０３号を含む。

【００１１】

米国特許第４，５１３，１２３号は天然ゴム、または天然ゴムと合成ゴムのブレンド、カーボンブラック３０～８０部、硫黄及び黄銅メッキ鋼用スキム（ｓｋｉｍ）素材としての用途のための有機コバルト化合物と共にジチオジプロピオン酸を含むゴム組成物を開示する。その特許は、ゴム組成物が粘土、シリカまたは炭酸カルシウムのような充填剤、加工油及びエキステンダー油、抗酸化剤、硬化促進剤、硬化活性化剤、硬化安定剤等の他の添加剤を含むことができることに関する。

【００１２】

硫黄硬化可能なゴム組成物において、その成分は通常、「硬化未発現（non-productive）混合段階（単数または複数）」、それに続く最終の「硬化発現（productive）混合段階」と呼ばれるいくつかの段階においてブレンドされ、そこでは硫黄及び硬化促進剤のような硬化剤が添加される。硬化未発現混合段階は通常１または２～４以上の逐次の混合段階であるが、典型的に約１４０℃～１９０℃の温度範囲で実施され、硬化発現混合段階は通常約１００℃～１３０℃の温度範囲で実施し得る。前述の硬化剤は通常最終の、より低い温度の混合段階においてのみ加えられ、硬化未発現混合段階の前述の高い混合温度でゴムが早期硬化するのを防ぐ。

【００１３】

多分、硫黄は硬化未発現段階において加えられ得るけれども、本発明者は、硫黄が、硫黄が通常添加されであろう硬化発現段階の前の硬化未発現混合段階においてゴム／シリカ／シリカカップラーのブレンドへ添加されるような状況は知らない。

【００１４】

本明細書中において使用される用語「ｐｈｒ」は「ゴムまたはエラストマー１００重量部当たりのそれぞれの材料の部数」を意味する。

【００１５】

本発明の記述において、使用される場合には用語「ゴム」及び「エラストマー」は他に規定しな限り、互換的に用いられる。使用される場合には用語「ゴム組成物」、「配合ゴム

」及び「ゴムコンパウンド」は種々の成分及び材料とブレンドまたは混合されたゴムを意味し、そのような用語はゴム混合またはゴム配合技術における当業者に周知である。

【００１６】

【課題を解決するための手段】

本発明に従い、（Ａ）少なくとも１つの個々の予備混合工程において、約１４０℃～約１９０℃の温度範囲で約４～約２０分間の全混合時間で次のものを熱機械的に（thermomechanically）混合する工程：

（１）共役ジエンホモポリマー及びコポリマー並びに少なくとも１種の共役ジエンと芳香族ビニル化合物とのコポリマーから選択される少なくとも１種の硫黄加硫可能なエラストマー１００重量部、

（２）粒状沈降シリカ約１５～約１００ｐｈｒ、

（３）前記シリカの重量部あたり、ビス－（３－トリアルコキシシリルアルキル）ポリスルフィド約０．０１～約０．２重量部、ただしスルフィドブリッヂ部は２～８個の連結した硫黄原子を含み、平均的なポリスルフィドブリッヂは約４．５～約５．５個の硫黄原子を含み、そしてスルフィドブリッヂ部の少なくとも７５％は少なくとも３個の硫黄原子を含む、並びに

（４）シランカップリング剤の重量部あたり元素硫黄及びポリマー硫黄の少なくとも１種約０．０１～約１重量部；

（Ｂ）続いて最終の、別個の熱機械的混合工程において、約１００℃～約１３０℃の温度範囲で約１～約３分間、元素及び／またはポリマー硫黄並びに少なくとも１種の硫黄加硫促進剤約０．５～約８、代わりに約０．５～約５ｐｈｒをそれらと共にブレンドする工程、ただしゴム混合物に添加する元素及びポリマー硫黄の全量（前の準備混合段階（単数または複数）において添加される硫黄を含む）は約１．０～約８ｐｈｒの範囲である、

の逐次工程を含んで成る方法によってゴム組成物が製造される。

【００１７】

本発明にさらに従い、本方法は製造したゴム組成物を約１３５℃～約１８０℃の温度範囲で加硫する追加の工程を含む。

【００１８】

これによって製造された、加硫されたゴム組成物が、そのような方法に従って提供される。

【００１９】

本発明にさらに従い、本方法は前記ゴム組成物のトレッドを有する硫黄加硫可能なゴムのタイヤのアセンブリーを製造する追加工程及びアセンブリーを約１３５℃～約１８０℃の温度範囲で加硫する追加工程を含む。

【００２０】

そのような方法によってそれらから製造された加硫されたタイヤも提供される。

【００２１】

ゴム組成物は次に、例えば約１３５℃～約１８０℃のような高温で硬化または加硫される。実際に、ゴム製品を形成するために、本ゴムは適切な型の中で一般に加圧下に付形されそして硬化されてる。

【００２２】

一般に、実際問題として前記個々のゴム混合工程は密閉式ゴムミキサー内で前述の温度で行われ、ゴム組成物はそのような混合工程のそれぞれの終わりにおいて解放形ロール機、オープンミル上へ「分取され（batched off）」、このミルは向かい合った回転する金属シリンダーを含み、ここでゴム組成物は比較的穏やかに数分間ブレンドされ、そしてシートの形態でゴムがそこから取り出され、シートは通常次の密閉式混合工程の前に４０℃未満の温度へ放冷される。

【００２３】

前記した累積混合時間は前述の密閉式ミキサー（単数または複数）内の混合時間である。

【００２４】

本発明にさらに従い、ゴム組成物が同様に製造され、ここでは予備工程（Ａ）は少なくとも１つの逐次密閉式ミキサー混合工程を含み、（ｉ）前記ゴム、シリカ、シリカカップラー並びに元素及び／またはポリマー硫黄が同じ混合工程において添加されるかまたは、（ｉｉ）ゴム、シリカ及びシリカカップラーが同じ混合工程において混合され、かつ前記の硫黄がその後の予備硬化未発現混合工程において加えられる。

【００２５】

ゴム組成物が強化顔料としてシリカで第一に強化されることが望ましい場合には、シリカのカーボンブラックに対する重量比が少なくとも１／３、好ましくは少なくとも１０／１であり、そして好ましくは約３／１～約３０／１の範囲にあることが好ましい。

【００２６】

本発明にさらに従い、本発明の方法によって製造されたゴム組成物が提供される。

【００２７】

本発明にさらに従い、そのような組成物のトレッドを有するタイヤが提供される。

【００２８】

シリカ強化ゴム組成物の全経費を減じるために有益であると考えられるシランカップリング剤の量の減少をもたらすのでので、硫黄の予備工程における添加が本発明の実施のために特に有利であるとここで考えられる。

【００２９】

一面において、そのようなゴム組成物は硫黄硬化されたものとして提供され得る。硫黄硬化は通常の方法、すなわち高温及び加圧条件下に適切な時間硬化することによって達成される。

【００３０】

本発明の実施において、前に指摘したように、ゴム組成物は少なくとも１種のジエンに基づくエラストマー、またはゴムを含んで成る。そのようなゴムは例えば、共役ジエンのホモポリマー及びコポリマー並びに少なくとも１種の共役ジエンとビニル芳香族化合物とのコポリマーであることができる。代表的なジエンは例えば、イソプレン及び１，３－ブタジエンであり、そして代表的なビニル芳香族化合物はスチレンとアルファメチルスチレンである。従って、エラストマーは硫黄硬化可能なエラストマーと考えられる。そのようなエラストマーまたはゴムは例えば、シス１，４－ポリイソプレンゴム（天然及び／または合成、好ましくは天然ゴム）、３，４－ポリイソプレンゴム、スチレン／ブタジエンコポリマーゴム、スチレン／イソプレン／ブタジエンターポリマーゴム、及びシス１，４－ポリブタジエンゴム、中ビニルポリブタジエンゴム（３０～５０％のビニル）及び高ビニルポリブタジエンゴム（５０～７５％のビニル）のうちの少なくとも１つから選択され得る。

【００３１】

一面において、ゴムはジエンに基づくゴムの少なくとも２種のものである。例えばシス１，４－ポリイソプレンゴム（天然及び／または合成、好ましくは天然ゴム）、３，４－ポリイソプレンゴム、スチレン／イソプレン／ブタジエンゴム、乳化及び溶液重合誘導スチレン／ブタジエンゴム、シス１，４－ポリブタジエンゴム、並びに乳化重合で製造されたブタジエン／アクリロニトリルコポリマーのような２以上のゴムの組合せが好ましい。

【００３２】

本発明の他の面において、約２０～約２８％の結合スチレンの比較的慣用のスチレン含量を有する乳化重合誘導スチレン／ブタジエン（Ｅ－ＳＢＲ）が使用され、またはいくつかの用途のために中～比較的高い結合スチレン含量、すなわち約３０～約４５％の結合スチレン含量を有するＥ－ＳＢＲが使用され得る。

【００３３】

Ｅ－ＳＢＲについての約３０～約４５の比較的高いスチレン含量はタイヤトレッドのけん引力、またはスキッド抵抗を高める目的のために有益であると考えられる。Ｅ－ＳＢＲの存在はそれ自身、未硬化のエラストマー組成物混合物の加工性を高める目的のために、特に溶液重合で製造されたＳＢＲ（Ｓ－ＳＢＲ）の利用と比較して有益であると考えられる

。
【００３４】
乳化重合により製造されたＥ－ＳＢＲとは、スチレン及び１，３－ブタジエンが水性エマルジョンとして共重合されることを意味する。そのようなものはそのような技術分野における当業者に周知である。結合スチレン含量は、例えば約５～５０％で変化できる。一面においてＥ－ＳＢＲは、Ｅ－ＳＢＡＲのようなターポリマーゴムを形成するために、例えばターポリマー中に約２～約３０重量％の結合アクリロニトリルの量でアクリロニトリルをも含み得る。
【００３５】
コポリマー中に結合アクリロニトリル約２～約４０重量％を含む乳化重合で製造されたスチレン／ブタジエン／アクリロニトリルコポリマーゴムも本発明における使用のためにジエンに基づくゴムとして企図される。
【００３６】
溶液重合によって製造されたＳＢＲ（Ｓ－ＳＢＲ）は典型的に約５～約５０、好ましくは約９～約３６％の範囲の結合スチレン含量を有する。Ｓ－ＳＢＲは、例えば有機炭化水素溶媒の存在下に有機リチウムによって触媒することによって便利に製造できる。
【００３７】
Ｓ－ＳＢＲを使用する目的は、それがタイヤトレッド組成物中に使用されるとき、より低いヒステリシスの結果としての改善されたタイヤ転がり抵抗のためである。
【００３８】
３，４－ポリイソプレンゴム（３，４－ＰＩ）は、それがタイヤトレッド組成物中に使用されたときに、タイヤのけん引力を高める目的のために有益であると考えられる。
【００３９】
３，４－ＰＩ及びその使用は、参照によって本明細書中に組み込まれる米国特許第５，０８７，６６８号にさらに十分に記述されている。Ｔｇは加熱速度１０℃／分において示差走査熱量計によって便利に測定できるガラス転移温度を意味する。
【００４０】
シス１，４－ポリブタジエンゴム（ＢＲ）はトレッドの耐磨耗性またはトレッドウェア（ｔｒｅａｄｗｅａｒ）を高める目的のために有益であるとみなされる。
【００４１】
そのようなＢＲは、例えば１，３－ブタジエンの有機溶液重合によって製造できる。
【００４２】
ＢＲは、便宜上例えば少なくとも９０％のシス１，４－含量を有することによって特徴づけられる。
【００４３】
シス－１，４ポリイソプレン及びシス－１，４ポリイソプレン天然ゴムはゴム技術の当業者に周知である。
【００４４】
加硫されたゴム組成物は、合理的に高いモジュラス及び高い引裂抵抗に寄与するのに十分な量のシリカ及び、もし使用されるならカーボンブラック強化充填剤を含むべきである。シリカ及びカーボンブラックの全量（本明細書において以降呼称するように）はゴム１００部あたり約３０部と同じぐらい低くても良いが、好ましくは約４５～約９０重量部である。
【００４５】
ゴム配合用途において使用される、慣用的に使用されるケイ酸質顔料は本発明のシリカとして使用でき、熱分解法及び沈降ケイ酸質顔料（シリカ）を含むが、沈降シリカが好ましい。
【００４６】
本発明において好ましくは使用されるケイ酸質顔料は、例えばケイ酸ナトリウムの如き溶解性シリケートの酸性化によって得られるもののような沈降シリカである。

【００４７】
そのようなシリカは窒素ガスを使用して測定して、好ましくは約４０～約６００、さらに普通には約５０～約３００m^2／ｇの範囲のＢＥＴ表面積を有することを特徴とする。表面積の測定のＢＥＴ法はジャーナル　オブ　アメリカンケミカルソサイエティー第６０巻、３０４頁（１９３０年）に記述されている。
【００４８】
また、シリカは、約１００～約４００、さらにふつうには約１５０～約３００の範囲のジブチルフタレート（ＤＢＰ）吸収値を有することを特徴とする。
【００４９】
シリカは例えば電子顕微鏡によって測定される約０.０１～０.０５ミクロンの範囲の平均極限粒子サイズを有すると予想され得るが、シリカ粒子はサイズにおいてより小さくても、またはより大きくても良い。
【００５０】
種々の商業的に入手できるシリカ、例えば、例示のためのみであり限定ではなく２１０、２４３等の名称のＨｉ－Ｓｉｌの商標でＰＰＧインダストリーズから商業的に入手できるシリカ、例えばＺｅｏｓｉｌ　１１６５ＭＰの名称でＲｈｏｎｅ－Ｐｏｕｌｅｎｃから入手できるシリカ、例えばＶＮ２及びＶＮ３等の名称でＤｅｇｕｓｓａ　ＡＧから入手できるシリカなどが本発明において使用のために考慮し得る。
【００５１】
ゴム組成物は、例えば種々の硫黄加硫可能な成分のゴムを、例えば硫黄、活性化剤、遅延剤及び促進剤のような硬化助剤、油のような加工添加剤、粘着付与樹脂を含む樹脂、シリカ、並びに可塑剤、充填剤、顔料、脂肪酸、二酸化亜鉛、ワックス、抗酸化剤及びオゾン亀裂防止剤、しゃく解剤及び例えばカーボンブラックのような強化剤のような種々の慣用的に使用される添加材料と混合するような、ゴム配合技術分野において一般に公知の方法によって配合されるだろうことは本技術分野の当業者によって容易に理解される。本技術分野における当業者に既知のように、硫黄加硫可能及び硫黄加硫された材料（ゴム）の予定された用途に依存して、上記の添加物は選択されそして慣用的な量で普通に使用される。
【００５２】
もし使用されるなら、強化タイプカーボンブラックの典型的な添加量は本明細書中において前述した。シリカカップラーはカーボンブラックと組み合わせて使用され得ること、すなわちゴム組成物への添加前にカーボンブラックと予備混合され、そしてそのようなカーボンブラックはゴム組成物処方のためのカーボンブラックの前述の量に含まれるべきであることが理解される。もし使用されるなら粘着付与樹脂の量は約０．５～約１０ｐｈｒ、通常約１～約５ｐｈｒを構成する。加工助剤の典型的な量は約１～約５０ｐｈｒを構成する。そのような加工助剤は例えば芳香族、ナフテン系、及び／またはパラフィン系加工油を含む。抗酸化剤の典型的な量は約１～約５ｐｈｒを構成する。代表的な抗酸化剤は例えばジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン及び例えばバンダービルトラバーハンドブック（Vanderbilt Rubber Handbook）（１９７８年）の３４４～３４６頁に開示されるような他のものであり得る。オゾン亀裂防止剤の典型的な量は約１～５ｐｈｒを構成する。もし使用されるならステアリン酸を含むことができる脂肪酸の典型的な量は約０.５～約３ｐｈｒを構成する。二酸化亜鉛の典型的な量は約２～約５ｐｈｒを構成する。ワックスの典型的な量は約１～約５ｐｈｒを構成する。しばしばマイクロクリスタリンワックスが使用される。しゃく解剤の典型的な量は約０.１～約１ｐｈｒを構成する。典型的なしゃく解剤は例えばペンタクロロチオフェノール及びジベンザミドジフェニルジスルフィドであり得る。
【００５３】
加硫は硫黄加硫剤の存在下に行われる。適切な硫黄加硫剤の例は元素硫黄（遊離硫黄）または硫黄付与加硫剤、例えばアミンジスルフィド、高分子量ポリスルフィド、または硫黄オレフィン付加物を含む。好ましくは、硫黄加硫剤は元素硫黄である。本技術分野の当業

者に公知のように、硫黄加硫剤は約０．５～約４ｐｈｒの範囲の量で、またはいくつかの環境においては約８ｐｈｒまでの量で使用され、約１～約３．５の範囲ときどきは１．５～３の範囲が好ましい。

【００５４】

促進剤は加硫のために要求される時間及び／または温度を制御するため並びに加硫物の特性を改善するために使用される。一態様において、単一の促進剤系、すなわち一次促進剤が使用され得る。慣用的に及び好ましくは、一次促進剤類が約０．５～約４、好ましくは約０．８～約２．５の範囲の全量で用いられる。他の態様において、一次及び二次促進剤の組み合わせが使用されることができ、二次促進剤はより少ない量（約０．０５～約３ｐｈｒの量）で例えば加硫物の特性を活性化しそして改善するために使用され得る。これらの促進剤の組合せは最終特性上に相乗効果を生ずると期待され、どちらかの促進剤単独の使用によって生じたものよりもいくらか良好である。さらに、普通の加工温度においては影響されないが、通常の加硫温度においては満足な硬化を生ずる遅効性（delayed action）促進剤も使用され得る。硬化遅延剤も使用し得る。本発明において使用され得る適切なタイプの促進剤はアミン類、ジスルフィド類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、スルフェンアミド類、ジチオカルバメート類及びキサンテート類である。好ましくは一次促進剤はスルフェンアミドである。もし二次促進剤が使用されるなら、二次促進剤は好ましくはグアニジン、ジチオカルバメートまたはチウラム化合物である。

【００５５】

本発明のゴム組成物は種々の目的のために使用できる。例えば、それは種々ののタイヤコンパウンドに使用できる。そのようなタイヤは、そのような技術分野における当業者に公知で容易に明らかな方法において種々の方法によって構築され、付形され、成形されそして硬化される。

【００５６】

本発明は次の実施例の参照によってより良く理解され得る。実施例において部及び百分率は他に示さない限り重量による。

【００５７】

【実施例Ｉ】

この実施例において、硫黄を、シリカカップリング剤、すなわちビス－（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドと組み合わせて、シリカ強化ゴム組成物中において評価した。

【００５８】

表１及び２に示した材料を含むゴム組成物を３つの別々の逐次工程、すなわち２つの硬化未発現混合工程及びそれに続く１つの硬化発現混合工程（それぞれ１６０℃、１６０℃及び１２０℃）を使用して、ＢＲバンバリ密閉式ゴムミキサー内で製造した。第２硬化未発現段階に添加されるカップリング剤及び硫黄の量は、表１中に示される。

【００５９】

硫黄の硬化未発現または「高温」混合段階への添加は、カーボンブラック及びシリカ強化剤を含むゴムコンパウンドのための通常の手順ではない。シリカ及びシリカカップリング剤の存在下での硫黄の添加は本発明の発明点である。

【００６０】

表２に示した結果は、より高価なカップリング剤の代わりの硫黄の添加が、元素硫黄の添加なしに硬化未発現混合中にカップリング剤を利用する対照試料Ｂと同様の硬化ゴム特性を与えることを示す。カップリング剤（試料Ｂ）またはカップリング剤＋硫黄（試料Ｃ及びＤ）を含むゴム組成物は全て、カップリング剤または硫黄を硬化未発現混合中に利用しない試料Ａに勝る、モジュラス、硬度、弾性反発及び磨耗のような特性を示す。

【００６１】

試料を約１５０℃で約３６分間硬化した。

【００６２】

【表１】

表１

第１硬化未発現	
ＮＡＴ２２００ゴム [1]	１００
カーボンブラック	３５
加工油	５
酸化亜鉛	５
脂肪酸	２
抗酸化剤 [2]	２
第２硬化未発現	
シリカ [3]	１５．００
ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド [4]	可変
硫黄	可変
硬化発現	
硫黄	１．４０
促進剤（スルフェンアミド型）	１．００

１）グッドイヤータイヤアンドラバーカンパニーからの合成シス－１，４－ポリイソプレンゴム
２）重合１，２－ジヒドロ－２，２，４－トリメチルジヒドロキノリン型のもの
３）ＰＰＧインダストリーからのＨｉ－Ｓｉｌ　２１０として得たシリカ
４）Ｄｅｇｕｓｓａ　ＧｍｂＨからＸ５０Ｓとして商業的に入手できるビス－（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド；カーボンブラックとの５０／５０ブレンドで提供され、ブレンドを考慮して５０％活性であると考えられる

【００６３】
【表２】

表２

試料番号	A	B	C	D
ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(50%活性)	0	3.0	2.0	1.0
硫黄	0	0	0.5	1.0
	レオメーター(150℃)			
最大トルク	31.2	35.3	38.0	39.0
最小トルク	6.7	6.3	7.0	7.3
デルタトルク	24.5	29	31.0	31.7
T_{90}（分）	21.8	18.0	16.3	15.0
	応力－歪み			
引張強度（MPa）	16.2	18.4	16.3	17.1
破断点伸び(%)	605	552	493	516
100%モジュラス(MPa)	12	1.9	2.0	2.0
300%モジュラス(MPa)	5.6	8.7	9.0	8.7
	弾性反発			
１００℃（%）	58.9	63.1	64.4	65.5
室温(23 ℃)(%)	46.1	49.1	50.3	50.9
		硬度		
ショアA(100℃)	48.5	54.6	56.2	57.0
ショアA(室温,23 ℃)	51.3	56.8	58.1	58.8
	レオビブロン			
E'（60 ℃, MPa）	9.0	10.7	9.2	9.7
タンデルタ（60℃）	0.107	0.095	0.087	0.089
ＤＩＮ磨耗	216	142	134	137

【００６４】

【実施例ＩＩ】
本実施例において、硫黄をシリカカップリング剤と組み合わせて評価するかあるいは、シリカを含有する第２の硬化未発現混合段階の間に硫黄をそれだけ加えた。混合手順は実施例Ｉに概説されている。硬化未発現混合工程における硫黄単独の添加（試料Ｇ）は、第２の硬化未発現混合工程の間に添加剤を含まない試料Ｅに比較して、ゴム組成物の実験室特性の単なる僅少な改善を与える。しかし、第２の硬化未発現混合工程において慣用のカップリング剤を硫黄の添加と共に利用する試料Ｈは硬化未発現混合においてカップリング剤のみを利用する試料Ｆに対して、等しいかまたは改善された硬化特性を示す。
【００６５】
硬化未発現混合中のカップリング剤と元素硫黄の添加の組合せは、満足なゴム特性を達成するためのカップリング剤のより少ない使用を可能とする低い経費のゴム組成物を提供するばかりでなく、ゴム組成物の実験室特性によって証明される相乗効果を生成することが観察される。いくつかの場合においては、実験室特性が硬化未発現混合への慣用のシリカカップラーのみを硫黄添加なしで利用する対照試料Ｆよりも良好であることが観察される。
【００６６】
【表３】

表３

第１硬化未発現	
ＮＡＴ２２００ゴム [1]	１００
カーボンブラック	３５
加工油	５
酸化亜鉛	５
脂肪酸	２
抗酸化剤 [2]	２
第２硬化未発現	
シリカ [3]	１５．００
ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド [4]	可変
元素硫黄	可変
硬化発現	
元素硫黄	１．４０
促進剤，スルフェンアミド型	１．００

１）グッドイヤータイヤアンドラバーカンパニーからの合成シス－１，４－ポリイソプレンゴム
２）グッドイヤータイヤアンドラバーカンパニーからの重合１，２－ジヒドロ－２，２，４－トリメチルジヒドロキノリン型のもの
３）ＰＰＧインダストリーズ社からＨｉ－Ｓｉｌ　２１０として得たシリカ
４）Ｄｅｇｕｓｓａ　ＧｍｂＨからＸ５０Ｓとして商業的に入手できるビス－（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド；カーボンブラックとの５０／５０ブレンドで提供され、ブレンドを考慮して５０％活性であると考えられる
【００６７】
【表４】

表４

試料番号	E	F	G	H
ビス－(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(50%活性)	0	3.0	0	2.0
硫黄	0	0	0.5	0.5
	レオメーター(150℃)			
最大トルク	28.8	32.0	31.0	34.3
最小トルク	8.0	7.0	8.7	7.9
デルタトルク	20.8	25.0	22.3	26.4
T_{90}（分）	21.0	18.8	18.3	17.8
	応力－歪み			
引張強度（MPa）	17.2	20.6	18.6	21.4
破断点伸び(%)	655	615	646	610
100%モジュラス(MPa)	1.1	1.7	1.2	1.8
300%モジュラス(MPa)	4.9	8.1	5.6	8.5
	弾性反発			
１００℃（%）	56.7	61.1	60.5	64.0
室温，２３℃	45.3	48.7	46.8	49.8
	硬度			
ショアA，１００℃	45.6	53.0	48.0	54.5
ショアA，室温23℃	48.6	56.2	51.2	57.3
	レオビブロン			
E'（60 ℃，MPa）	8.9	10.7	9.8	11.6
タンデルタ（60℃）	0.109	0.096	0.104	0.090
ＤＩＮ磨耗	252	136	233	126

【００６８】

【実施例ＩＩＩ】

本実施例において、高度にシリカ充填された（強化された）ゴム組成物（８０ｐｈｒのシリカ含有）中で、シリカカップリング剤と組み合わせて硫黄を評価した。硬化未発現混合中での、１２．８ｐｈｒのカップラー（実際には６．４ｐｈｒのカップラー及び６．４ｐｈｒのカーボンブラック）の存在下での０．８ｐｈｒの硫黄の添加は、ゴム組成物の高度、弾性反発及びＤＩＮ磨耗のゴム特性に小さな改善を与えた。

【００６９】

この実施例は、シランカップリング剤の存在下の硬化未発現混合工程における硫黄の添加がカップリング剤のレベルの減少を許容することを示す。

【００７０】

硬化未発現混合は約７分間、約１６０℃で、そして硬化発現混合は約２分間、約１２０℃で行った。

【００７１】

試料を約１５０℃で３６分間硬化した。

【００７２】

【表５】

表５

第１硬化未発現段階	
天然イソプレンゴム	１０
ＢＵＤ１２０７ゴム [1]	２０
ｲｿﾌﾟﾚﾝ/ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝｺﾞﾑ [2]	４５
乳化ＳＢＲゴム[3]	２５
加工油及びワックス	２８
脂肪酸	３
シリカ [4]	８０
ﾋﾞｽ-(3-ﾄﾘｴﾄｷｼｼﾘﾙﾌﾟﾛﾋﾟﾙ)ﾃﾄﾗｽﾙﾌｨﾄﾞ [5]	１２．８
元素硫黄	可変
硬化発現段階	
元素硫黄	１．４０
ｽﾙﾌｪﾝｱﾐﾄﾞ型促進剤	１．００
ｼﾞﾌｪﾆﾙｸﾞｱﾆｼﾞﾝ促進剤	２
抗酸化剤 [6]	３
酸化亜鉛	２．５

１）グッドイヤータイヤアンドラバーカンパニーからのシス－１，４－ポリブタジエンゴム

２）グッドイヤータイヤアンドラバーカンパニーからのイソプレン５０％を含み、かつ－４５℃のＴｇを有する、イソプレンのコポリマー

３）グッドイヤータイヤアンドラバーカンパニーからの、スチレン約４０％を含む乳化重合によるスチレン／ブタジエンコポリマー

４）Ｒｈｏｎｅ　ＰｏｕｌｅｎｃからＺｅｏｓｉｌ　ＭＰ　１１６５として得たシリカ

５）Ｄｅｇｕｓｓａ　ＧｍｂＨからＸ５０Ｓとして商業的に入手できるビス－（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド；カーボンブラックとの５０／５０ブレンドで提供され、ブレンドを考慮して５０％活性であると考えられる

６）アミン型

【００７３】

【表６】

表6

試料番号	I	J
ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド(50%活性)	12.8	12.8
硫黄	0	0.8
レオメーター(150℃)		
最大トルク	48.9	54.6
最小トルク	15.0	18.2
デルタトルク	33.9	36.4
T_{90} (分)	10.7	11.6
応力ー歪み		
引張強度 (MPa)	17.4	16.6
破断点伸び(%)	451	364
100%モジュラス(MPa)	2.84	3.44
300%モジュラス(MPa)	12.1	14.7
弾性反発		
１００℃ (%)	61.6	63.7
室温(23 ℃, %)	36.7	38.2
硬度		
ショアA(100℃)	68	70
ショアA(室温, 23℃)	71	72
ＤＩＮ磨耗	116	111

【００７４】
ある代表的な態様と詳細を本発明を例示する目的のために示して来たが、本発明の精神、または範囲から逸脱することなく、種々の変更及び修正がなされ得ることは本技術分野の当業者にとって明白であるだろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
C08K 5/36	C08K 5/36

(74)代理人 100076691
弁理士 増井 忠弐
(74)代理人 100075236
弁理士 栗田 忠彦
(74)代理人 100075270
弁理士 小林 泰
(74)代理人 100104374
弁理士 野矢 宏彰
(72)発明者 ポール・ハリー・サンドストロム
アメリカ合衆国オハイオ州４４２７８，トールマッジ，ミルトン・ドライブ ９６
(72)発明者 デイヴィッド・ジョン・ザンジグ
アメリカ合衆国オハイオ州４４６８５，ユニオンタウン，アヴァンティ・レーン ３５５６
(72)発明者 マーク・サミュエル・シンスキー
アメリカ合衆国オハイオ州４４３０３，アクロン，メントア・ロード ７０４

審査官 宮本 純

(56)参考文献 特開平０７－０１７２０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－０６９６３４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 9/00- 9/10
B60C 1/00
C08J 3/24
C08K 3/06
C08K 3/36
C08K 5/36