

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6518662号
(P6518662)

(45) 発行日 令和1年5月22日 (2019.5.22)

(24) 登録日 平成31年4月26日 (2019.4.26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 9/00 (2006.01)

C O 8 L 9/00

B 6 0 C 1/00 (2006.01)

B 6 0 C 1/00

A

C O 8 K 5/3445 (2006.01)

C O 8 K 5/3445

C O 8 K 3/36 (2006.01)

C O 8 K 3/36

C O 8 K 3/04 (2006.01)

C O 8 K 3/04

請求項の数 11 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-526210 (P2016-526210)
 (86) (22) 出願日 平成26年10月24日 (2014.10.24)
 (65) 公表番号 特表2017-501240 (P2017-501240A)
 (43) 公表日 平成29年1月12日 (2017.1.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/072845
 (87) 国際公開番号 W02015/059274
 (87) 国際公開日 平成27年4月30日 (2015.4.30)
 審査請求日 平成29年10月24日 (2017.10.24)
 (31) 優先権主張番号 1360415
 (32) 優先日 平成25年10月25日 (2013.10.25)
 (33) 優先権主張国 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】 イミダゾール官能基を有する 1, 3-双極子化合物添加剤を含むゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種のジエンエラストマー、強化充填剤、及び式 (I) に対応する 1, 3-双極子化合物をベースとする、ゴム組成物。

Q - A - B (I)

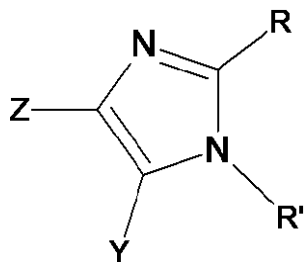
(式中、

Q は、少なくとも 1 つ、好ましくは 1 つの窒素原子を含む、双極子を含み、

A は、好ましくは 2 価であり、Q を B に連結する 1 原子又は原子団であり、

B は、式 (I I) に対応する環を含み、

【化 1】



(I I)

式中：

Z、Y、R は、同じであるか又は異なり、それぞれ 1 原子又は原子団を表し、Z 及び Y

は、それらが結合している炭素原子と一緒に環を形成することが可能であり、
R' は、A への直接的結合を示す)

【請求項 2】

Z 及び Y が、それぞれ水素原子であるか、又は

Z 及び Y が、それらが結合している炭素原子と一緒に環を形成している、請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

R が、水素原子、又は少なくとも 1 個のヘテロ原子を含み得る炭素ベースの基を表す、請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】

1, 3 - 双極子化合物が、ニトリルオキシド、ニトリルイミン及びニトロンからなる群から選択される、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

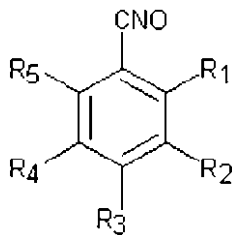
【請求項 5】

Q が - C N O 単位を含む、請求項 4 に記載のゴム組成物。

【請求項 6】

Q が、式 (I I I) :

【化 2】



(I I I)

(式中、

R₁ ~ R₅ の 5 つの記号のうち 4 つは、同じであるか又は異なり、それぞれ 1 原子又は原子団であり、5 番目の記号は、A への直接的結合を示し、R₁ 及び R₅ は、どちらも H 以外であることが知られている)

に対応する単位を含む、請求項 5 に記載のゴム組成物。

【請求項 7】

R₁、R₃ 及び R₅ が、それぞれ、1 ~ 6 個の炭素原子のアルキル基である、請求項 6 に記載のゴム組成物。

【請求項 8】

1, 3 - 双極子化合物の量が、ジエンエラストマーを構成するモノマー単位 100 モルあたり、0 から 3 モル当量の間イミダゾール環である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【請求項 9】

強化充填剤が有機充填剤又は無機強化充填剤を含む、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【請求項 10】

有機充填剤がカーボンブラックであり、無機強化充填剤がシリカである、請求項 9 に記載のゴム組成物。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に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】

【0001】

本発明の分野は、特に、運搬手段のためのタイヤの製造に使用できる、充填剤によって強化されたジエンゴム組成物の分野である。それは、より詳細には、小さい転がり抵抗を

10

20

30

40

50

有するタイヤのトレッドに関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

理想的には、トレッドは、非常に良好なレベルの自動車の路上挙動をタイヤにもたらしべきである。このレベルの路上挙動には、硬化状態においてその剛性 (stiffness) がかなり大きい理由から注意深く選択されたゴム組成物をトレッドにおいて使用することが一助となり得る。ゴム組成物の硬化状態における剛性を増すために、例えば、充填剤の含有量を増やすこと、又はゴム組成物における可塑剤の含有量を減らすこと、又はさらに高スチレン含有量を有するスチレンとブタジエンのコポリマーをゴム組成物に導入することが知られている。しかし、これらの解決策のうちいくつかは、一般に、ゴム組成物のヒステリシスを増大させるという不都合を有する。

10

逆に、弱くヒステリシス性の組成物は、一般に、硬化状態において小さな剛性を示す。路上挙動を満足なものにするために、硬化状態における剛性のこの低下を克服することが必要となり得る。例えば、本出願人等は、特許出願 WO 2 0 1 1 0 4 5 1 3 1 において、弱くヒステリシス性のゴム組成物の硬化状態における剛性を増すことを可能にする解決策を記載している。この解決策は、ゴム組成物にグリセロールを導入することにある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 3 】

本出願人等は、硬化状態において剛性があり、弱くヒステリシス性であるゴム組成物を得るための努力を続け、充填剤によって強化されたジエンゴム組成物への特定の 1, 3 - 双極子化合物 (dipolar compound) の導入が、この目的の達成を可能にすることを見出した。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 4 】

本発明の主題は、少なくとも 1 種のジエンエラストマー、強化充填剤、及び式 (I) に対応する 1, 3 - 双極子化合物をベースとするゴム組成物である。



(式中、

Q は、少なくとも 1 つ、好ましくは 1 つの窒素原子を含む、双極子を含み、

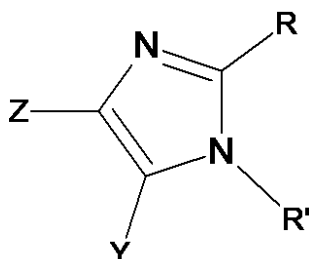
30

A は、好ましくは 2 価であり、Q を B に連結する 1 原子又は原子団であり、

B は、式 (II) に対応するイミダゾール環を含み、

【 0 0 0 5 】

【化 1】



40

【 0 0 0 6 】

(II)

式中、

Z、Y、R 及び R' の 4 つの記号のうち 3 つは、同じであるか又は異なり、それぞれ 1 原子又は原子団を表し、Z 及び Y は、それらが結合した炭素原子と一緒に環を形成していることが可能であり、

Z、Y、R 又は R' の 4 番目の記号は、A への直接的結合を示す)。

本発明の別の主題は、少なくとも 1 種のジエンエラストマー、上で定義された式 (I) に対応する 1, 3 - 双極子化合物、強化充填剤及び架橋系をベースとするゴム組成物を調

50

製するための方法であって、

- 「非生産的」第1段階の間に、130 から200 の間の最大温度に達するまで熱機械的に混練することによって、ジエンエラストマーに、1, 3 - 双極子化合物、強化充填剤、及び必要によりカップリング剤を加える段階、

- 一体化された混合物を、100 未満の温度まで冷却する段階、

- 次に、架橋系を組み込む段階、

- 120 未満の最大温度まで、全てを混練する段階

を含む、方法である。

【0007】

本発明の別の主題は、本発明のゴム組成物を含むトレッドである。

10

本発明のさらなる主題は、本発明のゴム組成物を、特にそのトレッドに含むタイヤである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本記述において、特に断らなければ、示される全てのパーセンテージ(%)は、質量%である。省略形「phr」は、エラストマー(いくつかのエラストマーが存在する場合、全てのエラストマー)の100部あたりの質量部を意味する。

さらに、表現「aからbの間」によって示される値の区間は、「a」より大きく、「b」より小さい値の(すなわち、端点a及びbを除く)範囲を表すのに対して、表現「a~b」によって示される値の区間は、「a」から「b」までに渡る値の(すなわち、境界値a及びbを含む)範囲を意味する。

20

表現「~をベースとする組成物」は、本記述では、用いられた様々な成分の混合物及び/又はin situ反応生成物を含む組成物を意味すると理解されるべきであり、これらのベース成分のあるもの(例えば、エラストマー、充填剤、又はタイヤの製造を意図するゴム組成物に通常用いられる他の添加剤)は、タイヤの製造を意図する組成物の製造の様々な段階の間に、少なくとも一部は、互いに反応できる又は反応することが意図されている。

【0009】

本発明のゴム組成物の本質的特徴は、ジエンエラストマーを含むことである。

「ジエン」エラストマー(又は、区別なく、ゴム)は、知られているように、ジエンモノマー単位(2つの共役又は非共役炭素-炭素二重結合を有するモノマー)から少なくとも一部が(すなわち、ホモポリマー又はコポリマー)構成される1つの(又はいくつかの)エラストマーを意味すると理解されるべきである。

30

これらのジエンエラストマーは、2つの部類:「本質的に不飽和」又は「本質的に飽和」に分類できる。一般に、「本質的に不飽和」は、15%(mol%)を超える、ジエン由来(共役ジエン)単位含有量を有する、共役ジエンモノマーに少なくとも一部は由来するジエンエラストマーを意味すると理解される;こうして、ブチルゴム、又は、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、先の定義に収まらず、特に、「本質的に飽和」ジエンエラストマー(常に15%未満の、低い又は非常に低い、ジエン由来単位含有量)と呼ぶことができる。「本質的に不飽和」ジエンエラストマーの部類において、「高不飽和」ジエンエラストマーは、特に、50%を超える、ジエン由来(共役ジエン)単位含有量を有するジエンエラストマーを意味すると理解される。

40

【0010】

これらの定義を考えれば、本発明の組成物に使用できるジエンエラストマーは、より詳細には、

(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の重合によって得られる任意のホモポリマー;

(b) 1種若しくは複数の共役ジエンを互いに、又は8~20個の炭素原子を有する1種若しくは複数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;

50

(c) エチレン、及び 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三元コポリマー、例えば、エチレン及びプロピレンと、前述の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若しくはジシクロペンタジエンとから得られるエラストマー；

(d) イソブテンとイソプレンのコポリマー（ブチルゴム）、さらには、このタイプのコポリマーのハロゲン化変異体、特に塩素化又は臭素化変異体；
を意味すると理解される。

【0011】

本発明は任意のタイプのジエンエラストマーに適用されるが、タイヤの当業者は、本発明が、好ましくは、特に上の (a) 又は (b) の、本質的に不飽和のジエンエラストマーと共に用いられることを理解するであろう。

タイプ (b) のコポリマーの場合、これは、20 質量% ~ 99 質量% のジエン単位と、1 質量% ~ 80 質量% のビニル芳香族単位を含む。

以下は、共役ジエンとして特に適切である：1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジ (C₁ - C₅ アルキル) - 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 - ブタジエン若しくは 2 - メチル - 3 - イソプロピル - 1, 3 - ブタジエン、アリール - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエン又は 2, 4 - ヘキサジエン。

【0012】

例えば、以下は、ビニル芳香族化合物として適切である：スチレン、オルト - 、メタ - 若しくはパラ - 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、クロロスチレン、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼン又はビニルナフタレン。

好ましくは、ジエンエラストマーは、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマー及びこれらのエラストマーの混合物からなる群から選択される本質的に不飽和のエラストマーである。ジエンエラストマーとして特に非常に適切であるのは、ポリブタジエン (BR)、ブタジエンとスチレンのコポリマー (SBR)、天然ゴム (NR)、又は、90% を超える cis - 1, 4 - 結合のモル含有量を好ましくは示す、合成ポリイソブレン (IR) である。

【0013】

本発明のゴム組成物は、1, 3 - 双極子化合物を含む。用語「1, 3 - 双極子化合物」は、IUPAC によって与えられた定義に従うと理解される。

1, 3 - 双極子化合物は、式 (I) に対応する。



(式中、

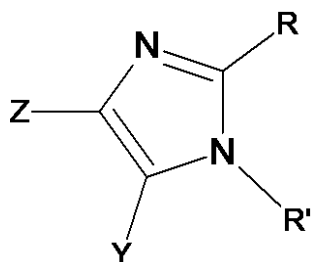
Q は、少なくとも 1 つ、好ましくは 1 つの窒素原子を含む、双極子を含み、

A は、好ましくは 2 価であり、Q を B に連結する 1 原子又は原子団であり、

B は、式 (II) に対応するイミダゾール環を含み、

【0014】

【化 2】



【0015】

(II)

式中：

Z、Y、R及びR'の4つの記号のうち3つは、同じであるか又は異なり、それぞれ1原子又は原子団を表し、Z及びYは、それらが結合した炭素原子と一緒に環を形成していることが可能であり（言うまでもなく、ZもYも4番目の記号を示さない場合）、4番目の記号だけが、Aへの直接的結合を示す）

【0016】

本発明の第1の選択形態によれば、Rが、Aへの直接的結合を示し、この場合、Rが4番目の記号である。

この選択形態によれば、R'は、水素原子、又は少なくとも1個のヘテロ原子を含み得る、炭素ベースの基であり得る。

この選択形態の好ましい実施形態によれば、R'は、1～20個の炭素原子を含む炭素ベースの基、好ましくは脂肪族基、より好ましくは、1～12個の炭素原子を好ましくは含むアルキル基を表す。

【0017】

本発明の第2の選択形態によれば、R'は、Aへの直接的結合を示し、この場合、R'が4番目の記号である。

第1又は第2の選択形態によれば、Z及びYは、それぞれ、水素原子であり得る。

第1の選択形態又は第2の選択形態の別の実施形態によれば、Z及びYは、それらが結合した炭素原子と一緒に環を形成している。Z、Y、並びにZ及びYが結合した原子によって形成されている環は、置換されていても、されていなくてもよく、少なくとも1個のヘテロ原子を含み得る。Z及びYは、それらが結合した2個の炭素原子と共に、芳香族核を形成し得る。この場合、イミダゾール環は、置換又は無置換ベンゾイミダゾールであり得る。

【0018】

本発明の第3の選択形態によれば、言うまでもなく、Y及びZが、それらが結合した炭素原子と一緒に環を形成していない場合、Y又はZは、Aへの直接的結合を示し、この場合、Y又はZが4番目の記号である。

本発明の第2又は第3の選択形態の特定の実施形態によれば、Rは、水素原子を表すか、又は、少なくとも1個のヘテロ原子を含み得る炭素ベースの基を表す。

本発明の第2の選択形態又は第3の選択形態のこの特定の実施形態によれば、Rは、1～20個の炭素原子の基、好ましくは脂肪族基、より好ましくは、1～12個の炭素原子を好ましくは含むアルキル基、より一層好ましくはメチルであり得る。

【0019】

Aは、20個までの炭素原子を含む基であってよく、この基は、少なくとも1個のヘテロ原子を含み得る。Aは、脂肪族又は芳香族基であり得る。

Aが、脂肪族基である場合、Aは、好ましくは1～20個の炭素原子、より好ましくは1～12個の炭素原子、より一層好ましくは1～6個の炭素原子、非常に特別には1～3個の炭素原子を含む。Aが芳香族基である場合、Aは、好ましくは6～20個の炭素原子、より好ましくは6～12個の炭素原子を含む。

2価の基Aとして特に適切であるのは、1～20個の炭素原子、好ましくは1～12個の炭素原子、より好ましくは1～6個の炭素原子、より一層好ましくは1～3個の炭素原子を含むアルキレン基である。1～3個の炭素原子を含み、適切である2価の基Aとして、メチレン基を挙げることができる。

【0020】

好ましくは6～20個の炭素原子、より好ましくは6～12個の炭素原子を含むアリーレン基もまた、2価の基Aとして適切であり得る。

1, 3-双極子化合物として特に非常に適切であるのは、ニトリルオキシド、ニトリルイミン、及びニトロからなる群から選択される化合物であり、この場合、Qは、-C≡N、-C≡N-O、-C≡N-N-、又は-C≡N(O)-単位を含む。

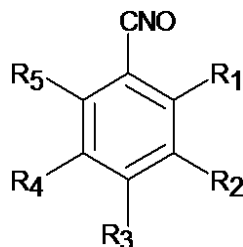
【 0 0 2 1 】

Q が - C N O 単位を含む、本発明の特定の実施形態によれば、Q は、式 (I I I) に対応する単位を好ましくは含み、より好ましくは前記単位を表し、式中、 $R_1 \sim R_5$ の 5 つの記号のうち 4 つは、同じであるか又は異なり、それぞれ 1 原子又は原子団であり、5 番目の記号は、A への直接的結合を示し、 R_1 及び R_5 は、どちらも H 以外であることが知られている。 $R_1 \sim R_5$ の 5 つの記号のうち 4 つは、脂肪族又は芳香族の基であり得る。脂肪族基は、1 ~ 20 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 12 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子、より一層好ましくは 1 ~ 3 個の炭素原子を含み得る。芳香族基は、6 ~ 20 個の炭素原子、好ましくは 6 ~ 12 個の炭素原子を含み得る。

【 0 0 2 2 】

10

【 化 3 】



(III)

【 0 0 2 3 】

20

R_1 、 R_3 及び R_5 は、それぞれ、好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 3 個の炭素原子のアルキル基、より一層好ましくはメチル又はエチル基である。

本発明のこの特定の実施形態の選択形態によれば、 R_1 、 R_3 及び R_5 は、同じである。それらが同じである選択形態によれば、 R_1 、 R_3 及び R_5 は、それぞれ、好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 3 個の炭素原子のアルキル基、より一層好ましくはメチル又はエチル基である。

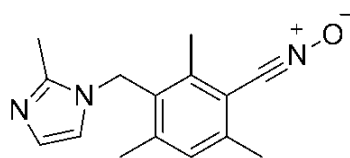
【 0 0 2 4 】

より好ましくは、1, 3 - 双極子化合物は、2, 4, 6 - トリメチル - 3 - ((2 - メチル - 1 H - イミダゾール - 1 - イル) メチル) ペンゾニトリルオキシドの化合物 (式 (I I I a) に対応)、又は、2, 4, 6 - トリエチル - 3 - ((2 - メチル - 1 H - イミダゾール - 1 - イル) メチル) ペンゾニトリルオキシドの化合物 (式 (I I I b) に対応) である。

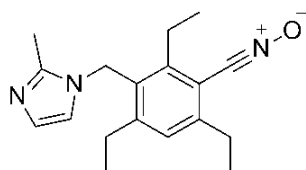
30

【 0 0 2 5 】

【 化 4 】



(IIIa)



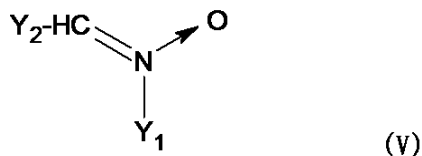
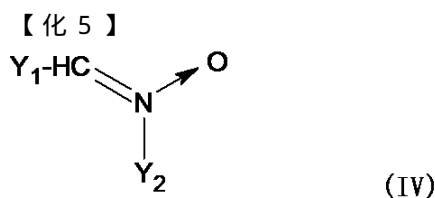
(IIIb)

40

【 0 0 2 6 】

Q が - C = N (O) - 単位を含む、本発明の特定の実施形態によれば、Q は、式 (I V) 又は (V) に対応する単位を好ましくは含み、より好ましくは前記単位を表し、

【 0 0 2 7 】



10

【 0 0 2 8 】

式中、

Y_1 は、脂肪族基、好ましくは、1 ~ 12 個の炭素原子を好ましくは含むアルキル基、又は、6 ~ 20 個の炭素原子を含む芳香族基、好ましくはアルキルアリール基、より好ましくはフェニル又はトリル基であり、

Y_2 は、A への直接的結合を含み、脂肪族基、好ましくは、1 ~ 12 個の炭素原子を好ましくは含むアルキレン基、又は、6 ~ 20 個の炭素原子を好ましくは含むそのベンゼン核に A への直接的結合を含む芳香族基である。

【 0 0 2 9 】

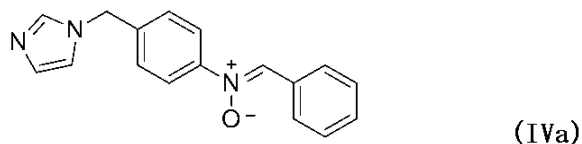
20

Y_2 のベンゼン核の、A への直接的結合は、A が、 Y_2 のベンゼン核の置換基であるということに等しい。

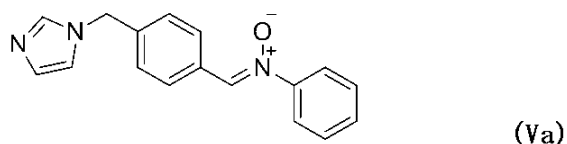
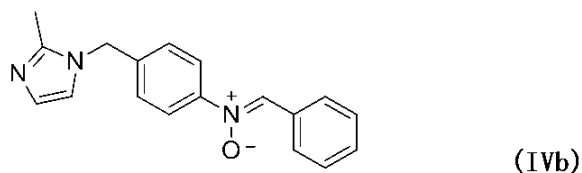
本発明のこの特定の実施形態によれば、1, 3 - 双極子化合物は、式 (IVa)、(IVb)、(Va) 又は (Vb) :

【 0 0 3 0 】

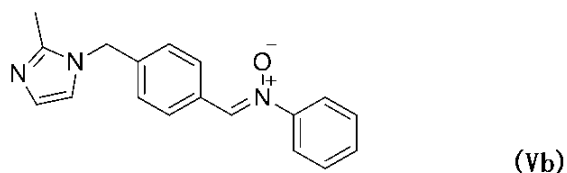
【化 6】



30



40



【 0 0 3 1 】

の化合物である。

ゴム組成物に導入される 1, 3 - 双極子化合物の量は、イミダゾール環のモル当量として表される。例えば、1, 3 - 双極子化合物が、上で定義された式 (II) のイミダゾー

50

ル環を１個だけ含む場合、１モルのイミダゾール環は、１モルの１，３－双極子化合物に対応する。１，３－双極子化合物が、上で定義された式（ⅠⅠ）のイミダゾール環を２個含む場合、２モルのイミダゾール環が、１モルの１，３－双極子化合物に対応する。後者の場合、１モル当量のイミダゾール環に一致する１，３－双極子化合物の使用は、０．５モルの１，３－双極子化合物に対応する。

【００３２】

本発明のどの一実施形態によっても、ゴム組成物における１，３－双極子化合物の量は、ジエンエラストマーを構成するモノマー単位１００モルあたり、好ましくは０から３モル当量の間、より好ましくは０から２モル当量の間、より一層好ましくは０から１モル当量の間、さらに言えば、尚より一層好ましくは０から０．７モル当量の間、のイミダゾール環である。これらの好ましい範囲により、硬化状態における剛性と、特にタイヤにおけるその適用によるゴム組成物のヒステリシスとの間の折衷を、より精密に最適化することが可能になる。これらの好ましい範囲の各々に対して、下限は、好ましくは、少なくとも０．１モル当量の１，３－双極子化合物である。

【００３３】

本発明のゴム組成物は、タイヤの製造に使用できるゴム組成物を強化するその能力の故に知られている任意のタイプの「強化」充填剤、例えば、有機充填剤、例えば、カーボンブラック、無機強化充填剤、例えば、シリカ（これと共に、知られているように、カップリング剤が組み合わせられる）、又は、さらに、これらの２つのタイプの充填剤の混合物を含む。

このような強化充填剤は、通常、ナノ粒子からなり、その（質量）平均サイズは、マイクロメートル未満であり、一般に５００ｎｍ未満、通常２０から２００ｎｍの間、特に、より好ましくは２０から１５０ｎｍの間である。

【００３４】

全てのカーボンブラック、特に、タイヤ又はそれらのトレッドに通常用いられるブラック（「タイヤグレード」ブラック）は、カーボンブラックとして適切である。後者の中で、より詳細には、１００、２００及び３００シリーズの強化カーボンブラック、又は、５００、６００若しくは７００シリーズ（ＡＳＴＭグレード）のブラック、例えば、Ｎ１１５、Ｎ１３４、Ｎ２３４、Ｎ３２６、Ｎ３３０、Ｎ３３９、Ｎ３４７、Ｎ３７５、Ｎ５５０、Ｎ６８３及びＮ７７２ブラックを挙げられるであろう。これらのカーボンブラックは、市販されているまま孤立した状態で、又は他の何らかの形で、例えば用いられるゴム添加剤のあるもののための支持体として、使用できる。

【００３５】

用語「無機強化充填剤」は、ここでは、その色及びその由来（天然若しくは合成）が何であっても、カーボンブラックに対比して、「白色充填剤」、「透明充填剤」、又はさらには「非黒色充填剤」としてもまた知られており、それ自体だけで、媒介カップリング剤以外の手段なしに、空気タイヤの製造を意図するゴム組成物を強化でき、言い換えるとその強化する役割において、通常のタイヤグレードのカーボンブラックに取って代わることができる、任意の無機又は鉱物充填剤を意味すると理解されるべきである；このような充填剤は、知られているように、その表面のヒドロキシル（－ＯＨ）基の存在によって一般に特徴付けられる。

【００３６】

ケイ質タイプの鉱物充填剤、好ましくはシリカ（ SiO_2 ）は、特に、無機強化充填剤として適切である。使用されるシリカは、当業者に知られている任意の強化シリカ、特に、ＢＥＴ比表面積とＣＴＡＢ比表面積の両方が、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に 60 から $300\text{ m}^2/\text{g}$ の間を示す、任意の沈降又はフ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、例えば、DegussaによるUltrasil 7000、及びUltrasil 7005シリカ、RhodiaによるZeosil 1165MP、1135MP、及び1115MPシリカ、PPGによるHi-Sil EZ150Gシリカ、HuberによるZeopol 8715、8

745及び8755シリカ、又は出願WO 03/016387に記載されている高比表面積を有するシリカを挙げられるであろう。

本説明において、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、Brunauer - Emmett - Teller法を用いるガス吸着によって、より詳細には、French Standard NF ISO 927 of December 1996(多点(5点)容量法 - ガス:窒素 - 脱ガス:160 で1時間 - 相対圧力 p/p_0 範囲:0.05~0.17)に従って、知られている方法で求められる。CTAB比表面積は、French Standard NF T 45-007 of November 1987 (method B)に従って求められる外部表面である。

【0037】

強化無機ファイラーが供給される物理的状態は、それが、粉末、マイクロビーズ、顆粒、又は、さらにはビーズの状態にあるにせよ、重要でない。言うまでもなく、表現「強化無機ファイラー」は、異なる無機強化充填剤の、特に前述の高分散性シリカの、混合物もまた意味すると理解される。

当業者は、この節において記載された無機強化充填剤と同等の充填剤として、別の特質、特に、カーボンブラックなどの有機質の強化充填剤が、この強化充填剤がシリカのような無機層によって被覆されているか、さもなければその表面に官能性部位、特にヒドロキシル部位(充填剤とエラストマーの間の結合を確立するためにカップリング剤の使用を必要とする)を備えるのであれば使用され得ることを、理解するであろう。例として、例えば特許文献WO 96/37547及びWO 99/28380に記載されたような、例えばタイヤ用のカーボンブラックを挙げることができる。

【0038】

本発明の特定の実施形態において、無機充填剤、好ましくはシリカは、ゴム組成物の強化充填剤の質量の50質量%超を占める。この場合、無機強化充填剤が主であるといわれる。

カーボンブラックが、主である強化無機ファイラー、例えばシリカと組み合わせられる場合、カーボンブラックは、好ましくは20 phr、より好ましくは10 phr未満(例えば、0.5から20 phrの間、特に、2から10 phrの間)の含有量で用いられる。示されている区間内で、カーボンブラックの着色特性(黒色着色剤)及びUV安定特性が、無機強化充填剤によって寄与される典型的な性能に悪影響をさらに与えることなく、得られる。

【0039】

全強化充填剤の含有量は、好ましくは、30から160 phrの間、より好ましくは40から160 phrの間である。30 phr未満では、ゴム組成物の強化は、この組成物を含むタイヤゴム成分に、適切なレベルの凝集又は耐摩耗性を与えるのに不十分であり得る。より一層好ましくは、全強化充填剤の含有量は、少なくとも50 phrである。160 phrを超えると、タイヤのヒステリシスを、従って転がり抵抗を増大させる恐れがある。この理由で、全強化充填剤の含有量は、特にタイヤトレッドに用いられる場合、好ましくは、50~120 phrに渡る範囲内である。全強化充填剤の含有量のこれらの範囲のいずれも、本発明の実施形態のいずれにも適用される。

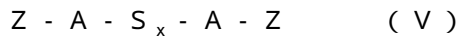
無機強化充填剤をジエンエラストマーに連結するために、よく知られたように、無機充填剤(その粒子の表面)とジエンエラストマーとの間の化学的及び/又は物理的特質の、満足すべき結合をもたらすことを意図した、少なくとも2官能性のカップリング剤(又は結合剤)、特にシランが使用される。特に、少なくとも2官能性のオルガノシラン又はポリオルガノシランが用いられる。

【0040】

特に、例えば、出願WO 03/002648(又は、US 2005/016651)及びWO 03/002649(又は、US 2005/016650)に記載されているような、それらの具体的構造に応じて「対称」又は「非対称」と呼ばれる、シランポリスルフィドが用いられる。

【 0 0 4 1 】

下の定義は限定ではないが、特に適切であるのは、一般式 (V) に対応するシランポリスルフィドであり、



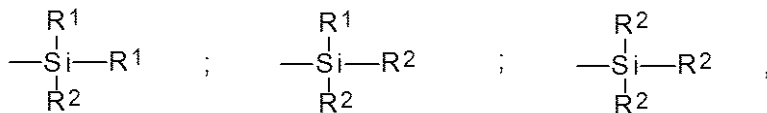
式中、

- x は、2 ~ 8 (好ましくは、2 ~ 5) の整数であり；
- A の記号は、同じであるか又は異なり、2 価の炭化水素基 (好ましくは、C₁ - C₁₈ アルキレン基、又は C₆ - C₁₂ アリーレン基、より特別には、C₁ - C₁₀、特に C₁ - C₄ アルキレン、殊にプロピレン) を表し；
- Z の記号は、同じであるか又は異なり、下の 3 つの式の 1 つに対応し、

10

【 0 0 4 2 】

【 化 7 】



【 0 0 4 3 】

式中、

- R¹ 基は、置換されている又は無置換であり、同じであるか又は互いに異なり、C₁ - C₁₈ アルキル、C₅ - C₁₈ シクロアルキル又は C₆ - C₁₈ アリール基 (好ましくは、C₁ - C₆ アルキル、シクロヘキシル又はフェニル基、特に、C₁ - C₄ アルキル基、より特別には、メチル及び / 又はエチル) を表し；
- R² 基は、置換されている又は無置換であり、同じであるか又は互いに異なり、C₁ - C₁₈ アルコキシシル又は C₅ - C₁₈ シクロアルコキシシル基 (好ましくは、C₁ - C₈ アルコキシシル及び C₅ - C₈ シクロアルコキシシルから選択される基、より一層好ましくは、C₁ - C₄ アルコキシシルから選択される基、特に、メトキシシル及びエトキシシル) を表す。

20

【 0 0 4 4 】

上の式 (I) に対応するアルコキシシランポリスルフィドの混合物、特に通常の市販混合物の場合、添え字「x」の平均値は、好ましくは 2 から 5 の間の分数、より好ましくは約 4 である。しかし、本発明は、有利には例えばアルコキシシランジスルフィド (x = 2) によっても実施できる。

30

より詳細には、シランポリスルフィドの例として、ビス ((C₁ - C₄) アルコキシシル (C₁ - C₄) アルキルシリル (C₁ - C₄) アルキル) ポリスルフィド (特に、ジスルフィド、トリスルフィド又はテトラスルフィド)、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) ポリスルフィドを挙げられるであろう。これらの化合物の中で、特に、TESPT と短縮される、式 [(C₂H₅O)₃Si (CH₂)₃S₂]₂ のビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、又は、TESPD と短縮される、式 [(C₂H₅O)₃Si (CH₂)₃S]₂ のビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィドが用いられる。

アルコキシシランポリスルフィド以外のカップリング剤として、特に、2 官能性 POSS (ポリオルガノシロキサン)、又は、他には、特許出願 WO 02 / 30939 (又は US 6,774,255) 及び WO 02 / 31041 (又は US 2004 / 051210) 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、又は、他には、例えば、特許出願 WO 2006 / 125532、WO 2006 / 125533 及び WO 2006 / 125534 に記載されているような、アゾジカルボニル官能基を有するシラン若しくは POSS が挙げられるであろう。

40

【 0 0 4 5 】

言うまでもなく、特に前述の出願 WO 2006 / 125534 に記載されているように、前述のカップリング剤の混合物もまた使用され得る。

カップリング剤の含有量は、有利には、20 phr 未満であり、できるだけ、その少量

50

を使用することが一般に望ましいと理解される。通常、カップリング剤の含有量は、無機充填剤の量に対して、0.5質量%～15質量%を占める。その含有量は、好ましくは0.5から12phrの間、より好ましくは、3から10phrに渡る範囲内である。この含有量は、組成物に用いられる無機充填剤の含有量に応じて、当業者によって容易に調節される。

本発明のゴム組成物は、また、カップリング剤に加えて、無機充填剤を被覆するための作用剤であるカップリング活性化剤、又はより一般的には、知られているように、ゴムマトリックスにおける充填剤の分散の向上と組成物の粘度を下げることで、未加工の状態における組成物の加工性を向上させることができる加工助剤も含み得る。

【0046】

本発明のゴム組成物は、また、タイヤ、特にトレッドなどの、最終ゴム物品の外部混合物を構成することを意図するエラストマー組成物に一般に用いられる通常の添加剤、例えば、可塑剤、又は、伸展油（後者は特質が芳香族又は非芳香族であるかどうかにかかわらず）、特に、非常に僅かに芳香族の又は非芳香族のオイル（例えば、パラフィン油、水素化ナフテン油、MES油若しくはTDAE油）、植物油、特にグリセロールエステル、例えば、トリオレイン酸グリセロール、例えば、出願WO 2005/087859、WO 2006/061064及びWO 2007/017060に記載されているような、高い、好ましくは30を超え、Tgを示す可塑性炭化水素樹脂、顔料、抗オゾンワックス、化学的抗オゾン剤若しくは酸化防止剤などの防護剤、疲労防止剤、強化樹脂（例えば、ロソルシノール若しくはビスマレイミド）、例えば、出願WO 02/10269に記載されているような、メチレン受容体（例えば、フェノール系ノボラック樹脂）又はメチレン供与体（例えば、HMT若しくはH3M）、架橋系、加硫促進剤若しくは遅延剤、又は加硫活性化剤の全て又は一部を含み得る。架橋系は、好ましくは、硫黄ベースであるが、それは、また、硫黄供与体、過酸化物、ビスマレイミド又はそれらの混合物ベースであってもよい。

【0047】

本発明のゴム組成物は、当業者によく知られた2つの逐次調製段階：130 から200 の間の最大温度までの高温での熱化学的作業又は混練の第1段階（「非生産的（non-productive）」段階）、その後の、通常110 未満で、例えば40 から100 の間の、より低い温度まででの、機械的作業の第2段階（「生産的」段階）（この仕上げ段階の間に、架橋系が組み込まれる）を用い、適切なミキサで製造される。

【0048】

少なくとも1種の架橋系をベースとする、本発明のゴム組成物を調製するための方法は、

- 「非生産的」第1段階の間に、130 から200 の間の最大温度に達するまで熱機械的に混練することによって、ジエンエラストマーに、1,3-双極子化合物、強化充填剤、及び必要によりカップリング剤を加える段階、

- 一体化された混合物を、100 未満の温度まで冷却する段階、

- 次に、架橋系を組み込む段階、

- 120 未満の最大温度まで、全てを混練する段階を含む。

【0049】

添加される1,3-双極子化合物の量は、ジエンエラストマーを構成するモノマー単位100モルあたり、好ましくは0から3モル当量の間、より好ましくは0から2モル当量の間、より一層好ましくは0から1モル当量の間、さらに言えば、尚より一層好ましくは0から0.7モル当量の間、イミダゾール環である。これらの好ましい範囲の各々に対して、下限は、好ましくは、少なくとも0.1モル当量の1,3-双極子化合物である。

本発明の好ましい実施形態によれば、1,3-双極子化合物は、ゴム組成物の他の構成要素の導入の前に、ジエンエラストマーに組み入れられる。熱機械的に混練される、ジエンエラストマーと1,3-双極子化合物との間の接触時間は、熱機械的混練の条件の関数

10

20

30

40

50

として、特に温度の関数として、調節される。混練の温度が高いほど、この接触時間は短い。通常、それは、100 ~ 130 の温度で、1 ~ 5 分である。

【0050】

本発明のこの好ましい実施形態によれば、ジエンエラストマーがミキサに導入される前に、特に、通常行われるように、ジエンエラストマーの合成の最後に、少なくとも1種の酸化防止剤が、好ましくは、ジエンエラストマーに添加される。

ゴム組成物の全ての成分の組み込みの後、こうして得られる最終組成物は、次に、特に実験室での特性評価のために、例えばシート又は板の状態に、カレンダー加工される、さもなければ、タイヤの製造においてゴム構成部分として使用されるゴムのプロファイル部材 (profiled element) を形成するために、押出加工される。

10

こうして、本発明の特定の実施形態によれば、本発明のゴム組成物は、未加工の状態 (架橋若しくは加硫の前) 又は硬化状態 (架橋若しくは加硫の後) のいずれかであり得るが、タイヤ、特にタイヤトレッドに存在する。

本発明の上記特徴、また他の特徴は、限定でなく例示として記載される本発明のいくつかの実施例の以下の記述を読むことで、よりよく理解されるであろう。

【実施例】

【0051】

II. 1 - 用いた測定及び試験

NMR分析

合成された分子の構造分析、さらにはモル純度の決定は、NMR分析によって行われる。スペクトルは、5 mm B B F O Z - g r a d 「広帯域」プローブを装備した B r u k e r A v a n c e 3 4 0 0 M H z 分光計で取得される。定量的な ^1H NMR 実験は、普通の 30° パルスシーケンス、及び64回の取得の各々の間の3秒の繰り返し時間を用いる。試料は、重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解する。この溶媒は、また、ロック信号にも用いられる。較正は、0 ppm の T M S 基準に対して、2.44 ppm の重水素化 DMSO のプロトンの信号で行われる。2D $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ H S Q C、及び $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ H M B C の実験と組み合わせた、 ^1H NMR スペクトルは、分子の構造決定を可能にする (帰属表を参照)。モル定量は、定量的な 1D ^1H NMR スペクトルにより行われる。

20

【0052】

引張り試験

これらの引張り試験は、弾性応力を求めることを可能にする。特に断らなければ、これらは、French Standard NF T 46-002 of September 1988に従って行われる。引張りの記録を処理することによって、伸びの関数として弾性率曲線をプロットすることも可能になる。最初の伸長で、試験片の初期断面積に換算することによって計算される公称正割弾性率 (又は、見掛けの応力、MPa) が、100%伸びで計算され、A S M 1 0 0 と記される。これらの全ての引張り測定は、規格NF T 46-002に従って、標準温度条件 (23 ± 2) の下で行われる。

30

【0053】

動的特性

動的特性の $\tan(\) \text{max}$ は、規格ASTM D 5992-96に従って、粘性分析装置 (M e t r a v i b V A 4 0 0 0) で測定される。規格ASTM D 1349-99に従う標準温度条件 (23) の下で、又は、場合によっては、別の温度 (100) で、10 Hz の振動数で、単純な交番正弦剪断応力を受ける、加硫後の組成物試料 (厚さ4 mmで断面積400 mm²を有する円柱状試験片) の応答が、記録される。0.1% ~ 100% (外向きサイクル)、次いで、100% ~ 0.1% (戻りサイクル) の歪みの振幅の掃引が、行われる。利用される結果は、25%歪みでの複素動的剪断弾性率 (G^*)、損失因子 $\tan(\)$ 及び0.1%と100%の歪みでの値の間の弾性率の差 (G^*) (ペイン効果) である。戻りサイクルで、 $\tan(\) \text{max}$ と記される、観察される $\tan(\)$ の最大値が示される。

40

50

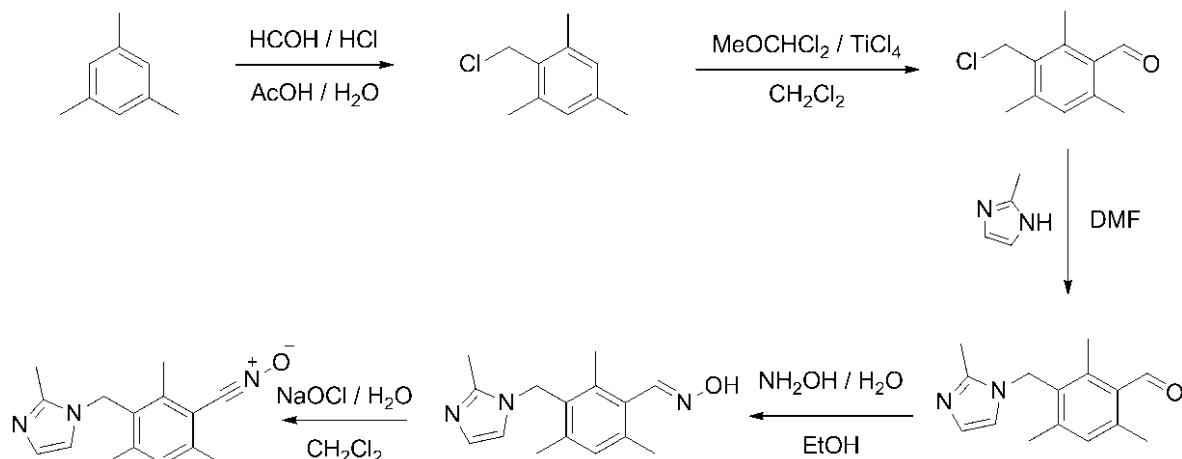
【 0 0 5 4 】

II . 2 1 , 3 - 双極子化合物の 2 , 4 , 6 - トリメチル - 3 - ((2 - メチル - 1 H - イミダゾール - 1 - イル) メチル) ベンゾニトリルオキシドの合成

この化合物は、次の反応スキームに従って調製できる。

【 0 0 5 5 】

【 化 8 】



10

【 0 0 5 6 】

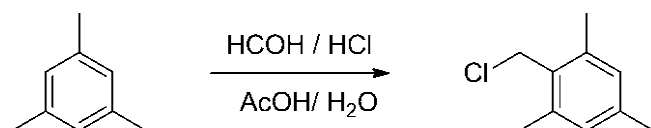
II . 2 - 1 2 - (クロロメチル) - 1 , 3 , 5 - トリメチルベンゼンの合成

20

この化合物は、次の論文：Zenkevich, I. G. and Makarov, A. A., Russian Journal of General Chemistry, Vol. 77, No. 4 (2007), pp. 611 - 619 (Zhurnal Obshchei Khimii, Vol. 77, No. 4 (2007), pp. 653 - 662)に記載されている手順に従って得ることができる。

【 0 0 5 7 】

【 化 9 】



30

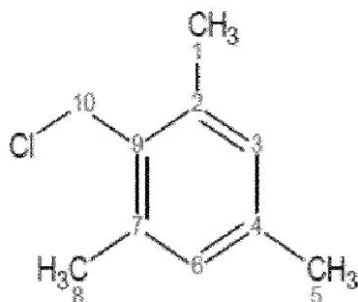
【 0 0 5 8 】

メシチレン (1 0 0 g 、 0 . 8 3 2 m o l) 、パラホルムアルデヒド (2 6 . 2 g 、 0 . 8 7 4 m o l) 及び塩酸 (2 4 0 m l 、 3 7 % 、 2 . 9 0 6 m o l) の酢酸 (2 4 0 m l) 中混合物を、攪拌し、非常にゆっくりと (1 . 5 時間) 3 7 まで加熱する。雰囲気温度まで戻った後、混合物を、水 (1 . 0 L) 及び CH_2Cl_2 (2 0 0 m l) で希釈し、生成物を、 CH_2Cl_2 (5 0 m l で 4 回) で抽出する。有機層を合わせて、次いで、水 (1 0 0 m l で 5 回) で洗い、1 1 ~ 1 2 m b a r まで下げて蒸発させる (浴の温度 = 4 2) 。無色のオイル (1 3 3 . 5 2 g 、 収率 9 5 %) を得る。+ 4 で 1 5 ~ 1 8 時間後、オイルは結晶化した。結晶を濾別し、- 1 8 に冷やした石油エーテル (4 0 m l) で洗い、次いで、大気圧下に雰囲気温度で 3 ~ 5 時間乾燥する。3 9 の融点を有する白色固体 (9 5 . 9 g 、 収率 6 8 %) を得る。モル純度は 9 6 % を超える (^1H N M R) 。

40

【 0 0 5 9 】

【化 1 0】



10

No.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1/8	2.27	18.4
2/7	-	136.9
3/6	6.81	128.5
4	-	137.4
5	2.15	20.3
9	-	130.5
10	4.69	41.3

【0 0 6 0】

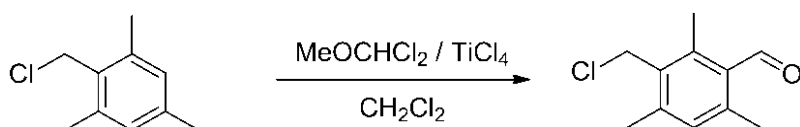
20

II. 2 - 2 3 - (クロロメチル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンズアルデヒドの合成

この化合物は、次の論文 : Yakubov, A. P., Tsyganov, D. V., Belen'kii, L. I. and Krayushkin, M. M., Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science (English Translation), Vol. 40, No. 7.2 (1991), pp. 1427 - 1432 (Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya; No. 7 (1991), pp. 1609 - 1615)に記載されている手順に従って得ることができる。

【0 0 6 1】

【化 1 1】



30

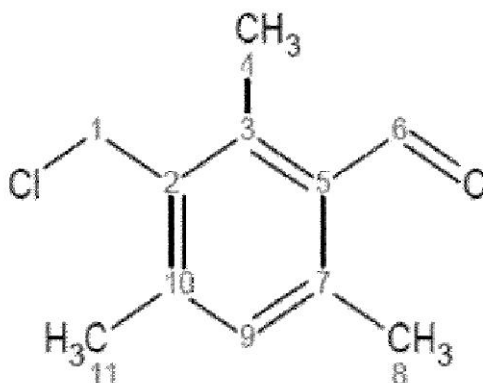
【0 0 6 2】

2 - (クロロメチル) - 1, 3, 5 - トリメチルベンゼン (20.0 g、0.118 mol) 及びジクロロメチルメチルエーテル (27.26 g、0.237 mol) のジクロロメタン (200 ml) 溶液を、17 で、TiCl₄ (90.0 g、0.474 mol) のジクロロメタン (200 ml) 溶液に、アルゴンの下で、10 ~ 12 分かけて添加する。17 ~ 20 で15 ~ 20 分間攪拌した後、反応媒体に、水 (1000 ml) 及び氷 (500 g) を加える。10 ~ 15 分間攪拌した後、有機相を分離する。水性相を、CH₂Cl₂ (75 ml で3回) で抽出する。合わせた有機相を、水 (100 ml で4回) で洗い、減圧化に蒸発させて、固体を得る (浴の温度 = 28)。58 の融点を有する目標生成物 (22.74 g) を、97 % の収率で得る。¹H NMR によって見積もったモル純度は、95 mol % である。

40

【0 0 6 3】

【化 1 2】



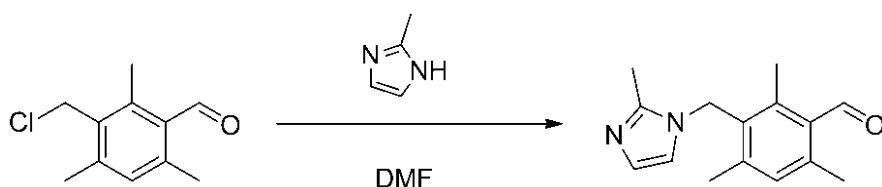
No.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	4.77	40.6
2	-	132.9
3	-	139.5
4	2.51	14.4
5	-	131.4
6	10.43	194.2
7	-	140.1
8	2.41	19.3
9	6.99	131.2
10	-	142.4
11	2.34	19.8

【 0 0 6 4】

II. 2-3 2, 4, 6-トリメチル-3-((2-メチル-1H-イミダゾール-1-イル)メチル)ベンズアルデヒドの合成

【 0 0 6 5】

【化 1 3】



【 0 0 6 6】

3-(クロロメチル)-2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド(10.0 g、0.051 mol)及びイミダゾール(10.44 g、0.127 mol)のDMF(10 ml)中混合物を、80 で1時間攪拌する。40~50 まで戻った後、混合物を、水(200 ml)で希釈し、10分間攪拌する。得られる析出物を濾別し、フィルター上で水(25 mlで4回)により洗い、次いで、雰囲気温度で乾燥する。161 の融点を有する白色固体(7.92 g、収率64%)を得る。モル純度は91%である(^1H NMR)。

【 0 0 6 7】

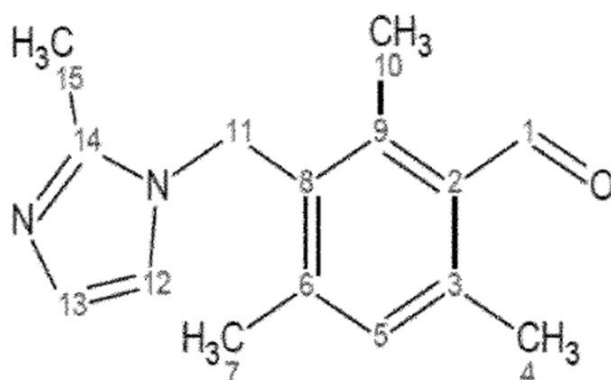
10

20

30

40

【化 1 4】



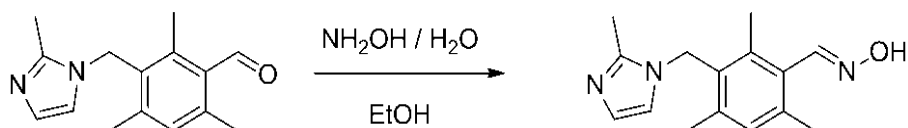
No.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	10.45	194.2
2	-	131.5
3	-	139.5
4	2.44	19.6
5	7.04	131.2
6	-	142.5
7	2.19	19.5
8	-	131
9	-	139.5
10	2.34	14.6
11	5.02	42.5
12	6.24	116.9
13	6.59	125.9
14	-	143.5
15	2.32	12.7

【0068】

II. 2-4 2, 4, 6-トリメチル-3-((2-メチル-1H-イミダゾール-1-イル)メチル)ベンズアルデヒドオキシムの合成

【0069】

【化 1 5】

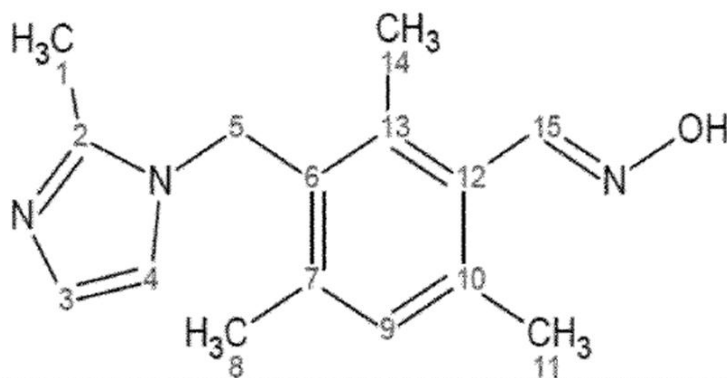


【0070】

EtOH (10 ml) 中のヒドロキシルアミン水溶液 (809 g、0.134 mol、水中 50%、Aldrich) を、2, 4, 6-トリメチル-3-((2-メチル-1H-イミダゾール-1-イル)メチル)ベンズアルデヒド (20.3 g、0.084 mol) の EtOH (110 ml) 溶液に、40 で加える。反応媒体を、50 ~ 55 の温度で、2.5 時間攪拌する。23 に戻った後、得られる析出物を濾別し、フィルター上で、EtOH/H₂O (10 ml / 15 ml) で 2 回洗い、大気圧下に雰囲気温度で 15 ~ 20 時間乾燥する。247 の融点を有する白色固体 (19.57 g、収率 91%) を得る。モル純度は 87% を超える (¹H NMR)。

【0071】

【化 16】



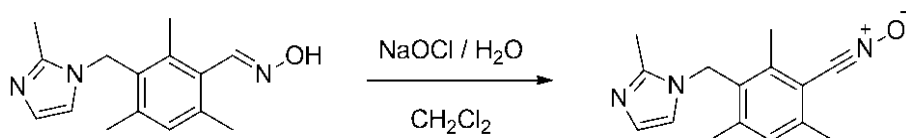
No.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	2.31	12.7
2	-	143.4
3	6.58	125.8
4	6.22	116.9
5	4.97	43.2
6	-	129.3
7	-	136.2
8	2.23	20.2
9	6.97	130
10	-	137.3
11	2.15	19.1
12	-	129.1
13	-	136.1
14	2.11	15.9
15	8.25	147.4
OH	11.11	-

【0072】

II. 2-5 2, 4, 6-トリメチル-3-((2-メチル-1H-イミダゾール-1-イル)メチル)ベンゾニトリルオキシドの合成

【0073】

【化 17】

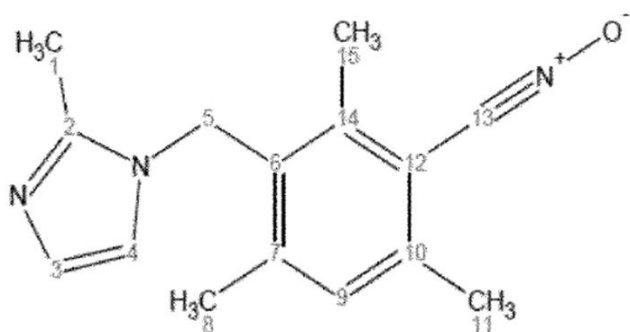


【0074】

NaOCl (4%の活性塩素、Aldrich、49 ml)の水溶液を、2, 4, 6-トリメチル-3-((2-メチル-1H-イミダゾール-1-イル)メチル)ベンズアルデヒドオキシム (8.80 g、0.034 mol)のCH₂Cl₂ (280 ml)中混合物に、6 で、5分間かけて滴下して加える。反応媒体の温度は、6 から8 の間に保つ。次に、反応媒体を、8 ~ 21 で2時間攪拌する。有機相を分離する。有機相を水 (50 mlで3回)で洗う。減圧化に濃縮した後 (浴の温度 = 22 ~ 23 、220 mbar)、石油エーテル (10 ml)を加え、溶媒を、8 ~ 10 mlになるまで蒸発させ、溶液を、析出物を得るように、-18 に、10 ~ 15時間保つ。析出物を濾別し、フィルター上で、CH₂Cl₂/石油エーテル (2 ml / 6 ml)混合物で、次に、石油エーテル (10 mlで2回)で洗い、最後に、大気圧下に雰囲気温度で10 ~ 15時間乾燥する。139 の融点を有する白色固体 (5.31 g、収率61%)を得る。モル純度は95 mol%を超える (¹H NMR)。

【 0 0 7 5 】

【 化 1 8 】



10

No.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	2.3	12.6
2	-	143.6
3	6.59	126.1
4	6.27	117.1
5	4.99	43
6	-	130.6
7	-	140.7
8	2.16	19.2
9	7.12	129.9
10	-	141
11	2.34	20
12	-	112.1
13	-	NI
14	-	140.8
15	2.28	17.7

20

【 0 0 7 6 】

II . 3 1, 3 - 双極子化合物の 2, 4, 6 - トリメチル - 3 - ((2 - メチル - 1

30

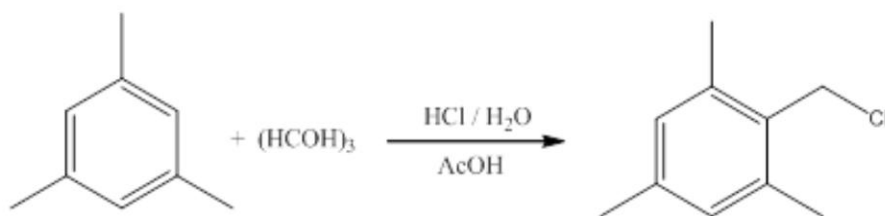
H - ベンゾ[d]イミダゾール - 1 - イル) メチル) ベンズニトリルオキシドの合成

II . 3 - 1 2 - (クロロメチル) 1, 3, 5 - トリメチルベンゼンの合成

合成は、II . 2 - 1 の節に記載されたものと同じである。

【 0 0 7 7 】

【 化 1 9 】



40

【 0 0 7 8 】

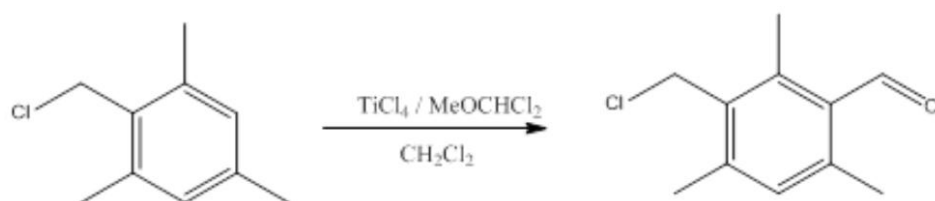
II . 3 - 2 3 - (クロロメチル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンズアルデヒドの合

成

合成は、II . 2 - 2 の節に記載されたものと同じである。

【 0 0 7 9 】

【化 20】



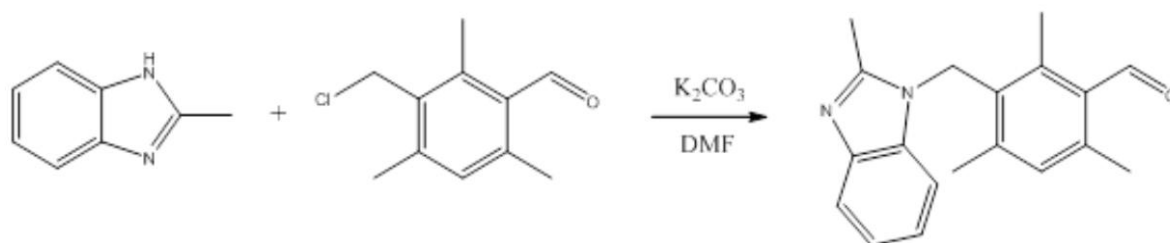
【0080】

II. 3-3 2,4,6-トリメチル-3-((2-メチル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール-1-イル)メチル)ベンズアルデヒドの合成

10

【0081】

【化 21】



【0082】

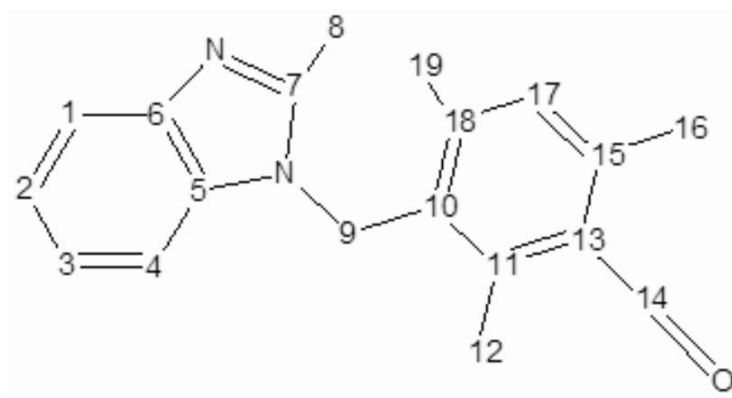
20

アルデヒド (11.9 g、60.5 mmol)、2-メチルベンゾイミダゾール (8.00 g、60.5 mmol) 及び炭酸カリウム (6.27 g、45.4 mmol) の DMF (ジメチルホルムアミド、15 ml) 中混合物を、80 で1時間、90 で3時間、攪拌する。次に、混合物を水 (600 ml) で希釈する。有機相を、EtOAc (150 ml で3回) で抽出し、水 (75 ml で4回) で洗う。溶媒を減圧下に蒸発させて (36 (T_{bath}))、茶色のオイルを得る。これを、石油エーテル 40/60 (15 ml) 及び酢酸エチル (20 ml) から結晶化させる。118 の融点を有する固体 (11.70 g、40.0 mmol、収率 66%) を得る。モル純度は 70%、EtOAc - 5% である (¹H NMR)。

【0083】

30

【化 2 2】



10

溶媒： DMSO

No.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	7.45	118.0
2	7.01	120.5
3	6.93	121.2
4	6.79	109.6
5	/	134.9
6	/	142.1
7	/	151.8
8	2.38	14.1
9	5.42	42.6
10	/	~ 131
11	/	139.4
12	2.28	15.1
13	/	131.7
14	10.44	194.3
15	/	142.4
16	~ 2.44	19.8
17	7.04	131.2
18	/	~ 141.8
19	2.18	20.3

20

30

【 0 0 8 4】

II. 3 - 4 2, 4, 6 - トリメチル - 3 - ((2 - メチル - 1 H - ベンゾ [d] イ
ミダゾール - 1 - イル) メチル) ベンズアルデヒドオキシムの合成

40

【 0 0 8 5】

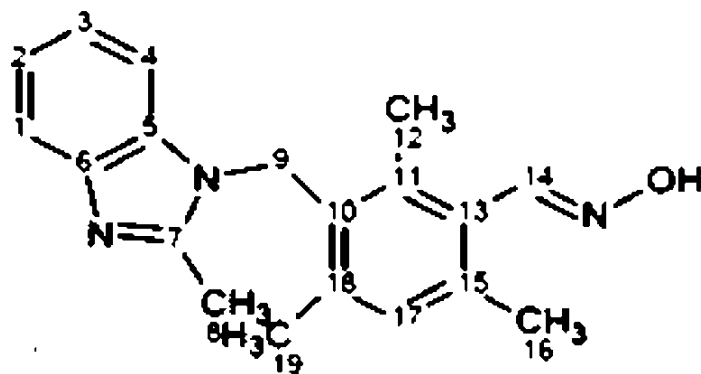
Chemical reaction scheme showing the conversion of 2-(1-methyl-1H-indol-3-ylmethyl)-3,4,6-trimethylbenzaldehyde to its corresponding oxime. The reaction uses $\text{NH}_2\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ in EtOH .

10

EtOH (20 ml) 中のヒドロキシルアミン溶液 (6.14 g、62.9 mmol、水中 50%、Aldrich) を、アルデヒド (11.5 g、39.4 mmol) の EtOH (80 ml) 溶液に、35 で加える。反応媒体を、48 ~ 50 で 3.5 時間攪拌する。次に、反応媒体を、10 ~ 15 まで冷まし、得られる析出物を濾別し、フィルター上で、エタノールと水の混合物 (5 ml と 10 ml の混合物で 2 回) で洗い、次いで、大気圧下に雰囲気温度で 15 ~ 20 時間乾燥する。248 の融点を有する固体 (7.95 g、25.9 mmol、収率 66%) を得る。モル純度は 80% を超える (¹H NMR)。

【 0 0 8 7 】

【化 2 4】



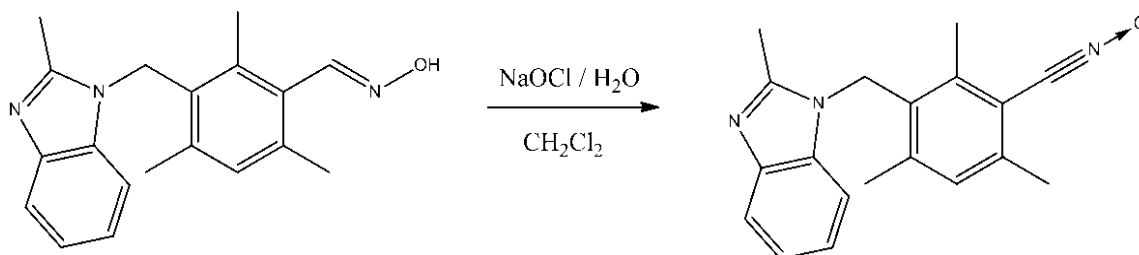
No.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	7.43	117.8
2	7.01	120.3
3	6.91	121
4	6.78	109.6
5	/	134.9
6	/	142
7	/	151.7
8	2.37	14
9	5.37	43.1
10/11/13/18	/	129. 3から136. 2の間
12	2.06	16.3
14	8.24	147.3
15	/	137.1
16	2.23	20.3
17	6.96	130.1
19	2.17	19.6

【0088】

II. 3-5 2, 4, 6-トリメチル-3-((2-メチル-1H-ベンゾ[d]イミダゾール-1-イル)メチル)ベンズニトリルオキシドの合成

【0089】

【化 2 5】



【0090】

NaOClの水溶液(6%の活性塩素)(25.4ml)を、5 に冷却した、オキシム(6.20g、20.2mmol)のジクロロメタン(150ml)溶液に、6~8分かけて滴下して加える。反応媒体を、10 で、エマルジョンが生成されるまで、4.5時間攪拌する。有機相を分離し、水(25mlで3回)で洗う。結晶化が起こるまで、減圧下に溶媒を蒸発させた後(T_{bath} 22~23)、石油エーテル(40/60)10

10

20

30

40

50

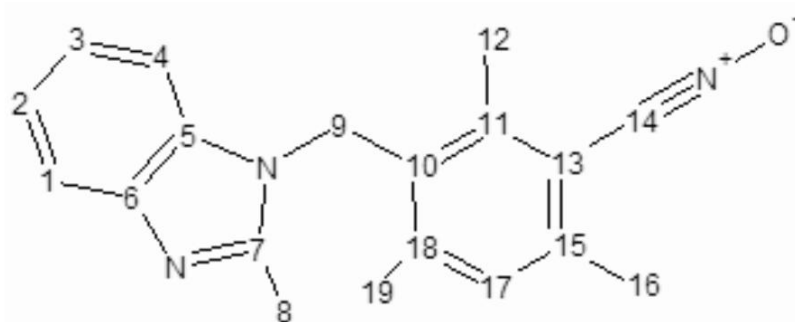
m l 及びジクロロメタン (4 m l) を加える。懸濁液を、 1 0 ~ 1 5 分間攪拌し、析出物を濾別し、フィルター上で、 CH_2Cl_2 / 石油エーテル (2 m l / 4 m l) 混合物、及び石油エーテル (4 0 / 6 0) (6 m l) で洗い、最後に、大気圧下に雰囲気温度で 1 0 ~ 1 5 時間乾燥する。1 4 2 の融点を有する白色固体 (4 . 8 5 g、1 5 . 9 m m o l、収率 7 9 %) を得る。モル純度は 7 1 % を超える (^1H N M R)。

【 0 0 9 1 】

粗生成物 (4 . 4 g) を、アセトン (1 0 0 m l) に溶解し、次いで、この溶液を水 (5 0 0 m l) に注入し、懸濁液を 5 ~ 1 0 分間攪拌する。析出物を濾過し、フィルター上で、水 (2 0 0 m l) で洗い、大気圧下に雰囲気温度で 1 0 ~ 1 5 時間乾燥する。1 3 6 . 5 ~ 1 3 7 . 5 の融点を有し、 ^1H N M R によれば 9 4 m o l % のモル純度を有する白色固体 (3 . 8 2 g、1 2 . 6 m m o l、収率 6 2 %) を得る。

【 0 0 9 2 】

【 化 2 6 】



No.	$\delta ^1\text{H}$ (ppm)	$\delta ^{13}\text{C}$ (ppm)
1	7.45	118.2
2	7.02	120.7
3	6.95	121.2
4	6.81	109.6
5	/	134.7
6	/	141.9
7	/	151.7
8	2.36	13.9
9	5.39	42.8
10	/	130.5
11	/	1 4 0 . 2 から 1 4 0 . 6 の間
12	2.24	18.0
13	/	112.3
14	/	検出されず
15	/	140.9
16	2.34	19.9
17	/	130.2
18	/	1 4 0 . 2 から 1 4 0 . 6 の間
19	2.1	19.7

溶媒 DMSO

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

I I . 4 ゴム組成物の調製

1 , 3 - 双極子化合物が用いられ、その合成は上に記載されている。

【 0 0 9 4 】

これらの組成物は、次の方法で製造される：エラストマー、適宜 1 , 3 - 双極子化合物（これだけで、エラストマーと共に、110 で約2分間混練される）、さらにまた、シリカ、カップリング剤、さらには加硫系を除く様々な他の成分が、インターナルミキサ（最終の充填度：約70体積%）に導入され、ミキサの初期容器温度は約110 である。次いで、熱機械的作業（非生産的段階）が、1段階で行われ、これは、160 の最大「下落（dropping）」温度に達するまで、約5分～6分続く。こうして得られた混合物は、回収され、冷却され、次いで、硫黄、及びスルフェンアミド型の促進剤が、23 で、ミキサ（ホモフィニシャー）で組み込まれ、全てが、適当な時間（例えば、5から12分の間）、混合される（生産段階）。

10

【 0 0 9 5 】

次に、こうして得られる組成物は、それらの物理的又は機械的特性の測定のためにゴムの板（2～3mmの範囲の厚さを有する）若しくは薄いシートの状態か、又は、望まれる寸法に切断及び／又は組合せの後、例えば、タイヤ、特にトレッド用の半完成品として、直ちに使用できるプロファイル部材の状態かのいずれかに、カレンダー加工される。架橋は、150 で行われる。架橋時間 t'_{90} (90) は、組成物のトルクが組成物の最大トルクの90%に達するのに要する時間である。組成物のトルクは、規格DIN 53529 - Part 3 (June 1983)に従って、振動ディスクレオメータを用い、150 で測定される。 t'_{90} (90) は、組成物の各々について、規格NF T 43-015に従って求められる。これは、組成物毎に、ほぼ20から40分まで変化する。

20

【 0 0 9 6 】

I I . 4 - 1 例 1

組成物 A、B、C 及び D の配合（phr での）が表 1 に記載されている。組成物 A 及び B は、SBR 及びシリカをベースとし、組成物 B が、1 , 3 - 双極子化合物（この合成は、節 I I . 2 に記載されている）を含む点で異なる。組成物 C 及び D は、ポリイソブレン及びシリカをベースとし、組成物 D が、1 , 3 - 双極子化合物を含む点で異なる。

組成物 B 及び D は本発明による。組成物 A 及び C は、本発明によらず、組成物 B 及び D に対する、それぞれの対照組成物である。

30

【 0 0 9 7 】

【表 1】

表I

組成物	本発明によらないA	本発明によるB	本発明によらないC	本発明によるD
SBR (1)	100	100	—	—
IR (2)	—	—	100	100
1,3-双極子化合物(3)	—	1.16	—	1.16
カーボンブラックN234	3	3	3	3
シリカ(4)	55	55	55	55
シラン(5)	5.5	5.5	5.5	5.5
酸化防止剤(6)	1.5	1.5	1.5	1.5
酸化防止剤(7)	1	1	1	1
抗オゾンワックス	1	1	1	1
ZnO	2.7	2.7	2.7	2.7
ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5
スルフェンアミド(8)	1.8	1.8	1.8	1.8
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5

(1)SBR:25%のスチレン単位、及び56%の、ブタジエン部分の1,2-単位を有するSBR

(2)IR:Natsyn 2200ポリイソブレン

(3)1,3-双極子化合物、その合成は、節II.2において上に記載されている

(4)シリカ:RhodiaによるZeosil 1165 MP(HDSタイプ)

(5)TESPT(DegussaによるSi69)

(6)2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン

(7)Flexsysによる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

(8)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(FlexsysによるSantocure C BS)

【0098】

結果は、下の表 (I I) に記されている。

【0099】

【表 2】

表(II)

組成物	A	B	C	D
硬化状態における特性				
ASM100、23℃	2.83	3.47	2.31	2.61
tan(δ)max、23℃	0.28	0.19	0.21	0.05
ΔG*、23℃	4	0.23	5.36	0.35
G*、100℃	1.61	1.78	1.59	1.50
tan(δ)max、100℃	0.13	0.08	0.12	0.05

【0100】

組成物のB及びDは、23 で、それぞれの対照組成物であるA及びCのそれよりずっと大きい弾性率ASM100(23)を示す。硬化状態における剛性のこの増加が得られるのであるが、それらの各々の対照A及びCに比べて、23でのヒステリシスにおける非常に顕著な減少もまた、B及びDで観察される。硬化状態における剛性のこの増加は、ヒステリシスにおける低下が非常に大きい(というのは、23でのtan()maxの値は、SBRマトリックスでは32%、IRマトリックスでは76%低下し、23

での G^* の値は、SBRマトリックスでは94%、IRマトリックスでは93%低下するからである)ので、なおさら注目すべきである。タイヤの良好な路上挙動は、一般に、そのトレッドを構成する組成物の硬化状態における高い剛性に関連しているので、この結果は、組成物B又はDを含むトレッドを有するタイヤの良好な路上挙動を予示する。

【0101】

さらに、本発明の組成物B及びDは、100で硬化状態において、それらの各々の対照との比較で、同等のレベルの剛性を、さらに言えば、組成物Bでは一層良好な剛性を維持することが認められる。この結果は、本発明のゴム組成物の温度汎用性を予知させる。これは、組成物のB又はDを含むトレッドは、特に高速で回転するスポーツカータイヤで、より極端な回転条件の間、タイヤが、対照組成物のA又はCによって得られるのと少なくとも同程度のように良好な路上挙動を有することを可能にするであろうことが予想され得るためである。

【0102】

II. 4 - 2 例2

組成物E及びFの配合(phrでの)は、表(III)に記載されている。組成物E及びFは、ポリイソプレン(IR)及びシリカをベースとし、組成物Fが1,3-双極子化合物(この合成は、節II.3において記載されている)を含む点で異なる。組成物C及びDは、ポリイソプレン及びシリカをベースとし、組成物Dが1,3-双極子化合物を含む点で異なる。

【0103】

【表3】

表III

組成物	本発明によらないE	本発明によるF
IR (1)	100	100
1,3-双極子化合物(2)	—	1.16
カーボンブラックN234	3	3
シリカ(3)	55	55
シラン(4)	5.5	5.5
酸化防止剤(5)	1	1
酸化防止剤(6)	1.5	1.5
抗オゾンワックス	1	1
ZnO	2.7	2.7
ステアリン酸	2.5	2.5
スルフェンアミド(7)	1.8	1.8
硫黄	1.5	1.5

(1)IR2:98質量%のシス-1,4-単位を含むポリイソプレン

(2)1,3-双極子化合物、その合成は、節II.3において上に記載されている。

(3)シリカ:RhodiaによるZeosil 1165 MP(HDSタイプ)

(4)TESPT(DegussaによるSi69)

(5)2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン

(6)Flexsysによる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

(7)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(FlexsysによるSantocure CBS)

【0104】

結果は、下の表(IV)に記載されている。

【0105】

【表 4】

表(IV)

組成物	E	F
硬化状態における特性		
ASM100、23℃	1.84	2.55
$\tan(\delta)_{\max}$ 、23℃	0.23	0.07
ΔG^* 、23℃	3.27	0.35
G^* 、100℃	1.35	1.25
$\tan(\delta)_{\max}$ 、100℃	0.13	0.05

10

【0106】

組成物 F は、23 で、対照組成物である E のそれよりずっと大きい弾性率 ASM100 (23) を示す。硬化状態における剛性のこの増加が得られるのであるが、対照 E に比べて、23 でのヒステリシスにおける非常に顕著な減少もまた、F で観察される。硬化状態における剛性のこの増加は、ヒステリシスにおける低下が非常に大きいので、なおさら注目すべきである。

【0107】

II . 4 - 3 例 3

組成物 G、CG、H 及び CH の配合 (phr での) が、表 V に記載されている。組成物 G 及び H は、それらが、1, 3 - 双極子化合物 (この合成は、節 II . 2 に記載されている) を含む点で、それらの各々の対照組成物 CG 及び CH と異なる。シランは、ケイ素のモル含有量が同じになるように、組成物に導入されている：シランジスルフィドは、シラン TESP T とは対照的に硫黄を放出しないので、組成物 H 及び CH では、他の組成物 G 及び CG と同じ硫黄含有量を有するように、可溶性硫黄の含有量は、80% だけ増やされた。

20

【0108】

【表 5】

表(V)

組成物	本発明によらないCG	本発明によるG	本発明によらないCH	本発明によるH
SBR (1)	100	100	100	100
カーボンブラック(2)	4	4	4	4
シリカ(3)	84	84	84	84
シラン(4)	6.7	6.7	—	—
シラン(5)	—	—	5.93	5.93
1,3-双極子化合物(6)	—	1.88	—	1.88
酸化防止剤(7)	1.9	1.9	1.9	1.9
オイル(8)	4.8	4.8	4.8	4.8
抗オゾンワックス	1.5	1.5	1.5	1.5
樹脂(9)	20	20	20	20
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸	2.5	2.5	2.5	2.5
硫黄	1.2	1.2	2.2	2.2
スルフェンアミド(10)	1.9	1.9	1.9	1.9

(1)SBR:26%のスチレン単位、及び25%の、ブタジエン部分の1,2-単位を有するSBR

(2)N234

(3)シリカ:RhodiaによるZeosil 1165 MP(HDSタイプ)

(4)TESPT(DegussaによるSi69)

(5)EvonikによるSi 75(登録商標)

(6)1,3-双極子化合物、その合成は、節II.2において上に記載されている

(7)Flexsysによる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

(8)MESオイル(ShellによるCatenex SNR)

(9)C₅/C₉樹脂:ExxonによるECR-373

(10)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(FlexsysによるSantocure CBS)

【 0 1 0 9 】

結果は、下の表 (V I) に記されている。

【 0 1 1 0 】

【表 6】

表(VI)

組成物	本発明によらないCG	本発明によるG	本発明によらないCH	本発明によるH
硬化状態における特性				
ASM100、23℃	2.81	3.99	3.21	4.44
ASM300、23℃	3.15	5.05	3.69	4.99
tan(δ) _{max} 、23℃	0.27	0.17	0.25	0.16
ΔG*, 23℃	7.14	1.59	9.11	1.7
G*, 100℃	1.73	1.87	2.09	1.99
tan(δ) _{max} 、100℃	0.22	0.12	0.21	0.12

【 0 1 1 1 】

本発明の組成物は、それらの各々の対照に比べて、剛性とヒステリシスの折衷が大きく

改善されている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	5/54	(2006.01)	C 0 8 K 5/54
C 0 8 K	3/06	(2006.01)	C 0 8 K 3/06
C 0 8 J	3/24	(2006.01)	C 0 8 J 3/24 C E Q Z
C 0 7 D	233/61	(2006.01)	C 0 7 D 233/61
C 0 7 D	235/08	(2006.01)	C 0 7 D 233/61 1 0 1
			C 0 7 D 235/08

(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

(74)代理人 100123766
弁理士 松田 七重

(72)発明者 ガンダー ソフィ
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 サリ アンヌ - フレデリーク
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 シーボス ニコラス
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 横山 法緒

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
B 6 0 C 1 / 0 0
C 0 8 J 3 / 2 0
C 0 8 J 3 / 2 4

C 0 8 F	8 / 3 0
C 0 8 C	1 9 / 2 2