

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5702803号
(P5702803)

(45) 発行日 平成27年4月15日(2015. 4. 15)

(24) 登録日 平成27年2月27日(2015. 2. 27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L	9/00	(2006. 01)	C O 8 L	9/00
C O 8 K	3/04	(2006. 01)	C O 8 K	3/04
C O 8 K	3/36	(2006. 01)	C O 8 K	3/36
C O 8 K	3/10	(2006. 01)	C O 8 K	3/10
C O 8 K	5/3432	(2006. 01)	C O 8 K	5/3432

請求項の数 15 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-545224 (P2012-545224)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月14日(2010. 12. 14)
 (65) 公表番号 特表2013-515115 (P2013-515115A)
 (43) 公表日 平成25年5月2日(2013. 5. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/069636
 (87) 国際公開番号 W02011/076619
 (87) 国際公開日 平成23年6月30日(2011. 6. 30)
 審査請求日 平成25年12月6日(2013. 12. 6)
 (31) 優先権主張番号 0959346
 (32) 優先日 平成21年12月22日(2009. 12. 22)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 512068547
 コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
 スマン ミシュラン
 フランス国 63040 クレルモン フ
 ェラン クール サブロン 12
 (73) 特許権者 508032479
 ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
 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 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ランタニド塩を含む外部用ゴム混合物を有する物品、特に空気タイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴムから製造される外部用混合物を少なくとも含み、前記外部用混合物が、ジエンエラストマー、強化用充填剤、架橋系、0.2と10 phrの間の酸化防止剤、及び0.2と10 phrの間のランタニドアセチルアセトネートに少なくとも基づくゴム組成物を含む、物品。

【請求項 2】

ジエンエラストマーが、ポリブタジエン、天然ゴム、合成ポリイソブレン、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、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

強化用充填剤が、カーボンブラック、無機充填剤、及びこれらの充填剤の混合物からなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の物品。

【請求項 4】

強化用充填剤が、シリカ、カーボンブラック、又はシリカとカーボンブラックの混合物である、請求項 3 に記載の物品。

【請求項 5】

強化用充填剤のレベルが、30と150 phrの間である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 6】

架橋系が、硫黄及び促進剤に基づく、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 7】

ランタニドアセチルアセトネートのレベルが、0.3 と 6 phr の間である、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 8】

ランタニドアセチルアセトネートのレベルが、0.5 ~ 4.0 phr の範囲内にある、請求項 7 に記載の物品。

【請求項 9】

ランタニドが、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、エルビウム、及びこれらの希土類金属の混合からなる群から選択される、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の物品。

10

【請求項 10】

ランタニドがネオジウムである、請求項 9 に記載の物品。

【請求項 11】

酸化防止剤が、置換 p - フェニレンジアミン、置換ジフェニルアミン、置換トリフェニルアミン、キノリン誘導体、及びこれらの化合物の混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 12】

酸化防止剤が、置換 p - フェニレンジアミン、及びこれらのジアミンの混合物からなる群から選択される、請求項 11 に記載の物品。

20

【請求項 13】

酸化防止剤のレベルが、0.3 と 6 phr の間である、請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 14】

タイヤであることを特徴とする、請求項 1 から 13 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 15】

外部用ゴム混合物が、前記タイヤのトレッドからなる、請求項 14 に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明の分野は、ゴムから製造される完成物品、特に、車両のタイヤ、及びこのような物品又はタイヤの製造に用いられるゴムから製造される混合物又は異形エレメント (profiled element) の分野である。

本発明は、より詳細には、これらのゴム組成物が空気と接触している時の酸化に起因する老化に対して、それらを保護するために用いられる劣化防止剤 (antioxidant agent) に関する。

【背景技術】

【0002】

知られているように、天然でも合成でも、本質的不飽和ジエンゴムの加硫物は、それらの分子鎖における 2 重結合の存在のせいで、それらが保護されなければ、知られている酸化機構のために、環境への長期暴露の後、程度の差はあっても急速に劣化しがちである。これらの複雑な機構は、例えば、特許文献 WO 99 / 02590 及び WO 99 / 06480 に再提示されている。それらは、これらの 2 重結合の開裂及び硫黄架橋の酸化に続いて、結果的に、加硫物を堅くし、脆くし、この損傷は、「熱酸化」による熱の複合作用の下で、又は、また「光酸化」による光の複合作用の下で、さらに加速される。

40

これらの酸化現象は、特に、p - フェニレンジアミン (「PPD」若しくは「PPDA」) 誘導体、例えば、N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン (「I-PPD」) 又は 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 (「6-PPD」) 或いは、酸化防止剤及びオゾン劣化防止剤として同時に優れた、キノリン誘導体 (「TMQ」) (例えば、特許出願 WO 2004 / 033548

50

、WO 2005/063510及びWO 2005/133666を参照)を含めて、様々な酸化防止剤の開発及び販売のおかげで、徐々に抑制することが可能になった。これらの酸化防止剤は、今日では、ジエンゴム組成物に、特にタイヤのための組成物に、タイヤの老化及び早すぎる摩耗を抑えるために、体系的に用いられている。

【0003】

これらの酸化防止剤のよく知られている不利益は、ゴム組成物におけるそれらの濃度が、それらのまさに化学的機能のせいで、経時的に自然に減少すること、さらに、それらは、酸化防止剤の濃度がより高い部分から、酸化防止剤の濃度がより低い部分に向かって移動する強い自然の傾向を有することであり、そのため、当業者は、比較的大量の酸化防止剤製品を用いるように仕向けられるほどであるが、酸化防止剤製品は、比較的高価であり、さらに、多数の酸化防止剤、特にp-フェニレンジアミン誘導体の高い着色力のせいで、最終生成物の外観を損ねる。

10

前記の不利益を克服し、そうしてさらに、タイヤの老化に対する保護及び耐性を向上させるために、これらのタイヤに、高濃度で酸化防止剤を含み、隣接する部分の減少度合いの関数として、移動によって、時間の経過と共に酸化防止剤を送り込むことができる、ある意味で酸化防止剤の貯蔵部分として働く、特に追加のゴム層を組み入れるという提案がなされた(例えば、特許文献、WO 2009/029114、EP 1 319 527又はUS 7 082 976を参照)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

しかし、このような酸化防止剤の貯蔵部分の使用は、効果的であるが、タイヤの内部構造を変更しなければならず、結果的に、特に、タイヤの製造を、より複雑でより費用のかかるものにするという不利益を示す。

したがって、ジエンゴム物品の設計者、特にタイヤ製造業者は、今日、前記の不利益を、少なくとも部分的に、克服することを可能にする、簡単で新規な解決策を求めている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

出願人等は、調査研究の間に、老化の間に、より少量の酸化防止剤を消費するという独特の特徴を有し、その結果として、上記目的を達成することを可能にする特定のゴム配合物を見出した。

30

したがって、本発明の第1の主題は、ゴムから製造される外部用混合物(external mixture)を少なくとも含む物品であり、前記外部用混合物は、ジエンエラストマー、強化用充填剤、架橋系、0.2と10phrの間の酸化防止剤、及び0.2と10phrの間のランタニドアセチルアセトネートに少なくとも基づくゴム組成物を含む。

前記の特定のアセチルアセトネートの存在のおかげで、予想外に、酸化防止剤の消費のかなりの減少が、ゴム組成物の老化の間に、ゴム組成物において観察された。

こうして、ゴム加硫物の寿命、特にタイヤ(知られているように、特に高湿度で腐食性の環境下における特別に厳しい走行条件に置かれ得る)の寿命が、改善できる。

40

【0006】

本出願人の会社等によって出願された、出願WO 2005/113666は、タイヤ用のゴム組成物におけるランタニドアセチルアセトネートの特定の使用を、確かに、すでに記載したが、その使用は、ゴムへの金属の接着性能を向上させるという目的による、金属強化材のカレンダー加工のための内部用混合物(すなわち、強化用金属エレメントにより強化されたゴムプライ(ply))におけるものであった。しかし、ここで本出願人に言われているタイヤのための外部用混合物、例えばトレッド又はサイドウォールは、知られているように、このような金属強化材を有していない。

本発明は、特に、乗用車、SUV(多目的スポーツ車)車、2輪車両(特に、自転車若しくはオートバイ)、航空機、さらには、小型トラック、頑強な車両-すなわち、地下鉄

50

、バス、大型道路輸送車両（大型トラック、牽引用トラック、トレーラー）又はオフロード車両、例えば、農業用車両若しくは土木機械 - 或いは他の輸送又は荷物取扱い車両から選択される産業用車両に装備されることが意図されているタイヤに関する。

本発明及びその利点は、以下の説明及び実施例、また、これらの例に関連する1つの図を考慮すれば容易に理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】ラジアルカーカス強化材を有する、本発明によるタイヤの半径方向断面の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

4. 用いられる測定及び試験

ゴム組成物は、下に示されるように、硬化の前後に特性評価される。

4.1 - ムーニー塑性

フランス規格 NF T 43 - 005 (1991年)に記載されている振動コンシストメータが用いられる。ムーニー塑性の測定は、次の原理に従って行われる：未処理の状態（すなわち、硬化前）の組成物が、100 に加熱された円柱状チャンバ内で成形される。1分間予熱した後、ローターが試験試料内で2回転/分で回転し、この動きを維持するための作業負荷トルクが、4分間の回転後に測定される。ムーニー塑性 (ML 1 + 4) は、「ムーニー単位」(MU、1 MU = 0.83 N・m) で表される。

4.2 - 引張り試験

これらの試験は、弾性応力、及び破断時特性を求めることを可能にする。別段の記載がないかぎり、それらの試験は、1988年9月のフランス規格 NF T 46 - 002 に従って行われる。弾性率の測定は、明示的に別段の記載がないかぎり、1998年の規格 ASTM D 412 (試験試料「C」)に従って、張力下に行った；公称割線弾性率 (nominal secant modulus) (又は、見掛けの応力) は、2回目の伸長において (すなわち、順応 (accommodation) サイクルの後で)、10%、100%、及び300%の伸びで求められ、それぞれ、MA10、MA100及びMA300で示され、MPaで表される (1999年の規格 ASTM D 1349による温度及び湿度の標準条件)。破断応力 (MPa) 及び破断伸び (%) もまた測定される。これらの全ての引張り測定は、フランス規格 NF T 40 - 101 (1979年12月)に従って、温度 (23 ± 2) 及び湿度 (50 ± 5%の相対湿度)の標準条件下に行われる。

【0009】

この説明において、明示的に別段の記載がないかぎり、示されている全てのパーセンテージ (%) は、質量%である。短縮形「phr」は、エラストマー又はゴムの (いくつかのエラストマーが存在する場合、エラストマー全体の) 100部当たりの質量部を意味する。

さらに、表現「aとbの間」によって表される如何なる値の区間も、「a」より大きく「b」より小さい値の範囲 (すなわち、端点a及びbは除かれる) を表すのに対して、表現「a ~ b」によって表される如何なる値の区間も、「a」から「b」に達するまで広がる値の範囲 (すなわち、限界点a及びbを含む) を意味する。

本発明のゴム物品、特にタイヤは、上に述べたように、ジエンエラストマー、強化用充填剤、架橋系、及び0.2と10 phrの間の酸化防止剤に少なくとも基づき (すなわち、混合物又は反応生成物を含む)；さらに、0.2と10 phrの間のランタニドアセチルアセトネートを含むという新規で不可欠な特徴を有する、ゴム組成物を含む外部用ゴム混合物を少なくとも含む。

【0010】

5.1 - ジエンエラストマー

用語「ジエン」 (又は、差異なしに、ゴム) エラストマーは、知られているように、少

10

20

30

40

50

なくとも一部は(すなわち、ホモポリマー又はコポリマー)ジエンモノマー(共役していることも、していないこともある2つの炭素-炭素2重結合を有するモノマー)から得られるエラストマーを意味すると理解されている。

ジエンエラストマーは、知られているように、2つの部類:「本質的不飽和」であると言われるもの、及び「本質的飽和」であると言われるものに分類できる。一般的に、用語「本質的不飽和」ジエンエラストマーは、ここでは、15%(mol%)を超えるジエン(共役ジエン)由来単位のレベルを有する、少なくとも一部は共役ジエンモノマーから得られるジエンエラストマーを意味すると理解されている。こうして、例えば、ブチルゴム、又はEPDM系のジエンと-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、先の定義内に入らず、特に「本質的飽和」ジエンエラストマー(低い、又は非常に低いレベルで、常に15%未満のジエン由来単位)と呼ばれ得るということである。「本質的不飽和」ジエンエラストマーの部類において、用語「高不飽和」ジエンエラストマーは、特に、50%を超えるジエン(共役ジエン)由来単位のレベルを有するジエンエラストマーを意味すると理解されている。

【0011】

これらの定義を前提に、本発明による組成物において用いることができる用語ジエンエラストマーは、より詳細には、以下を意味すると理解されている。

(a)-好ましくは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種又は複数の共役ジエンと、それら同士との、又は8~20個の炭素原子を好ましくは有する1種又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;

(c)-エチレン及び3~6個の炭素原子を好ましくは有する-オレフィンと、6~12個の炭素原子を好ましくは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3元コポリマー、例えば、エチレン及びプロピレンと、前記の種類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又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)-イソプテンとイソプレンとのコポリマー(ブチルゴム)、またこの種のコポリマーがハロゲン化されたバージョン、特に、塩素化又は臭素化されたバージョン。

【0012】

本発明は、どのような種類のジエンエラストマーにも適用されるが、まず第1に、特に上の(a)又は(b)の種類の、本質的不飽和ジエンエラストマーを用いて、利用されることを、タイヤの当業者は理解するであろう。

より好ましくは、ジエンエラストマーは、ポリブタジエン(BR)、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマー、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。このようなコポリマーは、より好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)(乳化重合によって(ESBR)調製されても、又は溶液中で(SSBR)調製されてもよい)、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)、及びイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)からなる群から選択される。

【0013】

前記エラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、シーケンシャル(sequential)又はマイクロシーケンシャルエラストマーであってよく、分散体又は溶液で調製され得る;それらは、結び付けられている及び/又は星形分岐していても、或いはまた、カップリング剤及び/若しくは星形分岐剤、又は機能化剤により、機能化されていてもよい。カーボンブラックとのカップリングでは、例えば、C-Sn結合を含む官能基、又は、例えばベンゾフェノンのような、アミノ化された官能基を挙げることができ;シリカのような強化用無機充填剤とのカップリングでは、例えば、シラノール官能基又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、US 6,013,718に記載されているような)、アルコキシシラン基(例えば、US 5,977,238に記載されてい

10

20

30

40

50

るような)、カルボキシ基(例えば、US 6 815 473若しくはUS 2006/0089445に記載されているような)、又はポリエーテル基(例えば、US 6 503 973に記載されているような)を挙げることができる。このような機能化エラストマーの別の例として、エポキシ化されたタイプのエラストマー(例えば、SBR、BR、NR又はIR)もまた挙げることができる。

【0014】

次のものが適切である: ポリブタジエン、特に、4%と80%の間の1,2-単位含有量(モル%)を有するもの、又は、80%を超えるシス-1,4-単位含有量(モル%)を有するもの、ポリイソプレン、ブタジエン/スチレンコポリマー、特に、0と-70の間、より特別には、-10と-60の間のT_g(ガラス転移温度、規格ASTM D3418に従って測定される)、並びに/又は5質量%と60質量%の間、より特別には20%と50%の間のスチレン含有量、4%と75%の間のブタジエン部分の1,2-結合含有量(モル%)、及び10%と80%の間のトランス-1,4-結合含有量(モル%)を有するもの、ブタジエン/イソプレンコポリマー、特に、5質量%と90質量%の間のイソプレン含有量、及び-40~-80のT_gを有するもの、或いはイソプレン/スチレンコポリマー、特に、5質量%と50質量%の間のスチレン含有量、及び-25と-50の間のT_gを有するもの。ブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマーの場合には、5質量%と50質量%の間、より特別には10%と40%の間のスチレン含有量、15質量%と60質量%の間、より特別には20%と50%の間のイソプレン含有量、5質量%と50質量%の間、より特別には20%と40%の間のブタジエン含有量、4%と85%の間のブタジエン部分の1,2-単位含有量(モル%)、6%と80%の間のブタジエン部分のトランス-1,4-単位含有量(モル%)、5%と70%の間のイソプレン部分の1,2-と3,4-単位を合わせた含有量(モル%)、及び10%と50%の間のイソプレン部分のトランス-1,4-単位含有量(モル%)を有するもの、及びより一般的には、-20と-70の間のT_gを有する任意のブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマーが特に適切である。

【0015】

特定の実施形態によれば、質量によって主なジエンエラストマー(特に、50phrを超える)は、SBR(エマルジョン中で調製されたSBR(「ESBR」)であっても、又は溶液中で調製されたSBR(「SSBR」)であってもよい)、或いはSBR/BR、SBR/NR(若しくはSBR/IR)、BR/NR(若しくはBR/IR)、又は、さらにSBR/BR/NR(若しくはSBR/BR/IR)のブレンド(混合物)である。このことは、特に、本発明の組成物が、タイヤにおける特定のトレッド(例えば、乗用車用)のゴムマトリックスを構成することを意図する場合に、当てはまる。SBR(ESBR又はSSBR)エラストマーの場合には、特に、例えば20質量%と35質量%の間の中程度のスチレン含有量、又は例えば35~45%の高スチレン含有量、15%と70%の間のブタジエン部分のビニル結合含有量、15%と75%の間のトランス-1,4-結合含有量(モル%)、及び、-10と-55の間のT_gを有するSBRが用いられる。このようなSBRは、90%(モル%)を超えるシス-1,4-結合を好ましくは有するBRとの混合物として、有利には、使用され得る。

別の特定の実施形態によれば、質量によって主なジエンエラストマー(特に、50phrを超える)は、イソプレンエラストマーである。このことは、特に、記載されているゴム組成物が、タイヤにおけるトレッド(特に、産業用車両のための)又はサイドウォールを構成することを意図する場合に、当てはまる。

【0016】

用語「イソプレンエラストマー」は、知られているように、イソプレンのホモポリマー又はコポリマーを、別の言い方をすると、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、様々なイソプレンコポリマー、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ジエンエラストマーを意味すると理解されている。イソプレンコポリマーの中で、特に、イソブテン/イソプレンコポリマー(ブチルゴム-IIR)、イソプレン/スチ

10

20

30

40

50

レンコポリマー（SIR）、イソプレン/ブタジエンコポリマー（BIR）、又はイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー（SBIR）が挙げられ得る。このイソプレンエラストマーは、好ましくは、天然ゴム又は合成シス-1,4-ポリイソプレンである。これらの合成ポリイソプレンの中で、好ましくは、90%を超え、より一層好ましくは、98%を超えるシス-1,4-結合のレベル（モル%）を有するポリイソプレンが用いられる。

別の特定の実施形態によれば、ゴム組成物は、特に、それが、タイヤのサイドウォール又はチューブレスタイヤの気密層（又は、他の空気を通さない部材）に向けられることが意図される場合、少なくとも1種の本質的飽和ジエンエラストマーを、特に、少なくとも1種のEPDMコポリマー又は少なくとも1種のブチルゴム（塩素化又は臭素化されていてもよい）を、これらのコポリマーが、単独で用いられるにせよ、又は前記の高不飽和ジエンエラストマー、特に、NR若しくはIR、BR若しくはSBRとの混合物として用いられるにせよ、含み得る。

【0017】

本発明の別の特定の実施形態によれば、ゴム組成物は、-70と0の間のT_gを示す（1種又は複数の）「高T_g」ジエンエラストマーと、-110と-80の間、より好ましくは、-105と-90の間の（1種又は複数の）「低T_g」ジエンエラストマーとのブレンドを含む。高T_gエラストマーは、好ましくは、S-SBR、E-SBR、天然ゴム、合成ポリイソプレン（好ましくは95%を超えるシス-1,4-構造のレベル（モル%）を示す）、BIR、SIR、SBIR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。低T_gエラストマーは、好ましくは、少なくとも70%に等しいレベル（モル%）に合致するブタジエン単位を含む；それは、好ましくは、90%を超えるシス-1,4-構造のレベル（モル%）を示すポリブタジエン（BR）からなる。

【0018】

結論として、本発明のゴム組成物は、1種だけ又は数種のジエンエラストマーを含み得るし、このジエンエラストマー又はこれらのジエンエラストマーは、さらに、ジエンエラストマー以外の任意の種類合成エラストマーと、さらに言えば、エラストマー以外のポリマー、例えば熱可塑性ポリマーと、組み合わせ用いることが可能である。

【0019】

5.2-強化用充填剤

本発明の組成物は、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「強化用」充填剤を、例えば、有機充填剤（例えば、カーボンブラック）、強化用無機充填剤（例えば、シリカ）、又はこれらの2つのタイプの充填剤の混合物を含み、強化用無機充填剤と共に、カップリング剤が、知られているように、組み合わせられる。

このような強化用充填剤は、通常、ナノ粒子からなり、それらの平均サイズ（質量による）は、マイクロメートル未満、一般的には500nm未満で、最も多くの場合、20と200nmの間で、特に、より好ましくは20と150nmの間である。

好ましくは、強化用充填剤（特に、シリカ若しくはカーボンブラック、又はシリカとカーボンブラックの混合物）全体のレベルは、30と150phrの間である。150phrを超えると、ヒステリシスの増加と、それ故の、タイヤの転がり抵抗の増加の恐れが存在する。この理由で、強化用充填剤全体のレベルは、より好ましくは、40～120phrの範囲内に含まれる。

特にタイヤのトレッドにおける用途で、特に好ましい例として、40～150phr、特に50～120phrの、カーボンブラック、シリカ、又はシリカとカーボンブラックの混合物が用いられる。

【0020】

全てのカーボンブラック、特に、タイヤ、又はタイヤ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）が、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若しくは300シリーズの強化用カーボンブラック、

10

20

30

40

50

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又はN772ブラックが挙げられ得る。カーボンブラックは、例えば、マスターバッチの形で、ジエン(特にイソプレン)エラストマーにすでに組み入れられていることもある(例えば、出願WO 97/36724又はWO 99/16600を参照)。

カーボンブラック以外の有機充填剤の例として、出願WO 2006/069792、WO 2006/069793、WO 2008/003434、及びWO 2008/003435に記載されている、機能化ポリビニル有機充填剤を挙げることができる。

【0021】

用語「強化用無機充填剤」は、ここでは、その色及びその由来(天然若しくは合成)が何であれ、カーボンブラックとは対照的に、「白色充填剤」、「透明充填剤」、又はさらに「ノンブラック充填剤」としてもまた知られており、仲介カップリング剤以外の手段を用いなくて、それ自体によって、タイヤの製造に向けられることが意図されるゴム組成物を強化することができる、別の言い方をすると、その強化の役割において、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、一般的に特徴付けられる。

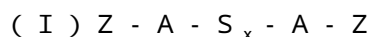
強化用無機充填剤として、特に、ケイ質系、好ましくはシリカ(SiO_2)の鉱物充填剤が適切である。用いられるシリカは、当業者に知られている任意の強化用シリカ、特に、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に 60 と $300\text{ m}^2/\text{g}$ の間のBET表面積及びCTAB比表面積の両方を示す沈降又は熱生成シリカのいずれかであり得る。高分散性沈降シリカ(「HDS」)として、例えば、Degussaによる「Ultrasil」7000及び「Ultrasil」7005シリカ、Rhodiaによる「Zeosil」1165MP、1135MP及び1115MPシリカ、PPGによる「Hi-Sil」EZ150Gシリカ、又はHuberによる「Zeopol」8715、8745及び8755シリカが挙げられ得る。

強化用無機充填剤をジエンエラストマーに結び付けるために、よく知られているように、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に、化学的及び/又は物理的性質の十分な接合をもたらすことを意図して、少なくとも2官能性のカップリング剤(又は、結合剤)が用いられる。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ロキサンが用いられる。

特に、例えば、出願WO 03/002648(US 2005/016651)及びWO 03/002649(又はUS 2005/016650)に記載されているように、それらの特定の構造に応じて、「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。

【0022】

次の一般式(I)に対応するシランポリスルフィド：



{式中、

- xは、 $2\sim8$ (好ましくは、 $2\sim5$)の整数であり；

- 記号A(これらは同じか又は異なる)は、2価の炭化水素基(好ましくは、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキレン基、又は $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ アリーレン基、より特別には、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 、特に、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキレン、特にプロピレン)を表し；

- 記号Z(これらは同じか又は異なる)は、下の3つの式：

【0023】

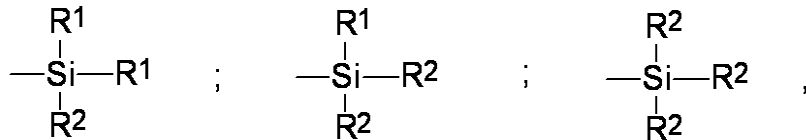
10

20

30

40

【化 1】



[式中、

- R¹基は、無置換であるか若しくは置換されており、互いに同じであるか若しくは異なり、C₁ - C₁₈アルキル、C₅ - C₁₈シクロアルキル若しくはC₆ - C₁₈アリール基（好ましくは、C₁ - C₆アルキル、シクロヘキシル若しくはフェニル基、特に、C₁ - C₄アルキル基、より特別には、メチル及びノ又はエチル）を表し、

10

- R²基は、無置換であるか若しくは置換されており、互いに同じであるか若しくは異なり、C₁ - C₁₈アルコキシル若しくはC₅ - C₁₈シクロアルコキシル基（好ましくは、C₁ - C₈アルコキシル及びC₅ - C₈シクロアルコキシルから選択される基、より一層好ましくは、C₁ - C₄アルコキシルから選択される基、特にメトキシル及びエトキシル）を表す]

の1つに相当する}

が特に適切であるが、上の定義は、限定ではない。

【0024】

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の場合には、特に、通常の市販の混合物では、記号「x」の平均値は、好ましくは2と5の間、より好ましくは約4の分数である。しかし、本発明は、また、有利には、例えば、アルコキシシランジスルフィド(x = 2)を用いて、利用することもできる。

20

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、トリスルフィド若しく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)若しくはビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドが挙げられ得る。これらの化合物の中で、特に、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(TE SPTと短縮される)、又は式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂のビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(TE SPDと短縮される)が用いられる。また、好ましい例として、前記の特許出願WO 02/083782(又は、US 7 217 751)に記載されているような、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(特に、ジスルフィド、トリスルフィド若しくはテトラスルフィド)、より詳細には、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得る。

30

【0025】

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の例として、特に、例えば、特許出願WO 02/30939(又は、US 6 774 255)、WO 02/31041(又は、US 2004/051210)及びWO 2007/061550に記載されているような、2官能性POS(ポリオルガノシロキサン)若しくはヒドロキシシランポリスルフィド(上の式(I)において、R² = OH)、又は、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POSが挙げられ得る。

40

他のシランスルフィドの例として、例えば特許又は特許出願のUS 6 849 754、WO 99/09036、WO 2006/023815及びWO 2007/098080に記載されているような、例えば、少なくとも1つのチオール(-SH)官能基(「メルカプトシラン」)及びノ又は少なくとも1つのマスクされたチオール官能基を有するシランが挙げられ得る。

50

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

【0026】

本発明のゴム組成物において、それらが、無機充填剤、例えばシリカによって強化される場合、カップリング剤の含有量は、好ましくは、2と15 phrの間、より好ましくは3と12 phrの間である。

当業者は、別の特質の、特に有機質の強化用充填剤、例えばカーボンブラックが、もし、この強化用充填剤が、充填剤とエラストマーの間の接合を形成するためにカップリング剤の使用を必要とする、無機層、例えばシリカにより被覆されているか、さもなければ、その表面に、官能性サイト、特にヒドロキシルを含むのであれば、この節に記載された強化用無機充填剤と同等の充填剤として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に記載されているように、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。

別の特に好ましい実施形態によれば、主な充填剤として、強化用無機充填剤、特にシリカが、70～120 phrの範囲内のレベルで用いられ、有利には、この強化用無機充填剤に、カーボンブラックが、多くても15 phrに等しく、特に1～10 phrの範囲内の少量のレベルで添加され得る。

【0027】

5.3 - 架橋系

架橋系は、好ましくは、加硫系、すなわち、硫黄（又は、硫黄供与剤）と、1次加硫促進剤とに基づく系である。この基本的加硫系に、後に記載される第1の非生産的段階（non-productive phase）の間及び/又は生産的段階（productive phase）の間に組み入れられる、知られている様々な加硫活性化剤又は2次促進剤、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸若しくは同等の化合物、又はグアニジン誘導体（特に、ジフェニルグアニジン）が、付加される。

硫黄は、0.5と12 phrの間、特に1と10 phrの間の好ましいレベルで用いられる。1次加硫促進剤は、0.5と10 phrの間、より好ましくは、0.5と5.0 phrの間の好ましいレベルで用いられる。

（1次若しくは2次）促進剤として、硫黄の存在下にジエンエラストマーの加硫の促進剤として働くことができる任意の化合物、特に、チアゾール系及びそれらの誘導体の促進剤、又はジチオカルバミン酸亜鉛系若しくはチウラム系の促進剤が使用され得る。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」と短縮される）、テトラベンジルチウラムジスルフィド（「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」）、及びこれらの化合物の混合物からなる群から選択される。

【0028】

5.4 - 酸化防止剤

本発明の組成物は、0.2と10 phrの間で、好ましくは0.3と6 phrの間の酸化防止剤を、より好ましくは、0.5～4 phrの範囲内のこのような酸化防止剤を含むという特徴を有する。

本発明の組成物に用いられる酸化防止剤は、酸素の作用に帰せられる、ゴム加硫物の老化を防ぐのに有効であることが知られている任意の酸化防止剤である。

特に、パラ-フェニレンジアミン（「PPD」若しくは「PPDA」と短縮される）の誘導体（知られているように、置換パラ-フェニレンジアミンとも呼ばれる）、例えば、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（短縮された用語「6-PPD」で、よりよく知られている）、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（「I-PPD」と短縮される）、フェニル-シクロヘキシル

- p - フェニレンジアミン、N, N' - ジ (1, 4 - ジメチルペンチル) - p - フェニレン - ジアミン、N, N' - ジアリアル - p - フェニレンジアミン (「 D T P D 」)、ジアリアル - p - フェニレンジアミン (「 D A P D 」)、2, 4, 6 - トリス [N - (1, 4 - ジメチルペンチル) - p - フェニレンジアミノ] - 1, 3, 5 - トリアジン、及びこのようなジアミンの混合物を挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

キノリン (「 T M Q 」) の誘導体、例えば、1, 2 - ジヒドロ - 2, 2, 4 - トリメチルキノリン、及び、6 - エトキシ - 1, 2 - ジヒドロ - 2, 2, 4 - トリメチルキノリンもまた挙げることができる。

また、例えば出願 WO 2 0 0 7 / 1 2 1 9 3 6 及び WO 2 0 0 8 / 0 5 5 6 8 3 に記載されているような、置換ジフェニルアミン又はトリフェニルアミン、特に、4, 4' - ビス (イソプロピルアミノ) トリフェニルアミン、4, 4' - ビス (1, 3 - ジメチルブチル - アミノ) トリフェニルアミン、又は、4, 4' - ビス (1, 4 - ジメチルペンチルアミノ) トリフェニルアミンも挙げることができる。

また、ジアルキルチオジプロピオネート、又はさらに、特に、前記の出願 WO 9 9 / 0 2 5 9 0 に記載されているような、フェノール系酸化防止剤、特に、2, 2' - メチレンビス [4 - (C₁ - C₁₀) アルキル - 6 - (C₁ - C₁₂) アルキル - フェノール] 類も挙げることができる。

言うまでもなく、この説明において、用語「酸化防止剤」は、1つの酸化防止剤化合物、又はいくつかの酸化防止剤化合物の混合物の両方を意味し得る。

好ましくは、酸化防止剤は、置換 p - フェニレン - ジアミン、置換ジフェニルアミン、置換トリフェニルアミン、キノリン誘導体、及びこのような化合物の混合物からなる群から選択される；より一層好ましくは、酸化防止剤は、置換 p - フェニレンジアミン、及びこのようなジアミンの混合物からなる群から選択される。

【 0 0 3 0 】

5 . 5 - アセチルアセトネート

外部用混合物の組成物の不可欠な特徴は、それが、0 . 2 と 1 0 p h r の間のランタニドアセチルアセトネートを含むということである。

0 . 2 p h r 未満では、目標とする技術的效果が不十分であるという恐れがあるのに対して、1 0 p h r を超えると、コストが増加し、初期状態において、また老化後に、組成物の特定の機械的特性を低下させる恐れがある。これらの様々な理由で、ランタニドアセチルアセトネートの前記レベルは、好ましくは、0 . 3 と 6 p h r の間、より一層好ましくは、0 . 5 ~ 4 . 0 p h r の範囲内にある。

【 0 0 3 1 】

「ランタニド」という用語は、「希土類金属」と呼ばれ、その原子番号が、5 7 (ランタン) ~ 7 1 (ルテチウム) まで変わる金属のためにリザーブされていることが想起されるべきである。

好ましくは、ランタニドは、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、エルビウム、及びこれらの希土類金属の混合からなる群から選択される。より好ましくは、セリウム、サマリウム又はネオジウム、特に、ネオジウムが用いられる。

ここで、ランタニド塩は、今日まで、本質的に、ポリマー又はエラストマー、例えばジエンの重合のための触媒として用いられてきたことが想起されるべきである (例として、US 3 8 0 3 0 5 3、US 5 4 8 4 8 9 7、US 5 8 5 8 9 0 3、US 5 9 1 4 3 7 7、又は US 6 8 0 0 7 0 5 を参照)。それらは、また、金属強化材のカレンダー加工のための内部用混合物における、金属 / ゴムの接着のプロモータとしても記載されている (前記の出願 WO 2 0 0 5 / 1 1 3 6 6 6 を参照)。

【 0 0 3 2 】

5 . 6 - 他の成分

本発明のゴム組成物は、また、ゴムから製造される完成物品 (例えばタイヤ) のための外部用混合物を構成することが意図されるゴム組成物に一般的に用いられる添加剤、例え

10

20

30

40

50

ば、可塑化作用剤若しくはエクステンダ油（エクステンダ油は、特質として、芳香族系であっても非芳香族系であってもよく、特に、非常に僅かに芳香族系であるか若しくは非芳香族系油である（例えば、パラフィン油、又は水素添加されたナフテン油、M E S油若しくはT D A E油））、植物油、エーテル可塑剤、エステル可塑剤（例えば、トリオレイン酸グリセロール）、前記のもの以外の充填剤、例えば薄板状充填剤、好ましくは30を超える高いT gを示す可塑化用炭化水素樹脂（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）、他の劣化防止剤若しくは老化防止剤、例えば、オゾン劣化防止剤、加硫の促進剤、活性化剤若しくは遅延剤、メチレン受容体及び供与体（例えば、レソルシノール、H M T若しくはH 3 M）又は他の強化用樹脂の全て、又は一部も含み得る。当業者であれば、自分の具体的な要件に従って組成物の配合を調整する方法は知っているであろう。

10

前記の可塑化用炭化水素樹脂は、特に、シクロペンタジエンホモポリマー又はコポリマー樹脂、ジシクロペンタジエンホモポリマー又はコポリマー樹脂、テルペンホモポリマー又はコポリマー樹脂、テルペン-フェノールホモポリマー又はコポリマー樹脂、C₅留分ホモポリマー又はコポリマー樹脂、C₉留分ホモポリマー又はコポリマー樹脂、メチルスチレンホモポリマー又はコポリマー樹脂、及びこれらの樹脂の混合物からなる群から選択され得る。

【0033】

本発明のゴム組成物は、また、カップリング剤が用いられる場合にはカップリング活性化剤、無機充填剤が用いられる場合に無機充填剤を被覆するための作用剤、又はより一般的には加工助剤（ゴムマトリックスにおける充填剤の分散を向上させ、また組成物の粘度を低下させるおかげで、未処理の状態における組成物の加工特性を知られているように向上させることができる）も含み得る。これら被覆剤は、よく知られている（例えば、特許出願WO 2006/125533、WO 2007/017060及びWO 2007/003408を参照）；例えば、ヒドロキシシラン若しくは加水分解性シラン、例えば、ヒドロキシシラン若しくはアルキルアルコキシシラン、特に、アルキルトリエトキシシラン、例えば、（1-オクチル）トリエトキシシラン、ポリオール（例えば、ジオール若しくはトリオール）、ポリエーテル（例えば、ポリエチレングリコール）、第1級、第2級若しくは第3級アミン（例えば、トリアルカノールアミン）、又はヒドロキシル化若しくは加水分解性ポリオルガノシロキサン（例えば、ジヒドロキシポリオルガノシラン、特に、ジヒドロキシポリジメチルシロキサン）が挙げられ得る。

20

30

【0034】

5.7-ゴム組成物の調製

本発明のゴム組成物は、当業者によく知られている2つの逐次調製段階を用い、適切なミキサーで製造される：110と190の間、好ましくは130と180の間の最大温度までの高温での熱機械的な捏ねる作業(working)又は混練り(kneading)（「非生産的」段階）の第1段階、その後の、通常110未満のより低い温度までの、機械的な捏ねる作業（「生産的」段階）の第2段階で、架橋系が組み入れられる仕上げ段階。

例として、非生産的段階は、熱機械的な数分（例えば、2と10分の間）の1つの段階として実施され、その間に、必須の基本的成分の全て、及び他の添加剤が、架橋若しくは加硫系を除いて、適切なミキサー、例えば、通常のインターナルミキサーに導入される。こうして得られる混合物を冷却した後、次に、架橋系が、低温（例えば、30と100の間）に保たれたエクスターナルミキサー、例えばオープンミルにおいて組み入れられる。次いで、一緒になった混合物が、数分間（例えば、5と15分の間）混合される（生産的段階）。

40

【0035】

好ましくは、ランタニドアセチルアセトネートは、酸化防止剤と同時に、非生産的段階の間に導入される。しかし、本発明は、また、このアセチルアセトネートの全て又は一部だけが、生産的段階の間に導入される場合にも適用される。

こうして得られる最終の組成物は、次に、例えばシート状に、カレンダー加工され得る

50

、でなければ、例えばタイヤの外部用ゴム異形エレメント、例えばトレッドを成形するために、押出加工され得る。

次いで、加硫（又は硬化）が、特に、硬化温度、採用された加硫系及び当該組成物の加硫反応速度に応じて例えば5と90分の間で変わり得る十分な時間、通常130と200の間の温度で、好ましくは加圧下に、知られているように、実施され得る。

本発明は、「生」の状態（すなわち、硬化前）及び「硬化された」若しくは加硫された状態（すなわち、加硫後）の両方におけるゴム物品に、特に、タイヤに関する。

【実施例】

【0036】

6. 1 - タイヤにおけるゴム組成物の使用

前記のゴム組成物は、好ましくは、自動車のタイヤに向けようとする任意の外部用混合物の製造に使用できる。

「外部用」又は「外側用(exterior)」混合物は、ここでは、前記タイヤの外側に面している、別の言い方をすると、空気又は膨張ガスと接触している、タイヤの（より一般的にはゴム物品の）ゴムから製造された任意の部分を意味すると理解されている；例として、タイヤのトレッド、サイドウォール又は気密層を挙げることができる。

「内部用」又は「内側用」混合物は、対照的に、タイヤの外側に面しておらず、空気又は膨張ガスと接触していない、別の言い方をすると、上に述べたように、タイヤの内部構造の真の内側に位置している、タイヤの（より一般的にはゴム物品の）ゴムから製造された任意の部分を意味すると理解されている；例として、タイヤのカーカス強化材又はクラウン強化材に存在する金属強化材のカレンダー加工のための混合物を挙げることができる。

例として、唯一の添付図が、この一般的表示において、例えば頑強な車両又は乗用車に向けようとする、ラジアルカーカス強化材を有する、本発明によるタイヤの半径方向断面を非常に概略的に示す。

この図において、概略的に示されたタイヤ(1)は、道路と接触することが意図されたトレッド(3)（簡単にするために、非常に単純なトレッドパターンを備える）を含むクラウン部分(2)、及び、カーカス強化材(6)が固定されている2つの非伸張性ビード(4)を含む。2つのサイドウォール(5)を介して前記ビード(4)に繋がれている、クラウン(2)は、それ自体は知られているように、少なくとも部分的に金属からなり、このクラウン部分(2)を通過するカーカス強化材(6)に対して半径方向で外側にあるクラウン強化材又は「ベルト」(7)によって強化されており、このベルト(7)は、例えば、金属コードによって強化された、少なくとも2層重ねのクロスプライからなる。

【0037】

カーカス強化材(6)は、ここでは、2つのビード線(4a、4b)の回りに巻きつけることによって各ビード(4)に固定されており、この強化材(6)の折り返し(6a、6b)は、例えば、タイヤ(1)の外側の方向に位置しており、ここでは、タイヤは、そのホイールリム(9)に嵌め込まれて、示されている。カーカス強化材(6)は、繊維材料又は金属ラジアルコードによって強化された少なくとも1プライからなる、すなわち、これらのコードは、中央外周面（タイヤの回転軸に直交する面で、2つのビード4から等距離に位置し、クラウン強化材(7)の中央を通る）と80°と90°の間の角度を成すように、互いにほぼ平行に配置され、1方のビードから他方に延びる。言うまでもなく、このタイヤ(1)は、知られているように、気密層(10)をさらに備え、これは、タイヤの半径方向において内側の面を定め、タイヤケーシングの内部のスペース(11)に由来する空気若しくは別の膨張ガスの拡散から、カーカスプライを防護しようとするものである。

本発明に従うタイヤは、その構造に、例えば、トレッド(3)、又はサイドウォール(5)、又は気密層(10)の全て又は一部を構成する、本発明による外部用混合物を少なくとも含むという不可欠な特徴を有する。

【0038】

6.2 - 老化試験

この試験に必要なために、4種のゴム組成物（以下では、C-1～C-4で示す）を調製したが、これらの配合は、表1に記載されており、様々な製品のレベルは、phr（この例では、100phrのSBR、又は75phrのSBRと25phrのBRのいずれかからなる、全エラストマーの100部当たりの質量部）で表されている。

対照組成物（C-1及びC-3）は、知られているように、エラストマー及び強化用充填剤（シリカ及びカーボンブラック）に加えて、シランカップリング剤、オイルと熱可塑性炭化水素樹脂とからなる可塑化系、酸化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、グアニジン誘導体、硫黄及びスルフェンアミド促進剤を、欠かせないものとして含む。これらの組成物は、例えば、乗用車のタイヤのトレッドを構成することが意図されている。

10

【0039】

本発明による組成物（それぞれ、C-2及びC-4）は、2.0phrのランタニド（ネオジム）アセチルアセトネート化合物のさらなる存在だけにおいてのみ、先の2つの組成物（それぞれ、C-1及びC-3）と異なる。

これらの組成物は、次のように製造した：強化用充填剤（シリカ及びカーボンブラック）、ジエンエラストマー（SBR又はSBR/BRブレンド）、酸化防止剤、様々な他の可塑剤、適切であれば、アセチルアセトネート、さらに、加硫系を除いて、様々な他の成分を、順次、インターナルミキサー（このミキサーの初期容器温度は約60であった）に導入した；こうして、ミキサーは、約70%（体積%）満たされた。次に、熱機械的な捏ねる作業（非生産的段階）を、165の最高「降下（dropping）」温度に達するまで、約2～4分の段階として実施した。こうして得られた混合物を回収し、冷却し、次いで、30のエクスターナルミキサー（ホモフィニッシャー）で、硫黄及びスルフェンアミド系の促進剤を組み入れ、合わせた混合物を数分間混合した（生産的段階）。

20

こうして得た組成物は、次に、一方では、それらの物理的又は機械的特性の測定のために、他方では、老化試験を実施するために、いずれもシート状（厚さ2～3mm）にカレンダー加工する。

これらの組成物の機械的特性は、添付の表2に列挙されている。硬化前では、まず第1に、本発明による2つの組成物では、加工性の改善の指標となるムーニー粘度が有利にも低下することが特筆されるべきである。硬化（160で15分）後には、4つの組成物は、アセチルアセトネートが存在すると（本発明による組成物C-2及びC-4）、有利にもより大きい破断伸び以外は、同等の特性を有する。

30

【0040】

組成物の硬化後、ゴムブロックは、55の温度で相対湿度95%の下で、1～数週間、この促進老化中の組成物の酸化防止剤のレベルの低下速度を比較するために、オープンに入れる。酸化防止剤のレベルは、一方では、初期状態において、老化されていない試験試料で、すなわち、硬化終了した直後に、他方では、1～6週間の老化後に、知られているHPLC（高速液体クロマトグラフィー）法によって測定した。

得られた結果は、添付の表3に記載されている。組成物中の酸化防止剤のレベルは、相対的単位で表されており、基本の100は、初期状態（すなわち、硬化終了後）における各対照組成物に対して選択されている。

40

この表3を見ると、まず第1に、予想外に、ランタニドアセチルアセトネートの存在は、すでに、硬化の直後（初期状態）に、組成物中に存在する酸化防止剤の損失をかなり減らす（約9%）ことを可能にすることが分かる。

さらに、促進熱老化の後、老化の期間がどれほどであれ、アセチルアセトネートの存在は、対照組成物に比べて、経時的な酸化防止剤の消費を、注目すべき様子で、減らすことを可能にすることが特筆される。

酸化防止剤の消費におけるこの減少は、老化時間（55、相対湿度95%）の関数として、破断伸び（言い換えると引張り歪みに耐える材料の能力）の変化が報告されている表4のさらなる結果によって実証されるように、本発明の組成物に、熱酸化老化に対する保護の向上をもたらす。

50

【 0 0 4 1 】

破断伸びの特性は、相対単位で表されており、基本の100は、初期状態（すなわち、硬化終了後）における各対照組成物に対して選択されている。この表4を見ると、ランタニドアセチルアセトネートの存在は、すでに、硬化の直後（初期状態）に、組成物の破断伸びの低下をかなり縮小する（約14%）ことを可能にすることが明瞭に分かる。

さらに、促進熱老化の後、老化の期間がどれほどであれ、アセチルアセトネートの存在は、対照組成物に比べて、経時的な破断伸びの低下を、注目すべき様子で、縮小させることを可能にすることが特筆される。

【 0 0 4 2 】

結論として、ランタニドアセチルアセトネートの添加は、その結果として劣化防止剤として機能し、ゴム組成物における酸化防止剤の消費をかなり減少させることを可能にし、こうして、酸化に起因する老化に対するより良い保護のせいで、ゴム組成物を含む加硫物、したがってまたゴム物品及びタイヤに、潜在的に向上した寿命をもたらすことを、上の熱老化試験は、明瞭に示す。

【 0 0 4 3 】

【表1】

表1

ゴム組成物の配合(phr):	C-1	C-2	C-3	C-4
ジェンエラストマー(1)	100	100	75	75
ジェンエラストマー(2)	-	-	25	25
シリカ(3)	80	80	90	90
シランカップリング剤(4)	6.6	6.6	7.4	7.4
カーボンブラック(5)	4	4	4	4
可塑化油(6)	20	20	10	10
可塑化樹脂(7)	20	20	20	20
酸化防止剤(8)	2	2	2	2
ネオジムアセチルアセトネート(9)	-	2	-	2
抗オゾンワックス	1.5	1.5	1.5	1.5
酸化亜鉛	2	2	2	2
ステアリン酸	2	2	2	2
ジフェニルグアニジン(10)	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.2	1.2	1.2	1.2
スルフェンアミド促進剤(11)	2	2	2	2

(1) 25%のスチレン、59%の1,2-ポリブタジエン単位及び20%のトランス-1,4-ポリブタジエン単位を有するSSBR(Tg = -24) ; レベルは、ドライSBRとして表現されている(MESで油展されたSBR) ;

(2) 0.7%の1,2- ; 1.7%のトランス-1,4- ; 98%のシス-1,4-を有するBR(Nd)(Tg = -105) ;

(3) シリカ「Zeosil 1165 MP」、Rhodiaによる、マイクロビーズ状(BET及びCTAB: 約150~160 m²/g) ;

(4) TESPT(「Si69」、Degussaによる) ;

(5) N234(Degussa) ;

(6) MES油(「Catenex SNR」、Shellによる) ;

(7) ポリリモネン樹脂(「Dercolyte L120」、DRTによる) ;

(8) 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(「Santoflex 6PPD」、Flexsysによる) ;

(9) $C_{15}H_{21}NdO_6 \cdot xH_2O$ (Sigma - Aldrich - 製品 No . 4 6 0 4 2 7) ;

(1 0) ジフェニルグアニジン (Perkacit DPG、Flexsys による) ;

(1 1) 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 (「 Santocure CBS」、Flexsys による) 。

【 0 0 4 4 】

【 表 2 】

表2

組成物番号:	C-1	C-2	C-3	C-4
硬化前の特性:				
ムーニー (MU)	107	101	96	85
硬化後の特性:				
MA10 (MPa)	6.8	6.5	5.9	5.2
MA 100 (MPa)	2.1	1.6	2.0	1.6
MA 300 (MPa)	2.2	1.7	2.1	1.7
破断応力(MPa)	21.8	20.4	18.1	18.1
破断伸び(%)	560	640	500	570

10

【 0 0 4 5 】

【 表 3 】

表3

ゴム組成物中の酸化防止剤の 質量%(相対単位)	C-1	C-2	C-3	C-4
初期状態(硬化後)	100	109	100	109
2週間の老化後	81	96	80	84
4週間の老化後	64	86	60	74
9週間の老化後	34	58	34	57

20

30

【 0 0 4 6 】

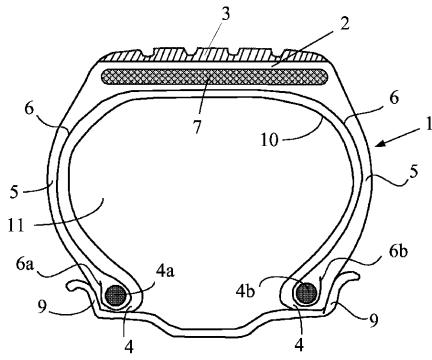
【 表 4 】

表4

破断伸び (相対単位):	C-1	C-2	C-3	C-4
初期状態(硬化後)	100	114	100	114
2週間の老化後	93	106	94	103
4週間の老化後	87	101	85	97
9週間の老化後	82	86	83	86

40

【図 1】

Figure

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	5/07	(2006.01)	C 0 8 K 5/07
B 6 0 C	1/00	(2006.01)	B 6 0 C 1/00 A

(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 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 サルグ ナタリー

フランス エフ - 6 3 2 0 0 リオム リュー デ ロジエ 1 3

(72)発明者 カピオシュ ジャン - リュック

フランス エフ - 6 3 1 1 9 シャトーゲ アンパッセ ド ラ ベルジュリ 1

(72)発明者 牧内 和美

三重県四日市市森力山町 1 - 1 4 - 3 0 2

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特表 2 0 0 7 - 5 3 5 5 9 8 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 2 6 2 2 0 6 (J P , A)

特開 2 0 0 9 - 2 6 9 9 4 3 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 1 1 4 8 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

B 6 0 C 1 / 0 0