

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6937751号
(P6937751)

(45) 発行日 令和3年9月22日(2021.9.22)

(24) 登録日 令和3年9月2日(2021.9.2)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 21/00 (2006.01)	CO8L 21/00
CO8L 15/00 (2006.01)	CO8L 15/00
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00
	Z

請求項の数 10 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2018-524434 (P2018-524434)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月3日 (2016.11.3)
 (65) 公表番号 特表2018-535299 (P2018-535299A)
 (43) 公表日 平成30年11月29日 (2018.11.29)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2016/052844
 (87) 國際公開番号 WO2017/081388
 (87) 國際公開日 平成29年5月18日 (2017.5.18)
 審査請求日 令和1年11月5日 (2019.11.5)
 (31) 優先権主張番号 1560849
 (32) 優先日 平成27年11月13日 (2015.11.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 フランス (FR)

(73) 特許権者 514326694
 コンパニー ゼネラール デ エタブリッシュ
 スマン ミュラン
 フランス共和国 63000 クレルモン
 フエラン プラス デ カルム ドゥシ
 ョー 23
 (74) 代理人 100179305
 弁理士 和田 幸大
 (72) 発明者 テュイリエ アンヌーリーズ
 フランス 63040 クレルモン-フェ
 ラン セデックス 9 ラドゥー マニュ
 フアクチュール フランセーズ デ ブヌ
 マティーク ミュラン ディージーディ
 一/ピーアイ-エフ 35

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】官能性ジエンポリマーを含むゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジエンエラストマー E d 、および少なくとも 2 個のヒドロキシル官能基によって置換された少なくとも 1 個の芳香族基を保持する官能性ジエンポリマーを含む、少なくとも 1 つのポリマーマトリックスをベースとするゴム組成物であって、ジエンエラストマー E d が、ポリマーマトリックスの 50 質量 % 超を占め、官能性ジエンポリマーが、ポリマーマトリックスの最大で 30 質量 % を占め、前記ヒドロキシル官能基のうち 2 個がビシナルであることを特徴とする、ゴム組成物。

【請求項 2】

官能性ジエンポリマーが、少なくとも 2 個のヒドロキシル官能基によって置換された複数の芳香族基を保持し、前記ヒドロキシル官能基のうち 2 個がビシナルである、請求項 1 に記載のゴム組成物。

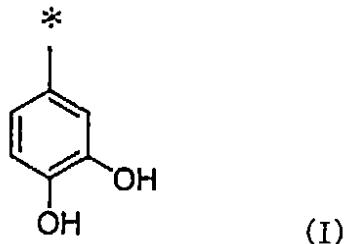
【請求項 3】

2 個のビシナルのヒドロキシル官能基が、それぞれ、官能性ジエンポリマーの鎖への芳香族基の連結を確実にする結合または基に対して、メタ位およびパラ位である、請求項 1 または 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】

芳香族基が、式 (I) を有するジヒドロキシアリール基であり、式中、記号*は、官能性ジエンポリマーの鎖への直接的または間接的な連結を表す、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【化1】



【請求項5】

10

官能性ジエンポリマーが、ポリブタジエン、ポリイソブレン、1,3-ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマーおよびこれらの混合物によって構成されるポリマーの群から選択される、請求項1から4のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項6】

ジエンエラストマーE dが、ポリブタジエン、ポリイソブレン、1,3-ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマーおよびこれらの混合物によって構成される高度不飽和エラストマーの群から選択される、請求項1から5のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項7】

補強充填剤を含む、請求項1から6のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項8】

20

ゴム組成物と接触する状態になることが意図される金属性表面とともに補強要素を含有する半仕上げ物品であって、補強要素が、請求項1から7のいずれか1項に記載のゴム組成物で覆われている、半仕上げ物品。

【請求項9】

タイヤ用の強化補強材である、請求項8に記載の半仕上げ物品。

【請求項10】

請求項8または9に記載の半仕上げ物品を含む、タイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、ゴム組成物の分野に関し、特に、金属強化要素を含有する、半仕上げゴム物品における使用を目的とする。より具体的には、本発明は、車両用タイヤのための補強構造物または補強材の製造において使用可能なゴム組成物に係する。

特に、タイヤ用の金属／ゴム組成物は周知である。これらは、通常、スレッドの形態またはスレッドの部品の形態で、強化要素を含有する、架橋可能なジエンゴムマトリックスによって、通常、構成される。これらは、カーカスプライまたはクラウンプライなどの、例えば、ラジアルカーカス補強材として、タイヤにおいて使用されてもよい。

【背景技術】

【0002】

公知の方法において、ラジアルカーカス補強材を有するタイヤは、トレッド、2つの非伸張性のビード、ビードをトレッドと連結する2つのサイドウォール、およびカーカス補強材とトレッドの間に配置されたベルトを含み、このベルトおよびカーカス補強材は、補強要素によって、または、例えば金属製のケーブルもしくはモノフィラメントなどの補強材によって補強された、様々なゴムのプライ（または「層」）からなる。したがって、スレッド要素で補強された補強プライは、粘性物質、および粘性物質中に埋め込まれた補強要素で構成される。粘性物質は、通常、ジエンエラストマー、天然ゴム、カーボンブラックなどの補強充填剤、硫黄および酸化亜鉛をベースとする架橋系をベースとしている。補強要素は、プライの内部で、互いにほぼ平行に配列される。

公知の方法において、タイヤの走行中に非常に強い応力にさらされる、これらのプライを補強するこれらの機能を効果的に実現させるために、これらの金属のスレッド補強要素

40

50

は、金属疲労における高耐久性、高引張強度、耐摩耗性および耐腐食性、周囲のゴムとの強い接着性などの、非常に多くの数の相反することの多い技術基準を満たさなければならず、かつ、この性能を可能な限り長期間非常に高いレベルで維持する能力がなければならない。

したがって、粘性物質と金属スレッド補強要素の間の接着が、この性能の耐久性における重要な性質であることは容易に理解される。

例えば、粘性物質を鋼鉄と連結するための昔ながらのプロセスは、真ちゅう（銅 - 亜鉛合金）による鋼鉄の表面のコーティングからなり、鋼鉄と粘性物質の間の結合は、加硫中の真ちゅうの硫化、または粘性物質中に存在するエラストマーの硬化によって確立される。実際には、鋼鉄と粘性物質の間の接着は、遭遇する様々な応力、特に、機械的応力および/または熱応力の影響下で形成された硫化物が徐々に成長する結果として、経時的に弱くなり得ることは公知である。10

【0003】

さらに、金属補強要素は、鋼鉄以外の金属製であり得るか、またはアルミニウム、コバルト、銅、スズ、ニッケル、亜鉛またはこれらの合金などの鋼鉄以外の金属によって覆われ得る。鋼鉄だけでなく他の金属とも接着することができる材料を有することは、経済上の関心でもある。

金属 / ゴム組成物において金属とゴムの間の良好な結合を確実にする接着系または接着剤を使用することも公知である。接着剤を使用することは、通常、複合材料を製造する前に、金属上への接着剤の適用によって行われる。金属に接着剤を積層するこの操作は、複合材料の製造ラインにおいて、接着剤、特に溶液槽の適用のための特定の清潔な設備を必要とする。これらの設備は、スペースを占め、かつコストを意味するという欠点を有する。接着剤の層が金属表面全体にわたって均一ではないことが生じる場合もあり、これは、複合材料の最終的な性質に不均質性を引き起こし得る。したがって、これらの欠点を回避するために、このような複合材料の製造において接着剤に頼らないことへの興味が存在する。20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、タイヤ製造者は、良好な接着性を奏するだけでなく、前述した欠点を有しないゴム組成物を見出すことに絶えず追われている。30

これらの研究中に、出願人らは、ジエンゴム組成物中に含有されるポリマーマトリックスにおいて、少なくとも 1 個のジヒドロキシアリールタイプの基を保持する、最大で 30 質量 % のジエンポリマーの導入が、上述した欠点を解決することを発見した。

特許出願の国際公開第 2009086490 号パンフレットから、ゴム組成物において、タイヤの転がり抵抗を低減するゴム組成物のヒステリシス性を低減するために、ヒドロキシル官能基によって置換された芳香族基を保持するジエンポリマーを使用することは公知である。特許出願の国際公開第 2011002994 号パンフレットは、少なくとも 2 個のヒドロキシル官能基によって置換されており、加水分解可能な O-R 官能基によって置換されていてもよいアリール基を保持するポリマー合成プロセスを開示している。これらのポリマーは、ヒステリシスを低減するために、タイヤのトレッド用のゴム組成物において使用することができる。しかし、これらの要件は、50 質量 % 超のジエンエラストマーをさらに保持し、かつゴム組成物中に含有されるジエンエラストマーマトリックス中に、少なくとも 2 個のビシナルのヒドロキシル官能基によって置換された、1 個または複数の芳香族基を保持する、最大で 30 質量 % のジエンポリマーの使用が、金属とゴム組成物の間の結合を改善すること、およびヒドロキシル官能基がビシナルであることを開示していない。40

【課題を解決するための手段】

【0005】

したがって、本発明の第 1 の主題は、ジエンエラストマー E d、および少なくとも 2 個50

のヒドロキシル官能基によって置換された少なくとも 1 個の芳香族基を保持する官能性ジエンポリマーを含む、少なくとも 1 つのポリマーマトリックスを含有するゴム組成物であって、ジエンエラストマー E d が、ポリマーマトリックスの 50 質量 % 超を占め、官能性ジエンポリマーが、ポリマーマトリックスの最大で 30 質量 % を占め、ヒドロキシル官能基のうち 2 個がビシナルであることを特徴とする、ゴム組成物である。

本発明のさらなる主題は、ゴム組成物と接触する状態になることが意図される金属性表面とともに補強要素を含有する半仕上げ物品であって、補強要素が、本発明によるゴム組成物で覆われている、半仕上げ物品である。

本発明は、本発明による半仕上げ物品を含む、タイヤに関する。

【発明を実施するための形態】

10

【0006】

I . 発明の詳細な説明

本明細書において、「a から b の間」という表現によって表される値の任意の範囲は、a よりも大きく、b よりも小さいことを示す値の範囲を表し（すなわち、境界の a および b は除かれる）、一方「a ~ b」という表現によって表される値の任意の範囲は、a から b までを示す値の範囲を意味する（すなわち、厳密に境界の a および b を含む）。

本明細書において、別段の明確な指示がない限り、示された全てのパーセント（%）は、質量 % である。

「ベースとする」組成物という表現は、本明細書において、使用される様々な構成物質の混合物および / またはインサイチュ反応生成物を含む組成物を意味するものとして理解されるべきであり、いくつかのこれらのベース構成物質（例えば、エラストマー、充填剤、またはタイヤの製造を目的とするゴム組成物において慣用されている他の添加物）は、タイヤの製造を目的とする組成物の製造の様々な段階中に、少なくとも部分的に、互いに、反応することができるか、または互いに反応することを意図する。

20

本出願において、「芳香族基」という名称は、本発明に従って定義される少なくとも 2 個のビシナルのヒドロキシル官能基によって置換されており、かつその実施形態のいずれか 1 つによる本発明の必要性のために有用な官能性ジエンポリマーによって保持されている、芳香族基を表す。

本出願において、ヒドロキシル官能基は、OH 基を指す。

【0007】

30

ポリマーマトリックスは、ゴム組成物中に存在する全てのポリマー（すなわち、高分子鎖）を意味することを意図する。

ポリマーマトリックスの必須の特徴は、少なくとも 1 個の芳香族基を保持する官能性ジエンポリマーであって、芳香族基は、少なくとも 2 個のヒドロキシル官能基によって置換されており、ヒドロキシル官能基のうち 2 個はビシナルである。

2 個のビシナルの官能基は、隣接する芳香環の炭素によって保持されている 2 個の官能基を意味するものと理解される。言い換えれば、1 個のヒドロキシル官能基は、他のヒドロキシル官能基に対してオルト位にある。

本発明の特定の実施形態によれば、官能性ジエンポリマーは、少なくとも 2 個のヒドロキシル官能基によって置換された複数の芳香族基を保持し、ヒドロキシル官能基のうち 2 個はビシナルである。

40

好ましい方法において、芳香族基の 2 個のヒドロキシル官能基が存在する。

本発明のいずれか 1 つの実施形態によれば、2 個のビシナルのヒドロキシル官能基は、好ましくは、それぞれ、官能性ジエンポリマーの鎖、特に、主鎖への芳香族基の連結を確実にする結合または基に対して、メタ位およびパラ位にある。

【0008】

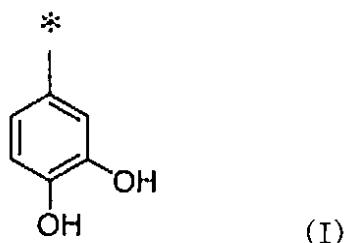
芳香族基上のヒドロキシル官能基の相対的な位置、すなわち、ビシナルは、金属に、ゴム組成物に対する良好な接着性を付与する。

本発明の特に好ましい実施形態によれば、芳香族基は、式 (I) を有するジヒドロキシリール基であり、式中、記号*は、官能性ジエンポリマーの鎖、特に主鎖への、直接的

50

または間接的な連結を表す。

【化1】



10

【0009】

ジエンポリマーが、ジエン単位を含み、かつ、通常、ジエンモノマー（2個の共役または非共役の炭素-炭素二重結合を保持するモノマー）から、少なくとも部分的に（すなわち、ホモポリマーまたはコポリマー）作製されたポリマーを意味するものとして、理解されるべきであることを忘れてはならない。

ジエンポリマーは、より具体的には、以下を意味するものとして理解される。

- (a) 4～12個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーの任意のホモポリマー；
 (b) 共役ジエンモノマーの任意のコポリマー、特に、エチレン、-モノオレフィン、メタクリレート、カルボン酸ビニルエステル、ビニルアルコール、ビニルエーテル、4～12個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーなどの共役ジエンモノマーおよびビニルモノマーの任意のコポリマー；
 (c) 5～12個の炭素原子を有する非共役ジエンモノマーの任意のホモポリマー；
 (d) 非共役ジエンモノマーの任意のコポリマー、特に、エチレンまたは-モノオレフィン、5～12個の炭素原子を有する非共役ジエンモノマーなどの非共役ジエンモノマーおよびモノオレフィンの任意のコポリマー；
 (e) (a)～(d)に定義されたポリマーの混合物。

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、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-ブタジエンもしくは2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエンなどの2,3-ジ(C_1 - C_5 アルキル)-1,3-ブタジエン、アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンまたは2,4-ヘキサジエン。

【0010】

-モノオレフィンとしては、アルケンおよびビニル芳香族化合物、特に、例えば、スチレン、オルト-、メタ-、パラ-メチルスチレンなどの8～20個の炭素原子を有するものが挙げられる。

適切な非共役ジエンとしては、例えば、特に、1,4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ノルボルナジエンおよびジシクロペンタジエンなどの5～12個の炭素原子を有するものである。

適切な(メタ)アクリロニトリルとしては、アクリルニトリルおよびメタクリロニトリルである。

(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートなどの、アクリル酸またはメタクリル酸と、1～12個の炭素原子を有するアルコールとから誘導されるアクリルエステル、すなわち、アクリレートまたはメタクリレートが挙げられる。

【0011】

カルボン酸のビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニル

50

、好ましくは、酢酸ビニルが挙げられる。

適切なビニルエーテルとしては、例えば、エーテル官能基ORのR基が、1～6個の炭素原子を含有するものである。

本出願において、ジエンポリマーは、2個のヒドロキシル官能基によって置換された少なくとも1個の芳香族基を保持するので、官能性と呼ぶ。

好ましくは、官能性ジエンポリマーは、ポリブタジエン、ポリイソプレン、1,3-ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマーおよびこれらの混合物によって構成されるポリマーの群から選択される。1,3-ブタジエンコポリマーまたはイソプレンコポリマーとしては、特に、1,3-ブタジエンまたはイソプレンと、スチレンまたは(メタ)アクリレート、特に、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートの共重合から得られるものが挙げられる。当業者であれば、官能性ジエンポリマーとして、本発明の必要性のために有用な、ポリブタジエン、ポリイソプレン、1,3-ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマーが、本発明のいずれか1つの実施形態によって定義される、1個または複数の芳香族基を保持することを、十分に理解する。

【0012】

本発明のいずれか1つの実施形態によれば、官能性ジエンポリマーにおけるジエン単位は、好ましくは、官能性ジエンポリマーの50質量%超、より好ましくは70質量%超を占める。

本発明のいずれか1つの実施形態によれば、官能性ジエンポリマーによって保持されている芳香族基は、好ましくは、官能性ジエンポリマーのポリマー鎖のペンドント基である。

官能性ジエンポリマーによって保持されている芳香族基は、官能性ジエンポリマーのポリマー鎖の末端、または官能性ジエンポリマーのポリマー鎖の末端の外側に存在していてもよい。

本発明の1つの特定の実施形態によれば、芳香族基は、官能性ジエンポリマーのポリマー鎖末端に、特に、官能性ジエンポリマーのポリマー鎖の一端または両端に、独占的に保持されている。

【0013】

官能性ジエンポリマーは、当業者に公知の方法によって合成することができる。例えば、非限定的な以下の方法が挙げられる。

- 國際公開第2009/086490号パンフレットおよび國際公開第2011/002994パンフレットの特許出願に記載されているような、官能基の脱保護によって加水分解され得る少なくとも2個のビシナルのOR官能基(式中、Rは、炭素鎖を表す)によって置換された少なくとも1個の芳香族基を保持するジエンポリマーの修飾；

- 例えば、フランス特許出願第14/60290号およびフランス特許出願第FR14/60620号の番号で出願された特許出願に記載されているような、少なくとも2個のビシナルのヒドロキシル官能基によって置換された芳香族基を保持し、求核性官能基も保持する求核性化合物による、エポキシ化ジエンポリマーの修飾または少なくとも1個のエポキシペンドント基を保持するジエンポリマーの変換；

- 例えば、フランス特許出願第15/577707号の番号で出願された特許出願に記載されているような、少なくとも2個のビシナルのヒドロキシル官能基によって置換された芳香族基を保持し、求電子基も保持する化合物による、鎖末端に求核性基を保持するジエンポリマーの修飾。

【0014】

官能性ジエンポリマーのための調製方法は、官能性ジエンポリマーのマクロ構造、特に、数平均モル質量およびその多分散指数の値に応じて、および、官能性ジエンポリマーのミクロ構造、特に、官能性ジエンポリマーのジエンの部分の1,4-シス、1,4-トランスおよび1,2結合のそれぞれの含量に従って、芳香族基が、官能性ジエンポリマーの鎖の末端またはその鎖末端の外側に存在するように、当業者によって注意深く選択される。

10

20

30

40

50

官能性ジエンポリマー中の芳香族基の含量は、好ましくは官能性ジエンポリマー 1 g あたり 0.01 ~ 3 ミリ当量 (meq/g)、より好ましくは 0.15 ~ 2 meq/g、さらにより好ましくは 0.3 ~ 1.5 meq/g で変化する。これらの範囲は、本発明の任意の 1 ついずれか 1 つの実施形態に適用されてもよい。

本発明の 1 つの実施形態によれば、官能性ジエンポリマーはエラストマーである。これが、エラストマーである場合、官能性ジエンポリマーは、好ましくは、80,000 g/mol 超の数平均モル質量を示す。

本発明の別の実施形態によれば、官能性ジエンポリマーは、1,000 g/mol ~ 80,000 g/mol、好ましくは 1,000 g/mol ~ 30,000 g/mol、より好ましくは 1,000 g/mol ~ 10,000 g/mol、さらにより好ましくは 1,000 g/mol ~ 5,000 g/mol の範囲の数平均モル質量を有する。通常、これらの数平均モル質量、特に、最小値では、エラストマー性を与える官能性ジエンポリマーのミクロ構造に応じて、低すぎる場合がある。

【0015】

ポリマーマトリックスは、官能性ジエンポリマーとは異なる、別のポリマーのジエンエラストマー E d を含むという、別の必須の特徴を有する。ジエンエラストマー E d が、官能性ジエンポリマーの定義に適合しないことが理解される。好ましくは、ジエンエラストマー E d は、2 個のビシナルのヒドロキシル基を保持する芳香族基を欠いている。ジエンエラストマー E d が、2 個のビシナルのヒドロキシル基を保持する芳香族基を欠いている好ましい実施形態を、本発明のいずれか 1 つの実施形態に適用することができる。ジエンエラストマーは、それらのミクロ構造またはマクロ構造によって区別される、1 つまたは複数のジエンエラストマーを意味するものと理解される。ジエンエラストマー E d は、ゴム組成物のゴム状の性質をポリマーマトリックスに与えるために、ポリマーマトリックスの 50 質量 % 超を占める。

ジエンエラストマー（または、代替として「ゴム」、この 2 つの用語は、同義語であるとみなされる）は、そのミクロ構造に関して上記で定義したように、ジエンポリマーとして公知の方法で理解されなければならない。

ジエンエラストマーは、「実質的に不飽和」または「実質的に飽和」の 2 つのカテゴリーに分類することができる。「実質的に不飽和」とは、通常、15 % (mol %) 超であるジエン起源の単位の含量を有する共役ジエンモノマーから、少なくとも部分的に得られるジエンエラストマーを意味するものと理解され；したがって、ブチルゴムまたは E P D M 型のジエンおよび 1,3-オレフィンのコポリマーなどのジエンエラストマーは、前記定義内には包含されず、特に、「実質的に飽和」のジエンエラストマー（常に、ジエン起源の単位の 15 % 未満である、低い含量または非常に低い含量）として記載されてもよい。「実質的に不飽和」のジエンエラストマーのカテゴリーにおいて、「高度不飽和」のジエンエラストマーは、特に、50 % 超のジエン起源（共役ジエン）の単位の含量を有するジエンエラストマーを意味するものとして理解される。

【0016】

ジエンエラストマー E d は、自体公知の方法で、当業者に公知の官能化剤、カップリング剤または星状分枝剤によって、星状分枝化、カップリング化、官能化または非官能化することができる。

いずれか 1 つの実施形態によれば、ジエンエラストマー E d は、好ましくは、高度不飽和のジエンエラストマーであり、最も好ましい方法において、ポリブタジエン、ポリイソブレン、1,3-ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマーおよびこれらの混合物で構成される高度不飽和エラストマーの群から選択される。さらにより好ましい方法において、ジエンエラストマー E d は、90 質量 % 超の 1,4-シス結合を有するポリイソブレンである。良好には、ジエンエラストマーは、天然ゴムである。

官能性ジエンポリマーに関して、これは、ポリマーマトリックスの最大で 30 質量 %、好ましくは、ポリマーマトリックスの 5 から 30 質量 % の間を占める。30 % を上回ると、ジエンエラストマーの固有の性質が失われ、その性質、例えば、ジエンエラストマー E

10

20

30

40

50

d のミクロ構造およびマクロ構造に依存する、弾力性、接着性、グリーンタック、張力下での結晶化を、ゴム組成物に与える。5 %を下回ると、接着性の改善は、ゴム組成物の想定される適用に応じて、不十分となる場合がある。

【0017】

本発明の1つの実施形態によれば、ジエンエラストマーE d および官能性ジエンポリマーは、ポリマーマトリックスの少なくとも90質量%を占める。良好には、ポリマーマトリックスは、官能性ジエンポリマーおよびジエンエラストマーE d からなる。

本発明の1つの特に好ましい実施形態によれば、ゴム組成物は、補強充填剤を含む。

補強充填剤は、通常、例えば、ポリマーマトリックスの接着性または剛性を改善するために使用される。補強充填剤は、ジエンポリマー、より具体的には、エラストマーを含有するポリマーマトリックスを補強するその能力について公知の充填剤である。補強充填剤は、典型的には、タイヤの製造のために使用することができるゴム組成物において慣用されている補強充填剤である。補強充填剤は、例えば、カップリング剤を公知の方法で組み合わせるか、カーボンブラックなどの有機充填剤、シリカなどの無機補強充填剤、または、これらの2種類の充填剤の混合物である。補強充填剤は、好ましくは、カーボンブラックである。

【0018】

このような補強充填剤は、典型的には、ナノ粒子からなり、この(質量)平均径は、1 μm 未満、通常、500 nm 未満、最も一般的には、20から200 nm の間、特に、より好ましくは、20から150 nm の間である。

10

20

全てのカーボンブラック、特に、タイヤまたはそれらのトレッドにおいて慣用されているブラック(「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。後者のうち、より具体的には、例えば、N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N683およびN772ブラックなどの、100、200および300シリーズの補強カーボンブラック、または500、600もしくは700シリーズのブラック(ASTMグレード)が挙げられる。これらのカーボンブラックは、市販されているそのまで、または他の任意の形態で、例えば、使用されるいくつかのゴム製造添加剤のための支持体として、使用されてもよい。

【0019】

補強充填剤の含量は、複合材料の想定される適用、および補強充填剤の特性、特に、そのBET比表面積に応じて、当業者によって選択される。例えば、タイヤにおける組成物の適用のためには、特に、タイヤにおける補強構造物または補強材としては、補強充填剤の含量は、好ましくは、ポリマーマトリックス100部あたり、20~80部にわたる範囲内である。20部を下回ると、ポリマーマトリックスの補強が不十分になる場合がある。80部を上回ると、組成物に熱をもたらし得るポリマーマトリックスのヒステリシスが増加する危険性があり、これは、組成物の性能の低下をもたらす場合がある。

30

本発明の1つの特に好ましい実施形態によれば、ゴム組成物は、ポリマーマトリックスのための架橋系を含む。複合材料の製造中に、架橋系は、通常、補強要素を、架橋系を含有し、および補強充填剤を含有していてもよいポリマーマトリックスと接触させた後、ならびにその成形後に、ポリマーマトリックスの架橋を引き起こすために反応することを目的としている。架橋は、通常、ポリマーマトリックスの弾力性も改善する。架橋系は、加硫系であり得、または、例えば、タイヤの製造のために使用することができるゴム組成物において慣用されている、1つまたは複数のペルオキシド化合物をベースとし得る。

40

【0020】

適切な加硫系は、硫黄(または、硫黄供与剤)、および通常、一次加硫促進剤をベースとしている。様々な公知の二次加硫促進剤または加硫活性化剤、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸もしくは同等の化合物、またはゲアニジン誘導体(特に、ジフェニルグアニジン)を、例えば、後に記載するような、第1の非生産段階中および/または生産段階中に組み込まれる、このベース加硫系に、添加してもよい。硫黄は、ポリマーマトリックスの100部あたり0.5~1.2部、特に、ポリマーマトリックスの100部あたり1~1.0部

50

の範囲の好ましい含量で使用される。一次加硫促進剤は、ポリマーマトリックス 100 部あたり、0.5 から 10 部の間、より好ましくは、ポリマーマトリックス 100 部あたり、0.5 から 5 部の間の好ましい含量で使用される。（一次または二次）促進剤としては、硫黄の存在中において、ジエンポリマー、特に、ジエンエラストマーの加硫のための促進剤として作用できる任意の化合物、特に、チアゾール型の促進剤およびそれらの誘導体、ならびにチウラム型および亜鉛ジチオカルバメート型の促進剤を使用してもよい。好ましくは、スルフェンアミド型の一次促進剤を使用してもよい。

【0021】

化学的架橋を、1つまたは複数のペルオキシド化合物を使用して行う場合、前記ペルオキシド化合物（単数）または化合物（複数）は、ポリマーマトリックス 100 部あたり、0.01 ~ 10 部を占める。化学的架橋系として使用することができるペルオキシド化合物としては、アシルペルオキシド、例えば、ベンゾイルペルオキシドまたは p - クロロベンゾイルペルオキシド、ケトンペルオキシド、例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、ペルオキシ酸エステル、例えば、t - ブチルペルオキシアセテート、t - ブチルペルオキシベンゾエートおよび t - ブチルペルオキシフタレート、アルキルペルオキシド、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ (t - ブチル) ペルオキシベンゾエートおよび 1,3 - ビス (t - ブチルペルオキシソプロピル) ベンゼン、またはヒドロペルオキシド、例えば、t - ブチルヒドロペルオキシドが挙げられる。

ゴム組成物はまた、ジエンポリマー、特に、エラストマーを含有するポリマーマトリックス中に常に分散している、通常の添加物の全てまたは一部を、含有していてもよい。当業者は、ゴム組成物の想定される適用に従って、添加物およびそれらの含量を選択する。例えば、タイヤにおけるゴム組成物の適用のためには、特に、タイヤにおける補強構造物または補強材において、添加物として、顔料、抗オゾンワックス、化学的オゾン劣化防止剤、酸化防止剤などの保護剤、可塑剤またはデリバリー剤が挙げられる。

第1の非生産段階および生産段階は、ゴム組成物の製造において当業者に周知の、機械的な作業工程、特に、ニーディングである。第1の非生産段階は、通常、機械的作業が、110 から 190 の間、好ましくは、130 から 180 の間の最高温度までの高温で行われる点で、生産段階と区別される。非生産段階に続く、通常、冷却工程後の生産段階は、架橋系を組み込む仕上げ段階中、より低い温度、典型的には、110 未満、例えば、40 から 100 の間の機械的作業によって定義される。

【0022】

補強充填剤、架橋系および添加物は、通常、ポリマーマトリックスにそれらを組み込むことによって、ポリマーマトリックス中に分散される。例えば、補強充填剤は、機械的混合、特に、熱機械的混合によって、前記した添加剤が存在していてもよい中で、ポリマーマトリックス中に組み込まれてもよい。混合温度は、ポリマーマトリックスの熱感受性、補強充填剤の粘度および特性に応じて、当業者によって、注意深く選択される。架橋系は、典型的には、ポリマーマトリックス中でその分散を可能にするために架橋が生じる温度より低い温度で、ポリマーマトリックス中に組み込まれ、その後、複合材料は、ポリマーマトリックスの架橋前に成型される。通常、架橋系は、ポリマーマトリックス中への補強充填剤および他の添加物の組み込み後に、ポリマーマトリックス中に組み込まれる。

ゴム組成物は、補強要素が、ゴム組成物と接触する状態になることを目的とする金属性表面を有する、本発明のゴム組成物において、覆われている補強要素を含有する半仕上げ物品において使用することができる。好ましくは、補強要素は、通常、中心の方向に照らして、隣り合って配置される。タイヤにおいて想定される適用のために、半仕上げ物品は、好ましくは、カーカス補強材またはクラウン補強材などの、タイヤ用のクラウン補強材である。

【0023】

補強要素（補強材ともいう）は、金属性表面を有するという、必須の特徴を有する。それぞれの補強材の金属性表面は、補強材の全表面の全てまたは一部であってもよく、本発明のゴム組成物と接触する状態になることを意図している。

10

20

30

40

50

補強材の一部のみが金属性であり、この部分が先述で定義した金属性表面で少なくとも構成された本発明の定義によるものであるか、または補強材の全体が金属性である。好ましくは、補強材の全体が、金属製である。

本発明の第1の変形形態によれば、補強材の金属性表面は、補強材の残部以外の材料製である。言い換えれば、補強材は、金属性表面で構成される金属コーティングによって、全体または一部分が覆われている材料製である。金属性表面によって、全部または一部分が覆われている材料は、金属性または非金属性、好ましくは金属性である。

本発明の第2の変形形態によれば、補強材は、単一の金属製であり、この場合、補強材は、金属性表面の金属と同一である金属製である。

【0024】

これらの2つの変形形態は、半仕上げ物品に関する本発明のいずれか1つの実施形態に適用される。

本発明の有利な実施形態によれば、金属性表面は、鉄、銅、亜鉛、スズ、アルミニウム、コバルトまたはニッケルを含む。

本発明の特に好ましい実施形態によれば、金属性表面の金属は、鉄、銅、亜鉛、スズ、アルミニウム、コバルト、ニッケルおよびこれらの金属の少なくとも1つを含有する合金によって構成される群から選択される金属である。合金は、例えば、鋼鉄、青銅および真ちゅうなどの2元合金または3元合金であってもよい。好ましくは、金属性表面の金属は、鉄、銅、スズ、亜鉛またはこれらの金属の少なくとも1つを含有する合金である。より好ましい方法において、金属性表面の金属は、鋼鉄、真ちゅう(Cu-Zn合金)または青銅(Cu-Sn合金)である。

本出願において、「金属性表面の金属は本明細書の以下で表す金属である」という表現は、金属性表面が、本明細書の以下で表す金属製であることを意味する。例えば、上記に記載した「金属性表面の金属が鉄である」という表現は、金属性表面が鉄製であることを意味する。いくつかの金属は、周囲空気との接触において酸化に付されて、金属は、ステンレス鋼を除き、部分的に酸化され得る。

【0025】

金属性表面が、鋼鉄製である場合、鋼鉄は、好ましくは、炭素鋼またはステンレス鋼である。鋼鉄が、炭素鋼である場合、その炭素含量は、好ましくは、包括的に、0.01%から1.2%の間、もしくは0.05%から1.2%の間であり、または0.2%から1.2%の間、特に、0.4%から1.1%の間である。鋼鉄がステンレスである場合、これは、好ましくは、少なくとも11%のクロムおよび少なくとも50%の鉄を含有する。

補強材は、これらのスレッドが(例えばケーブルの形態で)一緒により合わせられているか、または実質的に平行であるかに関わらず、異なる形態、好ましくは、個々のスレッド(モノスレッド)またはスレッドの部品の形態で存在していてもよい。

本発明の半仕上げ物品およびタイヤにおいて、補強材は、より好ましくは、個々のスレッドまたはスレッドの部品の形態、例えば、当業者に公知の機器およびケーブル加工もしくはより線加工を用いて製造されたケーブルまたはストランドの形態であり、これは、説明を簡素にするために、ここには記載しない。

本発明の複合材料が、ラジアルタイヤ用のカーカスまたはクラウン補強材を補強するために使用される場合、使用される補強材は、好ましくは、以下を有する薄い炭素鋼またはステンレス鋼のスレッドの部品(ストランドまたはケーブル)である：

- 2,000 MPa超、より好ましくは、2,500 MPa超、特に、3,000 MPa超の引張強度；当業者には、特に、鋼鉄の組成およびこれらのスレッドの最終の加工硬化含量を調整することによって、この強度を有する細いスレッドを製造するための方法は公知である；

- 良好的な強度/曲げ強度/実現可能性の妥協のために、包括的に、0.10から0.40 mmの間の直径、より好ましくは、複合材料がカーカス補強材を補強する目的の場合、約0.10 mmから0.30 mmの間の直径、複合材料が、クラウン補強材を補強する目

10

20

30

40

50

的の場合、約 0.20 から 0.40 mm の間の直径。

【0026】

補強材を定義するそれぞれの実施形態は、半仕上げ物品のいずれか 1 つの実施形態に適用される。

半仕上げ物品は、

- 2 層のゴム組成物を作製する工程、
- それぞれの補強要素を、2 層の間に積層することによって、2 つの層中のサンドイッチとする工程、
- 適切な場合は、硬化させる工程

を含むプロセスによって製造することができる。

10

層は、カレンダー加工によって作製してもよい。半仕上げ物品の硬化中に、ポリマーマトリックスは、特に、加硫によって、またはペルオキシドによって、架橋される。

半仕上げ物品を、タイヤにおける補強材として使用することを目的とする場合、半仕上げ物品の硬化は、通常、タイヤのケーシングの硬化中に行われる。

【0027】

本発明は、ゴム組成物、半仕上げ物品およびグリーンタイヤ（ポリマーマトリックスの架橋前）または硬化タイヤ（ポリマーマトリックスの架橋後）に関する。

本発明およびさらに他の上述の特徴は、説明として与えられたものであって、限定するものではない、本発明のいくつかの例示的な実施形態の以下の説明を読むことにより、よりよく理解されるであろう。

20

I I . 本発明の例示的な実施形態

I I . 1 - 本発明の必要性のために有用な官能性ジエンポリマーの調製：

プロトン NMR 分析：

プロトン NMR 分析を使用して、使用または合成したポリマーのミクロ構造を決定した。官能性ジエンポリマー中の 3,4-ジヒドロキシアリール基の含量を、モル百分率 (m o 1 %、すなわち、ジエンポリマーのモノマー単位 100 モルあたり) として、または官能性ジエンポリマーのグラムあたりのミリ当量 (m e q / g) として示す。

スペクトルは、5 mm の B B I z - g r a d 「プロードバンド」プローブを備えた、Bruker 500 MHz 分光計で得た。定量的な ¹H NMR 実験は、単一の 30 ° のパルスシーケンスおよびそれとの取り込みの間に 3 秒の反復時間を使用する。試料は、重クロロホルム (C D C l₃) または重メタノール (M e O D) に溶解する。

30

【0028】

S E C 分析：

サイズ排除クロマトグラフィー (S E C) を使用する。S E C は、多孔質のゲルを充填されたカラムを通して、それらのサイズに従って、溶液中の高分子を分離することを可能にする。高分子は、それらの流体力学的容積に従って分離され、最も大きなものが最初に溶出する。

絶対的な方法ではないが、S E C は、ポリマーのモル質量の分布を把握することを可能にする。様々な数平均モル質量 (M_n) および質量平均モル質量 (M_w) は、市販の標準から決定することができ、多分子性または多分散指数 (P I = M_w / M_n) は、「ムーア」較正によって計算することができる。

40

ポリマーの調製：分析前に、ポリマー試料の特定の処理はしない。後者を、1 容積 % のジイソプロピルアミン、1 容積 % のトリエチルアミンおよび 0.1 容積 % の蒸留水を含有するテトラヒドロフラン (T H F) に、約 1 g / L の濃度で、簡単に溶解する。次いで、溶液を、注入前に、0.45 μm の多孔性を有するフィルターを通してろ過する。

S E C 分析：使用した装置は、W a t e r s A l l i a n c e クロマトグラフである。溶出溶媒は、1 容量 % のジイソプロピルアミンおよび 1 容量 % のトリエチルアミンを含有するテトラヒドロフランである。流速は、0.7 mL / 分であり、システムの温度は、35 ° であり、分析時間は、90 分である。市販の名称 S t y r a g e l H M W 7、S t y r a g e l H M W 6 E および 2 つの S t y r a g e l H T 6 E の順序の 4 つの W

50

at ers カラムのセットを使用する。

注入するポリマー試料の溶液の容積は、 $100\mu\text{l}$ である。検出器は、Waters 2410 示差屈折計であり、クロマトグラフデータの作製に使用するソフトウェアは、Waters Empower systemである。

計算された平均モル質量は、PSS Ready Cal - Kit の市販のポリスチレン標準から作製された較正曲線に対する。

【0029】

II. 1. 1 - 3, 4 - ジヒドロキシアリール基を保持し、求核性官能基も保持する求核性化合物である 3, 4 - ジヒドロキシヒドロ桂皮酸との反応による、イソブレンおよびグリシジルメタクリレートコポリマーの修飾による：

予め、イソブレンおよびグリシジルメタクリレートコポリマー A、B および C を、以下の手順に従って、フリーラジカル重合によって調製する。

グリシジルメタクリレート (MAGLY)、イソブレン、トルエンおよびアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を、アルゴン気流下、オートクレーブ反応器に導入する。反応混合物を、温度 T で、時間 t の間、加熱および攪拌する。重合の最後に、コポリマーをメタノール中で沈殿させる。コポリマーを、 ^1H NMR によって分析する。それぞれのコポリマーについて、試薬および溶媒の量、温度 T ならびに時間 t を、表 1a に示す。

【0030】

【表 1】

表1a

コポリマー	A	B	C
MAGLY	30.0g	17.0g	20.0g
イソブレン	129.2g	73.2g	86.1g
トルエン	100.0g	100.0g	70.0g
AIBN	3.67g	4.16g	3.67g
T	70°C	70°C	70°C
t	960分	1200分	960分

【0031】

表 1b は、調製したコポリマー A、B および C のミクロ構造をモル百分率で表して示す。

【表 2】

表1b:

コポリマー	A	B	C
MAGLY	12	14	12
イソブレン	88	86	88

次いで、コポリマー A または B または C を、以下の手順に従って、3, 4 - ジヒドロキシアリール基を保持する化合物である 3, 4 - ジヒドロキシヒドロ桂皮酸との反応によって修飾する。

冷却器を取り付けた 1 ツ口の丸底フラスコ中、イソブレンおよびグリシジルメタクリレートコポリマー (A または B または C) を、ジオキサンに溶解する。3, 4 - ジヒドロキシヒドロ桂皮酸を添加する。次いで、反応媒体を、磁気攪拌によって攪拌し、120 で 72 時間加熱する。次いで、反応媒体を、周囲温度に戻し、次いで、ポリマーを水中で凝固させ、ろ過し、次いで、ジクロロメタンに再び溶解して、 Na_2SO_4 で乾燥する。次いで、溶液を、蒸発させて、乾固する。

【0032】

10

20

30

40

50

イソブレンおよびグリシジルメタクリレートのそれぞれのコポリマー A および B および C について、3,4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸によってコポリマーを修飾する反応において使用した試薬および溶媒の量を表 2 に示す。また、表 2 では、修飾されたコポリマー A-F および B-F および C-F のそれぞれのミクロ構造およびマクロ構造を示す。

【表 3】

表2

官能性ジエンポリマー	AF	BF	CF
コポリマーA	50.0g	0	0
コポリマーB	0	42.4g	0
コポリマーC	0	0	30.3g
3,4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸	16.1g	10.9g	9.74g
ジオキサン	200.0g	65.0g	100.0g
Mn	7800	4700	5000
Mw	30800	9160	9500
3,4-ジヒドロキシアリール基 (mol%) (meq/g)	9.4 1.03	7.4 0.86	4.6 0.58

10

20

【0033】

I I . 1 . 2 - 3,4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸との反応による、1,3-ブタジエン、スチレンおよびグリシジルメタクリレートコポリマーの修飾による：

予め、1,3-ブタジエン、スチレンおよびグリシジルメタクリレートコポリマーDおよびEを、それぞれ、以下の手順に従って、フリーラジカル重合によって調製する。

ラジカル乳化重合を、不活性な窒素雰囲気下、穏やかな攪拌を用いて、蓋をしたボトル中で行う。

$K_2S_2O_8$ およびヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドを、ボトル内に導入する。ボトルに蓋をし、次いで、窒素を用いて、10分間、スパージする。以下の化合物および溶液（これらの溶液は、事前にスパージされて、任意の微量の酸素は除去されている）を、その後、引き続いて、表 3 に示す含量で、ボトル内に導入する。

30

- 水
- 100 g / L の HPO_4Na_2 溶液 (HPO_4Na_2 溶液)
- 100 g / L の $H_2PO_4NH_4$ 溶液 ($H_2PO_4NH_4$ 溶液)
- 0.7 mol / L の tert - ドデシルメルカプタンのスチレン溶液 (tert - ドデシルメルカプタン溶液)
- スチレン
- グリシジルメタクリレート
- 1,3-ブタジエン

反応媒体を、攪拌し、40で加熱する。重合を、60%の変換後、1 mL の 100 g / L のレゾルシノールの水溶液の添加によって、停止する。

40

コポリマーを、アセトン / メタノール (50 / 50 v / v) 混合物から沈殿させる。

コポリマーを、50で、真空下 (200 torr)、オープン中に置くことによって乾燥させる。

コポリマーDおよびEのそれぞれについて、試薬、化合物および溶液の量を、表 3 に示す。

【0034】

【表4】

表3

コポリマー	D	E
K ₂ S ₂ O ₈ (g)	0.12	0.3
ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド(g)	0.5	1.25
水(g)	90	225
HPO ₄ Na ₂ 溶液(mL)	4.5	11.2
H ₂ PO ₄ NH ₄ 溶液(mL)	1.9	4.7
tert-デシルメルカプタン溶液(mL)	0.44	1.1
スチレン(mL)	2.	5.2
1,3-ブタジエン(mL)	9.5	23.8
グリシジルメタクリレート(mL)	1.9	4.6

10

【0035】

表3bは、調製したコポリマーDおよびEのミクロ構造をモル百分率で表して示す。

【表5】

表3b:

コポリマー	D	E
1,3-ブタジエン	78	76
MAGLY	9	10

20

次いで、コポリマーDまたはEを、以下の手順に従って、3,4-ジヒドロキシアリール基を保持する化合物である3,4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸との反応によって修飾する。

【0036】

冷却器を有する3つの丸底フラスコ中、1,3-ブタジエン、スチレンおよびグリシジルメタクリレートコポリマーを、ジオキサンに溶解する。3,4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸（エポキシド官能基のモル数に対して10当量）を添加する。次いで、反応媒体を、機械的攪拌下、攪拌し、不活性雰囲気下、110で72時間、加熱する。その後、反応媒体を、不活性雰囲気下、周囲温度に戻し、次いで、ポリマーを、水から凝固させ、60で、真空下（200 torr）、オープン中に置くことによって乾燥させる。

30

【0037】

3,4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸によってコポリマーDおよびEを修飾する反応において使用した試薬および溶媒の量を、表4に示す。また、表4では、修飾されたコポリマーのD FおよびE Fのそれぞれのミクロ構造およびマクロ構造を示す。

【表6】

表4

官能性ジエンポリマー	DF	EF
コポリマーC(g)	3.06	0
コポリマーD(g)	0	3.04
3,4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸(g)	5.06	5.02
ジオキサン(mL)	30	30
Mn	29000	54500
Mw	260140	634290
3,4-ジヒドロキシアリール基 (mol%)	8.9	5.8
(meq/g)	1.05	0.71

10

I I . 1 . 3 - 3 , 4 - ジヒドロキシアリール基および求核性官能基の両方を保持する求核性化合物である 1 1 - [エトキシ(ヒドロキシ)ホスホリル]ウンデシル 3 - (3 , 4 - ジヒドロキシフェニル)プロパノエートとの反応による、エポキシ化ポリイソブレンの修飾による：

修飾反応のために、合成したエポキシ化ポリイソブレンまたはエポキシ化天然ゴムのいずれかを使用する。合成したエポキシ化ポリイソブレンを、合成ポリイソブレンのエポキシ化によって調製する。

【0038】

合成ポリイソブレンの調製のための手順：105mLのメチルシクロヘキサンを含有する、2barの窒素圧下を維持した250mLの反応器に、10.21gのイソブレンを注入する。次いで、4.5mLの1.34モル/Lのn-ブチルリチウムを添加する。媒体を、50で45分間加熱して、95%のモノマーの変換率に到達させる。この含量を、200mmHgの減圧下、110で乾燥した抽出物を秤量することによって決定する。重合を、リチウムに対して、過剰のメタノールを添加することによって停止する。ポリマー溶液を、ろ過して、媒体中に存在するリチン残渣を除去する。最後に、ポリマー溶液を、ポリマー100部あたり0.2部の4,4'-メチレンビス(2,6-tert-ブチルフェノール)およびポリマー100部あたり0.2部の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の添加による酸化防止剤の処理に付し、次いで、ポリマーを、真空中、60で2日間、真空中、オープン中で乾燥させる。ポリイソブレンは、3,000g/molの質量による平均モル質量、1.06の多分散指数(PDI)および88mol%の1,4-シス結合を有する。

20

【0039】

合成ポリイソブレンのエポキシ化のための手順：3つの丸底フラスコ中、合成ポリイソブレンを、メチルシクロヘキサン中、6%の質量濃度に溶解する。混合物を攪拌し、35に加熱し；次いで、ギ酸(エポキシ化されるイソブレン単位のモル数に対して1当量)を添加する。次いで、混合物を47に加熱し、次いで、過酸化水素(エポキシ化されるイソブレン単位のモル数に対して1当量)を、滴下漏斗を使用して、滴下添加する。次いで、媒体を、50で4時間加熱する。反応の終わりに、媒体を、水酸化ナトリウムの水溶液(添加されたギ酸のモル数に対して1当量)を添加することによって中和する。次いで、反応媒体を、分液漏斗を使用して、水で3回洗浄する。次いで、有機相を、MgSO₄で乾燥し、次いで、ろ過する。エポキシ化されたポリマーを、オープン中、45で48時間、有機相を乾燥することによって回収する。エポキシ化のレベルは、8.4mol%である。

30

【0040】

次いで、エポキシ化された合成ポリイソブレン(本明細書の以下においてGという)を

40

50

、以下の手順に従って、3, 4 -ジヒドロキシアリール基を保持する化合物である11-[エトキシ(ヒドロキシ)ホスホリル]ウンデシル3-(3, 4 -ジヒドロキシフェニル)プロパノエートとの反応によって修飾する。

15 g の E、9.71 g の 11-[エトキシ(ヒドロキシ)ホスホリル]ウンデシル3-(3, 4 -ジヒドロキシフェニル)プロパノエートおよび170 mL のジオキサンを、1 ツ口の丸底フラスコに導入する。反応媒体を、攪拌し、90 で 20 時間、加熱する。反応の終わりに、ジオキサンを、ロータリーエバポレーターを使用して除去する。得られた物質を、200 mL のジクロロメタンに溶解し、媒体を攪拌し、次いで、1 M の NaHCO₃ 水溶液を添加する (11-[エトキシ(ヒドロキシ)ホスホリル]ウンデシル3-(3, 4 -ジヒドロキシフェニル)プロパノエートのモル数に対して 1 当量)。媒体を 1 時間攪拌し、次いで、分液漏斗および塩水 / アセトンの混合物を使用して、抽出を行う。次いで、有機相を、MgSO₄ で乾燥し、次いで、ろ過する。修飾されたポリマー (本明細書の以下において、GF という) を、オープン中、45 で 48 時間、有機相を乾燥することによって回収する。表 5 に、修飾されたポリマー GF のミクロ構造およびマクロ構造を示す。

【0041】

エポキシ化された天然ゴム (本明細書の以下において、H という) は、主たるポリマー鎖に沿って不規則に分散したエポキシ基を有する天然ゴムであって、「Ekoprene」の名称で販売されており；そのモルエポキシ化レベルは、25 % であり、そのムーニー粘度は、75 ± 15 である。

次いで、これを、以下の手順に従って、3, 4 -ジヒドロキシアリール基を保持する化合物である11-[エトキシ(ヒドロキシ)ホスホリル]ウンデシル3-(3, 4 -ジヒドロキシフェニル)プロパノエートとの反応によって修飾する。

20 g の G、6.04 g の 11-[エトキシ(ヒドロキシ)ホスホリル]ウンデシル3-(3, 4 -ジヒドロキシフェニル)プロパノエートおよび500 mL のトルエンを、1 ツ口の丸底フラスコに添加する。反応媒体を、磁気的に攪拌し、90 で 24 時間、加熱する。反応の終わりに、修飾されたポリマー (本明細書の以下において、HF という) を、オープン中で乾燥し、次いで、1 L のエタノール中で、24 時間攪拌する。ろ過後、修飾されたポリマーを、オープン中、60 で 8 時間、乾燥させる。

表 5 に、修飾されたポリマー HF のミクロ構造およびマクロ構造を示す。

【表 7】

表5

官能性ジエンポリマー	GF	HF
Mn	2600	>150000
Mw	4500	>650000
ジヒドロキシアリール基 (mol%)	4.7	4
(meq/g)	0.54	0.48

【0042】

I I . 1 . 4 - 3, 4 -ジヒドロキシアリール基を保持し、求核性官能基も保持する化合物である3, 4 -ジヒドロキシヒドロ桂皮酸との反応による， -ジヒドロキシリ化ポリブタジエンの修飾による：

修飾反応において使用する， -ジヒドロキシリ化ポリブタジエンは、Cray V alloy からの Poly Bd R 20 LM であり、本明細書の以下において、J という。これを、以下の手順に従って、修飾する：

20.0 g の Poly Bd R 20 LM、8.05 g (2.6 当量) の 3, 4 -ジヒドロキシヒドロ桂皮酸、0.42 g (0.1 当量) の p -トルエンスルホン酸および 250 mL のトルエンを、1 ツ口の丸底フラスコに添加する。丸底フラスコに、ディーンスター

10

20

30

40

50

ーク装置を取り付け、次いで、混合物を、140で48時間、攪拌する。

反応の終わりに、トルエンを、真空下、蒸発させることによって除去する。次いで、テレケリックポリブタジエンを、ジクロロメタンに溶解し；2回の連続の水性抽出は、過剰の3,4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸、およびp-トルエンスルホン酸の除去を可能にする。ジクロロメタン相を、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。その後、ジクロロメタンを、真空下、蒸発させることによって除去する。表6に、修飾されたポリマーJFのミクロ構造およびマクロ構造を示す。

【表8】

表6

官能性ジエンポリマー	JF
Mn	3750
Mw	29100
ジヒドロキシアリール基 (mol%)	1.8
(meq/g)	0.46

10

【0043】

I I . 2 - ゴム組成物の調製：

20

ミクロ構造、マクロ構造およびポリマーマトリックス中で使用される官能性ジエンポリマー含量のために、調製されたゴム組成物は、ポリマーマトリックスと区別される。全てのゴム組成物について、ポリマーマトリックスは、天然ゴムおよび官能性ジエンポリマーの混合物からなり、官能性ジエンポリマーは、ポリマーマトリックスの10、15または25質量%を占める。ポリマーマトリックス中で使用される官能性ジエンポリマーおよびその含量を、表7～表9に示す。

【0044】

ゴム組成物を調製するために、補強充填剤を、本明細書の以下に記載する手順に従って、ポリマーマトリックス、カーボンブラック(N326)および架橋系のペルオキシド(ジクミルペルオキシド)に組み込む。カーボンブラックの含量は、ポリマーマトリックス100部あたり50部であり、ペルオキシドの含量は、ポリマーマトリックス100部あたり5部である。

30

天然ゴム、カーボンブラックおよび官能性ジエンポリマーを、内部ミキサー(最終充填度：約70容量%)に添加し、ここで、初期の容器温度は、約60である。次いで、最高「滴下」温度が約150に達するまで、熱機械的操作を行う(非生産段階)。得られた混合物を回収し、冷却し、次いで、架橋系を、30で外部ミキサー(ホモフィニッシャー)にて添加し、全てを混合した(生産段階)。

【0045】

I I . 3 - 試験片の調製：

40

ゴム組成物と補強材の間の結合の品質は、補強材を、架橋されたゴム組成物から引き出すのに必要な力を測定する試験によって決定される。補強材は、個々のスレッドの部分の形態で存在する。この目的のために、試験片は、金属性表面に存在する第1の個々の金属補強スレッドおよび第2の架橋されたゴム組成物を含有するよう調製される。

段落I I . 2に記載するゴム組成物を、以下の手順に従って、試験片を作製するために使用する。

硬化前に互いに適用された2つのプレートで構成される、ゴムのブロックを作製する。ブロックの2つのプレートは、同じゴム組成部からなる。個々のスレッドが、これらのシートのいずれかの側において、等しい距離で離れて、はみ出したまま、未加工の状態の2つのシートの間に捕捉されるのは、このブロックの製造中であり、個々のスレッドの末端は、この後の引張試験のために十分な長さを有する。次いで、個々のスレッドを含有する

50

ブロックは、目標とする試験条件に適合する型内に置かれ、当業者の裁量で放置され；例として、この場合において、ブロックを、160度、5.5トンの圧力下、組成物によって25分～60分で変化させた時間で硬化させる。

個々のスレッドは、そのままの（すなわち、覆われていない）鋼鉄、または真ちゅうもしくは青銅で覆われた鋼鉄である。これらの直径は、直径が1.30mmである青銅化されたスレッドは別として、1.75mmであり；真ちゅうコーティングの厚さは、200nm～1μmであり、青銅コーティングの厚さは、50nm～0.1μmである。

【0046】

調製された、得られた試験片のそれぞれについて、表7～表9に示す：

- 官能性ジエンポリマーAF、BF、CF、DF、EF、GF、HFおよびJFを使用した。 10

- ポリマーマトリックス中の官能性ジエンポリマーの質量分率

- 個々のスレッドの金属性表面の金属

それぞれの試験片は、数字の後に小文字で、例えば、1aと示す。1つの数字は、1つの官能性ジエンポリマーに対応する。小文字は、個々のスレッドの金属性表面の金属の種類を示す：aは真ちゅう、bは鋼鉄、およびcは青銅。

調製された、得られた試験片は、本発明によるゴム組成物の使用に対応する。

【0047】

I I . 4 - 結果：

接着試験：

硬化が完結すると、架橋したブロックおよび個々のスレッドからなる得られた試験片を、所定の速度および所定の温度で、各部分を個々に試験することを可能にするために（例えば、この場合において、100mm/分および周囲温度）、適切な引張試験機のジョーの間に置く。

接着レベルは、試験片からその部分を引き裂くための「引き裂き」力を測定することによって特徴付けられる。

【0048】

結果を、試験片と同一の個々のスレッドを含有し、ゴム組成物を含有する、対照と呼ぶ、対照の試験片に対して、ベースを100として表し、このポリマーマトリックスは、天然ゴムからなる（言い換えれば、ポリマーマトリックス中の官能性ジエンポリマーの質量分率は、対照のゴム組成物において0%である）。官能性ジエンポリマーが存在しないことを別にして、対照のゴム組成物は、本発明のゴム組成物のように、同じ手順に従って、製造される。対照の試験片は、他の試験片のように、同じ手順に従って、調製される。 30

任意に100に設定された対照の試験片の値よりも大きい値は、改善された結果、すなわち、対照の試験片の引き裂き力よりも大きな引き裂き力を示す。試験片に対して行われた試験から得られた、ベースを100とする引き裂き力の値を、ポリマーマトリックス中の官能性ジエンポリマーのレベルに従って、および個々のスレッドの性質に従って、表7～表9にまとめる。

【表9】

表7

試験片	1aおよび1b	2aおよび2b	3aおよび3b	4aおよび4b	5aおよび5b	6aおよび6b
質量分率10%	AF	BF	DF	EF	HF	JF
真ちゅう	3360	2320	2480	900	220	240
鋼鉄	2780	2840	3480	1460	1240	3160

10

20

30

40

【表10】

表8

試験片	7aおよび7b	8aおよび8b	9a,9bおよび9c	10a,10bおよび10c
質量分率15%	BF	CF	GF	JF
真ちゅう	2100	3240	980	560
鋼鉄	3300	2400	2700	3940
青銅			2360	1740

10

【表11】

表9

試験片	11aおよび11b	12aおよび12b
質量分率25%	AF	CF
真ちゅう	2320	2920
鋼鉄	2600	1920

【0049】

接着試験において、100よりも非常に大きい値を示す場合、本発明による組成物を含有する試験片は、大きく改善された引き裂き力を奏し、真ちゅう製および青銅製のもの、すなわち、鉄、銅、亜鉛またはスズを含むものについてのように、鋼鉄製のスレッド要素についても同様に良好である。

20

【0050】

改善された引き裂き抵抗は、官能性ジエンポリマーのミクロ構造およびマクロ構造に関わらず、全てのゴム組成物について観察される：

- 実際に、改善は、少なくとも2個のビシナルのヒドロキシル官能基によって置換された芳香族基の位置に関わらず、観察され；ポリマーJ Fでは、芳香族基は、鎖末端に保持され；ポリマーA F、B F、C F、D F、E F、G FおよびH Fポリマーでは、芳香族基は、鎖末端の外側にある；

30

- 改善は、官能性ジエンポリマーが、ポリブタジエン（J F）、ブタジエンコポリマー（D FおよびE F）、ポリイソプレン（G FおよびH F）またはイソプレンコポリマー（A F、B FおよびC F）である場合、観察される；

- 改善は、数千（A F、B F、C F、D FおよびJ F）～数万（D FおよびE F）または数十万（H F）の範囲の官能性ジエンポリマーに対して、幅広い範囲の数平均モル質量で、観察される。

金属とゴム組成物の間の接着の改善は、通常、ジエンエラストマーおよび鋼鉄または真ちゅうまたは青銅をベースとする複合材料の製造において必要である、任意の硫化工程が存在しない場合に観察されることを意味することも、注目に値する。

フロントページの続き

(72)発明者 ガヴァール - ロンシェ オディル

フランス 63040 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ 35

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 特表2011-508068 (JP, A)

特開2015-157957 (JP, A)

特表2013-534544 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 21/00

C08L 15/00

B60C 1/00