

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6866359号
(P6866359)

(45) 発行日 令和3年4月28日 (2021.4.28)

(24) 登録日 令和3年4月9日 (2021.4.9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G	10/02	(2006.01)	C O 8 G	10/02	
C O 7 F	7/18	(2006.01)	C O 7 F	7/18	W
C O 8 L	21/00	(2006.01)	C O 8 L	21/00	
C O 8 L	61/18	(2006.01)	C O 8 L	61/18	
C O 8 L	61/14	(2006.01)	C O 8 L	61/14	

請求項の数 9 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2018-515572 (P2018-515572)
 (86) (22) 出願日 平成28年9月23日 (2016.9.23)
 (65) 公表番号 特表2018-534389 (P2018-534389A)
 (43) 公表日 平成30年11月22日 (2018.11.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/072653
 (87) 国際公開番号 W02017/050953
 (87) 国際公開日 平成29年3月30日 (2017.3.30)
 審査請求日 令和1年9月24日 (2019.9.24)
 (31) 優先権主張番号 1559070
 (32) 優先日 平成27年9月25日 (2015.9.25)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
フランス (FR)
 (31) 優先権主張番号 1559073
 (32) 優先日 平成27年9月25日 (2015.9.25)
 (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 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 プラス デ カ
 ルム-デショー 23 ラドゥー マニユ
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物の補強用フェノール-アルデヒド樹脂の製造のためのシリル化芳香族ポリフェノール誘導体の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム組成物の補強用の芳香族ポリフェノール誘導体と芳香族アルデヒドとをベースとするフェノール-アルデヒド樹脂の製造のための、少なくとも2個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも1個の芳香環を含み、少なくとも1個の芳香族を含み、少なくとも1個の前記-O-Z基に対する2つのオルト位置が置換されてなく、各-O-Z基が-O-Si(R₁R₂R₃)基(ここで、R₁、R₂、R₃は、互いに独立して、炭化水素ベースの基または置換炭化水素ベースの基を示す)を示す芳香族ポリフェノール誘導体の使用。

【請求項 2】

前記芳香族ポリフェノール誘導体と前記芳香族アルデヒドとをベースとする前記フェノール-アルデヒド樹脂の架橋において遅延段階を生成するための、請求項1記載の芳香族ポリフェノール誘導体の使用。

【請求項 3】

温度の上昇に伴ってゴム組成物の剛性を維持するためのフェノール-アルデヒド樹脂における、請求項1または2記載の芳香族ポリフェノール誘導体の使用。

【請求項 4】

前記芳香族アルデヒドが、1,4-ペンゼンジカルボキシアルデヒド、フルフルアルデヒド、2,5-フランジカルボキシアルデヒドおよびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる、請求項2または3記載の芳香族ポリフェノール誘導体の使用。

【請求項 5】

10

20

各 R_1 、 R_2 、 R_3 基が、互いに独立して、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、シクロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選ばれる基を示す、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の芳香族ポリフェノール誘導体の使用。

【請求項 6】

前記芳香環が、3個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持している、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の芳香族ポリフェノール誘導体の使用。

【請求項 7】

各-O-Z基に対する2つのオルト位置が、置換されていない、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の芳香族ポリフェノール誘導体の使用。

【請求項 8】

前記または各芳香環が、ベンゼン環である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の芳香族ポリフェノール誘導体の使用。

【請求項 9】

前記芳香族ポリフェノール誘導体が、下記の成分をベースとする事前縮合樹脂である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の組成物：

- 少なくとも2個のヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも1個の芳香環を含み、少なくとも1個の前記ヒドロキシル官能基に対する2つのオルト位置は置換されていない少なくとも1種の芳香族ポリフェノール；および

- 前記事前縮合樹脂の縮合の終わりに反応性を維持している前記事前縮合樹脂のヒドロキシル官能基が-O-Z基で置換されている少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む少なくとも1種の化合物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ゴム組成物の補強用のフェノール-アルデヒド樹脂の製造のための芳香族ポリフェノール誘導体の使用に関する。

タイヤの数種の部品において、そのタイヤの微小歪み中に高い剛性を有するゴム組成物を使用することは知られている。微小歪みに対する抵抗性は、タイヤが受ける応力に対して応答するためにタイヤが有しなければならない性質の1つである。

高剛性は、濃縮加硫系と称されている、即ち、特に、比較的高含有量のイオウおよび加硫促進剤を含むものを使用することによって得ることができる。

にもかかわらず、そのような濃縮加硫系は、上記組成物の未硬化エージングに悪影響を及ぼす。即ち、上記組成物が半製品、例えばゴムストリップの形にある場合、イオウは、上記半製品の表面へ移行し得る。この現象は、ブルーミングと称し、長期保存中の半製品のグリーントック(green tack)に対して悪影響をもたらす、結果として、タイヤ製造中の半製品間の接着性の低下を伴う。

さらにまた、濃縮加硫系を含有する未硬化組成物の保存は、加硫中の組成物の遅延段階、即ち、加硫開始前の時間の短縮に至る傾向を有する。結果として、上記組成物は、ある種の成形工具内では早期に硬化を開始し、加硫速度は変化し、且つ加硫効率は低下する傾向にある。

また、そのような濃縮加硫系は、硬化状態でのエージングに悪影響を及ぼし、事実、硬化組成物の機械的性質の悪化が、特に、例えば破断点伸びの限界値において観察される。

他方では、高剛性は、補強用充填剤の含有量を増大させることによって得ることができる。

にもかかわらず、知られている通り、充填剤の含有量を増加することによってゴム組成物の剛性を増大させることは、タイヤのヒステリシス特性、ひいては、転がり抵抗特性に悪影響を及ぼし得る。しかしながら、タイヤの転がり抵抗性を低下させて燃料消費を低減し、ひいては環境を保全することは継続している目標である。

最後に、高剛性は、WO 02/10269号に開示されているようなある種の補強用樹脂を上記組成物中に混入させることによって得ることができる。

10

20

30

40

50

【0002】

通常、剛性の増大は、メチレン受容体/供与体系をベースとする補強用樹脂を混入させることによって得られる。用語「メチレン受容体」および「メチレン供与体」は、当業者にとって周知であり、一緒に反応して、縮合により、一方では補強用充填剤/エラストマーネットワークによって、他方ではエラストマー/イオウネットワーク(架橋剤がイオウである場合)によって重ね合せ且つ浸透状に三次元補強用樹脂を生成し得る化合物を示すのに広汎に使用されている。メチレン受容体は、この受容体を架橋または硬化させ得、また、「メチレン供与体」としても一般に知られている硬化剤と結合させる。そのようなメチレン受容体および供与体の例は、WO 02/10269号に記載されている。

タイヤ用のゴム組成物において通常使用するメチレン供与体は、ヘキサメチレントラミン(HMTと略称されている)またはヘキサメトキシメチルメラミン(HMMMまたはH3Mと略称される)またはヘキサエトキシメチルメラミンである。

タイヤ用のゴム組成物において通常使用するメチレン受容体は、事前縮合フェノール樹脂である。

にもかかわらず、メチレン受容体として通常使用するフェノール樹脂とメチレン供与体としてのHMTまたはH3Mとの組合せは、上記ゴム組成物の加硫中にホルムアルデヒドを発生させる。しかしながら、ゴム組成物からのホルムアルデヒドは、これらの化合物の環境インパクトおよびこのタイプの化合物に関する法規、特に、ヨーロッパ法規の最近の展開のために、長期に亘って低減するまたは削減さえすることが望ましい。

【0003】

本発明の目的は、低い環境インパクトを有する化合物によってゴム組成物を補強することを可能にすることである。

この目的のため、本発明の1つの主題は、ゴム組成物の補強用のフェノール-アルデヒド樹脂の製造のための、少なくとも2個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも1個の芳香環を含み、少なくとも1個の前記-O-Z基に対する2つのオルト位置は置換されてなく、各-O-Z基は、互いに独立して、-O-Si(R₁R₂R₃)基(ここで、R₁、R₂、R₃は、互いに独立して、炭化水素ベースの基または置換炭化水素ベースの基を示す)を示す芳香族ポリフェノール誘導体の使用である。

上記芳香族ポリフェノール誘導体と上記ポリアルデヒドの組合せは、上記メチレン供与体HMTまたはH3Mを含む通常のゴム組成物と比較して、また、補強用樹脂を含まないゴム組成物と比較して同等な或いは低歪みにおいて大いに改良された剛性を有するゴム組成物を取得することを、従って、補強用フェノール-アルデヒド樹脂がゴム組成物の架橋において製造されるまたは形成される(これら2つの用語は同義である)ゴム組成物を補強することを可能にしている。

【0004】

本発明によれば、上記補強用フェノール-アルデヒド樹脂は、上記芳香族ポリフェノール誘導体とアルデヒドとをベースとし、上記ゴム組成物において、特にこのゴム組成物の架橋において、架橋によって、例えば加硫または硬化によって、その場で製造される。

本出願人は、研究中に、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体が好都合にもこの芳香族ポリフェノール誘導体とアルデヒドとをベースとするフェノール-アルデヒド樹脂の早期架橋を回避することを可能にすることを発見した。特に、ある種の補強用樹脂、特に上記芳香族ポリフェノールと上記アルデヒドとをベースとするものの使用に関連する1つの問題は、早期に架橋するその能力である。実際に、対応する芳香族ポリフェノールと対応するアルデヒドとをベースとするこれらの補強用樹脂の成分を含む組成物を製造する工程後、上記組成物を、例えばシートまたはスラブの形で、例えば、カレンダー加工によって成形するか、或いは押出加工されて、例えば、ゴム形状要素を形成する。それでも、急速に架橋する能力のため、対応する芳香族ポリフェノールと対応するアルデヒドとをベースとするこれらの補強用樹脂は架橋し、上記組成物を剛性化し、上記ゴム組成物の成形を妨害し得る。

実際に、上記芳香族ポリフェノール誘導体および上記アルデヒドは、対応する芳香族ポ

10

20

30

40

50

リフェノールおよび対応するアルデヒドよりも急速に反応しない。この反応速度は、時間の関数として、レオメトリートルクの変化を測定することによって定量し得る。この変化は、特にフェノール-アルデヒド樹脂の架橋に続く組成物の剛性化を説明している。上記芳香族ポリフェノール誘導体および上記アルデヒドを含む第1の組成物と対応する芳香族ポリフェノールおよび対応するアルデヒドを含む第2の組成物のレオメトリートルクの変化の比較から、上記芳香族ポリフェノール誘導体が上記芳香族ポリフェノールと上記アルデヒドの間の直接反応に対して上記フェノール-アルデヒド樹脂の架橋を遅延させることを可能にすることがわかる。

【0005】

本発明後に本発明者らは、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体が対応する芳香族ポリフェノールの前駆体であり且つ対応する芳香族ポリフェノールの前駆体が、水素以外である各-O-Z基のZ基のために上記フェノール-アルデヒド樹脂の早期架橋を回避することを可能にするという仮定を提唱した。特に、各-O-Z基のZ基は、本発明者らの仮定に従って、所定の反応条件の下でヒドロキシル官能基の形成、従って対応する芳香族ポリフェノールの形成を可能にする一時的な保護基として作用する。この形成が可能である所定の反応条件は、圧力、温度或いは反応媒体中に存在する化学種に依存する。これらの反応条件は、上記-O-Z基に依存し、容易に決定可能であり、当業者に知られてさえもいる。例えば、そのような反応条件は、80 以上、好ましくは100 以上、さらに好ましくは120 以上の温度にゴム組成物を加熱することである。

【0006】

このように、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体および上記アルデヒドは、対応する芳香族ポリフェノールおよび対応するアルデヒドよりも急速に反応することがない。この反応速度は、時間の関数として、レオメトリートルクの変化を測定することによって定量し得る。この変化は、特に上記フェノール-アルデヒド樹脂の架橋に続く組成物の剛性化を説明している。本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体および上記アルデヒドを含む第1の組成物と対応する芳香族ポリフェノールおよび対応するアルデヒドを含む第2の組成物のレオメトリートルクの変化の比較から、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体が上記芳香族ポリフェノールと上記アルデヒドの間の直接反応に対して上記フェノール-アルデヒド樹脂の架橋を遅延させることを可能にすることがわかる。

上記-O-Z基は、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体と上記アルデヒド間の反応がフェノール-アルデヒド樹脂の架橋を可能にするようなものである。好ましくは、上記-O-Z基は、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体と上記アルデヒド間の反応が対応する芳香族ポリフェノール(-O-Z基の代わりにヒドロキシル基を含む)と同じアルデヒドとをベースとするフェノール-アルデヒド樹脂と同じ反応条件、好ましくは同じ温度反応条件下でフェノール-アルデヒド樹脂の架橋を可能にするようなものである。通常、温度は、120、好ましくは140 以上である。

【0007】

さらにまた、上記アルデヒドと本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体の特定の組合せは、温度上昇に伴って上記ゴム組成物の優れた剛性維持を得ることを可能にし、この維持は補強用樹脂を含まないゴム組成物よりも、ほとんどの実施態様において大きい。また、上記アルデヒドとこの芳香族ポリフェノール誘導体の特定の組合せは、温度上昇に伴って上記ゴム組成物の優れた剛性維持を得ることを可能にし、この維持はHMTまたはH3Mメチレン供与体を含む通常のゴム組成物と同等であるまたはある種の実施態様においてはより大きい。すでに上で説明したように、本発明後に本発明者らは本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体(-O-Z基の代わりにヒドロキシル基を含む)が対応する芳香族ポリフェノール前駆体であるという仮定を提唱した。すでに上で説明したように、これは、遅延後、芳香族ポリフェノール誘導体(-O-Z基の代わりにヒドロキシル基を含む)から1個以上のヒドロキシル官能基を生成する反応のために上記フェノール-アルデヒド樹脂の早期架橋を回避することを可能にする。特に、上記-O-Z基は、本発明者らの仮定に従って、所定の反応条件下でヒドロキシル官能基の形成を可能にする一時的な保護基として作用する(言い換

10

20

30

40

50

えれば上記誘導体に対応する芳香族ポリフェノールの再生)。上記芳香族ポリフェノールを再生するのにかかる時間は、非常に短時間、例えば、1分程度でさえ、より均一な架橋、従って上記フェノール-アルデヒド樹脂のより良好な温度抵抗性を有するフェノール-アルデヒド樹脂を得ることを可能にする反応混合物において上記アルデヒドと上記芳香族ポリフェノール誘導体(-O-Z基の代わりにヒドロキシル基を含む)とのより良好な分散を可能にする。

【0008】

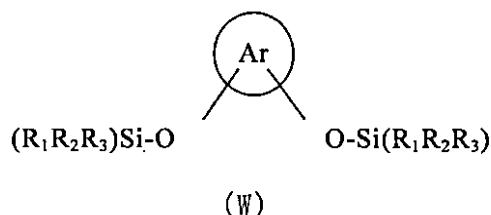
名称「芳香族ポリフェノール誘導体」は、「芳香族ポリフェノール誘導体」と称するこの化合物と対応する芳香族ポリフェノールの間に存在する構造的類似性のために使用する。特に、上記芳香族ポリフェノール誘導体は、対応する芳香族ポリフェノールに類似の構造を有するが、少なくとも2つのヒドロキシル官能基の水素がZ基によって置換されている。

10

【0009】

従って、下記に示した本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体として一般式(W)を定義することが可能である：

【化1】



20

(式中、Arは、芳香環である)。

【0010】

本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体は、それが上記アルデヒドとの反応を可能にするヒドロキシル官能基を含む事前縮合樹脂であり得ることを意味するものと理解されてはならない。ある種の好ましい実施態様において、すべての上記-O-Z基は、同一である。しかしながら、他の実施態様においては、少なくとも2個の-O-Z基が異なる。

一時的な保護基として、各-O-Z基は、好ましくは、上記アルデヒドに関して反応性である官能基を含まない。記載されている種々の実施態様において、各 R_1 、 R_2 、 R_3 基は、好ましくは、上記アルデヒドに関して反応性である官能基を含まない。

30

一時的な保護基として、各-O-Z基は、好ましくは、上記ゴム組成物の他の成分に関して反応性である官能基を含まない。記載されている種々の実施態様において、各 R_1 、 R_2 、 R_3 基は、好ましくは、上記ゴム組成物の他の成分に関して反応性である官能基を含まない。

反応性官能基は、ここでは、上記芳香族ポリフェノールの再生に必要な反応条件下および上記フェノール-アルデヒド樹脂の架橋に必要な反応条件下で反応する官能基を意味すると理解される。

好ましくは、各-O-Z基のモル質量は、 $1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下である。典型的には、各-O-Z基のモル質量は、 $15\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ と $1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ の間、好ましくは $15\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ と $500\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ の間である。

40

「互いに対してメタ位置」とは、上記-O-Z基が上記芳香環の1個の他の炭素によって互いに分離されている上記芳香環の炭素によって担持されていることを意味するものとする。

【0011】

「官能基に対するオルト位置」とは、その官能基を担持している芳香環の炭素に直接隣接している芳香環の炭素によって占められた位置を意味するものとする。

本発明に関連して、説明に挙げた炭素ベースの生成物は、化石またはバイオベース由来のものであってもよい。後者の場合、これらは、部分的にまたは完全にバイオマスから得られてもよくまたはバイオマスから得られる再生可能な出発材料から得られてもよい。

50

「ベースとする樹脂」なる表現は、勿論、この樹脂において使用する各種ベース構成成分の混合物および/または反応生成物を含む樹脂を意味するものとして理解すべきであり、これらのベース構成成分の一部が上記組成物、複合体またはタイヤの製造方法の各種段階において、特に、硬化段階において、互いにまたはそれらベース構成成分の中間化学周辺物と少なくとも部分的に反応し得るか或いは反応するように意図することができる。従って、このアルデヒドの前駆体から誘導されるアルデヒドを準備することもできる。例えば、アルデヒドとしてホルムアルデヒドを使用するとすれば、ホルムアルデヒドの前駆体はヘキサメチレンテトラミン(HMT)である。

【0012】

このように、本発明は、本発明に従う少なくとも1種の芳香族ポリフェノール誘導体と少なくとも1種のアルデヒドとをベースとした少なくとも1種のフェノール-アルデヒド樹脂を含むゴム組成物を製造することを可能にする。

10

また、本発明は、本発明に従う少なくとも1種の芳香族ポリフェノール誘導体および少なくとも1種のアルデヒドを含むゴム組成物を製造することを可能にする。

また、本発明は、本発明に従う少なくとも1種の芳香族ポリフェノール誘導体および少なくとも1種のアルデヒドを混合する工程を含む、ゴム組成物を製造する方法を実施することを可能にすることができる。

好ましくは、混合工程において、少なくとも1種のエラストマーも上記組成物に混合される。

また、本発明は、下記工程を含む、ゴム組成物を硬化状態において製造する方法を実施することを可能にすることができる：

20

- 本発明に従う少なくとも1種の芳香族ポリフェノール誘導体および少なくとも1種のアルデヒドを混合する工程を含む、ゴム組成物を未硬化状態において製造する工程：

- その後、上記ゴム組成物を未硬化状態において成形する工程、
- その後、このゴム組成物を加硫し、その間に本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体と上記アルデヒドとをベースとするフェノール-アルデヒド樹脂を架橋させる工程。

【0013】

或いは、加硫又は硬化による架橋の工程は、イオウ以外の架橋系を使用する架橋の工程によって置き換えてもよい。

上で説明したように、本発明者らは、例えば、架橋または硬化による、架橋工程において、上記フェノール-アルデヒド樹脂を架橋させる前に、下記の工程を実施する仮定を提唱した：

30

- 上記芳香族ポリフェノールの誘導体から、芳香環上に、少なくとも2個のヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位置に形成し、少なくとも1個の前記ヒドロキシル官能基に対する2つのオルト位置が置換されてなく、各ヒドロキシル官能基が各-O-Z基から得られる芳香族ポリフェノールを形成する工程、および

- 上記芳香族ポリフェノールおよび上記アルデヒドから出発してフェノール-アルデヒド樹脂を架橋させる工程。

従って、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体の使用は、通常のゴム組成物と比較して低歪みにおいて非常に改良された剛性を有するゴム組成物を取得することも可能にしている。

40

【0014】

ゴム組成物とは、その組成物がエラストマーまたはゴム(これら2つの用語は同義である)と少なくとも1種の他の成分を含むことを意味するものとする。従って、ゴム組成物は、少なくともその他の成分を分散させているエラストマーまたはゴムのマトリックスを含む。ゴム組成物は、未硬化(非架橋)状態においては塑性状態に、そして、硬化(架橋)状態においては弾性状態にあるが、決して液体状態にはならない。ゴム組成物は、エラストマーラテックスと混同してはならない、エラストマーラテックスは、液体溶媒、一般的には水と、この液体溶媒中に分散させてエマルジョンを形成するようにした少なくとも1種のエラストマーまたはゴムとを含む液状の組成物である。従って、上記ゴム組成物は、水

50

性接着剤組成物ではない。

このように、上記ゴム組成物は、少なくとも1種(即ち、1種以上)のフェノール-アルデヒド樹脂を含み；このフェノール-アルデヒド樹脂は、少なくとも1種(即ち、1種以上)のアルデヒドと少なくとも1種(即ち、1種以上)の本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体をベースとし、これらの構成成分を以下で詳細に説明する。

本説明においては、特に明確に断らない限り、百分率(%)は、全て質量パーセントである。頭字語「phr」は、エラストマー100質量部当りの質量部を意味する。

さらにまた、「aとbの間」なる表現によって示される値の範囲は、いずれも、aよりも大きくからbよりも小さいまでに及ぶ値の範囲を示し(つまり、終点aとbは排除される)、一方、「a~b」なる表現によって示される値の範囲は、いずれも、終点「a」から終点「b」までに及ぶ値の範囲を意味する、つまり、終点「a」および「b」を包含する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明に従う大型タイプの車両用のタイヤの半径断面を略図的に示している(特定の縮尺に従っていない)。

【図2A】誘導体(5)の¹H NMRスペクトルを示す

【図2B】組成物I1、T0、T1およびT2のレオメトリートルクの変化を示す。

【図3A】誘導体(6)の¹H NMRスペクトルを示す

【図3B】組成物I2、T0、T1およびT2のレオメトリートルクの変化を示す。

【図4A】誘導体(7)の¹H NMRスペクトルを示す

【図4B】組成物I3、T0、T1およびT2のレオメトリートルクの変化を示す。

【0016】

本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体の使用

本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体は、少なくとも2個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも1個の芳香環を含み、少なくとも1個のこれら-O-Z基に対する2つのオルト位置は置換されていない。

本発明の1つの実施態様において、上記芳香族ポリフェノール誘導体は、例えば、下記に説明しているように、上記芳香族ポリフェノール誘導体とアルデヒドとをベースとするフェノール-アルデヒド樹脂の架橋において遅延段階を生成するために使用する。

もう1つの実施態様において、上記芳香族ポリフェノール誘導体は、温度上昇に伴ってゴム組成物の剛性を維持するためにフェノール-アルデヒド樹脂において使用する。

【0017】

本発明によれば、上記芳香族ポリフェノール誘導体は、1つの実施態様において、少なくとも2個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持する1個以上の芳香環、これらの芳香環の少なくとも1個、または各芳香環さえも含む単純な芳香族ポリフェノール誘導体分子であることができ、少なくとも1個のこれら-O-Z基に対する2つのオルト位置は置換されていない。

そのような単純分子は、繰り返し単位を含まない。

【0018】

本発明によれば、芳香族ポリフェノール誘導体は、もう1つの実施態様において、下記成分をベースとする事前縮合樹脂であってもよい：

- 少なくとも2個のヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも1個の芳香環を含み、少なくとも1個の前記ヒドロキシル官能基に対する2つのオルト位置は置換されていない少なくとも1種の芳香族ポリフェノール；および

- 少なくとも1個のアルデヒド官能基を含み、上記事前縮合樹脂の縮合の終わりに遊離する上記事前縮合樹脂のヒドロキシル官能基が-O-Z基によって置換されている少なくとも1種の化合物。

【0019】

芳香族ポリフェノールをベースとするそのような事前縮合樹脂は、本発明に従うものであり、上記で説明した簡単な分子と異なり、繰り返し単位を含む。この場合には、繰り返

10

20

30

40

50

し単位は、少なくとも2個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも1種の芳香環を含み、少なくとも1個のこれら-O-Z基に対する2つのオルト位置は置換されていない。この実施態様において、事前縮合樹脂の形で上記芳香族ポリフェノール誘導体を形成するために、少なくとも2個の-OHヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも1個の芳香環を含み、少なくとも1個の前記-OHヒドロキシル官能基に対する2つのオルトの位置は置換されていない芳香族ポリフェノールをベースとする上記事前縮合樹脂を形成させ、この事前縮合樹脂は、上記事前縮合樹脂の縮合の終わりに遊離した各ヒドロキシル官能基から上記-O-Z基を形成することを可能にする化合物と反応させる。

【0020】

10

もう1つの実施態様において、上記芳香族ポリフェノール誘導体は、単純分子を形成する芳香族ポリフェノールの誘導体と芳香族ポリフェノールをベースとする事前縮合樹脂との混合物であり、上記事前縮合樹脂の縮合の終わりに遊離する上記事前縮合樹脂の上記ヒドロキシル官能基が-O-Z基によって置換されている。

続く特定の実施態様においては、上記芳香族ポリフェノール誘導体の1個以上の芳香環が記載されている。明確にするため、「芳香族ポリフェノールの誘導体」は、その単純分子の形で本明細書に記載されている。その場合、対応する誘導体の由来の芳香族ポリフェノールは、縮合させることができ、部分的に繰り返し単位を定義する。事前縮合樹脂の特徴は、後に詳述する。

【0021】

20

有利には、各 R_1 、 R_2 、 R_3 基は、互いに独立して、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、シクロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選ばれる基を示す。

好ましくは、各 R_1 、 R_2 、 R_3 基は、互いに独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、アリル基およびビニル基からなる群から選ばれる基を示す。

さらにより好ましくは、各 R_1 、 R_2 、 R_3 基は、互いに独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アリル基およびビニル基からなる群から選ばれる基を示す。

上記の実施態様において、プロピル基は、式- C_3H_7 の基を含む。これらの基は、n-プロピルおよびイソプロピルである。

上記の実施態様において、ブチル基は、式- C_4H_9 の基を含む。これらの基は、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基およびtert-ブチル基である。

30

上記の実施態様において、アリール基は、水素原子が取り除かれた芳香環を含む。例えば、アリール基は、ベンゼン C_6H_6 から得られる C_6H_5 基である。アリール基の他の例は、フラン C_4H_4O から得られる C_4H_3O 基である。

【0022】

好ましい実施態様において、上記芳香環は、3個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持する。

各-O-Z基に対する2つのオルト位置は、好ましくは置換されていない。これは、-O-Z基を担持する炭素原子(オルト位置に)の両側に位置する2つの炭素原子が水素原子のみを担持することを意味するものである。

40

さらにより好ましくは、上記芳香環の残余部は、置換されていない。このことは、上記芳香環の残余部のその他の炭素原子(-O-Z基を担持する炭素原子以外のもの)が水素原子のみを担持することを意味するものである。

1つの実施態様において、上記芳香族ポリフェノール誘導体は、複数個の芳香環を含み、これらの各々の少なくとも2個は少なくとも2個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持し、少なくとも1個の前記芳香環の-O-Z基に対する2つのオルト位置は置換されていない。

好ましい実施態様において、上記芳香環の少なくとも1個は、3個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持する。

少なくとも1個の上記芳香環の各-O-Z基に対する2つオルト位置は、好ましくは置換さ

50

れていない。

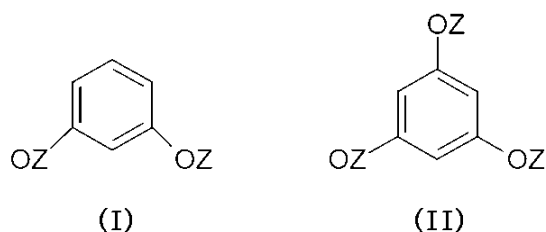
さらにより好ましくは、各芳香環の各-O-Z基に対する2つのオルト位置は、置換されていない。

有利には、上記芳香環または各芳香環はベンゼン環である。

【0023】

特に、1個のみの芳香環を含む本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体の例としては、構造式のレゾルシノールの誘導体およびフロログルシノールの誘導体を挙げることができる：

【化2】

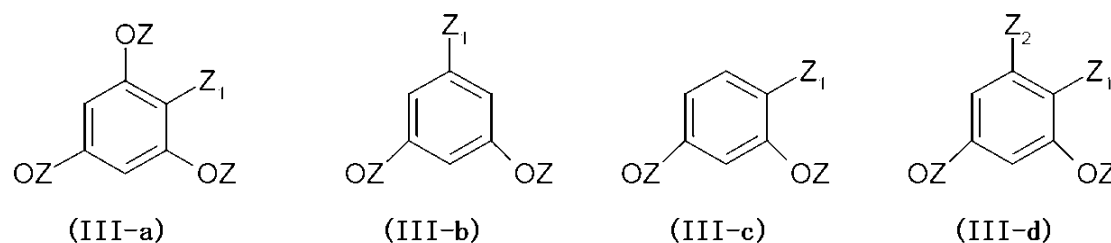


10

【0024】

例えば、上記芳香族ポリフェノールが複数個の芳香環を含む場合、これらの芳香環の少なくとも2個は、同一または異なるものであって、一般式の芳香環から選ばれる：

【化3】



20

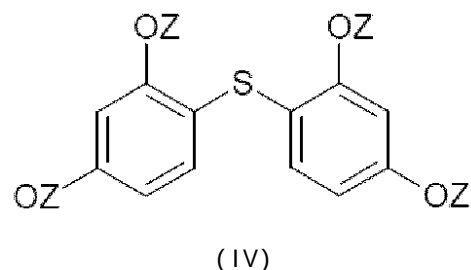
(式中、 Z_1 および Z_2 符号は、同一または異なるものであって、同じ芳香環上に複数個の Z_1 および Z_2 が存在する場合、上記芳香族ポリフェノール誘導体の残余部に少なくともこれら2個の芳香環を結合させる原子(例えば、炭素、イオウまたは酸素)または定義によれば、少なくとも2価の結合基を示す)。

30

【0025】

本発明に従う芳香族ポリフェノールのもう1つの例は、下記の構造式を有する2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフィドである：

【化4】

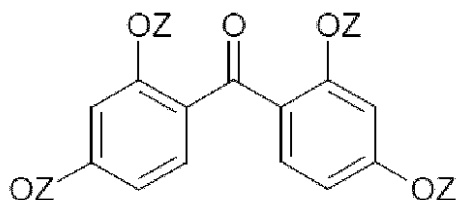


40

【0026】

本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体のもう1つの例は、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルベンゾフェノンの誘導体、下記の構造式の誘導体である：

【化5】



(V)

【0027】

各芳香族ポリフェノール誘導体IVおよびVは2個の芳香環を含む本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体(式III-cを有する)であって、これらポリフェノールの各々は、少なくとも2個(この場合は2個)のヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位置に担持していることに留意されたい。

10

式III-bに従う少なくとも1個の芳香環を含む本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体の場合、少なくとも1個の芳香環の各-O-Z基に対する2つのオルト位置は置換されていないことに留意されたい。式III-bに従う複数の芳香環を含む本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体の場合、各芳香環の各-O-Z基に対する2つのオルト位置は置換されていない。

本発明の1つの実施態様によれば、本発明に従う芳香族ポリフェノールは、上記で説明した式(I)、(II)、(IV)、(V)の芳香族ポリフェノール誘導体、さらにこれらの芳香族ポリフェノール誘導体の混合物からなる群から選ばれる。特に有利な実施態様においては、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体は、芳香族ポリフェノール誘導体(II)である。

20

1つの実施態様において、上記芳香族ポリフェノール誘導体は、本出願に記載した実施態様のいずれか1つに記載したように少なくとも1種の芳香族ポリフェノールをベースとする事前縮合樹脂を含み、上記事前縮合樹脂の縮合の終わりに遊離した上記事前縮合樹脂のヒドロキシル官能基は-O-Z基によって置換されている。

【0028】

この事前縮合樹脂は、有利には、下記の成分をベースとする：

- 上で定義したように、好ましくは、レゾルシノール、フロログルシノール、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフィド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンおよびその混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の芳香族ポリフェノール；および

30

- 少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む少なくとも1種の化合物。

少なくとも1個のアルデヒド官能基を含み、前記芳香族ポリフェノールと反応する化合物は、下記で定義されるようなアルデヒドであってもよい。有利には、少なくとも1個のアルデヒド官能基を含む前記化合物は、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフルアルデヒド、2,5-フランジカルボキシアリド、1,4-ベンゼンジカルボキシアリド、1,3-ベンゼンジカルボキシアリド、1,2-ベンゼンジカルボキシアリドおよびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる。

従って、芳香族ポリフェノールをベースとする事前縮合樹脂において、繰り返し単位は少なくとも2つのヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも1個の芳香環を含み、事前縮合樹脂の縮合前に置換されてなかった上記芳香環の炭素原子の少なくとも1個は他の単位に接続している。

40

【0029】

上記事前縮合樹脂の中心の芳香族ポリフェノール以外の化合物にかかわらず、この事前縮合樹脂は、遊離ホルムアルデヒドを含まない。特に、上記事前縮合樹脂が以前に記載されている芳香族ポリフェノールとホルムアルデヒドとをベースとする場合でさえ、上記ホルムアルデヒドが上記芳香族ポリフェノールとすでに反応しているので、上記事前縮合樹脂は次の工程で本発明に従うアルデヒドと反応させることができる傾向にある遊離のホルムアルデヒドを含まない。

50

また、上記芳香族ポリフェノール誘導体は、遊離の芳香族ポリフェノール誘導体分子と芳香族ポリフェノールをベースとする事前縮合樹脂の混合物を含むこともでき、上記事前縮合樹脂の縮合の終わりに遊離する事前縮合樹脂のヒドロキシル官能基は-O-Z基で置換されている。特に、上記芳香族ポリフェノール誘導体は、フロログルシノール誘導体とフロログルシノールをベースとする事前縮合樹脂の混合物を含むこともでき、上記事前縮合樹脂の縮合の終わりに遊離する上記事前縮合樹脂のヒドロキシル官能基は-O-Z基で置換されている。

続く-O-Z基の定義は、その単純分子または事前縮合樹脂の形での芳香族ポリフェノール誘導体に等しくあてはまる。

【 0 0 3 0 】

ゴム組成物

上記組成物の使用に応じて、0.1から25phrまでの範囲のアルデヒドの量を使用する。同様に、0.1から25phrまでの範囲の芳香族ポリフェノール量を使用する。

ある種の実施態様においては、[アルデヒド]:[芳香族ポリフェノール誘導体]モル比は、3:1から1:1まで、有利には3:1から1.5:1まで変動することが有利である。

上記組成物から製造されている使用によっては、上記ゴム組成物は、硬化状態において、1998年の規格AS TM D 412(試験標本C)に従って測定して、10MPa以上、好ましくは20MPa以上、さらに好ましくは30MPa以上、より好ましくは40MPa以上、さらにより好ましくは60MPa以上の10%伸びにおける割線モジュラス、即ち、MA10を有する。

上記ゴム組成物は、好ましくは、ジエンエラストマーを含む。

「ジエン」タイプのエラストマーまたはゴム(これら2つの用語は同義である)とは、一般に、ジエンモノマー(2個の共役型または非共役型炭素・炭素二重結合を担持するモノマー)に少なくとも部分的に由来する1種以上のエラストマー(即ち、ホモポリマーまたはコポリマー)を意味するものとする。

特に好ましくは、上記ゴム組成物のジエンエラストマーは、ポリブタジエン(BR)、合成ポリイソブレン(IR)、天然ゴム(NR)、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エラストマーの混合物からなる群から選ばれる。そのようなコポリマーは、さらに好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)、イソブレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)およびそのようなコポリマーの混合物からなる群から選ばれる。

【 0 0 3 1 】

上記ゴム組成物は、1種だけのジエンエラストマーまたは複数種のジエンエラストマーの混合物を含有し得る、上記1種以上のジエンエラストマーは、ジエンエラストマー以外の任意のタイプの合成エラストマーと或いはエラストマー以外のポリマー、例えば、熱可塑性ポリマーさえと組合せて使用し得る。

上記ゴム組成物は、好ましくは、補強用充填剤を含む。

補強用充填剤を使用する場合、タイヤの製造において使用することのできるゴム組成物を補強するその能力について知られている任意のタイプの補強用充填剤、例えば、カーボンプラックのような有機充填剤、シリカのような補強用無機充填剤、或いはこれら2つのタイプの充填剤のブレンド、特に、カーボンプラックとシリカのブレンドを使用することができる。

タイヤにおいて通常使用するカーボンプラック(「タイヤ級」ブラック類)の全てがカーボンプラックとして適している。さらに詳細には、例えば、100、200または300シリーズの補強用カーボンプラック類(ASTM級)が挙げられる。

カーボンプラックをイソブレンエラストマーと共に使用する場合、これらのカーボンプラックは、例えば、マスターバッチの形で、イソブレンエラストマー中に既に混入させていてもよい(例えば、出願 WO 97/36724号またはWO 99/16600号を参照されたい)。

カーボンプラック以外の有機充填剤の例としては、出願 WO-A-2006/069792号およびWO-A-2006/069793号に記載されているような官能化ポリビニル有機充填剤を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

「補強用無機充填剤」とは、本出願においては、定義によれば、その色合いおよびその由来(天然または合成)に関わりなく、カーボンブラックと対比して「白色充填剤」、「透明充填剤」とも、または「非黒色充填剤」とも称し、それ自体単独で、中間カップリング剤以外の手段によることなく、タイヤの製造を意図するゴム組成物を補強し得る、換言すれば、その補強役割において、通常のタイヤ級カーボンブラックと置き換わり得る、任意の無機または鉱質充填剤を意味するものと理解すべきである。そのような充填剤は、一般に、知られているとおり、その表面でのヒドロキシル(-OH)基の存在に特徴を有する。

補強用無機充填剤を供給する物理的状态は、粉末、マイクロビーズ、顆粒、ビーズまたは任意の他の適切な濃密化形のいずれの形状であれ重要ではない。勿論、補強用無機充填剤とは、種々の補強用無機充填剤、特に、下記で説明するような高分散性シリカ質および/またはアルミナ質充填剤の混合物も意味するものとする。

シリカ質タイプの鉱質充填剤、特にシリカ(SiO_2)、またはアルミナ質タイプの鉱質充填剤、特にアルミナ(Al_2O_3)は、補強用無機充填剤として特に適している。使用するシリカは、当業者にとって既知の任意の補強用シリカ、特に、共に $450\text{m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ であるBET表面積とCTAB比表面積を示す任意の沈降またはヒュームドシリカであり得る。高分散性沈降シリカ(「HDS」)としては、例えば、Evonik社からのUltrasil 7000およびUltrasil 7005シリカ類、Rhodia社からのZeosil 1165MP、1135MPおよび1115MPシリカ類、PPG社からのHi-Sil EZ150Gシリカ、Huber社からのZeopol 8715、8745または8755シリカ類、または、出願WO 03/16837号に記載されているような高比表面積を有するシリカ類が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

最後に、当業者であれば、この項において説明した補強用無機充填剤と等価の充填剤として、もう1種の、特に有機性を有する補強用充填剤を、この補強用充填剤がシリカのような無機層で被覆されているか、或いは、その表面に、充填剤とエラストマー間の結合を形成させるためにカップリング剤の使用を必要とする官能部位、特にヒドロキシルを含むかを条件として使用し得ることを理解されたい。

補強用充填剤全体(カーボンブラックおよび/またはシリカのような補強用無機充填剤)の含有量は、好ましくは $5\sim 120\text{phr}$ 、さらに好ましくは $5\sim 100\text{phr}$ 、さらにより好ましくは $5\sim 90\text{phr}$ の範囲内である。

カーボンブラックは、有利には、単独の補強用充填剤または主要補強用充填剤を構成し得る。勿論、1種のみカーボンブラックまたは異なるASTM級の数種のカーボンブラックのブレンドを使用することは可能である。また、カーボンブラックは、他の補強用充填剤、特に上述したような補強用無機充填剤、特に、シリカとのブレンドとしても使用し得る。

無機充填剤(例えば、シリカ)を、上記ゴム組成物において、単独でまたはカーボンブラックとのブレンドとして使用する場合、その含有量は、 $0\sim 70\text{phr}$ 、好ましくは $0\sim 50\text{phr}$ 、特に $5\sim 70\text{phr}$ の範囲内であり、さらにより好ましくは、この割合は、 $5\sim 50\text{phr}$ 、特に $5\sim 40\text{phr}$ で変動する。

【 0 0 3 4 】

上記ゴム組成物は、好ましくは、種々の添加剤を含む。

また、上記ゴム組成物は、例えば、可塑剤または増量剤オイル(後者は本質的に芳香族性または非芳香族性のいずれかである)、顔料、オゾン劣化防止ワックス、化学オゾン劣化防止剤、酸化防止剤のような保護剤、疲労防止剤或いは接着促進剤のような、タイヤの製造を意図するエラストマー組成物において慣用的に使用する標準の添加剤の全部または一部も含み得る。

上記ゴム組成物は、好ましくは架橋系、さらに好ましくは加硫系を含む。

上記加硫系は、イオウ供与剤、例えばイオウを含む

上記加硫系は、好ましくは、酸化亜鉛およびステアリン酸のような加硫活性化剤を含む。

10

20

30

40

50

上記加硫系は、好ましくは、加硫促進剤および/または加硫遅延剤を含む。

上記イオウまたはイオウ供与剤は、0.5～10phrの範囲内、さらに好ましくは0.5～8.0phrの範囲内の好ましい含有量で使用する。上記加硫促進剤、遅延剤および活性化剤の組合せは、0.5～15phrの範囲内の好ましい含有量で使用する。上記加硫促進剤(1種以上)は、0.5～12phrの範囲内の好ましい含有量で使用する。

適切な加硫系は、好ましくは、イオウと、一次加硫促進剤、特に、スルフェンアミドタイプの促進剤とをベースとする。この加硫系に、各種既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、ステアリン酸またはグアニジン誘導体(特に、ジフェニルグアニジン)等を添加する。

【0035】

(一次または二次)促進剤としては、イオウの存在下にジエンエラストマーの加硫促進剤として作用し得る任意の化合物、特に、チアゾールタイプの促進剤およびその誘導体並びにチウラムおよびジチオカルバミン酸亜鉛タイプの促進剤を使用し得る。これらの促進剤は、さらに好ましくは、2-メルカプトベンゾチアゾールジスルフィド(「MBTS」と略記する)、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」と略記する)、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」と略記する)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(「TBBS」と略記する)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンイミド(「TBSI」と略記する)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(「ZBEC」と略記する)およびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる。好ましくは、上記スルフェンアミドタイプの一次促進剤を使用する。

1つの実施態様においては、上記ゴム組成物は硬化状態にある、即ち、加硫されている。他の実施態様においては、上記組成物は未硬化状態にある、即ち、未加硫であり、架橋したフェノール-アルデヒド樹脂が引き続き未加硫組成物に添加されている。

ある種の実施態様において、上記組成物は各-O-Z基の-Z基から得られた残基を含む。樹脂を架橋させる前に、および本発明後に本出願人によって推定されるように、各ヒドロキシル官能基を形成した後に、各-O-Z基の各Z基は、その場で生成した残基を得ることを可能にすることがある。ある種の残基は、上記組成物において永続的に残り、適切な場合には、その特性の一部のために使用され得る。

【0036】

他の実施態様においては、生成する残基のみが上記組成物において一時的に残り、上記組成物を製造するための条件下、例えば気体の形で、特に残基が揮発性の場合には、そこからその残基が自発的に出ることから、或いはこの残基を抽出する任意の工程が組成物を製造する方法で実施されることからのいずれかのためである。

1つの実施態様において、上記フェノール-アルデヒド樹脂はまだ架橋されてなく、上記ゴム組成物は本発明に従う少なくとも1種の芳香族ポリフェノール誘導体および少なくとも1種のアルデヒドを含む。

好ましくは、この実施態様において、上記組成物は、未硬化状態にある、即ち未加硫である。

ゴム組成物は、好ましくは、層の形でタイヤに使用され得る。層とは、任意の形状と任意の厚さを有する、特にシートまたはストリップの形で任意の三次元要素、或いは任意の断面、例えば矩形または三角形を有する他の要素を意味するものである。

【0037】

上記フェノール-アルデヒド樹脂の中心のアルデヒド

上記組成物は、1種以上のアルデヒドを含む。

有利には、上記または少なくとも1種のアルデヒドは芳香族アルデヒドである。

そのようなアルデヒドは、非常に有利である。特に、その研究の間、出願人は、従来のメチレン供与体と異なり、上記芳香族アルデヒドがホルムアルデヒドの製造を回避することを可能にすることを発見した。特に、従来技術においてメチレン受容体として通常使用されたフェノール樹脂とメチレン供与体としてのHMTまたはH3Mとの組合せは、上記ゴム組成物の加硫中にホルムアルデヒドを発生させる。しかしながら、ゴム組成物からホルムア

10

20

30

40

50

ルデヒドは、これらの化合物の環境インパクトおよびこのタイプの化合物に関する法規、特にヨーロッパ法規の最近の展開のために、長期に亘って減少するまたは削減さえすることが望ましい。

さらに、そのような芳香族アルデヒドは非常に安定であり、特に酸化によって、劣化のリスクを制限する。

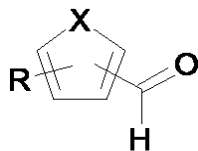
芳香族アルデヒドは、少なくとも1個の芳香環を含有する化合物であり、この芳香族環は少なくとも1個(1個以上)のアルデヒド官能基を担持している。

【0038】

好ましくは、上記芳香族アルデヒドは、1,3-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、式(A)のアルデヒドおよびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる：

10

【化6】



(A)

(式中：

Xは、N、SまたはOを含み、

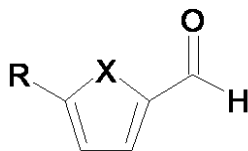
Rは、-Hまたは-CHOを示す)。

20

【0039】

上記アルデヒドは、好ましくは、一般式(A')を有する：

【化7】



(A')

30

【0040】

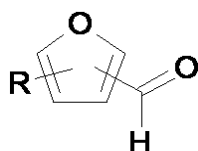
さらにより好ましくは、Rは-CHOを示す。

好ましい実施態様によれば、Xは、Oを示す。

【0041】

一般式(A)のアルデヒドの変形において、Xは、Oを示し、Rは、-Hを示す。その場合、使用するアルデヒドは、式(Ba)を有する：

【化8】



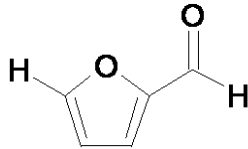
(Ba)

40

【0042】

一般式(A')のアルデヒドの変形において、Xは、Oを示し、Rは、-Hを示す。その場合、使用するアルデヒドは、フルフルアルデヒドであり、式(B'a)を有する：

【化 9】



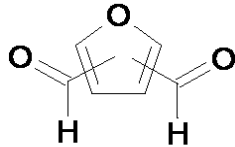
(B'a)

【 0 0 4 3 】

一般式(A)のアルデヒドの他の変形において、XはOを示し、Rは-CHOを示す。その場合、使用するアルデヒドは、式(Bb)を有する：

10

【化 1 0】



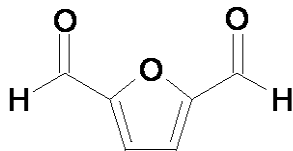
(Bb)

【 0 0 4 4 】

一般式(A')のアルデヒドの別の変形において、XはOを示し、Rは-CHOを示す。その場合、使用するアルデヒドは、2,5-フランジカルボキシアルデヒドであり、式(B'b)を有する：

20

【化 1 1】



(B'b)

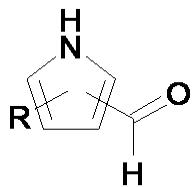
【 0 0 4 5 】

もう1つの実施態様において、Xは、Nを含む。

30

一般式(A)のアルデヒドの変形において、Xは、NHを示す。使用するアルデヒドは、式(Ca)である：

【化 1 2】



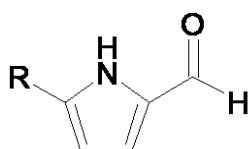
(Ca)

【 0 0 4 6 】

一般式(A')のアルデヒドの変形において、Xは、NHを示す。使用するアルデヒドは、式(C'a)である：

40

【化 1 3】



(C'a)

50

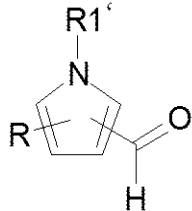
【 0 0 4 7 】

式(C'a)のアルデヒドの変形において、Rは、好ましくは、-CHOを示し、その場合、得られるアルデヒドは2,5-1H-ピロールジカルボキシアルデヒドである。

【 0 0 4 8 】

一般式(A)のアルデヒドの別の変形において、Xは、NR1'を示し、R1'はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基およびシクロアルキル基からなる群から選ばれる基を示す。使用するアルデヒドは、式(Cb)を有する：

【 化 1 4 】



10

(Cb)

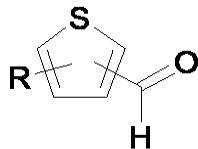
【 0 0 4 9 】

もう1つの実施態様において、Xは、Sを含む。

【 0 0 5 0 】

一般式(A)のアルデヒドの変形において、Xは、Sを示す。使用するアルデヒドは、式(Da)である：

【 化 1 5 】

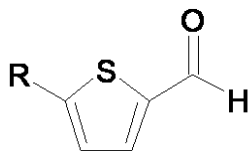


(Da)

【 0 0 5 1 】

一般式(A')のアルデヒドの変形において、Xは、Sを示す。使用するアルデヒドは、式(D'a)を有する：

【 化 1 6 】



(D'a)

【 0 0 5 2 】

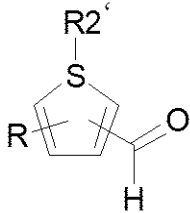
式(IV'a)のアルデヒドの変形において、Rは、好ましくは、-CHOを示し、その場合、2,5-チオフェンジカルボキシアルデヒドである。

【 0 0 5 3 】

一般式(A)のアルデヒドの他の変形において、Xは、SR2'を示し、R2'はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基およびシクロアルキル基からなる群から選ばれる基を示している。使用するアルデヒドは、式(Db)である：

40

【化 17】



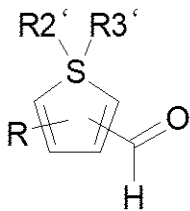
(Db)

10

【0054】

一般式(A)のアルデヒドのさらに他の変形において、Xは、 $R3'-S-R2'$ を示し、 $R2'$ および $R3'$ は、各々互いに独立して、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基およびシクロアルキル基からなる群から選ばれる基を示している。使用するアルデヒドは、式(Dc)である：

【化 18】



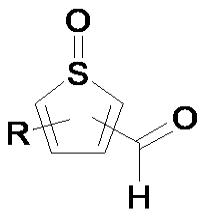
20

(Dc)

【0055】

一般式(A)のアルデヒドのさらに他の変形において、Xは、 $S=O$ を示す。使用するアルデヒドは、式(Dd)を有する：

【化 19】



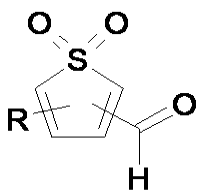
30

(Dd)

【0056】

一般式(A)のアルデヒドのさらに他の変形において、Xは、 $O=S=O$ を示す。使用するアルデヒドは、式(De)を有する：

【化 20】



40

(De)

【0057】

上記で説明した異なる実施態様のうちでは、XがNH、SまたはOを示す実施態様および変形が好ましい。これらの実施態様および変形において、Rが-Hまたは-CHOを示し、好まし

50

くは、Rが-CHOを示すことが可能である。これらの実施態様および変形において、Rは、好ましくは5位にあり、-CHO基は、好ましくは、芳香環(一般式(A'))上の2位にある。

従って、さらに好ましくは、上記芳香族アルデヒドは、1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド、フルフルアルデヒド、2,5-フランジカルボキシアルデヒドおよびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる。

上記組成物は、好ましくは、ホルムアルデヒドを含まない。

上記フェノール-アルデヒド樹脂が複数種のアルデヒドをベースとする場合、その少なくとも1種は上記のような芳香族アルデヒドであり、上記のような各芳香族アルデヒド以外の各アルデヒドは、好ましくは、ホルムアルデヒドと異なる。その場合、上記組成物は、好ましくはホルムアルデヒドを含まない。

言い換えれば、また、好ましくは、上記フェノール-アルデヒド樹脂のアルデヒドまたは各アルデヒドはホルムアルデヒドと異なる。

「ホルムアルデヒドを含まない」とは、1種以上のアルデヒドの全質量によるホルムアルデヒドの質量含有量が厳密に1%未満であることを意味するものとする。

いくつかの実施態様において、上記組成物は、ホルムアルデヒドを含むことができる。その場合、好ましくは、上記組成物は、10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは2%以下の1種以上のアルデヒドの全質量によるホルムアルデヒドの質量含有量を含む。

【0058】

ゴム複合体

上記ゴム複合体は、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体をベースとするフェノール-アルデヒド樹脂を含むゴム組成物内に埋込んだ少なくとも1種の補強要素によって補強する。

このゴム複合体は、少なくとも下記の工程を含む方法に従って製造し得る：

- 第1工程において、少なくとも1種の補強要素をゴム組成物(またはエラストマー；これら2つの用語は同義である)と結合させて上記補強要素で補強したゴム複合体を形成する工程；

- その後、第2工程において、硬化することによって、例えば、好ましくは圧力下の加硫によって、この方法で形成させた複合体を架橋する工程。

補強要素のうちでは、繊維、金属または繊維・金属ハイブリッド補強要素を挙げることができる。

「繊維」とは、当業者にとっては周知の通り、天然または合成いずれかの、任意の適切な変換方法によってスレッドまたは繊維に変換することのできる金属物質以外の物質から製造した任意の材料を意味するものとする。例えば、以下の例に限定ことなく、例えば、溶解紡糸、溶液紡糸またはゲル紡糸のようなポリマー紡糸法を挙げることができる。

この繊維材料は、スレッドまたは繊維、或いはスレッドまたは繊維から製造した織布、例えば、縦糸および横糸を有する織布、或いは交差スレッドを有するあや織物からなり得る。

【0059】

本発明のこの繊維材料は、好ましくは、モノフィラメント(または、個々のスレッド)、マルチフィラメント繊維、そのようなスレッドまたは繊維の集合体、およびそのような材料の混合物からなる群から選ばれる。上記繊維材料は、さらに詳細には、モノフィラメント繊維、マルチフィラメントまたは合燃糸である。

スレッドまたは繊維なる用語は、一般に、その断面に対比して大きい長さを有する任意の細長い要素を意味するものとし、この断面の形状、例えば、円形、楕円形、長方形、正方形または平坦形とはかかわりない、このスレッドは、直線状または非直線状、例えば、撚り形または波形状であり得る。その断面の最大寸法は、好ましくは5mm未満、さらに好ましくは3mm未満である。

このスレッドまたは繊維は、任意の既知の形状を取り得る。例えば、このスレッドまたは繊維は、大直径(例えば、また、好ましくは、50μm以上)の個々のモノフィラメント、マルチフィラメント繊維(典型的には30μm未満の小直径を有する複数本の個々のフィラメ

10

20

30

40

50

ントからなる)、一緒に撚りまたは編み加工した複数本の織物繊維モノフィラメントから形成した織物合撚糸またはコード、或いは、例えば、一緒に集合させた、例えば、直線または非直線いずれかの主方向に沿って配列させた複数本のこれらのモノフィラメント、繊維、合撚糸またはコードを含むバンドまたはストリップのような、スレッドまたは繊維のアッセンブリ、集合体または列であり得る。

上記繊維材料は、有機、高分子または無機物質から製造し得る。

無機物質の例としては、ガラスまたは炭素を挙げることができる。

【0060】

本発明は、好ましくは、熱可塑性および非熱可塑性タイプ双方の高分子物質から製造した材料によって実施する。

非熱可塑性タイプの高分子物質の例としては、例えば、アラミド(芳香族ポリアミド)、並びに、天然および人工双方の、綿、レーヨン、亜麻または大麻のようなセルロースを挙げることができる。

好ましくは、熱可塑性タイプの高分子物質の例としては、脂肪族ポリアミドおよびポリエステルを挙げることができる。特に、脂肪族ポリアミドのうちでは、ポリアミド4-6、6-6、11または12を挙げることができる。ポリエステルのうちでは、例えば、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PEN(ポリエチレンナフタレート)、PBT(ポリブチレンテレフタレート)、PBN(ポリブチレンナフタレート)、PPT(ポリプロピレンテレフタレート)およびPPN(ポリプロピレンナフタレート)を挙げることができる。

定義によれば、金属製とは、主として(即ち、その質量の50%よりも多く)または完全(その質量の100%)に金属材料から構成された1以上のスレッド様要素を意味する。上記金属材料は、好ましくは鋼、さらに好ましくは、有利には0.4質量%と1.2質量%の間の炭素を含むパーライト(またはフェライト・パーライト)炭素鋼である。

【0061】

金属補強要素は、モノフィラメント、複数本の金属モノフィラメントを含むコードまたは複数本のコードを含むマルチストランドロープ(その場合、ストランドと称する)であり得る。

上記補強要素が複数本の金属モノフィラメントまたは複数本のストランドを含む好ましい例においては、上記金属モノフィラメントまたは上記ストランドは、撚りまたは編み加工によって集合させる。集合のためには下記のいずれかの2つの実施可能な技法があることを思い起されたい：

- 撚り加工による：上記金属モノフィラメントまたは上記ストランドは、それら自体の軸の周りで集合的撚りおよび個々の撚りの双方を受け、それによって解撚トルク(untwisting torque)を上記モノフィラメントまたは上記ストランドの各々上に発生させる；

- 編み加工による：上記金属モノフィラメントまたは上記ストランドは、集合的撚りを受けるのみで、それら自体の軸の周りで個々の撚りは受けない。

上記補強要素は、必要に応じて、複数本のモノフィラメントを含み、現場タイプのゴム引きを有する、即ち、上記補強要素は、内側から、その実際の製造中に、充填用ゴムによってゴム引きする。そのような金属スレッド状要素は、当業者にとって既知である。上記充填用ゴムの組成は、上記補強要素を埋込むゴム組成物と同一であっても或いは同一でなくてもよい。

【0062】

タイヤ

このようなタイヤは、例えば、乗用車タイプの自動車、SUV(「スポーツ用多目的車」)、二輪車(特に自転車およびオートバイ)、航空機、あるいはバン類、「大型」車両、すなわち地下鉄列車、バス、重量道路輸送車(トラック、トラクター、トレーラー)、道路外車両、例えば農業用車両もしくは土木工事機械および他の輸送または操作用車両から選ばれる産業用車両に装着することを意図する。

例として、添付の図1は、大型タイプの車両用の本発明に従うタイヤの半径断面を極めて略図的に示している(特定の縮尺に従っていない)。

10

20

30

40

50

このタイヤ 1 は、クラウン補強材即ちベルト 6 によって補強されたクラウン 2、2 枚の側壁 3 および 2 本のビード 4 を含み、これらのビード 4 の各々は、ビードワイヤー 5 によって補強されている。クラウン 2 は、この略図においては示していないトレッドが取付けられている。カーカス補強材 7 は、各ビード 4 内の 2 本のビードワイヤー 5 の周りに巻付けられており、この補強材 7 の上返し 8 は、例えば、タイヤ 1 の外側に向って位置しており、この場合、その車輪リム 9 上に取り付けて示している。カーカス補強材 7 は、それ自体知られている通り、例えば金属製の「ラジアル」コードによって補強されている少なくとも 1 枚のプライからなる、即ち、これらのコードは、實際上、互いに平行に配置されて一方のビードから他方のビードに延びて円周正中面(2つのビード 4 の中間に位置しクラウン補強材 6 の中央を通るタイヤの回転軸に対して垂直の面)と 80° と 90° の間の角度をなしている。

10

本発明のこのタイヤ 1 は、例えば、少なくともクラウン補強材 6 および/またはそのカーカス補強材 7 が本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体をベースとするフェノール-アルデヒド樹脂を含むゴム組成物を含むという特徴を有する。

【0063】

上記芳香族ポリフェノール誘導体を製造する方法

上で定義したような芳香族ポリフェノール誘導体は、下記の成分を反応させる方法によって製造する：

- 少なくとも 2 個の -OH ヒドロキシル官能基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも 1 個の芳香環を含み、少なくとも 1 個の前記 -OH ヒドロキシル官能基に対する 2 つのオルト位置が置換されていない芳香族ポリフェノール、および

20

- 式 $\text{LG-Si(R}_1\text{R}_2\text{R}_3)$ (ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、互いに独立して、炭化水素ベースの基または置換炭化水素ベースの基を示し、LG は脱離基を示す) の化合物。

上記芳香族ポリフェノールと式 $\text{LG-Si(R}_1\text{R}_2\text{R}_3)$ の化合物間の反応の状態は、当業者にとって周知である。従って、例えば、本発明に従う方法は、先ず第一に、有機溶媒中で、上記芳香族ポリフェノールと塩基、さらに好ましくは有機塩基とを反応させ、その後、その反応混合物に式 $\text{LG-Si(R}_1\text{R}_2\text{R}_3)$ の化合物を導入することによって実施する。上記 R_1 、 R_2 および R_3 基および上記芳香族ポリフェノールによっては、反応は、20 と 50 の間、例えば 1 時間と 10 時間の間で数時間実施する。

上記で説明した本発明に従う方法の 1 つ実施態様において、離脱基 LG は、ハロゲンを示す。ハロゲンが元素 F、Cl、Br および I に対応することを思い起されたい。

30

さらに好ましくは、LG は、塩素を示す。

【0064】

上記ゴム組成物を製造するための方法

上記および下記において説明している製造方法は、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体をベースとするフェノール-アルデヒド樹脂を含むゴム組成物の製造を可能にしている。

上記ゴム組成物は、適切なミキサー内で、当業者にとって周知の下記の 2 つの連続する製造段階を使用して製造し得る：

- 110 と 190 の間、好ましくは 130 と 180 の間の最高温度までの高温において熱機械的に加工または混練する第 1 段階(「非生産」段階)；

40

- その後の、典型的 110 よりも低い、例えば、40 と 100 の間の低めの温度に下げて機械的に加工する第 2 段階(「生産段階」)、この仕上げ段階において、架橋系を混入する。

第 1 の実施態様においては、上記方法は、下記の各工程を含む：

- 補強用充填剤を、エラストマー中に、第 1 工程において混入し、すべてを、110 と 190 の間の最高温度に達するまで熱機械的に混練する工程；

- 混ぜ合わせた混合物を 100 よりも低い温度に冷却する工程；

- その後、第 2 の工程において、架橋系、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体および上記アルデヒドを混入する工程；

50

- すべてを110 よりも低い温度で混練する工程。

【0065】

例えば、上記非生産段階は、1回の熱機械的工程において実施し、その間に、先ず、全ての必須ベース構成成分(ジエンエラストマー、補強用充填剤)を標準の密閉ミキサーのような適切なミキサー内に導入し、次いで二次的に、例えば1~2分間の混練後、架橋系、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体および上記アルデヒドを除いて、その他の添加剤、充填剤被覆用の任意のさらなる薬剤または任意のさらなる加工助剤を導入する。この非生産段階における総混練時間は、好ましくは、1分と15分の間の時間である。

そのようにして得られた混合物を冷却した後、上記架橋系、上記アルデヒドおよび本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体を、この場合、低温(例えば、40 と100 の間の温度)に維持したオープンミルのような開放ミキサー内で混入する。その後、混ぜ合わせた混合物を、数分間、例えば、2分と15分の間の時間混合する(生産段階)。

そのようにして未硬化状態で得られた最終組成物は、引続き、例えば、特に試験室特性決定用のシートまたはスラブの形にカレンダー加工するか、或いは押出加工して、例えば、タイヤの製造において使用するゴム形状要素に成形し得る。

次いで、複合体または未硬化のタイヤブランクの形のプライまたはストリップとして形成したいくつかの組成物を一緒に集合させる任意の工程後、上記組成物、上記複合体またはブランクを加硫する工程を実施し、その間、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体と上記アルデヒドとをベースとするフェノール-アルデヒド樹脂が架橋される。加硫工程は、120 以上、好ましくは140 以上の温度で実施する。上記組成物は、硬化状態で得られる。

第2の実施態様においては、上記方法は、下記の工程を含む：

- 補強用充填剤、上記芳香族ポリフェノールの誘導体および上記アルデヒドを、エラストマー中に、第1工程において混入し、すべてを、110 と190 の間の最高温度に達するまで熱機械的に混練する工程；
- 混ぜ合わせた混合物を110 よりも低い温度に冷却する工程；
- 引き続き、第2工程において架橋系を混入する工程；
- すべてを110 よりも低い温度で混練する工程。

本発明およびその利点は、以下の典型的な実施態様に照らせば容易に理解し得るであろう。

【0066】

本発明の典型的な実施態様および比較試験

これらの試験は、下記のことを実証する：

- 本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体をベースとするフェノール-アルデヒド樹脂を含むゴム組成物の剛性は、補強用樹脂を含まないゴム組成物と比較して非常に増加すること；

- 本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体をベースとするフェノール-アルデヒド樹脂を含むゴム組成物の剛性は、メチレン供与体としてのHMTまたはH3Mと一緒にメチレン受容体をベースとする通常の補強用樹脂を使用したゴム組成物と比較して改良されていること；

- 高温で、特に150 までの範囲にある温度には本発明に従うゴム組成物の剛性維持は、補強用樹脂を含まないゴム組成物よりもより大きく、ある種の実施態様において、HMTまたはH3Mメチレン供与体を含む従来のゴム組成物と同等かまたはより大きいこと；

- 上記芳香族ポリフェノールおよび上記アルデヒドから出発して直接架橋させたフェノール-アルデヒド樹脂と比較して樹脂の早期架橋を回避することを可能にする本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体をベースとする上記フェノール-アルデヒド樹脂の架橋中に遅延段階があること；

- 本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体と好ましくは芳香族アルデヒドとをベースとする上記フェノール-アルデヒド樹脂は、ホルムアルデヒドを含まず、また、その形成中にホルムアルデヒドを生成しないこと。

この目的において、以下T0、T1およびT2ならびにI1～I3で示す複数種のゴム組成物を上記で示したように調製して、下記に添付の表1に要約している。

すべての組成物T0～T2およびI1～I3は、これらの製剤において下記の共通部分を有する(phr、エラストマー100部に対する質量部で表される)：100phrの天然ゴム、75phrのカーボンブラックN326、1.5phrのN-(1,3-ジメチルブチル)-N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、1.5phrのステアリン酸、5phrのZnO、1phrのN-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルファミドおよび2.5phrの不溶性イオウ20H。

【0067】

組成物T0は、この共通部分に添加する補強用樹脂を何ら含んでいない。

共通部分以外に、組成物T1は、ヘキサメチレンテトラミン(1.6phr)および事前縮合フェノール樹脂(4phr)をベースとする補強用樹脂を含む。組成物T1は、従来技術の通常の組成物であり、組成物T0よりも高い剛性を有する。

共通部分以外に、組成物T2は、フロログルシノールおよび1,4-ベンゼンジカルボキシアリデヒドをベースとするフェノール-アルデヒド樹脂を含む。組成物T2は、7phrのフロログルシノールと14phrの1,4-ベンゼンジカルボキシアリデヒドを含む。

共通部分以外に、各組成物I1～I3は、本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体とアルデヒド、好ましくは芳香族アルデヒドを含み、1(本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体)/2(アルデヒド)モルで、および各組成物I1～I7においては、14phrのアルデヒドで表1に示している。

各組成物I1～I3において本発明に従う各芳香族ポリフェノール誘導体は、少なくとも2個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも1つの芳香環を含み、少なくとも1個の前記-O-Z基に対する2つのオルト位置は置換されてなく、各-O-Z基は-O-Si(R₁R₂R₃)基(ここで、R₁、R₂、R₃は、互いに独立して、炭化水素ベースの基または置換炭化水素ベースの基を示す)を示す。

【0068】

組成物I1～I3の芳香族ポリフェノール誘導体

各組成物I1～I3の樹脂の本発明に従う各芳香族ポリフェノール誘導体は、上記で説明した式(I)、(II)、(IV)および(V)の芳香族ポリフェノール誘導体およびこれら芳香族ポリフェノール誘導体の混合物からなる群から選ばれる。

本発明に従う各組成物I1～I3の各芳香族ポリフェノール誘導体は、互いに対してメタ位置に3個、3個のみの-O-Z基を担持する1個の芳香環、この場合にはベンゼン環を含む。

各組成物I1～I3の本発明に従う芳香族ポリフェノールの誘導体として、芳香環の残余部は置換されていない。特に、各-O-Z基の2個のオルト位は置換されていない。適切な場合、これらのものは、フロログルシノールから得られる一般式(II)の芳香族ポリフェノール誘導体である。

各組成物I1～I3の本発明に従う各芳香族ポリフェノール誘導体は、各-O-Z基が-O-Si(R₁R₂R₃)基(ここで、R₁、R₂、R₃は、互いに独立して、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、シクロアルキル基およびアルケニル基からなる群から選ばれる基を示す)を示すものである。好ましくは、各R₁、R₂、R₃基は、互いに独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、アリル基およびビニル基からなる群から選ばれる基、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アリル基およびビニル基からなる群から選ばれる基を示す。

【0069】

組成物I1の本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体は、R₁ = R₂ = R₃ = CH₃であり、下記式(5)を有するようなものである：

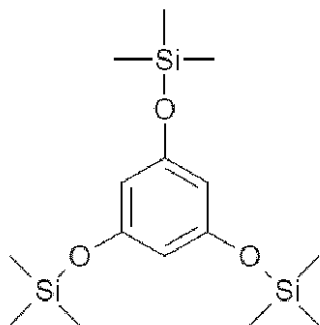
10

20

30

40

【化 2 1】



(5)

【 0 0 7 0 】

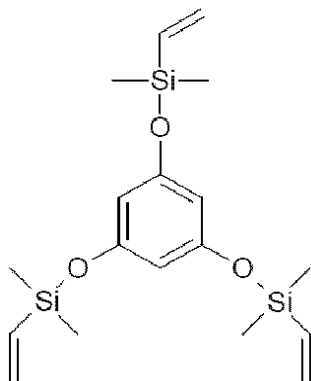
有機塩基の存在下にフロログルシノール(CAS 108-73-6)とトリメチルシリルクロリド(CAS 75-77-4)(LG-Si(R₁R₂R₃))、ここで、LG=ClおよびR₁ = R₂ = R₃ =メチル)から芳香族ポリフェノール誘導体(5)を調製する。従って、例えば、40gのフロログルシノールを800mlのクロロホルムに溶解する。次に、109gのトリエチルアミンを添加する。次に、107gのトリメチルシリルクロリドClSi(CH₃)₃を周囲温度で反応媒体に滴下する。すべてを周囲温度で3時間撹拌しておく。次に、反応混合物を37%塩酸水溶液で酸性にする。次に、それを水で2回洗浄する。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、溶媒を蒸発させた後、最後に、

最終生成物を回収する。150gの芳香族ポリフェノール誘導体(5)を茶色の液体の形で得る。芳香族ポリフェノール誘導体(5)の¹H NMRスペクトルを図2Aに示す(¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 6.03 (3H, s), 0.27 (27H, s))。

【 0 0 7 1 】

組成物12の芳香族ポリフェノール誘導体はR₁ = R₂ = CH₃、R₃ = CH=CH₂であり、下記式(6)を有するようなものである：

【化 2 2】



(6)

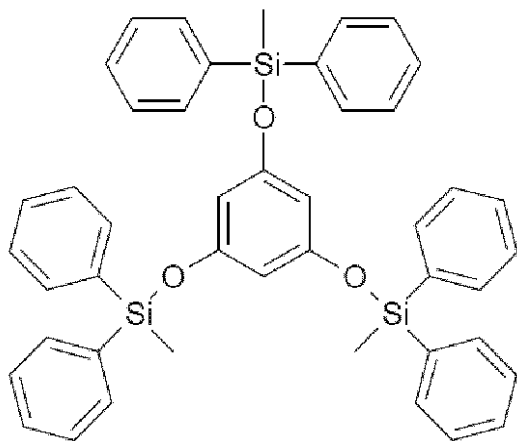
【 0 0 7 2 】

芳香族ポリフェノール誘導体(5)と同様の方法でフロログルシノール(CAS 108-73-6)とジメチルビニルシリルクロリド(CAS 1719-58-0)(LG-Si(R₁R₂R₃))、ここで、LG=ClおよびR₁ = R₂ = メチルおよびR₃ = CH=CH₂)から芳香族ポリフェノール誘導体(6)を調製する。芳香族ポリフェノール誘導体(6)の¹H NMRスペクトルを図3Aに示す(¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 6.15-5.60 (9H, m), 5.89 (3H, s), 0.15 (18H, s))。

【 0 0 7 3 】

組成物13の芳香族ポリフェノール誘導体は、R₁ = CH₃、R₂ = R₃ = C₆H₆であり、下記式(7)を有するようなものである：

【化 2 3】



(7)

【 0 0 7 4】

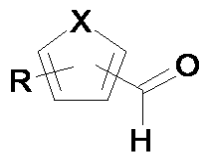
芳香族ポリフェノール誘導体(5)と同様の方法でフロログルシノール(CAS 108-73-6)とメチルジフェニルシリルクロリド(CAS 144-79-6)(LG-Si(R₁R₂R₃))、ここで、LG=ClおよびR₁ = メチルおよびR₂ = R₃ = C₆H₅)から芳香族ポリフェノール誘導体(7)を調製する。芳香族ポリフェノール誘導体(7)の¹H NMRスペクトルを図4Aに示す(¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 7.70-7.30 (30H, m), 6.03 (3H, s), 0.59 (9H, s))。

【 0 0 7 5】

組成物I1～I3のアルデヒド

各組成物I1～I3の各アルデヒドは、好ましくは芳香族アルデヒドであり、1,3-ベンゼンジカルボキシアリド、1,4-ベンゼンジカルボキシアリド、式(A)のアルデヒドおよびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる：

【化 2 4】



(A)

(式中：

Xは、N、SまたはOを含み、

Rは、-Hまたは-CHOを示す)。

この場合、アルデヒドは、1,4-ベンゼンジカルボキシアリド、フルフルアルデヒド、2,5-フランジカルボキシアリドおよびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる。ここで、各組成物I1～I3のアルデヒドは、1,4-ベンゼンジカルボキシアリドである。

【 0 0 7 6】

比較試験

第1工程において、補強用充填剤をエラストマーに混入し、110 と190 間の最高温度に達するまですべてを熱機械的に混練した。次いで、合わせた混合物を110 よりも低い温度に冷却した。次に、第2工程中に、上記架橋系、上記フェノール、上記芳香族ポリフェノールまたは本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体および上記アルデヒドを混入した。この第2工程の終わりに、最大レオメトリートルクが得られるまで混合物を150 に加熱して、組成物を加硫しかつフェノール-アルデヒド樹脂を架橋した。次に、組成物の23 における剛性を引張試験の間に確認した。

【 0 0 7 7】

10

20

30

40

50

上記遅延段階および高温における剛性-最高レオメトリートルクの特性決定

測定は、規格DIN 53529 - パート3(1983年6月)に従い、振動ディスクレオメーターによって150 で実施する。時間の関数としてのレオメトリートルクの変化により、フェノール-アルデヒド樹脂の加硫および架橋後の組成物の剛性化の変化を説明する。レオメトリートルクの変化から、遅延段階の存在は、試験した組成物の10分間にわたるレオメトリートルクの増大が対応する芳香族ポリフェノールおよび同じアルデヒドを含む対照組成物、ここでは組成物T2の10分間にわたるレオメトリートルクの増大より小さい場合に決定される。このような遅延段階の存在を表1に示す。組成物I1~I3のそれぞれのレオメトリートルクの変化を示す各曲線、さらに、組成物T0、T1およびT2のレオメトリートルクの変化を示す各曲線は、図2B~4Bに示した。

10

最高レオメトリートルクCmaxが高いほど、組成物は高温において維持することのできる高い剛性を有する。

【0078】

23 における剛性の特性決定 - 引張試験

これらの試験は、弾性応力および破断時特性を定量することを可能にする。特に明記しない限り、これらは、規格ASTM D 412、1998に従って実施する(試験標本C)。10%伸び(「MA10」と表示する)での「公称」割線モデュラス(または見掛け応力、単位MPa)は、2回目の伸びにおいて(すなわち、順応サイクル後に)測定する。これらの引張測定は、すべて、1999年の規格ASTM D 1349に従って、常温と常湿の条件下で実施し、表1に報告している。

先ず第一に、表1からの結果は、対照組成物T2における芳香族ポリフェノールおよびアルデヒドの使用が、補強用樹脂を含まない組成物(T0)よりも、また、従来技術の補強用樹脂を含む組成物(T1)よりも非常に高い23 における剛性を得ることを可能にすることを示している。しかしながら、組成物T2は遅延段階がなく、組成物T2のフェノール-アルデヒド樹脂は早期に架橋している。

20

その遅延段階以外に、本発明に従う各組成物I1~I3は、組成物T1と同等またはさらに高い23 における剛性を有する。さらにまた、T1とは異なり、組成物I1~I3は、その加硫中にホルムアルデヒドをいずれも生成しない。

各組成物I1~I3は、遅延段階および剛性を有し、記載されているある種の実施例において組成物T2よりも低いにもかかわらず、ゴム組成物の補強を可能にするのに充分である。さらに、この剛性は、使用する本発明に従う芳香族ポリフェノール誘導体およびアルデヒドの含有量のような他のパラメータを変更することによって増加させてもよい。

30

【0079】

各組成物I1~I3は、組成物T0の維持と比較して高温で改良された剛性維持(Cmax)を有する。さらにまた、組成物I1~I3は、組成物T1よりも少なくとも等しい(I2)かまたは著しく高い(I1およびI3)高温での剛性維持(Cmax)を有する。

遅延段階および23 における剛性が上記-O-Z基、特に上記R₁基、R₂基およびR₃基を変動することによって適用の関数として選ばれてもよいこともまた留意される。

本発明は、上記で説明した実施態様に限定されない。

表1に存在しない他の実施態様において、複数個の芳香環(例えばベンゼン環)を含む芳香族ポリフェノール誘導体を想定することができ、これらの環の少なくとも2個が各々少なくとも2個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持する。各芳香環の少なくとも1個の前記-O-Z基に対する2つのオルト位置は置換されていない。

40

ゴム組成物の補強用のフェノール-アルデヒド樹脂の製造のためのその使用とは独立して、芳香族ポリフェノール誘導体とアルデヒドとをベースとするフェノール-アルデヒド樹脂の架橋中に遅延段階を生成するために少なくとも2個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも1個の芳香環を含み、少なくとも1個の前記-O-Z基に対する2つのオルト位置が置換されてなく、各-O-Z基が-O-Si(R₁R₂R₃)基(ここで、R₁、R₂、R₃は、互いに独立して、炭化水素ベースの基または置換炭化水素ベースの基を示す)を示す芳香族ポリフェノール誘導体を使用することにより上記のような芳香族ポリフェノール誘導体を使用してもよい。

50

【 0 0 8 0 】

上記で説明した芳香族ポリフェノール誘導体とアルデヒドの特性は、上記フェノール-アルデヒド樹脂の架橋中に遅延段階を生成するためのこの使用にもあてはまる。

ある種の実施態様において、ゴム組成物を補強するフェノール-アルデヒド樹脂の製造のためのその使用とは独立して、温度の上昇に伴ってゴム組成物の剛性を維持するためにフェノール-アルデヒド樹脂において少なくとも2個の-O-Z基を互いに対してメタ位置に担持する少なくとも1個の芳香環を含み、少なくとも1個の-O-Z基に対する2つのオルト位置が置換されてなく、各-O-Z基が-O-Si(R₁R₂R₃)基(ここで、R₁、R₂、R₃は、互いに独立して、炭化水素ベースの基または置換炭化水素ベースの基を示す)を示す芳香族ポリフェノール誘導体を使用することにより上記のような芳香族ポリフェノール誘導体を使用してもよい。

10

上記で説明した芳香族ポリフェノール誘導体とアルデヒドの特性は、温度上昇に伴ってゴム組成物の剛性を維持するためのフェノール-アルデヒド樹脂におけるこの使用にもあてはまる。

【 0 0 8 1 】

【表 1】

組成物	フェノール	メチレン供与体	遅延段階	MA10 (MPa)	Cmax (dN. m)
T0	/	/	/	7.4	16
T1	SRF 樹脂 (1)	ヘキサメチレンテトラミン (2)	なし	16.5	43
組成物	芳香族ポリフェノール	アルデヒド	遅延段階	MA10 (MPa)	Cmax (dN. m)
	T2	フロログルシノール (3)	なし	33.5	46
組成物	芳香族ポリフェノール誘導体 $Z=Si(R_1R_2R_3)$	アルデヒド	遅延段階	MA10 (MPa)	Cmax (dN. m)
	I1	$R_1=R_2=R_3=CH_3$ (5)	あり	24.9	65
I2	$R_1=R_2=CH_3$, $R_3=CH=CH_2$ (6)	1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド (4)	あり	23.8	43
I3	$R_1=CH_3$, $R_2=R_3=C_6H_5$ (7)	1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド (4)	あり	16.6	50

- (1) ヘキサメチレンテトラミン (Sigma-Aldrich から; 純度 $\geq 99\%$);
 (2) 事前縮合樹脂 SRF 1524 (Schenectady から; 75%に希釈されている);
 (3) フロログルシノール (Alfa Aesar から; 純度 99%);
 (4) 1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒド (ABCR から; 純度 98%)。

【図 1】

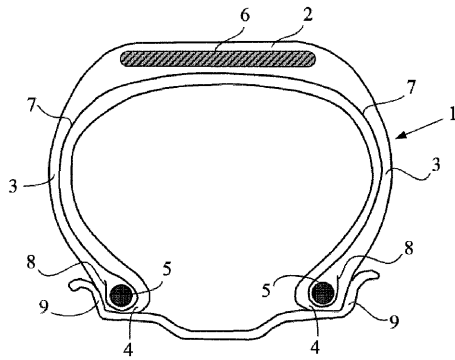


Fig. 1

【図 2 A】

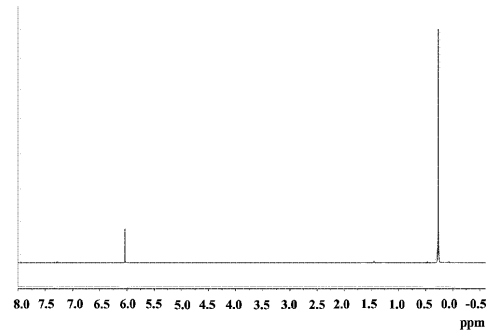


Fig. 2A

【図 2 B】

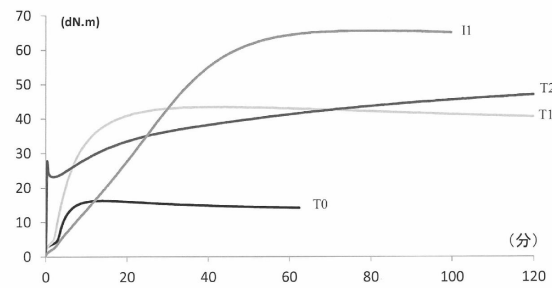


Fig. 2B

【図 3 A】

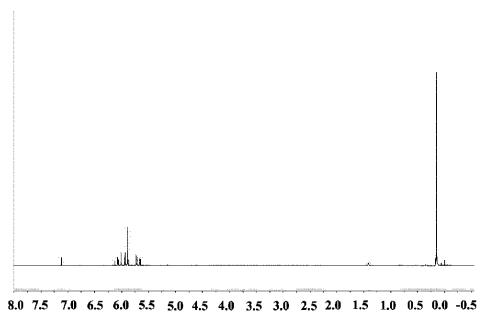


Fig. 3A

【図 4 A】

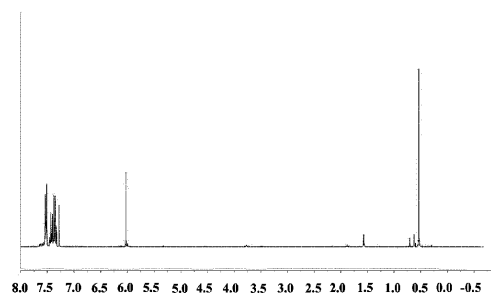


Fig. 4A

【図 3 B】

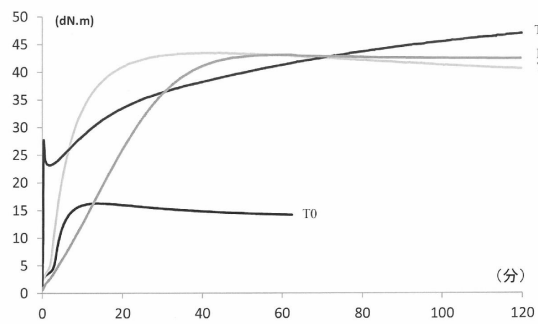


Fig. 3B

【図 4 B】

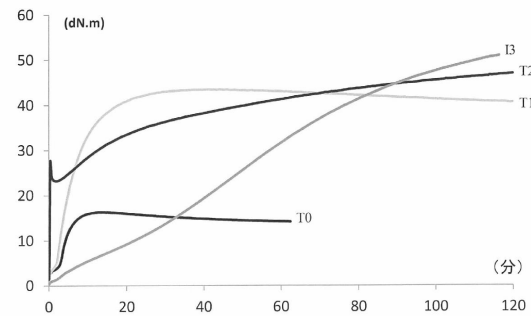


Fig. 4B

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 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラス デ カルム - デショ
ー 2 3 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 ルバ セドリック
フランス 3 4 1 6 0 カストリ アヴニユ デ コカルディエール 1 5 0 ソシエテ スペシ
フィック ポリマーズ

(72)発明者 ブテヴァン ジル
フランス 3 4 1 6 0 カストリ アヴニユ デ コカルディエール 1 5 0 ソシエテ スペシ
フィック ポリマーズ

審査官 中落 臣諭

(56)参考文献 特開平 0 1 - 1 3 9 6 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 G 4 / 0 0 - 1 6 / 0 6

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)