

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-540902

(P2023-540902A)

(43)公表日 令和5年9月27日(2023.9.27)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L	23/08 (2006.01)	C 0 8 L 23/08	3 D 1 3 1
C 0 8 F	210/12 (2006.01)	C 0 8 F 210/12	4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/36 (2006.01)	C 0 8 K 3/36	4 J 1 0 0
C 0 8 K	5/54 (2006.01)	C 0 8 K 5/54	
C 0 8 K	5/3445(2006.01)	C 0 8 K 5/3445	
		審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全44頁) 最終頁に続く	
(21)出願番号	特願2023-513232(P2023-513232)	(71)出願人	514326694
(86)(22)出願日	令和3年9月3日(2021.9.3)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(85)翻訳文提出日	令和5年2月22日(2023.2.22)		スマン ミシュラン
(86)国際出願番号	PCT/FR2021/051515		フランス共和国 6 3 0 0 0 クレルモン
(87)国際公開番号	WO2022/049350		フェラン プラス デ カルム ドゥショー
(87)国際公開日	令和4年3月10日(2022.3.10)		2 3
(31)優先権主張番号	2009004	(74)代理人	100094569
(32)優先日	令和2年9月4日(2020.9.4)		弁理士 田中 伸一郎
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)	(74)代理人	100103610
			弁理士 吉 田 和彦
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100109070
			弁理士 須田 洋之
		(74)代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫
		(74)代理人	100123777
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高度に飽和したジエンエラストマーをベースとしたゴム組成物

(57)【要約】

本発明は、ゴム組成物であって、少なくとも、50 phrを超えるエチレン単位及び1,3-ジエン単位を含有するコポリマーを含有し、上記コポリマーにおける上記エチレン単位が上記コポリマーのモノマー単位の50mol%超に相当する、エラストマーマトリックス、特定の1,3-双極子化合物、主にシリカを含有するフィラー、並びに少なくとも1種のラジカル重合開始剤と、(メタ)アクリレート化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、ビニル化合物及びそれらの混合物からなる群から選択される共架橋剤とを含有する架橋系をベースとした、ゴム組成物に関する。

【特許請求の範囲】

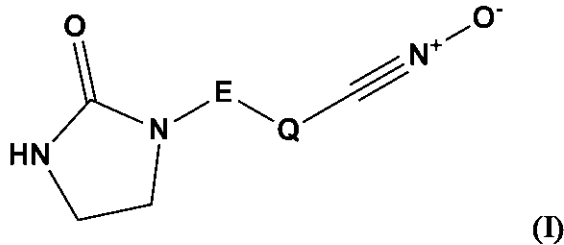
【請求項 1】

ゴム組成物であって、少なくとも、

50 phr を超えるエチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマーを含有し、前記コポリマーにおける前記エチレン単位が前記コポリマーのモノマー単位の 50 mol % 超に相当する、エラストマーマトリックス、

式 (I) に相当する 1, 3 - 双極子化合物、

【化 1】



10

(式中、

Q は、1 つ又は複数の同一の又は異なる、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1 つ又は複数のヘテロ原子で置換又は割り込みされていてもよい脂肪族炭化水素鎖で置換されていてもよいアレンジイル環を表し、

20

E は、1 つ又は複数のヘテロ原子を含有してもよい 2 価の炭化水素基を表す)

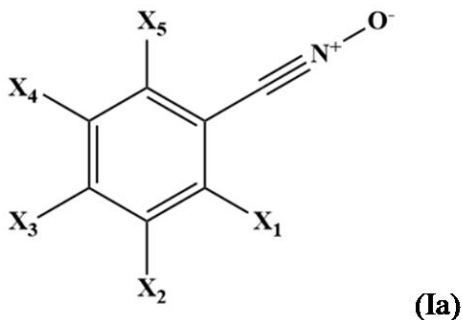
主にシリカを含有するフィラー、並びに

少なくとも 1 種のラジカル重合開始剤と、(メタ)アクリレート化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、ビニル化合物及びそれらの混合物からなる群から選択される共架橋剤とを含有する架橋系をベースとした、ゴム組成物。

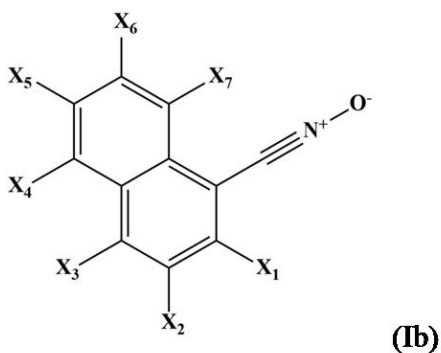
【請求項 2】

前記式 (I) の化合物が式 (I a) 及び (I b) の化合物から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【化 2】



30



40

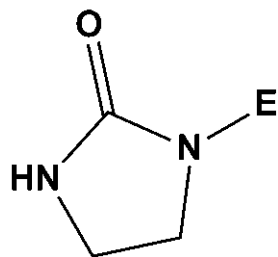
50

(式中、

$X_1 \sim X_5$ から選択される式(I a)の4つの基、及び $X_1 \sim X_7$ から選択される式(I b)の6つの基は、同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、又は好ましくは飽和の、直鎖状若しくは分岐状の、1つ若しくは複数のヘテロ原子で置換若しくは割り込みされていてもよい脂肪族炭化水素鎖を表し、

式(I a)の $X_1 \sim X_5$ から選択される1つの基、及び式(I b)の $X_1 \sim X_7$ から選択される1つの基は、以下の式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示す)

【化3】



(IV)

10

【請求項3】

前記基Eが、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数の窒素、硫黄又は酸素原子で割り込みされていてもよい $C_1 - C_{24}$ 、好ましくは $C_1 - C_{10}$ 、より優先的には $C_1 - C_6$ の炭化水素鎖である、請求項1又は2に記載の組成物。

20

【請求項4】

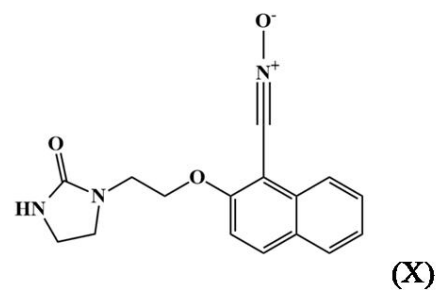
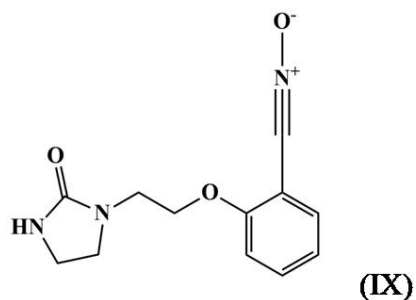
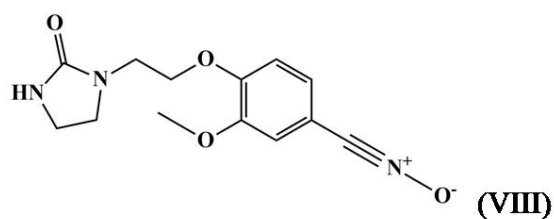
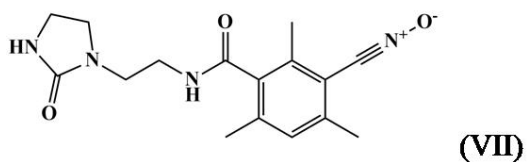
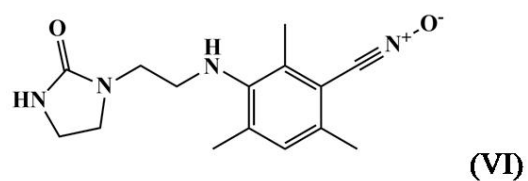
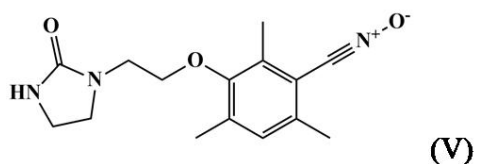
前記1, 3 - 双極子化合物が以下の式(V) ~ (X)の化合物及びそのメソメリー形態から選択される、請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の組成物。

30

40

50

【化 4】



10

20

30

40

【請求項 5】

1, 3 - 双極子化合物の含有量が、前記コポリマーを構成するモノマー単位 100 モル当たり、0 から 50 モル当量の間、好ましくは 0.01 から 15 モル当量の間、例えば、4 から 15 モル当量の間である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記フィラーが 70 質量%を超える、好ましくは 80 質量%を超えるシリカを含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記シリカの前記コポリマーへのカップリング剤を更に含有し、前記カップリング剤が

50

、好ましくは、オルガノシランポリスルフィド、ポリオルガノシロキサン、メルカプトシラン、アクリロシラン及びメタクリロシランからなる群から選択されるオルガノシランである、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記ラジカル重合開始剤が過酸化物、アゾ化合物、レドックス系及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記ラジカル重合開始剤がジクミルペルオキシド、アリール又はジアリールペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ(tert-ブチル)ペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、n-ブチル4,4'-ジ(tert-ブチルペルオキシ)パレラート、OO-(t-ブチル)O-(2-エチルヘキシル)モノペルオキシカーボネート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、1,3(4)-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン及びそれらの混合物からなる群、好ましくはジクミルペルオキシド、n-ブチル4,4'-ジ(tert-ブチルペルオキシ)パレラート、OO-(t-ブチル)O-(2-エチルヘキシル)モノペルオキシカーボネート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、1,3(4)-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン及びそれらの混合物からなる群から選択される有機過酸化物である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

ラジカル重合開始剤の含有量が、共架橋剤の質量に対して 1 質量% ~ 10 質量%、好ましくは 1.25 質量% から 8 質量% の間、好ましくは 2 質量% から 5 質量% の間、好ましくは 3 質量% から 4 質量% の間の範囲内である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 11】

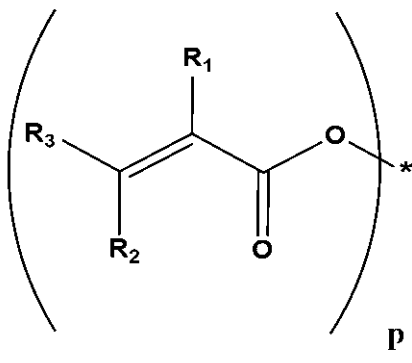
前記共架橋剤が式(XI)のアクリレート誘導体を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の組成物。



(式中、

[X]_pは、式(XII)の基に相当し、

【化 5】



(式中、

R₁、R₂及びR₃は、独立して、水素原子、又は直線状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アルキルアリール基、アリール基及びアラルキルからなる群から選択されるC₁-C₈の炭化水素基を表し、1つ又は複数のヘテロ原子で割り込みされていてもよく、R₂及びR₃は共に非芳香族環を形成することができ、

10

20

30

40

50

(*) は、前記式 (X I I) の基の A への連結点を表す)

A は、アルカリ土類金属若しくは遷移金属からなる群に属する原子、炭素原子、又は 1 つ若しくは複数のヘテロ原子で割り込み及び / 若しくは置換されていてもよい C₁ - C₃₀ の炭化水素基を表し、

A は、p 個の自由原子価を含み、p は、2 ~ 6 の範囲内の値を有し、
2 ~ 6 個の X 基は、同一又は異なると理解される)

【請求項 1 2】

前記式 (X I) のアクリレート誘導体において、

R₁、R₂ 及び R₃ は、互いに独立して、水素原子、メチル基又はエチル基を表し、

A は、アルカリ土類金属及び遷移金属からなる群に属する原子、炭素原子、又は C₁ - C₁₃ の炭化水素基を表し、

A は、p 個の自由原子価を含み、p は、2 ~ 4 の範囲内の値を有し、

2 ~ 4 個の X 基は、同一又は異なると理解される、請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

共架橋剤の含有量が 1 ~ 20 phr、好ましくは 2 ~ 10 phr、好ましくは 2 から 5 phr の間の範囲内である、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つの組成物を含有するゴム物品。

【請求項 1 5】

前記物品が空気式タイヤ、非空気式タイヤ、ゴム製キャタピラー軌道及びコンベヤーベルトからなる群から選択される、請求項 1 4 に記載のゴム物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の分野は、無機フィラー、例えばシリカにより補強された、特に車両用タイヤの製造において用いることのできるジエンゴム組成物の分野である。本発明の分野は、より具体的には、転がり抵抗 / 摩耗の妥協点の改善した空気式又は非空気式タイヤのトレッドに関する。

【背景技術】

【0002】

燃費及び環境保護の必要性が優先事項となったことから、空気式又は非空気式タイヤ、例えばトレッドの組成物に含まれる種々の半製品の製造に用いることのできるゴム組成物形態で混合物を処理できるようにするために、良好な耐摩耗特性を有し、一方で可能な限り小さいヒステリシスを有する混合物を製造することが望まれている。

転がり抵抗を低減するためには、無機フィラー、例えばシリカで補強されたジエンゴム組成物を用いることが知られている。無機フィラーで補強されたジエンゴム組成物は、通常、カップリング剤としてのシラン、例えばポリスルフィド、又は保護されたチオール基を有するシランであるブロックメルカプトシランを含有する。上記シランにより、上記ジエンエラストマーと上記無機フィラーの間の相互作用を生み出し、上記ゴム組成物における上記無機フィラーの分散を促進することができる。

更に、ゴム組成物においてフィラーにより与えられる最適な補強特性、及びそれによる高い耐摩耗性を得るためには、このフィラーが、可能な限り微粉化し、且つ可能な限り均一に分布して最終形態のエラストマーマトリックスに存在することが通常望ましいことが知られている。実際、このような状態は、このフィラーが、一方ではエラストマーとの混合の間にマトリックスに取り込まれて塊にならず、一方ではこのマトリックスに均一分散する、非常に良好な能力を示す限りにおいてのみ達成することができる。よく知られているように、カーボンブラックはこのような能力を有している。一方で、このことは無機フィラー、特にシリカには通常当てはまらない。これは、相互親和性の理由のため、これらの無機フィラー粒子がエラストマーマトリックスにおいて凝集する傾向にあるためである。これらの相互作用は、上記フィラーの分散性、及びそれによる補強特性を、混合作業

10

20

30

40

50

の間に生じうる全ての（無機フィラー/エラストマー）結合が実際に得られた場合に達成することが理論的に可能なレベルよりもかなり低いレベルに制限するという、良くない結果を有する。これらの相互作用は更に、上記ゴム組成物の未硬化状態の稠度を上昇させ、それによりそれらの加工可能性をカーボンブラックが存在するよりも困難にする傾向にある。

【0003】

従って、フィラーとしてのシリカで充填された、優れた転がり抵抗と良好な耐摩耗性の両方を有する組成物を開発することは困難なままである。

タイヤトレッドにおいて、無機フィラー、特に高度な分散型の特定のシリカで補強された新規なゴム組成物を使用することにより、この性能の妥協点を改善することが可能であった。このシリカは、補強の観点から従来のタイヤグレードのカーボンブラックに匹敵することができ、一方でこれらの組成物に、これらの組成物を含有するタイヤのより低い転がり抵抗と同じ意味である、より小さいヒステリシスを提供する。このような高度に分散性のシリカ（「高度に分散性」又は「高度に分散性のシリカ」を「HD」又は「HDS」と示す）で充填されたトレッドは、使用者に提供されるエネルギー節約（「グリーントイヤコンセプト」）に関連して「グリーントイヤ」と呼ばれることもある転がり抵抗の低いタイヤにおいて用いることができ、広く記載されてきた。特にEP501227、EP692492、EP692493、EP735088、EP767206、EP786493、EP881252、WO99/02590、WO99/02601、WO99/02602、WO99/06480、WO00/05300、WO000/05301の特許出願が参照されるであろう。これらの先行文献は、BET比表面積が100から250 m²/gの間のHDシリカの使用を教示している。実際に、「グリーントイヤ」の分野でリストアップされた高い比表面積を有する1種のHDシリカは、特に、Solvayから販売されているZeosil 1165 MPシリカ（BET表面積が約160 m²/gに相当）である。このZeosil 1165 MPシリカを使用することにより、タイヤ性能の観点、特に十分な耐摩耗性及び転がり抵抗の観点で良好な妥協点を得ることができ

【発明の概要】

【0004】

しかしながら、耐摩耗性と転がり抵抗の間の性能の妥協点を更に改善する必要性が依然として存在する。

その研究を続けることで、出願人は、シリカで充填された組成物において、高度に飽和したジエンエラストマーと特定の1,3-双極子化合物と特定のラジカル架橋系を組み合わせることで、上述した性能の妥協点を更に改善することが可能となることを思いがけなく見出した。

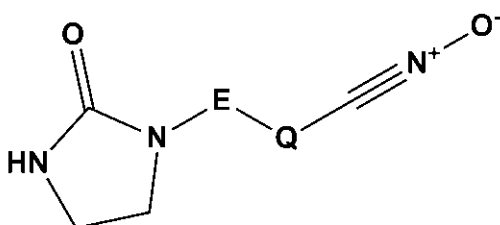
従って、本発明の1つの対象は、ゴム組成物であって、少なくとも、

50 phrを超えるエチレン単位及び1,3-ジエン単位を含有するコポリマーを含有し、上記コポリマーにおける上記エチレン単位が上記コポリマーのモノマー単位の50 mol%超に相当する、エラストマーマトリックス、

式(I)に相当する1,3-双極子化合物、

【0005】

【化1】



(I)

10

20

30

40

50

(式中、

Qは、1つ又は複数の同一の又は異なる、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数のヘテロ原子で置換又は割り込みされていてもよい脂肪族炭化水素鎖で置換されていてもよいアレンジル環を表し、

Eは、1つ又は複数のヘテロ原子を含有してもよい2価の炭化水素基を表す)

主にシリカを含有するフィラー、並びに

少なくとも1種のラジカル重合開始剤と、(メタ)アクリレート化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、ビニル化合物及び混合物からなる群から選択される共架橋剤とを含有する架橋系をベースとした、ゴム組成物である。

本発明の別の対象は、本発明による組成物を含有するゴム物品、特に空気式又は非空気式タイヤのトレッドである。

10

【発明を実施するための形態】

【0006】

I - 定義

語句「ベースとした組成物」は、混合物、及び/又は用いられる種々の成分のそのままの反応生成物を含有する組成物を意味するものとして理解されるべきであり、これらの成分のいくつかは、上記組成物の製造の種々の段階の間に、少なくとも部分的には互いに反応することができ、及び/又は反応することを意図されており、従って、上記組成物は、完全な若しくは部分的な架橋状態又は非架橋状態となることが可能となる。

本発明の目的において、語句「エラストマー100質量部(parts by weight)当たりの質量部(part by weight)」(又はphr)は、エラストマー100質量部(parts by mass)当たりの質量部(part by mass)を意味するものとして理解されるべきである。

20

本明細書においては、別に明らかに示されない限り、示された全てのパーセンテージ(%)は質量パーセンテージ(%)である。

更に、語句「aからbの間」で示される値のあらゆる区間は、aを超えてb未満に広がる値の範囲を表し(即ち、a及びbの境界は除外される)、一方で語句「a~b」で示される値のあらゆる区間は、aからbに広がる値の範囲を意味する(即ち、a及びbの厳密な境界を含む)。本明細書において、値の区間が語句「a~b」で示される場合、語句「aからbの間」で表される区間もまた優先的に示される。

30

【0007】

「主な」化合物について言及する場合、これは、本発明の目的において、この化合物が上記組成物における同じ種類の化合物のなかでも主なものであること、即ち同じ種類の化合物のなかでも最大の量に相当するものであることを意味するものと理解される。従って、例えば、主なエラストマーは、上記組成物のエラストマーの全質量に対して最大の質量に相当するエラストマーである。同様に、「主な」フィラーは、上記組成物のフィラーのなかでも最大の質量に相当するフィラーである。例として、1種のみエラストマーを含有する系においては、本発明の目的において後者が主なものであり、2種のエラストマーを含有する系においては、主なエラストマーはエラストマーの質量の半分超に相当する。一方で、「少ない」化合物は、同じ種類の化合物のなかでも最大の質量部分に相当しない化合物である。好ましくは、用語「主な」は、50%を超えて、好ましくは60%、70%、80%、90%を超えて存在することを意味するものと理解され、より優先的には、「主な」化合物は100%に相当する。

40

【0008】

本出願において、語句「コポリマーのモノマー単位の全て」又は「コポリマーのモノマー単位の全量」とは、重合によるエラストマー鎖へのモノマーの挿入に由来する上記コポリマーの全ての構成繰り返し単位を意味する。別に示されない限り、エチレン単位及び1,3-ジエン単位を含有するコポリマーにおけるモノマー単位又は繰り返し単位の含有量は、上記コポリマーのモノマー単位の全てに基づいて計算されたモルパーセンテージで与えられる。

50

本説明で記載される炭素含有化合物は、化石起源であってもバイオベース起源であってもよい。後者の場合、それらは部分的にバイオマス由来であっても完全にバイオマス由来であってもよく、バイオマス由来の再生可能な出発物質から得られてもよい。ポリマー、可塑剤、フィラー等が特に関係する。

本明細書で記載されるガラス転移温度「 T_g 」の全ての値は、規格 ASTM D 3418 (1999) に従って DSC (示差走査熱量測定) により公知の方法で測定される。

【0009】

II - 発明の説明

II - 1 エラストマーマトリックス

本発明によるタイヤの組成物は、50 phr を超えるエチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマーを含有し、上記コポリマーにおける上記エチレン単位が上記コポリマーのモノマー単位の 50 mol % 超に相当する、エラストマーマトリックスを含有するという必須の特徴を有する。 10

本明細書において、「コポリマーにおけるエチレン単位がコポリマーのモノマー単位の 50 mol % 超に相当する、エチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマー」は、表現の簡素化の目的で「コポリマー」又は「エチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマー」で示すことができる。

用語「エラストマーマトリックス」とは、上記組成物の全てのエラストマーを意味することが意図される。

語句「エチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマー」は、その構造内に少なくともエチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するあらゆるコポリマーを意味するものと理解される。従って、上記コポリマーは、エチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位以外のモノマー単位を含有することができる。例えば、上記コポリマーはまた、 α -オレフィン単位、特に 3 ~ 18 個の炭素原子、有利なことには 3 ~ 6 個の炭素原子を有する α -オレフィン単位を含有することができる。例えば、上記 α -オレフィン単位は、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン又はそれらの混合物からなる群から選択することができる。 20

【0010】

公知の方法では、語句「エチレン単位」とは、エラストマー鎖へのエチレンの挿入に由来する $-(CH_2-CH_2)-$ 単位を言う。 30

公知の方法では、語句「1, 3 - ジエン単位」とは、イソプレンの場合には 1, 4 付加、1, 2 付加又は 3, 4 付加による 1, 3 - ジエンの挿入に由来する単位を言う。上記 1, 3 - ジエン単位は、例えば、1, 3 - ジエン、又は 1, 3 - ジエンの混合物によるものであり、上記 1, 3 - ジエンは 4 ~ 12 個の炭素原子を有し、例えば非常に具体的には 1, 3 - ブタジエン及びイソプレンである。好ましくは、上記 1, 3 - ジエンは 1, 3 - ブタジエンである。

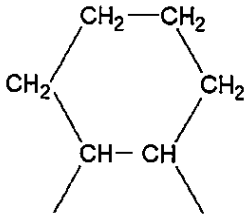
有利なことには、上記コポリマーにおける上記エチレン単位は、上記コポリマーのモノマー単位の 50 mol % から 95 mol % の間、好ましくは 55 mol % から 90 mol % の間に相当する。

有利なことには、エチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマーは、エチレン及び 1, 3 - ジエンからなるコポリマーであり、即ち上記コポリマーは、エチレン及び 1, 3 - ジエン以外のいずれの単位も含有しない。 40

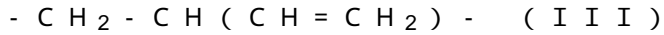
【0011】

上記コポリマーがエチレン及び 1, 3 - ジエンからなるコポリマーである場合、そのコポリマーは、有利なことには、式 (II) 及び / 又は (III) の単位を含有する。上記コポリマーにおいてモノマー単位として式 (II) の飽和 6 員環単位である 1, 2 - シクロヘキサジールが存在することは、その成長の間のポリマー鎖へのエチレン及び 1, 3 - ブタジエンの一連の非常に特有の挿入に由来しうる。

【化 2】



(II)



10

例えば、エチレン及び1,3-ジエンからなるコポリマーは、式(II)の単位を欠いていてよい。この場合、式(III)の単位を含有することが好ましい。

【0012】

エチレン及び1,3-ジエンからなるコポリマーが、式(II)の単位又は式(III)の単位、或いは式(II)の単位及び式(III)の単位を含有する場合、上記コポリマーにおける式(II)の単位及び式(III)の単位のモルパーセンテージは、それぞれ o 及び p であり、好ましくは以下の式(式1)を満たし、より好ましくは式(式2)を満たし、 o 及び p は上記コポリマーの全てのモノマー単位に基づいて計算される。

$$0 < o + p \leq 25 \quad (\text{式1})$$

$$0 < o + p < 20 \quad (\text{式2})$$

20

本発明によれば、上記コポリマー、好ましくはエチレン及び1,3-ジエン(好ましくは1,3-ブタジエン)からなるコポリマーは、ランダムコポリマーである。

有利なことには、上記コポリマー、好ましくはエチレン及び1,3-ジエン(好ましくは1,3-ブタジエン)からなるコポリマーの数平均質量(M_n)は、100000~300000 g/mol、好ましくは150000~250000 g/molの範囲内である。

上記コポリマーの M_n は、以下に記載されるようなサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により公知の方法で決定される。

【0013】

SEC(サイズ排除クロマトグラフィー)技術により、溶液中の高分子を、それらの大きさに従って多孔質ゲルで充填されたカラムを通して分離することが可能となる。上記高分子はそれらの流体力学的容積に従って分離され、最も嵩高いものが最初に溶出される。SECは絶対的な方法ではないが、ポリマーのモル質量分布図を与える。種々の数平均モル質量(M_n)及び重量平均モル質量(M_w)を市販の標準から決定することができ、多分散指数($PI = M_w / M_n$)を「Moore」キャリブレーションにより計算することができる。ポリマー試料は、分析前にいずれの具体的な処理も受けない。後者は、約1 g \cdot l $^{-1}$ の濃度で溶出溶媒に単に溶解される。上記溶液は、次いで、注入前に多孔率が0.45 μ mのフィルターによりろ過される。用いた装置は、Waters Acquity又はWaters Allianceのクロマトグラフィラインである。上記溶出溶媒は、250 ppmのBHT(ブチル化ヒドロキシトルエン)酸化防止剤を含むテトラヒドロフランであり、流量は1 ml \cdot min $^{-1}$ 、カラム温度は35、分析時間は40分である。用いたカラムは、Infinity Lab PolyPoreとの商品名を有する3つのAgilentカラムの一式である。注入した試料の溶液の容積は100 μ lである。検出器はAcquity又はWaters 2410の示差屈折計であり、クロマトグラフデータを処理するためのソフトウェアはWaters Empowerシステムである。計算した平均モル質量は、ポリスチレン標準により作製されたキャリブレーション曲線と比較される。

30

40

【0014】

上記コポリマーは、特に上記コポリマーの目的とするミクロ構造に応じて、当業者に知られた種々の合成法に従って得ることができる。通常、上記コポリマーは、特にメタロセ

50

ン錯体を含有する触媒系の存在下、少なくとも 1, 3 - ジエン、好ましくは 1, 3 - ブタジエン、及びエチレンの共重合により公知の合成法に従って調製することができる。このメタロセン錯体をベースとした触媒系について言えば、触媒系は出願人の名前で文献 E P 1 0 9 2 7 3 1、W O 2 0 0 4 0 3 5 6 3 9、W O 2 0 0 7 0 5 4 2 2 3 及び W O 2 0 0 7 0 5 4 2 2 4 に記載されている。上記コポリマーはまた、それがランダムである場合も含めて、予め形成された種類の触媒系、例えば文献 W O 2 0 1 7 0 9 3 6 5 4、W O 2 0 1 8 0 2 0 1 2 2 及び W O 2 0 1 8 0 2 0 1 2 3 に記載されたものを用いたプロセスにより調製することができる。

上記コポリマーは、それらのミクロ構造及び/又はそれらのマクロ構造を理由に互いに異なっている、エチレン単位及びジエン単位を含有するコポリマーの混合物からなっているてもよい。

有利なことには、上記組成物におけるエチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマーの含有量は、60 ~ 100 phr、好ましくは 80 ~ 100 phr の範囲内である。

上記エラストマーマトリックスは、有利なことには、エラストマーとしてエチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマーのみを含有することができる。

【0015】

別の方法では、上記エラストマーマトリックスはまた、エチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマー以外のジエンエラストマーを含有することができる（本明細書中、「他のエラストマー」ともいう）。上記他のエラストマーは、存在する場合は少数部分であり、即ち上記エラストマーマトリックスの 50 質量%未満、40 質量%未満、30 質量%未満、20 質量%未満、又は 10 質量%未満にさえ相当する。例えば、上記組成物における上記他のエラストマーの含有量は、0 ~ 40 phr、好ましくは 0 ~ 20 phr の範囲内でありうる。

本発明によるタイヤのエラストマーマトリックスの他のエラストマーは、優先的には、高度に不飽和なジエンエラストマー、例えばポリブタジエン（「BR」と略される）、合成ポリイソプレン（IR）、天然ゴム（NR）、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の群から選択される。「高度に不飽和なジエンエラストマー」は、通常、50%（mol%）を超えるジエン起源（共役ジエン）単位の含有量を有する共役ジエンモノマーに少なくとも一部は由来するジエンエラストマーを意味するものと理解される。

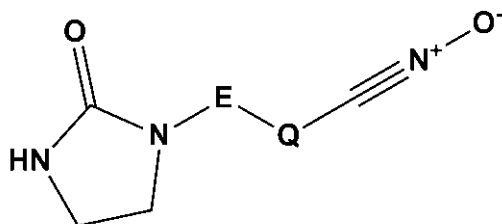
【0016】

II - 2 1, 3 - 双極子化合物

本発明に従うゴム組成物は、1, 3 - 双極子化合物を含有する。用語「1, 3 - 双極子化合物」は、IUPACにより定められた定義に従って理解される。

上記 1, 3 - 双極子化合物は、式 (I) に相当する。

【化3】



(I)

(式中、

Qは、1つ又は複数の同一の又は異なる、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数のヘテロ原子で置換又は割り込みされていてもよい脂肪族炭化水素鎖で置換されていてもよいアレンジイル環を表し、

Eは、1つ又は複数のヘテロ原子を含有してもよい2価の炭化水素基を表す)

【0017】

本発明の目的において、「アレンジイル環」は、2つの水素原子が除去されたアレーンに由来する単環式又は多環式芳香族炭化水素基を意味するものと理解される。従って、アレンジイル環は2価の基である。

本発明の目的において、「単環式又は多環式芳香族炭化水素基」は、その骨格が炭素原子からなる、1つ又は複数の芳香環を意味するものと理解される。言い換えれば、環の骨格にヘテロ原子が存在しない。上記アレンジイル環は、単環式であってもよく、即ち単一の環からなっているとしてもよく、多環式であってもよく、即ち複数の縮合芳香族炭化水素環からなっているとしてもよく、このような縮合環はそれにより少なくとも2つの連続した共通の炭素原子を有する。これらの環はオルト縮合であってもよく、オルト及びペリ縮合であってもよい。

10

好ましくは、上記アレンジイル環は6～14個の炭素原子を含有する。

【0018】

上記アレンジイル環は、非置換であってもよく、部分的に置換されていてもよく、完全に置換されていてもよい。1つ又は2つ又はそれより多くの水素原子（しかし全ての原子ではない）が、1つ又は2つ又はそれより多くの、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数のヘテロ原子で置換されていてもよい脂肪族炭化水素鎖で置き換えられている場合、アレンジイル環は部分的に置換されている。そのような鎖はまた、置換基とも呼ばれる。全ての水素原子がそのような鎖で置き換えられている場合、それにより上記アレンジイル環は完全に置換されている。上記アレンジイル環の置換基は、互いに同一であっても異なっているとしてもよい。

20

好ましくは、上記アレンジイル環が、1つ又は複数の同一の又は異なる、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数のヘテロ原子で置換又は割り込みされていてもよい脂肪族炭化水素鎖で置換されている場合、この鎖又はこれらの鎖は、N-置換イミダゾリジノン官能基及びニトリル酸化物に関して不活性でありうる。

本発明の目的において、「N-置換イミダゾリジノン官能基及びニトリル酸化物に関して不活性である炭化水素鎖」は、上記N-置換イミダゾリジノン官能基とも上記ニトリル酸化物とも反応しない炭化水素鎖を意味するものと理解される。従って、上記N-置換イミダゾリジノン官能基及び上記ニトリル酸化物に関して不活性である上記炭化水素鎖は、好ましくは、上記官能基又は上記基と反応することのできるアルケニル又はアルキニル官能基を有さない脂肪族炭化水素鎖、即ち飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数のヘテロ原子で置換又は割り込みされていてもよい、優先的には1～24個の炭素原子を含有する脂肪族炭化水素鎖である。

30

【0019】

好ましくは、基Qは、1つ又は複数の同一の又は異なる、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数のヘテロ原子で置換又は割り込みされていてもよい脂肪族炭化水素鎖で置換されていてもよいC₆-C₁₄アレンジイル環である。より優先的には、基Qは、1つ又は複数の同一の又は異なる、飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数の窒素、硫黄又は酸素ヘテロ原子で置換又は割り込みされていてもよいC₁-C₂₄炭化水素鎖で置換されていてもよいC₆-C₁₄アレンジイル環である。より優先的には更に、基Qは、1つ又は複数の同一の又は異なる、C₁-C₁₂（より優先的にはC₁-C₆、より優先的には更にC₁-C₄）アルキル、OR'基、-NHR'基及び-SR'基からなる群から選択される置換基で置換されていてもよいC₆-C₁₄アレンジイル環であり、ここでR'はC₁-C₁₂、より優先的にはC₁-C₆、より優先的には更にC₁-C₄のアルキル基である。

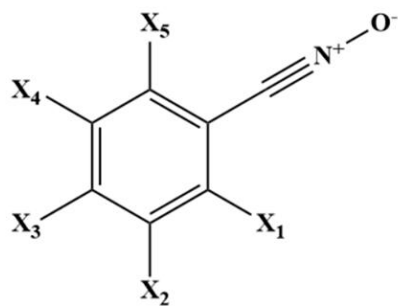
40

【0020】

好ましくは、式(I)の化合物は、式(Ia)及び(Ib)の化合物から選択される。

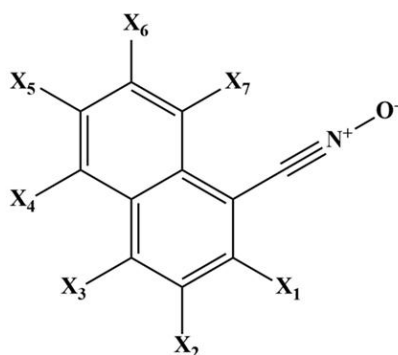
50

【化4】



(Ia)

10



(Ib)

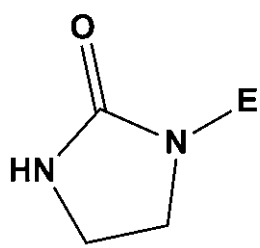
20

(式中、 $X_1 \sim X_5$ から選択される式(Ia)の4つの基、及び $X_1 \sim X_7$ から選択される式(Ib)の6つの基は、同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、又は好ましくは飽和の、直鎖状若しくは分岐状の、1つ若しくは複数のヘテロ原子で置換若しくは割り込みされていてもよい脂肪族炭化水素鎖を表し、

式(Ia)の $X_1 \sim X_5$ から選択される1つの基、及び式(Ib)の $X_1 \sim X_7$ から選択される1つの基は、以下の式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示す)

【0021】

【化5】



(IV)

30

好ましくは、式(Ia)及び(Ib)の化合物において、式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示すもの以外の $X_1 \sim X_5$ から選択される式(Ia)の4つの基、及び式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示すもの以外の $X_1 \sim X_7$ から選択される式(Ib)の6つの基は、同一であっても異なってもよく、水素原子、又は飽和の、直鎖状若しくは分岐状の、1つ若しくは複数のヘテロ原子で置換若しくは割り込みされていてもよい $C_1 - C_{24}$ 脂肪族炭化水素鎖を表す。

40

【0022】

より優先的には更に、式(Ia)及び(Ib)の化合物において、式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示すもの以外の $X_1 \sim X_5$ から選択される式(Ia)の4つの基、及び式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示すもの以外の $X_1 \sim X_7$ から選択される式(Ib)の6つの基は、同一であっても異なってもよく、水素原子、 $C_1 - C_{12}$ (より優先的には $C_1 - C_6$ 、より優先的には更に $C_1 - C_4$)ア

50

ルキル、OR'基、-NHR'基及び-SR'基から形成される群から選択され、ここでR'はC₁-C₁₂、より優先的にはC₁-C₆、より優先的には更にC₁-C₄のアルキルである。

有利なことには、式(Ia)においては、X₂が、上記に規定された式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示し、X₁、X₃、X₄及びX₅が、同一であっても異なってもよく、水素原子、又は好ましくは飽和の、直鎖状若しくは分岐状の、1つ若しくは複数のヘテロ原子で置換若しくは割り込みされていてもよいC₁-C₂₄脂肪族炭化水素鎖を表す。より優先的には、X₂が、上記に規定された式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示し、X₁、X₃、X₄及びX₅が、同一であっても異なってもよく、水素原子、C₁-C₁₂(より優先的にはC₁-C₆、より優先的には更にC₁-C₄)アルキル、OR'基、-NHR'基及び-SR'基からなる群から選択され、ここでR'はC₁-C₁₂、より優先的にはC₁-C₆、より優先的には更にC₁-C₄のアルキルである。

【0023】

この実施形態においてより優先的には更に、X₂が、上記に規定された式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示し、X₄が水素原子を表し、X₁、X₃及びX₅が、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数のヘテロ原子で置換又は割り込みされていてもよいC₁-C₂₄脂肪族炭化水素鎖を表す。より優先的には更に、X₂が、上記に規定された式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示し、X₄が水素原子を表し、X₁、X₃及びX₅が、同一であるか又は異なっており、C₁-C₁₂(より優先的にはC₁-C₆、より優先的には更にC₁-C₄)アルキル、OR'基、-NHR'基及び-SR'基からなる群から選択され、ここでR'はC₁-C₁₂、より優先的にはC₁-C₆、より優先的には更にC₁-C₄のアルキルである。

【0024】

有利なことには、式(Ib)においては、X₁が、上記に規定された式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示し、X₂~X₇が、同一であっても異なってもよく、水素原子、又は好ましくは飽和の、直鎖状若しくは分岐状の、1つ若しくは複数のヘテロ原子で置換若しくは割り込みされていてもよいC₁-C₂₄脂肪族炭化水素鎖を表す。より優先的には、X₁が、上記に規定された式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示し、X₂~X₇が、同一であっても異なってもよく、水素原子、C₁-C₁₂(より優先的にはC₁-C₆、より優先的には更にC₁-C₄)アルキル、OR'基、-NHR'基及び-SR'基からなる群から選択され、ここでR'はC₁-C₁₂、より優先的にはC₁-C₆、より優先的には更にC₁-C₄のアルキルである。この実施形態においてより優先的には更に、X₁が、上記に規定された式(IV)の基の基Eへの連結を可能にする共有結合を示し、X₂~X₇が、同一であり、水素原子を表す。

【0025】

式(I)、(Ia)及び(Ib)の化合物において、基Eは、1つ又は複数のヘテロ原子を含有してもよい2価の炭化水素基である。本発明の目的において、「2価の炭化水素基」は、基QとN-置換イミダゾリジノン基の間に橋を形成するスペーサー基(又は結合基)を意味するものと理解され、このスペーサー基は、飽和又は不飽和の、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数のヘテロ原子、例えばN、O及びSを含有してもよいC₁-C₂₄炭化水素鎖である。上記炭化水素鎖は、置換基が上記に規定されたニトリル酸化物及びN-置換イミダゾリジノン基と反応しないのであれば、置換されていてもよい。

優先的には、式(I)、(Ia)及び(Ib)の化合物において、基Eは、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数の窒素、硫黄又は酸素原子で割り込みされていてもよいC₁-C₂₄、より優先的にはC₁-C₁₀、より優先的には更にC₁-C₆の炭化水素鎖である。

【0026】

好ましくは、式(I)、(Ia)及び(Ib)の化合物において、基Eは、-R-、-

NH-R-、-O-R-及び-S-R-からなる群から選択され、ここでRは直鎖状又は分岐状のC₁-C₂₄、好ましくはC₁-C₁₀、より優先的にはC₁-C₆のアルキレンである。

より優先的には更に、式(I)、(Ia)及び(Ib)の化合物において、基Eは、-R-及び-OR-からなる群から選択され、ここでRは直鎖状又は分岐状のC₁-C₂₄、好ましくはC₁-C₁₀、より優先的にはC₁-C₆のアルキレンである。

より優先的には更に、式(I)、(Ia)及び(Ib)の化合物において、基Eは、-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-、-O-CH₂-、-O-CH₂-CH₂-、-O-CH₂-CH₂-CH₂-及び-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-から選択される。

10

【0027】

有利なことには、上記1,3-双極子化合物は、以下の式(V)~(X)の化合物及びそのメソメリー形態から選択される。

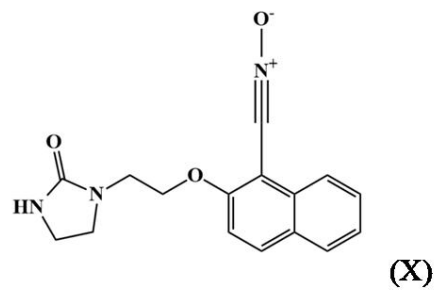
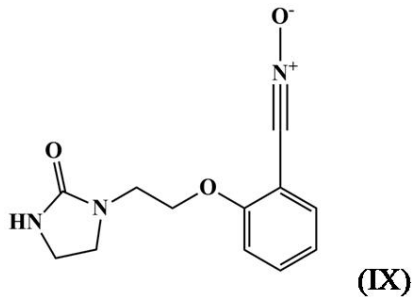
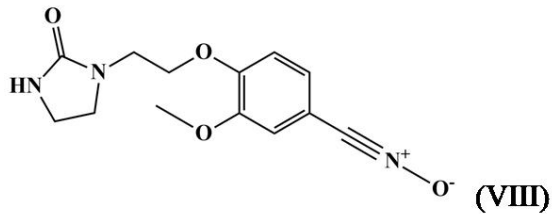
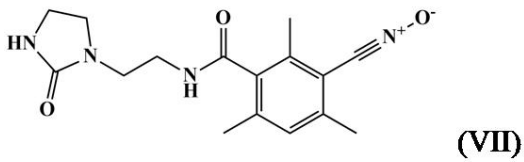
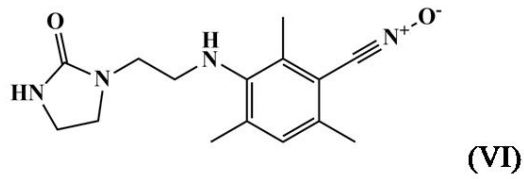
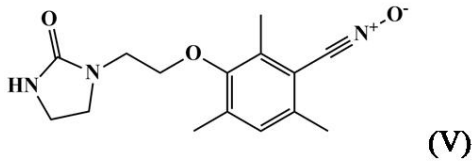
20

30

40

50

【化6】



10

20

30

40

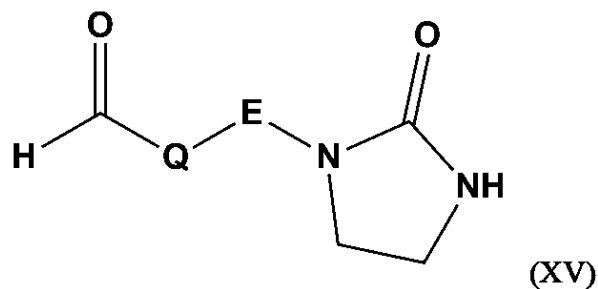
【0028】

有利なことには、上記1,3-双極子化合物は、式(V)、(IX)及び(X)の化合物及びそのメソメリー形態から選択される。

上記ゴム組成物に導入される1,3-双極子化合物の量は、イミダゾール環のモル当量として表される。例えば、上記1,3-双極子化合物が上記に規定された式(II)の1つのイミダゾール環のみを含有する場合、イミダゾール環の1モルが、1,3-双極子化合物の1モルに相当する。上記1,3-双極子化合物が上記に規定された式(II)の2つのイミダゾール環を含有する場合、イミダゾール環の2モルが、1,3-双極子化合物の1モルに相当する。後者の場合、イミダゾール環の1モル当量と一致する上記1,3-

50

【化 9】

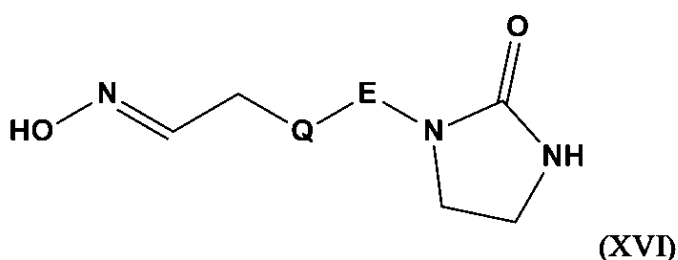


10

(b 2) 30 ~ 70 の範囲の温度 T 2 での上記式 (X V) の化合物とヒドロキシルアミン水溶液との反応により、以下の式 (X V I) のオキシム化合物を得る工程、

【0032】

【化 10】



20

(c) 上記式 (X V I) のオキシム化合物を回収する工程、

(d) 少なくとも 1 種の有機溶媒 S 2 の存在下、上記式 (X V I) のオキシム化合物を酸化剤で酸化する工程であって、上記酸化剤の含有量が式 (X V I) のオキシム化合物のモル量に対して少なくとも 6 モル当量である、工程。

【0033】

30

本出願の目的において、「極性溶媒」は、2.2 を超える誘電率を有する溶媒を意味するものと理解される。

本出願の目的において、「離核性基」は、その結合電子対を持ち去る脱離基を意味するものと理解される。

本出願の目的において、「求核基」は、自由電子対を有する少なくとも 1 つの原子、又は 1 つの負に帯電した原子を含有する化合物を意味するものと理解される。

上記に説明したように、上記式 (I) の化合物の合成プロセスは、特に連続した工程 (b 1) 及び (b 2) を含む。

上記 2 つの工程 (b 1) 及び (b 2) は、上記式 (X V) の化合物を単離及び精製する工程により分離することができる。

40

【0034】

別の方法では、上記 2 つの工程 (b 1) 及び (b 2) は、ワンポット合成に従って行うことができ、即ち工程 (b 1) 及び (b 2) は「ワンポット」であり (ツーステップワンポット合成プロセス)、つまり式 (X V) の中間体化合物は単離しない。

上記プロセスは、基 Y を有する上述したような式 (X I I I) の化合物を、基 Z を有する上述したような式 (X I V) の化合物と反応させる工程 (b 1) を含む。

好ましくは、基 Y は、ヒドロキシル官能基、チオール官能基、及び 1 級又は 2 級アミン官能基から選択される。

基 Z は、塩素、臭素、ヨウ素、メシラート基、トシラート基、アセタート基、及びトリフルオロメチルスルホナート基から選択することができる。

50

上記プロセスの上記工程 (b 1) は、少なくとも 1 種の極性溶媒 S 1 及び少なくとも 1 種の塩基の存在下、70 ~ 150 の範囲の温度 T 1 で行われる。

上記極性溶媒 S 1 は、水混和性極性溶媒、優先的にはプロトン性溶媒でありうる。

ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン (DMI)、1, 3 - ジメチル - 3, 4, 5, 6 - テトラヒドロ - 2 (1H) - ピリミジノン (DMPU)、イソプロパノール、アセトニトリル、エタノール、n - ブタノール及び n - プロパノールが上記プロセスで用いることのできる溶媒 S 1 の例である。

【 0 0 3 5 】

好ましくは、上記プロトン性溶媒はアルコール溶媒である。

10

有利なことには、上記式 (X I I I) の化合物は、上記溶媒の質量に対して 5 質量 % ~ 40 質量 %、好ましくは 10 質量 % ~ 30 質量 % に相当する。

上記塩基は、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物及びそれらの混合物から選択することができる。

有利なことには、

銀 (I) 塩型の触媒、4 級アンモニウム型の相間移動触媒、及びそれらの混合物から選択される 1 種又は複数種の触媒、

1 種又は複数種のイオン液体を添加することができる。

優先的には、上記塩基はナトリウムメトキシド、炭酸カリウム及び水酸化ナトリウムから選択され、より優先的には炭酸カリウムである。

20

【 0 0 3 6 】

上記プロセスの特定の実施形態によれば、塩基のモル量は、式 (X I I I) の化合物のモル量に対して 1 . 5 ~ 8 モル当量、好ましくは 2 ~ 6 モル当量である。

上記に説明したように、上記プロセスの工程 (b 1) は 70 ~ 150 の範囲の温度 T 1 で行われる。

好ましくは、上記温度 T 1 は 70 ~ 120 、より優先的には 80 ~ 110 の範囲の温度である。

上記に説明したように、上記プロセスの工程 (b 1) に続いて、上記式 (X V) の化合物を含有する反応媒体に、30 ~ 70 の範囲の温度 T 2 でヒドロキシルアミン水溶液を添加する工程 (b 2) が行われる。

30

優先的には、上記ヒドロキシルアミン水溶液の添加は、上記式 (X I I I) の化合物の変換が少なくとも 70 質量 % である場合に行われる。

有利なことには、上記温度 T 2 は 40 ~ 60 で変化する。

【 0 0 3 7 】

上記プロセスはまた、上述したように上記式 (X V I) のオキシム化合物を回収する工程 (c) を含む。

好ましくは、上記式 (X V I) のオキシム化合物は、水による沈殿により回収され、続いて水洗が行われてもよい。

上記プロセスはまた、少なくとも 1 種の有機溶媒 S 2 の存在下、上記式 (X V I) のオキシム化合物を酸化剤で酸化して、上記式 (I) の化合物、特に好ましい化合物を得る工程 (d) であって、酸化剤の量が式 (X V I) のオキシム化合物のモル量に対して少なくとも 6 モル当量、優先的には 6 . 5 ~ 15 モル当量である、工程 (d) を含む。

40

酸化剤のこの量は、一度に全部、又は工程 (d) の間に 1 回又は複数回の用量で、好ましくは工程 (d) の間に 2 回の用量で添加することができる。

好ましくは、上記酸化剤は、次亜塩素酸ナトリウム、塩基の存在下での N - プロモスクシンイミド、及び塩基の存在下で N - クロロスクシンイミドから選択され、優先的には上記酸化剤は次亜塩素酸ナトリウムである。

優先的には、上記有機溶媒 S 2 は、塩素化溶媒、並びにエステル系、エーテル系及びアルコール系の溶媒から選択され、より優先的にはジクロロメタン、酢酸エチル、酢酸ブチ

50

ル、ジエチルエーテル、イソプロパノール及びエタノールから選択され、更に優先的には更に酢酸エチル及び酢酸ブチルから選択される有機溶媒である。

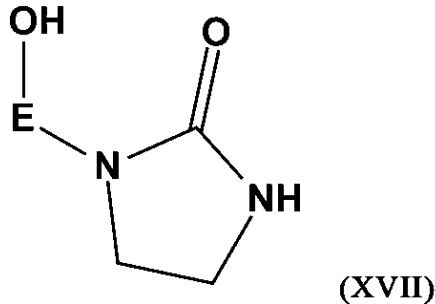
【0038】

好ましくは、上記式(XVI)のオキシム化合物は、上記式(XVI)のオキシム化合物、上記有機溶媒S2及び上記酸化剤を含有する組み合わせの全質量に対して、1質量%~30質量%、好ましくは1質量%~20質量%に相当する。優先的には、上記プロセスは工程(d)の後に、上記式(I)の化合物を回収する工程(e)を含む。

上記プロセスは工程(b1)の前に、以下の式(XVII)の化合物を、離核性基Zの形成を可能にする物質と反応させることにより上記式(XIV)の化合物を製造する工程(a2)を含むことができる。

10

【化11】



20

(式中、Eは上記に規定されたとおりである)

【0039】

好ましくは、上記離核性基Zの形成を可能にする上記物質は塩化チオニルである。

好ましくは、工程(a2)は、少なくとも1種の溶媒S4、優先的には塩素化溶媒、より優先的にはジクロロメタンの非存在下又は存在下で行われる。

有利なことには、工程(a2)の直後に、優先的にはトルエンによる精製、より優先的にはトルエンからの上記式(X)の化合物の結晶化により、上記式(X)の化合物を回収する工程(a3)が行われる。

式(I)に相当する1,3-双極子化合物を得るための他のプロセスが、特に文献WO 2012/07441において当業者に知られている。

30

II-3 フィラー

本発明による組成物はまた、主にシリカを含有するフィラーをベースとするという必須の特徴を有する。

本発明による組成物で用いられるシリカは、当業者に知られたあらゆるシリカ、特にBET比表面積とCTAB比表面積の両方が450m²/g未満、好ましくは30~400m²/g、特に60~300m²/gであるあらゆる沈降シリカ又はヒュームドシリカでありうる。上記シリカは、有利なことには、125~200m²/gの範囲内のBET比表面積、及び/又は140~170m²/gの範囲内のCTAB比表面積を有する。

【0040】

上記シリカのBET比表面積は、"The Journal of the American Chemical Society" (Vol. 60, page 309, February 1938)に記載されたブルナウアー-エメット-テラー法を用いたガス吸着によって決定され、より具体的には2010年6月の規格NFISO 5794-1、付録Eから適合された方法[多点(5点)容積法-ガス:窒素-真空下でのガス抜き:160で1時間-相対圧力p/p₀範囲:0.05~0.17]に従って決定される。

40

上記シリカのCTAB比表面積の値は、2010年6月の規格NFISO 5794-1、付録Gに従って決定された。上記プロセスは、上記フィラーの「外側」表面へのCTAB(N-ヘキサデシル-N,N,N-トリメチルアンモニウムプロマイド)の吸着に基づく。

【0041】

50

あらゆる種類の沈降シリカ、特に高分散性沈降シリカ（「高分散性」又は「高分散性シリカ」を「HDS」という）を用いることができる。これらの沈降シリカは、高分散性であるかどうかに関わらず、当業者によく知られている。これらは、例えば、WO03/016215及びWO03/016387の出願に記載されたシリカを含む。特に、市販のHDSシリカのなかでは、EvonikのUltrasil（登録商標）5000GRシリカ及びUltrasil（登録商標）7000GRシリカ、又はSolvayのZeosil（登録商標）1085GRシリカ、Zeosil（登録商標）1115MPシリカ、Zeosil（登録商標）1165MPシリカ、Zeosil（登録商標）Premium200MPシリカ及びZeosil（登録商標）HRS1200MPシリカを用いることができる。非HDSシリカのなかでは、以下の市販のシリカ、EvonikのUltrasil（登録商標）VN2GRシリカ及びUltrasil（登録商標）VN3GRシリカ、SolvayのZeosil（登録商標）175GRシリカ、又はPPGのHi-SilEZ120G(-D)シリカ、Hi-SilEZ160G(-D)シリカ、Hi-SilEZ200G(-D)シリカ、Hi-Sil243LDシリカ、Hi-Sil210シリカ及びHi-SilHDP320Gシリカを用いることができる。

有利なことには、上記フィラーは70質量%を超える、好ましくは80質量%を超えるシリカを含有する。

【0042】

好ましくは、シリカの含有量は5~60phr、好ましくは10~55phr、より好ましくは15~50phrの範囲内である。

上記シリカを上記コポリマーに結合させるために、上記シリカ（その粒子の表面）と上記コポリマーの間の化学的性質及び/又は物理的性質の十分な結合を提供することを意図された少なくとも2官能のカップリング剤（又は結合剤）を、公知の方法で用いることができる（本明細書中、以下、単に「カップリング剤」という）。特に、少なくとも2官能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。用語「2官能」は、上記無機フィラーと相互作用することのできる第1官能基、及び上記コポリマーと相互作用することのできる第2官能基を有する化合物を意味するものと理解される。例えば、そのような2官能化合物は、ケイ素原子を含有する第1官能基、及び硫黄原子を含有する第2官能基を含有することができ、上記第1官能基は無機フィラーの水酸基と相互作用することができ、上記第2官能基は上記コポリマーと相互作用することができる。

当業者は、以下の文献、WO02/083782、WO02/30939、WO02/31041、WO2007/061550、WO2006/125532、WO2006/125533、WO2006/125534、US6,849,754、WO99/09036、WO2006/023815、WO2007/098080、WO2010/072685及びWO2008/055986にカップリング剤の例を見出すことができる。

【0043】

カップリング剤の使用は必須ではないが、好ましい。カップリング剤が用いられる場合、本発明による組成物におけるカップリング剤の含有量は、有利なことには、シリカの質量に対して0.5質量%から15質量%の間である。カップリング剤の量は、本発明の組成物で用いられる補強用の無機フィラーの含有量に従って当業者により容易に調整することができる。

有利なことには、上記カップリング剤は、オルガノシランポリスルフィド、ポリオルガノシロキサン、メルカプトシラン、アクリロシラン及びメタクリロシランからなる群から選択されるオルガノシランである。

本発明による組成物はシリカ以外のフィラーを含有することができるが、これは必須ではない。これらは特に有機フィラー、例えばカーボンブラックでありうる。

本発明に照らして用いることのできるブラックは、空気式若しくは非空気式タイヤ、又はそれらのトレッドに従来用いられているあらゆるブラック（「タイヤグレード」のブラ

ック)でありうる。後者のなかでも、更に特に、100、200及び300シリーズの補強用のカーボンブラック、又は500、600若しくは700シリーズのブラック(AS TMグレード)、例えばN115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N683及びN772のブラックが挙げられるであろう。これらのカーボンブラックは、市販されているような単離された状態で、又はあらゆる他の形態で、例えばいくつかの用いられるゴム添加剤の支持体として用いることができる。上記カーボンブラックは、例えば、マスターバッチの形態で上記コポリマー、特にイソブレンコポリマーに既に組み込まれていてもよい(例えば、WO97/36724及びWO99/16600の出願を参照)。いくつかのカーボンブラックの混合物もまた、所定量で用いることができる。

10

【0044】

有利なことには、上記カーボンブラックは、20phr以下、より優先的には10phr以下の含有量で用いられる(例えば、上記カーボンブラック含有量は、0.5~20phr、特に1~10phrの範囲内でありうる)。示された区間で、上記カーボンブラックの着色特性(黒色着色剤)及びUV安定化特性が有効であり、更に、補強用の無機フィラーにより提供される典型的な性能品質に悪影響を与えない。

好ましくは、上記フィラーは、80質量%から99質量%の間のシリカ及び1質量%から20質量%の間のカーボンブラックを含有する。

II-4 架橋系

本発明による組成物はまた、少なくとも1種のラジカル重合開始剤と、(メタ)アクリレート化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、ビニル化合物及びそれらの混合物からなる群から選択される共架橋剤とを含有する架橋系を含有する。

20

【0045】

ラジカル重合開始剤

ラジカル重合開始剤は、本発明による組成物の重合に必要なフリーラジカルの供給源である。これらの化合物は当業者によく知られており、特に例えば文献WO2002/22688及びFR2899808、並びに文献Denisov et al. (Handbook of Free Radical Initiators, John Wiley & Sons, 2003)に記載されている。

好ましくは、本発明によれば、上記少なくとも1種のラジカル重合開始剤は、過酸化物、アゾ化合物、レドックス(酸化/還元)系及びそれらの混合物からなる群、好ましくは過酸化物、アゾ化合物及びそれらの混合物からなる群から選択される。より好ましくは、上記少なくとも1種のラジカル重合開始剤は、過酸化物、又はいくつかの過酸化物の混合物である。上記少なくとも1種のラジカル重合開始剤は、当業者に知られたあらゆる過酸化物でありうる。当業者によく知られた過酸化物のなかでも、本発明に照らせば、有機過酸化物を用いることが好ましい。

30

【0046】

用語「有機過酸化物」は、-O-O-基(共有単結合で連結した2つの酸素原子)を含有する、有機化合物、即ち炭素を含有する化合物を意味するものと理解される。架橋プロセスの間、上記有機過酸化物はその不安定なO-O結合で分解し、フリーラジカルを与える。これらのフリーラジカルは、架橋結合の生成を可能にする。

40

上記有機過酸化物は、好ましくは、ジアルキルペルオキシド、モノペルオキシカーボネート、ジアシルペルオキシド、ペルオキシケタール及びペルオキシエステルを含有する群又はこれらからなる群から選択される。

好ましくは、上記ジアルキルペルオキシドは、ジクミルペルオキシド、ジ(t-ブチル)ペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-アミルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサ-3-イン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-アミルペルオキシ)ヘキサ-3-イン、'-ジ[(t-ブチルペルオキシ)イソプロピル]ベンゼン、'-ジ[(t-アミルペルオキシ)イソプロピル]ベンゼン、ジ(t-アミル)ペルオキシド、1,3,5-トリ

50

〔(t-ブチルペルオキシ)イソプロピル〕ベンゼン、1,3-ジメチル-3-(t-ブチルペルオキシ)ブタノール及び1,3-ジメチル-3-(t-アミルペルオキシ)ブタノールを含有する群又はこれらからなる群から選択される。

【0047】

いくつかのモノペルオキシカーボネート、例えばOO-tert-ブチルO-(2-エチルヘキシル)モノペルオキシカーボネート、OO-tert-ブチルO-イソプロピルモノペルオキシカーボネート及びOO-tert-アミルO-(2-エチルヘキシル)モノペルオキシカーボネートもまた用いることができる。

上記ジアシルペルオキシのなかでも、好ましい過酸化物はベンゾイルペルオキシドである。

上記ペルオキシケタールのなかでも、好ましい過酸化物は、1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル4,4-ジ(t-ブチルペルオキシ)バレラート、エチル3,3-di(t-ブチルペルオキシ)ブチラート、2,2-ジ(t-アミルペルオキシ)プロパン、3,6,9-トリエチル-3,6,9-トリメチル1,4,7-トリペルオキシノナン(又はメチルエチルケトンペルオキシド環状三量体)、3,3,5,7,7-ペンタメチル1,2,4-トリオキセパン、n-ブチル4,4-ビス(t-アミルペルオキシ)バレラート、エチル3,3-ジ(t-アミルペルオキシ)ブチラート、1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(t-アミルペルオキシ)シクロヘキサン及びそれらの混合物を含有する群又はこれらからなる群から選択される。好ましくは、上記ペルオキシエステルは、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート及びtert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアートからなる群から選択される。

【0048】

要約すると、上記有機過酸化物は、特に好ましくは、ジクミルペルオキシド、アリール又はジアリールペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ(tert-ブチル)ペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、n-ブチル4,4-ジ(tert-ブチルペルオキシ)バレラート、OO-(t-ブチル)O-(2-エチルヘキシル)モノペルオキシカーボネート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、1,3(4)-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン及びそれらの混合物からなる群から選択される。より好ましくは、上記有機過酸化物は、ジクミルペルオキシド、n-ブチル4,4-ジ(tert-ブチルペルオキシ)バレラート、OO-(t-ブチル)O-(2-エチルヘキシル)モノペルオキシカーボネート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、1,3(4)-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン及びそれらの混合物からなる群から選択される。

【0049】

本発明に照らして用いることのできる市販の過酸化物の例として、Hercules Powder Co.のDicup、Noury van der LandeのPerkadox Y12、Montecatini Edison S.p.A.のPeroximon F40、Noury van der LandeのTrigonox、R.T.Vanderbilt Co.のVarox又はWallace & Tiernan Inc.のLuperkoを挙げることができる。

用語「アゾ化合物」は、その分子構造が少なくとも1つの-N=N-結合(共有二重結合で結合した2つの窒素原子)を含有する化合物を意味するものと理解される。

好ましくは、上記アゾ化合物は、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-ブタンニトリル)、4,4'-アゾビス(4-ペンタン酸)、1,1'-

10

20

30

40

50

アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(t-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(1,1)-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジクロリド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジクロリド、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミド)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド)、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(イソブチルアミド)二水和物及びそれらの混合物からなる群から選択される。

10

【0050】

本発明に照らして用いることのできる市販のアゾ化合物の例として、Sigma-Aldrichの2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を挙げることができる。

用語「レドックス系」は、ラジカルを発生する酸化還元反応を引き起こす化合物の組み合わせを意味するものと理解される。

それらは例えば、過酸化物と3級アミンの組み合わせ(例えば、ベンゾイルペルオキシドとジメチルアニリンのペア)、ヒドロペルオキシドと遷移金属の組み合わせ(例えば、クメンヒドロペルオキシドとナフテン酸コバルトの混合物)でありうる。

有利なことには、本発明による組成物におけるラジカル開始剤、好ましくは有機過酸化物の含有量は、0.1~10 phr、好ましくは0.1~3 phr、より好ましくは0.2~2.5 phrの範囲内である。

20

【0051】

上記組成物におけるラジカル重合開始剤の含有量は、好ましくは、共架橋剤の質量に対して1質量%~10質量%、好ましくは1.25質量%から8質量%の間、好ましくは2質量%から5質量%の間、好ましくは3質量%から4質量%の間の範囲内である。

共架橋剤

本発明によれば、上記共架橋剤は、(メタ)アクリレート化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、ビニル化合物及びそれらの混合物からなる群から選択される。

好ましくは、上記共架橋剤は、金属塩形態、又はエステル形態、又はポリマー形態の(メタ)アクリレート化合物を含有する。

30

より好ましくは、上記共架橋剤は、式(XI)のアクリレート誘導体を含有する。

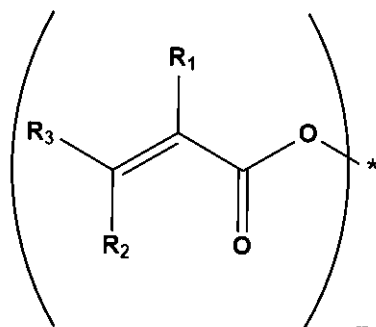


(式中、

[X]_pは、式(XII)の基に相当し、

【0052】

【化12】



(XII)

40

(式中、

50

R_1 、 R_2 及び R_3 は、独立して、水素原子、又は直線状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アルキルアリアル基、アリアル基及びアラルキルからなる群から選択される $C_1 - C_8$ の炭化水素基を表し、1つ又は複数のヘテロ原子で割り込みされていてもよく、 R_2 及び R_3 は共に非芳香族環を形成することができ、

(*)は、式(XII)の基のAへの連結点を表す)

Aは、アルカリ土類金属若しくは遷移金属からなる群に属する原子、炭素原子、又は1つ若しくは複数のヘテロ原子で割り込み及び/若しくは置換されていてもよい $C_1 - C_{30}$ の炭化水素基を表し、

Aは、p個の自由原子価を含み、pは、2~6の範囲内の値を有し、

2~6個のX基は、同一又は異なると理解される)

10

【0053】

本発明によれば、XとAの間の結合はイオン結合であってもよく、共有結合であってもよい。当業者は、Aがアルカリ土類金属及び遷移金属からなる群に属する原子、特にZn又はMgを表す場合、XとAの間の結合がイオン結合であることを明確に理解する。更に、Aが炭素原子、又は $C_1 - C_{30}$ の炭化水素基を表す場合、当業者は、XとAの間の結合が共有結合であることを明確に理解する。

環状のアルキル基は、1つ又は複数の環を含有するアルキル基を意味するものと理解される。

1つ又は複数のヘテロ原子で割り込みされた炭化水素基又は炭化水素鎖は、1つ又は複数のヘテロ原子を含有する基又は鎖を意味するものと理解され、それぞれのヘテロ原子は、その基又はその鎖の2つの炭素原子間、その基又はその鎖の炭素原子とその基又はその鎖の別のヘテロ原子の間、又はその基又はその鎖の2つの他のヘテロ原子間にある。

20

1つ又は複数のヘテロ原子で置換された炭化水素基又は炭化水素鎖は、1つ又は複数のヘテロ原子を含有する基又は鎖を意味するものと理解され、それぞれのヘテロ原子は、上記炭化水素基又は炭化水素鎖に割り込むことなく、共有結合によって上記炭化水素基又は炭化水素鎖に結合している。

【0054】

Aのヘテロ原子は、酸素、硫黄、窒素、ケイ素及びリン原子並びにそれらの組み合わせからなる群から選択することができる。好ましくは、Aのヘテロ原子は、酸素及び硫黄原子からなる群から選択される。より好ましくは、Aのヘテロ原子は酸素原子である。

30

言い換えれば、Aは、有利なことには、酸素、硫黄、窒素、ケイ素又はリン原子及びそれらの組み合わせから選択される、好ましくは酸素及び硫黄原子からなる群から選択される、1つ又は複数のヘテロ原子で割り込み及び/又は置換された直線状、分岐状又は環状の $C_4 - C_{30}$ の炭化水素基を表す。より好ましくは、Aは、有利なことには、1つ又は複数の酸素及び/又は硫黄原子で割り込み及び/又は置換された、好ましくは1つ又は複数の酸素原子で割り込み及び/又は置換された、直線状、分岐状又は環状の、好ましくは直線状又は分岐状の $C_4 - C_{30}$ の炭化水素基を表す。

好ましくは、Aは、1つ又は複数の酸素及び/又は硫黄原子で割り込みされた、好ましくは1つ又は複数の酸素原子で割り込みされた、直線状、分岐状又は環状の、好ましくは直線状又は分岐状の $C_4 - C_{30}$ の炭化水素基を表す。より好ましくは、Aは、1つ又は複数の酸素原子で割り込みされた直線状又は分岐状の $C_4 - C_{30}$ の炭化水素基を表す。

40

【0055】

Aが $C_4 - C_{30}$ の炭化水素基を表す場合、それは例えば $C_5 - C_{20}$ 、好ましくは $C_6 - C_{16}$ の炭化水素基でありうる。

Aが環状炭化水素基を含有する場合、それは非芳香族又は芳香族の環状炭化水素基でありうる。

上記 R_1 基、 R_2 基、 R_3 基及びA基のヘテロ原子は、互いに独立して、酸素、硫黄、窒素、リン又はケイ素原子、好ましくは酸素又は窒素原子でありうる。

上記A基の性質が何であれ、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、互いに独立して、水素原子、メチル基又はエチル基を表すことができ、好ましくは、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、互いに独立して、

50

水素原子又はメチル基を表す。

有利なことには、 R_1 がメチル基を表し、 R_2 及び R_3 がそれぞれ水素原子を表すことができる。別の方法では、 R_1 、 R_2 及び R_3 がそれぞれ水素原子を表すことができる。

原子価数 p は、上記 A 基の性質に依存する。本発明によれば、 p は 2、3、4、5 又は 6 でありうる。好ましくは、 p は 2、3 又は 4 であり、好ましくは 2 又は 3 であり、好ましくは 2 である。

【0056】

有利なことには、上記 R_1 基、 R_2 基及び R_3 基が何であれ、

A は、アルカリ土類金属若しくは遷移金属からなる群に属する原子、炭素原子、又は $C_1 - C_{13}$ 、好ましくは $C_1 - C_8$ の炭化水素基を表し、

A は、 p 個の自由原子価を含み、 p は、2 ~ 4 の範囲内の値を有し、

式 (VII) のアクリレート誘導体の 2 ~ 4 個の X 基は、同一又は異なる、好ましくは同一と理解される。

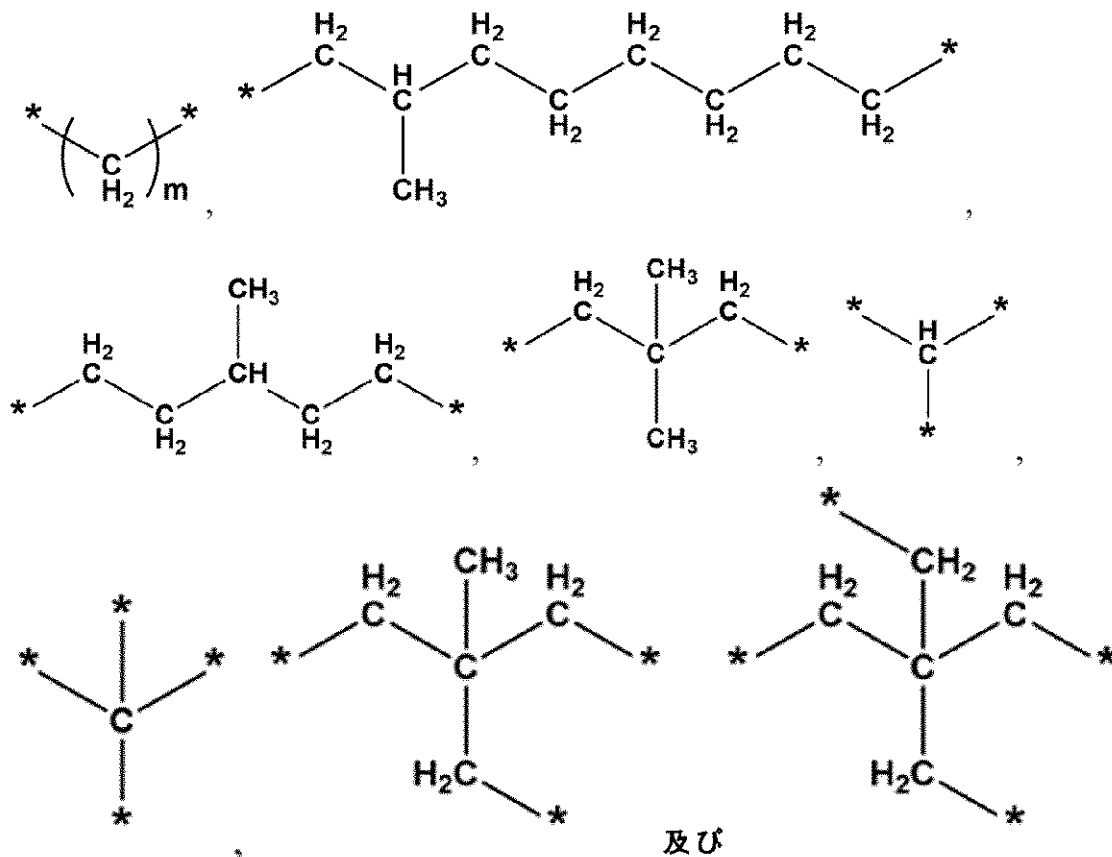
本発明によれば、 A がアルカリ土類金属又は遷移金属からなる群に属する原子を表す場合、それは例えば Zn 及び Mg からなる群から選択される原子でありうる。

A が $C_1 - C_{13}$ 、好ましくは $C_1 - C_8$ の炭化水素基を表す場合、それは例えば $C_1 - C_7$ 、好ましくは $C_1 - C_6$ の炭化水素基でありうる。

好ましくは、 A は、以下の基からなる群から選択される $C_1 - C_{13}$ の炭化水素基を表す。

【0057】

【化13】



(式中、 m は、1 ~ 13 の範囲内の整数であり、 $(*)$ は、 A の式 (IX) の基への連結点を表す)

【0058】

有利なことには、上記 $C_1 - C_{13}$ の炭化水素基は $*(CH_2)_m*$ 基であり、式中、 m は 1 ~ 13、好ましくは 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 6 の範囲内の整数であり、 $(*)$ は A の式 (IX) の基への連結点を表す。

従って、本発明によれば、上記式 (V I I I) のアクリレート誘導体は、ジメタクリル酸亜鉛 (Z D M A)、ジメタクリル酸マグネシウム (M g D M A)、ジアクリル酸亜鉛 (Z D A)、ジアクリル酸マグネシウム (M g D A)、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン (T M P T M A)、トリアクリル酸トリメチロールプロパン (T M P T A)、ジアクリル酸 1, 6 - ヘキサンジオール (H D D A) 及びそれらの混合物から選択することができる。

市販されている例は、ジアクリレート誘導体、例えばジアクリル酸亜鉛 (Z D A) である Cray Valley の Dymalink 633、ジメタクリル酸亜鉛 (Z D M A) である Cray Valley の Dymalink 634、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン (T M P T M A) である Sartomer の SR351、又は Sigma - Aldrich のジアクリル酸 1, 6 - ヘキサンジオール (H D D A) である。

10

【0059】

有利なことには、本発明による組成物における共架橋剤の含有量、及び好ましくは共架橋剤の全含有量は、1 ~ 20 phr、好ましくは 2 ~ 10 phr、好ましくは 2 から 5 phr の間の範囲内である。

有利なことには、上記組成物におけるラジカル重合開始剤の量は、上記組成物における共架橋剤の質量に対して 1 質量% ~ 10 質量%、好ましくは 1.25 質量% から 8 質量% の間、好ましくは 2 質量% から 5 質量% の間、好ましくは 3 質量% から 4 質量% の間の範囲内である。

【0060】

20

また有利なことには、上記共架橋剤の含有量に対するシリカの含有量の比は、2 ~ 9、好ましくは 3 ~ 7 の範囲内である。

硫黄

更に、本発明による組成物は、有利なことには、加硫剤としての硫黄を含有しないか、又はそれを 0.5 phr 未満、好ましくは 0.3 phr 未満、好ましくは 0.2 phr 未満、好ましくは 0.1 phr 未満含有する。上記硫黄は、分子状硫黄であってもよく、硫黄供与剤、例えばアルキルフェノールジスルフィド (A P D S) に由来してもよい。

【0061】

II - 5 可能な添加剤

上記ゴム組成物は、タイヤ用エラストマー組成物に習慣的に用いられるあらゆる又はいくつかの通常の添加剤、例えば可塑剤 (例えば可塑化油及び/又は可塑化樹脂)、顔料、保護剤、例えば抗オゾンワックス、化学的オゾン劣化防止剤、酸化防止剤、抗疲労剤、強化樹脂 (例えば W O 0 2 / 1 0 2 6 9 の出願に記載) をまた含有してもよい。

30

II - 6 ゴム組成物の調製

本発明に従う組成物は、当業者によく知られた 2 つの連続した調製段階を用いて適切なミキサーにおいて製造することができる。

熱機械的に作業又は混練する第 1 段階 (「非生産的」段階) は、単一の熱機械的工程で行うことができ、その間、全ての必要な成分、特にエラストマーマトリックス、フィラー、共架橋剤及び任意の他の種々の添加剤を、ラジカル重合開始剤を除いて適切なミキサー、例えば標準の内部ミキサー (例えば「バンバリー」型のもの) に投入する。任意のフィラーのエラストマーへの取り込みは、熱機械的混練により 1 回又は複数回の用量で行うことができる。フィラーが、例えば W O 9 7 / 3 6 7 2 4 及び W O 9 9 / 1 6 6 0 0 の出願に記載されているようにマスターバッチの形態のエラストマーに既に全部又は一部が取り込まれている場合、それは直接混練されるマスターバッチであり、適切であれば、マスターバッチの形態にはない上記組成物に存在する他のエラストマー又はフィラー、及びまた架橋系を除いた任意の他の種々の添加剤が取り込まれる。上記非生産的段階は、通常 2 から 10 分の間の時間、110 から 200 の間、好ましくは 130 から 185 の間の最大温度までの高温で行うことができる。

40

【0062】

機械的に作業する第 2 段階 (「生産的」段階) は、第 1 の非生産的段階で得られた混合

50

物のより低い温度、典型的には120 未満、例えば40 から100 の間への冷却後に外部ミキサー、例えばオープンミルで行う。上記ラジカル重合開始剤を次いで取り込み、合わせた混合物を次いで数分、例えば5 から15 分の間混合する。

このような段階は、例えば、EP - A - 0501227、EP - A - 0735088、EP - A - 0810258、WO00/05300 又はWO00/05301 の出願に記載されている。

それにより得られた最終組成物は次いでカレンダー仕上げされ、特に実験室での特性評価のためには例えばシート又はスラブの形態となり、或いは例えばタイヤトレッドとして用いることのできるゴム半製品（又はプロファイル要素）の形態で押出しされる（又は別のゴム組成物と共に押出しされる）。これらの製品は続いて、当業者に知られた技術に従ってタイヤの製造に用いることができる。

10

上記組成物の架橋は、例えば130 から200 の温度で、加圧下、当業者に知られた方法で行うことができる。

【0063】

架橋系を更に含有する本発明に従うゴム組成物を調製する方法もまた、本明細書に記載されており、この方法は以下の工程、

第1の「非生産的」段階の間に、130 から200 の間の最大温度に達するまで熱機械的に混練することにより、上記コポリマー、上記1,3-双極子化合物、上記フィラー及び上記共架橋剤を添加する工程、

合わせた混合物を100 未満の温度まで冷却する工程、

続いて上記ラジカル重合開始剤を取り込む工程、

合わせた混合物を120 未満の最大温度まで混練する工程を含む。

20

添加する1,3-双極子化合物の量は、上記コポリマーを構成するモノマー単位100 モル当たり、優先的には0 から3 モル当量の間、より優先的には0 から2 モル当量の間、より優先的には更に0 から1 モル当量の間、更に更に好ましくは更に0 から0.7 モル当量の間、更に更に好ましくは更に0 から0.1 モル当量の1,3-双極子化合物である。

【0064】

有利なことには、上記1,3-双極子化合物は、上記ゴム組成物の他の成分の投入前、特に上記フィラーの添加前に上記コポリマーと混合される。密に混合された、特に熱機械的に混練された上記コポリマーと上記1,3-双極子化合物の間の接触時間は、混合、特に熱機械的な混練の条件に応じて、とりわけ温度に応じて、調整される。温度が高くなるほど、この接触時間は短くなる。典型的には、接触時間は100 ~ 130 の温度について1 ~ 5 分である。

30

好ましくは、少なくとも1種の酸化防止剤が、従来なされているように、それがミキサーに投入される前に、特に上記コポリマーの合成の終了時に、上記コポリマーに好ましくは添加される。

上記ゴム組成物の全ての成分の取り込み後、それにより得られた最終組成物は次いでカレンダー仕上げされ、特に実験室での特性評価のためには例えばシート又はスラブの形態となり、或いは例えば、タイヤの製造のためのゴム成分として用いられるゴムプロファイル要素を形成するために押出される。

40

【0065】

II-7 ゴム物品

本発明の別の対象は、少なくとも1つの本発明による組成物を含有するゴム物品である。

本発明に照らして改善した性能の妥協点を考えると、上記ゴム物品は、有利なことには、空気式タイヤ、非空気式タイヤ、キャタピラー軌道及びコンベヤーベルトからなる群から選択される。好ましくは、上記ゴム物品は空気式又は非空気式タイヤである。

より具体的には、本発明の別の対象は、少なくとも1つの本発明による組成物を含有するトレッドを備えた空気式又は非空気式タイヤである。

50

本発明の別の対象は、少なくとも1つの本発明による組成物を含有する少なくとも1つのゴム成分を含有するゴム製キャタピラー軌道であって、上記少なくとも1つのゴム成分が好ましくはエンドレスゴムベルト、又は複数のゴムパッドである、ゴム製キャタピラー軌道であり、また本発明による組成物を含有するゴム製コンベヤーベルトでもある。

本発明は、原料のままの状態（即ち、硬化前）及び硬化した状態（即ち、架橋又は加硫後）の両方の上述したゴム物品に関する。

【0066】

III - 好ましい実施形態

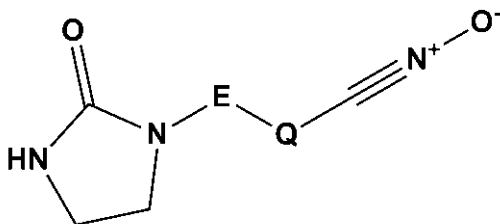
上記に照らして、本発明の好ましい実施形態を以下に記載する。

1. ゴム組成物であって、少なくとも、

50 phr を超えるエチレン単位及び1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマーを含有し、上記コポリマーにおける上記エチレン単位が上記コポリマーのモノマー単位の50 mol % 超に相当する、エラストマーマトリックス、

式(I)に相当する1, 3 - 双極子化合物、

【化14】



(I)

(式中、

Qは、1つ又は複数の同一の又は異なる、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1つ又は複数のヘテロ原子で置換又は割り込みされていてもよい脂肪族炭化水素鎖で置換されていてもよいアレンジル環を表し、

Eは、1つ又は複数のヘテロ原子を含有してもよい2価の炭化水素基を表す)

主にシリカを含有するフィラー、並びに

少なくとも1種のラジカル重合開始剤と、(メタ)アクリレート化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、ビニル化合物及びそれらの混合物からなる群から選択される共架橋剤とを含有する架橋系をベースとした、ゴム組成物。

【0067】

2. 上記コポリマーにおける上記エチレン単位が、上記コポリマーのモノマー単位の50 mol % から95 mol % の間、好ましくは55 mol % から90 mol % の間に相当する、実施形態1に記載の組成物。

3. エチレン単位及び1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマーが、エチレン及び1, 3 - ジエンからなるコポリマーである、実施形態1~2のいずれか1つに記載の組成物。

4. 上記1, 3 - ジエンが1, 3 - ブタジエンである、実施形態1~3のいずれか1つに記載の組成物。

5. 上記コポリマーが式(II)の単位又は式(III)の単位、或いは式(II)の単位及び式(III)の単位を含有する、実施形態1~4のいずれか1つに記載の組成物。

。

10

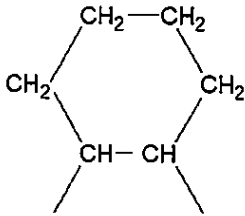
20

30

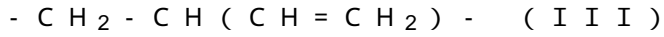
40

50

【化 1 5】



(II)



10

【0068】

6. 上記コポリマーにおける式 (II) の単位及び式 (III) の単位のモルパーセンテージが、それぞれ o 及び p であり、以下の式 (式 1) を満たし、優先的には式 (式 2) を満たし、 o 及び p が上記コポリマーの全てのモノマー単位に基づいて計算される、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の組成物。

$$0 < o + p \leq 25 \quad (式 1)$$

$$0 < o + p < 20 \quad (式 2)$$

7. エチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマーがランダムコポリマーである、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の組成物。

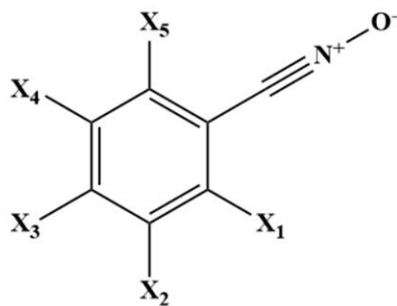
8. エチレン単位及び 1, 3 - ジエン単位を含有するコポリマーの含有量が 60 ~ 100 phr、好ましくは 80 ~ 100 phr の範囲内である、実施形態 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の組成物。

20

9. 式 (I) の化合物が式 (Ia) 及び (Ib) の化合物から選択される、実施形態 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の組成物。

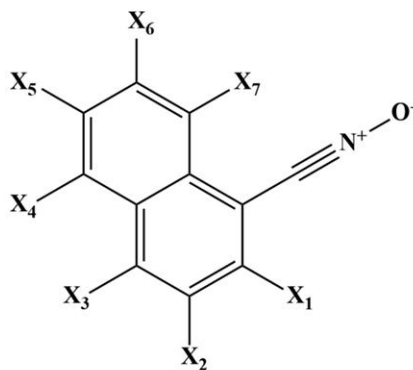
【0069】

【化 1 6】



(Ia)

30



(Ib)

40

(式中、 $X_1 \sim X_5$ から選択される式 (Ia) の 4 つの基、及び $X_1 \sim X_7$ から選択される式 (Ib) の 6 つの基は、同一であっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、又は好ましくは飽和の、直鎖状若しくは分岐状の、1 つ若しくは複数のヘテロ原子で置

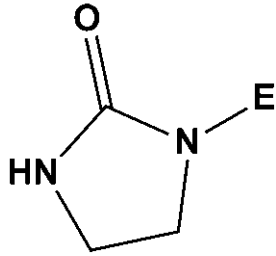
50

換若しくは割り込みされていてもよい脂肪族炭化水素鎖を表し、

式 (I a) の $X_1 \sim X_5$ から選択される 1 つの基、及び式 (I b) の $X_1 \sim X_7$ から選択される 1 つの基は、以下の式 (I V) の基の基 E への連結を可能にする共有結合を示す)

【 0 0 7 0 】

【 化 1 7 】



(IV)

10

10 . 基 E が、好ましくは飽和の、直鎖状又は分岐状の、1 つ又は複数の窒素、硫黄又は酸素原子で割り込みされていてもよい $C_1 - C_{24}$ 、好ましくは $C_1 - C_{10}$ 、より優先的には $C_1 - C_6$ の炭化水素鎖である、実施形態 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の組成物。

11 . 上記 1 , 3 - 双極子化合物が以下の式 (V) ~ (X) の化合物及びそのメソメリ-形態から選択される、実施形態 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【 0 0 7 1 】

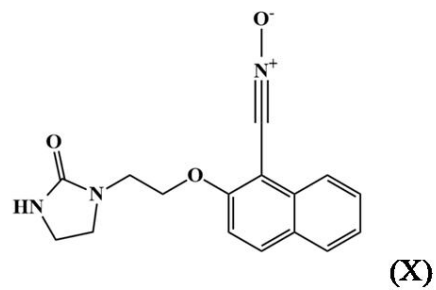
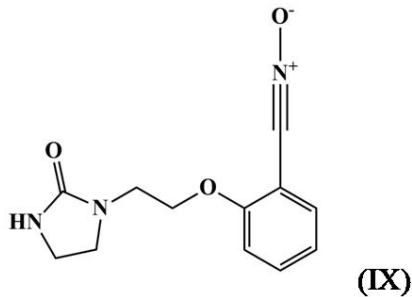
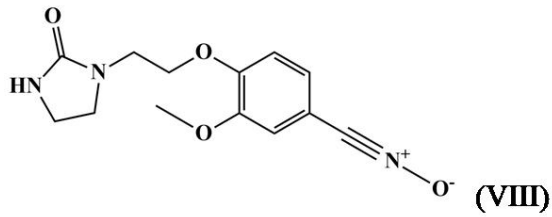
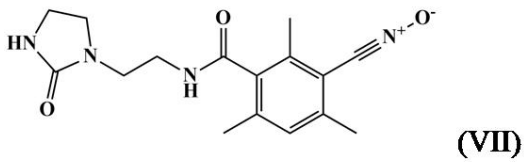
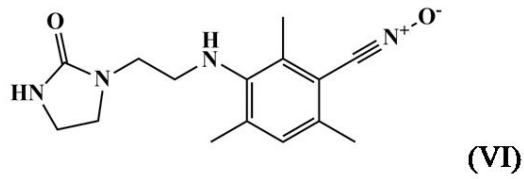
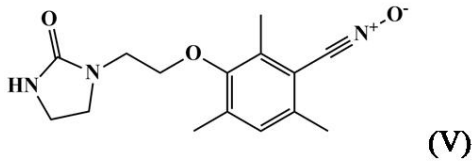
20

30

40

50

【化 1 8】



【0072】

12. 上記1, 3-双極子化合物が式(V)、(IX)及び(X)の化合物並びにそのメソメリー形態から選択される、実施形態11に記載の組成物。

13. 1, 3-双極子化合物の含有量が、上記コポリマーを構成するモノマー単位100モル当たり、0から50モル当量の間、好ましくは0.01から15モル当量の間、例えば、4から15モル当量の間である、実施形態1~12のいずれか1つに記載の組成物。

14. 1, 3-双極子化合物の含有量が、上記ジエンエラストマーを構成するモノマー単位100モル当たり、0.1から3モル当量の間、優先的には0.1から2モル当量の

10

20

30

40

50

間、更により優先的には0.1から1モル当量の間、更に更により優先的には0.1から0.7モル当量の間、実施形態1～12のいずれか1つに記載の組成物。

【0073】

15. 上記フィラーが70質量%を超える、好ましくは80質量%を超えるシリカを含有する、実施形態1～14のいずれか1つに記載の組成物。

16. 上記フィラーが80質量%から99質量%の間のシリカ及び1質量%から20質量%の間のカーボンブラックを含有する、実施形態1～15のいずれか1つに記載の組成物。

17. シリカの含有量が5～60phr、好ましくは10～55phr、より好ましくは15～50phrの範囲内である、実施形態1～16のいずれか1つに記載の組成物。 10

18. 上記シリカの上記コポリマーへのカップリング剤を更に含有し、上記カップリング剤が、好ましくは、オルガノシランポリスルフィド、ポリオルガノシロキサン、メルカプトシラン、アクリロシラン及びメタクリロシランからなる群から選択されるオルガノシランである、実施形態1～17のいずれか1つに記載の組成物。

【0074】

19. 上記ラジカル重合開始剤が過酸化物、アゾ化合物、レドックス（酸化/還元）系及びそれらの混合物からなる群から選択される、実施形態1～18のいずれか1つに記載の組成物。

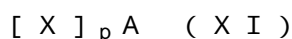
20. 上記ラジカル重合開始剤がジクミルベルオキシド、アリール又はジアリールベルオキシド、ジアセチルベルオキシド、ベンゾイルベルオキシド、ジベンゾイルベルオキシド、ジ(tert-ブチル)ベルオキシド、tert-ブチルクミルベルオキシド、2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサノール、n-ブチル4,4'-ジ(tert-ブチルペルオキシ)パレラート、OO-(t-ブチル)O-(2-エチルヘキシル)モノペルオキシカーボネート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、1,3(4)-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン及びそれらの混合物からなる群、好ましくはジクミルベルオキシド、n-ブチル4,4'-ジ(tert-ブチルペルオキシ)パレラート、OO-(t-ブチル)O-(2-エチルヘキシル)モノペルオキシカーボネート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、1,3(4)-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン及びそれらの混合物からなる群から選択される有機過酸化物である、実施形態1～19のいずれか1つに記載の組成物。 30

【0075】

21. ラジカル重合開始剤の含有量が、0.1～3phr、好ましくは0.2～2.5phrの範囲内である、実施形態1～20のいずれか1つに記載の組成物。

22. ラジカル重合開始剤の含有量が、共架橋剤の質量に対して1質量%～10質量%、好ましくは1.25質量%から8質量%の間、好ましくは2質量%から5質量%の間、好ましくは3質量%から4質量%の間の範囲内である、実施形態1～21のいずれか1つに記載の組成物。 40

23. 上記共架橋剤が式(XI)のアクリレート誘導体を含有する、実施形態1～22のいずれか1つに記載の組成物。

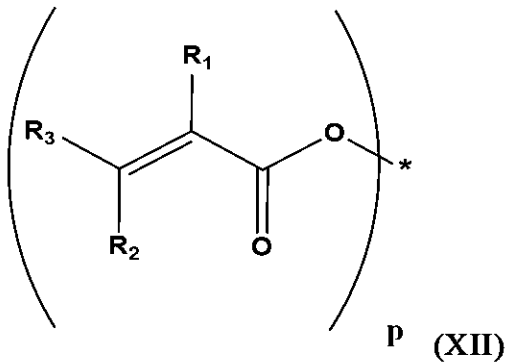


(式中、

$[X]_p$ は、式(XII)の基に相当し、

【0076】

【化 1 9】



10

(式中、

R_1 、 R_2 及び R_3 は、独立して、水素原子、又は直線状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アルキルアール基、アール基及びアラルキルからなる群から選択される $C_1 - C_8$ の炭化水素基を表し、1つ又は複数のヘテロ原子で割り込みされていてもよく、 R_2 及び R_3 は共に非芳香族環を形成することができ、

(*)は、式(XII)の基のAへの連結点を表す)

Aは、アルカリ土類金属若しくは遷移金属からなる群に属する原子、炭素原子、又は1つ若しくは複数のヘテロ原子で割り込み及び/若しくは置換されていてもよい $C_1 - C_{30}$ の炭化水素基を表し、

Aは、 p 個の自由原子価を含み、 p は、2~6の範囲内の値を有し、
2~6個のX基は、同一又は異なると理解される)

【0077】

24. 上記式(XI)のアクリレート誘導体において、

Aは、アルカリ土類金属若しくは遷移金属からなる群に属する原子、炭素原子、又は $C_1 - C_{13}$ の炭化水素基を表し、

Aは、 p 個の自由原子価を含み、 p は、2~4の範囲内の値を有し、

2~4個のX基は、同一又は異なると理解される、実施形態23に記載の組成物。

25. R_1 、 R_2 及び R_3 が互いに独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表す、実施形態23又は24に記載の組成物。

26. R_1 がメチル基を表し、 R_2 及び R_3 がそれぞれ水素原子を表す、実施形態23~25のいずれか1つに記載の組成物。

【0078】

27. R_1 、 R_2 及び R_3 がそれぞれ水素原子を表す、実施形態23~25のいずれか1つに記載の組成物。

28. p が2又は3であり、好ましくは2である、実施形態23~27のいずれか1つに記載の組成物。

29. AがZn及びMgからなる群から選択される原子を表す、実施形態23~27のいずれか1つに記載の組成物。

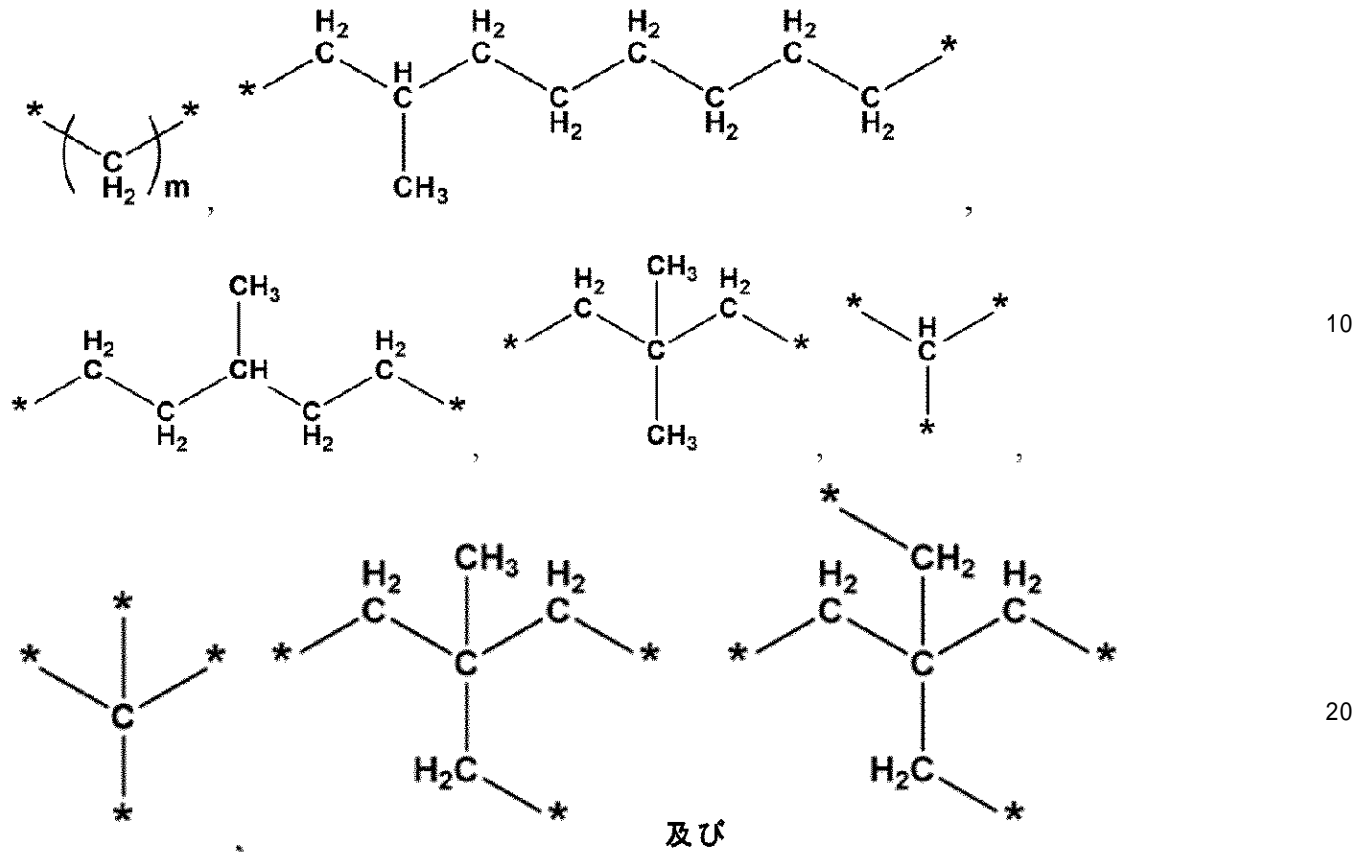
30. Aが以下の基からなる群から選択される $C_1 - C_{13}$ の炭化水素基を表す、実施形態23~27のいずれか1つに記載の組成物。

【0079】

40

50

【化 2 0】



(式中、 m は、1～13の範囲内の整数であり、(*)は、Aの式(XII)の基への連結点を表す)

31. 共架橋剤の含有量が1～20 phr、好ましくは2～10 phr、好ましくは2から5 phrの間の範囲内である、実施形態1～30のいずれか1つに記載の組成物。

【0080】

32. 共架橋剤の含有量に対するシリカの含有量の比が2～9、好ましくは3～7の範囲内である、実施形態1～31のいずれか1つに記載の組成物。

33. 上記組成物が、加硫剤としての分子状硫黄若しくは硫黄供与剤を含有しないか、又はそれらを0.5 phr未満、好ましくは0.3 phr未満、より好ましくは0.1 phr未満含有する、実施形態1～32のいずれか1つに記載の組成物。

34. 実施形態1～33のいずれか1つに規定された組成物を含有するゴム物品。

35. 上記物品が空気式タイヤ、非空気式タイヤ、ゴム製キャタピラー軌道及びコンベヤーベルトからなる群から選択される、実施形態34に記載のゴム物品。

36. 実施形態1～33のいずれか1つに規定された組成物を含有する空気式又は非空気式タイヤ。

37. 実施形態1～33のいずれか1つに規定された組成物がトレッドに存在する、実施形態36に記載の空気式又は非空気式タイヤ。

【実施例】

【0081】

IV - 実施例

IV - 1 使用した測定及び試験

モル質量の決定：コポリマーのサイズ排除クロマトグラフィー分析

a) テトラヒドロフラン (THF) に室温で溶解するコポリマーについては、モル質量をTHF中でのサイズ排除クロマトグラフィーにより決定した。試料を、一連の Polymer Laboratories のカラムにおいて $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の流量で Water

30

40

50

rs 717インジェクター及びWaters 515 HPLCポンプを用いて注入した。この一連のカラムは、45 にサーモスタットで保持されたチャンバーに置かれており、以下から構成される。

- 1つのPL Gel 5 μ mプレカラム、
- 2つのPL Gel 5 μ m Mixed C カラム、
- 1つのPL Gel 5 μ m - 500 カラム。

【0082】

検出はWaters 410屈折計を用いて行った。モル質量を、Polymer Laboratoriesにより保証されたポリスチレン標準を用いたユニバーサルキャリブレーション、及び粘度計に結合した屈折計による二重検出によって決定した。

10

絶対的な方法ではなく、SECはポリマーのモル質量分布を理解することを可能にする。ポリスチレン系の標準市販製品に基づき、種々の数平均質量 (M_n) 及び重量平均質量 (M_w) を決定することができ、多分散指数を計算することができる ($PI = M_w / M_n$)。

b) 大気温度でテトラヒドロフランに不溶性のコポリマーについては、モル質量を1, 2, 4 - トリクロロベンゼン中で決定した。それらをまず高温条件下 (150 で4時間) で溶解し、次いで、3つのStyragelカラム (2つのHT6Eカラム及び1つのHT2カラム) を備えたWaters Alliance GPCV 2000クロマトグラフに1 ml \cdot min⁻¹の流量で150 にて注入した。検出はWaters屈折計を用いて行った。モル質量を、Polymer Laboratoriesにより保証されたポリスチレン標準を用いた相対キャリブレーションによって決定した。

20

【0083】

モル分率の決定

エチレン単位、共役ジエン単位及びあらゆるtrans-1, 2 - シクロヘキサン単位のモル分率を決定するために本出願において具体的に用いたH NMR及び¹³C NMR技術の詳細な説明として、"Investigation of ethylene/butadiene copolymers microstructure by ¹H and ¹³C NMR", Llauro M.F., Monnet C., Barbotin F., Monteil V., Spitz R., Boisson C., Macromolecules 2001, 34, 6304-6311"の論文を参照した。

NMR分析

30

合成した分子の構造分析及びまたモル純度の決定をNMR分析により行った。5 mm BBFO Z - grad「広帯域」プローブを備えたBruker Avance 3400 MHz分光計でスペクトルを得た。定量的¹H NMR実験は、簡易な30°パルスシーケンス及び64取得のそれぞれの間の3秒の繰り返し時間を用いる。試料は重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解する。この溶媒はまたロックシグナルとして用いられる。0 ppmのTMS参照に対して2.44 ppmの重水素化DMSOのプロトンのシグナルへのキャリブレーションを行う。2D ¹H / ¹³C HSQC及び¹H / ¹³C HMB C実験と組み合わせた¹H NMRスペクトルは、分子の構造決定を可能にする (アサインメント表を参照)。定量的1D ¹H NMRスペクトルからモル定量化を行う。

40

【0084】

ムーニーML 1 + 4

以下の原理に従い、規格ASTM D - 1646に従ってムーニー可塑性測定を行う。通常の原料ポリマーを、所定の温度、通常100 に加熱した円筒状チャンバーに形作る。1分間の予熱後、L型ローターが2回転/分で試験試料内にて回転し、この動作を保持するための作業トルクを4分間の回転後に測定する。ムーニー可塑性 (ML 1 + 4) は「ムーニー単位」 (MU、1 MU = 0.83ニュートンメートル) で表される。

動的特性 (硬化後) : 引張試験

これらの引張試験は、弾性応力及び破断点特性を決定することを可能にする。別に示されなければ、それらは1988年9月のフランス規格NF T 46 - 002に従って行

50

われる。引張記録を処理することはまた、伸びに応じた弾性率曲線をプロットすることを可能にする。本明細書で用いられる弾性率は、最初の伸びにおいて測定される名目上の（又は見かけの）割線弾性率であり、試験試料の初期横断面を標準化することにより計算される。名目上の割線弾性率（又は見かけ上の応力、MPa）は、最初の伸びにおいて100%伸び及び300%伸びで測定され、それぞれMSA100及びMSA300で示される。補強指数は、MSA300弾性率のMSA100弾性率に対する比であり、コントロール組成物T1に対してベース100で表される。100より大きい値は、コントロール組成物と比較した検討中の組成物の補強の改善を表す。

【0085】

破断点伸び（EB%）及び破断応力（BS）の試験は、H2ダンベル試験試料についての2005年12月の規格NF ISO 37に基づき、引張速度500mm/分で測定される。破断点伸びは、伸びのパーセンテージとして表される。破断応力は、MPaで表される。これらの値は、コントロール組成物T1に対してベース100で表される。100より大きい値は、コントロール組成物と比較した検討中の組成物の機械的特性の改善を表す。

10

全てのこれらの引張測定は、フランス規格NF T 40 - 101（1979年12月）に従い、温度（ 23 ± 2 ）及び湿度測定（ 50 ± 5 %相対湿度）の標準条件下で行われる。

【0086】

動的特性 G^* 及び $\tan(\)_{max}$ は、規格ASTM D 5992 - 96に従って粘度分析計（MetraVib VA4000）で測定された。規格ASTM D 1349 - 99に従った、規定の温度条件下、例えば60での周波数10Hzでの単純な交互の正弦波せん断応力に供された、架橋組成物の試料（厚み4mm及び横断面400mm²の円筒状試験試料）の反応が記録される。ひずみ振幅掃引（strain amplitude sweep）を、0.15~50%（アウトワードサイクル（outward cycle））、次いで50~0.15%（リターンサイクル（return cycle））で行った。使用した結果は、非線形性（NL又は G^* ）及び損失係数 $\tan(\)$ である。観察した $\tan(\)$ の最大値は $\tan(\)_{max}$ で示され、リターンサイクルについて示される。非線形性（NL又は G^* ）は0.15%から50%の間の負荷のせん断弾性率の差異であり、MPaで表される。非線形性及び $\tan(\)_{max}$ は、コントロール組成物T1に対してベース100で表される。100より小さい値は、コントロール組成物と比較した検討中の組成物のヒステリシス及びそれによる転がり抵抗の改善を表す。

20

30

【0087】

IV - 2 組成物の調製

以下の例では、上記の項目II - 6に記載されたようなゴム組成物を製造した。特に、これらの組成物は以下の方法で製造する。エラストマー、適切な場合には約2分間110でエラストマーとのみ混練した1, 3 - 双極子化合物、次いでシリカ、カップリング剤、共架橋剤及びまた種々の他の成分を、過酸化物を除いてその初期容器温度が約110の内部ミキサーに投入する（最終充填度：約70容積%）。熱機械的作業（非生産的段階）を次いで1工程で行い、これは160の最大「低下」温度に達するまで約5~6分続く。それにより得られた混合物を回収して冷却し、次いで過酸化物を23でミキサー（ホモフィニッシャー）に取り込み、全てを適切な時間（例えば5から12分の間）混合する（生産的段階）。

40

【0088】

それにより得られた組成物を続いてカレンダー仕上げし、それらの物理的又は機械的特性の測定のためにはゴムのプラーク（2~3mmの範囲内の厚さ）又は薄いシートの形態のいずれかとし、或いは所望の寸法、例えばタイヤ用半製品としての、特にトレッドとしての所望の寸法へと切断及び/又は集合させた後に直接用いることのできる、プロファイル要素の形態とする。

50

架橋を150で行う。適用した架橋時間 $t_c(90)$ は、組成物の最大トルクの90%に達する組成物のトルクに必要な時間である。組成物のトルクを、規格DIN 53529 - 第3部(1983年6月)に従い、振動円板レオメーターを用いて150で測定する。 $t_c(90)$ を、それぞれの組成物について規格NF T 43 - 015に従って決定する。組成物によって約20~40分変化する。

【0089】

IV - 3 ゴム組成物の試験

以下に示す例の目的は、本発明に従う組成物(C1)と3つのコントロール競争物(T1~T3)の補強、破断応力及び転がり抵抗の間の性能の妥協点を比較することである。

試験した(phrでの)組成及び得られた結果を表1に示す。

コントロール組成物は、それらが本発明に従う1,3-双極子化合物及び/又は共架橋剤を含有しない点で本発明に従う組成物C1とは異なる。

【0090】

【表1】

[表1]

成分	T1	T2	T3	C1
EBR(1)	100	100	100	100
1,3-双極子化合物(2)	-	2.1	-	2.1
シリカ(3)	30	30	30	30
カップリング剤(4)	3	3	3	3
過酸化物(5)	1.6	1.6	1.6	1.6
共架橋剤(6)	-	-	5	5
特性				
MSA300/MSA100	100	101	338	403
23°CでのBS	100	110	176	163
60°CでのNL	100	48	118	39

(1) 79mol%のエチレン単位、7mol%の1,2-シクロヘキサジイル単位、8mol%の1,2単位、及び6mol%の1,4単位を含有するエラストマー; 100°Cでのムーニー: 60; Mn: 156600g/mol

(2) 1,3-双極子化合物、その合成は文献WO2012/07441の15~23頁、1.1段落に記載されている

(3) シリカ、SolvayのZeosil 1165MP

(4) トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド(TESPT)液体シラン、EvonikのSi69

(5) 1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ArkemaのLuperox 231 XL40

(6) ジアクリル酸ヘキサジオール(HDDA)、SartomerのSR238

【0091】

上記の表1に示す結果は、過酸化物により架橋された高度に飽和したジエンエラストマーをベースとした組成物において、本発明に従う1,3-双極子化合物と共架橋剤の特定の組み合わせが組成物の補強及び転がり抵抗を大きく改善することができ、一方でコントロール組成物T1に比べて改善した破断応力を示すことを示す。

本発明に従う組成物は、空気式又は非空気式タイヤの分野において、特に補強、破断応力及び転がり抵抗の点での性能間の良好な妥協点が望まれるトレッドにおいて、数多くの用途に有用である。

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/FR2021/051515
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B60C 1/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 23/08</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/3445</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/36</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/103</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B60C; C08L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020038762 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 27 February 2020 (2020-02-27) claims compositions T3 and C1; table 1 composition C1; table 2	1-15
A	WO 2018162854 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 13 September 2018 (2018-09-13) claims compositions P1 and P2; table II compositions C1-C3; table I	1-15
A	EP 3172241 A1 (CIE GÉNÉRALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 May 2017 (2017-05-31) claims composition C2; table I	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 18 November 2021		Date of mailing of the international search report 01 December 2021
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Baekelmans, Didier Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2021/051515

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020038762	A1	27 February 2020	CN	112585015	A	30 March 2021
				EP	3840962	A1	30 June 2021
				FR	3085165	A1	28 February 2020
				US	2021347205	A1	11 November 2021
				WO	2020038762	A1	27 February 2020
WO	2018162854	A1	13 September 2018	CN	110382610	A	25 October 2019
				EP	3592808	A1	15 January 2020
				FR	3063731	A1	14 September 2018
				US	2020040166	A1	06 February 2020
				WO	2018162854	A1	13 September 2018
EP	3172241	A1	31 May 2017	BR	112017000747	A2	05 June 2018
				EP	3172241	A1	31 May 2017
				FR	3023844	A1	22 January 2016
				US	2017158782	A1	08 June 2017
				WO	2016012258	A1	28 January 2016

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2021/051515

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV. B60C1/00	C08L23/08	C08K5/3445 C08K3/36 C08K5/103
ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2020/038762 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 27 février 2020 (2020-02-27) revendications compositions T3 et C1; tableau 1 composition C1; tableau 2	1-15
A	----- WO 2018/162854 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 13 septembre 2018 (2018-09-13) revendications compositions P1 et P2; tableau II compositions C1-C3; tableau I ----- -/-	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
18 novembre 2021		01/12/2021
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Baekelmans, Didier

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

page 1 de 2

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2021/051515

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 3 172 241 A1 (CIE GÉNÉRALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 mai 2017 (2017-05-31) revendications composition C2; tableau I -----	1-15

10

20

30

40

1

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2021/051515

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2020038762 A1	27-02-2020	CN 112585015 A	30-03-2021
		EP 3840962 A1	30-06-2021
		FR 3085165 A1	28-02-2020
		US 2021347205 A1	11-11-2021
		WO 2020038762 A1	27-02-2020

WO 2018162854 A1	13-09-2018	CN 110382610 A	25-10-2019
		EP 3592808 A1	15-01-2020
		FR 3063731 A1	14-09-2018
		US 2020040166 A1	06-02-2020
		WO 2018162854 A1	13-09-2018

EP 3172241 A1	31-05-2017	BR 112017000747 A2	05-06-2018
		EP 3172241 A1	31-05-2017
		FR 3023844 A1	22-01-2016
		US 2017158782 A1	08-06-2017
		WO 2016012258 A1	28-01-2016

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 K 5/00 (2006.01)

C 0 8 K 5/00

B 6 0 C 1/00 (2006.01)

B 6 0 C 1/00

Z

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,K
E,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,N
G,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(74)代理人 100123766

弁理士 松田 七重

(72)発明者 ビブレ ギョーム

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 - デシヨー 2
3 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 ディーシージ
エイ / ピーアイ エフ 3 5

(72)発明者 フェラン トマ

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 - デシヨー 2
3 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 ディーシージ
エイ / ピーアイ エフ 3 5

F ターム (参考) 3D131 AA01 AA02 BA02 BA03 BA05 BA07 BA08 BA18 BB19 BC02

BC33

4J002 BB021 DA030 DJ016 EF079 EK039 EK049 EK059 EU029 EU107 EX038

EX088 FD016 FD149 FD207 FD208

4J100 AA02P AS02Q DA01 DA09 DA36 DA49 DA51 JA29