

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4082902号
(P4082902)

(45) 発行日 平成20年4月30日 (2008. 4. 30)

(24) 登録日 平成20年2月22日 (2008. 2. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 21/00 (2006. 01)

C O 8 L 21/00

B 6 0 C 1/00 (2006. 01)

B 6 0 C 1/00

Z

C O 8 K 5/098 (2006. 01)

C O 8 K 5/098

請求項の数 13 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-402632 (P2001-402632)
 (22) 出願日 平成13年12月12日 (2001. 12. 12)
 (65) 公開番号 特開2002-356622 (P2002-356622A)
 (43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)
 審査請求日 平成16年12月13日 (2004. 12. 13)
 (31) 優先権主張番号 0016273
 (32) 優先日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 599093568
 ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン
 フランス エフ-63000 クレルモン
 フェラン リュー プレッシュ 23
 (73) 特許権者 599105403
 ミシュラン ルシエルシュ エ テクニ
 ク ソシエテ アノニム
 スイス ツェーハー 1763 グランジュ
 パコ ルート ルイ プレイウ 10
 エ 12
 (74) 代理人 100059959
 弁理士 中村 稔
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤの様なゴム製品及びそのタイヤのローリング抵抗を減ずる方法

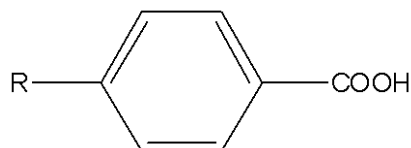
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

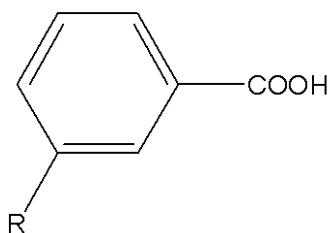
ゴム製品に対する外部酸素を捕捉する為に用意された少なくとも一つの緩衝帯を含むタイプのゴム製品であって、前記それぞれの緩衝帯が、組成物における酸化を活性化させる為に用意された、少なくとも一種の鉄 (I I I) 塩を含む少なくとも一種のエラストマーをベースとした組成物を含み、前記塩が芳香族モノカルボン酸の鉄 (I I I) 塩であり、前記酸が、置換されていてもいなくても良い一以上の芳香族環を含み、以下の一般式の何れか一つを有する事を特徴とするゴム製品。

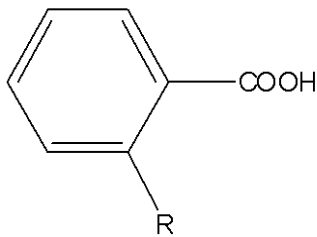
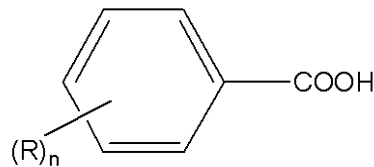
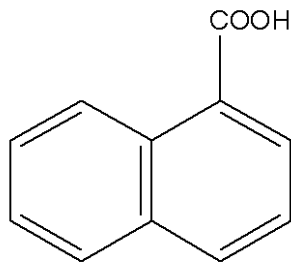
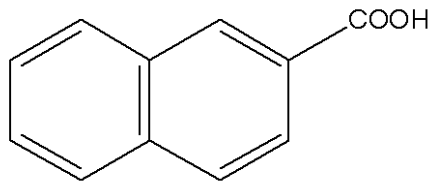
【化 1】

A:



B:



C:D:E:F:

及び

(ここで、 n は、1～5の整数であり、式A、B及びCでは、 R は、水素原子、1～8個の炭素原子を有し、置換されていてもいなくても良いアルキル基、アルコキシ基又はシアノ基であり、式Dでは、 R は、6～10個の炭素原子を有し、置換されていてもいなくても良いアリール基である)。

【請求項 2】

前記酸が、シアノ安息香酸である、請求項 1 に記載のゴム製品。

【請求項 3】

前記酸が、安息香酸又はアルキル安息香酸である、請求項 1 に記載のゴム製品。

【請求項 4】

前記酸が、トルイル酸である、請求項 1 に記載のゴム製品。

【請求項 5】

前記酸が、アルコキシ安息香酸である、請求項 1 に記載のゴム製品。

【請求項 6】

前記酸がナフトエ酸である、請求項 1 に記載のゴム製品。

【請求項 7】

前記組成物中の前記鉄(III)塩の量が、鉄当量の0.01～0.03 phrの範囲である、請求項 1 に記載のゴム製品。

【請求項 8】

請求項 1～7の何れか一項に記載のゴム製品から成る事を特徴とするタイヤカバー。

【請求項 9】

前記タイヤカバーが、内部ゴム、一つのビードワイヤーから別のビードワイヤーへ延びるカーカスプライ、クラウンプライ、少なくとも一つのビードワイヤーを含むビードで終わる側壁及びトレッドを含むタイヤのタイヤカバーである請求項 8 に記載のタイヤカバーであって、前記組成物を含む前記それぞれの緩衝帯が、少なくとも一つの以下の位置を占めるタイヤカバー。

1) 前記内部ゴムの内側に放射状に、前記ゴムと前記カーカスプライとの間、前記カーカスプライと前記クラウンプライとの間、前記クラウンプライと前記トレッドとの間、前記カーカスプライと前記側壁との間、前記側壁の内側或いは外側、及び/又は前記トレッドの内側或いは外側。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の頑丈なタイヤカバーであって、前記組成物を含む前記それぞれの緩衝帯が、前記内部ゴムと前記カーカスプライとの間に設けられた強化エラストマー層内に配置されているタイヤカバー。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載のゴム製品の製造方法であって、前記鉄（ I I I ）塩を、前記組成物に含まれるエラストマー中に機械的作業によって混入して前記それぞれの緩衝帯を得る事を特徴とする方法。

【請求項 1 2】

前記製品が強化充填剤を含む請求項 1 1 に記載のゴム製品の製造方法であって、前記鉄（ I I I ）塩を、前記組成物を強化する為に用意された充填剤と同時に前記エラストマー中に混入する方法。

【請求項 1 3】

タイヤカバーのローリング抵抗を減少させる方法であって、前記タイヤカバーを構成するエラストマー中に、請求項 1 ~ 7 の何れか一項で定義された鉄（ I I I ）塩を機械的作業によって混入する事を特徴とする方法。

10

【発明の詳細な説明】**【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ゴム製品、ゴム製品の製造方法及び、頑丈なタイヤの様な前記製品で造られたタイヤのローリング抵抗を減少させる方法に関する。

【従来の技術】

タイヤ製造業者の主たる関心事の一つは、タイヤの寿命を増加させる事である。特に、ゴム組成物、金属性又は繊維状強化材及びこれらの混合物と強化材との間の界面の酸化過程に関わる耐久性を改善する事が重要である。

20

【 0 0 0 2 】

これらの酸化現象を減少させる為の公知の方法は、タイヤを膨らます空気からの或いはタイヤの外側の大気中からの酸素であって、酸化に対して特に敏感なタイヤカバーの帯域に到達する酸素の量を制限する事から成る。長い間、この事は、タイヤカバーの内壁に適用される、酸素に対して不浸透性のブチルゴムの層として形成される内部カレンダーゴムで行われてきた。残念なことに、ブチルゴムは、全く不浸透性ではなく、カバーの本体中への酸素の流れは、減少されるけれども、長期間には望ましくない酸化現象を起す。

【 0 0 0 3 】

ブチルゴムよりも更に不浸透性であるその他の材料も同じ目的の為に提案されている。例えば、US - A - 5 , 2 3 6 , 0 3 0、US - A - 4 , 8 7 4 , 6 7 0、US - A - 5 , 0 3 6 , 1 1 3、EP - A - 3 3 7 , 2 7 9、US - A - 5 , 0 4 0 , 5 8 3 及び US - A - 5 , 1 5 6 , 9 2 1 に開示されている。これらの材料は、然しながら高価であり、且つタイヤカバーでのそれらの使用には多くの問題がある。

30

【発明が解決しようとする課題】

酸化問題を避ける為のその他の方法は、酸素の主たる源と酸化現象に対して保護されるべき帯域との間に配置された、緩衝材として作用するゴム混合物の促進熱酸化によって化学的に酸素を捕捉する事である。例えば、その様な緩衝組成物は、特に頑丈な貨物車両に合わせる為のタイヤカバーにおいて、注入空気から前記プライと接触する為にやってくる酸素の量を減少させる為に、前記内部カレンダーゴムとカーカスプライとの間に配置されても良い。

40

【 0 0 0 4 】

酸素の固定を促進する為に、それらの緩衝組成物において、酸化を触媒する金属塩、特にコバルト塩を使用する事は公知である。この塩の効果は、前述の酸化現象によってもたらされる老化中に発生するヒドロペルオキシドのホモリチック分解を活性化する点にある。この塩は、好ましくは、エラストマー 1 0 0 質量部当り、コバルト当量の 0 . 2 ~ 0 . 3 質量部の量で緩衝組成物に混入される。これは、コバルト塩を含まない同じ組成物と比べて、緩衝組成物によって捕捉する事の出来る酸素の量を約 5 0 ~ 1 0 0 % 増加させる。

【 0 0 0 5 】

残念ながら、酸化関連挙動についてのこの改善は、混入されるコバルト塩のかなりの量に

50

より、緩衝組成物のヒステリシス損失の実質的な増加を伴う事が経験的に知られている。ヒステリシス損失のこの増加は、一方において、組成物の自己発熱に繋がり、従って、所期の目的とは反対の短い寿命に繋がり、製造業者は燃費の減少の為に出来るだけ多くローリング抵抗を制限する為に努力するので避けられねばならないローリング抵抗の増加をもたらす。

【0006】

これらの理由の為に、確かめても良い程に魅力的な緩衝組成物の使用は、期待通りには開発されていない。

EP-A-507,207は、ラッピング層中に含まれたエラストマー緩衝組成物の手段によって酸素を捕捉する方法を開示する。この緩衝組成物は、特に、酸素の固定を活性化

10

【0007】

本願出願人の国際特許出願WO-A-99/24502及びWO-A-00/68309は、タイヤ外被の様なゴムをベースとした製品であって、それぞれが、その製品の外側からの酸素を捕捉する為に用意された少なくとも一つの緩衝帯域を含み、前記製品の少なくとも一つの感応帯で酸化を保護する製品で、前記それぞれの緩衝帯域が、少なくとも一種の特定の鉄(III)塩を含む少なくとも一種のエラストマーをベースとした組成物を含み、該鉄塩が前記組成物中で酸化を活性化させる為に用意されている製品を開示している。

20

【0008】

WO-A-99/24502では、前記塩は、鉄(III)アセチルアセトネート及び、式： $\text{Fe}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2)_3$ （ここで、 n は6～23であっても良い）を有するカルボン酸の鉄(III)塩から成る群に属する。

WO-A-00/68309では、前記塩は、式： $\text{Fe}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2)_3$ （ここで、 n は2～5であっても良い）を有するカルボン酸の鉄(III)塩である。

これら二つの文献に開示されたゴムベース製品は、特定の鉄(III)塩を、酸化に対して、感応帯又はそれぞれのその様な帯域を保護するのに十分な有効性を伴って緩衝帯域内で酸素を捕捉する事が出来る程度に、酸化活性剤、特にコバルト塩をベースとした酸化活性剤を含む公知の緩衝帯域に比べて多目の範囲で含むものである。

30

【0009】

更に、これら二つの文献に開示されている製品は、前述の公知の緩衝帯域に比べて、その緩衝帯域におけるヒステリシス損失を著しく減少させるが、これは、前記特定の鉄(III)塩の選択によるものと考える。前記製品がタイヤ外被である場合は、これらはローリング中に低い自己発熱を示し、従って、前記公知の緩衝帯域によって特徴付けられるタイヤ外被と比べて長い寿命を示す。

【課題を解決するための手段】

予想外に、本願出願人は、前記鉄(III)塩の効力によって得られる前述の利益は、新規な鉄(III)塩を使用する事によって実質的に保持される事、又、製品に対する外部酸素を捕捉し、前記製品の少なくとも一つの感応帯を酸化から保護する為に用意された少なくとも一つの緩衝帯域を含むタイプのゴムベース製品を得る為に、前記それぞれの緩衝帯域が、前記組成物中の酸化を活性化させる為に本発明の少なくとも一種の特定の鉄(III)塩を含む少なくとも一種のエラストマーをベースとした組成物を含む事を見出した。

40

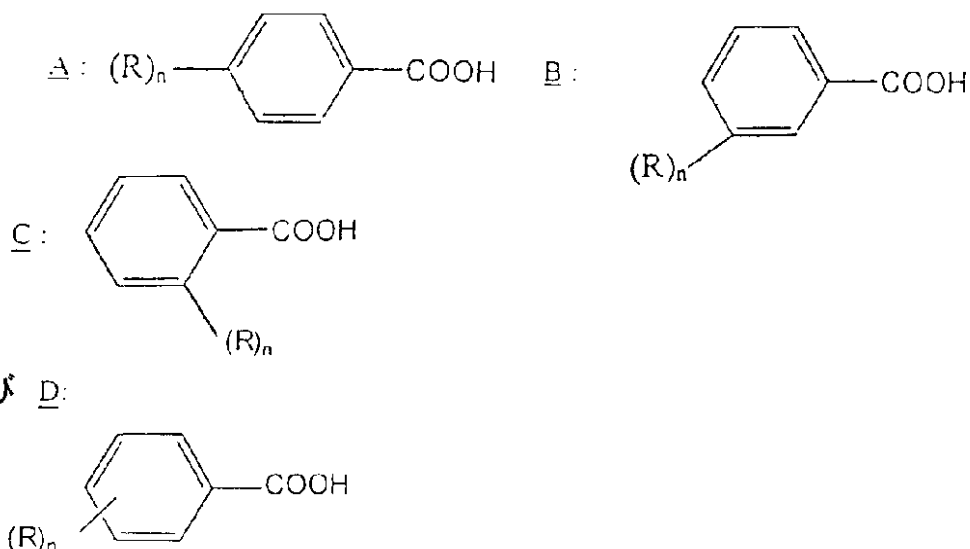
【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の製品は、前記塩が、置換されていていなくても良い一以上の芳香族環を含む芳香族モノカルボン酸の鉄(III)塩であり、前記酸が次式の何れかを有する製品である

50

【化 2】



10

(ここで、 n は、1 ~ 5 であっても良い整数であり、式 A、B 及び C においては、 R は、水素原子、1 ~ 8 個の炭素原子を含む置換又は非置換アルキル基、アルコキシ基又はシアノ基であり、式 D においては、 R は、6 ~ 10 個の炭素原子を含む置換又は非置換アリール基である)。

20

本発明の一つの実施態様によれば、前記酸は、 p -シアノ安息香酸の様なシアノ安息香酸である。

本発明のその他の実施態様によれば、前記酸は、安息香酸又は p -ブチル安息香酸の様なアルキル安息香酸である。

本発明のその他の実施態様によれば、前記酸は、 p -トルイル酸、 m -トルイル酸、又は o -トルイル酸の様なトルイル酸である。

【0011】

本発明のその他の実施態様によれば、前記酸は、 p -メトキシ安息香酸の様なアルコキシ安息香酸である。本発明のその他の実施態様によれば、前記酸は、1-ナフトエ酸又は 2-ナフトエ酸の様なナフトエ酸である。前記酸が一般式 A を有する場合は、 p -シアノ安息香酸、安息香酸、 p -ブチル安息香酸の様な p -アルキル安息香酸、 p -トルイル酸、又は p -メトキシ安息香酸の様な p -アルコキシ安息香酸が好ましい。前記酸が一般式 B を有する場合は、 m -トルイル酸が好ましい。

30

【0012】

前記酸が一般式 C を有する場合は、 o -トルイル酸が好ましい。

好ましくは、組成物中に存在する本発明の前記鉄 (III) 塩の量は、鉄当量の 0.01 ~ 0.03 phr (ここで、「phr」とは、エラストマーの 100 質量部当りの質量部又は組成物中に存在するエラストマーの全部当りの質量部を意味する) の範囲であっても良い。なお一層好ましくは、本発明の鉄 (III) 塩の量は、鉄当量の 0.01 ~ 0.02 pbw の範囲である。

40

【0013】

本発明の組成物は、天然ゴム又は合成ゴム、或いはその様なゴムの二種以上のブレンドをベースとする。本発明の組成物で使用するのに適当な合成ゴムの例としては、ポリイソプレン、ポリブタジエンの様なジエンゴム、ポリクロロプレン、ポリイソブチレンの様なモノオレフィンゴム、スチレン-ブタジエン又はスチレン-ブタジエン-イソプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体及びエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーが挙げられる。合成ゴムの中ではジエンゴムが好ましく、特に、4 ~ 12 個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーの重合によって得られるホモポリマー、又は、一以上の共役ジエンのそれら自身の間の共重合、或いは、8 ~ 20 個の炭素原子を有する

50

一種以上のビニル化合物との共重合によって得られるコポリマーが好ましい。

【0014】

適当な共役ジエンは、特に、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエンの様な2,3-ジ(C₁~C₅アルキル)-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及び2,4-ヘキサジエンである。

【0015】

適当なビニル芳香族化合物は、例えば、スチレン、o-、m-及びp-メチルスチレン、市販混合物「ビニル-トルエン」、p-t-ブチルスチレン、メトキシ-スチレン、クロロ-スチレン、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン等である。

コポリマーは、例えば、99%~20質量%のジエン単位と1%~80質量%のビニル芳香族単位を含んでも良い。

ポリマーは、使用される重合条件、特に、変性剤及び/又はランダム化剤の存在又は不存在、及び使用される変性剤及び/又はランダム化剤の量の関数である微細構造を有していても良い。ポリマーは、例えば、ブロック、統計的、順次又は微細順次ポリマーであっても良く、そして、分散液又は溶液で調製されても良い。

【0016】

好ましいジエン合成ゴムはポリブタジエンであり、特に、4%~80%の1,2-単位の含有量を有し、90%より多いシス-1,4結合の含有量を有するポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-スチレン-コポリマー及び、特に、5%~50質量%、更に好ましくは20%~40質量%のスチレン含有量を有し、4%~65%のブタジエン部分の1,2-結合の含有量と30%~80%の1,4-結合の含有量を有し、5%~50%の芳香族化合物含有量と0~80のガラス転移温度(T_g)を有し、特に、25%~30質量%のスチレン含有量と55%~65%のブタジエン部分のビニル結合の含有量、20%~25%のトランス-1,4結合の含有量及び-20~-30のガラス転移温度を有するコポリマーである。

【0017】

ブタジエン-スチレン-イソプレンコポリマーの場合、その適当なコポリマーは、5質量%~50質量%、更に好ましくは10質量%~40質量%のスチレン含有量、15質量%~60質量%、更に好ましくは20質量%~50質量%のイソプレン含有量、5質量%~50質量%、更に好ましくは20質量%~40質量%のブタジエン含有量、4%~85%のブタジエン部分の1,2-単位の含有量、6%~80%のブタジエン部分の1,4-単位の含有量、5%~70%のイソプレン部分の1,2-+3,4-単位の含有量及び10%~50%のイソプレン部分のトランス-1,4単位の含有量を有するコポリマーである。

【0018】

合成ゴムは、カップリング剤及び/又は星状化剤又は官能化剤で以ってカップリング及び/又は星状化又は官能化されても良い。

これらのゴムは、公知の試薬、例えば、硫黄、過酸化物、ビスマレイミド等によって加硫及び/又は架橋されても良い。

本発明の組成物は、通常の充填剤及び添加剤、カーボンブラック、シリカ又はその他の強化白色充填剤、ステアリン酸、強化樹脂、酸化亜鉛、活性化剤、顔料、加硫促進剤又は遅延剤、耐酸化剤の様な耐老化剤、耐復帰剤(anti-reversion agent)、使用促進の為の油又は様々な試薬、粘着促進樹脂、金属接着促進剤、耐オゾンワックス、シリコン結合剤及び/又は被覆剤等を含む。

【0019】

本発明の組成物は、広範囲の用途で使用する事が出来、特に、多くのゴム製品、例えば、酸素源、特に、膨張空気又は外部雰囲気とタイヤカバーにおいて保護されるべき帯域との間の緩衝組成物としてタイヤカバーに使用することが出来る。例えば、これらの組成物は

10

20

30

40

50

、内部カレンダーゴムの内側で、これとカーカスプライとの間で、カーカスプライとクラウンプライとの間で、クラウンプライとトレッドとの間で、カーカスプライと側壁との間で、或いは、側壁の外側でも使用されても良い。

【0020】

本発明のタイヤカバー、即ち、内部カレンダーゴム、一つのビードワイヤーから別のビードワイヤーに延びるカーカスプライ、クラウンプライ、少なくとも一つのビードワイヤーを含むビードで終わる側壁及びトレッドから成るタイヤのタイヤカバーは、前記組成物を含む前記それぞれの緩衝帯域が少なくとも一つの次の位置を占める事を特徴とする：前記内部カレンダーゴムの内側に放射状に、前記カレンダーゴムと前記カーカスプライとの間、前記カーカスプライと前記クラウンプライとの間、前記クラウンプライと前記トレッドとの間、前記カーカスプライと前記側壁との間、前記側壁の内側或いは外側、及び／又は前記トレッドの内側或いは外側。

10

【0021】

前記タイヤカバーとしては、本発明の組成物を含む前記それぞれの緩衝帯域が、前記内部カレンダーゴムと前記カーカスプライとの間に設けられた強化エラストマー層内に配置される頑丈なタイヤカバーであることが特に好ましい。

この強化層は、特に、酸素の拡散の様な攻撃からカーカスプライを保護して、前記プライが出来るだけ長くその元の特性を維持し、従って、この頑丈なタイヤカバーの寿命を増加させ、若し必要ならば、何度でも再生することが出来る様に作用する。

本発明の鉄化合物の使用は、ゴム工業における公知の鉄化合物の使用、例えば、ゴムの再生の為のゴムの混練（解凝固性）又は脱加硫を促進する為の酸化塩としてのそれらの公知の使用（それらの用途は、例えば、US - A - 3324100、EP - A - 157079及びRU - A - 2014339に開示されている）とは極めて異なるものである。

20

【0022】

本発明のゴムベース製品を得る為の方法は、緩衝組成物中に含まれるエラストマー中に前記鉄（III）塩を、機械的作業によって混入する事によって相当する緩衝帯域を得る事から成る。

この方法の別の特徴は、前記鉄（III）塩を、前記エラストマー中に、前記組成物を強化する為の充填剤と同時に混入する事から成る。

【0023】

タイヤカバーのローリング抵抗を減少させる為の本発明方法は、上記で定義された鉄（III）塩を、前記タイヤカバーを構成するエラストマー中に、機械的作業によって混入する事から成る。

30

【実施例】

本発明は、以下に示される非限定的実施例の助けによって容易に理解されるであろう。

これらの実施例は、本発明の実施例、即ち、金属誘導体無しの組成物を使用する発明によらない実施例であるか、コバルト塩又は最初に定義された本発明の式を有しない鉄（III）塩を含む実施例のいずれかである。

【0024】

鉄又はコバルト化合物の酸化促進効率は、組成物を熱酸化によるエイジングに掛ける事によって評価された。次いで、酸素の取り込みは、元素分析によって測定され、機械的性質、例えば、弾性率、ヒステリシス損失及び破断特性が決定された。

40

【0025】

テストは、以下の条件の下で行われた。

加硫

特に指示されない限り、テストは全て、150 で20～30分間の加硫によって加硫された試料について行われた。

熱酸化によるエイジング

85 の換気ストーブが使用された。この温度は、タイヤカバーの運転中に遭遇する温度の代表的温度である。

50

ヒステリシス損失

ヒステリシス損失又はヒステリシス（Ph）は、6番目の衝撃で加えられたエネルギーと比較されるリバウンドについての60の損失エネルギーを決定する事によって測定された。この値は、%で表され、供給されたエネルギーを参考にした、供給エネルギーと回復エネルギーとの間の差である。測定される損失の変形は40%である。

【0026】

引張りテスト

これらのテストは、テストされる試料の弾性応力と破断特性を決定する。特に指示しない限り、それらは、1988年9月のAFNOR-NFT-46002によって行われた。二番目の伸びの間に（即ち、順応目的の為に1サイクル後）、名目上の割線モジュラス（又は見かけの応力、MPaで）が、10%歪（M10）及び100%歪（M100）で決定された。破断応力Cr（MPaで）及び破断時の伸びAr（%）も測定された。これらの引張り測定の全ては、AFNOR-NFT-40101（1979 Nenn 12月）による標準温度及び湿度条件下で行われた。

【0027】

実施例において、以下の基本組成物（phrで）が使用された。これは、密閉式ミキサーを使用し、次いで、外部ミキサーを使用する公知の方法によって調製された。全ての表示の数字は、質量部（phr）であり、鉄（III）は、密閉式ミキサー、例えば、パンバリー中に、カーボンブラック、ZnO、ステアリン酸及び6PPDと同時に導入される事が指定された。

天然ゴム	100
カーボンブラック N 326	47
硫黄	4.5
DCBS	0.8
ZnO	7.5
ステアリン酸	0.9
6PPD	1.5

ここで、

DCBS：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、
6PPD：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。

【0028】

この基本組成物を基準として、以下の組成物を調製した。

対照組成物：

組成物 T1：金属誘導体を持たない基本組成物。

組成物 T2：コバルトアセチルアセトネートの形態で0.25 phrのコバルト当量を更に含む基本組成物。

組成物 T3：鉄（III）アセチルアセトネートの形態で0.02 phrの鉄当量を更に含む基本組成物。

本発明の好ましい組成物：

組成物 I1：鉄（III）p - シアノベンゾエートの形態で0.02 phrの鉄当量を更に含む基本組成物。

組成物 I2：鉄（III）p - ブチルベンゾエートの形態で0.02 phrの鉄当量を更に含む基本組成物。

組成物 I3：鉄（III）p - トルイレートの形態で0.02 phrの鉄当量を更に含む基本組成物。

組成物 I4：鉄（III）m - トルイレートの形態で0.02 phrの鉄当量を更に含む基本組成物。

組成物 I5：鉄（III）p - メトキシベンゾエートの形態で0.02 phrの鉄当量を更に含む基本組成物。

組成物 I6：鉄（III）2 - ナフトエートの形態で0.02 phrの鉄当量を更に含む

基本組成物。

組成物 I 7 : 鉄 (I I I) ベンゾエートの形態で 0 . 0 2 p h r の鉄当量を更に含む基本組成物。

組成物 I 8 : 鉄 (I I I) o - トルイレートの形態で 0 . 0 2 p h r の鉄当量を更に含む基本組成物。

組成物 I 9 : 鉄 (I I I) 1 - ナフトエートの形態で 0 . 0 2 p h r の鉄当量を更に含む基本組成物。

【 0 0 2 9 】

本発明の組成物 I 1 ~ I 9 に含まれるそれぞれの鉄 (I I I) 塩 (p - シアノ安息香酸塩、p - ブチル安息香酸塩、p - トルイル酸塩、m - トルイル酸塩、p - メトキシ安息香酸塩、2 - ナフトエ酸塩、安息香酸塩、o - トルイル酸塩及び 1 - ナフトエ酸塩) は、全て、例えば、m - トルイル酸の合成に関わる以下の開示の如くに合成された (酸の量は使用される酸によって変動する) 。

【 0 0 3 0 】

2 5 0 m l のエルレンマイヤーフラスコ中に、1 5 g (即ち、0 . 1 1 モル) の m - トルイル酸を、攪拌しながら 1 0 m l の水と混合した。滴下漏斗を使用して、予め調製しておいた水酸化ナトリウム溶液 (水 1 0 0 m l 中に溶解した水酸化ナトリウム 4 . 4 1 g 、即ち、0 . 1 1 モル) を、同時に一滴添加した。この溶液を 2 0 分間攪拌した。

【 0 0 3 1 】

F e C l ₃ の溶液 (水 1 0 0 m l 中に溶解した 5 . 9 5 g 、即ち、0 . 0 3 7 モル) を一度の添加で添加した。沈殿物が形成され、得られた懸濁液をろ過し、毎回 1 5 0 m l の水で三度洗浄して、形成された塩化ナトリウムを除去した。

真空下で 5 0 のストーブで乾燥後に、褐色粉末として 1 5 . 7 g の生成物が得られた。元素分析で、m - トルイル酸の鉄 (I I I) 塩の形成を確認した。

【 0 0 3 2 】

得られたそれぞれの組成物の 1 5 0 での前述の加硫に関しては、前記対照組成物 T 2 に対しては 2 0 分、その他の組成物に対しては 3 0 分持続させた点に注意されるべきである。

a) これらの組成物を使用して、歪弾性率 M 1 0 及び M 1 0 0 とヒステリシス損失を決定した。結果は表 1 に示される。

【 0 0 3 3 】

【 表 1 】

表 1

	T 1	T 2	T 3	I 1	I 2	I 3	I 4	I 5	I 6	I 7	I 8	I 9
M10 (MPa)	4.5	5.9	4.6	4.5	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.6	4.1	4.2
M100 (MPa)	2.2	2.6	2.3	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.1	2.1
Ph (%)	17	21	18	17	18	17	18	18	18	17	16	16

表 1 は、本発明のそれぞれの組成物 I 1 ~ I 9 の p - シアノ安息香酸の鉄 (I I I) 塩、p - ブチル安息香酸の鉄 (I I I) 塩、p - トルイル酸の鉄 (I I I) 塩、m - トルイル酸の鉄 (I I I) 塩、p - メトキシ安息香酸の鉄 (I I I) 塩、2 - ナフトエ酸の鉄 (I I I) 塩、安息香酸の鉄 (I I I) 塩、o - トルイル酸の鉄 (I I I) 塩及び 1 - ナフトエ酸の鉄 (I I I) 塩が、対照組成物 T 2 におけるコバルトアセチルアセトネートが行うよりも少なく、基本組成物の特性を変更する事、及び、これらの組成物 I 1 ~ I 9 の相対的ヒステリシス損失が、前記対照組成物 T 2 よりも著しく低い事を示す。

【 0 0 3 4 】

b) 本発明の組成物 I 1 ~ I 9 の、85 で2週間の熱酸化後の酸素固定能力を証明する為の実験を、対照組成物 T 1、T 2 及び T 3 と比較して行った。

これらの熱酸化の結果は、固定された酸素が質量%で与えられる以下の表 2 で示される。

【 0 0 3 5 】

【表 2】

表 2

	T 1	T 2	T 3	I 1	I 2	I 3	I 4	I 5	I 6	I 7	I 8	I 9
85°C、2週間	1.2	1.6	1.8	1.7	1.8	1.7	1.7	1.6	1.7	1.8	1.6	1.5

10

表 2 は、組成物 I 1 ~ I 9 の p - シアノ安息香酸の鉄 (I I I) 塩、p - ブチル安息香酸の鉄 (I I I) 塩、p - トルイル酸の鉄 (I I I) 塩、m - トルイル酸の鉄 (I I I) 塩、p - メトキシ安息香酸の鉄 (I I I) 塩、2 - ナフトエ酸の鉄 (I I I) 塩、安息香酸の鉄 (I I I) 塩、o - トルイル酸の鉄 (I I I) 塩及び 1 - ナフトエ酸の鉄 (I I I) 塩が、コバルトアセチルアセトネートを含む対照組成物 T 2 で得られるのと本質的に同じかそれよりも多い酸素量を固定することが出来る事、固定された酸素は、鉄又はコバルト化合物を含まない対照組成物 T 1 のそれに比較して実質的に多い事を示す。

20

【 0 0 3 6 】

酸素促進剤として文献に開示されているその他の金属塩、例えば、マンガン (I I) 又は (I I I) の塩、特に、マンガン (I I) 又は (I I I) の炭酸塩、アセテート、又はアセチルアセトネート、モリブデン (I V) の塩、特に、硫化モリブデン (I V) 及び酸化モリブデン (I V)、銅 (I I) 塩、特に、銅 (I I) 水酸化物、炭酸塩、ステアレート、アセテート又はアセチルアセトネート、クロム (I I I) 塩、特に、クロムアセチルアセトネート及び硫酸セリウム (I V) を含む基本組成物であって、対照組成物 T 2 における金属の同モル量を与える量を導入した基本組成物は、金属塩を含まない対照組成物 T 1 で得られるのと同じ結果をもたらす。

30

【 0 0 3 7 】

c) 又、それぞれの組成物を熱酸化 (8 5 、2週間) によるエイジングの処理に適用した後に、対照組成物 T 1、T 2 及び T 3 と比較した本発明の組成物 I 1 ~ I 9 の弾性率及び破断特性及びヒステリシスを決定する為の実験を行った。結果は以下の表 3 で与えられる。表 3 では、それぞれの組成物に対して、様々なパラメーターの値の変化が、熱酸化処理前の同じ組成物の値との比較として示される。

【 0 0 3 8 】

【表 3】

表 3 (* 試料の破断を示す)

40

	T 1	T 2	T 3	I 1	I 2	I 3	I 4	I 5	I 6	I 7	I 8	I 9
M i O	+58%	+74%	+108%	+274%	+86%	+88%	+73%	+68%	+68%	+67%	+51%	+50%
M100	+138%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	+95%	+100%
P h	+30%	+45%	+67%	+45%	+40%	*	*	+31%	+38%	+41%	+50%	+56%
Ar	-78%	*	-92%	-89%	-90%	-90%	-89%	-88%	-90%	-90%	測定せず	測定せず
Cr	-71%	*	-86%	-86%	-85%	-86%	-85%	-83%	-85%	-81%	測定せず	測定せず

上記 b) の結果に関連して、この表 3 は、本発明の組成物 I 1 ~ I 9 が、前記公知の組成物 T 2 に比較して明確に良好な酸素固定能力を示す一方、熱酸化による処理では、それらは、熱酸化処理後に殆ど類似の機械的伸び及び破断特性を示すと言う事を示している。

フロントページの続き

- (74)代理人 100082005
弁理士 熊倉 禎男
- (74)代理人 100065189
弁理士 宍戸 嘉一
- (74)代理人 100096194
弁理士 竹内 英人
- (74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (72)発明者 サルヴァトーレ バガノ
フランス 63400 シャマリエール アブニュ ガンベッタ 48
- (72)発明者 ルセット デュメルギュー
フランス 63360 サン ボージル リュー デ ドーム
- (72)発明者 エマニュエル アヴェルティ
フランス 95220 ヘルブレイ プラス デュ ルウイラル 1

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開平08-208887(JP,A)
特開平11-321252(JP,A)
特開昭62-043437(JP,A)
特開昭62-146936(JP,A)
特開昭56-045938(JP,A)
特開2001-316523(JP,A)
特表2002-544029(JP,A)
特表2001-522917(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/16

C08K3/00- 13/08