

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7412444号
(P7412444)

(45)発行日 令和6年1月12日(2024.1.12)

(24)登録日 令和5年12月28日(2023.12.28)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 L 15/00 (2006.01)	C 0 8 L	15/00
C 0 8 K 3/013(2018.01)	C 0 8 K	3/013
C 0 8 L 9/00 (2006.01)	C 0 8 L	9/00
C 0 8 L 91/00 (2006.01)	C 0 8 L	91/00
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C	1/00
		A
請求項の数 9 (全23頁)		

(21)出願番号	特願2021-563244(P2021-563244)	(73)特許権者	514326694
(86)(22)出願日	平成31年4月25日(2019.4.25)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(65)公表番号	特表2022-542498(P2022-542498		スマン ミシュラン
	A)		フランス共和国 6 3 0 0 0 クレルモン
(43)公表日	令和4年10月4日(2022.10.4)		フェラン プラス デ カルム ドゥショー
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/017582		2 3
(87)国際公開番号	WO2020/217370	(74)代理人	100094569
(87)国際公開日	令和2年10月29日(2020.10.29)		弁理士 田中 伸一郎
審査請求日	令和4年4月22日(2022.4.22)	(74)代理人	100103610
			弁理士 吉 田 和彦
		(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】 ゴム組成物

(57)【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

- エラストマーマトリックスであって、少なくとも1種のSiOR₁官能基(R₁は、水素原子又は炭化水素基であり、前記SiOR₁官能基は、第一のジエンエラストマーの鎖末端には位置していない)を担持する少なくとも1種の第一のジエンエラストマーを含む、エラストマーマトリックス；
- 補強性無機充填剤を含む補強性充填剤；及び
- 少なくとも1種の官能基を担持する液状ジエンポリマーを含む液状可塑剤を含む可塑化剤；

をベースとして含み、
前記液状ジエンポリマーの量が、多くとも25phrであり、
前記液状可塑剤が、植物油をさらに含み、植物油の量(単位、phr)が、前記液状ジエンポリマーの量(単位、phr)の1/3よりは多く、及び
前記可塑化剤が、炭化水素樹脂をさらに含み、炭化水素樹脂の量(単位、phr)が、前記液状ジエンポリマーの量よりも多い、

ゴム組成物。

【請求項 2】

前記SiOR₁官能基が、アミン官能基を担持する、請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

前記補強性無機充填剤の量が、90 phrよりも多い、請求項1又は2に記載のゴム組成物。

【請求項4】

前記補強性無機充填剤が、シリカを主として含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項5】

前記液状ジエンポリマーが、6000 g/mol未満の数平均モル質量を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項6】

前記液状ジエンポリマーが、1,2-ビニル、1,4-トランス、及び1,4-シスである1,3-ブタジエン由来のモノマー単位を含み、前記液状ジエンポリマーの中に存在する前記1,3-ブタジエン由来のモノマー単位全体の中の1,2-ビニルの比率が、40 mol%未満であり、前記液状ジエンポリマーの中に存在する前記1,3-ブタジエン由来のモノマー単位全体の中の1,4-トランス及び1,4-シスを合計した比率が、60 mol%より大である、請求項1～5のいずれか1項に記載のゴム組成物。

10

【請求項7】

前記液状ジエンポリマーが、液状ポリブタジエンである、請求項1～6のいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項8】

前記液状ジエンポリマーが、前記官能基が、シラン官能基、ヒドロキシル官能基、無水物官能基、及びそれらの組合せからなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含むようになっている、請求項1～7のいずれか1項に記載のゴム組成物。

20

【請求項9】

タイヤトレッドであって、請求項1～8のいずれか1項に記載のゴム組成物を含む、タイヤトレッド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の分野は、たとえばゴム物品のため、特にタイヤ、靴、又はキャタピラートラックのため、より特にタイヤのため、さらにより特にタイヤトレッドのためのゴム組成物である。

30

【背景技術】

【0002】

公知の方法（たとえば、下記の特許文献1）においては、液状ジエンポリマーが、加工性を改良する目的で、ゴム物品のゴム組成物において使用されてきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

欧州特許第1035164号明細書

【0004】

しかしながら、液状ジエンポリマーによるその改良は、そのゴム組成物のヒステリシス性能にとっては不利となる可能性もあり、そのため、それらの物品の製造業者が常に目標として来たのは、性能のバランス（加工性能対ヒステリシス性能）の改良である。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

研究の過程において、本願発明者は、加工性能とヒステリシス性能との間で、予想もされなかったような改良されたバランスを可能とする、特定のゴム組成物を見出した。

【0006】

本記述においては、特に断らない限り、示したすべてのパーセントは、質量%（wt%）

50

)である。

【0007】

「エラストマーマトリックス」という表現は、対象の組成物において、前記ゴム組成物の中に存在するエラストマーのすべてを意味していると理解されたい。

【0008】

略称の「phr」は、考慮対象のゴム組成物の中のエラストマーマトリックス100質量部あたりの、質量部を意味している。

【0009】

本記述においては、特に断らない限り、それぞれの T_{gDSC} （ガラス転移温度）は、標準のASTM D3418-08に従って、DSC（示差走査熱量測定）による公知の方法で測定したものである。

10

【0010】

「aとbとの間（between a and b）」という表現で表される各種の値の間隔は、「a」より大きく、且つ「b」よりも小さい値の範囲（すなわち、両端のa及びbは含まれない）を示しているが、それに対して、「aからb（from a to b）」という表現で表される各種の値の間隔は、「a」から「b」までの値の範囲（すなわち、両端のa及びbを含む）を表している。

【0011】

「をベースとして含む（based on）」という表現は、本出願においては、使用された各種の成分の混合物及び/又は反応生成物（それらの成分の内のいくつかは、組成物の各種の製造段階、特に加硫（硬化）の際に、少なくとも部分的には、相互に反応することが可能であるか、又は反応させようとしてされている）を含む組成物を意味していると理解されたい。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の第一の態様は、少なくとも1種の $SiOR_1$ 官能基（ R_1 は、水素原子又は炭化水素基であり、その $SiOR_1$ 官能基は、その第一のジエンエラストマーの鎖末端には位置していない）を担持する少なくとも1種の第一のジエンエラストマーを含む少なくとも1種の官能基を担持する液状ジエンポリマーを含む液状可塑剤を含む可塑化剤をベースとして含むゴム組成物である。

30

【発明を実施するための形態】

【0013】

その特定のゴム組成物は、加工性能とヒステリシス性能との間の性能のバランスの改良を可能とする。

【0014】

下記の態様、実施態様及び変法（いずれも、その好ましい範囲及び/又は事項を含む）はそれぞれ、特に断らない限り、本発明の他の態様、他の実施態様及び他の変法のいずれか一つに適用することもできる。

【0015】

「ジエン」タイプのエラストマー（又は、大ざっぱに「ゴム」、この二つの用語は、同義語とみなされる）は、公知の方法に従って、ジエンモノマー（2個の炭素-炭素二重結合を担持するモノマー、共役又は非共役）から、少なくとも部分的に誘導される（1種又は複数の）エラストマー（すなわち、ホモポリマー又はコポリマー）と、理解するべきである。

40

【0016】

これらのジエンエラストマーは、二つのカテゴリー、すなわち「実質的に不飽和」又は「実質的に飽和」に分類することができる。一般的に、「実質的に不飽和（essentially unsaturated）」という表現は、15%（mol%）を越えるジエン由来（共役ジエン）の単位の含量を有する、少なくとも部分的には共役ジエンモノ

50

マーから得られたジエンエラストマーを意味していると理解されたい。したがって、たとえばブチルゴム、又はEPDMタイプのジエン/オレフィンコポリマーのようなジエンエラストマーは、上に挙げた定義にはあてはまらず、特に、「実質的に飽和な(essentially saturated)」ジエンエラストマー(ジエン由来の単位の含量が低い、又は極めて低い、必ず15%未満)と表すことができる。「実質的に不飽和な」ジエンエラストマーのカテゴリーの中でも、「高度に不飽和な(highly unsaturated)」ジエンエラストマーという表現は、特に、50%よりも高いジエン由来(共役ジエン)の単位の含量を有するジエンエラストマーを意味していると理解されたい。

【0017】

このことは、各種のタイプのジエンエラストマーにあてはまるが、ゴム物品(たとえば、タイヤ)関連の当業者ならば、本発明が、実質的に不飽和なジエンエラストマーに好適に採用されるということは、理解するであろう。

【0018】

これらの定義に従えば、本発明における組成物において使用することが可能な「ジエンエラストマー」という表現は、特に、以下のものを意味すると理解されよう：

(a) 好ましくは4~12個の炭素原子を有する、共役ジエンモノマーを重合させることによって得られる、各種のホモポリマー；

(b) 1種又は複数の共役ジエンを相互に、又は1種又は複数の好ましくは8~20個の炭素原子を有するビニル芳香族化合物と、共重合させることによって得られる、各種のコポリマー。

【0019】

次のものは、共役ジエンとして特に適したものである：1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジ(C₁~C₅アルキル)-1,3-ブタジエンたとえば、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエン、若しくは2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエン、アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、又は2,4-ヘキサジエン。次のものは、たとえば、ビニル芳香族化合物として適したものである：スチレン、オルト-、メタ-若しくはパラ-メチルスチレン、市販の「ビニルトルエン」混合物、パラ-(tert-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、又はビニルナフタレン。

【0020】

その第一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、及びそれらの組合せからなる群より選択することが可能であり、そのようなコポリマーは、より好ましくは、スチレン-ブタジエンコポリマー(SBR)及びそれらの組合せからなる群より選択される。

【0021】

その第一のジエンエラストマーが、各種の微細構造を有してよいが、その微細構造は、使用された重合条件、特に、変性剤及び/又はランダム化剤の有無、並びに採用された変性剤及び/又はランダム化剤の量に依存する。このエラストマーは、たとえば、ブロック型、ランダム型(statistical)、逐次型(sequential)、又はミクロ逐次型のエラストマーであってよく、そして分散体の形態、又は溶液の形態で調製することができる。

【0022】

その第一のジエンエラストマーは、少なくとも1種のSiOR官能基(Rは、水素原子又は炭化水素基である)を担持している。

【0023】

「炭化水素基(hydrocarbon radical)」という表現は、実質的に炭素原子及び水素原子からなる、一価の基を意味している。そのような基には、少なくとも

10

20

30

40

50

も1種のヘテロ原子が含まれていてもよく、そして、炭素原子及び水素原子によって形成される集合体が、炭化水素基の中の大多数の割合を占めていて、たとえばアルキル又はアルコキシアルキルを表すことは公知であり；好ましくは、炭素原子及び水素原子によって形成される集合体が、その炭化水素基全体、たとえばアルキルを表すのが好ましい。そのようなSiOR（Rは、アルキル又はアルコキシアルキルである）は、「アルコキシシラン」官能基と呼ばれる。それに対して、SiOH（Rが水素原子である）は、「シラノール」官能基と呼ばれる。

【0024】

その第一のジエンエラストマーに担持されたSiOR官能基は、その第一のジエンエラストマーの鎖末端には位置していない。

10

【0025】

第一の態様の第一の変法においては、その第一のジエンエラストマーに担持されたSiOR官能基がペンダント基であり得るが、このことは、そのSiOR官能基のケイ素原子が、第一のジエンエラストマーのエラストマー鎖の炭素-炭素結合の間に挿入されている訳ではないと言っているのと同じことである。ペンダントしたSiOR官能基を担持しているジエンエラストマーは、たとえば、アルコキシシラン基を担持するシランによってエラストマー鎖をヒドロシリル化し、次いでそのアルコキシシラン官能基を加水分解することによって、SiOR官能基を得ることによって調製することができる。

【0026】

第一の態様の第二の変法においては、その第一のジエンエラストマーに担持されたSiOR官能基が、ペンダント基ではなく、エラストマー鎖の中に位置している、すなわちエラストマー鎖の内部に存在し得るが、このことは、そのSiOR官能基のケイ素原子が、その第一のジエンエラストマーのエラストマー鎖の炭素-炭素結合の間に挿入され得ると言っているのと同じことである。そのようなジエンエラストマーは、欧州特許第2 285 852 B 1号明細書に記載されている手順に従って調製することができる。この第二の変法は、第一の態様よりも優先され、適用される。

20

【0027】

本発明の第二の態様は、第一の態様におけるゴム組成物であって、その第一のジエンエラストマーが、スチレン-ブタジエンコポリマー（SBR）、好ましくは溶液法スチレン-ブタジエンコポリマー（これは、溶液中で調製された、ブタジエンとスチレンとのコポリマーである）であるものである。

30

【0028】

本発明の第三の態様は、第一の態様又は第二の態様におけるゴム組成物であって、その第一のジエンエラストマーが、少なくとも1種のアミン官能基、好ましくは少なくとも1種の第三級アミン官能基をさらに担持しているものである。

【0029】

第三の態様の好ましい実施態様においては、その第一のジエンエラストマーに担持されたアミン官能基が、第三級アミン官能基であり得る。第三級アミン官能基について説明すれば、C₁~C₁₀アルキル基、好ましくはC₁~C₄アルキル、より好ましくはメチル又はエチル基を用いて置換されたアミンである。

40

【0030】

一般的に、エラストマー、特にジエンエラストマーによって担持されるそのような官能基は、エラストマー鎖末端に位置していてもよいし、或いはエラストマー鎖末端に位置していてもよい（すなわち、鎖末端から離れたところに位置している）。第一のケースは、たとえば、そのジエンエラストマーを、官能基を担持する重合開始剤を使用するか、又は官能化剤を使用して調製した場合に起きる。第二のケースは、たとえば、そのジエンエラストマーを、カップリング剤、又は官能基を担持するスター分岐化剤（star-branching agent）を使用して変性した場合に起きる。

【0031】

この実施態様、又は第三の態様の好ましい実施態様においては、その第一のジエンエラ

50

ストマーに担持されたアミン官能基が、ペンダント基であってもよい。公知のように、そのアミン官能基がペンダントした位置にあるということは、そのアミン官能基の窒素原子が、その第一のジエンエラストマーのエラストマー鎖の炭素 - 炭素結合の間に挿入され得ないということを意味している。

【0032】

本発明の第四の態様は、第三の態様におけるゴム組成物であって、そのSiOR官能基が、アミン官能基を担持しているものである。

【0033】

そのようなジエンエラストマーは、欧州特許第2 285 852 B1号明細書に記載の操作手順に従って、エラストマー鎖に、アミン官能基を担持するアルコキシシラン基を導入するカップリング剤によってジエンエラストマーを変性することによって得ることができる。たとえば、次のものが、カップリング剤として適している：C₁~C₁₀、好ましくはC₁~C₄ジアルキル基を有する、N,N-ジアルキルアミノプロピルトリアルコキシシラン；化合物の3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-(N,N-ジメチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、3-(N,N-ジエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-(N,N-ジエチルアミノプロピル)トリエトキシシランが、本発明のどの実施態様においても、最も特に好ましい。

【0034】

本発明の第五の態様は、第一~第四の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、そのSiOR官能基のRが、炭化水素基であるものである。

【0035】

その第五の態様の、好ましい実施態様においては、その炭化水素基は、アルキル基、好ましくは1~12個の炭素原子を有するアルキル基、より好ましくは1~12個の炭素原子、さらにより好ましくは1~6個の炭素原子、特に1~4個の炭素原子を有する、分岐状、直鎖状、若しくは環状のアルキル基、より特にメチル又はエチル基であってよい。

【0036】

本発明の第六の態様は、第一~第五の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その第一のジエンエラストマーが、-40未満(たとえば、-100~-40の間)、有利には-45未満(たとえば、-90~-45の間)のガラス転移温度(T_{gDSC})を有するものである。

【0037】

本発明の第七の態様は、第一~第六の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、そのエラストマーマトリックスが、その第一のジエンエラストマーと異なる少なくとも1種の第二のジエンエラストマーを場合によっては含む、すなわち、そのエラストマーマトリックスが、第一のジエンエラストマーとは異なる第二のジエンエラストマーをまったく含まないか、或いは、そのエラストマーマトリックスが、第一のジエンエラストマーとは異なる少なくとも1種の第二のジエンエラストマーを含み、そしてここで、その第一のジエンエラストマーの量が20~100phr、好ましくは50~100phrの間、より好ましくは55~95phr、さらにより好ましくは60~90phr、特に65~85phrであり、そしてここで、その第二のジエンエラストマーの量が、0~80phr、好ましくは0~50phrの間、より好ましくは5~45phr、さらにより好ましくは10~40phr、特に15~35phrである。

【0038】

第七の態様の好ましい実施態様においては、その第二のジエンエラストマーが、ポリブタジエン、天然ゴム、合成ポリイソプレン、ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマー、及びそれらの組合せからなる群より選択され、好ましくはポリブタジエン及びそれらの組合せからなる群より選択される。

【0039】

本発明におけるゴム組成物は、補強性充填剤をベースとして含む。

【0040】

10

20

30

40

50

ゴム物品を製造するために使用することが可能で、ゴム組成物を補強する性能で知られている各種のタイプの補強性充填剤、たとえば、補強性有機充填剤たとえばカーボンブラック、又は補強性無機充填剤たとえばシリカを使用することができるが、公知の方法では、それらにカップリング剤が組み合わされる。

【0041】

本発明の好ましい実施態様においては、その補強性充填剤の量は、95 phrより大（たとえば、95～315 phrの間）、好ましくは105 phrより大（たとえば、105～295 phrの間）、より好ましくは115 phrより大（たとえば、115～275 phrの間）、さらにより好ましくは125 phrより大（たとえば、125～255 phrの間）、特に135 phrより大（たとえば、135～235 phrの間）、より特に145 phrより大（たとえば、145～215 phrの間）、さらにより特に155 phrより大（たとえば、155～195 phrの間）、有利には165 phrより大（たとえば、165～175 phrの間）である。

10

【0042】

本発明におけるゴム組成物の中の補強性充填剤は、補強性無機充填剤を含み、好ましくはその補強性充填剤が、主として補強性無機充填剤を含む、すなわち、その補強性充填剤には、100質量%の補強性充填剤あたり、質量で、50%より大、より好ましくは60%より大、さらにより好ましくは70%より大、特に80%より大、より特に90%より大の補強性無機充填剤が含まれる。

【0043】

「補強性無機充填剤 (reinforcing inorganic filler)」という表現は、本明細書においては、ゴム物品（たとえば、タイヤ）の製造を目的としたゴム組成物を、中間のカップリング剤以外の手段を使用することなく、それ自体で補強することが可能な、別の言い方をすれば、慣用されるタイヤグレードのカーボンブラックから、その補強の役割を置き換えることが可能な、カーボンブラックと対照させて「白色充填剤」、「クリア充填剤」、さらには「非黒色充填剤」とも呼ばれている、その色及びその由来（天然か、合成か）とは無関係に、無機若しくは鉱物質の各種充填剤を意味していると理解されたい。そのような充填剤は、一般的には、公知の方法で、その表面にヒドロキシル (-OH) 基を有していることを特徴としている。

20

【0044】

この充填剤の存在している物理的形態は、重要ではなく、粉体、マイクロビーズ、顆粒、ビーズ、又は各種その他の適切な圧縮した形態などであってよい。言うまでもないことであるが、各種の補強性無機充填剤、好ましくは高分散性のシリカ質及び/又はアルミナ質の充填剤を組み合わせた補強性無機充填剤については、以後において説明する。

30

【0045】

シリカ質タイプ、好ましくはシリカ (SiO_2)、及び/又はアルミナ質タイプ、好ましくはアルミナ (Al_2O_3) の鉱物質充填剤は、補強性無機充填剤として特に好適である。

【0046】

本発明の第八の態様は、第一～第七の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その補強性無機充填剤の量が、90 phrより大（たとえば、90～310 phrの間）、好ましくは100 phrより大（たとえば、100～290 phrの間）、より好ましくは110 phrより大（たとえば、110～270 phrの間）、さらにより好ましくは120 phrより大（たとえば、120～250 phrの間）、特に130 phrより大（たとえば、130～230 phrの間）、より特に140 phrより大（たとえば、140～210 phrの間）、さらにより特に150 phrより大（たとえば、150～190 phrの間）、有利には160 phrより大（たとえば、160～170 phrの間）のものである。

40

【0047】

本発明の第九の態様は、第一～第八の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって

50

、その補強性無機充填剤が、主としてシリカを含んでいる、すなわち、その補強性無機充填剤が、100質量%の補強性無機充填剤あたり、質量で、50%より大、好ましくは75%より大、より好ましくは100%のシリカを含んでいるものである。その補強性無機充填剤には、単一のタイプのシリカを含んでいてよいし、或いは数種のシリカのブレンド物を含んでいてもよい。使用されるシリカは、当業者には公知の各種補強性シリカ、特に、いずれも、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $20\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらにより好ましくは $100\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $150\sim 250\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積及びCTAB比表面積を有する、特に、各種の沈降法シリカ又は熱分解法シリカであってよい。そのようなシリカは、被覆されていても、されていなくてもよい。

10

【0048】

BET表面積は、公知の方法に従って、すなわちブルナウアー・エメット・テラー法を使用したガス吸着法により測定されるが、その方法は、The Journal of American Chemical Society, Vol. 60, p. 309 (1938年2月)、さらに詳しくは、仏国標準NF ISO 9277 (1996年12月) (多点容量法(5点); ガスは、窒素、脱気は、160 で1時間、相対圧力範囲 p/p_0 は $0.05\sim 0.17$)に記載されている。CTAB比表面積は、仏国標準NF T 45-007 (1987年11月) (方法B)に従って求める。

【0049】

当業者の理解するところであろうが、また別の性質、特に是有機的な性質を有する補強性充填剤、たとえばカーボンブラックも、本セクションに記載した補強性無機充填剤と等価のものとして使用可能であろうが、ただし、その補強性充填剤は、無機層たとえばシリカを用いて被覆されているか、そうでなければ、その表面に、充填剤とエラストマーとの間での結合を生成させるための、カップリング剤の使用を必要とする、官能性のサイト、特にヒドロキシルを含んでいなければならない。例としては、たとえば、国際公開第96/37547号パンフレット及び国際公開第99/28380号パンフレットに記載されているような、ゴム物品(たとえば、タイヤ)のためのカーボンブラックを挙げることができる。

20

【0050】

本発明の第十の態様は、第一~第九の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その補強性充填剤が、カーボンブラックをさらに含み、そしてカーボンブラックの量が、10 phr未満(たとえば、 $0\sim 10\text{ phr}$ の間)、好ましくは9 phr未満(たとえば、 $1\sim 9\text{ phr}$ の間)、より好ましくは8 phr未満(たとえば、 $2\sim 8\text{ phr}$ の間)のものである。

30

【0051】

示した範囲の内であれば、カーボンブラックの着色性(黒色着色剤)及び抗UV性のメリットが得られ、さらには、補強性無機充填剤によって得られる典型的な性能、すなわち、低ヒステリシス性(転がり抵抗の抑制)に悪影響を及ぼすこともない。

【0052】

補強性無機充填剤をエラストマーマトリックスたとえば、ジエンエラストマーにカップリングさせるためには、補強性無機充填剤(その粒子状物質の表面)とエラストマーマトリックスたとえば、ジエンエラストマーとの間の化学的及び/又は物理的性質の満足のいく組合せを得る目的で、公知の方法で、カップリング剤(すなわち結合剤)を使用することができる。そのカップリング剤は、少なくとも二官能である。特に、少なくとも二官能のオルガノシラン又はポリオルガノシロキサンを使用することができる。

40

【0053】

具体的には、たとえば国際公開第03/002648号パンフレット、国際公開第03/002649号パンフレット、及び国際公開第2004/033548号パンフレットに記載されているような、シランポリスルフィド(それらの、特定の構造に応じて、「対称」又は「非対称」と呼ばれる)を使用することができる。

50

【 0 0 5 4 】

特に好適なシランポリスルフィドは、次の一般式 (I) に相当するものである :

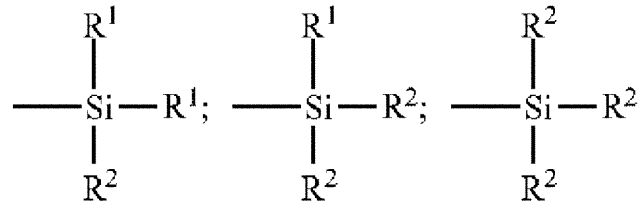


式中 :

- x は、2 ~ 8 の整数 (好ましくは 2 ~ 5) であり ;
- A は、二価の炭化水素基 (好ましくは、C₁ ~ C₁₈ アルキレン基又は C₆ ~ C₁₂ アリーレン基、より特には C₁ ~ C₁₀、特には C₁ ~ C₄ のアルキレン、特にはプロピレン) であり ;
- Z は、次の式の一つに相当し :

[Chem . 1]

【 化 1 】



式中 :

- R¹ 基 (非置換であっても、置換されていてもよく、そして相互に同じであっても異なってもよい) は、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₅ ~ C₁₈ シクロアルキル、又は C₆ ~ C₁₈ アリール基 (好ましくは、C₁ ~ C₆ アルキル、シクロヘキシル、又はフェニル基、特には C₁ ~ C₄ アルキル基、より特にはメチル及びノ又はエチル) を表し、
- R² 基 (非置換であっても、置換されていてもよく、そして相互に同じであっても異なってもよい) は、C₁ ~ C₁₈ アルコキシル基又は C₅ ~ C₁₈ シクロアルコキシル基 (好ましくは、C₁ ~ C₈ アルコキシル及び C₅ ~ C₈ シクロアルコキシルから選択される基、より好ましくは C₁ ~ C₄ アルコキシルから選択される基、特にはメトキシル及びエトキシル) を表し、これらは、先の定義の制限を受けることなく、特に適している。

【 0 0 5 5 】

上の式 (I) に相当するアルコキシシランポリスルフィドの混合物の場合、特に市販されている組合せの場合には、その指数 x の平均値は、2 ~ 5 の間の分数、より好ましくはほぼ 4 である。しかしながら、本発明は、たとえば、アルコキシシランジスルフィド (x = 2) を用いて、有利に実施することができる。

【 0 0 5 6 】

より特には、シランポリスルフィドの例としては、以下のものが挙げられる : ビス ((C₁ ~ C₄) アルコキシル (C₁ ~ C₄) アルキルシリル (C₁ ~ C₄) アルキル) ポリスルフィド (特に、ジスルフィド、トリスルフィド、又はテトラスルフィド)、たとえば、ビス (3 - トリメトキシシリルプロピル) ポリスルフィド、又はビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) ポリスルフィド。これらの化合物の中でも、ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド (略して TESP T、式 [(C₂ H₅ O)₃ S i (C H₂)₃ S₂]₂)、又はビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド (略して TESP D、式 [(C₂ H S O)₃ S i (C H₂)₃ S]₂) が、特に使用される。好ましい例としては、ビス (モノ (C₁ ~ C₄) アルコキシルジ (C₁ ~ C₄) アルキルシリルプロピル) ポリスルフィド (特に、ジスルフィド、トリスルフィド、又はテトラスルフィド)、より特には、国際公開第 0 2 / 0 8 3 7 8 2 号パンフレット (又は米国特許第 7 , 2 1 7 , 7 5 1 号明細書) に記載されている、ビス (モノエトキシジメチルシリルプロピル) テトラスルフィドが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

アルコキシシランポリスルフィド以外のカップリング剤としては、特には、以下のものが挙げられる : 国際公開第 0 2 / 3 0 9 3 9 号パンフレット (又は米国特許第 6 , 7 7 4

10

20

30

40

50

、255号明細書)及び国際公開第02/31041号パンフレット(又は米国特許出願公開第2004/051210号明細書)に記載されているような、二官能のPOS(ポリオルガノシロキサン)、又はヒドロキシシランポリスルフィド(上の式(I)で、 $R^2 = OH$)、又は、たとえば、国際公開第2006/125532号パンフレット、国際公開第2006/125533号パンフレット、及び国際公開第2006/125534号パンフレットに記載されているような、アゾジカルボニル官能基を担持しているシラン若しくはPOS。

【0058】

その他のシランスルフィドの例としては、たとえば、米国特許第6,849,754号明細書、国際公開第99/09036号パンフレット、国際公開第2006/023815号パンフレット、国際公開第2007/098080号パンフレット、国際公開第2008/055986号パンフレット、及び国際公開第2010/072685号パンフレットに記載されているような、たとえば、少なくとも1個のチオール(-SH)官能基を担持するシラン(メルカプトシランと呼ばれる)及び/又は少なくとも1個のブロックされたチオール官能基を担持するシランが挙げられる。

10

【0059】

言うまでもないことであるが、特に、先に挙げた国際公開第2006/125534号パンフレットに記載されているような、先に述べたカップリング剤の組合せも使用することができる。

【0060】

本発明の好ましい実施態様においては、カップリング剤の含量は、補強性無機充填剤、特にシリカの100質量%あたり、0.5~15質量%である。

20

【0061】

本発明の好ましい実施態様においては、本発明におけるゴム組成物のトレッドのゴム組成物は、50phr未満(たとえば、0~50phrの間)、好ましくは40phr未満(たとえば、1~40phrの間)、より好ましくは30phr未満(たとえば、2~30phrの間)のカップリング剤をベースとして含む。

【0062】

本発明におけるゴム組成物は、可塑化剤をベースとして含む。

【0063】

可塑化剤の役割は、エラストマー及び補強性充填剤を希釈することによって、マトリックスを軟化させることである。

30

【0064】

本発明の好ましい実施態様においては、可塑化剤の量は、45phrより大(たとえば、45~205phrの間)、好ましくは55phrより大(たとえば、55~195phrの間)、より好ましくは65phrより大(たとえば、65~185phrの間)、さらにより好ましくは75phrより大(たとえば、75~175phrの間)、特に85phrより大(たとえば、85~165phrの間)、特に95phrより大(たとえば、95~155phrの間)、より特に105phrより大(たとえば、105~145phrの間)、さらにより特に115phrより大(たとえば、115~135phrの間)である。

40

【0065】

本発明におけるゴム組成物における可塑化剤には、液状可塑剤が含まれる。

【0066】

その液状可塑剤は、定義により、20 度では液状であり、そしてそのT_gD₅Cは、定義により、-20 度未満、好ましくは-30 度未満、より好ましくは-40 度未満である。

【0067】

各種のエキステンダーオイル(芳香族性又は非芳香族性には関係ない)、エラストマーマトリックス(たとえば、ジエンエラストマー)に関してその可塑性について公知の各種の液状可塑化剤を、液状可塑剤として使用することができる。周囲温度(20 度)大気圧

50

下で、本来的に固体である可塑化炭化水素樹脂とは対照的に、大気圧下周囲温度（20）で、これらの可塑剤又はこれらの油は、多少なりとも粘性を有しているが、液体（すなわち、念のため言えば、それらの容器の形状に合わせた形をとる性能を有する物質）である。

【0068】

本発明の好ましい実施態様においては、その液状可塑剤の量が、10 phrより大（たとえば、10～90 phrの間）、好ましくは20 phrより大（たとえば、20～80 phrの間）、より好ましくは30 phrより大（たとえば、30～70 phrの間）、さらにより好ましくは40 phrより大（たとえば、40～60 phrの間）である。

【0069】

本発明におけるゴム組成物における可塑化剤の中の液状可塑剤には、液状ジエンポリマーが含まれる。

【0070】

その液状ジエンポリマーが、ジエンポリマーであり、そして定義により、20 では液状である。

【0071】

本発明の第十一の態様は、第一～第十の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その液状ジエンポリマーの量が、多くとも25 phr（たとえば、1～25 phr）、好ましくは多くとも20 phr（たとえば、3～20 phr）、より好ましくは多くとも15 phr（5～15 phr）のものである。

【0072】

本発明の第十二の態様は、第一～第十一の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その液状ジエンポリマーが、-60 未満（たとえば、-100 ～ -60 の間）、好ましくは-65 未満（たとえば、-95 ～ -65 の間）、より好ましくは-70 未満（たとえば、-90 ～ -70 の間）、さらにより好ましくは-75 未満（たとえば、-85 ～ -75 の間）のガラス転移温度を有するものである。

【0073】

本発明の第十三の態様は、第一～第十二の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その液状ジエンポリマーが、6000 g/mol未満（たとえば、500～6000 g/molの間）、好ましくは5500 g/mol未満（たとえば、1000～5500 g/molの間）、より好ましくは5000 g/mol未満（たとえば、1500～5000 g/molの間）、さらにより好ましくは4000 g/mol未満（たとえば、2000～4000 g/molの間）の数平均モル質量を有するものである。

【0074】

数平均モル質量（Mn）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定することができる。

【0075】

ヒドロキシル末端ポリブタジエンのゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）の場合においては、その測定を、40 で、テトラヒドロフラン（THF）中、濃度1 g/L、流量0.3 mL/分で実施することができる。クロマトグラフ分離は、PSS SDV Micro 5 μ/4.6 × 30 mmプレカラム、及びPSS SDV Micro linear 5 μ/4.6 × 250 mm（2 ×）分離カラムを使用して、実施することができる。RI検出器の手段によって検出することができる。キャリブレーションは、ポリブタジエン標準の手段により実施することができる（PSS - Kit ポリブタジエン - 1, 4, Mp 83 1 - 106000、パーツ番号：PSS - bdfkit、Mn：1830/4330/9300/18000/33500）。

【0076】

シラン末端ポリブタジエンのゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）の場合においては、その測定を、室温で、テトラヒドロフラン（THF）中、濃度5 g/L、流量1 mL/分で実施することができる。クロマトグラフ分離は、スチレン - ジビニルベンゼンカラム

10

20

30

40

50

($2 \times 3 \text{ cm}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 、直列； $1 \times 30 \text{ cm}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 、 100) の組合せを使用して、実施することができる。RI検出器の手段によって検出することができる。キャリブレーションは、ポリスチレン標準、及びマーク・ハウインク定数 ($a = 0.73$ ； $k = 0.0266 \text{ mL/g}$) を介して得られた絶対分子量の手段により、実施することができる。

【0077】

本発明の好ましい実施態様においては、その液状ジエンポリマーが、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状スチレン-ブタジエンコポリマー、及びそれらの組合せからなる群より選択される。

【0078】

その好ましい実施態様の、より好ましい実施態様においては、その液状ジエンポリマーが、好ましくは、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、及びそれらの組合せからなる群より選択される。

10

【0079】

その好ましい実施態様の、また別のより好ましい実施態様においては、その液状ジエンポリマーが、好ましくは、液状ポリブタジエン、液状スチレン-ブタジエンコポリマー、及びそれらの組合せからなる群より選択される。

【0080】

本発明の第十四の態様は、第一～第十三の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その液状ジエンポリマーが、1, 2-ビニル、1, 4-トランス、及び1, 4-シスである 1, 3-ブタジエン由来のモノマー単位 を含み、そしてその液状ジエンポリマーの中に存在する 1, 3-ブタジエン由来のモノマー単位全体 における1, 2-ビニルの割合が、 40 mol\% 未満 (たとえば、 $0 \sim 40 \text{ mol\%}$ の間)、好ましくは 35 mol\% 未満 (たとえば、 $5 \sim 35 \text{ mol\%}$ の間)、より好ましくは 30 mol\% 未満 (たとえば、 $10 \sim 30 \text{ mol\%}$ の間) であり、そしてその液状ジエンポリマーの中に存在する 1, 3-ブタジエン由来のモノマー単位全体 における1, 4-トランス及び1, 4-シスの割合が、 60 mol\% より大 (たとえば、 $60 \sim 100 \text{ mol\%}$ の間)、好ましくは 65 mol\% より大 (たとえば、 $65 \sim 95 \text{ mol\%}$ の間)、より好ましくは 70 mol\% より大 ($70 \sim 90 \text{ mol\%}$ の間) である。

20

【0081】

第十四の態様の好ましい実施態様においては、その液状ジエンポリマーの中に存在する 1, 3-ブタジエン由来のモノマー単位全体 における1, 4-トランスの割合が、 30 mol\% より大 (たとえば、 $30 \sim 90 \text{ mol\%}$ の間)、好ましくは 35 mol\% より大 (たとえば、 $35 \sim 85 \text{ mol\%}$ の間)、より好ましくは 40 mol\% より大 (たとえば、 $40 \sim 80 \text{ mol\%}$ の間)、さらにより好ましくは 45 mol\% より大 (たとえば、 $45 \sim 75 \text{ mol\%}$ の間)、特に 50 mol\% より大 (たとえば、 $50 \sim 70 \text{ mol\%}$ の間) である。

30

【0082】

上述の微細構造 (1, 2-ビニル含量；1, 4-シス含量；及び1, 4-トランス含量) の特徴は、その液状ジエンポリマーの合成が完了した後で、 ^1H 、 ^{13}C 若しくはその両方を用いた核磁気共鳴 (NMR)、たとえば、 ^{13}C NMR (90.5628 MHz ；緩和剤： $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ；溶媒：重水素化クロロホルム (CDCl_3)、Bruker 360 MHz) によって求めることができる。

40

【0083】

本発明の第十五の態様は、第一～第十四の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その液状ジエンポリマーが、液状ポリブタジエンであるものである。

【0084】

第十五の態様の好ましい実施態様においては、「液状ポリブタジエン」という用語は、本明細書で使用するとき、それぞれ少なくとも2個の共役二重結合を有するモノマー単位を重合させることによって得ることが可能な反応生成物を意味していると理解されたく、ここで、好ましい順に、そのモノマー単位の少なくとも 80 、 85 、 90 、 95 、 98 、 99 、又は 99.9 \% が、1, 3-ブタジエンである。

50

【 0 0 8 5 】

本発明におけるゴム組成物の中の可塑化剤の中の液状可塑剤の中の液状ジエンポリマーは、少なくとも1種の官能基を担持している。

【 0 0 8 6 】

本発明の第十六の態様は、第一～第十五の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その液状ジエンポリマーで、その官能基が、シラン官能基、ヒドロキシル官能基、無水物官能基（たとえば、無水マレイン酸官能基）、及びそれらの組合せからなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含むようになっているものである。

【 0 0 8 7 】

本発明の好ましい実施態様においては、その液状ジエンポリマーが、1.0より大（たとえば、1.0～4.0）、好ましくは少なくとも2.0（2.0～3.0）の平均官能価を有している。その平均官能価は、その液状ジエンポリマーの数平均モル質量（ M_n ）、及び官能基数（たとえば、シラン基の数、ヒドロキシル基の数、及び無水基の数）から、計算することができる。

10

【 0 0 8 8 】

第十六の態様の好ましい実施態様においては、その液状ジエンポリマーで、その官能基が、シラン官能基、ヒドロキシル官能基、及びそれらの組合せからなる群より選択される少なくとも1種の官能基を含むようになっている。

【 0 0 8 9 】

第十六の態様又はその好ましい実施態様の、より好ましい実施態様においては、その液状ジエンポリマーが、フリーラジカル重合によって製造された液状ジエンポリマーである。

20

【 0 0 9 0 】

そのより好ましい実施態様の、さらにより好ましい実施態様においては、その液状ジエンポリマーが、ペルオキシド、水、及び有機溶媒の存在下に、1,3-ブタジエンを重合させることにより製造された少なくとも1個のヒドロキシル官能基を含む液状ポリブタジエンであり、好ましくは、その液状ポリブタジエンが、欧州特許第12169794号明細書に記載されているような、ヒドロキシル末端の液状ポリブタジエンである。

【 0 0 9 1 】

そのより好ましい実施態様の、また別のさらにより好ましい実施態様においては、その液状ジエンポリマーが、欧州特許第3294574号明細書に記載されているような、少なくとも1種のオルガノシラン化合物（好ましくは、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、又はそれらの組合せ）を、少なくとも1個のヒドロキシル官能基を含む液状ポリブタジエン（好ましくは、ヒドロキシル末端液状ポリブタジエン）、好ましくはトリエトキシシラン末端液状ポリブタジエンと反応させることにより製造された、少なくとも1個のシラン官能基を含む液状ポリブタジエンである。

30

【 0 0 9 2 】

本発明の第十七の態様は、第一～第十六の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その液状ジエンポリマーで、その官能基がシラン官能基であるようなものである。

【 0 0 9 3 】

本発明の好ましい実施態様においては、その液状可塑剤が、場合によっては、液状ジエンポリマー以外の少なくとも1種の液状可塑剤を含む、すなわち、その液状可塑剤が、液状ジエンポリマー以外の液状可塑剤をまったく含まないか、又は液状ジエンポリマー以外の少なくとも1種の液状可塑剤を含む。好ましくは、その液状ジエンポリマー以外の液状可塑剤が、官能基を一切含まない液状ジエンポリマー、ポリオレフィン系オイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、残留芳香族抽出物（DAE）オイル、中間抽出溶媒和化合物（MES）オイル、処理残留芳香族抽出物（TDAE）オイル、残留芳香族抽出物（RAE）オイル、処理残留芳香族抽出物（TRA E）オイル、安全残留芳香族抽出物（SRAE）オイル、鉱油、植物油、エーテル可塑剤、エステル可塑剤、ホスフェート可塑剤、スルホネート可塑剤及びそれらの組合せからなる群より選択され、好ましくはMES

40

50

油、TDAE油、ナフテン系オイル、植物油、及びそれらの組合せからなる群より選択され、より好ましくはMES油、植物油及びそれらの組合せからなる群より選択され、さらにより好ましくは植物油及びそれらの組合せからなる群より選択される。

【0094】

本発明の第十八の態様は、第一～第十七の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その液状可塑剤が、植物油をさらに含み、そして植物油の量（単位、phr）が、液状ジエンポリマーの量（単位、phr）の1/3より多いものである。

【0095】

第十八の態様の、好ましい実施態様においては、植物油の量（単位、phr）が、液状ジエンポリマーの量よりは多く、好ましくは植物油の量（単位、phr）が、液状ジエンポリマーの量（単位、phr）の倍よりも多い。

10

【0096】

第十八の態様の好ましい実施態様においては、その植物油の量が、5phrより大（たとえば、5～65phrの間）、好ましくは10phrより大（たとえば、10～60phrの間）、より好ましくは15phrより大（たとえば、15～55phrの間）、さらにより好ましくは20phrより大（たとえば、20～50phrの間）、特に25phrより大（たとえば、25～45phrの間）、より特に30phrより大（たとえば、30～40phrの間）のものである。

【0097】

第十八の態様の、好ましい実施態様においては、その植物油が、アマニ油、サフラワー油、ダイズ油、トウモロコシ油、綿実油、カブ種油、ヒマシ油、キリ油、パイン油、ヒマワリ油、パーム油、オリーブ油、ヤシ油、落花生油、ブドウ種子油、及びそれらの組合せからなる群より、好ましくはヒマワリ油から、より好ましくはオレイン酸を質量で、60%より大、さらにより好ましくは70%より大、特に80%より大、より特に90%より大、さらにより特に100%含むヒマワリ油から選択される油で構成される。

20

【0098】

本発明の第十九の態様は、第一～第十八の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その可塑剤が、炭化水素樹脂をさらに含み、そして炭化水素樹脂の量（単位、phr）が、液状ジエンポリマーの量よりも多いものである。

【0099】

第十九の態様の好ましい実施態様においては、炭化水素樹脂の量（単位、phr）は、液状ジエンポリマーの量（単位、phr）の2倍よりも多く、好ましくは炭化水素樹脂の量（単位、phr）が、液状ジエンポリマーの量（単位、phr）の3倍よりも多い。

30

【0100】

第十九の態様の、好ましい実施態様においては、その炭化水素樹脂の量（単位、phr）が、液状可塑剤の合計量（単位、phr）よりも多い。

【0101】

第十九の態様の、好ましい実施態様においては、その炭化水素樹脂の量が、10phrより大（たとえば、10～150phrの間）、好ましくは15phrより大（たとえば、15～145phrの間）、より好ましくは20phrより大（たとえば、20～140phrの間）、さらにより好ましくは25phrより大（たとえば、24～135phrの間）のものである。特に、30phrより大（たとえば、30～130phrの間）、より特に35phrより大（たとえば、35～125phrの間）、さらにより特に40phrより大（たとえば、40～120phrの間）、有利には、45phrより大（たとえば、45～115phrの間）、より有利には50phrより大（たとえば、50～110phrの間）、さらにより有利には55phrより大（たとえば、55～105phrの間）、特別には、60phrより大（たとえば、60～100phrの間）、より特別には65phrより大（たとえば、65～95phrの間）、さらにより特別には70phrより大（たとえば、70～90phrの間）、のものである。

40

【0102】

50

その炭化水素樹脂は、当業者には周知のポリマーであって、実質的に炭素及び水素をベースとして含み、したがって、本来的に、ゴム組成物、たとえば、ジエンエラストマー組成物とは混和性を有する。それらは、脂肪族タイプ、又は芳香族タイプ、又はさらには脂肪族/芳香族タイプ(すなわち、脂肪族及び/又は芳香族モノマーをベースとして含むもの)であってよい。それらは、天然であっても又は合成であってもよく、そして、石油ベースであっても、そうでなくてもよい(そのような場合には、石油樹脂の名称でも知られている)。それらが、完全な炭化水素である、すなわちそれらが、炭素原子及び水素原子のみを含んでいるのが好ましい。

【0103】

その炭化水素樹脂が、「可塑性」を有していて、以下の特性の少なくとも一つ、より好ましくは全部を示すのが好ましい：

- T_{g DSC}が、20より高(たとえば、20 ~ 100の間)、好ましくは30より高(たとえば、30 ~ 100の間)、より好ましくは40より高(たとえば、40 ~ 100の間)；
- 数平均分子量(M_n)が、400 ~ 2000 g/molの間(より好ましくは、500 ~ 1500 g/molの間)；
- 多分散性指数(P_I)が、3未満、より好ましくは2未満(注：P_I = M_w / M_n、ここでM_wは、質量平均分子量)。

【0104】

それらの炭化水素樹脂のマクロ構造(M_w、M_n、及びP_I)は、立体排除イオンクロマトグラフィー(SEC)によって測定される：溶媒 テトラヒドロフラン；温度 35；濃度 1 g/L；流量 1 mL/分；溶液 注入前に0.45 μmの多孔度を有するフィルターを通して濾過；標準ポリスチレンを用いてムーアキャリブレーション；直列接続した3本1組の「Waters」カラム(「Styragel」HR4E、HR1、及びHR0.5)；示差屈折計(「Waters 2410」)及びそれに付属のオペレーティングソフトウェア(「Waters Empower」)により検出。

【0105】

第十九の態様の好ましい実施態様においては、第一~第十八の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物であって、その炭化水素樹脂が、シクロペンタジエン(略して「CPD」)ホモポリマー若しくはコポリマー樹脂、ジシクロペンタジエン(略して「DCPD」)ホモポリマー若しくはコポリマー樹脂、テルペンホモポリマー若しくはコポリマー樹脂、C₅留分ホモポリマー若しくはコポリマー樹脂、C₉留分ホモポリマー若しくはコポリマー樹脂、アルファ-メチルスチレンホモポリマー若しくはコポリマー樹脂、及びそれらの組合せからなる群より選択されたものである。上記のコポリマー樹脂の中でも、(D)CPD/ビニル芳香族コポリマー樹脂、(D)CPD/テルペンコポリマー樹脂、(D)CPD/C₅留分コポリマー樹脂、(D)CPD/C₉留分コポリマー樹脂、テルペン/ビニル芳香族コポリマー樹脂、テルペン/フェノールコポリマー樹脂、C₅留分/ビニル芳香族コポリマー樹脂、C₉留分/ビニル芳香族コポリマー樹脂、及びそれらの組合せからなる群より選択されるものを使用するのが、より好ましい。

【0106】

「テルペン」という用語は、本明細書においては、公知のように、 α -ピネン、 β -ピネン、及びリモネンモノマーを総称したものであって；リモネンモノマーを使用するのが好ましいが、この化合物は、公知のように、三つの可能な異性体の形態で存在している：L-リモネン(左旋性鏡像異性体)、D-リモネン(右旋性鏡像異性体)、又はジペンテン(右旋性と左旋性の鏡像異性体のラセミ体)。スチレン、 α -メチルスチレン、オルト-、メタ-若しくはパラ-メチルスチレン、ビニルトルエン、パラ-(tert-ブチル)スチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ヒドロキシスチレン、ビニルメチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、又はC₉留分から(或いはより一般的には、C₈~C₁₀留分から)得られる各種のビニル芳香族モノマーが、たとえば、ビニル芳香族モノマーとして適している。そのビニル芳香族化合物が、スチレン、又はC₉留分から(

10

20

30

40

50

或いはより一般的には、 $C_8 \sim C_{10}$ 留分から)得られるビニル芳香族モノマーであるが好ましい。そのビニル芳香族化合物が、考慮対象のコポリマーの中で、モル分率で表して微小モノマーであるのが好ましい。

【0107】

その他の好ましい樹脂の例としては、フェノール変性した - メチルスチレン樹脂も挙げることができる。これらフェノール - 変性樹脂を特徴づけるためには、公知のように、「ヒドロキシル価」(標準のISO 4326に従って測定し、 $mg\ KOH/g$ の単位で表される)と呼ばれている数値が使用されるということを思い出してほしい。 - メチルスチレン樹脂、特にフェノールで変性したものは、当業者には周知であり、市場で入手することが可能である。

10

【0108】

本発明におけるゴム組成物は、特にゴム物品(たとえば、タイヤ、靴、又はキャタピラートラック)のため、より特にはタイヤのため、さらにより特にはタイヤトレッドのために、エラストマー組成物において一般的に使用される通常の添加剤の全部又は一部をベースとして含んでいてよく、そのようなものとしては、たとえば、以下のものが挙げられる：保護剤、たとえば抗オゾン性ワックス、化学的抗オゾン剤、抗酸化剤、補強性樹脂、メチレン受容体(たとえば、フェノール性ノボラック樹脂)若しくはメチレン供与体(たとえば、ヘキサメチレンテトラミン(HMT)又はヘキサメトキシメチルメラミン(H3M))、硫黄又は硫黄の供与体及び/又はペルオキシド及び/又はビスマレイミドのいずれかをベースとする架橋系、加硫促進剤、又は加硫活性化剤。

20

【0109】

その組成物にはさらに、カップリング剤が使用された場合のカップリング活性化剤、補強性無機充填剤を被覆するための薬剤、又は、より一般的には、公知のようにして、ゴムマトリックスの中での充填剤の分散を改良すること、及びその組成物の粘度を低下させること、原料状態でのそれらの加工性を改良することを可能とする加工助剤、をベースとして含むことができる；それらの薬剤は、たとえば、加水分解性のシラン、たとえばアルキルアルコキシシラン、ポリオール、ポリエーテル、アミン、又は、ヒドロキシル化されるか若しくは加水分解性のポリオルガノシロキサンである。

【0110】

本発明におけるゴム組成物は、適切なミキサーの中で、当業者には周知の、2段の連続調製段階を使用して製造することができる：110 ~ 190 の間、好ましくは130 ~ 180 の間の最高温度までの高温での熱機械的作業すなわち混練の第一の段階(「非製造」段階と呼ばれる)、それに続く、より低い温度、典型的には110 未満、たとえば40 ~ 100 での機械的作業の、仕上げ段階(その間に、架橋系又は加硫系が組み入れられる)である、第二の段階(「製造」段階と呼ばれる)。

30

【0111】

そのような組成物を製造するために使用可能なプロセスには、たとえば、そして好ましくは、次のステップが含まれる：

- 第一のステージ(「非製造」ステージ)において、ミキサーの中で、エラストマーマトリックスたとえば、ジエンエラストマー、補強性充填剤、可塑化剤を均質混合するが、そのすべてを、(たとえば、1段又は複数のステップで)熱機械的に混練して、110 ~ 190 の間の最高温度に到達させる；
- その配合した混合物を冷却して、100 未満の温度とする；
- 次いで、第二のステージ(「製造」ステージと呼ばれる)において、架橋系を組み入れる；
- すべてを混練して、110 未満の最高温度とする；
- そのようにして得られたゴム組成物を、押出成形又はカレンダー成形して、特には、タイヤトレッドの形態とする。

40

【0112】

本発明の好ましい実施態様においては、第一の(非製造)段階を、単一の熱機械的ステ

50

ージで実施するが、その際に、必要とされるすべての成分を、適切なミキサー、たとえば標準的なインターナルミキサーの中へ導入し、それに続けて、第二のステップにおいて、たとえば、1～2分間混練させた後で、架橋系は除いて、他の添加剤、任意成分のさらなる充填剤・被覆剤又は加工助剤を添加する。この非製造段階における、全混練時間は、好ましくは、1～15分の間である。

【0113】

そのようにして得られた混合物を冷却してから、一般的には、外部ミキサーたとえば、開放型ロール機の中で、低温（たとえば、40～100の間）で、架橋系を組み入れ、次いで、そのように組み合わせた混合物を、数分間、たとえば2～15分の間、混合する（第二の（製造）段階）。

10

【0114】

その架橋系には、好ましくは、硫黄及び一次加硫促進剤、特にスルフェンアミドタイプの促進剤がベースとして含まれる。この加硫系に追加されるのが、各種の公知の二次促進剤又は加硫活性化剤たとえば、酸化亜鉛、ステアリン酸、グアニジン誘導體（特にジフェニルグアニジン）などであるが、それらは、第一の非製造段階の間、及び/又は製造段階の間に組み入れられる。硫黄の含量は、好ましくは0.5～10.0 phrの間、より好ましくは0.5～3.0 phrの間であり、そして一次促進剤の含量は、好ましくは0.5～5.0 phrの間である。

【0115】

硫黄の存在下における、エラストマーマトリックス、たとえば、ジエンエラストマーの加硫の促進剤として作用することが可能な各種の化合物、特に、チアゾールタイプ及びそれらの誘導體の促進剤、チウラムタイプの促進剤、又は亜鉛ジチオカルバメートを、促進剤（一次又は二次）として使用することができる。それらの促進剤は、より好ましくは、以下のものからなる群より選択される：2-メルカプトベンゾチアジルジスルフィド（略して「MBTS」）、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（略して「CBS」）、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（「DCBS」）、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（「TBBS」）、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンイミド（「TBSEI」）、亜鉛ジベンジルジチオカルバメート（「ZBEC」）、テトラベンジルチウラムジスルフィド（「TBZTD」）、及びそれらの組合せ。

20

【0116】

そのようにして得られた最終組成物を、次いで、カレンダー成形して、たとえば、特に実験室でのキャラクタリゼーションのためのシート又はブラックの形態とするか、或いはそうでなければ、押出成形して、積層品又は、物品、たとえばタイヤトレッド、靴底及びキャタピラートラックのトレッドとして直接使用することが可能なゴム型出し部品の形態とする。

30

【0117】

その加硫（すなわち硬化）は、公知のようにして、一般的には110～190の間の温度で、十分な時間をかけて実施されるが、その時間は、特に、硬化温度、採用された加硫系、及び考慮の対象の組成物の加硫動力学に依存して、たとえば5～90分の間で変化させることができる。

40

【0118】

本発明の好ましい実施態様においては、物品に、第一～第十九の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物が含まれる。

【0119】

好ましい実施態様の、より好ましい実施態様においては、その物品が、タイヤ、靴、コンベヤー、又はキャタピラートラック、たとえば、タイヤトレッド、靴底、コンベヤーベルト、及びキャタピラートラックのトレッドである。

【0120】

より好ましい実施態様の、さらにより好ましい実施態様においては、その物品が、タイ

50

ヤ、好ましくは、その中で第一～第十九の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物が、トレッド、サイドウォール、又はその両方の中に含まれているタイヤである。

【0121】

本発明のタイヤは、特には、乗用車（4×4（四輪駆動）車両及びSUV（多目的スポーツ車両）車両を含む）、並びに、特にはバン及び重作業車両（すなわち、バス又は、重作業用道路輸送車両（ローリー、トラクター、トレーラー））から選択される産業車両に装着させることが意図されている。

【0122】

本発明の第二十の態様は、第一～第十九の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物を含むタイヤトレッドである。

10

【0123】

第二十の態様の好ましい実施態様においては、そのタイヤトレッドが、半径方向で外側の部分と半径方向で内側の部分とを含む少なくとも二つの半径方向で重なりあった部分を含み、その半径方向で外側の部分は、路面と接触することを目的としており、その半径方向で外側の部分は、第一のゴム組成物で作られており、そしてその半径方向で内側の部分は、第一のゴム組成物とは異なる第二のゴム組成物で作られている。

【0124】

その好ましい実施態様の、より好ましい実施態様においては、その第一のゴム組成物が、第一～第十九の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物である。

【0125】

その好ましい実施態様の、また別のより好ましい実施態様においては、その第二のゴム組成物が、第一～第十九の態様のいずれか一つにおけるゴム組成物である。

20

【0126】

他のより好ましい実施態様の、実施態様においては、その半径方向で外側の部分が、そのタイヤの耐用期間の間、路面と接触状態にあるように意図されている。

【0127】

他のより好ましい実施態様の、また別の実施態様においては、その半径方向で外側の部分が、そのタイヤの耐用期間の間、路面と接触状態にあるようには意図されていない。

【0128】

半径方向とは、そのタイヤの回転軸に直角な方向と定義され、そして「半径方向で（radially）」という表現は、「半径方向で（in radial direction）」を意味している。「半径方向で内側（radially on the inside、radially inner、又はradially internal）、又は半径方向で外側（radially on the outside、radially outer、radially external）」という表現はそれぞれ、タイヤの回転軸から、半径方向の方向に、それぞれ「より近い」か、又は「より遠い」か、を意味している。

30

【0129】

「タイヤの耐用期間（the service life of the tire）」は、タイヤが使用される期間意味している（たとえば、そのタイヤの初期状態から最終状態までの期間であって、その最終状態とは、タイヤのトレッドの中の摩耗指標線（wear indicator bar）に達したことを意味する）。

40

【0130】

本発明は、原料状態（raw state、すなわち、硬化前）にあるゴム組成物、及び硬化された状態（すなわち、架橋又は加硫後）にあるゴム組成物に関する。

【0131】

以下の非限定的な例により、本発明をさらに説明する。

【実施例】

【0132】

本発明の効果を確認する目的で、4種のゴム組成物（C-1（参照例）、C-2及びC

50

- 3 (本発明実施例)、C - 4 (比較例)として識別)について、(硬化前の加工性の指標としての)ムーニー塑性、及び(硬化後のヒステリシス性能の指標としての) $\tan(\quad)_{max}$ を比較する。それらは、シリカ(補強性無機充填剤として)とカーボンブラックとのブレンド物を用いて強化した、SiOR官能基を担持するBRとSBRとのブレンド物(エラストマーマトリックスとして)、並びに、液状ポリブタジエン(液状ジエンポリマーとして)、ヒマワリ油(植物油として)、及びC₅/C₉炭化水素樹脂(炭化水素樹脂として)含む可塑化剤を、ベースとして含んでいる。それら3種のゴム組成物の配合を、表1に示すが、各種の原料の含量は、phrの単位で記載されている。

- C - 1 : エラストマー鎖末端に位置していないSiOR官能基を担持するSBRをベースとして含む、非官能化液状ポリブタジエン併用(参照例) ;

10

- C - 2 : エラストマー鎖末端に位置していないSiOR官能基を担持するSBRをベースとして含む、ヒドロキシル末端液状ポリブタジエン併用(本発明実施例) ;

- C - 3 : エラストマー鎖末端に位置していないSiOR官能基を担持するSBRをベースとして含む、トリエトキシシラン末端液状ポリブタジエン併用(本発明実施例) ;

- C - 4 : エラストマー鎖末端に位置するSiOR官能基を担持するSBRをベースとして含む、トリエトキシシラン末端液状ポリブタジエン併用(本発明比較例) ;

【0133】

それぞれのゴム組成物は、以下のようにして製造した：補強性充填剤、それに関連するカップリング剤、可塑化剤、エラストマーマトリックス、及び各種のその他の成分(加硫系は除く)を、順次、初期容器温度が約60のインターナルミキサーの中に導入して、ミキサーの充填率をほぼ70%とした(容積%)。次いで、熱機械的作業(非製造段階)を1ステージで実施したが、これは、165の最高落下温度(maximum dropping temperature)に達するまで、合計してほぼ3~4分続く。そのようにして得られた混合物を回収し、冷却してから、硫黄及びスルフェンアミドタイプの促進剤を、20~30で外部ミキサー(ホモフィニッシャー)で組み入れたが、その全体を、適切な時間(たとえば、5~12分の間)混合した(製造段階)。

20

【0134】

そのようにして得られたゴム組成物を、次いで、カレンダー成形して、それらの物理的又は機械的性質を測定するための、ゴムのシート(厚み、2~3mm)又は極薄シート(fine sheet)いずれかの形状にするか、又は、型出し部品の形態としたが、それらは、切断及び/又は組み合わせで、たとえば、タイヤの中間仕上げ品、特にタイヤトレッドのような所望の寸法として、直接使用することも可能である。

30

【0135】

それぞれのゴム組成物の硬化前のムーニー塑性の測定として、仏国標準NF T 43 - 005 (1980年11月)の記載に従って、振動コンシストメーターを使用した。ムーニー塑性の測定は、以下の原理に従って実施した：原料状態(硬化前)にある組成物を、100に加熱した円筒状チャンバーの中に注入した。1分間の予熱の後に、試験片の中で回転子を2回転/分の速度で回転させ、4分間回転させた後で、この運動を維持するための作動トルクを測定した。ムーニー塑性(ML1+4)は、一般的には、「ムーニー単位」(MU、1MU=0.83ニュートン・メートル)で表され、その加工性を代表する。ムーニー塑性が低いほど、加工性が良好であり、従って、(ムーニー塑性(C-1)/ムーニー塑性(C-n))x100;ここでn=1, 2, 3及び4)の値が、参照例(C-1)(これを、100に設定)よりも高いことは、性能が改良されたことを示す。

40

【0136】

それぞれのゴム組成物を、加熱した(典型的には160)熱盤を有するプレスの中に入れ、それらのゴム組成物を架橋させるに必要な時間(典型的には、数十分)、加圧し(典型的には16bar)、次いで、すなわち硬化後に、それぞれのゴム組成物の $\tan(\quad)_{max}$ を、標準のASTM D 5992 - 96に従って、粘度分析計(viscosity analyser)(Metravib VA 4000)で測定した。加硫させた組成物(円筒状試験片、厚み4mm、断面積400mm²)のサンプルに、標準のASTM

50

D 1 3 4 9 - 9 9 に従って、所定の温度条件下、たとえば 2 3 で、1 0 H z の振動数の単純な正弦波の交番剪断応力をかけて、その応答を記録した。0 . 1 % から 1 0 0 % へ（行きサイクル）、次いで 1 0 0 % から 1 % へ（戻りサイクル）の歪み振幅スイープを実施した。その戻りサイクルで、 $\tan(\)$ の最大値（2 3 での $\tan(\)_{\max}$ と規定する）を観察し、表示した。2 3 での $\tan(\)_{\max}$ の値は、ヒステリシス性能、従って転がり抵抗性を代表するものである。2 3 での $\tan(\)_{\max}$ が低いほど、ヒステリシス性能（転がり抵抗性に関連）が良好であり、従って、 $(\tan(\)_{\max}(C - 1) / \tan(\)_{\max}(C - n)) \times 100$; ここで $n = 1, 2, 3, \text{及び} 4$) の値が、1 0 0 に設定した参照例 (C - 1) よりも大きければ、性能が改良されたことを示している。

10

【 0 1 3 7 】

表 1 からの結果は、本発明によるゴム組成物 (C - 2 及び C - 3) が、参照例又は比較例 (C - 1 及び C - 4) のそれよりも、予想もされなかったような、改良された加工性能とヒステリシス性能との間の性能のバランスを有しているということを示している。表 1 における加工性とヒステリシス性能との間のバランスは、両方の性能を合計したものである。

【 0 1 3 8 】

結論として、本発明におけるゴム組成物は、加工性能とヒステリシス性能との間の性能のバランスの改良を可能とした。

【 0 1 3 9 】

20

30

40

50

【表 1】

[表1]

	参照例	実施例	実施例	比較例
	C-1	C-2	C-3	C-4
SBR1 (1)	70	70	70	
SBR2 (2)				70
BR (3)	30	30	30	30
カーボンブラック(4)	4	4	4	4
シリカ(5)	165	165	165	165
カップリング剤(6)	13	13	13	13
液状ジエンポリマー1(7)	10			
液状ジエンポリマー2(8)		10		
液状ジエンポリマー3(9)			10	10
植物油(10)	37	37	37	37
炭化水素樹脂(11)	80	80	80	80
ZnO	3	3	3	3
ステアリン酸	3	3	3	3
抗オゾン性ワックス	3	3	3	3
抗酸化剤(12)	3	3	3	3
DPG (13)	2	2	2	2
硫黄	2	2	2	2
促進剤(14)	3	3	3	3
ムーニー塑性	100	100	104	83
Tan(δ) _{max}	100	103	123	110
性能のバランス	200	203	227	193

(1)SBR1:16%のステレン単位と、24%のブタジエン部分の1,2単位とを有する溶液法SBR($T_{g_{DSC}}=-65^{\circ}\text{C}$)
 であって、SiOR官能基(Rは、メチル基)を担持しているが、そのSiOR官能基が、エラストマー鎖の
 末端には位置していない(ここで、そのSiOR官能基のケイ素原子は、そのエラストマー鎖の
 炭素-炭素結合の間に挿入されている)。そのSBRはさらに、2個のメチル基を用いて置換された
 アミンからなる第三級アミン官能基を担持するが、ここで、そのアミン官能基の窒素原子は、
 そのエラストマー鎖の炭素-炭素の間には挿入されてなく、そのSiOR官能基がそのアミン官能基を
 担持している。欧州特許第2 285 852B1号明細書の記載のプロセスに従って調製したSBR;

(2)SBR2:16%のステレン単位と、24%のブタジエン部分の1,2単位とを有する溶液法SBR($T_{g_{DSC}}=-65^{\circ}\text{C}$)
 であって、SiOR官能基(Rは、水素原子)を担持しているが、そのSiORは、エラストマー鎖の末端の
 ジメチルシラノール官能基である。欧州特許第0 778 311B1号明細書の記載のプロセスに従って
 調製したSBR;

(3)BR:0.3%の1,2-ビニル;2.7%の1,4-トランス;97%の1,4-シスを有するBR($T_{g_{DSC}}=-105^{\circ}\text{C}$);

10

20

30

40

50

- (4)カーボンブラック:カーボンブラック(ASTMグレードN234、Cabot製);
- (5)シリカ:シリカ(「Zeosil 1165MP」、Rhodia製、(CTAB、BET:約160m²/g));
- (6)カップリング剤:TESPT(「Si 69」、Evonik製);
- (7)液状ジエンポリマー1:非官能化液状ポリブタジエン(「POLYVEST 130」、EVONIK製、数平均モル質量(Mn):4600g/mol、Tg_{DSC}=-99°C、1mol%の1,2-ビニル、22mol%の1,4-トランス、77mol%の1,4-シス);
- (8)液状ジエンポリマー2:フリーラジカル重合により製造された、ヒドロキシル末端液状ポリブタジエン(「POLYVEST HT」、EVONIK製、数平均モル質量(Mn):2900g/mol、Tg_{DSC}=-80°C、22mol%の1,2-ビニル、58mol%の1,4-トランス、20mol%の1,4-シス、平均官能価:2.4(これは、ポリブタジエン分子が、その鎖長とは無関係に、平均2.4個のヒドロキシル基を有していることを意味している));
- (9)液状ジエンポリマー3:フリーラジカル重合により製造したヒドロキシル末端ポリブタジエンを3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランと反応することより得られた、トリエトキシシラン末端液状ポリブタジエン(「POLYVEST EP ST-E-100」、EVONIK製、数平均モル質量(Mn):3300g/mol、Tg_{DSC}=-80°C、22mol%の1,2-ビニル、58mol%の1,4-トランス、20mol%の1,4-シス、平均官能価:2.5(これは、ポリブタジエン分子が、その鎖長とは無関係に、平均2.5個のヒドロキシル基を有していることを意味している));
- (10)オレイン酸ヒマワリ油(「Agripure 80」、Cargill製、オレイン酸の重量パーセント:100%);
- (11)炭化水素樹脂、C5/C9タイプ(「Escorez ECR-373」、Exxon製、Tg_{DSC}=44°C);
- (12)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(「Santoflex 6-PPD」、Flexsys製);
- (13)ジフェニルグアニジン(「Perkacit DPG」、Flexsys製);
- (14)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(「Santocure CBS」、Flexsys製)。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 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
(74)代理人 100156982
弁理士 秋澤 慈
(72)発明者 早矢仕 恬子
東京都新宿区西新宿3 7 1 新宿パークタワー13F 日本ミシュランタイヤ株式会社内
(72)発明者 スリー, クリスティーン
東京都新宿区西新宿3 7 1 新宿パークタワー13F 日本ミシュランタイヤ株式会社内
審査官 松元 洋
(56)参考文献 国際公開第2019/016885(WO, A1)
国際公開第2018/043699(WO, A1)
特表2017-518422(JP, A)
国際公開第2018/079804(WO, A1)
特開2015-083649(JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/16
C08K 3/00 - 13/08
B60C 1/00