

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】令和 1 年 7 月 11 日 (2019.7.11)

【公表番号】特表 2018-519384 (P2018-519384A)

【公表日】平成 30 年 7 月 19 日 (2018.7.19)

【年通号数】公開・登録公報 2018-027

【出願番号】特願 2017-565735 (P2017-565735)

【国際特許分類】

C 08 L 7/00 (2006.01)

B 60 C 1/00 (2006.01)

C 08 L 9/00 (2006.01)

C 08 L 53/02 (2006.01)

C 08 K 3/04 (2006.01)

C 08 K 3/36 (2006.01)

C 08 L 71/12 (2006.01)

【F I】

C 08 L 7/00

B 60 C 1/00 A

C 08 L 9/00

C 08 L 53/02

C 08 K 3/04

C 08 K 3/36

C 08 L 71/12

【手続補正書】

【提出日】令和 1 年 6 月 7 日 (2019.6.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トレッド、クラウン補強材を含むクラウン、2 枚の側壁、2 本のビード、これら 2 本のビードに固定され且つ一方の側壁から他方の側壁まで延びているカーカス補強材を含むタイヤであって、前記トレッドが、少なくとも下記の成分：

・ 35phr (エラストマー 100 質量部当りの質量部) と 99phr の間の含有量のジエンエラストマー；

・ 1phr と 65phr の間の総含有量の熱可塑性エラストマー系；

をベースとする組成物を含み、

前記熱可塑性エラストマー系は、ポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーと称するブロックコポリマーを少なくとも 2 種含み、前記少なくとも 2 種のブロックコポリマーの各々が、

・ 水素化されていてもよいブタジエン/スチレンランダムコポリマータイプの少なくとも 1 個のエラストマーブロック；および、

・ スチレンタイプの少なくとも 1 個の熱可塑性ブロック；

を含み、

前記 2 種のポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーの 1 つが、ブタジエン成分中の二重結合の 95 ~ 100 モル% の範囲の割合を水素化するように水素化

されており、これを本質的に水素化されたポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーと称することを特徴とする前記タイヤ。

【請求項 2】

ジエンエラストマーの含有量が40～90phrの範囲内であり、熱可塑性エラストマーの含有量が10～60phrの範囲内である、請求項 1 記載のタイヤ。

【請求項 3】

前記熱可塑性エラストマー系が、前記本質的に水素化されたポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマー以外に、部分的に水素化されていると称し、前記ブタジエン成分中の二重結合の25～95モル%の範囲の割合を水素化するように水素化されているポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーを含む、請求項 1 又は 2 記載のタイヤ。

【請求項 4】

前記熱可塑性エラストマー系が、20～50phrの本質的に水素化されたポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーと1～15phrの部分的に水素化されたポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーを含む、請求項 3 記載のタイヤ。

【請求項 5】

前記トレッドの組成物が、さらに補強用充填剤を80phr未満の含有量で含み、その主要な補強用充填剤が、シリカである、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

【請求項 6】

前記トレッドの組成物が、置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする熱可塑性樹脂を1～50phrの範囲内の含有量で更に含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

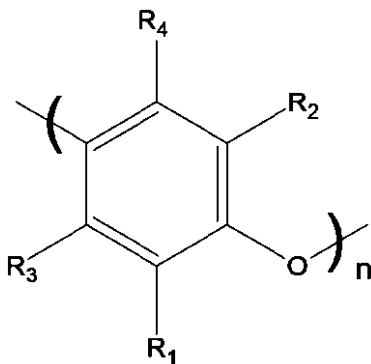
【請求項 7】

置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、0～280 の範囲内の規格ASTM D3418、1999年に従ってDSCによって測定したガラス転移温度(Tg)を有する、請求項 6 記載のタイヤ。

【請求項 8】

置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、下記の一般式(1)のポリフェニレン単位を主として含む化合物である、請求項 6 又は 7 記載のタイヤ：

【化 1】



(1)

(式中、

・R₁、R₂、R₃およびR₄は、互いに独立して、水素、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロゲン、アミノ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノの各基、或いは少なくとも2個の炭素原子を含み、ヘテロ原子によって遮断されていてもよく、さらに、置換されていてもよい炭化水素系の基から選ばれる同一または異なる基を示し；一方のR₁とR₃および他方のR₂とR₄は、これらを結合している炭素原子と一緒に、式(1)の化合物のベンゼン環に融合した1

個以上の環を形成し得；

・ n は、3～300の範囲内の整数である)。

【請求項 9】

前記トレッドの組成物が、ポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記任意構成成分としての熱可塑性樹脂以外の可塑化系を含まないか、或いは可塑化系を20phr未満の総可塑剤含有量でもって含む、請求項 1～8のいずれか 1 項記載のタイヤ。

【請求項 10】

前記トレッドの組成物が、可塑化系を含まないか、或いは可塑化系を10phr未満の総可塑剤含有量でもって含む、請求項 9 記載のタイヤ。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 3】

表 2 に示す結果は、本発明に従う組成物がジエンエラストマーの 1 部をSBRブロックとPSブロックを有するTPEによって置換えることを可能にし、そして、SBRブロックとPSブロックを有する 2 種類PTEからなりその 1 種が本質的に水素化されているブレンドによって、転がり抵抗性および湿潤制動に関して期待し得る性能特性の顕著な改善を可能にしていることを実証している。さらにまた、最新技術に照らして、ジエンエラストマーとのブレンドにおけるSBRブロックとPSブロックを有する上記TPEが上記トレッド組成物中の充填剤と可塑剤の量を有意に低減することを可能にし、それによって手法の経済性および加工の容易性を可能にしていることは、極めて驚くべきことである。

なお、本発明としては、以下の態様も好ましい。

〔 1 〕 トレッド、クラウン補強材を含むクラウン、2枚の側壁、2本のビード、これら2本ビードに固定され且つ一方の側壁から他方の側壁まで延びているカーカス補強材を含むタイヤであって、前記トレッドが、少なくとも下記の成分：

・35phr (エラストマー100質量部当りの質量部)と99phrの間の含有量のジエンエラストマー；

・1phrと65phrの間の総含有量の熱可塑性エラストマー系；

をベースとする組成物を含み、

前記熱可塑性エラストマー系は、ポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーと称するブロックコポリマーを少なくとも2種含み、前記少なくとも2種のブロックコポリマーの各々が、

・水素化されていてもよいブタジエン/スチレンランダムコポリマータイプの少なくとも1個のエラストマーブロック；および、

・スチレンタイプの少なくとも1個の熱可塑性ブロック；

を含み、

前記2種のポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーの1つが、ブタジエン成分中の二重結合の95～00モル%の範囲の割合を水素化するように水素化されており、これを本質的に水素化されたポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーと称することを特徴とする前記タイヤ。

〔 2 〕 ジエンエラストマーの含有量が40～90phrの範囲内であり、熱可塑性エラストマーの含有量が10～60phrの範囲内である、〔 1 〕記載のタイヤ。

〔 3 〕 ジエンエラストマーの含有量が50～80phrの範囲内であり、熱可塑性エラストマーの含有量が20～50phrの範囲内である、〔 2 〕記載のタイヤ。

〔 4 〕 ジエンエラストマーの含有量が55～70phrの範囲内であり、熱可塑性エラストマーの総含有量が30～45phrの範囲内である、〔 3 〕記載のタイヤ。

〔 5 〕 前記ポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーの数平均分子量が、30 000g/モルと500 000g/モルの間である、〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 項

記載のタイヤ。

〔 6 〕 前記ポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーのポリ(ブタジエン/スチレン)ブロックが、25 よりも低いガラス転移温度を有するポリ(ブタジエン/スチレン)から選ばれる、〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 7 〕 前記ポリ(ブタジエン/スチレン)ブロックが、10～60%の範囲内のスチレン含有量を有する、〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 8 〕 前記ポリ(ブタジエン/スチレン)ブロックが、4モル%～75モル%の範囲内のブタジエン成分における1,2-結合含有量および20モル%～96モル%の範囲内の1,4-結合含有量を有する、〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 9 〕 前記本質的に水素化されたブロックコポリマーが、前記ブタジエン成分中の二重結合の96～100モル%、好ましくは98～100モル%の割合を水素化するように水素化されている、〔 1 〕～〔 8 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 10 〕 前記熱可塑性エラストマー系が、前記本質的に水素化されたポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマー以外に、部分的に水素化されていると称し、前記ブタジエン成分中の二重結合の25～95モル%の範囲の割合を水素化するように水素化されているポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーを含む、〔 1 〕～〔 9 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 11 〕 前記部分的に水素化されたポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーが前記ブタジエン成分中の二重結合の25モル%～80モル%、好ましくは40モル%～70モル%の範囲の割合を水素化するように水素化されている、〔 10 〕記載のタイヤ。

〔 12 〕 前記熱可塑性エラストマー系が、20～50phr、好ましくは25～35phrの本質的に水素化されたポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーと1～15phr、好ましくは3～10phrの部分的に水素化されたポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーを含む、〔 10 〕および〔 11 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 13 〕 前記ポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーの熱可塑性スチレンブロックが、80 よりも高いガラス転移温度を、半結晶性熱可塑性ブロックの場合は80 よりも高い融点を有するポリマーから選ばれる、〔 1 〕～〔 12 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 14 〕 前記ポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマー中の熱可塑性スチレンブロックの画分が、5～70%の範囲内である、〔 1 〕～〔 13 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 15 〕 前記ポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーの熱可塑性ブロックが、ポリスチレンから選ばれる、〔 1 〕～〔 14 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 16 〕 前記ポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーの熱可塑性ブロックが、非置換スチレン、置換スチレンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれるスチレンモノマーから得られたポリスチレンから選ばれる、〔 15 〕記載のタイヤ。

〔 17 〕 前記ポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーの熱可塑性ブロックが、非置換スチレン、メチルスチレン、パラ-tert-ブチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、フルオロスチレン、パラ-ヒドロキシスチレンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれるスチレンモノマーから得られたポリスチレンから選ばれる、〔 16 〕の記載のタイヤ。

〔 18 〕 前記ポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーの熱可塑性ブロックが、非置換スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファ-メチルスチレン、アルファ,2-ジメチルスチレン、アルファ,4-ジメチルスチレン、ジフェニルエチレン、パラ-tert-ブチルスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロ

スチレン、2,4,6 - トリクロロスチレン、o - プロモスチレン、m - プロモスチレン、p - プロモスチレン、2,4 - ジプロモスチレン、2,6 - ジプロモスチレン、2,4,6 - トリプロモスチレン、o - フルオロスチレン、m - フルオロスチレン、p - フルオロスチレン、2,4 - ジフルオロスチレン、2,6 - ジフルオロスチレン、2,4,6 - トリフルオロスチレン、パラ - ヒドロキシスチレンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれるスチレンモノマーから得られたポリスチレンから選ばれる、〔 17 〕記載のタイヤ。

〔 19 〕 前記ポリスチレンとポリ(ブタジエン/スチレン)とのブロックコポリマーの熱可塑性ブロックが、非置換ポリスチレンから得られる、〔 18 〕記載のタイヤ。

〔 20 〕 前記ジエンエラストマーが、本質的に不飽和のジエンエラストマー類およびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれる、〔 1 〕 ~ 〔 19 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 21 〕 前記ジエンエラストマーが、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、1 種以上の共役ジエンの相互間の共重合または 1 種以上の共役ジエンと8~12個の炭素原子を有する 1 種のビニル芳香族化合物との共重合によって得られるコポリマー、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、〔 20 〕記載のタイヤ。

〔 22 〕 前記ジエンエラストマーが、ポリブタジエン、合成ポリイソプレン、天然ゴム、ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマーおよびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれる、〔 21 〕記載のタイヤ。

〔 23 〕 前記トレッドの組成物が、さらに、補強用充填剤を80phr未満、好ましくは60phr未満の含有量で含む、〔 1 〕 ~ 〔 22 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 24 〕 補強用充填剤の含有量が、3~50phr、好ましくは5~40phrである、〔 23 〕記載のタイヤ。

〔 25 〕 前記補強用充填剤が、カーボンブラックおよび/またはシリカである、〔 23 〕および〔 24 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 26 〕 主要補強用充填剤が、シリカである、〔 23 〕 ~ 〔 25 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

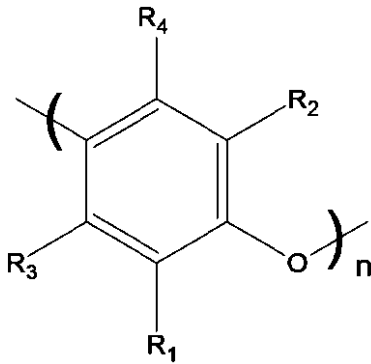
〔 27 〕 主要補強用充填剤が、カーボンブラックである、〔 23 〕 ~ 〔 25 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 28 〕 前記トレッドの組成物が、置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする熱可塑性樹脂を1~50phr、好ましくは2~40phrの範囲内の含有量で更に含む、〔 1 〕 ~ 〔 27 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 29 〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂の含有量が、2~30phr、好ましくは2~20phrの範囲内である、〔 28 〕記載のタイヤ。

〔 30 〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、0~280 、好ましくは5~250 の範囲内の規格ASTM D3418、1999年に従ってDS Cによって測定したガラス転移温度(Tg)を有する、〔 28 〕および〔 29 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 31 〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、下記の一般式(I)のポリフェニレン単位を主として含む化合物である、〔 28 〕 ~ 〔 30 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ：



(1)

(式中、

・R₁、R₂、R₃およびR₄は、互いに独立して、水素、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロゲン、アミノ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノの各基、或いは少なくとも2個の炭素原子を含み、ヘテロ原子によって遮断されていてもよく、さらに、置換されていてもよい炭化水素系の基から選ばれる同一または異なる基を示し；一方のR₁とR₃および他方のR₂とR₄は、これらを結合している炭素原子と一緒に、式(1)の化合物のベンゼン環に融合した1個以上の環を形成し得；

・nは、3～300の範囲内の整数である)。

〔32〕 R₁およびR₂がアルキル基、特にメチル基を示し、R₃およびR₄が水素原子を示す、〔31〕記載のタイヤ。

〔33〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、nが3～50、好ましくは5～30、さらに良好には6～20の範囲内の整数である一般式(1)のポリフェニレン単位を主として含む化合物である、〔31〕および〔32〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔34〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、80質量%よりも多い、好ましくは95質量%よりも多い一般式(1)のポリフェニレン単位を含む化合物である、〔31〕～〔33〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔35〕 前記トレッドの組成物が、ポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記任意構成成分としての熱可塑性樹脂以外の可塑化系を含まないか、或いは可塑化系を20phr未満、好ましくは15phr未満の総可塑剤含有量でもって含む、〔1〕～〔34〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔36〕 前記トレッドの組成物が、可塑化系を含まないか、或いは可塑化系を10phr未満、好ましくは5phr未満の総可塑剤含有量でもって含む、〔35〕記載のタイヤ。

〔37〕 前記トレッドの組成物が、架橋系をさらに含む、〔36〕記載のタイヤ。