

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-518913

(P2014-518913A)

(43) 公表日 平成26年8月7日(2014.8.7)

(51) Int.Cl.

C08L 9/08 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

F 1

C08L 9/08
C08L 7/00
C08L 9/00
C08L 101/12
C08K 3/36

テーマコード (参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-509693 (P2014-509693)
(86) (22) 出願日 平成24年5月4日 (2012.5.4)
(85) 翻訳文提出日 平成25年11月6日 (2013.11.6)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2012/058263
(87) 國際公開番号 WO2012/152702
(87) 國際公開日 平成24年11月15日 (2012.11.15)
(31) 優先権主張番号 1153880
(32) 優先日 平成23年5月6日 (2011.5.6)
(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 512068547
コンパニー ゼネラール デ エタブリッシュ
スマント ミュラン
フランス国 63040 クレルモン フ
エラン クール サブロン 12
(71) 出願人 508032479
ミュラン ルシェルシユ 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 ブレイウ 10
(74) 代理人 100092093
弁理士 辻居 幸一
(74) 代理人 100082005
弁理士 熊倉 賢男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トレッドが高トランス含量を有するエマルジョンSBRを含むタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 ウエットグリップが改善されたタイヤを提供する。

【解決手段】 トレッドが少なくとも：第1のジエンエラストマーとして、40から100phrまでの、トランス-1,4-ブタジエニル単位の含量がブタジエニル単位の全体の50wt%よりも多いエマルジョンスチレン-ブタジエンコポリマー(E-SBR)コポリマー；必要により、第2のジエンエラストマーとして、0から60phrまでの他のジエンエラストマー；90から150phrまでの無機補強充填剤；及び可塑化系を含有し、可塑化系が、(i)10と60phrの間の含量Aの、 T_g が20 よりも高い炭化水素樹脂及び(ii)10と60phrの間の含量Bの、20 で液体であり且つ T_g が-20 よりも低い可塑剤を含み、A+Bが45phrよりも多い、ゴム組成物を含んでいるタイヤ。そのようなエマルジョンSBRの使用は、本発明のタイヤトレッド組成物において高含量の無機充填剤と可塑剤と組み合わせて、転がり抵抗を損なうことなく、対照組成物と比較してウェットグリップを非常に改善させる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

トレッドが少なくとも：

- 第1のジエンエラストマーとして、40から100phrまでの、トランス-1,4-ブタジエニル単位の含量がブタジエニル単位の全体の50質量%よりも多いエマルジョンスチレン/ブタジエンコポリマー「E-SBR」；
- 必要により、第2のジエンエラストマーとして、0から60phrまでの他のジエンエラストマー；
- 90から150phrまでの無機補強充填剤；
- 可塑化系

10

を含み、可塑化系が：

- 10と60phrの間の含量Aの、Tgが20 よりも高い炭化水素樹脂；
- 10と60phrの間の含量Bの、20 で液体であり且つTgが-20 よりも低い可塑剤を含み；
- A+Bが45phrよりも多い、

ゴム組成物を含んでいるタイヤ。

【請求項2】

E-SBRのトランス-1,4-ブタジエニル単位の含量が、ブタジエニル単位の全体の60質量%よりも多い、請求項1に記載のタイヤ。

【請求項3】

E-SBRのスチレン含量が、コポリマーの多くても50質量%に等しい、請求項1又は2に記載のタイヤ。

20

【請求項4】

ゴム組成物が、45から100phrまでのE-SBRを含んでいる、請求項1～3のいずれか1項に記載のタイヤ。

【請求項5】

第2のジエンエラストマーが、天然ゴム、合成ポリイソブレン、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマー及びこれらのエラストマーの混合物からなる群より選ばれる、請求項1～4のいずれか1項に記載のタイヤ。

30

【請求項6】

第2のジエンエラストマーが、ポリブタジエン、天然ゴム及びこれらのエラストマーの混合物からなる群より選ばれる、請求項5に記載のタイヤ。

【請求項7】

A+Bが、50と100phrの間にある、請求項1～6のいずれか1項に記載のタイヤ。

【請求項8】

炭化水素樹脂が、シクロペンタジエンホモポリマー又はコポリマー樹脂、ジシクロペンタジエンホモポリマー又はコポリマー樹脂、テルペンホモポリマー又はコポリマー樹脂、C₅留分ホモポリマー又はコポリマー樹脂、C₉留分ホモポリマー又はコポリマー樹脂、-メチルスチレンホモポリマー又はコポリマー樹脂及びこれらの樹脂の混合物からなる群より選ばれる、請求項1～7のいずれか1項に記載のタイヤ。

40

【請求項9】

液体可塑剤が、液体ジエンポリマー、ポリオレフィンオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイル、DAEオイル、MESオイル、TDAEオイル、RAEオイル、TRAЕオイル、SRAЕオイル、鉛油、植物油、エーテル系可塑剤、エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、スルホン酸エステル系可塑剤及びこれらの化合物の混合物からなる群より選ばれる、請求項1～8のいずれか1項に記載のタイヤ。

【請求項10】

液体可塑剤が、MESオイル、TDAEオイル、ナフテンオイル、植物油及びこれらのオイルの混合物からなる群より選ばれる、請求項9に記載のタイヤ。

【請求項11】

50

無機補強充填剤が、シリカを含んでいる、請求項1～10のいずれか1項に記載のタイヤ。

【請求項12】

ゴム組成物が、カーボンブラックとシリカの混合物を含んでいる、請求項11に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タイヤトレッド及びそのようなタイヤトレッドの製造に使用し得るジエンエラストマーをベースにしたゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

タイヤトレッドは、知られているように、低転がり抵抗、高耐摩耗性及び高ドライグリップと高ウェットグリップの双方が含まれる多くのしばしば相反する技術的要件に応じなければならない。

特に転がり抵抗と耐摩耗性の観点からの特性におけるこの妥協は、特に、補強力の観点から従来のタイヤグレードカーボンブラックに対抗できる補強充填剤として記載される特定の無機充填剤、特に高分散性シリカ(HDS)によって主に補強されている特徴を有する新規な低ヒステリシスゴム組成物の使用によって、特に乗用車を意図した省エネルギー「グリーンタイヤ」に関して近年改善することができた。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

転がり抵抗を損なうことまでのない、特にウェット路面に対するグリップ特性の改善が、現在、タイヤ設計者の継続的な関心である。

【課題を解決するための手段】

【0004】

この研究を続けているときに、出願人は、タイヤトレッドとして、上記の目的を達成することを可能にする特定のゴム組成物を発見した。

従って、本発明の第1の主題は、トレッドが少なくとも：

- 第1のジエンエラストマーとして、40から100phrまでの、トランス-1,4-ブタジエニル単位の含量がブタジエニル単位の全体の50質量%よりも多いエマルジョンスチレン/ブタジエンコポリマー「E-SBR」；
- 必要により、第2のジエンエラストマーとして、0から60phrまでの他のジエンエラストマー；
- 90から150phrまでの無機補強充填剤；
- 可塑化系

を含み、可塑化系が：

- 10と60phrの間の含量Aの、Tgが20 よりも高い炭化水素樹脂；
- 10と60phrの間の含量Bの、20 で液体であり且つTgが-20 よりも低い可塑剤を含み；
- A+Bが45phrよりも多い、

ゴム組成物を含んでいるタイヤである。

本発明のタイヤは、特に、4×4車(四輪駆動を有する)及びSUV車(スポーツ用多目的車)が含まれる旅客輸送タイプの自動車、二輪車(特にオートバイ)だけでなく、特にバン及び大型車両、例えばバス又は大型運搬車両、例えばローリーから選ばれる産業車両に装着することを意図する。

本発明及びその利点は、以下の説明及び実施例に照らして容易に理解されるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0005】

I - 発明の詳細な説明

10

20

30

40

50

本説明において、特に明確に断らない限り、示されるパーセント(%)は全て質量パーセントで表されている。

「ジエン」エラストマー(又はゴムと区別せず)は、ジエンモノマー(1つ又は複数)(すなわち、2つの共役又は非共役炭素-炭素二重結合を有する)から少なくとも部分的に得られるエラストマー(すなわち、ホモポリマー又はコポリマー)を意味すると理解される。「イソプレンエラストマー」は、イソプレンホモポリマー又はコポリマー、言い換えれば天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、イソプレンの種々のコポリマー及びこれらのエラストマーの混合物からなる群より選ばれるジエンエラストマーを意味すると理解される。

略号「phr」は、エラストマー又はゴム(いくつかのエラストマーが存在する場合には、エラストマーの全体)の百部当たりの質量部を意味する。

更にまた、表現「aとbの間」が示す値の間隔はaよりも大きい値からbよりも小さい値までの範囲を表す(即ち、aとbの限度を除く)が、表現「aからbまで」はa値からb値までの範囲を意味する(即ち、厳密な限度aとbを含む)。

ガラス転移温度(「Tg」)の値は全て、乾燥及び非架橋状態のエラストマーについて、ASTM規格 D3418(1999)に従って、DSC(示差走査熱量測定)によって知られているように測定される。エラストマーのミクロ構造は、エラストマーの供給元に周知のことであり、特にNMR分析又はIR分析によって決定可能である。

従って、本発明のタイヤは、そのトレッドが少なくとも1つの特定のエマルジョンスチレン/ブタジエンコポリマー、少なくとも1つの無機補強充填剤及び少なくとも1つの特定の可塑化系を含むゴム組成物を含んでいる本質的特徴を有し、これらの成分を以下に詳細に記載する。

【0006】

1.1 - ジエンエラストマー

本発明のタイヤのトレッドの組成物は、第1のジエンエラストマーとして、40から100phrまでの、トランス-1,4-ブタジエニル単位の含量がブタジエニル単位(確認として、1,2-、シス-1,4-及びトランス-1,4-単位)の全体の50質量%よりも多いエマルジョンスチレン/ブタジエンコポリマー(E-SBR)を含む本質的特徴を有する。好ましくは、このトランス-1,4-含量は、ブタジエニル単位の全体の60質量%よりも多く、より好ましくは60%と80質量%の間にある。

本発明の他の好ましい実施態様によれば、上記のE-SBRのスチレン含量は、多くても50%(E-SBRの質量%)、より好ましくは10%と50%の間、なおより好ましくは20%から45%までの範囲にある。

E-SBRコポリマーとしても知られるエマルジョンSBRコポリマーは、タイヤ及びゴムの当業者によく知られているコポリマーである。エマルジョンSBRコポリマーは、特にスチレンプロックとブタジエンプロックを含む熱可塑性タイプのコポリマーと対照的に、ランダムジエンコポリマーであり；エマルジョンSBRコポリマーは、一般的にはコールドプロセスに従って、水及び乳化剤の存在下でエマルジョンとして重合される。特に、1500シリーズ(油で增量されていない)又は1700のシリーズ(油で增量されている、例えばSBR 1723、SBR 1732、SBR 1739)が挙げられ得る。これらのTgは、好ましくは-65 と-25 の間にある。

【0007】

当業者は、スチレン及びブタジエンをベースにしたコポリマー、特にE-SBRのミクロ構造をどのように変性させるかを知っており、特に、スチレン、ブタジエン部分の1,2-結合又はトランス-1,4-結合の含量を変化させることによって、コポリマーのTgを上げ調整する。

好ましくは、ゴム組成物において、第1のジエンエラストマーの含量は、45から100phrまで、より好ましくは50から100phrまでの範囲にある。

上記のE-SBRコポリマーは、必要により、第1のジエンエラストマーと異なる(すなわち、トランス-1,4-ブタジエニル単位の含量が50%よりも多いE-SBRコポリマーと異なる)少なくとも1つの第2のジエンエラストマーと組み合わせることができ、前記第2のジエンエラ

ストマーはその結果として多くても60phr、好ましくは多くても55phrである質量含量で存在する。

この第2のジエンエラストマーは、必要により、好ましくは、天然ゴム(NR)、合成ポリイソブレン(IR)、ポリブタジエン(BR)、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマー及びこれらのエラストマーの混合物からなる群より選ばれ；そのようなコポリマーは、より好ましくは、(高トランス含量を有する第1のジエンエラストマー以外の)スチレン/ブタジエンコポリマー(SBR)、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)及びイソブレン/スチレンコポリマー(SIR)からなる群より選ばれる。更により好ましくは、第2のジエンエラストマーは、ポリブタジエン、天然ゴム及びこれらの混合物からなる群より選ばれる。

【0008】

この第2のジエンエラストマーは、場合により、任意のミクロ構造を有してもよく、これは、用いられる重合条件、特に、変性剤及び/又はランダム化剤の有無及び使われる変性剤及び/又はランダム化剤の量に左右される。第2のエラストマーは、例えば、ブロックエラストマー、ランダムエラストマー、逐次エラストマー又は微小逐次エラストマーであり、分散状態又は溶解状態で調製されてもよく；第2のエラストマーは、カップリング剤及び/又は星状枝分れ剤又は官能基化剤でカップリング及び/又は星状枝分れ或いは官能化され得る。第2のエラストマーの中で、ポリブタジエンホモポリマー(BR)及び特に4%と80%の間の1,2-単位の含量(モル%)を有するもの又は80%よりも多いシス-1,4-含量(モル%)を有するもの；ポリイソブレンホモポリマー(IR)；溶液ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、特に、Tgが0と-70の間、より詳しくは-10と-60の間にあり、スチレン含量が5%と60質量%の間、より詳しくは20%と50%の間にあり、ブタジエン部分の1,2-結合の含量が4%と75%の間にあり、且つトランス-1,4-結合の含量が10%と80%の間にあるもの；ブタジエン/イソブレンコポリマー(BIR)、特に、イソブレン含量が5%と90質量%の間にあり且つTgが-40から-80までを有するもの；又はイソブレン/スチレンコポリマー(SIR)、特に、スチレン含量が5%と50質量%の間にあり且つTgが-50と-5の間にあるものが特に適している。

【0009】

他の好ましい実施態様によれば、第2のジエンエラストマーは、より好ましくはシス-1,4-結合の含量(モル%)が90%よりも多いポリブタジエンである。

他の好ましい実施態様によれば、第2のジエンエラストマーは、イソブレンエラストマー、より好ましくは天然ゴム又はシス-1,4-タイプの合成ポリイソブレンであり；これらの合成ポリイソブレンの中で、シス-1,4-結合の含量(モル%)が好ましくは90%よりも多く、より好ましくは98%よりも多いポリイソブレンが使われる。

より好ましくは、第2のジエンエラストマー、特にイソブレンエラストマー(特に天然ゴム)の含量は、5から50phrまでの範囲内、更により好ましくは10から40phrまでの範囲内にある。

上記のジエンエラストマーは、ジエンエラストマー以外の合成エラストマー、実際にエラストマー以外のポリマーさえも、例えば熱可塑性ポリマーと少量で併用されてもよい。

【0010】

1.2 - 無機補強充填剤

本発明のタイヤのトレッドの組成物は、無機補強充填剤(例えばシリカ)を90から150phrまで、好ましくは105から145phrまでの割合で含む本質的特徴を有する。

「無機補強充填剤」は、カーボンブラックとは対照的に、それ自体単独で、中間カップリング剤以外の手段によることなく、タイヤの製造を意図するゴム組成物を補強することができ、言い換えれば、その補強役割において従来のタイヤグレードカーボンブラックを置き換えることができる「白色充填剤」、「透明充填剤」又は「非黒色充填剤」としてさえも知られている、その色合及びその由来(天然か合成か)の如何にかかわらない任意の無機又は鉱質充填剤を意味するものと理解すべきであり；そのような充填剤は、一般的には、知られているように、その表面でのヒドロキシル(-OH)基の存在に特徴を有する。

シリカ質タイプの鉱質充填剤、好ましくはシリカ(SiO₂)は、特に無機補強充填剤として

10

20

30

40

50

適している。用いられるシリカは、当業者に知られている任意の補強性シリカ、特にBET比表面積とCTAB比表面積が共に450m²/g未満、好ましくは30から400m²/gまで、特に60と300m²/gの間にある任意の沈降又は焼成シリカであり得る。高分散性沈降シリカ(「HDS」)として、例えば、Degussa製のUltrasil 7000及びUltrasil 7005シリカ、Rhodia製のZeosil 1165MP、1135MP及び1115MPシリカ、PPG製のHi-Sil EZ150Gシリカ、Huber製のZeopol 8715、8745及び8755シリカ又は出願の国際出願第03/16837号パンフレットに記載されているような高比表面積を有するシリカが挙げられる。無機補強充填剤として、アルミニウムタイプの鉱質充填剤、特にアルミナ(Al₂O₃)又は(酸化)水酸化アルミニウム、或いは補強性酸化チタンも挙げられる。

【0011】

10

本発明の好ましい実施態様によれば、無機補強充填剤は、50%から100質量%までのシリカを含み；言い換えれば、シリカは、50%から100質量%までの無機補強充填剤を表している。

他の性質の補強充填剤、特に有機的性質、例えばカーボンブラックも、本項に記載されている無機補強充填剤に等価な充填剤として用いられ得るが、この補強充填剤が無機層、例えばシリカで覆われているか、或いはその表面に官能基部位、特にヒドロキシルを含み、充填剤とエラストマー間の結合を形成するためにカップリング剤の使用を必要とすることを当業者は理解するであろう。一例として、例えば、特許文献の国際公開第96/37547号パンフレットや同第99/28380号パンフレットに記載されているようなタイヤ用のカーボンブラックが挙げられ得る。

20

有利な実施態様によれば、トレッドの組成物はカーボンブラックを含み得る。カーボンブラックが存在する場合には、カーボンブラックは、好ましくは20phr未満、より好ましくは10phr未満(例えば、0.5と20phrの間、特に2と10phrの間)の含量で用いられる。指示された間隔の範囲内で、更に無機補強充填剤によって導入される性能を不利にすることなく、カーボンブラックの着色特性(ブラック顔料分散剤)及びUV安定化特性から利点が誘導される。

【0012】

30

よく知られているように、無機補強充填剤をジエンエラストマーにカップリングするために、無機充填剤(その粒子の表面)とジエンエラストマーの間に、化学的及び/又は物理的性質の満足な結合を与えることを意図したカップリング剤(又は結合剤)が使われる。このカップリング剤は、少なくとも二官能性である。特に少なくとも二官能性オルガノシラン又はポリオルガノシロキサンが使われる。

特に、例えば、出願の国際公開第03/002648号パンフレット(又は米国特許出願公開第2005/016651号明細書)や国際公開第03/002649号パンフレット(又は米国特許出願公開第2005/016650号明細書)に記載されているような特定の構造に従って「対称」又は「非対称」と呼ばれるシランポリスルフィドが使われる。

下記の一般式(I)に対応するシランポリスルフィドが特に適しているが、下記の定義に限定されない：

(I) Z - A - S_x - A - Z

40

[式中、

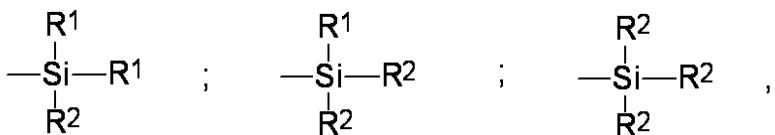
- xは、2から8まで(好ましくは2から5まで)の整数であり；

- Aは、同じか又は異なり、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、より詳しくはC₁-C₁₀、特にC₁-C₄アルキレン、特にプロピレン)であり；

- Zは、同じか又は異なり、3つの下記式の1つに対応する：

【0013】

【化1】



【0014】

(式中、

- R^1 基は、置換されているか又は置換されていない且つ相互に同じか又は異なり、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ アルキル基、 $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ シクロアルキル基又は $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ アリール基(好ましくは $\text{C}_1\text{-C}_6$ アルキル基、シクロヘキシル基又はフェニル基、特に $\text{C}_1\text{-C}_4$ アルキル基、より詳しくはメチル及び/又はエチル)を表す；

- R^2 基は、置換されているか又は置換されていない且つ相互に同じか又は異なり、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ アルコキシル基又は $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ シクロアルコキシル基(好ましくは $\text{C}_1\text{-C}_8$ アルコキシル及び $\text{C}_5\text{-C}_8$ シクロアルコキシルより選ばれる基、より好ましくは $\text{C}_1\text{-C}_4$ アルコキシル、特にメトキシル及びエトキシルより選ばれる基を表す)。

【0015】

上記の式(I)に対応するアルコキシランポリスルフィドの混合物、特に市販の標準混合物の場合には、「x」の平均値は、好ましくは2と5の間、より好ましくは約4の部分的数字である。しかしながら、本発明は、有利には、例えば、アルコキシランジスルフィド(x = 2)によっても行われ得る。

シランポリスルフィドの例として、より詳しくは、ビス($(\text{C}_1\text{-C}_4)$ アルコキシル($\text{C}_1\text{-C}_4$)アルキルシリル($\text{C}_1\text{-C}_4$ 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)、例えば、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)ポリスルフィドが挙げられる。特に、これらの化合物の中で、式 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ のTESPTと略記されるビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、又は式 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$ のTESPDと略記されるビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドが使われる。好ましい例として、ビス(モノ($\text{C}_1\text{-C}_4$)アルコキシリジ($\text{C}_1\text{-C}_4$)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)、より詳しくはビス(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)、例えば上述の特許出願の国際公開第02/083782号パンフレット(又は米国特許第7 217 751号明細書)に記載されているものも挙げられる。

【0016】

特に、アルコキシランポリスルフィド以外のカップリング剤の例として、二官能性PO S(ポリオルガノシロキサン)、或いはヒドロキシランポリスルフィド(上記式Iにおいて $\text{R}^2 = \text{OH}$)、例えば特許出願の国際公開第02/30939号パンフレット(又は米国特許第6 774 255号明細書)、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)、国際公開第2007/061550号パンフレットに記載されているもの、或いはアゾジカルボニル官能基をもつシラン又はPOS、例えば特許出願の国際公開第2006/125532号パンフレット、同第2006/125533号パンフレット、同第2006/125534号パンフレットに記載されているものが挙げられる。

他のシランスルフィドの例として、例えば、少なくとも1つのチオール(-SH)官能基(メルカプトシランと呼ばれる)及び/又は少なくとも1つのマスクされたチオール官能基をもつシラン、例えば、特許又は特許出願の米国特許第6849754号明細書、国際公開第99/09036号パンフレット、同第2006/023815号パンフレット、同第2007/098080号パンフレット、同第2008/055986号パンフレット、同第2010/072685号パンフレットに記載されているものが挙げられる。

勿論、特に上述の出願の国際公開第2006/125534号パンフレットに記載されているように、上記カップリング剤の混合物が使われてもよい。

カップリング剤の含量は、好ましくは2と20phrの間、より好ましくは3と15phrの間にあ

10

20

30

40

50

る。

【0017】

1.3 - 可塑化系

本発明のタイヤのトレッドの組成物は:

- 10と60phrの間の含量Aの、Tgが20 よりも高い炭化水素樹脂;
- 10と60phrの間の含量Bの、20 で液体であり且つTgが-20 よりも低い可塑剤を含み;
- A + Bが45phrよりも多い

可塑化系を含むその他の本質的特徴を有する。

好ましくは、可塑化系A + Bの全体の含量は、50と100phrの間、より好ましくは50と85phrの間にある。

液体可塑剤は、20 で液体であり; 液体可塑剤は、「低Tg」可塑剤、すなわち、Tgが-20 未満、好ましくは-40 未満であるものとして記載される。

芳香族性にしても非芳香族性にしても任意の伸展油、ジエンエラストマーに関してその可塑化特性が知られている任意の液体可塑剤が使用し得る。周囲温度(20)で、これらの可塑剤又はこれらの油は、多少粘稠ではあるが、特に本来周囲温度で固体である可塑化用炭化水素樹脂と対照的に、液体(即ち、確認として、容器の形状を最終的にとる能力を有する物質)である。

芳香族性にしても非芳香族性にしても任意の伸展油、ジエンエラストマーに関してその可塑化特性が知られている任意の液体可塑剤が使用し得る。周囲温度(20)で、これらの可塑剤又はこれらの油は、多少粘稠ではあるが、特に本来周囲温度で固体である可塑化用炭化水素樹脂と対照的に、液体(即ち、確認として、容器の形状を最終的にとる能力を有する物質)である。

液体ジエンポリマー、ポリオレフィンオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイル、DAE(芳香族抽出留分)オイル、MES(中度抽出溶媒和物)オイル、TDAE(芳香族抽出留分処理)オイル、RAE(芳香族抽出残留分)オイル、TRAЕ(芳香族抽出残留分処理)オイル、SRAE(安全芳香族抽出残留分)オイル、鉛油、植物油、エーテル系可塑剤、エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、スルホン酸エステル系可塑剤及びこれらの化合物の混合物からなる群より選ばれる液体可塑剤が特に適している。より好ましい実施態様によれば、液体可塑剤は、MESオイル、TDAEオイル、ナフテンオイル、植物油及びこれらのオイルの混合物からなる群より選ばれる。

本発明の好ましい実施態様によれば、液体可塑剤、特に石油は、非芳香族タイプを有する。液体可塑剤は、IP 346方法に従ってDMSO抽出物によって定量した多環式芳香族化合物の含量が可塑剤の全質量に対して3質量%未満であるときに、非芳香族と言われる。それ故、好ましくは、MESオイル、TDAEオイル、ナフテンオイル(低粘度又は高粘度、特に水素化又は非水素化された)、パラフィンオイル及びこれらのオイルの混合物からなる群より選ばれる液体可塑剤が使われ得る。RAEオイル、TRAЕオイル及びSRAEオイル又はこれらのオイルの混合物は、低含量の多環式化合物を含有し、石油としても適している。

【0018】

他の個々の実施態様によれば、液体可塑剤は、テルペン誘導体であり; 一例として、特にYasuharaの製品Dimaroneが挙げられ得る。

オレフィン又はジエンの重合から得られる液体ポリマー、例えば、ポリブテン、ポリジエン、特にポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエンとイソブレンのコポリマー、ブタジエン又はイソブレンとスチレンのコポリマー、及びこれらの液体ポリマーの混合物からなる群より選ばれるものも適している。そのような液体ポリマーの数平均分子量は、好ましくは500g/モルから50 000g/モルまで、より好ましくは1000g/モルから10 000g/モルまでの範囲内にある。特に、一例として、SartomerのRicon製品が挙げられ得る。

本発明の他の好ましい実施態様によれば、液体可塑剤は植物油である。好ましくは、アマニ油、ベニバナ油、ダイズ油、トウモロコシ油、綿実油、アブラナ油、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、ココナツ油、ピーナッツ油及びブドウ種子油、及びこれらの油の混合物からなる群より選ばれる油、特にヒマワリ油が使われ

10

20

30

40

50

る。この植物油、特にヒマワリ油は、より好ましくは、オレイン酸の豊富な油である。すなわち、植物油が誘導する脂肪酸(又は数種が存在する場合には脂肪酸の全て)は質量部分の少なくとも60%、より好ましくは少なくとも70%、特に80%以上のオレイン酸を含んでいる。

本発明の他の個々の実施態様によれば、液体可塑剤は、エーテルであり；例えば、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールが挙げられ得る。

【0019】

エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、スルホン酸エステル系可塑剤及びこれらの化合物の混合物からなる群より選ばれる液体可塑剤も適している。カルボン酸トリエステル、リン酸トリエステル又はスルホン酸トリエステル及びこれらのトリエステルの混合物からなる群より選ばれるトリエステルが特に適している。特に、カルボン酸エステル系可塑剤の例として、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、フタル酸エステル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸エステル、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステル、グリセロールトリエステル及びこれらの化合物の混合物からなる群より選ばれる化合物が挙げられ得る。特に、トリエステルの中で、好ましくは主に(50質量%を超える、より好ましくは80質量%を超える場合)C₁₈不飽和脂肪酸から構成される、すなわち、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸及びこれらの酸の混合物からなる群より選ばれるグリセロールトリエステルを挙げることができ；より好ましくは、グリセロールトリエステルが合成由来にしても天然由来にしても、用いられる脂肪酸が、60質量%を超える、より好ましくは70質量%を超えるオレイン酸から構成され；天然由来又は合成由来の、高含量のオレイン酸を有するそのようなトリエステル(トリオレエート)がよく知られており；トリエステルが、タイヤ用のトレッドの可塑剤として、例えば出願の国際公開第02/088238号パンフレットに記載されている。リン酸エステル系可塑剤として、例えば、12個と30個の間の炭素原子を含むもの、例えばトリオクチルホスフェートが挙げられ得る。

【0020】

炭化水素樹脂のTgは、20 よりも高い。

呼称「樹脂」は、本特許出願において、定義上、特に上記液体可塑剤とは対照的に、周囲温度(20)で固体である化合物として貯蔵される。

炭化水素樹脂は、当業者によく知られており、本質的に炭素と水素がベースであるが他のタイプの原子を含むことができるポリマーであり、特にポリマーマトリックスにおける可塑剤又は粘着付与剤として使用し得る。炭化水素樹脂は、真の希釈剤として作用するように、意図するポリマー組成物と用いられる含量で本来混和性(すなわち、相溶性)である。炭化水素樹脂は、例えば、R. Mildenberg、M. Zander及びG. Collinによる「炭化水素樹脂」と題する研究(New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9)に記載されており、その第5章は、特にタイヤゴム分野における用途で占められている(5.5.「Rubber Tires and Mechanical Goods」)。炭化水素樹脂は、脂肪族/芳香族タイプの、すなわち、脂肪族モノマー及び/又は芳香族モノマーがベースの脂肪族、脂環式、芳香族、水素化芳香族であり得る。炭化水素樹脂は、石油がベースの又はベースでない天然又は合成であり得る(それが事実であれば、石油樹脂の名前としても知られている)。炭化水素樹脂のTgは、好ましくは30 よりも高く、特に30 と95 の間にある。

知られているように、これらの炭化水素樹脂は、また、加熱されるときに軟化するので成形され得る意味で熱可塑性樹脂と記載され得る。炭化水素樹脂は、また、軟化点又は軟化温度によっても定義され得る。炭化水素樹脂の軟化点は、そのTg値よりも一般的には約50から60 だけ高い。軟化点は、ISO規格 4625(環球法)に従って測定される。マクロ組織(Mw、Mn及びPI)は、下記に示されるようにサイズ排除クロマトグラフィ(SEC)によって定量される。

【0021】

確認として、SEC分析は、例えば、多孔質ゲルで充填したカラムを通ったサイズに従って高分子を溶解状態で分離することからなり；分子はその流体力学的容積に従って分離さ

10

20

30

40

50

れ、最も大きなものが最初に溶離されるものである。分析すべき試料を、あらかじめ適切な溶媒、テトラヒドロフランに1g/リットルの濃度で簡単に溶解する。次に、その溶液を0.45 μmの多孔性を有するフィルタでろ過した後、装置に注入する。用いられる装置は、例えば、下記の条件によるWaters Allianceクロマトグラフラインである：溶出溶媒：テトラヒドロフラン；温度35℃；濃度1g/リットル；流量：1mL/分；注入される容積：100 μL；ポリスチレン標準によるMooreキャリブレーション；連続した3つのWatersカラムのセット(Styragel HR4E、Styragel HR1及びStyragel HR 0.5)；オペレーティングソフトウェア(例えば、Waters Milenium)を備え得る示差屈折計(例えば、Waters 2410)によって検出。

分析すべき質量の範囲がカバーされている分子量が知られた低PI(1.2未満)を有する一連の市販ポリスチレン標準によってMooreキャリブレーションが行われる。質量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)及び多分散指数($PI = M_w/M_n$)は、記録されるデータから推論される(分子量の質量による分布曲線)。従って、本特許出願に示される分子量の値は全て、ポリスチレン標準によって作成されたキャリブレーション曲線に相対する。

【0022】

本発明の好ましい実施態様によれば、炭化水素樹脂は、下記の特性の少なくともいずれか1つ、より好ましくは全てを示す：

- T_g が20℃よりも高い(特に30℃と100℃の間)、より好ましくは30℃よりも高い(特に30℃と95℃の間)；
- 軟化点が50℃よりも高い(特に50℃と150℃の間)；
- 数平均分子量(M_n)が400と2000g/molの間、好ましくは500と1500g/molの間にある；
- 多分散指数(PI)が3未満、好ましくは2未満(確認として： $PI = M_w/M_n$ 、 M_w は質量平均分子量である)。

そのような炭化水素樹脂の例として、シクロペントタジエン(CPDと略記される)ホモポリマー又はコポリマー樹脂、ジシクロペントタジエン(DCPDと略記される)ホモポリマー又はコポリマー樹脂、テルペンホモポリマー又はコポリマー樹脂、 C_5 留分ホモポリマー又はコポリマー樹脂、 C_9 留分ホモポリマー又はコポリマー樹脂、-メチルスチレンホモポリマー又はコポリマー樹脂及びこれらの樹脂の混合物からなる群より選ばれるものが挙げられ得る。より詳しくは、上記のコポリマー樹脂の中で、(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、テルペン/フェノールコポリマー樹脂、(D)CPD/ C_5 留分コポリマー樹脂、(D)CPD/ C_9 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、 C_5 留分/ビニル芳香族コポリマー樹脂及びこれらの樹脂の混合物からなる群より選ばれるものが挙げられ得る。

【0023】

用語「テルペン」は、ここで、知られているように、-ピネン、-ピネン及びリモネンのモノマーを合わせたものであり；好ましくは、知られているように、化合物が3つの可能な異性体：L-リモネン(左旋性エナンチオマー)、D-リモネン(右旋性エナンチオマー)或いはジペンテン、右旋性と左旋性のエナンチオマーのラセミ体の形で存在するリモネンモノマーが使われる。ビニル芳香族モノマーとして、例えば：スチレン、-メチルスチレン、オルトメチルスチレン、メタメチルスチレン、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、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン又は C_9 留分(又はより一般的には C_8 から C_{10} までの留分)から得られる任意のビニル芳香族モノマーが適している。

より詳しくは、(D)CPDホモポリマー樹脂、(D)CPD/スチレンコポリマー樹脂、ポリリモネン樹脂、リモネン/スチレンコポリマー樹脂、リモネン/D(CPD)コポリマー樹脂、 C_5 留分/スチレンコポリマー樹脂、 C_5 留分/ C_9 留分コポリマー樹脂及びこれらの樹脂の混合物からなる群より選ばれる樹脂が挙げられ得る。

上記の樹脂は全て当業者に周知であり、市販され、例えばポリリモネン樹脂に関してはDercolyteの名称でDRTから、 C_5 留分/スチレン樹脂又は C_5 留分/ C_9 留分樹脂に関してはSuper Nevtacの名称でNeville Chemical社から、Hikorezの名称でKolonから又はEscorezの名称でExxon Mobilから、或いは40 MS又は40 NS(芳香族及び/又は脂肪族樹脂の混合物)の名

10

20

30

40

50

称でStruktolから販売されている。

【0024】

1.4 - 種々の添加剤

本発明のタイヤのトレッドのゴム組成物は、また、トレッドの製造を意図するエラストマー組成物に一般に用いられる通常の添加剤の全部又は一部、例えば、顔料、保護剤(抗オゾンワックス、化学オゾン劣化防止剤又は酸化防止剤等)、上記以外の他の可塑剤、疲労防止剤、補強用樹脂、メチレン受容体(例えば、フェノールノボラック樹脂)又はメチレン供与体(例えば、HMT又はH3M)、硫黄、又は硫黄供与体及び/又はペルオキシド及び/又はビスマレイミドをベースとした架橋系、加硫促進剤又は加硫活性剤を含む。

これらの組成物は、また、カップリング剤に加えて、カップリング活性剤、知られているように、ゴムマトリックス中の充填剤の分散の改善且つ組成物の粘度の低下によって、生状態において加工の容易さを改善できる無機充填剤又はより一般的には加工助剤を含むする物質を含んでもよく、これらの物質は、例えば、加水分解性シラン、アルキルアルコキシシラン等、ポリオール、ポリエーテル、第一級、第二級又は第三級アミン、又はヒドロキシル化又は加水分解性ポリオルガノシロキサンである。

【0025】

1.5 - ゴム組成物の調製

本発明のタイヤのトレッドに用いられる組成物は、当業者に周知の2連続段階の調製: 10 と190 の間、好ましくは130 と180 の間の最高温度までの高温で熱機械加工又は混練する第1段階(「非生産」段階)、次に典型的には110 未満、例えば、40 と100 の間の低めの温度で機械加工する第2段階(「生産」段階)を用いて適切なミキサー内で製造することができ、その最終段階の間に化学架橋系が組み入れられている。

そのような組成物を調製する方法は、例えば、下記の段階:

- ジエンエラストマー(E-SBR及び必要により第2のジエンエラストマー)を無機補強充填剤、カップリング剤、適切な場合にはカーボンブラック及び可塑化系と110 と190 の間の最高温度に達するまで熱機械的に混練する(例えば1回以上で進行する)段階(「非生産」段階);
- 合わせた混合物を100 未満の温度に冷却する段階;
- 引き続き、第2段階(「生産」段階)の間に、架橋系を組み込む段階;
- 全てを110 未満の最高温度まで混練する段階

を含む。

一例として、非生産段階は、1回の熱機械的段階で行われ、その間に、第1の工程では、ベース成分(ジエンエラストマー、可塑化系、無機補強充填剤及びカップリング剤)全てを、適切なミキサー、例えば標準密閉型ミキサーに導入し、続いて、第2の工程では、例えば1から2分間混練した後、架橋系を除く、その他の添加剤、充填剤を包含する必要により追加の物質又は必要により追加の加工助剤を導入する。この非生産段階における合計混練時間は、好ましくは1と15分の間の時間である。

【0026】

このようにして得られた混合物を冷却した後に、低温に(例えば40 と100 の間に)維持された開放型ミキサー、例えば開放型ミルにおいて架橋系が組み入れられる。次に、合わせた混合物が数分間、例えば2と15分の間に混合される(生産段階)。

適切な架橋系は、好ましくは硫黄や一次加硫促進剤、特にスルフェンアミドタイプの促進剤をベースとしている。知られている種々の二次加硫促進剤又は加硫活性剤、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸、グアニジン誘導体(特にジフェニルグアニジン)等がこの加硫系に添加されるようになり、第1の非生産段階の間及び/又は生産段階の間に組み込まれる。硫黄含量は、好ましくは0.5と3.0phrの間にあり、一次促進剤の含量は、好ましくは0.5と5.0phrの間にある。

(一次又は二次)促進剤として、硫黄の存在下に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できる任意の化合物、特にチアゾールタイプの促進剤及びその誘導体及びチウラム及び亜鉛ジチオカルバメートタイプの促進剤が使われ得る。これらの促進剤は

10

20

30

30

40

50

、より好ましくは2-メルカブトベンゾチアジルジスルフィド(「MBTS」と略記される)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(「CBS」と略記される)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(「DCBS」と略記される)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(「TBBS」と略記される)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンイミド(「TBSI」と略記される)、亜鉛ジベンジルジチオカルバメート(「ZBEC」と略記される)及びこれらの化合物の混合物からなる群より選ばれる。好ましくは、スルフェンアミドタイプの一次促進剤が用いられる。

このようにして得られた最終組成物は、引き続き、例えばシート又は薄いプレートの形で、特に実験室的特性決定のためにカレンダー加工されるか、又は、例えばトレッドの製造に用いられるゴム形状要素を形成するために押出され得る。

本発明は、上記のタイヤ、生状態(すなわち、キュアリング前)とキュア状態(すなわち、架橋又は加硫後)双方に関する。

【0027】

II - 本発明の実施例

II.1 - 組成物の調製

以下の試験は、下記のようにして行われる：ジエンエラストマー(E-SBR及び必要により第2のジエンエラストマー)、無機補強充填剤、可塑化系及び他の各種成分を、加硫系を除いて密閉型ミキサーに導入し(最終充填度：約70容積%)、その初期容器温度は約60¹⁰である。次に、熱機械加工(非生産段階)を1段階で行い、165²⁰の「滴下」最高温度に達するまで合計で3から4分間続ける。

このようにして得られた混合物を回収し、冷却し、次に、硫黄とスルフェンアミドタイプの促進剤を30²⁰でミキサー(ホモフィニッシャー)に導入し、全てが適切な時間(例えば5と12分の間)混合される(生産段階)。このようにした得られた組成物を引き続きトレッドの形に押出す。

【0028】

II.2 - タイヤについての走行試験

以下の試験の目的は、トレッドが従来の組成物を用いるタイヤと比較して、本発明の乗用車用のタイヤのウェットグリップの改善を証明することである。

これのために、トレッド用の7つのゴム組成物を本発明の5つ(以下にC.3～C.7と表示する)と本発明でない2つ(以下に対照組成物をC.1及びC.2と表示する)を上で示したように調製した。

これらの配合物(phrで表す)を添付の表1に示す。

組成物C.1は、乗用車用の(低転がり抵抗を有する)「グリーンタイヤ」のトレッドに使用し得る溶液SBR(SSBR)及びBRをベースとする第1の対照組成物である。第2の対照組成物C.2において、無機補強充填剤及び可塑化系の含量を本発明の組成物C.3と同じレベルまで増加したが、エラストマーマトリックス(SSBR及びBR)は変えなかった。

従って、本発明の組成物C.3～C.7は、対照組成物C.1及びC.2と異なり、60phrの溶液SBRを本発明の高トランス含量を有する60phrのエマルジョンSBRで置き換えている。組成物C.4～C.7は、更に、組成物C.3のBRエラストマーの代わりに天然ゴム(NR)の一部を含む。

更に、組成物C.1～C.7は全て、高含量の無機補強充填剤(100又は120phr)及び全可塑化系(55から80phrまで)に特徴を有する。ここで用いられる可塑化系は、熱可塑性炭化水素樹脂(C₅/C₉樹脂)及びTDAE油の混合物である。

以下に示されるように、組成物C.1～C.7をベースとするトレッドを含むそれぞれT.1～T.4と表示されるタイヤをウェットグリップの試験及び転がり抵抗の測定に供するために乗用車に装着した。これらのタイヤに実施した試験の結果を表2にまとめた。

【0029】

ウェットグリップ試験は、ABSブレーキシステムを備えた「フォルクスワーゲン」メイク及び「ゴルフ6」モデルの自動車のフロントとリアにタイヤを装着することからなる。タイヤをノミナル圧に膨らませる。試験の周囲温度は、25⁴⁰である。80km/hから10km/hになるのに必要な距離を、水を噴霧した路面(アスファルトコンクリート)上の直線で急ブレ

ーキにおいて測定する。任意に100に設定した対照タイヤよりも大きい値は、改善された結果を示す。すなわち対照タイヤよりもブレーキ距離が短い。

本発明のタイヤT.3～T.7、すなわちトレッドが高トランス含量を有するE-SBRを高含量の無機充填剤及び可塑剤と組み合わせてベースとするゴム組成物を含むタイヤT.3～T.7の濡れた路面に対するブレーキ距離が、すべての場合において対照タイヤよりも著しく短いことがわかる(評価指数は9%～10%だけ増加した)。従って、そのようなトレッドは、タイヤのウェットグリップを非常に改善することを可能にする。

更にまた、ISO 87-67(1992)法に従って、タイヤの転がり抵抗を回転するドラムで測定する。任意に100に設定した対照タイヤよりも小さい値は、低下した結果、すなわち転がり抵抗が大きいことを示す。本発明のタイヤT.3～T.7がすべて対照タイヤT.1及びT.2に等しいか又は非常にわずかに大きい転がり抵抗を示すことがわかる。

結論として、これらの試験の結果は、高含量の無機補強充填剤及び可塑剤の存在下に、高トランス含量を有するエマルジョンSBRのトレッドの使用が、転がり抵抗を損なわずに又は実質的に損なわずに、「グリーンタイヤ」組成物と比較して、ウェットグリップがかなり改善されたタイヤを得ることを可能にすることを証明している。

【 0 0 3 0 】

表1

組成物No.	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5	C.6	C.7
溶液SBR (1)	60	60	—	—	—	—	—
BR (2)	40	40	40	30	20	15	20
NR (3)	—	—	—	10	20	25	30
エマルジョンSBR (4)	—	—	60	60	60	60	50
無機充填剤 (5)	100	120	120	120	120	100	120
カップリング剤 (6)	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
カーボンブラック (7)	4	4	4	4	4	4	4
樹脂 (8)	30	35	35	35	35	30	35
液体可塑剤 (9)	25	45	45	40	40	25	30
可塑剤全体	55	80	80	75	75	55	65
抗酸化剤 (10)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ステアリン酸 (11)	2	2	2	2	2	2	2
ZnO (12)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
DPG (13)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CBS (14)	2	2	2	2	2	2	2
硫黄	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

(1) 41%のスチレン単位及び59%のポリブタジエン単位を有する溶液SBR(含量は乾燥SBRとして表される); ブタジエン部分については、24%の1,2-単位、30%のシス-1,4-単位及び46%のトランス-1,4-単位を有する($T_g = -28$);

(2) 4.3%の1,2-単位、2.7%のトランス-1,4-単位及び93%のシス-1,4-単位を有するBR($T_g = -106$);

(3) 解膠された天然ゴム;

(4) エマルジョンSBR(Styron製のBuna SB 1739); 40%のスチレン単位及び60%のブタジエン単位を有する; ブタジエン部分については16%の1,2-単位、14%のシス-1,4-単位及び70%のトランス-1,4-単位; ($T_g = 30$);

(5) シリカ(Degussa製のUltrasil 7000 GR);

(6) シランTESPT(Degussa製のSi69);

(7) カーボンブラックN234(ASTMグレード);

10

20

30

40

50

- (8) C₅/C₉樹脂(Exxon製のEscorez ECR-373);
 (9) TDAE油(Klaus Dahleke製のVivatec 500);
 (10) 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(Flexsys製のSantoflex 6-PPD);
 (11) ステアリン(Uniqema製のPristerene);
 (12) 酸化亜鉛(工業用グレード Umicore);
 (13) DPG = ジフェニルグアニジン(Flexsys製のPerkacit DPG);
 (14) 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(Flexsys製のSantocure CS)。

【0031】

10

表2

タイヤ	T.1	T.2	T.3	T.4	T.5	T.6	T.7
濡れた路面に対する ブレーキング	100	100	110	116	115	110	109
転がり抵抗	100	98	98	98	98	100	98

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/058263

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>INV. C08L9/06 B60C1/00 C08K5/00 ADD. C08L7/00 C08L9/00 C08K5/01 C08L91/00</p>														
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>C08L B60C C08K</p>														
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>														
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> <p>EPO-Internal, WPI Data</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>FR 2 925 914 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 3 July 2009 (2009-07-03) page 14, line 1 - line 17; claims 1,13; examples C-2.1 - C-2.4; table 3 -----</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>FR 2 943 065 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 17 September 2010 (2010-09-17) claims 1, 14-17; examples C.1 - C.2; table 1 -----</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 01/56812 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; RAULINE ROLAND [FR]) 9 August 2001 (2001-08-09) the whole document ----- -/-</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	FR 2 925 914 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 3 July 2009 (2009-07-03) page 14, line 1 - line 17; claims 1,13; examples C-2.1 - C-2.4; table 3 -----	1-12	A	FR 2 943 065 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 17 September 2010 (2010-09-17) claims 1, 14-17; examples C.1 - C.2; table 1 -----	1-12	A	WO 01/56812 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; RAULINE ROLAND [FR]) 9 August 2001 (2001-08-09) the whole document ----- -/-	1-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	FR 2 925 914 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 3 July 2009 (2009-07-03) page 14, line 1 - line 17; claims 1,13; examples C-2.1 - C-2.4; table 3 -----	1-12												
A	FR 2 943 065 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 17 September 2010 (2010-09-17) claims 1, 14-17; examples C.1 - C.2; table 1 -----	1-12												
A	WO 01/56812 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; RAULINE ROLAND [FR]) 9 August 2001 (2001-08-09) the whole document ----- -/-	1-12												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>														
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>29 May 2012</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>05/06/2012</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Höfler, Thomas</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/058263

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 726 617 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 29 November 2006 (2006-11-29) the whole document -----	1-12
A	FR 2 947 275 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 December 2010 (2010-12-31) the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/058263

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
FR 2925914	A1 03-07-2009	CN	101910277 A		08-12-2010
		EP	2227504 A1		15-09-2010
		FR	2925914 A1		03-07-2009
		JP	2011509320 A		24-03-2011
		US	2011039976 A1		17-02-2011
		WO	2009083160 A1		09-07-2009
FR 2943065	A1 17-09-2010	CN	102356126 A		15-02-2012
		EP	2408858 A1		25-01-2012
		FR	2943065 A1		17-09-2010
		US	2012065292 A1		15-03-2012
		WO	2010105984 A1		23-09-2010
WO 0156812	A1 09-08-2001	AU	2851101 A		14-08-2001
		BR	0104301 A		08-01-2002
		CA	2368003 A1		09-08-2001
		CN	1362918 A		07-08-2002
		EP	1173338 A1		23-01-2002
		JP	2003521574 A		15-07-2003
		US	2002068784 A1		06-06-2002
		WO	0156812 A1		09-08-2001
		ZA	200107950 A		31-07-2003
EP 1726617	A1 29-11-2006	BR	PI0601801 A		20-03-2007
		CN	1876702 A		13-12-2006
		EP	1726617 A1		29-11-2006
		US	2006266454 A1		30-11-2006
FR 2947275	A1 31-12-2010	EP	2449023 A1		09-05-2012
		FR	2947275 A1		31-12-2010
		WO	2011000797 A1		06-01-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°
PCT/EP2012/058263

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L9/06 B60C1/00 C08K5/00 ADD. C08L7/00 C08L9/00 C08K5/01 C08L91/00		
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) C08L B60C C08K		
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 utilisée) EPO-Internal, WPI 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	FR 2 925 914 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 3 juillet 2009 (2009-07-03) page 14, ligne 1 - ligne 17; revendications 1,13; exemples C-2.1 - C-2.4; tableau 3 -----	1-12
A	FR 2 943 065 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 17 septembre 2010 (2010-09-17) revendications 1, 14-17; exemples C.1 - C.2; tableau 1 -----	1-12
A	WO 01/56812 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; RAULINE RÖLUND [FR]) 9 août 2001 (2001-08-09) le document en entier ----- -/-	1-12
<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 porter 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 le 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	
29 mai 2012	05/06/2012	
Num et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Höfler, Thomas	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n° PCT/EP2012/058263
--

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 1 726 617 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 29 novembre 2006 (2006-11-29) le document en entier -----	1-12
A	FR 2 947 275 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 décembre 2010 (2010-12-31) le document en entier -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale n°

PCT/EP2012/058263

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2925914	A1 03-07-2009	CN 101910277 A EP 2227504 A1 FR 2925914 A1 JP 2011509320 A US 2011039976 A1 WO 2009083160 A1	08-12-2010 15-09-2010 03-07-2009 24-03-2011 17-02-2011 09-07-2009
FR 2943065	A1 17-09-2010	CN 102356126 A EP 2408858 A1 FR 2943065 A1 US 2012065292 A1 WO 2010105984 A1	15-02-2012 25-01-2012 17-09-2010 15-03-2012 23-09-2010
WO 0156812	A1 09-08-2001	AU 2851101 A BR 0104301 A CA 2368003 A1 CN 1362918 A EP 1173338 A1 JP 2003521574 A US 2002068784 A1 WO 0156812 A1 ZA 200107950 A	14-08-2001 08-01-2002 09-08-2001 07-08-2002 23-01-2002 15-07-2003 06-06-2002 09-08-2001 31-07-2003
EP 1726617	A1 29-11-2006	BR P10601801 A CN 1876702 A EP 1726617 A1 US 2006266454 A1	20-03-2007 13-12-2006 29-11-2006 30-11-2006
FR 2947275	A1 31-12-2010	EP 2449023 A1 FR 2947275 A1 WO 2011000797 A1	09-05-2012 31-12-2010 06-01-2011

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F	I	テーマコード(参考)
C 0 8 K 3/04 (2006.01)	C 0 8 K	3/04	
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C	1/00	A
C 0 8 K 5/00 (2006.01)	C 0 8 K	5/00	
C 0 8 K 3/00 (2006.01)	C 0 8 K	3/00	

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

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100156982

弁理士 秋澤 慶

(72)発明者 リンゴット クロード

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 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 ディージーディー / ピーアイ - エフ
3 5

F ターム(参考) 4J002 AC01X AC02X AC03X AC06X AC08W AE05Z BB00Z BC09Y CE00Y CH02Z

DA037 DJ017 EF056 EH006 EH086 EV246 EW046 FD017 FD02Z FD026

GN01