

(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2014-531494

(P2014-531494A)

(43) 公表日 平成26年11月27日(2014.11.27)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C08L 7/00 (2006.01)		C08L 7/00	4 J 0 0 2
C08L 9/06 (2006.01)		C08L 9/06	
C08L 15/00 (2006.01)		C08L 15/00	
C08K 3/00 (2006.01)		C08K 3/00	
B60C 1/00 (2006.01)		B60C 1/00	A
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願2014-531170 (P2014-531170)
 (86) (22) 出願日 平成24年9月11日 (2012. 9. 11)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年3月19日 (2014. 3. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/067686
 (87) 国際公開番号 W02013/041401
 (87) 国際公開日 平成25年3月28日 (2013. 3. 28)
 (31) 優先権主張番号 1158305
 (32) 優先日 平成23年9月19日 (2011. 9. 19)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 512068547
 コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
 スマン ミシュラン
 フランス国 63040 クレルモン フ
 ェラン クール サブロン 12
 (71) 出願人 508032479
 ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
 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 禎男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オフロード用タイヤのトレッド

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも1種のイソプレンエラストマーと20～50phrの少なくとも1種の低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体とを有するエラストマー100質量部に対して、50～80質量部の少なくとも1種の充填剤と架橋系とを基にする組成物であって、イソプレンエラストマーと低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体との全含有量が85～100phrの範囲内である組成物を含有する、オフロード用タイヤのトレッドに関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも 1 種のイソブレンエラストマーと 20～50phr の少なくとも 1 種の低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体とを有するエラストマー 100 質量部に対して、50～80 質量部の少なくとも 1 種の充填剤と架橋系とを基にする組成物であって、イソブレンエラストマーと低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体との全含有量が 85～100phr の範囲内である組成物を含有する、オフロード用タイヤのトレッド。

【請求項 2】

前記低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体が、5%から20%未満のスチレン含有量を有する、請求項 1 記載のトレッド。

10

【請求項 3】

前記低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体が、10～19%のスチレン含有量を有する、請求項 1 又は 2 記載のトレッド。

【請求項 4】

イソブレンエラストマーと低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体との前記全含有量が、90～100phr、好ましくは 95～100phr である、請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のトレッド。

【請求項 5】

イソブレンエラストマーと低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体との前記全含有量が 100phr である、請求項 1～4 のいずれか 1 項記載のトレッド。

20

【請求項 6】

イソブレンエラストマーの前記含有量が 50～70phr である、請求項 1～5 のいずれか 1 項記載のトレッド。

【請求項 7】

前記イソブレンエラストマーが主に天然ゴムを含む、請求項 1～6 のいずれか 1 項記載のトレッド。

【請求項 8】

前記イソブレンエラストマーが主に合成ポリイソブレンを含む、請求項 1～6 のいずれか 1 項記載のトレッド。

【請求項 9】

低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体の前記含有量が 30～50phr の範囲内である、請求項 1～8 のいずれか 1 項記載のトレッド。

30

【請求項 10】

低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体の前記含有量が、低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体である、請求項 1～9 のいずれか 1 項記載のトレッド。

【請求項 11】

前記充填剤が、カーボンブラック、シリカ及びこれらの混合物から選択される補強充填剤である、請求項 1～10 のいずれか 1 項記載のトレッド。

【請求項 12】

補強充填剤の前記含有量が 30～90phr、好ましくは 30～80phr の範囲である、請求項 1～11 のいずれか 1 項記載のトレッド。

40

【請求項 13】

更に非補強充填剤を含有する、請求項 1～12 のいずれか 1 項記載のトレッド。

【請求項 14】

前記非補強充填剤が、白亜、グラファイト、ガラスフレーク、又はスメクタイト、カオリン、タルク、マイカ、モンモリロナイト、バーミキュライト、非結合シリカ及びこれら後者の混合物等のケイ素系薄板状充填剤から選択される、請求項 13 記載のトレッド。

【請求項 15】

前記非補強充填剤が非結合シリカである、請求項 13 又は 14 記載のトレッド。

50

【請求項 16】

非補強充填剤の前記含有量が 2 ~ 35phr、好ましくは 3 ~ 25phr の範囲内である、請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 項記載のトレッド。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項記載のトレッドを有するオフロード用タイヤ。

【請求項 18】

前記タイヤが土木工事用タイヤであることを特徴とする、請求項 17 記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

本発明の分野は、オフロード用タイヤ、とりわけ土木工事用タイヤと、そのトレッドの分野である。このようなタイヤは、道路（即ち、アスファルト面）を走る車両向けタイヤとは極めて異なる技術特性を有していなければならない。オフロード用タイヤが移動する地面の特徴は石が多いため、アスファルト面の道路とはかなり異なり、非常に攻撃的だからである。更に、乗用車のタイヤとは対照的に、例えば、大型の土木工事用車両の場合、極めて重いと思われる負荷にタイヤは耐えられなければならない。したがって、アスファルト面を走行するタイヤについて公知である解決策は、土木工事用のタイヤ等のオフロード用タイヤにはそのまま適用することはできない。

今日、オフロード用タイヤのトレッドは、天然ゴム、カーボンブラックタイプの補強充填剤、この種のタイヤに一般的に使用される添加剤を含むのが一般的である。オフロード用タイヤの製造会社は、ヒステリシスが大きくならないようにオフロード用タイヤの耐摩耗性とその寿命の向上をめざしている。天然ゴムの代わりに合成エラストマーを使用することも可能である。合成エラストマーによって、タイヤのトレッド組成物の剛性が増加する。しかしながら残念なことに、土木工事用車両が現場で遭遇するような非アスファルト面又はぬかるんだ面を走行するタイヤにとっては、トレッド組成の剛性増加が、ヒステリシスの増加、更には作業中のタイヤの内部温度の上昇を伴うのが通常である。そのため、特に大型のタイヤではヒステリシスが増大することから、オフロード用タイヤのトレッド組成物に合成エラストマーを使用することは制限される。

20

【0002】

また、タイヤのトレッド組成物の剛性は、更に微細な補強充填剤を使用したり、補強充填剤の含有量を増やすことで向上する可能性がある。残念ながら、このような解決策は、とりわけ非常に大型のオフロード用タイヤの場合はヒステリシスが増大し、前記課題の解決ができなくなる。

30

こうした研究調査の末、出願人は、オフロード用タイヤのトレッドにある特定の組成物を用いることにより、前記課題が解決され、ヒステリシスに悪影響を与えずに耐摩耗性を改善できることを見出した。

そこで、本発明は、少なくとも 1 種のイソブレンエラストマーと 20 ~ 50phr の少なくとも 1 種の低スチレン含有スズ官能化ブタジエン / スチレン共重合体とを有するエラストマー 100 質量部に対して、50 ~ 80 質量部の少なくとも 1 種の充填剤と架橋系とを基にする組成物を含む、オフロード用タイヤのトレッド組成物であって、イソブレンエラストマーと低スチレン含有スズ官能化ブタジエン / スチレン共重合体との全含有量が 85 ~ 100phr の範囲内である、トレッド組成物に関する。

40

本発明は、前記低スチレン含有スズ官能化ブタジエン / スチレン共重合体が、好ましくは 5 % から 20 % 未満、より好ましくは 10 ~ 19 % のスチレン含有量を有する前記トレッドに関する。

更に、本発明は、イソブレンエラストマーと低スチレン含有スズ官能化ブタジエン / スチレン共重合体との全含有量が、好ましくは 90 ~ 100phr、より好ましくは 95 ~ 100phr、更に好ましくは 100phr である、前記トレッドに関する。

本発明は、イソブレンエラストマーの含有量が好ましくは 50 ~ 70phr である、前記トレッドに関する。

50

【 0 0 0 3 】

好ましくは、本発明は、前記イソブレンエラストマーが主に天然ゴムを含む前記トレッドに関する。

或は、本発明は、前記イソブレンエラストマーが主に合成ポリイソブレンを含む前記トレッドに関する。

本発明は、前記低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体の量が好ましくは30～50phrの範囲内である前記トレッドに関する。

また、本発明は、低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体の量が、低スチレン含有スズ官能化スチレン/ブタジエン共重合体である前記トレッドに関する。

更に好ましくは、本発明は、前記充填剤が、カーボンブラック、シリカ及びこれらの混合物から選択される補強充填剤であり、その含有量が好ましくは30～90phr、より好ましくは30～80phrの範囲である前記トレッドに関する。

10

また、好ましくは本発明は非補強充填剤を更に含有し、該非補強充填剤が、白亜、グラファイト、ガラスフレーク、又はスメクタイト、カオリン、タルク、マイカ、モンモリロナイト、パーミキュライト、非結合シリカ及びこれら後者の混合物等のケイ素系薄板状充填剤から好ましくは選択することができる、前記トレッドに関する。

【 0 0 0 4 】

より好ましくは、本発明は、前記非補強充填剤が非結合シリカである前記トレッドに関する。

好ましくは、本発明は、非補強充填剤の量が2～35phr、好ましくは3～25phrの範囲内である、前記トレッドに関する。

20

また、本発明は、前述のトレッドを有するオフロード用タイヤであって、好ましくは土木工事用タイヤに関する。

I．本発明の説明

そこで本発明のサブジェクトマターは、少なくとも1種のイソブレンエラストマー（即ち、1種又はそれ以上であって、組成物が数種のイソブレンエラストマーを含む場合は、その全含有量が含有量とされる）と20～50phrの少なくとも1種の低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体（即ち、1種又はそれ以上の共重合体であって、組成物が数種の該共重合体を含む場合は、その全含有量が含有量とされる）とを有するエラストマー100質量部（phr）に対して、50～80質量部の少なくとも1種の充填剤（即ち、1種又はそれ以上）と架橋系とを基にする組成物であって、イソブレンエラストマーと低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体との全含有量が85～100phrの範囲内である組成物を含むオフロード用タイヤのトレッドである。

30

【 0 0 0 5 】

「～とを基にする組成物」という表現は、使用する様々な基本成分の混合物及び/又は該基本成分の現場反応生成物を含む組成物を意味すると解されるべきであり、これら基本成分中のいくつかは反応が可能であったり、及び/又は、これら成分のいくつかは、組成物製造の様々な段階、又は、最初に調製されるがそのあとの硬化、改質中に、少なくとも部分的に互いに反応することが意図されている。そのため、本発明で使用される組成物は、非架橋状態と架橋状態において違いがあることになる。

40

本発明は、前記組成物が非架橋状態又は架橋状態である前記記載の組成物に同等に関わるものである。

本願明細書の説明において、特に記載がない限り、パーセント（％）の記載はすべて質量によるパーセンテージである。更に、「aとbの間」という表現が示す数値の間隔は、aより大からbより小にわたる数値範囲を表す（即ち、極限点a及びbは排除される）。一方、「aからb」という表現が示す数値の間隔は、aからbまでの数値範囲を意味する（即ち、厳密な極限点a及びbを含む）。

【 0 0 0 6 】

本発明によると、オフロード用タイヤとは、非常に負荷の大きい土木工事用の車両に装着することを特に意図されたタイヤを指す。こうした車両は、露天掘り又は地下の採掘坑

50

用の現場プラント、ダンプカー又は車両の場合もありえる。これらのタイヤの直径は、通常1～4mであるが、4barより大きな作業圧力、特に6barより大きな圧力、例えば4～10barの作業圧力に膨張させる。土木作業用の車両には、非常に高い負荷と大きく変化する負荷の影響を受けるタイヤが装着されている。このタイヤは、例えばヘビーデューティー向け車両のタイヤなど、異なるタイプのタイヤのトレッドの厚みに比べ、ゴム材料が分厚いトレッドを備えている。この「分厚い」という用語は本願明細書では、30mmより厚く、120mmまでの厚みを意味すると解される。したがって、走行サイクルの結果や負荷の変動サイクルに持ちこたえた結果、タイヤのトレッド、とりわけトレッド中心部分が高温になる。

I - 1 . エラストマー又はゴム

慣例であるが、「エラストマー」と「ゴム」とは互換性のある用語であり、本文において差異なく使用している。

【0007】

本発明のタイヤのトレッドは、50～80phr、好ましくは50～70phrの範囲内の量で、天然（天然ゴム、NR）、合成（IR）又はその両者の混合物である、少なくとも1種（即ち、1種又はそれ以上）のイソプレンエラストマーを主要エラストマーとして含む。イソプレンエラストマーは当該分野の当業者には周知である。実施形態の1つで好ましい実施形態は、該イソプレンエラストマーが主に（即ち、50質量%より多い）天然ゴムを含むものであり、好ましくは天然ゴムのみを含む。別の実施形態は、イソプレンエラストマーが主に合成ポリイソプレンを含むものであり、好ましくは合成ポリイソプレンのみを含む。

本発明のタイヤのトレッドは、イソプレンエラストマー（1種又はそれ以上）にくわえ、20～50phr、好ましくは30～50phrの範囲の含有量で1種又はそれ以上の低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体も含有する。

本発明の定義の範囲において、ブタジエン単位とスチレン単位との共重合体とは、1個以上のブタジエンと1個以上のスチレン化合物との共重合により得られたすべての共重合体を指す。例えば、スチレン化合物としては以下が好適である。スチレン、オルト-、メタ-又はパラ-メチルスチレン、「ビニルトルエン」市販混合物、パラ-(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、ジビニルベンゼン又はビニルナフタレンが挙げられる。該共重合体は、80質量%より多く99質量%までのブタジエン単位と、1質量%から20質量%未満のスチレン単位を有することができる。そのため、「低スチレン含有ブタジエン/スチレン共重合体」という用語を使用する。このエラストマーは微細構造を有していてもよく、採用した重合条件、とりわけ重合調節剤及び/又はランダム化剤の有無、使用した重合調節剤及び/又はランダム化剤の量によって微細構造は変わる。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、シーケンシャル（sequential）エラストマー又はマイクロシーケンシャル（microsequential）エラストマーがあり、分散液又は溶液中で調製することができる。

【0008】

本発明では、低スチレン含有ブタジエン/スチレン共重合体はスズ（Sn）により官能化されている。即ち、C-Sn結合（スズ官能基とも呼ぶ）を有する。該共重合体は、官能化剤、カップリング剤及び/又は星型分岐剤を用いて、単に官能化（鎖末端でC-Sn結合）、カップリング（2つの鎖間にSn）及び/又は星型分岐（3つ以上の鎖間にSn原子）ができる。一般的に、これらすべてのスズが結合したエラストマーを総括するために、「スズ官能化エラストマー」という用語を使用する。これらのエラストマーは当該分野の当業者には公知である。スチレン/ブタジエン共重合体のための他の官能化としては、シラノール又はシラノール末端を有するポリシロキサン官能基、或は、エポキシ化スチレン/ブタジエン共重合体が挙げられる。このような官能化は、スズによる官能化にくわえて行うことができる。

例えば、ブタジエン単位とスチレン単位との共重合体は、ブタジエン/スチレン共重合体（SBR）となるので、スズ官能化SBR（Sn-SBR）と言及する。SBRはエマルジョン中で調製（ESBR）しても、溶液中で調製（SSBR）してもよい。本発明では、即ち20質量%未満、

10

20

30

40

50

例えば5質量%から20質量%未満、好ましくは10質量%から20質量%未満、特に好ましくは10~19%の低スチレン含有SBR(ESBR又はSSBR)エラストマーが使用される。ブタジエン部のビニル(1,2-)、トランス-1,4-及びシス-1,4-結合の含有量は変えることができる。たとえば、ビニル含有量は15mol%と80mol%の間、トランス-1,4-結合の含有量は15mol%と80mol%の間にすることができる。

【0009】

イソプレンエラストマーと低スチレン含有ブタジエン/スチレン共重合体との全含有量は、85~100phr、好ましくは90~100phr、より好ましくは95~100phrの範囲内である。とりわけ、イソプレンエラストマー(1種又はそれ以上)及び低スチレン含有ブタジエン/スチレン共重合体(1種又はそれ以上)のみを含む組成物が好ましい。

更なるエラストマーが本発明のタイヤの組成物に含まれる場合、追加のエラストマーは、当業者に公知のいずれのエラストマーから選択してもよい。一例として、一般にタイヤに使用されているジエン系ゴム、例えばポリブタジエン、スチレン/ブタジエン共重合体等が追加のエラストマーとして挙げられる。

追加のエラストマーが組成物に含まれる場合、その含有量は最大で15phr、好ましくは最大で10phr、より好ましくは最大で5phrである。追加のエラストマーを含まない組成物が好ましい。

I-2. 充填剤

本発明のタイヤのトレッド組成物には、補強充填剤又は非補強充填剤等のいずれのタイプの充填剤も利用できる。タイヤの製造に使われるゴム組成物を補強できることが公知である補強充填剤の中で、例えば、カーボンブラック等の有機充填剤、カップリング剤存在下でのシリカ等の無機補強充填剤、これら2つのタイプを混合した充填剤、好ましくはカーボンブラックとシリカとの混合物を挙げることができる。

【0010】

あらゆるカーボンブラック、なかでも従来からタイヤに使用されているHAF、ISAF又はSAFタイプのカーボンブラック(「タイヤグレード」のカーボンブラック)は好適である。より好ましくは、後者のなかでも補強用カーボンブラックの100シリーズ又は200シリーズ(ASTMグレード)、例えば、N115、N134、N220又はN234ブラック、或は、使用目的によっては、更に上のシリーズの300~900シリーズのカーボンブラック(例えば、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N650、N660、N683、N772又はN990)を挙げることができる。カーボンブラックは、例えばマスターバッチの状態であらかじめエラストマーに混和させておいてもよい(国際特許出願WO97/36724又はWO99/16600を参照のこと)。本発明においては、「微細な」カーボンブラックが好ましく、例えば、N115、N134、N220又はN234が好ましい。

【0011】

カーボンブラックの他に有機充填剤の例として、国際特許出願WO-A-2006/069792及びWO-A-2006/069793に記載されているような官能化ポリビニル芳香族有機充填剤が挙げられる。

本特許出願において、「無機補強充填剤」の定義は、色や原料(天然又は合成原料)に関わらず、いずれの有機又は鉱物系充填剤を意味するものと解すべきで、カーボンブラックとは対照的に「白色充填剤」、「透明充填剤」又は実際のところ「非ブラック充填剤」としても知られており、それ自体単独で中間カップリング剤以外の手段を用いることなく、タイヤの製造を目的としたゴム組成物の補強が可能であり、言い換えるならば、補強の役目において従来のタイヤ用カーボンブラックに替わることができる充填剤である。このような充填剤は、一般に、その表面に水酸基(-OH)が存在することを特徴とする。

無機補強充填剤は、粉末状、マイクロビーズ状、微粒子状、ビーズ状又は適宜圧縮したその他の状態のいずれにしても、提供する際の無機補強充填剤の物理的状态は重要ではない。当然のことながら、無機補強充填剤も、異なる無機補強充填剤の混合物、とりわけ、後述のような高分散性珪質充填剤及び/又はアルミナ質充填剤の混合物も意味すると解される。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

珪質タイプの鉱物系充填剤、なかでもシリカ (SiO_2)、又はアルミナ質タイプの充填剤、なかでもアルミナ (Al_2O_3) は無機補強充填剤として特に好適である。シリカは、この分野の当業者に公知のいずれの補強用シリカも使用できる。なかでも、B E T比表面積及びC T A B表面積がともに $450\text{m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ を示す沈降シリカ又はヒュームドシリカが使用できる。本発明で使用されるシリカの例としては、エボニック社販売のUltrasil VN3SPシリカが挙げられる。高分散性沈降シリカ (HDS) として、例えば、デグサ社のシリカ、Ultrasil 7000やUltrasil 7005シリカ、ローディア社のシリカ、Zeosil 1165MP、1135MP及び1115MP、P P G社のシリカ、Hi-Sil EZ150G、フーバー社のシリカ、Zeopol 8715、8745及び8755、又は国際特許出願W O 03/16837に記載のごとく比表面積が高いシリカが挙げられる。

10

組成物中、シリカを補強充填剤として使用する場合、無機充填剤 (該粒子の表面) とジエン系エラストマーとの化学的及び/又は物理的結合を良好にすることを目的とした、少なくとも二官能価カップリング剤 (結合剤)、とりわけ二官能価オルガノシラン又はポリオルガノシロキサンを公知の方法で使用することができる。

本発明によるゴム組成物がカップリング剤を含む場合、シリカ含有量に応じてカップリング剤の量は公知の方法で調整する。カップリング剤の含有量は、好ましくは $0.1\sim 10\text{phr}$ 、より好ましくは $0.2\sim 8\text{phr}$ 、更に好ましくは $0.5\sim 5\text{phr}$ の範囲内であるとよい。

【 0 0 1 3 】

このセクションに記載した無機補強充填剤と同等の充填剤として、別の特性を有する補強充填剤、なかでも有機特性の補強充填剤が使用できることは当業者であれば理解できる。ただし、この補強充填剤はシリカ等の無機層で被覆するか、或は、充填剤とエラストマーと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官能部位、とりわけ酸基部位を補強充填剤表面に有する。

20

全補強充填剤 (カーボンブラック及びシリカ等の無機補強充填剤) の全含有量を、一方では補強充填剤の比表面積の関数として、また他方では目的とする特定の用途に合わせて調整する方法は、当業者は理解している。好ましくは、全含有量は $30\sim 90\text{phr}$ 、より好ましくは $30\sim 80\text{phr}$ 、更に好ましくは $35\sim 70\text{phr}$ の範囲内である。特定の形態によると、補強充填剤は、質量基準でカーボンブラックを主に含む。これは、言い換えれば、組成物の補強充填剤のなかでカーボンブラックが phr で表す含有量として最も高く、好ましくは、カーボンブラックが補強充填剤全体の 50% よりも多くをしめ、例えば $30\sim 90\text{phr}$ 、好ましくは $30\sim 80\text{phr}$ 、より好ましくは $35\sim 70\text{phr}$ の範囲内の含有量が好ましい。

30

【 0 0 1 4 】

任意であるが、本発明の組成物は不活性又は非補強充填剤も含んでよい。ナノメートルサイズの補強充填剤とは異なり、非補強充填剤は通常はマイクロメートルサイズで、ミクロ粒子である。例えば、これらの不活性充填剤は、白亜、グラファイト、ガラスフレーク、又は、スメクタイト、カオリン、タルク、マイカ、モンモリロナイト、パーミキュライト、これら後半の混合物等のケイ素系層状充填剤等の層状又は非層状充填剤から選択することができる。

エラストマー母材と結合しないナノメートルサイズの充填剤、例えば、カップリング剤を使用しないシリカ (以後「非結合シリカ」と称する) も、非補強充填剤とみなされる。好ましくは、本発明のタイヤのトレッド組成物において、非結合シリカは「非補強」充填剤である。この非結合シリカは、カップリング剤とは異なる被覆剤、例えば、ポリエチレングリコール (PEG) 等と一緒に使用することができ、当業者には周知である。

40

非補強タイプの充填剤が組成物に含まれている場合、その全含有量は、 $2\sim 35\text{phr}$ 、好ましくは $3\sim 25\text{phr}$ 、特に好ましくは $5\sim 20\text{phr}$ であるとよい。

そこで、例えば、カップリング剤の有無とカップリング剤の量に応じて、シリカを補強充填剤及び/又は非補強充填剤として組成物中に含んでもよい。例えば、シリカの一部分がカップリング剤を介してエラストマーと結合していれば補強である一方、別の一部分はカップリング剤を介してエラストマーと結合していなければ非補強である。

50

I - 3 , 架橋系

通常、タイヤのトレッド組成物の架橋には、硫黄又は硫黄供与剤及び一次加硫促進剤が使用される。加硫に触れておく。硫黄又は硫黄供与剤は、好ましくは0.5と10phrの間、より好ましくは0.5と5.0phrの間、例えば0.5と3.0phrの間の好適な量で使用する。一次加硫促進剤は、好ましくは0.2と10phrの間、より好ましくは0.3と6.0phrの間の好適な量で使用する。この加硫系に加え、様々な公知の二次加硫促進剤又は加硫活性剤がそれぞれ好ましくは0.5～5.0phrで任意で添加される。

【 0 0 1 6 】

タイヤのなかでも特に気密層を製造するためのエラストマー組成物で通常使用する一般的な添加剤のすべて又は一部を、本発明のトレッド組成物は含有することができ、例えば、耐オゾン性ワックス、化学性のオゾン亀裂防止剤又は酸化防止剤、抗疲労剤、強化用樹脂、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）等の保護剤で、例えば国際特許出願W O 02/10269に記載されている。一例として、パラフィンワックス及び／又は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（6-PPD）等の保護剤を組成物が含んでいてもよい。

本発明のトレッド組成物は、油又は樹脂などの一般的に使用されているタイプの可塑性剤を更に含んでもよい。好ましくは、非芳香族系可塑性剤又は非常に弱い芳香族系の可塑性剤であるが、本トレッド組成物は、ナフテン系石油、パラフィン系石油、MES系石油、TDAE系石油、グリセロールエステル類（とりわけ、トリオレイン酸エステル）、好ましくは30より高い高ガラス転移温度（T_g）を示す炭化水素系樹脂可塑性剤及びこれらの化合物の混合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。

カップリング剤にくわえて、本化合物はカップリング活性剤、無機補強充填剤用の被覆剤、或は、より一般的に、加工助剤を含有してもよい。加工助剤は、公知の方法でゴム母材中への無機充填剤の分散を向上させ、組成物の粘度を低下させることで、原料状態での加工を容易にすることができるもので、該加工助剤としては、例えば、アルキルアルコキシシラン類（なかでもアルキルトリエトキシシラン）等の加水分解性シラン類、ポリオール類、ポリエーテル類（例えば、ポリエチレングリコール）、第一、第二もしくは第三アミン類（例えば、トリアルカノールアミン）、ヒドロキシ化POSもしくは加水分解性POS、例えば、 γ -ジヒドロキシポリオルガノシロキサン（なかでも、 γ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン）、又はステアリン酸等の脂肪酸が挙げられる。

本組成物は、当業者には周知の、連続して２段階の調製ができる適切な混合機で製造する。第１段階は、最高温度が110 と190 の間、好ましくは130 と180 の間まで上がる高温での熱機械加工又は混練（「非生産的」（non-productive）段階）で、その後、通常

は110 未満、例えば40 と100 の間の温度に低下させた機械的加工（「生産的」段階）の第2の段階が続き、第2の仕上げ段階で、架橋系が混入される。

【0018】

オフロード用タイヤのトレッド組成物の調製方法は以下の工程を有する。

第1工程中、少なくとも1種の充填剤をエラストマーに混合し、最高温度が110 と190 の間に達するまで、すべての原料を一度又は何度かにわけて熱機械的に混練する（この調製段階は「非生産的」段階と解される）。

引き続き第2工程中に架橋系を混合して、最高温度110 未満ですべての材料を混練する（この調製段階は「生産的」段階と解される）。

上記2つの工程は同じ1つの混合機で連続的に行うことができる。或は、温度を100 未満に下げる工程で分断してから最終工程を第2の混合機で行うこともできる。

一例であるが、非生産的段階を単一の熱機械的工程で行う。この段階では、まず最初に必要な基本成分のすべて（エラストマー、充填剤及び任意の加工助剤）を標準的な密閉式混合機などの適当な混合機に導入し、次に、例えば1～2分間混練した後、他の添加剤、任意で添加する被覆剤又は加工助剤など、架橋系をのぞいたものを続けて導入する。こうして得られた混合物を冷却した後、開放形ロール機等の開放式混合機に架橋系を混入して低温（例えば40 と100 の間）に保つ。混合物を合体して（生産的段階）、数分、例えば2分から15分の間混合する。

【0019】

次いで、こうして得られた最終組成物のカレンダー処理を行う。特に、実験室での特性表示用の場合はカレンダー処理で板状又はブラック状にする。或は、土木工事用のタイヤのトレッドとして使用可能なゴムのエレメント状に押出加工する。

架橋（又は加硫、硬化）は、通常110 と200 の間の温度で、時間は様々であるが5分と500分の間で十分な時間をかけて、とりわけ硬化温度、使用した加硫方法、組成物の架橋反応速度の関数を考慮して行う。

本発明は前記ゴム層に関するが、「未加工」の状態（即ち、硬化前）と「硬化後」又は加硫後の状態（即ち加硫を行った後）のいずれの状態も含む。

また、本発明は、前述の調製方法に関する。好ましくは、本発明は、前記で定義した方法であって、熱機械的混練と架橋系の混和との間で、混合した生成物を100 以下に冷却する方法に関する。

【0020】

III - 実施例

III-1 . ゴム組成物の特性表示

剪断動力学的特性

動力学的特性は、規格ASTM D5992-96に準じて粘度分析器（Metravib VA4000）で測定する。加硫後の組成物の試料（高さ4 mm、断面積400mm²の円筒形試験片）に、周波数10Hz、温度60 と100 で単純な交互正弦剪断応力を与えた時の反応を記録する。ひずみ振幅掃引（strain amplitude sweep）を、0.1～100%（アウトワードサイクル（outward cycle））、次に100～0.1%（リターンサイクル（return cycle））まで行う。使用した結果は、複素動的剪断弾性率 G^* 及び損失係数 $\tan(\delta)$ である。50%歪みの G^* の値と、 $\tan(\delta)_{\max}$ を示す動的損失率をリターンサイクル時に記録する。

読み取りやすくするために、結果は100を基準とし、コントロールを100とする。100未満の結果は値が減少したことを示し、100を超える結果は値が増加したことを示す。

III-2 . 組成物の実施例

以下に示す実施例は、前述のようにして調製する。これらの組成を、単位はphrで表1に示す。

【0021】

【表 1】

組成物	C1	C2
NR (1)	100	60
Sn-SBR (2)	0	40
シリカ (3)	15	15
カーボンブラック (4)	40	40
酸化防止剤 (5)	1.5	1.5
加工助剤 (6)	2	2
ZnO	3	3
ステアリン酸	1	1
硫黄	1.9	1.9
促進剤	1.2	1.2

10

【0022】

(1) 天然ゴム

(2) 低スチレン含有Sn-SBR：スチレン含量が15.5%、1,2-含量が24%。

(3) Ultrasil VN3SPシリカ (Evonik社)

(4) N115 (Cabot社)

20

(5) 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社)

(6) ポリエチレングリコール、Carbowax 8000 (Dow Corning社)

組成物C1はコントロールの組成物である。これは天然ゴムのみを含有する。本発明の組成物C2は、天然ゴムと低スチレン含有スズ官能化ブタジエン/スチレン共重合体との混合物を含む。この2つは、エラストマーの性質において互いに異なる。

III-3. 組成物の特性

上記の組成物の特性を下記表2に示す。

【0023】

【表 2】

30

組成物	C1	C2
100℃、50%歪みの G^* の値 (100を基準)	100	123
100℃の $\tan(\delta)_{\max}$ (100を基準)	100	86
60℃、50%歪みの G^* の値 (100を基準)	100	124
60℃の $\tan(\delta)_{\max}$ (100を基準)	100	84

40

【0024】

組成物C1及びC2を比較すると、イソブレンエラストマーの一部をブタジエン/スチレン共重合体に替えたことで、組成物C2の剛性は20%を超える増加(60及び100での50%歪みの G^*)が可能となり、ヒステリシス(60及び100における $\tan(\delta)$)は約15%減少する。

このため、本発明のタイヤのトレッド組成物により、組成物のヒステリシスは低下させながら、剛性を上げることで耐摩耗性を向上させることができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/067686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L7/00 C08L15/00 B60C1/00 C08C19/44 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L B60C C08C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EP0-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200566 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-642813 XP002667454, & JP 2005 232407 A (BRIDGESTONE CORP) 2 September 2005 (2005-09-02) abstract	1-18
A	DATABASE WPI Week 201101 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-Q37124 XP002667455, & WO 2010/143633 A1 (BRIDGESTONE CORP) 16 December 2010 (2010-12-16) abstract	1-18
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 October 2012		26/10/2012
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		Authorized officer
		Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/067686

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 200159 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-533821 XP002667456, & KR 2001 0017712 A (KUMHO EXPRESS CO LTD) 5 March 2001 (2001-03-05) abstract -----</p>	1-18
A	<p>EP 1 125 766 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 22 August 2001 (2001-08-22) claim 1; example II; table 3 -----</p>	1-18
A	<p>US 2004/192825 A1 (ZANZIG DAVID JOHN [LU] ET AL) 30 September 2004 (2004-09-30) paragraphs [0075] - [0079]; claim 1; example II; tables 1-4 -----</p>	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/067686

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2005232407 A	02-09-2005	NONE	

WO 2010143633 A1	16-12-2010	NONE	

KR 20010017712 A	05-03-2001	NONE	

EP 1125766 A1	22-08-2001	BR 0100311 A	09-10-2001
		EP 1125766 A1	22-08-2001
		US 6465560 B1	15-10-2002

US 2004192825 A1	30-09-2004	BR PI0400263 A	28-12-2004
		DE 602004009974 T2	18-09-2008
		EP 1459907 A1	22-09-2004
		US 2004192825 A1	30-09-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/067686

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L7/00 C08L15/00 B60C1/00 C08C19/44 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L B60C C08C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 200566 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-642813 XP002667454, & JP 2005 232407 A (BRIDGESTONE CORP) 2 septembre 2005 (2005-09-02) abrégé -----	1-18
A	DATABASE WPI Week 201101 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-Q37124 XP002667455, & WO 2010/143633 A1 (BRIDGESTONE CORP) 16 décembre 2010 (2010-12-16) abrégé ----- -/--	1-18
<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 indiquées en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
19 octobre 2012		26/10/2012
Nom 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

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/067686

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	DATABASE WPI Week 200159 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-533821 XP002667456, & KR 2001 0017712 A (KUMHO EXPRESS CO LTD) 5 mars 2001 (2001-03-05) abrégé -----	1-18
A	EP 1 125 766 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 22 août 2001 (2001-08-22) revendication 1; exemple II; tableau 3 -----	1-18
A	US 2004/192825 A1 (ZANZIG DAVID JOHN [LU] ET AL) 30 septembre 2004 (2004-09-30) alinéas [0075] - [0079]; revendication 1; exemple II; tableaux 1-4 -----	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/067686

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2005232407 A	02-09-2005	AUCUN	
WO 2010143633 A1	16-12-2010	AUCUN	
KR 20010017712 A	05-03-2001	AUCUN	
EP 1125766 A1	22-08-2001	BR 0100311 A EP 1125766 A1 US 6465560 B1	09-10-2001 22-08-2001 15-10-2002
US 2004192825 A1	30-09-2004	BR PI0400263 A DE 602004009974 T2 EP 1459907 A1 US 2004192825 A1	28-12-2004 18-09-2008 22-09-2004 30-09-2004

フロントページの続き

(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, RS, 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, BN, 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, PA, 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

(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 100123766

弁理士 松田 七重

(72)発明者 ジョセフ オレリー

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 マニユファク
チュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン ディージーディーノピーアイ - エフ
3 5

F ターム(参考) 4J002 AC011 AC061 AC112 DA027 DA036 DJ007 DJ016 DJ017 DJ037 DJ047
DJ057 DL007 FA017 GN01