

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7470122号
(P7470122)

(45)発行日 令和6年4月17日(2024.4.17)

(24)登録日 令和6年4月9日(2024.4.9)

(51)国際特許分類		F I	
B 6 0 C	1/00 (2006.01)	B 6 0 C	1/00 A
B 6 0 C	11/00 (2006.01)	B 6 0 C	11/00 C
C 0 8 K	3/013(2018.01)	B 6 0 C	11/00 B
C 0 8 L	23/08 (2006.01)	C 0 8 K	3/013
C 0 8 K	3/36 (2006.01)	C 0 8 L	23/08
請求項の数 9 (全23頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-536274(P2021-536274)	(73)特許権者	514326694
(86)(22)出願日	令和1年12月10日(2019.12.10)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(65)公表番号	特表2022-514717(P2022-514717		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2月14日(2022.2.14)		フェラン プラス デ カルム ドゥショー
(86)国際出願番号	PCT/FR2019/052998		2 3
(87)国際公開番号	WO2020/128226	(74)代理人	100094569
(87)国際公開日	令和2年6月25日(2020.6.25)		弁理士 田中 伸一郎
審査請求日	令和4年11月17日(2022.11.17)	(74)代理人	100103610
(31)優先権主張番号	1873881		弁理士 ▲吉▼田 和彦
(32)優先日	平成30年12月21日(2018.12.21)	(74)代理人	100109070
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		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】 タイヤ用トレッド

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

回転軸と、前記回転軸に垂直な正中面とを有するとともに、2つのビード(4)と、前記ビードに接続された2つのサイドウォール(3)と、クラウン補強体(6)を用いて前記2つのサイドウォールの端部に接続されたクラウン(2)と、半径方向外側のトレッドとを備える乗用車用タイヤ(1)であって、

前記トレッドは、1つの中央部分と2つの側方部分という少なくとも3つの部分に軸方向に分離されており、前記側方部分のゴム組成物は、エチレンと1,3-ジエンとのコポリマーを50phr超と、補強用充填剤と、可塑化系とを含み、前記1,3-ジエンは1,3-ブタジエン又はイソプレンであり、前記コポリマー中の前記エチレン単位は、前記コポリマーの全モノマー単位の50モル%超を占めることを特徴とし、ここでphrはエラストマー100質量部当たりの質量部を意味し、及び

前記トレッドは、側方面及び前記タイヤの走行中に道路と接触することが意図される接触面を有する複数のトレッドパターン要素と、各々向かい合う隣接するトレッドパターン要素の側方面によって区切られ且つ基底部によって区切られた複数の周方向溝と、を備え、

前記中央部分は、前記タイヤの正中面の両側で前記複数の周方向溝を超えて軸方向に伸びるか、又は、前記中央部分は、前記タイヤの正中面の少なくとも片側で、軸方向に最も外側の周方向溝まで軸方向に伸びる、乗用車用タイヤ(1)。

【請求項 2】

前記中央部分が、軸方向に最も外側の周方向溝まで軸方向に伸びるとき、前記中央部分は

、前記タイヤの正中面の両側で、軸方向に最も外側の周方向溝まで軸方向に伸びる、請求項 1 に記載のタイヤ (1) 。

【請求項 3】

前記中央部分は、前記タイヤの正中面の両側で、軸方向に最も外側の周方向溝まで軸方向に伸び、前記中央部分は前記周方向溝の基底部を含む、請求項 1 ～ 2 のいずれか一項に記載のタイヤ (1) 。

【請求項 4】

前記トレッドは、半径方向内側の第 1 層 C 1 と半径方向外側の第 2 層 C 2 とを含み、前記第 1 層 C 1 の側方部分は前記側方部分を構成し、前記第 2 層 C 2 は前記中央部分を構成する、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のタイヤ (1) 。

10

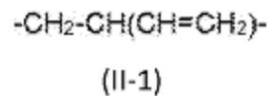
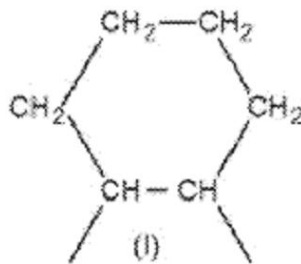
【請求項 5】

前記 1, 3 - ジエンは、1, 3 - ブタジエンである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のタイヤ (1) 。

【請求項 6】

前記コポリマーは、下記のような式 (I) の単位若しくは式 (I I - 1) の単位、又は式 (I) の単位と式 (I I - 1) の単位：

【化 1】



20

を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のタイヤ (1) 。

【請求項 7】

前記コポリマー中の式 (I) の単位及び式 (I I - 1) の単位のモル百分率、それぞれ o 及び p が、以下の数式 (式 1)：

30

$$0 < o + p \leq 25 \quad (\text{式 1})$$

を満足し、 o 及び p は、前記コポリマーの全てのモノマー単位に基づいて計算される、請求項 6 に記載のタイヤ (1) 。

【請求項 8】

前記側方部分のゴム組成物の補強用充填剤は、シリカを含む補強用充填剤を 35 ～ 100 phr 含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 9】

前記側方部分のゴム組成物の動的剪断弾性率と前記中央部分のゴム組成物の動的剪断弾性率との間の比 K は、1.1 超であり、前記動的剪断弾性率は、0.7 MPa の印加応力及び 10 Hz の周波数において、温度掃引中に 60 で測定される、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のタイヤ (1) 。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、車両用タイヤ、特に、車両用タイヤのトレッドである。

【背景技術】

【0002】

タイヤは、回転軸に関して回転対称を示す幾何学的形状を有しているため、タイヤの幾何学的形状は、タイヤの回転軸を含む子午線面で概ね記載される。所与の子午線面に関し、半径方向、軸方向、及び周方向はそれぞれ、タイヤの回転軸に垂直な方向、タイヤの

50

回転軸に平行な方向、及び子午線面に垂直な方向を表す。「半径方向に」、「軸方向に」及び「周方向に」という表現は、それぞれ「半径方向において」、「軸方向において」及び「周方向において」を意味する。

「それぞれ、半径方向内側、及び半径方向外側の」は、「それぞれ、タイヤの回転軸により近い、及びより遠い」を意味すると理解される。「それぞれ、軸方向内側、及び軸方向外側の」は、「それぞれ、タイヤの赤道面により近い、及びより遠い」を意味すると理解され、タイヤの赤道面は、タイヤのトレッド面の中央を通過し、タイヤの回転軸に垂直な平面 E P である。

トレッドは、トレッド表面を介して地面と接触することが意図されたタイヤの一部で、半径方向には底面からトレッド表面まで伸び、軸方向にはトレッドの軸方向幅を定める第 1 のトレッド端から第 2 のトレッド端まで伸び、周方向にはタイヤの全周にわたって伸びている。トレッドには、タイヤが乗用車又は大型車両のいずれに装着されることを意図するかにかかわらず、特に、種々の主溝、縦溝又は周方向溝、横溝又は斜め溝によって区切られたパターン要素又は要素ブロックを含むトレッドパターンが設けられており、要素ブロックは、種々のより細かいスリット又はサイブも含むことができる。溝は、濡れた地面を走行する際に排水するための流路を形成する。

ラジアルタイプのタイヤは、トレッドの半径方向内側に、クラウン補強体と、クラウン補強体の半径方向内側のラジアルカーカス補強体とからなる補強体を備える。クラウン補強体は、ゴム混合物で被覆された互いに平行な補強要素又は補強材からなる、少なくとも 1 つのクラウン層を備える。ラジアルカーカス補強体は、ゴム混合物で被覆された、互いに平行で実質的に半径方向を向く（即ち、周方向との角度が 85° と 95° との間である）補強材からなる、少なくとも 1 つのカーカス層を備える。

【0003】

タイヤトレッドのゴム組成物は、走行する地面との接触に関して性能が適合されており、これはタイヤの摩耗規制に合致する。タイヤのトレッドは、そのタイヤの転がり抵抗の大部分を担う。この寄与は、当然、タイヤの設計に応じて大きく変動し得るが、約 50 % のオーダーに達し得る。

通常は、特に転がり抵抗を最小にするために、例えば低ヒステリシスの下層を導入して、タイヤのクラウン補強体のプライに最も近い材料を調節する。下層は、タイヤの規定寿命の間、走行中の地面と接触しないことに注意する必要がある。

トレッドの材料を更に適合させることもできる。トレッドの幅方向に 2 種類のゴム組成物が存在してもよい。欧州特許第 2 5 9 4 4 1 3 号明細書 (B 1) は、1 つの中央部分と 2 つの側方部分とを有するこのようなトレッドを示し、タイヤの転がり抵抗及び取扱性を最適化するために、側方部分のゴム混合物は、中央部分よりも低い引張動的弾性率及びヒステリシスを有する。

トレッドの転がり抵抗と耐摩耗性との間の性能面の妥協は、50 モル % 超のエチレン単位を含有するエチレンと 1, 3 - ブタジエンとのコポリマーをゴム組成物に導入することで改善されている。例えば、国際公開第 2 0 1 4 / 1 1 4 6 0 7 号 (A 1) を参照できる。しかし、このような組成物では、特に乗用車で、トレッドに最適なグリップ性能を与えることができなくなる。

タイヤのグリップ性能は、走行している地面上のトレッドの接触面積を増大することで改善できることが公知である。1 つの解決策は、高度に変形可能なトレッド、特に、走行面と接触することが意図されるトレッドの表面を構成する高度に変形可能なゴム組成物の使用である。非常に柔軟なゴム組成物の使用は、なおもグリップに有利ではあるが、タイヤの取扱性の低下招き得る。

取扱性の改善には、トレッドの剛性の増大が望ましいことが公知であり、このトレッドの剛化は、例えばこれらのトレッドの成分であるゴム組成物中の補強用充填剤の含有量を増やすことによって、又は特定の補強樹脂をこれらのトレッドの成分であるゴム組成物中に添合することによって、得ることができる。しかし、概して、これらの解決策は、転がり抵抗の劣化を伴い得ることから、必ずしも満足できるとは限らない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

取扱性とグリップという2つの矛盾する要求に適合するための1つの解決策は、国際公開第02/10269号及び国際公開第2012/084599号に記載のように、トレッドのゴム組成物の順応の現象によって剛性勾配を作ることを含む。この順応現象により、タイヤの回転中にトレッドが受ける変形の影響下で、トレッドの表面においてゴム組成物の剛性が低下し得る。このトレッドの表面における剛性の低下は、トレッドの内側では全く又はほとんど起こらず、その結果トレッドの表面よりも高レベルの剛性が維持される。

グリップ性能、取扱性能及び転がり抵抗性能を改善するための上記の技術的解決策は、概して、50%を大幅に超えるジエンのモル含有量を特徴とする高不飽和ジエンエラストマーに関して記載されている。

10

エチレンと1,3-ブタジエンとのコポリマーを含むゴム組成物は、5~10phrの可塑化樹脂を導入することでその加工性が改善されることが、特開2013-185048号公報に記載されている。コポリマー中のエチレンのモル含有量が50%を大幅に下回るだけでなく、グリップ性能も取り扱われていない。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

従って、ゴム組成物中のエチレンのモル含有量が50%を超える共役ジエンコポリマーをタイヤトレッドに使用することには利益があり、トレッドのグリップ性能の改善も必要である。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

出願人は、努力を続けて、高飽和ジエンエラストマーと特定の可塑化系とをタイヤトレッド用のゴム組成物に併用することで、タイヤのグリップ性能を改善できることを見出した。本発明の特定の実施形態は、グリップと転がり抵抗との間の性能面の妥協を改善する効果さえある。本発明の他の特定の実施形態は、グリップと取扱性との間の性能面の妥協の改善も可能にする。

【 0 0 0 7 】

本発明の1つの主題は、回転軸と、該回転軸に垂直な正中面とを有するとともに、2つのビードと、該ビードに接続された2つのサイドウォールと、クラウン補強体を用いて2つのサイドウォールに接続されたクラウンと、半径方向外側のゴムトレッドとを備えるタイヤであって、該トレッドは、1つの中央部分と2つの側方部分という3つの部分に軸方向に分離されている、タイヤである。このタイヤは、側方部分のゴム組成物が、エチレンと1,3-ジエンとのコポリマーを50phr超と、補強用充填剤と、可塑化系とを含み、1,3-ジエンは1,3-ブタジエン又はイソプレンであり、コポリマー中のエチレン単位は、コポリマーの全モノマー単位の50モル%超を占めることを特徴とする。

30

上記の2つの側方部分の特定のゴム組成物は、タイヤの耐摩耗性の改善、特にタイヤのショルダー上の摩耗パターンの改善を可能にする。更に、走行中のタイヤの転がり抵抗の低下も可能にする。

第1の変形によると、トレッドは、側方面及びタイヤ走行中に道路と接触することが意図される接触面を有する複数のトレッドパターン要素と、各々向かい合う隣接するトレッドパターン要素の側方面によって区切られ、且つ基底部によって区切られた複数の周方向溝と、を備え、中央部分はタイヤの正中面の両側で複数の周方向溝を超えて軸方向に伸び、該中央部分は上記周方向溝の基底部を含む。

40

第2の変形によると、トレッドは、側方面及びタイヤ走行中に道路と接触することが意図される接触面を有する複数のトレッドパターン要素と、各々向かい合う隣接するトレッドパターン要素の側方面によって区切られ、且つ基底部によって区切られた複数の周方向溝と、を備え、中央部分は、タイヤの正中面の少なくとも片側、好ましくはタイヤの正中面の両側で、軸方向に最も外側の周方向溝まで軸方向に伸びる。

【 0 0 0 8 】

50

有利な１つの実施形態によると、トレッドは、半径方向内側の第１層Ｃ１と半径方向外側の第２層Ｃ２とを含み、第１層Ｃ１の側方部分はトレッドの側方部分を構成し、第２層Ｃ２はトレッドの中央部分を構成する。

トレッドの側方部分のゴム組成物は、第２のエラストマー、好ましくはジエンエラストマーを含んでもよく、即ち、ジエンモノマー単位を含む。第２のエラストマーの含有量は、好ましくは３０ｐｈｒ未満であり、非常に好ましくは１０ｐｈｒ未満である。

第２のエラストマーは、ポリブタジエン、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、及びこれらのエラストマーの混合物からなる群から選択される高不飽和ジエンエラストマーとすることができる。

有利には、エチレンと１，３－ジエンとのコポリマーは、トレッドの側方部分のゴム組成物の唯一のエラストマーである。

10

【０００９】

本発明のタイヤの１つの変形実施形態によると、トレッドの中央部分のゴム組成物は、エチレンと１，３－ジエンとのコポリマーを５０ｐｈｒ未満と、補強用充填剤と、可塑化系とを含み、１，３－ジエンは１，３－ブタジエン又はイソプレンであり、コポリマー中のエチレン単位は、コポリマーの全モノマー単位の５０モル％超を占める。

優先的には、トレッドの側方部分のゴム組成物の動的剪断弾性率とトレッドの中央部分のゴム組成物の動的剪断弾性率との間の比Ｋは、１．１超、好ましくは１．２超であり、動的剪断弾性率は、０．７ＭＰａの印加応力及び１０Ｈｚの周波数において、温度掃引中に６０で測定される。

20

このトレッドの側方部分と中央部分との間の弾性率の比は、側方部分がタイヤのトレッド及びクラウンを剛化することを可能にする。これは、タイヤの取扱性を改善する。

優先的には、Ｋは２．５未満であり、非常に優先的には１．５以下である。

側方部分の動的剪断弾性率は、好ましくは１Ｍｐａと２．５ＭＰａとの間である。

上記のような比又は上記のような動的弾性率の値を超えると、タイヤのグリップ性能が低下し得る。

【００１０】

本発明の特徴は、以下の添付図面を用いてより良く理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

30

【図１】本発明の一実施形態によるタイヤのクラウンを通る半径方向断面を非常に概略的に（特定の縮尺で描かずに）示す。

【図２】図１のタイヤクラウンの変形実施形態を示す。

【図３】本発明によるタイヤクラウンの別の実施形態を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

図１は、空気タイヤ又は本発明の一実施形態によるタイヤ１のクラウン２の半径方向断面を概略的に示す。

図１は、軸方向Ｘ、周方向Ｃ及び半径方向Ｚ、更には正中面ＥＰ（２つのビードの中間に位置し、タイヤのクラウン補強体の中央を通過する、タイヤの回転軸に垂直な平面）を示す。

40

このタイヤ１は、クラウン補強体又はベルト３によって補強されたクラウン２と、２つのサイドウォール（非表示）と、２つのビード（非表示）とを含み、ビードの各々がビードワイヤー（非表示）で補強されている。クラウン補強体３は、半径方向外部にゴムトレッド７が載っている。カーカス補強体４は、クラウン補強体３の半径方向内側に配置され、各ビード内に固定され、一方のビードから他方のビードまで延びる。それ自体公知のやり方で、カーカス補強体４は、「ラジアル」コードとして知られる、例えば織物又は金属のコードで補強された少なくとも１つのプライで出来ており、つまり、これらのコードは互いに実質的に平行に配置され、一方のビードから他方のビードまで延びて、周方向正中面ＥＰと８０°と９０°との間の角度を形成する。気密層５は、カーカス補強体４を基準

50

にして半径方向に内側で、一方のビードから他方のビードまで延びる。

図1のトレッド6の断面は、5つのトレッドパターン要素を示し、そのうち3つはクラウンの中央部にある中央トレッドパターン要素7であり、2つは軸方向側方のクラウンのショルダーにあるショルダートレッドパターン要素8である。各溝はトレッドパターン要素に隣接する2つの相対する側方面9と、溝基底部12とを有する。図1の例において、トレッドの中央部分15は、正中面EPの両側で周方向溝11を超えて軸方向に延びる。従って、トレッド6の2つの側方部分16は、2つのショルダートレッドパターン要素8の軸方向外側部分を構成する。

参考として、クラウン補強体の軸方向端部に相当する点Aを見ると、ショルダートレッドパターン要素8の軸方向幅は Lep である。ショルダートレッドパターン要素8の接触面10上の軸方向幅は、新しい状態のとき d である。好ましくは、 d/Lep 比は $1/3$ 超である。図1の左側のショルダートレッドパターン要素8aに示す例では、この比はトレッドの摩耗と共に増大する。図1の右側に示した変形のショルダートレッドパターン要素8bにおいて、中央部分と側方部分との間の区切りは、回転軸から半径方向に遠くに動いたときに、正中面に近づく方に動くようになっている。この変形は、ショルダートレッドパターン要素8bの剪断剛性の維持を可能にし、トレッド摩耗時に実質的に一定とする。

10

図2に示す第2の変形によると、トレッドの中央部分は、タイヤの正中面EPの両側で、軸方向に最も外側の周方向溝11まで軸方向に延びる。この変形では、ショルダートレッドパターン要素8の全体がトレッドの側方部分を構成する。中央部分のゴム組成物は、側方部分よりも動的剛性が低く、溝の基底部の成型がよりロバストであることから、溝の基底部がトレッドの中央部分であることは有利である。これが、図2に示されている。

20

図3に示された実施形態によると、トレッドは、半径方向内側の第1層C1と半径方向外側の第2層C2とを有する。第1層C1は、トレッドパターン要素8aからトレッドパターン要素8bまで、トレッドの軸方向幅全体にわたって連続している。この例では、第1層C1の側方部分はトレッドの側方部分16を構成し、第2層C2はトレッドの中央部分15を構成する。

図1～3は、側方部分と中央部分との2つのゴム混合物の間の動的弾性率の比が 1.1 超、好ましくは 1.2 超であるときの、タイヤのトレッド及びクラウンの剛化の効果を明らかに示す。トレッド表面が側方部分の大部分であるときにタイヤのグリップを低下させないように、比は 2.5 を超えないこと、非常に優先的には 1.5 を超えないことが好ましい。

30

【0013】

以下において、「aとbとの間」という表現で示される値の任意の間隔は、「a」より大きく「b」より小さい値の範囲を表す（即ち、限界値a及びbは除外される）。一方、「a～b」という表現で示される値の任意の間隔は、「a」から「b」までの値の範囲を意味する（即ち、厳密な限界値a及びbを含む）。略語「phr」は、エラストマー（複数のエラストマーが存在する場合は、エラストマーの合計の）100質量部当たりの質量部を意味する。

本特許出願において「エラストマーのモノマー単位の全て」又は「エラストマーのモノマー単位の総量」は、重合によるエラストマー鎖へのモノマー挿入の結果得られるエラストマーの構成繰返し単位の全てを意味する。特記のない限り、高飽和ジエンエラストマー中のモノマー単位又は繰返し単位は、コポリマーのモノマー単位を基準として計算した、即ちエラストマーの全モノマー単位を基準として計算した、モル百分率として与えられる。

40

【0014】

本発明で述べる化合物は、化石由来でもバイオベース由来でもよい。後者の場合、化合物は、部分的に又は全体的に、バイオマスに由来するか、又はバイオマスに由来する再生可能原料から得ることができる。特に、エラストマー、可塑剤、充填剤等が関係する。

本発明の目的に有用なエチレンと1,3-ジエンとのコポリマーは、好ましくはエチレンの重合から得られるエチレン単位を含むランダムエラストマーである。公知のように、「エチレン単位」という表現は、エラストマー鎖へのエチレンの挿入から得られる - (C

50

$\text{H}_2 - \text{C} \text{H}_2$) - 単位を指す。エチレンと 1, 3 - ジエンとのコポリマーにおいて、エチレン単位は、コポリマーのモノマー単位の 50 モル% 超を占める。好ましくは、コポリマー中のエチレン単位は、コポリマーのモノマー単位の 60 モル% 超、有利には 70 モル% 超を占める。優先的な変形を含めた本発明の実施形態のいずれか 1 つによると、高飽和ジエンエラストマーは、優先的には多くともエチレン単位の 90 モル% を占める。

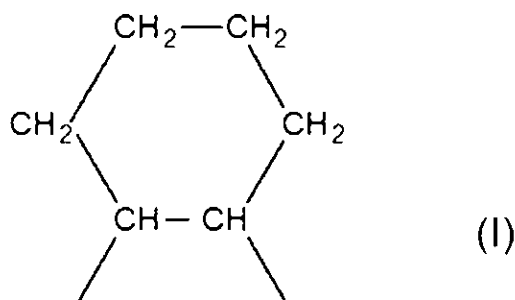
本発明の目的に有用なコポリマーは、以下で「高飽和ジエンエラストマー」の名称でも呼ばれ、1, 3 - ジエンの重合から得られる 1, 3 - ジエン単位も含み、該 1, 3 - ジエンは 1, 3 - ブタジエン又はイソプレンである。公知のように、用語「1, 3 - ジエン単位」は、イソプレンの場合 1, 4 付加、1, 2 付加又は 3, 4 付加による 1, 3 - ジエン挿入の結果得られる単位を指す。好ましくは、1, 3 - ジエンは 1, 3 - ブタジエンである。

10

【0015】

本発明の第 1 の実施形態によると、エチレンと 1, 3 - ジエンとのコポリマーは、式 (I) の単位を含む。コポリマーのモノマー単位としての飽和 6 員環単位、式 (I) の 1, 2 - シクロヘキサンジイルの存在は、ポリマー鎖の成長中にエチレン及び 1, 3 - ブタジエンの一連の非常に特別な挿入の結果生じ得る。

【化 1】

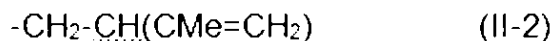
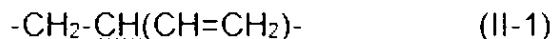


20

本発明の第 2 の優先的な実施形態によると、エチレンと 1, 3 - ジエンとのコポリマーは、式 (II - 1) 又は (II - 2) の単位を含む。

30

【化 2】



本発明の第 3 の優先的な実施形態によると、エチレンと 1, 3 - ジエンとのコポリマーは、式 (I) 及び式 (II - 1) の単位を含む。

40

本発明の第 4 の実施形態によると、高飽和ジエンエラストマーは式 (I) の単位を含まない。この第 4 の優先的な実施形態によると、エチレンと 1, 3 - ジエンとのコポリマーは、好ましくは式 (II - 1) 又は (II - 2) の単位を含む。

【0016】

好ましくは、高飽和ジエンエラストマーは、1, 4 付加による 1, 3 - ジエン挿入から得られる単位、即ち、1, 3 - ジエンが 1, 3 - ブタジエンのときは式 $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ 、又は 1, 3 - ジエンがイソプレンのときは式 $-\text{CH}_2 - \text{CMe} = \text{C} - \text{CH}_2 -$ の単位を含む。

高飽和ジエンエラストマーは、式 (I) の単位又は式 (II - 1) の単位を含み、さもなければ式 (I) の単位及び式 (II - 1) の単位を含み、高飽和ジエンエラストマー中

50

の式 (I) の単位及び式 (II-1) の単位のもル百分率 (それぞれ o 及び p) は、好ましくは以下の数式 (式 1)、より優先的には数式 (式 2) を満足し、 o 及び p は、高飽和ジエンエラストマーの全てのモノマー単位を基準として計算される。

$$0 < o + p \leq 2.5 \quad (\text{式 1})$$

$$0 < o + p < 2.0 \quad (\text{式 2})$$

第 1 の実施形態、本発明の第 2 の実施形態、第 3 の実施形態、及び第 4 の実施形態、及びこれらの優先的変形によると、高飽和ジエンエラストマーは、優先的にはランダムコポリマーである。

【0017】

高飽和ジエンエラストマー、特に第 1 の実施形態によるもの、第 2 の実施形態によるもの、第 3 の実施形態によるもの、及び第 4 の実施形態によるものは、当業者に公知の種々の合成方法によって、特に、意図する高飽和ジエンエラストマーのミクロ構造に応じて、得ることができる。概して、上記エラストマーは、少なくとも 1, 3 - ジエン、好ましくは 1, 3 - ブタジエンとエチレンとの共重合によって、公知の合成方法に従って、特にメタロセン錯体を含む触媒系の存在下で、調製されてもよい。メタロセン錯体をベースとする触媒系に関して、該触媒系は、本出願人名義の欧州特許第 1092731 号明細書、国際公開第 2004/035639 号、国際公開第 2007/054223 号及び国際公開第 2007/054224 号に記載されている。高飽和ジエンエラストマーは、ランダムな場合を含めて、国際公開第 2017/093654 号 (A1)、国際公開第 2018/020122 号 (A1) 及び国際公開第 2018/020123 号 (A1) に記載されているようなプレフォーム型の触媒系を使用した方法によって調製されてもよい。

高飽和ジエンエラストマーは、そのミクロ構造又はマクロ構造が互いに異なるエチレンと 1, 3 - ジエンとのコポリマーの混合物からなってもよい。

本発明の第 1 の実施形態、本発明の第 2 の実施形態、第 3 の実施形態、及び第 4 の実施形態によると、高飽和ジエンエラストマーは、好ましくはエチレンと 1, 3 - ブタジエンとのコポリマー、より優先的にはエチレンと 1, 3 - ブタジエンとのランダムコポリマーである。

【0018】

本発明の特定の一実施形態によると、エチレンと 1, 3 - ジエンとのコポリマーは、鎖末端に、シラノール又はアルコキシシラン官能である官能基 F1 を有する。この実施形態は、転がり抵抗の改善にも好都合である。

この実施形態によると、シラノール又はアルコキシシラン官能は、高飽和ジエンエラストマーの鎖の末端に位置する。本出願において、末端のうちの 1 つに存在するアルコキシシラン又はシラノール官能は、本出願における官能基 F1 と呼ばれる。好ましくは、該官能基は、高飽和ジエンエラストマーの末端単位に共有結合によって直接結合し、これは、官能基のケイ素原子が、高飽和ジエンエラストマーの末端単位の炭素原子に、共有結合で直接結合していることを意味する。官能基 F1 が直接結合した末端単位は、好ましくはエチレン単位又は式 (I) の 1, 2 - シクロヘキサジイル単位に結合したメチレンからなり、その Si 原子はメチレンに結合している。末端単位は、共重合によってコポリマー鎖に挿入された最後の単位を意味すると理解され、該単位の前に最後から 2 番目の単位があり、該単位の前の最後から 3 番目の単位がある。

【0019】

この実施形態の第 1 の代替形態によると、官能基 F1 は式 (III-a) のものであり、
【化 3】



- R1 記号は、同一でも異なってもよく、アルキルを表し、

- R2 記号は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素鎖又は化学官能基 F2

で置換された炭化水素鎖を表し；

- f は、0 ~ 2 の範囲の整数である。

式 (I I I - a) において、R 1 記号は、優先的には、多くとも 6 個の炭素原子を有するアルキル、より優先的にはメチル又はエチル、より優先的にはなおもメチルである。

3 - f が 1 より大きい場合、R 1 記号は有利には同一であり、特にメチル又はエチル、より具体的にはメチルである。

【 0 0 2 0 】

この実施形態の第 2 の変形によると、官能基 F 1 は式 (I I I - b) のものであり、

【 化 4 】



10

- R 2 記号は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素鎖又は化学官能 F 2 で置換された炭化水素鎖を表す。

式 (I I I - a) 及び (I I I - b) において R 2 記号で表される炭化水素鎖として、アルキル、特に 1 ~ 6 個の炭素原子を有するもの、優先的にはメチル又はエチル、より優先的にはメチルが挙げられる。

式 (I I I - a) 及び (I I I - b) において R 2 記号で表される化学官能 F 2 で置換された炭化水素鎖として、アルカンジイル鎖、特に多くとも 6 個の炭素原子を有するもの、非常に具体的には 1 , 3 - プロパンジイル基が挙げられ、アルカンジイル基は置換基の化学官能 F 2 を有する、即ち、アルカンジイル鎖の一つの原子価は官能 F 2、他の原子価はシラノール又はアルコキシシラン官能のケイ素原子に結合している。

20

式 (I I I - a) 及び (I I I - b) において、化学官能 F 2 は、飽和炭化水素基とは異なる基であって、化学反応に参与し得る基を意味すると理解される。好適となり得る化学官能としては、エーテル官能、チオエーテル官能、第一級、第二級又は第三級アミン官能、チオール官能、シリル官能が挙げられる。第一級若しくは第二級アミン、又はチオール官能は保護されていても保護されていなくてもよい。アミン及びチオール官能の保護基は、例えばシリル基、特にトリメチルシリル基又は tert - ブチルジメチルシリル基である。好ましくは、化学官能 F 2 は、第一級、第二級若しくは第三級アミン官能、又はチオール官能であり、第一級若しくは第二級アミン、又はチオール官能は保護基で保護されている又は未保護である。

30

好ましくは、R 2 記号は、同一でも異なってもよく、多くとも 6 個の炭素原子を有するアルキル又は多くとも 6 個の炭素原子を有するアルカンジイル鎖であって、式 (I I I - a) 及び (I I I - b) の化学官能 F 2 で置換されているものを表す。

【 0 0 2 1 】

官能基 F 1 としては、ジメトキシメチルシリル基、ジメトキシエチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジエトキシエチルシリル基、3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルジメトキシシリル基、3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルジエトキシシリル基、3 - アミノプロピルジメトキシシリル基、3 - アミノプロピルジエトキシシリル基、3 - チオプロピルジメトキシシリル基、3 - チオプロピルジエトキシシリル基、メトキシジメチルシリル基、メトキシジエチルシリル基、エトキシジメチルシリル基、エトキシジエチルシリル基、3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルメトキシメチルシリル基、3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルメトキシエチルシリル基、3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルエトキシメチルシリル基、3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルエトキシエチルシリル基、3 - アミノプロピルメトキシメチルシリル基、3 - アミノプロピルメトキシエチルシリル基、3 - アミノプロピルエトキシメチルシリル基、3 - アミノプロピルエトキシエチルシリル基、3 - チオプロピルメトキシメチルシリル基、3 - チオプロピルエトキシメチルシリル基、3 - チオプロピルメトキシエチルシリル基、及び 3 - チオプロピルエトキシエチルシリル基が挙げられる。

40

50

官能基 F 1 としては、エトキシ又はメトキシ官能を 1 つだけ含む上記の官能基のシラノール形態が挙げられ、該シラノール形態は、エトキシ又はメトキシ官能の加水分解から得ることができる。これに関して、ジメチルシラノール、ジエチルシラノール、3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルメチルシラノール、3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルエチルシラノール、3 - アミノプロピルメチルシラノール、3 - アミノプロピルエチルシラノール、3 - チオプロピルエチルシラノール及び 3 - チオプロピルメチルシラノール基が好適である。

官能基 F 1 として、官能基がアルコキシ又はシラノール形態のいずれであるかにかかわらず、上記のもの、及びシリル基、特にトリメチルシリル基又は t e r t - ブチルジメチルシリル基で保護された形態のアミン又はチオール官能を含むものが挙げられる。

好ましくは、官能基 F 1 は、式 (I I I - a) [式中、f は 1 に等しい] のものである。この優先的代替形態に関して、R 1 はメチル又はエチルである基、例えばジメトキシメチルシリル基、ジメトキシエチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジエトキシエチルシリル基、3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルジメトキシシリル基、3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルジエトキシシリル基、3 - アミノプロピルジメトキシシリル基、3 - アミノプロピルジエトキシシリル基、3 - チオプロピルジメトキシシリル基、及び 3 - チオプロピルジエトキシシリル基等が、特に非常に好適である。シリル基、特にトリメチルシリル基又は t e r t - ブチルジメチルシリル基で保護された、上記リストに記載の少なくとも 4 つの官能基を有するアミン又はチオール官能の保護形態も好適である。

より好ましくは、官能基 F 1 は、式 (I I I - a) [式中、f は 1 に等しく、R 1 はメチルである] のものである。この、より好ましい代替形態では、ジメトキシメチルシリル基、ジメトキシエチルシリル基、3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピルジメトキシシリル基、3 - アミノプロピルジメトキシシリル及び 3 - チオプロピルジメトキシシリル基、更にはトリメチルシリル又は t e r t - ブチルジメチルシリルで保護された 3 - アミノプロピルジメトキシシリル又は 3 - チオプロピルジメトキシシリルの保護形態のアミン又はチオール官能も、特に非常に好適である。

【 0 0 2 2 】

鎖末端に官能基 F 1 (シラノール又はアルコキシシラン官能) を有するエチレンと 1 , 3 - ジエンとのコポリマーは、P C T / F R 2 0 1 8 / 0 5 1 3 0 5 の番号で出願された特許出願、又は P C T / F R 2 0 1 8 / 0 5 1 3 0 6 の番号で出願された特許出願に記載の方法によって調製でき、該方法は、下記の工程 (a) 及び (b) と、必要に応じて (c) とを含む：

(a) 有機マグネシウム化合物とメタロセンとを含む触媒系の存在下でのモノマー混合物の共重合；

(b) 官能化剤と、工程 (a) で得られたポリマーとの反応；

(c) 必要に応じて、加水分解反応。

工程 (a) は、上記の非官能コポリマーを調製するために実施される共重合工程と共通であり、唯一の違いは、共重合反応の後に、コポリマーの官能化のための反応である工程 (b) が続くことである。

工程 (b) は、コポリマーを鎖末端で官能化するための、官能化剤と工程 (a) で得られたコポリマーとの反応を含む。官能化剤は、式 (I V) の化合物であって、

【 化 5 】



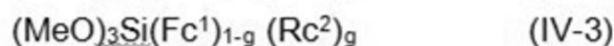
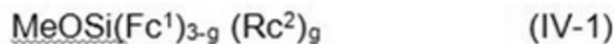
- F c 1 記号は、同一でも異なってもよく、アルコキシ基又はハロゲン原子を表し；
- R c 2 記号は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素鎖又は化学官能 F c 2 で置換された炭化水素鎖を表し；
- g は、0 ~ 2 の範囲の整数である。

F c 1 記号がアルコキシ基を表すとき、アルコキシ基は、好ましくはメトキシ又はエトキシである。F c 1 記号がハロゲン原子を表すとき、ハロゲン原子は好ましくは塩素である。

【 0 0 2 3 】

官能化剤は、式 (I V - 1)、式 (I V - 2)、式 (I V - 3)、又は式 (I V - 4) のものであってもよく、

【 化 6 】



10

- 式中、F c 1 及び R c 2 記号は、式 (I V) に定義されており；
- 式 (I V - 1) 及び (I V - 2) では、g は 0 ~ 2 の範囲の整数であり；
- 式 (I V - 3) では、g は 0 ~ 1 の範囲の整数である。

20

式 (I I I)、(I V - 1)、(I V - 2)、(I V - 3) 及び (I V - 4) において R c 2 記号で表される炭化水素鎖として、アルキル、好ましくは多くとも 6 個の炭素原子を有するアルキル、より優先的にはメチル又はエチル、更に好ましくはメチルが挙げられる。

式 (I V)、(I V - 1)、(I V - 2)、(I V - 3) 及び (I V - 4) において R c 2 記号で表される化学官能 F c 2 で置換された炭化水素鎖としては、アルカンジイル鎖、好ましくは多くとも 6 個の炭素原子を含むもの、より優先的には 1 , 3 - プロパンジイル基が挙げられ、アルカンジイル基は置換基の化学官能 F c 2 を有する、即ち、アルカンジイル鎖の一つの原子価は官能 F 2、他の原子価はシラノール又はアルコキシシラン官能のケイ素原子に結合している。

30

式 (I V)、(I V - 1)、(I V - 2)、(I V - 3) 及び (I V - 4) において、化学官能は、飽和炭化水素基とは異なる基であって、化学反応に關与し得る基を意味すると理解される。当業者は、化学官能 F c 2 は、重合媒体中に存在する化学種に関して化学的に不活性な基であることを理解する。化学官能 F c 2 は、例えば、第一級アミン、第二級アミン又はチオール官能の場合のように、保護形態であってもよい。化学官能 F c 2 としては、エーテル、チオエーテル、保護第一級アミン、保護第二級アミン、第三級アミン、保護チオール、及びシリル官能が挙げられる。好ましくは、化学官能 F c 2 は、保護第一級アミン官能、保護第二級アミン官能、第三級アミン官能又は保護チオール官能である。第一級アミン、第二級アミン及びチオール官能の保護基として、シリル基、例えばトリメチルシリル基及び t e r t - ブチルジメチルシリル基が挙げられる。

40

g は、好ましくは 0 以外であり、これは官能化剤が少なくとも 1 つの S i - R c 2 結合を含むことを意味する。

【 0 0 2 4 】

官能化剤として、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、(N , N - ジメチル - 3 - アミノプロピル) メチルジメトキシシラン、(N , N - ジメチル - 3 - アミノプロピル) メチルジエトキシシラン、(N , N - ジメチル - 3 - アミノプロピル) エチルジメトキシシラン、(N , N - ジメチル - 3 - アミノプロピル) エチルジエトキシシラン、3 - メトキシ - 3 , 8 , 8 , 9 , 9 - ペンタメチル - 2 - オキサ - 7 - チア - 3 , 8 - ジシラデカン、トリメトキシ

50

シメチルシラン、トリエトキシシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリエトキリエチルシラン、(N, N - ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(N, N - ジメチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、(N - (3 - トリメトキシシリル)プロピル) - N - (トリメチルシリル)シランアミン、(N - (3 - トリエトキシシリル)プロピル) - N - (トリメチルシリル)シランアミン、及び3, 3 - ジメトキシ - 8, 8, 9, 9 - テトラメチル - 2 - オキサ - 7 - チア - 3, 8 - ジシラデカン、好ましくはジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、(N, N - ジメチル - 3 - アミノプロピル)メチルジメトキシシラン、(N, N - ジメチル - 3 - アミノプロピル)エチルジメトキシシラン、3 - メトキシ - 3, 8, 8, 9, 9 - ペンタメチル - 2 - オキサ - 7 - チア - 3, 8 - ジシラデカントリメトキシシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、(N, N - ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(N - (3 - トリメトキシシリル)プロピル) - N - (トリメチルシリル)シランアミン、及び3, 3 - ジメトキシ - 8, 8, 9, 9 - テトラメチル - 2 - オキサ - 7 - チア - 3, 8 - ジシラデカン、より優先的にはトリメトキシシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、(N, N - ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、(N - (3 - トリメトキシシリル)プロピル) - N - (トリメチルシリル)シランアミン、及び3, 3 - ジメトキシ - 8, 8, 9, 9 - テトラメチル - 2 - オキサ - 7 - チア - 3, 8 - ジシラデカンの化合物が挙げられる。

10

官能化剤は、典型的には、工程(a)から得られる重合媒体に添加される。官能化剤は、典型的には、エラストマーの所望のマクロ構造に応じて当業者が選択したモノマーの変換度において、重合媒体に添加される。工程(a)は、概して、エチレン圧下で実施され、重合反応器の脱気は、官能化剤の添加前に実施されてもよい。官能化剤は、不活性且つ無水条件下で重合媒体に添加され、重合温度に維持される。典型的には、共触媒1モル当たり0.25 ~ 1.0モルの官能化剤、好ましくは共触媒1モル当たり2 ~ 4モルの官能化剤が使用される。

20

官能化剤は、官能化反応を可能にするのに十分な時間にわたって重合媒体に接触する。この接触時間は、反応媒体の濃度及び反応媒体の温度に応じて、当業者によって賢明に選択される。典型的には、官能化反応は、攪拌下、17 ~ 80 の範囲の温度において、0.01 ~ 24時間実施される。

【0025】

官能化されると、エラストマーは、特に反応媒体から単離することによって回収され得る。エラストマーを反応媒体から分離する技術は、当業者に周知であり、分離しようとするエラストマーの量、そのマクロ構造及び当業者が利用可能なツールに応じて、当業者によって選択される。例としては、メタノール等の溶媒中でエラストマーを凝固する技法、反応媒体の溶媒及び残留モノマーを、例えば減圧下で蒸発する技法がある。

30

官能化剤が式(IV)、(IV - 1)又は(IV - 2)のものであり、gが2に等しいとき、工程(b)の後に、鎖末端においてシラノール官能を有するエラストマーを形成するための加水分解反応がまた続いてよい。加水分解は、エラストマーを含有する溶液を工程(b)の終了時に除去する工程によって、当業者に公知のやり方で、実施されてもよい。

官能化剤が式(IV)、(IV - 1)、(IV - 2)、(IV - 3)又は(IV - 4)のものであるとき、gが0以外であるとき、及びRc2が保護形態の官能Fc2で置換された炭化水素鎖を表すとき、エラストマーの鎖の末端で官能を脱保護するために、工程(b)の後に加水分解が続いてもよい。加水分解反応は、官能を脱保護する工程であり、概して、脱保護しようとする官能の化学的性質に応じて、酸又は塩基媒体中で実施される。例えば、アミン又はチオール官能を保護しているシリル基、特にトリメチルシリル基又はtert - ブチルジメチルシリル基は、当業者に公知の方法で酸又は塩基媒体中で加水分解され得る。脱保護条件の選択は、脱保護しようとする基材の化学構造を考慮に入れて、当業者が賢明に実施する。

40

【0026】

工程(c)は、官能基をシラノール官能に変換することが望ましいか否か、又は保護さ

50

れた官能を脱保護することが望ましいか否かによって決まる任意の工程である。優先的には、工程(c)は、工程(b)の終了時に反応媒体からエラストマーを分離する前に、或いはこの分離段階と同時に、実施される。

【0027】

シラノール又はアルコキシシラン官能を有するか否かにかかわらず、エチレンと1,3-ジエンとのコポリマーの含有量は、50 phr超、優先的には70 phr超である。100 phrまでの残部は、任意のジエンエラストマー、例えば1,3-ブタジエンホモポリマー又はコポリマー、或いはイソプレンホモポリマー又はコポリマーであることができる。有利には、エチレンと1,3-ジエンとのコポリマーの含有量は100 phrである。ゴム組成物中のコポリマーの含有量が高いことは、転がり抵抗、耐摩耗性、グリップの間の性能面の妥協にとって、より好都合である。

10

【0028】

側方部分のゴム組成物の別の本質的特徴は、補強用充填剤と可塑化系とを含むことである。可塑化系は、好ましくは炭化水素ベースである。

有利には、補強用充填剤はシリカを含む。

補強用充填剤は、典型的にはナノ粒子からなり、その平均(質量平均)粒径が1マイクロメートル未満、概ね500 nm未満、通常は20 nmと200 nmとの間、特に、より優先的には20 nmと150 nmとの間である。

側方部分のゴム組成物における補強用充填剤の含有量は、有利には35 phr以上且つ100 phr以下、好ましくは50 phr以上且つ100 phr以下である。好ましくは、シリカは、補強用充填剤の50質量%超を占める。より優先的には、シリカは、補強用充填剤の85質量%超を占める。

20

使用されるシリカは、当業者に公知の任意の補強用シリカ、特に、BET比表面積及びCTAB比表面積の両方が450 m²/g未満、好ましくは30~400 m²/g、特に60~300 m²/gの範囲である、任意の沈降シリカ又はヒュームドシリカとすることができる。本開示において、BET比表面積は、「The Journal of the American Chemical Society」(Vol. 60, page 309, February 1938)に記載されているBrunauer-Emmett-Tellerの方法を使用したガス吸着によって、より詳細には2010年6月時点のNFISO規格5794-1, appendix E[多点(5点)容量法-ガス:窒素-真空下脱気:160 で1時間-相対圧力p/p₀範囲:0.05~0.17]から誘導した方法に従って、決定される。

30

CTAB比表面積の値は、2010年6月時点のNFISO規格5794-1, appendix Gに従って決定した。このプロセスは、補強用充填剤の「外部」表面上でのCTAB(N-ヘキサデシル-N,N,N-トリメチル臭化アンモニウム)の吸着に基づく。

任意の種類の沈降シリカ、特に高分散性沈降シリカ(「highly dispersible」(高分散性)又は「highly dispersible silica」(高分散性シリカ)を表す「HDS」と称される)を使用できる。これらの沈降シリカは、高分散性であってもなくてもよく、当業者に周知である。例としては、国際公開第03/016215号(A1)及び国際公開第03/016387号(A1)に記載のシリカが挙げられる。市販のHDSシリカのうち、特にEvonik製のUltrasil(登録商標)5000 GR及びUltrasil(登録商標)7000 GRシリカ又はSolvay製のZeosil(登録商標)1085 GR、Zeosil(登録商標)1115 MP、Zeosil(登録商標)1165 MP、Zeosil(登録商標)Premium 200 MP及びZeosil(登録商標)HRS 1200 MPシリカが使用できる。非HDSシリカとして、以下の市販シリカを使用してもよい:Evonik製のUltrasil(登録商標)VN2 GR及びUltrasil(登録商標)VN3 GRシリカ、Solvay製のZeosil(登録商標)175 GRシリカ、又はPPG製のHi-Sil EZ120 G(-D)、Hi-Sil EZ160 G(-D)、Hi-Sil EZ2

40

50

00G(-D)、Hi-Sil 243LD、Hi-Sil 210及びHi-Sil HDP 320Gシリカ。

【0029】

補強用充填剤は、特にタイヤの製造に使用できるゴム組成物を補強する能力が公知であるシリカ以外の任意の種類「補強用」充填剤、例えばカーボンブラック、を含んでもよい。全てのカーボンブラック、特にタイヤ又はタイヤトレッドに従来使用されているカーボンブラックが、カーボンブラックとして好適である。後者として、より具体的には、100、200及び300シリーズの補強用カーボンブラック、又は500、600若しくは700シリーズのブラック(ASTM D-1765-2017グレード)、例えば、N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N683及びN772ブラックが挙げられる。これらのカーボンブラックは、市販されているように単離された状態で、又は例えば使用されるゴム添加剤の一部の担体としてなどの他の任意の形態で、使用することができる。

10

好ましくは、カーボンブラックは、20phr以下、より優先的には10phr以下の含有量で使用される(例えば、カーボンブラック含有量は、0.5~20phr、特に1~10phrの範囲であってもよい)。有利には、ゴム組成物中のカーボンブラック含有量は、5phr以下である。上記の範囲内では、カーボンブラックの着色特性(黒色着色剤)及びUV安定化特性が有益であり、尚且つシリカが寄与する典型的な性能品質に悪影響を及ぼさない。

補強用無機充填剤(この場合はシリカ)をエラストマーにカップリングさせるためには、無機充填剤(その粒子の表面)とエラストマーとの間に化学的及び/又は物理的性質の十分な連結を確保することを意図した少なくとも二官能性のカップリング剤(又は結合剤)を、周知の方法で使用することが可能であり、この場合、側方部分のゴム組成物は、シリカをエラストマーに結合するためのカップリング剤を含む。特に、少なくとも二官能性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。「二官能性の」という用語は、無機充填剤と相互作用できる第1の官能基と、エラストマーと相互作用できる第2の官能基とを有する化合物を意味すると理解される。

20

国際公開第03/002648号(A1)(又は米国特許出願公開第2005/016651号明細書(A1))及び国際公開第03/002649号(A1)(又は米国特許出願公開第2005/016650号明細書(A1))に記載のような、その特異的構造に応じて「対称」又は「非対称」と称される、シランポリスルフィドが特に使用される。以下の定義に限定するものではないが、特に好適なのは、下記の一般式(V)に相当するシランポリスルフィドである：

30

【化7】

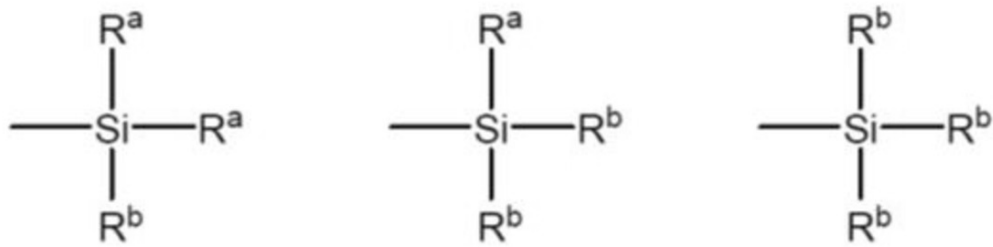


式中：

- xは、2~8(好ましくは2~5)の整数であり；
- A記号は、同一でも異なってもよく、二価炭化水素ラジカル(好ましくはC₁~C₁₈アルキレン基又はC₆~C₁₂アリーレン基、より具体的にはC₁~C₁₀アルキレン、とりわけC₁~C₄アルキレン、特にプロピレン)を表し；
- Z記号は、同一でも異なってもよく、下記の3つの式に相当し：

40

【化 8】



10

式中：

- R^aラジカルは、置換又は非置換であり、互いに同一又は異なり、C₁～C₁₈アルキル基、C₅～C₁₈シクロアルキル基又はC₆～C₁₈アリール基（好ましくはC₁～C₆アルキル基、シクロヘキシル基又はフェニル基、とりわけC₁～C₄アルキル基、より具体的にはメチル及び／又はエチル）を表し；

- R^bラジカルは、置換又は非置換であり、互いに同一又は異なり、C₁～C₁₈アルコキシ基又はC₅～C₁₈シクロアルコキシ基（好ましくはC₁～C₈アルコキシ及びC₅～C₈シクロアルコキシから選択される基、更により優先的にはC₁～C₄アルコキシから選択される基、特にメトキシ及びエトキシ）、又はヒドロキシ基を表し、又は2つのR^bラジカルはC₃～C₁₈ジアルコキシ基を表す。

20

上記式（V）に相当するアルコキシシランポリスルフィドの混合物、特に通常の市販の混合物の場合、「x」指数の平均値は、好ましくは2～5の範囲内、より優先的には約4の分数（fractional number）である。

より具体的には、シランポリスルフィドの例として、ビス（（C₁～C₄）アルコキシ（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）、例えば、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）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。上記の化合物のうち、特に使用されるのは、EvonikからSi 69の名前で販売されている式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃Si]₂のビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（略称TESPT）、又はEvonikからSi 75の名前で販売されている式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃Si]₂のビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド（略称TESPD）である。優先的な例として、ビス（モノ（C₁～C₄）アルコキシジ（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）、より具体的にはビス（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、例えば上記特許出願の国際公開第02/083782号（A1）（又は米国特許第7217751号明細書（B2））に記載のものも挙げられる。

30

当然、上記のカップリング剤の混合物も使用され得る。

側方部分のゴム組成物中のカップリング剤の含有量は、有利には25 phr以下であり、できるだけ少量を使用することが概して望ましいことが理解される。典型的には、カップリング剤の含有量は、補強用無機充填剤に対して0.5～15質量％である。カップリング剤の含有量は、優先的には0.5～20 phrの範囲内、より優先的には3～15 phrの範囲内である。この含有量は、本発明のタイヤのトレッドの側方部分の組成物に使用される補強用無機充填剤の含有量に従って、当業者によって容易に調節される。

40

【0030】

ゴム組成物の側方部分の別の本質的特徴は、可塑化系を含むことである。この可塑化系は、有利には炭化水素可塑化樹脂と炭化水素液体可塑剤とを含み、炭化水素可塑化樹脂と炭化水素液体可塑剤との総含有量は10 phrを超え80 phr以下、好ましくは30 phr以上80 phr以下であることが理解される。

炭化水素樹脂は、炭化水素可塑化樹脂としても知られ、当業者に周知のポリマーであり

50

、本質的に炭素と水素とをベースとするが、他の種類の原子、例えば、酸素を含むことができ、特に可塑剤又は粘着付与剤としてポリマートリックスに使用できる。上記樹脂は、本来、意図するポリマー組成物と共に使用される含有量において、少なくとも部分的に混和性（即ち、相溶性）であり、真の希釈剤として作用する。炭化水素樹脂は、例えば、R. Mildenberg、M. Zander及びG. Collinによる「Hydrocarbon Resins」と題された書籍（New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9）に記載されており、その第5章は、とりわけタイヤゴム分野での応用に充てられている（5.5.「Rubber Tires and Mechanical Goods」）。周知のとおり、これらの炭化水素樹脂は、樹脂を加熱したときに軟化し、成型できるという意味で、熱可塑性樹脂と説明することもできる。炭化水素樹脂の軟化点は、ISO規格4625（「環球」法）に従って測定される。Tgは、ASTM D3418（1999）規格に従って測定される。炭化水素樹脂のマクロ構造（Mw、Mn及びPDI）は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）によって決定される；溶媒テトラヒドロフラン；温度35℃；濃度1g/L；流量1mL/分；溶液を注入前に0.45µmの多孔性フィルターで濾過；ポリスチレン標準によるMooré校正；直列3本のWatersカラムセット（Styragel HR4E、HR1及びHR0.5）；示差屈折計（Waters 2410）及び関連オペレーティングソフトウェア（Waters Empower）による検出。

10

炭化水素樹脂は、脂肪族若しくは芳香族であってもよく、或いは脂肪族/芳香族型、即ち、脂肪族モノマー及び/又は芳香族モノマーをベースとしてもよい。また、天然又は合成であることができ、石油ベース（その場合、石油樹脂の名称でも知られている）であってもなくてもよい。好ましくは、炭化水素可塑化樹脂は、20℃よりも高いガラス転移温度を有する。

20

有利には、炭化水素可塑化樹脂は以下の特徴の少なくとも1つ、より優先的には全部を有する：

- 30℃よりも高いTg；
- 300g/molと2000g/molとの間、より優先的には400g/molと1500g/molとの間の数平均分子量（Mn）；
- 3未満、より好ましくは2未満の多分散指数（PDI）（注：PDI = Mw / Mn、Mwは質量平均分子量）。

30

好ましくは、炭化水素可塑化樹脂は、シクロペンタジエンホモポリマー樹脂、シクロペンタジエンコポリマー樹脂、ジシクロペンタジエンホモポリマー樹脂、ジシクロペンタジエンコポリマー樹脂、テルペンホモポリマー樹脂、テルペンコポリマー樹脂、C5留分ホモポリマー樹脂、C5留分コポリマー樹脂、C9留分ホモポリマー樹脂、C9留分コポリマー樹脂、水素化シクロペンタジエンホモポリマー樹脂及び水素化シクロペンタジエンコポリマー樹脂からなる群から選択される。

より優先的には、炭化水素可塑化樹脂は、C9留分コポリマー樹脂又はジシクロペンタジエンコポリマー樹脂であって、水素化又は非水素化物である。例として、特にC9留分コポリマー樹脂及び水素化ジシクロペンタジエンコポリマー樹脂が挙げられる。

【0031】

40

炭化水素液体可塑剤は、ゴム組成物のエラストマー及び補強用充填剤を希釈することによってゴム組成物を軟化することが知られている。該可塑剤のTgは典型的には-20℃未満、優先的には-40℃未満である。ジエンエラストマーに対する可塑化特性が知られている任意の炭化水素増量剤オイル又は任意の炭化水素液体可塑剤を使用できる。周囲温度（23℃）において、これらの可塑剤又はこれらのオイルは、おおよそ粘稠であり、特に周囲温度において本来固体である炭化水素可塑化樹脂とは対照的に、液体（即ち、注釈すれば、最終的にその容器の形を取る能力を有する物質）である。

炭化水素液体可塑剤としては、液体ジエンポリマー、ポリオレフィンオイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、DAEオイル、MES（中度抽出溶媒和物）オイル、TDAE（処理済み留出物芳香族抽出物）オイル、RAE（残留芳香族抽出物）オイル、T

50

R A E（処理済み残留芳香族抽出物）オイル及びS R A E（安全残留芳香族抽出物）オイル、鉱油、及びこれらの化合物の混合物が挙げられる。

好ましくは、炭化水素液体可塑剤は、液体ジエンポリマー、脂肪族ポリオレフィンオイル、パラフィン系オイル、M E Sオイル、T D A Eオイル、T R A Eオイル、S R A Eオイル、鉱油、及びこれらの混合物からなる群から選択される。より優先的には、炭化水素液体可塑剤は、液体ジエンポリマー、脂肪族ポリオレフィンオイル、パラフィン系オイル、M E Sオイル又はこれらの混合物である。

【0032】

本発明の特定の一実施形態によると、炭化水素可塑化樹脂の含有量と炭化水素可塑化樹脂及び炭化水素液体可塑剤の総含有量との間の質量比は0.4を超える。この特定の実施形態は、トレッドがこのようなゴム組成物を含むタイヤの操作性の改善にも好都合である。

10

可塑化系は、所望の性能面の妥協が不利益に変更されない限り、本発明の必要性に有用な、炭化水素可塑化樹脂及び炭化水素液体可塑剤以外の別の可塑剤を、概して少量で、含有してもよい。この他の可塑化剤は、例えば、シリカの分散を促進するために少量で従来使用されている加工助剤等であってもよい。本発明の実施形態のいずれか1つによると、炭化水素可塑化樹脂及び炭化水素液体可塑剤は、有利には、可塑化系の実質的に主要部分を占め、即ち、炭化水素可塑化樹脂及び炭化水素液体可塑剤の含有量の、側方部分のゴム組成物中の全可塑化系の含有量に対する比は、含有量をp h r単位で表したとき、0.8超であり、非常に有利には、0.9超である。

側方部分のゴム組成物の有利な特徴によると、補強用充填剤の含有量と炭化水素可塑化樹脂及び炭化水素液体可塑剤の総含有量との質量比は、1.1以上、好ましくは1.2超であり、含有量はp h r単位で表される。この特定の実施形態による側方部分の組成物は、トレッド内の剛化をもたらし、これはタイヤの取扱性の改善を可能にし、そのトレッドは、地面と接触することを意図した高度に変形可能なゴム組成物の使用による高いグリップ表面を有する。

20

【0033】

側方部分のゴム組成物は、タイヤ製造用のエラストマー組成物に慣例的に使用される有用な添加剤、特に、顔料、抗オゾンワックス等の保護剤、化学的オゾン劣化防止剤、酸化防止剤、硫黄若しくは硫黄供与体並びにノ又は過酸化化合物及びノ若しくはビスマレイミドのいずれかをベースとし得る架橋系、加硫促進剤若しくは遅延剤、又は加硫活性剤のうちの全部又は一部も含み得る。

30

実際の架橋系は、優先的には、加硫系、即ち、硫黄及び一次加硫促進剤をベースとする。硫黄は、典型的には、分子状硫黄又は硫黄供与剤の形態、好ましくは分子形態で提供される。分子形態の硫黄は、「分子状硫黄」の用語でも呼ばれる。用語「硫黄供与体」は、硫黄原子を放出する任意の化合物を意味し、任意選択によりポリスルフィド鎖の形態で組み合わされており、これは加硫及びエラストマー鎖架橋中に形成されたポリスルフィド鎖への挿入が可能である。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）等の様々な公知の二次加硫促進剤又は加硫活性剤が加硫系に添加され、第1の非生産段階及びノ又は生産段階の間に添合される。硫黄の含有量は、好ましくは0.5 p h rと3.0 p h rの間であり、一次促進剤の含有量は、好ましくは0.5 p h rと5.0 p h rとの間である。これらの好ましい含有量は、本発明の実施形態の任意の1つに該当し得る。

40

【0034】

（一次又は二次）加硫促進剤としては、硫黄の存在下でジエンエラストマーの加硫の促進剤として作用し得る任意の化合物、特に、チアゾール型及びその誘導体の促進剤、一次促進剤に関してはスルフェンアミド型の促進剤、又は二次促進剤に関してはチウラム、ジチオカルバメート、ジチオホスフェート、チオ尿素及びキサント型促進剤を使用してもよい。一次促進剤の例としては、特にN - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド（「C B S」）、N , N - ジシクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド（「D C B S」）、N - (t e r t - ブチル) - 2 - ベンゾチアジルスルフェン

50

アミド（「T B B S」）等のスルフェンアミド化合物、及びこれらの化合物の混合物が挙げられる。一次促進剤は、優先的にはスルフェンアミド、より優先的にはN - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミドである。二次促進剤の例としては、テトラエチルチウラム = ジスルフィド、テトラブチルチウラム = ジスルフィド（「T B T D」）、テトラベンジルチウラム = ジスルフィド（「T B Z T D」）及びこれらの化合物の混合物等のチウラム = ジスルフィドが挙げられる。二次促進剤は、優先的にはチウラム = ジスルフィド、より優先的にはテトラベンジルチウラム = ジスルフィドである。

【0035】

架橋（即ち硬化）は、必要に応じて加硫であり、公知の方法で、一般的には130 と200 との間の温度で十分な時間にわたって実施され、該時間は、とりわけ硬化温度、使用する架橋系及び検討中の組成物の架橋速度に応じて、例えば、5分と90分との間で変動し得る。

10

ゴム組成物は、架橋前に、適切なミキサー内で、当業者に周知の2つの連続する調製段階を使用して製造されてもよい：110 と190 との間、好ましくは130 と180 との間の最高温度までの高温で熱機械的に加工又は混練する第1段階（「非生産」段階と呼ばれることもある）、それに続く、典型的には110 未満、例えば、40 と100 との間の、より低い温度で機械加工する第2段階（「生産」段階と呼ばれることもある）、この仕上げ段階の間に硫黄又は硫黄供与体と架橋促進剤とが添合される。

例えば、第1（非生産）段階は単一の熱機械工程で実施され、この段階中に全ての必要な成分と、任意の追加の加工助剤と、架橋系を除く様々なその他の添加剤が、標準の密閉式ミキサー等の適切なミキサーに導入される。この非生産段階での総混練時間は、好ましくは1分と15分との間である。このようにして第1の非生産段階で得られた混合物を冷却後、架橋系を、低温で、一般的にはオープンミル等の外部ミキサー内で添合し；次いで数分間、例えば、2分間と15分間との間、全てを混合する（生産段階）。

20

ゴム組成物を、例えば、特に実験室での特性決定のためのシート又はスラブの形態、及びタイヤに使用できるゴム半製品（又は輪郭要素（*profiled element*））の形態に、カレンダー加工又は押出加工することができる。組成物は、未加工状態（架橋又は加硫の前）又は硬化状態（架橋又は加硫の後）のいずれかでもよく、タイヤに使用できる半製品であってもよい。

【0036】

30

エラストマーのミクロ構造の決定：

エラストマーのミクロ構造は ^1H NMR分析によって決定され、 ^1H NMRスペクトルの分解能ではすべての化学種の帰属及び定量化が不可能な場合に ^{13}C NMR分析で補正する。測定は、Bruker 500 MHz NMR分光計を使用して、プロトン観測は500.43 MHz、炭素観測は125.83 MHzの周波数で実施する。

溶媒中で不溶であるが膨潤する能力を有するエラストマーについては、4 mm z - g r a d H R M A S プローブを使用して、プロトンデカップリングモードでプロトン及び炭素を観測する。スペクトルは、4000 Hz ~ 5000 Hz の回転速度で取得される。

可溶性エラストマーの測定では、液体NMRプローブを使用して、プロトンデカップリングモードでプロトン及び炭素を観測する。

40

不溶性試料の調製は、分析物と、膨潤を可能にする重水素化溶媒（一般的には重水素化クロロホルム（ CDCl_3 ））とが充填されたローター内で実施する。使用する溶媒は必ず重水素化されていなければならない、その化学的性質は当業者によって適合され得る。使用する材料の量は、十分な感度と分解能を有するスペクトルが得られるように調節される。

可溶性試料は、重水素化溶媒（約1 mLに約25 mgのエラストマー）、一般的には重水素化クロロホルム（ CDCl_3 ）に溶解される。使用する溶媒又は溶媒ブレンドは必ず重水素化されていなければならない、その化学的性質は当業者によって適合され得る。

いずれの場合（可溶性試料又は膨潤試料）も：

プロトンNMRには、30°シングルパルスシーケンスを使用する。スペクトルウィンドウは、分析する分子に帰属する全ての共鳴線が観測されるように設定する。積算数は、

50

各単位の定量化に十分な信号対雑音比が得られるように設定する。各パルスとパルスとの間の待ち時間は、定量的測定が得られるように適合させる。

炭素NMRには、30°シングルパルスシーケンスを使用し、核オーバーハウザー効果(NOE)を回避するとともに定量的な状態を維持するために、取得の間だけプロトンデカップリングを行う。スペクトルウィンドウは、分析する分子に帰属する全ての共鳴線が観測されるように設定する。積算数は、各単位の定量化に十分な信号対雑音比が得られるように設定する。各パルスとパルスとの間の待ち時間は、定量的測定が得られるように適合させる。

NMR測定は、25℃で実施される。

【0037】

ムーニー粘度の決定：

ムーニー粘度は、ASTM規格D-1646(1999)に従って測定される。測定は下記の原理に従って実施される：試料は、未硬化状態で(即ち硬化前に)分析され、所定の温度(100℃)に加熱した円筒形チャンパー内で成型(成形)する。1分間予熱した後、ローターを試験標本内で2回転/分で回転させ、4分間の回転後にこの動きを維持するのに必要な作動トルクを測定する。ムーニー粘度は、「ムーニー単位」(MU、ここで、1MU=0.83ニュートン・メートル)で表される。

【0038】

ゴム組成物の剛性は、動的剪断弾性率 G^* を決定することで評価した。加硫組成物の試料に、0.7MPaの印加応力及び10Hzの周波数の交互正弦波剪断応力を、組成物のエラストマーのT_gより低い最低温度から100℃を超える最高温度までの温度掃引中に加えて、応答を記録した； G^* の値は、温度60℃における値とした。

【0039】

6種のゴム組成物T1及びM1~M5(その配合の詳細を表1に示す)を以下のように調製した：

エラストマーと、補強用充填剤と、硫黄及び加硫促進剤を除く種々のその他の成分と、を密閉式ミキサーに連続的に導入し(最終的な充填度：約70体積%)、その初期容器温度は約80℃である。次いで、熱機械加工(非生産段階)を一工程で実施する。該工程は、最大「滴下」温度の165℃に達するまで、合計で約3~4分持続する。このようにして得られた混合物を回収及び冷却し、次いで硫黄及び加硫促進剤を30℃のミキサー(ホモフィニッシャー)で添合し、全てを適切な時間(例えば、約10分間)混練する(生産段階)。

このようにして得られた組成物を、次に、カレンダー加工して物理的又は機械的性質を測定するためのゴムのスラブ(厚さ2~3mm)又は薄いシートの形態のいずれかにする、又は押出加工して、例えばタイヤの輪郭要素の形態にする。

下の表1は、トレッドの中央部分の混合物として使用した従来技術からのゴム組成物T1、及び側方部分の混合物用の本発明に従う5種の組成物を示す。

5種のゴム組成物M1~M5は、全てエチレンと1,3-ブタジエンとのコポリマーを含有し、そのエチレン単位の含有量は50%超である。組成物M5において、コポリマーは鎖末端にシラノール又はアルコキシシラン官能を有する。

【0040】

組成物M1~M4に使用されるエチレンと1,3-ブタジエンとのコポリマー(EBR)は、以下の手順に従って調製される：

共触媒として、ブチルオクチルマグネシウム(BOMAG)(0.00021mol/L)と、続いてメタロセン[$\{Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)\}_2$](0.07mol/L)とを、メチルシクロヘキサンが入った反応器に添加した。Flu記号はC₁₃H₈基を表す。アルキル化時間は10分であり、反応温度は20℃である。次いで、エチレン/1,3-ブタジエンのモル組成：80/20の気体混合物の形態のモノマーを連続的に添加する。重合は、80℃及び8barの一定温度及び圧力の条件下で実施される。冷却によって重合反応を停止し、反応器を脱気し、エタノールを添加する。この

10

20

30

40

50

ポリマー溶液に酸化防止剤を添加する。コポリマーを、真空下のオープン内で一定質量になるまで乾燥することで回収する。

E B R コポリマーにおいて、エチレン単位のモル含有量は 7 9 % であり、1, 4 単位のモル含有量は 6 % であり、1, 2 単位のモル含有量は 8 % であり、1, 2 - シクロヘキサンジール単位のモル含有量は 7 % である。ムーニー粘度は 8 5 である。

【 0 0 4 1 】

ゴム組成物 M 5 に使用される E B R - F コポリマーについては、E B R コポリマーと同じ手順に従ってコポリマーを調製するが、以下の一点が異なる：

所望のモノマー変換が達成されたとき、反応器の内容物を脱気し、次いで官能化剤の (N , N - ジメチル - 3 - アミノプロピル) メチルジメトキシシランを、不活性雰囲気下で過圧により導入する。反応媒体を、1 5 分の時間及び 8 0 の温度で攪拌する。反応後、媒体を脱気し、次いでメタノールから沈殿させる。ポリマーは、トルエンに再溶解した後、メタノールから沈殿させて、未グラフトの「シラン」分子を除去することで、官能基含有量の定量化及び種々のシグナルの積分のためのスペクトルのシグナルの質を改善できる。ポリマーを酸化防止剤で処理し、次いで、一定質量になるまで 6 0 で真空乾燥する。

E B R - F コポリマーにおいて、エチレン単位のモル含有量は 7 6 % であり、1, 4 単位のモル含有量は 6 % であり、1, 2 単位のモル含有量は 9 % であり、1, 2 - シクロヘキサンジール単位のモル含有量は 9 % である。ムーニー粘度は 8 4 である。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

組成物	T 1	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5
S B R (1)	1 0 0					
E B R (2)		1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	
E B R - F (3)						1 0 0
カーボンブラック (4)	5	3	3	3	3	3
シリカ (5)	1 1 0	7 5	9 1	6 3	8 3	6 3
オイル (6)	2 0					
樹脂 (7)	5 0					
液体可塑剤 (8)		3 8	2 6	1 0	2 0	2 3
可塑化樹脂 (9)		3 2	3 1	2 5	2 3	2 3
酸化防止剤 (1 0)		2	2	2	2	2
オゾン劣化防止ワックス		1 . 6	1 . 6	1 . 6	1 . 6	1 . 6
カップリング剤 (1 1)	9	6	7	5	7	5
ステアリン酸 (1 2)	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛 (1 3)	3	1	1	1	1	1
D P G (1 4)	2	1 . 5	1 . 8	1 . 2	1 . 5	1 . 2
C B S (1 5)	2	2	2	2	2	
硫黄	1	1	1	1	1	1 . 6
T B z T D (1 6)						2

(1) S B R - 2 7 % のスチレン ; 5 % の 1 , 2 - ブタジエン ; 1 5 % の 1 , 4 - c i s ; 8 0 % の 1 , 4 - t r a n s ; T g - 4 8 ;

(2) エチレンと非官能性 1 , 3 - ブタジエンとのコポリマー (E B R) ;

(3) エチレンと官能性 1 , 3 - ブタジエンとのコポリマー (E B R - F) ;

(4) A S T M 規格 D - 1 7 6 5 準拠の N 2 3 4 ;

(5) Z e o s i l 1 1 6 5 M P、S o l v a y - R h o d i a 製、マイクロビーズの形態 ;

- (6) F l e x o n 6 3 0 T D A E オイル、S h e l l 製 ;
 (7) E s c o r e z 2 1 7 3 樹脂、E x x o n 製 ;
 (8) M E S / H P D (S h e l l 製 C a t e n e x S N R) ;
 (9) E s c o r e z 5 6 0 0 C 9 / ジシクロペンタジエン炭化水素樹脂、E x x o n 製 (T g = 5 5) ;
 (1 0) 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 (F l e x s y s 製 S a n t o f l e x 6 - P P D) ;
 (1 1) T E S P T (E v o n i k 製 S i 6 9) ;
 (1 2) P r i s t e r e n e 4 9 3 1 ステアリン、U n i q e m a 製 ;
 (1 3) 酸化亜鉛、工業グレード、U m i c o r e 製 ;
 (1 4) ジフェニルグアニジン ;
 (1 5) 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 (F l e x s y s 製 S a n t o c u r e C B S) ;
 (1 6) テトラベンジルチウラム = ジスルフィド (F l e x s y s 製 P e r k a c i t T B Z T D)

【 0 0 4 3 】

下の表 2 は、充填剤含有量と可塑化系含有量との間の比の値を示す。

【表 2】

組成物	T 1	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5
充填剤含有量／ 可塑化系の比	1 . 6	1 . 1	1 . 6	1 . 9	2	1 . 4

【 0 0 4 4 】

下の表 3 は、表示した 6 種の混合物の剛性特性を示す。

【表 3】

組成物	T 1	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5
参照内部 D D T	国際公開 第 2 0 1 6 / 2 0 2 7 0 2 号	D F 0 5 9	C W 8 3 8 M 0 7	C W 5 5 4	C L 8 9 5	D N 5 3 8
6 0 ℃における 弾性率 G* (MP a)	0 . 9	1 . 2	1 . 7	1 . 7	2 . 3	1 . 3
6 0 ℃における 弾性率 G* (基準 = 1 0 0)	1 0 0	1 3 3	1 8 9	1 9 3	2 5 6	1 4 4

【 0 0 4 5 】

上記表 3 は、トレッドの中央部分の混合物として使用した従来技術からのゴム組成物 T 1、及び側方トレッド部分を構成できる混合物用の本発明に従う 5 種の組成物も示す。

ゴム組成物 T 1 は 1 0 0 p h r の S B R を含み、0 . 9 M P a の動的剪断弾性率を有し、このため、本組成物は、特に粗い地面との接触面積が大きいことによる卓越したグリップを有するタイヤの提供に好適である。

側方トレッド部分用の本発明に従う最初の 4 種の組成物 M 1 ~ M 4 は、1 0 0 p h r の上記 E B R ジエンエラストマーを含み、組成物 M 5 は、1 0 0 p h r の上記 E B R - F ジエンエラストマーを含む。

【 0 0 4 6 】

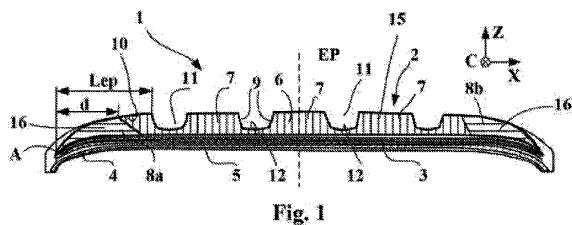
これらの５種の組成物は、１．２ＭＰａと２．３ＭＰａとの間の動的剪断弾性率を有することから、トレッドの剛化及びそれによるタイヤの操作性の改善に好適であり、一方でタイヤトレッドが新しい状態及び摩耗状態のときに、走行中の地面との接触使用を可能にする。

充填剤含有量／可塑化系含有量の比は１．１と２との間で変動することに注意が必要である（表２）。

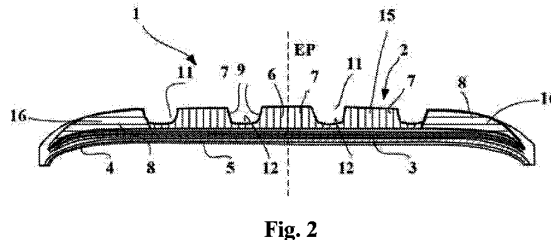
最後に、これらの組成物の充填剤含有量は、組成物Ｔ１よりもはるかに低く、これはそのヒステリシスの大幅な低下を可能にする。

【図面】

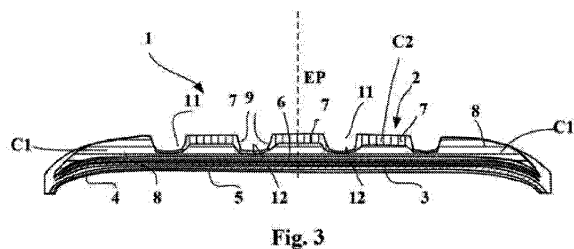
【図１】



【図２】



【図３】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
C 0 8 K 3/36(74)代理人 弁理士 市川 さつき
100111796

弁理士 服部 博信

(72)発明者 メリノ ロベス ホセ

フランス 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラス デ カルム - デショー 2
3 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 シービーエス
/ ピーアイ エフ 3 5

(72)発明者 アラウホ ダ シルヴァ ホセ - カルロス

フランス 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラス デ カルム - デショー 2
3 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 シービーエス
/ ピーアイ エフ 3 5

(72)発明者 クロシェ オロール

フランス 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラス デ カルム - デショー 2
3 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 シービーエス
/ ピーアイ エフ 3 5

(72)発明者 ヘンネベルト ギヨーム

フランス 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 プラス デ カルム - デショー 2
3 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 シービーエス
/ ピーアイ エフ 3 5

審査官 脇田 寛泰

(56)参考文献

特表 2 0 1 8 - 5 3 7 3 4 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 1 4 0 9 9 9 (W O , A 1)
特開 2 0 1 4 - 1 3 6 5 6 2 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 2 1 0 9 9 4 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 7 / 0 1 9 8 1 1 4 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 3 5 0 1 3 8 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 1 8 4 9 5 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

B 6 0 C 1 / 0 0 - 1 9 / 1 2
C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4
C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0
3 0 1 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4