

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5968432号
(P5968432)

(45) 発行日 平成28年8月10日 (2016. 8. 10)

(24) 登録日 平成28年7月15日 (2016. 7. 15)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L	9/06	(2006.01)	CO8L 9/06
CO8K	3/26	(2006.01)	CO8K 3/26
CO8K	5/09	(2006.01)	CO8K 5/09
B60C	1/00	(2006.01)	B60C 1/00 A

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-513186 (P2014-513186)	(73) 特許権者	514326694
(86) (22) 出願日	平成24年5月31日 (2012. 5. 31)		カンパニー ジェネラレ デ エスタブリ
(65) 公表番号	特表2014-517115 (P2014-517115A)		シュメンツ ミシュラン
(43) 公表日	平成26年7月17日 (2014. 7. 17)		フランス国 6300 クレルモン-フェ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/060216		ラン クール サブロン 12
(87) 国際公開番号	W02012/164001	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開日	平成24年12月6日 (2012. 12. 6)		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
審査請求日	平成27年5月28日 (2015. 5. 28)		ク ソシエテ アノニム
(31) 優先権主張番号	1154799		スイス ツェーハー 1763 グランジュ
(32) 優先日	平成23年6月1日 (2011. 6. 1)		パコ ルート ルイ ブレイウ 10
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(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】 トレッドが熱膨張性ゴム組成物を含む車両用タイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トレッドを含むタイヤであって、前記トレッドが、非加硫状態において、熱膨張性ゴム組成物を含み、前記熱膨張性ゴム組成物が、

- ・ 50から90phrまでのスチレンとブタジエンをベースとするコポリマー；
- ・ 10から50phrまでの他のジエンエラストマー；
- ・ 50phrよりも多い補強充填剤；
- ・ 8と20phrの間の炭酸塩又は炭酸水素塩、ここで前記炭酸塩又は炭酸水素塩は、ナトリウム又はカリウムを含む；及び

・ 融点が60 と220 の間にある、2と20phrの間のカルボン酸
を含み、

前記カルボン酸が、リンゴ酸、 -ケトグルタル酸、クエン酸、ステアリン酸及びこれらの混合物からなる酸の群より選ばれ、且つ

前記カルボン酸と前記炭酸塩又は炭酸水素塩の合計量が15phrよりも多い、前記タイヤ

【請求項 2】

スチレンとブタジエンをベースとするコポリマーが、スチレン/ブタジエンコポリマーである、請求項1に記載のタイヤ。

【請求項 3】

スチレンとブタジエンをベースとするコポリマーが、-40 よりも高いガラス転移温度を示す、請求項1又は2に記載のタイヤ。

【請求項 4】

前記他のジエンエラストマーが、天然ゴム、合成ポリイソプレン、ポリブタジエン、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より選ばれる、請求項1～3のいずれか1項に記載のタイヤ。

【請求項 5】

ゴム組成物が、更に、20 で液体の可塑剤を、補強充填剤と液体可塑剤との質量比が、2.0よりも大きいような含量で含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のタイヤ。

【請求項 6】

カルボン酸の融点が、100 と200 の間にある、請求項1～5のいずれか1項に記載のタイヤ。

【請求項 7】

熱膨張性ゴム組成物の密度が、1.100と1.400g/cm³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】

請求項1～7のいずれか1項に記載のタイヤを硬化させた後に得られる、加硫状態のタイヤ。

【請求項 9】

膨張すると、ゴム組成物の密度が0.500と1.000g/cm³の間にある、請求項8に記載のタイヤ。

【請求項 10】

膨張すると、ゴム組成物の体積膨張率が30%と150%の間にある、請求項8又は9に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

1. 発明の分野

本発明は、自動車用のタイヤ及びそのようなタイヤの製造に使用し得るゴム組成物に関する。

本発明は、より詳しくは、トレッドが、加硫状態において、車両の走行中にタイヤが出す騒音を低減させることを意図した発泡ゴム組成物を含むタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

2. 先行技術

走行時のタイヤが出す騒音が、特に、車道の不規則性によるタイヤの接触から生じ、さまざまな音波の生成ももたらす、タイヤの構造の振動に由来することは知られている(例えば、特許出願の国際公開第2010/069510号パンフレットを参照のこと)。車両の内部と外部双方で、最終的にはすべてが騒音の形で現れる。これらのさまざまな症状の振幅は、タイヤに特有の振動形式、更に、車両が移動している表面の性質に左右される。タイヤが出す騒音に相応する周波数の範囲は、典型的にはおよそ20から4000Hzまでに及んでいる。

車両内部で検知する騒音に関しては、音の伝播の2つの方法が共存している：

- 振動は、車輪中心、サスペンションシステム及びトランスミッションを介して伝達されて、最後にパセンジャーコンパートメント内で騒音を生じる；その場合「構造伝播」と言われ、一般的には低周波数のスペクトル(およそ400Hzまで)が主要なものである；

- タイヤが出す音波は、車両内の空中経路によって直接伝播し、車両がフィルタとして作用する；その場合「空中伝播」と言われ、一般的には高周波(およそ600Hz以上)が主要なものである。

「ロードノイズ」と呼ばれる騒音は、それよりも、車両内で最高2000Hzに達する周波数範囲内で検知されるオーバーオールレベルの騒音を言う。「キャビティノイズ」と呼ばれ

10

20

30

40

50

る騒音は、タイヤのケーシングの膨張空洞の共鳴による迷惑を言う。

車両の外部で出す騒音に関しては、車両が車道の上を転がるときの車両の乗員に迷惑となる、タイヤと路面、及びタイヤと空気の間のような相互作用が関連する。この場合には、いくつかの騒音源、例えば接触領域における道路のこぼこの衝撃による「圧痕騒音」と呼ばれる騒音、本質的に接触領域を出るときに生じる「摩擦騒音」と呼ばれる騒音、及びパターン要素の配置及び種々の溝における共鳴による「パターンノイズ」と呼ばれる騒音が識別される。関係する周波数の範囲は、ここでは、典型的にはおよそ300から3000Hzまでに達する範囲に相当する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0003】

3. 発明の簡単な説明

実際に、出願人は、これらの研究中に、タイヤのトレッドに取り入れた特定のゴム組成物が、30と2000Hzの間にある周波数範囲内の遮音性を改善し、従って、そのタイヤの走行中に車両の内部にも外側部にも出される騒音を低減させることに関与することができることを発見した。

【課題を解決するための手段】

【0004】

その結果、本発明は、トレッドが、非加硫状態において、少なくとも：

- 50から100phrまでのスチレンとブタジエンをベースとするコポリマー；
- 必要により、0から50phrまでの他のジエンエラストマー；
- 50phrよりも多い補強充填剤；
- 5と25phrの間の炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム又は炭酸水素カリウム；
- 融点が60 と220 の間にある、2と15phrの間のカルボン酸；
- 10phrよりも多い炭酸(水素)塩とカルボン酸の全含量

20

を含む熱膨張性ゴム組成物を含んでいる、タイヤに関する。

本発明は、また、加硫状態において、上記の本発明の生タイヤを硬化(キュアリング)(加硫)させた後に得られたタイヤに関する。

本発明のタイヤは、特に、4×4(四輪駆動)車及び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)、また、特にバン及び大型車両(例えば地下鉄、バス及び大型運搬車両、例えばローリー又はトラクター)より選ばれる産業車両に装着することを意図する。

30

本発明及びその利点は、以下の説明及び実施態様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】

4. 発明の詳細な説明

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ある。

40

「ジエン」エラストマー(又はゴム、区別せず)は、少なくとも部分的に(すなわち、ホモポリマー又はコポリマー)ジエンモノマー(1つ以上)(すなわち、2つの共役又は非共役炭素-炭素二重結合もつモノマー)から得られるエラスト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)、種々の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(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、語句「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、語句「aからbまで」は「a」から

50

「b」までの範囲を意味する(即ち、厳密な限度aとbを含む)。

従って、本発明のタイヤは、そのトレッドが、非加硫状態において、最低限でも道路の表面と直接接触することを意図したその部分(半径方向に最も外側の部分)が、少なくとも

：

- 50から100phrまでのスチレン及びブタジエンをベースとする(少なくとも1つ、すなわち1つ以上の)コポリマー；

- 必要により、0から50phrまでの(少なくとも1つ、すなわち1つ以上の)他のジエンエラストマー；

- 50phrよりも多い(少なくとも1つ、すなわち1つ以上の)補強充填剤；

- 5と25phrの間の(少なくとも1つ、すなわち1つ以上の)炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム又は炭酸水素カリウム；

- 融点が60 と220 の間にある、2と15phrの間の(少なくとも1つ、すなわち1つ以上の)カルボン酸；

- 10phrよりも多い炭酸(水素)塩とカルボン酸の全含量を含む熱膨張性ゴム組成物を含んでいる本質的特徴を有する。

上記の各種成分を以下に詳述する。

【0006】

4.1. スチレンとブタジエンをベースとするコポリマー

熱膨張性ゴム組成物の第1の本質的特徴は、50から100phrまでのスチレンとブタジエンをベースとするコポリマー、すなわち少なくとも1つのスチレンモノマーと少なくとも1つのブタジエンモノマーのコポリマーを含むことであり；言い換えれば、スチレンとブタジエンをベースとする前記コポリマーは、定義上、少なくともスチレンから得られる単位及びブタジエンから得られる単位を含んでいる。

好ましくは、熱膨張性ゴム組成物中の前記コポリマーの含量は、50から90phrまでの範囲内、より好ましくは60から85phrまでの範囲内にある。

ブタジエンモノマーとして特に以下のものが適している：1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジ(C₁-C₅アルキル)-1,3-ブタジエン、例えば、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエン又は2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエン、又はアリール1,3-ブタジエン。スチレンモノマーとして特に以下のものが適している：スチレン、メチルスチレン、パラ(tert-ブチル)スチレン、メトキシスチレン又はクロロスチレン。

スチレンとブタジエンをベースとする前記コポリマーは、任意のミクロ構造を有してもよく、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量の変性剤及び/又はランダム化剤に左右される。前記コポリマーは、例えば、ブロック、ランダム、逐次又は微小逐次コポリマーであってもよく、分散状態で又は溶解状態で調製され得る；前記コポリマーは、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基化され得る。

【0007】

好ましくは、スチレンとブタジエンをベースとするコポリマーは、スチレン/ブタジエンコポリマー(SBRと略記される)、スチレン/ブタジエン/イソプレンコポリマー(SBIRと略記される)及びそのようなコポリマーの混合物からなる群より選ばれる。

特に、SBIRコポリマーの中でも、スチレン含量が5%と50質量%の間に、より詳しくは10%と40%の間に、イソプレン含量が15%と60質量%の間に、より詳しくは20%と50%の間に、ブタジエン含量が5%と50質量%の間に、より詳しくは20%と40%の間に、ブタジエン部分の1,2-単位の含量(モル%)が4%と85%の間に、ブタジエン部分のトランス-1,4-単位の含量(モル%)が6%と80%の間に、イソプレン部分の1,2-プラス3,4-単位の含量(モル%)が5%と70%の間に及びイソプレン部分のトランス-1,4-単位の含量(モル%)が10%と50%の間にあるものを挙げることができる。

より好ましくは、SBRコポリマーが用いられる。特に、SBRコポリマーの中でも、スチレン含量が5%と60質量%の間に、より詳しくは20%と50%の間に、ブタジエン部分の1,2-結合

10

20

30

40

50

の含量(モル%)が4%と75%の間に、トランス-1,4-結合の含量(モル%)が10%と80%の間にあるものを挙げることができる。

スチレンとブタジエンをベースとするコポリマーのT_gは、好ましくは-40 よりも高く、より好ましくは-35 よりも高く、特に-30 と+30 の間に(より詳しくは-25 から+25 までの範囲内に)ある。

ここに記載されているエラストマーのT_gは、乾燥状態で(すなわち、伸展油を含まず)エラストマーについて当業者に周知の従来の方法で及びDSCによって(例えばASTM D3418-1999に従って)測定される。

【0008】

当業者は、T_gを上昇させ調整するために、特にスチレンの含量、ブタジエン部分の1,2-結合又はトランス-1,4-結合を変えることによって、スチレンとブタジエンをベースとするコポリマー、特にSBRのミクロ構造をどのように変更するかを知っている。より好ましくは、スチレン含量(モル%)が35%よりも多く、より好ましくは35%と60%の間に、特に38%から50%までの範囲内にあるSBR(溶液又はエマルジョン)が使われる。高T_gを有するSBRは、当業者に周知である；それは、本質的には耐摩耗性の一部を改善するためにタイヤトレッドに用いられている。

スチレンとブタジエンをベースとする上記のコポリマーは、前記コポリマー以外の(すなわち、スチレンとブタジエンから得られる単位を含まない)、少なくとも1つの他の(第2とも呼ばれる)ジエンエラストマーと組み合わせてもよく、前記第2のジエンエラストマーは、結果として多くても50phrに等しい質量含量で存在する。

必要により、この第2のジエンエラストマーは、好ましくは、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、ポリブタジエン(BR)、イソプレンコポリマー及びこれらのエラストマーのブレンドからなる群より選ばれる。そのようなコポリマーは、より好ましくは、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)及びイソプレン/スチレンコポリマー(SIR)からなる群より選ばれる。

【0009】

後者の中でも、ポリブタジエンホモポリマー(BR)、特に1,2-単位の含量(モル%)が4%と80%の間にあるもの又はシス-1,4-含量(モル%)が80%よりも多いもの；ポリイソプレンホモポリマー(IR)；ブタジエン/イソプレンコポリマー(BIR)、特にイソプレン含量が5%と90質量%の間にあり且つT_gが-40 から-80 までにあるもの；イソプレン/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T_gが-25 と-50 の間にあるものが、特に適している。

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、イソプレンエラストマー、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プレンであり；好ましくは、これらの合成ポリイソプレンの中で、シス-1,4-結合の含量(モル%)が90%よりも多く、より好ましくは98%よりも多いポリイソプレンが使われる。

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、ポリブタジエン、好ましくはシス-1,4-結合の含量が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、ポリブタジエンとイソプレンエラストマー(天然ゴム又は合成ポリイソプレン)との混合物である。

より好ましくは、第2のジエンエラストマー、特にポリブタジエン及び/又はイソプレンエラストマー(特に天然ゴム)の含量は、10から50phrまでの範囲、より好ましくは15から40phrまでの範囲内にある。

上記ジエンエラストマーは、また、ジエンエラストマー以外の合成エラストマーと、実際にはエラストマー以外のポリマー、例えば熱可塑性ポリマーとさえも、主な量で組み合わせられてもよい。

【0010】

4.2. 充填剤

ゴム組成物を補強する際にその能力が知られている任意の充填剤、例えば有機充填剤、例えばカーボンブラック、或いは無機充填剤も、例えばシリカが使われてもよく、知られ

10

20

30

40

50

ているようにそれとカップリング剤とが組み合わせられる。

そのような充填剤は、好ましくはナノ粒子からなり、その(質量-)平均サイズがマイクロメートル未満、一般的には500nm未満、ほとんどは20と200nmの間、特に且つより好ましくは20と150nmの間にある。

好ましくは、全補強充填剤(特にシリカ又はカーボンブラック又はシリカとカーボンブラックの混合物)の含量は、50と150phrの間にある。50phr以上の含量は、良好な機械的強度を促進し、150phrよりも多いと、ゴム組成物の過度の剛性のリスクが存在する。これらの理由により、全補強充填剤の含量は、より好ましくは70から120phrまで範囲内にある。

カーボンブラックとして、例えば、タイヤに通例用いられているすべてのカーボンブラック(「タイヤ-グレード」ブラック)、例えば100、200又は300シリーズのカーボンブラック(10 ASTMグレード)、例えば、N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347又はN375ブラックが適している。カーボンブラックは、例えば、ジエンエラストマー、特にイソプレンエラストマーにマスターバッチの形ですでに取り入れられていてもよい(例えば、出願の国際公開第97/36724号パンフレット又は同第99/16600号パンフレットを参照のこと)。

カーボンブラック以外の有機充填剤の例として、官能基化ポリビニル有機充填剤、例えば、出願の国際公開第2006/069792号パンフレット、同第2006/069793号パンフレット、同第2008/003434号パンフレット及び同第2008/003435号パンフレットに記載されているものを挙げることができる。

【0011】

「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のできる、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のできる「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ここでは理解すべきであり、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、特にシリカ(SiO_2)は、特に無機補強充填剤として適している。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 $450\text{m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは30から $400\text{m}^2/\text{g}$ まで、特に60と $300\text{m}^2/\text{g}$ 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 1165 MP、1135MP及び1115MPシリカ、PPG製のHi-Sil EZ150Gシリカ又はHuber製のZeopol 8715、8745及び8755シリカが挙げられる。

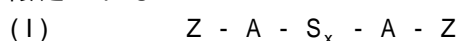
他の特に好ましい実施態様によれば、主な充填剤として、無機補強充填剤、特にシリカが70から120phrまでの範囲内の含量で使われ、無機補強充填剤に有利には多くても15phr、特に1から10phrまでの範囲内の少量の含量でカーボンブラックが添加され得る。

【0012】

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。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)に記載されている個々の構造に従って「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(1)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:



[式中、

10

20

30

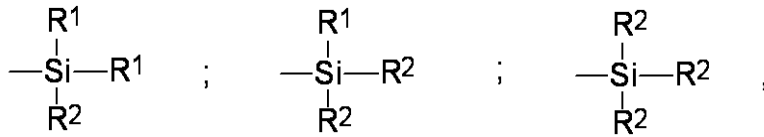
40

50

- 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】



10

【0014】

(式中、

- R¹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、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、特にC₁-C₄アルキル基、より詳しくはメチル及び/又はエチル)を表し;
- R²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、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シクロアルコキシより選ばれる基、より好ましくはC₁-C₄アルコキシ、特にメトキシ及びエトキシより選ばれる基を表す)。

20

上記の式(1)に対応するアルコキシ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((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)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[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]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[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]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(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。

30

【0015】

特に、アルコキシシランポリスルフィド以外のカップリング剤の例として、二官能性POS(ポリオルガノシロキサン)、或いはヒドロキシシランポリスルフィド(上記式IにおいてR² = 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。

40

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6 849 754号明細書、国際公開第99/09 036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号パンフレットに記載されているものが挙げられる。

50

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。

ゴム組成物が無機充填剤、例えばシリカで補強される場合、ゴム組成物は、好ましくは2と15phrの間の、より好ましくは3と12phrの間のカップリング剤を含む。

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、他の性質、特に有機性の補強充填剤を用いてもよいが、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、充填剤とエラストマーの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官能部位、特にヒドロキシルを含んでいることを当業者は理解するであろう。

【0016】

10

4.3. 発泡剤及び関連する活性化剤

本発明は、発泡剤として炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム又は炭酸水素カリウムを、発泡活性化剤として、組み合わせられる、融点が60 と220 の間にあるカルボン酸と、特に高含量で、組み合わせる基本的特徴を有する。

よく知られているように、発泡剤は、熱的に分解することができ且つ熱活性化中に、例えばタイヤの加硫中に大量のガスを放出させるので、気泡の形成をもたらすことを意図する化合物である。従って、ゴム組成物のガス放出は、発泡剤のこの熱分解に由来する。

本発明に用いられる発泡剤は、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム(しばしば重炭酸塩とも呼ばれる)、炭酸カリウム又は炭酸水素カリウムである。言い換えれば、発泡剤は、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム及びそのような化合物の混合物からなる群から選ばれる(もちろん、これらの水化物形態が含まれる)。

20

そのような発泡剤は、その分解の間に二酸化炭素及び水のみを放出する利点があり；従って、特に環境に好都合である。特に炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)が使われる。

この発泡剤の含量は、5と25phrの間に、好ましくは8と20phrの間にある。

本発明の他の本質的特徴は、上記の発泡剤に、融点が60 と220 の間にあるカルボン酸を添加することである。

このカルボン酸の含量は、2と20phrの間に、好ましくは2と15phrの間にある。組成物に均一に分散することによって、上で示した特定の温度範囲内でのその融解中に、このカルボン酸が、発泡剤を化学的に活性化(すなわち、化学反応によって活性化)する役割を有するので、その熱分解中に、発泡剤が単独で用いられた場合より、ガス(CO_2 及び H_2O)の更に多くの気泡を放出する。

30

【0017】

融点が60 と220 の間に(従って23 では固体)、好ましくは100 と200 の間に、特に120 と180 の間にある任意のカルボン酸が適していることができる。融点は、有機又は無機の熱易融性化合物の周知の基本的物理定数(例えば「Handbook of Chemistry and Physics」において利用できる)であり；融点は、任意の既知の手段によって、例えば、シール法(Thiele method)、コフラーベンチ法(Koefler bench method)又はDSC分析によってもモニタされ得る。

カルボン酸は、一酸、二酸又は三酸であってもよく；カルボン酸は、脂肪族又は芳香族であってもよく；カルボン酸は、また、追加の官能基(COOH 以外)、例えばヒドロキシル(OH)基、ケトン($\text{C}=\text{O}$)基又はエチレン系不飽和をもった基を含んでもよい。

40

好ましい実施態様によれば、カルボン酸の pK_a (K_a 酸性度定数)は、1よりも高く、より好ましくは2.5と12の間に、特に3と10の間にある。

他の好ましい実施態様によれば、上記の実施態様と組み合わせる又は組み合わせずに、カルボン酸はその炭化水素鎖に沿って炭素原子2から22個まで、好ましくは炭素原子4から20個までを含んでいる。

【0018】

脂肪族一酸は、好ましくは、これらの炭化水素鎖に沿って炭素原子少なくとも16個を含み；例えば、パルミチン酸(C_{16})、ステアリン酸(C_{18})、ノナデカン酸(C_{19})、ペヘン酸(C_{20})及びこれらの種々の混合物を挙げることができる。脂肪族二酸は、好ましくは、これら

50

の炭化水素鎖に沿って炭素原子2から10個までを含み；例えば、シュウ酸(C₂)、マロン酸(C₃)、コハク酸(C₄)、グルタル酸(C₅)、アジピン酸(C₆)、ピメリン酸(C₇)、スベリン酸(C₈)、アゼライン酸(C₉)、セバシン酸(C₁₀)及びこれらの種々の混合物を挙げることができる。芳香族一酸として、例えば、安息香酸を挙げることができる。官能基を含む酸は、脂肪族タイプ又は芳香族タイプの一酸、二酸又は三酸であってもよく；例えば、酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸、グリコール酸、 α -ケトグルタル酸、サリチル酸、フタル酸又はクエン酸を挙げることができる。

好ましくは、カルボン酸は、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、ベヘン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、安息香酸、酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸、グリコール酸、 α -ケトグルタル酸、サリチル酸、フタル酸、クエン酸又はこれらの酸の混合物からなる群より選ばれる。

10

より詳しくは、カルボン酸は、リンゴ酸、 α -ケトグルタル酸、クエン酸、ステアリン酸及びこれらの混合物からなる群より選ばれる。より好ましくは、クエン酸、ステアリン酸又はこれらの2つの酸の混合物が用いられる。

走行騒音の目標とする低減のための本発明の他の本質的特徴は、発泡剤とその関連する活性化剤の全量が10phrよりも多く、好ましくは10と40phrとの間にあることである。この全量は、より好ましくは15phrよりも多く、特に15と40phrの間にある。

【0019】

4.4. 各種添加剤

20

上記熱膨張性ゴム組成物は、また、タイヤトレッド用のゴム組成物に一般的に用いられる通常の添加剤の全部または一部、例えば、保護剤、オゾン劣化防止ワックス、化学的オゾン劣化防止剤、又は酸化防止剤等、可塑剤、イオウ又はイオウ供与体及び/又は過酸化物及び/又はビスマレイミドをベースとする架橋系、加硫促進剤又は加硫活性化剤を含み得る。

好ましい実施態様によれば、熱膨張性ゴム組成物は、また、液体可塑剤(20 で液体)を含み、その役割が、マトリックスをジエンエラストマー及び補強充填剤を希釈することによって軟化させることであり；そのT_g(ガラス転移温度)が、定義によれば、-20 よりも低く、好ましくは-40 よりも低い。

他の好ましい実施態様によれば、この液体可塑剤は、補強充填剤と液体可塑剤との質量比が、2.0よりも大きく、より好ましくは2.5よりも大きく、特に3.0よりも大きいような比較的低含量で用いられる。

30

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。

【0020】

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)、パラフィンオイル、MES(中度抽出溶媒和物)オイル、DAE(芳香族抽出留分)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、鉱油、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混合物からなる群より選ばれる。

40

リン酸エステル系可塑剤として、炭素原子12と30個の間を含むもの、例えばトリオクチルホスフェートを挙げることができる。特に、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

50

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を挙げることができる。特に、トリエステルの中で、好ましくは主に(50%よりも多い、より好ましくは80質量%よりも多い) C_{18} 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る。より好ましくは、脂肪酸が合成由来にしても天然由来にしても(例えばヒマワリ又はナタネの植物油の場合)、用いられる脂肪酸は、50質量%よりも多い、より好ましくは80質量%よりも多いオレイン酸からなる。高含量のオレイン酸を有するそのようなトリエステル(トリオレート)がよく知られており; そのようなトリエステル(トリオレート)が、例えば出願の国際公開第02/088238号パンフレットにタイヤトレッド中の可塑剤として記載されている。

10

【0021】

他の好ましい実施態様によれば、本発明のゴム組成物は、また、固体可塑剤(23で固体)として、 T_g が+20よりも高く、好ましくは+30よりも高い、例えば、出願の国際公開第2005/087859号パンフレット、同第2006/061064号パンフレット又は同第2007/017060号パンフレットに記載されているような炭化水素樹脂を含み得る。

炭化水素樹脂は、当業者によく知られているポリマーであり、本質的に炭素と水素をベースとしているので、炭化水素樹脂が更に「可塑化」として記載される場合、ジエンエラストマー組成物に本来混和性である。炭化水素樹脂は、脂肪族、芳香族又は脂肪族/芳香族タイプであってもよく、すなわち、脂肪族モノマー及び/又は芳香族モノマーをベースとする。炭化水素樹脂は、石油をベースとする又はベースとし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)。炭化水素樹脂は、好ましくは炭化水素の性質のみを有し、すなわち、炭化水素樹脂は、炭素原子と水素原子のみを含む。

20

好ましくは、可塑化用炭化水素樹脂は、下記の特性の少なくとも1つ、より好ましくは全てを示す:

- T_g が20よりも高い(より好ましくは40と100の間);
- 数平均分子量(M_n)が400と2000g/モルの間に(好ましくは500と1500g/モルの間に)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)。

30

【0022】

この樹脂の T_g は、知られているように規格ASTM D3418に従ってDSC(示差走査熱量測定)によって測定される。炭化水素樹脂のマクロ構造(M_w 、 M_n 及び PI)は、立体排除クロマトグラフィー(SEC); 溶媒テトラヒドロフラン; 温度35; 濃度1g/l; 流量1ml/分; 注入前に0.45 μ mの多孔性を有するフィルタによって溶液ろ過; ポリスチレン標準によるMooreキャリブレーション; 一組の連続した3つのWatersカラム(Styragel HR4E、HR1及びHR0.5); 示差屈折率計(Waters 2410)及びその付随するオペレーティングソフトウェア(Waters Empower)による検出によって定量される。

特に好ましい実施態様によれば、可塑化用炭化水素樹脂は、シクロペンタジエン(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、 α -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。より好ましくは、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、(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、 C_9 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使われる。

40

【0023】

用語「テルペン」は、ここでは、知られているように、 α -ピネン、 β -ピネン及びリモネン

50

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、 α -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C₉留分(又はより一般的にはC₈からC₁₀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。好ましくは、ビニル芳香族化合物は、C₉留分(又はより一般的にはC₈からC₁₀留分まで)から得られるスチレン又はビニル芳香族モノマーである。好ましくは、ビニル芳香族化合物は、当該コポリマーにおいて、モル分率として表される、少量のモノマーである。

10

炭化水素樹脂の含量は、好ましくは3と60phrの間に、より好ましくは3と40phrの間に、特に5と30phr間にある。

発泡したときのトレッドの剛性を増加させることが望ましい場合には、しかしながら、上記の液体可塑剤の含量を減少させずに、有利には、例えば、国際公開第02/10269号パンフレット又は米国特許第7 199 175号明細書に記載されているような補強用樹脂(例えば、メチレン受容体及び供与体)が組み入れられ得る。

熱膨張性ゴム組成物は、また、カップリング剤が用いられる場合にカップリング活性化剤、無機充填剤が用いられる場合に無機充填剤を覆うための物質、又はより一般的には知られているようにゴムラテックス中の充填剤の分散の改善及び組成物の粘度の低下によって、生状態で加工性を改善することのできる加工助剤を含有することができ；これらの物質は、例えば、ヒドロキシシラン又は加水分解性シラン、例えばアルキルアルコキシシラン、ポリオール、ポリエーテル、アミン又はヒドロキシル化又は加水分解性ポリオルガノシロキサンである。

20

【 0 0 2 4 】

4.5. 組成物の製造

ゴム組成物は、適切なミキサー内で、例えば2連続調製段階を用いて当業者に既知の一般の手順に従って製造される：130 と200 の間の最高温度まで、好ましくは145 と185 の間の高温での熱機械加工又は混練の第1の段階(しばしば「非生産的」段階と呼ばれる)、その間に特に活性化剤(カルボン酸)が組み入れられ、続いて、典型的には120 よりも低い、例えば60 と100 間の低温での機械加工の第2の段階(しばしば「生産」段階と呼ばれる)、その最終段階の間に発泡剤及び架橋系又は加硫系が組み入れられる。

30

そのようなゴム組成物の製造に使用し得る方法は、例えば、好ましくは、下記の段階を含む：

- ミキサー内で、ジエンエラストマー又はジエンエラストマーの混合物に、少なくとも充填剤及びカルボン酸を組み入れ、130 と200 の間の最高温度に達するまで全てを1工程以上で熱機械的に混練する段階；

- 合わせた混合物を100 未満の温度に冷却する段階；

- 次に、このようにして得られ冷却した混合物に発泡剤(炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム又は炭酸水素カリウム)を組み入れ、全てを100 未満の最高温度に達するまで熱機械的に混練する段階；

40

- 引き続き、架橋系を組み入れる段階；

- 全てを120 未満の最高温度まで混練する段階；

- このようにして得られたゴム組成物を押出又はカレンダー加工する段階。

一例として、すべての必要な成分、必要により追加の被覆剤又は加工助剤及び他の各種添加剤が、発泡剤及び架橋系を除いて、適切なミキサー、例えば通常の密閉型ミキサーに第1の非生産段階の間に導入される。このようにして得られた混合物を熱機械加工し、滴下し、冷却した後に、発泡剤、次に加硫遅延剤(そのような化合物が用いられる場合には)、最後に残りの加硫系(イオウ及び促進剤)を低温で、好ましくはこの順序で、一般的には開放型ミキサー、例えば開放型ミルに組み入れ；次に、すべてを数分間、例えば5と15分

50

の間に混合する(生産段階)。

【 0 0 2 5 】

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。この加硫系に加えて、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)等が第1の非生産段階の間及び/又は生産段階の間に組み入れられる。硫黄含量は、好ましくは0.5と5phrの間にあり、一次促進剤の含量は、好ましくは0.5と8phr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、例えば、2-メルカプトベンゾチアジリジルスルフィド(「MBTS」と略記される)、テトラベンジルチウラムジルスルフィド(「TBZTD」)、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」)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(「DCBS」)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(「TBBS」)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェニミド(「TBSI」)、亜鉛ジベンジルジチオカルバメート(「ZBEC」)及びこれらの化合物の混合物からなる群より選ばれる。

カルボン酸が、可能な効果として、組成物の加硫の間の誘導時間(すなわち、加硫反応の開始時に必要な時間)を短縮することの効果をもつので、この現象の邪魔をし、従ってゴム組成物に完全な膨張に必要な時間を与えた後にその加硫を可能にする、加硫遅延剤が有利に使用し得る。

この加硫遅延剤の含量は、好ましくは0.5と10phrの間に、より好ましくは1と5phrの間に、特に1と3phrの間にある。

【 0 0 2 6 】

加硫遅延剤は、当業者に周知である。Lanxessから名称「Vulkalent G」で販売されているN-シクロヘキシルチオフタルイミド、NLanxessから名称「Vulkalent E/C」で販売されている-(トリクロロメチルチオ)ベンゼンスルホンアミド、又はLanxessから名称「Vulkalent B/C」で販売されている無水フタル酸を挙げることができる。好ましくは、N-シクロヘキシルチオフタルイミド(「CTP」と略記される)が用いられる。

引き続き、このようにして得られた最終組成物は、例えば、特に実験室での特性決定のためのシート又は薄いプレートの形にカレンダー加工されるか、或いは熱膨張性トレッドの形にカレンダー加工又は押出加工される。

生状態(即ち、非加硫状態)、従って、非膨張状態においては、熱膨張性ゴム組成物の D_1 で示す密度は、好ましくは1.100と1.400g/cm³、より好ましくは1.150から1.350g/cm³までの範囲内にある。

加硫(即ち硬化)は、知られているように、一般的には130 と200 の間の温度で、特に硬化温度、使用する加硫系及び当該組成物の加硫速度に応じて、例えば、5分と90分の間で変動し得る充分な時間で実施される。

発泡剤が大量のガスを放出し、発泡ゴム組成物中に気泡の形成を、最終的にはその膨張をもたらすのはこの加硫段階の間である。

硬化された状態(即ち、加硫した状態)においては、ゴム組成物の膨張したとき(即ち発泡ゴム状態)の D_2 で示す密度は、好ましくは0.500と1.000g/cm³の間に、より好ましくは0.600から0.850g/cm³までの範囲内にある。

T_E で示すその体積膨張率(%として表す)は、好ましくは30%と150%の間、より好ましくは50%から120%の範囲内にあり、この膨張率 T_E は、知られているように上記の密度 D_1 及び D_2 から下記のように算出する：

$$T_E = [(D_1/D_2) - 1] \times 100.$$

好ましくは、そのショアA硬度(規格ASTM D 2240-86)は45から60までの範囲内にある。

【実施例】

【 0 0 2 7 】

5. 本発明の実施態様の実施例

上記の熱膨張性ゴム組成物は、以下の試験において実証するように、少なくとも組成物の一部が道路の表面と直接接触することを意図する、任意のタイプの車両用のタイヤのトレッドにおいて、特に、乗用車用のタイヤにおいて有利に使用し得る。

この試験の必要条件として、2通りのゴム組成物(C₀及びC₁で示す)を調製し、その配合を下記の表1に示している(各種製品の含量はphrで表した)。組成物C₀は対照組成物である。組成物C₁は、本発明の組成物であり;更に発泡剤(炭酸水素ナトリウム)及び関連するカルボン酸(クエン酸)並びに加硫遅延剤(CTP)を含んでいる。

これらの組成物の製造に以下の手順を用いた:補強充填剤、ジエンエラストマー(SBRとBRのブレンド)、組成物C₁用のカルボン酸及び加硫系及び発泡剤を除く他の各種成分を、初期容器温度がおおよそ60℃である密閉型ミキサーに連続して導入し;ミキサーをこのようにしておおよそ70%(体積%)まで満たした。次に、熱機械加工(非生産段階)をおおよそ150℃の最高「滴下」温度に達するまでおおよそ2から4分間までの段階で実施した。このようにして得られた混合物を回収し、約50℃に冷却し、発泡剤(炭酸水素ナトリウム)、加硫遅延剤(CTP)、続いてスルフェンアミド促進剤及び硫黄を30℃の開放型ミキサー(ホモフィッシャー)に組み入れ、全てを数分間混合した(生産段階)。

引き続き、このようにして調製した組成物C₀及びC₁を、押圧で加硫し、硬化前後にこれらの特性を測定した(添付の表2を参照のこと)。

本発明のゴム組成物は、硬化後、発泡ゴム状態(すなわち膨張した状態)にあるときにおおよそ70%の特に高い体積膨張率に対応して密度が著しく低下する。そのような膨張容量は、タイヤの転がり中に車両の内部及び外部双方で出される騒音を低減させることに関与することのできる組成物に改善された遮音特性を与える。

【0028】

これらの第1の試験に続いて、C-2及びC-3で示した他のゴム組成物を調製し、これらの組成物は、それぞれT-2(対照タイヤ)及びT-3(本発明のタイヤ)で示したラジアルカーカス乗用車タイヤのトレッドとして用いることを意図し、これらのタイヤは、慣例通りに製造され、これらのトレッドの成分ゴム組成物とは別にすべての点において同一である。これらの2つの組成物の配合物(含量phr)を表3に示す;これらの特性を硬化前後で測定した(表4):本発明のタイヤのトレッドのゴム組成物は、硬化後、発泡ゴム状態(すなわち、膨張した状態)のときにおおよそ74%の特に高い体積膨張率に相当する密度のきわめて著しい低下を示している。

引き続き、トレッドの騒音低減特性を確認するために、タイヤについて走行試験を実施し、タイヤが出す騒音レベルを車両内部に位置決めされたいくつかのマイクロホンによって、60km/時間の速度で車両の走行中に、音圧レベルを測定することによって評価した(ロードノイズ)。車両は、「Subaru」メイク(「R1」モデル)の車両を用いた;この試験のために用いられる車道の表面は、半粗いアスファルトに相応する;測定領域の通過中に、音圧の記録が引き起こされる。

表5の結果は、300から1900Hzまでの周波数範囲内で、本発明のタイヤT-3と対照タイヤT-2の間に記録された騒音レベルの差を表している。これらの差は、音響エネルギー(dB(A))で表され、これは、当該周波数範囲にわたる周波数に関する音圧の積分に相当し、負の値が対照(タイヤT-2)に対して騒音の低減を示している。

表5を読み取ることで、当業者に重要な騒音の低減が本発明のタイヤについてそのトレッドを構成している特定の発泡ゴム組成物によって得られることがわかる。

【0029】

【表 1】

表1		
組成物No.:	C-0	C-1
SBR(1)	70	70
BR(2)	30	30
シリカ(3)	80	80
カップリング剤(4)	6.4	6.4
カーボンブラック(5)	5	5
発泡剤(6)	—	16
膨張活性化剤(7)	—	8.5
液体可塑剤(8)	15	15
可塑化樹脂(9)	20	20
DPG(10)	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2
ステアリン酸	2	2
オゾン劣化防止ワックス	1.5	1.5
抗酸化剤(11)	2	2
硫黄	1.2	1.2
促進剤(12)	1.8	1.8
遅延剤(13)	—	1.0

10

20

(1) 26%のスチレン単位及び74%のブタジエン単位(21%のトランス-1,4-、21%のシス-1,4-及び58%の1,2-)を有するSBR; Tg = -25 ;

(2) 0.3%の1,2-; 2.7%のトランス; 97%のシス-1,4-を有するBR(Tg = -104);

(3) シリカ、Ultrasil 7000 Degussa製、HDSタイプ(BET及びCTAB: 約160m²/g);

(4) TESPTカップリング剤(Si69 Degussa製);

(5) ASTMグレードN234(Cabot);

(6) 炭酸水素ナトリウム(Cellmic C266 Sankyo Kasei製);

30

(7) クエン酸(Kanto Kagaku);

(8) MES油(Catenex SNR Shell製);

(9) C₅/C₉樹脂(Escorez ECR-373 Exxon製);

(10) ジフェニルグアニジン(Perkacit DPG Flexsys製);

(11) N-(1,3-ジメチルブチル)-N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン(Santoflex 6-PPD Flexsys製);

(12) N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(Santocure CBS Flexsys製);

(13) シクロヘキシルチオフタルイミド(Vulkalent G Lanxess製)。

【 0 0 3 0 】

40

【表 2】

表2		
試験組成物:	C-0	C-1
ショアA硬度	65	50
タイヤの硬化前の密度	1.17	1.18
タイヤの硬化後の密度	1.17	0.69
体積膨張率(%)	0	70

【 0 0 3 1 】

50

【表 3】

表3		
組成物No.:	C-2	C-3
SBR(1)	70	70
BR(2)	30	30
シリカ(3)	80	80
カップリング剤(4)	6.4	6.4
カーボンブラック(5)	5	5
発泡剤(6)	—	17
膨張活性化剤(7)	—	7
液体可塑剤(8)	10	10
可塑化樹脂(9)	20	20
DPG(10)	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2
ステアリン酸	2	2
オゾン劣化防止ワックス	1.5	1.5
抗酸化剤(11)	2	2
硫黄	1.2	1.2
促進剤(12)	2.5	2.5
遅延剤(13)	—	2.5

10

20

(1) ~ (13): 表1と同じ

【 0 0 3 2 】

【表 4】

表4		
試験組成物:	C-2	C-3
ショアA硬度(タイヤで測定):	65	50
タイヤの硬化前の密度	1.17	1.20
タイヤの硬化後の密度	1.17	0.69
体積膨張率(%)	0	74

30

【 0 0 3 3 】

【表 5】

表5				
範囲 (Hz)	300-700	700-1100	1100-1500	1500-1900
dB(A) (*)	-0.5	-0.6	-0.9	-1.1

40

(*) 車両内部での本発明のタイヤと対照タイヤの間の差

フロントページの続き

(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 100168631

弁理士 佐々木 康匡

(72)発明者 白石 悠

東京都千代田区富士見 1 - 6 - 1 日本ミシュランタイヤ株式会社内

(72)発明者 クシチート オリヴィア

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 ブヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ
3 5

審査官 上前 明梨

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 6 8 0 0 6 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 2 4 1 5 2 8 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 0 2 4 1 1 8 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 0 8 3 3 9 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 0 0

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8