(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6772260号
(P6772260)
(45)発行日　令和2年10月21日(2020.10.21)　(24)登録日　令和2年10月2日(2020.10.2)

(51)Int.Cl.		F I		
B29C 35/08	(2006.01)	B29C	35/08	
B29C 33/02	(2006.01)	B29C	33/02	
B60C 1/00	(2006.01)	B60C	1/00	A
B60C 11/00	(2006.01)	B60C	11/00	D
B29D 30/06	(2006.01)	B29D	30/06	

請求項の数 10　(全 25 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2018-519402(P2018-519402)
(86)(22)出願日　平成28年10月12日(2016.10.12)
(65)公表番号　特表2018-538161(P2018-538161A)
(43)公表日　平成30年12月27日(2018.12.27)
(86)国際出願番号　PCT/EP2016/074403
(87)国際公開番号　WO2017/064091
(87)国際公開日　平成29年4月20日(2017.4.20)
審査請求日　令和1年9月18日(2019.9.18)
(31)優先権主張番号　1559763
(32)優先日　平成27年10月14日(2015.10.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)

(73)特許権者　514326694
コンパニー　ゼネラール　デ　エタブリッスマン　ミシュラン
フランス共和国　６３０００　クレルモン　フェラン　プラス　デ　カルム　ドゥショー　２３
(74)代理人　100094569
弁理士　田中　伸一郎
(74)代理人　100088694
弁理士　弟子丸　健
(74)代理人　100103610
弁理士　▲吉▼田　和彦
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子衝撃により架橋されたトレッドを含むタイヤ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
　１つ又は複数の熱可塑性エラストマーに基づくトレッド（３）と、クラウン補強材（２）を含むクラウンと、２つの側壁（５）と、２つのビード（４）と、２つのビード（４）へ固定され一方の側壁（５）から他方へ延びるカーカス補強材（６）とを含むタイヤ（１）であって、
　前記１つ又は複数の熱可塑性エラストマーが、少なくとも１つのエラストマーブロック及び少なくとも１つの熱可塑性ブロックを含み、
　トレッド（３）が、タイヤの硬化後に電子衝撃によってｘ　ｋＧｙの曝露レベルで架橋され、この架橋は主に炭素－炭素結合を形成するものであり、
　ｘは、下記の比：

$$\frac{G'(200°C)(xkGy)/G'(40°C)(xkGy)}{G'(200°C)(0kGy)/G'(40°C)(0kGy)}$$

が１．１０以上になるのを可能にする任意の値をとることが可能であり、
　Ｇ’（２００℃）（ｘｋＧｙ）が、電子衝撃によってｘ　ｋＧｙの曝露レベルで架橋されたトレッドの２００℃におけるせん断弾性係数であり、
　Ｇ’（４０℃）（ｘｋＧｙ）が、電子衝撃によってｘ　ｋＧｙの曝露レベルで架橋されたトレッドの４０℃におけるせん断弾性係数であり、
　Ｇ’（２００℃）（０ｋＧｙ）が、電子衝撃によって架橋されていないトレッドの２０

０℃におけるせん断弾性係数であり、
　Ｇ’（４０℃）（０ｋＧｙ）が、電子衝撃によって架橋されていないトレッドの４０℃におけるせん断弾性係数である
ことを特徴とする、タイヤ。
【請求項２】
　熱可塑性エラストマーの数平均分子量が、３００００と５０００００ｇ／ｍｏｌの間であることを特徴とする、請求項１に記載のタイヤ。
【請求項３】
　熱可塑性エラストマーの１つ又は複数のエラストマーブロックが、エチレン系エラストマー、ポリエーテル、部分的に又は完全に水素化されていてもよいジエンエラストマー、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、請求項１又は２に記載のタイヤ。
【請求項４】
　熱可塑性エラストマーの１つ又は複数の熱可塑性ブロックが、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフッ素化化合物、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリメチルメタクリラート、ポリエーテルイミド、熱可塑性コポリマー、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、請求項１から３までのいずれか１項に記載のタイヤ。
【請求項５】
　１つ又は複数の熱可塑性エラストマーが、スチレン／エチレン／ブチレン／スチレン（ＳＥＢＳ）、ポリエーテル／ポリエステル（ＣＯＰＥ）、ポリエーテル／ポリアミド（ＰＥＢＡ）、スチレン／ブタジエン／スチレン（ＳＢＳ）、スチレン／イソプレン／スチレン（ＳＩＳ）、スチレン／水素化されていてもよいブタジエン－スチレンコポリマー／スチレン（ＳＯＥ）ブロックコポリマー、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、請求項１から４までのいずれか１項に記載のタイヤ。
【請求項６】
　トレッドの熱可塑性エラストマー含量が６５～１００ｐｈｒ（百重量部のエラストマーに対する重量部）の範囲内であることを特徴とする、請求項１から５までのいずれか１項に記載のタイヤ。
【請求項７】
　トレッドが、少なくとも１つの可塑化剤をさらに含み、前記少なくとも１つの可塑化剤がパラフィン系油であることを特徴とする、請求項１から６までのいずれか１項に記載のタイヤ。
【請求項８】
　トレッドが、電子衝撃によって少なくとも５０ｋＧｙの範囲の曝露レベルで架橋されることを特徴とする、請求項１から７までのいずれか１項に記載のタイヤ。
【請求項９】
　トレッドが架橋系を含有しないことを特徴とする、請求項１から８までのいずれか１項に記載のタイヤ。
【請求項１０】
　下記の比：

$$\frac{G'(200°C)(xkGy)/G'(40°C)(xkGy)}{G'(200°C)(0kGy)/G'(40°C)(0kGy)}$$

が１．１０～７５の範囲内であることを特徴とする、請求項１から９までのいずれか１項に記載のタイヤ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】

本発明は「空気入り」物品に関し、すなわち定義によれば、空気又は同等の膨張用ガスで膨張させるとそれらの使用可能な形態になる物品に関する。

より詳細には、本発明は、１つ又は複数の熱可塑性エラストマーに基づくトレッドを含むタイヤであって、架橋が主に炭素－炭素結合を形成するように、トレッドがタイヤの硬化後に電子衝撃によってｘ ｋＧｙの曝露レベルで架橋され、ｘは比

【数１】

$$\frac{G'(200°C)(xkGy)/G'(40°C)(xkGy)}{G'(200°C)(0kGy)/G'(40°C)(0kGy)}$$

が１．１０以上になるのを可能にする任意の値をとることが可能である、タイヤに関する。

本発明はまた、特にトレッドを電子衝撃によって後硬化架橋させるステップを含む、本発明によるタイヤを調製する方法にも関する。

【背景技術】

【０００２】

従来のタイヤにおいて、トレッドは一般に１つ又は複数のジエンエラストマーに基づいている。

タイヤ製造業者にとって、タイヤのウェットグリップを改善することは変わらぬ目的である。同時に、別の目的はタイヤの転がり抵抗を低下させることである。しかし、グリップの改善はヒステリシス損失を増加させることを伴うが、一方で転がり抵抗の改善はヒステリシス損失を低下させることを伴うという点で、これらの２つの目的は両立させるのが困難である。したがって最適化しようとする性能の妥協点がある。

したがって、本出願人の企業は熱可塑性エラストマーを含むトレッドを備えたタイヤを過去に開発した（国際公開第２０１２／１５２６８６号）。これらのタイヤはグリップと転がり抵抗性能との非常にすぐれた妥協点を有する。

さらに、熱可塑性エラストマーでできたトレッドは、温度での低い粘度に起因して加工がより容易である。

【０００３】

しかし、完成したタイヤでは、加工において望ましい高温での低い剛性が、タイヤの性能において、特に高温での使用時に問題となる場合がある。このことは、具体的には、制動サイクルなどのタイヤの使用サイクルの間に、極端な場合トレッドの軟化をもたらし、これによりトレッドの耐久性が結果的に低下する可能性がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

したがって、これらの熱可塑性エラストマートレッドの加工可能性を低下させずに、熱可塑性エラストマートレッドの耐熱性を改善させる必要がある。

特に、トレッド配合物中において硫黄などの架橋添加剤を使用することは、非常に多くの場合、生産性を制限する加工上の制約がある（例えばスコーチ時間）。

独国特許第１０２０１２１０５７３０号の出願において、従来のトレッドの電子衝撃を使用して、タイヤを調製する間のこのトレッドの「タック」を低下させた。しかし、これらのトレッドは熱可塑性エラストマーに基づいておらず、この文書はそのようなトレッドの性能についての情報を含んでいない。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

出願人はこの度、驚くべきことに、従来の技術によるタイヤの残り部分の硬化後に電子衝撃によりトレッドを架橋させると、特に熱可塑性エラストマートレッドに関する加工可能性を維持しながらこれらの熱可塑性エラストマートレッドの耐熱性を改善するように、上記で述べられる制約に対処することが可能になることを見出した。

したがって、本発明の１つの主題は、少なくとも１つのエラストマーブロック及び少な

くとも１つの熱可塑性ブロックを含む、１つ又は複数の熱可塑性エラストマーに基づくトレッドと、クラウン補強材を含むクラウンと、２つの側壁と、２つのビードと、２つのビードへ固定され一方の側壁から他方へ延びるカーカス補強材とを含むタイヤであって、架橋が主に炭素－炭素結合を形成するように、トレッドがタイヤの硬化後に電子衝撃によってｘ ｋＧｙの曝露レベルで架橋され、ｘは比

【数２】

$$\frac{G'(200°C)(xkGy)/G'(40°C)(xkGy)}{G'(200°C)(0kGy)/G'(40°C)(0kGy)}$$

が１．１０以上になるのを可能にする任意の値をとることが可能であり、

Ｇ’（２００℃）（ｘｋＧｙ）が、電子衝撃によってｘ ｋＧｙの曝露レベルで架橋されたトレッドの２００℃におけるせん断弾性係数であり、

Ｇ’（４０℃）（ｘｋＧｙ）が、電子衝撃によってｘ ｋＧｙの曝露レベルで架橋されたトレッドの４０℃におけるせん断弾性係数であり、

Ｇ’（２００℃）（０ｋＧｙ）が、電子衝撃によって架橋されていないトレッドの２００℃におけるせん断弾性係数であり、

Ｇ’（４０℃）（０ｋＧｙ）が、電子衝撃によって架橋されていないトレッドの４０℃におけるせん断弾性係数である

ことを特徴とする、タイヤである。

本発明によるタイヤは、特に一方における、調製中のより容易な加工と、他方における、高温での改善された剛性との間で、特性のすぐれた妥協点を有する。

【０００６】

本発明の別の主題は、以下のステップ：

－　トレッドを押出加工（extruding）するステップと、次いで
－　押出加工したトレッドをタイヤ上に配置するステップと、次いで
－　タイヤを硬化させるステップと、次いで
－　電子衝撃によってタイヤを架橋させるステップと

を含む、上記で定義されるトレッドを含むタイヤを調製する方法である。

本発明によるタイヤ及びその調製方法は、調合ステップ及び成形（shaping）ステップの間にタイヤが架橋していないならば、タイヤの製造中のトレッドの扱いを容易にする利点がある。

本発明及びその利点は、以下の説明及び例示的な実施形態を読むこと及び図を学ぶことによって、より容易に理解されることになる。

【図面の簡単な説明】

【０００７】

【図１】径方向断面の、本発明によるタイヤの図である。

【図２】本発明によるタイヤのトレッドの温度の関数としての、せん断弾性係数の弾性成分の変化の図である。

【図３】本発明によるタイヤの後硬化照射線量の関数としての、パスカルでの２００℃におけるせん断弾性係数の弾性成分の測定の図である。

【図４】本発明によるタイヤの後硬化照射線量の関数としての、１００をベースとした２００℃におけるせん断弾性係数の弾性成分の測定の図である。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

本発明において、明示的に別途示されない限り、示されるすべてのパーセンテージ（％）は質量％である。

さらに、「ａとｂの間」という表現で示される値の任意の範囲は、ａを超える値からｂ未満まで広がる値の範囲を表すが（すなわち、限界のａ及びｂは除外される）、一方「ａからｂまで」という表現で示される値の任意の範囲は、ａからｂまで広がる値の範囲を意味する（すなわち、厳密な限界のａ及びｂを含める）。

本発明の出願において、「エラストマー百部当たりの部数」又は「ｐｈｒ」という用語は、１００質量部のトレッドのエラストマーに対する、すなわちエラストマーが熱可塑性であるか又は非熱可塑性であるかにはかかわらず、トレッド中に存在するエラストマーの全質量に対する、構成成分の質量部を意味する。したがって、例えば６０ｐｈｒの構成成分は、トレッドの１００ｇのエラストマーに対してこの構成成分が６０ｇであることを意味することになる。

【０００９】

本発明の出願の「この架橋が主に炭素－炭素結合を形成する」という表現における「主に」という用語は、電子衝撃による架橋によって形成される炭素－炭素結合の数が、電子衝撃による架橋によって形成される結合の総数に対して５０％以上、好ましくは７０％以上、より優先的には９５％以上であり、より優先的にはさらに１００％に相当することを意味すると理解される。

上記のように、本発明によるタイヤは特に、１つ又は複数の熱可塑性エラストマーに基づくトレッドを含む。

熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）は、既知の方法では、熱可塑性ポリマーとエラストマーの中間の構造を有するポリマーを意味すると理解される。

熱可塑性エラストマーは、１つ又は複数の軟質「エラストマー」セグメントに結合した１つ又は複数の剛性の「熱可塑性」セグメントから成る。

したがって、本発明に従って使用できるトレッドの１つ又は複数の熱可塑性エラストマーは、少なくとも１つのエラストマーブロック及び少なくとも１つの熱可塑性ブロックを含む。

典型的には、これらのセグメント又はブロックの各々は、少なくとも５個を超える、一般には１０個を超える基本単位を含有する。

【００１０】

本発明の出願において、熱可塑性エラストマーのガラス転移温度に言及する場合、これはエラストマーブロックに関連するガラス転移温度である（別段の指定がない限り）。実際に、既知の方法において、熱可塑性エラストマーは２つのガラス転移温度ピーク（Ｔｇ、ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従って測定される）を有し、低い方の温度は熱可塑性エラストマーのエラストマー部分に関連し、高い方の温度は熱可塑性エラストマーの熱可塑性部分に関連する。したがって、熱可塑性エラストマーの軟質ブロックは一般に周囲温度（２５℃）以下のＴｇによって定義されるが、剛性ブロックは８０℃以上のＴｇを有する。エラストマー性及び熱可塑性の両方であるためには、それらの特徴的なエラストマーブロック又は熱可塑性ブロックの特性を維持するために、熱可塑性エラストマーは十分に非相溶性である（すなわちそれらのそれぞれの質量、それらのそれぞれの極性、又はそれらのそれぞれのＴｇによって異なっている）ブロックを備えていなければならない。

【００１１】

したがって、本発明に従って使用できる１つ又は複数の熱可塑性エラストマー（したがって熱可塑性エラストマーのエラストマーブロック）は優先的には２５℃以下であり、より優先的には１０℃以下であるガラス転移温度を有する。これらの最低値を超えるＴｇ値は非常に低い温度での使用中にトレッドの性能を低下させることがある。そのような使用では、熱可塑性エラストマーのガラス転移温度はより優先的にはさらに－１０℃以下である。

やはり優先的には、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーのガラス転移温度は－１００℃を上回る。

熱可塑性エラストマーの数平均分子量（Ｍｎによって表される）は優先的には３００００と５０００００ｇ／ｍｏｌの間、より優先的には４００００と４５００００ｇ／ｍｏｌの間である。示される最小値を下回ると、特にその起こり得る希釈（伸展油の存在下）に起因して、影響を受ける熱可塑性エラストマーのエラストマー鎖どうしが凝集するリスクがある。さらに、低下した「高温」性能の結果により、機械的特性、特に破断点での特性に影響を与える、加工温度の上昇のリスクがある。さらに、過度に高いＭｎ質量は実施に

悪影響を与える可能性がある。したがって、５００００と３０００００ｇ／ｍｏｌの間の値がタイヤトレッドにおける熱可塑性エラストマーの使用に特に良く適していたことが分かった。

【００１２】

熱可塑性エラストマーの数平均分子量（Ｍｎ）は、サイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）によって既知の方法で決定される。試料を最初に約２ｇ／ｌの濃度で適切な溶媒中に溶解させ、次いで注入前に溶液を多孔度が０．４５μｍであるろ紙上でろ過する。使用する装置はＷａｔｅｒｓ　Ａｌｌｉａｎｃｅクロマトグラフィーラインである。ポリマー試料の溶液の注入量は１００μｌである。検出器はＷａｔｅｒｓ　２４１０示差屈折率計であり、クロマトグラフィーデータを利用するための、その関連ソフトウェアはＥｍｐｏｗｅｒ　ｓｙｓｔｅｍである。条件は当業者が調整できる。例えば、ＣＯＰＥ型のＴＰＥの場合、溶離溶媒はトリフルオロ酢酸ナトリウム（ｓｏｄｉｕｍ　ｔｒｉｆｌｕｏｒｏａｃｔｅｔａｔｅ）塩を０．０２Ｍの濃度で含むヘキサフルオロイソプロパノールであり、流量は０．５ｍｌ／分であり、系の温度は３５℃であり、分析時間は９０分である。商品名が「ＰＨＥＮＯＧＥＬ」である、３本の一組のＰＨＥＮＯＭＥＮＥＸカラムを直列で使用する（細孔径：$１０^{５}$、$１０^{４}$、$１０^{３}$Ａ）。計算された平均モル質量は、ＰＭＭＡ（ポリメチルメタクリラート）標準物質により作られた較正曲線に対する相対的なものである。例えば、スチレン熱可塑性エラストマーの場合、試料を最初におよそ１ｇ／ｌの濃度でテトラヒドロフラン中に溶解させ、次いで注入前に溶液を多孔度が０．４５μｍであるろ紙上でろ過する。使用する装置はＷａｔｅｒｓ　Ａｌｌｉａｎｃｅクロマトグラフィーラインである。溶離溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は０．７ｍｌ／分であり、系の温度は３５℃であり、分析時間は９０分である。４本の一組のＷＡＴＥＲＳ「ＳＴＹＲＡＧＥＬ」カラム（ＨＭＷ７カラム、ＨＭＷ６Ｅカラム、及び２本のＨＴ６Ｅカラム）を直列で使用する。ポリマー試料の溶液の注入量は１００μＬである。検出器はＷａｔｅｒｓ　２４１０示差屈折率計であり、クロマトグラフィーデータを利用するための、その関連ソフトウェアはＷａｔｅｒｓ　Ｍｉｌｌｅｎｎｉｕｍ　ｓｙｓｔｅｍである。計算された平均モル質量は、ポリスチレン標準物質により作られた較正曲線に対する相対的なものである。

１つ又は複数の熱可塑性エラストマーの多分散指数（ＰＩ＝Ｍｗ／Ｍｎ、Ｍｗは質量平均分子量）は好ましくは３未満、より優先的には２未満、より優先的にはさらに１．５未満である。

本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーは、少数のブロック（５未満、典型的は２又は３）を含むコポリマーであってもよく、この場合これらのブロックは好ましくは１５０００ｇ／ｍｏｌを超える高い質量を有する。

【００１３】

熱可塑性エラストマーはまた、多数の（３０を超える、典型的には５０～５００）より小さいブロックを含むコポリマーであってもよく、この場合これらのブロックは好ましくは比較的低い質量、例えば５００～５０００ｇ／ｍｏｌを有し、これらの熱可塑性エラストマーはその後マルチブロック熱可塑性エラストマーと呼ばれることになる。

第１の変形によれば、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーは直鎖状である。

この第１の変形の第１の特定の実施形態において、熱可塑性エラストマーは、ジブロックコポリマー：熱可塑性ブロック／エラストマーブロックである。

【００１４】

この第１の変形の第２の特定の実施形態において、熱可塑性エラストマーは、トリブロックコポリマー：熱可塑性ブロック／エラストマーブロック／熱可塑性ブロック、すなわち中央のエラストマーブロック及びエラストマーブロックの両端の各々にある末端熱可塑性ブロックである。

この第１の変形の第３の特定の実施形態において、熱可塑性エラストマーはエラストマーブロック及び熱可塑性ブロック（マルチブロック熱可塑性エラストマー）の直鎖状の連

なりで形成されている。
第２の変形によれば、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーは、少なくとも３つの分岐を含む星型分岐状である。
例えば、熱可塑性エラストマーは、その場合少なくとも３つの分岐を含む星型分岐エラストマーブロック、及びエラストマーブロックの分岐の各々の端にある熱可塑性ブロックで構成されていてもよい。中央のエラストマーの分岐の数は、例えば３～１２、好ましくは３～６で様々であってもよい。
【００１５】
第３の変形によれば、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーは、分岐又はデンドリマー状である。熱可塑性エラストマーは、その場合分岐又はデンドリマーのエラストマーブロック、及びデンドリマーエラストマーブロックの分岐の端にある熱可塑性ブロックで構成されていてもよい。
上記で説明されるように、本発明に従って使用できる１つ又は複数の熱可塑性エラストマーは、少なくとも１つのエラストマーブロック及び少なくとも１つの熱可塑性ブロックを含む。
本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックは、当業者に既知である任意のエラストマーであってもよい。
飽和エラストマーブロックと不飽和エラストマーブロックとは一般に区別される。
飽和エラストマーブロックは、このブロックが、エチレン性不飽和（すなわち、炭素－炭素二重結合）を含まない主要な単位を含むことを意味すると理解される。
不飽和エラストマーブロックは、このブロックが、エチル性不飽和を含む主要な単位を含むことを意味すると理解される。
【００１６】
「主要な単位」という表現は、本発明の目的において、考慮されるブロックの単位のすべてに対して相対的に、対象の単位が質量で優勢である、すなわち考慮されるブロックの単位の５０質量％超、好ましくは７５％超、より優先的には８５％超に相当することを意味すると理解される。
飽和エラストマーブロックは一般に、エチレン系モノマーの重合によって形成される。特にポリアルキレンブロック、例えばランダムエチレン－プロピレン又はエチレン－ブチレンコポリマーを挙げることができる。これらの飽和エラストマーブロックは、不飽和エラストマーブロックの水素化によっても得ることができる。
それらはまた、ポリエーテル、ポリエステル、又はポリカーボネートの系統から得られる脂肪族ブロックであってもよい。特に、飽和エラストマーブロックは、特にポリエーテル、特にポリテトラメチレングリコール（ＰＴＭＧ）、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）によって形成されていてもよい。
【００１７】
１つの変形によれば、飽和エラストマーブロックを形成させるために重合させたモノマーは、飽和エラストマーブロックを形成させるように少なくとも１つの他のモノマーと共にランダム共重合されていてもよい。この変形によれば、飽和エラストマーブロックの単位の総数に対する、エチレン系モノマー以外の重合したモノマーのモル分率は、このブロックがその飽和エラストマー特性を維持するようなモル分率でなければならない。有利には、当該の他のコモノマーのモル分率は、０～５０％、より優先的には０～４５％、より優先的にはさらに０～４０％の範囲であってもよい。
例えば、共役C_4－C_{14}ジエンは、エチレン系モノマーと共に共重合されてもよいが、上記のようにエチレン系単位が優勢のままである。
【００１８】
好ましくは、これらの共役ジエンは、イソプレン、ブタジエン、１－メチルブタジエン、２－メチルブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２，４－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、３－メチル－１，３－ペンタジエン、４－メチル－１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル

－１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、２－メチル－１，３－ヘキサジエン、３－メチル－１，３－ヘキサジエン、４－メチル－１，３－ヘキサジエン、５－メチル－１，３－ヘキサジエン、２，３－ジメチル－１，３－ヘキサジエン、２，４－ジメチル－１，３－ヘキサジエン、２，５－ジメチル－１，３－ヘキサジエン、２－ネオペンチルブタジエン、１，３－シクロペンタジエン、１，３－シクロヘキサジエン、１－ビニル－１，３－シクロヘキサジエン、及びこれらの共役ジエンの混合物から選択され、好ましくはこれらの共役ジエンは、イソプレン、及びイソプレンを含有する共役ジエンの混合物から選択される。

不飽和エラストマーブロックは一般に主にジエンモノマーの重合によって形成される。

あるいは、不飽和エラストマーブロックはまた、主に直鎖炭素－炭素二重結合及び環状型の炭素－炭素二重結合を含むモノマーを重合することによって形成されてもよく、これは例えばポリノルボルネンの場合があてはまる。

好ましくは、不飽和エラストマーブロック形成させるために共役C_4－C_{14}ジエンを重合又は共重合させることができる。

【００１９】

好ましくは、これらの共役ジエンは、イソプレン、ブタジエン、ピペリレン、１－メチルブタジエン、２－メチルブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２，４－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、３－メチル－１，３－ペンタジエン、４－メチル－１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ペンタジエン、２，５－ジメチル－１，３－ペンタジエン、２－メチル－１、４－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、２－メチル－１，３－ヘキサジエン、２－メチル－１、５－ヘキサジエン、３－メチル－１，３－ヘキサジエン、４－メチル－１，３－ヘキサジエン、５－メチル－１，３－ヘキサジエン、２，５－ジメチル－１，３－ヘキサジエン、２，５－ジメチル－２，４－ヘキサジエン、２－ネオペンチル－１，３－ブタジエン、１，３－シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、２－メチル－１，６－ヘプタジエン、１，３－シクロヘキサジエン、１－ビニル－１，３－シクロヘキサジエン、及びこれらの共役ジエンの混合物から選択され、好ましくはこれらの共役ジエンはイソプレン、ブタジエン、並びにイソプレン及び／又はブタジエンを含有する混合物から選択される。

【００２０】

１つの変形によれば、不飽和エラストマーブロックを形成させるために重合させたモノマーは、不飽和エラストマーブロックを形成させるように少なくとも１つの他のモノマーと共にランダム共重合されていてもよい。この変形によれば、不飽和エラストマーブロックの単位の総数に対する、ジエンモノマー以外の重合したモノマーのモル分率は、このブロックがその不飽和エラストマー特性を維持するようなモル分率でなければならない。有利には、当該の他のコモノマーのモル分率は、０～５０％、より優先的には０～４５％、より優先的にはさらに０～４０％の範囲であってもよい。

例として、この、第１のモノマーと共重合することが可能な他のモノマーは、上記で定義されるようなエチレン系モノマー（例えばエチレン）、８～２０個の炭素原子を有する上記で定義されるようなビニル芳香族型のモノマーから選択してもよく、又はこれは酢酸ビニルなどのモノマーであってもよい。

スチレンモノマー、すなわち、メチルスチレン、パラ（ｔｅｒｔ－ブチル）スチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン、又はパラヒドロキシスチレンは、ビニル芳香族化合物として特に適している。好ましくは、ビニル芳香族型のコモノマーはスチレンである。

【００２１】

このように、好ましい一実施形態によれば、少なくとも１つのエラストマーブロックは、スチレン－ブタジエン（ＳＢＲ）型のランダムコポリマーであってもよく、このコポリマーを水素化させることが可能である。このＳＢＲブロックは好ましくは、規格ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８、１９９９に従ってＤＳＣにより測定されるＴｇ（ガラス転移温度）が２５

℃未満、優先的には１０℃未満、より優先的には０℃未満、非常に優先的には－１０℃未満である。やはり優先的には、ＳＢＲブロックのＴｇは－１００℃を超える。２０℃と－７０℃の間、より詳細には０℃と－５０℃の間のＴｇを有するＳＢＲブロックが特に適している。良く知られている方法において、ＳＢＲブロックはスチレン含量、ブタジエン部分の１、２－結合の含量、及びブタジエン部分の１、４－結合の含量を含み、ブタジエン部分が水素化されていない場合、後者はｔｒａｎｓ－１、４－結合の含量及びｃｉｓ－１、４－結合の含量で構成されている。優先的には、例えば１０％～６０質量％、好ましくは２０％～５０質量％にわたる範囲内のスチレン含量を有し、ブタジエン部分に関しては、４％～７５％（ｍｏｌ％）にわたる範囲内の１、２－結合の含量、及び２０％～９６％（ｍｏｌ％）にわたる範囲内の１、４－結合の含量を有する、ＳＢＲブロックが特に使用される。

【００２２】

水素化の度合いはＮＭＲ分析によって決定される。１Ｈ－Ｘ　５ｍｍ　クライオプローブを備えたＢｒｕｋｅｒ　Ａｖａｎｃｅ　５００ＭＨｚ分光計でスペクトルを取得する。定量^{1}Ｈ　ＮＭＲ実験は単純な３０°パルスシーケンスを用い、各取得の間で５秒の繰り返し時間を用いる。６４回の積算を行う。試料（およそ２５ｍｇ）をおよそ１ｍｌのCS_2中に溶解させ、取得中のロックのために１００μｌの重水素化シクロヘキサンを加える。ＴＭＳ（０ｐｐｍの１Ｈ　δｐｐｍ）を基準として、７．１８ｐｐｍの１Ｈ　δｐｐｍのCS_2のプロトン化不純物に対する化学シフトを較正する。^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルは、様々な単位に特徴的なシグナルピークを積分することによって微細構造を定量することを可能にする：

－　ＳＢＲ及びポリスチレンブロックに由来するスチレン。これは５個のプロトンに関する６．０ｐｐｍと７．３ｐｐｍの間の芳香族領域で定量化可能である（７．１８ｐｐｍのCS_2不純物のシグナルの積分を差し引く）。

－　ＳＢＲに由来するＰＢ１－２。これは２個のプロトンに関する４．６ｐｐｍと５．１ｐｐｍの間のエチレン領域で定量可能である。

－　ＳＢＲに由来するＰＢ１－４。これは２個のプロトンに関する５．１ｐｐｍと６．１ｐｐｍの間のエチレン領域で、ＰＢ１－２単位の１個のプロトンを削除することにより、定量可能である。

－　水素化により生じ、脂肪族プロトンのみを有する、水素化ＰＢ１－２。水素化ＰＢ１－２の側基CH_3は、３個のプロトンに関する０．４ｐｐｍと０．８ｐｐｍの間の脂肪族領域で同定され定量化可能である。

－　水素化により生じ、脂肪族プロトンのみを有する、水素化ＰＢ１－４。これは、８個のプロトンについて考慮し、様々な単位から脂肪族プロトンを差し引くことによって推測されることになる。

【００２３】

微細構造はｍｏｌ％の単位で以下のように定量化することができる：単位のｍｏｌ％＝単位の^{1}Ｈ積分／Σ（各単位の^{1}Ｈ積分）。例えば、スチレン単位については、スチレンのｍｏｌ％＝（スチレンの^{1}Ｈ積分）／（スチレンの^{1}Ｈ積分＋ＰＢ１－２の^{1}Ｈ積分＋ＰＢ１－４の^{1}Ｈ積分＋水素化ＰＢ１－２の^{1}Ｈ積分＋水素化ＰＢ１－４の^{1}Ｈ積分）。

【００２４】

ＳＢＲブロックの水素化の度合いに応じて、ＳＢＲブロックのブタジエン部分における二重結合の含量は完全水素化ＳＢＲブロックにおける０ｍｏｌ％の含量まで低下する可能性があり、この場合は対応する熱可塑性エラストマーは飽和していると考えられることになる。好ましくは、本発明の要件のために使用するＴＰＥにおいて、ＳＢＲエラストマーブロックは、ブタジエン部分における二重結合の２５ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％の範囲の割合が水素化されるように、水素化される。より優先的にはブタジエン部分における５０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％、非常に優先的には８０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％の二重結合が水素化されている。

本発明において好ましくは、熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックは、タイヤ

トレッドとしての使用に十分であり適合性がある良好なエラストマーの特性及び機械的強度を熱可塑性エラストマーに与えるために、全体として、２５０００ｇ／ｍｏｌ～３５００００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは３５０００ｇ／ｍｏｌ～２５００００ｇ／ｍｏｌの範囲の数平均分子量（Ｍｎ）を有する。

１つ又は複数のエラストマーブロックはまた、上記で定義されるような数種類のエチレン、ジエン、又はスチレンモノマーを含むブロックであってもよい。

本発明において特に好ましくは、１つ又は複数のエラストマーブロックは、エチレン系エラストマー、ポリエーテル、ジエンエラストマー（後者は部分的に又は完全に水素化されていてもよい）、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択される。

【００２５】

本発明において非常に特に好ましくは、１つ又は複数のエラストマーブロックは、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリエーテル、エチレン－ブチレンコポリマー、スチレン－ブタジエンコポリマー（後者は部分的に又は完全に水素化されていてもよい）、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択される。

１つ又は複数のエラストマーブロックは、上記で定義されるようないくつかのエラストマーブロックから成っていてもよい。

上記で説明されるように、本発明に従って使用できる熱可塑性ポリマーは、少なくとも１つの熱可塑性ブロックも含む。

【００２６】

熱可塑性ブロックは、重合したモノマーから成り８０℃以上、好ましくは８０℃から２５０℃までの様々な、より優先的には８０℃から２００℃までの様々な、特に８０℃から１８０℃までの様々なガラス転移温度、又は半結晶性ポリマーの場合は融点を有するブロックを意味すると理解される。

実際に、半結晶性ポリマーの場合には、ガラス転移温度を超える融点が観測されることがある。この場合、ガラス転移温度ではなく融点を上記に定義において考慮に入れる。

１つ又は複数の熱可塑性ブロックは様々な種類の重合したモノマーから形成されていてもよい。

【００２７】

特に、１つ又は複数の熱可塑性ブロックは、以下のブロック又は以下のブロックの混合物で形成されていてもよい：

－　ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン）；
－　ポリウレタン；
－　ポリアミド；
－　ポリエステル；
－　ポリアセタール；
－　ポリエーテル（ポリエチレンオキシド、ポリフェニレンエーテル）；
－　ポリフェニレンスルフィド；
－　ポリフッ素化化合物（ＦＥＰ、ＰＦＡ、ＥＴＦＥ）；
－　ポリスチレン（以下に詳細に説明する）；
－　ポリカーボネート；
－　ポリスルホン；
－　ポリメチルメタクリラート；
－　ポリエーテルイミド；
－　熱可塑性コポリマー、例えばアクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ＡＢＳ）コポリマーなど。

【００２８】

１つ又は複数の熱可塑性ブロックは、以下から選択されるモノマーから得ることもできる：

－　アセナフチレン：当業者は例えば、Z. Fodor and J. P. Kennedy, Polymer Bulletin, 1992, 29(6), 697-705による論文を参照できる；

－　インデン及びその誘導体、例えば、２－メチルインデン、３－メチルインデン、４－メチルインデン、ジメチルインデン、２－フェニルインデン、３－フェニルインデン、及び４－フェニルインデなど；当業者は例えば発明者らのＫｅｎｎｅｄｙ、Ｐｕｓｋａｓ、Ｋａｓｚａｓ、及びＨａｇｅｒによる特許文書である米国特許第４９４６８９９号、並びにJ. E. Puskas, G. Kaszas, J. P. Kennedy and W. G. Hager, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (1992), 30, 41、及びJ. P. Kennedy, N. Meguriya and B. Keszler、Macromolecules (1991), 24(25), 6572-6577の文献を参照できる；

－　イソプレン、その後一定数のｔｒａｎｓ－１、４－ポリイソプレン単位及び分子内プロセスに従って環化される単位が形成される；当業者は例えば、G. Kaszas, J. E. Puskas and J. P. Kennedy, Applied Polymer Science (1990), 39(1), 119-144、及びJ. E. Puskas, G.　Kaszas and J. P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991), 65-80の文献を参照できる。

本発明の１つの変形によれば、上記のモノマーは少なくとも１つの他のモノマーと共に共重合させてもよいが、ただし当該の他のモノマーがブロックの熱可塑性、すなわちブロックのガラス転移温度、又は半結晶性ポリマーの場合は融点が８０℃以上であることを改変しない限りにおいてである。

【００２９】

例として、重合させるモノマーと共に共重合することが可能な当該の他のモノマーは、ジエンモノマーから、より詳細には４～１４個の炭素原子を有する共役ジエンモノマー、及び８～２０個の炭素原子を有するビニル芳香族タイプのモノマー、例えばエラストマーブロックに関する部分で定義されるものなどから、選択できる。

上記で説明したように、１つ又は複数の熱可塑性ブロックは、ポリスチレン、及び少なくとも１つのポリスチレンブロックを含むポリマーから選択してもよい。

ポリスチレンに関しては、これらはスチレンモノマーから得られる。

【００３０】

スチレンモノマーは、本発明の説明において、非置換又は置換のスチレンを含む任意のモノマーを意味すると理解するべきであり、置換スチレンの中では、例えばメチルスチレン（例えば、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、又はｐ－メチルスチレン、α－メチルスチレン、α，２－ジメチルスチレン、α，４－ジメチルスチレン、又はジフェニルエチレン）、パラ（ｔｅｒｔ－ブチル）スチレン、クロロスチレン（例えば、ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレン、２，４－ジクロロスチレン、２、６－ジクロロスチレン、又は２，４，６－トリクロロスチレン）、ブロモスチレン（例えば、ｏ－ブロモスチレン、ｍ－ブロモスチレン、ｐ－ブロモスチレン、２，４－ジブロモスチレン、２、６－ジブロモスチレン、又は２，４，６－トリブロモスチレン）、フルオロスチレン（例えば、ｏ－フルオロスチレン、ｍ－フルオロスチレン、ｐ－フルオロスチレン、２，４－ジフルオロスチレン、２、６－ジフルオロスチレン、又は２，４，６－トリフルオロスチレン）、又はパラヒドロキシスチレンを挙げることができる。

【００３１】

本発明の優先的な実施形態によれば、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマー中のスチレンの、質量による含量は５％と５０％の間である。示される最低値を下回ると、エラストマーの熱可塑性が実質的に低下するリスクがあるが、一方で推奨される最大値を上回ると、トレッドの弾性が影響を受ける可能性がある。これらの理由によって、スチレン含量はより優先的には１０％と４０％の間である。

本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーの１つ又は複数の熱可塑性ブロックはまた、上記で定義されるようないくつかの熱可塑性ブロックから成っていてもよい。

本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマー中の熱可塑性ブロックの割合は、一方では、熱可塑性エラストマーが有する必要がある熱可塑性によって決定される。

１つ又は複数の熱可塑性ブロックは優先的には、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーの熱可塑性を維持するのに十分な割合で存在する。熱可塑性エラストマー中の熱可塑性ブロックの最小含量は、熱可塑性エラストマーの使用条件の関数として様々であ

ってもよい。
他方では、タイヤの調製中に熱可塑性エラストマーが変形する能力は、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマー中の熱可塑性ブロックの割合を決定することにも寄与し得る。
【００３２】
好ましくは、熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックは、タイヤトレッドとしての使用に十分であり適合性がある良好なエラストマーの特性及び機械的強度を熱可塑性エラストマーに与えるために、全体として、５０００ｇ／ｍｏｌ～１５００００ｇ／ｍｏｌの範囲の数平均分子量（Ｍｎ）を有する。
本発明において特に好ましくは、１つ又は複数の熱可塑性ブロックは、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択される。
本発明において非常に特に好ましくは、１つ又は複数の熱可塑性ブロックは、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択される。
本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーとしては、本発明の第１の特定の実施形態において、エラストマー部分が飽和しておりスチレンブロック及びアルキレンブロックを含むコポリマーを挙げることができる。
アルキレンブロックは、好ましくはエチレン、プロピレン、又はブチレンのブロックである。
【００３３】
この第１の特定の実施形態においてより優先的には、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーは、以下の直鎖又は星型分岐の、ジブロック又はトリブロックコポリマー：スチレン／エチレン／ブチレン（ＳＥＢ）、スチレン／エチレン／プロピレン（ＳＥＰ）、スチレン／エチレン／エチレン／プロピレン（ＳＥＥＰ）、スチレン／エチレン／ブチレン／スチレン（ＳＥＢＳ）、スチレン／エチレン／プロピレン／スチレン（ＳＥＰＳ）、スチレン／エチレン／エチレン／プロピレン／スチレン（ＳＥＥＰＳ）、スチレン／イソブチレン（ＳＩＢ）、スチレン／イソブチレン／スチレン（ＳＩＢＳ）、及びこれらのコポリマーの混合物から選択される。
第２の特定の実施形態によれば、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーは、エラストマー部分が不飽和でありスチレンブロック及びジエンブロックを含むコポリマーであり、これらのジエンブロックは特にイソプレン又はブタジエンブロックである。
【００３４】
この第２の特定の実施形態においてより優先的には、これらの熱可塑性エラストマーは、以下の直鎖又は星型分岐の、ジブロック又はトリブロックコポリマー：スチレン／ブタジエン（ＳＢ）、スチレン／イソプレン（ＳＩ）、スチレン／ブタジエン／イソプレン（ＳＢＩ）、スチレン／ブタジエン／スチレン（ＳＢＳ）、スチレン／イソプレン／スチレン（ＳＩＳ）、スチレン／ブタジエン／イソプレン／スチレン（ＳＳＩＳ）、スチレン／水素化されていてもよいブタジエン－スチレンコポリマー／スチレン（ＳＯＥ）、及びこれらのコポリマーの混合物から選択される。
【００３５】
第３の特定の実施形態によれば、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーは、エラストマー部分が飽和部分及び不飽和部分を含む直鎖又は星型分岐コポリマー、例えばスチレン／ブタジエン／ブチレン（ＳＢＢ）、スチレン／ブタジエン／ブチレン／スチレン（ＳＢＢＳ）又はこれらのコポリマーの混合物などである。
第４の特定の実施形態によれば、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーは、マルチブロック熱可塑性エラストマーである。
特に、エチレンとプロピレン／ポリプロピレン、ポリブタジエン／ポリウレタン（ＴＰＵ）、ポリエーテル／ポリエステル（ＣＯＰＥ）、又はポリエーテル／ポリアミド（ＰＥＢＡ）とのランダムコポリマーブロック含むコポリマーを挙げることができる。

ポリエーテルブロックは優先的にはポリエチレングリコールである。
【００３６】
非常に好ましくは、本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーは、以下のコポリマー：スチレン／エチレン／ブチレン／スチレン（ＳＥＢＳ）、ポリエーテル／ポリエステル（ＣＯＰＥ）、ポリエーテル／ポリアミド（ＰＥＢＡ）、スチレン／ブタジエン／スチレン（ＳＢＳ）、スチレン／イソプレン／スチレン（ＳＩＳ）、スチレン／水素化されていてもよいブタジエン－スチレンコポリマー／スチレン（ＳＯＥ）、及びこれらのコポリマーの混合物から選択される。
【００３７】
市販されており本発明に従って使用できる熱可塑性エラストマーの例として、ＫｒａｔｏｎによりＫｒａｔｏｎ　Ｇ（例えば６１６５０、６１６５１、６１６５４、及び６１７３０製品）の名称で、又はＫｕｒａｒａｙによりＳｅｐｔｏｎ（例えばＳｅｐｔｏｎ　２００７、Ｓｅｐｔｏｎ　４０３３、又はＳｅｐｔｏｎ　００４）の名称で販売される、ＳＥＰＳ、ＳＥＥＰＳ又はＳＥＢＳ型のエラストマー；又はＫｕｒａｒａｙによりＨｙｂｒａｒ　５１２５の名称で販売される、若しくはＫｒａｔｏｎによりＤ１１６１の名称で販売される、ＳＩＳ型のエラストマー、又はＰｏｌｉｍｅｒｉ　ＥｕｒｏｐａによりＥｕｒｏｐｒｅｎｅ　ＳＯＬＴ　１６６の名称で販売される直鎖ＳＢＳ型のエラストマー、若しくはＫｒａｔｏｎによりＤ１１８４の名称で販売される星型分岐ＳＢＳ型のエラストマーを挙げることができる。Ｄｅｘｃｏ　ＰｏｌｙｍｅｒｓによりＶｅｃｔｏｒ（例えばＶｅｃｔｏｒ　４１１４又はＶｅｃｔｏｒ　８５０８）の名称で販売されるエラストマーも挙げることができる。
【００３８】
マルチブロック熱可塑性エラストマーの中では、Ｅｘｘｏｎにより販売されるＶｉｓｔａｍａｘｘ熱可塑性エラストマー；ＤＳＭによりＡｒｎｉｔｅｌの名称で、若しくはＤｕＰｏｎｔによりＨｙｔｒｅｌの名称で、若しくはＴｉｃｏｎａによりＲｉｔｅｆｌｅｘの名称で販売されるＣＯＰＥ熱可塑性エラストマー；ＡｒｋｅｍａによりＰＥＢＡＸの名称で販売されるＰＥＢＡ熱可塑性エラストマー；又はＳａｒｔｏｍｅｒによりＴＰＵ　７８４０の名称で、又はＢＡＳＦによりＥｌａｓｔｏｇｒａｎの名称で販売されるＴＰＵ熱可塑性エラストマーを挙げることができる。
上記で例として示される熱可塑性エラストマーを本発明に従って使用できるトレッド内で互いに混合することも可能である。
上記で示される熱可塑性エラストマーは他の非熱可塑性エラストマーとの混合物中に存在することも可能である。
そのような場合において、１つ又は複数の熱可塑性エラストマーは大部分の質量分率を構成する；それらはその場合トレッド中に存在する全エラストマーの少なくとも６５質量％、好ましくは少なくとも７０質量％、より優先的には少なくとも７５質量％を占める。
より優先的には、１つ又は複数の熱可塑性エラストマーはトレッド中に存在する全エラストマーの少なくとも９５質量％（特に１００％）を占める。
したがって、トレッドの熱可塑性エラストマー含量は、６５～１００ｐｈｒ、好ましくは７０～１００ｐｈｒ、より優先的には７５～１００ｐｈｒ、さらにより優先的には９５～１００ｐｈｒの範囲である。
特に好ましくは、本発明に従って使用できる１つ又は複数の熱可塑性エラストマーはトレッドの唯一のエラストマーである。
上記の１つ又は複数の熱可塑性エラストマーは、それ単独で、本発明によるトレッドが使用可能となるのに十分である。
しかし、熱可塑性エラストマーを非熱可塑性エラストマーと混合する場合、本発明によるトレッドは非熱可塑性エラストマーとして１つ又は複数のジエンゴムを含んでいてもよい。
「ジエン」エラストマー又はゴムは、既知の方法において、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（２つの共役又は非共役炭素－炭素二

重結合を有するモノマー）から得られる１つ又は複数のエラストマーを意味すると理解されるべきである。
　これらのジエンエラストマーは、「本質的に不飽和」又は「本質的に飽和」の２つのカテゴリーに分類できる。
【００３９】
　「本質的に不飽和」は一般に、ジエン由来の単位（共役ジエン）の含量が１５％（ｍｏｌ％）を上回る共役ジエンモノマーから少なくとも部分的に得られるジエンエラストマーを意味することを意図している。「本質的に不飽和」のジエンエラストマーのカテゴリーにおいて、「高度に不飽和」のジエンエラストマーは、ジエン由来の単位（共役ジエン）の含量が５０％を上回るジエンエラストマーを特に意味することを意図している。
　したがって、ジエンエラストマー、例えば一部のブチルゴム、又はＥＰＤＭ型のジエンとα－オレフィンとのコポリマーなどは、「本質的に飽和」のジエンエラストマー（ジエン由来の単位の含量が低い又は非常に低い、常に１５％未満）と表現することができる。
【００４０】
　これらの定義を考慮すると、上記のカテゴリーにかかわらず、本発明に従って使用できるトレッドにおいて使用することが可能なジエンエラストマーは、より具体的には
　（ａ）－　４～１２個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーを重合させることによって得られる任意のホモポリマー；
　（ｂ）－　１つ又は複数の共役ジエンを互いに又は８～２０個の炭素原子を有する１つ又は複数のビニル芳香族化合物と共に共重合させることによって得られる任意のコポリマー；
　（ｃ）－　エチレンと３～６個の炭素原子を有するα－オレフィンとを、６～１２個の炭素原子を有する非共役ジエンモノマーと共に共重合させることによって得られる三元コポリマー、例えば、上記のタイプの非共役ジエンモノマーと共に、特に１，４－ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、又はジシクロペンタジエンなどと共に、エチレンとプロピレンから得られるエラストマーなど；
　（ｄ）－　イソブテンとイソプレンとのコポリマー（ジエンブチルゴム）、並びにまたこのタイプのコポリマーのハロゲン化型、特に塩素化又は臭素化型
を意味すると理解される。
【００４１】
　以下は共役ジエンとして特に適切である：１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン、２，３－ジ（C_1－C_5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、若しくは２－メチル－３－イソプロピル－１，３－ブタジエンなど、アリール－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、又は２，４－ヘキサジエン。例えば以下はビニル芳香族化合物として適切である：スチレン、オルトー、メター、若しくはパラーメチルスチレン、市販の混合物の「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、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。
【００４２】
　ジエンエラストマーのコポリマーは、９９質量％と２０質量％の間のジエン単位及び１質量％と８０質量％の間のビニル芳香族単位を含有していてもよい。ジエンエラストマーは、使用する重合条件、特に修飾剤及び／又はランダム化剤の存在又は非存在、並びに採用される修飾剤及び／又はランダム化剤の量によって決まる、任意の微細構造を有していてもよい。エラストマーは、例えば分散液中又は溶液中で調製でき、それらはカップリング剤及び／又は星形分岐剤又は官能化剤によって、カップリング及び／又は星型分岐又は官能化させることができる。カーボンブラックとのカップリングでは、例えば、Ｃ－Ｓｎ結合を含む官能基又はベンゾフェノンなどのアミノ官能基を挙げることができ、例えば；シリカなどの強化無機フィラーへのカップリングでは、例えば、シラノール官能基又はシラノール末端を有するポリシロキサン官能基（例えば仏国特許第２７４０７７８号又は米

国特許第６０１３７１８号に記載のものなど）、アルコキシシラン基（例えば仏国特許第２７６５８８２号又は米国特許第５９７７２３８号に記載のものなど）、カルボキシル基（例えば国際公開第０１／９２４０２号又は米国特許第６８１５４７３号、国際公開第２００４／０９６８６５号又は米国特許第２００６／００８９４４５号に記載のものなど）、又はポリエーテル基（例えば欧州特許第１１２７９０９号又は米国特許第６５０３９７３号に記載のものなど）を挙げることができる。官能化エラストマーの他の例として、エポキシ化されたタイプのエラストマー（ＳＢＲ、ＢＲ、ＮＲ、又はＩＲなど）を挙げることができる。

本発明に従って使用できるトレッドは、強化フィラーも含んでいてもよい。

特に、タイヤの製造に一般に使用される任意のタイプのフィラー、例えば有機フィラー、例えばカーボンブラックなど、無機フィラー、例えばシリカなど、又はこれらの２つのタイプのフィラーのブレンド、特にカーボンブラック及びシリカのブレンドを使用してもよい。

【００４３】

タイヤで従来使用されるすべてのカーボンブラック（「タイヤグレード」ブラック）がカーボンブラックとして適している。より詳細には、例えば、１００、２００、又は３００シリーズ（ＡＳＴＩグレード）の強化カーボンブラック、例えばＮ１１５、Ｎ１３４、Ｎ２３４、Ｎ３２６、Ｎ３３０、Ｎ３３９、Ｎ３４７、又はＮ３７５ブラックなど、又は、目標とする用途に応じて、より高いシリーズのブラック（例えばＮ６６０、Ｎ６８３又はＮ７７２）、実際はさらにＮ９９０を挙げることになる。

【００４４】

「強化無機フィラー」は、本発明の特許出願において、定義により、カーボンブラックとは対照的に、「白色フィラー」、「透明フィラー」、又は実際はさらに「非ブラックフィラー」としても知られ、中間カップリング剤以外の手段を使用せずにそれ自身のみでタイヤの製造を意図したゴム組成物を強化することが可能であり、言い換えればその強化の役割において従来のタイヤグレードのカーボンブラックの代替となることが可能である、任意の無機フィラー又は鉱物フィラー（その色及びその由来が何であれ、天然でも又は合成でも）を意味すると理解するべきである。そのようなフィラーは一般に、既知の方法において、その表面におけるヒドロキシル（－ＯＨ）基の存在によって特徴づけられる。

【００４５】

無機フィラーが粉末、ミクロパール、顆粒、ビーズの形態であれ、又は任意の他の適切な圧縮した形態であれ、強化無機フィラーが提供される物理的状態は重要ではない。当然、「強化無機フィラー」という用語はまた、様々な強化無機フィラーの混合物、特に以下に記載される高分散性シリカ系及び／又はアルミニウム系フィラーの混合物を意味するとも理解される。

【００４６】

シリカ系タイプ、特にシリカ（SiO_2）の鉱物フィラー、又はアルミニウム系タイプ、特にアルミナ（Al_2O_3）の鉱物フィラーは、強化無機フィラーとして特に適している。使用されるシリカは、当業者に既知の任意の強化シリカ、特にＢＥＴ比表面積及びＣＴＡＢ比表面積が共に４５０m^2／ｇ未満、好ましくは３０～４００m^2／ｇである任意の沈降シリカ又はヒュームドシリカであってもよい。高分散性沈降シリカ（「ＨＤＳ」）として、例えば、Ｄｅｇｕｓｓａ社のＵｌｔｒａｓｉｌ　７０００及びＵｌｔｒａｓｉｌ　７００５シリカ、Ｒｈｏｄｉａ社のＺｅｏｓｉｌ　１１６５ＭＰ、１１３５ＭＰ、及び１１１５ＭＰシリカ、ＰＰＧ社のＨｉ－Ｓｉｌ　ＥＺ１５０Ｇシリカ、Ｈｕｂｅｒ社のＺｅｏｐｏｌ　８７１５、８７４５、及び８７５５シリカ、又は国際公開第０３／１６８３７号の出願に記載されるような高い比表面積を有するシリカが挙げられることになる。

強化無機フィラーをエラストマーへカップリングさせるために、例えば、既知の方法において、無機フィラー（その粒子の表面）とエラストマーとの間に化学的性質及び／又は物理的性質の十分な結合をもたらすことを意図した、少なくとも二官能性のカップリング剤（又は結合剤）、特に二官能性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

ことが可能である。
【００４７】
トレッド中の任意選択の強化フィラー（カーボンブラック及び／又は強化無機フィラー、例えばシリカなど）の体積含量は、０～３０％にわたる範囲内であり、これは可塑剤を含まないトレッドにおいておよそ０～１００ｐｈｒの含量に相当する。優先的には、本発明に従って使用できるトレッドは、３０ｐｈｒ未満、より優先的には１０ｐｈｒ未満の強化フィラーを含む。
本発明の優先的な変形によれば、トレッドは強化フィラーを含有しない。
同様に、本発明に従って使用できるトレッドは、１つ又は複数の不活性のマイクロメートルサイズのフィラー、例えば当業者に既知の板状フィラーなどを含有していてもよい。
好ましくは、本発明に従って使用できるトレッドはマイクロメートルサイズのフィラーを含有していない。
上記の１つ又は複数の熱可塑性エラストマーは、それ単独で、本発明によるトレッドが使用可能となるのに十分である。
【００４８】
それにもかかわらず、本発明の１つの優先的な実施形態によれば、トレッドは少なくとも１つの可塑化剤、例えば油（又は可塑化油又は伸展油）、又は可塑化樹脂なども含んでいてもよく、その役割は、弾性率を低下させ粘着付与力を増加させることにより、トレッドの加工、特にそのタイヤへの組み込みを容易にすることである。
【００４９】
好ましくは弱い極性があり、エラストマー、特に熱可塑性エラストマーを伸展させる又は可塑化することが可能である、任意の油を使用してもよい。周囲温度（２３℃）で、これらの油は、程度の差はあるが粘性であり、特に元来は固体である樹脂又はゴムとは対照的に液体である（すなわち、確認であるが、最終的にそれらの容器の形状になる能力がある物質）。当業者に既知である任意のタイプの可塑化樹脂を使用してもよい。
例えば、伸展油は、パラフィン系オイル、例えば低粘度パラフィン系オイル（ＬＶＰＯ）などから成る群から選択される。
したがって、本発明の１つの特定の実施形態において、少なくとも１つの可塑化剤はパラフィン系オイルである。
当業者は、以下の説明及び実施例を考慮に入れて、使用される熱可塑性エラストマー（上記に示す）の関数として、及びトレッドを設けたタイヤの特定の使用条件の関数として、いかにして可塑剤の量を調整するかを知ることになる。
これを使用する場合、トレッド向けに目標とされるガラス転移温度及び弾性率に応じて、伸展油の含量は０～８０ｐｈｒ、優先的には０～５０ｐｈｒ、より優先的には５～５０ｐｈｒの幅の範囲内であることが好ましい。
【００５０】
上記のトレッドは、当業者に既知のトレッド中に通常存在する様々な添加剤をさらに含んでいてもよい。保護剤、例えば抗酸化剤若しくはオゾン劣化防止剤、ＵＶ安定化剤、様々な加工助剤、又は他の安定化剤など、又は空気入り物品の構造の残りの部分への接着を促進することが可能な促進剤から選択される、例えば１つ又は複数の添加剤を選択することになる。
優先的には、トレッドはすべてのこれらの添加剤を同時に含有しておらず、より優先的にはさらに、トレッドはこれらの添加剤を全く含有しない。
上記で説明したように、本発明に従って使用できるトレッドはタイヤの硬化後に電子衝撃によって架橋される。
好ましくは、この電子衝撃はベータ線によって行われる。
したがって、好ましくは、本発明によるタイヤで使用できるトレッドは、電子衝撃によって少なくとも５０ｋＧｙ、好ましくは７０～３００ｋＧｙの範囲の曝露レベルで架橋される。
同様に、また場合により、本発明のトレッドは当業者に既知の架橋系を含有してもよい

。
　しかし、優先的には、トレッドは架橋系を含有しない。したがって、電子衝撃による架橋は好ましくは、本発明によるタイヤで使用できるトレッドの唯一の架橋である。
【００５１】
　本発明によるタイヤで使用できるトレッドは
１．１０以上である比
【数３】

$$\frac{G'(200°C)(xkGy)/G'(40°C)(xkGy)}{G'(200°C)(0kGy)/G'(40°C)(0kGy)}$$

を有し、
　Ｇ’（２００℃）（ｘｋＧｙ）は、電子衝撃によってｘ　ｋＧｙの曝露レベルで架橋されたトレッドの２００℃におけるせん断弾性係数であり、
　Ｇ’（４０℃）（ｘｋＧｙ）は、電子衝撃によってｘ　ｋＧｙの曝露レベルで架橋されたトレッドの４０℃におけるせん断弾性係数であり、
　Ｇ’（２００℃）（０ｋＧｙ）は、電子衝撃によって架橋されていないトレッドの２００℃におけるせん断弾性係数であり、
　Ｇ’（４０℃）（０ｋＧｙ）は、電子衝撃によって架橋されていないトレッドの４０℃におけるせん断弾性係数である。
　好ましくは、この比は１．１０～７５で様々である。
【００５２】
　上記のエラストマーに加えて、トレッドの組成物は、熱可塑性エラストマーに対して常にわずかな質量分率で、エラストマー以外のポリマー、例えば熱可塑性ポリマーなども含むことがある。それらがトレッド中に存在する場合、非エラストマー系熱可塑性ポリマーの全含量が４０ｐｈｒ未満、優先的には５ｐｈｒと３０ｐｈｒの間、より優先的には１０ｐｈｒと２５ｐｈｒの間であることが好ましい。
【００５３】
　これらの熱可塑性ポリマーは、特にポリ（パラフェニレンエーテル）ポリマー（略称「ＰＰＥ」で表される）であってもよい。これらのＰＰＥ熱可塑性ポリマーは当業者に良く知られており、それらは、周囲温度（２０℃）で固体であり樹脂であり、熱可塑性ブロックがスチレンブロックである熱可塑性エラストマーのガラス転移温度を上昇させるのに特に使用されるスチレンポリマーと適合性がある（例えば、"Thermal、Mechanical and Morphological Analyses of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/Styrene-Butadiene-Styrene Blends", Tucker, Barlow and Paul, Macromolecules, 1988, 21, 1678-1685を参照のこと）。
【００５４】
　熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックが飽和エラストマーブロックである場合、タイヤがトレッドのパターン形成部分の下に下層又は接着層を含むことが必要である場合があり、この下層又は接着層は、完成したタイヤ内で前記トレッドと隣接した層（例えばクラウン補強材又はベルト）との接着を促進するための、不飽和エラストマーブロックを有する熱可塑性エラストマーを含有することになる。
　このトレッドは従来の方法でタイヤの上に取り付けられてもよく、前記タイヤは、トレッドに加えて、クラウン、２つの側壁及び２つのビード、２つのビードへ固定されたカーカス補強材、及びクラウン補強材を含む。
　場合により、上記のように、本発明によるタイヤはトレッドのパターン形成部分とクラウン補強材との間に下層又は接着層も含んでいてもよい。
　一般に、本発明によるタイヤは、自家用タイプの自動車、ＳＵＶ（スポーツ用途車）、二輪自動車（特にモーターバイク）、航空機、またさらに産業車両、例えばバン、重量物運搬車、及び他の輸送車両又は材料運搬車両などに装備されることを意図している。
　高荷重車両は、地下鉄、バス、及び重量物道路輸送車両、例えば大型トラック、トラク

ター、トレーラーなど、並びに不整地車両、例えば農業車両又は土木車両など特に含んでいてもよい。
　本発明に従って使用できるトレッドは、一度タイヤが硬化されると、電子衝撃により架橋されるという際だった特徴を有する。
　この架橋はトレッド内で主に炭素－炭素結合を形成させる。
　したがって、これは改善された高温剛性がトレッドに与えられることを可能にする。
【００５５】
　したがって、本発明は、
以下のステップ：
　－　トレッドを押出加工するステップと、次いで
　－　押出加工したトレッドをタイヤ上に配置するステップと、次いで
　－　タイヤを硬化させるステップと、次いで
　－　電子衝撃によってトレッドを架橋させるステップと
を含む、上記で定義されるタイヤのトレッドを調製する方法にも関する。
　したがって、マトリックスを溶融させすべての成分を取り込むように、様々な成分を二軸押出機中に加え、続いて賦形された部材の製造を可能にするダイを使用することによって、本発明によるタイヤのトレッドを最初に従来の方法で調製する。
　トレッドの様々な成分は、例えばビーズ又はペレットの形態で入手可能な上記の熱可塑性エラストマーである。
　次いでトレッドをタイヤ上に置く。
　次いでタイヤを硬化させる。次いでトレッドは一般にタイヤを硬化させるためのモールドの中でパターン形成される。
　トレッドを最後に電子衝撃によって架橋させる。
　好ましくは、この電子衝撃はベータ線によって行われる。
　好ましくは、線量は少なくとも５０ｋＧｙ、好ましくは７０～３００ｋＧｙで様々である。
【００５６】
　２ｍｍと１０ｍｍの間のトレッド厚さでは、電子衝撃は一般に、好ましくは１０ＭｅＶの高エネルギーベータ線によって行われる。２ｍｍ未満のトレッド厚さでは、当業者は放射線のエネルギーを適合させる方法を知っており、好ましくは０．１ＭｅＶと３ＭｅＶの間のより低いエネルギーの電子加速器を使用してもよい。
　本発明及びその利点は、以下の図及び例示的な実施形態を参照してさらに完全に理解されることになる。
　添付の図１は、本発明によるタイヤの径方向断面を図式的に表す（特定のスケールに従っていない）。
【００５７】
　このタイヤ１は、径方向外側部分（３ａ）が道路と接触することを意図しているトレッド３（単純化するため、非常に単純な構造を有する）を含む補強クラウン２と、カーカス補強材６が固定されている２つの非伸張性のビード４とを含む。２つの側壁５により前記ビード４へ接合されているクラウン２は、それ自体が既知である方法で、少なくとも部分的に金属でありカーカス補強６に対して径方向外側であるクラウン補強材又は「ベルト」７によって補強されている。
　より具体的には、タイヤベルトは一般に、「ワーキング」プライ又は「クロス」プライとも呼ばれることがある、少なくとも２つの重ね合わせたベルトプライで構成され、その補強部材又は「補強材」はプライの内部で実質的に互いに平行に配置されているが、一方のプライから他のプライへ横断して、すなわち検討されるタイヤのタイプに応じて中央の周方向の面に対して一般に１０°と４５°の間である角度で、対称的又は非対称に傾斜して配置されている。これらの２つのクロスプライの各々は、補強材を被覆するゴムマトリックス又は「カレンダー加工ゴム」で構成されている。ベルトにおいて、クロスプライは、補強材を含む又は含まない、状況次第で様々であってもよい幅を有する様々な他の補助

的ゴムプライ又は層で補われていてもよい；例として、単純なゴムクッション、外部攻撃又は穿通からベルトの残り部分を保護する役割を有する「保護」プライ、又はクロスプライに対して径方向外側であるか内側であるかにはかかわらず実質的に周方向に沿って配向している補強材を含む「フープ」プライ（「ゼロ度」プライ）が挙げられることになる。

上記のベルトの補強のために、特にそれらのクロスプライ、保護プライ、又はフーププライの補強のために、スチールコード又は編む若しくは撚ることによって共に組まれた細糸で構成されるテキスタイルコードの形態である補強材が一般に使用される。

【００５８】

カーカス補強材６はここでは２本のビードワイヤー（４ａ、４ｂ）の周りに巻き付けることによって各ビード４に固定されており、この補強材６の折り返し部（６ａ、６ｂ）は、例えば、タイヤ１の外側に向かって配置され、そのリム８の上に乗せられているのがここで図示されている。カーカス補強材６は、放射状のテキスタイルコードによって補強された少なくとも１つのプライで構成されており、すなわち、これらのコードは実質的に互いに平行に配置され、中央の周方向の面（２つのビード４の真ん中に位置しクラウン補強材７の中央を通る、タイヤの回転軸と垂直な面）と８０°と９０°の間の角度を成すように一方のビードから他方へ延びている。当然、このタイヤ１は、既知の方法において、インナーゴム又はエラストマーの層９（一般に「インナーライナー」として知られる）をさらに含み、これはタイヤの径方向内側の面を画定し、タイヤの内側の空間から生じる空気の拡散からカーカスプライを保護することを意図している。

【００５９】

測定法

Ｇ’（Ｔ）（せん断弾性係数）の測定

Ｇ’（Ｔ）の測定方法は、標準の２００ｉｎ．ｌｂｓ（２２．６Ｎｍ）粘度センサーを備えたＲＰＡ　２０００ＬＶレオロジーデバイス（振動式ディスクレオメーター）を使用する。ＲＰＡデバイスは、二重円錐の壁を有するチャンバー中に封入された材料の試料にねじりの応力を与えることを可能にする。

【００６０】

測定を行うために、直径がおよそ３０ｍｍであり重量がおよそ５ｇである材料の試料をＲＰＡのチャンバー中に置く（８ｃｍ^{3}の全体積が最適と考えられる；量は少量の試料がチャンバーの各側面から漏れる場合に十分であり、試験の終了時に視認できる）。好ましくは、材料を事前にこの材料のシートから切り出す。材料のこのシートの厚さが不十分である場合、材料のこのシートの小片を積み重ねることが可能である。

最初に、チャンバー中に封入された試料に１．７Ｈｚで２．８％のピーク間ひずみで、１７０℃の温度を７分間かけることによって成形操作を行う。

【００６１】

この操作の終了時、ＲＰＡの閉じたチャンバー中で試料が完全に成形される。試料をその後ＲＰＡのチャンバー中で４０℃まで直接冷却する。次いで５％のピーク間ひずみ及び１０Ｈｚにて、４０～２００℃（勾配：３℃／分）にわたる温度範囲内でＧ’の値の測定を開始することが可能である。

図２のような、温度の関数としてのＧ’の変化の曲線が得られ、この曲線から、４０℃及び２００℃における組成物のＧ’弾性係数を抽出できる。

ＲＰＡデバイスをプログラミングすることにより、成形ステップ及びＧ’測定ステップは、干渉することなく行われる。

なお、本発明としては、以下の態様も好ましい。

〔１〕

１つ又は複数の熱可塑性エラストマーに基づくトレッド（３）と、クラウン補強材（２）を含むクラウンと、２つの側壁（５）と、２つのビード（４）と、２つのビード（４）へ固定され一方の側壁（５）から他方へ延びるカーカス補強材（６）とを含むタイヤ（１）であって、

前記１つ又は複数の熱可塑性エラストマーが、少なくとも１つのエラストマーブロック

及び少なくとも１つの熱可塑性ブロックを含み、
　トレッド（３）が、タイヤの硬化後に電子衝撃によってｘ　ｋＧｙの曝露レベルで架橋され、この架橋は主に炭素－炭素結合を形成するものであり、
　ｘは、下記の比：

$$\frac{G'(200°C)(xkGy)/G'(40°C)(xkGy)}{G'(200°C)(0kGy)/G'(40°C)(0kGy)}$$

が１．１０以上になるのを可能にする任意の値をとることが可能であり、
　Ｇ’（２００℃）（ｘｋＧｙ）が、電子衝撃によってｘ　ｋＧｙの曝露レベルで架橋されたトレッドの２００℃におけるせん断弾性係数であり、
　Ｇ’（４０℃）（ｘｋＧｙ）が、電子衝撃によってｘ　ｋＧｙの曝露レベルで架橋されたトレッドの４０℃におけるせん断弾性係数であり、
　Ｇ’（２００℃）（０ｋＧｙ）が、電子衝撃によって架橋されていないトレッドの２００℃におけるせん断弾性係数であり、
　Ｇ’（４０℃）（０ｋＧｙ）が、電子衝撃によって架橋されていないトレッドの４０℃におけるせん断弾性係数である
ことを特徴とする、タイヤ。
〔２〕
　１つ又は複数の熱可塑性エラストマーが、２５℃以下、好ましくは１０℃以下のガラス転移温度を有することを特徴とする、〔１〕に記載のタイヤ。
〔３〕
　熱可塑性エラストマーの数平均分子量が、３００００と５０００００ｇ／ｍｏｌの間、好ましくは４００００と４０００００ｇ／ｍｏｌの間、より好ましくは５００００と３００００００ｇ／ｍｏｌの間であることを特徴とする、〔１〕及び〔２〕のいずれか１項に記載のタイヤ。
〔４〕
　熱可塑性エラストマーの１つ又は複数のエラストマーブロックが、エチレン系エラストマー、ポリエーテル、部分的に又は完全に水素化されていてもよいジエンエラストマー、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、〔１〕から〔３〕までのいずれか１項に記載のタイヤ。
〔５〕
　熱可塑性エラストマーの１つ又は複数のエラストマーブロックが、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリエーテル、エチレン－ブチレンコポリマー、部分的に又は完全に水素化されていてもよいスチレン－ブタジエンコポリマー、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、〔４〕に記載のタイヤ。
〔６〕
　熱可塑性エラストマーの１つ又は複数の熱可塑性ブロックが、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフッ素化化合物、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリメチルメタクリラート、ポリエーテルイミド、熱可塑性コポリマー、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、〔１〕から〔５〕までのいずれか１項に記載のタイヤ。
〔７〕
　熱可塑性エラストマーの１つ又は複数の熱可塑性ブロックが、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、〔１〕から〔６〕までのいずれか１項に記載のタイヤ。
〔８〕
　熱可塑性エラストマーの１つ又は複数の熱可塑性ブロックが、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、〔７〕に記載のタイヤ。

〔９〕
　１つ又は複数の熱可塑性エラストマーが、スチレン／エチレン／ブチレン／スチレン（ＳＥＢＳ）、ポリエーテル／ポリエステル（ＣＯＰＥ）、ポリエーテル／ポリアミド（ＰＥＢＡ）、スチレン／ブタジエン／スチレン（ＳＢＳ）、スチレン／イソプレン／スチレン（ＳＩＳ）、スチレン／水素化されていてもよいブタジエン－スチレンコポリマー／スチレン（ＳＯＥ）ブロックコポリマー、及びこれらのポリマーの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、〔１〕から〔８〕までのいずれか１項に記載のタイヤ。
〔１０〕
　トレッドの熱可塑性エラストマー含量が６５～１００ｐｈｒ、好ましくは７０～１００ｐｈｒ、より好ましくは７５～１００ｐｈｒ、さらにより好ましくは９５～１００ｐｈｒ（百重量部のエラストマーに対する重量部）の範囲内であることを特徴とする、〔１〕から〔９〕までのいずれか１項に記載のタイヤ。
〔１１〕
　１つ又は複数の熱可塑性エラストマーが、トレッドの唯一のエラストマーであることを特徴とする、〔１〕から〔１０〕までのいずれか１項に記載のタイヤ。
〔１２〕
　トレッドが、１つ又は複数の非熱可塑性エラストマーをさらに含むことを特徴とする、〔１〕から〔１０〕までのいずれか１項に記載のタイヤ。
〔１３〕
　トレッドが、少なくとも１つの可塑化剤をさらに含むことを特徴とする、〔１〕から〔１２〕までのいずれか１項に記載のタイヤ。
〔１４〕
　少なくとも１つの可塑化剤が、可塑化樹脂及び可塑化オイルから選択されることを特徴とする、〔１３〕に記載のタイヤ。
〔１５〕
　少なくとも１つの可塑化剤がパラフィン系油であることを特徴とする、〔１３〕及び〔１４〕のいずれか１項に記載のタイヤ。
〔１６〕
　トレッドが、電子衝撃によって少なくとも５０ｋＧｙ、好ましくは７０～３００ｋＧｙの範囲の曝露レベルで架橋されることを特徴とする、〔１〕から〔１５〕までのいずれか１項に記載のタイヤ。
〔１７〕
　トレッドが架橋系を含有しないことを特徴とする、〔１〕から〔１６〕までのいずれか１項に記載のタイヤ。
〔１８〕
　下記の比：

$$\frac{G'(200°C)(xkGy)/G'(40°C)(xkGy)}{G'(200°C)(0kGy)/G'(40°C)(0kGy)}$$

が１．１０～７５の範囲内であることを特徴とする、〔１〕から〔１７〕までのいずれか１項に記載のタイヤ。
〔１９〕
　－　トレッドを押出加工するステップと、次いで
　－　押出加工したトレッドをタイヤ上に配置するステップと、次いで
　－　タイヤを硬化させるステップと、次いで
　－　電子衝撃によってトレッドを架橋させるステップと
を含む、
〔１〕から〔１８〕までのいずれか１項に記載のタイヤを調製する方法。
〔２０〕
　電子衝撃がベータ線によって行われることを特徴とする、〔１９〕に記載の調製方法。

〔２１〕
線量が少なくとも５０ｋＧｙであり、好ましくは７０～３００ｋＧｙの範囲内であることを特徴とする、〔１９〕又は〔２０〕に記載の調製方法。
【実施例】
【００６２】
最初に、本発明によるタイヤで使用できるトレッドの組成物を調製した。
次いでこれらの組成物を押出しした。
組成物を以下の表１に示す。値はｐｈｒで示す。
【表１】
表1

トレッド	1	2	3	4	5	6	7	8
SIS(1)	100	−	−	−	−	−	−	−
SIS(2)	−	100	−	−	−	−	−	−
SBS(3)	−	−	100	−	−	−	−	−
S-SBR-S(4)	−	−	−	100	−	−	−	−
COPE(5)	−	−	−	−	100	−	−	−
PEBA(6)	−	−	−	−		100	−	−
SEBS(7)	−	−	−	−	−	−	100	−
SEBS(8)	−	−	−	−	−	−	−	100

(1)SIS熱可塑性エラストマー、Kraton D1161、Kaneka社;
(2)SIS熱可塑性エラストマー、Hybrar 5125、Kuraray社;
(3)SBS熱可塑性エラストマー、Europrene Solt166、Polimeri Europa社;
(4)SOE熱可塑性エラストマー、SOEL606、Asahi Kasei社;
(5)COPE熱可塑性エラストマー、Arnitel EL 250、DSM社;
(6)PEBA熱可塑性エラストマー、Pebax 2533、Arkema社;
(7)SEBS熱可塑性エラストマー、Septon 8076、Kuraray社;
(8)SEBS熱可塑性エラストマー、Septon V9827、Kuraray社。

【００６３】
トレッドは、調製されたらすぐ、厚さが２ｍｍであるトレッドに対して様々な曝露レベル（７５ｋＧｙ、１５０ｋＧｙ、及び２５０ｋＧｙ）で１０ＭｅＶのベータ線による電子衝撃が施された。
４０℃及び２００℃におけるそれらのＧ’（Ｔ）弾性係数を測定した。
結果を以下の表２に示す。
【００６４】

【表２】

表2

トレッド	線量 (kGy)	G’ 200℃ (Pa)	G’ 40℃ (Pa)	%による0kGyに対する比(G’(200℃)/G’(40℃))
1	0	46	523	100
	75	73	387	214
	150	95	362	298
	250	114	387	335
2	0	38	968	100
	75	89	966	235
	150	105	686	390
	250	135	680	506
3	0	60	2632	100
	75	131	2389	241
	150	166	2223	328
	250	241	2026	522
4	0	149	1580	100
	75	157	1003	166
	150	194	872	236
	250	225	873	273
5	0	4,92	3046	100
	75	64	3148	1259
	150	94	2937	1981
	250	176	3441	3167
6	0	2,13	4399	100
	75	25	3929	1314
	150	48	3221	3078
	250	107	3102	7124
7	0	29	4159	100
	75	33	3692	128
	150	47	4500	150
	250	54	4801	161
8	0	168	4623	100
	75	161	3855	115
	150	190	3249	161
	250	179	2235	220

図２、３、及び４は特に、本発明に従って使用できるトレッド１について得られる結果を示す。

特に、図２は、４つの曝露レベル（０ｋＧｙ、７５ｋＧｙ、１５０ｋＧｙ、及び２５０ｋＧｙ）における、温度の関数としてのせん断弾性係数の弾性成分の変化を示す。

２００℃でのせん断弾性係数は曝露線量に比例することが観察される。

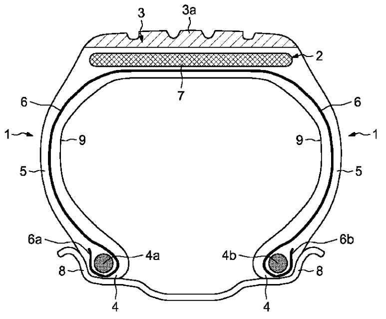
これは、図３（パスカル）及び図４（ベースを１００とした性能に関する）によって裏付けられる。

したがって、これらの曲線は、電子衝撃による処理を受けたトレッドにおける大幅に低い高温フローを明らかにしている。

したがって、本発明によるトレッドはよりすぐれた耐高温性を有する。

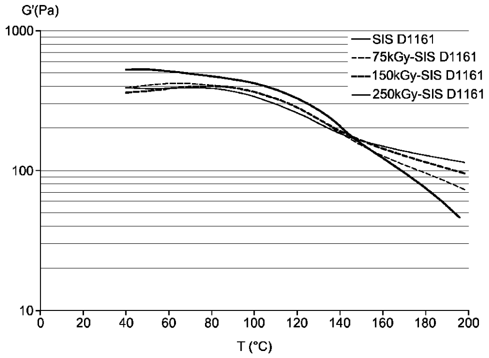
【図１】

FIG.1



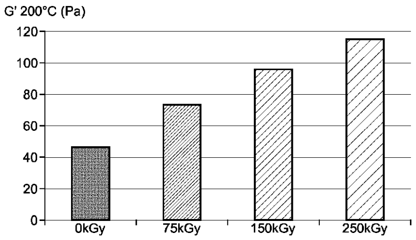
【図２】

FIG.2



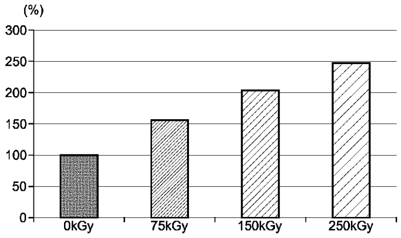
【図３】

FIG.3



【図４】

FIG.4



フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　　　　　　　　　　　ＦＩ

Ｃ０８Ｊ	***3/28***	***(2006.01)***	Ｃ０８Ｊ	3/28	ＣＥＱ
Ｃ０８Ｌ	***91/00***	***(2006.01)***	Ｃ０８Ｌ	91/00	
Ｃ０８Ｌ	***21/00***	***(2006.01)***	Ｃ０８Ｌ	21/00	
Ｂ２９Ｌ	*30/00*	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｌ	30:00	

(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　100111796
弁理士　服部　博信
(74)代理人　100168631
弁理士　佐々木　康臣
(72)発明者　カストデロ　エマニュエル
フランス　６３０４０　クレルモンーフェラン　セデックス　０９　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／ピーアイーエフ３５
(72)発明者　ゴルナール　バンジャマン
フランス　６３０４０　クレルモンーフェラン　セデックス　０９　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／ピーアイーエフ３５

審査官　関口　貴夫

(56)参考文献　特表２０１４－５２００１７（ＪＰ，Ａ）
登録実用新案第３１７６４８５（ＪＰ，Ｕ）
特開２００１－２３３０２０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０５１１４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３６８２０４（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１７３０４８（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２７６２３５（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１４６１３７（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００９／０１１４３２８（ＵＳ，Ａ１）
中国特許出願公開第１０１４２８５３０（ＣＮ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２９Ｃ　３５／００－３５／１８
Ｂ２９Ｃ　３３／００－３３／７６
Ｂ２９Ｄ　３０／００－３０／７２
Ｃ０８Ｊ　３／２８
Ｃ０８Ｌ　２１／００