

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5843851号
(P5843851)

(45) 発行日 平成28年1月13日(2016.1.13)

(24) 登録日 平成27年11月27日(2015.11.27)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 9/06 (2006.01)	C08L 9/06
B60C 9/20 (2006.01)	B60C 9/20 G
B60C 1/00 (2006.01)	B60C 1/00 C
B60C 11/00 (2006.01)	B60C 11/00 B
C08L 7/00 (2006.01)	C08L 7/00

請求項の数 10 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-511608 (P2013-511608)
(86) (22) 出願日	平成23年5月17日(2011.5.17)
(65) 公表番号	特表2013-528237 (P2013-528237A)
(43) 公表日	平成25年7月8日(2013.7.8)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2011/057922
(87) 國際公開番号	W02011/147711
(87) 國際公開日	平成23年12月1日(2011.12.1)
審査請求日	平成26年5月19日(2014.5.19)
(31) 優先権主張番号	1054096
(32) 優先日	平成22年5月27日(2010.5.27)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(73) 特許権者	512068547 コンパニー ゼネラール デ エタブリッシュ スマント ミュラン フランス国 63040 クレルモン フ エラン クール サブロン 12
(73) 特許権者	508032479 ミュラン ルシェルシユ エ テクニ ク ソシエテ アノニム スイス ツェーハー 1763 グランジュ パコ ルート ルイ ブレイウ 10
(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤのクラウン領域が走行騒音を低減するためのインナー層を備えたタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- ・ 道路と接触することを意図する少なくとも 1 つの半径方向外側部分(3a)を備えたトレッド(3)を含むクラウン(2)；
 - ・ 2 つの非伸張性ビード(4)、これらのビード(4)をトレッド(3)に連結している 2 つの側壁(5)、2 つの側壁(5)内に入り込み、各ビード(4)内に固定されているカーカス補強材(6)；
 - ・ トレッド(3)の前記半径方向外側部分(3a)と前記カーカス補強材(6)の間に円周方向に配置されたクラウン補強材即ちベルト(7)；
 - ・ “内部クラウン層”と称し、その配合がトレッド(3)の前記半径方向外側部分(3a)の配合と異なり、この内部クラウン層自体は前記トレッド(3)の半径方向外側部分(3a)と前記カーカス補強材(6)の間に円周方向に配置されているところの半径方向内側エラストマー層(8)；
- を含む自動車用のラジアルタイヤ(1)であって、

前記内部クラウン層(8)が、50 ~ 100phr (phr はエラストマーの総量 100 質量部当りの質量部を意味する) の、スチレンとブタジエンをベースとし - 10 よりも高いガラス転移温度を有するコポリマー、補強用充填剤および架橋系を含むゴム組成物を含むことを特徴とする前記ラジアルタイヤ(1)。

【請求項 2】

スチレンとブタジエンをベースとする前記コポリマーが、スチレン/ブタジエンコポリ

10

20

マー、スチレン/ブタジエン/イソプレンコポリマー、およびそのようなコポリマーのブレンドからなる群から選ばれる、請求項 1 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前記コポリマーが、スチレン/ブタジエンコポリマーである、請求項 2 記載のタイヤ。

【請求項 4】

スチレンとブタジエンをベースとする前記コポリマーが、0 よりも高いガラス転移温度を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

【請求項 5】

スチレンとブタジエンをベースとする前記コポリマーを、50phrよりも多くない、スチレンとブタジエンをベースとする前記コポリマーとは異なる少なくとも 1 種の第 2 ジエンエラストマーとの混合物として使用し、10

前記第 2 ジエンエラストマーが、天然ゴム、合成ポリイソブレン、ポリブタジエンおよびイソプレンコポリマー、並びにこれらのエラストマーのブレンドからなる群から選ばれる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

【請求項 6】

前記第 2 ジエンエラストマーが、天然ゴムである、請求項 5 記載のタイヤ。

【請求項 7】

前記内部クラウン層のゴム組成物中の補強用充填剤の含有量が、30 ~ 90phr の範囲内にある、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のタイヤ。20

【請求項 8】

前記内部クラウン層のゴム組成物が、炭化水素系可塑化用樹脂も含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

【請求項 9】

前記内部クラウン層が、“キャップ・ベース”構造を有するトレッド基部を構成する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

【請求項 10】

前記内部クラウン層が、複数の纖維および/または金属補強材で補強されたベルトプライを構成し；前記内部クラウン層の前記ゴム組成物が、複数のこれら纖維および/または金属補強材をコーティングするゴム組成物を構成する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載のタイヤ。30

【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、さらにまた、そのようなタイヤの製造において使用し得るゴム組成物にも関する。

本発明は、さらに詳細には、これらのタイヤが回転中に発する騒音を減じるための、ラジアルカーカス補強材を含むタイヤのクラウンにおいて使用するゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

2. 従来技術

回転中にタイヤが発する騒音は、特に、タイヤの凸凹な地面との接触後の、種々の音波の発生をもたらすタイヤ構造体の振動に由来することは知られている。最終的には、車両の内部および外部双方の騒音の形の全体を感じる。これらの種々の発生物の振幅は、タイヤの振動の固有様式によるが、車両が移動している表面の性質にもよる。タイヤが発する騒音に相応する周波数の範囲は、典型的には、ほぼ20Hzから4000Hzまでに及ぶ。

【0003】

車両内部において感知する騒音に関しては、2つの音伝播様式が共存する：

・振動は、車輪中心、懸架装置および変速装置によって伝送されて、最終的には、騒音50

をパッセンジャー・コンパートメント内で発生させる；この伝送は、固体経路伝播と称され、一般に、低周波数のスペクトル(およそ400Hzまで)において優勢である；

・タイヤが発した音波は、空気経路によって車両内に直接伝播され、車両はフィルターとして機能する；その場合、この伝播は、空気経路伝播と称され、一般に、高周波数(およそ600Hz以上)において優勢である。

【0004】

“交通騒音”として知られる騒音は、むしろ、車両内で且つ2000Hzまでの周波数範囲に亘って感知する全体的レベルを称する。“空洞騒音”として知られる騒音は、タイヤケーシングの膨張空洞の共鳴によって生じる騒乱を称する。

【0005】

車両の外側に発出する騒音に関しては、タイヤと道路表面間およびタイヤと空気間の種々の相互作用が、関連しており、車両が道路を走行するとき車両付近の住民に対しての迷惑であろう。また、この場合、例えば、接触領域の道路の粗さの衝撃による“圧痕(indentation)”騒音、接触領域から離れるときに本質的に発生する“摩擦”騒音、輪郭要素の配列および種々の溝内での共鳴による“輪郭”騒音のような数種の騒音源が識別されている。“きしり騒音(squeal noise)”は、タイヤが、滑り中に、特に、長期の使用とエージング後に平滑化している路面上での低速コーナリング中(例えば、円形交差点の周りを運転しているとき)に、タイヤトレッド摩擦作用下に発し得る甲高くきしる音を称する；関連する特定の周波数範囲は、この場合、ほぼ2000~10 000Hzの範囲に相応する。

【発明の概要】

【0006】

3. 本発明の簡単な説明

本出願人等は、研究中に、タイヤの内部構造体に組込んだ場合、2000Hzと4000Hzの間の周波数範囲において改良された防音特性を有する、即ち、車両のタイヤが回転中に車両の内部および外部の双方で発する騒音を減少させるために寄与し得る特定のゴム組成物を見出した。さらに、この特定の組成物は、より高い周波数のきしり音を実質的に減じる利点も有する。

【0007】

従って、本発明の第1の主題は、

・道路と接触することを意図する少なくとも1つの半径方向外側部分を備えたトレッドを含むクラウン；

・2つの非伸張性ビード、これらのビードを上記トレッドに連結している2つの側壁、これら2つの側壁内に入り込み上記ビード内に固定されているカーカス補強材；

・上記トレッドの上記半径方向外側部分と上記カーカス補強材との間に円周方向に配置されたクラウン補強材即ちベルト；

・“内部クラウン層”と称し、その配合が上記トレッドの上記半径方向外側部分の配合とは異なり、この内部クラウン層自体は上記トレッドの上記半径方向外側部分と上記カーカス補強材の間に円周方向に配置されているところの半径方向内側エラストマー層；を含む自動車用のラジアルタイヤに関し、

この内部クラウン層が、スチレンとブタジエンをベースとし、-10 よりも高いTg(ガラス転移温度)を有する50~100phrのコポリマー、補強用充填剤および架橋系を含むゴム組成物を含むことを特徴とする。

【0008】

本発明のタイヤは、特に、4×4車両(四輪駆動)およびSUV車(“スポーツ用多目的車”)を含む乗用車タイプの自動車；二輪車(特に、オートバイ)；特に、バン類および重量物運搬車(即ち、地下鉄；バス；トラック、トラクター、トレーラーのような道路輸送機関；および、農業用機関または土木工事用機関のような道路外車両)から選ばれる産業用車両に装着することを意図する。

【0009】

本発明は、未硬化形(即ち、硬化前)および硬化形(即ち、架橋または加硫後)双方の上記

10

20

30

40

50

タイヤに関する。

本発明およびその利点は、以下の説明および実施例、さらにまた、本発明に従うラジアルタイヤの各例を半径断面において概略的に示すこれら実施例に関連する図1～3に照らせば容易に理解し得るであろう。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明に従うラジアルタイヤの1つの例を、半径断面において概略的に示す；

【図2】本発明に従うラジアルタイヤのもう1つの例を、半径断面において概略的に示す。

【図3】本発明に従うラジアルタイヤのもう1つの例を、半径断面において概略的に示す 10

。

【発明を実施するための形態】

【0011】

4. 本発明の詳細な説明

本説明においては、他で明確に断らない限り、示す全ての百分率(%)は質量パーセントである。

用語“ジエンエラストマー(または、区別することなくゴム)は、ジエンモノマー(2個の共役型または非共役型の炭素-炭素二重結合を担持する)に少なくとも一部由来するエラストマー(即ち、ホモポリマーまたはコポリマー)を意味する。用語“イソプレンエラストマー”は、イソプレンホモポリマーまたはコポリマー、換言すれば、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、各種イソプレンコポリマーおよびこれらエラストマーのブレンドからなる群から選ばれるジエンエラストマーを意味する。 20

【0012】

略記phrは、エラストマーまたはゴム(数種のエラストマーが存在する場合はエラストマーの総量に対する)の100質量部当りの質量部を意味する。

さらにまた、“aとbの間”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aよりも大きくからbよりも小さいまでに及ぶ値の範囲を示し(即ち、限界値aとbを除く)、一方、“a～b”なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、“a”から“b”までの範囲にある値の範囲を意味する(即ち、厳格な限定値aおよびbを含む)。

【0013】

30

上記のように、本発明のタイヤの本質的な特徴は、本発明のタイヤが、50～100phrの、スチレンとブタジエンをベースとし-10℃よりも高いガラス転移温度を有するコポリマー；補強用充填剤および架橋系を含むゴム組成物を含む内部クラウン層を備えていることである；これらの成分を、以下で詳細に説明する。

【0014】

4.1 内部クラウン層の配合

A) スチレンとブタジエンをベースとするコポリマー

上記保護エラストマー副層を形成する上記ゴム組成物は、50～100phrの、スチレンとブタジエンをベースとするコポリマー、即ち、少なくとも1種のスチレンモノマーと少なくとも1種のブタジエンモノマーとのコポリマーを含むという第1の本質的特徴を有する；換言すれば、スチレンとブタジエンをベースとする上記コポリマーは、定義によれば、少なくとも、スチレンに由来する単位とブタジエンに由来する単位を含む。第2の本質的特徴は、上記コポリマーのTgが、-10℃よりも高く、特に-10℃と+30℃の間の温度であることである。 40

好ましくは、上記保護エラストマー層中の上記コポリマーの含有量は、50～90phrの範囲内、好ましくは60～85phrの範囲内にある。

【0015】

使用するのに特に適するブタジエンモノマーとしては、1,3-ブタジエン；2-メチル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-ブタジエンまたは2-メチル-3-イソプロピル-1 50

,3 プタジエンのような2,3 ジ($C_1 \sim C_5$ アルキル) 1,3 プタジエン；アリール 1,3 プタジエンがある。使用するのに特に適するスチレンモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、パラ tert ブチルスチレン、メトキシスチレンおよびクロロスチレンがある。

【0016】

スチレンとブタジエンをベースとする上記コポリマーは、使用する重合条件の関数、特に、変性剤および/またはランダム化剤の存在または不存在並びに使用する変性剤および/またはランダム化剤の量である任意のミクロ構造を有し得る。上記コポリマーは、例えば、ブロック、ランダム、序列または微細序列の形であり得、分散液または溶液中で調製し得る；これらのコポリマーは、カップリング剤および/または星型化剤(starring agent) 10 或いは官能化剤によってカップリング化および/または星型化或いは官能化し得る。

【0017】

好ましくは、スチレンとブタジエンをベースとする上記コポリマーは、スチレン/ブタジエンコポリマー(SBRと略記する)、スチレン/ブタジエン/イソプレンコポリマー(SBIRと略記する)およびそのようなコポリマーのブレンドからなる群から選ばれる。

【0018】

上記SBIRコポリマーのうちでは、特に、5質量%と50質量%の間、特に10質量%と40質量%の間の量のスチレン含有量、15質量%と60質量%の間、特に20質量%と50質量%の間の量のイソプレン含有量、5質量%と50質量%の間、特に20質量%と40質量%の間の量のブタジエン含有量、4%と85%の間の量のブタジエン成分 1,2単位含有量(モル%)、6%と80%の間の量のブタジエン成分トランス 1,4単位含有量(モル%)、5%と70%の間の量のイソプレン成分 1,2+ 3,4単位含有量(モル%)および10%と50%の間の量のイソプレン成分トランス 1,4単位含有量(モル%)を有するコポリマーを挙げることができる。 20

【0019】

さらに好ましくは、SBRコポリマーを使用する。SBRコポリマーのうちでは、特に、5質量%と60質量%の間、特に20質量%と50質量%の間の量のスチレン含有量、4%と75%の間の量のブタジエン成分 1,2結合含有量(モル%)および10%と80%の間の量のトランス 1,4結合含有量(モル%)を有するコポリマーを挙げることができる。

【0020】

好ましくは、スチレンとブタジエンをベースとする上記コポリマーのTgは、0 よりも 30 高く、特に0 と+30 の間の温度(例えば、+5 ~ +25 範囲内)である。

本明細書において説明するエラストマーのTgは、当業者等にとって周知の通常の方法で、乾燥形の(即ち、增量剤オイルを含まない)エラストマーにおいて、DSC (例えば、ASTM D3418 1999に従う)によって測定する。

【0021】

当業者であれば、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、特にスチレン含有量、ブタジエン成分中の 1,2結合またはトランス 1,4結合含有量を改変することによって、如何にして改変してそのTgを上昇させ且つ調整するかは承知していることであろう。さらに好ましくは、35%よりも多い、より好ましくは35%と60%の間のスチレン含有量(モル%)を有するSBR (溶液またはエマルジョン)を使用する。高い相対的Tgを有するSBRは、当業者等にとって周知であり、特に、タイヤトレッドにおいてその磨耗特性の幾つかを改良するのに使用されている。 40

【0022】

スチレンとブタジエンをベースとする上記コポリマーは、上記コポリマーとは異なる(即ち、スチレンおよびブタジエンに由来する単位を含まない)少なくとも1種の第2ジエンエラストマーを組合せることができる；上記第2ジエンエラストマーは、結果として50 phr (注釈として、phrは、エラストマー、即ち、上記内部クラウン層中に存在するエラストマー総量の100質量部当りの質量部を意味する)よりも多くない質量含有量で存在する。

【0023】

この第2の任意構成成分としてのジエンエラストマーは、好ましくは、天然ゴム(NR)、 50

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およびこれらエラストマーのブレンドからなる群から選ばれる。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)およびイソプレン/スチレンコポリマー(SIR)からなる群から選ばれる。

【0024】

後者のうちでは、使用するのに特に適する第2エラストマーは、ポリブタジエンホモポリマー(BR)、特に、4%と80%の間の1,2単位含有量(モル%)を有するホモポリマーまたは80%よりも多いシス1,4含有量(モル%)を有するホモポリマー；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、5質量%と90質量%の間の量のイソプレン含有量および-40～-80のTgを有するコポリマー；イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)、特に、5質量%と50質量%の間の量のスチレン含有量および-25と-50の間のTgを有するコポリマーである。

【0025】

1つの好ましい実施態様によれば、上記第2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またはシス1,4タイプの合成ポリイソプレンである。これらの合成ポリイソプレンのうちでは、好ましくは90%よりも多い、より好ましくは98%よりも多いシス1,4結合含有量(モル%)を有するポリイソプレンを使用する。

さらに好ましくは、第2ジエンエラストマー、特にイソプレンエラストマー、特に天然ゴムの含有量は、10～50phrの範囲内、さらにより好ましくは15～40phrの範囲内にある。

また、上記のジエンエラストマーは、少量において、ジエンエラストマー以外の合成エラストマーと、また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組合せ得る。

【0026】

B) 補強用充填剤

上記内部クラウン層は、タイヤの製造において使用することのできるゴム組成物を補強するその能力について知られている任意のタイプの“補強用”充填剤、例えば、カーボンブラックのような有機充填剤、知られている通りカップリング剤と組合せるシリカのような無機補強用充填剤、またはこれら2つのタイプの充填剤の混合物を含む。

そのような補強用充填剤は、好ましくは、1マイクロメートルよりも小さい、一般的には500nmよりも小さい、通常20nmと200nmの間、特に、より好ましくは20nmと150nmの間の平均(質量による)粒度を有するナノ粒子からなる。

【0027】

好ましくは、補強用充填剤(特に、シリカまたはカーボンブラック、或いはシリカとカーボンブラックの混合物)の総含有量は、20phrよりも多く、特に20phrと100phrの間の量である。100phrを超えると、ヒステリシス、ひいてはタイヤの転がり抵抗性が増大するリスクが存在する。この理由により、補強用充填剤の総含有量は、さら好ましくは、30～90phrの範囲内にある。

【0028】

使用するのに適するカーボンブラックとしては、任意のカーボンブラック、特に、タイヤに通常使用するブラック類(タイヤ級として知られる)がある。後者のうちでは、さらに詳細には、100、200、300、600または700シリーズのカーボンブラック類(ASTM級)、例えば、ブラック類N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N683またはN722が挙げられる。カーボンブラックは、例えば、マスター・バッチの形で、ジエンエラストマー、特に、イソプレンエラストマー中に既に混入させていてもよい(例えば、出願WO 97/36724号またはWO 99/16600号を参照されたい)。

【0029】

カーボンブラック以外の有機充填剤の例としては、出願WO A 2006/069792号、WO A 2006/069793号、WO A 2008/003434号およびWO A 2008/003435号に記載されているような官能化ポリビニル有機充填剤を挙げることができる。

【0030】

10

20

40

50

用語“補強用無機充填剤”とは、本明細書においては、カーボンブラックに対比して“白色”充填剤としてまた場合によっては“透明”充填剤としても知られており、それ自分で、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し得る、換言すれば、その補強機能において、通常のタイヤ級カーボンブラックと置換わり得る任意の無機または鉱質充填剤(その色合およびその起源(天然または合成)の如何を問わない)を意味するものと理解すべきである；そのような充填剤は、一般に、知られているとおり、その表面でのヒドロキシル基(-OH基の存在に特徴を有する。

【0031】

使用するのに特に適する補強用無機充填剤としては、シリカ質タイプの鉱質充填剤、特に、シリカ(SiO_2)がある。使用するシリカは、当業者にとって既知の任意の補強用シリカ、特に、共に $450\text{m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30\sim400\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $60\text{m}^2/\text{g}$ と $300\text{m}^2/\text{g}$ の間であるBET表面積とCTAB比表面積を有する任意の沈降またはヒュームドシリカであり得る。挙げられる高分散性沈降シリカ(HDS)の例としては、Degussa社からのシリカ類Ultrasil 7000およびUltrasil 7005；Rhodia社からのシリカ類Zeosil 1165MP、1135MPおよび1115MP；PPG社からのシリカ類Hi Sil EZ150G；Huber社からのシリカ類Zeopol 8715、8745または8755がある。

【0032】

補強用無機充填剤をジエンエラストマーにカップリングさせるためには、知られている通り、無機充填剤(その粒子表面)とジエンエラストマー間に化学的および/または物理的性質の十分な結合を確保することを意図する少なくとも二官能性のカップリング剤(または結合剤)を使用する。特に、少なくとも二官能性オルガノシランまたはポリオルガノシロキサン類を使用する。

特に、例えば出願 W003/002648号(またはUS 2005/016651号)およびW003/002649号(またはUS 2005/016650号)に記載されているような、その特定の構造によって“対称形”または“非対称形”と称されるポリスルフィドシランを使用する。

【0033】

使用するのに特に適しているシランは、以下の定義に限定されることなく、下記の一般式(I)に相応するポリスルフィドシランである：

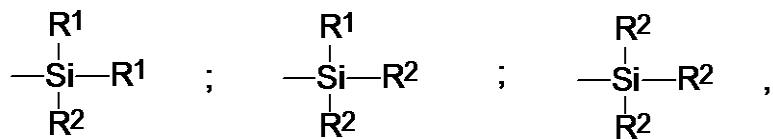
(I) $Z - A - S_x - A - Z$

[式中、xは、2~8(好ましくは2~5)の整数であり；

符号Aは、同一または異なるものあり得、2価の炭化水素系基(好ましくは $C_1\sim C_{18}$ アルキレン基または $C_6\sim C_{12}$ アリーレン基、特に $C_1\sim C_{10}$ 、特に $C_1\sim C_4$ アルキレン基、特にプロピレン)であり；

符号Zは、同一または異なるものあり得、下記の3つの式の1つに相応する：

【化1】



(式中、基 R^1 は、置換されていてもまたは置換されてなくてもよく、同一または異なるものであって、 $C_1\sim C_{18}$ アルキル、 $C_5\sim C_{18}$ シクロアルキルまたは $C_6\sim C_{18}$ アリール基(好ましくは $C_1\sim C_6$ アルキル、シクロヘキシルまたはフェニル基、特に $C_1\sim C_4$ アルキル基、特にメチルおよび/またはエチル)を示す；

基 R^2 は、置換されていてもまたは置換されてなくてもよく、同一または異なるものであって、 $C_1\sim C_{18}$ アルコキシまたは $C_5\sim C_{18}$ シクロアルコキシ基(好ましくは、 $C_1\sim C_8$ アルコキシおよび $C_5\sim C_8$ シクロアルコキシから選ばれる基、さらにより好ましくは $C_1\sim C_4$ アルコキシから選ばれる基、特にメトキシおよびエトキシ)を示す)]。

【0034】

上記式(I)に相応するポリスルフィドアルコキシシラン類の混合物、特に、標準の商業

10

20

30

40

50

的に入手可能な混合物の場合、“x”の平均値は、好ましくは2と5の間の、より好ましくは4に近い分数である。しかしながら、本発明は、例えば、ジスルフィドアルコキシラン(x = 2)によっても有利に実施し得る。

【0035】

挙げられるポリスルフィドシランの例としては、さらに詳細には、ビス(アルコキシ(C₁～C₄)アルキル(C₁～C₄)シリル(C₁～C₄)アルキル)のポリスルフィド類(特に、ジスルフィド、トリスルフィドまたはテトラスルフィド類、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)またはビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドがある。これらの化合物のうちでは、特に、式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂を有するTESPTと略称されるビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、または式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂を有するTESPDと略称されるビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドを使用する。また、好ましい例としては、上述した特許出願WO 02/083782号(またはUS 7 217 751号)に記載されているような、ビス((C₁～C₄)モノアルコキシ(C₁～C₄)ジアルキルシリルプロピル)のポリスルフィド類(特に、ジスルフィド、トリスルフィドまたはテトラスルフィド類)、さらに好ましくは、ビス(モノエトキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィドも挙げられる。
10

【0036】

アルコキシシランポリスルフィド類以外のカップリング剤の例としては、特に、例えば特許出願WO 02/30939号(またはUS 6 774 255号)、WO 02/31041号(またはUS 2004/051210号)およびWO 2007/061 550号に記載されているような、二官能性POS(ポリオルガノシロキサン)また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)、或いは、例えば特許出願WO 2006/125532号、WO 2006/125533号およびWO 2006/125534号に記載されているような、アゾジカルボニル官能基を担持するシランまたはPOS類が挙げられる。
20

【0037】

他のシランスルフィド類の例として、挙げられる例としては、例えば特許または特許出願US 6 849 754号、WO 99/09036号、WO 2006/023 815号、WO 2007/098 080号に記載されているような、少なくとも1個のチオール官能基(SH)(メルカプトシランとして知られる)および/または少なくとも1個のブロックチオール官能基を担持するシラン類がある。
。

【0038】

また、言うまでもなく、上述したカップリング剤の混合物も、特に上記特許出願WO 2006/125 534号に記載されているように使用し得る。
30

上記内部クラウン層をシリカのような無機充填剤で補強する場合、カップリング剤の含有量は、好ましくは2phrと15phrの間、より好ましくは3phrと12phrの間の量である。

【0039】

当業者であれば、このパラグラフにおいて説明した補強用無機充填剤と等価の充填剤としてもう1つの性質、特に、カーボンブラックのような有機性を有する補強用充填剤を、この補強用充填剤がシリカのような無機層で被覆されているか、或いは、その表面官能部位上に、充填剤とエラストマー間の結合を形成させるためにカップリング剤の使用を必要とする、特にヒドロキシルを含む限りにおいて、使用し得ることを理解されたい。例としては、例えば、特許WO 96/37547号およびWO 99/28380号に記載されているようなタイヤ用のカーボンブラックが挙げられる。
40

【0040】

C) 架橋系

上記架橋系は、好ましくは、イオウと、一次加硫促進剤、特に、スルフェンアミドタイプの促進剤とをベースとする。この加硫系と一緒に、第1非生産段階中および/または生産段階中に、各種既知の二次促進剤または加硫活性化剤、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)等を混入する。イオウの含有量は、好ましくは、0.5phrと5phrの間の量であり、また、一次促進剤の含有量は、好ましくは、0.5phrと8phrの間の量である。
50

【0041】

(一次または二次)促進剤としては、イオウの存在下にジエンエラストマーの加硫促進剤として作用し得る任意の化合物、特に、チアゾールタイプの促進剤およびその誘導体、チウラムおよびジチオカルバミン酸亜鉛タイプの促進剤を使用し得る。これらの促進剤は、さらに好ましくは、2-メルカプトベンゾチアジルジスルフィド(MBTSと略記する)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(CBS)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(DCBS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(TBBS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェニミド(TBSI)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(ZBEC)、およびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる。

10

【0042】

D) 各種添加剤

また、上記内部クラウン層は、タイヤ用のゴム組成物において通常使用する通常の添加剤、例えば、化学オゾン劣化防止剤、酸化防止剤のような保護剤；可塑剤または增量剤オイル(後者は芳香族または非芳香族性のいずれか、特に、高粘度を有するまたは好ましくは低粘度を有する、例えば、ナフテン系またはパラフィン系タイプの芳香性の極めて低いオイルまたは非芳香族オイル、MESオイル、TDAEオイル)；高Tg炭化水素系可塑化用樹脂；生状態の組成物用の加工剤(processability agent)；粘着付与樹脂；補強用樹脂(レゾルシノールまたはビスマレイミドのような)；メチレン受容体または供与体、例えば、ヘキサメチレンテトラミンまたはヘキサメトキシメチルメラミンの全部または数種を含み得る。

20

【0043】

特に、好ましくは20よりも高い、より好ましくは30よりも高い高Tg (ASTM D3418 1999に従い測定)を有する炭化水素系可塑化用樹脂が、上述した内部クラウン層によって付与される“防音”技術効果をさらに改良することを可能にするので有利に使用し得ることが判明している。

【0044】

炭化水素系樹脂(用語“樹脂”は、定義によれば、23で固体である化合物に当てはまるこことを思い起こされたい)は、当業者にとっては周知のポリマーであり、特に、ポリマー・マトリックス中の可塑化剤または粘度付与剤として使用し得る。炭化水素系樹脂は、例えば、R. Mildenberg、M. ZanderおよびG. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9)による“Hydrocarbon Resins”と題した著作物(その第5章は、特にタイヤゴム分野の用途に充てられている(5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods"))において説明されている。炭化水素系樹脂は、脂肪族、芳香族或いは脂肪族/芳香族タイプでもあり得る、即ち、脂肪族および/または芳香族の水素化または非水素化モノマーをベースとし得る。炭化水素系樹脂は、天然または合成であり得、必要に応じて石油をベースとし得る(そのような場合、“石油樹脂”的名称でも知られている)。炭化水素樹脂は、好ましくは、専ら炭化水素系である、即ち、炭化水素系樹脂は、炭素および水素原子のみを含む。

30

【0045】

好ましくは、その数平均分子量 (M_n)は、400g/モルと2000g/モルの間、特に500g/モルと1500g/モルの間の量であり；その多分散性指数 (I_p)は、好ましくは3よりも小さく、特に2よりも小さい(注： $I_p = M_w/M_n$; M_w は質量平均分子量である)。上記炭化水素系樹脂のマクロ構造(M_w 、 M_n および I_p)は、立体排除クロマトグラフィー(SEC)によって測定する：溶媒 テトラヒドロフラン；温度 35°C；濃度 1g/l；流量 1mL/min；注入前に0.45 μmの有孔度を有するフィルターにより濾過した溶液；ポリスチレン標準によるムーア(Moore)較正；直列の3本“Waters”カラムセット(Styragel HR4E、HR1およびHR0.5)；示差屈折計(Waters 2410)およびその関連開発ソフトウェア(Waters Empower)による検出。

40

【0046】

上記炭化水素系可塑化用樹脂の例としては、特にシクロペンタジエンまたはジシクロペントタジエンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、テルペン(例えば、ピネン、

50

ピネン、ジペンテンまたはポリリモネン)のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、C₅留分またはC₉留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、例えば、C₅留分/スチレンコポリマー樹脂またはC₅留分/C₉留分コポリマー樹脂が挙げられる。

炭化水素系樹脂の含有量は、好ましくは5phrと60phrの間、特に5phrと50phrの間の量、さらにより好ましくは10～40phrの範囲内である。

【0047】

また、上記内部クラウン層は、カップリング剤を使用する場合のカップリング活性化剤、無機充填剤を使用する場合の無機充填剤の被覆用の薬剤、或いは、より一般的には、知られている通り、ゴムマトリックス中での充填剤の分散性の改善および組成物の粘度の低下により、生状態における組成物の加工性を改善することのできるより一般的な加工剤も含有し得る；これらの薬剤は、例えば、アルキルアルコキシランのようなヒドロキシラン類または加水分解性シラン；ポリオール類；ポリエーテル類；アミン類；または、ヒドロキシル化または加水分解性ポリオルガノシロキサン類である。10

【0048】

E) 組成物の製造

上記内部クラウン層を構成するゴム組成物は、適切なミキサー内で、例えば、当業者にとって周知の一般手順に従う2つの連続する製造段階、即ち、130と200の間、好ましくは145と185の間の最高温度までの高温で熱機械的に加工または混練する第1段階(“非生産”段階とも称する)、および、その後の、典型的には120よりも低い、例えば、60と100の間の低めの温度で機械加工する第2の段階(“生産”段階とも称する)を使用して製造し；その仕上げ段階において、架橋系または加硫系を混入する。20

【0049】

そのようなゴム組成物の製造において使用し得る方法は、例えば、また、好ましくは、下記の工程を含む：

- ・ミキサー内に、50～100phrの、スチレンとブタジエンをベースとする上記コポリマーおよび補強用充填剤を混入し、全てを、1回以上、130と200の間の最高温度に達するまで熱機械的に混練する工程；

- ・全てを100よりも低い温度に冷却する工程；

- ・次に、架橋系を混入する工程；

- ・全てを120よりも低い最高温度まで混練する工程；

- ・そのようにして得られたゴム組成物を押出加工またはカレンダー加工する工程。30

【0050】

例えば、上記第1段階(非生産)は1回の熱機械的工程において実施し、その間に、全ての必須構成成分、任意構成成分としての被覆剤またはさらなる加工剤、および架橋系を除了した他の各種添加剤を、一般的な密閉ミキサーのような適切なミキサー内に導入する。上記第1の非生産段階の過程においてそのようにして得られた混合物を冷却した後、架橋系を、その場合、低温で、一般にロールミキサーのような開放ミキサー内で混入する；その後、全てを、数分間、例えば5分と15分の間の時間混合する(生産段階)。

【0051】

その後、そのようにして得られた最終組成物は、特に実験室での特性決定のための、例えばシートまたはブラークの形にカレンダー加工するか、或いは、内部クラウン層として、例えば、“キャップ・ベース(cap base)”構造のトレッドの“基部”部分として或いは繊維または金属補強材のカレンダー加工クラウンプライとして直接使用することのできるゴム形状要素の形に押出加工する。40

加硫(即ち硬化)は、既知の方法で、一般的には130と200の間の温度で、特に硬化温度、使用する加硫系および当該組成物の加硫速度の関数として、例えば、5分と90分の間の範囲であり得る十分な時間で実施する。

【0052】

好ましくは、上記内部クラウン層は、加硫状態(即ち、硬化後)において、30MPaよりも低い、より好ましくは2MPaと25MPaの間、特に5MPaと20MPaの間にある伸びにおける割線モ50

ジュラスE10を有する。“伸びにおける割線モジュラス”(E10で示す)は、10%伸びにおいて2回目の伸び(即ち、順応サイクル後)において測定した引張モジュラスである(ASTM D 412 1998に従う；試験標本“C”);このモジュラスは、“真”的、即ち、試験標本の実際の断面にまで減じた割線モジュラスである(規格ASTM D1349 1999に従う標準の温度および湿度条件)。

【0053】

5. 本発明の実施例

従って、上記で説明したゴム組成物は、本発明のタイヤにおいては、タイヤのクラウンの円周方向内側に、一方のタイヤトレッドの半径方向最外部分、即ち、回転中に道路と接触することを意図する部分と他方のカーカス補強材との間に配置した内部クラウン層として使用する。10

用語“インナー”クラウン層は、タイヤ外側ケーシングの外側に露出させていない、空気または膨張ガスと接触していない、換言すれば、そのように、タイヤクラウンの内部構造の極めて内側に位置しているタイヤクラウンの任意のゴム部分を意味する。

【0054】

従って、この内部クラウン層は、例えば、下記のように配置し得ることを理解すべきである：

・トレッド自体内であるが、この場合、タイヤの寿命全体に亘って、タイヤの回転中に道路と接触することを意図するトレッド部分の下(即ち、この部分に対して半径方向内側)
;

・トレッドとベルトの間のトレッドの下(即ち、このトレッドに対して半径方向内側)
;

・ベルトとタイヤのカーカス補強材との間；

・或いは、上記内部クラウン層は、例えば、上記ベルトを構成するフーピングクラウンプライ、保護クラウンプライまたは作動クラウンプライ用のコーティングまたはカレンダー加工ゴムとして、タイヤのベルト自体内に存在する纖維および/または金属補強材をコーティングするゴムマトリックスの全てまたは一部を構成し構成し得る。20

【0055】

この保護エラストマー層の厚さは、好ましくは0.1mmと2mmの間、特に0.2~1.5mmの範囲内にある。30

添付図面1~3は、半径断面において、本発明に従うラジアルカーカス補強材を有する自動車タイヤ外側ケーシングの3つの好ましい例を極めて概略的な形で示している(特に、特定の縮尺によっていない)。

【0056】

図1は、本発明の第1の実施可能な実施態様を説明しており、この実施態様によれば、内部クラウン層(8)は、トレッド(3)自体内に一体化されているが、回転中に道路と接触することを意図するトレッドの部分(3a)の下に配置されて、トレッド副層として慣例的に知られているものを構成している。また、そのような場合、上記トレッドを、当業者等が“キャップ・ベース”構造を有するトレッドと一般的に称していることも再認識し得る；用語“キャップ”は、道路と接触することを意図するトレッドの形状部分を意味し、用語“ベース”は、異なる配合を有し、それ自体は道路と接触することを意図しないトレッドの非形状部分を意味する。40

【0057】

この図1において、概略的に示したタイヤ外側ケーシング(1)は、半径方向外側部分(3a)が道路と接触することを意図するトレッド(3)(簡略化のため、極めて単純な輪郭を含む)を含むクラウン(2)、2つの非伸張性ビード(4)を含み、これらのビード内にはカーカス補強材(6)が固定されている。クラウン(2)は、2枚の側壁(5)によって上記ビード(4)に連結されており、知られている通り、少なくとも部分的に金属であり且つカーカス補強材(6)に対して半径方向外側にあるクラウン補強材即ちベルト(7)によって補強されている。50

【0058】

さらに詳細には、タイヤベルトは、一般に、少なくとも2枚の重ね合せベルトプライ(“作動”プライまたは“交差”プライとも称する)からなり、その補強要素即ち“補強材”は、プライの内側で実際上互いに平行に配置されるが、一方のプライと他方のプライで交差している、即ち、円周正中面に対して、当該タイヤのタイプにより、一般に10°と45°の間の角度によって対称的にまたは非対称的に傾斜している。これら2枚の交差プライの各々は、上記補強材をコーティングしているゴムマトリックス即ち“カレンダー加工ゴム”からなる。上記ベルトにおいては、上記交差プライは、場合に応じて変動し得る幅を有し、必要に応じて補強材を含む各種他の補助プライまたはゴム層によって完成し得る；例えば、ベルト残余部を外的侵襲、開孔に対して保護することに關与する“保護”プライの、或いは實質的に円周方向に沿って配向された補強材を含む“フーピング”プライ(“零度”プライ)の単純なゴムクッションが挙げられ、これらプライは、上記交差プライに対して円周方向外側または内側であるかどうかを問わない。10

【0059】

上記ベルト、特に、その交差プライ、保護プライまたはフーピングプライの補強においては、ケーブル加工またはプライ加工によって一緒に集成した細いワイヤーからなるスチールコードまたは纖維コードの形の補強材を一般に使用する。

【0060】

カーカス補強材(6)は、この場合、各ビード(4)内に、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固定されており、この補強材(6)の上返し(6a、6b)は、例えば、タイヤ(1)の外側に向って配置されており、この場合、タイヤリム(9)上に取付けて示している。カーカス補強材(6)は、ラジアル纖維コードによって補強されている少なくとも1枚のプライからなる、即ち、これらのコードは、実際上、互いに平行に配置されて、一方のビードから他方のビードに延びて円周正中面(2つのビード(4)の中間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に対して垂直の面)と80°と90°の間の角度をなしている。また、言うまでもなく、このタイヤ(1)は、知られている通り、タイヤの半径内面を形成する内部ゴムまたはエラストマー層(10)(一般に“内部ゴム”または“内部ライナー”として知られる)を含み、この層は、タイヤの半径方向内面を形成し、且つ上記カーカスプライをタイヤの内部空間から生じる空気の拡散から保護することを意図する。2030

【0061】

図1の本発明に従うタイヤ(1)のこの例は、そのトレッド(3)のベース部分(8)が、上記で詳細に説明している内部クラウン層からなることに特徴を有する。

図2は、本発明のもう1つの実施可能な実施態様を説明しており、この実施態様によれば、内部クラウン層(8)は、今度は、トレッドの外に(即ち、トレッドとは分かれて)、さらにクラウン(2)内で、トレッドの下(即ち、トレッドに対して半径方向内側)で且つベルトの上(即ち、ベルトに対して半径方向外側)、換言すれば、トレッド(3)とベルト(7)の間に配置されている。

図3は、本発明のもう1つの実施可能な実施態様を説明しており、この実施態様によれば、上述した内部クラウン層は、ベルト(7)とタイヤのカーカス補強材(6)の間に配置されている。40

【0062】

上記で説明した図によって概略的に示したこれら全ての例において、上記内部クラウン層は、その改良された防音特性故に、そのタイヤの回転中の車両の内側および外側双方で発する騒音を減じるのに寄与し得る；特に、上記内部クラウン層は、下記の試験において実証しているように、タイヤが発するきしり音を顕著に減じ得る。

【0063】

これら試験での必要のために、ゴム組成物(以下C-1で示す)を製造した；その配合は、各種成分の含有量をphr(この場合SBRとNRからなるエラストマーの100質量部当りの質量部)で表し、下記の表に示している。50

【0064】

この組成物の製造においては、そのプロセスを以下 の方法で実施した：補強用充填剤(カーボンブラック)、ジエンエラストマー(SBRとNR)、さらには、加硫系を除いた各種他の成分を、初期タンク温度が約60°である密閉ミキサー内に連続して導入する；ミキサーは、そのようにして、約70%(容量%)まで充たす。その後、熱機械的加工(非生産段階)を、約2~4分の工程で、165°の最高“落下”温度に達するまで実施する。そのようにして得られた混合物を回収し、冷却し、その後、イオウとスルフェンアミドタイプの促進剤とを、30°の開放ミキサー(ホモ・フィニッシャー)において、全体を数分間混合することによって上記混合物中に混入する(生産段階)。

【0065】

その後、そのようにして得られた組成物を、キャップ・ベースタイプのトレッドの副層(8)即ちベース(厚さ2mm)の形にカレンダー加工し、その後、このトレッドを、図1に示しているような乗用車タイヤ構造体(寸法225/55 R16)に組み込む；このトレッドは、その半径方向外側部分(3a)においては、ジエンエラストマーとしてのSBR/BRブレンドと補強用充填剤としてのシリカを含む、低転がり抵抗性を有する“グリーンタイヤ”用の通常のゴム組成物からなる。

【0066】

本発明に従うこれらのタイヤ(P1と示す)を、同じ寸法と構造を有し、上記のトレッドと同じ通常配合のトレッドを備えている対照タイヤ(P2)(但し、そのクラウン領域は、内部クラウン層としての副層(8)を有していない)と比較した。

【0067】

上記2通りのタイヤおよび本発明に従ってタイヤに加えた上記内部クラウン層によって付与された防音特性を特性決定するために、転がり試験を、実際の条件(Toyota Celsiorモデル車)下に実施した(その間に、運転者は、平滑タイプの表面上で低速(5~15km/時)で行った1連のコーナーの最中に、車内でのきしり音の運転者の感知の主観的注釈を確立する)。

【0068】

0点(試験条件下で感知した騒音はない)から5点(最高騒音)までの範囲の注釈尺度において、およそ2ポイントの平均減少が観察された；このことは、当業者等にとって全く有意である。

さらにまた、転がり抵抗性の路上試験測定(ISO 87-67/1992の方法)は、2つのタイプのタイヤ(P1およびP2)において同一の値を明らかにした；このことは、上記内部クラウン層の組込みがそのヒステリシスに不利益をもたらさないことを実証している。

【0069】

結論として、スチレンとブタジエンをベースとし極めて高いガラス転移温度(-10°よりも高い)を有するコポリマーをベースとする本発明に従う内部クラウン層のタイヤ構造体中への組込みは、これらタイヤの転がり抵抗性に不利益をもたらすことなく、車両の内外双方で感知するタイヤのきしり音を実質的に減少させることを可能にしている。

【0070】

表1

10

20

30

40

配合 :	phr
SBR (1)	80
NR (2)	20
カーボンブラック (3)	50
芳香族オイル	40
ZnO	2.5
ステアリン酸	0.5
酸化防止剤 (4)	2
イオウ	5
促進剤 (5)	2

10

(1) 50%のスチレン単位および50%のブタジエン単位を含むSBR溶液($T_g = +10^\circ C$)；ブタジエン成分においては、60%の1-2単位、40%の1-4単位；

(2) 天然ゴム(解凝固)；

(3) ASTM N326級(Cabot社)；

(4) N-1,3-ジメチルブチル-N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン(Flexsys社からの“Santoflex 6 PPD”)；

(5) N-ジシクロヘキシリル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(Flexsys社からのSantocure CBS)。

20

【符号の説明】

【0071】

1 ラジアルタイヤ

2 クラウン

3 トレッド

3a 半径方向外側部分

4 非伸長性ビード

4a、4b ビードワイヤー

5 側壁

6 カーカス補強材

30

6a、6b カーカス補強材の上返し

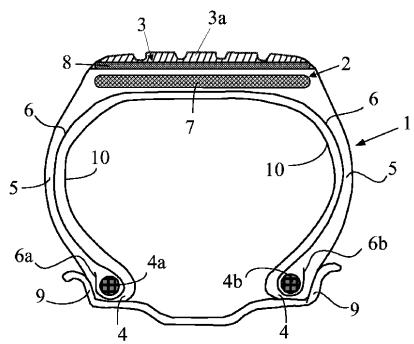
7 クラウン補強材(ベルト)

8 半径方向インナーエラストマー層(トレッドのベース部分)

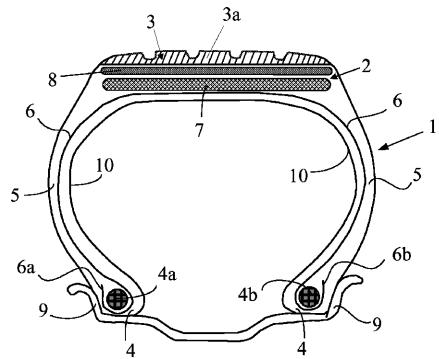
9 タイヤリム

10 内部ゴムまたはエラストマー層

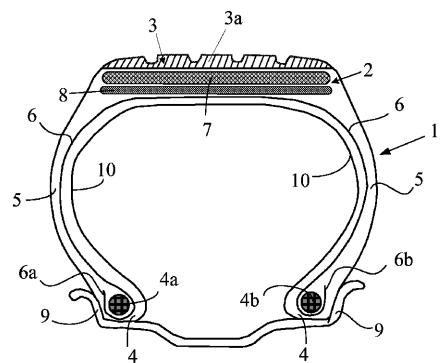
【図1】

Fig. 1

【図2】

Fig. 2

【図3】

Fig. 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 8 L 9/00 (2006.01)	C 0 8 L 9/00
C 0 8 K 3/36 (2006.01)	C 0 8 K 3/36
C 0 8 K 3/04 (2006.01)	C 0 8 K 3/04

(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100156982
弁理士 秋澤 慈
(72)発明者 嶋中 七重
群馬県太田市植木野町880 日本ミシュランタイヤ株式会社内
(72)発明者 田中 光恵
群馬県太田市植木野町880 日本ミシュランタイヤ株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 国際公開第2009/127543 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L	9 / 0 6
B 6 0 C	1 / 0 0
B 6 0 C	9 / 2 0
B 6 0 C	1 1 / 0 0
C 0 8 K	3 / 0 4
C 0 8 K	3 / 3 6
C 0 8 L	7 / 0 0
C 0 8 L	9 / 0 0