

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5670558号  
(P5670558)

(45) 発行日 平成27年2月18日(2015.2.18)

(24) 登録日 平成26年12月26日(2014.12.26)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 7/00 (2006.01)

C O 8 L 7/00

C O 8 L 15/00 (2006.01)

C O 8 L 15/00

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00

C O 8 K 3/36 (2006.01)

C O 8 K 3/36

B 6 O C 1/00 (2006.01)

B 6 O C 1/00

A

請求項の数 13 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2013-516558 (P2013-516558)  
 (86) (22) 出願日 平成22年6月25日(2010.6.25)  
 (65) 公表番号 特表2013-534953 (P2013-534953A)  
 (43) 公表日 平成25年9月9日(2013.9.9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2010/040021  
 (87) 国際公開番号 W02011/162771  
 (87) 国際公開日 平成23年12月29日(2011.12.29)  
 審査請求日 平成24年12月25日(2012.12.25)

(73) 特許権者 508032479  
 ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー  
 ク ソシエテ アノニム  
 スイス ツューハー 1763 グランジュ  
 パコ ルート ルイ ブレイウ 10  
 (73) 特許権者 512068547  
 コンパニー ゼネラル デ エタブリッ  
 スマン ミシュラン  
 フランス国 63040 クレルモン フ  
 ェラン クール サブロン 12  
 (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】 自動車および軽トラック用の低こがり抵抗トレッド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋性ゴム組成物をベースとする材料で構成されたトレッドを含むタイヤであって、  
 前記架橋性ゴム組成物は、ゴム100重量部当たりの重量部(phr)を基にして、  
65phrと85phrとの間の天然ゴムと、  
15phrと35phrとの間のシラノール末端官能基化スチレンブタジエンゴムと、  
30 と120 との間のガラス転移温度Tgを有する5phrと40phrとの間の可塑化樹脂と、  
40phrと75phrとの間のシリカ質充填剤とを含み、且つ、  
 前記ゴム組成物は、可塑化オイルを含まない、前記タイヤ。

【請求項 2】

前記スチレンブタジエンゴムは、-50 と-10 との間のガラス転移温度を有する請求項  
 1に記載のタイヤ。

【請求項 3】

前記スチレンブタジエンゴムは、-30 と-20 との間のガラス転移温度を有する請求項  
 1に記載のタイヤ。

【請求項 4】

前記スチレンブタジエンゴムは、25%と70%との間のブタジエン部分(part)のビニル含有  
 量を有する請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 5】

前記樹脂は、400g/molと2000g/molとの間の数平均分子量および3未満の多分散指数を有

10

20

する請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 6】

前記樹脂は、40 と100 との間のTgを有する請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 7】

前記樹脂は、45 と85 との間のTgを有する請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 8】

前記樹脂は、ポリリモネンである請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 9】

前記樹脂は、炭化水素樹脂である請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 10】

前記ゴム組成物は、45phrと65phrとの間の高分散性沈降シリカを含む請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 11】

前記ゴム組成物は、10phrと30phrとの間の前記可塑化樹脂を含む請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 12】

前記ゴム組成物は、10phrと25phrとの間の前記可塑化樹脂を含む請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 13】

自動車又は軽トラック用タイヤである請求項 1 に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的にタイヤに関し、より詳細には乗客自動車および軽トラックに関して使用するのに適したタイヤのトレッドに関する。

【背景技術】

【0002】

タイヤトレッドは、乾燥道路、湿潤道路、ならびに雪および/または融氷で覆われる可能性がある道路上での低こがり抵抗、良好な耐摩耗性、および良好な静止摩擦を含む、ある数のしばしば競合する技術的要件を提供することを要求される。低こがり抵抗を有するタイヤは、優先度が燃料節約および環境の保護に置かれるため、関心がたかまった。

【0003】

こうした関心は、トラックおよびバスなどの重量車両の大きな車群を運営する人だけでなく、自分自身の自動車および/または軽トラックを運転する人によっても持たれる(hold)。したがって、低レベルのヒステリシスを持つ材料で構築されることによって燃料を節約し、したがって、低こがり抵抗を有するものとみなされることができる、自動車およびピックアップトラックなどの軽トラック用のタイヤを提供することに関心が存在する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

湿潤道路、乾燥道路、および凍結道路上での良好な摩耗特性、低ヒステリシスまたはこがり抵抗、および良好な静止摩擦を有するタイヤを提供することは、これらの特性の1つの特性の増加が他の望ましい特性の1つまたは複数の特性の減少をもたらすことが多いため競合する目標である。しかし、これらのカテゴリのそれぞれにおいて良好であるタイヤを提供することが、タイヤ設計者の目標のままである。

【0005】

車両タイヤは、それぞれがタイヤで実施するための特定の機能を有する多数の部品またはコンポーネントから構成される。通常、タイヤは、プライを固定し、ホイールアセンブリ上にタイヤをロックするための手段を提供するためのフープの形態の一対のビードを含む。ビードからビードへ延在するプライは、タイヤケーシング内の1次補強用材料として

10

20

30

40

50

役立つコードからなる。タイヤは、さらに、ケーシングおよびトレッドを補剛するためのトレッドの下の子ヤの周りで円周方向に延在するベルトを含む。トレッドは、ベルト上の子ヤの外周に位置し、道路または他の駆動表面に接触する部分である。子ヤの側壁は、道路の危険およびオゾンから1つまたは複数のプライを保護し、通常、トレッドとビードとの間に延在する子ヤの最も外側のゴム成分である。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の実施形態は、タイヤ、特に乗客および軽トラック車両用のタイヤを含み、タイヤは、架橋性ゴム組成物をベースとするシリカ補強用材料で構成されたトレッドを有する。架橋性ゴム組成物の特定の実施形態は、ゴム100重量部当たりの重量部(phr)を基にして、50phrと90phrとの間の天然ゴムと、10phrと50phrとの間のシラノール末端官能基化スチレンブタジエンゴムとを含む。

10

【0007】

エラストマーに加えて、ゴム組成物は、5phrと40phrとの間の可塑化樹脂を含むことができる。可塑化樹脂は、30 と120 との間、または別法として45 と85 との間のガラス転移温度Tgを有するものとみなされることができる。可塑化樹脂は、ポリリモネン樹脂とすることができる。

【0008】

さらに、ゴム組成物は、高分散性沈降種のシリカ質充填剤とすることができる、45phrと65phrとの間のシリカ質充填剤を含むことができる。

20

【0009】

本発明の先のまた他の目的、特徴、および利点は、本発明の特定の実施形態の以下のより詳細な説明から明らかになる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の実施形態は、乗客および軽トラック車両のタイヤ用のトレッドを含む。したがって、これらの実施形態は、トラックおよびバスなどの重量車両上のトレッドを排除する。より詳細には、これらのトレッドは、高いガラス転移温度(Tg)を有する天然ゴム、シリカ、可塑化樹脂、ならびにシラノール末端官能基化スチレンブタジエンゴム(SBR)を含むゴム組成物をベースとする。意外にも、高Tg樹脂を有するシラノール末端官能基化SBRをゴム組成物に添加することは、こうした組成物から作られるタイヤのころがり抵抗とその湿潤および乾燥静止摩擦の両方の改善を提供する。

30

【0011】

先にまた本開示全体を通して使用される用語「をベースとする(based upon)」は、本発明の実施形態が、加硫または硬化ゴム組成物であって、その組成物のアセンブリ時に未硬化状態であった、加硫または硬化ゴム組成物で作られることが留意されるべきである。したがって、硬化ゴム組成物は、未硬化ゴム組成物「をベースとする(based upon)」。換言すれば、架橋ゴム組成物は、架橋性ゴム組成物をベースとする。

【0012】

本発明の実施形態に含まれるゴムエラストマーは、天然ゴムおよびシラノール末端官能基化SBRを含む。本発明によって得られる改善された物理特性が、官能基化SBRではなく非官能基化SBRを使用するゴム組成物では得られないため、本発明は官能基化SBRの使用を必要とすることが留意されるべきである。シラノール末端官能基化エラストマーは、業界でよく知られている。こうした材料およびその作成方法の例は、参照により完全に組込まれる、2000年1月11日に発行された米国特許第6,013,718号に見出されることができる。

40

【0013】

本発明の特定の実施形態で使用されるシラノール末端官能基化SBRは、ASTM E1356に従って示差走査熱量測定(differential scanning calorimetry)(DSC)によって確定されるように、-50 と-10 との間、あるいは別法として-40 と-15 との間または-30 と-20 との間のガラス転移温度Tgを有するものとみなされることができる。スチレン含有量は、

50

たとえば、15重量%と30重量%との間、または別法として20重量%と30重量%との間にあるとすることができ、ブタジエン部分のビニル含有量は、たとえば、25%と70%との間、あるいは別法として40%と65%との間または50%と60%との間である。

【0014】

低ころがり抵抗トレッドを作るために使用されるゴム組成物は、50phrと90phrとの間の天然ゴムと、10phrと50phrとの間のシラノール末端官能基化SBRとを含む。あるいは、本発明の実施形態は、60phrと85phrとの間の天然ゴムまたは65phrと85phrとの間の天然ゴムを有するゴム組成物から作られることができる。実施形態はまた、15phrと40phrとの間のシラノール末端官能基化SBRまたは15phrと35phrとの間のこうしたSBRを有するゴム組成物を含むことができる。

10

【0015】

いくつかの実施形態は、ある程度の量の他の高不飽和ジエン系ゴム組成物を含む場合があるが、シラノール末端官能基化SBRおよび天然ゴム以外の他のゴム組成物を全く含まないいくつかの実施形態が存在する。本質的に、飽和ジエン系ゴムは、本発明の実施形態に含まれないことが留意されるべきである。本発明のいくつかの実施形態では、ゴム組成物は、高不飽和でない本質的に不飽和のジエン系エラストマーを全く含まない。

【0016】

さらに説明するために、一般に、ジエン系エラストマーまたはゴムは、ジエン系モノマー(共役であるか否かによらず、2つの2重炭素-炭素結合を担持するモノマー)から少なくとも部分的に得られるエラストマー(すなわち、ホモポリマーまたはコポリマー)である。本質的に、不飽和ジエン系エラストマーは、15モル%より大きい、ジエン起源のメンバまたはユニット(共役ジエン)の含有量を有す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モノマーを意味すると理解される。

20

【0017】

そのため、たとえば、ブチルゴム、ニトリルゴム、あるいは、ジエンのコポリマーまたはエチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDM)タイプまたはエチレンビニルアセテートコポリマータイプのアルファオレフィンのコポリマーなどのジエンエラストマーは、先行する規定内に入らず、また特に、「本質的に飽和状態の(essentially saturated)」ジエンエラストマーとして述べられることができる(ジエン起源のユニットの低いまたは非常に低い、すなわち、15モル%未満の含有量)。

30

【0018】

本質的に不飽和状態のジエンエラストマーのカテゴリ内には、高不飽和ジエンエラストマーがあり、そのエラストマーは、50モル%より大きい、ジエン起源のユニット(共役ジエン)の含有量を有するジエンエラストマーを特に意味することが理解される。高不飽和エラストマーの例は、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、天然ゴム(NR)、ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマー、およびこれらのエラストマーの混合物を含む。ポリイソプレンは、たとえば、90モル%より大きい、または別法として、98モル%より大きいシス-1,4結合を持つものとみなされることができる合成シス-1,4ポリイソプレンを含む。

【0019】

高不飽和ジエンの他の例は、スチレンブタジエンコポリマー(SBR)、ブタジエンイソプレンコポリマー(BIR)、イソプレンスチレンコポリマー(SIR)、およびイソプレンブタジエンスチレンコポリマー(SBIR)、ならびにその混合物を含む。もちろん、本発明のゴム組成物の必要とされる成分であるシラノール末端官能基化SBRは、高不飽和ジエンである。

40

【0020】

本発明の特定の実施形態で利用される他の高不飽和ジエンもまた、官能基化されることができる。これらのエラストマーは、エラストマーを終了される前に、または、終了させる代わりに、適した官能基化剤でこれらのエラストマーを反応させることによって官能基化されうる。例示的な官能基化剤は、金属ハロゲン化物、半金属ハロゲン化物、アルコキシシラン、イミン含有化合物、エステル、カルボン酸エステル金属錯体、カルボン酸アルキルエステル金属錯体、アルデヒドまたはケトン、アミド、イソシアン酸塩、イソチオシ

50

アン酸塩、イミン、およびエポキシドを含むが、それに限定されない。これらのタイプの官能基化エラストマーは、当業者に知られている。特定の実施形態は、これらの官能基化エラストマーの1つまたは複数を含むことができるが、他の実施形態は、当業者に知られている非官能基化高不飽和エラストマーの1つまたは複数と混合されたこれらの官能基化エラストマーの1つまたは複数を含むことができ、一方、他の実施形態は、シラノール末端官能基化SBR以外の他の官能基化エラストマーを全く含まない。

#### 【0021】

エラストマーに加えて、本発明において有用なゴム組成物の特定の実施形態は、高T<sub>g</sub>可塑化樹脂を含む。可塑化樹脂は、周囲温度で、たとえば約25℃で固体である組成物として当業者に知られており、また、真の賦形剤として作用するように、通常、ゴム100重量部当たり5重量部(phr)を超えて使用されるレベルのゴム組成物において混和性である。そのため、可塑化樹脂は、低い、たとえば通常5phr未満のレベルで一般に使用される「粘着付与(tackifying)」樹脂と混同されるべきでなく、また、混和性であり、したがって、ゴム組成物に粘着性を与えるために表面に移動することを意図される。

#### 【0022】

可塑化樹脂は、特許文献に、また、同様に例えば、R. Mildenberg, M. ZanderおよびG. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9)による“Hydrocarbon Resins”という名称の研究に記載されている。特にこの研究の第5章は、タイヤゴム分野の用途を含む、可塑化樹脂用の用途に充てられている(5.5. “Rubber Tires and Mechanical Goods”)。

#### 【0023】

可塑化樹脂は、好ましくは専ら炭素原子と水素原子だけからなる炭化水素樹脂であり、また、樹脂を構成するモノマー(脂肪族または芳香族)に応じて脂肪族タイプ、芳香族タイプ、または脂肪族/芳香族タイプとすることができる。樹脂は、天然に発生する、または、合成であるとなることができ、石油ベースである樹脂は、石油樹脂と呼ばれることができる。

#### 【0024】

本発明の特定の実施形態は、以下の物理的特性の、好ましくは全てであるが、少なくとも1つを有するものとみなされることができる炭化水素可塑化樹脂を専ら含む。以下の物理的特性とは、30℃よりも高いT<sub>g</sub>、400g/モルと2000g/モルの間の数平均分子量(M<sub>n</sub>)、および3より低い多分散性指数(PI)である。ここで、 $PI = M_w / M_n$ であり、M<sub>w</sub>は樹脂の量平均分子量である。あるいは、樹脂は、以下の特徴の少なくとも1つまたは好ましくは全てを含むことができる。以下の特徴とは、40℃よりも高いT<sub>g</sub>、500g/モルと1500g/モルの間の数平均分子量(M<sub>n</sub>)、および2より低い多分散性指数(PI)である。したがって、特定の実施形態では、T<sub>g</sub>は、30℃と120℃との間、あるいは別法として40℃と100℃との間または45℃と85℃との間の範囲にあるとなることができる。

#### 【0025】

ガラス転移温度T<sub>g</sub>は、規格ASTM D3418 (1999)に従い、DSC (示差走査熱量測定)により既知の方法で測定される。炭化水素樹脂のマクロ構造(M<sub>w</sub>、M<sub>n</sub>、およびPI)は、サイズ排除クロマトグラフィ(size exclusion chromatography)(SEC)によって測定される：溶媒 テトラヒドロフラン；温度 35℃；濃度 1g/l；流量 1ml/分；注入前に0.45 μmの多孔率を有するフィルタにより濾過された溶液；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”)およびその関連操作ソフトウェア(“Waters Empower”)による検出。

#### 【0026】

本発明で使用するための適した可塑化樹脂の例は、シクロペンタジエン(CPDと略記する)またはジシクロペンタジエン(DCPDと略記する)のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、テルペンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、およびC<sub>5</sub>留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂を含む。こうした樹脂は、たとえば単独でまたは組合せて使用されることができる。

## 【 0 0 2 7 】

適した可塑化樹脂は、容易に入手可能であり、また、当業者によく知られている。たとえば、ポリリモネン樹脂は、625g/モルのMn、1010g/モルのMw、1.6のPI、および72 のTgを有する名称Derolyte L120の下でDRTから、または、630g/モルのMn、950g/モルのMw、1.5のPI、および70 のTgを有する名称Sylvagum TR7125Cの下でArizona Chemical Companyから入手可能である。

## 【 0 0 2 8 】

C<sub>5</sub>留分/ビニル芳香族樹脂、特にC<sub>5</sub>留分/スチレンまたはC<sub>5</sub>留分/C<sub>9</sub>留分コポリマー樹脂は、名称Super Nevtac 78、Super Nevtac 85、またはSuper Nevtac 99の下でNeville Chemical Companyから、または、名称Wingtack Extraの下でGoodyear Chemicalsから、または、名称Hikorez T1095および「Hikorez T1100」の下でKolonから、または、名称Escorez 2101、Escorez 1102、およびECR 373の下でExxonから入手可能である。

10

## 【 0 0 2 9 】

本発明の特定の実施形態は、5phrと60phrとの間の可塑化樹脂の量を含む。示す最小より少ない場合、目標とする技術的効果は、不適切であると判明する場合があります。一方、60phrより多い場合、混練デバイスに関する、未処理状態の粘着性は、場合によっては、工業的観点から全く受け入れがたくなりうる。あるいは、特定の実施形態は、可塑化樹脂の、5phrと40phrとの間、10phrと30phrとの間、または10phrと25phrとの間を含む。

## 【 0 0 3 0 】

可塑化樹脂が本発明のゴム組成物内に含まれているため、特定の実施形態は、可塑化オイルを全く含まない場合がある。こうしたオイルは、当業者によく知られており、一般に石油から抽出され、パラフィン系、芳香族系、またはナフテン系処理オイルであるとして分類され、MESおよびTDAEオイルを含む。他のこうした可塑化オイルは、たとえばひまわり油、菜種油、および他の天然発生油を含む。

20

## 【 0 0 3 1 】

本発明の特定の実施形態は、さらに、補強用充填剤としてシリカを含む。シリカは、当業者に知られている任意の補強用シリカ、特に、共に450m<sup>2</sup>/g未満または別法として30m<sup>2</sup>/gと400m<sup>2</sup>/gとの間であるBET表面積と比CTAB表面積を示す任意の沈降または火成シリカでありとすることができる。特定の実施形態は、80m<sup>2</sup>/gと200m<sup>2</sup>/gとの間、100m<sup>2</sup>/gと190m<sup>2</sup>/gとの間、120m<sup>2</sup>/gと190m<sup>2</sup>/gとの間、または140m<sup>2</sup>/gと180m<sup>2</sup>/gとの間のCTABを有するシリカを含む。CTAB比表面積は、1987年11月のフランス規格AFNOR-NFT-45007に従って確定した外表面積である。

30

## 【 0 0 3 2 】

乗客および軽トラック車両のタイヤトレッドで使用されるゴム組成物の特定の形態は、60m<sup>2</sup>/gと250m<sup>2</sup>/gとの間、または別法として80m<sup>2</sup>/gと200m<sup>2</sup>/gとの間のBET表面積を有する。BET比表面積は、“The journal of the American Chemical Society”, Vol. 60, page 309, February 1938に記載され、また、フランス規格AFNOR-NFT-45007(1987年11月)に対応するBrunauer、Emmett、およびTellerの方法に従って、既知の方法で確定される。

## 【 0 0 3 3 】

特定の実施形態で使用されるシリカは、さらに、100ml/100gと300ml/100gとの間、または別法として150ml/100gと250ml/100gとの間のフラル酸ブチル(DHP)吸着値を有するものとしてみなされることができる。

40

## 【 0 0 3 4 】

高分散性沈降シリカ(“HD”と呼ばれる)は、開示されるゴム組成物の特定の実施形態においてもっぱら使用され、「高分散性シリカ(highly dispersive silica)」は、エラストママトリクス内で解凝し、分散するという実質的な能力を有する任意のシリカを意味することが理解される。こうした判定は、薄いセクション上で電子または光学顕微鏡によって既知の方法で観測されることができる。既知の高分散性シリカの例は、たとえばAkzo社からのPerkasil KS 430、Degussa社からのシリカBV3380、Rhodia社からのシリカ類Zeosil 1165MPおよび1115M、PPG社からのシリカHi-Sil 2000、Huber社からのシリカ類Zeopol 87

50

15または8745を含む。

【0035】

本発明の特定の実施形態は、カーボンブラックまたは他の補強充填剤をほとんどまたは全く含まない。商業的に入手可能なシランカップリング剤をカーボンブラック基質上に添加することを含む実施形態の場合、市販のカップリング剤重量の約50重量%までがカーボンブラックである。こうした量のカーボンブラックを有するゴム組成物は、本質的にカーボンブラックを持っていないとみなされることができる。いくつかの実施形態は、単にゴム組成物の典型的な黒着色を提供するために、カーボンブラックの10phrまでまたは5phrまでを含むことができる。

【0036】

本明細書で開示されるゴム組成物に添加されるシリカの量は、45phrと110phrとの間、あるいは別法として、45phrと80phrとの間、45phrと70phrとの間、45phrと60phrとの間、または50phrと70phrとの間である。

【0037】

ゴム組成物に添加されるシリカに加えて、比例量の、たとえばシリカローディングの5%と10%との間のシランカップリング剤がまた、ゴム組成物に添加される。シランカップリング剤は、硬化したゴム組成物の改善された特性を提供するために、混練中にシリカのシラノール基と、また、加硫中にアラストマーと反応する含硫黄有機シリコン化合物である。適したカップリング剤は、無機充填剤とジエンエラストマー間に十分な化学的および/または物理的結合を確立することが可能なカップリング剤である。適したカップリング剤は、少なくとも二官能性であり、たとえば、簡略化した一般式“Y-T-X”を有し、式中、Yは、無機充填剤と物理的および/または化学的に結合することが可能な官能基(“Y”官能基)を示し、こうした結合は、たとえば、カップリング剤のシリコン原子と無機充填剤の表面ヒドロキシル(OH)基(たとえば、シリカの場合の表面シラノール類)との間で確立される; Xは、ジエンエラストマーと、たとえば、イオウ原子によって物理的および/または化学的に結合することが可能な官能基(“X”官能基)を示し; Tは、YとXを結合することを可能にする2価の有機基を示す。

【0038】

適した含硫黄有機シリコンシランカップリング剤の例は、3,3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)二硫化物および3,3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)三硫化物を含む。これらは共に、純粋な形態ではないが、X75-SおよびX50-SとしてDegussaからそれぞれ商業的に入手可能である。これらの商業的に入手可能な製品は共に、N330カーボンブラックと重量50-50で混合した活性成分を含む。適したシランカップリング剤の他の例は、2,2'-ビス(トリエトキシシリルエチル)三硫化物、3,3'-ビス(トリ-t-ブトキシシリルプロピル)二硫化物、および3,3'-ビス(ジ-t-ブチルメトキシシリルプロピル)三硫化物を含む。シラン分子中にたった1つのシリコン原子を有するシランカップリング剤の例は、たとえば3,3'(トリエトキシシリルプロピル)二硫化物および3,3'(トリエトキシシリルプロピル)三硫化物を含む。

【0039】

本明細書で開示されるゴム組成物は、硫黄と促進剤を通常含む硫黄硬化系によって硬化される。適した遊離硫黄は、たとえば粉碎硫黄、ゴムメーカーの硫黄、市販の硫黄、および不溶性硫黄を含む。ゴム組成物に含まれる遊離硫黄の量は、0.5phrと3.0phrの間であり、あるいは別法として、0.8phrと2.5phrの間または1phrと2phrの間の範囲にあるとすることができる。

【0040】

硫黄の存在下で硬化促進剤として作用することが可能な任意の化合物、特に、2-メルカプトベンゾチアジール二硫化物(MBTS)、ジフェニルグアニジン(DPG)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジールスルフェンアミド(CBS)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジールスルフェンアミド(DCBS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジールスルフェンアミド(TBBS)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジールスルフェンイミド(TBSI)、およびこれら化合物の混合物からな

10

20

30

40

50

る群から選択される化合物が利用されることができる。特定の実施形態では、スルフェンアミドタイプまたはグアニジンタイプの一次促進剤が使用される。

【0041】

他の添加材は、当技術分野で知られているように、本明細書で開示されるゴム組成物に添加されうる。こうした添加剤は、たとえば、劣化防止剤、酸化防止剤、脂肪酸、顔料、ワックス、ステアリン酸、酸化亜鉛、および他の促進剤の一部または全てを含むことができる。劣化防止剤および酸化防止剤の例は、6PPD、77PD、IPPD、およびTMQを含み、0.5～5phrの量でゴム組成物に添加されることができる。酸化亜鉛は、1phrと6phrの間または2phrと4phrの間の1phrと6phrの間の量で添加されることができる。当業者に知られている、任意選択で添加されることができる他の成分は、たとえば、メチレン受容体(たとえば、フェノールノボラック樹脂)またはメチレン供与体(たとえば、HMTまたはH3M)、加硫促進剤、加硫活性化剤、または反転防止剤含む。

10

【0042】

本発明は、いずれの点でも本発明を限定するのではなく、単に例証的であるとみなされる以下の実施例によってさらに示される。実施例に開示される組成物の特性は、以下に述べるように評価された。

【0043】

モジュラス(moduli of elongation)(MPa)は、ダンベル試験片上でASTM 規格D412に基づいて23 °Cの温度で10%(MA10)、100%(MA100)、および300%(MA300)で測定された。測定は、2回目の伸びにおいて、すなわち、調節サイクル後に行われた。これらの測定は、試験片の元の断面に基づくMPaの割線モジュラス(secant moduli)である。

20

【0044】

ヒステリシス損(HL)は、式

$$HL(\%) = 100(W_0 - W_1) / W_1$$

に従って6回目の衝撃において60 °Cでの反発によってパーセントで測定された。式中、 $W_0$ は供給されるエネルギーであり、 $W_1$ は、回復されるエネルギーである。

【0045】

タイヤのころがり抵抗(RR)は、SAE 1269試験法に従って試験ドラム上で測定される。タイヤは、80kphの試験ドラムでかつ最大定格負荷の70%に関して試験される。任意に100に設定されるコントロールの値より大きい値は、改善された結果、すなわち低ころがり抵抗を示す。

30

【0046】

ABSブレーキシステムを装備した自動車に搭載されたタイヤの乾燥グリップ性能(DG)は、乾燥アスファルト表面上での60mphから急ブレーキ時の完全な停止までに必要な距離を確定することによって測定される。任意に100に設定されるコントロールの値よりも大きい値は、改善された結果、すなわちより短い制動距離および改善された乾燥グリップを示す。

【0047】

ABSブレーキシステムを装備した自動車に搭載されたタイヤの湿潤制動性能(WB)は、湿潤(パドルなし)アスファルト表面上での40mphから急ブレーキ時の完全な停止までに必要な距離を確定することによって測定される。任意に100に設定されるコントロールの値よりも大きい値は、改善された結果、すなわち改善された湿潤グリップを示すより短い制動距離を示す。

40

【0048】

雪に覆われた地面上のグリップは、ASTM F1805試験法に従って、雪中で単一の被駆動試験タイヤにかかる力を測定することによって評価される。車両は、一定の5mphの速度で移動し、力は、目標スリップの単一試験タイヤ上で測定される。任意に100に設定される標準参照試験タイヤ(SRTT)の値よりも大きい値は、改善された結果、すなわち改善された雪上グリップを示す。

実施例

50



## 【 0 0 4 9 】

これらの実施例は、良好なころがり抵抗を有するとして販売されたタイヤから作られるタイヤトレッドに優る、シラノール末端官能基化スチレンブタジエンゴムおよび高Tg樹脂を有する化合物から作られるタイヤトレッドのグリップおよびころがり抵抗の改善を立証する。

## 【 0 0 5 0 】

表1(量をphrで示す)に示す材料成分を有するゴム組成物F1～F3を調製するために、2つの熱化学的ステージが使用された。最初に、エラストマー、シリカの2/3、および残りのシリカ以外の他の成分の全て、ならびに加硫剤が、表1に示す量で50リットルバンバリータイプ(banbury-type)混練機内に導入された。約30分後に、シリカの残りの1/3が、添加され、温度が145 と170 との間に達するまで、材料が混練された。

10

## 【 0 0 5 1 】

第2の熱化学的ステージでは、冷却された混練物は、30RPMの速度で動作する2つのシリンダを有するミルに移される。加硫剤が添加され、加硫剤が十分に分散するまで混練が継続した。ゴム組成物は、シートに圧延され、全ての材料について150 の温度で30分間硬化された。

## 【表 1】

表1ーゴム配合(phr)

| 配合                         | F1   | F2   | F3   |
|----------------------------|------|------|------|
| 天然ゴム                       | 100  | 75   | 50   |
| シラノール末端官能基化SBR             |      | 25   | 50   |
| シリカ                        | 55   | 55   | 55   |
| カーボンブラック                   | 5    | 5    | 5    |
| 高Tg樹脂                      | 18   | 18   | 18   |
| カップリング剤(SI69) <sup>†</sup> | 4.13 | 4.13 | 4.13 |
| パラフィン                      | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
| 酸化亜鉛                       | 2    | 2    | 2    |
| 硫黄                         | 1.3  | 1.3  | 1.3  |
| 促進剤                        | 3.08 | 3.08 | 3.08 |
| ステアリン酸                     | 2    | 2    | 2    |
| 劣化防止剤                      | 1.95 | 1.95 | 1.95 |

20

30

<sup>†</sup>3,3'-ビス(トリエトキシシリルプロピル)三硫化物

## 【 0 0 5 2 】

シラノール末端官能基化SBRは、25%スチレンおよび58%ビニル含有量によってTgが-24であった。高Tg樹脂は、Arizona ChemicalからのSylvares TR 5147であり、テルペン樹脂はTgが72 である。カーボンブラックは、300シリーズブラックであった。シリカは、ZEOSIL 160、Rhodiaから入手可能な高分散性シリカであった。促進剤は、n-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジール-スルフェンアミド(CBS)およびジフェニルグアニジン(DPG)であった。配合に添加される可塑化オイルは存在しなかった。

40

## 【 0 0 5 3 】

ゴム配合F1～F3で作られた硬化シートは、実施例の物理特徴を確定するために利用される試験方法に適する試験片に切断された。参考材料(witness material)は、低ころがり抵抗を有するとして販売されたトレッド用に使用されるトレッド化合物であった。この材料は、ブタジエン/非官能基化SBRゴム混練物を基にした。これらの材料の物理特性は表2に示される。

## 【表 2】

表 2—ゴム配合の物理特性

| 物理特性        | W1   | F1   | F2   | F3   |
|-------------|------|------|------|------|
| MA10, MPa   | 4.66 | 3.77 | 3.64 | 3.70 |
| MA100, MPa  | 1.83 | 1.75 | 1.82 | 1.92 |
| MA300, MPa  | 2.33 | 1.83 | 1.96 | 2.15 |
| ヒステリシス損 (%) | 24.9 | 12.6 | 14.1 | 13.5 |

## 【0054】

タイヤは、トレッドを形成するために先に示した配合を使用して製造された(P225/50R17 93T TL ENERGY LX4)。タイヤは、上述した試験プロシーダを使用して試験された。タイヤは、2009 Honda Accord LXの自動車に搭載された。

## 【表 3】

表 3—タイヤ結果

| タイヤ試験      | W1  | F1  | F2  | F3  |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| ころがり抵抗(指数) | 100 | 134 | 127 | 122 |
| 湿潤グリップ(指数) | 100 | 94  | 104 | 110 |
| 乾燥グリップ(指数) | 100 | 100 | 100 | 102 |
| 雪グリップ(指数)  | 100 | 113 | 81  | 55  |

## 【0055】

シラノール末端官能基化SBRゴムがトレッド化合物において利用されると、タイヤが、意外にも、湿潤または乾燥グリップの損失なしで、ころがり抵抗の有意の改善を示すことを、試験結果は示した。

## 【0056】

特許請求の範囲および本明細書の仕様で使用される用語「備える(comprising)」、「含む(including)」、および「有する(having)」は、指定されない他の要素を含むことができるオープンなグループを示すものとして考えられるものとする。特許請求の範囲および本明細書の仕様で使用される用語「から本質的になる(consisting essentially of)」は、他の要素が特許請求される発明の基本的でかつ新規な特徴を実質的に変えない限り、指定されない他の要素を含むことができる部分的にオープンなグループを示すものとして考えられるものとする。用語「ある(a)」、「ある(an)」、および単数形の言葉は、その用語が、あるものの1つまたは複数を提供されることを意味するように、同じ言葉の複数形態を含むと考えられるものとする。用語「少なくとも1つ(at least one)」および「1つまたは複数(one or more)」は、交換可能に使用される。用語「1つ(one)」または「単一(single)」は、あるものの1つでかつ1つだけが意図されることを示すために使用されるものとする。同様に、「2つ(two)」などの他の特定の整数は、指定数のものが意図されるときに使用される。用語「好ましくは(preferably)」、「好ましい(preferred)」、「好む(prefer)」、「任意選択で(optionally)」、「することができる(may)」、および同様な用語は、言及される項目、条件、またはステップが、本発明のオプションの(必要とされない)特徴であることを示すために使用される。

「aとbとの間(between a and b)」であるとして述べられる範囲は、「a」および「b」についての値を含む。

## 【0057】

種々の修正および変更が、本発明の趣旨から逸脱することなく、本発明の実施形態に対して行われることができることが先の説明から理解されるべきである。先の説明は、例証だけのために提供され、制限的な意味で解釈されるべきでない。添付特許請求の範囲の言語だけが本発明の範囲を制限すべきである。

10

20

30

40

50

## 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 トンプソン ウィリアム マーシャル  
アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 29680 シンプソンヴィル ウィングカップ ウェイ  
101

審査官 米村 耕一

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第02070952(E P, A1)  
国際公開第2010/009850(WO, A1)  
特表2005-537369(J P, A)  
特開2009-263587(J P, A)  
特開平09-165471(J P, A)  
特開平09-208749(J P, A)  
特開2002-036811(J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/14  
B60C 1/00