

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-513182

(P2014-513182A)

(43) 公表日 平成26年5月29日(2014.5.29)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08L 7/00 (2006.01)		C08L 7/00		4 J 0 0 2
B60C 1/00 (2006.01)		B60C 1/00	A	
C08L 9/00 (2006.01)		C08L 9/00		
C08K 3/22 (2006.01)		C08K 3/22		
C08K 3/36 (2006.01)		C08K 3/36		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2014-506844 (P2014-506844)	(71) 出願人	512068547
(86) (22) 出願日	平成24年4月25日 (2012. 4. 25)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(85) 翻訳文提出日	平成25年10月25日 (2013. 10. 25)		スマン ミシュラン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/057545		フランス国 63040 クレルモン フ
(87) 国際公開番号	W02012/146611		ェラン クール サブロン 12
(87) 国際公開日	平成24年11月1日 (2012. 11. 1)	(71) 出願人	508032479
(31) 優先権主張番号	1153631		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
(32) 優先日	平成23年4月28日 (2011. 4. 28)		ク ソシエテ アノニム
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		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 禎男
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 改良された氷上グリップ性を有するタイヤ

(57) 【要約】

トレッドが、天然ゴムおよび/またはポリブタジエンのような少なくとも1種のジエンエラストマー、30phrよりも多い液体可塑剤、50phrと150phrの間の量のシリカのような非黒色補強用充填剤、任意構成成分としての3phrよりも少ない含有量のカーボンブラック、および5phrと50phrの間の量のポリ(ブタジエン/アクリレート)またはポリ(ブタジエン/メタクリレート)樹脂のような液体光架橋性ポリマー樹脂をベースとするゴム組成物を含むことを特徴とするタイヤ。そのようなゴム組成物は、タイヤの低温氷上でのグリップ性を極めて実質的に改良する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

タイヤであって、該タイヤのトレッドが、少なくとも 1 種のジエンエラストマー、30phr よりも多い液体可塑剤、50phr と 150phr の間の量の非黒色補強用充填剤、任意構成成分としての 3phr よりも少ない含有量のカーボンブラック、および 5phr と 50phr の間の量の液体光架橋性ポリマー樹脂をベースとするゴム組成物を含むことを特徴とするタイヤ。

【請求項 2】

前記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、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマーおよびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれる、請求項 1 記載のタイヤ。

10

【請求項 3】

前記ゴム組成物が、50～100phr の天然ゴムまたは合成ポリイソブレンを含む、請求項 2 記載のタイヤ。

【請求項 4】

前記天然ゴムまたは前記合成ポリイソブレンを、多くとも 50phr の、90% よりも多いシス 1,4 結合含有量を有するポリブタジエンとのブレンドとして使用する、請求項 3 記載のタイヤ。

【請求項 5】

前記組成物が、50～100phr の、90% よりも多いシス 1,4 結合含有量を有するポリブタジエンを含む、請求項 2 記載のタイヤ。

20

【請求項 6】

前記ポリブタジエンを、多くとも 50phr の天然ゴムまたは合成ポリイソブレンとのブレンドとして使用する、請求項 5 記載のタイヤ。

【請求項 7】

液体可塑剤の含有量が、40phr よりも多く、好ましくは 50～100phr の範囲内である、請求項 1～6 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

【請求項 8】

前記液体可塑剤が、ポリオレフィンオイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、DAE オイル、MES オイル、TDAE オイル、RAE オイル、TRAE オイル、SRAE オイル、鉱油、植物油、エーテル可塑剤、エステル可塑剤、ホスフェート可塑剤、スルホネート可塑剤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、請求項 1～7 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

30

【請求項 9】

カーボンブラックの含有量が、2phr よりも少ない、請求項 1～8 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

【請求項 10】

非黒色補強用充填剤の含有量が、60phr と 120phr の間、好ましくは 70phr と 100phr の間の量である、請求項 1～9 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

【請求項 11】

前記非黒色補強用充填剤が、無機充填剤、好ましくはシリカである、請求項 1～10 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

40

【請求項 12】

前記液体光架橋性ポリマー樹脂が、アクリレート、メタクリレート、エポキシド、オキセタン、不飽和ポリエステル、ビニルエーテルおよびビニルエステル樹脂、並びにそのような樹脂の混合物からなる群から選ばれる、請求項 1～11 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

【請求項 13】

前記液体光架橋性ポリマー樹脂が、アクリレートまたはメタクリレート樹脂である、請求項 12 記載のタイヤ。

【請求項 14】

50

前記液体光架橋性ポリマー樹脂が、ジエンポリマー、好ましくはポリブタジエンまたはポリイソプレンである、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

【請求項 15】

前記液体光架橋性ポリマー樹脂が、ポリ(ブタジエン/アクリレート)またはポリ(ブタジエン/メタクリレート)である、請求項 14 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、車両用のタイヤの、特に、スタッドを装着することなしに氷または薄氷(black ice)で覆われた地面上を回転し得る“冬季”タイヤ(スタッドレスタイヤとしても知られている)のトレッドとして使用するゴム組成物に関する。

【0002】

本発明は、さらに詳細には、-5 よりも低い温度範囲に相当する“乾燥氷”または“低温氷”条件下に回転するのに特に適すると共に、典型的には -5 と 0 の間の温度範囲内で直面する“融氷”条件も満足させる冬季タイヤ用のトレッドに関する(上記融氷温度範囲内では、知られている通り、車両通過中のタイヤの圧力が氷の表面溶融をもたらし、氷は、これらのタイヤのグリップ性に対して有害な水の薄膜によって覆われる)。

【背景技術】

【0003】

2. 当該技術の状況

スタッドの有害な作用、特に、地面自体の表面舗装に対するスタッドの強力な磨耗作用および乾燥地面上の著しく貧弱な道路性能を回避するために、タイヤ製造業者は、それらトレッドの構成ゴム組成物の配合を改変することからなる種々の解決策を提供している。

【0004】

そのように、先ず第 1 に、例えば、炭化ケイ素のような高硬度を有する固形粒子を混入するという提案がなされている(例えば、US 3 878 147号参照)；これら固形粒子の相当数は、トレッドが磨耗するにつれてトレッド表面に達し、ひいては氷と接触する。しかしながら、そのような粒子は、周知の“クロー(claw)”作用によって硬質な氷上でマイクロスタッドとして実際に作用し得、地面に対して比較的侵略的な状態にあり、これらの粒子は、融氷上での回転条件にとっては良好に適していないことは言うまでもない。

【0005】

従って、トレッドの構成組成物中に水溶性粉末(即ち、水に溶解し得る)を混入することからなる他の解決法が提案されている。そのような粉末は、雪または融氷との接触時に多かれ少なかれ溶解し、この接触は、一方では、地面へのトレッドのグリップ性を改良し得るタイヤトレッド表面での多孔の形成を、他方では、タイヤと地面表面間に形成された液体膜を排出する通路として作用する溝の形成を可能にする。そのような水溶性粉末の例としては、例えば、セルロースまたは澱粉粉末、グアガム粉末またはキサンタンゴム粉末或いは硫酸マグネシウム粉末の使用を挙げることができる(例えば、特許出願JP 3-159803号、JP 2002-211203号、WO 2008/080750号、WO 2008/080751号およびWO 2010/009850号を参照されたい)。

【0006】

しかしながら、これらの解決法は、乾燥氷(非融氷)上での回転条件に対しては有効ではない。もう 1 つの既知の欠点は、これらの解決法が、さらに、これら解決法の幾つかにおいて、上記ゴム組成物の補強性に対して(ひいてはその耐摩耗性に対して)或いは上記ゴム組成物のヒステリシスに対して(ひいてはその転がり抵抗性に対して)極めて不利益であり得ることである。

【発明の概要】

【0007】

3. 発明の簡単な説明

10

20

30

40

50

調査研究の継続中に、本出願法人は、乾燥氷上でのタイヤのグリップ性を、融氷上でのグリップ性に影響を与えないで(実際には改良さえもして)、大いに改良することを可能にする特定のゴム組成物を見出した。さらにまた、これらの結果は、補強およびヒステリシス特性に対する不利益なしで得られている。

【0008】

従って、本発明は、トレッドが、少なくとも1種のジエンエラストマー、30phrよりも多い液体可塑剤、50phrと150phrの間の量の非黒色補強用充填剤、任意構成成分としての3phrよりも少ない含有量のカーボンブラック、および5phrと50phrの間の量の液体光架橋性ポリマー樹脂をベースとするゴム組成物を含むことを特徴とするタイヤに関する。

【0009】

本発明のタイヤは、特に、4×4(四輪駆動)車およびSUV車(スポーツ用多目的車)のような乗用車タイプの自動車；二輪車(特にオートバイ)；さらにまた、特に、バン類および重量物運搬車(即ち、地下鉄列車、バスまたは重量道路輸送車(トラックまたはトラクターのような))から選ばれる産業用車両に装着することを意図する。

【0010】

勿論、本発明は、タイヤおよび上記ポリマー樹脂が共に生状態(即ち、架橋されていない)および架橋状態(即ち、架橋または加硫後)にある場合にも該当する。

本発明およびその利点は、以下の説明および実施例に照らせば容易に理解し得るであろう。

【発明を実施するための形態】

【0011】

4. 発明の詳細な説明

本説明においては、特に明確に断らない限り、示す百分率(%)は、全て質量パーセントである。略号“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、エラストマー全体)の100質量部当りの質量部を意味する。

【0012】

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”よりも大きく且つ“b”よりも小さい値の範囲を示し(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”までに及ぶ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】

上記したように、本発明のゴム組成物は、少なくとも1種のジエンエラストマー、少なくとも1種の可塑化系、少なくとも1種の補強用無機充填剤および少なくとも1種の液体光架橋性ポリマー樹脂をベースとする；これらの構成成分を、以下で詳細に説明する。

【0014】

“ベースとする”なる表現は、勿論、使用する各種構成成分の混合物、または、必要に応じて、それら構成成分の反応生成物を含む組成物を意味するものと理解すべきである；これらベース構成成分の1部は、上記組成物の種々の製造段階において、特に、その架橋または加硫中に、少なくとも部分的に互いに反応し得るか或いは反応するように意図する。

【0015】

4.1. ジエンエラストマー

“ジエン”タイプのエラストマー(またはゴム；2つの用語は同義である)は、ジエンモノマー(2個の共役型または非共役型炭素 炭素二重結合を担持するモノマー)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)を意味するものと理解すべきことを思い起すべきである。

【0016】

ジエンエラストマーは、知られている通り、2つのカテゴリー、即ち、“本質的に不飽和”のジエンエラストマーおよび“本質的に飽和”のジエンエラストマーに分類し得る。ブチルゴム、並びに、例えば、EPDMタイプのジエンと オレフィンとのコポリマーは、

10

20

30

40

50

低いまたは極めて低い、常に15%(モル%)よりも低いジエン由来の単位含有量を有する本質的に飽和のジエンエラストマーのカテゴリーに属する。対照的に、本質的に不飽和のジエンエラストマーとは、15%(モル%)よりも多いジエン由来(共役ジエン)の単位含有量を有する、共役ジエンモノマーに少なくとも一部由来するジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。“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は、“高不飽和”のジエンエラストマーは、特に、50%よりも多いジエン由来(共役ジエン類)の単位含有量を有するジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。

【0017】

好ましくは、少なくとも1種の高不飽和タイプのジエンエラストマー、特に、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、ポリブタジエン(BR)、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からなる群から選ばれるジエンエラストマーを使用する。そのようなコポリマーは、さらに好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)、イソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)およびそのようなコポリマーの混合物からなる群から選択する。

10

【0018】

以下は、好ましく適している：ポリブタジエン、特に、4%と80%の間の1,2 含有量を有するポリブタジエンまたは80%よりも多いシス 1,4 含有量を有するポリブタジエン；ポリイソプレン；ブタジエン/スチレンコポリマー、特に、5質量%と50質量%の間、特に20質量%と40質量%の間のスチレン含有量、4%と65%の間のブタジエン成分1,2 結合含有量および20%と80%の間のトランス 1,4 結合含有量を有するコポリマー；ブタジエン/イソプレンコポリマー、特に、5質量%と90質量%の間のイソプレン含有量および -40 ~ -80 のガラス転移温度(“Tg”；ASTM D3418 82に従って測定)を有するコポリマー；または、イソプレン/スチレンコポリマー、特に、5質量%と50質量%の間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。ブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマーの場合は、5質量%と50質量%の間、特に10質量%と40質量%の間のスチレン含有量、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%の間のブタジエン含有量、4%と85%の間のブタジエン成分1,2 単位含有量、6%と80%の間のブタジエン成分トランス 1,4 単位含有量、5%と70%の間のイソプレン成分1,2 +3,4 単位含有量および10%と50%の間のイソプレン成分トランス 1,4 単位含有量を有するコポリマー、さらに一般的には、-20 と -70 の間のTgを有する任意のブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマーが、特に適している。

20

30

【0019】

本発明の特に好ましい実施態様によれば、ジエンエラストマーは、天然ゴム、合成ポリイソプレン、90%よりも多いシス 1,4 結合含有量を有するポリブタジエン、ブタジエン/スチレンコポリマーおよびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選択する。

本発明のもう1つの好ましい形態によれば、50~100phrの天然ゴムまたは合成ポリイソプレンを、特に90%よりも多いシス 1,4 結合含有量を有する多くとも50phrのポリブタジエンとのブレンドとして使用する。

40

【0020】

より特定の好ましい実施態様によれば、使用するジエンエラストマーは、主として、より好ましくは、50phrよりも多くにおいて、天然ゴム(NR)または合成ポリイソプレン(IR)である(注：“phr”は、エラストマーまたはゴム100質量部当りの質量部を意味する)。さらにより好ましくは、上記天然ゴムまたは合成ポリイソプレンは、その場合、好ましくは90%よりも多いシス 1,4 結合含有量を有するポリブタジエン(BR)とのブレンドとして使用する。

【0021】

本発明のもう1つの好ましい形態によれば、50~100phrの、90%よりも多いシス 1,4 結合含有量を有するポリブタジエンを、多くとも50phrの天然ゴムまたは合成ポリイソブ

50

レンとのブレンドとして使用する。

【0022】

もう1つの特定の好ましい実施態様によれば、使用するジエンエラストマーは、主として、さらに好ましくは50phrよりも多くにおいて、90%よりも多いシス 1,4 結合含有量を有するポリブタジエン(BR)である。さらにより好ましくは、上記ポリブタジエンは、その場合、天然ゴムまたは合成ポリイソプレンとのブレンドとして使用する。

【0023】

もう1つの特定の好ましい実施態様によれば、使用するジエンエラストマーは、NR(またはIR)とBRとの二成分ブレンド(混合物)、或いはNR(またはIR)、BRおよびSBRの三成分ブレンドである。好ましくは、そのようなブレンドの場合、上記組成物は、25phrと75phrの間の量のNR(またはIR)および75phrと25phrの間の量のBRを含み、これに、30phrよりも低い、特に20phrよりも低い含有量の第3エラストマーを加えてもよく(三成分ブレンド)或いは加えなくてもよい。この第3エラストマーは、好ましくは、SBRエラストマー、特に、溶液SBR(“SSBR”)である。さらにより好ましくは、そのようなブレンドの場合、上記組成物は、35~65phrのNR(またはIR)および65~35phrのBRを含む。使用するBRは、好ましくは90%よりも多い、より好ましくは95%よりも多いシス 1,4結合含有量を有するBRである。

【0024】

本発明の組成物の主要量のジエンエラストマーは、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組合せ得る。

【0025】

4.2. 液体可塑剤

本発明のゴム組成物は、他の本質的な特徴として、30phrよりも多い液体可塑剤(23において液体である)を含むという特徴を有し、この可塑剤の役割は、エラストマーと補強用充填剤を希釈することによってマトリックスを軟質化させることである；そのTgは、好ましくは-20よりも低く、より好ましくは-40よりも低い。

【0026】

芳香族性または非芳香族性いずれかの任意の増量剤オイル、および、ジエンエラストマーに対するその可塑化特性について知られている任意の液体可塑剤を使用し得る。周囲温度(23)においては、これらの可塑剤またはこれらのオイルは、多かれ少なかれ粘稠であり、特に周囲温度において本来固体である可塑化用炭化水素樹脂とは対照的に、液体(即ち、注釈としては、最終的にはその容器の形を取る能力を有する物質)である。

【0027】

ポリオレフィンオイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、DAE(留出物芳香族系抽出物(Distillate Aromatic Extract))オイル、MES(中度抽出溶媒和物(Medium Extracted Solvate))オイル、TDAE(処理留出物芳香族系抽出物(Treated Distillate Aromatic Extract))オイル、RAE(残留芳香族抽出物(Residual Aromatic Extract))オイル、TRAE(処理残留芳香族抽出物(Treated Residual Aromatic Extract))オイル、SRAE(安全残留芳香族抽出物(Safety Residual Aromatic Extract))オイル、鉱油、植物油、エーテル可塑剤、エステル可塑剤、ホスフェート可塑剤、スルホネート可塑剤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液体可塑剤は、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、ナフテン系オイル、植物油およびこれらのオイルの混合物からなる群から選ばれる。

【0028】

本発明の好ましい実施態様によれば、液体可塑剤は、特に、石油は、非芳香族タイプである。液体可塑剤は、その液体可塑剤が、可塑剤の総質量に対して、3質量%未満の多環式芳香族化合物の含有量(IP 346法に従うDMSO中での抽出物によって測定した)を有する場合に、非芳香族として説明される。従って、好ましくは、MESオイル、TDAEオイル、ナフテン系オイル(低または高粘度を有し、特に、水素化または非水素化物)、パラフィン系オ

10

20

30

40

50

イルおよびこれらのオイルの混合物からなる群から選ばれる液体可塑剤を使用し得る。また、低含有量の多環式化合物を含むRAEオイル、TRAЕオイル、SRAEオイルまたはこれらのオイルの混合物も石油として適している。

【 0 0 2 9 】

ホスフェート可塑剤としては、例えば、12個と30個の間の炭素原子を含有するホスフェート可塑剤、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。エステル可塑剤としては、特に、トリメリテート、ピロメリテート、フタレート、1,2 シクロヘキサンジカルボキシレート、アジペート、アゼレート、セバケート、グリセリンのトリエステル、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化合物を挙げることができる。上記のトリエステルのうちでは、好ましくは不飽和 C_{18} 脂肪酸、即ち、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびこれらの酸の混合物からなる群から選ばれる不飽和脂肪酸から主として(50質量%よりも多く、より好ましくは80質量%よりも多くにおいて)なるグリセリントリエステルを挙げることができる。さらに好ましくは、合成由来または天然由来(この場合は、例えば、ヒマワリまたはナタネ植物油)のいずれであれ、使用する脂肪酸は、50質量%よりも多くの、さらにより好ましくは80質量%のオレイン酸からなる。高含有量のオレイン酸を含むそのようなトリエステル(トリオレート)は、周知である；そのようなトリエステルは、例えば、出願WO 02/088238号において、タイヤ用のトレッドにおける可塑剤として説明されている。

10

【 0 0 3 0 】

本発明の組成物中の液体可塑剤の含有量は、好ましくは40phrよりも多く、より好ましくは50~100phrの範囲内である。

20

【 0 0 3 1 】

また、もう1つの好ましい実施態様によれば、本発明の組成物は、固体可塑剤(20 において固体)として、例えば、出願WO 2005/087859号、WO 2006/061064号およびWO 2007/017060号に記載されているような、+20 よりも高い、好ましくは+30 よりも高いTgを示す炭化水素樹脂も含み得る。

【 0 0 3 2 】

炭化水素樹脂は、当業者にとって周知のポリマーであり、本質的に炭素と水素をベースとし、従って、“可塑化用”として付加的に説明される場合、ジエンエラストマー組成物中で本来混和性である。炭化水素樹脂は、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”と題した著作物に記載されており、その第5章は、炭化水素樹脂の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”)。炭化水素樹脂は、脂肪族または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/または芳香族モノマーをベースとし得る。炭化水素樹脂は、天然または合成であり得、石油系(その場合、石油樹脂の名称でも知られている)であっても或いはなくてもよい。炭化水素樹脂は、好ましくは、専ら炭化水素性を有する、即ち、炭化水素樹脂は、炭素および水素原子のみを含む。

30

【 0 0 3 3 】

好ましくは、可塑化用炭化水素樹脂は、下記の特徴の少なくとも1つ、より好ましくは全部を示す：

40

- ・20 よりも高い(より好ましくは40 と100 の間の)Tg；
- ・400g/モルと2000g/モルの間(より好ましくは500g/モルと1500g/モルの間)の数平均分子量(Mn)；
- ・3よりも低い、より好ましくは2よりも低い多分散性指数(PI) (注：PI = Mw/Mn；Mwは質量平均分子量)。

【 0 0 3 4 】

この樹脂のTgは、規格ASTM D3418に従い、DSC (示差走査熱量測定法)により既知の方法で測定する。上記炭化水素樹脂のマクロ構造(Mw、MnおよびPI)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 ；濃度 1g/l；流量

50

1ml/分；注入前に0.45 μ m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3本の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。

【0035】

特に好ましい実施態様によれば、上記可塑化用炭化水素樹脂は、シクロペンタジエン(CPDと略記する)のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、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、 C_5 留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、 C_9 留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、メチルスチレンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂およびこれらの樹脂の混合物からなる群から選ばれる。さらに好ましくは、上記のコポリマー樹脂のうちでは、(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、およびこれらの樹脂の混合物からなる群から選ばれるコポリマー樹脂を使用する。

10

【0036】

用語“テルペン”は、この場合、知られている通り、アルファ ピネンモノマー、ベータ ピネンモノマーおよびリモネンモノマーを包含する；好ましくは、リモネンモノマーを使用する；この化合物は、知られている通り、3種の可能性ある異性体の形で存在する：L リモネン(左旋性鏡像体)、D リモネン(右旋性鏡像体)或いはジペンテン、即ち、右旋性鏡像体および左旋性鏡像体のラセミ体。スチレン；メチルスチレン；オルソ、メタまたはパラ 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；ヒドロキシルスチレン；ビニルメシチレン；ジビニルベンゼン；ビニルナフタレン；または、 C_9 留分(または、より一般的には $C_8 \sim C_{10}$ 留分)に由来する任意のビニル芳香族モノマーは、例えば、ビニル芳香族モノマーとして適切である。好ましくは、ビニル芳香族化合物は、スチレンまたは C_9 留分(または、より一般的には $C_8 \sim C_{10}$ 留分)に由来する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、当該コポリマー中では、モル画分として表して少量モノマーである。

20

【0037】

炭化水素樹脂の含有量は、好ましくは、3phrと60phrの間、より好ましくは3phrと40phrの間、特に5phrと30phrの間の量である。

30

可塑剤全体(即ち、液体可塑剤+必要に応じての固形炭化水素樹脂)の含有量は、好ましくは40phrと100phrの間の量であり、より好ましくは50~80phrの範囲内である。

【0038】

4.3. 非黒色補強用充填剤

“非黒色補強用充填剤”とは、この場合、カーボンブラックと対比して“鉱質”充填剤、“白色”充填剤または“透明”充填剤としても知られている、その色合(黒色以外の)およびその由来(天然または合成)の如何にかかわらない任意の無機充填剤を、実際にはカーボンブラック以外の任意の有機充填剤さえも意味するものと理解すべきである；この非黒色充填剤は、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、タイヤトレッドの製造を意図するゴム組成物を補強し得る、換言すれば、トレッド用の通常のタイヤ級カーボンブラックとその補強役割において置換わり得る；そのような充填剤は、一般に、知られているとおり、ジエンエラストマーと上記充填剤との間に安定な化学結合を付与することを意図するカップリング剤の使用を必要とするその表面における官能基、特にヒドロキシル基の存在に特徴を有する。

40

【0039】

好ましくは、上記非黒色補強用充填剤は、無機充填剤、特に、シリカ質またはアルミナ質タイプの充填剤或いはこれら2つのタイプの充填剤の混合物である。

【0040】

50

使用するシリカ(SiO_2)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 $30 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積とCTAB比表面積を示す任意の沈降またはヒュームドシリカであり得る。特に本発明を低転がり抵抗性を示すタイヤの製造において使用する場合、高分散性沈降シリカ(“HDS”)が好ましい；そのようなシリカの例としては、Degussa社からのUltrasil 7000シリカ；Rhodia社からのZeosil 1165MP、1135MPおよび1115MPシリカ；PPG社からのHi Sil EZ150Gシリカ；Huber社からのZeopol 8715、8745または8755シリカ；または、出願WO 03/016387号に記載されているようなシリカを挙げることができる。

【0041】

好ましく使用する補強用アルミナ(Al_2O_3)は、 $30 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ の範囲の、より好ましくは $60\text{m}^2/\text{g}$ と $250\text{m}^2/\text{g}$ の間のBET比表面積と、最大限500nmに等しい、より好ましくは最大限200nmに等しい平均粒度とを有する高分散性アルミナである。そのような非限定的なアルミナの例としては、特に、Baikalox A125またはCR125アルミナ(Baikowski社)、APA 100RDXアルミナ(Condea社)、Aluminoxid Cアルミナ(Degussa社)またはAKP G015アルミナ(Sumitomo Chemicals社)を挙げることができる。

【0042】

また、本発明のゴム組成物において使用することのできる無機充填剤の他の例としては、(酸化)水酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、酸化チタン、炭化または窒化ケイ素、例えば出願WO99/28376号、WO00/73372号、WO02/053634号、WO2004/003067号およびWO2004/056915号に記載されているような補強用タイプの全てを挙げることができる。

【0043】

本発明のトレッドを低転がり抵抗性を有するタイヤ用に意図する場合、使用する非黒色補強用充填剤は、特にそれがシリカのような補強用無機充填剤である場合、好ましくは、 $60\text{m}^2/\text{g}$ と $350\text{m}^2/\text{g}$ の間のBET比表面積を有する。本発明の有利な実施態様は、 $130 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内の高BET比表面積を有する非黒色充填剤、特に、シリカのような補強用無機充填剤を使用することからなる(そのような充填剤において認識されている高補強力故に)。本発明のもう1つの好ましい実施態様によれば、 $130\text{m}^2/\text{g}$ よりも低い、好ましくは $60\text{m}^2/\text{g}$ と $130\text{m}^2/\text{g}$ の間の場合のようなBET比表面積を示す非黒色充填剤を使用することができる(例えば、出願WO 03/002648号およびWO 03/002649号参照)。

【0044】

上記非黒色補強用充填剤を供給する物理的状態は、粉末、マイクロビーズ、顆粒、ビーズまたは任意の他の適切な高密度化形のいずれの形状であれ重要ではない。勿論、非黒色補強用充填剤は、種々の非黒色補強用充填剤の、特に、上述したような高分散性シリカ質および/またはアルミナ質充填剤のような無機充填剤の混合物を意味することも理解されたい。

【0045】

好ましくは、そのような補強用無機充填剤はナノ粒子からなり、その質量平均粒度は、500nm未満、一般に20nmと200nmの間、特に、また、より好ましくは20nmと150nmの間にある。この平均粒度は、周知の通り、分析すべき充填剤の超音波による解凝集による水(または界面活性剤を含む水溶液)中での分散後に、例えば、Brookhaven Instruments社から販売されている“XDC”(X線ディスク遠心分離機(X-ray Disk Centrifuge))タイプのX線検出遠心分離沈降速度計により、以下の手順に従って測定し得る：40mlの水中での分析すべき無機充填剤サンプル3.2gの懸濁液を、1500W超音波プローブ(Bioblock社から販売されているVibracell 3/4インチ(1.905cm)ソニケーター)の60%出力(“出力制御”の最大位置の60%)での8分間に亘っての作用によって調製する；音波処理後、15mlの懸濁液を回転ディスク内に導入する；120分間の沈降処理後、粒度の質量による分布および質量平均粒度 d_w を、XDC沈降速度計のソフトウェアによって算出する。

【0046】

本明細書においては、BET比表面積は、知られている通り、“The Journal of the American Chemical Society”, Vol. 60, page 309, February 1938に記載されているブルナウ

10

20

30

40

50

アー・エメット・テラー法(Brunauer Emmett Teller method)を使用するガス吸着によって、さらに詳細には、1996年12月のフランス規格NF ISO 9277に従って測定する(多点容積法(5点法); ガス:窒素、脱ガス:160 で1時間、相対圧力範囲 p/p_0 :0.05~0.17)。C TAB比表面積は、1987年11月のフランス規格NF T 45 007 (方法B)に従って測定した外表面積である。

【0047】

最後に、当業者であれば、カーボンブラックを、この項において説明した非黒色補強用充填剤と等価の充填剤として、そのカーボンブラックが非黒色層、特に、シリカのような無機層で被覆されていて、その表面に、知られている通り、充填剤(その粒子表面)とエラストマー間の結合を確立させるためにカップリング剤の使用を必要とする官能部位(特にヒドロキシル部位)を含むことを条件として使用し得ることを理解されたい。

【0048】

非黒色補強用充填剤は、好ましくは補強用無機充填剤、より好ましくはシリカである。好ましくは、非黒色補強用充填剤、特にシリカの含有量は、60phrと120phrの間、特に70phrと100phrの間の量である。

【0049】

非黒色補強用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、周知の通り、上記充填剤(その粒子表面)とジエンエラストマー間に化学および/または物理的性質の満足し得る結合を付与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、二官能性の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 WO 03/002648号(またはUS 2005/016651号)およびWO 03/002649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”と称するシランポリスルフィドを使用する。

【0050】

特に適するのは、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“対称形”と称するシランポリスルフィドである：

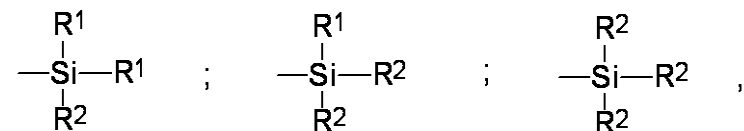


[式中、xは、2~8(好ましくは2~5)の整数であり；

Aは、2価の炭化水素基(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；

Zは、下記の式の1つに相応する：

【化1】



(式中、 R^1 基は、置換されているかまたは置換されてなく、互いに同一かまたは異なるものであって、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基、 $C_5 \sim C_{18}$ シクロアルキル基または $C_6 \sim C_{18}$ 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)を示し；

R^2 基は、置換されているかまたは置換されてなく、互いに同一かまたは異なるものであって、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシルまたは $C_5 \sim C_{18}$ シクロアルコキシル基(好ましくは、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシルおよび $C_5 \sim C_8$ シクロアルコキシル基から選ばれた基、より好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシル基、特にメトキシルおよびエトキシルから選ばれた基)を示す)]。

【0051】

さらに詳細には、シランポリスルフィドの例としては、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)ポリスルフィド類が挙げられる。特に、これらの化合物のうちでは、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TESPDと略称されるビス(3-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、特許出願WO 02/083782号(またはUS 2004/132880号)に記載されているような、ビス(モノ(C₁~C₄)アルコキシルジ(C₁~C₄)アルキルシリルプロピル)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)、特に、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。

【0052】

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としては、特に、特許出願WO 02/30939号(またはUS 6 774 255号)およびWO 02/31041号(またはUS 2004/051210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)類またはヒドロキシシランポリスルフィド(上記式(1)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。

【0053】

本発明に従うゴム組成物においては、カップリング剤の含有量は、好ましくは2phrと12phrの間、より好ましくは3phrと8phrの間の量である。

【0054】

本発明のタイヤのトレッドのゴム組成物は、カーボンブラックが、その既知のUV安定化特性故に、液体光架橋性ポリマー樹脂の目的とする光架橋に対する拮抗的な、ひいては望ましくない役割を果す可能性を阻止するために、カーボンブラックを含まないか或いは3phr未満しか含まない。

好ましくは、カーボンブラックは、0.05phrと2.0phrの間、特に0.05と1.5phrの間の極めて少量、即ち、カーボンブラックが組成物に対してその黒色着色剤機能を保持するがもはやUV安定剤機能を満たさない狭い濃度範囲で使用する。

【0055】

ゴム組成物に黒着色を付与し得る全てのカーボンブラック、特に、当業者にとって既知で且つタイヤにおいて通常使用されるHAF、ISAFまたはSAFタイプのブラック類がカーボンブラックとして適している。後者のうちでは、これらのタイヤのトレッドにおいて使用する100、200または300シリーズの補強用カーボンブラック(ASTM級)(例えば、N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347またはN375)、また、より高級な400~700シリーズの非補強用(構造化性が低いため)タイプのカーボンブラック(例えば、N660、N683またはN772ブラック類)を使用し得る。また、例えば、印刷用インクまたは塗料における黒色顔料として使用する“インクブラック”として知られる非補強用ブラック類も使用し得る。

【0056】

これらのカーボンブラックは、商業的に入手し得るような単離した状態で、或いは、任意の他の形態、例えば、使用する数種のゴム添加剤のための支持体として使用し得る。

【0057】

4.4. 液体光架橋性ポリマー樹脂

本発明の核心は、本発明のトレッドの少なくとも表面または最外表面、即ち、タイヤの走行中に道路と接触することを意図するトレッドの部分を構成するゴム組成物中での液体光架橋性ポリマー樹脂の使用にある。

【0058】

このポリマーは、オリゴマー、プレポリマー、ホモポリマーまたはコポリマーであり得る。その本質的特徴は、このポリマーが、一方では非(光)架橋状態においては液体(周囲温度、即ち、23℃において)であり、他方では官能化されている、即ち、UV線の作用下に架橋可能(重合可能)である1個以上の基または官能基を担持することである。その結果は、このタイプのポリマーを含むゴムマトリックスが、このマトリックスを最低限その表面

10

20

30

40

50

においてUV線に暴露させたときに硬化することである。

【0059】

好ましくは、このポリマーは、3~20個のモノマー単位を典型的に含むオリゴマーである。そのような好ましい例においては、UV線の作用下に反応し得る官能基の数は、好ましくは、オリゴマー炭化水素主鎖当り1~4個の範囲内である。上記1個以上の架橋可能な官能基は、さらに好ましくは、テレクリック(telechelic)位置に、即ち、上記オリゴマー炭化水素主鎖の末端に存在する。

【0060】

好ましい実施態様によれば、ラジカルタイプ(ラジカルメカニズムによって重合する)またはカチオンタイプ(カチオン経路によって重合する)の光架橋性樹脂を使用する。

さらに好ましくは、上記光架橋性樹脂は、アクリレート、メタクリレート、エポキシド、オキセタン、不飽和ポリエステル、ビニルエーテルおよびビニルエステル樹脂、並びにそのような樹脂の混合物からなる群から選ばれる。そのような名称は、周知のとおり、これらの樹脂の炭化水素主鎖を構成する上記ポリマー(または、好ましくはオリゴマー)が担持する光架橋性(または光重合性)官能基の性質を表している。

【0061】

さらにより好ましくは、使用する光架橋性樹脂は、上記の樹脂のうちでは、アクリレート樹脂(例えば、モノアクリレート、ジアクリレート、トリアクリレート、エポキシ アクリレート、エポキシ ジアクリレート、ウレタン アクリレートまたはウレタン ジアクリレート樹脂)またはメタクリレート樹脂(例えば、モノメタクリレート、ジメタクリレート、ウレタン モノメタクリレートまたはウレタン ジメタクリレート樹脂)である。

【0062】

しかしながら、他の可能性ある例としては、フマレート樹脂(例えば、モノフマレートまたはジフマレート樹脂)、マレート樹脂(例えば、モノマレートまたはジマレート樹脂)、およびそのような樹脂の混合物を挙げることができる。

【0063】

もう1つの好ましい実施態様によれば、上記樹脂を構成する液体ポリマーまたはオリゴマーは、ジエンタイプのポリマーである；特に、このジエンポリマー(定義によれば、液体)は、光架橋性官能基を担持するポリブタジエンまたはポリイソブレンである。

従って、さらにより好ましくは、上記液体光架橋性ポリマー樹脂は、ポリ(ブタジエン/アクリレート)もしくはポリ(ブタジエン/メタクリレート)またはこれら2種の混合物である。

【0064】

上記液体ポリマーの質量平均モル質量(M_wで示す)は、特にこのポリマーが液体ジエンポリマーである場合、好ましくは200g/モルと5000g/モルの間である。この数量は、当業者にとって周知であって、特にポリマー供給元から入手可能であり、さらにまた、通常の方法、例えば、GPC (“ゲル透過クロマトグラフィー”)またはSEC (“サイズ排除クロマトグラフィー”)によって測定可能である。

【0065】

注釈として、SEC分析は、例えば、溶液中の巨大分子を、多孔質ゲルを充填したカラムによって、そのサイズに応じて分離することからなる；分子は、その流体力学的容積に従って分離し、最大嵩だか物が最初に溶出する。分析すべきサンプルを、前以って、適切な溶媒、例えば、テトラヒドロフラン中に、1g/リットルの濃度で単純に溶解する。その後、溶液を、装置への注入前に、例えば0.45 μmの有孔度を有するフィルターのより濾過する。使用する装置は、例えば、Waters Allianceクロマトグラフィー系である。溶出溶媒は、例えば、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 °Cである。例えば、直列の4本Watersカラムセット(名称Styragel H_{MM}W7、Styragel H_{MM}W6E、2本のStyragel HT6E)を使用する。注入するポリマーサンプル溶液の容量は、例えば、100 μlである。検出器は、データを使用するための関連ソフトウェア(例えば、Waters Millennium)を備え得る示差屈折計(例えば、Waters 2410)である。ムーア校正を、低PI (1.2未満)を有

10

20

30

40

50

し、分析する質量範囲をカバーする既知のモル質量有する市販のポリスチレン標準によって実施する。質量平均モル質量(Mw)、数平均モル質量(Mn)および多分散性指数($PI = Mw/Mn$)を、記録したデータ(モル質量の質量による分布曲線)から推定する。

【0066】

また、上記ゴム組成物は、上記液体光架橋性ポリマー樹脂と組合せて、トレッドをUV線への暴露に供したときにトレッドの表面光架橋過程を推進または促進させることを意図する光開始剤を含み得る。

知られている通り、光開始剤(光活性化剤としても知られている)は、これらの光開始剤を適切な波長の光に暴露したとき、光架橋または光酸化過程を推進または促進させるラジカルまたはイオン存在物を放出することのできる安定な化合物である。

【0067】

使用し得るこれらの光開始剤は、好ましくは、ラジカルまたはカチオンタイプである。そのような化合物は、一般に、多官能性モノマーの光重合、保護コーティングによる材料の表面処理およびグラフィックアートの分野において、さらに、超小型回路を製造する電子工学において使用されている。また、これらの光開始剤は、改良された湿潤グリップ性を示す光酸化性タイヤトレッドにおいても説明されている(特許出願WO 2006/077059号参照)。

【0068】

カチオン光開始剤としては、例えば、オニウム塩、特に、トリアリールスルホニウム塩のようなスルホニウム塩、またはジアリールヨードニウム塩のようなヨードニウム塩を挙げることができる。

【0069】

好ましくはラジカルタイプの、さらに好ましくは芳香族ケトンから選ばれる光開始剤、特に、水素供与体(例えば、第三級アミン)と組合せた、ベンジルケタール(特にジケタール)、ベンゾイン(特にベンゾインエーテル)、 α -ジアルコキシアセトフェノン、ヒドロキシアルキルフェノン、芳香族 α -アミノケトン(または α -アミノアルキルフェノン)、アシルホスフィンオキシド、ベンゾフェノンまたはチオキサントン、およびそのような化合物の混合物からなる群から選ばれる光開始剤を使用する。

【0070】

当業者であれば、光開始剤の量を、目標とする特定の用途の関数として必要に応じて如何にして調整するかは承知していることであろう。この量は、好ましくは0.1phrと10phrの間、より好ましくは0.2phrと5phrの間の両である。

【0071】

上記光開始剤は、UV線に暴露させるときは単独で、或いは、可視光線に暴露させるときは、それら光開始剤独自の光酸化作用を活性化させることのできる光増感剤と組合せて使用し得る。そのような光増感剤は、例えば、フタレイン(エオシン、エリトロシン、エチルエオシン、フロキシンまたはローズベンガル)およびチアジン(チオニンおよびメチレンブルー)のような染料である。これらの光開始剤を光増感剤なしで使用する場合、これらの光開始剤は、好ましくは、これら光開始剤のUV吸収スペクトルとトレッドの光酸化に寄与する光源(自然または人工のいずれか)の発光スペクトルとが重複領域を明確に有するように選択する。

【0072】

4.5. 各種添加剤

また、本発明に従うトレッドにおいて使用するゴム組成物は、例えば、オゾン劣化防止ワックス、化学オゾン劣化防止剤、酸化防止剤のような保護剤；補強用樹脂；メチレン受容体(例えば、フェノールノボラック樹脂)またはメチレン供与体(例えば、HMTまたはH3M)；イオウまたはイオウ供与体および/または過酸化物および/またはビスマレイミドをベースとする架橋系；加硫促進剤または加硫活性化剤のような、タイヤ用の、特に、冬季タイヤ用のトレッドの製造を意図するエラストマー組成物において一般的に使用する通常の添加剤の全部または一部も含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

また、これらの組成物は、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、無機充填剤の被覆用の薬剤、或いは、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を改良し且つ組成物の粘度を低下させることによって、生状態における組成物の加工されるべき能力を改良することのできるより一般的な加工助剤も含有し得る；これらの薬剤は、例えば、アルキルアルコキシシランのような加水分解性シラン；ポリオール；ポリエーテル；アミン；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である。

【 0 0 7 4 】

4.6. ゴム組成物およびトレッドの製造

上記ゴム組成物は、適切なミキサー内で、当業者にとって周知の一般的手順に従う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)、並びに、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段階(“生産”段階とも称する)を使用して製造し、この仕上げ段階において架橋または加硫系を混入する。

【 0 0 7 5 】

表面の光酸化後に、氷上での改良されたグリップ性を示すことのできるそのような組成物の製造において使用することができる方法は、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(またはジエンエラストマー混合物)中に、30phr よりも多い液体可塑剤、50phrと150phrの間の量の非黒色補強用充填剤、3phr未満の含有量の任意構成成分としてのカーボンブラックおよび5phrと50phrの間の量の液体光架橋性ポリマー樹脂を混入し、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段階；
- ・混ぜ合せた混合物を100 よりも低い温度に冷却する段階；
- ・その後、架橋系を混入する段階；
- ・全てを、120 よりも低い最高温度まで混練する段階。

【 0 0 7 6 】

例えば、第1(非生産)段階は、1回の熱機械段階で実施し、その間に、全ての必須構成成分、任意構成成分としての補完的な被覆剤または加工助剤および架橋系を除いた各種他の添加剤を、通常の密閉ミキサーのような適切なミキサー内に導入する。第1の非生産段階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、この場合、一般的にはオープンミルのような開放ミキサー内に低温で導入する；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)。

【 0 0 7 7 】

適切な架橋系は、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。この加硫系に、各種既知の二次加硫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)等を添加し、上記第1非生産段階中におよび/または上記生産段階中に混入する。イオウ含有量は、好ましくは0.5phrと3.0phr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5.0phrの間の量である。

【 0 0 7 8 】

促進剤(一次または二次)としては、イオウの存在下にジエンエラストマーの加硫用の促進剤として作用し得る任意の化合物、特に、チアゾールタイプの促進剤、さらにまた、それらの誘導体；および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することができる。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-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBSと略記する)、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と略記する)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(TBBSと略記

10

20

30

40

50

する)、N (tert ブチル) 2 ベンゾチアゾールスルフェンイミド(TBSIと略記する)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(ZBECと略記する)およびこれらの化合物の混合物からなる群から選択する。

【0079】

その後、そのようにして得られた最終組成物を、例えば、特に実験室での特性決定のためのシートまたはブランクの形にカレンダー加工するか、或いは、例えば、タイヤトレッド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。

加硫(または硬化)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分の間で変動し得る十分な時間で実施する。

【0080】

上記で説明したように、さらに、以下の実施例によって例証するように、トレッド表面の光酸化の最終段階は、トレッド表面に、改良された乾燥氷上でのグリップ性および改良された融氷上でのグリップ性を付与する。この追加の段階は、UV/可視線への単純な自然暴露から、或いは、好ましくは、例えばUV/可視領域内で発光する1基以上のランプ(例えば、水銀蒸気ランプ、キセノンランプ、蛍光ランプまたはメタルハライドランプ)を使用してのまたは1基以上の上記ランプを含み得る促進光エージング室内での促進人工エージングからなる。

【0081】

上記ゴム組成物は、本発明に従うタイヤのトレッドの全てまたはそのほんの一部を構成し得る；異なる配合を有する数種のゴム組成物から形成する複合タイプのトレッドの場合、この第2の場合においては、上記液体光架橋性ポリマー樹脂をベースとする上記組成物は、タイヤの走行中に地面(氷)と接触することを意図する新品状態およびその後の使用中のタイヤ部分の表面または最外表面を構成する組成物であると理解されたい。

【実施例】

【0082】

5. 本発明の実施例

5.1. ゴム組成物およびトレッドの製造

この試験においては、ジエンエラストマー(NRと95%よりも多いシス 1,4 結合含有量を有するBRとのブレンド)をベースとし、シリカで本質的に補強し、液体光架橋性ポリマー樹脂画分を使用しているまたは使用していない2通りの組成物(以下、C 1およびC 2で示す)を比較する。

【0083】

下記の試験を、以下の方法で実施する：補強用無機充填剤(シリカ)、その関連カップリング剤、カーボンブラック、液体可塑剤、本発明の場合の液体光架橋性ポリマー樹脂、ジエンエラストマー(またはジエンエラストマーのブレンド)、および加硫系を除いた各種他の成分を、初期容器温度が約60 である密閉ミキサーに連続して導入する；ミキサーを、そのようにして、およそ70%(容量%)充たす。

【0084】

その後、熱機械的加工(非生産段階)を1段階で実施し、この段階は、165 の最高“落下”温度に達するまで合計で約3~4分間続く。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)において混入する；全てを適切な時間(例えば、5分と12分の間の時間)混合する(生産段階)。

【0085】

そのようにして得られた組成物を、その後、その物理的または機械的性質の測定のためのゴムのブランクまたは薄シートの形にカレンダー加工するか、或いは乗用車の冬季タイヤ用のトレッドの形に押出加工する。

【0086】

5.2. ゴム試験

10

20

30

40

50

その後、そのようにして製造したゴム組成物を、以下で示すように、硬化の前後において特性決定する：

【 0 0 8 7 】

・ ムーニー可塑性

フランス規格NF T 43 005(1980年11月)に記載されているような振動(oscillating)稠度計を使用する。ムーニー可塑性測定は、次の原理に従って実施する：生状態(即ち、硬化前)の組成物を100 に加熱した円筒状チャンバー内で成形する。1分間の予熱後、ローターが試験標本内で2回転/分で回転し、この運動を維持するための仕事トルクを4分間の回転後に測定する。ムーニー可塑性(ML 1 + 4)は、“ムーニー単位”(MU、1 MU = 0.83 ニュートン・メートル)で表す。

10

【 0 0 8 8 】

・ 引張試験

これらの引張試験は、弾性応力および破断点諸特性の測定を可能にする。特に断らない限り、これらの試験は、1988年9月のフランス規格 NF T 46 002に従って実施する。公称割線モジュラス(即ち、見掛け応力、MPaでの)を、10%伸び(M10と記す)および100%伸び(M100と記す)において、2回目の伸びにおいて(即ち、その測定自体においてもたらされる伸びの度合までの順応サイクル後に)測定する。また、破壊応力(MPaでの)および破断点伸び(%での)も測定する。これらの引張測定は、全て、フランス規格NF T 40 101 (1979年12月)に従い、温度(23 ± 2)および湿度測定(50 ± 5 % 相対湿度)の標準条件下に実施する。

【 0 0 8 9 】

・ ショアA硬度

硬化後の組成物のショアA硬度は、規格ASTM D 2240 86に従って評価する。

20

【 0 0 9 0 】

・ 動的特性

動的特性は、規格ASTM D 5992 96に従って、粘度アナライザー(Metravib VA4000)において測定する。単純な交互正弦波剪断応力に10Hzの周波数で供した加硫組成物のサンプル(厚さ4mmおよび400mm²の断面積を有する円筒状試験標本)の応答を記録する；温度掃引中に、0.7MPaの一定歪み下に、60 で観察したtan()の値を記録する。この60 でのtan()の値は、材料のヒステリシスを、ひいては転がり抵抗性を代表するものであることを思い起すべきである(この値が低いほど、ヒステリシスは低い)。

30

【 0 0 9 1 】

下記の表1および2は、上記2通りの組成物の配合(表1：phrで表している各種成分の含有量)および硬化(150 で30分)前後のそれら組成物の性質を示している；加硫系は、イオウとスルフェンアミドからなる。

【 0 0 9 2 】

組成物C 1は、参照組成物である；この組成物は、80phrのシリカ、5phrのカーボンブラック60phrの液体可塑剤を含み、通常スタッドレスタイプのタイヤトレッドとして使用されている；この組成物は、液体光架橋性ポリマー樹脂を含んでいない。

【 0 0 9 3 】

組成物C 2は、本発明に従う組成物である。この組成物は、対照組成物C 1とは、10phrの液体光架橋性ポリマー樹脂(ほぼ1000g/モルに等しいMw)の添加によって異なる；上記樹脂は、極めて低いカーボンブラック含有量(1phr)と相俟って、氷上でのグリップ性に対して特に好ましいものとして帰納的に推定される高い光架橋能力を有する(このことは、最低限、以下の回転試験によって実証されているようなことである)。

40

【 0 0 9 4 】

液体可塑剤の含有量は、本発明の組成物C 2において調整して、対照組成物C 1の剛性と同じレベルの剛性を維持し得る(ほぼ52に等しいショアA硬度)；知られている通り、同一剛性は、氷上での走行性能の厳正な比較にとって必要な条件である。

【 0 0 9 5 】

先ず最初に、表2における各種結果を検証するに、本発明に従う組成物(C 2)における

50

ゴム特性の劣化は、対照組成物(C 1)との比較において見られない；このことは、上記液体光架橋性樹脂の存在にかかわらない事実である；

- ・ 生状態における加工性(ムーニー可塑性)は同等である；
- ・ 硬化後、ショアA硬度、伸びにおけるモジュラス、破断点性質は、ほんの僅かに改変している；最後に、ヒステリシスは、有意に上昇していないようである。

【0096】

実際には、本発明によってもたらされる予想外の結果が示されるのは、以下の試験によって明確に立証されているように、タイヤで実施した実際の走行試験中においてのみである。

【0097】

5.3. タイヤでの走行試験

上記で試験した組成物C 1およびC 2を、引続いて、それぞれT 1(対照タイヤ)およびT 2(本発明に従うタイヤ)で示し、205/55 R16の寸法を有し、通常通りに製造し、且つそれらタイヤのトレッドの構成ゴム組成物は別にして全ての点で同一であるラジアルカーカス冬季乗用車タイヤ用のトレッドとして使用する。

【0098】

全てのタイヤを、自動車の前後輪に公称膨張圧下に装着し、これらのタイヤを、先ず、慣らし運転および磨耗開始のために、サーキット(ほぼ2000kmの)において、乾燥地面上での回転に供する。

【0099】

その後、タイヤT 1およびT 2を、3日間の期間でもってUV処理(紫外線への自然暴露)に供する；このUV処理は、上記液体ポリマー樹脂を光架橋させることによって、これらタイヤのトレッドの表面、最低限最外表面を強固にすることを可能にする。UV線によるこの処理において、タイヤを、静止位置において、南方向に外側に露出させ、これらのタイヤを、軸の周りの毎日1/3の折返しの回転に供して、これらタイヤのトレッドを均質に露出させた。

【0100】

そのように慣らし運転しUV線で処理したタイヤを、以下で説明するように、種々の温度条件に従う氷上でのグリップ試験に供する；

- ・ 氷上での制動：氷で覆われた進路上での急激縦制動(ABS起動)中に20km/時から5km/時に変速するのに必要な距離を測定する。任意に100に設定した対照の値よりも大きい値が、改良された結果、即ち、より短い制動距離を示す；
- ・ 氷上での加速：起動TCSシステムの制御下にフルスロットルでの加速中に5km/時から20km/時に変速するのに必要な時間を測定する。任意に100に設定した対照の値よりも大きい値が、改良された結果、即ち、より迅速な加速を示す。

【0101】

これらのタイプの試験の双方において、各タイヤを、アンチロックブレーキシステム(ABSシステム)およびトラクションコントロールシステム(TCSシステム)を備えた自動車(ホンダシビック)に装着した。

得られた結果は、下記の表3に相対単位で示している；基本点100は、対照タイヤT 1において選択している(注：100よりも大きい値が改良された性能を示す)。

【0102】

トレッドが液体光架橋性ポリマー樹脂を含む本発明に従うタイヤ(T 2)は、共に改良されている融氷(典型的に-5 と0 の間の温度)上での制動および加速(4~5%)のみならず、特に、乾燥氷上での制動性能の特筆すべき予期に反した上昇(プラス30%)も示していることが判明している。

【0103】

表 1

10

20

30

40

組成物番号：	C - 1	C - 2
BR (1)	60	60
NR (2)	40	40
シリカ (3)	80	80
カップリング剤 (4)	6.4	6.4
液体光架橋性樹脂 (5)	-	10
カーボンブラック (6)	5	1
非芳香族オイル (7)	65	55
DPG (8)	1.9	1.9
ZnO	1.2	1.2
ステアリン酸	1	1
オゾン劣化防止ワックス	1.5	1.5
酸化防止剤 (9)	2	2
イオウ	2	2
促進剤 (10)	1.7	1.7

10

- (1) 0.3%の1.2、2.7%のトランス、97%のシス 1,4 を含むBR ($T_g = -104$) ;
 (2) 天然ゴム (解凝固化物) ;
 (3) Rhodia社からのシリカ Zeosil 1165MP、HDSタイプ (BETおよびCTAB : 約160 m²/g) ;
 (4) カップリング剤 TESPT (Degussa社からのSi69) ;
 (5) ポリ(ブタジエン/アクリレート) (Nippon Soda社からのNisso PB TEA 1000) ;
 (6) ASTM級N234 (Cabot社) ;
 (7) MESオイル (Shell社からのCatenex SNR) ;
 (8) ジフェニルグアニジン (Flexsys社からのPerkacit DPG) ;
 (9) 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) ;
 (10) 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 (Flexsys社からのSantocure CBS)。

20

【 0 1 0 4 】

30

表 2

組成物番号：	C - 1	C - 2
<u>硬化前の特性</u>		
ムーニー (MU)	50	50
<u>硬化後の特性：</u>		
ショアA	52	52
M10	2.8	3.2
M100	1.2	1.0
破壊応力 (MPa)	16.7	15.4
破断点伸び (%)	550	680
Tan(δ) (60℃での)	0.090	0.120

40

【 0 1 0 5 】

表 3

タイヤ番号：	T - 1	T - 2
氷上制動 (−11℃)	100	130
氷上制動 (−2℃)	100	104
氷上加速 (−4℃)	100	105

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/057545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B60C1/00 C08L9/00 C08L21/00
 ADD. C08L33/06 C08K3/36 C08L7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010 254106 A (BRIDGESTONE CORP) 11 November 2010 (2010-11-11) abstract	1-15
A	JP 2008 195791 A (BRIDGESTONE CORP) 28 August 2008 (2008-08-28) abstract	1-15
A	FR 2 880 893 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 21 July 2006 (2006-07-21) cited in the application page 7, line 12 - page 9, line 20; claims 1-6; table 1	1-15
A	US 4 874 670 A (BOON WYNDHAM [US] ET AL) 17 October 1989 (1989-10-17) examples 1-12	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 2012

Date of mailing of the international search report

05/06/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/057545

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2010254106	A	11-11-2010	NONE	

JP 2008195791	A	28-08-2008	NONE	

FR 2880893	A1	21-07-2006	BR P10606610 A2	09-03-2010
			CN 101107307 A	16-01-2008
			EP 1841820 A1	10-10-2007
			FR 2880893 A1	21-07-2006
			JP 2008527157 A	24-07-2008
			KR 20070100369 A	10-10-2007
			US 2008121324 A1	29-05-2008
			WO 2006077059 A1	27-07-2006

US 4874670	A	17-10-1989	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/057545

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L9/00 C08L21/00 ADD. C08L33/06 C08K3/36 C08L7/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08L C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP 2010 254106 A (BRIDGESTONE CORP) 11 novembre 2010 (2010-11-11) abrégé -----	1-15
A	JP 2008 195791 A (BRIDGESTONE CORP) 28 août 2008 (2008-08-28) abrégé -----	1-15
A	FR 2 880 893 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 21 juillet 2006 (2006-07-21) cité dans la demande page 7, ligne 12 - page 9, ligne 20; revendications 1-6; tableau 1 -----	1-15
A	US 4 874 670 A (BOON WYNDHAM [US] ET AL) 17 octobre 1989 (1989-10-17) exemples 1-12 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
29 mai 2012		05/06/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Höfler, Thomas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/057545

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2010254106 A	11-11-2010	AUCUN	
JP 2008195791 A	28-08-2008	AUCUN	
FR 2880893 A1	21-07-2006	BR P10606610 A2 CN 101107307 A EP 1841820 A1 FR 2880893 A1 JP 2008527157 A KR 20070100369 A US 2008121324 A1 WO 2006077059 A1	09-03-2010 16-01-2008 10-10-2007 21-07-2006 24-07-2008 10-10-2007 29-05-2008 27-07-2006
US 4874670 A	17-10-1989	AUCUN	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 L 91/00 (2006.01)		C 0 8 L 91/00		
C 0 8 L 23/00 (2006.01)		C 0 8 L 23/00		
C 0 8 K 5/21 (2006.01)		C 0 8 K 5/21		
C 0 8 K 5/06 (2006.01)		C 0 8 K 5/06		
C 0 8 K 5/10 (2006.01)		C 0 8 K 5/10		
C 0 8 L 33/04 (2006.01)		C 0 8 L 33/04		
C 0 8 L 63/00 (2006.01)		C 0 8 L 63/00	A	
C 0 8 L 67/06 (2006.01)		C 0 8 L 67/06		

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(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 100111796
弁理士 服部 博信

(72)発明者 深澤 宏子
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 バガノ サルヴァトーレ
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

F ターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC033 AC061 AC063 AC081 AE052 BB002 BG043 BG053
BK002 CD203 CF213 DE137 DE147 DJ007 DJ017 ED026 EH006 EW046
FD017 FD022 FD026 FD143 FD148 FD153 FD158 GN01