

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5592885号
(P5592885)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 9/00	(2006.01) CO8L 9/00
CO8K 3/30	(2006.01) CO8K 3/30
CO8L 91/00	(2006.01) CO8L 91/00
CO8L 45/00	(2006.01) CO8L 45/00
CO8L 57/02	(2006.01) CO8L 57/02

請求項の数 10 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-519073 (P2011-519073)
(86) (22) 出願日	平成21年7月20日 (2009.7.20)
(65) 公表番号	特表2011-528735 (P2011-528735A)
(43) 公表日	平成23年11月24日 (2011.11.24)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/005243
(87) 国際公開番号	W02010/009850
(87) 国際公開日	平成22年1月28日 (2010.1.28)
審査請求日	平成24年7月20日 (2012.7.20)
(31) 優先権主張番号	0855038
(32) 優先日	平成20年7月24日 (2008.7.24)
(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 スマニ 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】冬季タイヤトレッド用のゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジエンエラストマー、30phrよりも多い液体可塑剤および50phrと150phrとの間の補強用充填剤を少なくとも含むゴム組成物であって、1 μmと1mmの間の質量による中央値粒度を有する硫酸マグネシウム微小粒子を5phrと40phrとの間の量で含むことを特徴とする前記ゴム組成物。

【請求項 2】

前記微小粒子が、2 μmと500 μmの間の質量による中央値粒度を有する、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

前記ジエンエラストマーが、天然ゴム、合成ポリイソプレン、ポリブタジエン、ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマー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 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

50phrよりも多い天然ゴムまたは合成ポリイソプレンを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 5】

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50phrよりも多く含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 6】

10

20

前記液体可塑剤が、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、MESオイル、TDAE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1～5のいずれか1項記載の組成物。

【請求項7】

液体可塑剤の含有量が、40phrよりも多い、請求項6記載の組成物。

【請求項8】

20 よりも高いTgを示す炭化水素樹脂を含む、請求項1～7のいずれか1項記載の組成物。

【請求項9】

前記炭化水素樹脂が、シクロペニタジエンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、ジシクロペニタジエンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、テルペンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、C₅留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、C₉留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、およびこれら樹脂の混合物からなる群から選ばれる、請求項8記載の組成物。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項記載の組成物を含むトレッドを含む冬季タイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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することのできる“冬季タイヤ”(スタッドレスタイヤとしても知られている)用のトレッドとして特に使用することのできるゴム組成物に関する。

本発明は、さらに詳細には、典型的には-5と0の間の温度範囲内において直面する“融氷”条件下で回転するのに特に適する冬季タイヤ用のトレッドに関する。そのような範囲内では、車両の通過中のタイヤの圧力によって氷の表面融解が生じ、氷は、これらのタイヤのグリップ性に有害な水の薄膜によって覆われることを特に想い起すべきである。

【背景技術】

【0002】

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塩面上で有意に劣化した道路性能を回避するために、タイヤ製造業者等は、ゴム組成物自体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。

【0003】

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おり(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。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る; そのような粒子は、融氷上の回転条件には良好に適するものではない。

【0004】

従って、特にトレッドの構成組成物中に水溶性粉末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、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。水溶性粉末の例としては、例えば、セルロース粉末、ビニルアルコール粉末または澱粉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号およびJP 2002 211203号を参照されたい)。

【0005】

これらの例の全てにおいて、使用する粉末の極めて低温で且つ極めて短時間での溶解性が、トレッドの満足し得る作動における本質的要因である。粉末がタイヤの使用条件下に

10

20

30

40

50

おいて溶解しない場合、上述の機能(排水のための微細多孔および通路の形成)が果されず、グリップ性は改良されない。これら解決法のもう1つの既知の欠点は、これらの解決法が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】

【0006】

研究の継続中に、本出願法人は、特定の水溶性微小粒子によって有効な微細表面粗さを生成させることができ且つこれら微小粒子を含むトレッドおよびタイヤの融氷条件下における氷上でのグリップ性を改良することを可能にし、補強およびヒステリシスの特性に対して不利益にならない新規なゴム組成物を見出した。 10

【0007】

従って、本発明の第1の主題は、冬季タイヤ用のトレッドとして有用であり且つジエンエラストマー、30phrよりも多い液体可塑剤および50phrと150phrとの間の補強用充填剤を少なくとも含むゴム組成物であり、本組成物は、5phrと40phrとの間の硫酸マグネシウム微小粒子をさらに含むことを特徴とする。

【0008】

初めに、これらの硫酸マグネシウム微小粒子は、トレッド表面で突出しており、研磨性であるという不利益なしで上述したクローラ機能を果す。その後、引続いて、ゴムマトリックスから漸次退出した後に、これらの微粒子は、氷表面の水膜を排出するための貯蔵容積および通路として機能する微細空洞を放出する；これらの条件下においては、トレッドの表面と氷との接触はもはや潤滑ではなく、従って、摩擦係数が改良される。 20

【0009】

本発明のもう1つの主題は、そのようなゴム組成物の冬季タイヤ用のトレッド(新規タイヤ用または磨耗タイヤの再トレッド形成のいずれかを意図する)の製造における使用である。

本発明のもう1つの主題は、本発明に従うゴム組成物を含む場合のこれらのトレッドおよびこれらのタイヤそれ自体である。

【0010】

本発明のタイヤは、特に、4×4(四輪駆動)車両類およびSUV(スポーツ用多目的車)車両類を含む乗用車；二輪車(特にオートバイ)；さらにまた、特に、バン類および重量車両(即ち、地下鉄、バス、重量道路輸送車両(トラック、トラクター、トレーラー))、または農業用車両もしくは地ならし機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。 30

本発明およびその利点は、以下の説明および典型的な実施態様、さらにまた、共に新品タイヤを走行および磨耗開始のために2000kmの最初の回転に前以って供している対照タイヤのトレッド表面(図1)および本発明に従うタイヤのトレッド表面(図2)において光学顕微鏡によって撮影した写真(倍率50倍)を複写している添付図面1および2に照らして容易に理解し得るであろう。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】新品タイヤを走行および磨耗開始のために2000kmの最初の回転に前以って供している対照タイヤのトレッド表面において光学顕微鏡によって撮影した写真の複製である(倍率50倍)。

【図2】新品タイヤを走行および磨耗開始のために2000kmの最初の回転に前以って供している本発明に従うタイヤのトレッド表面において光学顕微鏡によって撮影した写真の複製である(倍率50倍)。

【発明を実施するための形態】

【0012】

1. 使用する測定および試験法

10

20

30

40

50

上記トレッドおよびこれらのトレッドの構成ゴム組成物は、以下で示すように、硬化の前後において特性決定する。

【0013】

Ⅰ 1. ムーニー可塑度

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。ムーニー可塑度測定は、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。ムーニー可塑度(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

【0014】

Ⅰ 2. スコーチ時間

測定は、フランス規格NF T 43 005に従い1130 で実施する。時間の関数としての稠度測定指数(consistometric index)の変化は、分で表すパラメーターT5 (大ローターの場合)によって上記標準に対して評価し、且つ稠度測定指数(MUで表す)について測定した最低値よりも5 単位高い稠度測定指数の増加を得るのに必要な時間として定義したゴム組成物のスコーチ時間を判定するのを可能にする。

【0015】

Ⅰ 3. 流動度測定

測定は、規格DIN 53529：パート3 (1983年6月)従い、振動ディスクレオメーターにより150 で実施する。時間の関数としての流動度測定トルクの変化によって、加硫反応の結果としての組成物の剛化の変化を説明する。測定値を規格DIN 53529：パート2 (1983年3月)従い処理する：Tiは、誘導時間、即ち、加硫反応を開始するのに必要な時間であり；T (例えば、T₉₀)は、%、即ち、最低トルクと最高トルクとの差の % (例えば、90%)の転換を達成するのに必要な時間である。

20

【0016】

Ⅰ 4. 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に従って行う。公称割線モジュラス(即ち、MPaでの見掛け応力)を、10%伸び(M10と記す)、100%伸び(M100と記す)および300%伸び(M300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予測される伸びの度合までの順応サイクル後に)測定する。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(50 ± 5% 相対湿度)の標準条件下において実施する。

30

【0017】

Ⅰ 5. 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。

【0018】

Ⅰ 6. 動的特性

40

動的特性は、規格ASTM D 5992 96に従って、粘度アナライザー(Metrvib VA4000)において測定する。単純な交互正弦剪断応力に10Hzの周波数で0 の温度にて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片)の応答を記録する。歪み振幅掃引を、0.1% ~ 50% (全体サイクル)まで、次いで50% ~ 1%まで(戻りサイクル)で実施する。使用する結果は、損失係数tan()である；0.15%歪み値と50%歪み値間で観察されたtan()の最高値(tan()_{max}と記す) (パイネ効果)は、戻りサイクルにおいて示される。

【0019】

Ⅰ 7. タイヤに関する試験

タイヤを、アンチロックブレーキシステム(ABS装置)および加速中のアンチスリップシ

50

ステム(トラクションコントロールシステムにおけるTCSシステム)を備えた自動車(“Honda Civic”)に装着する。

A) 氷上制動

氷で覆われた進路上での突発的な縦制動(ABS作動)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に対して高い値が、改良された結果、即ち、より短い制動距離を示す。

【0020】

B) 氷上加速

作動TCS装置の制御下にフルスロットルで加速中に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高い値が、改良された結果、即ち、より速い加速を示す。

【0021】

II. 発明の詳細な説明

本発明のゴム組成物は、少なくとも、ジエンエラストマー、可塑化系、補強用充填剤および硫酸マグネシウム微小粒子をベースとする；これらの成分を以下に詳述する。

本説明においては、特に明確に断らない限り、示すパーセント(%)は、全て質量%である。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までで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)。

【0022】

II 1 ジエンエラストマー

“ジエン”エラストマーまたはゴムは、ジエンモノマー(共役型であり得るまたはあり得ない2個の炭素 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であることを思い起すべきである。

【0023】

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”のエラストマーまたは“本質的に飽和”のエラストマーに分類し得る。例えば、EPDMタイプのジエン類と オレフィン類とのコポリマーのようなブチルゴムは、低いまたは極めて低い常に15%(モル%)未満であるジエン起原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は、15%(モル%)よりも多いジエン起源(共役ジエン類)の単位含有量を有する共役ジエンモノマー類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”ジエンエラストマーは、特に、50%よりも多いジエン起源(共役ジエン類)の単位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。

【0024】

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、ポリブタジエン(BR)類、合成ポリイソブレン(IR)類、天然ゴム(NR)、ブタジエンコポリマー類、イソブレンコポリマー類(IIR以外の)およびこれら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類は、さらに好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)類、イソブレン/ブタジエンコポリマー(BIR)類、イソブレン/スチレンコポリマー(SIR)類およびイソブレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)類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。

【0025】

これらのエラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、序列または微細序列エラストマーであり得、分散液または溶液中で調製し得る；これらのエラストマーは、カップリング剤および/または星型枝分れ化剤(star branching agent)或いは官能化剤によってカップリングおよび/または星型枝分れ化或いは官能化し得る。カーボンブラックとのカップ

10

20

30

40

50

リングにおいては、例えば、C-Sn結合を含む官能基または、例えば、ベンゾフェノンのようなアミン化官能基を挙げることができる；シリカのような補強用無機充填剤とのカップリングにおいては、例えば、シラノール官能基また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、US 6 013 718号に記載されているような)、アルコキシシラン基(例えば、US 5 977 238号に記載されているような)、カルボキシル基(例えば、US 6 815 473号またはUS 2006/0089445号に記載されているような)、或いはポリエーテル基(例えば、US 6 503 973号に記載されているような)を挙げることができる。また、そのような官能化工ラストマーの他の例として、エポキシ化タイプのエラストマー(SBR、BR、NRまたはIRのような)を挙げることができる。

【0026】

10

以下は、好ましく適している：ポリブタジエン類、特に、4%と80%の間の1,2 単位含有量を有するポリブジエン類または80%よりも多いシス 1,4 単位含有量を有するポリブタジエン類；ポリイソブレン類；ブタジエン/スチレンコポリマー類、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類；ブタジエン/イソブレンコポリマー類、特に、5質量%と90質量%の間のイソブレン含有量および -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類；または、イソブレン/スチレンコポリマー類、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類。

【0027】

20

ブタジエン/スチレン/イソブレンコポリマー類の場合は、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%の間のイソブレン含有量、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%の間のイソブレン成分1,2 + 3,4 单位含有量および10%と50%の間のイソブレン成分トランス 1,4 単位含有量を有するコポリマー類、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/イソブレンコポリマーが、特に適している。

【0028】

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、合成ポリイソブレン、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。

30

【0029】

もう1つの特定的で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、即ち、50phrよりも多くにおいて(“phr”は、エラストマー100部当りの質量部を意味することを想起すべきである)、天然ゴム(NR)または合成ポリイソブレン(IR)である。さらに好ましくは、上記天然ゴムまたは合成ポリイソブレンは、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。

【0030】

40

もう1つの特定的で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、即ち、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ブレンとのブレンドとして使用する。

【0031】

もう1つの特定的で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NR(またはIR)および75phrと25phrの間の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

50

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。

ジエンエラストマー以外の合成エラストマーを、実際にはエラストマー以外のポリマー、例えば、熱可塑性ポリマーでさえも、本発明の組成物のジエンエラストマーと少量で組合せ得る。

【0032】

II 2. 可塑化系

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

【0033】

芳香族性または非芳香族性いずれかの任意の增量剤オイル、即ち、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、特に周囲温度で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。

ナフテン系オイル（低または高粘度、特に、水素化型またはその他）、パラフィン系オイル、MES（中度抽出溶媒和物）オイル、TDAEオイル（処理留出油芳香族抽出物）、鉛油、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化合物の混合物からなる群から選ばれる液体可塑剤が、特に適している。

【0034】

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、不飽和C₁₈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、合成起原または天然起原（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；例えば、そのようなトリエステルは、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。

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の範囲内に含ませる。

【0035】

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、固形である可塑剤（23において）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。

【0036】

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”である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 Resi

10

20

30

40

50

ns”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、オイル系であっても或いはなくともよい(その場合、石油樹脂の名称でも知られている)。炭化水素樹脂は、好ましくは、専ら炭化水素である、即ち、炭化水素樹脂は、炭素および水素原子のみを含む。

【0037】

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：

- ・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)。

【0038】

Tgは、規格ASTM D3418 (1999年)に従い、DSC (示唆走査熱量測定法)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、サイズ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 1ml/分; 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”HR4 E、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。

【0039】

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、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、C₅留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、C₉留分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/C₅留分コポリマー樹脂、(D)CPD/C₉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、C₅留分/ビニル芳香族コポリマー樹脂、C₉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。

【0040】

用語“テルペン”は、この場合、知られている通り、ピネンモノマー、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)或いはジベンテン、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; メトキシスチレン類; クロロスチレン類; ヒドロキシスチレン類; ビニルメチレン; ジビニルベンゼン; ビニルナフタレン; または、C₉留分(または、より一般的にはC₈ ~ C₁₀留分)に由来する任意のビニル芳香族モノマーは、例え、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C₉留分(または、より一般的にはC₈ ~ C₁₀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。

【0041】

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の間である。

10

20

30

40

50

可塑剤全体(即ち、液体可塑剤+必要に応じての固体炭化水素樹脂)の含有量は、好ましくは40phrと100phrの間であり、より好ましくは50~80phrの範囲内で含ませる。

【0042】

II 3. 補強用充填剤

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、カップリング剤と既知の方法で一緒に組合せるシリカのような補強用無機充填剤を使用することができる。

そのような補強用充填剤は、典型的には、ナノ粒子からなり、その平均粒度(質量による)は、500nmよりも低く、一般に20nmと200nmの間、特に好ましくは20nmと150nmの間である。

【0043】

タイヤ用のトレッドにおいて通常使用する全てのカーボンブラック類、特に、HAF、ISA FまたはSAFタイプのブラック類(“タイヤ級”ブラック類)が、カーボンブラックとして適している。さらに詳細には、後者のうちでは、例えば、N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347またはN375ブラック類のような100、200または300シリーズの補強用カーボンブラック類(ASTM級)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、イソブ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)。

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 2006/069792号、WO 2006/069793号、WO 2008/003434号およびWO 2008/003435号に記載されているような官能化ポリビニル芳香族有機充填剤を挙げることができる。

【0044】

用語“補強用無機充填剤”とは、この場合、カーボンブラックに対比して“白色充填剤”または“透明充填剤”としても知られており、それ自体で、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、換言すれば、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、その色合およびその起源(天然または合成)の如何にかかわらない任意の無機または鉱質充填剤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(OH)基の存在に特徴を有する。

【0045】

シリカ質タイプの鉱質充填剤、特にシリカ(SiO₂)、またはアルミナ質タイプの鉱質充填剤、特にアルミナ(Al₂O₃)は、補強用無機充填剤として特に適している。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450m²/g未満、好ましくは30~400m²/g、特に60m²/gと300m²/gの間にあるBET表面積とCTAB比表面積を示す任意の沈降または焼成シリカであり得る。高分散性(“HD沈降シリカ”)としては、例えば、Degussa社からのUltrasil 7000およびUltrasil 7005シリカ類；Rhodia社からのZeosil 1165MP、1135MPおよび1115MPシリカ類；PPG社からのHi Sil EZ150Gシリカ；Huber社からのZeopol 8715、8745または8755シリカ類が挙げられる。補強用アルミナ類の例としては、Baikowski社からの“Baikalox A125”または“Baikalox CR125”アルミナ類、Condea社からの“APA 100RDX”アルミナ、Degussa社からの“Aluminoxid C”アルミナまたはSumitomo Chemicals社からの“AKP G015”アルミナを挙げることができる。

【0046】

好ましくは、補強用充填剤全体(カーボンブラックおよび/または補強用無機充填剤)の含有量は、60phrと120phrの間、特に70phrと100phrの間である。

特定の実施態様によれば、補強用充填剤は、主として、カーボンブラックを含む；そのような場合、カーボンブラックは、少量のシリカのような補強用無機充填剤と組合せてまたは組合せないで、好ましくは60phrよりも多い含有量で存在する。

もう1つの特定の実施態様によれば、補強用充填剤は、主として、無機充填剤、特にシリカを含む；そのような場合、無機充填剤、特にシリカは、少量のカーボンブラックと組

10

20

30

40

50

合わせてまたは組合せないで、好ましくは70phrよりも多い含有量で存在する；カーボンブラックは、存在する場合、好ましくは20phrよりも少ない、より好ましくは10phrよりも少ない(例えば、0.1phrと10phrの間の)含有量で使用する。

【0047】

本発明の第1の局面、即ち、融氷上でのグリップ性の最適化の探求とは切り離して、シリカのような補強用無機充填剤の主要量での使用は、降雨または積雪地面上のグリップ性の点からも有益である。

本発明のもう1つの可能性ある実施態様によれば、補強用充填剤は、カーボンブラックとシリカのような補強用無機充填剤との同様な量でのブレンドを含む；そのような場合、無機充填剤、特にシリカの含有量とカーボンブラックの含有量は、好ましくは、各々25phrと75phrの間、特に各々30phrと50phrの間である。

【0048】

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、周知の通り、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”と称されるシランポリスルフィドを使用する。

【0049】

下記の一般式(I)に相応する“対称形”シランポリスルフィドは、以下の定義に限定されることなく、特に適している：

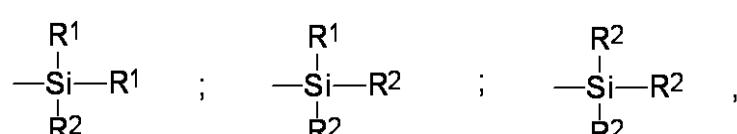
(I) $Z - A - S_x - A - Z$

[式中、xは、2~8(好ましくは2~5)の整数であり；

Aは、2価の炭化水素基(好ましくはC₁~C₁₈アルキレン基またはC₆~C₁₂アリーレン基、特にC₁~C₁₀、特にC₁~C₄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、R¹基は、置換されていないかまたは置換されており、互いに同一かまたは異なるものであって、C₁~C₁₈アルキル、C₅~C₁₈シクロアルキルまたはC₆~C₁₈アリール基(好ましくはC₁~C₆アルキル、シクロヘキシルまたはフェニル基、特にC₁~C₄アルキル基、特にメチルおよび/またはエチル)を示し；

R²基は、置換されていないかまたは置換されており、互いに同一かまたは異なるものであって、C₁~C₁₈アルコキシルまたはC₅~C₁₈シクロアルコキシル基(好ましくは、C₁~C₈アルコキシルおよびC₅~C₈シクロアルコキシル基から選ばれた基、より好ましくはC₁~C₄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]。

【0050】

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(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、ジスルフィド類、トリスルフィド類または

10

20

30

40

50

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。

【0051】

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(I)において、 $R^2 = OH$)、または、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。

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の間である。 10

【0052】

当業者であれば、もう1つの性質、特に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によって被覆されているか或いはその表面に、官能部位、特にヒドロキシルを含み、該充填剤と上記エラストマー間の結合を形成させるためのカップリング剤の使用を必要とすることを条件として、この項で説明する補強用無機充填剤と等価の充填剤として使用し得ることを理解されたい。

【0053】

II 4. 硫酸マグネシウム微小粒子

本発明のゴム組成物は、5phrと40phrの間の硫酸マグネシウム微小粒子を含むという本質的特徴を有する。 20

微小粒子は、定義によれば、また一般的には、マイクロメートルサイズの粒子を意味するものと理解されたい、即ち、微小粒子においては、平均粒度および中央値粒度(双方とも質量で示す)は、1 μm と1mmの間である。好ましくは、中央値粒度は、2 μm と800 μm の間である。

【0054】

上記の最低値よりも低いと、目標とする技術的効果(即ち、適切な微細粗さの形成)が不適切であるリスクが存在し、一方、上記最高値よりも高いと、特にゴム組成物をトレッドとして使用する場合、種々の不利益が出現する:可能性ある審美性の低下(トレッド表面上の明白過ぎる粒子)および比較的大きなトレッドパターン要素の回転中の粘着力喪失のリスクは別として、融氷上のグリップ性能を損ない得ることが判明している。 30

【0055】

これらの全ての理由により、上記微小粒子は、2 μm と500 μm の間の、さらにより好ましくは5~200 μm の範囲内に含まれる中央値粒度を有するのが好ましい。この特に好ましい粒度範囲は、一方での所望の表面粗さと他方でのゴム組成物と氷との良好な接触と間の最適な妥協点に相応しているようである。

さらにまた、上記の理由と同じ理由により、上記微小粒子の含有量は、好ましくは5phrと40phrの間、より好ましくは10phrと35phrの間である。

【0056】

粒度の分析および微小粒子の中央値粒度(または実質的に球形であると想定しての微小粒子の平均直径)の算出のための、例えば、レーザー回析による種々の既知の方法が応用可能である(例えば、規格ISO 8130 13または規格JIS K5600 9 3を参照されたい)。 40

【0057】

また、機械的篩分けによる粒度分析も、簡単に勝つ好ましく使用し得る;その操作は、規定量のサンプル(例えば、200g)を、振動テーブル上で、種々の篩直径により(例えば、1.26に等しい累進比に従い、1000、800、630、500、400、...100、80および63 μm のメッシュにより)、30分間篩分けすることからなる;各篩において集めた超過サイズを精密天秤で秤量する;物質の総質量に対する各メッシュ直径における超過サイズの%を、その秤量から推定する;最後に、中央値粒度(または中央値直径)または平均粒度(または平均直径)を粒度分布のヒストグラムから既知の方法で算出する。 50

【0058】

II 5. 各種添加剤

また、本発明のゴム組成物は、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、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1部を含む。

【0059】

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、またはゴムマトリックス中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、知られている通り、生状態における組成物の加工特性を改善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類；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。

【0060】

II 6. ゴム組成物およびトレッドの製造

本発明のゴム組成物は、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。

【0061】

そのような組成物の製造に使用し得る方法は、例えば、好ましくは、下記の工程を含む：

ミキサー内で、ジエンエラストマー中に、30phrよりも多い液体可塑剤、50phrと150phrの間の補強用充填剤、5phrと40phrの間の硫酸マグネシウム粒子を混入し、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；

混ぜ合せた混合物を100よりも低い温度に冷却する工程；

その後、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、特にタイヤトレッドの形に押出またはカレンダー加工する工程。

【0062】

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、全ての必須成分、任意構成成分としてのさらなる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、一般的には開放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、5~15分間混合する(生産段階)。

【0063】

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の間であり、また、一次促進剤の含有量は、0.5phrと5.0phrの間である。

【0064】

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促進剤

10

20

30

40

50

として作用し得る任意の化合物、特に、チアゾールタイプおよびその誘導体の促進剤、チウラムタイプの促進剤、またはジチオカルバミン酸亜鉛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ジスルフィド(“MBTS”と略記する)、N-シクロヘキシリ-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-ジシクロヘキシリ-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(“DCBS”)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(“TBBS”)、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンイミド(“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択する。

【0065】

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ークの形にカレンダー加工するか、或いは、例えば、冬季タイヤトレッドとして直接使用し得るゴム形状要素の形に押出加工する。

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検討中の当該組成物の加硫速度に応じて、例えば、5分と90分の間で変動し得る十分な時間で実施する。

【0066】

本発明に従うゴム組成物は、種々の配合を有する数種のゴム組成物から形成した複合材タイプのトレッドの場合、本発明に従うトレッドの全てまたはほんの一部を構成し得る。

本発明は、生状態(即ち、硬化前)および硬化状態(即ち、架橋または加硫後)双方の上のゴム組成物およびトレッドに関する。

【実施例】

【0067】

III. 本発明の実施例

III 1. ゴム組成物およびトレッドの製造

下記の試験を、以下の方法で実施する：補強用充填剤(例えば、シリカのような補強用無機充填剤およびその関連カップリング剤)、液体可塑剤、硫酸マグネシウム微小粒子、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、約60の初期容器温度を有する密閉ミキサーに連続的に導入する；ミキサーを、そのようにしておよそ70%(容量%)満たす。その後、熱機械的加工(非生産段階)を1工程で実施し、この工程は、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、イオウおよびスルフェンアミドタイプの促進剤を開放ミキサー(ホモ・フィニッシャー)において30で混入し、全てを適切な時間(例えば、5~12分間)混合する(生産段階)。

【0068】

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ーク(2~3mm厚)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。

【0069】

III 2. ゴム試験

この試験においては、ジエンエラストマー(95%よりも多いシス-1,4結合含有量を有する、NRとBRのブレンド)をベースとする2通りの組成物(C-1およびC-2と記す)を比較する；これらの組成物は、硫酸マグネシウム微小粒子画分(20phr)と混合したまたは混合していないシリカとカーボンブラックのブレンドで補強する。

【0070】

上記2通りの組成物の配合(表1:phrで表す各種成分の含有量)および硬化(150で30分)前後のこれら組成物の諸性質を、下記の表1および2に示している；加硫系は、イオウおよびスルフェンアミドからなる。

液体可塑剤の量を本発明の組成物C-2において調整してその剛性を対照組成物C-1の剛性と同じレベルを保った(双方においてほぼ55に等しいショアA硬度)：知られている通り、同一の剛性は、氷上での転がり性能の厳密な比較のためには必要な条件である(項III

10

20

30

40

50

I 3)。

【0071】

先ず第1に、表2における各種結果を検証するに、高含有量の硫酸マグネシウム微小粒子の存在にもかかわらず、本発明の組成物(C 2)のゴム特性において何らの有意の劣化も見られない；このことは、既に、当業者にとって予想外の結果を構成している：

生状態での加工性(ムーニー可塑度)は、匹敵したままである；

流動度測定(硬化)特性は、実質的に変わってなく、スコーチ安全性(T5)は、2分上昇さえしている；

硬化後、ショア硬度および伸びにおけるモジュラスは、一定なままであり、このことは、トレッドの機械的挙動、ひいてはタイヤの車道性能にとって好ましい；

10

破壊応力の落込みは、極めて僅かである；

最後に、ヒステリシスは、悪化しておらず、改良さえしている(ほぼ20%低下したTan()_{max}値)。

【0072】

事実上、本発明によってもたらされる予想外の結果が明らかにされるのは、下記の試験によって明白に示されているように、タイヤにおいて実施した実際の走行試験においてのみであった。

III 3. タイヤにおいての試験

引続き、上記で試験した組成物C 1およびC 2を、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)で表し、通常に製造され且つそれらトレッドを形成するゴム組成物は別にして全ての点で同一である205/65 R15のサイズを有するラジアルカーカス乗用車冬季タイヤ用のトレッドとして使用する。

20

【0073】

上記のタイヤの全てを、公称タイヤ圧下に、自動車の前後輪に装着し、先ず初めに、走行および磨耗開始のための乾燥地面上で、サーキット上回転(およそ2000km)に供する。

その後、そのように走行させたタイヤを、種々の温度条件に従い、前記の項I 7において説明したような氷上でのグリップ性試験に供する。

走行試験の結果は、下記の表3に相対単位で報告している；基本値100は、対照タイヤT 1において選択している(100よりも大きい値が改良された性能を示すことを思い起こすべきである)。

30

【0074】

融氷(-3)上での制動および加速は、本発明に従うタイヤ(T 2)において、共に有意に改良されており、一方、-5よりも低い温度では効果は明らかでない(-8の温度における制動に対する実質的改良はない)。このことは、明らかに、融氷上でのグリップ性が極めて特異的な解決法を必要とする特別な問題であるとの実証である。

【0075】

シリカとカーボンブラック(各々40phr)のブレンドで補強したジエンエラストマーをベースとするが、10phrの固形可塑剤としての炭化水素樹脂(ポリリモネン樹脂)をさらに含み、硫酸マグネシウム画分微小粒子(20phr)を混合したまたは混合していない2通りの他の組成物を、上述したようにして製造した。

40

この炭化水素樹脂は、以下の優先的特徴の全てを有する：

- ・40と100の間のTg；
- ・500g/モルと1500g/モルの間の平均分子量Mn；および、
- ・2よりも低いPI指数。

【0076】

下記の表4は、上記2通りの組成物の配合(phrで表す各種成分の含有量)を示している。対照組成物はC 3で示し、C 4で示す本発明に従う組成物は、硫酸マグネシウム微小粒子を含む組成物である。液体可塑剤の量を組成物C 4においては調整して、その剛性を対照組成物C 3の剛性と同じレベルを保った(双方においてほぼ52に等しいショアA硬度)。

50

【0077】

その後、これらの2つの組成物C 3およびC 4を、それぞれ、T 3(対照タイヤ)およびT 4(本発明に従うタイヤ)で表し、通常に製造され且つそれら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205/65 R16のサイズを有するラジアルカーカス乗用車冬季タイヤ用のトレッドとして使用した。これらのタイヤをタイヤT 1とT 2における上記と同じ条件で試験した。

【0078】

走行試験の結果は、下記の表5に相対単位で報告している；基本値100は、対照タイヤT 3において選択している(100よりも大きい値が改良された性能を示すことを思い起こすべきである)。

この表5においては、本発明に従うタイヤ(T 4タイヤ)のグリップ性能(制動および加速)の改良が、この場合も、先の試験(T 2タイヤ)と比較して、炭化水素樹脂の存在において極めて実質的に増進されていることが注目される。

【0079】

さらにまた、光学顕微鏡写真(各添付図面において、1cmはほぼ1.25mmを示す)を、対照タイヤT 3のトレッド表面(図1からの写真)および本発明に従うタイヤのトレッド表面(図2からの写真)において、乾燥地面上での200km走行、従って、磨耗の開始後に撮影した。図2(本発明のタイヤ)は、図1(対照タイヤ)と比較して、本発明の組成物のその水溶性硫酸マグネシウム微小粒子による有効且つ有意な表面微細粗さを形成する能力を図自体で明白に例証している。

【0080】

III 4. 摩擦試験

さらなる試験を、C 5で示し、本発明に従う組成物C 4と同じ配合を有するが組成物C 4とは使用する水溶性微小粒子の性質によって異なるもう1つの組成物において実施し、上記の組成物C 3およびC 4と比較した：

組成物C 3：対照組成物(微小粒子を含まない)；

組成物C 4：本発明に従う組成物、20phrの硫酸マグネシウム微小粒子(およそ100 μ mの中央値粒度)を含む；

組成物C 5：本発明に従わない組成物、20phrの炭酸マグネシウム微小粒子を含む、その中央値粒度はおよそ40 μ mであり、Kanto Kagaku社から入手可能(参照番号 25008 01)。

上記の中央値粒度は、全て、前記の項III 4において示したような機械的篩分けによって測定した。従って、硫酸マグネシウム微小粒子を含む組成物C 4のみが、本発明に従っていた。

【0081】

これらの3つの組成物を、氷上でのこれら組成物の摩擦係数を測定することからなる実験室試験に供した。その原理は、氷進路上を負荷荷重(例えば、3kg/cm²に等しい)により所定速度(例えば、5km/hに等しい)で摺動するゴム組成物のブロックに基づく。ブロックの進行方向に発生した力(F_x)と進行に対して垂直に発生した力(F_z)を測定する。F_x/F_zの比は、氷上での試験標本の摩擦係数を決定する。測定中の温度は、-2に設定する。

【0082】

この試験、即ち、当業者にとって周知の原理(例えば、特許出願EP 1 052 270号およびEP 1 505 112号を参照されたい)は、トレッドが上記の同じ各ゴム組成物からなるタイヤを装着した車両における走行試験後に得られるであろう融氷上でのグリップ性を典型的な条件下において評価することを可能にする。

【0083】

結果は、下記の表6に示している。任意に100に設定した対照(組成物C 3)の値よりも高い値が、改良された結果、即ち、より短い制動距離能力を示す。この表6においては、本発明に従う組成物C 4のみが、対照組成物C 3に対して、氷上での摩擦係数の極めて明確な上昇(10%に近い)を有していることが観察される；本発明に従わない他の組成物C

10

20

30

40

50

5 は、対照組成物C 3 に対して摩擦係数を改変していない。

結論として、硫酸マグネシウム微小粒子を含む本発明に従う組成物は、上記タイヤおよびそのトレッドに、有意に改良されている融氷上でのグリップ性能と加速性能の組合せを付与している。

【 0 0 8 4 】

表 1

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)	5	5
微小粒子 (5)	-	20
カーボンブラック (6)	5	5
非芳香族オイル (7)	65	60
DPG (8)	1.5	1.5
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

20

30

- (1) 4.3%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 1115MP” 、 “HDS” タイプ (BETおよびCTAB : 約120 m^2/g) ;
- (4) カップリング剤 TESPT (Degussa社からの “Si69”) ;
- (5) 硫酸マグネシウム (Aldrich社 ; 粒子の中央値粒度 : 約100 μm) ;
- (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 ジシクロヘキシリ 2 ベンゾチアゾールスルフェンアミド (Flexsys社からの “Santocure CBS”)。

【 0 0 8 5 】

表 2

組成物番号 :	C - 1	C - 2	
<u>硬化前の特性</u>			
ムーニー (MU)	54	60	
T5 (分)	13	15	
Ti (分)	2.1	1.8	
T ₉₀ (分)	17	18	
T ₉₀ - Ti (分)	13.7	13.2	
<u>硬化後の特性 :</u>			
ショア A	55	55	10
M10 (Mpa)	3.4	3.5	
M100 (Mpa)	1.1	1.1	
M300 (Mpa)	1.0	1.0	
破壊応力 (MPa)	13.9	12.6	
破断点伸び (%)	540	560	
Tan(δ) _{max} (0°C)	0.280	0.220	

【 0 0 8 6 】

表 3

20

タイヤ番号 :	T - 1	T - 2
氷上制動 (-3°C)	100	114
氷上制動 (-8°C)	100	102
氷上加速 (-4°C)	100	105

【 0 0 8 7 】

表 4

30

組成物番号 :	C - 3	C - 4	
BR (1)	60	60	
NR (2)	40	40	
シリカ (3)	40	40	
カップリング剤 (4)	3	3	
微小粒子 (5)	-	20	
カーボンブラック (6)	40	40	
非芳香族オイル (7)	35	45	
炭化水素樹脂 (11)	10	10	
DPG (8)	0.8	0.8	
ZnO	1.0	1.0	
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	

(1) ~ (10) 表 1 に同じ ;

(11) ポリリモネン樹脂 (DRT社からのDercolyte L120 ; T_g = 72 °C, Mn = 625g/モル、PI = 1.6)。

【 0 0 8 8 】

50

表 5

タイヤ番号 :	T - 3	T - 4
氷上制動 (-1°C)	100	122
氷上制動 (-6°C)	100	109
氷上加速 (-3°C)	100	109

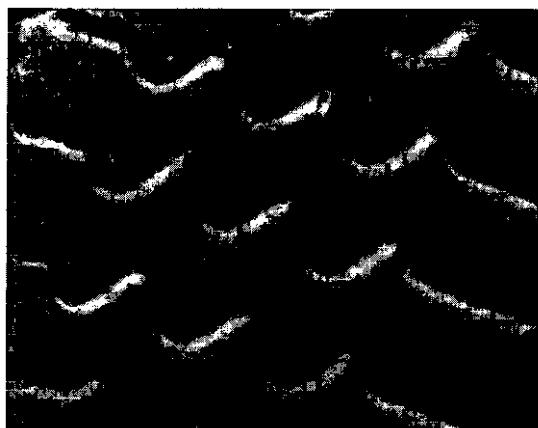
【 0 0 8 9 】

表 6

ゴム組成物 :	C - 3	C - 4	C - 5
氷上摩擦 (-2°C)	100	109	99

10

【 図 1 】

Fig. 1

【 図 2 】

Fig. 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A

(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
(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
(72)発明者 前阪 将之
群馬県太田市植木野町880 ミシュランリサーチアジア株式会社内
(72)発明者 パガノ サルバトーレ
東京都千代田区富士見1-6-1 富士見ビル ミシュランリサーチアジア株式会社内
(72)発明者 渡辺 麻起子
東京都千代田区富士見1-6-1 富士見ビル ミシュランリサーチアジア株式会社内

審査官 松本 淳

(56)参考文献 特開平03-266706 (JP, A)
特開2006-306930 (JP, A)
特表2005-534759 (JP, A)
特開2008-222845 (JP, A)
特開2005-060478 (JP, A)
特開2002-060553 (JP, A)
特開昭63-202636 (JP, A)
特開平03-265636 (JP, A)
国際公開第2006/068013 (WO, A1)
米国特許第03423265 (US, A)
米国特許第02739135 (US, A)
特開2005-219733 (JP, A)
特開2007-284638 (JP, A)
化学大辞典9, 日本, 2006年 9月15日, 第39版, 第729頁~第730頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L 1/00 - 101/14
B 6 0 C 1/00 - 19/12