(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5535947号
(P5535947)
(45)発行日　平成26年7月2日(2014.7.2)　(24)登録日　平成26年5月9日(2014.5.9)

(51)Int.Cl.　F I

Int.Cl.			F I		
C08L	9/00	(2006.01)	C08L	9/00	
C08K	5/103	(2006.01)	C08K	5/103	
C08K	3/00	(2006.01)	C08K	3/00	
C08L	3/02	(2006.01)	C08L	3/02	
B60C	1/00	(2006.01)	B60C	1/00	A

請求項の数 8　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願2010-550073(P2010-550073)
(86)(22)出願日　平成21年3月9日(2009.3.9)
(65)公表番号　特表2011-513559(P2011-513559A)
(43)公表日　平成23年4月28日(2011.4.28)
(86)国際出願番号　PCT/EP2009/001662
(87)国際公開番号　WO2009/112220
(87)国際公開日　平成21年9月17日(2009.9.17)
審査請求日　平成24年3月9日(2012.3.9)
(31)優先権主張番号　0851629
(32)優先日　平成20年3月13日(2008.3.13)
(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
(73)特許権者　508032479
ミシュラン　ルシェルシュ　エ　テクニーク　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　ブレイゥ　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】冬季タイヤトレッド用ゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
冬季タイヤ用のトレッドとして有用であり、少なくとも、ジエンエラストマー、50phrと150phrの間の補強用充填剤、40phrよりも多い液体可塑剤、1phrと30phrの間のノニオン界面活性剤および5phrと40phrの間の微粒子を含むことを特徴とするゴム組成物であって、前記ノニオン界面活性剤がソルビタンエステルであり、前記微粒子が小麦微粒子である、前記ゴム組成物。
【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記載の組成物。
【請求項３】
前記ジエンエラストマーが、50phrよりも多くにおいて、天然ゴムまたは合成ポリイソプレンである、請求項２記載の組成物。
【請求項４】
前記ジエンエラストマーが、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である、請求項２記載の組成物。
【請求項５】
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、エステル可塑剤、ホスフェ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１～４のいずれか１項記載の組成物。
【請求項６】
前記液体可塑剤成分を、50～100phrの範囲内で含ませる、請求項５記載の組成物。
【請求項７】
20℃よりも高いTgを示す炭化水素樹脂を含む、請求項１～６のいずれか１項記載の組成物。
【請求項８】
トレッドが請求項１～７のいずれか１項記載の組成物を含む冬季タイヤ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、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る)用のトレッドとして使用し得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－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とって有害な水の薄膜によって覆われることを特に思い起すべきである。
【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有意に劣化している乾燥地面上での低い性能を回避するために、タイヤ製造業者等は、長い間、ゴム組成物自体の配合を改変することからなる極めて多く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いる(例えば、US 3 878 147号参照)。しかしながら、そのような粒子は、トレッドが磨耗するにつれてトレッド表面に達し、硬質な氷上でマイクロスタッドとして実際に有効に作用するものの、これらの組成物は、融氷上での回転条件には良好に適するものではない。
【０００４】
氷上、特に、融氷上でのグリップ性を改良するために、これらの組成物中に、例えば、セルロース、ビニルアルコール、澱粉またはトウモロコシのような穀物の粉末のような粉末の微粒子を混入することが提案されている(例えば、特許出願JP 3‐159803号およびJP 2002‐211203号、並びに特許US 2 607 386号、US 5 246 985号およびUS 7 249 621号を参照されたい)。そのような粉末は、融解した氷と接触して溶解した時点(水溶性粉末において)或いはゴムマトリックスから放出された時点(不溶性粉末において)で、知られている通り、トレッドの地面への付着性を改良することのできる多孔質を有するトレッド表面の形成、さらにまた、タイヤと地面間に生じた液体膜を排出する通路として機能する溝の形成をもたらす。
【発明の概要】
【０００５】
研究の継続中に、本出願法人は、上記のトレッドおよびこれらのトレッドを含むタイヤに、融氷上でのさらに改良されているグリップ性と加速性能の組合せを付与する新規なゴム組成物を見出した。
【０００６】
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、少なくとも、ジエンエラストマー、50phrと150phrの間の補強用充填剤、40phrよりも多い液体可塑剤、1phrと30phrの間のノニオン界面活性剤および5phrと40phrの間の微粒子を含むゴム組

成物である。

【０００７】

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。

【０００８】

本発明のタイヤは、特に、4×4 (四輪駆動)車両およびSUV (スポーツ用多目的車)車両を含む乗用車；二輪車(特に、オートバイ)；さらにまた、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。

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に照らして容易に理解し得るであろう。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

Ｉ．使用する測定および試験法

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。

【００１０】

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、１MU = 0.83ニュートン.メートル)で表す。

【００１１】

Ｉ‐2．スコーチ時間

測定は、フランス規格NF T 43‐005に従って130℃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。

【００１２】

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_{α}(例えば、T_{90})は、α%、即ち、最低トルクと最高トルクとの差のα％(例えば、90％)の転換を達成するのに必要な時間である。

【００１３】

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。

【００１４】

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。

【００１５】

Ｉ‐６．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400mm^{2}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(δ)である；0.15%歪みおよび50%歪み値間で観察されたtan(δ)の最高値(tan(δ)maxと記す)（パイネ効果)は、戻りサイクルにおいて示される。

【００１６】

Ｉ‐７．タイヤに関する試験

A)　氷上制動

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装置)を備えた自動車(“Toyota Camry”)に装着する。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。

【００１７】

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。

【００１８】

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、補強用充填剤、可塑化系、ノニオン界面活性剤および微粒子をベースとする；これらの成分は、以下で詳細に説明する。

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、いずれの場合も、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)。

【００１９】

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。

【００２０】

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、ブチルゴムまたはEPDMタイプのジエン類とα‐オレフィン類とのコポリマーは、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。

【００２１】

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、合成ポリイソプレン(IR)類、天然ゴム(NR)、ブタジエンコポリマー類、イソプレンコポリマー類(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、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)類、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)類およびイソプレン/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。

【００２２】

上記エラストマーは、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、そのような官能化エ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。

【００２３】

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；ポリイソプレン類；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/イソプレンコポリマー類、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類；または、イソプレン/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。

【００２４】

ブタジエン/スチレン/イソプ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/イソプレンコポリマーが、特に適している。

【００２５】

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。

【００２６】
さらに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思い起すべきである)、天然ゴム(NR)または合成ポリイソプレン(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。
【００２７】
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プレンとのブレンドとして使用する。
【００２８】
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、本発明に従うトレッドのジエンエラストマーと少量で組合せ得る。
【００２９】
II‐2. 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、カップリングを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。
【００３０】
タイヤ用のトレッドにおいて通常使用される全てのカーボンブラック類、特に、HAF、ISAF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)。
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号およびWO 2006/069793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。
【００３１】
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。

【００３２】

シリカ質タイプの鉱質充填剤、特にシリカ(SiO_2)、またはアルミナ質タイプの鉱質充填剤、特にアルミナ(Al_2O_3)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450m^2/g未満、好ましくは30～400m^2/g、特に60m^2/gと300m^2/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”アルミナが挙げられる。

【００３３】

好ましくは、総補強用充填剤(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合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。

【００３４】

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。

【００３５】

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、周知の方法で、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。

【００３６】

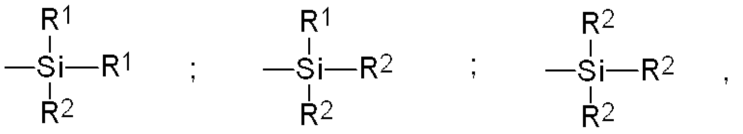
下記の一般式(I)に相応する“対称形”シランポリスルフィドは、以下の定義に限定されることなく、特に適している：

(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C_1～C_{18}アルキレン基またはC_6～C_{12}アリーレン基、特にC_1～C_{10}、特にC_1～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、C_1～C_{18}アルキル、C_5～C_{18}シクロアルキルまたはC_6～C_{18}アリール基(好ましくはC_1～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～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、C_1～C_{18}アルコキシルまたはC_5～C_{18}シクロアルコキシル基(好ましくはC_1～C_8アルコキシルおよびC_5～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～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)]。

【００３７】

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(C_1～C_4)アルコキシルジ(C_1～C_4)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。

【００３８】

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4phrと12phrの間、より好ましくは3phrと8phrの間である。

【００３９】

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。

【００４０】

II‐3．可塑化系

本発明のゴム組成物は、本質的な特徴として、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、特に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。

【００４１】

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、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；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、エステル可塑剤、ホスフェー

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は、特に適している。

【００４２】

ホスフェート可塑剤としては、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。エステル可塑剤の例としては、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。

【００４３】

上記のトリエステルのうちでは、好ましいグリセリントリエステルとしては、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%から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(またはUS 2004/0127617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。

【００４４】

補強用充填剤、ノニオン界面活性剤および微粒子の存在においては、本発明の組成物において推奨される液体可塑剤の含有量は、特に高くて40phrよりも多く、より好ましくは50～100phrの範囲内で含ませる。この範囲は、本発明に従うトレッドにおいての、特に、意図する低温および使用条件においての最適の剛性に相応する。

【００４５】

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。

【００４６】

炭化水素樹脂は、当業者にとって周知のポリマーであり、“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 Resins”と題した著作物(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”)において説明されている。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てもよい(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。

【００４７】

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℃よりの高いTg；

・400g/モルと2000g/モルの間の数平均分子量(Mn)；

・3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)。

【００４８】

Tgは、規格ASTM D3418 (1999年)に従い、DSC(示唆走査熱量測定法)によって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

1ml/分；注入前に0.45μm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”)およびその関連操作ソフトウェア(“Waters Empower”)による検出。

【００４９】

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)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、C_5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。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、テルペン/ビニル芳香族コポリマー樹脂、C_5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。好ましくは、上記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、テルペン/ビニル芳香族コポリマー樹脂、C_5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。

【００５０】

用語“テルペン”は、この場合、知られている通り、α‐ピネンモノマー、β‐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；フェノール；α‐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、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～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～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、検討中のコポリマー中では、モル画分として表して少量モノマーである。

【００５１】

炭化水素樹脂の含有量は、好ましくは、5phrと60phrの間、特に5phrと40phrの間、より好ましくは10phrと30phrの間である。

総可塑剤(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の間であり、より好ましくは50～80phrの範囲内で含ませる。

【００５２】

II‐4．ノニオン界面活性剤

本発明の組成物は、1phrと30phrの間のノニオンタイプの界面活性剤を含むという他の本質的特徴を有する。

上記界面活性剤によってもたらされる湿潤作用によって、トレッド表面と氷の間に融氷上での回転条件下に存在する水膜の厚さが低下し、このことはグリップ性能に有利に作用するものと信じている。

【００５３】

ノニオンタイプの界面活性剤(定義によれば、上述の液体可塑剤とは異なる)は周知である；例えば、以下の化合物、さらにまた、それら化合物の混合物を挙げることができる：

ポリアルコキシル化(例えば、エトキシル化、プロポキシル化、エトプロポキシル化)フェノール類、特に、少なくとも１個のC_4～C_{20}アルキル基によって置換されているものまたは少なくとも１このアルキルアリール基(そのアルキル部分はC_1～C_6アルキルである)によって置換されているもの；

必要に応じてポリアルコキシル化(例えば、エトキシル化、プロポキシル化、エトプロポキシル化)されているC_6～C_{22}脂肪アルコールまたは酸；

特に植物または動物起原のポリアルコキシル化(例えば、エトキシル化、プロポキシル化、エトプロポキシル化)トリグリセリド；

エチレンオキシド/C_3～C_{10}アルキレンオキシドブロックコポリマー；

必要に応じてポリアルコキシル化(例えば、エトキシル化、プロポキシル化、エトプロポキシル化)されている脂肪族アミン、特に、C_6～C_{22}脂肪族アミン；

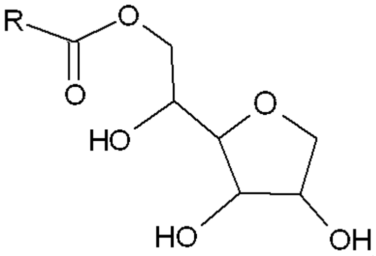
必要に応じてポリアルコキシル化(例えば、エトキシル化、プロポキシル化、エトプロポキシル化)されているソルビタンエステル。

【００５４】

好ましくは、上記ノニオン界面活性剤は、ソルビタンエステル、特に、ソルビタンモノエステルによって構成される群から選ばれる。

上記ソルビタンモノエステルは、好ましくは、下記の式に相応する：

【化２】



【００５５】

上記式中、Rは、1～25個の原子を含む炭化水素系の基、特に、6～20個(特に11～17個)の炭素原子を含むアルキルまたは10～22個(特に13～19個)の炭素原子を含むアルケニルである。

さらに特に好ましいのは、モノラウレート(R = C_{11}アルキル)、モノパルミテート(R = C_{15}アルキル)、モノステアレート(R = C_{17}アルキル)、モノオレアート(R = C_{17}アルキレン)およびそのようなエステルの混合物によって構成される群から選ばれるソルビタンモノエステルである。

【００５６】

ノニオン界面活性剤の含有量は、1phrと30phrの間である。上記の最低値よりも少ないと、湿潤作用が不十分であり、一方、推奨する最高値よりも多いと、組成物の加工性の問題と相俟って、界面活性剤とエラストマーマトリックス間の適応性が限定されるリスクが存在する。これらの理由により、上記界面活性剤の含有量は、好ましくは1phrと20phrの間、より好ましくは2phrと10phrの間である。

【００５７】

II－5．微粒子

本発明の組成物は、5phrと40phrの間の微粒子を含むという他の本質的特徴を有する。

これらの微粒子の役割は、以下の通りである：先ず、これらの微粒子は、トレッド表面で突出していて、“クロー(claw)”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通路として機能する微細空洞を開放する；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。

【００５８】

微粒子は、定義によれば、マイクロメートルサイズ、即ち、1μmと1mmの間である平均粒度および中央値粒度(双方とも質量で示す)を有する粒子を意味するものと理解されたい。知られている通り、これら粒子の粒度は、上述のナノ粒子とは異なり、これらの粒子は補強性とはみなされ得ないようである。好ましくは、上記中央値粒度は、50μmと1mmの間である。

【００５９】

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。

【００６０】

これらの全ての理由により、上記微粒子は、100μmと800μmの間の、さらにより好ましくは150～600μm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、上記微粒子の含有量は、好ましくは5phrと35phrの間、より好ましくは5phrと20phrの間、特に5phrと15phrの間である。

【００６１】

本発明は、中空でないまたは中空のいずれかの、粉末または他の任意の形状の全てのタイプの微粒子に、例えば、本明細書の導入部において説明したような高硬度を有する微粒子、水溶性微粒子または穀物微粒子に当てはまる。

好ましくは、穀物微粒子を使用する。そのような微粒子は、有効な表面微細粗さを形成させるのに特に適しており、炭化ケイ素のような極めて高硬度を有する粒子(例えば、US 3 878 147号に記載されている)における場合のような研磨性である欠点を有することもなく、或いは、例えば、セルロース、ビニルアルコールまたは澱粉の粉末のような水溶性粒子における場合であり得るような、タイヤの使用条件下における極めて低温且つ極めて短時間での溶解性の不十分さを有するリスクもない。

【００６２】

一般的には、普通の穀物粒から、皮くずと胚芽を主として取除く粉砕(grinding)または磨砕(milling)法によって製造した人の摂取用に意図する穀物微粒子を使用する。本発明において推奨する微粒子の粒度を考慮すれば、上記微粒子は、粉末ではなく、むしろ、比較的に凸角を一般に示す任意の形状を有する粗く磨砕し、破砕した穀物粒を含む多かれ少なかれ粗いセモリナである。

これらの穀物のうちでは、特に、小麦、大麦、米、オート麦、そばまたは黒小麦、およびとうもろこしを挙げることができる。さらに好ましくは、小麦微粒子を使用する。

【００６３】

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

【００６４】

また、機械的篩分けによる粒度分析を単純に使用してもよい；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63μmのメッシュにより)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)を、粒度分布のヒストグラムから既知の方法で算出する。

【００６５】

II‐6．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１部を含む。

【００６６】

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、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。

【００６７】

II‐7．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、上記仕上げ段階において架橋または加硫系を混入する。

【００６８】

そのような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：

‐ミキサー内で、ジエンエラストマー中に、50phrと150phrの間の補強用充填剤、40phrよりも多い液体可塑剤、1phrと30phrの間のノニオン界面活性剤および5phrと40phrの間の微粒子を混入し、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。

【００６９】

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)。

【００７０】

適切な架橋系は、好ましくは、イオウおよび一次加硫促進剤、特にスルフェンアミドタイプの促進剤をベースとする。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(とりわけ、ジフェニルグアニジン)等を添加し、上記第１非生産段階および/または上記生産段階において混入する。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。

【００７１】

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”)、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ばれる。

【００７２】
　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プラークの形にカレンダー加工するか、或いは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、5～90分で変動し得る十分な時間で実施する。
【００７３】
　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)双方の上述のゴム組成物およびトレッドに関する。
【実施例】
【００７４】
　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、カーボンブラックおよび/またはシリカ(およびその関連カップリング剤))、液体可塑剤、上記微粒子、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、イオウおよびスルフェンアミドタイプの促進剤を30℃の開放ミキサー(ホモフィニッシャー)において混入し、全てを適切な時間(例えば、5～12分間)混合する(生産段階)。
【００７５】
　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プラーク(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。
【００７６】
　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)、非芳香族オイルをベースとする３通りの組成物を比較する；これらの組成物は、ノニオン界面活性剤(5phr)と約200μmの中央値粒度(質量による)を有する食品級セモリナの形で提供された小麦微粒子(Fuji Seifun社から)の画分(20phr)とを必要に応じて含むシリカとカーボンブラックのブレンドで補強している。
【００７７】
　３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。
【００７８】
　対照組成物C－1は、界面活性剤も微粒子も含まない。また、組成物C－12も、本発明に従ってなく、界面活性剤のみを含み微粒子は含まない。高含有の液体可塑剤に加え、ノニオン界面活性剤と微粒子の双方も含む組成物C－3のみが、結果として本発明に従う。
　組成物C－2およびC－3においては、可塑化用オイルの量を、組成物C－1と比較して僅かに減らして(4phr少ない)、組成物の剛性を一定に保つようにしている(表２においてショアA硬度パラメーターによって示している)。
【００７９】
　先ず第１に、表２における各種結果を検証するに、比較的高含有量の小麦微粒子の存在にもかかわらず、本発明の組成物C－3におけるゴム特性において何らの有意の劣化も見ら

れない：
　‐驚くべきことに、ムーニー可塑度(生状態における加工性の指標)は、組成物C‐3において低下さえしている；
　‐流動度測定(硬化)特性は、実質的に改変されていない；
　‐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、ひいてはタイヤの道路性能にとって好ましい；
　‐破壊点特性、特に、破壊応力の落込みは、予期したとおりに明確にし得ているけれども、それにかかわらず、当業者にとって依然として許容し得る範囲内にある；同じことは、ヒステリシス(転がり抵抗性の指標)にも当てはまる。
【００８０】
　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転がり試験においてのみであった。
　<u>III‐3．タイヤにおいての試験</u>
　引続き、上記で試験した組成物C‐1、C‐2およびC‐3を、それぞれ、T‐1、T‐2(対照タイヤ)およびT‐3 (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。
【００８１】
　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、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、そのように走行したタイヤを、異なる温度条件に従い、前記の項I‐7において説明したような融氷上でのグリップ性試験に供する。
　転がり試験の結果は、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)。
【００８２】
　対照タイヤT‐1と比較して、性能の僅かな改良がノニオン界面活性剤の存在において確かに認められ得るものの(タイヤT‐2)、本発明のタイヤT‐3の極めて顕著な優位性はノニオン界面活性剤と微粒子との組合さった存在において特に観察され、この優位性は、制動能力(22％の改良)のみならず加速性能(これも22％の改良)にも関連している。
【００８３】
　結論として、極めて高含有量の液体可塑剤、ノニオン界面活性剤および微粒子、特に穀物微粒子を組合せて含む本発明の組成物は、冬季タイヤのトレッドに、融氷上でのグリップおよび加速能力に関して有意に改良されている性能を、他の特性、特に、耐摩耗性および転がり抵抗性の許容し得ない劣化なしで付与している。
【００８４】
<u>表１</u>

組成物番号：	C－1	C－2	C－3
BR (1)	60	60	60
NR (2)	40	40	40
シリカ (3)	80	80	80
カップリング剤 (4)	5	5	5
カーボンブラック (5)	5	5	5
非芳香族オイル (6)	65	61	61
界面活性剤 (7)	-	5	5
微粒子 (8)	-	-	10
DPG (9)	1.5	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2	1.2
ステアリン酸	1	1	1
オゾン劣化防止ワックス	1.5	1.5	1.5
酸化防止剤 (10)	2	2	2
イオウ	2	2	2
促進剤 (11)	1.7	1.7	1.7

(1) 4.3%の1,2－、2.7%のトランス、97%のシス－1,4－を含むBR（Tg = －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) ASTM級N234（Cabot社）；
(6) MESオイル（Shell社からの“Catenex SNR”）；
(7) ソルビタンモノラウレート(Uniqema社からの“Span 20”)；
(8) 小麦セモリナ（粒子の中央値粒度：約200μm）
(9) ジフェニルグアニジン（Flexsys社からのPerkacit DPG)；
(10) 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”)；
(11) 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（Flexsys社からの“Santocure CBS”)。
【００８５】
表２

組成物番号：	C－1	C－2	C－3
硬化前の特性			
ムーニー（MU）	48	39	35
T5（分）	12	15	14
Ti（分）	3	3	2
T_{90}（分）	15	15	18
T_{90}－Ti（分）	12	12	16
硬化後の特性：			
ショアA	57	56	59
M10（Mpa）	3.7	3.5	4.0
M100（Mpa）	1.1	1.2	1.1
M300（Mpa）	1.0	1.0	0.8
破壊応力（MPa）	13.6	9.3	9.9
破断点伸び（%）	510	489	470
$Tan(\delta)_{max}$（0℃）	0.28	0.28	0.33

【００８６】
表３

タイヤ番号：	T－1	T－2	T－3
氷上制動（－2℃）	100	105	122
氷上加速（－4℃）	100	105	122

フロントページの続き

(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　深澤　宏子
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
(72)発明者　パガノ　サルヴァトーレ
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

審査官　赤澤　高之

(56)参考文献　米国特許出願公開第２００６／００２１６８８（ＵＳ，Ａ１）
特開２００６－２４９２３０（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０２９７０８（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－３２１８２７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１５８２９３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
ＣＯ８Ｌ　　１／００－１０１／１４