(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 6 月 5 日(05.06.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/084403 A1

(51) 国際特許分類:
*B60C 11/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082406

(22) 国際出願日: 2013 年 12 月 2 日(02.12.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
PCT/JP2012/081156 2012 年 11 月 30 日(30.11.2012) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コンパニー ゼネラール デ エタブリッスマン ミシュラン(COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN) [FR/FR]; 63000 クレルモン フェラン クール サブロン １２ Clermont-Ferrand (FR). 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(MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.) [CH/CH]; 1763 グランジュ パコ ルート ルイ ブレイウ １０ Granges-Paccot (CH).

(72) 発明者; および

(71) 出願人 (米国についてのみ): 薛 伯勇(XUE Boyong) [CN/JP]; 〒1631073 東京都新宿区西新宿３－７－１ 新宿パークタワー１３Ｆ 日本ミシュランタイヤ株式会社内 Tokyo (JP). パガノ サルヴァトーレ(PAGANO, Salvatore) [FR/FR]; 63040 クレルモン－フェラン セデックス ９ ラドゥー エムエフペー ミシュラン エスシーイー ディージーディー／ピーアイ－エフ３５ Clermont-Ferrand (FR).

(74) 代理人: 辻居 幸一, 外(TSUJII Koichi et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内３丁目３番１号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

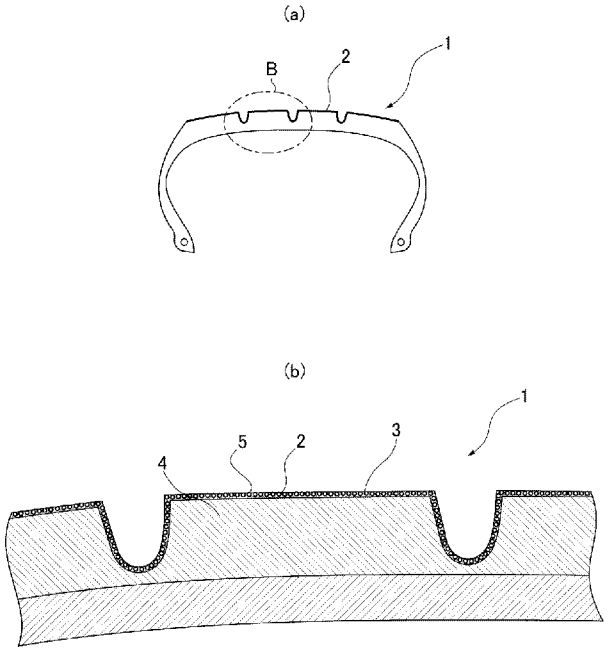
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) **Title**: PNEUMATIC-TIRE TREAD AND PNEUMATIC TIRE HAVING TREAD

(54) 発明の名称 : 空気入りタイヤ用トレッド及びこのトレッドを有する空気入りタイヤ

FIG.1




(57) **Abstract**: Provided are a pneumatic-tire tread (2) capable of improving on-ice performance when new, and a pneumatic tire (1) having this tread (2). This pneumatic-tire tread (2) has at least two rubber-composition sections overlapping one another in the radial direction of the tire, and has an inside section (4) comprising a rubber composition having a thickness greater than 2.0mm, and a surface section (3) which is formed so as to overlap this inside section (4), contacts the road surface when the tire is rolling and the tread (2) is new and in a hard state, has a thickness of less than 1.0mm, and comprises a rubber composition which differs from that of the inside section (4). Furthermore, the rubber composition constituting this surface section (3) at least contains a filler composition which has the following as a base: (a) a diene elastomer; (b) more than 30phr of a plasticizer selected from a group consisting of a liquid plasticizer, a hydrocarbon resin, and a mixture thereof; (c) 50-150phr of a reinforcing filler; and (d) more than 70phr of aqueous fine particles.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/084403 A1

LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

新品時における氷上性能を向上させることができる空気入りタイヤ用トレッド（２）及びこのトレッド（２）を有する空気入りタイヤ（１）を提供する。本発明における空気入りタイヤ用トレッド（２）は、タイヤ径方向に重ね合わされた少なくとも２つのゴム組成物からなる部分を有し、トレッド（２）は、2.0mm より厚い厚さを有するゴム組成物からなる内方部分（４）と、この内方部分（４）に重ね合わされるように形成された表面部分（３）であって、トレッド（２）が新品時かつ硬化状態において、タイヤ転動時に路面と接触し、1.0mm 未満の厚さを有し、且つ、内方部分（４）のゴム組成物とは異なるゴム組成物からなる表面部分（３）と、を有し、この表面部分（３）を構成するゴム組成物は少なくとも、(a) ジエンエラストマー;(b) 液体可塑剤、炭化水素系樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる 30phr よりも多い可塑剤;(c) 50phr と 150phr の間の補強用充填剤;および、(d) 70phr よりも多い水溶性微粒子;をベースとする充填組成物を含有する。

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

## 空気入りタイヤ用トレッド及びこのトレッドを有する空気入りタイヤ

## 技術分野

[0001] 本発明は、空気入りタイヤ用トレッドに関し、詳しくは、新品時における氷上性能を向上させた空気入りタイヤ用トレッド及びこのトレッドを有する空気入りタイヤに関する。

## 背景技術

[0002] スタッドレスタイヤとも呼ばれる冬用タイヤは、雪や氷で覆われた冬の路面を走行することの出来るタイヤとしてよく知られている。冬用タイヤは、一般的に、接地面に開口する複数の細い切れ込み、いわゆるサイプを設け、いわゆるエッジ効果と、水膜を除去する効果と共に、冬用でないタイヤと比較して柔らかいコンパウンドを使用することにより、冬の路面との密着性を向上させている。

[0003] 種々の研究を重ねた結果、氷で覆われた路面とタイヤ転動面との間の摩擦係数を低下させる根本原因のひとつは、氷で覆われた路面とタイヤ転動面との間に介在する水膜層であることが知られている。この水膜層は、例えばタイヤ転動面と氷で覆われた路面との摩擦により発生する熱により発生する。この水膜層を除去する機能をトレッドに持たせるために、例えば特許文献１には、発泡ゴム組成物を使用する空気入りタイヤが記載されている。しかし、このような発泡ゴム組成物は、成型する際に使用するモールド（金型）と直接接触をする傾向があり、新品状態では気泡は膜状のゴム組成物に覆われタイヤ転動面に露出せず、気泡による水膜層の除水効果を発揮することが出来ないため、新品時における氷上性能の向上が難しいという問題がある。

[0004] このような問題に対して、タイヤ新品時における氷上性能を向上させるための手段として、タイヤ転動面に水膜層の除水手段を設けることが効果的であることは知られている。

例えば、特許文献２（図２及びそれに関連する記載）には、複数の微細溝（微細リブ）をブロックの接地面に設けることにより、これら微細溝（微細リブ）の水膜層除水効果により新品時の氷上性能を向上させるようにした空気入りタイヤが記載されている。

また、特許文献３（図１及びそれに関連する記載）には、発泡率の異なる発泡ゴム組成物により形成された表面ゴム層と内部ゴム層を設け、表面ゴム層の発泡ゴム組成物の発泡率を高くすることにより、新品時の氷上性能を向上させるようにした技術が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭６３－０９０４０２号公報

特許文献2：特開平７－１８６６３３号公報

特許文献3：特開２００７－１３１０８４号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献２に記載された空気入りタイヤでは、微細溝（微細リブ）をタイヤ成型用モールド（金型）に設ける必要があるので、モールド（金型）の加工、維持が難しいという問題がある。また、特許文献３に開示された技術では、発泡ゴム組成物は、成型する際に使用するモールド（金型）と直接接触をする傾向があり、新品状態では、発泡ゴム組成物の気泡は依然膜状のゴム組成物に覆われタイヤ転動面に露出せず、気泡による水膜層の除水効果を発揮することが出来ず、気泡をタイヤ転動面に露出させ水膜層の除水効果を発揮させるためには例えば数十キロメートル舗装路面を走行するなどの処理が必要であり、新品時における氷上性能の向上が十分とは言い難いという問題がある。

[0007] そこで本発明は、上述した従来の空気入りタイヤが抱える問題点を解決するためになされたものであり、新品時における氷上性能を向上させることが

できる空気入りタイヤ用トレッド及びこのトレッドを有する空気入りタイヤを提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0008] 上記の目的を達成するために、本発明は、タイヤ径方向に重ね合わされた少なくとも２つのゴム組成物からなる部分を有する空気入りタイヤ用トレッドであって、トレッドは、2.0mmより厚い厚さを有し、且つ、ゴム組成物からなる内方部分と、この内方部分に重ね合わされるように形成された表面部分であって、トレッドが新品時かつ硬化状態においてタイヤ転動時に路面と接触し、1.0mm未満の厚さを有し、且つ、内方部分のゴム組成物とは異なるゴム組成物からなる表面部分と、を有し、表面部分を構成するゴム組成物は少なくとも、(a)ジエンエラストマー;(b)液体可塑剤、炭化水素系樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる30phrよりも多い可塑剤;(c)50phrと150phrの間の補強用充填剤;および(d)70phrよりも多い水溶性微粒子;をベースとする充填組成物を含むことを特徴としている。

[0009] 上記のように構成された本発明においては、トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含有される水溶性微粒子が70phrよりも多く、且つ、トレッドの表面部分の厚さが1.0mm未満なので、そのような水溶性微粒子は、タイヤの加硫成型直後であっても既に部分的にトレッドの転動面に露出している。従って、トレッドの転動面に、硬い氷の上では「引っかき効果」としてよく知られるマイクロスタッドとして作用する微小粗さ（マイクロラフネス）が形成され、これにより、新品時における摩擦係数を向上させることが出来る。

[0010] さらに、本発明においては、トレッドの転動面に既に露出している水溶性微粒子が、路面のアスファルトを削る恐れなしに上述した引っかき効果を発揮する。そして、その後、ゴム組成物から水溶性微粒子が漸次排除された後、これら微粒子が排除された部分は、氷表面の水膜層を除去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（マイクロキャビティー）を形成する。このような条件下ではトレッドの転動面と氷との接触は、水膜層が除去されることによりもはや潤滑ではなくなるため、タイヤ新品時における摩擦

係数を向上させることが出来る。

従って、本発明によれば、新品時における氷上性能を向上させることができる。

[0011] ここで、本明細書において、特に明示しない限りは割合（パーセント、％）は重量％を表し、“phr（parts per hundred parts by weight of rubber or elastomer, both terms being synonymous)”はエラストマー（もしくはゴム、複数のエラストマーが存在する場合は全エラストマー）100質量部当たりの質量部を表す。

[0012] さらに、「aとbの間」で表される間隔はaよりおおきくかつbより小さい（上限下限数値を含まない）ことを表し、また「aからbまで」で表される間隔はa以上b以下（上限下限数値を含む）であることを表す。

[0013] 本発明において、好ましくは、トレッドの内方部分を構成するゴム組成物は所定の含有量の微粒子を含有し、この所定の含有量は、トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含有される微粒子の含有量より相対的に低い。

このように構成された本発明においては、トレッドの内方部分はタイヤに要求される諸性能を発揮するために十分な剛性を確保することが出来る。

[0014] 本発明において、好ましくは、トレッドの内方部分に含有される微粒子の所定の含有量は、60phrまでである。

このように構成された本発明においては、トレッドの内方部分はタイヤに要求される諸性能を発揮するために十分な剛性を確保することが出来る。

[0015] 本発明において、好ましくは、トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含まれるジエンエラストマーは、ポリブタジエン、合成ポリイソプレン、天然ゴム、ブタジエン共重合体、イソプレン共重合体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。

[0016] 本発明において、好ましくは、トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含まれる液体可塑剤は、ポリオレフィン系オイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、DAE(Distillate Aromatic Extracts)オイル、MES(Medium Extracted Solvates)オイル、TDAE(Treated Distillate Aromatic Extracts

)オイル、RAE(Residual Aromatic Extracts)オイル、SRAE(Safety Residual Aromatic Extracts)オイル、鉱物油、植物油、エーテル系可塑剤、エステル系可塑剤、ホスフェート系可塑剤、スルホネート系可塑剤およびこれらの可塑剤の混合物からなる群から選ばれる。

[0017] 本発明において、好ましくは、トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含まれる炭化水素系樹脂は、シクロペンタジエン(CPD)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)のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、テルペン系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、α-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。

[0018] 本発明において、好ましくは、トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含まれる補強用充填剤は、無機充填剤、有機充填剤およびこれらの充填剤の混合物からなる群より選ばれる。

[0019] 本発明において、好ましくは、トレッドの表面部分の水溶性微粒子の中央値粒度（重量平均）は2μmと800μmの間である。

[0020] 本発明において、より好ましくは、トレッドの表面部分の水溶性微粒子の中央値粒度（重量平均）は3μmと600μmの間である。

[0021] 本発明において、更により好ましくは、トレッドの表面部分の水溶性微粒子の中央値粒度（重量平均）は5μmから500μmまでである。

[0022] 本発明において、好ましくは、トレッドの表面部分の水溶性微粒子は一種類の金属塩微粒子または複数の異なる金属塩微粒子の混合物である。

[0023] 本発明において、好ましくは、金属塩微粒子に含まれる塩は、塩化物、炭酸塩、硫酸塩、および、これらの塩の混合物からなる群から選ばれる。

[0024] 本発明において、好ましくは、金属塩微粒子に含まれる金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である。

[0025] 本発明において、好ましくは、金属塩微粒子に含まれるアルカリ金属またはアルカリ土類金属はNa、K、Mg、Ca、および、これらの金属の混合物からな

る群から選ばれる。

[0026] 本発明において、好ましくは、トレッドの内方部分を構成するゴム組成物は発泡ゴム組成物である。

[0027] 本発明において、好ましくは、トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含まれる水溶性微粒子の量が650phrまでである。

[0028] 本発明において、好ましくは、トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含まれる水溶性微粒子の量が80phrから550phrまでである。

[0029] 本発明において、好ましくは、トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含まれる水溶性微粒子の量が100phrから450phrまでである。

## 発明の効果

[0030] 本発明による空気入りタイヤ用トレッド及びこのトレッドを有する空気入りタイヤによれば、新品時における氷上性能を向上させることが出来る。

## 図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の第１実施形態による空気入りタイヤ用トレッドの断面図（図１（ａ））及び図１（ａ）のＢで示した部分の部分拡大断面図（図１（ｂ））である。

[図2]本発明の第２実施形態による空気入りタイヤ用トレッドの断面図（図２（ａ））及び図２（ｂ）のＢで示した部分の部分拡大断面図（図２（ｂ））である

[図3]本発明による空気入りタイヤ用トレッドの表面を光学顕微鏡によって撮影した写真（倍率100倍）ある。

[図4]本発明による他の実施形態による空気入りタイヤ用トレッドの表面を光学顕微鏡によって撮影した写真（倍率100倍）ある。

[図5]従来の空気入りタイヤ用トレッドの表面を光学顕微鏡によって撮影した写真（倍率100倍）ある。

## 発明を実施するための形態

[0032] 以下、本発明の好ましい実施形態を説明する。

本発明の後述する第１実施形態及び第２実施形態による空気入りタイヤ１

用トレッド２の表面部分３（後述する図１等参照）のゴム組成物は、少なくとも、ジエンエラストマー;液体可塑剤、炭化水素系樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる30phrよりも多い可塑剤;50phrと150phrの間の補強用充填剤;および、70phrよりも多い水溶性微粒子;をベースとする充填組成物を含む。まず、これらの各成分について説明する。

[0033] 先ず、ジエンエラストマーについて説明する。

「“ジエン”エラストマーまたはゴム」とは、知られている通りに、ジエンモノマー（共役型または共役型でない二個の炭素－炭素二重結合を有するモノマー）に少なくとも一部由来するエラストマー（または数種のエラストマー）、即ち、ホモポリマーまたはコポリマーのことをいう。

[0034] 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することが出来る。例えば、EPDMタイプのジエン類とα－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源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のことをいう。「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）の単位含有量を有するジエンエラストマーのことをいう。

[0035] 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及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ことが好ましい。このようなコポリマー類は、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

、イソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー（SBIR）類およびこれらコポリマーの混合物からなる群から選ばれることがさらに好ましい。

[0036] 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、分散液中または溶液中で調製することが出来る。これらエラストマーは、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することが出来る。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出来る。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 6013718号に記載されているような）、アルコキシシラン基（例えば、米国特許No.US 5 977 238に記載されているような）、カルボキシル基（例えば、米国特許No.US 6 815 473または米国特許出願公開公報No.US 2006/0089445 A1に記載されているようなもの）、或いはポリエーテル基（例えば、米国特許No.US 6 503 973に記載されているような）を挙げることが出来る。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）を挙げることが出来る。

[0037] 好適なエラストマーとしては、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タジエン類または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℃と-80℃の間のガラス転移点温度（“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

コポリマー類がある。

[0038] 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40質量%の間のイソプレン含有量、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。

[0039] 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類も、本発明の組成物のジエンエラストマーと少量で組み合わせて使用することが出来る。

[0040] 次に、可塑化系について説明する。

本発明のゴム組成物は、他の特徴として、少なくとも30phrの液体である可塑剤（20℃において）を含んでおり、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。

[0041] 方向族または非芳香族の性質にかかわらず任意の伸展油、即ち、ジエンエラストマーに対する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することが出来る。環境温度（20℃）においては、これらの可塑剤またはオイルは、多かれ少なかれ粘性であり、特に環境温度において本来固体である可塑化用炭化水素系樹脂とは対照的に、液体（即ち、最終的にはその容器の形となる能力を有する物質）である。

[0042] 好適な液体可塑剤としては、ポリオレフィン系オイル、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、DAE(Distillate Aromatic Extracts)オイル、MES(Medium Extracted Solvates)オイル、TDAE(Treated Distillate Aromatic Extracts)オイル、RAE(Residua

l Aromatic Extracts)オイル、SRAE(Safety Residual Aromatic Extracts)オイル、鉱物油、植物油、エーテル系可塑剤、エステル系可塑剤、ホスフェート系可塑剤、スルホネート系可塑剤およびこれらの可塑剤の混合物からなる群から選ばれる液体可塑剤がある。

[0043] ホスフェート系可塑剤としては、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系可塑剤、例えば、トリオクチルホスフェートを挙げることが出来る。エステル系可塑剤としては、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出来る。

[0044] 上記のトリエステルのうちでは、不飽和C18脂肪酸を主として構成される（50質量%よりも多く、より好ましくは80質量%よりも多い）グリセリントリエステル、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を挙げることができる。さらに好ましくは、合成起源または天然起源(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、より好ましくは80質量%以上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、国際公開公報No.WO 02/088238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。

[0045] また、他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、例えば国際公開公報No.WO 2005/087859、WO 2006/061064およびWO 2007/017060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を示す炭化水素系樹脂も含む。

[0046] 炭化水素系樹脂は、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。炭化水素系樹脂は、例えば、R. Mildenberg、M. ZanderおよびG. Collin (New York, VCH, 1

997, 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(5.5. “Rubber Tires and Mechanical Goods”)には、炭化水素系樹脂が、特にタイヤゴム分野の用途に充てられていることが記載されている。炭化水素系樹脂は、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。炭化水素系樹脂は、天然または合成であり得、オイル系であっても又はなくてもよい(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、炭化水素系樹脂は、炭素および水素原子のみを含む。

[0047] 好ましくは、可塑化用炭化水素系樹脂は、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は質量平均分子量を表す)。

[0048] 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。上記炭化水素系樹脂のマクロ構造(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系樹脂は、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。

[0050] “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(左旋性鏡像異性体)、D－リモネン(右旋性鏡像異性体)或いはジペンテン、即ち、右旋性鏡像異性体および左旋性鏡像異性体のラセミ体。スチレン；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；ヒドロキシルスチレン類；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、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。

[0051] 炭化水素系樹脂の含有量は、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。

[0052] 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30phrと100phrの間であり、より好ましくは40phr～80phrの範囲内で含有させる。

[0053] 次に、充填剤について説明する。

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。

[0054] 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。

[0055] タイヤ用もしくはタイヤ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(“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、国際公開公報No.WO 97/36724またはWO 99/16600を参照)。

[0056] カーボンブラック以外の有機充填剤の例としては、国際公開公報No.WO 2006/069792、WO 2006/069793、WO 2008/003434およびWO 2008/003435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。

[0057] “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る。言い換えると、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している。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。

[0058] 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。高分散性沈降シリカ(“HDSs”)としては、例えば、Evonik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。

[0059] 本発明の当初の目的、即ち新品時における氷上性能の最適化の探求とは切り離しても、シリカのような補強用無機充填剤の主要量での使用は、湿潤または積雪路面におけるグリップ性能の観点からも有益である。

[0060] 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的および/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。

[0061] 特に、例えば、国際公開公報No.WO 03/002648(または米国特許出願公開公報No.US 2005/016651A1)および国際公開公報No.WO 03/002649(または米国特許出願公開公報No.US 2005/016650A1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。

[0062] 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：

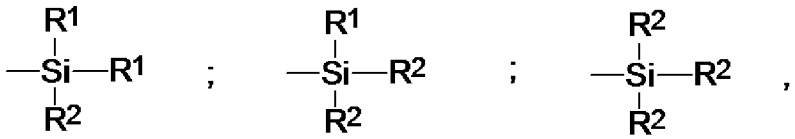
(I) Z－A－Sx－A－Z

[式(I)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、下記の化学式の１つに相応する：

[化1]



(この化学式中、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)]。

[0063] 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。

[0064] 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、国際公開公報No.WO 02/30939(または米国特許No.US 6 774 255号)および国際公開公報No.WO 02/31041(または米国特許出願公開公報No.US 2004/051210 A1)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、R2 = OH)、または、例えば、国際公開公報No.WO 2006/125532、WO 2006/125533およびWO 2006/125534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。

[0065] 他のシランスルフィド類の例としては、例えば、米国特許No.US 6 849 754、国際公開公報No.WO 99/09036号、WO 2006/023815およびWO 2007/098080に記載されているような、少なくとも１個のチオール(－SH)官能基(“メルカプトシラン”)および/または少なくとも１個のマスクドチオール官能基を担持するシラン類が挙げられる。

[0066] 勿論、特に上述の国際公開公報No.WO2006/125534に記載されているような、上述のカップリング剤の混合物を使用することも出来る。

[0067] 本発明の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15phrの間、より好ましくは3phrと12phrの間である。

[0068] 当業者であれば、他の性質、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するであろう。

[0069] なお、上述した「ジエンエラストマー」、「可塑化系」及び「充填剤」については、本発明の第１実施形態及び第２実施形態によるトレッド２の内方部分４（後述する図１等参照）のゴム組成物についても同様である。

[0070] 次に、水溶性微粒子について説明する。

本発明の第１実施形態及び第２実施形態による表面部分３のゴム組成物は

、70phrより多い水溶性微粒子（または微小球体）を含むという特徴を有する。

[0071] 微粒子は、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し、即ち、中央値粒度（重量平均）は1 μm と1 mmの間である。ハイドロ水溶性または水溶性微粒子とは、水によって溶解させることが出来る微粒子のことをいい、好ましくは少なくとも一つの金属塩の微粒子である。

[0072] 好ましくは、水溶性微粒子は2μm と800μm の間の中央値粒度（重量平均）を有する。上記最低値（2μm）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（800μm）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。例えば、審美性の低下の可能性（トレッド表面上の明白すぎる粒子）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もあるが、特に、融氷上のグリップ性能を損ないうる。

[0073] これらの全ての理由により、上記水溶性微粒子は、3μmと600μmの間の範囲内に含まれる中央値粒度（重量平均）を有するのが好ましい。この特に好ましい粒度範囲は、所望の表面粗さの形成とゴム組成物と氷との良好な接触と間の最適な妥協点に対応するものである。

[0074] より好ましくは、金属塩の塩は塩化物、炭酸塩、硫酸塩およびこれらの塩の混合物からなる群から選ばれる。

[0075] より好ましくは、金属塩の金属はNa、K、Mg、Ca、および、これら金属の混合物からなる群から選ばれる。

[0076] ここで、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)の算出には、例えば、レーザー回析等種々の既知の方法が適用可能である（例えば、規格ISO-8130-13または規格JIS K5600-9-3を参照）。

[0077] また、機械的篩分けによる粒度分析も、簡単に且つ好ましく使用することができる。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63μm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。

[0078] この上述した「微粒子」に関しては、その含有量（70phrより多い水溶性微粒子）を除いて、後述する本発明の第２実施形態によるトレッド２の内方部分４のゴム組成物についても同様である。後述する第２実施形態では、トレッド部２の内方部分４のゴム組成物は、5phrから60phrまでの水溶性微粒子を含有し、より好ましくは5phrから40phrまでの水溶性微粒子を含有する。

[0079] 次に、各種添加剤について説明する。

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、特に冬用タイヤ用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を含んでいる。

[0080] 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することができる。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。

[0081] この上述した「各種添加剤」に関しては、本発明の第１実施形態及び第２

実施形態によるトレッド２の内方部分４のゴム組成物についても同様である。

[0082] 次に、図面を参照して、さらに本発明の好ましい実施形態を説明する。

先ず、図１により、本発明の第１実施形態による空気入りタイヤ用トレッドを説明する。

図１は、本発明の第１実施形態による空気入りタイヤ用トレッドの断面図である。

先ず、図１に示すように、符号１は、第１実施形態による空気入りタイヤを示し、この空気入りタイヤ１は、トレッド部２を有し、このトレッド部２は２つの異なるゴム組成物、即ち、トレッド新品時のタイヤ転動時に路面と接触する転動面の一部を形成する表面部分３と、表面部分３を構成するゴム組成物とは異なるゴム組成物により構成され、表面部分３に隣接する内方部分４が形成されている。即ち、内方部分４に対してタイヤ径方向に重ね合わされるように表面部分３が形成されている。なお、この例におけるタイヤサイズは２０５／５５Ｒ１６であり、トレッド部２以外の内部構造は通常のラジアルタイヤと同一であるため、ここでは説明を省略する。

[0083] この第１実施形態において、トレッド部２の表面部分３を構成するゴム組成物は、トレッド部２新品時における氷上グリップ性能を向上させる目的で、70phrより多い水溶性微粒子５が配合されている。これら水溶性微粒子５はタイヤの加硫成型直後であっても既に部分的にトレッドの転動面に露出又は突出しているため、トレッドの転動面に硬い氷の上では「引っかき効果」としてよく知られるマイクロスタッドとして作用する微小粗さ（マイクロラフネス）を形成する。

[0084] トレッド部２の転動面に露出又は突出したこれら水溶性微粒子５は、タイヤ転動時、ゴム組成物から徐々に排出されることにより氷表面の水膜層を除去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（マイクロキャビティー）を形成することができる。このような条件下ではトレッドの転動面と氷との接触は、水膜層が除去されることによりもはや潤滑ではなくなるた

め、タイヤ新品時における摩擦係数を向上させることが出来る。

[0085] 転動面に面した表面部分３の厚さは1.0mm未満、好ましくは0.8mm未満、より好ましくは、0.01mmと0.8mmの間である。また、表面部分３の厚さは、好ましくは0.5 mm未満、より好ましくは、0.02mmと0.5mmの間である。さらに、表面部分３の厚さは、好ましくは0.3mm未満、より好ましくは、0.03mmと0.3mmの間である。第１実施形態において、表面部分３の厚さは約0.2mmである。

また、トレッド部２の表面部分３を構成するゴム組成物は非発泡ゴム組成物である。なお、発泡ゴム組成物であっても良い。

[0086] ここで、70phrよりも多い水溶性微粒子５が含有された表面部分３の厚さは、このように比較的薄く形成するようにしているので、水溶性微粒子５の多く又は全部は膜状のゴム組成物により覆われることなく部分的に露出することが出来、これにより、水溶性微粒子５が、タイヤ新品時の転動面に微小粗さ（マイクロラフネス）を形成する。この表面部分３は、例えば数十キロメータの走行のように相対的に早く磨滅するため、転動面に相当する部分に既に微小粗さ（マイクロラフネス）の形成された内方部分４が路面と接触を始める。

[0087] この内方部分４を構成するゴム組成物は、好ましくは、60phrまでの水溶性微粒子を含有し、より好ましくは40phrまでの水溶性微粒子を含有する、また、内方部分４を構成するゴム組成物は、水溶性微粒子を含有しなくても良く、第１実施形態において、内方部分４は、このような水溶性微粒子を全く含有しない発泡ゴム組成物により形成されている。

また、内方部分４の微粒子は、それを含有させる場合、上述した水溶性微粒子に限らず、微粒子や中空微粒子など適宜選択可能である。

[0088] この表面部分３は、実際には路面に接地しない部分（例えば溝の底部）も含めたトレッド部２の全幅にわたって形成してもよく、後述する図２に示すように、トレッド部２の路面に直接接触する部分にのみ形成するようにしてもよい。

[0089] 次に、図２により、本発明の第２実施形態による空気入りタイヤ用トレッ

ドを説明する。

図２は、本発明の第２実施形態による空気入りタイヤ用トレッドの断面図である。

この第２実施形態による空気入りタイヤ１も同様に、トレッド部２を有し、このトレッド部２は２つの異なるゴム組成物、即ち、トレッド新品時のタイヤ転動時に路面と接触する転動面の一部を形成する表面部分３と、表面部分３を構成するゴム組成物とは異なるゴム組成物により構成され、表面部分３に隣接する内方部分４が形成されている。本第２実施形態において、水溶性微粒子５を含有する表面部分３はトレッド部２の実際に路面と直接接触する部分にのみ形成されている。

[0090] このように構成された第２実施形態においては、水溶性微粒子５を含有する表面部分３を、水溶性微粒子５が上述したような有益な効果をもたらす路面接触部分にのみ形成することにより、タイヤ新品時における氷上グリップを効率的に高めることが出来る。

[0091] 一方、この第２実施形態において、内方部分４を構成するゴム組成物は、水溶性微粒子を含有しない（0phr）、または、60phrまでの微粒子６を含有しているのが好ましい。ここで、例えば、内方部分４を構成するゴム組成物が微粒子を含有しない場合、内方部分４を構成するゴム組成物は発泡ゴム組成物であるのが好ましい。一方、内方部分４が水溶性微粒子を含有する場合、5phrから60phrまでの値が好ましい。なお、「aからbまで」で表される間隔はa以上b以下（上限下限数値を含む）であることを表す。

この内方部分４を構成するゴム組成物が水溶性微粒子６を含有する場合、水溶性微粒子の種類は表面部分３の水溶性微粒子５と内方部分４の水溶性微粒子６とで互いに同じものでもよく、また、表面部分３と内方部分４とで異なる種類の水溶性微粒子５、６であってもよい。また、この場合、内方部分４を構成するゴム組成物は、非発泡ゴム組成物であっても良い。

[0092] 次に、ゴム組成物及びトレッドの製造について説明する。

トレッド部２を構成するゴム組成物、即ち表面部分３および内方部分４を

構成するゴム組成物は、好ましくは適切なミキサー内で、当業者にとって周知の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℃の間の最高温度での高温で熱機械的に加工または混合する第１段階（“非生産”段階と称する）、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の第２の機械加工段階（“生産”段階と称する）を使用して製造し、この仕上げ段階（生産段階）において架橋系を混入する。

[0093] これらゴム組成物の製造方法は、例えば、少なくとも下記の工程を含む。

ミキサー内で、ジエンエラストマー中に、液体可塑剤、炭化水素系樹脂およびこれらの混合物からなる群より選ばれる（例えば液体可塑剤）30phrよりも多い可塑化系、50phrと150phrの間の補強用充填剤および70phrよりも多い水溶性微粒子（例えば、好ましくは3μmから600μmまでの中央値粒度（重量平均）を有する水溶性微粒子）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錬する工程；

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；

混合物を120℃よりも低い最高温度まで混錬する工程；

そのようにして得られたゴム組成物を、特にタイヤとレッドの形に押出またはカレンダリングする工程。

[0094] 一例を挙げれば、第１（非生産）段階は、１回の熱機械的工程において実施し、その工程の間において、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く各種他の添加剤を、標準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から15分までの間混合する（生産段階）。

[0095] 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。

[0096] 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”）、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”）、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択する。

[0097] 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評価のためのシート状またはプラーク状にカレンダー加工され、或いは、例えば、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される。

[0098] 本発明に係る空気入りタイヤを製造する方法としては、例えば、まず70phrよりも高い濃度の水溶性微粒子を均一に含有するゴム組成物による第１の層と、それよりも低い濃度のゴム組成物による第２の層を構築する。その後、第２の層の上に第１の層を重ね合わせることで未加硫のトレッドを形成し、タイヤを成形、成型する。タイヤ新品時に第１の層が路面と接触（表面層３を形成）するように配置する。

[0099] 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、及び、使用する加硫系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。

[0100] 上述したタイヤに関する本発明は、“生”状態（即ち、硬化前）および“硬化”または加硫状態（即ち、加硫後）双方のゴム組成物に関する。

## 実施例

[0101] 下記表１には、ゴム組成物の各種構成成分の含有量を単位”phr”にて示している。従来の空気入りタイヤによる、表面部分を有しないトレッド（トレッド部）のゴム組成物として使用されている１通りのゴム組成物（従来例）、本発明の表面部分（３）に使用されるゴム組成物（実施例）を準備した。実施例のゴム組成物には、70phrよりも多い水溶性微粒子が含有されている。

[0102] これらの２つのゴム組成物を、これらゴム組成物の氷上での摩擦係数を測定す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）をかけることにより所定速度（例えば、5km/h）で摺動するようにしたゴム組成物のブロックに基づいて、そのブロックの進行方向に発生した力（Fx）と進行に対して垂直に発生した力（Fz）を測定する。Fx/Fz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℃に設定した。

[0103] この試験、即ち、当業者にとって周知の原理（例えば、欧州特許出願公開公報No.EP 1 052 270 A1および欧州特許出願公開公報No.EP 1 505 112 A1参照）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能を典型的な条件下において評価することを可能にする。

[0104] また、新品状態における両サンプルブロックの光学顕微鏡を用いて撮影した表面状態の写真を、図３（実施例１）、図４（実施例２）および図５（従来例）に示す。従来例と比較して、２つの実施例の表面状態がゴム組成物自体の能力また水溶性微粒子により、効果的かつ有意な微小粗さを形成していることが示されている。

[0105] 下記表２には、氷上摩擦係数の測定結果が示されている。従来例を100とし、数値が大きい場合は性能の改善を表し、即ち、制動距離を短縮する適性を表している。表面部分を有しない従来例と比較して、本発明に係る実施例の非常に明確な氷上摩擦係数の改善（29%～58%）が確認された。なお、従来例

において得られる結果は、新品時の転動面に本発明にかかる表面部分を有しないが故に膜状のゴム組成物により覆われた発泡ゴム組成物等と同等である。

[0106] [表1]

| ゴム組成物　(phr) | 従来例 | 実施例１ | 実施例２ |
|---|---|---|---|
| BR (1) | 60 | 60 | 60 |
| NR (2) | 40 | 40 | 40 |
| シリカ (3) | 82 | 82 | 82 |
| カップリング剤 (4) | 6.6 | 6.6 | 6.6 |
| 水溶性微粒子 (5) | − | 544 | − |
| 水溶性微粒子 (6) | − | − | 144 |
| カーボンブラック (7) | 5 | 5 | 5 |
| 非芳香族オイル (8) | 54 | 54 | 54 |
| DPG (9) | 1.9 | 1.9 | 1.9 |
| ZnO | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 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 |
| 硫黄 | 2 | 2 | 2 |
| 促進剤 (11) | 1.7 | 1.7 | 1.7 |

(1) 0.3%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

120m2/g) ;

(4) カップリング剤TESPT (Degussa社からの“Si69”) ;

(5) 無水硫酸マグネシウム (赤穂化成社からの“MG-0K”) (粒子の中央値粒度 : 約

70 μm) ;

(6) 無水硫酸マグネシウム (赤穂化成社からの“MG-0K”) (粒子の中央値粒度 : 約

150 μm) ;

(7) ASTM級N234 (Cabot社) ;

(8) MESオイル（Shell社からの“Catenex SNR”）；

(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-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”）。

[0107] [表2]

| ゴム組成物 | 従来例 | 実施例１ | 実施例２ |
|---|---|---|---|
| 氷上摩擦（-2℃）*1 | 100 | 140 | 153 |
| 氷上摩擦（-2℃）*2 | 100 | 144 | 158 |
| 氷上摩擦（-2℃）*3 | 100 | 129 | 148 |

*1 滑り速度0.05-0.5m/s

*2 滑り速度0.5-1.0m/s

*3 滑り速度1.0-1.5m/s

[0108] 以上、本発明の特に好ましい実施形態について記述したが、本発明は図示の実施形態に限定されることなく、種々の態様に変形して実施しうる。

## 符号の説明

[0109] １ 空気入りタイヤ

２ トレッド部

３ 表面部分

４ 内方部分

５ 表面部分の水溶性微粒子

６ 内方部分の水溶性微粒子

# 請求の範囲

[請求項1] タイヤ径方向に重ね合わされた少なくとも２つのゴム組成物からなる部分を有する空気入りタイヤ用トレッドであって、

前記トレッドは、2.0mmより厚い厚さを有するゴム組成物からなる内方部分と、

この内方部分に重ね合わされるように形成された表面部分であって、トレッドが新品時かつ硬化状態において、タイヤ転動時に路面と接触し、1.0mm未満の厚さを有し、且つ、前記内方部分のゴム組成物とは異なるゴム組成物からなる表面部分と、を有し、

この表面部分を構成するゴム組成物は少なくとも、

(a) ジエンエラストマー;

(b) 液体可塑剤、炭化水素系樹脂およびこれらの混合物からなる群から選ばれる30phrよりも多い可塑剤;

(c) 50phrと150phrの間の補強用充填剤;

および、

(d) 70phrよりも多い水溶性微粒子;

をベースとする充填組成物を含有することを特徴とする空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項2] 前記トレッドの内方部分を構成するゴム組成物は所定の含有量の微粒子を含有し、この所定の含有量は、前記トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含有される水溶性微粒子の含有量より相対的に低い請求項１に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項3] 前記トレッドの内方部分に含有される微粒子の所定の含有量は60phrまでである、請求項２に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項4] 前記トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含有されるジエンエラストマーが、ポリブタジエン、合成ポリイソプレン、天然ゴム、ブタジエン共重合体、イソプレン共重合体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乃至３のいずれか１項

に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項5] 前記トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含有される液体可塑剤が、ポリオレフィン系オイル、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、SRAEオイル、鉱物油、植物油、エーテル系可塑剤、エステル系可塑剤、ホスフェート系可塑剤、スルホネート系可塑剤およびこれらの可塑剤の混合物からなる群から選ばれる、請求項１乃至４のいずれか１項に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項6] 前記トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含有される炭化水素系樹脂が、シクロペンタジエン(CPD)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)のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、テルペン系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、α-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、請求項１乃至５のいずれか１項に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項7] 前記トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含有される補強用充填剤が、無機充填剤、有機充填剤、および、これらの充填剤の混合物からなる群より選ばれる、請求項１及至６の何れか１項に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項8] 前記トレッドの表面部分の水溶性微粒子の中央値粒度（重量平均）が2μmと800μmの間である、請求項１及至７の何れか１項に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項9] 前記トレッドの表面部分の水溶性微粒子の中央値粒度（重量平均）が3μmと600μmの間である、請求項８に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項10] 前記トレッドの表面部分の水溶性微粒子の中央値粒度（重量平均）が5μmから500μmまである、請求項９に記載の空気入りタイヤ用トレ

ッド。

[請求項11] 前記トレッドの表面部分の水溶性微粒子は一種類の金属塩微粒子または複数の異なる金属塩微粒子の混合物である、請求項１及至１０の何れか１項に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項12] 前記金属塩微粒子に含まれる塩は、塩化物、炭酸塩、硫酸塩、および、これらの塩の混合物からなる群から選ばれる、請求項１１に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項13] 前記金属塩微粒子に含まれる金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である、請求項１１または請求項１２に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項14] 前記金属塩微粒子に含まれるアルカリ金属またはアルカリ土類金属はNa、K、Mg、Ca、および、これら金属の混合物からなる群から選ばれる、請求項１３に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項15] 前記トレッドの内方部分を構成するゴム組成物が発泡ゴム組成物である、請求項１及至１４の何れか１項に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項16] 前記トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含有される水溶性微粒子の量が650phrまでである、請求項１及至１５の何れか１項に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

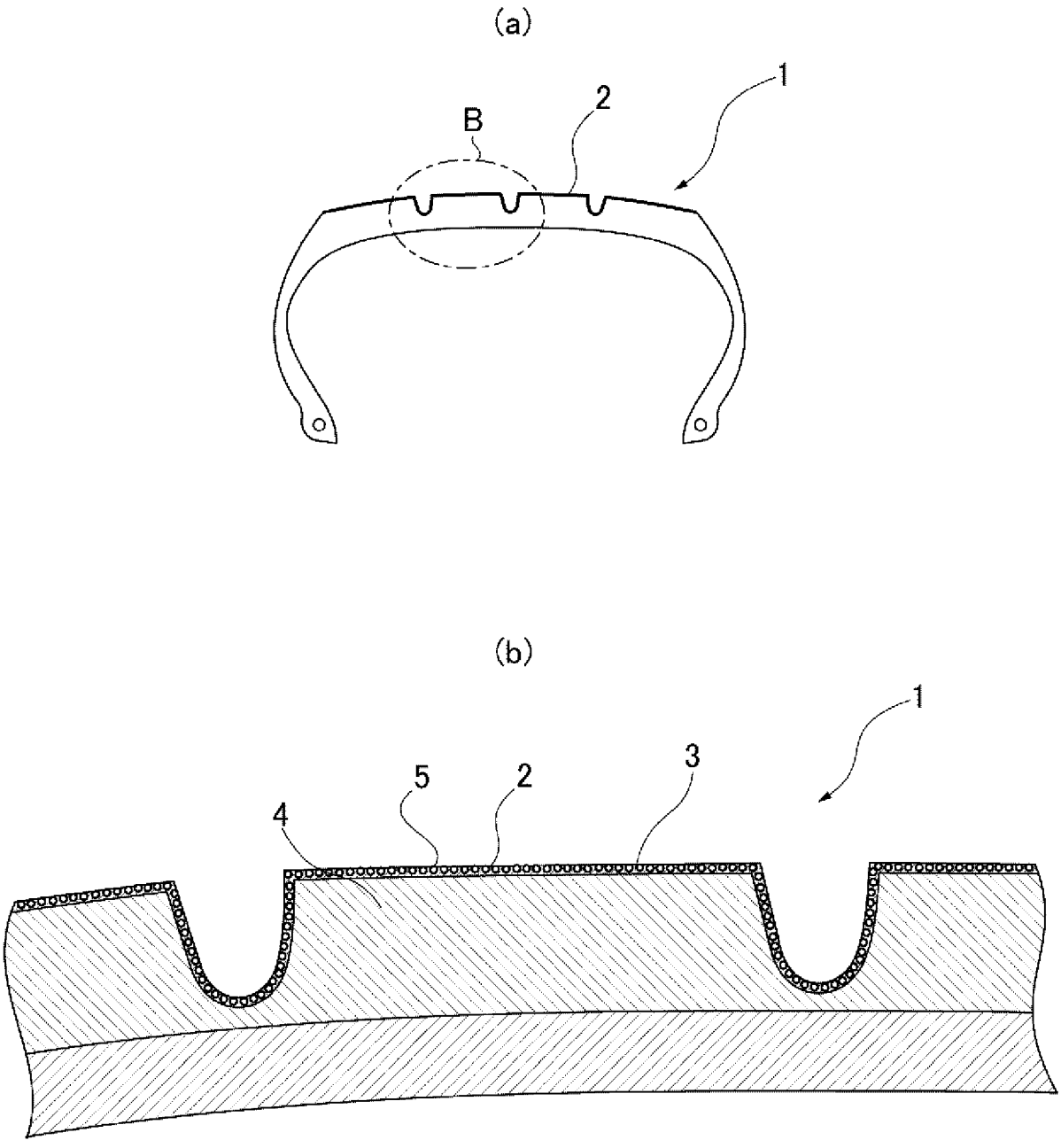
[請求項17] 前記トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含有される水溶性微粒子の量が80phrから550phrまである、請求項１６に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項18] 前記トレッドの表面部分を構成するゴム組成物に含有される水溶性微粒子の量が100phrから450phrまである、請求項１７に記載の空気入りタイヤ用トレッド。

[請求項19] 請求項１及至１８の何れか１項に記載のトレッドを有する空気入りタイヤ。

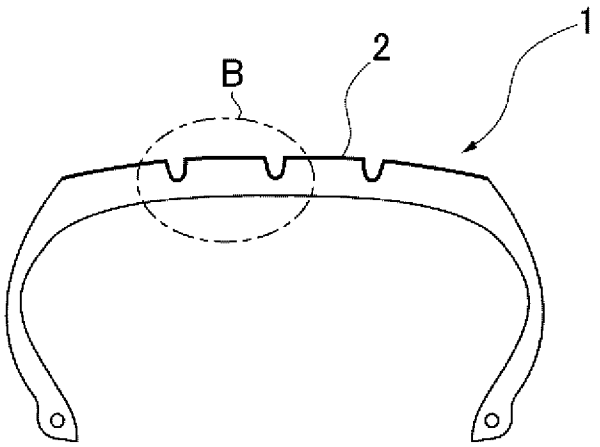
[図1]

FIG.1

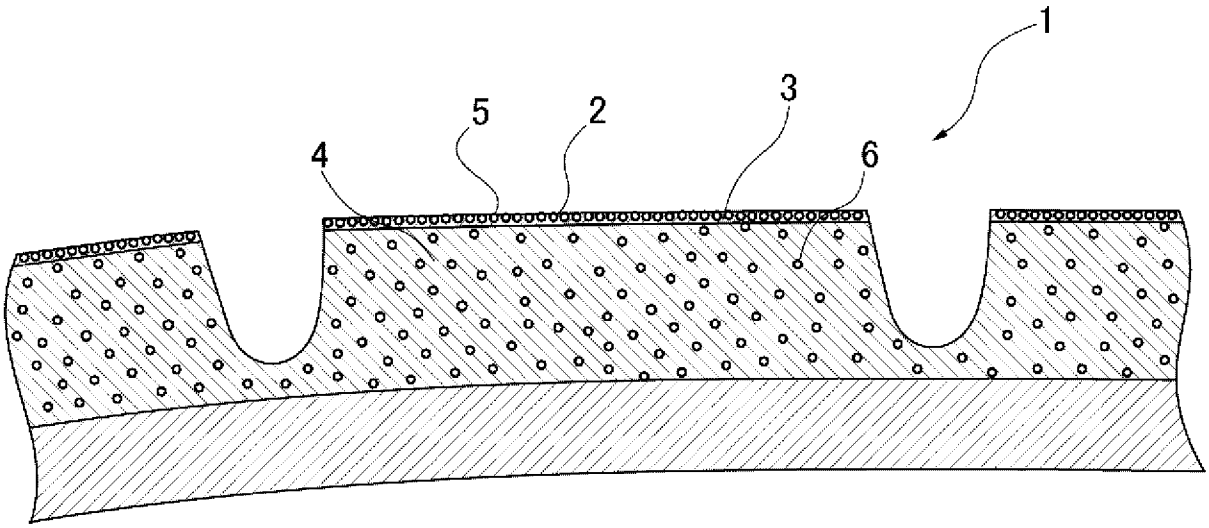


[図2]

(a)

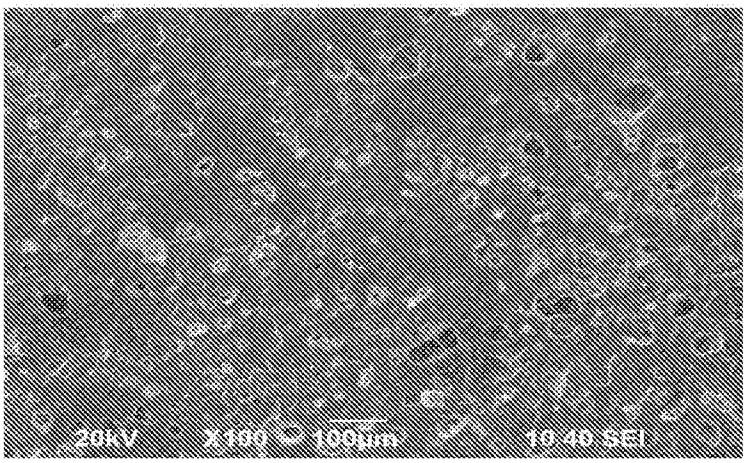



(b)



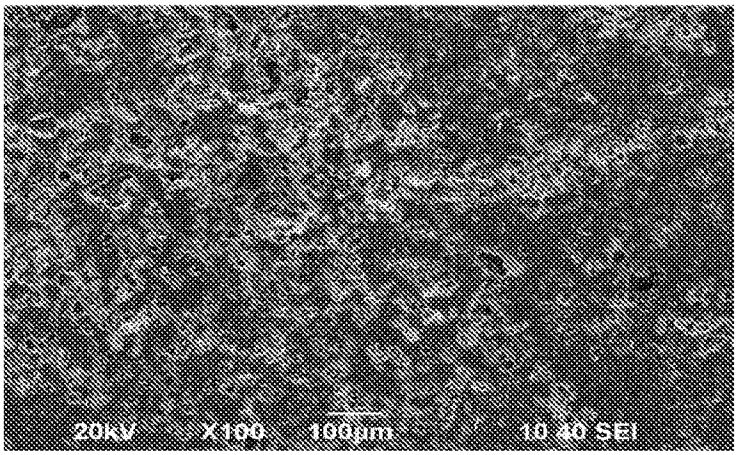

[図3]

FIG.3



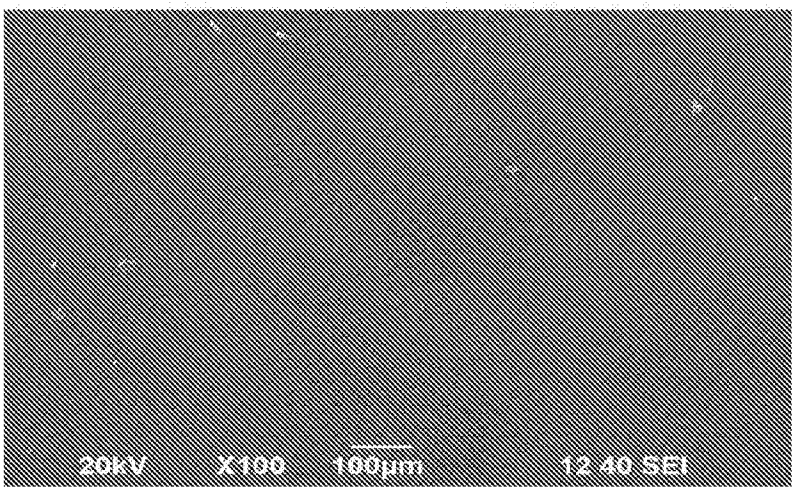
[図4]

FIG.4




[図5]

FIG.5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/082406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*B60C11/00*(2006.01)i

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)
B60C11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO 2011/086061 A1 (SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN), 21 July 2011 (21.07.2011), & JP 2013-517356 A & EP 2526145 A1 & FR 2955328 A1 | 1-19 |
| A | JP 2007-131084 A (Bridgestone Corp.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims 1 to 16; fig. 1 (Family: none) | 1-19 |
| A | JP 2011-509320 A (Societe de Technologie Michelin), 24 March 2011 (24.03.2011), entire text & US 2011/0039976 A1 & EP 2227504 A1 & WO 2009/083160 A1 & FR 2925914 A1 | 1-19 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 20 February, 2014 (20.02.14) | 04 March, 2014 (04.03.14) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office<br>Facsimile No. | Authorized officer<br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2013/082406

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 101134/1990(Laid-open No. 057403/1992) (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 18 May 1992 (18.05.1992), page 1, lines 5 to 8; figures (Family: none) | 1-19 |
| A | JP 2004-082967 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 18 March 2004 (18.03.2004), claim 1; fig. 1 (Family: none) | 1-19 |
| A | JP 2009-256540 A (Bridgestone Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims 1 to 5; paragraph [0019] (Family: none) | 1-19 |
| A | JP 2002-012005 A (Bridgestone Corp.), 15 January 2002 (15.01.2002), paragraphs [0003] to [0004] (Family: none) | 1-19 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８２４０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B60C11/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B60C11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１４年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１４年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１４年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | WO 2011/086061 A1 (SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN) 2011.07.21, & JP 2013-517356 A & EP 2526145 A1 & FR 2955328 A1 | １－１９ |
| A | JP 2007-131084 A（株式会社ブリヂストン）2007.05.31, 請求項１－１６及び図１（ファミリーなし） | １－１９ |
| A | JP 2011-509320 A（ソシエテ　ド　テクノロジー　ミシュラン）2011.03.24, 全文 & US 2011/0039976 A1 & EP 2227504 A1 & WO 2009/083160 A1 & FR 2925914 A1 | １－１９ |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２０．０２．２０１４ | ０４．０３．２０１４ |

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）

郵便番号１００－８９１５

東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　３Ｗ　９６２７

倉田　和博

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３６８

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| Ａ | 日本国実用新案登録出願 2-101134 号(日本国実用新案登録出願公開 4-057403 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（東洋ゴム工業株式会社）1992.05.18,<br>第１頁第５－８行及び図（ファミリーなし） | １－１９ |
| Ａ | JP 2004-082967 A（横浜ゴム株式会社）2004.03.18,<br>請求項１及び図１（ファミリーなし） | １－１９ |
| Ａ | JP 2009-256540 A（株式会社ブリヂストン）2009.11.05,<br>請求項１－５、段落００１９（ファミリーなし） | １－１９ |
| Ａ | JP 2002-012005 A（株式会社ブリヂストン）2002.01.15,<br>段落０００３－０００４（ファミリーなし） | １－１９ |