

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5450091号
(P5450091)

(45) 発行日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(24) 登録日 平成26年1月10日 (2014. 1. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 9/00 (2006. 01)

C O 8 L 9/00

C O 8 K 3/04 (2006. 01)

C O 8 K 3/04

C O 8 K 3/36 (2006. 01)

C O 8 K 3/36

C O 8 J 3/20 (2006. 01)

C O 8 J 3/20

C E Q B

C O 8 K 3/30 (2006. 01)

C O 8 K 3/30

請求項の数 11 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-543424 (P2009-543424)
 (86) (22) 出願日 平成19年12月6日 (2007. 12. 6)
 (65) 公表番号 特表2010-514868 (P2010-514868A)
 (43) 公表日 平成22年5月6日 (2010. 5. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/063397
 (87) 国際公開番号 W02008/080751
 (87) 国際公開日 平成20年7月10日 (2008. 7. 10)
 審査請求日 平成22年12月6日 (2010. 12. 6)
 (31) 優先権主張番号 06/11509
 (32) 優先日 平成18年12月27日 (2006. 12. 27)
 (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 ルシエルシュ エ テクニー
 ク ソシエテ アノニム
 スイス ツューハー 1763 グランジュ
 パコ ルート ルイ ブレイウ 10
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キサンタンガム粉末を含有する組成物を有するタイヤトレッド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、一つのジエンエラストマー、一つの補強用充填剤及び一つの加硫系をベースとする組成物を有するタイヤトレッドであって、組成物がキサンタンガム粉末をエラストマー100部に対して15～40質量部（以下、pce）の割合で含むことを特徴とする、前記トレッド。

【請求項 2】

組成物に含まれるキサンタンガム粉末の割合が、15～30pceである、請求項1に記載のトレッド。

【請求項 3】

キサンタンガム粉末の構成粒子のサイズが、10～500 μmである、請求項1に記載のトレッド。

【請求項 4】

ジエンエラストマーが、主に50pceを超えるイソプレンエラストマーである、請求項1に記載のトレッド。

【請求項 5】

補強用充填剤が、主にカーボンブラックを含む、請求項1に記載のトレッド。

【請求項 6】

補強用充填剤が、主にシリカを含む、請求項1に記載のトレッド。

【請求項 7】

10

20

補強用充填剤が、カーボンブラックとシリカのブレンドを含む、請求項1に記載のトレッド。

【請求項 8】

少なくとも、一つのジエンエラストマー、一つの補強用充填剤及び一つの加硫系をベースとするトレッド用ゴム組成物を得る方法であって、

加硫系を除く組成物の成分を熱機械的に混練する第一相を有し、

組成物がキサンタンガム粉末を15～40pceの割合で含み、且つ

キサンタンガム粉末が第一混練相の間に組み込まれることを特徴とする、前記方法。

【請求項 9】

第一相が、二つの段階：キサンタンガム粉末を除く、組成物の合わせた成分を混練する第一段階とキサンタンガム粉末が組み込まれる第二段階で行われる、請求項8に記載の方法。

10

【請求項 10】

請求項1に記載のトレッドを備えるタイヤ。

【請求項 11】

請求項1に記載のトレッドを備えるウインタータイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物、より詳細には“ウインター”タイヤ、即ち、ウェット路面又は雪もしくは溶けかかった氷で覆われた、即ち、-10～0、好ましくは-5～0の温度の路面に特に有効であるタイヤのトレッドに使用し得るゴム組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

雪或いは氷で覆われた路面にさえも良好なタイヤグリップを得ることを可能にする異なる解決法が存在する。従って、スタッドタイヤは、これらの基準を満たし且つ氷上の滑りに効果的に抵抗することを可能にする；しかしながら、それ自体舗装している路面に対する非常に強い摩耗作用は、徐々に禁止される結果になっている。

従って、製造業者は、タイヤトレッドのゴム組成物自体を変更することからなる他の種類の解決法を探してきた。

30

ある解決法は、例えば、トレッドの成分のゴム混合物に水溶性粉末を組み込むことからなる。このような粉末は、雪或いは溶けた氷と接触したときに溶解し、このことは、一方では、路面へのトレッドの“付着”を改善できる多孔性のタイヤトレッドの表面で生じ、他方では、タイヤと路面との間に生成される液体膜の放出のためのチャンネルとして作用する溝を生じることを可能にする。

このように、特許公報JP-3-159803には、ゴム組成物が、粒径が20～600μmで且つ0における溶解度が水100ml当たり少なくとも5gで、その溶解度は数十秒間混合する際に得られる、3～25pce(pceはエラストマー100部当たりの質量部を意味する)の多糖粉末、例えば、カルボキシメチルセルロースナトリウム粉末、又はビニルアルコール粉末を含む、タイヤトレッドが記載されている。

40

同様に、特許公報EP0 940 435には、粒径が10～100μmで且つ0における溶解度が非常に短い混合時間、即ち、1分程度の時間、水200ml当たり1gの1～25pceの変性ポリビニルアルコールを含むトレッド用ゴム組成物が記載されている。

最後に、特許公報JP2002211203には、粒径が20μm以上で且つ3分間混合した後に得られた溶解度が10における水100ml中1gである、3～40pceのデンプン粉末を含むトレッド用ゴム組成物が記載されている。

これらのすべての例において、ゴム組成物に用いられる粉末の非常に低い温度で且つ非常に短時間での溶解度が、製造されるトレッドの満足な操作の重要な要因であることは明らかである。これは、粉末がタイヤの使用条件下に可溶性でない場合には、接着剤層がト

50

レッドの表面でもはや形成されず、その結果として滑り抵抗が不利益に影響を受けることが上述の文書に明記されているからである。残念なことに、グリップに関するこの良好な性能は、摩耗抵抗に関して非常に悪い結果が伴い、これは、ゴム特性、例えば、剛性、伸び、引張強さの特性の低下、及びヒステリシス損失によってモニタすることができ、これによって、これらの解決法を工業的に使えなくしている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

驚くべきことに、出願人らは、(1分程度の)非常に短時間で且つ(0°程度の)非常に低温で水に不溶である特定の多糖粉末をトレッドの構成ゴム組成物に導入すると、このようなタイヤの産業使用に対して禁止作用を有するこの変性に伴う磨耗抵抗のわずかな低下もなく、滑り抵抗及び着雪或いは凍結路面のグリップに関してタイヤの挙動を改善することを可能にすることを発見した。

10

以下において、タイヤトレッドは、路面と接触している完全なトレッド或いは、特にいくつかの層から構成される場合には、完全なトレッドの一部を示すものである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

従って、本発明は、少なくとも一つのジエンエラストマー、一つの補強用充填剤及び一つの加硫系に基づくゴム組成物を有するタイヤトレッドであって、組成物がキサンタンガム粉末を10~40pce、好ましくは15~30pceの割合で含むことを特徴とする、前記タイヤトレッドに関する。

20

より詳細には、キサンタンガム粉末の粒径は、10~500 µm、好ましくは50~300 µmである。

【0005】

本発明の一つの特徴によれば、キサンタンガム粉末は、一つ以上の他の多糖粉末と、特にグアーガム粉末とのブレンドとして用いられる。

有利には、ジエンエラストマーは、主に、50pceを超える、イソブレンエラストマーである。

【0006】

本発明の一実施例によれば、補強用充填剤は、主に、カーボンブラックを含む。

30

他の実施態様によれば、補強用充填剤は、主に、シリカを含むか或いはカーボンブラックとシリカのブレンドを含む。

【0007】

本発明の他の内容は、加硫系を除く組成物の成分を熱機械的に混練する第一相を含む、少なくとも一つのジエンエラストマー、一つの補強用充填剤及び一つの加硫系に基づくトレッド用ゴム組成物を得る方法であって、組成物がキサンタンガム粉末を10~40pce、好ましくは10~30pceの割合で含み、且つキサンタンガム粉末が第一混練相の間に組み込まれることを特徴とする、前記方法である。

好ましくは、方法の第一相は、二つの段階：キサンタンガム粉末を除く組成物の合わせた成分を混練する第一段階とキサンタンガム粉末が組み込まれる第二段階で行われる。

40

【0008】

本発明の一実施態様によれば、第一混練相の第一段階は、110 ~ 190 °C、好ましくは130 ~ 180 °Cの温度で行われ；第一混練相の第二段階は、130 °C以下の温度で、第一段階の終わりに、好ましくは100 °C以下の温度に冷却した後に行われる。

有利には、方法の第二相は、60 ~ 100 °Cの温度で行われる。

【0009】

本発明の内容は、更に、ゴム組成物が少なくとも一つのジエンエラストマー、一つの補強用充填剤及び一つの加硫系に基づくトレッドを備えるタイヤであって、組成物がキサンタンガム粉末を10~40pceの割合で含むことを特徴とする、前記タイヤ、特にこのようなトレッドを備えるウインタータイヤである。

50

本発明の内容は、更に、本発明のトレッドを含む、“大型”車(即ち、地下鉄、バス、道路輸送大型車(大型トラック、トラクタ、トレーラ)又はオフロード車)、飛行機、地ならし機、農業用大型車又はハンドリング車を装備することを意図したタイヤである。

最後に、発明の内容は、本発明のトレッドを備える乗用車を装備することを意図したタイヤである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

当業者は、通常、水に分散して、非常に粘性のあるゲルを生じるか或いは溶液を生じるいかなる多糖類或いはその誘導体も“多糖類樹脂”で表す。

キサンタンガムは、多糖類樹脂の中に含まれる；これは、水に不溶である増粘剤やゲル化剤と“みなされる”食物繊維を含んでいる；特に、これらは、水との接触時にゲルを形成する。

【0011】

本発明のゴム組成物は、以下の成分：少なくとも一つのジエンエラストマー、一つの補強用充填剤及び一つの架橋系に基づく。

【0012】

表現“に基づく組成物”は、用いられる種々のベース成分の混合物及び/又はその場反応生成物を含む組成物を意味するとして理解されるべきであり、これらの成分の一部は、少なくとも部分的に、組成物の種々の製造相の間に或いは続いての加硫の間に、反応することができ更に/又は互いに反応することを意図するものである。

“ジエン”エラストマー又はゴムは、既知のように、少なくとも部分的には(即ち、ホモポリマー又はコポリマー)ジエンモノマー(モノマーは二つの共役又は非共役炭素-炭素二重結合を有する)から得られるエラストマーを意味すると理解される。

【0013】

一般に、“ほとんど不飽和の”ジエンエラストマーは、少なくとも部分的には15%(モル%)を超えるレベルのジエン由来(共役ジエン)単位を有する共役ジエンモノマーから得られるジエンエラストマーを意味するところでは理解される。

従って、例えば、ブチルゴム又はEPDM(エチレン/プロピレン/ジエンターポリマー)型のジエンとオレフィンのコポリマーのようなジエンエラストマーは、前の定義には入らず、特に“ほとんど飽和の”ジエンエラストマー(低レベル又は非常に低レベルのジエン由来単位、常に15%未満)として記載され得る。

“ほとんど不飽和の”ジエンエラストマーの種類において、“高度に不飽和の”ジエンエラストマーは、特に、50%を超えるレベルのジエン由来(共役ジエン)単位を有するジエンエラストマーを意味すると理解される。

【0014】

これらの定義を考えれば、本発明の組成物に用いることができるほとんど不飽和のジエンエラストマーは、特に、以下を意味すると理解される：

- 炭素原子4~12個を有する共役ジエンモノマーの重合によって得られるあらゆるホモポリマー；
- 一つ以上の共役ジエンと互いに又は炭素原子8~20個を有する一つ以上のビニル芳香族化合物との共重合によって得られるあらゆるコポリマー。

【0015】

以下は、特に共役ジエンとして適切である：1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジ(C₁~C₅アルキル)-1,3-ブタジエン、例えば、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエン又は2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエン、アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン又は2,4-ヘキサジエン。

以下は、例えば、ビニル芳香族化合物として適切である：スチレン、オルト-、メタ-又はパラ-メチルスチレン、“ビニルトルエン”市販の混合物、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、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼン又はビニ

10

20

30

40

50

ルナフタレン。

【0016】

コポリマーは、質量で99%~20%のジエン単位と質量で1%~80%のビニル芳香族単位を含むことができる。エラストマーは、用いられる重合条件、特に、変更剤及び/又はランダム化剤及び変更剤及び/又はランダム化剤の使用量に依るあらゆるミクロ構造を有することができる。エラストマーは、例えば、ブロック、ランダム、連続又はミクロ連続ブロックであることができ、分散して或いは溶解して調製することができる；これらは、カップリングされ更に/又は星型分岐され、更にカップリング剤及び/又は星型分岐剤又は官能基化剤で官能基化され得る。

【0017】

10

以下が、好ましくは適切である：ポリブタジエン、特に、1,2単位の含量が4%~80%のもの又はシス-1,4単位の含量が80%を超えるもの、ポリイソプレン、ブタジエン/スチレンコポリマー、特に、スチレン含量が質量で5%~50%、特に20%~40%、ブタジエン部分の1,2-結合の含量が4%~65%及びトランス-1,4-結合の含量が20%~80%のもの、ブタジエン/イソプレンコポリマー、特に、イソプレン含量が5%~90%でガラス転移温度(Tg)が-40~-80であるもの、又はイソプレン/スチレンコポリマー、特に、スチレン含量が5%~50%でTgが-25~-50であるもの。

【0018】

ブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマーの場合には、スチレン含量が質量で5%~50%、特に10%~40%で、イソプレン含量が質量で15%~60%、特に20%~50%で、ブタジエン含量が質量で5%~50%、特に20%~40%で、ブタジエン部分の1,2-単位の含量が4%~85%で、ブタジエン部分のトランス-1,4単位の含量が6%~80%で、イソプレン部分の1,2単位と3,4単位の含量が5%~70%で、イソプレン部分のトランス-1,4単位の含量が10%~50%で、より一般的には、いかなるブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマーのTgも-20~-70であるものが特に適切である。

20

【0019】

特に好ましくは、本発明の組成物のジエンエラストマーは、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)又は天然ゴム(NR)、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、ブタジエン/イソプレンコポリマー(BIR)、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)、ブタジエン/アクリロニトリルコポリマー(NBR)、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)、ブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマー(SBIR)、ブタジエン/スチレン/アクリロニトリルコポリマー(NSBR)又はこれらの化合物の二つ以上の混合物からなる高度に不飽和のジエンエラストマーの群より選ばれる。

30

【0020】

他の好ましい実施態様によれば、ジエンエラストマーは、主に(50pceを超える)イソプレンエラストマーである。これは、特に、本発明の組成物が、タイヤにおいて、ある種のトレッド(例えば、産業車両の場合)のゴムマトリックスを構成することが意図される場合の例である。

【0021】

“イソプレンエラストマー”は、既知のように、イソプレンホモポリマー又はコポリマー、言い換えれば、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、イソプレンの種々のコポリマー及びこれらのエラストマーの混合物からなる群より選ばれるジエンエラストマーを意味すると理解される。イソプレンコポリマーの中で、イソブテン/イソプレンコポリマー(ブチルゴム-IIR)、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)又はイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)が特に挙げられる。このイソプレンエラストマーは、天然ゴム又は合成シス-1,4-ポリイソプレンであり；これらの合成ポリイソプレンの中で、シス-1,4結合のレベル(モル%)が、好ましくは90%を超える、より好ましくは98%を超えるポリイソプレンが使われる。

40

【0022】

しかし、このようなジエン重合体は、単独で或いはタイヤに慣用的に用いられる他のエ

50

ラストマー、例えば、ほとんど飽和のジエンエラストマー、例えば、下記のものとのブレンドとして使用し得る、

- エチレンと炭素原子3~6個を有するオレフィンと炭素原子6~12個を有する非共役ジエンモノマーとの共重合によって得られる三元コポリマー、例えば、エチレンとプロピレンと上述のタイプの非共役ジエンモノマー、例えば、特に1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン又はジシクロペンタジエンから得られるエラストマー、
- イソブテンとイソプレンのコポリマー(ブチルゴム又はIIR)、この種のコポリマーのハロゲン化、特に塩素化又は臭素化(BIIR)の変形例、
- 又はイソブテンとパラメチルスチレンのコポリマー、この種のコポリマーのハロゲン化、特に塩素化又は臭素化(BIMS)の変形例。

10

【0023】

補強用充填剤として、カーボンブラック又はシリカ又は他の補強用充填剤を単独で或いは互いのブレンドとして使われてもよい。

特に、すべてのカーボンブラック、特に、タイヤにおいて、特にタイヤトレッドにおいて、慣用的に用いられるHAF、ISAF又はSAFタイプのブラックが、カーボンブラックとして適切である。このようなブラックの限定されない例として、N115、N134、N234、N330、N339、N347又はN375ブラックを挙げることができる。

【0024】

シリカの場合には、特に本発明が転がり抵抗の小さいタイヤの製造に使われる場合、好ましくは高分散性沈降シリカが使われる；このような好ましい高分散性シリカの限定されない例として、Degussa製のUltrasil 7000及びUltrasil 7005シリカ、Rhodia製のZeosil 1165MP、1135MP及び1115MPシリカ、PPG製のHi-Sil EZ150Gシリカ、Huber製のZeopol 8715、8745及び8755シリカ又は処理した沈降シリカ、例えば、上述の出願EP A 0 735 088に記載されているアルミニウムで“ドーブされた”シリカを挙げることができる。

20

【0025】

適当な加硫系は、好ましくは、硫黄や第一加硫促進剤、特にスルホンアミドタイプの促進剤に基づくものである。このベース加硫系に種々の既知の加硫活性化剤又は第二促進剤、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)等が追加される。本発明がタイヤトレッドに適用される場合、硫黄は、好ましくは0.5~10pce、好ましくは0.5~5.0pce、例えば、0.5~3.0pceのレベルで用いられる。特に本発明がタイヤトレッドに適用される場合、第一加硫促進剤は、好ましくは0.5~10pce、より好ましくは0.5~5.0pceのレベルで用いられる。

30

【0026】

本発明が“生の”状態(即ち、加硫前)と“加硫”或いは加硫状態(即ち、架橋或いは加硫後)双方での上記ゴム組成物に関することは明らかである。

当然、本発明の組成物は、単独で或いはタイヤの製造に使用し得る他のいかなるゴム組成物とのブレンドとしても(即ち、混合物としても)使用し得る。本発明のゴム組成物は、タイヤの製造に意図されたエラストマー組成物に一般に用いられる通常の添加剤のすべて或いは一部、例えば、出願WO 02/10269(又はUS2003/0212185)に記載されるように、例えば、可塑剤又は天然の芳香族か非芳香族の増量油、顔料、保護物質、例えば、抗オゾンワックス、化学オゾン化防止剤、抗酸化剤、抗疲労剤、強化用樹脂、メチレン受容体(例えば、フェノールノボラック樹脂)又はメチレン供与体(例えば、HMT又はH3M)を含むこともできる。

40

【0027】

以下の実施例は、本発明を具体的に説明するものであり、これらに限定されない。

実施例において、ゴム組成物は、以下に示されるように加硫後に確認する。

- ヒステリシス損失:

P60°を示すこれらの損失を、60°においてパーセントで測定する。測定される損失のひずみは、35%である。

- 引張強さ及び破断時の伸び:

50

引張強さ(MPa)と破断時の伸び(%)を、60 で測定する。

【0028】

- 動的特性:

動的特性 G^* と $\tan(\)_{\max}$ を、ASTM D 5992 96規格に準じて、粘度アナライザ(Metravib VA4000)により測定する。ASTM D 1349 99規格に準じて標準温度条件下、10Hzの周波数で簡単な交互正弦剪断応力に供した、加硫された組成物(2mmの厚さをもち78.5mm²の断面をもつ円筒形の試験片)の試料の応答を記録する。ピーク間ひずみ振幅湾曲は、0.1%から50%まで(外向きのサイクル)、その後50%から1%まで(リターンサイクル)行われる。使われる結果は、複素動的せん断弾性率(G^*)と損失係数、 $\tan(\)$ である。観測される $\tan(\)$ の最大値 $\tan(\)_{\max}$ は、リターンサイクルに対して示される。

10

【0029】

以下の実施例において、ゴム組成物を次のように調製した。

当業者に周知の二つの連続調製相を用いて適切なミキサーにおいて組成物を調製する: 高温、110 ~ 190 、好ましくは130 ~ 180 の最高温度(T_{\max} を示す)まで温度における第一熱機械的作業又は混練相(“非生産”相としてしばしば記載される)、続いて低温、典型的には110 未満、例えば、60 ~ 100 の温度における第二機械的作業相(“生産”相としてしばしば記載される)、架橋又は加硫系が組み込まれる仕上げ相; このような相は、例えば、上述の出願EP A 0 501 227、EP A 0 735 088、EP A 0 810 258、WO 00/05300 又はWO 00/05301に記載されている。

【0030】

20

本発明の方法において、第一(非生産)相は、二つの熱機械的段階で行われる。第一段階の間に、加硫系を除く、すべての必要なベース成分、選択的な追加被覆剤又は処理助剤及び他の種々の添加剤を適切なミキサー、例えば、正常な内部ミキサーに導入する。この第一段階は、110 ~ 190 、好ましくは130 ~ 180 の温度で行う。熱機械的作業の第二段階は、多糖粉末を導入するために、また、組成物を追加の熱処理に供するために、特にエラストマーマトリックスにおいて、補強用充填剤の分散を改善するために、中間冷却(好ましくは100 未満の冷却温度)後、この内部ミキサーにおいて行う。この非生産相における混練の全持続時間は、ポリマーのいかなる損傷も避けるために、好ましくは130 以下の温度で2~10分間である。

【0031】

30

このようにして得た混合物を冷却した後、加硫系を低温で、一般に外部ミキサー、例えば、オープンミル内に組み込み; その後、合わせた混合物を数分間、例えば、5~15分間混合する(生産相)。

このようにして得られた最終組成物を、続いて、特に研究室評価のために、例えば、シート或いはブランクの形に、カレンダー仕上され、或いは押出され、例えば、半製品、例えば、トレッドの製造に用いられるゴムプロファイル要素を形成する。

加硫(vulcanization又はcuring)は、加圧下、一般に130 ~ 200 の温度で変化させることができる充分な時間、例えば、5~90分間既知の方法で行い、特に、加硫温度、選ばれる加硫系、考慮中の組成物の加硫速度論又はタイヤのサイズに左右される。

【実施例】

40

【0032】

実施例1

本実施例の目的は、-5 ~ 0 の温度については、タイヤの氷上の出発状況における対照トレッドと比較して本発明のトレッドの優位性を示すことである。

対照トレッドは、対照組成物A1から製造され、本発明のトレッドは、本発明の、即ち、本発明に対応する割合と粒径のキサンタンガム粉末を含む組成物A2から製造されている。

組成物A1とA2は、同一のベース製剤Aを有する。

【0033】

このベース製剤Aは、次の通りである:

NR(1)

80

50

BR(2)	20
カーボンブラックN234	53
パラフィン	1
抗酸化剤(3)	3
ステアリン酸	2
ZnO	3
硫黄	1.1
促進剤(4)	1.1

(1) NR: 天然ゴム(解膠)

(2) BR: 4.3%の1,2-; 2.7%のトランス-1,4-; 93%のシス-1,4-($T_g = -106$)を有するポリブタジエン 10

(3) 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(6-PPD)

(4) 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)

組成物A1及びA2の個々の特性を以下の表1に示す。

【0034】

表1

組成物No.	A1	A2
キサンタンガム(5)	-	20

(5) キサンタンガム: Rhodopol 23、Rhodia(粒径:106 μm) 20

【0035】

組成物の調製

組成物A1は、低温で外部ミキサーに導入される(ミキサーの構成要素であるローラーは約30 である)、加硫剤(硫黄及び促進剤)を除く、成分のすべてを内部ミキサーに導入して製造する。

組成物A2は、キサンタンガムを除く、成分を内部ミキサーに非生産相の第一段階の間に導入することによる、本発明の方法に従って製造し、前記キサンタンガムは、多糖粉末に損傷を与えないように130 以下の温度で内部ミキサーに第二段階の間に導入される。引き続き、加硫系を外部ミキサーに第二の“生産”相の間に導入する。

組成物A1及びA2に対応するトレッドは、引き続き、説明における上記の方法に従って製造する。 30

【0036】

試験

始動試験を“Scania SV81”トラック及び制動試験を“SV79 TDH”トラックの7.5×22.5ホイールに取り付けた寸法11R22.5 XDW“ICE GRIP”をもつタイヤについて試験を行った。

以下のようにして測定を行った:

- 始動については: 始動後第一の2秒間に走行する距離を測定し、始動は、遠隔で設定された一定のエンジン速度及びエンジントルクの突然の適用とこのトルクの維持により行われる。 40

空荷時の車両と積載時の車両、即ち、定格負荷の測定を行う。

- 制動については: ABS制動による30km/hの整定回転数からトラックの停止距離。

得られた結果を以下の表2に示す。

【0037】

表2

トレッドが組成物No. を有するタイヤ	A1	A2
始動、氷、-5℃～0℃、空荷時	100	108
始動、氷、-5℃～0℃、積載時	100	105
始動、雪、空荷時	100	120

【 0 0 3 8 】

本発明のトレッド組成物A2に対応するタイヤが凍結路面上のタイヤのグリップを著しく改善することを可能にすることは明確に明らかである。

10

【 0 0 3 9 】

実施例2

本実施例の目的は、当該技術の上述の状態によるトレッド組成物のそれらを有する、即ち、水溶性粉末、例えば、カルボキシメチルセルロース又はポリビニルアルコール、PVAを含む本発明のいくつかのゴム組成物の剛性、引張強さ、破断時の伸び等を比較することである。

組成物は、A2について実施例1に記載される手順に従って製造し、A2は、実施例1における同じ名前の組成物と同一である。

【 0 0 4 0 】

A2、E(PVA)及びF(Carbo)を示す組成物はすべて、実施例1に指定されるベース製剤Aを有する；これらは、以下の通りキサンタンガム或いは水溶性粉末のそれらの含量が互いに異なる：

20

- A2は、20pceのキサンタンガム、Rhodopol 23、Rhodiaを含む(粒径：106 μ m)
- E(PVA)：AldrichからMowiol 4-88の名前で販売されている20pceのPVA、PVA 86.7-88.7mol% 加水分解、重合度630、20 における4%/H₂Oの粘度3-5 mPa.s(粒径：500 μ m)
- F(Carbo)：溶液の粘度700-1500 mPa.s(1%/H₂O、25)及び置換度0.7-0.85(粒径：89 μ m)を特徴とする、Fluka(No. 21903)に由来する20pceのカルボキシメチルセルロース、ナトリウム塩。

表3は、150 で25分間加硫後に測定した特性を示す。

【 0 0 4 1 】

30

表3

組成物No.	A2	E(PVA)	F(Carbo)
破断時の伸び(%)	488	339.6	404.4
引張強さ(MPa)	16	9.9	13.9
G*	1.77	1.96	1.92
Tan(δ) _{max}	0.195	0.214	0.212

【 0 0 4 2 】

40

ポリビニルアルコール、E(PVA)、又はカルボキシメチルセルロース、F(Carbo)を含む混合物より物質のヒステリシスに対して主な損傷影響を受けずに本発明の組成物A2が機械的補強の非常に良好な妥協を示すことがわかる。

従って、本実施例は、従来技術に記載される組成物と比較して本発明の組成物のゴム特性の改善、その結果として従来技術のこれらの組成物と比較して本発明の組成物の摩耗抵抗の改善を我々が示すことを可能にする。実際は、それは、正確には、説明の始めに述べたように、これらを工業的に使えなくした従来技術の組成物の摩耗抵抗のこの低下のことである。

【 0 0 4 3 】

実施例3

50

実施例1と同じく、本実施例の目的は、多糖粉末又は水溶性粉末を含まない対照ジエントレッド組成物の異なるゴム特性と本発明の、即ち、キサンタンガム粉末を含むトレッド組成物とを比較することである。ベース製剤Bによる二つの組成物は、実施例1と異なる天然ゴムと合成ゴムのブレンドを示す。

【 0 0 4 4 】

このベース製剤Bは、以下の通りである：

NR(1)	40	
BR(2)	60	
シリカ(3)	80	
カーボンブラックN234	5	10
芳香油	65	
アンチオゾンワックス	1.5	
カップリング剤(4)	5	
抗酸化剤(5)	2	
ステアリン酸	1	
ZnO	1.5	
DPG(6)	1.5	
硫黄	2	
促進剤(7)	1.5	

(1) NR:天然ゴム(解膠)

20

(2) BR: 4.3%の1,2-; 2.7%のトランス-1,4-; 93%のシス-1,4-($T_g = -106$)を有するポリブタジエン

(3) Rhodia製シリカ “Zeosil 1165Mp”、タイプ “HDS”

(4) カップリング剤: TESPT(Degussa製 “Si69”)

(5) 抗酸化剤: 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(6-PPD)

(6) DPG: ジフェニルグアニジン(Flexys製Perkacit DPG)

(7) 促進剤: 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)

組成物B1及びB2の個々の特性を以下の表4に示す：

【 0 0 4 5 】

表4

30

組成物No.	B1	B2
キサンタンガム(8)	-	20

(8) キサンタンガム: Rhodopol 23、Rhodia

【 0 0 4 6 】

方法の第一混練相(“非生産”相)は、混合容器内で行う。主な成分(エラストマー、シリカ、油及び化学添加剤)をその中に導入する。

オープンミルで行われる方法(“生産”相)の仕上げ相において加硫系を導入する。

表5は、150 で40分間加硫した後に測定した特性を示す。

【 0 0 4 7 】

40

表5

組成物No.	B1	B2
破断時の伸び(%)	700	600
引張強さ(MPa)	17	12
P60°	21	19

【 0 0 4 8 】

キサンタンガムを含む本発明の組成物B2が対照組成物と比較して低下した破断時の伸びと引張強さについてのゴム特性を有することがわかる；しかしながら、この低下は、当業

50

者には禁止するものではない。更にまた、ヒステリシス損失の低下は対照組成物B1と比較してB2が非常に驚くほど認められ、これはタイヤトレッド適用における転がり抵抗の改善を意味する。

従って、一方では、本発明の組成物にキサンタンガムを導入することによる破断時の伸びと引張強さについてゴム特性の予見できる低下は、当業者に許容され得るままであり、一方では、ヒステリシス特性に関して改善が認められる。

【0049】

実施例4

本実施例の目的は、説明において、詳細に記載した方法に従って製造したトレッドの-5～0の温度によるタイヤの氷上の始動状況における対照トレッドと前の実施例3と同一である、対照ゴム組成物B1と本発明のゴム組成物B2とを比較して本発明のトレッドの優位性を証明することである。

これらの組成物B1及びB2を、アンチロックブレーキシステム(ABS)及び牽引性制御系(TCS)を有する“Toyota Pronar”車に取り付けられる“Michelin X Ice”ブランドの205/55R16の寸法をもつタイヤトレッドの製造に用いた。

走行試験は、氷上で行い、その間に異なる種類の凍結した走路と温度条件を試験した。

【0050】

制動試験：

縦制動(20から5km/hに減速するために走行した距離)後に得られる結果を、対照タイヤのブレーキ距離に関して割出す。制動試験は、保護された氷の走路上で行う。

“試験”タイヤの制動性能指数は、下記の式によって得られる： $PI_{制動} = (\text{対照のブレーキ距離} / \text{試験タイヤのブレーキ距離}) \times 100$ 。

【0051】

始動試験：

始動試験(自動牽引制御系)後に得られる結果は、TCE系の制御下に最大エンジン速度で5から20km/hに加速するために必要な時間に対応する。

氷加速試験は、覆われた走路上で行う。

“試験”タイヤの始動の性能指数は、下記の式によって、得られる：

$PI_{始動} = (\text{対照の始動時間} / \text{試験タイヤの始動時間}) \times 100$ 。

得られた結果を下記の表6に示す：

【0052】

表6

トレッドが組成物No. を有するタイヤ	B1	B2
制動、氷(-3℃)	100	111
制動、氷(-8℃)	100	104
始動、氷(-3℃)	100	103
始動、氷(-8℃)	100	105

【0053】

本発明のトレッド組成物B2に対応するタイヤが凍結路面上のタイヤのグリップを著しく改善することを可能にすることは明確に明らかである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 8 K	3/06	(2006.01)	C 0 8 K	3/06	
C 0 8 L	5/00	(2006.01)	C 0 8 L	5/00	
B 6 0 C	1/00	(2006.01)	B 6 0 C	1/00	A
B 2 9 B	7/88	(2006.01)	B 2 9 B	7/88	

(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 イドロ ジャン - デニ

フランス エフ - 6 3 4 0 0 シャマリエール リュー シャトーブリアン 1 5

(72)発明者 パガノ サルヴァトーレ

群馬県太田市高林西町 3 8 2 - 1 4 ミシュランオカモトタイヤ株式会社内

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 1 1 2 0 3 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 2 0 6 8 3 7 (J P , A)

特開平 0 3 - 1 5 9 8 0 3 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 2 2 5 4 4 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4