

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】令和 1 年 7 月 11 日 (2019.7.11)

【公表番号】特表 2018-526476 (P2018-526476A)

【公表日】平成 30 年 9 月 13 日 (2018.9.13)

【年通号数】公開・登録公報 2018-035

【出願番号】特願 2017-565736 (P2017-565736)

【国際特許分類】

C 0 8 L 9/06 (2006.01)

C 0 8 L 53/02 (2006.01)

C 0 8 L 71/12 (2006.01)

C 0 8 K 3/36 (2006.01)

C 0 8 K 3/04 (2006.01)

B 6 0 C 1/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 L 9/06

C 0 8 L 53/02

C 0 8 L 71/12

C 0 8 K 3/36

C 0 8 K 3/04

B 6 0 C 1/00 A

【手続補正書】

【提出日】令和 1 年 6 月 7 日 (2019.6.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トレッド、クラウン補強材を含むクラウン、2枚の側壁、2本のビード、これら2本のビードに固定され且つ一方の側壁から他方の側壁まで延びているカーカス補強材を含むタイヤであって、前記トレッドが、少なくとも下記の成分：

35phr (エラストマー100質量部当りの質量部)と99phrの間の含有量のジエンエラストマー i

1phrと65phrの間の含有量の熱可塑性エラストマー j；および

置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位を含む熱可塑性樹脂をベースとする組成物を含み、

前記熱可塑性エラストマーが、水素化されていてもよいブタジエン/スチレンランダムコポリマータイプの少なくとも1個のエラストマーブロックとスチレンタイプの少なくとも1個の熱可塑性ブロックとを含むブロックコポリマーであることを特徴とする前記タイヤ。

【請求項 2】

SBRエラストマーブロックが、ブタジエン成分中の二重結合の25～100モル%の範囲の割合を水素化するように水素化されている、請求項 1 記載のタイヤ。

【請求項 3】

前記ブロックコポリマーの熱可塑性スチレンブロックの画分が、5～70%の範囲内である、請求項 1 又は 2 記載のタイヤ。

## 【請求項 4】

前記ジエンエラストマーが、本質的に不飽和のジエンエラストマー類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 ～ 3 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

## 【請求項 5】

ジエンエラストマーの含有量が40～90phrの範囲内であり、熱可塑性エラストマーの含有量が10～60phrの範囲内である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

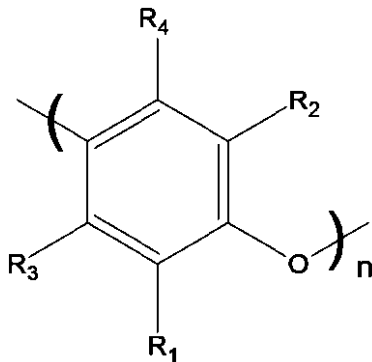
## 【請求項 6】

置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、0～280 の範囲内の規格ASTM D3418、1999年に従いDSCによって測定したガラス転移温度(Tg)を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

## 【請求項 7】

置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、下記の一般式(1)のポリフェニレン単位を主として含む化合物である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載のタイヤ：

## 【化 1】



(1)

(式中、

・R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、互いに独立して、水素、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロゲン、アミノ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノの各基、或いは少なくとも2個の炭素原子を含み、ヘテロ原子によって遮断されていてもよく、さらに、置換されていてもよい炭化水素系の基から選ばれる同一または異なる基を示し；一方のR<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>および他方のR<sub>2</sub>とR<sub>4</sub>は、これらを結合している炭素原子と一緒に、式(1)の化合物のベンゼン環に融合した1個以上の環を形成し得；

・nは、3～300の範囲内の整数である)。

## 【請求項 8】

置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂の含有量が、1～50phrの範囲内である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

## 【請求項 9】

前記トレッドの組成物が、さらに、補強用充填剤を80phr未満の含有量で含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

## 【請求項 10】

前記トレッドの組成物が、ポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂以外の可塑化系を含まないか、或いは可塑化系を20phr未満の総可塑剤含有量でもって含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載のタイヤ。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0110

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0110】

表2に示す結果は、本発明に従う組成物がジエンエラストマーの1部をSBRブロックとPSブロックを有するTPEによって置換えることを可能にし、そして、PPE樹脂の存在において、転がり抵抗性および湿潤制動に関して期待し得る性能特性の顕著な改善を可能にしていることを実証している。さらにまた、最新技術に照らして、ジエンエラストマーとのブレンドにおけるSBRブロックとPSブロックを有する上記TPEが上記トレッド組成物中の充填剤と可塑剤の量を有意に低減することを可能にし、それによって手法の経済性および加工の容易性を可能にしていることは、極めて驚くべきことである。

なお、本発明としては、以下の態様も好ましい。

〔1〕 トレッド、クラウン補強材を含むクラウン、2枚の側壁、2本のビード、これら2本ビードに固定され且つ一方の側壁から他方の側壁まで延びているカーカス補強材を含むタイヤであって、前記トレッドが、35phr（エラストマー100質量部当りの質量部）と99phrの間の含有量の少なくとも1種のジエンエラストマー、1phrと65phrの間の含有量の熱可塑性エラストマー、および置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位を含む熱可塑性樹脂をベースとする組成物を含み；前記熱可塑性エラストマーが、水素化されていてもよいブタジエン/スチレンランダムコポリマータイプの少なくとも1個のエラストマーブロックとスチレンタイプの少なくとも1個の熱可塑性ブロックとを含むブロックコポリマーであることを特徴とする前記タイヤ。

〔2〕 前記熱可塑性エラストマーの数平均分子量が、30 000g/モルと500 000g/モルの間である、〔1〕記載のタイヤ。

〔3〕 前記ブロックコポリマーのエラストマーブロックが、25 よりも低いガラス転移温度を有するエラストマーから選ばれる、〔1〕および〔2〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔4〕 前記SBRエラストマーブロックが、10～60%の範囲内のスチレン含有量を有する、〔1〕～〔3〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔5〕 前記SBRエラストマーブロックが、4モル%～75モル%の範囲内のブタジエン成分1, 2 - 結合含有量および20モル%～96モル%の範囲内の1, 4 - 結合含有量を有する、〔1〕～〔4〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔6〕 前記SBRエラストマーブロックが、ブタジエン成分中の二重結合の25～100モル%の範囲の割合を水素化するように水素化されている、〔1〕～〔5〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔7〕 前記SBRエラストマーブロックが、ブタジエン成分中の二重結合の50～100モル%、好ましくは80モル%～100モル%の範囲の割合を水素化するように水素化されている、〔6〕記載のタイヤ。

〔8〕 前記ブロックコポリマーの熱可塑性スチレンブロックが、80 よりも高いガラス転移温度を、半結晶性熱可塑性ブロックの場合は80 よりも高い融点を有するポリマーから選ばれる、〔1〕～〔7〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔9〕 前記ブロックコポリマーの熱可塑性スチレンブロックの画分が、5～70%の範囲内である、〔1〕～〔8〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔10〕 前記ブロックコポリマーの熱可塑性ブロックが、ポリスチレンから選ばれる、〔1〕～〔9〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔11〕 前記ブロックコポリマーの熱可塑性ブロックが、非置換スチレン、置換スチレンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれるスチレンモノマーから得られたポリスチレンから選ばれる、〔10〕記載のタイヤ。

〔12〕 前記ブロックコポリマーの熱可塑性ブロックが、非置換スチレン、メチルスチレン、パラ - tert - ブチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、フルオロスチレン、パラ - ヒドロキシスチレンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれるスチレンモノマーから得られたポリスチレンから選ばれる、〔11〕の記載のタイヤ。

〔13〕 前記ブロックコポリマーの熱可塑性ブロックが、非置換スチレン、o - メチル

スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、アルファ-メチルスチレン、アルファ,2-ジメチルスチレン、アルファ,4-ジメチルスチレン、ジフェニルエチレン、パラ-*tert*-ブチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、2,4,6-トリクロロスチレン、*o*-ブロモスチレン、*m*-ブロモスチレン、*p*-ブロモスチレン、2,4-ジブロモスチレン、2,6-ジブロモスチレン、2,4,6-トリブロモスチレン、*o*-フルオロスチレン、*m*-フルオロスチレン、*p*-フルオロスチレン、2,4-ジフルオロスチレン、2,6-ジフルオロスチレン、2,4,6-トリフルオロスチレン、パラ-ヒドロキシスチレンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれるスチレンモノマーから得られたポリスチレンから選ばれる、〔12〕記載のタイヤ。

〔14〕 前記ブロックコポリマーの熱可塑性ブロックが、非置換ポリスチレンから得られる、〔13〕記載のタイヤ。

〔15〕 前記ジエンエラストマーが、本質的に不飽和のジエンエラストマー類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、〔1〕～〔14〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔16〕 前記ジエンエラストマーが、4～12個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーの重合によって得られるホモポリマー、1種以上の共役ジエンの相互間の共重合または1種以上の共役ジエンと8～12個の炭素原子を有する1種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コポリマー、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、〔15〕記載のタイヤ。

〔17〕 前記ジエンエラストマーが、ポリブタジエン、合成ポリイソブレン、天然ゴム、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマーおよびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれる、〔16〕記載のタイヤ。

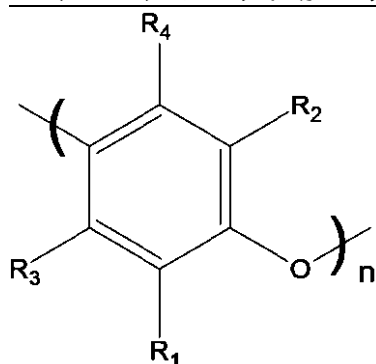
〔18〕 ジエンエラストマーの含有量が40～90phrの範囲内であり、熱可塑性エラストマーの含有量が10～60phrの範囲内である、〔1〕～〔17〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔19〕 ジエンエラストマーの含有量が50～80phrの範囲内であり、熱可塑性エラストマーの含有量が20～50phrの範囲内である、〔1〕～〔18〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔20〕 ジエンエラストマーの含有量が55～70phrの範囲内であり、熱可塑性エラストマーの含有量が30～45phrの範囲内である、〔1〕～〔19〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔21〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、0～280、好ましくは5～250の範囲内の規格ASTM D3418、1999年に従いDSCによって測定したガラス転移温度( $T_g$ )を有する、〔1〕～〔20〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔22〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、下記の一般式(1)のポリフェニレン単位を主として含む化合物である、〔1〕～〔21〕のいずれか1項記載のタイヤ：



(1)

(式中、

・R1、R2、R3およびR4は、互いに独立して、水素、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロゲン、アミノ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノの各基、或いは少なくとも2個の炭素原子を含み、ヘテロ原子によって遮断されていてもよく、さらに、置換されていてもよい炭化水素系の基から選ばれる同一または異なる基を示し；一方のR1とR3および他方のR2とR4は、これらを結合している炭素原子と一緒に、式(1)の化合物のベンゼン環に融合した1個以上の環を形成し得；

・nは、3～300の範囲内の整数である)。

〔23〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、R1、R2、R3およびR4が、互いに独立して、下記の基から選ばれる同一または異なる基を示す一般式(1)のポリフェニレン単位を主として含む化合物である、〔22〕記載のタイヤ；

・水素；

・ヒドロキシル、アルコキシ、ハロゲン、アミノ、アルキルアミノまたはジアルキルアミノの各基；

・1～25個(好ましくは2～18個)の炭素原子を含み、窒素、酸素およびイオウから選ばれたヘテロ原子によって遮断されていてもよく、さらに、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノまたはハロゲンの各基によって置換されていてもよい線状、枝分れまたは環状のアルキル基；

・6～18個(好ましくは6～12個)の炭素原子を含み、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルまたはハロゲンの各基によって置換されていてもよいアリール基。

〔24〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、R1、R2、R3およびR4が、互いに独立して、下記の基から選ばれる同一または異なる基を示す一般式(1)のポリフェニレン単位を主として含む化合物である、〔22〕および〔23〕のいずれか1項記載のタイヤ；

・水素；

・ヒドロキシル基もしくは1～6個の炭素原子を含むアルコキシ基、ハロゲン、アミノ基、1～6個の炭素原子を含むアルキルアミノ基、または2～12個の炭素原子を含むジアルキルアミノ基；

・1～12個(好ましくは2～6個)の炭素原子を含み、ヘテロ原子によって遮断されていてもよく、さらに、ヒドロキシル基または1～6個の炭素原子を含むアルコキシ基、アミノ基または1～6個の炭素原子を含むアルキルアミノ基、または2～12個の炭素原子を含むジアルキルアミノ基、またはハロゲンによって置換されていてもよい線状、枝分れまたは環状のアルキル基；

・6～18個(好ましくは6～12個)の炭素原子を含み、ヒドロキシル基または1～6個の炭素原子を含むアルコキシ基、アミノ基または1～6個の炭素原子を含むアルキルアミノ基、または2～12個の炭素原子を含むジアルキルアミノ基、1～12個の炭素原子を含むアルキル基、またはハロゲンによって置換されていてもよいアリール基。

〔25〕 R1およびR2がアルキル基、特にメチル基を示し、R3およびR4が水素原子を示す、〔22〕～〔24〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔26〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、nが3～50、好ましくは5～30、さらに良好には6～20の範囲内の整数である一般式(1)のポリフェニレン単位を主として含む化合物である、〔22〕～〔25〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔27〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂が、80質量%よりも多い、好ましくは95質量%よりも多い一般式(1)のポリフェニレン単位を含む化合物である、〔22〕～〔26〕のいずれか1項記載のタイヤ。

〔28〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂の含有量が、1～50phr、好ましくは2～40phrの範囲内である、〔1〕～〔27〕の

いずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 2 9 〕 置換されていてもよいポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂の含有量が、2～30phr、好ましくは2～20phrの範囲内である、〔 2 8 〕記載のタイヤ。

〔 3 0 〕 前記トレッドの組成物が、さらに、補強用充填剤を80phr未満、好ましくは60phr未満の含有量で含む、〔 1 〕～〔 2 9 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 3 1 〕 補強用充填剤の含有量が、3～50phr、好ましくは5～40phrである、〔 3 0 〕記載のタイヤ。

〔 3 2 〕 前記補強用充填剤が、カーボンブラックおよび/またはシリカである、〔 3 0 〕および〔 3 1 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 3 3 〕 主要補強用充填剤が、シリカである、〔 3 0 〕～〔 3 2 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 3 4 〕 主要補強用充填剤が、カーボンブラックである、〔 3 0 〕～〔 3 2 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 3 5 〕 前記トレッドの組成物が、ポリフェニレンエーテル単位をベースとする前記熱可塑性樹脂以外の可塑化系を含まないか、或いは可塑化系を20phr未満、好ましくは15phr未満の総可塑剤含有量でもって含む、〔 1 〕～〔 3 4 〕のいずれか 1 項記載のタイヤ。

〔 3 6 〕 前記トレッドの組成物が、架橋系をさらに含む、〔 3 5 〕記載のタイヤ。