(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3655699号
(P3655699)
(45)発行日　平成17年6月2日(2005.6.2)　(24)登録日　平成17年3月11日(2005.3.11)

| (51)Int.Cl.[7] | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| C08L | 9/00 | C08L | 9/00 | |
| B60C | 1/00 | B60C | 1/00 | A |
| C08K | 3/04 | C08K | 3/04 | |
| C08K | 3/36 | C08K | 3/36 | |
| C08K | 5/541 | C08K | 5/54 | |

請求項の数 3　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平8-133410
(22)出願日　平成8年5月28日(1996.5.28)
(65)公開番号　特開平8-333481
(43)公開日　平成8年12月17日(1996.12.17)
審査請求日　平成15年5月19日(2003.5.19)
(31)優先権主張番号　475736
(32)優先日　平成7年6月7日(1995.6.7)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590002976
ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー
THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY
アメリカ合衆国オハイオ州４４３１６－０００１，アクロン，イースト・マーケット・ストリート　１１４４
１１４４ East Market Street, Akron, Ohio 44316－0001, U. S. A.
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100071124
弁理士　今井　庄亮

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリカ強化トレッドを有するタイヤ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ゴム１００重量部当たり、
（Ａ）（１）１５から３０ｐｈｒの、乳化重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体ゴム、
（２）８５から７０ｐｈｒの、基本的に
（ａ）１５から２５ｐｈｒのシス１，４‐ポリブタジエンゴムと
（ｂ）４０から６０ｐｈｒの、５５から７５パーセントの範囲のビニル基を含む高ビニル‐ポリブタジエンゴム
から成る二種のジエン系エラストマーから構成されるエラストマー；
（Ｂ）５５から９０ｐｈｒの微粒子状シリカ；
（Ｃ）シリカの表面と反応するシラン部位と該エラストマーと相互作用する硫黄部位とを含むシリカカップラーにして、シリカとカップラーとの重量比が７／１から１５／１である少くとも一種の該シリカカップラー、並びに
（Ｄ）シリカとカーボンブラックとの重量比が少くとも２／１であり、かつシリカとカーボンブラックとの合計量が６０から１１０ｐｈｒになるように処方される、５から２５ｐｈｒのカーボンブラック；
を含んでなるトレッドを有する空気入りゴムタイヤ。
【請求項２】
トレッドがシス１，４‐ポリイソプレン天然ゴム、３，４‐ポリイソプレンゴム、イソプ

レン／ブタジエン共重合体エラストマー、スチレン／イソプレン共重合体エラストマー、溶液重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体ゴム、スチレン／イソプレン／ブタジエン三元共重合体エラストマーおよび４０から５０パーセントのビニル基を含む中ビニル‐ポリブタジエンゴムから選ばれる、５から２０ｐｈｒの少くとも一種のエラストマーも含んでいる、請求項１に記載のタイヤ。

【請求項３】

シリカカップラーがビス‐３‐（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドである、請求項１又は２に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明はシリカで定量的に強化されているゴムトレッドを有するタイヤに関する。一つの態様では、トレッドは、定量のシリカまたはシリカとカーボンブラックとの組合せで強化された三種の基本エラストマーを含んでなる。一つの態様では、トレッドゴムは乳化重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体ゴム、シス１，４‐ポリブタジエンゴムおよび高ビニル‐ポリブタジエンゴムから成る三種の基本エラストマーから成ることが必要である。場合によっては、この基本エラストマー組成物は少量のシス１，４‐ポリイソプレン天然ゴムを含んでいてもよい。

【０００２】

【従来の技術】

カーボンブラックで通常強化されている各種ゴムのブレンドであるゴムトレッドを有する空気入りゴムタイヤが従来から製造されている。

【０００３】

一つの態様では、望まれるタイヤトレッドの性質、特に、主としてころがり抵抗性（rolling resistance）、静止摩擦特性（traction）および耐摩耗性の、バランスのとれたタイヤトレッド特性を達成する目的で、複数のゴムが評価され、選別され、そしてブレンドされる。

【０００４】

タイヤ、特にタイヤトレッドのような用途を含めてゴムを利用する種々の用途では、実質的な量の強化用充填材（一種または複数）を含有する硫黄硬化ゴムが用いられている。そのような目的には、通常、カーボンブラックが用いられ、普通、その硫黄硬化ゴムに良好な物理的性質を与え、若しくはそれら性質を向上させる。この目的に、微粉状のシリカが時に用いられ、それは、特に、シリカをカップリング剤と併用した場合に、その目的に有用である。幾つかの場合には、タイヤ用トレッドを含めて各種ゴム製品の強化用充填材として、シリカとカーボンブラックの組合せが用いられる。

【０００５】

さまざまな目的に各種ゴム組成物が製造されており、その幾つかは、ビニル基含有量と呼ばれることもある一定度の１，２‐構造を含むポリブタジエンを含有するタイヤトレッドを含んでいる。かかる各種組成物の代表的な例は、例えば単量体単位の２５から５０パーセントを１，２‐位に含んでいるポリブタジエンのタイヤトレッドに関する米国特許第３，９３７，６８１号明細書のような各種特許明細書に教示されているものなどである。英国特許第１，１６６，８３２号は、単量体単位の少くとも５０パーセントを１，２‐位に含んでいる“高ビニル”ブタジエンゴムのタイヤトレッドに関する。米国特許第４，１９２，３６６号は、“中ビニル”ポリブタジエンの組成物およびそれと天然ゴムとのブレンドであって、一定のカーボンブラックを含んでいることを必要とする組成物に関する。米国特許第３，９７８，１６５号は、（ａ）“中ビニル”ポリブタジエン、（ｂ）ポリブタジエンおよび（ｃ）ブタジエン／スチレンゴムから成る、タイヤトレッドに有用であると教示される組成物に関する。ドイツ特許ＤＥ第２９３６‐７２号は、３５から７０パーセントの１，２‐単位を含んでいるポリブタジエンとポリイソプレンゴムおよび、場合によってはシス‐ポリブタジエン若しくはスチレン／ブタジエンゴムとからのタイヤ用混合物

に関する。米国特許第３，８２７，９９１号、同第４，２２０，５６４号および同第４，２２４，１９７号は、少くとも７０パーセントの１，２‐構造を含んでいるポリブタジエンと各種の他のゴムとの組合せに関する。米国特許第４，１９２，３６６号は、過剰の硫黄で硬化されたシス‐ポリイソプレンゴムと中ビニルポリブタジエンゴムとのブレンドのトレッドを有するタイヤに関する。米国特許第４，５３０，９５９号は、中ビニルポリブタジエン、シス１，４‐ポリイソプレンゴムおよびスチレン／ブタジエン共重合体ゴムから成るトレッドを有するタイヤに関する。ここで、その中ビニルポリブタジエンゴムは、米国特許第４，２３０，８４１号明細書に教示されている方法に従ってブタジエンを極性修飾剤とジビニルベンゼンの存在下で重合することにより合成することができる。

【０００６】

通常の場合、シリカがカップリング剤なしで用いられるなら、ゴムタイヤトレッドの強化用充填材としては、シリカよりカーボンブラックの方が効果的であることを理解することが重要である。

【０００７】

事実、少くともカーボンブラックと較べると、シリカがカップリング剤なしで用いられるなら、タイヤトレッドを含めて大半の目的に対してシリカをゴムの強化用充填材たらしめる、シリカ粒子とゴムエラストマーとの間の物理的および／または化学的結合は存在しないか、または少くともも不十分である。この欠陥を克服するためにさまざまな処理および方法が考案されているが、当該技術分野の習熟者にカップリング剤またはカップラーとして一般的に知られている、シリカ表面およびゴムエラストマー分子の両方と反応する能力のある化合物がよく用いられている。このようなカップリング剤は、例えばシリカ粒子と前混合してもよいし、又は前反応させてもよいし、あるいはゴム／シリカの加工または混合段階でゴム混合物に添加してもよい。カップリング剤とシリカがゴム／シリカの混合または加工段階で別々にゴム混合物に添加される場合には、カップリング剤はその場でシリカと結合すると考えられる。

【０００８】

特に、そのようなカップリング剤は、普通、シリカ表面と反応する能力のある構成成分または部位（シラン部分）と、ゴム、特に炭素－炭素二重結合、即ち不飽和結合を含む、硫黄加硫できるゴムと反応する能力のある構成成分または部位も含むシランから成る。この場合、カップラーはシリカとゴムとの間の結合橋として作用し、それによってシリカのゴム強化性能を高める。

【０００９】

一つの態様において、カップリング剤のシランは、多分加水分解によってシリカ表面で結合を形成し、カップリング剤のゴム反応性の成分はゴム自身と結合する。通常、カップラーのゴム反応性成分は感温性であり、最終の、より高温の加硫段階で、しかしてゴム／シリカ／カップラー混合段階に続いて、従ってカップラーのシラン基がシリカと結合した後で、ゴムと結合する傾向がある。しかし、理由の一部として、カップラーは、典型的には、温度に敏感であるから、カップラーのゴム反応性成分とゴムとの間にはある程度の化合、即ち結合が初期のゴム／シリカ／カップラー混合段階で、従って続く硬化段階に先立つて起きる可能性がある。

【００１０】

カップラーのゴム反応性基の成分の例は、メルカプト、アミノ、ビニル、エポキシおよび硫黄のような基の一つまたはそれ以上であり、望ましくは硫黄またはメルカプト基、より望ましくは硫黄である。

【００１１】

例えばビス‐（３‐トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドのようなポリスルフィド成分若しくはその構造を含むシランカップリング剤のような非常に多数のカップリング剤が、シリカとゴムとの結合に用いられることが教示されている（例えば、米国特許第３，８７３，４８９号明細書）。

【００１２】

シリカ強化タイヤトレッドについて、米国特許第４，５１９，４３０号明細書には、溶液重合若しくは乳化重合ＳＢＲ、場合によってはシリカとカーボンブラックとの混合物を含み、シリカがそのシリカ／カーボンブラック強化用充填材の主要成分であることが要求されるポリブタジエンゴムおよび／またはポリイソプレンゴムを含む、シリカ含有量の多いタイヤトレッドが開示されている。ＥＰＯ特許出願第４４７，０６６明細書には、有機アルカリ金属開始剤を用いて合成されたポリブタジエン若しくはスチレン／ブタジエン共重合体から成り、そしてその他特定のゴムを含むこともできる複数のゴムとシリカおよびシランカップリング剤から成るタイヤトレッド用ゴム組成物が開示されている。

【００１３】

本明細書で用いられる用語“ｐｈｒ”は通常の用い方に従うもので、“ゴム１００重量部当たりの個々の材料の部数”を示す。

【００１４】

“混練ゴム”、“ゴムコンパウンド”および“ゴム組成物”などの用語は、一般に、各種のゴム混練用成分と混合されたゴムのことである。このような用語は、特にタイヤ用のゴム混合混合技術分野の習熟者にはよく知られている。

【００１５】

“加硫された”、“加硫する”、“硬化された”および“硬化する”などの用語は、本明細書で用いられる場合、ゴムの加硫を指すものとして互換的に用いられる。このような用語はゴムの加硫技術分野の習熟者にはよく知られている。

【００１６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、定量のシリカ若しくはシリカとカーボンブラックの組合せで強化された三種の基本エラストマー、乳化重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体ゴム、シス１，４‐ポリブタジエンゴムおよび高ビニルポリブタジエンゴムから成るトレッドを有する、バランスのとれたころがり抵抗性、静止摩擦特性および耐磨耗性を有する空気入りゴムタイヤを提供することである。

【００１７】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、ゴム１００重量部当たり、

（Ａ）（ｉ）約１５から４０ｐｈｒ、或いはまた、望ましくは、約１５から約２５ｐｈｒの乳化重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体ゴム、（ｉｉ）約８５から約６０ｐｈｒ、或いはまた約８５から７５ｐｈｒの、基本的に（ａ）約１０から約３０ｐｈｒ、或いはまた約１５から約２５ｐｈｒのシス１，４‐ポリブタジエンゴムおよび（ｂ）約３０から約６０ｐｈｒ、或いはまた約４０から約６０ｐｈｒの、約５０から約９０重量パーセント、或いはまた約５５から約７５重量パーセントの範囲のビニル基を含む高ビニル‐ポリブタジエンゴムから成る２種のジエン系エラストマーから構成されるエラストマー；

（Ｂ）約５５から約９０ｐｈｒ、或いはまた約６０から約８５ｐｈｒの微粒子状シリカ、望ましくは沈降シリカ；

（Ｃ）シリカの表面と反応するシラン部位と上記エラストマーと相互作用する硫黄部位とを含むシリカカップラーにして、シリカとカップラーとの重量比が約７／１から約１５／１である少くとも一種のシリカカップラー、並びに

（Ｄ）カーボンブラックを併用する場合には、シリカとカーボンブラックとの重量比が少くとも２／１、或いはまた少くとも４／１、そして、しばしば、望ましくは少くとも１０／１であり、かつシリカとカーボンブラックとの合計量が約４０から約１１０ｐｈｒ、或いはまた約６０から約９０ｐｈｒになるように処方される、約０から約５０ｐｈｒ、或いはまた約５から約２５ｐｈｒのカーボンブラック；

を含んでなるトレッドを有する空気入りゴムタイヤが提供される。

【００１８】

本発明の一つの態様では、このシリカ強化タイヤトレッドゴム用の基本の三種のゴムエラストマーは約５から約２０ｐｈｒのシス‐１，４‐ポリイソプレン天然ゴムを含んでいて

もよい。

【００１９】

本発明のさらなる一つの態様では、場合によって追加される上記の天然ゴムを含んでいてもいなくても、その三種の基本ゴムエラストマーは全部で約５から約２０ｐｈｒの、３，４‐ポリイソプレンゴム、イソプレン／ブタジエン共重合体エラストマー、スチレン／イソプレン共重合体エラストマー、溶液重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体ゴム、スチレン／イソプレン／ブタジエン三元共重合体エラストマーおよび約４０から約５０パーセントのビニル単位を含む中ビニル‐ポリブタジエンゴムから選ばれる少くとも一種のエラストマーも含んでいることができる。

【００２０】

高ビニルポリブタジエンゴムを含むことが必要であるとして規定されるゴムと組合せてシリカカップラーを含む、上記の多量のシリカ充填材を用いたゴムブレンドが、実質的な量のシリカ強化材を含んでいるタイヤトレッドの性質を向上させることを意図する本発明の１つの重要な特徴である。

【００２１】

一つの態様で、高ビニルポリブタジエンゴム（ＨＶＢＤ）は、静止摩擦特性を有意に損なうことなしに、トレッド磨耗性ところがり抵抗性をかなり向上させるのに有益であると考えられる。

【００２２】

この高ビニルポリブタジエンゴムは、場合によっては、加工を容易にするために、各種のゴム混練材料と混合する前にプロセスオイルで稀釈することもできる。オイル稀釈を採用する場合、通常、約１５から３５ｐｈｒの、普通は芳香族系若しくは芳香族／パラフィン系オイルタイプのゴム用プロセスオイルが用いられ、これによってそのエラストマーのＭＬ‐４粘度（１００℃）が約４０から約８０とされる。

【００２３】

上記で指摘したように、この基本エラストマー組成物には少量の中ビニルポリブタジエンゴムを添加することができる。かかる中ビニルポリブタジエンゴムは、この技術分野で既知の方法など、種々の方法によってうまく製造できる。

【００２４】

しかし、本発明では、時には、特定のタイプの中ビニルポリブタジエンゴムを用いることが考慮される。このような中ビニルポリブタジエンゴムは、本明細書で引用、参照すものとされる米国特許第４，２３０，８４１号明細書に説明されている、アルキルリチウム触媒と少くとも一種の極性の触媒改質剤とを用い、本質的に極性の芳香族溶媒中で１，３‐ブタジエンと極く少量のジビニルベンゼンとを重合することにより合成されるタイプのゴムであることができると考えられる。

【００２５】

シス１，４‐ポリブタジエンゴムは、本発明では、タイヤトレッドの耐磨耗性、即ちトレッド耐磨耗性を向上させるのに有益であると考えられる。

【００２６】

かかるシス１，４‐ポリブタジエンゴムは、例えば１，３‐ブタジエンの有機溶媒中での溶液重合で合成できる。

【００２７】

このシス１，４‐ポリブタジエンゴムは、通常、例えばシス１，４‐結合の含有量が少くとも９０％であるという特徴を持っている。

【００２８】

シス１，４‐ポリイソプレン天然ゴムはゴムの技術分野の人には良く知られている。

【００２９】

乳化重合で合成されるスチレン／ブタジエン共重合体は、水系重合媒体中で、適した触媒と乳化剤（一種または複数）を一緒に用いてスチレンと１，３‐ブタジエンを共重合することによりうまく合成することができる。このようなスチレン／ブタジエン共重合体エラ

ストマーの合成は、この技術分野の習熟者によく知られている。

【００３０】

溶液重合で合成されるスチレン／ブタジエン共重合体は、有機溶媒溶液中、適した触媒の存在下でスチレンと１，３－ブタジエンを共重合することによりうまく合成できる。このようなスチレン／ブタジエン共重合体エラストマーの合成は、この技術分野の習熟者によく知られている。

【００３１】

理解されるように、乳化重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体エラストマーと溶液重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体エラストマーがエラストマーのさまざまな用途に対して異なる性質を有していることは、この代表的な技術分野の習熟者には良く知られている。

【００３２】

本発明の実施では、乳化重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体エラストマーと、少くとも二種のブタジエン系ゴム、即ちシス１，４－ポリブタジエンゴムと高ビニルポリブタジエンゴムとからの均衡のとれたゴムブレンドが提供される。それは定量的なシリカによる強化に期待し、それがまたそのゴムブレンドに対するシリカの強化効果のためのシリカカップラーに期待するものである。

【００３３】

他の態様で、かかる硫黄硬化ゴムトレッドがカーボンブラックを含有することもあるが、この場合カーボンブラックに対するシリカの重量比は少くとも約２／１、望ましくは約４／１、場合によっては少くとも１０／１である。

【００３４】

ゴムコンパウンドの調製用に通常使用されるシリカ系ピグメントが本発明でのシリカとして用いられるが、これには熱分解シリカ系および沈降シリカ系ピグメント（シリカ）があり、沈降シリカが望ましい。

【００３５】

本発明で用いられる望ましいシリカ系ピグメントは、例えば可溶性ケイ酸塩、例えばケイ酸ナトリウムの酸処理で得られるような沈降シリカである。

【００３６】

窒素ガスを用いて測定した、このシリカのＢＥＴ表面積は約１００から約２５０$m^2$／ｇ、望ましくは約１２０から約１８０$m^2$／ｇの範囲にあることが望ましい。表面積を測定するこのＢＥＴ法は米国化学会誌（Journal of the American Chemical Society）、第６０巻、３０４頁（１９３０年）に説明されている。

【００３７】

このシリカは、また、典型的には、約２００から約４００、そして、通常約２２０から約３００の範囲のジブチルフタレート（ＤＢＰ）吸収値を有する。

【００３８】

各種の市販シリカが本発明での使用のために考慮することができる。単なる例として制限を付けずに示すと、ＰＰＧインダストリーズ社（PPG Industries）からハイ－シル（Hi-Sil）という登録商標で、２１０、２４３などの商品番号で市販されているシリカ；ローン・プーラン社（Rhone-Poulenc）からゼオシル（Zeosil）１１６５ＭＰという名称で市販されているシリカ、デグッサ社（Degussa AG）からＶＮ２とＶＮ３およびＢＶ３３７０ＧＲの名称で入手できるシリカ、およびジェー．エム．フーバー社（J.M.Huber）からの、例えばゼオポール（Zeopol）８７４５がある。

【００３９】

この技術分野の習熟者には容易に理解されるように、トレッドゴムのゴム組成物はゴム混練技術分野で一般に知られている方法、例えば各種の硫黄硬化性成分ゴムを、例えば硫黄、活性化剤、遅延剤および促進剤のような硬化剤、オイル、粘着性付与樹脂を含めて各種樹脂、シリカおよび可塑剤のような加工助剤、充填材、顔料、脂肪酸、酸化亜鉛、ワックス、酸化防止剤とオゾン亀裂防止剤、素練り促進剤、および例えばカーボンブラックのよ

うな強化材と混合する方法によって混練される。この技術分野の習熟者に良く知られているように、硫黄硬化性の、および硫黄硬化した材料（ゴム）の利用目的に応じて上記の添加物を選び、普通、常用の量で使用する。

【００４０】

本発明では、若し使用するなら、前に説明したように、通常、カーボンブラックが添加される。粘着性付与樹脂を使用する場合、その一般的な量は約０．５から約１０ｐｈｒ、普通は約１から約５ｐｈｒの範囲である。加工助剤の一般的な量は約１から約５０ｐｈｒである。かかる加工助剤として、例えば芳香族系、ナフテン系および／またはパラフィン系のプロセスオイルを挙げることができる。酸化防止剤の一般的な量は約１から約５ｐｈｒである。代表的な酸化防止剤は、例えばジフェニル‐ｐ‐フェニレンジアミン、および例えばヴァンデルビルトのゴムハンドブック（Vanderbilt Rubber Handbook）（１９７８年）、３４４－３４６頁に開示されているような他の酸化防止剤であることができる。オゾン亀裂防止剤の一般的な量は約１から約５ｐｈｒである。脂肪酸―例としてステアリン酸を挙げることができるが―を使用する場合、その一般的な量は約０．５から約３ｐｈｒである。酸化亜鉛の一般的な量は約２から約５ｐｈｒである。ワックスの一般的な量は約１から約５ｐｈｒである。マイクロクリスタリンワックスがよく用いられる。素練り促進剤の一般的な量は約０．１から約１ｐｈｒである。代表的素練り促進剤は、例えばペンタクロロチオフェノールおよびジベンズアミドジフェニルジスルフィドであることができる。

【００４１】

加硫は硫黄加硫剤の存在下で行われる。適した硫黄加硫剤の例に、元素硫黄（フリー硫黄）または硫黄供与性加硫剤、例えばアミンジスルフィド、高分子ポリスルフィドまたは硫黄－オレフィン付加体がある。望ましい硫黄加硫剤は元素硫黄である。この技術分野の人々にはよく知られているように、硫黄加硫剤は約０．５から約４ｐｈｒの範囲の量で用いられ、時には約０．５から約２．５ｐｈｒの範囲の量が推奨されることもある。

【００４２】

促進剤は加硫に必要な時間および／または温度を調節し、加硫物の性質を改善するために用いられる。遅延剤も改善速度を調節するために用いられる。一つの態様では、単一の促進剤系、即ち一次促進剤を用いることができる。通常、推奨される一次促進剤（一種または複数）は、総量で、約０．５から約４ｐｈｒ、或いはまた約１．２から約２．０ｐｈｒの範囲で用いられる。もう一つの態様では、例えば加硫を活性化し、加硫物の性質を改善するために一次促進剤と二次促進剤を組合わせて用いることもあり、この場合二次促進剤の使用量は約０．０５から約３ｐｈｒである。これらの促進剤の組合せは最終製品の性質に対し相乗効果を生むと予想され、そしてそれはいずれかの促進剤を単独で用いた場合よりも幾分良好である。さらに、標準の加工温度では影響を及ぼさないが、常用の加硫温度で満足な硬化ができる遅効作用性促進剤も用いることができる。本発明で使用するのに適したタイプの促進剤は、アミン類、ジスルフィド類、グアニジン類、チオ尿素類、チアゾール類、チウラム類、スルフェンアミド類、ジチオカルバメート類およびザンテート類である。推奨される一次促進剤はスルフェンアミドである。二次促進剤を用いる場合、望ましい二次促進剤はグアニジン、ジチオカーバメートまたはチウラムの各化合物である。硫黄加硫剤と促進剤（一種または複数）の存在と両者の相対量は本発明の態様とは考えられず、本発明は、より一義的には、シリカを強化用充填材としてカップリング剤と組合わせて用いることに向けられている。

【００４３】

前記の添加剤の存在とそれらの相対量も本発明の態様とは考えられず、本発明は、より一義的には、タイヤトレッドに特定のゴムブレンドをシリカおよびシリカカップラーと組合わせて用いることに向けられている。

【００４４】

本発明のタイヤは、この技術分野の熟練者には自明である各種の方法で組立てられ、賦形され、成形され、硬化される。

【００４５】

【実施例】
本発明は次の実施例を参照することにより更によく理解されるであろう。これらの実施例においては、特に断らない限り、部およびパーセントは重量で与えられる。
【００４６】
実施例１
乳化重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体ゴムとシス１，４‐ポリブタジエンゴムおよび高ビニルポリブタジエンゴムのブレンドからゴム組成物（混練りゴム）を調製し、試料Ｂと名付けた。
【００４７】
乳化重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体ゴム、シス１，４‐ポリブタジエンゴム、イソプレン／ブタジエン共重合体ゴムおよびシス１，４‐ポリイソプレンからなる対照ゴム組成物を調製し、試料Ａと名付けた。
【００４８】
これらゴム組成物は調合成分を数段階で、混合することにより調製された。即ち、非硬化発現性の逐次四段階（硬化剤無し）および最終硬化発現段階（基本的には、硬化剤の配合段階）で混合し、次いで得られた組成物を昇温、加圧下で硬化させた。
【００４９】
これらの非硬化発現性混合段階では、最終の硬化発現混合段階で混合（添入）される促進剤（一種または複数）、硫黄硬化剤、酸化亜鉛および酸化防止剤を除いて、試料Ａでは全ての調合成分が第１非硬化発現混合段階で混合されたが、強化用充填材（シリカまたはカーボンブラック）の約２０から５０％と、（それら強化用充填材に）対応する量のカップラーとプロセスオイルは第２非硬化発現混合段階で添加され、試料Ｂでは非硬化発現配合成分の全てが第１混合段階で加えられた。
【００５０】
これら配合成分は、各非硬化発現混合段階で全てバンバリー型（Banbury type）混合機中で約５分間、約１６５℃の温度まで混合されたが、第４混合段階では約３分間、約１４５℃の温度まで混合された。次いで、得られたゴム組成物（混合物）に残りの配合成分を加え、バンバリー型混合機中で約２分間、約１１０℃の温度まで混合した。次いで、このゴムを１５０℃で約１８分間加硫した。
【００５１】
このゴム組成物は表１に示した配合成分から成るものであった。表２に硬化ゴム組成物の性質を示す。
【００５２】
【表１】

表1

| 試料 # | A | B |
|---|---|---|
| 非硬化発現－混合段階 | | |
| E-SBR[1] | 25 | 20 |
| シス-1，4-ポリブタジエン[2] | 20 | 20 |
| HVBD[3] | 0 | 50 |
| NR（ポリイソプレン）[4] | 10 | 10 |
| IBR[5] | 45 | 0 |
| プロセスオイル、芳香族系 | 14 | 0 |
| プロセスオイル、パラフィン系 | 0 | 9 |
| 脂肪酸 | 3 | 3 |
| シリカ[6] | 85 | 76 |
| 可塑剤、樹脂およびワックス | 1．5 | 1．5 |
| カップリング剤[7] | 13．3 | 12 |
| 酸化亜鉛 | 2．5 | 2．5 |
| 分解防止剤[8] | 2 | 2 |
| 硬化発現－混合段階 | | |
| 分解防止剤[9] | 1 | 1 |
| 硫黄 | 1．5 | 1．6 |
| スルフェンアミドおよびジフェニルグアニジン系硬化促進剤 | 3．7 | 3．8 |

【００５３】

１）グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社（Goodyear Tire & Rubber Com pany）から入手した、約４０パーセントの結合スチレンを含み、Ｔｇが約－３１℃の、乳化重合で合成したスチレン／ブタジエン共重合体ゴム。

２）グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社からブデン(Budene：登録商標)１２０７として得られる、シス１，４－単位含有量が約９６パーセントのシス１，４－ポリブタジエンゴム。

３）グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社から得られる、ビニル基含有量が約６５重量パーセントで、シス１，４－単位含有量が約１６パーセントである高ビニルポリブタジエンゴム。

４）シス-１，４-ポリイソプレン天然ゴム。

５）グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社から得られる、イソプレン含有量が約５０％で、Ｔｇが約－４４℃であるイソプレン／ブタジエン共重合体エラストマー。

６）ジェー．エム．フーバー社からゼオポール８５４５として得られるシリカ。

７）デグッサ社からＸ５０Ｓで、ビス－３－トリエトキシプロピルテトラスルフィドとカーボンブラックＮ３３０の５０／５０ブレンド（活性５０％と考えられる）として市販されているビス-３-（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（活性５０％）。

８および９）それぞれジアリール‐ｐ‐フェニレンジアミン系およびジヒドロトリメチルキノリン系酸化防止剤。

【００５４】

【表２】

表2

| 試料　＃ | A | B |
|---|---|---|
| レオメーター　（１５０℃） | | |
| 最大トルク　ｄＮｍ | ３９．８ | ３６．２ |
| 最小トルク　ｄＮｍ | ９ | ７．８ |
| $T_{90}$，分 | １２．８ | １２．５ |
| $T_{25}$，分 | ６．５ | ６．９ |
| 応力－ひずみ特性 | | |
| 引張り強さ，ＭＰａ | １７．１ | １６．３ |
| 破断時伸び，％ | ５１５ | ４８９ |
| １００％モジュラス，ＭＰａ | ２．１ | １．８ |
| ３００％モジュラス，ＭＰａ | ９．５ | ８．８ |
| 反発弾性 | | |
| １００℃，（％） | ６２．３ | ６８．３ |
| ２３℃，（％） | ３６．９ | ４８．８ |
| 硬度　（ショアーＡ） | | |
| ２３℃ | ６３．９ | ５７．３ |
| １００℃ | ６０．９ | ５６．４ |
| ＤＩＮ摩耗性 | | |
| ＤＩＮ磨耗試験（$cm^3$ 磨損） | １６５ | １２０ |
| 動機械的性質 | | |
| ６０℃でのＥ´，ＭＰａ | １３．７ | ８．３ |
| ０℃でのＥ´，ＭＰａ | ２９．３ | １５．８ |
| ６０℃でのタンデルタ | ０．０９ | ０．０７ |
| ０℃でのタンデルタ | ０．２１ | ０．１８ |

【００５５】

この実施例でのゴム組成物の諸性質は、本発明のトレッド組成物を代表する試料Ｂでは、良好なタイヤトレッドころがり抵抗性とトレッド耐磨耗性を予測させると考えられる。

【００５６】

試料Ｂは、対照試料Ａに較べて、室温（２３℃）と１００℃の両方で反発弾性が有意に大きいことを示したが、これはこのようなトレッド組成を有するタイヤがより良好な（より

小さい）ころがり抵抗性を有することを予測させるものである。

【００５７】

試料Ｂは、対照試料Ａに較べて、ＤＩＮ磨耗値が有意に小さいことを示したが、これはタイヤトレッドの磨耗性がより良好（より小さい）ことを予測させるものである。

【００５８】

試料Ａおよび試料Ｂゴム組成物のトレッドを有する、寸法が２０５／６０Ｒ１５のタイヤを調製した。両タイヤについてころがり抵抗性、静止摩擦特性およびトレッド耐磨耗性の各試験を行った。試料Ａのゴム組成のトレッドを有するタイヤに対応する対照タイヤＡでの値を１００として基準化し、これと試料Ｂのゴム組成のトレッドを有するタイヤに対応するタイヤＢでの値を比較した。それらの値を次の表３に示す。

【００５９】

【表３】

表3

| 性　質 | 基　準 | |
|---|---|---|
| | タイヤ　A | タイヤ　B |
| ころがり抵抗性 | １００ | １０９ |
| 湿潤静止摩擦特性、平均 | １００ | ８９ |
| 乾燥静止摩擦特性、平均 | １００ | １０７ |
| トレッド耐磨耗性 | １００ | １２０ |

【００６０】

これらのタイヤ試験の結果は、タイヤＢでころがり抵抗性が有意に向上していること（より大きい値はより小さいころがり抵抗性を表す）、乾燥静止摩擦特性が有意に向上していること（より大きい値はより大きい静止摩擦を表す）、およびトレッド耐磨耗性が非常に向上していること（より大きい値はより大きい耐磨耗性を表す）を示す。

【００６１】

ころがり抵抗性は、ダイナモメータにより、（リムに取り付けて、空気を入れた）タイヤを、直径６７インチ（１７０ｃｍ）の車輪に対して荷重下で回転させて測定した。このような方法はこの技術分野の習熟者によって認知されていると考えられる。

【００６２】

静止摩擦特性はＳＡＥ　Ｊ‐３４５Ａの方法で（湿潤表面および乾燥表面用のマカダム（Macadam）を用いて）測定した。このような方法はこの技術分野の習熟者によって認知されていると考えられる。

【００６３】

トレッド耐磨耗性は、乗用車に取付けたタイヤを約２８，０００マイル（４４，８００ｋｍ）の距離走らせた後、残っているトレッドの深さを測定し、その測定値からトレッドの磨耗を計算することにより求めた。このような方法はこの技術分野の習熟者によって認知されていると考えられる。

【００６４】

本発明を例証する目的から特定の代表的実施態様と細部を示したが、当該技術分野の熟練者には、本発明には、その精神と範囲から逸脱しない範囲で、様々な変更や修正が加え得ることは明らかであろう。

フロントページの続き

(74)代理人 100076691
弁理士 増井 忠弐
(74)代理人 100075236
弁理士 栗田 忠彦
(74)代理人 100075270
弁理士 小林 泰
(74)代理人 100063727
弁理士 野口 良三
(72)発明者 ジョセフ・ケヴィン・ハベル
アメリカ合衆国オハイオ州４４３１３，アクロン，スモークライズ・ドライブ １７３８
(72)発明者 マイケル・ジュリアン・クローフォード
アメリカ合衆国オハイオ州４４３０３，アクロン，パリサデス・ドライブ ７１２

審査官 森川 聡

(56)参考文献 特開昭５９－１９７４４４（ＪＰ，Ａ）
欧州特許出願公開第６２３６５０（ＥＰ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.$^{7}$，ＤＢ名)
C08L 7/00- 21/00
WPI/L(QUESTEL)