

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4536375号  
(P4536375)

(45) 発行日 平成22年9月1日(2010.9.1)

(24) 登録日 平成22年6月25日(2010.6.25)

(51) Int.Cl.			F I		
C O 8 L	9/00	(2006.01)	C O 8 L	9/00	
B 6 0 C	1/00	(2006.01)	B 6 0 C	1/00	A
C O 8 K	3/06	(2006.01)	C O 8 K	3/06	
C O 8 K	3/36	(2006.01)	C O 8 K	3/36	

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2003-509023 (P2003-509023)	(73) 特許権者	599093568
(86) (22) 出願日	平成14年6月21日 (2002.6.21)		ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン
(65) 公表番号	特表2005-504854 (P2005-504854A)		フランス エフー 6 3 0 0 0 クレルモン
(43) 公表日	平成17年2月17日 (2005.2.17)		フェラン リュー ブレッシュ 2 3
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/006886	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開番号	W02003/002649		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
(87) 国際公開日	平成15年1月9日 (2003.1.9)		ク ソシエテ アノニム
審査請求日	平成17年6月21日 (2005.6.21)		スイス ツェーハー 1 7 6 3 グランジュ
(31) 優先権主張番号	01/08785		パコ ルート ルイ ブレイウ 1 0
(32) 優先日	平成13年6月28日 (2001.6.28)	(74) 代理人	100082005
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極めて低い比表面積のシリカで強化されたタイヤトレッド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機充填剤で強化されたエラストマー組成物を含むトレッドを有するタイヤであって、該トレッドが、少なくとも、

- ( i ) ジエンエラストマー、
- ( i i ) 無機充填剤として、8 0 p h r より多い量の、
- ( a ) 5 0 ~ 1 0 0 m<sup>2</sup> / g の B E T 比表面積と、
- ( b ) 5 0 ~ 3 5 0 n m の平均粒径 ( d<sub>w</sub> )、

とを特徴として有する L S シリカでその全体又は一部が構成される無機充填剤、

- ( i i i ) 無機充填剤とジエンエラストマーとを結合するカップリング剤、
- ( i v ) 硫黄、

をベースとしたタイヤ ( p h r = ジエンエラストマー 1 0 0 部当りの質量部 ) 。

【請求項 2】

前記無機充填剤の量が 9 0 ~ 1 5 0 p h r である、請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 3】

カーボンブラックを更に含み、該カーボンブラックが 2 ~ 2 0 p h r の量で存在する、請求項 1 又は 2 に記載のタイヤ。

【請求項 4】

前記トレッドが、スルフェンアミドの第一加硫促進剤を含み、前記硫黄と前記スルフェンアミドの第一加硫促進剤の全体量が 1 . 2 5 ~ 2 . 7 5 p h r の範囲内である、請求項 1

～ 3 のいずれか 1 項に記載のタイヤ。

【請求項 5】

前記トレッドが、更にグアニジン誘導体を含み、前記硫黄と前記スルフェンアミドの第一加硫促進剤と前記グアニジン誘導体の全体量が 1 . 7 5 ～ 4 . 2 5 p h r の範囲内である、請求項 4 に記載のタイヤ。

【請求項 6】

ジエンエラストマー、無機充填剤、硫黄及び第一加硫促進剤をベースとした、耐摩耗性、ローリング抵抗性、グリップ、横滑り推力性能の改善された平衡性を有する硫黄加硫性タイヤトレッドの製造方法であって、次の工程：

ジエンエラストマー中に、第一工程において、少なくとも、無機充填剤として、8 0 p h r よりも多い量の、

( a ) 5 0 ～ 1 0 0 m<sup>2</sup> / g の B E T 比表面積と、

( b ) 5 0 ～ 3 5 0 n m の平均粒径 ( d<sub>w</sub> )

を特徴として有する L S シリカでその全体又は一部が構成される無機充填剤と、該シリカと該ジエンエラストマーとを結合するカップリング剤とを混入する工程、

全体の混合物を、1 段階以上で、1 1 0 ～ 1 9 0 の最大温度が達成されるまで熱機械的に混練する工程、

全体の混合物を 1 0 0 未満の温度まで冷却する工程、

次いで、第二工程において、硫黄と第一加硫促進剤を混入する工程、

全体の混合物を 1 1 0 未満の最大温度が達成されるまで混練する工程、

この様にして得られたエラストマー組成物をタイヤトレッドの形状でカレンダー加工又は押出し加工する工程、

を含む事の特徴とする方法 ( p h r = ジエンエラストマー 1 0 0 部当りの質量部 ) 。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はタイヤトレッドに関し、特に無機充填剤、特にシリカで強化されたトレッド及びその様なトレッドを含むタイヤに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

タイヤトレッドは、先ず第一に、高い摩擦又は摩耗抵抗を有し且つ自動車のタイヤに極めて良好な道路挙動 ( ハンドリング ) 、特に横滑り推力 ( 又はコーナリング ) を必要とする道路挙動を与えながら優れたグリップを有すると言う、しばしば矛盾する多くの技術的要求に適合せねばならない事が知られている。

タイヤトレッドにおいて充填剤により与えられる最適な強化性能、即ち高い耐摩耗性を得る為には、この充填剤は、一般的に、エラストマーマトリックス中では出来るだけ微細に分割されていて且つ出来るだけ均質に分散された最終形態で存在すべきものである事が知られている。所で、その様な条件は、第一に、この充填剤が、エラストマーとの混合中にこのマトリックス中に混入される為の極めて良好な能力と解凝集能力を有し、第二に、このマトリックス中に均質に分散される能力を有する場合においてのみ得ることができる。

カーボンブラックは、一般的に無機充填剤にはない、特にシリカではあり得ない様な能力を有し、これらの無機充填剤粒子は、相互の吸引力の為に、エラストマーマトリックス内で一緒に凝集すると言う困った傾向を有する事が知られている。これらの相互反応の有害な結果は充填剤の分散を制限する事となり、従って、強化性は、混合操作中に創り出す事のできる ( 無機充填剤 / エラストマー ) 結合の全てが得られるとした場合に理論的に達成する事ができるであろう強化性よりも実質的に低い水準のものとなる。これらの相互反応は、更に、未加硫状態にあるゴム組成物のコンシステンシーを増加させる傾向にあり、従って、カーボンブラックの存在下での作業よりも更にゴム組成物の作業 ( 加工 ) を難しくさせる。

## 【 0 0 0 3 】

燃費の経済性並びに環境保護が優先的となっているので、タイヤの耐摩耗性に悪影響を及ぼさずに低減されたローリング抵抗を有するタイヤを製造する事が必要である事が分かっている。

これは、特に、これらのタイヤのトレッドに、無機充填剤、特に、強化の観点から通常のタイヤグレードのカーボンブラックに匹敵し、これらの組成物に低いヒステリシス（それらを含むタイヤに対する低いローリング抵抗と同じ意味）と、濡れた道路、雪で覆われた道路又は氷結した道路上での改善されたグリップを与える高分散性タイプの特種なシリカで強化された新しいゴム組成物の使用によって可能となった。

使用者に提供されるエネルギー節約の故に「グリーンタイヤ」と言われる低ローリング抵抗を有するタイヤ（グリーンタイヤの概念）で使用する、その様な高分散性シリカで充填されたトレッドは、数多く記載されていて、特に、特許出願 E P 5 0 1 2 2 7、E P 6 9 2 4 9 2、E P 6 9 2 4 9 3、E P 7 3 5 0 8 8、E P 7 6 7 2 0 6、E P 7 8 6 4 9 3、E P 8 8 1 2 5 2、W O 9 9 / 0 2 5 9 0、W O 9 9 / 0 2 6 0 1、W O 9 9 / 0 2 6 0 2、W O 9 9 / 0 6 4 8 0、W O 0 0 / 0 5 3 0 0 及び W O 0 0 / 0 5 3 0 1 が参照される。

10

## 【 0 0 0 4 】

従来技術のこれらの文献の全てが、十分な耐摩耗性を得る為には、十分に分散ができて、然も、 $100 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、一般的には  $150 \text{ m}^2 / \text{g}$  よりも大きい高い B E T 比表面積を有するシリカの使用の必要性を教示している（特に、前述の E P 5 0 1 2 2 7 を参照）。「グリーンタイヤ」の分野での基準を形成する高い比表面積のシリカの一つは、特に、ローディア社 (Rhodia) から市販されているシリカの「ゼオシル 1 1 6 5 M P」(Zeosil 1165 MP) (B E T 表面積が約  $160 \text{ m}^2 / \text{g}$  である) である（前述の文献参照）。

20

強化充填剤として高い比表面積のこれらの特種なシリカの使用は、それらを含むゴム組成物の加工の困難性を低減したが、それらは、今尚加工するには取扱い難く、普通にカーボンブラックで充填されたゴム組成物よりも加工が困難である。

第一に、シリカ粒子の表面（シラノール基、 $\text{Si}-\text{OH}$ ）とエラストマーとの間の連結或いは結合を与え、その一方でエラストマーマトリックス内でこの充填剤の分散を促進する機能を持つカップリング剤（結合剤とも言われる）を使用する事が必要であり、これらのシリカに対して推奨される高い比表面積は、期待される強化の高水準を達成する為に、シリカとカップリング剤との間の結合の数及び質を正確に増加させる事を意図するものである。

30

## 【 0 0 0 5 】

その様なカップリング剤は当業者に周知のもであり、本質的にオルガノシラン又は多官能ポリシロキサンである。良く知られているカップリング剤は多硫化アルコキシシランであり、特に、ビス - (アルコキシシリルプロピル) ポリスルフィドの様なビス - (アルコキシシリルアルキル) ポリスルフィド、更に具体的には、ビス - 3 - トリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド及びジスルフィド（それぞれ、T E S P T 及び T E S P D と略称する）であり、これらは、一般的に、シリカ充填トレッドに対して、スコーチ抵抗、加工の容易さ及び強化能力に関して最高の平衡性を用意する製品として認められている。従って、それらは、現在では「グリーンタイヤ」の殆どで使用されるカップリング剤である。

40

これらの多硫化アルコキシシランは、然しながら、非常に高価であり、然も、シリカの質量当り  $8 \sim 12$  質量% 程度（一般的に、 $5 \sim 10 \text{ phr}$  ( $\text{phr} = \text{ジエンエラストマー} 100 \text{ 部当りの質量部}$ ) の量に等しい) の比較的少量で使用する必要があると言う良く知られた欠点を有する。アルコキシシランのこれらの量を低減させる為に、カップリング活性剤が特に提案されている（前述の出願 W O 0 0 / 0 5 3 0 0 及び W O 0 0 / 0 5 3 0 1 を参照）。

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

50

## 【 0 0 0 6 】

カーボンブラックの使用に比べて、未加硫状態におけるゴム組成物の加工に悪影響を及ぼすその他の要因は、その大きな反応性表面積によってこれらの強化シリカとゴム組成物のその他の成分、特に加硫系との間に確立される強力な物理 - 化学的相互反応に関連するものである。この欠点は収量の損失と加硫動力学における低減の原因である。これらの付随的な効果を相殺する為には、加硫剤の量、特に促進剤の量は、カーボンブラックをベースとする通常の配合において、添加されるその他のタイプの促進剤（第二促進剤）を増加させなければならない。

要するに、高い比表面積の分散性シリカで充填されたトレッドは、ローリング抵抗、耐摩耗性及びグリップに関する性質の平衡性（これは、タイヤ用の通常のカーボンブラックでは得る事ができない）を達成する事を可能とするが、その様な結果は、一層困難な加工のコストと、比較的に多量のカップリング剤、特に多硫化アルコキシシランの使用に関連する追加の生産コスト及び加硫剤の量の増加によってのみ得る事ができる。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 7 】

ここに於いて、本願出願人は、その研究中に、別の範疇のシリカが、それらを含むタイヤトレッドに対する機能の優れた平衡性をもたらすばかりでなく、少なくとも一部において、「グリーンタイヤ」のトレッドで使用される高い比表面積のシリカが原因の前述の欠点を解消する事が可能である事を見出した。

従って、本発明の第一の対象は、少なくとも、

( i ) ジエンエラストマー

( i i ) 強化充填剤として、80 phr より多い、次の特徴を有するシリカ（以後、「LS」シリカと称する）がその全体或いは一部を占める無機充填剤、

( a )  $50 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$  の BET 比表面積と、

( b )  $50 \sim 350 \text{ nm}$  の平均粒径 ( $d_w$ )

( i i i ) 強化無機充填剤とジエンエラストマーとを結合するカップリング剤、及び

( i v ) 硫黄をベースとした加硫系、

( phr = ジエンエラストマーの100部当りの質量部 ) をベースとした、無機充填剤で強化されたエラストマー組成物を含むトレッドに関する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 0 8 】

「LS」（Low Surfaceの略称）と言われるシリカは公知であり、タイヤのいくつかの部分で、本来は、特にタイヤクラウン又はカーカス強化プライをカレンダー加工する為に天然ゴムをベースとした内部混合物において、充填剤又は接着促進添加剤として使用することが可能であった。然しながら、本願出願人の知る限りでは、その極めて低い比表面積の故に「粗い」とも言われる、タイヤトレッドにおいては不十分であると判断されている強化能力を有するLSシリカを記載した文献及びその使用例を記載した文献は存在しない。

又、本発明の一つの対象は、前述の特徴の ( a ) と ( b ) を有するLSシリカのタイヤトレッドにおける強化充填剤としての使用である。

又、本発明の一つの対象は、タイヤの製造又は再生の為の本発明のトレッドの使用、及びタイヤが本発明のトレッドを含む場合のそれらタイヤ自身である。本発明のタイヤは、特に、乗用車、4 × 4 車両（4つの駆動輪を有する）、SUV (Sport Utility Vehicles)、二輪車（特にモーターサイクル）、バン、重量車両（特に、地下鉄、バス及び、ローリー、トラクター又はトレラーの様な道路輸送機械）の様な継続して高速で走行する車両に適合させる為のものである。

## 【 0 0 0 9 】

本発明のトレッドは、本発明の別の対象でもある方法によって調製することができる。機能（耐摩耗性 / ローリング抵抗 / グリップ / 横滑り推力）の改善された平衡性を有し、ジエンエラストマー、強化無機充填剤及び加硫系をベースとした硫黄加硫可能なタイヤトレッドの製造方法は、以下の工程を含む：

- ・「非生産的」と称する第一工程中に、少なくとも、
    - ・強化充填剤として、80 phrより多い、次の特徴、
      - (a)  $50 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  のBET比表面積と
      - (b)  $50 \sim 350 \text{ nm}$ の平均粒径 ( $d_w$ )、
  - を有するシリカ (LSシリカ) でその全体又は一部が構成される無機充填剤、及び
    - ・強化無機充填剤とジエンエラストマーとを結合するカップリング剤、
- をジエンエラストマーに混入する工程、
- ・全体の混合物を一段階以上で、 $110 \sim 190$  の最大温度が達成されるまで熱機械的に混練する工程、
  - ・全体の混合物を $100$  未満の温度まで冷却する工程、
  - ・次いで、「生産的」と称する第二工程中に、硫黄と第一加硫促進剤を混入する工程、
  - ・全体の混合物を $110$  未満の最大温度が達成されるまで混練する工程、
  - ・この様にして得られたエラストマー組成物をタイヤトレッドの形態でカレンダー加工又は押出し加工する工程。

10

#### 【0010】

本発明の好ましい実施態様によれば、LSシリカは大部分、更に好ましくは全体の強化充填剤を占める。従って、本発明は、加硫剤、硫黄及び加硫促進剤の量を実質的に減少させる事が可能である。

その他の特に好ましい実施態様は、加硫活性剤として、亜鉛の、特に酸化亜鉛又はステアリン酸亜鉛の形態で供給される亜鉛の実質的に低減された量の使用、即ち、 $0.5 \sim 1.5 \text{ phr}$ の量の使用から成る。LSシリカの使用は、加硫中の誘導遅延(加硫反応の開始に必要な時間)を実質的に増加させる欠点を有していた事、そして、意外にも、この欠点が、亜鉛の通常量の減少によって解消できた事が注目される。

20

本発明並びにその利点は、以下の記述及び実施態様の実施例並びに、本発明だけに限らない、タイヤトレッド用のゴム組成物の為に記録された、伸び(%)の関数としての弾性率(MPa)の変化の曲線を示す、実施例に関連する図によって容易に理解されるであろう。

#### 【0011】

I. 使用された測定方法並びにテスト

30

#### I - 1. シリカの特徴付け

以降で記述されるシリカは、良く知られた粒子の凝集体として存在し、外力の作用下で、例えば、機械的作業又は超音波の作用下でその粒子に解凝集できる。本願で使用される「粒子」と言う用語は、通常の「凝集体」(又は、「二次粒子」と言われる)を意味するものであって、該当する場合にはこの凝集体の部分形成する事のできる基本粒子(又は、「一次粒子」と言われる)を意味するものではない。「凝集体」は、通常、充填剤の合成中に生成される、一緒に凝集される基本(一次)粒子で一般的に形成される非分割単位(即ち、一般的に切断したり分割したりする事ができない)を意味するものと理解されるものである。

40

これらのシリカは以下に示される様な特徴を有する。

#### A) 比表面積

BET比表面積は、"Journal of the American Chemical Society"の第60巻、第309頁(1938年2月)に記載されているBrunauer-Emmett-Tellerの方法を使用するガス吸着によって決定された。更に正確には、フランス規格NF ISO 9277(1996年12月)(多点容積法(5点) - ガス: 窒素 - 脱気:  $160$  で1時間 - 相対圧力( $p/p_0$ )の範囲:  $0.05 \sim 0.17$ )によって決定された。

50

C T A B 比表面積は、フランス規格 N F T 4 5 - 0 0 7 ( 1 9 8 7 年 1 1 月 ) ( 方法 B ) で決定された。

【 0 0 1 2 】

B ) 平均粒径 (  $d_w$  )

粒子の平均径 ( 質量 ) (  $d_w$  ) は、水中で、分析される充填剤を超音波解凝集による分散後に従来通りに測定された。

測定は、ブルックヘブンインスツルメント (Brookhaven Instruments) 社から市販されている遠心X-線検出沈降速度計型 (「XDC」(X-rays Disk Centrifuge)) を使用して、以下の操作方法により行われた。

水 4 0 m l 中の分析すべきシリカのサンプル 3 . 2 g の懸濁液を、1 5 0 0 W 超音波プローブ ( バイオブロック (Bioblock) から市販されている V I b r a c e l l 3 / 4 インチ超音波発生機 ) の 6 0 % 出力 (「出力調節」の最大位置の 6 0 % ) で 8 分間の作動で調製した。超音波発生後、1 5 m l のこの懸濁液を回転盤に入れ、1 2 0 分間の沈降後、粒径の質量分布と粒子の質量による粒径 (  $d_w$  ) が、「X D C」沈降速度計のソフトウェア (  $d_w = (n_i d_i^5) / (n_i d_i^4)$  ) (  $n_i$  は、その粒子直径  $d_i$  の対象物の数である ) によって計算された。

C ) 解凝集速度 ) :

解凝集速度 ) は、超音波解凝集テストの手段によって、測定中の超音波プローブの過熱を避ける為に、6 0 0 W プローブの 1 0 0 % 出力で ( 即ち、1 秒間 O N で、1 秒間 O F F ) 測定された。特に、特許出願 W O 9 9 / 2 8 3 7 6 ( 又、W O 9 9 / 2 8 3 8 0、W O 0 0 / 7 3 3 7 2、W O 0 0 / 7 3 3 7 3 参照 ) の主題であるこの公知のテストは、以後の明細書で、超音波発生中における粒子の凝集体の平均径 ( 質量による ) の変化を連続的に測定する事を可能とするものである。

【 0 0 1 3 】

使用された設備は、レーザー粒度分布計 (「マスターサイザー S」型、マルベルンインスツルメント社から市販されている - H e - N e 赤色レーザー源、波長 6 3 2 . 8 n m ) 及びそのプレパラータ (preparer) (「マルベルンスモールサンプルユニット M S X 1」) から構成され、それらの間に超音波プローブ ( バイオブロック社から市販されている、6 0 0 W 1 / 2 インチ超音波発生機型 V i b r a c e l l ) を備えた連続的流量処理セル ( バイオブロック M 7 2 4 1 0 ) が挿入されている。

分析の為に少量 ( 1 5 0 m g ) のシリカを 1 6 0 m l の水と一緒にプレパラータに入れ、回転速度をその最大に設定する。公知のフラウンホッフー計算法 ( マルベルン 3 \$ \$ D 計算マトリックス ) により、凝集体の初期平均直径 ( 質量による ) (  $d_v [ 0 ]$  ) を決める為に少なくとも三回の連続測定が行われる。次いで、超音波発生 ( パルスモード : 1 秒間 O N で、1 秒間 O F F ) が 1 0 0 % の出力 ( 即ち、「先端振幅」の最大位置の 1 0 0 % ) で確立され、時間「t」の関数としての容積による平均直径 (  $d_v [ t ]$  ) の展開が、凡そ 1 0 秒毎に 1 回の測定で約 8 分間観察された。誘導期間 ( 約 3 ~ 4 分 ) の後、容積による平均直径の逆数 (  $1 / d_v [ t ]$  ) が、時間 [ t ] と共に直線的に、又は実質的に直線的に変動する事が認められた ( 安定な解凝集条件 ) 。解凝集速度 ) は、安定な解凝集条件 ( 一般的には約 4 ~ 8 分間 ) の帯域内で、時間 [ t ] の関数としての  $1 / d_v [ t ]$  の展開曲線の直線回帰によって計算され、 $\mu m^{-1} / 分$  で表される。

【 0 0 1 4 】

前述の出願 W O 9 9 / 2 8 3 7 6 は、この超音波解凝集テストを行うのに使用できる測定装置を詳細に記述している。この装置は閉回路から成り、その内で液体に懸濁した粒子の凝集体の流れが循環できる様になっている。この装置は、本質的にサンプルプレパラータ、レーザー粒度分布計及び処理セルを含む。大気圧への排出口は、サンプルプレパラータと処理セルそれ自身の水準において、超音波発生中に形成する空気泡 ( 超音波プローブの作

用)の連続的な排出を可能にする。

サンプルプレパラータ(「マルベルンスモールサンプルユニットMSX1」)は、テストされるシリカ(液体3の懸濁液中で)のサンプルを受取り、それを、予め調節された速度で(ポテンシオメータ-凡そ31/分の最大速度)、液体懸濁液の流れの状態を回路を通して送る為のものである。このプレパラータは、単に、分析の為の懸濁液を含みそれを循環させる受容タンクから成る。それは、懸濁液の粒子の凝集体の沈降を防ぐ為に可変速の攪拌モータを備えている。遠心ミニポンプはこの回路内で懸濁液を循環させる為のものである。プレパラータへの入口は、テストされる充填剤のサンプル及び/又は懸濁液の為に使用された液体を受け取る為の開口部を介して開放空気に接続される。

【0015】

10

プレパラータには、レーザー粒度分布計(「マスターサイザース」)が接続されていて、その役割は、粒度分布計の自動記録手段と計算手段が結合されている処理セルの手段によって、通過流量として凝集体の容量による平均径( $d_v$ )を一定の間隔で連続的に測定する事である。レーザー粒度分布計は、良く知られた、その屈折率が固体の屈折率とは異なる媒体中に懸濁した固体対象物による光の回折の原理を利用するものである。フラウンホーファの理論によれば、対象物の径と光の回折の角度との間には対象物が小さければ小さい程、回折の角度はますます大きくなる関係が存在する。実際には、サンプルの粒度分布( $d_v$ )(容量による)(この粒度分布の容量による平均径に相当する)( $d_v = (n_i d_i^4) / (n_i d_i^3) (n_i$ は、その粒子直径 $d_i$ の対象物の数である)を決める事のできる、回折の異なる角度に対して回折された光の量を測定する事で十分である。

20

【0016】

プレパラータとレーザー粒度分布計との間に挿入された状態で、最後に、通過流量としての粒子の凝集体を連続的に破壊する為の、連続的又はパルス形式で操作できる超音波プローブを備えた処理セルが存在する。この流量は、セルの水準でこのプローブの周りの二重ケーシング内に配置された冷却回路によって(例えば、その温度はプレパラータの水準で液体に浸漬されたヒートセンサによって)サーモスタット制御される。

【0017】

## I - 2 . ゴム組成物の特徴付け

ゴム組成物は、加硫の前後で、以下に示される様に特徴付けられる。

30

### A) ムーニー粘度 :

フランス規格NF T 53 - 005 (1991)に記載されている様な振動粘度計が使用される。ムーニー粘度は次の原理によって測定される: 未加硫状態(即ち、加硫前)の組成物は100に加熱された円筒形の囲いの中で成形される。1分の予備加熱後、ロータをテストピース内で2rpmで回転させ、この運動を維持するのに必要とされるトルクが4分間の回転後に測定される。ムーニー粘度(ML 1+4)が「ムーニー単位」として表示される(MU、1MU = 0.83Nm)。

### B) スコーチタイム :

40

この測定は、フランス規格NF T 43 - 004 (1991)により130で行われる。時間の関数としての粘度指数の展開は、パラメータT5(大きいロータの場合)により上記規格によって評価されるゴム組成物のスコーチタイム(「分」で表示され且つ、測定された粘度指数の最大値よりも5単位の粘度指数(MUで表示される)の増加を得るのに必要な時間として定義される)を決めるのを可能とする。

### C) 粘弾性 :

この測定は、DIN規格53529 - パート3 (1983年6月)により、振動 - チャ

50

ンバーレオメーターで150で行われる。時間の関数としての粘弾性トルクの展開は、その後の加硫反応の組成物の硬化の展開を記述するものである：この測定はDIN規格53529 - パート2 (1983年3月) によって行われる： $t_i$ は誘導の遅れ、即ち、加硫反応の開始に必要な時間である： $t$  (例えば、 $t_{90}$ 又は $t_{99}$ )は、%、即ち、最少と最大トルクとの間の偏差の% (例えば、90又は99%)の転換率を達成するのに必要な時間である。30%~80%の間の転換率で計算される1のオーダーの転換率定数K (/分で表示される)が測定され、これは、加硫の動力学を評価する事を可能とする。

【0018】

D) 引張り試験：

10

これらの試験は、可塑性応力及び破断点における性質を決める事を可能とする。特に指示がなければ、それらは、フランス規格NF T 46 - 002 (1988年9月) によって行われる。10%伸び(ME10)、100%伸び(ME100)及び300%伸び(ME300)での名目の割線モジュラス(又は見掛けの応力、MPa)は、第二の伸び(即ち、適応サイクル後)で測定される。破断応力(MPa)及び破断点伸び(%)も測定される。全てのこれらの引張り測定は、フランス規格NF T 40 - 101 (1979年12月)により、標準条件の温度( $23 \pm 2$ )と湿度( $50 \pm 5$ %相対湿度)で行われる。

記録された引張りデータの処理は、又、伸びの関数としての弾性率曲線(添付図を参照)を引く事を可能とする。ここで使用される弾性率は、第一の伸びで測定される真の割線モジュラスであり、テストピースの断面に換算して計算された。

20

E) 動力学的性質：

動力学的性質の $G^*$ と $\tan(\quad)_{\max}$ は、ASTM D 5992 - 96により、粘度分析計(メトラビブVA4000)(Metravib VA4000)で測定された。ASTM D 1349 - 99による標準条件の温度( $23$ )下で、又は、ケースによっては異なる温度下で、10Hzの周波数で、交互単一正弦剪断応力に掛けられた加硫された組成物のサンプル(厚さ4mmで断面が400mm<sup>2</sup>の円筒形テストピース)の応答が記録された。走査は、0.1~50%(外向きサイクル)、次いで50%~1%(戻りサイクル)の変形の振幅で行われた。使用される結果は、複合動的剪断モジュラス( $G^*$ )と損失ファクター $\tan(\quad)$ である。戻りサイクルに対しては、0.15と50%変形の間の複合モジュラスにおける偏差(ペイネ効果)として、観察された $\tan(\quad)$ の最大値、 $\tan(\quad)_{\max}$ が示される。

30

【0019】

F) ショアA硬度：

硬化後の組成物のショアA硬度は、ASTM D 2240 - 86により評価される。

I - 3 . タイヤ又はトレッドの特徴付け

40

A) ローリング抵抗：

ローリング抵抗は、ISO 87 - 67 (1992)の方法により、テストドラム上で測定される。任意に100に設定された対照の値よりも大きい値は改善結果、即ち、低いローリング抵抗を示す。

B) 耐摩耗性：

タイヤは、走行による摩耗が、トレッドのグループ中に配置された摩耗指示計に到達す

50



るまで、特定の自動車で実際の路上運転に掛けられる。任意に 100 に設定された対照の値よりも大きい値は、改善結果、即ち、大きな走行マイル数を示す。

C) 乾燥地面上の制動 :

タイヤは、ABS ブレーキシステムを備えた自動車に取付けられ、乾燥地面 (アスファルトコンクリート) 上で急ブレーキを掛けた場合に 100 km / 時間から 0 km / 時間までに必要とする距離が測定される。任意に 100 に設定された対照の値よりも大きい値は、改善結果、即ち、短い制動距離を示す。

【0020】

10

D) 湿った地面上での制動 :

タイヤは、ABS ブレーキシステムを備えた自動車に取付けられ、湿潤地面 (アスファルトコンクリート) 上で急ブレーキを掛けた場合に 50 km / 時間から 10 km / 時間までに必要とする距離が測定される。任意に 100 に設定された対照の値よりも大きい値は、改善結果、即ち、短い制動距離を示す。

E) 氷上の制動 :

タイヤは、四輪車の ABS ブレーキシステムを備えた自動車に取付けられ、氷上面でブレーキを掛けた場合に 20 km / 時間から 5 km / 時間までに必要とする距離が測定される。任意に 100 に設定された対照の値よりも大きい値は、改善結果、即ち、短い制動距離を示す。

20

F) 湿潤地面上のグリップ :

湿潤地面上でのグリップ性能を評価する為に、多数の曲がりを含み且つ、湿潤地面を保つ為に湿潤状態にされたサーキットを回って走行する特定の自動車に取付けられたタイヤの挙動が、制限速度条件の下で分析される。

【0021】

30

一方で、全体のサーキットをカバーするのに必要な最少時間が測定される。任意に 100 に設定された対照の値よりも大きい値は、改善された全体の挙動を示す。

他方、車の専門的ドライバーは、曲がりを含むこの湿潤サーキット上での車の、従ってタイヤの道路挙動の為の対照的全体のマークを指定する。任意に 100 に設定された対照のマークよりも大きいマークは、改善された全体的挙動を示す。

G) 横滑り (ドリフト) 推力 :

テストされるそれぞれのタイヤを適当な寸法の車輪に取付けて 2 . 2 バールまで膨らませる。適当な自動装置 (MTS から市販されている "sol-plan" 型装置) で 80 km / 時間の一定速度で走らせる。負荷「Z」は 1 度の横滑り角度で変動され、横滑り剛性又は推力「D」(この推力に対してゼロドリフトで補正される) は、センサーを使用して、この負荷「Z」の関数として、車輪上の横断力を記録する事によって、公知の方法で測定される。表に示される横滑り推力は、曲線 D (Z) の原点における勾配である。任意に 100 に設定された対照の値よりも大きい値は、改善結果、即ち、大きな横滑り推力を示す。横滑り推力の増加は乾燥地面上の路面挙動にとって好ましいものである。

40

【0022】

II . 本発明の実施条件

本発明のタイヤトレッドは、従って、その全体又は一部が、少なくとも、

50

- ( i ) ジエンエラストマー、
  - ( i i ) 強化充填剤として、80 phr より多い量の、
    - ( a )  $50 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$  の B E T 比表面積と、
    - ( b )  $50 \sim 350 \text{ nm}$  の平均粒径 ( $d_w$ ) を有する L S シリカでその全体又は一部が構成される無機充填剤、
  - ( i i i ) 強化無機充填剤とジエンエラストマーとを結合するカップリング剤、
  - ( i v ) 硫黄をベースとした加硫系、
- をベースとしたゴム組成物で形成される。

勿論、表示の組成物の「ベースとした」とは、使用される種々の成分のその場での混合物及び／又は反応生成物を含む組成物を意味する事が理解されるべきで、これらの基本構成成分の幾つかは、タイヤ及びトレッドの製造の異なる段階中に、特にその加硫中に共に反応する、少なくとも一部が反応する傾向にある。

10

## II - 1 . ジエンエラストマー

「ジエン」エラストマー（又はゴム）とは、ジエンモノマー、即ち、共役であるか否かに拘らず、二つの炭素 - 炭素二重結合を持つモノマーから少なくとも一部が得られるエラストマー（即ち、ホモポリマー又はコポリマー）を意味するものと理解される。「本質的に不飽和」のジエンエラストマーとは、15%（モル）より多いジエン源（共役ジエン）の単位の含有量を有する、共役ジエンモノマーから少なくとも一部が得られるジエンエラストマーを意味するものと理解される。「本質的に不飽和」のジエンエラストマーの範疇では、

20

「高度に不飽和」なジエンエラストマーとは、特に、50%より多いジエン源（共役ジエン）の単位の含有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る。

与えられているこれらの一般的な定義を、タイヤの当業者は、本発明では、先ず第一に、高度に不飽和なジエンエラストマー、特に、

- ( a ) 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、
  - ( b ) 一種以上の共役ジエン相互の、或いは、8 ~ 20 個の炭素原子を有する一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、
- が使用されるものと理解するであろう。

30

### 【0023】

適当な共役ジエンは、特に、1,3 - ブタジエン、2 - メチル - 1,3 - ブタジエン、2,3 - ジ（1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル） - 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、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 - ペンタジエン及び2,4 - ヘキサジエンである。適当なビニル芳香族化合物は、例えば、スチレン、o - 、m - 及びp - メチルスチレン、市販の混合物「ビニルトルエン」、p - t - 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、ジビニルベンゼン及びビニルナフタレンである。

40

コポリマーは、99質量% ~ 20質量%のジエン単位と、1質量% ~ 80質量%のビニル芳香族単位を含んでも良い。エラストマーは、使用される重合条件の関数、特に、変性剤及び／又はランダムイズ剤の有無及び使用される変性剤及び／又はランダムイズ剤の量の関数である微細構造を有しても良い。エラストマーは、例えば、ブロック、統計的、順次又は微細順次エラストマーであっても良く、分散又は溶液で調製されても良い。それらは、カップリング剤及び／又は星状化剤又は官能化剤でカップリング及び／又は星状化又は官能化されても良い。

### 【0024】

50

本発明のジエンエラストマーは、好ましくは、その全体又は一部が、少なくとも40 phr、更に好ましくは少なくとも50 phrのブタジエンタイプの高度に不飽和なエラストマー、即ち、ポリブタジエン(BR)、ブタジエンコポリマー及びこれらのエラストマーの混合物で構成されている高度に不飽和なジエンエラストマーの群から選ばれるエラストマーで構成される。これらのブタジエンコポリマーは、特に、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)又はイソプレン-ブタジエン-スチレンコポリマー(SBIR)である。

適当な好ましいブタジエンエラストマーは、特に、4%~80%の1,2-単位の含有量を有するBR、又は、80%より多いシス-1,4の含有量を有するBR、5質量%~50質量%、更に好ましくは20質量%~40質量%のスチレン含有量と、4%~65%のブタジエン画分のシス-1,2結合の含有量と、20%~80%のトランス-1,4結合の含有量を有するSBR、5質量%~90質量%のイソプレン含有量と、-40~-80のガラス転移温度(ASTM D3418-82により測定される「Tg」)を有するBIRである。SBIRコポリマーの場合は、適当なものは、特に、5質量%~50質量%、更に好ましくは10質量%~40質量%のスチレン含有量と、15質量%~60質量%、更に好ましくは20質量%~50質量%のイソプレン含有量と、4%~85%のブタジエン画分の1,2-単位の含有量と、6%~80%のブタジエン画分のトランス-1,4単位の含有量と、5%~70%のイソプレン画分の(1,2-)+(3,4-)単位の含有量と、10%~50%のイソプレン画分のトランス-1,4単位の含有量を有するSBIRであり、更に一般的には、-20~-70のTgを有するSBIRである。

#### 【0025】

ブタジエンエラストマーは、特に、BR、SBR及びそれらの混合物から選ばれる。

好ましくは、乗用車用のタイヤ用トレッドの場合は、ブタジエンエラストマーは、SBRエラストマーが主体で、エマルジョンで調製されたSBR(ESBR)又は溶液で調製されたSBR(SSBR)、又は、SBRとその他のジエンエラストマー、特に、ブタジエンエラストマー、例えば、SBRとBR又はSBRとNR(天然ゴム)、又はSBRとIR(合成ポリイソプレン)とのブレンドのブタジエンエラストマーとの混合物である。

特に、20質量%~30質量%のスチレン含有量と、15%から65%のブタジエン画分のビニル結合含有量と、15%~75%のトランス-1,4結合の含有量及び-20~-55のTgを有するSBRが使用される。その様なSBRコポリマー、好ましくはSSBRは、好ましくは90%より多いシス-1,4結合を有するBRとの混合物で使用される。

本発明のトレッドの組成物は、単一ジエンエラストマー又は幾つかのジエンエラストマーの混合物を含んでも良く、このジエンエラストマーは、ジエンエラストマー以外の合成エラストマーの任意のタイプと一緒に、或いは、エラストマー以外のポリマー、例えば、熱可塑性ポリマーと一緒に使用する事ができる。

#### 【0026】

#### II-2. 強化無機充填剤("LS"シリカ)

本発明のトレッドは、以下の特徴を有する極めて低い比表面積を有する特定のシリカを、好ましくは大きな割合で含む強化無機充填剤で80 phrより多い量まで強化される本質的な特徴を有する：

- (a) 50~100 m<sup>2</sup>/gのBET比表面積と、
- (b) 50~350 nmの平均粒径(d<sub>w</sub>)。

この定義に合致する事のできる低いBET比表面積のシリカは公知であり、特に、出願EP157703、EP396450又はEP722977に記載されている。既に示した通り、タイヤに関するこれらの公知の出願は、そのトレッド以外のタイヤの部分、特に

、例えば、クラウン又はカーカス強化プライをカレンダー加工する為に使用される内部混合物の部分に限定されている。

「強化無機充填剤」とは、その色及びその源（天然か合成か）の如何を問わず、それ自身で、中間のカップリング剤以外の手段無しで、タイヤの製造の為にゴム組成物を強化する事のできる、換言すれば、その強化機能において通常のタイヤ - グレードのカーボンブラックを置換える事のできる、カーボンブラックとは逆の、「白色」充填剤又は時には「透明」充填剤とも言われる無機充填剤を意味するものと理解される。

#### 【 0 0 2 7 】

この「LS」（低表面（Low Surface）の略称）と言う特定のシリカは、第一に、トレッド用途としては一般的ではない、 $50 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$  の BET 表面積を有する。 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満の BET 表面積では、ゴム組成物は容易な作業性と低減されたヒステリシスを有するけれども、破壊的な方法では減少する、タイヤにおける破断性と耐摩耗性の低下が観察される。 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きい BET 表面積、特に、 $150 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$  では、「グリーンタイヤ」のトレッド用の高い比表面積の通常のシリカの欠点、即ち、一方において、ゴムマトリックス中での低減された分散性と、ゴム組成物（特に、加硫系）の或種のその他の成分との相互反応による未加硫状態での加工の困難性、他方において、多量のカップリング剤の使用の必要性が存在する。

LSシリカは、 $50 \sim 350 \text{ nm}$  の粒径（ $d_w$ ）を有する。 $350 \text{ nm}$  よりも大き過ぎる粒径では、粒子は応力を局在化させる様に作用し、摩耗に関しては有害である。一方、小さ過ぎる粒径（ $d_w$ ）、 $50 \text{ nm}$  未満では、未加硫状態での作業及びこの作業中の充填剤の分散に悪影響を及ぼす。

最後に、最高水準の強化が要求される用途では、使用される LSシリカは、更に、好ましくは、 $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1} / \text{分}$  より大きい、更に好ましくは少なくとも  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1} / \text{分}$  の解凝集速度（上記セクション I で記載された超音波解凝集テストで測定される）で示される高い固有の分散性を有する。その様な解凝集速度では、LSシリカは極めて高い分散性、即ち、わずかな微小凝集体が、当該技術分野の方法によって調製されるゴム組成物の断面において光学顕微鏡反射で観察される分散性を有した事が注目された。

#### 【 0 0 2 8 】

上記に示された様々な理由で、選択される LSシリカは、好ましくは少なくとも一つ、更に好ましくは全ての以下の特徴を満足させるものである。

- $60 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲内の BET 比表面積；
- $100 \sim 300 \text{ nm}$  の平均粒径（ $d_w$ ）；
- $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1} / \text{分}$  よりも大きい解凝集速度（ ）。

尚好ましくは、この LSシリカは以下の特徴の全てを満足するものである。

- $60 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲内の BET 比表面積；
- $150 \sim 250 \text{ nm}$  の範囲内の粒径（ $d_w$ ）；
- 少なくとも  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1} / \text{分}$  の解凝集速度（ ）。

LSシリカが存在しても良い物理的状态は重要ではなく、それは、粉末、微小球、粒状、ペレット、球の形態又はその他の圧縮形態である。それは沈降性シリカ又は熱分解シリカであっても良い。BET / CTAB 比表面積の比は、好ましくは、 $1.0 \sim 1.5$ 、更に好ましくは  $1.0 \sim 1.2$  の範囲内にある。

#### 【 0 0 2 9 】

上記の LSシリカは全体の強化無機充填剤を構成しても良い。

然しながら、その他の強化無機充填剤は、この LSシリカ、例えば、高い比表面積を有する通常の強化シリカと組合せることが可能である。その様な場合、LSシリカは、好ましくは、全強化無機充填剤の少なくとも 50 質量%、更に好ましくは、全強化無機充填剤

の 80 質量%より多くを構成する。

好ましくは、強化無機充填剤の量、即ち、LSシリカが全体の強化無機充填剤を構成する時のLSシリカの量は、90 phrより多く、更に好ましくは、100～150 phrの範囲内にあり、その最適範囲は所望のタイヤのタイプによって異なる。

LSシリカと一緒に、通常のタイヤグレードのカーボンブラック、特に、タイヤ用トレッドで通常使用されるHAF、ISAF、SAFタイプのブラック（例えば、ブラックN115、N134、N234、N330、N339、N347、N375）から選ばれるカーボンブラックを組合せても良い。このカーボンブラックは、好ましくは、2～20 phrの量で、更に好ましくは5～15 phrの範囲内の少割合で使用される。示された範囲内では、LSシリカによって与えられる一般的な性能に悪影響を及ぼす事無しに、カーボンブラックのその着色性（ブラック顔料剤）及び耐UV性によってもたらされる利点が存在する。

#### 【0030】

最後に、当業者は、強化無機充填剤と同等の充填剤として、有機タイプの強化充填剤、特に、エラストマーへ結合する為にカップリング剤の使用を必要とする少なくとも一部が無機層、特にシリカでカバーされたタイヤ用のカーボンブラックを使用できることを理解するであろう。

### II - 3 . カップリング剤

（無機充填剤/エラストマー）カップリング剤とは、無機充填剤とジエンエラストマーとの間に化学的及び/又は物理的結合を確立する事のできる剤を意味するものと理解される。少なくとも2官能性のその様なカップリング剤は、例えば、簡単な一般式： $Y-T-X$ を有する（式中、Yは、無機充填剤と物理的に及び/又は化学的に結合できる官能基（Y官能）を表し、その様な結合は、例えば、カップリング剤のケイ素原子と無機充填剤の表面水酸基（OH）（例えば、シリカの場合では表面シラノール）との間に確立される；Xは、ジエンエラストマーと、例えば、硫黄原子を介して物理的に及び/又は化学的に結合できる官能基（X官能）を表し、Tは、YとXを結合させる事のできる二価の有機基を表す）。

このカップリング剤は、無機充填剤とは活性であるY官能を含むが、ジエンエラストマーと活性であるX官能を欠く無機充填剤を包含する単一剤と混同されるべきではない。

可変性効果の（シリカ/ジエンエラストマー）カップリング剤は、極めて多くの文献に開示されていて、当業者には公知である。タイヤトレッドの製造に使用できるジエンゴム組成物において、シリカの様な強化無機充填剤とジエンエラストマーとの間に有効な結合を確保する為の公知のカップリング剤、特に、上記のX及びY官能を持つ有機シラン又は多官能性ポリオルガノシロキサンが使用されても良い。

#### 【0031】

特に、その特定構造によって「対称」又は「非対称」と言われる多硫化シランが使用され、その様なシランは、例えば、FR2149339、FR2206330、US3,842,111、US3,873,489、US3,978,103、US3,997,581、US4,002,594、US4,072,701、US4,129,585、US5,580,919、US5,583,245、US5,650,457、US5,663,358、US5,663,395、US5,663,396、US5,674,932、US5,675,014、US5,684,171、US5,684,172、US5,696,197、US5,708,053、US5,892,085又はEP1043357に記載されている。

本発明を実施するのに特に適当なものとしては、次の一般式（I）を満足する対称多硫化シランがあるが、これらに限定されない。

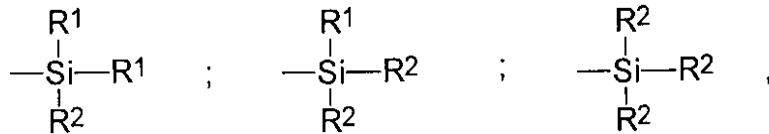


[式中、nは、2～8（好ましくは、2～5）の整数であり、Aは、二価の炭化水素基（

好ましくは、1～18個の炭素原子を有するアルキレン基又は6～12個の炭素原子を有するアリーレン基、更に好ましくは1～10個の炭素原子を有するアルキレン基、特に1～4個の炭素原子を有するアルキレン基、特にプロピレン)であり、Zは、以下の式の一つに相当するものである：

【0032】

【化1】



10

(式中、基 $\text{R}^1$ は、置換されていてもいなくても良く、同じか異なっても良く、1～18個の炭素原子を有するアルキル基、5～18個の炭素原子を有するシクロアルキル基又は6～18個の炭素原子を有するアリール基を表し(好ましくは、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、シクロヘキシルまたはフェニル、特に、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、更に特定すればメチル及び/又はエチル)、基 $\text{R}^2$ は、置換されていてもいなくても良く、同じか異なっても良く、水酸基、1～18個の炭素原子を有するアルコキシル基又は5～18個の炭素原子を有するシクロアルコキシル基を表す(好ましくは、水酸基、1～8個の炭素原子を有するアルコキシル基及び5～8個の炭素原子を有するシクロアルコキシル基から選ばれ、更に好ましくは、水酸基及び1～4個の炭素原子を有するアルコキシル基、特に、メトキシ及びエトキシ基から選ばれる) ]。

20

【0033】

上記式(I)の多硫化シランの混合物の場合、特に、市販の通常の混合物の場合、「n」の平均値は分数であり、好ましくは2～5の範囲内である。

多硫化シランの例としては、特に、ビス-( (1～4個の炭素原子を有する)アルコキシル-(1～4個の炭素原子を有する)アルキルシリル(1～4個の炭素原子を有する)アルキル)のポリスルフィド(特に、ジスルフィド、トリスルフィド又はテトラスルフィド)、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)又はビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドが挙げられる。これらの化合物の内では、式 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ のビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド

30

(TESPTと略称する)、又は、式 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$ のビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド(TESPと略称する)が特に使用される。TESPDは、例えば、デグッサ社からSi75(75質量%のジスルフィドとポリスルフィドとの混合物の形態で)の名称で、或いは、シルクエスト(Silquest)A1589の名称でウイットコ社から市販されている。TESPTは、例えば、デグッサ社からSi69(又は、50質量%がカーボンブラック上に担持されている場合はX50S)の名称で、或いは、オシスペシャリティー社(Osi Specialities)からシルクエスト(Silquest)A1289の名称で市販されている(両方共、nが4に近い平均値を有するポリスルフィドの市販混合物)。

【0034】

40

当業者は、目的用途、使用されるエラストマーの性質及び、追加強化充填剤として使用される他の無機充填剤が適用できる場合は補充されたLSシリカによって本発明の組成物におけるカップリング剤の含有量を調整する事ができる。

LSシリカの使用は、本発明のトレッドにおいては、高い比表面積を有する通常のシリカの存在下で使用される通常の量に比べてカップリング剤、特に、多硫化シランの量を実質的に低減させる事を可能とする。従って、本発明のこれらのトレッドにおいては、カップリング剤の量、特に、多硫化シランの量は、好ましくは、2～5phr、更に好ましくは3～4.5phrの範囲内である。LSシリカが全体の強化無機充填剤を構成する場合の強化無機充填剤、特にLSシリカの質量に対して低減されるこのカップリング剤の量は、強化無機充填剤の質量当り8質量%未満、更に好ましくは6質量%未満である。

50

使用されるカップリング剤は、本発明の組成物のジエンエラストマー上に前以ってグラフトさせる事ができ、この様にして官能化又は「予めカップリングされた」エラストマーは、強化無機充填剤に対して遊離の「Y」官能を含む。又、カップリング剤は、強化無機充填剤上に前以って（「Y」官能を介して）グラフトさせる事ができ、この様にして「予めカップリングされた」充填剤は遊離の「X」官能によってジエンエラストマーに結合する事ができる。然しながら、特に、未加硫状態での組成物の良好な処理の為には、遊離の状態（即ち、グラフトされていない状態）又は強化無機充填剤にグラフトされたカップリング剤を使用する事が好ましい。

#### 【0035】

最後に、カップリング剤は適当な「カップリング活性剤」と組合せる事が可能である。即ち、本体（単独化合物又は化合物の組合せ）がこのカップリング剤と混合されると、カップリング剤の有効性を増加させる（例えば、前述の出願WO 00 / 5300及びWO 00 / 5301を参照）。

10

#### II - 4 . 加硫系

基本の加硫系は、硫黄及び第一加硫促進剤から構成される。この基本加硫系に対して、第一の、非生産的段階中に、及び／又は、生産的段階中に様々な公知の第二促進剤又は加硫活性剤が添加され混入される。

第一加硫促進剤は、好ましくは、スルフェンアミドタイプの促進剤である。LSシリカの使用は、硫黄及びスルフェンアミド促進剤の量を、1.25 ~ 2.75 phr、更に好ましくは1.5 ~ 2.5 phrの範囲内の好ましい値まで実質的に低減させる事が可能であり、硫黄及びスルフェンアミド促進剤は、更に、0.5 ~ 1.5 phrの量でも使用される。

20

好ましくは、グアニジン誘導体、特に、第一の、非生産的段階（本発明の好ましい実施態様）中に及び／又は生産的段階中に混入されるジフェニルグアニジン（DPG）が第二加硫促進剤として使用される。このグアニジン誘導体は、更に、LSシリカの被覆剤としても有効に作用する。LSシリカの使用は、硫黄、スルフェンアミド及びグアニジン誘導体の全体の量を、1.75 ~ 4.25の範囲内、更に好ましくは2 ~ 4 phrの範囲内の好ましい量まで低減させる事ができる。

30

#### 【0036】

本発明のトレッド又はタイヤの加硫に際しては、LSシリカの使用は、特に、LSシリカが全体の強化無機充填剤を構成する場合は、工業的加硫条件では破壊的とみなす事のできる方法において、なお誘導遅延（加硫反応の開始に必要な時間）を実質的に増加させる欠点を有していた。

上記欠点は、ゴム組成物中の亜鉛の量の実質的な減少によって意外にも解消された。

従って、本発明の特に好ましい実施態様によれば、非常に少量の亜鉛、0.5 ~ 1.5 phr、更に好ましくは0.7 ~ 1.3 phrの範囲内の亜鉛が加硫活性剤として使用される。

亜鉛のこの特定の量は、当業者に公知の方法で、好ましくは、酸化亜鉛の形態で、この場合は、従って、0.6 ~ 1.9 phr、更に好ましくは0.9 ~ 1.6 phrの範囲内の相当する好ましい量でゴム組成物に供給されても良い。

40

好ましくは、0.5 ~ 3 phr、更に好ましくは1 ~ 3 phrの好ましい量で存在する脂肪酸、更に好ましくはステアリン酸が、この酸化亜鉛と組合わされる。

又、使用される亜鉛の全部又は一部は、脂肪酸亜鉛塩の形態で、特に、ステアリン酸亜鉛の形態で、或いは、加硫に関して活性であるその他の亜鉛ドナー化合物の形態でトレッド及びその組成物に混入されても良い。

低減された誘導遅延、つまり加硫時間は、特に、「冷間」再生（予備硬化トレッドの使用）又は通常の「熱間」再生（未加硫状態にあるトレッドの使用）の為のトレッドにとって有利である。この「熱間」再生の場合は、低減された加硫時間は、生産コストを低減さ

50

せる事に加えて、使い古しタイヤ（既に加硫されている）のケーシング（「カーカス」）のテストで課せられる過剰加硫（又は後加硫）を制限する。

【 0 0 3 7 】

#### II - 5 . 様々な添加剤

勿論、本発明のトレッドのエラストマー組成物は、タイヤトレッドの製造の為のゴム組成物で使用される通常の添加剤、例えば、エクステンダーオイル、可塑剤、耐オゾンワックスの様な保護剤、化学的耐オゾン剤、耐酸化剤、耐疲労剤、カップリング活性剤、強化樹脂又はメチレンアクセプター及びノ又はドナーの全部又は一部を含む。又、必要であれば、通常の低い強化性の又は非強化性の白色充填剤、例えば、着色タイヤトレッドで使用できる粘土、ペントナイト、タルク、チョーク、カオリンをLSシリカと一緒に組合せても良い。

10

又、エラストマー組成物は、前述のカップリング剤に加えて、ゴムマトリックス中での強化無機充填剤の分散性の改善及び未加硫状態でのその作業能力を改善する為の組成物の粘度を低減させる為に、例えば、単独のY官能を含む、無機充填剤用の被覆剤、又は、より一般的な加工助剤を含んでも良い。0.5 ~ 3 phrの好ましい量で使用されるこれらの剤としては、例えば、アルキルアルコキシシラン、特に、アルキルトリエトキシシラン、例えば、デグッサ - ヒュルス社からダイナシランオクテオ(Dynasylan Octeo)の名称で市販されている1 - オクチル - トリエトキシシラン、又は、デグッサ - ヒュルス社からSi 216の名称で市販されている1 - ヘキサ - デシル - トリエトキシシラン、ポリオール、ポリエーテル（例えば、ポリエチレングリコール）、第一級、第二級又は第三級アミン（例えば、トリアルカノールアミン）、水酸化又は加水分解性ポリオルガノシロキサン、例えば、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$  - ジヒドロキシ - ポリオルガノシロキサン（特に、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$  - ジヒドロキシ - ポリジメチルシロキサン）が挙げられる。

20

【 0 0 3 8 】

#### II - 6 . 組成物及びトレッドの調製

エラストマー組成物は、当業者に公知の二つの連続する調製工程：110 ~ 190、好ましくは130 ~ 180の最大温度（ $T_{\max}$ ）までの高温における熱機械的作業又は混練の第一工程（時に、「非生産的」工程と言われる）、それに続く、低温における、一般的には110未満、例えば、40 ~ 100での機械的作業（時に、「生産的」工程と言われる）の第二工程（この仕上げ工程中に、基体加硫系が混入される）を使用して適当な混合機で製造される。

30

本発明の組成物を製造する為の方法は、少なくとも、LSシリカ（その他の強化無機充填剤或いはカーボンブラックと組合わされているか否かに拘らず）とカップリング剤とが混練によって、第一の、所謂非生産的工程中にジエンエラストマー中に混入される点、即ち、少なくともこれらの異なる基体構成成分が混合機に混入され、一段階以上で、最大温度が110 ~ 190、好ましくは130 ~ 180に到達するまで熱機械的に混練される点に特徴がある。

0.50 ~ 1.5 phrの亜鉛の極めて少量で構成される加硫活性剤の全部又は一部は、非生産的工程、さもなければ生産的工程中に導入されても良い。

40

例えば、第一（非生産的）工程は、単独の熱機械的段階において行われ、その間に、第一工程において、全ての必要な基体構成成分（ジエンエラストマー、強化無機充填剤及びカップリング剤）が、次いで、第二工程において、例えば、1 ~ 2分の混練後に、硫黄と第一促進剤、特にスルフェンアミドで構成される基体加硫系を除いて、補充の被覆剤又は加工助剤及び、特に亜鉛とDPGを含むその他の様々な添加剤が適当な混合機、例えば通常の密閉式混合機中に混入される。LSシリカの見掛け比重は一般的に低いので、その導入を二分割以上にすると有利である。

【 0 0 3 9 】

混合物が取出された後で且つ中間体の冷却（好ましくは100未満の冷却温度）後に

50



、組成物に補充の熱機械的処理を受けさせる目的で、特に、強化無機充填剤とそのカップリング剤のエラストマーマトリックス中での更なる分散を改善する為に、熱機械的作業の第二の工程（又は幾つかの工程）がこの密閉式混合機に付加されても良い。この非生産的工程における混練の全期間は、好ましくは2～10分間である。

この様にして得られた混合物を冷却した後に、硫黄と第一促進剤が低温で、一般的にはオープンミルの様な外部混合機に混入される。次いで、全体の混合物は数分間、例えば、5～15分間混合される。

この様にして得られた最終組成物は、次いで、例えば、薄いスラブの形態で（2～3mmの厚さ）、又は、その物理的又は機械的性質を測定する為に、特に実験室的特徴付けの為に薄いゴムシートの形態でカレンダー加工されるか、又は、タイヤ用のトレッドとして所望の寸法に切断された或いは組立てられた後で直接使用されるゴム状プロファイル要素を形成する為に押出される。

#### 【0040】

要するに、本発明のタイヤトレッドの製造方法は、以下の工程を含む。

- ・ ジエンエラストマー中に、「非生産的」と言われる第一工程において、
  - ・ 強化充填剤として、80phrよりも多い量の、次の特徴：（a）50～100m<sup>2</sup>/gのBET比表面積と（b）50～350nmの平均粒径（d<sub>w</sub>）を有するシリカでその全体又は一部が構成される無機充填剤と、
  - ・ 該シリカと該ジエンエラストマーとを結合するカップリング剤、
- とを混入する工程、
- ・ 全体の混合物を、1段階以上で、110～190の最大温度に到達するまで熱機械的に混練する工程、
- ・ 全体の混合物を100未満の温度まで冷却する工程、
  - ・ 次いで、「生産的」と言われる第二工程において、硫黄と第一加硫促進剤を混入する工程、
- ・ 全体の混合物を110未満の最大温度に到達するまで混練する工程、
- ・ この様にして得られたエラストマー組成物をタイヤトレッドの形状でカレンダー加工又は押出し加工する工程。

#### 【0041】

トレッド又はタイヤの加硫又は硬化は、公知の方法で、好ましくは130から200の温度で、好ましくは加圧下で、特に、加硫温度、適用される加硫系、該当の組成物の加硫動力学及びタイヤのサイズの関数として、例えば、5～90分の間で変動する十分な時間で行われる。

LSシリカをベースとした前述のゴム組成物は、一般的に、本発明の全体のトレッドを構成する。然しながら、又、本発明は、これらのゴム組成物が、例えば、別々の横に隣接するトレッドで形成されている複合タイプのトレッド、又は、別々の構造の二つの放射状に重ね合わされた層の部分のみを形成する場合にも適用する。LSシリカで充填されたこの部分は、例えば、新しいタイヤの走行開始から地面との接触を始めるトレッドの放射状の外側層を構成するか、或いは、逆に、後日地面との接触を始めるその放射状の内側層を構成する。

本発明は、「未加硫」状態（即ち、加硫前）及び「硬化」又は加硫された状態（即ち、加硫後）における前述のトレッド及びタイヤに関することは言うまでもない。

#### 【実施例】

#### 【0042】

III. 本発明の実施態様の実施例

#### III - 1. 使用された充填剤

以下の実施例で使用された充填剤の特徴は表1に示される。充填剤Aは、高い比表面積（凡そ160m<sup>2</sup>/gのBET）の通常の強化シリカで、「グリーンタイヤ」のトレッド

の強化用の対照の無機充填剤である（ローディア社のシリカ"Zeosil 1165 MP"）。充填剤 B は、タイヤクラウン強化プライをカレンダー加工する為の通常内部混合物用の極めて低い比表面積（ $90 \text{ m}^2/\text{g}$  に近い B E T）を有するシリカである（B E T / C T A B 比は 1 . 1）。

従って、B E T 比表面積とサイズ  $d_w$  の特徴は二つの充填剤を明確に区別するものであり、充填剤 B は質量の単位当たり二倍低い表面を有し、二倍より大きい平均粒径  $d_w$  を有する。二つのシリカは、共に、更に、極めて高い解凝集速度（凡そ、A に対して  $1.25 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{分}$ 、B に対しては  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{分}$ ）によって示される高い固有の分散性によって特徴付けられる。

L S シリカは次の好ましい特徴を満足する点が注目される。

- $60 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲内の B E T 比表面積；
- $150 \sim 250 \text{ nm}$  の範囲内の粒径  $d_w$ ；
- 少なくとも  $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}/\text{分}$  に等しい解凝集速度。

【0043】

### III - 2 . 組成物の調製

以下のテストの為の手順は次の通りである：ジエンエラストマー（又は、適用可能であればジエンエラストマーの混合物）、強化充填剤、カップリング剤、次いで、1～2 分の混練後に、様々なその他の成分が、硫黄とスルフェンアミド第一促進剤を除いて、70% まで充たされた密閉式混合機中に導入される。その初期タンク温度は凡そ 60 である。次いで、熱機械的作業が、約 160～165 の最大「落下」温度が達成されるまで、1 又は 2 段階で行われる（約 7 分の混練の合計期間）。

この様にして得られた混合物は回収され、冷却され、次いで、硫黄とスルフェンアミド促進剤が、全てを 3～4 分間攪拌する事によって、30 で外部混合機（ホモ - フィニシャー）に添加される。

この組成物は、次いで、その物理的又は機械的性質を測定する為にプレート（2～3 mm の厚さ）の形態にカレンダー加工されるか、又は、タイヤトレッドの形態で直接押し出し加工される。

以下のテストにおいて、L S シリカは、少量のカーボンブラック（10 phr 未満）と組合わされた全体の強化無機充填剤を構成する。

### III - 3 . テスト

#### A ) テスト 1

これらのテストの目的は、「グリーンタイヤ」用のトレッドに対する通常の L S シリカ（高い比表面積）を使用する対照の組成物と比較して、L S シリカをベースとしたエラストマー組成物の改善された性能を実証する事である。

この為に、乗用車タイヤ用のトレッドの製造の為に三つのブタジエンゴム組成物が比較された。

【0044】

- 組成物 C - 1（対照）：カップリング剤 T E S P T を伴う充填剤 A（60 phr）；
- 組成物 C - 2（本発明）：カップリング材 T E S P T を伴う充填剤 B（85 phr）；
- 組成物 C - 3（本発明）：カップリング剤 T E S P D を伴う充填剤 B（85 phr）。

ブタジエンエラストマーは、25% のスチレン、58% の 1, 2 - ポリブタジエン単位及び 23% のトランス - 1, 4 - ポリブタジエンを含む S S B R と、90% より多いシス - 1, 4 結合を有する B R との組合せで構成されている。L S シリカと少量のカーボンブラック（10 phr 未満）で構成される全強化充填剤の量は、本発明の組成物では 90 phr よりも多い。

表 2 及び 3 は、異なる組成物の配合（表 2 - p h r で表示される異なる生成物の量）、150 で 40 分間の硬化前及び後のそれらの性質（表 3）を続けて示す。添付の図面は、伸び（％）の関数としての弾性率（M P a）の曲線を示す。これらの曲線は C 1 ~ C 3 で示され、それぞれ、組成物 C - 1 ~ C - 3 に相当する。

シリカの量は、従って、対照の組成物（C - 1）に比べて、本発明の組成物（C - 2 及び C - 3）では 40％を超えて多く（60 p h r に代えて 85 p h r）、更に、以下の有利な特徴、特にコストの面から見て有利な特徴を有する。

- シリカの質量当りのカップリング剤の量が明らかに低減される（対照組成物の 8％に比べて 5％未満）、
- 低減された硫黄とスルフェンアミド促進剤の全体量（3.1 p h r に代えて 2.6 p h r）、同様に、硫黄、スルフェンアミド促進剤及びグアニジン誘導体の全体量（4.6 p h r に代えて 3.6 p h r）。

#### 【0045】

Z n O の量は、その誘導遅延（ $t_i$ ）を対照のそれに比肩し得る値まで持って行く為に組成物 C - 2 と C 3 では 40％低減された（対照組成物の 2.5 p h r に代えて 1.5 p h r）。2.5 p h r の量は、例えば、組成物 C - 2 に対しては、50％近くまで増加される誘導遅延をもたらす、この増加は工業的硬化条件として破壊的であるとみなされる。

上記配合についてのこれらのコメント、表 3 の結果の検討は、LS シリカをベースとした組成物に対して、対照組成物と比較して、

- いずれの場合においても、高い比表面積の通常のシリカの等量（85 p h r）で対照組成物に対して観察される粘度よりも小さい、許容的に増加されるが十分満足な未硬化状態における粘度（殆どの場合、95 M U）（対照組成物の場合、対照溶液では 100 M U よりも大きい）、

- T 5、 $t_i$ 、 $t_{90}$ 、 $t_{90} - t_i$  及び最後に K の値で示される様な、T E S P T カップリング剤をベースとした組成物 C - 2 が改善されていない場合に少なくとも等しい粘弾性特性、

- 同等のヒステリシス特性（ $G^*$  及び  $\tan(\quad)_{max}$ ）、

- 最後に、中でも、当業者にも予期されない、対照溶液のそれよりも少なくとも同等以上の硬化後の強化特性：ショア硬度は同等でも高い変形（M E 100、M E 300）での弾性率と M E 300 / M E 100 比は明らかに高く、共に、LS シリカによって与えられる強化の高品質の指標、

を実証するものである。

#### 【0046】

添付の図面はこれらの結果を確認するものであり、100％以上の伸びでは、組成物 C - 2 と C - 3（曲線 C 1 の上の曲線 C 2 と C 3）の場合に弾性率が大きく、ジエンエラストマーと LS シリカとの間の強力な相互反応の証明である。

その様な結果は、以下のテスト 2 で示されるトレッドについての実際の走行テストで証明されなければならない。

### B) テスト 2

上記組成物 C - 1 と C - 2 は、このテストでは、普通に製造された、トレッドを構成するゴム組成物以外は全ての点で同一の、175 / 70 R 14（速度指数 T）の寸法の、放射状カーカスを有する乗用車タイヤ用トレッドとして使用された。対照の「グリーンタイヤ」に対する組成物 C - 1（P - 1）、本発明のタイヤに対する組成物 C - 2（P - 2）。

このタイヤは、先ず初めに、そのローリング抵抗とその横滑り推力を決める為の装置でテストされ、次いで、テストの残りを、車両に取付けてテストされた。

全ての運転試験は表 4 に纏められる。

先ず第一に、タイヤの二つのタイプのローリング抵抗は同等である点が注目される。こ

れは、本発明のタイヤを装着した車両が低燃費である事と同じ意味である。

次いで、タイヤは、シトロエン Xsara型の乗用車で路上運転に掛けられ、その耐摩耗性が決められた。周知の通り、タイヤの運転中のトレッドの耐摩耗性は、直接に強化充填剤とそれと一緒にカップリング剤によって与えられる強化の水準に関連する。換言すれば、耐摩耗性の測定は、若し最善でなければ、最終的に製造される製品として評価されるので、使用される無機充填剤の全体の性能についての優れた指標である。次いで、本発明のタイヤは、対照のタイヤのそれと同じ性能を示す点が注目される。

#### 【 0 0 4 7 】

この様に、極めて小さい比表面積、カップリング剤と加硫剤の低減された量を有するシリカを使用するにもかかわらず、優れた平衡性（ローリング抵抗 / 耐摩耗性）を維持する事が可能であり、これは、高い比表面積のシリカで強化された通常の「グリーンタイヤ」においても利用できる平衡性と少なくとも同じであり、当業者にとって顕著で且つ予期せぬ結果である。

更に、乾燥地面上の道路挙動について当業者にとって指標ともなる横滑り推力が、実質的に増加し、4%の増加が記録された点が注目される。

タイヤは、最後に、別の乗用車に取付けられ、以下の特定の条件によって、セクション I - 3 で記述された制動及びグリップテストに掛けられた。

- 制動（乾燥及び湿潤地面上における）：VW車モデル"PoLo GT"（前及び後ろにおいて名目の圧力）、テストされるタイヤはその車両の前に取付けられている。

- 曲がりを含む湿潤サーキットでの運転：VW車モデル"PoLo GT"（前及び後ろにおいて名目の圧力）、テストされるタイヤはその車両の前と後ろに取付けられている。

先ず初めに、タイヤ（P - 2）は、湿った地面上での制動に関する限り、4%の顕著な増加を示す。その部分の、曲がりを含む湿潤サーキットでの走行テストは、LSシリカの使用が、制限速度下でサーキットを網羅するのに必要な最少時間（一周当り1秒毎に減少されるラップタイム）での低減及び運転者に起因する挙動マークの展開（8%の増加）によって示される、グリップでの顕著な改善をもたらす事を確認するものである。これらの二つの変動はその様なテストでは極めて顕著である。

要するに、本発明のタイヤは、対照の「グリーンタイヤ」（P - 1）のトレッドで造られたタイヤよりも全体に改善された平衡性（ローリング抵抗 / 耐摩耗性 / 挙動 / グリップ）を示し、特に、湿潤面、雪面又は氷結面での道路挙動及びグリップの両方の改善を示す。

#### 【 0 0 4 8 】

#### C) テスト 3

このテストは、ジエンマトリックスが先のものとは異なりブタジエンエラストマー（BR）と天然ゴムのブレンドで構成されているトレッドにおけるLSシリカの利点を確認するものである。トレッドは、雪面及び氷の上で高いグリップ性能を有する「冬」型の乗用車タイヤ用のものである。

テストされた二つの組成物は、次の特徴において互いに、本質的に異なるものである。

- 組成物 C - 4（対照）：シリカ A（65 phr）；

- 組成物 C - 5（本発明による）：シリカ B（85 phr）。

表 5 と 6 は、異なる組成物の配合（表 5 - phr で表示される異なる生成物の量）と、150 で 40 分間の硬化前及び後のそれらの性質（表 6）を続けて示す。

従って、シリカの量は、本発明のトレッドでは明らかに多く、全強化充填剤（LSシリカ + カーボンブラック）の量は 90 phr よりも多い。カップリング剤は両方共 TESP T であり、シリカの質量当りのその質量は、本発明のトレッドにおいて明らかに低減されている（対照溶液の 8.7% と比べて 5% 未満）。

表 6 の結果の検討は、LSシリカをベースとした組成物は、対照組成物と比較して、特に、

- 未加硫状態で同等の粘度、

- 許容的に増加されるが、亜鉛の量の低減によって補正できるスコーチタイム ( T 5 ) ( 1 . 5 p h r の Z n O で、 T 5 < 2 0 分 )、
  - 硬化後における、強化、つまり本発明のトレッドの耐摩耗性の強化の高い水準の明白な指標である、対照溶液のそれら ( M E 1 0 0、M E 3 0 0 及び M E 3 0 0 / M E 1 0 0 比 ) に関して改善されたのが明らかな強化特性、
  - 最後に、低減されたローリング抵抗を予測する事を可能とする、実質的に改善されたヒステリシス特性 (  $G^*$  と  $\tan ( \quad )_{\max}$  の明らかに低い値 )、
- によって特徴付けられる。

#### 【 0 0 4 9 】

次いで、組成物 C - 4 と C - 5 は、普通に製造されたもので、使用された組成物以外は全ての点で同一の、175 / 70 R 14 寸法の冬型用トレッドとしてテストされた：対照タイヤ ( P - 4 ) に対して C - 4、本発明のタイヤ ( P - 5 ) に対しては C - 5。このタイヤは、上記のテスト 2 及びセクション 3 で述べた様に、一方においてそのローリング抵抗を決定する為に、他方において、湿潤地面及び氷面上でのそのグリップ ( 制動テスト ) を決定する為に装置と車両とについてテストされた。

表 7 の運転結果は本発明のタイヤの優秀性を示すもので、ローリング抵抗、湿潤地面上の制動及び氷上の制動の性能は、三つ全てが改善され、特に、冬型のタイヤにとって有利な結果を示す。

要するに、極めて低い比表面積と好ましくは、それらが推奨される程に多い強化無機充填剤の量でトレッドで使用される際の高い分散性の上述の特徴に合致する特定のシリカは、これらのトレッドに、運転中の性能の改善された全体の平衡性を提供する事ができ、その一方で、カップリング剤の量と加硫剤の量での可能な低減によりそれらの追加コストを低減できる事を証明した。

高い比表面積のシリカと比較して、前述の L S シリカは、その明確に低減された比表面積によって、多数の利点を有する：

- 一方において、シリカ粒子それ自身の間の僅かな付随的相互作用 ( ゴムマトリックスにおける再凝集の危険の減少 )、そして、他方において、シリカ粒子とその他のゴム添加剤との間の僅かな付随的相互作用、
- 混練操作中のジエンマトリックスにおける、つまり、未加硫状態での組成物の加工における分散性の全体的改善、
- 配合のコスト低減をもたらす、カップリング剤の量と加硫剤の量、特に、硫黄の量とスルフェンアミド促進剤の量の可能な低減。

#### 【 0 0 5 0 】

その代償として、これらの L S シリカはトレッドの硬化において誘導遅延を延長する欠点を有するけれども、この問題は、同時に工業的コストの低減に貢献する、組成物における極めて少量の亜鉛の使用によって解決される事が分かった。

#### 【 0 0 5 1 】

表 1

シリカ充填剤	A	B
B E T 表面積 ( $m^2 / g$ )	1 6 0	8 9
$d_w$ ( n m )	8 5	2 0 6

( A ) 高い B E T 比表面積のシリカ ( C T A B : 1 5 7 . 5  $m^2 / g$  ) ;

( B ) 極めて低い B E T 比表面積のシリカ ( C T A B : 8 1  $m^2 / g$  )。

#### 【 0 0 5 2 】

表 2

10

20

30

40

組成物No.	C-1	C-2	C-3
SBR (1)	88.5	88.5	88.5
BR (2)	25	25	25
シリカA	60	—	—
シリカB	—	85	85
カーボンブラック (3)	6	6	6
芳香族油 (4)	7.6	7.6	7.6
TESPT (5)	4.8	3.8	—
TESPD (6)	—	—	3.7
DPG (7)	1.5	1.0	1.0
亜鉛 (ZnO) (8)	2 (2.5)	1.2 (1.5)	1.2 (1.5)
ステアリン酸	2	2	2
パラフィン (9)	1.5	1.5	1.5
耐酸化剤 (10)	2.0	2.0	2.0
硫黄	3	3	3
促進剤 (11)	1.8	1.3	1.3

10

(1) 59.5%の1, 2 - ポリブタジエン単位、26.5%のスチレンのSSBR;  $T_g = -29$ ; 18質量%の芳香族油で伸ばされた乾燥SBR 75 phr (即ち、SSBR + 油の合計 = 88.5 phr)。

(2) 4.3%の1, 2; 2.7%のトランス; 93%のシス1, 4のBR ( $T_g = -106$ )。 20

(3) カーボンブラック N 234。

(4) 遊離形態の芳香族油 (BP社の"Enerflex 65")。

(5) TESPT (デグッサ社の"Si69")。

(6) TESP D (デグッサ社の"Si75")。

(7) ジフェニルグアニジン (バイエル社の"Vulcacit D")。

(8) ZnO (ゴムグレード)の形態で供給される亜鉛。

(9) マクロ及びミクロ結晶の耐オゾンワックスの混合物。

(10) N - 1, 3 - ジメチルブチル - N - フェニル - p - フェニレンジアミン (Flexsys社の"Santoflex 6-PPD")。 30

(11) N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド (Flexsys社の"Santocure" CBS)。

【0053】

表 3

組成物No.	C-1	C-2	C-3
硬化前の性質：			
ムーニー (MU)	81	95	93
T5 (分)	27	20	28
BR (%)	43	39	38
$t_i$ (分)	12.7	10.2	12.5
$t_{90}$ (分)	25.6	22.1	22.7
$t_{90} - t_i$ (分)	12.9	11.9	10.2
K (／分)	18	19	22
硬化後の性質：			
ショア硬度	60.8	61.2	60.3
ME10 (MPa)	4.29	4.00	3.91
ME100 (MPa)	54	85	64
ME300 (MPa)	1.97	85	30
ME300／ME100	1.28	1.54	1.41
$\Delta G^*$ (40℃)	1.87	1.92	1.74
$\tan(\delta)_{max}$ (40℃)	204	196	203
破断応力 (MPa)	22.6	20.7	20.1
破断点伸び (%)	600	470	540

10

20

【0054】

表4

性質 (相対的単位での)	P-1	P-2
ローリング抵抗	100	100.5
耐摩耗性	100	100
横滑り推力	100	104
乾燥地面上の制動	100	100
湿潤地面上での制動	100	104
曲がりを含む湿潤サーキットでの性能：		
－ラップタイム	100	101
－挙動マーク	100	108

30

(100より大きい値は、対照(100を基準)と比べて改善された性能を示す)。

【0055】

表5

組成物No.	C-4	C-5
NR (1)	55	55
BR (2)	45	45
シリカA	65	—
シリカB	—	85
カーボンブラック (3)	6	6
芳香族油 (4)	30	30
パラフィン油 (6)	15	15
TESPT (5)	5.2	3.8
DPG (7)	2	9
ZnO (8)	5	2.5
ステアリン酸	2	2
パラフィン (9)	5	5
耐酸化剤 (10)	2.0	2.0
硫黄	1.1	1.1
促進剤 (11)	2.0	2.0

10

(1) 天然ゴム。

(3) カーボンブラック N330。

(6) シエル社の "Flexon 815"。

(その他の参照番号は表1と同じ)。

20

【0056】

表6

組成物No.	C-4	C-5
硬化前の性質：		
ムーニー (MU)	50	50
T5 (分)	20	24
硬化後の性質：		
ショア硬度	56.7	54.6
ME10 (MPa)	3.79	2.83
ME100 (MPa)	1.20	1.23
ME300 (MPa)	1.04	1.24
ME300/ME100	0.87	1.01
$\Delta G^*$ (40℃)	2.38	1.42
$\tan(\delta)_{max}$ (40℃)	0.26	0.17
破断応力 (MPa)	19.7	15.9
破断点伸び (%)	770	640

30

40

【0057】

表7



性質（相対的単位での）	P - 4	P - 5
ローリング抵抗	1 0 0	1 0 6
湿潤地面での制動	1 0 0	1 0 5
氷上での制動	1 0 0	1 0 2

（ 1 0 0 より大きい値は、対照（ 1 0 0 を基準 ）と比べて改善された性能を示す ）。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 8 】

【図 1】 伸び（ % ）の関数としての弾性率（ M P a ）の曲線を示す。

【符号の説明】

【 0 0 5 9 】

C 1 ：対照組成物

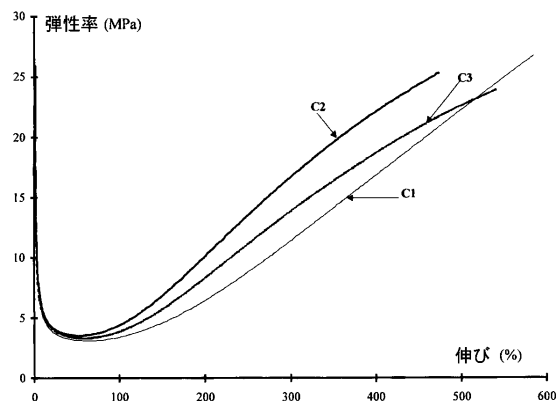
C 2 ：本発明組成物

C 3 ：本発明組成物

10

【図 1】

Figure



---

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 デュレル オリヴェール

フランス エフ - 6 3 1 1 2 ブランザ リュー デュ トレイル 1 8

(72)発明者 ローリーヌ ローラン

フランス エフ - 6 3 8 3 0 デュールトル リュー ジャック プレ 2 7

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 国際公開第 9 6 / 0 3 0 4 4 4 ( W O , A 1 )

特開昭 5 0 - 0 0 0 0 3 1 ( J P , A )

特表 2 0 0 4 - 0 5 3 7 8 3 ( J P , A )

特開平 0 8 - 0 5 3 5 1 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 7/00-21/00