

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4624786号
(P4624786)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 8 L	9/00	(2006.01)	C O 8 L 9/00
C O 8 L	45/00	(2006.01)	C O 8 L 45/00
B 6 O C	1/00	(2006.01)	B 6 O C 1/00 A

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2004-525276 (P2004-525276)	(73) 特許権者	599093568
(86) (22) 出願日	平成15年7月22日 (2003.7.22)		ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン
(65) 公表番号	特表2005-534759 (P2005-534759A)		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11月17日 (2005.11.17)		フェラン リュー プレッシュ 2 3
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/007971	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開番号	W02004/013221		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
(87) 国際公開日	平成16年2月12日 (2004.2.12)		ク ソシエテ アノニム
審査請求日	平成18年7月24日 (2006.7.24)		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	02/09630		パコ ルート ルイ プレイウ 1 0
(32) 優先日	平成14年7月29日 (2002.7.29)	(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】 空気タイヤのトレッドキャップ用ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

数平均分子量が $400\text{ g/mol} \sim 2000\text{ g/mol}$ である可塑化用樹脂 (resine plastifiante) を $5 \sim 45\text{ phr}$ の量で含む、共役ジエンモノマーから得られる単位を 50 モル\% より多く含む少なくとも一種の共役ジエンモノマーから得られる一種または複数のジエンエラストマーをベースとした架橋可能または架橋されたゴム組成物から成るタイヤトレッドを有するタイヤにおいて、

上記可塑化用樹脂が リモネンのホモポリマー樹脂 であり、この樹脂の ISO 規格 4664 に準じて示差走査熱量計で測定したガラス転移温度が 50 より高くかつ 120 未満であることを特徴とする タイヤ。

【請求項 2】

上記可塑化用樹脂のガラス転移温度が $60 \sim 100$ である請求項 1 に記載のタイヤ。

【請求項 3】

上記可塑化用樹脂の多分子性指数が 2 未満 である請求項 1 または 2 に記載のタイヤ。

【請求項 4】

上記可塑化用樹脂を $15 \sim 30\text{ phr}$ の量で含む請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 5】

$10 \sim 40\text{ phr}$ の量の少なくとも一種の石油から抽出されたものではない合成または天然の可塑化化合物 (compose plastifiant) をさらに含み、この可塑化化合物は少なく

とも一種のグリセロール脂肪酸トリエステルを含み、このグリセロール脂肪酸トリエステルの脂肪酸の 60 質量%以上はオレイン酸である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 6】

上記可塑化用樹脂のガラス転移温度が 60 ~ 80 である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 7】

上記可塑化用樹脂のガラス転移温度が 80 ~ 100 である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 8】

パラフィン系、芳香族系またはナフテン系の石油から抽出された少なくとも一種の可塑化剤油 (huile plastifiante) を 0 phr ~ 30 phr の量でさらに含む請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 9】

パラフィン系、芳香族系またはナフテン系の石油から抽出された可塑化剤油を 0 phr ~ 15 phr の量でさらに含む請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 10】

強化用充填剤を含み、この強化用充填剤が無機の強化用充填剤で、強化用充填剤中での無機の強化用充填剤の含有比率が 50 質量% より多い、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 11】

強化充填剤が無機の強化用充填剤とカーボンブラックとのブレンドからなる請求項 10 に記載のタイヤ。

【請求項 12】

10 ~ 40 phr の量の少なくとも一種の石油から抽出されたものではない合成または天然の可塑化化合物 (compose plastifiant) をさらに含み、この可塑化化合物は少なくとも一種のグリセロール脂肪酸トリエステルを含み、このグリセロール脂肪酸トリエステルの脂肪酸の 60 質量%以上はオレイン酸である請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 13】

40 phr 以上かつ 100 phr 以下の量の ISO 規格 4664 に準じて示差走査熱量計で測定したガラス転移温度が -65 ~ -10 の一種または複数のジエンエラストマーと、0 phr 以上かつ 60 phr 以下の量の ISO 規格 4664 に準じて示差走査熱量計で測定したガラス転移温度が -110 ~ -80 の一種または複数のジエンエラストマーとを含む請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はタイヤ外皮 (enveloppe de pneumatique、以下、タイヤという) のトレッド (band de roulement) の構築に使用される耐磨耗性に優れた架橋可能または架橋済みのゴム組成物と、それによって作られたタイヤトレッドと、このタイヤトレッドを有するタイヤとに関するものである。本発明組成物は乗用車用タイヤに特に適している。

【背景技術】

【0002】

燃費および環境保護の必要性が優先されるようになり、トレッドのようなタイヤ組成物で用いられる各種半製品で使用するゴム組成物の形状に加工でき且つ走行抵抗の小さいタイヤを得ることができる、機械特性に優れ、しかも、ヒステリシスができるだけ小さいゴム混合物が望まれている。

【0003】

トレッド組成物のヒステリシスを低下させるため (従って、そのような組成物を含むタ

10

20

30

40

50

イヤの走行抵抗を低下させるため)の多くの解決方法の中では例えば下記の特許明細書に記載の組成物が挙げられる。

【特許文献1】米国特許第4,550,142号明細書

【特許文献2】米国特許第5,001,196号明細書

【特許文献3】欧州特許第299074号明細書

【特許文献4】欧州特許第447066号明細書

【0004】

また、特定の可塑剤を含むトレッドゴム組成物を用いてタイヤのグリップを改善する試みもなされている。下記文献にはタイヤのグリップを改善させるためのタイヤトレッド用ゴム組成物が記載されている。

【特許文献5】欧州特許第1,028,130号明細書

【0005】

このゴム組成物はジクロロペンタジエンとリモネンとの共重合で得られるポリマー樹脂を含む。リモネンの重合で得られる単位はこの樹脂で主成分(多量成分)でも副成分(少量成分)でもよく、上記特許の実施例では32質量%のリモネンに対して68質量%のジシクロペンタジエン(例1~9)の場合か、67質量%のリモネンに対して33質量%のジシクロペンタジエン(例10)の場合が記載されている。

タイヤのグリップを改善させるためのタイヤトレッド用ゴム組成物は下記文献にも記載されている。

【特許文献6】欧州特許第1,063,246号明細書

【特許文献7】欧州特許第1,029,873号明細書

【特許文献8】欧州特許第990,669号明細書

【特許文献9】欧州特許第1,077,223号明細書

【0006】

これらのゴム組成物はジシクロペンタジエンまたはジメチル-ジシクロペンタジエンと、リモネンと、単環式芳香族炭化水素(インデン)と、単環式芳香族炭化水素(アルキルスチレンまたはビニルトルエン)との4種類のモノマーの共重合で得られるポリマー樹脂を含んでいる。これら文献の全ての実施例で上記4種類のモノマーの比率はそれぞれ25質量%、25質量%、25質量%、25質量%か、12.5質量%、37.5質量%、25質量%、25質量%のいずれかである。

走行抵抗の低下とグリップの改善に加えて、タイヤトレッドの耐摩耗性を改善し、従って、タイヤトレッドの寿命を延ばすことも望まれている。すなわち、耐摩耗性が改善されるとタイヤ走行中に路面上に落下する摩耗クズの量が減るだけでなく、使用済み摩耗タイヤの数が減り、再生タイヤの数が減り、環境保護に貢献することになる。

【0007】

この耐摩耗性を改善させるための解決方法はかなり少ない。例としては下記の文献に記載の組成物が挙げられる。

【特許文献10】特開昭61-238501号明細書

【特許文献11】欧州特許第502,728号明細書

【特許文献12】欧州特許第501,227号明細書

【0008】

しかし、1つの機能を改善するためには他の機能を犠牲にしなければならないことが多いということは当業者によく知られている。その例としてはガラス転移温度(T_g)または融点が高く且つ分子量が低い非晶質または半結晶ポリマーをトレッド組成物で使用する場合は挙げられる。この場合にはタイヤの乾燥路面上または湿った路面上でのグリップは改善されるが、耐摩耗性が損なわれる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、タイヤトレッドの製造で使用可能な耐摩耗性が改善された架橋可能

10

20

30

40

50

たは架橋済みゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、単環式または二環式の不飽和テルペンの重合で得られる単位を70%～100質量%の分率で含み且つガラス転移温度が50より高くかつ120未満である数平均分子量が400g～2000g/molの可塑化用樹脂(resine plastifiante)を含むゴム組成物から成るタイヤトレッドを有するタイヤは、可塑剤として可塑剤油を含むトレッドを有する公知のタイヤに比べて耐摩耗性が改善され、しかも、走行抵抗および乾燥路面上および湿った路面上でのグリップ性が公知のタイヤに近いということを、偶然に見出した。」

10

【0011】

本発明の上記可塑化用樹脂をトレッド中に含むタイヤはタイヤクラウン補強材中に含まれる三角クラウンプライからの分離抵抗性が改善するので、タイヤの耐久性が改善される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の可塑化用樹脂は数平均分子量が500～1000g/molであるのが好ましく、550g/mol～700g/molであるのがさらに好ましい。

この可塑化用樹脂はガラス転移温度が60～100であるのが好ましく、65～90であるのがさらに好ましい。

20

【0013】

本発明の別の好ましい特徴から、上記の可塑化用樹脂の多分子性指数は2未満である。

本発明の別の好ましい特徴から、上記の可塑化用樹脂は単環式または二環式の不飽和テルペンの重合で得られる単位を90%～100質量%の分率で含む。

本発明の実施態様の第1の実施形態では、上記の可塑化用樹脂の大部分または全部を占める不飽和テルペンが単環式不飽和テルペンであり、好ましくはリモネン(すなわち、4-イソプロペニル 1-メチルシクロヘキセン)、例えばd-リモネン(右旋性鏡像異性体)またはジペンテン(リモネンの右旋性と左旋性の鏡像異性体を含むラセミ化合物)である。本発明のこの第1の実施形態の可塑化用樹脂はガラス転移温度T_gが60～80であるのが好ましく、65～75であるのがさらに好ましい。」

30

【0014】

この第1の実施形態の本発明の実施態様の第1実施例では上記可塑化用樹脂が少なくとも一種の単環式不飽和テルペンではない炭化水素または非炭化水素のモノマーに由来する一種以上の単位をさらに含むことができる。そうした炭化水素または非炭化水素モノマーは、ピネン(すなわち、2,6,6-トリメチルビシクロ[3.1.1]ヘプト-2-エン)等の二環式不飽和テルペン、スチレンまたはアルキルスチレン等の単環式または多環式の芳香族炭化水素、ジシクロペンタジエン等の環状ジエンまたはイソプレン等の共役ジエン、アクリロニトリルまたはメチルメタクリレートにするのが有利である。

【0015】

この第1実施例のこのような可塑化用樹脂の例としてはDRT社から商品名「Dercolyte L120」で市販の樹脂や、ARIZONA社から商品名「Silveres TR7125」および「Sylvagum TR7125C」で市販の樹脂が挙げられ、これらはいずれもd-リモネンまたはジペンテンの重合で得られる単位を90質量%～100質量%の分率で含む。

40

【0016】

この第1の実施形態の第2実施例では、上記可塑化用樹脂をリモネンまたはジペンテン等の単環式不飽和テルペンの単独重合で得られる単位で構成することができる。全部がd-リモネンまたはジペンテンの単独重合で得られる樹脂、好ましくは数平均分子量が550g/mol～650g/molで、ガラス転移温度が60～80の樹脂を使用するのが有利である。

50

【 0 0 1 7 】

また、d - リモネンは天然の抽出物（オレンジの皮に自然状態で含まれる）であり、従って、d - リモネンの単独重合で得られる可塑化用樹脂は天然物のみであり、この可塑化用樹脂を含むトレッドを有するタイヤは走行時の環境汚染の軽減に寄与する。

【 0 0 1 8 】

本発明のこの第 2 の実施形態では、可塑化用樹脂の大部分または全部を占める不飽和テルペンが二環式不飽和テルペンであり、好ましくは α - ピネンである。この第 2 の実施形態の本発明の可塑化用樹脂はガラス転移温度 T_g が $80 \sim 100$ である。

この第 2 の実施形態の第 1 実施例では、少なくとも一種の上記可塑化用樹脂が二環式不飽和テルペンではない炭化水素または非炭化水素のモノマーに由来する一種または複数の単位をさらに含むことができる。そうした炭化水素または非炭化水素モノマーはリモネンまたはジペンテン等の単環式不飽和テルペン、スチレンまたはアルキルスチレン等の単環式または多環式の芳香族炭化水素にすることができる。

この第 2 の実施形態の第 2 実施例では、上記可塑化用樹脂を α - ピネン等の二環式不飽和テルペンの重合で得られる単位で構成することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明の一つの好ましい特徴から、本発明のゴム組成物は一種または複数のジエンエラストマーをベースとし、各ジエンエラストマーは少なくとも一種の共役ジエンモノマーから得られ、共役ジエンから得られる単位のモル比が 50 % より多く、上記可塑化用樹脂を 5 ~ 45 phr、好ましくは 15 ~ 30 phr の質量分率で含む（phr = エラストマー 100 重量部当りの重量部）。」

【 0 0 2 0 】

本発明の一実施例では、ゴム組成物が下記を含む：

（ 1 ） 40 phr 以上かつ 100 phr 以下の量のガラス転移温度が $-65 \sim -10$ の一種または複数のジエンエラストマー、および

（ 2 ） 0 phr 以上かつ 60 phr 以下の量のガラス転移温度が $-110 \sim -80$ の一種または複数のジエンエラストマー

【 0 0 2 1 】

ガラス転移温度が $-65 \sim -10$ の上記各ジエンエラストマーは、溶液重合で調製されたスチレンとブタジエンとのコポリマー、エマルジョン重合で調製されたスチレンとブタジエンとのコポリマー、天然のポリイソプレン、シス - 1, 4 結合含有量が 95 % 以上である合成ポリイソプレン、ブタジエンとイソプレンとのコポリマー（BIR）、スチレンとイソプレンとのコポリマー（SIR）、スチレンとブタジエンとイソプレンとのターポリマー（SBIR）およびこれらエラストマーの混合物から成る群に属する。

ガラス転移温度が $-110 \sim -80$ （好ましくは $-105 \sim -90$ ）の上記各ジエンエラストマーは 70 % 以上の量でブタジエンを含み、好ましくはシス - 1, 4 結合含有量が 90 % 以上のポリブタジエンから成る。

【 0 0 2 2 】

本発明の好ましい実施態様のゴム組成物では上記のガラス転移温度が $-65 \sim -10$ のジエンエラストマーが、ガラス転移温度が $-50 \sim -15$ の溶液重合で調製されたスチレンとブタジエンとの少なくとも一種のコポリマーか、ガラス転移温度が $-65 \sim -30$ のエマルジョン重合で調製されたスチレンとブタジエンとのコポリマーとからなる。

本発明の一つの実施例のゴム組成物では、上記のガラス転移温度が $-65 \sim -10$ のジエンエラストマーが例えば溶液重合で調製されたスチレンとブタジエンとの複数のコポリマーのブレンドを 100 phr の量で含む。

【 0 0 2 3 】

本発明の一つの変形例のゴム組成物では、ガラス転移温度が $-65 \sim -10$ のジエンエラストマーと、ガラス転移温度が $-110 \sim -80$ のジエンエラストマーとのブレンドからなる。

この変形例の実施態様の第1の実施形態では、ゴム組成物が少なくとも一種のシス-1,4結合含有量が90%以上のポリブタジエンと少なくとも一種の溶液重合で調製されたスチレンとブタジエンとのコポリマーとのブレンドを含む。

【0024】

この変形例の本発明による実施態様の第2の実施形態では、ゴム組成物が少なくとも一種のシス-1,4結合含有量が90%以上のポリブタジエンと少なくとも一種のエマルジョン重合で調製されたスチレンとブタジエンとのコポリマーとのブレンドを含む。

この変形例の本発明による実施態様の第2の実施形態では、ゴム組成物が少なくとも一種のシス-1,4結合含有量が90%以上のポリブタジエンと少なくとも一種の天然または合成ポリイソプレンとのブレンドを含む。

エマルジョン重合で調製されたスチレンとブタジエンとのコポリマーとしては、乳化剤をほぼ1phr~3.5phr含む、例えば乳化剤をそれぞれ1.7phrおよび1.2phrの量で含むE-SBRコポリマーを使用するのが有利である。これらはいずれも下記文献のセクションI、実施例に記載されている。この文献の内容は本願明細書の一部を成す：

【特許文献13】欧州特許第1,173,338-A号公報

【0025】

本発明の別の特徴から、ゴム組成物は石油から抽出されたパラフィン系、芳香族系またはナフテン系の少なくとも一種の可塑化剤油(huile plastifiante)を0phr~30phrの量、好ましくは0phr~15phrの量でさらに含む。

本発明のゴム組成物は石油から抽出された可塑化剤油を全く含まないのが有利である。

【0026】

本発明によってタイヤトレッドの耐摩耗性が改良し、それによって本発明のトレッドは走行中の圧縮によるトレッドのへこみ(tassement)時間が減少し、従って、走行中の汚染可塑剤(例えば芳香族油)のロスが減少する。その結果、環境汚染が著しく減る。本発明トレッド組成物に初期に導入する芳香族油の量を減らすかゼロにすることによって環境汚染は最小になる。

【0027】

本発明の1つの有利な実施態様では、10~40phrの量の、少なくとも一種のグリセロール脂肪酸トリエステルをこの脂肪酸によって形成される全体がオレイン酸を60質量%以上の比率で含む少なくとも一種の合成または天然の可塑化化合物(compose plastifiant)をさらに含む。

グリセロール脂肪酸トリエステルをベースとするこの可塑化化合物によって、この可塑化化合物を含むタイヤトレッドでは全可塑剤(可塑化用樹脂と必要に応じて用いられる石油から抽出した可塑剤油とを含む)の走行中の圧力による浸出が最少になり、さらに、可塑剤が隣接混合物中へマイグレートするのを最少にすることができ、その結果、トレッドの上記へこみと硬化が最少になり、従って、グリップ機能が時間が経っても維持される。

本発明の組成物は強化用充填剤を50~150phrの量でさらに含む。

本発明の別の好ましい特徴から、この強化用充填剤は無機の強化用充填剤を50質量%より多い分率で含む。」

【0028】

「無機の強化用充填剤」とは無機または鉱物の充填剤を意味し、色や起源(天然か合成か)には無関係であり、カーボンブラックとは対照的に「白色」充填剤とか「透明」充填剤ともよばれ、中間カップリング剤以外の手段を全く用いずにそれのみでタイヤ製造用ゴム組成物を強化できる。換言すれば強化機能においてタイヤグレードの通常の充填剤のカーボンブラックと置換できるものである。

【0029】

無機の強化用充填剤の全部または少なくとも主成分はシリカ(SiO_2)である。本発明で用いるシリカは当業者に周知の任意の強化シリカにすることができ、特に、高分散性沈降シリカが好ましいが、BET比表面積およびCTAB比表面積のいずれもが450m

10

20

30

40

50

$2/g$ 以下の沈降シリカまたはヒュームドシリカ(silice pyrogenee)にすることができる。好ましくはBETまたはCTAB比表面積のいずれもが $80\text{ m}^2/g \sim 260\text{ m}^2/g$ のシリカを用いる。

BET比表面積は通常の方法である下記文献に記載のBrunauer, Emmett and Tellerの方法およびStandard AFNOR - N F T - 45007 (November 1987)で定義される。

【非特許文献1】"The Journal of the American Chemical Society", vol. 60, page 309, February 1938

【0030】

CTAB比表面積は同じ規格の1987年11月のStandard AFNOR - N F T - 45007で定義される。

「高分散性シリカ」とはマトリックスのエラストマー中での解凝集性および分散性に優れた能力を有するシリカを意味する。この能力は周知の方法で薄片を電子顕微鏡または光学顕微鏡で観察して確認できる。好ましい高分散性シリカの例としてはDegussa社のUltrasil 7000およびUltrasil 7005シリカ、Rhodia社のZeosil 1165MP、1135MPおよび1115MPシリカ、PPG社のHi-Sil EZ150Gシリカ、Huber社のZeopol 8715、8745および8755シリカや下記文献に記載のアルミニウムを「ドーブ」したシリカのような処理された沈降シリカが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【特許文献14】欧州特許第735,088号公報

【0031】

無機の強化用充填剤が存在する物理状態は重要ではなく、粉末、マイクロビーズ、粒状、球状等にすることができる。無機の強化用充填剤には互いに異なる無機の強化用充填剤、特に上記のような高分散性シリカの混合物も含まれるということは理解できよう。

本発明の強化用充填剤は無機の強化用充填剤とカーボンブラックとのブレンドを含むのが好ましく、この場合の強化用充填剤中のカーボンブラックの質量分率は30%以下となるように選択する。

例えば、カーボンブラック/シリカ混合物やシリカで部分的にあるいは完全に被覆されたカーボンブラックで強化用充填剤を形成することができる。また、シリカで変性されたカーボンブラック、例えば下記文献に記載のCABOT社から商品名“CRX2000”で市販の無機の強化用充填剤も適している：

【特許文献15】国際特許第96/37547号公報

【0032】

無機の強化用充填剤としてはさらに下記を挙げることができる：

- (1) アルミナ(Al_2O_3)、例えば下記文献に記載の高分散性アルミナ、
- (2) 水酸化アルミニウム、例えば下記文献に記載のもの：

【特許文献16】欧州特許第810,258号公報

【特許文献17】国際特許第99/28376号公報

【0033】

本発明ゴム組成物は無機の強化用充填剤/マトリックスエラストマーの結合剤(カップリング剤ともよばれる)を通常の方法でさらに含む。この結合剤は無機充填剤とマトリックスとの間を化学的および/または物理的に十分に結合(またはカップリング)させ、マトリックス中への充填剤の分散を促進する役目をする。

「カップリング剤」とは充填剤のマトリックスエラストマー中への分散を促進し且つ充填剤とエラストマーとの間に十分な化学的および/または物理的な結合を確立できる試薬を意味する。

【0034】

カップリング剤は少なくとも二官能性で、例えば下記の単純化した一般式を有する：

Y - T - X

[ここで、

10

20

30

40

50

Yは無機の充填剤と物理的および/または化学的に結合可能な官能基(Y官能基)を表し(上記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表面のヒドロキシル(OH)基(シリカの場合は表面のシラノール)との間にできる)、

Xはエラストマーと物理的および/または化学的に結合可能な例えば硫黄原子のような官能基(X官能基)を表し、

TはYとXとを結合させる基を表す]

【0035】

このカップリング剤を充填剤を被覆するための単なる試薬(この場合には一般に充填剤に対して活性なY官能基を有するが、エラストマーに対して活性なX官能基は含まない)と混同してはならない。

【0036】

このようなカップリング剤は多くの文献に開示されており、当業者に周知のものであり、その効率もいろいろあり、タイヤ製造に使用可能なジエンゴム組成物において、シリカ等の無機充填剤とジエンエラストマーとの間の結合またはカップリングを有効に作ることができる公知のカップリング剤、例えば有機シラン、特に多硫化アルコキシシランまたはメルカプトシランまたは上記X官能基とY官能基とを有するポリオルガノシロキサンを使用することができる。

特に、シリカ/エラストマーカップリング剤は多くの文献に記載されており、最も良く知られているものは多硫化アルコキシシランのような二官能性アルコキシシランである。

【0037】

多硫化アルコキシシランはその構造から「対称」または「非対称」な多硫化アルコキシシランとよばれ、この周知化合物は例えば下記の文献に詳細に記載されている。

【特許文献18】米国特許第3,842,111号明細書

【特許文献19】米国特許第3,873,489号明細書

【特許文献20】米国特許第3,978,103号明細書

【特許文献21】米国特許第3,997,581号明細書

【特許文献22】米国特許第4,002,594号明細書

【特許文献23】米国特許第4,072,701号明細書

【特許文献24】米国特許第4,129,585号明細書

【0038】

最近の特許としては下記のものが挙げられる。

【特許文献25】米国特許第5,580,919号明細書

【特許文献26】米国特許第5,583,245号明細書

【特許文献27】米国特許第5,650,457号明細書

【特許文献28】米国特許第5,663,358号明細書

【特許文献29】米国特許第5,663,395号明細書

【特許文献30】米国特許第5,663,396号明細書

【特許文献31】米国特許第5,674,932号明細書

【特許文献32】米国特許第5,675,014号明細書

【特許文献33】米国特許第5,684,171号明細書

【特許文献34】米国特許第5,684,172号明細書

【特許文献35】米国特許第5,696,197号明細書

【特許文献36】米国特許第5,708,053号明細書

【特許文献37】米国特許第5,892,085号明細書

【特許文献38】欧州特許第1,043,357号明細書

【0039】

本発明を実施するのに特に適したものは下記一般式(I)に対応する「対称」な多硫化アルコキシシランである(しかし、これに限定されるものではない):

(I) $Z-A-S_n-A-Z$

(ここで、

10

20

30

40

50

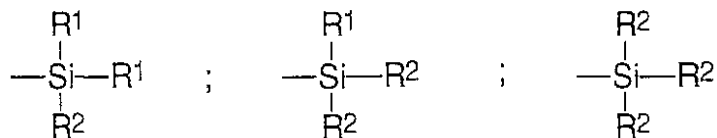
n は 2 ~ 8 の整数 (好ましくは 2 ~ 5)、

A は二価の炭化水素基 (好ましくは $C_1 - C_{18}$ アルキレン基または $C_6 - C_{12}$ アリーレン基、さらに好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキレン、特に $C_1 - C_4$ アルキレン、特にプロピレン)、

Z は下記の式の一つに対応する：

【 0 0 4 0 】

【 化 1 】



10

【 0 0 4 1 】

〔 ここで、

R^1 基は $C_1 - C_{18}$ アルキル基、 $C_5 - C_{18}$ シクロアルキル基または $C_6 - C_{18}$ アリール基 (好ましくは $C_1 - C_6$ アルキル基、シクロヘキシルまたはフェニル、特に $C_1 - C_4$ アルキル基、特にメチルおよび / またはエチル) を表し、置換されていてもよく、互いに同一でも異なっているともよく、

R^2 基は $C_1 - C_{18}$ アルコキシ基または $C_5 - C_{18}$ シクロアルコキシ基 (好ましくは $C_1 - C_8$ アルコキシ基または $C_5 - C_8$ シクロアルコキシ基、さらに好ましくは $C_1 - C_4$ アルコキシ基、特にメトキシおよび / またはエトキシ) を表し、置換されていてもよく、互いに同一でも異なっているともよい]

20

【 0 0 4 2 】

式 (I) の多硫化アルコキシシランの混合物の場合、特に市販混合物の場合、上記「 n 」の平均値は分数で、好ましくは 2 ~ 5 である。

【 0 0 4 3 】

多硫化アルコキシシランとしては特にビス - (($C_1 \sim C_4$) アルコキシル - ($C_1 \sim C_4$) アルキルシリル - ($C_1 \sim C_4$) アルキル) のポリスルフィド (特にジスルフィド、トリスルフィドまた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) またはビス - (3 - トリエトキシシリルプロピル) のポリスルフィドが挙げられる。これらの化合物の中では特に、式： $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ のビス - (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド (以下、TE S P T) または式： $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ のビス - (トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド (以下、TE S P D) が用いられる。TE S P D は例えば Degussa 社から商品名 Si 2 6 6 または Si 7 5 (後者は、ジスルフィド (7 5 重量 %) とポリスルフィドとの混合物) や、Witco 社から商品名 Silquest A 1 5 8 9 で市販されている。TE P S T は例えば Degussa 社から商品名 Si 6 9 (カーボンブラックに 5 0 重量 % で担持されている場合には X 5 0 S) や、Osi Specialties 社から商品名 Silquest A 1 2 8 9 で市販されている (両者とも n の平均値が 4 に近いポリスルフィドの市販の混合物)。さらに、テトラスルフィドモノアルコキシシラン、例えば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 (以下、ME P S T) が挙げられる。これは

30

40

【 特 許 文 献 3 9 】 国 際 特 許 出 願 第 P C T / E P 0 2 / 0 3 7 7 4 号

【 0 0 4 4 】

本発明組成物は上記のジエンエラストマー、可塑化樹脂、可塑化化合物、強化用充填剤、必要に応じて用いられる可塑剤油、無機の強化用充填剤および必要に応じて用いられる結合剤の他に、ゴム組成物中で通常用いられるその他の構成成分および添加剤、例えば顔料、酸化防止剤、オゾン亀裂防止ワックス、硫黄および / または過氧化物および / またはビスマレイミドをベースとした架橋系、一酸化亜鉛とステアリン酸とを含む架橋活性剤、無機強化用充填剤を被覆するための化合物、例えばアルキルアルコキシシラン、ポリオール、アミン、アミド等の全てまたはその一部を含む。

50

【 0 0 4 5 】

本発明組成物で使用可能な複数のジエンエラストマーの少なくとも一種は強化用充填剤用カップリングに対して特に活性のある一つまたは複数の官能基を有することができる。

無機の強化用充填剤に対するカップリングの場合には、シリカに対するカップリングとして当業者に周知の全ての官能基、カップリング基または星状化 (etoile) 基が適している。適したものとして下記が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

1) 本出願人の下記文献に記載のシラノール末端を有するシラノールまたはポリシロキサン基：

【特許文献 4 0】フランス国特許第 2, 7 4 0, 7 7 8 号公報

【 0 0 4 6 】

10

この文献はシリカに対するカップリングに対して活性のある官能基を得るためにアニオン重合で得られたリビングポリマーの官能化剤を用いることを教えている。この官能化剤はシクロポリシロキサン、例えばポリメチルシクロトリ -、テトラ - またはデカ - シロキサンから成り、好ましくはヘキサメチルシクロトリシロキサンである。得られた官能化ポリマーを溶剤の水蒸気除去で反応媒体から分離することで、マクロ構造、従ってその物理的性質を変えずに形成できる。

2) アルコキシシラン基：

このアルコキシシラン基に関しては例えば下記文献が挙げられる：

【特許文献 4 1】国際特許出願第 8 8 / 0 5 4 4 8 号公報

【 0 0 4 7 】

20

この文献ではシリカにカップリングするために少なくとも一種の非加水分解性アルコキシ基を有するアルコキシシラン化合物をアニオン重合で得られるリビングポリマーと反応させる。この化合物はハロアルキルアルコキシシランの中から選択される。

アルコキシシラン官能基を得る方法に関してはさらに下記文献が例として挙げられる：

【特許文献 4 2】フランス国特許第 2, 7 6 5, 8 8 2 号公報

【 0 0 4 8 】

この文献は主成分の強化用充填剤の表面にシリカが固定されたカーボンブラックにカップリングするために、トリアルコキシシラン、例えば 3 - グリシドキシプロピルトリアルコキシシランを用いてリビングジエンポリマーを官能化させることを開示している。

【 0 0 4 9 】

30

カーボンブラックにカップリングするための官能基の例としては C - S_n 結合を含む官能基が挙げられる。この基は自体は公知で、一般式：R₃S_nC₁に対応する有機ハロゲン化錫タイプの官能化剤や、一般式：R₂S_nC₁₂に対応する有機ジハロゲン化錫タイプのカップリング剤や、一般式：R S_nC₁₃に対応する有機トリハロゲン化錫タイプまたは式：S_nC₁₄（ここで、R はアルキル、シクロアルキルまたはアリール基）に対応するテトラハロゲン化錫タイプの星状化剤と反応させることによって得ることができる。

さらに、カーボンブラックにカップリングする官能基の例としては 4, 4 - ビス - (ジエチルアミノベンゾフェノン) または D E A B を用いて得られるアミノ化官能基が挙げられる。例としては下記文献が挙げられる：

【特許文献 4 3】フランス国特許第 2, 5 2 6, 0 3 0 号公報

40

【特許文献 4 4】米国特許第 4, 8 4 8, 5 1 1 号明細書

【 0 0 5 0 】

本発明組成物は一段階または複数の段階で構成成分を機械的 / 熱的に加工する公知の方法を用いて調製できる。本発明組成物は例えば密閉式混合機で 3 ~ 7 分間、5 0 r p m のブレード回転速度で一段階または 3 ~ 5 分および 2 ~ 4 分間、二段階で機械的 / 熱的に加工した後に、約 8 0 度で仕上げ段階を行って得ることができ、硫黄架橋すべき組成物の場合にはこの間に硫黄と加硫促進剤とを導入する。

【 0 0 5 1 】

本発明のタイヤトレッドは本発明のゴム組成物で形成される。

本発明タイヤはこのトレッドを含む。

50

【 0 0 5 2 】

本発明は全ての形式のタイヤに適用でき、動力付きか否かには関係なく、例えば自動車、例えば乗用車、スポーツカー、自転車、オートバイ等の軽荷重自動車を含む二輪車、バンの中から選択される産業車両、バス、道路輸送機械（トラック、トラクター、トレーラ）、オフロード車、農業機械、建設機械、航空機、その他の輸送車両または運搬車両に取付けられるタイヤに適用できる。

本発明の上記および上記以外の特徴は本発明の実施例に関する以下の説明からより良く理解できよう。しかし、下記の実施例は例示であって、本発明を限定するものではない。

【実施例】

【 0 0 5 3 】

サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）法による本発明樹脂の分子量の測定

サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）を用いることによってマクロ分子を多孔性固定相を充填したカラム中で膨潤状態で寸法に応じて物理的に分離できる。すなわち、マクロ分子は流体力学的容量によって互いに分離され、容積が最大のものが最初に溶出される。

【 0 0 5 4 】

低分子量（ $104 \sim 90000 \text{ g/mol}$ ）の市販の基準ポリスチレンを基準にして数平均分子量 M_n および重量平均分子量 M_w を求め、多分散指数 I_p を計算した。樹脂の各サンプルはテトラヒドロフランに約 1 g/l の濃度で溶解させた。

使用した装置はクロマトグラフ “WATERS モデル Alliance 2690” である。溶出溶媒はテトラヒドロフラン（移動相）で、流速は 1 ml/分 、系の温度は 35 、分析時間は 40 分にした。固定相としては商品名が “WATERS 型 STYRAGEL HR4”（混合ベッドカラム）、“WATERS 型 STYRAGEL HR1”（ 100 の空隙率）および “WATERS 型 STYRAGEL HR0.5”（ 50 の空隙率）の3つのカラムからなるセットを用いた。

【 0 0 5 5 】

樹脂サンプル溶液の注入容量は $100 \mu\text{l}$ にした。検出計は “WATERS モデル 2410” の示差屈折計で、クロマトグラフデータ処理ソフトウェアは “WATERS MILLENNium”（バージョン 3 - 2）システムを用いた。

【 0 0 5 6 】

エラストマーおよび可塑剤のガラス転移温度の測定

エラストマーおよび可塑剤のガラス転移温度 T_g は示差熱量計（示差走査熱量計）で測定した。エラストマーおよび可塑剤を含むゴム組成物の場合には 10 Hz の周波数、2つの異なる応力の値（ 0.2 MPa および 0.7 MPa ）で動的に測定を行い、「MDC」測定は ISO 規格 4664 に準じて行った（変形モードは剪断、試験片は円筒形）。

【 0 0 5 7 】

ゴム組成物の特性の測定

(1) ムーニー粘度：

規格 ASTM D 1646 に準じて測定した 100 での $ML(1+4)$ 。

(2) 伸び弾性率：

規格 ASTM D 412 に準じて測定した $ME100(100\%)$ 。

(3) スコット破断指数：

1998 年の規格 ASTM D 412 に準じて 23 で測定した破断荷重（ MPa ）と伸び（ $\%$ ）。

(4) ショアー A 硬度：

1997 年の規格 ASTM D 2240 に準じて測定。

(5) ヒステリシス損失（HL）：

下記式に準じて 60 での跳ね返りによって測定：

$HL(\%) = 100 \times (W_0 - W_1) / W_1$ （ここで、 W_0 ：供給エネルギー、 W_1 ：復元エネルギー）

10

20

30

40

50

(6) 動的剪断特性：

1977年に再承認された規格ASTM D2231-71に準じて測定（10Hzで最高／最低変形0.15％から50％での変形度の関数として測定し、10Hzで繰返し応力70～20N/cm²での温度-80～100の温度の関数として測定）。

【0058】

タイヤ特性の測定

「対照」タイヤの特性を100とした場合の機能の相対指数を用いた（基準100よりも機能指数が大きいものは対応する「対照」タイヤの機能よりも優れた機能を有することを示している）。

(1) テストした各タイヤ（195/65 R15）の走行抵抗は周囲温度25、荷重392daN、速度80km/時、タイヤ内圧2.1barで、試験ドラム上の走行テストで測定した。

10

(2) 各タイヤの耐摩耗性は曲がりくねった走路コースを平均速度77km/時で、摩耗がトレッドの溝に配置された摩耗指標に達するまで走行した後に残留するゴムの高さの関数である相対摩耗指数によって測定した。各実施例1～4ごとに本発明のトレッドに残留するゴムの高さとして「対照」トレッドに残留するゴムの高さとを「対照」トレッドの摩耗指数を100として比較して相対摩耗指数を得た。

【0059】

(3) テストした各タイヤのグリップは氷結路面および湿った路面で「ABS」制動モードのブレーキ距離を測定して評価した。正確には、この「ABS」モードでのブレーキ距離は湿った路面上では表面に2mmの水を有する平滑なコンクリート（以降「PC」）上で40km/時の速度から10km/時へ、氷結路面上では表面に0.5mmの水を有するアスファルトコンクリート（以降「AC」）上で50km/時の速度から10km/時の速度へ下げて測定した。

20

氷結路面上でのグリップは「ABS」制動モードで20km/時の速度から5km/時の速度への制動距離を測定して評価した。

雪面上でのグリップは、アルペンタイプの雪面上での始動試験で、エンジン回転速度2000rpmで2秒間に走行した距離を測定して評価した。

各タイヤの湿った路面上での挙動は曲がりくねった走路コースを一周するのにかかる時間で測定した。

30

【0060】

(4) クラウンプライの分離に対するタイヤ抵抗は「対照」タイヤの特性を100とした場合の機能の相対指数によって評価した（基準100よりも機能指数が大きいものは対応する「対照」タイヤの機能よりも優れた機能を有すること示す）。

【0061】

この抵抗はタイヤ内圧を2.5barにし、20の周囲温度で、490daNの荷重下で、75km/時の速度で、表面に障害物（2つのクラウンプライWCP1およびWCP2から成るタイヤベルトの縁縁に応力を加えるロッドと“ポプラ”）を有する試験ドラム上の走行テストで測定した。このテストはタイヤクラウン補強材の変形が検出された時に停止した。

40

各タイヤは最初に65で4週間（取付けられていない状態で）「ベーク（etuvee）」した。

得られた結果は走行マイル数の性能の形で表してある（「対照」タイヤを基準100とした）。

【0062】

実施例1

1) 本発明の第1の樹脂R1（-ピネンの重合で得られる単位が約100％）：

この可塑化用樹脂R1はHERCULES社から商品名「R2495」で市販の樹脂で、下記特性を有する：

脂肪族鎖の含有量 = 97％、

50

芳香族鎖の含有量 = 0 %、

数平均分子量 M_n および重量平均分子量 $M_w = 820 \text{ g/mol}$ および 1060 g/mol 、

ガラス転移温度 $T_g = 88$ 。

2) 本発明による第2の樹脂 R 1' (リモネンのホモポリマー) の合成

窒素下の「Steinie」瓶に入れた 0.42 g の AlCl_3 をグローブボックス中 (不活性雰囲気中) で秤量した。このびんに 50 ml の無水トルエン、次いで、50 ml の純粋な d - リモネン (右旋性鏡像異性体) を導入し、次いで、この瓶を 25 にサーモスタット制御された浴中で 4 時間攪拌する。3 ml のアセチルアセトンを用いて反応を停止させ、次いで、0.4 phr のフェノール系酸化防止剤「Etyl 702」を添加してメタノール中の凝固によって樹脂を回収する。

10

オープン乾燥後、下記特性を有する薄黄色で半透明の樹脂 R 1' が平均収率 67 % で得られた：

数平均分子量 $M_n = 585 \text{ g/mol}$ 、

重量平均分子量 $M_w = 866 \text{ g/mol}$ 、

ガラス転移温度 $T_g = 68$ 。

この樹脂 R 1' の脂肪族鎖の含有量は 100 % で、芳香族鎖の含有量は 0 % であり、この樹脂はリモネン単位のみから成る。

【0063】

3) 上記樹脂 R 1、R 1' を含む本発明トレッド組成物 I 1、I' と、これらの樹脂を含まない「対照」組成物 T 1 との比較

20

各組成物 T 1、I 1、I 1' で「乗用車」用タイヤのトレッドを構成する。

〔表 1〕には下記が記載されている：

1) 各組成物 T 1、I 1、I 1' の配合組成、

2) 未架橋および架橋状態での各組成物 T 1、I 1、I 1' の特性および寸法 175 / 70 R 14「M X T」の対応するタイヤの性能。

【0064】

【表 1】

	組成物 T1	組成物 I1	組成物 I1'
配合組成			
エラストマーマトリックス	S-SBR A (57.5 phr) BR A (42.5 phr)	S-SBR A (45 phr) BR A (55 phr)	S-SBR A (45 phr) BR A (55 phr)
強化用充填剤 1	シリカ Zeosil 1165 MP 80 phr	シリカ Zeosil 1165 MP 80 phr	シリカ Zeosil 1165 MP 80 phr
強化用充填剤 2	ブラック N234 10 phr	ブラック N234 10 phr	ブラック N234 10 phr
結合剤 ("Si69")	6.4 phr	6.4 phr	6.4 phr
全芳香族油	39.5 phr	22.5 phr	21 phr
可塑化用樹脂 R1 (α -ピネン)		17 phr	
可塑化用樹脂 R1' (ポリ-リモネン)			18.5 phr
ステアリン酸 / ZnO	2 / 2.5 phr	2 / 2.5 phr	2 / 2.5 phr
酸化防止剤 (6PPD)	2 phr	2 phr	2 phr
DPG / 硫黄 / 促進剤 (CBS) °	1.5/1.0/2.0 phr	1.5/1.0/2.0 phr	1.5/1.0/2.0 phr
特性			
ML(1+4) (100°C)	102	97	103
ショアー A	63	62	62
ME100 (23°C)	1.55	1.45	1.50
スコット破断指数 23°C (変形 % / 応力 MPa)	640 22.3	700 22.1	690 22.1
HL (60°C)	29.0	31.0	31.0
動的特性 (10 Hz、0.7 MPa、応力 0.2 MPa)			
Tg (0.2 MPaでのMDC)(°C)	-31.5	-32.0	-30.8
Tg (0.7 MPaでのMDC)(°C)	-20.8	-21.1	-21.1
最大 正接 デルタ (0.7 MPa)	0.77	0.75	0.75
動的特性 (10 Hz)、変形特性 (23°C)			
DELTA G*(G*-G*50%)	5.2	4.8	4.6
最大正接デルタ (約7%の変形における)	0.34	0.35	0.35
タイヤ (175/70 R14 "MXT") の性能 (175/70 R14 "MXT")			
耐摩耗性 (8°C、37% 湿った路面、 車 Citroën Xantia 1.8il)	100	111	112
グリップ (15°C、車 Renault Laguna 2 l) - 乾燥路面での制動ABS - 湿った路面での制動ABS	100	100	100
	100	100	100
湿った路面での挙動 (15°C、車 Golf 75)	100	100	100
走行抵抗 (9.23 kg/メートルトン)	100	99	99
195/65 R14 "MXT" タイヤ / クラウンプライの分離に対する抵抗			
走行マイル数での性能	100	129	129

【 0 0 6 5 】

〔 注 〕

(1) S - S B R A = 1 , 2 - 結合の含有量が 5 8 % で、スチレン鎖の含有量が 2 5 % で、1 0 0 のムーニー粘度 M L (1 + 4) が 5 4 で、油の量が 3 7 . 5 p h r で、ガラス転移温度 T g が - 2 9 の、溶液で調製されたスチレン - ブタジエンコポリマー。

(2) B R - A = シス - 1 , 4 - 結合の含有量が約 9 3 % で、ガラス転移温度 T g が - 1 0 3 で、1 0 0 のムーニー粘度 M L (1 + 4) が 5 4 であるポリブタジエン。

(3) 6 P P D = N - (1 , 3 - ジメチル - ブチル) - N ' - フェニル - p - フェニレン

10

20

30

40

50

ジアミン。

(4) CBS = N - シクロヘキシル - ベンゾチアジルスルフェンアミド。

【0066】

動的応力下での高弾性率 (0.7 MPa) の本発明組成物 I 1 および I 1' の各 Tg は対応する「対照」組成物 T 1 の Tg にほぼ等しいことは理解できよう。

〔表 1〕から分かるように、0.2 MPa の低弾性率の動的応力下で測定された組成物 T 1、I 1、I 1' の Tg の差は高弾性率の動的応力下で測定された組成物 T 1、I 1、I 1' の Tg の差に極めて近い。

このように高弾性率から低弾性率へ変わった時に Tg の差がないということは樹脂 R 1 および樹脂 R 1' がそれぞれ S - SBR A および BR A から成るエラストマーマトリックス中に容易に混和することを表している。

10

【0067】

〔表 1〕からはさらに、本発明の可塑化用樹脂 R 1 および R 1' を各組成物 I 1 および I 1' 中に混和すると、可塑化用樹脂を含まない「対照」組成物 T 1 のトレッドを有するタイヤに比べて上記組成物から成るトレッドを有するタイヤは耐摩耗性が大幅に改善し、しかも、組成物 T 1 を含むタイヤのグリップ機能と走行抵抗とはほぼ維持され、組成物 T 1 の機械的特性 (ME 100 およびスコット破断指数) が維持または改善される。

【0068】

本発明の可塑化用樹脂 R 1 または R 1' によってさらに、この可塑化用樹脂を含むタイヤの耐久性が改善する。すなわち、各タイヤはクラウン補強材中の三角クラウンプライの分離に対する抵抗が改善される。

20

さらに、本発明組成物 I 1 および I 1' は「対照」組成物 T 1 に比べて芳香族油の含有量ははるかに少ない、従って、タイヤからの芳香族油の浸出に起因する汚染が著しく減少し、環境保護に寄与するということは理解できよう。本発明タイヤは耐摩耗性が改善されるので、この浸出はさらに最少になる。

【0069】

実施例 2

1) 本発明の第 3 の樹脂 R 2 (リモネンの重合で得られる単位が約 100%) :

この可塑化用樹脂 R 2 は DRT 社から商品名「Dercolyte L120」で市販の樹脂で、下記特性を有する：

30

脂肪族鎖の含有量 = 100%、

芳香族鎖の含有量 = 0%、

数平均分子量 Mn および重量平均分子量 Mw = 625 g/mol および 1010 g/mol、

ガラス転移温度 = 72 。

2) 本発明の第 4 の樹脂 R 2' (ジペンテンの重合で得られる単位が約 100%)

この可塑化用樹脂 R 3 は ARIZONA 社から商品名「Sylvagum TR7125C」で市販の樹脂で、下記特性を有する：

脂肪族鎖の含有量 = 100%、

芳香族鎖の含有量 = 0%、

40

数平均分子量 Mn および重量平均分子量 Mw = 630 g/mol および 950 g/mol、

ガラス転移温度 = 70 。

【0070】

3) 上記の可塑化用樹脂 R 2、R 2' を含む本発明のトレッド組成物 I 2、I 2' と、これらの樹脂を含まない「対照」組成物 T 2 との比較

各組成物 T 2、I 2、I 2' で「乗用車」用タイヤのトレッドを構成する。

〔表 2〕には下記が記載されている：

1) 各組成物 T 2、I 2、I 2' の配合組成、

2) 未架橋および架橋状態での各組成物 T 2、I 2、I 2' の特性および寸法 175 / 7

50

0 R 1 4 「M X T」の対応するタイヤの性能。

【 0 0 7 1 】

【表 2】

	組成物 T2	組成物 I2	組成物 I'2
配合組成			
マトリックス エラストマー	S-SBR A (85 phr) BR A (15 phr)	S-SBR A (70 phr) BR A (30 phr)	S-SBR A (70 phr) BR A (30 phr)
強化用充填剤 1	シリカ Zeosil 1165 MP 85 phr	シリカ Zeosil 1165 MP 85 phr	シリカ Zeosil 1165 MP 85 phr
強化用充填剤 2	ブラック N234 5 phr	ブラック N234 5 phr	ブラック N234 5 phr
結合剤 (Si69)	6.8 phr	6.8 phr	6.8 phr
全芳香族油	32.5 phr	12.5 phr	1.25 phr
可塑化用樹脂 R2		20 phr	
可塑化用樹脂 R3			20 phr
ステアリン酸 / ZnO	2/2.5 phr	2/2.5 phr	2/2.5 phr
酸化防止剤 (6PPD)	2 phr	2 phr	2 phr
DPG/硫黄/促進剤 (CBS) °	1.5/1.0/2.0 phr	1.5/1.0/2.0 phr	1.5/1.0/2.0 phr
特性			
ML(1+4) (100°C)	97	110	113
ショアー A	69	68	69
ME100 (23°C)	1.95	1.90	2.0
スコット破断指数 23°C (変形 % / 応力 MPa)	530 21.1	540 22.7	570 23.9
HL (60°C)	29.5	31.0	32.0
動的特性 (10 Hz、0.7 MPa、応力 0.2 MPa)			
Tg (0.2 MPaでのMDC) (°C)	-17.9	-18.3	-17.8
Tg (0.7 MPaでのMDC) (°C)	-9.1	-8.7	-9.1
最大 正接 デルタ (0.7 MPa)	0.90	0.88	0.85
動的特性 (10 Hz)、変形特性 (23°C)			
DELTA G*(G*-G*50%)	5.6	5.4	6.0
最大正接デルタ (約7%の変形における)	0.38	0.39	0.40
タイヤ (175/70 R14 "MXT") の性能			
耐摩耗性 (10°C、24% 湿った路面、 車 Citroën Xantia 1.8 l)	100	112	110
グリップ (18°C、車 Renault Laguna 2 l) - 乾燥路面での制動ABS - 湿った路面での制動ABS	100 100	102 99	102 99
湿った路面での挙動 (15°C、車 CLIO 1.6 l)	100	100	100
走行抵抗 (10.2 kg /メートルトン)	100	99	98

【 0 0 7 2 】

高弾性率 (0.7 MPa) の動的応力下での本発明組成物 I 2、I 2' の各 T g は対応する「対照」組成物 T 2 の T g にほぼ等しいことは理解できよう。

【表 2】から分かるように、0.2 MPa の低弾性率の動的応力下で測定された組成物

10

20

30

40

50

T 2、I 2、I 2' の T g の差は、高弾性率の動的応力下で測定された組成物 T 2、I 2、I 2' の T g の差に極めて近い。

このように高弾性率から低弾性率へ変わった時に T g の差がないということは樹脂 R 2 および樹脂 R 2' がそれぞれ S - S B R A および B R A から成るエラストマーマトリックス中で容易に混和することを表している。

【 0 0 7 3 】

〔表 2〕からはさらに、本発明の可塑化用樹脂 R 2 および R 2' をそれぞれの組成物 I 2 および I 2' 中に混和すると、この可塑化用樹脂を含まない「対照」組成物 T 2 のトレッドを有するタイヤに比べて上記組成物から成るトレッドを有するタイヤの耐摩耗性が大幅に改善され、しかも、組成物 T 2 を有するタイヤの乾燥路面上および湿った路面上でグリップ機能、挙動および走行抵抗は損なわれず、組成物 T 2 の機械的特性（M E 1 0 0 およびスコット破断指数）は維持されるか、向上する。

10

【 0 0 7 4 】

さらに、本発明組成物 I 2 および I 2' は「対照」組成物 T 2 に比べて芳香族油の含有量のはるかに少ない（組成物 I 2' は芳香族油を 1 . 2 5 p h r しも含んでいない）ので、タイヤからの芳香族油の浸出に起因する汚染が大幅に減り、環境保護に寄与するということが理解できよう。本発明タイヤは耐摩耗性が改善されるのでこの浸出はさらに最少になる。

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 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 ラボゼ, ジェラル

フランス国 6 3 1 0 0 クレルモン - フェラン リュ デュ パルク ドゥ モンジュゼ 3

(72)発明者 マチュ, サミュエル

フランス国 6 3 1 0 0 クレルモン - フェラン リュ ドゥ モンジュゼ 3 6

審査官 赤澤 高之

(56)参考文献 特開平 0 1 - 1 3 9 6 3 5 (J P , A)

特開平 0 5 - 2 8 7 1 2 6 (J P , A)

特開平 0 9 - 3 0 9 9 7 8 (J P , A)

特開平 1 0 - 2 0 4 2 1 6 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 4 6 7 1 1 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 0 8 9 5 9 7 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 0 9 8 0 3 6 (J P , A)

特開平 0 8 - 3 0 2 0 7 7 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 5 8 5 5 3 2 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 1 9 5 5 1 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 1 8 8 0 7 (J P , A)

特開昭 6 3 - 0 3 9 9 3 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 9/00-9/10

C08L 45/00-45/02