

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5651109号
(P5651109)

(45) 発行日 平成27年1月7日(2015.1.7)

(24) 登録日 平成26年11月21日(2014.11.21)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 9 C 73/18 (2006.01)

C O 8 J 3/20 (2006.01)

C O 8 J 3/22 (2006.01)

C O 9 K 3/10 (2006.01)

B 2 9 C 73/18

C O 8 J 3/20 C E Q Z

C O 8 J 3/22 C E R

C O 9 K 3/10 A

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2011-520360 (P2011-520360)	(73) 特許権者	512068547
(86) (22) 出願日	平成21年7月23日 (2009.7.23)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(65) 公表番号	特表2011-529971 (P2011-529971A)		スマン ミシュラン
(43) 公表日	平成23年12月15日 (2011.12.15)		フランス国 6 3 0 4 0 クレルモン フ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/005344		ェラン クール サブロン 1 2
(87) 国際公開番号	W02010/012412	(73) 特許権者	508032479
(87) 国際公開日	平成22年2月4日 (2010.2.4)		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
審査請求日	平成24年7月23日 (2012.7.23)		ク ソシエテ アノニム
(31) 優先権主張番号	08/55320		スイス ツェーハー 1 7 6 3 グランジュ
(32) 優先日	平成20年8月1日 (2008.8.1)		パコ ルート ルイ ブレイウ 1 0
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100092093
			弁理士 辻居 幸一
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルフシーリング組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも下記の工程：

a) 先ず、少なくとも 1 種のジエンエラストマーと30phrよりも多い含有量を有する炭化水素樹脂とを含むマスターバッチを、これらの各成分を、ミキサー内で、前記炭化水素樹脂の軟化点よりも高い“高温配合温度”と称する温度において或いはこの温度までの温度で配合することによって製造する工程；および、

b) その後、少なくとも 1 種の架橋系を、製造された前記マスターバッチ中に、全てを、同じミキサーまたは異なるミキサー内で、100 よりも低い温度で配合することによって混入して、セルフシーリングエラストマー組成物を得る工程；

10

を有することを特徴とし、且つ、
更に、- 20 よりも低いガラス転移温度(T_g)を有する少なくとも 1 種の液体可塑剤が60phrよりも少ない量で前記マスターバッチ中または前記組成物中に混入されることを特徴とする、インフレータブル物品におけるパンク防止層として用いるためのセルフシーリングエラストマー組成物の製造方法。

【請求項 2】

高温配合工程a)において、前記ジエンエラストマーを、固形状態の前記炭化水素樹脂と接触させる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

高温配合工程a)において、前記ジエンエラストマーを、液体状態の炭化水素樹脂と接触

20

させる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記炭化水素樹脂を、液体状態で前記ミキサー内に注入する、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記ジエンエラストマーを前記炭化水素樹脂と高温配合する工程a)を、酸素を避けて実施する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記高温配合温度が、70 よりも高い、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

前記工程b)の配合温度を、80 よりも低く保つ、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の方法。 10

【請求項 8】

前記マスターバッチを冷却する中間工程を工程a)とb)の間に加えることにより、前記マスターバッチを100 よりも低い温度に冷却する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

充填剤を、前記組成物に添加する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

前記不飽和ジエンエラストマーを、ポリブタジエン、天然ゴム、合成ポリイソプレン、ブタジエンコポリマー、イソプレンコポリマーおよびこれらのエラストマーのブレンドによって形成される群から選択する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の方法。 20

【請求項 11】

前記液体可塑剤を、前記マスターバッチ中に前記炭化水素樹脂と同時に混入する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、任意のタイプの“インフレータブル”物品、即ち、定義すれば、空気によって膨張させたときにその使用可能な形状となる任意の物品においてパンク防止層として使用することのできるセルフシーリング組成物に関する。 30

本発明は、さらに詳細には、天然ゴムのようなジエンエラストマーをベースとするセルフシーリング組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、タイヤ製造業者は、インフレータブルタイプの疲労車輪の極めて初期の使用にさかのぼる問題、即ち、車両が1本以上のタイヤの著しいまたは完全な圧力減にもかかわらず走行し続けるのを如何にして可能にするかという問題に対する新規な解決策を開発するのに著しい努力を払っている。数十年間、スペア車輪が唯一且つ一般的な解決法であるとみなされていた。その後、最近になって、可能な限りスペアタイヤを使用しないという実質的な利点が出現している。“エクステンデッド・モビリティ(extended mobility)”の概念が開発された。関連技術は、パンクまたは圧力低下後も、順守すべきある種の制約に応じて、同じタイヤで走行することを可能にしている。このことは、例えば、多くの場合危険な状況において停止しスペア車輪を装着する必要なしに、救難地点まで運転するのを可能にする。 40

【0003】

そのような目的を達成するのを可能にし、且つ、定義によれば、自動的に、即ち、何らの外的介入なしで、クギのような異物によってパンクした場合にタイヤを確実に密封することのできるセルフシーリング組成物は、開発するのが特に困難である。

使用可能であるためには、セルフシーリング層は、物理的および化学的性質の多くの条件を満たさなければならない。特に、セルフシーリング層は、極めて広い操作温度範囲に 50

亘って有効でなければならず、また、タイヤの寿命全体に亘っても有効でなければならぬ。セルフシーリング層は、穿刺物体がその場に残存している場合にその孔を塞ぎ得なければならず、穿刺物体が除かれている場合は、セルフシーリング層は、その孔を充たしてタイヤを密封し得なければならない。

【 0 0 0 4 】

多くの解決法が、確かに考案はされているものの、特にこれらのセルフシーリング組成物の製造の困難性故にひいてはその最終的製造コスト故に、車両タイヤにおいてはこれまで偽りなく開発され得ていない。

特に、天然ゴムと粘着付与剤としての炭化水素樹脂とをベースとする有効なセルフシーリング組成物は、特許US 4 913 209号、US 5 085 942号およびUS 5 295 525号において記載されている。これらの組成物は、常に100phrよりも多い高含有量の炭化水素樹脂と液体状態の、概して解重合天然ゴム(典型的には1000と100000の間の分子量を有する)の形の大量のエラストマーとの組合せた存在に特徴を有する。

【 0 0 0 5 】

先ず、そのような高い樹脂含有量は、その量がヒステリシスに対して、ひいては、タイヤの転がり抵抗性に対しても不利益となり得るという事実は別として、エラストマーマトリックスの長時間で困難な混練を必要とする。

大量の液体エラストマーの使用は、組成物の流動性を確かに改良するが、そのような使用は、他の欠点、特に、ある種のタイヤを使用する場合にしばしば直面するような、タイヤを比較的高温(典型的には60 よりも高い)で使用する時のセルフシーリング組成物のクリーピングのリスクの源である。

【 0 0 0 6 】

上記液体エラストマー含有量を低減するか或いは完全に省いた場合に、もう1つの大きな製造上の問題が生じ得る：カーボンブラックのような補強用充填剤の不存在下においては(カーボンブラックは、知られているように、このタイプの用途においてはさらになお望ましくない)、その組成物は、あまり凝集性でない。この凝集性の欠如は、使用する高含有量の粘着付与剤に由来する組成物の粘着性がもはや相殺されず、粘着剤が取除されないことのようにあり得る。その場合、その組成物が配合器具に不都合に粘着するリスクが存在する結果となり、このことは、工業的操作条件下においては許容し得ない。

【 発明の概要 】

【 0 0 0 7 】

研究を継続することによって、本出願人等は、上記の各種欠点を軽減するまたは最低でも実質的に低減することを可能にする新規な製造方法を発見した。

【 0 0 0 8 】

従って、本発明は、セルフシーリングエラストマー組成物の製造方法に関連し、該方法は、少なくとも下記の工程：

- ・ 先ず、少なくとも1種のジエンエラストマーと30phrよりも多い含有量を有する炭化水素樹脂とを含むマスターバッチを、これらの各成分を、ミキサー内で、上記炭化水素樹脂の軟化点よりも高い“高温配合温度”と称する温度において或いはこの温度までの温度で配合することによって製造する工程；および、

- ・ その後、少なくとも1種の架橋系を、製造された上記マスターバッチ中に、全てを、同じミキサーまたは異なるミキサー内で、100 よりも低く保った温度において或いはこの温度までの温度で配合することによって混入して、前記セルフシーリング組成物を得る工程；

を有することを特徴とし、且つ、

更に - 20 よりも低いガラス転移温度を有する少なくとも1種の液体可塑剤が60phrよりも少ない量で上記マスターバッチ中または上記組成物中に混入されることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

そのような方法は、工業的に許容し得る操作条件下に、ジエンエラストマーと炭化水素

10

20

30

40

50

樹脂をベースとする有効なセルフシーリング組成物を迅速に製造するのに特に適切であり、この組成物が、液体可塑剤を特に高い含有量でもって使用する必要なしに、高い炭化水素樹脂含有量を有することを可能にしていることが判明している。

【 0 0 1 0 】

本発明およびその利点は、以下の説明および典型的な実施態様をこれらの実施態様に関連する図 1 および 2 と一緒に考慮すれば容易に理解し得るであろう；これらの図面は、下記を、特定の縮尺では描いてない簡略化した形で略図的に示す：

本発明に従う方法を実施するのに使用することのできる配合用押出機の 1 例(図 1)；および、

半径断面における、本発明に従う方法を使用して製造したセルフシーリング組成物を使用したタイヤの 1 例(図 2)。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】本発明に従う方法を実施するために使用することのできる配合用押出機の例を示す。

【図 2】半径断面における、本発明に従う方法を使用して製造したセルフシーリング組成物を使用したタイヤの例を示す。

【 0 0 1 2 】

1. 発明の詳細な説明

本説明においては、他に明確に断らない限り、示す百分率(%)は、全て質量%である。

さらにまた、“aとbの間”なる表現によって示される値の範囲は、いずれも、“a”よりも大きい値から“b”よりも小さい値に至る値の範囲を示し(即ち、限界値aとbを除く)、一方、“a~b”なる表現によって示される値の範囲は、いずれも、限界値“a”から限界値“b”に至る値の範囲を意味する、即ち、厳格な限定値“a”および“b”を含む。

1 1. 本発明方法

従って、本発明に従う方法は、少なくとも下記の工程：

a) 先ず、少なくとも 1 種のジエンエラストマーと 30phr よりも多い含有量を有する炭化水素樹脂とを含むマスターバッチを、これらの各成分を、ミキサー内で、上記炭化水素樹脂の軟化点よりも高い“高温配合温度”または“第 1 温度”と称する温度において或いはこの温度までの温度で配合することによって製造する工程；および、

b) その後、少なくとも 1 種の架橋系を、製造された上記マスターバッチ中に、全てを、同じミキサーまたは異なるミキサー内で、100 よりも低く保った“第 2 温度”と称する温度において或いはこの温度までの温度で配合することによって混入して、セルフシーリング組成物を得る工程；

を有することを特徴とし、且つ、

更に - 20 よりも低いガラス転移温度(T_g と略記する)を有する液体可塑剤が 60phr よりも少ない量で上記マスターバッチおよび/または上記組成物中に混入されることを特徴とする(phrは、固形ゴムまたはエラストマーの 100 質量部当りの質量部を意味する)。

上記第 1 および第 2 温度は、勿論、上記マスターバッチおよびセルフシーリング組成物それぞれの温度であり、これらの温度は、その場で測定可能な温度であり、ミキサー自体の設定温度ではない。

【 0 0 1 3 】

用語“マスターバッチ”とは、この場合、定義によれば、少なくとも 1 種のジエンエラストマーと上記 30phr よりも多い炭化水素樹脂を含むコンパウンド、即ち、即使用可能な最終セルフシーリング組成物用のブレカーサーコンパウンドを意味するものと理解すべきである。

【 0 0 1 4 】

上記液体可塑剤は、本発明方法の工程のいずれか 1 つの工程における任意の時点で全部または一部を混入してよく、特に、マスターバッチ自体の製造中に(この場合、上記炭化水素樹脂の上記ジエンエラストマー中への混入前、混入中または混入後に)、“高温”(即

10

20

30

40

50

ち、樹脂の軟化点よりも高い温度で)、低めの温度で同様にして、或いは、例えば、マスターバッチの製造後に(この場合、架橋系の添加前、添加中または添加後に)混入してもよい。

【0015】

好ましくは、上記液体可塑剤は、マスターバッチ自体の製造中の工程a)において、この場合、より好ましくは、上記炭化水素樹脂を導入すると同時にまたは導入した後に少なくとも1部導入する。1つの特に有利な実施態様によれば、上記炭化水素樹脂と上記液体可塑剤は、上記ジエンエラストマー中に混入する前に、一緒にブレンドしていてもよい。

【0016】

必要に応じて、各種添加剤をこのマスターバッチに混入し得るが、これら添加剤が、マスターバッチにおいて適切であるか(例えば、安定剤、着色剤、UV安定剤、酸化防止剤等)、或いはそのマスターバッチの使用をもくろむ最終セルフシーリング組成物において適切であるかによる。

【0017】

上記マスターバッチは、任意の配合用器具を使用して、特に、ブレードミキサー、2本ロール開放ミキサー、押出機、またはマスターバッチの各種成分を十分に混合または混練してこれらの成分が緊密に混合されている均質コンパウンドを得ることができる任意のミキサー内で製造することができる。好ましいのは、スクリューパーが一定であっても一定でなくてもよい、知られているとおり、配合中のコンパウンド(ジエンエラストマーと樹脂)中に大量の剪断を導入することのできる配合用スクリューパー押出機を使用することである。

【0018】

初期段階においては、即ち、エラストマーと接触する前では、上記可塑化用炭化水素樹脂は、固形状態または液体状態であり得る。ジエンエラストマー(固形である)の熱可塑性炭化水素樹脂との接触中は、上記炭化水素樹脂は、固形状態であり得、或いは、より好ましい実施態様によれば、既に液体状態であり得る。これを実施するためには、必要とするものの全てが、上記樹脂をその軟化点よりも高い温度に加熱することである。

【0019】

使用する炭化水素樹脂のタイプに応じて、上記高温配合温度は、典型的には70 よりも高く、好ましくは80 よりも高く、例えば、100 と150 の間である。

上記マスターバッチの最適な配合においては、上記炭化水素樹脂は、好ましくは、液体状態で加圧下のミキサー内に注入する。もう1つの好ましい実施態様によれば、エラストマーと混合するまたはしないにかかわらず、上記高温配合工程a)は、酸素を避けて実施する。

【0020】

架橋系を混入する工程b)は、それ自体、100 よりも低く、好ましくは80 よりも低く保った温度においてまたはそのような最高温度(第2温度)にまで実施する。

本発明のもう1つの好ましい実施態様によれば、上記第2温度は、上記樹脂の軟化点よりも低く保つ。従って、使用する炭化水素樹脂のタイプに応じて、工程b)の配合温度は、好ましくは50 よりも低く、より好ましくは20 と40 の間(例えば、20 と30 の間)である。

【0021】

必要に応じて、マスターバッチを冷却する中間工程を、上記工程a)とb)の間に加えて、その温度を100 よりも低い、好ましくは80 よりも低い、特に樹脂の軟化点よりも低い値にする；この工程は、架橋系を、前以って製造したマスターバッチに導入する前に実施する。

【0022】

1. 2. 上記セルフシーリング組成物の配合

従って、本発明の方法に従って製造することのできるセルフシーリング材料または組成物は、少なくとも1種のジエンエラストマー、可塑剤(23 で固形)としての30phrよりも

10

20

30

40

50

多い炭化水素樹脂、 -20 よりも低い T_g を有する60phrよりも少ない含有量の液体可塑剤および架橋系を含むエラストマー組成物である。各種の任意構成成分としての添加剤は別にして、上記組成物は、小画分の補強用充填剤を含み得或いは含み得ない。上記セルフシーリング材料または組成物の配合を、以下でさらに詳細に説明する。

【0023】

a) ジエンエラストマー

知られている通り、ジエンエラストマーは、2つのカテゴリー、即ち、飽和および不飽和に分類し得る。この場合、不飽和タイプのジエンエラストマー、即ち、定義によれば、共役ジエンモノマーから少なくとも一部得られ、30モル%よりも多い共役ジエンに由来する繰返し単位含有量を有するジエンエラストマーを使用することが好ましい。液体タイプのジエンエラストマーと比較して、本発明組成物のジエンエラストマーは、定義すれば、固体である。典型的には、その数平均分子量 (M_n) は、100000g/モルと5000000g/モルの間、さらに詳細には200000g/モルと4000000g/モルの間である。

【0024】

さらに好ましくは、上記(好ましくは不飽和の)ジエンエラストマーは、ポリブタジエン(BR)、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、ブタジエンコポリマー(例えば、ブタジエン スチレン即ちSBR)、イソプレンコポリマーおよびそのようなエラストマーのブレンドによって形成される群から選択する。

さらにより好ましくは、本発明の組成物の不飽和ジエンエラストマーは、好ましくは、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、ブタジエン イソプレンコポリマー(BIR)、スチレン イソプレンコポリマー(SIR)、スチレン ブタジエン イソプレンコポリマー(SBIR)およびこれらエラストマーのブレンドによって形成される群から選ばれるイソプレンエラストマーである。好ましくは、このイソプレンエラストマーは、天然ゴムまたは合成シス 1,4 ポリイソプレンである。

【0025】

上記不飽和ジエンエラストマー、特に、天然ゴムのようなイソプレンエラストマーは、エラストマーマトリックスの全てを、或いは、上記マトリックスが1種以上の他のジエンエラストマーまたは例えば熱可塑性タイプの非ジエンエラストマーを含む場合、上記マトリックスの質量による主要量(好ましくは50%よりも多く、さらに好ましくは70%よりも多くを含む)を構成し得る。換言すれば、また、好ましくは、本発明の組成物においては、不飽和(固形の)ジエンエラストマー、特に、天然ゴムのようなイソプレンエラストマーの含有量は、50phrよりも多く、より好ましくは70phrよりも多い。さらにより好ましくは、不飽和ジエンエラストマー、特に、天然ゴムのようなイソプレンエラストマーのこの含有量は、80phrよりも多い。

【0026】

1つの特定の実施態様によれば、上記不飽和ジエンエラストマーは、特に天然ゴムのようなイソプレンジエンエラストマーである場合、本発明のセルフシーリング組成物中に存在する唯一のエラストマーである。しかしながら、このイソプレンエラストマーも、他の可能性ある実施態様によれば、小質量含有量の他の(固形)エラストマーと組合せ得る；これらの他のエラストマーは、不飽和ジエンエラストマー(例えば、BRまたはSBR)、または飽和でさえもジエンエラストマー(例えば、ブチル)、或いはジエンエラストマー以外のエラストマー、例えば、熱可塑性スチレン(TPS)エラストマーのいずれかであり、例えば、スチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)、スチレン/イソプレン/スチレン(SIS)、スチレン/ブタジエン/イソプレン/スチレン(SBIS)、スチレン/イソブチレン/スチレン(SIBS)、スチレン/エチレン ブチレン/スチレン(SEBS)、スチレン/エチレン プロピレン/スチレン(SEPS)、スチレン/エチレン エチレン プロピレン/スチレン(SEEPS)ブロックコポリマーおよびこれらのコポリマーのブレンドによって形成される群から選ばれる。

【0027】

b) 炭化水素樹脂

用語“樹脂”は、本出願においては、当業者にとっては既知であるように、定義すれば

、オイルのような液体可塑剤化合物とは対照的に、室温(23)で固体である熱可塑性化合物に対して使用される。

【0028】

炭化水素樹脂は、炭素と水素を本質的にベースとする当業者にとって周知のポリマーであり、特に、ポリマーマトリックス中で可塑剤または粘着付与剤として使用し得る。炭化水素樹脂は、使用する含有量において、真の希釈剤として作用するように、意図するポリマー組成物と本来混和性(即ち、相溶性)である。炭化水素樹脂は、例えば、R. Mildenberg, M. ZanderおよびG. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3 527 28617 9)による“Hydrocarbon Resins”と題した著作物に記載されており、その第5章は、炭化水素樹脂の特にゴムタイヤの用途に当てられている(5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods")。炭化水素樹脂は、脂肪族、脂環式、芳香族、水素化芳香族であり得、或いは脂肪族/芳香族タイプ、即ち、脂肪族および/または芳香族モノマーをベースとし得る。炭化水素樹脂は、石油系(その場合、石油樹脂としても知られている)または石油系でない天然または合成樹脂であり得る。

10

【0029】

炭化水素樹脂のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは0 よりも高く、特に20 よりも高い(通常は、30 と95 の間)。

また、知られているとおり、これらの炭化水素樹脂は、これらの樹脂が加熱したときに軟化し、従って、成形することができる点で、熱可塑性樹脂とも称し得る。また、炭化水素樹脂は、軟化点または軟化温度(この温度において、例えば粉末形の生成物は膠質となる)によっても定義し得る。このデータは、概してかなり不十分に定義されている樹脂の融点と置き換わる傾向にある。炭化水素樹脂の軟化点は、一般に、 T_g よりも約50~60 高い。

20

本発明の組成物においては、上記樹脂の軟化点は、好ましくは40 よりも高く(特に40 と140 との間)、より好ましくは50 よりも高い(特に50 と135 の間)。

【0030】

上記樹脂は、30phrと90phrの間の質量による量で使用する。30phrよりも低いと、パンク防止性能が、組成物の過剰の剛性のために、不十分であることが判明している。90phrよりも高いと、上記材料は、不十分な機械的強度を有し、しかも、その性能が高温(典型的には60 よりも高い)において劣化するというリスクを伴う。これらの全ての理由により、上記樹脂の含有量は、好ましくは40phrと80phrの間、さらに好ましくは少なくとも45 phrに等しく、特に45~75phrの範囲内である。

30

【0031】

本発明の好ましい実施態様によれば、炭化水素樹脂は、下記の特徴の少なくとも任意の1つ、より好ましくは全てを有する：

- ・25 よりも高い T_g ；
- ・50 よりも高い(特に50 と135 の間の)軟化点；
- ・400g/モルと2000g/モルの間の数平均分子量(M_n)；および、
- ・3よりも低い多分散性指数(I_p) ($I_p = M_w/M_n$ 、式中、 M_w は質量平均分子量であること思い起こされたい)。

40

【0032】

さらに好ましくは、この炭化水素樹脂は、下記の特徴の少なくとも任意の1つ、より好ましくは全てを有する：

- ・25 と100 の間(特に30 と90 の間)の T_g ；
- ・60 よりも高い、特に60 と135 の間の軟化点；
- ・500g/モルと1500g/モルの間の数平均分子量 M_n ；および、
- ・2よりも低い多分散性指数 I_p 。

【0033】

T_g は、規格ASTM D3418 (1999年)に従って測定する。軟化点は、規格ISO4625 (“RingおよびBall”の方法)に従って測定する。マクロ構造(M_w 、 M_n および I_p)は、立体排除クロマ

50

トグラフィー (SEC) によって測定する：テトラヒドロフラン溶媒；35 °C の温度；1g/l の濃度；1ml/分の流量；注入前に0.45 μm の有孔度フィルターにより濾過した溶液；ポリスチレン標準を使用するムーア (Moore) 校正；直列の3本WATERSカラムセット (STYRAGEL HR4E、HR1およびHR0.5)；示差屈折計 (WATERS2410) 検出およびその関連操作ソフトウェア (WATERS EMPOWER)。

【0034】

そのような炭化水素樹脂の例としては、シクロペンタジエン (CPDと略記する) またはジシクロペンタジエン (DCPDと略記する) のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、テルペンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、C₅留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、C₉留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂およびこれらの樹脂のブレンドによって形成される群から選ばれる炭化水素樹脂を挙げることができる。上記のコポリマー樹脂のうちでは、さらに詳細には、(D)CPD/ビニル芳香族コポリマー樹脂、(D)CPD/テルペンコポリマー樹脂、(D)CPD/C₅留分コポリマー樹脂、テルペン/ビニル芳香族コポリマー樹脂、テルペン/フェノール樹脂、C₅留分/ビニル芳香族コポリマー樹脂、およびこれらの樹脂のブレンドによって形成される群から選ばれるコポリマーを挙げることができる。用語“テルペン”は、この場合、知られている通り、アルファ ピネンモノマー、ベータ ピネンモノマーおよびリモネンモノマーを包含する。好ましくは、リモネンモノマーを使用する；この化合物は、知られている通り、3種の可能性ある異性体の形を取り得る：L リモネン (左旋性鏡像体)、D リモネン (右旋性鏡像体) 或いはジペンテン (右旋性鏡像体と左旋性鏡像体のラセミ体混合物)。適切なビニル芳香族モノマーは、例えば、スチレン；アルファ メチルスチレン；オルソ、メタ およびパラ メチルスチレン；ビニルトルエン；パラ tert ブチルスチレン；メトキシスチレン類；クロロスチレン類；ヒドロキシスチレン類；ビニルメシチレン；ジビニルベンゼン、ビニルナフタレンおよびC₉留分 (または、より一般的にはC₈~C₁₀留分) に由来する任意のビニル芳香族モノマーである。

【0035】

さら詳細には、(D)CPDホモポリマー樹脂、(D)CPD/スチレンコポリマー樹脂、ポリリモネン樹脂、リモネン/スチレンコポリマー樹脂、リモネン/(D)CPDコポリマー樹脂、C₅留分/スチレンコポリマー樹脂、C₅留分/C₉留分コポリマー樹脂、およびこれらの樹脂のブレンドによって形成された群から選ばれる樹脂を挙げることができる。

【0036】

上記樹脂は、全て当業者にとって周知であり、例えば、ポリリモネン樹脂の場合は、DR T社から品名“Dercolyte”として販売されている樹脂；C₅留分/スチレン樹脂またはC₅留分/C₉留分樹脂に関しては、Neville Chemical Company社から品名“Super Nevtag”として販売されている、またはKolon社から品名“Hikorez”として販売されている樹脂；或いは、Struktol社から品名“40 MS”または“60 NS”として、またはExxon Mobil社から品名“Escorez” (芳香族および/または脂肪族樹脂のブレンド) として販売されている樹脂が商業的に入手可能である。

【0037】

c) 液体可塑剤

本発明のセルフシーリング組成物は、60phrよりも少ない (換言すれば、0phrと60phrの間の) 含有量でもって、“低T_g”可塑剤と称する23 °C で液体である可塑剤をさらに含み、この可塑剤の機能は、特に、上記ジエンエラストマーと炭化水素樹脂を希釈することによってマトリックスを軟質化させることであり、特に“低温”セルフシーリング性能 (即ち、典型的には0 °C よりも低い温度における性能) を改良することである。そのT_gは、定義すれば、-20 °C よりも低く、好ましくは-40 °C よりも低い。

【0038】

芳香族性または非芳香族性いずれかの任意の液体エラストマーまたは任意の増量剤オイル、即ち、より一般的にはエラストマー、特にジエンエラストマーに対するその可塑性特性について知られている任意の液体可塑剤を使用し得る。周囲温度 (23 °C) において、これらの可塑剤またはオイル類は、比較的粘稠であり、特にその性質からして室温で固体であ

る炭化水素樹脂と対比して液体(即ち、注釈すれば、最終的にその容器の形に適合する能力を有する物質)である。

【 0 0 3 9 】

特に適するのは、例えば、上述した特許文献US 4 913 209号、US 5 085 942号およびUS 5 295 525号に記載されているような、例えば、液体BR、液体SBR、液体IRまたは解重合天然ゴムの形の、典型的には300と90 000の間、より一般的には400と50 000の間の低数平均分子量(M_n)を有する液体エラストマーである。また、そのような液体エラストマーと下記で説明するようなオイル類とのブレンドも使用することができる。

【 0 0 4 0 】

また、オイル増量剤、特に、ポリオレフィンオイル(即ち、オレフィン、モノオレフィンまたはジオレフィンの重合から得られるオイル)；パラフィン系オイル、ナフテン系オイル(低または高粘度を有し、水素化または非水素化の)；芳香族またはDAE(留出物芳香族系抽出物(distillate aromatic extract))オイル、MES(中度抽出溶媒和物(medium extracted solvate))オイル、TDAE(処理留出物芳香族系抽出物(treated distillate aromatic extract))オイル、鉱油、植物油(およびそのオリゴマー、例えば、ナタネ油、ダイズ油またはヒマワリ油)およびこれらオイル類の混合物から形成される群から選ばれるオイル増量剤も適している。

【 0 0 4 1 】

1つの特定の実施態様によれば、ポリブテンタイプのオイル、例えば、特にポリイソブチレン(PIB)オイルを使用し得る；このオイルは、試験した他のオイル類、特に、通常のパラフィン系オイルと比較して、性質の優れた妥協点を示す。例えば、PIBオイルは、特に、Univar社から品名“Dynapak Poly”(例えば“Dynapak Poly 190”)として、BASF社から品名“Glissopal”(例えば“Glissopal 1000”)または“Oppanol”(例えば、“Oppanol B12”)として市販されている；パラフィン系オイルは、例えば、Exxon社から品名“Telura 618”として或いはRepsol社から品名“Extensol 51”として市販されている。

【 0 0 4 2 】

また、液体可塑剤としては、エーテル、エステル、ホスフェートおよびスルホネート可塑剤、特に、エステルおよびホスフェートから選ばれる可塑剤が適している。好ましいホスフェート可塑剤としては、12個と30個の間の炭素原子を含むホスフェート可塑剤、例えば、リン酸トリオクチルリンを挙げることができる。好ましいエステル可塑剤としては、特に、トリメリテート、ピロメリテート、フタレート、1,2-シクロヘキサンジカルボキシレート、アジペート、アゼレート、セバケート、グリセリントリエステルおよびこれらの化合物の混合物によって形成される群から選ばれる化合物を挙げることができる。上記トリエステルのうちでは、好ましいグリセリントリエステルとして、不飽和 C_{18} 脂肪酸、即ち、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびこれらの酸の混合物によって形成された群から選ばれる脂肪酸を主として(50質量%よりも多く、より好ましくは80質量%よりも多くにおいて)含むグリセリントリエステルを挙げることができる。さらに好ましくは、合成起原または天然起原(この場合は、例えば、ヒマワリまたはナタネ油)のいずれであれ、使用する脂肪酸は、50質量%よりも多くの、さらにより好ましくは80質量%よりも多くのオレイン酸を含む。高含有量のオレイン酸を含むそのようなトリエステル(トリオレート)は、タイヤトレッドにおける可塑剤として周知である；例えば、そのようなトリエステルは、特許出願WO 02/088238号(またはUS 2004/0127617号)に記載されている。

【 0 0 4 3 】

上記液体可塑剤の数平均分子量(M_n)は、好ましくは400 g/モルと25 000g/モルの間、さらにより好ましくは800 g/モルと10 000g/モルの間である。過度に低い M_n 値においては、可塑剤が組成物の外に移行するリスクが存在し、一方、過度に高い M_n 値は、この組成物においては硬質になり過ぎる結果となり得る。1000g/モルと4000g/モルの間の M_n 値が、意図する用途、特に、空気式タイヤにおける使用において優れた妥協点となることが判明している。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

液体可塑剤の数平均分子量(M_n)は、SECにより、既知の方法で測定する；試験標本を、まず、約1g/lの濃度でもってテトラヒドロフラン中に溶解し、その後、溶液を、注入前に、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ の有孔度を有するフィルターで濾過する。装置は、WATERS Allianceクロマトグラフである。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は1ml/分であり、系の温度は35であり、分析時間は30分である。商品名STYRAGEL HT6Eを有する2本のWATERSカラムセットを使用する。ポリマー試験標本溶液の注入容量は、100 μl である。検出器は、WATERS 2410示差屈折計であり；クロマトグラフデータを処理するその関連ソフトウェアは、WATERS MILLENNIUMシステムである。算出した平均分子量を、ポリスチレン標準によって得た較正曲線と対比する。

【0045】

10

要するに、上記液体可塑剤は、好ましくは、液体エラストマー、ポリオレフィンオイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、DAEオイル、MESオイル、TDAEオイル、鉱油、植物油、エーテル可塑剤、エステル可塑剤、ホスフェート可塑剤、スルホネート可塑剤およびこれらの化合物の混合物から形成される群から選択する。より好ましくは、上記液体可塑剤は、液体エラストマー、ポリオレフィンオイル、植物油およびこれらの化合物の混合物から形成される群から選択する。

【0046】

当業者であれば、以下の説明および実施態様に照らして、上記セルフシーリング組成物の特定の使用条件、特に、使用することを意図するインフレータブル物品の使用に応じて液体可塑剤の量を調整することは可能であろう。

20

【0047】

好ましくは、上記液体可塑剤含有量は、5phr～40phrの範囲内、より好ましくは10phr～30phrの範囲内である。上記の最低値よりも低いと、上記エラストマー組成物は、ある種の用途において高過ぎる剛性を有するリスクに至り、一方、推奨する最高値よりも高いと、上記組成物が不十分な凝集力を有し且つセルフシーリング特性を悪化させるリスクが存在する。

【0048】

d) 架橋系

上記セルフシーリング組成物は、上記ジエンエラストマーを架橋するための系をさらに含み、この架橋系は、好ましくは、イオウをベースとする架橋系、換言すれば、いわゆる“加硫”系である。

30

好ましくは、上記イオウ系の加硫系は、加硫活性化剤として、グアニジン誘導体、即ち、置換グアニジンを含む。置換グアニジンは、当業者にとっては周知であり(例えば、WO 00/05300号参照)、挙げることのできる非限定的な例としては、N,N'-ジフェニルグアニジン(DPGと略記する)、トリフェニルグアニジンおよびジ o トリルグアニジンがある。好ましくは、DPGを使用する。

【0049】

この加硫系においては、最適なセルフシーリング性能を得るために、イオウ含有量は、好ましくは0.1phrと1.5phrの間、特に0.2phrと1.2phrの間(例えば、0.2phrと1.0phrの間)であり；グアニジン誘導体の含有量は、それ自体で、0phrと1.5phrの間、特に0phrと1.0phrの間(特に、0.2～0.5phrの範囲内)である。

40

【0050】

上記の系は、加硫促進剤が存在する必要はない。従って、好ましい実施態様によれば、上記組成物は、そのような促進剤を含有しないか、或いは、せいぜい1phr未満、より好ましくは0.5phr未満の促進剤を含有し得る。そのような促進剤を使用する場合、例としては、イオウの存在下にジエンエラストマーを加硫するための加硫促進剤として作用し得る任意の化合物(一次または二次促進剤)、特に、チアゾールタイプおよびその誘導体の促進剤、チウラムタイプ促進剤およびジチオカルバミン酸亜鉛を挙げることができる。

もう1つの有利な実施態様によれば、上記加硫系は、亜鉛または酸化亜鉛(これらは加硫活性化剤として知られている)を含有しなくてもよい。

50

【 0 0 5 1 】

本発明のもう1つの可能性ある実施態様によれば、イオウ供与体をイオウ自体の代りに使用し得る。イオウ供与体は、当業者にとって周知である。典型的には、そのようなイオウ供与体の量は、好ましくは0.5phrと10phrの間、より好ましくは1phrと5phrの間であるように調整して、上記の好ましい等価イオウ含有量(即ち、0.1phrと1.5phrの間、特に0.2phrと1.2phrの間のイオウ)を得るようにする。

【 0 0 5 2 】

硬化後、上述したような加硫系は、上記組成物に十分な固着力を与えるが、上記組成物を真に加硫させない：当業者にとって既知の通常の膨潤方法を使用して測定することができるその架橋量は、事実上、検出閾値に近い。

10

【 0 0 5 3 】

e) 充填剤

本発明の方法に従って製造した組成物は、充填していないまたはほんの極めて僅かにしか充填していない、即ち、0~30phr未満の充填剤を含有するという本質的特徴を有する。

用語“ 充填剤 ”とは、本明細書においては、補強用である(典型的には、好ましくは500nm未満、特に20nmと200nmの間の質量平均粒度を有するナノ粒子)或いは非補強用または不活性である(典型的には、1 μ mよりも大きい、例えば、2 μ mと200 μ mの間の質量平均粒度を有するマイクロ粒子)のいずれかの任意のタイプの充填剤を意味することを理解されたい。

【 0 0 5 4 】

20

これらの充填剤は、補強用であるまたは補強用ではないのいずれであっても、本質的には、最終組成物に寸法安定性、即ち、必要とする最低の機械的一体性を付与するためのみである。充填剤が、エラストマー、特に、天然ゴムのようなイソプレンエラストマーに対して補強性であることが分っている場合は、上記組成物においては、幾分少なめの充填剤量を使用することが好ましい。

多過ぎる、特に、30phrよりも多い量は、もはや、最低限必要とする可撓性、変形性およびクリープ特性を達成することを不可能にする。これらの理由により、上記セルフシーリング組成物は、好ましくは0~20phr未満、より好ましくは0~10phr未満の充填剤を含有する。

【 0 0 5 5 】

30

補強用充填剤として当業者に知られている充填剤の例としては、特に、カーボンブラックナノ粒子もしくは補強用無機充填剤、またはこれら2つのタイプの充填剤のブレンドを挙げることができる。

例えば、カーボンブラックとしては、タイヤにおいて一般的に使用される全てのカーボンブラック類、特に、HAF、ISAFまたはSAFタイプのブラック類(これらはタイヤ級ブラック類と称している)が適している。そのようなブラック類のうちでは、さらに詳細には、以下を挙げることができる：例えば、ブラック類N326、N330、N347、N375、N683またはN772のような300、600または700シリーズのカーボンブラック類(ASTM級)。適切な補強用無機充填剤は、特に、シリカ(SiO_2)タイプの鉱質充填剤、特に、450 m^2/g 未満、好ましくは30~400 m^2/g のBET表面積を有する沈降または焼成シリカである。

40

【 0 0 5 6 】

非補強用または不活性充填剤として当業者に知られている充填剤の例としては、特に、以下を挙げることができる：天然炭酸カルシウム(チョーク)または合成炭酸カルシウム、合成または天然ケイ酸塩(例えば、カオリン、タルクまたは雲母)、粉碎シリカ、酸化チタン、アルミナまたはアルミノケイ酸塩のマイクロ粒子。層状充填剤の例としては、特に、グラファイト粒子を挙げることができる。着色用充填剤または着色充填剤は、上記組成物を所望の色合に応じて着色するのに有利に使用し得る。

【 0 0 5 7 】

充填剤の物理的状態は、重要ではない；充填剤は、粉末、ミクロスフィア、顆粒またはビーズ、或いは任意の他の適切な濃密形の形状であり得る。勿論、用語“ 充填剤 ”は、種

50

々の補強用および/または非補強用充填剤の混合物も意味することを理解されたい。

当業者であれば、本説明に照らして、上記セルフシーリング組成物の配合を如何にして調整して所望の特性レベルを達成し且つその配合を想定する特定の用途に適応化するかは、承知していることであろう。

【0058】

本発明の1つの特定の有利な実施態様によれば、充填剤が本発明の組成物中に存在する場合、その含有量は、好ましくは5phr未満(即ち、0phrと5phrの間)、特に2phr未満(即ち、0phrと2phrの間)である。そのような含有量は、本発明の製造方法にとって特に好ましいとともに、本発明のセルフシーリング組成物に優れたセルフシーリング性能を依然として付与していることが判明している。さらに好ましくは、0.5phrと2phrの間の含有量を、特に充填剤がカーボンブラックである場合は使用する。

10

【0059】

カーボンブラックのような充填剤を使用する場合、この充填剤は、工程a)において、即ち、上記不飽和ジエンエラストマーおよび炭化水素樹脂と同時に、或いは、工程b)において、即ち、架橋系と同時に導入し得る。極めて少割合の、好ましくは0.5phrと2phrの間のカーボンブラックは、上記組成物の配合と製造を、さらにまた、上記組成物の最終押出加工性をさらに改良することが判明している。

【0060】

f) 他の可能性ある添加剤

上記のベース構成成分は、それら自体で、上記セルフシーリング組成物が、上記セルフシーリング組成物を使用するインフレータブル物品に対するそのパンク防止機能を完全に満たすのに十分である。しかしながら、例えば、UV安定剤、酸化防止剤またはオゾン劣化防止剤、各種他の安定剤のような保護剤；および、上記セルフシーリング組成物を着色するのに有利に使用することのできる着色剤のような種々の他の添加剤を、典型的には少量で(好ましくは20phr未満、より好ましくは15phr未満の含有量をもって)添加し得る。上述したエラストマーとは別に、上記セルフシーリング組成物は、不飽和ジエンエラストマーと対比してこの場合も少質量画分として、例えば、不飽和ジエンエラストマーと相溶性の熱可塑性ポリマーのようなエラストマー以外のポリマーも含有し得る。

20

【0061】

II. 本発明の典型的な実施態様

30

II 1. 上記セルフシーリング組成物の製造

1例として、マスターバッチの製造における工程a)は、好ましくは、図1において概略的に示しているような配合用スクリュウ押出機内で実施する。

【0062】

図1は、押出スクリュウ(11)(例えば、シングルスクリュウ)、ジエンエラストマー(固形物)用の第1定量ポンプ(12)、並びに樹脂(固形物または液体)および液体可塑剤用の少なくとも1基の第2定量ポンプ(13)を本質的に含む配合用スクリュウ押出機(10)を示す。炭化水素樹脂と液体可塑剤は、炭化水素樹脂および液体可塑剤を既に前以って混合している場合は、例えば1基の定量ポンプによって導入し得、或いは炭化水素樹脂と液体可塑剤は、それぞれ、第2ポンプと第3ポンプによって別個に導入してもよい(第3ポンプは、図面を単純化するために図1には示していない)。上記定量ポンプ(12、13)は、材料の計量および初期特性、計量機能(エラストマー、樹脂および液体可塑剤のための)の配合機能からの切り離しを常に制御してより良好なプロセス制御をもたらしながら、圧力を上昇させるのにも使用する。

40

【0063】

上記押出スクリュウによって押し進められる生産物は、スクリュウ回転によってもたらされる極めて高い剪断下に緊密に配合され、そのようにしてミキサーを通して、例えば、“チョッパー・ホモジナイザー(chopper homogenizer)”と称する部分(14)まで前進し、このゾーンの後、そのようにして得られた最終マスターバッチ(15)は、矢印方向(F)に進行し、最後に、生成物を所望寸法に押出加工するためのダイ(16)によって押出され

50

る。

【 0 0 6 4 】

そのように押出加工されて、即使用可能なマスターバッチは、その後、架橋系および任意構成成分としての充填剤を導入するための、例えば、２本ロール開放ミルタイプの開放ミキサーに移し、冷却する；該開放ミキサー内の温度は、100 よりも低く、好ましくは80 よりも低く、さら好ましくは上記樹脂の軟化点よりも低く保つ。有利には、上記開放ミルのロールを、例えば、循環水によって40 よりも低い、好ましくは30 よりも低い温度に冷却して、上記組成物のミキサー壁へのあり得る望ましくない粘着を回避する。

【 0 0 6 5 】

押出装置(10)によるマスターバッチ生産物を直接形成させて、上記開放ミキサーへの輸送および/または上記開放ミキサー内への導入を容易にすることは可能である。また、2本ロール開放ミルに連続供給することも可能である。

上述した好ましい方法および特定の装置によって、セルフシーリング組成物は、満足し得る工業的条件下に、組成物のミキサー壁への望ましくない粘着によって器具を汚染するリスクを犯すことなく製造することが可能である。

【 0 0 6 6 】

11 2. 上記セルフシーリング組成物のパンク防止層としての使用

本発明の方法に従って製造したセルフシーリング組成物または材料は、固形である弾力性のコンパウンドであり、特に、その特定の配合により、極めて高い可撓性と変形性に特徴を有する。上記セルフシーリング組成物または材料は、任意のタイプの“インフレータブル”物品、即ち、定義によれば、空気によって膨張させたときにその使用可能な形状を有する任意の物品におけるパンク防止層として使用し得る。

挙げることのできるそのようなインフレータブル物品の例としては、ゴムボートおよびバルーン、またはゲームもしくはスポーツにおいて使用するボール類がある。

【 0 0 6 7 】

上記セルフシーリング組成物は、ゴム製のインフレータブル物品、最終製品または半製品における、特に、二輪車タイプ、乗用車または産業用車両のような自動車用或いは自転車のような非自動車用のタイヤにおける、より詳細には、極めて高速で走行する傾向を有する乗用車用のタイヤまたは特に高内部温度条件下に走行および作動する傾向を有する重量貨物車両のような産業用車両用のタイヤにおけるパンク防止層として使用するのに特に良好に適している。

そのようなパンク防止層は、好ましくは、インフレータブル物品の内壁上に置いて内壁を完全にまたは少なくとも部分的に覆っている；しかしながら、そのような層は、インフレータブル物品の内部構造体に完全に一体化させてもよい。

【 0 0 6 8 】

本明細書において説明するセルフシーリング組成物は、そのようなセルフシーリング層を有していないタイヤと比較して、極めて広いタイヤ操作温度範囲に亘って、転がり抵抗性に関する悪影響を実際に示さないという利点を有する。通常のセルフシーリング組成物と比較して、上記セルフシーリング組成物は、穿孔を塞ぐ速度を、特に穿孔物を後の段階で取除いたときに極めて顕著に改良する。

【 0 0 6 9 】

1例として、添付図面2は、本発明に従うタイヤの半径断面を極めて略図的に示している(特定縮尺に準じていない)。

このタイヤ20は、クラウン補強材、即ち、ベルト25によって補強されたクラウン21、2つの側壁22および2つのビード23を有し、これらのビード23の各々は、ビードワイヤー24によって補強されている。クラウン21は、トレッド(この略図には示していない)が取付けられている。カーカス補強材26は、各ビード23内の2本のビードワイヤー24の周りに巻付けられており、この補強材26の上返し27は、例えば、タイヤ20の外側に向って位置しており、この場合、タイヤリム28上に取付けて示している。カーカス補強材26は、それ自体知られている通り、コード、いわゆる“ラジアル”コ

10

20

30

40

50

ード、例えば、繊維または金属コードによって補強されている少なくとも1枚のプライからなる、即ち、これらのコードは、實際上、互いに平行に配置されて一方のビードから他方のビードに延びて円周正中面(2つのビード23の中間に位置しクラウン補強材25の中央を通るタイヤの回転軸に対して垂直の面)と80°と90°の間の角度をなしている。

【0070】

タイヤ20は、その内壁が、2つの層(30a、30b)を含む多層ラミネート(30)を含み、このラミネートが、その第1層(30a)のためにセルフシーリング性であり、その第2層(30b)、例えばブチルゴムをベースとする層のために気密性であることに特徴を有する。2つの層(30a、30b)は、上記タイヤの実質的に内壁全体を覆い、一方の側壁から他方の側壁に、上記タイヤが装着位置にあるときの少なくともリムガターのレベルまで延びている。上記ラミネートを、セルフシーリング第1層(30a)が、他の層(30b)に対して上記タイヤの半径方向の最外部であるような形で配置する。換言すれば、セルフシーリング層(30a)は、タイヤ20の内部空洞29の側面上の気密層(30b)を覆っている。

【0071】

この例においては、層30b(0.7~0.8mmの厚さを有する)は、ブチルゴムをベースとし、“内部ライナー”用の通常の配合を有する；この内部ライナーは、通常、通常のタイヤにおいて、カーカス補強材をタイヤの内部空間からの空気の拡散から保護することを意図する上記タイヤの半径内面を形成している。従って、この気密層30bは、タイヤ20を膨張させ圧力下に保つのを可能にしている。そのシーリング特性は、比較的遅い圧力低下速度を担保するのを可能にしており、タイヤの膨張を、正常な操作状態において、十分な時間、通常は数週間または数ヶ月間保つのを可能にしている。層30a自体は、本発明に従う方法を使用して製造したセルフシーリング組成物からなり、上記3つの本質的構成成分、即ち、天然ゴム(100phr)、約50phrの炭化水素樹脂(約90の軟化点を有するExxon Mobil社からの“Escorez 2101”)および約15phrの液体ポリブタジエン(約5200のM_nを有するSartomer Cray Valley社からの“Ricon 154”)を含む。

【0072】

より正確には、上記セルフシーリング組成物は、図2(既に上記で説明している)に略図的に示すようにしてシングルスクリュー(40L/D)押出機を使用し製造した。3種類のベース構成成分(NR、樹脂および液体可塑剤)を、上記樹脂の軟化点よりも高い温度(約100と130の間)で配合した。使用した押出機は、2種の異なる供給口(ホッパー)(NR用の1つ、約130~140の温度で前以って一緒に混合した樹脂と液体可塑剤用の他の1つ)および樹脂/液体可塑剤ブレンド用の加圧液体注入ポンプ(約100~110の温度で注入する)を有していた。エラストマー、樹脂および液体可塑剤をそのように緊密に配合した場合、組成物の望ましくない粘着は極めて有意に低減されていることが判明した。

【0073】

上記押出機は、上記マスターバッチを所望寸法に押出加工し、他の構成成分、即ち、イオウ(例えば0.5phrまたは1.2phr)とDPG(例えば0.3phr)をベースとする加硫系およびカーボンプラック(1phrの含有量を有するN772)の、+30よりも低く維持した低温(ロールを循環水で冷却することにより)での最終混入のための2本ロール開放ミル内に入れるためのダイを備えていた。

従って、層30bとタイヤの空洞29との間に置かれた層30aは、タイヤに、偶発的穿孔による圧力減に対する有効な保護を、これらの穿孔を自動的にシーリングすることによって付与している。

【0074】

試用においては、乗用車タイプの205/55R16サイズを有するMichelin社“Energy 3”ブランドのタイヤを試験した。タイヤの内壁(気密層30bを既に含む)を、3mmの厚さを有する上記のセルフシーリング層(30a)で被覆し、その後、各タイヤを加硫した。

装着し、膨張させたときのタイヤの1本に、8個の直径5mmの開孔を、ポンチを使用して、一方ではトレッドとクラウンブロックを貫通して、他方では側壁を貫通して生じさせ、ポンチは直ぐに取除いた。

予期に反して、このタイヤは、回転を止めるまで1500kmよりも長い距離を、圧力を低下させることなく400kgの公称荷重下の回転ドラム上での150km/時の回転に耐えていた。

【0075】

もう1本のタイヤにおいて、試験を同じ方法で実施したが、今度は、開孔事物を1週間その場に放置した。同じ優れた結果が得られた。

セルフシーリング組成物を有してなく、また、上記と同じ条件下においては、そのようにして開孔させたタイヤは、1分未満でその圧力を喪失し、回転するのに完全に不適切となった

【0076】

他の耐久試験を、上述のタイヤと同一であるが、750kmを150km/時の速度で走行させ、今回はポンチ（punch）をその穿孔内に残存させた本発明に従うタイヤにおいて実施した。ポンチを取除いた後（或いは回転の結果としてポンチが排出した後）、本発明のこれらのタイヤは、上記と同じ条件（移動距離：1500km、速度：150km/時、公称荷重：400kg）において、回転ドラム上での回転に圧力低下なしに耐えていた。

10

【符号の説明】

【0077】

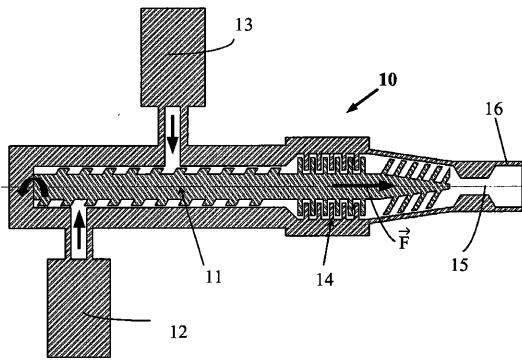
- 10 配合スクリュウ押出機
- 11 押出スクリュウ
- 12 第1定量ポンプ
- 13 第2定量ポンプ
- 14 チョッパー・ホモジナイザー
- 15 最終マスターバッチが得られる領域
- 16 ダイ
- 20 空気式タイヤ
- 21 クラウン
- 22 側壁
- 23 ビード
- 24 ビードワイヤー
- 25 クラウン補強材（ベルト）
- 26 カーカス補強材
- 27 カーカス補強材の上返し
- 28 タイヤリム
- 29 内部空洞
- 30 気密パンク防止ラミネート
- 30a パンク防止層
- 30b 気密層

20

30

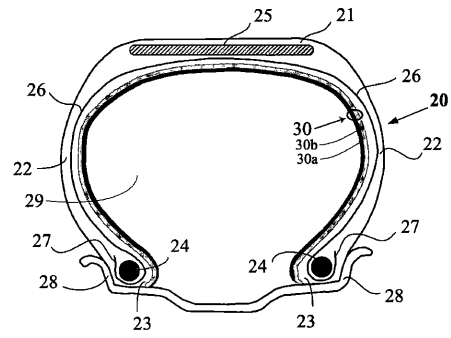
【図 1】

Fig. 1



【図 2】

Fig. 2



 フロントページの続き

- (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
- (74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
- (72)発明者 ピアロット フレデリック
フランス エフ - 6 3 1 9 0 モワサ リュー ド ラ クロワ ブランシュ
- (72)発明者 フォンベル ダミアン
フランス エフ - 6 3 7 2 0 シャップ リュー ジュール - フェリー 1 1
- (72)発明者 ヴォージェ ボツェナ
フランス エフ - 6 3 8 0 0 クルノン ドーヴェルニュ ドゥジエム アンパッス デ ガレン
ヌ 1 9
- (72)発明者 メリーノ ロペス ホセ
フランス エフ - 6 3 2 0 0 リオン リュー サン ドン 1 1 9

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献 特表 2 0 0 8 - 5 1 8 0 6 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 2 9 C	6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 8
	6 9 / 0 0 - 6 9 / 0 2
	7 3 / 0 0 - 7 3 / 3 4
B 2 9 D	1 / 0 0 - 2 2 / 0 0
	2 3 / 0 0 - 2 9 / 1 0
	3 3 / 0 0
	9 9 / 0 0
C 0 8 J	3 / 0 0 - 3 / 2 8
	9 9 / 0 0
C 0 9 K	3 / 1 0 - 3 / 1 2