

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-530286
(P2015-530286A)

(43) 公表日 平成27年10月15日(2015.10.15)

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)

F 1

B 32 B 27/00
B 60 C 1/00
C 08 K 3/04
C 08 K 3/36
C 08 L 53/00

1 O 4

Z

テーマコード(参考)

4 F 1 O O
4 J 0 O 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-524725 (P2015-524725)
(86) (22) 出願日 平成25年7月24日 (2013.7.24)
(85) 翻訳文提出日 平成27年1月30日 (2015.1.30)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2013/065635
(87) 國際公開番号 WO2014/019915
(87) 國際公開日 平成26年2月6日 (2014.2.6)
(31) 優先権主張番号 1257366
(32) 優先日 平成24年7月30日 (2012.7.30)
(33) 優先権主張国 フランス(FR)

(71) 出願人 512068547
コンパニー ゼネラール デ エタブリッシュ
スマニ ミュラン
フランス国 63040 クレルモン フ
エラン クール サブロン 12
(71) 出願人 508032479
ミュラン ルシェルシユ エ テクニ
ク ソシエテ アノニム
スイス ツェーハー 1763 グランジュ
パコ ルート ルイ ブレイウ 10
(74) 代理人 100092093
弁理士 辻居 幸一
(74) 代理人 100082005
弁理士 熊倉 賢男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】タイヤ用の多層ラミネート

(57) 【要約】

【課題】エラストマーが主として熱可塑性エラストマー(TPE)である組成物をラミネートエラストマー層の1つ中に含むタイヤ用のラミネートを提供する。

【解決手段】少なくとも下記の2つの重ね合せエラストマー層：

- ・少なくとも1種の熱可塑性エラストマー(TPE)をベースとし、熱可塑性エラストマーの含有量が50phr(エラストマー100質量部当たりの質量部)よりも多くから100phrまでの範囲内にある組成物からなる第1層；

- ・少なくとも1種のジエンエラストマーと少なくとも1種の熱可塑性エラストマー(TPE)とをベースとし、ジエンエラストマーの含有量が50phrよりも多くから95phrまでの範囲内にあり、熱可塑性エラストマーの含有量が5phrから50phr未満までの範囲内にある組成物からなる第2層；

を含み、前記第2層中に存在する少なくとも5phrの熱可塑性エラストマーが前記第1層中に存在する少なくとも5phrのエラストマーと相溶性であることを特徴とするタイヤ用のエラストマーラミネート。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも下記の 2 つの重ね合せエラストマー層：

・少なくとも 1 種の熱可塑性エラストマー(TPE)をベースとし、熱可塑性エラストマーの含有量が 50phr (エラストマー 100 質量部当たりの質量部) より多くから 100phr までの範囲内にある組成物からなる第 1 層；

・少なくとも 1 種のジエンエラストマーと少なくとも 1 種の熱可塑性エラストマー(TPE)とをベースとし、ジエンエラストマーの含有量が 50phr より多くから 95phr までの範囲内にあり、熱可塑性エラストマーの含有量が 5phr から 50phr 未満までの範囲内にある組成物からなる第 2 層；

を含み、前記第 2 層中に存在する少なくとも 5phr の熱可塑性エラストマーが前記第 1 層中に存在する少なくとも 5phr のエラストマーと相溶性であることを特徴とするタイヤ用のエラストマーラミネート。

【請求項 2】

前記熱可塑性エラストマーの数平均分子量が、30 000g/モルと 500 000g/モルの間にある、請求項 1 記載のラミネート。

【請求項 3】

前記熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックが、25 よりも低いガラス転移温度を有するエラストマーから選ばれる、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項記載のラミネート。

【請求項 4】

前記熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックが、エチレンエラストマー、ジエンエラストマーおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のラミネート。

【請求項 5】

前記熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックが、エチレンエラストマーから選ばれる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のラミネート。

【請求項 6】

前記熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックが、ジエンエラストマーから選ばれる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のラミネート。

【請求項 7】

前記熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックが、イソブレン、ブタジエンまたはこれらの混合物に由来するジエンエラストマーである、請求項 6 記載のラミネート。

【請求項 8】

前記熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックが、60 よりも高いガラス転移温度を有する、また、半結晶性熱可塑性ブロックの場合は 60 よりも高い融点を有するポリマーから選ばれる、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のラミネート。

【請求項 9】

前記熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックが、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフッ化化合物、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルイミド、熱可塑性コポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載のラミネート。

【請求項 10】

前記熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックが、ポリスチレンから選ばれる、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載のラミネート。

【請求項 11】

前記熱可塑性エラストマー(TPE)が、5 質量% と 50 質量% の間の量のスチレンを含む、請求項 10 記載のラミネート。

【請求項 12】

前記熱可塑性エラストマーが、スチレン/エチレン/ブチレン(SEB)、スチレン/エチレン

10

20

30

40

50

/プロピレン(SEP)、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン(SEEP)、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)、スチレン/イソブチレン(SIB)、スチレン/イソブチレン/スチレン(SIBS)、スチレン/ブタジエン(SB)、スチレン/イソブレン(SI)、スチレン/ブタジエン/イソブレン(SBI)、スチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)、スチレン/イソブレン/スチレン(SIS)、スチレン/ブタジエン/イソブレン/スチレン(SBIS)、スチレン/ブタジエン/ブチレン(SBB)およびスチレン/ブタジエン/ブチレン/スチレン(SBBS)コポリマー熱可塑性エラストマー、並びにこれらのコポリマーの混合物からなる群から選ばれる、請求項1～11のいずれか1項記載のラミネート。

【請求項13】

前記第1層の組成物中の熱可塑性エラストマー(TPE)の含有量が、70～100phrの範囲内である、請求項1～12のいずれか1項記載のラミネート。

【請求項14】

前記第1層の組成物中の熱可塑性エラストマー(TPE)の含有量が、80～100phrの範囲内である、請求項13項記載のラミネート。

【請求項15】

前記熱可塑性エラストマーが、前記第1層の唯一のエラストマーである。請求項1～14のいずれか1項記載のラミネート。

【請求項16】

前記第1層が、架橋系を含まない、請求項1～15のいずれか1項記載のラミネート。

【請求項17】

前記第2層の組成物中の熱可塑性エラストマー(TPE)の含有量が、5～45phrの範囲内である、請求項1～16のいずれか1項記載のラミネート。

【請求項18】

前記第2層の組成物中の熱可塑性エラストマー(TPE)の含有量が、10～40phrの範囲内である、請求項17記載のラミネート。

【請求項19】

前記第2層のジエンエラストマーが、本質的に不飽和のジエンエラストマーおよびこれらエラストマーの混合物からなる群から選ばれる、請求項1～18のいずれか1項記載のラミネート。

【請求項20】

前記ジエンエラストマーが、4～12個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーの重合によって得られるホモポリマー、1種以上の共役ジエンの相互または8～20個の炭素原子を有する1種以上のビニル芳香族化合物との共重合によって得られるコポリマー、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項19記載のラミネート。

【請求項21】

前記ジエンエラストマーが、ポリブタジエン、合成ポリイソブレン、天然ゴム、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマーおよびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれる、請求項20記載のラミネート。

【請求項22】

前記第2層が、補強用充填剤を含む、請求項1～21のいずれか1項記載のラミネート。

【請求項23】

前記補強用充填剤が、カーボンブラックおよび/またはシリカである、請求項22記載のラミネート。

【請求項24】

主要補強用充填剤が、カーボンブラックである、請求項23記載のラミネート。

【請求項25】

請求項1～24のいずれか1項記載のラミネートを含むタイヤ。

【請求項26】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 2 4 のいずれか 1 項記載のラミネートの、空気式物品内の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、エラストマーが主として熱可塑性エラストマー(TPE)である組成物をラミネートエラストマー層の1つ中に含むタイヤ用のラミネートに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

通常のタイヤにおいては、各種エラストマー層は、ジエンエラストマー組成物からなり、これらエラストマーの架橋中に生じる結合によって互いに付着している。従って、これらの層は、硬化(即ち、架橋)させる前に結合させてこれらの層が接着するのを可能にしなければならない。

【0 0 0 3】

今日、タイヤ製造業者にとっては、エラストマーとして、主として熱可塑性エラストマー(TPE)を含むエラストマー層を使用して、特に転がり抵抗性の低減および加工性のために、これらエラストマーの性質からの利益を享受することが有利である。

【0 0 0 4】

エラストマーが主としてTPE類であるそのような層の使用の難しさは、これらの層の、得られるラミネートの硬化前或いはエラストマーが主としてTPEである層に隣接する層の硬化後の通常の組成物の隣接ジエン層への接着である。

【0 0 0 5】

この接着性を改良するために、本出願法人は、以前に、例えば文献WO2010/063427号において、エラストマーが主として熱可塑性エラストマー(TPE)である層を含むタイヤ用のラミネートを開示している。この文献においては、TPEから主としてなる上記層は、ジエン層に、特定の中間接着剤層の存在によって接着させ得る。この中間層は有効であるものの、得られるラミネートは、タイヤ構造にさらなる層を追加し、タイヤをより重くし且つタイヤ製造に1つの工程を加える。

【発明の概要】

【0 0 0 6】

TPEエラストマーを主としてベースとする層を使用することによって通常のタイヤを改良すると共に、そのような層の隣接架橋または未架橋ジエン層への接着を簡素化する目的でもって、本出願法人は、驚くべきことに、本発明のラミネートを発見した。

【0 0 0 7】

従って、本発明の主題は、タイヤ用のエラストマーラミネートであり、このラミネートは、少なくとも下記の2つの隣接エラストマー層：

・少なくとも1種の熱可塑性エラストマー(TPE)をベースとし、熱可塑性エラストマーの含有量が50phr(エラストマー100質量部当たりの質量部)よりも多くから100phrまでの範囲内にある組成物からなる第1層；

・少なくとも1種のジエンエラストマーと少なくとも1種の熱可塑性エラストマー(TPE)とをベースとし、ジエンエラストマーの含有量が50phrよりも多くから95phrまでの範囲内にあり、熱可塑性エラストマーの含有量が5phrから50phr未満までの範囲内にある組成物からなる第2層；

を含み、上記第2層中に存在する少なくとも5phrの熱可塑性エラストマーが上記第1層中に存在する少なくとも5phrのエラストマーと相溶性であることを特徴とする。

【0 0 0 8】

この相溶性は、本発明の多層ラミネートの上記2つの層間に満足な接着を有することを可能にする。従来技術の解決法と比較して、本発明は、多大な簡素性を有する；何故ならば、その唯一の役割がTPE層のジエン層への接着である層を省くことを可能にし、ひいてはタイヤをより重くすることなく、従って、転がり抵抗性を高めることもないからである。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

本発明のもう1つの大きな利点は、接着のための追加のエラストマー層を使用する代りに、本発明は大部分がジエンである層(通常のタイヤ組成物同様の)が熱可塑性層に付着するのを可能にすることから、材料の節減を可能にすることである。さらにまた、この節減は、環境保護にとっても極めて好ましい。

【 0 0 1 0 】

好ましくは、本発明は、上記熱可塑性エラストマーの数平均分子量が30 000g/モルと50 000g/モルの間にある上記で定義したとおりのラミネートに関する。

また好ましくは、本発明は、上記熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックが25よりも低いガラス転移温度を有するエラストマーから選ばれる上記で定義したとおりのラミネートに関する。10

【 0 0 1 1 】

好ましくは、本発明は、上記熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックがエチレンエラストマー、ジエンエラストマーおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる上記で定義したとおりのラミネートに関する。好ましい形態によれば、上記熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックは、エチレンエラストマーから選ばれる。もう1つの好ましい形態によれば、上記熱可塑性エラストマーのエラストマーブロックは、ジエンエラストマー、より好ましくはイソブレン、ブタジエンまたはこれらの混合物に由来するジエンエラストマーから選ばれる。

【 0 0 1 2 】

また好ましくは、本発明は、上記熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックが60よりも高いガラス転移温度を有する、また、半結晶性熱可塑性ブロックの場合は60よりも高い融点を有するポリマーから選ばれる上記で定義したとおりのラミネートに関する。さらに好ましくは、上記熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックは、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフッ化化合物、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルイミド、熱可塑性コポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる。さらにより好ましくは、上記熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックは、ポリスチレンから選ばれる。さらにより好ましくは、上記熱可塑性エラストマー(TPE)は、5質量%と50質量%の間の量のスチレンを含む。20

【 0 0 1 3 】

好ましくは、本発明は、上記熱可塑性エラストマーがスチレン/エチレン/ブチレン(SEB)、スチレン/エチレン/プロピレン(SEP)、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン(SEEP)、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)、スチレン/イソブチレン(SIB)、スチレン/イソブチレン/スチレン(SIBS)、スチレン/ブタジエン(SB)、スチレン/イソブレン(SI)、スチレン/ブタジエン/イソブレン(SBI)、スチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)、スチレン/イソブレン/スチレン(SIS)、スチレン/ブタジエン/イソブレン/スチレン(SBIS)、スチレン/ブタジエン/ブチレン(SBB)およびスチレン/ブタジエン/ブチレン/スチレン(SBBS)コポリマー熱可塑性エラストマー、並びにこれらのコポリマーの混合物からなる群から選ばれる上記で定義したとおりのラミネートに関する。30

【 0 0 1 4 】

好ましくは、本発明は、上記第1層の組成物中の熱可塑性エラストマー(TPE)の含有量が70~100phrの、より好ましくは80~100phrの範囲内である上記で定義したとおりのラミネートに関する。さらにより好ましくは、上記熱可塑性エラストマーは、上記第1層の唯一のエラストマーである。

さらに好ましくは、本発明は、上記第1層が架橋系を含まない上記で定義したとおりのラミネートに関する。

【 0 0 1 5 】

好ましくは、本発明は、上記第2層の組成物中の熱可塑性エラストマー(TPE)の含有量

10

20

30

40

50

が5~45phrの、より好ましくは10~40phrの範囲内である上記で定義したとおりのラミネートに関する。

【0016】

好ましくは、本発明は、上記第2層のジエンエラストマーが本質的に不飽和のジエンエラストマーおよびこれらエラストマーの混合物からなる群から選ばれる上記で定義したとおりのラミネートに関する。さらに好ましくは、上記ジエンエラストマーは、4~12個の炭素原子を有する共役ジエンオリゴマーの重合によって得られるホモポリマー、1種以上の共役ジエンの相互または8~20個の炭素原子を有する1種以上のビニル芳香族化合物との共重合によって得られるコポリマー、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる。さらにより好ましくは、上記ジエンエラストマーは、ポリブタジエン、合成ポリイソブレン、天然ゴム、ブタジエンコポリマー、イソブレンコポリマーおよびこれらのエラストマーの混合物からなる群から選ばれる。

10

【0017】

好ましくは、本発明は、上記第2層が補強用充填剤を含む上記で定義したとおりのラミネートに関する。好ましくは、上記補強用充填剤は、カーボンブラックおよび/またはシリカである。より好ましくは、主要補強用充填剤は、カーボンブラックである。

【0018】

また、本発明は、上記で定義したとおりのラミネートを含むタイヤにも関する。

さらにまた、本発明は、上記で定義したとおりのラミネートの空気式物品内の使用にも関する。

20

【0019】

本発明は、さらに詳細には、自転車のような非動力車；或いは乗用車タイプの自動車；SUV(スポーツ用多目的車)；二輪車(特に、オートバイ)；航空機；並びに、バン類、“大型”車両(即ち、地下鉄列車、バス、道路輸送車(トラック、トラクター、トレーラー)または農業用車両もしくは建設作業用車両のような道路外車両)または他の輸送または作業用車両から選ばれる産業用車両に装着することを意図するタイヤにおいて使用する上記で定義したとおりのラミネートに関する。

【0020】

本発明およびその利点は、以下の説明および実施例に照らせば容易に理解し得るであろう。

30

【発明を実施するための形態】

【0021】

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、質量パーセントである。

さらにまた、用語“phr”は、本特許出願の意義の範囲内において、一緒に混合したエラストマー、熱可塑性物質およびジエンの100質量部当りの質量部を意味する。本発明の意義の範囲内において、熱可塑性エラストマーは、エラストマーのうちに包含される。

【0022】

さらにまた、aとbの間なる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aよりも大きいからbよりも小さいまでに及ぶ値の範囲を示し(即ち、限界値aとbを除外する)、一方、a~bなる表現によって示される値の間隔は、いずれも、aからbまでに及ぶ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)。

40

【0023】

本発明の前提条件として、本特許出願においては、“熱可塑性層”とは、ジエンエラストマー(1種以上)よりも多い質量による量の熱可塑性エラストマー(1種以上)を含むエラストマー層を意味し；そして、“ジエン層”とは、熱可塑性エラストマー(1種以上)よりも多い質量による量のジエンエラストマー(1種以上)を含むエラストマー層を意味することを明確にする。

【0024】

50

本発明に従うラミネートは、本発明の明確性の前提条件として、第1および第2層(即ち、それぞれ熱可塑性層およびジエン層)を意味する2つの層間で優れた接着性を示す。即ち、本発明によれば、上記で定義したような熱可塑性層は、上記で定義したようなジエン層と、このジエン層中の、上記熱可塑性層中の一定量のTPEと相溶性である一定量のTPEの存在によって接着し得る。

【0025】

本発明の意義の範囲内において、複数の熱可塑性エラストマーは、混合物(これら2つの熱可塑性エラストマー相互の)として、单一のガラス転移温度を、或いは、半結晶性熱可塑性ブロックの場合は、混合物の熱可塑性成分において单一の融点を示す場合に相溶性である。

10

【0026】

本発明の詳細を、以下で、最初の段階においては本発明のラミネートの2つの層の可能性のある共通の構成成分を述べることによって、その後、次の段階では本発明のラミネートの各層の特定の成分を述べることによって、そして、最後に、本発明に従うラミネートの2つの層間の接着性を述べることによって説明する。

【0027】

I. 上記多層ラミネートの各層の使用可能な共通構成成分

本発明に従う多層ラミネートは、異なる配合を有する“熱可塑性層”と“ジエン層”と称する少なくとも2つのエラストマー層を備えるという本質的な特徴を有し、上記多層ラミネートの上記各層は、下記で定義するような少なくとも1種の熱可塑性エラストマーを含む。また、上記TPE以外に、少なくとも上記ジエンエラストマーは、下記で定義するようなジエンエラストマーも含む。

20

【0028】

上記各エラストマーに加え、本発明の多層ラミネートの各層は、好ましくは存在するまたは存在しない他の本質的でない成分も含み得る；これらの成分のうちでは、特に、上記のエラストマーと一緒に下記で示す成分を挙げることができる。

【0029】

I. 1. 熱可塑性エラストマー(TPE)

熱可塑性エラストマー(“TPE”と略記する)は、エラストマーと熱可塑性ポリマーとの間の中間の構造を有する。これらは、可撓性エラストマーブロックによって連結された硬質熱可塑性ブロックからなるブロックコポリマーである。

30

本発明の実施において使用する熱可塑性エラストマーは、その熱可塑性ブロックおよびエラストマーブロックの化学的性質が変動し得るブロックコポリマーである。

【0030】

I. 1. 1. TPEの構造

TPEエラストマーの数平均分子量(M_n で示す)は、好ましくは30 000g/モルと500 000g/モルの間、より好ましくは40 000g/モルと400 000g/モルの間である。上記最低値よりも低いと、TPEのエラストマー鎖間の固着力が、特にその可能性ある希釈(增量剤オイルの存在における)のために影響を受けるリスクが存在する；さらにまた、“高温”性能の低下の結果によって、機械的性質、特に、破断点諸性質に影響を与える加工温度の上昇のリスクも存在する。さらにまた、過度に高い分子量 M_n は、実施にとって不利であり得る。従って、50 000～300 000g/モルの範囲内の値が、特にタイヤ多層ラミネート組成物におけるTPEの使用にとって特に良好に適していることが判明している。

40

【0031】

TPEの数平均分子量(M_n)は、立体排除クロマトグラフィー(SEC)により、既知の方法で測定する。例えば、スチレン熱可塑性エラストマーの場合、サンプルを、前以って、約1g/lの濃度でテトラヒドロフラン中に溶解し、その後、溶液を、0.45 μmの有孔度を有するフィルターにより、注入前に濾過する。使用する装置は、Waters Allianceクロマトグラフィー系である。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は0.7ml/分であり、系の温度は35 °Cであり、分析時間は90分である。商品名Styragelを有する直列4本のWatersカラム

50

セット(HMW7、HMW6Eおよび2本のHT6E)を使用する。ポリマーサンプル溶液の注入容量は、 $100\mu\text{l}$ 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使用するその関連ソフトウェアはWaters Milleniumシステムである。算出した平均モル質量を、ポリスチレン標準によって得られた較正曲線と対比する。条件は、当業者であれば、調整し得るであろう。

【0032】

TPEの多分散性指数PI(注: $\text{PI} = \text{M}_w/\text{M}_n$; M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量である)の値は、好ましくは3よりも低く、より好ましくは2よりも低く、さらにより好ましくは1.5よりも低い。

【0033】

本特許出願においては、TPEのガラス転移温度に言及する場合、そのガラス転移温度は、エラストマーブロックに関連する T_g に関する。TPEは、好ましくは、好ましくは25以下、より好ましくは10以下であるガラス転移温度("Tg")を示す。これらの最低値よりも高いTg値は、極めて低温で使用するときの上記多層ラミネートの性能を低下させ得る; そのような使用においては、TPEのTgは、さらにより好ましくは-10以下である。また、好ましくは、TPEのTgは-100よりも高い。

【0034】

知られている通り、TPEは、2つのガラス転移温度ピーク(T_g ; ASTM D3418に従って測定)、即ち、TPEのエラストマー部分に関連する最低温度およびTPEの熱可塑性部分に関連する最高温度を示す。従って、TPEの可撓性ブロックは、周囲温度(25)よりも低いTgによって定義され、一方、硬質ブロックは、60よりも高いTgを有する。

【0035】

本来的にエラストマー性および熱可塑性の双方であるためには、TPEは、十分に相いれない各ブロック(即ち、それらそれぞれの分子量、それらそれぞれの極性またはそれらそれらのTg値の結果として異なる)を有してエラストマーブロックまたは熱可塑性ブロックのそれら固有の性質を保持しなければならない。

【0036】

TPEは、小個数のブロック(5個未満、典型的には2個または3個)を有するコポリマーであり得、この場合、これらのブロックは、15,000g/モルよりも大きい高分子量を有する。これらのTPEは、例えば、1個の熱可塑性ブロックと1個のエラストマーブロックを含むジブロックコポリマーであり得る。また、これらのTPEは、多くの場合、可撓性セグメントによって連結された2個の硬質セグメントを含むトリブロックエラストマーである。硬質および可撓性セグメントは、線状に、或いは星型または枝分れ形状で配置させ得る。典型的には、これらのセグメントまたはブロックの各々は、多くの場合、最低限5個よりも多い、一般的には10個よりも多い基本単位(例えば、スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマーにおけるスチレン単位とブタジエン単位)を含む。

【0037】

また、TPEは、多数のより小さなブロック(30個以上、典型的には50~500個)を含み得、この場合、これらのブロックは、比較的低い、例えば、500~5000g/モルの分子量を有する; これらのTPEは、この後、マルチブロックTPEと称し、エラストマーブロック/熱可塑性ブロック連続物である。

【0038】

第1の別の形態によれば、TPEは、線状形で提供される。例えば、TPEは、ジブロックコポリマーである: 熱可塑性ブロック/エラストマーブロック。また、TPEは、トリブロックコポリマーであり得る: 熱可塑性ブロック/エラストマーブロック/熱可塑性ブロック、即ち、中心エラストマーブロックと該エラストマーブロックの2つの末端の各々における2個の末端熱可塑性ブロック。同様に、マルチブロックTPEは、エラストマーブロック/熱可塑性ブロックの線状連続物であり得る。

【0039】

本発明のもう1つの別の形態によれば、本発明の前提条件において使用するTPEは、少

10

20

30

40

50

なくとも3本の分岐を含む星型枝分れ形で提供される。例えば、TPEは、その場合、少なくとも3本の分岐を含む星型枝分れエラストマーブロックと、該エラストマーブロックの分岐の各々の末端に位置する熱可塑性ブロックとからなり得る。中心エラストマーの分岐数は、例えば、3~12本、好ましくは3~6本の範囲であり得る。

【0040】

本発明のもう1つの別の形態によれば、TPEは、枝分れまたはデンドリマー形で提供される。TPEは、その場合、枝分れまたはデンドリマーエラストマーブロックと、該デンドリマーエラストマーブロックの各分岐の末端に位置する熱可塑性ブロックからなり得る。

【0041】

1. 1. 2. エラストマーブロックの性質

本発明の前提条件に対してのTPEのエラストマーブロックは、当業者にとって既知の任意のエラストマーであり得る。これらのブロックは、25よりも低い、好ましくは10よりも低い、より好ましくは0よりも低い、極めて好ましくは-10よりも低いTgを有する。また、好ましくは、TPEのエラストマーブロックのTgは、-100よりも高い。

【0042】

炭素系鎖を含むエラストマーブロックにおいては、TPEのエラストマー部分がエチレン系不飽和を含まない場合、そのブロックは、飽和エラストマーブロックと称する。TPEのエラストマーブロックがエチレン系不飽和(即ち、炭素・炭素二重結合)を含む場合、そのエラストマーブロックは、不飽和またはジエンエラストマーブロックと称する。

【0043】

飽和エラストマーブロックは、少なくとも1種(即ち、1種以上)のエチレン系モノマー、即ち、1個の炭素・炭素二重結合を含むモノマーの重合によって得られるポリマー配列からなる。これらのエチレン系モノマーから得られるブロックのうちでは、ポリイソブチレン、ポリブチレン、ポリエチレンまたはポリプロピレンブロックのような或いはエチレン/プロピレンまたはエチレン/ブチレンランダムコポリマーのようなポリアルキレンブロックを挙げることができる。また、これらの飽和エラストマーブロックは、不飽和エラストマーブロックの水素化によっても得ることができる。また、これらの飽和エラストマーブロックは、ポリエーテル、ポリエステルまたはポリカーボネートの群から得られる脂肪族ブロックでもあり得る。

【0044】

飽和エラストマーブロックの場合、TPEのこのエラストマーブロックは、好ましくは、主としてエチレン系単位からなる。主としてとは、エラストマーブロックの総質量に対して最高の質量によるエチレン系のモノマー含有量、好ましくは50%よりも多い、より好ましくは75%よりも多い、さらにより好ましくは85%よりも多い質量による含有量を意味するものと理解されたい。

【0045】

共役C₄~C₁₄ジエンを上記エチレン系モノマーと共に重合させることができる。これらは、この場合、ランダムコポリマーである。好ましくは、これらの共役ジエン類は、イソブレン、ブタジエン、1メチルブタジエン、2メチルブタジエン、2,3ジメチル1,3ブタジエン、2,4ジメチル1,3ブタジエン、1,3ペンタジエン、2メチル1,3ペンタジエン、3メチル1,3ペンタジエン、4メチル1,3ペンタジエン、2,3ジメチル1,3ペンタジエン、1,3ヘキサジエン、2メチル1,3ヘキサジエン、3メチル1,3ヘキサジエン、4メチル1,3ヘキサジエン、5メチル1,3ヘキサジエン、2,3ジメチル1,3ヘキサジエン、2,4ジメチル1,3ヘキサジエン、2,5ジメチル1,3ヘキサジエン、2ネオペンチルブタジエン、1,3シクロペンタジエン、1,3シクロヘキサジエン、1ビニル1,3シクロヘキサジエン、またはそれらの混合物から選ばれる。さらに好ましくは、上記共役ジエンは、ブタジエンまたはイソブレンまたはブタジエンとイソブレンを含む混合物から選ばれる。

【0046】

不飽和エラストマーブロックの場合、TPEのこのエラストマーブロックは、好ましくは

10

20

30

40

50

、主としてジエンエラストマー成分からなる。主としてとは、エラストマーブロックの総質量に対して最高の質量によるジエンモノマー含有量、好ましくは50%よりも多い、より好ましくは75%よりも多い、さらにより好ましくは85%よりも多い質量による含有量を意味するものと理解されたい。また、不飽和エラストマーブロックの不飽和は、環状タイプの二重結合および不飽和を含むモノマーにも由来し得る；これは、例えば、ポリノルボルネンにおける場合である。

【0047】

好ましくは、共役C₄～C₁₄ジエンを重合または共重合させてジエンエラストマーブロックを形成することができる。好ましくは、これらの共役ジエン類は、イソブレン、ブタジエン、ピペリレン、1メチルブタジエン、2メチルブタジエン、2,3ジメチル1,3ブタジエン、2,4ジメチル1,3ブタジエン、1,3ペンタジエン、2メチル1,3ペンタジエン、3メチル1,3ペンタジエン、4メチル1,3ペンタジエン、2,3ジメチル1,3ペンタジエン、2,5ジメチル1,3ペンタジエン、2メチル1,4ペンタジエン、1,3ヘキサジエン、2メチル1,3ヘキサジエン、2メチル1,5ヘキサジエン、3メチル1,3ヘキサジエン、4メチル1,3ヘキサジエン、5メチル1,3ヘキサジエン、2,5ジメチル1,3ヘキサジエン、2,5ジメチル2,4ヘキサジエン、2ネオペンチル1,3ブタジエン、1,3シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、2メチル1,6ヘプタジエン、1,3シクロヘキサジエン、1ビニル1,3シクロヘキサジエンまたはそれらの混合物から選ばれる。さらに好ましくは、上記共役ジエンは、イソブレンまたはブタジエン或いはイソブレンおよび/またはブタジエンを含む混合物である。
10
20

【0048】

別の形態によれば、TPEの上記エラストマー部分を形成するために重合させるモノマーは、少なくとも1種の他のモノマーとランダムに共重合させてエラストマーブロックを形成することができる。この別の形態によれば、エラストマーブロックの総単位数に対するエチレン系モノマー以外の重合モノマーのモル画分は、このブロックがそのエラストマー特性を保持するようでなければならない。有利には、この他のコモノマーのモル画分は、0%～50%、より好ましくは0%～45%、さらにより好ましくは0%～40%の範囲にあり得る。

【0049】

例えば、上記第1モノマーと共に重合させ得るこの他のモノマーは、上記で定義したようなエチレン系モノマー(例えば、エチレン)；ジエンモノマー、特に、上記で定義したような4～14個の炭素原子を有する共役ジエンモノマー(例えば、ブタジエン)；下記で定義するような8～20個の炭素原子を有するビニル芳香族タイプのモノマーから選択することができ、或いは、上記他のモノマーは、酢酸ビニルのようなモノマーもあり得る。
30

【0050】

コモノマーがビニル芳香族タイプである場合、そのコモノマーは、有利には、上記熱可塑性ブロックの総単位数に対して、0%～50%の、より好ましくは0%～45%の範囲、さらにより好ましくは0%～40%の範囲の単位画分を示す。上述したスチレンモノマー、即ち、メチルスチレン、パラ(tertブチル)スチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、フルオロスチレンまたはパラヒドロキシスチレンは、ビニル芳香族化合物として特に適している。好ましくは、ビニル芳香族タイプのコモノマーはスチレンである。
40

【0051】

本発明の好ましい実施態様によれば、TPEの上記エラストマーブロックは、TPEに良好なエラストマー特性および十分且つタイヤ多層ラミネートとしての使用と適合し得る機械的強度を付与するように、全体で、25 000g/モル～350 000g/モル、好ましくは35 000g/モル～250 000g/モルの範囲にある数平均分子量(Mn)を示す。

また、エラストマーブロックは、数タイプの上記で定義したようなエチレン系、ジエンまたはスチレンモノマーを含むブロックであり得る。

また、エラストマーブロックは、数種の上記で定義したようなエラストマーブロックか
50

らなり得る。

【0052】

I. 1. 3. 熱可塑性ブロックの性質

熱可塑性ブロックの定義については、該硬質熱可塑性ブロックのガラス転移温度(T_g)特性を使用する。この特性は、当業者にとって周知である。この特性は、特に、工業的加工(転換)温度を選択することを可能にする。非晶質ポリマー(またはポリマーブロック)の場合は、加工温度は、熱可塑性ブロックの T_g よりも実質的に高くに選定する。半結晶性ポリマー(またはポリマーブロック)の特定の例においては、ガラス転移温度よりも高い融点が観察され得る。この場合、該当するポリマー(またはポリマーブロック)の加工温度を選定することを可能にするのはむしろ融点(M.p.)である。従って、この後、“ T_g (または、必要な場合のM.p.)”に言及する場合、この T_g またはM.p.を、加工温度を選定するのに使用する温度とみなさなければならない。

10

【0053】

本発明の前提条件として、TPEエラストマーは、好ましくは60 以上 の T_g (または、必要な場合のM.p.)を有し且つ重合モノマーから形成された1個以上の熱可塑性ブロックを含む。好ましくは、この熱可塑性ブロックは、60 ~ 250 で変動する範囲内の T_g (または、必要な場合のM.p.)を有する。好ましくは、この熱可塑性ブロックの T_g (または、必要な場合のM.p.)は、好ましくは70 ~ 200 、より好ましくは80 ~ 180 である。

20

【0054】

本発明の実施に関して定義したようなTPEに対する熱可塑性ブロックの割合は、一方では、上記コポリマーが示さなければならぬ熱可塑特性によって決定する。60 以上 の T_g (または、必要な場合のM.p.)を有する熱可塑性ブロックは、好ましくは、本発明に従うエラストマーの熱可塑特性を保持するに十分な割合で存在する。TPE中での60 以上 の T_g (または、必要な場合のM.p.)を有する熱可塑性ブロックの最低含有量は、上記コポリマーの使用条件の関数として変動し得る。他方では、タイヤの製造中にTPEが変形する能力も、60 以上 の T_g (または、必要な場合のM.p.)を有する熱可塑性ブロックの割合を決定するのに寄与し得る。

20

【0055】

60 以上 の T_g (または、必要な場合のM.p.)を有する熱可塑性ブロックは、種々の性質を有する重合モノマーから形成し得る;特に、これらのブロックは、下記のブロックまたは下記のブロックの混合物を構成し得る;

30

- ・ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン);
- ・ポリウレタン;
- ・ポリアミド;
- ・ポリエステル;
- ・ポリアセタール;
- ・ポリエーテル(ポリエチレンオキシド、ポリフェニレンエーテル);
- ・ポリフェニレンスルフィド;
- ・ポリフッ化化合物(FFP、PFA、ETFE);
- ・ポリスチレン(以下で詳細に説明する);
- ・ポリカーボネート;
- ・ポリスルホン;
- ・ポリメチルメタクリレート;
- ・ポリエーテルイミド;
- ・熱可塑性コポリマー、例えば、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン(ABS)コポリマー。

40

【0056】

また、60 以上 の T_g (または、必要な場合のM.p.)を有する熱可塑性ブロックは、下記の各化合物およびそれら化合物の混合物から選ばれるモノマーからも得ることができる:

50

- ・アセナフチレン:当業者であれば、例えば、Z. FodorおよびJ.P. Kennedyによる論文

Polymer Bulletin, 1992, 29(6), 697~705を参照し得る；

・例えば、2-メチルインデン、3-メチルインデン、4-メチルインデン、ジメチルインデン、2-フェニルインデン、3-フェニルインデンおよび4-フェニルインデンのような、インデンおよびその誘導体；当業者であれば、例えば、発明者Kennedy、Puskas、KaszasおよびHagerによる特許文献US 4 946 899号；並びに、J. E. Puskas、G. Kaszas、J.P. KennedyおよびW.G Hagerによる文献Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry (1992), 30, 41、およびJ.P. Kennedy、N. MeguriyaおよびB. Keszlerによる文献Macromolecules (1991), 24(25), 6572~6577を参照し得る；

・イソブレン、この場合、一定数のトランス-1,4-ポリイソブレン単位および分子内プロセスによる環状化単位の形成をもたらす：当業者であれば、例えば、G. Kaszas、J.E. PuskasおよびJ.P. Kennedyによる文献Applied Polymer Science (1990), 39(1), 119~144、およびJ.E. Puskas、G. KaszasおよびJ.P. Kennedyによる文献Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991), 65~80を参照し得る。

【0057】

ポリスチレンは、スチレンモノマーから得られる。スチレンモノマーは、本説明においては、非置換および置換のスチレンを含む任意のモノマーを意味するものと理解すべきである；置換スチレンのうちでは、例えば、メチルスチレン(例えば、o-メチルスチレン、m-メチルスチレンまたはp-メチルスチレン、m-メチルスチレン、,2-ジメチルスチレン、,4-ジメチルスチレンまたはジフェニルエチレン)、パラ-(tert-ブチル)スチレン、クロロスチレン(例えば、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレンまたは2,4,6-トリクロロスチレン)、ブロモスチレン(例えば、o-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、p-ブロモスチレン、2,4-ジブロモスチレン、2,6-ジブロモスチレンまたは2,4,6-トリブロモスチレン)、フルオロスチレン(例えば、o-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、p-フルオロスチレン、2,4-ジフルオロスチレン、2,6-ジフルオロスチレンまたは2,4,6-トリフルオロスチレン)、またはパラ-ヒドロキシスチレンを挙げることができる。

【0058】

本発明の好ましい実施態様によれば、TPEエラストマー中のスチレンの質量による含有量は、5%と50%の間の量である。上記最低値よりも少ないと、上記エラストマーの熱可塑特性が実質的に低下するリスクが存在し、一方、推奨する最高値よりも多いと、上記ト多層ラミネートの弾力性が影響を受け得る。これらの理由により、スチレン含有量は、さらに好ましくは、10%と40%の間の量である。

【0059】

本発明の別の形態によれば、上記で定義したような重合モノマーは、少なくとも1種の他のモノマーと共に重合させて、上記で定義したようなTg(または、必要な場合のM.p.)を有する熱可塑性プロックを形成し得る。

例えば、上記重合モノマーと共に重合させることのできるこの他のモノマーは、エラストマープロックに関連する箇所において定義したような、ジエンモノマー、特に、4~14個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーおよび8~20個の炭素原子を有するビニル芳香族タイプのモノマーから選択し得る。

【0060】

本発明によれば、TPEの熱可塑性プロックは、TPEに良好な弾力性と十分且つタイヤ多層ラミネートとしての使用と適合する機械的強度とを付与するように、全体で、5 000g/モル~150 000g/モルの範囲にある数平均分子量("Mn")を示す。

また、上記熱可塑性プロックは、数種の上記で定義したような熱可塑性プロックからなり得る。

【0061】

I. 1. 4. TPEの例

例えば、TPEは、そのエラストマー部分が飽和であり且つスチレンプロックとアルキレンプロックを含むコポリマーである。アルキレンプロックは、好ましくは、エチレン、ブ

10

20

30

40

50

ロピレンまたはブチレンである。さらに好ましくは、このTPEエラストマーは、線状または星型枝分れしているジブロックまたはトリブロックコポリマーからなる以下の群から選ばれる：スチレン/エチレン/ブチレン(SEB)、スチレン/エチレン/プロピレン(SEP)、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン(SEEP)、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)、スチレン/イソブチレン(SIB)、スチレン/イソブチレン/スチレン(SIBS)およびこれらコポリマーの混合物。

【0062】

もう1つの例によれば、TPEは、そのエラストマー部分が不飽和であり且つスチレンブロックとジエンブロックを含み、これらのジエンブロックは、特に、イソブレンまたはブタジエンブロックであるところのコポリマーである。さらに好ましくは、このTPEエラストマーは、線状のまたは星型枝分れしているジブロックまたはトリブロックコポリマーからなる以下の群から選ばれる：スチレン/ブタジエン(SB)、スチレン/イソブレン(SI)、スチレン/ブタジエン/イソブレン(SBI)、スチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)、スチレン/イソブレン/スチレン(SIS)、スチレン/ブタジエン/イソブレン/スチレン(SBIS)またはこれらコポリマーの混合物。

【0063】

また、例えば、TPEは、例えばスチレン/ブタジエン/ブチレン(SBB)、スチレン/ブタジエン/ブチレン/スチレン(SBBS)またはこれらコポリマーの混合物のような、そのエラストマー部分が飽和部分と不飽和部分を含む線状または星型枝分れのコポリマーである。

【0064】

マルチブロックTPEのうちでは、エチレンと、プロピレン/ポリプロピレン、ポリブタジエン/ポリウレタン(TPU)、ポリエーテル/ポリエステル(COPE)またはポリエーテル/ポリアミド(PEBA)とのランダムコポリマーブロックを含むコポリマーを挙げることができる。

また、上記で例として示した複数のTPEは、本発明に従う多層ラミネートの各層中で互いに混合することも可能である。

【0065】

商業的に入手可能なTPEエラストマーの例としては、Kraton社から品名Kraton G(例えば、G1650、G1651、G1654およびG1730の各製品)としてまたはKuraray社から品名Septon(例えば、Septon 2007、Septon 4033またはSepton 8004)として販売されているSEPS、SEEP SまたはSEBSタイプのTPEエラストマー；或いは、Kuraray社から品名Hybrar 5125としてまたはKraton社から品名D1161として販売されているSISタイプのエラストマー；或いは、Polimeri Europa社から品名Europrene SOLT 166として販売されている線状SBSタイプまたはKraton社から品名D1184として販売されている星型枝分れSBSタイプのエラストマーを挙げることができる。また、Dexco Polymers社から品名Vector(例えば、Vector 4114またはVector 8508)で販売されているエラストマーも挙げることができる。マルチブロックTPEのうちでは、Exxon社から販売されているVistamaxx TPE；DSM社から品名ArnitelとしてまたはDuPont社から品名HytrelとしてまたはTicona社から品名Riteflexとして販売されているCOPE TPE；Arkema社から品名PEBAXとして販売されているPEBA TPE；或いは、Sartomer社から品名TPU 7840としてまたはBASF社から品名Elastogranとして販売されているTPU TPEを挙げることができる。

【0066】

I. 1. 5. TPEの量

TPEの量は本発明に従うラミネートの上記層に応じて変動することは、既に述べている。少なくとも1つの層においては、50phrよりも多いTPEの量はジエンエラストマーの量よりも多い(熱可塑性層)また、少なくとも1つの層においては、その量は逆である：ジエン層は、50phrよりも多いジエンエラストマー(1種以上)を含む。上記層の各々におけるTPEのより正確で且つ好ましい量は、後で、本発明のラミネートの各々の層の特定の特徴と一緒に明確にする。

【0067】

10

20

30

40

50

I. 2. ジエンエラストマー

上記で説明した単数または複数の熱可塑性エラストマーは、それ自体単独で、本発明に従う多層ラミネートの熱可塑性層が有用であるために十分である；しかしながら、ジエンエラストマーをこの熱可塑性層において使用することができ、さらに、上記ジエン層に関しては、この層は、熱可塑性エラストマー(1種以上)よりも多いジエンエラストマー(1種以上)を含む。

【0068】

従って、本発明に従う多層ラミネートは、少なくとも1種(即ち、1種以上)のジエンエラストマーを含み、このジエンエラストマーは、単独でまたは少なくとも1種(即ち、1種以上)の他のジエンエラストマー(またはゴム)とのブレンドとして使用し得る。10

本発明のラミネートの各々の層における任意構成成分であるまたは任意構成成分ではないジエンエラストマーの含有量は、後で、本発明のラミネートの各々の層の特定の特徴と一緒に明確にする。

【0069】

“ジエン”エラストマーまたはゴムは、知られている通り、ジエンモノマー(2個の共役型または非共役型炭素 炭素二重結合を担持するモノマー)に少なくとも部分的に由来する1種以上のエラストマー(即ち、ホモポリマーまたはコポリマー)を意味するものと理解すべきである。

これらのジエンエラストマーは、2つのカテゴリー、即ち、“本質的に不飽和”または“本質的に飽和”に分類し得る。20

【0070】

“本質的に不飽和”とは、一般に、15%(モル%)よりも多いジエン由来(共役ジエン)の単位含有量を有する、共役ジエンモノマーに少なくとも一部由来するジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。“本質的に不飽和”のジエンエラストマーのカテゴリーにおいては、“高不飽和”のジエンエラストマーは、特に、50%よりも多いジエン由来(共役ジエン)の単位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たい。

【0071】

従って、ある種のブチルゴムまたはEPDMタイプのジエンと オレフィンとのコポリマーのようなジエンエラストマーは、“本質的に飽和”のジエンエラストマー(低いまたは極めて低い常に15%よりも低いジエン由来単位含有量)として説明し得る。30

【0072】

これらの定義を考慮すると、上記のカテゴリーのいずれであれ、本発明に従う組成物において使用することのできるジエンエラストマーは、さらに詳細には、下記を意味するものと理解されたい：

(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任意のホモポリマー；

(b) 1種以上の共役ジエン相互または8~20個の炭素原子を有する1種以上のビニル芳香族化合物との共重合によって得られる任意のコポリマー；

(c) エチレンおよび3~6個の炭素原子を含有する オレフィンの、6~12個の炭素原子を含有する非共役ジエンモノマーとの共重合によって得られる3成分コポリマー、例えば、上記タイプの非共役ジエンモノマー、例えば、特に、1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネンまたはジシクロペンタジエンと一緒にエチレンおよびプロピレンから得られるエラストマーのような；および、40

(d) イソブテンとイソブレンのコポリマー(ジエンブチルゴム)、さらにまた、このタイプのコポリマーのハロゲン化形、特に、塩素化または臭素化形。

【0073】

任意のタイプのジエンエラストマーを本発明において使用することができる。上記組成物が加硫系を含む場合、好ましくは、特に上記のタイプ(a)または(b)の本質的に不飽和のエラストマーを本発明に従う多層ラミネートの製造において使用し得る。

【0074】

10

20

30

40

50

以下は、共役ジエン類として特に適している：1,3 ブタジエン；2 メチル 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 ブタジエンまたは2 メチル 3 イソプロピル 1,3 ブタジエンのような2,3 ジ($C_1 \sim C_5$ アルキル) 1,3 ブタジエン；アリール 1,3 ブタジエン、1,3 ペンタジエンまたは2,4 ヘキサジエン。以下は、例えば、ビニル芳香族化合物として適している：スチレン；オルソ、メタ またはパラ メチルスチレン；“ビニル トルエン”市販混合物；パラ (tert ブチル)スチレン；メトキシスチレン；クロロスチレン；ビニルメチレン；ジビニルベンゼンまたはビニルナフタレン。

【0075】

上記コポリマーは、99質量%と20質量%の間の量のジエン単位と1質量%と80質量%の間の量のビニル芳香族単位を含み得る。これらのエラストマーは、使用する重合条件、特に、変性剤および/またはランダム化剤の存在または不存在並びに使用する変性剤および/またはランダム化剤の量に依存する任意のミクロ構造を有し得る。上記エラストマーは、例えば、分散液中または溶液中で調製し得る；これらのエラストマーは、カップリング剤および/または星型枝分れ剤(star branching agent)或いは官能化剤によってカップリングし得および/または星型枝分れ化し得或いは官能化し得る。カーボンブラックとカップリングさせるには、例えば、C-Sn結合を含む官能基または、例えば、ベンゾフェノンのようなアミノ化官能基を挙げることができる；シリカのような補強用無機充填剤とカップリングさせるには、例えば、シラノール官能基またはシラノール末端を有するポリシリコン官能基(例えば、FR 2 740 778号またはUS 6 013 718号に記載されているような)、アルコキシシラン基(例えば、FR 2 765 882号またはUS 5 977 238号に記載されているような)、カルボキシル基(例えば、WO 01/92402号またはUS 6 815 473号、WO 2004/096865号またはUS 2006/0089445号に記載されているような)、或いはポリエーテル基(例えば、EP 1 127 909号またはUS 6 503 973号に記載されているような)を挙げることができる。また、そのような官能化エラストマー類の他の例としては、エポキシ化タイプのエラストマー(SBR、BR、NRまたはIRのような)も挙げができる。

【0076】

I. 3. ナノメートル(または補強用)およびマイクロメートル(または非補強用)充填剤

上記で説明した各エラストマーは、それら自体単独で、本発明に従う多層ラミネートが有用であるために十分である；にもかかわらず、補強用充填剤を、上記組成物において、特に、本発明のラミネートのジエン層において使用することができる。

【0077】

補強用充填剤を使用する場合、タイヤの製造において一般的に使用する任意のタイプの充填剤、例えば、カーボンブラックのような有機充填剤、シリカのような無機充填剤、またはこれら2つのタイプの充填剤のブレンド、特にカーボンブラックとシリカとのブレンドを使用することができる。

【0078】

補強用無機充填剤を使用する場合、例えば、知られている通り、無機充填剤(その粒子表面)と上記エラストマー間に化学的および/または物理的性質の満足し得る結合を付与することを意図する少なくとも二官能性のカップリング剤(または結合剤)、特に、二官能性オルガノシランまたはポリオルガノシリコン類を使用することが可能である。

【0079】

同様に、本発明の多層ラミネートの各層の組成物は、“非補強用”または不活性充填剤と称する1種以上のマイクロメートル充填剤、例えば、当業者にとって既知の板状充填剤も含み得る。

【0080】

I. 4. 各種添加剤

さらにまた、本発明の多層ラミネートは、当業者にとって既知のタイヤエラストマー層中に通常存在する各種添加剤も含み得る。例えば、酸化防止剤またはオゾン劣化防止剤のような保護剤；UV安定剤；各種加工助剤または他の安定剤；或いは、タイヤの残余の構造

10

20

30

40

50

体への接着を促進することのできる促進剤から選ばれる1種以上の添加剤を選択する。好ましくは、上記多層ラミネートの熱可塑性層は、これらの添加剤の全てを同時に含むことはない、また、好ましくは、ある場合には、上記多層ラミネートは、これらの剤を何ら含まない。

【0081】

同様に、また、必要に応じて、本発明の多層ラミネートの各層の組成物は、当業者にとって既知の架橋系を含み得る。好ましくは、上記組成物は、架橋系を含まない。

また必要に応じて、本発明の多層ラミネートの各層の組成物は、增量剤オイル(または可塑化用オイル)または可塑化用樹脂のような可塑剤も含み得る；可塑剤の役割は、上記多層ラミネートの加工、特に、そのタイヤ内への組込みを、モジュラスを低下させ粘着付与力を増強することによって容易にすることである。10

【0082】

上記エラストマー以外に、上記多層ラミネート組成物は、常に上記ブロックエラストマーに対して小質量画分に従って、1種以上の(非エラストマー)熱可塑性ポリマー、例えば、ポリエーテルをベースとするポリマーも含み得る。

【0083】

II. 多層ラミネート

上述したように、本発明の多層ラミネートは、少なくとも下記の2つの隣接エラストマーレー層：

・少なくとも1種の熱可塑性エラストマー(TPE)をベースとし、熱可塑性エラストマーの含有量が50phr(エラストマー100質量部当たりの質量部)よりも多くから100phrまでの範囲内にある組成物からなる第1層；20

・少なくとも1種のジエンエラストマーと少なくとも1種の熱可塑性エラストマー(TPE)とをベースとし、ジエンエラストマーの含有量が50phrよりも多くから95phrまでの範囲内にあり、熱可塑性エラストマーの含有量が5phrから50phr未満までの範囲内にある組成物からなる第2層；

を含み、上記第2層中に存在する少なくとも5phrの熱可塑性エラストマーが上記第1層中に存在する少なくとも5phrのエラストマーと相溶性であるという本質的な特徴を有する。

【0084】

II. 1. 第1層即ち熱可塑性層

第1熱可塑性層としては、上記で説明した熱可塑性ブロックおよびエラストマーブロックの構造および化学的性質に関して上記選好性の全てを有する50phrよりも多い上記で定義したようなTPEエラストマーを含むエラストマー組成物を使用する。30

【0085】

上記熱可塑性層は、必要に応じて、TPE以外のエラストマー、即ち、ジエンエラストマーを小量(多くとも50phr)で含み得る。そのようなジエンエラストマーは上記で定義しており、上記熱可塑性の組成物は、必要に応じて、また、好ましくは、上記で説明した成分のような、さらに、本発明のラミネートの第2層と共に他の成分も含み得る。

【0086】

好ましくは、上記第1層中のTPEの含有量は、70～100phrの範囲内、特に80～100phrの範囲内にある。40

しかしながら、特に好ましい実施態様によれば、1種以上のTPEは、上記熱可塑性層中に存在する唯一のエラストマーであり、結果として、そのような場合、100phrに等しい含有量である。

【0087】

II. 2. 第2層即ちジエン層

上記第1層と組合せての第2層としては、エラストマー組成物を使用する；その本質的な特徴は、5phrから50phr未満までの範囲の量のTPEを上記ジエンエラストマーの1部の代替物として含むことである。従って、この第2層中のジエンエラストマーの含有量は、50phrと95phrの間の量である。上記最少TPE含有量よりも少ないと、接着効果が十分でなく50

、一方、推奨する最大値よりも多いと、上記ジエン層の性質が、TPEの強力な存在により、過度に有害な影響を受ける。

【0088】

本発明のもう1つの好ましい実施態様によれば、TPEの上記含有量(即ち、複数種のTPEが存在する場合は合計量)は、5~45phr、より好ましくは10~40phrの範囲内である。結果として、ジエンエラストマーの上記含有量(即ち、複数種のジエンエラストマーが存在する場合は合計量)は、好ましくは55~95phr、より好ましくは60~90phrの範囲内である。

【0089】

III. 上記ラミネートの2つの層の接着

本発明のラミネートにおける第1層の第2層への接着は、本発明のラミネートの第1層タイプの層の通常のジエン層(即ち、熱可塑性エラストマーを含んでいない)への接着と比較して著しく改良されることが判明した。

10

【0090】

この接着は、本発明のラミネートの各層中に存在するTPEの相溶性によって説明される。即ち、本発明の前提条件において、第2層中に存在する少なくとも5phr(さらにより好ましくは10phr)の熱可塑性エラストマーが第1層中に存在する少なくとも5phrのエラストマーと相溶性であることが不可欠である。上述したように、複数の熱可塑性エラストマーは、これらのエラストマーが、混合物(これら熱可塑性エラストマー相互の)として、単一のガラス転移温度を、或いは、半結晶性熱可塑性ブロックの場合は混合物の熱可塑性成分において単一の融点を示すときに相溶性である。

20

【0091】

好ましくは、第2層中に存在する少なくとも5phr(さらにより好ましくは10phr)の熱可塑性エラストマーは、第1層中に存在する少なくとも20phrのエラストマーと相溶性であり；さらに好ましくは、第2層中に存在する少なくとも5phr(さらにより好ましくは10phr)の熱可塑性エラストマーは、第1層中に存在する少なくとも50phrのエラストマーと相溶性である。

20

【0092】

さらに好ましくは、第2層中に存在する少なくとも5phr(さらにより好ましくは10phr)の熱可塑性エラストマーは、第1層中に存在する少なくとも5phrのエラストマーと同じ化学的性質を有する。複数のTPEは、これらのTPEが同じ化学官能基を含む熱可塑性ブロック(ポリスチレン、ポリアミド等)を含む場合に、同じ化学的性質を有する。好ましくは、第2層中に存在する少なくとも5phr(さらにより好ましくは10phr)の熱可塑性エラストマーは、第1層中に存在する少なくとも20phrのエラストマーと同じ化学的性質を有し；さらにより好ましくは、第2層中に存在する少なくとも5phr(さらにより好ましくは10phr)の熱可塑性エラストマーは、第1層中に存在する少なくとも50phrのエラストマーと同じ化学的性質を有する。

30

【0093】

極めて好ましくは、第2層中に存在する少なくとも5phr(さらにより好ましくは10phr)の熱可塑性エラストマーは、第1層中に存在する少なくとも5phrのエラストマーの熱可塑性ブロックと同一の熱可塑性ブロックを有する。好ましくは、第2層中に存在する少なくとも5phr(さらにより好ましくは10phr)の熱可塑性エラストマーは、第1層中に存在する少なくとも20phrのエラストマーの熱可塑性ブロックと同一の熱可塑性ブロックを有し、さらに好ましくは、第2層中に存在する少なくとも5phr(さらにより好ましくは10phr)の熱可塑性エラストマーは、第1層中に存在する少なくとも50phrのエラストマーの熱可塑性ブロックと同一の熱可塑性ブロックを有する。

40

【0094】

IV. タイヤ内のラミネートの使用

本発明のラミネートは、任意のタイプのタイヤにおいて使用し得る。本発明のラミネートは、タイヤ、ゴム製のタイヤ最終製品またはタイヤ半製品において、特に、二輪車、乗用車または産業用タイプの自動車或いは自転車のような非自動車用のタイヤにおいて使用

50

するのに特に良好に適する。

【0095】

本発明のラミネートは、このラミネートの各層を硬化前に或いは硬化後にさえ結合させることによって製造し得る。さらに詳細には、熱可塑性層が硬化を必要としない場合、熱可塑性層を本発明のラミネートのジエン層と、このジエン層の硬化前または後に結合させ得る；ジエン層自体は、タイヤ内で使用する前に硬化させる必要がある。

【0096】

本発明の多層ラミネートは、全てのタイプの車両のタイヤにおいて、特に、極めて高速で走行する乗用車用のタイヤまたは大型車のような産業用車両用のタイヤにおいて有利に使用し得る。

【0097】

V. ラミネートの製造

本発明の多層ラミネートは、当業者にとって既知の方法に従い、上記ラミネートの2つの層を別々に製造し、その後、熱可塑性層をジエン層とジエン層の硬化前または後に結合させることによって製造する。熱可塑性層のジエン層との結合は、加熱および必要に応じての圧力の作用下に実施し得る。

【0098】

V. 1. 熱可塑性層の製造

本発明の多層ラミネートの熱可塑性層は、例えば、マトリックスの溶融および全ての成分の混和を実施するために各種成分をツインスクリュー押出機内での混和することによって、さらに、その後、熱可塑性層の製造を可能にするフラットダイを使用することによって通常通りに製造する。さらに一般的には、TPEの成形は、当業者にとって既知の任意の方法、即ち、押出、カレンダー加工、押出・ブロー成形、射出成形または注型フィルムによって実施し得る。

【0099】

V. 2. ジエン層の製造

本発明の多層ラミネートのジエン層は、適切なミキサー内で、当業者にとって周知の一般的手順に従う2つの連続する製造段階、即ち、130と200の間、好ましくは145と85の間の最高温度までの高温で熱機械的に加工または混練する第1段階（“非生産”段階とも称する）、および、その後の、典型的には120よりも低い、例えば、60と100の間の低めの温度で機械加工する第2の段階（“生産”段階とも称する）を使用して製造し、この仕上げ段階において、架橋または加硫系を混入する。

【0100】

本発明の好ましい実施態様によれば、TPEエラストマーまたは任意構成成分としての充填剤のような、加硫系を除いた本発明の組成物の全てのベース構成成分を、混練により、ジエンエラストマー中に、上記第1“非生産”段階において緊密に混和する、即ち、少なくともこれらの各種ベース構成成分をミキサー内に導入し、1回以上の工程で、130と200の間、好ましくは145と185の間の最高温度に達するまで熱機械的に混練する。

【0101】

例えば、上記第1（非生産）段階は1回の熱機械段階で実施し、その間に、全ての必須成分、任意構成成分としての補足的な被覆剤または加工助剤、並びに加硫系を除いた各種他の添加剤を通常の密閉ミキサーのような適切なミキサー内に導入する。この非生産段階における総混練時間は、好ましくは、1分と15分の間の時間である。上記第1非生産段階においてそのようにして得られた混合物を冷却した後、加硫系を、その場合、一般的にはオープンミルのような開放ミキサー内で低温にて導入する；その後、全てを、数分間、例えば、2分と15分の間の時間混合する（生産段階）。

そのようにして得られた最終組成物は、その後、例えば、本発明においてはジエン層と称する層の形にカレンダー加工する。

【0102】

V. 3. ラミネートの製造

10

20

30

40

50

本発明の多層ラミネートは、熱可塑性層をジエン層とジエン層の硬化前または後に結合させることによって製造する。硬化前では、この結合は、熱可塑性層をジエン層上に塗布して本発明のラミネートを形成し、その後、上記ラミネートまたは上記ラミネートを備えたタイヤの硬化を実施することからなる。硬化した後、熱可塑性層は、予備硬化ジエン層上に置かれている。接着を達成し得るためには、TPEの加工温度(加工温度自体、該TPEのガラス転移温度(T_g)および半結晶性熱可塑性ブロックの場合は融点(M.p.)よりも高い)よりも高い温度を、界面において、必要に応じて加圧と組合せて必要とする。

【0103】

VI. 実施例

VI. 1. 実例の製造

本発明の多層ラミネートの実例を上述したようにして製造する。

10

【0104】

VI. 2. 使用する試験の説明

本発明の多層ラミネート例を、熱可塑性層のジエン層に対する接着力に関して、“剥離”試験に従い試験する。

剥離試験標本は、上記ラミネートの2つの層を接触させることによって作成し、各々の層を布で補強する(上記各層のけん引下での変形を抑制するため)。初期クラックを2つの層間に入れる。

【0105】

接着力を硬化の前または後のいずれで評価するかに従い、ジエン層の混合物を、それぞれ、予備硬化するか(180°で10分間)または硬化しない。全ての場合、ラミネート試験標本は、集成した時点で、圧力下に10分間180°にもたらす。30mmの幅を有するストリップを、裁断機を使用して細断した。初期クラックの2つの面を、その後、Intron(登録商標)の品名を有する引張試験装置の顎内に置いた。試験は、周囲温度にて、100mm/分の引張り速度で実施する。引張応力を記録し、この応力を試験標本の幅によって標準化する。引張試験装置の可動横木移動(movable crossrail displacement)(0mmと200mmの間)の関数としての幅単位(N/mm)当りの強度曲線を得る。選定する接着力値は、試験標本の破損の開始に、ひいてはこの曲線の最高値に相応する。実例の性能を、対象に対して標準化する(基点100)。

20

【実施例1】

30

【0106】

VI. 3. ラミネート例

VI. 3. 1. 実施例1

第1段階において、多層ラミネートの熱可塑性組成物および各種ジエン層を製造し、硬化前に集成し、上記したようにして試験した;各組成物は、下記の表1Aおよび1Bに示しており、一方、それらの組合せおよび接着力結果は、下記の表2に示している。

【0107】

40

表2に示す結果は、熱可塑性層を通常のジエン層(即ち、その組成において如何なるTPEも全く含んでいない)と結合させている形態と比較して、本発明に従うラミネートの接着力における優れた結果を実証している。また、上記ラミネートの接着力は、A1とB5の組合せによって示される2つの熱可塑性層のラミネートの接着力と同じレベルを有することにも注目されたい。

【0108】

表1A

熱可塑性組成物	A1
SIBS 102T (Kaneka社) (phr)	100
PIB H1200オイル (Ineos社) (phr)	65
SYA21R板状充填剤 (Yamagushi社) (phr)	28
SYA21R板状充填剤 (Yamagushi社) (容量%)	5

【 0 1 0 9 】

表 1 B

ジエン組成物	B1	B2	B3	B4	B5
NR (1)	55	38	38	42	24
BR (2)	20	14	14	28	16
SBR (3)	25	16	16	0	0
SIS (4)	0	32	0	0	0
SEBS (5)	0	0	32	0	0
SIBS (6)	0	0	0	30	60
カーボンブラック (7)	42	42	42	60	60
可塑剤 (8)	14	14	14	0	0
酸化防止剤 (9)	1.5	1.5	1.5	1.5	15
ステアリン酸	1	1	1	0.5	0.5
ZnO	3	3	3	3	3
イオウ	2	2	2	2.5	2.5
促進剤 (10)	1	1	1	1.5	1.5

(1) NR : 天然ゴム :

(2) BR : 4%の1,2 - 単位および93%のシス - 1,4 - 単位を含むポリブタジエン ($T_g = -106$) ;(3) 溶液SBR、25%のスチレン単位および48%のブタジエン成分1,2 - 単位を含むスチレンとブタジエンのコポリマー (-48 の T_g) ;

(4) SIS : Kraton社から販売されているD1161 ;

(5) SEBS : Kraton社から販売されているG1654 ;

(6) SIBS : Kaneka社から販売されているSibstar 102T ;

(7) Cabot社から販売されているASTM N347またはASTM N683級 ;

(8) MESオイル : Shell社から販売されているCatenex SNR ;

(9) 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社からの6 - PPD ;

(10) N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド、Flexsys社からのSantocure CBS。

【 0 1 1 0 】

表 2

多層ラミネート	A1/B1 対照	A1/B2	A1/B3	A1/B4	A1/B5 対照
接着性能 (%)	100	264	560	390	472

【 実施例 2 】

【 0 1 1 1 】

VI. 3. 2. 実施例 2

第2段階においては、熱可塑性組成物A1および上記でA4およびA5として表示した層を製

10

20

30

40

50

造し、層A4およびA5の硬化後に集成し、上記のようにして試験した；接着力結果は、下記の表3に示している。比較のために、熱可塑性層を通常のジエン層(即ち、その組成において如何なるTPEも全く含んでいない)と組合せている対照ラミネートA1/B1を表3に示している(基点100)；但し、このラミネートは、B1の純粹ジエン性を考慮すれば、硬化後製造は接着力を得ることを可能にしないので、硬化前に製造する。

【0112】

表3

多層ラミネート	A1/B1 対照	A1/B4	A1/B5 対照
接着性能 (%)	100	440	361

10

【0113】

表4に示す結果は、硬化後にジエン層を含む本発明に従うラミネートの接着力の優れた結果を実証している。また、対照A1/B5が“ジエン”層中での50phrよりも多いTPE含有量が本発明のラミネートによるのと同等の良好な接着力を得るのを可能にしていないことも注目されたい。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2013/065635
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B32B25/14 B32B25/16 B32B27/30 B60C1/00 C08L53/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B B60C C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 987 962 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 5 November 2008 (2008-11-05) claims 1,4,9 ----- FR 2 939 076 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 4 June 2010 (2010-06-04) page 4, line 12 page 7, line 32 - page 8, line 31 ----- EP 2 404 766 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 11 January 2012 (2012-01-11) claim 1 -----	1-24 1,23,24 1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
21 August 2013	10/09/2013	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schweissguth, Martin	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/065635

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 1987962	A1 05-11-2008	CN	101389494 A		18-03-2009
		EP	1987962 A1		05-11-2008
		JP	4267061 B2		27-05-2009
		US	2009311548 A1		17-12-2009
		WO	2007100021 A1		07-09-2007
<hr/>					
FR 2939076	A1 04-06-2010	CN	102239048 A		09-11-2011
		EP	2373486 A1		12-10-2011
		FR	2939076 A1		04-06-2010
		JP	2012510389 A		10-05-2012
		US	2012003413 A1		05-01-2012
		WO	2010063427 A1		10-06-2010
<hr/>					
EP 2404766	A1 11-01-2012	CN	102311607 A		11-01-2012
		EP	2404766 A1		11-01-2012
		JP	2012031362 A		16-02-2012
		KR	20120004919 A		13-01-2012
		RU	2011129436 A		20-01-2013
		US	2012006459 A1		12-01-2012
<hr/>					

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/EP2013/065635

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B32B25/14 B32B25/16 B32B27/30 B60C1/00 C08L53/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B32B B60C C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 987 962 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 5 novembre 2008 (2008-11-05) revendications 1,4,9 -----	1-24
A	FR 2 939 076 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 4 juin 2010 (2010-06-04) page 4, ligne 12 page 7, ligne 32 - page 8, ligne 31 -----	1,23,24
A	EP 2 404 766 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 11 janvier 2012 (2012-01-11) revendication 1 -----	1-24

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21 août 2013

10/09/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Fonctionnaire autorisé

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Schweissguth, Martin

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/065635

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1987962	A1 05-11-2008	CN 101389494 A EP 1987962 A1 JP 4267061 B2 US 2009311548 A1 WO 2007100021 A1	18-03-2009 05-11-2008 27-05-2009 17-12-2009 07-09-2007
FR 2939076	A1 04-06-2010	CN 102239048 A EP 2373486 A1 FR 2939076 A1 JP 2012510389 A US 2012003413 A1 WO 2010063427 A1	09-11-2011 12-10-2011 04-06-2010 10-05-2012 05-01-2012 10-06-2010
EP 2404766	A1 11-01-2012	CN 102311607 A EP 2404766 A1 JP 2012031362 A KR 20120004919 A RU 2011129436 A US 2012006459 A1	11-01-2012 11-01-2012 16-02-2012 13-01-2012 20-01-2013 12-01-2012

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 08 L 53/02 (2006.01)	C 08 L 53/02	
C 08 L 7/00 (2006.01)	C 08 L 7/00	
C 08 L 9/00 (2006.01)	C 08 L 9/00	

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(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 100156982

弁理士 秋澤 慈

(72) 発明者 キュストデロ エマニュエル

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ 3 5

(72) 発明者 グレイヴェルディンガー マルク

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ 3 5

(72) 発明者 ゴーチエ キャサリン

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニュファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ 3 5

F ターム(参考) 4F100 AK04A AK28B AL09A AL09B BA02 GB32 JA05A JA07A JB16A

4J002 AC011 AC021 AC031 AC061 AC081 BP012 BP032 DA036 DJ016 FD020

FD030 FD070 GN01