

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 4 月 19 日 (19.04.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/043497 A1(51) 国際特許分類:
B60C 5/14 (2006.01) C08J 5/12 (2006.01)
B32B 25/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/320158

(22) 国際出願日: 2006 年 10 月 3 日 (03.10.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-293495 2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 横
浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋 5 丁目 3 番
1 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金成 大輔 (KA-
NENARI, Daisuke) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市
追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kana-
gawa (JP).(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423
東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビ
ル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION/PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE/DIENE RUBBER COM-
POSITION LAMINATE AND PNEUMATIC TIRES MADE BY USING THE SAME(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物/粘着剤/ジエン系ゴム組成物の積層体及びそれを用いた空気入り
タイヤ(57) Abstract: A laminate obtained by bonding (A) a thermoplastic elastomer composition comprising a thermoplastic resin as
the continuous phase and an elastomer-containing composition as the dispersed phase to (C) a diene rubber composition with (B)
a hardenable pressure-sensitive adhesive, wherein the dynamic adhesiveness of the hardenable pressure-sensitive adhesive of the
(A)/(B)/(C) laminate at high temperature and the low-temperature endurance of the thermoplastic elastomer composition layer thereof
are improved by adjusting the 50% modulus values at room temperature of (A), (B) and (C) so as to satisfy the relationship: (A) >
(C) > (B) and adjusting the storage modulus (E') values at 0°C of (A), (B) and (C) so as to satisfy the relationship: (A) ≥ (B) ≥ (C).

(57) 要約:

熱可塑性樹脂を連続相とし、エラストマー成分を含む組成物を分散相として含む熱可塑性エラストマー組成物 (A) 及びジエン系ゴム組成物 (C) を粘着剤 (B) で接着させた積層体において、それぞれの室温の 50% モジュラスの値を (A) > (C) > (B) とし、かつそれぞれの 0°C の貯蔵弾性率 E' の値を (A) ≥ (B) ≥ (C) とし、熱可塑性エラストマー組成物層/粘着剤層/ジエン系ゴム組成物層の積層体の粘着剤の高温時の動的接着性及び熱可塑性エラストマー組成物層の低温耐久性を改良した、積層体。

WO 2007/043497 A1

明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物／粘着剤／ジエン系ゴム組成物の積層体及びそれを用いた空気入りタイヤ

技術分野

本発明は積層体及びそれを用いた空気入りタイヤに関し、更に詳しくは特定の熱可塑性エラストマー組成物／粘接着剤／ジエン系ゴムの積層体及びそれをインナーライナー、カーカス層及び／又はタイゴム層として用いた空気入りタイヤに関する。

背景技術

空気入りタイヤのインナーライナー（空気透過防止層）に、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマー組成物のフィルムを利用する技術が知られている（例えば特開平 1 0 - 2 5 3 7 5 号公報参照）。このフィルムはカーカス層及びタイゴム層（カーカス層とインナーライナーとの間の緩衝材）との接着性が十分でなく、そのため、粘接着剤を塗布もしくはフィルムと共押出することによって、接着性を確保することが提案されている（例えば日本特許第 3 3 2 0 4 2 0 号明細書及び特開平 1 1 - 2 4 0 1 0 8 号公報参照）。

発明の開示

前記接着性の確保の問題を解決する手段として熱可塑性エラストマー層／粘接着剤層／ジエン系ゴム組成物層の積層体についての研究が進められている。本発明は、このような状況において、粘接着剤層を構成する粘接着剤の高温時の動的接着性と熱可塑性エラストマー層の低温耐久性を改良した熱可塑性エラストマー層／粘接着剤

層／ジエン系ゴム組成物層の積層体並びにそれをインナーライナーなどに用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明に従えば、熱可塑性樹脂を連続相とし、エラストマー成分を含む組成物を分散相として含む熱可塑性エラストマー組成物（A）及びジエン系ゴム組成物（C）を粘接着剤（B）で接着させた積層体において、それぞれの室温の50%モジュラス差を $(A) > (C) > (B)$ とし、かつそれぞれの0℃の貯蔵弾性率 E' の差を $(A) \geq (B) \geq (C)$ とした積層体並びにそれを用いた空気入りタイヤが提供される。

発明の効果

本発明によれば、室温以上での粘接着剤（B）のモジュラス値を低く抑えることにより、接着界面にかかる応力を小さくすることができ、熱可塑性エラストマー組成物（A）と粘接着剤（B）との高温時の動的接着性を上げることができ、また熱可塑性エラストマー組成物（A）／粘接着剤（B）／ジエン系ゴム組成物（C）の貯蔵弾性率 E' （0℃）をこの順に段階的に小さくすることによって応力集中を防ぎ、熱可塑性エラストマー組成物層の耐久性（低温耐久性）を向上させることができる。

発明を実施するための最良の形態

本明細書中及び添付した請求の範囲中において使用する単数形（a, an, the）は、文脈からそうでないことが明白な場合を除いては複数の対象を含むものと理解されたい。

本発明者らは、熱可塑性エラストマー組成物（A）／粘接着剤（

B) / ジエン系ゴム組成物 (C) の積層体において、それぞれの室温の 50 % モジュラス (JIS K6251 に準拠して 23℃ で測定) 差を (A) > (C) > (B) とし、かつ貯蔵弾性率 E' (東洋精機製粘弾性スペクトロメーターを用い、周波数 20 Hz 及び歪み $10 \pm 2\%$ で 0℃ で測定) の差を (A) $\geq$ (B) $\geq$ (C) とすることにより、粘接着剤 (B) の高温時の動的接着性を改良し、かつ熱可塑性エラストマー組成物 (A) の低温耐久性を改良することができることを見出した。

本発明に係る積層体は、熱可塑性樹脂のマトリックスにエラストマー成分を含む組成物が分散した熱可塑性エラストマー組成物 (A) の層とジエン系ゴム組成物 (C) の層とを粘接着剤 (B) の層を介して積層した積層体であり、熱可塑性エラストマー組成物 (A) は、例えば空気透過係数が好ましくは $25 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下、更に好ましくは $0.1 \sim 20 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ でヤング率が好ましくは $1 \sim 500 \text{MPa}$ 、更に好ましくは $1 \sim 400 \text{MPa}$ を有することが好ましい。かかる熱可塑性エラストマー (A) は、例えばポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリニトリル系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フッ素系樹脂及びイミド系樹脂などの少なくとも一種の熱可塑性樹脂のマトリックス (連続相) に、ジエン系ゴム及びその水添物、オレフィン系ゴム、含ハロゲン系ゴム、シリコンゴム、含イオウゴム、フッ素ゴム並びに熱可塑性エラストマーなどの少なくとも一種のエラストマーの少なくとも部分的に加硫したゴムが分散した熱可塑性エラストマーを押出成形などにより成形することに得ることができる。具体的には、予め熱可塑性樹脂と未加硫ゴムとを 2 軸混練押出機等で熔融混練し、連続相を形成する熱可塑性樹脂中にエラストマー成分を分散させることによって、得

ることができる。エラストマー成分を加硫する場合には、混練下で加硫剤を添加するか、又は予めゴム成分に加硫剤を配合しておき、エラストマー成分を動的加硫させる。また、熱可塑性樹脂及び／又はエラストマー成分への各種配合剤（加硫剤を除く）は、上記混練中に添加しても良いが、混練の前に予め混合しておくことが好ましい。熱可塑性樹脂とエラストマー成分の混練に使用する混練機としては、特に限定はなく、スクリュウ押出機、ニーダ、バンバリーミキサー、2軸混練押出機等が挙げられるが、中でも2軸混練押出機を使用するのが好ましい。なお、かかる熱可塑性エラストマー組成物のフィルムの製造方法、その他については、例えば特開平8-258506号公報などの文献に更に詳しく記載されており、本発明でもこれらの文献に記載された方法によることができる。

本発明における熱可塑性エラストマー組成物（A）のマトリックス樹脂としては、例えばポリアミド系樹脂（例えばナイロン6（N6）、ナイロン66（N66）、ナイロン46（N46）、ナイロン11（N11）、ナイロン12（N12）、ナイロン610（N610）、ナイロン612（N612）、ナイロン6／66共重合体（N6／66）、ナイロン6／66／610共重合体（N6／66／610）、ナイロンMXD6（MXD6）、ナイロン6T、ナイロン6／6T共重合体、ナイロン66／PP共重合体、ナイロン66／PPS共重合体）及びそれらのN-アルコキシアルキル化物、例えば6-ナイロンのメトキシメチル化物、6-610-ナイロンのメトキシメチル化物、612-ナイロンのメトキシメチル化物、ポリエステル系樹脂（例えばポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート（PEIO）、PET／PEI共重合体、ポリアリレート（PAR）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、液晶ポリエ

ステル、ポリオキシアルキレンジイミド酸／ポリブチレートテレフタレート共重合体などの芳香族ポリエステル）、ポリニトリル系樹脂（例えばポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチクリロニトリル、アクリロニトリル／スチレン共重合体（AS）、メタクリロニトリル／スチレン共重合体、メタクリロニトリル／スチレン／ブタジエン共重合体）、ポリメタクリレート系樹脂（例えばポリメタクリル酸メチル（PMA）、ポリメタクリル酸エチル）、ポリビニル系樹脂（例えば酢酸ビニル、ポリビニルアルコール（PVA）、ビニルアルコール／エチレン共重合体（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン（PDVC）、ポリ塩化ビニル（PVC）、塩化ビニル／塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン／メチルアクリレート共重合体、塩化ビニリデン／アクリロニトリル共重合体）、セルロース系樹脂（例えば酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース）、フッ素系樹脂（例えばポリフッ素化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリクロロフルオロエチレン（PCTFE）、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体）、イミド系樹脂（例えば芳香族ポリイミド（PI））などを挙げることができ、これらは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

一方、本発明の熱可塑性エラストマー組成物（A）に分散相として存在するエラストマー成分を含む組成物中のエラストマー成分としては、例えばジエン系ゴム及びその水添物（例えばNR、IR、エポキシ化天然ゴム、SBR、BR（高シスBR及び低シスBR）及びそのマレイン酸付加物、NBR、水素化NBR、水素化SBR）、オレフィン系ゴム（例えばエチレンプロピレンゴム（EPDM、EPM）、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム（M-EPM）、IIR、イソブチレンと芳香族ビニル又はジエン系モノマー共重合体、アクリルゴム（ACM）、アイオノマー）、含ハロゲンゴ

ム（例えば臭素化ブチルゴム（Br-IIR）、塩素化ブチルゴム（Cl-IIR）、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物（Br-IPMS）、クロロプレンゴム（CR）、ヒドリンゴム（CO, ECO, GCO, GECO）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、塩素化ポリエチレン（CM）、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン（M-CM）、シリコンゴム（例えばメチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴム）、含イオウゴム（例えばポリスルフィドゴム）、フッ素ゴム（例えばビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム）、熱可塑性エラストマー（例えばスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー）などを挙げることができる。

本発明に係る積層体を構成するジエン系ゴム組成物（C）はジエン系ゴムを含有する組成物で、この組成物（C）は、例えばシート状にして前記組成物（A）の層（フィルム）と粘接着剤（B）を介して積層させて積層体とすることができる。この積層体は空気入りタイヤのカーカス層やタイゴム層として従来のタイヤ製造工程にそのまま使用することができる。

本発明のジエン系ゴム組成物（C）に使用することができるジエン系ゴムは、例えばタイヤ用などに使用することができる任意のジエン系ゴムを用いることができ、具体的には各種天然ゴム（NR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）、各種ポリイソプレンゴム（IR）、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、アクリ

ロニトリル－ブタジエン共重合体ゴム（NBR）、スチレン－イソプレン共重合体ゴム、スチレン－イソプレン－ブタジエン共重合体ゴムなどのジエン系ゴムやブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体ゴムなどをあげることができ、これらは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

本発明に係る積層体に使用することができる粘接着剤は室温の50%モジュラス値及び動的弾性率 E' （0℃）の値が前記要件、即ち前者が $(A) > (C) > (B)$ で、後者が $(A) \geq (B) \geq (C)$ の条件を満足する限り、特に制限はなく、従前通りのものを使用することができる。具体的には、例えば従来からゴム層などの粘接着剤用ポリマーとして一般に使用されている任意のポリマー、例えばSBS（スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体）、SIS（スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体）、SEBS（スチレン－エチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体）、SIBS（スチレン－イソプレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体）、EVA（エチレン－酢酸ビニル共重合体）、EEA（エチレン－エチルアクリレート共重合体）、EMA（エチレン－メチルアクリレート共重合体）などのポリマーに粘着付与剤を配合することによって得ることができる。本発明において使用することができる粘着付与剤には特に限定はなく、一般的な粘着付与剤を用いることができるが、具体例としてはテルペン樹脂、変性テルペン樹脂、ピネン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン系樹脂、C5系石油樹脂、C9系石油樹脂、DCPD系石油樹脂、スチレン系樹脂、クマロン樹脂、アルキルフェノール樹脂などをあげることができる。これらの配合量にも特に限定はなく、粘接着剤用ポリマー成分100重量部当り、好ましくは10～200重量部、更に好ましくは30～100重量部程度である。

本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、カーボンブラックやシリカなどのその他の補強剤（フィラー）、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で混練して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

実施例

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 ～ 3

熱可塑性エラストマー組成物層（空気透過防止層）の配合 A 及び B

表 I に示す配合において、各配合剤を二軸混練押し出し機に投入し、設定温度 200℃にて混練し、直径約 3 mm のストランドに押出し、ストランドカッターにてペレット状に加工した。これを幅 400 mm の T ダイにて厚さ 0.2 mm のシート状に成形した。

表 I

	配合A	配合B
<u>配合 (重量部)</u>		
Br-IPMS (EXXPRO 89-4、エクソンモービルケミカル)	100	100
PA 6/66 (ウヘナイロン 5033B、宇部興産)	30	50
PA 11 (リルサン BESN 0 TL、アトフィナジャパン)	40	20
酸化亜鉛 (亜鉛華 #3、正同化学)	0.2	0.2
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸、花王)	0.5	0.5
ステアリン酸亜鉛 (ステアリン酸亜鉛、正同化学)	0.3	0.3
可塑剤 (BM-4、大八化学工業)	10	10
老化防止剤 (Irganox 1098、チバ・スペシャリティケミカルズ)	0.5	0.5
<u>材料物性</u>		
引張り試験 50%モジュラス (MPa)	8.5	11.6
動的弾性率 E' (0°C) (MPa)	175	380

粘接着剤層の配合 C 及び D

表 II に示す配合において、各配合剤を一軸混練押し出し機に投入し、設定温度 110°C にて混練し、直径約 3 mm のストランド状に押し出し、ストランドカッターにてペレット状に加工した。これを幅 400 mm の T ダイにて厚さ 0.3 mm のシート状に成形した。

表 II

	配合C	配合D
<u>配合 (重量部)</u>		
エポキシ化SBS (エポフレンドA1020、ダイセル化学工業)	60	60
SBS (タフプレンA、旭化成工業)	40	40
芳香族変性テルペン樹脂 (YSレジンTR-105、ヤスハラケミカル)	70	50
カーボンブラック (HTC #100、新日化カーボン)	—	10
酸化亜鉛 (亜鉛華 #3、正同化学)	5	5
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸、花王)	1	1
有機過酸化物 (パーカドックス14、火薬アクゾ)	0.5	0.5
<u>材料物性</u>		
引張り試験 50%モジュラス (MPa)	11	24
動的弾性率 E' (0°C) (MPa)	151	186

カーカスゴム層の配合 E 及び F

表 III に示す配合において、加硫剤を除く各配合剤を 17 リットルのバンバリーミキサーにて、設定温度 70°C にて 5 分間混練し

てマスターバッチを得た。次いで 8 インチのロールで加硫剤を混練し、厚さ 2 mm の未加硫ゴムを得た。

表III

	配合E	配合F
<u>配合 (重量部)</u>		
天然ゴム (RSS#3)	50	50
ポリフタジエンゴム (Nipol BR-1220、日本ゼオン)	20	20
スチレン-ブタジエンゴム (Nipol 1502、日本ゼオン)	30	30
カーボンブラック (ダイアブラックE、中部カーボン)	60	40
亜鉛華 (亜鉛華#3、正同化学)	5	5
ステアリン酸 (ビーズステアリン酸、花王)	1	1
アロマオイル (エキストラクト4号S、昭和シェル石油)	10	15
老化防止剤 (ノクラック224、大内新興化学)	1	1
硫黄 (クリステックスHS0T20、フレクシス)	3	3
加硫促進剤 (ノクセラーNS-F、大内新興化学)	1 5	1 5
<u>材料物性</u>		
引張り試験 50%モジュラス (MPa)	1 3	0 9
動的弾性率 E' (0℃) (MPa)	10 2	6 5

積層体サンプルの調製

表IVに示す組合せで、1 5 cm×1 5 cmに切った各シートを順に積層し、1 7 0℃で1 0 分間加硫して積層体を得た。

表IV

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2
<u>配合の組合せ</u>					
空気透過防止層配合	配合A	配合B	配合A	配合B	配合A
接着剤層配合	配合D	配合D	配合C	配合C	配合C
カーカスゴム層配合	配合E	配合E	配合F	配合E	配合E
50%モジュラス値の順列 (本発明の規定との合致)	A>D>E (No)	B>D>E (No)	A>C>F (No)	B>E>C (Yes)	A>E>C (Yes)
E' (0℃) の値の順列 (本発明の規定との合致)	D>A>E (No)	B>D>E (Yes)	A>C>F (Yes)	B>C>E (Yes)	A>C>E (Yes)
<u>メスカット定歪疲労試験</u>					
メスカット後疲労試験 (60℃)	—	—	—	+	+
メスカット後疲労試験 (-20℃)	—	+	±	+	+

物性評価試験法

引張り試験（50%モジュラス）：JIS-K6251に準拠して厚さ2mmに成形した各材料にて測定した。

貯蔵弾性率E'：東洋精機製作所製粘弾性スペクトロメータを用い、静ひずみ10%、動ひずみ±2%、周波数20Hzにて0℃の貯蔵弾性率を測定した。

メスカット定歪疲労試験：表Iに示した空気透過防止層配合の0.2mmシートと、表IIに示した接着剤配合の0.03mmシート、表IIIに示したカーカスゴムの2mmシートと順に積層し、15cm×15cm×0.2cmのモールドで170℃×10分で加硫し、積層体を得た。前記積層体サンプルからJIS2号ダンベル形状にそれぞれ5本ずつ打ち抜き、中央部に幅5mmのメスカットを垂直に入れる。このサンプルをチャック間距離60mm、ストローク20mmで50万回繰り返しひずみを与え、その後の剥がれを目視で観察し、以下の判定基準でn=5のうち最も頻度の高かった状態を表IVに記す。

＋：クラックからの剥離の進行がなく、ゴムの材料破壊となったもの

±：クラックからの剥離の進行が5 mm以下認められるが、界面剥離ではないもの

－：クラックからの剥離の進行が5 mm以上で、接着剤が界面剥離しているもの

産業上の利用可能性

本発明によれば、粘接着剤の高温時の動的接着性と熱可塑性エラストマー層の低温耐久性を改良した熱可塑性エラストマー組成物／粘接着剤／ジエン系ゴム組成物の積層体を得ることができるので、空気入りタイヤの空気透過防止層、特に低温下で使用されるオールシーズンタイヤやスタッドレスタイヤの空気透過防止層として有用である。

請 求 の 範 囲

1 熱可塑性樹脂を連続相とし、エラストマー成分を含む組成物を分散相として含む熱可塑性エラストマー組成物（A）及びジエン系ゴム組成物（C）を粘接着剤（B）で接着させた積層体において、それぞれの室温の50%モジュラス差を $(A) > (C) > (B)$ とし、かつそれぞれの0℃の貯蔵弾性率 E' の差を $(A) \geq (B) \geq (C)$ とした積層体。

2 前記熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリニトリル樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フッ素系樹脂及びイミド系樹脂の群から選ばれた少なくとも1種の樹脂である請求項1に記載の積層体。

3 前記エラストマー成分がジエン系ゴム及びその水添物、オレフィン系ゴム、含ハロゲン系ゴム、シリコンゴム、含イオウゴム、フッ素ゴム並びに熱可塑性エラストマーの群から選ばれた少なくとも1種のエラストマーである請求項1又は2に記載の積層体。

4 請求項1～3のいずれか1項に記載の積層体を空気透過防止層並びにタイゴム層及び／又はカーカス層として用いた空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C5/14(2006.01) i, B32B25/04(2006.01) i, C08J5/12(2006.01) i

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)

B60C5/14, B32B25/00-25/20, C08J5/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-103760 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 21 April, 2005 (21.04.05), Claims; Par. Nos. [0007] to [0025]; examples; tables 1 to 3 & WO 2005/030479 A1 & EP 1666242 A1 & CN 1856399 A	1-4
X	JP 11-240108 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims; Par. Nos. [0007] to [0025]; examples; table 1 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
13 December, 2006 (13.12.06)

Date of mailing of the international search report
26 December, 2006 (26.12.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320158

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-080644 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0011] to [0024]; examples; table 1 & EP 1145870 A1 & US 2001/0041762 A1	1-4
A	JP 2005-068173 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 17 March, 2005 (17.03.05), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 2005-212452 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 11 August, 2005 (11.08.05), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 8-216610 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), Full text & EP 0722850 A1 & US 6079465 A	1-4
P,A	JP 2006-167919 A (Bridgestone Corp.), 29 June, 2006 (29.06.06), Full text (Family: none)	1-4
E,A	WO 2006/121140 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 16 November, 2006 (16.11.06), Full text (Family: none)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320158

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1 - 4
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
See extra sheet

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320158

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet (2)

The inventions of claims 1-4 relate to "a laminate obtained by bonding (A) a thermoplastic elastomer composition to (C) a diene rubber composition with (B) a hardenable pressure-sensitive adhesive, wherein the 50% modulus differences of (A), (B) and (C) at room temperature satisfy the relationship: $(A) > (C) > (B)$ and the storage modulus (E') differences of (A), (B) and (C) at 0°C satisfy the relationship: $(A) \geq (B) \geq (C)$ ". As to the above "50% modulus differences" or "storage modulus (E') differences", however, difference between what and what the term "differences" means is unclear, namely, the definition of the differences is unclear.

Further, the relationship of 50% modulus differences of (A), (B), and (C) and the relationship of 50% modulus values thereof coexist in the description and the relationship of storage modulus (E') differences and the relationship of storage modulus (E') values also coexist therein. Thus, the disclosure of the description is not compatible with the disclosure of claims 1-4.

Therefore, search has been made only on laminates disclosed in Examples and Comparative Examples wherein the 50% modulus values and storage modulus (E') values of (A), (B) and (C) satisfy respectively the relationships of the above inequalities.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B60C5/14(2006.01)i, B32B25/04(2006.01)i, C08J5/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B60C5/14, B32B25/00-25/20, C08J5/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2005-103760 A（横浜ゴム株式会社）2005.04.21, 特許請求の範囲、【0007】－【0025】、実施例、表1－3 & WO 2005/030479 A1 & EP 1666242 A1 & CN 1856399 A	1-4
X	JP 11-240108 A（横浜ゴム株式会社）1999.09.07, 特許請求の範囲、【0007】－【0025】、実施例、表1 （ファミリーなし）	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 1 2 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 2 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

上坊寺 宏枝

4 F

9 8 3 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-080644 A (横浜ゴム株式会社) 2002. 03. 19, 特許請求の範囲、【0001】、【0011】－【0024】、実施例、 表1 & EP 1145870 A1 & US 2001/0041762 A1	1-4
A	JP 2005-068173 A (横浜ゴム株式会社) 2005. 03. 17, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2005-212452 A (横浜ゴム株式会社) 2005. 08. 11, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 8-216610 A (横浜ゴム株式会社) 1996. 08. 27, 文献全体 & EP 0722850 A1 & US 6079465 A	1-4
P, A	JP 2006-167919 A (株式会社ブリヂストン) 2006. 06. 29, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4
E, A	WO 2006/121140 A1 (横浜ゴム株式会社) 2006. 11. 16, 文献全体 (ファミリーなし)	1-4

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1 - 4 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
特別ページ参照
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

請求の範囲1－4に係る発明は、「熱可塑性エラストマー組成物（A）及びジエン系ゴム組成物（C）を粘接着剤（B）で接着させた積層体において、それぞれの室温の50%モジュラス差を $(A) > (C) > (B)$ とし、かつそれぞれの0℃の貯蔵弾性率 E' の差を $(A) \geq (B) \geq (C)$ とした積層体」についての発明であるが、上記「50%モジュラス差」、上記「貯蔵弾性率 E' の差」について、文言上何と何の差であるのか明らかでなく、その定義が不明である。

そして、明細書においては、（A）、（B）、（C）の50%モジュラス差、50%モジュラスの値の関係が混在して記載され、また、貯蔵弾性率 E' の差、貯蔵弾性率 E' の値の関係が混在して記載されており、請求項1－4の記載と整合しない。

よって、調査は、実施例、比較例について示されるように、（A）、（B）、（C）の50%モジュラスの値、貯蔵弾性率 E' の値が上記不等式の関係を満たすものについて行った。