

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6802781号

(P6802781)

(45) 発行日 令和2年12月23日(2020.12.23)

(24) 登録日 令和2年12月1日(2020.12.1)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B60C 5/14 (2006.01)</b>	B60C 5/14 A
<b>C08L 23/22 (2006.01)</b>	C08L 23/22
<b>C08K 3/04 (2006.01)</b>	C08K 3/04
<b>C08L 91/00 (2006.01)</b>	C08L 91/00

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-500057 (P2017-500057)	(73) 特許権者	514326694
(86) (22) 出願日	平成27年6月30日 (2015.6.30)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(65) 公表番号	特表2017-521309 (P2017-521309A)		スマン ミシュラン
(43) 公表日	平成29年8月3日 (2017.8.3)		フランス共和国 63000 クレルモン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/064850		フェラン プラス デ カルム ドゥシ
(87) 国際公開番号	W02016/001226		ヨー 23
(87) 国際公開日	平成28年1月7日 (2016.1.7)	(74) 代理人	100086771
審査請求日	平成30年5月9日 (2018.5.9)		弁理士 西島 孝喜
(31) 優先権主張番号	1456155	(74) 代理人	100088694
(32) 優先日	平成26年6月30日 (2014.6.30)		弁理士 弟子丸 健
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)	(74) 代理人	100094569
			弁理士 田中 伸一郎
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低含量のカーボンブラック及び他の追加の充填剤を含むブチルゴムをベースとするタイヤインナーライナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも50phrの1種以上のブチルゴム及びブチルゴム以外のジエンエラストマーを含むエラストマーマトリックス、

5～30phrのカーボンブラック、

0～6phrの可塑剤、並びに

少なくとも5phrの、カーボンブラック以外の補強充填剤、半補強充填剤及び不活性充填剤から選択される1種以上の追加の充填剤

を含むゴム組成物を含むタイヤインナーライナーであって、

前記ゴム組成物における補強充填剤と半補強充填剤の全含量が5～50phrの範囲内であり、

前記ゴム組成物における前記不活性充填剤の量が、1～60phrの範囲内であり、且つ

前記可塑剤は可塑化用オイル及び可塑化用樹脂から選択される、前記インナーライナー

。

【請求項 2】

前記組成物のブチルゴムの含量が、70～100phr、好ましくは90～100phrの範囲内である、請求項1に記載のインナーライナー。

【請求項 3】

前記ゴム組成物におけるカーボンブラックの含量が、15～30phr、好ましくは20～30phrの範囲内である、請求項1又は2に記載のインナーライナー。

10

20

## 【請求項 4】

前記ゴム組成物における半補強充填剤の含量が、0～35phr未満、好ましくは1～35phr未満、より好ましくは1～20phrの範囲内である、請求項1～3のいずれか1項に記載のインナーライナー。

## 【請求項 5】

前記半補強充填剤が黒鉛である、請求項4に記載のインナーライナー。

## 【請求項 6】

前記黒鉛がラメラ構造である、請求項5に記載のインナーライナー。

## 【請求項 7】

前記ゴム組成物における不活性充填剤の含量が1～45phrの範囲内である、請求項1～6のいずれか1項に記載のインナーライナー。

10

## 【請求項 8】

前記ブチルゴム以外のジエンエラストマーがイソプレンエラストマーである、請求項1～7のいずれか1項に記載のインナーライナー。

## 【請求項 9】

前記ブチルゴムがプロモブチルゴムである、請求項1～8のいずれか1項に記載のインナーライナー。

## 【請求項 10】

請求項1～9のいずれか1項に記載のインナーライナーを含むタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ブチルゴムをベースとするエラストマーマトリックスを含み、低含量のカーボンブラック、更には低全含量の補強充填剤と半（semi-）補強充填剤を含むゴム組成物を有するタイヤインナーライナーに関する。

本発明は、また、そのようなライナーを含むタイヤに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

チューブレスタイヤは、タイヤの空気が抜けないように、また、酸化しやすい金属コードを含む層等の内側の酸化しやすい部位に酸素や水が入り込まないようにするために、タイヤ内面の空気透過性を低くしている。こうした保護により、タイヤの耐久性を向上させることができる。現在のところ、ブチルゴムをベースにしたエラストマー組成物からなるインナーライナーで、タイヤ内面を保護している。実際のところ、ブチルゴムの空気不透過性の性能から考えると、その最小の厚みもばかにならない厚み（ミリメートル単位）となり、ある程度の重さにもなり、それは最適でない。

30

従って、その不透過性を改善するためにインナーライナーゴム組成物に補強充填剤、例えばカーボンブラックを添加することが必要である。しかしながら、多量では、これらの補強充填剤は硬化後の状態で組成物のある種の特性に有害である：機械的特性の劣化、なかでも曲げ強さの低下、更に、転がり耐性（rolling resistance）特性の劣化。

実際のところ、燃料の節約と環境保全の必要が優先されるようになってきていることから、空気不透過であり、かつ、質量及びヒステリシスができるだけ低いことでタイヤの転がり耐性の改善されたインナーライナーの製造が望まれている。

40

オイル系可塑剤を導入すれば、上で述べた機械特性の問題は解決できるが、不透過性には非常に不利である。

それ故、これらのインナーライナーに不可欠なその他の性能に影響を及ぼすことなく（不透過性及び耐久性）インナーライナーのヒステリシス及び質量を低減させることが絶えず求められている。

## 【0003】

このような問題を解決するために様々な策が講じられてきた。なかでも、補強充填剤に添加する別のタイプの充填剤で、スメクタイトという名前で周知の、特に有機物親和性の

50

あるスメクタイト類を使用することで解決されてきた。この有機物親和性のあるスメクタイト類は、材料への分散が充分であれば、材料の不透過性は向上する。エラストマーと上記充填剤とは熱力学的相溶性が低いため、こうした分散を得ることは困難である場合が多い。出願人による文献WO 2006/047509には、ブチルゴムをベースとし、かつ、カーボンブラックを含む組成物が、エラストマーマトリックスに分散させた気体透過性を低下させる有機物親和性のあるスメクタイト類からなる非補強充填剤、更に、特に50より高いガラス転移温度T<sub>g</sub>を有するテルペン樹脂からなる特定の可塑剤を含むタイヤインナーライナーのための組成物が記載されている。この組成物は、これらの有機物親和性のあるスメクタイト類及びこの高いT<sub>g</sub>樹脂の組み合わせた作用によって、それをタイヤインナーライナーとして使用するのに許容できるようにする機械的特性及び不透過性特性を効果的に示す。

10

他の解決策は、組成物の不透過性を改善するために黒鉛のような層状充填剤を使用することにある。しかしながら、黒鉛の存在によって混合物加工性問題が生じ得る。従って、出願WO 2008/145314には、特性間の妥協も良好であるインナーライナーを得ることを可能にする、少なくとも1種のブチルゴム、補強充填剤、黒鉛及び炭化水素ベース可塑化樹脂をベースとするタイヤインナーライナーのためのゴム組成物が記載されている。

更に、多量のカーボンブラックと関連して、上で述べた問題を防止するためにカーボンブラック含量を低下させることに決定した場合には、タイヤの耐久性に有害であることが予想される。

#### 【発明の概要】

#### 【0004】

20

しかし、出願人は、驚くべきことに当業者の知識に反して、特性と低含量カーボンブラックの間の妥協が良好なインナーライナーを得るための解決策があることを発見した。この解決策は、追加の充填剤を、ただし主にブチルゴムからなるエラストマーマトリックスにおける補強充填剤又は半補強充填剤の全含量を実質的に増加させずに添加することによって少量のカーボンブラックを有するインナーライナーを製造することにある。

実際に、そのような組成物がこの組成物をベースとするインナーライナーを有するタイヤの耐久性に有害であると当業者は予想する。

しかしながら、出願人は、これに反して、そのような組成物が良好な不透過性及び良好な耐久性を示すタイヤを得ることを可能にし、同時に低ヒステリシスを示すことを発見した。

30

#### 【0005】

本発明の主題は、従って、タイヤインナーライナーであって、

- 少なくとも50phrの1種以上のブチルゴムを含むエラストマーマトリックス、
- 5～35phrのカーボンブラック、
- 0～10phr未満の可塑剤、
- 少なくとも5phrの、カーボンブラック以外の補強充填剤、半補強充填剤及び不活性

充填剤から選択される1種以上の追加の充填剤

を含むゴム組成物を有し、

ゴム組成物における補強充填剤と半補強充填剤の全含量が5～50phrに変動する、前記インナーライナーである。

40

本発明のそのようなインナーライナーは、より多くのカーボンブラックを含有するインナーライナーより低いヒステリシスを有する。

更にまた、それは、インナーライナーに必要とされる要求、即ち、良好な透過性を満たしている。

最後に、本発明のインナーライナーから製造されるタイヤは、良好な耐久性を有する。

本発明の更なる主題は、上で定義したインナーライナーを含むタイヤである。

本発明及びその利点は、以下の説明及び例示的实施態様に照らして容易に理解されるであろう。

#### 【0006】

本説明においては、特に明確に断らない限り、パーセント(%)は全て質量%で示す。

50

更にまた、「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よりも大きくbよりも小さい値の範囲を示し（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間隔は、いずれも、aからbまでである値の範囲を意味する（即ち、厳格な限定値a及びbを含む）。

本出願において、「エラストマー100部当たりの部」又は「phr」という用語は、エラストマー100質量部、即ち、全質量のエラストマーの構成成分の質量部を意味するものである。従って、60phrの構成成分は、例えば、100gのエラストマー当たり60gのこの構成成分を意味する。

本出願において通例であるように、「エラストマー」及び「ゴム」という用語は、同じ意味であり、本文において区別なく使用される。

10

従って、本発明の第1の主題は、タイヤインナーライナーであって、

- 少なくとも50phrの1種以上のブチルゴムを含むエラストマーマトリックス、
- 5 ~ 35phrのカーボンブラック、
- 0 ~ 10phr未満の可塑剤、
- 少なくとも5phrの、カーボンブラック以外の補強充填剤、半補強充填剤及び不活性充填剤から選択される1種以上の追加の充填剤

を含むゴム組成物を有し、

ゴム組成物における補強充填剤と半補強充填剤の全含量が5 ~ 50phrに変動する、前記インナーライナーである。

【0007】

20

本発明の目的では、「エラストマーマトリックス」という用語は、ゴム組成物のエラストマー（又はゴム）の全部を意味するものである。従って、エラストマーマトリックスは、特に、単一のエラストマーによって構成されてよいが、2種以上のエラストマーのブレンドによって構成されてもよい。

本発明の目的では、「ブチルゴム」という用語は、イソブチレンホモポリマー又はイソブチレン/イソプレンコポリマー、更に、これらのイソブチレンホモポリマー及びイソブチレン/イソプレンコポリマーのハロゲン化誘導体、特に一般的には臭素化又は塩素化誘導体を意味するものである。

特に好ましくは、本発明のインナーライナーに使用し得るブチルゴムは、イソブチレンゴム、イソブチレン/イソプレンコポリマー（IIR）、プロモブチルゴム、例えばプロモイソブチレン/イソプレンコポリマー（BIIR）及びクロロブチルゴム、例えばクロロイソブチレン/イソプレンコポリマー（CIIR）から選択される。

30

先の定義を拡大するならば、名称「ブチルゴム」には、イソブチレンとスチレン誘導体のコポリマー、例えば臭素化イソブチレン/メチルスチレンコポリマー（BIMS）も含まれ、その中には特にExxonによって販売されているExxproと呼ばれるエラストマーも包含される。

【0008】

本発明のインナーライナーに使用し得るブチルゴムは少なくとも50phrを表し、即ち、エラストマーマトリックスの全質量の少なくとも50質量%を表す。

ブチルゴムに加えて他のエラストマーがエラストマーマトリックス中に存在するので、特に前述のブチルエラストマー以外のジエンエラストマーを挙げることができる。

40

用語「ジエン」エラストマー又はゴムとは、ジエンモノマー（2個の共役又は非共役炭素-炭素二重結合を担持するモノマー）から少なくとも部分的（即ち；ホモポリマー又はコポリマー）に生じる1種以上のエラストマーを意味すると通常は解されるべきである。

これらのジエンエラストマーは、2つのカテゴリー：「本質的に不飽和」又は「本質的に飽和」に分類することができる。

「本質的に不飽和である」とは、一般に、少なくとも一部分が共役ジエンモノマーから生じるジエンエラストマーで、ジエン由来の単位（共役ジエン）の含量が15%（mol%）を超えるジエンエラストマーを意味するものと解される。「本質的に不飽和である」ジエンエラストマーのカテゴリーにおいては、「非常に不飽和である」ジエンエラストマーと

50

は、ジエン由来の単位（共役ジエン）の含量が50%を超えるジエンエラストマーを特に意味するものと解される。

【0009】

従って、ジエンエラストマー、例えばEPDM型のジエンと -オレフィンのコポリマーは、「本質的に飽和である」ジエンエラストマー（低含量又は非常に低い含量、常に15%未満のジエン由来の単位）として記載されることになる。

このような定義が与えられると、上記カテゴリーのものであればなんでも、本発明によるインナーライナーのエラストマーマトリックスに使用し得る「ジエンエラストマー」という用語は、更に詳細には、以下を意味するものである：

(a) - 炭素原子4～12個を有する共役ジエンモノマーの重合により得られたホモポリマー；

(b) - 1種以上の共役ジエン同士の共重合、又は、炭素原子8～20個を有する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た共重合体；

(c) - エチレンと炭素原子3～6個の -オレフィンと炭素原子6～12個の非共役ジエンモノマーとの共重合によって得られた三元共重合体で、例えば、エチレンとプロピレンと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又はジシクロペンタジエンから得られたエラストマー。

【0010】

共役ジエンとして下記が特に適している：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-ブタジエン又は2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエン等の2,3-ジ(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>アルキル)-1,3-ブタジエン、アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン又は2,4-ヘキサジエン。ビニル芳香族化合物としては、スチレン、オルト-、メタ-、パラ-メチルスチレン、「ビニルトルエン」混合物商品、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、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタレンが使用に適している。

前述のジエンコポリマー（カテゴリー(b)）は、99質量%と20質量%の間のジエン単位と1質量%と80質量%の間のビニル芳香族単位とを含むことができる。使用する重合条件によって、特に調節剤及び/又はランダム化剤の有無、使用する調節剤及び/又はランダム化剤の量次第であるが、エラストマーが微細構造を有することがある。例えば、エラストマーは、ブロック、ランダム、逐次又はミクロ逐次的（microsequential）エラストマーとなり、分散液又は溶液中で調製できる；これらは、カップリング剤及び/又は星型分岐（star-branching）剤又は官能基化剤を用いて、カップリング及び/又は星型分岐又は官能化が可能である。

【0011】

下記が使用に適している：ポリブタジエン類で、特に1,2-単位の含量（mol%）が4%と80%の間、又は、シス-1,4-単位の含量（mol%）が80%より多いポリブタジエン、ポリイソプレン類、ブタジエン/スチレン共重合体で、特に1,2-スチレン含量が5質量%と50質量%の間、更に詳細には20%と40%の間で、ブタジエン部分の1,2-結合の含量（mol%）が4%と65%の間で、トランス-1,4-結合の含量（mol%）が20%と80%の間のブタジエン/スチレン共重合体、ブタジエン/イソプレン共重合体で、特に1,2-イソプレン含量が5質量%と90質量%の間でガラス転移温度（T<sub>g</sub>、ASTM D3418に準じて測定）が-40～-80のブタジエン/イソプレン共重合体、又はイソプレン/スチレン共重合体で、特に1,2-スチレン含量が5質量%と50質量%の間でT<sub>g</sub>が-25と-50の間のイソプレン/スチレン共重合体である。ブタジエン/スチレン/イソプレン共重合体の場合、スチレン含量が5質量%と50質量%の間、より詳細には10%と40%の間で、イソプレン含量が15質量%と60質量%の間、より詳細には20%と50%の間、ブタジエン含量が5質量%と50質量%の間、より詳細には20%と40%の間、ブタジエン部分の1,2-単位の含量（mol%）が4%と85%の間、ブタジエン部分のトランス-1,4-単位の含量（mol%）が6%と80%の間、イソプレン部分の1,2-単位と3,4-単位の合計の含量（mol%）が5%と70%の間、イソプレン部分

のトランス-1,4-単位の含量 (mol %) が10%と50%の間、より一般的にはT g が-20 と-70 の間のブタジエン/スチレン/イソプレン共重合体が使用に特に適している。

【0012】

ブチルゴムに加えてエラストマーマトリックス中に存在する他のエラストマーとして、前述のブチルエラストマー以外のイソプレンエラストマーも挙げることができる。

「イソプレンエラストマー」という用語は、公知であるが、イソプレンホモポリマー又はイソプレン共重合体を意味し、言い換えるならば、天然ゴム (NR)、合成ポリイソプレン (IR)、様々なイソプレン共重合体及びこれらのエラストマーの混合物からなる群から選択されるジエンエラストマーを意味するものである。イソプレン共重合体の中では、特に、イソプレン/スチレン (SIR)、イソプレン/ブタジエン (BIR) 又はイソプレン/ブタジエン/スチレン (SBIR) 共重合体が挙げられる。このイソプレンエラストマーは、天然ゴム又は合成シス-1,4-ポリイソプレンが好ましい；合成ポリイソプレンのなかでは、シス-1,4-結合の含量 (mol %) が90%より多く、更に好ましくは98%より多いポリイソプレンの使用が好適である。

好ましくは、本発明において、ブチルゴムは、含量が70~100phrに変動し、好ましく90~100phrに変動する。

本発明の第1の特定の実施形態において、エラストマーマトリックスは、数種のブチルゴムのブレンドを含む。

本発明の第2の特定の実施形態において、エラストマーマトリックスは、1種以上のブチルゴムからなる。

この第2の特定の実施形態において、ブチルゴム単独又は数種のブチルゴムのブレンドの含量が100phrであると解されることは当然である。

【0013】

補強充填剤と半補強充填剤の合計が低レベルの場合、特に補強充填剤が非常に低レベルの場合には、当業者は、硬化後の状態において満足な加工性を得るためにどのようにブチルの分子量を調整するかを知っている。

前に示したように、本発明のインナーライナーに使用し得るゴム組成物における補強充填剤と半補強充填剤の全含量は5~50phrに変動する。

本発明の目的では、「補強充填剤」という用語は、タイヤの製造のために使用し得るゴム組成物を補強する能力として公知の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、或は、無機補強充填剤を意味するものである。

従って、本発明において、本発明のインナーライナーに使用し得るゴム組成物は、5~35phrのカーボンブラックを含む。

従来のタイヤに使用される全てのカーボンブラック類、特に、HAF、ISAF又はSAFタイプのブラック類 (「タイヤグレード」ブラック類) が、カーボンブラックとして適している。更に詳細には、これらのなかでは、例えばN115、N134、N234、N326、N330、N339、N347又はN375ブラック類等の100、200又は300シリーズ (ASTMグレード) の補強用カーボンブラック類、或は、目的とする用途によっては、更に上のシリーズ (higher series) のブラック類 (例えば、N660、N683又はN772)、N990さえも挙げることができる。

言うまでもなく、1種だけのカーボンブラック又は異なるASTMグレードの数種のカーボンブラックのブレンドを使用することが可能である。

好ましくは、本発明において、ゴム組成物中のカーボンブラックの含量は、15~30phrに変動し、好ましくは20~30phrに変動する。

前に示したように、本発明のインナーライナーに使用し得るゴム組成物は、カーボンブラック以外の補強充填剤、半補強充填剤及び不活性充填剤から選択される少なくとも5phrの1種以上の追加の充填剤を含む。

【0014】

従って、本発明に使用し得るゴム組成物は、また、1種以上の補強無機充填剤を含むことができる。

本特許出願において、「無機補強充填剤」という用語は、定義により、その色及び起源

10

20

30

40

50

(天然又は合成)の如何に拘わらず、いずれの無機又は鉱物充填剤を意味するもので、カーボンブラックに対して「白色充填剤」、「透明充填剤」又は「非黒色充填剤」としても公知であり、中間カップリング剤以外の手段によることなく、それ自体単独でタイヤ製造用のゴム組成物を補強することができる充填剤であり、換言すれば、補強という役割において、従来のタイヤグレードのカーボンブラックの代わりが可能な無機又は鉱物充填剤を意味するものと解すべきである；このような充填剤は、公知のごとく、その表面にヒドロキシル(-OH)基が存在することを一般的な特徴とする。

使用の際の無機補強充填剤の物理的形狀は重要ではなく、粉末、マイクロビーズ、顆粒、ビーズ又は他の高密度の(densified)いずれの形狀でもよい。当然のことながら、無機補強充填剤は、異なる無機補強充填剤の混合物、特に、以下に説明するような高分散性シリカ質及び/又はアルミナ系充填剤の混合物も意味すると解される。

シリカ系鉱物充填剤、特にシリカ( $\text{SiO}_2$ )、又は、アルミナ系鉱物充填剤、特にアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )は、無機補強充填剤としてとりわけ好適である。使用するシリカは、当業者に公知のいずれの補強用シリカであってもよく、特に、BET比表面積とCTAB比表面積が共に $450\text{m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ を示す沈降シリカ又は焼成シリカであればよい。

高分散性沈降シリカ(「HDS」として知られている)としては、例えばDegussa社製のUltrasil 7000及びUltrasil 7005、Rhodia社製のZeosil 1165MP、1135MP及び1115MP、PPG社製のHi-Sil EZ150G、Huber社製のZeopol 8715、8745及び8755、或は、特許出願WO 03/168 37に記載されているような高比表面積のシリカ類が挙げられる。

#### 【0015】

最後に、このセクションに記載の無機補強充填剤に同等の充填剤として、別の特性、とりわけ有機特性を有する補強充填剤が使用できることは当業者には理解できよう。ただし、その補強充填剤は、シリカのような無機層で被覆されているか、ヒドロキシル部位のような官能部位を表面に有し、その表面が、充填剤とエラストマーとを結合させるためにカップリング剤の使用が必要であることを前提とする。

「カップリング剤」という用語が、公知のごとく、無機充填剤とエラストマーとの物理的及び/又は化学性質が十分な結合を確立することのできる物質を意味するものであることがここで思い出される。

そのようなカップリング剤は、特にシリカ/エラストマーカップリング剤において、非常に多くの文献に記載されており、アルコキシ官能を担持する二官能性オルガノシラン(即ち、定義により「アルコキシシラン」)及びエラストマーと反応することのできる官能、例えば多硫化物官能である。

#### 【0016】

前に示したように、本発明に従って使用し得るゴム組成物において存在する追加の充填剤は半補強充填剤から選択されてよい。

半補強充填剤は、それ自体ではタイヤの製造を目的とするゴム組成物を補強する能力がない、言い換えれば、その補強という役割において、従来のタイヤ-グレードカーボンブラックを置き換えることに適していない、しかし、これらが混入されるゴム組成物の引張弾性率の上昇を可能にし、それがこれらを「半補強性」とであると呼ぶ理由である。

好ましくは、本発明に従って使用し得るゴム組成物における半補強充填剤の含量は、 $0\sim 35\text{phr}$ 未満、好ましくは $1\sim 35\text{phr}$ 未満、より好ましくは $1\sim 20\text{phr}$ に変動する。

本発明の目的のために存在してもよい半補強充填剤として、特に黒鉛を挙げることができる。

「黒鉛」という用語は、通常、炭素原子のコンパクトでない六角シート構造体：グラフェンを意味するものである。黒鉛は六方晶系で、A B A B型の重なりで、平面Bは平面Aに対して並進運動する；それは、結晶性基：P63/mmc空間群に属する。

#### 【0017】

黒鉛は、カーボンブラック又はシリカに反して、補強充填剤とはみなされないが、黒鉛を混入したゴム組成物の引張弾性率を上昇させることができるならば、黒鉛を半補強充填剤とみなすことができる。

このような定義が与えられると、本発明に従って使用することのできる黒鉛は、より詳細には、以下のものであると解される。

- (a) 変性作用を受けた岩石と混在する天然黒鉛で、黒鉛の層と混在する不純物を分離して粉碎したもの；

- (b) 熱膨張性天然黒鉛、即ち液体状態の化合物、例えば酸がグラフェン層間に侵入したもの；

- (c) 膨張天然黒鉛、2つの工程：液体状態の化合物、例えば酸を天然黒鉛のグラフェン層間に侵入させる化学処理と、高温膨張で作製される；

- (d) 石油コークスの黒鉛化で得られた合成黒鉛。

本発明によって使用し得る組成物は1種の黒鉛のみ、又は数種の黒鉛の混合物を含んでもよい；即ち、天然黒鉛及び/又は膨張黒鉛及び/又は合成黒鉛の混合物を有することが可能である。

前記で定義した黒鉛は、形態学上、ラメラ又は非ラメラ構造で提供することができる。

好ましくは、本発明によって使用し得る黒鉛は、ラメラ構造である。

前に示したように、追加の充填剤は不活性充填剤から選択することもできる。

#### 【0018】

好ましくは、本発明によって使用し得るゴム組成物における不活性充填剤の含量は、0～70phr未満に変動する。

特に好ましくは、本発明によって使用し得るゴム組成物における不活性充填剤の含量は、1～60phr、好ましくは1～45phrに変動する。

本発明によって使用し得るゴム組成物における不活性充填剤の含量は、1～60phr、好ましくは1～45phrに変動する場合には、本発明の1つの特定の実施形態において、本発明によって使用し得るゴム組成物におけるカーボンブラックの含量は、5～15phrに変動する。

本発明によって使用し得る不活性充填剤は、チョーク、粘土、ペントナイト、タルク、カオリン、ガラスマイクロビーズ、ガラスフレーク、及びこれらの化合物の混合物から選択することができる。

好ましくは、本発明によって使用し得る不活性充填剤は、チョークである。

チョークは、好ましくは微小粒子の形であり、その平均サイズ(質量単位)は1 $\mu$ mより大きい。sedigraphにより得られた測定であるチョーク微小粒子のメジアン径は、好ましくは0.5 $\mu$ mと200 $\mu$ mの間、より詳しくは0.5 $\mu$ mと30 $\mu$ mの間、さらにより好ましくは1 $\mu$ mと20 $\mu$ mの間である。

#### 【0019】

当業者に知られているチョークは、コーティング(例えばステアリン酸による)の有無にかかわらず天然炭酸カルシウム(チョーク)又は合成炭酸カルシウムである。

そのような好ましい市販のチョークの例として、例えば、Omya社によって名称「Omya BLS」として販売されているチョークを挙げることができる。

上で説明したように、本発明のインナーライナーに使用し得るゴム組成物における補強充填剤と半補強充填剤の全含量は、5～50phrに変動する。より詳しくは、これは、カーボンブラックと他の選択的補強充填剤、例えばシリカの含量と、種々の選択的半補強充填剤、例えば黒鉛の含量の合計が5phr以上であり50phr以下であることを意味する。

本発明において、有利には、カーボンブラックが唯一の補強充填剤又は主な補強充填剤を構成してもよい。

念のために、本発明において、インナーライナーに使用し得るゴム組成物は、0～10phr未満の可塑剤を含む。

#### 【0020】

当業者に公知であるように、「可塑剤」は、周囲温度(23 $^{\circ}$ C)で大気圧(1.013 $\times 10^5$ Pa)下に液体又は固体である化合物であり、それは意図するゴム組成物と相溶性、即ち使用する割合で混和性であり、実際のところ希釈剤として働く化合物を定義する。

好ましくは、本発明において、可塑剤は、可塑化用オイル及び可塑化樹脂から選択され

10

20

30

40

50



る。

定義により、可塑化用オイル（液体可塑剤としても知られる）は、周囲温度で大気圧下に液体である。

これ又はこれらの可塑化用オイルは、一般的には-20 未満（ASTM D3418に準じて測定したT<sub>g</sub>）、好ましくは-40 未満の低ガラス転移温度を有する。

ガラス転移温度は、ASTM D3418規格に準じてDSC（示差走査熱量測定）によって公知のように測定される。

本発明のインナーライナーに使用し得る可塑化用オイルとして、芳香族性又は非芳香族性であることにかかわらず、本発明に使用するエラストマーに対してその可塑化特性が知られている「エクステンダー」油を使用し得る。

#### 【0021】

液体ジエンポリマー、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（留出物芳香系抽出物）オイル、MES（中度抽出溶媒和物）オイル、TDAE（処理留出物芳香系抽出物）オイル、RAE（残留芳香族抽出物）オイル、TRAЕ（処理残留芳香族抽出物）オイル、SRAE（安全残留芳香族抽出物）オイル、ミネラルオイル、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及びこれらの化合物の混合物からなる群から選択される可塑化用オイルが特に使用に適している。

オレフィン又はジエンの重合から得られる液体ポリマー、例えば、ポリブチレン、ポリジエン、特にポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエンとイソプレンのコポリマー、ブタジエン又はイソプレンとスチレンのコポリマー、及びこれらの液体ポリマーの混合物からなる群から選択されるものも適している。そのような液体ポリマーの数平均モル質量は、好ましくは500g/mol～50 000g/mol、より好ましくは1000g/mol～10 000g/molに及ぶ範囲内にある。特に、一例として、SartomerからのRicon製品を挙げることができる。

分子量が200g/molと40 000g/molの間の官能基化又は非官能基化ポリイソブチレンオイルも使用に適している。

#### 【0022】

本発明の他の好ましい実施形態によれば、可塑化用オイルは、植物油（例えば、アマニ油、サフラワー油、ダイズ油、トウモロコシ油、綿実油、菜種油、ヒマシ油、キリ油、パイン油、ヒマワリ油、パーム油、オリーブ油、ヤシ油、落花生油、ブドウ種子油、及びこれらの油の混合物、特にヒマワリ油）である。

本発明の他の特定の実施形態によれば、可塑化用オイルは、エーテル、例えばポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールである。

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及びこれらの化合物の混合物によって構成される群から選択される可塑化用オイルも使用に適している。

念のために、可塑剤は、可塑化樹脂から選択することもできる。

可塑化用オイルと対照的に、「可塑化樹脂」という用語は、周囲温度（23 ）で大気圧（ $1.013 \times 10^5$  Pa）下に固体である化合物を意味するものである。

この又はこれらの可塑化樹脂は、一般的には20 より高い（T<sub>g</sub>はASTM D3418に準じて測定した）、好ましくは30 より高いガラス転移温度を有する。

好ましくは、本発明によって使用し得る可塑化樹脂は、炭化水素ベース可塑化樹脂である。

炭化水素ベース樹脂は、当業者に周知のポリマーであり、それが「可塑化用」として更に分類される場合、エラストマー組成物において本来混和性がある。

これらの炭化水素ベース可塑化樹脂は、一般に、ガラス転移温度が20 より高く、軟化点が170 未満である。

軟化点は、ASTM E-28規格に従って測定する。

#### 【0023】

炭化水素ベース可塑化樹脂は、例えば、R. Mildenberg, M. Zander & G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) によって「炭化水素樹脂」という題名の本に広く記載され、その第5章がその用途、特にタイヤゴム分野に充てられている（5.5.「ゴ

10

20

30

40

50

ムタイヤ及び機械部品」)。

炭化水素ベース可塑化樹脂は、脂肪族、ナフテン系又は芳香族であってもよく、或は、脂肪族/ナフテン系/芳香族タイプ、即ち、脂肪族及び/又はナフテン系及び/又は芳香族モノマーをベースにしているもよい。天然でも合成でもよく、石油系であってもなくてもよい(石油系の場合は、石油系樹脂の名称でも知られている)。炭化水素ベースのみ、即ち、炭素と水素原子のみで構成されたものが好ましい。

本発明によって使用し得るゴム組成物における可塑剤含量は、0~10phr未満に変動する。

好ましくは、ゴム組成物における可塑剤含量は、6phr以下である。

本発明のインナーライナーに使用し得るゴム組成物は、タイヤの製造を意図するエラストマー組成物において通常使用する一般的な添加剤のすべて又は一部、例えば保護剤、例えば化学抗オゾン剤、酸化防止剤、抗疲労剤、メチレン受容体(例えばフェノールノボラック樹脂)又はメチレン供与体(例えばHMT又はH3M)、硫黄若しくは硫黄供与体及び/又は過酸化物及び/又はビスマレイミドのいずれかをベースにした架橋系、架橋樹脂、加硫促進剤又は加硫活性剤も含むことができる。

#### 【0024】

本発明のインナーライナーに使用し得るゴム組成物は、当業者には周知の連続した2つの調製段階を用いて、適切な混合器内で製造することができる：第1段階が、110 と140 の間の最高温度まで、好ましくは110 と135 の間の高温での熱化学的加工又は混練(「非生産的」工程)であり、次いで、第2段階が、典型的には110 より低い、例えば40 と100 の間の温度まで下げた温度での機械的加工(「生産的」工程)であり、最後に架橋系が混合される仕上げ工程である。

そのような組成物の製造方法は、例えば、以下の工程を含む：

- エラストマートリックスとカーボンブラック、追加の充填剤及びそれが存在する場合には可塑化系とを、110 と140 の間の最高温度(「非生産的である」と言われる段階)に達するまで熱機械的に混練する(例えば1回以上)工程；

- 混ぜ合わせた混合物を100 未満の温度まで冷却する工程；

- 引き続き、(「生産的」)第2工程中に、架橋系を混入する工程；

- 110 未満の最高温度まで全部の混合物を混練する工程。

一例として、非生産的段階を単一の熱化学的工程で行い、その第1の工程で必要とされる基本的構成成分(ブチルゴム、他の選択的エラストマー、選択的可塑化系、カーボンブラック及び追加の充填剤)を標準的な密閉式ミキサー等の適切な混合器に導入した後、第2工程において、例えば1~2分間混練した後、架橋系を除く他の選択的添加剤、充填剤を被覆する追加の物質又は追加の加工助剤を続けて導入する。この非生産的段階における全混練時間は好ましくは1分と15分の間である。

#### 【0025】

こうして得られた混合物を冷却した後、開放形ロール機等の外部ミキサー(external mixer)に架橋系を入れ、低温(例えば40 と100 の間)に保つ。その後、混ぜ合わせた混合物を数分間、例えば2分と15分の間混合する(生産的工程)。

架橋系それ自体は、好ましくは硫黄及び一次加硫促進剤、特にスルフェンアミドタイプの促進剤をベースとする。種々の公知の二次加硫促進剤又は加硫活性剤、例えば酸化亜鉛、ステアリン酸、グアニジン誘導體(特にジフェニルグアニジン)がこの加硫系に添加されることになり、第1の非生産的段階の間及び/又は生産的段階の間に混入される。硫黄含量は、好ましくは0.5phrと3.0phrの間であり、一次促進剤の含量は、好ましくは0.5phrと5.0phrの間である。

(一次又は二次)促進剤として、本発明のエラストマーの加硫の促進剤として働くことのできる化合物を硫黄、特に、チアゾールタイプの促進剤及びその誘導體、チウラム及びジチオカルバミン酸亜鉛のタイプの促進剤の存在下に使用することができる。これらの促進剤は、より好ましくは、2-メルカプトベンゾジアジルスルフィド(「MBTS」に省略する)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(「CBS」に省略する)、N,

10

20

30

40

50

N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(「DCBS」に省略する)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド「TBBS」に省略する)、N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(「TBSI」に省略する)、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛(「ZBEC」に省略する)及びこれらの化合物の混合物からなる群から選択する。

#### 【0026】

好ましくは、スルフェンアミドタイプの一次促進剤を使用する。

このようにして得られた最終組成物は、次に、例えば、インナーライナーの製造のために使用されるゴム異形エレメントを形成するために、例えばシート又はプラーク状に、特に実験室特性決定のためにカレンダー加工することができる。

インナーライナーは、任意のタイプのタイヤ製品において使用し得る。言及することができるそのようなタイヤ製品の例としては、ゴムボート、及びゲーム又はスポーツのために使用するボールが挙げられる。

結果として、本発明は、また、前に定義したようにインナーライナーを含むタイヤに関する。

一般に、本発明のタイヤは、自家用乗用車タイプの自動車、SUV(スポーツ用多目的車)、二輪車両(特にモーターバイク)、飛行機、更に、産業車両、例えばバン、重量積載物車両及び他の運送又はマテリアルハンドリング車両に備えることを意図する。

本発明及びその利点は、以下の例示的实施態様に照らしてより容易に解される。

#### 【0027】

実施例：

##### 1 測定法及び試験：

##### 1) 硬化後の特性：引張試験

これらの試験は、弾性応力及び破断点諸特性の測定を可能にする。

特に明記しない限り、これらの試験は、1988年9月のフランス規格NF T 46 002に従って実施する。破壊応力(MPa単位)及び破断点伸び(%単位)を23 において測定する。

#### 【0028】

##### 2) 硬化後の特性：動的特性

動的特性 $\tan(\ )_{\max}$ は、規格ASTM D 5992 96に従って粘度アナライザー(Metravib VA 4000)により測定する。単純交互正弦波せん断応力に、規格ASTM D 1349 99に従う10Hzの周波数において23 の温度で供した加硫組成物のサンプル(厚さ2mm及び79mm<sup>2</sup>の断面積を有する円筒状試験片)の応答を記録する。歪み振幅掃引を、0.1%から50%最大振幅まで(外方向サイクル)、次いで、50%から0.1%まで(戻りサイクル)で実施する。使用する結果は、損失係数 $\tan(\ )$ である。観察された $\tan(\ )_{\max}$ で表わす $\tan(\ )$ の最高値は、戻りサイクルにおいて示される。この値は、物質のヒステリシスと本例における転がり抵抗を表し： $\tan(\ )_{\max}$ が小さいほど、転がり抵抗が低くなる。

#### 【0029】

##### 3) 硬化後の特性：透過性

透過性の値は、Mocon Oxtran 2/60透過性「テスター」を使って40 で測定する。所定の厚さ(約0.8~1mm)を有するディスク状の硬化後の試料を装置に装着し、真空グリースで密閉構造にする。ディスクの片面は10psiの窒素下に保ち、反対側の面は10psiの酸素下に保つ。「Coullox」酸素検出器を使用して、窒素下に保った面上で酸素濃度の上昇をモニタする。酸素透過性を求めるために使用される、ある一定の値を得ることを可能にする窒素下に保たれた面上での酸素濃度を記録する。

対照の酸素透過性を任意値100とし、100未満の結果は酸素透過性の低下、従って、良好な不透過性を示す。

#### 【0030】

##### 4) タイヤによる試験

##### 4.1) 転がり抵抗

ISO 7-67(1992)法に従って、フライホイールについて転がり抵抗を測定する。表3にお

10

20

30

40

50

いて、示される転がり抵抗は、参照タイヤの転がり抵抗と本発明のタイヤの転がり抵抗の間の差に対応する。

#### 4.2) 耐久性

圧力、荷重及び速度の様々な所定のサイクルに従って、自動回転機械により非常に厳しい条件下で非常に長期間の転がり耐久性（40 000 km）を試験し、その後、各タイヤの一般状態を観察する。

#### 4.3) 圧力損失

20 で4週間後のタイヤの圧力損失を評価するために測定試験を行った。

乗用車用タイプの本発明による空気タイヤ（サイズ205/55 R16）を製造し、その内部壁は変わらない所定の厚さの気密層で覆われている（製造ドラムの定位置に置いた後、タイヤの残りを製造する）。次にタイヤを加硫した。本発明によるこれらの空気タイヤを、ブチルゴムをベースとする、同じ厚さの通例の気密層を含む対照空気タイヤ（Michelin商標名Energy<sup>TM</sup> Saver）と比較した。20 で4週間後の圧力損失を測定することによって2つのタイプのタイヤの気密性を測定した。下記で示す結果をベース100で示す：100の任意値を対照の気密性能に対して示し、100より大きい結果が良好な気密性能、従って、4週間後の圧力損失の低下を示す。

【0031】

#### II ゴム組成物の調製及び試験

下記の試験を以下のようにして実施する：ブチルゴム、存在する場合のエラストマー、充填剤及びゴム組成物中に存在する場合には可塑剤、更に、加硫系を除く他の種々の成分を、連続して密閉式ミキサー（最終の充填の程度：約70容積％）に導入し、その初期容器温度は約60 である。次に熱機械的加工（非生産的段階）を一工程で実施し、それは全体でほぼ3～4分間、140 の最高「落下」温度に達する温度まで持続する。

このようにして得られた混合物を回収し、冷却し、その後、硫黄、スルフェンアミドタイプの促進剤及び加硫系の他の要素を30 でミキサー（ホモフィニッシャー）に混入し、すべてを適切な時間（例えば5分と12分の間）混合する（生産的段階）。

そのようにして得られた組成物を、その後、その物理的又は機械的性質の測定のために、ゴムのブランク（厚さ2～3mm）か又は薄シートの形に、カレンダー加工するか、又はタイヤインナーライナーの形に押出する。

【0032】

#### 実施例1：不活性充填剤及び可塑化用オイルを含むゴム組成物

下記の表Iは、比較組成物（T1）及び本発明によって使用し得る3種の組成物（C1～C3）の成分及び含量（phrで表される）を示すものである。

【0033】

【表1】

表I	T1	C1	C2	C3
ブチルゴム <sup>(1)</sup>	90	90	90	90
合成ポリイソブレン <sup>(2)</sup>	10	10	10	10
カーボンブラック <sup>(3)</sup>	50	25	25	5
天然黒鉛	—	—	15	—
天然チョーク	20	20	20	40
可塑剤 <sup>(4)</sup>	3	3	3	3
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
MBTS <sup>(5)</sup>	1.2	1.2	1.2	1.2
ZnO	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5

（1）エクソンケミカル社によって販売されている臭素化ポリイソブチレン

(2) 97%のシス-1,4構造を含有する合成ポリイソプレン、参照IR6596としてNizhnekamsk社によって販売されている

(3) N772

(4) TDAEオイル

(5) 2-メルカプトベンゾチアジルジスルフィド

#### 【0034】

組成物T1はタイヤインナーライナーに使用される従来の対照組成物であり、それは50phrのカーボンブラック及び20phrのチョークを含む。

組成物C1は、本発明に従っており、25phrのカーボンブラック及び20phrのチョークを含む。

組成物C2は、本発明に従っており、25phrのカーボンブラック、20phrのチョーク及び15phrの黒鉛を含む。

組成物C3は、本発明に従っており、5phrのカーボンブラック及び40phrのチョークを含む。

硬化後の組成物T1及びC1～C3の特性を下記表IIにまとめた。

#### 【0035】

【表2】

表II				
	T1	C1	C2	C3
破壊応力 (Mpa単位)	9.3	11.5	8.1	7.3
破断点伸び (%単位)	630	835	735	875
Tan( $\delta$ ) <sub>max</sub> (23℃で)	0.37	0.34	0.34	0.33
酸素 透過性	100	101	75	100

#### 【0036】

硬化後、本発明に従う組成物C1～C3に対する破断点伸び破壊応力の特性が対照組成物T1に全体として等価であることがわかる。

更にまた、本発明に従う組成物C1～C3は、対照組成物T1より低いヒステリシスを示す( $\tan(\delta)_{\max}$ )。

最後に、本発明に従う組成物C1及びC3は、対照組成物T1に等価である酸素透過性を示す。本発明に従う組成物C2が対照組成物T1よりも低い透過性(従って、良好な不透過性)を有することさえもわかる。

#### 【0037】

実施例2：不活性充填剤及び可塑化樹脂を含むゴム組成物

下記表IIIは、比較組成物(T2)及び本発明(C4)によって使用し得る組成物の成分及び含量(phrで表される)を示すものである。

#### 【0038】

【表 3】

表III		
	T2	C4
ブチルゴム <sup>(1)</sup>	100	100
カーボンブラック <sup>(2)</sup>	50	25
天然黒鉛	10	10
可塑剤 <sup>(3)</sup>	8	8
硫黄	1.5	1.5
MBTS <sup>(4)</sup>	1.2	1.2
ZnO	1.5	1.5
ステアリン酸	1.5	1.5

10

(1) エクソンケミカル社によって販売されている臭素化ポリイソブチレン

(2) N772

(3) 可塑化樹脂：名称THER 8644樹脂としてCray Valleyによって販売されているC5留分/C9留分樹脂(T<sub>g</sub> = 44 )

(4) 2-メルカプトベンゾチアジルジスルフィド

## 【0039】

組成物T2は、タイヤインナーライナーにおいて使用される従来の対照組成物であり、50 phrのカーボンブラック、10phrの黒鉛及び8phrの可塑化樹脂を含む。

組成物C4は、本発明に従っており、25phrのカーボンブラック、10phrの黒鉛及び8phrの可塑化樹脂を含む。

硬化後の組成物T2及びC4の特性を下記で表IVにまとめた。

## 【0040】

【表 4】

表IV		
	T2	C4
破壊応力 (Mpa単位)	9.4	9.2
破断点伸び (%単位)	725	840
Tan(δ) <sub>max</sub> (23℃で)	0.51	0.49
酸素 透過性	100	100

30

## 【0041】

硬化後、本発明に従う組成物C4の破断点伸び及び破壊応力の特性が対照組成物T2に全体として等価であることがわかる。

更にまた、本発明に従う組成物C4は、対照組成物T2より低いヒステリシスを示す(tan(δ)<sub>max</sub>)。

最後に、本発明に従う組成物C4は、対照組成物T2に等価である酸素透過性を示す。

## 【0042】

実施例3：不活性充填剤も可塑剤も含んでいないゴム組成物

下記表Vは、比較組成物(T3)及び本発明によって使用し得る組成物(C5)の成分及び含量(phrで表される)を示すものである。

## 【0043】

40

【表 5】

表V		
	T3	C5
ブチルゴム <sup>(1)</sup>	100	100
カーボンブラック <sup>(2)</sup>	50	25
天然黒鉛	10	10
硫黄	1.5	1.5
MBTS <sup>(3)</sup>	1.2	1.2
ZnO	1.5	1.5
ステアリン酸	1.5	1.5

10

(1) エクソンケミカル社によって販売されている臭素化ポリイソブチレン

(2) N772

(3) 2-メルカプトベンゾチアジルジスルフィド

## 【 0 0 4 4 】

組成物T3は、タイヤインナーライナーに使用し得る従来の対照組成物であり、50phrのカーボンブラック及び10phrの黒鉛を含む。

組成物C5は、本発明に従っており、25phrのカーボンブラック及び10phrの黒鉛を含む。

硬化後の組成物T3及びC5の特性を下記で表VIにまとめた。

20

## 【 0 0 4 5 】

【表 6】

表VI		
	T3	C5
破壊応力 (Mpa単位)	9.3	9.5
破断点伸び (%単位)	635	780
Tan(δ) <sub>max</sub> (23℃で)	0.40	0.37
酸素 透過性	100	101

30

## 【 0 0 4 6 】

硬化後、本発明に従う組成物C5の破断点伸びと破壊応力の特性が対照組成物T3に全体として等価であることがわかる。

更にまた、本発明に従う組成物C5は、対照組成物T3より低いヒステリシスを示す(tan(δ)<sub>max</sub>)。

最後に、本発明に従う組成物C5は、対照組成物T3に等価である酸素透過性を示す。

40

## 【 0 0 4 7 】

## III タイヤによる走行試験

下記表VIIは、比較組成物(T4)の成分及び含量(phrで表される)を示すものである。本発明によって使用し得る組成物C2の成分及び含量のまとめを表によって示す。

## 【 0 0 4 8 】

【表 7】

表VII		
	T4	C2
ブチルゴム <sup>(1)</sup>	90	90
合成ポリイソブレン <sup>(2)</sup>	10	10
カーボンブラック <sup>(3)</sup>	50	25
天然黒鉛	15	15
天然チョーク	20	20
可塑化用オイル <sup>(4)</sup>	3	3
可塑化樹脂 <sup>(5)</sup>	8	—
硫黄	1.5	1.5
MBTS <sup>(6)</sup>	1.2	1.2
ZnO	1.5	1.5
ステアリン酸	1.5	1.5

10

## 【 0 0 4 9 】

(1) エクソンケミカル社によって販売されている臭素化ポリイソブチレン

(2) 参照IR6596としてNizhnekamsk社によって販売されている、97%のシス-1,4構造を含有する合成ポリイソブレン

20

(3) N772

(4) TDAEオイル

(5) 可塑化樹脂：名称THER 8644樹脂としてCray Valley社によって販売されているC5留分/C9留分樹脂(T g = 44 )

(6) 2-メルカプトベンゾチアジルジスルフィド

## 【 0 0 5 0 】

上記組成物T4及びC2を、サイズ205/55 R16 (速度指数H) の、ラジアル-カーカス乗用車タイヤのインナーライナーとして試験した。これらを上で詳細に説明したように調製し、0.7mmの厚さのタイヤインナーライナーの形にカレンダー加工した。

転がり抵抗、耐久性及び圧力損失の試験を表VIIIに記録する。

30

## 【 0 0 5 1 】

【表 8】

表VIII		
	T4	C2
転がり抵抗	—	0.12kg/Tのゲイン
耐久性40 000 km	ok	ok
圧力損失	100	100

## 【 0 0 5 2 】

40

これらの結果は、同一の気密性では、インナーライナーとして本発明に従う組成物C2を有するタイヤが対照組成物T4に対応するタイヤと比較して転がり抵抗が改良されたことを示している。

その2種のタイヤに対する40 000kmの耐久性試験は、正であることがわかった。即ち、その2種のタイヤは、顕著な劣化を示すことなく40 000km間の走行ができる。

対応する組成物は対照組成物T4の1/2のカーボンブラックを含有することから、耐久性基準のこの妥当性がすべて本発明に従う組成物C2のインナーライナーを含むタイヤではいっそう注目に値することがわかる。

最後に、インナーライナーC2から形成されるタイヤの圧力損失がインナーライナーT4から形成されるタイヤの圧力損失に等価であることがわかる。

50



なお、本発明としては、以下の態様も好ましい。

- 〔 1 〕 - 少なくとも50phrの1種以上のブチルゴムを含むエラストマーマトリックス、  
- 5 ~ 35phrのカーボンブラック、  
- 0 ~ 10phr未満の可塑剤、  
- 少なくとも5 phrの、カーボンブラック以外の補強充填剤、半補強充填剤及び不活性  
充填剤から選択される1種以上の追加の充填剤  
を含むゴム組成物を含むタイヤインナーライナーであって、  
前記ゴム組成物における補強充填剤と半補強充填剤の全含量が5 ~ 50phrの範囲内であ  
る、前記インナーライナー。
- 〔 2 〕 前記ブチルゴムが、イソブチレンゴム、イソブチレン/イソブレンコポリマー、  
プロモブチルゴム及びクロロブチルゴムから選択される、〔 1 〕に記載のインナーライナ  
ー。
- 〔 3 〕 前記組成物のブチルゴムの含量が、70 ~ 100phr、好ましくは90 ~ 100phrの範囲内  
である、〔 1 〕又は〔 2 〕に記載のインナーライナー。
- 〔 4 〕 前記エラストマーマトリックスが複数のブチルゴムのブレンドを含む、〔 1 〕 ~  
〔 3 〕のいずれか1項に記載のインナーライナー。
- 〔 5 〕 前記エラストマーマトリックスが1種以上のブチルゴムからなる、〔 1 〕 ~ 〔 3  
〕のいずれか1項に記載のインナーライナー。
- 〔 6 〕 前記ゴム組成物におけるカーボンブラックの含量が、15 ~ 30phr、好ましくは20  
~ 30phrの範囲内である、〔 1 〕 ~ 〔 5 〕のいずれか1項に記載のインナーライナー。
- 〔 7 〕 前記ゴム組成物における半補強充填剤の含量が、0 ~ 35phr未満、好ましくは1  
~ 35phr未満、より好ましくは1 ~ 20phrの範囲内である、〔 1 〕 ~ 〔 6 〕のいずれか1項  
に記載のインナーライナー。
- 〔 8 〕 前記半補強充填剤が黒鉛である、〔 7 〕に記載のインナーライナー。
- 〔 9 〕 前記黒鉛がラメラ構造である、〔 8 〕に記載のインナーライナー。
- 〔 10 〕 前記ゴム組成物における不活性充填剤の含量が0 ~ 70phr未満の範囲内である  
、〔 1 〕 ~ 〔 9 〕のいずれか1項に記載のインナーライナー。
- 〔 11 〕 前記ゴム組成物における不活性充填剤の含量が1 ~ 60phr、好ましくは1 ~ 45p  
hrの範囲内である、〔 10 〕に記載のインナーライナー。
- 〔 12 〕 前記ゴム組成物におけるカーボンブラックの含量が5 ~ 15phrの範囲内である  
、〔 11 〕に記載のインナーライナー。
- 〔 13 〕 前記不活性充填剤がチョークである、〔 10 〕 ~ 〔 12 〕のいずれか1項に記  
載のインナーライナー。
- 〔 14 〕 前記可塑剤が、可塑化用オイル及び可塑化樹脂から選択される、〔 1 〕 ~ 〔 1  
3 〕のいずれか1項に記載のインナーライナー。
- 〔 15 〕 前記ゴム組成物における可塑剤の含量が6 phr以下である、〔 1 〕 ~ 〔 14 〕  
のいずれか1項に記載のインナーライナー。
- 〔 16 〕 〔 1 〕 ~ 〔 15 〕のいずれか1項に記載のインナーライナーを含むタイヤ。

10

20

30

---

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

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(74)代理人 100168631

弁理士 佐々木 康匡

(72)発明者 リウー アリーヌ

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 0 9 ラドゥー マニユファ  
クチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン ディージーピー / ピーアイ - エフ  
3 5

審査官 市村 脩平

(56)参考文献 特表 2 0 1 3 - 5 1 3 6 8 6 ( J P , A )

特表 2 0 1 5 - 5 0 1 3 5 9 ( J P , A )

特表 2 0 1 4 - 5 2 4 9 4 7 ( J P , A )

特開 2 0 0 2 - 0 8 8 2 0 6 ( J P , A )

特開 2 0 0 6 - 1 1 7 1 6 8 ( J P , A )

特開 2 0 1 3 - 1 0 7 9 5 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 9 - 1 3 8 1 4 8 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 3 / 0 6 0 8 5 8 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 6 0 C 1 / 0 0 - 1 9 / 1 2

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4