

(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2012-528911

(P2012-528911A)

(43) 公表日 平成24年11月15日(2012.11.15)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)	
<b>CO8L</b>	<b>53/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	53/00	4J002
<b>CO8K</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K	7/00	
<b>B60C</b>	<b>5/14</b>	<b>(2006.01)</b>	B60C	5/14	A
<b>B60C</b>	<b>5/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B60C	5/02	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2012-513602 (P2012-513602)  
 (86) (22) 出願日 平成22年6月1日 (2010.6.1)  
 (85) 翻訳文提出日 平成24年2月2日 (2012.2.2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/057659  
 (87) 国際公開番号 W02010/139700  
 (87) 国際公開日 平成22年12月9日 (2010.12.9)  
 (31) 優先権主張番号 0902651  
 (32) 優先日 平成21年6月2日 (2009.6.2)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 512068547  
 コンパニー ゼネラル デ エタブリッ  
 スマン ミシュラン  
 フランス国 63040 クレルモン フ  
 ェラン クール サブロン 12  
 (71) 出願人 508032479  
 ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー  
 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 プレイウ 10  
 (74) 代理人 100092093  
 弁理士 辻居 幸一  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 禎男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性コポリマーから製造したエラストマー組成物、そのような組成物から製造したガスバリアを備えたインフレータブル物品

(57) 【要約】

主要エラストマーとして、“ポリイソブチレン”ブロックと該“ポリイソブチレン”ブロックの少なくとも1末端における100以上のTgを有する特定構造の熱可塑性ブロックとを含む少なくとも1種の熱可塑性SIBSエラストマーを含むエラストマー組成物。本発明に従うエラストマー組成物は、インフレータブル物品における膨張ガスに対して不透過性のエラストマー層として使用し得る。このインフレータブル物品は、特に、自動車用の内部チューブまたは空気式タイヤである。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

主要エラストマーとして、下記を含む少なくとも 1 種のブロック熱可塑性エラストマーを含むことを特徴とするエラストマー組成物：

(1) 25000g/モル～350000g/モルの範囲の数平均分子量および -20 以下のガラス転移温度を有する“ポリイソブチレン”ブロック；

(2) 前記“ポリイソブチレン”ブロックの少なくとも 1 末端における、スチレンまたはインデンモノマー以外の少なくとも 1 種の重合モノマーから製造され、そのガラス転移温度が 100 以上である熱可塑性ブロック。

## 【請求項 2】

10

前記コポリマーが、線状トリブロック構造を有する、請求項 1 記載のエラストマー組成物。

## 【請求項 3】

前記コポリマーが、少なくとも 3 本のアームであって 12 本よりも多くないアームを有する星型構造を有し；前記“ポリイソブチレン”ブロックが、各々が熱可塑性ブロックによって終端する少なくとも 3 本で 12 本よりも多くはないアームを有する星型ブロックである、請求項 1 記載のエラストマー組成物。

## 【請求項 4】

前記コポリマーがデンドリマー構造を有し、前記“ポリイソブチレン”ブロックがデンドリマーであり、該デンドリマー“ポリイソブチレン”アームの各々が熱可塑性ブロックによって終端する、請求項 1 記載のエラストマー組成物。

20

## 【請求項 5】

前記“ポリイソブチレン”ブロックが、前記“ポリイソブチレン”ブロックの質量に対して 0.5 質量%～16 質量%の範囲の、ポリマー鎖中に挿入された 1 種以上の共役ジエン由来単位の含有量を有する、請求項 1～4 のいずれか 1 項記載のエラストマー組成物。

## 【請求項 6】

前記“ポリイソブチレン”ブロックが、ハロゲン化されている、請求項 5 記載のエラストマー組成物。

## 【請求項 7】

前記熱可塑性ブロックを構成する前記スチレンまたはインデンモノマー以外の重合モノマーが、アセナフチレン；イソブレン、アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸またはメタクリル酸エステル、アクリルアミド誘導体、メタクリルアミド誘導体、アクリロニトリル誘導体、およびメタクリロニトリル誘導体から選ばれる、請求項 1～6 のいずれか 1 項記載のエラストマー組成物。

30

## 【請求項 8】

前記熱可塑性ブロックを構成する前記スチレンまたはインデンモノマー以外のモノマーが、4～12 個の炭素原子を含有する共役ジエンモノマー、8～20 個の炭素原子を含有するビニル芳香族タイプのモノマー、およびインデンモノマーから選ばれるコモノマーと共重合している、請求項 1～7 のいずれか 1 項記載のエラストマー組成物。

## 【請求項 9】

40

前記コモノマーが、スチレンである、請求項 8 記載のエラストマー組成物。

## 【請求項 10】

前記組成物が、前記エラストマー用の増量剤オイルを含む、請求項 1～9 のいずれか 1 項記載のエラストマー組成物。

## 【請求項 11】

増量剤オイルの含有量が、5phr～100phr である、請求項 10 記載のエラストマー組成物。

## 【請求項 12】

前記組成物が、板状充填剤を含む、請求項 1～11 のいずれか 1 項記載の組成物。

## 【請求項 13】

50

膨張ガスに対して不透過性のエラストマー層を備えたインフレータブル物品であって、前記エラストマー層が、請求項 1 ~ 1 2 において定義したとおりのエラストマー組成物から形成されていることを特徴とするインフレータブル物品。

【請求項 1 4】

気密層が、0.05mmと10mmの間の厚さを有する、請求項 1 3 記載のインフレータブル物品。

【請求項 1 5】

前記気密層が、前記インフレータブル物品の内壁上に配置されている、請求項 1 4 記載のインフレータブル物品。

【請求項 1 6】

前記物品が、空気式タイヤである、請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか 1 項記載のインフレータブル物品。

【請求項 1 7】

前記インフレータブル物品が、内部チューブである、請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか 1 項記載のインフレータブル物品。

【請求項 1 8】

前記内部チューブが、空気式タイヤ内部チューブである、請求項 1 7 記載のインフレータブル物品。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 2 において定義したとおりの組成物から形成した気密エラストマー層を、製造中の前記インフレータブル物品中に組込むかまたは製造後の前記インフレータブル物品に加えることを特徴とする、インフレータブル物品を膨張ガスに対してシーリングする方法。

【請求項 2 0】

前記気密エラストマー層を、前記インフレータブル物品の内壁上に配置する、請求項 1 9 記載の方法。

【請求項 2 1】

前記物品が、空気式タイヤである、請求項 2 0 記載の方法。

【請求項 2 2】

最初の工程において、前記気密エラストマー層を、この層を空気式タイヤの残りの構造物で被覆する前に、構築用ドラム上に直接形成させる、請求項 2 1 記載の方法。

【請求項 2 3】

インフレータブル物品における膨張ガスに対して不透過性の層としての、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項において定義したとおりのエラストマー組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、“ポリイソブチレン”からなるエラストマーブロックと 1 個以上の熱可塑性ブロックとを含むブロックコポリマータイプの熱可塑性エラストマーを含むエラストマー組成物に関する。

さらに詳細には、本発明は、インフレータブル物品、即ち、定義によれば、空気または等価の膨張ガスによって膨張させたときのその作動形状を取る物品をシーリングするための気密層として使用することのできるこのタイプの組成物に関する。特に、これらのインフレータブル物品は、空気式タイヤである。

【背景技術】

【0002】

“チューブレス”タイプ(即ち、内部チューブを含まない)の通常空気式タイヤにおいては、その放射状内面は、空気式タイヤを膨張させそのタイヤを圧力下に保つために気密性(即ち、より一般的には、あらゆる膨張ガスに対して不透過性)である層を含む。そのシーリング特性は、比較的低い圧力低下を確保して、膨張したタイヤを、通常機能状態に

10

20

30

40

50

十分な時間、通常は数週間または数ヶ月間保つことを可能にしている。また、この層は、カーカス補強材をタイヤの内部空間から発する空気の拡散から保護する役割も有する。

【0003】

気密内部層または内部ライナーとしてのこの機能は、現在のところ、ブチルゴム(イソブチレンとイソプレンのコポリマー)をベースとする組成物によって満たされており、この組成物は、極めて長い間、その優れたシーリング特性について知られている。

しかしながら、ブチルエラストマーまたはゴムをベースとする組成物の周知の欠点は、ブチルゴムが大きなヒステリシス損失を有することであり、しかも、広い温度範囲に亘って、この欠点は、空気式タイヤの転がり抵抗性を悪化させる。

これらの内部シーリング層のヒステリシスを、従って、最終的には、自動車の燃費を低下させることは、最近の技術が直面する一般的な目的である。

【0004】

先特許出願 FR 08/57844号およびFR 08/57845号において、本出願人等は、SIBSタイプの新規な熱可塑性エラストマーを説明している。この新規なSIBSは、必要に応じて増量剤オイルで増量した組成物において使用したとき、この組成物において驚くべき且つ予期に反した動的特性を生じさせ、この組成物を、特に自動車タイヤ用の内部シーリング層を製造するのに特に適切なものとしている。有利なことに、このSIBSは、改良されたヒステリシス特性を有する内部シーリング層の製造を可能にすると同時に、これらの内部層に極めて良好なシーリング特性とこの層に隣接するゴム部品に対する接着能力とを付与している。

【0005】

改良されたヒステリシス特性に加え、内部シーリング層用の組成物の耐熱性の改良は、特に高温時の、極端な作動条件下でさえ、例えば、極めて高速におけるまたは周囲温度が高い環境における走行或いは温度が200 よりも高くなり得るタイヤのアニーリング中の組成物の良好な凝集力を確保する目的においては、研究の継続的な主軸である。

ブロック熱可塑性エラストマーの耐熱性は、その熱可塑性ブロックのガラス転移温度および/または融点の値の関数である。ある種の用途においては、ある種のSIBSの側鎖ブロックのガラス転移温度値は、不十分であり、これらのSIBSを特に極端な作動条件に供する内部シーリング層の製造において使用することを目論むのを不可能にしている。

【発明の概要】

【0006】

従って、本発明の目的は、熱可塑性エラストマー系組成物の熱挙動を改良すると同時に、タイヤにおいて使用するのに満足し得る良好なシーリング特性をさらにまたヒステリシス特性を保持することである。

【0007】

研究の継続中に、本発明者等は、ある種のブロック熱可塑性エラストマーをエラストマー組成物において使用することが、これらの組成物に、特に100 よりも高い或いは150 よりも高くさえある温度において良好な高温凝集力を付与することを見出した。さらに、これらの特定の熱可塑性エラストマーは、これらの熱可塑性エラストマーを含有する組成物に、タイヤにおいて、特に、タイヤの内部層として使用するのに満足し得る良好なシーリング特性およびヒステリシス特性も付与する。

【0008】

従って、第1の主題によれば、本発明は、特定の構造を有する少なくとも1種のブロック熱可塑性エラストマーを主要エラストマーとして含むエラストマー組成物に関する。

本発明のもう1つの主題は、空気のような膨張ガスに対して不透過性であるエラストマー層を備えたインフレイタブル物品であり、上記エラストマー層は、特定の構造を有する少なくとも1種のブロック熱可塑性エラストマーを主要エラストマーとして含む上記エラストマー組成物から形成されている。

ブチルゴムと比較して、また、まさにSIBSと同様に、特定の構造を有するこの熱可塑性エラストマーは、その熱可塑性故に、溶融形(液体)で加工し得る、従って、簡易化された

10

20

30

40

50

実施法の実現性を提供するという大きな利点を有する。

【0009】

本発明は、特に、空気式タイヤまたは内部チューブ、特に空気式タイヤ内部チューブのようなゴムのインフレイタブル物品に関する。

本発明は、さらに詳細には、乗用車タイプ自動車、SUV（スポーツ用多目的車）類、二輪車（特にオートバイ）および航空機；並びに、パン類、重量車両（即ち、地下鉄列車、バス、重量道路輸送車両（トラック、けん引車両、トレーラー）、農業用または土木工事車両のような道路外車両）、他の輸送または操作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空気式タイヤに関する。

【0010】

また、本発明は、上述したような気密エラストマー層を、製造中の上記インフレイタブル物品中に組込むかまたは製造後の上記インフレイタブル物品に加えることを特徴とする、インフレイタブル物品を膨張ガスに対してシーリングする方法にも関する。

また、本発明は、インフレイタブル物品における膨張ガスに対して不透過性の層としての、上述したようなエラストマー層の使用にも関する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明に従う空気式タイヤの半径断面を極めて略図的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本説明においては、特に明確に断らない限り、百分率(%)は、全て、質量パーセントとして示す。

以下の本発明の説明においては、用語“ブロック熱可塑性エラストマー”、“ブロック熱可塑性エラストマーコポリマー”および“ブロックコポリマー”は、等価であり、区別なく使用し得る。

さらにまた、“aとbの間”なる用語によって示される値の範囲は、いずれも、aよりも大きくからbよりも小さいまで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”なる用語によって示される値の範囲は、いずれも、aからbまで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）。

【0013】

即ち、本発明の第1の主題は、主要（質量による）エラストマーとして、特定の構造を有する少なくとも1種のブロック熱可塑性エラストマーを含むエラストマー組成物である。

特定の構造を有するこのブロック熱可塑性エラストマーは、主として重合イソブテンモノマーからなる少なくとも1個の“ポリイソブチレン”エラストマーブロックと、該エラストマーブロックの少なくとも1末端における、スチレンまたはインデンモノマー以外の少なくとも1種の重合モノマーから形成された熱可塑性ブロックとを含み、上記熱可塑性ブロックを構成する上記ポリマーのガラス転移温度( $T_g$ ; ASTM D3418に従って測定)が100

以上であるブロックコポリマーである。このブロック熱可塑性エラストマーコポリマーは、下記の構造的特徴を有する：

(1) 上記“ポリイソブチレン”ブロックは、25000g/モル~350000g/モルの範囲の数平均分子量(“ $M_n$ ”)および-20 以下のガラス転移温度(“ $T_g$ ”)を有する；

(2) 100 以上の上位ガラス転移温度(“ $T_g$ ”)を有し、スチレンまたはインデンモノマー以外の少なくとも1種の重合モノマーから形成されている上記熱可塑性ブロック(1個以上)。

【0014】

本発明の第1の変形によれば、上記ブロック熱可塑性エラストマーコポリマーは、線状ジブロック形にある。上記ブロックコポリマーは、その場合、“ポリイソブチレン”ブロックと熱可塑性ブロックからなる。

本発明の特に好ましい変形によれば、上記熱可塑性エラストマーブロックコポリマーは、線状トリブロック形にある。上記ブロックコポリマーは、その場合、中心の“ポリイソ

10

20

30

40

50

ブチレン”ブロックと、該“ポリイソブチレン”ブロックの2つの末端の各々における2つの末端熱可塑性ブロックとからなる。

【0015】

本発明のもう1つの変形によれば、上記熱可塑性エラストマーコブロックポリマーは、少なくとも3本のアームを有する星型形にある。上記ブロックコポリマーは、その場合、少なくとも3本のアームを有する星型“ポリイソブチレン”ブロックと、該“ポリイソブチレン”アームの各々の末端に位置する熱可塑性ブロックとからなる。“ポリイソブチレン”アーム数は、3~12本、好ましくは3~6本の範囲である。

【0016】

本発明のもう1つの変形によれば、上記熱可塑性エラストマーブロックコポリマーは、枝分れまたはデンドリマー形にある。上記ブロックコポリマーは、その場合、枝分れまたはデンドリマー“ポリイソブチレン”ブロックと、該デンドリマー“ポリイソブチレン”の各アームの末端に位置する熱可塑性ブロックとからなる。

10

【0017】

上記ブロックコポリマーの数平均分子量(Mnで示す)は、好ましくは30000g/モルと500000g/モルの間、より好ましくは40000g/モルと400000g/モルの間である。上記の最低値よりも低いと、TPEのエラストマー鎖間の凝集力が、特にTPEのあり得る希釈故に(増量剤オイルの存在において)、影響を受けるリスクにさらされる；さらにまた、加工温度の上昇は、機械的性質、特に、破壊点特性に、結果としての“高温”性能の低下によって影響を与えるリスクが存在する。さらにまた、過剰に高い分子量Mnは、気密層の可撓性に対して有害であり得る。従って、50000~300000g/モルの範囲内の値が、特に空気式タイヤ組成物における上記ブロックコポリマーの使用において、特に適していることが判明している。

20

【0018】

上記ブロックコポリマーの多分散性指数Ip(注:Ip = Mw/Mn; Mwは、質量平均分子量である)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。

【0019】

本発明によれば、上記ブロックコポリマーの“ポリイソブチレン”ブロックは、主として、イソブテン系単位からなる。用語“主として”とは、上記“ポリイソブチレン”ブロックの総質量に対するモノマーの最高質量含有量を、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%よりも多い質量含有量を意味する。

30

【0020】

本発明によれば、上記ブロックコポリマーの“ポリイソブチレン”ブロックは、25000g/モル~350000g/モル、好ましくは35000g/モル~250000g/モルの範囲の数平均分子量(“Mn”)を有して、TPEに、空気式タイヤ内部ゴムとしての用途にとって十分であり且つ適合性のある良好な弾力性と機械的強度を付与している。

また、本発明によれば、上記ブロックコポリマーの“ポリイソブチレン”ブロックは、-20以下の、より好ましくは-40よりも低いガラス転移温度(“Tg”)も有する。これらの最低値よりも高いTg値は、極めて低温での使用中の上記気密層の性能を低下させ得る；そのような使用においては、上記ブロックコポリマーのTgは、さらにより好ましくは、-50よりも低い。

40

【0021】

有利には、本発明によれば、上記ブロックコポリマーの“ポリイソブチレン”ブロックは、ポリマー鎖中に挿入した1種以上の共役ジエン含有物も含む。ジエン系単位の含有量は、上記ブロックコポリマーが有しなければならないシーリング特性によって決まる。好ましくは、上記ジエン系単位の含有量は、上記“ポリイソブチレン”ブロックの質量に対して0.5質量%~16質量%、より好ましくは1質量%~10質量%、さらにより好ましくは上記“ポリイソブチレン”ブロックの質量に対して2質量%~8質量%の範囲である。

【0022】

イソブチレンと共重合させて上記“ポリイソブチレン”ブロックを形成させることので

50

きる共役ジエンは、 $C_4 \sim C_{14}$ 共役ジエンである。好ましくは、これらの共役ジエンは、イソプレン、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および1 ビニル 1,3 シクロヘキサジエン、またはこ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、イソプレンまたはイソプレンを含有する混合物である。

10

## 【0023】

本発明の1つの有利な局面によれば、上記“ポリイソブチレン”ブロックは、ハロゲン化して、その鎖中にハロゲン原子を含み得る。このハロゲン化は、本発明に従うブロックコポリマーを含む組成物の架橋速度を上昇させることを可能にする。ハロゲン化は、上記“ポリイソブチレン”ブロックのポリマー鎖の共役ジエン系単位に対して臭素または塩素を、好ましくは臭素を使用して実施する。これらの単位の幾分かのみがハロゲンと反応する。反応性共役ジエンに由来する単位のこの部分は、にもかかわらず、ハロゲンと反応しなかった共役ジエン由来の単位の含有量が上記“ポリイソブチレン”ブロックの質量に対して少なくとも0.5質量%であるようであればならない。

20

## 【0024】

本発明によれば、上記熱可塑性ブロック(1個以上)は、は、100 以上のTgを有する。本発明の1つの好ましい局面によれば、上記熱可塑性ブロックのTgは、130 以上、さらにより好ましくは150 以上であり、或いは200 以上でさえある。

## 【0025】

上記ブロックコポリマーに対する熱可塑性ブロック(1個以上)の割合は、一方では、上記コポリマーが有しなければならない熱可塑性特性によって決定する。100 以上のTgを有する熱可塑性ブロックは、本発明に従うエラストマーの熱可塑性を保持するに十分な割合で存在しなければならない。上記ブロックコポリマー中の100 以上のTgを有する熱可塑性ブロックの最低含有量は、上記コポリマーの加工条件の関数として変動し得る。さらにまた、上記ブロックコポリマーがタイヤの構造中で変形するようになる能力も、100 以上のTg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。

30

## 【0026】

本説明においては、用語“100 以上のTgを有する熱可塑性ブロック”は、スチレンまたはインデンモノマー以外の少なくとも1種の重合モノマーをベースとするポリマーであって、そのガラス転移温度が100 よりも高く、また、このポリマーを含有する本発明に従うブロックコポリマーが、当業者によって合成し得、上記で定義した特徴を有する任意のポリマーを意味するものと理解すべきである。

40

## 【0027】

本説明においては、用語“スチレンモノマー”は、任意の非置換または置換スチレン系モノマーを意味するものと理解すべきである；挙げることのできる置換スチレンのうちには、例えば、メチルスチレン(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、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)、プロモスチレン(例えば、o プロモスチレン、m プロモスチレン、p プロモスチレン、2,4 ジプロモスチレン、2,6 ジプロモスチレンまたは2,4,6 トリプロモスチレン)、フルオロスチレン(例えば、o フル

50

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 ヒドロキシチレンがある。

【0028】

本説明においては、用語“インデンモノマー”は、任意の置換または非置換インデン系モノマーを意味するものと理解すべきである；挙げることのできる置換インデンのうちには、例えば、アルキルインデンおよびアリールインデンがある。

本説明においては、用語“スチレンまたはインデンモノマー以外の重合モノマー”は、当業者が既知の方法に従って重合し且つ本発明に従う“ポリイソブチレン”ブロックを含むブロックコポリマーの調製に至り得る、スチレンまたはインデンモノマー以外の任意のモノマーを意味するものと理解すべきである。

10

【0029】

例示であって非限定的な例としては、100 以上のTgを有する熱可塑性ブロックの調製において使用することのできる本発明に従うスチレンまたはインデンモノマー以外の重合モノマーは、下記の化合物およびこれら化合物の混合物から選択し得る：

・アセナフチレン。当業者であれば、例えば、Z. Fodor and J.P. Kennedy, Polymer Bulletin 1992 29(6) 697 705による論文を参照し得る；

・イソプレン。この場合、分子内過程に従う一定数のポリ(トランス 1,4 イソプレン)単位と環化単位の形成に至る。当業者であれば、例えば、文献 G. Kaszas, J.E. Puskas, P. Kennedy Applied Polymer Science (1990) 39(1) 119 144；および、J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991) 65 80を参照し得る。

20

【0030】

・アクリル酸エステル、アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸またはメタクリル酸エステル；アクリルアミド誘導体；メタクリルアミド誘導体；アクリロニトリル誘導体；メタクリロニトリル誘導体；およびこれらの混合物。さらに詳細には、アダマンチルアクリレート、アダマンチルクロトネート、アダマンチルソルベート、4 ビフェニルイルアクリレート、tert ブチルアクリレート、シアノメチルアクリレート、2 シアノエチルアクリレート、2 シアノブチルアクリレート、2 シアノヘキシルアクリレート、2 シアノヘプチルアクリレート、3,5 ジメチルアダマンチルアクリレート、3,5 ジメチルアダマンチルクロトネート、イソボルニルアクリレート、ペンタクロロベンジルアクリレート、ペンタフルオロベンジルアクリレート、ペンタクロロフェニルアクリレート、ペンタフルオロフェニルアクリレート、アダマンチルメタクリレート、4 tert ブチルシクロヘキシルメタクリレート、tert ブチルメタクリレート、4 tert ブチルフェニルメタクリレート、4 シアノフェニルメタクリレート、4 シアノメチルフェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、3,5 ジメチルアダマンチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、3,3 ジメチルブチルメタクリレート、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、トリメチルシリルメタクリレート、2,3 キシレニルメタクリレート、2,6 キシレニルメタクリレート、アクリルアミド、N sec ブチルアクリルアミド、N tert ブチルアクリルアミド、N,N ジイソプロピルアクリルアミド、N 1 メチルブチルアクリルアミド、N メチル N フェニルアクリルアミド、モルホリルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、N tert ブチルメタクリルアミド、4 ブトキシカルボニルフェニルメタクリルアミド、4 カルボキシフェニルメタクリルアミド、4 メトキシカルボニルフェニルメタクリルアミド、4 エトキシカルボニルフェニルメタクリルアミド、ブチルシアノアクリレート、メチルクロロアクリレート、エチルクロロアクリレート、イソプロピルクロロアクリレート、イソブチルクロロアクリレート、シクロヘキシルクロロアクリレート、メチルフルオロメタクリレート、メチルフェニルアクリレート、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル、並びにこれらの混合物を挙げる事ができる。

30

40

50

## 【0031】

本発明の1つの変形によれば、スチレンまたはインデンモノマー以外の重合モノマーは、少なくとも1種の他のモノマーと共重合させて、100以上のTgを有する熱可塑性ブロックを調製し得る。この局面によれば、上記熱可塑性ブロックの単位総数に対するスチレンまたはインデンモノマー以外の重合モノマーのモル画分は、100以上、好ましくは130以上、さらにより好ましくは150以上の、或いは200以上でさえもTgに達するのに十分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、0~90%、より好ましくは0~75%、さらにより好ましくは0~50%の範囲であり得る。

## 【0032】

例えば、スチレンまたはインデンモノマー以外の重合モノマーと共重合し得るこの他のモノマーは、ジエンモノマー、特に、4~14個の炭素原子を含有する共役ジエンモノマー；8~20個の炭素原子を含有するビニル芳香族タイプのモノマー；およびインデンモノマーから選ばれる。

10

## 【0033】

上記コモノマーは、4~12個の炭素原子を含有する共役ジエンモノマーである場合、有利には、0~25%の範囲にある上記熱可塑性ブロックの単位総数に対するモル画分を示す。本発明に従う熱可塑性ブロックにおいて使用し得る共役ジエンとしては、上述した共役ジエン類、即ち、イソプレン、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、2,5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、2,5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および1ビニル1,3シクロヘキサジエン、またはこれらの混合物が適している。

20

## 【0034】

上記コモノマーは、ビニル芳香族タイプである場合、有利には、0~90%の、好ましくは0~75%の範囲にある、さらにより好ましくは0~50%の範囲にある上記熱可塑性ブロックの単位総数に対する単位画分を示す。使用するのに特に適するビニル芳香族化合物としては、上記のスチレンモノマー類、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がある。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。

30

## 【0035】

例示であって非限定的な例としては、インデンとスチレン誘導体、特に、パラメチルスチレンまたはパラtertブチルスチレンとから調製した、100以上のTgを有する熱可塑性ブロックの調製において使用し得るコモノマーの混合物を挙げることができる。当業者であれば、文献J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager, Journal of Polymer Science part A: Polymer Chemistry 1992 30, 41、またはJ.P. Kennedy, S. Mi dha, Y. Tsungae, Macromolecules (1993) 26, 429を参照し得る。

40

## 【0036】

上記コモノマーは、インデンタイプである場合、有利には、0~90%の、好ましくは0~75%の範囲にある、さらにより好ましくは0~50%の範囲にある上記熱可塑性ブロックの単位総数に対する単位画分を示す。挙げることのできるインデンモノマーとしては、インデンおよびその誘導体、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フェニルインデンがある。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US 4 946 899号；並びに、文献J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (1992) 30, 41、およびJ.P. Kennedy, N. Meguriya, B. Keszler, Macromolecules (1991) 24(25), 6572 6

50

577を参照し得る。

【0037】

本発明のブロック熱可塑性エラストマーコポリマーは、それ自体既知であり、文献、特に、本説明の従来技術の提示において説明した文献に記載されている合成方法によって調製し得る。当業者であれば、如何にして適切な重合条件を選定し、また、種々の重合過程パラメーターを調整して、本発明のブロックコポリマーにおける特定の構造的特徴を達成するかは承知していることであろう。

【0038】

幾つかの合成方法を使用して本発明に従うコポリマーを調製し得る。

第1の方法は、重合すべきモノマーの当業者にとって既知の単官能性、二官能性または多官能性開始剤によるリビングカチオン重合による上記“ポリイソブチレン”ブロック合成の第1工程並びにその後の100以上のTgを有する熱可塑性ブロック(1個以上)の合成の第2工程および重合すべきモノマーの第1工程で得られたリビングポリイソブチレンへの付加からなる。従って、これらの2つの工程は、連続的であり、下記の逐次付加によって反映されている：

- ・上記“ポリイソブチレン”ブロックを調製するために重合すべきモノマーの付加；
- ・100以上のTgを有する熱可塑性ブロック(1個以上)を調製するために重合すべきモノマーの付加。

【0039】

各工程において、重合すべきモノマー(1種以上)は、以下で説明するような溶媒中の溶液の形で、以下で説明するようなルイス酸または塩基の存在または不存在下に添加し得或いはし得ない。

これらの工程の各々は、同じ反応器においてまたは2つの異なる重合反応器において実施し得る。好ましくは、これらの2つの工程は、1つの同じ反応器において実施する(“ワンポット合成”)。

【0040】

リビングカチオン重合は、通常、二官能性または多官能性開始剤および必要に応じての共開始剤(coinitiator)として作用するルイス酸によって実施してカルボカチオンを現場形成させる。通常、電子供与化合物を添加して重合にリビング性を持たせる。

例えば、本発明に従うコポリマーの調製において使用し得る二官能性または多官能性開始剤は、1,4-ビス(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン(またはジクミルメチルエーテル)、1,3,5-トリス(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン(またはトリクミルメチルエーテル)、1,4-ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン(またはジメチルクロリド)、1,3,5-トリス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン(またはトリクミルクロリド)、1,4-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,4-ビス(2-アセトキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,3,5-トリス(2-アセトキシ-2-プロピル)ベンゼン、2,6-ジクロロ-2,4,4,6-テトラメチルヘプタンおよび2,6-ジヒドロキシ-2,4,4,6-ヘプタンから選択し得る。好ましくは、ジクミルエーテル類、トリクミルエーテル類、ジクミルハライド類またはトリクミルハライド類を使用する。

【0041】

ルイス酸は、一般式  $MX_n$  を有する金属ハライドから選択し得、式中、Mは、Ti、Zr、Al、Sn、P、Bから選ばれる元素であり；Xは、Cl、Br、FまたはIのようなハロゲンであり；nは、元素Mの酸化度合に相応する。例えば、 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $BCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $PCl_3$ および $PCl_5$ が挙げられる。これらの化合物のうち、好ましくは $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ および $BCl_3$ を、さらに好ましくは $TiCl_4$ を使用する。

電子供与化合物は、ピリジン、アミン、アミド、エステル、スルホキシド等のような既知のルイス塩基から選択し得る。これらのうちでは、DMSO(ジメチルスルホキシド)およびDMAc(ジメチルアセトアミド)が好ましい。

【0042】

上記リビングカチオン重合は、非極性不活性溶媒中または非極性と極性の不活性溶媒の

10

20

30

40

50

混合物中で実施する。

本発明に従うコポリマーの合成において使用し得る非極性溶媒は、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼンまたはトルエンのような脂肪族、脂環式または芳香族炭化水素系溶媒である。

本発明に従うコポリマーの合成において使用し得る極性溶媒は、例えば、ハロゲン化アルキルのようなハロゲン化溶媒、例えば、塩化メチル(またはクロロホルム)、塩化エチル、塩化ブチル、塩化メチレン(またはジクロロメタン)またはクロロベンゼン(モノ、ジまたはトリクロロ)である。

#### 【0043】

当業者であれば、本発明に従うブロック熱可塑性エラストマーコポリマーを調製するために使用すべきモノマー混合物の組成、さらにまた、これらのコポリマーのモル質量特性を達成するための適切な温度条件を如何にして選定するかは承知していることであろう。

#### 【0044】

例示であって非限定的な例として、また、この第1合成方法を実施するためには、当業者であれば、イソブチレンをベースとするブロックコポリマーの合成および下記について下記の文献を参照し得る：

・アセナフチレン：Z. Fodor and J.P. Kennedy, *Polymer Bulletin* 1992 29(6) 697 705による論文；

・インデン：発明者Kennedy、Puskas、KaszasおよびHagerによる特許US 4 946 899号；並びに、文献 J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (1992) 30, 41、およびJ.P. Kennedy, N. Meguriya, B. Keszler, *Macromolecules* (1991) 24(25), 6572 6577；

・イソプレン：文献 G. Kaszas, J.E. Puskas, P. Kennedy, *Applied Polymer Science* (1990) 39(1) 119 144、およびJ.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, *Macromolecular Science, Chemistry A28* (1991) 65 80。

#### 【0045】

第2の合成方法は、下記：

・単官能性、二官能性または多官能性開始剤を使用してのリビングカチオン重合およびその後の必要に応じての1以上の鎖末端での官能化反応による、1以上の鎖末端において官能性またはテレキーレック性である“ポリイソブチレン”ブロック；

・例えば、アニオン重合による、リビング性である100以上のTgを有する熱可塑性ブロック(1個以上)；

を別々に調製し、その後、これらの各々を反応させて本発明に従うブロックコポリマーを得ることからなる。“ポリイソブチレン”ブロックの少なくとも1つの鎖末端での反応性官能基の性質、並びにこれらの反応性官能基の量に対する100以上のTgを有する熱可塑性ブロックを構成するポリマー中のリビング鎖の割合は、当業者であれば選定して本発明に従うブロックコポリマーを取得し得るであろう。

#### 【0046】

第3の合成方法は、この順序において、下記を実施することからなる：

・単官能性、二官能性または多官能性開始剤を使用してのリビングカチオン重合による、1以上の鎖末端においてテレキーレック性または官能性である“ポリイソブチレン”ブロックの合成；

・リチオ化し得るモノマー単位を導入するための、この“ポリイソブチレン”の鎖末端における変性；

・必要に応じての、リチオ化し得且つアニオン重合を開始することのできる種に至り得るモノマー単位、例えば、1,1-ジフェニルエチレンのさらなる付加；

・最後の、上記重合性モノマーおよび任意成分としてのコモナーのアニオンの付加。

#### 【0047】

例えば、そのような合成方法を使用するためには、当業者であれば、Kennedy and Price, *ACS Symposium*, 1992, 496, 258 277からの情報、またはFaust等による論文：Facile

10

20

30

40

50

synthesis of diphenylethylene end-functional polyisobutylene and its applications for the synthesis of block copolymers containing poly(methacrylate)s, by Ding song Feng, Tomoya Higashihara and Rudolf Faust, Polymer, 2007, 49(2), 386 393を参照し得る。

【0048】

本発明に従うコポリマーのハロゲン化は、当業者にとって既知の任意の方法、特に、ブチルゴムのハロゲン化において使用する方法に従って実施する、例えば、臭素または塩素、好ましくは臭素を使用して、上記“ポリイソブチレン”ブロックおよび/または上記熱可塑性ブロック(1個以上)のポリマー鎖の共役ジエン系単位において生じ得る。

【0049】

上記熱可塑性エラストマーが星型または枝分れエラストマーである本発明のある種の変形においては、例えば、Puskas J. Polym. Sci Part A: Polymer Chemistry, vol. 36, p p 85 82 (1998); および、Puskas, J. Polym. Sci Part A: Polymer Chemistry, vol. 43, pp 1811 1826 (2005) による論文に記載されている方法を同様に実施して、星型、枝分れまたはリビングデンドリマー“ポリイソブチレン”ブロックを得る。その後、当業者であれば、本発明に従うコポリマーを調製するために使用すべきモノマー混合物の組成、さらにまた、これらのコポリマーのモル質量特性を達成するための適切な温度条件を如何にして選定するかは承知していることであろう。

【0050】

好ましくは、本発明に従うコポリマーの調製は、二官能性または多官能性開始剤を使用するリビングカチオン重合によって、さらに、“ポリイソブチレン”ブロックの合成において重合すべきモノマーおよび100 以上のTgを有する熱可塑性ブロック(1個以上)の合成において重合すべきモノマーの逐次付加によって実施する。

【0051】

本発明に従うブロックエラストマーは、それ自体で、上記エラストマー組成物を構成し得、或いは、この組成物において、他の構成成分と組合せてエラストマーマトリックスを形成させ得る。

他の任意構成成分としてのエラストマーをこの組成物において使用する場合、本発明に従うブロック熱可塑性エラストマーコポリマーは、質量で過半数にあるエラストマーを構成する、即ち、エラストマーの全てに対する上記ブロックコポリマーの質量画分は、最高画分である。上記ブロックコポリマーは、エラストマー全体の好ましくは50質量%よりも多くを、より好ましくは70質量%よりも多くを示す。そのような追加のエラストマーは、例えば、そのミクロ構造の適合性の限界におけるジエンエラストマーまたは熱可塑性スチレン(TPS)エラストマーであり得る。

【0052】

上記のブロック熱可塑性エラストマーに加えて使用し得るジエンエラストマーとしては、特に、ポリブタジエン(BR)、合成ポリイソプレン(IR)、天然ゴム(NR)、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混合物を挙げることができる。そのようなコポリマーは、さらに好ましくは、ブタジエン/スチレンコポリマー(SBR)、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)、イソ  
プレン/イソブチレンコポリマー(IIR)およびイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)、並びにそのようなコポリマーの混合物によって形成される群から選択する。

【0053】

上記のブロック熱可塑性エラストマーに加えて使用し得るTPSとしては、特に、スチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー、スチレン/イソプレン/スチレンおよびスチレン/ブチレン/スチレンブロックコポリマー、スチレン/イソプレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマー、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレンブロックコポリマー、スチレン/エチレン/プロピレン/スチレンブロックコポリマー、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン/スチレンブロックコポリマー、およびこれらのコポリマーの混合物によって形成される群から選ばれるTPSエラストマーを挙げることができる。さらに好ましくは

10

20

30

40

50

、上記任意構成成分としての追加のTPSエラストマーは、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレンブロックコポリマー、スチレン/エチレン/プロピレン/スチレンブロックコポリマーおよびこれらのコポリマーの混合物によって形成される群から選ばれる。

【0054】

上記のブロックコポリマーは、このコポリマーを使用し得るインフレータブル物品に対する気密機能を満たすのにそれ自体で十分である。

しかしながら、本発明の1つの好ましい実施態様によれば、上記コポリマーは、可塑剤として増量剤オイル(または可塑化用オイル)も含む組成物において使用する；増量剤オイルの機能は、気密層のモジュラスを低め且つ粘着力を高めることによって、実施性、特に、インフレータブル物品への組込みを容易にすることである。

【0055】

好ましくは弱極性を有し、エラストマー、特に、熱可塑性エラストマーを増量または可塑化することのできる任意の増量剤オイルを使用し得る。周囲温度(23 )において、これらの多かれ少なかれ粘稠なオイルは、本来固体である樹脂またはゴムとは特に対照的に、液体(即ち、注釈として、時間とともにその容器の形をとる能力を有する物質)である。

【0056】

好ましくは、増量剤オイルは、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によって誘導されるオイル)、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する)、芳香族オイル、鉱油およびこれらのオイルの混合物によって形成される群から選択する。

【0057】

SIBSへの増量剤オイルの添加はSIBSのシーリング性の損失をもたらし、この損失は使用するオイルのタイプおよび量によって変動することに留意すべきである。好ましくは、

特に、ポリブテンタイプのオイル、特に、ポリイソブチレンオイル(“PIB”と略称する)を使用する；このオイルは、試験した他のオイル類、特に、パラフィンタイプの通常のオイルと比較して、諸性質の最良の妥協点を示していた。

【0058】

例えば、ポリイソブチレンオイルは、特に、Univar社から品名 Dynapak Poly (例えば、Dynapak Poly 190)として、Ineos Oligomer社から品名 Indopol H1200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、販売されている；パラフィン系オイルは、例えば、Exxon社から品名 Telura 618として、またはRepsol社から商品名 Extensol 51として販売されている。

【0059】

上記増量剤オイルの数平均分子量(Mn)は、好ましくは200g/モルと25000g/モルの間、より好ましくは300g/モルと10000g/モルの間である。過度に低いMn分子量においては、オイルが上記組成物の外に移行するリスクが存在し、一方、過度に高い分子量は、この組成物の過度の剛性化をもたらし得る。350g/モルと4000g/モルの間、特に400g/モルと3000g/モルの間のMn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であることが判明している。

【0060】

当業者であれば、増量剤オイルの量を上記組成物の特定の加工条件の関数として如何にして調整するかは承知していることであろう。

増量剤オイルの含有量は、5phrよりも多く、好ましくは5phrと100phrの間であるのが好ましい(phr：上記組成物またはエラストマー層中に存在する総エラストマー、即ち、上記熱可塑性エラストマー+任意の他の可能性あるエラストマーの100質量部当りの質量部)。

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剛性過ぎるリスクに至り、一方、推奨する最高値よりも高いと、上記組成物の不十分な凝集力および該当する用途次第では有害であり得るシーリング性の損失のリスクが存在する。

これらの理由により、特に、空気式タイヤにおける上記気密組成物の使用においては、

10

20

30

40

50

増量剤オイル含有量は、好ましくは10phrよりも多く、特に10phrと90phrの間、さらにより好ましくは20phrよりも多く、特に20phrと80phrの間である。

【0061】

さらにまた、上記組成物は、気密層中に通常存在し当業者にとって既知の各種添加剤も含み得る。例えば、カーボンブラックまたはシリカのような補強用充填剤、非補強用または不活性充填剤、組成物を着色するのに有利に使用し得る着色剤、不透過性をさらに改良するための板状充填剤(例えば、カオリンのようなフィロシリケート、タルク、雲母、グラファイト、クレ-または変性クレ- (“オルガノクレ-”))、上記の増量剤オイル以外の可塑剤、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、例えばイオウおよび/または過酸化物および/またはビスマレイミドをベースとする架橋系または鎖を架橋させるための任意の他の手段、或いはインフレータブル物品の残余の構造体への接着を促進させるのに適する促進剤が挙げられる。

10

【0062】

本発明に従うブロックエラストマーは、その熱可塑性故に、その既存の溶融系の状態(液体)で加工し得る、従って、このエラストマーを含有するエラストマー組成物の簡素化された加工の実現性を提供するという利点を有する。

さらにまた、その熱可塑性にもかかわらず、上記ブロックエラストマーは、このエラストマーを含有する組成物に、高温時に、特に、100 ~ 200 の範囲の温度において、良好な材料凝集力を付与する。

さらに、上記ブロック熱可塑性エラストマーを含む本発明に従う組成物は、ブチルゴムをベースとする組成物と比較したとき、改良されたヒステリシス特性を有する。

20

【0063】

従って、本発明のもう1つの主題は、空気のような膨張ガスに対して不透過性であるエラストマー層を備えたインフレータブル物品であって、上記エラストマー層が、主要エラストマーとして、少なくとも1種の上記のブロック熱可塑性エラストマーを含むエラストマー組成物から形成されていることを特徴とする。

【0064】

また、上述したエラストマー(熱可塑性および他の任意構成成分としてのエラストマー)以外に、上記気密組成物は、上記ブロック熱可塑性エラストマーに対して常に少量画分において、エラストマー以外のポリマー、例えば、上記ブロック熱可塑性エラストマーと相溶性のある熱可塑性ポリマーも含み得る。

30

【0065】

上記の気密層または組成物は、固体(23 において)で弾力性のコンパウンドであり、特に、その特定の配合故に、極めて高い可撓性と極めて高い変形性に特徴を有する。

上記のブロック熱可塑性エラストマーをベースとする層または組成物は、任意のタイプのインフレータブル物品における空気気密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、および競技もしくはスポーツにおいて使用するボール類がある。

【0066】

上記層または組成物は、ゴム製のインフレータブル物品、最終または半製品いずれかのインフレータブル物品における、特に、二輪車、乗用車または産業用車両のような自動車用の空気式タイヤにおける空気気密層(または、任意の他の膨張ガス、例えば、窒素に対して不透過性である層)として使用するのに特に適している。

40

【0067】

そのような気密層は、好ましくは、インフレータブル物品の内壁上に設置するが、その内部構造中に完全に一体化させてもよい。

上記気密層の厚さは、好ましくは0.05mmよりも厚く、より好ましくは0.1mmと10mmの間(特に0.1mmと1.0mmの間)である。

特定の用途分野並びに関連する寸法および圧力に応じて、本発明の実施方法は変動し、その場合、気密層は幾つかの好ましい厚さ範囲を有することは容易に理解し得ることであ

50

ろう。

【0068】

ブチルゴムをベースとする通常の気密層と比較したとき、上記の気密組成物は、著しく低いヒステリシスを有するという利点を有し、従って、空気式タイヤに対して低下した転がり抵抗性を付与する証である。

さらに、100 以上のTgを有するこのブロック熱可塑性エラストマーは、その熱可塑性性にもかかわらず、このエラストマーを含有する気密組成物に、特に100 ~ 200 の範囲の温度において良好な高温材料凝集力を付与する。これらの温度は、空気式タイヤのアニーリング温度に相応する。この高温凝集力は、これらのタイヤのモールドからの高温剥ぎ取りを、上記ブロック熱可塑性エラストマーを含有する気密組成物の一体性を損なうことなく可能にする。また、この高温凝集力は、当該内部ライナー内で有意な温度上昇を誘発し得る極端な条件下でのタイヤの使用も可能にする。

10

【0069】

上記の気密エラストマー層は、全てのタイプの車両、特に、乗用車または重量車両のような産業用車両の空気式タイヤにおいて有利に使用することができる。

例えば、添付した一葉の図面は、本発明に従う空気式タイヤの半径断面を極めて略図的に示している(具体的な縮尺で描いていない)。

【0070】

この空気式タイヤ1は、クラウン補強材即ちベルト6によって補強されたクラウン2、2つの側壁3および2つのビード4を有し、これらのビード4の各々は、ビードワイヤー5によって補強されている。クラウン2上には、トレッドが取付けられているが、この略図においては示していない。カーカス補強材7は、各ビード4内の2本のビードワイヤー5の周りに巻付けられており、この補強材7の上返し8は、例えば、空気式タイヤ1の外側に向って位置しており、この場合、タイヤリム9上に取り付けて示している。カーカス補強材7は、知られている通り、“ラジアル”コード、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枚のプライから形成されている、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4の中間に位置しクラウン補強材6の中央を通る空気式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。

20

空気式タイヤ1の内壁は、空気式タイヤ1の内部空洞11の側面上に、例えば、およそ0.9mmの厚さを有する気密層10を含む。

30

【0071】

この内部層(即ち“内部ライナー”)は、空気式タイヤの内壁全体を覆っており、一方の側壁から他方の側壁に、少なくとも空気式タイヤが装着位置にあるときのリムフランジまで延びている。この内部層は、カーカス補強材を空気式タイヤの内部空間11から発する空気の拡散から保護することを意図する上記空気式タイヤの半径内面を形成している。この内部層は、空気式タイヤを膨張させ、加圧下に保つことを可能にする。そのシーリング特性は、比較的低い圧力損失率を確保するのを可能とし且つ膨張した空気式タイヤを正常な機能状態に十分な時間、通常は数週間または数ヶ月間保つのを可能にする筈である。

40

【0072】

ブチルゴムをベースとする組成物を使用する通常の空気式タイヤとは対照的に、本発明に従う空気式タイヤは、本例においては、気密層10として、熱可塑性ブロック(1個以上)が100 以上のTgを有する上述したようなブロック熱可塑性エラストマーをベースとする組成物を使用している。

【0073】

上述したような気密層10を備えた空気式タイヤは、加硫(または硬化)の前または後において製造し得る。

第1の場合(即ち、空気式タイヤの硬化前)、上記気密層を通常通りに所望の位置に単純に適用して層10を形成させる。その後、加硫を通常通りに実施する。本発明に従うブロック熱可塑性エラストマーは、加硫工程に関連するストレスに十分に耐える。

50

空気式タイヤ技術の熟練者にとっての1つの有利な製造変法は、例えば、第1工程において、気密層を、構築用ドラム上に、該ドラムを空気式タイヤの残余の構造体で被覆する前に、当業者にとって周知の製造方法に従い、適切な厚さを有するスキムの形で直接付着させることからなるであろう。

【0074】

第2の場合(即ち、空気式タイヤの硬化後)、上記気密層を、硬化させた空気式タイヤの内側に、例えば、適切な厚さのフィルムを結合させることによって、スプレーすることによって或いは押出加工およびブロー成形することによって適用する。

【符号の説明】

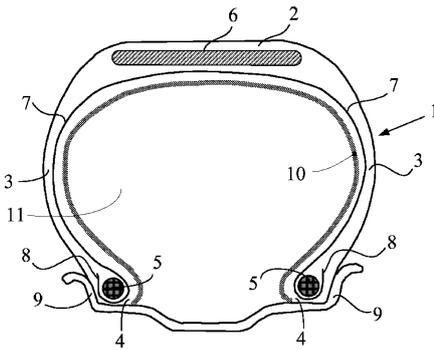
【0075】

- 1 空気式タイヤ
- 2 クラウン
- 3 側壁
- 4 ビード
- 5 ビードワイヤー
- 6 クラウン補強材(ベルト)
- 7 カーカス補強材
- 8 カーカス補強材の上返し
- 9 タイヤリム
- 10 気密層
- 11 内部空洞

10

20

Figure



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2010/057659
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08F297/00 C08L53/00 B60C1/00 B60C19/12 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C08L B60C		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 916 680 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 December 2008 (2008-12-05) claims	1-23
X	US 2003/204022 A1 (KENNEDY JOSEPH P [US] ET AL) 30 October 2003 (2003-10-30)	1,3,7
Y	tables 1, 3	2,4-6, 8-23
	----- -/--	
<input checked="" 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 document 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  19 July 2010		Date of mailing of the international search report  27/07/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Degrendel, Magali

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/057659

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FODOR ZS ET AL: "POLYISOBUTYLENE-CONTAINING BLOCK POLYMERS BY SEQUENTIAL MONOMER ADDITION. \IX. POLY(ACENAPHTHYLENE-B-ISOBUTYLENE-B-ACENAP HTHYLENE)" POLYMER BULLETIN, SPRINGER, HEIDELBERG, DE LNKD- DOI:10.1007/BF01041157, vol. 29, no. 6, 1 December 1992 (1992-12-01), pages 697-704, XP000324326 ISSN: 0170-0839 cited in the application	1,2,7
Y	table 2	3-6,8-23
X	US 2005/176903 A1 (FAUST RUDOLF [US] ET AL FAUST RUDOLF [US] ET AL) 11 August 2005 (2005-08-11)	1-4,7
Y	paragraph [0028]; claims; example 1	5,6,8-23
X	EP 0 509 357 A1 (POLYSAR RUBBER CORP [CA] BAYER RUBBER INC [CA]) 21 October 1992 (1992-10-21)	1-3,5-9
Y	page 9, line 25 - line 30; claims	10-23
Y	JUDIT E. PUSKAS , LUCAS M. DOS SANTOS , GABOR KASZAS , KEVIN KULBABA: "Novel thermoplastic elastomers based on arborescent (dendritic) polyisobutylene with short copolymer end sequences" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 47, 8 January 2009 (2009-01-08), pages 1148-1158, XP002555122 DOI: 10.1002/pola23218 * abstract	1-23
A	EP 1 816 086 A1 (KANEKA CORP [JP]) 8 August 2007 (2007-08-08) paragraphs [0028], [0 30], [0 46]; claims	1-23

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2010/057659

**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.:  
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:
  
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:

**see additional sheet**

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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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 additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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/EP2010/057659
--

**Continuation of Box III**

**The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:**

**1. Claims 1, 2, 5 to 23 (all partially)**

**A block elastomer that includes a PIB block having a nuclear mass of 250 000 to 350 000 g/mol and a freezing point less than or equal to -20 °C and a block having a freezing point greater than or equal to 100 °C.**

**Use in tyres.**

-----

**1.1 Claims 1, 2, 5 to 23 (all partially)**

**The second polymer block is linear and includes acenaphthylene.**

-----

**1.2 Claims 1, 2, 5 to 23 (all partially)**

**The second polymer block is linear and includes isoprene.**

-----

**1.3 Claims 1, 2, 5 to 23 (all partially)**

**The second polymer block is linear and includes an unsaturated carboxylic acid ester.**

-----

**1.4 Claims 1, 2, 5 to 23 (all partially)**

**The second polymer block is linear and includes a (meth)acrylamide.**

-----

**1.5 Claims 1, 2, 5 to 23 (all partially)**

**The second polymer block is linear and includes a (meth)acrylonitrile.**

-----

**1.6 Claims 3 (entirely); 1, 5 to 23 (partially)**

**The second polymer block is star-shaped.**

-----

**1.7 Claims 4 (entirely); 1, 5 to 23 (partially)**

**The second polymer block is dendritic.**

-----

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2010/057659

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2916680	A1	05-12-2008	EA 200971110 A1	30-06-2010
			WO 2008145277 A1	04-12-2008
			KR 20100028058 A	11-03-2010
US 2003204022	A1	30-10-2003	US 2007203302 A1	30-08-2007
US 2005176903	A1	11-08-2005	US 2006223946 A1	05-10-2006
EP 0509357	A1	21-10-1992	CA 2064938 A1	18-10-1992
			DE 69211215 D1	11-07-1996
			DE 69211215 T2	10-10-1996
			JP 3172250 B2	04-06-2001
			JP 7216037 A	15-08-1995
			US 5362817 A	08-11-1994
EP 1816086	A1	08-08-2007	WO 2006051672 A1	18-05-2006
			US 2007287779 A1	13-12-2007



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/EP2010/057659
--

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FODOR ZS ET AL: "POLYISOBUTYLENE-CONTAINING BLOCK POLYMERS BY SEQUENTIAL MONOMER ADDITION. \IX. POLY(ACENAPHTHYLENE-B-ISOBUTYLENE-B-ACENAP HTHYLENE)" POLYMER BULLETIN, SPRINGER, HEIDELBERG, DE LNKD- DOI:10.1007/BF01041157, vol. 29, no. 6, 1 décembre 1992 (1992-12-01), pages 697-704, XP000324326 ISSN: 0170-0839 cité dans la demande	1,2,7
Y	tableau 2	3-6,8-23
X	US 2005/176903 A1 (FAUST RUDOLF [US] ET AL FAUST RUDOLF [US] ET AL) 11 août 2005 (2005-08-11)	1-4,7
Y	alinéa [0028]; revendications; exemple 1	5,6,8-23
X	EP 0 509 357 A1 (POLYSAR RUBBER CORP [CA] BAYER RUBBER INC [CA]) 21 octobre 1992 (1992-10-21)	1-3,5-9
Y	page 9, ligne 25 - ligne 30; revendications	10-23
Y	JUDIT E. PUSKAS , LUCAS M. DOS SANTOS , GABOR KASZAS , KEVIN KULBABA: "Novel thermoplastic elastomers based on arborescent (dendritic) polyisobutylene with short copolymer end sequences" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 47, 8 janvier 2009 (2009-01-08), pages 1148-1158, XP002555122 DOI: 10.1002/pola23218 * abrégé	1-23
A	EP 1 816 086 A1 (KANEKA CORP [JP]) 8 août 2007 (2007-08-08) alinéas [0028], [0 30], [0 46]; revendications	1-23

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°  
PCT/EP2010/057659**Cadre n° II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1.  Les revendications n°<sup>es</sup> se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :
  
2.  Les revendications n°<sup>es</sup> parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :
  
3.  Les revendications n°<sup>es</sup> parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas régies conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

**Cadre n° III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1.  Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
  
2.  Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.
  
3.  Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°<sup>es</sup>:
  
4.  Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°<sup>es</sup>:

- Remarque quant à la réserve**
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invention.
- Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

Demande internationale No. PCT/EP2010 /057659

**SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

**1. revendications: 1-23**

Elastomère à bloc comprenant un bloc PIB ayant une Mn de 25 000 à 350 000 g/mol et une Tg inférieure ou égale à -20°C et un bloc ayant une Tg supérieure ou égale à 100°C  
Utilisation dans des pneumatiques.

**1.1. revendications: 1, 2, 5-23(toutes en partie)**

Le second polymère bloc est linéaire et comprend l'acénaphylène

**1.2. revendications: 1, 2, 5-23(toutes en partie)**

Le second polymère bloc est linéaire et comprend l'isoprène

**1.3. revendications: 1, 2, 5-23(toutes en partie)**

Le second polymère bloc est linéaire et comprend un ester d'acide carboxylique insaturé

**1.4. revendications: 1, 2, 5-23(toutes en partie)**

Le second polymère bloc est linéaire et comprend un dérivé de (meth) acrylamide

**1.5. revendications: 1, 2, 5-23(toutes en partie)**

Le second polymère bloc est linéaire et comprend un dérivé de (meth)acrylonitrile

**1.6. revendications: 3(complètement); 1, 5-23(en partie)**

Le second polymère bloc est étoilé

**1.7. revendications: 4(complètement); 1, 5-23(en partie)**

Le second polymère bloc est dendritique

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/057659

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2916680	A1	05-12-2008	EA 200971110 A1	30-06-2010
			WO 2008145277 A1	04-12-2008
			KR 20100028058 A	11-03-2010
US 2003204022	A1	30-10-2003	US 2007203302 A1	30-08-2007
US 2005176903	A1	11-08-2005	US 2006223946 A1	05-10-2006
EP 0509357	A1	21-10-1992	CA 2064938 A1	18-10-1992
			DE 69211215 D1	11-07-1996
			DE 69211215 T2	10-10-1996
			JP 3172250 B2	04-06-2001
			JP 7216037 A	15-08-1995
			US 5362817 A	08-11-1994
EP 1816086	A1	08-08-2007	WO 2006051672 A1	18-05-2006
			US 2007287779 A1	13-12-2007

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(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 アバド ヴィンセント

フランス エフ - 6 3 4 0 0 シャマリエール テルマル アヴェニュー 3 ビス レジデンス  
サンタマール

(72)発明者 グレヴァルディンゲール マルク

フランス エフ - 6 3 1 4 0 シャテル ギュイヨン ブールヴァール ドゥゼー 16

(72)発明者 テュイリエ ジュリアン

フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン フェラン リュー ド ブランザ 40

Fターム(参考) 4J002 AE052 BB172 BP031 DA026 DJ036 DJ046 DJ056 FD016 FD022 GN01