

(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2017-507805  
(P2017-507805A)

(43) 公表日 平成29年3月23日(2017.3.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 9 D 30/06 (2006.01)</b>	B 2 9 D 30/06	4 F 0 7 1
<b>C 0 8 J 5/00 (2006.01)</b>	C 0 8 J 5/00	C E R 4 F 2 1 2
	C 0 8 J 5/00	C E Z

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-547549 (P2016-547549)	(71) 出願人	509004675 エクソンモービル ケミカル パテント インコーポレイテッド アメリカ合衆国 テキサス州 77520 -2101 ベイタウン ベイウエイ ド ライヴ 5200
(86) (22) 出願日	平成26年11月14日(2014.11.14)	(74) 代理人	100086771 弁理士 西島 孝喜
(85) 翻訳文提出日	平成28年7月20日(2016.7.20)	(74) 代理人	100088694 弁理士 弟子丸 健
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/065768	(74) 代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(87) 国際公開番号	W02015/116302	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 国際公開日	平成27年8月6日(2015.8.6)		
(31) 優先権主張番号	61/933,470		
(32) 優先日	平成26年1月30日(2014.1.30)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エアーバリヤーとして有益な環状部品の調製方法及びエアーバリヤー

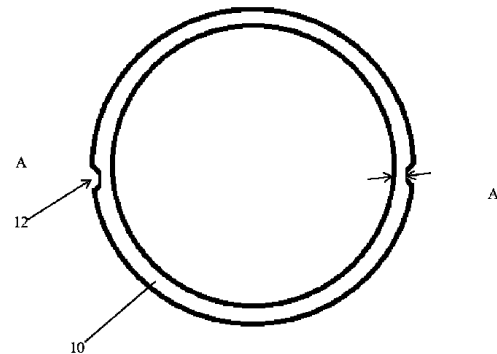
(57) 【要約】

【要約書】

シートをビルディングドラムのまわりに包装して重なり対向端部を有する環状部品を作り、それにより重なりシームを形成することを含むエアーバリヤーとして有益な環状部品の形成方法であって、そのシートがASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、そのシームの端部が包装の前に修正される。

【選択図】 図1

Figure 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シートをビルディングドラムのまわりに包装して重なり対向端部を有する環状部品を作り、それにより重なりシームを形成することを含むエアバリヤーとして有益な環状部品の形成方法であって、そのシートがASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、

そのシームの端部が包装の前に修正されることを特徴とする前記方法。

## 【請求項 2】

シートがブローフィルム又はキャストフィルムである、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

端部が一連ののこ歯状のカットを端部に沿って生じることにより修正される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 4】

端部が端部をプレスすることにより修正される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 5】

端部がプレスの前に加熱される、請求項 4 記載の方法。

## 【請求項 6】

端部がシートをそれが破断するまでシートの長さに沿って張力を加えることにより分離することにより修正される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 7】

一連の穿孔が分離の前に端部に沿って作られる、請求項 6 記載の方法。

## 【請求項 8】

端部が一連のフィブリルを端部に沿って作ることにより修正される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 9】

環状部品が動的加硫アロイである、請求項 1 記載方法。

## 【請求項 10】

エアバリヤーとして有益な環状部品を含む物品であって、その環状部品がASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、

その環状部品が重なりシームを有し、重なりシームにおけるその部品のゲージが部品の平均ゲージと等しいことを特徴とする前記物品。

## 【請求項 11】

シートをビルディングドラムのまわりに包装して重なり対向端部を有する環状部品を作り、それにより重なりシームを形成することを含むエアバリヤーとして有益な環状部品の形成方法であって、そのシートがASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、

重なりシームにおけるシートの全厚さが約  $2x$  以上から約  $x$  に減少され、この場合、 $x$  はシートの平均全厚さであり、シームの端部が包装の前に修正されることを特徴とする前記方法。

## 【請求項 12】

端部が一連ののこ歯状のカットを端部に沿って作ることにより修正される、請求項 11 記載の方法。

## 【請求項 13】

端部が端部をプレスすることにより修正される、請求項 11 記載の方法。

## 【請求項 14】

端部がプレスの前に加熱される、請求項 13 記載の方法。

## 【請求項 15】

端部がシートをそれが破断するまでシートの長さによって張力を加えることにより分離することにより修正される、請求項 11 記載の方法。

## 【請求項 16】

10

20

30

40

50

一連の穿孔が分離の前に端部に沿って作られる、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 7】

端部が一連のフィブリルを端部に沿って作るにより修正される、請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 8】

環状部品が動的加硫アロイである、請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 1 記載の方法により形成された物品。

【請求項 2 0】

部品を吸込成形装置中で接着性外層及びゴム硬化性層とともに押し出して管状製品を形成し、ここで、接着性層が部品とゴム硬化性層の間にあり、そして

その管状製品を崩壊してシートを形成することを更に含み、そのシートがゴム硬化性外層、接着性層、部品の 2 層、付加的な接着性層、及び付加的なゴム硬化性外層を含む少なくとも 6 層を含む、請求項 1 1 記載の方法。

10

【請求項 2 1】

接着性層が接着性タイゴム、レゾルシノールホルムアルデヒドラテックス、フェノールホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノール、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、ホルマリン、及びヘキサメトキシメチルメラミンからなる群から選ばれた材料から構成される、請求項 2 0 記載の方法。

【請求項 2 2】

部品をキャストフィルム装置中で接着剤とともに押し出すことを更に含む、請求項 1 1 記載の方法。

20

【請求項 2 3】

接着剤が接着性タイゴム、レゾルシノールホルムアルデヒドラテックス、フェノールホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノール、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、ホルマリン、及びヘキサメトキシメチルメラミンからなる群から選ばれた材料から構成される、請求項 2 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

30

優先権

本発明は2014年 1 月30日に出願された、米国特許出願第61/933,470号の優先権及び利益を主張する。

発明の分野

本発明はエアバリアーとして有益な環状部品に関する。更に特別には、本発明はタイヤ及びその他の工業用ゴム適用のためのエアバリアーとして有益な環状部品の調製方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

本発明は不透過性特性を必要とするタイヤ及びその他の工業用ゴム適用に特に有益な環状部品に関する。

40

熱可塑性樹脂含有材料、例えば、動的加硫アロイ(DVA)からつくられるエアバリアーとして有益な環状部品は、ブローフィルムチューブ(blown film tubes)を押し出し、チューブを或るサイズに切断し、チューブをスリーブとしてビルディングドラムに挿入することにより調製される。米国特許第5,468,444号は通常のプロフィルム技術を開示している。通常の方法でこのような部品を組み込むことはこのスリーブ方法が自動化様式で実施するのに困難である点で不利である。

通常の方法を使用してタイヤ及びその他の工業用ゴム適用におけるエアバリアーとして有益な環状部品にフィットするために、シート方法は押し出されたブローフィルムチューブがスリットであり、不連続のシートに切断され、次いでこれらが重なり端部でも

50

ってビルディングドラムのまわりに包装され、スプライスがシールされてシームを形成する従来技術で使用されていた。

スリーブ方法と較べて、シート方法は通常のタイヤ製造方法で組み込み易いという利点を有する。しかしながら、シート方法は重なりシームを含むことで不利である。何とならば、フィルム端部がシームを形成する前にテーバークットされないからである。フィルムの典型的なフィルム厚さ及び制限された粘着性のために、通常のスプライシング技術は選択肢ではない。シームにおける環状部品の増大された全厚さはスプライスに隣接する領域における不利な歪に寄与する。更に、シームの端部が非硬化性であり、それにより環状部品層がタイヤ又は工業用ゴム材料中のその他の層と化学的に架橋することを妨げ、スプライスにおけるその場の亀裂を潜在的にもたらす。この増大された剛性及び非硬化性が不満足なタイヤ性能をもたらし得る。

10

特開第2013-010391号はオーバーラップの少なくとも一つの層の端部がタイヤの方向に沿ってワイヤ及びくぼみ並びに突起で湾曲にされるインナーライナー層を開示している。特開第2012-254718号は重なり表面の一つの層に沿って貫通孔を含むインナーライナー層を開示している。特開第2012-254717号はオーバーラップに貫通部を含むインナーライナー層を開示している。また、重なりシームをヒートシールすることの例がある。例えば、EP2123479を参照のこと。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

20

しかしながら、オーバーラップの剛性を減少するとともに、また環状部品の全長がタイヤ又は工業用ゴム材料中のその他の層に硬化性であるように重なり層の裸端部を排除することにより環状部品の相対的剛性を解消する方法についての要望が依然として存する。

従って、本発明はタイヤ及び工業用ゴム製造と関連する歪及びその場の亀裂の両方に取組みむためにタイヤ及びその他の工業用ゴム適用におけるエアバリアーとして有益な環状部品の調製方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

以上の挑戦及び/又はその他の挑戦が本明細書に開示された製品及び方法により取り組まれる。

30

一局面において、本発明はシートでビルディングドラムのまわりを包んで重なり対向端部を有する環状部品を作り、それにより重なりシームを形成することを含むエアバリアーとして有益な環状部品の形成方法に関するものであり、そのシートはASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、そのシームの端部が包装の前に修正(modified)されている。

一局面において、本発明はエアバリアーとして有益な部品を含む物品に関するものであり、その環状部品はASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、その環状部品は重なりシームを有し、重なりシームにおけるその部品のゲージが部品の平均ゲージと等しい。

一局面において、本発明はシートをビルディングドラムのまわりに包装して重なり対向端部を有する環状部品を作り、それにより重なりシームを形成することを含むエアバリアーとして有益な環状部品の形成方法に関するものであり、そのシートはASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、重なりシームにおけるシートの全厚さが約2 x 以上から約xに減少され、この場合、xはシートの平均全厚さであり、シームの端部が包装の前に修正されている。

40

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1】選択的に減少された厚さを有するブローフィルムチューブを示す。

【図2】図1のブローフィルムチューブを崩壊することにより形成されたシートを示し、この場合、そのシートはタイヤインナーライナーとして有益である。

50

【図3】のご歯状のカット(serrated cut)を有するシートを示す。

【図4】二つのシリンダーの間でプレスされたシートを示す。

【図5】シートが破断するまでシートに沿って加えられた張力により分離されたシートを示す。

【図6a】一連の穿孔を有するシートを示す。

【図6b】図5に示されるような様式で分離された図6aのシートを示す。

【図7】一連のフィブリルを有するシートを示す。

【図8】シートの端部を折り畳み、折り重ねることにより形成されたシームを示す。

【図9】シートの端部を隣接することにより形成されたシームを示す。

【図10】キャストフィルム方法により形成されたシートを示す。

10

【図11】シート方法により調製されたDVAを示す。

【発明を実施するための形態】

【0006】

特許請求された発明を理解する目的のために好ましい実施態様及び本明細書で採用される定義を含む、本発明の種々の具体的な実施態様が今、記載されるであろう。例示の実施態様を特別に記載したが、種々のその他の改良が本発明の精神及び範囲から逸脱しないで当業者に明らかであり、直ぐになし得ることが理解されるであろう。侵害を決めるために、“発明”の範囲はそれらの均等物及び言及されるものに均等である要素又は制限を含み、いずれか1つ又はそれ以上の請求項に相当するであろう。

本発明はシートをビルディングドラムのまわりに包装して重なり対向端部を有する環状部品を作り、それにより重なりシームを形成することを含むエアバリアーとして有益な環状部品の形成方法に関するものであり、そのシートはASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、そのシームの端部が包装の前に修正される。

20

【0007】

定義

現在記載される発明に適用し得る定義は以下に記載されるとおりである。

ゲージは一般にシートの単層の厚さを表す。一般に、DVAフィルムのゲージは約50マイクロメートルから約200マイクロメートルまでの範囲である。一般に、インナーライナーの重なりシームのゲージは約1ミリメートルから約20ミリメートルまでの範囲である。ゲージはASTM D4805に従って測定される。平均ゲージはASTM D6988-13に従って測定される。

30

全厚さは一般に環状部品を構成するシートのそれぞれの層のゲージの合計を表す。例えば、二つの層シートの全厚さは $2x$ であり、この場合、 $x$ はシートのそれぞれの層のゲージである。

モジュラスは一般にフィルム又はシートが力の適用後に変形される傾向を表す。M50はASTM D412-92に従って測定される50%モジュラスを表すのに本明細書に使用される。M50より高い値は一般に有利に高い不透過性と相関関係がある。一般に、DVAのM50は約6.5 MPaから約25 MPaまでの範囲である。DVAのM50が約6.8 MPa又は7 MPa又は7.2 MPa又は11 MPa又は15 MPaから約18 MPa又は20 MPa又は25 MPa未満までの範囲内であることが好ましい。

40

管状フィルムは当業界で知られているあらゆるブローフィルム方法から製造し得るフィルムを表す。ブローフィルム方法の非限定例として、それ自体で崩壊し得るシリンダー又はフィルムを使用するものが挙げられる。

【0008】

シート又はシートフィルムは一般にロールの上に巻かれるフィルムの単層を表す。シートフィルムの非限定例として、キャストフィルム、開放され、元のフィルムの2倍のレイフラットで単一フィルムに潜在的に圧延される端部に沿ってのブローフィルムスリット、フィルムの二つの別々のシートを形成する二つの端部に沿ってのブローフィルムスリット、及びカレンダー掛けシートが挙げられる。

剛性材料はタイヤに組み立てられた場合に最小の剛性の硬化層の1.5倍の剛性を有する

50

材料を表す。層の単位幅当りの剛性はモジュラス（例えば、M50）掛ける層のゲージとして計算し得る。単位幅あたりの剛性はN/mで測定される。

ポリマーはホモポリマー、コポリマー、インターポリマー、ターポリマー等を表す。同様に、コポリマーは必要によりその他のモノマーとともに、少なくとも2種のモノマーを含むポリマーを表し得る。ポリマーがモノマーを含むと言及される場合、そのモノマーはモノマーの重合形態又はモノマーからの誘導体（即ち、モノマー単位）の重合形態でポリマー中に存在する。しかしながら、言及の容易さのために、（それぞれの）モノマー等を含むという表現が、速記として使用される。

一種以上のエラストマーは“大きい変形から回復することができ、加硫された場合に、それが溶媒に実質的に不溶性である（が、膨潤し得る）状態に変性でき、又は既に変性されている材料”というASTM D15661の定義と合致するあらゆるポリマー又はポリマーの組成物を表す。エラストマーはまたゴムとしばしば称される。エラストマーという用語はゴムという用語と互換可能に本明細書に使用し得る。好ましいエラストマーはDSCにより測定し得ない融点を有し、又はそれがDSCにより測定し得る場合には、40 未満、又は好ましくは20 未満、又は0 未満である融点を有する。好ましいエラストマーはDSCにより測定して-50 以下のTgを有する。

#### 【0009】

加硫又は硬化はエラストマーのポリマー鎖の間に結合又は架橋を形成する化学反応を表す。

動的加硫は熱可塑性樹脂とともに存在する、加硫可能なエラストマーが、高せん断の条件下で加硫される加硫方法を表す。せん断混合の結果として、加硫可能なエラストマーが同時に架橋され、熱可塑性樹脂内に“マイクロゲル”の微粒子として分散され、動的加硫アロイ（“DVA”）を生じる。DVAは一般にC<sub>4</sub>~C<sub>7</sub>イソモノオレフィン誘導単位を含む少なくとも一種のエラストマー及び170 ~260 の範囲の融解温度を有する少なくとも一種の熱可塑性樹脂を含み、そのエラストマーは熱可塑性樹脂の連続相中の小粒子の分散相として存在する。DVAの特有の特性は、エラストマー成分が完全に硬化し得るという事実にもかかわらず、DVAが通常のコム加工技術、例えば、押出、射出成形、圧縮成形等により加工でき、また再加工し得ることである。スクラップ又はフラッシングが回収でき、再加工し得る。

#### エラストマー

DVAのエラストマー成分は熱硬化性材料、エラストマー材料の仕分けから選択されてもよい。製造すべき最終物品の不透過性が所望される使用のために、少なくとも一種の低透過性エラストマーの使用が所望される。

モノマーの混合物から誘導されたエラストマーが本発明に有益であり、その混合物は下記のモノマーを少なくとも含む：C<sub>4</sub>~C<sub>7</sub>イソオレフィンモノマー及び重合性モノマー。このような混合物中で、イソオレフィンがいずれかの実施態様において全モノマーの70質量%から99.5質量%まで、又はいずれかの実施態様において85質量%から99.5質量%までの範囲で存在する。重合性モノマーがいずれかの実施態様において30質量%から約0.5質量%まで、又はいずれかの実施態様において15質量%から0.5質量%まで、又はいずれかの実施態様において8質量%から0.5質量%までの範囲の量で存在する。エラストマーは同じ質量%を有するモノマー誘導単位量を含むであろう。

#### 【0010】

イソオレフィンとはC<sub>4</sub>~C<sub>7</sub>化合物であり、その非限定例はイソブチレン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ブテン、2-ブテン、メチルビニルエーテル、インデン、ビニルトリメチルシラン、ヘキセン、及び4-メチル-1-ペンテンの如き化合物である。重合性モノマーはC<sub>4</sub>~C<sub>14</sub>マルチオレフィン、例えば、イソブレン、ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ミルセン、6,6-ジメチル-フルベン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、及びピペリレンであってもよい。その他の重合性モノマー、例えば、スチレン、アルキルスチレン、例えば、p-メチルスチレン、及びジクロロスチレンがまた有益なエラストマーを調製するのに適している。

本発明の実施に有益な好ましいエラストマーとして、イソブチレンをベースとするエラストマーが挙げられる。イソブチレンをベースとするエラストマー又はポリマーはイソブチレンからの少なくとも70モル%の反復単位及び少なくとも一種のその他の重合性単位を含むエラストマー又はポリマーを表す。イソブチレンをベースとするコポリマーはハロゲン化されていてもよく、又はハロゲン化されていなくてもよい。

本発明のいずれかの実施態様において、エラストマーがブチル型ゴム又は分枝ブチル型ゴム、特にこれらのエラストマーのハロゲン化変種であってもよい。有益なエラストマーは不飽和ブチルゴム、例えば、オレフィン又はイソオレフィンとマルチオレフィンのコポリマーである。本発明の方法及び組成物に有益な不飽和エラストマーの非限定例はポリ(イソブチレン共イソプレン)、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、ポリ(スチレン共ブタジエン)、天然ゴム、星形分枝ブチルゴム、及びこれらの混合物である。本発明に有益なエラストマーは当業界で知られているあらゆる好適な手段によりつくることができ、本発明は本明細書ではエラストマーの製造方法により制限されない。ブチルゴムはイソブチレンを0.5~8質量%のイソプレンと反応させることにより、又はイソブチレンを0.5質量%~5.0質量%のイソプレンと反応させることにより得られ、ポリマーの残りの質量%はイソブチレンから誘導され、ブチルゴムは同じ質量%を有するモノマー誘導単位量を含む。

#### 【0011】

本発明のエラストマー組成物はまたC<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>イソオレフィン及びアルキルスチレンモノマーを含む少なくとも一種のランダムコポリマーを含んでもよい。イソオレフィンは先にリストされたC<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>イソオレフィンモノマーから選ばれてもよく、イソモノオレフィンであることが好ましく、いずれかの実施態様においてイソブチレンであってもよい。アルキルスチレンは少なくとも80質量%、更にまた少なくとも90質量%のpara-異性体を含む、para-メチルスチレンであってもよい。ランダムコポリマーは必要により官能化インターポリマーを含んでもよい。官能化インターポリマーはスチレンモノマー単位中に存在する少なくとも一種以上のアルキル置換基を有し、その置換基はベンジルハロゲン又は或るその他の官能基であってもよい。いずれかの実施態様において、ポリマーはC<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> - オレフィンとアルキルスチレンモノマーのランダムエラストマーコポリマーであってもよい。アルキルスチレンモノマーは少なくとも80質量%、また少なくとも90質量%のpara-異性体を含むpara-メチルスチレンであってもよい。ランダムモノマーは必要により官能化インターポリマーを含んでもよく、この場合、スチレンモノマー単位中に存在する少なくとも一種以上の或る置換基がハロゲン又は或るその他の官能基を含み、ランダムポリマー構造中に存在するpara-置換スチレンの60モル%までが官能化されていてもよい。また、いずれかの実施態様において、存在するpara-置換スチレンの0.1モル%から5モル%まで、又は0.2モル%から3モル%までが官能化されていてもよい。

官能基はハロゲン又は或るその他の官能基であってもよく、これはカルボン酸、カルボキシ塩、カルボキシエステル、アミド及びイミド、ヒドロキシ、アルコキシド、フェノキシド、チオレート、チオエーテル、キサントート、シアニド、シアネート、アミノ及びこれらの混合物の如きその他の基によるいずれかのベンジルハロゲンの求核置換により組み込まれてもよい。いずれかの実施態様において、エラストマーがイソブチレンと0.5~20モル%のpara-メチルスチレンのランダムポリマーを含み、この場合、ベンジル環に存在するメチル置換基の60モル%までがハロゲン、例えば、臭素又は塩素、酸、又はエステルで官能化されている。

いずれかの実施態様において、エラストマーの官能価は、DVA成分が反応温度で混合される場合に、それが熱可塑性樹脂中に存在する官能基、例えば、酸官能基、アミノ官能基又はヒドロキシル官能基と反応でき、又は極性結合を形成し得るように選ばれる。

#### 【0012】

その他の好適な低透過性エラストマーはイソブチレン含有エラストマー、例えば、イソブチレン-イソプレン-アルキルスチレンターポリマー又はハロゲン化イソブチレン-イソプレン-アルキルスチレンターポリマーであり、この場合、これらのターポリマーのそ

10

20

30

40

50

れぞれにつき、ターポリマー中のイソブチレン誘導成分がポリマー中の70~99質量%のモノマー単位であり、イソブチレン誘導成分がポリマー中の29~0.5質量%のモノマー単位であり、アルキルスチレン誘導成分がポリマー中の29~0.5質量%のモノマー単位である。

好適なC<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>イソオレフィン誘導エラストマー（臭化イソブチレン-パラメチルスチレンコポリマーを含む）は少なくとも約25,000、好ましくは少なくとも約50,000、好ましくは少なくとも約75,000、好ましくは少なくとも約100,000、好ましくは少なくとも約150,000の数平均分子量Mnを有する。ポリマーはまた約6未満、好ましくは約4未満、更に好ましくは約2.5未満、最も好ましくは約2.0未満の重量平均分子量(Mw)対数平均分子量(Mn)の比、即ち、Mw/Mnを有してもよい。別の実施態様において、好適なハロゲン化イソブチレンエラストマー成分は30以上、又は更に好ましくは40以上の125におけるムーニー粘度(1+4) (ASTM D 1646-99により測定されるような)を有するコポリマー（例えば、臭化イソブチレン-パラメチルスチレンコポリマー）を含む。

好ましいエラストマーとして、イソブチレンとパラ-アルキルスチレンのコポリマーが挙げられ、これはハロゲン化されていてもよく、又はハロゲン化されていなくてもよい。イソブチレンとパラ-アルキルスチレンのコポリマーがハロゲン化されていることが好ましい。このようなエラストマーが欧州特許出願第0344021号に記載されている。コポリマーは実質的に均一な組成分布を有することが好ましい。パラ-アルキルスチレン部分に好ましいアルキル基として、1個から5個までの炭素原子を有するアルキル基、一級ハロアルキル、1個から5個までの炭素原子を有する二級ハロアルキル及びこれらの混合物が挙げられる。好ましいコポリマーはイソブチレンとパラ-メチルスチレンを含む。イソブチレンとパラ-メチルスチレンの好ましい臭化コポリマーとして、5~12質量%のパラ-メチルスチレン、0.3~1.8モル%の臭化パラ-メチルスチレン、及び125における30~65のムーニー粘度(1+4) (ASTM D 1646-99により測定されるような)を有するものが挙げられる。

#### 【0013】

##### 熱可塑性樹脂

本発明の目的のために、サーモプラスチック（また、熱可塑性樹脂と称される）は23における200 MPaより大きいヤング率を有する熱可塑性ポリマー、コポリマー、又はこれらの混合物である。その樹脂は約160 ~ 約260、好ましくは260 未満、最も好ましくは約240 未満の融解温度を有するべきである。好ましい実施態様において、熱可塑性樹脂は13,000~50,000の範囲の分子量を有するべきである。通常の見解により、サーモプラスチックは熱が適用される場合に軟化し、冷却後にそのもとの性質を再度獲得する合成樹脂である。

このような熱可塑性樹脂は単独で使用されてもよく、又は組み合わせて使用されてもよく、一般に窒素、酸素、ハロゲン、硫黄又は芳香族官能基、例えば、酸性基のハロゲンと相互作用することができるその他の基を含む。好適な熱可塑性樹脂として、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリラクトン、ポリアセタール、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂 (ABS)、ポリフェニレンオキサイド (PPO)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル樹脂 (SAN)、スチレン無水マレイン酸樹脂 (SMA)、芳香族ポリケトン (PEEK、PED、及びPEKK)、エチレンコポリマー樹脂 (EVA又はEVOH) 及びこれらの混合物からなる群から選ばれた樹脂が挙げられる。

#### 【0014】

好適なポリアミド（ナイロン）はポリマー鎖内に反復アミド単位を有するホモポリマー、コポリマー、及びターポリマーを含む結晶性又は樹脂状の、高分子量固形ポリマーを含む。ポリアミドは一種以上のエプシロンラクタム、例えば、カプロラクタム、ピロリジオン、ラウリルラクタム及びアミノウンデカン酸ラクタム、もしくはアミノ酸の重合により、又は二塩基性酸とジアミンの縮合により調製し得る。繊維形成等級及び成形等級の両方のナイロンが好適である。ポリアミドの例として、ポリカプロラクタム（ナイロン-6）、ポリラウリルラクタム（ナイロン-12）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン

- 6, 6)、ポリヘキサメチレンアゼラミド(ナイロン-6, 9)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン-6, 10)、ポリヘキサメチレンドデカンジアミド(ナイロン-6, 12)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン-6, IP)及び11-アミノ-ウンデカン酸の縮合生成物(ナイロン-11)が挙げられる。市販のポリアミドが本発明の実施に有利に使用されてもよく、160 ~ 260 の軟化点又は融点を有する線状結晶性ポリアミドが好ましい。

使用し得る好適なポリエステルとして、酸無水物の脂肪族又は芳香族のポリカルボン酸エステル的一种又は混合物とジオールの一种又は混合物のポリマー反応生成物が挙げられる。満足なポリエステルの例として、ポリ(トランス-1, 4-シクロヘキシレン $C_2-6$ アルカンジカルボキシレート)、例えば、ポリ(トランス-1, 4-シクロヘキシレンスクシネート)及びポリ(トランス-1, 4-シクロヘキシレンアジペート); ポリ(シス又はトランス-1, 4-シクロヘキサジメチレン)アルカンジカルボキシレート、例えば、ポリ(シス-1, 4-シクロヘキサジメチレン)オキシレート及びポリ(シス-1, 4-シクロヘキサジメチレン)スクシネート; ポリ( $C_2-4$ アルキレンテレフタレート)、例えば、ポリエチレンテレフタレート及びポリテトラメチレン-テレフタレート; ポリ( $C_2-4$ アルキレンイソフタレート)、例えば、ポリエチレンイソフタレート及びポリテトラメチレン-イソフタレート等の材料が挙げられる。好ましいポリエステルは芳香族ジカルボン酸、例えば、ナフタレン酸又はフタル酸と $C_2 \sim C_4$ ジオールから誘導され、例えば、ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートである。好ましいポリエステルは160 ~ 260 の範囲の融点を有するであろう。

10

20

#### 【0015】

本発明に従って使用し得るポリ(フェニレンエーテル)(PPE)樹脂はアルキル置換フェノールの酸化カップリング重合により製造される公知の、市販材料である。それらは一般に190 ~ 235 の範囲のガラス転移温度を有する線状の、無定形ポリマーである。

本発明に有益なエチレンコポリマー樹脂として、エチレンと低級カルボン酸の不飽和エステルだけでなく、カルボン酸それ自体とのコポリマーが挙げられる。特に、エチレンと酢酸ビニル又はアルキルアクリレート、例えば、メチルアクリレート及びエチルアクリレートのコポリマーが使用し得る。これらのエチレンコポリマーは典型的には約60質量% ~ 約99質量%のエチレン、好ましくは約70質量% ~ 約95質量%のエチレン、更に好ましくは約75質量% ~ 約90質量%のエチレンを含む。本明細書に使用される“エチレンコポリマー樹脂”という表現は、一般に、エチレンと低級( $C_1 \sim C_4$ )モノカルボン酸及び酸それ自体、例えば、アクリル酸、ビニルエステル又はアルキルアクリレートとのコポリマーを意味する。また、“EVA”及び“EVOH”の両方を含むことが意味され、これらはエチレン-酢酸ビニルコポリマー、及びそれらの加水分解相当物エチレン-ビニルアルコールを表す。

30

動的加硫アロイ中で、熱可塑性樹脂がアロイブレンドを基準として約10質量%から98質量%まで、別の実施態様において約20質量%から95質量%までの範囲の量で存在する。更に別の実施態様において、熱可塑性樹脂が35質量%から90質量%までの範囲の量で存在する。DVA中のエラストマーの量はアロイブレンドを基準として約2質量%から90質量%まで、別の実施態様において約5質量%から80質量%までの範囲の量である。本発明のいずれかの実施態様において、エラストマーが10質量%から65質量%までの範囲の量で存在する。本発明において、熱可塑性樹脂が、エラストマーの量に対して、40 ~ 80 phrの範囲の量でアロイ中に存在する。

40

#### 【0016】

##### 二次エラストマー

或る実施態様において、DVAが二次エラストマーを更に含んでもよい。二次エラストマーはあらゆるエラストマーであってもよいが、二次エラストマーがイソブチレン含有エラストマーではないことが好ましい。好ましい二次エラストマーの例は無水マレイン酸変性コポリマーである。二次エラストマーが無水マレイン酸官能価とエステル官能価を含むコポリマー、例えば、無水マレイン酸変性エチレン-エチルアクリレートであることが好

50

ましい。

二次エラストマーは初期のエラストマー及び熱可塑性樹脂の初期の供給原料流と同時に DVA 加工押出機に添加されてもよい。また、それはエラストマー及び初期の熱可塑性樹脂供給原料流から下流で押出機に添加されてもよい。

DVA 中の二次エラストマーの量は約 2 質量% から約 45 質量% までの範囲であってもよい。DVA が少なくとも一種のエラストマー及び二次エラストマーを含む場合、エラストマー及び二次エラストマーの両方の合計量が約 2 質量% から約 90 質量% までの範囲であることが好ましい。

この二次エラストマーは一次イソオレフィンベースとするエラストマーとともに硬化されてもよく、又はそれは以下に説明されるように硬化されずに残り、相溶化剤として作用するように選ばれてもよい。

#### 【0017】

その他の DVA 成分

その他の材料が DVA にブレンドされて DVA の調製を助け、又は所望の物理的性質を DVA に与えてもよい。このような付加的な材料として、硬化剤、安定剤、相溶化剤、反応性可塑剤、非反応性可塑剤、エキステンダー及びポリアミドオリゴマー又は米国特許第 8,021,730 B2 号に記載されたような低分子量ポリアミドが挙げられるが、これらに限定されない。

一次エラストマーの硬化は一般に硬化剤及び任意の促進剤の混入により達成され、あらゆるこのような成分の全体の混合物が硬化系又は硬化パッケージと称される。好適な硬化成分として、硫黄、金属酸化物、有機金属化合物、遊離基開始剤が挙げられる。普通の硬化剤として、ZnO、CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO<sub>3</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び NiO が挙げられる。これらの金属酸化物は単独で使用でき、又は金属ステアリン酸錯塩（例えば、Zn、Ca、Mg、及び Al のステアリン酸塩）、又はステアリン酸もしくはその他の有機酸及び硫黄化合物又はアルキルもしくはアリール過酸化物化合物又はジアゾ遊離基開始剤と連係して使用し得る。過酸化物が使用される場合、当業界で普通に使用される過酸化物助剤が使用されてもよい。熱可塑性樹脂は過酸化物の存在が熱可塑性樹脂を架橋させるようなものである場合には、過酸化物硬化剤の使用が避けられるかもしれない。

#### 【0018】

注目されるように、促進剤（またアクセレレーターとして知られている）が硬化剤とともに添加されて硬化パッケージを生成してもよい。好適な硬化促進剤として、アミン、グアニジン、チオ尿素、チアゾール、チウラム、スルフェンアミド、スルフェンイミド、チオカルバメート、キサントレート等が挙げられる。多くの促進剤が当業界で知られており、下記のもので挙げられるが、これらに限定されない：ステアリン酸、ジフェニルグアニジン（DPG）、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）、4,4'-ジチオジモルホリン（DTDM）、テトラブチルチウラムジスルフィド（TBT D）、2,2'-ベンゾチアジルジスルフィド（MBTS）、ヘキサメチレン-1,6-ビスチオスルフェートナトリウム塩二水和物、2-(モルホリノチオ)ベンゾチアゾール（MBS 又は MOR）、90%の MOR と 10%の MBTS の組成物（MOR90）、N-ターシャリーブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（TBS）、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（6PPD）、及び N-オキシジエチレンチオカルバミル-N-オキシジエチレンスルホンアミド（OTOS）、亜鉛 2-エチルヘキサノエート（ZEH）、N,N'-ジエチルチオ尿素。

本発明のいずれかの実施態様において、少なくとも一種の硬化剤が典型的には約 0.1phr ~ 約 15phr、また約 1.0phr ~ 約 10phr、又は約 1.0phr ~ 6.0phr、又は約 1.0phr ~ 約 4.0phr、又は約 1.0phr ~ 3.0phr、又は約 1.0phr ~ 2.5phr、又は約 2.0phr から 5.0phr で存在する。単一硬化剤のみが使用される場合、それが金属酸化物、例えば、酸化亜鉛であることが好ましい。

#### 【0019】

成分がエラストマーと熱可塑性成分との間の粘度を適合させるのに添加でき、低分子量

10

20

30

40

50

ポリアミド、10,000以上のオーダの分子量を有する無水マレイン酸グラフトポリマー、メタクリレートコポリマー、三級アミン及び二級ジアミンが挙げられる。相溶化剤の一つの普通のグループは無水マレイン酸グラフトエチレン - エチルアクリレートコポリマー (JIS K6710により測定して7g/10分の溶融流量を有するAR-201として三井・デュポンから市販される固形ゴム状材料) だけでなく、ブチルベンジルスルホンアミド及びポリイソブチレン無水コハク酸である。これらの成分はエラストマー/熱可塑性樹脂コンパウンド中の熱可塑性樹脂材料の“有効”量を増大するように作用し得る。添加剤の量はDVAの特性に悪影響しないので所望の粘度比較を得るように選ばれる。あまりに多い添加剤が存在すると、不透過性が減少されるかも知れず、過剰が加工後に除去される必要があるかもしれない。十分な相溶化剤が存在しないと、エラストマーが相を反転せずに熱可塑性樹脂マトリックス中の分散相になるかもしれない。

10

反応性可塑剤及び非反応性可塑剤の両方は可塑剤の性質のために相溶化剤として機能し得る。サーモプラスチック用の可塑剤は一般にポリマー材料に添加されて可撓性、延伸性、及び加工性を改良する化合物と定義される。既知のサーモプラスチック可塑剤及び通常のサーモプラスチック可塑剤は低粘度～高粘度の液体の形態で供給され、官能化されていてもよい。多くの異なる可塑剤がそれぞれの型の熱可塑性樹脂との異なる相溶性を有し、かつ熱可塑性樹脂の性質について異なる効果を有する可塑剤として熱可塑性樹脂業界で知られている。既知のサーモプラスチック可塑剤として、異なる型のエステル、炭化水素(脂肪族、ナフテン性、及び芳香族)、ポリエステル、及び重縮合物が挙げられる。Handbook of Thermoplastic Elastomers, Jiri George Drobny, 23頁 (William Andrew publishing, 2007) を参照のこと。ポリアミドについて、既知の非反応性可塑剤として、三級アミン、二級ジアミン、又はスルホンアミドにより官能化された炭化水素が挙げられる。

20

#### 【0020】

##### DVAの調製方法

タイインナーライナーを調製するのに使用される型の、薄いフィルムについて、DVAの形態が所望の性質を得るのに重要である。DVAの形態は温度、成分を導入する順序、残留時間だけでなく、せん断速度を含む、混合条件に依存する。

2軸押出機が好ましい溶融加工装置である。押出機が押出機の長さに沿って配置された少なくとも二つのかみ合い、かつ同時回転するスクリュウを有することが好ましい。押出機的一端に、少なくとも一つの供給原料流、一次熱可塑性樹脂供給原料流及び/又はエラストマー供給原料流を流す供給スロートがある。この供給原料流中の樹脂又はエラストマーは押出機に入る前にマスターバッチとして調製されてもよく、又は調製されなくてもよい。押出機の長さに沿って、その他の成分がその系に供給される。

30

DVAは二つより多いスクリュウを有する押出機で調製されてもよく、また米国特許第7,655,728号に開示された型のリングスクリュウ押出機で実施されてもよい。

DVAが混合されてアロイを生成した後に、DVAが押出機を出て、DVAを下流の操作に送るための準備において溶融ギヤポンプに流入する。

DVAが約340N/mより大きい単位幅当りの剛性を有する。DVAが約580N/mより大きい単位幅当りの剛性を有することが好ましい。DVAが約1360N/mより大きい単位幅当りの剛性を有することが好ましい。DVAが約2320N/mより大きい単位幅当りの剛性を有することが更に好ましい。

40

DVAがASTM D2240に従って測定して70より大きいショアーA硬度を有する。DVAがASTM D2240に従って測定して75より大きいショアーA硬度を有することが好ましい。DVAがASTM D2240に従って測定して80より大きいショアーA硬度を有することが好ましい。DVAがASTM D2240に従って測定して85より大きいショアーA硬度を有することが更に好ましい。

DVAについて言及されるが、当業者は高い剛性のその他の材料、例えば、熱可塑性エラストマー、熱可塑性加硫物、及び熱可塑性フィルムが開示された発明のシーミング技術に有利に使用し得ることを認めるであろう。使用し得るその他の材料の非限定例として、EP2610072、WO2013/093608、米国特許第8,188,187号、及びEP2574635に開示されたものが

50

挙げられる。

【0021】

重なりシームで一様な全厚さを有する環状部品の調製

既に記載されたように、シート方法はタイヤ及び工業用ゴム適用においてエアバリアーとして有益な環状部品にフィットするのにしばしば使用される。このような方法において、押し出されたブローフィルムチューブがスリットされ、不連続シートに切断され、次いでこれらが重なり端部をもってタイヤビルディングドラムのまわりに包装され、スプライスがシールされてシームを形成する。この出願の目的のために、DVAブローフィルムを挿入するこの方法が基準の“通常の方法”であるべきである。上記シート方法の欠点はシームでの環状部品の増大された厚さがスプライスに隣接する領域における不利な歪の原因となることである。

10

図11は上記方法により調製されたDVAを示し、重なりシーム100を含む、インナーライナー110をもたらす。タイヤの形成及び硬化された、回転するタイヤの曲げ中に、インナーライナーが歪を受ける。オーバーラップ100の領域で、歪が二つの重なり層にわたって分散されるが、歪が実際に位置102(ここでは、一層少ない材料が歪を吸収する)に集中される。歪位置102から更に離れて、例えば、位置104で、材料の歪が減少される。インナーライナーが剛性材料から形成される場合、及び反復曲げのために受けた歪が材料の回復能力より大きい場合、材料が永久的変形を受け、それにより潜在的な破損の領域を生じる。加えて、DVAインナーライナーの重なり端部、A及びBは、ゴム硬化性ではなく、それにより環状部品層がタイヤ中のその他の層(又はその他の物品中に使用される場合には工業用ゴム材料)と化学的に架橋することを妨げ、スプライスにおけるその場の亀裂を潜在的にもたらす。

20

【0022】

図1はブローフィルムチューブ10を示し、この場合、位置12におけるフィルム10(これはインナーライナーの重なりシームを形成するであろう)のゲージが、減少される。この位置12におけるフィルムゲージは、一つ以上のノッチを含む当業界で知られている吸込成形装置を使用することにより減少されてもよい。平均ゲージ、 $0.5x$ のチューブがその装置を使用して吸い込まれる場合、一つ以上のノッチがノッチの領域で得られるブローフィルム中に減少されたゲージ $y$ を生じる。ブローフィルム中に形成された、減少されたゲージ、 $y$ は平均ゲージ $0.5x$ の $0.4-0.6$ の値を有する。

30

一実施態様において、ブローフィルムが加熱されて溶融し、次いで加圧シールされて重なりシームの全厚さを減少し得る。図1に示されたブローフィルムチューブを得た後に、チューブ10が平らにされて単層を形成し得る。フィルム10が対称的に平らにされ、その結果、非シーム部分の中心点が互いに直接に反対にされる。これはシーム部分にわたって二重にされたそれぞれの幅が初期の幅の半分であるという効果を有する。何とならば、レイフラット折り目がシーム部分の中央を通るからである。

一実施態様において、フィルム10が図2に示されるように非対称に平らにされてもよい。図2は図1のブローフィルムチューブを図1の折り畳み線A-A'で崩壊させることにより形成されたシート20を示し、この場合、シートがタイヤインナーライナーとして有益である。ブローフィルムを線A-A'で崩壊させ、次いでシート方法を使用して上記された環状部品を調製することにより、シート20の端部22及び24が減少された全厚さ $y$ を有する。端部22及び24により形成された重なりシームは環状部品のその他の部分の全厚さ、 $x$ と一致する一様な全厚さを有するであろう。

40

両方の実施態様 - 対称的又は非対称的に平らにする - において、折り畳まれたシーム部分がフィルムレイフラットの端部にあるであろう。単層フィルムの場合には、フィルムがその後その融点より上に加熱され、当業界で知られているあらゆる方法によりシールされて圧力を生じ得る。多層フィルムの場合には、最内の層がフィルムの層のいずれよりも低い融点を有し、エアバリアー層として作用しないので、最内の層が融解し、シールし、その間に残りの層が溶融されずに残るであろう。それ故、多層フィルムについて、それ自体で硬化するためにUVの如き刺激に反応して化学的に反応性である最内の層が使用さ

50

れてもよい。

【 0 0 2 3 】

シームを形成する前の部品の端部の修正

上記されたように、通常のシート方法はシームにおける増大された全厚さを有し、これがスプライスに隣接する領域で不利な歪の原因となる。上記方法に加えて、又は別法で、ブローフィルムチューブ10をシート方法により不連続シート20に切断した後に、シートの端部22及び24は端部22及び24が重なりシームを形成する場合に存在するそうしない高い応力集中を減少するように修正し得る。部品の端部を修正するのに使用し得る種々の非限定方法が本明細書に開示される。

図3は端部22aにこの歯状のカットを有するシート20を示す。一実施態様において、この歯状のカットはその材料を連動V字形プロフィールを有する二つのブレードの間でせん断することによりシート端部22aに沿って生じられる。このようなブレードが手動操作せん断の一部である場合、ブレードがカットの方向に垂直である軸のまわりで旋回し、ブレードの歯がこのような動作を可能にするような形状にされる必要がある。しかしながら、DVAフィルムを自動化操作で切断するために、少なくともカットの長さであるブレードを使用し、かつそれらの一方又は両方をフィルムの面に垂直の線形軌道でギロチン又はせん断力中のように移動することが好ましいであろう。また、ジグザグのブレードを有する回転カッターが使用し得る。シート端部22aの平均剛性は切断シートの位置の関数であり、この場合、シート端部22aの平均剛性がカットの先端28と較べてのこの歯状のカットの底部26の位置で一層大きい。

【 0 0 2 4 】

図4は二つのシリンダー30及び32の間でプレスされたシート20を示す。図4はシリンダーを示すが、当業界で知られているあらゆる装置、例えば、二つのプレート又は一つのシリンダーと一つのプレートがシート20をプレスするのに使用し得る。一実施態様において、DVAシート20に対し薄くされた端部22bがシート20を二つの加熱シリンダー30及び32（これらの軸はカットの方向で調節される）の間でプレスすることにより得られ、その結果、シート端部22bが溶融され、シリンダー間の間隙が近づくにつれて搾り出され、それにより薄くされた端部22bを形成する。また、多少先細のプロフィールを有する単一のシリンダー、又はプレートはシート20がプレートで支持される際にシート20に対しプレスでき、非粘着性のリリース被覆物又はフィルムが溶融シート端部22bを粘着から防止するための一つ又は両方の工具の上で使用し得る。商用のプラスチックフィルムシール機中で使用される好適なリリースフィルムはポリテトラフルオロエチレンで含浸されたガラス繊維織布である。

図5はシートが破断するまで部品に沿って加えられた張力により分離されるシート40を示す。薄化及び切断はシート40を横切って同時に起こり得るが、好ましい方法は図4に示されるようなシリンダー又はプレートの一方又は両方に代えて一つ以上の横行異形(traversing profiled) ロール34を使用する。このような実施において、ロール34がシートを横切って移動してカットをつくり、ロール軸36はシート及びシート40の引っ張り方向と平行である。これはシート40に垂直に適用される力をそれ程必要としないという利点を有するであろうが、カットがつくるのに一層長きを要するであろう。加熱ロールの場合には、ベアリングが高温で運転する必要があり、又はベアリングを低温に保つために用意される或る手段を有するであろう。

【 0 0 2 5 】

薄化及び最終的にシート40の分離を生じるために工具間の圧力に頼るのではなく、張力が融点近く又は融点の若干上に加熱された狭い部分の両側に適用されてそれをネックダウンさせ、最終的に分離して薄化端部を残し得る。狭いストリップは粘着を防止するように好適に処理又は保護された、熱い表面との接触からの伝導により；対流、例えば、スリット又は一連の穴からの熱いガスの衝突により；熱い放射表面への近接からのような放射又はレーザーからのようなエネルギーの誘導ビームにより；又は交流電界の狭いゾーンにおける誘電加熱により加熱し得る。これらの形態の加熱はシート40を横切って同時に、又は

局所的に適用でき、シート40が漸進運動又は引裂き運動で分離される。

重なり端部22及び24を一連のテーパ位置に運び、かつ/又は端部におけるシートの厚さをテーパ付けるといふ、上記された実施態様は、図2のシート端部22及び24をフィルムの融点の下又は上で、一連の先細のテーパ位置へと下方に引っ張る操作で組み合わせられる。これらの方法はDVAシートが崩壊されたブローフィルムチューブ又はキャストフィルムシートにより形成された、連続シート、20及び40である場合に有益である。先のテーパ方法は図6aに示されるようにシート40をカットの方向に垂直に配向された一連の穴42又は短いスリット44、或いはこれらの組み合わせで穴開けすることにより達成し得る。張力が穿孔42又は44の線の両側に沿って適用される場合、穿孔間のフィルムのリガメントが図6bに示されるように先細にされ、破断点へとネックダウンする。次いでシート40が図5に示されるような様式で分離される。種々の手段、例えば、真っ直ぐなキャリア中に配置されたニードル及びブレード又はカッターホイール、レーザー磨耗等が穿孔42及び44のラインを生じるのに使用し得る。スリット42又は穴穿孔44の一つ以上のラインが最終タイヤインナーライナー中の応力の減少に望ましい形状にドロダウンスするリガメントを生じるために使用し得る。液体切断の場合には、エンクロージャーが圧力を発生するのに使用でき、又は液体が高速でシート40に向けて噴射され、その結果、水力学的力がシートを穿孔42及び44で破断するのに充分である。このような液体の作用は固体粒子が水ジェット切断技術で普通であるように液体流中で連行された場合に高められる。

10

20

30

40

50

#### 【0026】

分離ラインを生じることに加えて、付加的な隔置された穿孔がランダムに、又はパターン化位置に用意されて閉じ込められた空気が硬化中に成形物品から排出されるための手段を生じてもよい。硬化中のDVAの流れのために、このような穿孔が硬化中に自己回復性であってもよい。

シートを切断することの統合的結果としてシートの端部の応力軽減特徴を生じるのではなく、シートが最初に通常的手段により切断され、応力軽減特徴が別の操作として加えられる。既に切断された端部が磨耗ベルト又はドラムに対する機械的磨耗によりテーパに薄化し得る。シートを横切って同時に、又は局所操作の変化により漸次に、工具間のテーパへの加熱及びプレスを含む、上記された種々の手段がまたテーパ付けられ、ガス又は液体ジェット、例えば、水ジェットによりフィブリル化された、シートの切断端部に適用し得る。ワイヤブラシホイールが端部を磨耗し、フィブリル化し、延伸し、薄化するのに使用でき、その間にそれが硬質の耐摩耗性表面上に支持される。テープ又は糸を磨耗し、フィブリル化する方法がINEOS OLEFINS & POLYMERS POLYPROPYLENE PROCESSING GUIDE、9頁に記載されている。図7が一連のフィブリル52を有するこのような調製されたシート50を示す。

#### 【0027】

##### タイヤ中のその他の層への環状部品の結合の改良

既に記載されたように、通常の方法による別の欠点はシームの端部が非硬化性であり、それにより環状部品層がタイヤ又は工業用ゴム材料中のその他の層と化学的に架橋することを妨げ、スプライスにおけるその場の亀裂を潜在的にもたらすことである。

図1のブローフィルムがゴム硬化性である外層を有する2層フィルムである場合、それが崩壊されて図2中のようなシートを形成する時、図2の全外表面がまた硬化性である。図1のブローフィルムが接着性外層及びゴム硬化性層とともに押し出される場合、接着性外層がDVAシートとゴム硬化性層の間にある場合には、図2中のような崩壊されたシートがゴム硬化性外層、接着性層、シートの2層、付加的な接着性層、及び付加的なゴム硬化性外層を含む6層を有するであろう。

エポキシド化スチレンブタジエンスチレンブロックコポリマーをベースとする少なくとも一つの接着系はタイヤ製品の長期耐久性及び高温性能に重要であるDVAシートとゴム層の架橋を行なうために硫黄硬化剤を使用して隣接ゴム層から接着性層へと拡散する。DVAシートが接着系に必要なこの拡散に対するバリアーであるので、図11の重なりシーム100中に閉じ込められた接着剤は望ましくない程に低い性能を有するであろう。一実施態

様において、上記された種々の方法が図11の重なりシーム100の付近で初期の接着性層を除去し、かつ/又は付加的な新しい表面積を生じる（例えば、フィルムをドロウダウンし、それをフィブリル化し、又は破断することにより）のに使用されてもよく、その結果、全DVAシートがタイヤ又は工業用ゴム材料中のその他の層と硬化性である。

一実施態様において、シートを隣接ゴム層に結合するのに使用される接着性外層はレゾルシノールホルムアルデヒドラテックス（RFL）被覆シートへの接着を促進することを特別に意図される成分を含む接着性タイゴム（ATG）から構成し得る。RFL接着性被覆物及びATG配合物の例が従来技術で提供されている。しかしながら、これらの接着促進成分はコストを追加し、環状部品がRFL接着剤で被覆される全ての場合に必要とされないかもしれない。一実施態様において、ATGの狭いストリップがスプライス領域で適用し得るとともに、RFL被覆ライナーと接触するそのコンパウンドの残部が低コストの配合物であろう。また、フェノールホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノール、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、ホルマリン、及びヘキサメトキシメチルメラミンを含む、ATGを通常のカークスコンパウンドから区別する成分が、スプライス領域でDVAに適用でき、そこからそれらが周囲の通常のカークスコンパウンドに拡散し、それをATG配合物に有効に変換するであろう。

#### 【0028】

一実施態様において、マルチブローフィルムは、図11のオーバーラップ100でテーパ付けされた後に、DVAフィルム層及びゴムの両方に硬化する材料に浸漬被覆される。例えば、機能性材料がナイロンをベースとするDVAである場合、浸漬層はWO2012/134454に記載されたようなあらゆる例であってもよい。

一実施態様において、DVAフィルムが図1に示されたブローフィルムではなく、キャストフィルムを使用して調製される。図10はキャストフィルム方法を示し、これにより暗端部54及び56がカプセル化ダイ、例えば、クロエレン・テクノロジーから入手し得るものに相当する。フィルムが当業界で知られているキャストフィルム装置を使用して調製された後に、それが横断方向（破線58により表される）に切断され、その結果、押し出されたフィルムの端部がゴム硬化性である。フィルム端部の厚さが環状物品、例えば、ホース又はタイヤインナーライナーを生成する場合に得られるオーバーラップの全厚さを減少するのに既に記載されたあらゆる方法により減少し得る。

#### 【0029】

##### シームの形成方法

或る従来技術では、接着性被覆物を有しないシーム端部A及びBがシートそれ自体を含む、隣接材料のその他の層内に埋められる。図8はこのような実施態様を示し、この場合、シームがシートの端部を折り畳み、折り重ねることにより形成される。一般に、包装してタイヤ中の全応力集中を最小にする場合に重なりシーム中の層の合計数を最小にすることが有利とされる。しかしながら、本実施態様において、続いてシームを環状部品それ自体と同様の厚さまでプレスすることはシーム中の多くの層の使用を可能にする。このような厚さの減少はシートの端部をテーパ付けるために上記された技術及び装置と同様の技術及び装置により達成し得る。伏せ縫いされたシームが加熱され、プレスされてその厚さを減少し、次いで冷却し得る。このようなプレスの結果はプレス方向と垂直の方向にフィルムの寸法を増大することであり、これがシートを横切ったの（シートの方向の）わずかな増大をもたらすが、シームと垂直の、即ち、タイヤビルディングドラムの円周方向の長さの一層有意な増大をもたらすであろう。これはそれがビルディングドラムのまわりに包装された場合にシートをたるませ、タイヤのその後の層がその上に巻かれる場合にしわをもたらすので望ましくないかもしれない。また、シートがシーム106をプレスすることにより生じたスラックを吸収するのに十分な量だけドラムに置かれる際に、シートが前もって引っ張られる。シートのこのような引張は付加的なスラックを一時的に生じて伏せ縫いされたシームの折り畳みを促進するという付加的な利点を有することができ、ビルディングドラム内からの吸引により、又はシートをドラムに対して機械的に締め付けることによりその場に保持し得る。一実施態様において、シームがシートの端部を図9に示されるよ

10

20

30

40

50

うに接することにより形成し得る。本明細書に記載された方法のいずれかによりシームを形成する前に、部品の端部が先に開示されたように処理されてもよい。

【0030】

具体的な実施態様

本発明がまた下記の具体的な実施態様に関して理解し得る。

パラグラフA：シートをビルディングドラムのまわりに包装して重なり対向端部を有する環状部品を作り、それにより重なりシームを形成することを含むエアバリヤーとして有益な環状部品の形成方法であって、そのシートがASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、そのシームの端部が包装の前に修正されることを特徴とする前記方法。

10

パラグラフB：シートがブローフィルム又はキャストフィルムである、パラグラフAの方法。

パラグラフC：端部が一連ののこ歯状のカットを端部に沿って生じることにより修正される、パラグラフAの方法。

パラグラフD：端部が端部をプレスすることにより修正される、パラグラフAの方法。

パラグラフE：端部がプレスの前に加熱される、パラグラフDの方法。

パラグラフF：端部がシートをそれが破断するまでシートの長さに沿って張力を加えることにより分離することにより修正される、パラグラフAの方法。

【0031】

パラグラフG：一連の穿孔が分離の前に端部に沿って作られる、パラグラフFの方法。

20

パラグラフH：端部が一連のフィブリルを端部に沿って作ることにより修正される、パラグラフAの方法。

パラグラフI：環状部品が動的加硫アロイである、パラグラフAの方法。

パラグラフJ：エアバリヤーとして有益な環状部品を含む物品であって、その環状部品がASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、その環状部品が重なりシームを有し、重なりシームにおけるその部品のゲージが部品の平均ゲージと等しいことを特徴とする前記物品。

パラグラフK：シートをビルディングドラムのまわりに包装して重なり対向端部を有する環状部品を作り、それにより重なりシームを形成することを含むエアバリヤーとして有益な環状部品の形成方法であって、そのシートがASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、重なりシームにおけるシートの全厚さが約2x以上から約xに減少され、この場合、xはシートの平均全厚さであり、シームの端部が包装の前に修正されることを特徴とする前記方法。

30

パラグラフL：端部が一連ののこ歯状のカットを端部に沿って作ることにより修正される、パラグラフKの方法。

パラグラフM：端部が端部をプレスすることにより修正される、パラグラフKの方法。

パラグラフN：端部がプレスの前に加熱される、パラグラフMの方法。

パラグラフO：端部がシートをそれが破断するまでシートの長さによって張力を加えることにより分離することにより修正される、パラグラフKの方法。

パラグラフP：一連の穿孔が分離の前に端部に沿って作られる、パラグラフOの方法。

40

パラグラフQ：端部が一連のフィブリルを端部に沿って作ることにより修正される、パラグラフKの方法。

パラグラフR：環状部品が動的加硫アロイである、パラグラフKの方法。

パラグラフS：パラグラフKの方法により形成された物品。

【0032】

パラグラフT：部品を吸込成形装置中で接着性外層（この場合、接着性層が部品とゴム硬化性層の間にある）及びゴム硬化性層とともに押し出して管状製品を形成し、その管状製品を崩壊してシートを形成することを更に含み、そのシートがゴム硬化性外層、接着性層、部品の2層、付加的な接着性層、及び付加的なゴム硬化性外層を含む少なくとも6層を含む、パラグラフKの方法。

50

パラグラフU：接着性層が接着性タイゴム、レゾルシノールホルムアルデヒドラテックス、フェノールホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノール、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、ホルマリン、及びヘキサメトキシメチルメラミンからなる群から選ばれた材料から構成されるパラグラフTの方法。

パラグラフV：部品をキャストフィルム装置中で接着剤とともに押し出すことを更に含むパラグラフKの方法。

パラグラフW：接着剤が接着性タイゴム、レゾルシノールホルムアルデヒドラテックス、フェノールホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノール、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、ホルマリン、及びヘキサメトキシメチルメラミンからなる群から選ばれた材料から構成されるパラグラフVの方法。

10

全ての優先権書類、特許、刊行物、及び特許出願、試験操作（例えば、ASTM方法）、並びに本明細書に引用されたその他の書類はこのような開示が本発明と不一致ではない程度で、かつこのような組み入れが許される全ての司法権について参考として完全に組み入れられる。

数的下限及び数的上限が本明細書にリストされる場合、いずれかの下限からいずれかの上限までの範囲が意図される。

【符号の説明】

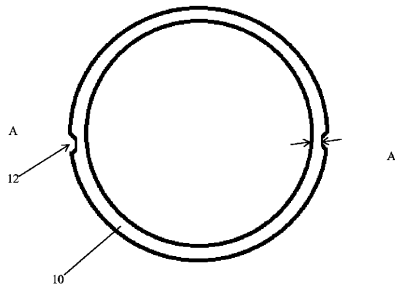
【0033】

- 10 - ブローフィルムチューブ
- 20、40 - シート
- 22、22a、22b、24 - 端部
- 26 - のこ歯状のカットの底部
- 28 - カットの先端
- 30、32 - シリンダー
- 34 - 横行異形ロール
- 36 - ロール軸
- 100 - 重なりシーム
- 110 - インナーライナー

20

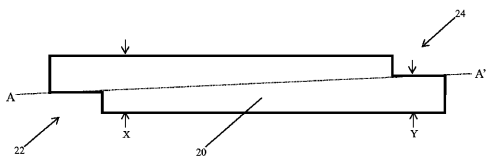
【 図 1 】

Figure 1



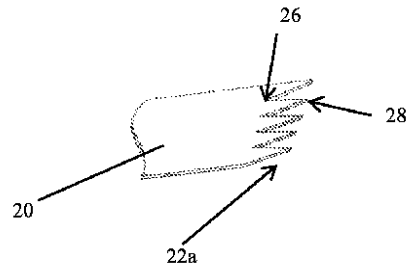
【 図 2 】

Figure 2



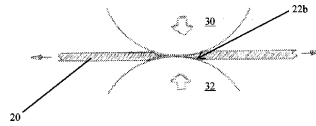
【 図 3 】

Figure 3



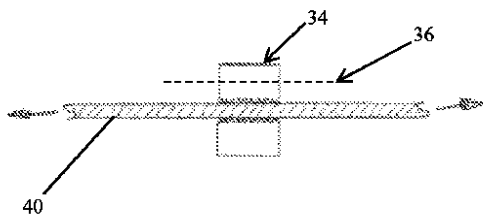
【 図 4 】

Figure 4



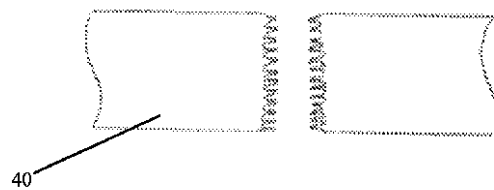
【 図 5 】

Figure 5



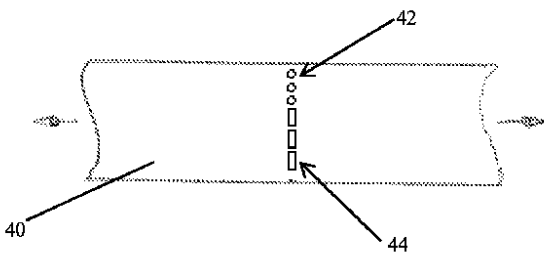
【 図 6 b 】

Figure 6b



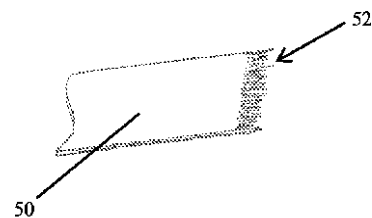
【 図 6 a 】

Figure 6a



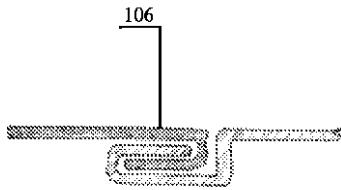
【 図 7 】

Figure 7



【図 8】

Figure 8



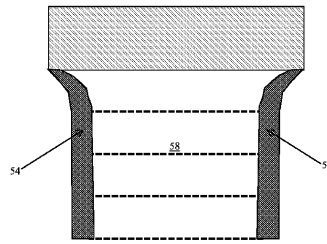
【図 9】

Figure 9

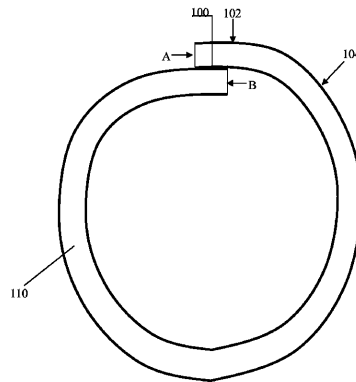


【図 10】

Figure 10



【図 11】

Figure 11  
PRIOR ART

## 【手続補正書】

【提出日】平成28年7月20日(2016.7.20)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シートをビルディングドラムのまわりに包装して重なり対向端部を有する環状部品を作り、それにより重なりシームを形成することを含むエアバリヤーとして有益な環状部品の形成方法であって、そのシートが動的加硫アロイのブローフィルム又はキャストフィルムであり、かつASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、そのシームの端部が包装の前に修正されることを特徴とする前記方法。

## 【請求項 2】

端部が i) 一連ののこ歯状のカット又はフィブリルを端部に沿って作ることにより、又は ii) 端部をプレスすることにより修正され、端部がプレスの前に加熱される、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

エアバリヤーとして有益な環状部品を含む物品であって、その環状部品がASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、

その環状部品が重なりシームを有し、重なりシームにおけるその部品のゲージが部品の平均ゲージと等しいことを特徴とする前記物品。

## 【請求項 4】

シートをビルディングドラムのまわりに包装して重なり対向端部を有する環状部品を作

り、それにより重なりシームを形成することを含むエアバリヤーとして有益な環状部品の形成方法であって、そのシートが動的加硫アロイから形成され、かつASTM D412-92に従って測定して約6.5 MPaより大きいモジュラスを有し、

重なりシームにおけるシートの全厚さが約  $2x$  以上から約  $x$  に減少され、この場合、 $x$  はシートの平均全厚さであり、シームの端部が包装の前に修正されることを特徴とする前記方法。

【請求項 5】

端部が i) 一連ののこ歯状のカット又はフィブリルを端部に沿って作ることに、又は ii) 端部をプレスすることにより修正され、端部がプレスの前に加熱される、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

請求項 4 記載の方法により形成された物品。

【請求項 7】

部品を吸込成形装置中で接着性外層及びゴム硬化性層とともに押し出して管状製品を形成し、ここで、接着性層が部品とゴム硬化性層の間にあり、そして

その管状製品を崩壊してシートを形成することを更に含み、そのシートがゴム硬化性外層、接着性層、部品の 2 層、付加的な接着性層、及び付加的なゴム硬化性外層を含む少なくとも 6 層を含む、請求項 4 記載の方法。

【請求項 8】

接着性外層が接着性タイゴム、レゾルシノールホルムアルデヒドラテックス、フェノールホルムアルデヒド樹脂、レゾルシノール、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、ホルマリン、及びヘキサメトキシメチルメラミンからなる群から選ばれた材料から構成される、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

シートが管状ブローフィルムを崩壊することにより形成されることを更に含み、そのシートの端部がチューブの残りの部分に対して減少されたゲージを有する場所で管状ブローフィルムを形成することにより修正され、チューブが崩壊されて端部で減少された全厚さを有するシートを形成する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

シートが管状ブローフィルムを崩壊することにより形成されることを更に含み、そのシートの端部がチューブの残りの部分に対して減少されたゲージを有する場所で管状ブローフィルムを形成することにより修正され、チューブが崩壊されて端部で減少された全厚さを有するシートを形成する、請求項 4 記載の方法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/065768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B29D30/30 B29D30/06 B29D30/44 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) B29D		
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.
X Y A Y	US 4 426 901 A (HOGAN JAMES E [US] ET AL) 24 January 1984 (1984-01-24) column 1, line 5 to column 2, line 68, figures 1 and 10 and the corresponding part of the description  ----- WO 2012/134454 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; SHANNON PORTER C [US]; KEUNG JAY K []) 4 October 2012 (2012-10-04) paragraphs [0005], [0089], [0119] - paragraph [0128]  ----- -/--	1,4,5, 13,14 2,3,9, 12,18, 20-23 6-8, 15-17  2,9,18, 20,21,23
<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 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	
20 February 2015	02/03/2015	
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  Rüdiger, Patrick	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/065768

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 762 740 A (BENZING II JAMES ALFRED [US] ET AL) 9 June 1998 (1998-06-09)  figures 3E to 3G and the corresponding part of the description -----	1,4,5, 10,11, 13,14,19
X A	EP 0 744 279 A2 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 27 November 1996 (1996-11-27) the whole document -----	1,10,11, 19 6,15
X	EP 1 072 395 A1 (CONTINENTAL AG [DE]) 31 January 2001 (2001-01-31) figures 3, 6 and 7 as well as the corresponding part of the description -----	1,4,5, 10,11,19
A	JP 2008 308007 A (BRIDGESTONE CORP) 25 December 2008 (2008-12-25) figure 4 and the corresponding part of the description -----	7
Y	JP 2008 149609 A (BRIDGESTONE CORP) 3 July 2008 (2008-07-03) figures 1 and 2 and the corresponding part of the description -----	3,12
Y	WO 2012/106027 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; RODGERS MICHAEL B [US]; SHANNON PORT) 9 August 2012 (2012-08-09) paragraph [0012] -----	22

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/065768

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4426901	A	24-01-1984	CA 1207728 A1 JP S5884058 A JP S6348680 B2 US 4426901 A ZA 8204977 A	15-07-1986 20-05-1983 30-09-1988 24-01-1984 27-04-1983
WO 2012134454	A1	04-10-2012	CA 2830584 A1 CN 103502327 A EP 2691448 A1 JP 2014516819 A SG 193409 A1 US 2014150947 A1 WO 2012134454 A1	04-10-2012 08-01-2014 05-02-2014 17-07-2014 30-10-2013 05-06-2014 04-10-2012
US 5762740	A	09-06-1998	US 5762740 A US 6126780 A	09-06-1998 03-10-2000
EP 0744279	A2	27-11-1996	BR 9505608 A CA 2145441 A1 CN 1133230 A DE 69521301 D1 DE 69521301 T2 EP 0744279 A2 JP 3759210 B2 JP H08224804 A KR 100347461 B1 TW 291463 B US 5662759 A	16-09-1997 10-06-1996 16-10-1996 19-07-2001 07-02-2002 27-11-1996 22-03-2006 03-09-1996 05-02-2003 21-11-1996 02-09-1997
EP 1072395	A1	31-01-2001	DE 19935627 A1 EP 1072395 A1	08-02-2001 31-01-2001
JP 2008308007	A	25-12-2008	NONE	
JP 2008149609	A	03-07-2008	NONE	
WO 2012106027	A1	09-08-2012	CN 103347709 A EP 2670608 A1 JP 2014509274 A SG 191361 A1 US 2014166176 A1 WO 2012106027 A1	09-10-2013 11-12-2013 17-04-2014 31-07-2013 19-06-2014 09-08-2012

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, RS, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(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 シャノン ポーター シー

アメリカ合衆国 テキサス州 77586 シーブルック キャリエッジ コート 1129

(72)発明者 ヴィンク ミハエル ジェイ

ベルギー ベー - 9280 レブベーケ ハイザイデストラート 57

(72)発明者 マンダース ピーター ダブリュー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44326 ハドソン ヨーク ドライヴ 41

Fターム(参考) 4F071 AA14 AA21 AA22 AF08Y AF20Y AH03 AH04 AH08 AH19 BC01

BC10 BC12

4F212 AA24 AA28 AA29 AA40 AA45 AG01 AG03 AH20 VA01 VA11

VD22 VL08 VL20 VL32