

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6181179号
(P6181179)

(45) 発行日 平成29年8月16日 (2017. 8. 16)

(24) 登録日 平成29年7月28日 (2017. 7. 28)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 25/16 (2006. 01)

B 3 2 B 25/16

B 3 2 B 27/00 (2006. 01)

B 3 2 B 27/00 1 O 4

B 3 2 B 27/30 (2006. 01)

B 3 2 B 27/30 B

B 6 0 C 1/00 (2006. 01)

B 6 0 C 1/00 Z

B 6 0 C 5/14 (2006. 01)

B 6 0 C 5/14 A

請求項の数 6 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-524726 (P2015-524726)
 (86) (22) 出願日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)
 (65) 公表番号 特表2015-531698 (P2015-531698A)
 (43) 公表日 平成27年11月5日 (2015. 11. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/065636
 (87) 国際公開番号 W02014/019916
 (87) 国際公開日 平成26年2月6日 (2014. 2. 6)
 審査請求日 平成28年7月21日 (2016. 7. 21)
 (31) 優先権主張番号 1257367
 (32) 優先日 平成24年7月30日 (2012. 7. 30)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 514326694
 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 63000 クレルモン-フ
 ェラン クール サブロン 12
 (73) 特許権者 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 ブレイウ 10
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タイヤ用の多層ラミネート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タイヤ用の気密エラストマーラミネートであって、少なくとも下記の2つの重ね合せエラストマー層を含むことを特徴とする前記ラミネート：

・ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する少なくとも1種の熱可塑性エラストマーをベースとし、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する熱可塑性エラストマーの含有量が100phr (エラストマー100質量部当りの質量部) である組成物からなる第1層；

・少なくとも1種のジエンエラストマーと少なくとも1種の熱可塑性スチレンエラストマー (TPS) とをベースとし、ジエンエラストマーの含有量が55phr ~ 95phr の範囲内にあり、熱可塑性スチレンエラストマーの含有量が5 ~ 45phr の範囲内である組成物からなる第2層であって、

・前記第1層のポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーが、スチレン/イソブチレン/スチレン (SIBS) コポリマーである、前記ラミネート。

【請求項 2】

前記第1層が、可塑剤、好ましくは可塑化用オイルまたは熱可塑性樹脂をさらに含む、請求項1に記載のラミネート。

【請求項 3】

前記第1層が、板状充填剤をさらに含む、請求項1又は2に記載のラミネート。

【請求項 4】

前記第 2 層の熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)のエラストマーブロックが、エチレンエラストマー、ジエンエラストマーおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のラミネート。

【請求項 5】

前記第 2 層の熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)が、スチレン/エチレン/ブチレン(SEB)、スチレン/エチレン/プロピレン(SEP)、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン(SEEP)、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン(SEBS)、スチレン/エチレン/プロピレン/スチレン(SEPS)、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン/スチレン(SEEPS)、スチレン/イソブチレン(SIB)、スチレン/イソブチレン/スチレン(SIBS)、スチレン/ブタジエン(SB)、スチレン/イソブレン(SI)、スチレン/ブタジエン/イソブレン(SBI)、スチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)、スチレン/イソブレン/スチレン(SIS)、スチレン/ブタジエン/イソブレン/スチレン(SBIS)、スチレン/ブタジエン/ブチレン(SBB)およびスチレン/ブタジエン/ブチレン/スチレン(SBBS)コポリマー熱可塑性エラストマー、並びにこれらのコポリマーの混合物からなる群から選ばれる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のラミネート。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のラミネートを含むタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エラストマーが、主として、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する熱可塑性エラストマーである気密性組成物をラミネートエラストマー層の 1 つ中に含むタイヤ用のラミネートに関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

今日、タイヤ製造業者にとっては、エラストマーとして、主として、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する熱可塑性エラストマーを含む気密性エラストマー層を使用して、特に気密性、転がり抵抗性の低減および加工性のために、これらエラストマーの性質からの利益を享受することが有利である。

【0004】

エラストマーが主として熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)類、特に、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーであるそのような層の使用の難しさは、これらの層の、得られるラミネートの硬化前或いはエラストマーが主としてポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーである層に隣接する層の硬化後の通常の組成物の隣接ジエン層への接着である。

【0005】

この接着性を改良するために、本出願法人は、以前に、例えば文献W02010/063427号において、エラストマーが主としてポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する熱可塑性エラストマーである層を含むタイヤ用のラミネートを開示している。この文献においては、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーから主としてなる上記層は、ジエン層に、特定の間接着剤層の存在によって接着させ得る。この中間層は有効であるものの、得られるラミネートは、タイヤ構造にさらなる層を追加し、タイヤをより重くし且つタイヤ製造に 1 つの工程を加える。

【発明の概要】

【0006】

ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する熱可塑性エラストマーを主としてベースとする気密層を使用することによって通常のタイヤを改良すると共に、そのような層の隣接架橋または未架橋ジエン層への接着を簡素化する目的でもって、本出願人は、驚くべきことに、本発明のラミネートを発見した。

【0007】

従って、本発明の主題は、タイヤ用の気密エラストマーラミネートであり、該ラミネートは、少なくとも下記のとおり2つの隣接エラストマー層を含む：

- ・ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する少なくとも1種の熱可塑性エラストマーをベースとし、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する熱可塑性エラストマーの含有量が50phr（エラストマー100質量部当りの質量部）よりも10

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

【0008】

気密層中のポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーのような、上記2つの層中での熱可塑性スチレンエラストマー（TPS）の存在は、本発明の気密ラミネートの上記2つの層間に満足な接着を有することを可能にする。従来技術の解決法と比較して、本発明は、多大な簡素性を有する；何故ならば、その唯一の役割が上記気密20層（ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーを含む）のジエン層への接着である層を省くことを可能にし、ひいてはタイヤをより重くすることがなく、従って、転がり抵抗性を高めることもないからである。

【0009】

本発明のもう1つの大きな利点は、接着のための追加のエラストマー層を使用する代わりに、本発明は大部分がジエンである層（通常のタイヤ組成物同様の）がポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーを含む気密層に付着するのを可能にすることから、材料の節減を可能にすることである。さらにまた、この節減は、環境保護にとっても極めて好ましい。

【0010】

好ましくは、本発明は、上記第1層のポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーがスチレン/イソブチレン/スチレン（SIBS）コポリマーである上記で定義したとおりのラミネートに関する。

また好ましくは、本発明は、上記第1層の組成物中のポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する熱可塑性エラストマーの含有量が70～100phr、より好ましくは80～100phrの範囲内である上記で定義したとおりのラミネートに関する。

【0011】

好ましくは、本発明は、上記熱可塑性エラストマーが上記第1層の唯一のエラストマーである上記で定義したとおりのラミネートに関する。

さらに好ましくは、本発明は、上記第1層が可塑剤、好ましくは可塑化用オイルまたは熱可塑性樹脂をさらに含む上記で定義したとおりのラミネートに関する。

【0012】

また好ましくは、本発明は、上記第1層が板状充填剤をさらに含む上記で定義したとおりのラミネートに関する。

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

【0013】

好ましくは、本発明は、上記第2層の熱可塑性スチレンエラストマー（TPS）のエラストマーブロックが25よりも低いガラス転移温度を有するエラストマーから選ばれる上記で定義したとおりのラミネートに関する。

【 0 0 1 4 】

また好ましくは、本発明は、上記第2層の熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)のエラストマーブロックがエチレンエラストマー、ジエンエラストマーおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる上記で定義したとおりのラミネートに関する。好ましい形態によれば、上記第2層の熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)のエラストマーブロックは、エチレンエラストマーから選ばれる。もう1つの好ましい形態によれば、上記第2層の熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)のエラストマーブロックは、ジエンエラストマーから選ばれる。

【 0 0 1 5 】

好ましくは、本発明は、上記第2層の熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)が5質量%と50質量%の間の量のスチレンを含む上記で定義したとおりのラミネートに関する。さらに好ましくは、上記第2層の熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)は、スチレン/エチレン/ブチレン(SEB)、スチレン/エチレン/プロピレン(SEP)、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン(SEEP)、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン(SEBS)、スチレン/エチレン/プロピレン/スチレン(SEPS)、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン/スチレン(SEEPS)、スチレン/イソブチレン(SIB)、スチレン/イソブチレン/スチレン(SIBS)、スチレン/ブタジエン(SB)、スチレン/イソプレン(SI)、スチレン/ブタジエン/イソプレン(SBI)、スチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)、スチレン/イソプレン/スチレン(SIS)、スチレン/ブタジエン/イソプレン/スチレン(SBIS)、スチレン/ブタジエン/ブチレン(SBB)およびスチレン/ブタジエン/ブチレン/スチレン(SBBS)コポリマー熱可塑性エラストマー、並びにこれらのコポリマーの混合物からなる群から選ばれる。

【 0 0 1 6 】

好ましくは、本発明は、上記第2層の組成物中の熱可塑性スチレンエラストマー(TSP)の含有量が5~45phrの、より好ましくは10~40phrの範囲内である上記で定義したとおりのラミネートに関する。

【 0 0 1 7 】

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

【 0 0 1 8 】

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

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、上記で定義したとおりのラミネートを含むタイヤにも関する。

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

【 0 0 2 0 】

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

で定義したとおりのラミネートに関する。

【0021】

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

【発明を実施するための形態】

【0022】

発明の詳細な説明

本説明においては、他に明確に断らない限り、示す百分率(%)は、全て、質量パーセントである。

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

【0023】

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

【0024】

本発明の前提条件として、本特許出願においては、“熱可塑性層”とは、ジエンエラストマー(1種以上)よりも多い質量による量の熱可塑性エラストマー(1種以上)を含むエラストマー層を意味し；そして、“ジエン層”とは、熱可塑性エラストマー(1種以上)よりも多い質量による量のジエンエラストマー(1種以上)を含むエラストマー層を意味することを明確にする。ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを含むTPSコポリマーを主として含む本発明に従うラミネートの気密層は、明確に、上記で定義したような熱可塑性層である。

【0025】

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

【0026】

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

【0027】

本発明に従う気密ラミネートは、異なる配合を有する“気密熱可塑性層”と“ジエン層”と称する少なくとも2つのエラストマー層を備えるという本質的な特徴を有し、上記ラミネートの上記各層は、上記気密層中のポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーのような下記で定義するような少なくとも1種の熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)を含む。また、上記熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)以外に、上記ジエン層は、ジエンエラストマーも含む；その組成は、以下で説明する。

【0028】

1. 本発明のラミネートの気密層の組成

1.1. ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する熱可塑性エラストマ

二

上記第1層は、気密性或いはさらに一般的には任意の膨張用ガスに対して気密性であって、50phrよりも多い、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するTPSコポリマーを含む。

【 0 0 2 9 】

“ ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマー ” とは、本特許出願においては、少なくとも 1 個のポリスチレンブロック(即ち、1 個以上のポリスチレンブロック)と少なくとも 1 個のポリイソブチレンブロック(即ち、1 個以上のポリイソブチレンブロック)を含み、これらのブロックとは他の飽和または不飽和ブロック(例えば、ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンブロック)および/または他のモノマー単位を結合させてもまたはさせなくてもよい任意の熱可塑性スチレンコポリマーを意味するものと理解すべきである。ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する上記コポリマーは、ポリスチレンを含むので、これらのコポリマーは、本発明のラミネートのジエン層の組成物を説明する下記の箇所において詳述するようなより大きな群の熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)類に属する。

10

【 0 0 3 0 】

ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するこのコポリマー、特に、SIBまたはSIBSコポリマーの存在は、ブチルゴムをベースとする通常の層と比較して、上記ラミネートに優れた気密性を付与すると共に、ヒステリシスを有意に低下させることが判明している。

【 0 0 3 1 】

ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するこのコポリマーは、特に、スチレン/イソブチレン(“ SIB ” と略称する)ジブロックコポリマー、スチレン/イソブチレン/スチレン(“ SIBS ” と略称する)トリブロックコポリマー並びにこれらのSIBおよびSIBSコポリマーの混合物からなる群から選ばれる選ばれ、定義によれば、完全に飽和型である。

20

【 0 0 3 2 】

SIBまたはSIBSコポリマーのような、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーは、既知であり、商業的に入手可能であって、例えば、Kaneka社からSibstarの品名で販売されている(例えば、SIBS類に関しては、Sibstar 103T、Sibstar 102T、Sibstar 073TまたはSibstar 072T;そして、SIB類に関しては、Sibstar 042D)。これらのコポリマーは、例えば、それらの合成と一緒に、特許文献EP731 112号、US 4 946 899号およびUS 5 260 383号に記載されている。これらのコポリマーは、先ずは最初に、生物医学用途において展開され、その後、医療機器、自動車用または家電機器用の部品、電線の外装、漏れ止め部品または弾性部品といった多様なTPSエラストマーに特異的な種々の用途において説明されている(例えば、EP 1 431 343号、EP 1 561 783号、EP 1 566 405号およびWO 2005/103146号を参照されたい)。タイヤ用途は、特許文献WO 2009/007064号およびWO 2010/063427号において説明されている。

30

【 0 0 3 3 】

上記の気密層は、必要に応じて、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する上記コポリマー以外の他のエラストマーを少量(50phr未満)で含み得る。そのようなさらなるエラストマーは、例えば、そのミクロ構造の適合性の範囲内の、本発明のラミネートのジエン層に関して後記する箇所において定義しているようなジエンエラストマー、例えば、天然ゴムまたは合成ポリイソプレン、ブチルゴム、実際には他の飽和熱可塑性スチレンエラストマーでさえあり得る。そのような場合、また、好ましくは、第 1 気密組成物中のポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマー含有量は、70 ~ 100phrの範囲内、特に80 ~ 100phrの範囲内である。

40

【 0 0 3 4 】

しかしながら、特に好ましい実施態様によれば、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する上記コポリマー、特に、SIBまたはSIBSコポリマーは、上記気密層中に存在する唯一の熱可塑性エラストマー、さらに一般的には唯一のエラストマーである;結果として、そのような場合、その含有量は、100phrに等しい。

【 0 0 3 5 】

上記のポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマー、特に、

50

SIBまたはSIBSコポリマーは、それ自体単独で、それらを使用している空気式物品に関する気密目的を第1エラストマー層中で果たすのに十分である。

【0036】

1. 2. 可塑剤

上記エラストマーは、それ自体単独で、本発明に従う多層ラミネートが有用であるためには十分である；にもかかわらず、1種以上の可塑剤を本発明のラミネートの気密層の組成物中で使用し得る。

【0037】

可塑剤としては、増量用オイル(または可塑化用オイル)を使用し得る；その機能は、特に空気式物品内での組込みにおける加工性を、上記気密層のひいては本発明のラミネートのモジュラスを低下させ且つ粘着付与力を増強することによって容易にすることである。

10

【0038】

この任意構成成分としての増量剤オイルは、好ましくは、100phr未満、即ち、第1気密層中に存在するエラストマー全体(即ち、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する上記コポリマー+必要に応じてのさらなるエラストマー)の100質量部当たり100質量部未満の含有量において使用する。

【0039】

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用オイルを使用し得る。

周囲温度(23)において、これらのオイルは、多かれ少なかれ粘稠であり、特に本来固体である樹脂と対比して液体(即ち、注釈すれば、最終的にその容器形状を取る能力を有する物質)である。

20

【0040】

好ましくは、上記増量剤オイルは、ポリオレフィンオイル(即ち、モノオレフィン系またはジオレフィン系オレフィン重合によって得られる)、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、鉱油およびこれらオイルの混合物からなる群から選ばれる。

【0041】

好ましくは、ポリブテンタイプのオイル、特に、ポリイソブチレン(“PIB”と略記する)オイルを使用する；このオイルは、試験した他のオイル、特に、パラフィンタイプのオイルと比較して、諸性質の最良の妥協点を示している。

30

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、BASF社から品名Glissopal (例えば、Glissopal 1000)またはOppanol (例えば、Oppanol B12)として、さらに、Ineos Oligomer社から品名Indopol H1200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社から品名Extensol 51として販売されている。

【0042】

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、さらにより好ましくは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分子量は、目標とする用途において、特に、タイヤにおける使用において優れた妥協点を構成することが判明している。

40

【0043】

上記増量剤オイルの数平均分子量(Mn)は、SECによって測定する；サンプルを、約1g/lの濃度でテトラヒドロフラン中に前以って溶解する；次いで、溶液を、0.45 μmの有孔度を有するフィルター上で、注入前に濾過する。装置は、Waters Allianceクロマトグラフ系である。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は1ml/分であり、系の温度は35であり、分析時間は30分である。品名Styragel HT6Eを有する2本のWatersカラムセットを使用する。ポリマーサンプル溶液の注入容量は、100 μlである。検出器は、Waters 241

50

0示差屈折計であり；クロマトグラフデータを使用するその関連ソフトウェアは、Waters Millenniumシステムである。算出した平均モル質量を、ポリスチレン標準によって描いた較正曲線と対比する。

【0044】

当業者であれば、以下の説明および実施例に照らして、増量剤オイルの量を、上記気密熱可塑性層、特に、この層の使用を意図する空気式物品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であろう。

【0045】

増量剤オイルを使用する場合、好ましくは、増量剤オイルの含有量は、5phrよりも多く、特に5phrと100phrの間の量である。上記の最低値よりも低いと、上記気密層、ひいては上記多層ラミネートが、ある種の用途において高過ぎる剛性を示すリスクが存在し、一方、推奨する最高値よりも高いと、上記ラミネート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気密性の損失のリスクが生じる。

10

これらの理由により、特にタイヤ内での上記ラミネートの使用においては、好ましくは、増量剤オイルの含有量は、10phrよりも多い、特に10phrと90phrの間の量であり、さらにより好ましくは、増量剤オイルの含有量は、20phrよりも多い、特に20phrと80phrの間の量である。

【0046】

また、可塑剤としては、樹脂を、本発明のラミネートの気密層の組成物において使用し得る。

20

“樹脂”なる名称は、本特許出願においては、当業者にとって既知の定義によれば、オイルのような液体可塑化用化合物と対比して、周囲温度(23℃)において固体である化合物に対して使用する。

【0047】

炭化水素樹脂は、当業者にとって周知のポリマーであって、炭素と水素を本質的にベースとする、特にポリマーマトリックス中の可塑剤として使用し得る。これらの炭化水素樹脂は、例えば、R. Mildenberg, M. ZanderおよびG. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3 527 28617 9)による“Hydrocarbon Resins”と題した著作物に記載されており、その第5章は、炭化水素樹脂の特にタイヤゴム分野の用途に当てられている(5.5. “Rubber Tires and Mechanical Goods”)。炭化水素樹脂は、脂肪族、脂環式、芳香族、水素化芳香族であり得、或いは脂肪族/芳香族タイプ、即ち、脂肪族および/または芳香族モノマーをベースとし得る。炭化水素樹脂は、天然または合成系であり得、石油系であり得る(そうである場合、石油樹脂としても知られている)かまたは石油系であり得ない。炭化水素樹脂は、定義によれば、使用する含有量において、真の希釈剤として作用するように、使用を意図するポリマー組成物と混和性(即ち、相溶性)である。これら炭化水素樹脂のTgは、好ましくは0℃よりも高く、特に20℃よりも高い(一般的に、30℃と120℃の間)。

30

【0048】

また、知られているとおり、これらの炭化水素樹脂は、これらの樹脂が加熱したときに軟化し、従って、成形することができる点で、熱可塑性樹脂とも説明し得る。また、炭化水素樹脂は、軟化点、即ち、例えば、粉末形の生成物が一緒に粘着する温度によっても定義し得る。炭化水素樹脂の軟化点は、一般に、そのTg値よりも約50~60℃高い。

40

【0049】

上記組成物中に存在する場合、上記樹脂は、好ましくは、5~150phr範囲の質量による含有量で使用する。5phrよりも少ないと、気密性の改良はあまり顕著ではなく、一方、150phrよりも多いと、過度に高い剛性の危険が存在する。これらの理由により、樹脂の含有量は、好ましくは10~100phr、極めて好ましくは15~70phrである。さらにより好ましくは、炭化水素の質量による含有量は、25~75phrである。

【0050】

本発明の好ましい実施態様によれば、上記任意構成成分としての炭化水素樹脂は、下記の特徴の少なくともいずれか1つ、より好ましくは全てを有する：

50

- ・ 10 よりも高い、より好ましくは30 よりも高いTg；
- ・ 50 よりも高い、好ましくは80 よりも高い(特に80 と160 の間の)軟化点；
- ・ 200g/モルと3000g/モルの間の数平均モル質量(M_n)；
- ・ 4以下の多分散性指数(PI) (注記：PI = M_w/M_n 、 M_w は質量平均モル質量)。

【 0 0 5 1 】

さら好ましくは、この任意構成成分としての炭化水素樹脂は、下記の特徴の少なくともいずれか1つ、より好ましくは全てを有する：

- ・ 30 と120 の間(特に35 と105 の間)のTg；
- ・ 90 よりも高い、特に110 と150 の間の軟化点；
- ・ 400g/モルと1500g/モルの間の平均質量 M_n ；
- ・ 3よりも低い、特に2よりも低い多分散性指数PI。

10

【 0 0 5 2 】

軟化点は、規格ISO4625 (環球法)に従って測定する。Tgは、規格ASTM D3418 (1999年)に従って測定する。上記炭化水素樹脂のマクロ構造(M_w 、 M_n およびPI)は、立体排除クロマトグラフィー(SEC)によって測定する；溶媒 テトラヒドロフラン；温度 35 ；濃度 1g/l ； 流量 1ml/分；0.45 μ mの有孔度を有するフィルターにより注入前に濾過した溶液；ポリスチレン標準によるムーア校正；直列の3本Watersカラム(Styragel HR4E、HR1およびHR 0.5)；示差屈曲計(Waters 2410)およびその関連操作ソフトウェア(Waters Empower)による検出。

【 0 0 5 3 】

20

そのような炭化水素樹脂の例としては、シクロペンタジエン(CPDと略記する)またはジシクロペンタジエン(DCPDと略記する)のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、テルペンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、テルペン/フェノールのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、 C_5 留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、 C_9 留分のホモポリマーまたはコポリマー樹脂、メチルスチレンのホモポリマーまたはコポリマー樹脂、およびこれらの樹脂の混合物からなる群から選ばれる炭化水素樹脂を挙げることができる。上記のコポリマー樹脂のうちでは、さらに詳細には、(D)CPD/ビニル芳香族コポリマー樹脂、(D)CPD/テルペンコポリマー樹脂、(D)CPD/ C_5 留分コポリマー樹脂、(D)CPD/ C_9 留分コポリマー樹脂、テルペン/ビニル芳香族コポリマー樹脂、テルペン/フェノールコポリマー樹脂、 C_5 留分/ビニル芳香族コポリマー樹脂、およびこれらの樹脂の混合物からなる群から選ばれるコポリマーを挙げることができる。

30

【 0 0 5 4 】

用語“テルペン”は、この場合、知られている通り、ピネンモノマー、ピネンモノマーおよびリモネンモノマーを包含する。好ましくは、リモネンモノマーを使用する；この化合物は、知られている通り、3種の可能性ある異性体の形で存在する：L リモネン(左旋性鏡像体)、D リモネン(右旋性鏡像体)或いはジペンテン、即ち、右旋性鏡像体と左旋性鏡像体のラセミ体。ビニル芳香族モノマーとして適切なものは、例えば、スチレン、メチルスチレン、オルソメチルスチレン、メタメチルスチレン、パラメチルスチレン、ビニルトルエン、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、ヒドロキシスチレン、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレンまたは C_9 留分に(または、より一般的には $C_8 \sim C_{10}$ 留分に)由来する任意のビニル芳香族モノマーである。

40

【 0 0 5 5 】

さら詳細には、(D)CPDホモポリマー樹脂、(D)CPD/スチレンコポリマー樹脂、ポリリモネン樹脂、リモネン/スチレンコポリマー樹脂、リモネン/D(CPD)コポリマー樹脂、 C_5 留分/スチレンコポリマー樹脂、 C_5 留分/ C_9 留分コポリマー樹脂、およびこれらの樹脂の混合物からなる群から選ばれる樹脂を挙げることができる。

【 0 0 5 6 】

上記樹脂は、全て当業者にとって周知であって商業的に入手可能であり、例えば、ポリリモネン樹脂に関しては、DRT社から品名Dercolyteとして； C_5 留分/スチレン樹脂またはC

50

5 留分/C₉留分樹脂に関しては、Neville Chemical Company社から品名Super Nevtacとして、Kolon社から品名Hikorezとして、またはExxon Mobil社から品名Escorezとして；或いは、Struktol社から品名40 MSまたは40 NS（芳香族および/または脂肪族樹脂の混合物）として、または、Eastman社からも、水素化脂肪族炭化水素樹脂に関して、Eastotac H-142Wのような品名Eastotacとして販売されている。

【0057】

1. 3. 板状充填剤

上記エラストマーは、それ自体単独で、本発明に従う多層ラミネートが有用であるためには十分である；にもかかわらず、板状充填剤を本発明のラミネートの気密層の組成物中で使用し得る。

【0058】

板状充填剤の好ましい使用は、有利なことに、上記エラストマー組成物の透過性係数を低くすること（従って、気密性を増進させること）を、そのモジュラスを過度に高めることなく可能にし、上記気密層の空気式物品内への組込みの容易性を保持することを可能にする。

【0059】

“板状”充填剤は、当業者にとって周知である。板状充填剤は、特にタイヤにおいては、ブチルゴムをベースとする通常の気密層の透過性を低めるために使用されている。これらのブチル系の層においては、板状充填剤は、一般に、概して10~15phrを越えない比較的低い含有量で使用されている（例えば、特許文献US 2004/0194863号およびWO 2006/047509号参照）。

【0060】

板状充填剤は、一般に、多かれ少なかれ顕著な異方性を有する積層プレート、プレートレット、シートまたは薄板状の形で提供される。板状充填剤の縦横比($A = L/T$)は、一般に3よりも大きく、より頻繁には5よりもまたは10よりも大きい。Lは長さ（または最大寸法）を示し、Tはこれら板状充填剤の平均厚さを示し、これらの平均値は数基準で算出する。数十、実際には数百にも達する縦横比は頻繁である。板状充填剤の平均長は、好ましくは、1μmよりも大きく（即ち、その場合、“マイクロメートル”板状充填剤が含まれ）、典型的には、数μm（例えば5μm）と数百μm（例えば、500μm、800μmでさえある）の間の長さである。

【0061】

好ましくは、本発明に従って使用する板状充填剤は、グラファイト、フィロケイ酸塩およびそのような充填剤の混合物からなる群から選ばれる。フィロケイ酸塩のうちでは、特に、クレー、タルク、雲母またはカオリンが挙げられ、これらのフィロケイ酸塩は、例えば、表面処理によって変性することもまたは変性しないことも可能である；そのような変性フィロケイ酸塩の例としては、酸化チタンで被覆した雲母または界面活性剤で変性したクレー（“オルガノクレー”）を挙げることができる。

【0062】

好ましくは、低表面エネルギーを有する、即ち、比較的非極性である板状充填剤、例えば、グラファイト、タルク、雲母およびそのような充填剤の混合物からなる群（これらの板状充填剤は、変性することもまたは変性しないことも可能である）から、さらにより好ましくは、グラファイト、タルクおよびそのような充填剤の混合物からなる群から選ばれる板状充填剤を使用する；グラファイトのうちでは、特に、天然グラファイト、膨張グラファイトまたは合成グラファイトを挙げることができる。

【0063】

雲母の例としては、CMMP社から販売されている雲母（例えば、Mica - MU（登録商標）、Mica - Soft（登録商標）、Briomica（登録商標））、パーミキュライト（特に、CMMP社から販売されているパーミキュライトShawatec（登録商標）またはW.R. Grace社から販売されているパーミキュライトMicrolite（登録商標））、或いは変性または処理雲母（例えば、Merck社から販売されているIriodin（登録商標）区分品）を挙げることができる。グラファイト

10

20

30

40

50

の例としては、Timcal社から販売されているグラファイト(Timrex (登録商標)区分品)を挙げることができる。タルクの例としては、Luzenac社から販売されているタルクを挙げることができる。

【0064】

上記の板状充填剤は、好ましくは、好ましくは0%と50%の間、より好ましくは1%と50%の間、さらにより好ましくは5%と50%の間の容量による含有量で使用する。

特定の実施態様によれば、上記組成物中の板状充填剤の含有量は、好ましくは、エラストマー組成物の少なくとも10容量%に等しい。そのような容量による含有量は、典型的には、使用する板状充填剤の平均密度(2.0と3.0の間)と使用するTPSエラストマーの平均密度を考慮すれば、20phrよりも多い、好ましくは少なくとも40phrに等しい質量による含有量に相当する。

10

【0065】

TPSエラストマー層の気密性をさらに増進させるためには、少なくとも15容量%、実際には20容量%にさえ等しい幾分多めの含有量の板状充填剤を使用し得る；これらの含有量は、典型的には、少なくとも50phr、実際には80phrにさえ等しい質量による含有量に相当する。100phrよりも多い質量による含有量は、さらに有利に使用可能である。

【0066】

しかしながら、板状充填剤の含有量は、好ましくは、50容量%未満(典型的には500phr未満)である；この上限以上では、モジュラスの増大、組成物の脆弱化、充填剤の分散および加工の困難性の諸問題が生じ得、ヒステリシスに対する負の効果の可能性は言うまでもない。

20

板状充填剤の熱可塑性エラストマー組成物への導入は、種々の既知の方法に従って、例えば、溶液混合によって、密閉ミキサー内での塊状混合によってまたは押出混合によって実施し得る。

【0067】

I. 4. 各種添加剤

さらにまた、上記の気密層または組成物は、当業者にとって既知の気密層中に通常存在する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；上記の板状充填剤以外の非補強用または不活性充填剤；上記組成物の着色のために有利に使用することのできる着色剤；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；或いは、空気式物品の残余の構造体への接着を促進することのできる促進剤が挙げられる。

30

【0068】

好ましくは、上記多層ラミネートの気密熱可塑性層は、これらの添加剤の全てを同時に含むことはない、また、好ましくは、ある場合には、上記多層ラミネートは、これらの剤を何ら含まない。

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

【0069】

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

40

【0070】

II. 本発明のラミネートのジエン層の組成

II. 1. 熱可塑性スチレンエラストマー(TPS)

上記第2のジエン層は、TPSを、常にそのエラストマーの小画分に従って含む。

【0071】

熱可塑性スチレンエラストマー(TPSと略記する)は、知られている通り、熱可塑性エラストマー(TPEと略記する)の群に属する。エラストマーと熱可塑性ポリマーとの中間の構造によって、熱可塑性スチレンエラストマーは、可撓性エラストマー配列、例えば、ポリ

50

ブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(エチレン/ブチレン)またはポリイソブチレンによって連結された硬質ポリスチレン配列からなる。TPSは、多くの場合、可撓性セグメントによって連結された2個の硬質セグメントを含むトリブロックエラストマーでもある。硬質および可撓性セグメントは、線状に、或いは星型または枝分れ形状で配置させ得る。典型的には、これらのセグメントまたはブロックの各々は、多くの場合、最低限5個よりも多い、一般的には10個よりも多い基本単位(例えば、スチレン/イソブレン/スチレンブロックコポリマーにおけるスチレン単位とイソブレン単位)を含む。

【0072】

スチレンは、本説明においては、非置換および置換双方のスチレンをベースとする任意のモノマーを意味するものと理解すべきである；置換スチレンのうちでは、例えば、メチル
10
スチレン(例えば、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 $tert$ -ブチルスチレン)、クロロスチレン(例えば、モノクロロスチレンまたはジクロロスチレン)またはプロモスチレンを挙げることができる。

【0073】

TPSエラストマーの数平均分子量(M_n で示す)は、好ましくは30 000g/モルと500 000g/モルの間、より好ましくは40 000g/モルと400 000g/モルの間である。上記最低値よりも低いと、該エラストマーの鎖間の固着力が、特に増量剤オイルによる該エラストマーの可能性ある希釈のために影響を受けるリスクが存在する；さらにまた、“高温”性能の低下の結果によって、機械的性質、特に、破断点諸性質に影響を与える加工温度の上昇のリスクも存在する。さらにまた、過度に高い分子量 M_n は、上記気密層の可撓性に対して有害であり得る。従って、50 000~300 000g/モルの範囲内の値が、特にタイヤにおける上記組成物の使用にとって特に良好に適していることが判明している。
20

【0074】

TPSエラストマーの数平均分子量(M_n)は、立体排除クロマトグラフィー(SEC)により、既知の方法で測定する。サンプルを、前以って、約1g/lの濃度でテトラヒドロフラン中に溶解し、その後、溶液を、0.45 μ mの有孔度を有するフィルターにより、注入前に濾過する。使用する装置は、Waters Allianceクロマトグラフィー系である。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は0.7ml/分であり、系の温度は35℃であり、分析時間は90分である。商品名Styragelを有する直列4本のWatersカラムセット(HMW7、HMW6Eおよび2本のHT 6Eカラム)を使用する。ポリマーサンプル溶液の注入容量は、100 μ lである。検出器はWaters 2410示差屈折計であり、クロマトグラフデータを使用するその関連ソフトウェアはWaters Millenniumシステムである。算出した平均モル質量を、ポリスチレン標準によって得られた校正曲線と対比する。
30

【0075】

TPSエラストマーの多分散性指数PI(注：PI = M_w/M_n ； M_w は質量平均分子量である)の値は、好ましくは、3よりも低い；さらに好ましくは、PIは2よりも低い。

【0076】

本発明の好ましい実施態様によれば、上記TPSエラストマー中のスチレンの質量による含有量は、5%と50%の間の量ある。上記最低値よりも少ないと、エラストマーの熱可塑性が実質的に低下するリスクが存在し、一方、推奨する最大値よりも多いと、上記気密層の弾力性が影響を受け得る。これらの理由により、上記スチレン含有量は、より好ましくは10%と40%の間、特に15%と35%の間の量である。
40

【0077】

本発明の前提条件におけるTPEのエラストマーブロックは、当業者にとって既知の任意のエラストマーであり得る。これらのブロックは、一般に、25℃よりも低い、好ましくは10℃よりも低い、より好ましくは0℃よりも低い、極めて好ましくは-10℃よりも低い T_g を有する。また好ましくは、TPEのエラストマーブロックの T_g は、-100℃よりも高い。

【0078】

炭素系鎖を含むエラストマーブロックにおいては、TPEのエラストマー部分がエチレン系不飽和を含まない場合、そのブロックは、飽和エラストマーブロックと称する。TPEの
50

エラストマーブロックがエチレン系不飽和(即ち、炭素 - 炭素二重結合)を含む場合、そのブロックは、不飽和またはジエンエラストマーブロックと称する。

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

10

【0079】

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

【0080】

共役 $C_4 \sim C_{14}$ ジエンを上記エチレン系モノマーと共重合させることができる。これらは、この場合、ランダムコポリマーである。好ましくは、これらの共役ジエン類は、イソブレン、ブタジエン、1-メチルブタジエン、2-メチルブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,4-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2-メチル-1,3-ヘキサジエン、3-メチル-1,3-ヘキサジエン、4-メチル-1,3-ヘキサジエン、5-メチル-1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、2,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、2-ネオペンチルブタジエン、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、またはそれらの混合物から選ばれる。さらに好ましくは、上記共役ジエンは、ブタジエンまたはイソブレンまたはブタジエンとイソブレンを含む混合物から選ばれる。

20

30

【0081】

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

【0082】

好ましくは、共役 $C_4 \sim C_{14}$ ジエンを重合または共重合させてジエンエラストマーブロックを形成することができる。好ましくは、これらの共役ジエン類は、イソブレン、ブタジエン、ピペリレン、1-メチルブタジエン、2-メチルブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,4-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、2,5-ジメチル-1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2-メチル-1,3-ヘキサジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、3-メチル-1,3-ヘキサジエン、4-メチル-1,3-ヘキサジエン、5-メチル-1,3-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン、2-ネオペンチル-1,3-ブタジエン、1,3-シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、2-メチル-1,6-ヘプタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1-ピ

40

50

ニル 1,3 シクロヘキサジエンまたはそれらの混合物から選ばれる。さらに好ましくは、上記共役ジエンは、イソプレンまたはブタジエン或いはイソプレンおよび/またはブタジエンを含む混合物である。

【0083】

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

10

【0084】

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

【0085】

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

20

【0086】

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

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

30

また、エラストマーブロックは、数種の上記で定義したようなエラストマーブロックからなり得る。

【0087】

TPSエラストマーは、特に、スチレン/エチレン/ブチレン(SEB)、スチレン/エチレン/プロピレン(SEP)、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン(SEEP)、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン(SEBS)、スチレン/エチレン/プロピレン/スチレン(SEPS)、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン/スチレン(SEEPS)、スチレン/イソブチレン(SIB)、スチレン/イソブチレン/スチレン(SIBS)、スチレン/ブタジエン(SB)、スチレン/イソプレン(SI)、スチレン/ブタジエン/イソプレン(SBI)、スチレン/ブタジエン/スチレン(SBS)、スチレン/イソプレン/スチレン(SIS)、スチレン/ブタジエン/イソプレン/スチレン(SBIS)、スチレン/ブタジエン/ブチレン(SBB)およびスチレン/ブタジエン/ブチレン/スチレン(SBBS)コポリマー熱可塑性エラストマー、並びにこれらのコポリマーの混合物からなる群から選択し得る。

40

【0088】

好ましくは、上記TPSエラストマーは、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーである。そのような定義は、少なくとも1個のポリスチレンブロック(即ち、1個以上のポリスチレンブロック)と少なくとも1個のポリイソブチレンブロック(即ち、1個以上のポリイソブチレンブロック)を含み、これらのブロックとは他のブロック(例えば、ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンブロック)および/または他の

50

モノマー単位を結合させてもまたはさせなくてもよい任意の熱可塑性コポリマーを意味するものと理解すべきである。

【0089】

さらにより好ましくは、そのようなブロックコポリマーは、スチレン/イソブチレン/スチレントリブロックコポリマー(SIBSと略記する)である。SIBSエラストマーまたはコポリマーは、本特許出願においては、定義によれば、中心ポリイソブチレンブロックが1個以上の不飽和単位、特に、1個以上のジエン単位、例えば、必要に応じてハロゲン化されているイソブレン単位によって遮断されていてもまたは遮断されてなくてもよい任意のスチレン/イソブチレン/スチレントリブロックエラストマーを意味するものと理解されたい。

【0090】

TPSエラストマーは、商業的に入手可能であって、例えば、SIBSに関しては、Kaneka社からSibstarの品名(例えば、Sibstar 102T、Sibstar 103TまたはSibstar 073T)で販売されている。

【0091】

第2層中のTPSの含有量(即ち、ポリスチレンブロックを有する複数種のコポリマーが存在する場合は、合計含有量)は、5~50phr未満の範囲内、特に5~45phrの範囲内、特に10~40phrの範囲内である。上記最少含有量のTPSよりも少ないと、接着効果が十分でなく、一方、推奨する最大値よりも多いと、ジエン層の性質が、強力なTPSの存在により、過度に有害な影響を受ける。

【0092】

11. 2. ジエンエラストマー

上記ジエン層の組成物は、熱可塑性エラストマー(1種以上)よりも多いジエンエラストマー(1種以上)を含む。

従って、上記ジエン層の組成物は、少なくとも1種(即ち、1種以上)のジエンエラストマーを含み、このジエンエラストマーは、単独でまたは少なくとも1種(即ち、1種以上)の他のジエンエラストマー(またはゴム)とのブレンドとして使用し得る。

【0093】

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

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

【0094】

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

【0095】

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

【0096】

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

(a) 4~12個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーの重合によって得られる任意のホモポリマー；

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

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

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

【0097】

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

【0098】

以下は、共役ジエン類として特に適している：1,3ブタジエン；2メチル 1,3ブタジエン；例えば、2,3ジメチル 1,3-ブタジエン、2,3ジエチル 1,3ブタジエン、2メチル 3エチル 1,3ブタジエンまたは2メチル 3イソプロピル 1,3ブタジエンのような2,3ジ(C₁~C₅アルキル) 1,3ブタジエン；アリール 1,3ブタジエン、1,3ペンタジエンまたは2,4ヘキサジエン。以下は、例えば、ビニル芳香族化合物として適している：スチレン；オルソ、メタまたはパラメチルスチレン；“ビニルトルエン”市販混合物；パラ(tertブチル)スチレン；メトキシスチレン；クロロスチレン；ビニルメシチレン；ジビニルベンゼンまたはビニルナフタレン。

【0099】

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

【0100】

この第2層中のジエンエラストマーの含有量(即ち、複数種のジエンエラストマーが存在する場合の合計含有量)は、50phrと95phrの間の量である。本発明の好ましい実施態様によれば、上記ジエンエラストマーの含有量(即ち、複数種のジエンエラストマーが存在する場合の合計含有量)は、好ましくは55~95phr、より好ましくは60~90phrの範囲内である。

【0101】

II. 3. ナノメートル(または補強用)充填剤

上記で説明した各エラストマーは、それら自体単独で、本発明に従う多層ラミネートが有用であるために十分である；にもかかわらず、補強用充填剤を、本発明のラミネートの

10

20

30

40

50

ジエン層の組成物において使用することができる。

【0102】

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

【0103】

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

10

【0104】

II. 4. 各種添加剤

さらにまた、本発明の多層ラミネートのジエン層は、当業者にとって既知のタイヤエラストマー層中に通常存在する各種添加剤も含み得る。例えば、酸化防止剤またはオゾン劣化防止剤のような保護剤；UV安定剤；各種加工助剤または他の安定剤；或いは、タイヤの残余の構造体への接着を促進することのできる促進剤から選ばれる1種以上の添加剤を選択する。同様に、また、好ましくは、上記ジエン層の組成物は、当業者にとって既知の架橋系を含む。

【0105】

20

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

【0106】

III. 多層ラミネートの製造

上述したように、本発明の多層ラミネートは、少なくとも下記の2つの隣接エラストマー層を含むという本質的な特徴を有する：

- ・ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する少なくとも1種の熱可塑性エラストマーをベースとし、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有する熱可塑性エラストマーの含有量が50phr (エラストマー100質量部当りの質量部)よりも多くから100phrまでの範囲内にある組成物からなる第1層；

30

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

【0107】

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

40

【0108】

III. 1. 第1層即ち気密熱可塑性層

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

【0109】

50

好ましくは、上記熱可塑性層は、0.05mmよりも厚い、より好ましくは0.1mmと10mmの間(例えば、0.2~2mm)の厚さを有する。

特定の用途分野、関与する寸法および圧力に応じて、本発明の実施態様は変化し、上記第1気密層は、実際に、数種の好ましい厚さ範囲を含み得ることは、容易に理解し得ることであろう。そのように、例えば、乗用車タイプのタイヤにおいては、これらのタイヤは、少なくとも0.3mm、好ましくは0.5mmと2mmとの間の厚さを有し得る。もう1つの例によれば、大型または農業用車両のタイヤにおいては、好ましい厚さは、1mmと3mmの間であり得る。もう1つの例によれば、建設作業分野の車両または航空機用のタイヤにおいては、好ましい厚さは、2mmと10mmの間であり得る。

【0110】

10

III. 2. 第2層即ちジエン層

本発明の多層ラミネートのジエン層は、適切なミキサー内で、当業者にとって周知の一般的手順に従う2つの連続する製造段階、即ち、130 と200 の間、好ましくは145 と185 の間の最高温度までの高温で熱機械的に加工または混練する第1段階(“非生産”段階とも称する)、および、その後の、典型的には120 よりも低い、例えば、60 と100 の間の低めの温度で機械加工する第2の段階(“生産”段階とも称する)を使用して製造し、この仕上げ段階において、架橋または加硫系を混入する。

【0111】

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

20

【0112】

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

30

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

【0113】

III. 3. ラミネートの製造

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

40

【0114】

IV. タイヤ内でのラミネートの使用

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

【0115】

本発明のラミネートは、このラミネートの各層を硬化前に或いは硬化後にさえ結合させ

50

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

【0116】

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

【0117】

そのようなラミネートは、好ましくは、空気式物品の内壁上に置いて、内壁を完全にまたは少なくとも部分的に覆うが、上記物品の内部構造体内に完全に組み込んでもよい。

ブチルゴムをベースとする通常の気密層と比較して、本発明の多層ラミネートは、熱可塑性気密層の使用により、著しく低いヒステリシスを示し、ひいてはタイヤに低下した転がり抵抗性を付与するという利点を有する。

【0118】

さらにまた、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーを含む既知の気密層と比較しても、本発明のラミネートは、特定の接着層を必要としないので、通常のジエン層に接着するという多大な利点を有する；何故ならば、上記ラミネートの第2層は、上記ジエンエラストマーの画分を上記ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを有するコポリマーで置換えているところのこの通常の層であるからである。

【0119】

V. 実施例

V. 1. 実例の製造

本発明の多層ラミネートの実例を上述したようにして製造する。

【0120】

V. 2. 使用する試験の説明

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

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

【0121】

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

【実施例1】

【0122】

V. 3. ラミネート例

V. 3. 1. 実施例1

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

【0123】

表1A

10

20

30

40

50

熱可塑性組成物	A1
SIBS 102T (Kaneka社) (phr)	100
PIB HI200オイル (Ineos社) (phr)	65
SYA21R板状充填剤 (Yamagushi社) (phr)	28
SYA21R板状充填剤 (Yamagushi社) (容量%)	5

【 0 1 2 4 】

表 1 B

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

(1) NR : 天然ゴム ;

(2) BR : 4%の1,2 - 単位および93%のシス - 1,4 - 単位を含むポリブタジエン (Tg = - 106) ;

(3) 溶液SBR、25%のスチレン単位および48%のブタジエン成分1,2 - 単位を含むスチレンとブタジエンのコポリマー (- 48 のTg) ;

(4) SIS : Kraton社から販売されているD1161 ;

(5) SEBS : Kraton社から販売されているG1654 ;

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

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

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

(9) N - (1,3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、Flexsys社からの6 - PPD ;

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

【 0 1 2 5 】

表 2

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

【 0 1 2 6 】

表 2 に示す結果は、熱可塑性層を通常のジエン層 (即ち、その組成において如何なるTPSも全く含んでいない) と結合させている形態と比較して、本発明に従うラミネートの接着力における優れた結果を実証している。また、上記ラミネートの接着力は、A1とB5の組合

せによって示される 2 つの熱可塑性層のラミネートの接着力と同じレベルを有することにも注目されたい。

【実施例 2】

【0127】

V. 3. 2. 実施例 2

第 2 段階においては、熱可塑性組成物 A1 および上記で A4 および A5 として示した各層を製造し、層 A4 および A5 の硬化後に集成し、上記のようにして試験した；接着力結果は、下記の表 3 に示している。比較のために、熱可塑性層を通常のエチレン層（即ち、その組成において如何なる TPS も全く含んでいない）と組合せている対照ラミネートを表 3 に示している（基点 100）；但し、このラミネートは、B1 の純粋エチレン性を考慮すれば、硬化後製造は接着力を得ることを可能にしないので、硬化前に製造する。

10

【0128】

表 3

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

【0129】

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

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L	7/00 (2006.01)	C 0 8 L 7/00
C 0 8 L	9/00 (2006.01)	C 0 8 L 9/00
C 0 8 L	53/00 (2006.01)	C 0 8 L 53/00

(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100156982
弁理士 秋澤 慈

(72)発明者 グレイヴェルディンガー マルク
フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファク
チュール フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ
3 5

(72)発明者 キュストデロ エマニュエル
フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファク
チュール フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ
3 5

(72)発明者 トリゲル オーレリー
フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファク
チュール フランセーズ デ ブヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ
3 5

審査官 市村 脩平

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 1 2 2 0 5 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 7 7 3 7 2 (W O , A 1)
特表 2 0 1 2 - 5 1 0 3 8 9 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 1 0 4 0 2 (J P , A)
特表 2 0 1 0 - 5 2 8 9 1 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
B 6 0 C 1 / 0 0 - 1 9 / 1 2