

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5820474号
(P5820474)

(45) 発行日 平成27年11月24日(2015.11.24)

(24) 登録日 平成27年10月9日(2015.10.9)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L 101/00 (2006.01)
 B60C 5/14 (2006.01)
 B60C 5/02 (2006.01)
 CO8L 23/22 (2006.01)
 CO8L 53/02 (2006.01)

CO8L 101/00
 B60C 5/14 A
 B60C 5/02 Z
 CO8L 23/22
 CO8L 53/02

請求項の数 12 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-519034 (P2013-519034)
 (86) (22) 出願日 平成23年7月7日(2011.7.7)
 (65) 公表番号 特表2013-531725 (P2013-531725A)
 (43) 公表日 平成25年8月8日(2013.8.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/061480
 (87) 国際公開番号 W02012/004332
 (87) 国際公開日 平成24年1月12日(2012.1.12)
 審査請求日 平成26年6月10日(2014.6.10)
 (31) 優先権主張番号 1055593
 (32) 優先日 平成22年7月9日(2010.7.9)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 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
 (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 ツューハー 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】 ブチルゴムと熱可塑性エラストマーのブレンドをベースとする気体不透過層を備えたインフレータブル物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

膨張ガスに対して気密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、非熱可塑性エラストマーとしての、単独でまたは1種以上の他の非熱可塑性エラストマーとのブレンドとして使用するブチルゴム、架橋系、0~50phrの範囲内の含有量の任意構成成分としての補強用充填剤、およびポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマーを少なくとも含む少なくとも1種のゴム組成物を含み、前記熱可塑性エラストマーの含有量が、3~80phr (非熱可塑性エラストマーの100質量部当りの質量部)の範囲内にあることを特徴とする前記インフレータブル物品。

【請求項 2】

ポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマーの含有量が、5~50phrの範囲内である、請求項 1 記載のインフレータブル物品。

【請求項 3】

前記ゴム組成物が、添加補強用充填剤と添加熱可塑性エラストマーの合計容量に対して、容量パーセントとして10%以上の含有量のポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマーを含む、請求項 1 または 2 のいずれか 1 項記載のインフレータブル物品。

【請求項 4】

ポリイソブチレンブロックを含む前記熱可塑性エラストマーが、前記ポリイソブチレンブロックの末端のうちの少なくとも1つの末端において、60 以上のガラス転移温度を有する熱可塑性ブロックを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のインフレータブル物品

10

20

。

【請求項 5】

ポリイソブチレンブロックを含む前記熱可塑性エラストマーが、スチレン/イソブチレンジブロックコポリマー（“SIB”）、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”）および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 4 記載のインフレータブル物品。

【請求項 6】

ポリイソブチレンブロックを含む前記熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックが、エチレン；プロピレン；エチレンオキシド；塩化ビニル；アセナフチレン；インデン；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；4-フェニルインデン；イソプレン；アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸およびメタクリル酸のエステル；アクリルアミドの誘導体；メタクリルアミドの誘導体；アクリロニトリルの誘導体；メタクリロニトリルの誘導体；メチルメタクリレート；セルロース誘導体およびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合モノマーからなる、請求項 4 記載のインフレータブル物品。

10

【請求項 7】

前記ブチルゴムが、イソブチレンとイソプレンとのコポリマーである、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載のインフレータブル物品。

【請求項 8】

前記ブチルゴムが、ブromoイソブチレン/イソプレンコポリマーである、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載のインフレータブル物品。

20

【請求項 9】

前記ブチルゴムが、クロロイソブチレン/イソプレンコポリマーである、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載のインフレータブル物品。

【請求項 10】

前記ゴム組成物が、さらに、増量オイルを 2phr と 50phr の間の含有量で含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載のインフレータブル物品。

【請求項 11】

前記補強用充填剤が、カーボンブラックである、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項記載のインフレータブル物品。

30

【請求項 12】

前記物品が、ゴム製である、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項記載のインフレータブル物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、膨張性品目または“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ているときにその使用可能な形状を取る物品に関する。

本発明は、さらに詳細には、これらのインフレータブル物品が気密性であることを、特に、タイヤが気密性であることを確かにする気密層に関する。

40

【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タイプ）の通常のタイヤにおいては、その半径方向内面は、空気に対する気密層（または、より一般的には、あらゆる膨張ガスに対して気密性である層）を含み、この気密層は、タイヤを膨張させ、加圧下に保つことを可能にする。その気密特性は、比較的低い圧力損失レベルを担保することを可能にし、膨張したタイヤを、通常の操作状況においては、十分な時間、通常数週間または数ヶ月間保つことを可能にしている。この層のもう 1 つの役割は、カーカス補強材およびより一般的にはタイヤの残余をタイヤの内部空間から発する空気の拡散による酸化のリスク

50

から保護することである。

【 0 0 0 3 】

気密内部層のこの役割は、現在のところ、ブチルゴム(イソブチレンとイソプレンとのコポリマー)をベースとする組成物によって満たされており、その優れた気密特性については極めて長い間認識されている。

しかしながら、ブチルゴムまたはエラストマーをベースとする組成物の1つの周知の欠点は、これらの組成物が、補強用充填剤の必須の存在のために高いヒステリシス損失を示すことであり、この欠点は、タイヤの転がり抵抗性にとって有害である。

これらの気密性内部ライナーのヒステリシスを、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。

10

【 0 0 0 4 】

本出願法人の文献WO 2008/145277号は、膨張ガスに対して気密性の層を備えたインフレータブル物品を開示しており、その気密層は、ポリスチレンブロックとポリイソブチレンブロックを含む少なくとも1種の熱可塑性エラストマーコポリマーと、ポリブテンオイルとを含むエラストマー組成物を含む。そうではあるものの、この解決法は、現在工業的に使用されている内部ライナーとは極めて異なっており、工業的生産手段の再検討を必要とする。

【 0 0 0 5 】

従って、工業的に使用されている内部ライナーと比較して、満足し得る気密性を示すと共に転がり抵抗性を低下させる、膨張ガスに対して気密性の層用の組成物を得ること可能にし、このことを、気密層を工業的に製造するのに現在使用されている装置において大きな変更を必要としないで達成する解決法を製造業者に提供することが依然として残っている。

20

【 発明の概要 】

【 0 0 0 6 】

本発明の第1の主題は、膨張ガスに対して気密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り、この物品の上記エラストマー層は、少なくとも、非熱可塑性エラストマーとしての、単独でまたは1種以上の他の非熱可塑性エラストマー(好ましくはジエンエラストマー)とのブレンドとして使用するブチルゴム、架橋系、0~120phrの範囲内の含有量の任意構成成分としての補強用充填剤、およびポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマーを含む少なくとも1種のゴム組成物を含み、上記熱可塑性エラストマーの含有量が、非熱可塑性エラストマー100質量部当り3~80質量部(phr)の範囲内であることを特徴とする。

30

【 0 0 0 7 】

このことが、驚くべきことに、この気密エラストマー層が、良好な気密特性と、配合ブチルタイプの(即ち、カーボンブラックを充填した)通常の内部ライナー組成物と比較して著しく低下したヒステリシスとを有する理由である。

好ましくは、本発明は、上記熱可塑性エラストマーが5~50phrの範囲にある割合を示す上記で定義したようなインフレータブル物品に関する。

【 0 0 0 8 】

40

好ましくは、本発明は、上記ゴム組成物が、添加補強用充填剤と添加ポリイソブチレンを含む熱可塑性エラストマーとの合計容量に対して、容量パーセントとして10%以上の含有量のポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマーを含む、上記で定義したようなインフレータブル物品に関する；さらに好ましくは、この含有量は、この含有量は、20%以上、さらにより好ましくは25%以上、さらにより好ましくは30%以上、極めて好ましくは40%以上、特に50%以上である。

【 0 0 0 9 】

好ましくは、本発明は、ポリイソブチレンブロックを含む上記熱可塑性エラストマーが、上記ポリイソブチレンブロックの末端のうちの少なくとも1つの末端において、60以上のガラス転移温度を有する熱可塑性ブロックを含む、上記で定義したようなインフレー

50

ダブル物品に関する；さらに好ましくは、ポリイソブチレンブロックを含む上記熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックは、スチレン、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、フルオロスチレンおよびパラ ヒドロキシスチレンから形成された群から選ばれる少なくとも1種の重合モノマーからなる；さらに好ましくは、ポリイソブチレンブロックを含む上記熱可塑性エラストマーは、スチレン/イソブチレンジブロックコポリマー(“SIB”)およびスチレン/イソブチレン/スチレントリブロックコポリマー(“SIBS”)から形成される群から選ばれ、極めて好ましくは、ポリイソブチレンブロックを含む上記熱可塑性エラストマーは、スチレン/イソブチレン/スチレン(“SIBS”)である。

【0010】

10

選択的に、また、好ましくは、本発明は、ポリイソブチレンを含む上記熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックが、エチレン；プロピレン；エチレンオキシド；塩化ビニル；アセナフチレン；インデン；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；4-フェニルインデン；イソプレン；アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸およびメタクリル酸のエステル；アクリルアミドの誘導体；メタクリルアミドの誘導体；アクリロニトリルの誘導体；メタクリロニトリルの誘導体；メチルメタクリレートおよびセルロース誘導体から形成された群から選ばれる少なくとも1種の重合モノマーからなる、上記で定義したようなインフレータブル物品に関する。

【0011】

20

好ましくは、本発明は、上記ブチルゴムがイソブチレンとイソプレンとのコポリマーである、上記で定義したようなインフレータブル物品に関する。

この場合も好ましくは、本発明は、上記ブチルゴムがプロモイソブチレン/イソプレンコポリマーである、上記で定義したようなインフレータブル物品に関する。

この場合も好ましくは、本発明は、上記ブチルゴムがクロロイソブチレン/イソプレンコポリマーである、上記で定義したようなインフレータブル物品に関する。

【0012】

好ましくは、本発明は、上記気密エラストマー層が、さらに、増量オイルを2phrと50phrの間の含有量で含む、上記で定義したようなインフレータブル物品に関する。

この場合も好ましくは、本発明は、上記補強用充填剤がカーボンブラックである、上述したようなインフレータブル物品に関する；この場合も好ましくは、上記補強用充填剤は、シリカのような無機充填剤である；この場合も好ましくは、上記補強用充填剤は、カーボンブラックとシリカのような無機充填剤とのブレンドである。

30

【0013】

好ましくは、本発明は、上記インフレータブル物品がゴム製である、さらに好ましくは、ゴム製の上記インフレータブル物品がタイヤである、上記で定義したようなインフレータブル物品に関する。

この場合も好ましくは、本発明は、上記インフレータブル物品が内部チューブ、より好ましくはタイヤ内部チューブである、上記で定義したようなインフレータブル物品に関する。

40

【0014】

従って、本発明は、膨張ガスに対して気密性の上記エラストマー層の上記ゴム組成物を、上記ブチルゴムをポリイソブチレンブロックを含む上記熱可塑性エラストマーおよび任意構成成分としての上記補強用充填剤と60～180(好ましくは80～130)の範囲にある温度において3～20分間(好ましくは5～15分間)混合する少なくとも1つの段階を含む方法に従って製造することの特徴とする、上記で定義したようなインフレータブル物品の製造方法にも関する。

【0015】

本発明は、特に、タイヤまたは内部チューブ、特に、タイヤ用の内部チューブのようなゴム製のインフレータブル物品に関する。

50

本発明は、さらに詳細には、以下のタイプの自動車に装着することを意図するタイヤに関する：乗用車；SUV（スポーツ用多目的車）；二輪車（特にオートバイ）；航空機；パン類、“重量物運搬”車両（即ち、地下鉄、バス、重量道路輸送車両（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土木工事装置のような道路外車両）、または他の輸送または操作用車両から選ばれる産業用車両。

【0016】

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して、さらにまた、本発明に従うタイヤを半径断面において略図的に示しているこれらの実施例に関連する一葉の図面から容易に理解し得るであろう。

【図面の簡単な説明】

10

【0017】

【図1】本発明に従うタイヤを、半径断面において略図的に示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

1. 本発明の詳細な説明

本説明においては、他で明確に断らない限り、示すパーセント(%)は、全て質量%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、非熱可塑性エラストマーの100質量部当りの質量部を意味する。

さらにまた、“aとbの間”なる表現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及ぶ値の範囲を示し（即ち、限界値aとbを除く）、一方、“a~b”なる表現によって示される値の範囲は、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）。

20

【0019】

1. 1. 気体に対し気密性のエラストマー組成物

本発明に従うインフレータブル物品は、膨張ガスに対して気密性のエラストマー層を備えているという本質的な特徴を有する；このインフレータブル物品の上記エラストマー層は、非熱可塑性エラストマーとしての、単独でまたは1種以上の他の非熱可塑性エラストマー（好ましくはジエンエラストマー）とのブレンドとして使用するブチルゴム、架橋系、0~120phrの範囲内の含有量の任意構成成分としての補強用充填剤およびポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマーを少なくとも含む少なくとも1種のゴム組成物を含む；上記熱可塑性エラストマーの含有量は、非熱可塑性エラストマーの100質量部当り3~80質量部(phr)の範囲内である。

30

【0020】

1. 1. A. 非熱可塑性エラストマーまたはゴム

通常、用語“エラストマー”および“ゴム”は、互換的であって、本明細書においては区別することなく使用する。

本発明に従う気密エラストマー層のゴム組成物は、特にチューブレスタイヤ気密内部ライナーとして使用し得、少なくとも1種（即ち、1種以上）のブチルゴムを非熱可塑性エラストマーとして含む；このブチルゴムは、単独でまたは少なくとも1種（即ち、1種以上）の他の非熱可塑性ゴムまたはエラストマー、特に、ブチルゴムまたはエラストマー以外のジエンゴムまたはエラストマーとのブレンドとして使用することが可能である。

40

【0021】

用語“ブチルゴム”とは、ポリ(イソブチレン)のホモポリマーまたはポリ(イソブチレン)とイソブレンとのコポリマー（この場合、このブチルゴムは、ジエンエラストマーのうちに包含される）並びにこれらのポリ(イソブチレン)ホモポリマーおよびポリ(イソブチレン)とイソブレンとのコポリマーのハロゲン化誘導体、特に、一般的には臭素化、塩素化誘導体を意味するものと理解されたい。

【0022】

本発明の実施において特に適するブチルゴムの例としては、イソブチレンゴム、イソブ

50

チレンとイソプレンのコポリマー(IIR)、ブロモイソブチレン/イソプレンコポリマー(BIIR)のようなブロムブチルゴム、クロロイソブチレン/イソプレンコポリマー(CIIR)のようなクロブチルゴム、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0023】

また、上記の定義を拡大解釈すれば、用語“ブチルゴム”は、臭素化イソブチレン/メチルスチレンコポリマー(BIMS)のようなイソブチレンとスチレン誘導体とのランダムコポリマーも包含し、これらのコポリマーのうちでは、特に、Exxon社によって販売されている“Exxpro”エラストマーが包含される。

上記のブチルゴムは、全て、知られている通り、ジエンおよび非熱可塑性エラストマーである。

【0024】

用語“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(共役型であってもまたはなくてもよい二個の炭素 炭素二重結合を担持するモノマー)に少なくとも一部由来する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。

【0025】

用語“本質的に不飽和”は、一般に、15%(モル%)よりも多いジエン起原(共役ジエン)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、用語“高不飽和”ジエンエラストマーは、特に、50%よりも多いジエン起源(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。

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として説明し得る(常に15%未満の、低いまたは極めて低いジエン起原単位含有量)。

【0026】

これらの定義を考慮すると、上記のカテゴリーにかかわらず、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なる用語は、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を重合させることによって得られる任意のホモポリマー；

(b) 共役型である1種以上のジエンをもう1種のジエンまたは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共重合させること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個の炭素原子を有する オレフィンを、6~12個の炭素原子を有する非共役ジエンモノマーと共重合させることによって得られる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、特に、例えば、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、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。

【0027】

本発明は、任意のタイプのジエンエラストマーに当てはまるけれども、タイヤ分野における熟練者であれば、タイヤ内部ライナーとして使用するには、本発明は、好ましくは、特に上記のタイプ(d)の本質的に飽和のエラストマーと一緒に使用するものであることを理解されたい。

【0028】

以下は、共役ジエン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

10

20

30

40

50

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 およびパラ 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。

【0029】

上記のコポリマーは、99質量%と20質量%の間のジエン単位と1質量%と80質量%の間のビニル芳香族単位を含有し得る。上記エラストマーは、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/または星型枝分れ化剤或いは官能化剤によってカップリングおよび/または星型枝分れ化或いは官能化し得る。カーボンブラックに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にカップリングさせるには、例えば、シラノール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。

【0030】

以下が適している:ポリブタジエン、特に、4%と80%の間の1,2 単位含有量(モル%)を有するポリブジエンまたは80%よりも多いシス 1,4 単位含有量(モル%)を有するポリブタジエン;ポリイソプレン;ブタジエン/スチレンコポリマー、特に、0 と - 70 の間、特に - 10 と - 60 の間のガラス転移温度T_g (ASTM D3418に従い測定)、5質量%と60質量%の間、特に20質量%と50質量%の間のスチレン含有量、4%と75%の間のブタジエン成分1,2 結合含有量(モル%)および10%と80%の間のトランス 1,4 結合含有量(モル%)を有するコポリマー;ブタジエン/イソプレンコポリマー、特に、5質量%と90質量%の間のイソプレン含有量および - 40 ~ - 80 のT_gを有するコポリマー;または、イソプレン/スチレンコポリマー、特に、5質量%と50質量%の間のスチレン含有量および - 25 と - 50 の間のT_gを有するコポリマー。ブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマーの場合は、5質量%と50質量%の間、特に10質量%と40質量%の間のスチレン含有量、15質量%と60質量%の間、特に20質量%と50質量%の間のイソプレン含有量、5質量%と50質量%の間、特に20質量%と40質量%の間のブタジエン含有量、4%と85%の間のブタジエン成分1,2 単位含有量(モル%)、6%と80%の間のブタジエン成分トランス 1,4 単位含有量(モル%)、5%と70%の間のイソプレン成分1,2 + 3,4 単位含有量(モル%)および10%と50%の間のイソプレン成分トランス 1,4 単位含有量(モル%)を有するコポリマー、さらに一般的には、- 20 と - 70 の間のT_gを有する任意のブタジエン/スチレン/イソプレンコポリマーが、特に適している。

【0031】

最後に、用語“イソプレンエラストマー”は、知られている通り、イソプレンホモポリマーまたはコポリマー、換言すれば、天然ゴム(NR)、合成ポリイソプレン(IR)、各種イソプレンコポリマー類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ジエンエラストマーを意味するものと理解されたい。イソプレンコポリマーのうちでは、特に、イソプテン/イソプレンコポリマー(IIR)、イソプレン/スチレンコポリマー(SIR)、イソプレン/ブタジエンコポリマー(BIR)またはイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBI

10

20

30

40

50

R)を挙げることができる。このイソプレンエラストマーは、好ましくは、天然ゴムまたは合成シス 1,4 ポリイソプレンである；これらの合成ポリイソプレンのうちでは、好ましくは、90%よりも多い、さらに好ましくは98%よりも多いシス 1,4結合含有量(モル%)を有するポリイソプレンを使用する。

【0032】

本発明の好ましい実施態様によれば、本発明に従う組成物の主要エラストマーは、ブチルゴムである(特に、タイヤ内部ライナーとしての用途において)；ブチルゴムは、好ましくは、イソブテンとイソプレンとのコポリマーおよびそのハロゲン化誘導体からなる本質的に飽和のジエンエラストマーからなる群から選ばれ、この本質的に飽和のエラストマーは、ポリブタジエン(“BR”と略記する)、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、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)およびイソプレン/ブタジエン/スチレンコポリマー(SBIR)、並びにこれらのエラストマーの混合物からなる高不飽和ジエンエラストマーの群から選ばれるエラストマーとのブレンドとして使用することが可能である。

10

【0033】

I 1 B. 補強用充填剤

補強用充填剤を使用する場合、タイヤの製造において使用することのできるゴム組成物を補強するその能力について知られている任意のタイプの補強用充填剤、例えば、カーボンブラックのような有機充填剤、シリカのような補強用無機充填剤、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。

20

【0034】

タイヤにおいて通常使用する全てのカーボンブラック(“タイヤ級”ブラック類)が、カーボンブラックとして適している。例えば、さらに詳細には、例えばN115、N134、N234、N326、N330、N339、N347またはN375ブラック類のような、100、200または300シリーズの補強用カーボンブラック類(ASTM級)、或いは、目標とする用途次第では、より高級シリーズのブラック類(例えば、N660、N683またはN722)が、実際にはN990さえも挙げられる。

【0035】

カーボンブラックをイソプレンエラストマーと一緒に使用する場合、カーボンブラックは、例えば、マスターバッチの形で、イソプレンエラストマー中に既に混入させていてもよい(例えば、出願 WO 97/36724号またはWO 99/16600号を参照されたい)。

30

【0036】

カーボンブラック以外の有機充填剤の例としては、出願 WO A 2006/069792号およびWO A 2006/069793号に記載されているような官能化ポリビニル有機充填剤を挙げることができる。

【0037】

用語“補強用無機充填剤”とは、本特許出願においては、定義によれば、カーボンブラックに対比して“白色充填剤”、“透明充填剤”として或いは“非黒色充填剤”としてさえも知られており、それ自体単独で、中間カップリング剤以外の手段によることなく、タイヤの製造を意図するゴム組成物を補強し得る、換言すれば、通常のタイヤ級カーボンブラックとその補強機能において置換わり得る任意の無機または鉱質充填剤(その色合およびその起原(天然または合成)にかかわらず)を意味するものと理解すべきである；そのような充填剤は、一般に、知られている通り、その表面でのヒドロキシル(OH)基の存在に特徴を有する。

40

【0038】

補強用無機充填剤を供給する物理的状態は、粉末、マイクロビーズ、顆粒、ビーズまたは任意の他の適切な濃密化形のいずれの形状であれ重要ではない。勿論、補強用無機充填剤なる用語は、種々の補強用無機充填剤、特に、下記で説明するような高分散性シリカ質および/またはアルミナ質充填剤の混合物も意味することも理解されたい。

50

【 0 0 3 9 】

シリカ質タイプの鉱質充填剤、特にシリカ(SiO_2)、またはアルミナ質タイプの鉱質充填剤、特にアルミナ(Al_2O_3)は、補強用無機充填剤として特に適している。使用するシリカは、当業者にとって既知の任意の補強用シリカ、特に、共に $450\text{m}^2/\text{g}$ 未満、好ましくは $30 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ であるBET表面積とCTAB比表面積を有する任意の沈降またはヒュームドシリカであり得る。高分散性沈降シリカ(“HDS”)としては、例えば、Degussa社からの“Ultrasil” 7000および“Ultrasil” 7005シリカ類；Rhodia社からの“Zeosil” 1165MP、1135MPおよび1115MPシリカ類；PPG社からの“Hi Sil” EZ150Gシリカ；Huber社からの“Zeopol” 8715、8745または8755シリカ類；または、出願 WO 03/16837号に記載されているような高比表面積を有するシリカ類が挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

無機補強用充填剤をジエンエラストマーにカップリングさせるためには、知られている通り、無機充填剤(その粒子表面)とジエンエラストマー間に化学的および/または物理的性質の十分な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、二官能性のオルガノシラン類またはポリオルガノシロキサン類を使用する。

特に、例えば、出願WO 03/002648号(またはUS 2005/016651号)およびWO 03/002649号(またはUS 2005/016650号)に記載されているような、その特定構造に応じて“対称性”または“非対称性”であると称するシランポリスルフィド類を使用する。

【 0 0 4 1 】

20

下記の一般式(III)に相応する“対称性”シランポリスルフィドが、以下の定義に限定されることなしに特に適している：

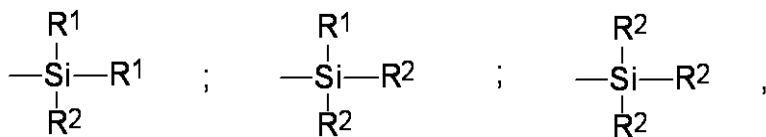


[式中、xは、2～8(好ましくは2～5)の整数であり；

Aは、二価の炭化水素基(好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキレン基または $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アリーレン基、特に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 、特に $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキレン、特にプロピレン)；

Zは、下記の式の1つに相応する：

【 化 1 】



30

(式中、 R^1 基は、置換されていないかまたは置換されており、互いに同一または異なるものであって、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基(好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、シクロヘキシルまたはフェニル基、特に $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、特にメチルおよび/またはエチル)を示し；

R^2 基は、置換されていないかまたは置換されており、互いに同一または異なるものであって、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルコキシルまたは $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ シクロアルコキシル基(好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシルおよび $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ シクロアルコキシル基から選ばれる基、さらにより好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシル基、特にメトキシルおよびエトキシル基から選ばれる基)を示す]。

40

【 0 0 4 2 】

上記式(III)に相応するアルコキシシランポリスルフィド類の混合物、特に、通常の商業的に入手可能な混合物の場合、“x”指数の平均値は、好ましくは2と5の間の、より好ましくは4に近い分数である。しかしながら、本発明は、例えば、アルコキシシランジスルフィド($x = 2$)によっても有利に実施し得る。

【 0 0 4 3 】

さらに詳細には、シランポリスルフィドの例としては、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)またはビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドのようなビ

50

ス($C_1 \sim C_4$)アルコキシル($C_1 \sim C_4$)アルキルシリル($C_1 \sim C_4$)アルキル)のポリスルフィド(特にジスルフィド、トリスルフィドまたはテトラスルフィド類)が挙げられる。これらの化合物のうちでは、特に、式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ を有するTESPTと略記するビス(3 トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、または式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ を有するTESPDと略記するビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドを使用する。また、好ましい例としては、特許出願WO 02/083782号(またはUS 2004/132880号)に記載されているような、ビス(モノ($C_1 \sim C_4$)アルコキシルジ($C_1 \sim C_4$)アルキルシリルプロピル)ポリスルフィド(特にジスルフィド、トリスルフィドまたはテトラスルフィド)、より具体的には、ビス(モノエトキシジメチルシリルプロピル)テトラスルフィドが挙げられる。

【0044】

10

上記アルコキシランポリスルフィド以外のカップリング剤としては、特に、特許出願WO 02/30939号(またはUS 6 774 255号)およびWO 02/31041号(またはUS 2004/051210号)に記載されているような、二官能性POS (ポリオルガノシロキサン)類またはヒドロキシランポリスルフィド類(上記式IIIにおいて、 $R^2 = OH$)、或いは、例えば、特許出願WO 2006/125532号、WO 2006/125533号およびWO 2006/125534号に記載されているような、アゾジカルボニル官能基を担持するシランまたはPOS類が挙げられる。

【0045】

最後に、当業者であれば、もう1つの性質、特に、有機性を有する補強用充填剤を、この項において説明した無機補強用充填剤と等価の充填剤として、この補強用充填剤が、シリカのような無機層によって被覆されているか或いはその表面に官能性部位、特に、ヒドロキシルを含んでいて、上記充填剤とエラストマー間の結合を形成するのにカップリング剤の使用を必要とすることを条件として、使用することができることを理解されたい。

20

【0046】

補強用充填剤全体(カーボブラックおよび/またはシリカのような補強用無機充填剤)の含有量は、0~120phr、より好ましくは0~70phr、特に5~70phr、さらにより好ましくは0~50phr、極めて好ましくは5~50phrの範囲内である；最適量は、勿論、目標とする特定の用途に応じて異なる。

【0047】

上記組成物のタイヤ内部ライナーとしての使用においては、好ましくは、補強用充填剤として、カーボンブラックを0~120phrの範囲の割合で使用する；このことは、この量を超えると、上記組成物の剛性に関する不利益がタイヤ内部ライナーとしての用途においては大き過ぎることによる。カーボンブラックN990のような極めて高ASTM等級のカーボンブラックは700級さらには600級のカーボンブラックよりも補強性が低いこと、そして、同等の補強のためには、600または700級のブラック類が関連する場合よりも900級のカーボンブラックが関連する場合の方が、より多量のカーボンブラックを使用する必要があることが明白である。

30

【0048】

さらに好ましくは、カーボンブラックの割合は、特にASTM級600または700のカーボンブラックを使用する場合、0~70phr (好ましくは0~50phr)の範囲にあり、さらにより好ましくは、この割合は、5~50phr、特に、5~40phrの範囲にある。そのような量は、上記組成物において、0~25%、好ましくは1~20%の範囲にある容量による含有量を表している。

40

【0049】

カーボンブラックは、有利なことに、単独の補強用充填剤または主要補強用充填剤を構成し得る。勿論、1種のみカーボンブラック或いは異なるASTM級の数種のカーボンブラックのブレンドを使用し得る。また、カーボンブラックは、他の補強用充填剤、特に、上述したような補強用無機充填剤、特にシリカとのブレンドとしても使用し得る。

【0050】

無機充填剤(例えばシリカ)を、上記組成物において、単独またはカーボンブラックとのブレンドとして使用する場合、その含有量は、0~70phr (好ましくは0~50phr)、特に5

50

～70phrの範囲内であり、さらにより好ましくは、この割合は、5～50phr、特に5～40phrの範囲にある。

また、補強用充填剤の含有量は、添加補強用充填剤と添加熱可塑性エラストマーTPEIの合計容量に対する容量パーセントとして表し得る。この形で表すと、本発明に従う組成物中の補強用充填剤の含有量は、90%以下、好ましくは80%以下、極めて好ましくは75%以下である；さらにより好ましくは、この含有量は、70%以下、より好ましくは60%以下、特に50%以下である。

【0051】

1 1 C. ポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマー

熱可塑性エラストマーは、熱可塑性ポリマーとエラストマーとの間の中間の構造を有する。これらの熱可塑性エラストマーは、可撓性のエラストマーブロック、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、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熱可塑性ブロックからなる。これらの熱可塑性エラストマーは、多くの場合、1つの可撓性セグメントによって連結された2つの硬質セグメントを有するトリブロックエラストマーである。上記硬質セグメントおよび可撓性セグメントは、直線状、星形状または枝分れ形状に位置付けし得る。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、少なくとも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/イソプレン/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プレン単位)を有する。

【0052】

好ましくは、ポリイソブチレンブロックを含む上記熱可塑性エラストマー(以下、“TPEI”と略記する)は、本発明の1つの主題によれば、ポリイソブチレンブロックの末端のうちの少なくとも1つの末端において、60 以上のガラス転移温度を有する熱可塑性ブロックを含む。理想的には、上記ガラス転移温度は、130 よりも低い。これらエラストマー上のそのような熱可塑性ブロックの例としては、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリ(アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン)(ABS)またはセルロースポリマー(ニトロセルロース、エチルセルロース、酢酸セルロース等)が挙げられる。

【0053】

ポリイソブチレンブロックを含む上記熱可塑性エラスト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、操作温度の上昇が、“高温条件下”での性能低下の結果によって、機械的性質、特に、破壊特性に影響を及ぼすリスクを伴う。さらにまた、過度に高い分子量Mnは、気体に対して気密性である上記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、特にポリイソブチレンブロックを含む上記熱可塑性エラストマー即ちTPEIのタイヤ組成物における使用にとって、特に良好に適していることが判明している。

【0054】

上記TPEIの数平均分子量(Mn)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、テトラヒドロフラン中に、約1g/lの濃度で前以って溶解する；その後、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。使用する装置は、“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”(“HMW7”、“HMW6E”および2本の“HT6E”)を有する直列の4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 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描いた校正曲線と対比する。

【0055】

上記TPEIの多分散性指数PI ($PI = M_w/M_n$ 、 M_w は質量平均分子量であることを思い起すべきである)は、好ましくは3よりも低い；さらに好ましくは、PIは、2よりも低く、さらにより好ましくは1.5よりも低い。

【0056】

上記TPEIのポリイソブチレンブロックは、主として、重合イソブチレンモノマーからなる。主としてなる用語は、“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質量による含有量を意味するものと理解されたい；この含有量は、最高で且つ好ましくは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である。好ましくは、上記TPEI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/モルの範囲にある数平均分子量(“ M_n ”)を示して、上記熱可塑性エラストマーに、良好な弾力特性と十分に且つタイヤの内部ライナー用途と適合し得る機械的強度を付与する。

10

【0057】

好ましくは、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、さらに、-20以下、より好ましくは-40よりも低いガラス転移温度(“ T_g ”、ASTM D3418に従って測定)を示す。これらの最低値よりも高い T_g 値は、極めて低温での使用において、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ポリイソブチレンの T_g は、さらにより好ましくは-50よりも低い。

【0058】

また、上記TPEIのポリイソブチレンブロックは、有利には、上記ポリイソブチレンブロックの質量に対して好ましくは16質量%までの範囲の含有量の、ポリマー鎖中に挿入した1種以上の共役ジエンに由来する単位を含む。16%よりも高いと、熱酸化およびオゾンによる酸化に対する耐性の低下が、ポリイソブチレンを含む熱可塑性エラストマーを含みタイヤにおいて使用する気密層において観察され得る。

20

【0059】

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得る上記共役ジエンは、共役 $C_4 \sim C_{14}$ ジエン類である。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、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、1-ビニル-1,3-シクロヘキサジエンまたはそれらの混合物から選択する。より好ましくは、上記共役ジエン類は、イソプレンまたはイソプレンを含む混合物である。

30

【0060】

上記ポリイソブチレンブロックは、本発明の主題の有利な局面によれば、ハロゲン化し得、その鎖中にハロゲン原子を含み得る。このハロゲン化は、本発明に従うポリイソブチレンブロックを含む上記熱可塑性エラストマーを含む組成物の硬化速度を増進させることを可能にする。このハロゲン化は、上記気密層のタイヤの他の隣接構成部品との適合性を改良することを可能にする。ハロゲン化は、臭素または塩素、好ましくは臭素によって、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に由来する単位上で実施する。これら単位の一部のみをハロゲンと反応させる。

40

【0061】

第1の実施態様によれば、上記TPEIは、ポリイソブチレンブロックを含むスチレン熱可塑性エラストマー(“TPSI”)から選択する。

従って、上記熱可塑性ブロックは、非置換または置換スチレンをベースとする少なくとも1種の重合モノマーからなる；置換スチレンのうちでは、例えば、メチルスチレン(例

50

例えば、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)、ブロモスチレン(例えば、o ブロモスチレン、m ブロモスチレン、p ブロモスチレン、2,4 ジブロモスチレン、2,6 ジブロモスチレンまたは2,4,6 トリブロモスチレン)、フルオロスチレン(例えば、o フルオロスチレン、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 ヒドロキシスチレンを挙げることができる。

10

【0062】

好ましくは、上記熱可塑性エラストマーTPSI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含むコポリマーである。

好ましくは、そのようなブロックコポリマーは、スチレン/イソブチレンジブロックコポリマー (“SIB” と略記する)である。

この場合も好ましくは、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。

【0063】

本発明の好ましい実施態様によれば、上記スチレンエラストマー中のスチレン(非置換または置換)の質量による含有量は、5%と50%の間の量である。上記の最低値よりも低いと、上記エラストマーの熱可塑性特性が実質的に低下するリスクを伴い、一方、推奨する最高値よりも高いと、上記気密層の弾力性が影響を受け得る。これらを理由により、上記スチレン含有量は、さらに好ましくは、10%と40%の間、特に15%と35%の間の量である。

20

【0064】

上記TPSIエラストマーは、商業的に入手可能であり、SIBおよびSIBSに関しては、Kaneka社から品名“Sibstar”(例えば、SIBSに関しては“Sibstar 103T”、“Sibstar 102T”、“Sibstar 073T”または“Sibstar072T”; SIBに関しては“Sibstar 042D”)として販売されている。これらのエラストマーは、例えば、その合成と一緒に、特許文献 EP 731 112号、US 4 946 899号およびUS 5 260 383号に記載されている。TPSIエラストマーは、先ずは生体医学用途用に開発され、その後、医療器具、自動車部品または電気製品用の部品、電線用のシーズ材、気密性または弾性部品のような多様なTPSIエラストマー独自の各種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号またはWO 2005/103146号参照)。また、本出願法人の文献WO 2008/145277号は、そのようなTPSIエラストマーの、タイヤにおける、膨張ガスに対して気密性である層用の組成物における使用も記載している。

30

【0065】

第2の実施態様によれば、上記TPEIエラストマーは、60 以上のTgを有し且つスチレンモノマー以外の重合モノマーから形成された熱可塑性ブロックも含み得る (“TPNSI” と略記する)。そのようなモノマーは、下記の化合物およびそれら化合物の混合物から選択し得る：

40

- ・エチレンおよびプロピレン；
- ・塩化ビニル；
- ・エチレンオキシド；

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であらう。

【0066】

・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 フェニルインデンのような、インデンおよびその誘導体：当業者であれば、例えば、発明者Kennedy, Puskas, KaszasおよびHagerによる特許文献US 4 946 899号；並びに、文献J.E. Puskas, G. Kaszas,

50

J.P. Kennedy and W.G. Hager, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (1992), 30, 41, および J.P. Kennedy, N. Meguriya and B. Keszler, Macromolecules (1991), 24(25), 6572-6577 を参照し得るであろう。

【0067】

・イソブレン、その場合、多数のトランス 1,4 ポリイソブレン単位および分子内過程に従い環化した単位の形成をもたらす：当業者であれば、例えば、文献 G. Kaszas, J.E. Puskas and J.P. Kennedy, Applied Polymer Science (1990), 39(1), 119-144, および J.E. Puskas, G. Kaszas and J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991), 65-80 を参照し得るであろう。

【0068】

・アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸またはメタクリル酸のエステル；アクリルアミドの誘導体；メタクリルアミドの誘導体；アクリロニトリルの誘導体；メタクリロニトリルの誘導体；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、アダマンチルククロネート、アダマンチルソルベート、4-ピ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クロネート、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、モルホリニルアクリルアミド、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、メチルククロアクリレート、エチルククロアクリレート、イソプロピルククロアクリレート、イソブチルククロアクリレート、シクロヘキシルククロアクリレート、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、メタクリロニトリル、およびこれらの混合物を挙げることができる。

【0069】

また、もう1つの実施態様によれば、上記TPEIエラストマーは、60以上のTgを有し且つ重合したスチレンおよび非スチレンモノマー(上記で列記したモノマーから選ばれた)から形成された熱可塑性ブロックも含む。例えば、好ましくは、上記熱可塑性ブロックは、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンコポリマー (ABS) からなり得る。

【0070】

1つの別の形態によれば、スチレ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、60~200の範囲にあるTgを有する熱可塑性ブロックを形成させ得る。この局面によれば、スチレンモノマー以外の重合モノマーの、上記熱可塑性ブロックの単位総数に対するモル画分は、好ましくは60~180、より好ましくは80~150、さらにより好ましくは100~130の範囲にあるTgを達成するために十分でなければならない。この場合も好ましくは、上記熱可塑性ブロックのTgは、80~150、好ましくは60~130、さらにより好ましくは60~110の範囲にあり得る。有利には

10

20

30

40

50

、この他の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。

【0071】

例えば、スチレ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、さらに具体的には、4～14個の炭素原子を有する共役ジエンモノマー、および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し得る。

【0072】

上記モノマーは、4～14個の炭素原子を有する共役ジエンである場合、有利には、0～25%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。本発明の1つの主題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適切であるのは、上記で説明したような共役ジエン類、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、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である。

【0073】

上記モノマーは、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%の範囲である、さらにより好ましくは0～50%の範囲である、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。ビニル芳香族化合物として特に適しているのは、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、ブロモスチレン、フルオロスチレンまたはパラ-ヒドロキシスチレンである。好ましくは、ビニル芳香族タイプの上記モノマーは、スチレンである。

【0074】

提示目的の非限定的な例としては、100以上のT_gを有する熱可塑性ブロックの調製において使用し得、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)スチレンとからなるモノマー混合物を挙げることができる。当業者であれば、その場合、文献 J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy and W.G. Hager, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1992, 30, 41、または J.P. Kennedy, S. Midha and Y. Tsungae, Macromolecules (1993), 26, 429を参照し得るであろう。

【0075】

好ましくは、TPNSI熱可塑性エラストマーは、ジブロックコポリマーである：熱可塑性ブロック/イソブチレンブロック。さらにより好ましくは、そのようなTPNSI熱可塑性エラストマーは、トリブロックコポリマーである：熱可塑性ブロック/イソブチレンブロック/熱可塑性ブロック。

【0076】

上記TPEIエラストマー(および好ましくは上記で定義したようなTPSIエラストマー)は、好ましくは、気体に対して気密性であるエラストマー層を構成する唯一の熱可塑性エラストマーである；上記エラストマーは、必要に応じて、例えば、ポリブテンオイルのような増量剤オイルで増量し得る。

【0077】

TPEIエラストマー(好ましくは上記で定義したようなTPSIエラストマー)の量は、3～80phr、好ましくは5～50phr、特に10～40phrの範囲にある。そのような量は、この化合物の密度に応じて、上記で定義したゴム組成物の3～60%、好ましくは3～35%、極めて好ましくは7～30%の容量による含有量を示す。このことは、補強用充填剤(特にカーボンブラック)の量を、TPEIエラストマーを欠いた組成物と比較して、10～100%減じることを可能にする；このことが、上記ブラックが、一般的に使用される組成物においては20容量%の含

10

20

30

40

50

有量で通常存在し、本発明に従う組成物においては0～18容量%の含有量で存在する理由である。

【0078】

また、熱可塑性エラストマーTPEIの含有量は、添加補強用充填剤と添加熱可塑性エラストマーの合計容量に対する容量によるパーセントとして表し得る。このような形で表すことにより、本発明に従う組成物中のTPEIの含有量は、10%以上、好ましくは20%以上、極めて好ましくは25%以上である；さらにより好ましくは、この含有量は、30%以上、より好ましくは40%以上、特に50%以上である。

【0079】

I 1 D. 増量剤オイル

上記で説明したブチルゴムおよび熱可塑性エラストマーは、それら自体単独で、それら自体を使用するインフレータブル物品に関連する気体に対する気密性機能を充たすには十分である。

しかしながら、本発明の好ましい実施態様によれば、上記エラストマー組成物は、増量剤オイル(または可塑化用オイル)も可塑剤として含む；増量剤オイルの役割は、気体に対して気密性の上記層の加工性、特に、そのインフレータブル物品中への組込みを、モジュラスを低下させ且つ粘着付与力を増進させることによって容易にすることである。

【0080】

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、これらのオイルは、多かれ少なかれ粘稠であり、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、要約すれば、最終的にその容器の形を取る能力を有する物質)である。

【0081】

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、鉱油およびこれらのオイルの混合物からなる群から選択する。

【0082】

オイルの添加は、確かに、使用するオイルのタイプまたは量に応じて変動し得る気密性の幾らかの損失を代償にして生じていることは判明しているものの、この気密性の損失は、特に板状充填剤の添加によって大いに緩和し得る。

【0083】

好ましくは、ポリブテンタイプのオイル、特に、ポリイソブチレンオイル(“PIB”と略記する)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る。

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、或いはBASF社から品名“Glissopal”(例えば、“Glissopal 1000”)および“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、或いはRepsol社から品名“Extensol 51”として販売されている。

【0084】

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す。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。

【0085】

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

10

20

30

40

50

の濃度でテトラヒドロフラン中に前以って溶解し、次いで、溶液を、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 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”クロマトグラフィ系である。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°C 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、 $100\text{ }\mu\text{l}$ 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。算出した平均分子量を、ポリスチレン標準によって描いた校正曲線と対比する。

【0086】

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、使用TPEIエラストマー(上述したような)および気体に対して気密性の上記エラストマー層の特定の使用条件の関数として、特に、使用することを意図するインフレータブル物品の関数として調整することはできるであろう。

【0087】

増量剤オイルを使用する場合、増量剤オイルの含有量は、 $2\sim 50\text{phr}$ 、より好ましくは $3\sim 40\text{phr}$ の範囲にあるのが好ましい。上記の最低値よりも低いと、増量剤オイルの存在は意味がない。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気密性の損失のリスクに直面する。

【0088】

I 1 E. 板状充填剤

板状充填剤の必要に応じた使用は、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下させること(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、気密層のインフレータブル物品中への組込みの容易性を保持することを可能にする。

【0089】

“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、ブチルゴムをベースとする気体に対して気密性である通常の層の透過性を低下させるために使用されている。板状充填剤は、一般に、これらのブチル系の層においては、一般に $1\sim 50\text{phr}$ を越えない比較的低い含有量、即ち、特にエラストマー組成物の $0.1\sim 25\text{容量}\%$ 、好ましくは $1\sim 20\text{容量}\%$ の範囲であり得る容量による含有量で使用する。

【0090】

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、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 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 $5\text{ }\mu\text{m}$)と数百 μm (例えば、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、 $800\text{ }\mu\text{m}$ でさえある)の間の長さである。

【0091】

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、ケイ素系層状鉱質充填剤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。

用語グラファイトは、一般に、炭素原子の非コンパクト六方晶系層状物の集合体、即ち、グラフェンを意味するものと理解されたい。グラファイト、即ち、六方晶系は、B面がA面に対して平行移動しているABABタイプの積層体を示す。

グラファイトは、項I 1 Bにおいて明記した定義の意味内の補強用充填剤とはみなし得ない；しかしながら、グラファイトは、グラファイトが混入されているゴム組成物の引張モジュラスの増進を可能にする限りは、半補強用充填剤とみなし得る。

【0092】

これらの定義を考慮すると、本発明に従う組成物において使用し得るグラファイトは、

10

20

30

40

50

さらに詳細には、下記を意味するものと理解されたい：

(a) 変成作用によって影響を受けた岩石に付随していた、グラファイト鉱脈に伴う不純物を分離した後の、さらに、ミリングした後の任意の天然グラファイト；

(b) 任意の熱膨張性天然グラファイト、即ち、液状の1種以上の化学化合物、例えば、酸が、そのグラフェン面の間に介在している；

(c) 任意の膨張天然グラファイト、このグラファイトは、2つの工程、即ち、液状の1種以上の化学化合物、例えば、酸の、化学処理による天然グラファイトのグラフェン面間への介在および高温膨張において製造する；

(d) 石油コークスの黒鉛化によって得られる任意の合成グラファイト。

【0093】

10

本発明の組成物は、1種のみグラファイトまたは数種のグラファイトの混合物を含み得る；従って、天然グラファイトおよび/または膨張グラファイトおよび/または合成グラファイトのブレンドを有することが可能である。

上記で定義したようなグラファイトは、形態学的に層状または非層状形で提供することができ、両例において、本発明の意味の範囲内で板状充填剤としてみなされるであろう。

【0094】

驚くべきことに、これら2つのタイプの形態のいずれを有するグラファイトも、本発明に従う組成物において適切であることが判明している；しかしながら、層状形を示すグラファイトが好ましく適しており、グラファイトが気体透過流に対して垂直なその最大面を示すように配向される場合はなお一層適している。

20

使用する場合、グラファイトは、上記組成物中に、1phr～60phr、好ましくは5phrと30phrの間の範囲である含有量で存在する。

【0095】

特に、ケイ素系層状鉱質充填剤のうちでは、フィロケイ酸塩、特に、スメクタイト、カオリン、タルク、雲母およびパーミキュライトからなる群に包含されるフィロケイ酸塩が適している。

また、上記フィロケイ酸塩のうちでは、官能化フィロケイ酸塩、特に、有機変性フィロケイ酸塩も本発明において適している。特定の実施態様によれば、上記不活性充填剤と組合せる有機構造体は、式 $M^+R^1R^2R^3$ を有する界面活性剤である；式中、Mは、窒素、イオウ、リンまたはピリジン原子を示し、そして、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素原子、アルキル基、アリール基またはアリル基を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なるものである。

30

【0096】

特に、有機変性モンモリロナイト、即ち、脱水素化ジオクタデシルジメチル第四級アンモニウム塩のような界面活性剤で変性したモンモリロナイトは、本発明において適している。そのような有機変性モンモリロナイトは、特に、Southern Clay Products社から商品名“Cloisite 6Aおよび20A”として販売されている。

また、第四級アンモニウム塩をベースとする他の界面活性剤も、特許出願WO 06/047509号に記載されているように、フィロケイ酸塩を変性するのに使用し得る。

【0097】

40

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))、Yamaguchi社から販売されている雲母(A51S、A41S、SYA 21R、SYA 21RS、A21SおよびSYA 41R)、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))、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。

【0098】

50

グラファイト以外の上記不活性充填剤は、これらの充填剤が、これらの充填剤を適切な含有量で分散させている組成物の不透過性を改良することを可能にするので、實際上特に有利である。例えば、上記不活性充填剤を使用する場合、その含有量は、1phr～80phr、好ましくは3～40phrの範囲にあり得る。

上記板状充填剤は、上記エラストマー組成物中に、種々の既知の方法に従い、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或いは押出混合によって導入し得る。

【0099】

I-1-F. 架橋系

上記架橋系は、加硫系であり得る；架橋系は、好ましくは、イオウ（またはイオウ供与剤）と一次加硫促進剤とをベースとする。この加硫系に、必要に応じて、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸、グアニジン誘導体（特に、ジフェニルグアニジン）等のような各種既知の加硫活性化剤または二次加硫促進剤を追加する（好ましくは、各々0.5～5.0phrで）。上記イオウまたはイオウ供与剤は、本発明をタイヤ気密層に应用する場合、0.5phrと10phrの間、より好ましくは0.5phrと5.0phrの間、例えば0.5phrと3.0phrの間の好ましい含有量で使用する。イオウ供与剤のうちでは、例えば、例えばパラ（tert）ブチルフェニルジスルフィドのようなアルキルフェノールジスルフィド（APDS）を挙げることができる。

【0100】

促進剤（一次または二次）としては、イオウの存在下にジエンエラストマーの加硫促進剤として作用し得る任意の化合物、特に、チアゾールタイプの促進剤およびその誘導体、或いはチウラムまたはジチオカルバミン酸亜鉛タイプの促進剤を使用し得る。これらの促進剤は、さらに好ましくは、2-メルカプトベンゾチアジルジスルフィド（“MBTS”と略記する）、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（“CBS”と略記する）、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（“DCBS”と略記する）、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（“TBBS”と略記する）、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンイミド（“TBSI”と略記する）、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛（“ZBEC”と略記する）およびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる。好ましくは、スルフェンアミドタイプの一次加硫促進剤を使用する。

【0101】

I-1-G. 各種添加剤

さらにまた、上記の空気に対して気密性の層または組成物は、当業者にとって既知の空気に対して気密性の層中に通常存在する各種添加剤も含み得る。例えば、上記の板状充填剤以外の非補強用または不活性充填剤、上記の増量剤オイル以外の可塑剤、粘着付与剤、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、或いはインフレータブル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。

【0102】

また、上述したエラストマー（ジエン、ブチルゴム、TPEI、TPSI、TPNSI）以外に、気体に対して気密性の上記組成物は、常に上記ブロックエラストマーに対して少量の質量画分に従って、例えば熱可塑性ポリマーのようなエラストマー以外のポリマーも含み得る。

【0103】

I-2. 本発明の気密層の製造

本発明に従う気密層を製造するためには、上記ブチルゴム（および他の任意構成成分としての非熱可塑性ブレンド用エラストマー、特に、ジエンエラストマー）を、上記気密層の他の各成分、即ち、任意構成成分としての補強用充填剤、ポリイソブチレンブロックを含む上記熱可塑性エラストマー、さらにまた、架橋系および他の任意構成成分（増量剤オイルのような）と混合する。上記熱可塑性エラストマーの上記組成物中での良好な分散を得るには、上記エラストマーを、満足し得る温度（例えば、60～180℃、好ましくは80～130℃）において、十分に長い時間長（例えば3～20分、好ましくは5～15分）で加熱しなければならない。下記の内容に照らせば、当業者であれば、成分の混入順序（1度にまたは数回

10

20

30

40

50

の連続する段階で)、混合温度および時間、並びに必要な応じての増量剤オイルの含有量を、選択する熱可塑性エラストマーの軟化点の関数として調整することはできるであろう。

【0104】

従って、本発明は、膨張ガスに対して気密性の上記エラストマー層の上記ゴム組成物を、上記ブチルゴムをポリイソブチレンブロックを含む上記熱可塑性エラストマーおよび任意構成成分としての上記補強用充填剤と60 ~ 180 (好ましくは80~130)の範囲にある温度において3~20分間(好ましくは5~15分間)混合する少なくとも1つの段階を含む方法に従って製造することを特徴とする、上記で定義したようなインフレータブル物品の製造方法にも関する。

10

本発明に従う組成物について説明した優先事項は、変更すべきところを変更すれば、上述したような方法にも当てはまる。

【0105】

第1の実施態様によれば、試験は、以下の方法で実施する：ブチルゴム(および任意構成成分としての非熱可塑性ブレンド用エラストマー、特に、ジエンエラストマー)、ポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマー、任意構成成分としての補強用充填剤、さらにまた、加硫系を除いた他の任意構成成分を、およそ70%(±5%)充たし且つ40 と80 の間の初期容器温度を有する密閉ミキサー内に連続して導入する。その後、熱機械的加工(非生産段階)を、1段階で実施する；この段階は、150 、好ましくは130 の最高“落下”温度に達するまで全体でおよそ3~4分持続する。

20

【0106】

そのようにして得られた混合物を回収し、冷却し、その後、イオウおよび促進剤を開放ミキサー(ホモフィニッシャー)において30 で混入し、全てを適切な時間(例えば、5分と12分の間の時間)混合する(生産段階)。

【0107】

この第1の実施態様を使用する場合、加工促進のためには、150 以下、好ましくは130 よりも低い軟化点(規格ISO 4625、環球法に従って測定)を有するTPEIエラストマーを選定する。他の理由により、選定したTPEIが130 よりもまたは150 よりも高い軟化点を有する場合、増量剤オイル分をTPEI中に混入して、それぞれ130 以下または150 以下の温度での混合物の良好な加工を可能にすることも可能である。これらの場合、マスターバッチを、例えば、TPEIと増量剤オイルを混合することによって製造する(例えば、ツインスクリュウ押出機を使用して)；このマスターバッチは、上記で説明した方法において使用し得る。150 以下の軟化点を有するTPEIエラストマーを使用する場合、好ましくは、増量剤オイルの含有量を、2~15phr、特に2~10phrの範囲にする。150 よりも高い軟化点を有するTPEIエラストマーを使用する場合、好ましくは、増量剤オイルの合計含有量、即ち、初期エラストマー混合物に必要な応じて混入した増量剤オイルの含有量に加算したTPEI中に混入したオイルの含有量を、5~50phr、より好ましくは10~40phr、特に15~30phrの範囲にする。

30

【0108】

もう1つの実施態様によれば、加硫系を含むすべての成分を、上述したような密閉ミキサー内に連続して導入することができる。この場合、その混合は、130 以下、好ましくは120 以下、特に110 以下の“落下”温度まで実施する。

40

【0109】

この第2の実施態様を使用する場合、加工促進のためには、130 以下、好ましくは120 よりも低い、特に110 よりも低い軟化点(規格ISO 4625、環球法に従って測定)を有するTPEIエラストマーを選定する。他の理由により、選定したTPEIが130 よりも高い軟化点を有する場合、増量剤オイル分をTPEI中に混入して、130 以下の温度での混合物の良好な加工を可能にすることも可能である。この場合、マスターバッチを、例えば、TPEIと増量剤オイルを混合することによって製造する(例えば、ツインスクリュウ押出機を使用して)；このマスターバッチは、上記で説明した方法において使用し得る。130 以下の軟

50

化点を有するTPEIエラストマーを使用する場合、好ましくは、増量剤オイルの含有量を、2～15phr、特に2～10phrの範囲にする。130 よりも高い軟化点を有するTPEIエラストマーを使用する場合、好ましくは、増量剤オイルの合計含有量、即ち、初期エラストマー混合物に必要に応じて混入したオイルの含有量に加算したTPEI中に混入したオイルの含有量を、5～50phr、より好ましくは10～40phr、特に15～30phrの範囲にする。

【0110】

幾つかの別の実施態様においては、上記組成物中で使用する1種以上のエラストマー(ブチル、ジエン、熱可塑性等)は、マスターバッチの形で導入するか或いは組成物の幾つかの成分と予備混合することができる。

【0111】

その後、そのようにして得られた組成物を、その物理的または機械的特性の測定のためのゴムのブランク(2～3mm厚)または薄シートの形のいずれかにカレンダー加工するか、或いはタイヤ内部ライナーの形に押出加工する。

【0112】

I 3. 空気に対して気密性の層のタイヤ内での使用

上記で説明したTPEIエラストマーを含む気密層は、任意のタイプのインフレータブル物品内の空気に対して気密性の層として使用し得る。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、バルーンまたはゲームもしくはスポーツにおいて使用するボール類を挙げることができる。

上記気密層は、インフレータブル物品、即ち、ゴム製の最終製品または半製品における、特に、二輪車、乗用車または産業タイプの車両のような自動車用のタイヤにおける空気に対して気密性の層(または、任意の他の膨張ガス、例えば、窒素に対して気密性の層)として使用するのに特に良好に適している。

【0113】

空気に対して気密性のそのような層は、好ましくは、インフレータブル物品の内壁上に配置するが、その内部構造体中に完全に合体させてもよい。

空気に対して気密性の上記層の厚さは、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、加工中の寸法および圧力に応じて、本発明の実施態様は変化し得、その場合、空気に対して気密性の上記層は幾つかの好ましい厚さ範囲を含むことは容易に理解し得るであろう。

【0114】

従って、例えば、乗用車タイプのタイヤにおいては、上記気密層は、少なくとも0.05mm、好ましくは0.1mmと2mmの間の厚さを有し得る。もう1つの例によれば、重量物運搬車または農業用車両用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、土木工学分野の車両用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。

【0115】

II. 本発明の実施例

上記で説明した気体に対して気密性の層は、全てのタイプの車両、特に、乗用車用または重量物運搬車のような産業用車両用のタイヤにおいて有利に使用することができる。

例えば、一葉の添付図面は、本発明に従うタイヤの半径断面を極めて略図的に示している(特定の縮尺に従っていない)。

【0116】

このタイヤ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枚の側壁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、ビードスレッド5によって補強されている。クラウン2は、この略図においては示していないトレッドが取り付けられている。カーカス補強材7は、各ビード4内の2本のビードスレッド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、タイヤ1の外側に向って位置しており、この場合、車輪リム9上に取付けて示している。カーカス補強材7は、それ自体知ら

10

20

30

40

50

れている通り、“ラジアル”ケーブル、例えば、繊維または金属ケーブルによって補強されている少なくとも1枚のプライからなる、即ち、これらのケーブルは、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。

タイヤ1の内壁は、タイヤ1の内部空洞11の側面上に、例えば、およそ0.9mmに等しい厚さを有する空気に対して気密性の層10を含む。

【0117】

この内部ライナーは、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、少なくともタイヤが装着位置にあるときの溝のレベルまで延びている。この内部ライナーは、カーカス補強材をタイヤの内部空間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タイヤの半径内面を形成している。この内部ライナーは、タイヤの圧力下での膨張および保全を可能にしている。その気密特性は、比較的低い圧力損失度合を担保し且つタイヤを膨張した状態に、正常な操作状態において、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なければならない。

【0118】

ブチルゴムとカーボンブラックをベースとする組成物を使用する通常のタイヤとは対照的に、本発明に従うタイヤは、本実施例においては、空気に対して気密性の層10として、Kaneka社から販売されているSIBS“Sibstar 102 T”のようなポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマーをさらに含むエラストマー組成物を使用する。

【0119】

上記で説明したような空気に対して気密性のその層10を備えたタイヤは、好ましくは、加硫(または硬化)前に製造する。

空気に対して気密性の上記層は、層10の形成のための所望の位置に通常通りに単純に適用する。その後、加硫を通常通りに実施する。上記ブロックエラストマーは、加硫段階に関連する応力に良好に耐える。

【0120】

タイヤ技術における熟練者にとって有利な別の製造形態は、例えば、第1段階において、空気に対して気密性の層を、構築用ドラム上に、この気密性層をタイヤの残余の構造体で覆う前に、適切な厚さを有する層(スキム)の形で、当業者にとって周知の製造方法に従い直接平坦に付着することからなる。

【0121】

II 1. 試験

気体に対して気密性のエラストマー組成物およびある種のその構成成分の性質を、下記に示すようにして特性決定する。

【0122】

II 1 A. 気密性試験

この分析においては、オープン(本例では60の温度)内に入れ、相対圧力センサー(0~6バールの範囲の範囲内で目盛り付き)を備え、且つ空気注入バルブを備えたチューブと連結した硬質壁透磁率計(permeameter)を使用した。上記透磁率計は、ディスク形状(本例においては、例えば、65mmの直径を有する)で且つ1.5mmまでの範囲であり得る均一な厚さ(本例においては0.5mm)を有する標準試験標本を受入れ得る。上記圧力センサーを、0.5Hzの周波数で連続収集(2秒毎に1ポイント)を実施するコンピュータに接続しているNational Instruments社のデータ収集カード(0~10Vのアナログ4チャンネル収集)に接続する。透過係数(K)を線形回帰直線から測定して、試験した試験標本全体の圧力低下の傾斜を、時間の関数として、装置の安定化後、即ち、圧力が時間の関数として直線的に降下する定常状態を得た後に得る。任意の100の値は、対照の空気に対する気密性に対して与えられ、100よりも高い結果が、空気に対する気密性の上昇、従って、透過性の低下を示す。

【0123】

II 1 B. 損失モジュラスG'の測定による転がり抵抗性試験

損失モジュラスG”の測定による転がり抵抗性の試験を実施して、硬化後の膨張ガスに対して気密性の上記層が寄与する転がり抵抗性を評価した。

サンプルは、幅4mmおよび厚さおよそ0.5mm (0.1mm以内まで)を有するフィルムの形で提供する。使用する装置は、TA Instruments社から販売されている動的機械分析器 (DMA Q800)である。

【0124】

サンプルホルダーは、サンプルの各末端を挟む2個の顎からなる。顎間の距離は、12~13mmである。上部の顎は固定され、一方、下部の顎は可動性である。可動部分は、サンプルに、オペレーターが決めた力、即ち、1Hzの周波数において7%の一定の変形を加えることを可能にする。配置物全体を、温度勾配を発生させることを可能にするオープンに入れる。測定は、40 と100 の間で3 /分の温度勾配においてこの応力に供したサンプルの変形モジュラスを記録することからなる。下記で示している結果は、40 における結果である。これら結果を基準100で示す：任意の100の値は、対照のヒステリシス性能に対して与えられ、100よりも高い結果が、良好なヒステリシス性能、従って、40 での損失モジュラスの低下を示す。

【0125】

II 1 C. 4週間後の圧力損失についての測定試験

測定試験を実施して、20 で4週間後のタイヤの圧力損失を評価した。

乗用車タイプの本発明に従うタイヤ(205/55 R16サイズ)を製造し、その内壁を、不変の所定厚を有する空気に対して気密性の層(10) (タイヤの残余物の製造前に構築用ドラム上に置いた)で被覆した。その後、タイヤを加硫した。本発明に従うこれらのタイヤを、同じ厚さを有し且つブチルゴムをベースとする通常の空気に対して気密性の層を含む対照タイヤ(Michelin EnergyTM Saverブランド)と比較した。2つのタイプのタイヤの気密性を、20 で4週間後の圧力損失の測定によって測定した。下記で示している結果は、基準100で表している：任意の100の値は、対照の気密性能に対して与えられ、100よりも高い結果が、良好な気密性能、従って、4週後の圧力損失における低下を示す。

【0126】

II 1 D. 転がり抵抗性についての測定試験

タイヤの転がり抵抗性を、回転ドラム上で、ISO 87 67 (1992年)法に従い測定した。下記で示している結果は、基準100で表している：任意の100の値は、対照の転がり抵抗性能に対して与えられ、100よりも高い結果が、良好な転がり抵抗性能、従って、転がり抵抗性の低下を示す。

【0127】

II 2. 試験

ブチルエラストマー、補強用充填剤(カーボンブラックN772)および通常の添加剤を含む気体に対して気密性の通常の組成物を、対照(A 1およびB 1)として製造した。

【0128】

II 2 A. 実施例A

第1の実施例においては、製造した組成物は、添加充填剤と添加熱可塑性エラストマーの不変の容量による含有量を含む。本発明に従う組成物A 2およびA 3は、下記の表1に示す変動割合のカーボンブラックタイプの補強用充填剤とSIBSタイプの熱可塑性エラストマーの混合物を含む。

上述した気密性試験および損失モジュラスについての測定試験を、これらの組成物において実施した。各組成物並びに気密性および損失モジュラス結果の全てを、下記の表1に示している。組成物A 1は、参照として選んでいる。

表1に示した結果は、40 での損失モジュラスによって測定したヒステリシス性能の有意の改良を示しており、この改良は、SIBSによるカーボンブラックの置き換えが増大するにつれて増進している(組成物A 2およびA 3)。透過性性能(相対的気密性)に関しては、組成物A 2およびA 3は、劣化しておらず、対照組成物と比較して、この性能を僅かに改良させている。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 9 】

表 1

組成物番号：	A - 1	A - 2	A - 3
ブチル1 (1) (phr)	67	67	67
ブチル2 (2) (phr)	33	33	33
N772 (3) (phr)	62	46.5	31
N772 (3) (%)*	100	75	50
SIBS (4) (phr)	0	7.6	15.3
SIBS (4) (%)*	0	25	50
増量剤オイル (5) (phr)	6	6	6
ステアリン酸	0.8	0.8	0.8
ZnO	1	1	1
APDS (6)	0.8	0.8	0.8
MBTS (7)	1	1	1
相対的気密性 (基準100)	100	104	107
ヒステリシス性能：40℃での損失モジュラス (基準100)	100	161	225

(1) BIIR、プロモイソブチレン/イソブレンコポリマー；

(2) IIR、イソブテン/イソブレンコポリマー；

(3) N772、カーボンブラック；

(4) SIBS、“Sibstar 102 T”、Kaneka社によって販売されている；

(5) “Vivatec” 500、TDAE；

(6) APDS：“Vultac TB7”、Arkema社によって販売されている；

(7) MBTS：“Rubator MBTS”、G Quimica社によって販売されている；

* 択一的に、充填剤と熱可塑性エラストマーのこれらの含有量は、添加充填剤と添加熱可塑性エラストマーの合計容量に対する容量によるパーセントで表している。

【 0 1 3 0 】

II 2 B. 実施例B

第2の実施例においては、本発明に従う気密層の性能を、タイヤ(205/55 R16)において評価した。この目的を達成するために、本発明に従う組成物A3によって作製したタイヤB3を、気密性層を欠いた第1の対照B0および組成物A1によって作製した第2対照B1と比較した。これらのタイヤを、気密性試験(4週間後の圧力損失の測定)および転がり抵抗性試験において評価した。

【 0 1 3 1 】

表 2

タイヤ番号：	B - 0	B - 1	B - 3
気密層の配合	/	A - 1	A - 3
圧力性能の損失 (基準100)	28	100	88
転がり抵抗性能 (基準100)	103	100	102

【 0 1 3 2 】

表2に示した結果は、本発明に従う組成物によって製造したタイヤB3が、タイヤB1の圧力性能の損失に対して、僅かに劣っているがにもかかわらず当業者等にとって許容し得る圧力性能の損失を示し、一方、対照B0(気密層を欠いた)は、はるかに高過ぎる

気密性の劣化をもたらしていることを実証している。

【 0 1 3 3 】

転がり抵抗性能に関しては、気密層を含まないタイヤB 0 に対してのタイヤB 1 の3 ポイントの性能の損失に先ずは注目すべきである。この性能の損失は、通常の気密層の存在に関連している。予期に反して、一方の本発明に従うタイヤB 3 は、気密層を含まないタイヤに対して、1性能ポイントのみを損失している。このことは、気密層による性能の損失が、本発明に従うタイヤにおいては2/3減じていることを意味する。この改良は、当業者等にとっては極めて実質的である。

【 0 1 3 4 】

従って、また、予期に反して、本発明は、製造業者に、満足し得る気密性を示すと共に、工業的に使用する内部ライナーと比較して、転がり抵抗性を低下させる膨張ガスに対して気密性の層用の組成物を得ること可能にし、且つ気密層を工業的に製造するのに現在使用されている装置に大きな変更を必要としない解決策を提供している。

また、本発明は以下の態様であり得る。

〔 1 〕膨張ガスに対して気密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、非熱可塑性エラストマーとしての、単独でまたは1種以上の他の非熱可塑性エラストマーとのブレンドとして使用するブチルゴム、架橋系、0~120phr の範囲内の含有量の任意構成成分としての補強用充填剤、およびポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマーを少なくとも含む少なくとも1種のゴム組成物を含み、前記熱可塑性エラストマーの含有量が、3~80phr (非熱可塑性エラストマーの100質量部当りの質量部)の範囲内にあることを特徴とする前記インフレータブル物品。

〔 2 〕ポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマーの含有量が、5~50phr の範囲内である、前記〔 1 〕記載のインフレータブル物品。

〔 3 〕前記ゴム組成物が、添加補強用充填剤と添加熱可塑性エラストマーの合計容量に対して、容量パーセントとして10%以上の含有量のポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマーを含む、前記〔 1 〕または〔 2 〕のいずれか1項記載のインフレータブル物品。

〔 4 〕ポリイソブチレンブロックを含む熱可塑性エラストマーの含有量が、添加補強用充填剤と添加熱可塑性エラストマーの合計容量に対して、容量パーセントとして20%以上である、前記〔 3 〕記載のインフレータブル物品。

〔 5 〕ポリイソブチレンブロックを含む前記熱可塑性エラストマーが、前記ポリイソブチレンブロックの末端のうちの少なくとも1つの末端において、60 以上のガラス転移温度を有する熱可塑性ブロックを含む、前記〔 1 〕~〔 4 〕のいずれか1項記載のインフレータブル物品。

〔 6 〕ポリイソブチレンブロックを含む前記熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックが、スチレン、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、パラ-ヒドロキシスチレンおよびこれらのモノマーの混合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合モノマーからなる、前記〔 5 〕記載のインフレータブル物品。

〔 7 〕ポリイソブチレンブロックを含む前記熱可塑性エラストマーが、スチレン/イソブチレンジブロックコポリマー(“SIB”)、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”)および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6記載のインフレータブル物品。

〔 8 〕ポリイソブチレンブロックを含む前記熱可塑性エラストマーが、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”)である、前記〔 7 〕記載のインフレータブル物品。

〔 9 〕ポリイソブチレンブロックを含む前記熱可塑性エラストマーの熱可塑性ブロックが、エチレン；プロピレン；エチレンオキシド；塩化ビニル；アセナフチレン；インデン；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；4-フェニルインデン；イソブレン；アクリル酸、クロ

10

20

30

40

50

トン酸、ソルビン酸およびメタクリル酸のエステル；アクリルアミドの誘導体；メタクリルアミドの誘導体；アクリロニトリルの誘導体；メタクリロニトリルの誘導体；メチルメタクリレート；セルロース誘導体およびこれらの化合物の混合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の重合モノマーからなる、前記〔５〕記載のインフレータブル物品。

〔１０〕前記ブチルゴムが、イソブチレンとイソプレンとのコポリマーである、前記〔１〕～〔９〕のいずれか１項記載のインフレータブル物品。

〔１１〕前記ブチルゴムが、ブロモイソブチレン/イソプレンコポリマーである、前記〔１〕～〔９〕のいずれか１項記載のインフレータブル物品。

〔１２〕前記ブチルゴムが、クロロイソブチレン/イソプレンコポリマーである、前記〔１〕～〔９〕のいずれか１項記載のインフレータブル物品。

〔１３〕前記ゴム組成物が、さらに、増量オイルを2phrと50phrの間の含有量で含む、前記〔１〕～〔１２〕のいずれか１項記載のインフレータブル物品。

〔１４〕前記補強用充填剤が、カーボンブラックである、前記〔１〕～〔１３〕のいずれか１項記載のインフレータブル物品。

〔１５〕前記物品が、ゴム製である、前記〔１〕～〔１４〕のいずれか１項記載のインフレータブル物品。

〔１６〕ゴム製の前記物品が、タイヤである、前記〔１５〕記載のインフレータブル物品。

〔１７〕前記インフレータブル物品が、内部チューブである、前記〔１５〕記載のインフレータブル物品。

〔１８〕前記内部チューブが、タイヤ内部チューブである、前記〔１７〕記載のインフレータブル物品。

〔１９〕膨張ガスに対して気密性の前記エラストマー層の前記ゴム組成物を、前記ブチルゴムをポリイソブチレンブロックを含む前記熱可塑性エラストマーおよび任意構成成分としての前記補強用充填剤と60 ～ 180 の範囲にある温度において3～20分間混合する少なくとも１つの段階を含む方法に従って製造することを特徴とする、前記〔１〕～〔１８〕のいずれか１項記載のインフレータブル物品の製造方法。

【符号の説明】

【０１３５】

- １ 空気式タイヤ
- ２ クラウン
- ３ 側壁
- ４ ビード
- ５ ビードスレッド
- 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 車輪リム
- １０ 気体に対して気密性の層
- １１ 内部空洞

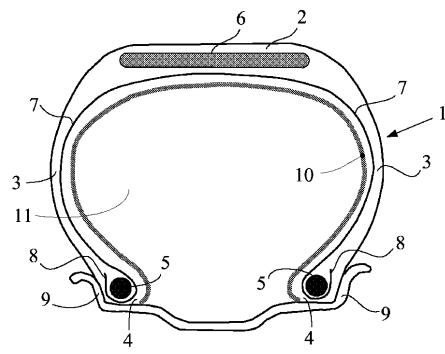
10

20

30

40

【図 1】



Figure

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 8 K 3/04 (2006.01) C 0 8 K 3/04

(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 クストデロ エマニエル

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 グレイヴェルディンジェ 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 ゲリー シリル

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

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 2 7 4 4 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 0 1 / 0 0

B 6 0 C 5 / 0 2

B 6 0 C 5 / 1 4

C 0 8 K 3 / 0 4

C 0 8 L 2 3 / 2 2

C 0 8 L 5 3 / 0 2