

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6804460号
(P6804460)

(45) 発行日 令和2年12月23日 (2020. 12. 23)

(24) 登録日 令和2年12月4日 (2020. 12. 4)

(51) Int. Cl.

F I

CO8F 293/00	(2006. 01)	CO8F 293/00
CO8L 23/22	(2006. 01)	CO8L 23/22
CO8L 53/00	(2006. 01)	CO8L 53/00
CO8L 91/00	(2006. 01)	CO8L 91/00
B60C 5/14	(2006. 01)	B60C 5/14

A

請求項の数 4 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2017-547566 (P2017-547566)
 (86) (22) 出願日 平成28年3月8日 (2016. 3. 8)
 (65) 公表番号 特表2018-509504 (P2018-509504A)
 (43) 公表日 平成30年4月5日 (2018. 4. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/054912
 (87) 国際公開番号 W02016/142379
 (87) 国際公開日 平成28年9月15日 (2016. 9. 15)
 審査請求日 平成31年2月15日 (2019. 2. 15)
 (31) 優先権主張番号 1551942
 (32) 優先日 平成27年3月9日 (2015. 3. 9)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 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
 フランス共和国 63000 クレルモン
 フェラン プラス デ カルム ドゥシ
 ヨー 23
 (74) 代理人 100094569
 弁理士 田中 伸一郎
 (74) 代理人 100088694
 弁理士 弟子丸 健
 (74) 代理人 100103610
 弁理士 ▲吉▼田 和彦
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体 (A-b-(α -メチルスチレン-co-B)) n-b-C の形態の熱可塑性
 エラストマーで作製されたエラストマー層を備えたタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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空気入り物体で、前記エラストマー層が、主たるエラストマーとしてブロック共重合体の形態である熱可塑性エラストマーを含み、前記ブロック共重合体が、

a) イソブチレンから誘導された構成単位を少なくとも含み、ガラス転移温度が-20以下であるエラストマーブロックと、

b) 1以上の熱可塑性ブロックであって、前記熱可塑性ブロックそれぞれが、少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなる少なくとも1つの第1ブロックと、
 -メチルスチレンから誘導された構成単位と -ピネンから誘導された構成単位とからなるランダム共重合体である少なくとも1つの第2ブロックとを有する、熱可塑性ブロックとを含み、

前記ブロック共重合体が、順番が (メチルスチレン co ピネン) ブロック / 少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロック / イソブチレンブロック / 少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロック / (メチルスチレン co ピネン) ブロックである5元ブロック構造を有する、前記空気入り物体。

【請求項 2】

前記重合性単量体がスチレン単量体から選択され、好ましくは前記重合性単量体のスチレンであることを特徴とする、請求項1記載の物体。

【請求項 3】

前記 -ピネンから誘導された構成単位の含有量が、前記ブロック共重合体の構成単位のモル数に対して0.5から25mol%、好ましくは0.8から5mol%の範囲であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項記載の物体。

【請求項 4】

前記膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層が、更に伸展油も含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の物体。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

本発明は、「空気入り」物体、即ち、定義上、空気又は同等の気体で膨らませた際に有用な形態をとる物体に関するもので、特に、空気入りタイヤに関する。

より詳細には、本発明は、膨張ガスに対して気密性があるエラストマー層を備えた空気入り物体で、前記エラストマー層が、主たるエラストマーとして特定のブロック共重合体の形態の熱可塑性エラストマーを含む、空気入り物体に関する。

また、本発明は前記定義の膨張ガスに対して気密性があるエラストマー層を使って、空気入り物体に気密性を付与する方法に関する。

最後に、本発明は、前記定義のエラストマー層の、膨張ガスに対して気密性である層としての空気入り物体での使用に関する。

【0002】

20

従来のチューブレスタイプのタイヤでは、半径方向内側面が気密層（より一般的には、膨張ガスに対して気密性である層）を有するため、空気入りタイヤを膨張させ、それを加圧下で保持することが可能になる。この気密性により、圧力損失を比較的低レベルに保証することができるため、一般に数週間から数か月という十分な期間、通常の運転状態でタイヤは膨張した状態を保つことが可能になる。また、上記の気密層には、タイヤの内側スペースから発生する空気の拡散からカーカス補強材を保護する機能もある。

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共重合体）を基にした組成物によって、インナー気密層又は気密性の「インナー」ゴム（「インナーライナー」）の役割は遂行されている。この組成物の優れた気密性は非常に長期間にわたり確認されている。

30

しかしながら、ブチルゴムを基にした組成物はヒステリシス損失が大きく、更には、そのヒステリシス損失が広い温度スペクトルで起こるという周知の欠点がある。これは、空気入りタイヤの転がり抵抗には好ましくない欠点である。

【0003】

このインナー気密層のヒステリシスを低減すること、更に突き詰めれば自動車の燃費が、現行の技術が直面する総合的な目標である。

インナー気密層に含有させてヒステリシス特性を改善するために、SIBS（スチレン イソブチレン スチレン）タイプの熱可塑性エラストマーが開発されてきた。特に、特許出願 F R 08 / 57844号及び F R 08 / 57845号を参照することができる。

しかしながら、SIBSを基にした組成をインナー気密層として使用するには問題がある。

40

第一に、SIBSを基にしたインナー気密層は、タイヤ組立中の未硬化状態の場合も、カーカスプライとともに硬化した状態の場合も、空気入り物体の他の構成部品への付着性に欠けることである。これは、熱可塑性エラストマー内に二重結合が無いいため、硬化中、熱可塑性エラストマーがカーカスプライとの共加硫に反応しにくいからである。

第二は、前記熱可塑性エラストマーから得られた空気入り物体は、その耐熱性に限界がある、ということである。これは、材料を引きはがさずに熱硬化プレスから空気入り物体を取り出すことが不可能であることに、また、熱機械的観点から応力を生じる高速走行試験等の耐久試験中に材料のクリープが見られることにも示される。

【0004】

そのため、インナー気密層として使用できる熱可塑性エラストマーを基にした新規な空

50

気入り物体の開発が必要である。このような空気入り物体は、良好な気密性を保ちながら、付着性と耐熱性を両立していなければならない。

驚くべきことに、本出願人は、エラストマーブロックと、１つ以上の熱可塑性ブロックとを有するブロック共重合体の形態の熱可塑性エラストマーであって、後者の熱可塑性ブロック自体がブロック共重合体の形態であり、そのなかの少なくとも１つの第１ブロックが、少なくとも１個の重合性単量体から誘導された構成単位からなり、少なくとも１つの第２ブロックが、メチルスチレンから誘導された構成単位とピネンから誘導された構成単位とのランダム共重合体からなる熱可塑性エラストマーを発見した。これは、膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層として空気入り物体で使用することができる。膨張ガスに対して良好な気密性を有すると同時に、空気入り物体の部品同士の付着性と耐熱性が両立した空気入り物体が得られた。

10

【０００５】

従って、本発明のサブジェクトは、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空気入り物体で、前記エラストマー層が、主たるエラストマーとしてブロック共重合体の形態である熱可塑性エラストマーを含み、前記ブロック共重合体が、

a) イソプチレンから誘導された構成単位を少なくとも含み、ガラス転移温度が-20以下であるエラストマーブロックと、

b) １以上の熱可塑性ブロックであって、熱可塑性ブロックそれぞれが、少なくとも１個の重合性単量体から誘導された構成単位からなる少なくとも１つの第１ブロックと、

メチルスチレンから誘導された構成単位とピネンから誘導された構成単位とからなるランダム共重合体である少なくとも１つの第２ブロックとを有する、熱可塑性ブロックとを含む、空気入り物体である。

20

【０００６】

このブロック共重合体の構造及び特定の組成によって、組み立て中の未硬化状態及び硬化状態のいずれにおいても、隣接するゴム部品、とりわけカーカスブライに対する良好な付着性が空気入り物体の気密層に施される。

また、この構造と組成により、空気入り物体は良好な耐熱性を得ることができる。特に、硬化プレスから空気入り物体を取り出す際に材料を引きはがさないようにするためだけでなく、使用中、とりわけ熱機械的観点から応力を生じる耐久試験中の材料のクリープ防止を可能にするための耐熱性が得られる。

30

本発明の別のサブジェクトは、空気入り物体に膨張ガスに対する気密性を付与する方法で、前記に定義した膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層を、空気入り物体の製造中に空気入り物体に組み入れるか、或は、製造後に空気入り物体に付け加える方法である。

本発明の最後のサブジェクトは、前記に定義したエラストマー層の、膨張ガスに対して気密性である層としての空気入り物体での使用である。

【０００７】

本発明及び本発明の有利な点については、後述の説明と例示的实施形態、更には、本発明による空気入りタイヤを半径方向断面図で概略的に示す一枚の図面を鑑みれば、容易に理解されるものである。

40

本明細書において、特に明記のない限り、すべてのパーセント(%)は質量%を示す。

更に、「aとbとの間」で表される数値の間隔は、aより大きくbより少ない数値範囲(即ち、限界点aとbは除く)を表し、一方、「aからb」で表される数値の間隔は、aからbに至る数値範囲(即ち、厳密な限界点a及びbを含む)を意味する。

本出願において、エラストマーを示す際の「主たる」とは、該エラストマーが、エラストマー組成物又はエラストマー層に存在するすべての他のエラストマーの中で優勢である、即ち、該エラストマーが、エラストマー組成物又はエラストマー層に存在する全エラストマーの50質量%より多いことを意味するものである。

【０００８】

本出願において、「エラストマー100部に対する部数」又は「phr」という用語は、エラ

50

ストマー100質量部、即ち、熱可塑性エラストマー、非熱可塑性エラストマーにかかわらず、全エラストマーの質量に対する、ある構成成分の質量部を意味する。そこで、例えば60phrの構成成分は、エラストマー100 gに対して該構成成分60 gを意味することになる。

「少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロック」とは、該ブロックが、少なくとも1個の重合性単量体から誘導された5個の構成単位による少なくとも1つの序列を有することを意味するものである。

「メチルスチレンから誘導された構成単位と、ピネンから誘導された構成単位とからなるランダム共重合体」とは、該重合体が、メチルスチレンから誘導された構成単位とピネンから誘導された構成単位とのランダムな分布からなることを意味するものである。

10

【0009】

「ブロックがランダム共重合体である」とは、第2ブロックを言及する際に使用されるが、該ブロックが、5個の構成単位からなる少なくとも1つの序列を有し、前記序列が、メチルスチレンから誘導された構成単位とピネンから誘導された構成単位との混合物であることを意味するものである。

「エラストマーブロック」とは、該ブロックが、イソブチレンから誘導された5個の構成単位による少なくとも1つの序列を有することを意味するものである。

従って、本発明の第1のサブジェクトは、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空気入り物体で、前記エラストマー層が、主たるエラストマーとしてブロック共重合体の形態である熱可塑性エラストマーを含み、前記ブロック共重合体が、

20

a) イソブチレンから誘導された構成単位を少なくとも含み、ガラス転移温度が-20以下であるエラストマーブロックと、

b) 1以上の熱可塑性ブロックであって、熱可塑性ブロックそれぞれが、少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなる少なくとも1つの第1ブロックと、

メチルスチレンから誘導された構成単位とピネンから誘導された構成単位とからなるランダム共重合体である少なくとも1つの第2ブロックとを有する、熱可塑性ブロックとを含む、空気入り物体である。

【0010】

本発明において、ガラス転移温度(T_g で示す)はDMA(動的機械分析)法で測定することができる。この方法は、温度の関数として弾性率 G' の変化曲線を設定するものである。この方法によると、ガラス転移温度は、温度掃引の間、ガラス状領域に接する直線と、ガラス状領域とゴム状領域との間の転移ゾーンに接する直線との交わりが観察された温度に相当する。

30

そこで本明細書では、特に明示しない限り、ガラス転移温度とは、正弦波応力(周波数10Hz)を施した架橋試料(試料の長さ: 6 mm、巾: 5 mm、厚み: 2 mm)の温度掃引を行う際に、弾性率 G' の変化によるガラス状領域に接する直線と、ガラス状領域とゴム状領域との間の転移ゾーンに接する直線との交わりが観察された温度と定義する。

上記に示したように、この T_g 値は、粘度分析計(DVA200 アイティ計測制御社製)で動的特性を測定する際にJIS K6384規格(加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの動的特性の試験方法)にしたがって計測する。

40

本発明の第一の変形例によると、前記ブロック共重合体が、前記エラストマーブロックの両端の一方で熱可塑性ブロックに連結している構造を有する。

【0011】

この第一の変形例の特定の実施形態では、ブロック共重合体が、イソブチレンブロック(エラストマーブロック)と、少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロックと、メチルスチレンから誘導された構成単位とピネンから誘導された構成単位によるランダム共重合体からなるブロックとの三元ブロック構造を有する。

第一の変形例の第一の特定の下位実施形態は、ブロック共重合体が、イソブチレンブロック/(メチルスチレン)co(ピネン)ブロック/少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロックの順番による三元ブロック構造を

50

有する。

第一の変形例の第二の特定の低位実施形態は、ブロック共重合体が、イソブチレンブロック/少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロック/((メチルスチレン) co (ピネン))ブロックの順番による三元ブロック構造を有する。

【0012】

「co」の表示は、この表示の両端の二つの種がランダム共重合体を構成することを意味する。

本発明の第二の変形例によると、前記ブロック共重合体は、前記エラストマーブロックの両端それぞれで熱可塑性ブロックに連結している線状構造を有する。

10

この第二の変形例の特定の実施形態では、ブロック共重合体が、中央のイソブチレンブロック(エラストマーブロック)と、前記イソブチレンブロックの各端に少なくとも1個の第1重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロックと、メチルスチレンから誘導された構成単位とピネンから誘導された構成単位によるランダム共重合体からなるブロックとを有する5元ブロック構造を有する。

第二の変形例の第一の特定の低位実施形態は、ブロック共重合体が、少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロック/((メチルスチレン) co (ピネン))ブロック/イソブチレンブロック/((メチルスチレン) co (ピネン))ブロック/少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロックの順番による5元ブロック構造を有する。

20

【0013】

第二の変形例の第二の特定の低位実施形態は、ブロック共重合体が、((メチルスチレン) co (ピネン))ブロック/少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロック/イソブチレンブロック/少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロック/((メチルスチレン) co (ピネン))ブロックの順番による5元ブロック構造を有する。

本発明の第三の変形例によると、前記ブロック共重合体は星型分岐構造を有し、前記エラストマーブロックが中央に位置し、3~12の分岐に連結し、各分岐が熱可塑性ブロックからなる。ブロック共重合体の分岐の数は好ましくは3~6の範囲である。

本発明の別の変形例によると、前記ブロック共重合体が分岐型又は樹木型(デンドリマー)である。その場合、ブロック共重合体は、分岐又は樹木状エラストマーと、分岐又は樹木状エラストマーの枝の端それぞれに位置する熱可塑性ブロックとから構成される。

30

ブロック共重合体のガラス転移温度(T_g、DMA法で測定)は、好ましくは-20 未満、より好ましくは-40 未満、更に好ましくは-50 未満である。これらの最小値よりもT_g値が上がると、非常に低温で使用した際の気密層の性能特性が低下することがある。

【0014】

本発明で利用できるブロック共重合体の質量平均分子量は、好ましくは30から300kg/molの範囲、好ましくは120から250kg/molの範囲である。

前記の最小値を下回ると、エラストマーの鎖間の凝集力に悪影響を及ぼす場合がある。更に、この場合、運転温度が上昇すると、機械的特性、特にブレーキ時の特性に悪影響を及ぼす可能性があり、結果、「高温条件下」での性能が低下する。

40

更に、分子量が高すぎると気密層の使用に不都合な場合があり、使用が困難になることや更には使用できなくなることがある。

本発明で利用することができるブロック共重合体の質量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)は、それ自体が公知の方法であるGPC(ゲル透過クロマトグラフィー)によって求めることができる。

GPCの装置は4つのモジュールを有する。即ち、Waters 717+オートサンプラー、Waters 515 HPLCポンプ、Waters 2487及びWaters 2414である。0.05mlの溶液試料が注入され、溶離剤(クロロホルム)によって、35 で流速1.0ml/分でカラム(Shodex(登録商標)GPC K-804及びShodex(登録商標)GPC K-802.5)を溶液は通過する。

50

【0015】

本発明の空気入り物体のエラストマー気密層において使用することができるブロック共重合体は、多分散指数 ($PDI = Mw/Mn$) が通常 3 以下で、より好ましくは 2 以下、更に好ましくは 1.5 以下である。

念のため確認しておく、本発明の空気入り物体のエラストマー気密層において使用できるブロック共重合体は、エラストマーブロックと 1 つ以上の熱可塑性ブロックとを有する。

このブロック共重合体のエラストマーブロックは、イソブチレンから誘導された少なくとも幾つかの構成単位を含み、ガラス転移温度 (T_g 、DMA法で測定) が -20 以下である。

前記エラストマーブロックのガラス転移温度は、 -40 以下が好ましく、 -50 以下がより好ましい。

本発明の好適な変形例において、前記エラストマーブロックが更に 1 つ以上の共役ジエンから誘導された構成単位を、エラストマーブロック全質量に対して 0.5 から 6 質量%、好ましくは 1.5 から 5 質量% 含む。

【0016】

前記イソブチレンと共重合してエラストマーブロックを形成することができる共役ジエンは、 C_4 - C_{14} 共役ジエンである。この共役ジエンは、好ましくは、イソプレン、1,3-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及びこれらの混合物から選択される。

より好ましくは、前記共役ジエンが、イソプレン又はイソプレンを含む混合物である。

前記エラストマーブロックはハロゲン化していると有利である。

【0017】

ハロゲン化により、ブロック共重合体を含むエラストマー層の硬化速度を上げることが可能になる。このハロゲン化により、膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層を構成している他の成分と前記ブロック共重合体との混和性が向上する。ハロゲン化は、エラストマーブロックの重合体鎖の共役ジエンから誘導された構成単位に対し、特に臭素又は塩素、好ましくは臭素を使用して行う。この構成単位の或る部位のみがハロゲンと反応する。しかしながら、共役ジエンから誘導された構成単位中の反応部位は、共役ジエンから誘導された構成単位でハロゲンと反応しなかった含有量が、エラストマーブロックの質量に対して少なくとも 0.5 質量% となるようにしなければならない。

前述のように、本発明の空気入り物体のエラストマー気密層で使用可能なブロック共重合体は、1 つ以上の熱可塑性ブロックも有している。

ブロック共重合体の熱可塑性ブロックは、それぞれが少なくとも 1 個の重合性単量体から誘導された構成単位からなる少なくとも 1 つの第 1 ブロックと、少なくとも 1 つの第 2 ブロックとを含み、前記第 2 ブロックが、メチルスチレンから誘導された構成単位とピネンから誘導された構成単位とからなるランダム共重合体である。

【0018】

前記重合性単量体は、好ましくはスチレン単量体から選択される。

本明細書中、「スチレン単量体」という用語は、スチレンをベースにしたいずれの単量体も含まれ、未置換又は置換された単量体を意味するものである。

特に下記の単量体、スチレン、メチルスチレン類、とりわけ *o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*o*,2-ジメチルスチレン、*o*,4-ジメチルスチレン及びジフェニルエチレン；ブチルスチレン類、例えば、*para*-(*t*-ブチル)スチレン；クロロスチレン類、例えば、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロ

10

20

30

40

50

スチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン又は2,4,6-トリクロロスチレン；プロモスチレン類、例えば、o-プロモスチレン、m-プロモスチレン、p-プロモスチレン、2,4-ジプロモスチレン、2,6-ジプロモスチレン又は2,4,6-トリプロモスチレン；フルオロスチレン類、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又は2,4,6-トリフルオロスチレン及びパラ-ヒドロキシスチレンが挙げられる。

【0019】

本発明で使用する事ができる重合性単量体は、好ましくは、スチレン、-メチルスチレン、ジフェニルエチレン、p-メチルスチレン、p-(t-ブチル)スチレン、p-クロロスチレン及びp-フルオロスチレンから選択される。

10

また、重合性単量体はインデン単量体からも選択することができる。

本明細書に置いて、「インデン単量体」という用語は、インデンを基にしたいずれの単量体も意味するものであり、未置換であっても置換されていてもよい。置換インデンとしては、例えば、アルキルインデン及びアリールインデンが挙げられる。

重合性単量体として、下記の化合物やその混合物を挙げることもできる。

アセナフチレン：当該分野の当業者であれば、例えば、Z. Fodor, J.P. Kennedy, Polymer Bulletin, 1992, 29(6), 697-705の論文を参照するとよい。

イソプレン、更にはイソプレンから分子内プロセスによりある一定のトランス-1,4-ポリイソプレン構成単位及び環化した構成単位が結果的に形成される。当該分野の当業者であれば、例えば、G. Kaszas, J.E. Puskas, P. Kennedy Applied Polymer Science (1990) 39(1) 119-144及びJ.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991), 65-80の文献を参照するとよい。

20

【0020】

アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、メタクリル酸のエステル類、アクリルアミド誘導体、メタクリルアミド誘導体、アクリロニトリル誘導体、メタクリロニトリル誘導体及びこれらの混合物。より詳細には以下が挙げられる。アダマンチルアクリレート、アダマンチルククロトネート、アダマンチルソルベート、4-ビフェニルアクリレート、t-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-シアノヘブチルアクリレート、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トネート、イソボルニルアクリレート、ペンタクロロベンジルアクリレート、ペンタフルオロベンジルアクリレート、ペンタクロロフェニルアクリレート、ペンタフルオロフェニルアクリレート、アダマンチルメタクリレート、4-(t-ブチル)シクロヘキシルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、4-(t-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-(t-ブチル)アクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド、N-(1-メチルブチル)アクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、モルホリルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、N-(t-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及びこれらの混合物。

30

40

【0021】

50

重合性単量体は、とりわけ好ましくはスチレンである。

本発明で使用することができるブロック共重合体において、重合性単量体が -ピネンではないことが特に好ましい。

上記で説明したように、ブロック共重合体の熱可塑性ブロックそれぞれが、少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなる少なくとも1つの第1ブロックと、

-メチルスチレンから誘導された構成単位と -ピネンから誘導された構成単位とからなるランダム共重合体である少なくとも1つの第2ブロックとを有する。

-ピネンから誘導された構成単位の含有量は、ブロック共重合体の構成単位のモル数に対して、好ましくは0.5から25mol%、好ましくは0.8から5mol%の範囲である。

-ピネン含有量が25%を超えると、膨張ガスに対して気密性である層の耐熱性が低下するおそれがある。一方、-ピネン含有量が0.5%未満であると、膨張ガスに対して気密性である層に -ピネンが存在していることによる、付着性への効果的な影響が実質的に感知できないことがある。

【0022】

熱可塑性ブロックは、ブロック共重合体の全質量に対して、通常5から30質量%、好ましくは10から20質量%を表す。

本発明で使用することができるブロック共重合体によって、ブロック共重合体を含む組成物には膨張ガスに対する気密性が付与され、空気入り物体、とりわけ空気入りタイヤでは前記組成物に隣接するゴム部品に対する大きな付着力が付与される。

更に、このブロック共重合体は熱可塑性を有するにもかかわらず、該共重合体を含む組成物の気密性のある組成物に対して、特に150 から200 の温度範囲で材料の良好な高温凝集力(hot cohesion)を付与する。この温度は空気入りタイヤの硬化温度に相応する。この高温凝集力のおかげで、特定のブロック共重合体を含む組成物の結合性に悪影響を及ぼすことなく、高温条件下でもタイヤの取り出し(demoulded)が可能である。

そのため、本発明で利用できるブロック共重合体により、驚くべきことには、該共重合体を含む組成物の高温凝集力、一方で、空気入り物体中での該組成物に隣接するゴム部品との付着力、という矛盾しがちな性質の間で二つを両立させることができるのである。該ブロック共重合体を含む組成物の気密性と加工性とを保持し、同時に、空気入りタイヤのインナーラバーとしてヒステリシス特性が(ブチルゴムと比較して)向上する。

【0023】

本発明の空気入り物体で、気密性エラストマー層に使用することができるブロック共重合体は、文献、特に本明細書の従来技術の記載に引用した文献に書かれている、それ自体は公知である合成方法で調製される。当該分野の当業者であれば、本発明で利用できるブロック共重合体の特定の構造特性を得るための適切な重合条件の選択方法、重合工程の様々なパラメータの調整方法は理解できるであろう。

本発明で利用できるブロック共重合体を調製することを目的に、いくつかの合成方法を挙げることができる。

第1の方法は、当該分野の当業者には公知の一官能価、二官能価又は多官能価開始剤を用いて単量体のリビングカチオン重合を行い、エラストマーブロックを合成する第1の工程と、それに続き、少なくとも1個の重合性単量体、又は、 -メチルスチレン単量体と

-ピネン単量体との混合物のいずれかを、第1工程で得たリビングエラストマーブロック上で重合して熱可塑性ブロックを合成する第2の工程と、 -メチルスチレン単量体と -ピネン単量体との混合物、又は、少なくとも1個の重合性単量体の上記とは逆のどちらかを、第2工程で得たリビングブロック上で重合して熱可塑性ブロックを合成する第3の工程とからなる。

【0024】

このように上記の3つの工程は連続しており、

エラストマーブロックを調製するために重合する単量体、即ち、イソブチレン単独か、イソブチレンと1つ以上の共役ジエン単量体との混合物、

1以上の重合性単量体、又は、 α -メチルスチレンと α -ピネンとの混合物、 α -メチルスチレンと α -ピネンとの混合物、又は、1以上の重合性単量体、の添加の順序によって決まる。

各工程で重合する単量体は、後述のように溶媒を用いた溶液の形態で添加してもよいし、そうでなくてもよい。後述のようにルイス酸又は塩基を存在させてもよいし、存在させなくてもよい。

各工程は、同一の反応容器で行っても、2つの異なる重合反応容器で行ってもよい。2つの工程は一つの反応容器で行うことが好ましい（ワンポット合成）。

【0025】

前記リビングカチオン重合は、現場でカルボカチオンを形成するために、開始剤及び任意で共開始剤として作用するルイス酸を使って従来どおり行われる。通常、電子供与化合物を添加して重合にリビング性を与える。

実例として、本発明で使用できるブロック共重合体の調製に用いることができる一官能価、二官能価又は多官能価開始剤は、(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン(クミルメチルエーテル)、(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン(塩化クミル)、(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、(2-アセトキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,4-ジ(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン(又はジクミルメチルエーテル)、1,3,5-トリ(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン(又はトリクミルメチルエーテル)、1,4-ジ(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン(又は塩化ジクミル)、1,3,5-トリ(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼン(又は塩化トリクミル)、1,4-ジ(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,3,5-トリ(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,4-ジ(2-アセトキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,3,5-トリ(2-アセトキシ-2-プロピル)ベンゼン、2,6-ジクロロ-2,4,4,6-テトラメチルヘプタン及び2,6-ジヒドロキシ-2,4,4,6-ヘプタンから選択することができる。

【0026】

好ましくは、ジクミルエーテル類、トリクミルエーテル類、ジクミルハライド類又はトリクミルハライド類が使用される。

ルイス酸は、一般式 MX_n で表される金属ハロゲン化物から選択することができ、式中、MはTi、Zr、Al、Sn、P又はBから選択される元素で、XはCl、Br、F又はI等のハロゲンであり、nは元素Mの酸化の程度に相応する。例えば、 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 BCl_3 、 BF_3 、 $SnCl_4$ 、 PCl_3 又は PCl_5 が挙げられる。化合物 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 及び BCl_3 が好ましく使用され、更に $TiCl_4$ がより好ましい。

電子供与化合物は、ピリジン、アミン、アミド、エステル、スホキシド等の公知のルイス塩基から選択することができる。これらの中で、DMSO(ジメチルスルホキシド)及びDMAc(ジメチルアセトアミド)が好ましい。

リビングカチオン重合は、不活性非極性溶媒中、又は不活性非極性溶媒と極性溶媒との混合物中で行われる。

本発明で使用できるブロック共重合体の合成に使われる非極性溶媒は、例えば、脂肪族炭化水素溶媒、脂環式炭化水素溶媒又は芳香族炭化水素溶媒で、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン又はトルエンがある。

【0027】

本発明で使用できるブロック共重合体の合成に使われる極性溶媒は、例えば、ハロゲン化溶媒で、塩化メチル(又はクロロホルム)、塩化エチル、塩化ブチル、塩化メチレン(又はジクロロメタン)或はクロロベンゼン(モノ-、ジ-又はトリクロロ)等のアルキルハライドが挙げられる。

当該分野の当業者であれば、本ポリマーの分子量特性を達成するための適切な温度条件をどのように選択するかはわかるであろう。

第2の合成方法は、

一官能価、二官能価又は多官能価開始剤を用いたりリビングカチオン重合を行い、更に任意であるが、鎖の端部における官能化反応を行い、鎖の両端二官能性又は鎖の少なくとも一端が官能性であるエラストマーブロックと、

10

20

30

40

50

例えばアニオン重合により、リビング熱可塑性ブロックとを調製し、

その後、本発明で利用できるブロック共重合体を得るために、この両方を反応させることによる。エラストマーブロック鎖の各端における反応性官能基の性状、及び、リビング熱可塑性ブロックのエラストマーブロックに対する割合を当該分野の当業者が選択することで、本発明で利用することができるブロック共重合体を得られる。

【0028】

前記合成方法のどちらかにしたがって得られた本発明で利用可能なブロック共重合体は、任意であるが、当該分野の当業者に公知である方法によってハロゲン化を行う。特に、ブチルゴムのハロゲン化のために使用される方法で、例えば、臭素又は塩素、好ましくは臭素を使って、エラストマーブロックのポリマー鎖に共役ジエンから誘導された構成単位が存在する場合はその構成単位で、あるいは ピネンから誘導された構成単位でハロゲン化を行う。

ブロック共重合体が星型分岐又は他の分岐型である本発明の変形例では、例えば、Puskas, J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, Vol. 36, pp 85-82 (1998)及びPuskas, J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, Vol. 43, pp 1811-1826 (2005)の論文記載の方法を同様に用いて、リビング星型分岐、分岐又はデンドリマー（樹状）の中央エラストマーブロックを得ることができる。本発明で利用できるブロック共重合体の調製目的で用いられる単量体混合物の組成、また、該共重合体の分子量特性を得るための適切な温度条件の決め方は、当該分野の当業者にはわかるであろう。

【0029】

本発明で利用できるブロック共重合体は、一官能価、二官能価又は多官能価開始剤を用いたリビングカチオン重合と、エラストマーブロック合成のために重合する単量体の添加と、更に熱可塑性ブロック合成のために重合する単量体の、第1ブロック用の順次添加（sequenced addition）、第2ブロック用の連続添加（consecutive addition）によって調製することが好ましい。

本発明は、このような単量体の混合物から開始する特定の重合方法に限定されるものではない。このタイプの方法は、当該分野の当業者には周知である。そこで、従来技術、特に特許文献E P 731112号、米国特許第4946899号、米国特許第5260383号に記載の合成を同じように行って、本発明で利用可能なブロック共重合体を調製することができる。

前記ブロック共重合体は単独で気密性エラストマー層を構成してもよいし、或は、エラストマー層の中でエラストマー組成物を形成するために他の構成成分と組み合わせてもよい。

【0030】

とりわけ、本発明で利用することができるブロック共重合体は、本発明で利用可能な他の種類の別なブロック共重合体と混合物にすることができる。

例えば、本発明による第1のブロック共重合体は、イソブチレンブロック（エラストマーブロック）と、少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロックと、メチルスチレンから誘導された構成単位と ピネンから誘導された構成単位によるランダム共重合体からなるブロックとの線状三元ブロックの形態をとることができる。本発明による第2のブロック共重合体は、中央のイソブチレンブロック（エラストマーブロック）と、イソブチレンブロックの各端に位置する、少なくとも1個の重合性単量体から誘導された構成単位からなるブロックと、メチルスチレンから誘導された構成単位と ピネンから誘導された構成単位によるランダム共重合体からなるブロックとの5元ブロックポリマーの形態でもよい。更に、本発明で利用できるこれら2種のブロック共重合体を組み合わせ、本発明で利用可能な気密性エラストマー層を形成することができる。

【0031】

他の任意のエラストマーをこの組成物に使用する場合、本発明で利用できるブロック共重合体（1つ以上）が質量的に主たるエラストマー（1つ以上）を構成すること、即ち、全エラストマーの質量に対して50%を超え、更には70%を超えることが好ましい。質量の

少ない方の補助エラストマーとしては、例えば、天然ゴム又は合成ポリイソブレン、ブチルゴム等のジエンエラストマー、或は、本発明で使用されるブロック共重合体以外の熱可塑性スチレン（TPS）エラストマー等、それらのミクロ構造が適応可能であれば挙げることができる。

本発明で使用するブロック共重合体以外のTPSエラストマーとしては、特に、スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体、スチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体、スチレン/イソブレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレンブロック共重合体、スチレン/エチレン/プロピレン/スチレンブロック共重合体、スチレン/エチレン/エチレン/プロピレン/スチレンブロック共重合体、及び、これらの共重合体の混合物からなる群から選択されるTPSエラストマーを挙げることができる。より好ましくは、前記任意の補助的TPSエラストマーは、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレンブロック共重合体、スチレン/エチレン/プロピレン/スチレンブロック共重合体、及びこれらの共重合体の混合物からなる群から選択される。

10

【0032】

しかしながら、好適な実施形態では、気密性エラストマー層において、本発明で使用するブロック共重合体（1つ以上）が唯一のエラストマーとして存在する。

膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層が、本発明で使用可能な1つのブロック共重合体のみを含み、気密性エラストマー層に存在する唯一のエラストマーであることが特に好適である。

20

前記ブロック共重合体は、単独であっても、適用する空気入り物体で十分に気密性の役割を果たす。

しかしながら、本発明の好適な実施形態の1つでは、後者（the latter）が、可塑剤として伸展油（可塑剤油）も含有する組成物中で使用される。この伸展油は、弾性率を下げ、気密層の粘着力を増大させることによって、特に空気入り物体への一体化をはじめとした処理を容易にする働きがある。

そこで、本発明の好適な実施形態では、膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層が、伸展油も含む。

【0033】

伸展油として、好ましくは極性が弱く、特に熱可塑性エラストマー等のエラストマーを拡張又は可塑化することが可能ないずれの伸展油も使用することができる。これらの伸展油は、周囲温度（23℃）では幾分粘性を示すが液体（念のため記載しておく、最終的には容器の形状となる）であり、特に樹脂又はゴム等の生来固体であるものと対照的である。

30

好ましくは、伸展油は、ポリオレフィン油（即ち、モノオレフィン又はジオレフィンの重合で得られる）、パラフィン系油、ナフテン系油（低粘性又は高粘性）芳香油、鉱物油及びこれらの油の混合物からなる群から選択される。

伸展油はオレフィン油から選択されることが好ましく、好適にはポリイソブチレン（PIBと略す）油である。これは、試験に供した他の油、とりわけ従来のパラフィン系油と比較して、PIB油がバランスのよい特性を示したからである。

40

【0034】

一例として挙げると、ポリイソブチレン油は、Dynapak Poly（例えば、Dynapak Poly 190）という商品名でユニバー社から、INDOPOL H1200という商品名でINEOSオリゴマー社から、Glissopal（例えば、Glissopal 1000）又はOppanol（例えばOppanol B12）という商品名でBASF社から販売され、パラフィン系油は、Telura 618という商品名でエクソン社から、Extensol 51という商品名でRepsol社から販売されている。

伸展油の数平均分子量は好ましくは350から4000g/mol、より好ましくは400から3000g/molの範囲である。

伸展油が存在する場合、その数平均分子量（Mn）はサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）で求めることができる。伸展油試料をあらかじめ濃度約1g/lでテトラヒドロフランに

50

溶解しておき、溶液を注入する前に孔径 $0.45\mu\text{m}$ のフィルタで濾過しておく。使用する装置はウォーターズアライアンスのクロマトグラフィーシステムである。溶離液はテトラヒドロフランで、流速は $1\text{ml}/\text{分}$ 、システムの温度は 35°C 、分析時間は30分間である。商品名Styragel HT6Eの2本のウォーターズカラムのセットを使用する。伸展油試料溶液の注入量は $100\mu\text{l}$ である。検出器はウォーターズ2410示差屈折計で、そのクロマトグラフィーデータを利用するためのソフトウェアはウォーターズミレニウムシステムである。計測した平均分子量は標準ポリスチレンで得られた校正曲線に相対する。

【0035】

実際のところ、数平均分子量が低すぎると、伸展油が組成物の外に移行する危険性があり、一方、分子量が高すぎると、組成物が剛くなりすぎる可能性があることがわかっている。この選択によって、目的とする用途、特に空気入りタイヤに使用する場合、優れた両立性を満たすことがわかった。

10

伸展油の含有量は、5 phrより多く、好ましくは5 phrと100phr（全エラストマー、即ち、本発明で使用するブロック共重合体と、エラストマー層又は組成中に存在する他の任意のエラストマーも含めたもの100部に対する質量部）との間が好ましい。

上記の最小値を下回ると、エラストマー組成物は用途によっては剛性が大きくなりすぎる危険性がある。一方、推奨最大値を超えると、組成物の凝集力が不十分になったり、気密性が失われる危険性が出るため、検討している用途によっては問題となることがある。

これらの理由から、特に空気入りタイヤの気密性のある組成物で使用する場合は、伸展油の含有量は10phrより多く、特に10phrと90phrとの間が好ましく、更には20phrより多く、特に20phrと80phrとの間がより好ましい。

20

【0036】

膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層は、膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層に通常添加される当業者に公知の様々な添加剤を更に含んでもよい。

例えば、補強充填剤が挙げられる。

タイヤの製造に使用されるゴム組成物に対する補強特性が公知である、いずれの種類の補強充填剤も使用することができる。例えば、カーボンブラック、シリカ等の無機補強充填剤、又はこれら2種の充填剤の混合物、特にカーボンブラックとシリカとの組み合わせを用いることができる。

すべてのカーボンブラック、特にHAF、ISAF又はSAFタイプの従来からタイヤに使用されているカーボンブラック（「タイヤグレード」のカーボンブラック）がカーボンブラックとして適しており、単独又は混合物で使用される。より高級シリーズ（higher series）のFF、FEF、GPF又はSRFのカーボンブラックも、目的とする用途によって使用することができる。カーボンブラックは、例えば、グラフト重合の前後に、好ましくはグラフト重合後にマスターバッチの形態でジエンエラストマー中に混入させておくこともできる（例えば、国際特許出願WO 97/36724又はWO 99/16600を参照のこと）。

30

【0037】

本願明細書では、カーボンブラック以外の無機補強充填剤とは、中間カップリング剤以外の手段を使わずに単独でタイヤ製造用ゴム組成物を補強することができる、カーボンブラックとは異なる無機又は鉱物充填剤を意味すると解釈されるべきで、このような充填剤は、公知の方法でその表面に水酸基（-OH）が存在することを特徴とする。

40

補強充填剤は、提供される際の物理的形態は重要ではなく、粉末、マイクロビーズ、顆粒、ビーズ又は他の適切な圧縮形態である。当然のことながら、補強充填剤は、異なる補強充填剤の混合物、特に下記に示す高分散性シリカ及び/又はアルミニウムを含む充填剤の混合物も意味すると解釈される。

カーボンブラック以外の無機補強充填剤としては、シリカ質タイプ、なかでもシリカ（ SiO_2 ）、又はアルミニウムを含むタイプ、なかでもアルミナ（ Al_2O_3 ）の無機充填剤が、特に適している。

【0038】

気密性のあるエラストマー組成物中の補強充填剤含有量は、10から200phrが好ましく、

50

30から150phrがより好ましく、50から120phrが特に好ましい。最適な含有量は、それ自体公知のように、目的とする具体的な用途に応じて異なる。

実施形態の一つによると、補強充填剤が主としてシリカを含み、気密性エラストマー層に存在するカーボンブラックの含有量は、好ましくは20phr未満、より好ましくは10phr未満（例えば、0.5phrと20phrとの間、特には1から10phr）である。

好ましくは、補強充填剤は主としてカーボンブラックを含むか、或は、カーボンブラックのみからなる。

補強充填剤の中に、エラストマーとの結合のためにカップリング剤の使用を必要とする充填剤が含まれている場合、気密性エラストマー層にも効果的に前記結合力をもたらすことができる薬剤が慣例的に含まれる。気密性エラストマー層中に補強充填剤としてシリカが存在する場合、無機充填剤（粒子表面）と熱可塑性エラストマー間が化学的及び/又は物理的に十分な結合となることを意図した少なくとも二官能価のカップリング剤（又は結合剤）、とりわけ二官能価のオルガノシラン又はポリオルガノシロキサンが公知の方法で使用される。

【0039】

本発明で利用できる気密性エラストマー層では、カップリング剤の含有量は好ましくは0.5から12phrで、一般的に最小量での使用が求められることがわかる。カーボンブラック以外の無機補強充填剤の有無によって、カップリング剤は含有される。当該分野の当業者により、この充填剤の含有量に応じたカップリング剤の含有量は容易に調整される。一般に、カーボンブラック以外の無機補強充填剤の量に対して、質量比で0.5%から15%程度である。

当該分野の当業者であれば、カーボンブラック以外の無機補強充填剤と同等の充填剤として、別の性状の補強充填剤であっても、シリカ等の無機層で覆われているか、或は、水酸基サイト等の官能基サイトをカップリング剤の使用を必要とする表面に有し、充填剤と熱可塑性エラストマーとの間の結合力を形成させることができれば、別の性状の補強充填剤の使用が可能であることが理解できるであろう。

また、本発明で利用できる気密性エラストマー層は、カーボンブラック又は前記の他の無機補強充填剤のすべて又は一部と置き換えることができる有機の補強充填剤を含んでもよい。有機の補強充填剤の例としては、国際特許出願WO-A-2006/069792、WO-A-2006/069793、WO-A-2008/003434及びWO-A-2008/003435に記載の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。

【0040】

膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層中に慣例的に含有される、当該分野の当業者に公知の他の添加物として、例えば、非補強性又は不活性の充填剤、組成物の着色に有利に使用することができる着色剤、気密性を更に向上させる薄層状充填剤（例えば、カオリン、タルク、雲母、黒鉛、クレイ又はオルガノクレイ等のフィロシリケート類）、前記伸展油以外の可塑剤、酸化防止剤又はオゾン亀裂防止剤等の保護剤、紫外線安定剤、様々な加工助剤又は他の安定剤、或は、空気入り物体の他の構造部分への付着力を強化することができる促進剤などが挙げられる。

前記気密性エラストマー層は固体（23において）の弾性化合物であり、とりわけ、その特定の処方により、可撓性と変形性が非常に高いという特徴を有する。

本発明の好適な実施形態によると、気密性エラストマー層の10%伸び率における割線モジュラス（M10と表す）は2MPa未満、より好ましくは1.5MPa未満（特には1MPa未満）である。この大きさは、温度23、引張速度500mm/分（ASTM D412規格）で第1の伸び（即ち、順応サイクル（accommodation cycle）無し）で測定され、試験片の初期断面積に関係する。

【0041】

気密性エラストマー層は、いずれのタイプの空気入り物体の気密層としても使用することができる。このような空気入り物体として、空気入りボート、ゲームやスポーツで 사용되는空気入りボール等が例として挙げられる。

空気入り物体又はゴム製の完成品もしくは半完成品、そのなかでも二輪車、乗用車又は産業用車両等の自動車用の空気入りタイヤで、空気が漏れない層（又は窒素等の他の膨張ガスに対して気密性がある層）として使用することが特に合っている。

このような気密層は空気入り物体の内壁に配置されることが好ましいが、物体の内部構造体全体に混入させることもできる。

気密層の厚みは好ましくは0.05mm以上、好ましくは0.1から10mm、より好ましくは0.1から2mmの範囲である。

具体的な使用分野、それに関連した寸法と圧力によって本発明の実施形態は変化し、気密性エラストマー層の厚みはいくつかの優先的な範囲があることは容易に理解されるであろう。

10

例えば、乗用車用の空気入りタイヤでは、気密性エラストマー層の厚みは少なくとも0.4mm、好ましくは0.8mmと2mmとの間となる。他の例によると、重量車又は農業用車両の空気入りタイヤでは、好適な厚みは1mmと3mmの間になる。別の例によると、土木工学分野の車両用空気入りタイヤ又は航空機では、好適な厚みは2mmと10mmの間になる。

【0042】

本発明による空気入り物体は好ましくは空気入りタイヤである。

通常、本発明の空気入り物体は、乗用車、SUV（スポーツ用多目的車）、二輪車（とりわけモーターバイク）、航空機、並びに、バン、重量車及び他の輸送又は材料管理用車両などの産業用車両に装備することを目的としている。

重量車としては、特に、地下鉄、バス、及び貨物自動車、トラクター、トレーラー等の重量路上走行車、及び農業用又は土木工学車両等の路上外走行車が含まれる。

20

本発明は、空気入り物体に膨張ガスに対する気密性を付与する方法に関するもので、空気入り物体の製造中に、前記に定義した膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層を空気入り物体に組み入れるか、或は、製造後に空気入り物体に付け加える方法に関する。

気密性を付与する該方法において、膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層は、空気入り物体の内壁に配置することが好ましい。

本方法の特定の変形例では、空気入り物体が空気入りタイヤである。

【0043】

この特定の変形例では、第1の工程で、膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層をタイヤ成形ドラム上に平らに敷いた後、前記膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層を空気入りタイヤの残りの構造物で覆う。

30

最後に、本発明は、前記に定義したエラストマー層の、膨張ガスに対して気密性である層としての空気入り物体での使用に関する。

本発明及び本発明の利点については、本発明による空気入りタイヤの半径方向断面図を概略的に表した一枚の図面と、後述の例示的实施形態とを参照することでより完全な理解ができるであろう。

添付の一枚の図は、本発明による空気入りタイヤの半径方向断面図をきわめて概略的に（具体的な縮尺は無視している）表している。

【0044】

この空気入りタイヤ1は、クラウン補強材又はベルト6によって補強されたクラウン部2と、2つのサイドウォール3と2つのビード4とを有し、各ビード4はビードワイヤ5で補強されている。クラウン部2は、本概略図には図示されていないがトレッドが載せられる。各ビード4の2つのビードワイヤ5にはカーカス補強材7が巻き付けられ、この補強材7の折り返し部8は、例えばタイヤ1の外側方向を向くこともあるが、ホイールリム9に合わせていることがわかる。カーカス補強材7は、それ自体が公知方法で、例えば織物コード又は金属コードといった「放射状」コードで補強された少なくとも1層からなる。これらのコードは実質的に互いに平行に並び、一方のビードからもう一方のビードまで延び、円周二等分面（タイヤの回転軸に対して垂直で、2つのビード4の中間に位置し、クラウン補強材6の中央を通過する面）に対して80度と90度との間の角度を形成する。

40

タイヤ1の内壁は、空気入りタイヤ1の内部空洞部11側に気密層10を有し、例えば

50

、厚みは約0.9mm相当である。

【0045】

このインナー層（又は「インナーライナー」）は、一方のサイドウォールから他方のサイドウォールまで延び、空気入りタイヤの内壁全体を覆っており、空気入りタイヤが装着位置にあるときに、少なくともリムフランジの高さまで覆っている。これによって、タイヤの内部スペース11を起点とする空気の拡散からカーカス補強材を保護するためのタイヤ半径方向内側面が画定される。結果、タイヤに空気を入れ、その状態を圧力下で保つことが可能になる。インナー層の気密性により、十分な期間、通常は数週間又は数か月であるが、通常の運転での圧力損失を比較的低レベルに保証し、膨張しているタイヤを保持することが可能になる。

10

ブチルゴムをベースとした組成物を用いた従来の空気入りタイヤとは異なり、本発明の空気入りタイヤは、この例では、膨張ガスに対して気密性である層10として前述のブロック共重合体の形態の熱可塑性エラストマーを使用している。

前記のごとく、この気密層10を備えたタイヤは、加硫（又は硬化）の前又は後に製造することができる。

【0046】

測定方法

1) 気密性試験

この分析には剛体壁（rigid-wall）透磁率計を用いた。透磁率計を炉内（この場合は温度60）に置き、相対圧力センサー（0から6barの範囲に目盛り）を取り付け、インフレーションバルブが付いたチューブに連結した。前記透磁率計は、ディスク型（例えば、今回の場合は直径65mm）で最大1.5mmまでの範囲（今回の場合は0.5mm）の均一な厚みを有する標準試験片を受け付けることができる。圧力センサーをナショナルインスツルメンツ社のデータ収集カード（0-10Vのアナログチャンネル数4個）に連結する。このカードは、周波数0.5Hz（2秒毎に1ポイント）で連続的に収集を行うコンピュータに接続される。透過係数（K）の測定は、システムが安定してから、即ち、時間の一次関数として圧力が低下する条件が安定した後、試験に供した試験片からの圧力損失を傾きとした時間の関数である線形回帰線から求める。対照標準の気密性に任意値100を付与する。100を超える結果は気密性の増加、即ち、透過性の低下を表す。

20

【0047】

2) 付着試験（又は剥離試験）：膨張ガスに対して気密性であるエラストマー層/ジエンエラストマーをベースとした層

30

付着試験（又は剥離試験）を行い、ジエンエラストマー層に対し、より正確に言うならば、空気入りタイヤのカーカス補強材用の通常のゴム組成物で、天然ゴム（解凝固したもの）とカーボンブラックN330（天然ゴム100部に対して65質量部）を主体として、更に通常の添加剤（硫黄、促進剤、ZnO、ステアリン酸、酸化防止剤）を含んだゴム組成物に対し、気密性エラストマー層の硬化後の付着力を測定した。

気密性組成物による薄層をカレンダー処理した2枚の織物の間に重ねて、剥離試験の試験片（180度剥離）を調製した。一方がSIBSエラストマー（1.5mm）で、他方が対象のジエン混合物（1.2mm）である。初期の剥離物（incipient failure）を、カレンダー処理済みの2枚の織物間、薄層の端部に挿入しておく。

40

【0048】

試験片を組み立てた後、加圧下、温度180で10分間加硫を行った。切断機を使って幅30mmの細片を切り出した。その後、初期剥離物（incipient failure）の両側をInstron（登録商標）の引張試験機の挟み口にセットした。試験は、室温で引張速度100mm/分で行う。引張応力を記録し、試験片の幅に標準化する。単位幅あたりの強さ（N/mm）を、引張試験機のクロスヘッド可動部の変位（0と200mmとの間）の関数とした曲線を得る。選んだ付着力の値は、試験片の剥離（failure）開始に相応する値で、この曲線の最大値にあたる。

対照標準の付着力に任意値100を付与する。100を超える結果は付着力の増加を表すもの

50

とする。

【0049】

3) 耐熱性試験 (軟化点を求める試験)

エラストマー組成物の軟化点を明らかにするために、以下の試験を用いる。

装置：動的機械分析器 (DMA Q800) T A インスツルメンツ社販売

試料：円筒型。穴あけポンチを使って作る。直径は平均13mm、厚み 2 mm。

応力：試料ホルダーは圧縮挟み (compressive jaw) の形態で、この部分は可動式上部プレート (直径15mm) と固定式下部プレート (直径15mm) とからなる。試料をこの 2 枚のプレートの間に挟む。可動部分によって、定めた応力 1 N を試料に付与することができる。周囲温度から 180 °C まで温度勾配 3 °C / 分の割合で昇温させることができる炉の中に、組み立てたものを設置し、この間の試料の歪を記録する。

判定：試料の歪を温度の関数とした曲線で結果が表される。軟化点は、材料の厚みが 10% 減少したところとみなす。

対照標準の耐熱性に任意値 100 を付与する。100 を超える結果は耐熱性の増加を表すものとする。

【0050】

例 1：参照用ブロック共重合体 (ポリマー 1)：スチレン/イソブチレン/スチレンブロック共重合体の調整

ブロック共重合体 (ポリマー 1) は以下のようにして合成する。

500ml セパラブル丸底フラスコ (重合容器) を窒素雰囲気下に置き、n-ヘキサン (分子篩で乾燥、23.8ml) と塩化ブチル (分子篩で乾燥、214.4ml) をシリンジで添加する。重合容器を -70 °C のドライアイス/メタノール槽に浸漬して冷却する。テフロン (登録商標) 製供給チューブを、イソブチレン (75ml、794mmol) が収容されている三口の耐圧ガラス製コレクションフラスコに連結する。窒素圧を用いて、このイソブチレンを重合容器に添加する。塩化 p-ジクミル (0.1248g、0.540mmol) 及び p-ピコリン (0.1026g、1.10mmol) を更に加える。四塩化チタン (0.84ml、7.70mmol) を更に加えて重合を開始する。同じ温度 (-70 °C) で 1 時間攪拌した後、重合溶液全体から、重合溶液の試料 (約 1 ml) を抜き取る。

【0051】

スチレン (9.79g、94.1mmol) を前もって -70 °C に冷却して、重合容器に添加する。スチレン添加から 45 分後、重合溶液を熱湯 (500ml) に注ぎ反応を停止させ、混合物を更に 30 分間攪拌する。その後、重合溶液を脱イオン水で洗浄する (3 回 × 500ml)。減圧下 80 °C で 24 時間かけて、洗浄した粗反応生成物から溶媒及び類似物を留去させ、ブロック共重合体を得る。中央のブロック (ポリイソブチレン) の質量平均分子量とブロック共重合体全体の質量平均分子量とを前記の通りゲル透過クロマトグラフィー (GPC) で測定し、ガラス転移温度を前記の通り DMA 法で測定する。これらのデータを照合し下記表 1 に示す。

【0052】

例 2：比較用ブロック共重合体 (ポリマー 2)：p-ピネン-co-スチレン/イソブチレン/p-ピネン-co-スチレンブロック共重合体の調製

ブロック共重合体 (ポリマー 2) は以下のようにして合成する。

2 リットルのセパラブル丸底フラスコ (重合容器) を窒素雰囲気下に置き、n-ヘキサン (分子篩で乾燥、192ml) と塩化ブチル (分子篩で乾燥、768ml) をシリンジで添加する。重合容器を -70 °C のドライアイス/メタノール槽に浸漬して冷却する。テフロン (登録商標) 製供給チューブを、イソブチレン (175ml、1852mmol) が収容されている三口の耐圧ガラス製コレクションフラスコに連結する。窒素圧を用いて、このイソブチレンを重合容器に添加する。塩化 p-ジクミル (0.1413g、0.611mmol) 及び p-ピコリン (1.709g、18.3mmol) を更に加える。四塩化チタン (5.36ml、48.9mmol) を更に加えて重合を開始する。同じ温度 (-70 °C) で 65 分間攪拌した後、重合溶液全体から、重合溶液の試料 (約 1 ml) を抜き取る。

【0053】

スチレン (28.9ml、251mmol) を更に添加する。スチレンの添加が終わったところで、
-ピネン (3.64ml、23.2mmol) を40分間滴下する。 -ピネンの添加が終わったところで、
四塩化チタン (1.79ml、16.3mmol) を再度添加して、混合物を50分間攪拌する。その後、
重合溶液を熱湯 (2リットル) に注ぎ反応を停止させ、混合物を更に30分間攪拌する。
その後、重合溶液を脱イオン水で洗浄する (3回×2リットル)。減圧下80 で24時間か
けて、洗浄した粗反応生成物から溶媒及び類似物を留去させ、ブロック共重合体を得る。
中央のブロック (ポリイソブチレン) の質量平均分子量とブロック共重合体全体の質量平
均分子量とを前記の通りゲル透過クロマトグラフィー (GPC) で測定し、ガラス転移温度
を前記の通りDMA法で測定する。これらのデータを照合し下記表 1 に示す。

【0054】

10

例 3 : 比較用ブロック共重合体 (ポリマー 3) : -ピネン / スチレン / イソブチレン /
スチレン / -ピネンブロック共重合体の調製

ブロック共重合体 (ポリマー 3) は以下のようにして合成する。

2リットルのセパラブル丸底フラスコ (重合容器) を窒素雰囲気下に置き、n-ヘキサン
(分子篩で乾燥、192ml) と塩化ブチル (分子篩で乾燥、768ml) をシリンジで添加する。
重合容器を-70 のドライアイス / メタノール槽に浸漬して冷却する。テフロン (登録商
標) 製供給チューブを、イソブチレン (175ml、1852mmol) が収容されている三口の耐圧
ガラス製コレクションフラスコに連結する。窒素圧を用いて、このイソブチレンを重合容
器に添加する。塩化p-ジクミル (0.1413g、0.611mmol) 及び -ピコリン (1.7091g、18.3
mmol) を更に加える。四塩化チタン (5.36ml、48.9mmol) を更に加えて重合を開始する。
同じ温度 (-70) で90分間攪拌した後、重合溶液全体から、重合溶液の試料 (約 1ml)
を抜き取る。

20

【0055】

スチレン (28.9ml、251mmol) を更に添加し、スチレンの転化率が70%に到達するまで
中間物を攪拌する。スチレンの転化はガスクロマトグラフィーで監視する。その後、あら
かじめ-70 に冷却しておいた -ピネン (3.64ml、23.2mmol) を重合容器に添加する。

30分後、四塩化チタン (0.30ml、2.74mmol) を再度添加して、中間物を20分間攪拌する。
その後、重合溶液を熱湯 (2リットル) に注ぎ反応を停止させ、混合物を更に30分間攪
拌する。その後、重合溶液を脱イオン水で洗浄する (3回×2リットル)。減圧下80 で
24時間かけて、洗浄した粗反応生成物から溶媒及び類似物を留去させ、ブロック共重合体
を得る。中央のブロック (ポリイソブチレン) の質量平均分子量とブロック共重合体全体
の質量平均分子量とを前記の通りゲル透過クロマトグラフィー (GPC) で測定し、ガラス
転移温度を前記の通りDMA法で測定する。これらのデータを照合し下記表 1 に示す。

30

【0056】

例 4 : 本発明の空気入り物体で使用可能なブロック共重合体 (ポリマー 4) : (-ピネン
-co- -メチルスチレン) / スチレン / イソブチレン / スチレン / (-ピネン-co- -メチ
ルスチレン) ブロック共重合体の調製

ブロック共重合体 (ポリマー 4) は以下のようにして合成する。

1リットルのセパラブル丸底フラスコ (重合容器) を窒素雰囲気下に置き、n-ヘキサン
(分子篩で乾燥、121ml) と塩化ブチル (分子篩で乾燥、485ml) をシリンジで添加する。
重合容器を-70 のドライアイス / メタノール槽に浸漬して冷却する。テフロン (登録商
標) 製供給チューブを、イソブチレン (100ml、1059mmol) が収容されている三口の耐圧
ガラス製コレクションフラスコに連結する。窒素圧を用いて、このイソブチレンを重合容
器に添加する。塩化p-ジクミル (0.0808g、0.350mmol) 及び -ピコリン (0.9773g、10.5
mmol) を更に加える。四塩化チタン (3.07ml、28.0mmol) を更に加えて重合を開始する。
同じ温度 (-70) で120分間攪拌した後、重合溶液全体から、重合溶液の試料 (約 1ml)
を抜き取る。

40

【0057】

スチレン (0.80ml、6.99mmol) を加え、中間物を15分間攪拌する。その後、チタンテト
ライソプロボキシド (2.73ml、9.22mmol) を加え、中間物を10分間攪拌する。更に、 -

50

ピネン（2.08ml、13.3mmol）と β -メチルスチレン（18.8ml、143mmol）とを加え、 β -メチルスチレンの転化率が70％に達するまで中間物を撈拌する。スチレンの転化はガスクロマトグラフィーで監視する。

その後、重合溶液を熱湯（1リットル）に注ぎ反応を停止させ、混合物を更に30分間撈拌する。その後、重合溶液を脱イオン水で洗浄する（3回×1リットル）。減圧下80℃で24時間かけて、洗浄した粗反応生成物から溶媒及び類似物を留去させ、ブロック共重合体を得る。中央のブロック（ポリイソブチレン）の質量平均分子量とブロック共重合体全体の質量平均分子量とを前記の通りゲル透過クロマトグラフィー（GPC）で測定し、ガラス転移温度を前記の通りDMA法で測定する。これらのデータを照合し下記表1に示す。

【0058】

10

表1：

この表では、質量平均分子量（Mw）、ブロック共重合体の構成単位の数に対するピネンから誘導された構成単位の数含有量（％ピネン）、ブロック共重合体の全質量に対する熱可塑性ブロックの質量比（％TPブロック）を示す。

【0059】

	Mw(kg/mol)	% β -ピネン	%TPブロック	エラストマーブロックのT _g
ポリマー1	100	0	15	-60℃
ポリマー2	200	1.1	15	-62℃
ポリマー3	200	1.1	15	-60℃
ポリマー4	200	1.2	15	-61℃

20

【0060】

例5：膨張ガスに対して気密性があり、本発明の空気入り物体で使えるエラストマー層（100％ブロック共重合体によるマトリックス）の調製及び評価

得られたブロック共重合体（ポリマー1～ポリマー4）から、膨張ガスに対して気密性である、100％ブロック共重合体からなる層（それぞれ層1～層4）を作製する。

本発明による気密性のある熱可塑性エラストマー層を従来の方法で調製する。例えば、ブロック共重合体を二軸スクリーン押出機中に入れてマトリックスを融かした後、フラットダイを使用して熱可塑性層を調製する。より一般的には、熱可塑性層は、当該分野の当業者に公知であるいずれの方法、即ち、押出、カレンダー処理、押出吹込成形、射出成型又はキャストフィルム等によって作製することができる。

30

これらの気密層の特性を評価した。

データをまとめて下記表IIに示す。

【0061】

表II：

この表は、事前に合成した前記ブロック共重合体で作製したエラストマー層の気密性、付着力、耐熱性についての基準化した値（層1を基準とする）を示す。

【0062】

40

	気密性	付着力	耐熱性
層1	100	100	100
層2	100	320	113
層3	92	520	118
層4	122	480	119

【0063】

本発明で使えるエラストマー層（層4）は、予期せぬ相乗効果を特に気密性に関し

50

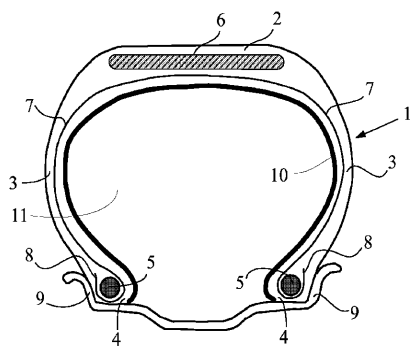
て示す。

比較層 2 及び比較層 3 は良好な結果を示しているものの、本発明で利用できる層 4 は、
-ピネン含有量と熱可塑性ブロックの質量％が比較層 2 及び比較層 3 と同じであり、付
着力及び耐熱性は同等であるが、気密性がさらに良好である。

これは、本発明で利用できるエラストマー層を構成するブロック共重合体の特定の構造
及び特定の組成、とりわけ -メチルスチレンの存在による効果を反映している。

【図 1】

FIGURE UNIQUE



フロントページの続き

- (74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
- (74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
- (74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
- (74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
- (74)代理人 100123766
弁理士 松田 七重
- (72)発明者 グライヴェルディンガー マルク
フランス 63040 クレルモン - フェラン セデックス 09 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 35
- (72)発明者 カストデロ エマニュエル
フランス 63040 クレルモン - フェラン セデックス 09 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 35

審査官 横山 法緒

- (56)参考文献 特開 2012 - 111902 (JP, A)
特表 2010 - 532801 (JP, A)
特開 2010 - 195864 (JP, A)
特開 2014 - 098067 (JP, A)
特開 2013 - 100047 (JP, A)
特開 2001 - 279051 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 291/00 - 297/08
C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08
B60C 1/00 - 19/12
CAplus / REGISTRY (STN)