(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 3 月 22 日(22.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/035828 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 23/26 (2006.01)　*C08L 77/00* (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)　*F16L 11/12* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/061920

(22) 国際出願日: 2011 年 5 月 18 日(18.05.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-204312 2010 年 9 月 13 日(13.09.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋５丁目３６番１１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川口　航一 (KAWAGUCHI, Koichi) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号横浜ゴム株式会社　平塚製造所内 Kanagawa (JP). 原　祐一 (HARA, Yuichi) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号横浜ゴム株式会社　平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 青木　篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号　虎ノ門３７森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/035828 A1

(54) **Title**: MANUFACTURING METHOD FOR THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 熱可塑性樹脂組成物の製造方法

(57) **Abstract**: A manufacturing method for a thermoplastic resin composition, said method including: A step (I) for preparing a first resin composition wherein acid anhydride-modified or epoxy-modified rubber (A) is dispersed in ethylene-vinyl alcohol copolymer resin (B), by melt-kneading acid anhydride-modified or epoxy-modified rubber (A) with ethylene-vinyl alcohol copolymer resin (B); a step (II) for preparing a second resin composition wherein crosslinked elastomer particles are dispersed in polyamide resin (D) by crosslinking crosslinkable elastomers (C) whilst melt-kneading said elastomers with polyamide resin (D); and a step (III) for melt-kneading the first resin composition and the second resin composition. The thermoplastic resin composition exhibits excellent gas barrier properties, low-temperature durability, and fatigue resistance.

(57) 要約: （Ｉ）酸無水物変性またはエポキシ変性ゴム（Ａ）をエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂（Ｂ）と溶融混練することによって、エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂（Ｂ）中に酸無水物変性またはエポキシ変性ゴム（Ａ）が分散した第１の樹脂組成物を調製する工程と、（II）架橋可能なエラストマー（Ｃ）をポリアミド樹脂（Ｄ）と溶融混練しながら架橋させることによって、ポリアミド樹脂（Ｄ）中に架橋エラストマー粒子が分散した第２の樹脂組成物を調製する工程と、（III）第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物とを溶融混合する工程を含む、熱可塑性樹脂組成物の製造方法。当該熱可塑性樹脂組成物は優れた気体遮断性、低温耐久性および耐疲労性を有する。

明　細　書

発明の名称

熱可塑性樹脂組成物の製造方法

技術分野

本発明は、熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関し、より詳細には、優れた気体遮断性に加えて優れた低温耐久性および耐疲労性を有する熱可塑性樹脂組成物の製造方法、並びに当該方法により製造された熱可塑性樹脂組成物および当該熱可塑性樹脂組成物から得られる製品に関する。

背景技術

従来より、気体の透過を防止することが求められる用途（例えば、空気入りタイヤ、気体もしくは流体輸送用ホースなど）に使用される気体遮断性構造体の軽量化を図ることが求められている。例えば、空気入りタイヤの内圧を保持するためにタイヤ内面に気体透過防止層として配設されるインナーライナーには、ブチルゴムやハロゲン化ブチルゴム等のブチル系ゴムを主成分とするゴム組成物が使用されているが、ブチル系ゴムを主成分とするゴム組成物は気体遮断性が低いため、かかるゴム組成物を使用してインナーライナーを形成する場合には、インナーライナーの厚さを厚くする必要があった。そのため、ブチル系ゴムを主成分とするゴム組成物の使用は、自動車の燃費の向上を図るためにタイヤを軽量化する上で問題であった。

空気入りタイヤの内圧保持性能の向上と軽量化を図るために、気体遮断性に優れることが知られているエチレン－ビニルアルコール

共重合体（ＥＶＯＨ）からなるフィルムを弾性表面層または接着層と積層したものをタイヤの内面に設けることが、例えば特許文献１並びに特許文献２に提案されている。しかしながら、空気入りタイヤ用のインナーライナーを構成する層としてＥＶＯＨ層を用いた場合には、ＥＶＯＨは空気入りタイヤに通常用いられているゴムに比べて弾性率が著しく高いため、ＥＶＯＨ層がタイヤ走行時に繰り返しの屈曲や引張変形を受けると、疲労によりＥＶＯＨ層の気体遮断性が低下し、その結果、タイヤの内圧保持性能が低下するという問題があった。この問題を解決する手段として、特許文献３には、エチレン含有量２０～７０モル％、ケン化度８５％以上のエチレン－ビニルアルコール共重合体６０～９９重量％及び疎水性可塑剤１～４０重量％からなる樹脂組成物を空気入りタイヤのインナーライナーに使用する技術が開示されている。更に、特許文献４には、エチレン含有量２５～５０モル％のエチレン－ビニルアルコール共重合体１００重量部に対してエポキシ化合物１～５０重量部を反応させて得られる変性エチレン－ビニルアルコール共重合体を空気入りタイヤのインナーライナーに使用する技術が開示されている。また、特許文献５には、上記エポキシ化合物により変性されたエチレン－ビニルアルコール共重合体からなるマトリックス中に、２３℃におけるヤング率が当該変性エチレン－ビニルアルコール共重合体より小さい軟質樹脂を分散させた樹脂組成物からなる相を含むタイヤ用インナーライナーを使用する技術が開示されている。

しかしながら、上記の技術により得られる空気入りタイヤ用インナーライナーは、疲労後（タイヤ走行後）の内圧保持性能は十分でなく、耐疲労性をよりいっそう改善して疲労による気体遮断性の低下を低減することが依然として求められている。気体もしくは液体輸送用ホースにおいても、同様に、軽量化を図るとともに、疲労に

よる気体遮断性の低下を低減することが求められている。さらに、ＥＶＯＨは、特に低温で脆いという欠点があることも知られており、ＥＶＯＨを配合した樹脂組成物において、ＥＶＯＨの優れた気体遮断性を生かしつつ低温での耐久性を改善することが求められている。

先行技術文献

特許文献

特許文献１：特開平１－３１４１６４号公報

特許文献２：特開平６－４０２０７号公報

特許文献３：特開２００２－５２９０４号公報

特許文献４：特開２００４－１７６０４８号公報

特許文献５：特開２００８－２４２１７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

従って、本発明の目的は、優れた気体遮断性に加えて優れた低温耐久性および耐疲労性を有する熱可塑性樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明者は、２種類の樹脂組成物、すなわち、酸無水物変性またはエポキシ変性ゴムをエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂中に分散させることにより得られた樹脂組成物と、架橋可能なエラストマーをポリアミド樹脂中で溶融混練しながら架橋（動的架橋）させることにより得られた樹脂組成物とを溶融混合することによって

、優れた気体遮断性に加えて優れた低温耐久性を有し、しかも、疲労による気体遮断性の低下が低減された熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、

（Ｉ）酸無水物変性またはエポキシ変性ゴム（Ａ）をエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂（Ｂ）と溶融混練することによって、エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂（Ｂ）中に酸無水物変性またはエポキシ変性ゴム（Ａ）が分散した第１の樹脂組成物を調製する工程と、

（II）架橋可能なエラストマー（Ｃ）をポリアミド樹脂（Ｄ）と溶融混練しながら架橋させることによって、ポリアミド樹脂（Ｄ）中に架橋エラストマー粒子が分散した第２の樹脂組成物を調製する工程と、

（III）第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物とを溶融混合する工程、

を含む、熱可塑性樹脂組成物の製造方法が提供される。

本発明によれば、さらに、かかる方法により得られる熱可塑性樹脂組成物、並びに当該熱可塑性樹脂組成物から製造される各種製品、例えば、当該熱可塑性樹脂組成物から成るフィルムをインナーライナーに用いた空気入りタイヤ、および当該熱可塑性樹脂組成物から成るフィルムを気体遮断層に用いたホースが提供される。

発明を実施するための形態

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、上記のとおり、第１および第２の樹脂組成物を別々に調製（工程（Ｉ）および（II））した後、得られた第１および第２の樹脂組成物を溶融混合（工程（III））するという２段階の混練・混合操作を行うことを特徴とす

る。このように２段階の混練・混合操作を行うことによって、１段階の混練・混合操作を行う従来の方法に比べ、より疲労前後の通気度変化率を抑えることが可能となった。

工程（Ｉ）において第１の樹脂組成物の調製に使用される酸無水物変性またはエポキシ変性ゴム（Ａ）は、ゴム分子の側鎖および／または末端に酸無水物基またはエポキシ含有基を有するゴムである。変性ゴム（Ａ）に酸無水物基またはエポキシ含有基が存在することにより、変性ゴム（Ａ）は、エチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）樹脂（Ｂ）に対して相溶性を示し、変性ゴム（Ａ）をＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）中に分散させることができる。変性ゴム（Ａ）中に存在しうる酸無水物基の例としては、例えば無水マレイン酸基などのカルボン酸無水物基が挙げられ、エポキシ含有基の例としては、エポキシエチル基、グリシジル基、グリシジルエーテル基などが挙げられる。変性ゴム（Ａ）は、公知の方法に従って調製でき、例えば、酸無水物基を有する変性ゴムは、例えば、酸無水物とペルオキシドをゴムと反応させることにより製造することができる。また、エポキシ基を有する変性ゴムは、例えば、グリシジルメタクリレートをゴムと共重合させることにより製造することができる。共重合比率は、限定するものではないが、ゴム１００質量部に対し、グリシジルメタクリレート１０～５０質量部である。変性ゴム（Ａ）の好ましい例としては、エチレン－α－オレフィン共重合体およびそれらの誘導体の酸無水物変性物およびエポキシ変性物（例えば、エチレン－プロピレン共重合体の酸無水物変性物、エチレン－ブテン共重合体の酸無水物変性物）、エチレン－不飽和カルボン酸共重合体およびそれらの誘導体の酸無水物変性物およびエポキシ変性物（例えば、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体、エチレン－アクリル酸メチル共重合体、エチレン

－メタクリル酸メチル共重合体などが挙げられる。上記変性ゴムのうちの１種を使用しても、２種以上を併用してもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法において使用されるエチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）樹脂（Ｂ）は公知の方法により調製でき、例えばエチレンと酢酸ビニルとを重合してエチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）を調製し、得られたＥＶＡを加水分解することによって製造することができる。ＥＶＯＨ樹脂は、耐疲労性および溶融成形性の観点から、２５～５０モル％のエチレン含有量を有することが好ましい。また、ＥＶＯＨ樹脂は、ガスバリア性および成形時の熱安定性の観点から、好ましくは９５％以上、より好ましくは９８％以上のケン化度を有する。ＥＶＯＨ樹脂の市販されているものの例としては、例えば日本合成化学株式会社製のソアノールＨ４８１５Ｂ（エチレン単位含有量：４８モル％）、ソアノールＨ４４１２Ｂ（エチレン単位含有量：４４モル％）、ソアノールＥ３８０８Ｂ（エチレン単位含有量：３８モル％）およびソアノールＤ２９０８（エチレン単位含有量：２９モル％）、株式会社クラレ製のＥＶＡＬ－Ｇ１５６Ｂ（エチレン単位含有量：４８モル％）、ＥＶＡＬ－Ｅ１７１Ｂ（エチレン単位含有量：４４モル％）、ＥＶＡＬ－Ｈ１７１Ｂ（エチレン単位含有量：３８モル％）、ＥＶＡＬ－Ｆ１７１Ｂ（エチレン単位含有量：３２モル％）およびＥＶＡＬ－Ｌ１７１Ｂ（エチレン単位含有量：２７モル％）が挙げられる。１種のＥＶＯＨ樹脂を使用しても、２種以上のＥＶＯＨ樹脂を併用してもよい。

変性ゴム（Ａ）をＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）と溶融混練して変性ゴム（Ａ）をＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）中に分散させることにより得られる第１の樹脂組成物では、分散相を構成している変性ゴム（Ａ）に対して、熱可塑性であるＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）が連続相（マトリックス相）

を構成しているために、第１の樹脂組成物は熱可塑性を示し、第１の樹脂組成物は通常の熱可塑性樹脂と同様に成形加工することが可能である。変性ゴム（Ａ）の量は、ＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）１００質量部に対して、典型的には７０～１８０質量部、好ましくは７５～１４５質量部である。酸無水物変性またはエポキシ変性ゴム（Ａ）の量が、ＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）１００質量部に対して７０質量部未満であると、十分な耐久性を得ることができず、１８０質量部を超えると、変性ゴム（Ａ）がＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）と共連続相を形成するか、あるいは、変性ゴム（Ａ）が連続相を形成して、ＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）が分散相を形成するため、得られる第１の樹脂組成物は熱可塑性を示さず、その後、第２の樹脂組成物と溶融混合することが困難になる。第１の樹脂組成物において、ＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）中に分散された変性ゴム（Ａ）は、典型的には、約１～７μｍの平均粒径を有する。

第１の樹脂組成物には、上記変性ゴム（Ａ）およびＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）に加えて、本発明の目的を損なわない範囲で、任意の添加剤、例えば相溶化剤、老化防止剤、架橋剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加硫遅延剤、可塑剤、充填剤、着色剤、加工助剤を必要に応じて使用してもよい。例えば、第１の樹脂組成物に、架橋剤（または加硫剤）を加えることにより、低温耐久性をよりいっそう向上させることができる。第１の樹脂組成物の調製に使用される架橋剤（または加硫剤）の種類および配合量は、上記の変性ゴムの種類および動的架橋条件に応じて、当業者が適宜選択することができる。架橋剤の例としては、二つ以上のアミノ基を有する化合物、例えば２，２－ジチオジアニリン、４，４－ジチオジアニリン、２，２－ジアミノジフェニルエーテル、３，３－ジアミノジフェニルエーテル、４，４－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェ

ニルスルホンなどが挙げられる。架橋剤の配合量は、典型的には、変性ゴム（Ａ）１００質量部に対して０．１～１０質量部である。

第１の樹脂組成物は、変性ゴム（Ａ）、ＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）および任意の添加剤を、例えばニーダー、バンバリーミキサー、一軸混練押出機、二軸混練押出機等の公知の混練機を使用して溶融混練することによって調製できるが、その生産性の高さから二軸混練押出機を使用して行うことが好ましい。混練条件は、使用される変性ゴム（Ａ）、ＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）、および任意の添加剤のタイプおよび配合量などに応じるが、溶融混練は、一般的には、約２００～約２５０℃の温度で約１分間～約１０分間行う。溶融混練温度の下限は、少なくともＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）の溶融温度以上であればよく、典型的には約１４０℃～約２５０℃である。動的架橋時間（滞留時間）は、典型的には約３０秒間～約１０分間である。

第１の樹脂組成物とは別に、架橋可能なエラストマー（Ｃ）をポリアミド樹脂（Ｄ）と溶融混練しながら架橋（動的架橋）させることによって、ポリアミド樹脂（Ｄ）中に架橋エラストマー粒子が分散した第２の樹脂組成物を調製する（工程（II））。

第２の樹脂組成物の調製に使用される架橋可能なエラストマー（Ｃ）の例としては、ジエン系ゴム及びその水添物（例えば天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、エポキシ化天然ゴム、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）（高シスＢＲ及び低シスＢＲ）、ニトリルゴム（ＮＢＲ）、水素化ＮＢＲ、水素化ＳＢＲ）、オレフィン系ゴム（例えばエチレンプロピレンゴム（ＥＰＤＭ、ＥＰＭ）、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム（Ｍ－ＥＰＭ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、イソブチレンと芳香族ビニル又はジエン系モノマー共重合体、アクリルゴム（ＡＣＭ）、含ハロゲンゴム（例えば臭素化ブチルゴム（Ｂｒ－ＩＩＲ）、塩素化ブ

チルゴム（Ｃｌ－ＩＩＲ）、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物（Ｂｒ－ＩＰＭＳ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、ヒドリンゴム（ＣＨＲ・ＣＨＣ）；クロロスルホン化ポリエチレン（ＣＳＭ）、塩素化ポリエチレン（ＣＭ）、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン（Ｍ－ＣＭ））、シリコンゴム（例えばメチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴム）、含イオウゴム（例えばポリスルフィドゴム）、フッ素ゴム（例えばビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン－プロピレン系ゴム、含フッ素シリコーン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム）、熱可塑性エラストマー（例えばスチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー）などの架橋可能なエラストマーが挙げられる。架橋可能なエラストマー（Ｃ）は上記の変性ゴム（Ａ）と同じ種類のもの（すなわち同じ化学組成を有するもの）であっても、異なる種類のものであってもよい。上記の架橋可能なエラストマーのうちの１種を使用しても、２種以上を併用してもよい。架橋可能なエラストマー（Ｃ）は、加工性と耐久性の観点から、架橋可能なエラストマー（Ｃ）は、ハロゲン化ブチルゴム、ハロゲン化イソオレフィン－パラメチルスチレン共重合体およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれることが好ましい。

ポリアミド樹脂（Ｄ）の例としては、例えばナイロン６（Ｎ６）、ナイロン６６（Ｎ６６）、ナイロン４６（Ｎ４６）、ナイロン１１（Ｎ１１）、ナイロン１２（Ｎ１２）、ナイロン６１０（Ｎ６１０）、ナイロン６１２（Ｎ６１２）、ナイロン６／６６共重合体（Ｎ６／６６）、ナイロン６／６６／６１０共重合体（Ｎ６／６６／６１０）、ナイロンＭＸＤ６、ナイロン６Ｔ、ナイロン６／６Ｔ共重合体、ナイロン６６／ＰＰ共重合体、ナイロン６６／ＰＰＳ共重

合体が挙げられる。これらのポリアミド樹脂のうち、加工性と耐久性の観点から、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン６／６６共重合体、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロンＭＸＤ６が好ましく使用される。上記ポリアミド樹脂のうちの１種を使用しても、２種以上を併用してもよい。

第２の樹脂組成物において、架橋可能なエラストマー（Ｃ）の量は、ポリアミド樹脂（Ｄ）１００質量部に対して、典型的には７０～１８０質量部、好ましくは７５～１４５質量部である。架橋可能なエラストマー（Ｃ）の量が、ポリアミド樹脂（Ｄ）１００質量部に対して７０質量部未満であると、十分な耐久性を得ることができず、１８０質量部を超えると、架橋可能なエラストマー（Ｃ）がポリアミド樹脂（Ｄ）と共連続相を形成するか、あるいは、架橋可能なエラストマー（Ｃ）が連続相を形成して、ポリアミド樹脂（Ｄ）が分散相を形成するため、第２の樹脂組成物は熱可塑性を示さず、その後、第１の樹脂組成物と溶融混合することが困難になる。第２の樹脂組成物において、ポリアミド樹脂（Ｄ）中に分散された架橋エラストマー粒子は、典型的には、約１～５μｍの平均粒径を有する。

第２の樹脂組成物は、架橋可能なエラストマー（Ｃ）およびポリアミド樹脂（Ｄ）を架橋剤および任意の添加剤の存在下で溶融混練しながら架橋可能なエラストマー（Ｃ）を架橋させることにより調製される。かかるプロセスは、当該技術分野で動的架橋法として知られており、架橋可能なエラストマーと熱可塑性であるポリアミド樹脂を架橋剤とともに、架橋剤による架橋が起こる温度以上で溶融混練するため、架橋可能なエラストマーを架橋させ、しかも架橋可能なエラストマーをポリアミド樹脂中に微細に分散させることができる。第２の樹脂組成物では、連続相を構成するポリアミド樹脂中

に、架橋可能なエラストマー（Ｃ）に由来する架橋エラストマー粒子が微細に分散して存在するため、通常の熱可塑性樹脂と同様に成形加工することが可能である。架橋エラストマー粒子は、典型的には、約１～５μｍの平均粒径を有する。第２の樹脂組成物の調製は、第１の樹脂組成物について先に記載したのと同様に、ニーダー、バンバリーミキサー、一軸混練押出機、二軸混練押出機等の公知の混練機を使用して行うことができるが、その生産性の高さから二軸混練押出機を使用して行うことが好ましい。動的架橋の温度の下限は、少なくともポリアミド樹脂（Ｃ）の溶融温度以上かつ架橋可能なエラストマー（Ｃ）の架橋可能温度以上であればよく、動的架橋の温度は典型的には約２００℃～約２５０℃である。動的架橋時間（滞留時間）は典型的には約３０秒間～約１０分間である。

第２の樹脂組成物の調製に使用される架橋剤（または加硫剤）の種類および配合量は、上記の架橋可能なエラストマーの種類および動的架橋条件に応じて、当業者が適宜選択することができる。架橋剤の例としては、酸化亜鉛、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、硫黄、有機過酸化物架橋剤、２つ以上のアミノ基を有する化合物が挙げられる。架橋剤の配合量は、典型的には、架橋可能なエラストマー（Ｃ）１００質量部に対して０．１～１０質量部である。さらに、第２の樹脂組成物において、ポリアミド樹脂（Ｄ）に対する架橋可能なエラストマー（Ｃ）の相溶性を高めるために、例えば無水マレイン酸変性エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンプロピレン共重合体、エチレンブテン共重合体、エチレンヘキセン共重合体およびエチレンオクテン共重合体の無水マレイン化物などの変性ポリオレフィンを相溶化剤としてポリアミド樹脂（Ｄ）と架橋可能なエラストマー（Ｃ）とナイロン樹脂（Ｂ）の混練時に配合してもよい。かかる変性ポリオレフィンの配合量には特に制限はないが

、架橋可能なエラストマー（Ｃ）の総質量を基準として典型的には２～２０質量％である。

第２の樹脂組成物の調製には、上記の架橋可能なエラストマー（Ｃ）、ポリアミド樹脂（Ｄ）および架橋剤に加えて、本発明の目的を損なわない範囲で、任意の添加剤、例えば相溶化剤、老化防止剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加硫遅延剤、可塑剤、充填剤、着色剤、加工助剤を必要に応じて使用してもよい。

上記のように別々に調製された第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物とを溶融混合することにより本発明の熱可塑性樹脂組成物が得られる。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物とを、典型的には、質量比で約９０：１０～約１０：９０、好ましくは質量比で約８０：２０～約２０：８０で溶融混合する。より好ましくは、変性ゴム（Ａ）と架橋可能なエラストマー（Ｃ）の質量比が約９０：１０～約１０：９０、さらに好ましくは約７０：３０～約３０：７０になるように第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物とを溶融混合する。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との溶融混練は、ニーダー、バンバリーミキサー、一軸混練押出機、二軸混練押出機等の公知の混練機を使用して行うことができるが、その生産性の高さから二軸混練押出機を使用して行うことが好ましい。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物とが溶融混合しやすいように、第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物とを溶融混合する前に、第１の樹脂組成物および第２の樹脂組成物をそれぞれペレット状、顆粒状等の形状に成形することが好ましい。第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物との溶融混合は、使用されるＥＶＯＨ樹脂（Ｂ）、酸無水物変性またはエポキシ変性ゴム（Ａ）、ポリアミド樹脂（Ｄ）および架橋可能なエラストマー（Ｃ）の種類および量に応じるが、一般的には、第１の樹脂組成物を構成するエチレン－ビニルアルコール共重合体（Ａ）の

溶融温度以上、かつ、第２の樹脂組成物を構成するポリアミド樹脂（Ｅ）の溶融温度以上であればよく、典型的には約２００℃～約２５０℃の温度で約３０秒間～約５分間の時間（滞留時間）で行う。

上記のように溶融混練した熱可塑性樹脂組成物は、次に、溶融状態で二軸混練押出機の吐出口に取り付けられたダイから通常の方法によりフィルム状、シート状またはチューブ状等の形状に押し出すか、あるいは、ストランド状に押し出し、樹脂用ペレタイザーで一旦ペレット化した後、得られたペレットを、インフレーション成形、カレンダー成形、押出成形などの通常の樹脂成形法により、用途に応じてフィルム状、シート状またはチューブ状の所望の形状に成形することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、様々な用途に使用でき、例えば、空気入りタイヤ、気体もしくは流体輸送用ホースなどの用途に使用できる。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、優れた気体遮断性に加えて優れた低温耐久性および耐疲労性を示すため、空気入りタイヤのインナーライナー、ホースなどの用途に好適に使用できる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物から成るフィルムをインナーライナーに用いた空気入りタイヤの製造方法としては、慣用の方法を用いることができる。例えば、本発明の熱可塑性樹脂組成物を所定の幅と厚さを有するフィルムに成形し、それをタイヤ成型用ドラム上に円筒状に貼り着け、その上にカーカス層、ベルト層、トレッド層等のタイヤ部材を順次貼り重ね、タイヤ成型用ドラムからグリーンタイヤを取り外す。次いで、このグリーンタイヤを常法に従って加硫することにより、本発明の熱可塑性樹脂組成物から成るフィルムをインナーライナーに用いた所望の空気入りタイヤを製造することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物から成るフィルムを気体遮断層に用

いたホースの製造方法としては、慣用の方法を用いることができる。たとえば、本発明の熱可塑性樹脂組成物を、予め離型剤を塗布したマンドレル上に、押出機によりクロスヘッド押出方式で押出し、内管を形成した後、内管上に、編組機を使用して補強糸もしくは補強鋼線を編組して補強層を形成し、この補強層上にさらに熱可塑性樹脂を押出して外管を形成する。内管と補強層の間および補強層の外管の間に、必要に応じて他の熱可塑性樹脂および／または接着剤の層を設けてもよい。最後にマンドレルを引き抜くと、ホースが得られる。

実施例

以下に示す実施例及び比較例を参照して本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例によって限定されるものでないことは言うまでもない。

比較例１～７

表１に示す原料を、二軸混練押出機（株式会社日本製鋼所製）の原料供給口からシリンダー内に導入し、温度２３０℃および滞留時間２分間に設定された混練ゾーンに搬送して溶融混練し、溶融混練物を吐出口に取り付けられたダイからストランド状に押出した。得られたストランド状押出物を樹脂用ペレタイザーでペレット化し、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

実施例１～７

（１）第１の樹脂組成物の調製：

表２に示す変性ゴム、ＥＶＯＨ樹脂及び架橋剤を、比較例１～７と同様に二軸混練押出機を使用して溶融混練（混練ゾーンの温度：２３０℃、滞留時間：約２分間）し、溶融混練物を吐出口に取り付けられたダイからストランド状に押出し、得られたストランド状押

出物を樹脂用ペレタイザーでペレット化し、第１の樹脂組成物のペレットを得た。

（２）第２の樹脂組成物の調製：

表２に示す架橋可能なエラストマー、ポリアミド樹脂、相溶化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸およびステアリン酸亜鉛を、比較例１～７と同様に二軸混練押出機を使用して溶融混練（混練ゾーンの温度：２３０℃、滞留時間：約２分間）し、溶融混練物を吐出口に取り付けられたダイからストランド状に押出し、得られたストランド状押出物を樹脂用ペレタイザーでペレット化し、第２の樹脂組成物のペレットを得た。

（３）第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物の溶融混合：

上記のように得られた第１および第２の樹脂組成物のペレットを二軸混練押出機（株式会社日本製鋼製）の原料供給口からシリンダー内に導入し、温度２３０℃および滞留時間約２分間に設定された混練ゾーンに搬送して溶融混練し、溶融混練物を吐出口に取り付けられたダイからストランド状に押出した。得られたストランド状押出物を樹脂用ペレタイザーでペレット化し、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

上記の比較例１～７および実施例１～７の熱可塑性樹脂組成物の特性を下記の試験法により評価した。

（１）低温耐久性

ペレット状の熱可塑性エラストマー組成物を、２００ｍｍ幅Ｔ型ダイス付４０ｍｍφ単軸押出機（株式会社プラ技研製）を用いて、熱可塑性エラストマーの融点より２０℃高い温度設定とした一定の条件で押し出し、平均厚み１ｍｍのシートに成形した。次いでＪＩＳ３号ダンベル形状の試験片を打ち抜き、得られた試験片に－３５℃で伸張率４０％で繰り返し伸張させた。５回の測定を行い、破断

した回数の平均値を算出した。

（２）耐疲労性

ペレット状の熱可塑性樹脂組成物から下記（ａ）に示すようにフィルムを作製し、下記（ｂ）に示すように通気度の変化率を求めることによって耐疲労性を評価した。

（ａ）通気度測定用フィルムの作製

ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を、４００ｍｍ幅Ｔ型ダイス付４０ｍｍφ単軸押出機（株式会社プラ技研）を用いて、押出温度Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｃ４／ダイ＝２００／２１０／２３０／２３５／２３５℃、冷却ロール温度５０℃、引き取り速度３ｍ／分の押出条件で、平均厚み０．１５ｍｍのフィルムに成形した。次に、このフィルムを長さ２０ｃｍおよび幅２０ｃｍの寸法に切断し、１５０℃で３時間以上乾燥させた。次に、表３に示す配合において、加硫剤以外の原料を１．７リットルのバンバリーミキサーにて、設定温度７０℃にて５分間混練してマスターバッチを得た後、８インチロールで加硫剤を混練し、０．５ｍｍ厚のフィルムに成形した。得られた未加硫ゴム組成物フィルムを、上記の乾燥させた熱可塑性樹脂組成物フィルムと積層し、１８０℃で１０分間加硫させた。得られた積層体を切断して、長さ１１ｃｍおよび幅１１ｃｍの試験片を作製した。

（ｂ）疲労後の通気度変化率

上記のようにして作製された試験片について、ＪＩＳ　Ｋ７１２６－１「プラスチックフィルムおよびシートの気体透過度試験方法（差圧法）」に準じて、試験気体として空気を用い、試験温度３０℃で熱可塑性樹脂組成物フィルムの通気度（疲労前の通気度）を測定した。次に、試験片を、室温で伸張率２０％および毎分４００回の条件のもとで１００万回繰り返し伸張させることにより疲労させ

た。疲労後の試験片について、疲労前の熱可塑性樹脂組成物フィルムの通気度と同様に熱可塑性樹脂組成物フィルムの通気度を測定し、疲労後の熱可塑性樹脂組成物フィルムの通気度を疲労前の熱可塑性樹脂組成物フィルムの通気度に対する百分率（％）で表した。

試験結果を下記表１および２に示す。

表１　比較例１～７の組成物の配合（質量部）および試験結果

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
原料							
変性ゴム(1)	90.00	70.00	70.00	70.00	50.00	30.00	10.00
架橋可能なエラストマー(2)	10.00	30.00	30.00	30.00	50.00	70.00	90.00
EVOH(3)	73.17	56.91	56.91	56.91	40.65	24.39	8.13
ポリアミド樹脂(4)	8.00	24.00	24.00	24.00	40.00	56.00	72.00
相溶化剤(5)	1.00	3.00	3.00	3.00	5.00	7.00	9.00
架橋剤１(6)	—	—	1.40	—	—	—	—
架橋剤２(7)	—	—	—	1.40	—	—	—
酸化亜鉛(8)	0.05	0.15	0.15	0.15	0.25	0.35	0.45
ステアリン酸(9)	0.10	0.30	0.30	0.30	0.50	0.70	0.90
ステアリン酸亜鉛(10)	0.05	0.15	0.15	0.15	0.25	0.35	0.45
試験結果							
低温耐久性 ($\times 10^3$回)	55	45	50	50	35	30	20
疲労後の通気度変化率 (%)	160	150	150	150	140	130	130

表２　実施例１～７の組成物の配合（質量部）および試験結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
樹脂組成物(C)の原料							
変性ゴム[(1)]	90.00	70.00	70.00	70.00	50.00	30.00	10.00
EVOH[(2)]	73.17	56.91	56.91	56.91	40.65	24.39	8.13
架橋剤1[(3)]	—	—	1.40	—	—	—	—
架橋剤2[(4)]	—	—	—	1.40	—	—	—
樹脂組成物(F)の原料							
架橋可能なエラストマー[(5)]	10.00	30.00	30.00	30.00	50.00	70.00	90.00
ポリアミド樹脂[(6)]	8.00	24.00	24.00	24.00	40.00	56.00	72.00
相溶化剤[(7)]	1.00	3.00	3.00	3.00	5.00	7.00	9.00
酸化亜鉛[(8)]	0.05	0.15	0.15	0.15	0.25	0.35	0.45
ステアリン酸[(9)]	0.10	0.30	0.30	0.30	0.50	0.70	0.90
ステアリン酸亜鉛[(10)]	0.05	0.15	0.15	0.15	0.25	0.35	0.45
試験結果							
低温耐久性（$\times 10^3$回）	65	70	75	80	80	85	85
疲労後の通気度変化率(%)	150	130	130	130	120	120	120

表１および表２脚注：

（１）無水マレイン酸変性エチレン－プロピレンゴム（三井化学（株）製のタフマーＭＨ７０２０）

（２）臭素化イソブチレン－パラメチルスチレン共重合体（エクソンモービルケミカル社製のＥｘｘｐｒｏ　ＭＤＸ８９－４）

（３）エチレン－ビニルアルコール共重合体（日本合成化学工業株式会社製のＨ４８１５Ｂ）

（４）ナイロン６／６６共重合体（宇部興産（株）製の５０１３Ｂ）

（５）マレイン酸変性エチレン－エチルアクリレート共重合体（三井デュポンポリケミカル（株）製のＨＰＲ　ＡＲ２０１）

（６）３，３’－ジアミノジフェニルスルホン（小西化学工業株式会社製）

（７）トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（日星産業株式会社製のタナック）

（８）正同化学（株）製の亜鉛華３号

（９）日本油脂（株）製のビーズステアリン酸

（10）堺化学工業（株）製

表３．未加硫ゴム組成物の配合

原料	量（質量部）
ハロゲン化ブチルゴム(1)	100.0
ＧＰＦカーボンブラック(2)	30.0
湿式シリカ(3)	20.0
アロマオイル(4)	7.5
亜鉛華(5)	3.0
ステアリン酸(6)	1.0
硫黄(7)	1.0
加硫促進剤(8)	1.5
合計	164.0

脚注：

（１）ＬＡＮＸＥＳＳ　Ｒｕｂｂｅｒ社製ＢＲＯＭＯＢＵＴＹＬＸ２

（２）新日化カーボン株式会社製ＨＴＣ＃Ｇ

（３）Ｒｈｏｄｉａ社製Ｚｅｏｓｉｌ（登録商標）１６５ＧＲ

（４）昭和シェル石油株式会社製エキストラクト４号Ｓ

（５）正同化学工業株式会社製酸化亜鉛３種

（６）日油株式会社製ビーズステアリン酸ＹＲ

（７）鶴見化学工業株式会社製金華印微粉硫黄１５０メッシュ

（８）大内新興化学工業株式会社製ノクセラーＤＭ

表１および２の試験結果を比較することにより、本発明に従って調製された熱可塑性樹脂組成物が優れた気体遮断性に加えて優れた低温耐久性および耐疲労性を示すことが分かる。

請　求　の　範　囲

［請求項１］

（Ｉ）酸無水物変性またはエポキシ変性ゴム（Ａ）をエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂（Ｂ）と溶融混練することによって、エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂（Ｂ）中に酸無水物変性またはエポキシ変性ゴム（Ａ）が分散した第１の樹脂組成物を調製する工程と、

（ＩＩ）架橋可能なエラストマー（Ｃ）をポリアミド樹脂（Ｄ）と溶融混練しながら架橋させることによって、ポリアミド樹脂（Ｄ）中に架橋エラストマー粒子が分散した第２の樹脂組成物を調製する工程と、

（ＩＩＩ）第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物とを溶融混合する工程、

を含む、熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

［請求項２］

酸無水物変性またはエポキシ変性ゴム（Ａ）が、エチレン－α－オレフィン共重合体およびそれらの誘導体の酸無水物変性物およびエポキシ変性物、エチレン－不飽和カルボン酸共重合体およびそれらの誘導体の酸無水物変性物およびエポキシ変性物、並びにこれらの組み合わせからなる群から選ばれる、請求項１に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

［請求項３］

架橋可能なエラストマー（Ｃ）が、ハロゲン化ブチルゴム、ハロゲン化イソオレフィン－パラアルキルスチレン共重合体およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれる、請求項１または２に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

［請求項４］

ポリアミド樹脂（Ｄ）が、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン６／６６共重合体、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロンＭＸＤ６およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれる、請求項１～３のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

［請求項５］

熱可塑性樹脂組成物中に含まれる酸無水物変性またはエポキシ変性ゴム（Ａ）の量が、エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂（Ｂ）１００質量部に対して７０～１８０質量部である、請求項１～４のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

［請求項６］

熱可塑性樹脂組成物中に含まれる架橋可能なエラストマー（Ｃ）の量が、ポリアミド樹脂（Ｄ）１００質量部に対して７０～１８０質量部である、請求項１～５のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

［請求項７］

第１の樹脂組成物と第２の樹脂組成物とを質量比９０：１０～１０：９０で溶融混合する、請求項１～６のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

［請求項８］

請求項１～７のいずれか一項に記載の方法により製造される熱可塑性樹脂組成物。

［請求項９］

請求項８に記載の熱可塑性樹脂組成物から成るフィルムをインナーライナーに用いた空気入りタイヤ。

［請求項１０］

請求項８に記載の熱可塑性樹脂組成物から成るフィルムを気体遮

断層に用いたホース。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/061920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L23/26(2006.01)i, *C08L29/04*(2006.01)i, *C08L63/00*(2006.01)i, *C08L77/00*(2006.01)i, *F16L11/12*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L23/26, C08L29/04, C08L63/00, C08L77/00, F16L11/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-132850 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), entire text & US 2010/0112257 A1 & EP 2184323 A1 & CN 101735600 A	1-10
A	WO 2007/083785 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), entire text & US 2010/0147432 A & EP 1974907 A1	1-10
A	JP 64-6043 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 January 1989 (10.01.1989), entire text (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 August, 2011 (05.08.11)	16 August, 2011 (16.08.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/061920

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-514140 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 27 April 2006 (27.04.2006), entire text & US 2007/0060684 A1 & EP 1599534 A & WO 2004/081099 A1 & CA 2516055 A & CN 1751086 A	1-10
A	WO 2009/123229 A1 (Bridgestone Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), entire text & JP 2009-263653 A & US 2011/0024015 A & EP 2267073 A1	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６１９２０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L23/26(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, F16L11/12(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L23/26, C08L29/04, C08L63/00, C08L77/00, F16L11/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-132850 A (横浜ゴム株式会社) 2010.06.17, 全文 & US 2010/0112257 A1 & EP 2184323 A1 & CN 101735600 A	１－１０
A	WO 2007/083785 A1 (横浜ゴム株式会社) 2007.07.26, 全文 & US 2010/0147432 A & EP 1974907 A1	１－１０
A	JP 64-6043 A (日本ゼオン株式会社) 1989.01.10, 全文 (ファミリーなし)	１－１０

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０５．０８．２０１１	国際調査報告の発送日 １６．０８．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４４３８ 牧野　晃久 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2006-514140 A (エクソンモービル　ケミカル　パテンツ，インコーポレイティド) 2006.04.27, 全文 & US 2007/0060684 A1 & EP 1599534 A & WO 2004/081099 A1 & CA 2516055 A & CN 1751086 A	１－１０
Ａ	WO 2009/123229 A1 (株式会社ブリヂストン) 2009.10.08, 全文 & JP 2009-263653 A & US 2011/0024015 A & EP 2267073 A1	１－１０