

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5001597号
(P5001597)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

| | | | | | |
|--------------|--------------|------------------|------|-------|---|
| (51) Int.Cl. | | F I | | | |
| B60C | 5/14 | (2006.01) | B60C | 5/14 | Z |
| B60C | 15/04 | (2006.01) | B60C | 15/04 | A |

請求項の数 16 (全 20 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-200773 (P2006-200773) | (73) 特許権者 | 000005278 |
| (22) 出願日 | 平成18年7月24日 (2006.7.24) | | 株式会社ブリヂストン |
| (65) 公開番号 | 特開2008-24219 (P2008-24219A) | | 東京都中央区京橋1丁目10番1号 |
| (43) 公開日 | 平成20年2月7日 (2008.2.7) | (74) 代理人 | 100078732 |
| 審査請求日 | 平成21年6月17日 (2009.6.17) | | 弁理士 大谷 保 |
| | | (72) 発明者 | 中川 大助 |
| | | | 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 |
| | | | 社ブリヂストン 技術センター内 |
| | | (72) 発明者 | 野原 大輔 |
| | | | 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 |
| | | | 社ブリヂストン 技術センター内 |
| | | (72) 発明者 | 加藤 大輔 |
| | | | 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 |
| | | | 社ブリヂストン 技術センター内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

インナーライナー層として、マトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している単層又はマトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している層を含む多層熱可塑性樹脂フィルム層を含む (A) 層と、

(B) ゴム弾性層と、

前記 (A) 層と前記 (B) ゴム弾性層との間に介在し前記 (A) 層と前記 (B) ゴム弾性層とを接着する (C) 接着剤層と

から形成される積層体を有するタイヤであって、

前記 (C) 接着剤層は、前記 (A) 層と (B) ゴム弾性層のいずれか一方又は両方に接着剤組成物を含む塗工液を塗布し乾燥することによって形成され、

前記 (C) 接着剤層を介して前記 (A) 層と前記 (B) ゴム弾性層とを接着するにあたり、前記積層体を 120 で 2 時間処理した際の (C) 接着剤層に残存する揮発成分が 8 質量% 以下であることを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項2】

接着剤層を構成する (C) 接着剤組成物が、

(a) ゴム成分と、

前記 (a) ゴム成分 100 質量部当たり 0.1 質量部以上の (b) 架橋剤及び架橋助剤とを含み、

前記 (b) 架橋剤及び架橋助剤がポリ-p-ジニトロソベンゼン、マレイミド誘導体と

10

20

のうち少なくとも一種を含む請求項 1 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 3】

前記 (b) 架橋剤及び架橋助剤に含まれるマレイミド誘導体が、1,4-フェニレンジマレイミドである請求項 2 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】

前記 (C) 接着剤組成物が、(a) ゴム成分として、クロロスルホン化ポリエチレン 10 質量%以上を含む請求項 2 又は 3 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 5】

前記 (C) 接着剤組成物がさらに、(a) ゴム成分 100 質量部に対して (c) 充填剤 2 ~ 50 質量部を含む請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

10

【請求項 6】

前記 (C) 接着剤組成物が、(c) 充填剤としてカーボンブラックを含む請求項 5 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 7】

前記 (C) 接着剤組成物において、(a) ゴム成分が、ブチルゴム及び/又はハロゲン化ブチルゴム 50 質量%以上を含む請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 8】

前記 (C) 接着剤組成物がさらに、(a) ゴム成分 100 質量部に対して (d) ゴム用加硫促進剤 0.1 質量部以上含む請求項 2 ~ 7 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 9】

前記 (d) ゴム用加硫促進剤が、チウラム系及び/又は置換ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤である請求項 8 に記載の空気入りタイヤ。

20

【請求項 10】

前記マトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散しているマトリックスを構成する熱可塑性樹脂が、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 質量部に対して、エポキシ化合物 1 ~ 50 質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からなる請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 11】

前記柔軟樹脂が水酸基と反応する官能基を有し、ヤング率が 500 MPa 以下、かつ前記マトリックス樹脂及び該柔軟樹脂からなる樹脂組成物中の該柔軟樹脂の含有量が 10 ~ 30 質量%であり、前記変性エチレン-ビニルアルコール共重合体中に平均粒径 2 μm 以下で分散している樹脂組成物からなる請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

30

【請求項 12】

前記 (A) 層の表面層として熱可塑性ウレタン系エラストマーを用いる請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 13】

前記 (B) ゴム弾性層にブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを用いた請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 14】

前記 (B) ゴム弾性層にジエン系エラストマーを用いた請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

40

【請求項 15】

前記接着剤組成物を含む塗工液を、ゴム状弾性体フィルム又はシート表面に塗工し、乾燥したのち、その上に樹脂フィルムを貼合し、加熱・加硫処理する請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 16】

前記加熱・加硫処理温度が 100 以上である請求項 15 に記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、薄ゲージ化が可能なインナーライナー層として単層又は多層熱可塑性フィルムを使用するタイヤであって、前記熱可塑性フィルム層とゴム弾性層とを接着剤組成物を含む接着剤層を介して接合一体化させ、加熱・加硫後における接着剤に由来する製造上の不具合点を解消した空気入りタイヤに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、空気入りタイヤの内面には、空気漏れを防止しタイヤ空気圧を一定に保つために、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどの低気体透過性ブチル系ゴムを主成分とするインナーライナー層が設けられている。しかし、これらのブチル系ゴムの含有量を多くすれば、未加硫ゴムの強度が低下し、ゴム切れやシート穴空きなどを生じ易く、特にインナーライナーを薄ゲージ化する場合には、タイヤ製造時に内面のコードが露出し易いという問題を生じる。

10

したがって、前記のブチル系ゴムの配合量は自ら制限され、該ブチル系ゴムを配合したゴム組成物を用いる場合、空気バリア性の点からインナーライナー層の厚さは、1mm前後が必要であった。そのため、タイヤに占めるインナーライナー層の重量は約5%程度となり、タイヤの重量を低減し、自動車燃費を向上するための障害となっていた。

そこで、近年の省エネルギーの社会的な要請に伴い、自動車タイヤの軽量化を目的として、インナーライナー層を薄ゲージ化するための手法が提案されている。例えば、ナイロンフィルム層や塩化ビニリデン層をインナーライナー層として従来のブチル系ゴムの代わりに用いる手法が開示されている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照）。また、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂などの熱可塑性樹脂とエラストマーとのブレンドからなる組成物のフィルムをインナーライナー層に用いることが開示されている（例えば、特許文献3参照）。

20

【0003】

しかしながら、これらのフィルムを用いる方法は、タイヤ軽量化はある程度可能であるとしても、マトリックス剤が結晶性の樹脂材料であるために、特に5℃以下の低温での使用時における耐クラック性や耐屈曲疲労性が通常用いられるブチル系ゴム配合組成物層の場合より劣るという欠点があり、また、タイヤ製造も複雑となる。

一方、エチレン-ビニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略記することがある。）はガスバリア性に優れていることが知られている。EVOHは、空気透過量がブチル系ゴムを配合したインナーライナーゴム組成物の100分の1以下であるため、50μm以下の厚さでも、内圧保持性を大幅に向上することができる上、タイヤを重量低減することが可能である。したがって、空気入りタイヤの空気透過性を改良するために、EVOHをタイヤインナーライナーに用いることは有効であると言える。例えばEVOHからなるタイヤインナーライナーを有する空気入りタイヤが開示されている（例えば、特許文献4参照）。

30

【0004】

しかしながら、このEVOHをインナーライナーとして用いた場合は、内圧保持性改良効果は大きいですが、弾性率が通常タイヤに用いられているゴムに比べ大幅に高いため、屈曲時の変形で破断、あるいはクラックが生じることがあった。このため、EVOHからなるインナーライナーを用いる場合、タイヤ使用前の内圧保持性は大きく向上するものの、タイヤ転動時の屈曲変形を受けた使用後のタイヤでは、内圧保持性が使用前に比べて低下することがあるなどの問題を有していた。

40

この問題を解決するためには、例えばエチレン含有量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用いてなるタイヤ内面用インナーライナーが開示されているが（例えば、特許文献5参照）、耐屈曲性については、必ずしも十分に満足し得るものではない。

したがって、ガスバリア性を保持したまま、高度の耐屈曲性を有し、薄ゲージ化が可能

50

なインナーライナーの開発が望まれていた。

このようなインナーライナーとしては、例えば耐屈曲性に優れるゴム状弾性体フィルム又はシートとガスバリア性の良好な樹脂フィルムとが接着剤層を介して接合、一体化してなる積層体が考えられる。この場合、該積層体の製造工程における作業性がよく、タイヤ加硫後の接着剤に由来する気泡等の発生による不具合点がなく、かつ剥離抗力に優れることが要求される。

【0005】

【特許文献1】特開平7-40702号公報

【特許文献2】特開平7-81306号公報

【特許文献3】特開平10-26407号公報

【特許文献4】特開平6-40207号公報

【特許文献5】特開2002-52904号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような状況下で、薄ゲージ化が可能なインナーライナー層として単層又は多層熱可塑性フィルムを使用するタイヤを製造する際に、前記熱可塑性フィルム層とゴム弾性層とを接着剤組成物を含む接着剤層を介して接合一体化させた積層体とし、加熱・加硫後における該接着剤に由来する製造上での気泡発生等の不具合点無く、かつ剥離抗力の優れた前記積層体を用いた空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂フィルム層及び/又はゴム弾性層に特定の接着剤組成物を含む接着剤を塗布・乾燥して得られた接着剤層を含む熱可塑性樹脂フィルム層及び/又は接着剤層を含むゴム状弾性体からなる積層体をさらに、特定の温度及び時間で処理し、発生する揮発成分の値が特定の値以下になるような乾燥条件で乾燥させた接着剤層を介して熱可塑性樹脂フィルム層とゴム状弾性体層とを接合、一体化し加熱・加硫することにより、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) インナーライナー層として、マトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している単層又はマトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している層を含む多層熱可塑性樹脂フィルム層を含む(A)層と、(B)ゴム弾性層と、前記(A)層と前記(B)ゴム弾性層との間に介在し前記(A)層と前記(B)ゴム弾性層とを接着する(C)接着剤層とから形成される積層体を有するタイヤであって、前記(C)接着剤層は、前記(A)層と(B)ゴム弾性層のいずれか一方又は両方に接着剤組成物を含む塗工液を塗布し乾燥することによって形成され、前記(C)接着剤層を介して前記(A)層と前記(B)ゴム弾性層とを接着するにあたり、前記積層体を120で2時間処理した際の(C)接着剤層に残存する揮発成分が8質量%以下であることを特徴とする空気入りタイヤ、

(2) 接着剤層を構成する(C)接着剤組成物が、(a)ゴム成分と、前記(a)ゴム成分100質量部当たり0.1質量部以上の(b)架橋剤及び架橋助剤とを含み、前記(b)架橋剤及び架橋助剤がポリ-p-ジニトロソベンゼン、マレイミド誘導体とのうち少なくとも一種を含む上記(1)の空気入りタイヤ、

(3) 前記(b)架橋剤及び架橋助剤に含まれるマレイミド誘導体が、1,4フェニレンジマレイミドである上記(2)の空気入りタイヤ、

(4) 前記(C)接着剤組成物が、(a)ゴム成分として、クロロスルホン化ポリエチレン10質量%以上を含む上記(2)又は(3)の空気入りタイヤ、

(5) 前記(C)接着剤組成物がさらに、(a)ゴム成分100質量部に対して(c)充填剤2~50質量部を含む上記(2)~(4)いずれかの空気入りタイヤ、

(6) 前記(C)接着剤組成物が、(c)充填剤としてカーボンブラックを含む上記(5)

10

20

30

40

50

)の空気入りタイヤ、
 (7)前記(C)接着剤組成物において、(a)ゴム成分が、ブチルゴム及び/又はハロゲン化ブチルゴム50質量%以上を含む上記(2)~(6)いずれかの空気入りタイヤ、
 (8)前記(C)接着剤組成物がさらに、(a)ゴム成分100質量部に対して(d)ゴム用加硫促進剤0.1質量部以上含む上記(2)~(7)いずれかの空気入りタイヤ、
 (9)前記(d)ゴム用加硫促進剤が、チウラム系及び/又は置換ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤である上記(8)の空気入りタイヤ、
 (10)前記マトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散しているマトリックスを構成する熱可塑性樹脂が、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質量部に対して、エポキシ化合物1~50質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からなる上記(1)~(9)いずれかの空気入りタイヤ、
 (11)前記柔軟樹脂が水酸基と反応する官能基を有し、ヤング率が500MPa以下、かつ前記マトリックス樹脂及び該柔軟樹脂からなる樹脂組成物中の該柔軟樹脂の含有量が10~30質量%であり、前記変性エチレン-ビニルアルコール共重合体中に平均粒径2μm以下で分散している樹脂組成物からなる上記(1)~(10)いずれかの空気入りタイヤ、
 (12)前記(A)層の表面層として熱可塑性ウレタン系エラストマーを用いる上記(1)~(11)いずれかの空気入りタイヤ、
 (13)前記(B)ゴム弾性層にブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを用いた上記(1)~(12)いずれかの空気入りタイヤ、
 (14)前記(B)ゴム弾性層にジエン系エラストマーを用いた上記(1)~(13)いずれかの空気入りタイヤ、
 (15)前記接着剤組成物を含む塗工液を、ゴム状弾性体フィルム又はシート表面に塗工し、乾燥したのち、その上に樹脂フィルムを貼合し、加熱・加硫処理する上記(1)~(14)いずれかの空気入りタイヤ、
 (16)前記加熱・加硫処理温度が100以上である上記(15)の空気入りタイヤ、
 を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、薄ゲージ化が可能なインナーライナー層として単層又は多層熱可塑性フィルム層を使用するタイヤであって、前記熱可塑性樹脂フィルム層とゴム弾性体層とを接着剤組成物を含む接着剤層を介して接合一体化させた積層体とし、加熱・加硫後における該接着剤に由来する製造上の気泡発生等の不具合点が無く、かつ剥離抗力の優れた前記積層体を用いた空気入りタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の空気入りタイヤは、インナーライナー層として(A)マトリックス中に柔軟樹脂が分散している単層又はマトリックス中に柔軟樹脂が分散している層を含む多層熱可塑性樹脂フィルム層を使用するタイヤであって、接着剤組成物を含む塗工液を前記(A)層及び/又は(B)ゴム弾性層に塗布・乾燥し(C)接着剤層を形成した後、(A)層と前記(B)層とを(C)接着剤層を介して接着するにあたり、(C)接着剤層を含む(A)層及び/又は(B)層からなる積層体をさらに、120で2時間処理した際の揮発成分が、10質量%以下であることを特徴とする。

【0010】

通常、インナーライナー層として可塑性フィルムを用いる場合、単層又は多層熱可塑性フィルムの表面層と隣接するゴム状弾性体層とを直接接合させた場合、両者間の接着力は低く、タイヤの要求特性を確保するために、接着剤層を介して接合一体化することが必要となる。

本発明に係わる接着剤は、有機溶媒等の揮発成分を含む接着剤組成物からなる塗工液として用いられ、該塗工液を(A)層及び/又は(B)表面に塗工・乾燥した後の(C)接

10

20

30

40

50

着剤層を含む(A)層及び/又は(B)層からなる積層体をさらに、120で2時間処理した際に発生する揮発成分が10質量%以下であることが必要である。より好ましくは5質量%以下である。乾燥工程を経た(C)接着剤層をさらに120で2時間処理することによって、接着剤層に残存している主に溶剤に由来する揮発成分は除去され、揮発成分の量を確認することができる。

10質量%を超える揮発成分が含まれた(C)接着剤層をそのまま用いて(C)層を介して(A)層と(B)層とを接合一体化した未加硫タイヤを加熱・加硫処理を行った場合、(C)層に残存する揮発成分がタイヤ製造時に揮発し、タイヤ内で局所に気泡として溜まることによってタイヤに性能上の不具合を発生することことがある。このような現象はインナーライナー層として熱可塑性樹脂フィルム層からなる(A)層を用いた場合、特に起こりやすい現象であり従来のブチルゴム系のインナーライナーを用いたものに比較して不具合を発生する可能性が高い。

(C)層に残存している揮発成分が10質量%以下の場合には、上記不具合のない、かつ、インナーライナー積層体として剥離抗力の高いタイヤを得ることができる。

【0011】

本発明の空気入りタイヤにおける(A)層を構成するマトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散しているマトリックスを構成する熱可塑性樹脂としては、ガスバリア性が良好で、適度の機械的強度を有するものであればよく、特に制限されずに、様々な樹脂フィルムを用いることができる。このような樹脂フィルムの素材としては、例えばポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体系樹脂、さらには熱可塑性ウレタン系エラストマーなどを挙げることができる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの素材を用いて作製された樹脂フィルムは、単層フィルムであっても良く、二層以上の多層フィルムであっても良い。

前記素材の中で、エチレン-ビニルアルコール共重合体系樹脂は、空気透過量が極めて低く、ガスバリア性に優れており、好ましい素材である。また、熱可塑性ウレタン系エラストマーは、耐水性とゴムに対する接着性に優れており、特に多層フィルムにおいて、外層部分に配置して使用することが好ましい。

【0012】

また、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体系樹脂としては、特にエチレン-ビニルアルコール共重合体にエポキシ化合物を反応させて得られた変性エチレン-ビニルアルコール共重合体が好ましい。このように変性することにより、未変性のエチレン-ビニルアルコール共重合体の弾性率を大幅に下げることができ、屈曲時の破断性、クラックの発生度合いを改良することができる。

この変性処理に用いられるエチレン-ビニルアルコール共重合体においては、エチレン単位含有量は25~50モル%であることが好ましい。良好な耐屈曲性及び耐疲労性を得る観点からは、エチレン単位含有量は、より好適には30モル%以上であり、さらに好適には35モル%以上である。また、ガスバリア性の観点からは、エチレン単位含有量は、より好適には48モル%以下であり、さらに好適には45モル%以下である。エチレン単位含有量が25モル%未満の場合は耐屈曲性及び耐疲労性が悪化するおそれがある上、溶融成形性が悪化するおそれがある。また、50モル%を超えるとガスバリア性が不足する場合がある。

さらに、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度は好ましくは90モル%以上であり、より好ましくは95モル%以上であり、さらに好ましくは98モル%以上であり、最適には99モル%以上である。ケン化度が90モル%未満では、ガスバリア性及び積層体作製時の熱安定性が不十分となるおそれがある。

【0013】

変性処理に用いられるエチレン-ビニルアルコール共重合体の好適なメルトフローレート(MFR)(190、21.18N荷重下)は0.1~30g/10分であり、より好適には0.3~25g/10分である。但し、エチレン-ビニルアルコール共重合体の

10

20

30

40

50

融点が190 付近あるいは190 を超えるものは21.18 N荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190 に外挿した値で表す。

変性処理は、前記の未変性エチレン - ビニルアルコール共重合体100質量部に対して、エポキシ化合物を、好ましくは1～50質量部、より好ましくは2～40質量部、さらに好ましくは5～35質量部を反応させることにより行うことができる。この際、適当な溶媒を用いて、溶液中で反応させるのが有利である。

【0014】

溶液反応による変性処理法では、エチレン - ビニルアルコール共重合体の溶液に酸触媒あるいはアルカリ触媒存在下でエポキシ化合物を反応させることによって変性エチレン - ビニルアルコール共重合体を得られる。反応溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及びN - メチルピロリドン等のエチレン - ビニルアルコール共重合体の良溶媒である極性非プロトン性溶媒が好ましい。反応触媒としては、p - トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸及び三弗化ホウ素等の酸触媒や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ナトリウムメトキサイド等のアルカリ触媒が挙げられる。これらの内、酸触媒を用いることが好ましい。触媒量としては、エチレン - ビニルアルコール共重合体100質量部に対し、0.0001～10質量部程度が適当である。また、エチレン - ビニルアルコール共重合体及びエポキシ化合物を反応溶媒に溶解させ、加熱処理を行うことによっても変性エチレン - ビニルアルコール共重合体を製造することができる。

【0015】

変性処理に用いられるエポキシ化合物は特に制限はされないが、一価のエポキシ化合物であることが好ましい。二価以上のエポキシ化合物である場合、エチレン - ビニルアルコール共重合体との架橋反応が生じゲル、ブツ等の発生により積層体の品質が低下するおそれがある。変性エチレン - ビニルアルコール共重合体の製造の容易性、ガスバリア性、耐屈曲性及び耐疲労性の観点から、好ましい一価エポキシ化合物としてグリシドール及びエポキシプロパンが挙げられる。

本発明に用いられる変性エチレン - ビニルアルコール共重合体のメルトフローレート(MFR)(190、21.18 N荷重下)は特に制限はされないが、良好なガスバリア性、耐屈曲性及び耐疲労性を得る観点からは、0.1～30g/10分であることが好ましく、0.3～25g/10分であることがより好ましく、0.5～20g/10分であることがさらに好ましい。但し、変性EVOHの融点が190 付近あるいは190 を超えるものは21.18 N荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190 に外挿した値で表す。

【0016】

この変性エチレン - ビニルアルコール共重合体を素材とするフィルム層の20、65RH%における酸素透過量は、 $3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下であることが好ましく、 $7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下であることがより好ましく、 $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0017】

本発明の空気入りタイヤにおける(A)層を構成する熱可塑性フィルムとして、熱可塑性樹脂からなるマトリックス中に柔軟樹脂を分散させることが必要である。柔軟樹脂は水酸基と反応する官能基を有し、ヤング率が500MPa以下である樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂マトリックス中の柔軟樹脂の含有量は、熱可塑性樹脂100質量部に対して、10～30質量%が好ましく、その分散状態としては、平均粒径が2μ以下であることが好ましい。

柔軟樹脂を分散させる熱可塑性樹脂としては、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質量部に対し、エポキシ化合物1～50質量部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为好ましい。上記変性エチレ

10

20

30

40

50

ン - ビニルアルコール共重合体は、通常のエチレン - ビニルアルコール共重合体に比べて弾性率が低く、さらに、水酸基と反応する官能基を有し、上記物性を満たす柔軟樹脂を分散させることで弾性率をさらに低下させることができる。そのため、上記変性エチレン - ビニルアルコール共重合体からなるマトリックス中に柔軟樹脂を分散させてなる樹脂組成物は、弾性率が大幅に低下し、屈曲時の耐破断性が高く、また、クラックも発生し難い。

【 0 0 1 8 】

上記変性エチレン - ビニルアルコール共重合体からなるマトリックス中に分散させる柔軟樹脂は、水酸基と反応する官能基を有し、ヤング率が 5 0 0 M P a 以下であり、水酸基と反応する官能基を有することで変性エチレン - ビニルアルコール共重合体中に柔軟樹脂が均一に分散するようになる。ここで、水酸基と反応する官能基としては、無水マレイン酸残基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。

10

かかる水酸基と反応する官能基を有する柔軟樹脂として、具体的には、無水マレイン酸変性水素添加スチレン - エチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体、無水マレイン酸変性超低密度ポリエチレン等が挙げられる。また柔軟樹脂のヤング率が 5 0 0 M P a 以下であると、樹脂組成物の弾性率を低下させることができ、その結果耐屈曲性を向上させることができる。

【 0 0 1 9 】

また、上記樹脂組成物における柔軟樹脂の含有率は、1 0 ~ 3 0 質量%の範囲であることが好ましい。柔軟樹脂の含有率を上記範囲にすることによってガスバリア性の低下を抑え、耐屈曲性を向上させることができる。

20

さらに、上記柔軟樹脂の変性エチレン - ビニルアルコール共重合体に分散している状態での平均粒径は、2 μ m 以下であることが好ましい。平均粒径が 2 μ m を超えると上記樹脂組成物からなる層の耐屈曲性を十分に改善できないおそれがあり、ガスバリア性の低下、延いてはタイヤの内圧保持性の悪化をもたらすことがある。

【 0 0 2 0 】

上記樹脂組成物は、変性エチレン - ビニルアルコール共重合体と柔軟樹脂 (D) を混練して調整することができる。また、上記樹脂組成物は、インナーライナーの製造時フィルム状であることが好ましく、樹脂組成物からなる層は、熔融成形、好ましくは T ダイ法、インフレーション法等の押出成形により、好ましくは 1 5 0 ~ 2 7 0 の熔融温度でフィルムやシート等に成形さらインナーライナーとして使用される。

30

【 0 0 2 1 】

また、本発明の空気入りタイヤにおける (A) 層を構成する熱可塑性フィルムの前記熱可塑性ウレタン系エラストマー (以下、 T P U と略記することがある。) は、分子中にウレタン基 (- N H - C O O -) をもつエラストマーであり、 (1) ポリオール (長鎖ジオール)、 (2) ジイソシアネート、 (3) 短鎖ジオールの三成分の分子間反応によって生成する。ポリオールと短鎖ジオールは、ジイソシアネートと付加反応をして線状ポリウレタンを生成する。この中でポリオールはエラストマーの柔軟な部分 (ソフトセグメント) になり、ジイソシアネートと短鎖ジオールは硬い部分 (ハードセグメント) になる。 T P U の性質は、原料の性状、重合条件、配合比によって左右され、この中でポリオールのタイプが T P U の性質に大きく影響する。基本的特性の多くは長鎖ジオールの種類で決定されるが、硬さはハードセグメントの割合で調整される。

40

種類としては、 (イ) カプロラクトン型 (カプロラクトンを開環して得られるポリラクトンエステルポリオール)、 (ロ) アジピン酸型 (= アジペート型) < アジピン酸とグリコールとのアジピン酸エステルポリオール >、 (ハ) P T M G (ポリテトラメチレングリコール) 型 (= エーテル型) < テトラヒドロフランの開環重合で得られたポリテトラメチレングリコール > などがある。

【 0 0 2 2 】

本発明において、 (A) 層を構成する樹脂フィルムの成形方法に特に制限はなく、単層フィルムの場合、従来公知の方法、例えば溶液流延法、熔融押出法、カレンダー法などを採用することができるが、これらの方法の中で、 T ダイ法やインフレーションなどの熔融

50

押出法が好適である。また、多層フィルムの場合は、共押しによるラミネート法が好ましく用いられる。

本発明における(A)樹脂フィルム層の厚さは、熱可塑性樹脂フィルムの積層体をインナーライナーとして用いる場合の薄ゲージ化の観点から、200 μ m以下が好ましい。また、薄すぎると(A)層を(B)層に接合した効果が十分に発揮されないおそれが生じる。したがって、(A)層の厚さの下限は1 μ m程度であり、より好ましい厚さは10~150 μ m、さらに好ましい厚さは20~100 μ mの範囲である。

本発明においては、(A)層を構成する樹脂フィルム層として、熱可塑性ウレタン系エラストマー層を含むものが好ましく、特に熱可塑性ウレタン系エラストマー層を含むと共に、前記の柔軟樹脂が分散している変性エチレン-ビニルアルコール共重合体層を一層以上含む多層フィルムからなる層が好ましい。

10

【0023】

このような多層フィルムの具体例としては、前記の柔軟樹脂が分散している変性エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルムの両面に、それぞれ熱可塑性ウレタン系エラストマーフィルムが積層された三層構造の多層フィルムを挙げることができる。

この(A)層を構成する樹脂フィルムは、その上に設けられる接着剤層との密着性を向上させるために、所望により、少なくとも接着剤層側の面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、プラズマ放電処理、クロム酸処理(湿式)、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基材フィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から、好ましく用いられる。

20

【0024】

本発明の空気入りタイヤにおいて、(B)層を構成するゴム状弾性体としては、ブチルゴム、ジエン系ゴム等が好適なものとして例示される。前記ジエン系ゴムとしては、例えば天然ゴム、イソプレン合成ゴム(IR)、シス1,4-ポリブタジエン(BR)、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン(1,2BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)などが挙げられる。中でも天然ゴム、ブタジエンゴムなどが好適である。

ガスバリア性の観点からは、ゴム状弾性体としてブチルゴムを用いることが好ましい。前記ブチル系ゴムとしては、ブチルゴム及び/又はハロゲン化ブチルゴムを挙げることができるが、ブチル系ゴムの中では、加硫速度が速く、耐熱性、接着性、他の不飽和ゴムとの相溶性に優れる点から、ハロゲン化ブチルゴムが好ましい。前記ハロゲン化ブチルゴムとしては、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、その変性ゴムなどが含まれる。例えば塩素化ブチルゴムとしては「Enjay Butyl HT10-66」(エンジェイケミカル社製、商標)があり、臭素化ブチルゴムとしては「プロモブチル2255」(エクソン社製、商標)がある。また、変性ゴムとしてイソモノオレフィンとパラメチルスチレンとの共重合体の塩素化又は臭素化変性共重合体を用いることができ、例えば「Expro50」(エクソン社製、商標)などとして入手可能である。

30

【0025】

また、ゴム状弾性体層にクラックが発生した後の、前記クラックの伸展を抑制する観点からは、ゴム状弾性体として、ブチルゴム及びジエン系ゴムを含む組成物を用いることが好ましい。当該ゴム状弾性体におけるゴム成分中のブチル系ゴムの好ましい含有量は、耐空気透過性の点から70~100質量%であり、該ゴム成分中には、0~50質量%、好ましくは0~30質量%の割合で、ジエン系ゴムを含有させることができる。ゴム状弾性体としてかかる組成物を用いることにより、ゴム状弾性体層に微小なクラックが発生した場合においても酸素透過を良好に抑制することができる。

40

【0026】

当該ゴム状弾性体には、耐空気透過性、耐低温クラック性及び耐屈曲疲労性などを向上させるために、前記ゴム成分以外に、無機充填剤を含有させることができる。無機充填剤

50

としては、層状又は板状のものが好ましく、このようなものとしては、例えばカオリン、クレー、マイカ、長石、シリカ及びアルミナの含水複合体などが挙げられる。この無機充填剤の含有量は、前記ゴム成分100質量部当たり、通常10～180質量部程度、好ましくは20～120質量部の範囲である。

また、未加硫ゴムの強度を向上させるなどの目的で、前記ゴム成分100質量部当たり、さらにカーボンブラック0～50質量部、好ましくは10～50質量部を含有させることができる。

上記カーボンブラックの種類は特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填剤として慣用されているものの中から任意のものを適宜選択して用いることができ、例えばFEF、SRF、HAF、ISAF、SAF、GPFなどが挙げられる。

本発明においては、前記無機充填剤とカーボンブラックとの合計含有量は、耐空気透過性、耐屈曲疲労性、耐低温クラック性及び加工性などのバランスの面から、ゴム成分100質量部当たり、30～200質量部の範囲が好ましく、特に50～140質量部の範囲が好適である。

【0027】

当該ゴム状弾性体には、ゴム成分中への無機充填剤やカーボンブラックの分散性を良くし、所望の物性を向上させる目的で、ゴム成分100質量部当たり、さらに分散改良剤0～5質量部を含有させることができる。この分散改良剤としては、例えばシランカップリング剤、ジメチルステアリルアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

さらに、当該ゴム状弾性体においては、前記のカーボンブラックを配合した場合には、ナフテン系オイル又はパラフィン系オイルを、ゴム成分100質量部当たり、1質量部以上、特に3～20質量部の割合で含有させることが好ましい。ここで、ナフテン系オイルは環分析による $\%C_N$ が30以上のものが好ましく、パラフィン系オイルは $\%C_P$ が60以上のものが好適である。

【0028】

また、当該ゴム状弾性体には、所望により、有機短繊維を含有させることができる。この有機短繊維を含有させることにより、本発明に係わる積層体をインナーライナーとして用いる場合、インナーライナーを薄ゲージ化してタイヤを製造する際に生じる内面コード露出を抑制することができる。この有機短繊維は、平均径1～100 μm で、平均長が0.1～0.5mm程度であるものが好ましい。この有機短繊維は、FRR（短繊維と未加硫ゴムとの複合体）として配合してもよい。

このような有機短繊維の含有量は、ゴム成分100質量部当たり、0.3～15質量部が好ましい。有機短繊維の材質には特に制限はなく、例えばナイロン6、ナイ66などのポリアミド、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、アイソタクチックポリプロピレン、ポリエチレンなどを挙げることができるが、これらの中では、ポリアミドが好ましい。

【0029】

また、有機短繊維配合ゴムのモデュラスを増大させるためにはヘキサメチレンテトラミンやレゾルシンなどのゴムと繊維との接着向上剤をさらに配合することができる。

当該ゴム状弾性体には、本発明の目的が損なわれない範囲で、前記の配合剤以外に、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを配合させることができる。

本発明において、(B)層を構成するゴム状弾性体は、前記の各成分を含むゴム組成物を、従来公知の方法により、未加硫の段階でフィルム状又はシート状に押し出し加工することにより得ることができる。

本発明における(B)層のゴム状弾性体層の厚さは、通常200 μm 以上である。その上限は、インナーライナーとして用いる場合の薄ゲージ化を考慮するとタイヤサイズにより適宜決められる。

【0030】

(B) ゴム状弾性体層を設けた、本発明に係わる積層体を、タイヤのインナーライナーに適用した場合、上記(A)樹脂フィルム層が、200 μ m以下の薄ゲージで使用されるため耐屈曲性、耐疲労性が向上し、タイヤの転動時の屈曲変形で破断及びクラックが生じにくくなる。また、たとえ破断しても(A)樹脂フィルム層が、後に詳術する(C)接着剤層を介して(B)ゴム状弾性体層との接着性が非常に良好で剥離しにくく、亀裂が伸展しにくいため大きな破断及びクラックが生じない。また、生じた場合においても(A)樹脂フィルム層に生じた破断及びクラック部分のガスバリア性を(B)ゴム弾性層が補うため、タイヤ使用後においても良好な内圧保持が可能となる。

【0031】

本発明に係わる積層体において、(C)接着剤層を構成する接着剤組成物としては、(a) ゴム成分と、その100質量部当たり、(b) 架橋剤及び架橋助剤としてポリ-p-ジニトロソベンゼン、分子中に反応部位を二つ以上有するマレイミド誘導体のうち少なくとも一種を0.1質量部以上含む組成のものが用いられる。

該マレイミド誘導体としては1,4フェニレンジマレイミド、1,3-ビス(シトラコンイミドメチル)ベンゼン等が挙げられ、この中でも1,4フェニレンジマレイミドが好ましい。

当該接着剤組成物においては、(a) ゴム成分については特に制限はなく、(A)樹脂フィルム層と(B)ゴム状弾性体層の種類とその組み合わせによってそれぞれに優れたタック性及び剥離抗力を確保するために適宜決定されるが、通常、50質量%以上のブチルゴム及び/又はハロゲン化ブチルゴムやジエン系ゴムを用いることが好ましい。

前記ブチルゴム及び/又はハロゲン化ブチルゴムやジエン系ゴムは、前述の(B)層を構成するゴム状弾性体の説明において例示した通りである。

該(a)成分としては、接着剤層の作業性及び剥離抗力などの点から、ハロゲン化ブチルゴム70~100質量%を含むものが好ましい。

【0032】

さらに、(a)成分として、所望によりクロロスルホン化ポリエチレン10質量%以上含むことが好ましい。該クロロスルホン化ポリエチレン(以下CSMと略記することがある)は、塩素と亜硫酸ガスを用いてポリエチレンを塩素化ならびにクロロスルホン化して製造される二重結合を含まない飽和構造を有する合成ゴムであり耐侯性、耐オゾン性、耐熱性などの安定性に優れている。CSMは商品名「ハイパロン」としてデュポン社より市販されている。接着剤層の剥離抗力の向上、耐熱性等の点から、CSMを10~40質量%含むものが好ましい。

本発明においては、剥離抗力の点から、特にハロゲン化ブチルゴム70質量%以上、クロロスルホン化ポリエチレン10質量%以上及び天然ゴム及び/又はイソプレンゴム5質量%以上を含むことが好ましい。

【0033】

当該接着剤組成物においては、加熱処理後の剥離抗力を改良するために、(b)架橋剤及び架橋助剤として、ポリ-p-ジニトロソベンゼン、1,4-フェニレンジマレイミドのうち少なくとも一種を0.1質量部以上配合することが好ましい。

ポリ-p-ジニトロソベンゼンは、ハロゲン化ブチルゴムのような二重結合の少ないゴムに対して、有効な架橋剤であり、ポリ-p-ジニトロソベンゼンを加えて熱処理することにより未加硫配合物のコールドフローを防止し、押し出し特性、加硫物の物理特性を改良するし、また可塑性を調節することができる。

また、1,4-フェニレンジマレイミドを用いた加硫は炭素-炭素の共有結合が生成し、耐熱性、耐老化性を向上させる。特にクロロスルホン化ポリエチレンゴムに対しても有効な架橋剤である。

これら(b)成分の接着剤組成物に対する配合量は、該接着剤組成物のゴム成分100質量部に対して0.1質量部配合することが好ましい。

【0034】

当該接着剤組成物における(c)成分の充填剤としては、無機フィラー及び/又はカー

10

20

30

40

50

ボンブラックを用いることができる。無機フィラーとしては、例えば湿式法によるシリカ（以下、湿式シリカと称する。）、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、モンモリロナイト、マイカ、スメクタイト、有機化モンモリロナイト、有機化マイカ及び有機化スメクタイトなどを挙げることができる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、カーボンブラックについては、前述の（B）層を構成するゴム状弾性体の説明において例示したとおりである。

当該接着剤組成物においては、この（c）成分である充填剤の含有量は、前記（a）成分であるゴム成分100質量部当たり、タック性及び剥離抗力などの点から、2～50質量部、好ましくは5～35質量部の範囲で選定される。

【0035】

また、当該接着剤組成物に含まれる（a）ゴム成分のクロロスルホン化ポリエチレン、（b）成分の架橋剤及び架橋助剤、（c）成分の充填剤を含む市販接着剤組成物として、例えばケムロック6250（ロードコーポレーション社製）が挙げられる。このケムロック6250を接着剤組成物の（a）、（b）、（c）成分混合物として使用することも可能である。

【0036】

当該接着剤組成物においては、（d）成分として、ゴム成分100質量部当たり、加硫促進剤を0.1質量部以上含むことにより、得られる積層体は所望の剥離抗力を発揮することができる。加硫促進剤としては特に制限はなく、例えば、チウラム系、置換ジチオカルバミン酸塩系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、キサンテート系などの中から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。中でもチウラム系及び/又は置換ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤が好ましい。前記加硫促進剤の含有量の上限については特に制限はないが、通常5質量部程度である。前記加硫促進剤の好ましい含有量は0.3～3質量部の範囲である。

【0037】

チウラム系及び/又は置換ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤を0.1質量部以上含むことにより、得られる積層体は所望の剥離抗力を発揮することができる。前記加硫促進剤の含有量の上限については特に制限はないが、通常5質量部程度である。前記加硫促進剤の好ましい含有量は0.3～3質量部の範囲である。

チウラム系加硫促進剤としては、例えばテトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、活性化テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムモノスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラキス（2-エチルヘキシル）チウラムジスルフィドなどが挙げられる。

【0038】

一方、置換ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤としては、例えばジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸カリウム、エチルフェニルジチオカルバミン酸鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジンなどが挙げられる。

本発明においては、前記のチウラム系加硫促進剤及び置換ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤の中から選ばれる少なくとも一種が用いられるが、これらの中で、置換ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤が好ましく、特にジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛が好適である。

【0039】

当該接着剤組成物においては、(e)成分として樹脂及びノ又は低分子重合体が、特に貼り付け作業性(接着剤組成物の粘着性向上)のために用いられる。

(e)成分の樹脂としては、例えば、フェノール系樹脂、変性テルペン系樹脂、テルペン系樹脂、水添テルペン系樹脂、ロジン系樹脂、C₅、C₉石油樹脂、キシレン樹脂、クマロンインデン樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、スチレン樹脂などが挙げられるが、これらの中で、C₅留分樹脂、フェノール系樹脂、テルペン系樹脂、変性テルペン系樹脂、水添テルペン系樹脂及びロジン系樹脂が好適である。

C₅留分樹脂としては、ナフサの熱分解によって得られる、通常1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、3-メチル-1-ブテン等のオレフィン系炭化水素、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,2-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,2-ブタジエンなどのジオレフィン系炭化水素等を重合又は共重合した石油樹脂が挙げられる。

フェノール系樹脂としては、例えばp-t-ブチルフェノールとアセチレンを触媒の存在下で縮合させた樹脂、アルキルフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物などを挙げる事ができる。

【0040】

また、テルペン系樹脂、変性テルペン系樹脂、水添テルペン系樹脂としては、例えば-ピネン樹脂や、-ピネン樹脂などのテルペン系樹脂、これらを水素添加してなる水添テルペン系樹脂、テルペンとフェノールをフリーデルクラフト型触媒で反応させたり、あるいはホルムアルデヒドと縮合させた変性テルペン系樹脂を挙げる事ができる。

ロジン系樹脂としては、例えば天然樹脂ロジン、それを水素添加、不均化、二量化、エステル化、ライム化などで変性したロジン誘導体を挙げる事ができる。これらの樹脂は一種を単独で用いてもよいが、これらの中で、特にフェノール系樹脂が好ましい。

【0041】

一方、低分子量重合体としては、重量平均分子量が、ポリスチレン換算で1,000から100,000の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは1,000~50,000である。また、分子内に二重結合を有するものが好ましく、さらにスチレン単位を有するものが好ましい。このような低分子量重合体としては、スチレン-ブタジエン共重合体を挙げる事ができる。

この低分子量スチレン-ブタジエン共重合体は、例えばシクロヘキサンなどの炭化水素溶媒中において、有機リチウム化合物開始剤をエーテル又は第3級アミンの存在下で用いて、ブタジエンとスチレンとを、50~90程度で共重合させることにより製造することができる。得られた共重合体の分子量は、有機リチウム化合物の量で、ミクロ構造はエーテル又は第3級アミンの量によって制御することができる。

本発明においては、(e)成分として、前記低分子量重合体を一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。あるいは前述の樹脂一種以上と前記低分子量重合体一種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明においては、この(e)成分は、前記(a)成分のゴム成分100質量部に対し、5質量部以上用いることが好ましく、より好ましくは5~40質量部特に好ましくは10~30質量部の割合で用いられる。

特に該(e)成分としてフェノール系樹脂を用いる場合得られる接着剤組成物は、優れたタック性を示すことから好ましい。

【0042】

当該接着剤組成物においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、加硫剤、ステアリン酸、酸化亜鉛、老化防止剤などを含有させることができる。

【0043】

次に本発明に用いられる積層体の製造方法について説明する。

まず、有機溶媒に、前記接着剤組成物を構成する各成分を加え、溶解又は分散させて、有機溶媒を含む接着剤組成物からなる塗工液を調製する。

この際、有機溶媒として、(a)ゴム成分の良溶媒であるヒルデブランド(Hildebrand

10

20

30

40

50

) 溶解度パラメーター 値が $14 \sim 20 \text{ MPa}^{1/2}$ の有機溶剤が好ましく用いられる。このような有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、クロロホルム、メチルエチルケトンなどを挙げることができる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

このようにして調製された塗工液の固形分濃度は、塗工性や取り扱い性などを考慮して適宜選定されるが、通常 $5 \sim 50$ 質量%、好ましくは $10 \sim 30$ 質量% の範囲である。

次に、前記塗工液を、(A)層を構成する樹脂フィルム表面に塗工・乾燥したのち、その上に、(B)層を構成するゴム状弾性体フィルム又はシートを貼合し、加熱・加硫処理することにより、本発明に用いられる積層体が得られる。

【0044】

あるいは、前記塗工液を、(B)層を構成するゴム状弾性体のフィルム又はシートの表面に塗工・乾燥したのち、その上に、(A)層を構成する樹脂フィルムを貼合し、加熱・加硫処理することにより、本発明に用いられる積層体が得られる。

この2つの方法の中では、通常前者の方法が用いられる。

上記のように例えば、(A)層を構成する樹脂フィルム表面に前記塗工液を塗工し(B)層と貼合する前に(C)接着剤層を乾燥する必要があるが、その乾燥条件としては、乾燥後の(C)接着剤層を $120 \sim 2$ 時間で処理した際の(C)接着剤層に残存する揮発分が 10 質量%以下であることが必要である。より好ましくは 5 質量%以下である。

【0045】

上記の乾燥条件としては、 $60 \sim 150$ が好ましく、 $80 \sim 120$ がより好ましい。乾燥条件を上記範囲にすることによって生産性の低下及び接着剤の硬化による剥離抗力の低下を抑えることができる。

乾燥時間については、接着剤組成物、溶媒の量によって適宜決定することができるが、接着剤層に残存する揮発成分の量が 10 質量%以下であればよい。

10 質量%を超える多くの揮発成分が含まれた(C)層を介して(A)層及び(B)層を貼合し、インナーライナー相としてタイヤを加熱・加硫処理を行った場合、その揮発成分がタイヤ製造時に揮発し、タイヤ内で局所に気泡として溜まることによってタイヤに性能上の不具合を発生することがある。

したがって、(C)接着剤層に残存する揮発分の量を 10 質量%以下にすることが重要であり、タック性が良好で、作業性よく作製し得る上、剥離抗力に優れるなどの特徴を有するインナーライナーを有する空気入りタイヤを得ることができる。

【0046】

前記方法において、(A)層を構成する樹脂フィルムが、柔軟樹脂が分散している変性エチレン-ビニルアルコール共重合体層を有する場合、この樹脂フィルムとゴム状弾性体フィルム又はシートを、接着剤組成物層を介して貼合する前に、該樹脂フィルムに、予めエネルギー線を照射して、該変性エチレン-ビニルアルコール共重合体層を架橋しておくことが好ましい。この架橋操作を行わないと、後で行われる加熱・加硫工程において、変性エチレン-ビニルアルコール共重合体層が著しく変形し、均一な層を保持することができなくなり、得られる積層体がタイヤ用インナーライナーとして所定の機能を発揮しなくなるおそれがある。

エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、 γ 線等の電離放射線が挙げられ、好ましくは電子線が挙げられる。

電子線の照射方法に関しては、樹脂フィルムを電子線照射装置に導入し、電子線を照射する方法が挙げられる。電子線の線量に関しては特に限定されないが、好ましくは $10 \sim 60 \text{ Mrad}$ の範囲内である。照射する電子線量が 10 Mrad より低いと、架橋が進み難くなる。一方、照射する電子線量が 60 Mrad を超えると樹脂フィルムの劣化が進行しやすくなる。より好適には電子線量の範囲は $20 \sim 50 \text{ Mrad}$ である。

【0047】

前記加熱・加硫処理は、通常 100 以上、好ましくは $125 \sim 200$ 、より好ましくは $130 \sim 180$ の温度で実施される。なお、本発明の空気入りタイヤの場合、前記

10

20

30

40

50

加熱・加硫処理は、通常タイヤ加硫時に行われる。

本発明の空気入りタイヤに用いられるインナーライナー層は、特定組成の接着剤組成物を用いることにより、タック性が良好で、作業性よく作製し得る上、剥離抗力に優れるなどの特徴を有している。

図1は、本発明に係わるインナーライナー層を用いてなる空気入りタイヤの一例を示す部分断面図であって、該タイヤはビードコア1の周りに巻回されてコード方向がラジアル方向に向くカーカスプライを含むカーカス層2と、カーカス層のタイヤ半径方向内側に配設された本発明に係わる積層体からなるインナーライナー層3と、該カーカス層のクラウン部のタイヤ半径方向外側に配設された2枚のベルト層4を有するベルト部と、ベルト部の上部に配設されたトレッド部5と、トレッド部の左右に配置されたサイドウォール部6から構成されている。

10

図2は、前記空気入りタイヤにおける本発明に係わるインナーライナー層の一例の断面詳細図であって、インナーライナー層3は、マトリックス樹脂中に柔軟樹脂が分散している変性エチレン-ビニルアルコール共重合体層11の両面に、それぞれ熱可塑性ウレタン系エラストマー層12a及び12bがラミネートされてなる樹脂フィルム層13と、ゴム状弾性体層15が、接着剤層14を介して接合され、一体化してなる構造を有している。なお、ゴム状弾性体層15は、接着剤層14とは反対側の面が、図1におけるカーカス層2と接合されている。

【実施例】

【0048】

20

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

製造例1 変性エチレン-ビニルアルコール共重合体の製造

加圧反応槽に、エチレン含量44モル%、ケン化度99.9モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(MFR:5.5g/10分(190、21.18N荷重下)2質量部及びN-メチル-2-ピロリドン8質量部を仕込み、120で、2時間加熱攪拌することにより、エチレン-ビニルアルコール共重合体を完全に溶解させた。これにエポキシ化合物としてエポキシプロパン0.4質量部を添加後、160で4時間加熱した。加熱終了後、蒸留水100質量部に析出させ、多量の蒸留水で十分にN-メチル-2-ピロリドン及び未反応のエポキシプロパンを洗浄し、変性エチレン-ビニルアルコール共重合体を得た。さらに、得られた変性エチレン-ビニルアルコール共重合体を粉碎機で粒子径2mm程度に細かくした後、再度多量の蒸留水で十分に洗浄した。洗浄後の粒子を8時間室温で真空乾燥した後、2軸押出機を用いて200で熔融し、ペレット化した。

30

【0049】

なお、上記エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量及びケン化度は、重水素化ジメチルスルホキシドを溶媒とした¹H-NMR測定[日本電子社製[JIM-GX-500型]を使用]で得られたスペクトルから算出した値である。また、上記エチレン-ビニルアルコール共重合体のメルトフローレート(MFR)は、メルトインデクサーL224[宝工業株式会社製]の内径9.55mm、長さ162mmのシリンダーにサンプルを充填し190で熔融した後、重さ2160g、直径9.48mmのプランジャーを使用して均等に荷重をかけ、シリンダー中央に設けた径2.1mmのオリフィスにより単位時間あたりに押し出される樹脂量(g/10分)から求めた。但しエチレン-ビニルアルコール共重合体の融点が190付近あるいは190を越える場合は、2160gの荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし190に外挿して算出した値をメルトフローレート(MFR)とした。

40

【0050】

製造例2 柔軟樹脂の製造

無水マレイン酸変性水素添加スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を公知の方法により合成し、ペレット化した。得られた無水マレイン酸変性水素添加

50

スチレン - エチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体は、ヤング率が 3 MPa、スチレン含有量が 20%、無水マレイン酸量が 0.3 meq/g であった。なお、無水マレイン酸変性水素添加スチレン - エチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体のヤング率は、下記の方法で測定した。

【0051】

(1) ヤング率の測定

得られたペレットを用い、東洋精機社製二軸押し出し機によって、下記押し出し条件で製膜し、厚さ 20 μm の単層フィルムを作成した。次に該フィルムを用いて、幅 15 mm の短冊状の試験片を作成し、23%、50% RH の条件で恒温室内で 1 週間放置した後、株式会社島津製作所製オートグラフ[AG - A500型]を用いてチャック間距離 50 mm、引張速度 50 mm/分の条件で 23%、50% PH における S - S カーブ(応力 - 歪曲線)を測定し、S - S カーブの初期傾きからヤング率をもとめた。

【0052】

製造例 3 3層フィルムの作製

製造例 1 で得られた変性エチレン - ビニルアルコール共重合体と製造例 2 で得られた柔軟樹脂とを二軸押し出し機で混練し柔軟樹脂がマトリックス中に分散した変性エチレン - ビニルアルコール共重合体を得た。変性エチレン - ビニルアルコール共重合体に対する柔軟樹脂の配合量は 20 質量%、透過電子顕微鏡で測定した樹脂組成物中の柔軟樹脂の平均粒径は 1.2 μm であった。

得られた樹脂組成物と熱可塑性ポリウレタン((株)クラレ製、クラミロン 3190)とを使用し、2種 3層共押出装置を用いて、下記共押出成形条件で 3層フィルム(熱可塑性ポリウレタン層/柔軟樹脂分散変性 EVOH 層/熱可塑性ポリウレタン層)を作製した。各層の厚みは、柔軟樹脂分散変性 EVOH 層、熱可塑性ポリウレタン層ともに 20 μm である。

共押出成形条件は以下のとおりである。

層構成：

熱可塑性ポリウレタン/柔軟樹脂分散変性 EVOH/熱可塑性ポリウレタン
(厚み 20 / 20 / 20、単位は μm)

各樹脂の押出温度：

C1 / C2 / C3 / ダイ = 170 / 170 / 220 / 220

各樹脂の押出機仕様：

熱可塑性ポリウレタン：

25 mm 押出機 P25 - 18AC (大阪精機工作株式会社製)

樹脂組成物：

20 mm 押出機 ラボ機 ME 型 CO - EXT (株式会社東洋精機製)

Tダイ仕様：

500 mm 幅 2種 3層用 (株式会社プラスチック工学研究所製)

冷却ロールの温度：50

引き取り速度：4 m/分

【0053】

製造例 4 未加硫ゴム状弾性体シートの作製

下記の配合のゴム組成物を調製し、厚さ 500 μm の未加硫ゴム状弾性体シートを作製した。

ゴム組成物(配合単位：質量部)

| | |
|-----------------------------------|-----|
| *天然ゴム | 30 |
| *Br-IIR:(JSR(株)製 Bromobutyl 2244) | 70 |
| *GPFカーボンブラック:(旭カーボン社製 #55) | 60 |
| *SUNPAR 2280(日本サン石油社製) | 7 |
| *ステアリン酸:(旭電化工業社製) | 1 |
| *加硫促進剤:(大内新興化学工業社製 ノクセラール DM) | 1.3 |

10

20

30

40

50

- * 酸化亜鉛：(白水化学工業社製) 3
 * 硫黄：(軽井沢精錬所製) 0.5

【0054】

製造例5 接着剤組成物及び塗工液の調製

接着剤組成物(配合単位：質量部)

- * Br-IIR：(JSR社製 Bromobutyl 2244) 90
 * クロロスルホン化ポリエチレン：(Dupont・Dow Elastomers LLC社製 ハイパロン) 10
 * カーボンブラック：(東海カーボン社製 シーストNB) 10
 * フェノール樹脂：(住友ベークライト社製 PR-SC-400) 20
 * ステアリン酸：(新日本理化社製 50S) 1
 * 酸化亜鉛：(白水化学工業社製 ハクスイテック) 3
 * P-ジニトロソベンゼン：(大内新興化学工業社製バルノックDNB) 3
 * 1,4フェニレンジマレイミド：(大内新興化学工業社製バルノックPM) 3
 * 加硫促進剤：(大内新興化学工業社製 ノクセラ-ZTC) 1
 * 加硫促進剤：(大内新興化学工業社製 ノクセラ-DM) 0.5
 * 加硫促進剤：(大内新興化学工業社製 ノクセラ-D) 1
 * 硫黄：(鶴見化学社製 金華印微粉硫黄) 1.5

上記配合組成に従って常法により混練りした後、該接着剤組成物を、有機溶剤としてトルエン(値：18.2MPa^{1/2})1000質量部に加え、溶解又は分散して各接着剤塗工液を調製した。 20

【0055】

実施例1

日新ハイボルテージ株式会社製電子線照射装置「生産用キュアトロンEBC200-100」を使用して、製造例3で得られた三層フィルム(熱可塑性ポリウレタン/柔軟樹脂分散変性EVOH/熱可塑性ポリウレタン)に、加速電圧200kV、照射エネルギー30Mradの条件にて電子線照射し架橋処理を施し、多層熱可塑性樹脂フィルムとして使用した。

製造例5で得られた接着剤組成物100質量部に、有機溶剤としてトルエン1000質量部に加え、溶解又は分散して接着剤塗工液を調製した。その塗工液を、上記架橋した多層熱可塑性樹脂フィルムの片面に塗布し、1002分間乾燥処理した後、接着剤層を有する多層熱可塑性樹脂フィルムを20cm四方の正方形に切りとりさらに120で2時間処理して残存揮発分を測定し、平行して製造例4で得られた厚み500μmの未加硫ゴム状弾性シートと貼り合わせるにより、インナーライナーを作製した。得られたインナーライナーを用い、常法により加硫工程を経て乗用車用空気入りタイヤ(195/65R15)を作製した。 30

試作タイヤのインナーライナーの外観評価、接着剤層中に残存する揮発分の測定結果について第1表に示す。

【0056】

尚、残存揮発分の測定及び試作タイヤのタイヤ内面確認及び使用可否判断については以下の方法に基づいて行った。 40

(1) 残存揮発成分量測定

接着剤を塗布して乾燥処理した架橋フィルム(a)と、接着剤を塗布していない架橋フィルム(b)をそれぞれ20cm四方の正方形に切り、それぞれの質量を測定したものを質量1、質量2とし、その後にそれらを120の恒温槽中に2時間入れた後に再度それぞれの質量を測定し、それぞれの質量を測定したものを質量1'、質量2'として、以下の計算を行い揮発成分量とした。

$$\text{揮発成分量(質量\%)} = 100 - (\text{質量}1' - \text{質量}2') / (\text{質量}1 - \text{質量}2) \times 100$$

(2) 試作タイヤ内面確認及び使用可否判断

加硫工程を経て製造されたタイヤの内面を確認した。内面性状について発泡の有無を確認 50

認め、性状問題なく製品として使用可能なタイヤを可、外観上タイヤ性能に問題あると考えられ使用不可能なタイヤを否とした。

【0057】

実施例2

実施例1において、乾燥条件が、100 で1分間乾燥する処理をしたこと以外は実施例1と同様にして評価を行った。試作タイヤのインナーライナーの外観評価、接着剤層中に残存する揮発分の測定結果について第1表に示す。

【0058】

比較例1

実施例1において、乾燥条件が、室温放置で2分間乾燥する処理をしたこと以外は実施例1と同様にして評価を行った。試作タイヤのインナーライナーの外観評価、接着剤層中に残存する揮発分の測定結果について第1表に示す。

【0059】

比較例2

実施例1において、乾燥条件が、100 で10秒間乾燥する処理をしたこと以外は実施例1と同様にして評価を行った。試作タイヤのインナーライナーの外観評価、接着剤層中に残存する揮発分の測定結果について第1表に示す。

【0060】

【表1】

第1表

| | 比較例1 | 比較例2 | 実施例1 | 実施例2 |
|--------------|-------|----------|---------|---------|
| 接着剤組成物 | 製造例5 | 製造例5 | 製造例5 | 製造例5 |
| 3層熱可塑性樹脂フィルム | 製造例3 | 製造例3 | 製造例3 | 製造例3 |
| 未加硫ゴム状弾性体シート | 製造例4 | 製造例4 | 製造例4 | 製造例4 |
| 乾燥条件 | 室温2分間 | 100℃10秒間 | 100℃2分間 | 100℃1分間 |
| 揮発成分量 | 13% | 16% | 3% | 8% |
| 試作タイヤ内面 | 発泡有り | 発泡有り | 問題なし | 問題なし |
| 使用可否判断 | 否 | 否 | 可 | 可 |

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明の空気入りタイヤは、薄ゲージ化が可能なインナーライナー層として単層又は多層熱可塑性フィルム層を使用するタイヤを製造する際に、前記熱可塑性樹脂フィルム層とゴム弾性層とを接着剤組成物を含む接着剤を用いて接合一体化させた積層体とし、加熱・加硫後における該接着剤に由来する製造上の気泡発生等の不具合点が無く、かつ剥離抗力の優れた前記積層体を用いた空気入りタイヤを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】本発明のタイヤの一例を示す部分断面図である。

【図2】本発明に用いられる積層体の構成の一例を示す断面詳細図である。

【符号の説明】

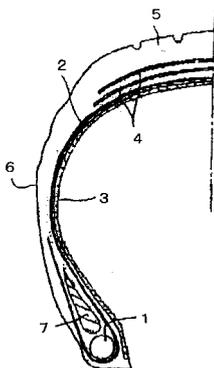
【0063】

- 1：ビートコア
- 2：カーカス層
- 3：インナーライナー層
- 4：ベルト部
- 5：トレッド部
- 6：サイドウォール部
- 7：ビードフィラー

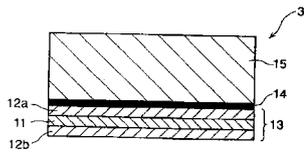
11：柔軟樹脂分散変性エチレン-ビニルアルコール共重合体層

- 1 2 a、1 2 b : 熱可塑性ウレタン系エラストマー層
- 1 3 : 樹脂フィルム層
- 1 4 : 接着剤層
- 1 5 : ゴム状弾性体層

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 祐和

東京都小平市小川東町3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

審査官 一ノ瀬 覚

(56)参考文献 国際公開第2006/059621(WO, A1)

国際公開第2006/075591(WO, A1)

特開2003-246014(JP, A)

特開2006-159522(JP, A)

特開2006-167919(JP, A)

国際公開第2003/072653(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B60C 5/14

B60C 15/04