

(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
2020年7月30日(30.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/153100 A1

(51) 国際特許分類:

B60C 5/14 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
B32B 25/00 (2006.01) *C08L 61/06* (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/051220

(22) 国際出願日: 2019年12月26日(26.12.2019)

(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 2019-010506 2019年1月24日(24.01.2019) JP

(71) 出願人: 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3番11号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 柴田 寛和 **(SHIBATA, Hirokazu)**;
〒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).
清水 克典 **(SHIMIZU, Katsunori)**; 〒2548601 神

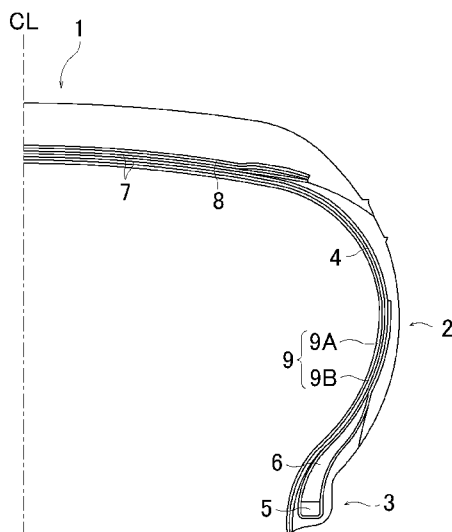
奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式
会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 清流国際特許業務法人, 外
(SEIRYU Patent Professional Corporation et al.);
〒1040045 東京都中央区築地1丁目4番5
号第37興和ビル 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(54) Title: TIRE LAMINATE AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: タイヤ用積層体および空気入りタイヤ



(57) Abstract: Provided are: a tire laminate having low rolling resistance, and excellent steering stability, durability, and adhesion (peel strength); and a pneumatic tire using the same as an inner liner layer. This tire laminate comprises: a film layer 9A composed of a thermoplastic resin or a thermoplastic elastomer composition in which an elastomer component is dispersed in a thermoplastic resin; and an adhesive rubber layer 9B for adhering the film layer 9A to an adjacent member, wherein, in the adhesive rubber layer 9B, 0.5-20 parts by mass of a condensate composed of a compound represented by general formula (1) and formaldehyde and 0.25-200 parts by mass of a methylene donor are added to 100 parts by mass of a rubber component containing 20-100 mass% of terminal-modified butadiene rubber, and the ratio of the added amount of the methylene donor to the added amount of the condensate is set to 0.5-10.

(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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 転がり抵抗が低く、タイヤに用いたときの操縦安定性、耐久性、接着性(剥離強度)に優れたタイヤ用積層体と、それをインナーライナー層に用いた空気入りタイヤを提供する。熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂中にエラストマー成分が分散した熱可塑性エラストマー組成物からなるフィルム層9Aと、フィルム層9Aを隣接部材に対して接着するための接着ゴム層9Bとで構成されたタイヤ用積層体において、接着ゴム層9Bを、末端変性ブタジエンゴム20質量%~100質量%を含むゴム成分100質量部に対して、一般式(1)で表される化合物とホルムアルデヒドとの縮合物を0.5質量部~20質量部、メチレンドナーを0.25質量部~200質量部配合し、この縮合物の配合量に対するメチレンドナーの配合量の比率を0.5~10に設定する。

明 細 書

発明の名称： タイヤ用積層体および空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、主として空気入りタイヤの空気透過防止層として用いられるタイヤ用積層体と、それを用いた空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、空気入りタイヤの空気透過防止層（インナーライナー層）として、従来のブチル系ゴムからなるゴム層に替えて、熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂中にエラストマー成分が分散した熱可塑性エラストマー組成物からなるフィルム層を用いることが行われている。このとき、樹脂を主体としたフィルム層は一般的にゴムに対する接着性が低いことから、フィルム層は、接着性を付与するための接着ゴム層を介在してタイヤ内面に配設される。そのため、フィルム層と接着ゴム層とからなる積層体（以下、タイヤ用積層体と言う）を、インナーライナー層に用いることがある。

[0003] 一方で、空気入りタイヤにおいては、環境負荷を低減するために走行時の燃費性能を向上することが求められている。そのため、燃費性能の更なる改善のために、空気入りタイヤの各部（特に、従来は発熱性があまり考慮されていなかった部材）を構成するゴム組成物について、発熱を抑制することが検討されている。例えば、上述のタイヤ用積層体をインナーライナー層に用いたタイヤでは、接着ゴム層の発熱性の影響が大きいことが判ってきたため、これを構成するゴム組成物についても発熱を抑制することが求められている。

[0004] ゴム組成物の発熱性の指標としては、一般に動的粘弾性測定による60℃における $\tan \delta$ （以下、「 $\tan \delta$ （60℃）」という。）が用いられ、ゴム組成物の $\tan \delta$ （60℃）が小さいほど発熱性が小さくなる。そして、ゴム組成物の $\tan \delta$ （60℃）を小さくする方法として、例えばカーボンブラック等の充填材の配合量を少なくしたり、カーボンブラックの粒径を

大きくすることが挙げられる。或いは、シリカを配合することも提案されている（例えば特許文献1を参照）。しかしながら、これらの方法では、必ずしもゴム硬度や耐疲労性が十分に得られず、タイヤに利用したとき（特に、上述の接着ゴム層に用いたとき）に、操縦安定性や耐久性への影響が懸念される。また、接着ゴム層としての性能（フィルム層に対する接着性）も十分に得られない虞がある。そのため、タイヤ用積層体（接着ゴム層として用いることを意図したタイヤ用ゴム組成物）において、タイヤに用いたときの操縦安定性、耐久性、接着性（剥離強度）を良好に確保しながら、低転がり性を向上する更なる対策が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2015-059181号公報

発明の概要

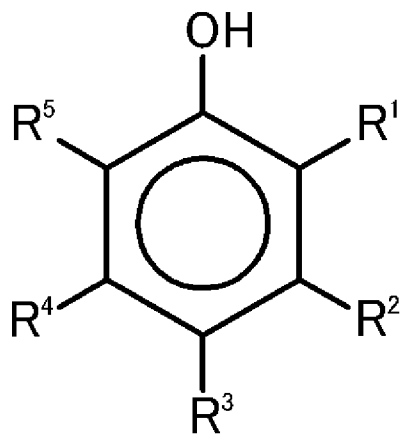
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、転がり抵抗が低く、タイヤに用いたときの操縦安定性、耐久性、接着性（剥離強度）に優れるタイヤ用積層体と、それを用いた空気入りタイヤを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成する本発明のタイヤ用積層体は、熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂中にエラストマー成分が分散した熱可塑性エラストマー組成物からなるフィルム層と、該フィルム層を隣接部材に対して接着するための接着ゴム層とで構成されたタイヤ用積層体であって、前記接着ゴム層が、末端変性ブタジエンゴム20質量%～100質量%を含むゴム成分100質量部に対して、下記一般式（1）で表される化合物とホルムアルデヒドとの縮合物が0.5質量部～20質量部、メチレンドナーが0.25質量部～200質量部配合され、前記縮合物の配合量に対する前記メチレンドナーの配合量の比率が0.5～10であることを特徴とする。

[化1]



(1)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、水素、ヒドロキシル基または炭素原子数が 1 ～ 12 個のアルキル基である。)

発明の効果

[0008] 本発明のタイヤ用積層体は、接着ゴム層が上述の特定のゴム組成物で構成されているので、転がり抵抗を低減しながら、タイヤに用いたときの操縦安定性、耐久性、接着性（剥離強度）を向上することができる。特に、接着ゴム層を構成するゴム組成物が、特定の縮合物とメチレンドナーと末端変性ブタジエンゴムとを組み合わせ用いているので、発熱性を悪化させずに、ゴム物性を高めることができ、前述の性能をバランスよく改善することができる。

[0009] 本発明においては、熱可塑性樹脂が、ポリビニルアルコール、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ナイロン 6、ナイロン 6 6、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6 1 2、ナイロン 6／6 6、ナイロン MXD 6、およびナイロン 6 T からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。これにより、フィルム層の物性を向上することができ、特に接着性（剥離強度）を向上するには有利になる。

[0010] 本発明においては、エラストマー成分が、臭素化イソブチレン－p－メチルスチレン共重合体、無水マレイン酸変性エチレン－ α －オレフィン共重合体、エチレン－グリシジルメタクリレート共重合体、およびスチレン－イソ

ブチレン-スチレンブロック共重合体、酸無水物変性スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体、および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からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これにより、フィルム層の物性を向上することができ、特に接着性（剥離強度）を向上するには有利になる。

[0011] 本発明では、メチレンドナーが、変性エーテル化メチロールメラミン、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタメチレンテトラミン、およびヘキサメトキシメチルメラミンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これにより、接着ゴム層の物性を向上することができ、特に接着性（剥離強度）を向上するには有利になる。

[0012] 本発明では、接着ゴム層を構成するゴム組成物に配合される末端変性ブタジエンゴムの重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）から求められる分子量分布（ M_w/M_n ）が2.0以下であることが好ましい。このように分子量分布を狭くすることで、ゴム物性がより良好になり、転がり抵抗を低減しながら耐久性を向上するには有利になる。尚、「重量平均分子量 M_w 」と「数平均分子量 M_n 」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算により測定するものとする。

[0013] 本発明では、接着ゴム層を構成するゴム組成物に配合される末端変性ブタジエンゴムの末端の官能基が水酸基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基、エポキシ基、シロキサン結合基からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これにより、接着ゴム層がカーボンブラックを含む場合に、カーボンブラックとの親和性が高まり、カーボンブラックの分散性がより改善されるので、より効果的に、発熱性を低く維持しながらゴム硬度や耐久性を高めることができ、これら性能をバランスよく両立するには有利になる。

[0014] 本発明のタイヤ用積層体は、空気入りタイヤ用インナーライナー材として用いることが好ましい。また、本発明のタイヤ用積層体で構成されたインナーライナー層を備えた空気入りタイヤは、上述の接着ゴム層を構成するゴム

組成物の優れた物性により、転がり抵抗を低減しながら、操縦安定性、耐久性、接着性（剥離強度）を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明の実施形態からなる空気入りタイヤの子午線半断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の構成について添付の図面を参照しながら詳細に説明する。

[0017] 図1に示すように、本発明の空気入りタイヤは、トレッド部1と、このトレッド部1の両側に配置された一对のサイドウォール部2と、サイドウォール部2のタイヤ径方向内側に配置された一对のビード部3とを備えている。図1において、符号CLはタイヤ赤道を示す。尚、図1は子午線断面図であるため描写されないが、トレッド部1、サイドウォール部2、ビード部3は、それぞれタイヤ周方向に延在して環状を成しており、これにより空気入りタイヤのトロイダル状の基本構造が構成される。以下、図1を用いた説明は基本的に図示の子午線断面形状に基づくが、各タイヤ構成部材はいずれもタイヤ周方向に延在して環状を成すものである。

[0018] 左右一对のビード部3間にはカーカス層4が装架されている。このカーカス層4は、各ビード部3に配置されたビードコア5の廻りに車両内側から外側に折り返されている。また、ビードコア5の外周上にはビードフィラー6が配置され、このビードフィラー6がカーカス層4の本体部と折り返し部とにより包み込まれている。一方、トレッド部1におけるカーカス層4の外周側には複数層のベルト層7が埋設されている。更に、ベルト層7の外周側にはベルト補強層8が設けられている。

[0019] 上記空気入りタイヤにおいて、カーカス層4よりも内側であって、タイヤ空洞に面する部位には、インナーライナー層9が配設されている。このインナーライナー層9は、熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂中にエラストマー成分が分散した熱可塑性エラストマー組成物からなるフィルム層9Aと、このフィルム層9Aをインナーライナー層9を除いて最もタイヤ空洞側に位置す

るタイヤ構成部材（以下、「隣接部材」と言う場合がある）に対して接着するための接着ゴム層 9 B とで構成されたタイヤ用積層体で構成されている。

[0020] 本発明の空気入りタイヤは、インナーライナー層 9 として後述のタイヤ積層体を用いたものであれば、その具体的な構造は上述の基本構造に限定されるものではない。

[0021] タイヤ用積層体の接着ゴム層 9 B を構成するタイヤ用ゴム組成物（以下、「本発明のタイヤ用ゴム組成物」と言う場合がある）において、ゴム成分はジエン系ゴムであり末端変性ブタジエンゴムを必ず含む。

[0022] 末端変性ブタジエンゴムは、分子鎖の片末端または両末端が官能基を有する有機化合物で変性されたブタジエンゴムである。このような末端変性ブタジエンゴムを配合することにより、後述のカーボンブラックとの親和性を高くし分散性を改善するため、発熱性を低く維持しながら、カーボンブラックの作用効果を一層向上して、ゴム硬度を高めることができる。分子鎖の末端を変性する官能基としては、例えばアルコキシシリル基、ヒドロキシル基（水酸基）、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、イミノ基、アルコキシル基、エポキシ基、アミド基、チオール基、エーテル基、シロキサン結合基を挙げることができる。なかでもヒドロキシル基（水酸基）、アミノ基、アミド基、アルコキシル基、エポキシ基、シロキサン結合基から選ばれる少なくとも一つであるとよい。ここで、シロキサン結合基は、 $-O-Si-O-$ 構造を有する官能基とする。

[0023] ゴム成分（ジエン系ゴム）全体を 100 質量%としたとき、末端変性ブタジエンゴムの配合量は、20 質量%～100 質量%、好ましくは 20 質量%～70 質量%である。末端変性ブタジエンゴムの配合量が 20 質量%未満であると低燃費性が悪化する。

[0024] 末端変性ブタジエンゴムの重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）から求められる分子量分布（ M_w/M_n ）は、好ましくは 2.0 以下、より好ましくは 1.1～1.6 である。このように、末端変性ブタジエンゴムとして分子量分布が狭いものを用いることで、ゴム物性がより良好にな

り、転がり抵抗を低減しながら、タイヤにしたときの操縦安定性、耐久性、および剥離強度を効果的に向上することができる。末端変性ブタジエンゴムの分子量分布 (M_w/M_n) が 2.0 を超えるとヒステリシスロスが大きくなってゴムの発熱性が大きくなると共に、耐コンプレッションセット性が低下する。

[0025] 本発明のタイヤ用ゴム組成物は、天然ゴム、末端変性ブタジエンゴム以外の他のジエン系ゴムを含有してもよい。他のジエン系ゴムとしては、例えば、末端変性していないブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等が挙げられる。これらジエン系ゴムは、単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

[0026] これら他のジエン系ゴムのなかでも天然ゴムを用いることが好ましく、天然ゴムを配合することで、タイヤ用ゴム組成物として十分なゴム強度を得ることができる。天然ゴムとしては、タイヤ用ゴム組成物に通常用いられるゴムを使用することができる。ゴム成分（ジエン系ゴム）全体を 100 質量%としたとき、天然ゴムの配合量は好ましくは 20 質量%～80 質量%、より好ましくは 30 質量%～80 質量%である。更に、天然ゴムに加えて、末端変性していない他のブタジエンゴムを併用することも好ましい。末端変性ブタジエンゴムと天然ゴムと他のブタジエンゴムを併用することで、シート性形成および接着時の界面形成性を向上することができる。末端変性していない他のブタジエンゴムとしては、タイヤ用ゴム組成物に通常用いられるゴムを使用することができる。ゴム成分（ジエン系ゴム）全体を 100 質量%としたとき、末端変性していない他のブタジエンゴムの配合量は好ましくは 30 質量%～60 質量%、より好ましくは 30 質量%～50 質量%である。

[0027] 本発明のタイヤ用ゴム組成物は、充填剤としてカーボンブラックを配合することが好ましい。カーボンブラックを配合することでゴム組成物の強度を高めることができる。特に、本発明で使用するカーボンブラックは、窒素吸着比表面積 $N_2 SA$ が好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g} \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g} \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ である。このように特定の粒径のカーボンブ

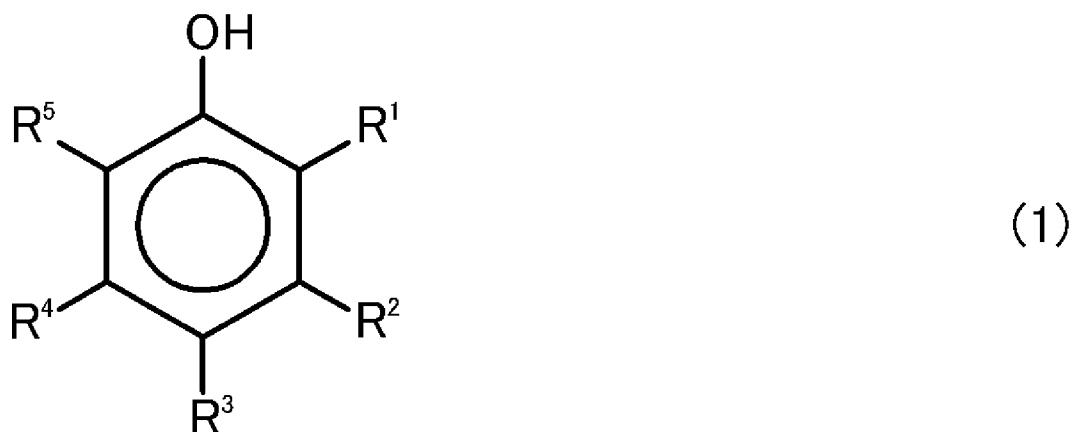
ラックを上述の末端変性ブタジエンゴムと組み合わせて配合することで、発熱性を低く維持しながら、ゴム硬度を効果的に高めることができる。カーボンブラックの窒素吸着比表面積 $N_2 S A$ が好ましくは $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であるとタイヤにしたときの耐久性が悪化する。カーボンブラックの窒素吸着比表面積 $N_2 S A$ が好ましくは $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると発熱性が悪化する。

[0028] カーボンブラックの配合量は、上述のゴム成分100質量部に対して、好ましくは20質量部～80質量部、より好ましくは30質量部～70質量部である。カーボンブラックの配合量が20質量部未満であると硬度が低下し、タイヤにしたときの耐久性が低下する。カーボンブラックの配合量が80質量部を超えると発熱性が悪化する。

[0029] 本発明のゴム組成物は、カーボンブラック以外の他の無機充填剤を配合することができる。他の無機充填剤としては、例えばシリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、水酸化アルミニウム等を例示することができる。

[0030] 本発明のゴム組成物は、下記一般式(1)で表される化合物とホルムアルデヒドとの縮合物を必ず含む。このような素材を用いることで、タイヤ用積層体におけるフィルム層9Aと接着ゴム層9Bとの接着が良好になる。

[化2]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、水素、ヒドロキシル基または炭素原子数が1～12個のアルキル基である。)

[0031] この縮合物の配合量は、ゴム成分100質量部に対して、0.5質量部～20質量部、好ましくは2質量部～8質量部である。これにより、タイヤ用積層体におけるフィルム層9Aと接着ゴム層9Bとの接着を良好にすることができる。この縮合物の配合量が0.5質量部未満であると、フィルム層9Aとの接着性が不足する。この縮合物の配合量が20質量部を超えると、ゴム組成物の硬度が過剰になり、タイヤの変形に追従できずにフィルム層9との剥離が生じる虞がある。

[0032] この縮合物としては、レゾール型縮合物やノボラック型縮合物を例示することができる。レゾール型縮合物としては、例えば、レゾール型フェノール系樹脂（アルキルフェノール・ホルムアルデヒド縮合体）を用いることができる。ノボラック型縮合物としては、例えば、ノボラック型フェノール樹脂（変性レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合体）を用いることができる。レゾール型縮合物を用いた場合、自己反応性があるためメチレンドナーの添加が不要という利点がある。また、ノボラック型縮合物を用いた場合、反応制御が容易であり、メチレンドナーの添加量により接着性も制御できるという利点がある。特に、反応制御の観点から、ノボラック型縮合物を用いることが好ましい。

[0033] 本発明のゴム組成物は、メチレンドナーが必ず配合される。メチレンドナーとしては、例えば、変性エーテル化メチロールメラミン、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタメチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、メチロールメラミン、エーテル化メチロールメラミン、エステル化メチロールメラミン、ヘキサメトキシメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサキス（エトキシメチル）メラミン、ヘキサキス（メトキシメチル）メラミン、N, N', N''-トリメチルーN, N', N''-トリメチロールメラミン、N, N', N''-トリメチロールメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-ビス（メトキシメチル）メラミン、N, N', N''-トリブチルーN, N', N''-トリメチロールメラミン、パラホルムアルデヒド等を用いることができる。なかでも、ホルムアルデヒドの放出温度の観点から、

変性エーテル化メチロールメラミン、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタメチレンテトラミン、およびヘキサメトキシメチルメラミンが好ましい。メチレンドナーの配合量は、ゴム成分100質量部に対して、0.25質量部～200質量部、好ましくは3質量部～24質量部である。特に、前述の縮合物の配合量に対するメチレンドナーの配合量の比率を0.5～10、好ましくは1.5～3.0に設定するとよい。メチレンドナーの配合量が0.25質量部未満であると、フィルム層9Aとの接着性が不足する。メチレンドナーの配合量が200質量部を超えると、ゴム組成物の硬度が過剰になり、タイヤの変形に追従できずにフィルム層9との剥離が生じる虞がある。縮合物の配合量に対するメチレンドナーの配合量の比率が0.5未満であると、フィルム層9Aとの接着性が不足する虞がある。縮合物の配合量に対するメチレンドナーの配合量の比率が10を超えると、ゴム組成物の硬度が過剰になり、タイヤの変形に追従できずにフィルム層9との剥離が生じる虞がある。

[0034] 本発明のタイヤ用ゴム組成物には、上記以外の他の配合剤を添加することができる。他の配合剤としては、加硫又は架橋剤、加硫促進剤、老化防止剤、液状ポリマー、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂など、一般的に空気入りタイヤに使用される各種配合剤を例示することができる。これら配合剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量にすることができる。また混練機としては、通常のゴム用混練機械、例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等を使用することができる。

[0035] 本発明のタイヤ用ゴム組成物は、上述の配合や物性により、転がり抵抗を低減しながら、タイヤに用いたときの操縦安定性、耐久性、接着性（剥離強度）を向上することができる。特に、特定の縮合物とメチレンドナーと末端変性ブタジエンゴムとを組み合わせ用いているので、発熱を悪化させずに、接着性やゴム硬度を高めることが可能になり、前述の性能をバランスよく改善することができる。そのため、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、インナーライナー層9に用いることを意図したタイヤ用積層体の接着ゴム層9Bに

好適に用いることができる。本発明のタイヤ用ゴム組成物を接着ゴム層 9 B として用いたタイヤ用積層体は、その優れた接着性によりフィルム層 9 A を隣接部材に確実に接着することができ、また、転がり抵抗が低いことでタイヤ全体の発熱性も低減することができる。更に、その優れた物性により、操縦安定性や耐久性についても良好に発揮することができる。

[0036] 本発明のタイヤ用積層体のフィルム層 9 A が熱可塑性樹脂で構成される場合、熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド系樹脂〔例えば、ナイロン 6 (N 6)、ナイロン 6 6 (N 6 6)、ナイロン 4 6 (N 4 6)、ナイロン 1 1 (N 1 1)、ナイロン 1 2 (N 1 2)、ナイロン 6 1 0 (N 6 1 0)、ナイロン 6 1 2 (N 6 1 2)、ナイロン 6 / 6 6 共重合体 (N 6 / 6 6)、ナイロン 6 / 6 6 / 6 1 0 共重合体 (N 6 / 6 6 / 6 1 0)、ナイロン M X D 6 (M X D 6)、ナイロン 6 T、ナイロン 9 T、ナイロン 6 / 6 T 共重合体、ナイロン 6 6 / P P 共重合体、ナイロン 6 6 / P P S 共重合体〕及びそれらの N-アルコキシアルキル化物、例えば、ナイロン 6 のメトキシメチル化物、ナイロン 6 / 6 1 0 共重合体のメトキシメチル化物、ナイロン 6 1 2 のメトキシメチル化物、ポリエステル系樹脂〔例えば、ポリブチレンテレフタレート (P B T)、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリエチレンイソフタレート (P E I)、P E T / P E I 共重合体、ポリアリレート (P A R)、ポリブチレンナフタレート (P B N)、液晶ポリエステル、ポリオキシアルキレンジイミドジ酸 / ポリブチレンテレフタレート共重合体などの芳香族ポリエステル〕、ポリニトリル系樹脂〔例えば、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル / スチレン共重合体 (A S)、(メタ)アクリロニトリル / スチレン共重合体、(メタ)アクリロニトリル / スチレン / ブタジエン共重合体〕、ポリメタクリレート系樹脂〔例えば、ポリメタクリル酸メチル (P M M A)、ポリメタクリル酸エチル〕、ポリビニル系樹脂〔例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール (P V A)、ビニルアルコール / エチレン共重合体 (E V O H)、ポリ塩化ビニリデン (P V D C)、ポリ塩化ビニル (P V C)、塩化ビニル / 塩

化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン／メチルアクリレート共重合体、塩化ビニリデン／アクリロニトリル共重合体（E T F E）〕、セルロース系樹脂〔例えば、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース〕、フッ素系樹脂〔例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリフッ化ビニル（P V F）、ポリクロロフルオロエチレン（P C T F E）、テトラフロロエチレン／エチレン共重合体〕、イミド系樹脂〔例えば、芳香族ポリイミド（P I）〕等を用いることができる。なかでも、ポリビニルアルコール、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ナイロン6、ナイロン6 6、ナイロン1 1、ナイロン1 2、ナイロン6 1 0、ナイロン6 1 2、ナイロン6／6 6、ナイロンMXD 6、およびナイロン6 Tからなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0037] 本発明のタイヤ用積層体のフィルム層9 Aが熱可塑性樹脂中にエラストマー成分が分散した熱可塑性エラストマー組成物で構成される場合、熱可塑性樹脂については上述のものを使用することができる。エラストマー成分としては、例えば、ジエン系ゴム及びその水添物〔例えば、天然ゴム（N R）、イソプレンゴム（I R）、エポキシ化天然ゴム、スチレンブタジエンゴム（S B R）、ブタジエンゴム（B R、高シスB R及び低シスB R）、ニトリルゴム（N B R）、水素化N B R、水素化S B R〕、オレフィン系ゴム〔例えば、エチレンプロピレンゴム（E P D M、E P M）、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム（M－E P M）、ブチルゴム（I I R）、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（A C M）、アイオノマー〕、含ハロゲンゴム〔例えば、B r－I I R、C l－I I R、臭素化イソブチレン－p－メチルスチレン共重合体（B I M S）、クロロプレングム（C R）、ヒドリングム（C H R）、クロロスルホン化ポリエチレンゴム（C S M）、塩素化ポリエチレンゴム（C M）、マレイン酸変性塩素化ポリエチレンゴム（M－C M）〕、シリコーンゴム〔例えば、メチルビニルシリコーンゴム、ジメチルシリコーンゴム、メチルフェニルビニルシリコーンゴム〕、含イオウゴム〔例えば、ポリスルフィドゴム〕、フッ素ゴム〔例

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、エステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー〕等を使用することができる。なかでも、臭素化イソブチレン-*p*-メチルスチレン共重合体、無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、およびスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体、酸無水物変性スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体、および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からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0038] また、前述の特定の熱可塑性樹脂と特定のエラストマー成分とを組み合わせるに際して、相溶性が異なる場合は、第3成分として適当な相溶化剤を用いて両者を相溶化させることができる。ブレンド系に相溶化剤を混合することにより、熱可塑性樹脂とエラストマー成分との界面張力が低下し、その結果、分散相を形成しているエラストマー成分の粒子径が微細になることから両成分の特性はより有効に発現されることになる。そのような相溶化剤としては、一般的に熱可塑性樹脂およびエラストマー成分の両方または片方の構造を有する共重合体、あるいは熱可塑性樹脂またはエラストマー成分と反応可能なエポキシ基、カルボニル基、ハロゲン基、アミノ基、オキサゾリン基、水酸基等を有した共重合体の構造をとるものとすることができる。これらはブレンドされる熱可塑性樹脂とエラストマー成分の種類によって選定すればよいが、通常使用されるものには、スチレン/エチレン・ブチレンブロック共重合体（SEBS）およびそのマレイン酸変性物、EPDM、EPM、EPDM/スチレンまたはEPDM/アクリロニトリルグラフト共重合体及びそのマレイン酸変性物、スチレン/マレイン酸共重合体、反応性フェノキシシン等を挙げることができる。かかる相溶化剤の配合量には特に限定されないが、好ましくは、ポリマー成分（熱可塑性樹脂とエラストマー

成分との合計) 100重量部に対して、0.5～10重量部がよい。

[0039] 熱可塑性樹脂中にエラストマー成分が分散した熱可塑性エラストマー組成物において、特定の熱可塑性樹脂とエラストマー成分との組成比は、特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂のマトリクス中にエラストマー成分が不連続相として分散した構造をとるように適宜決めればよい。熱可塑性樹脂とエラストマー成分との重量比は好ましくは90/10～30/70である。

[0040] 熱可塑性樹脂中にエラストマー成分が分散した熱可塑性エラストマー組成物には、インナーライナーとしての必要特性を損なわない範囲で相溶化剤などの他のポリマーを混合することができる。他のポリマーを混合する目的は、熱可塑性樹脂とエラストマー成分との相溶性を改良するため、材料の成型加工性をよくするため、耐熱性向上のため、コストダウンのため等があり、これに用いられる材料としては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ABS、SBS、ポリカーボネート(PC)等が挙げられる。エラストマー成分は、熱可塑性樹脂との混合の際に、動的に加硫することもできる。動的に加硫する場合の加硫剤、加硫助剤、加硫条件(温度、時間)などは添加するエラストマー成分の組成に応じて適宜決定すればよく、特に限定されるものではない。

[0041] 上述のフィルム層9Aと接着ゴム層9Bとからなる本発明のタイヤ用積層体は、各層の優れた物性によって、転がり抵抗を低減しながら、タイヤにしたときの操縦安定性、耐久性、接着性(剥離強度)を向上することができる。そのため、このタイヤ用積層体で構成されたインナーライナー層9を備えた空気入りタイヤは、低燃費性能、操縦安定性、耐久性、接着性(剥離強度)をバランスよく向上することができる。

[0042] 以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0043] 表1～2に示す配合からなる19種類のゴム組成物(標準例1、比較例1

～7、実施例1～11)からなるゴムシートと、表3に示す組成の熱可塑性エラストマー組成物からなるフィルム層とを積層してタイヤ用積層体を製造した。更に、製造したタイヤ用積層体をインナーライナー層に用いた空気入りタイヤ(タイヤサイズ195/65R15)を作製した。

[0044] 得られたタイヤ用積層体および空気入りタイヤについて、下記に示す方法により、剥離強度、低燃費性能、操縦安定性、耐久性の評価を行った。

[0045] 剥離強度

得られたタイヤ用積層体のフィルム層と接着ゴム層とを、互いに反対方向(180°)に引っ張ったときの剥離力を測定した。得られた結果は、標準例1の値を100とする指数として、表1～2の「剥離強度」の欄に示した。この指数値が大きいほど剥離力が大きく、フィルム層と接着ゴム層との接着性に優れることを意味する。

[0046] 低燃費性能

各空気入りタイヤを標準リムに組み付けて、室内ドラム試験機(ドラム径:1707.6mm)を用いて、ISO28580に準拠して、空気圧210kPa、荷重4.82kN、速度80km/hの条件で転がり抵抗を測定した。評価結果は、測定値の逆数を用い、標準例1の値を100とする指数で示した。この指数値が大きいほど転がり抵抗が低く、低燃費性能に優れることを意味する。

[0047] 操縦安定性

各空気入りタイヤを標準リムに組み付けて、試験車両に装着し、空気圧を230kPaとし、操縦安定性についてテストドライバーによる官能試験を実施した。評価結果は、標準例1を100とする指数にて示した。この指数値が大きいほど操縦安定性が優れていることを意味する。

[0048] 耐久性

各空気入りタイヤを標準リムに組み付けて、室内ドラム試験機(ドラム径:1707mm)を用いて、JIS D-4230に準拠して、JATMA 2018年版規定荷重耐久性試験終了後に、5時間ごとに荷重を20%ず

つ増加して、タイヤが破壊するまでの走行距離を測定した。評価結果は、標準例1の測定値を100とする指数で示した。この指数値が大きいほど耐久性に優れることを意味する。

[0049] [表1]

	標準例 1	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	実施例 1	実施例 2	実施例 3
NR	質量部 50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
BR	質量部 50	50	40	40	40	40	40	40	30	30	30
変性BR1	質量部				10			10			20
変性BR2	質量部		10			10			20		
変性BR3	質量部			10			10			20	
CB	質量部 60	40	40	40	40	60	60	60	60	60	60
ステアリン酸	質量部 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
アロマオイル	質量部 7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
酸化亜鉛	質量部 3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
縮合体	質量部 2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
メチルブタノール	質量部 4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
(縮合物に対する比率)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫黄	質量部 2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤	質量部 1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
剥離強度	指数 100	85	85	85	85	100	100	100	110	110	110
低燃費性能	指数 100	120	120	120	120	100	100	100	105	105	105
操縦安定性	指数 100	90	90	90	90	100	100	100	100	100	100
耐久性	指数 100	80	80	80	80	100	100	100	100	101	100

[0050] [表2]

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
NR	質量部 50	質量部 50	質量部 50				質量部 50	質量部 50
BR							質量部 30	質量部 30
変性BR1			質量部 50			質量部 100		
変性BR2	質量部 50			質量部 100				
変性BR3		質量部 50			質量部 100		質量部 20	質量部 20
CB	質量部 60	質量部 60	質量部 60	質量部 60	質量部 60	質量部 60	質量部 60	質量部 60
ステアリン酸	質量部 1	質量部 1	質量部 1	質量部 1	質量部 1	質量部 1	質量部 1	質量部 1
アロマオイル	質量部 7	質量部 7	質量部 7	質量部 7	質量部 7	質量部 7	質量部 7	質量部 7
酸化亜鉛	質量部 3	質量部 3	質量部 3	質量部 3	質量部 3	質量部 3	質量部 3	質量部 3
縮合体	質量部 2	質量部 2	質量部 2	質量部 2	質量部 2	質量部 2	質量部 0.5	質量部 20
メチレントナー	質量部 4	質量部 4	質量部 4	質量部 4	質量部 4	質量部 4	質量部 0.25	質量部 200
(縮合物に対する比率)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5	10.0
硫黄	質量部 2	質量部 2	質量部 2	質量部 2	質量部 2	質量部 2	質量部 2	質量部 2
加硫促進剤	質量部 1.5	質量部 1.5	質量部 1.5	質量部 1.5	質量部 1.5	質量部 1.5	質量部 1.5	質量部 1.5
剥離強度	指数 115	指数 115	指数 115	指数 130	指数 130	指数 130	指数 100	指数 250
低燃費性能	指数 110	指数 110	指数 110	指数 120	指数 120	指数 120	指数 120	指数 100
操縦安定性	指数 100	指数 100	指数 100	指数 100	指数 100	指数 100	指数 100	指数 110
耐久性	指数 100	指数 103	指数 100	指数 100	指数 105	指数 100	指数 100	指数 100

[0051] 表1～2において使用した原材料の種類を下記に示す。

- ・NR：天然ゴム、SIR-20
- ・BR：ブタジエンゴム、JSR社製BR01
- ・変性BR1：末端変性ブタジエンゴム、JSR社製BR54（ガラス転移温度 T_g ： -107°C 、官能基：シラノール基、分子量分布 $M_w/M_n=2.5$ ）
- ・変性BR2：下記の方法で合成した末端変性ブタジエンゴム（ガラス転移温度 T_g ： -93°C 、官能基：ポリオルガノシロキサン基、分子量分布は下

記を参照)

- ・変性BR3：末端変性ブタジエンゴム、日本ゼオン社製 Nipol BR 1250H（ガラス転移温度 T_g ： -96°C 、官能基：N-メチルピロリドン基、分子量分布 $M_w/M_n=1.1$ ）
- ・CB：カーボンブラック、東海カーボン社製 シーストV（窒素吸着比表面積 N_2SA ： $27\text{ m}^2/\text{g}$ ）
- ・ステアリン酸：日新理化社製
- ・アロマオイル：昭和シェル石油社製「デソレックス3号」
- ・酸化亜鉛：正同化学工業社製 酸化亜鉛3種
- ・縮合体：変性レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合体、住友化学工業社製スミカノール620
- ・メチレンドナー：田岡化学工業社製 スミカノール507AP
- ・硫黄：5%油展処理硫黄
- ・加硫促進剤：大内新興化学工業社製 ノクセラーDM

[0052] 変性BR2の合成方法

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン5670g、1,3-ブタジエン700gおよび、テトラメチルエチレンジアミン0.17mmolを仕込んだ後、シクロヘキサンと1,3-ブタジエンとに含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量のn-ブチルリチウムを添加し、更に、重合反応に用いる分のn-ブチルリチウムを8.33mmol加えて、 50°C で重合を開始した。重合を開始してから20分経過後に、1,3-ブタジエン300gを30分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 80°C であった。連続添加終了後、更に15分間重合反応を継続し、重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析の試料とした。その試料を用いて、重合体（活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に該当）の

ピークトップ分子量および分子量分布を測定したところ、それぞれ、「23万」および「1.04」であった。

[0053] 前述の少量の重合溶液をサンプリングした直後、重合溶液に、1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン0.288mmol(重合に使用したn-ブチルリチウムの0.0345倍モルに相当)を40重量%シクロヘキサン溶液の状態で添加し、30分間反応させた。更に、その後、ポリオルガノシロキサンA0.0382mmol(重合に使用したn-ブチルリチウムの0.00459倍モルに相当)を20重量%キシレン溶液の状態で添加し、30分間反応させた。その後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加した。これにより、変性ブタジエンゴムを含有する溶液を得た。この溶液に、ゴム成分100部あたり、老化防止剤として2,4-ビス(n-オクチルチオメチル)-6-メチルフェノール0.2部を添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、60℃で24時間真空乾燥して、固形状の変性ブタジエンゴム(変性BR2)を得た。この変性ブタジエンゴム(変性BR2)について、重量平均分子量、分子量分布、カップリング率、ビニル結合含有量、および、ムーニー粘度を測定したところ、それぞれ、「51万」、「1.46」、「28%」、「11質量%」および「46」であった。

[0054] [表3]

	配合量(質量部)
Br-IPMS	100
変性EEA	10
N6/66	100
酸化亜鉛	0.5
ステアリン酸	0.2
ステアリン酸亜鉛	1

[0055] 表3において使用した原材料の種類を下記に示す。

- ・ B r - I P M S : 臭素化イソブチレン - p - 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 E x x p r o 3 0 3 5
- ・ 変性 E E A : 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、三井・デュポンポリケミカル社製 H P R - A R 2 0 1
- ・ N 6 / 6 6 : ナイロン 6 / 6 6 共重合体、宇部興産社製 U B E ウベナイロン 5 0 3 3 B
- ・ 酸化亜鉛 : 正同化学工業社製、亜鉛華 3 号
- ・ ステアリン酸 : 千葉脂肪酸社製 工業用ステアリン酸
- ・ ステアリン酸亜鉛 : 日油社製 ステアリン酸亜鉛

[0056] 表1～2から明らかなように、実施例1～11のタイヤ用積層体および空気入りタイヤは、標準例1に対して剥離強度、低燃費性能、操縦安定性、および耐久性をバランスよく維持または向上した。

[0057] 一方、比較例1のタイヤ用積層体および空気入りタイヤは、末端変性ブタジエンゴムを含まないため、剥離強度、操縦安定性、および耐久性が悪化した。比較例2～4のタイヤ用積層体および空気入りタイヤは、末端変性ブタジエンゴムの配合量が少なく、且つカーボンブラックの配合量が少ないため、剥離強度、操縦安定性、および耐久性が悪化した。比較例5～7のタイヤ用積層体および空気入りタイヤは、末端変性ブタジエンゴムの配合量が少ないため、剥離強度、低燃費性能、操縦安定性、および耐久性を改善する効果が得られなかった。

符号の説明

- [0058] 1 トレッド部
2 サイドウォール部
3 ビード部
4 カーカス層
5 ビードコア
6 ビードフィラー

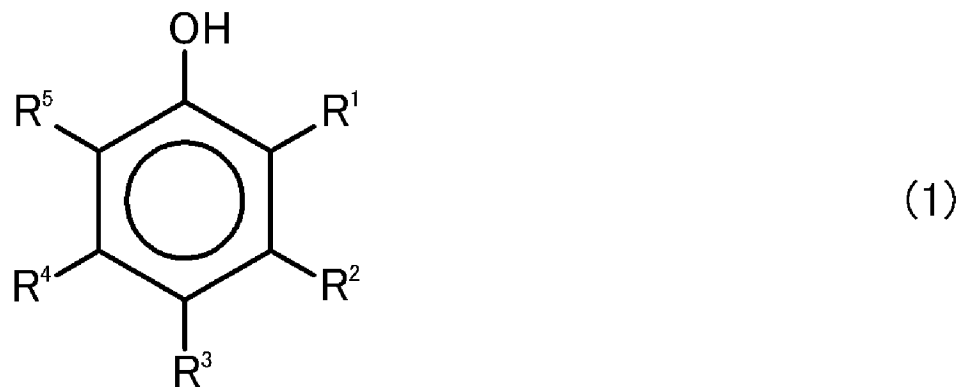
- 7 ベルト層
- 8 ベルト補強層
- 9 インナーライナー層
 - 9 A フィルム層
 - 9 B 接着ゴム層
- C L タイヤ赤道

請求の範囲

[請求項1] 熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂中にエラストマー成分が分散した熱可塑性エラストマー組成物からなるフィルム層と、該フィルム層を隣接部材に対して接着するための接着ゴム層とで構成されたタイヤ用積層体であって、

前記接着ゴム層が、末端変性ブタジエンゴム20質量%～100質量%を含むゴム成分100質量部に対して、下記一般式(1)で表される化合物とホルムアルデヒドとの縮合物が0.5質量部～20質量部、メチレンドナーが0.25質量部～200質量部配合され、前記縮合物の配合量に対する前記メチレンドナーの配合量の比率が0.5～10であることを特徴とするタイヤ用積層体。

[化1]



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵は、水素、ヒドロキシル基または炭素原子数が1～12個のアルキル基である。)

[請求項2] 前記熱可塑性樹脂が、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6/66、ナイロンMXD6、およびナイロン6Tからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載のタイヤ用積層体。

[請求項3] 前記エラストマー成分が、臭素化イソブチレン-p-メチルスチレン共重合体、無水マレイン酸変性エチレン-α-オレフィン共重合体

、エチレン－グリシジルメタクリレート共重合体、およびスチレン－イソブチレン－スチレンブロック共重合体、酸無水物変性スチレン－イソブチレン－スチレンブロック共重合体、および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からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１または２に記載のタイヤ用積層体。

[請求項４] 前記メチレンドナーが、変性エーテル化メチロールメラミン、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタメチレンテトラミン、およびヘキサメトキシメチルメラミンからなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のタイヤ用積層体。

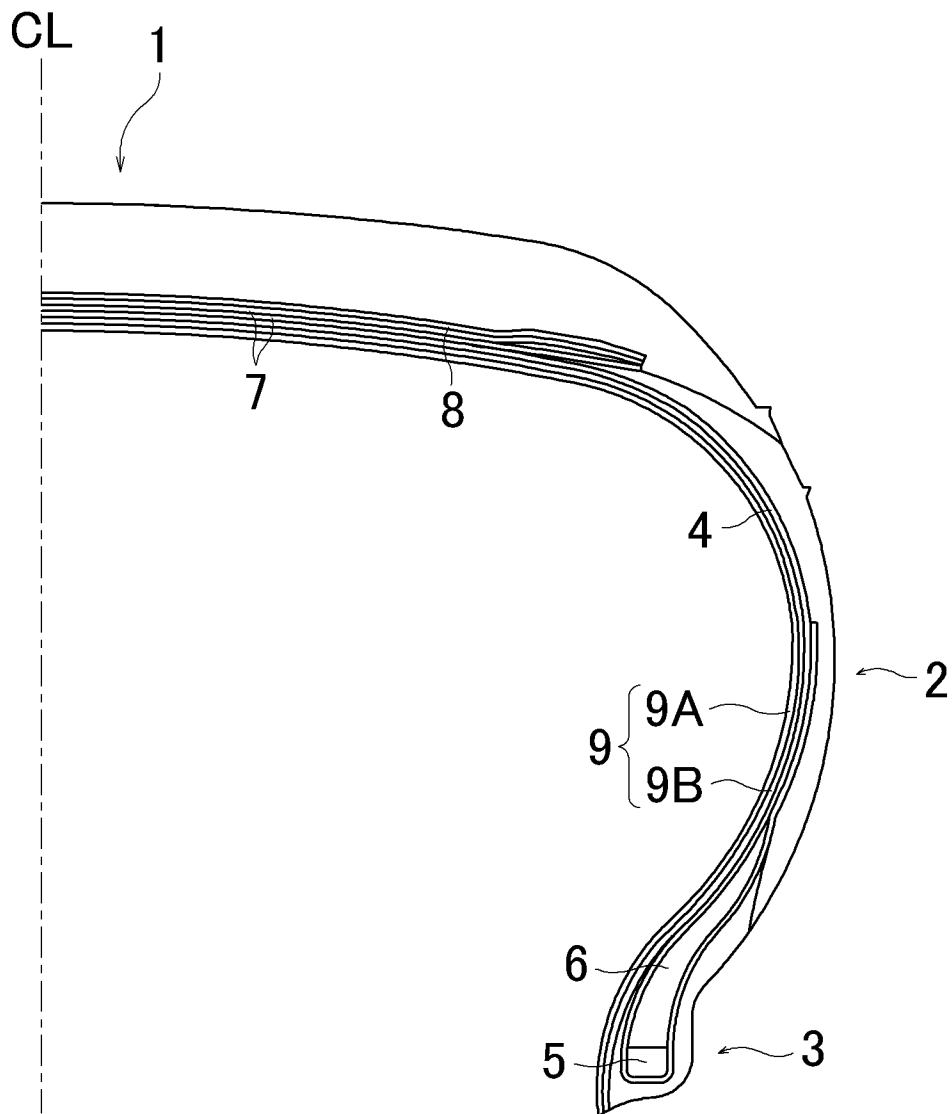
[請求項５] 前記接着ゴム層を構成するゴム組成物に配合される前記末端変性ブタジエンゴムの重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）から求められる分子量分布（ M_w/M_n ）が２．０以下であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のタイヤ用積層体。

[請求項６] 前記接着ゴム層を構成するゴム組成物に配合される前記末端変性ブタジエンゴムの末端の官能基が水酸基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基、エポキシ基、シロキサン結合基からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載のタイヤ用積層体。

[請求項７] 請求項１～６に記載のタイヤ用積層体で構成されたことを特徴とする空気入りタイヤ用インナーライナー材。

[請求項８] 請求項１～６に記載のタイヤ用積層体で構成されたインナーライナー層を備えた空気入りタイヤ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/051220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B60C5/14(2006.01)i, B32B25/00(2006.01)i, C08K5/3492(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, C08L61/06(2006.01)i

FI: B60C5/14A, B32B25/00, B60C5/14Z, C08K5/3492, C08L15/00, C08L61/06

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)

Int.Cl. B60C1/00, B60C5/14, B32B25/00-25/20, C08K5/3492, C08L15/00, C08L61/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X Y	JP 2015-116803 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 25.06.2015 (2015-06-25), claims, paragraphs [0001]-[0005], [0008]-[0050], [0053], [0078], table 1	1-4, 6-8 1-8
Y	JP 2012-224722 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 15.11.2012 (2012-11-15), claims, paragraphs [0001]-[0009], [0022]-[0030], [0062]-[0086], [0109]-[0112]	1-8
Y	JP 2010-269481 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 02.12.2010 (2010-12-02), claims, paragraphs [0003], [0020]-[0028], [0034], [0036], [0040]- [0043]	1-8
Y	JP 2012-250573 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 20.12.2012 (2012-12-20), claims, paragraphs [0001]-[0006], [0011]-[0018], [0029]-[0043], [0054]-[0066], [0075], [0085]-[0103]	1-8



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
10.03.2020

Date of mailing of the international search report
24.03.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/051220

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-101611 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 31.05.2012 (2012-05-31), claims, paragraphs [0065], [0066]	5, 6
Y	JP 2013-28784 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 07.02.2013 (2013-02-07), paragraphs [0044], [0082]	5, 6
Y	JP 2009-155631 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 16.07.2009 (2009-07-16), claims, paragraphs [0025]-[0027]	5, 6
Y	JP 2015-13489 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 22.01.2015 (2015-01-22), paragraphs [0041], [0042]	6
Y	JP 2010-111753 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 20.05.2010 (2010-05-20), claims	6
Y	JP 2015-163668 A (TAOKA CHEMICAL CO., LTD.) 10.09.2015 (2015-09-10), paragraphs [0044], [0051]	6
A	JP 2016-176028 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 06.10.2016 (2016-10-06), entire text	1-8
A	JP 2012-251028 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 20.12.2012 (2012-12-20), entire text	1-8
A	WO 2012/141035 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 18.10.2012 (2012-10-18), entire text	1-8
A	JP 2001-162722 A (TOKAI RUBBER IND LTD.) 19.06.2001 (2001-06-19), entire text	1-8
A	JP 2014-95020 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 22.05.2014 (2014-05-22), entire text	1-8
A	WO 2018/004579 A1 (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN) 04.01.2018 (2018-01-04), entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/051220

JP 2015-116803 A	25.06.2015	US 2016/0263868 A1 claims, paragraphs [0001]-[0003], [0023]-[0062], [0064], [0076], table 1 WO 2015/072489 A1 EP 3069869 A1 CN 105764685 A
JP 2012-224722 A	15.11.2012	(Family: none)
JP 2010-269481 A	02.12.2010	(Family: none)
JP 2012-250573 A	20.12.2012	(Family: none)
JP 2012-101611 A	31.05.2012	(Family: none)
JP 2013-28784 A	07.02.2013	US 2013/0137807 A1 paragraphs [0045], [0085] WO 2012/176538 A1 EP 2578626 A1 KR 10-2013-0040940 A CN 103140549 A BR 112012029885 A
JP 2009-155631 A	16.07.2009	US 2010/0224299 A1 claims, paragraphs [0038]-[0040] WO 2009/072350 A1 CN 101883818 A
JP 2015-13489 A	22.01.2015	(Family: none)
JP 2010-111753 A	20.05.2010	US 2010/0108213 A1 claims EP 2184317 A1 CN 101735498 A
JP 2015-163668 A	10.09.2015	(Family: none)
JP 2016-176028 A	06.10.2016	(Family: none)
JP 2012-251028 A	20.12.2012	(Family: none)
WO 2012/141035 A1	18.10.2012	US 2014/0087110 A1 entire text EP 2698408 A1 CN 103476893 A RU 2013150843 A
JP 2001-162722 A	19.06.2001	(Family: none)
JP 2014-95020 A	22.05.2014	US 2014/0128532 A1 entire text EP 2730432 A1 CN 103804724 A BR 102013028763 A
WO 2018/004579 A1	04.01.2018	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B60C 5/14(2006.01)i; B32B 25/00(2006.01)i; C08K 5/3492(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i; C08L 61/06(2006.01)i FI: B60C5/14 A; B32B25/00; B60C5/14 Z; C08K5/3492; C08L15/00; C08L61/06		
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）） B60C1/00; B60C5/14; B32B25/00-25/20; C08K5/3492; C08L15/00; C08L61/06		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
X	JP 2015-116803 A（横浜ゴム株式会社） 25.06.2015（2015-06-25） 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0005], [0008]-[0050], [0053]表1, [0078]	1-4, 6-8
Y		1-8
Y	JP 2012-224722 A（株式会社ブリヂストン） 15.11.2012（2012-11-15） 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0009], [0022]-[0030], [0062]-[0086], [0109]-[0112]	1-8
Y	JP 2010-269481 A（横浜ゴム株式会社） 02.12.2010（2010-12-02） 特許請求の範囲, 段落[0003], [0020]-[0028], [0034], [0036], [0040]-[0043]	1-8
Y	JP 2012-250573 A（株式会社ブリヂストン） 20.12.2012（2012-12-20） 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0006], [0011]-[0018], [0029]-[0043], [0054]-[0066], [0075], [0085]-[0103]	1-8
Y	JP 2012-101611 A（株式会社ブリヂストン） 31.05.2012（2012-05-31） 特許請求の範囲, 段落[0065]-[0066]	5, 6
Y	JP 2013-28784 A（住友ゴム工業株式会社） 07.02.2013（2013-02-07） 段落[0044], [0082]	5, 6
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 10.03.2020		国際調査報告の発送日 24.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 松岡 美和 4F 9617 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
Y	JP 2009-155631 A (住友ゴム工業株式会社) 16.07.2009 (2009 - 07 - 16) 特許請求の範囲, 段落[0025]-[0027]	5, 6
Y	JP 2015-13489 A (横浜ゴム株式会社) 22.01.2015 (2015 - 01 - 22) 段落[0041]-[0042]	6
Y	JP 2010-111753 A (住友ゴム工業株式会社) 20.05.2010 (2010 - 05 - 20) 特許請求の範囲	6
Y	JP 2015-163668 A (田岡化学工業株式会社) 10.09.2015 (2015 - 09 - 10) 段落[0044], [0051]	6
A	JP 2016-176028 A (横浜ゴム株式会社) 06.10.2016 (2016 - 10 - 06) 全文	1-8
A	JP 2012-251028 A (株式会社ブリヂストン) 20.12.2012 (2012 - 12 - 20) 全文	1-8
A	WO 2012/141035 A1 (株式会社ブリヂストン) 18.10.2012 (2012 - 10 - 18) 全文	1-8
A	JP 2001-162722 A (東海ゴム工業株式会社) 19.06.2001 (2001 - 06 - 19) 全文	1-8
A	JP 2014-95020 A (住友ゴム工業株式会社) 22.05.2014 (2014 - 05 - 22) 全文	1-8
A	WO 2018/004579 A1 (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN) 04.01.2018 (2018 - 01 - 04) 全文	1-8

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/051220

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-116803	A	25.06.2015	US 2016/0263868 A1 CLAIMS,段落[0001]-[0003], [0023]-[0062],[0064]TABLE 1,[0076] WO 2015/072489 A1 EP 3069869 A1 CN 105764685 A	
JP	2012-224722	A	15.11.2012	(ファミリーなし)	
JP	2010-269481	A	02.12.2010	(ファミリーなし)	
JP	2012-250573	A	20.12.2012	(ファミリーなし)	
JP	2012-101611	A	31.05.2012	(ファミリーなし)	
JP	2013-28784	A	07.02.2013	US 2013/0137807 A1 段落[0045],[0085] WO 2012/176538 A1 EP 2578626 A1 KR 10-2013-0040940 A CN 103140549 A BR 112012029885 A	
JP	2009-155631	A	16.07.2009	US 2010/0224299 A1 CLAIMS,[0038]-[0040] WO 2009/072350 A1 CN 101883818 A	
JP	2015-13489	A	22.01.2015	(ファミリーなし)	
JP	2010-111753	A	20.05.2010	US 2010/0108213 A1 CLAIMS EP 2184317 A1 CN 101735498 A	
JP	2015-163668	A	10.09.2015	(ファミリーなし)	
JP	2016-176028	A	06.10.2016	(ファミリーなし)	
JP	2012-251028	A	20.12.2012	(ファミリーなし)	
WO	2012/141035	A1	18.10.2012	US 2014/0087110 A1 全文 EP 2698408 A1 CN 103476893 A RU 2013150843 A	
JP	2001-162722	A	19.06.2001	(ファミリーなし)	
JP	2014-95020	A	22.05.2014	US 2014/0128532 A1 全文 EP 2730432 A1 CN 103804724 A BR 102013028763 A	
WO	2018/004579	A1	04.01.2018	(ファミリーなし)	