

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6863034号
(P6863034)

(45) 発行日 令和3年4月21日 (2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年4月5日 (2021.4.5)

(51) Int. Cl.	F 1	
B 3 2 B 25/08 (2006.01)	B 3 2 B	25/08
B 3 2 B 25/14 (2006.01)	B 3 2 B	25/14
B 3 2 B 27/34 (2006.01)	B 3 2 B	27/34
B 6 0 C 1/00 (2006.01)	B 6 0 C	1/00
C 0 8 L 9/00 (2006.01)	C 0 8 L	9/00

Z

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-82005 (P2017-82005)	(73) 特許権者	000006714
(22) 出願日	平成29年4月18日 (2017.4.18)		横浜ゴム株式会社
(65) 公開番号	特開2018-176608 (P2018-176608A)		東京都港区新橋5丁目36番11号
(43) 公開日	平成30年11月15日 (2018.11.15)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	令和2年4月6日 (2020.4.6)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100173107
			弁理士 胡田 尚則
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体及び空気入りタイヤの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

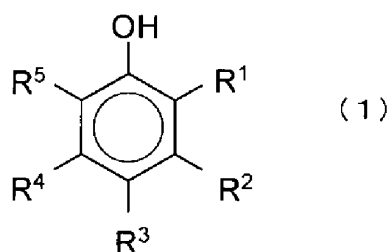
ポリイミド樹脂の層及び未加硫ゴム組成物の層を含む積層体であって、前記未加硫ゴム組成物が、

(A) ゴム成分、

(B) ゴム成分 (A) 100質量部に対して20～100質量部のポリアミドポリエーテルエラストマー、

(C) 下記式 (1) :

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、水素、ヒドロキシル基、炭素原子数 1～8 のアルキル基、炭素原子数 1～8 のヒドロキシアリル基、及び炭素原子数 1～8 のア

ルコキシド基からなる群から独立に選ばれる)

で表される置換又は非置換フェノール系化合物とホルムアルデヒドとの縮合物、

(D) メチレンドナー、及び

(E) 加硫剤、

を含む、積層体。

【請求項 2】

縮合物 (C) の量がゴム成分 (A) 100 質量部に対して 0.5 ~ 10 質量部であり、メチレンドナー (D) の量がゴム成分 (A) 100 質量部に対して 0.25 ~ 50 質量部であり、メチレンドナー (D) と縮合物 (C) との質量比が 0.5 : 1 ~ 5 : 1 である、請求項 1 に記載の積層体。

10

【請求項 3】

メチレンドナー (D) 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た少なくとも 1 種である、請求項 1 又は 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

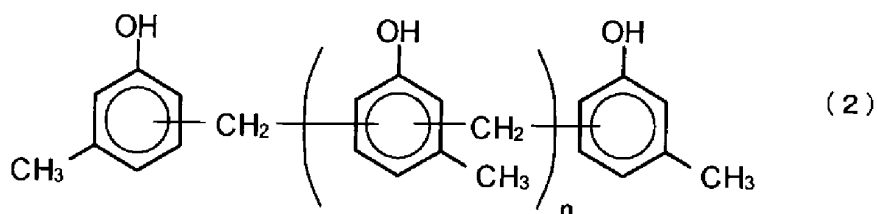
ポリアミドポリエーテルエラストマー (B) が、ポリアミドを含むハードセグメントおよびポリエーテルを含むソフトセグメントを含んでなる共重合体である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の積層体。

【請求項 5】

縮合物 (C) が、式 (2) :

【化 2】

20



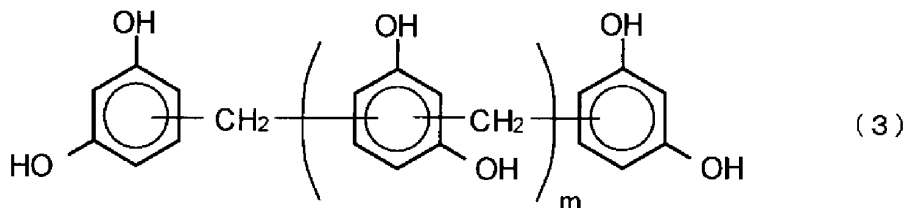
(2)

30

(式中、n は 1 ~ 20 の整数である) ; 又は

式 (3) :

【化 3】



(3)

40

(式中、m は 1 ~ 20 の整数である)

で表される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の積層体。

【請求項 6】

50

ゴム成分（Ａ）がジエン系ゴムである、請求項１～５のいずれか一項に記載の積層体。

【請求項７】

請求項１～６のいずれか一項に記載の積層体を含むグリーンタイヤを形成する工程、及び

前記グリーンタイヤを加硫する工程、
を含む空気入りタイヤの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ポリイミド樹脂の層及び未加硫ゴム組成物の層を含む積層体、及び当該積層体を使用する空気入りタイヤの製造方法に関する。

10

【背景技術】

【０００２】

ポリイミド樹脂は、強靱性、耐熱性、気体遮断性及び化学的安定性等の特性に優れることが知られている。そのため、もしポリイミド樹脂成形品を異種材料に接合させることができれば、ポリイミド樹脂の優れた特性を備えた複合体を得ることができ、ポリイミド樹脂の用途を広げることができる。例えば、ポリイミド樹脂が空気入りタイヤ用の補強材として機能するためには、タイヤを構成するゴム部材にポリイミド樹脂を接着させる必要がある。特許文献１には、フィルム等の形態をとるポリイミド成形品に対して接着する樹脂組成物であって、ポリアミドポリエーテルエラストマーを８０～１００重量％含む樹脂組成物が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特許第５８３５２３１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかしながら、接着剤を使用せずにポリイミド樹脂の層とゴム組成物の層とを接合する技術はこれまで提案されていない。また、特許文献１に開示された樹脂組成物は、ポリアミドポリエーテルエラストマーを８０～１００重量％という高い割合で含む樹脂組成物は、被着対象のゴム成分の種類によっては接着性を示さない。

30

【０００５】

そのため、本発明は、接着剤を使用せずに接合することのできるポリイミド樹脂の層及び未加硫ゴム組成物の層を含む積層体と、当該積層体を使用する空気入りタイヤの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者は、ゴム成分と、当該ゴム成分に対して特定量のポリアミドポリエーテルエラストマーと、特定のフェノール系化合物とホルムアルデヒドの縮合物と、メチレンドナーとを含むゴム組成物が、ポリイミド樹脂に対して優れた接着性を示すことを見出し、本発明を完成した。

40

【０００７】

すなわち、本発明によれば、ポリイミド樹脂の層及び未加硫ゴム組成物の層を含む積層体であって、ゴム組成物が、

（Ａ）ゴム成分、

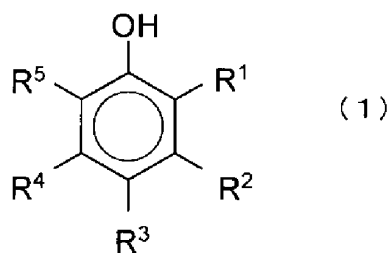
（Ｂ）ゴム成分１００質量部に対して２０～１００質量部のポリアミドポリエーテルエラストマー、

（Ｃ）下記式（１）：

【０００８】

50

【化 1】



10

【0009】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、水素、ヒドロキシル基、炭素原子数 1～8 のアルキル基、炭素原子数 1～8 のヒドロキシルアルキル基、及び炭素原子数 1～8 のアルコキシド基からなる群から独立に選ばれる)

で表される置換又は非置換フェノール系化合物とホルムアルデヒドとの縮合物、

(D) メチレンドナー、及び

(E) 加硫剤、

を含む積層体が提供される。

【0010】

本発明によれば、さらに、上記積層体を含むグリーンタイヤを形成する工程、及び当該
グリーンタイヤを加硫する工程を含む空気入りタイヤの製造方法が提供される。

20

【0011】

本発明は、具体的には、下記の態様 1～8 を含む。

[態様 1]

ポリイミド樹脂の層及び未加硫ゴム組成物の層を含む積層体であって、未加硫ゴム組成物が、

(A) ゴム成分、

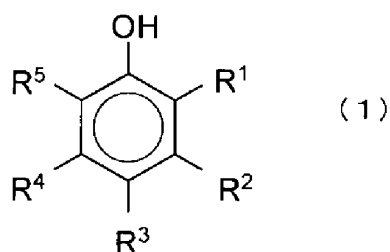
(B) ゴム成分 (A) 100 質量部に対して 20～100 質量部のポリアミドポリエーテルエラストマー、

(C) 下記式 (1) :

30

【0012】

【化 2】



40

【0013】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、水素、ヒドロキシル基、炭素原子数 1～8 のアルキル基、炭素原子数 1～8 のヒドロキシルアルキル基、及び炭素原子数 1～8 のアルコキシド基からなる群から独立に選ばれる)

で表される置換又は非置換フェノール系化合物とホルムアルデヒドとの縮合物、

(D) メチレンドナー、及び

(E) 加硫剤、

を含む、積層体。

[態様 2]

50

縮合物（Ｃ）の量がゴム成分（Ａ）１００質量部に対して０．５～１０質量部であり、メチレンドナー（Ｄ）の量がゴム成分（Ａ）１００質量部に対して０．２５～５０質量部であり、メチレンドナー（Ｄ）と前記縮合物（Ｃ）との質量比が０．５：１～５：１である、上記態様１に記載の積層体。

〔態様３〕

メチレンドナー（Ｄ）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た少なくとも１種である、上記態様１又は２に記載の積層体。

〔態様４〕

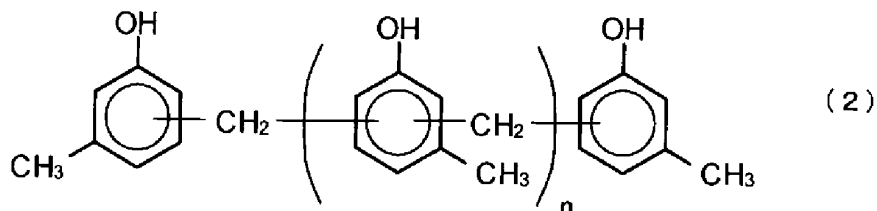
ポリアミドポリエーテルエラストマー（Ｂ）が、脂肪族ポリアミドを含むハードセグメントおよび脂肪族ポリエーテルを含むソフトセグメントを含んでなる共重合体である、上記態様１～３のいずれか一つに記載の積層体。

〔態様５〕

縮合物（Ｃ）が、式（２）：

【００１４】

【化３】



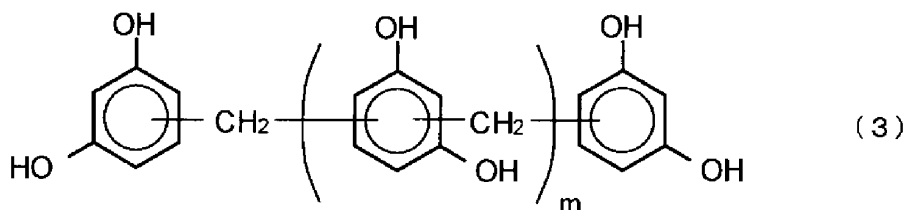
【００１５】

（式中、 n は１～２０の整数である）；又は

式（３）：

【００１６】

【化４】



【００１７】

（式中、 m は１～２０の整数である）

で表される、上記態様１～４のいずれか一つに記載の積層体。

〔態様６〕

ゴム成分（Ａ）がジエン系ゴムである、上記態様１～５のいずれか一つに記載の積層体。

10

20

30

40

50

[態様7]

上記態様1～6のいずれか一つに記載の積層体を含むグリーンタイヤを形成する工程、及び

グリーンタイヤを加硫する工程、を含む、空気入りタイヤの製造方法。

【発明の効果】

【0018】

本発明の積層体は、ポリイミド樹脂の層と未加硫ゴム組成物の層との間に接着剤が塗布されていないにもかかわらず、下記の所定の温度で加熱することによって、ポリイミド樹脂の層とゴム組成物の層との間で高い接着強度を発現することができる。本発明の積層体は、接着剤を含まないため、接着剤の塗布に必要な設備や作業をなくすことができ、接着剤を用いる従来技術と比べて簡易に製造することができる。さらに、本発明の積層体は、接着性向上のためにポリイミド樹脂の層を予め表面処理にかける必要がない。ポリイミド樹脂は、強靱性、耐熱性、気体遮断性及び化学的安定性等の特性に優れているため、本発明の積層体を使用することによって、ポリイミド樹脂の層に由来する強靱性、耐熱性、気体遮断性及び化学的安定性等の優れた特性が付与された空気入りタイヤを製造することができる。さらに、本発明の積層体を構成する未加硫ゴム組成物の層を、シート又はフィルム状等の任意の形状を有する他の未加硫ゴム成形品と積層または隣接させた状態で加硫した場合に、未加硫ゴム組成物の層と未加硫ゴム成形品との間でも加硫反応が起こることによりゴム組成物の層と未加硫ゴム成形品との間でも強固な接着が発現される。従って、本発明によれば、ポリイミド樹脂層を、ゴム組成物層を介して、他のゴム成形品、例えば空気入りタイヤを構成する他のゴム部材に強固に接着させることができ、その結果、強靱性、耐熱性、気体遮断性及び化学的安定性等の特性に優れた複合体を簡易に得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明を詳細に説明する。

[ポリイミド樹脂]

本発明の積層体におけるポリイミド樹脂の層について、ポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリイミド前駆体を熱的または化学的にイミド化させて得られるイミド結合を有する高分子化合物であり、当該技術分野で公知のものであることができる。

【0020】

テトラカルボン酸二無水物の例としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。テトラカルボン酸二無水物成分の具体例としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、ジフェニルスルホン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物等が挙げられる。テトラカルボン酸二無水物は、単独で使用しても、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

【0021】

ジアミンの例としては、芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン等が挙げられる。ジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、m-トリジン、p-トリジン、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、3, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビ

フェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、2, 2'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等が挙げられる。ジアミンは、単独で使用しても、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

【0022】

ポリイミド樹脂としては、公知のものを使用することができる。ゴム組成物層に対する被着体として特に適するポリイミド樹脂の市販品としては、宇部興産(株)製のユーピレックス(登録商標)Sシリーズ及びRシリーズ、東レ・デュポン(株)製のカプトン(登録商標)シリーズ等を挙げることができる。ユーピレックスSは、テトラカルボン酸二無水物成分としての3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、ジアミン成分としてのp-フェニレンジアミンとを主成分とするポリイミド樹脂である。ユーピレックスRは、テトラカルボン酸二無水物成分としての3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、ジアミン成分としての4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとを主成分とするポリイミド樹脂である。カプトンHは、テトラカルボン酸二無水物成分としてのピロメリット酸二無水物と、ジアミン成分としての4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとを主成分とするポリイミド樹脂である。

【0023】

[未加硫ゴム組成物]

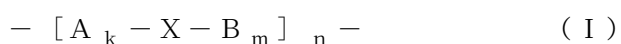
(A) ゴム成分

本発明の積層体における未加硫ゴム組成物の層について、未加硫ゴム組成物に含まれるゴム成分(A)は、好ましくはジエン系ゴムである。ジエン系ゴムの具体例としては、天然ゴム(NR)、イソプレングム(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)、アクリルニトリルブタジエンゴム(NBR)等が挙げられる。ジエン系ゴムは、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、及びそれらの2種以上の組み合わせから選ばれることが、加工性、及びゴムシートに対する当該未加硫ゴム組成物の層の接着性の点から好ましい。

【0024】

(B) ポリアミドポリエーテルエラストマー

本発明において、未加硫ゴム組成物に含まれるポリアミドポリエーテルエラストマー(B)は、ポリアミドを含むハードセグメントおよびポリエーテルを含むソフトセグメントを含んでなる共重合体である。ポリアミドポリエーテルエラストマー(B)は、好ましくは、ハードセグメントとしてポリアミドブロック及びソフトセグメントとしてポリエーテルブロックを含んで成るブロック共重合体である。ポリアミドポリエーテルエラストマー(B)は、より好ましくは、ハードセグメントとして脂肪族ポリアミドブロック及びソフトセグメントとして脂肪族ポリエーテルブロックを含んで成るブロック共重合体である。好ましい一態様において、ポリアミドポリエーテルエラストマー(B)は、下記一般式(I)：



(式中、 A_k はポリアミドブロックを表し、 B_m はポリエーテルブロックを表し、Xはポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを結合する結合基を表し、nは1以上の整数を表す。)により表される。繰り返し単位 $[A_k - X - B_m]$ 間で、ポリアミドブロック A_k は同一であっても異なってもよい。各結合基Xは、独立に、 $-CO-NH-$ 及び $-CO-O-$ から選ばれる基であることが好ましい。ポリアミドポリエーテルエラストマー(B)は、好ましくは、 $1.0 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^5$ の質量平均分子量を有する。

【0025】

ポリアミドブロックA_kは、例えば、ラクタム、アミノカルボン酸、ジアミンとジカルボン酸の塩等のポリアミド形成性モノマーの1種又は2種以上の重合により誘導されたものであることができる。ラクタムの例としては、ε-カプロラクタム、ω-ヘプタラクタム、ω-カプリルラクタム、ω-ウンデカラクタム、ω-ドデカラクタム等の炭素数5～20の脂肪族ラクタムが挙げられ、好ましくは炭素数5～12の脂肪族ラクタムが挙げられる。アミノカルボン酸の例としては、ω-アミノカプロン酸、ω-アミノエナント酸、ω-アミノカプリル酸、ω-アミノペルコン酸、ω-アミノカプリン酸、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等の炭素数5～20、好ましくは炭素数5～11のアミノカルボン酸が挙げられる。ジアミンとジカルボン酸の塩におけるジアミンの例としては、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、フェニレンジアミン、メタキシリレンジアミン等の炭素数2～20のジアミンが挙げられる。ジアミンとジカルボン酸の塩におけるジカルボン酸の例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、スベリン酸、アゼライン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、フマル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸、ダイマー酸（リノール酸やオレイン酸を主成分とする不飽和脂肪酸より合成される炭素数36の不飽和ジカルボン酸）等の炭素数2～36のジカルボン酸が挙げられる。ジアミンとジカルボン酸の塩は、好ましくは前記例示のジアミンとジカルボン酸の塩であり、より好ましくは、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、及びヘキサメチレンジアミンからなる群より選択される1種と、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、及びイソフタル酸からなる群より選択される1種との塩である。

【0026】

ポリアミドブロックを構成するポリアミド単位の例としては、ポリカプロラクタム（ナイロン6）、ポリヘプトラクタム（ナイロン7）、ポリカプリルラクタム（ナイロン8）、ポリノナノラクタム（ナイロン9）、ポリウンデカノラクタム（ナイロン11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン12）などのラクタム類の開環重合体；カプロラクタム／ラウリルラクタム共重合体（ナイロン6／12）、カプロラクタム／ノナノラクタム共重合体（ナイロン6／9）などのラクタム類の開環共重合体；ポリエチレンジアミンアジパミド（ナイロン26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリオクタメチレンアジパミド（ナイロン86）、ポリデカメチレンアジパミド（ナイロン106）、ポリデカメチレンセバカミド（ナイロン108）、エチレンジアミンアジパミド／ヘキサメチレンアジパミド共重合体（ナイロン26／66）などのジアミンとジカルボン酸の重縮合物；カプロラクタム／ヘキサメチレンアジパミド共重合体（ナイロン6／66）、ラウリルラクタム／ヘキサメチレンアジパミド共重合体（ナイロン12／66）、カプロラクタム／ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン66／610）、エチレンジアンモニウムアジペート／ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン6／66／610）などのラクタム類／ジアミン／ジカルボン酸の共重合体が挙げられる。中でも、ラクタム類の開環重合体及び共重合体が好ましく、特にポリラウリルラクタム（ナイロン12）が好ましい。

【0027】

ポリエーテルブロックB_mは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、下記式（I I）により表されるABA型トリブロックポリエーテル、ポリエーテルジアミン等のポリエーテルの1種又は2種以上の重合により誘導されたものであることができる。

10

20

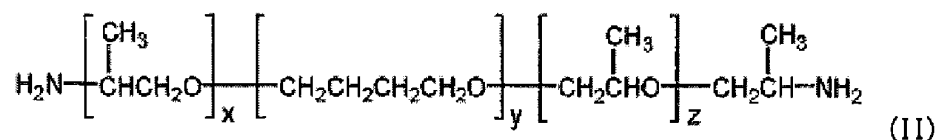
30

40

50

【0028】

【化5】



【0029】

10

上記式（I I）において、xは1～20の整数、好ましくは2～6の整数であり、yは4～50の整数、好ましくは6～12の整数であり、zは1～20の整数、好ましくは1～5の整数である。

【0030】

ハードセグメントの数平均分子量は、好ましくは300～15000であり、より好ましくは300～600である。ソフトセグメントの数平均分子量は、好ましくは200～6000であり、より好ましくは650～2000である。上記ハードセグメントと上記ソフトセグメントとの質量比（すなわちハードセグメント：ソフトセグメント）は、20：80～95：5であることが好ましく、30：70～80：20であることがより好ましい。

20

【0031】

上記ハードセグメントと上記ソフトセグメントとの組合せとしては、上述で挙げたハードセグメントとソフトセグメントとのそれぞれの組合せを挙げることができる。この中でも、ラウリルラクタムの開環重縮合体とポリエチレングリコールとの組合せ、ラウリルラクタムの開環重縮合体とポリプロピレングリコールとの組合せ、ラウリルラクタムの開環重縮合体とポリテトラメチレンエーテルグリコールとの組合せ、ラウリルラクタムの開環重縮合体と上記一般式（I I）のABA型トリブロックポリエーテルとの組合せが好ましく、ラウリルラクタムの開環重縮合体と上記一般式（I I）のABA型トリブロックポリエーテルとの組合せが特に好ましい。ラウリルラクタムの開環重縮合体と上記一般式（I I）のABA型トリブロックポリエーテルとの組合せを含んでなるポリアミドポリエーテルエラストマーの例としてはUBESTA XPA（登録商標）P9040X1が挙げられる。

30

【0032】

ポリアミドポリエーテルエラストマー（B）の融点は特に限定されないが、未加硫ゴムの加硫温度でポリイミド樹脂の層に対してポリアミドポリエーテルエラストマーが熱融着することができるように、90～180℃の融点を有することが好ましく、90～130℃の融点を有することがより好ましい。

【0033】

上記のようなポリアミドポリエーテルエラストマーは、市販されており、市販品の例としては、宇部興産株式会社製のUBESTA XPA（登録商標）の各シリーズなどが挙げられる。中でも特に、UBESTA XPA 9040X1、同9040F1、同9048X1、同9048F1、同9055X1、同9055F1、同9063X1、同9063F1、同9068X1、同9068F1、同9040X2、同9048X2、同9040F2、同9048F2、同9035Xなどのポリエーテルアミドエラストマーを好ましく使用することができる。

40

【0034】

ポリアミドポリエーテルエラストマー（B）の量は、ゴム成分（A）100質量部に対して20～100質量部、好ましくは40～80質量部であることが好ましい。ポリアミドポリエーテルエラストマー（B）の量がゴム成分（A）100質量部に対して20質量部未満である場合には、下記の所定の温度で本発明の積層体を加熱することによってポリ

50

イミド樹脂層と未加硫ゴム組成物層との間に十分な接着強度の向上をもたらすことができず、100質量部を超えると、本発明の積層体を他のゴムシートと積層した後に本発明の積層体を構成する未加硫ゴム組成物の層と当該他のゴムシートとを加硫接着させることが難しい。

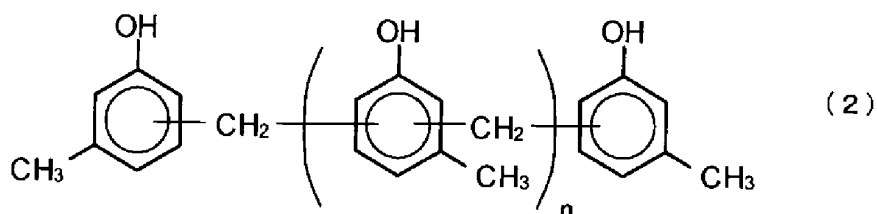
【0035】

(C) 置換又は非置換フェノール系化合物とホルムアルデヒドとの縮合物

式(1)で表される置換又は非置換フェノール系化合物の1つの好ましい例は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 のうち少なくとも1つが炭素原子数が1～8個のアルキル基で、残りが水素または炭素原子数が1～8個のアルキル基であるものである。式(1)で表される化合物のもう1つの好ましい例は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 のうち少なくとも1つが水酸基で、残りが水素または炭素原子数が1～8個のアルキル基であるものである。置換又は非置換フェノール系化合物は、より好ましくは、クレゾール、レゾルシン、パラオクチルフェノールである。置換又は非置換フェノール系化合物とホルムアルデヒドとの縮合物(C)の例としては、クレゾール-ホルムアルデヒド縮合物、レゾルシン-ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。また、これらの縮合物は、本発明の効果を損なわない範囲で変性されていてもよい。例えば、エポキシ化合物で変性された変性レゾルシン-ホルムアルデヒド縮合物も本発明に使用することができる。これらの縮合物は、市販されており、本発明において、市販品を使用できる。縮合物(C)は、好ましくは、下記式(2)により表されるクレゾール-ホルムアルデヒド縮合物、又は式(3)により表されるレゾルシン-ホルムアルデヒド縮合物である。

【0036】

【化6】

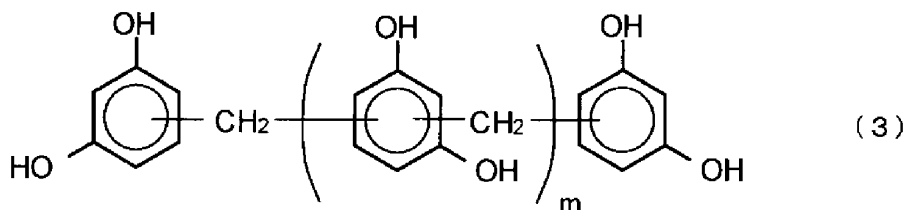


【0037】

式中、 n は1～20の整数、好ましくは1～10の整数、より好ましくは1～5の整数である。

【0038】

【化7】



【0039】

式中、 m は1～20の整数、好ましくは1～10の整数、より好ましくは1～3の整数である。

【0040】

縮合物(C)の量は、ゴム成分(A)100質量部に対して、好ましくは0.5～10質量部、より好ましくは1.5～6.0質量部である。縮合物(C)の量がゴム成分(A)100質量部に対して0.5質量部未満である場合には、下記の所定の温度で本発明の積層体を加熱することによってポリイミド樹脂層と未加硫ゴム組成物層との間に十分な接着強度の向上をもたらすことができず、縮合物(C)の量がゴム成分(A)100質量部に対して10質量部を超える場合には、得られるゴム組成物は加硫後に十分な伸び特性を有さず、破断しやすい。

10

【0041】

(D) メチレンドナー

本明細書において、「メチレンドナー」とは、加熱等によりホルムアルデヒドを発生する塩基化合物を指し、メチレンドナーの例としては、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、変性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が挙げられる。好ましくは、メチレンドナー(D)は、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た少なくとも1種である。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が好ましい。

20

【0042】

メチレンドナー(D)の量は、ゴム成分(A)100質量部に対して、好ましくは0.25～50質量部であり、より好ましくは0.75～18質量部である。メチレンドナーの量がゴム成分(A)100質量部に対して0.25質量部未満である場合には、下記の所定の温度で本発明の積層体を加熱した場合に縮合物(C)の反応が十分に進まず、その結果、接着強度を向上することが困難である。メチレンドナーの量が多すぎると、ゴム組成物の加硫系に悪影響を及ぼすおそれがある。

30

【0043】

メチレンドナー(D)と縮合物(C)の質量比は、好ましくは0.5:1～5:1、より好ましくは1:1～3:1である。縮合物(C)に対するメチレンドナー(D)の割合が小さすぎると、下記の所定の温度で本発明の積層体を加熱した場合に縮合物(C)の反応が十分にすすまず、接着強度を向上することが困難である。縮合物(C)に対するメチレンドナー(D)の割合が高すぎると、ゴム組成物の加硫系に悪影響を及ぼすおそれがある。

40

【0044】

(E) 加硫剤

加硫剤の例としては、無機系加硫剤と有機系加硫剤が挙げられる。無機系加硫剤の例としては、硫黄、一塩化硫黄、セレン、テルル、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、一酸化鉛等が挙げられ、有機系加硫剤の例としては、含硫黄有機化合物、ジチオカルバミン酸塩、オキシム類、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ジニトロソ化合物、変性フェノール樹脂、ポリアミン、有機過酸化物等が挙げられる。なかでも、硫黄、1,3-ビス-(α -ブチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼンのような有機過酸化物、臭素化アルキルフェノール-ホルムアルデヒド縮合物のような変性フェノール樹脂、酸化亜鉛、含硫黄有機化合物が好ましい。

50

【0045】

加硫剤の量は、ゴム成分（A）100質量部に対して、好ましくは0.2～5.0質量部であり、より好ましくは1.0～4.0質量部である。加硫剤の量が少なすぎる場合には、下記の所定の温度で本発明の積層体を加熱した場合にゴム成分（A）の加硫反応が十分に進まず、材料破壊による剥離が生じるおそれがあり、加硫剤の量が多すぎると、所定の加硫工程の前に早期加硫（スコーチ）を起こすおそれがある。

【0046】

ゴム組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、カーボンブラックやシリカなどの補強剤（フィラー）、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、軟化剤、加工助剤、老化防止剤などの、ゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤を含んでよい。

10

【0047】

〔積層体の製造〕

本発明の積層体は、上記のポリイミド樹脂の層に上記成分（A）～（E）を含む未加硫のゴム組成物の層を積層することによりポリイミド樹脂の層及び未加硫ゴム組成物の層を含む積層体（以下、「未加硫の積層体」という）を形成し、次いで、得られた未加硫の積層体を、120℃～200℃の所定温度で加熱することにより加硫してポリイミド樹脂の層とゴム組成物の層とを接合、すなわち一体化することにより製造することができる。未加硫の積層体の製造は、より具体的には、下記の方法により実施することができるが、下記の方法に限定されない。まず、未加硫ゴム組成物を、Tダイ押出機等の成形装置で層状に成形して、ゴム組成物の層を作製し、次に、ポリイミド樹脂の層を、未加硫ゴム組成物の層の上に積層して、未加硫の積層体を製造する。未加硫の積層体の加硫による一体化は、例えば50秒間～320分間の加硫時間で実施できる。

20

【0048】

本明細書において、「未加硫の積層体」とは、上記のポリイミド樹脂の層と上記のゴム組成物の層が積層しているが、未加硫ゴム組成物の上記の所定の温度での加熱にかけられていないものを指す。ここで、「ポリイミド樹脂の層」及び「ゴム組成物の層」について、「層」という用語は、ポリイミド樹脂及びゴム組成物がシート又はフィルムの形態を有することを意味し、「積層」とはポリイミド樹脂の層及びゴム組成物の層がそれらの厚み方向に少なくとも部分的に直接重ね合わされていることを意味する。

【0049】

ポリイミド樹脂の層の厚み及び未加硫ゴム組成物の層の厚みは特に限定されない。本発明の積層体が空気入りタイヤの補強材として使用される場合には、ポリイミド樹脂の層及び未加硫ゴム組成物の層は、補強材としての効果を発揮することができる厚さを有すればよい。本発明の積層体が空気入りタイヤの例えばサイド部の補強材として使用される場合、ポリイミド樹脂の層の厚みは、好ましくは0.1～0.3mmであり、未加硫ゴム組成物の層の厚みは、好ましくは0.15～2mmである。

30

【0050】

本発明の積層体は、一実施形態において、1つのポリイミド樹脂の層と1つの未加硫ゴム組成物の層を含む積層体である。また、本発明の積層体は、別の実施形態において、交互に積層した1又は2つ以上のポリイミド樹脂の層と1又は2以上の未加硫ゴム組成物の層を含む3層以上の積層体であることができる。すなわち、本発明の積層体は、さらに、少なくとも1つのポリイミド樹脂の層、少なくとも1つの未加硫ゴム組成物の層、又は少なくとも1つのポリイミド樹脂の層及び少なくとも1つの未加硫ゴム組成物の層を含み、

40

（a） n 層（ n は1以上の整数）のポリイミド樹脂の層と（ $n+1$ ）層の未加硫ゴム組成物の層が交互に積層しており、両最外層が未加硫ゴム組成物の層であるか、

（b）（ $n+1$ ）層のポリイミド樹脂の層と n 層の未加硫ゴム組成物の層が交互に積層しており、両最外層がポリイミド樹脂の層であるか、又は

（c） m 層（ m は2以上の整数）のポリイミド樹脂の層と m 層の未加硫ゴム組成物の層が交互に積層している積層体であることができる。本発明によれば、ポリイミド樹脂層に対する接着性が低いゴムに対する接着性が高い他の材料を本発明の積層体の最外層の未

50

加硫ゴム組成物の層と重ね合わせ、重ね合わせた他の材料とともに本発明の積層体を上記の所定の温度で加熱することによって、ポリイミド樹脂層がゴム組成物層を介して他の材料と複合化した複合体を製造することができる。本発明の積層体が、3層以上の積層体である場合にも、各ポリイミド樹脂層及び各未加硫ゴム組成物層はそれぞれ上記範囲内の厚みを有することができる。

【0051】

本発明の積層体を使用して、常法により空気入りタイヤを製造することができる。例えば、タイヤ成形用ドラム上に、インナーライナー、カーカス、ベルト、トレッド等のタイヤ製造用の未加硫ゴム部材を順次貼り重ね、成型してグリーンタイヤを形成する際に、これらの未加硫ゴム部材のうちの1つ以上として所望の形状を有する本発明の積層体を使用し、グリーンタイヤを加硫することによって、本発明の積層体を使用して空気入りタイヤを製造することができる。

10

【実施例】

【0052】

<積層体の作製>

ポリイミド樹脂の層として、宇部興産（株）から入手可能なユーピレックス 50VT（厚さ0.1mmのフィルム）を表面処理せずにそのまま使用した。

下記表1に示す配合（質量部）において、硫黄と加硫促進剤と酸化亜鉛を除く成分を、1.7リットル密閉式バンバリーミキサーを用いて5分間混練した後、バンバリーミキサーから混練物を放出して室温に放冷した。次に、オープンロールミキサーを用いて、前記混練物に硫黄および加硫促進剤と酸化亜鉛を配合し、未加硫ゴム組成物を調製した。得られた未加硫ゴム組成物を、Tダイ押出機（押出温度：120℃）により厚さ1.2mmの層として上記ポリイミド樹脂の層上に押出すことにより積層体を作製した。

20

【0053】

ゴム組成物の原料：

SBR：日本ゼオン（株）製のNipol（登録商標）1502

NR：SIR-20

カーボンブラック：東海カーボン（株）社製シーストV

ステアリン酸：千葉脂肪酸（株）製の工業用ステアリン酸

アロマオイル：昭和シェル石油（株）製のデソレックス3号

30

酸化亜鉛：正同化学工業（株）製の亜鉛華3号

ポリアミドポリエーテルエラストマー：宇部興産（株）製のUBE STA XPA P9040X1〔融点：約110℃、数平均分子量： 2.0×10^4 、ハードセグメント：ソフトセグメント質量比＝40：60〕

変性レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合物：田岡化学工業（株）製のスミカノール620

メチレンドナー：変性エーテル化メチロールメラミン樹脂（田岡化学工業（株）製のスミカノール507AP）

硫黄：（株）軽井沢精錬所製の5%油展処理硫黄

加硫促進剤：ジー2-ベンゾチアゾリジスルフィド（大内新興化学工業（株）製のノクセラーDM）

40

【0054】

<積層体の評価>

剥離強度試験：

上記のとおり作製した実施例及び比較例の積層体をプレス機内で4MPaの加圧下、170℃で10分間加硫した。加硫した積層体から長さ125mm及び幅25mmの短冊状試験片を切り出し、短冊状試験片のポリイミド樹脂層とゴム組成物層の間の剥離強度（N/25mm）をJIS K6256-1に従い測定した。剥離強度の測定値を下記表1に示す。

【0055】

50

【表 1】

表 1. 実施例及び比較例の未加硫ゴム組成物の配合（質量部）と剥離強度試験結果

	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	比較例 8	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
SBR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
NR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
カーボンブラック	60	60	60	50	50	50	50	50	60	60	60	60	60
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
アロマトイル	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ポリアミドポリエーテルエラストマー	—	—	10	20	40	60	80	100	20	40	60	80	100
変性レゾルシン・ホルムアルデヒド縮合体	—	2	2	—	—	—	—	—	2	2	2	—	—
メチレンドナー	—	4	4	—	—	—	—	—	4	4	4	4	4
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤	1.5	1.5	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 (N/25mm)	3	4	16	10	15	18	22	25	62	67	73	76	82

【0056】

表 1 から、未加硫ゴム組成物の層が上記縮合物（C）及びメチレンドナー（D）に加えて本発明の範囲内の量のポリアミドポリエーテルエラストマーを含む実施例 1～3 は、比較例 1～6 と比べて、良好な剥離強度を示したこと、すなわち良好な接着強度を示したことが分かる。

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【0057】

本発明の積層体は、空気入りタイヤの補強材として有用であり、空気入りタイヤの製造に好適に使用することができる。本発明の積層体を使用して製造された空気入りタイヤは、自動車用タイヤとして好適に利用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L	77/00 (2006.01)	C 0 8 L 77/00
C 0 8 L	61/06 (2006.01)	C 0 8 L 61/06
C 0 8 L	61/28 (2006.01)	C 0 8 L 61/28
C 0 8 K	5/3495 (2006.01)	C 0 8 K 5/3495

(72)発明者 柴田 寛和
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

(72)発明者 丹野 篤
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

審査官 鏡 宣宏

(56)参考文献 特表2013-521360 (JP, A)
国際公開第2017/033956 (WO, A1)
特開2016-199689 (JP, A)
国際公開第2013/061646 (WO, A1)
国際公開第2016/143667 (WO, A1)
特開2010-111817 (JP, A)
特開2009-291962 (JP, A)
特表2014-507319 (JP, A)
特開昭61-73738 (JP, A)
特開2007-138020 (JP, A)
特開2003-320618 (JP, A)
特開2016-175327 (JP, A)
特開2016-203469 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1/00-43/00
B 6 0 C 1/00
C 0 8 K 5/3495
C 0 8 L 9/00, 61/06, 61/28, 77/00